

제주산 우뭇가사리로 부터 추출한 한천의 품질 및 용액 특성

강훈이 · 고문섭 · 김현주 · 김성우 · 배태진
여수수산대학교 식품공학과

Fluid Properties and Quality of Agar Solution from Cheju Seaweed, *Gellidium amansii*

Hoon-I KANG, Moon-Sub KO, Hyeon-Ju KIM, Sung-Woo KIM and Tae-Jin BAE
Department of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries University, Yosu 550-749, Korea

To bring out the functional properties of Agar-agar extracted with 0.01N H₂SO₄ from *Gellidium amansii* produced in Cheju Udo and its fluid properties were investigated. The yield of agar from *Gellidium amansii* produced was 32.7%, the content ratio of agarose and agaropectin was 79 to 21, gelation ability was 0.19% and jelly strength was 413.8 dyne/cm². Agar-agar solution showed the movement of non-Newtonian fluid and pseudoplastic property was emerged as its concentration go higher. The yield stresses in the range of 0.5~5% agar-agar solution were 0.09~1.21 dyne/cm² at 80°C, 0.12~5.29 dyne/cm² at 60°C and 4.84~58.37 dyne/cm² at 50°C.

Key words : agar-agar, *Gellidium amansii*, seaweed, fluid property

서 론

한천제조는 17세기 중엽 일본에서 처음 시작되었다고 알려져 있으며 해조류를 자숙, 추출하고 여과시켜 얻은 한천질을 냉각하여 한천 gel을 만들고, 이것을 겨울철에 동결 및 용해를 반복하여 탈수, 건조시켜 한천제품을 만들었다(同塵子, 1989). 홍조류의 세포벽 성분인 점질성의 복합다당류를 추출시켜 건조하여 만든 한천은 D-galactose와 3,6-anhydro-L-galactose로 된 고분자 다당류에 황산기 및 carboxyl기가 결합한 친수성 콜로이드 물질이다(Matsuhashi, 1977; 林金・岡崎, 1970; Glicksman, 1968).

한천원료로 사용되는 홍조류는 우뭇가사리속 (*Gellidium sp.*), 개우뭇속 (*Pterocladia sp.*), 새발속 (*Acanthopeltis sp.*), 꼬시래기속 (*Gracilaria sp.*) 및 짜새기속 (*Ahnfeltia sp.*)으로 주로 우뭇가사리, 개우뭇, 새발 등이 이용되며(林金・岡崎, 1970), 우리나라에서의 연간 한천생산량은 500 M/T 정도로 대부분 수출되고 있다.

한천은 gel화능이 강한 중성다당류인 agarose와 황산기를 많이 함유하는 gel화능이 약한 산성다당류인 agaropectin으로 구성되며, agarose의 구조는 1,3위치에 결합하는 β-D-galactose와 1,4 위치에 결합하는 3,6-anhydro-α-L-galactose로 된 이당류인 agarobiose가 직쇄상으로 반복 결합한 것이며(Araki and Hirase, 1960; Araki et al, 1967), agaropectin은 D-galactose와 3,6-anhydro-L-galactose가 직쇄상으로 결합한 것에 황산기, uronic acid 및 pyruvic acid 등이 결합한 것으로 알려져 있다(荒木, 1937; Hayashi, 1970).

한천 gel의 역학적 거동에 주된 영향을 미치는 다당류는 agarose인 것으로 알려져 있으며(Fuse, 1967; Tagawa, 1966; Izumi, 1971; Watase 1973), 뿐만 아니라 agarose와 agaropectin의 조성비에 따라서 한천의 물성은 크게 달라진다. 그리고 이들의 조성비는 원조의 종류(Tagawa, 1969), 채취산지 및 시기(Goto and Fuse, 1971), 추출조건(Tagawa and Kojima, 1974)에 따라 달라진다. 또한 Watase and Nishinari(1981)는 동일 속의 우뭇가사리를 동일장소에서 채취하더라도

채취시기가 달라지면 한천 gel의 유동특성이 달라진다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 제주 우도산 우뭇가사리로 부터 추출한 한천의 품질과 용액의 특성을 검토하였다.

재료 및 방법

시 료

본 연구에 사용한 우뭇가사리 (*Gellidium amansii*)는 1994년 5월경 제주도 우도지역에서 채집한 것을 실험실로 운반하여 사용하였다. 채취한 원조는 수세하여 혼잡물을 제거한 후 음전하면서 물을 뿐려 색소를 제거한 후 2~3 cm 길이로 절단하여 -25°C의 동결고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

한천의 추출

원조로 부터 한천의 추출은 다음과 같이 행하였다. 즉 원조 60 g에 0.01N H₂SO₄용액 1.5 L를 가하여 2시간 동안 자숙하여 추출액을 목면 여포를 사용하여 압착여과하고 여액을 실온에서 방냉, 응고시킨 후, -7°C에서 3시간 예冷시킨 다음 -15°C에서 20시간 동결시키고, 이것을 꺼내어 천일에 의하여 자연음해 및 탈수시킨 다음 가열, 용해, 응고, 동결, 탈수의 조작을 두번 반복함으로서 한천을 조제하고, 55°C의 열풍건조기에서 건조 후 분쇄하여 30~50 mesh의 것을 실험에 사용하였다. 이와같이 하여 한천을 얻어 수세원조에 대한 한천수율 (%)을 무수물로서 계산하여 구하였다.

유체적 특성의 측정

한천용액의 조제는 분말한천에 중류수를 가하여 한천농도가 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5%로 하고, 95°C에서 20분 동안 가열한 후 50~80°C로 냉각시켜 유체적 특성의 측정시료로 사용하였다. 유체적 특성의 측정은 회전점도계 (Brookfield viscometer DVII+)에 안쪽 실린더의 직경이 2.5 cm, 바깥쪽 실린더의 직경 2.75 cm, 길이 9.03 cm, 시료 용량 22 ml인 UL-adaptor를 연결하여 사용하였고, 회전속도 2~100 rpm의 연속적변화에 따른 torque 변화를 X-Y recorder로 자동 기록하였으며, Casson model식 (Charm, 1963)을 이용하여 한천용액의 항복력 (yield stress)을 구하였다.

Agarose 및 agaropectin 조성비의 측정

Tagawa (1969)의 방법에 따라 다음과 같이 하였다. 즉, 분말한천 10 g을 50배량의 dimethyl sulfoxide (DMSO)와 함께 60~80°C에서 1시간 정도 용해시킨 다음 원심분리하여 용액부와 불용부로 분리하고, 불용부를 소량의 DMSO로 세척하여 용액부에 합하였다. 이와같은 조작을 5회 반복하였다. 이를 용액을 70°C에서 감압농축하고 3배량의 acetone을 서서히 가하여 생성되는 침전을 decantation에 의해 분리하고 다시 acetone을 가해 glass filter로 흡인 여과하여 모액을 제거하였다. 이 조작을 3회 반복한 후 acetone에 넣어 하룻밤 방치하여 여과하고, 40°C 이하에서 감압건조하여 백색분말의 agarose를 얻었다. 한편, DMSO에 불용부는 agarose의 경우와 같이 acetone으로 정제하여 황색분말의 agaropectin을 얻었다. 이들의 양으로 조성비를 구하였다.

Gel화능의 측정

勝浦・鈴木 (1956)의 방법에 준하여 다음과 같이 하였다. 즉 한천용액 10 ml를 지름 15 mm의 시험판에 넣어 수직으로 세우고 밀봉하여 25°C에서 20시간 방치하여 냉각하였다. 다음 이 시험판을 수평으로 뉘어서 gel의 표면이 경사지지 않고 응고할 때의 최저농도 (%)를 gel화능으로 표시하였다.

Jelly 강도의 측정

1.5% 한천용액을 조제하여 20°C에서 15시간 방치한 후 이 gel에 대해 표면적 1 cm²당 20초간 견딜 수 있는 최대중량 (g/cm²)을 젤리강도측정기 (日寒水式)를 사용하여 측정하였다 (林金・岡崎, 1970).

결과 및 고찰

원조의 일반성분

1994년 5월경 제주도 우도 연안에서 채취하여 본 연구에 사용한 우뭇가사리의 일반성분을 Table 1에 나타내었다.

조지방 및 조단백질의 함량은 0.2% 및 2.8%로 낮았으나, 조회분의 함량은 4.6%로 다소 높게 함유되어 있었다.

Table 1. Proximate composition of Cheju seaweed, *Gellidium amansii*

Moisture	72.5%
Crude protein	2.8%
Crude fat	0.2%
Ash	4.6%
Nitrogen-free extract	17.7%

한천의 품질 특성

Table 2에서는 제주 우도산의 우뭇가사리에서 추출한 한천의 품질특성을 나타내었다. 우뭇가사리를 0.001N H₂SO₄ 용액에서 2시간 열수 추출하였을 때의 한천수율은 32.7%였으며, agarose와 agarpectin의 조성은 agarose가 79%로 높게 나타났다. 그리고 gel화능 및 jelly 강도는 각각 0.2% 및 413.8 g/cm²으로 나타났다.

Fuse and Katsura (1965)가 agarose의 gel화능이 agarpectin 보다 20배 정도 강하다고 한 것처럼 agarose와 agarpectin의 조성비에 따라 gel화능이 크게 달라진다. Tagawa (1969)는 agarose와 agarpectin의 조성을 임의 조절한 model 실험을 통하여 agarpectin의 함량비가 높아짐에 따라 gel화능이 저하하였고, 이것은 agarose 함량이 낮아지면 가교결합이 적게 일어나 gel구조가 형성되기 어렵기 때문이라고 하였다. 또한 agarose의 비율이 낮아짐에 따라 jelly 강도가 적선적으로 크게 저하하며, agarose 함량이 10% 이하에서는 jelly가 거의 생성되지 않는다고 하였다.

Table 2. Characteristics of agar from Cheju seaweed, *Gellidium amansii*

Yield (%)	32.7
Gelation ability (%)	0.2
Jelly strength (g/cm ²)	413.8
AG : AP ^{a)}	79 : 21

a) AG: agarose, AP: agarpectin

그리고 본 연구에서 사용한 제주도 우도산의 우뭇가사리에서 추출한 한천의 gel화능과 jelly 강도가 부산산 우뭇가사리에서 추출한 한천의 jelly 강도 320~620 g/cm²의 범위 (Rhee and Bae, 1984)에 속하였고, 남해, 여수 및 완도산 해조에서 추출한 한천의 gel화능 0.25~0.95% 보다 높게 나타난 것은 한천 중의 agarose가 주된 역할을 하며, 제주도산에서는 agarose

함량이 높기 때문이라고 생각된다 (Yoon, 1984).

농도 및 온도에 따른 전단속도와 전단응력 80°C에서 한천용액의 농도 (0.5%~5%)에 따른 전단속도 (γ)와 전단응력 (τ)과의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 한천용액의 농도에 관계없이 전단속도의 증가에 따라 전단응력이 비직선적으로 증가하여 비뉴تون 유체 (non-Newtonian fluid)의 거동을 나타내었다. 이러한 비직선적 경향은 한천용액의 농도가 높을수록 심하게 나타났다. 이것은 한천용액의 농도가 낮을 때에는 binghamplastic 특성을 나타내었으며, 농도가 높아짐에 따라 pseudoplastic 특성을 나타내었다. 그리고 온도 60°C 및 50°C의 경우를 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 한천용액의 온도가 낮아짐에 따라 전단속도의 변화에 대하여 전단응력이 크게 증가하는 비직선적 경향을 크게 나타내었으며, 50°C의 경우는 저농도의 한천용액에서도 pseudoplastic 특성이 뚜렷이 나타났다. 이것은 온도가 낮아짐에 따라 한천용액의 유동에 대한 저항력이 커지기 때문으로 생각된다.

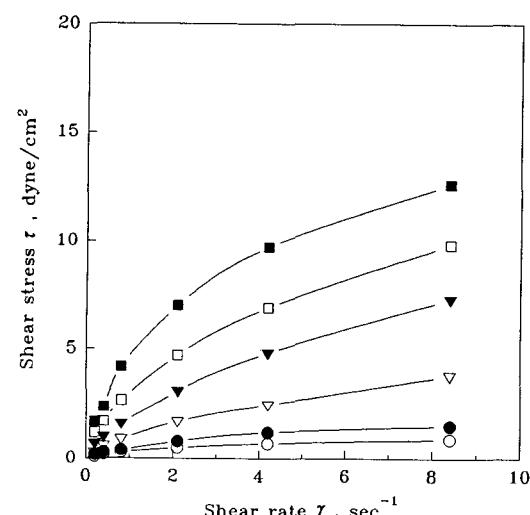


Fig. 1. Relationships of shear stress against shear rate of agar solutions at 80°C.
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%, ■: 5%

농도 및 온도에 따른 항복력

대부분의 비뉴턴 유체의 거동은 유동의 상태방정식인 Herschel-Bulkley 모형 (Holdsworth, 1971)으로

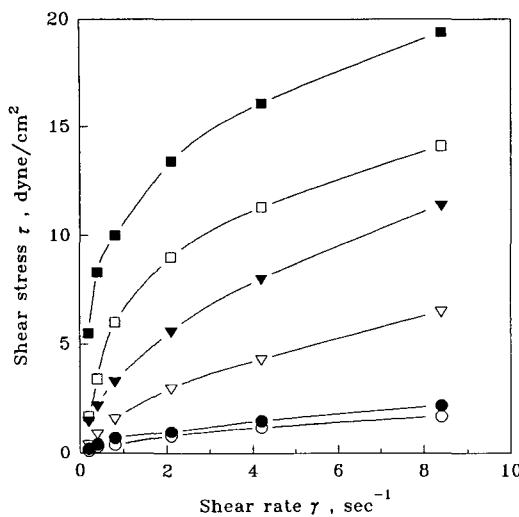


Fig. 2. Relationships of shear stress against shear rate of agar solutions at 60°C.
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%,
 ■: 5%

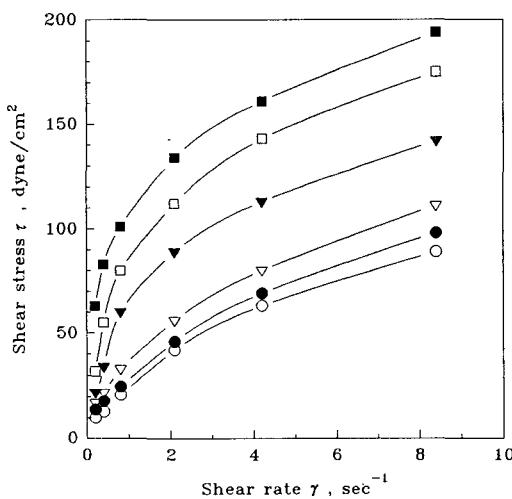


Fig. 3. Relationships of shear stress against shear rate of agar solutions at 50°C.
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%,
 ■: 5%

설명 할 수 있다. 이 모형은 전단응력에서 항복력의 크기를 제외한 응력값과 전단속도의 양대수(log-log) 그래프에서 직선관계를 보인다. 한천용액의 항복력을 구하기 위하여 Fig. 4에서 80°C의 한천 용액의 농도별에 따른 $\sqrt{\tau}$ 와 $\sqrt{\gamma}$ 를 나타내었다. 농도에 관계없이 직선관계를 보여 Casson 모델 (Charm, 1963)에 잘 적

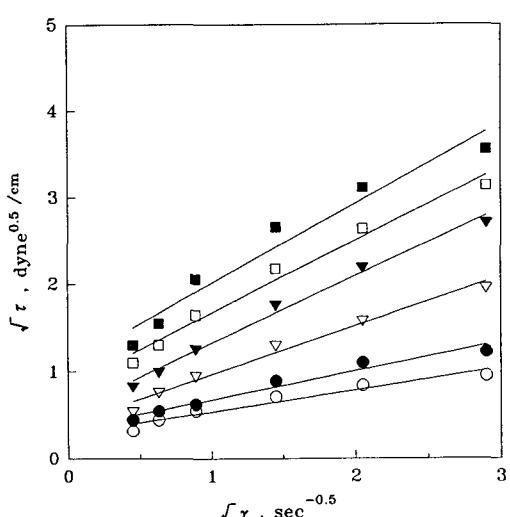


Fig. 4. Plot of $\sqrt{\tau}$ vs $\sqrt{\gamma}$ of agar solutions at 80°C.
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%,
 ■: 5%

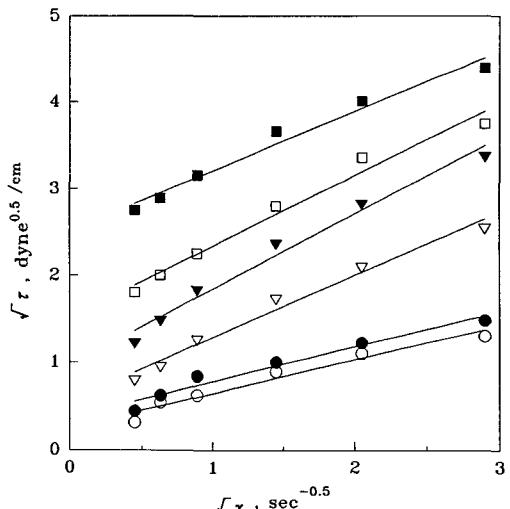


Fig. 5. Plot of $\sqrt{\tau}$ vs $\sqrt{\gamma}$ of agar solutions at 60°C.
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%,
 ■: 5%

용되었으며, 절편값으로부터 구한 항복력 값은 한천 농도 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5%에서 각각 0.09, 0.12, 0.16, 0.30, 0.64 및 1.21 dyne/cm²였다.

그리고 60°C 및 50°C의 한천 용액에 대한 $\sqrt{\tau}$ 와 $\sqrt{\gamma}$ 를 Fig. 5 및 6에 나타내었다. Fig. 6에서처럼 한천용액의 온도가 50°C로 낮아지면 항복력은 크게 증

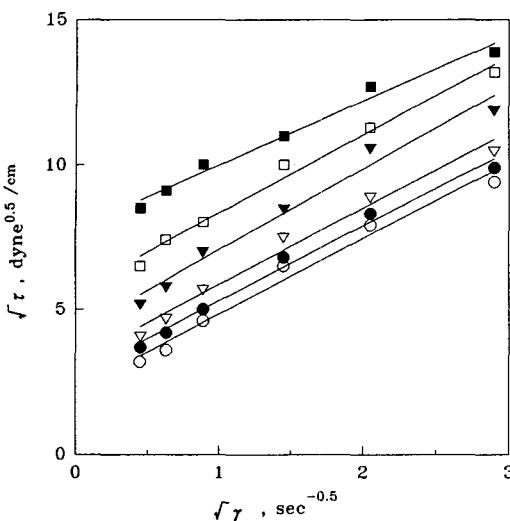


Fig. 6. Plot of $\sqrt{\tau}$ vs $\sqrt{\gamma}$ of agar solutions at 50°C.
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%,
 ■: 5%

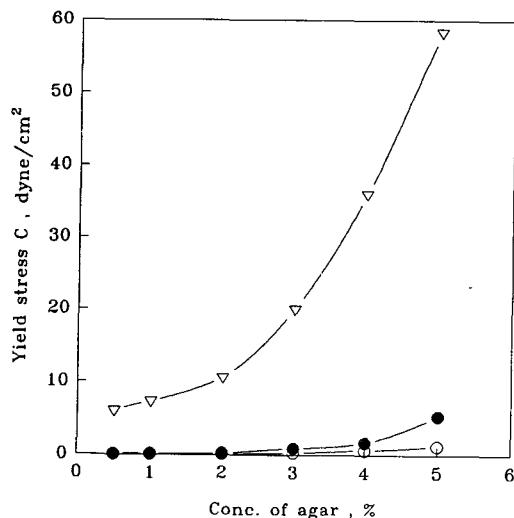


Fig. 7. Yield stress as a function of concentration for agar solutions at different temperature.
 ▽: 50°C, ●: 60°C, ○: 80°C

가하였다. 즉 한천용액의 농도 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5%에서 항복력 값은 각각 4.84, 7.29, 10.56, 20.07, 30.91 및 58.37 dyne/cm²으로 나타났다. 여기서 구한 항복력을 농도별로 온도에 따른 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 한천용액의 온도가 60°C 및 80°C에서는 변화가 크지 않았으며, 한천의 농도가 4% 이상에서는 항복력이 다소 증가하였다. 그리고 온도가 낮아질수록 항복력이

증가하는 경향을 보이며, 농도가 높을수록 온도에 의한 영향을 크게 받았다.

요약

식품첨가제, 안정제 등으로 널리 쓰여지고 있는 한천을 신소재로서의 기능성을 밝히기 위하여 제주 우도산 우뭇가사리로 부터 한천을 열수 추출하여 품질 및 용액특성을 검토하였다.

제주 우도산 우뭇가사리로 부터 한천의 추출수율은 32.7%, agarose와 agarpectin의 함량비는 79:21이었고, gel화능은 0.2% 및 jelly 강도는 413.8 dyne/cm²였다.

한천용액은 비뉴우튼 유체의 거동을 보였으며, 농도가 높아짐에 따라 pseudoplastic 특성을 나타내었다.

0.5~5%의 농도범위에서 한천용액의 항복력은 온도 80°C, 60°C 및 50°C에서 각각 0.09~1.21 dyne/cm², 0.12~5.29 dyne/cm² 및 4.84~58.37 dyne/cm²의 범위로 농도가 증가할수록 그 값이 증가하였으며, 온도가 낮을수록 농도에 크게 영향을 받았다.

참고문헌

- Araki, C. and S. Hirase. 1960. Studies on the chemical constitution of agar-agar. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 597~600.
- Araki, C., K. Ari and S. Hirase. 1967. Studies on the chemical constitution of agar-agar 23, isolation of D-xylose, 6-O-methyl-L-galactose, 4-O-methyl-L-galactose and 4-O-methyl-pentose. Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 959~963.
- Charm, S. E. 1963. The direct determination of stress-shear rate behavior of foods in the presence of a yield stress. J. Food Sci., 28, 197~202.
- Fuse, T. and K. Katsura. 1965. Some properties of agarose and agarpectin isolated from agar. Kogyo Zasshi, 68, 205~209.
- Fuse, T. and K. Katsuura. 1967. The properties of agarose and agarpectin solution isolated by

- sodium iodide. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70, 724~728.
- Glicksman, M. 1968. Gum technology in the food Industry, Academic Press, New York and London, p. 204.
- Goto, F. and T. Fuse. 1971. Some properties of agarose and agarpectin isolated from various mucilaginous substances of red seaweeds. *Agr. Biol. Chem.*, 35, 799~804.
- Hayashi, K. and T. Hiramitsu. 1970. Separation of agarose and agarpectin from agar. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 17, 575~580.
- Holdsworth, S.D. 1971. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior on fluid food products. *J. Texture Studies*, 2, 393~398.
- Izumi, K. 1971. Chemical heterogeneity of the agar from *Cellidium amansii*. *Carbohydr. Res.*, 17, 227~230.
- Matsuhashi, T. 1977. Acid pretreatment of agarophytes provides improvement in agar extraction. *J. Food Sci.*, 42, 1396~1400.
- Rhee, C. and S. H. Bae. 1984. Effects of various drying methods of agar-gel on dried-agar quality. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 16, 78~82.
- Tagawa, S. 1966. Separation of agar-agar by dimethylsulfoxide into agarose and agarpectin. *Cont. Shimonoseki Univ. Fish.*, 14, 165~171.
- Tagawa, S. 1969. Chemical studies on manufacture of agar-agar. *Cont. Shimonoseki Univ. Fish.*, 17, 1~52.
- Tagawa, S. and Y. Kojima. 1974. Compositional differences of agar polysaccharide of *Cellidium amansii* through various extracting conditions. *Cont. Shimonoseki Univ. Fish.*, 22, 67~75.
- Watase, M. 1973. Rheological studies of various kinds of agar gels. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 20, 173~179.
- Watase, M. and K. Nishinari. 1981. Rheological studies of agar-agar gels prepared from makusa (*Cellidium amansii*) gathered in different seasons. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 28, 437~443.
- Yoon, H. S. 1984. Studies on the composition of agarose and agarpectin in agar-agar. M.S. Thesis, National Fisheries University of Pusan.
- 同塵子. 1980. 食品素材として海藻類の栄養生理効果について. *New Food Industry*, 22, 2~11.
- 荒木長次. 1937. 寒天の化學的研究. 第2報 テングサ寒天質について. *日化.*, 58, 1214~1218.
- 林金雄・岡崎彰夫. 1970. 寒天ハンドブック, 光琳書院. 東京, pp. 333~335.
- 勝浦嘉久次・鈴木昭三郎. 1956. 紅藻類粘質物の電解基組成とゼリー形成能の關係, *工化.*, 59, 1067~1069.

1995년 11월 30일 접수

1996년 9월 6일 수리