

國產原藻의 前處理과정에 따른 寒天의 收率 및 品質特性

李瑞來·趙漢玉*·朴尙基

韓國原子力研究所 農業生化學研究室

(1975년 4월 18일 수리)

Extraction Yield and Quality Attributes of Agar from Domestic Seaweeds According to Various Pretreatments

by

Su-Rae Lee, Han-Ok Cho and Sang-Ki Park

Agricultural Biochemistry Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul

(Received April 18, 1975)

Abstract

Domestic seaweeds *Gracilaria verrucosa* collected from coastal areas of Namhae, Wando and Yeosoo, Korea were subjected to the examination of yield and quality of agar prepared according to various pretreatment conditions.

In alkali treatment at high temperature, higher alkali concentration for one-hour period at 90°C gave rise to higher yield of agar. In acid treatment, higher yield was obtained by higher acid concentration and longer treating period. Alkali treatment at room temperature gave rise to a slightly decreased yield at higher alkali concentration and longer treating time.

Total nitrogen and crude ash of agar samples were greatly decreased by pretreatments. Jelly strength, gelation ability, gelation point and viscosity of agar samples tended to increase as the alkali-treating condition of seaweed became stronger. It was shown that sulfur content of agar had a high negative correlation with jelly strength of its gel. Various alkali treatments of seaweed at room temperature showed no marked difference in agar quality and did not exhibit any good effect comparable to alkali treatment at high temperature.

서 른

寒天은 海藻類에서 얻어지는 粘質多糖類로서 최근 국

내에서는 연간 500톤이 생산되고 있다. 이중 輸出量은 360톤(300만불 상당) 정도로서 이 중에서 2/3는 재래적인 방법에 의한 自然寒天이고 나머지 1/3은 工業寒天

* 현재 首都女子師範大學 食品營養學科

의 형태이다. 연이나 工業寒天은 少量 수출되고 있고 경제적으로 유리한 입장에 있어야 함에도 불구하고 原藻공급, 製程工程 및 品質유지에 있어서 외국기술에 依存하는 바 크며 해결되어야 할 몇가지 문제점을 內包하고 있다.

국내에 있어서 寒天의 製程工程에 관한 연구는 매우 제한되어 있다. (1) 따라서 본 연구는 국내에서 수집되는 寒天原藻에 대하여 前處理過程을 개선함으로써 寒天의 抽出收率과 아울러 品質을 향상시키려는 意圖下에 착수되었으며 이에 그 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 海藻試料

국산原藻로서는 南海, 莞島, 麗水지방에서 수집한 꼬시래기 *Gracilaria verrucosa* (Hudson) Papenfuss를 사용하였다. 이들 원조는 충분히 水洗하여 헹감물을 제거시킨 후 2~3 cm 크기로 절단한 시료를 사용하였다.

2. 原藻의 전처리과정

전처리로서는 알칼리처리와 산처리과정이 있다. 알칼리처리는 원조 40 g을 한시간정도 물에 浸漬시킨 다음 물을 제거하고 이에 90°C 또는 실온으로 유지된 일정한 농도의 가성소오다 용액 1 l를 붓고 온도를 유지시켰으며 일정시간이 경과한 후 알칼리용액을 水洗에 의하여 제거하였다. 이와같이 처리한 원조에 일정한 농도의 산용액을 넣어 실온에서 浸漬시킨 다음 일정시간 후에 水洗에 의하여 산용액을 제거하였다.

3. 寒天의 추출방법

常壓抽出에 있어서는 전처리가 끝난 原藻에 증류수 또는 묽은 황산용액 (0.002%) 1 l를 넣고 가열 沸騰시켜 증발하는 수분을 適宜 보충시키면서 일정시간씩 煮熟추출하였다. 加壓추출에 있어서는 120°C autoclave에서 일정시간씩 가압추출하였다.

이와같이 얻은 煮熟추출액은 목면여도를 사용하여 압착기 (Carver Laboratory Press, model C)로 압착하고 한천용액은 실온에서 放冷한 후 -7°C에서 3시간 豫冷시킨 다음 -15°C에서 20시간 凍結시켰다. 이것을 꺼내어 天日에 의하여 자연응해시켜 탈수시킨 다음 가열, 응해, 응고, 동결, 탈수의 조작을 두번 반복함으로써 한천을 정제하고 60°C의 열풍건조기에서 건조 후 분쇄하였다. 이와같이 얻은 한천 제품의 水洗原藻(풍건물)에 대한 %를 收率로 표시하였다.

4. 한천의 理化學的 特性檢査

가) Gel화 온도

시료 1.5 g를 증류수 100 ml에 넣고 還流냉각하면서

가열응해하고 그 용액 6 ml씩을 직경 15 mm의 시험관에 分注하여 교반기가 장치된 45°C 항온조에 30분간 방치하였다. 다음 電源을 끄고 0.5°C 내려감에 따라서 응고 상태를 조사하여 응고해서 움직이지 않을 때의 온도를 gel화 온도로 하였다. (1)

나) Gel화 능력

시료를 100 ml의 증류수에 한시간 침지한 후 가열응해하고 그 용액 10 ml를 직경 15 mm의 시험관에 넣어 수직으로 세워서 20°C에서 20시간 방치, 냉각하였다. 그 후 가만히 수평으로 쓰러뜨렸을 때 표면이 傾斜되지 않고 고정되기까지의 용액의 최저농도 (%)를 gel화 능력으로 표시하였다. (2)

다) Gel의 Texture

한천시료 1.5 g를 100 ml의 증류수에 가열응해하고 이 용액 25 ml를 내경 75 mm, 길이 19 mm의 aluminum cup에 넣고 실온에서 응고시킨 다음 20°C의 항온실에서 15~20 시간 방치한 것을 Texturometer (General Foods-Zenken 회사제품)를 사용해서 다음과 같은 조건으로 측정하였고, 堅固性(hardness, Texture unit, T.U.), 凝集性(cohesiveness)을 계산하여 표시하였다. (3)

Sample height, 10 mm; plunger, aluminum 13 mm dia.; platform, aluminum cup; clearance, 2 mm; voltage, 6 V; chart speed, 1,500 mm/min; bite speed, 12 bites/min; room temperature, 20°C.

라) 粘 度

한천분말을 0.3%농도가 되도록 물에 녹인 용액 10 ml를 Ostwald점도계에 의하여 40°C에서의 流下시간을 측정하고 다음과 같이 還元粘度로 표시하였다.

$$\text{환원점도} \left(\frac{Y_{rel}}{c} \right) = \frac{(\text{시료의 유하초수}) - (\text{물의 유하초수})}{(\text{물의 유하초수}) \times (\text{시료농도 } g/100 \text{ ml})}$$

마) 화학분석

전질소는 Kjeldahl법 (4)에 의하여, 조회분은 灰化法 (5)에 의하여, 그리고 全硫酸은 비색법 (6)에 의하여 정량하고 동건시료에 대한 %로 표시하였다.

결과 및 고찰

1. 국산原藻에서의 寒天收率

우리나라의 南海, 莞島, 麗水지방에서 수집한 한천 원조인 꼬시래기에서 Table 1과 같은 조건으로 알칼리 처리와 산처리 과정을 거쳐 한천의 수율을 시험한 결과는 Table 2와 같다. 한천의 추출조건은 물로서 100°C에서 60분간 煮沸 여과 후 정제하였다.

Table 1. Pretreatment conditions of domestic seaweed, *Gracilaria verrucosa*

Treatment number	Alkali treatment		Acid treatment	
	NaOH (%)	Soaking time (min)	H ₂ SO ₄ (%)	Soaking time (min)
1	0	0	0	0
2	1	60	0.025	30
3	1	60	0.05	60
4	3	60	0.025	30
5	3	60	0.05	60
6	5	60	0.05	30
7	5	30	0.05	60
8	5	60	0.05	60
9	5	120	0.05	60
10	5	180	0.05	60
11	5	180	0.10	60
12	7	60	0.05	60

Soaking temperatures were 90°C in alkali treatment and 20°C in acid treatment.

Table 2. Yield of agar from domestic seaweed, *Gracilaria verrucosa*, from various locations after different pretreatments (%)

Treatment number	Namhae	Wando	Yeosoo	Average
1	30.1	30.8	17.0	25.6
2	9.0	10.1	6.9	8.7
3	8.8	12.6	5.9	9.1
4	12.8	12.0	10.8	12.0
5	14.0	15.1	14.4	14.5
6	12.6	14.5	12.3	13.1
7	15.8	15.6	13.8	15.1
8	16.4	18.1	17.2	17.2
9	13.8	13.8	12.3	13.6
10	11.0	10.0	12.0	11.0
11	14.5	13.0	13.8	13.8
12	20.6	19.5	17.6	19.2

Extraction condition: H₂O-100°C-60 min.

이에 의하면 알칼리의 농도가 높아질수록 한천의 수율은 증가하는 경향이 나타났다. (처리번호 1, 3, 5, 8, 12번 참조). 즉 알칼리 처리시간이 60분, 산처리조건이 0.05%에서 60분일때 NaOH의 농도가 1%일때는 평균 수율이 9%이던 것이 7%농도에서는 19%까지 증가하였다. 無處理區는 수율이 매우 높았으나 제품의 품질 특성에서 나타난 바와 같이 한천의 질이 매우 떨어지

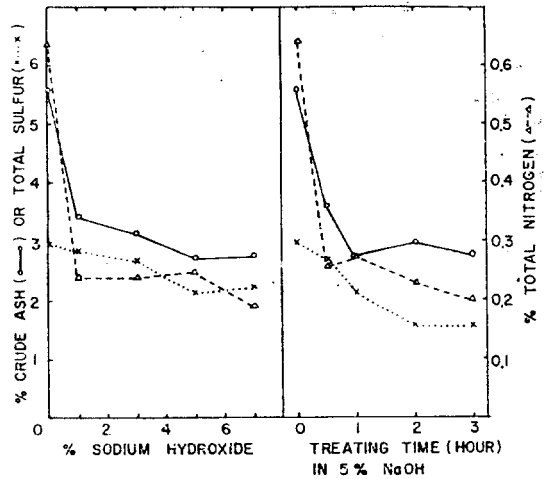


Fig. 1. Chemical properties of agar samples from domestic seaweeds after alkali soaking at high temperature (average of 3 samples from different locations)

고 있었으므로 큰 문제가 되지 못하였다.

또 5% NaOH농도에서의 처리시간을 보면(처리번호 1, 7, 8, 9, 10번 참조) 30분 처리보다는 1시간 처리가 더 높은 수율을 보였고 2시간 이상이 되면 오히려 수율이 떨어졌다. 산처리의 효과를 보면 산의 농도가 높을수록 그리고 처리시간이 길수록(2-3번, 4-5번, 6-7번 10-11번 비교) 한천의 수율이 높아졌다.

국산원조의 전처리과정을 실온에서 행하는 효과를 보기 위하여 南海産 꼬시레기를 다른 농도의 NaOH로 실온에서 각각 다른 기간 처리하고 산처리조건을 모두 일정하게 하였을 때의 한천 수율을 보면 Table 3과 같다. 이에 의하면 알칼리의 농도가 높을수록 그리고 浸漬時間이 길수록 한천수율은 약간씩 떨어졌으나 전반적으로 높은 수율을 보여 주었다. 그러나 한천제품의 품질에 대해서는 後述하겠다.

2. 寒天製品の 品質特性

국내에서 수집한 原藻에서 고온 알칼리처리 및 산처리과정을 거쳐 정제한 한천의 화학성분과 물리적 성질에 관한 실험결과를 보면 Table 4, 5, 6과 같다.

전처리과정을 거치지 않을 경우는 수율이 매우 높았으나 한천제품중의 전질소와 조회분 함량도 매우 높았다. 이들은 전처리 과정에 의하여 크게 제거되었으며 처리 조건에 따라 큰 변화가 없는 것으로 임의의 전처리에 의하여 쉽게 제거되는 불순물로 생각된다. 유황함량은 전처리과정에 의하여 감소되었는 바, 알칼리처리의 효과를 보면 가성소오드의 농도가 증가할 수록 또 처리시간이 길수록 유황함량이 점차적으로 감소되는 경

Table 3. Yield of agar from Namhae seaweed, *Gracilaria verrucosa*, by different alkali pretreatments at room temperature

Treatment number	Alkali pretreatment		Yield (%)
	NaOH (%)	Soaking time (day)	
1	1	1	35.4
2	1	2	34.1
3	1	3	33.9
4	3	1	34.3
5	3	2	33.4
6	3	3	32.5
7	5	1	33.1
8	5	2	31.4
9	5	3	31.9

Seaweeds were pretreated with alkali and acid (0.05% H₂SO₄ for 60 min) at room temperature, followed by extraction with H₂O at 100°C for 60 min.

향을 보여주었다.

한천 gel의 제리強度(jelly strength)는 한천의 이용에 있어서 매우 중요한 품질특성으로서 한천원조의 전처리과정이나 추출방법에 따라 크게 변화되는 것으로 알려져 있다. 그러나 한천젤의 제리강도는 Texturometer에 의하여 측정되는 젤의 견고성(hardness)과 매우 밀접한 관계에 있고 제리강도의 재래적인 측정방법을 代替할 수 있다고 한다. 따라서 본 연구에서는 General Foods회사의 Texturometer에 의한 젤의 견고성을 측정, 비교하였다.

본 실험에 의하면 한천 젤의 견고성은 原藻의 전처리 과정에 의하여 일반적으로 증가하는 경향이 있으며

한천의 수율이 감소되는 경우에 오히려 gel견고성이 증가하는 예가 많았다. 예컨대 Fig. 2에서와 같이 알칼리 처리에 있어서 보다는 수율이 낮았으나 가성소오다의 농도가 증가할 수록 수율과 제리강도가 증가하였다. 그러나 5%가성소오다 농도에서는 전처리 시간이 길수록 수율이 떨어지는 반면 제리강도는 급격히 증가하였다.

이러한 현상은 한천젤의 다른 物性에 있어서도 비슷하게 나타났다. 한천의 수율과 매우 비슷한 경향을 나타내는 것은 한천 용액의 粘度변화이었다. 일반적으로 전처리과정이 激甚할 수록 한천수율은 떨어졌으나 한천용액의 점도, 한천젤의 제리강도, 젤화온도, 젤화능력이 증가하는 경향을 나타냈으므로 한천의 품질이 향상되었다고 할 수 있다. 그러나 여러가지 결과를 종합하여 볼때 국산원조인 꼬시레기의 전처리 과정으로서 는 가성소오다 용액에서 60분간 浸漬한 후 0.05%황산 용액에서 60분 침지하는 것이 가장 적당한 방법이라 생각된다.

국산원조에서 제조한 한천의 유황함량과 제리강도와 의 관계를 보기 위하여 세 지역에서 수집한 원조에서의 한천의 유황함량과 한천젤의 견고성을 그래프로 표현 하면 Fig. 3과 같다. 여기에서 그래프법으로 두가지 간의 관계를 보면 0.1%수준에서 高度의 負의 相關관계가 있음을 알 수 있었다.

국산원조중에서 남해산 원조를 常溫 알칼리 및 산처리과정을 거쳐 정제한 한천의 이화학적 특성을 보면 Table 7과 같다. 상은 알칼리처리는 고온처리와 마찬가지로 한천제품중의 전질소와 조회분함량을 감소시켰다. 유황함량도 감소 되었으나 알칼리의 농도나 처리시간에 따라 큰 차이가 없었다. 한편 한천젤의 제리강도는

Table 4. Characteristics of agar samples from Namhae seaweed, *Gracilaria verrucosa*

Treatment number	Total nitrogen (%)	Total sulfur (%)	Crude ash (%)	Gelation point (°C)	Gelation ability (%)	Reduced viscosity at 40°C	Gel texture	
							Hardness(T.U)	Cohesiveness
1	0.45	2.56	4.87	36	0.35	6.8	0.21	0.41
2	0.31	2.99	4.30	29	0.65	15.1	0.13	0.38
3	0.25	2.74	2.92	37	0.32	3.7	0.13	0.38
4	0.24	2.66	3.73	31	0.60	12.4	0.44	0.38
5	0.16	2.62	2.57	36	0.32	3.6	0.22	0.38
6	0.21	1.83	3.09	35	0.50	6.1	0.76	0.49
7	0.25	2.91	3.31	32	0.50	5.2	0.16	0.44
8	0.30	2.41	2.86	34	0.35	4.7	0.42	0.41
9	0.22	1.58	3.30	36	0.25	7.2	1.13	0.44
10	0.27	1.64	3.08	37	0.25	6.4	1.03	0.48
11	0.22	1.72	1.75	39	0.25	6.3	1.13	0.49
12	0.17	2.18	2.80	37	0.30	4.2	0.52	0.39

Table 5. Characteristics of agar samples from Wando seaweed, *Gracilaria verrucosa*

Treatment number	Total nitrogen (%)	Total sulfur (%)	Crude ash (%)	Gelation point (°C)	Gelation ability (%)	Reduced viscosity at 40°C	Gel texture	
							Hardness(T.U)	Cohesiveness
1	0.85	3.02	5.86	20	0.75	4.0	0.04	0.21
2	0.37	2.83	3.86	29	0.60	4.2	0.10	0.54
3	0.26	2.88	3.61	25	0.50	1.9	0.08	0.50
4	0.27	2.74	3.60	31	0.60	7.9	0.32	0.36
5	0.41	2.80	3.45	34	0.45	3.1	0.13	0.41
6	0.24	1.99	2.77	34	0.50	4.3	0.75	0.36
7	0.30	3.19	3.93	31	0.60	2.8	0.14	0.35
8	0.26	1.63	2.43	34	0.40	2.8	0.38	0.43
9	0.26	1.33	2.88	38	0.25	4.9	1.25	0.39
10	0.18	1.75	2.45	39	0.25	5.9	1.30	0.39
11	0.17	2.09	1.64	41	0.25	6.0	1.21	0.33
12	0.21	2.14	2.48	38	0.32	2.6	0.69	0.34

Table 6. Characteristics of agar samples from Yeosoo seaweed, *Gracilaria verrucosa*

Treatment number	Total nitrogen (%)	Total sulfur (%)	Crude ash (%)	Gelation point (°C)	Gelation ability (%)	Reduced viscosity at 40°C	Gel texture	
							Hardness(T.U)	Cohesiveness
1	0.62	3.36	6.07	10	0.60	3.4	0.02	0.30
2	0.27	2.49	4.49	22	0.95	6.7	0.04	0.38
3	0.21	2.94	3.73	31	0.40	2.7	0.69	0.42
4	0.17	2.41	3.87	27	0.70	8.8	0.22	0.39
5	0.16	2.64	3.49	13	0.35	2.6	0.14	0.37
6	0.19	2.08	3.33	33	0.55	4.4	0.54	0.40
7	0.22	1.97	3.56	29	0.65	2.2	0.08	0.54
8	0.24	2.38	2.91	30	0.40	2.6	0.16	0.44
9	0.22	1.77	2.78	36	0.30	5.8	0.65	0.44
10	0.16	1.28	2.75	37	0.25	4.8	0.85	0.40
11	0.20	1.31	2.26	37	0.25	4.9	0.59	0.43
12	0.18	2.34	3.05	36	0.25	3.6	0.38	0.47

Table 7. Characteristics of agar samples from Namhae seaweed, *Gracilaria verrucosa*, treated with alkali at room temperature

Treatment number	Total nitrogen (%)	Total sulfur (%)	Crude ash (%)	Gelation point (°C)	Gelation ability (%)	Reduced viscosity at 40°C	Gel texture	
							Hardness(T.U)	Cohesiveness
1	0.38	2.56	3.40	35	0.35	3.3	0.18	0.38
2	0.31	2.34	3.69	37	0.40	6.2	0.30	0.40
3	0.38	2.64	3.60	36	0.32	4.9	0.17	0.38
4	0.29	2.42	3.36	37	0.35	3.2	0.20	0.39
5	0.22	2.30	3.34	40	0.40	4.4	0.37	0.37
6	0.23	2.90	3.12	36	0.30	2.9	0.14	0.39
7	0.21	2.44	3.35	37	0.33	4.7	0.22	0.41
8	0.21	2.38	3.56	37	0.35	5.2	0.30	0.36
9	0.21	2.72	3.48	34	0.40	4.8	0.14	0.43

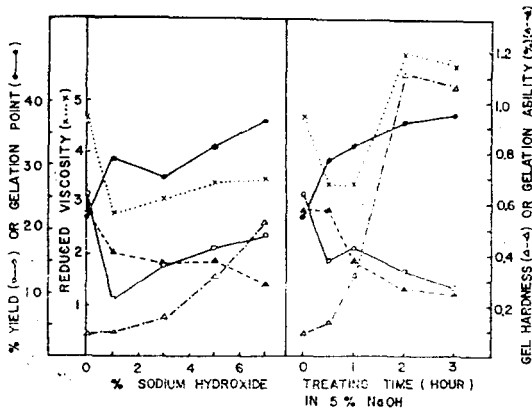


Fig. 2. Yield and physical properties of agar samples from domestic seaweeds after alkali soaking at high temperature (average of 3 samples from different locations)

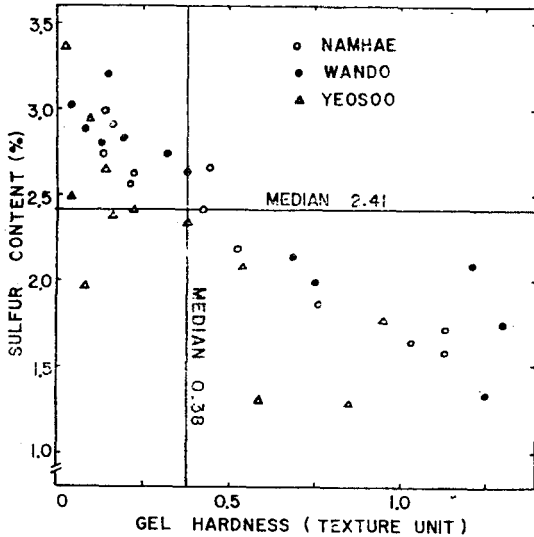


Fig. 3. Relationship between sulfur content and gel hardness of agar samples from domestic seaweed, *Gracilaria verrucosa*, after various pretreatments

약간 증가하였으나 알칼리의 농도에 따른 큰 차이가 없었던 반면 처리시간을 보면 어느 알칼리농도에서나 2 일까지 증가하다가 3일 처리는 오히려 감소하는 경향을 보여 주었다. 한천용액의 환원점도도 제리강도와 비슷한 양상을 보여 주었다. 상온 알칼리처리에 의하여 젤

화온도는 증가하였고 젤화능력은 감소하였으나 처리조건에 따라 큰 차이를 보이지 아니하였다. 한천원조의 상온 알칼리처리는 한천제품의 중요한 품질인자인 제리강도, 점도, 젤화온도, 젤화능력에 있어서 고온 알칼리처리에서와 같은 효과를 나타내지 못하였으며 수율이 높은 것만 가지고는 그 처리효과를 권장하기 매우 곤란하다고 생각된다.

요 약

국내산 寒天原藻로서 南海, 莞島, 麗水지역에서 수집한 꼬시레기에 대하여 前處理방법에 따른 한천의 收率과 品質特性을 분석한 결과는 다음과 같다.

原藻의 前處理과정에서 高溫알칼리 처리는 알칼리의 농도가 높을수록 收率が 증가하였으나 처리시간은 한시간이 最適이었다. 酸처리에서는 酸농도가 높을수록 또 처리시간이 길수록 收率が 증가하였다. 常溫알칼리 처리에서는 알칼리의 농도가 높을수록 또 처리시간이 길수록 收率が 약간씩 감소하였다.

寒天제품의 品質特性을 보면 전처리과정에 의하여 전질소, 조회분은 크게 감소하였다. 寒天제품의 제리강도, 젤화能力, 젤화溫度, 粘度는 高溫에서 原藻의 알칼리처리조건이 강할수록 증가하는 경향이 있었으며 유황함량과 제리강도는 高度의 負의 相關관계를 나타내었다. 原藻의 常溫알칼리처리는 지니조건에 따라 한천의 品質向上에 있어서 큰 차이가 없었으며 高溫알칼리 처리와 유사한 效果를 나타내지 못하였다.

본 연구는 科學技術處 및 柳浬商事 주식회사의 財政支援을 받아 이루어진 결과의 일부이며 이에 깊은 謝意를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

- 1) 趙漢玉, 李瑞來 : 한국식품과학회지, 6, 36 (1974).
- 2) 勝浦嘉久次, 布施恒明, 狩野和夫 : 工業化學雜誌 (日本), 68, 205 (1965).
- 3) 平光武, 林金雄 : 日本食品工業學會誌, 18, 394 (1971).
- 4) 京都大學 農學部 食品工學教室(編) : 食品工學實驗書, 養賢堂, 東京, 上卷, pp. 537-542 (1970).
- 5) Gustafsson, L.: *Talanta*, 4, 227 & 237 (1960).