

초임계 이산화탄소를 이용한 국산 생강뿌리로부터 생강유의 추출

천재기 · 주창식 · 이석희

부경대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 5월20일 받음, 1998년 6월25일 최종수정본 받음)

Extraction of Ginger Oil from Korean-Grown Ginger-root using Supercritical Carbon Dioxide

Jae-Kee Cheon · Chang-Sik Ju · Seok-Hee Lee

Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University

(Received 20 May 1998, in final form 25 June 1998)

Abstract

The extraction rate of ginger oil from Korean-grown ginger root with supercritical carbon dioxide was measured as a function of flow rate of supercritical carbon dioxide, particle size, temperature and pressure. The extraction rate increased as the particle size decreased due to a decrease in the diffusion path. The extraction rate were independent of flow rate of supercritical carbon dioxide in a plot of ginger oil yield versus extraction time. This indicated that the extraction process is controlled by intraparticle diffusion within a particle of ginger root.

In the case of temperature and pressure effect, the experimental results showed that the extraction rate decreased with an increase in temperature and increased with an increase in pressure.

1. 서 론

초임계유체에 의한 천연물의 추출은 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다. 초임계유체를 이용하는 추출 및 분리기술은 임계점 부근 또는 임계점을 초월하는 영역에서 초임계유체의 특이한 물리적 특성을 이용하여 혼합성분 중 특정물질을 선택적으로 추출하는 분리기술^{1,2)}의 하나이다.

혼합물에서 특정성분을 분리하는 방법에는 구성성분의 휘발도 차이를 이용하는 증류법과 특정 용매에 대한 용해도 차이를 이용하는 용매추출법 등이 있다. 증류법은 높은 비점에서 조작됨으로 천연물의 증류에서는 고온에 의한 유효성분의 분해와 파괴 등이 문제가 된다. 용매추출법³⁾은 적절한 유기용제의 선정, 추출상에 유기용제의 잔존 및 제거공정의 필요, 낮은 분리효과 등의 어려움이 수반된다. 그러나 초임계유체 추출법⁴⁾은 증류법에 비하여 임계온도 부근의 저온에서 조작이 가능하므로 저에너지 소비공정이며 천연물과 같이 열에 민감한 물질에 적용하기 좋다. 또 용매추출법과 비교하여 볼 때 초임계유체는 확산계수가 크고 점도가 낮아 추출속도가 빠르며 상분리가 용이하여 용매추출법처럼 잔존용매의 제거공정이 필요 없다. 또한 초임계유체와 고비점성분 이외에 휘발도가 두 성분의 중간정도 되는 물질을 동반제(entrainer)로 첨가하여 추출효과를 크게 할 수도 있다.⁴⁻⁶⁾

초임계유체 추출법을 천연식품에 적용한 연구는 많다. 소맥, 옥수수, 채소씨, caraway, 박하, 겨자 등⁷⁻¹²⁾으로부터 식물유의 추출, 청어유와 대두유로부터 DHA, EPA의 선택추출 등^{13,14)}이 있다. 현재 커피 열매에서 무카페인 커피 제조¹⁵⁾와 hops로부터 맥주의 쓴맛 성분 추출¹⁶⁾에 초임계 추출법이 상업적으로 이용되고 있다.

초임계유체를 이용하는 공정은 추출 외에도 고분자 합성, 고분자 분별증류, 분자팽윤 및 다공성 고분자의 제조에 이용되고 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 또 초임계유체 원리를 이용하여 초임계 핵형성 및 결정화에 의하여 분쇄 또는 미립자화가 어려운 유기화합물의 입도분포를 조절하거나 미세기공으로 이루어진 다공성 물질내에 특정물질을 포집시키는 수단 등에 관한 연구도 많이 보고²⁰⁻²⁴⁾되고 있다. 특히 최근에는 공해물질이 흡착된 흡착제를 초임계유체를 이용하여 재생^{25,26)}하며, 초임계 물의 산화반응 특성을 이용하는 연구²⁷⁾ 등 초임계유체를 공해방지기술에 이용하는 연구가 활발하다.

본 실험에서 추출재료로 사용한 생강은 자극성 방향을 가진 뿌리줄기로서 주로 식품의 양념류 및 주류제조에 이용된다. 또 빵, 소오스, 커리, 과자 등의 방향제 및 생약 의약품으로 구충제, 방향성 흥분제, 최음제로도 쓰인다. 추출된 생강유는 황금색의 액체로서 인쇄제지 제조에 이용하면 독특한 천연 방향성의 부여, 향균성 강화¹⁷⁾와 눈의 피로감을 경감시켜주는 착색력을 동시에 부여할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 국산 생강뿌리로부터 생강유를 추출할 때 공정 파라미터로서 시료입자의 크기, 초임계 이산화탄소의 유량, 추출온도 및 추출압력이 추출속도와 추출수율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험 장치

초임계 이산화탄소를 이용하여 국산 생강뿌리로부터 생강유를 추출한 실험장치를 Fig.1에 나타내었다. 추출조는 내경 3.86cm, 용량 150mL인 고압용(Swagelok Co.)을 사용하였다. 이산화탄소를 초임계 압력으로 가압하는 고압펌프는 Milton Roy사의 정량펌프이며, 압력측정은 Heise 압력계(Cole-Parmer Co., 정도 $\pm 0.1\%$), 온도측정은 Digital bench thermometer(Fluke Co., Model 461), 유량은 건식 가스미터(Sinagawa Co., Model DC-2A)를 사용하여 측정하였다.

2-2. 실험 방법

먼저 추출조에 분쇄하여 입도를 조정한 생강분말 50g을 넣고 추출조를 장치에 장착한다. 이산화탄소는 실린더로부터 check valve를 거쳐 고압 정량 펌프에 의하여 가압된다. 이 때 이산화탄소 주입부의 공동화현상을 방지하기 위하여 냉각기를 설치하여 -20°C 까지 이산화탄소를 냉각시켜 이산화탄소의 기화를 방지한다. 가압된 이산화탄소는 역압조절기(back pressure regulator)로서 추출압력으로 조절되며, 항온조에서 추출온도로 예열되어 추출조에 도입된다. 추출물을 추출한 초임계 이산화탄소는 역압조절기에서 감압되며 분리기에서 대기압으로 감압 팽창되면서 탄산가스와 추출물로 분리된다. 이 때 통과된 탄산가스는 가스미터로 유량을 측정한 후 대기중으로 방출시켰다.

2-3. 실험 재료

본 실험에서 사용한 시료는 생산지별 생강유 함유량의 차이를 보정하기 위하여 일반 재래시장의 여러 판매점에서 소량씩 구입한 것을 혼합하여 수세한 후 잘게 썰어 진공건조기에서 70°C 에서 48시간 건조한 후 분쇄하여 표준체를 사용하여 입도를 조정하여 사용하였다. 추출조에 장입할 때의 시료의 수분함량은 8.50wt.%였다.

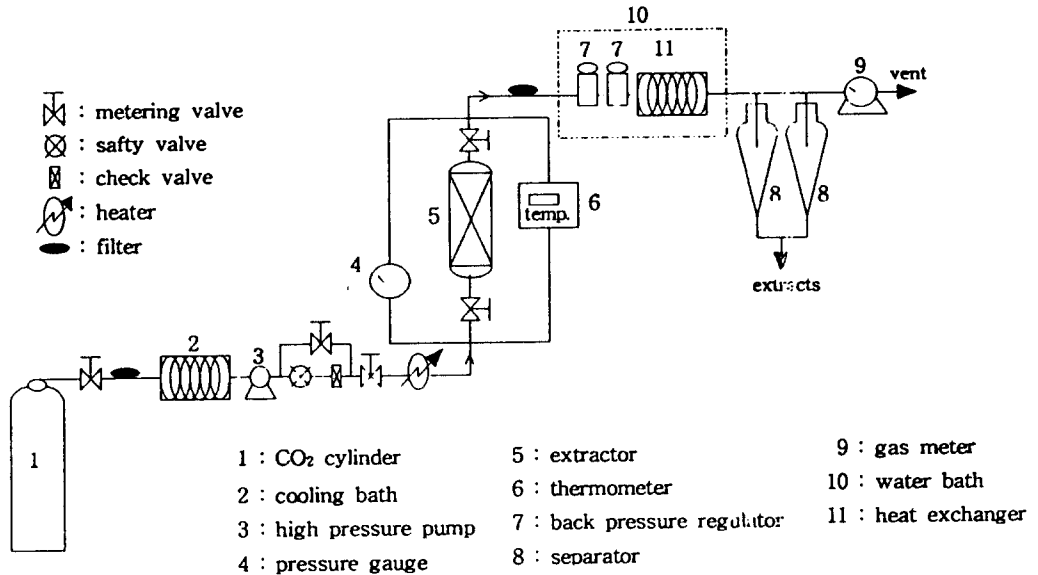


Fig.1. Schematic diagram of extraction apparatus.

일반적으로 생강유 추출에 사용되는 상업적 유기용매는 ethyl alcohol, acetone 및 trichloroethane을 사용함으로 ethyl alcohol을 용매로 사용하여 Soxhlet 추출기로 추출한 결과 시료의 oil함량은 5.60wt.%로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 추출속도에 미치는 입도의 영향

시료입자의 크기가 추출속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 건조시킨 생강뿌리를 분쇄하고 표준체를 사용하여 입자의 평균직경이 0.165mm, 0.328mm, 0.655mm 및 0.925mm로 분급하여 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 실험 결과를 Fig.2에 나타내었다. 그림에서 보면 입자의 크기가 작을수록 추출속도가 빠르며 추출평형에 빨리 도달하고 있다. 입도 0.165mm인 경우 50kg CO₂/kg sample에서 거의 추출 평형에 도달하고 있다. 반대로 입자의 크기가 커지면 추출속도가 감소되고 있으며 입도 0.925mm인 경우 80kg CO₂/kg sample에서도 추출평형에 도달하지 못하며 추출수율도 낮게 나타나고 있다. 일반적으로 고체기질내에 초임계유체가 침투하여 용질을 추출하는 물질전달은 고체상 내에서의 전달속도에 크게 영향을 받는다. 이러한 현상은 입자의 크기가 작아지면 초임계유체가 고체기질내에 침투하여 용질을 추출하는 확산경로가 짧아지므로 입자내 확산저항이 감소되기 때문이며,²⁰⁾ 본 실험의 결과도 이와 잘 일치하였다.

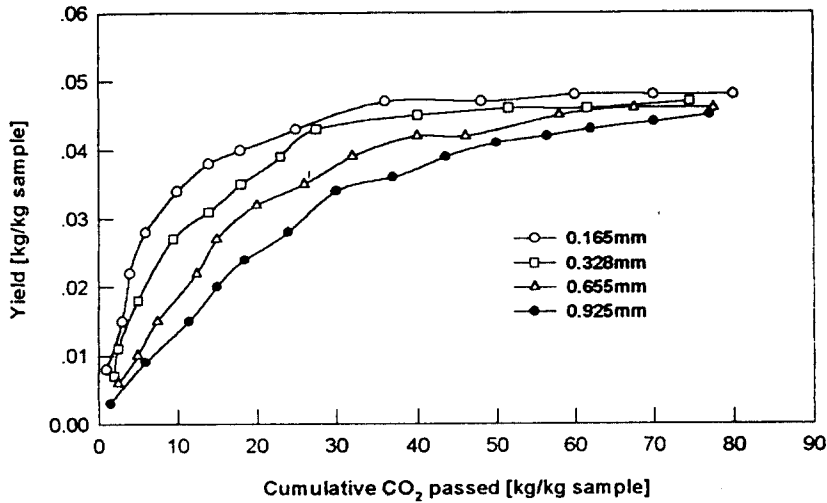


Fig.2. Effect of particle size on the extraction yield of ginger oil at 304K and 10MPa.

3-2. 유량의 영향

초임계 이산화탄소의 유량이 추출속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 일정한 온도와 압력에서 유량을 변화시키며 추출수율을 조사하였다. Fig.3은 추출시간에 대한 추출수율을 도시한 그림으로서 초임계유체의 유량을 변화시켜도 추출수율과 추출속도에는 영향을 미치지 못함을 보이고 있다. 이것은 본 실험의 유량범위내에서는 초임계유체의 입자내 확산저항이 추출속도를 지배²⁹⁾하며 따라서 유량의 영향은 무시됨을 나타낸다.

Fig.4는 Fig.3의 실험데이터를 kg CO₂/kg sample에 대비한 추출수율을 도시한 것이다. 그림에서 보면 유량이 증가하면 같은 CO₂소비량을 기준으로 한 추출수율과 추출속도는 오히려 감소되고 있다. 이것은 입자내 확산저항이 추출속도를 지배하므로 유량에는 독립적임을 나타내는 것이다. 따라서 어느 유량속도 이상이 되면 유량은 추출속도에 영향을 미치지 못하므로 유량을 증가시키는 것은 비경제적 조작임을 나타내 준다.

3-3. 추출속도의 온도 의존성

공정매개변수의 하나인 온도의 변화가 추출속도에 미치는 영향을 실험하여 Fig.5와 Fig.6에 나타내었다. Fig.5는 압력 5MPa에서, Fig.6은 압력 10MPa에서 온도를 31℃, 45℃, 60℃로 변화시켰을 때의 추출속도를 도시한 것이다. 두 그림에서 보면 온도가 올라가면 추출속도는 오히려 감소하는 경향을 보이며 온도변화에 따른 추출속도의 차이도 크게 나타나고 있다.

일반적으로 천연물의 초임계유체 추출에서는 온도의 영향은 조작압력에 따라서 교차효과(crossover effect)를 나타내는 것으로 보고³⁰⁾되고 있다. King과 Bott³¹⁾는 교차효과의 거동을 용매 밀도와 용질의 증기압사이의 경쟁효과(competing effect)로 설명하였다. 즉 낮은 압력에서는 온도변화에 따라서 용매의 밀도 변화가 용질의 증기압 변화보다 크게 나타나므로 온도가 올라가

면 추출속도가 감소하며, 반대로 높은 압력에서는 추출속도가 용질의 증기압에 의존되며 따라서 온도가 올라가면 용질의 증기압 변화가 크게 되어 추출속도도 증가하는 것이다.

본 실험에서는 실험장치의 한계성으로 압력이 비교적 낮은 영역에서 수행되었으므로 교차효과를 나타나지 않았으나, 낮은 압력에서는 온도가 올라가면 추출속도가 감소되는 연구결과⁽³⁰⁾와 잘 일치하였다.

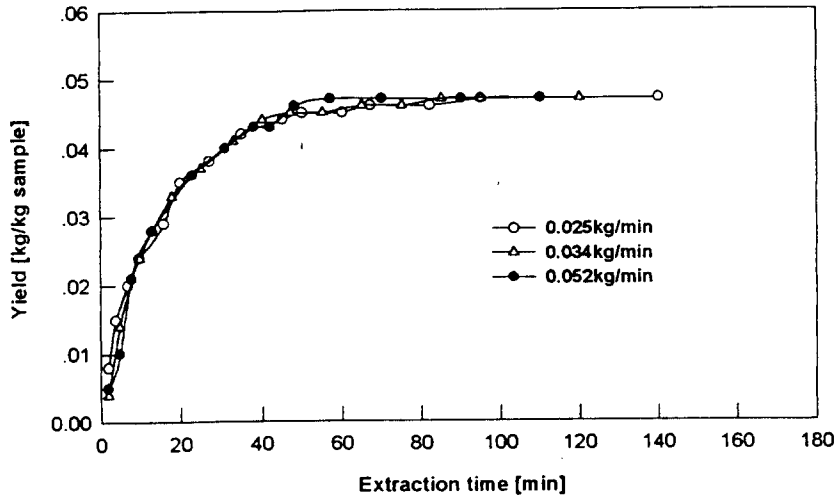


Fig. 3. Effect of CO₂ flow rate on the extraction yield of ginger oil at 304K, 10MPa and Dp=0.165mm versus extraction time.

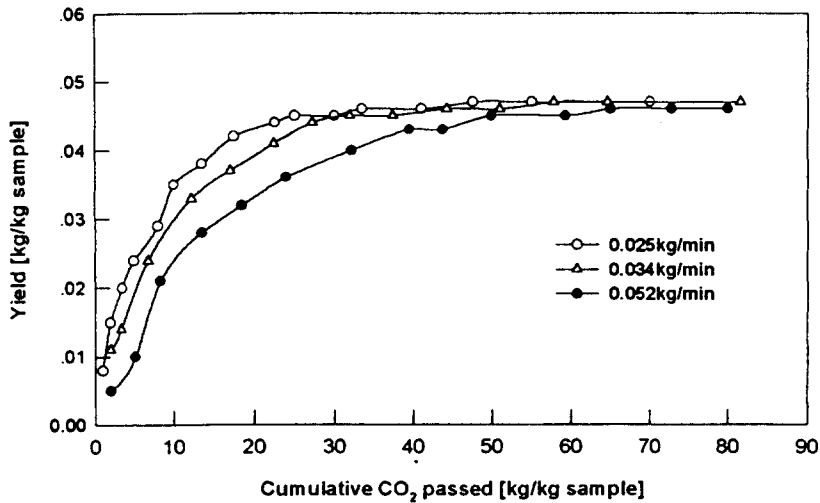


Fig. 4. Effect of CO₂ flow rate on the extraction yield of ginger oil at 304K, 10MPa and Dp=0.165mm versus CO₂ flowed.

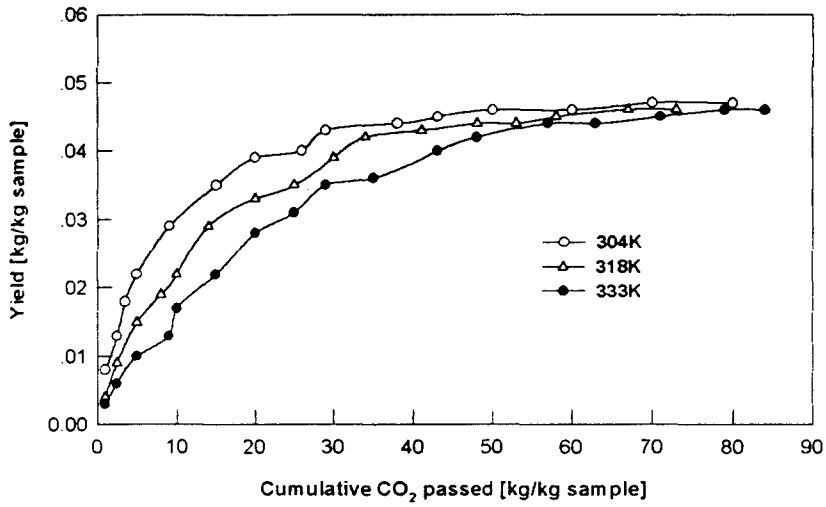


Fig. 5. Effect of temperature on the extraction yield of ginger oil 5MPa and $D_p=0.165\text{mm}$.

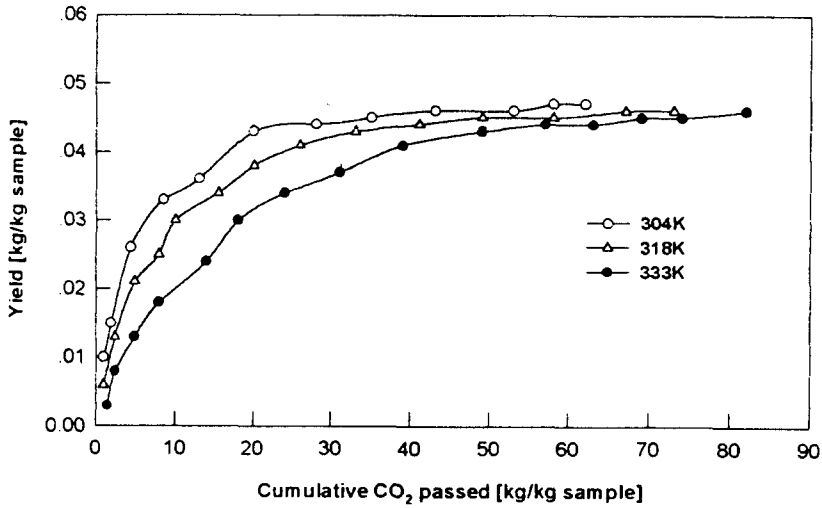


Fig. 6. Effect of temperature on the extraction yield of ginger at 10MPa and $D_p=0.165\text{mm}$.

3-4. 추출속도의 압력 의존성

일반적으로 초임계유체 추출에서는 일정한 온도에서 압력이 증가하면 용매용량이 증가하기 때문에 일정한 추출시간후에 고체기질내의 잔류 용질의 양은 감소된다. Fig.7은 Fig.5와 Fig.6에 나타난 추출온도가 추출속도에 미치는 영향을 실험한 데이터를 공정매개변수를 압력으로 하여 플로트한 것이다. 그림에서 보면 일정온도에서 압력을 증가시키면 추출속도도 증가하고 있다. 즉 본 실험의 온도범위에서는 압력증가에 기인되는 용매밀도의 증가는 상대적으로 작은 용질의 증기압 변화를 주게 되며 결과적으로 높은 압력에서 추출속도가 크게 나타나는 것이다.

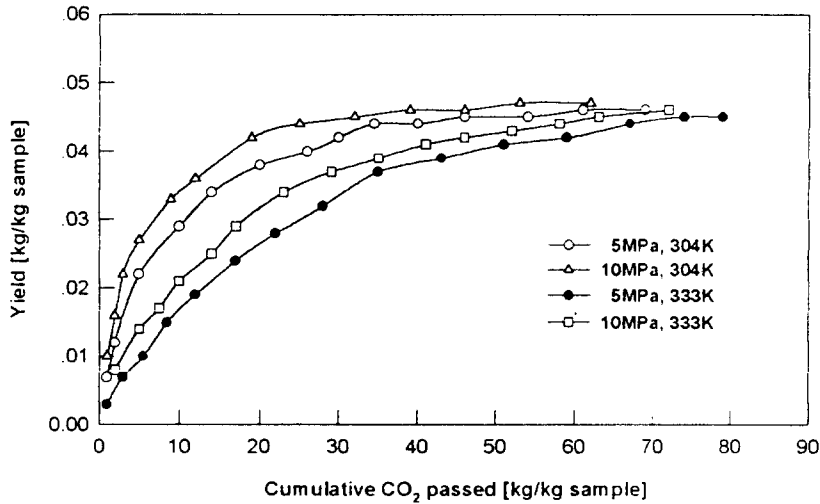


Fig. 7. Effect of pressure on the extraction yield of ginger oil at $D_p=0.165\text{mm}$.

4. 결 론

초임계 이산화탄소를 이용하여 국산 생강뿌리로부터 생강유를 추출할 때 추출속도에 대한 공정 파라미터들의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시료의 입도가 작아질수록 추출속도는 증가되었으며 추출평형에 빨리 도달하였다. 이것은 초임계유체가 고체기질내에 침투하여 용질을 추출하는 확산경로가 짧아짐에 따른 입자내 확산 저항이 감소되기 때문이다.
2. 본 실험의 유량변화 범위에서 추출속도는 입자내 확산저항이 지배하므로 유량변화에는 독립적이었다.
3. 일정압력에서 추출온도를 증가시키면 추출속도는 감소되었으며, 온도변화에 대한 추출속도 변화도 크게 나타났다.
4. 일정온도에서 추출압력을 증가시키면 추출속도도 증가하였으며, 본 실험의 온도와 압력범위에서 교차효과는 나타나지 않았다.

참고 문헌

- 1) E. Kiran and J. Sengers, "Supercritical Fluids-Fundamentals for Application", pp.3~64, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London(1994).
- 2) M. A. McHugh and V. J. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction-Principles and Practice", 2nd ed., pp.1~16, Butterworth-Heinemann, Boston(1994).
- 3) M. B. King and T. R. Bott, "Extraction of Natural Products using Near-critical Solvents", pp.34~36, 38~40, Blackie Academic and Professional, London(1993).
- 4) J. M. Dobbs, J. M. Wong, R. J. Lahiere and K. P. Johnston, "Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior Using Polar Cosolvents", Ind. Eng. Chem. Res., 26(1), 56(1987).
- 5) J. M. Dobbs, J. M. Wong and K. P. Johnston, "Nonpolar Co-Solvents for Solubility Enhancement in Supercritical Fluid Carbon Dioxide", J. Chem. Eng. Data, 31, 303(1986).
- 6) R. K. Roop and A. Akgerman, "Entrainer Effect for Supercritical Extraction of Phenol from Water", Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1542(1989).
- 7) M. Taniguchi, T. Tsuji, M. Shibata and T. Kobayashi, "Extraction of Oils from Wheat Germ with Supercritical Carbon Dioxide", Agric. Biol. Chem., 49(8), 2367(1985).
- 8) D. D. Christianson, J. P. Friedrich, G. R. List, K. Warner, E. B. Bagley, A. C. Stringfellow and G. E. Inglet, "Supercritical Extraction of Dry-Milled Corn Germ with Carbon Dioxide", J. of Food Science, 49, 229(1984).
- 9) K. D. Tilly, R. P. Chaplin and N. R. Foster, "Supercritical Fluid Extraction of the Triglycerides Present in Vegetable Oils", Separation Sci. and Techn., 25(4), 357 (1990).
- 10) H. Sovova, R. Komers, J. Kucera and J. Jez, "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caraway Essential Oil", Chem. Eng. Sci., 49(15), 2499(1994).
- 11) M. Goto, M. Sato and T. Hirose, "Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide", J. of Chem. Eng. of Japan, 26(4), 401(1993).
- 12) M. Taniguchi, R. Nomura, I. Kuima and T. Kobayashi, "Preparation of Defatted Mustard by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide", Agric. Biol. Chem., 51(2), 413(1987).
- 13) J. P. Friedrich, G. R. List and A. J. Heakin, "Petroleum-Free Extraction of Oil from Soybeans with Supercritical CO₂", JAOCS, 59(7), 288(1982).

- 14) W. B. Nilsson, E. J. Gauglitz, J. K. Hudson, V. F. Stout and J. Spinelli, "Fractionation of Menhaden Oil Ethyl Esters Using Supercritical Fluid CO₂", JAOCS, 65(1), 109(1988).
- 15) H. Peker, M. P. Srinivasan, J. M. Smith and B. J. McCoy, "Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide", AIChE J., 38(5), 761(1992).
- 16) P. Hubert and O. G. Vitzthum, "Fluid Extraction of Hops, Spices and Tobacco with Supercritical Gases", Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 17, 710(1978).
- 17) J. S. Chiou, J. W. Barlow and D. R. Paul, "Polymer Crystallization Induced by Sorption of CO₂ Gas", J. of Applied Polymer Science, 30, 3911(1985).
- 18) J. J. Shim and K. P. Johnston, "Adjustable Solute Distribution Between Polymers and Supercritical Fluids", AIChE J., 35(7), 1097(1989).
- 19) S. B. Lee, H. J. Kim and I. K. Hong, "Preparation of Porous Silicone Rubber using Supercritical Carbon Dioxide", HWAHAK KONGHAK, 34(4), 401(1996).
- 20) P. G. Debenedetti, "Homogeneous Nucleation in Supercritical Fluids", AIChE J., 36(9), 1289(1990).
- 21) X. C. Zeng and D. W. Oxtoby, "Gas-liquid Nucleation in Lennard-Jones Fluids", J. Chem. Phys., 94(6), 4472(1991).
- 22) S. D. Yeo, G. B. Lim and P. G. Debenedetti, "Formation of Microparticulate Protein Powders Using a Supercritical Fluid Antisolvent", Biotech. and Bioeng., 41, 341(1993).
- 23) D. J. Dixon and K. P. Johnston, "Polymeric Materials Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent", AIChE J., 39(1), 127(1993).
- 24) K. Ohgaki, H. Kobayashi and T. Katayama, "Whisker Formation from Jet of Supercritical Fluid Solution", J. of Supercritical Fluids, 3(3), 103(1990).
- 25) G. Madras, C. Erkey and A. Akgerman, "Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon Loaded with Heavy Molecular Weight Organics", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1163 (1993).
- 26) C. S. Tan and D. C. Liou, "Supercritical Regeneration of Activated Carbon Loaded with Benzene and Toluene", Ind. Chem. Eng. Res., 28, 1222(1989).
- 27) S. N. Joung, S. H. Ahn, K. P. Yoo, M. J. Noh, J. H. Han and S. H. Han, "Oxidation Characteristics of Phenol-based Waste Water by Supercritical Water", HWAHAK KONGHAK, 36(1), 92(1998).
- 28) G. Brunner, "Gas Extraction", pp.197~198, Steinkopff, Darmstadt ; Springer, New York(1994).

- 29) B. Roy, M. Goto and T. Hirose, "Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 607(1996).
- 30) B. Roy, M. Goto and T. Hirose, *ibid*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 607(1996).
- 31) M. B. King and T. R. Bott, "Extraction of Natural Products using Near-critical Solvents", p.21, Blackie Academic and Professional, London(1993).