

초임계 이산화탄소를 이용한 홍화로부터 황색소 추출

한병석 · 김공환 · 정인식^{1,*}

아주대학교 화학·생물공학부, ¹경희대학교 유전공학과

초 록 : 홍화로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 황색소(safflower yellow)를 추출할 때의 최적 조건을 조사하였다. 여러 온도(40, 50, 60, 70, 80°C)와 압력(2000, 3000, 4000, 5000 psig) 조건에서 추출을 하였으며 수율을 증가시키기 위해 물을 보조용매(0, 3, 6, 10, 14 wt%)로 하여 실험을 수행하였으며 색소분석은 spectrophotometer를 이용하였다. 황색소의 추출 수율은 60°C, 4000 psig에서 가장 높게 나타났다. 보조용매로 물을 사용하였을 때는 10 wt%일 때 황색소의 추출이 가장 잘 되었고 그 이상에서는 오히려 추출량이 감소하는 경향을 보였다. 또한 시료의 수분함량은 초임계 유체 추출 시 수율과 밀접한 관련이 있는데 홍화의 황색소 추출 시에도 시료의 수분함량이 낮을수록 수율이 증가함을 알 수 있었다. 아울러 초임계 유체를 이용하여 최적 조건에서 추출한 경우 황색소의 수율은 용매로 추출한 경우에 비해 6% 정도 증가하였다. 상기의 결과로 초임계 이산화탄소 추출법은 홍화로부터 황색소의 추출에 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.(1998년 5월 25일 접수, 1998년 7월 20일 수리)

서 론

우리 나라 산과 들에서 흔히 볼 수 있는 홍화(紅花, 잇꽃)는 예로부터 황색 및 적색의 색소원으로 사용되어 왔다. 홍화 색소는 carthamin(C₂₁H₂₂O₁₁·H₂O)이라는 적색소와 safflower yellow(C₁₆H₂₀O₁₁)라는 황색소로 구성되어 있으며¹⁾ 의류 특히 비단 등의 염색이나 식용염료로²⁾ 사용되고 있다. 최근에는 합성색소³⁾의 광범위한 사용으로 인해 홍화(紅花) 등의 전통 색소는 겨우 그 맥을 이어가고 있다. 합성색소는 발암성 등 인체에 독성⁴⁾을 지니기 때문에 천연 색소로의 전환이 필요하게 되었으나 홍화(紅花) 등의 전통색소는 그 추출과정이 복잡하고 노동집약적⁵⁾이기 때문에 새로운 추출방법이 요구되고 있다. 본 연구에서는 최근 각광받고 있는 초임계 유체 추출법을 이용하여 홍화(紅花)로부터 황색소를 효율적으로 분리하기 위한 기초 연구를 수행하였다.

초임계 유체의 용해도는 임계점 부근에서 각종 물성이 큰 폭으로 변화하는데 특히 밀도의 변화가 각종 물질을 용해하는 능력과 깊은 관계가 있다. 일반적으로 초임계 유체 내에서 불휘발성 성분의 용해도는 유체의 밀도에 비례하는데 압력, 온도의 작은 변화에 의한 밀도의 변화를 통하여 용해도를 크게 변화시킬 수가 있다.⁶⁾ 초임계 유체는 여러 가지 독특한 장점을 갖는데 온도, 압력 조장에 의한 밀도 변화가 높은 선택성을 갖게 해서 고순도의 제품을 얻을 수 있다는 것을 가장 중요한 장점으로 들 수가 있다. 그 밖의 장점으로 열에 의한 손상이 적고 추출 속도가 빠르고 잔존 용매가 없는 정제물을 얻을 수 있다는 것이다.⁷⁾ 그러므로 초임계 유체 추출법은 천연색소 생산을 위한 전통적인 추출 방법의 대안이 될 수 있지만 현재까지 홍화의 황색소 추출에는 검토된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 여러 추출 조건하에서 초임계 이산화탄소를 이용한 황색소 추출의 최적 조건을 알아보고 수분함량의 영향도 함께 조사하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

홍화는 시중 약재상에서 구입하여 사용하였으며 분쇄기를 사용하여 분말로 만들어 사용하였다. 아세톤 및 기타시약은 Sigma사의 제품을 사용하였다.

초임계 이산화탄소 추출 및 색소 분석

본 실험에서 사용된 초임계추출 장치는 고압에서 견딜 수 있는 HIP사의 부품을 구입하여 제작하였으며 추출장치의 용량을 고려해서 5000 psig까지의 압력에서 실험을 수행하였다. 본 추출장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 이산화탄소는 압축기를 통해 가압되어지며 forward pressure regulator를 통해서 원하는 압력으로 조절된다. 매 실험에서

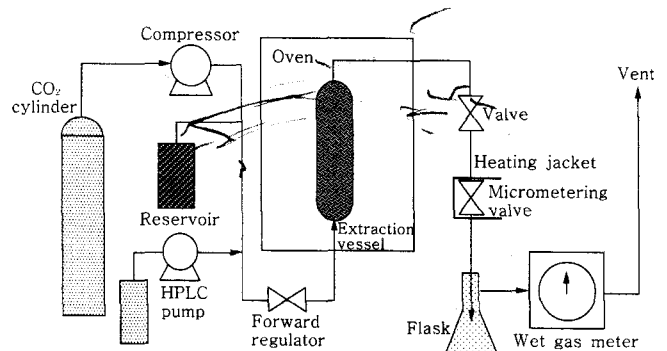


Fig. 1. Flow diagram of supercritical extraction system.

찾는말 : Supercritical fluid extraction, 홍화, safflower yellow
 *연락처자

홍화 시료를 10 g씩 사용하였으며 유체가 한 방향으로만 흐르는 현상을 방지하기 위해 2 mm glass bead와 혼합하여 추출기에 넣어 주었다. 보조용매를 사용하기 위해 HPLC 펌프를 이용하여 추출기 안으로 들어가기 전에 압축된 이산화탄소와 섞이게 하였다. 유량은 micrometering valve를 이용하여 약 1.2 l/min으로 일정하게 유지시켜 주었으며 사용된 이산화탄소의 양은 wet gas meter를 이용하여 측정하였다. 추출된 색소는 삼각플라스크를 이용해서 포집하였다. Micrometering valve에는 Joule-Thomson effect에 의한 드라이아이스의 형성으로 밸브가 막히는 현상을 방지하기 위해 heating jacket을 사용하여 가열하여 주었다. 모든 실험은 처음 30 분 동안 static mode로 추출하였으며 이어서 60 분 동안 dynamic mode로 추출하였다.

홍화 황색소의 농도는 UV/Vis Spectrophotometer(miltonroy, USA)를 이용하여 400 nm에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

온도와 압력의 영향

온도의 영향을 보기 위해 압력 4000 psig에서 온도를 40, 50, 60, 70, 80°C로 변화시키면서 황색소(safflower yellow)의 농도를 측정하였다. Fig. 2는 일정 압력하에 각각의 온도에서 추출된 황색소의 농도를 그래프로 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 추출량이 증가하다가 60°C에서 최대값을 나타내고 그 이후로는 감소하는 경향을 보인다.

압력의 영향을 살펴보기 위하여 60°C에서 압력을 2000, 3000, 4000, 5000 psig로 변화시키면서 황색소의 농도를 측정하였다. 각각의 압력에서의 추출량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 것처럼 압력이 증가함에 따라 추출량이 급격히 증가하다가 4000 psig에서 최대값을 나타내고 5000 psig에서는 감소하고 있다. 이것은 등온조건에서 압력이 증가함에 따라 밀도가 증가하고 그에 따라 용해력이 증가하기 때문이다. 5000 psig에서 추출량이 감소하는

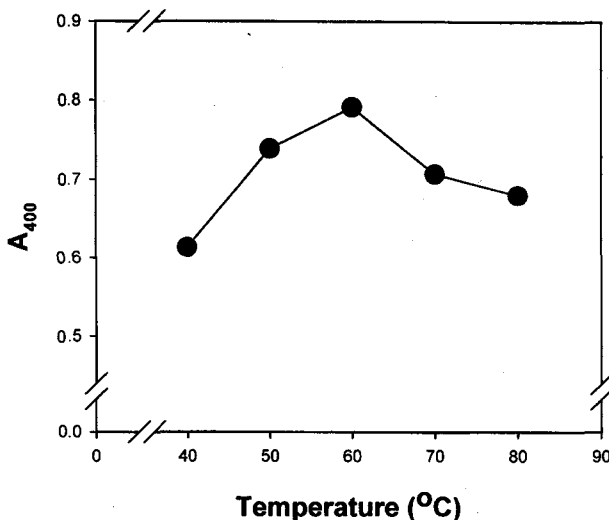


Fig. 2. Effect of temperature on SFE of yellow pigments from *Carthamus tinctorius* L. at 4000 psig.

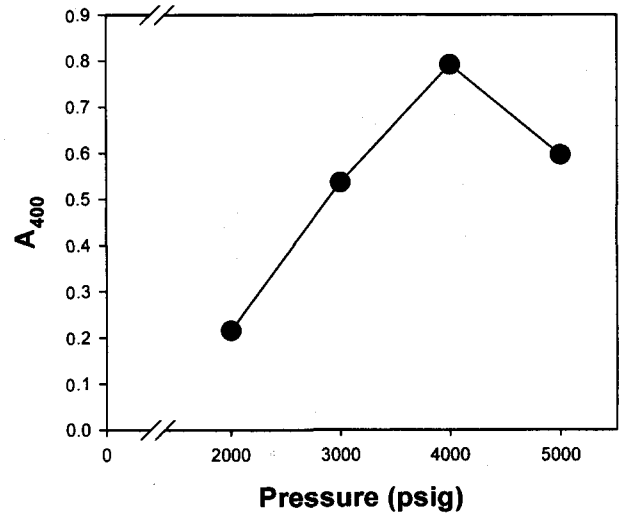


Fig. 3. Effect of pressure on SFE of yellow pigments from *Carthamus tinctorius* L. at 60°C.

것은 압력이 증가함으로써 유체의 점도가 증가하게 되고 그로 인해 확산계수가 줄어들기 때문으로 설명되며 이것은 조 등⁹⁾의 연구와 일치하는 결과이다.

온도, 압력 실험에서 추출농도가 최대값으로 나온 조건은 60°C, 4000 psig($\rho=0.81$ g/ml)였으며 이 경우의 흡광도는 0.79였다.

보조용매의 영향

보조용매는 비극성의 성질을 갖는 초임계 이산화탄소의 단점을 보완해 주기 위해 사용된다. 즉 비교적 용해력이 약한 초임계 이산화탄소에 유기용매를 첨가함으로써 용해력을 증가시켜 주는 역할을 한다. 주로 알콜류가 많이 사용되나⁹⁾ 본 실험에서는 홍화 황색소가 물에 잘 녹는 성질을 이용하여 물을 보조용매로 사용하였다.

60°C, 4000 psig에서 초임계 이산화탄소와 보조용매의 농도비를 달리했을 때의 추출량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 약 6~10 wt%의 보조용매를 사용하였을 때 추출 수율

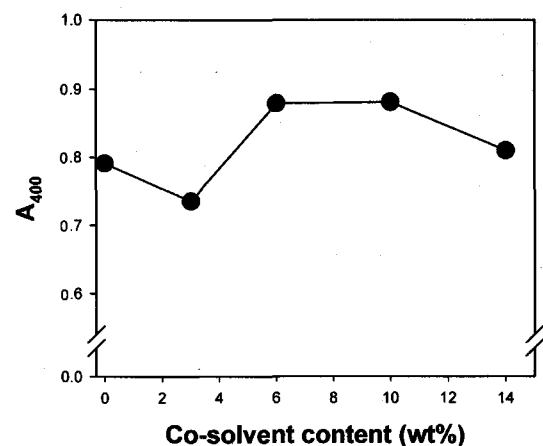


Fig. 4. Effect of co-solvent content on SFE of yellow pigments from *Carthamus tinctorius* L. at 60°C and 4000 psig.

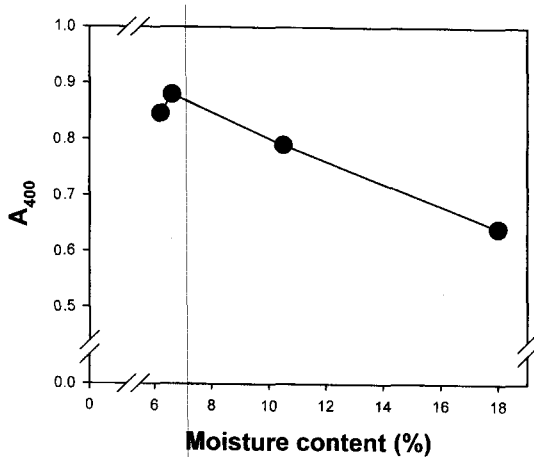


Fig. 5. Effect of moisture content on SFE of yellow pigments from *Carthamus tinctorius* L. at 60°C and 4000 psig.

이 가장 높게 나타났고 그 이상의 농도비를 사용했을 때는 감소하는 경향을 보였다. 보조용매 실험에서는 60°C, 4000 psig에서 10 wt%의 물을 사용하였을 때 최대값을 보였다. 이 경우의 흡광도는 0.88이었으며 같은 조건에서 보조용매를 사용하지 않았을 경우보다 수율이 11.4% 증가하였다. 또한 이 등¹⁰⁾이 수행한 홍화 황색소의 용매추출에 비해 6% 정도 증가함을 알 수 있었다.

수분함량의 영향

수분함량이 초임계 추출에 미치는 영향을 살펴보기 위해 시료의 수분함량을 달리 하면서 이상의 실험에서 얻은 최적조건에서 황색소의 추출 실험을 수행하였다. 이때 얻은 추출량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 시료의 수분함량이 낮을수록 추출효율이 높아짐을 알 수 있다. 초임계 유체내에서 시료의 수분함량이 용해도 및 물질전달에 미치는 영향은 Nurhan 등¹¹⁾이 보고한 바 있으며 이는 시료의 수분함량이 높을 경우 초임계 이산화탄소가 시료 안으로 확산되는 것을 방해한다는 것이다.

감사의 글

본 연구는 농림수산부 첨단 농업기술 개발 사업비와 농

업생물 신소재 연구센터 연구비의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

참고문헌

1. Duke, J. A. (1979) Ecosystematic data on economic plants, *J. Crude Drug Res.* **17**(3-4): 91-110.
2. Shingo, S., H. Obara, T. Kumazawa, J. Onodera and K. Furuhashi (1996) Synthesis of (+),(-)-model compounds and absolute configuration of carthamin; a red pigment in the flower petals of safflower, *Chemistry Letters*, 833-834.
3. Zollinger, H. (1991) *Color Chemistry*, 2nd. Ed., VCH, Weinheim.
4. Lee, C. N., W. J. Kim. (1985) Natural spice and food colorants, Hyangmoonsa.
5. Kim, J. B., M. H. Cho, T. R. Hahn and Y. S. Paik (1996) Efficient purification and chemical structure identification of carthamin from *Carthamus tinctorius*, *Agric. Chem. Biotechnol.*, **39**, 501-505.
6. Byun, S. Y. (1996) Production of chemicals by clean separation: Extraction and purification by high value added compounds using supercritical fluid, *Biochem. Eng.*, **10**, 54-64.
7. Yoon, J. R. (1994) *Supercritical fluid extraction: Theory and application*, Korean society of food science & technology.
8. Cho, B. G. (1997) Studies on extraction and purification of anticancer agent paclitaxol by supercritical fluid clean technology, M. S. Thesis, Ajou University.
9. Mark, A. M. and V. J. Krukonis (1993) *Supercritical fluid extraction*, Butterworth Publishers.
10. Lee, J. M., S. O. Ma, T. R. Hahn, G. H. Kim and I. S. Chung (1998) Process development for the production of natural food colors: III. Effect of temperature on the extraction of pigments from safflower(*Carthamus tinctorius* L.), *Food Engineering Progress*, **2**, 30-33.
11. Nurhan, T. D. and F. Temelli (1997) Extraction conditions and moisture content of canola flakes as related to lipid composition of supercritical CO₂ extracts, *J. Food Science*, **62**, 155-159.

Supercritical Fluid Extraction of Safflower Yellow Pigments from *Carthamus tinctorius* L.

Byung-Seok Han, Kong-Hwan Kim and In-Sik Chung^{1*} (*School of Chemical Eng. & Biotechnol., Ajou University, Department of Genetic Eng., Kyunghee University, Suwon, Korea*)

Abstract : Supercritical fluid(SCF) carbon dioxide was used to extract safflower yellow pigments from *Carthamus tinctorius* L. In this work, supercritical fluid extractions were performed at various conditions; pressure (2000, 3000, 4000, 5000 psig), temperature (40, 50, 60, 70, 80°C) and co-solvent (0, 3, 6, 10, 14 wt% H₂O). Total concentrations of safflower yellow pigments extracted were determined by spectrophotometric method. A maximum yield of yellow pigments was obtained at 4000psig, 60°C and 10% co-solvent. The extraction yield of pigments was also closely related to moisture content of the raw material. Extraction yield of safflower yellow pigments by SCF extraction at optimized conditions was 6% higher than that by solvent extraction. Supercritical carbon dioxide was proved to be suitable for the extraction of safflower yellow pigments from *Carthamus tinctorius* L.

Key words : supercritical fluid extraction, *Carthamus tinctorius*, safflower yellow

*Corresponding author