

## 제주산 우뚝가사리로 부터 추출한 한천용액의 유동특성

강훈이 · 고문섭 · 김현주 · 김성우 · 배태진  
여수수산대학교 식품공학과

### Rheological Properties 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from *Gellidium amansii* produced in Che-ju Udo and its rheological properties were investigated. The flow behavior indexes in the range of 0.5~5% agar-agar solution were 0.62~0.69 at 80°C, 0.46~0.67 at 60°C and 0.34~0.64 at 50°C. The consistency indexes were 0.12~1.26 Pa · s<sup>n</sup> at 80°C, 0.12~7.28 Pa · s<sup>n</sup> at 60°C and 3.9~19952.6 Pa · s<sup>n</sup> at 50°C. Consistency index's existence nature to concentration is two straight line relation which have different slopes on the border of 2% concentration of agar-agar solution and existence nature of temperature followed Arrhenius equation. And the activation energy, in the range of 0.5%~5% agar-agar solution, were 0.09~13.51 kcal/g · mol.

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

#### 서 론

한천은 해조류를 열수 추출하여 만든 고분자 다당류의 친수성 콜로이드 물질로 (Matsuhashi, 1977; 林金·岡崎, 1970; Glicksman, 1968), 그 용액은 대개 30~40°C에서 gel화 되고, 온도 변화에 따라 gel과 sol의 상태로 변하는 가역성 교질 특성을 가지며 (岩本, 1975), 특히 강한 gel화능으로 점탄성, 보수성, 응고성 및 분산성 등이 뛰어나 식품의 첨가물 뿐만 아니라 공업적으로도 널리 쓰인다 (長谷 等, 1976; 井川, 1980).

한천에 관한 연구로는 제조기술 (Lian, 1949; Funaki, 1953; Tokuzawa, 1953), 건조방법 (Rhee and Bae, 1984), 전처리방법에 따른 수율 및 품질특성 (Lee et al, 1975; Cho et al, 1975) 등으로 다양하게 이루어지고 있으나, 한천 gel의 rheology 특성에 대하여는 별로 보고된 바 없다. 최근 천연물질로 부터 얻어진 고분자 다당류에 대한 관심이 높아지면서 산업적 응용범위가 넓혀지고 있다. 고분자 다당류가 가

지는 gel화능과 관련하여 다당류 용액의 rheology 특성을 측정함으로써 그 기능적 특성을 알 수 있으며, 기능적 특성에 따라 산업적 응용이 결정된다. 또한 유동학적 특성은 식품 가공중 가열, 열교환, 여과 및 수송 등에 직접 영향을 끼친다.

따라서 본 연구에서는 gel화능이 강하여 이미 식품 첨가제, 안정제 등으로 널리 쓰여지고 있으며, 인체내에서의 난소화성이며 저열량 식품으로서의 용도로 새롭게 개발되고 있는 한천을 식품산업에서 신소재로서 기능성 물질로 개발하는데 목적을 두고 그 기초적 연구로서 rheology 특성을 검토하였다.

#### 재료 및 방법

##### 시 료

본 연구에 사용한 우뚝가사리 (*Gellidium amansii*)는 1994년 5월경 제주도 우도지역에서 채집한 것을

실험실로 운반하여 사용하였다. 채취한 원조는 수세하여 헹잡물을 제거한 후 음건하면서 물을 뿌려 색소를 제거한 후 2~3 cm 길이로 절단하여 -25℃의 동결고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

한천의 추출

원조로 부터 한천의 추출은 Kang et al (1996)의 방법으로 행하였다. 즉 원조 60 g에 0.01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액 1.5 l를 가하여 2시간 동안 자숙하여 추출액을 목면 여포를 사용하여 압착 여과하고 여액을 실온에서 방냉, 응고시킨 후, -7℃에서 3시간 예냉시킨 다음 -15℃에서 20시간 동결시키고, 이것을 꺼내어 천일에 의하여 자연용해 및 탈수시킨 다음 가열, 용해, 응고, 동결, 탈수의 조작을 두번 반복함으로서 한천을 조제하고, 55℃의 열풍건조기에서 건조 후 분쇄하여 50 mesh 이하의 것을 실험에 사용하였다.

유동학적 특성

한천용액의 조제는 분말한천에 증류수를 가하여 한천농도가 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5%로 하고, 95℃에서 20분 동안 가열한 후 50~80℃로 냉각시켜 유동학적 특성의 측정시료로 사용하였다. 유동학적 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, power law model식 (Rao and Anantheswaran, 1982)(1)과 Herschel-Bulkley model식 (Vitali and Rao, 1984)(2)를 이용하여 점조도지수 (K, consistency index)와 유동지수 (n, flow behavior index)를 해석하였다.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \dots\dots\dots (1)$$

$$\tau = C + K \cdot \dot{\gamma}^n \dots\dots\dots (2)$$

여기서

- τ: 전단응력 (shear stress, Pa)
- γ̇: 전단속도 (shear rate, 1/s)
- C: 항복력 (yield stress, Pa)

또한 Casson model식 (Charm, 1963), (3)을 이용하

여 한천용액의 항복력 (C, yield stress)을 구하였다.

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{C} + K \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \dots\dots\dots (3)$$

식 (3)에서 구한 항복력 C를 사용하여 Herschel-Bulkley 상태방정식을 식 (4)처럼 변형하고, 실험값들로부터 비선형 최소자승법으로 유동지수 및 점조도 지수를 각각 구하였다.

$$\log(\tau - C) = \log K + n \log \dot{\gamma} \dots\dots\dots (4)$$

결과 및 고찰

유동 특성

한천농도를 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5%가 되게 증류수를 가하고 95℃에서 가열시킨 후 80℃, 60℃ 및 50℃로 냉각시킨 한천용액을 항온조에 담구어 일정온도로 유지하면서 회전점도계를 이용하여 전단속도와 전단응력과의 관계를 구하고 Casson model식 (3)으로 부터 항복력을 구하였다. 전단응력에서 항복력을 뺀 값의 대수인 log(τ-C)와 log γ̇와의 관계를 80℃ 및 60℃에서 한천용액의 농도별로 Fig. 1 및 2에 나타내었다. 그

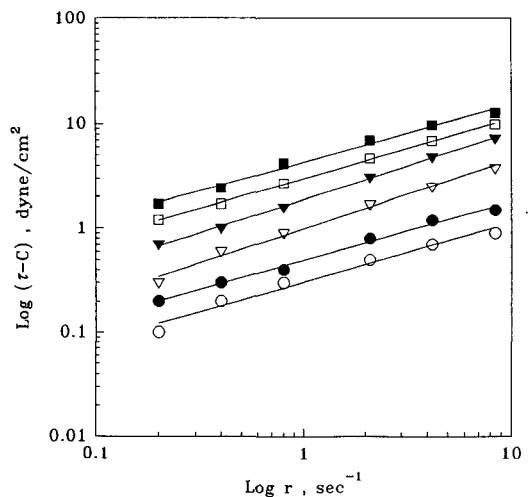
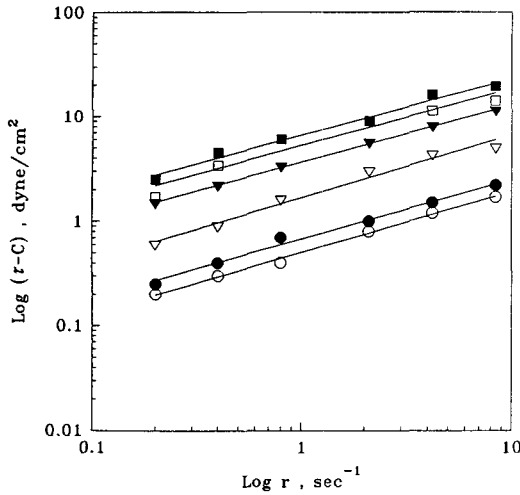


Fig. 1. Herschel-Bulkley curves of agar solutions at 80°C.  
○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%, ■: 5%



**Fig. 2. Herschel-Bulkey curves of agar solutions at 60°C.**  
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%, ■: 5%

리고 Herschel-Bulkey식으로 부터 80°C, 60°C 및 50°C에서 한천용액의 농도별에 따라 유동특성값인 유동성지수와 점조도지수를 구하여 항복력과 함께 각각 Table 1, 2 및 3에 나타내었다.

온도 80°C에서는 (Table 1) 유동성지수가 0.62~0.69의 범위로 비뉴우톤 유체로서 거동하였으며, 농도가 높아짐에 따라 다소 감소하였다. 그리고 점조도지수는 0.12~1.26 Pa·s<sup>n</sup>의 범위로 농도가 높아짐에 따라 약간 증가하였다. 그리고 온도 50°C에서는 (Table 3) 유동성지수가 0.34~0.64 범위로 80°C의 경우에 비하여 범위의 폭도 컸으며, 농도증가에 따른 유동성지수의 감소 폭도 컸다. 그리고 점조도 지수는 60°C에서 (Table 2) 0.12~7.28 Pa·s<sup>n</sup>의 범위보다 훨씬 높은 3.9~19952.6 Pa·s<sup>n</sup>의 범위로 한천 농도가 4~5%로 높아질수록 기하급수적으로 증가하였다. 이것은 한천용액이 응고온도에 가까워져 다소 응고가 일어났기 때문으로 생각된다. 전체적인 경향으로 유동성지수는 농도가 증가함에 따라 다소 감소하며, 온도가 감소함에 따라서 역시 다소 감소하여 pseudoplastic 특성은 약간 강해졌다. 그리고 점조도지수와 항복력은 농도가 증가할 수록 다소 증가 하였으며, 특히 온도가 감소할 수록 크게 증가하였다.

**Table 1. Rheological parameter of agar solutions at 80°C**

Conc.(%)	Yield stress (dyne/cm <sup>2</sup> )	Consistency index (Pa·s <sup>n</sup> )	Flow behavior index
0.5	0.09	0.12	0.69
1	0.12	0.13	0.69
2	0.16	0.17	0.68
3	0.30	0.26	0.67
4	0.64	0.63	0.66
5	1.21	1.26	0.62

**Table 2. Rheological parameter of agar solutions at 60°C**

Conc.(%)	Yield stress (dyne/cm <sup>2</sup> )	Consistency index (Pa·s <sup>n</sup> )	Flow behavior index
0.5	0.12	0.12	0.67
1	0.16	0.15	0.62
2	0.25	0.20	0.60
3	0.90	1.01	0.56
4	1.69	3.16	0.49
5	5.29	7.28	0.46

**Table 3. Rheological parameter of agar solutions at 50°C**

Conc.(%)	Yield stress (dyne/cm <sup>2</sup> )	Consistency index (Pa·s <sup>n</sup> )	Flow behavior index
0.5	4.84	3.9	0.64
1	7.29	7.8	0.59
2	10.56	12.6	0.51
3	20.07	63.1	0.47
4	30.91	501.2	0.41
5	58.37	19952.6	0.34

**점조도지수의 농도 및 온도의존성**

점조도지수 K값의 농도 의존성을 검토하기 위하여 농도별로 log K를 Fig. 3에 나타내었다. 한천용액의 농도 0.5~5% 범위에서 기울기가 서로 다른 두개의 직선관계를 보였으며, 직선의 기울기가 달라지는 한천용액의 농도는 2%였다. 2%이상의 한천농도에서는

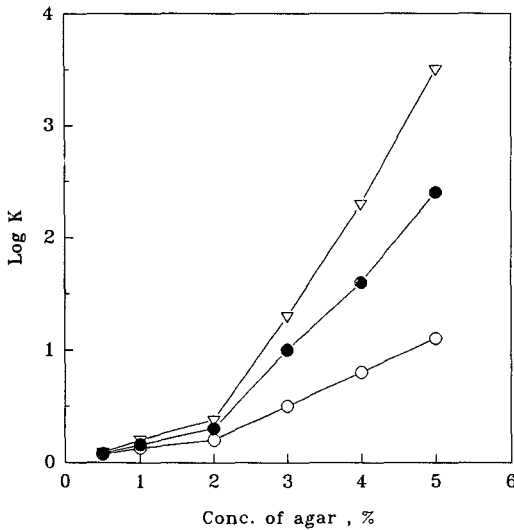


Fig. 3. Effect of concentration on consistency index of agar solutions at different temperature.  
 ▽: 50°C, ●: 60°C, ○: 80°C.

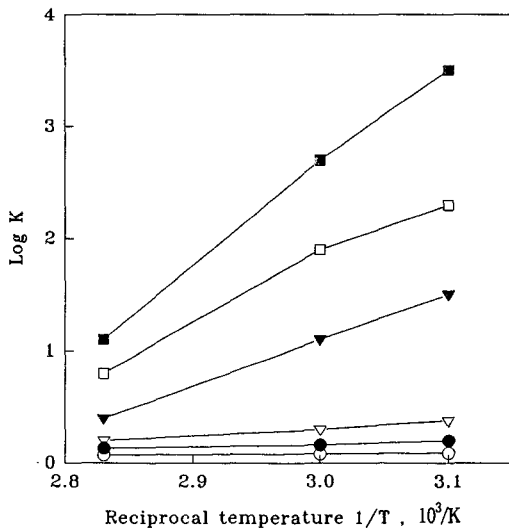


Fig. 4. Arrhenius plot of agar solutions at different concentrations.  
 ○: 0.5%, ●: 1%, ▽: 2%, ▼: 3%, □: 4%, ■: 5%

기울기가 급격하여 한천의 농도에 따라 그 의존성이 달라짐을 나타내었다. 그리고 온도가 낮아질수록 직선의 기울기가 커져 한천용액의 온도에 따라 농도의 의존도 다소 영향을 받는 것으로 보였다. 점조도지수는 농도 뿐만 아니라 온도의 영향도 받는다. 그리고 한

천용액의 점조도지수에 대하여 측정온도의 의존성을 검토하기 위하여 log K와 1/T과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 증가할수록 점조도지수는 감소하는 전형적인 유체의 특성을 나타내었으며, 농도에 무관하게 직선 관계를 보여 한천용액의 점조도지수의 온도 의존성은 아래 식 (5)의 Arrhenius식에 따르는 것을 나타내었다 (Royer, 1982).

$$K = A_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots (5)$$

여기서  $A_0$ 는 빈도인자 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-n}$ ),  $E_a$ 는 활성화에너지 ( $\text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ ) 그리고  $R$ 은 기체상수 ( $1.987 \text{Kcal/mol} \cdot \text{K}$ )이다. Fig. 4에서 한천용액의 농도별로 직선의 기울기로 부터 구한 활성화에너지는 농도 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5%에서 각각 0.09, 0.04, 1.59, 6.36, 9.54 및 13.51  $\text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ 이었다.

유동의 활성화에너지가 고농도에서 증가하는 것은 저농도에서 유체가 갖는 유동의 활성화에너지 이외에 고농도에서는 분자간의 구조 활성화에너지가 필요하며 (Glasstone et al, 1941), 한천용액의 농도가 높아질수록 활성화 에너지가 증가하는 것은 한천의 내부 결합력 즉 유동에 대한 저항과 온도 의존성이 큼을 나타낸다. 그리고 50°C에서 높은 활성화에너지 값을 보이는 것은 한천의 응고온도에 가까워져 다소의 응고가 일어나기 때문으로 생각된다.

## 요 약

온도변화에 따라 상태가 변하는 가역적 교질특성과 강한 gel화능으로 식품첨가물 뿐만 아니라 공업적으로 널리 쓰이는 한천을 식품산업에서 신소재로서 기능성물질로 개발하기 위하여 제주 우도산 우뭇가사리로 부터 한천을 열수 추출하여 유동학적 특성을 검토하였다.

한천용액은 비뉴우턴 유체로서 농도가 높아짐에 따라 pseudoplastic 특성을 강하게 나타내었으며, 한천용액의 유동특성값으로 유동성지수는 0.5~5%의 범위에서 80°C, 60°C 및 50°C에서 각각 0.62~0.69, 0.46~0.67 및 0.34~0.64이었으며, 농도의 증가에 따라 감소하였다. 그리고 점조도지수는 0.12~1.26  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ,

0.12~7.28 Pa · s<sup>n</sup> 및 3.9~19952.6 Pa · s<sup>n</sup>이었고, 농도가 증가할수록 그 값이 증가하였다.

점조도지수의 농도의존성은 한천농도 2%를 경계로 기울기가 서로 다른 두개의 직선관계를 보였으며, 온도의존성은 Arrhenius식에 잘 따랐으며, 한천용액의 농도 0.5~5% 범위에서 활성화에너지는 0.09~13.51 Kcal/g · mol이었다.

## 참 고 문 헌

- 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.
- Cho, H. O., M. J. Chung and S. R. Lee. 1975. Extraction yield and quality attributes of agar from imported seaweeds according to various treatment. *Korean. J. Food Sci. Technol.*, 7(3), 115~120 (in Korean).
- Funaki, k. 1953. Japan Patent, 3, 180. (Chem. Abstr., 48, 7822, 1954).
- Glasstone, S., K. J. Laidorer and H. Eyring. 1941. The theory of rate process. McGraw-Hill Co, New York. p. 254.
- Glicksman, M. 1968. Gum technology in the food Industry, Academic Press, New York and London. p. 204.
- Kang, H. I., M. S. Ko, H. J. Kim, S. W. Kim and T. J. Bae. 1996. Fluid properties and quality of agar solution from cheju seaweed, *Gellidium amansii*. *J. Korean Fish. Soc.*, 29(5), 716~721 (in Korean).
- Lee, S. R., H. O. Cho and S. K. Park. 1975. Extraction yield and quality attributes of agar from domestic seaweeds according to various pretreatments. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 7(3), 109~114 (in Korean).
- Lian, T. S. 1949. Dutch Patent, 63, 631. (Chem. Abstr., 43, 8580, 1949).
- Matsuhashi, T. 1977. Acid pretreatment of agarophytes provides improvement in agar extraction. *J. Food Sci.*, 42, 1396~1400.
- Rao, M. A. and R. C. Anantheswaran. 1982. Rheology of fluids in food processing. *Food Technol.*, 36, 116~120.
- Rhee, C. and S. H. Bae. 1984. Effects of various drying methods of agar-gel on dried-agar quality, 16, 78~82.
- Royer, G. P. 1982. In fundamentals of enzymology. John Wiley and Sons, p. 59.
- Tokuzawa, Y. 1953. Japan Patent, 3, 180. (Chem. Abstr., 48, 7822, 1954).
- Vitali, A. A. and M. A. Rao. 1984. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice effect of temperature and concentration. *J. Food Sci.*, 49, 882~886.
- 岩本康三. 1975. 食品および食品加工用原藻として藻類, *New Food Industry*, 17, 1~6.
- 長谷川忠男 · 相澤孝亮 · 片岡榮子. 1976. 食品酵素高分子學概論海藻形多糖類. 東京, pp. 157~163.
- 井川正二郎. 1980. 海藻抽出物としてカラキナンについて. *New Food Industry*, 22, 12~16.
- 林金雄 · 岡崎彰夫. 1970. 寒天ハンドブック, 光琳書院, 東京. P. 9.

1995년 11월 30일 접수

1996년 9월 6일 수리