서울特別市 保健環境研究論文集 第36號 (2000)
Report of S.I.H.E., 36:91~96 (2000)

마이크로웨이브와 초임계이산화탄소에 의한 미강유 추출 특성

유지화학팀, *단국대학교 화학공학과, **단국대학교 식품영양학과

김정헌 · 홍인권* · 김원일* · 이규한 · 신재영**

Extraction Characteristics of Rice Bran Oil by Microwave and Supercritical Carbon Dioxide Process

Oil Chemistry Team,
**Dept. of Chem. Eng., Dankook University,*
***Dept. of Food Sci. and Nutrition, Dankook University*

Jung-hun Kim, In-kwon Hong*, Won-il Kim*,
Kyu-han Lee and Jae-young Shin**

Abstract

This study was performed to extract rice bran oil by microwave and supercritical carbon dioxide. The microwave with n-hexane as solvent, the maximum extraction amount of rice bran oil was 75.1% at 585W, 30min. The rice bran oil was increased with microwave power and induced time. In supercritical carbon dioxide, the maximum extraction amount was 77.2% at 70℃, 4000psi, and the extracted oil amount was increased with pressure and temperature. The rice bran oil was rapidly extracted above 50% no more than 10 min in microwave and 2 hours in supercritical carbon dioxide extraction process. Because the microwave is very high level energy and dielectric heating, extraction time of rice bran oil could be shorten effectively. Also, the n-hexane was able to use as available solvent for extracting oil in microwave process.

Key words : Microwave, Supercritical carbon dioxide, rice bran oil,

서 론

천연자원으로부터 얻어질 수 있는 목적 물질 중 특정 영양소를 분리 · 추출하거나 특정 목적 성분이 풍부한 원료물질을 얻기 위한 공정에 관심이 집중되고 있다. 많은 천연 목적 물질 중 유지는 인체의 성장이나 생장에 필요한 영양소를 공급하는 영양적 측면뿐만 아니라 생리활성과 생체조절에 영향을 미치는 기능적인 면, 맛이나 조직감 향상을 가져다주는 식품가공적인 면에서 매우 중요한 요소이다[1].

천연 자원으로부터 식용유지를 채취하는 방법으로 압착법, 용매추출법이 주로 이용되어왔으나, 최근에는 효율이 높고 환경친화적인 방법이 요구되고 있어 마이크로웨이브 용매추출(microwave assisted solvent extrac-

tion, MASE)[2,3]과 초임계유체 추출(supercritical fluid extraction, SFE) 공정[4,5]에 대하여 관심이 높아지고 있다. 마이크로웨이브 용매추출은 마이크로웨이브가 매우 신속하게 식품 내부의 유전성 물질에 전달되어 조직을 가열시킴으로써 추출속도가 빠르며 수분이나 유전성 물질을 함유한 모든 시료에 적용이 가능하다는 장점이 있다[6]. 또한 초임계유체 추출은 에너지 수요 측면에서 보다 경제적이고, 열에 민감한 물질의 추출분리에 적합하며, 특히 식품공업에 이용시 최종 제품에 용매잔류의 우려가 없고 추출용매의 회수가 용이하다는 장점이 있다[7]. 초임계유체 추출에 사용되는 용매로는 여러 가지 장점을 가지고 있는 이산화탄소가 주로 사용되고 있으나, 초임계 이산화탄소는 극성물질에 대한 용해도가 떨어져 초임계 이산화탄소에 공용매로 극성용매를 혼용함으로써 극성물질의 추출수율을 증가시키고 추출시간을 단축시킬 수도 있다[8,9].

따라서 본 연구에서는 마이크로웨이브와 초임계유체 추출공정에 의한 유지 추출수율을 비교 평가함으로써 추출공정의 개선이나 새로운 공정의 개발을 모색하고, 이들 공정의 상용화를 위한 관련분야의 기반기술을 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

재료로 사용된 미강은 1998년 경상북도 예천읍에서 수확한 일반계 벼인 추청종을 1998년 12월에 10분도로 도정시 부산물로 생산된 것으로, 정선한 후 막자사발로 분쇄하여 40 mesh 체를 통과시켜 입자 평균 지름이 0.4 mm이하가 되도록 준비하고, 비닐팩에 넣어 냉장실에 보관하면서 시료로 사용하였다. 미강의 일반성분은 수분10.3%, 회분 9.8%, 조지방질 12.3%, 조단백질 12.8% 이었다.

실험방법

1. 마이크로웨이브 추출

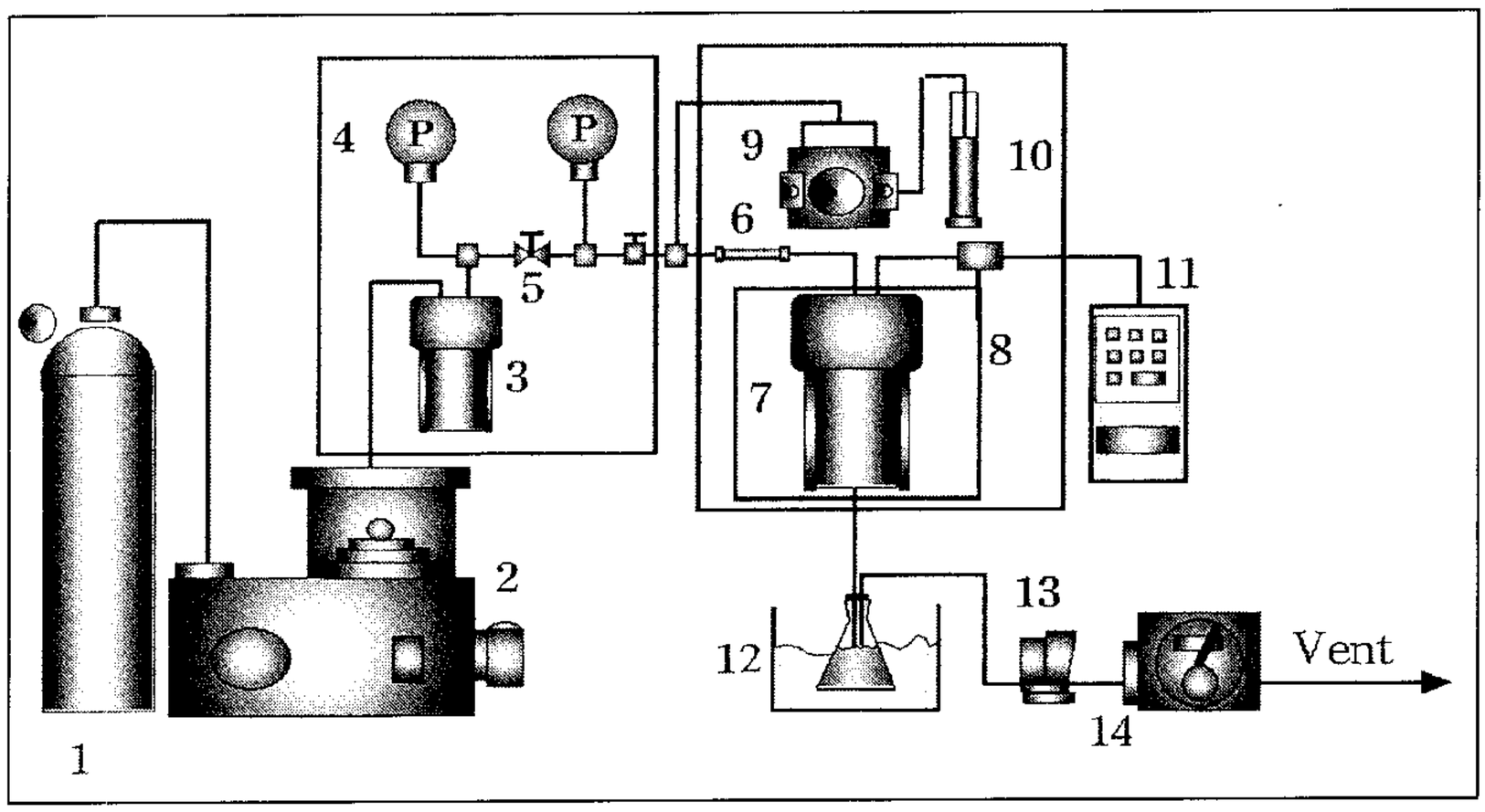
마이크로웨이브 용매 추출은 마이크로웨이브 조사장치(MSD 2000, CEM, USA)를 사용하였다. 추출용 vessel은 마이크로웨이브의 투과율을 좋게 하기 위해 내부 몸체는 teflon perfluoroalkoxy, 외부 몸체는 polyetherimide의 재질인 것이 사용되었다. 추출공정은 전처리된 시료 30 g을 vessel에 넣고 n-hexane 300 ml를 가한 다음 내부 덮개와 외부 덮개를 막고 마이크로웨이브 조사장치 회전판에 장치한다. 추출에 사용되는 마이크로웨이브의 power는 325 W, 455 W, 585 W로 하였고, 마이크로웨이브 반응기의 압력은 대기압으로 유지하였다. 불균일한 가열을 막기 위하여 vessel을 조사장치 내부에서 회전시켰고, 마이크로웨이브는 10분, 20분, 30분 동안 조사하였다. 일정시간 동안 조사가 끝난 시료는 시료와 용매의 혼합물을 여과하여, 여과된 용매는 감압 회전농축기(R-144, Buchi, Swiss)로 유거하고 항량한 후 추출물을 칭량하였다.

2. 초임계유체추출

초임계유체 추출장치는 Fig. 1과 같이 장치하였으며, 추출조의 부피는 70 ml로 고정하였다. 추출조의 온도를 일정하게 유지하기 위해 대류오븐을 사용하였으며, 추출조 내부의 온도는 열전대를 설치하여 측정하였다. 초임계이산화탄소의 유량을 측정하기 위해 마이크로미터링 밸브(micrometering valve), 유량계, 유속 조절기를 연결하여 유속을 조절하고 연속적으로 방출되는 이산화탄소의 유량은 습식 가스계량기(wet gas meter, Sinagawa Co., Japan)로 측정하였다. 추출은 시료 30 g을 면주머니에 담아 추출조에 충진하고 마개를 한 다음 초임계유체 추출장치에 장치하였다. 이때 추출공정은 상용화가 가능하도록 비교적 낮은 온도와 압력인 40℃, 50℃, 70℃의 온도와 2000 psi, 3000 psi, 4000 psi의 압력을 설정하여 초임계 이산화탄소의 유속을 900 ml/min하여 추출하였다.

결과 및 고찰

식용유지 생산 공정으로 지금까지 주로 이용되고 있는 압착법이나 용매추출법의 단점을 개선하고 생산효율 향상과 환경 친화적인 새로운 공정의 상용화를 위해 벼 도정시 부산물인 미강을 원료로하여 마이크로웨이브와 초임계유체 추출공정에 의한 미강유의 추출 결과는 다음과 같았다. 이때 미강유의 추출수율은 각 공정에 의해 얻어진 추출물을 미강의 조지방질 함량에 대한 백분율로 나타내었다.



1. CO_2 cylinder
2. Gas booster
3. SC-CO_2 reservoir
4. Pressure gauge
5. Forward pressure regulator
6. Premixing column
7. Extractor
8. Convection oven
9. Metering pump
10. Cosolvent reservoir
11. PID temperature controller
12. Cold trap
13. Flow rate controller
14. Wet gas meter

Fig. 1. Schematic diagram of supercritical fluid extraction system.

1. 마이크로웨이브 추출 특성

용매추출에 마이크로웨이브 에너지를 도입하여 지방질의 추출효율을 평가하기 위하여 미강 30 g을 n-hexane 300 ml에 넣고 마이크로웨이브를 325 W, 455 W, 585 W 세기로 10분, 20분, 30분씩 각각 조사하여 추출한 미강유의 추출율은 Fig. 2와 같이 최대추출율은 585 W의 세기로 30분 조사하였을 때 75.1%이었다. 추출속도는 마이크로웨이브 조사 10분 이내에 325 W, 455 W, 585 W 세기의 모든 공정에서 50 % 이상의 추출율을 나타내어 초기 추출율이 매우 높게 나타났다.

마이크로웨이브 조사시간이 동일할 경우 마이크로웨이브의 세기가 증가함에 따라 추출율은 증가하였고, 동일한 마이크로웨이브 세기일 경우 조사시간이 길수록 추출율도 증가하였으며 특히 마이크로웨이브 조사시간이 20분까지는 추출율이 크게 증가하였으나 20분 이후에는 추출율의 증가가 크게 둔화되는 경향이었다. 한편 마

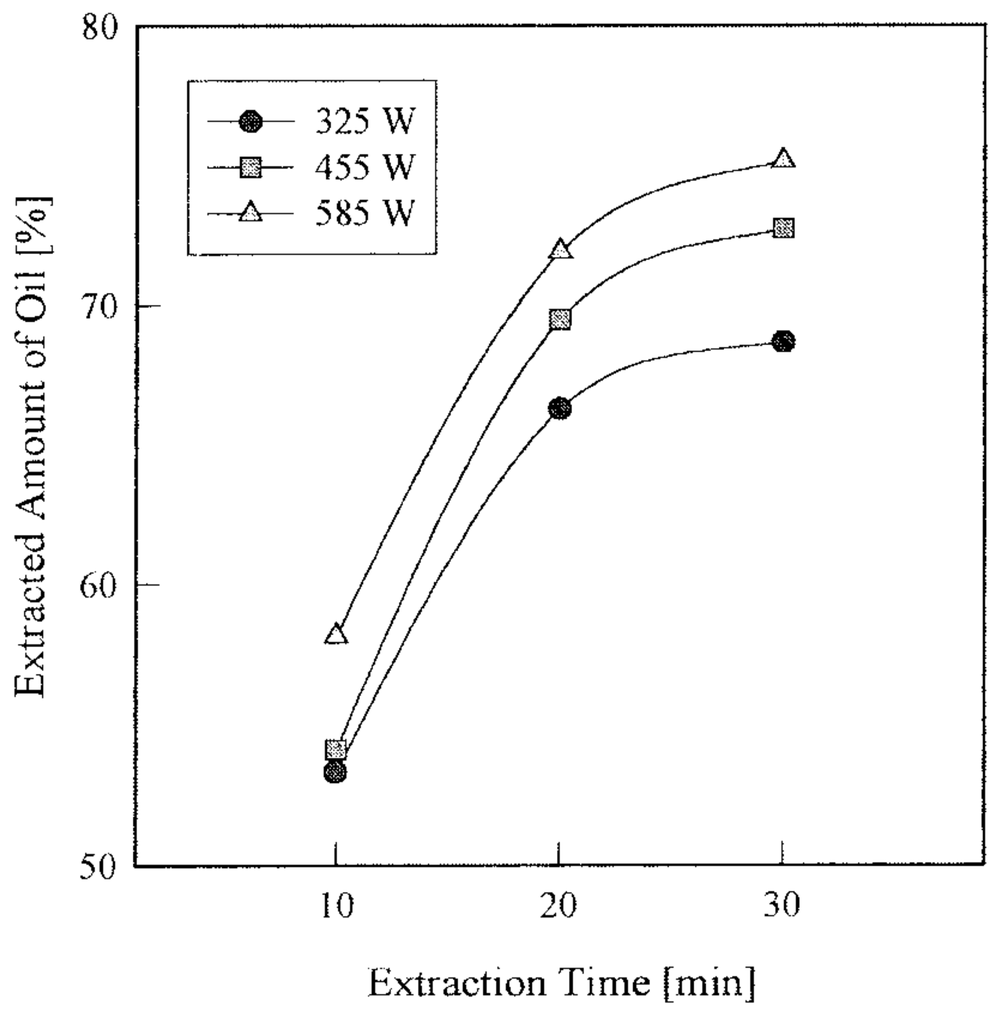


Fig. 2. Extracted amounts of rice bran oil by MASE process.

이크로웨이브 세기가 455 W일 때 10분 조사시에는 325 W와 비슷한 추출율을 나타내었으나 시간이 경과할수록 325W에 비해 미강유의 추출율이 증가하였다. 그러나 시간 경과에 따라 325W, 455W, 585W의 모든 마이크로웨이브 세기에서 유지 추출율의 증가율이 감소하였는데 이는 미강 내의 지방질이 이미 용매로 이동되어 감소되었기 때문에 미강에서 용매로 이동되기 위한 구동력(driving force)이 점점 줄어드는데 원인[10]이 있는 것으로 사료된다.

일반적으로 마이크로웨이브는 극성이나 유전성을 가지는 물질에 에너지가 흡수되어 온도를 상승시킬 수 있으므로 대부분 물이나 알콜 같은 용매가 사용되는 추출공정에서 신속한 추출을 위해 용매의 온도 상승이 필요할 경우 외부 열에너지 대신 마이크로웨이브가 주로 사용되어 오고 있다. 그러나 유지의 경우 극성 용매에서는 쉽게 용해되지 아니하므로 극성 용매 사용은 사실상 어렵다.

한편, *n*-hexane같은 비유전성 용매는 오히려 유전상수가 낮아 마이크로웨이브를 잘 투과시키므로 용매에 흡수되지 못한 에너지가 피조사체인 추출 대상의 유전성 성분이나 시료에 함유되어 있는 수분에 흡수되어 물질 내부를 직접 가열하게 함으로써[11] 온도를 급격히 상승시킬 뿐만 아니라 온도 상승에 따른 추출성분의 열변성이나 화학적 변화를 방지하여 주는 냉각효과를 지니고 있다.

따라서 본 실험에서 유지 추출을 위해 *n*-hexane을 용매로 한 마이크로웨이브 추출 결과 마이크로웨이브를 이용한 추출공정에 비유전성용매의 사용이 가능함을 확인할 수 있었다. 또한, 외부 열매체에 의한 간접적 가열에 비해 마이크로웨이브에 의한 직접적인 가열에 의해 신속한 온도 상승으로 시료의 조직이 파괴됨에 따라 용질의 이동거리가 단축되고 확산 저항이 감소되어 추출효율을 크게 향상시킬 수 있으므로 유지의 추출 시간을 크게 단축할 수 있었다.

2. 초임계유체 추출 특성

초임계 이산화탄소 추출공정을 이용하여 온도 40℃, 50℃, 70℃와 압력 2000 psi, 3000 psi, 4000 psi 조건의 압력과 온도에서 미강으로부터 추출한 지방질의 추출율은 Fig. 3과 같았다. 그림에서와 같이 실험조건에서 가장 낮은 온도와 압력인 40℃, 2000 psi에서 미강유

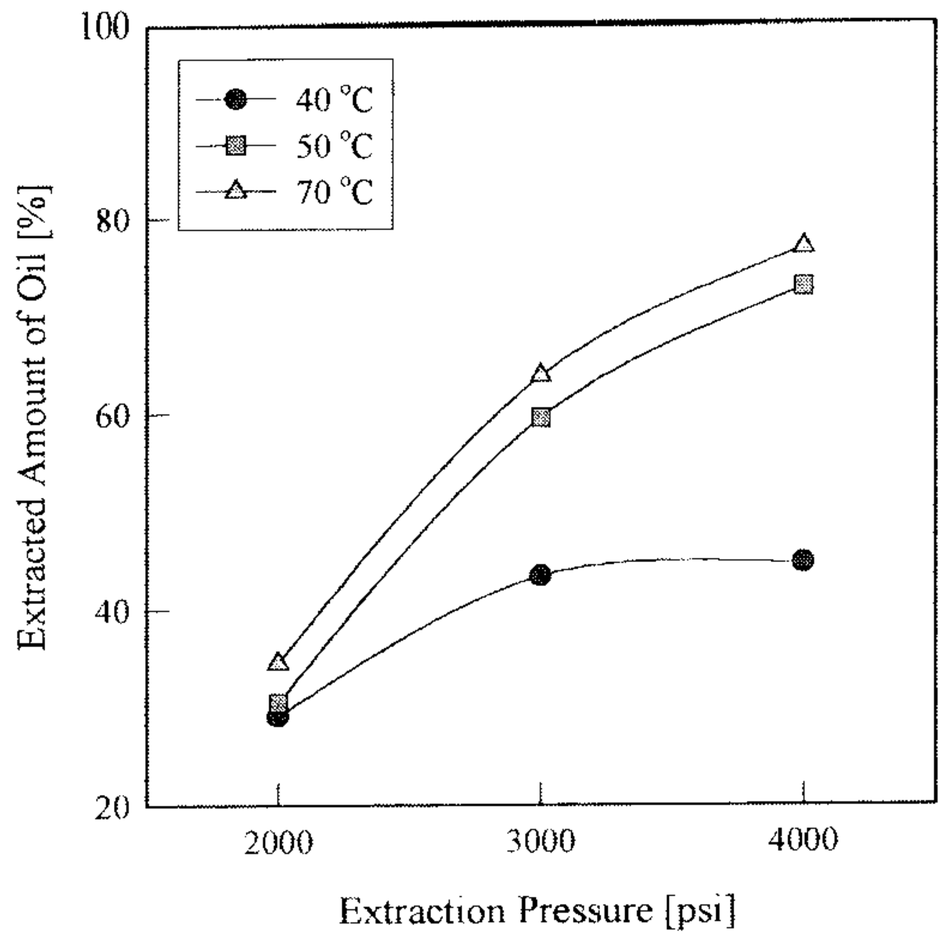


Fig. 3. Extracted amounts of rice bran oil by SFE process for 6 hrs.

추출율은 29.1 %로 가장 낮았고, 가장 높은 온도와 압력인 70℃, 4000 psi에서 77.2 %로 가장 높은 추출율을 나타내어 40℃, 2000 psi 추출공정의 약 3배 가량 높은 추출율을 보였으며, 전체적으로 온도와 압력이 높을수록 추출율이 증가하는 경향을 보여주고 있어 추출시간이 단축될 것으로 판단된다. 또한 추출공정 중 40℃, 2000 psi의 추출 조건에서 미강유의 추출율이 가장 낮은 것은 온도와 압력이 모두 초임계 이산화탄소의 임계점에서 많이 떨어지지 않은 상태이어서 상의 불안정성이나 용매의 밀도 등이 용질을 용해시키는데 충분하지 못한 조건[12]이기 때문으로 생각된다.

추출압력에 대한 영향을 살펴보면 각 온도에서 4000 psi일 때 전이시간이 가장 빨라서 압력이 높을수록 추출시간이 빨라지는 것을 보이고 있으며, 2000 psi에서 지방질은 온도의 상승에 의한 추출효과가 크지 않았지만, 3000 psi와 4000 psi에서는 온도가 증가함에 따라 전반적으로 추출율도 크게 증가하였다. 이와 같이 온도가 일정할 경우 유지가 추출되는데 소요되는 시간은 높은 압력에서 빠르다는 것을 알 수 있었다. 또한 동일한 추출압력일 경우 추출온도가 높을수록 추출율이 높았다. 70℃와 50℃에서의 추출율 차이에 비하여 50℃와 40℃에서의 추출율의 차이가 매우 크게 나타난 것은 추출온도가 40℃인 경우 압력이 상승하더라도 이 온도는 초임계 이산화탄소의 near critical 영역이어서 지방질의 용해가 어렵기 때문에 지방질의 추출율은 크게 향상되지

않은 것으로 판단된다.

일반적으로 초임계유체 추출에 의한 수율은 추출 압력, 온도, 시료 입자 크기, 전처리 방법, 시료의 수분 함량, 추출유체의 유속 등에 의해 영향을 받게되며[1], 동일한 압력에서는 온도가 증가할수록 환산밀도는 감소하여 용해도가 감소되고, 동일한 온도에서는 압력이 높을수록 용해도는 증가되는 것으로 알려져 있다[5].

한편, 각 공정별 추출시간 경과에 따른 추출율의 변화는 Fig. 4~6에서와 같이 동일한 온도에서는 시간이 경과할수록 추출율이 증가하였으며, 압력이 높을수록 추출율도 증가하는 경향을 나타내었다. 초임계 이산화탄소 추출공정에서 온도 및 압력에 따른 추출 속도의 특성은 일정 시간 내에는 추출속도가 대체로 선형적으로 나타났고 그 시간이 경과하면 추출속도가 감소하여 비선형이었는데, 추출속도가 선형에서 비선형으로 변화하는 시간을 전이시간으로 정의하면 본 연구에서는 추출속도가 변화되는 5 시간을 전이시간으로 볼 수 있다. 이는 Feral 등[13]이 3000psi, 35℃에서 고등어 기름 추출시 약 3시간까지 추출속도가 선형이었다는 보고에 비해 추출속도가 다소 떨어지는 것은 추출 대상물질의 입자크기, 다공성 등의 조직구조의 차이에 기인하는 것으로 보여진다. 또한 각 추출조건에서 약 2시간 이내에 전체추출량의 50% 이상이 추출되었고, 동일 온도에서는 압력이 높을수록 시간의 경과에 따라 추출율이 크게 나타났는데, 이는 동일 온도에서 압력이 높을수록 용해도가 증가되기 때문으로 생각된다.

본 실험에서 마이크로웨이브 추출과 초임계유체 추출에 의한 미강유의 최대 추출율은 각각 75.1%와 77.2%로 카놀라의 압착법에 의한 일반적 추출율인 75%[8]와 비슷한 수준이었으므로, 압착법의 적용이 불가능할 경우 이들 방법이 새로운 공정으로서 도입이 가능하며, 공정을 사이클링한다면 회수율도 크게 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

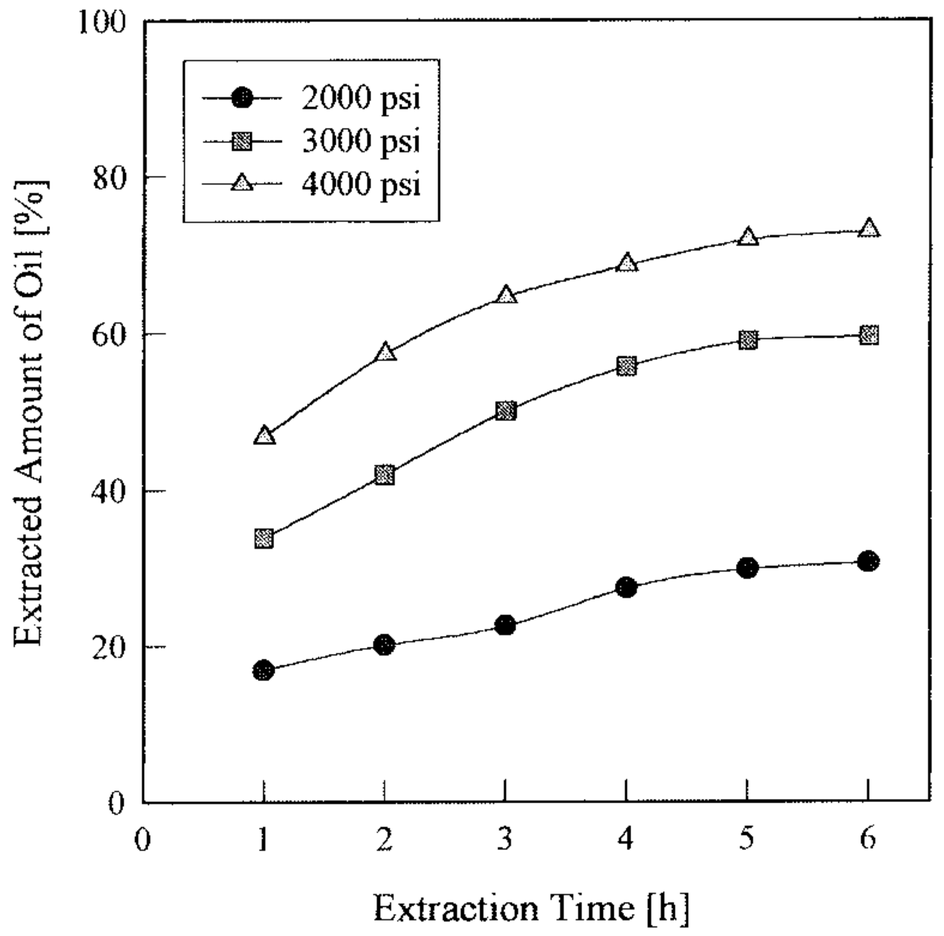


Fig. 5. Accumulated amounts of rice bran oil on extracting time at 50℃ by SFE process.

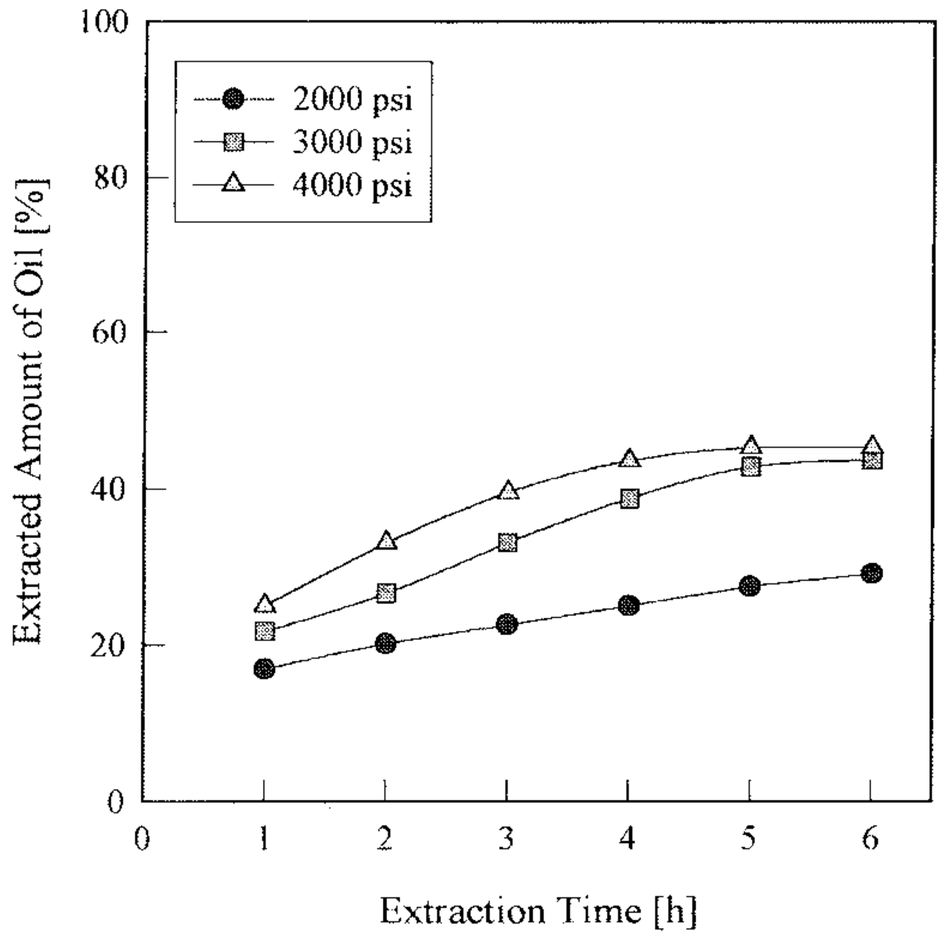


Fig. 4. Accumulated amounts of rice bran oil on extracting time at 40℃ by SFE process.

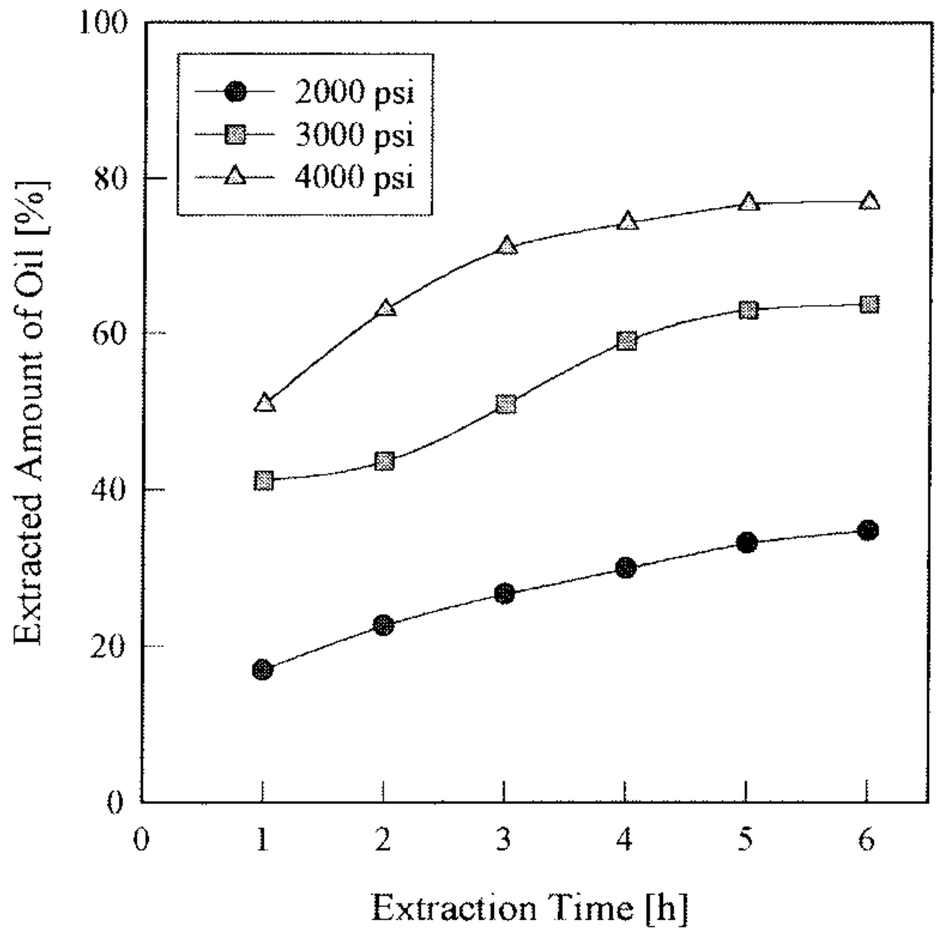


Fig. 6. Accumulated amounts of rice bran oil on extracting time at 70℃ by SFE process.

결 론

추출공정의 효율향상이나 새로운 공정의 개발을 모색하고 이들 공정의 상용화를 위해 마이크로웨이브와 초임계 이산화탄소 추출 공정에 의한 미강유 추출율을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마이크로웨이브 공정은 비유전성인 *n*-hexane을 용매로 하여 미강유의 신속한 추출이 가능하였다.
2. 마이크로웨이브 추출에서는 585W, 30분에서 미강유 추출율이 75.1%이었고, 마이크로웨이브 세기가 커질수록 추출율이 증가하였다.
3. 초임계유체 추출에서는 70℃, 4000psi 공정 조건에서 미강유 추출율이 77.2%로 가장 높았으며, 압력과 온도가 높을수록 미강유의 추출율도 증가하였다.
4. 미강유 추출율이 50%이상 도달하는데 마이크로웨이브 추출공정에서는 10분, 초임계유체 추출공정에서는 2시간이 소요되었다.

참 고 문 헌

1. Nagahama, K. : 機能性食品素材を ターヂシトとする 超臨界CO_2の 最近の應用. *月 ドケミカル*, 11 : 96 (1997)
2. Young, J. C. : Microwave assisted extraction of the fungal metabolite ergosterol and total fatty acid. J. of Agri. *Food Chem.*, 43 : 2904(1998)
3. 권중호 : 마이크로웨이브 공정을 이용한 식품 및 천연물 성분의 고속 추출. *식품과학과 산업*, 31 : 43(1998)
4. Palmer, M. V. and Ting, S. S. T. : Applications for supercritical fluid technology in food processing. *Food Chemistry*, 52 : 345 (1995)
5. King, J. W. and List, G. R. : Supercritical fluid technology in oil and lipid chemistry. AOCS *Press*, p132 (1996)
6. Irfan, I. and Pawelzik, E. : The effect of rapeseed treatment by microwave and radio-frequency application on oil extraction and oil quality. part Ⅱ : influence on oil quality. *Fett/Lipid*, 101 : 168 (1999)
7. Hierro, M. T. G. and Santa-Maria, G. : Supercritical fluid extraction of vegetable and animal fats with CO_2 - A mini review. *Food Chemistry*, 45 : 189(1992)
8. Feral, T. : Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol. J. *of Food Science*, 57 : 440 (1992)
9. Shimoda, M., Shin, D. H., Kawano, T., and Osajima, Y. : Effect of ethanol as an entrainer in preparation of terpeneless oil by supercritical carbon dioxide extraction. *日本食品工業學會誌*, 39 : 339 (1992)
10. 한국식품과학회 : 식품공학. *형설출판사*, 서울, p327(1997)
11. Kingston, H. M. and Haswell, S. J. : Microwave-enhanced chemistry. *American chemical society*, Washington, p99(1997)
12. McHugh, M. and Krukonis, V. : Supercritical fluid extraction. *Butter Worths*, London. p1 (1986)
13. Feral, T., Eileen, L. and Long, F. : Supercritical CO_2 extraction of oil from Atlantic Mackerel and protein functionality. J *of Food Science*, 60 : 703(1995)