

초임계유체를 이용한 녹색 식품가공기술

Supercritical Fluid Technology for Green Food Processing

김경중, 이운우^{1,*}
Kyoung-Jung Kim, Youn-Woo Lee^{1,*}

넥스트바이오(주), ¹서울대학교 화학생명공학부
Nextbio Co. Ltd.

¹School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University

I. 서론

20세기 과학기술의 급속한 발전은 많은 사람들의 자연현상에 대한 끊임없는 호기심과 흥미, 생활향상에 대한 갈망에 의해 이루어져 왔다. 인류는 과학기술의 발전에 의해 자연현상을 정교하게 제어하는 기술을 획득, 방대한 자원과 에너지를 일방적으로 소비하는 문명사회를 구축해 왔다.

또한 1백년 전까지만 해도 대부분의 사람들은 인간이 배출하는 폐기물을 자연환경이 완전하게 정화해줄 것으로 믿었다. 하지만 21세기에는 그림 1에서 보듯이 인간 활동이 지구의 순환시스템에 악영향을 미칠 만큼 커져버렸기 때문에, 자연에만 맡기는 대응방식으로는 인류의 발전은 고사하고 생존 자체가 위협을 받는 상황이 되고 있다. 따라서 앞으로는 “제조”의 관점만을 갖는 20세기형 생산기술을 “제조”와 “환경”의 관점을 함께 갖춘 21세기형 생산기술, 즉 “녹색기술”로 개조해야 할 필요가 있다.

녹색기술(green technology)이란 저탄소사회 패러

다임 하에서 물질 및 에너지 소비를 최소화하고 순환과 재생가능 물질 및 에너지 활용을 통해 환경부하를 줄이고 엔트로피의 증가를 약화시키는 기술을 말한다 (1). 현재 대표적인 녹색기술의 하나로서 주목받고 있는 것으로 “초임계유체기술”이 있다.

초임계유체기술은 유독성 유기용매를 대체할 수 있는 무독성, 친환경, 저에너지 용매를 사용하는 기술로서 식품산업에서도 그 중요성이 확대되고 있다. 초임

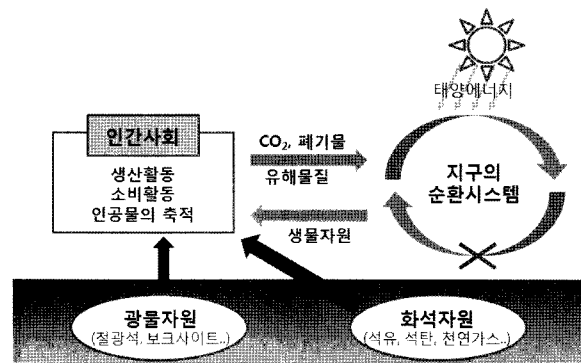


그림 1. 지구의 순환시스템을 저해하는 인간활동

*Corresponding author: Youn-Woo Lee
School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea
Tel: +82-2-880-1883
Fax: +82-2-883-9124
email: ywlee@snu.ac.kr

게이산화탄소 추출공정은 카페인 제거된 커피와 차, 맥주에 사용되는 호프 추출물, 향신료 등의 원료로서 향 추출물 등에 널리 사용되어 왔으며, 갈수록 그 응용 범위가 넓어지고 있다. 본고에서는 초임계유체의 정의와 특성을 간략히 소개하고, 초임계유체기술이 식품산업 분야에서 어떻게 활용되고 있는지, 그 동향과 발전 전망에 대하여 살펴보고자 한다.

II. 초임계유체

현재 초임계유체를 용매나 반응물로 이용하려는 연구개발이 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다(2-7). 초임계유체에는 많은 종류가 있지만 환경에 대한 저부하, 화학적 안정성, 안전성 및 저비용 등의 측면에서 주로 초임계이산화탄소, 초임계수, 초임계알코올(메탄올이나 에탄올)이 주목받고 있다.

초임계이산화탄소(임계온도 31.1°C, 임계압력 7.4 MPa)는 실온 부근인 35~100°C, 25~30 MPa 조건에서 주로 사용되며, 공정 대상물이 열변성을 일으킬 염려가 적기 때문에 추출, 함침, 건조, 세정, 코팅, 반응, 재료합성, 가공 등의 용매로서 이용이 기대되고 있다. 초임계수(임계온도 374°C, 임계압력 22.1 MPa)는 380~650°C, 25~30 MPa 조건에서 주로 사용되며, 온도와 압력이 높기 때문에 분해력이 매우 강해, 모든 유기물을 분해한다. 초임계메탄올(임계온도 239°C, 임계압력 8.1 MPa)은 240~300°C, 8~15 MPa 조건에서 주로 사용되며, 초임계수에 비해 분해력은 떨어지지만, 액체메탄올에 비해 고속으로 유기물의 메틸화나 선택적인 메탄올분해가 가능하다. 이들 초임계유체는 그림

2에서 보듯이 각각의 특징을 살려 다양한 분야에 대한 응용이 급속히 확산되고 있다.

특히 물의 경우는 가능한 한 폭넓게 이용하기 위해 아임계수, 즉 물의 임계온도 이하이면서 포화증기압 이상인 고온고압의 액체수, 혹은 물의 임계온도 이상 이면서 임계압력 이하인 과열수증기기도 사용되고 있다. 전자의 액체수는 천연물의 가수분해에 의한 아미노산이나 글루코스 등의 유용물질 생산, 후자의 과열수증기는 바이오매스 가스화처럼 유기물의 고속분해 등, 유망한 응용사례가 발견되고 있다(8-10).

I. 초임계유체란?

초임계유체는 온도와 압력이 기액(氣液)의 임계점을 넘는 비응축성(非凝縮性) 유체라고 정의되는데, 기체-액체-고체와 마찬가지로 온도-압력조건에 따라 결정되는 물질의 상(相)이다. 임계점(임계온도)을 넘어서기 때문에 분자의 열운동이 격렬하며, 게다가 상변화를 동반하지 않기 때문에 밀도를 이상기체에 가까운 희박한 상태로부터 액체에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시키는 것이 가능하다. 이것은 밀도의 함수로 표현되는 용해력, 이온곱 등의 평형물성이나 확산계수 등의 수송물성으로 대표되는 용매특성의 제어가 가능하다는 것을 의미하며, 반응이나 분리, 재료 제조에 적용할 경우에는 액체에 상당하는 용해력과 기체에 상당하는 확산성이라는 특성을 가지므로 종래의 액체용매에서는 볼 수 없던 효과를 기대할 수 있다.

모든 물질에는 초임계영역이 존재하지만, 학술적으로나 산업적으로나 가장 중요한 물질은 물과 이산화탄소이며, 실제로 적용사례도 압도적으로 많다. 애초에는 이산화탄소에 관한 보고가 중심이었고, 나중에 초임계수에 관한 연구가 증가해 왔다. 이것은 물의 임계온도가 374°C로 이산화탄소의 31.1°C와 비교해서 상당히 고온이라서 실험장치나 조작의 어려움으로 인해 늦어진 것으로 볼 수 있다. 현재는 물과 이산화탄소가 환경친화적인 지속가능한 사회시스템 구축의 기반기술 창출을 위한 기본적인 물질로 간주되어 그 적용분야나 적용사례가 확대되고 있다. 주지하는 바와 같이, 이 두가지 물질은 지구상의 생명을 비롯한 모든

<p>초임계CO₂ Supercritical CO₂</p> <p>31°C, 74bar</p> <p>Lower reactivity</p> <p>초임계 추출 세정/건조/코팅 고분자중합 유기합성</p>	<p>초임계메탄올 Supercritical CH₃OH</p> <p>239°C, 81bar</p>	<p>초임계수 Supercritical H₂O</p> <p>374°C, 221bar</p> <p>Higher reactivity</p> <p>바이오매스 변환 폐수처리 나노입자 제조</p>
--	--	---

그림 2. 초임계유체의 특성과 그 활용

표 1. 기체, 액체, 초임계유체의 거시적 물성 비교

물성	기체	초임계유체	액체
밀도 (kg/m^3)	0.6~2	300~900	700~1600
확산계수 ($10^{-9} m^2/s$)	1000~4000	20~700	0.2~2
점도 ($10^{-5} Pa \cdot s$)	1~3	1~9	200~300
열전도도 ($10^{-3} W/m \cdot K$)	1	1~100	100
동점도 ($10^{-7} m^2/s$)	100	1~10	10

물질의 생성에 어려저러하게 관여하고 있으며, 자연계에 존재하는 용매 즉 환경친화적인 “녹색용매”라 할 수 있다.

초임계유체의 대표적인 물성치를 기체·액체와 비교하면 표 1과 같다. 초임계유체의 물성치를 보면, 기체와 액체의 중간에 위치하고 있음을 알 수 있는데, 동점도만은 초임계유체 쪽이 양쪽보다 낮음을 알 수 있다. 동점도는 흐름을 지배하는 물성으로 초임계유체가 외부환경에 의해 유동하기 쉽고, 열대류가 생기기 쉬운 유체임을 알 수 있다. 자주 사용되는 물질의 임계상수는 표 2와 같다.

2. 초임계이산화탄소

이산화탄소의 임계온도는 31.1°C, 임계압력은 7.4 MPa이며, 임계온도-임계압력 이상에서 초임계이산화탄소가 된다. 나중에 설명할 물에 비하면 상당히 낮은 온도, 압력에서 초임계유체가 된다. 초임계이산화탄소의 커다란 특징은 실온부근의 임계온도를 갖는다는 점, 불연성이라는 점, 무극성으로 분해력을 거의 갖지 않는다는 점, 유기물을 분해하는 힘을 갖는다는 점이다.

이러한 성질로 인해 현재 다양한 분야에서 이용되고 있는 벤젠이나 헥산과 같은 유해하고 가연성인 유기용매의 대체물로서 사용할 수 있다.

임계온도가 실온 근처이므로 유기용매를 이용하고 있는 추출·유기합성·재료합성 반응에 적용하기 쉽다. 추출에 이용한 경우에는 고압에서 추출한 후, 저압으로 되돌림으로써 용매가 기체로 되어 없어지기 때문에, 식품분야 등 용매의 안전성이 요구되는 분야에 적용되고 있다. 또 초임계유체의 높은 확산성과 낮은 점도 때문에, 미세구조에 대한 침투성이 뛰어나고, 반응전구체 등을 미세구조에 침투시켜 기능성재료를 만드는 데 유리하며, 또 이산화탄소 자신도 고분자 속에 침투하기 때문에 고분자를 팽윤시키는 것도 가능하다.

3. 초임계수

물이나 알코올의 경우에는 수소결합 때문에 임계온도·임계압력이 높은 것이 특징이다. 또 상온상압에서는 수소결합으로 인한 네트워크 구조가 형성되어 있지만, 고온에서는 그것이 절단·변형되기 때문에 앞서 말한 초임계유체의 일반적인 성질 외에도 그림 3에서

표 2. 주요 물질의 임계상수

물질명	화학식	분자량	비점(°C)	임계온도 T _c (°C)	임계압력 P _c (MPa)	임계압축계수 Z _c
이산화탄소	CO ₂	44.01	-78.5	31.1	7.37	0.27
메탄올	CH ₃ OH	32.04	64.6	239.4	8.09	0.22
에탄올	C ₂ H ₅ OH	46.07	78.3	243.0	6.38	0.25
물	H ₂ O	18.02	100.0	374.2	22.04	0.23

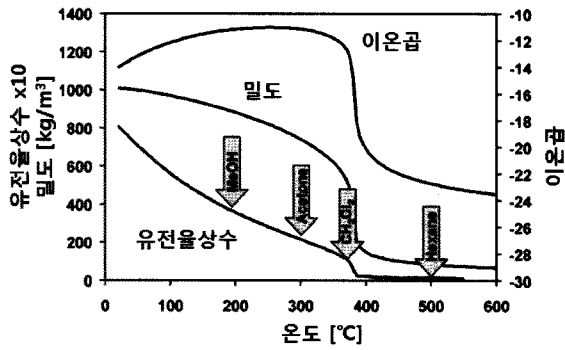


그림 3. 초임계수의 유전율, 밀도, 이온곱 (압력=24 MPa)

보듯이 유전율, 이온곱 등의 특성이 크게 변화한다.

물의 비(比)유전율은 1기압, 20°C에서는 약 80이지만, 임계점을 넘어서면 크게 감소하는데, 400°C, 24 MPa에서는 약 6으로 핵산과 같은 유기용매와 비슷한 값이 된다. 한편 물의 이온곱은 온도와 밀도라는 두가

지 요인에 따라 복잡하게 변화한다. 물의 해리반응은 온도증가와 함께 촉진되는데, 고온이 되면 온도에 따라 밀도가 저하되어 수산화이온의 상태가 불안정해지기 때문에 해리가 억제된다. 따라서 정압 하에서 온도를 상승시키면, 일단 이온곱이 증가했다가, 임계점을 넘을 무렵부터는 유체밀도의 대폭적인 감소와 함께 이온곱도 감소한다.

이러한 물성치의 변화는 무기물·유기물의 용해도, 전해질의 해리평형 및 초임계수를 반응장으로 삼는 여러 가지 반응계의 주요한 반응경로에 커다란 영향을 준다. 일반적으로 무기물의 용해도는 임계점을 넘을 무렵부터 대폭적으로 감소한다. 반응이란 관점에서 보면, 이온곱이 큰 임계온도 이하의 아임계수 중에서는 산촉매 없이도 촉매반응이 진행되며, 이온반응과 라디칼반응의 양자가 경합하는 반응의 경우 아임계수 중에서는 이온반응이, 고온고압의 초임계수 중에서는 라

표 3. 초임계유체의 대표적인 응용기술

물성	기체	초임계유체
초임계 이산화탄소	추출	커피원두 속의 카페인, 호프엑기스, 향료, 방향유, 한방약, 향신료, 어유 속의 생리활성물질(DHA, EPA), 사용이 끝난 핵연료 속의 우라늄, 토양 속의 오염물질(PCB, 고리가 많은 방향족화합물)
	합성반응	카보네이트 합성, 이산화탄소의 수소화에 의한 개미산 합성, 불소계 고분자의 합성, 효소반응(리파제에 의한 에스테르화, 탈탄산효소에 의한 카르복실화)
	재료제조·가공	마이크로·나노 미립자의 합성(의약품, 고분자, 마이크로 캡슐, 전자재료), 박막형성(반도체 디바이스 상에 구리배선 형성), 발포고분자(마이크로 셀룰러 플라스틱), 정밀세정(반도체 디바이스, 전자부품, 기계부품), 고분자코팅, 건조(에어로젤의 작성), 염색, 표면개질(도금, 플라스틱표면의 가소화와 기능성물질의 주입)
	기타	살균, 초임계유체 크로마토(농약분석, 배기가스분석)
초임계수 ~아임계수	유해물질의 분해	PCBs, 다이옥신, CFCs, 사용이 끝난 이온교환수지
	폐수처리	석유화학공장폐수
	바이오매스분해	산화·연소(하수슬러지, 가축폐기물), 가스화(수소, 메탄), 가수분해(에탄올원료, 폴리젓산원료), 분말연료화
	폐플라스틱의 리사이클	축중합고분자의 모노머화(PET, 나일론, 폴리카보 네이트), 부가중합고분자의 유화(폴리올레핀), 섬유강화플라스틱, 열경화성 고분자
초임계메탄올	무기나노입자합성	세라믹스, 금속
	폐플라스틱의 리사이클	PET, 가교고분자의 열가소화(가교 폴리에틸렌), 섬유강화 플라스틱
	합성반응	메틸화(2,6-디메틸나프탈렌)

디칼반응이 주가 되는 등, 온도압력 조건에 따라 반응 원리가 변화한다. 또한 온도가 높기 때문에 반응은 전반적으로 고속이며, 또 활성화 에너지가 높은 분해반응이 촉진되어 열분해, 산화분해, 가수분해, 메탄올분해 등이 이루어진다. 표 3은 초임계유체를 이용한 대표적인 응용기술의 사례를 나타낸다.

III. 추출분리

초임계유체 추출은 초임계유체기술 중에서 가장 일찍부터 실용화가 진행되고 있는 분야이다. 초임계유체 기술로 실용화된 공정의 대부분은 추출분리에 관한 것이며, 이에 대한 많은 참고도서가 출판되어 있다(11-13). 특히 최근 들어 천연물 선호, 유기용매 제거공정, 환경부하가 적은 공정 등의 관점에서 주목받고 있다.

I. 추출분리의 원리

초임계유체 추출분리는 기본적으로는 고체 혹은 액체로부터 초임계유체를 용매로 하는 추출분리인데, 선택적인 분리이기 때문에 향류추출탑이나 흡착제를 이용하는 공정 등이 있다. 초임계유체추출에서는 초임계유체에 대한 피추출물의 용해도, 공용매의 효과, 추출조작 조건(온도, 압력, 용매유속, 입자지름 등)의 최적화, 추출과정의 속도해석, 추출장치의 최적화 등을 검토할 필요가 있다.

상평형은 분리용매로서 초임계유체를 이용할 때 때

우 중요하다. 표 4는 초임계이산화탄소에 대한 용해성을 정리한 것이다. 일반적으로 초임계이산화탄소에 대한 용해도와 분자구조 간의 관계에 대해서는 아래와 같이 정리할 수 있다.

- 극성이 높을수록 용해도는 작다. 예를 들어 히드록실기가 증가함에 따라 극성이 높아지고, 히드록실기를 메틸화함에 따라 극성이 낮아지며, 그에 따라 용해도도 변화한다.
- 분자량이 증가함에 따라 용해도는 감소한다.
- 측쇄는 용해도를 증가시킨다.
- 불포화결합은 용해도를 증가시킨다.
- 방향족은 용해도를 감소시킨다.
- 극성이 낮은 저분자량의 물질은 완전히 용해한다.
- 고분자나 극성이 높은 물질은 용해하기 어렵다.

천연물 속의 목적물에는 고분자량 분자나 극성 분자가 많아, 초임계이산화탄소에 대한 용해도가 낮다. 그 때문에 용질과 초임계유체 분자간의 상호작용을 증가시키는 물질, 공용매를 첨가하는 수가 있다. 통상적으로는 이산화탄소 보다 극성이 큰 물질이 이용되는데, 식품관련 공용매로서는 에탄올이나 물 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 커피원두로부터 카페인을 추출할 때, 물을 함유한 원두로부터 양호하게 추출된다. 이산화탄소만 사용하느냐, 에탄올을 함유한 이산화탄소를 사용하느냐에 따라 중성지질(트리글리세리드)과 인지질을 분별하여 추출하는 것도 가능하다.

표 4. 초임계이산화탄소에 대한 용해성

상호용해 또는 용해도가 큼	약간 용해	용해되지 않음
- 저분자물질	- 고분자물질	- 당
- 지방족화합물, 에스테르류	- 지방족화합물, 에스테르류	- 단백질
- 알데히드류, 케톤류,	- 알데히드류, 케톤류	- 무기염
- 알코올류	- 알코올류	- 폴리페놀
- 모노테르펜류	- 치환기를 갖는 모노테르펜류	- 극성물질
- 세스키테르펜류	- 치환기를 갖는 세스키테르펜류	
	- 카본산	
	- 아미노기(-NH ₂), 설포히드르기(-SH)를 갖는 극성물질	

초임계이산화탄소 중에 물이 존재하는 경우, 물에 대한 이산화탄소의 용해도는 45°C에서는 8 MPa 정도까지 압력에 따라 증가하고, 그 이후에는 7×10^{-2} g- CO_2 /g- H_2O 정도로 일정해진다. 그 때문에 탄산이 생성되어 물의 pH가 3정도까지 떨어진다. 이런 성질을 적극적으로 이용하여, 살균에 이용한다든지, 효소를 선택적으로 불활성화하는 것도 시도되고 있다. 한편 이산화탄소에 대한 물의 용해도는 압력과 함께 감소한 후, 증가하여 20 MPa 이상에서는 2.9×10^{-2} g- H_2O /g- CO_2 정도로 거의 일정해진다.

이러한 공용매로서의 작용이나 화학적 작용만이 아니라도 천연물 추출에서 물의 존재가 필요한 경우가 많다. 건조한 식물의 추출에 비해 적당한 수분은 세포를 팽윤시킨다거나 세포벽이나 세포막의 미세공을 열어줌으로써 추출속도가 빨라진다.

수분을 머금은 커피원두나 찻잎에서 카페인을 추출할 때는, 카페인이 재료 속의 물에 용해되어 고체표면까지 확산, 표면에서 초임계이산화탄소에 용해함으로써 추출되므로, 추출속도가 건조한 재료에 비해 매우 빨라지는 것으로 생각된다.

2. 추출분리의 기본공정

그림 4는 초임계유체 추출공정의 개략도이다. 초임계유체 추출공정은 기본적으로 추출부, 분리부, 용매 회수압축부로 구성된다. 추출부는 용질의 용해도가 높은 조건에서 조작되며, 분리부에서는 용해도가 작아지는 조건으로 함으로써 용질과 용매가 분리된다. 특히

규모가 커지면 용매는 압축되어 추출부로 재순환되는 수가 많다. 일반적으로 추출부와 분리부에서는 유체 중의 용질 용해도가 갖는 온도·압력의존성을 이용하여, 추출과 분리회수가 이루어진다.

그림 4의 (a)는 용해도의 압력의존성을 이용한 등온 공정이다. 이 등온공정은 열에 민감한 천연물로부터 에센스를 추출하는 등, 적용사례가 가장 많은 대표적인 초임계 추출공정이다. 또 맥주 양조에 이용되는 호프의 추출에서는 호프의 암꽃을 추출조에 넣고, 목표로 하는 호프에센스를 분리조 하부에서 얻을 수가 있다. 한편 커피원두의 탈카페인에서는 반대로 추출 종료 후에 남는 원두(추잔물)가 목표물이 된다.

그림 4의 (b)는 용해도의 온도의존성을 이용하는 등압 공정이다. 감압밸브나 압축기 대신에 두 대의 열교환기가 놓여있다. 선택된 압력에 따라 두 개의 열교환기를 이용하여 가열 혹은 냉각해야만 한다. 특히 앞서 말했듯이 가열함으로써 고체용질을 석출시키는 것은 상식에 반하기 때문에, 그 과정에 관해서는 충분한 주의가 필요하다.

앞서 말한 등온법이나 등압법 외에 그림 4의 (c)와 같이 추출된 용질을 흡착제 등에 의해 분리하는 방법이 있다. 용질의 분리에 흡착제를 이용하고 있기 때문에, 전체적으로는 등온·등압공정이 된다. 결국 초임계유체와 용질의 혼합유체는 활성탄 등의 흡착제가 충전된 분리조에 들어가, 용질만이 흡착 분리되고, 초임계유체 용매는 다른 공정과 마찬가지로 추출조로 재순환된다. 추출물의 가치가 적은 경우, 혹은 커피원두의 탈카페인처럼 추출조에 남은 것이 제품으로 되는

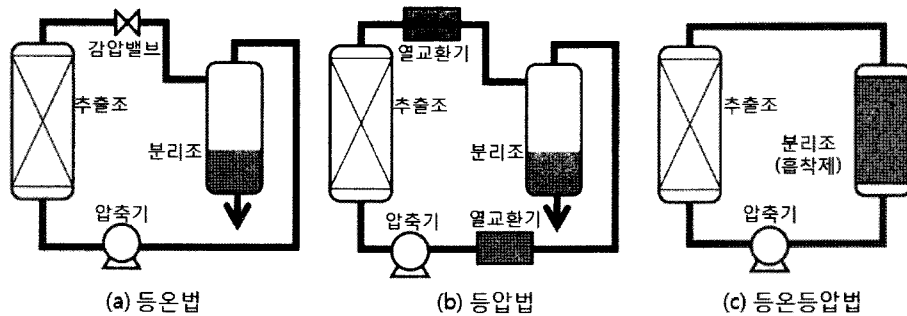


그림 4. 초임계이산화탄소를 이용한 추출공정

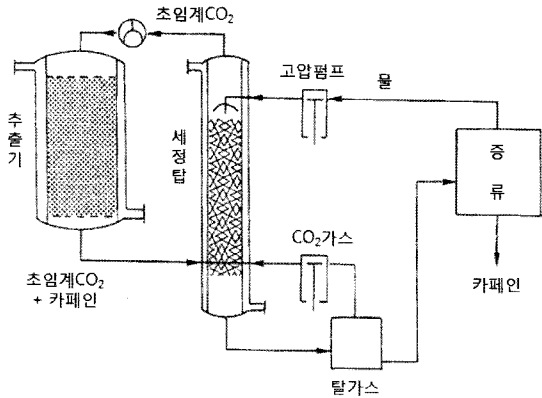


그림 5. 커피원두의 탈카페인공정

경우 등에 적용된다. 이처럼 등은·등압이기 때문에 소요 에너지는 위의 두가지 방법에 비해 적지만, 흡착제를 재생하는데 에너지가 필요하게 된다.

3. 고체 천연물의 추출

초임계유체 추출에 대한 대부분의 응용사례는 고체로부터 유용한 물질 혹은 불필요한 물질을 추출한 것이며, 대규모로 예전부터 실용화되어 있는 커피의 탈카페인, 호프엑기스의 추출을 비롯해, 향료·향신료 등의 추출도 역시 고체 천연물의 추출조작에 해당한다.

고체 천연물의 추출은 세포질의 고체로부터 정제유, 지질 등의 유용한 물질을 분리추출하는 과정이며, 고체 혹은 액체인 용질은 세포구조 속에 갇혀 있거나 흡착되어 있거나 또는 유리상태로 존재하는데, 존재상태의 차이에 따라 추출거동이 달라진다. 또 천연물 속에 공존하는 목적물 이외의 왁스·수분 등과의 상호작용도 추출거동에 영향을 미친다.

1) 커피의 탈카페인

초임계이산화탄소 추출이 처음으로 공업화된 것은 커피의 탈카페인이다. 국내에서는 그다지 친숙하지 않은 탈카페인 커피이지만, 구미에서는 카페인에 대한 염려 때문에 카페인을 뺀 커피가 생산되고 있다. 그림 5는 초임계이산화탄소를 이용한 커피원두의 탈카페인공정을 보여주고 있다. 생 커피원두(카페인 함

유율 1~3%)를 추출기에 넣고, 기습한 초임계이산화탄소(70°C, 16 MPa)로 원두 속의 카페인을 추출하는데, 추출된 카페인을 세정탑에서 같은 압력의 물에 흡수시킨다. 초임계이산화탄소를 수 시간 동안 순환 운전하게 되면, 커피원두 중의 카페인 농도가 0.02% 이하까지 떨어진다. 종래의 탈카페인용 열수나 알코올 등의 유기용매를 이용해서 이루어졌으나, 초임계이산화탄소로 추출하면 커피의 향성분이나 맛은 그대로인 채 카페인만 추출할 수 있기 때문에, 기존제품 보다도 맛이 뛰어난 탈카페인 커피를 맛볼 수 있다고 한다. 현재, 초임계이산화탄소에 의한 탈카페인의 대규모 상용 플랜트가 독일, 이탈리아, 미국 등에서 가동 중이다.

2) 호프 엑기스의 추출

식품분야에서 커피의 탈카페인 다음으로 대규모로 실시되고 있는 것으로, 호프엑기스의 초임계이산화탄소 추출이 있다. 호프에는 맥주 특유의 향이나 쓴맛을 내는 소프트 레진과 정제유로 이루어진 호프엑기스가 함유되어 있다. 그러나 생 호프는 수확과 동시에 서서히 변질하기 때문에, 엑기스의 품질유지를 위해 추출이 이루어진다. 종래에는 염소계 액체용매인 염화메틸렌을 사용해 왔으나, 인체에 대한 안전성 측면에서 현재는 초임계/액체이산화탄소 혹은 에탄올 추출이 주류를 이루고 있으며, 염화메틸렌은 거의 사용하지 않고 있다. 그림 6은 호프엑기스 추출용매의 변천을 보여주

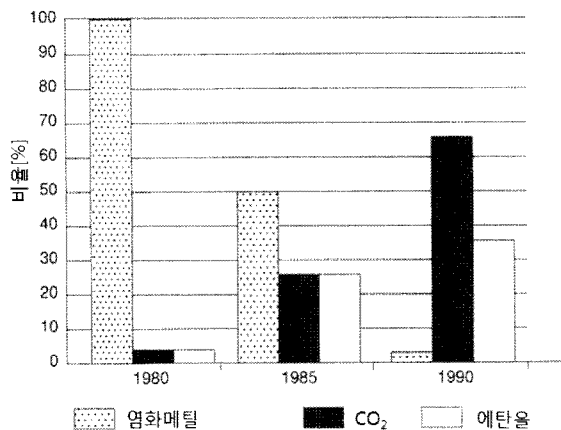


그림 6. 호프엑기스의 추출용매 변천

고 있다. 1990년 시점에서 전체의 2/3가 초임계이산화탄소 추출, 1/3이 에탄올 추출이었다. 초임계/액체 이산화탄소에 의한 호프 추출공장은 주로 독일이나 미국에서 가동 중이다.

3) 공업화 현황

초임계이산화탄소 추출의 대형장치로는 커피원두의 탈카페인 및 호프 엑기스의 추출 등을 주요한 조작대상으로 들 수 있다. 한편 향신료, 향료, 색소 등의 추출조작은 중규모 장치에서 처리되고 있다. 초임계이산화탄소 추출의 원조(커피원두의 탈카페인: HAG, 호프엑기스 추출: SKW, NATCO 등)는 독일이며, 이것은 초임계이산화탄소를 디클로로메탄의 대체용매로 사용한 Max Plank Institute나 University of Erlangen 등의 연구성과에 따른 것이다. 대표적인 천연물의 초임계이산화탄소 추출사례를 보면 표 5와 같다.

1980년대 초임계이산화탄소 추출기술의 공업적 이용은 독일이 거의 독점했으며, 이 시기에 홍차잎의 탈카페인(SKW)이나 향료, 색소, 지질추출(NATCO, SKW) 및 의약품, 화장품용도(SKW) 등으로 적용이 확대되었다. 이들 독일회사는 플랜트의 가동을 향상을 위해 위탁처리도 적극적으로 실시하고 있다. 1980년대 후반부터 1990년대에 걸쳐서는 대규모 플랜트로서 미국에 커피원두 탈카페인(Maxwell house)과 호프엑기스 추출(Pfizer) 플랜트가 건설되었을 뿐이다. 하지만 이 시기에 일본, 프랑스, 이탈리아 등에서는 다품종 생산형의 중규모 플랜트가 스파이스, 향료, 색소 등을 대상으로 많이 건설되었다. 최근 들어 향신료, 향료 혹은 의약품원료 등을 대상으로 원료입지형으로서 중국, 말레이시아, 인도 등에서 중규모 플랜트 건설이 가속화되고 있다. 특히 중국에서는 국토가 넓은 관계로 정확한 숫자가 충분히 파악되지 않고 있지만, 연간 5개

표 5. 천연물의 초임계이산화탄소 추출 예

원료	추출물
커피원두, 홍차잎	카페인(알카로이드류)
호프	α 산(호프 엑기스)
담배잎	니코틴(알카로이드류)
조류	β 카로틴, 아스타키산틴(카로티노이드류)
粗프로폴리스	프로폴리스
바닐라빈즈	바닐린
허브 (자스민, 로즈, 페퍼민트, 라벤다, 박하)	정제유
향료	귤껍질
녹차(비발효차), 우롱차(반발효차), 홍차(발효차)	수용성 향미성분(지용성성분, 수지성분은 향미품질을 저해)
생선토막, 어패류, 발효조미료, 축산고기	각종 정제유(조미료 외)
생강	진계물 (신맛성분)
향신료	고추, 파프리카
양젤리카, 울스파이스, 카더멈, 세이지,	캡사이신 (카로티노이드류)
샬러리, 캐라웨이, 클로브, 코리앤더	정제유
유지방	플레이버 (δ -락톤: 구운과자용 향료)
어유	EPA, DHA
울금(심황)	정제유 (타메론: 세스키테르펜류), 글루타민
인삼추출엑기스(온수추출)	잔류농약

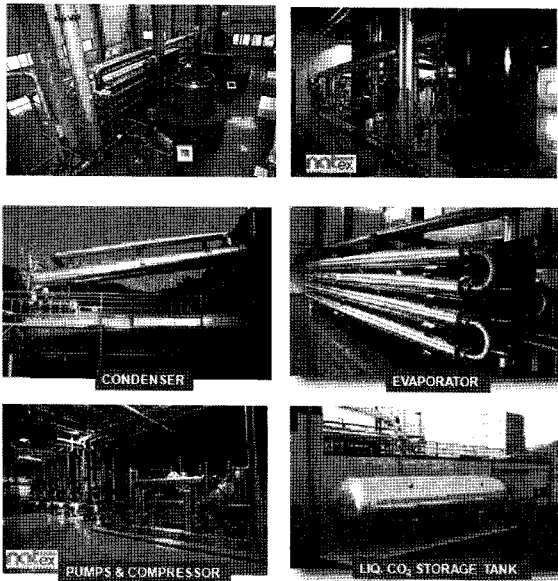


그림 7. (주)유맥스의 초임계공장 전경

플랜트 이상의 추세로 공업플랜트가 건설되고 있다.

4) 국내 동향

국내에서는 (주)유맥스가 세계 최초로 초임계이산화탄소를 이용하여 참깨로부터 참기름을 생산하는 공정의 상업화에 성공하여 충청북도 음성군 감곡에 그림 7



그림 8. 초임계공법으로 제조한 참기름

과 같은 초임계이산화탄소 추출공장을 건설하였다.

그림 8에서 보듯이, 현재 CJ제일제당의 ‘초임계 귀한 맛 황금참기름’, 한국인삼공사의 ‘호마정’, 이마트의 ‘프리미엄 이플러스 진향미 참기름’, 대상의 ‘100% 유기농 생 참기름’, 신동방의 ‘해표유기농참기름’ 등 다양한 상표로 판매되고 있다.

지금까지 전 세계적으로 향신료, 카페인, 호프추출물과 같이 고부가가치의 천연물을 미량 추출하는 공정이 상업화된 사례는 많았지만, 비교적 가격이 저렴한 식용유를 대량 추출한 사례는 일찍이 없었다. 따라서 국제적으로 저명한 전문가들로부터 이번 상업화 사례가 초임계유체기술이 식품산업에서 생산용량이 가장 큰 분야 중 하나인 식용유에 적용된 새로운 이정표를 세웠다는 평을 듣고 있다.

표 6. 초임계공법 참기름과 기존 압착 참기름의 비교

구분	초임계 참기름	기존 참기름
생산공정	<ul style="list-style-type: none"> - 초임계 CO₂ 추출 - 밀폐식 착유공정 - 추출공정에서 살균이 이루어짐 	<ul style="list-style-type: none"> - 압착(press/expeller) 방식 - 개방식 착유공정 - 여과공정(찌꺼기 및 불순물 제거)
향미	<ul style="list-style-type: none"> - 밀폐식으로 향 성분 유지 - 대부분의 향미 성분을 추출 	<ul style="list-style-type: none"> - 개방식으로 향 손실 불가피 - 많은 향미 성분이 참깨박에 잔류
기능성물질 (토코페롤, 세사몰 등)	<ul style="list-style-type: none"> - 대부분 추출(기존 공법에 비해 1.5배 이상 함유) - 산패방지/보존성 탁월 	<ul style="list-style-type: none"> - 소량추출
참깨 볶음 공정	<ul style="list-style-type: none"> - 고소한 향미 성분 생성 및 물질변성이 없도록 저온배전 - 탄화물질 생성 최소화 - 영양물질 변성 최소화 	<ul style="list-style-type: none"> - 220~240°C - 착유 수율을 늘리기 위해 고온배전 - 진한 향을 내기 위해 고온배전 - 탄화물질 다량 생성 후 기름에 혼입

초임계이산화탄소로 추출한 참기름의 특징은 완전 밀폐된 상태에서 초고압을 사용하여 저온에서 추출하여 탁월한 맛과 향을 지니고 고체 불순물이 전혀 없을 뿐 아니라 추출과정 중에서 자동으로 살균된다는 특징이 있다. 기존의 압착방식에서는 대기 중에 노출된 상태에서 착유를 하기 때문에 향을 많이 보존하기 어렵기 때문에 고소한 향을 유지하기 위하여 참깨를 태우면서 볶는 것이 일반적이다. 그러나 초임계과정에서는 밀폐된 상태에서 추출하여 향을 그대로 보존하기 때문에 태우지 않고 볶은 참깨로 만들어 쓴맛이 없고 탄화물질이 참기름에 혼입되는 것을 사전에 방지할 수 있고 영양 물질 파괴를 최소화할 수 있다. 따라서 기존 공법에 비하여 세사놀, 토코페놀, 피토스테롤 등 기능성 물질이 다량 함유되어 있는 건강지향 웰빙 참기름으로 알려져 있다(표 6).

IV. 분획

초임계유체에 의해 액체혼합물을 분리할 때 목표성분 간의 분리도가 작은 경우, 단단(單段) 추출로는 충분한 분리를 달성할 수가 없으며 향류(向流)추출을 적용해야 한다. 단단 향류추출탑 혹은 충전층 향류추출탑 내에서 용매인 초임계유체와 액체가 향류접촉하면서, 용질이 추출상과 추진상의 두 상간에 분배됨으로써 분리가 달성된다. 초임계유체를 이용한 향류추출은 액액추출조작과 증류조작의 중간에 해당된다(10).

1. 향류추출탑

향류추출공정은 그림 9에서 보듯이 일반적으로 액체와 초임계유체가 향류접촉하는 분리탑, 탑정(塔頂)과 탑저(塔底)에 있는 분리기, 외부환류부, 원료공급부 등으로 구성된다. 원료는 일반적으로 분리탑 중간부에서 공급되기 때문에 탑은 상부의 농축부와 하부의 회수부로 구성된다. 탑정에서 나오는 추출성분의 순도를 올려주기 위해서는 탑정에서 나오는 추출성분의 일부를 환류시킨다. 혹은 탑에 온도기울기를 부여하여 내부환류를 발생시켜 줌으로써 순도를 높일 수도 있다. 향류추출탑은 반회분식조작의 경우 탑저에

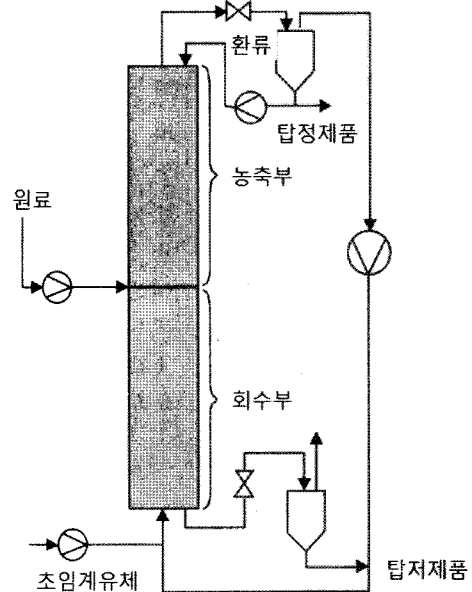


그림 9. 향류식 추출탑의 개략도

들어간 원료를 초임계유체에 의해 추출, 탑상부로 보내게 되며, 탑정에서 나오는 조성이 추출에 따라 변화하며, 용해도 순으로 용출된다. 한편 연속조작의 경우 탑중간부 혹은 탑상부로부터 원료가 연속적으로 공급되며, 탑저에서 공급되는 초임계유체와 향류접촉한다. 탑정에서는 경질(높은 용해도)성분, 탑저에서는 중질(낮은 용해도)성분이 나온다.

향류추출에서도 분리는 상평형에 바탕을 두고 있기 때문에, 초임계유체와 액체가 존재할 필요가 있으며 분리 정도는 평형관계에 따라 결정된다. A, B 2성분계에서 탑정으로부터 고순도의 B성분을 얻고 싶은 경우에는 탑정부에 고순도의 B성분을 환류시킬 필요가 있다. 탑정부 조건에 따른 상평형 이상으로는 분리할 수 없기 때문에, 그림 10에서 보듯이 상평형이 a형일 경우에는 그림에 표시된 값 이상의 순도는 달성할 수 없다. 탑정으로부터 100% 순수한 B성분을 얻고 싶은 경우는 b형의 상평형이 되는 조건으로 탑정을 조작할 필요가 있다.

향류추출탑의 해석 및 설계를 위해서는 물질수지, 에너지수지, 평형관계식, 물질이동속도식으로 이루어진 기초식이 기본이다. 대부분의 경우 충전탑이 이용되므

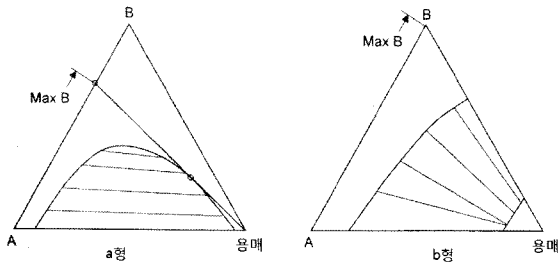


그림 10. 향류식 추출탑에서 A-B-용매 3성분계의 다이어그램과 성분B의 농축한계

로 이론단수 모델에 의한 해석이 유효하며, 통상적인 향류접촉조작 해석법을 이용할 수 있다. 액체상, 초임계유체상 모두 유량이 탑내에서 일정하다고 보는 경우 McCabe-Thiele법을 이용할 수 있다. 이론단에서의 농도변화가 작을 때는 조작선이 직선이 되지만, 농도변화가 클 때는 두 상의 유량이 일정하지 않아 조작선이 곡선이 되며, Ponchon-Savarit법에 의한 해석이 더 편리하다. 또한 용매인 초임계유체와 액체상 간의 밀도차가 작은 특징이 있어, 탑정부 설계 시에는 압력손실과 flooding point가 중요하다.

향류추출공정은 Citrus oil, 어유 등의 지방산, 토크페놀류, 식물유 등 천연물의 분리에 주로 적용되고 있다. 이하에서 Citrus Oil과 지방산에 대한 사례를 소개한다.

2. Citrus Oil의 분획

감귤류 껍질을 압착하여 얻는 각종 Citrus oil은 테르펜류와 합산소화합물, 색소 등으로 구성되는데, 향료 등의 생산을 위해서는 테르펜류를 제거하고 합산소화합물을 농축하는 공정(탈테르펜)이 필요하다. 종래에는 감압증류나 용매추출이 이용되어 왔으나 열변성이나 잔류용매 문제 때문에 초임계이산화탄소를 이용한 기술이 활용되면 좋다.

향류추출조작 시에는 탑내에 액체상이 존재하는 조건에서 조작해야만 한다. 따라서 용질과 용매인 이산화탄소가 평형상태인 2상 영역일 필요가 있다. Citrus oil성분의 상평형에 관해서는 순성분이나 2성분계 혹은 혼합물인 시스트러스 오일에 대해 보고되어 있다.

이들 상거동으로부터 Citrus oil성분과 이산화탄소의 2상영역은 비교적 저압, 저온에 한정되며, 향류추출은 그 조건에서 조작해야 함을 알 수 있다.

그림 11은 오렌지오일의 모델화합물(리모넨, 리나롤, 시트랄(네랄+게라니알))에 대한 반회분식 추출결과를 나타낸 것이다. 용해도가 높은 성분부터 순서대로 추출되며, 8.8 MPa에서 313~333 K의 온도구역을 부여한 경우 이 온도영역에서 용해도, 유체밀도, 점도 등의 물성이 변화하기 때문에 내부회류가 효율적으로 발생하여 양호한 분리가 이루어지고 있다.

연속조작 시에는 탑정으로부터 테르펜류, 탑저로부터 합산소화합물이 용출된다. 분리성능에 대해서는 용매/원료의 유량비(S/F비)가 커다란 영향을 미친다. 공급된 테르펜류가 탑정으로부터 용출된 비율(추출비)은 S/F비와 함께 증가한다.

오렌지오일이 가진 합산소화합물의 주성분은 리나롤이지만, 레몬오일의 경우는 시트랄이며, 합산소화합물의 함유량도 수 %대로 유사하기 때문에 분리거동도 유사하다. 한편 Citrus oil 중에서도 알그레이티의 착향에 사용되고 있는 벨가모트 오일은 합산소화합물 함유량이 50% 이상으로 많아, 상평형 관점에서 추측하면 향류추출탑에 의한 탈테르펜은 용이하다.

3. 지방산의 분획

지방산 중에서도 어패류의 지질에 많이 함유된 EPA(eicosapentaenoic acid C20:5)나 DHA(Docosa-

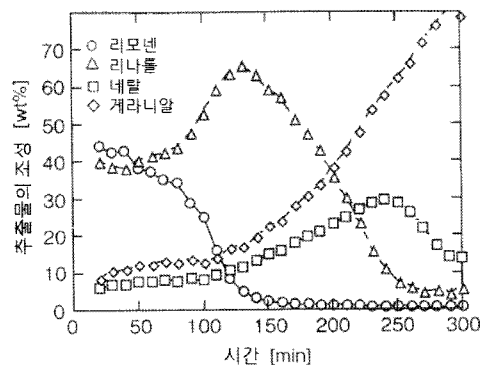


그림 11. 시트러스오일 모델혼합물의 반회분식 추출에서 용출조성의 시간에 따른 변화 (313~333K, 8.8MPa)

hexanoic acid C22:6) 등의 오메가3 고도불포화지방산은 심혈관계 질환의 예방효과, 항암효과, 기억학습조절능 등의 생리활성이 주목받고 있어, 초임계유체를 이용한 분리·정제가 많이 연구되고 있다. 지방산의 분리 시에는 탄소수와 이중결합수에 따라 분리할 필요가 있으며, 초임계이산화탄소에 대한 용해를 쉽게 하고, 분리 후 이용하기 쉽게 하기 위해, 트리글리세리드를 메틸에스테르나 에틸에스테르로 변환하여 분획하는 수가 많다. 어유는 탐에 부여한 온도기울기에 따른 내부환류를 이용한 반회분식 조작에 의해 환류형 추출탐을 이용한 분리 가능성을 보여주었다. 초임계유체 추출 시에는 탄소수에 따라 분획하는 것은 환류에 의해 가능하지만, 이중결합수에 따라 분리하는 것은 곤란하며, 요소나 질산은과의 부가반응 등을 조합함으로써 목적물인 EPA나 DHA가 고순도로 농축된 성분을 얻는 것이 가능해진다.

온도기울기가 부여된 탐을 이용하여 반회분식 조작으로 분리된 거동은 Citrus oil의 경우와 마찬가지로 분자량이 작은 것부터 순서대로 용출되며, C20유분에 대해서는 순도 84.0%, 수율 41.2%이며, C22유분에

대해서는 순도 80.0%, 수율37.8%가 얻어지고 있다. 고온으로 설정된 탐정부를 향해 용해량이 급격히 감소하고, 환류가 발생함으로써 양호한 분리가 달성되고 있다. 또 시간에 따라 전체적인 용해량이 감소하고, 탐내의 액체조성이 탄소수가 많은 성분으로 이행하므로, 추출시간이 경과함에 따라 탄소수가 적은 성분으로부터 많은 성분에 걸쳐 용출되고 있다.

지방산 메틸에스테르로서 C16과 C18의 모델혼합물의 분리가, 규칙충전물을 충전하고 외부환류를 갖는 내경 70mm, 탐길이 13m의 파이롯 플랜트를 이용하여 연속조작에 의해 검토되고 있다. 제1탐에서는 탄소수의 차이에 따른 분리를 실시하여, C16성분을 탐정에 C18성분을 탐저에 농축했다. 계속해서 탐저제품을 제2탐의 원료로 하여 포화도에 따른 분리를 실시하여, 오메가3 지방산은 70%로, 불포화 지방산은 95% 이상으로 농축했다. 유사 2성분으로서 이론단수를 McCabe-Thiele, Ponchon-Savarit, NTU법 등으로 해석한 바, 제1탐은 이론단수 30단, 이론단길이 0.43m로 계산되고 있다.

한편 어유의 지방산 에틸에스테르에 대한 분리가 마찬가지로 검토되고 있다(14). C14~C18의 저분자량 성분과 C20~C22의 고분자량 성분에 대한 파이롯 플랜트에 의한 분획에서는, 60°C, 14.5MPa의 조작조건에서 EPA나 DHA를 함유한 고분자량 성분이 95% 이상의 농도, 95% 이상의 수율로 얻어지고 있다. 또 탐내의 농도분포 측정과 상평형 데이터를 기반으로 이론단높이가 이론단수 38단, 이론단길이 0.3m로 얻어지고 있다. 또한 그림 12에서 보듯이 실측에서는 고분자량 성분일수록 탐하부에 분포하는데, 실측치와 Aspen+를 이용한 다성분계 시뮬레이션 결과가 잘 일치하고 있다.

V. 결론

식품이나 의약품은 미생물에 의한 오염이 없어야 하는데, 출발원료가 천연물인 경우에는 이미 미생물에 의해 어느 정도 오염되어 있기 때문에 살균조작이 필수적이다. 천연물을 원료로 하는 많은 분말상 또는 입자상의 물질은 제품의 품질열화를 일으킬 우려가 있는 열처리에 의한 살균이 곤란한 경우가 많다.

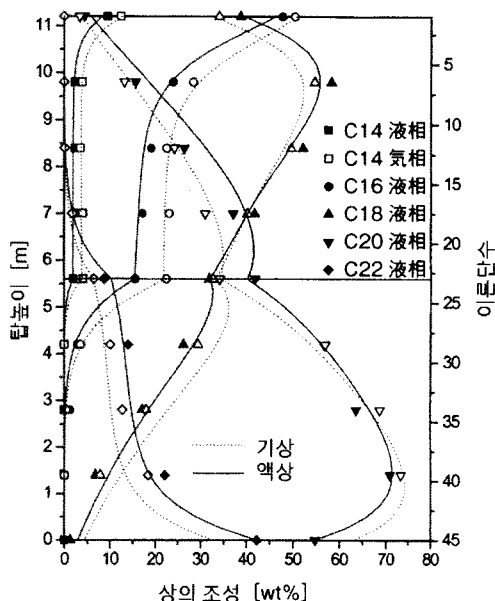


그림 12. 지방산 에틸에스테르의 분리에서 탐내 농도분포의 시뮬레이션 결과와 실험데이터 간의 비교

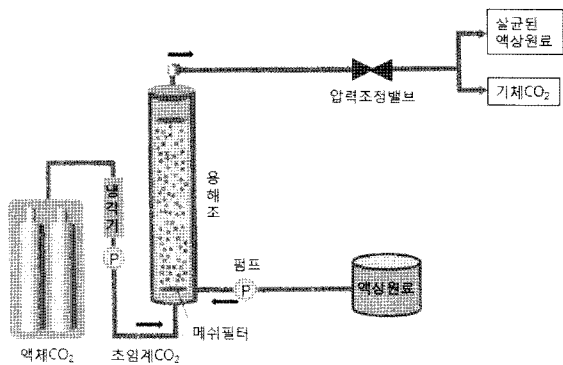


그림 13. 연속 마이크로 버블 초임계이산화탄소 살균시스템

1. 마이크로 버블 살균

식품분야에서 개발된 독특한 초임계이산화탄소 이용기술로서 살균이 있다(15). 현재, 식품의 안전성을 확보하기 위해 통상적으로 열처리에 의한 살균이 이루어지고 있다. 하지만 많은 식품들은 이런 열처리에 의해 본래의 향을 잃어버림과 동시에, 가열에 따른 냄새가 발생하는 등 식품의 품질열화를 초래하고 있다. 이를 피하기 위해 근래 들어 다양한 비가열살균법이 연구되고 있으며, 그 중 하나가 초임계이산화탄소를 이용한 마이크로버블살균이다.

이산화탄소는 각종 고압가스 중에서도 효소실활(酵素失活)효과가 큰 기체이다. 그래서 (주)시마즈제작소와 큐슈대학은 수용액들에 대한 살균에 초임계이산화탄소기술을 응용하기 위해 이산화탄소를 마이크로버블로 만들어 수용액 속에 분출시키는 방법을 고안했다. 고압 이산화탄소에 의한 수용액 살균기구로서는 미생물의 세포벽 등을 초임계이산화탄소로 팽윤시키고, 일정시간 경과 후에 이산화탄소를 한꺼번에 개방하여 급속팽창시킴으로써 세포벽 등을 붕괴시켜 사멸하거나, 균체 속의 수분이 이산화탄소를 빨아들여 균체주변의 pH가 변화함으로써 미생물이 사멸하는 것으로 생각된다.

그림 13은 액상식품의 살균공정으로서 개발된 마이크로버블 초임계이산화탄소처리법의 흐름을 보여주고 있다. 초임계이산화탄소를 용해조 바닥에 설치되어 있는 메쉬필터를 통해 액상원료 중에 마이크로버블 상

태로 분출한다. 초임계이산화탄소, 액상원료 모두 용해조 바닥으로부터 공급되기 때문에, 용해조를 아래로부터 위로 이동해간다. 그리고 압력조정밸브로 순간적으로 고압에서 대기압까지 감압하면, 초임계이산화탄소는 가스상의 이산화탄소로서, 액상원료는 살균된 액상원료로서 얻을 수가 있다. 이러한 비가열살균법이 실현되면, 맛을 유지하면서도 안전성이 높은 식품을 제공할 수 있다.

2. 생물막의 불활성화 방법

종래에는 표준 소독방법으로 습식법에 해당하는 고압증기 멸균(autoclaving)과 건식법에 해당하는 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 감마선(gamma irradiation), 과산화수소 플라즈마(hydrogen peroxide plasma) 등을 이용한 소독법이 이용되어 왔다. 그러나 상기 소독법들은 비교적 우수한 소독력 및 살균력을 지니면서도 나름대로의 단점을 가지고 있어 식품이나 의료 분야에서 활용하는데 있어 한계점을 가지고 있다. 이처럼 종래에 사용되고 있는 소독법들의 문제점을 극복하기 위하여 이를 보완할 대체 소독법의 개발이 요구되고 있으며, 최근 초임계이산화탄소를 이용한 소독법이 새롭게 대두되고 있다(16).

세균은 어떠한 표면에 부착되고 일정농도에 도달하면 적정밀도인식(quorum sensing)을 통해 생물막(biofilm)의 형태로 성장하게 된다. 이렇게 형성된 생물막은 세균의 서식처 및 방어막의 역할을 하게 되어 부유 세균으로 존재할 때보다 일반적인 소독제, 예를 들어, 염소, 과산화수소 또는 오존에 대한 저항성이 수십 내지 수천 배 증가하게 된다. 초임계이산화탄소에 의한 미생물 불활성화 메커니즘으로는 고압에 의한 기계적 인 스트레스, 이산화탄소 용해에 따른 pH 강하, 초임계 유체에 의한 세포내 물질의 추출 등이 추측되고 있다.

초임계유체를 이용한 생물막의 불활성화 방법에 따르면, 기존의 염소계 소독이나 오존 소독에 의해 불활성화가 어려운 생물막을 그림 14에서 보듯이 단시간에 매우 효과적으로 소독 및 멸균하여 생물막을 불활성화시킬 수 있다. 또한, 초임계유체는 기체 및 액체 상태보다 투과성이 높으며 독성 및 잔류성이 없어, 친

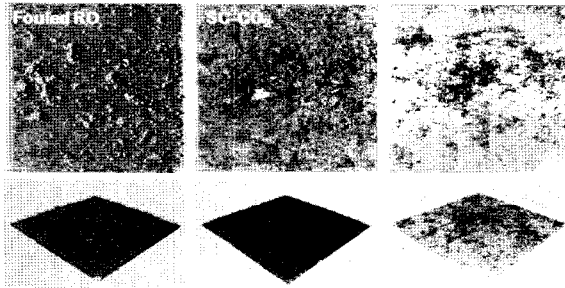


그림 14. 초임계이산화탄소에 의한 생물막 불활성화

환경적으로 의료도구 및 생물질(biomaterial) 상의 생물막을 소독할 수 있다. 더욱이, 생물막을 수용성 매질에 침지하지 않고 생물막 주변의 수용성 매질의 양을 감소시킨 상태에서 초임계유체와 접촉시킴으로써, 현저히 향상된 소독력으로 생물막을 멸균시킬 수 있다.

VI. 바이오매스 리파이너리

마지막으로 쌀기반 바이오매스에 초임계유체기술을 활용한 바이오 리파이너리 사례를 통해 구체적으로 어떠한 산업적인 전개가 가능한지에 대해 살펴본다(17,18).

1. 미강

현미는 표면층에 왁스가 집중되어 있어 소수성 표면을 가지고 있다. 이런 소수성 표면에 의해 현미로 밥을 하기 위해서는 물에 불릴 때 물이 잘 침투하지 못하는 단점을 가지고 있다. 발아현미는 이러한 단점을 극복하기 위한 방법의 하나로 할 수 있다. 인류는 이러한 소수성 표면을 제거하는 도정과정을 통해 친수성 표면을 가진 백미를 얻게 되었고, 그 결과 백미는 조리가 용이하며 식감이 좋은 식량으로 활용되고 있다. 하지만 대신에 현미가 가지는 좋은 성분을 잃어버리는 결과를 가져왔다. 여기에 초임계유체 추출기술을 응용해 볼 수 있다.

먼저 초임계 이산화탄소를 이용하여 현미의 표면층으로부터 유지성분을 제거하는 방법이 있다. 이렇게 하여 소수성 표면을 친수성 표면으로 만들어 줌으로써 현미로부터 영양성분의 손실을 최소화 하면서 조리가 백미처럼 간편한 초임계 탈지현미를 얻을 수 있다.

다음으로 백미를 얻기 위한 현미의 도정과정에서 부산물로 나오는 미강에 그림 15와 같이 초임계유체 추출기술을 이용하여 미강원유와 탈지미강을 얻을 수 있

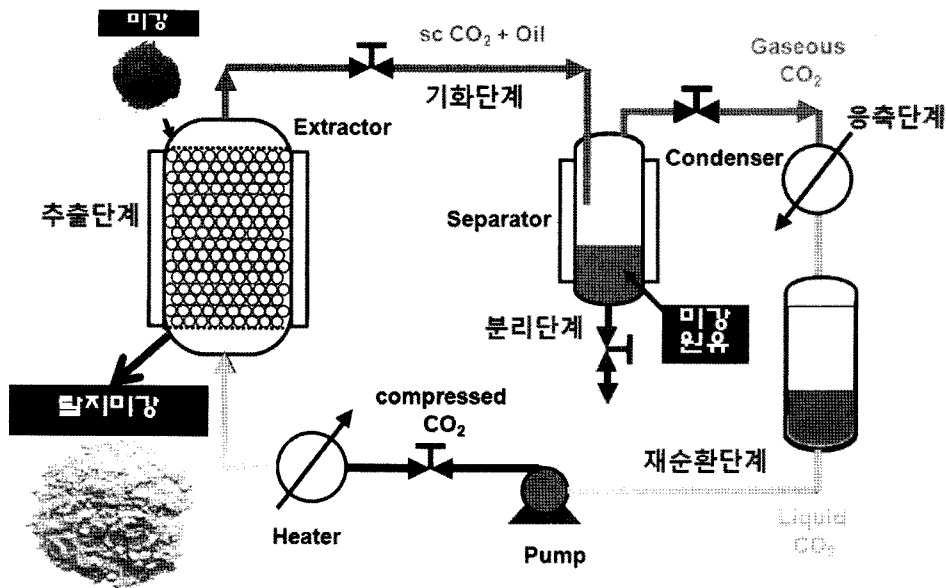


그림 15. 초임계 이산화탄소를 이용한 미강의 추출과정

다(19). 물론 핵산과 같은 유기용매를 이용한 기존의 공정으로도 미강원유와 탈지미강을 얻을 수도 있다. 하지만 이렇게 하면 미강원유에 유기용매가 잔존할 뿐만 아니라 탈지미강도 유기용매로 오염되어 이를 식품소재로 활용할 수 없게 된다. 초임계이산화탄소를 이용한 미강의 추출에서는 이런 문제점이 극복되므로 미강원유와 탈지미강 모두를 녹색 식품소재로 활용할 수 있게 된다.

유지성분이 제거된 탈지미강은 분쇄가 용이해져 미세한 분말을 얻을 수 있으므로 그 자체로서도 높은 상품가치를 가지며, 향후 탈피틴 등의 추가공정을 거쳐 미강단백, IP6, 이노시톨과 같은 제품으로 전개할 수 있다. 한편 초임계 추출공정에서 부산물로 얻어진 미강원유는 정제과정을 거쳐 미강유로 상품화가 가능하며, 이 때 발생하는 다크유나 피치를 이용하여 γ -오리자놀, 페룰린산, 토코페롤 등과 같은 고기능성 제품으로 전개할 수 있다. 고급 영양성분이 대부분 빠져나간 미강원유는 초임계메탄올을 이용하여 바이오디젤을 만들 수도 있으며, 초임계프로판올을 이용하여 계면활성제로 전개할 수도 있다. 바이오디젤 제조 시에 부산물로

다량 발생하는 글리세린의 변환공정에서 생성되는 1,3-propylenediol로부터 초임계유체를 이용한 고상중합으로 고품질, 고기능성 바이오 플라스틱인 PTT(poly trimethylene terephthalate)로 전개할 수도 있다. 위와 같은 전개과정을 요약하면 그림 16과 같은 쌀기반 바이오매스 리파이너리로 정리할 수 있다.

최근에는 아임계수를 이용하여 미강을 가수분해하거나 오일을 추출함으로써 각종 아미노산, 유기산, 수용성 다당류 등의 유기물을 얻는 연구가 본격화되고 있다. M. Goto 등은 온도 100~220°C, 체류시간 0~30분에 걸쳐 탈지미강을 아임계수 처리하면서 단백질과 아미노산과 같은 유기물의 회수에 대해 조사하였다(20). 온도가 증가함에 따라 얻어진 단백질의 양은 증가하고, 아미노산의 양은 감소했다. G. Brunner 등은 아임계수의 반응속도론을 규명하는데 기초하여, 초임계이산화탄소로 추출한 탈지미강(셀룰로오스 27%, 헤미셀룰로오스 37%, 리그닌 5%)을 아임계수로 처리하여 단당이나 올리고당을 얻었다(21). 이 때 아임계수에 이산화탄소를 첨가하여 가수분해 반응에 대해 미치는 영향을 조사하였다. H. Yoshida 등은 아임계수를 사용

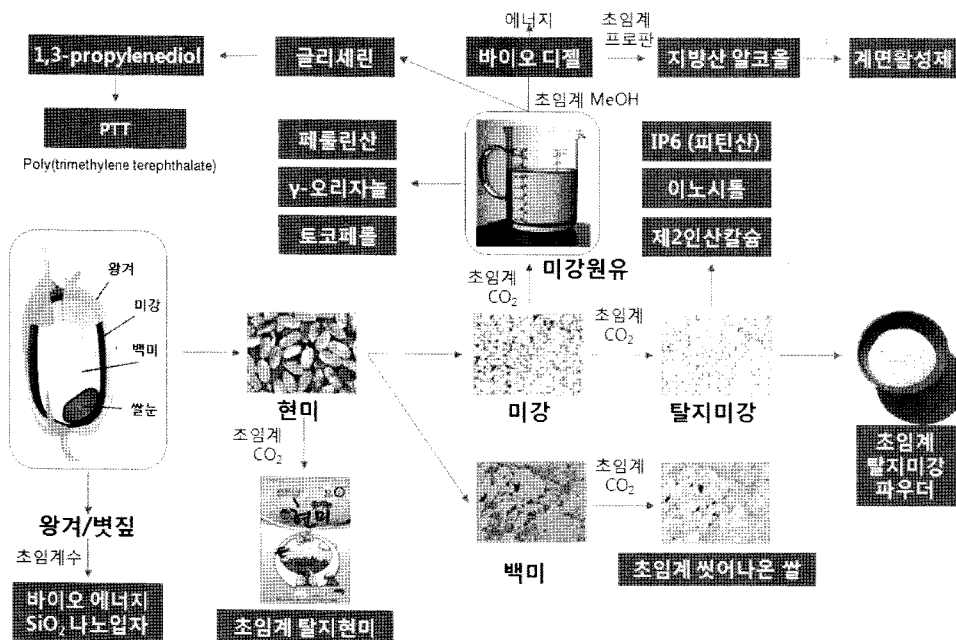


그림 16. 쌀기반 바이오매스 리파이너리

하여 미강을 가수분해하여 미강유를 추출하고 유기물을 얻었다(22). 아임계수 전체 구간(100~360°C)에 걸쳐 회분식 반응기에서 미강을 체류시간 5분 동안 분해하였다. 아임계수 추출에 의해 미강유를 고효율(최대 27%)로 얻었으며, 이 때 미강 속의 다당류와 단백질은 분해되어 유기산, 아미노산, 수용성 당류로 변환되었다.

2. 볏짚과 왕겨

목질계 바이오매스는 단위 글루코스가 베타결합에 의해 연결되어 있는 셀룰로오스와 방향족 단위분자들이 연결되어 있는 리그닌으로 크게 나눌 수 있다. 인간을 비롯한 대부분의 생물은 단위 글루코스가 알파결합에 의해 연결되어 있는 전분계 바이오매스는 소화할 수 있는 반면에, 글루코스가 베타결합에 의해 연결되어 있는 목질계 바이오매스는 소화하지 못한다. 마찬가지로 효소공학이나 산처리공정을 이용하는 경우에도 전분계 물질이나 식물성 기름 등은 용이하게 유용한 화학물질로 변환할 수 있는 반면에, 목질계 바이오매스를 변환하는 것은 쉽지 않다.

볏짚과 왕겨는 쌀의 가공과정에서 발생하는 대표적인 목질계 바이오매스 원료이다. 목질계 바이오매스의 주요성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 이루어져 있다. 먼저 전처리를 통하여 이 세가지 성분을 분리하는 것이 관건인데, 여기에 그림 17과 같이 초임계수를 적용할 수 있다. 기존의 전처리 방법은 강

산이나 강염기로 사슬구조를 분해하는 공법으로 다량의 폐수가 발생하여 환경부하가 높은 단점을 가지고 있다.

이 사슬을 분해하는 반응은 주로 수산화반응에 의해 일어나기 때문에 OH⁻ 농도가 매우 높아지는 (약 10³~10⁴배) 임계점에 약간 못 미치는 아임계수에서 반응을 수행하면 폐수 발생량을 극적으로 감소시킬 수 있다. 아임계수의 유전율은 메탄올이나 아세톤의 유전율과 비슷하여, 소수성 물질을 용해하는 특성을 가지므로 유용한 반응용매로 이용할 수가 있다.

이렇게 얻은 글루코스는 바이오매스 화학산업의 기간화합물로서 알코올 발효를 통해 바이오에탄올과 같은 수송용 연료로 전개할 수도 있고, 종래에 석유로부터 생산되는 각종 화학원료를 대체하는 방향으로 전개할 수도 있다.

하지만 볏짚이나 왕겨를 활용하는 데서 가장 큰 문제는 역시 분산된 자원을 어떻게 수집하느냐 하는 점이다. 또한 경제적 규모를 갖추기 위해서는 산림자원으로부터 나오는 목질계 바이오매스와 함께 묶어서 전개해야 할 것으로 보인다(23,24).

VII. 결론

이제까지 식품산업은 바이오매스 자원으로부터 인간이 섭취할 수 있는 영양물질을 확보하는 산업이었다면, 석유화학산업은 화석자원으로부터 인간의 일상 생활에 필요한 연료, 에너지, 화학제품을 확보하는 산

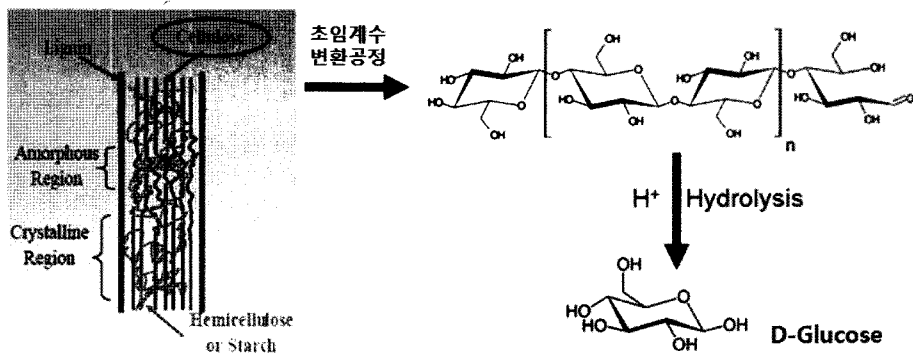


그림 17. 초임계수를 이용한 셀룰로오스의 변환공정

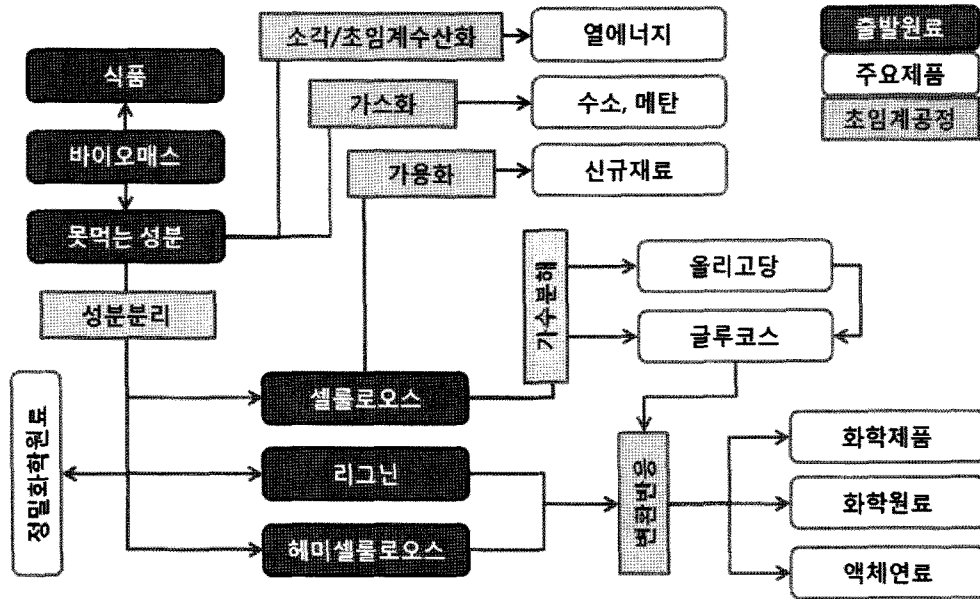


그림 18. 초임계유체를 이용한 바이오매스 리파이너리 체계도(25)

업으로 서로 다른 별개의 분야로서 발전해 왔다. 하지만 앞으로는 그림 18에서 보듯이 두개의 산업분야가 하나의 공통된 자원, 즉 식품을 포괄하는 바이오매스 자원에 기반을 두고 지금보다도 훨씬 더 유기적으로 결합하면서 발전할 수밖에 없다.

초임계유체기술은 자연계에 존재하는 환경친화적인 녹색용매인 물과 이산화탄소를 주로 활용하는 기술이다. 따라서 21세기가 요구하는 지속가능한 순환형사회의 구축에 꼭 필요한 기반기술로 주목받고 있다. 초임계유체기술로 대표되는 녹색식품가공기술을 활용하여, 지속가능한 순환형사회를 구축하고 저탄소 녹색성장을 실현하기 위해서는 해결해야 할 몇가지 과제가 있다.

먼저, 경제적인 기술로 완성하는 것이다. 이 기술은 고압, 경우에 따라서는 고온·고압의 유체를 이용하는 기술이므로 장치비용이 높아진다거나, 취급하기 번거롭게 될 우려가 있다. 반면에 다른 방법으로는 불가능한 제품을 만든다거나, 처리시간을 대폭적으로 단축한다거나, 폐수가 발생하지 않는다는 이점도 있다. 가능한 한 이점을 살려나감으로써 전체적으로 비용이 들지 않는 경제적이면서도 효율적인 기술이 되게 할 필요가 있다.

다음으로, 유망한 이용분야를 찾아내는 것이다. 현재 이 기술은 의약품이나 화장품의 에센셜오일과 같은 값비싼 물질의 분리, PCB 등의 매우 분해하기 어려운 유해물질의 무해화 등에 한정되어 응용되고 있다. 향후 생태계나 환경에 대한 악영향이 없는 기술을 찾아나가는 과정에서 초임계유체기술의 응용분야가 넓어져 갈 것으로 예상되므로, 가능한 한 빨리 기술의 기반을 확립하고, 실용화에 대비하는 것이 중요하다.

참고문헌

1. 장판식. 저탄소 국가식품시스템 구축을 위한 녹색성장 기술. 농식품분야 녹색성장 중점 전략기술 심포지엄. 12월 11일. 서울교육문화회관. 서울, 한국. 농림수산식품기술기획평가원. 서울, 한국 (2009)
2. 이운우, 황규철, 백지원, 송은석. 초임계유체기술의 조사 분석사업. 한국과학기술단체총연합회/한국화학공학회, 동향분석-2005[VIII] (2005)
3. 이운우, 초임계유체 이용기술(I), NICE 19: 325-333 (2001)
4. 이운우, 초임계유체 이용기술(II), NICE 19: 457-467 (2001)
5. 이운우, 초임계유체를 이용한 식품공정, NICE 23: 298-301 (2005)
6. 化學工學會 超臨界流体部會 編. 超臨界流体入門. 丸善(株)出版事業部, Tokyo, Japan (2008)

7. 荒井康彦 監修. 超臨界流体のすべて. (株)テクノシステム. Tokyo, Japan (2002)
8. 吉田弘之 監修. 亞臨界水反應による廢棄物處理と資源・エネルギー化, シーエムシー出版. Tokyo, Japan (2007)
9. 化學工學會 關東支部 編. 超臨界流体技術の實用化最前線. 化學工業社, Tokyo, Japan (2007)
10. 佐古猛 監修. 超臨界流体技術の開発と応用. シーエムシー出版, Tokyo, Japan (2008)
11. McHugh M, Krukonic V. Supercritical Fluid Extraction. Butterworth-Heinemann, UK (1994)
12. 長浜邦雄 鈴木功 監修. 食品への超臨界流体応用ハンドブック, サイエンスフォーラム, Tokyo, Japan (2002)
13. 長浜邦雄・加藤寛・乗富秀富, 新しい抽出技術—超臨界・液膜・逆ミセル, 培風館, Tokyo, Japan (2002)
14. Riha V, Brunner G, Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 17: 55-64 (2000)
15. 佐古猛, 岡島いづみ, 超臨界流体のはなし, 日刊工業新聞社, Tokyo, Japan (2006)
16. 윤제용, 문성민, 이윤우, 정진성. 초임계 유체를 이용한 생물막의 불활성화 방법, 대한민국 특허출원 KR10-2007-0093102 (2007)
17. 김경중, 이윤우. 초임계유체를 이용한 바이오매스 리파이너리. 정밀화학. 104: 55-65 (2010)
18. Kamm B, Gruber PR, Kamm M. Biorefineries-Industrial processes and products: Status quo and future directions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2006)
19. Danielski L, Zetzi C, Hense H, Brunner G. A process line for the production of raffinated rice oil from rice bran. *Journal of Supercritical Fluids* 34: 133-141 (2005)
20. Sereewatthanawut I, Prapintip S, Watchirarujji K, Goto M, Sasaki M, Shotipruk A. Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis. *Biore-source Technology* 99: 555-561 (2008)
21. Schacht C, Asghari FS, Yoshida H. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. *Food Chemistry* 115: 1-7 (2009)
22. Pourali O, Zetzi C, Brunner G. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. *Journal of Supercritical Fluids* 46: 299-321 (2008)
23. 석현덕, 민경택, 손철호, 장우환. 목질 바이오매스 열에너지 개발의 경제성 분석과 에너지용 산림폐재의 지속적 확보방안. 한국농촌경제연구원, C2005-30 (2005)
24. Matsumura Y, Minowa T, Yamamoto H. Amount, availability, and potential use of rice straw(agricultural residue) biomass as an energy resource in Japan. *Biomass and Bioenergy* 29: 347-354 (2005)
25. Arai K, Smith RL Jr., Aida TM. Decentralized chemical processes with supercritical fluid technology for sustainable society. *Journal of Supercritical Fluids* 47: 628-636 (2009)