

초임계유체 추출 기술 및 상업화 현황

¹주 영 운 · ¹이 문 영 · ²우 문 제 · 변 상 요†
¹(주)유맥스, ²광동제약(주), 아주대학교 생명분자공학부 생명공학전공
(접수 : 2005. 9. 30., 게재승인 : 2005. 10. 23.)

The Current Status of Supercritical Fluid Extraction Technology and Industrial Applications

Young-Woon Ju¹, Moon Young Lee¹, Moon Jea Woo², and Sang Yo Byun†

¹U-max Co., Ltd., ²Kwang Dong Pharmaceutical Co., Ltd., Department of Biotechnology, Ajou University

(Received : 2005. 9. 30., Accepted : 2005. 10. 23.)

Because of their unique properties, supercritical fluids have been known as one of the most promising materials for the future technology. Supercritical fluid technologies have been widely applied to various operations such as extraction, impregnation, nano-particle generation, oxidation, reaction etc. Industrial applications, especially their successful usage of supercritical fluid, have been reviewed. A special case for the first successful industrial application of supercritical CO₂ extraction in Korea was reviewed. Its unique characteristics of enriched antioxidant, 'v-tocopherol' enabled this industrial application in Korea in spite of its low market price. Also its size and operation conditions were known as world records.

Key Words : Supercritical fluid, extraction, industrial application

서 론

2004년 5월 식품안전청 개정 고시 제2004-41호에 의하면 국민에게 안전한 식품을 제공하고, 신기술의 도입을 통하여 식품산업체 발전의 향상에 기여하기 위해 식용유지 등 추출시 초임계 추출법 사용이 인정되었다. 이는 Baron Cagniard de la tour이 초임계상의 존재를 보고한지(1, 2) 약 200년만이고 또한 1978년 카페인 제거 공정에 초임계 추출이 상업화된지 사반세기만의 일이기도 하다. 지금까지의 제품 생산기술은 단순한 경제 논리를 앞세워, 제품 생산에서 어쩔 수 없이 공기, 물 그리고 땅에 심각한 환경오염을 유발시킨 후에 이를 다시 사후 처리하는 기술 (End of Pipe Technology)에 의존하여 왔다. 식품의 경우, 증류법과 유기용매 추출법등이 사용되어 왔으나, 증류법은 너무 높은 비등점으로 인하여 고온에 의한 유효성분의 분해 및 파괴 등 문제점을 해결할 수 없었고, 유기용매 추출법은 적절한 용매의 선택, 유기용매의 잔존, 용매제거의 어려움, 환경오염 등의 문제점을 갖고 있다(3). 우루과이라운드 이후 개도국의 산업화와 개발정책에 영향을 주고 있는 그린

라운드는 환경 문제를 무역과 결부시키고 있어 수출 의존도가 매우 높은 우리나라로서는 심각하지 않을 수 없다. 현재 우리나라의 환경 기술은 미국, 일본, EC 등의 환경기술수준을 100으로 할 때, 수질 정화 기술 85%, 프레온 가스 대체 물질 개발 기술 40~50%, 폐기물 소각기술 20%에 불과한 현 상황에서 「더 푸른 지구」를 위한 새로운 청정 기술에 초유의 관심이 제고되고 있다(4).

초임계 추출법은 초임계 유체의 장점을 이용한 증류(distillation)와 추출(extraction)의 원리가 같이 적용되는 복합 기술의 성격을 갖기 때문에(5) 화학공정 중 분리공정이 설비비용과 운전비용의 60~70%를 차지함을 고려할 때 상당히 경제적인 공정방법이다. 초임계 유체는 압력 온도의 조작에 의하여 고밀도 상태에서 저밀도 상태의 어떤 조건 설정도 가능하기 때문에 분획 및 분리 등의 선택성이 뛰어나서 고순도의 제품을 얻을 수 있고, 추출 용매를 손실 없이 거의 완전하게 회수할 수 있으며, 잔존 용매가 없는 정제물을 얻을 수 있다(6). 또한 초임계 유체를 이용한 기술은 높은 용해력, 물질 이동과 열 이동이 빠르고, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력으로 인한 미세공으로의 빠른 침투성 등과 같은 초임계유체의 장점을 이용하여 기존의 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등의 공정에서의 저효율, 저품질, 저속, 환경에 대한 악영향 등과 같은 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 주목받고 있다(5-8).

† Corresponding Author : Department of Biotechnology, College of Engineering, Ajou University, Suwon, Kyunggi 443-749, Korea
Tel : +82-31-219-2451, Fax : +82-31-219-2394
E-mail : sybyun@ajou.ac.kr

초임계 유체는 온도와 압력 조절만으로 물성 조절이 용이하므로 반응과 분리 등의 공정에 이용하면 단일 용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매 특성을 얻을 수 있다. 이와 같은 초임계 유체 기술은 상온에서 기체 상태인 물질을 초임계 유체로 선정하는 경우, 잔존 용매의 문제를 해결할 수 있으며, 이산화탄소와 같이 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매를 사용하게 되면 무독성, 환경친화성 공정개발이 가능하다(9, 10). 초임계 유체로서 물과 청량음료 등에 이용되어온 이산화탄소를 가장 많이 이용하는데, 이산화탄소는 그 임계 압력이 7.4 MPa이고, 임계 온도가 31°C로 낮아 일반적으로 초임계 조건을 만들기 쉽고, 이산화탄소는 비용이 저렴하면서도 자체가 독성이 없고, 추출 대상 물질과의 반응성과 부식성이 없을 뿐 아니라 회수가 용이하여 가장 선호되고 있다(11). 초임계 이산화탄소는 비극성 용매로서 유지와 같이 극성이 낮은 물질의 추출에 다양하게 활용되고 있다. 또한 알코올과 같은 극성을 지닌 물질을 일부 첨가함으로써 초임계유체의 극성 변화를 쉽게 유도할 수 있어 즉, 용해력을 현저하게 바꿀 수 있어, 트리글리세라이드 외의 유지 성분들의 추출에 활용할 수 있는 장점도 가질 수 있다. 따라서 초임계 유체 기술은 제품생산 공정 내에서 각종 오염원(공기, 물, 땅)의 발생을 원천적으로 방지하거나 최소화할 수 있을 뿐 아니라 인간의 건강과 환경에 대한 유해성을 원천적으로 방지함으로써 전통적인 제품 생산기술에 대비하여 경제적 이득을 가져올 수 있는 첨단 분리기술의 하나이다.

초임계유체의 물성

초임계 유체란 임계온도와 압력이상에서 있는 유체로서, 유체의 용해력을 강조하는 의미에서 '농축기체'로 부르기도 한다(8). 기존 용매의 물성은 분자의 종류와 분자 간 상호작용에 따라 결정되기 때문에 비압축성인 액체용매는 분자간 거리가 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 이에 비해 초임계 유체는 압력과 온도를 변화시킴으로써 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성(용해도, entrainer 효과), 전달 물성(점도, 확산계수, 열전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 clustering 상태를 조절할 수 있다. 초임계 유체의 밀도는 액체의 밀도와 비슷한 값을 가지고 점도는 기체의 수배 정도 밖에 되지 않으며 확산 계수는 액체의 1,000배 정도로 큰 성질을 갖고 있다. 특히 초임계 유체에서 밀도 변화와 용매 분자의 집단화로 인하여 독특한 성질을 띠게 된다. 용질 주위의 국부 밀도(local density)는 일괄 밀도(bulk density)보다 훨씬 높다고 한다. 즉, 용매 주위의 분자 수는 임계 압력 주위에서 상당히 변화한다고 알려져 있다. 따라서 초임계 유체는 임계점 부근에서의 물성이 적은 온도변화에도 크게 변화하기 때문에 에너지 절약공정으로의 개발도 이루어지고 있다. 즉, 이산화탄소의 온도가 임계온도보다 높은 때는

기체는 가압하여도 액화하지 않는 것을 볼 수 있다. 이 기체를 임계압력이상으로 가압하면 초임계 이산화탄소가 된다.

이산화탄소의 환산압력-환산밀도의 관계를 살펴보면 이산화탄소의 임계밀도는 0.47 g/cm³ 정도이다. 이 그림에서 이산화탄소는 환산온도가 0.9~1.2인 영역에서 환산압력이 1.0보다 커짐에 따라 용매의 환산밀도는 0.1에서 2.5로 증가하게 된다. 그러나 환산압력이 1.5가 되면 초임계 유체는 팽창하게 되고 액체에 상당하는 밀도를 유지하기 위해 10보다 큰 환산압력이 요구된다. 임계온도이상의 유체의 밀도가 액체에 상당하는 밀도를 갖도록 가압하면 용매와 용질 분자들 각각의 상호작용을 증가시킬 수 있으며 이는 분산성, 극성, 수소결합과 같은 상호작용이 온도 압력에 따라 달라진다(8, 11).

초임계 이산화탄소의 밀도와 점도를 살펴보면, 임계압력인 73.8 bar 이하에서는 압력의 증가에 따라서 점도가 거의 증가하지 않으며 이 때 기체의 점도는 약 0.02 cP이다. 그러나 점도는 초임계 영역에서 압력이 높아짐에 따라서 증가하지만 300~400 atm의 높은 압력에서도 그 값은 일반 유기용매 점도의 1/10 정도로 작은 0.06 cp 정도이다. 같은 압력 하에서는 초임계 이산화탄소의 점도는 온도가 감소하면서 증가한다. 특히 37°C에서는 압력이 90 bar의 0.032 cP에서 100 bar의 0.058 cP로 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 초임계 이산화탄소 내에서 용질의 확산계수가 보통의 액체용매 내에서보다도 10-100배가 큰 것을 알 수 있다(12).

일반적으로 용매의 용해력은 용매의 밀도와 밀접한 관계를 갖고 있기 때문에 액체와 비슷한 밀도를 갖는 초임계 유체도 액체 용매와 마찬가지로 액체나 고체를 용해하는 능력을 갖게 된다. 따라서 압력과 온도를 변경시킴으로써 용해력(밀도)을 조절할 수 있는 초임계유체를 용매로 사용하면 용질성분을 선택적으로 추출할 수 있고, 추출 후에 추출용매와 용질을 쉽게 분리할 수 있다. 또한 초임계 유체는 점도가 작으므로 추출대상으로의 침투성이 좋아 추출효율이 향상되고 확산계수가 크므로 평형에 빨리 접근한다. 초임계 유체를 용매로 사용하면 액체 용매를 사용할 때 문제가 되는 표면장력에 의해서 발생하는 wetting 문제가 일어나지 않는 등 여러 가지 장점을 지니게 된다. 초임계유체의 용해력을 살펴보기 위하여 이산화탄소에 대한 naphthalene의 용해도를 살펴보면, 압력이 낮아 이상기체에 가까운 이산화탄소에는 용해력이 없으므로 용해도는 naphthalene의 증기압에 의하여 결정된다. 따라서 온도가 일정할 때 전압이 증가하면 용해도는 감소한다. 그러나 압력이 계속 증가하면 이산화탄소의 밀도가 증가하게 되므로 용해도는 증가하기 시작한다. 압력이 이산화탄소의 임계압력(72.9 atm)에 이르면 이산화탄소의 밀도가 급격히 증가함에 따라 naphthalene의 용해도도 급격히 증가한다. 임계압력을 훨씬 넘으면 압력이 증가하여도 밀도가 완만하게 증가하므로 용해도도 완만하게 증가한다. 온도가 용해도에 미치는 영향은 단순하지 않아서 압력이 60 atm 이하일 때와 120 atm을 초과할 때는 온도가 높으면 용해도는 커진다. 그러나 압력이 60 atm과 120 atm 사이에서는

온도가 올라가면 용해도는 오히려 감소한다. 이 현상을 역행증발현상 (retrograde vaporization)이라고 하는데 이것은 용해도에 미치는 두 가지 요인이 압력영역에서 서로 상반되게 작용하기 때문이다. 온도가 높아지면 naphthalene의 증기압이 커지게 되므로 이것은 용해도를 증가시키는 요인이 되는 반면 이산화탄소의 밀도가 감소하게 되므로 이것은 용해도를 감소시키는 요인으로 작용하게 된다. 압력이 60 atm이하 120 atm이상일 때는 이산화탄소의 밀도가 온도변화에 따라 민감하게 변하지 않으므로 이때는 증기압이 지배적인 요인으로 작용하여 온도가 높아지면 용해도도 커진다. 그러나 압력이 60~120 atm인 중간영역에서는 온도상승에 따른 밀도의 감소요인이 더 지배적인 요인으로 작용하여 온도가 높으면 용해도는 온도가 낮을 때보다 더 작게 된다. 압력이 60 atm일 때와 120 atm일 때는 이 두 요인이 평형을 이루어 용해도는 온도와 무관하게 같은 값을 나타내는 것이다. 초임계유체에 대한 용해도는 용질의 증기압과 용질과 용매사이의 상호작용 등 두 가지 요인의 상승효과로 커지게 된다. Naphthalene-이산화탄소계의 경우에서 보면 압력이 200 atm일 때 naphthalene의 실제 용해도는 이산화탄소를 이상기체로 보고 단순히 naphthalene의 증기압으로 계산된 값보다 10,000 배나 큰 값을 나타내고 있다. 경우에 따라서는 초임계 유체에 녹는 용해도 실험치가 계산치보다 10^{10} 이상 되는 때도 있다(2). 특히 고분자물질 또는 극성화합물에 대하여 초임계 상태의 이산화탄소의 용해력을 더 증가시키기 위해서는 0-20 mole%의 비극성과 극성 공용매 (cosolvent) 또는 개조제 (modifier)를 첨가한다. 공용매는 이산화탄소가 용질과 작용하는 힘보다 더 강하게 상호작용하게 해준다. 초임계 이산화탄소에 약간의 alkane 공용매를 첨가하면 탄화수소의 용해도를 상당량 증가시킬 수 있다. 이상의 초임계 유체의 용해력 특성을 정리하면 다음과 같다. (1) 용해도는 압력이 높아지면 증가한다. 특히 임계점 근처에서는 초임계유체의 밀도가 급격하게 증가하므로 용해도가 급격하게 증대한다. (2) 초임계 유체의 용해력은 밀도가 액체의 밀도에 접근함에 따라 액체 용매의 용해력과 같아진다. 초임계유체는 온도가 높을 때 용질의 증기압이 커지므로 초임계유체의 용해력이 액체 용매의 용해력보다 큰 경우도 있다. (3) 용해도는 온도 상승에 따라 용질의 증기압과 초임계 유체의 밀도의 영향을 받아서 증대하거나 감소한다. 초임계 유체의 밀도가 일정할 때 용해도는 온도가 상승하면 증가한다. (4) 용해도는 용매의 밀도가 커지면 증가하지만 용해도의 차이는 초임계 유체의 한 가지 물성만으로 설명할 수는 없다. 초임계유체 용매와 용질의 성질이 유사하면 용해도가 커진다(11, 13, 14)

초임계 유체의 적용 분야

식품과 의약의 질적 안정성에 대한 일반 소비자의 의식이 높아지고 있다. 또 식품에 대한 영양이나 독성성분의 함량에 대한 규제가 강화되고 있다. 따라서 단순히 천연물을 모방하여 합성한 식품류의 사용이 줄어들고 있으며,

“천연”제품에 대한 선호도가 증대되는 등 소비자의 성향이 크게 변화되는 추세에 있다. 이와 같은 “천연”이 좋다는 일반 소비자의 믿음은 특히 식품, 향신료, 향수, 의약 분야 등에서 천연물 산업이 성장하는데 긍정적인 영향을 미치고 있다. 그러므로 생산자나 소비자의 안정성은 의식의 여지없이 새로운 제품이나 공정을 개발하는데 주요 구비조건이다. 지금까지 천연추출물을 얻어내기 위해 사용하는 대부분의 유기용매가 할로젠족 탄화수소가 주종을 이루고 있고 이들은 인화성, 위험성, 유독성, 발암성의 가능성이 있는 것으로 알려지면서 이들을 사용하는데 대한 규제가 강화되고 있으며, 동시에 사용 후의 유기용매를 재생하는데 드는 높은 비용 등으로 인하여 천연물 추출정제 산업의 성장을 방해하는 요인으로 작용하여 왔다. 따라서 앞으로는 기존 합성 물질의 경쟁력을 억제하면서 소비자의 선호도와 각종 규제를 피할 수 있으며 경비축면에서도 경쟁력이 있는 대체 추출 기술에 대한 관심이 제고되고 있다. 한 가지 중요한 기술적인 대안으로는 지난 20여 년간 국제적으로 전통적인 유해매체를 사용하는 분리 추출기술을 대신하는 “초임계 용매 추출 기술”이다. 이 신기술에서는 이산화탄소와 같이 순수하고, 안정하며, 저렴하고 독성이 없으며 인화성이 없고 원천적으로 환경친화적인 물질을 추출 용매로 사용하고 있다. 또한 이 초임계 용매 추출 방법은 분리에 필요한 에너지의 수요가 전통적인 방법에 비하여 낮은 장점이 있다.

초임계 유체 추출기술은 기존의 기술로는 분리가 어려웠던 이성질체, 열변성 혼합물의 분리, 고분자물질의 정제, 천연식물로부터 의약, 향료와 같은 유효성분의 분리 등을 비롯해서 에너지 절약형 무공해 공정개발 등 그 응용범위가 넓으며, 최근 상업화가 활발히 진행되는 첨단 분리 기술의 하나이다(10, 15, 16).

추출과는 반대로 어떤 성분을 고체 내로 넣는 것은 impregnation, infiltration 또는 infusion이라고 한다. 액체 용매를 이용하는 전통적인 코팅 공정에서는 액체 용매의 높은 점도 때문에 좁은 틈 속으로 침투할 수가 없으며 임계온도 이하의 기상을 이용하는 경우 기상의 용매는 좁은 모세관과 같은 공간에서 응축하여 액상이 된다. 초임계 유체는 낮은 점도와 높은 확산도를 갖고 있을 뿐 아니라 결코 응축되지 않는다. 더욱이 용질의 초임계유체에서의 용해도는 유체의 온도와 압력의 변화 그리고 entrainer의 첨가에 의해서 조절되기 때문에 효과적으로 많은 양의 precursor가 모세관과 같은 좁은 공간 속으로 들어가게 할 수 있다. 유효성분이 포함된 초임계 유체가 세공이 많은 고체를 잘 침투하는 성질을 이용하여 염색공정, 나무에 biocide (tebuconazole, 2-thiocyanomethylthio benzothiazole, propiconazole, pentachlorophenol)을 넣는 기술, polymer에 의 약품을 넣는 기술, 그리고 template에 용질을 채워 넣는 공정, 古書보전기술, 식품에의 향 첨가 기술 등이 개발되었다(17).

초임계 유체 크로마토그래피 (Supercritical fluid chromatography, SFC)는 1962년 Turner 등에 의해 최초로 개발되어 1981년 Novotny와 Lee 등에 의해 개발된 capillary SFC로 인해 급격한 성장을 하였는데, 점도가 낮고 확산도가 큰 초임계 유체를

이동상으로 사용하므로 HPLC 분석에 비하여 분석시간이 1/3에서 1/10까지 단축된다. 더욱이 HPLC와는 달리 SFC는 컬럼을 비활성화시키지 않고 보다 빨리 평형상태에 도달하기 때문에 보다 안정한 머무름 시간을 가져온다. 의약, 식품, 고분자, 향료 분야 등에서 불포화 지방산, 향 성분 추출, 비타민, Ginsenoside 추출물, 잔류 용매와 농약, 불순물, 카바마이트 등에 대한 초임계 유체 크로마토그래프 분석법이 개발되어 왔다. 특히 최근에는 의약분야에서 가장 관심이 있는 분야 중의 하나인 광학이성질체 (ibuprofen, flubiprofen)를 분리하는 데에도 매우 훌륭한 결과를 보여주고 있다.

초임계 유체를 이용하여 다공성 고체에서 잔류용액을 제거하는 경우에는 기체-액체의 계면이 생기지 않음으로 모세관력에 의한 심한 수축과 균열을 방지할 수 있어서 고품질 물질의 형태를 유지하며 건조를 할 수 있다. 미세한 생물체는 매우 많은 세공으로 이루어져 있기 때문에 이를 원형 그대로 보관하기 위해서는 초임계 건조공정을 활용하여야 한다. 미국의 Polaron Co.에서는 모기나 진드기 등의 체액을 제거하기 위하여 초임계건조공정을 제안하였다. 일반적인 건조 방법으로는 건조과정에서 capillary force가 작용하여 본래의 구조를 잃어버리게 된다. 따라서 초임계 이산화탄소를 이용한 건조 방법으로 체액을 제거한 뒤 SEM를 이용하여 내부의 구조를 관찰할 수 있었다. 고고학 분야에서는 고유물 보존을 보다 향상시키기 위해서 저온 초임계 건조공정을 이용하고 있다.

초임계 상태의 물 ($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 218 \text{ atm}$)은 수소 결합이 약해지면서 유전체상수 (dielectric constant)가 상온 상압의 물이 갖는 80으로부터 10 이하로 떨어진다. 즉 극성용매에서 비극성용매가 된다. 물의 해리상수는 10^{-14} 에서 초임계 상태에서는 10^{-23} 으로 변한다. 초임계수는 유기화합물의 용해도가 매우 높고, 산소와 같은 기체와 완벽하게 혼합되기 때문에 반응물들이 단일 상으로 존재하게 된다. 따라서 일반적인 산화 반응의 율속 단계인 기-액, 액-액 간의 물질 전달 속도 저항이 없어지게 되어 산화 반응 속도가 매우 빠르다. 더욱이 초임계 상태의 고온의 물은 열용량이 높고, 열전달 속도가 빨라 균일한 반응온도를 얻을 수 있으며 반응열을 효율적으로 회수할 수 있다. 초임계수 산화반응공정 (SCWO, supercritical water oxidation)은 $400\text{--}600^\circ\text{C}$, 압력은 200-350 bar에서 주로 이루어지며 오염물질의 체류 시간이 1-5 min으로 매우 짧음에도 불구하고 유기오염물질의 99.9% 이상이 산화된다. 또한 반응생성물이 환경에 무해한 CO_2 와 H_2O 이므로 이차 오염이 없으므로 공정수로서 재이용이 가능하다. 그러나 초임계수의 이러한 특성은 단점으로도 나타난다. 고온, 고압 그리고 높은 산화분위기 때문에 반응기의 부식이 매우 심하다. 특히 할로겐 원소가 함유된 화합물로 이루어진 폐수를 SCWO로 처리하는 경우에는 적절한 재질의 선정 또는 부식 방지 기술과 반응기내에 석출된 염의 적절한 제거기술 등 해결되어야 할 문제점을 가지고 있다. 최초의 초임계수산화 상업화 예는 1994년 미국의 Eco Waste Technologies (EWT)가 설치한 Huntsman사에 설치한 것으로 하루에 약 50톤의 폐수를 처리할 수 있다. 국내에서도 한화석유화학 중앙연구소와 한국화학연구소가 공동 연구를 통해 MNT/DNT 폐수

의 초임계수 산화 공정을 개발하였고, 국내 최초로 상업화에 성공하였다

초임계 유체는 기체와 같은 낮은 표면장력을 가지고 있기 때문에 세공구조에도 쉽게 침투하고 용질의 확산계수가 액체에서의 값과 비교할 때 10배 이상이 크기 때문에 물질전달 속도가 커서 용이하게 오염물질을 부품으로부터 제거할 수 있다. 또한 용매에 대한 용해력 (solvent power)은 일반적으로 용액의 밀도에 비례를 하는데 초임계의 밀도가 액체와 비슷하기 때문에 상당한 용해력을 갖는다. 더욱이 초임계 상태에서는 압력이 조금만 변하더라도 연속적으로 기체에서부터 액체에 이르는 범위의 밀도조절이 가능하며 따라서 용해력을 압력에 따라 민감하게 조절할 수 있다. 초임계 유체 세정제중에서 가장 널리 이용되고 있는 대표적인 세정제는 초임계 이산화탄소이다. 초임계 이산화탄소는 수계 세정제와 견줄만한 장점을 지니고 있다. 우선 환경을 파괴하지 않으며, 활성이 없고, 독성이 없을 뿐 아니라 가격도 매우 싸다. 오염물질은 쉽게 농축되고 쉽게 이산화탄소와 분리되어 가치 있는 물질을 회수하거나 폐기물을 처리하기가 유리하다. 더욱이 이산화탄소는 계속하여 순환하면서 사용하기 때문에 세정제를 폐기하는 문제도 없고 활성이 떨어지지 않아서 운전비용도 적게 든다. 이산화탄소는 부품에서 쉽게 제거되어 잔사나 부식의 문제가 전혀 없는 장점이 있다. 반면 최대의 단점은 세척장치가 고압으로 제작되어야 하기 때문에 장치의 제작비가 높다. 그러나 초임계 이산화탄소의 세정능력, 낮은 운전비, life cycle cost 등을 고려하여 분석한 결과 많은 응용분야에서 유리한 것으로 알려지고 있다. 이외에도 초임계 유체는 입자제조, 고분자합성, 초임계유체 화학반응 등에 이용되고 있다.

상업화 현황

초임계유체를 이용한 추출공정 중 가장 먼저 상업화된 예는 1978년 독일의 HAG AG사의 카페인 제거된 커피 제조 공정이다. 그 후 1982년 SKW-Trostberg사의 hops 추출 그리고 몇 년 후 SKW사의 tea decaffeination 공장이 가동되었다. 커피에서 카페인을 추출하는 공정으로 기존에는 dichloromethane을 사용하여 왔으나 인체 유해성으로 인하여 잔존용매를 전혀 남기지 않는 초임계 공정으로 대체되었다. 초임계 이산화탄소를 추출 용매로 사용하면 확산계수가 커서 카페인의 물질전달이 용이하고, 표면장력이 낮아 커피 원두 내로 침투가 용이하기 때문에 추출효율이 매우 높아진다. 특히 초임계상태의 이산화탄소는 카페인과 같이 낮은 분자량을 갖는 비극성 물질은 잘 용해하지만 커피향과 관계있는 극성의 carbohydrates 또는 peptides 등은 제한적으로 용해되기 때문에 향을 그대로 커피에 남겨두고 카페인을 제거할 수 있게 한다. 초임계 추출공정에 의해 커피 원두에 포함되어 있던 0.7~3%의 카페인 함량을 0.02% 이하로 감소시킬 수 있다. 현재 초임계 이산화탄소를 이용한 decaffeinated coffee가 전 세계적으로 연간 약 100,000톤 이상이 생산되고 있다(13, 16, 18-22).

맥주의 쓴맛을 내는 hop 향의 추출하는 경우 주로 사용되었던 용매는 dichloromethane으로 인체에 미치는 독성이 문제가 되었다. 이에 반해 초임계 이산화탄소를 추출용매로 사용할 경우 hop의 주요 성분인 humulone 혼합물을 99%까지 추출할 수 있고 추출액에 유기용매가 존재하지 않으며 추출된 hop 향이 산화되거나 중합되지 않는다. 또한 초임계 이산화탄소를 이용해 추출할 경우 수율은 dichloromethane을 용매로 이용할 경우와 비슷하지만, 추출물의 색깔, 조성과 조직 (structure)을 조절하기가 용이하다 (23). 초임계 이산화탄소에 의하여 담배에 포함되어 있는 인체에 해로운 니코틴을 aroma의 손실을 최소화하면서 니코틴 초기농도의 약 94.7% 정도를 제거할 수 있다(24, 25).

Table 1. Selected examples of the commercial scale supercritical CO₂ extraction plants

Process	Manufacturer
Coffee Decaffeination	Kaffee HAG AG, Bremen, Germany;
	General Foods, Houston, Texas;
	Hermesen, Bremen, Germany;
	SKW-Trostberg, Poszillo, Italy
Tea Decaffeination	SKW-Trostberg, Munchmuenster, Germany
Fatty Acids from spent Barley	Marbert GmbH, Dusseldorf, Germany
Nicotine Extraction	Philip Morris, Hopewell, Virginia
Rose-Residual Oil SCE	Kerr-McGee, Oklahoma City, Oklahoma
CO ₂ Refining Extracted Pyrethrum	Agrofarm, United Kingdom
Hops Extraction	Pfizer Hops Extraction, Sydney, Nebraska;
	Hopfenextraktion, HVG, Barth, Raiser & Co.;
	Wolnzach, Germany;
	Hops Extraction Corp. of America, Yakima, Washington;
Hops Extraction and Spices	J.I. Haas, Inc., Yakima, Washington;
	Carlton, United Breweries, United Kingdom
	SKW-Trostberg, Munchmuenster, Germany;
	Pauls & White, Reigat, United Kingdom
Flavors Extraction	Camilli Albert & Louie, Grasse, France
Flavors/Aromas	Flavex GmbH, Rehlingen, Germany
Corn Oil	Mohri Oil Mills, Japan
	Mohri Oil Mills, Japan;
	Fuji Flavor, Japan;
Color Extraction -Red Pepper	Sumitomo Seiko (Uhde facility), Japan;
	Yasuma (Mitsubishi Kokoki facility), Japan;
	Hasegawa Koryo (Uhde facility), Japan;
	Takasago Foods (Mitsubishi Kokoki facility), Japan
Sesame Oil Extraction	U-max Co.,Ltd., Korea

초임계 이산화탄소를 이용하여 향을 추출하는 경우에는 steam distillation, solvent extraction, 또는 cold presson 등의 방법에 비하여 질이 우수한 향을 얻어낼 수 있기 때문에 상업화되는 향의 종류가 늘어나고 있다(26-28). 초임계유체를 이용하는 기술로서 이산화탄소 이외에는 초임계 프로판을 이용하여 catalytic hydrotreating하기 전에 heavy hydrocarbon으로부터 catalyst poison (유기금속화합물 포함)을 함유하는 고분자량의 asphaltenes을 추출하는 공정을 들 수 있고 다른 예로서는 Kerr- McGee사에서 1950년대에 개발된 ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction) 공정으로 이는 상압 또는 진공 증류에서 나오는 잔사유로부터 펜탄을 이용하여 윤활유나 cat-cracker 원료를 추출하는 공정으로 석유값 파동이 있을 후 에너지 비용이 매우 상승된

1970년대 후반에 건설되었다. 이러한 초임계유체 추출기술을 이용하는 식품 의약품 분야의 상업화 예를 정리하면 Table 1과 같다.

초임계유체 추출기술을 이용한 유망한 기술 중의 하나가 초임계 세정이다. 초임계 이산화탄소를 이용하면 perchloroethylene을 사용하는 기존 dry-cleaning 기술이나 1,1,1-trichloroethane이나 tetrachloromethane과 같은 유기염소 화합물을 사용하는 세정공정을 청정공정으로 대체할 수 있다. 드라이클리닝 산업에서 사용하는 perchloroethylene (CCl₂ = CCl₂)은 불활성이고 값이 싸지만 독성이 있고 (PEL = 100 ppm) 미생물로 분해되지 않으며 발암물질로 의심이 되는 물질이다. 대체세정제인 이산화탄소는 perchloroethylene에 비하여 용해력이 낮기 때문에 불소나 실리콘을 함유한 CO₂ philic 계면활성제를 사용하면 이러한 문제가 쉽게 해결된다. CO₂ philic 계면활성제는 polysiloxane과 불소계 화합물이며 특히 불소계 화합물이 효율적이어서 고분자나 물 등을 이산화탄소 내에 분산시킬 수 있다. 현재 미국의 Micell Technologies Inc. (Miclean™ system)의 Hanger사에서는 계면활성제를 함유하는 초임계유체를 이용한 dry cleaning하는 기술을 상업화하여 2000년말까지 45개의 franchise 점포가 성공리에 운영하고 있다. 초기투자비는 기존의 것보다 3배 정도로 비싸지만 낮은 운전비 때문에 3년 내에 투자비를 회수하게 된다. 미세한 정밀장치를 세정하는 경우 capillary force에 의하여 피세정물의 변형없이 세정할 수 있기 때문에 초임계세정은 반도체 제조공정 또는 micro machine 제조시 미세 틈새의 오염물질을 제거하는데 최근 관심이 증대되는 분야이다.

식품산업에서는 액체용매 추출을 할 경우 널리 쓰이는 염화메칠렌과 같은 유독성 용매가 잔류하게 되나, 초임계용매를 이용할 경우 이런 문제가 해결될 뿐 아니라 글리세리드, 식용유 등을 여러 성분으로 분별할 수 있으며, 액체 이산화탄소에 비해 초임계 이산화탄소의 용해력은 매우 우수하고 그 추출속도는 약 2.5배 정도이기 때문에 응용분야는 매우 다양하다. 보다 구체적인 상업화 현황은 다음과 같다.

커피에서 카페인 추출

1987년 서독의 HAG AG사에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 커피의 카페인을 제거하는 plant를 완공하여 현재 가동 중으로 40m³의 추출탑 4기로 연간 20만톤을 처리하고 있다. 이 공정에서는 이산화탄소를 연속적으로 순환시키며 카페인을 추출하데 많은 수분이 포함된 커피 원두를 추출탑에 넣고 90°C, 160~220 bar의 이산화탄소를 통과시키면 카페인이 이산화탄소에 확산되어 나온다. 추출된 카페인은 세척탑에서 물로 세척된 후 세척수와 카페인은 탈기조에서 이산화탄소와 분리하고 증류탑에서 물과 카페인이 서로 분리된다. 이 공정에 의해 커피 원두에 포함되어 있던 0.7~3%의 카페인 함량을 0.02% 이하로 감소시킬 수 있었다.

홉 향의 추출

맥주의 쓴맛을 내는 hop 향의 추출하는 경우 지금까지 주로 사용된 용매는 dichloromethane으로 인체에 미치는 독

성이 문제가 되고 있다. 이에 반해 초임계 이산화탄소를 추출용매로 사용할 경우 hop의 주요 성분이 humolone 혼합물을 99%까지 추출할 수 있고 추출액에 유기용매가 존재하지 않으며 추출된 hop 향이 산화되거나 중합되지 않는다. 또한 초임계 이산화탄소를 이용해 추출할 경우 수율은 dichloromethane을 용매로 이용할 경우와 비슷하지만, 추출물의 색깔, 조성과 조직 (structure)을 조절하기가 용이하다. 6.5m³의 추출 조를 연간 5000톤의 처리능력을 갖는 hop 추출 plant가 1982년부터 계속 가동 중이다.

담배에서 니코틴 추출

초임계 이산화탄소에 의하여 담배에 포함되어 있는 인체에 해로운 니코틴을 aroma의 손실을 최소화하면서 제거할 수 있다. 이 공정은 3단계 공정으로 이루어지는데 첫 단계는 초임계 이산화탄소에 의하여 aroma를 선택적으로 추출하여 먼저 batch에서 니코틴과 aroma가 제거된 담배에 주입되고 둘째 단계는 aroma만 제거된 담배에 수분을 공급하여 니코틴을 제거한 후 셋째 단계에서는 초임계 이산화탄소가 팽창하면서 aroma가 골고루 담배에 분산된다. 이런 경우 니코틴 초기농도의 약 94.7% 정도를 제거할 수 있다.

식용유 추출

콩이나 옥수수 등에서 트리글리세리드 (triglyceride)와 같은 기름을 추출할 때, 기존의 핵산으로 추출하는 경우에 비해 인 (phosphorous) 화합물이 낮은 기름을 얻을 수 있다. 최근에 펜실바니아 주립대의 Paul Barton 교수에 의하면 초임계 이산화탄소를 이용하여 콩에서 36% 바닐린을 추출하였는데, 이것은 수용성 에탄올을 용매로 이용할 경우 추출농도가 20% 정도인 것과 비교해 볼 때 매우 높은 것이며 추출 수율도 97%로 좋은 편이다. 더욱이 추출온도도 상온 근처이기 때문에 맛과 향료를 유지할 수가 있다고 보고하였다.

어유 분리

초임계 추출에 의한 어유 분리는 초임계유체 추출기술과 증류조작을 동시에 이용하는 것으로 이 기술에 의한 Fractionation 과정을 간단히 설명하면 (1) 추출탑 (Extractor)에서 지방산 ester를 용해한 초임계 이산화탄소는 (2) 정류탑 (Rectification column)으로 들어가 위에서 환류되는 지방산 ester와 증류된 후 (3) 가열기(Heater)에서 온도가 T₂까지 상승되어 용해도가 감소된 만큼 응축된 일부 지방산을 환류시킨다. 이산화탄소와 여기에 용해된 지방산 ester는 P₂로 (4) 팽창밸브 (Expansion valve)를 통하여 감압된 후 (5) 분리기 (Separator)에서 서로 분리되어 이산화탄소는 다시 (7) 압축기 (Compressor)에 의해 P₂까지 가압되고 (6) 열교환기 (Heat Exchanger)에서 T₁으로 맞춘 후 다시 추출탑으로 Recycle된다. 이상에서 기술한 운전방법에 의한 초임계 추출공정으로 추출압력이 150 bar 그리고 추출온도가 50℃ 이고, 분리압력 25 bar로 운전한 결과 어유 에스터 (fish oil ester)를 기체 크로마토그래피로 분석한 결과를 Table 2-2-3에 나타내었다. 이러한 방법으로 얻은 C₂₀ ester fraction을

원료로 하여 다시 한번 분획할 경우 C₂₀ ester의 수율은 79.8%, 순도 91.9%이지만 EPA를 기준으로 한 수율은 77%, 순도 48.2% 밖에 되지 않는다. 즉 탄소수의 차이에 의한 분획은 쉽게 잘 이루어지지만 이중결합 (double bond) 수의 차이에 의한 분획은 어려움을 알 수 있다. Suzuki 등과 Nilsson 등은 초임계 정류탑을 탐정 방향으로 온도구배를 주면 EPA와 DHA의 분리효율이 더 높아져서 40% 이상의 수율과 90% 이상의 순도로 EPA와 DHA를 농축할 수 있다고 보고하고 있다.

기타

일본에서는 3000~5000 psia의 압력에서 박테리아나 바이러스를 살균하면서 효소반응을 조절하였다. 이러한 초임계공정의 가장 큰 장점은 열에 의해 처리되면 잃게 되는 원래의 향기와 비타민을 그대로 유지하면서 효소반응을 할 수 있다는 것이다. 일본의 농수산부에서는 21개의 개인회사와 연구 consortium을 시작하여 계란, 꿀, 일용산물, 육류와 같은 식품의 고압처리 상업화를 추진하고 있다(29).

국내외 연구 현황

밀폐 용기에 담겨 있는 물질을 가열하던 중 기액 계면이 사라지는 현상을 관찰하던 Baron Cagniard de la tour이 초임계 상의 존재에 대해 1822년 보고하면서 시작된 초임계유체에 대한 연구는 1869년 Thomas Andrews에 의해 이산화탄소의 임계점 보고와 1879년 Hannary와 Hogarth에 의한 초임계 에탄올의 강력한 용매력에 대한 입증 실험 그리고 1906년 Buchner에 의한 초임계 이산화탄소의 용해력에 대한 보고와 1907년 Traube에 의한 초임계유체에 대한 개념이 완성되게 되었으나, 1960년대에 이르러서야 초임계유체를 이용한 추출의 본격적인 연구와 응용예가 보고되었다. 1999년 산업자원부에서 조사한 초임계 관련 미국, 유럽 및 일본 등에서 출원된 특허 건수는 총 3558건 중 미국이 약 64%, 유럽연합 약 18%, 일본 14%, 한국과 러시아가 약 2%이다. 미국의 경우 추출, 정제 및 설비 관련 부분인데, 추출 및 정제에 관련된 핵심 특허의 출원 건수는 오히려 독일이 많은 특징을 갖고 있다. 국내의 경우 역시 내국인 출원 건수는 13건으로 나머지는 미국과 프랑스인이 출원하고 있는 실정이다(30).

2003년 1월 현재 특허 출원 건수는 200건으로 이중 70건이 등록되었다(Fig. 1). 아이템별로 보면 Taxol 관련 특허 30%, EPA/DHA관련 16%, 항생제관련 6%, 알칼로이드, 페릴알콜, 글루칸, 난황, 리코펜 슈크로즈에스테르, 글리세리드 관련 각각 3%씩 출원되었고 그의 27%가 출원되어 있다. 기술분야를 보면 추출관련 24건과 입자제조/에어로졸 14건, 환경/폐수처리분야 8건, 반응 5건, 페인트분부, 에너지/냉각, 장치/공정 각각 4건씩, 세정, 발포 각각 3건, 고분자 공정 1건 등이 등록되었다(Fig. 2). 이와 같은 특허 상황은 앞서 살펴본 추출과 정제쪽에 집중되어 있는 상용화 현황과 상당히 긴밀한 관계가 있으며, 또한 향후 상용화는 추출 정제 이외의 분야로 확대될 것임을 시사하는 바가

있다.

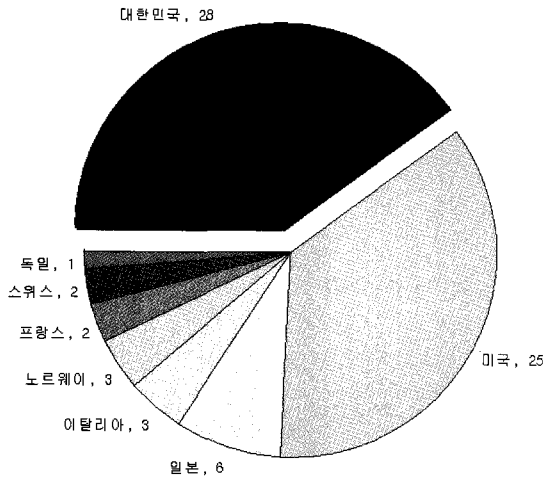


Figure 1. 국내 초임계 관련 등록 특허(출원인 중심으로).

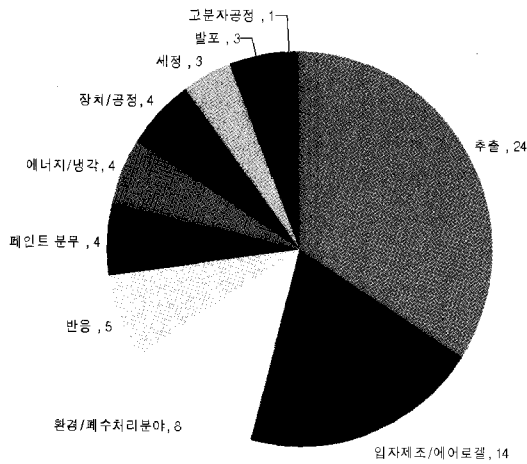


Figure 2. 국내 초임계 관련 등록 특허(기술분야 중심으로).

국내 상업화 현황

그동안 국내 초임계 기술은 주로 대학이나 연구소에서 기술 개발 단계에 머무는 등 상업화 실적은 거의 없었다. 초임계 기술이 일부 초임계수 산화를 이용하는 유기폐수 처리에 이용되거나, 100 / 1 이하 수준의 시설을 이용하여 일부 향장 원료 추출에 활용되고 있지만, 추출 분야에선 진정한 의미의 초임계추출의 상업화는 외국과 비교하여 상당히 뒤떨어져 있었다. 이는 그동안 국내 초임계유체 기술 개발에 기업의 참여가 미비하여 상업화에 기초를 둔 연구 개발이 미흡했던 결과라 생각된다.

최근 국내 한 벤처기업에서 초임계 기술을 이용하는 기능성 참기름 추출을 상업화하여 관심을 끌고 있다. (주)유맥스는 2004년 8월 중앙일보를 통해 초임계 이산화탄소를 이용하여 기능성 참기름 ‘초임계 참기름’을 생산한다고 발표하였다. 충북 음성에 초임계 추출 공장이 완공되어있는데, 이는 진정한 의미로 국내 최초로 초임계 추출 기술의

상업화 케이스라 할 수 있다(Fig. 3). (주)유맥스의 성공은 단순히 국내 최초로 넘어서 세계적인 기록을 가지게 되는데, 세계 최대의 추출조 (extractor)를 운영하는데 2.5 ton 추출기 2대를 교대로 운전하여 거의 연속식 추출이 가능한 것으로 알려져 있다. 또한 대형 추출조의 추출 압력도 세계에서 가장 높은 것으로 알려져 있다. 이것들 외에도 아직까지 상업화된 초임계 추출 상품 중에서 가장 소비자 가격이 낮은 기록도 갖고 있다. 즉, 식용유도 초임계유체 추출로 경제성 있는 생산이 가능하다는 것을 세계 최초로 증명한 셈이다. 이러한 (주)유맥스의 연구개발과 상업화는 일순간에 국내 초임계 기술과 상업화를 국제적인 수준으로 올려놓은 계기가 되었고, 현재 여타 많은 기업들이 초임계유체 기술을 이용하는 제품 개발에 본격적으로 뛰어들게 되었다. 현재 초임계 기술로 개발 생산되어 시판되는 기능성 참기름은 전통적인 참기름에 비하여 여러 장점이 있는 것으로 알려져 있고, 어찌 보면 이러한 장점들이 초임계 기술을 적용하여 상업화에 성공하게 된 근본적인 이유이기도 하다. 초임계 기술로 생산된 참기름은 전통적인 방법과 비교하여 다음과 같은 장점을 가지는 것으로 알려져 있다.

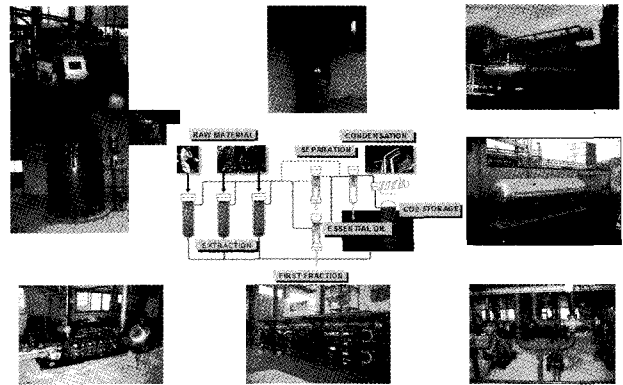


Figure 3. (주)유맥스의 초임계 참기름 생산 공정.

참기름 생산법

2004년 5월 식품안전청 개정고시 제 2004-41호 이전인 개정 전의 경우, 참기름은 참깨를 “압착하여 얻은 압착 참기름과 참깨로부터 추출한 원유를 정제한 추출 참깨유를 말한다.” 라고 정의하여 압착한 참기름과 추출한 원유를 정제하는 것을 인정하였으며, 개정 후에는 참기름은 “참깨를 압착하여 얻은 압착참기름 또는 이산화탄소 (초임계추출)로 추출한 초임계추출참기름과 참깨로부터 추출한 원유를 정제한 추출 참깨유를 말한다.” 라고 정의하여 초임계에 의한 참기름 생산을 압착과 동일 방법으로 인정하였다. 일본의 농림규격인 JAS에 의하면 참기름은 성상이나 산가, 불순물 함유정도에 따라 참깨기름 (배전 압착유), 정제참깨기름 (통상의 정제공정을 거친 것), 참깨샐러드기름 (샐러드 기름 수준으로 정제를 잘한 것)의 3종으로 구분하고 있을뿐 채유방법을 특히 제한하지 않고 있다. 마찬가지로 대만의 식용 참기름에 대한 국가규격 (CNS, N5082-1989)을 보면 적용범위에서 ‘참깨로 제조된 식용유에 적용한다’고 되어 있고 규격에 따라 참깨 기름과 참깨 샐러드 기름의

2종으로 구분하고 있다. 중국의 참기름에 대한 국가표준(GB8233-87)도 참기름의 향미 특성에 따라 향유와 보통 참기름 2종으로 구분하고 그 각 기름은 2개 등급으로 그 표준을 정하고 있다. 또한 식용 참기름의 코덱스 규격(Codex stan 26-1981)의 경우 "식용 참기름은 참깨종자로부터 얻어지며 정제하지 않은 기름 즉 압착유와 정제한 기름의 두 가지가 있다고 하고 있다.

전통적 생산 공정

식용유지의 제조공정은 압착법과 추출법으로 나눌 수 있고 참기름 또한 압착 참기름과 추출 참깨유로 나누고 있다. 일반적으로 추출방법의 선택 기준으로는 소비자의 심리적인 것을 배제할 수 없겠으나 경제성을 기준으로 판단한다면 원료 중의 유지함량을 기준으로 유지함량이 20% 내외인 경우 추출법이 유리하며, 그 이상 들어 있을 때는 압착법이 더 유리하다. 따라서 참기름의 지질 함량이 48%이므로 압착에 의한 추출이 많이 이뤄지는 반면 참기름을 추출하고 남은 참깨박(깨묵)의 경우 각각 약 20%, 19.0%의 지질을 함유하므로 추출법을 이용한다. 기존 압착 참기름의 제조공정을 보면, (1) 원료수입 (원료창고 입고), (2) 전처리공정, (3) 열처리공정, (4) 착유공정, (5) 1차 여과공정, (6) 2차 여과공정, (7) 냉각공정, (8) 포장으로 수행된다. 반면 참깨로부터 추출한 원유를 정제한 추출참깨유의 경우, 착유 직후 바로 착유박의 미분이나 수분, 수확된 검질 등의 각종 기름에 녹지 않는 협잡물이 현탁되는 외에 유리지방산이나 글리세라이드의 분해물질, 각종의 착색물질, 유취성분, 지질의 산화 생성물 등의 유용성 부유물이 혼재하는데 정제를 통해 제거하게 된다.

참기름의 기능성 물질

참깨(건조)의 일반성분의 조성은 지질이 51.9%로 절반 이상을 차지하고 있으며, 기타성분으로 수분 4.7%, 단백질 19.8%, 당질 15.3%, 섬유질 3.1%, 회분 5.2%이며, 무기질로서는 칼슘 1200 mg, 인 540 mg, 칼륨 400 mg, 철 9.6 mg이 함유되어 있다. 한편, 비타민의 경우 B₁ 0.95 mg, B₂ 0.25 mg, E 15-25 mg이다. 참기름의 비중 (25℃)은 0.914-0.921이고, 굴절율은 1.472-1.474이며, 요오드가는 103-118, 검화가 186-195이며, 포화지방산과 불포화지방산의 함량은 각각 15.1%, 84.9%이다. 불포화 지방산의 조성 중 oleic acid와 linoleic acid가 각각 39%, 44.8%로 주를 이루고 있다. 그리고 참기름 중의 sterol 조성을 보면 α -sitosterol, β -stigmasterol, campesterol이 함유되어 있는데 이중 β -stigmasterol의 함량이 가장 높으며, 당조성은 D-glucose, D-galactose, D-fructose, sucrose 등의 당이 존재한다. 특히 참기름은 다른 식물성 유지에 비하여 산화안정성이 우수한데 천연 산화방지 성분인 sesamol, sesamin, sesamolin, sesaminol 등과 같은 참깨 lignan (sesame lignans)이 다량 함유되어 저장·가공 중 일어나는 산패를 억제해 준다. 참기름 고유의 향기와 색택을 위해서는 갈색화반응이 필수적인데, 참기름의 향기 생성 메카니즘을 보면, 참깨를 배전(볶음)하면 참깨 중에 함유되어 있는 단백질과 탄수화물이 갈색화반응을 일으켜 여러 종류의 휘발

성 화합물들이 중간에 생성되고 이들이 strecker degradation이나 축합반응 등을 거쳐 aldehydes나 ketones, pyrazines, furans, pyrroles 등과 같은 향기를 가진 휘발성 물질들이 참기름의 고소한 향을 부여하게 된다.

초임계 참기름의 특성

2004년 5월, 식용유지 등 추출시 초임계추출법(SFE) 사용이 공인되었다. SFE 기술은 식품이나 의약품 적용시 열변성 방지, 제품내 유해 용매 잔류문제, 환경 오염문제를 근본적으로 해결할 수 있어, 커피에서의 카페인 추출, HOP향 추출, 담배에서의 니코틴 제거, 식용유 추출, 천연 약용물질 추출 등 식품/의약품/천연소재 산업 등 광범위하게 활용되고 있다. 참깨는 6000년 전부터 이용해오던 유량 식물로 영양학적·감각적·생체조절 기능으로 상당히 중요한 식품적 기능을 갖고 있다. 특히 혈소판 응집과 혈관 수축 예방, 고혈압 예방, 백혈병억제, 노화 억제효과, 과산화 억제효과, 임상학적으로 대장암 억제, 항염증효과, 혈소판 응집 억제 등의 효과가 보고되고 있는데, 이것은 참깨 중 함유되어 있는 sesamol, sesamolin, sesamin 등의 lignan류, *V*-tocopherol 등의 비타민류, β -sitosterol, stigmasterol, campesterol 등과 같은 phytosterol 그리고 pyrazine류 등의 효능·효과 때문이다. 이와 같이 영양적·기능적으로 중요한 참기름은 기존의 경우, 압착기나 expeller를 이용하여 식품공전 규격에 의해 생산되고 있는데, 그 공정을 정리하면 다음과 같다. (1) 참깨를 고온으로 볶음, (2) 최고 180℃로 가열한 착유기로 착유, (3) 착유된 고온의 참기름이 공기 중에 노출된 후 집유관으로 이동. 그러나 이와 같은 전통적인 참기름 생산방법의 경우, (1) 수율감소 (2) 쓴맛 (3) 향기성분의 손실 (4) open loop공정, 이물의 혼입 가능성 (5) 불안정한 기능성 성분 추출 등의 문제점이 있다. 현재 참기름의 시장 규모는 4,000억 정도로 판단되며, 재래시장과 메이커 시장이 양분하고 있다. 이와 같이 최근의 식품공정의 개정고시와 발맞추어 환경 친화적인 Green Solvent를 사용하는 무공해 청정기술이며, 고순도·고품질의 제품공정에 응용할 수 있는 첨단기술인 초임계 추출법을 이용하여 참깨가 갖고 있는 고기능 성분을 손실없이 추출할 뿐 아니라 전통적 생산방법에서 지적되고 있는 수율감소, 쓴맛, 향기성분의 손실 그리고 open loop 공정으로 인한 이물 혼입을 원천적으로 개선하여 고품질, 고기능성 참기름 제조가 가능케 되었다. 전통적인 생산방법과 SFE를 비교한 결과 *v*-tocopherol의 추출 농도는 1.3~1.6배 증가하였으며, sesamol의 추출농도는 초임계 추출법이 6.6배, 보조용매 사용시 11.5배까지 증가함을 확인 할 수 있었다.

일반적으로 초임계 추출에 의해 기능성 물질이 99% 이상 추출된다고 하나, 원료의 원산지에 따른 원료내 리그난의 함량이 많게는 300%까지 차이가 있으므로 이에 대한 각별한 연구가 요구된다. 그리고 식물성 스테롤의 경우 기존 제품 대비 123~130% 증가하였다. 또한 초임계 유체의 특성상 금속에 대한 용해성이 거의 없어 참기름내 인함량이 기존 제품보다 거의 1/50만큼 존재함을 확인할 수 있었다. 그리고 관능성에 있어 기존 전통적인 공정에서 가장 문제시 되는 open-loop 공정은 이물의 혼입 및 고온의 참

기름이 공기 중에 노출되면서 휘발성 향기 성분이 손실되게 되는데 초임계 유체를 이용한 참기름의 생산의 경우 closed-loop 공정에 의해 병입까지 거의 제품이 공기 중에 노출되지 않으므로 이물, 향기성분의 손실 등의 문제점을 근본적으로 해결할 수 있어 볶음정도나 원료에 따라 다소 차이는 있을 수 있으나 기존제품보다 140% 고소한 향을 느낄 수 있었다.

이러한 결과로서 초임계 참기름은 전통적인 참기름 생산방법의 문제점인 (1) 수율감소 문제를 해결할 수 있었고, (2) 배전도에 상관없이 수율을 확보할 수 있으므로 소비자의 Needs에 맞는 다양한 제품을 제조할 수 있으므로 쓴맛이 없는 제품을 만들 수 있었고, (3) closed-loop 공정에 의해 만들어 지므로 향기성분의 손실이 없을 뿐 아니라 (4) 이물의 혼입 가능성을 근본적으로 해결할 수 있었고 (5) 불완전한 기능성 성분 추출 등의 문제점 역시 온도, 압력 변화에 따라 초임계 유체의 밀도를 다양하게 바꿀 수 있어 기능성 물질의 손실 없는 추출이 가능하였다. 이것으로 당초 목표로 했던 기존 공정의 문제점을 해결했을 뿐만 아니라 상당히 경제적인 공정을 개발할 수 있었다. 이상에서 얻어진 초임계 추출기술은 단지 참기름 뿐 아니라 환경오염 규제와 핵산 사용이 규제되는 현실로 볼 때 식용유지 전반에 사용할 수 있을 것이다(31).

감 사

본 연구는 한국과학재단지정 초정밀생물분리기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Taylor, L. T. (1996), Supercritical Fluid extraction, p42-61, JohnWiley & Son, NY,
2. Mark A. McHugh, and Val J.Krukonis (1994), Supercritical Fluid extraction: Principles and Practice, Butterworth-Heinemann, USA.
3. Lim, S. B. (1997), Food processing using Supercritical fluid, *Food Sci. Indust.* **30**, 64-76.
4. Noh, W. H., and B. S. Park (1994), "Geographical travel out of the schoolroom, p266-271, Sagyejeol press, Seoul.
5. Lee, Y. Y. and H. Lee (1983), Supercritical gas extraction, *NICE*, **1**(3), 1-14.
6. Byun, S. Y. (2005), Production method for Sesame Oil containing HighContent of Sesamol and the sesame oil thereof, *Kor. Pat.* 10-0481648.
7. Byun, S. Y. (2005), Sesame oil containing high content of γ -tocopheroland process for production thereof Supercritical fluid technology, *Kor. Pat.* 10-0503754.
8. Williams, D. (1981), Extraction with supercritical gases, *Chem. Eng. Sci.* **36**, 1769-1788.
9. Paulatis, M., and V. J. Krukonis (1983), "Supercritical Fluid Extraction", In "Reviews in Chemical Engineering", N. R. Amundson and D. Luss (Eds.), p179-250, D. Reidel. Hingham, Mass.
10. King, J. W., J. H. Johnson, and J. P. Friedrich (1989), Extraction of fat tissue from meat products with supercritical carbon dioxide. *J. Agr. Food Chem.* **37**, 951-954.
11. Bott, T. R. (1982), Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction, *Chem. and Ind.* **19**, 394-39.
12. Rizvi, S. S. H., A. L. Benado, J. A. Zollweg and J. A. Daniels (1986), Supercritical fluid extraction: Fundamental principals and modeling methods, *Food technol.* **40**, 55-65.
13. Rizvi, S. S. H., A. L. Benado, J. A. Zollweg and J. A. Daniels (1986), Supercritical fluid extraction: Fundamental principals and food applications, *Food technol.* **40**, 57-64.
14. Friedrich, J. P. and E. H. Pryde (1984), Supercritical CO₂ extraction of lipid-bearing materials and chracterization of the products, *JAOCS* **61**, 223-228.
15. Bruno, T. J., and J. F. Ely (1991), Supercritical fluid technology-Review in Modern theory and applications, CRC press, USA.
16. Zosel, K. (1981), Process for the decaffeination of coffee, *U.S.Patent*, 4,260,639.
17. Lee, Y. W. (2001), Supercritical fluid technology(I), *NICE*, **19**, 325-333.
18. Roselius, R., O. Vitzthum and P. Hubert (1972), Recovery of coffee oil containing aroma ingredients from roasted coffee, *Ger. Pat.* 2,106,133.
19. Vitzthum, O. and P. Hubert (1973), Extraction of caffeine from coffee, *Ger. Pat.* 2,212,281.
20. Vitzthum, O., P. Hubert and W. Sirtl (1975), Decaffeination of crude coffee, *Ger. Pat.* 2,357,590.
21. Zosel, K. (1971), Decaffeinizng coffee, *Fr. Pat.* 2,079,261.
22. Zosel, K. (1972), Caffeine from crude coffee, *Ger. Pat.* 2,221,560.
23. Vitzthum, O., P. Hubert and W. Sirtl (1973), Hop extracts, *Canadian Pat.* 987,250.
24. Roselius, R., O. Vitzthum and P. Hubert (1972), Nicotine removal from tobacco, *Ger. Pat.* 2,043,537.
25. Roselius, R., O. Vitzthum and P. Hubert (1973), Selective extraction of nicotine from tobacco, *Ger. Pat.* 2,142,205.
26. Vitzthum, O., P. Hubert and W. Sirtl (1973), Spice extracts, *Canadian Pat.* 989,662.
27. Harold, F. V. and B. J. Clarke (1979), Liquid CO₂ hop extraction-the commercial reality, *Brewers digest*, **54**(9), 45-52.
28. Morris, C. E. (1982), New process tool-Supercritical CO₂, *Food Engr.* **4**, 89-91.
29. Lee, Y. W. (2003), Investigation on cleaner production technology with supercritical fluids, *KNPC's Final Report*, Korea.
30. Park, Y. H., K. J. Yong, S. W. Nam, K. P. Yoo and S.Y.Kim (2001), Application of supercritical fluid in textile industry, *Fiber Technol. Indust.* **5**, 171-184.
31. Ju, Y. W. (2005), Studies on production of functional sesame oil by supercritical fluids technology, Ph. D. Dissertation, Dept. of Appl. Biotech., Ajou University, Suwon.