(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0036154
(43) 공개일자 2018년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 19/00 (2016.01)
(52) CPC특허분류
A23L 19/07 (2016.08)
A23V 2002/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0126390
(22) 출원일자 2016년09월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
유상호
서울특별시 송파구 올림픽로 435, 219동 1401호(신천동, 파크리오)
(74) 대리인
특허법인태동

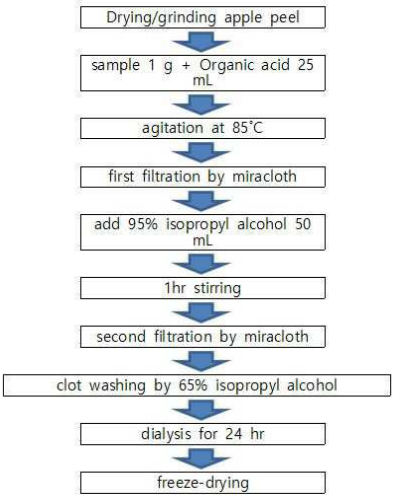
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **유기산을 이용하여 사과껍질로부터 고수율로 펙틴을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 전처리된 사과껍질로부터 유기산을 이용하여 고수율로 펙틴을 제조하는 방법에 관한 것으로, 널리 존재하고, 안전한 유기산을 활용하여 펙틴을 안전하게 고수율로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명은 펙틴의 추출원으로써 사과 가공 부산물인 사과 껍질을 사용하기 때문에, 폐기물로 처리되어야 하는 사과 껍질의 양을 줄일 수 있고, 저렴한 가격으로 펙틴을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
A23V 2250/5072 (2013.01)
A23V 2300/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 315063031HD030
부처명 농림축산식품부
연구관리전문기관 농림수산식품기술기획평가원
연구사업명 고부가가치식품기술개발사업
연구과제명 농산 부산물을 활용한 고점도 펙틴 소재 생산 및 가공적성 연구
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2015.10.12 ~ 2017.10.11

명 세 서

청구범위

청구항 1

동결건조한 후 1,250 mesh 이상의 입도(粒度)를 갖도록 초미세분쇄한 사과껍질 분말에 유기산을 가하여 추출하는 것을 특징으로 하는 펙틴의 추출 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기산은,

타르타르산(Tartaric acid), 말산(Malic acid) 및 시트르산(Citric acid) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 펙틴의 추출 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기산의 농도는,

0.1 ~ 1.0 M인 것을 특징으로 하는 펙틴의 추출 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기산은,

사과껍질 분말 1 중량부에 대해 5 ~ 50 중량부의 비율로 첨가하는 것을 특징으로 하는 펙틴의 추출 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 사과껍질로부터 고수율로 펙틴을 제조하는 방법에 관한 것으로써, 더욱 상세하게는 전처리된 사과껍질로부터 유기산을 이용하여 고수율로 펙틴을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 펙틴 (pectin)은 주로 식물 세포막이나 세포벽 사이에 존재하여 조직을 구성하는 역할을 한다. 펙틴은 갈락투론산 (galacturonic acid)이 직쇄상으로 α-1,4 결합을 한 구조를 가지며, 주변에 카르복시기, 메틸기, 유리산, 암모늄 등이 일부 결합하고 있는 형태이다.

[0004] 펙틴은 정유안정제, 고화방지제, 응고제, 유화제 등의 식품 첨가물로써 다양한 방면의 식품에 이용되고 있다. 또한, 식이섬유의 대표적 한 종류로써 정장작용, 대장암·변비질환 예방, 유해 콜레스테롤 저하 기능과 같은 여러 효능이 알려져 있다.

[0005] 여러 연구를 통해 펙틴의 효능이 알려지면서, 식품산업에서 펙틴의 효용가치와 그 이용량이 점차 늘고 있다. 이에 따라 국내의 펙틴 수입량은 해를 거듭할수록 증가하고 있다.

[0006] 한편, 사과의 부산물인 사과껍질의 폐기량은 사과의 섭취가 늘어남에 따라 증가하고 있는데, 사과껍질은 펙틴의 주요한 추출원이 될 수 있다. 사과 부산물을 활용한 펙틴 추출 방법을 더욱 발전시킨다면, 펙틴의 수입의존도를 낮춤과 동시에 부산물의 양을 줄일 수 있는 장점이 있을 것이다.

[0007] 다만, 기존에 알려진 펙틴의 추출 방법은 염산이나 EDTA와 같은 화학물질로 추출하는 것이기 때문에, 식품에 적용하기 어려운 문제가 있다. 또한, 열수추출과 같은 물리적 처리방법은 고비용이 소요되어 경제성을 맞추기 어려운 문제가 있다. 따라서, 위와 같은 문제점을 해결할 수 있는 새로운 펙틴 추출 방법의 개발이 요구되는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0282018호 (등록일자: 2000.11.23)에는, 엑소-폴리갈락트유로네이스를 이용한 사과박의 펙틴 추출 방법이 기재되어 있다.

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) The Korean Journal of Food And Nutrition Vol.9 No.4 pp.413-418에는, HCl 또는 효소에 의한 사과 세포벽 펙틴 추출 방법이 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명에서는 식품에 적용하기 어려운 강산이나 EDTA를 사용한 기존의 펙틴 추출 방법을 탈피하여, 식품에 널리 존재하고 안전한 유기산을 이용해 펙틴을 고수율로 추출할 수 있는 방법을 개발하여 제공하고자 한다.

[0012] 또한, 폐소재인 사과껍질을 펙틴의 추출원으로 사용하여 환경오염 문제 개선 및 추출비용 감소효과를 기대할 수 있는 친환경적 고효율 펙틴 추출 방법을 개발하여 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 동결건조한 후 동결건조한 후 1,250 mesh 이상의 입도(粒度)를 갖도록 초미세분쇄한 사과껍질 분말에 유기산을 가하여 추출하는 것을 특징으로 하는 펙틴의 추출 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 펙틴 추출 방법에 있어서, 상기 유기산은 바람직하게 타르타르산(Tartaric acid), 말산(Malic acid) 및 시트르산(Citric acid) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 펙틴 추출 방법에 있어서, 상기 유기산의 농도는 바람직하게 0.1 ~ 1.0 M인 것이 좋다.

[0017] 본 발명의 펙틴 추출 방법에 있어서, 상기 유기산은 바람직하게 사과껍질 분말 1 중량부에 대해 5 ~ 50 중량부의 비율로 첨가하는 것이 좋다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의할 경우, 기존의 식품에 적용하기 어려운 화학물질을 이용한 펙틴 추출 방법과 달리, 널리 존재하고 안전한 유기산을 활용하여 펙틴을 안전하게 고수율로 제조할 수 있다. 이와 같이 안전한 방법으로 추출한 본 발명의 펙틴은 식품 가공공정에 적극 사용할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 펙틴의 추출원으로써 사과 가공 부산물인 사과 껍질을 사용하기 때문에, 폐기물로 처리되어야

하는 사과 껍질의 양을 줄여 환경적인 효과와 더불어 저렴한 가격으로 펙틴을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 펙틴 추출 방법에 대한 대략적인 개요도이다.

도 2a 와 2b는 시료로 사용할 사과껍질에 있어서, 다양한 전처리방법으로 수율을 확인하고 비교한 그림이다.

도 3은 각 유기산의 농도별 pH를 나타낸 값이다.

도 4는 유기산의 종류별, 농도별 펙틴의 수율을 비교한 그림이다.

도 5는 HCl과 유기산으로 추출한 펙틴의 Mw, Mp, Mn 값을 나타낸 것이다.

도 6은 유기산으로 추출한 펙틴의 구성당을 HPAEC(High Performance Anion-Exchange Chromatography)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 7과 8은 각 조건별로 추출한 펙틴의 구성당을 비교 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 동결건조한 후 동결건조한 후 1,250 mesh 이상의 입도(粒度)를 갖도록 초미세분쇄한 사과껍질 분말에 유기산을 가하여 추출하는 것을 특징으로 하는 펙틴의 추출 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 펙틴 추출 방법은 보다 구체적으로, 도 1의 순서에 의해 수행될 수 있다. 도 1은 본 발명의 펙틴 추출 방법에 대한 대략적인 개요도이다. 이를 설명하자면 하기와 같다.

[0025] ① 사과껍질을 동결건조한 후, 동결건조한 후 1,250 mesh 이상의 입도(粒度)를 갖도록 초미세분쇄처리한다. 일예로는 1,250 ~ 12,500 mesh의 입도를 갖도록 초미세분쇄처리 할 수 있다.

[0026] ② 초미세분쇄처리한 사과껍질에 유기산을 분주한다. 상기 유기산은 바람직하게 타르타르산(Tartaric acid), 말산(Malic acid) 및 시트르산(Citric acid) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 또한, 상기 유기산의 농도는 바람직하게 0.1 ~ 1.0 M인 것이 좋다. 또한, 상기 유기산은 바람직하게 사과껍질 분말 1 중량부에 대해 5 ~ 50 중량부의 비율로 첨가하는 것이 좋다.

[0027] ③ 85℃로 설정된 항온수조에서 2시간 반응시킨다.

[0028] ④ 미라클로스(miracloth)를 이용해 1차 여과한다.

[0029] ⑤ 1차 여과액에 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol, 바람직하게 95%)을 투입한다.

[0030] ⑥ 교반기를 이용하여 한 시간 동안 교반한다.

[0031] ⑦ 미라클로스를 이용하여 2차 여과를 수행한다.

[0032] ⑧ 2차 여과를 통해 걸러진 점질물을 이소프로필 알코올 (바람직하게 65%)로 씻겨준다.

[0033] ⑨ 세척한 점질물은 투석막 (바람직하게 MWCO: 3,500)을 이용하여 24시간 투석을 진행한다.

[0034] ⑩ 투석 후 얻어진 물질을 동결건조하여 펙틴이 함유된 분말을 최종 수득한다.

[0035] 이상의 과정을 통해 수득한 분말의 펙틴 함량을 측정하였는데, 유기산을 이용하여 추출한 펙틴은 염산으로 추출한 펙틴에 비하여 갈락투론산의 함량이 낮으며, 다른 중성당들의 비율이 비교적 높은 편으로 나타났다.

[0036] 이와 같은 결과로 인해, 염산 추출법으로 추출하는 것보다 본 발명의 유기산 추출법으로 추출한 것이 펙틴의 구조가 덜 파괴 되어 추출되는 것으로 확인할 수 있었다.

[0037] 또한, 염산 추출법보다 본 발명의 유기산 추출법으로 추출한 펙틴의 분자량이 10배가량 더 높게 측정되어, 유기산 추출 시에 고분자 펙틴이 추출됨을 알 수 있었다.

[0038] 이하, 본 발명의 내용을 하기 실시예 및 실험예를 통하여 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니고, 그와 등가의 기술적 사상의 변형까지를 포함한다.

[0040] **[실시예 1 : 건조방식(열풍, 냉동건조) 및 미세분말 입자 크기에 따른 펙틴 추출 수율 분석]**

[0041] 유기산으로 펙틴을 추출하기에 앞서, 추출에 이용할 사과껍질의 전처리 방법의 선택을 위하여 건조방식(열풍, 냉동건조), 분쇄입자 크기(미세, 초미세분쇄)의 변화를 주고, 염산 추출 방법을 통해 펙틴의 추출 수율을 비교하였다 (도 2a 및 2b).

[0042] 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 사과껍질을 동결건조한 후 초미세분쇄를 하였을 때 가장 높은 추출량을 나타내었다. 도 2a와 2b는 시료로 사용할 사과껍질에 있어서, 다양한 전처리방법으로 수율을 확인하고 비교한 그림이다.

[0043] 따라서, 하기 유기산을 이용한 펙틴 추출 시, 사과껍질 시료의 전처리는 동결건조 후 초미세분쇄를 처리하여 사용하는 것으로 결정하였다.

[0045] **[실시예 2: 펙틴 추출에 사용할 유기산 선택]**

[0046] 동결건조 후 1,250 mesh로 초미세분쇄 처리한 사과껍질 가루 1 g에 유기산(Tartaric acid, Malic acid, Citric acid) 각각을 농도별(1.0 M, 0.5 M, 0.1 M)에 따라 25 mL 첨가하여 9개의 샘플을 준비하였다. 이때, HCl(pH 1)의 pH와 비교하기 위하여 각 유기산의 농도별 pH를 측정해 보았다 (도 3). 도 3은 각 유기산의 농도별 pH를 나타낸 값이다.

[0047] 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 유기산 별 pH는 농도가 높을수록 낮게 나타났다. 이와 같은 결과로부터, 염산으로 추출할 때와 비슷한 결과가 나올 수 있을 것이라 예상할 수 있었기에 세 가지 유기산을 이용하여 추출을 시도하였다.

[0049] **[실시예 3 : 유기산을 이용한 펙틴 추출]**

[0050] 준비된 1 g의 동결건조 초미세분쇄 (1,250 mesh) 처리한 사과껍질에 상기 실시예 2에서 설정한 것으로써 농도를 달리한 세 가지 유기산을 각각 25 mL씩 분주하였다. 85℃로 설정된 항온수조에서 2시간 반응시킨 후 미라클로스(miracloth)를 이용해 1차 여과하였다. 여과액에 95% 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol) 50 mL을 투입하고 교반기를 이용하여 한 시간 동안 교반한 후 미라클로스를 이용한 2차 여과를 수행하였다. 2차 여과를 통해 걸러진 점질물을 65% 이소프로필 알코올로 씻겨주었다. 세척한 점질물은 투석막 (MWCO: 3,500)을 이용하여 24시간 투석을 진행하였다. 투석 후 얻어진 물질을 동결건조하여 펙틴 함량을 측정하였다 (도 4). 도 4는 유기산의 종류별, 농도별 펙틴의 수율을 비교한 그림이다.

[0051] 도 2와 4를 비교하여 알 수 있는 바와 같이, 유기산을 이용한 추출 방법은 염산추출 방법으로 추출한 펙틴 수율과 비슷하거나 더 높은 수율을 나타내었다.

[0053] **[실시예 4 : 추출한 펙틴소재의 이화학적 특성 분석]**

[0054] **4-1. 분자량 측정**

[0055] 염산을 이용하여 추출한 펙틴과 유기산을 이용하여 추출한 펙틴의 성상을 비교하기 위하여 분자량 측정을 진행하였다. 상기에서 여러 조건으로 추출한 펙틴 5 mg/mL 농도의 용액을 5 μm 사이즈로 여과하여 전처리하였다. 이 여과액은 HPSEC-MALS-RID(High Performance Size-Exclusion Chromatography Multi Angle Laser Light Scattering Reflective Index Detector)를 이용하여 0.6 mL/min의 속도로 3차 증류수를 흘려주어 분자량을 측정하였다 (도 5). 도 5는 HCl과 유기산으로 추출한 펙틴의 Mw, Mp, Mn 값을 나타낸 값이다.

[0056] 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 염산 추출법보다 본 발명의 유기산 추출법으로 추출한 펙틴의 분자량이 대부분 10배가량 더 높게 측정되어, 유기산 추출 시에 고분자의 펙틴이 추출됨을 알 수 있었다.

[0058] **4-2. 구성당 분석**

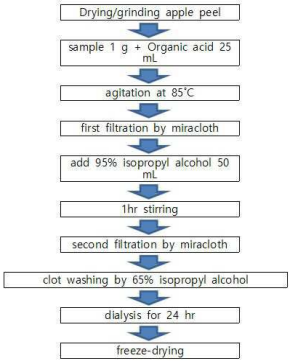
[0059] 펙틴의 기본 구성 성분인 갈락투론산 (Galacturonic acid)의 함량 및 구성당 성분 분석을 통하여 상기에서 다양한 방법으로 추출된 펙틴의 특성을 알아보았다(도 6, 도 7, 도 8). 도 6은 유기산으로 추출한 펙틴의 구성당을 HPAEC(High Performance Anion-Exchange Chromatography)로 분석한 결과를 나타낸 그림이고, 도 7과 8은 각 조건별로 추출한 펙틴의 구성당을 비교 분석한 결과를 나타낸 그림이다.

[0060] 도 6~8에서 알 수 있는 바와 같이, 유기산을 이용하여 추출한 펙틴은 염산으로 추출한 펙틴에 비하여 갈락투론산의 함량이 낮으며, 다른 중성당들의 비율이 비교적 높은 편으로 나타났다.

[0061] 이와 같은 결과로 인해, 염산 추출법으로 추출하는 것보다 본 발명의 유기산 추출법으로 추출한 것이 펙틴의 구조가 덜 파괴 되어 추출되는 것으로 확인할 수 있었다.

도면

도면1

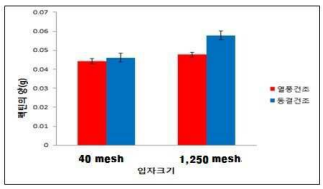


도면2a

	40 mesh 분쇄	1,250 mesh 초미세 분쇄
열풍건조	44.2 mg (4.42%)	47.7 mg (4.77%)
동결건조	46.1 mg (4.61%)	57.8 mg (5.78%)

추출량 (수율)

도면2b



도면3

유기산	농도 (M)	pH	농도 (M)	pH	농도 (M)	pH
Malic acid	0.1	2.25	0.5	1.90	1.0	1.76
Tartaric acid		2.07		1.67		1.59
Citric acid		2.14		1.73		1.48

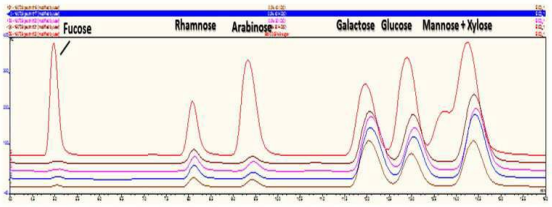
도면4

유기산	농도 (M)	추출량 (mg)	농도 (M)	추출량 (mg)	농도 (M)	추출량 (mg)
Malic acid	0.1	50.0 ± 0.5	0.5	55.6 ± 0.9	1.0	61.1 ± 8.4
Tartaric acid		53.6 ± 2.5		68.9 ± 0.2		65.7 ± 7.2
Citric acid		54.0 ± 3.0		68.0 ± 16.6		60.3 ± 5.4

도면5

	Mw	Mp	Mn
Sigma pectin (2 mg/mL)	4.10E+06	2.52E+05	7.50E+05
Malic acid (0.1 M)	1.17E+07	5.13E+05	1.40E+06
Malic acid (0.5 M)	1.35E+07	1.39E+06	2.85E+07
Malic acid (1 M)	1.02E+07	5.09E+05	7.15E+05
Tartaric acid (0.1 M)	7.63E+07	7.30E+07	6.37E+07
Tartaric acid (0.5 M)	1.10E+07	1.14E+06	2.59E+06
Tartaric acid (1 M)	1.08E+07	4.02E+05	1.15E+06
Citric acid (0.1 M)	1.60E+07	2.16E+06	3.35E+06
Citric acid (0.5 M)	1.37E+07	2.27E+06	3.65E+06
Citric acid (1 M)	1.43E+07	2.52E+05	9.76E+05
HCl 40mesh, 열풍건조	4.36E+08	3.65E+07	2.60E+08
HCl 40mesh, 동결건조	9.01E+06	6.98E+05	8.28E+05
HCl 미세분쇄, 열풍건조	7.89E+06	3.91E+05	4.48E+05

도면6



도면7

		Galacturonic acid	Fucose	Rhamnose	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	펙틴 내 담 함량
Sigma pectin (Control)		66.6	1.3	4.7	6.7	12.7	4.7	3.3	1.5 mg/mL
추출방법	HCl 추출	12.5	tracea ble	0.8	0.2	2.4	1.1	1.1	9.7 mg/mL
	유기산 추출	50.3	0.6	7.0	10.2	16.6	8.9	6.4	1.6 mg/mL
유기산 농도	0.1 M	46.5	1.2	7.6	12.8	17.4	9.3	5.2	1.7 mg/mL
	0.5 M	51.0	0.7	6.9	8.3	16.6	9.7	6.9	1.5 mg/mL
	1.0 M	56.1	0.7	6.1	5.4	16.2	8.8	6.8	1.5 mg/mL
유기산 종류	Malic acid	48.2	1.2	7.1	12.4	16.5	8.8	5.9	1.7 mg/mL
	Tartaric acid	51.6	0.7	7.2	8.5	16.3	9.2	6.6	1.5 mg/mL
	Citric acid	51.3	0.7	6.7	9.3	16.7	8.7	6.7	1.5 mg/mL

(소수 둘째자리 반올림)