

## 산 · 학 · 연 논문

## 식품산업에서 초임계 유체 추출 기술

김 귀 철

전남나노바이오연구센터

## Supercritical Fluid Extraction Technology for Food Industry

Gwui Cheol Kim

Jeonnam NanoBio Research Center, Jeonnam 515-893, Korea

## 서 론

요즘 바이오 산업의 트렌드는 친환경, 그린기술, 유기농, 로가닉, 자연이라는 것을 추구하는 것 같다. 현대인들은 화학적 처리나 인공적 가공을 최소화하여 사람들에게 보다 친숙한 기술이 적용된 제품을 선호하는 것 같다. 특히 식품산업에서 이러한 경향이 두드러지는 것 같다. 소비자들은 먹는 식품 소재를 화학적 처리 없이 물리적 방법으로 얻어 사용하는 것을 선호하는 경향을 보이고 있다. 이런 소비자의 경향을 반영하듯 새로운 기술에 대한 요구가 많아지는 것은 사실이다. 우리가 흔히 먹는 식물 또는 천연물에서 몸에 이로운 효능 물질을 얻는 방법은 여러 가지가 있다. 천연물에서 활성물질을 얻는 방법으로 열수추출, 증류추출, 용매추출, 초음파추출, 압착추출, 초임계유체추출, 초고압추출 등 다양한 방법이 있으며 원료물질의 성상, 얻고자 하는 활성물질의 물리적·화학적 특성 등을 고려하여 최적의 추출방법을 적용할 수 있다. 최근에 관심을 끌고 있는 추출기술은 친환경적 용매를 사용하고 저에너지의 그린 추출기술, 온도에 따른 물성 변화를 최소화 할 수 있는 초임계유체 추출기술이다.

## 초임계유체 추출기술 소개

20세기 과학기술의 급속한 발전은 방대한 자원과 에너지를 일방적으로 소비하는 문명사회를 구축하며, 지구의 순환 시스템에 악영향을 미칠 만큼 규모가 커져가고 있다. 따라서 현재의 제조에만 관점을 맞춘 20세기형 생산기술을 제조와 환경의 관점을 함께 갖춘 21세기형 생산기술, 즉 “녹색기술”로 변화되어야 하는 시점에 직면하여 있다.

녹색기술(Green technology)란 저탄소사회 패러다임 하에서 물질 및 에너지 소비를 최소화하고 이산화탄소의

순환과 재생가능 물질, 에너지 활용을 통해 환경부하를 줄이고 엔트로피의 증가를 약화시키는 기술을 말하며, 대표적으로 주목받고 있는 녹색기술로 “초임계 유체기술”이라 할 수 있다.

초임계 유체는 온도와 압력이 기체와 액체의 임계점을 넘는 비응축성 유체로, 물질의 고유 성질이고, 임계점을 넘어서기 때문에 분자의 열운동이 격렬하며, 상변화를 동반하지 않으므로 밀도를 이상기체에 가까운 희박한 상태로부터 액체에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시키는 것이 가능하므로 액체에 상당하는 용해력과 기체에 상당하는 확산성을 가지는 독특한 성질을 지니고 있다.

일반적으로 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 임계상태에서의 온도와 이때의 증기압을 임계점이라고 한다. 초임계유체는 “임계 온도와 압력 이상에서 있는 유체”로 정의되며 온도와 압력이 기체와 액체의 임계점을 넘는 비응축성 유체로, 물질의 고유 성질을 갖는다. 보통의 경우, 용매의 물성은 분자의 종류와 분자사이의 거리에 따라 결정되는 분자간 상호작용에 따라 결정되고 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 초임계유체 상태는 임계점을 넘어서기 때문에 분자의 열운동이 격렬하며, 상변화를 동반하지 않으므로 밀도를 이상기체에 가까운 희박한 상태로부터 액체에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시키는 것이 가능하므로 액체에 상당하는 용해력과 기체에 상당하는 확산성을 가지는 독특한 성질을 지니고 있다. 또한 유체의 평형 물성(용해도, entrainer 효과), 전달 물성(점도, 확산계수, 열전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 클러스터링 상태를 조절할 수 있다. 초임계유체 기술의 특징은 압력과 온도를 변화시킴으로써 물성을 원하는 상태로 조율할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 특히, 인체에 무해하고 환경

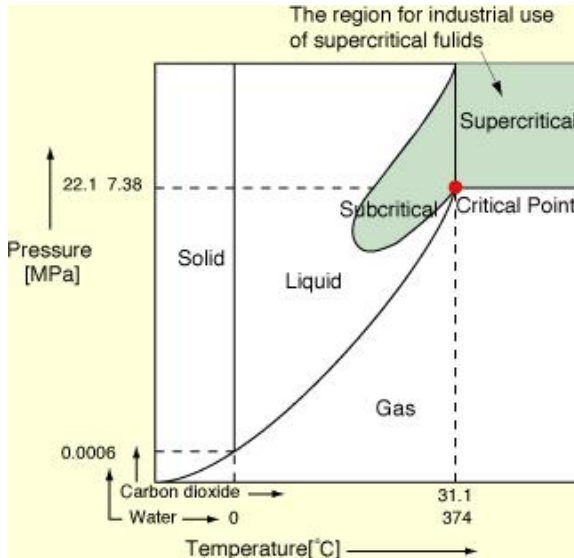


그림 1. 물과 이산화탄소의 초임계유체 그래프.

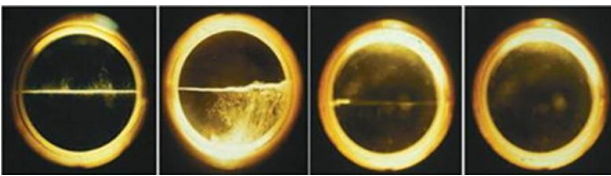


그림 2. 초임계 유체 생성과정을 뷰어셀을 통해 관찰한 그림.

오염에 미치는 영향이 적은 이산화탄소와 같이 용매를 사용하게 되면 무독성, 환경친화성 공정개발이 가능하다. 특히 초임계 유체에서는 밀도 변화와 용매 분자의 집단화로 인하여 독특한 성질을 띠게 된다.

현재까지 상업적으로 많이 사용되고 있는 초임계 유체로는 환경에 대한 저항이 적고 화학적 안정성과 안정성, 저비용 등의 측면을 고려하여 초임계이산화탄소, 초임계수, 초임계알콜(메탄올, 에탄올)이 주목받고 있다. 가장 많이 활용되고 있는 용매인 이산화탄소는 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 용매로 널리 사용되고 있고, 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 분해하는 성질을 지니고, 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 메탄올 분해가 가능하다.

초임계 유체기술은 상용화된 유기용매를 대체할 수 있는 무독성이고 친환경, 저에너지 용매를 사용하는 기술이

표 1. 초임계유체로 자주 사용되는 용매 특성

Fluid	bp (°C)	Critical constants		
		P (bar)	T (°C)	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )
Carbon dioxide	-78.5	73.8	31.1	0.468
Ethane	-88.0	48.8	32.2	0.203
Ethylene	-103.7	50.4	9.3	0.200
Propane	-44.5	42.5	96.7	0.220
Propylene	-47.7	46.2	91.9	0.230
Difluoromethane	-45.6	57.8	78.1	0.424
Methanol	64.6	80.8	239.5	0.273
Water	100.0	220.5	374.2	0.272

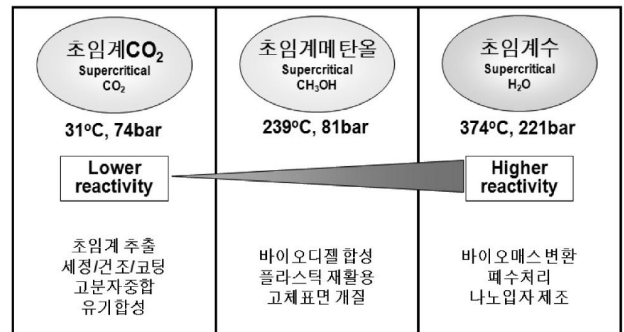


그림 3. 물질별 초임계 유체 특징과 응용 영역.

다. 이런 장점으로 식품산업에서 그 중요성이 확대되고 있으며, 초임계 이산화탄소를 이용하는 추출공정은 인체에 무해할 뿐 아니라 불연성이고 화학적으로 안정하며 임계온도가 낮으므로 추출하는 활성성분의 변질을 일으키지 않는 장점을 가지고 있다. 이런 초임계유체 추출기술은 식품가공에 적합해 카페인이 제거된 커피와 차, 맥주에 사용되는 호프 추출물, 향신료 등의 원료로써 향추출물 등에 널리 사용되어 왔으며, 갈수록 그 응용범위가 넓어지고 있다. 최근에는 건강과 환경을 중시하는 ‘로하스(LOHAS: Lifestyles of Health and Sustainability) 마케팅’에 초임계 유체기술의 필요성이 더욱 강조되고 있다.

식품산업은 식품 가공온도가 너무 높으면 제품이 변질될 우려가 있으나, 초임계 유체의 임계온도가 낮으면 저온 추출이 가능해질 뿐 아니라 승온 및 냉각에 소요되는 에너지도 절감되는 효과가 있다. 이런 기술의 다른 특징으로 임계 압력이 낮으면 압축에 필요한 에너지를 절약할 수 있으므로 물과 이산화탄소가 환경 친화적이고 지속 성장 가능한 사회시스템 구축의 요소기술 창출을 위한 기본적인 물질로 간주되어 적용분야나 적용사례가 확대되고 있다.

### 초임계 유체의 응용분야

이산화탄소의 임계온도는 31.1°C, 임계압력은 7.4 MPa이며, 임계온도-임계압력 이상에서 초임계 이산화탄소가

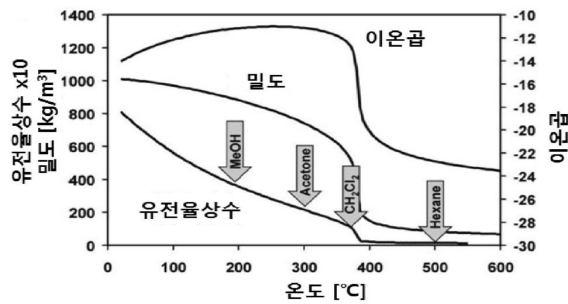


그림 4. 초임계수 특징.

형성된다. 초임계 이산화탄소는 실온 부근의 임계온도를 가지며, 무극성으로 분해력을 거의 갖지 않고, 유기물을 분해하는 힘을 갖는다는 점에서 다양한 분야에서 벤젠이나 헥산과 같은 유해하고 가연성인 유기 용매의 대체물로써 사용할 수 있는 장점을 지니고 있다. 임계온도가 실온 근처이므로 유기용매를 이용하고 있는 추출과 유기합성, 재료합성 반응에 적용하기 쉬우며, 추출에 이용한 경우에는 고압에서 추출한 후, 저압으로 되돌림으로써 용매가 기체로 되어 없어지기 때문에 식품분야 등 용매의 안전성이 요구되는 분야에 널리 사용되고 있다.

초임계유체의 특징으로 언급되고 있는 장점을 활용한 추출기술은 높은 확산성과 낮은 점도 때문에 미세구조에 대한 침투성이 뛰어나다는 것이다. 또한 반응 전구체 등을 미세구조에 침투시켜 기능성 재료를 만드는데 유리하며, 이산화탄소 자신도 고분자 속에 침투하기 때문에 고분자

를 팽윤시키는 것도 가능하다.

이산화탄소와 함께 관심을 가지고 있는 초임계수는 수소결합 때문에 임계온도와 임계압력이 높은 것이 특징이다. 상온 상압에서는 수소결합으로 인한 분자적 구조가 형성되어 있지만, 고온에서는 절단과 변형되기 때문에 유전율, 이온곱 등의 특성이 크게 변하는 특징을 가지고 있다.

물의 비(比)유전율은 1기압, 20°C에서는 약 80이지만, 임계점을 넘어서면 크게 감소하는데, 400°C, 24 MPa에서는 약 6으로 헥산과 같은 유기용매와 비슷한 값이 된다. 물의 이온곱은 온도와 밀도라는 두 가지 요인에 따라 복잡하게 변화하는데 물의 해리반응은 온도증가와 함께 촉진되며, 고온이 되면 온도에 따라 밀도가 저하되어 수산화이온의 상태가 불안정해지기 때문에 해리가 억제된다. 따라서, 정압 하에서 온도를 상승시키면 온도곱이 증가했다가 임계점을 넘을 무렵부터는 유체밀도의 대폭적인 감소와 함께 이온곱도 감소하며, 이러한 물성치의 변화는 무기물과 유기물의 용해도, 전해질의 해리평형 및 초임계수를 반응장으로 삼는 여러 가지 반응계의 주요한 반응경로에 커다란 영향을 준다. 이온반응과 라디칼 반응의 양자가 경쟁하는 반응의 경우, 고온고압의 초임계수 중에는 라디칼반응이 주가 되는 등 온도와 압력 조건에 따라 반응 원리가 변화한다. 온도가 높기 때문에 반응은 전반적으로 고속으로 진행되며, 활성화 에너지가 높은 분해반응이 촉진되어 열분해, 산화분해, 가수분해, 메탄올분해 등이 이루어진다.

표 2. 초임계 유체의 응용기술

물 성	기 체	초임계 유체
초임계 이산화탄소	추 출	커피원두 속의 카페인, 호프엑기스, 향료, 방향유, 한방약, 행신료, 어유 속의 생리활성 물질(DHA, EPA), 사용이 끝난 핵연료 속의 우라늄, 토양 속의 오염물질(PCB, 고리가 많은 방향족 화합물)
	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), 정밀 세정(반도체 디바이스, 전자부품, 기계부품), 고분자코팅, 건조(에어로겔의 작성), 염색, 표면개질(도금, 플라스틱 표면의 가소화화 기능성 물질의 주입)
	기 타	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, 폴리카보네이트), 부가중합고분자의 유화(폴리올레핀), 섬유강화플라스틱, 열경화성 고분자
초임계메탄올	무기나노입자 합성	세라믹스, 금속
	폐플라스틱의 리사이클	PET, 가교고분자의 열가소화(가교 폴리에틸렌), 섬유강화플라스틱
	합성반응	메틸화(2,6-디메틸나프탈렌)

### 초임계 유체 추출 · 분리기술

고체 시료에서 활성물질을 추출하는 방법은 가장 빈번하게 요구되는 추출 분리 공정 기술로 많이 연구된 초임계 유체 응용 분야이다. 기본적인 추출 과정 구성은 추출될 원물질로 채워진 추출 장치로 이루어져 있으며 추출 과정을 원활하게 하기 위해 물질을 건조하고 갈아서 넣는 것은 추출 공정의 하나로 여겨지고 있다. 추출 공정은 먼저 원료 물질을 빠르게 담고 빼낼 수 있는 추출 장치 안의 용기에 담고 추출조 끝에서부터 초임계 유체가 흘러 들어오게 하고 추출 원료물질을 통과하고 분리조로 넘어가서 압력을 낮춤으로써 추출물질을 얻는 공정으로 이루어진다. 보다 정교한 추출 공정은 두 개 이상의 분리조를 포함한다. 이러한 경우 분리조 내부에 적절한 온도와 압력을 설정함으로써 둘 이상의 서로 다른 구성을 가진 부분을 분별해서 추출할 수 있게 된다.

다단계 추출 공정을 통해 원하는 추출물질을 얻는 방법도 많은 연구와 상용화 시도를 하고 있다. 다단계 공정은 압력과 온도를 각 단계마다 변화시킨다. 이 방법은 같은 추출원료에서 초임계 이산화탄소에 서로 다른 용해도를 보이는 여러 화합물의 추출이 요구될 때 사용될 수 있다. 이 공정은 초임계 이산화탄소의 용해력이 압력과 온도에 따라 변한다는 장점이 있다. 예를 들어, 첫 번째 추출을 낮은 이산화탄소 밀도에서, 두 번째 추출은 높은 이산화탄소 밀도에서 실행하는 것이다. 정유(essential oil)와 같이 가장 잘 용해되는 물질들이 첫 번째 단계에서, 향산화제 등 용해도가 낮은 물질들이 두 번째 단계에서 추출될 것이다. 에탄올과 같은 조용매는 초임계 이산화탄소의 극성 분자들에 대한 용해력을 높이기 위해 추가될 수 있다. 실제로 초임계 이산화탄소는 친유성 무극성 화합물에게는 좋은 용매이지만 극성 혼합물에 대해서는 낮은 친화도를 가진다. 그러나 이 방법은 높은 용매의 용해력이 조용매 역시 대기압에서 액체이고 분리조 내에서 추출물과 함께 모아지기 때문에 낮은 선택성을 가진다는 단점이 있다.

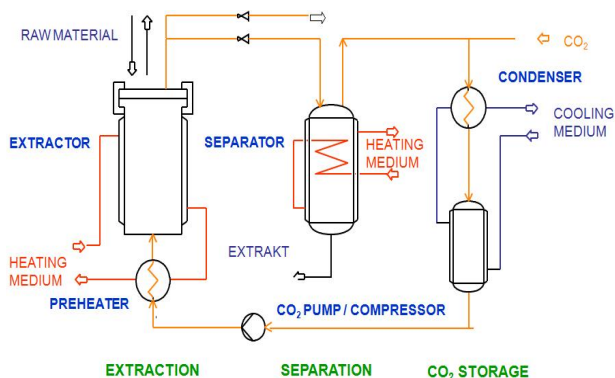


그림 5. 초임계유체 추출 공정도.

또 다른 공정 방법은 연속적으로 고상 물질을 처리하기 위해 지속적으로 고체를 추가하고 제거하는 것이다. 이 공정은 두 고체 추출기를 추출조 위와 아래에 추가하는 것으로 가능해지고, 둘 이상의 추출조가 연속적 고체 처리를 하는 것을 막을 수 있으나, 두개의 추출기의 디자인과 공정은 고가의 복잡한 기술이다.

이런 초임계유체 추출의 효율성을 극대화하기 위해 추출공정 조건을 결정하여야 한다. 이런 조건은 추출될 활성물질의 물리적 특성에 의해 결정된다. 첫 번째로 초임계 유체추출시 온도는 섭씨 35°C에서 60°C 사이여야 하고, 임계점에 가까우면서 분해를 막기 위해 가능한 한 낮을수록 좋다. 일정한 압력 하에서 온도를 높이는 것은 초임계 이산화탄소의 밀도를 감소시켜 초임계 용매의 용해력을 감소시키나, 추출될 활성물질의 증기압을 증가시킨다. 일반적 규칙은 압력이 높을수록 용매의 용해력이 커지고 추출의 선택성은 감소한다는 것이다. 주어진 공정 조건에서 초임계 이산화탄소의 밀도는 빈번하게 용매의 용해력으로 묘사된다. 이산화탄소의 밀도는 0.15~1 g/cm<sup>3</sup>까지 변화하며, 압력과 온도 둘 다에 연관되어 있다. 이산화탄소의 밀도 변화는 선형이 아니며, 정확한 조건의 선택은 정확한 이산화탄소 성질의 표를 요한다.

초임계 유체 추출의 다른 중요한 조건은 이산화탄소의 유속, 추출시료의 입자 크기, 추출 시간이다. 이 조건들의 정확한 선택은 더 짧은 시간에 더 완전하게 원하는 물질의 추출을 목표로 한다. 이는 특정 추출시료에서 물질 이동, 추출 과정의 용해도와 속도에 연관되어 있다. 추출 공정이 외부 물질 이동 저항이나 평형상태에 의해 결정된다면 이산화탄소 유속은 연관성 있는 조건이 되고, 추출조 내부로 유입되는 초임계 유체의 양이 추출 수율을 결정할 것이다. 작은 입자 크기가 용매의 확산을 단축시키기 때문에 내부 물질 이동 저항에 영향을 받는 공정에서는 입자 크기가 결정적 역할을 한다. 그러나 입자가 너무 작으면 추출시료를 통과하는 이산화탄소의 저항을 심하게 받아 고른 분포를 보이지 않고 일정 구간으로 통과하는 채널링 현상이 발생할 것이다. 이럴 경우 추출될 물질에 초임계 이산화탄소가 닿지 않아 공정의 효율성과 수율이 떨어지기도 한다. 또한 극미세 입자로의 분쇄는 휘발성 화합물의 손실을 야기할 수 있다. 공정 시간은 이산화탄소 유속과 입자 크기에 연관되어 있으며, 추출 과정의 수율을 높이기 위해 올바르게 선택되어야 한다.

초임계유체를 이용한 추출은 초임계유체기술 중에서 가장 일찍 실용화가 진행되었으며, 선택적인 분리이기 때문에 향류 추출탑이나 흡착제를 이용하는 공정 등이 있다. 초임계 유체에 대한 추출대상의 용해도, 조용매의 효과, 추출 조작 조건(온도, 압력, 용매유속, 입자지름 등)의 최적화, 추출과정의 속도 해석, 추출장치의 최적화 등을 고

려하여야 한다. 천연물 속의 활성물질에는 분자량이 큰 분자나 극성분자가 많아 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 낮으므로 용질과 초임계유체 분자간의 상호작용을 증가시키는 물질, 즉 에탄올과 같은 조용매를 첨가하기도 한다. 통상적으로 이산화탄소보다 극성이 큰 물질이 이용되는데, 식품관련 조용매로는 에탄올과 물이 있다. 초임계 이산화탄소 중에 물이 존재하는 경우, 물에 대한 이산화탄소의 용해도는 45°C에서 8 MPa 정도로 압력에 따라 증가하고, 그 이후에는  $7 \times 10^{-2} \text{ g-CO}_2/\text{g-H}_2\text{O}$  정도로 일정해지므로 탄산이 생성되어 물의 pH 값이 3 정도까지 떨어진다. 이러한 성질을 이용하여 살균에 이용하거나, 효소를 선택적으로 불활성 시키는데 이용할 수 있다. 수분의 존재는 세포를 팽윤시킨다거나 세포벽이나 세포막의 미세기공을 열어줌으로써 추출 속도가 빨라지며, 이산화탄소만 사용하느냐, 에탄올 등의 조용매를 함유한 이산화탄소를 사용하느냐에 따라 중성지질과 인지질을 분별하여 추출하는 것도 가능하다.

초임계유체 추출에 대한 대부분의 응용 사례는 고체로부터 유용한 물질 혹은 불필요한 물질을 추출한 것이며, 커피의 탈카페인, 호프엑기스의 추출, 향료 향신료의 추출 등이 상업화에 성공한 경우이다.

#### 커피의 탈카페인

초임계이산화탄소 추출이 처음으로 공업화된 것은 커피의 탈카페인이다. 생 커피원두(카페인 함유율 1~3%)를 추출기에 넣고, 가습한 초임계 이산화탄소(70°C, 16 MPa)로 원두 속의 카페인을 추출하여 카페인의 농도가 0.02%까지 떨어진 탈카페인 커피를 생산하는 것이다. 초임계 이산화탄소로 추출하면 커피의 향성분이나 맛은 그대로인 채 카페인이 제거된 커피를 얻을 수 있기 때문에 종래의 열수나 알코올 등의 유기용매를 이용하여 이루어진 탈카페인 커피보다 풍미가 뛰어난 제품을 얻을 수 있으므로 독일, 이탈리아, 미국 등에서 초임계이산화탄소를 이용한 추출 공정을 이용하고 있다.

#### 호프 엑기스의 추출

호프 엑기스의 추출은 식품분야에서 커피 다음으로 대규모로 실시되고 있다. 호프에는 맥주 특유의 향기나 쓴맛을 내는 소프트 레진과 정제유로 이루어진 호프 엑기스가 함유되어 있다. 생호프는 수확과 동시에 서서히 변질하기 때문에 엑기스의 품질유지를 위해 추출이 이루어지고 있다. 기존에는 염소계 액체 용매인 염화메틸렌을 사용하였으나, 인체에 대한 안정성 측면을 고려하여 현재는 초임계/액체 이산화탄소 혹은 에탄올을 이용한 추출이 주류를 이루고 있으며, 주로 독일이나 미국에서 많이 이용하고 있다.

#### 액체에서 활성물질 분리 기술

초임계유체를 이용하여 둘 이상으로 액상 혼합물을 분별하는 것도 가능하다. 일반적인 추출 분리 장치에서는 두 개의 펌프가 필요하고 이 펌프를 사용하여 packed column으로 원료 물질인 액체 용액과 초임계 이산화탄소를 이동시켜준다. packed column은 액체와 초임계 유체의 접촉 면적을 증가시키기 위해 넓은 비표면적을 가진 비반응성 물질이어야 한다.

이 공정은 초임계 이산화탄소에 서로 다른 용해도를 가진 액체들이 분리되는 것에서부터 출발한다. 이상적인 경우는 모든 원치 않는 액상 화합물이 완벽하게 불용성이고 추출될 물질만이 초임계 이산화탄소에 용해되는 경우이지만 현실에서는 추출될 화합물과 다른 모든 화합물의 최대 용해도 차이가 생기는 정확한 온도와 압력 조건을 선택하여야 한다. 또한 이산화탄소 밀도 결정도 중요한 영향인자 중 하나로 작용한다. 원료 시료 액체와 초임계 이산화탄소의 밀도 차이가 있어야 하며 역류 공정을 가능하게 하기 위해서 초임계 유체의 밀도는 액체 혼합물보다 낮아야 한다.

#### 씨 기름에서 헥산 제거

식물씨에서 기름을 얻는 전통적인 방법은 헥산을 이용하여 적당한 온도를 주어 담지 후 얻는 방법이 있다. 이때 헥산과 씨 기름은 약 70:30을 보인다. 추출 이후 씨 기름에서 헥산을 분리하여 사용하지만 여전히 잔류 가능성이 있다. 추출된 물질인 헥산과 트리글리세리드는 둘 다 초임계 이산화탄소에 용해되며 40°C, 100 bar 이상의 압력에서 완전한 한 상태로 된다. 같은 온도에서 250 bar 이상의 압력이 가해지면 트리글리세리드가 초임계 이산화탄소에 용해되지 않는다. 이런 특성을 이용하여 화합물들은 200 bar 이하의 압력에서 packed tower 공정으로 분리할 수 있다. 대두유-헥산 혼합물은 넓은 비표면적의 다공질 스테인리스로 채워진 1.8 m의 packed tower 내에서 흘러주면서 분별하였다. 분별 장치를 통과한 헥산과 트리글리세라이드를 통과시키면 아래쪽에 20 ppm의 헥산이 남아있는 대두유를, 위쪽에는 순수한 헥산을 얻을 수 있다.

### 초임계유체 기술의 국내외 산업화 현황

#### 해외 동향

초임계 이산화탄소 추출의 대형장치는 커피원두의 탈카페인 및 호프 엑기스 추출에 많이 사용되고 있으며, 중소형 장치는 향신료, 향료, 색소 등의 추출에 많이 사용되고 있다. 초임계 이산화탄소 추출의 원조는 독일로, 1980년대 초임계 이산화탄소 추출기술의 공업적 이용을 독점



하였으며, 홍차잎의 탈카페인(SKW社)이나, 향료, 색소, 지질추출(NATCO社, SKW社) 및 의약품, 화장품용도(SKW社) 등으로 확대되었다. 또한 1980년대~1990년대에는 미국에 커피원두 탈카페인과 호프 엑기스 추출을 위한 대규모 플랜트가 건설되었다. 또한 이탈리아, 프랑스, 일본에서는 스파이스, 향료, 색소 등을 대상으로 하는 다 품종 생산형의 중규모 플랜트가 건설되었으며 최근에는 향료, 향신료 및 의약품원료를 대상으로 하는 원료 입지형으로 중국, 말레이시아, 인도 등에 플랜트 건설이 가속화되고 있다.

### 국내 동향

국내에서는 (주)유맥스가 최초로 초임계 이산화탄소를 이용하여 참깨로부터 참기름을 생산하는 공정을 상업화에 성공하여 충청북도 음성군 감곡에 초임계이산화탄소 추출공장을 건설하였다. 이를 상업적으로 성공하여 CJ 제일제당의 '초임계 귀한 맛 황금참기름'을 상품화에 도움을 주었으며 이후 한국인삼공사의 '호마정', 이마트의 '프리미엄 이플러스 진향미 참기름', 대상의 '100% 유기농 생 참기름', 신동방의 '해표유기농참기름' 등의 다양한 상표로 판매되고 있다. 초임계 이산화탄소로 추출한 참기름의 특징은 밀폐된 상태에서 초고압을 사용하여 저온에서 추출하므로 탁월한 맛과 향을 지니고 고체 불순물이 없으며, 추출공정에서 자동으로 살균된다는 특징을 지니고, 대기중에 노출된 상태에서 착유를 하는 기존의 압착 방식에 비해 탄화물질이 참기름에 혼합되는 것을 방지하며, 영양물질 파괴를 최소화 한다는 장점을 지닌다.

### 초임계 입자 제조기술

초임계유체를 활용하여 추출 분리 공정 이외에 사용 가

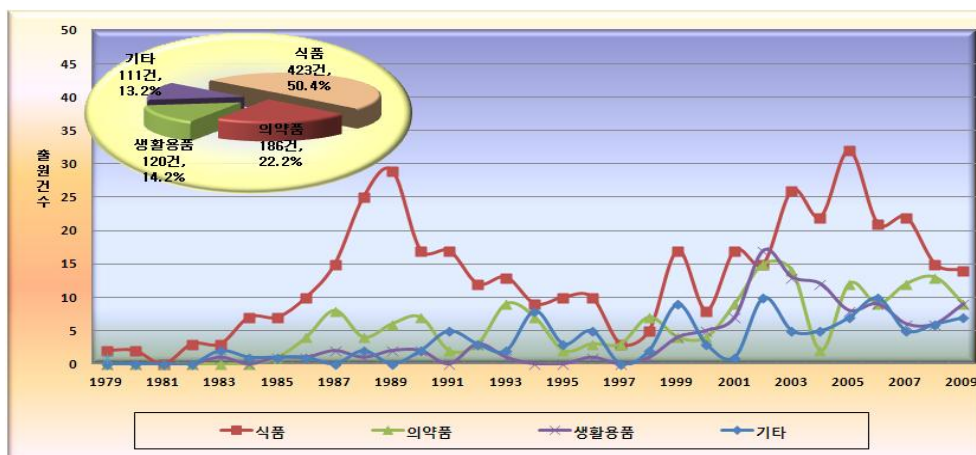
능한 분야로 입자 제조 영역을 들 수 있다. 특히 입자 크기가 균일한 나노입자 또는 미세분말을 제조하는 기술은 반도체, 전자, 에너지, 화학, 의학, 식품 산업 등에서 핵심 요소 기술 중 하나이다. 이산화탄소는 독성이 없고 저렴한 가격과 낮은 임계 온도를 가지고 있기 때문에 의약품 등의 미세입자를 제조하는 공정에 많은 연구가 이루어지고 있다. 초임계유체를 이용한 입자제조기술은 기존의 Liquid emulsion precipitation 법으로 제조하여 얻어진 공정에 비하여 잔존용매가 거의 없으며 평균입자 크기가 매우 작고 입자크기 분포가 좁아서 화장품, 난용성 의약품의 미세화, DDS 등과 같은 분야에 많은 응용이 기대되고 있는 실정이다.

초임계 입자 제조는 1897년 Royal society of London 회의에서 Hannay와 Hogarth가 초임계 상태의 에탄올에서 할로겐화 금속의 용해도를 측정하는 과정에서 고압 용기의 내용물을 대기압으로 급격히 배출시킬 때 눈과 같은 미세 입자를 볼 수 있다고 발표하면서 알려졌다. 1980년대 초부터 초임계유체를 용매, 역용매 또는 반응물로서 이용하여 미세입자를 제조하는 공정이 개발되고 있다.

### 초임계 기술의 특허 동향

초임계 유체를 이용한 추출 및 분리기술과 관련된 세부 기술별 출원동향을 보면 식품이 423건(50.4%)로 가장 많고, 의약품이 186건(22.1%), 생활용품이 120건(14.3%)으로 그 뒤를 잇고 있다. 기술의 초기에는 식품 분야 특허출원이 우세하였으나, 최근에는 의약품, 생활용품 및 기타(바이오디젤, 색소추출 등) 다양한 연구가 이루어지고 있다.

초임계 유체를 이용한 추출·분리 기술의 분야별 국가 점유율은 식품 및 의약품 분야에서는 일본 특허가 다수를 차지했으며, 생활용품 분야에서는 한국과 일본의 점유율이 비슷하였고, 기타분야는 일본이 다소 우세하다.



※ 분석구간: 한국, 미국, 일본, 유럽특허 ~2011년(출원년도).

그림 6. 초임계 유체를 이용한 추출·분리 기술의 세부기술별 전체 출원동향.

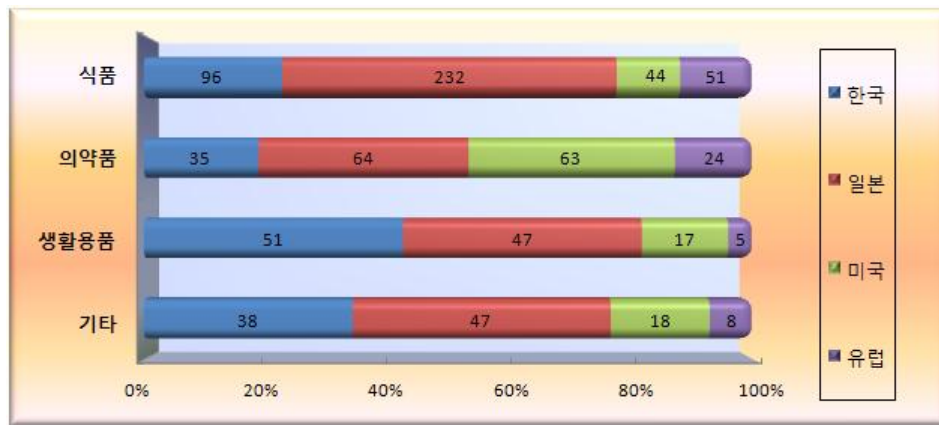


그림 7. 세부기술별 출원동향 국가 점유율.

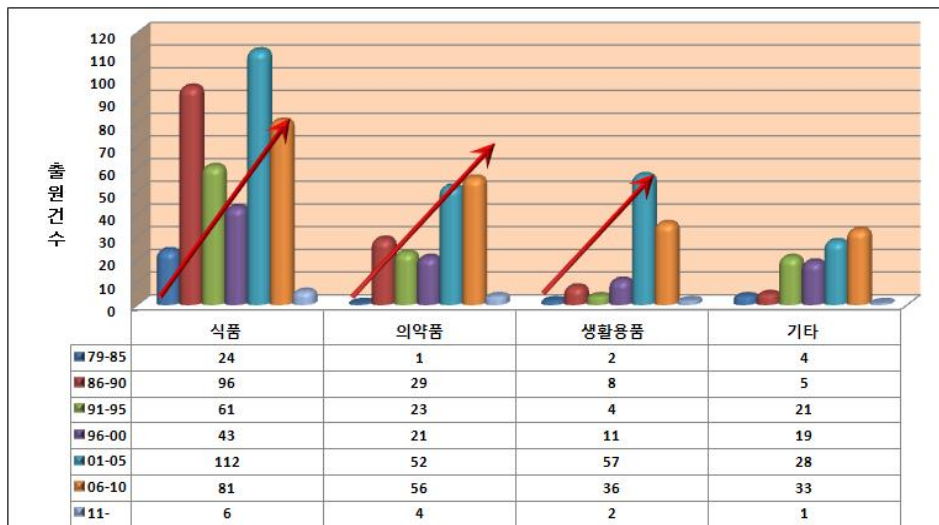


그림 8. 세부기술별 출원추이.

초임계 유체를 이용한 추출·분리 기술의 기간별 특허 출원추이는 식품 분야에서는 80년대까지는 증가하는 추세를 보이다가 90년대 이후 감소세를 보였으나, 2000년대 들어 환경친화적인 기술 관련 산업에 대한 관심이 증가하면서 다시 증가하는 추세를 나타내며, 의약품, 생활용품 및 기타 분야는 꾸준히 증가하는 추세이다.

## 결론

초임계 유체 기술을 이용한 다양한 산업에서 접목되는 초임계 이산화탄소, 초임계수, 초임계메탄올 기술은 이미 상당부분 발전의 성숙기에 접어들었다고 볼 수 있다. 이런 기술 성숙기에서 식품산업에서는 지속적인 개발이 진행되고 있으며 특히 고부가가치 추출물질을 얻는 개발이 활발하다. 초임계 기술을 적용한 추출과 액체 분별의 기술개발은 천연물에서 정유나 식물 기름 같은 기존 추출산업 영역에서 실행된 지식의 통합적 관점에서 수행되고 있고,

다른 하나는 영양학적인 의약과 미용 등 고부가가치 화합물에 대한 연구로 발전되고 있다. 또한 천연물에서 직면하는 추출 문제는 굉장히 복잡하다는 것이 입증되어 다단계 추출, 연속적 고체시료 추출, 다단계 분리, 보조 용매 사용 등 더 발전된 공정 구조가 문제 해결을 위해 적용되었다. 초임계유체 기술을 적용하여 입자 제조에도 활발히 연구가 진행되고 있어 추출물질의 다른 제형 개발에도 접목이 가능하리라 예상된다.

식품산업과 다양한 산업에서 초임계유체 기술은 자리를 잡아가고 있는 듯하다. 그러나 초임계유체 기술의 특징이라 할 수 있는 고압 장치를 요구하고 있어 초기 투자비용이 많이 소요된다. 이런 이유로 기업에서 투자를 꺼리는 경향이 있다. 또한 식품산업에서 초임계기술은 추출물에 대한 안전성 자료를 지속적으로 요구하고 있다. 이런 요구는 초임계유체 기술이 산업화로 넘어가기 위한 절차라고 판단된다. 초임계유체 기술 발전으로 산업 발전으로 확대되기 위해 체계적이고 제도적인 규정을 준수하면서 기술

이 발전된다면 기술산업화는 기업의 성공 열쇠로 작용할 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. 초임계 기술 특허기술동향조사 분석사업 최종보고서. 전남 나노바이오연구센터.
2. 이윤우. 2008. 초임계 유체 기술. 전남나노바이오연구센터 산업화 세미나 자료, 서울대학교 화학생물공학부 초임계연구팀.
3. Langaa E. 2009. The evolution of hyssop oil composition in the supercritical extraction curv modelling of the oil extraction process. *J Supercrit Fluid* 49: 37-44.
4. Louli V. 2004. Extraction of parsley seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>. *J Supercrit Fluid* 3: 163-174.
5. Daood HG. 2002. Extraction of pungent spice paprika by supercritical carbon dioxide and subcritical propane. *J Supercrit Fluid* 23: 143-152.
6. Reverchon E. 2006. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *J Supercrit Fluid* 38: 146-166.
7. Reverchon E. 1997. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J Supercrit Fluid* 10: 1-37.
8. Meireles MAA. 2003. Supercritical extraction from solid: process design data (2001-2003). *Current Opin Solid State Mater Sci* 7: 321-330.
9. Lang Q, Wai CM. 2001. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies—a practical review. *Talanta* 53: 771-782.
10. Turner C, Eskilsson CS, Bjorklund E. 2002. Review: collection in analyticalscale supercritical fluid extraction. *J Chromatogr A* 947: 1-22.
11. Brunner G. 2005. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J Food Eng* 67: 21-33.
12. Stahl E, Quirin KW, Gerard D. 1997. *Verdichtete Gase zur Extraction und Raffination*. Springer, Berlin.
13. Moyler DA. 1993. *Extraction of Flavours and Fragrances with Compressed CO<sub>2</sub>, Extraction of Natural Products Using Near-critical Solvents*. King MB, Bott TR, eds. Blackie, Glasgow.
14. Kerrola K. 1995. Literature review: isolation of essential oils and flavour compounds by dense carbon dioxide. *Food Rev Int* 11: 547-573.
15. Rosa PTV, Meireles MAA. 2005. Supercritical technology in Brazil: system investigated. *J Supercrit Fluid* 34: 109-117.
16. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
17. Span R, Wagner W. 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100K at pressures up to 800 MPa. *J Phys Chem Ref Data* 25: 1509-1596.
18. Poletto M, Sesti Osséo L, Della Porta G, Reverchon E. 2000. Hexane elimination from soybean oil by continuous fractionation in a counter-current tower by supercritical CO<sub>2</sub>. In *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*. Perrut M, Reverchon E, eds. Antibes, France, p 745.
19. <http://sfrl.kist.re.kr/Teams/sfrl>.