



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0050853
(43) 공개일자 2011년05월17일

(51) Int. Cl.

C12P 19/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0107404

(22) 출원일자 2009년11월09일

심사청구일자 2009년11월09일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내

(72) 발명자

전병수

부산광역시 동래구 온천동 1119 (25/5) 화인그린 빌라-1110

권경태

부산광역시 남구 용호동 176-30 LG메트로시티 13 6동 2403호

(74) 대리인

최한수

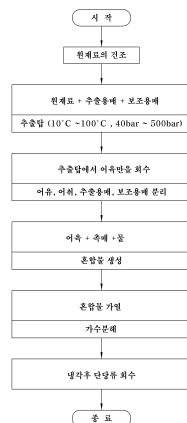
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법

(57) 요약

본 발명은 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 하여, 오징어 및 고등어 내장을 사용함으로써, 종래의 방법으로는 최종 단당류의 회수율이 낮은 원재료를 효과적으로 전처리하되 초임계 처리를 활용한 가수분해에 따른 단당류를 수득하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

1. 오징어 및 고등어 내장의 수분을 제거하여 원재료를 건조하는 단계;
 2. 상기 건조된 원재료와, 초임계 이산화탄소로 선택되는 추출용매 60 내지 99중량%와 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 노르말헥산, 물 중에 선택되는 어느 하나로 이루어지는 보조용매 1 내지 40 중량% 각각을 내부 수용부를 가지며 10℃ 내지 100℃의 온도 및 40bar 내지 500bar의 압력 범위 내를 유지하는 추출탑에 투입하는 단계;
 3. 상기 추출탑에서 배출되는 어유(魚油, fish oil)성분, 어취성분 그리고 상기 추출용매, 보조용매 각각을 분리하여, 상기 추출탑에서 잔존하는 농축 어육(魚肉)만을 회수하는 단계;
 4. 상기 수득한 어육을 촉매 및 물과 혼합하는 단계;
 5. 상기 혼합물을 가압하고, 이를 가열된 반응기 내부에 유입시켜 상기 혼합물을 가수분해시키는 단계;
 6. 상기 반응기로부터 배출되는 가수분해된 목적물을 냉각시키는 단계;
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 추출용매는,

액체 이산화 탄소, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 플루오르가 화합된 C2-C3 탄화수소, 아산화질소, 육불화황(Sulfur Hexafluoride, SF6), 디메틸에테르, 플루오르가 화합된 디메틸에테르 중 선택되는 하나 또는 복수의 조합으로 이루어지는 혼합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 4. 혼합물의 생성단계에서의 촉매는, 1% ~ 5% 농도의 초산(Acetic acid)으로 구성되며;

상기 5. 가수분해 단계의 반응기의 온도와 압력은, 180℃ ~ 374℃의 온도 및 8.8bar ~ 221.1bar의 압력으로 유지되는 것을 특징으로 하는 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 하여, 오징어 및 고등어 내장을 사용함으로써, 종래의 방법으로는 최종 단당류의 회수율이 낮은 원재료를 효과적으로 전처리하되 초임계 처리를 활용한 가수분해에 따른 단당류를 수득하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상 단당류 및 올리고당의 제조는 효소에 의한 분해나 합성, 산 분해에 의해 가능한데, 현재까지 개발되어 산업적으로 생산되는 올리고당은 주로 옥상 식물 유래의 당질을 기질로 하여 효소적 방법으로 만들어지고 있는 실정이다.

[0003] 이 중 효소적 방법에 의한 올리고당의 제조는 특정 올리고당을 생산할 수 있는 효소의 확보가 가장 중요한 요소이며, 비용도 많이 드는 단점이 있으며, 그리고 산 분해법은 비교적 처리 방법이 쉽지만 특정 올리고당의 생산이 어렵고, 저분자 당질이 많이 생성된다는 단점이 있다.

- [0004] 한편, 3면이 바다로 둘러싸인 한국의 실정상 식품에 이용되는 많은 어류가 생산되고 있으며, 이 경우 어류를 사용하고 버려지는 부산물이 발생 되는데, 이러한 어류의 부산물을 이용하기 위한 여러 방법이 모색되고 있다.
- [0005] 이렇게 해양 어류를 원재료로 하여 단당류를 제조하는 방법으로는 종래의 경우 원재료를 건조 및 분쇄하고 이들을 가수분해나 산 분해방법으로 단당류를 회수하고 있는 실정하다.
- [0006] 하지만, 최종 단다당류의 회수율이 낮은 문제점이 지적되고 있는데, 이와 같은 이유로는 상기의 원재료에 포함된 지질성분 즉, 어류에 있어서 통상 포함되어 있는 어유(魚油, fish oil)성분, 어취성분들이 단당류의 회수에 영향을 주는 것으로 알려져 왔다.
- [0007] 이에, 어류 및 어류에서 버려지는 부산물을 원재료로 하는 효과적인 가수분해를 위해서는 보다 효율적인 처리공정이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0008] 이에 본 발명은 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0009] 본 발명은, 1. 오징어 및 고등어 내장의 수분을 제거하여 원재료를 건조하는 단계; 2. 상기 건조된 원재료와, 초임계 이산화탄소로 선택되는 추출용매 60 내지 99중량%와 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 노르말헥산, 물 중에 선택되는 어느 하나로 이루어지는 보조용매 1 내지 40 중량% 각각을 내부 수용부를 가지며 10℃ 내지 100℃의 온도 및 40bar 내지 500bar의 압력 범위 내를 유지하는 추출탑에 투입하는 단계; 3. 상기 추출탑에서 배출되는 어유(魚油, fish oil)성분, 어취성분 그리고 상기 추출용매, 보조용매 각각을 분리하여, 상기 추출탑에서 잔존하는 농축 어육(魚肉)만을 회수하는 단계; 4. 상기 수득한 어육을 촉매 및 물과 혼합하는 단계; 5. 상기 혼합물을 가압하고, 이를 가열된 반응기 내부에 유입시켜 상기 혼합물을 가수분해시키는 단계; 6. 상기 반응기로부터 배출되는 가수분해된 목적물을 냉각시키는 단계;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법을 제공한다.
- [0010] 또한, 상기 추출용매는, 액체 이산화 탄소, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 플루오르가 화합된 C2-C3 탄화수소, 아산화질소, 육불화황(Sulfur Hexafluoride, SF₆), 디메틸에테르, 플루오르가 화합된 디메틸에테르 중 선택되는 하나 또는 복수의 조합으로 이루어지는 혼합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법을 제공한다.
- [0011] 그리고, 상기 4. 혼합물의 생성단계에서의 촉매는, 1% ~ 5% 농도의 초산(Acetic acid)으로 구성되며; 상기 5. 가수분해 단계의 반응기의 온도와 압력은, 180℃ ~ 374℃의 온도 및 8.8bar ~ 221.1bar의 압력으로 유지되는 것을 특징으로 하는 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법을 제공한다.

효 과

- [0012] 본 발명에 따른 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법은, 상대적으로 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 원재료인 어류 및 버려지는 부산물을 이용하되, 초임계 처리를 활용한 가수분해를 채택함에 따라 보다 높은 단당 생산 수율을 확보할 수 있다는 이점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 각 실시 예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 살펴보면 다음과 같은데, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0014] 본 발명은 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 하여, 오징어 및 고등어 내장을 사용함으로써, 종래의 방법으로는 최종 단당류의 회수율이 낮은 원재료

를 효과적으로 전처리하되, 초임계 수를 이용하는 가수분해하여 단당류를 수득하는 방법에 관한 것이다.

- [0015] 먼저, 첨부되는 도면을 살펴보면, 도 1은 본 발명에 따른 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법의 흐름도이다.
- [0016] 그리고 도 2는 본 발명에 따라 행해지는 1 내지 3단계의 초임계 처리를 위한 장치의 일 실시예이며, 도 3은 본 발명에 따라 행해지는 4 내지 6단계의 가수분해 처리를 위한 장치의 일 실시예를 보여준다.
- [0017] 도 1에서와 같이, 본 발명은 크게 아래와 같이, 6단계로 이루어진다.
- [0018] 먼저, 1 단계로서 오징어 및 고등어 내장의 수분을 제거하여 원재료를 건조한다.
- [0019] 도 2에서 보이는 초임계 추출탑 장치를 활용하여 원재료에서 어육만을 수득하도록 한다.
- [0020] 이에, 도 2를 참고하여 살펴보면, 상기 1 단계에서 건조된 원재료와, 초임계 이산화탄소로 선택되는 추출용매(110) 60 내지 99중량%와 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 노르말헥산, 물 중에 선택되는 어느 하나로 이루어지는 보조용매(120) 1 내지 40 중량% 각각을 내부 수용부를 가지며 10℃ 내지 100℃의 온도 및 40bar 내지 500bar의 압력 범위 내를 유지하는 추출탑(200)에 투입한다.
- [0021] 한편, 상기의 추출용매(110)는, 초임계 이산화탄소 외에 액체 이산화 탄소, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 플루오르가 화합된 C2-C3 탄화수소, 아산화질소, 육불화황(Sulfur Hexafluoride, SF6), 디메틸에테르, 플루오르가 화합된 디메틸에테르 중 선택되는 하나 또는 복수의 조합으로 이루어지는 혼합체로 사용할 수도 있다.
- [0022] 그리고 3단계로서, 상기 추출탑(200)에서 배출되는 어유(魚油, fish oil)성분(310), 어취성분 그리고 상기 추출용매, 보조용매 각각을 분리기(300)를 이용하여 분리하여, 상기 추출탑(200)에서 잔존하는 농축 어육(魚肉)만을 회수한다.
- [0023] 한편, 상기의 농축 어육의 회수과정을 도 2에서 보여지는 장치를 참고하여 더욱 상세하게 살펴보면, 추출탑(300)에서 어유성분과 상기 추출용매, 보조용매, 어취 등이 포함되어 있는 물질이 각각 추출되고 이들을 대기압과 유사한 압력을 가지는 분리기(300)로 투입된다.
- [0024] 이후 상기 분리기(300)에서 어유(310)를 분리하고, 어취를 포함하는 이산화탄소를 다공성 흡착소재를 포함하는 흡착탑(320)에 투입하는데, 이는 상기 추출탑(200)에서의 어육과 상기 추출용매, 보조용매, 어취 등이 포함되어 있는 물질 각각이 상기 분리기(300)에서의 압력의 극감에 따라, 상기 추출용매의 용해력이 소실되고 이에 따라 어유(310)와 어취를 포함하는 이산화탄소로 분리되며, 상기 분리된 어취를 포함하는 이산화탄소는 흡착탑(320)으로 이송되도록 구성되는 것이다.
- [0025] 이후, 상기 흡착탑(320)에서는 상기 분리기(300)에서 투입받은 어취와 이산화탄소를 미세한 다공(多孔) 필터를 포함하는 다공성 흡착소재를 이용하여 어취 성분과 이산화탄소로 분리하고 상기 분리된 이산화탄소는 다시 상기 추출탑(200)으로 이송하도록 하여 추출용매(110)로 재사용이 가능하도록 하도록 하는 것이 바람직하다.
- [0026] 이에, 본 발명에 따른 생선 또는 그 가공물에 있어 농축 어육과 어유로 분리하는 방법은 상술한 것과 같이, 도 2에서 예시한 장치를 활용하여, 원재료에서 농축된 어육만을 추출하기 위한 것으로서 초임계 추출법을 활용한 것으로 상기 추출탑(200)에서 농축 어육과 상기 분리기(300)에서 분리된 농축 어유(310)를 분리하도록 구성된다.
- [0027] 다음으로 4 내지 6단계는 도 3에서 보이는 것과 같이, 히팅이 가능한 반응기와 상기 반응기로부터 추출되는 액상의 물질을 냉각시키기 위한 냉각 코일부 그리고 반응기 내부의 기압을 조절하기 위한 가압기 등이 구성되면 충분하다.
- [0028] 상기 3단계에서 수득한 어육을 촉매 및 물과 혼합하는 4 단계로 이행한다. 이 경우 상기의 촉매는, 1% ~ 5% 농도의 초산(Acetic acid)으로 구성되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0029] 그리고 5단계로서, 상기 혼합물을 가압하고, 이를 가열된 반응기 내부에 유입시켜 상기 혼합물을 가수분해시킨다. 한편, 상기 반응기의 온도와 압력은 180℃ ~ 374℃의 온도 및 8.8bar ~ 221.1bar의 압력으로 유지되도록 한

다. 즉, 이러한 온도와 압력은 아임계 또는 초임계 수를 구성한다.

[0030] 한편, 상기 아임계 또는 초임계 수를 이용하여 가수분해하는 공정에 있어서, 상기 초임계 수는 일반적인 온도, 압력에서의 물과는 전혀 다른 특성을 가지고 있다.

[0031] 예를 들어, 실온 및 대기압에서의 물은 유전상수가 80, 물의 이온농도의 합인 이온적(평형상수, K_w)은 1×10^{-14} 이다. 상기의 유전상수는 반응매체로서 반응물에 대한 물의 친화력으로 표현되어진다. 이 값은 온도와 압력의 변화에 의해 구현이 가능하며, 다양한 화합물과의 반응성에 큰 영향을 미친다. 또한 물의 이온적은 가수분해반응을 촉진시키는 반응인자로 온도와 압력의 변화에 의해 제어가 가능하다. 다시 말해서 높은 이온적은 가수분해반응을 보다 촉진시키는 역할을 하게 된다.

[0032] 이러한 아임계 및 초임계 수 처리 공정의 실용화에 있어서 반응에 영향을 미치는 다양한 반응인자에 관한 정보는 공정과정에서 중요한 요소로 부각되어진다. 특히 온도와 압력 그리고 반응시간이 아임계 및 초임계 수 반응에 있어서 제일 중요한 요소로 보고되고 있는 실정이다.

[0033] 마지막 6단계로, 상기 반응기로부터 배출되는 가수분해된 목적물을 냉각시켜 오징어 및 고등어 내장에서의 당류를 수득한다.

[0034] 한편, 첨부된 도 6은 각각의 온도와 압력에 따른 초임계 수 가수분해에 의한 미역로부터 생성된 단당류수율 변화를 보여주는 그래프로서, 180℃ ~ 320℃사이의 온도조건 및 포화수증기압의 범위 내에서의 가수분해율을 보여주고 있다.

[0035] 특히, 320℃이하 범위에서는 가수분해율은 급격한 변화를 보이지만, 320℃이상의 아임계 수 조건부터 374℃의 초임계 수 조건까지의 가수분해율은 정점 둔화 됨을 알 수 있었다. 또한, 이러한 결과를 통해 해조류가 포함하는 섬유소로부터 단당류 생성이 가능함을 알 수 있으며, 해조 섬유소의 최적 가수분해율은 초임계수 조건(온도: 374℃, 압력: 221 bar)에서 수행됨을 알 수 있다.

표 1

Composition (%)	Raw squid viscera (Freeze dried)	Deoiled squid viscera (SCO ₂ extractedresidues)
Moisture (수분)	3.5	2.51
Ash (회분)	3.15	5.57
Protein (조단백)	45.76	71.12
Lipid (조지방)	39.24	5.05
Non protein (비단백)	8.35	15.75

[0037] 상기 첨부된 표 1은 원재료인 오징어 있어, 초임계 처리를 거치기전과 거친후의 성분을 비교한 것이다. 각각의 성분은 함량%로 표시하였다.

표 2

Temperature (℃)	Raw squid viscera hydrolyzate (mg/g)	Deoiled squid viscera hydrolyzate (mg/g)
180	340.55	439.35
200	324.25	434.25
220	303.12	460.21
240	302.22	468.56
260	296.22	616.5
280	275.76	660.58

[0039] 상기 첨부된 표2는 원재인 오징어에 있어서, 종래 방법으로 생오징어를 가수분해한 후 g당 단백질 수율과 본 발

명에 따른 초임계처리 후 가수분해를 거친 후의 g당 단백질 수율을 보여주고 있다. 한편, 상기 표 2에서 보이는 온도는 가수분해시의 온도로 180 내지 280℃이며, 압력범위는 0.101 MPa ~ 6.41 MPa , 그리고 반응시간은 5분이다.

[0040] 한편, 첨부된 그래프를 참고하여 보면, 도 4는 오징어 내장에 있어, 생 오징어 내장과, 본 발명에 따른 초임계 처리 후에 추출된 환원당의 수율을 비교한 그래프이다. 도 5는 오징어 내장에 있어, 생 오징어 내장과, 본 발명에 따른 초임계 처리 후에 추출된 아미노산의 수율을 비교한 그래프이다. 즉, 도 4와 도 5 각각에 보이는 것과 같이, 본 발명에 따라 얻어지는 환원당과 아미노산의 회수율이 더 높은 것을 알 수 있다.

[0041] 그리고, 도 6은 생 오징어 내장을 재료하고 가수분해하여 얻어지는 온도에 따른 아미노산의 수율을 보여주는 그래프이고, 도 7은 도 6과 비교하여 볼 때, 본 발명에 따라 오징어 내장을 초임계 처리 후에 얻어지는 온도에 따른 아미노산의 수율을 보여주는 그래프이다. 이 또한, 즉, 도 6와 도 7 각각에 보이는 것과 같이, 본 발명에 따라 얻어지는 아미노산의 회수율이 더 높은 것을 알 수 있다.

[0042] 도 8은 오징어의 원료에 있어, 생 원재료 및 본 발명에 따른 아미노산의 회수율을 비교한 그래프이다.

[0043] 상기에서는 본 발명에 따른 바람직한 실시한 예를 위주로 상술하였으나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니며 본 발명의 각 구성요소는 동일한 목적 및 효과의 달성을 위하여 본 발명의 기술적 범위 내에서 변경 또는 수정될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명에 따른 초임계 처리를 이용한 오징어 및 고등어 내장에서의 단당류를 수득하는 방법의 흐름도,

[0045] 도 2는 본 발명에 따라 행해지는 1 내지 3단계의 초임계 처리를 위한 장치의 일 실시예.

[0046] 도 3은 본 발명에 따라 행해지는 4 내지 6단계의 가수분해 처리를 위한 장치의 일 실시예.

[0047] 도 4는 오징어 내장에 있어, 생 오징어 내장과, 본 발명에 따른 초임계 처리 후에 추출된 환원당의 수율을 비교한 그래프이다.

[0048] 도 5는 오징어 내장에 있어, 생 오징어 내장과, 본 발명에 따른 초임계 처리 후에 추출된 아미노산의 수율을 비교한 그래프이다.

[0049] 도 6은 생 오징어 내장을 재료하고 가수분해하여 얻어지는 온도에 따른 아미노산의 수율을 보여주는 그래프이다.

[0050] 도 7은 도 6과 비교하여 볼 때, 본 발명에 따라 오징어 내장을 초임계 처리 후에 얻어지는 온도에 따른 아미노산의 수율을 보여주는 그래프이다.

[0051] 도 8은 오징어의 원료에 있어, 생 원재료 및 본 발명에 따른 아미노산의 회수율을 비교한 그래프이다.

[0052] *도면의 주요부분에 대한 부호의 설명*

[0053] 10 : 생선 또는 그 가공물

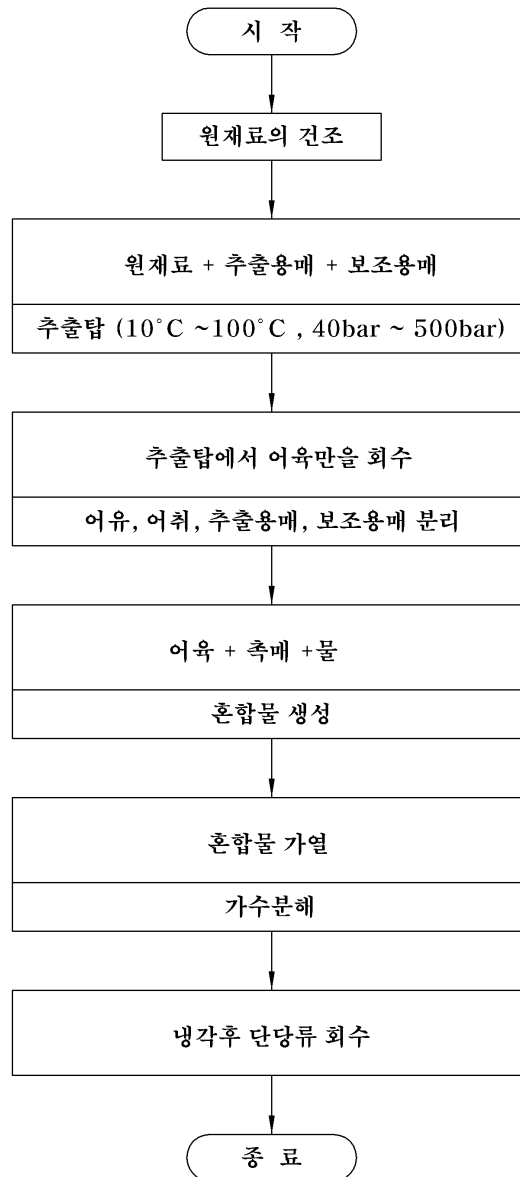
[0054] 110 : 추출용매 120 : 보조용매

[0055] 200 : 추출탑 300 : 분리기

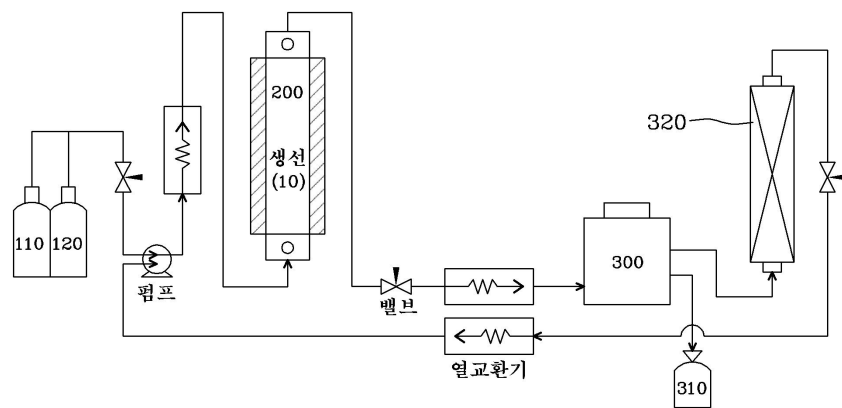
[0056] 310 : 어유 320 : 흡착탑

도면

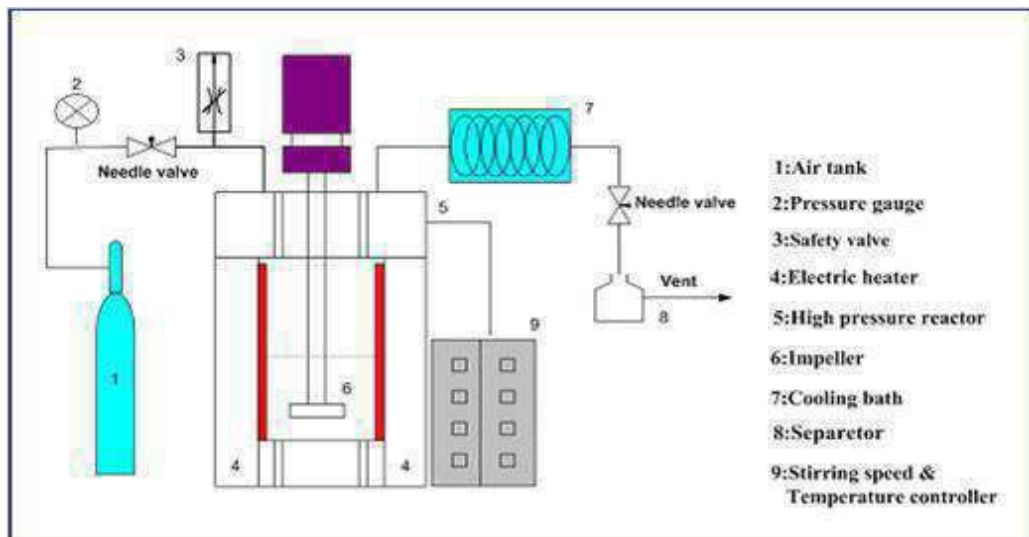
도면1



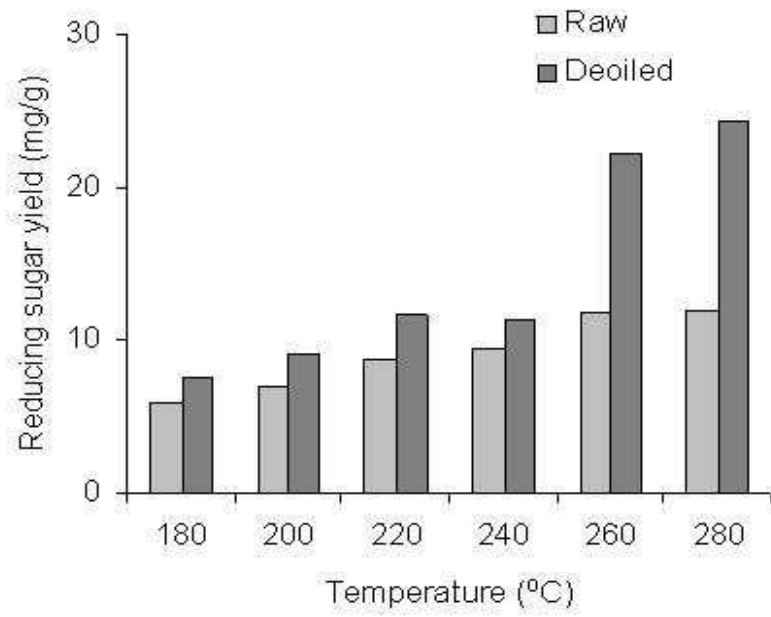
도면2



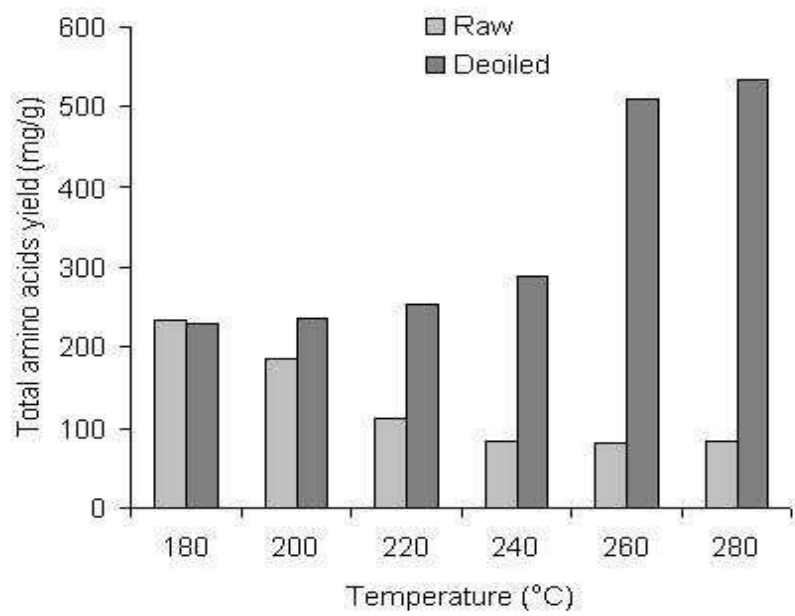
도면3



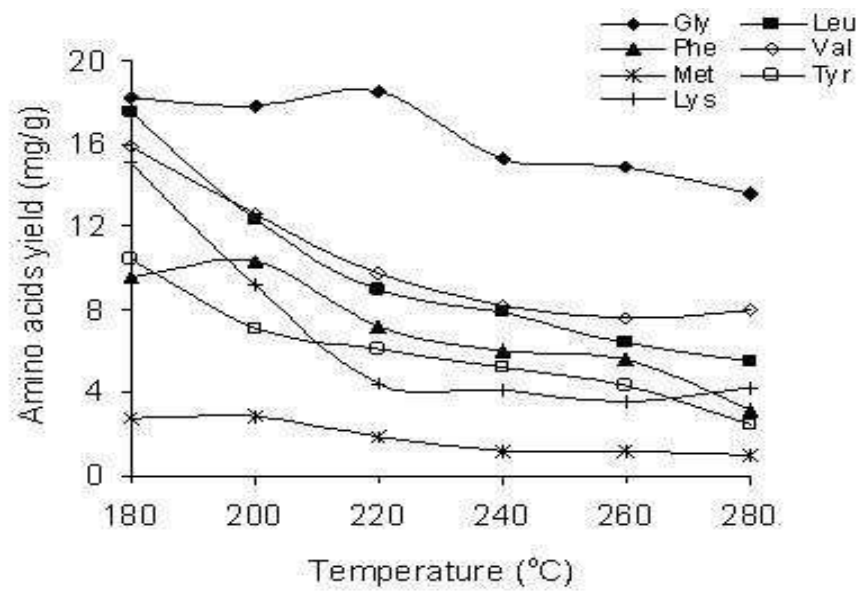
도면4



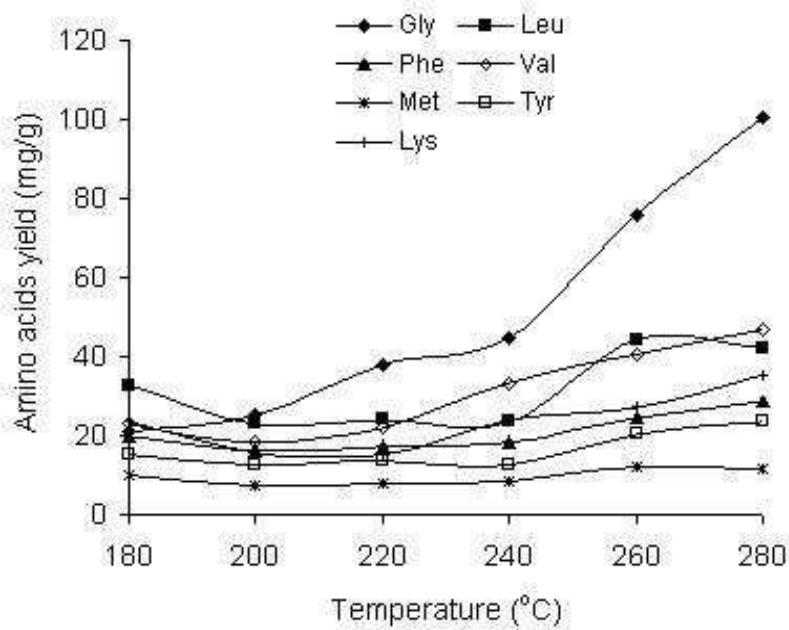
도면5



도면6



도면7



도면8

