

## 초임계 이산화탄소를 이용한 가시오갈피로부터 *Acanthoside-D*의 추출

양 시 중 · 신 재 순 · † 강 춘 형

전남대학교 화학공학부

(접수 : 2004. 5. 20., 게재승인 : 2004. 8. 26.)

### Extraction of *Acanthoside-D* from *Acanthopanax Cortex* using Supercritical Carbon Dioxide

Si-Joong Yang, Jae-Soon Shin, and Choon-Hyoung Kang†

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received : 2004. 5. 20., Accepted : 2004. 8. 26.)

The purpose of this study was to find an optimum extraction condition of *acanthoside-D* from *acanthopanax cortex* with supercritical carbon dioxide as a solvent. In this effort, effects of the extraction conditions including pressure, temperature and presence or absence of a cosolvent on the extraction efficiency were investigated. The ethanol, water or 50% methanol was used as a cosolvent whilst the operating pressure ranged from 200 bar to 300 bar. The *acanthoside-D* concentrations were determined by means of HPLC equipped with a UV detector. From the results, it was observed that increase of higher pressure led to the higher extraction efficiency. Further, water was found to be the best cosolvent among the entrainers tested.

**Key Words :** *Acanthoside-D*, *acanthopanax cortex*, supercritical fluid extraction, cosolvent

#### 서 론

최근 공해 및 환경에 대한 관심이 국내외적으로 증가되고 있음에 따라 친환경적인 조업조건을 이룩할 수 있는 방법을 모색하고자 하는 움직임이 일고 있다. 초임계유체를 이용한 추출 (Supercritical Fluid Extraction)은 이러한 문제를 해결하기 위한 매력적인 대체기술 중 하나이다. 이 초임계 유체에 관한 기본적 개념은 이미 100여년 전에 Hannay와 Hogarth에 의하여 보고된 바 있으나, 그 동안 기술적인 문제 등에 의하여 산업에 응용된 것은 70년대 이후부터이다(1). 이 공정의 특징은 에너지 사용 절감, 추출시 생성되는 잔류 용매 문제 해결, 이산화탄소를 사용할 경우 환경 친화적인 공정 가능 등을 들 수 있어 점차 산업 전반으로 응용 범위가 확대되어 가고 있으며, 기존의 유기용매 추출, 증류, 침출 및 일반적 분리기술 등에 적용 가능성을 모색하고 있다.

일반적으로 순수물질은 온도나 압력의 변화에 따라 기체, 액체 및 고체 등의 상태를 나타낸다. 기체 및 액체의

증기압 곡선에 따르면 온도가 증가함에 따라 압력도 함께 증가하는데, 이는 새로운 평형점에 도달하기 위한 결과로써 증기압의 증가를 가져오고 결국 액상과 기상 사이의 밀도 차이가 감소되어 임계점 이상의 영역에서는 압력을 증가시켜도 액화현상이 일어나지 않고 온도를 높여도 기화현상이 일어나지 않는다. 이렇게 임계점 이상의 조건 하에 존재하는 유체를 초임계 유체라 한다. 초임계 유체는 미세한 온도, 압력의 변화에도 밀도가 크게 변하므로 용해력을 쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있고, 기체 및 액체와는 또 다른 고유의 특성을 갖추고 있다. 특히, 용매와 용질 분자 사이의 상호작용에 관련된 용해, 기질로부터 용질을 분리해 내는 능력과 밀접한 연관성을 갖는 밀도 등의 측면에서는 액체의 특성을 나타내며 기질 투과성과 관련이 있는 확산도, 표면 장력 등은 기체의 성질을 나타내어, 추출에 응용할 때 기체와 액체의 장점만을 이용할 수 있다(2).

오가피는 오가피나무과에 속하는 오가피나무 및 그 동속 식물의 뿌리, 줄기 및 가지의 껍질을 말한다(3). 이러한 오가피나무의 유효성분으로는 sesamin, savinin을 비롯하여 lignan 배당체인 *acanthoside A, B, C, D*와 *chiisanoside*, polyacetylene,  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol, campesterol, 비타민, 미네랄 등이 풍부하여 좋은 약재로 주목 받고 있으며 특히 그 배당체 중 *acanthoside-D*가 효능이 뛰어나 국내외에

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea  
Tel : +82-62-530-1818, Fax : +82-62-530-1819  
E-mail : chkang@chonnam.ac.kr

서 많은 연구가 진행되고 있다(4). Acanthoside-D의 주요효능으로는 T세포 증가 작용, 콜레스테롤 수치 저하, 전립선 활성화, 정력 증대와 학습력 향상, 간기능 개선, 위궤양 억제, 생체활력지수와 면역기능 증진 및 백혈병(항암) 억제 작용 등에 효능이 있는 것으로 알려져 있다(5, 6). 이러한 효능 때문에 식품, 의약품, 화장품 등의 외용제 및 건강식품, 과립차, 음료로 이용되고 있고, 오가피의 성분분석과 효능에 관한 것 뿐만 아니라 고순도 분리에 대한 연구가 계속해서 진행되고 있다. Acanthoside-D의 화학적 구조식은  $C_{34}H_{46}O_{18}$ , MP는 242°C이고, eleutheroside-E 및 acanthoside-D로 지칭되고 있다(7).

본 연구에서는 가시오가피의 줄기에 함유되어 있는 오가피 배당체인 acanthoside-D에 대한 초임계 유체를 이용한 최적 추출조건을 제시하고자 한다.

**재료 및 방법**

**재료**

국내에 자생하는 오갈피속 식물 중 가시오갈피를 한국 가시오갈피재배협회에서 구입한 후 세말로 하여 건조기에 충분히 건조시킨 후 반지시저울로 정량하여 실험에 사용하였다. 초임계유체 용매로는 이산화탄소 (99.99%, 대창가스)를 재순환 냉각장치 (MC-11, JEIO TECH)로 -5°C~-20°C

까지 냉각하여 사용하였다. 대상물질의 추출효율을 비교하기 위해 에탄올 (99.99%, CARLO ERBA Co.)과 물 (de-ionized water) 그리고 50% 메탄올을 공용매로 사용하였다.

**실험장치**

가시오갈피로부터 acanthoside-D를 추출하기 위해 초임계유체 추출장치 (IIShin autoclave Co.)를 사용하였다. 시료의 초임계 추출장치는 추출기 (300 mL), 재순환 냉각장치 (MC-11, JeioTech), 액체펌프 (5,500 psi, 100 mL/min, IIShin autoclave)를 사용하였고, 이산화탄소의 유량을 조절하기 위해 유압조절밸브 (6000 psi, TESCOM)를 사용하여 이산화탄소의 유량을 조절하였다. 이산화탄소의 유량측정은 Dry Test Gas Meter (CD-5, Shinagawa)를 사용하여 측정하였으며, 공용매의 주입을 위해 액체펌프 (500 kgf/cm<sup>2</sup>G, IIShin autoclave Co.)를 사용하였다. 가시오갈피 추출에 사용된 초임계유체 추출장치를 Fig. 1에 나타내었다.

**분석장치**

추출된 시료의 농축을 위해 회전식 증발기 (LABO-THERM SW 200, Tesona Technics Co.)를 사용하여 농축을 수행하였고, 시료의 분석을 위해 M930 Solvent Deliver Pump, 486 검출기 (M 7200 Absorbance Detector, 영린기기), Reodyne

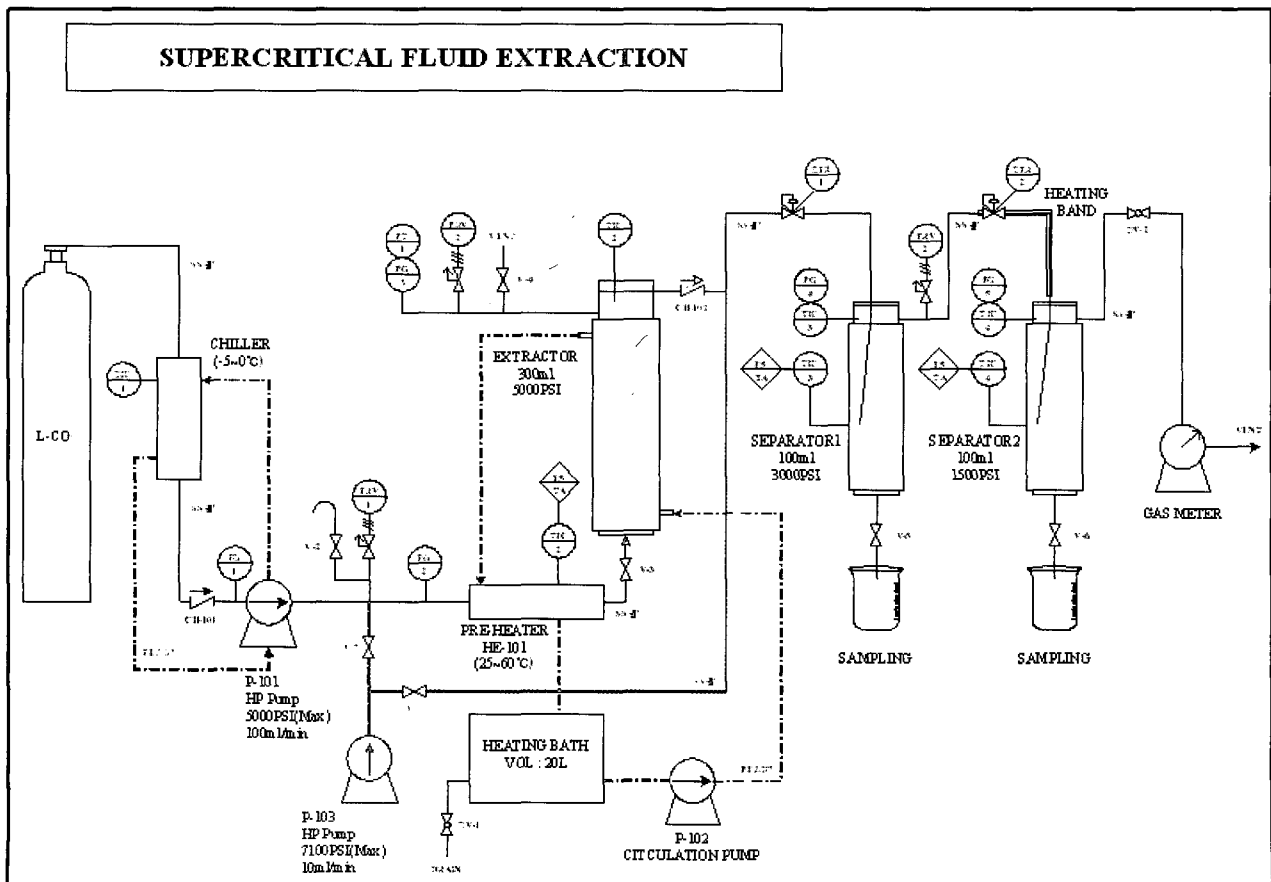


Figure 1. Schematic Diagram of Supercritical Fluid Extraction.

Injection Valve (20  $\mu$ L, sample loop)로 구성된 HPLC를 사용하였다. 이동상으로는 water/acetonitrile/methanol을 80/14/6 (v/v/v)의 비율로 사용하였고, 유속은 1.0 ml/min을 최적조건으로 결정하였다. 데이터 저장시스템은 Autochromin (ver. 2.0 Plus, 영린기기)을 PC에 설치하여 사용하였으며, 분석용 HPLC 컬럼은  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> (Merck Co.) 컬럼을 사용하였다.

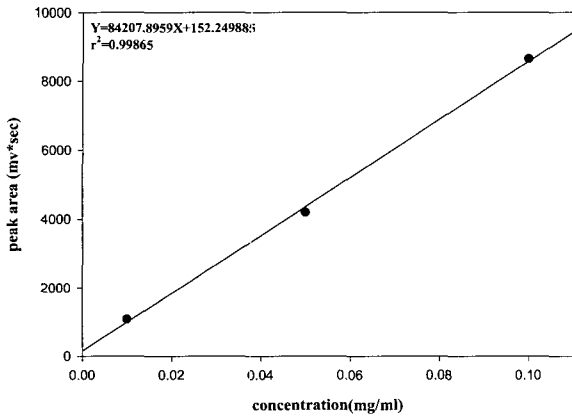


Figure 2. Calibration curve of acanthoside-D.

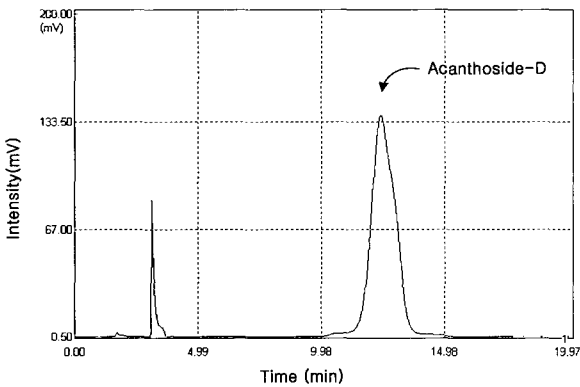


Figure 3. HPLC chromatogram of standard acanthoside-D.

**표준액의 조제 및 검량선의 작성**

오가피로부터 분리·정제된 (충북대학교 약학과) 정량용 acanthoside-D 1 mg을 1 ml의 MeOH 용액에 용해하고 이것을 MeOH로 희석하여 0.1 mg/ml, 0.01 mg/ml, 0.001 mg/ml로 제조하여 검량선용 표준용액으로 하였고, HPLC를 각각의 표준용액을 취하여 3회 반복하여 HPLC chromatogram을 얻고 이로부터 농도와 peak 사이의 검량선을 작성하였다. 표준시료의 검량곡선과 전형적인 chromatogram을 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

**결과 및 고찰**

**공용매에 의한 추출영향**

가시오갈피 시료를 에탄올과 물, 그리고 50% 메탄올 수용액을 공용매로 사용하여 초임계유체 추출실험을 수행하였다. 공용매의 유량은 경우 1.0 ml/min으로 고정하였고, 추출온도는 30 $^{\circ}$ C 혹은 50 $^{\circ}$ C로 유지하였으며, 4시간 동안

추출을 수행하였다. 추출된 시료를 HPLC분석을 통하여 각각의 peak를 비교하였으며, 이를 수율로 환산하였다. 수율은 초기에 추출기에 채운 건조된 오가피에 대한 추출된 acanthoside-D의 중량비로 계산하였다.

에탄올의 경우 0.01840%의 수율이 얻어졌으며, 물을 공용매로 사용하였을 경우 0.05180%의 수율로 추출이 이루어졌으며, 50%메탄올 수용액을 공용매로 추출한 결과 0.03470%의 수율로 나타났다. 추출된 acanthoside-D의 수율을 운전조건과 함께 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Yield of acanthoside-D

# of Run	Experimental conditions (cosolvent, temperature, pressure)	Yield (%)
1	Ethanol 1.0 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 300 bar	0.01840
2	Ethanol 1.0 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 250 bar	0.00096
3	Ethanol 1.0 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 200 bar	0.00001
4	Water 1.0 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 300 bar	0.05180
5	Water 0.5 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 300 bar	0.03360
6	Methanol 1.5 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 300 bar	0.03470
7	Methanol 1.0 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 300 bar	0.02940
8	Methanol 0.5 ml/g, 50 $^{\circ}$ C, 300 bar	0.00984

**압력변화에 의한 추출영향**

에탄올을 공용매로 하여 일정한 온도에서 압력을 300 bar, 250 bar, 200 bar로 각각 변화시켜 추출한 결과 300 bar에서 추출한 경우 0.01840%의 수율을 나타내었고, 250 bar의 경우 0.00096%의 수율을 보였으며, 200 bar의 경우 가장 낮은 0.00001%의 수율을 보였다. 추출된 시료를 HPLC 분석을 통하여 각각의 peak를 비교하였으며, 추출된 acanthoside-D와 각각의 조건에서 추출한 시료의 수율을 Table 1에 나타내었다.

**유량에 따른 추출영향**

50% 메탄올 수용액을 공용매로 사용하여 용매 유량을 0.5 ml/g, 1.0 ml/g, 1.5 ml/g으로 각각 변화시켜 추출효율을 비교하였다. 그 결과 0.5 ml/g의 경우 0.00984%의 수율을 보였고, 1.0 ml/g의 경우 0.02940%의 수율을 보였으며, 1.5 ml/g의 경우 0.03470%의 수율을 나타내었다. 그러나 유량이 더 이상 증가할 경우 거의 변화가 없음을 실험결과를 통해 알 수 있었다. 추출된 시료를 HPLC분석을 통하여 각각의 peak를 비교하였으며, 추출된 acanthoside-D와 각각의 조건에서 추출한 시료의 수율을 Table 1에 나타내었다.

**요 약**

초임계 이산화탄소를 이용하여 가시오갈피로부터 유용성분인 acanthoside-D를 추출하여 다음과 같은 결론을 유추하였다. 에탄올과 물, 그리고 50% 메탄올을 공용매로 사용하여 일정압력과 온도에서 추출한 결과물에서의 수율이 가장 높게 측정되었으며, 압력의 변화에 따른 acanthoside-D의 추출효율을 비교한 결과 300 bar에서 가장 높은 추출효율을 나타내었다. 또한 50% 메탄올을 공용매로 하여 유량을 변화

시킨 결과, 높은 유량에서 높은 수율을 나타내었으나 1.5 ml/g 이상의 유량에서는 수율의 변화가 없었다.

### REFERENCES

1. Lee, Y. W. (2001), Supercritical fluid technology(I), *News & Information for Chemical Engineers* **19**, 325-333.
2. Lee, Y. W. (2001), Supercritical fluid technology(II), *News & Information for Chemical Engineers* **19**, 457-467.
3. Kim, C. J. and D. R. Hahn (1980), The Biological Activity of a New Glycoside, Chiisanoside from *Acanthopanax chiisanensis* Nakai Leaves, *Yakhak Hoeji* **24**, 123-134.
4. Yook, C. S., Y. S. Rho, S. H. Seo, J. Y. Leem, and D. R. Han (1996), Chemical Components of *Acanthopanax divaricatus* and Anticancer Effect in Leaves, *Yakhak Hoeji* **40**, 251-261.
5. Won, B. P., S. B. Kang, J. H. Cho, H. S. Kim, J. H. Shin, J. H. Ko, C. S. Yook, Y. S. No, and I. H. Kim (1994), Studies on the quality control method of crude drug preparation(XII): Studies on the analysis of *Acanthopanax Cortex*, *The Report of National Institute of Health* **31**, 572-577.
6. Lee, Sueng Bum, Kyung Ai Park, and In Kwon Hong (1999), Isolation of functional fatty acid in cosolvent induced SFE process, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **10**, 438-444.
7. Lee, Y. Y., K. Y. Hwang, J. D. Kim, B. C. Lee, and J. S. Chon (1990), Process development for extraction of useful components from plant materials(III), *KIST Research Report* N617(1)-3919-6.