



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0118005
(43) 공개일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A23L 1/015 (2006.01) A23L 1/025 (2006.01)

A23L 1/33 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0040822

(22) 출원일자 2012년04월19일

심사청구일자 2012년04월19일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)

(72) 발명자

김선봉

부산광역시 남구 신선로 566 GS하이츠자이
305-403

윤호동

부산광역시 해운대구 송정강변로 51 태림그린빌
701

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김일성

전체 청구항 수 : 총 7 항

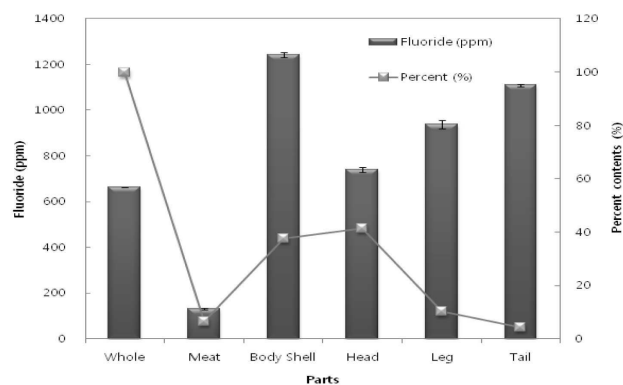
(54) 발명의 명칭 물리·화학적 처리에 의한 남극크릴새우의 불소 저감화 방법

(57) 요약

본 발명은 높은 불소 함량에 의해 식용으로 이용하기 어려운 크릴새우의 이용도를 높이고자 남극크릴새우에 물리화학적 처리를 하여 불소 함량을 저감화 시키는 방법에 관한 것으로, 이를 더욱 상세하게 설명하면, 남극크릴새우 전어체 및 육에 물리화화적인 처리를 한 후, 남아있는 불소함량을 측정함으로써 처리 전과 처리 후의 불소 저감화 정도를 나타내었으며, 그 결과는 남극크릴새우의 부위별 불소함량을 측정에서, 단위 중량당 불소함량은 꼬리 부분이 가장 높았고, 육 부분이 가장 낮았다.

또한, 동결 생크릴새우는 물리화학적 처리를 한 후, 불소 함량을 측정하였을 때 무처리 동결 생크릴새우와 비교하여 불소 저감화 효과가 없었으나, 동결 생크릴새우에서 분리한 크릴새우육을 용매처리 한 결과는 크릴새우육의 손실은 발생하지만 무처리 크릴육과 비교하여 확실한 불소 저감화 효과가 있었고 그 중에서도 아미노산용매처리에서 저감화 효과가 크게 나타난 것을 특징으로 하는 물리화학적 처리에 의한 남극크릴새우의 불소 저감화 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전병수

부산광역시 해운대구 반여로 67 해운대메가센텀한
화꿈에그린아파트 111-505

이양봉

부산광역시 해운대구 마린시티3로 51 더샵아텔리스
아파트 101-1705

정해림

경상남도 밀양시 산내면 괴목정길 14-21

김민아

부산광역시 남구 용호로232번길 31 도시타워아파트
209호

특허청구의 범위

청구항 1

남극크릴새우에 물리적 또는 화학적 처리를 통하여 크릴새우의 불소를 저감시키는 것을 특징으로 하는 크릴새우의 불소 저감화 방법

청구항 2

제 1항에 있어서,

물리적 처리를 통하여 남극크릴새우의 불소를 저감시키는 방법으로, 크릴새우 중량의 1~10배 양의 화학적 용매를 넣고 10~30분 간 비가열 교반 또는 80~100℃에서 5~10분 간 가열교반 또는 초음파처리에 의해 크릴새우의 불소를 저감시키는 것을 특징으로 하는 크릴새우의 불소 저감화 방법

청구항 3

제 1항에 있어서,

화학적 처리를 통하여 남극크릴새우의 불소를 저감시키는 방법으로, 아황산나트륨, 염화나트륨, 에탄올, 증류수, 라이신 (Lysine), 알기닌 (Arginine), 카르니틴 하이드로클로라이드 (Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드 (Betaine hydrochloride), 크레아틴 하이드레이트 (Creatine hydrate), 아미노구아니딘 하이드로클로라이드 (Aminoguanidine hydrochloride) 중 선택된 하나의 처리에 의해 크릴새우의 불소를 저감시키는 것을 특징으로 하는 크릴새우의 불소 저감화 방법

청구항 4

제 2항 또는 제 3항에 있어서,

화학적 처리에 사용된 화학적 용매의 농도는, 0.05~1N 아황산나트륨, 1~5% 염화나트륨, 2~15% 에탄올과 라이신(Lysine), 아르기닌(Arginine), 카르니틴 하이드로클로라이드(Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드(Betaine hydrochloride), 크레아틴 하이드레이트(Creatine hydrate), 아미노구아니딘 하이드로클로라이드(Aminoguanidine hydrochloride)는 0.05~1N 농도의 용액처리에 의해 크릴새우의 불소를 저감시키는 것을 특징으로 하는 크릴새우의 불소 저감화 방법

청구항 5

제 1항에 있어서, 남극크릴새우는, 크릴새우를 어획한 직 후, 크릴새우를 동결저장하기 전에 행하거나, 또는 동결저장된 크릴새우를 해동하여 사용하기 전에 물리적 또는 화학적 처리를 통하여 크릴새우의 불소를 저감시키는 것을 특징으로 하는 크릴새우의 불소 저감화 방법

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 초음파처리는 80℃에서 10분 가열 또는 실온에서 20분간 비가열 초음파처리하여 짐을 특징으로 하는 크릴새우의 불소 저감화 방법

청구항 7

남극크릴새우에 물리적 또는 화학적 처리를 통하여 불소를 저감시킨 크릴새우를 식품소재 또는 사료원료로 이용하는 것을 특징으로 하는 불소 저감화 크릴새우

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 남극크릴새우에 다량 함유되어 있는 불소 저감화에 관한 것으로, 물리적, 화학적인 방법을 통하여 각 조건에서 불소 저감화 경향을 파악하고 가장 좋은 효과를 보이는 방법을 제공하고자 하였다.

배경기술

[0002] 불소는 강력한 반응성의 할로젠 원소로 자연계에 화합물의 형태로 널리 존재한다. 세계보건기구(WHO)의 먹는 물 수질관리 지침서에 의하면 적정량의 불소가 포함되어 있는 물을 섭취하는 경우 충치예방에 효과가 있어 인위적으로 먹는 물에 첨가되기도 한다.

[0003] 그러나 고농도의 양(1.5mg/L 이상)을 장기적으로 섭취하는 경우 치아 및 뼈에 불소 침착증 등을 일으키고 독성을 남기는 것으로 보고되어 있다.

[0004] 이에 남극크릴새우는 영양학적으로 우수한 식품소재이나 외골격(exoskeleton)에 다량의 불소가 포함되어 있어 이를 제거하는 기술이 요구되고 있다 (J A. Camargo., 2003. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. Chemosphere 50, 251-264).

[0005]

[0006] 미국FDA에서는 불소에 대하여 식품 중의 최대 잔존량을 법적으로 규제하고 있으며 100ppm 이하로 규정하고 있다.

[0007] 불소의 감량에 대한 연구에서 Park 등은 크릴 단백질 추출용액에 처리하는 용매의 pH와 이온의 종류 및 이온강도가 크릴 근육단백질에 결합된 불소함량에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며, 그 결과 NaCl의 이온강도 0.05M, pH11일 때 불소감량 효과가 좋은 것으로 나타났다 (HJ Park, KS Ham, DM Kim & KH Kim, 1988. Korean J. Food sci. technol. 20(1) 19-22).

[0008] kim 등의 연구에서는 불소를 알루미늄전극에 결합, 침전시키는 방법을 이용하여 크릴에 과량 함유된 불소를 제거함과 동시에 총 불소농도, 이온상태의 불소농도 및 결합상태의 불소농도의 감량변화를 측정하여 크릴체내에서의 불소이동기작에 대한 기초자료를 제시하고 있다(KH Kim, DM Kim & YH Kim, 1990. Korean J. Food sci. Technol. 22(2) 172-176).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기 종래의 남극크릴새우는 양식 사료로 이용되고 있으며, 사료 내 크릴새우의 함량에 따라 양식어류의 성장에 저해 작용이 있다는 연구가 보고 되었으며, 이는 크릴새우사료를 먹은 어류의 체내 불소 함량을 보면 뼈에 다량의 불소가 축적되는 문제점을 가지고 있었다.

[0010] 미국 FDA에서는 불소에 대하여 식품 중의 최대 잔존량을 법적으로 규제하고 있어 크릴새우의 체내에 축적된 불소함량이 큰 문제가 되고 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 점들을 감안하여 완성한 것으로, 본 발명에서는 남극크릴새우를 식품소재로 활용하는데 문제가 되고 있는 불소의 함량을 저감화하여 고영양, 청정 식품소재로 개발하기 위한 방법으로, 남극크릴새우를 어획 후 동결보관하기 전에 크릴 전어체나 탈각크릴에 대하여 용매에 침지, 교반 하거나 추가로 가열과정을 진행한 후 동결 보관하는 방법이다. 동결 보관한 크릴새우를 식품소재나 사료원료로 이용하기 위하여 가공과정에서 용매에 침지, 교반 하거나 가열하는 방법을 포함한다.

[0012] 상기에서 말한 용매의 종류로는 증류수, 에탄올과 염으로는 아황산나트륨(Sodium sulfate), 염화나트륨(Sodium chloride)을 사용하였으며, 라이신 (Lysine), 알기닌 (Arginine), 카르니틴 하이드로클로라이드 (Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드 (Betaine hydrochloride) 크레아틴 하이드레이트 (Creatine hydrate), 아미노구아니딘 하이드로클로라이드 (Aminoguanidine hydrochloride) 용액에 가열 및 교반 처리하여 불소의 감소율을 제시하고 각 용매별 크릴새우의 수율을 함께 고려하여 불소 저감화의 최적 방법을 제공하고자 함을 그 목적으로 한다.

발명의 효과

[0013] 이상의 설명에서와 같이, 본 발명에 따른 남극크릴새우에서 불소를 저감화 시키기 위하여 용매별 교반, 가열하였을 때 크릴 전어체 보다는 탈각크릴에서 효과가 있었고, 가열과 비가열 교반에 따른 차이는 용매 종류에 따라 달랐으나 전반적으로 가열교반보다는 교반에서 효과가 있었으며, 수율에서도 교반 처리한 것이 높은 수율을 나타내었다.

[0014] 용매에 따른 차이는 아미노산에서 효과가 좋았으며, 그 중에서도 카르니틴 하이드로클로라이드(Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드(Betaine hydrochloride)에서 효과가 뛰어났다.

[0015] 이러한 결과로 보았을 때 탈각크릴에 대하여 불소 저감 효과가 좋은 것으로 나타났으며 탈각크릴에 위와 같은 용매처리를 하여 식품소재 및 사료소재 산업에서 매우 유용하게 사용할 수 있는 뛰어난 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 크릴새우의 몸체 부위별 불소 함량도

도 2는 동결 생크릴새우와 동결 자숙크릴새우의 해동에 따른 불소함량 비교도

도 3은 동결 생크릴새우와 동결 자숙크릴새우의 부위별 상대적인 불소 분포도

도 4는 가열교반 및 비가열 교반 처리한 시료의 불소 함량을 측정하고 초기 무게와 나중 무게로 수율을 구한 결과도

도 5는 껍질을 제거한 크릴육에 염, 알코올, 물, 초음파 세척에서의 불소 함량 변화와 수율을 나타낸 그림

도 6은 껍질을 제거한 크릴육에 아미노산, 카르니틴, 베타인, 크리아틴, 아미노구아니딘 용매처리에 대한 불소 함량 변화와 수율을 나타낸 그림

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 물리·화학적 처리에 의한 남극크릴새우의 불소 저감화 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게 설명하면, 남극크릴새우를 식품소재로 활용하는데 문제가 되고 있는 불소의 함량을 저감화하여 고영양, 청정 식

품소재로 개발하기 위한 방법으로, 남극크릴새우의 불소를 저감화 하기 위해 크릴새우를 염, 알코올, 물, 아미노산, 카르니틴, 베타인, 크리아틴, 아미노구아니딘 용액에 가열 및 교반 처리하여 불소의 감소율을 제시하고 각 용매별 크릴새우의 수율을 함께 고려하여 불소 저감화의 최적 방법을 제공하고자함을 그 목적으로 한다.

[0018] 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범주가 이들 실시예 및 실험예에 국한되는 것은 아니다.

[0019] 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어 지는 것이다.

[0020] [실시예 1] 크릴새우의 부위별 중량비율 비교

[0021] 본 발명에 사용될 동결된 남극크릴새우를 머리(Head), 몸체껍질(Body Shell), 육(Meat), 다리(Leg), 꼬리(Tail)로 분리하여 상압건조 한 후, 무게를 측정하여 몸체에서 차지하는 비율을 나타내었다.

표 1. 크릴새우의 몸체 부위별 중량비율 비교표

부위	전체	머리	육	몸체껍질	다리	꼬리
비율(%)	100.00	36.98	33.24	20.00	7.20	2.58

[0022] [0023] 상기 표 1에 나타낸바와 같이, 남극크릴새우에서 머리가 36.98%로 가장 큰 비율을 차지하고 있으며, 그 다음으로는 육, 껍질, 다리, 꼬리 순으로 비율을 차지한다.

[0024] 도 1은 크릴새우의 몸체 부위별 불소 함량을 나타낸 것으로, 그 결과를 살펴보면, 단위 중량에 대한 불소 함량(ppm)은 껍질($1,243.18 \pm 10.48$ ppm)이 가장 높았고, 다음으로 꼬리(1108.72 ± 4.35 ppm), 다리(936.38 ± 18.15 ppm), 머리(739.69 ± 10.66 ppm), 육(130.22 ± 3.09 ppm) 순서로 나타났다(도 1의 막대그래프).

[0025] 상기 표 1의 몸체 비율에 따라 남극크릴새우에 분포되어 있는 불소 함량(%)을 계산해 보면, 전체 불소 함량(100%)에서 불소를 가장 많이 포함하고 있는 부위는 머리(41.35%)이고, 그 다음이 껍질(37.59%), 다리(18.15%), 육(6.54%), 꼬리(4.33%) 순서로 나타났다(도 1의 사선그래프).

[0026] [실시예 2] 동결 생크릴새우와 동결 자숙크릴새우의 해동에 따른 불소 함량

[0027] 상기 동결된 남극크릴새우를 이용하여, 동결 생크릴새우와 동결 자숙크릴새우를 실온에서 해동하여 육, 껍질(머리+몸체껍질+다리+꼬리) 그리고 드립(drip)으로 분리한 후, 동결 건조하여 건조물 기준의 불소함량을 측정하였다.

[0028] [0029] 도 2는 동결 생크릴새우와 동결 자숙크릴새우의 해동에 따른 불소함량을 나타낸 것으로, 남극크릴새우는 자숙과정(Boiled) 중에 불소가 788.266 ppm에서 424.53 ppm으로 약 50% 제거되는 것을 알 수 있었다.

[0030] 그리고, 도 3은 동결 생크릴새우와 동결 자숙크릴새우의 전체 불소 함량에서 부위별 상대적인 불소 분포를 나타낸 것으로, 이를 비교해 보면 동결 생크릴새우와 동결 자숙크릴새우 모두의 껍질(Shell)부위에 전체 불소의 약

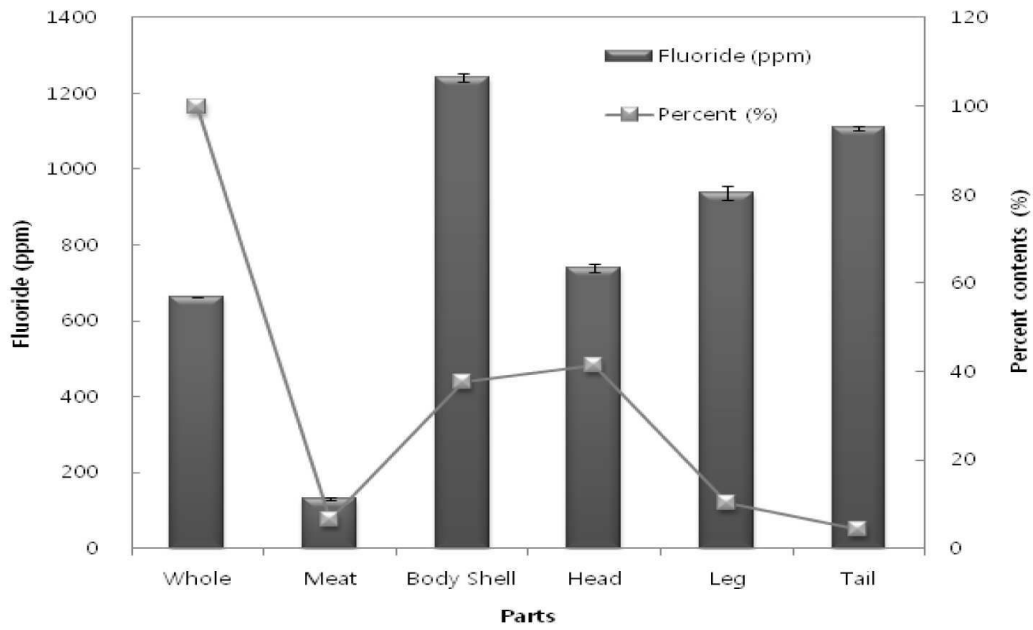
90%가 함유되어 있고 육(Meat)에는 약 10%, 드립에는 5% 미만의 비슷한 분포 경향을 보였다.

- [0031] [실시예 3] 용매처리에 따른 동결 생크릴새우의 불소 함량 및 수율 측정
- [0032] 남극크릴새우에 물리적 또는 화학적 처리를 통하여 크릴새우의 불소 저감화 방법으로는,
- [0033] 먼저, 물리적 처리를 통하여 남극크릴새우의 불소를 저감시키는 방법으로, 상기 동결 생크릴새우 중량의 1~10배 양의 화학적 용매에 넣고 10~30분 간 비가열 교반 또는 80~100℃ 에서 5~10분 간 가열교반 또는 초음파처리에 의해 크릴새우의 불소를 저감시키는 것과,
- [0034] 화학적 처리를 통하여 남극크릴새우의 불소를 저감시키는 방법으로, 화학적 처리에 사용된 화학적 용매의 농도는, 0.05~1N 아황산나트륨, 1~5% 염화나트륨, 2~15% 에탄올과 라이신(Lysine), 아르기닌(Arginine), 카르니틴 하이드로클로라이드(Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드(Betaine hydrochloride), 크레아틴 하이드레이트(Creatine hydrate), 아미노구아니딘 하이드로클로라이드(Aminoguanidine hydrochloride) 는 0.05~1N 농도의 용액 처리에 의해 크릴새우의 불소(F)가 저감화 되어진다.
- [0035] 본 실험에서는 동결 생크릴새우 1~100 g에 화학적 용매로 0.1N 아황산나트륨(Sodium sulfate) 용액과 바닷물과 비슷한 농도인 3.2%염화나트륨(Sodium chloride), 10% 에탄올(Ethanol), 증류수(Distilled water)를 각각 크릴 중량의 3배로 넣고 90~100℃에서 5~10분 동안 가열교반(HSFFK : Heat stirred fresh frozen krill) 하였다.
- [0036] 그리고 동일한 방법으로 실온에서 20분간 비가열 교반(NHSFFK : Non-Heat stirred fresh frozen krill) 한 다음 30 메쉬(mesh)의 체로 크릴새우를 걸러 용매를 제거한 후, 동결건조 하였다.
- [0037] 또한, 증류수를 가해준 동결 생크릴새우를 초음파를 이용하여 분쇄하는 소니케이트(Sonicator)를 이용하여 80℃에서 10분 가열하고, 실온에서 20분간 비가열 초음파처리 하여 각각 30 메쉬(mesh)의 체로 걸러 물을 제거한 후 동결건조 하였다.
- [0038] 상기 가열교반(HSFFK : Heat stirred fresh frozen krill) 또는 비가열 교반(NHSFFK : Non-Heat stirred fresh frozen krill) 처리한 시료에 대하여 불소 함량을 측정하고 초기 무게와 나중 무게로 수율을 구한 결과는 도 4에 나타내었으며, 그 결과에서 대조군(control)은 용매처리를 하지 않은 동결 생크릴새우에 대한 건조물 기준 불소함량을 나타낸 것이다.
- [0039] 전반적으로 수율이 적게는 20%에서 많게는 60%까지 떨어지고, 그로 인하여 불소 함량은 대조군(control) 보다 높게 나타났다. 이는 용매 처리 과정에서 불소함량이 낮은 크릴육의 유실이 발생하면서 상대적으로 껍질의 비율이 늘어났기 때문이다.
- [0040] 가열교반(HSFFK)과 비가열교반(NHSFFK)을 비교해 보면, 가열교반보다는 비가열교반에서 크릴육의 유실 정도가 약하고 불소 함량도 낮게 나타났다. 동결 생크릴새우 자체에 여러 종류의 용매를 첨가하여 가열이나 교반하는 방법은 불소 저감화 효과가 없는 것으로 나타났다.
- [0041] [실시예 4] 용매처리에 따른 크릴육의 불소 함량 및 수율 측정
- [0042]

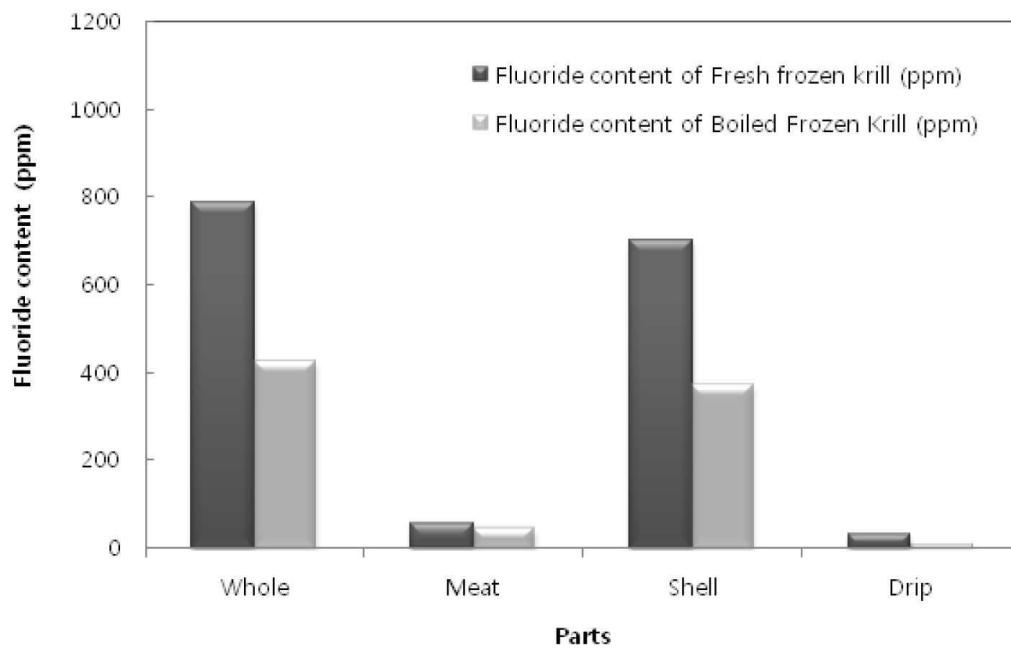
- [0043] 상기 [실시예 3]의 결과에서, 동결 생크릴새우에서 껍질을 제거하지 않고 화학적 용매처리를 하였을 때 무처리 동결 생크릴새우인 대조군(control)과 비교하여 불소제거 효과가 없는 것으로 나타난 결과로 인하여,
- [0044] [실시예 4]에서는, 껍질을 제거한 크릴육에 [실시예 3]과 동일한 방법으로 가열교반(HSFKM) 또는 비가열 교반(NHSFKM) 처리한 시료에 대하여 불소 함량을 측정하고 초기 무게와 나중 무게로 수율을 구하였으며, 그 결과는 도 5와 도 6에 나타낸바와 같았다.
- [0045] 그리고, 상기 [실시예 3]의 동결 생크릴새우에서 실시하지 않은 화학적 처리로,
- [0046] 라이신(Lysine), 알기닌(Arginine), 카르니틴 하이드로클로라이드(Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드(Betaine hydrochloride), 크레아틴 하이드레이트(Creatine hydrate), 아미노구아니딘 하이드로클로라이드(Aminoguanidine hydrochloride) 용매처리를 추가로 실시하였다.
- [0047] 도 5는 껍질을 제거한 크릴육에 염, 알코올, 물 그리고 초음파 세척에서의 불소 함량 변화와 수율을 나타낸 것으로, 그 결과를 살펴보면, 전체적으로 무처리한 대조군(control)과 비교하여 염, 에탄올, 증류수 그리고 초음파 세척에서의 불소 저감 효과가 나타났으며, 10%에탄올 용액을 제외하고는 가열교반(HSFFK)처리에서 불소 저감 효과가 더 크게 나타났다.
- [0048] 특히, 가열교반(HSFFK) 처리에서 아황산나트륨(Sodium sulfate) 처리와 초음파(Sonicate) 처리에서 불소 저감 효과가 크나, 수율(Yield)이 58%와 50%로 낮은 것을 확인 할 수 있었다.
- [0049] 도 6은 껍질을 제거한 크릴육에 화학적 처리로 라이신(Lysine), 알기닌(Arginine), 카르니틴 하이드로클로라이드(Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드(Betaine hydrochloride), 크레아틴 하이드레이트(Creatine hydrate), 아미노구아니딘 하이드로클로라이드(Aminoguanidine hydrochloride) 용매처리에 대한 결과를 나타낸 것으로, 도 5의 염, 알코올, 물 그리고 초음파 처리와 비교하였을 때, 도 6에 나타난 결과에서, 수율(Yield)이 높게 나타났으며, 불소 함량도 상당히 저감화 된 것을 확인 할 수 있었다.
- [0050] 비가열교반(NHSFKM) 처리에서는 수율이 약 80%로 전반적으로 안정적이며 불소 함량도 100 ppm 전후로 낮게 나타났다.
- [0051] 특히, 카르니틴 하이드로클로라이드(Carnitine hydrochloride), 베타인 하이드로클로라이드(Betaine hydrochloride)의 비가열교반(NHSFKM) 처리 결과에서, 불소함량이 각 38ppm과 30ppm으로 산, 알칼리, 염, 알코올, 물, 초음파 처리 결과와 비교하여도 가장 낮은 결과를 보였다.

도면

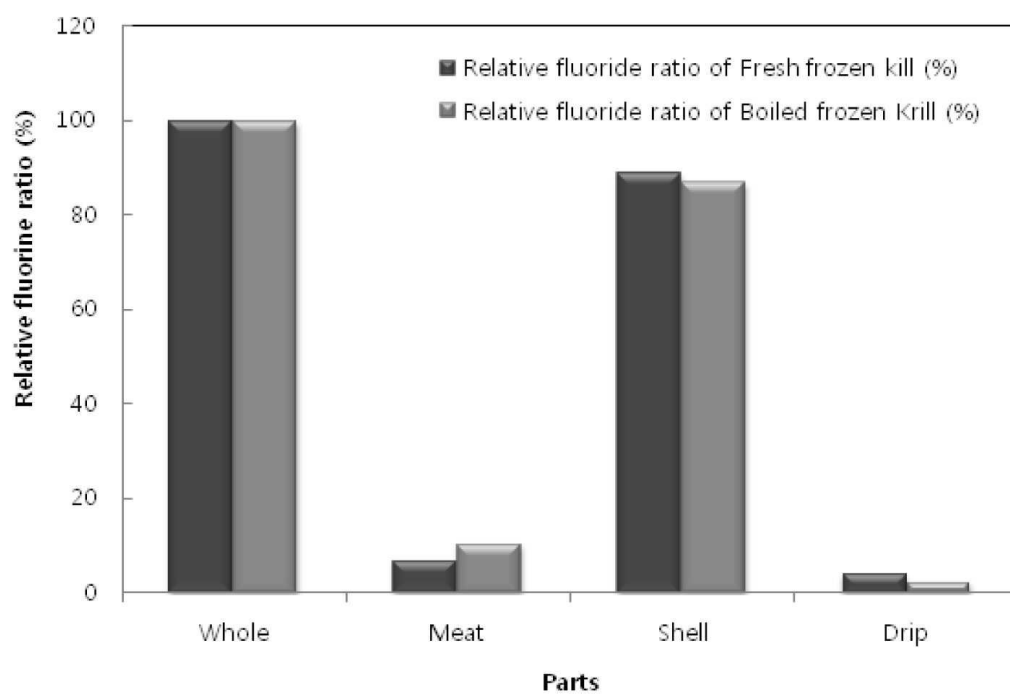
도면1



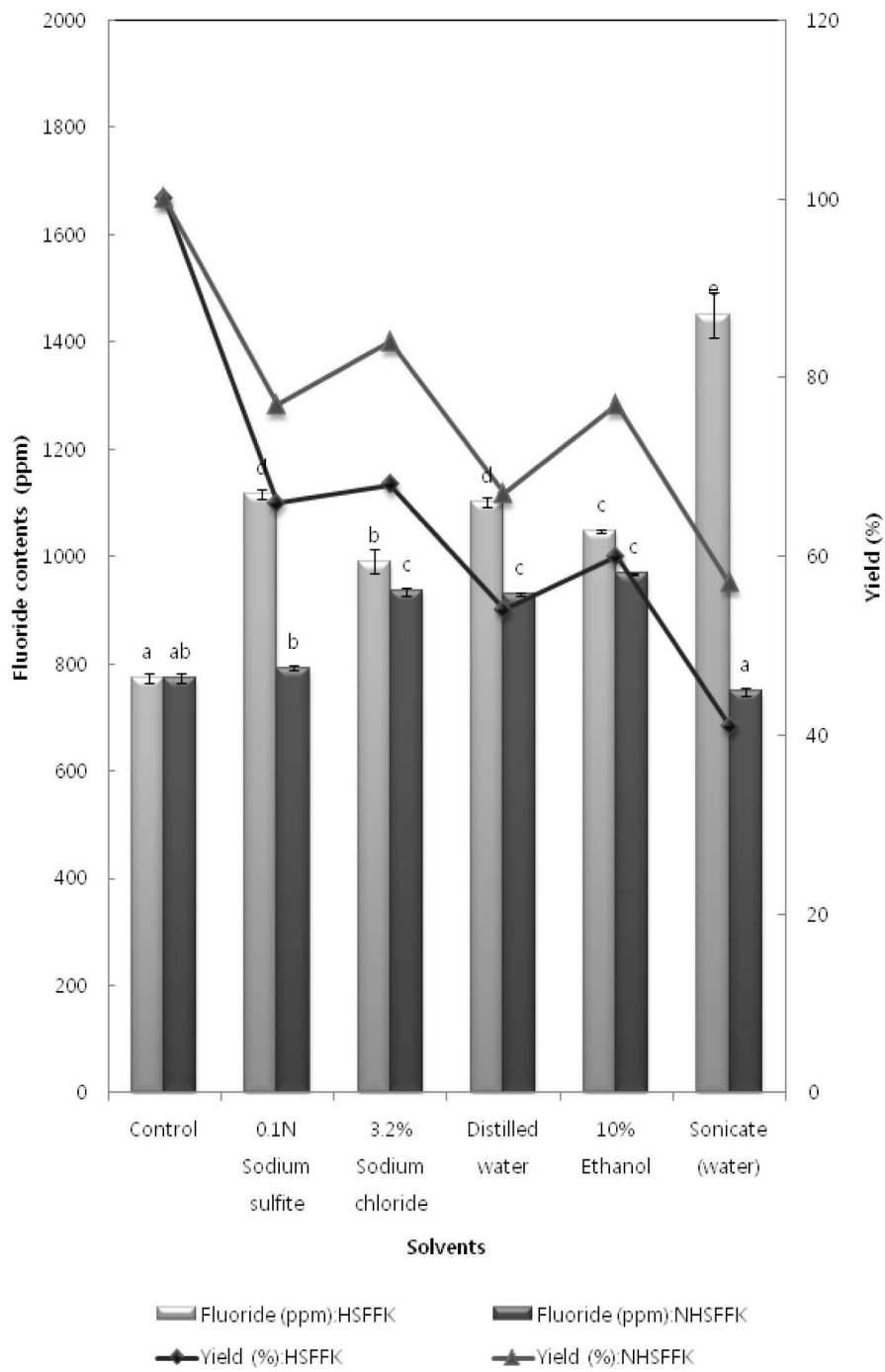
도면2



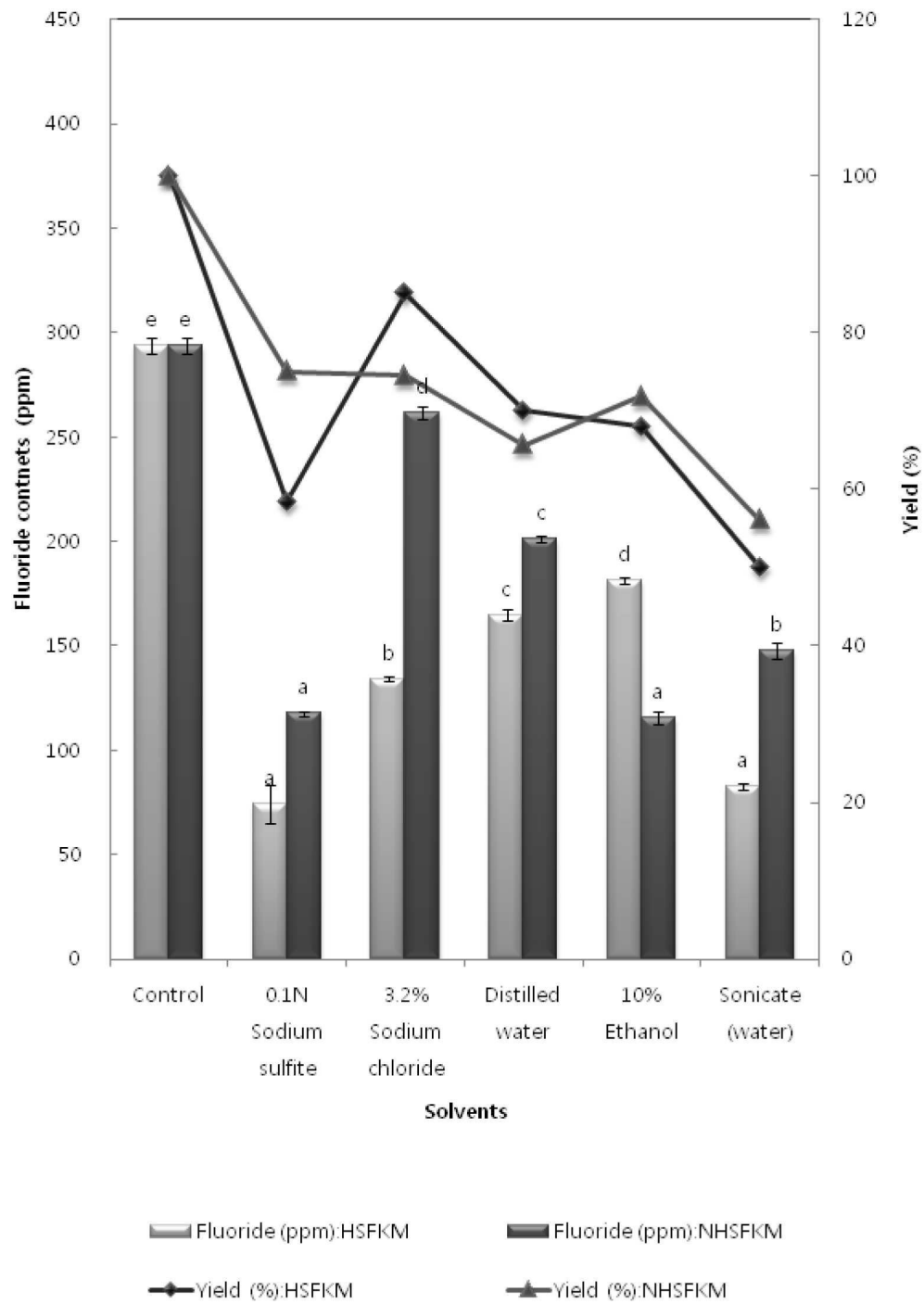
도면3



도면4



도면5



도면6

