



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0069748
(43) 공개일자 2018년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23C 9/15 (2006.01) A23C 9/16 (2006.01)
A23L 33/00 (2016.01)
(52) CPC특허분류
A23C 9/1508 (2013.01)
A23C 9/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0173513
(22) 출원일자 2017년12월15일
심사청구일자 2017년12월15일
(30) 우선권주장
1020160171969 2016년12월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이광원
서울특별시 송파구 송파대로 111, 파크하비오104동 401호(문정동, 파크하비오)
양성용
서울특별시 구로구 신도림로 87, 109동 1401호(신도림동, 신도림1차동아아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김순웅

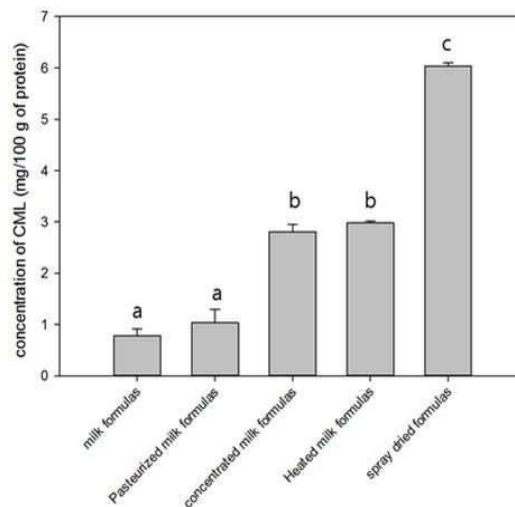
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 조제 분유의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 조제 분유의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 제조 방법은 조제 분유의 중간 당화 산물 또는 최종 당화 산물을 효과적으로 억제할 수 있어, 조제 분유, 가공 식품류, 유제품류 등과 같은 식품 산업 분야에 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A23L 33/40 (2016.08)

(72) 발명자

이현민

경기도 수원시 팔달구 갯매산로21번길 15, 402호(매산로2가, 솔하우스)

김용기

경기도 용인시 기흥구 서천동로21번길 11-22, 605동 1304호 (서천동, 서천2차 아이파크)

권정일

경기도 오산시 대원로 70, 513동 1601호(원동, 오산운암5단지 주공아파트)

오준구

경기도 안양시 만안구 연현로79번길 20, 101동 1302호(석수동, 석수두산위브아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1545011475

부처명 농림축산식품부

연구관리전문기관 농림수산식품기술기획평가원

연구사업명 고부가가치식품기술개발사업

연구과제명 조제분유 생산단계 당화산물 생성 제어를 통한 품질관리 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교산학협력단

연구기간 2015.11.28 ~ 2016.11.27

명세서

청구범위

청구항 1

조제 분유를 제조하는 방법에 있어서,

분무 건조 단계에서 149 내지 199℃의 건조 가스를 24 내지 34 m³/h로 주입하는 것 및 조유를 342 내지 803 mL/h로 주입하는 것을 포함하는 조제 분유 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

당화 산물은 N-카르복시메틸리신, N-카르복시에틸리신 및 히드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것인, 조제 분유 제조 방법.

청구항 3

조제 분유 제조 과정 중 분무 건조 시에 149 내지 199℃의 건조 가스를 24 내지 34 m³/h로 주입하는 것 및 조유를 342 내지 803 mL/h로 주입하는 것을 포함하는 조제 분유의 당화 산물 생성 억제 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 조제 분유의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 조제분유는 영유아들이 섭취하는 식품으로 모유를 먹을 수 없거나, 영양 보충의 목적을 위해 우유의 영양소를 기본으로 하며, 그 외에 영유아에 필요한 각종 영양소를 첨가하여 만든 식품이다. 조제 분유 제조 방법 중, 미생물학적 안전성과 제품의 보존성을 높이기 위해 살균, 농축 및 건조와 같은 열처리 단계는 필수이며, 이러한 방법을 통하여 유통기한을 수개월로 연장할 수 있다. 하지만, 고온의 열처리와 건조, 긴 저장기간은 식품 성분의 화학적 반응을 야기할 수 있으며, 그 중 대표적인 화학적 반응이 당화 반응이다.

[0003] 상기 당화 반응은 마이알 반응(Maillard Reaction)이라고도 알려져 있으며, 당과 단백질 사이의 비효소적 갈변 반응으로 일어나게 된다. 식품을 통하여 섭취된 다양한 종류의 단백질과 당은 체내에서 당화 반응을 통하여 최종 당화 산물을 형성하게 되며, 생성된 다양한 최종 당화 산물은 세포막의 특정 단백질과 반응하고 활성 산소종의 생성을 촉진하고, 다양한 유전자의 발현을 증가시켜 여러 가지 신호전달 체계를 활성화시킴으로써 세포 내 염증반응에 관여한다.

[0004] 상기 최종 당화 산물은 식품 제조 과정에서 뿐만 아니라 식품을 통해 흡수된 당과 단백질의 반응으로 체내에서도 생성되는 것으로 알려져 있다. 하지만, 성인보다 면역력과 신진대사가 불안한 영유아의 경우 식품을 통해 흡수되거나 또는 체내에서 생합성된 당화 산물에 의해 위험에 노출될 우려가 있으므로, 당화 산물의 생성 억제는 최근 중요한 이슈로 떠오르고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 조제 분유 제조 방법 중에 당화 산물 농도가 급증하는 단계를 찾아내고, 해당 단계의 조건을 조절하여 당화 산물 생성이 억제된 조제 분유 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은 원료 혼합, 살균, 농축, 열 혼합 및 분무 건조로 구성된 조제 분유 제조 방법 중 분무 건조 단계에서 당화 산물 농도가 가장 많이 증가하는 것을 확인하고, 분무 건조 단계의 조건을 조절하면 당화 산물 생성을 억제할 수 있다는 점에 착안하여, 당화 산물 생성이 억제된 조제 분유의 제조 방법을 제안하였다.

[0007] 따라서, 본 발명은 조제 분유를 제조하는 방법에 있어서, 분무 건조 단계에서 149 내지 199℃의 건조 가스를 24 내지 34 m³/h로 주입하는 것 및 조유를 342 내지 803 mL/h로 주입하는 것을 포함하는 조제 분유 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 조제 분유 제조 방법을 이용하는 경우, 분무 건조 단계에서 조유의 열 손상을 줄여 당화 반응을 억제시킬 수 있다.

[0009] 본 발명에 따른 조제 분유 제조 방법을 이용하는 경우, 당화 산물 생성을 억제시킬 수 있어 조제 분유 생산 방법 전반에 광범위하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 각 단계 후 시료에 포함된 CML 농도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 분무 건조 단계에서 건조 가스의 온도 (X1), 시료(조유)의 주입속도 (X2) 및 건조 가스 주입량 (X3)에 따른 형광도 (Y1)를 나타낸 반응표면 분석 그래프이다.

도 3는 분무 건조 단계에서 건조 가스의 온도 (X1), 시료(조유)의 주입속도 (X2) 및 건조 가스 주입량 (X3)에 따른 중간 당화 산물인 HMF의 생성량(Y2)을 나타낸 반응표면 분석 그래프이다.

도 4는 분무 건조 단계에서 건조 가스의 온도 (X1), 시료(조유)의 주입속도 (X2) 및 건조 가스 주입량 (X3)에 따른 최종 당화 산물인 CML의 생성량(Y3)을 나타낸 반응표면 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 조제 분유를 제조하는 방법에 있어서, 분무 건조 단계에서 149 내지 199℃의 건조 가스를 24 내지 34 m³/h로 주입하는 것 및 조유를 342 내지 803 mL/h로 주입하는 것을 포함하는 조제 분유 제조 방법에 관한 것이다.

[0012] 통상적인 조제 분유는 원료 혼합 단계, 살균 처리 단계, 원료 농축 단계, 열 혼합 단계 및 분무 건조 단계 거쳐 제조된다. 본 발명에 있어서, 조제 분유 제조 방법은 원료 혼합 단계, 살균 처리 단계, 원료 농축 단계, 열 혼합 단계 및 분무 건조 단계를 포함할 수 있으나, 조제 분유 제조 방법에 관한 기술분야에서 사용되는 추가적인 단계를 더 포함하여도 무방하며, 각 단계의 순서에는 제약이 없다. 상기 단계 중 선택된 2개 이상의 단계는 동시에 수행될 수 있으며, 상기 단계 중 선택된 1개 이상의 단계는 2회 이상 반복 수행되는 것일 수 있고, 동일하거나 상이한 조건에서 반복 수행되는 것일 수 있다. 조제 분유의 제조 방법을 구성하는 각 단계를 수행한 후에는 조유 또는 분유에 포함된 당화 산물의 농도가 증가할 수 있다. 조제 분유 제조 방법 중 분무 건조 단계를 거치는 경우에 조유 또는 분유에 포함된 당화 산물의 농도가 가장 많이 증가할 수 있다.

[0013] 본 발명에 있어서, 분무 건조는 시료를 뜨거운 바람 중에 분무 분산시켜 열풍으로 반송시키면서 급속 건조시켜 분말 상태의 시료를 얻는 건조 단계를 의미한다. 여기서 시료는 액체이거나 고체와 액체의 혼합물일 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 분무 건조의 조건 중 건조가스의 온도가 199℃보다 더 높아지면, 당화 산물의 농도가 높아지는 문제점이 발생하며, 149℃보다 더 낮게 설정하면 분말이 건조되지 않는다. 건조 가스를 34 m³/h보다 높은 속도로 주입하면, 생성된 당화 산물의 농도가 주입하는 건조 가스의 주입 속도에 비례하여 증가하는 현상이 발생하고, 24 m³/h보다 낮은 속도로 주입하면, 조유가 제대로 분말화되지 않는다. 분무 건조 단계에서 조유를 803 mL/h보다 더 높은 속도로 주입하면 분말이 제대로 건조되지 않고 덩어리를 형성하는 문제가 발생하며, 342 mL/h보다 더 낮은 속도로 주입하면 건조가스에 노출되는 시간이 지나치게 늘어나게 되어, 당화 산물의 생성을 제대로 억제할 수 없게 된다. 주입하는 조유의 온도는 상온일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 "당화 산물"은 단백질의 리신 잔기 등의 아미노산 그룹과 환원당이 효소의 작용 없이 일어나는 반응으로 생성된 산물을 의미한다. 상기 반응을 비효소적 당화 반응이라고도 하며, 당화 산물의 생성

은 생체고분자들의 기능 손상을 의미하는 것이다. 본 발명에 있어서 당화 산물은 체내에서는 혈액 중 포도당이나 포도당의 분해산물과 헤모글로빈, LDL, collagen 등과 같은 여러 단백질 성분과 반응하여 다양한 종류의 최종 당화 산물을 생성할 수 있는 것이다. 여기서, 최종 당화 산물은 일단 생성이 되면 혈당이 정상으로 회복되어도 분해되지 않고, 단백질 생존 기간 동안 혈중이나 조직에 축적된다. 축적된 최종 당화 산물은 단백질과 가교 결합을 형성하고 최종 당화 산물 수용체(receptor for AGEs, RAGE)와 상호작용함으로써 염증세포를 축적시키는 것일 수 있다. 본 발명에 있어서 당화 산물은 당뇨병, 동맥 경화, 만성 신장 질환 및 알츠하이머와 같은 퇴행성 질병의 요인이 되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명에 있어서 당화 산물은 중간 당화 산물 (glycation intermediates) 및 최종 당화 산물 (glycation endproducts(AGEs))을 모두 포함하는 개념이다. 본 발명에 있어서 당화 산물은 N-카르복시메틸리신, N-카르복시에틸리신 및 히드록시메틸푸르푸랄로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것일 수 있다. 여기서, N-카르복시메틸리신 (N ϵ -Carboxymethyllysine(CML)) 및 히드록시메틸푸르푸랄 (Hydroxymethylfurfural(HMF))은 각각 조제 분유 제조 과정에서 생성되는 대표적인 최종 당화 산물 및 중간 당화 산물에 해당한다.

[0017] 또한, 본 발명은 조제 분유 제조 과정 중 분무 건조 시에 149 내지 199℃의 건조 가스를 24 내지 34 m³/h로 주입하는 것 및 조유를 342 내지 803 mL/h로 주입하는 것을 포함하는 조제 분유의 당화 산물 생성 억제 방법에 관한 것이다.

[0019] 실험예 및 실시예

[0020] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0022] 실험예. 조제 분유 제조 방법 중 당화 산물이 생성되는 단계 선별

[0023] 혼합된 조유, 살균된 조유, 농축된 조유, 열 혼합된 조유 및 분무건조된 분유에 포함된 CML의 농도를 측정하여 각 단계별 당화 산물 생산량을 확인하였다(도 1). CML의 분석은 HPLC로 진행하였으며, 표 1은 당화 반응 생성물의 양을 측정하기 위한 분석 조건을 나타낸 것이다.

표 1

instrument	condition
Detector	Fluorescence detector
Column	YMC-Triart C18 (4.6 × 50 mm, S-5 μm, Analytical column)
	Solvent A: 0.05% TFA in water
	Solvent B: Methanol
Mobile phase	Time(min)
	% of solvent B
	0
	40
	10
	70
	18
	70
	19
	100
	21
	100
	21.5
	0
	25
	0
	26
	40
	30
	40
Flow rate	1.0 mL/min
Wavelength	Excitation 340 nm, emission 455 nm
Injection volume	20 μL

[0024]

[0025]

도 1에 나타난 것과 같이, 농축 단계에서 CML 농도가 전 단계 대비 218% 증가하여 가장 많이 증가된 것을 확인하였고, 이어서 분무 건조 단계가 전 단계 대비 96%의 증가한 것을 확인하였다. 살균 단계 및 열 혼합 단계는 각각 전 단계 대비 13.5%, 12.3% 증가한 것을 확인하였다. 이전 단계 대비 CML 농도 증가율은 농축 단계에서 가장 높게 나타났으나, CML 농도 자체가 가장 많이 증가한 단계는 분무 건조 단계로 확인되었다.

[0026]

분무 건조 단계는 조제 분유를 제품화 하기 전에 분말로 만드는 가장 중요한 단계로서, 분말화가 잘 되었는지 여부는 곧 제품의 질과 직결되는 문제에 해당한다. 본 발명자들은 조유를 제대로 분말화시킬 수 있으면서도, 당화 산물 생성을 억제시키기 위해 다음 실시예에서 당화 산물 생성 억제를 위한 분무 건조 단계의 구체적인 조건을 확인하였다.

[0028]

실시예 1. 반응표면 분석을 통한 최적의 분무 건조 조건 산출

[0029]

중심 합성 계획법에 따라 분무 건조 실험 조건을 아래 표 2와 같이 17구간으로 설정하였다. 중심 합성 계획법을 이용하면 종속변수를 원하는 목표치로 설정한 뒤 독립변수를 다양하게 조절하면서 통계적 기법을 통해 원하는 최적의 독립변수 값(범위)을 산출할 수 있다.

[0030]

독립변수로 주입가스 온도(X1), 시료(조유)주입 속도(주입률)(X2) 및 건조가스 주입 속도(주입률)(X3)를 설정하였다. Buchi Mini Spray Dryer B-290를 이용하여, X1은 148.77 내지 199.23℃로 조절하고, X2 및 X3은 기기상에서 각각의 주입률을 조절하면서 종속 변수를 확인하였다. 구체적으로, X2는 기기상에서 63 내지 97%, X3은 기기상에서 63 내지 97% 범위로 조절하면서 종속변수를 확인하였다. Buchi Mini Spray Dryer B-290에서 주입률을 표시한 %단위는 표준화 계산 이후에 다음과 같이 환산하여 건조 가스 및 조유의 주입 속도를 SI 단위로 얻을 수 있다.

[0031] X2 : $y = 14x541$ (여기서, x는 기기상 %단위로 표시되는 값, y는 mL/h 단위로 환산된 값)

[0032] X3 : $y = 0.3x+5$ (여기서, x는 기기상 %단위로 표시되는 값, y는 m³/h 단위로 환산된 값)

[0033] 독립변수에 영향을 받는 종속변수는 형광도 (Fluorescence intensity)(Y1), HMF의 농도(Y2) 및 CML의 농도(Y3)이고, 이를 각각 X1 내지 X3에 대한 Yn (n=1~3)값으로 3차원 그래프화시켜 표준화하였다. 시료의 형광도는 당화 산물의 농도에 비례하여 나타나므로, 형광도를 측정하여 당화 산물 생성 정도를 파악할 수 있다.

표 2

Exp. no.	Independent variables		
	건조 가스 주입 온도	조유 주입률 (%)	건조 가스 주입률
	(°C)(X1)	(X2)	(X3)
1	159	70	70
2	189	70	70
3	159	90	70
4	189	90	70
5	159	70	90
6	189	70	90
7	159	90	90
8	189	90	90
9	148.77	80	80
10	199.23	80	80
11	174	63.18	80
12	174	96.82	80
13	174	80	63.18
14	174	80	96.82
15	174	80	80
16	174	80	80
17	174	80	80

[0034]

[0035] 최적의 조건을 찾기 위해 Minitab statistical software (Version13, Minitab Inc., State College, PA, US A)를 사용하였으며, 상기 독립변수가 종속변수에 미치는 영향을 알아보기 위해 Maple software(Maple 7, Waterloo Maple Inc., Waterloo, ON, Canada)를 사용하여 반응표면 분석 그래프로 나타내었다(도 2 내지 4). 형광도는 excitation 370 nm/emission 440 nm의 파장을 이용하여 측정하였고, 아래 표 3의 조건에서 HMF를 확인하였다.

표 3

instrument	condition												
Detector	Diode-array detector												
Column	YMC-Triart C18 (4.6×50 mm, S-5 μ m, Analytical column)												
Mobile phase	Solvent A : 0.05% TFA in water Solvent B : Methanol												
	<table> <tr> <th>Time (min)</th><th>% of solvent B</th></tr> <tr> <td>0</td><td>0</td></tr> <tr> <td>20</td><td>100</td></tr> <tr> <td>25</td><td>100</td></tr> <tr> <td>26</td><td>0</td></tr> <tr> <td>30</td><td>0</td></tr> </table>	Time (min)	% of solvent B	0	0	20	100	25	100	26	0	30	0
Time (min)	% of solvent B												
0	0												
20	100												
25	100												
26	0												
30	0												
Flow rate	1.0 mL/min												
Wavelength	280 nm												
Injection volume	40 μ L												

[0036]

[0037]

검사결과에 대한 통계적인 유의성 검정은 SAS ver. 9.4 (SAS Institute, Cary, NC, USA)를 이용하여 Duncan's multiple range test로 유의수준 5% 이내로 각 평균값에 대한 유의적 차이를 검증하였다. 데이터는 평균값과 표준편차를 이용하여 나타내었다.

[0038]

각 요인을 확인한 결과, 분무 건조 단계에서 건조 가스 주입 온도는 149 내지 199℃로 나타나고, 건조 가스 및 조유 주입 속도는 각각 24 내지 34 m³/h 및 342 내지 803 mL/h가 최적 조건으로 나타났으며, 바람직하게는 건조 가스 온도가 148.7℃이고, 건조 가스 및 조유 주입 속도가 각각 28.6 m³/h 및 342.4 mL/h일 때 최적 조건임을 확인하였다. 본 반응표면 분석법을 계획한 결과값은 결정계수(R-square)가 0.79로 0.5 이상을 나타내어 신뢰성을 가지는 결과로 나타남을 확인하였다.

[0039]

상기 표 2의 중심합성 계획을 토대로 1번 내지 17번까지의 실험결과를 도출하여 그 결과값을 도2 내지 4와 같이 그래프로 나타낼 수 있으며, 그래프를 이용하여 이론적인 최적 조건을 산출하였다. 상기 분무 건조 조건에 따라 조유를 분무 건조하는 경우, 분무 건조 전에 비해 Y1 내지 Y3은 각각 102.6%, 236.1%, 113.3% 증가될 것으로 예측하였고, 이론적인 최적 조건을 분무 건조 조건으로 대입한 경우에도 Y1 내지 Y3이 각각 103.3%, 250.4%, 121.8% 증가한 것으로 확인되었다 (이러한 결과는 도 1에서 확인한 결과 즉, 분무 건조 단계 후 당화 산물 농도가 96% 증가한 것과는 일치하지 않는 측면이 있는데, 96%는 실제 유업회사의 공장에서 대량생산된 샘플을 취해 실험한 것이고, 현재 자료는 실험실에서 lab scale의 분무 건조기를 이용하여 이를 구현하여 실험을 진행한 것에 따른 차이에서 비롯된 것이다). 따라서, 본 발명에 따른 분무건조 조건을 적용하여 조제 분유의 제조 시 기존의 방법으로 생산되는 조제 분유에 비하여 당화 산물의 생성이 억제됨을 알 수 있다.

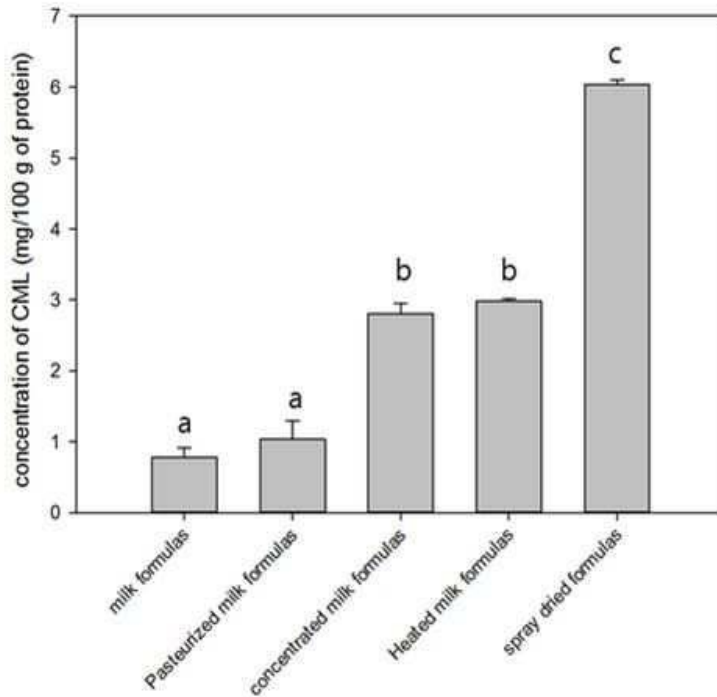
[0041]

이상과 같이 실시예를 통하여 본 발명을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실시예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야

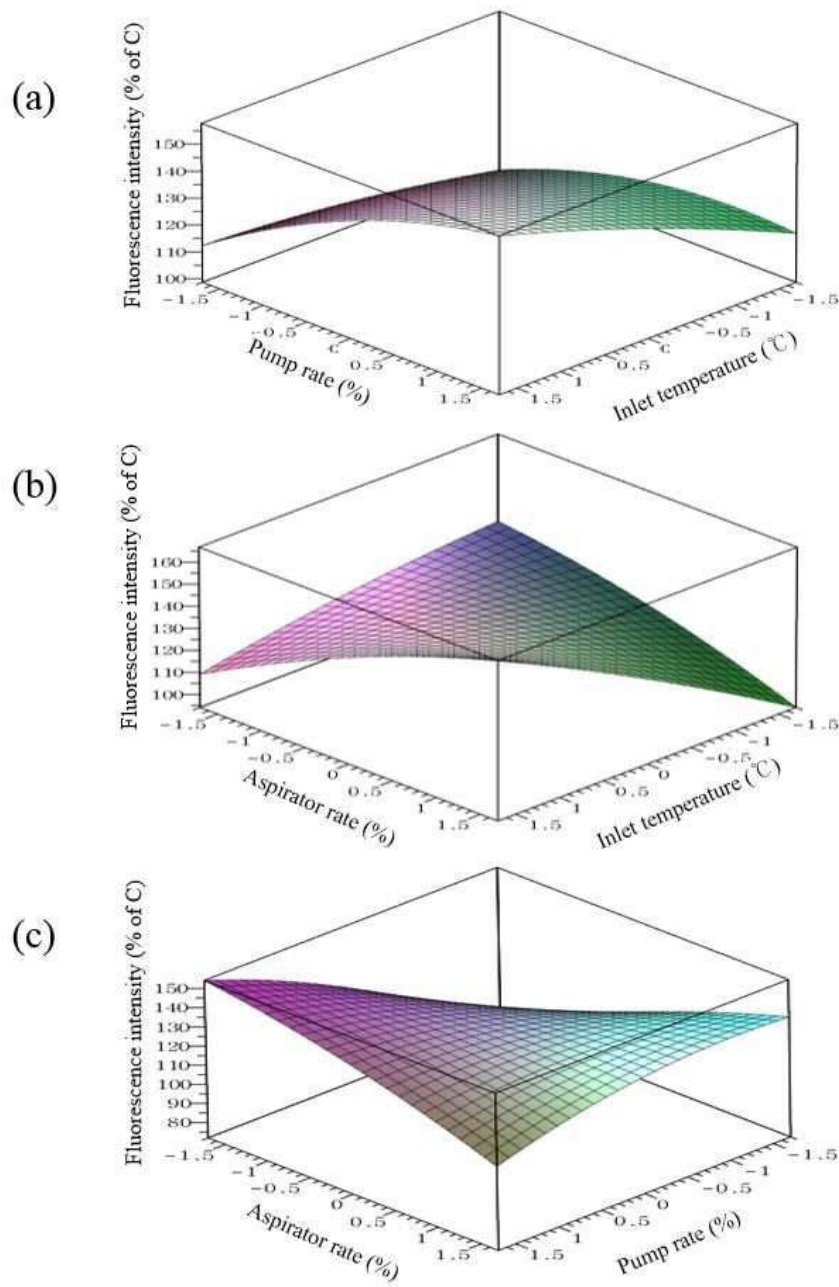
한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

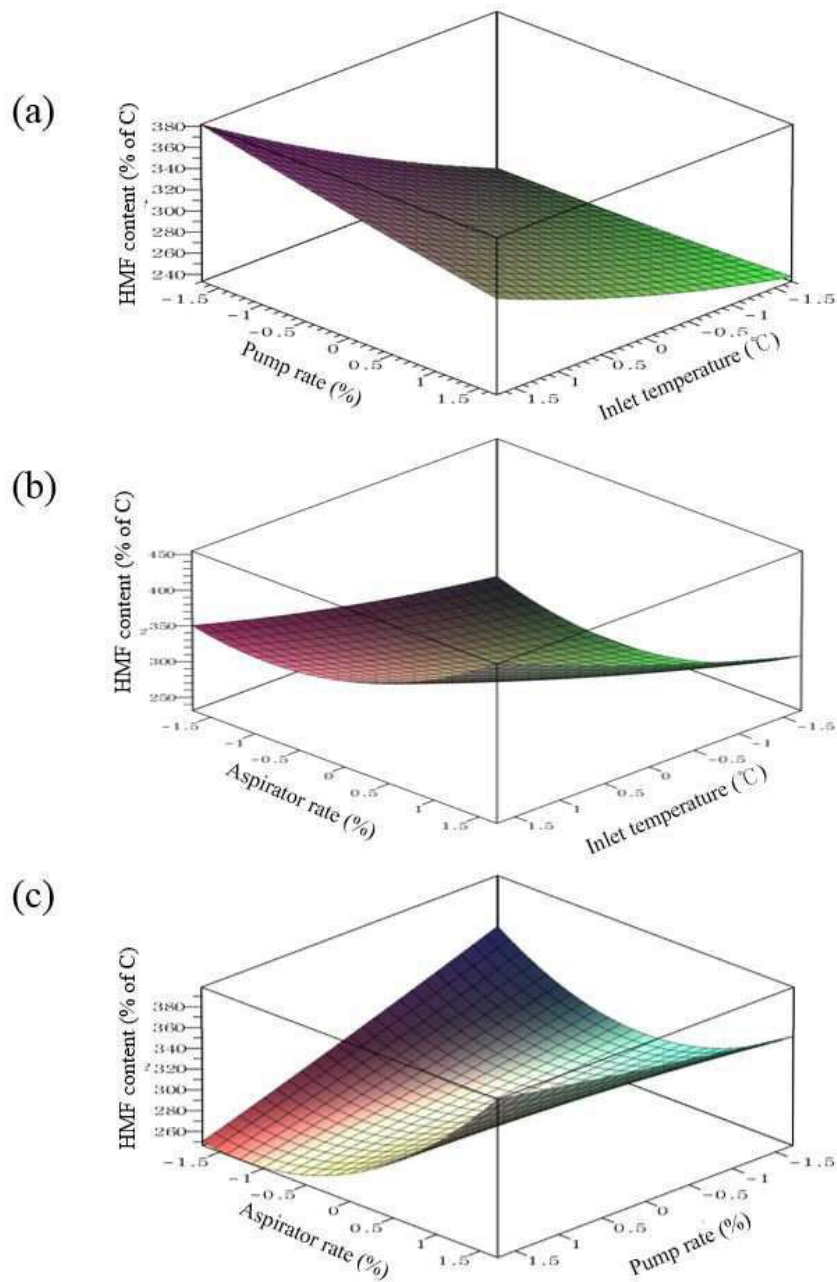
도면1



도면2



도면3



도면4

