

초임계 유체를 이용한 감초로부터 glycyrrhizin의 추출

김현석, 김병용, 임교빈*, 이상윤**

경희대학교 식품공학과, 수원대학교 화학공학과*, 연세대학교 화학공학과**

The Extraction of Glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L. Using Supercritical Fluids

H.-S., Kim, B.-Y., Kim, G.-B., Lim*, S.-Y., Lee**

Dept. of Food Science and Technology, Kyunghee university

Dept. of Chemical Engineering, The University of Suwon*

Dep. of Chemical Engineering, Yonsei university**

서론

감초(*Glycyrrhiza glabra* L.)는 콩과의 다년생 초본으로, 한국, 중국과 일본 등지에서 한약의 재료로 이용하고 있는 약용식물이다. 감초의 주요 활성성분은 triterpenoid계 saponin인 glycyrrhizin으로 감초 뿌리에 3-5% 정도 함유되어 있고, 항알레르기성, 항산화성, 항궤양성, 항바이러스성 및 항암성과 같은 생리활성을 가지고 있으며, 감미가 높고(설탕의 50배), 기포력, 유화력과 풍미를 개선하는 능력을 가지고 있어 식품, 의약품 및 화장품 공업에서 널리 사용되고 있다[1]. 현재 glycyrrhizin의 추출에는 용매추출법과 soxhlet법 등의 전통적인 추출방법이 효과적으로 사용되고 있으나, 다량의 유기용매 사용으로 인한 추출물 내의 유기용매 잔류 및 환경문제를 발생시키고, 높은 추출온도와 긴 추출시간으로 많은 에너지를 소비하는 등의 문제점을 가지고 있다. 이와 같은 문제점들을 개선하기 위해, 본 연구에서는 최근 에너지 절약형 청정기술로 각광 받고 있는 초임계 유체 추출공정을 사용하여 glycyrrhizin 추출공정 조건을 최적화하고자 한다.

실험

감초는 우즈베키스탄으로부터 공급 받아 Warning blender로 분쇄한 후 30 mesh와 60 mesh 사이의 크기를 갖도록 제조하여 연구에 사용하였다. 초임계 유체 추출용매로 순도 99.995% 이산화탄소를, 보조용매, 유기용매추출 및 HPLC 분석에 사용된 용매는 모두 HPLC급을 사용하였다. 초임계 유체 추출은 ISCO사(USA)의 SFX 3560을 사용하여 공용매, 추출압력과 온도, 추출시간에 대하여 조사하였으며, 초임계 유체 추출과 비교하기 위해 30% isopropanol과 40% ethanol을 추출용매로 하여 유기용매 추출을 수행하였다. 추출물 내의 glycyrrhizin은 HPLC(Waters Co., USA)를 이용하여 정량하여, 감초 시료에 대한 glycyrrhizin의 비로써 추출수율을 나타내었고, 모든 추출 실험은 3번 반복하여 수행하였다.

결과 및 토론

Table 1은 순수한 초임계 이산화탄소(500 bar, 60°C), 30% isopropanol과 40% ethanol을 사용하여 추출한 결과를 나타내었다. 30% isopropanol 및 40% ethanol의 추출수율과 비교하여 볼 때 순수한 초임계 이산화탄소만으로는 glycyrrhizin을 거의 추출할 수 없었다. 초임계 이산화탄소는 비극성을 띠고 있기 때문에 탄화수소류와 같은 비극성 성분에 대해서 그

용해성이 크지만, glycyrrhizin과 같은 높은 극성 성분 대한 용해성은 극히 적다. 또한, 시료 조직에 용질이 강하게 결합되어 있어 초임계 이산화탄소만으로는 추출이 어려운 것으로 사료된다[2].

Table 1. Extraction yield of glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L. by using three different extraction solvents.

Extraction solvent	Extraction yield (mg glycyrrhizin/g liquorice)
Supercritical CO ₂ (500 bar, 60 °C)	0.35 ± 0.04
30% Isopropanol	40.71 ± 0.34
40% Ethanol	38.44 ± 0.17

일반적으로 보조용매의 첨가는 초임계 이산화탄소의 극성과 용해력을 증가시키며, 시료 조직과 용질의 binding site에서 용질과 경쟁적 결합을 하려 하거나 용질과 보조용매 사이의 강한 결합을 형성하기 때문에 시료조직에서 용질의 탈착을 용이하게 하여 결과적으로는 수율의 증가를 가져오고 추출시간을 단축시킨다고 보고되고 있다[3]. 순수한 초임계 이산화탄소의 낮은 극성과 용해력의 한계를 극복하기 위하여 methanol, ethanol과 물을 보조용매로 사용하여 초임계 이산화탄소의 극성과 용해력을 증가시켜 보았다. Fig. 1은 초임계 이산화탄소에 보조용매를 10%(v/v) 첨가하였을 때 추출수율에 미치는 영향에 대해 나타내었으며, glycyrrhizin의 추출에 있어 물이 methanol이나 ethanol보다 적절한 보조용매임을 보여주고 있다. 그러나 보조용매로 물의 사용은 glycyrrhizin의 수율을 증가시키지만 초임계 이산화탄소의 유속을 불안정하게 하는 현상을 나타내기 때문에 보조용매로의 사용에 제한이 따른다.

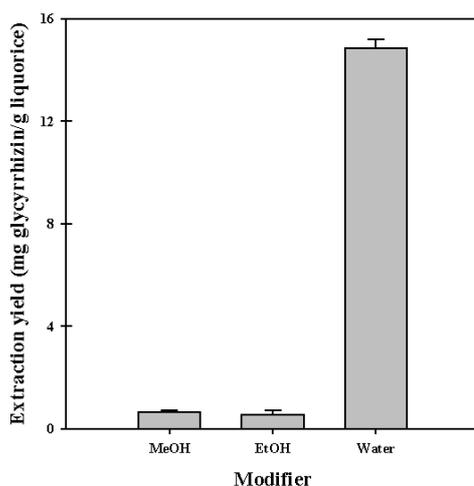


Fig. 1. Effect of different modifiers on extraction yield of glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L.. The operation condition is 500 bar, 60 °C, 3 ml/min, and 10% of modifier during 120 min.

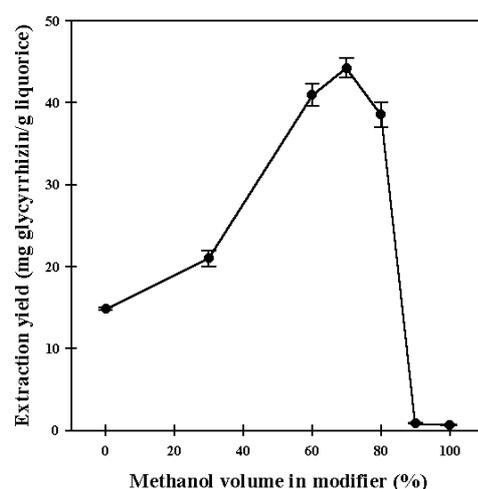


Fig. 2. Effect of methanol volume employed in modifier water as modifier on extraction yield of glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L.. The operation condition is 500 bar, 60 °C, 3 ml/min, and 10% of modifier during 120 min.

한편, 보조용매로 물의 사용제한을 극복하기 위하여 물과 methanol을 혼합한 혼합액을 보조용매로 사용하여 그 효율을 알아보았고, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 보조용매 내의 methanol함량이 80%까지는 수율을 증가시켰지만 90%와 100%에서는 극히 낮은 수율을 보였으며, 70% methanol을 보조용매로 사용하였을 때 가장 높은 수율을 얻었다. 또한, 보조용매의 첨가량을 알아보기 위하여 초임계 이산화탄소에 대하여 5%, 10%, 와 15%을 부피비로 첨가하였는데, 10%와 15% 첨가군의 경우 총 수율에 있어서는 큰 차이를 나타내지 아니하였지만 15% 첨가가 추출시간을 10% 첨가보다 단축시켰다(Fig. 3).

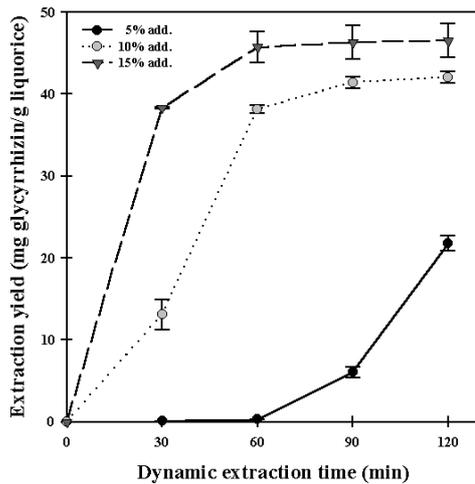


Fig. 3. Effect of addition amount of modifiers on extraction yield of glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L.. The operation condition is 500 bar, 60°C, 3 ml/min, and 70% methanol as modifier during 120 min.

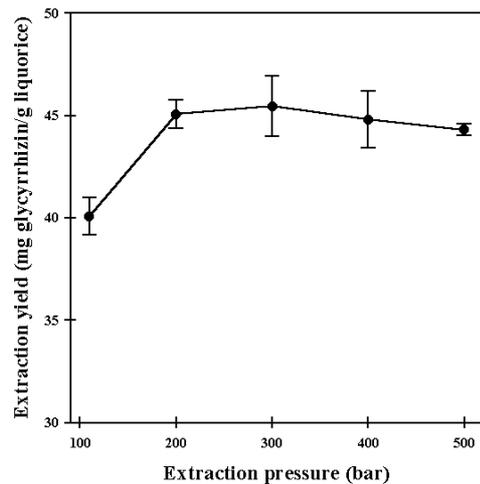


Fig. 4. Effect of pressure on extraction yield of glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L.. The operation condition is 60°C, 3 ml/min, and 15% of 70% methanol during 120 min.

Fig. 4는 110 bar-500 bar의 범위에서 추출압력이 추출 수율에 미치는 영향을 나타내었으며, 110 bar를 제외하고는 수율에 있어 큰 차이를 보이지 않아 glycyrrhizin의 추출에 있어 200 bar 이상의 압력은 큰 영향을 미치지 않는다는 결과를 얻었다. 이는 식물체로부터 유효성분을 추출하는데 있어 최적 추출압력이 존재한다고 보고한 Pathumthip *et al.*[4]과 추출압력의 증가는 수율을 증가시킨다고 보고한 Le Floch *et al.*[5]의 연구와 서로 상이한 결과이다. 다만, 이산화탄소의 사용량과 장치의 원활한 조작을 고려할 때 300 bar의 추출압력에서 추출을 수행하는 것이 적절하다고 사료된다.

Glycyrrhizin의 추출수율에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 40°C-120°C 온도 범위에서 추출을 수행하였으며, Fig. 5에 나타내었다. 수율은 60°C까지 증가하다 80°C까지 일정하게 유지되었으나 그 이상의 온도에서는 오히려 수율을 감소함을 알 수 있었다. 일반적으로 일정한 추출압력하에서 온도의 증가는 시료 조직으로부터 용질의 탈착을 쉽게 하여 그 수율을 증가시키고 추출속도를 빠르게 한다고 보고되고 있으나, 본 연구에서는 80°C 이상에서는 고온의 추출조건으로 glycyrrhizin이 파괴되어 낮은 수율을 나타내는 것으로 사료된다. 그리고, 추출시간이 glycyrrhizin 추출에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 50분 추출까지는 증가하다 그 이후부터는 더 이상의 증가를 하지 않

고 일정하게 유지되었다. 따라서 추출시간은 50분으로 선정하였다.

지금까지 보조용매, 추출압력과 온도, 추출시간의 추출공정 변수에 대하여 조사하였다. 결론적으로 감초로부터 높은 수율의 glycyrrhizin을 얻기 위해서는 300 bar, 60°C에서 보조용매로써 70% methanol을 사용하여 초임계 이산화탄소에 대해 15%(v/v)를 첨가하고 3 ml/min의 유속으로 50분 동안 흘려주는 것이 최적의 초임계 유체 추출조건임을 알 수 있었으며, 유기용매 추출법에 비해 더 높은 수율, 적은 유기용매 사용량과 짧은 추출시간 등의 장점을 가지고 있어 더 경제적이고 효율적인 추출방법이었다.

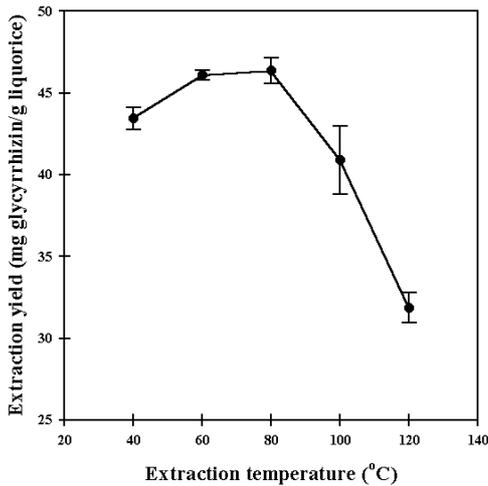


Fig. 5. Effect of temperature on extraction yield of glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L.. The operation condition is 300 bar, 3 ml/min, and 15% of 70% methanol during 120 min.

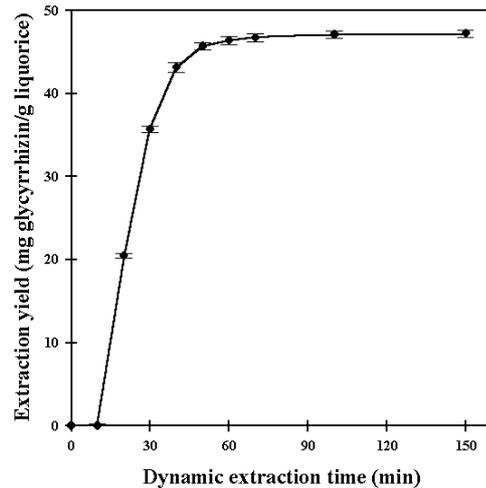


Fig. 6. Effect of extraction time on extraction yield of glycyrrhizin from *Glycyrrhiza glabra* L.. The operation condition is 300 bar, 60°C, 3 ml/min, and 15% of 70% methanol.

참고문헌

1. Fenwick, G. R., Lutomski, J. and Nieman, C. : Food Chem., 38, 119(1990)
2. Lang, Q. and Wai, C. M. : Talanta, 53, 771(2001)
3. Morrison, J. F., Chesler, S. N., Yoo, W. J. and Selavka, C. M. : Anal. Chem., 70, 163(1998)
4. Pathumthip, T., Supaporn, C., Peter, D. and Wilai, L. : J. Food eng., 47, 289(2001)
5. Le Floch, F., Tena, M. T., Rios, A. and Valcarcel, M. : Talanta, 46, 1123(1998)