



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0080601
(43) 공개일자 2014년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 1/015 (2006.01) A23L 1/29 (2006.01)
A23L 1/325 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0144454
(22) 출원일자 2012년12월12일
심사청구일자 2012년12월12일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
전병수
부산광역시 해운대구 반여로 67, 111동 505호(반
여동, 해운대메가센텀 한화 꿈에그린아파트
이주희
부산 북구 만덕대로155번길 42, 나동 303호 (덕천
동, 일동파크맨션)
김명희
부산광역시 기장군 장안읍 좌천리 249-1
(74) 대리인
최한수

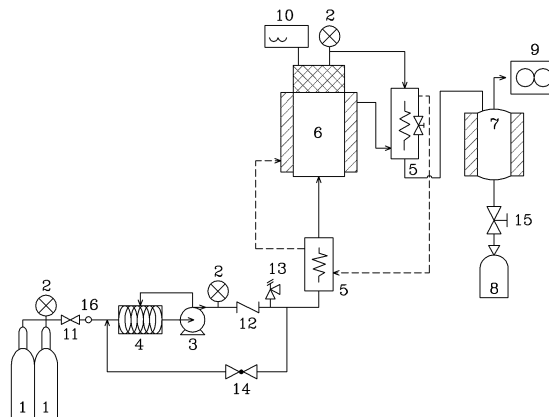
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 이용하여 참조기로부터 식품 소재를 분리하는 방법

(57) 요약

본 발명은 참조기로부터 유용한 식품 소재를 분리하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 참조기를 건조하여 분쇄하는 단계와; 분쇄된 참조기 분말을 반응기 내부에 채우는 단계와; 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 반응기 내부로 투입하여, 반응기 내부에 채워져 있는 참조기 분말과 초임계 또는 아임계 이산화탄소 상호 간을 접촉시키는 단계와; 참조기 분말로부터 추출된 오일을 포함하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리기로 배출시키는 단계와; 분리기로부터 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리하여 참조기 분말로부터 추출된 오일을 회수하는 단계를; 포함하여 이루어지는 참조기로부터 식품 소재를 분리하는 방법을 제공한다. 본 발명은 참조기를 건조시켜 분말로 만든 다음, 이 분말을 초임계 또는 아임계 이산화탄소와 접촉 반응시켜 참조기로부터 고도 불포화 지방산, 고농축 단백질 등과 같은 각종 유용 성분을 추출하는 방법을 제안한다는 점에서, 별도 용매 제거 공정을 거쳐야 하는 종래 방법에 비해 식품 안전성이 매우 높을 뿐 아니라 지질이 제거된 고농축 단백질을 수득할 수 있다는 이점이 기대된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

참조기를 건조하여 분쇄하는 단계와;

분쇄된 참조기 분말을 반응기 내부에 채우는 단계와;

초임계 또는 아임계 이산화탄소를 반응기 내부로 투입하여, 반응기 내부에 채워져 있는 참조기 분말과 초임계 또는 아임계 이산화탄소 상호 간을 접촉시키는 단계와;

참조기 분말로부터 추출된 오일을 포함하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리기로 배출시키는 단계와;

분리기로부터 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리하여 참조기 분말로부터 추출된 오일을 회수하는 단계를;

포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 이용하여 참조기로부터 식품 소재를 분리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이산화탄소는 80 내지 500 bar 범위 내로 가압한 다음, 20 내지 80℃ 범위 내에서 가열하여 생성되는 것을 특징으로 하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 이용하여 참조기로부터 식품 소재를 분리하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

반응기로부터 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리기로 배출시킨 다음에, 반응기 내부에 남아있는 참조기 유래 고농축 단백질을 회수하는 단계가 이어지는 것을 특징으로 하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 이용하여 참조기로부터 식품 소재를 분리하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 참조기로부터 유용한 식품 소재를 분리하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 참조기를 건조하여 분쇄하는 단계와; 분쇄된 참조기 분말을 반응기 내부에 채우는 단계와; 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 반응기 내부로 투입하여, 반응기 내부에 채워져 있는 참조기 분말과 초임계 또는 아임계 이산화탄소 상호 간을 접촉시키는 단계와; 참조기 분말로부터 추출된 오일을 포함하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리기로 배출시키는 단계와; 분리기로부터 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리하여 참조기 분말로부터 추출된 오일을 회수하는 단계를; 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 이용하여 참조기로부터 식품 소재를 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 참조기(Yellow croaker, *Larimichthys polyactis*)는 몸빛깔이 회색을 띤 황금색으로 길이 30 cm 내외인 민어과에 속하는 어류이다. 예로부터 참조기는 고급어종으로서 단백질이 풍부하여, 어린이의 발육과 병후 원기 회복에 대단히 좋고 소화를 돕는 식품으로 알려져 있다. 특히 우리나라 근해에서 어획되는 참조기는 굴비 및 젓갈 등으로 우리나라 사람들이 가장 즐겨먹는 수산물 중의 하나이다.

[0003] 하지만 우리나라의 전통적인 수산 식품들 대부분은 활어 형태로 유통되거나, 단순히 1차 가공된 형태로 유통된다는 점에서 경제적 수익성 및 기술 경쟁력이 매우 낮으며 이러한 유통 형태는 참조기의 경우에도 대동소이하다. 더욱이, 참조기에는 기능성 유용 성분(DHA, EPA 등)이 다량 함유되어 있는데, 지금까지 참조기로부터 이러한 유용 성분들을 분리해 내는 적절한 기술이 알려진 바가 없어 이를 이용한 용도 개발은 극히 제한된

연구 수준에 머물고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2012-0035674호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로서, 본 발명의 목적은 참조기로부터 유용한 성분들을 친환경적으로 분리하여 이를 다양한 식품의 소재로 제공할 수 있는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 참조기를 건조하여 분쇄하는 단계와; 분쇄된 참조기 분말을 반응기 내부에 채우는 단계와; 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 반응기 내부로 투입하여, 반응기 내부에 채워져 있는 참조기 분말과 초임계 또는 아임계 이산화탄소 상호 간을 접촉시키는 단계와; 참조기 분말로부터 추출된 오일을 포함하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리기로 배출시키는 단계와; 분리기로부터 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리하여 참조기 분말로부터 추출된 오일을 회수하는 단계를; 포함하여 이루어지는 것을 그 기술적 특징으로 한다.

[0007] 상기 이산화탄소는 80 내지 500 bar 범위 내로 가압한 다음, 20 내지 80℃ 범위 내에서 가열하여 생성되는 것이 바람직하다.

[0008] 반응기로부터 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리기로 배출시킨 다음에, 반응기 내부에 남아있는 참조기 유래 고농축 단백질을 회수하는 단계가 이어질 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은 참조기를 건조시켜 분말로 만든 다음, 이 분말을 초임계 또는 아임계 이산화탄소와 접촉 반응시켜 참조기로부터 고도 불포화 지방산, 고농축 단백질 등과 같은 각종 유용 성분을 추출하는 방법을 제안한다는 점에서, 별도 용매 제거 공정을 거쳐야 하는 종래 방법에 비해 식품 안전성이 매우 높을 뿐 아니라 지질 성분이 제거된 고농축 단백질을 수득할 수 있다는 이점이 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 실시를 위한 개략적인 장치 구성도

도 2는 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 오일의 지방산 조성표.

도 3a 내지 도 3c 각각은 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 단백질 내의 효소 활성 비교표.

도 4a 및 도 4b 각각은 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 단백질 내의 효소의 최적 pH 분석표.

도 5a 및 도 5b 각각은 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 단백질 내의 효소 최적 온도 분석표.

도 6은 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 단백질의 변성 비교표.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명에 따른 바람직한 실시 예들을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 살펴본다. 본 발명의 실시 예들을 설명함에 있어 본 발명의 기술적 특징과 직접적인 관련성이 없거나, 또는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 자명한 사항에 대해서는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.

[0012] 본 발명은 기본적으로, 참조기를 건조하여 분쇄하는 단계와, 분쇄된 참조기 분말을 반응기 내부에 채우는 단계와, 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 반응기 내부로 투입하여 반응기 내부에 채워져 있는 참조기 분말과 초임

계 또는 아임계 이산화탄소 상호 간을 접촉시키는 단계와, 참조기 분말로부터 추출된 오일을 포함하는 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리기로 배출시키는 단계, 그리고 분리기로부터 초임계 또는 아임계 이산화탄소를 분리하여 참조기 분말로부터 추출된 오일을 회수하는 단계를 포함하여 이루어진다. 이들 각 단계를 도 1을 참조하여 구체적으로 살펴본다.

- [0013] 먼저, 참조기를 준비하여 건조한 다음에 분쇄하여 분말로 만든다. 건조 방법과 건조 정도, 그리고 분말의 정도는 후술할 반응기의 체적, 투입되는 이산화탄소의 양, 반응 시간 등을 감안해서 변경 적용될 수 있다.
- [0014] 참조기 분말이 준비되면, 참조기 분말 일정 양을 반응기(6) 내부에 채워 넣는다. 상기 반응기(6)는 후술할 초임계 또는 아임계 이산화탄소와 참조기 분말이 상호 간에 원활하게 접촉하는 공간으로 작용한다.
- [0015] 참조기 분말의 적당 양이 반응기(6) 내부에 채워지면, 이산화탄소를 준비한다. 준비되는 이산화탄소는 초임계 또는 아임계 상태에서 아래와 같은 과정을 통해 준비될 수 있다. 먼저, 이산화탄소 탱크(1)로부터 압축 이산화탄소를 공급받고, 냉각기(4)를 이용하여 상기 압축 이산화탄소를 액화시킨다. 액화된 액체 이산화탄소는 고압 펌프(3)에 의해 가압된다. 가압은 80 내지 500 bar 범위 내로 이루어지는 것이 바람직하다. 고압 펌프(3)에 의해 가압된 액화 이산화탄소는 열 교환기(5)를 통과하면서 가열된다. 온도는 20 내지 80℃ 범위 내로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0016] 이러한 과정을 거쳐 액화 이산화탄소가 만들어지면, 이 초임계 또는 아임계 이산화탄소(이하 이산화탄소)를 참조기 분말이 담겨져 있는 반응기(6) 내부로 주입한다. 이산화탄소는 20 내지 30 g/min 범위 내에서 추출기 내부로 주입하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 27 내지 28 g/min 범위 내로 주입하는 것이다. 대량 공정으로 들어가는 경우에는 이산화탄소를 순환시켜 사용함으로써 주입되는 이산화탄소의 총량을 줄일 수 있는 구성으로 이루어질 수 있음은 물론이다.
- [0017] 장치 내의 전체 압력은 압력 조절기(14, BPR 또는 Back Pressure Regulator)를 이용하여 일정하게 유지할 수 있으며, 온도 측정 장치(10) 및 열 교환기(5)는 반응기(6) 내부의 온도와 압력을 점검함과 동시에 이를 적절하게 조절하게 된다. 상기 열 교환기(5)는 반응기(6) 내부로 소정 온도의 물을 주입함으로써 추출기 내부의 온도를 조절하는 구성으로 이루어질 수도 있다. 미설명 도면부호 11, 12, 13 각각은 온-오프 밸브(On-Off Valve), 체크 밸브(Check Valve), 안전 밸브(Safety Valve)이며, 미설명 도면부호 2, 11 각각은 압력 게이지(Pressure Gauge), 필터이다.
- [0018] 반응기(6) 내부로 이산화탄소가 주입되면, 이산화탄소는 반응기 내부에 채워져 있던 참조기 분말과 접촉하게 된다. 참조기 분말이 이산화탄소와 무수히 접촉하는 과정에서 참조기에 함유되어 있던 지질 성분을 포함하는 오일 성분(이하 오일 성분)은 이산화탄소와 반응하며 제거되고, 오일 성분이 제거된 참조기 분말 추출물만이 반응기(6) 내부에 남게 된다. 접촉 시간은 참조기 분말의 양을 감안해야 하므로 일률적으로 결정하기보다는 여러 가지를 종합적으로 감안해서 결정하는 것이 바람직하다.
- [0019] 참조기 분말과 이산화탄소 상호 간의 적절한 반응이 완료되면, 오일 성분을 포함하는 이산화탄소를 반응기(6)로부터 분리기(7)로 배출시킨다. 이때, 반응기(6)와 분리기(7) 사이에 마련되는 미세 유량 조절 밸브(도면 부호 미도시)를 이용하여 압력을 낮추어 이산화탄소를 아임계 또는 초임계 상태에서 해체시킨다. 그 결과, 분리기(7) 내부에서는 오일 성분이 이산화탄소와 분리되며, 이 중에서 기체 상태의 이산화탄소를 별도 배관을 통해 환기시키면 오일 성분만이 샘플 콜렉터(8)에 수집된다. 미설명 도면부호 9, 15 각각은 플로우 미터(Flow Meter), 니들 밸브(Needle Valve)이다.
- [0020] 한편, 반응기(6)로부터 이산화탄소가 분리기(7)로 모두 배출되면, 반응기(6) 내부에는 오일 성분이 제거된 참조기 유래의 분말 추출물 성분만이 남게 된다. 이 분말 추출물은 참조기에서 유래한 고농축 단백질로서 통상의 참조기에서 오일 성분이 모두 제거된 정제된 상태인바 식품 소재로 충분히 사용이 가능하다. 반응기로부터 이산화탄소를 배출하여 순수 이산화탄소 및 오일 성분으로 분리하고, 반응기로부터 참조기 유래 고농축 단백질 추출물을 회수하면 본 발명의 모든 단계는 완료된다.
- [0021] 도 2는 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 오일의 지방산 조성을 보여준다. 참조기에서 추출된 오일은 palmitic acid, oleic acid, palmitoleic acid, DHA, EPA의 순으로 지방산이 많이 함유되어 있음을 알 수 있으며, 이밖에 arachidonic acid가 함유되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 참조기에서 추출된 오일은 다양한 온도 및 압력 조건에서 그 함량이 변화함을 알 수 있다.
- [0022] 도 3a 내지 도 3c 각각은 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 단백질 내의 효소 활성 비교를 보여준다. 이에 의하면, 유기 용매인 hexane을 이용하여 지질이 제거된 참조기로부터 유래한 고농축 단백질과 비교하여, 초임계

이산화탄소를 이용하여 지질이 제거되어 수득된 참조기 유래 고농축 단백질에서 amylase와 protease가 활성이 높은 것으로 나타났고, lipase의 경우에는 유의적인 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다.

[0023] 도 4a 및 도 4b 각각은 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 단백질 내의 효소의 최적 pH를 분석한 것이며, 도 5a 및 도 5b 각각은 본 발명에 따라 참조기로부터 분리된 단백질 내의 효소 최적 온도를 분석한 것이다. 각 도면에서 알 수 있듯이, 수득된 참조기로부터 유래하는 고농축 단백질 내의 효소 최적 pH는 amylase가 대략 pH 7, 그리고 protease가 대략 pH 10이며, 최적 온도는 amylase가 대략 40℃ 정도이고, protease는 대략 70℃ 정도였다.

[0024] 한편, 동결 건조한 참조기 시료와 초임계 이산화탄소 및 hexane을 이용하여 지질을 제거하여 수득한 참조기로부터 유래한 고농축 단백질을 SDS-PAGE를 이용하여 단백질 변성도 비교 실험을 하였으며, 그 결과가 도 6에 개시되어 있다. 이에 의하면, Molecular Marker와 동결 건조한 참조기 시료, 그리고 본 발명에 따라 수득된 결과를 비교했을 때 protein patterns에 유의적인 차이가 없음을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따라 초임계 이산화탄소를 이용하여 참조기로부터 오일 성분을 제거하더라도, 반응기에 남아있는 추잔물(참조기로부터 유래한 고농축 단백질 성분)은 변성되지 않기 때문에 이를 다양한 형태의 식품 소재로 사용하더라도 안전함을 확인할 수 있었다.

[0025] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예들에 한정하여 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐이며, 본 발명은 이에 한정되지 않고 여러 다양한 방법으로 변경되어 실시될 수 있으며, 나아가 개시된 기술적 사상에 기초하여 별도의 기술적 특징이 추가되어 실시될 수 있음은 자명하다 할 것이다.

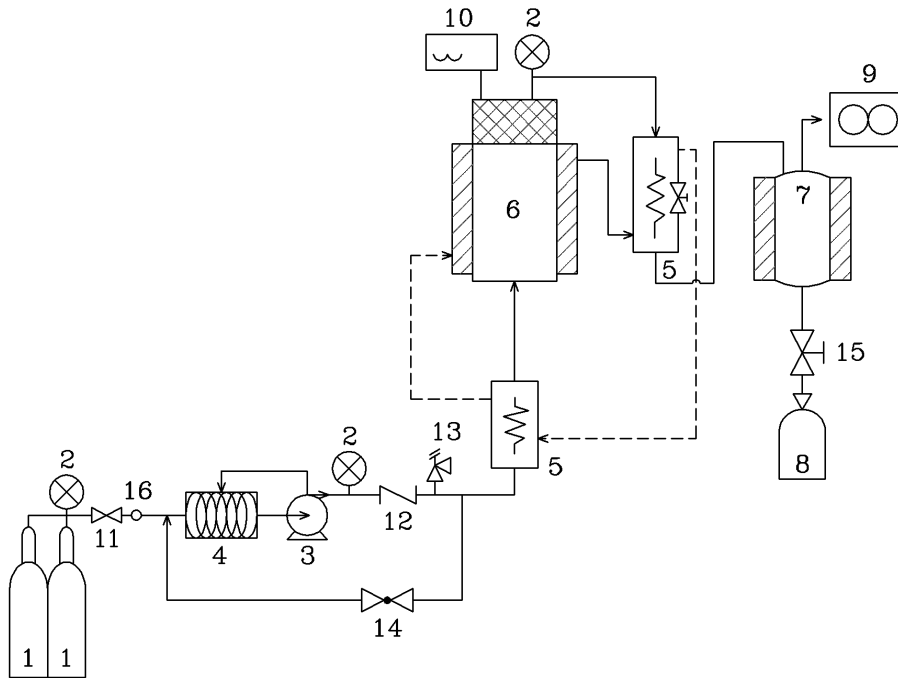
부호의 설명

[0026]

1 : 이산화탄소 탱크	2 : 압력 게이지
3 : 고압 펌프	4 : 냉각기
5 : 열 교환기	6 : 반응기
7 : 분리기	8 : 샘플 수집기
9 : 플로우 미터	10 : 온도 측정 장치
11 : 온-오프 밸브	12 : 체크 밸브
13 : 안전 밸브	14 : 압력 조절기
15 : 니들 밸브	16 : 필터

도면

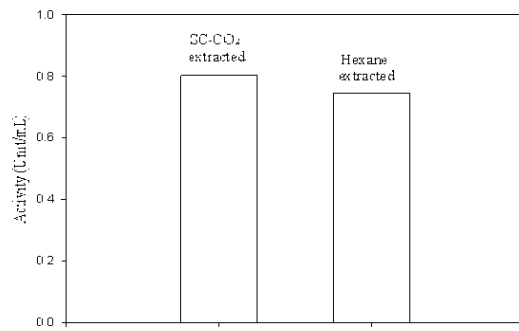
도면1



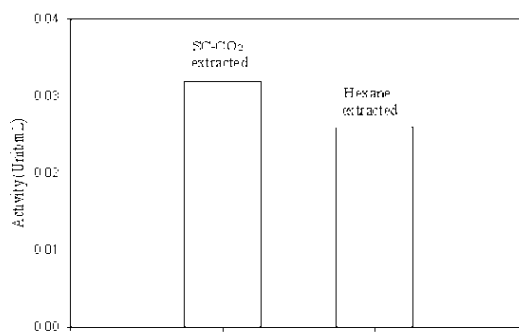
도면2

Fatty acid compositions	SC-CO ₂								
	45 °C			40 °C			35 °C		
	25 Mpa	20 Mpa	15 Mpa	25 Mpa	20 Mpa	15 Mpa	25 Mpa	20 Mpa	15 Mpa
Myristic acid (C14:0)	3.88	4.66	5.23	3.80	4.09	4.89	3.76	3.79	4.00
Myristoleic acid (C14:1)	0.60	0.90	0.75	0.55	0.63	0.71	0.54	0.56	0.56
Palmitic acid (C16:0)	25.24	24.48	27.08	24.82	25.02	26.31	23.94	24.21	25.21
Palmitoleic acid (C16:1)	12.58	12.11	14.79	12.28	12.92	14.58	11.78	12.40	12.09
Stearic acid (C18:0)	4.00	3.89	3.50	3.75	3.86	3.51	3.73	3.76	3.93
Oleic acid (C18:1)	24.49	21.32	23.18	24.04	23.52	23.13	22.60	23.18	22.66
Elaeidic acid (18:1)	2.68	3.44	2.84	2.97	3.40	3.32	3.39	3.49	3.73
Linoleic acid (C18:2)	1.94	2.25	1.98	1.87	1.94	1.93	1.96	2.01	2.06
α-Linolenic acid (C18:3)	0.40	0.75	0.33	0.34	0.37	0.00	0.51	0.53	0.50
Arachidic acid (C20:0)	1.56	2.13	1.33	1.99	1.79	1.45	2.05	2.03	2.12
cis-11,14-Eicosadienoic acid + Behenic acid (C20:2 + C 22:0)	1.99	1.61	1.57	1.53	1.57	1.52	1.59	1.53	1.49
Linolenic acid (C18:3)	1.85	1.94	1.90	1.81	1.88	2.20	1.86	1.76	1.85
Heneicosanoic acid + cis-11,14,17-Eicosatrienoic acid (C21:0 + C20:3)	0.32	0.70	0.29	0.33	0.35	0.34	0.49	0.51	0.53
Arachidonic acid (C20:4)	1.84	1.84	0.89	1.92	1.51	0.98	2.04	1.78	1.71
cis-8,11,14-Eicosatrienoic acid (C20:3)	0.00	0.57	0.26	0.48	0.31	0.27	0.51	0.43	0.43
Erucic acid (C22:1)	0.89	1.20	0.83	0.87	0.91	0.88	1.09	1.04	1.45
cis-13,16-Docosadienoic acid (C22:2)	1.01	1.40	0.83	1.00	1.04	0.90	1.52	1.21	1.49
BPA (C20:5)	6.20	5.96	5.73	6.40	6.03	5.97	6.58	6.54	6.08
Lignoceric acid + Nervonic acid (C24:0 + C24:1)	0.46	1.01	0.40	0.55	0.43	0.38	0.86	0.73	0.48
DEA (C22:6)	8.07	7.10	6.29	8.67	8.42	6.74	9.19	8.53	7.62

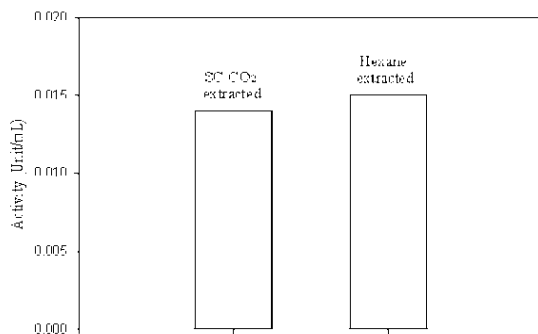
도면3a



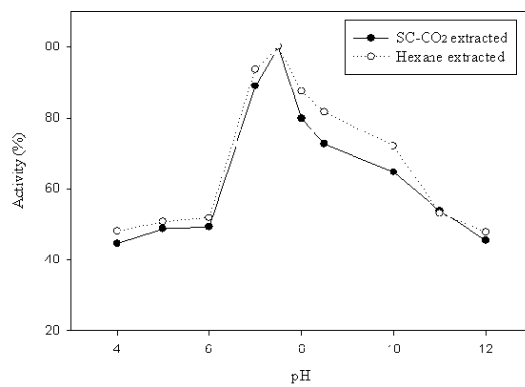
도면3b



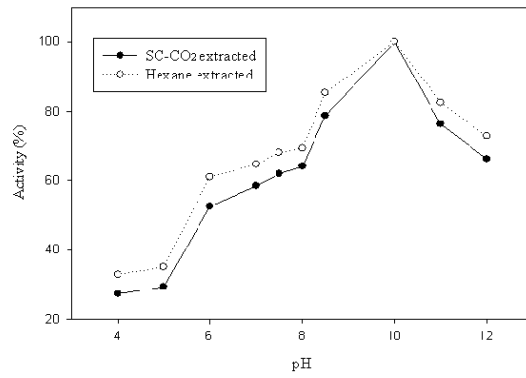
도면3c



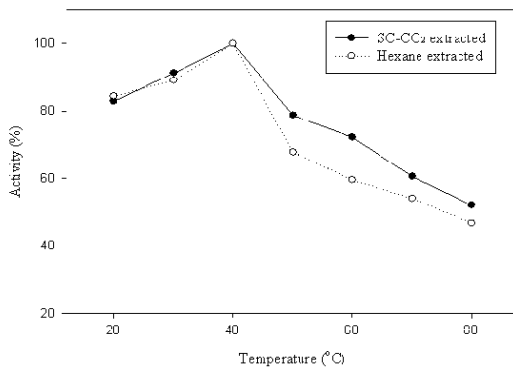
도면4a



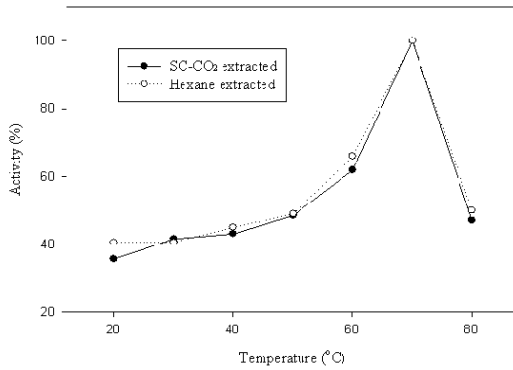
도면4b



도면5a



도면5b



도면6

