

酸處理 條件이 寒天의 收率 및 性質에 미치는 影響

朴泳伊 · 李 哲 · 梁漢喆

高麗大 食品工學科

Effect of Acid Treatment on Extractability and Properties of Agar

Young-Yi Park, Chul Rhee and Han-Chul Yang

Department of Food Technology, Korea University, Seoul

Abstract

Agar was prepared from domestic agarophyte (*Gelidium amansii*) by a process of acid extraction. Optimal conditions in the acid treatment of the seaweed and the gelling properties of the agar thus prepared were investigated. The yield and gel strength of the control (the agar extracted with distilled water) showed 13.3% and 306g/cm², respectively. The yield of 38.7% was obtained when agar was extracted with 0.007N Hydrochloric acid while the gel strength of agar, 511g/cm² was observed with the agar extracted with 0.005N hydrochloric acid solution. The agar extracted with hydrochloric acid solution showed excellent properties of agar at the acid concentration range 0.005N-0.01N. The cooking time of 60 min. was found to be effective to the yield and also to the gelling property of the agar and the cooking longer than 60 min. was proved to be destructive to agar. In general, yield and gelling properties of the agar obtained showed a close relation to the acid concentration and cooking time, but no consistent influence on the contents of ash and sulfur trioxide.

緒 論

寒天은 紅藻類의 細胞壁成分에서 抽出된 粘質性 高分子의 親水性 콜로이드 물질로서 食品工業에의 이용이 증대되고 있다.⁽¹⁾ 우리나라에서의 寒天 原藻인 우뚝가사리속(*Gelidium sp.*)과 꼬시레기속(*Gracilaria sp.*)의 年間 生産量은 약 8,000톤에 달하고 이들에게서 產出된 細寒天 및 粉末狀 寒天은 거의 수출되고 있으나 양질의 寒天 製造를 위해서는 改善의 여지가 많다.^(2,3) 寒天 製造는 紅藻類를 煮熟, 寒天質을 抽出하여 抽出液을 濾過 冷却시키고, 寒天젤을 만들어 이것을 凍結, 融解한 후 脫水 건조하여 얻는다.⁽⁴⁾ 製造過程에서 Matsuhashi⁽⁵⁾는 解凍方法 및 條件은 寒天의 凝固性和 收率에 영향을 주고는 있으나 寒天젤의 脫水工程에 앞서서 海藻에서의 寒天 抽出工程은 寒天의 性狀을 지배하는 가장 중요한 과정이라고 보고하였다.

寒天에 관한 국내의 연구로는 原藻의 前處理에 따른

寒天의 收率和 品質特性 및 理化學的 成分 調査에 국한되어 있을뿐이다.^(2,3,6)

따라서 본 연구에서는 국내에서 生産되는 原藻를 利用하여 抽出方法에 따른 寒天의 收率 및 理化學的 性質을 검토하는 동시에, 抽出條件(酸의 種類와 濃度, 煮熟時間)을 달리하여 寒天收率을 높이고 品質을 改善하는데 그 目的을 두었으며, 동시에 寒天 抽出時 最適 抽出 條件을 推定하였다. 즉 각 抽出條件에서 製造된 寒天의 收率, 젤리강도, 젤화溫度, 融點, 灰分, 粗蛋白質, 黃酸基 및 高질물질의 함량과 寒天의 構成成分인 agarose 와 agarpectin의 比를 分析 檢討하였다.

材料 및 方法

材料

釜山産 참우뚝가사리속(*Gelidium amansii sp.*)을 原藻로서 사용하였다. 이들 原藻는 충분히 수세하고 헹잡

물을 제거하여 試料로서 사용하였다.

抽出方法

酸의 種類, 濃度, 抽出時間에 대한 收率 및 品質과의 變化를 알기위해 각각 다른 濃度の HCl(0.001N-0.015 N), H₂SO₄(0.001N-0.01N) 및 CH₃COOH(0.005N - 1.0N) 수용액에 건조된 寒天原藻 40g을 수세하여 가한 후 沸騰시켜 寒天液을 抽出하였다.

抽出時間은 30, 45, 60, 75 및 90분으로 하여 抽出時間에 따른 收率과 品質을 分析하였으며, 0.001N 에서 0.01N로 調製된 CH₃COOH수용액에 60分間 浸漬하였을 때의 收率과 性質을 檢討하였다.

抽出된 寒天液은 圧搾, 濾過하여 凝固시킨 다음, 生成된 寒天 겔을 1.0×1.0×30cm의 크기로 細切하여 -15℃로 20時間 冷凍하고 解凍시킨 후 건조하였다. 抽出工程은 Fig. 1. 과 같다.

Agarose (AG) 및 agarpectin (AP)의 比率

田川^(1,2)의 方法에 準하여 寒天 5g을 500ml 삼각플라스크에 넣고 Dimethyl Sulfoxide(DMSO)와 70℃에서 3時間 加溫하여 3,500RPM에서 20分間 遠心分離(HITACHI model 20PR-52, Rotor RPR10-2-567)하여 溶液部(F)와 沈澱部(P₁)로 分離하였다. P₁에 다시 DMSO125g을 가해 70℃에서 1時間 가온하고 同一한 方法으로 溶液部(F₁)와 沈澱部(P₂)로 分離한후, 다시 P₂를 同一한 方法으로 溶液部(F₂)와 沈澱部(P₃)로 分離하였다. F₁, F₂, F₃를 합하여 4 배량의 아세톤을

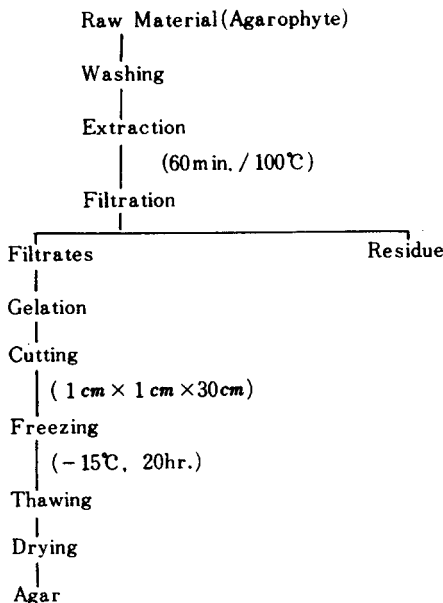


Fig. 1 Flow chart for the Extraction of Agar

가해 생성된 白色沈澱을 吸引濾過하여 眞空 건조(40℃)한 白色粉末을 agarose로 하였다. P₂에서 同一한 方法으로 얻은 黃褐色 粉末을 agarpectin으로 하였다. 各成分의 含量 百分率은 다음 식에 의해 구하였다.

$$AG(\%) = \frac{AG}{AG + AP} \times 100, AP(\%) = \frac{AP}{AG + AP} \times 100$$

寒天의 收率 및 理化學的 性質

가. 收率: 以上の 寒天抽出法에 의해 抽出 건조된 寒天의 重量을 달아 水洗原藻에 대한 寒天 收率을 百分率로 表示하였다.⁽⁴⁾

나. 젤리강도(Gel Strength): 1.5% 寒天溶液을 20℃에서 15時間 放置한 후 겔의 표면 1cm²당 20초간 견딜 수 있는 最大 重量(g/cm²)을 젤리강도測定器(日寒水式)를 使用하여 測定하였다.⁽⁷⁾

다. 젤화溫度: 1.5% 寒天 溶液 5ml을 直径 15mm의 시험관에 分注하고 40℃ 恒温水槽에 30分間 放置한 후, 0.5℃씩 下降할 때마다 凝固狀態를 관찰하고 凝固하여 流動하지 않을 때의 溫度를 젤화溫度로 하였다.⁽⁸⁾

라. 融点: 1.5%寒天溶液 5ml을 直径15mm의 시험관에 分注하고 20℃恒溫器에서 1時間 放置한 후 작은 아연 粒子(直径 1mm, 25mg)를 겔의 중앙부에 놓고 70℃ 恒温水槽에서 10分間 放置하고 1분에 1℃씩 溫度를 上昇시켜 입자가 떨어지는 때의 溫度를 融点으로 하였다.⁽⁹⁾

마. 全SO₂量: 寒天 1g에 진한 염산 2ml, 증류수 150ml을 차례로 넣고 가열한후 重量分析法(BaSO₄)⁽¹⁰⁾에 의해 구하였다.

바. 膠質物質(Colloid Substances): 全 固形分量에서 粗蛋白質과 灰分을 除한 값으로 算出하였다.

사. 水分, 粗蛋白質, 灰分 및 粗脂肪: AOAC法⁽¹¹⁾에 의해 定量하였다.

結果 및 考察

寒天原藻의 一般成分

寒天原藻(agarophyte)인 우뭇가사리속(Gelidium sp.)을 選別하고 水洗, 건조하여 抽出實驗에 사용하였다. 原藻의 一般成分은 Table 1 과 같다. 무질소물은 사실상 agarose나 agarpectin을 구성하는 콜로이드물질을 나타낸다.

抽出條件에 따른 寒天의 收率과 그 性質

삼우뭇가사리를 原藻로 하여 酸의 種類와 濃度에 따

라 100℃에서 60分間 抽出한 寒天의 收率과 젤리강도와의 관계는 Fig. 2~4에 나타내었다.

증류수만으로 100℃에서 60分間 抽出한 對照區 寒天의 性質을 分析하여 Table 2에 표시하였으며 이때의 收率 및 젤리강도는 13.3% 및 306g/cm²로서 酸處理區의

Table 1. The Chemical Composition of Agarophyte (g/100g)

Components	Composition
Moisture	16.2
Crude Protein	16.7(20.0)
Ash	6.1(7.3)
Crude Fat	0.5(0.6)
Nitrogen Free Extracts	60.5(72.1)

Numericals in parentheses indicate percentage ratio in dry basis.

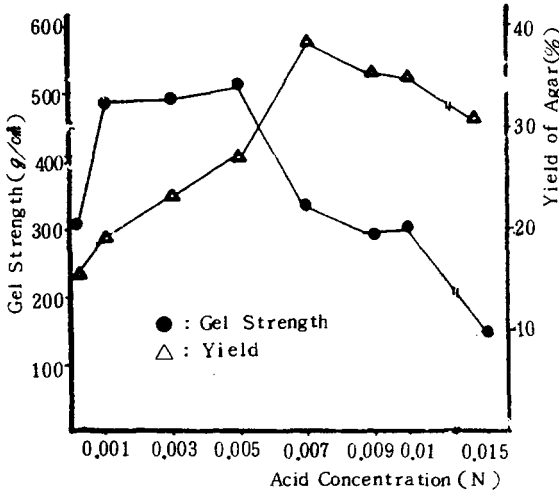


Fig. 2 The Effect of Hydrochloric Acid Concentration on Gel Strength and Yield of Agar

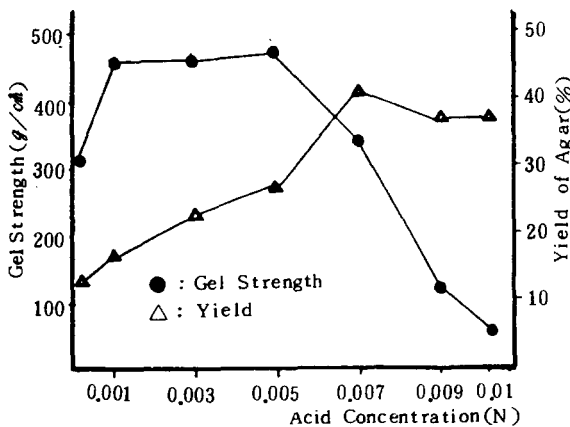


Fig. 3 The Effect of Sulfuric Acid Concentration on Gel Strength and Yield of Agar

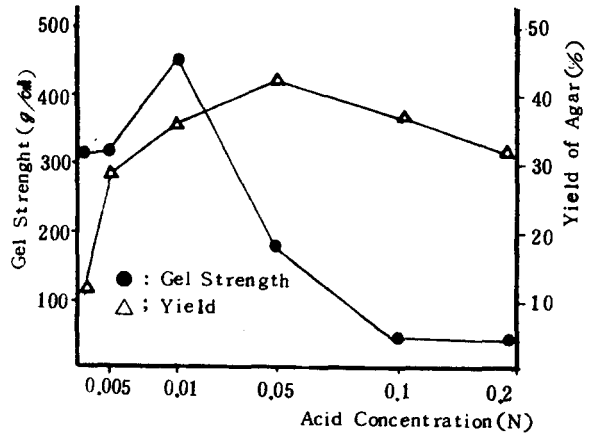


Fig. 4 The Effect of Acetic Acid Concentration on Gel Strength and Yield of Agar of

Table 2. Characteristics of Agar Extracted with Distilled Water*

Properties	
Yield of Agar (%)	13.3
Gel Strength(g/cm ²)	306
Gelation Temp(℃)	31.8
Gel Melting Point(℃)	83.9
Moisture(%)	15.9
Crude Protein(%)	2.5
Ash(%)	7.6
SO ₂ (%)	1.8
Colloid Substances(%)	89.9

*Extraction condition : 100℃ for 60 min.

對照值로 하였다. HCl處理區에서 收率は 0.007N에서 38.7%, 젤리강도는 0.005N에서 511g/cm²로 가장 높았다. H₂SO₄處理區에서 높은 수치를 나타낸 收率과 젤리강도는 각각 0.007N에서 40.5%, 0.005N에서 463g/cm²였으며, CH₃COOH處理區에서는 收率が 0.05N에서 42.4%, 젤리강도는 0.01N에서 436g/cm²였다. 0.05N CH₃COOH處理區에서 收率は 높았으나 젤리강도는 170g/cm²로 아주 낮은 수치를 나타냄으로서 收率は 增加시킬수 있지만 品質은 좋지 못한 것으로 생각된다.

각각의 酸處理에 의한 抽出收率は 일반적으로 酸濃度가 增加함에 따라 收率도 같이 增加하다가 最大收率 이 되는 濃度를 기준으로 0.01N濃度 부근에서 다시 減少하는 傾向을 보였다. 또한 젤리강도도 이와 비슷한 傾向을 보였는데, 기준濃度(強酸에서 0.01N, 弱酸에서 0.05N) 이상에서 酸濃度가 增加함에 따라 젤리강도가 減少하는 것은 粘質性 多糖類의 酸에 의한 加水分解에 起因하는 것으로 推定된다.^(1,7)

Table 3. The Effect of Hydrochloric Acid Concentration on Extractability of Agar*

Properties	HCl conc.						
	0.001N	0.003N	0.005N	0.007N	0.009N	0.01N	0.015N
Gelation Temp (°C)	32.4	30.8	30.0	34.6	33.0	31.5	30.5
Gel Melting Point (°C)	87.3	85.6	89.9	86.4	83.6	79.3	80.0
Moisture (%)	20.7	19.0	24.2	19.6	20.5	21.8	18.2
Crude Protein (%)	4.3	3.7	3.4	2.3	2.2	2.4	2.5
Ash (%)	5.9	5.8	4.3	4.2	3.8	3.6	3.7
SO ₃ (%)	1.14	1.07	1.00	0.99	0.80	0.99	0.88
Colloid Substances (%)	89.8	90.5	92.3	93.5	94.0	94.0	93.8

*Extraction Condition : 100°C for 60 min.

Table 4. The Effect of Sulfuric Acid Concentration on Extractability of Agar*

Properties	H ₂ SO ₄ conc.					
	0.001N	0.003N	0.005N	0.007N	0.009N	0.01N
Gelation Temp (°C)	30.4	30.0	29.9	31.6	32.5	30.5
Gel Melting Point (°C)	83.2	87.6	86.6	75.9	81.9	79.6
Moisture (%)	18.5	21.9	14.9	20.6	19.5	12.7
Crude Protein (%)	4.2	3.7	2.5	2.8	2.5	2.6
Ash (%)	5.0	4.6	3.2	4.1	4.9	3.4
SO ₃ (%)	1.01	1.20	1.10	0.80	0.90	0.99
Colloid Substances (%)	90.8	91.7	94.3	93.1	92.6	94.0

*Extraction Condition : 100°C for 60 min.

Table 5. The Effect of Acetic Acid Concentration on Extractability of Agar*

Properties	CH ₃ COOH conc.				
	0.005N	0.01N	0.05N	0.1N	0.2N
Gelation Temp (°C)	29.9	29.2	30.3	30.6	29.8
Gel Melting Point (°C)	79.3	79.8	73.2	74.0	77.3
Moisture (%)	18.7	22.3	22.6	16.7	22.0
Crude Protein (%)	2.5	2.6	3.4	2.8	4.1
Ash (%)	4.3	3.6	3.7	4.3	2.3
SO ₃ (%)	1.5	1.0	1.0	1.3	1.0
Colloid Substances (%)	93.2	93.8	92.9	92.9	93.6

*Extraction Condition : 100°C for 60 min.

酸의 종류와 농도별에 따른 寒天의 性質을 Table 3-5에 나타내었다.

抽出時間에 따른 影響

強酸과 弱酸을 기준으로 選擇한 0.01N HCl 및 0.01N CH₃COOH 수용액을 사용하여 抽出時間에 따른 收率과 젤리강도와와의 관계를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다.

0.01N HCl 處理區에서 높은 수치를 나타낸 收率과 젤리강도는 각각 抽出時間 45分에서 42.1%, 60分에서 310g/cm³였으며, 0.01N CH₃COOH 處理區에서는 60

分에서 收率과 젤리강도가 각각 35.2%, 436g/cm³였다.

抽出時間에 따라 0.01N HCl 및 0.01N CH₃COOH 處理區의 性質은 Table 6 과 Table 7 에, 표시하였다.

寒天品質의 기준이 되는 抽出收率과 젤리강도를 종합하면, 각 酸處理條件 가운데 HCl로서 處理한 것이 가장 우수한 젤리강도를 보였으며, 最適의 酸濃度는 0.005N-0.01N의 範圍內에 있음을 나타내었다. 한편, 묽은 黃酸處理區에서는 동일 條件에서 묽은 塩酸處理區보다 약간 높은 收率을 보였다.

寒天의 酸處理에 의한 抽出機作은 아직 確實하게 料

明되어 있지 않으나, Funaki와 kojima⁽¹⁷⁾는 출과젤의 變形이 일어나는 構造 化合物은 $R \begin{pmatrix} O & SO_3O \\ O & SO_3O \end{pmatrix} Ca$ 이며 이들은 酸 또는 알칼리에 의해 原藻로부터 分離된다고 하였다.

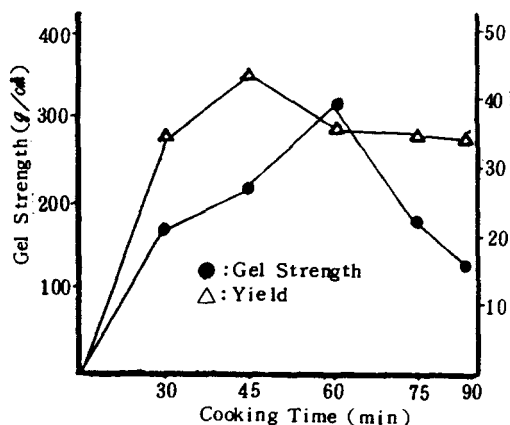
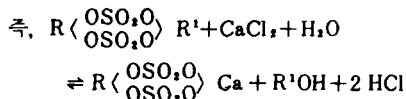
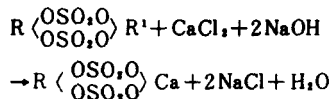


Fig. 5. The Effect of Cooking Time with 0.01N Hydrochloric Acid on Gel Strength and Yield of Agar

또는 $R \begin{pmatrix} OSO_3O \\ OSO_3O \end{pmatrix} Ca$ 는 약알칼리에서 安定함으로 위 반응은 다음과 같이 일어날 수 있다.



R : 1, 3 結合의 β -D-galactopyranose와 1, 4 結

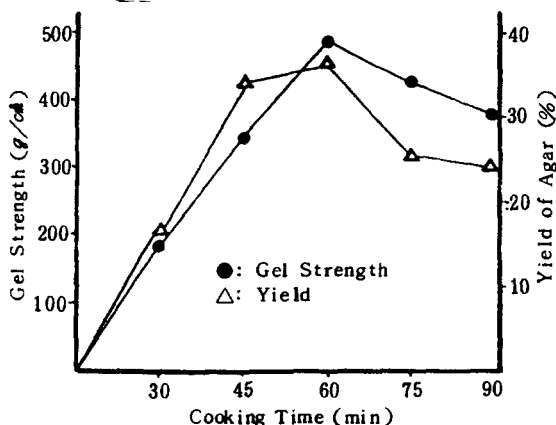


Fig. 6. The Effect of Cooking Time with 0.01N Acetic Acid on Gel Strength and Yield of Agar

Table 6. The Effect of Cooking Time on Extractability and Gelling Property of Agar

Properties	Cooking Time at 100°C* (min.)				
	30	45	60	75	90
Gelation Temp(°C)	32.6	32.1	31.5	33.0	31.0
Gel Melting Point(°C)	85.5	86.1	79.3	88.0	86.2
Moisture(%)	13.1	11.1	19.5	8.7	12.8
Crude Protein(%)	4.7	2.9	2.4	2.2	2.1
Ash(%)	5.3	4.2	3.6	5.4	5.1
SO ₃ (%)	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1
Colloid Substances(%)	90.0	92.9	94.0	92.4	92.8

* Treated with 0.01N HCl

Table 7. The Effect of Cooking Time on Extractability and Gelling Property of Agar

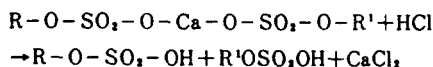
Properties	Cooking Time at 100°C* (min.)				
	30	45	60	75	90
Gelation Temp(°C)	29.5	29.2	29.2	33.1	33.0
Gel Melting Point(°C)	85.3	81.5	79.8	88.7	87.5
Moisture(%)	13.6	9.6	17.7	10.3	16.4
Crude Protein(%)	3.9	4.0	2.6	3.3	4.7
Ash(%)	6.3	5.2	3.6	5.4	5.1
SO ₃ (%)	1.5	1.7	1.0	1.3	1.3
Colloid Substances(%)	89.8	90.8	93.8	91.3	90.2

* Treated with 0.01N CH₃COOH

합을 통한 3, 6-anhydro- α -L-galactopyranose unit

R¹: glycoside

그리고 최근에 Matsushashi⁽⁴⁾는 우뚝가사리를 原藻로 사용한 實驗에서 形成能力이나 收率面에 酸處理의 경우가 알칼리處理의 경우보다 훨씬 우월하다고 하였다. 그의 연구에 의하면 우뚝가사리의 agarose와 non-agarose의 分離가 다음과 같이 일어날 수 있음을 示唆하고 있다.



浸漬處理에 따른 性質의 變化

室溫에서 60分間 酢酸을 각 濃度別(0.001N-0.01N), 로 浸漬시킨 후, 抽出한 寒天의 性質을 Table 8에 나타내었다.

이는 浸漬處理하지 않은 경우에 비해 젤리강도와 收率, 그밖에 成分의 含量이 低下하는 傾向을 보였으며 酸添加後 오랜時間 抽出시켰을 때와 비슷한 傾向을 보이는 것으로 생각된다.

寒天젤의 黃酸基 및 灰分含量은 대체로 抽出過程을 거침으로서 減少되었다. 즉 對照區의 灰分 및 黃酸基의 含量은 각각 17.6%, 1.8%인데 비해 酸處理區의 灰分 및 黃酸基의 含量은 최소 2.3% 및 0.8%로 減少되었다. 黃酸基 및 灰分含量은 寒天젤의 凝固性과 관계가 있는 것은 사실이나 젤리강도에 대한 酸의 種類와 濃度의 影響이 훨씬 능가하는 것으로 나타났다.

Agarose (AG) 및 agarpectin (AP)의 比率

酸處理된 抽出物 중에서 젤리강도가 가장 높은 0.005 N HCl 수용액 處理區와 收率이 가장 높은 0.05N CH₃COOH 수용액 處理區, 對照區의 각각을 agarose 및 agarpectin으로 分離하였으며 灰分 및 黃酸基의 含量을 측정하여 Table 9에 나타내었다.

0.005N HCl 處理區의 agarose 含量은 63.6%였고, 0.05N CH₃COOH 處理區는 56.9%, 對照區는 60.9%를 나타내었다. 對照區의 agarose 含量이 0.05N CH₃COOH 處理區보다 더 높게 나타난 것은 對照區의 젤리강도가

Table 8. The Effect of Soaking on Extractability of Agar*

Properties	CH ₃ COOH conc.		
	0.001N	0.005N	0.01N
Yield of Agar (%)	19.1	20.9	30.1
Gel Strength (g/cm ²)	93	101	—
Gelation Temp. (°C)	30.9	32.2	29.2
Gel Melting Point (°C)	84.8	71.7	77.7
Moisture (%)	14.9	11.3	11.6
Crude Protein (%)	6.2	4.2	2.5
Ash (%)	5.8	7.2	4.5
SO ₂ (%)	2.2	2.9	1.2
Colloid Substances (%)	88.0	88.6	93.0

* Soaking temperature: Room temp. for 60min.
Extraction condition: 100°C for 60min.

0.05N CH₃COOH 處理區 보다 더 높기 때문에 이들의 젤리강도순에 의해 agarose의 含量이 더 높은 것으로 생각된다.

灰分含量은 agarose에서 1.84%이하, agarpectin에서 7.2%이상으로 큰 차이를 보였고, 黃酸基 含量은 agarose에서 0.2%이하, agarpectin에서 1.47% 이상으로 역시 큰 차이를 보였으며, 이들에게서 agarpectin 중에는 黃酸基와 기타 灰分을 形成하는 물질들이 훨씬 더 많이 함유되어 있음을 나타내었다. 젤리강도가 가장 높은 0.005N HCl 處理區에서 agarose중 灰分과 黃酸基 含量은 각각 1.08%, 0.12%로 가장 낮게 나타남으로서 젤리강도가 높은 한천 중에는 젤을 形成하는 주요 성분인 agarose의 비율이 높으며 agarpectin 성분 중에는 黃酸基 및 기타 젤形成을 妨害하는 物質이 더 많이 함유되어 있다는 사실을 立證하였다.

要 約

참우뚝가사리 (*Gelidium amansii* sp.)를 原藻로 하여 抽出條件(酸의 種類와 濃度 및 抽出時間 등)에 따른 寒天의 收率과 理化學的性質을 分析하였으며, 條件別 로 抽出된 寒天에 대하여 agarose와 agarpectin의 比率

Table 9. The Separation of Agarose (AG) and Agarpectin (AP) from Agar

Agar	AG			AP		
	Content	Ash	SO ₂	Content	Ash	SO ₂
0.005N HCl treated	63.6	1.08	0.12	36.4	7.20	1.47
0.05N CH ₃ COOH treated	56.9	1.84	0.20	43.1	10.79	2.06
Distilled Water treated	60.9	1.65	0.16	39.1	99.18	2.25

을 測定 檢討하였다.

煮熟中에 塩酸, 黄酸 및 酢酸을 가했을 때, 抽出된 寒天의 收率과 젤리강도를 比較한 結果, 塩酸을 가하여 抽出한 것이 가장 優秀하였으며 酸의 알맞은 濃度는 0.005-0.01N HCl의 범위임을 알았다.

酸을 첨가하지 않고 抽出한 對照區의 收率과 젤리강도는 13.3%, 306g/cm³였다.

酸의 種類와 濃度別로 가장 높은 收率을 보인 抽出條件은 0.007N HCl의 38.7%, 0.007N H₂SO₄의 40.5%, 0.05N CH₃COOH의 42.4%였다. 그리고 가장 높은 젤리강도를 보인 抽出條件은 0.005N HCl일 때의 511g/cm³, 0.005N H₂SO₄일 때의 463g/cm³, 0.01N CH₃COOH일 때의 436g/cm³였다.

그리고 對照區와, 젤리강도 및 收率이 가장 높게 나타난 酸處理抽出된 寒天中 agarose의 함량이 가장 많은 것은 젤리강도가 가장 높은 0.005N HCl處理區寒天이었으며, 이때 灰分과 黄酸基의 함량은 가장 적었다.

文 獻

1. 林金雄, 岡崎彰夫: 寒天 Hand book, 光琳書院(1970)
2. 李瑞來, 趙漢玉, 朴尚基: 한국 식품 과학회지, 7, 109(1975)
3. 趙漢玉, 鄭萬在, 李瑞來: 한국 식품 과학회지, 7, 115(1975)
4. Do, C.: New Food Industry, 22, 2(1980)
5. Matsuhashi, T.: J. Food Sci. 42, 1396(1977)
6. Hayashi, K. and Harada, N. and Hiramitsu, T.: J. Food Sci. Technol. (Japan) 16, 315(1969)
7. Funaki, K, kojima, Y.: Bull, Jap. Soc. Sci. Fish., 16, 25(1951)
8. 勝浦嘉久次·布施恒明·狩野和夫: 日本工業化學雜誌, 68, 205(1965)
9. 趙漢玉, 李瑞來: 한국 식품 과학회지, 6, 36(1974)
10. Christon, G. D.: Analytical chemistry. Third edition. Wiley(1980)
11. A. O. A. C.: Official Methods of Analysis, 13th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C. (1980)

(1984년 8월 20일 접수)