

알긴산 나트륨의 諸性質과 食品利用

韓國海藻加工(株)實驗研究室

1. 序 論

海藻라고 하면 바다 속에 자라는 植物 卽 바닷풀 全體를 뜻하는 것이나 흔히 바닷풀이라고 하면 비타민類와 無機質類의 營養供給源으로서 우리들의 食卓에 자주 오르내리는 미역, 김등을 聯想하게 되나 褐藻類, 紅藻類, 綠藻類로 區分하여 萬餘種에 이르며 食用으로서 긴 歷史(우리 나라의 경우 AD 150年代 東海岸에서 海藻類를 採取했다는 記錄이 있다고 한다)를 가지고 있으며 가까운 日本의 境遇는 여러 가지 形態로 研究開發하여 食品으로서 상당한 好評을 받고 있으나, 우리 나라에서는 家庭에서 몇가지 方法으로 조리하여 먹고 있을 뿐이다.

앞으로 人口 增加와 더불어 食糧問題의 解決策으로나 우리 나라 大陸棚面積이 약 50萬 km²로 陸地面積의 2배를 넘고 各種 海藻類 蕃殖에 좋은 自然條件을 갖추고 있는 點等으로 海藻類의 食用開發에 많은 調查研究가 있어야 할 것으로 생각된다.

海藻類에 對하여 上記와 같은 食用으로서의 用途外에 乾燥된 原料에서 化學的 物理的 方法으로 抽出하여 여러가지 物質生産에 使用되는 境遇가 있는데 化學的 方法의 代表的인 例는 褐藻類(미역, 昆布, 甘苔, 鬚等)에서 抽出하는 알긴酸(Alginic Acid)이며, 物理的 方法의 代表的인 例는 紅藻類에서 抽出하는 카라기난(Carrageenan), 한천等으로 볼 수 있는데 우선 前者의 알긴 酸에 關하여 記述하고 後者에 對하여서는 다음 機會에 記述키로 한다.

2. 알긴酸의 構造 및 性質

알긴酸의 構造

1883年 英國의 化學者 Stanford는 昆布類를 알카리 水溶液으로 處理하고 粘稠한 水溶液을 만들어 이것을 濾過한 다음 濾液에 酸을 加할 때 생기는 彈力性있는 析出物을 알긴酸이라고

이름 지었다. 그 구조는 오랫동안 D-Mannuronic Acid의 重合體로 생각하여 왔으나, 1955年 F.G. Fischer와 H. Dordel이 Paper Chromatography에 依하여 D-Mannuronic Acid(M)와 L-Guluronic Acid(G)와의 分離에 成功한 以來 一般의 所以 M과 G가 適當한 比率로 混合된 Hetero 多糖類라고 보고 있다. 따라서 酸性領域에서의 溶解度라든가 粘度

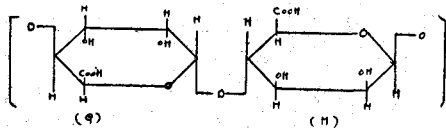


그림 1 알긴산의 化學構造式

Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	pt	Al Zn Ca
靑綠色	綠 色	赤 色	赤褐色	綠褐色	오리브 綠色	黃 色	無 色

표 2

알긴산 金屬鹽의 着色

를 加하면 即時 金屬鹽이 되어 凝固析出 된다 (마그네슘鹽 및 水銀鹽은 凝固하지 않는다.)

4) 알긴산의 金屬鹽類는 各己 特有한 色을 갖는다.

5) 알긴산은 水溶性 Gum類, 蛋白質, 澱粉, 糖類, Glycerine 等과는 容易하고 均一하게 混合된다.

6) 알긴산나트륨의 水溶液의 粘度는 重合度 濃도에 依하여 急激히 變化한다.

7) 알긴산나트륨의 溶液은 高溫에서 長時間 維持하면 分子의 解重合을 일으켜 溶液粘度는 低下한다.

80°C이하의 加熱에서는 거의 變化하지 않는다.

8) 低重合度の 알긴산溶液은 適度の 粘度와 浸透壓을 나타내므로 代用血漿으로서 使用된다.

9) 알긴산의 알카리金屬鹽의 水溶液은 陰이온의 Carboxyl基를 갖고 있으므로 反對電荷

Jelly 狀態가 좀 다르기는 하나 알긴 酸의 一般의 性質을 觀察하는데는 큰 變化가 없다고 보는 것이 좋을 것이다.

알긴산의 一般의 性質

1) 알긴산은 有機高分子電解質로서 그 Carboxyl基의 活性은 高分子有機酸中 第一 强하다.

2) 알긴 酸은 물에 不溶이지만 알카리金屬. 암모니아와 水溶性鹽을 生成한다.

3) 알긴산의 알카리鹽, 암모니아鹽의 水溶液에 $CaCl_2$, $BaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $AgNO_3$ 等 대개 2價 以上の 金屬의 鹽類

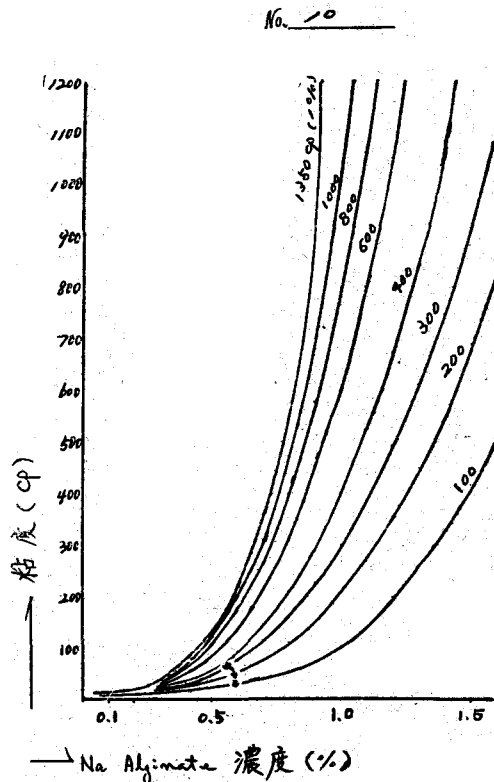


그림 2 알긴산 나트륨의 粘度와 濃度와의 關係

의 疎水性懸濁粒子에 對해 極히 優秀한 凝集 效果를 나타낸다.

10) 알긴酸은 金屬이온과 化學的으로 結合 하기때문에 重金屬이온이 觸媒로 되어 醜惡酸 化를 일으키는 系에 對하여 酸化抑制作用을

한다.

11) 알긴酸溶液은 重金屬이온에 依하여 凝 固할 때 다른 懸濁質을 抱合吸着하는 性質이 대단히 크다.

12) 알긴酸은 糸狀高分子이기 때문에 纖維

3. 製造 方法

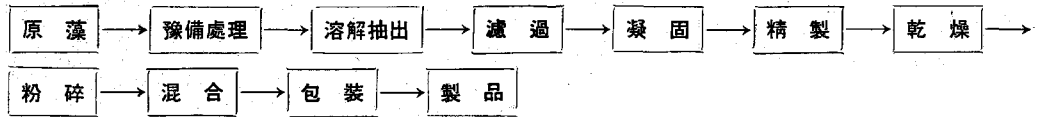


그림 3 알긴산의 製造 工程圖

Film의 形成能力이 있을 뿐 아니라 透明하고 強韌하므라 龜裂防止하는 作用도 있다.

原藻를 豫備處理하고 알카리鹽으로 溶解抽 出한 後 이것을 濾過시켜서 酸으로 凝固하던 알긴酸이 되고, 여기에 만들고져 하는 金屬鹽 으로 置換시킴으로서 自由自在로 願하는 알긴 酸의 金屬鹽을 製造할 수 있다.

이것은 特히 알긴酸의 構造上에서 나타나는 Carboxyl基의 活性이 強하기 때문에 쉽게 金屬과의 置換現狀이 일어나는데 基因한다고 할 수 있다.

4. 알긴酸나트륨의 食品에의 利用

高分子化學의 發展에 따라 所謂 食用糊料의 分類도 複雜하게 되었다. 그러나 水溶性高分 子化合物(알긴酸나트륨, 한천 Locust Bean Gum, Guar Gum, CMC 등)은 高分子化合物 과 親水性物質이라는 2가지 共通點으로부터 생기는 當然한 結果로써 그 效果도 共通된 點 이 많다. 即 增粘性, 保護 Colloid性(乳化性 沈澱防止作用 등) 泡沫安定性, 保形性, 皮膜 形成性, 老化防止作用, 凝集沈澱促進效果 등 이다.

이와 같이 共通的인 效果 共通的인 利用이

많은나 各各 特殊한 利用分野가 있다. 알긴酸 나트륨이 다른 水溶性高分子 化合物에 比하여 갖는 特徵은 다음과 같다.

1) COOH基의 活性이 強하므로 反應性이 優秀하다.

2) 酸으로서의 解離度는 醋酸과 乳酸과의 中間으로 高分子有機酸中에서 第一 強하다.

3) 親水基(COOH, OH)를 많이 갖고 있기 때문에 親水性이 強하고 그 溶液은 Psuedo-Plastic flow에 속하여 대단히 미끄럽다.

4) M,G비가 多樣하여 目的에 따라 選擇이 可能하다.

5) 食品衛生法에는 合成糊料에 包含되어 있 지만 元來 알긴酸은 海藻로부터 抽出된 天然 物로 COOH基에 結合된 金屬이 藻體中에서는 主로 Ca인 것을 Na로 置換한 것으로 保健上 대단히 安全하다.

以上の 特性으로 알긴酸은 다음과 같은 面 에서 利用되고 있다.

1) Jelly形成性의 利用—Algine Jelly

알긴酸은 이온 結合에 基가 붙어 Jelly를 形 成하며 寒天이나 젤라틴에 依한 Jelly와는 다 른 特性이 있다.

1) 加熱에 依하여 融解되지 않으므로 煮沸 殺菌이 可能하여 保存調理에도 便利하다.

2) 加熱할 必要없이 冷水에도 Jelly를 만들 수 있어 簡單하게 即席製造가 可能하다.

3) Na와 Ca의 比率를 適當히 함에 따라 Jelly를 凍結, 解凍 後에도 原狀態로 된다.

4) Jelly를 乾燥시킨 後 물에 담그면 다시 吸水膨潤하여 Jelly로 復元된다.

5) 熱油에 浸漬하면 外骨狀이 된다.

이 性質은 Sanck Foods의 製造에 利用된다.

2) 組織改良劑로서의 利用—아이스크림

알긴酸鹽은 아이스크림 安定劑로서

1) 貯藏中の 氷結晶成長防止

2) 離漿의 防止

3) Ca와의 反應에 依한 保形性的 向上等の 點에서 대단히 優秀하다.

最近 C.M.C, Locust Bean Gum, Carrageenan重合인산鹽等과 併用하여 各各 그 特徵을 살리고 乳化劑를 添加한 綜合乳化安定劑의 研究開發에 力點을 두고 있다.

國內에서도 優秀한 製品의 生産이 可能하게 되었다.

3) Film形成性的 利用—被覆食品

食品을 直接 알긴酸 Film으로 Coating하는 方法이 여러 가지 있으며 소시지의 表面에 發生하는 白色雪狀의 Crust 即 "Salt Out"을 防止하기 爲하여 알긴酸으로 Coating하여 좋은 效果를 보고 있다.

또 닭고기를 알긴酸나트륨液에 沈積하여 Coating하면 水分의 蒸發을 防止할 수 있으며 같은 方法으로 鮮魚의 酸化防止에도 利用되고 있다.

4) 老化防止性的 利用—빵, 양과자 등의 改質

高分子化合物은 一般的으로 老化防止作用을

가지며 알긴酸의 境遇는 優秀한 親水性, 賦形性, 流動性狀 等の 相乘的 效果에 依하여 상당히 좋은 結果를 얻을 수 있다.

最近 빵, 洋菓子, 카스테라 等に 利用되어

1) 老化防止에 따라 長期間 保存이 可能한點

2) 切斷時 부스러기가 적어진다는 點 等の 效果를 얻을 수 있다.

5) Cholesterol値의 低下作用

外國에서 行한 實驗에 依하면 Cholesterol 1%와 胆汁酸 0.25%를 섞어 實驗的 高 Cholesterol 症을 일으키도록 사료에 5%의 펙틴, 알긴酸나트륨을 添加하여 쥐를 5주간 사육한 結果 血清 Cholesterol, 肝臟中の Cholesterol, 總脂質 및 總脂肪酸濃度中の 上昇을 抑制하는 效果가 있음을 알게 되었다.

6) 공해병 治療劑로서의 利用

最近 日本에서 「이다이이다이」病 等 공해병의 有力한 治療劑로 登場, 話題를 모으고 있는 것이다.

며 1971年 日本 「삿포르」에서 열린 第7回 國際海藻學會에서 알긴酸이 體內에 들어와 공해병을 일으키는 Cadmium, Strontium 等 重金屬과 體內에서 結合不溶性鹽이 되어 몸밖으로 빠져 나간다고 사실이 밝혀졌다.

世界 알긴酸工業 現況

國別	會社名	년간생산능력(t)
韓國	韓國海藻加工株式會社	300
日本	富士化學工業株式會社	400
	鴨川化工株式會社	500
	君津化學工業株式會社	400
英國	Alginates Industries Ltd.	2,000
프랑스	Ets. Maton Frères	300
	Soc. Brenede Produits Chimiques et Pharmaceutiques	300
美國	Kelco Co.	1,200
	Algin Crop. of America	300

「카나다」의 「메킬」大學 胃腸研究所의 S.C. Skoryna, K.C. Hong, Y. Tanaka의 3박사에 依하면 쥐 實驗에서 Strontium을 넣은 飼料만을 준 쥐에서는 Strontium이 100%로나 축적된 反面, 이 飼料와 알긴酸을 同時에 먹인 쥐에서는 95%가량이 몸밖으로 빠져 나왔다고 한다.

한편 Cadmium의 境遇 알긴酸을 준 쥐는 80%以上 살았으나, 알긴酸을 주지 않은 쥐는 두모 죽었다고 한다.

5. 結 論

알긴酸나트륨은 前述한 바와 같이 化學적으로 中性이기 때문에 有害성이 없어 食品에 여러 가지 用途로 널리 쓰이고 있으나 그 利用價值는 아직도 넓으며 輸入에 依存하던 것이 國內 生産量으로도 充分히 使用함은 勿論 日本, 東南亞, 西獨等地로 輸出하고 있으며 特히 Cholesterol值의 低下作用 및 公해病 治療劑로서의 利用에 關하여 많은 研究가 있어야 하겠다.

지금까지 잘 알려지지 않았던 두 가지 식물이 울들어 각광을 받기 시작하고 있다. 설탕 3백배의 단맛을 내는 물질을 함유한 「스테비아」를 우리 나라에서도 재배할 수 있게 된 것이다.

스테비아란 낫선 이틀의 식물이 설탕 3백배의 감미를 내는 식물로서 국내에 소개되고 있다. 南美「파라과아이」국경지대에 자생하는 여러 해살이 국화과 식물인데 잎에 스테비오사이드란 물질이 함유되어 있어 남미 가정에서 그 잎을 우려 마시거나 차를 끓이는데 이용하던 컷.

우리 나라에서는 설탕을 대신 할 천연감미자원으로 설탕값의 3분의 1내지 4분의 1정도 싸게 생산 공급할수 있는 잇점이 큰 매력으로 長期資源對策委員會에서 정부에 개발을 건의한바도 있다.

1970년 8월 제 7차 국제당뇨학회에서 「파라과아이」학자에 의해 당뇨치료 및 혈압강하제로 스테비아가 소개되자 많은 관심을 끌게 된 것. 미국에서는 오래전부터 「파라과아이」에서 스테비아를 수

빛으로 脚光받는 스테비아

설탕 3百倍의 단맛

입, 연초제조와 당뇨 비만증환자용 감미첨가물로 시판하고 있다 한다.

73년부터 스테비아를 재배연구해서 「스테비아 栽培法」이란 책자까지 낸 襄相鶴씨는 『우리 나라 어디서든지 재배번식이 가능하며 두, 세번의 수확이 가능하다』고 말한다. 씨앗은 발아율이 좋지 않으나 모목(1백~5백원)을 심을 경우 지베 삼목을 할 수 있어 1년만 재배하면 10배로 불어난다.

坪당 모목 55개를 심는 것이 기준으로 1kg의 乾葉이 생산되는 데 일본에서는 약 1천원 정도의 가치여서 담배 고추 등 다른 특용작물에 비해 경제성이 유리한 것으로 풀이되고 있다. 씨

20도 정도에 레틴이라는 식물생장촉진제를 갖고 있어서 1日 2,3cm씩 자라는 경이적인 식물이다. 골순뿐만 아니라 마디 마디 잘라서 자라는 여러해살이 풀이므로 겨울에는 움에서 월동시켜야 하며 굽뎀이 야도충의 병충해예방을 위해 심을 땅에 미리 헵타(토양살충제)를 섞어 갈아엎고 심도록 해야하고 자벌레의 피해를 주의하기만 하면 된다.

현재까지 스테비아 이용의 안전성에 대한 단기 실험결과는 독성이 없는 것으로 밝혀지고 있다.

만성독성시험은 10~20년이 경과해야만 충분한 것을 알게 되겠지만 동물체내에 투여된 물질의 거의 전량이 흡수되지 않고 배설된 것으로 보아 우려할 염려는 없다고 보지만 일부 학자들 간에는 약리적인 작용이 확인될 때까지 신중을 기할 것을 권하기도 한다.

또한 유효성분 추출율이 현재로는 높지 못한 것이 문제점으로 대두되어 연구단계에 있다.

不良食品 근절하여 健康社會 이룩하자