

초임계 이산화탄소에 의한 다시마의 지방질 추출

이석희 · 천재기 · 주창식

부경대학교 공과대학 화학공학부

Lipid Extraction of Sea Tangle with Supercritical Carbon Dioxide

Seok-Hee Lee, Jae-Kee Cheon and Chang-Sik Ju

School of Chemical Engineering Pukyong National University

Abstract

The extraction characteristics of lipids from powdered sea tangle have been investigated by the use of supercritical carbon dioxide(SC-CO₂) and cosolvents. The extraction yield was increased as the particle size of the sea tangle was decreased, the pressure was increased, the temperature was decreased, and the quantities of the fluid was decreased. The extraction condition for maximum yield was determined with the extraction yield of 2.75 wt% at 300 μm of particle size of sea tangle, 313 K of temperature, 150 bar of pressure, and 20 L/min of SC-CO₂ flow rate. Ethanol was the most efficient cosolvent among ethanol, methanol, and hexane. The extraction yield was increased at about 1.28 times by the addition of ethanol as a cosolvent to a SC-CO₂. As the retention time of CO₂ in reactor and the average concentration of lipids were decreased, the mass transfer parameter(k_a) was increased. When the concentration of hexane was increased, the value of k_a was increased.

Key words: sea tangle, supercritical carbon dioxide, extraction yield, cosolvent

서 론

자연식품의 해조류는 자원이 풍부하고 향미성분이 많이 함유하고 있어 천연 조미료의 소재로 이용가치가 높으나, 해조류의 대부분은 비소화성 복합 다당류로서 산과 알칼리에 비교적 안정하여 특수한 효소성분에 의해서만 잘 분해됨으로써 이용에 제한이 따른다. 특히 우리 나라의 대표적인 식용해조류인 미역과 다시마는 국물의 맛을 내는데 사용하여 왔으며, 이들은 칼슘, 인, 요오드 및 각종 무기질의 중요한 공급원이 되기도 하고 향미성분이 독특하여 조미료로서의 가치가 높은 식품이다(한국식품과학회, 1971). 다시마는 알코올류인 음식물의 감미료로 이용되는 mannitol과 아미노산의 일종으로 향미의 상승제인 glutamic acid가 다량 함유되어 있고, 그 외에 2-nonen-1-ol, myristic acid, palmitic acid, oleic acid 및 cubenal 등의 향미성

분이 있다고 보고하였다(Tadahiko *et al.*, 1988). 그리고 이정근 등(1994)은 다시마를 열수추출하거나 효소, 식염, 설탕 등을 첨가하여 얻은 추출액의 특성을 조사하였다. 식물에서 유효성분을 분리하기 위해서 압착법, 수증기 증류법 및 용매 추출법이 주로 사용되어 왔다. 압착법은 장치와 조작이 간단하고 쉬운 반면 수율이 낮기 때문에 용매 추출법을 병행하기도 한다. 수증기 증류법은 식물성 지방산의 끓는점보다 낮은 온도에서 분리하기 위해서 사용하며, 열에 변질되기 쉬운 성분이 많을 때는 곤란하다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 용매 추출법은 적당한 용매의 선택도 중요하고, 추출물에서 용매와 용질을 분리하기 위해서 새로운 분리공정을 거쳐야 하기 때문에 이 공정에서

용매와 용질의 손실과 변질을 피하기가 어렵고, 또한 용매의 회수가 용이하지 않고 용질 중에 용매의 일부가 남아있을 가능성도 있다(McHugh와 Krukonic, 1986; Dzievak, 1986).

이런 단점을 보완하기 위해서 초임계 유체의 용해력을 이용한 초임계 용매 추출공정이 신분리기술로 사용되고 있다. 초임계유체 추출법은 증류법에 비하여 분

Corresponding author: Seok-Hee Lee, School of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

리에 소요되는 에너지양이 적고 열에 변하기 쉬운 성분의 변질을 막을 수 있으며, 용매추출법에 비해서는 용매의 회수가 용이하고 무독성 및 비활성이기 때문에 순도와 독성문제가 까다로운 식품 및 의약품 등의 추출에 유리하다(Brunner, 1994). 사용되는 초임계 유체는 많으나, 특히 이산화탄소는 임계온도와 임계압력이 각각 31°C와 73.8 bar로서 다른 유체에 비해 쉽게 초임계 유체상태를 만들 수 있고, 무색, 불연성, 무독성 및 용질과의 비반응성의 장점이 있어 식품의 초임계 추출용매로 가장 널리 사용되고 있다(Brogie, 1982). 또한 이산화탄소의 용질의 용해도나 선택도를 높이기 위해서, 용질과 친화력이 좋은 보조용매(cosolvent)를 소량 첨가한 초임계 혼합유체를 용매로 사용하여 용질의 추출량을 증가시키는 연구가 많이 진행되고 있다(Dobbs et al., 1986; Koo et al., 1993).

본 연구에서는 초임계 유체상태의 이산화탄소 용매를 사용한 회분식 추출 실험을 통하여, 조미료와 건강식품의 개발을 위해 다시마 분말로부터 지방질의 추출수율을 입자크기, 추출압력, 온도 및 유량 등의 변화에 대해서 조사하였다. 또한 지방질의 선택적 추출을 위해 몇가지 보조용매와 그 농도가 추출특성에 미치는 영향을 검토하였고, 물질이동현상에 기인한 물질 전달속도를 구하였다.

재료 및 방법

시료 및 시약

본 실험에서 사용한 다시마는 생산지가 기장인 건조된 다시마를 시장에서 구입하여, 초임계 유체추출에 적합하게 하기 위해서 진공건조기(JEIO TECH, VO-10X)로 60°C에서 2일 동안 수분을 제거하였다. 건조다시마를 분쇄기(Hanii, 680T)로 적당한 입자크기로 분쇄하여 다시마 분말을 잘 혼합한 후, 밀봉한 상태로 냉장고에 보관하면서 추출용 시료로 사용하였다. 추출용매로는 순도 99.8%이상인 이산화탄소를 사용하였고, 보조용매로 사용된 에탄올, 메탄올 및 헥산은 특급시약을 그대로 사용하였다.

실험장치

초임계유체 추출장치는 Liu와 Nagahama(1997)에 의해 사용된 장치와 비슷한 장치로서 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 주흐름선은 외경 1/8"와 1/4" 고압용 stainless steel pipe를 사용하였고, 각종 밸브와 관이음쇠는 300 bar까지 사용할 수 있는 Swagelok사의 제품을 사용하였다. 이산화탄소는 사이폰관이 설치된 실린

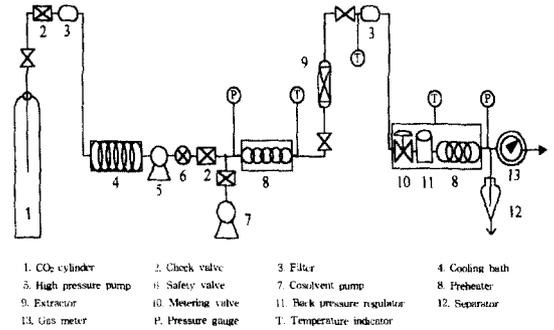


Fig. 1. Schematic diagram of supercritical fluid extraction apparatus.

더로부터 액체상태로 check valve를 거쳐 냉각조(Poly Science, Model 9601)에 공급되고, 고압 피스톤펌프(Milton Roy Co.)에 의해 초임계 압력으로 가압하며 압력측정은 Heise 압력계(Cole Parmer Co.)를 사용하였다. 펌프 주입부의 공동화를 방지하기 위하여 cooling jacket를 설치하였고, 가압된 이산화탄소는 역압조절기와 고압펌프 stroke에 의하여 압력이 조절되어 추출기로 이송된다. 추출기는 외경 50 mm, 300 mL 용량의 원통형 용기이고, 온도는 항온조에 의해서 1°C로 조절되며, 각종 온도는 digital bench thermometer(Fluke Co., Model 461)로 측정하였다.

추출기 출구로 나오는 고압의 혼합물은 가온된 역압조절기와 metering valve를 통하여 분리기에서 대기압으로 감압·팽창되면서 이산화탄소와 추출물로 분리되었다. 이 때 통과하는 이산화탄소의 유량은 건식 가스미터(Sinagawa Co. Model DC-2A)를 사용하여 측정하였고 그 후 이산화탄소는 대기 중에 방출하였다. 보조용매를 사용하기 위하여 보조용매펌프(Eldex, Model S2 CE)를 추출기 입구의 주라인 쪽에 연결하였다.

실험방법

다시마 분말 100 g을 정확히 평량한 후 추출기에 넣고 시료가 흐르지 않도록 추출기 양끝을 목화솜으로 막고 추출기를 주라인에 고정하였다. 이산화탄소 고압펌프 주입부의 공동화현상을 막기 위해서 냉각조의 온도를 미리 -20°C까지 냉각시켰고, 예열기를 가동시켜 추출온도를 조절하였다. 이산화탄소의 실린더 밸브와 check valve를 열고 고압펌프를 작동시켜 이산화탄소를 추출기에 공급하였다. 이 때 추출압력과 유속은 압력계와 gas meter 눈금을 관찰하면서 고압펌프의 stroke와 역압조절기로 조절하였다. 추출기의 출구밸브를 서서히 열어 유체의 분리기 압력이 약 30 bar에 도달할

때 metering valve를 열면, 추출기에서 이산화탄소와 추출물이 분리되었고 이산화탄소를 방출시켜 유량을 측정하였다.

보조용매를 사용하는 경우 전체 추출공정이 추출하고자 하는 조건으로 정상상태에 도달하였을 때, 보조용매 펌프를 작동시켜 보조용매를 주입시켰으며 보조용매의 종류와 그 농도의 변화에 대한 추출수율을 측정하였다. 추출실험을 끝낸 후 추출기로부터 시료를 뽑아내어 질량을 측정하고, 분리기에 있는 추출물은 성분분석을 위해 에탄올에 용해시켜 보관하였다.

결과 및 고찰

시료크기의 영향

다시마 입자크기가 추출속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 건조다시마를 분쇄하고 표준체를 이용하여 평균직경 100, 300, 600 및 1000 μm 로 분류하여

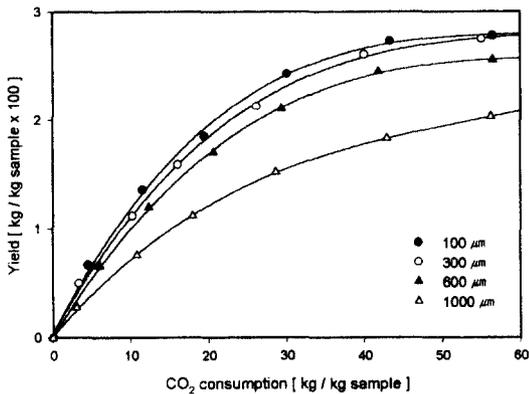


Fig. 2. Effect of sample size on the extraction yield of sea tangle with supercritical CO₂ at 313 K and 150 bar.

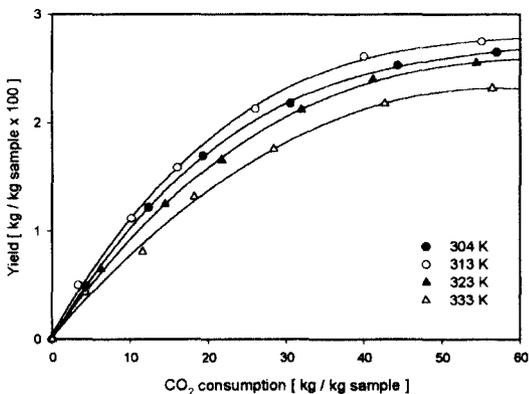


Fig. 3. Effect of temperature on the extraction yield of sea tangle with supercritical CO₂ at 150 bar.

사용하였다. 추출기에 입자크기가 다른 시료를 100 g 씩 충전하고 초임계 이산화탄소의 20 L/min 유량과 일정한 온도와 압력에서 추출 실험한 결과를, 이산화탄소의 통과량에 대한 추출수율로 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 입자 100 μm 인 경우 최대 추출수율은 2.78 wt%, 추출평형은 45 kg CO₂/kg sample에서 일어났으며, 입자가 작을수록 추출속도가 빨라서 추출평형에 빨리 도달하였다. 반면에 입자 1000 μm 인 경우 추출수율은 2.03 wt%였고, 또한 입자크기가 커지면 추출속도가 느리고 추출수율도 감소하였다. 특히 입자크기 100과 300 μm 는 추출속도 및 추출수율에서 서로 큰 차이가 없으므로 이후의 실험은 분쇄하기 쉬운 입자크기 300 μm 를 사용하였다. 이러한 현상은 입자크기가 작을수록 초임계 이산화탄소가 고체 입자내에 침투경로가 짧으므로 고체 입자내의 확산저항이 감소하기 때문일 것이다.

온도의 영향

추출압력 150 bar에서 초임계 이산화탄소를 20L (STP)/min의 유량으로 공급하여 다시마의 지방질을 추출하였을 때, 이산화탄소 소비량과 추출수율에 대한 추출온도의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 실험 결과를 보면 추출온도 313 K와 333 K에서 추출수율은 각각 2.75 wt%와 2.32 wt%로 추출수율의 최대와 최소를 나타내었으며, 특히 추출온도 304 K와 313 K 사이에서 추출속도와 추출수율의 차이는 크지 않았다. 온도의 영향은 압력의 영향에 비해 작았으며 일정압력에서 온도가 낮을수록 추출수율이 조금씩 증가하는 경향이 있었다. 그러나 이산화탄소의 임계온도 근처에서 보다는 313 K에서 추출수율이 가장 높게 나타났다.

천연물질의 초임계유체 추출과정에서 온도의 영향은 추출압력에 따라서 교차현상이 있으며, 이것은 초임계

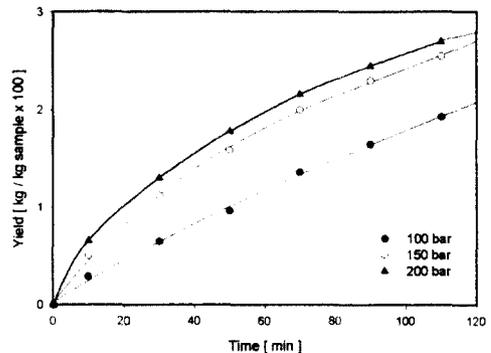


Fig. 4. Extraction yield of sea tangle powder for various pressure of CO₂ at 313 K and flow rate of 20 L/min.

이산화탄소의 밀도와 용질의 용해도 사이의 경쟁효과로 설명하고 있다(King와 Bott, 1993). 즉 추출압력 300 bar 정도까지는 온도가 낮을수록 추출용해력이 증가하고 300 bar 이상에서는 온도가 높을수록 추출용해력이 증가함을 알 수 있다. 본 실험에서는 실험장치의 한계성으로 인하여 300 bar보다 낮은 압력에서 수행하였으므로 교차현상은 나타나지 않았다.

압력의 영향

실험장치의 추출기에 입자크기 300 μm인 건조다시마 100 g을 충전하여 초임계 이산화탄소를 20L(STP)/min의 일정유량으로 공급하였을 때, 추출온도 313 K에서 다시마 지방질의 추출수율에 미치는 압력의 영향을 추출시간에 대해 나타내었다. Fig. 4은 추출온도 313K에서 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하였을 때 추출시작 120분 경과 후에 추출평형에 도달하였고, 최대 추출수율은 100 bar에서 2.03 wt%, 150 bar에서 2.60 wt%, 200 bar에서 2.75 t%이었다. 추출속도와 추출수율은 추출압력 150 bar와 200 bar사이에서는 큰 영향이 없으나 추출압력이 낮은 100 bar에서는 영향이 크다. 또한 추출압력 100 bar에서 추출속도는 거의 직선적으로 변화하였다. 이와 같이 추출압력이 증가할수록 추출속도가 현저히 증가하였는데 이는 초임계 상태에서는 용해도가 용매의 밀도에 크게 의존하기 때문에 압력이 증가함에 따라 추출수율이 크게 증가되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 추출압력이 어느 이상 높은 상태에서는 추출압력이 증가할수록 추출속도와 추출수율의 증가에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

유량의 영향

초임계 이산화탄소이 유량이 추출속도에 미치는 영향

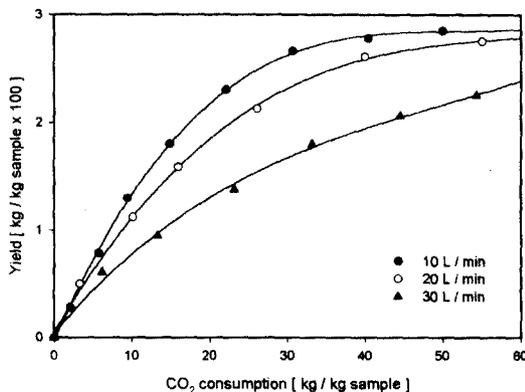


Fig. 5. Effect of flow rate on the extraction yield of sea tangle with supercritical CO₂ at 313 K and 150 bar.

을 고찰하기 위하여, 온도 313 K와 압력 150 bar에서 유량을 변화시키면서 추출수율의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 초임계 이산화탄소의 유량 10L(STP)/min와 20L/min를 비교하면, 유량이 커질수록 물질전달속도가 커져서 추출속도가 현저하게 빨라지는 현상을 나타내고 있으며, 일정온도와 압력에서 최종 추출평형은 유량변화에 관계없이 2.90 wt%로 거의 일정하였다. 이산화탄소의 유량이 증가하면 같은 이산화탄소 통과량을 기준으로 한 추출수율은 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다.

이것은 초임계 이산화탄소의 유량이 너무 클 때는 입자내의 확산저항이 추출속도를 지배하지 못하고, 또한 추출물의 일부가 방출되는 이산화탄소와 함께 유출되기 때문에 추출된 물질의 손실이 일어나는 것으로 판단된다. 유량 30 L/min에서 평형추출량은 2.35 wt%로서 오히려 낮은 유량보다 감소하였다. 따라서 어떤 유량 이상이 되면 추출수율에 좋은 영향을 미치지 못하

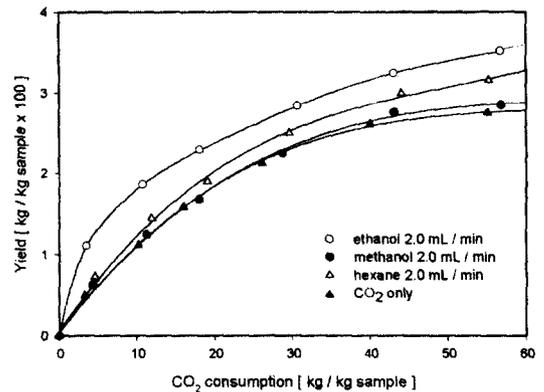


Fig. 6. Effect of cosolvents on the extraction yield of sea tangle with supercritical CO₂ at 313 K and 150 bar.

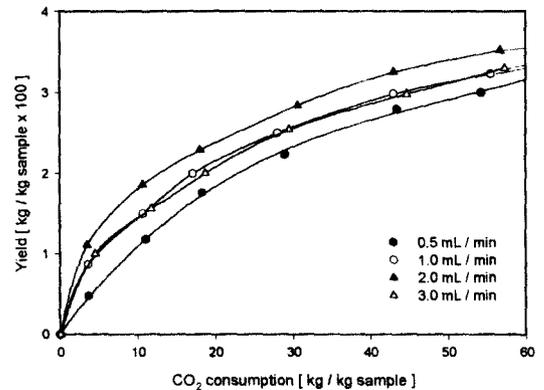


Fig. 7. Effect of ethanol concentration on the extraction yield of sea tangle with supercritical CO₂ at 313 K and 150 bar.

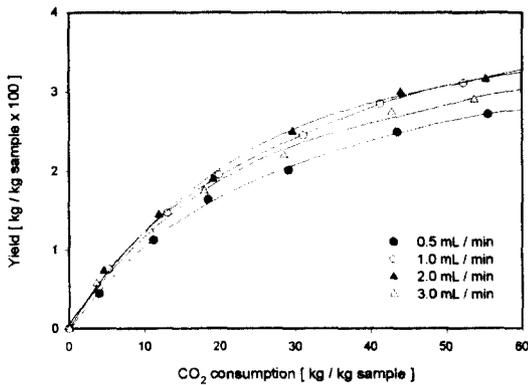


Fig. 8. Effect of hexane concentration on the extraction yield of sea tangle with supercritical CO₂ at 313 K and 150 bar.

므로 유량을 너무 크게 하는 것은 비경제적인 조작이므로 이후의 실험은 유량 20L(STP)/min를 사용하였다.

보조용매와 그 농도의 영향

일정한 온도와 압력에서 이산화탄소와 일정한 유량의 보조용매들로 추출실험을 실시한 결과를 Fig. 6에 표시하였다. 313 K와 150 bar의 추출조건에서 이산화탄소만을 용매로 사용한 경우, 메탄올, 헥산 및 에탄올을 보조용매로 사용한 경우 추출수율은 각각 2.75 wt%, 2.85 wt%, 3.16 wt% 및 3.52 wt%로 나타났다. 보조용매로 헥산 및 에탄올을 사용했을 때가 초임계 이산화탄소만을 용매로 사용했을 때보다 각각 1.15배 및 1.28배의 추출수율의 상승효과가 있음을 보여 주고 있다. 이것은 극성이 큰 용매가 비극성용매보다 다시마 지방질에 미치는 용해력이 우수한 것으로 생각되며, 극성도가 작은 메탄올은 보조용매의 역할을 별로 하지 못하였다. 헥산보다는 평형 추출수율이 좋고 또한 추출된 물질을 식품으로 이용하기에, 에탄올을 보조용매로 사용하는 것이 가장 적합할 것이다.

일정온도와 압력에서 보조용매의 농도를 변화시키면서 실험한 추출속도의 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 313 K와 150 bar의 추출조건에서 이산화탄소의 보조용매 중 헥산과 에탄올의 유량을 증가시키면 추출수율은 현저하게 증가함을 알 수 있다. 에탄올 유량을 증가시켰을 때 추출수율은 증가를 보이지만, 1.0과 3.0 mL/min 두 유량에서 추출속도는 비슷하였다. 여기서 유량 3.0 mL/min은 과량이며 과잉량의 보조용매는 평형 추출수율을 오히려 감소시키는 경향이였다. 특히 에탄올의 보조용매는 추출초기의 추출속도를 확실히 증가시켰다. 헥산을 보조용매로 사용했을 경우 1.0 mL/min 유량 이상에서는 추출수율이 비슷하게 나타났으며, 유량 2.0 mL/min일 때 추출수율은 최대이었다. 또한 유량 3.0mL/min은 2.0mL/min일 때보다 과잉량의 보조용매로 추출수율은 오히려 감소하였다.

보조용매 첨가에 따른 용해도 증가현상은 추출물질, 보조용매 및 이산화탄소간의 복잡한 상호작용 때문이다. Dobbs *et al.* (1986, 1987)은 초임계 유체에서의 용해도는 주로 쌍극자와 유발효과, 산도와 염기도에 기인한다고 보고하였다.

물질전달속도

다시마 분말을 채운 추출기에 313 K, 150 bar의 초임계 이산화탄소를 통과시켜 지방질을 추출할 때, 유체는 플러그 흐름이고 추출기 내에서의 유속, 공극율 및 유효확산계수가 일정하다고 가정하면, 물질전달속도는 King *et al.* (1987)의 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = k_f a (C_e - C_a) \tag{1}$$

여기서 C는 이산화탄소 흐름에서 지방질의 농도이고, C_e는 C의 평형값이며, a는 시료부피당 표면적이고, k_f는 총괄물질전달계수이다. 평형농도 C_e는 313 K, 150 bar의 이산화탄소에서 지방질의 용해도로부터 구하였

Table 1. Mass transfer characteristics for the extraction of sea tangle lipids using SC-CO₂ at 313 K and 150 bar

Type	Cosolvent flow (mL/min)	Residence time t _r (min)	Average concentration C _a (kg of lipid/m ³ of CO ₂)	Mass transfer parameter k _f a × 10 ² (min ⁻¹)
CO ₂ only	-	12.618	1.043	1.306
	-	6.883	0.9213	2.082
	-	3.883	0.5798	2.260
	-	3.272	0.5062	2.328
CO ₂ +hexane	0.5	6.333	0.7642	1.853
	1.0	6.422	0.9019	2.181
	2.0	6.467	0.9985	2.364

고, 그 값은 $6.901 \text{ kg of lipid/m}^3 \text{ of CO}_2$ 이었다. 체류 시간 $t=0$ 에서 $C=0$ 이고 $t=t_r$ 에서 $C=C_a$ 이므로 (1)식을 적분하면

$$k_r a = \frac{-\ln(1 - C_a/C_c)}{t_r} \quad (2)$$

여기서 C_a 는 추출기를 떠나는 이산화탄소 흐름에서 지방질의 평균농도이고, t_r 은 추출기에서 이산화탄소의 체류시간이다.

고체층으로부터 물질전달의 과정은 복잡하지만, 용매층의 외부확산, 시료내의 세공확산 및 표면확산을 포함하는 (2)식을 물질전달속도로 나타낼 수 있다. 이산화탄소의 체류시간 t_r 은 추출기의 부피를 초임계 이산화탄소의 유량으로 나누어 구하였다. 그리고 체류시간별 평균농도 C_a 는 추출수율이 50%될 때까지 일정한 시간 간격으로 추출된 지방질을 취하고 이를 소모된 초임계 이산화탄소 조건의 부피로 나누어 계산하였다.

(2)식을 이용해서 각각의 체류시간과 그 때의 평균농도로부터 물질전달 매개변수 $k_r a$ 값을 구하여 Table 1에 나타내었다. 여기서 보면 초임계 이산화탄소만을 용매로 사용한 경우 이산화탄소의 체류시간이 증가함에 따라 지방질의 평균농도는 증가하였고 또한 $k_r a$ 값은 감소하였고, 헥산을 보조용매로 사용한 경우는 체류시간이 증가함에 따라 $k_r a$ 값만은 증가하였다. 따라서 체류시간, 평균농도 및 $k_r a$ 값이 클수록 지방질의 추출수율은 크다.

요 약

초임계 이산화탄소 및 소량의 보조용매를 사용하여 304~333 K, 100~200 bar, 10~40 L/min 및 100~1000 μm 입자의 추출조건에서 다시마 분말로부터 지방질의 추출특성을 조사하였다. 건조 다시마 입자가 작을수록 추출속도와 추출수율이 증가하였으며 입자가 100 μm 와 300 μm 에서 추출수율은 비슷하였다. 일정압력과 유량에서 온도가 낮을수록 일반적으로 추출수율은 약간씩 증가되나 압력의 영향에 비해 그 효과는 작았고, 일정온도와 유량에서 추출압력을 증가시키면 추출수율은 현저하게 증가하였으나 높은 추출압력에서는 추출수율에 큰 영향이 없었고, 일정온도와 압력에서 유량이 증가할수록 추출수율은 감소하였다. 본 연구의 실험범위에서 최적조건은 다시마 입자 300 μm , 초임계 이산화탄소의 온도 313 K, 압력 150 bar 및 유량 20 L/min이었고, 이 때 추출수율은 2.75 wt%이었다.

순수 이산화탄소만으로 추출할 때보다 소량의 보조용매를 첨가하여 추출할 때 추출수율은 증가되었으

며, 동일 농도의 보조용매를 사용했을 때 에탄올은 메탄올과 헥산보다 추출수율이 우수하였으며, 에탄올을 보조용매로 첨가한 경우는 이산화탄소만을 사용한 경우보다 1.28배의 추출수율의 상승효과가 있었다. 물질전달 매개변수 $k_r a$ 는 초임계 이산화탄소만을 사용하였을 때 추출기에 이산화탄소의 체류시간 또는 지방질의 평균농도가 감소함에 따라 증가하였고, 헥산을 보조용매로 사용한 경우는 헥산의 농도가 증가함에 따라 $k_r a$ 값은 증가하였다.

문 헌

- 이정근, 이승렬, 김우정. 1994. 점진물 제거가 다시마 추출액의 물리화학적 특성에 미치는 영향. *한국식품과학회지* **26**(2): 127-132
- 한국식품 과학회. 1971. *한국식품연구문헌 총람*(I). p413
- Brogie, H. 1982. CO₂ as a solvent: It's properties and application. *Chem. Ind.* **19**: 385-390
- Brunner, G. 1994. *Gas Extraction*. Steinkopff Darmstadt Springer, New York. pp179-192
- Dobbs, J.M., J.M. Wong and K.P. Johnston. 1986. Nonpolar cosolvents for solubility enhancement in supercritical fluid carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* **31**: 303-305
- Dobbs, J.M., J.M. Wong, R.J. Lahiere and K.P. Johnston. 1987. Modification of supercritical fluid phase behavior using polar cosolvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**: 56-65
- Dzivek, J.D. 1986. Innovative separation process finding it's way into the food industry. *Food Technology* **40**(6): 66-69
- King, M.B., T.R. Bott and R.S. Mahmud. 1987. Equilibrium and rate data for the extraction of lipids using compressed carbon dioxide. *Sep. Sci. Tech.* **22**: 1103-1107
- King, M.B. and T.R. Bott. 1993. *Extraction of Natural Products Using Near-critical Solvents*. Blackie Academic and Professional. London. pp21-25
- Koo, B.S., J.T. Seo and H.K. Bae. 1993. The effect of cosolvent on desorption of wool grease with supercritical fluid. *Hwahak Konghak* **31**(2): 229-234
- Liu, G.T. and K. Nagahama. 1997. Solubility and RESS experiments of solid solution in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **30**: 293-391
- McHugh, M.A. and V.J. Krukonis. 1986. *Supercritical Fluid Extraction, Principle and Practice*. Butterworths Publishers. pp181-195
- Rizvi, S.S.H., Z.R. Yu, A.R. Bhaskar and C.B. Chidambararaj. 1994. *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials: Fundamentals of Processing with Supercritical Fluid*. Chapman & Hall. pp1-23
- Tadahiko, K., H. Akikazu, K. Testsuo, I. Asakazu and T. Tomoyuki. 1988. Study of flavor compounds of essential oil extracts from edible Japanese kelps. *J. of Food Sci.* **53**: 960-965