



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0050214

(43) 공개일자 2015년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A23L 1/212 (2006.01) A23L 1/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0131740

(22) 출원일자 2013년10월31일

심사청구일자 2013년10월31일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자

차용준

경남 창원시 성산구 동산로 115, 105동 908호 (상남동, 대동아파트)

정은정

경남 창원시 마산합포구 산호북6길 24, (산호동)

(74) 대리인

김순용

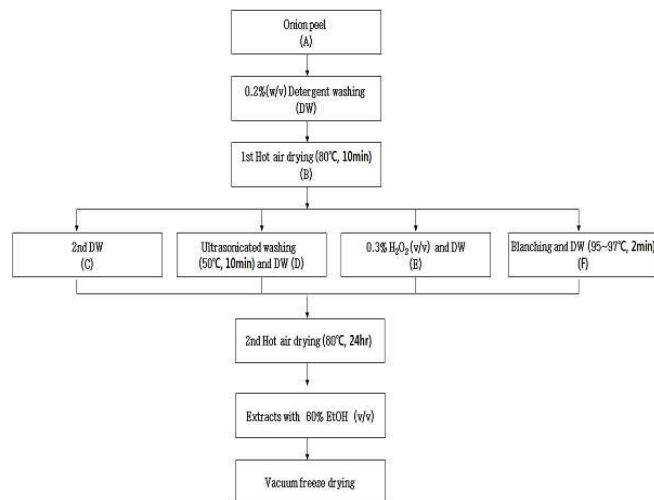
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 양파껍질 추출물 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양파껍질을 1차 세척, 1차 건조, 2차 세척 및 2차 건조하는 단계를 포함하는 양파껍질 추출물 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법에 의하는 경우 잔류농약의 함량이 감소되고, 기능성 물질의 함량이 증가된 추출물을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 111147-03-2-SB010

부처명 농림축산식품부

연구관리전문기관 농림수산식품기술기획평가원

연구사업명 고부가가치 식품기술개발사업

연구과제명 양과겉질로부터 체지방저하효과를 가지는 건강기능성 식품의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2011.12.26 ~ 2014.12.25

명세서

청구범위

청구항 1

양파껍질을 수세하고, 1차 건조하는 단계;

상기 1차 건조된 양파껍질을 과산화수소수(H_2O_2)로 처리하고, 세척제로 수세하는 2차 세척 단계;

상기 2차 세척된 양파껍질을 건조하는 2차 건조 단계; 및

상기 2차 건조물에 추출용매를 가하는 추출 단계;

를 포함하는 양파껍질 추출물 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양파껍질 추출물 제조방법은 상기 추출 단계에서 얻어진 추출물을 규조토를 포함하는 여과판을 이용하여 감압 여과하는 단계를 더 포함하는 것인, 양파껍질 추출물 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 2차 세척 단계는 0.1 내지 0.5 %(v/v) 과산화수소수에 양파껍질을 3분 내지 9분 동안 침지하고, 상기 침지물을 세척제로 수세하는 것인, 양파껍질 추출물 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 2차 건조 단계는 상기 2차 세척된 양파껍질을 70 ℃ 내지 90 ℃의 열풍으로 20 내지 30 시간 동안 건조하는 것인, 양파껍질 추출물 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 추출용매는 pH가 5.0 내지 6.0인 탄소수 1 내지 5의 알코올 수용액인, 양파껍질 추출물 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 여과판은 규조토를 0.50g/ml 내지 0.80g/ml로 포함하는 것인, 양파껍질 추출물 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 양파껍질 추출물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 과산화 수소수를 이용한 세척으로 양파껍질 추출물 내의 케르세틴 함량을 높이고, 추출물 내의 잔류농약을 제거할 수 있는 추출방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

최근 고령화의 사회적 도래와 소득수준의 향상으로 소비자의 건강에 대한 관심이 높아지고 있다. 또한, 한국인 사망원인 중 심장질환과 뇌 질환을 포함한 혈관질환이 급증하고 있으며, 이는 단순한 혈액순환의 문제가 아니라, 동맥경화증, 협심증, 뇌 경색과 같은 심혈관 질환이 더 나아가 고혈압과 같은 질환으로 기인되는 것이

다. 이에 이와 같은 질병을 예방하기 위해 관련기능성 식품에 대한 소비자의 욕구가 증가하고 있다.

[0003] 양과는 백합 과에 속하는 다년생식물로 세계적으로 널리 이용되고 있는 대표적인 향신료이다. 양과의 성분 중에는 케르세틴(quercetin), 퀘르시트린(quercitrin), 루틴(rutin) 등의 플라보노이드(flavonoid)계 색소와 알릴 프로필 디설파이드(allyl propyl disulfide) 등의 화합물이 함유되어있어 항산화 작용(Hertog 등, 1993), 알러지 반응 억제(Middleton 등, 1981), 콜레스테롤 저하(Jain 등, 1973), 혈액순환 증가(Haldeman 등, 1987) 등에 효과가 있으므로 건강에 도움이 된다고 보고되고 있다.

[0004] 또한 양과는 플라보노이드가 풍부한 식품으로서, 플라보노이드는 과일, 야채, 견과류를 비롯한 식물의 줄기, 뿌리, 껍질에 분포하는 색소성분의 하나로, 페놀계 화합물의 총칭이다. 플라보노이드는 항산화제 역할로 유리라디칼과 같은 물질을 안정화시키는 생리적 효과가 있을 뿐 아니라 항동맥경화, 항균, 항암, 항바이러스 및 항알레르기 활성을 지니며 독성은 거의 나타나지 않는 것으로 알려져 있다. 이들은 자연에서는 유리상태로 존재하나 대개의 경우 당류와 결합하여 배당체의 형태로 존재하고 있으며, 이 배당체를 형성하고 있는 당류는 산, 알칼리, 효소 등에 의해서 쉽게 가수분해되어 배당체의 경우보다 유리 상태로 존재할 때 생리활성능력이 더 강한 것으로 알려져 있다.

[0005] 플라보노이드는 구조적 특성에 따라 생리적 작용이 각각 다른 것으로 알려져 있으며, 벤젠환의 탄소에 -OH기와 탄소의 2와 3 사이의 이중결합, 4의 탄소 위치에 카르보닐기, 그리고 A와 B환에 결합하여 있는 -OH기에 의해서 항산화 활성을 갖게 된다.

[0006] 양과에 주로 함유되어 있는 플라보노이드류는 케르세틴 4-글루코시드(quercetin 4-glucoside), 케르세틴 4,7-디글리코시드(quercetin 4,7-diglycoside), 케르세틴 3,7-디글리코시드(quercetin 3,7-diglycoside), 케르세틴 아글리콘(quercetin aglycone) 등이 있으며, kg당 0.06 내지 1g 수준으로 함유되어 있다. 그러나, 플라보노이드는 양과의 가식부 보다는 껍질로 갈수록 함량이 높아져 양과껍질에는 가식부위보다 10배(2~20g/kg) 이상의 플라보노이드가 존재하며, 약 80%가 케르세틴 글리코시드(quercetin diglycoside), 모노글리코시드(monoglycoside), 케르세틴 아글리콘(quercetin aglycone)과 같은 아글리콘(aglycone)의 형태로 존재한다. 또한, 우리나라에서는 양과껍질을 달여서 먹으면 혈압강화와 당뇨에 효과적이라하여 민간요법으로 사용되었으며, DNA 손상억제효과, 적혈구 막의 지질과산화 저해효과가 있다고 보고되었다. 양과껍질은 약 50%로 많은 당질을 함유하고 있으며, 양과에는 약 0.4~0.5%의 식이섬유가 함유되어 있는 반면에 양과껍질에는 25~32%로 다량의 식이섬유가 함유되어 있다. 따라서, 양과껍질을 이용한 가공식품의 생리적 기능성의 활성이 양과보다 높을 것으로 예상된다.

[0007] 다만, 농산물의 부산물을 이용하여 추출물 또는 건강보조 식품 등을 제조 하는 경우 농축액을 이용하게 되므로, 농산물의 부산물에 포함된 잔류 농약이 함께 추출되어 문제가 되는 경우가 많다.

[0008] 농산물에 잔류하는 농약을 제거하기 위한 연구로 시금치, 깻잎에 대한 물세척, 생물유래 저해제(조개류 유래 CaO) 또는 작물에 감광제/광촉매 이용에 따른 잔류농약 제거 효과가 보고 되었으나, 농산물 가공식품 특히 고부가 가치 건강기능식품의 안전성에 관한 연구는 전혀 시도된 바 없었으며, 식품의약품안전처에서도 이에 대한 규격이 아직까지 설정되지 않았고, 식품공전에서 농약잔류허용기준이 설정되어있는 원료를 사용할 경우 「수입식품 검사지침」에 따라야 한다고만 규정되어 있으며, 생양과의 경우는 51종 농약의 분석자료가 요구되나(2011), 양과의 부산물인 껍질에 대한 규격은 아직까지 설정되지 않았다.

[0009] 프로시미돈(procymidone)은 양과 재배 시 대표적으로 사용되는 유기염소계 농약으로, 우리나라 재배지 토양(농산물 주 생산단지, 대규모시설재배단지 및 친환경농산물 생산지, 2003)의 농약 잔류량 분석결과 검출빈도가 가장 높은 살균제로, 포도, 오이, 양과, 딸기, 토마토, 고추(단고추류 포함), 수박, 복숭아, 부추, 백합, 거베라, 잔디 등의 작물에서 사용된다. 프로시미돈은 가수분해 또는 미생물에 의한 분해 등에 매우 안정한 화합물로 반감기 248일(실내 향온배양, 25℃) 및 330일(실내 향온배양, 10℃)로 보고되고, 가수분해 조건에서 알칼리조건 및 높은 온도에서 분해속도가 빠르다는 보고가 있다.

[0010] 따라서 양과껍질에 잔류되는 과도한 양을 저감하기 위해서 알칼리 조건의 세척과정에 대한 접근을 시도해봐야 할 것이나 양과의 기능성 성분인 플라보노이드 화합물은 알칼리에서 구조적인 변화를 가지므로 기능활성 성분의 안정성을 고려한 세척 방법을 고려해야 할 것이다.

[0011] 농식품 품질관리 관련 소비자 인지도 조사에서 소비자가 농산물을 구입할 때 선택하는 기준으로 원산지(39.2%), 안전성(34.9%), 가격(10.1%) 등으로 나타났고, 농식품의 안전문제와 관련하여서는 농산물에 포함된 유해물질 중 농약(48.3%)을 가장 위험한 인자로 인식하고 있으므로, 이에 농산물로부터 생리기능성성분을 추출하여 건강기능

상 식품으로 제형화하는 가공공정에 있어서 잔류 농약을 감소시키고, 생리기능성 성분의 함량을 높이기 위한 가공방법에 대한 기술의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) KR 10-2013-0095121A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 양파 부산물을 이용한 추출물의 제조방법에 있어서, 잔류농약을 감소시키고, 추출물 내 기능성 활성 성분의 함량을 높이기 위한 추출 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 양파껍질 추출물 제조방법은 양파껍질을 수세하고, 1차 건조하는 단계; 상기 1차 건조된 양파껍질을 과산화수소수(H_2O_2)로 처리하고, 세척제로 수세하는 2차 세척 단계; 상기 2차 세척된 양파껍질을 건조하는 2차 건조 단계; 및 상기 2차 건조물에 추출용매를 가하는 추출 단계;를 포함한다.

[0015] 본 발명의 명세서에 있어서 특별한 언급이 없는 한 퀘르세틴은 배당체인 루틴 등과 같은 형태로 채소와 과일, 특히 양파에 풍부하게 포함된 기능성 물질이다. 상기 퀘르세틴은 기존에 식품이 변질되는 것을 방지하는 식품첨가물인 산화방지제로 사용되었으나, 최근에는 세포의 산화적 손상과 지방의 산패를 막아주는 항산화 활성, 항균 활성 또는 항암작용 등의 기능성이 밝혀지면서 다양한 건강기능 식품이나 치료제 등의 소재와 관련된 용도에 관심이 증대되고 있다.

[0016] 본 발명의 명세서에 있어서 특별한 언급이 없는 한 열풍 건조는 전기 가열장치나 가스 버너 또는 수증기를 이용한 열 교환기로 공기를 가열하여 피 건조물에 불어넣어 수분을 열풍으로 가열, 증발시키고 증발한 수분을 송풍기로 강제 순환시켜 제거하는 건조 방법을 의미한다.

[0017] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명의 명세서에 있어서, 상기 양파껍질은 양파 가공 시 발생하는 부산물을 모두 포함하는 것으로, 양파 외피, 구체적으로는 주황색의 양파 외피를 의미하고, 양파의 줄기 또는 뿌리의 일부가 포함될 수 있다.

[0019] 상기 양파껍질은 추출용매와 접촉면적을 최대로 증가시켜 추출 수율을 높이기 위해 세척을 거쳐 분말 형태로 제조할 수 있다. 따라서 본 발명의 양파껍질 추출물을 제조하는 단계에는 상기 양파껍질 분말을 제조하는 과정이 추가로 포함될 수 있다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 양파껍질을 수세하고, 1차 건조하는 단계는 양파 가공 시 발생하는 양파 부산물인 양파껍질을 세척하고, 상기 세척된 것을 건조하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0021] 상기 양파껍질을 세척하는 방법은 식품 제조 기술분야에서 통상적으로 사용되는 식재료 세척 방법을 이용할 수 있고, 바람직하게는 세척제를 이용하여 세척하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0022] 상기 세척제는 바람직하게 1종 세척제를 사용할 수 있다. 상기 1종 세척제는 보건복지부 법령에 따른 1종 세척제를 의미하는 것으로, 사람들이 먹을 수 있고, 야채 또는 과일 등을 씻는데 사용되는 세척제를 모두 포함하는 의미이다. 구체적으로, 상기 1종 세척제는 pH가 6.0 내지 10.5이고, 메틸알코올이 1mg/g 이하, 비소가 0.05ppm 이하, 중금속이 1ppm 이하로 포함되어 있고, 형광 증백제가 포함되지 않은 세척제이다. 상기 1종 세척제를 사용하는 경우 식품 추출물 제조를 위한 원료를 전처리하는 단계에서 중금속 또는 독성 물질의 문제를 발생시키지 않을 수 있고, 물로 행구어내는 단계를 줄일 수 있어 효율적으로 제조공정을 수행할 수 있다.

- [0023] 상기 1종 세척제는 그 제형에 한정되지 않고 사용할 수 있고, 그 농도는 세척하는 대상의 중량에 따라서 통상의 기술자에게 자명한 범위 내에서 조절하여 사용될 수 있다.
- [0024] 상기 1차 건조하는 단계는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 건조방법에 따라 수행할 수 있으나, 일 예로 송풍건조, 자연건조, 열풍건조, 고온건조, 저온건조 및 냉풍건조 방법을 모두 포함한다.
- [0025] 상기 1차 건조 단계는 바람직하게는 열풍건조하는 방법으로 수행할 수 있고, 가장 바람직하게는 70 ℃ 내지 90 ℃의 열풍을 건조대상물에 처리하는 방법으로 수행할 수 있다. 상기 범위의 열풍을 이용하여 건조하는 경우 건조대상물의 기능성 성분 등의 과도한 손실 없이 효과적으로 건조할 수 있다.
- [0026] 상기 1 차 건조 시간은 건조 방법에 따라서 상이할 수 있었고, 통상의 기술자에게 자명한 범위 내에서 시간을 조절하여 건조할 수 있었다. 일 예로 70 ℃ 내지 90 ℃의 열풍을 이용하여 건조하는 경우 20 내지 30 시간 동안 건조물에 열풍을 처리하는 것이 바람직하다. 상기 건조 시간이 30 시간을 초과하는 경우 건조물의 수분이 너무 증발되어 추후 가공단계의 효율을 떨어뜨리는 단점이 있고, 건조 시간이 20 시간 미만인 경우 건조물의 수분이 균일하게 증발되지 못하는 문제점이 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 2차 세척 단계는 양파껍질을 과산화수소수(H_2O_2)로 처리하는 단계 및 세척제로 수세하는 단계를 포함한다.
- [0028] 상기 양파껍질을 과산화수소수(H_2O_2)로 처리하는 단계는 과산화수소수를 흘려 양파껍질을 처리하는 방법, 과산화수소수를 양파껍질에 분사하여 처리하는 방법 또는 과산화수소수에 양파껍질을 침지하여 처리하는 방법을 이용할 수 있고, 바람직하게는 과산화수소수에 3 내지 9 분 동안 침지하는 방법으로 수행할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 5 내지 7 분 동안 침지할 수 있다.
- [0029] 상기 과산화수소수(H_2O_2)는 그 농도에 한정되어 사용되는 것은 아니나, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 %(v/v) 과산화수소 수용액을 이용하여 2차 세척을 수행할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.4 %(v/v) 과산화수소 수용액을 이용하는 경우 세척제로 한 번 더 세척하는 것보다 양파껍질의 손실이 적고, 특히 양파껍질의 세포벽을 파괴하여 양파껍질에 함유된 기능성 물질의 추출을 용이하게 하므로, 추출과정에서 기능성 물질의 추출이 효과적으로 이루어져 기능성 물질의 함량이 높은 추출물을 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 세척제로 수세하는 단계는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 방법으로 수행할 수 있고, 상기 세척제는 바람직하게 1종 세척제를 사용할 수 있다. 상기 1종 세척제를 사용하는 경우 식품 추출물 제조를 위한 원료를 전처리하는 단계에서 중금속 또는 독성 물질의 문제를 발생시키지 않을 수 있고, 물로 행구어내는 단계를 줄일 수 있어 효율적으로 제조공정을 수행할 수 있다.
- [0031] 상기 1종 세척제는 그 제형에 한정되지 않고 사용할 수 있고, 그 농도는 세척하는 대상의 중량에 따라서 통상의 기술자에게 자명한 범위 내에서 조절하여 사용될 수 있다.
- [0032] 상기 2차 세척단계는 과산화수소수에 침지했던 양파껍질을 건져서, 세척제를 이용하여 수세하는 방법으로 수행할 수 있고, 상기 1차 세척 이후에 과산화수소수를 이용하여 2차 세척을 수행하고 양파껍질 추출물을 제조하는 경우, 과산화수소수가 알칼리 용액에서 효과적으로 OH를 발생시켜 밀짚과 같은 조직 구조물인 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 리그닌(lignin) 결합체의 해리를 유도함으로써 추출물에 포함된 퀘르세틴의 함량을 높일 수 있고, 양파껍질에 잔류해 있던 농약을 제거해 주어, 양파껍질 추출물의 잔류농약을 효과적으로 감소시키는 효과가 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 2차 건조 단계는 2차 세척된 양파껍질을 건조하는 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 건조방법에 따라 수행할 수 있으나, 일 예로 송풍건조, 자연건조, 열풍건조, 고온건조, 저온건조 및 냉풍건조 방법을 모두 포함한다.
- [0034] 상기 2차 건조 단계는 바람직하게는 열풍건조하는 방법으로 수행할 수 있고, 가장 바람직하게는 70 ℃ 내지 90 ℃의 열풍을 건조대상물에 처리하는 방법으로 수행할 수 있다. 상기 범위의 열풍을 이용하여 건조하는 경우 건조대상물의 기능성 성분 등의 과도한 손실 없이 효과적으로 건조할 수 있다.
- [0035] 상기 2차 건조 시간은 건조 방법에 따라서 상이할 수 있었고, 통상의 기술자에게 자명한 범위 내에서 시간을 조절하여 건조할 수 있었다. 일 예로 70 ℃ 내지 90 ℃의 열풍을 이용하여 건조하는 경우 20 내지 30 시간 동안 건조물에 열풍을 처리하는 것이 바람직하다. 상기 건조 시간이 30 시간을 초과하는 경우 건조물의 수분이 너무 증발되어 추후 가공단계의 효율을 떨어뜨리는 단점이 있고, 건조 시간이 20 시간 미만인 경우 건조물의 수분이 균

일하게 증발되지 못하는 문제점이 있다.

- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 추출 단계는 2차 건조물에 추출용매를 가하는 방법으로 수행할 수 있다.
- [0037] 상기 추출용매는 물, 및 유기용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올을 포함하는 탄소수 1 내지 5의 알코올, 에틸아세테이트 또는 아세톤 등의 극성용매와 벤젠, 헥산 또는 디클로로메탄의 비극성용매 또는 이들의 혼합용매일 수 있었으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 알코올 및 물의 혼합용매일 수 있었다. 상기 추출 단계는 더욱 바람직하게는, 40% 내지 60%의 에탄올을 혼합용매를 pH 5.0 내지 6.0으로 조절하여 추출용매로 이용할 수 있다. 상기 추출용매를 이용하여 양과껍질 추출물을 제조하는 경우 양과 껍질 내 케르세틴을 비롯한 기능성 물질이 높게 포함된 추출물을 제조할 수 있다.
- [0038] 상기 양과껍질 추출물은 통상의 식물 추출물의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 불순물을 제거한 상기 양과껍질에 추출용매를 가하고 추출과정을 수행하는 방법으로 수행할 수 있다. 상기 추출과정은 냉침추출법, 온침추출법, 가압추출법 또는 초음파 분쇄 추출법일 수 있다.
- [0039] 상기 추출물은 추출과정을 수행한 이후, 감압 여과 과정을 수행하거나 추가로 농축 및/또는 동결건조를 수행하여 농축하거나 용매를 제거할 수 있다.
- [0040] 따라서 본 발명의 추출물은 그 제형에 한정되지 않고 액체, 고체를 모두 포함하며, 일 예로 추출용매와 혼합된 액체, 추출물을 농축 또는 동결건조하여 분말화하는 분말형태일 수 있다.
- [0041] 상기 추출 단계에서 추출온도는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 범위 내에서 추출용매에 따라 조절하여 수행할 수 있고, 온도에 한정되는 것은 아니고, 일 예로 40 ℃ 내지 60 ℃에서 이루어지며 2시간 내지 4시간 동안 교반하여 추출하는 방법으로 수행할 수 있다. 상기 40% 내지 60%의 에탄올 및 물의 혼합용매를 pH를 5.0 내지 6.0으로 조절하여 추출용매로 이용하는 경우, 추출온도를 47 ℃ 내지 53 ℃로하여 추출할 수 있고, 이 경우 케르세틴의 함량이 높은 추출물을 효과적으로 제조할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 양과껍질 추출물 제조방법은 추출 단계에서 얻어진 추출물에 대하여 추출물과 양과껍질을 여과하여 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명의 양과껍질 추출물 제조방법은 상기 추출 단계 또는 분리 단계 이후에, 감압 여과하는 단계를 더 포함할 수 있었다.
- [0044] 상기 감압 여과는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 감압 여과기라면 한정되지 않고 사용될 수 있고, 바람직하게는 여과판(filter plate)을 이용한 감압 여과법을 사용할 수 있으며, 더욱이 상기 여과판에 규조토를 포함하는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 규조토를 포함하는 여과판을 이용한 감압 여과를 거친 양과껍질 추출물은 추출물에 함께 추출된 잔류 농약의 함량을 제거 또는 감소시킬 수 있으므로, 종래 문제가 되는 잔류농약의 위험성을 해결할 수 있다.
- [0045] 상기 여과판은 규조토를 0.5 g/ml 내지 0.8 g/ml로 포함할 수 있다. 상기 규조토의 포함량이 0.5 g/ml 미만인 경우, 추출물에 포함된 잔류농약의 제거 효과가 저조하고, 0.8 g/ml 초과하는 경우, 추출 후 수득물이 감소되고, 추출물 내 다른 물질도 걸려져 기능성 물질의 추출이 오히려 감소가 발생할 수 있으므로, 효과적으로 잔류 농약을 제거하면서도 케르세틴을 비롯한 기능성 물질의 함량이 높은 추출물을 제거할 수 있도록 상기 범위 내의 규조토를 포함하여 여과를 수행하는 것이 효과적이다.

발명의 효과

- [0046] 본 발명의 양과껍질 추출물 제조방법에 의하는 경우, 추출물 내 포함된 잔류 농약의 함량을 현저히 감소시키면서도, 케르세틴, 플라보노이드 및 페놀의 함량이 높은 추출물을 효과적으로 제조할 수 있어, 가공식품 및 천연식품 산업에 있어서 안정성 확보를 통한 산업발전에 이바지할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도1 은 세척 방법에 따른 양과껍질 추출물의 제조공정을 나타내는 순서도이다.
- 도2 는 표준 케르세틴의 HPLC 분석 결과(A)와 본 발명의 양과껍질 추출물의 HPLC 분석결과(B)를 나타내는 도이다.
- 도3 은 여과 방법에 따른 양과껍질 추출물의 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도4 는 여과 방법에 따른 양파껍질 추출물에 포함된 총 페놀(total phenol), 총 플라보노이드(total flavonoid) 그리고 퀘르세틴(querceetin)의 함량을 분석한 결과를 나타내는 그래프로, 가로축은 각 물질의 함량(mg/g)을 나타내는 것이고, 세로축은 여과 방법에 따른 처리군으로 함량은 비여과 처리군(F1), 0.40g의 규조토 첨가 처리군(F2) 그리고 0.66g의 규조토 첨가 처리군(F3)을 나타낸다.

도5는 갈산 표준 검량선 그래프이다.

도6는 퀘르세틴 표준 검량선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 이하, 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다.

[실시예 1] 재료의 준비 및 양파껍질 추출물 제조

[0050] 본 실험에서 사용된 양파껍질은 2010년 경남 창녕지역에서 수확된 양파로서 창녕 유어농협 공판장 및 양파가공 공장에서 수거하여 혼합된 이물질과 협잡물을 제거한 후에 사용하였다.

[0051] 양파껍질 추출물은 도 1과 같은 처리조건으로 제조하였다. 구체적으로, 양파껍질(A) 10kg을 1종 세척제(참그린, 한국)를 0.2%(w/v) 농도로 수세수(물)에 혼합한 것을 이용하여 1차 세척 후, 80 ℃의 열풍으로 24시간 동안 1차 건조하여, 건조된 양파껍질(B)을 얻었다. 다음으로 상기 건조된 양파껍질을4개 처리군으로 나누어 각각 2차 세척공정을 수행하였다. 세척제(DW) 처리군을 대조군(C)으로 하였고, 초음파 및 세척제 처리군(D)은 초음파 세척기(Mujigae Co., Ltd., 한국)를 이용하여 50 ℃에서 10분동안 초음파 처리한 후, 세척제 처리군(DW)과 동일한 조건으로 세척제 처리하였다. 과산화수소수 및 세척제 처리군(E)은 수세수(물)에 과산화수소수를 0.3%(v/v)로 혼합한 것에 건조된 양파껍질을 6분간 침지한 다음 세척제 처리군과 동일한 조건으로 세척하였다. 열수 및 세척제 처리군(F)은 95 내지97℃의 열수에 1차 건조된 양파껍질(B)을 2분간 침지한 후 세척제 처리군과 동일한 조건으로 수세하였다. 상기 2차 세척 단계에서도, 1종 세척제를 0.2%(w/v) 농도로 수세수에 혼합한 것을 이용하여 수세하였다.

[0052] 2차 세척된 각 처리군의 양파껍질을 80 ℃의 열풍으로 24 시간 동안 2차 건조하고, 60%(v/v)의 주정((주)우리주정, 한국)에 시트르산(㈜이화산업, 한국)을 넣어 pH 5.5로 조절한 추출용매를 2차 건조된 양파껍질에 대하여 1:1.5(w/v)의 비율로 가하여 50 ℃를 유지하면서 3 시간 동안 교반 추출하여, 양파 추출물을 얻었다.

[0053] 상기 추출물을 60 내지 100 메쉬(mash) 여과망을 통해서 양파껍질과 추출물을 분리시키고, 상기 농축액을 1 내지1.5 브릭스(Brix)까지 농축하였다. 상기 농축액은 진공동결건조기(PVTFD 10R, 일신, 한국)를 이용하여 진공동결 건조한 분말형태를 실험용 재료로 사용하였다.

[실시예 2] 퀘르세틴 함량 증대 및 잔류농약 감소를 위한 세척 방법의 확인

[실시예 2-1. 양파껍질 손실량 확인에 따른 2차 세척 방법 확인]

[0056] 양파껍질 100 g에 대하여 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 2차 세척공정까지 수행한 후, 60% 에탄올을 가하여 3시간 동안 교반 추출한 양파껍질 추출물을 동결건조하여 양파껍질 추출분말 형태로 한 후, 그 수득량을 확인하였다. 상기 수득량의 분석 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0057]

	2차 세척 방법				
	- (1차 세척)	세척제(C)	초음파 및 세척제(D)	과산화수소수 및 세척제(E)	열수 및 세척제(F)
양파 껍질 추출물의 수율(g)	3.74	2.76	2.79	3.33	1.65
양파껍질추출물의 상대수율(중량 %)	100	73.80	74.60	89.04	44.12

[0058]

표 1에 나타낸 바와 같이, 2차 세척을 완료한 각 처리군에서 양파껍질 추출물의 수득량은, 세척제 처리군(C) 2.76g, 초음파 및 세척제 처리군(D)에서는 2.79g, 0.3% 과산화수소수 및 세척제 처리군(E)에서는 3.33g, 열수 및 세척제 처리군(F)에서는 1.65g였다. 1차 세척 단계의 양파껍질 추출물의 수득량에 대하여, 2차 세척 처리군의 상대 수율(w/w)은 각각 세척제 처리군 73.80 중량%, 초음파 및 세척제 처리군 74.60 중량%, 과산화수소수 및 세척제 처리군 89.04 중량% 및 열수 및 세척제 처리군 44.12 중량%였다.

[0059]

상기 결과에 따라, 열수 및 세척제로 2차 세척하는 경우 가열처리로 인하여 양파껍질의 조직이 과도하게 붕괴되어, 수용성 물질의 용출이 용이하게 이행되어 양파껍질의 중량의 감소가 높아 손실량이 가장 많았고, 과산화수소수 및 세척제를 처리한 군이 가장 적음을 확인하였다. 따라서, 과산화수소수 및 세척제를 이용하여 2차 세척을 하는 경우, 양파껍질 추출물의 손실을 줄일 수 있음을 확인하였다.

[0060]

실시에 2-2. 퀘르세틴의 함량에 따른 2차 세척 방법 확인

[0061]

세척 방법에 따른 각 처리군에 포함된 퀘르세틴의 함량을 확인하기 위하여, 상기 실시예1의 조건으로 추출한 양파껍질 추출물을 이용하여 퀘르세틴(quercetin)의 함량을 분석하였다.

[0062]

상기 실시예1에서 얻어진 양파껍질 추출 동결건조 가루 0.02g을 60 % 에탄올 40ml와 6 N HCL 5ml에 용해시킨 후, 95℃에서 2시간 동안 환류 냉각하였고, 이를 감압 농축한 후 60% 에탄올을 사용하여 50 ml로 정용한 뒤, 0.45 μ m 필터로 여과한 것을 시험용액으로 사용하였다.

[0063]

HPLC 시스템(Hewlett Packard 1100 series, USA)을 이용하여 퀘르세틴 포함여부를 분석하였고, 분석용 칼럼은 ZORBAX C₁₈(4.6 $\times$ 150 mm, 5 μ m, XDB-C₁₈, Hewlett Packard, USA)를 사용하였으며, 이동상으로는 물 : 5% 아세트산(acetic acid) : 아세토니트릴(acetonitrile)을 40% : 30% : 30% 조건으로, PDA 검출(370 nm), 이동속도 1.0 ml/min, 주입량(injection volume) 그리고 20 μ l로하여 각 처리군의 퀘르세틴 포함여부 및 함량을 확인하였다.

[0064]

상기 퀘르세틴 포함여부를 확인한 결과를 도 2에 나타내었고, 퀘르세틴의 함량을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0065]

	2차 세척 방법				
	- (1차 세척)	세척제(C)	초음파 및 세척제(D)	과산화수소수 및 세척제(E)	열수 및 세척제(F)
양파껍질 추출물의 수율(g)	3.74	2.76	2.79	3.33	1.65
양파껍질 추출물의 상대수율	100	73.80	74.60	89.04	44.12
퀘르세틴 함량(mg/g)	295.75 $\pm$ 6.43	325.31 $\pm$ 7.75	329.22 $\pm$ 2.43	321.48 $\pm$ 1.26	311.61 $\pm$ 2.91
총퀘르세틴 함량(mg/g)	1105.51	897.88	918.55	1070.53	514.16
총퀘르세틴 상대량(%)	100	81.22	83.09	96.84	46.51

[0066] 도2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 추출물이 표준 퀘르세틴의 HPLC와 동일한 피크점을 나타내어 상기 방법으로 추출된 양파껍질 추출물에 퀘르세틴이 포함되어 있음을 확인하여, 퀘르세틴을 양파껍질에 포함된 대표적인 기능성 물질로 설정하고, 추출방법에 따른 효과실험을 실시하였다.

[0067] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 2차 세척공정을 거친 처리군에서 과산화수소수 및 세척제 처리군(E)이 양파껍질로부터 얻어진 추출분말의 수율이 가장 높은 것을 확인하였다. 특히 1차 세척공정만 거친 처리군과 비교하여 수율에 많은 손실이 없었다. 또한, 각 세척공정에 따른 양파껍질의 퀘르세틴 함량은 1차 세척만 실시한 처리군(B) 295.75 mg/g, 세척제2차 세척한 처리군(C) 325.32 mg/g, 초음파 및 세척제 처리군(D) 329.33 mg/g, 과산화수소수 및 세척제 처리군(E) 321.48mg/g 그리고 열수 및 세척제 처리군(F) 311.61 mg/g이었다.

[0068] 1차 세척만 실시한 처리군(B)와 비교하여 2차 세척을 시행한 처리군의 퀘르세틴 함량이 증가한 것은 2차 세척공정을 통해 일부 수용성 물질이 제거되어 양파껍질 추출물에서 퀘르세틴의 함량이 상대적으로 증가된 것으로 판단된다.

[0069] 상기 표 2에 의하면 초음파 및 세척제 추출물(D)의 1g당 퀘르세틴 함량이 가장 높으나, 상기 실시예 2-1의 양파껍질로부터 추출된 분말의 수율과 함께 판단하여 본다면, 처리 전 양파껍질 100g에 대한 총 퀘르세틴 추출량은 과산화수소수 및 세척제 처리군(E)이 1070.53mg/g으로 초음파 및 세척제 처리군(D) 보다 높은 것을 확인하였다. 또한, 1차 세척만 실시한 처리군(B)에 대한 2차 세척 처리군 각각의 퀘르세틴 함량을 살펴보면, 세척제 처리군(C) 81.22 중량%, 초음파 및 세척제 처리군(D) 83.09 중량%, 과산화수소수 및 세척제 처리군(E) 96.84 중량%, 열수 및 세척제 처리군(F) 46.51 중량%로, 과산화수소수 및 세척제로 2차 세척을 수행하는 경우, 처리 전 양파껍질 100g에 대하여 퀘르세틴 함량이 가장 높은 양파껍질 추출물을 수득할 수 있는 세척 방법임을 확인하였다.

[0070] 실시예 2-3. 잔류농약에 따른 세척 방법 확인

[0071] 잔류농약을 감소시킬 수 있는 세척 방법을 확립하기 위하여, 실시예 1에서 수득한 양파껍질 추출물 50 g에 아세토니트릴(acetonitrile) 100 ml를 넣은 후, 균질기(WiseTis® Homogenizer, 대한과학, 한국)에서 5,000 rpm으로 3분간 균질화하였다. 이를 감압 여과한 후 여액과 염화나트륨(sodium chloride) 10 g 내지 15 g을 150 ml의 분리병에 담고 마개를 막은 후 1분간 흔들어 섞어주고, 약 1시간 정치하여 아세토니트릴 층과 물 층을 분리시켰다. GC분석을 위한 시료는 상등액인 아세토니트릴 층 10 ml를 취하여 감압 농축한 후 잔류물을 20% 아세톤이 포함된 n-헥산(n-hexane) 1 ml에 재용해 하였다. 정제는 미리 활성화시킨 Sep-Pak(Florisorb cartridge, Waters, USA)의 상단에 상기 재용해한 시료를 가하여 시험관에 받고, 이어서 20% 아세톤 함유 n-헥산 8 ml로 용출하여 동일한 시험관에 받았다. 상기 용출액을 미세농축 한 후 20% 아세톤 함유 n-헥산 1 ml에 재용해하여 분석시료로 사용하였고, 양파껍질 추출물 내 프로시미돈(procymidon) 잔류량 측정 조건은 하기 표 3과 같고, 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

표 3

[0072]

GC	Agilent 7890A
Column	DB-5 (30m× 0.25mm I.D., 0.25 μm)
Inlet	Temperature: 250℃, split mode (30:1)
Detector	GC-ECD
	Temperature: 320℃, Make up (N ₂): 60 ml/min
Oven	130℃ (1min hold) → 10℃/min→220℃ → 5℃/min → 240℃ → 10℃/min → 300℃ (12 min hold)

표 4

잔류농약	2차 세척 방법					
	A	B	C	D	E	F
프로시미돈 (mg/kg)	217.81 ±12.57	133.46±3.93	128.47 ±10.29	133.67 ±21.71	128.01±0.93	131.52±7.05

상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 양파껍질 추출물은 비세척 처리군(A)와 비교하여 58.77 % 내지 61.37% 정도의 프로시미돈 감소 효과가 있는 것을 확인 하였다. 특히 과산화수소수 및 세척제로 2차 세척한 처리군(E)의 경우 비세척 처리군(A)과 비교하여 절반 정도의 농약제거 효과를 나타내는바, 가장 우수한 잔류농약 제거효과를 갖는다.

[실시에 3] 양파껍질 추출물의 케르세틴 수율 및 잔류농약 감소효과에 따른 여과 방법 확인

양파껍질 추출물 내의 케르세틴 함량을 높이고, 잔류농약의 함량을 낮출 수 있는 여과 방법을 위하여, 실시예 1의 조건에 따라 추출한 과산화수소수 및 세척제 처리군의 추출물에 대하여, 여과공정을 비여과 처리군(F1), 여과판(filter plate, ml)에 규조토(0.4g) 포함된 처리군(F2), 그리고 여과판(filter plate, ml)에 규조토(0.66g) 포함된 처리군(F3)으로 나누어 여과공정을 실시하고, 각 여과 처리군의 추출물을 감압 농축한 후, 동결건조하여 양파껍질 추출 분말을 제조하였고, 이에 대하여 분석을 실시하였다.

실시에 3-1. 양파껍질 추출물 내의 기능성 성분 함량에 따른 여과 방법의 확인

여과 방법에 따른 양파껍질 추출물의 수율을 확인하기 위하여, 비처리 양파껍질 100g에 대하여 실시예 1의 조건에 따라서 추출한 과산화수소수 및 세척제 처리군의 추출물에 대하여, 각 처리군에 따른 여과 공정을 수행하여 얻어진 양파껍질 추출물의 수율, 상대 수율(% w/w), 케르세틴 함량(mg/g), 총 케르세틴 함량(mg/g) 그리고 상대 총 케르세틴 함량(% w/w)을 측정하였다. 케르세틴의 분석은 상기 실시예 2에서 수행한 방법과 동일하게 수행하였고, 그 결과는 표 5 및 도 4에 나타내었다.

또한 총 페놀 함량을 측정하기 위하여, 양파껍질 추출물 0.1g을 디메틸 설펍사이드(DMSO, Dimethyl sulfoxide)에 녹여 200ppm의 시험용액이 되도록하여 분석에 사용하였다. 증류수 0.5 mL에 시료 125 μ L를 혼합한 후 폴린-시오칼투 시약(Folin-Ciocalteu reagent) 125 μ L를 첨가(mixing)하여 6분간 방치하였다. 이 혼합물에 7% 탄산나트륨(sodium carbonate) 1.25 mL를 넣고 최종 부피가 3 mL가 되도록 증류수로 조절한 후에 90 분간 실온에서 방치하여 UV/가시분광광도계(Shimadzu, Serial No. A10934101307, Japan)로 760 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 총 폴리페놀 화합물은 갈산(gallic acid)(Sigma Co., USA)을 이용하여 작성한 표준검량선(도 5)으로부터 함량을 구하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다

총 플라보노이드(flavonoid) 함량을 측정하기 위하여, 양파껍질 추출물 0.1g을 취하여 90% 에탄올 40mL를 가하여 용해한 뒤 3,000 rpm에서 10분간 원심분리 하였다. 상등액을 취하고 잔류물을 80% 에탄올로 3회 반복 추출한 후 전량 100 mL로 정용한 용액을 시험용액으로 하였다. 시험용액 0.5 mL를 시험관에 취하고 에탄올 1.5 mL, 10% 질산알루미늄[Al(NO₃)₃·9H₂O] 0.1 mL, 1 M 아세트산 칼륨(CH₃COOK) 0.1 mL, 증류수 2.8 mL를 가하여 실온에서 40분간 방치 후 UV/가시분광광도계(Shimadzu, Serial No. A10934101307, Tokyo, Japan)를 사용하여 플라보노이드(flavonoid) 함량을 415 nm에서 측정하였다. 이때 총 플라보노이드는 케르세틴(Sigma Co., St Louis MO, USA)을 이용하여 작성한 표준 검량선(도 6)으로부터 함량을 구하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

표 5

	여과 조건		
	F1 처리군	F2 처리군	F3 처리군
추출물 수율(g)	2.59	2.02	2.14
상대수율(% w/w)	100	77.98	82.63

퀘르세틴(mg/g)	311.05±13.94	304.58±1.25	312.23±18.84
총퀘르세틴(mg/g)	805.62	615.18	668.17
상대 총퀘르세틴(%w/w)	100	76.36	82.94

[0082]

상기 표 5 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 비여과 처리군(F1)과 비교하여 규조토 0.66g 처리군(F3)의 경우만 퀘르세틴의 함량이 증가하였다. 총 퀘르세틴의 함량이 비여과 처리군보다 낮기는 하나, 다른 처리군과 비교하여 수율도 높, 총 퀘르세틴의 함량도 여과 처리군에 있어서는 가장 우수한 효과를 갖는 것을 확인하였다. 따라서, 양과겉질 추출물의 여과 방법에 있어서 0.66g 규조토를 포함하는 여과판을 이용하여 감압 여과를 실시하는 것이 우수한 효과를 나타냄을 확인 하였다.

[0083]

도 4에 나타낸 바와 같이, 여과 공정에 따른 총 페놀의 함량은 비여과 처리군(F1) 685.21mg/g, 0.40g의 규조토 첨가 처리군(F2) 775.3mg/g 그리고 0.66g의 규조토 첨가 처리군(F3) 778.48mg/g 으로 나타났다. F3 처리군에서 가장 높은 함량을 나타내었다.

[0084]

또한, 도 4에 나타낸 바와 같이, 플라보노이드의 함량은 비여과 처리군(F1) 336.10mg/g, 0.40g의 규조토 첨가 처리군(F2) 310.00mg/g 그리고 0.66g의 규조토 첨가 처리군(F3) 320.93mg/g으로 검출되었다. 각 처리군에서 총 플라보노이드는 총 페놀에 대한 무게비율을 본다면 F1 처리군 49.05%, F2 처리군 39.98%, F3 처리군 41.23%로, 전체적으로 여과처리에 따라 수율이 감소하기는 하나, 그 중에서도 0.66g의 규조토 첨가 처리군(F3)에서 가장 낮은 손실을 보였는바, 기능성 물질의 손실을 최소화할 수있는 최적 여과 조건은 0.66g의 규조토를 첨가한 여과판을 이용하는 것임을 확인하였다.

[0085]

실시에 3-2. 양과겉질 추출물 내의 잔류농약 함량에 따른 여과 방법의 확인

[0086]

잔류농약분석은 여과공정에 따른 처리군의 추출물을 시료로 사용한 것 외에는, 상기 실시예2와 동일한 방법으로 시료를 전처리하여 분석하였다. 분석결과 여과공정에 따른 잔류농약 프로시미돈(procymidone), 플루킨코나졸(fluquinconazole) 및 페노부카프(fenobucarb) 3종의 함량을 확인하였고, 그 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

[0087]

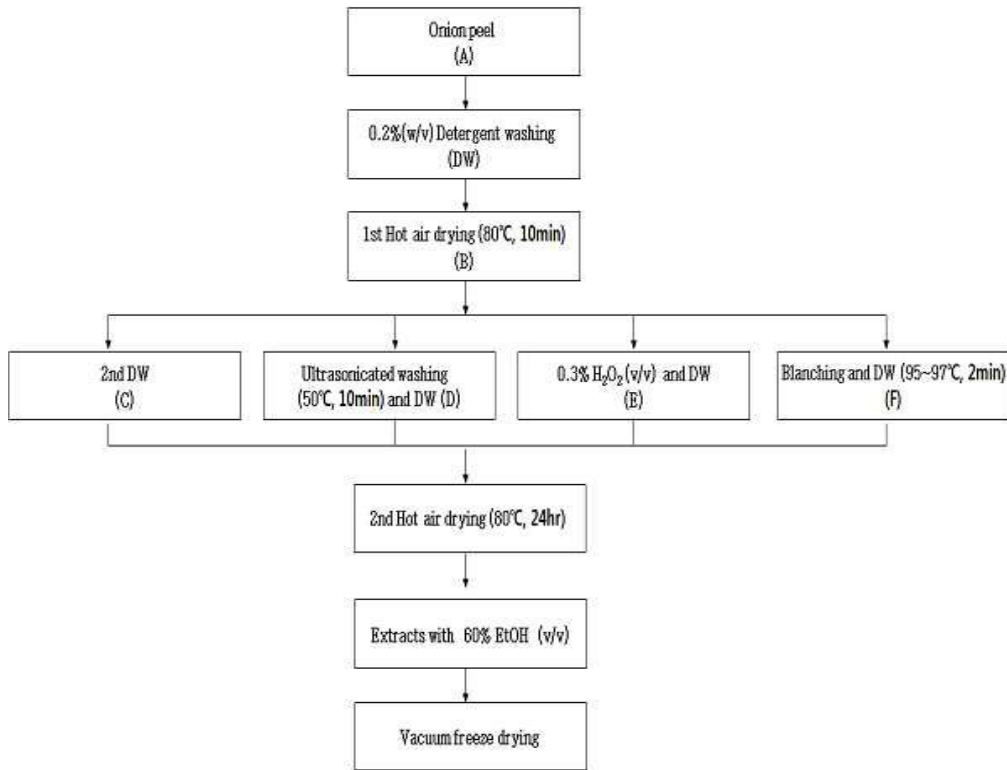
잔류농약(mg/kg)	여과조건		
	F1	F2	F3
Procymidone	177.30±0.52	165.06±1.18	121.82±0.80
Fluquinconazole	0.96±0.01	0.88±0.02	0.54±0.01
Fenobucarb	0.09±0.01	0.13±0.01	0.06±0.01

[0088]

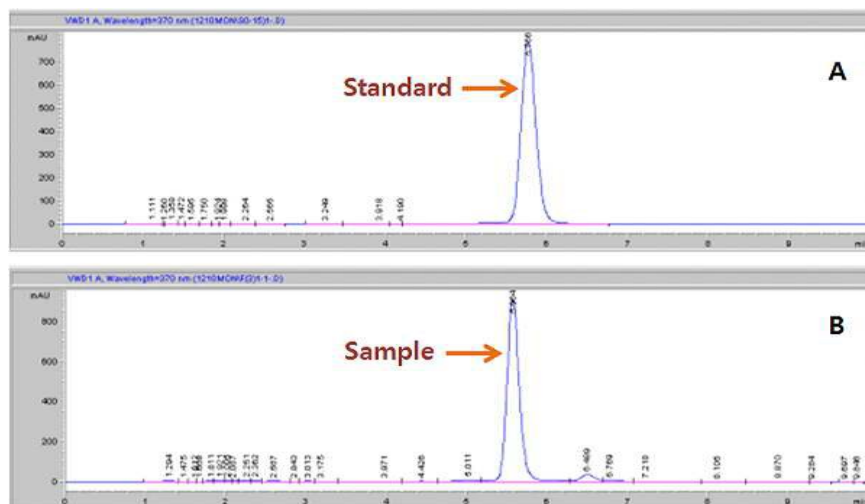
상기 표 6에 나타낸 바와 같이, 검출된 3종의 잔류농약은 여과 공정에 따라 비여과 처리구에 비해서 감소하는 경향이 나타났다. 여과공정에 따른 잔류농약 제거효과는 규조토 0.66g 처리군(F3)에서 가장 뛰어난 효과를 나타내었고, 양과겉질 추출물 내의 기능성 지표성분의 함량도 가장 우수하여, 규조토 0.66g을 포함하는 여과판을 이용한 여과공정을 수행하는 것이 퀘르세틴 함량이 우수하면서도, 잔류농약이 현저히 감소된 양과겉질 추출물을 제조하는 방법임을 확인하였다.

도면

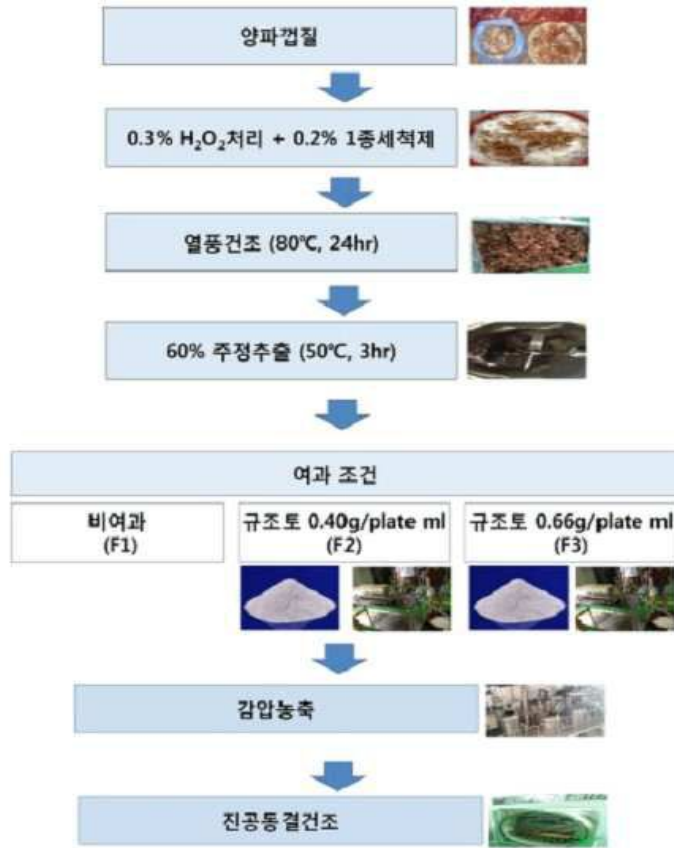
도면1



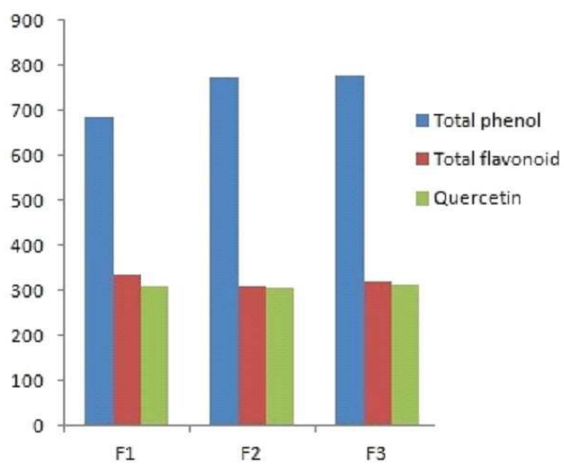
도면2



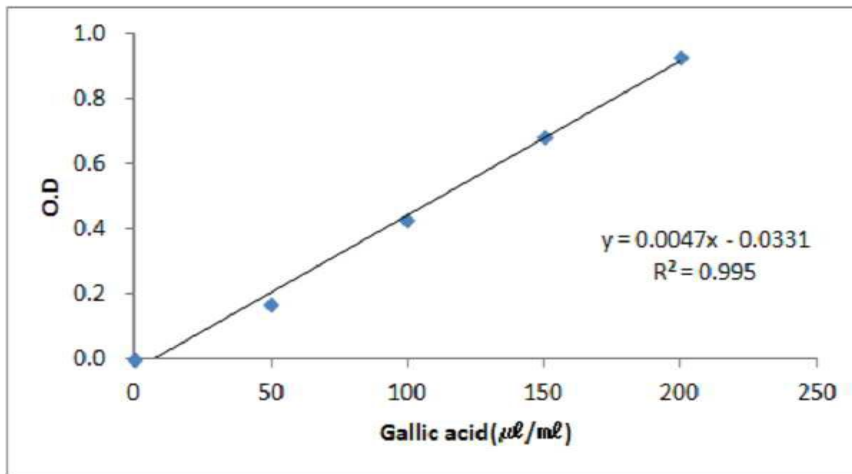
도면3



도면4



도면5



도면6

