KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 27, No. 3, pp. 414~419(1995)

초임계이산화탄소에 의한 당근 중의 β-carotene 추출

임상빈 · 좌미경
제주대학교 식품공학과

Extraction of β-carotene from Carrot by Supercritical Carbon Dioxide

Sangbin Lim and Mi-Kyung Jwa
Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

Abstract

β-carotene was extracted from freeze-dried carrot by supercritical carbon dioxide (SC-CO_2) and mixtures of CO_2 doped with ethanol or methanol as a cosolvent at temperatures of 40 to 60℃ and pressures of 138 to 276 bar. Solubility of β-carotene in SC-CO_2 increased with the increase of extraction pressure and the decrease of extraction temperature. The highest solubility observed was 4.90 μg/g CO_2 for β-carotene and 0.604 μg/g CO_2 for α-carotene at 40℃ and 276 bar. Addition of ethanol increased the solubility being the largest increase of 82% using a mixture of CO_2 and 17.4% ethanol. SC-CO_2 extraction can be used to selectively obtain natural carotenoids, free of solvent residuals, which can be used as food additives.

Key words: carrot, α,β-carotene, supercritical carbon dioxide extraction.

서 론

β-carotene을 식품에 첨가하는 목적은 두 가지가 있는데, 그 중 하나는 색깔을 부여하기 위한 것이며, 다른 하나는 β-carotene이 vitamin A의 전구 물질이기 때문에 식품에 영양학적 가치를 부여하기 위한 것이다[1]. 더욱이 β-carotene은 여러 종류의 암을 예방하는 효과와 포유동물의 수명을 연장시킨다는 보고가 많다[2,3]. 그러나 현재 산업적으로 이용되고 있는 대부분의 β-carotene은 화학합성품이다. 최근 인간의 건강에 대한 관심의 증대로 인하여 천연물에 대한 욕구가 증대하고 있기 때문에 천연산 β-carotene을 얻을 수 있다면 시장에서 상품으로서의 가치가 매우 높다. β-carotene은 꽃, 과실, 근채류 식물, 조류, 세균 등 자연계에 널리 분포되어 있다. 그런데 천연물로부터 β-carotene을 생산하는데 가장 필수적인 요인은 추출과정 중 β-carotene의 변성을 최소화 할 수 있는 새로운 추출기술의 개발이다[4].

초임계유체에 의한 천연물의 추출은 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다. 초임계유체 추출법은 초임계 근방 또는 그것을 초월한 영역에서 유체의 특이한 성질을 이용하는 분리법이다. 혼합물에서 특정 성분을 분리하는 방법에는 구성 성분의 휘발도를 이용하는 증류법과 어떤 특정용매에 대한 구성물의 용해도 차이를 이용하는 용매추출법 등이 있다. 증류법에서는 너무 높은 비등점, 특히 천연물에서 고온에 의한 유효성분의 분해 및 파괴 등이 문제가 되고, 용매추출법에서는 적절한 용매의 선택, 유기용매의 잔존, 용매의 제거 및 낮은 분리효과 등의 어려움이 있다. 이에 비하여 초임계유체 추출법은 증류법에 비하여 저온에서(초임계 유체의 임계온도 부근) 조작할 수 있으므로 천연물과 같이 열에 민감한 물질에 유용하며, 용매추출법과 비교하여 볼 때 초임계가스 용제는 확산계수가 높고 점도가 낮기 때문에 보다 빠른 추출과 상분리가 가능하다. 한편 큰 추출효과를 얻기 위하여 초임계유체와 고비점성분 이외에 휘발도가 두 성분의 중간 정도되는 제삼의 물질을 동반제(entrainer)로 첨가하는 경우도 있다[5].

초임계유체 추출법을 식품에 적용한 예로는 유지방의 분획 및 콜레스테롤 제거[6-9], 톳과 알로에의 추출[5], 어류로부터 EPA와 DHA추출[10], 그리고 콩과 목화씨로부터 지방의 추출[11] 등이 있다. 현재 무카페인 커피제조 그리고 호프로부터 맥주의 쓴맛성분 추출에 초임계유체 추출법이 상업적으로 이용되고 있다[12].

초임계유체에 의한 카로테노이드의 추출에 관한 연구로는 alfalfa잎으로부터 carotene과 lutein추출[4], 순수 β-carotene의 CO_2에 대한 용해도 측정[13], algae로부터 carotene 추출[14], 고구마로부터 β-carotene의 추출[1], 당근으로부터 carotenoids의 추출[15] 등이 있다.

β-carotene과 같은 식품색소들은 열과 광선에 노출되면 분해되기 쉽다. 예를 들면 annatto 추출시 130℃의 고온을 이용하는데, 이로 인하여 bixin분자가 이성화와 변질되어 색소성질에 영향을 미친다[17]. 그런데 이산화

Corresponding author: Sangbin Lim, Dept. of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

탄소를 이용한 초임계유체 추출법은 전통적인 추출방법보다 온화한 조건에서 추출할 수 있는 장점을 갖고 있다.

한편 당근은 미나리과(*Umbelliferae*)에 속하는 越年生 초본으로서 영양가 높은 근채류이며 1993년 연간 55000 (M/T)이 제주도에서 생산되고 있는데, 이는 대전국비중이 49.7%로서 제주 농민들의 주소득원이 되어오고 있다[18]. 당근은 다량의 카로틴을 함유하며 주요 비타민 A의 근원으로서 암예방식품으로 각광을 받고 있다. 당근은 특히 비타민 A와 아스코르빈산이 풍부하여 쥬스 등 음료와 조미료로 그 용도가 다양하고 소비량도 많다.

따라서 본 연구의 목적은 초임계 이산화탄소에 의하여 당근으로부터 β-carotene 추출시 최대 추출수율을 얻기 위한 압력, 온도조건 및 보조용매를 최적화하는데 그 목적이 있다.

재료 및 방법

재료

1994년 수확한 당근(*Dancus Carrot* L.)을 시장과 농가에서 구입하여 채로 썬 후 동결건조(Edwards EF4, Modulyo, England)하였다. 건조된 당근(수분 27.3%)을 분쇄한 후 표준체 No.30(체눈크기 : 0.6 mm)을 통과하고 No.50(체눈크기 : 0.3 mm)에 걸리는 것을 취하여 −18℃의 암소에 저장하면서 추출용 시료로 사용하였다.

초임계이산화탄소에 의한 당근의 추출

본 실험에 사용한 초임계유체 추출장치(Autoclave Engineers, Inc. #08U-06-60-FS)는 최대 압력이 414 bar까지 사용가능한 연속 유통형으로 개략도는 Fig. 1과 같다.

먼저 추출조(EV)에 동결건조 당근분말 10g을 주입한다. 탄산가스는 실린더(TK)로 부터 check valve(CV)를 거쳐 고압 피스톤펌프(HPP)에 의해 가압된다. 이 때 탄산가스 주입부의 공동화 현상을 방지하기 위하여 −20℃ 냉각조(HE)를 설치하여 이산화탄소의 기화를 방지한다. 가압된 이산화탄소는 역압 조절기(BPR)에 의하여 압력이 조절되며 압력계(P)에 의해 압력이 측정되고 추출조로 이송된다. 추출조의 내용적은 300 ml이고, 온도는 비례형온도조절기에 의하여 조절(±1℃)되며 열전쌍온도계(T)에 의하여 측정된다. 이와 같이 하여 일정 압력과 온도에서 정상상태로 유지된 후 추출조 출구로 나가는 고압의 혼합물은 가온된 metering valve(MV)를 통하여 분리조(S)에서 대기압으로 감압, 팽창되면서 탄산가스와 추출물로 분리된다. 이때 통과되는 탄산가스의 유량은 rotameter(R)에 의하여 측정되고 적산부피는 totalizer (FT)에 의하여 측정되어진 후 대기중으로 방출된다. 이와 같은 방법으로 일정온도와 압력에서 3시간동안 추출한 후 추출조를 격리시키고, 보조용매 펌프(HPP2)를 이용하여 추출조 후반부 라인과 분리조를 추출용매가 초임계이산화탄소인 경우는 100 ml의 혼합용매(헥산 : 아세톤 = 60 : 40)로, 추출용매가 초임계이산화탄소와 에탄올 또는 메탄올인 경우는 100 ml의 에탄올 또는 메탄올로 세척하여 추출물을 회수한 후 진공회전 증발 농축기로 40℃에서 유기용매를 제거한 후 100 ml의 혼합용매로 정용하여 HPLC 분석용 시료로 사용하였다.

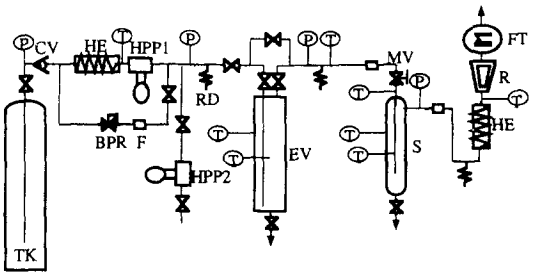

Fig. 1. Flow diagram of supercritical fluid extraction system

(BPR: back pressure regulator, CV: check valve, EV: extraction vessel, F: filter, FT: flow totalizer, HE: heat exchanger, HPP: high pressure pump, MV: metering valve, P: pressure gauge, R: rotameter, RD: rupture disk, S: separator, T: temperature indicator, TK: carbon dioxide tank)

이때 추출온도는 40～60℃, 압력은 138～276 bar이고, 추출용매로서 이산화탄소와 보조용매로서 에탄올과 메탄올을 사용하였으며, 이때의 유속은 각각 4 l/min과 0.49 ml/min였고, 에탄올을 보조용매로 사용한 경우 유속을 0.49, 0.98, 1.47 ml//min으로 달리하여 시료 추출정도를 온도, 압력 변화 및 보조용매에 대하여 측정하고, 각 추출물들의 α- 및 β-carotene 함량을 측정하였다.

추출수율과 용해도

α,β-carotene의 추출수율은 추출물중의 함량을 시료중의 함량에 대한 백분율로 나타내었다. α,β-carotene의 초임계이산화탄소에 대한 용해도는 추출물중의 함량에 대해 이산화탄소의 중량비로 나타내었다.

α-, β-carotene의 분석

α-와 β-carotene 함량은 HPLC법[19]에 의하여 분석하였다. 건조당근 1g에 20g의 무수 Na_2SO_4, 1g의 $MgCO_3$, 100 ml의 헥산과 아세톤 혼합용매(60 : 40)를 가한 후 5분간 혼합하였다. 추출된 액은 Whatman #53여지를 사용하여 진공여과시켰다. Filter cake은 100 ml의 헥산과 아세톤 혼합용매(60 : 40)로 두번 더 세척하였다. 여과액을 진공증발 농축기를 이용하여 40℃에서 100 ml로 농축한 후 HPLC 분석용 시료로 사용하였다.

초임계이산화탄소 추출물은 혼합용매(60 : 40)로 100 ml로 정용한 후 HPLC 분석용 시료로 사용하였다. 초임계이산화탄소와 에탄올 또는 메탄올 추출물은 진공증발 농축기를 이용하여 에탄올 또는 메탄올을 완전히 제거한 후 혼합용매로 100 ml로 정용한 후 HPLC분석용

시료로 사용하였다.

HPLC 시스템은 Aldex pump, 20 μl의 injection loop를 가진 Rheodyne model 7125 injector, μBondapak C_{18} column(Waters, 3.9 mm×300 mm), Spectra physics UV-VIS detector로 구성되어 있다. 검출 파장은 450 nm였으며 이동상은 CH_3CN : methanol : water(88 : 10 : 2)이며, 유속은 1 ml/min이었다.

검량선은 Sigma사의 α-(type V), β-(type IV) carotene을 구입하여 헥산과 아세톤 혼합용매(60 : 40)에 일정량 용해시켜 HPLC로 분석하여 피크면적으로 작성하였다. 이때 α,β-carotene의 농도와 피크면적간의 상관계수(r)는 α-carotene은 0.999, β-carotene은 1.000이었다.

결과 및 고찰

Spanos 등[1]은 고구마로부터 β-carotene을 추출시 추출수율을 증가시키기 위해서는 시료의 수분함량을 줄이고, 오븐건조에 의한 표면의 경화를 줄이고, 분쇄에 의하여 표면적을 최대화해야 한다고 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서는 가장 좋은 시료전처리조건으로 추정되는 것을 택하였는 바 생당근을 동결건조한 후 분쇄하여 추출용 시료로 사용하였다.

초임계유체에 의한 천연물의 추출시 먼저 추출조건을 최적화할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 동결건조 당근분말을 초임계이산화탄소로 각기 다른 온도, 압력에 따라 추출하여 초임계이산화탄소에 대한 α,β-carotene의 추출수율 및 용해도를 측정하였는데 이는 특정성분에 대한 추출특이성의 정보를 제공한다.

Table 1은 추출온도와 압력별로 10g의 동결건조 당근분말로부터 추출된 α-와 β-carotene의 함량을 나타내고 있다. Fig. 2는 추출압력의 함수로서 여러 온도에서 얻어진 α와 β-carotene의 추출수율을 보여주고 있다. 추출온도는 카로테노이드의 열에 의한 파괴를 고려하여 60℃이하로 결정하였다. 일정온도에서 압력의 증가에 따라, 일정압력에서 온도의 감소에 따라 β-carotene의 추출수율이 증가하고 있다. 이는 압력증가, 온도감소에 따라 초임계이산화탄소의 밀도가 증가하기 때문이다. 50과 60℃에서는 추출수율이 압력증가에 따라 완만한 증가를 보이지만, 온도를 40℃로 낮춘 경우 급격한 증가를 보이고 있다. 온도를 60℃에서 40℃로 20℃ 낮춤으로서 276 bar에서 β-carotene의 추출수율이 2.3배 증가하고 있다. Subra 등[15]도 동결건조 당근분말을 두개의 다른 온도(37, 57℃)와 압력(152, 248 bar)에서 추출했을 때 온도가 낮을수록, 압력이 높을수록 추출시간에 따라 추출되는 β-carotene이 증가한다고 보고하였다.

α-carotene에 대해서도 β-carotene과 동일한 양상의 추출수율을 보여주고 있다. 이는 Subra 등[15]이 지적한 바와 같이 α-와 β-carotene은 단지 하나의 이중결합 위치만이 다르므로 용질의 용해도를 예측하는 용해도계수가 group contribution method[16]에 의하면 8.71 $cal^{1/2}/cm^{3/2}$으로서 동일하므로 α-와 β-carotene이 동일한 양상의 추출수율을 보이는 것으로 추측된다.

Table 1. Quantity of α, β-carotenes extracted from freeze-dried carrot at various extraction temperatures and pressures

Extraction condition (℃/bar)	Carotenoids extracted (μg) α-carotene	β-carotene
Freeze-dried carrot	1892	14928
40/138	404	2507
40/207	625	4596
40/276	833	6753
50/138	333	1872
50/207	445	3254
50/276	556	4748
60/138	122	759
60/207	247	2002
60/276	326	2965

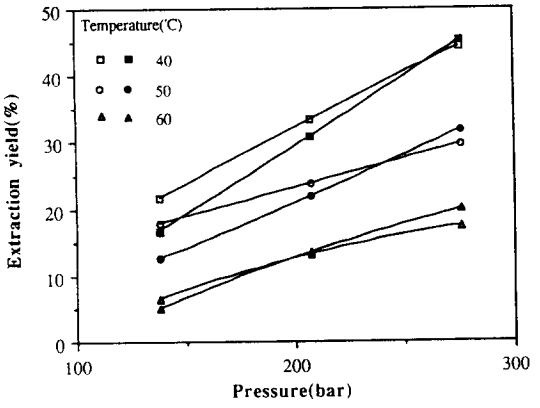

Fig. 2. Extraction yield of α-(blank) and β-(filled) carotenes from freeze-dried carrot as a function of extraction pressure at various temperatures

한편 α,β-carotene에 대한 추출수율의 변화정도를 보면 추출압력 증가에 따라 α-carotene보다 β-carotene의 추출수율의 증가속도가 크다. 또한 낮은 압력에서는 α-carotene의 추출수율이 높고, 높은 압력에서는 β-carotene의 추출수율이 높으며, α,β-carotene의 추출수율이 같아지는 압력은 온도가 높을수록 낮아지고 있음을 보여주고 있다. 이는 압력과 온도가 증가할수록 β-carotene의 선택적 분리가 용이하다는 것을 의미한다. 추출압력 276 bar에서 최고 추출수율은 40℃인 경우 α는 44.4%, β는 45.2%, 50℃인 경우 α는 27.9%, β는 31.8%, 60℃인 경우 α는 17.4%, β는 19.8%이었다.

Fig. 3은 여러 가지 온도에서 압력변화에 따라 초임계이산화탄소에 대한 α,β-carotene의 용해도를 나타내고 있다. 용해도도 추출수율과 동일한 양상을 보이고 있다. 즉 동일온도에서 압력이 높을수록, 동일압력에서 온도가

낮을수록 α,β-carotene이 초임계이산화탄소에 대한 용해도는 증가하였는데, 이는 초임계이산화탄소의 밀도 증가에 기인한다. β-carotene의 용해도는 α-carotene의 용해도에 비해 약 6배 높은 것으로 보아 용해도는 시료에 함유되어 있는 추출대상 물질의 함량에 의존성이 있으며[4,14], 서로의 용해도에 영향을 미치지 않는 것으로 추정된다. 최고 용해도는 40℃/276 bar에서 α-carotene은 0.604 μg/g이고, β-carotene은 4.9 μg/g이었다.

구조적으로 β-carotene은 양쪽끝에 cyclohexene 고리가 붙어있는 불포화탄화수소 사슬로 이루어져 있다. 분자구조에 극성기가 없으므로 초임계이산화탄소에 대한 용해도가 크리라고 예상된다. 그러나 Cygnarowicz[13]에 의하면 70℃/440 bar에서도 순수 β-carotene의 몰분율이 1.91×10^{-6}으로 낮은 이유는 β-carotene이 비록 비극성 물질이지만 분자량이 536.9로서 분자량의 크기가 초임계이산화탄소에 대한 용해도를 저해하는 요인이라고 보고하고 있다.

한편 Stahl 등[20]이 보고한 순수 β-carotene의 용해도와 비교해 볼 때 당근중의 β-carotene의 초임계이산화탄소에 대한 용해도는 약 20배 이상 낮은 것으로 보아 용해도

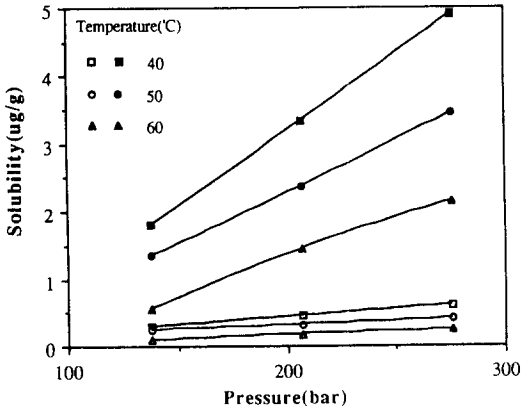

Fig. 3. Solubility of α-(blank) and β-(filled) carotenes from freeze-dried carrot as a function of extraction pressure at various temperatures

한계에 이르렀기 보다는 용매의 높은 유속[14]과 물질전달저항[15]에 의한 것으로 추정된다. Subra 등[15]에 의하면 본 실험에 사용한 동결건조 당근분말 입자 크기의 시료는 추출 초기단계에서는 입자표면에 존재하는 카로테노이드들이 단순 세척과정에 의해 추출되고, 입자내부에 남아있는 대부분의 카로테노이드들은 확산기작에 의하여 서서히 추출되기 때문에, 용해도 한계에 이르렀다기 보다는, 추출속도는 입자내 물질의 확산속도에 의하여 지배된다. 건조당근 입자의 크기가 1000, 300, 60 μm의 경우 β-carotene의 물질전달계수(m/sec)는 각각 0.59×10^{-4}, 1.18×10^{-4}, 3.52×10^{-4}으로 입자의 크기가 작음에 따라 물질전달계수가 크게 증가한다. 한편 입자가 크면 당근조직내에 카로테노이드가 불규칙하게 분포되어 있고, 또한 추출용제가 접근하기 어려운 상태에 이르러 추출조작은 확산기작에 의하여 좌우되기 때문에 rate limiting step은 α,β-carotene의 이산화탄소에 대한 용해도가 아니고 입자의 크기이므로, 추출수율을 증가시키기 위해서는 더 작은 크기로 건조당근을 분쇄시킬 필요가 있다.

또한 Favati 등[4]에 의하면 용질의 최고 용해도는 용매와 용질의 용해도계수가 동일할 때 얻어지는데, 용질인 β-carotene에 대한 용해도계수값인 8.71 $cal^{1/2}/cm^{3/2}$에 이르기 위해서는 용매인 이산화탄소의 압력이 40℃에서 500 bar 이상되어야 한다고 보고하고 있다. 따라서 최고용해도를 얻기 위해서는 추출압력을 증가시켜야 하는데, 본실험에 사용한 시스템의 압력한계 때문에 동일 유속을 유지하면서 더 이상의 높은 압력에서의 실험은 불가능하였다. 따라서 용해도를 증가시키기 위한 다른 방법으로서 보조용매를 동반제로 사용하는 방법의 모색이 요구되어 진다.

보조용매의 사용에 의하여 용질의 용해도를 증가시킬 수 있다는 보고가 많다. Wong and Johnston[21]은 이산화탄소에 보조용매를 가하여 cholesterol, stigmasterol, ergosterol의 용해도를 측정하여 enhancement factor(E) 즉 CO_2보조 용매와 CO_2에 대한 용질의 몰분율비를 측정한 결과 cholesterol에 대하여 3.5% 에탄올과 3.5% 메탄올을 보조용매로 사용한 경우 각각 2.4와 7.2였다.

Table 2. Effect of type and flow rate of cosolvent on extractability of carotenoids from freeze-dried carrot

Extraction solvent		Carotenoids extracted		Enhancement factor (E)[1)]	
Type	Concentration %(vol/wt)	α-carotene (μg)	β-carotene (μg)	α-carotene	β-carotene
Freeze-dried carrot	–	1493	15449	–	–
CO_2	–	548	5411	1	1
CO_2+Methanol	5.8	417	3283	0.76	0.60
CO_2+Ethanol	5.8	591	5952	1.07	1.09
	10.6	937	9192	1.70	1.70
	17.4	974	9864	1.77	1.82

Extraction temperature and pressure=40℃/276 bar
[1)]Weight ratio of solute in CO_2 and cosolvent mixture

초임계이산화탄소에 대한 β-carotene의 용해도가 작기 때문에 용해도를 증가시키키 위하여 초임계이산화탄소에 보조용매로서 극성이 다른 에탄올과 메탄올을 가하고, 또한 에탄올의 농도를 달리하여 동결건조 당근분말로부터 카로테노이드를 추출한 결과는 Table 2와 같다.

5.8% 메탄올을 보조용매로 사용하였을 때는 β-carotene에 대한 E는 0.60으로서 초임계이산화탄소만을 사용하였을 때보다 추출수율이 감소하였다. 그러나 5.8% 에탄올을 보조용매로 사용하였을 때는 β-carotene에 대한 E는 1.09로서 9%의 추출수율이 증가하였다. 에탄올의 농도를 10.6, 17.4%로 증가시킨 결과 β-carotene에 대한 E는 각각 1.70과 1.82로서 초임계이산화탄소만을 사용했을 때보다 추출수율이 82%이상 증가함을 보여주고 있다. 보조용매 첨가에 따른 용해도 증가 현상은 β-carotene, 보조용매, CO_2간의 복잡한 상호작용 때문이다[13]. Dobbs 등[22]은 초임계유체에서의 용해도는 주로 dipole and inductive forces 및 산도, 염기도에 기인한다고 보고하였다.

α-carotene에 대해서도 동일한 추출수율 증대효과를 보이고 있다. Cygnarowicz[13]는 순수 β-carotene의 용해도에 미치는 보조용매의 영향을 70℃와 262/366 bar에서 측정하였는데 몰분율비로서 E값은 에탄올이 가장 높았으며, 동일용매에서 이산화탄소의 밀도가 높을수록 E값은 감소하였다고 보고하고 있다. 따라서 초임계이산화탄소의 밀도가 감소할수록 상대적으로 E값은 증가하기 때문에 이산화탄소의 밀도가 낮은 저압에서 소량의 보조용매를 첨가하여 추출하는 것이 더 경제적일 수 있다.

요 약

β-carotene을 동결건조 당근분말로 부터 초임계이산화탄소와 보조용매로서 에탄올, 메탄올을 사용하여 40~60℃와 138~276 bar에서 추출하였다.

초임계이산화탄소에 대한 α,β-carotene의 용해도는 동일온도에서 압력이 높을수록, 동일압력에서 온도가 낮을수록 증가하였다. 최고용해도는 40℃/276 bar에서 α-carotene은 0.604 μg/g, β-carotene은 4.9 μg/g이었다. 보조용매로서 CO_2에 17.4%의 에탄올을 첨가함으로써 β-carotene의 용해도를 82% 이상 증가시킬 수 있었다.

위 결과는 초임계이산화탄소를 이용하여 천연물로부터 식품이나 의약산업에 중요한 특정한 카로테노이드를 추출할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 이와 같이 얻은 천연색소는 추출물에 잔존하는 유기용매가 없기 때문에 직접 식품가공에 이용할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제(신진교수) 연구비에 의하여 연구되었음.

문 헌

1. Spanos, G.A., Chen, H. and Schwartz, S.J.: Supercritical carbon dioxide extraction of β-carotene from sweet potatoes. *J. Food Sci.*, **58**, 817 (1993)
2. Menkes, M.S., Comstock, G.W., Vulleumier, J.P., Helsing, K.J., Rider, A.A. and Brookmeyer, R.: Serum β-carotene, vitamin A, and E, selenium and risk of lung cancer. *N. Engl. J. Med.*, **315**, 1250 (1986)
3. Krinsky, N.I.: The evidence for the role of carotenes in preventative health. *Clin. Nutr.*, 7, 107 (1988)
4. Favati, F., King, J.W., Friedrich, J.P. and Eskins, K.: Supercritical carbon dioxide extraction of carotene and lutein from leaf protein concentrates. *J. Food Sci.*, **53**, 1532 (1988)
5. 임상빈, 김수현, 고영환, 오창경, 오명철, 고용구, 박제석 : 초임계이산화 탄소에 의한 톳과 알로에 추출물의 수율 및 항균활성. 한국식품과학회지, **27**, 68 (1994)
6. Rizvi, S.S.H., Lim, S., Nikoopour, H., Singh, M. and Yu, Z.: Supercritical fluid processing of milk fat, In Engieering and Food, vol. 3, Spiess. W.E.L. and Schubert, H.(ed), Elsevier Applied Science, New York, p. 145 (1989)
7. Lim, S. and Rizvi, S.S.H.: Modification of milk fat by supercritical CO_2. *Foods and Biotechnol.*, **2**, 64 (1993)
8. Lim, S. and Rizvi, S.S.H.: Selected physico-chemical properties of modified milk fat fractions by continuous supercritical CO_2 processing. *Foods and Biotechnol.*, **3**, 175 (1994)
9. Lim, S. and Rizvi, S.S.H.: Continuous cocurrent extraction of milk fat by supercritical CO_2. 한국영양식량학회지, **23**, 459 (1994)
10. Nilson, W.B., Gauglitz, E.J. and Hudson, J.K.: Supercritical fluid fractionation of fish oil esters using incremental pressure programming and a temperature gradient. *JAOCS*, **66**, 1596 (1989)
11. List, G.R., and Friedrich, J.P.: Processing characteristics and oxidative stability of soybean oil extracted with supercritical carbon dioxide at 50℃ and 8000 psi. *JAOCS*, **62**, 82 (1985)
12. Lim, S.: Performance characteristics of a continuous supercritical CO_2 separation system coupled with adsorption. *Ph. D. Thesis*, Cornell Univ., Ithaca, New York (1992)
13. Cygnarowicz, M. : Design, optimization and control of supercritical extraction process. *Ph. D. Thesis*, Univ. of Pennsylvania, Pennsylvania (1989)
14. Lorenzo, T., Schwartz, S.J. and Kilpatrick, P.K.: Supercritical fluid extraction of carotenoids from dunaliela algae. In *Proceedings of 2nd Int'l Symp. on Supercrit. Fluids*, McHugh, M.A.(ed.), p.297 (1991)
15. Subra, P., Castellani, S. and Garrabos, Y.: Supercriticial carbon dioxide extraction of carotenids from carrots. In *Proceedings of Int'l Symp. on Supercrit. Fluids*, Strasbourg, Vol. 2, p.453 (1994)
16. Fedors, R.F.: A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polymer Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974)
17. Preston, H.D. and Richard, M.D.: Extraction and che-

misty of annatto. *Food Chem.*, **5**, 47 (1980)
18. 농림수산부 : 농림수산부통계연보. p.97 (1993)
19. Bushway, R.J. and Wilson, A.M.: Determination of α- and β-carotene in fruit & vegetables by HPLC. *J. Can. Inst. Food Sci. Technol.*, **15**, 165 (1982)
20. Stahl, E., Quirin, K.W. and Gerard, D.: Dense Gases for Extraction and Refining. Springer-Verlag, Germany, p.173 (1987)
21. Wong, J.M. and Johnston, K.P.: Solubilization of biomolecules in carbon dioxide based fluids, *Biotechnol. Prog.*, **2**, 235 (1986)
22. Dobbs J.M and Johnston, K.P.: Selectivities in pure and mixed supercritical fluid solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1476 (1987)

(1995년 3월 24일 접수)