(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 5 월 7 일 (07.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/064833 A1

(51) 국제특허분류:
A23D 9/00 (2006.01) *A23L 1/33* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011767

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 18 일 (18.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0132690 2013 년 11 월 4 일 (04.11.2013) KR

(71) 출원인: **부경대학교 산학협력단 (PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 608-739 부산시 남구 신선로 365 부경대학교, Busan (KR).

(72) 발명자: **김선봉 (KIM, Seon Bong)**; 608-790 부산시 남구 용호 1 동 GS 하이츠자이아파트 302 동 303 호, Busan (KR). **이수빈 (LEE, Su Bin)**; 609-825 부산시 금정구 부곡 1 동 313-29 번지 초정더샵 201 호, Busan (KR).

(74) 대리인: **김태선 (KIM, Tae Sun)**; 135-915 서울시 강남구 테헤란로 37 길 15 영남빌딩 402 호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2015/064833 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING KRILL OIL WITH LOW FLUORINE, LOW ACID VALUE, LOW PEROXIDE VALUE, AND HIGH ASTAZANTHIN, AND KRILL OIL PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 크릴 오일

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing krill oil with low fluorine, a low acid value, a low peroxide value, and high astazanthin, and to krill oil prepared thereby. The method for preparing krill oil according to the present invention efficiently decreases the acid value, the peroxide value, and the fluoride content, and increases the astazanthin content in the krill oil, thereby making the krill oil prepared by the present invention edible, so that the krill oil may be used as an auxiliary additive for various food materials or various dishes, and thus can be provided as a useful product for improving the taste or flavor of food and increasing the nutritious value of food.

(57) 요약서: 본 발명은 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 크릴 오일에 관한 것이다. 본 발명에 의한 크릴 오일의 제조 방법은 크릴 오일 내의 산가, 과산화물가, 불소 함량을 효율적으로 감소시키고, 아스타잔틴 함량을 높여서 본 발명에 의하여 제조된 크릴 오일의 식용이 가능하게 함으로써 다양한 식품소재나 각종 요리의 보조첨가제로 사용하여 음식물의 맛이나 풍미를 증가시키고 영양적 가치 또한 높일 수 있는 유용한 제품의 제공이 가능하게 된다.

명세서

발명의 명칭: 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 크릴 오일

기술분야

[1] 본 발명은 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴의 고품질 크릴 오일의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 크릴 오일에 관한 것이다.

배경기술

[2] 크릴은 단일 어종으로서 그 자원량이 현재 6,000만-1.5억톤 추정되는 풍부한 해양자원이다. 남극 크릴은 1970년대부터 자원량의 규모에 주목해 왔으며 현재 약 6,000만~1.5억 톤 정도라고 추정할 정도로 해양자원 중에 새로운 식량자원으로 이용 가능성이 가장 높아 인류에게 남은 마지막 식량자원이라고 부르고 있다.

[3] 크릴은 갑각류, 연갑아강, 크릴목에 속하는 동물플랑크톤이며, 새우와는 다른 어종이다. 생김새는 새우와 비슷하지만 '난바다곤쟁이' 분류군에 속하고, 남극뿐 아니라 전세계에 85종 가량이 서식하고 있다. 현재 2과 11속 85종이 알려져 있으므로 남극 크릴을 포함한 모든 종류가 포함된다.

[4] 크릴의 영양성분은 수분 79.1%, 단백질 13.1%, 지방 4.0%, 회분 2.7%이며, 탈각육은 고단백질과 필수지방산이, 껍질은 기능성 물질로 알려진 키틴과 키토산이 다량 함유되어 있다. 뿐만 아니라 크릴 오일에는 오메가-3 지방산(EPA 및 DHA) 함량이 높아 저온에도 응고되지 않기 때문에, 이를 섭취하면 콜레스테롤 저하, 심장병, 치매, 고혈압, 관절염, 당뇨 등에 효능이 있는 것으로 알려지면서 의학, 약학계에서 많은 관심을 가지고 있다. 이외에도 크릴은 극한 환경에서 서식하여 체내에 특이적인 생체대사과정을 통해 영하의 수온에서도 얼지 않는 결빙 방지 단백질을 내재하고 있기 때문에 세포막을 보호하는 특성을 가지고 있다. 이러한 성분을 이용하여 사람의 장기, 정자, 난자 등을 보관하거나 저온에서 수술을 진행해야 하는 경우에 이용될 수 있다. 또한, 남극 해양생물에는 저온에서도 활성을 나타내고, 유용한 물질을 생성하는 독특하고 유용한 효소를 가지고 있다. 따라서 크릴은 자원량이 풍부하고, 필수영양소와 인체에 유용한 성분을 다량 함유하고 있어 미래의 식량 및 유용자원으로서 식품학계와 의학계에서 많은 관심을 가지고 연구를 진행중에 있다.

[5] 그러나, 크릴에 함유된 다량의 불소에 의한 독특한 냄새와 흑변화 현상 뿐만 아니라 냉동 외에는 선도 유지가 어려워 자원이 풍부함에도 불구하고 활용되지 못하고 있다.

[6] 불소는 자체로는 존재하지 않고 자연계에서 화합물의 형태로 존재하며, 지각에는 약 250~750ppm, 바닷물은 1.2~1.5ppm 정도 존재하고 있다. 음료수에 0.8mg/L의 농도로 첨가하면 충치를 예방하지만 지하수 등으로부터 장기간

섭취할 경우 반상치를 만들고 장기간 과잉 섭취시 신장, 갑상선에 손상을 주어 체중감소, 신체장애가 생기고 심하면 사망하는 것으로 알려져 있어, 일상의 섭취량에 대해서도 주의를 기울여야 할 원소 중 하나이다.

[7] 따라서 크릴의 불소 성분 때문에 크릴을 소재로 한 가공제품과 원재료에 대한 불소함량을 법적으로 규제하고 있다. 유럽연합에서는 동물사료 제품의 불소성분의 허용량은 150ppm 이하이며, 크릴과 같은 갑각류를 제외한 동물 유래 사료원료에서는 500ppm 이하, 그리고 크릴과 같은 해양 갑각류로 제조한 제품은 3,000ppm 이하로 규정하고 있으며, 우리나라의 경우 먹는 물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙(환경부령 제276호, 2008, 2.4 개정)에서 "불소는 1.5mg/L(샘물 및 먹는 샘물의 경우에는 2.0mg/L)를 넘지 아니할 것"이라고 규정하고 있다.

[8] 남극 크릴은 동물성 단백질원으로 대체할 수 있는 잠재력이 매우 크지만, 체내에 과량의 불소를 함유하고 있다고 알려지면서 크릴의 불소성분 저감에 대한 연구가 대두되었다. 크릴의 불소 저감을 위해 각피를 screen separator로 제거하는 방법(Christian, 1982), 남빙양 크릴육 중에 함유된 불소의 감량에 관한 연구(박 등, 1988), Electrocondensation 방법에 의한 크릴 불소 감량(김 등, 1990), 해동방법에 의한 냉동크릴의 불소이동(김 등, 1990) 등의 보고가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 크릴육이 아니라, 크릴 오일에 있어서 불소 함량 및 산가, 과산화물가가 낮고, 아스타잔틴의 함량이 높은 크릴 오일의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 크릴 오일을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[11] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여

[12] 생크릴, 건조크릴 또는 동결크릴을 분쇄하는 단계

[13] 크릴 오일을 제조하는 단계;

[14] 제조된 크릴 오일 100 중량부당 5 내지 25 중량부의 비율로 시트르산, 아세트산, 소듐인산, 소듐시트르산, 수산화나트륨, 및 탄산나트륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 용매를 첨가하고 10 내지 20 분간 60 내지 80 ℃에서 교반하면서 가열하는 단계;

[15] 크릴 오일 100 중량부당 10 내지 20 중량부의 비율로 수산화나트륨 용액을 첨가하고 10 내지 20 분간 60 내지 80 ℃에서 교반하면서 가열하는 단계;

[16] 원심 분리 후 정치시키는 단계; 를 포함하는 산가, 과산화물가 및 불소 함량이 감소되고, 아스타잔틴 함량이 높은 크릴 오일의 제조 방법을 제공한다.

[17] 본 발명에 의한 불소 성분이 감소된 크릴 오일의 제조 방법에 있어서, 상기 크릴 오일을 제조하는 단계는

[18] 분쇄된 크릴 100 중량부당 1:1 내지 1: 10의 비율로 혼합된 헥산과 에탄올 혼합물 300 내지 500 중량부를 혼합하고 3 내지 5 시간 동안 정치하는 단계;

[19] 상층액을 분리한 후, 2배 내지 3배 부피의 1:1 내지 1: 10의 비율로 혼합된 헥산과 에탄올 혼합물을 혼합하고 교반 후 상층액을 분리시키는 단계; 및

[20] 분리된 상층액에 2배 내지 3배 부피의 1:1 내지 1: 10의 비율로 혼합된 헥산과 에탄올 혼합물을 혼합하고 교반 후 상층액을 분리하여 크릴 오일을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[21] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 산가, 과산화물가 및 불소 함량이 감소되고, 아스타잔틴 함량이 높은 크릴 오일을 제공한다.

[22] 본 발명에 의한 크릴 오일은 산가가 0.2 이하인 것을 특징으로 한다. 산가는 지방산이 글리세라이드로서 결합형태로 있지 않은 유리지방산의 양을 측정하는 것으로서, 유지 1g속에 들어있는 유리지방산이나 다른 산성물질의 양을 나타낸다. 유지의 상태가 안 좋을수록 유리된 지방산이 많거나 다른 산성물질들이 늘어나게 된다. 본 발명에 의한 크릴 오일은 산가가 0.2 이하인 것을 특징으로 한다.

[23] 본 발명에 의한 크릴 오일은 과산화물가는 15ppm 이하인 것을 특징으로 한다. 과산화물가는 유지 1kg에 대한 유리된 요오드의 밀리 당량으로부터 환산한 과산화물산소의 밀리당량(meq/kg) 을 의미하며, 유지의 초기산화 정도, 즉, 산패 여부를 나타내는 척도이다. 일반적으로 과산화물가는 유지의 산패와 함께 증가하며, 본 발명에 의한 크릴 오일은 과산화물가는 15ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

[24] 본 발명에 의한 크릴 오일은 아스타잔틴 함량이 10 내지 25 ppm 인 것을 특징으로 한다.

[25] 게, 새우, 가재와 같은 갑각류는 아스타잔틴이 단백질과 결합된 크루타시아닌(Crutacyanin)이라는 청색색소를 띠고 있다. 게나 새우를 가열하면 붉게 변하는 이유는 가열하여 단백질이 변성되고 아스타잔틴이 유리되어 나오기 때문이다. 게, 새우들은 성정을 위해서는 끊임없이 껍질을 벗어내는 탈피과정을 반복해야 한다. 탈피후에는 새로운 껍질이 형성될 때까지 부드러운 살이 외부에 방치된다. 또한 이들은 체내에 여러 가지 산화효소를 지니고 있기 때문에 부패되기 쉬운데 강력한 항산화 기능을 가진 아스타잔틴이 이들을 보호하는 역할을 한다(J.Terao, Lipids 24, p659,1989 , W.Miki(1991), Pure & Apple.초드 64, p141).

[26] 본 발명에 의한 크릴 오일은 크릴이 포함하는 아스타잔틴이 유리되어 아스타잔틴 함량이 10 내지 25 ppm 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[27] 본 발명에 의한 크릴 오일의 제조 방법은 크릴 오일 내의 산가, 과산화물가, 불소 함량을 효율적으로 감소시키고, 아스타잔틴 함량을 높여서 식용이

가능하게 함으로써 다양한 식품소재나 각종 요리의 보조첨가제로 사용하여 음식물의 맛이나 풍미를 증가시키고 영양적 가치 또한 높일 수 있는 유용한 제품의 제공이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의하여 크릴 오일 내의 산가를 측정한 결과를 나타낸다.

[29] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의하여 크릴 오일 내의 과산화물가를 측정한 결과를 나타낸다.

[30] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의하여 크릴 오일 내의 아스타잔틴 함량을 측정한 결과를 나타낸다.

[31] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의하여 크릴 오일 내의 불소 함량을 측정한 결과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

[32] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[33]

[34] **<실시예 1> 크릴 오일의 제조**

[35] 동결 건조한 크릴을 분쇄한 후, 분쇄한 크릴 100 중량부당 헥산과 에탄올이 1:1로 혼합된 혼합물 400 중량부를 혼합하고 3시간 내지 5시간 동안 침지시킨 후, 상층액을 분리하였다.

[36] 상층액을 분리한 후 다시 2배 부피의 헥산과 에탄올이 1:1로 혼합된 혼합물 을 혼합하고 침지시킨 후 상층액을 분리시킨 후, 한번 더 크릴의 동일 부피의 헥산과 에탄올이 1:1로 혼합된 혼합물을 혼합하고 침지시킨 후 상층액을 분리시켜서 농축하여 크릴 오일을 제조하였다.

[37] 제조된 크릴 오일에 시트르산, 아세트산, 인산, 염산, 소듐아세테이드, 소듐인산, 소듐시트르산, 수산화나트륨, 및 탄산나트륨을 각각 첨가하고 10 분간 60 ℃에서 교반하면서 가열하였다.

[38] 최초 사용된 크릴 오일 100 중량부당 20 중량부의 비율로 수산화나트륨 용액을 첨가하고 10 분간 60 ℃에서 교반하면서 가열한 후, 원심 분리 후 정치시켜서 크릴 오일을 제조하였다.

[39]

[40] **<실험예 1> 크릴 오일의 산가 측정**

[41] 상기 실시예 1에서 시트르산, 아세트산, 인산, 염산, 소듐아세테이드, 소듐인산, 소듐시트르산, 수산화나트륨, 및 탄산나트륨을 각각 첨가하여 제조된 크릴 오일의 산가를 측정하고 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[42] 산가는 지방산이 글리세라이드로서 결합 형태로 있지 않은 유리지방산의 양을 측정하는 것이다.

[43] 각각의 오일의 유리지방산 함량 비교를 위한 산가의 측정은 식품공전의 산가시험법을 이용하였다. 오일 5~10 g을 정밀히 측정하여 마개 달린 삼각플라스크에 넣고 중성의 에탄올-에테르 혼합액 (1: 2) 100 mL 를 넣어 녹인 후, 이를 페놀프탈레인 시약을 지시약으로 하여 용액의 색깔이 엷은 홍색이 30초간 지속할 때까지 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨 용액으로 적정하였다.

[44] 산가 = 5.611×a×f /S

[45] S: 검체의 채취량(g)

[46] a: 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨용액의 소비량(mL)

[47] f: 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨용액의 역가

[48]

[49] 식품의약안전처에서는 일반 식품에서 산가를 1 이하로, 정제 어유의 경우 는 0.2 이하로 규정하고 있다. 도 1에서 보는 바와 같이 산 및 알칼리 처리하지 않은 크릴 오일의 경우 2.58 로 규정값 이상을 나타내는데 비해, 크릴 오일을 산 및 알칼리 처리하였을 때, 탄산나트륨을 제외하고 모두 0.2 이하의 값을 나타내어 식품의약안전청의 기준에 부합하는 것을 알 수 있다.

[50]

[51] **<실험예 2> 크릴 오일의 과산화물가 측정**

[52] 상기 실시예 1에서 제조된 크릴 오일 내의 과산화물가를 측정한 결과를 도 2에 나타내었다. 과산화물가는 유지의 초기산화 정도를 나타내는 척도로서 이용되며 과산화물가의 측정은 식품공전의 과산화물가 측정법을 이용하였다. 유지를 삼각 플라스크에 5~10g 정밀이 취한 후, 초산:클로로포름 (3:2) 25 ml에 녹였다. 그 후, 포화 요오드 칼륨 용액 1 ml를 가하고 10분간 암실에서 방치한 다음, 물 30 ml를 넣고 전분 지시약 1 ml를 가한 후 0.01 N 티오황산나트륨으로 적정하여 무색이 30초간 지속될 때 까지 적정하였다. 시료만을 투입하지 않은 상태에서 동일한 방법으로 실험을 실시하여 공시험 값으로 정해주었으며 아래 식에 따라 과산화물가를 측정하였다.

[53] 과산화물가 (mg/kg) = (b-a)×F×0.01/S×1000

[54] S: 검체의 채취량 (g)

[55] a: 공시험에서 0.01 N 티오황산나트륨 용액의 소비량 (mL)

[56] b : 본시험에서 0.01 N 티오황산나트륨 용액의 소비량 (mL)

[57] F: 0.01 N 티오황산나트륨 역가

[58]

[59] 도 2에서 보는 바와 같이 인산, 시트르산, 소듐인산을 사용하였을 때, 과산화물가가 가장 많이 감소되는 것을 알 수 있다. 정제 어유의 경우, 과산화물가의 기준값은 15 ppm 이하로 권고하고 있는데, 도 2에서 보는 바와 같이 상기 실시예 1에서 제조된 산 및 알칼리 처리한 크릴 오일은 탄산나트륨을 첨가한 경우를 제외하고 모두 15ppm 이하로 나타났다.

[60]

[61] **<실험예 3> 크릴 오일의 아스타잔틴 함량 측정**

[62] 각각의 산 및 알칼리를 사용한 경우 크릴 오일 내의 아스타잔틴을 측정한 결과를 도 3에 나타내었다. 아스타잔틴 시험법은 Pavasant et al. (2008)의 방법을 수정하여 사용하였다. 오일 30~40mg을 디클로로메탄:에탄올 (1:4)에 10 ml 로 정용한 후, 여과하여 HPLC 분석하였다. HPLC 분석 조건은 C18 column 을 사용하였으며, 용매는 아세토니트릴:디클로로메탄:에탄올 (5:10:85)를 혼합하여 사용했고, 유속은 1.0 ml/min, 시료주입량은 10 uL로 하여 470 nm 에서 분석하였다. 도 3에서 보는 바와 같이 염산을 사용 하였을 때, 아스타잔틴 함량이 가장 높게 나타났다.

[63]

[64] **<실험예 4> 크릴 오일 내의 잔존 불소 함량 측정**

[65] 각각의 용매를 사용한 경우 크릴 오일 내의 불소 함량을 측정하고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 불소 측정은 ASTM (2002)와 AOAC (2005)를 수정하여 사용하였다. 오일 0.5~1g을 정밀히 취하여 1 N NaOH 10 ml와 함께 용기에 넣고 밀폐하였다. 그 후 산소를 25~30 atm 주입하고, 점화하여 5~10분간 연소시켰다. 연소 후, 1 N NaOH 에 용해시키고, 연소장치를 개방하여 NaOH 용액을 황산:물 (2:3) 용액 150 ml와 함께 증류 플라스크에 옮겨 담았다. 증류 플라스크는 냉각관이 달린 증류 장치와 연결하여 증류수를 보충해가며 170℃에서 3시간 증류하였다. 증류액은 500 ml로 정용하고, 증류액 25 ml에 아세톤 10 ml, 5% 알푸손 용액 5 ml를 가하여 50 ml로 정용하고 1시간 방치하였다. 그 후, 620 nm 에서 흡광도를 측정하여 불소를 정량하였다.

[66] 도 4에서 보는 바와 같이 탄산나트륨, 수산화나트륨, 시트르산을 사용한 경우 불소가 가장 많이 감소된 것을 알 수 있다.

[67]

[68] (부호의 설명)

[69] KO = krill oil

[70] PA = phosphoric acid

[71] AA = acetic acid

[72] CA = citric acid

[73] HA = hydrogen chloride

[74] SA = sodium acetate;

[75] SP = sodium phosphate

[76] SCT = sodium citrate

[77] SCN = sodium carbonate

[78] SH = sodium hydroxide.

산업상 이용가능성

[79] 본 발명에 의한 크릴 오일의 제조 방법은 크릴 오일 내의 산가, 과산화물가,

불소 함량을 효율적으로 감소시키고, 아스타잔틴 함량을 높여서 식용이 가능하게 함으로써 다양한 식품소재나 각종 요리의 보조첨가제로 사용하여 음식물의 맛이나 풍미를 증가시키고 영양적 가치 또한 높일 수 있는 유용한 제품의 제공이 가능하게 된다.

청구범위

[청구항 1] 생크릴, 건조크릴 또는 동결크릴을 분쇄하는 단계;
1차 오일을 제조하는 단계;
상기 1차 오일 100 중량부당 5 내지 25 중량부의 비율로 시트르산, 아세트산, 소듐인산, 소듐시트르산, 수산화나트륨, 및 탄산나트륨으로 이루어진 그룹에서 선택된 용매를 첨가하고 10 내지 20 분간 60 내지 80 ℃에서 교반하면서 가열하는 단계;
상기 1차 오일 100 중량부당 수산화나트륨 용액을 10 내지 20 중량부의 비율로 첨가하고 10 내지 20 분간 60 내지 80 ℃에서 교반하면서 가열하는 단계; 및
원심 분리 후 정치시키는 단계; 를 포함하는
저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일의 제조 방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 1차 오일을 제조하는 단계는
분쇄된 크릴 100 중량부당 헥산 300 내지 500 중량부를 혼합하고 3 내지 5 시간 동안 정치하는 단계;
상층액을 분리한 후, 2배 내지 3배 부피의 헥산을 혼합하고 교반 후 상층액을 분리시키는 단계; 및
분리된 상층액에 2배 내지 3배 부피의 헥산을 혼합하고 교반 후 상층액을 분리하여 크릴 오일을 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는
저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일의 제조 방법.

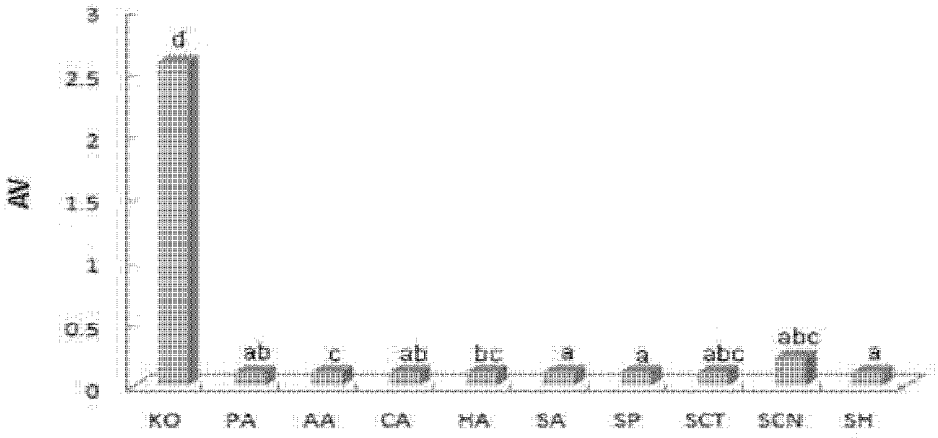
[청구항 3] 제 1 항 또는 제 2 항의 제조 방법에 의하여 제조된 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일.

[청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 오일의 산가는 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일.

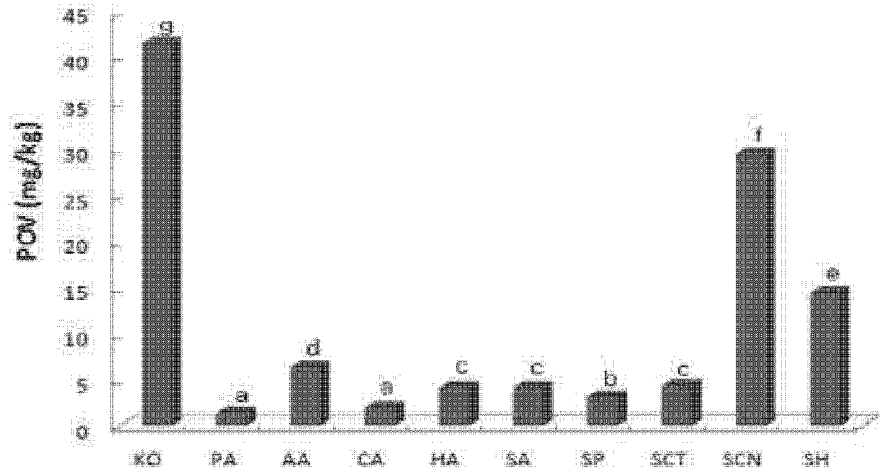
[청구항 5] 제 3 항에 있어서,
상기 오일의 과산화물가는 15ppm 이하인 것을 특징으로 하는 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일.

[청구항 6] 제 3 항에 있어서,
상기 오일은 아스타잔틴 함량이 10 내지 25 ppm 인 것을 특징으로 하는 저불소, 저산가, 저과산화물가 및 고아스타잔틴 크릴 오일.

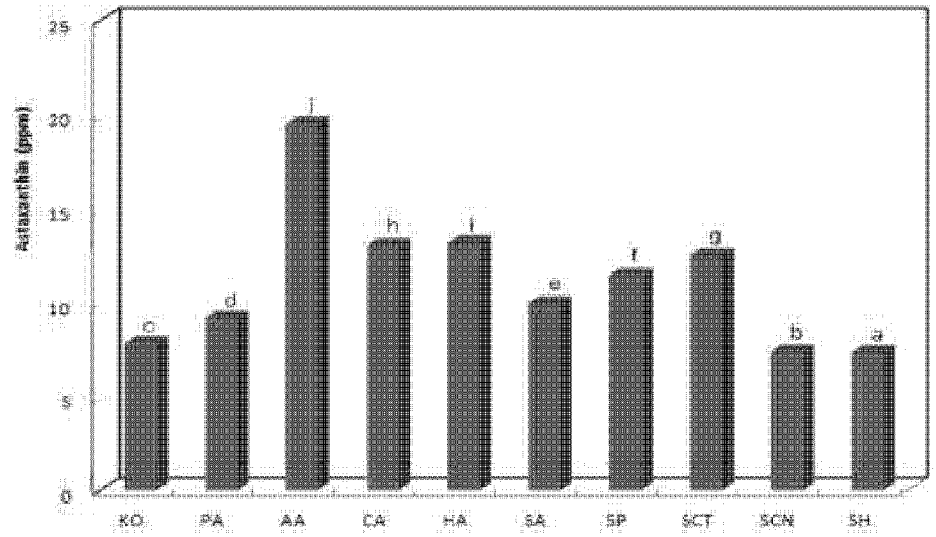
[Fig. 1]



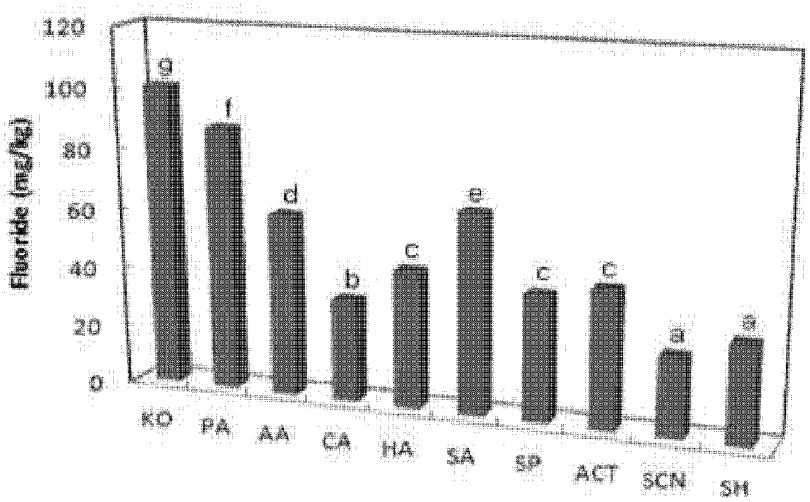
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]


Fluoride (mg/kg)
120
100
80
60
40
20
0
g
f
d
b
c
e
c
c
a
a
KO
PA
AA
CA
HA
SA
SP
ACT
SCN
SH

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23D 9/00(2006.01)i, A23L 1/33(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23D 9/00; A61P 29/00; A23L 1/327; A23L 1/33; A61K 35/56; C09B 61/00; C11B 1/10; A23J 1/04; A23L 1/015

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: krill, pulverization, oil, citric acid, acetic acid, sodium phosphate, sodium citric acid, sodium hydroxide, solvent, stirring, heating, low-concentration fluoride, low-acid-value, low peroxide, high astaxanthin, hexane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0951727 B1 (U-MAX CO., LTD.) 07 April 2010 See abstract; claim 1.	1-6
Y	KR 10-1174474 B1 (REPUBLIC OF KOREA(NATIONAL FISHERIES RESEARCH AND DEVELOPMENT INSTITUTE)) 22 August 2012 See abstract; claims 1 and 2; paragraph [0007].	1-6
A	WO 90-05765 A1 (MIKALSEN) 31 May 1990 See abstract; claims 1-5.	1-6
A	KR 10-1045258 B1 (DAE DUCK FRD CO,. LTD) 30 June 2011 See abstract; claims 1-9.	1-6
A	KR 10-2011-0107615 A (SNU R&DB FOUNDATION) 04 October 2011 See abstract; claims 1-20.	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 AUGUST 2014 (25.08.2014)	**26 AUGUST 2014 (26.08.2014)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2013/011767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0951727 B1	07/04/2010	KR 10-2010-0037066 A	08/04/2010
		WO 2010-038964 A2	08/04/2010
		WO 2010-038964 A3	29/07/2010
KR 10-1174474 B1	22/08/2012	NONE	
WO 90-05765 A1	31/05/1990	AT 205516 T	15/09/2001
		AU 4637789 A	12/06/1990
		AU 635910 B2	08/04/1993
		BR 8907780 A	27/08/1991
		DE 58909883 D1	24/01/2002
		EP 0444103 A1	04/09/1991
		EP 0444103 A1	28/01/1998
		EP 0444103 B1	12/09/2001
		FI 912419 A0	20/05/1991
		FI 912419 D0	20/05/1991
		FI 98485 B	27/03/1997
		FI 98485 C	10/07/1997
		JP 02-843669 B2	06/01/1999
		NO 176323 B	05/12/1994
		NO 176323 C	15/03/1995
		NO 885150 A	21/05/1990
		NO 885150 D0	18/11/1988
		NO 911884 A	21/05/1990
		NO 911884 D0	15/05/1991
		OA 9497 A	15/11/1992
		RU 2050388 C1	20/12/1995
		US 05210186 A	11/05/1993
		WO 90-05765 A1	31/05/1990
KR 10-1045258 B1	30/06/2011	CA 2827085 A1	16/08/2012
		EP 2674034 A1	18/12/2013
		US 2013-0274496 A1	17/10/2013
		US 8624046 B2	07/01/2014
		WO 2012-108593 A1	16/08/2012
KR 10-2011-0107615 A	04/10/2011	EP 2586449 A2	01/05/2013
		US 2013-0095142 A1	18/04/2013
		WO 2011-119011 A2	29/09/2011
		WO 2011-119011 A3	26/04/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/011767

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

A23D 9/00(2006.01)i, A23L 1/33(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

A23D 9/00; A61P 29/00; A23L 1/327; A23L 1/33; A61K 35/56; C09B 61/00; C11B 1/10; A23J 1/04; A23L 1/015

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:크릴, 분쇄, 오일, 시트르산, 아세트산, 소듐인산, 소듐시트르산, 수산화나트륨, 용매, 교반, 가열, 저불소, 저산가, 저과산화물, 고아스타잔틴, 헥산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0951727 B1 (주식회사 유맥스) 2010.04.07 요약; 청구항 1 참조.	1-6
Y	KR 10-1174474 B1 (대한민국) 2012.08.22 요약; 청구항 1 및 2; 단락 [0007] 참조.	1-6
A	WO 90-05765 A1 (MIKALSEN) 1990.05.31 요약; 청구항 1-5 참조.	1-6
A	KR 10-1045258 B1 (대덕에프알디(주)) 2011.06.30 요약; 청구항 1-9 참조.	1-6
A	KR 10-2011-0107615 A (서울대학교산학협력단) 2011.10.04 요약; 청구항 1-20 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 08월 25일 (25.08.2014)	2014년 08월 26일 (26.08.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/011767

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0951727 B1	2010/04/07	KR 10-2010-0037066 A	2010/04/08
		WO 2010-038964 A2	2010/04/08
		WO 2010-038964 A3	2010/07/29
KR 10-1174474 B1	2012/08/22	없음	
WO 90-05765 A1	1990/05/31	AT 205516 T	2001/09/15
		AU 4637789 A	1990/06/12
		AU 635910 B2	1993/04/08
		BR 8907780 A	1991/08/27
		DE 58909883 D1	2002/01/24
		EP 0444103 A1	1991/09/04
		EP 0444103 A1	1998/01/28
		EP 0444103 B1	2001/09/12
		FI 912419 A0	1991/05/20
		FI 912419 D0	1991/05/20
		FI 98485 B	1997/03/27
		FI 98485 C	1997/07/10
		JP 02-843669 B2	1999/01/06
		NO 176323 B	1994/12/05
		NO 176323 C	1995/03/15
		NO 885150 A	1990/05/21
		NO 885150 D0	1988/11/18
		NO 911884 A	1990/05/21
		NO 911884 D0	1991/05/15
		OA 9497 A	1992/11/15
		RU 2050388 C1	1995/12/20
		US 05210186 A	1993/05/11
		WO 90-05765 A1	1990/05/31
KR 10-1045258 B1	2011/06/30	CA 2827085 A1	2012/08/16
		EP 2674034 A1	2013/12/18
		US 2013-0274496 A1	2013/10/17
		US 8624046 B2	2014/01/07
		WO 2012-108593 A1	2012/08/16
KR 10-2011-0107615 A	2011/10/04	EP 2586449 A2	2013/05/01
		US 2013-0095142 A1	2013/04/18
		WO 2011-119011 A2	2011/09/29
		WO 2011-119011 A3	2012/04/26