

초임계이산화탄소에서 지방산의 용해도 측정

권 영 안

우석대학교 식품공학과

Determination of Solubility of Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide

Young An Kwon

Department of Food Science and Technology, Woosuk University

Abstract

For the thermodynamic calculation and the extraction information of fats and oils, the solubility of fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide phase was measured by static supercritical fluid extraction (SFE) and analyzed by supercritical fluid chromatography (SFC). Methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate, and methyl oleate were extracted in the temperature range of 40~70°C and the pressure range of 67~204 bar. The solubility of fatty acid methyl esters were increased with increased density of carbon dioxide according to increased pressure and decreased temperature. They were also decreased with increased molecular weight of saturated fatty acid, while they increased with the degree of the unsaturation in the same carbon number of fatty acid. The thermodynamic correlation was carried out to make the semi-empirical solubility equation of each fatty acid by Peng-Robinson equation of state and van der Waals mixing rule. These solubility equations were well fitted with experimental data.

Key words: solubility, fatty acid methyl esters, SFE, SFC, PR-EOS

서 론

초임계 유체 추출의 원리가 19세기 말에 발견된 이래 주로 동구권에서 석유정제시 분리의 수단으로 많은 연구가 진행되었다. 그 후 1970년대에 유럽에서 커피의 탈카페인 공정과 호프의 쓴 맛 추출공정이 산업화되면서 식품공업에 응용이 되었으며, 그 후 초임계 유체 추출을 식품에 적용하기 위한 연구가 이루어져 왔다. 최근에는 식품의 초임계 유체 추출이 유지와 향미성분 및 기능성 물질의 추출에 집중되고 있다. 초임계 유체 추출은 임계점 이상의 온도와 압력에서 초임계 유체가 가지는 용매의 용해력(solvating power)을 이용하는 것이다. 용매의 용해력은 용매의 밀도와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 밀도는 온도와 압력의 변수이다. 따라서 압력과 온도를 변화시킴으로써 밀도를 조절할 수 있으며, 초임계 유체의 밀도는 유기용매의 밀도와 비슷하므로 쉽게 용질을 용해하는 능력을

가지고 있으며 추출후에 용매와 용질을 쉽게 분리할 수 있고, 잔존용매의 위험성도 제거할 수 있다. 또한 초임계 유체는 점도가 낮으므로 식품과 같은 복잡한 구조의 물질에서도 침투력이 좋아서 추출효율이 향상되며, 확산계수가 크기 때문에 평형에 빨리 접근할 수 있다(Bott, 1980; Rizvi *et al.*, 1986). 식품의 초임계 유체 추출에 가장 널리 이용되고 있는 용매는 이산화탄소이다. 이산화탄소의 임계온도와 압력이 각각 31.06 °C와 73.8 bar로써 다른 기체에 비해 쉽게 초임계 유체를 만들 수 있을 뿐아니라 무색, 무취, 무독성, 비폭발성, 용질과의 비반응성 등과 같은 이산화탄소가 지닌 고유의 성질 때문이다 (Brogle, 1982).

초임계 유체 추출을 이용한 유지의 연구는 식용식물유의 추출(Friedrich, *et al.*, 1982; Snyder *et al.*, 1984; Taniguchi *et al.*, 1985), 지방산 ester의 분리 및 농축(Eisenbach, 1984; Nilsson *et al.*, 1988), 동물성 지방의 추출 및 분획(Shishikura *et al.*, 1986; Chao *et al.*, 1991; Kwon and Chao, 1995) 등 다양하게 이루어지고 있다. 그러나 이들을 산업적으로 이용하기 위해서는 공정에 필요한 용질과 용매 사이의 적절한 상평형에 대한 지

Corresponding author: Young A. Kwon, Department of Food Science and Technology, Woosuk University, Hujung-Ri, Sam-rye-Up, Wanju-Kun, Chonbuk, 565-701, Korea

식과 주어진 초임계 유체 추출조건에서 용질의 용해도를 알기 위한 열역학적 식이 필요함에도 이들에 대한 연구는 극히 드물다(Bamberger *et al.*, 1988; Hwang, 1989). 이는 초임계 조건하에서의 혼합물들이 지극히 비이상적인 성질을 보이기 때문에 그들을 쉽게 열역학적 식에 적용시키거나 상 평형에 의한 용해도 추정을 할 수 없기 때문이다. 따라서 초임계 유체에서 용질의 용해도를 용해도식으로 나타내기 위해서는 주어진 추출조건에서 용해도를 측정하고 이를 이용하여 반실험식(semi-empirical equation)에 대입하여 이들 반실험식의 여러 계수들을 계산하여야 한다.

초임계 이산화탄소에서 지방산의 용해도를 측정하는 방법은 두 가지로 나뉘어진다. 하나는 Chrastil (1982)에 의해 제안된 동적 방법(dynamic flow method)으로 실제 공정에서와 같이 이산화탄소가 계속 흐르는 상태에서 용해도를 측정하는 방법이다. 이는 실제 공정에 바로 적용할 수 있는 장점을 가지는 반면에 용질의 최대용해도를 나타내는 것이 아니므로 추출조건과 추출장치에 따라 큰 오차를 보인다. 두번째는 용매와 용질이 동적평형에 도달하도록 충분한 시간을 준 후 최대용해도를 측정하는 정적 방법(static method)이 있다. 이 때의 용해도는 최대값을 나타내며 오차가 작은 장점을 가지고 있으나 용해도를 계산하는 방법이 복잡하다는 단점을 가지고 있다. 정적 방법의 용해도 일반식은 평형을 이루는 두 상(phase)간의 화학적 포텐셜(chemical potential)이 같다는 정의로부터 유도되어진다. 그러나 이 식은 플레시티상수(fugacity coefficient)를 포함하고 있으므로 이를 구하기 위하여 상태방정식(equation of state)과 혼합법칙(mixing rule)이 필요하다. 일반적으로 이용되는 상태방정식에는 Redlich-Kwong (1949), Soave (1972), Peng-Robinson (1976) 상태방정식들이 있고, 혼합법칙은 단순산술, 기하학적 방법 또는 van der Waals 방법 등이 쓰인다. 이와 함께 용해도식에는 용질의 임계온도나 임계압력 또는 acentric factor와 같은 여러 가지 중요한 열역학적 값들이 주어져야 함에도 식품 성분의 경우 그 값들이 잘 알려져 있지 않으며 이들 성질의 측정 또한 매우 어렵다. 따라서 일반적으로는 group contribution theory를 이용하여 추출하여 분석하고자 하는 용질의 열역학적 성질들을 추정하게 된다.

따라서 본 연구에서는 유지의 구성성분중 주요 지방산의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 정적 방법으로 측정하고 초임계 유체 크로마토그래피를 이용하여 분석하였으며 이들의 용해도를 예측하기 위하여 Peng-Robinson 상태방정식과 van der Waals 혼합법칙

을 이용하여 용해도식을 만들었다.

재료 및 방법

재료

네 종류의 메틸화된 지방산인 myristic acid methyl ester ($C_{14:0}$), palmitic acid methyl ester ($C_{16:0}$), stearic acid methyl ester ($C_{18:0}$), oleic acid methyl ester ($C_{18:1}$)를 용해도의 측정에 사용하기 위하여 Sigma사(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였으며 이들의 순도는 99% 이상이였다.

지방산을 SFE로 추출하고 SFC로 분석하기 위하여 순도 99.995%이상의 SFC급 이산화탄소(Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA, USA)가 사용되었으며 공업용 이산화탄소는 SFC 오븐의 cryogenic sample trapping unit에만 이용되었다. 순도 99.995%이상의 수소(Union Carbide Co., Des Moines, IA, USA)와 압축 공기(Airco, Murray Hill, NJ, USA)가 SFC의 FID에 사용되었으며, 순도 99.995%의 헬륨(Union Carbide Co.)과 고순도 질소(순도 99.997% 이상, Airco)도 SFC에 이용되었다.

용해도 측정장치

지방산의 용해도 측정은 지방산을 추출하는 초임계 유체 추출(SFE)과 추출된 지방산을 분석하는 초임계 유체 크로마토그래피(SFC)가 함께 있는 SFE/SFC장치(Dionex SFC Series 601, Salt Lake City, UT, USA)를 이용하였다. 이 장치의 구조는 Fig. 1과 같으며, SFE로 추출한 후 GC로 분석하는 방법에 비하여 이 방법은 SFE와 SFC가 직접 연결되어 추출시료의 손실이 거의 없으므로 적은 양으로도 시료분석이 가능하며 추출 및 분석시간을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 사용된 추출조(extraction cell)의 크기는 850 L였으

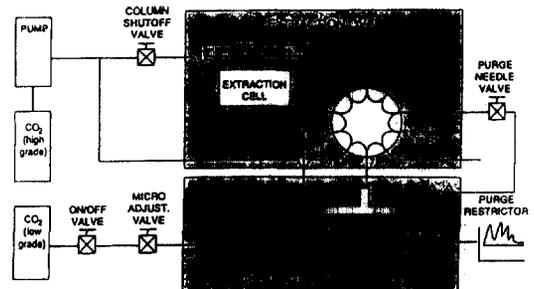


Fig. 1. Schematic diagram of supercritical fluid extraction coupled with supercritical fluid chromatography.

며, 추출조의 온도와 압력은 컴퓨터 제어장치를 통하여 각각 $\pm 1^\circ\text{C}$ 와 $\pm 0.1 \text{ bar}$ 에서 유지되었다. 이산화탄소는 syringe 펌프를 이용하여 초임계 유체로 가압되었으며, 초임계 이산화탄소는 SFE에서의 추출과 SFC에서의 분석을 위해 사용되었다. SFC 분석용으로 SB-cyanopropyl-50 capillary column (0.25 μm film, 50 μm ID, 192 μm OD, 10 m length, Dionex Co.)이 사용되었고, 350°C에서 유지된 FID를 detector로 사용하였다. 정량분석을 하기 위하여 표준 지방산(순도 99% 이상)을 Sigma사(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 각기 다른 농도의 지방산 용액을 조제하고 각각 본 추출장치의 SFC column과 GC (Perkin Elmer Model LCI-100)에서 분석하여 standard curve를 작성하였다. 따라서 본 추출장치는 ppb 수준에서 분석이 가능하였으며 10% 이내의 표준오차를 보였다.

용해도 측정방법

약 50 mg의 지방산을 헥산에 용해시켜 50 mL의 지방산 용액을 조제한 후 지방산 용액 1 mL를 취하여 1:50(v/v)으로 희석한 후 용해도 측정시료로 사용하였다. 희석된 지방산 용액 10 μL 를 channeling을 방지하기 위하여 glass wool로 채워진 추출조에 넣고 대기압과 상온하에서 10분간 방치하므로써 용매로 사용된 헥산을 어느 정도 제거하였다. 이후 추출조를 닫고 초임계 이산화탄소를 추출조에 주입하여 추출하고자 하는 온도와 압력으로 조절하였다. 추출조의 온도와 압력을 주어진 추출온도와 압력에서 30분간 유지하므로써 추출조 내에서 초임계 이산화탄소와 시료 사이에서 평형이 이루어지도록 하였다. 평형시간 도달 후 추출된 지방산을 함유한 초임계 이산화탄소는 가온된 압력강화장치를 통하여 대기압으로 방출되고 이 때 지방산은 cryogenic trapping 장치에 따로 모아지고, 이산화탄소의 방출이 모두 끝난 후 자동적으로 SFC column으로 주입되었다. 주입된 지방산 시료는 순차적인 압력증가 프로그램(27분 동안 136.2 bar에서 272.5 bar로 증가후 9분 동안 340.6 bar로 증가)을 통하여 분석되고 chromatogram이 작성되었다. 지방산의 용해도는 작성된 chromatogram과 standard curve를 비교하여 구할 수 있었다.

열역학적 용해도식 이론

지방산 용해도의 실험치는 열역학적으로 상태방정식을 이용하여 서로 상관관계를 알 수 있는데, Prausnitz (1969)는 간단한 형태로 이 둘 사이의 관계식을 보여 주었다. 즉, 용질이 순수고체 또는 포화액체이면서 초임계 이산화탄소에 용해될 때, 초임계 이산화탄소는

용질 속으로 녹아들지 않고, 이 용질의 몰부피 (molar volume)가 압력에 독립적이고, 주어진 온도와 압력에서 순수한 용질에 대한 증기의 플게시티 계수(fugacity coefficient)가 단위상수(unity)를 가진다고 가정하면, 이 식은 Kurnik *et al.* (1981)에 의해 다음과 같이 제안되었다.

$$y_i = \frac{P_i \exp[V_i(P-P_i)/(RT)]}{P\phi_i} \quad (1)$$

이 식에서 P_i 는 순수 용질의 증기압이고 V_i 는 순수 용질의 몰부피이며 P 는 전압(total pressure)이며 T 는 절대온도, ϕ_i 는 플게시티 계수를 나타낸다.

윗 식의 플게시티 상수를 계산하기 위해서는 상태방정식을 이용하는데 본실험에서는 Peng-Robinson 상태방정식(PR EOS)을 이용하였다. PR EOS는 Kurnik *et al.* (1981), Erickson (1988), Pongsiri (1989)와 Kwon (1993) 등에 의하여 지방산과 트리글리세리드의 용해도 측정과 분석에 성공적으로 이용이 되었기 때문이다. 따라서 PR EOS를 이용하여 플게시티 상수를 구하기 위한 식은 다음과 같이 정리된다.

$$\ln\phi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2^{1.5}B} \left[\frac{2\sum\sum x_i x_j (1-K_{ij})(a_i a_j)^{1/2} y_j}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \quad (2)$$

이 식에서 Z 는 압축인자(compressibility factor)로써 V 를 몰부피로 나타낼 때 $Z=(PV)/(RT)$ 이며 (2)식에 필요한 Z 값을 구하기 위해서는 PR EOS를 다음과 같이 변형시켜 그 값을 구한다.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (3)$$

(2)식과 (3)식에서 필요한 변수 A 와 B 는 다음 식들과 같이 정의된다.

$$A = aP/(RT^2) \quad (4)$$

$$B = bP/(RT) \quad (5)$$

이와 함께 (2)식과 (3)식을 풀기 위해서는 순수성분 변수(pure component parameter) a_i 와 b_i 가 필요하며 (6)식과 (8)식을 통하여 구할 수 있다.

$$a_i = 0.45724 \frac{R_2 T_{ci}^2}{P_{ci}} [1 + \kappa_i (1 - T_{ri}^2)]^2 \quad (6)$$

$$k_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (7)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (8)$$

윗 식들은 순수한 성분들인 각 지방산들의 임계온도와 압력(T_{ci} , P_{ci}) 및 환원온도(T_{ri})와 함께 구형 분자모양으로부터 벗어나는 정도를 표시하는 변형인자(acentric factor, ω)를 알아야 한다. 그러나 지방산들에 대한 이러한 자료는 거의 없기 때문에 group contribution theory (Reid *et al.*, 1987)에 의하여 그 값들을 추정할 수 있다.

이와 함께 각 성분들의 혼합되는 정도를 나타내는 혼합계수들(mixing parameters)인 a와 b는 변형된 van der Waals 혼합법칙을 통하여 다음 식들을 이용하여 구한다.

$$a = \sum \sum x_i x_j (1 - K_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad (9)$$

$$b = \sum x_i x_j (1 - L_{ij})(b_i + b_j)/2 \quad (10)$$

이 때, K_{ij} 와 L_{ij} 는 성분 i와 j사이에서 일어나는 이성분 반응계수들로서 실험자료를 이용하여 구하는 값들이다.

결과 및 고찰

포화지방산의 용해도

세 개의 서로 다른 포화지방산들에 대한 초임계 이산화탄소에서의 용해도 측정은 313, 323, 333, 343 K의 네 가지 온도에서 하나의 용매와 하나의 용질로써 구성된 이원소계(binary system)의 등온평형(isothermal equilibrium)에서 실시되었다. 용해도를 나타내는 모든 그림에 표시된 값들은 두 번 측정된 실험치의 평균값

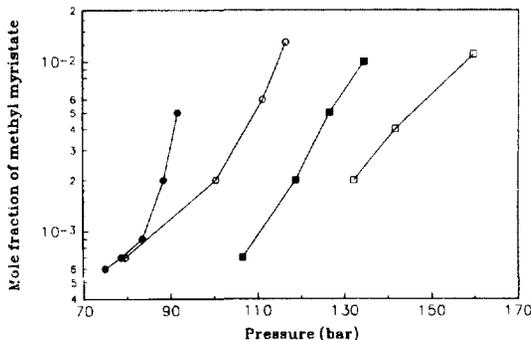


Fig. 2. Solubility isotherms of methyl myristate. ●—●: 313 K, ○—○: 323 K, ■—■: 333 K, □—□: 343 K.

으로써 2% 내의 오차범위를 보여주고 있다. Fig. 2는 이산화탄소에서 methyl myristate의 용해도 곡선을 나타낸다. 이 그림은 같은 온도에서 압력이 증가할수록, 동일 압력에서는 온도가 감소할수록 지방산의 용해도가 증가하는 것을 보여준다. 이는 용질의 용해도가 용매인 이산화탄소의 밀도변화에 따라 변화함을 알 수 있다. 즉, 이산화탄소의 밀도는 압력이 증가함에 따라 그리고 온도가 낮아짐에 따라 커지고 이러한 밀도 증가는 이산화탄소의 용해력을 증가시키기 때문이다. 이와 함께 313 K에서 methyl myristate의 용해도가 85 bar이하에서는 완만한 증가를 보였으나 85 bar이상에서는 급격하게 증가되었다. 이러한 용해도의 변곡현상은 온도가 증가할수록 감소하여 333 K와 343 K의 용해도에서는 나타나지 않았다.

Figs. 3과 4는 이산화탄소에서 methyl palmitate와 methyl stearate의 용해도를 각각 보여준다. 이들의 용해도 또한 methyl myristate의 경우에서와 같이 압력이 증가할수록, 온도가 감소할수록 용해도는 증가함을 알 수 있었다. methyl myristate에서 나타난 것과 같은 용해도의 변곡현상은 거의 나타나지 않았으나 methyl

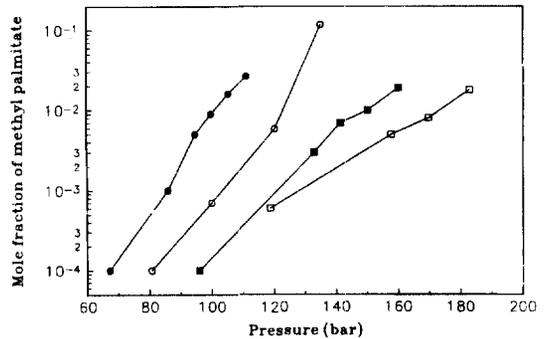


Fig. 3. Solubility isotherms of methyl palmitate. ●—●: 313 K, ○—○: 323 K, ■—■: 333 K, □—□: 343 K.

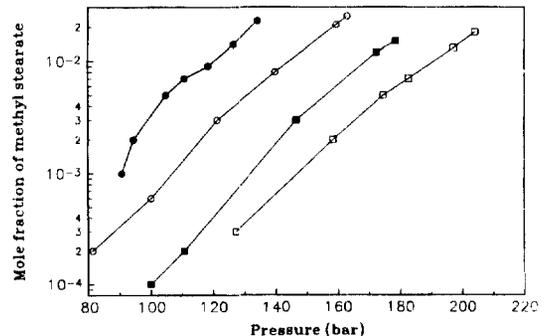


Fig. 4. Solubility isotherms of methyl palmitate. ●—●: 313 K, ○—○: 323 K, ■—■: 333 K, □—□: 343 K.

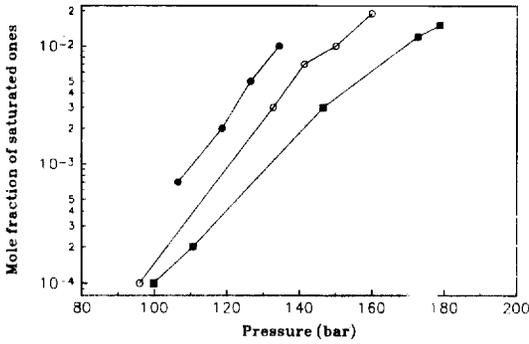


Fig. 5. Solubility isotherms of saturated fatty acid methyl esters at 333 K. ●—●: methyl myristate, ○—○: methyl palmitate, ■—■: methyl stearate.

palmitate의 낮은 온도에서 약간의 흔적을 발견할 수 있었다. 이 결과들은 초임계 이산화탄소에서의 지방산의 용해도를 측정 한 Brunner and Peter (1982), Chrastil (1982), Bamberger (1987), Erickson (1988) 등의 결과들과 동일한 경향을 확인할 수 있었다. 그러나 Brunner and Peter (1982)는 용해도 측정시 용해도 증가를 위하여 보조용매를 사용하였으며, Chrastil (1982)은 99% 이상의 순도를 가지는 시료가 아닌 불순물이 많이 섞인 시료를 사용하므로써 용해도 값은 정확히 일치하지 않았다.

동일한 조건에서 포화지방산들의 용해도를 비교하기 위하여 333 K의 온도에서 용해도를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림은 같은 압력에서 용해도는 methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 즉, 포화지방산의 용해도는 포화지방산의 분자량이 증가함에 따라 감소함을 보여준다. 이러한 포화지방산들은 단지 탄소수가 2개씩 증가한다는 차이외에 다른 물리적인 차이를 가지고 있지 않으므로 분자량이 증가함에 따라 포화지방산의 증기압이 감소하게 되고, 이로 인하여 용해도의 감소를 가져오기 때문이다. Shishikura *et al.* (1986)은 버터의 유지 추출에서 초임계이산화탄소에 의한 트리글리세리드의 용해도는 트리글리세리드에 포함된 지방산의 분자량과 불포화도에 의함을 밝힌 바 있으므로, 이 결과들과 일치함을 알 수 있었다.

불포화지방산의 용해도

불포화지방산인 methyl oleate의 용해도는 Fig. 6에 나타내었다. 불포화지방산의 용해도도 포화지방산에서와 마찬가지로 같은 온도에서는 압력이 증가함에 따라 용해도가 증가했으며 같은 압력에서는 온도가

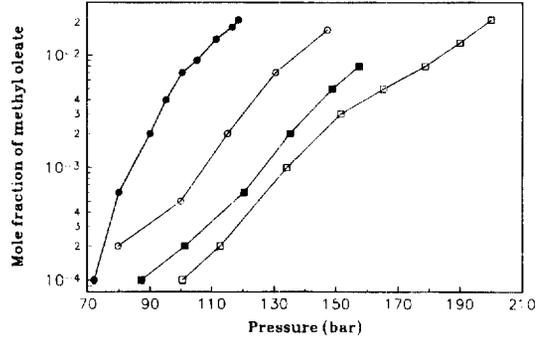


Fig. 6. Solubility isotherms of methyl oleate. ●—●: 313 K, ○—○: 323 K, ■—■: 333 K, □—□: 343 K.

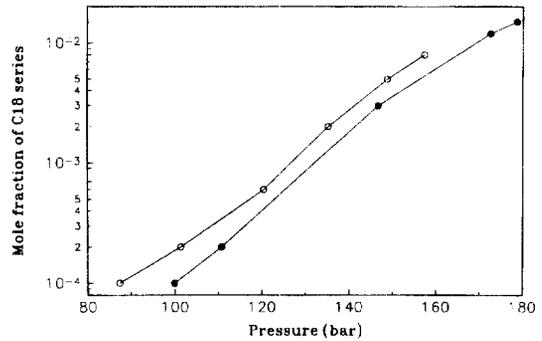


Fig. 7. Solubility isotherms of fatty acids with 18 carbon numbers at 333 K. ●—●: methyl stearate, ○—○: methyl oleate.

감소함에 따라 용해도가 증가함을 알 수 있었다. 이 그림은 각 온도에서 용해도곡선이 거의 직선을 나타내고 있으며 이들의 기울기는 온도가 증가할수록 감소함을 알 수 있었다. 이는 온도가 감소할수록 이산화탄소의 임계조건에 가깝고 임계조건에 가까울수록 이산화탄소의 밀도변화가 크기 때문이다.

Fig. 7은 불포화지방산인 methyl oleate와 같은 탄소수를 가지고 있는 포화지방산인 methyl stearate의 용해도를 동일 조건에서 나타내었다. methyl oleate와 methyl stearate의 용해도곡선을 비교해보면 기울기는 거의 일치하지만 같은 압력에서 용해도는 methyl stearate에 비하여 methyl oleate가 약간 크다는 것을 알 수 있다. 이는 불포화도가 증가할수록 지방산의 증기압은 증가하게 되고, 이로 인하여 포화지방산의 용해도에 비하여 불포화지방산의 용해도가 더 크게 나타나는 것이다. 이 결과는 또한 포화지방산에서도 언급한 Shishikura *et al.* (1986)의 결과와도 일치하는 것이다. 지방산의 형태학적 특성으로 볼 때 포화지방산은

일자 형태를 가지고 있으므로 층층이 쌓여지게 되지만, 불포화지방산은 공간적인 구조를 보임으로써 층층이 쌓여질 수 없고 따라서 용매인 이산화탄소와 접촉할 확률이 더 높아지게 되므로 용해도가 더 크게 나타나는 것으로 생각된다.

용해도식의 완성

초임계 유체 추출을 통하여 얻어진 지방산의 용해도에 대한 실험치들은 PR EOS와 van der Waals 혼합법칙을 이용하여 열역학적 용해도식을 완성하였다. 이 식에 필요한 지방산의 열역학적 성질들은 실험을 통하여 얻어진 자료들이 없었으므로 Fedors의 group contribution theory (Reid *et al.*, 1987)를 이용하여 얻었으며 그 결과는 Table 1과 같다. 이 표에서 methyl oleate의 임계온도 T_c 는 끓는 온도 T_b 에 따라 methyl palmitate와 methyl stearate의 중간값을 가졌으나 임계압력 P_c 는 methyl myristate와 methyl palmitate의 중간값을 보여준다. 반면에 변형인자 ω 는 포화지방산에서 분자량의 증가함에 따라서 커졌으며 불포화지방산인 methyl oleate는 탄소사슬 속에 존재하는 이중결합으로 인하여 공간 속에서 차지하는 면적이 넓어짐에 따라 methyl stearate의 변형인자 값보다도 더 크게 나타났다.

이렇게 구한 지방산의 열역학적 값들로 (6)식과 (8)식의 변수들을 계산하고 이들을 이용하여 (9)식과 (10)식의 혼합계수들을 계산하기 위해서는 이성분 반응계수들인 K_{ij} 와 L_{ij} 의 값들이 필요하다. 이 값들은 알려져 있는 값이 아님으로 0과 1 사이의 임의의 수로 가정하여 (4)식과 (5)식의 변수값들을 얻을 수 있었다. 이 값들은 (3)식의 Z값을 계산하는데 이용되었으며 (2)식의 플레시디계수의 계산에도 이용되었다. 이들을 이용하여 주어진 추출조건(추출온도와 압력)에서 (1)식의 용해도를 구할 수 있었으며 이 값은 실험치와 비교되었다. 실험치의 추출조건은 추출온도 333 K와 343 K의 값들이 이용되었다. 계산된 용해도 값을 구하는데 K_{ij} 와 L_{ij} 값이 가해진 값이므로 실험치와 오차를 보이게 된다. 따라서 이성분 반응계수 값들을 오차의 정도에 따라 보정하여 위의 과정을 반복하게 되고, 계

Table 1. Estimated physical properties of fatty acid methyl esters

Material	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
Methyl myristate	563.1	715.4	15.44	0.969
Methyl palmitate	588.2	735.9	13.89	1.064
Methyl stearate	612.9	758.3	12.61	1.124
Methyl oleate	607.5	757.8	14.57	1.138

Table 2. Optimum K_{ij} and L_{ij} values of fatty acid methyl esters

Fatty acid	K_{ij}	L_{ij}
Methyl myristate	0.046	0.018
Methyl palmitate	0.050	0.030
Methyl stearate	0.055	0.049
Methyl oleate	0.038	0.015

산된 용해도 값과 실험치의 오차가 0.001이내일 때의 이성분 반응계수 값들을 최적값으로 선택하였다. 이 과정은 많은 반복과정을 필요로 하므로 컴퓨터를 이용하여 FOTRAN programming으로 처리하였다. 이렇게 구한 최적 이성분계수 값들은 Table 2에 나타내었다. 이 값들을 이용하여 313 K와 323 K에서의 용해도 값을 계산하고 실험치를 비교한 결과 큰 오차없이 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 계산된 용해도식을 사용하여 모든 조건에서 주어진 지방산의 초임계 유체 추출시 지방산의 추출량을 예측할 수 있으며 산업화를 위한 기초자료로서 이용이 가능하다.

요 약

초임계 유체 추출장치와 초임계 유체 크로마토그래피(SFE/SFC)를 이용하여 초임계 이산화탄소내에서의 메틸화된 지방산의 용해도를 측정하였다. 사용된 지방산은 methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate, methyl oleate이었으며, 추출 온도와 압력범위는 각각 40~70°C와 67~204 bar이었다. 측정된 지방산의 용해도는 이산화탄소의 밀도에 따라 증가하였으며, 따라서 지방산의 용해도는 추출 온도와 압력을 제어함으로써 조절이 가능함을 보여줬다. 지방산의 용해도는 포화지방산의 경우에 지방산의 분자량이 증가할수록 감소하였으나, 같은 탄소수의 지방산에서 불포화지방산의 이중결합은 지방산의 용해도를 증가시켰다. 얻어진 용해도 값들은 Peng-Robinson 상태방정식과 변형된 van der Waals 혼합법칙에 따라 압력인자와 기액 평형식을 이용한 플레시디 계수를 구하는 반실험식의 상수들을 계산하여 지방산의 용해도 식을 완성하였다. 이러한 용해도 식들은 실험값들과 잘 일치하였다.

참고문헌

- Bamberger, T., J.C. Erickson, C.L. Cooney, and S.K. Kumar. 1988. Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*

- 33(3)**: 327-333.
- Bott, T.R. 1980. Supercritical gas extraction. *Chem. Ind.* **17**: 228-232.
- Brogie, H. 1982. CO₂ as a solvent: Its properties and applications. *Chem. Ind.* **19**: 385-390.
- Brunner, G. and S. Peter. 1982. On the solubility of plycerides and fatty acids in compressed gases in the presence of an entrainer. *Sep. Sci. Technol.* **17(1)**: 199-214.
- Chao, R.R., S.J. Mulvaney, M.E. Bailey, and L.N. Fernando. 1991. Supercritical CO₂ conditions affecting extraction of lipid and cholesterol from ground beef. *J. Food Sci.* **56(1)**: 183-187.
- Chrastil, J. 1982. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *J. Phys. Chem.* **86(15)**: 3016-3021.
- Eisenbach, W. 1984. Supercritical fluid extraction. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**: 882-887.
- Erickson, J.C. 1988. Control of Enzyme Selectivity Using a Supercritical Fluid. Ph.D. Thesis. Massachusetts Institute of Technology.
- Friedrich, J.P., G.R. List, and A.J. Heakin. 1982. Petroleum-free extraction of oil from soybeans with supercritical CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59(7)**: 288-292.
- Hwang, Y.T. 1989. Thermodynamic Modeling of Fatty Acids and Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide. M. S. Thesis. University of Wisconsin.
- Kurnik, R.T., S.J. Holla, and R.C. Reid. 1981. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene. *J. Chem. Eng. Data.* **26(1)**: 47-51.
- Kwon, Y.A. 1993. Determination and Prediction of the Solubilities of Cholesterol and Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide. Ph.D. Dissertation. University of Missouri.
- Kwon, Y.A. and R.R. Chao. 1995. Effect of moisture content on extractability of lipid and cholesterol from ground beef with supercritical CO₂. *Foods Biotechnol.* **4(2)**: 108-112.
- Nilsson, W.B., E.J. Gauglitz, Jr., J.K. Hudson, V.F. Stout, and J. Spinelli. 1988. Fractionation of Manhaden oil ethyl esters using supercritical fluid CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **65(1)**: 109-117.
- Peng, D.Y. and D.B. Robinson. 1976. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15(1)**: 59-64.
- Pongsiri, N. 1989. Experimental Investigation and Modeling of Supercritical Carbon Dioxide-Solute Systems. M.S. Thesis. University of Missouri.
- Prausnitz, J.M. 1969. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Chap. 5. Prentice Hall. Englewood Cliffs, NJ. USA.
- Redlich, O. and J.N.S. Kwong. 1949. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state: Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.* **44**: 233-244.
- Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.E. Poling. 1987. The Properties of Gases and Liquids. 4th Ed. Chap. 2. McGraw-Hill Book Co. New York, NY. USA.
- Rizvi, S.S.H., A.L. Benado, J.A. Jollweg, and J.A. Daniels. 1986. Supercritical fluid extraction: Fundamental principles and modeling methods. *Food Technol.* **40(6)**: 55-65.
- Shishikura, A., K. Fujimoto, T. Kaneda, K. Arai, and S. Saito. 1986. Modification of butter oil by extraction with supercritical carbon dioxide. *Agric. Biol. Chem.* **50(5)**: 1209-1215.
- Snyder, J.M., J.P. Friedrich, and D.D. Christianson. 1984. Effect of moisture and particle size on the extractability of oils from seeds with supercritical CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61(12)**: 1851-1856.
- Soave, G. 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **27(6)**: 1197-1203.
- Taniguchi, M., T. Tsuji, M. Shibata, and T. Kobayashi. 1985. Extraction of oils from wheat germ with supercritical carbon dioxide. *Agric. Biol. Chem.* **49(8)**: 2367-2372.