

초음파 시스템을 이용한 천연물로부터 유용성분의 추출

† 이 광 진 · 엄 병 헌

한국과학기술연구원 KIST강릉분원, 천연물소재연구센터

(접수 : 2008. 2. 22., 게재승인 : 2008. 3. 6.)

Extraction of Useful component from Natural plants using Ultrasound system

Kwang Jin Lee† and Byung Hun Um

Natural product Chemistry Research Center, Korea Institute of Science and Technology KIST Gangneung, 290
Daejeon-Dong, Gangneung, Gangwon-Do 210-340, South Korea

(Received : 2008. 2. 22., Accepted : 2008. 3. 6.)

Ultrasound assisted extraction (UAE) process enhancement for food and allied industries are reported in this review. Recently ultrasound system has been used more frequently to extract drugs and natural substances. This modern emulsification, homogenization, particle size reduction and viscosity alteration methodologies require reliable tools that perform on a high level in terms of efficiency and reproducibility. Also, Ultrasound can enhance existing extraction processes and enable new commercial extraction opportunities and processes. Therefore, ultrasound technologies could have a strong presence in the future of the food industry.

Key Words : Ultrasound, Horn type, Standing wave type, Extraction

서 론

인류발달에 있어서 인간과 자연은 매우 밀접한 상호관계를 갖고 있다. 그 중에서도 육상 및 해양 천연물 산업발달은 우리에게 다양한 고부가가치를 제공하는 대상이기도 하다. 생리활성 소재를 얻기위한 연구는 2000년대에 접어들어 많은 연구자들에 의하여 급속히 발전하고 있다(1-3). 이러한 식품 및 제약산업에서의 소재개발은 다양한 추출방법 및 정제방법의 기술이 요구되어지고 있다. 오늘날 천연물의 가공 부산물에서 기능성 신물질 탐색, 해양 심층수를 활용한 기능성 식음료 개발, 심해 미생물 유래의 항암물질, 항 고혈압 물질, 항 당뇨 물질 등 의약품 소재와 면역 증강 및 생리 활성의 기능성 식품소재 개발 등 다양한 생물종에 대한 연구와 특히, 해양천연물은 생명 과학계의 미개척 영역이라 할 수 있다.

따라서 육상 및 해양생물공학은 효율적인 정밀생물분리기술이 제품 상업화의 성패에 직접적으로 작용한다. 미래 생명공학의 발달은 생물분리, 분석기술의 발달과 보조를 같이하여야 하며, 산업체의 애로기술을 해결하기 위하여 제품개발과, 응용은 물론 바이오산업의 공학분야에 종사하는 전문가들의 협력이 필요 하다. 특히 육상 및 해양천연물을 이용한 다양한 산업적 적용이 가능한 의약품, 기능성식품, 화장품소재에 적용하기 위한 연구는 우리나라 고부가가치의 생물분리공정 제품에 대한 국제 경쟁력의 우위, 정밀화학 및 의약품과 화장품에 관련된 산업분야와 고순도 분리에 대한 연구는 계속해서 진행되고 있다(14). 분리공정에서의 추출 및 정제과정은 용도가 다양하고 저렴한 공정으로 간단하며, 작업자 및 소비자의 안전과 환경 공해의 위험을 배제 할 수 있는 조건이 필요하다(15-17). 일반적인 추출방법으로 용매추출법으로 물, 메탄올, 에탄올, 아세트 니트릴을 주로 사용하며(27), 열수추출법, Soxhlet법, 고온용 매추출법, 기계적 압착법등의 전통적인 방법으로 온도에 영향을 많이 받아 추출물들의 열에 의한 성분파괴나 변성등의 단점이 있으며, 낮은 용해도로 인하여 추출효율이 높지 않았다. 이러한 단점은 최근 Pilot plant의 Scale-up 및 상용화되고있는 아임계 /초임계 CO₂, H₂O 추출법, 감마선조사에의한 추출, 초고압 처리법, 고전압펄스전기장, 초음파추출의 새로운 추출 기술

† Corresponding Author : Natural product Chemistry Research Center, Korea Institute of Science and Technology KIST Gangneung, 290 Daejeon-Dong, Gangneung, Gangwon-Do 210-340, South Korea

Tel : +82-33-650-7270, Fax : +82-33-650-7299

E-mail : cfc0079@empas.com

이 이용되어 왔다(6-42). 하지만 많은 투자비용이 요구되어 지므로 경제성을 고려해야 한다.

이중에서도 초음파 시스템을 이용한 산업적 적용은 초음파 에너지의 Intensity (Watt)와 Frequency (KHz)의 변화에 따라 제거, 반응, 추출의 효율성을 조절 할 수 있다. 초음파는 소리의 일종으로 진동의 한 특수한 형태로서 초음파는 1초 동안의 주파수이고 진동수는 단위 시간당 진동한 횟수이며 초저주파인 20 Hz 이하와 20~90 KHz의 고주파가 일반적으로 사용되고 있다(5-75). 이전 초음파는 세정 및 반응이 주로 적용되어 왔으며, 1990년대에 접어들면서 특정물질의 개발과 제한성, 정밀산업이 본격적으로 발전하면서 다방면에 응용되었다. 최근 초음파 기술은 생물분리공정 및 정밀화학 분야에서 많은 적용을 하고 있다. 첫 번째 초음파 반응에서의 화학적특성은 고형화된 불용성의 이물질 제거와 화학적 반응을 촉진시키기 위하여 분산, 계면활성 및 반응 등은 초음파의 역할이 매우 크다(65-73). 화학적 반응은 특정 물질을 다양한 생물학적 또는 다양한 화학적 방법에 의하여 효과적인 효율을 얻을 수 있으며(4-64), 반응 시스템은 각각의 요구에 맞는 전반적인 캐비테이션 (Cavitation) 특성을 고려하여 각각의 목적에 맞게 활용 되어져야 한다. 두 번째 천연물에서의 유용물질 추출은 친환경적으로 근접하고 인체적용에 안정하며, Pigment, Essential oil, Polyphenols, Flavonoides, Amino acid, Protein등을 얻기 위한 것으로 추출 방법에 고주파와 저주파의 사용은 시료물질에 파장의 영향은 침투력이 미세부분의 조직까지 쉽게 침투하여 추출효과를 향상 시킬 수 있다. 따라서 고수율의 추출 시스템으로 초음파 추출 시스템이 대안으로 부각되고 있다.

본고에서는 급속도로 발달하는 정밀화학 및 바이오산업에서 다양한 초음파 에너지의 활용 분야를 소개하고 21세기의 고부가가치 산업에 초음파 시스템이 각 분야에서 다양하게 적용과, 유용성분을 추출하기 위하여 다양한 초음파 시스템을 사용하여 순도에 따른 물질을 획득하는 공정에 적용 가능하도록 실제적인 효율성을 검증하며 하드웨어의 종류, 특성, 응용 등을 나열하였다.

초음파의 기술 현황

초음파 추출시스템은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 물질에 가해지는 강한 입자가속도 효과와 Standing wave type (bath)의 초음파 장치는 물을 넣은 bath내의 아랫부분에서 초음파가 발생되어지며, horn type는 bar의 아랫부분 표면에서 초음파가 발생된다. 초음파의 매질은 국부적으로 가열되고, 큰 장력으로 인해 물속에 작은 기포가 발생한다. 발생된 기포가 터질 때의 압력과 기포 안의 방전 때문에 초음파를 받은 물질은 기계적인 작용을 받거나 화학 변화를 일으킨다. 또한 초음파를 액체 중에 발생시키면 액중에 수축과 팽창이 교대로 일어나며 파동이 액중으로 전파되어 간다. 초음파 에너지가 더욱 증가하면 액의 분자간에 응집력이 파괴되고 미세한 캐비테이션 (기포가 생성되는 현상)인 공동(cavity)이 발생되며, 이 공동이 폭발하면서 강력한 에너지를 방출한다(3-73). 이러한 충격파에 의해서 액중에 담겨있는

물질의 표면과 내부 깊숙한 보이지 않는 곳까지 전혀 손상을 입히지 않으면서 단시간 내에 물질의 내부까지 강력한 에너지가 전파되며 화학적/물리적 영향력으로 전달되어 진다(10, 73). 일반적으로 추출용매가 물인 경우 온도가 높을수록 캐비테이션 강도는 약해지고 캐비테이션 기포의 수는 증가한다. 캐비테이션 강도는 용액의 기화점 (Boiling point)부근에서는 매우 약해진다(48-50). 또한 추출용매의 선택에 따라 경우에는 기화온도보다 10°C 이상 낮게 사용함으로써 화학적인 안정성 관계에서도 온도설정이 영향을 받고 초음파의 관계에서는 높은 온도에서는 큰 소음이 발생하기 때문에 소음을 줄일 필요가 있을 경우에는 낮은 온도로 사용하는 것이 좋다(33-69). 또한 용액안에 녹아있는 용존가스는 캐비테이션 강도를 약화시키고 용존가스의 제거법에는 전용탈기 장치를 사용하면 추출효과를 좀더 높일 수 있다(68-73). 이러한 초음파 추출 시스템을 이용한 육상 및 해양천연물에 효율적인 추출 적용은 생산시간을 줄이고 경비를 줄 일수 있으며, 대량생산 제품에 적합하고 용도별 특성에 맞게 다양하게 할 수 있다. 따라서 환경을 보호하려는 취지에서 최적조건에 의한 무취, 무독성, 무증발, 무공해 공정에 많은 관심을 갖고 적용함으로써 작업의 능률을 향상 할 수 있다. 다음은 Table 1에서 일반적으로 사용되어지고 있는 초음파 추출시스템의 특성과, Fig. 1에서는 초음파 작용 원리를 나타내었다.

Table 1. Characteristics for general of ultrasound

항목	세기	28 KHz	40 KHz	40-90 KHz	60-200 KHz	1 MHz
		단주파	단주파	다주파	중간주파	매가소닉
원리		캐비테이션	캐비테이션	캐비테이션	캐비테이션	입자가속도
입자가속도		1500 G	2500 G	2500-5000 G	5000 G	100000 G
정제과 (비균일성)		매우강력	강력	약함	약함	없음
파동의 특징		회절 강함	회절 강함	직진성	직진성	직진성 높음
가능 입자		3 μm	2 μm 이상	1.5 μm 이상	1 μm 이하	0.1 μm 이상
용도		반응 및 추출	반응 및 추출	반응 및 추출	반응 및 추출	초정밀 반도체

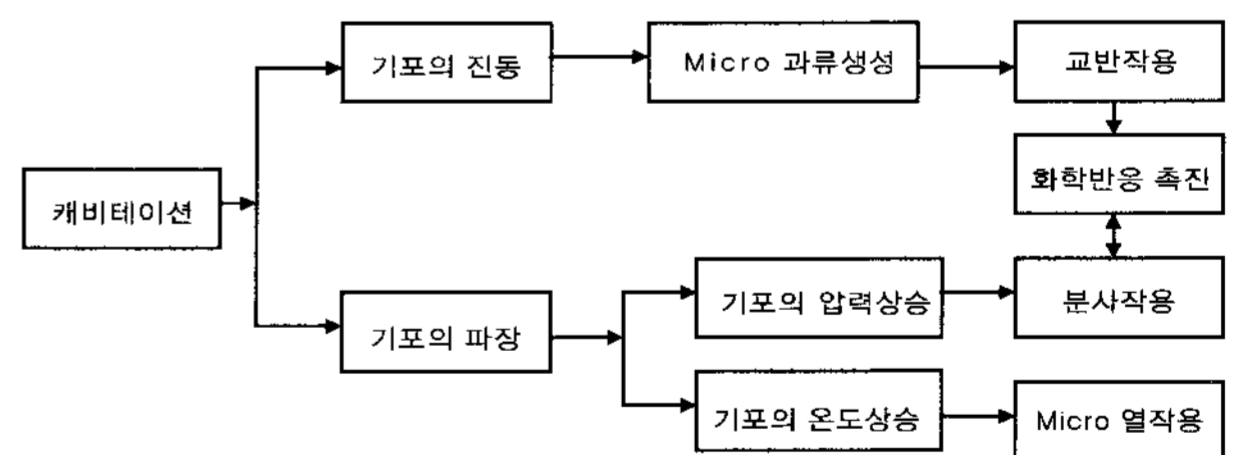


Figure 1. Principle of operation process in Ultrasonic wave.

연구 개발 동향

과거의 초음파 에너지의 사용은 정밀기기 및 기계부품 세정 산업에 주로 집중되었다. 근래에는 다양한 분야중 하나인 초정밀생물분리공정 연구에 추출공정의 기술로 활발히 연구되어지고 있다. 식품 및 기능성소재 산업공정에서는 높은 파장의 20~40 KHz의 저주파 초음파 에너지를 많이 사용하고 있었다(4-75). 초음파의 효과를 이용한 반응, 추출, 분산 등의

Table 2. Ultrasound assisted extraction from the literature on various natural plants components

Material	Products	Ultrasound process	Extraction Solvent	Condition (Extraction time and temperature)	Reference
Wheat bran	Phenolic compounds	Bath, 40 kHz, 250 W	70% (v/v) Methanol, 70% (v/v) Ethanol, 70% (v/v) Acetone	Extraction temperature 50°C (controlled by circulating) Extraction time 15, 20, 25 min	Wang J. et al. (2008) China
Coconut	Phenolic compounds	Bath, 25 kHz, 150 W	50% (v/v) Ethanol/Water solution with pH adjusted with HCl	Extraction time ranged from 20 to 60 min. The temperature was controlled (circulating external water)	Rodrigues S. et al. (2008) Brazil
Myrobalan	Tannin	Probe, 20 kHz, 40-100 W,	Water	Extraction time ranged from 1 to 4 hr, Temperature 40 to 70°C	Sivakumar V. et al. (2007) India
Almond	Oils	Batch, 20 kHz, 100 W	USFE Supercritical CO ₂	Pilot plant of SFE (AINIA, Valencia), operational conditions (from 1 bar up to 280 bar), Extraction time ranged from 0 to 8 hr	Riera, E et al. (2004) Spain
Ginseng American, Chinese, red Korean and P. ginseng root cells	Saponins	Probe, 20 kHz, 600 W Batch, 38.5 kHz, 810 W	Methanol, Water saturated n-butanol	Extraction time 1-2 h, Extraction temperature was 25-27°C	Wu, J et al.. (2001) Hong Kong
Herbal extracts (fennel, hops, marigold, mint)	First of all it is important to identify the desired herb	Batch, 20 to 2400 kHz	Water and Ethanol	Extraction time 30 min. The temperature was controlled (circulating external water)	Vinatoru, M. (2001) Romania
Ginger	Saponins	Batch, 20 kHz, 500 W	Supercritical CO ₂	Pilot plant of SFE (AINIA, Valencia), 160 bar), Temperature (K) 313 extraction time ranged from 0 to 5 hr	Balachandran S et al. (2006) Australia
Soybean	oil	Probe, 20 kHz 47.6 W	Hexane, Isopropanol, Hexane : Isopropanol mixture(60:40%, v/v)	Extraction times ranging from 30 min to 3 hr, The temperature was controlled (circulating external water)	Li H. et al. (2004) USA
Korean soybean	Isoflavones	Probe (Horn), 20 kHz, 100 W	Water	Extraction times ranging from 10 sec to 20 min, The temperature was 25°C (not controlled)	Lee K. J. et al. (2006) South Korea
Soybean	Isoflavones	Probe, 24 kHz, 200 W	Water and solvent, (Ethanol, Methanol, MeCN) Water % (30-70%)	Extraction times ranging from 5 to 30 min, The temperature was controlled (circulating external water) Two temperatures (10 and 60°C)	Mauricio A. et al. (2003) Spain
Morinda citrifolia	Anthraquinones	Bath, 38.5 kHz, 270 W	Water and Ethanol composition (%) 20, 50, 80	Extraction time (min) 15, 30, 45, 60, 90, Temperature 25, 45, 60°C, The temperature was controlled (circulating external water)	Hemwimol S. et al. (2006) Thailand
Grape must and wine	Aroma compounds	Bath, 48 kHz, 200 W	Dichloro methane	Extraction time (min) 10 min Temperatures 10 and 20°C	Cocito C. et al. (2006) Italy
Rosmarinus	Carnosic acid	Probe, 20 kHz, 100 W Batch, 40 kHz,	Water, Ethanol	Extraction times ranging from 15, 30 and 45 min, Extraction temperature rang was 47 and 53°C	Albu S. et al. (2004) UK
Gelatinization	Various Starch and Polysaccharide solution-(change in viscosity)	Probe (Horn), 20 kHz, 100-120 W	Water	Extraction times ranging from 30 min, The temperature was controlled (circulating external water)	Iida Y. et al. (2007) Japan
Green tea	(Polyphenols, amino acid, Caffeine, Protein)	Batch, 40 kHz	Water	Increased yield at 65°C, 40 min and UAE could inhibit the extraction of protein and pectin	Xia et al. (2006) China
Pyrethrum flowers Woad seed	pyrethrines,oil : triglycerides)	Batch, 20 and 40 kHz	Hexane	Increased yield at 40°C, compared with 66°C	Romdhane, M et al. (2002) France

Material	Products	Ultrasound process	Extraction Solvent	Condition (Extraction time and temperature)	Reference
Apple pomace	Xyloglucan	Bath, 40 kHz, 160 W	KOH concentration (100 ml 4 M KOH (with 26 mM NaBH ₄))	Extraction times ranging from 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 and 5 hr, The temperature was controlled (circulating external water)	Fu C. et al. (2006) China
Adlay seed	Oil, Coixenolide	Probe, 20 kHz and 110.5 W	USFE Supercritical CO ₂	Extraction temperatures 30 - 55 °C, Pressures (10 - 30 MPa), Times (up to 4.5 hr), CO ₂ flow rates (1.5 - .4 L/h)	Hu A.-j. et al. (2007) Hong Kong
Vegetal tissues	Eseential oils, oils Resin, Flavonoids, Alkaloids	Probe (horn, 33, 500 kHz, 250 W), 24 kHz, 105 W	Water and Ethanol medium (ratio 1:10)	Extraction temperature 23-25 °C (controlled by circulating) Extraction time 1 hr	Toma M. et al. (2007) UK
Olive paste	Virgin olive oil	Probe (horn), 24 kHz, 105 W Bath, 25 kHz, 150 W	Water	Extraction time 30 min, Temperature conditions 20 - 38 °C	Jime'nez A. et al. (2007) Spain
Ilex paraguariensis leaves	Major components : Caffeine, Hexadecanoic acid	Bath, 40 kHz, 90 and 0.27 W	Hexane and Methanol	Extraction temperature 25 - 75 °C Extraction time 60 and 180 min	Jacques R. A. et al. (2007) Brazil
Almond, Apricot seeds	Aqueous enzymatic oil	Bath, 42 kHz, 70 W	Water	Extraction temperature 25, 40, 50 °C Extraction time 6, 18 hr	Sharma A. et al. (2006) India
White wine	Aroma compounds	Bath, 40 kHz, 100 W	n-Pentane - Diethylether (1:2) as solvent	Extraction temperature 25 °C Extraction time 30 min	Hernanz Vila D. et al. (1999) Spain
Sophora japonica (flower buds)	Rutin	Probe (horn), 20 kHz, 100 W	Water and aqueous (Ethanol, Methanol)	Extraction temperature 23 °C (controlled by circulating) Extraction time 20, 40, 60, 130 min	Paniwnyk L. et al. (2001) UK

Table 3. Examples of ultrasound assisted extraction work completed at food science korea (patent research)

Material	Products	Ultrasound process	Extraction Solvent	Condition (Extraction time and temperature)	Reference
녹용 (녹용잔사)	Hypoxanthine, Ganglioside	Bath, 20-30 kHz	Water and Ethanol composition (%) 30-80	가압 추출온도 115-131 °C, 추출시간 4-6 hr 2회, 녹용잔사 초음파 추출 3-6 hr 1회.	Patent 1
어성초	추출물(모든 유용성분)	Bath, 30-40 kHz	Ethanol composition 99.5 (%)	추출물을 24 hr 정치시킨 후 회석하여 추출온도 15-20 °C	Patent 2
꼭두서니, 치자, 홍국, 고량, 포도과피, 양배추, 파프리카, 차즈기, 자색고구마, 지치	천연식용색소 (카르티노이드계, 새프론)	Bath, 20 kHz, 500 W	Water and Ethanol composition (%)	추출시간 3-4 hr, 추출온도 0-120 °C	Patent 3
인삼	Ginsenoside	Bath, 30-40 kHz, 200 W	Water	추출시간 3-4시간, 감압농축시의 온도는 40 °C 이하의 저온에서 실시	Patent 4
커큐마잔소리자 (자바산, 심황)	Xanthorrhizol	Bath, 48 kHz, 200 W	Water, Methanol, Hexane and Ethanol composition (%)	추출시간 10-60 min, 추출온도는 50 °C	Patent 5
생약재 (가시오갈피, 당귀, 마황, 복분자, 진쑥)	추출물(모든 유용성분)	Bath, 40 kHz, 200 W	Water, Methanol, Hexane and Ethanol composition (%)	추출시간 30 min, 추출온도 25-60 °C	Patent 6
양파	Galactan, Xylan, Methyl pentose	Bath, 30-40 kHz, 200 W	Water	추출시간 4-6 hr, 추출온도 25-120 °C	Patent 7
황기	추출물(모든 유용성분)	Bath, 48 kHz, 200 W	40% 1,3-부틸렌글라이콜, 수용액 400 ml을 첨가	추출시간 4 hr, 추출온도는 25 °C	Patent 8
천연송이	추출물(향기성분 : 마쓰다케올, 피산메틸)	Bath, 28 kHz, 200 W	Water and Ethanol	추출시간 1 hr, 추출온도는 25 °C	Patent 9

적용은 목적 물질을 소재의 용도에 맞는 시스템 개선이 요구되어진다. 또한 생물 및 화학공정에서의 horn과 standing-wave (bath)의 사용은, 초음파 에너지를 받으면 박테리아나 적혈구는 파괴되고, 고분자 등은 분자간의 결합이 끊어지는 변화와 에멀전화가 곤란한 물질도 미세하게 분쇄되어 안정된 유액을 만들고(23-31), 실험실에서 합성 및 반응을 하는데도 적절히 이용된다(63-73). 본고에서는 국내, 외 특허정보 동향 및 문헌을 통해(3-75), 초음파 추출기술을 적용한 다양한 분야의 연구를 살펴보았다.

초음파 시스템

초음파 추출시스템은 다음과 같은 세 가지 관점인 에너지 분야, 장치분야, 용매분야로 요약해 볼 수 있다. 첫 번째 에너지 분야에서는 일반적으로 주로 사용되어 왔던 28~40 KHz에서부터 동시 다주파, 60 KHz 이상의 중간주파, 임펄스를 이용한 것, 고주파방식 및 푸시풀 타입에 이르기까지 그 영역이 넓어져 가고 있다(3-75). 또한 추출분야에 있어서의 품질관리의 중요성이 높아짐에 따라 초음파의 출력을 모니터링하고 일정하게 유지하는 방향으로의 성능 향상이 활발하게 이루어지고 있다. 이와 더불어 강력한 초음파 발생장치인 air초음파 장치, horn 형태의 초음파 장치, 초임계유체 CO₂ 추출에서 다시 초음파 에너지를 적용한 추출시스템이 소개되고 있다(24, 35).

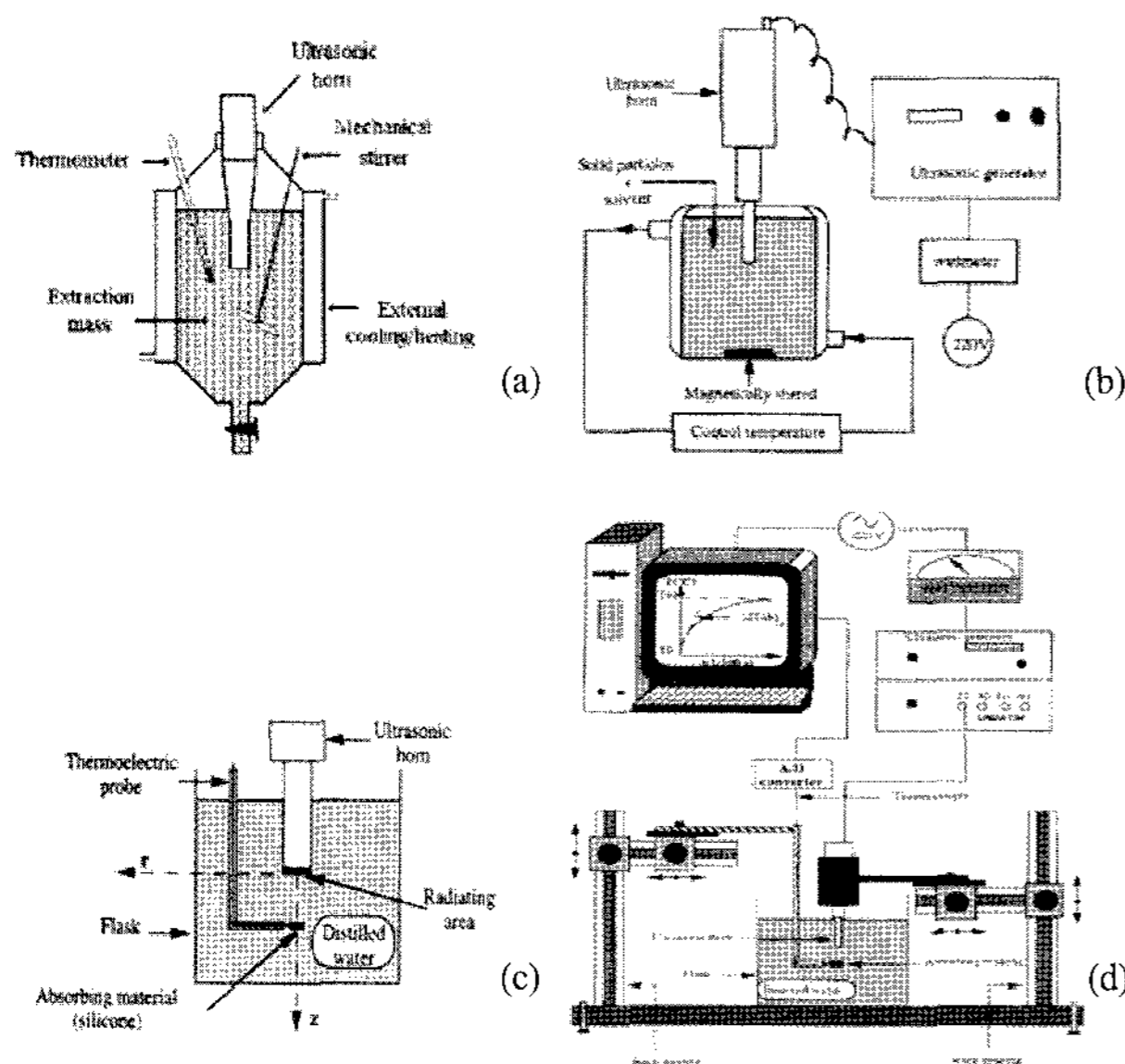


Figure 2. Scheme of the basic experimental set-up by an ultrasound horn type.

Fig. 2에서는 문헌조사에 의한 초음파 추출시스템의 일반적인 horn 형태와 Fig. 3에서의 standing-wave (bath) 형태의 추출시스템 공정을 나타내었다. 두 번째 장치분야에서는 일반적인 배치식 (bath) 추출 시스템의 경우 진공추출 및 진공건조 시스템이 주 경향으로 부각되고 있다(60). 특히 진공식은 캐비테이션을 강화시킬 수 있을 뿐 아니라 에너지효율, 처리 속도, 공간, 친환경성 등의 측면에서도 매우 효율적이기 때문에 사용이 늘어나고 있다. 연속흐름식 추출 시스템의 경우에는 초임계유체 CO₂를 이용한 초음파추출 시스템이 주목된다(21, 24, 35). Fig. 4에서는 초임계유체 CO₂를 이용한 초

음파추출 시스템의 공정을 나타내었다. 세 번째 추출용매 분야에서는 물을중심으로 유기용매 (EtOH, MeOH, Ethyl acetate, Hexane, Water saturated n-butanol)과, 일반적으로 물, EtOH, MeOH의 사용이 많았다.

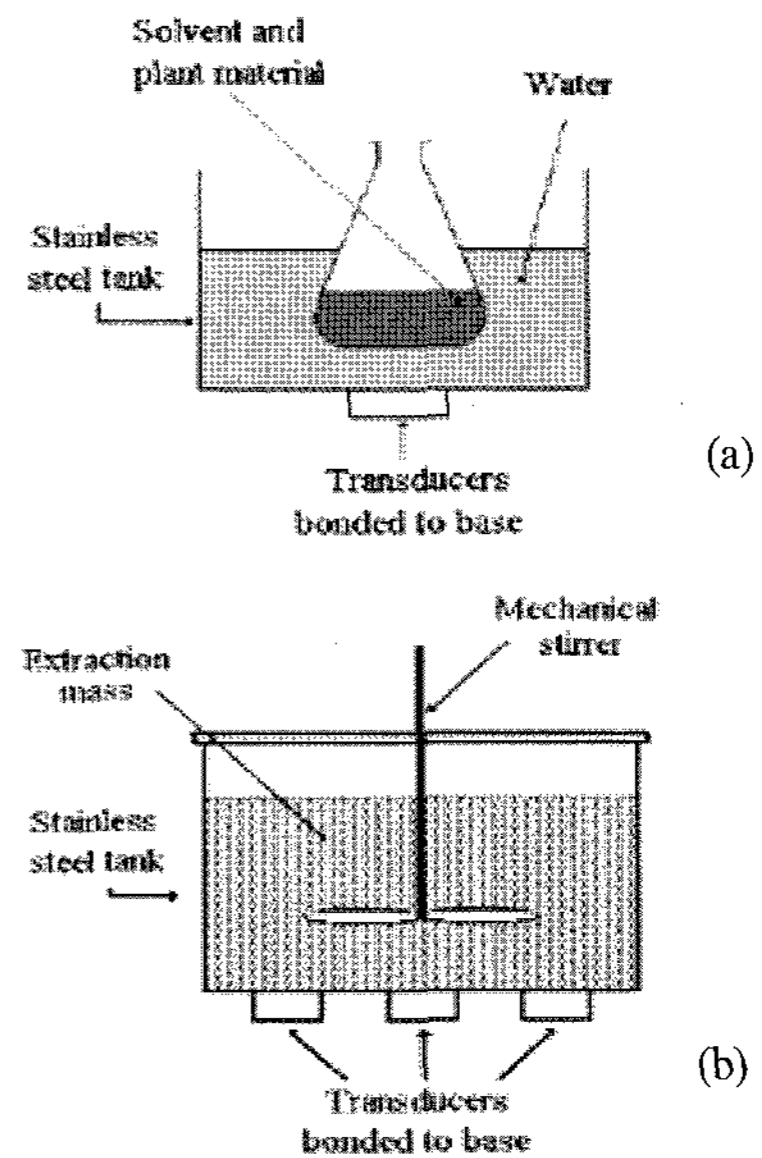


Figure 3. Scheme of the basic experimental set-up by an ultrasound Standing wave bath type.

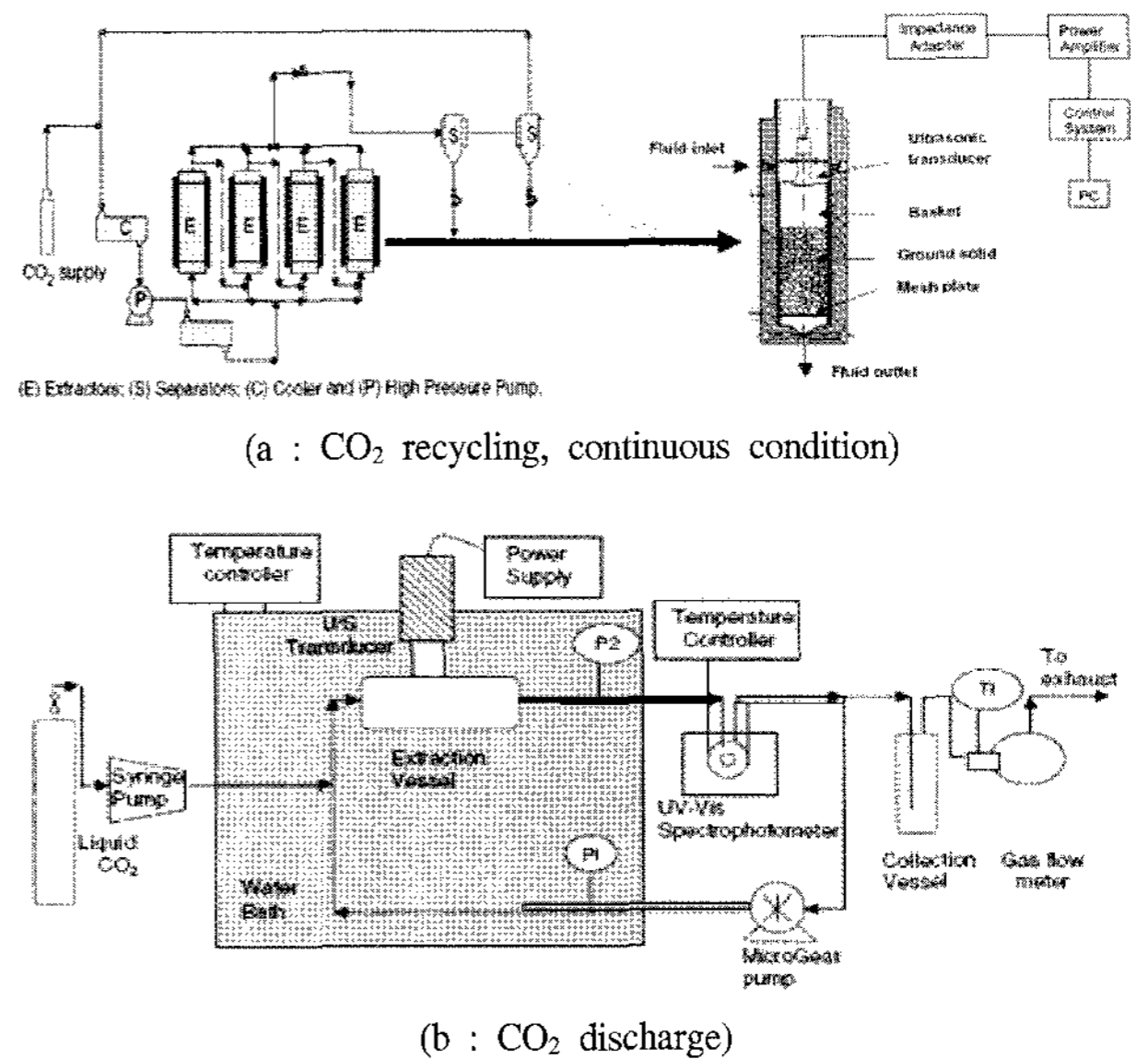


Figure 4. Process flow sheet for Supercritical CO₂ extraction assisted by power ultrasound. (a : CO₂ recycling continuous condition, b : CO₂ discharge)

초음파 추출 특성

초음파 추출은 화학공정 및 생물분리공정에서 천연물을 대상으로 균일/비균일한 생물활성 물질을 얻기 위한 높은 효율의 추출로 잘 알려져 있으며, 최근에는 상용화 단계로 사용되고 있다. 초음파를 이용한 천연물관련 문헌은 최근 까지 많이 소개 되었다. 유용성분의 추출은 1860-1870년에 Tanning 추출이 처음 소개되었으며(20), 1952년 맥주의 (홉) 추출을 위한 초음파 추출사용이 알려졌다(23). 이것은 물을

사용하여 hop을 추출하였으며, 증류법과 비교하였다. 그 결과 맥주 생산에 hops의 사용은 30-40%를 절약할 수 있었다. 몇 가지 일반적인 추출 방법을 살펴보면, 열수추출법, Soxhlet 법, 고온용매추출법, 기계적 압착법등으로 증류법에는 물을 이용한 증기 증류법과, 물에 끓여서 우려내는 법, 압착법 (일반적인 방법)이 전통적인 방법이 있다. 이전의 용매 추출로 인한 혼합물속의 한 성분 또는 그 이상의 성분을 특혜적으로 용해시키는 방법과 증류에 의한 분리가 비등점이 근접되어있는 혼합물이나 또는 진공에서도 분해하는 물질들은 증기압 차이 대신 화학적성질의 차이를 이용하여 불순물과 분리된다. 천연물의 대부분은 약한 용해력을 갖고 있어 선택도는 좋은 반면, 유용성분 물질을 추출하려면 조건이 까다로운 경우가 많다. 이런 경우에 농축기체의 휘발도와 추출하려는 물질의 휘발도의 중간정도의 휘발도를 갖는 물질을 동반물질로 사용한다. 최적의 에너지 효율로 인한 높은 안정성과 우수한 효율성은 초음파 에너지의 선택적 적용이 가능하다(3-75). 초음파 시스템의 사용은 20~40 KHz 또는 20~90 KHz의 주파수와 30 min내의 짧은 시간과 2~4 hr의 추출시간이 적용되었다. 최근 각광받고 있는 초음파 CO₂와 Soxhlet의 추출 함량비교에서도 초음파 추출시스템의 우수성이 보고되고 있다(6). 목적 물질의 경제적인 추출특성에는 20, 22, 24 KHz와 20~60 min이내의 추출시간이 많이 알려져 있었다 (6, 10). 이러한 다양한 천연물을 추출하기 위하여 미분쇄한 물질을 초음파 추출에 적용하여 유효성분을 효율적으로 추출하고 고유 성분들은 영양학적으로 안정하며, 장기간 보존시에도 안정하고, 산업적으로 제조 가능한 방법이 최근 바이오 산업의 응용인 고부가가치 창출에 적용되고 있다.

초음파 추출의 산업적 적용

산업적으로 적용 가능한 Scale-up 단계의 준제조용과 제조용 추출반응기 시스템을 Fig. 5에서 보여주고 있다. (a)에서 보여주는 공정도는 Sinaptec (Lezennes, France)와 EDF (Les Renardières, France)에서 공동합작으로 연구되어진 batch (static)으로 스테인레스의 재질과 horns 형태로 주파수는 23과 500KHz를 고정하였고, 유속은 연속식으로 온도조절이 가능한 시스템으로 개발되었다(15). 또한 (b)에서는 Pilot plant공정에서 1968년 J. Hoggan의 (Truman's Brewery Division Ltd., UK)는 Article Brewers Guild Journal에서는 Pilot plant (500 W generator L560)의 초음파 시스템에서 10-30 khz를 이용하여 hop를 추출하여 맥주에 질과 비용을 줄였다는 문헌이 소개되었다(76). (c)에서는 산업적 초음파 추출기의 연구는 EU COPERNICUS 프로그램을 통해 1995년에 연구를 시작할 수 있었고, 그 결과 초음파 추출기를 Romanian team에서 설계와 공정을 실시하였다. 반응기의 용량은 1m³ (700-850 L)이며, PLAFAR factory에서 처음으로 산업용 초음파 시스템을 운전하였고 추출용매는 주로 에탄올을 사용하였다 (23). 이처럼 생물공정에서의 식품 및 제약 산업에서는 새로운 제품의 개발과 생산 공정에서 특별한 추출시스템의 기능을 필요로 하므로 산업적 요구조건을 충족시킬 수 있는 새로운 형태의 추출시스템의 개발은 꾸준한 연구로 친환경적이며, 인체 안정성과 선택적 추출이 가능한 시스템으로 점차 보완되어야 할 것이며 에너지의 효율이 경제성을

유지 할 수 있는 특성화된 개발이 필요하다. 또한 Fig. 6에는 Lab scale의 horn type의 초음파 추출장치를 이용하여 콩에서 추출한 Isoflavones의 크로마토그램을 나타내었다.

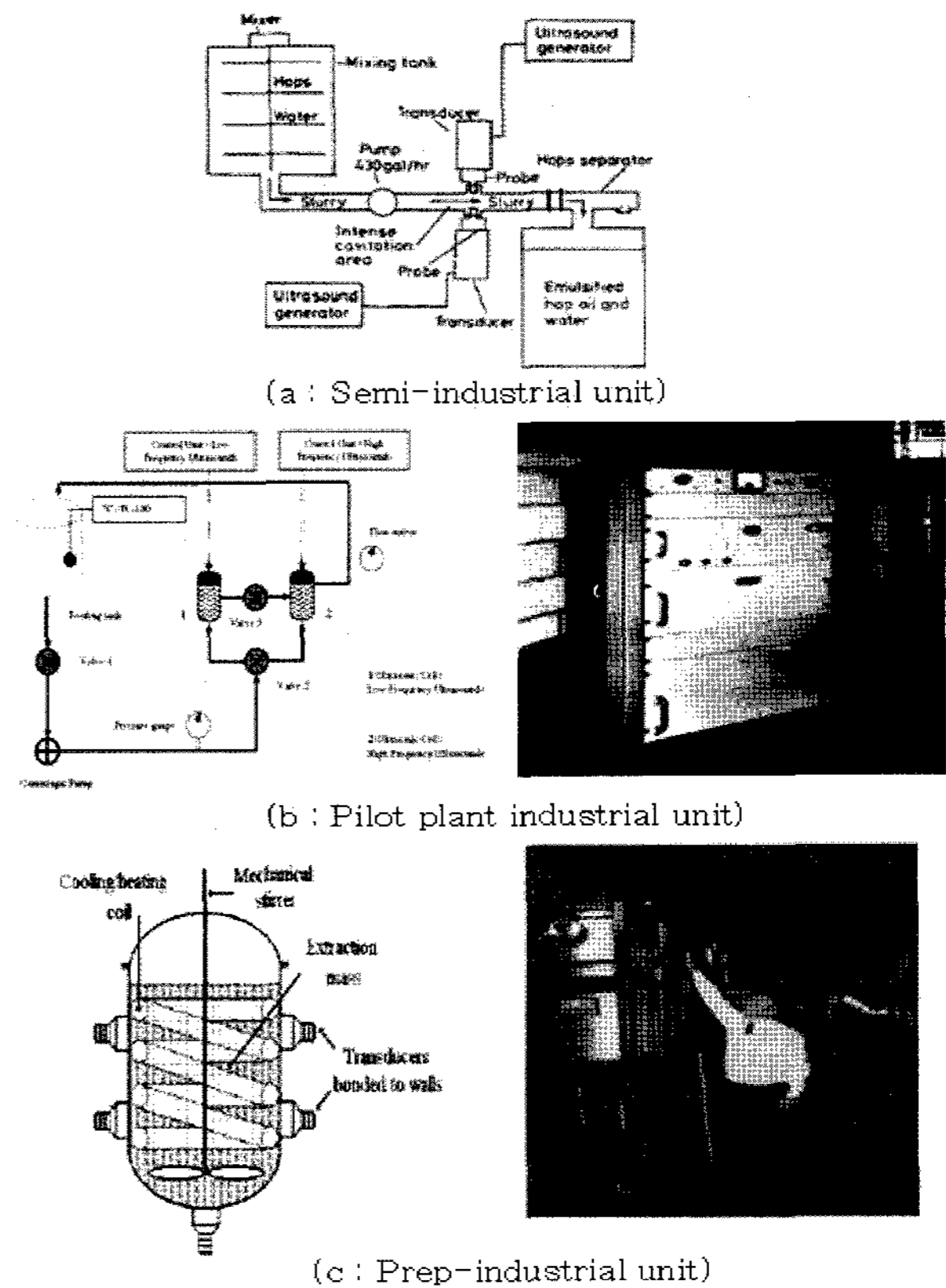


Figure 5. Industrial ultrasound reactor. (a : Semi-industrial unit ; France b : Pilot plant industrial unit UK ; c : Prep-industrial unit : Romanian)

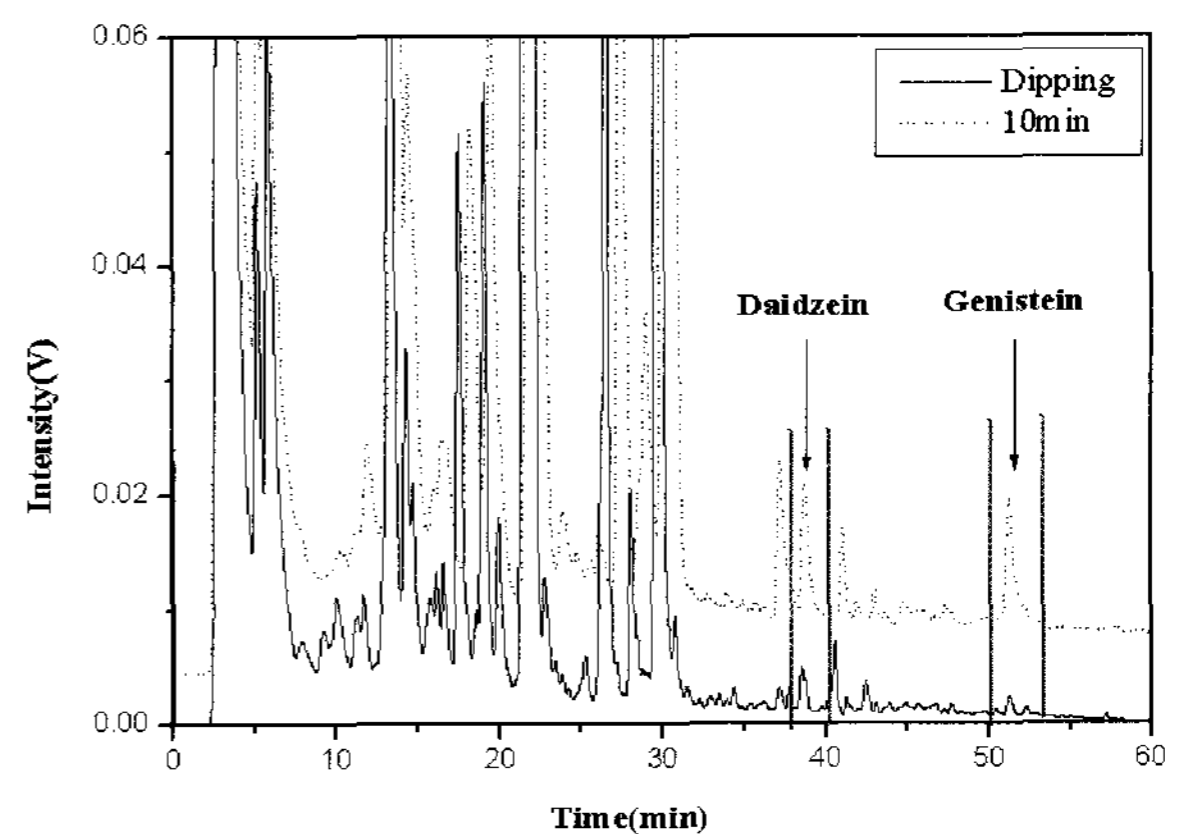


Figure 6. Chromatogram of isoflavones from Korean soybean. (Solvent A/Solvent B=85/15-65/35 vol.% for 50 min., 1 ml/min, 20 ml injection volume, Dipping and horn type)

요 약

본고에서는 초음파 추출시스템의 특성, 종류, 응용을 예로 들어 설명함으로써 추출 및 분리하고자하는 물질에 대한 적합한 시스템을 선택하고 적용하여 생물분리공정에 효율적으로

응용 할 수 있다. 초음파 시스템은 약물과 천연물의 추출에 많이 사용한다. 초음파 추출의 최적조건을 선정하는 것은 많은 조업 변수에 대한 고려를 해야 하는 힘든 작업이다. 따라서 하드웨어에 대한 기초 실험과 예비 생산을 통하여 공정에 대한 모사를 검증하고 생산 효율을 증가 시킬 수 있다. 또한 초음파 추출의 중요성이 증가함에 따라 고성능 및 사용하기 더욱 편리한 추출 시스템이 나타날 것이며, 많은 영역의 천연물 산업에서 필수적으로 이용될 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 KIST강릉분원 천연물연구센터에서 수행 하였으며, 해양바이오·신소재클러스터 사업단 연구비지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- Row, K. H., Choi, D. K., and Y. Y. Lee (1995), Comparison of Cleaning Performance of CFC 113 and the Alternatives, *J. ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY* 6(5), 521-530.
- Row, K. H., Choi, D. K., and Y. Y. Lee (1995), Comparison of Cleaning Performance of 1,1,1 TCE and Methylene Chloride, *J. CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY* 13(3), 57-65.
- Lee, K. J. and K. H. Row (2000), *Korea Specialty Chemical Industry Association* 34(1), 2-15.
- Campos-Pozuelo, C., Dubs, B., and J. A. Gallego-Juarez (1999), Finite-element analysis of the nonlinear propagation of high-intensity acoustic waves, *Acoustical Society of America* 106(1), 91-101.
- Row, K. H. and K. J. Lee (2003), *Korea Specialty Chemical Industry Association* 67(1), 27-34.
- Haizhou, L., Lester, P., and W. Jochen (2004), High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans, *Food Research International* 37(7), 731-738.
- Kyuichi, Y., Toru, T., and I. Yasuo (2004), Optimum bubble temperature for the sonochemical production of oxidants, *Ultrasonics Sonochemistry* 42(1-9), 579-584.
- Ajay, K., Para, R. G., Aniruddha, B. P., Henzi, D., and M. W. Anne (2004), Gas-Liquid Mass Transfer Studies in Sonochemical Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(1), 1812-1819.
- Alexei, M., Christian, G., and D. Bertrand (2005), Ultrasonic cavitation in thin liquid layers, *Ultrasonics Sonochemistry* 12(6), 415-422.
- Prashant, A., Tataka, B. A., and Pandit (2002), Modelling and experimental investigation into cavity dynamics and cavitation yield: influence of dual frequency ultrasound sources, *Chemical Engineering Science* 57(22-23), 4987-4995.
- Saez, V., Frias-Ferrer, A., Iniesta, J., Gonzalez-Garcia, J., Aldaz, A., and E. Riera (2005), Characterization of a 20 kHz sonoreactor. Part I: analysis of mechanical effects by classical and numerical methods, *Ultrasonics Sonochemistry* 12(1-2), 59-65.
- Vijayan, S. M. and M. C. G. Marijn (2003), Integrated Approach to Optimization of an Ultrasonic Processor, *Warmoeskerken Reactors Kinetics and Catalysis* 49(1), 2918-2932.
- Mircea, V. (2001), An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs, *Ultrasonics Sonochemistry* 8(3), 303-313.
- Hong, S. P. and K. H. Row (2002), Separation of Acanthoside-D in *Acanthopanax Senticosus* by Preparative Recycle Chromatography, *HWAHAKKONGHAK* 40(4), 488-491.
- Valero, M., Recrosio, N., Saura, D., Munoz, N., Marti, N., and V. Lizama (2007), Effects of ultrasonic treatments in orange juice processing, *Journal of Food Engineering* 80(2), 509-516.
- Row, K. H. (1999), Principle and Application of liquid chromatography, Inha University.
- Row, K. H. (2003), Preparative liquid chromatography, Inha University.
- Wang, J., Sun, B., Cao, Y., Tian, Y., and X. Li (2008), Optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran, *Food Chemistry* 106(2), 804-810.
- Rodrigues, S., Pinto, G. A. S., and F. A. N. Fernandes (2008), Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology, *Ultrasonics Sonochemistry* 15(1), 95-100.
- Sivakumar, V., Verma, V. R., Rao, P. G., and G. Swaminathan (2007), Studies on the use of power ultrasound in solid-liquid myrobalan extraction process, *Journal of Cleaner Production* 15(18), 1813-1818.
- Riera, E., Golás, Y., Blanco, A., Gallego, A., Blasco, M., and A. Mulet (2004), Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 11(3-4), 241-244.
- Wu, J., Lin, L., and F. Chau (2001), Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells, *Ultrasonics Sonochemistry* 8(4), 347-352.
- Vinatoru, M. (2001), An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs, *Ultrasonics Sonochemistry* 8(3), 303-313.
- Balachandran, S., Kentish, E., Mawson, R., and M. Ashokkumar (2006), Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger, *Ultrasonics Sonochemistry* 13(6), 471-479.
- Li, H., Pordesimo, L. and J. Weiss (2004), High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans, *Food Research International* 37(7), 731-738.
- Lee, K. J. and K. H. Row (2006), Enhanced extraction of isoflavones from Korean soybean by ultrasonic wave, *Korean J. Chem. Eng.* 23(5), 779-783.
- Rostagno, M. A., Palma, M., and C. G. Barroso (2003), Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavones, *Journal of Chromatography A* 1012(2), 119-128.
- Hemwimol, S., Pavasant, P., and A. Shotipruk (2006), Ultrasound-assisted extraction of anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia*, *Ultrasonics Sonochemistry* 13(6), 543 - 548.
- Cocito, C., Gaetano, G., and C. Delfini (1995), Rapid extraction of aroma compounds in must and wine by means of ultrasound, *Food Chemistry* 52(3), 311-320.
- Albu, S., Joyce, E., Paniwnyk, L., Lorimer, P., and J. Mason (2004), Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry, *Ultrasonics Sonochemistry* 11(3-4), 261-265.
- Hida, Y., Tuziuti, T., Yasui, K., Towata, A., and T. Kozuka (2007), Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 9(2), 140-146.
- Xia, T., Shi, S., and X. Wan (2006), Impact of ultrasonic-assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion, *Journal of Food Engineering* 74(4), 557-560.
- Romdhane, M. and C. Gourdan (2002), Investigation in solid-liquid extraction: Influence of ultrasound, *Chemical Engineering Journal* 87(1), 11-19.
- Caili, F., Haijun, T., Quanhong, L., Tongyi, C., and D. Wenjuan (2006), Ultrasound-assisted extraction of xyloglucan from apple pomace, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(6), 511-516.
- Hu, A. J., Zhao, S., Liang, H., Qiu, T. Q., and G. Chen (2007), Ultrasound assisted supercritical fluid extraction of oil and coixenolide from adlay seed, *Ultrasonics Sonochemistry* 14(2), 219-224.
- Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L., and T. J. Mason (2001), Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during

- solvent extraction, *Ultrasonics Sonochemistry* **8**(2), 137-142.
37. Jiménez, A., Beltrán, G., and M. Uceda (2007), High-power ultrasound in olive paste pretreatment : Effect on process yield and virgin olive oil characteristics, *Ultrasonics Sonochemistry* **14**(6), 725-731.
 38. Jacques, R. A., Freitas, L. D. S., Pérez, V. F., Dariva, C., Oliveira, A. P. D., Oliveira, J. V. D., and E. B. Caramao (2007), The use of ultrasound in the extraction of *Ilex paraguariensis* leaves: A comparison with maceratio, *Ultrasonics Sonochemistry* **14**(1), 6-12.
 39. Sharma, A. and M. N. Gupta (2006), Ultrasonic pre-irradiation effect upon aqueous enzymatic oil extraction from almond and apricot seeds, *Ultrasonics Sonochemistry* **13**(6), 529-534.
 40. Vila, D. H., Mira, F. J. H., Lucena, R. B., and M. F. Recamales (1999), Optimization of an extraction method of aroma compounds in white wine using ultrasound, *Talanta* **50**(2), 413-421.
 41. Paniwnyk, L., Beaufoy, E., Lorimer, J. P., and T. J. Mason (2001), The extraction of rutin from flower buds of *Sophora japonica*, *Ultrasonics Sonochemistry* **8**(3), 299-301.
 42. Patent (domestic Ref, 1-9) : http://www.kipris.or.kr/new_kipris/index.jsp.
 43. Rezić, I., Horvat, A. J. M., Babić, S., and M. Kastelan-Macan (2005), Determination of pesticides in honey by ultrasonic solvent extraction and thin-layer chromatography, *Ultrasonics Sonochemistry* **12**(6), 477-81.
 44. McClements, D. J (1995), Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing, *Trends in Food Science & Technology* **6**(9), 293-299.
 45. Schlafer, O., Onyeche, T., Bormann, H., Schroder, C., and M. Sievers (2002), Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation, *Ultrasonics* **40**(1-8), 25-29.
 46. Feng, R., Zhao, Y., Zhu, C., and T. J. Mason (2002), Enhancement of ultrasonic cavitation yield by multi-frequency sonication, *Ultrasonics Sonochemistry* **9**(5), 231 - 236.
 47. Degrois, M., Gallant, D., Baldo, P., and A. Guilbot (1974), The effects of ultrasound on starch grains, *Ultrasonics*, **12**(3), 129-131.
 48. Moholkar, V. S., Rekveld, S., and M. M. C. G. Warmoeskerken (2000), Modeling of the acoustic pressure fields and the distribution of the cavitation phenomena in a dual frequency sonic processor, *Ultrasonics* **38**(1-8), 666-670.
 49. Bonilla, F., Mayen, M., Merida, J., and M. Medina (1999), Extraction of phenolic compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants, *Food Chemistry* **66**(2), 209-215.
 50. Ridgway, J. S., Henthorn, K. S., and J. B. Hull (1999), Controlling of overfilling in food processing, *Journal of Materials Processing Technology* **92-93**(1), 360-367.
 51. Negro, C., Tommasi, L., and A. Miceli (2003), Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts, *Bioresource Technology* **87**(1), 41-44.
 52. Piyasena, P., Mohareb, E., and R.C. McKellar (2003), Inactivation of microbes using ultrasound: a review, *International Journal of Food Microbiology* **87**(3), 207-216.
 53. Miega, C., Dugayb, J., and M. C. Hennionb (2003), Optimization validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection, *Journal of Chromatography A* **995**(1-2), 87-97.
 54. Hromadkova, Z. and A. Ebringerov (2003), Ultrasonic extraction of plant materials- investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls, *Ultrasonics Sonochemistry* **10**(3), 127-133.
 55. Scanlon, M. G. (2004), Low-intensity ultrasound for food research and the food industry, *Food Research International* **37**(6), 535-536.
 56. Gogate, P. R., Mujumbara, S., Thampi, J., Wilhelm, A. M., and A. B. Pandit (2004), Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors, *Separation and Purification Technology* **34**(1-3), 25-34.
 57. Entezari, M. H., Nazary, S. H., and M. H. H. Khodaparast (2004), The direct effect of ultrasound on the extraction of date syrup and its micro-organisms, *Ultrasonics Sonochemistry* **11**(6), 379-384.
 58. Sun, J. X., Sun, R. C, Sun, X. F., and Y. Q. Sua (2004), Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse, *Carbohydrate Research* **339**(2), 291-300.
 59. Ji, J. B., Lu, X. H, Cai, M. Q., and Z. C. Xu (2006), Improvement of leaching process of Geniposide with ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* **13**(5), 455-462.
 60. Fuente-Blanco, S. D. L., Riera-Franco de Sarabia, E., Acosta-Aparicio, V. M., Blanco-Blanco, A., and J. A. Gallego-Jua´rez (2006), Food drying process by power ultrasound, *Ultrasonics* **44**(1), 523-527.
 61. Swamy, K. M. and K. L. Narayana (2001), Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* **8**(4), 341-346.
 62. Naffrechoux, E., Chanoux, S., Petrier, C., and J. Suptil (2000), Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter, *Ultrasonics Sonochemistry* **7**(4), 255-259.
 63. Kidak, R. and N. H. Ince (2006), Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B* **137**(3), 1453-1457.
 64. Rostagno, M. A., Palma, M., and C. G. Barroso (2007), Ultrasound-assisted extraction of isoflavones from soy beverages blended with fruit juices, *Analytica Chimica Acta* **597**(2), 265-272.
 65. Patist, A. and D. Bates (2007), Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **9**(2), 147-154.
 66. Jerkovic, I., Mastelic, J., Marijanovic, Z., Klein, Z., and M. Jelic (2007), Comparison of hydrodistillation and ultrasonic solvent extraction for the isolation of volatile compounds from two unifloral honeys of *Robinia pseudoacacia* L. and *Castanea sativa* L., *Ultrasonics Sonochemistry* **14**(6), 750-756.
 67. Alava, J. M., Sahi, S. S., Garcia-A lvarez, J., Turo, A., Chavez, J. A., Garcia, M. J., and J. Salazar (2007), Use of ultrasound for the determination of flour quality, *Ultrasonics* **46**(3), 270-276.
 68. Kentish, S., Wooster, T. J., Ashokkumar, M., Balachandran, S., Mawson, R., and L. Simons (2007), The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **9**(2), 170-175.
 69. Ashokkumar, M., Sunartio, D., Kentish, S., Mawson, R., Simons, L., Vilku, K., and C. (Kees) Versteeg (2008), Modification of food ingredients by ultrasound to improve functionality: A preliminary study on a model system, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **9**(2), 155-160.
 70. Yang, B., Jiang, Y., Zhao, M., Shi, J., and L. Wang (2007), Effects of ultrasonic extraction on the physical and chemical properties of polysaccharides from longan fruit pericarp, *Polymer Degradation and Stability*, **93**(1), 268-272.
 71. Zhang, H. F., Yang, T. S., Li, Z. Z., and Y. Wang (2007), Simultaneous extraction of epimedin A, B, C and icariin from *Herba Epimedii* by ultrasonic technique, *Ultrasonics Sonochemistry*, In press.
 72. Jimenez, A., Beltran, G., and M. Uceda (2007), High-power ultrasound in olive paste pretreatment. Effect on process yield and virgin olive oil characteristics, *Ultrasonics Sonochemistry* **14**(6), 725-731.
 73. Vilku, K., Mawson, R., Simons, L., and D. Bates (2007), Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **9**(2), 161-169.
 74. Leighton, T. G., (2007), What is ultrasound, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **93**(1-3), 3-83.
 75. Hoggan, J., (1968), Ultrasonic hop extraction, *ULTRASONICS* **6**(4), 217-219.