

산·학·연 논문

초임계 유체 추출법에 의한 기능성 참기름 생산

주영운^{1*} · 강명화²

¹(주)유맥스 기술연구소

²호서대학교 식품영양학과

Production of Functional Sesame Oil by Supercritical Fluid Extraction

Young-Woon Ju^{1*} and Myung-Hwa Kang²

¹U-max Co., Ltd., R&BD Center, Chungbuk 369-850, Korea

²Dept. of Food Science and Nutrition, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

서 론

2004년 5월 식품의약품안전청 개정 고시 제2004-41호에 의하여 국민에게 안전한 식품을 제공하고, 신기술의 도입을 통하여 식품산업체 발전의 향상에 기여하기 위해 식용유지 등 추출시 초임계 추출법 사용이 인정되었다. 개정된 식품공전을 보면, “초임계추출이라 함은 임계온도와 임계압력이상의 상태에 있는 유체를 이용하여 식품원료 또는 식품으로부터 식용성분을 추출하는 것을 말한다.”라고 정의하고 있다. 일반적으로 사용하는 초임계 유체는 이산화탄소와 물이므로 기존 기술(End of Pipe Technology)처럼 환경오염을 유발시킨 후 이를 다시 사후 처리해야할 필요가 없어, 초임계 추출 기술은 「더 푸른 지구」를 위한 새로운 청정 기술중 핵심으로 부각되고 있다. 또한 2005년 국내 벤처기업인 (주)유맥스(대표이사 신언치)에서 연간 2000톤 규모의 초임계 추출 장치를 이용하여 “초임계 귀한 참기름”과 “백설 황금 참기름”을 세계 최초로 개발·생산하게 되므로써 국제학회의 초임계 분야 전문가들로부터 새로운 이정표를 세웠다는 평을 듣고 있다. 이를 계기로 초임계 참기름을 중심으로 초임계 유체 추출법을 이용한 식품산업의 상용화 현황 및 국내의 연구 현황에 대해 살펴보고자 한다.

초임계 유체

정의 및 특성

1822년 Baron Cagniard de la tour이 초임계상의 존재를 보고하였으나(1,2) 1907년 Traube에 의해 초임계 유체의 개념이 완성되었다. 초임계 유체란 임계온도와 압력 이상

에서 있는 유체로서, 유체의 용해력을 강조하는 의미에서 ‘농축기체’로 부르기도 한다(3). 일반적으로 물질은 온도와 압력의 변화에 따라 고체, 액체, 기체라고 하는 3상을 갖게 되나 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 임계온도와 임계압력 이상에서는 온도, 압력의 변화에 의해 더 이상 고체, 액체, 기체로 변화하지 않는 제 4의 상태, 초임계 상태에 이르게 된다. 초임계 상태에 있는 유체를 초임계 유체라 하며, 이들의 확산계수·점도·밀도와 같은 물리화학적 특성은 액체와 기체의 중간값을 갖고 있는데, 이 값은 온도와 압력을 변화 시켜 그 값을 변화시킬 수 있다. 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 초임계 유체는 온도와 압력 조절만으로 물성 조절이 용이하므로 반응과 분리 등의 공정에 이용하면 단일 용매로 여러 종류의 액체용매에 상용하는 용매 특성을 얻을 수 있다. 또한 초임계 유체는 점도가 작아 추출시 침투성이 좋아 추출효율이 향상되고 확산계수가 크므로 평형에 빨리 이른다. 초임계 유체를 용매로 사용하면 액체 용매를 사용할 때 문제가 되는 표면장력에 의해서 발생하는 wetting 문제가 일어나지 않는 등 여러 가지 장점이 있다.

상온에서 기체상태인 물질이 초임계 유체로 주로 사용되는데, 식품분야에서는 물과 청량음료 등에 이용되어온 이산화탄소를 가장 많이 이용한다. 이산화탄소는 그 임계압력이 7.4 MPa이고, 임계 온도가 31°C로 낮아 일반적으로 초임계 조건을 만들기 쉽고, 상온에서 기체 상태이므로 잔존 용매의 문제가 없고, 비용이 저렴하면서도 자체가 독성이 없고, 추출 대상 물질과의 반응성과 부식성이 없을

*Corresponding author. E-mail: crys163@empal.com

Phone: 043-882-8802, Fax: 043-881-8809

뿐만 아니라 회수가 용이하다(4). 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 성분들 추출에 활용할 수 있는 장점도 가질 수 있다.

적용분야

초임계 유체를 이용한 기술은 유용물질을 추출하는 초임계 추출과는 반대로 유용물질을 고체내로 넣는 초임계 함침, 분리기술인 초임계 크로마토그래피, 반도체 웨이퍼 뿐만 아니라 미세가공품을 세정하는 초임계 세정, 나노입자를 만드는 초임계 유체 입자제조, 화학반응에 이용하는 초임계 유체 화학반응, 폐수처리에 이용되는 초임계수 산화반응등 BT, NT, ET, IT 등 다양한 분야에서 폭넓게 활용될 수 있다. 본고에서는 특히 상업화가 가장 활발하게 이뤄지고 있는 초임계 추출분야에 대해서만 논하고자 한다.

초임계 추출법

정의 및 특징

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 손실없이 거의 완전하게 회수할 수 있으며, 잔존 용매가 없는 정제물을 얻을 수 있다(6). 또한 초임계 유체를 이용한 추출은 높은 용해력, 물질 이동과 열 이동이 빠르고, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력으로 인한 미세공으로 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(3,7). 뿐만아니라 초임계 유체 추출은 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 생산 기술에 대비하여 경제적 이득을 가져올 수 있는 첨단 분리 기술의 하나이다. 따라서 지금까지 천연추출물을 얻어내

기 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 왔는데 기존 합성 물질의 경쟁력을 억제하면서 소비자의 선호도와 각종 규제를 피할 수 있으며 경비측면에서도 경쟁력이 있는 대체 추출 기술로서 전통적인 유해매체를 사용하는 분리 추출기술을 대신하는 “초임계 유체 추출 기술”이다. 이와 같은 초임계 유체 추출기술은 기존의 기술로는 분리가 어려웠던 이성질체, 열변성 혼합물의 분리, 고분자물질의 정제, 천연식물로부터 의약, 향료와 같은 유효성분의 분리 등을 비롯해서 에너지 절약형 무공해 공정 개발 등 그 응용범위가 넓으며, 최근 상업화가 활발히 진행되는 첨단 분리 기술의 하나이다(8-10).

국내의 연구 현황

밀폐 용기에 담겨 있는 물질을 가열하던 중 기-액 계면이 사라지는 현상을 관찰하던 Baron Cagniard de la tour가 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 의해 초임계 유체에 대한 개념이 완성되게 되었으나, 1960년대에 이르러서야 초임계 유체를 이용한 추출의 본격적인 연구와 응용 예가 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 관련부분인데, 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(11).

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, 슈크로즈 에스테르, 글리세리드 관련 각각 3%씩 출원되었고 그외 27%가 출원되었다. 기술분야를 보면 추출관련 24건과 입자제조/에어로겔 14건, 환경/폐수처리분야 8건, 반응 5건, 페인트분부, 에너지/냉각, 장치/공정 각각 4건씩, 세정, 발포 각각 3건, 고분

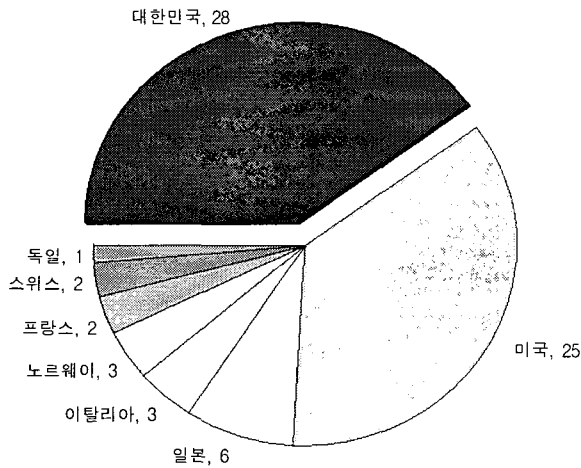


Fig. 1. 국내 초임계 관련 등록 특허(출원인 중심으로)

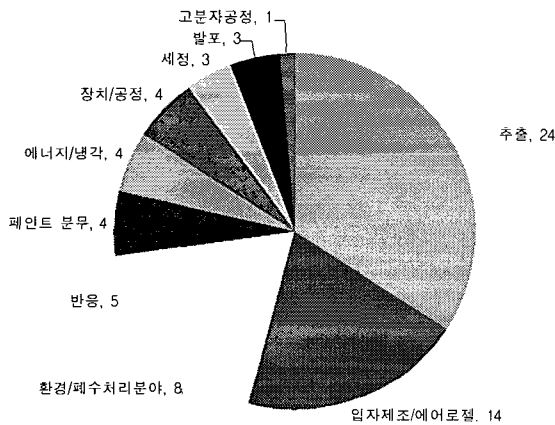


Fig 2. 국내 초임계 관련 등록 특허(기술분야 중심으로)

자 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 것으로 기대된다.

상업화 사례

초임계유체를 이용한 추출공정 중 가장 먼저 상업화된 예는 1978년 독일의 HAG AG사의 카페인 제거된 커피 제조공정이다. 그 후 1982년 SKW-Trostberg사의 hops 추출 그리고 몇 년 후 SKW사의 tea decaffeination 공장이 가동되었다. 커피에서 카페인을 추출하는 공정으로 기존에는 dichloro methane을 사용하여 왔으나 인체 유해성으로 인하여 잔존 용매를 전혀 남기지 않는 초임계 공정으로 대체되었다. 초임계 이산화탄소를 추출 용매로 사용하면 확산계수가 커서 카페인 물질전달이 용이하고, 표면장력이 낮아 커피 원두 내로 침투가 용이하기 때문에 추출효율이 매우 높아진다. 특히 초임계상태의 이산화탄소는 카

페인과 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(10,12-17).

맥주의 쓴맛을 내는 hop 향의 추출하는 경우 주로 사용되었던 용매는 dichloro methane으로 인체에 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 dichloro methane을 용매로 이용할 경우와 비슷하지만, 추출물의 색깔, 조성 구조(structure)를 조절하기가 용이하다(18). 초임계 이산화탄소에 의하여 담배에 포함되어 있는 aroma의 손실을 최소화하면서 니코틴은 초기농도의 약 94.7% 정도를 제거할 수 있다(19,20).

향 추출방법인 steam distillation, solvent extraction, 또는 cold pression 등의 방법에 비하여 초임계 이산화탄소를 이용하여 향을 추출하면 질이 우수한 향을 얻어낼 수 있기 때문에 상업화되는 향의 종류가 늘어나고 있다(21-23).

식품산업에서는 액체용매 추출을 할 경우 널리 쓰이는 염화메틸렌과 같은 유독성 용매가 잔류하게 되나, 초임계 용매를 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.

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 L 이하 수준의 시설을 이용하여 일부 향장 원료 추출에 활용되고 있지만, 추출 분야에선 진정한 의미의 초임계추출의 상업화는 외국과 비교하여 상당히 뒤떨어져 있다. 이는 그동안 국내 초임계유체 기술 개발에 기업의 참여가 미비하여 상업화에 기초를 둔 연구 개발이 미흡했던 결과라 생각된다.

초임계참기름

최근 (주)유맥스는 2004년 8월 중앙일보를 통해 초임계

이산화탄소를 이용하여 '초임계 참기름'을 생산한다고 발표하였다. 충북 음성에 초임계 추출 공장이 완공되어 있는데, 이는 진정한 의미로 국내 최초로 초임계 추출 기술의 상업화 적용 모델이라 할 수 있다(Fig. 3). (주)유맥스의 성공은 단순히 국내 최초로 넘어서 세계적인 기록인데, 2.5 ton 추출기 2대를 교대로 운전하여 세계 최대의 추출조(extractor)를 운영하여 거의 연속식 추출이 가능할 것으로 알려져 있다. 또한 대형 추출조의 추출 압력도 세계에서 가장 높다. 한편 현재까지 상업화된 초임계 추출 상품 중 가장 소비자 가격이 낮은 기록도 갖고 있다. 즉, 식용유지 초임계유체 추출로 경제성 있는 생산이 가능하다는 것을 세계 최초로 증명한 셈이다. 이러한 (주)유맥스의 연구 개발과 상업화는 일순간에 국내 초임계 기술과 상업화를 국제적인 수준으로 올려놓은 계기가 되었고, 현재 여타 많은 기업들이 초임계유체 기술을 이용하는 제품 개발에 본격적으로 뛰어들게 되는 계기를 마련하였다.

참깨와 참기름

영양성분: 참깨(*Sesamum indicum* L.)는 중앙아프리카를 원산지로 이집트, 인도, 중국 등을 거쳐 세계로 전파된 유량식물로 6000년 전부터 재배된 참깨과(Pedaliaceae) 참깨속(*Sesamum*)에 속하는 1년생 초본의 식물이다. 종자 자체를 과자나 두부의 제조에 사용하긴 하나 대부분은 착유한 기름을 식용으로 이용하고 있다. 참깨(*Sesamum indicum* L.)의 일반성분 조성(건조)은 지질이 51.9%로 절반이상을 차지하고 있으며 포화지방산과 불포화지방산의 함량은 각각 15.1%, 84.9%이다. 불포화 지방산의 조성 중 oleic acid와 linoleic acid가 각각 39%, 44.8%, 기타 수분 4.7%, 단백질 19.8%, 당질 15.3%, 섬유질 3.1%, 회분 5.2%이며, 미량성분으로 Ca, Fe 등의 무기질이 많고, 비타민류에는 B₁ 0.95 mg%, B₂ 0.25 mg%, γ -tocopherol 15~20 mg%, sterol류로는 campesterol, stigmasterol, sitosterol을 함유한다(24). 또한 항산화성분으로 sesamin과 sesamol인 그리고 야생종(*Sesamum angolense*)에서만 검출되는 ses-

agolin이 있어 저장·가공 중 일어나는 산패를 억제해 다른 식물성 유지에 비하여 산화안정성이 우수하다. 참기름의 비중(25°C)은 0.914~0.921이고, 굴절율은 1.472~1.474이며, 요오드가는 103~118, 검화가 186~195이다. 필수 아미노산 조성은 아르기닌, 루이신, 메티오닌이 특히 많은 반면 라이신이 적다.

기능성물질

(A) Lignan

Lignan은 p -hydroxyphenylpropane이 결합된 구조를 갖는 저분자 천연물의 총칭이다. Lignan류는 지용성과 수용성 lignan으로 크게 나뉘고, 지용성 lignan은 당류와 결합하여 배당체로 존재하며, 수용성 lignan류는 특수성분으로 미량 존재한다. 대표적인 지용성 lignan 성분으로 sesamin, sesamol, sesaminol, sesamolol, pinoresinol 및 P1이 극소량 함유되어 있다(25). 수용성 lignan 성분은 종실 외피에 형성되어 있으며, 그 성분으로 pinoresinol-glucosides와 sesaminol-glucoside가 있고(26,27) 참깨 lignan인 sesamin과 sesamol은 in-vitro계에서는 항산화 효과가 매우 낮지만 섭취 후 생체내에서는 담즙에서 생성되는 glucuronic acid와 sulfuric acid가 공유결합되어 대사후 새로운 물질을 생성하고 이들 물질들은 혈액을 타고 효과를 나타내는 것으로 밝혀졌다(28,29). Sesamin의 경우 섭취하면 생체내 EPA 양은 줄지 않고 arachidonic acid 양을 줄일 수 있어, 혈소판 응집과 혈관수축이 예방되는 것으로 보고하였다(30). 이외에도 sesamin은 고혈압을 예방하고 생체내 n-6/n-3 다가 불포화 지방산의 비율을 조절한다(31). Sesamol은 항산화 기능이 뛰어난 sesaminol 성분과 sesamol 성분의 전구체로서 특히 쥐에게 급여한 결과 체내에서 다른 물질로 대사되어 각조직에 전달·축적되어 항산화 효과를 나타내는 것으로 보고하였고(27), 최근 보고에 의하면 sesamol이 백혈병 세포주인 HL-60 세포의 성장을 억제하는 것으로 보고하였다(32).

(B) Tocopherol

Tocopherol은 쥐의 항불임 인자로서 그리스어로 '자식을 낳음'이라는 뜻을 지니고 있다. Tocopherol은 천연에 존재하는 대표적인 항산화제로 8종의 동족체가 천연에 존재하지만 참깨의 경우 100 g당 23 mg의 γ -tocopherol을 함유하고 있으며, Yamashita(33)의 연구에 의해 참깨 lignan 물질이 γ -tocopherol과 길항적으로 작용하여 생체내 γ -tocopherol 양을 크게 상승시키고 그 γ -tocopherol이 α -tocopherol처럼 과산화지질의 생성을 억제한다는 사실을 노화촉진모델 흰쥐를 통해 입증하였다. 또한 신과 주(34)는 저장 16주후 시료내 tocopherol의 잔존율은 α -tocopherol 38%, β -tocopherol 73%, γ -tocopherol 25%로 γ -tocopherol이 더 안정하다고 보고한 바 있다.

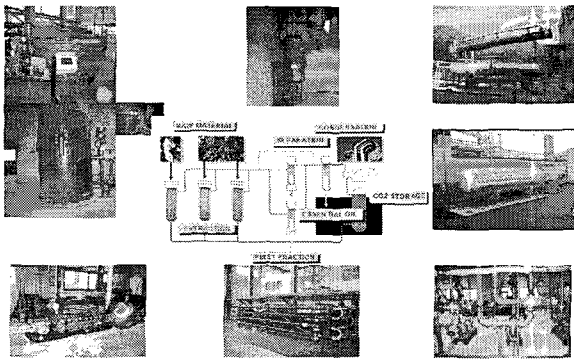


Fig. 3. (주)유맥스의 초임계 참기름 생산 공정

이와 같은 tocopherol의 항산화성은 페놀성 -OH에 유래하는데, 생체내 활성산소를 소거시켜 유리기와 과산화지질의 생성을 억제하는 항산화 작용을 한다. 음식으로 섭취된 tocopherol은 지용성이기 때문에 십이지장에서 쓸개즙에 의해서 유화된 다음 주로 소장에서 흡수된다. 특히 노년기에 들어서면 세포의 재생력이 쇠퇴하여 지는데, tocopherol은 간세포와 신경세포를 건강하게 해주고 신진대사를 활발하게 해주고, 면역기능의 증진능력을 가지고 있으며 백혈구의 생산을 증가시키는 기능을 가지고 있어 생체내 불포화지방산이 과산화중합을 일으켜 혈액이나 근육단백질과 반응하여 나타나는 노년기의 검버섯이나 기미를 방지시키는 생체노화현상을 방지하게 된다(35).

(C) Phytosterol

참기름중의 sterol의 존재는 오래전부터 인정되어 왔으며 다른 식물유중의 sterol과 함께 참기름의 sterol에 관한 연구가 이루어졌다(36). 최와 양(37)의 보고에 의하면 참기름 중 비비누화물은 15 mg/g이고, 유리sterol이 2.33~3.87 mg/g 참기름이고 결합 sterol이 3.47~4.06 mg/1 g 참기름으로 총sterol은 6.39~7.57 mg이고, 이중 sitosterol이 29.5%, campesterol(9.8%), stigmaterol(5.9%)이었다. Phytosterol은 과일이나 야채를 포함한 모든 식물에 존재하는 지방의 일종으로 구조적으로 cholesterol과 유사하지만 사람 및 동물에서의 작용은 매우 다르다(38). 이들은 인체에서 합성이 되지 않기 때문에 전적으로 장의 흡수를 통해 식이에 의해 섭취된다(39). Phytosterol 중 β -sitosterol은 고등 식물에 가장 풍부하게 존재하는 phytosterol이다. 이는 이미 발암원으로 유발된 쥐의 대장암을 억제할 수 있는 것으로 보고된 바 있으며(40) 항염증 효과(41,42), 혈관신생억제효과(43), 항 보체활성(44) 및 면역증강 효과(45,46) 등이 있는 것으로 알려져 있다. 또한 in vitro 연구를 통해 β -sitosterol은 대장암(47,48), 전립선암(49) 및 유방암(50,51)을 포함한 다양한 암세포의 증식이 억제되었다. 이러한 암세포의 증식억제 효과는 sphingomyellin cycle 활성(37,38), 세포주기의 교란(40) 및 세포사멸유발(37,39) 등과 연관이 있다.

(D) Pyrazine류 향기성분

참기름 고유의 향기와 색깔을 위해서는 갈색화반응이 필수적인데, 참기름의 향기 생성 메카니즘을 보면, 참깨를 배전(볶음)하면 참깨중에 함유되어 있는 단백질과 탄수화물이 갈색화반응을 일으켜 여러 종류의 휘발성 화합물들이 중간에 생성되고 이들이 strecker degradation이나 축합반응등을 거쳐 aldehydes나 ketones, pyrazines, furans, pyrroles 등과 같은 향기를 가진 성분을 형성하며, 기름의 가열 산화작용에 의해 생성되는 휘발성 물질들이 참기름의 고소한 향을 부여하게 된다(52-54). 이 향기 성분은 가

열온도와 시간에 의해 크게 좌우된다. 참깨의 볶는 방법, 온도 및 시간은 참기름의 맛과 향기에 중요한 인자가 될 수 있다. Maillard반응에 의해 생성된 향기 성분인 pyrazine 유도체를 이용, pyrazine류가 혈소판 응집 억제능 및 혈소판 응집의 외인성, 내인성 및 공통 경로에서의 영향을 protrombin time, activated particular thromboplastin time test를 통한 혈소판 응집시간을 측정된 결과, methyl-기의 결합수가 많을수록, 즉 2,3,5-trimethylpyrazine>2,5-dimethylpyrazine>pyrazine, pyrazine류의 농도 의존적으로 높은 응집 효과를 나타낸다고 보고하였다. 이 결과로 볼 때 pyrazine류는 심혈관계질환 등의 성인병 예방·치료를 위한 기능성 신소재로 활용 가능성이 시사되어진다(55).

참기름 생산법

2004년 5월 식품안전청 개정고시 제 2004-41호 이후 참기름의 정의는 “참깨를 압착하여 얻은 압착참기름 또는 이산화탄소(초임계추출)로 추출한 초임계추출 참기름과 참깨로부터 추출한 원유를 정제한 추출 참깨유를 말한다”라고 정의하여 초임계에 의한 참기름 생산을 압착과 동일 방법으로 인정하고 있다. 식용 참기름의 코덱스 규격(Codex stan 26-1981)의 경우 “식용 참기름은 참깨종자로부터 얻어지며” 정제하지 않은 기름 즉 압착유와 정제한 기름의 두가지가 있다고 하고 있다.

전통적 생산 공정 : 일반적으로 유지함량이 20% 이상인 경우 압착법이 경제적으로 유리하기 때문에 참깨의 지질 함량이 51.9%이므로 press나 expeller를 이용한 압착에 의한 추출이 많이 이뤄지고 있다. 기존 압착 참기름의 제조공정을 보면, (1) 원료수입(원료창고 입고), (2) 전처리 공정, (3) 열처리(볶음)공정, (4) 착유공정, (5) 1차 여과공정, (6) 저장탱크로 이동, (7) 2차 여과공정, (8) 냉각공정, (9) 포장으로 수행된다. 동일 원료 사용시 (3)번과 (4)번 공정이 수율 및 맛, 향 그리고 기능성 물질의 양에 상당한 영향을 미친다. 압착기를 이용한 착유 수율은 일반적으로 38%내외인데, 이와 같은 착유 수율은 참깨의 볶음 온도가 높을 수록 증가하기 때문에 200°C이상의 고온으로 볶고 있어 맛이 쓰고 참기름의 색이 진한 갈색이다. 또한 착유시 참기름의 추출 흐름성을 유지하기 위해 expeller를 약 180°C로 유지하므로 착유된 참기름의 온도 역시 180°C 이상이고, open loop 공정이므로 1차 여과시 공기중에 노출되면서 산화, 향기성분의 손실이 발생하게 되고, 공기 중에 노출되므로 이물의 혼입 가능성이 있다. 또한 참깨의 기능성 물질이 상당량이 참깨박(깻묵)에 잔존하는 문제점이 있다.

초임계 첨가품의 특성

현재 초임계 기술로 개발 생산되어 시판되는 기능성 첨가품은 전통적인 첨가품에 비하여 여러 장점이 있는 것으로 알려져 있고, 어찌 보면 이러한 장점들이 초임계 기술을 적용하여 상업화에 성공하게 된 근본적인 이유이기도 하다. 영양적·기능적으로 중요한 첨가품의 시장 규모는 4,000억 정도로 판단되며, 제래시장과 베이커 시장이 양분하고 있다. “웰빙”, “로하스”로 변화되는 다양한 소비자의 Needs를 기존의 착유기로는 수용할 수 없는 뿐 아니라 차별화된 제품을 만들 수 없었다. 최근의 식품공정의 개정고시와 발맞추어 환경 친화적인 Green Solvent를 사용하는 무공해 청정기술이며, 고순도·고품질의 제품 공정에 응용할 수 있는 첨단기술인 초임계 추출법을 이용하여 첨가가가 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 첨가품 제조가 가능케 되었다. 전통적인 생산방법과 SFE를 비교한 결과 γ -tocopherol의 추출 농도는 1.3~1.6배 증가하였으며, sesamol의 추출농도는 초임계 추출법이 6.6배까지 증가함을 확인할 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 sterol의 경우 기존 제품 대비 123~130% 증가하였다. 또한 초임계 유체의 특성상 금속에 대한 용해성이 거의 없어 첨가품내 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 첨가품이 공기 중에 노출되면서 휘발성 향기 성분이 손실되게 되는데 초임계 유체를 이용한 첨가품의 생산의 경우 closed-loop 공정에 의해 병입까지 거의 제품이 공기 중에 노출되지 않으므로 이물, 향기성분의 손실 등의 문제점을 근본적으로 해결할 수 있어 북음경도나 원료에 따라 다소 차이는 있을 수 있으나 기존제품보다 140% 고소한 향을 느낄 수 있었다. 또한 2007년 1월부터 표기 예정되어 있는 트랜스 지방의 함량이 30%내의 임을 확인 할 수 있었으며, 트랜스 지방이 없는 제품의 개발도 가능하다.

결 론

SFE 기술은 식품이나 의약품 적용시 열변성 방지, 제품내 유해 용매 잔류문제, 환경 오염문제를 근본적으로 해결할 수 있어, 커피에서의 카페인 추출, hop향 추출, 담배에

서 니코틴 제거, 식용유 추출, 천연약용물질 추출 등 식품/의약품/천연소재 산업 등 광범위하게 활용되고 있다. 이와 같은 초임계 추출법을 이용한 첨가품의 생산은 전통적인 첨가품 생산방법의 문제점인 (1) 수율감소 문제를 해결할 수 있었고, (2) 배전도에 상관없이 수율을 확보할 수 있으므로 소비자의 요구에 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 첨가품 뿐 아니라 환경오염 규제와 핵산 사용이 규제되는 현실로 볼 때 식용유지 전반에 사용할 수 있을 것이다(56).

참 고 문 헌

1. Taylor LT. 1996. *Supercritical fluid extraction*. JohnWiley & Son, NY. p 42-61.
2. McHugh MA, Krukoni VJ. 1994. *Supercritical fluid extraction: Principles and Practice*. Butterworth-Heinemann, USA.
3. Williams D. 1981. Extraction with supercritical gases. *Chem Eng Sci* 36: 1769-1788.
4. Bott TR. 1982. Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction. *Chem and Ind* 19: 394-339.
5. Lee YY, Lee H. 1983. Supercritical gas extraction. *NICE* 1: 1-14.
6. Byun SY. 2005. Production method for sesame oil containing high content of sesamol and the sesame oil thereof. *Korean Patent* 10-0481648.
7. Byun SY. 2005. Sesame oil containing high content of γ -tocopheroland process for production there of Supercritical fluid technology. *Korean Patent* 10-0503754.
8. King JW, Johnson JH, Friedrich JP. 1989. Extraction of fat tissue from meat products with supercritical carbon dioxide. *J Agr Food Chem* 37: 951-954.
9. Bruno TJ, Ely JF. 1991. *Supercritical fluid technology-review in modern theory and applications*. CRC press, USA.
10. Zosel K. 1981. Process for the decaffeination of coffee. *US Patent* 4,260,639.
11. Park YH, Yong KJ, Nam SW, Yoo KP, Kim SY. 2001. Application of supercritical fluid in textile industry. *Fiber Technol Indust* 5: 171-184.
12. Rizvi SSH, Benado AL, Zollweg JA, Daniels JA. 1986. *Supercritical fluid extraction: Fundamental principals and*

- food applications. *Food Technol* 40: 57-64.
13. Roselius R, Vitzthum O, Hubert P. 1972. Recovery of coffee oil containing aroma ingredients from roasted coffee. *Ger. Pat.* 2,106,133.
 14. Vitzthum O, Hubert P. 1973. Extraction of caffeine from coffee. *Ger. Pat.* 2,212,281.
 15. Vitzthum O, Hubert P, Sirtl W. 1975. Decaffeination of crude coffee. *Ger. Pat.* 2,357,590.
 16. Zosel K. 1971. Decaffeinating coffee. *Fr. Pat.* 2,079,261.
 17. Zosel K. 1972. Caffeine from crude coffee. *Ger. Pat.* 2, 221,560.
 18. Vitzthum O, Hubert P, Sirtl W. 1973. Hop extracts. *Canadian Patent* 987,250.
 19. Roselius R, Vitzthum O, Hubert P. 1972. Nicotine removal from tobacco. *Ger. Pat.* 2,043,537.
 20. Roselius R, Vitzthum O, Hubert P. 1973. Selective extraction of nicotine from tobacco. *Ger. Pat.* 2,142,205.
 21. Vitzthum O, Hubert P, Sirtl W. 1973. Spice extracts. *Canadian Patent* 989,662.
 22. Harold FV, Clarke BJ. 1979. Liquid CO₂ hop extraction-the commercial reality. *Brewers Digest* 54: 45-52.
 23. Morris CE. 1982. New process tool-Supercritical CO₂. *Food Engr* 4: 89-91.
 24. Slover HT. 1983. Determination of tocopherols and sterols by capillary G.C. *J Am Oil Chem* 60: 1524-1533.
 25. Lee JI, Kang CH, Bang JK, Kim KJ. 1991. Sesame breeding for oil quality improvement. IV. Variety differences of oil content and fatty acid composition. *Kor J Crop Sci Quality Research* 3: 20-32.
 26. Katsuzaki H, Kawasumi M, Kawakishi S, Osawa T. 1994. Sesaminol glucoside in sesame seeds. *Phytochem* 35: 773-776.
 27. Kang MH. 1999. Protective role of sesame lignans against oxidative stress. *PhD Dissertation*. Naagoya Univ., Nagoya, Japan.
 28. Sirato-Yasumoto S, Katsuta M, Okuyama Y, Takahashi Y, Ide T. 2001. Effects of sesame seeds rich in sesamin and sesamol on fatty acids oxidation in rat. *J Agric Food Chem* 49: 2647-2651.
 29. Kang MH, Naitom M, Tsujihara N, Osawa T. 1998. Sesamol inhibits lipid peroxidation in rat liver and kidney. *J Nutr* 128: 1018-1022.
 30. Sugano M, Inoue T. 1990. Influences of sesame lignans on various lipid parameters in rats. *Agric Biol Chem* 54: 2660-2673.
 31. Fujiyama FY. 1991. Effects of sesamin and sursumin on Δ^5 -desaturation and chain elongation of polyunsaturation fatty acid metabolism in primary cultured rat hepatocytes. *J Nutr Sci Vitaminol* 38: 353-363.
 32. Ryu SN. 2003. Growth inhibitory effects of sesamol from sesame seeds on human leukemia HL-60 cells. *Kor J Pharmacogn* 34: 237-241.
 33. Yamashita K. 1997. Synergistic effect of sesame lignans and tocopherols. 1st Food and free radicals symposium. Yamagata-shi, Japan. p 101-112.
 34. 신로란, 주광지. 1994. 한국산 참깨기름과 중국산 참깨기름의 tocopherol 산화안정성. *동아시아식생활학회지* 4: 51-57.
 35. 김광수 외 5인. 2000. *식품화학*. 학문사, 서울. p 148.
 36. Budowski P, Markley KS. 1951. The chemical and physiological properties of sesame oil. *Chem Rev* 48: 125-151.
 37. 최상도, 양민식. 1985. 저장중 참깨의 스테롤 조성변화. *한국식품과학회지* 17: 431-436.
 38. Weihrauch JL, Gardner JM. 1978. Sterol content of foods of plant origin. *J Am Diet Assoc* 73: 39-47.
 39. Vanhanen HT, Miettinen TA. 1992. Effects of unsaturated and saturated dietary plant sterols on their serum contents. *Clin Chim Acta* 205: 97-107.
 40. Raicht RF, Cohen BI, Fazzini EP, Sarwal AN, Takahashi M. 1980. Protective effect of plant sterol against chemically induced colon tumors in rats. *Cancer Res* 40: 403-405.
 41. Gupta MB, Nath R, Srivastava N, Shanker K, Kishor K, Ghargava KP. 1980. Anti-inflammatory and anti-pyretic activities of β -sitosterol. *Planta Med* 39: 157-163.
 42. Garcia MD, Saenz MT, Gomez MA, Fernandez MA. 1999. Topical antiinflammatory activity of phytosterols isolated from *Eryngium foetidum* on chronic and acute inflammation models. *Phytother Res* 13: 78-80.
 43. Choi S, Kim KW, Choi JS, Han ST, Park YI, Lee SK, Kim JS, Chung MH. 2002. Angiogenic activity of β -sitosterol in the iachemia/reperfusion-damaged brain of Mongolian gerbil. *Planta Med* 68: 330-335.
 44. Yamada H, Yoshino M, Matsumoto T, Nagai T, Kiyohara H, Cyong JC, Nakagawa A, Tanaka H, Omura S. 1987. Effects of phytosterols on anti-complementary activity. *Chem Pharm Bull (Tokyo)* 35: 4851-4855.
 45. Bouic PJ, Lamprecht JH. 1999. Plant sterols and sterolins: a review of there immune-modulating properties. *Altern Med Rev* 4: 170-177.
 46. Bouic PJ. 2001. The role of phytosterols and phytosterolins in immune modulation: a review of the past 10 years. *Curr Opin Clin Nutr Metab Care* 4: 471-475.
 47. Awad AB, Chen YC, Fink CS, Hennessey T. 1996. β -Sitosterol inhibits HT-29 human colon cancer cell growth and alters membrane lipids. *Anticancer Res* 16: 2797-2804.
 48. Awad AB, von Holtz RL, Cone JP, Fink CS, Chen YC. 1998. β -Sitosterol inhibits growth of HT-29 human colon cancer cells by activating the sphingomyelin cycle. *Anticancer Res* 18: 471-473.
 49. von Holtz I, Fink CS, Awad AB. 1998. β -Sitosterol activates the sphingomyelin cycle and induces apoptosis in LNCaP human prostate cancer cells. *Nutr Cancer* 32: 8-12.
 50. Awad AB, Roy R, Fink CS. 2003. β -Sitosterol, a plant sterol, induces apoptosis and activates key caspases in MDA-MB-231 human breast cancer cells. *Oncol Rep* 10:

- 497-500.
51. Awad AB, Williams H, Fink CS. 2001. Phytosterols reduce in vitro metastatic ability of MDA-MB-231 human breast cancer cells. *Nutr Cancer* 40: 157-164.
52. Koizumi Y, Fukuda Y, Namiki M. 1996. Effect of roasting conditions on antioxidative activity of roasted sesame seed oil. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 11: 40-48.
53. Manley CH, Vallon PP, Erickson RE. 1974. Some aroma compounds fo roasted sesame seed (*Sesamum indicum* L.). *J Food Sci* 39: 73-78.
54. Kikugawa MA, Kurechi T. 1983. Participation of sesamol in stability of sesame oil. *J Am Oil Chem* 60: 1528-1533.
55. Kang MH, Lee JC. 2000. Studies on antioxidant effects and inhibitory of tyrosinase activity of browning degree related products fractionated from sesame oil. Ottogi Final report.
56. Ju YW. 2005. Studies on production of functional sesame oil by supercritical fluids technology. *PhD Dissertation*. Ajou University, Suwon.