

유기산 처리에 의한 카라기난 가수분해물의 제조

주동식[†] · 조순영*

동해대학교 관광외식산업학과
*강릉대학교 동해안해양생물자원연구센터

Preparation of Carrageenan Hydrolysates from Carrageenan with Organic Acid

Dong-Sik Joo[†] and Soon-Yeong Cho*

Dept. of Tourism and Foodservice Industry, Donghae University, Donghae 240-713, Korea

*East Coastal Marine Bioresources Research Center, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

Abstract

This research was carried out for searching the treatment conditions of organic acid and heating to prepare oligomers from the carrageenan. The applied treatments were autoclaving, microwaving, and ultrasonication with acetate, citrate, lactate, malate, and succinate. Among several physical depolymerization methods, autoclaving treatment was the most effective for hydrolyzing the carrageenan to low molecular compounds such as oligosaccharides. Citrate or malate was the most effective catalyst in hydrolyzing carrageenan to some oligosaccharides among 5~7 different organic acids. An acceptable autoclaving condition for hydrolyzing carrageenan to oligosaccharides was to treat for 120 min at 110~120°C. The maximum depolymerization ratio produced by autoclaving was about 23.0%. The depolymerized carrageenan prepared by autoclaving at 120°C had oligosaccharides of 5~7 species.

Key words: carrageenan, organic acid, oligosaccharide

서 론

카라기난(carrageenan)은 홍조류에서 제조되는 해조 다당의 하나로 황산기가 다량 함유되어 있고, 구조에서 유래하는 독특한 물성으로 인해 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 특히 식품의 물성을 조절하는 당질로 유가공, 육가공 및 소스류와 같은 식품가공 산업에 널리 이용되고 있다(1,2). 한편, 황산기를 다량 함유하고 있는 카라기난을 생리활성 물질로 이용하기 위한 일련의 연구들이 행해진 바 있으며, 항혈액응고 작용이나 항균활성과 같은 특성의 생리활성을 가지는 것으로 밝혀진 바 있다(3). 최근 해조 다당의 수식에 의한 기능성 올리고당을 제조하려는 일련의 연구들이 국내외에서 많이 행해졌으며, 대개 알긴산과 한천을 원료 다당으로 이용한 경우였다(4-7). 한편, 당질을 분해한 저분자 당류, 올리고당의 기능 특성에 대한 연구는 육상 당질의 경우 다양하게 검토되어진 바 있으나, 해조 다당 유래 올리고당에 대한 연구는 최근의 결과이다(8-11). 황산기 함유 다당인 카라기난을 기질로 미생물 유래 효소를 이용하여 저분자 올리고당의 제조 및 기능 특성이 보고된 바 있다(12,13).

본 연구는 홍조류 유래의 카라기난으로부터 건강 식품이

나 의약품 소재 개발에 최종 목표를 두고, 카라기난을 원료로 유기산 종류 및 농도, 처리 방법에 따른 카라기난의 분해율과 올리고당의 생성 등에 대한 결과로부터 카라기난의 저분자화 또는 올리고당화를 위한 최적 조건의 검색을 시도하였다.

재료 및 방법

재료

카라기난은 제조회사(MSC Co.)에서 구입하였으며, acetate, citrate, lactate, malate, succinate 등 5종의 유기산(Sigma Co.)은 시판 제품을 구입하여 사용하였다.

유기산 농도 및 분해 처리 방법

카라기난 분해에 이용할 유기산 농도 결정은 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 및 2.0%의 각 유기산 용액을 만들어 예비 실험을 통해 결정하였다. 분해 방법으로는 80~100°C 범위의 온도 조절이 정확한 water bath를 이용하였고, 110°C와 120°C 가압 가열 처리는 고압멸균기(Sanyo Co., MLS 3020)를 이용하였다. 한편, 마이크로파 장치(MDS 2000, CEM Co.)를 이용하여 온도, 시간 및 처리강도(power)를 조절하면서 마이크로파 처

[†]Corresponding author. E-mail: dsjoo777@yahoo.co.kr
Phone: 82-33-520-9252, Fax: 82-33-521-9407

리하였고, 초음파 처리는 고강도 초음파 처리기(VCX 600-20kHz, Sonics & Materials Inc.)를 이용하였으며, 사용한 probe는 tapered microtips(\varnothing 3 mm)였다.

환원당 및 분해율 측정

환원당은 Somogyi-Nelsson 법(14) 즉, 시료용액 1 mL와 동(銅)시약 1 mL를 test tube에 각각 취하고 water bath에서 20분간 가열하여 산화 제 1동(Cu₂O)을 생성시켰다. 여기에 몰리브덴 용액 1 mL를 가하여 발색시킨 다음, 520 nm에서 흡광도를 측정하여 표준 검량선으로부터 환원당을 정량하였다. 분해율은 전당(10 mg/mL, 반응전 기질 농도)에 대한 환원당의 비 즉, (환원당/전당)×100의 식으로 구하였고, 중합도 (degree of polymerization, DP)는 환원당에 대한 전당의 비 (전당/환원당)로 계산하였다(15).

TLC(thin layer chromatography)

TLC는 plate(Silica gel F₂₅₄, Merck Co.) 105°C에서 1시간 가열 전처리하고 방냉한 후, 이 plate에 시료액을 10 μ L를 spotting한 후 1시간 전에 제조한 butanol, acetate, water 혼합액(2:1:1)을 전개용매로 전개한 다음 발색제로 발색시켰다(12).

결과 및 고찰

카라기난 분해를 위한 유기산 농도

카라기난의 올리고당화를 위한 유기산 처리 농도는 예비 실험을 통해 결정하였다. 즉, 각 종류별 유기산을 0.3~2.0% 농도의 용액으로 만든 다음 여기에 카라기난을 1% 농도로 첨가하여 100°C, 1시간 처리하고 분해율을 확인한 결과(Fig. 1), 유기산 종류에 관계없이 유기산 0.5% 처리 구간까지는 분해율이 증가하였고, acetate와 lactate는 0.7% 농도까지 분해율이 약간 증가하다가 큰 변화는 없었다. 따라서 카라기난을 분해하기 위한 유기산 농도는 0.3%를 최저 농도로 하고,

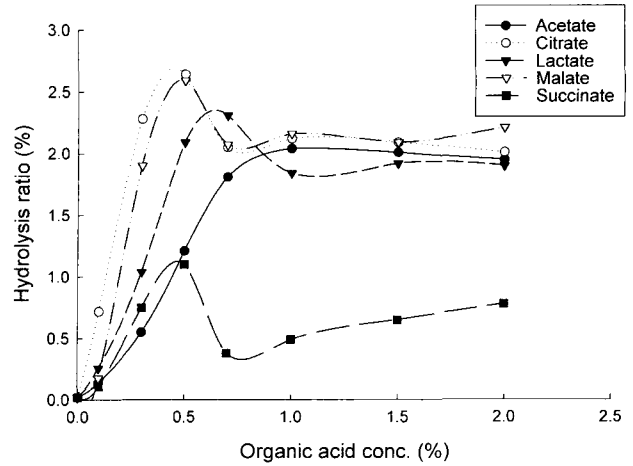


Fig. 1. Hydrolysis ratio of carrageenan treated with each organic acid and concentration at 100°C for 1 hr.

0.7%를 최고 농도로 하여 카라기난 분해 조건 실험을 행하였다.

유기산 분해 조건

가열처리 : 카라기난 유기산 분해의 경우 유사 다당인 한천과는 매우 다른 결과를 나타내었는데, 한천은 80°C에서도 처리 조건에 따라 분해율이 20% 정도로 높았으나(data not shown), 카라기난의 경우 처리 시간이나 유기산 종류 및 농도에 관계없이 분해율이 0.5% 정도로 거의 분해되지 않음을 알 수 있었고, 결과적으로 이런 분해 조건에서는 환원당 또는 올리고당 형태로 분해되지 않는다는 알 수 있었다. 90°C와 100°C에서도 80°C와 유사한 경향을 보여주고 있지만 citrate나 malate를 사용한 경우는 유기산 농도가 높고 분해 시간이 길어짐에 따라 5~7% 수준까지 분해되는 것을 확인하였다 (Table 1, 2). 이상의 결과는 카라기난을 분해하는데 있어서 100°C 정도까지의 온도는 커다란 효과가 없다는 것을 알 수 있었으며, 이는 한천과 비교해볼 때 황산기 함유량과 분자 구조가 어느 정도 상관성이 있는 것으로 생각된다.

Table 1. Degree of hydrolysis of carrageenan treated with organic acid at 90°C in water bath

Treatment time (min)	Acetate			Citrate			Lactate			Malate			Succinate		
	A ¹	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
30	0.28 ²⁾ ±0.01	0.28 ±0.02	1.26 ±0.12	0.78 ±0.11	1.10 ±0.10	0.42 ±0.06	0.56 ±0.03	0.85 ±0.05	0.40 ±0.03	0.77 ±0.05	1.10 ±0.08	0.57 ±0.12	0.33 ±0.03	0.43 ±0.03	0.24 ±0.04
60	0.34 ±0.03	0.39 ±0.01	0.26 ±0.01	1.42 ±0.11	1.87 ±0.14	1.29 ±0.05	0.91 ±0.02	1.37 ±0.14	0.80 ±0.03	1.27 ±0.11	1.80 ±0.21	1.18 ±0.16	0.51 ±0.05	0.65 ±0.05	0.39 ±0.04
90	0.41 ±0.04	0.52 ±0.07	0.37 ±0.05	2.29 ±0.13	2.80 ±0.15	2.22 ±0.12	1.30 ±0.11	2.01 ±0.24	1.55 ±0.17	1.95 ±0.20	2.89 ±0.26	2.06 ±0.18	0.66 ±0.08	0.83 ±0.11	0.68 ±0.14
120	0.50 ±0.02	0.64 ±0.03	0.50 ±0.05	3.09 ±0.19	3.47 ±0.25	3.22 ±0.22	1.70 ±0.18	2.64 ±0.17	2.08 ±0.21	2.60 ±0.21	3.57 ±0.31	3.25 ±0.17	0.87 ±0.03	1.16 ±0.10	0.91 ±0.16
150	0.37 ±0.02	0.57 ±0.04	0.68 ±0.11	2.37 ±0.24	3.00 ±0.31	3.80 ±0.23	1.37 ±0.14	2.03 ±0.21	2.78 ±0.22	2.08 ±0.24	3.02 ±0.20	3.71 ±0.14	0.66 ±0.11	0.96 ±0.17	1.26 ±0.11
180	0.48 ±0.04	0.70 ±0.11	0.85 ±0.13	3.22 ±0.30	3.79 ±0.26	4.70 ±0.22	1.80 ±0.16	3.00 ±0.26	3.71 ±0.21	2.62 ±0.22	3.73 ±0.31	4.45 ±0.24	0.92 ±0.15	1.26 ±0.22	1.63 ±0.26

¹⁾Organic acid concentration (%) for hydrolysis of carrageenan: A-0.3, B-0.5, C-0.7.

²⁾Each datum represents the mean ±SD from three replicates (n=3).

Table 2. Degree of hydrolysis of carrageenan treated with organic acid at 100°C in water bath

Treatment time (min)	Acetate			Citrate			Lactate			Malate			Succinate		
	A ¹⁾	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
30	0.18 ²⁾ ±0.02	0.37 ±0.02	0.18 ±0.04	0.44 ±0.11	1.52 ±0.08	0.44 ±0.03	0.70 ±0.12	1.12 ±0.10	0.16 ±0.07	1.03 ±0.11	1.62 ±0.12	0.44 ±0.07	0.37 ±0.05	0.54 ±0.12	0.11 ±0.01
60	0.51 ±0.06	1.17 ±0.11	0.16 ±0.04	2.23 ±0.18	2.68 ±0.22	1.55 ±0.26	1.41 ±0.25	2.09 ±0.27	0.79 ±0.11	1.93 ±0.21	2.96 ±0.14	1.48 ±0.15	0.79 ±0.12	1.17 ±0.12	0.25 ±0.06
90	0.28 ±0.04	0.56 ±0.14	0.25 ±0.02	2.16 ±0.12	2.96 ±0.37	2.92 ±0.31	0.94 ±0.21	2.28 ±0.34	1.64 ±0.21	1.76 ±0.26	2.89 ±0.29	2.68 ±0.30	0.63 ±0.15	1.27 ±0.21	0.75 ±0.13
120	0.84 ±0.14	1.15 ±0.18	0.61 ±0.14	4.14 ±0.49	5.86 ±0.41	4.68 ±0.24	2.14 ±0.39	4.71 ±0.33	2.61 ±0.34	3.76 ±0.17	2.16 ±0.40	4.02 ±0.22	1.31 ±0.18	6.00 ±1.36	1.24 ±0.58
150	0.54 ±0.21	0.91 ±0.21	0.68 ±0.18	3.43 ±0.36	4.24 ±0.40	5.46 ±0.18	2.04 ±0.14	3.48 ±0.26	3.47 ±0.42	3.10 ±0.26	4.47 ±0.34	4.85 ±0.24	0.96 ±0.13	1.67 ±0.25	1.88 ±0.42
180	0.98 ±0.37	1.17 ±0.44	1.36 ±0.39	5.55 ±0.27	4.54 ±0.38	6.73 ±0.52	3.08 ±0.37	3.10 ±0.42	4.57 ±1.04	4.09 ±0.26	4.09 ±0.27	6.50 ±0.33	1.55 ±0.64	1.64 ±0.38	2.42 ±0.78

¹⁾Organic acid concentration (%) for hydrolysis of carrageenan: A-0.3, B-0.5, C-0.7.

²⁾Each datum represents the mean±SD from three replicates (n=3).

고온 가압 처리 : 110°C 조건에서 60분 처리한 경우, 유기산 종류 및 농도에 따라 다소의 차이는 있었지만 0.5% malate 용액에서는 15%, 0.7% malate 용액에서는 17% 정도의 분해율을 나타내었다(Table 3). 처리 시간이 증가함에 따라 분해율이 증가하여 120분 처리로 0.7% citrate나 malate 용액에서는 20% 정도의 분해율을, 0.7% lactate나 succinate 용액에서는 15% 수준의 분해율을 나타내었고, 180분 분해에서는 유기산 종류, 농도에 관계없이 20% 정도의 분해율을 나타내었다. 120°C 고온 가압처리에서는 110°C와는 큰 차이를 확인할 수 없었고(Table 4), 전체적으로 분해율이 20% 정도로 처리 시간이나 유기산의 농도에 따른 상관성은 크게 나타나지 않았으며, citrate와 malate는 3~4% 정도의 분해율이 상승하는 것으로 나타났다.

마이크로파 및 초음파 처리 : 100°C 마이크로파 처리한 결과도 매우 미미한 분해율을 나타내었는데, 유기산 종류나 농도에 관계없이 30분 처리로 1~4%, 60분 처리로 1~6%의

분해율을 나타내었다(Table 5). 마이크로파 처리 조건에서도 malate와 citrate가 가장 높은 분해율을 나타내었고, acetate나 succinate는 1% 내외의 극히 낮은 분해율을 나타내었다. 아울러 50°C에서 초음파 처리한 시료의 경우는 유기산 종류나 농도, 처리 시간에 관계없이 거의 분해되지 않았는데(data not shown), 단순한 초음파 처리는 카라기난의 분해에 아무런 효과가 없다는 것을 알 수 있었다.

분해물의 TLC

각 분해 조건에서 만들어진 카라기난 분해물을 TLC를 행한 결과(Fig. 2), 80°C 및 90°C 조건에서는 올리고당이 생성되지 않는다는 것이 확인되었으며, 100°C 조건에서도 citrate 처리 구간 이외에는 TLC상에서 올리고당이 확인되지 않았다. 110°C와 120°C 온도 조건에서는 유기산의 종류에 관계없이 유사한 band가 나타났는데, 단당과 일정 크기의 올리고당이 생성되는 것으로 확인되었다. 그러나 카라기난 올리고당

Table 3. Degree of hydrolysis of carrageenan treated with organic acid at 110°C in autoclave

Treatment time (min)	Acetate			Citrate			Lactate			Malate			Succinate		
	A ¹⁾	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
30	1.57 ²⁾ ±0.42	2.04 ±0.38	3.08 ±0.74	4.59 ±1.08	7.70 ±1.72	10.20 ±1.43	5.53 ±1.35	5.25 ±0.92	8.17 ±1.82	10.91 ±2.10	10.24 ±1.91	15.93 ±2.30	2.51 ±0.41	3.65 ±0.91	4.87 ±1.14
60	3.93 ±0.71	5.44 ±1.01	7.89 ±2.12	10.84 ±1.01	11.81 ±1.81	14.22 ±2.31	8.08 ±2.14	9.40 ±1.99	12.03 ±2.70	12.76 ±2.31	15.00 ±2.42	17.78 ±2.83	5.63 ±1.71	7.13 ±1.88	9.49 ±2.06
90	6.85 ±1.90	7.51 ±2.01	11.12 ±2.30	13.03 ±1.51	10.75 ±1.70	15.62 ±2.80	14.90 ±3.00	11.45 ±1.81	15.03 ±2.52	12.71 ±1.11	13.84 ±2.03	20.34 ±1.82	8.17 ±1.54	11.51 ±2.41	14.57 ±1.91
120	9.21 ±2.01	10.33 ±2.30	14.04 ±1.62	14.03 ±1.81	13.84 ±2.22	20.95 ±2.05	14.56 ±1.14	13.09 ±0.71	16.72 ±2.20	14.88 ±1.31	15.17 ±1.71	20.85 ±1.61	10.74 ±1.10	10.58 ±2.40	15.06 ±1.91
150	13.55 ±1.91	12.60 ±2.42	15.05 ±2.81	11.01 ±1.60	18.33 ±2.22	17.11 ±1.50	15.43 ±2.01	15.99 ±2.42	17.38 ±2.10	13.58 ±1.84	15.93 ±2.12	18.27 ±2.42	14.4 ±1.21	14.88 ±2.10	16.69 ±2.19
180	16.87 ±2.52	17.34 ±1.81	15.84 ±2.30	18.56 ±2.34	10.95 ±1.91	18.54 ±2.61	15.82 ±2.50	18.84 ±2.22	18.07 ±2.61	21.77 ±1.53	22.35 ±2.49	21.78 ±1.81	16.05 ±1.93	17.08 ±2.29	16.83 ±1.22

¹⁾Organic acid concentration (%) for hydrolysis of carrageenan: A-0.3, B-0.5, C-0.7.

²⁾Each datum represents the mean±SD from three replicates (n=3).

Table 4. Degree of hydrolysis of carrageenan treated with organic acid at 120°C in autoclave

Treatment time (min)	Acetate			Citrate			Lactate			Malate			Succinate		
	A ¹⁾	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
30	11.10 ²⁾ ±2.41	13.22 ±2.12	15.27 ±1.81	16.12 ±3.21	20.25 ±2.70	17.81 ±3.12	18.94 ±3.21	20.63 ±3.02	22.44 ±2.20	18.41 ±3.11	20.67 ±2.82	22.21 ±2.71	14.75 ±1.83	18.42 ±2.20	18.44 ±2.91
60	12.73 ±1.41	21.41 ±2.09	14.33 ±1.92	15.80 ±2.25	19.01 ±2.56	17.08 ±1.37	16.44 ±1.87	14.59 ±2.25	16.82 ±1.57	17.25 ±1.74	19.86 ±2.37	22.15 ±3.51	13.46 ±2.16	14.69 ±1.72	15.82 ±2.14
90	14.06 ±1.52	15.47 ±1.61	16.43 ±2.38	19.75 ±2.94	20.09 ±2.25	21.48 ±2.37	18.27 ±2.18	18.29 ±2.22	19.23 ±3.64	18.85 ±1.28	21.34 ±2.34	22.77 ±2.72	16.30 ±1.94	16.15 ±1.39	18.22 ±1.85
120	16.33 ±2.05	15.47 ±2.41	24.11 ±3.14	21.75 ±1.78	22.64 ±2.25	23.09 ±2.65	21.34 ±1.81	21.08 ±2.04	19.06 ±2.51	19.45 ±2.45	22.92 ±2.32	23.11 ±1.94	19.69 ±1.88	19.92 ±1.74	20.85 ±1.55
150	18.44 ±2.41	19.23 ±1.84	18.21 ±2.27	23.04 ±1.41	21.50 ±2.00	23.88 ±1.86	19.95 ±1.42	21.38 ±2.25	15.99 ±2.16	19.94 ±1.81	23.67 ±2.22	24.29 ±1.35	18.44 ±1.86	22.93 ±2.71	18.41 ±1.62
180	22.21 ±1.27	19.45 ±1.62	18.27 ±2.14	22.90 ±2.44	22.78 ±1.92	24.45 ±2.36	22.91 ±1.86	20.38 ±1.28	18.23 ±2.29	21.45 ±2.16	25.53 ±1.86	23.79 ±2.18	19.93 ±2.34	18.90 ±2.34	19.81 ±1.55

¹⁾Organic acid concentration (%) for hydrolysis of carrageenan: A-0.3, B-0.5, C-0.7.

²⁾Each datum represents the mean±SD from three replicates (n=3).

Table 5. Degree of hydrolysis of carrageenan treated with organic acid at 100°C using microwave system

Treatment time (min)	Acetate			Citrate			Lactate			Malate			Succinate		
	A ¹⁾	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
30	1.12 ²⁾ ±0.11	1.55 ±0.07	0.84 ±0.13	2.41 ±0.18	2.36 ±0.04	2.27 ±0.16	1.32 ±0.02	1.18 ±0.11	2.45 ±0.07	2.16 ±0.21	2.25 ±0.04	3.68 ±0.13	1.25 ±0.08	1.16 ±0.03	1.95 ±0.13
60	1.21 ±0.04	1.14 ±0.10	1.23 ±0.22	2.58 ±0.22	3.41 ±0.06	4.15 ±0.06	1.57 ±0.04	3.72 ±0.26	3.83 ±0.23	3.44 ±0.30	4.47 ±0.16	5.81 ±0.20	1.77 ±0.11	2.04 ±0.12	2.93 ±0.06

¹⁾Organic acid concentration(%) for hydrolysis of carrageenan: A-0.3, B-0.5, C-0.7.

²⁾Each datum represents the mean±SD from three replicates (n=3).

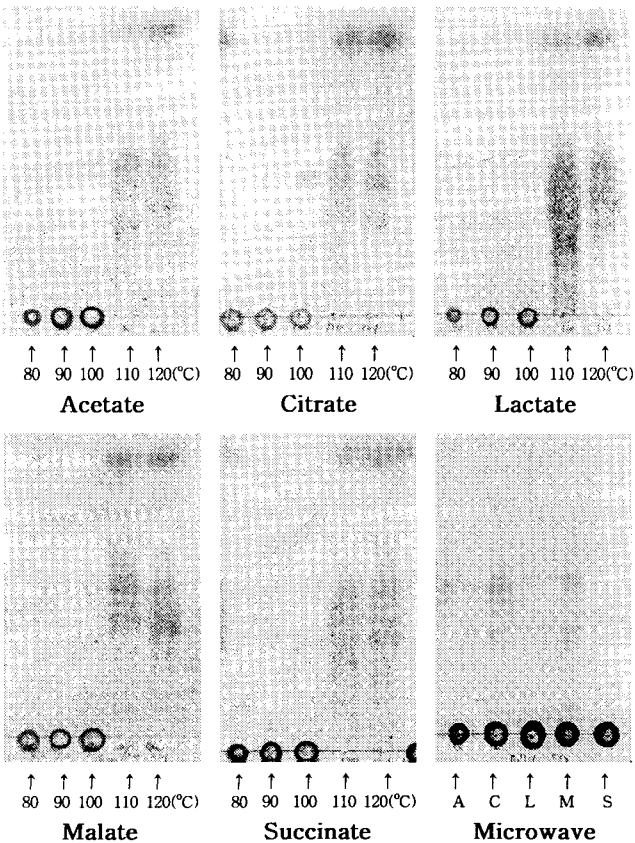


Fig. 2. TLC pattern of carrageenan hydrolysates on each condition.

A: acetate, C: citrate, L: lactate, M: malate, S: succinate.

Table 6. Degree of polymerization (DP) of carrageenan hydrolysates

Sample	DP ¹⁾
110°C-citrate	7.4 ± 1.5
120°C-citrate	5.9 ± 1.2
110°C-malate	7.1 ± 0.9
120°C-malate	4.8 ± 1.1

¹⁾Each datum represents the mean ± SD from five replicates (n=5).

의 정확한 중합도나 분자량은 알 수 없으나, 환원당에 대한 전당의 비율로 나타낸 중합도(DP)에서는 5~7 정도의 평균 중합도를 나타내어 올리고당이 함유되어 있다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있었다(Table 6).

한편, 카라기난의 유기산 분해 조건은 분해율과 올리고당의 생성 정도 등이 고려되어야 하는데, 본 연구의 결과로 판단해 볼 때, 유기산으로는 citrate나 malate가 카라기난 분해에 적절한 것으로 나타났고 그 농도는 0.5%였다. 그러나 분해물의 사용 목적에 따라 0.3%나 0.7% 농도의 유기산이 이용될 수 있을 것으로 여겨졌으며, 분해 온도는 110~120°C, 분해 시간은 60분이 가장 적합한 조건이었다.

요 약

유기산을 이용한 카라기난 분해물의 제조 조건을 검색한 결과, 100°C 이하의 온도는 카라기난을 올리고당의 형태로 분해시킬 수 있는 조건이 아니었다. 반면, 110°C와 120°C 온도 조건은 유기산의 종류와 농도에 따라서는 카라기난을 올

리고당화할 수 있는 조건이었으나, 분해율이 알긴산이나 한천에 비해 낮은 것으로 나타났다. 한편, 마이크로파 처리나 초음파 처리는 카라기난을 분해하는데 유효한 처리 방법이 아니라는 것을 알 수 있었다. 유기산 종류 및 농도, 처리시간에 따라 분해율은 약간의 차이를 보였는데, 전체적으로 유기산의 농도가 높고 처리 시간이 길수록 분해율이 높았다. 120°C 온도 조건에서는 처리시간 90분 이후로는 유기산 농도 0.5%와 0.7%는 큰 차이가 없었으며, citrate나 malate가 적절한 유기산으로 판단되었고, 분해율과 올리고당의 생성 정도를 고려할 때, 유기산의 농도는 0.5%가 적절한 것으로 확인되었다. 110°C 이상의 온도에서 얻어진 분해물의 TLC 상의 형태는 유기산의 종류에 따라 다소 차이가 있었으며, 분해 온도가 높을수록 이동도가 큰 저분자획분이 많이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. TLC 상에 나타난 획분의 평균 중합도가 5~7 정도인 것으로 보아 올리고당류로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 강릉대학교 동해안 해양생물자원연구센터의 지원에 의한 것입니다.

문헌

1. Rees DA. 1969. Structural conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. *Adv Carbohydr Biochem* 1: 267-332.
2. Araki CL. 1965. Some recent studies on the polysaccharides of agarophytes. In *Proc Int Seaweed Symp. 5*. Young EG, MacLahan JL, eds. Pergamon Press, London. p 3-7.
3. Nishino T, Nagumo T. 1992. Anticoagulant and antithrombin activities of oversulfated fucans. *Carbohydr Res* 229: 355-362.
4. Joo DS, Cho SY, Lee EH. 1998. Preparation of agar hydrolysates by agarase and functionality of the hydrolysates. *Korean J Biotechnol Bioeng* 13: 378-382.
5. Kato I. 1999. The functions of agar and agaro-oligosaccharides. *Food & Develop* 33: 44-46.
6. Takeuchi T, Murata K, Kusakabe I. 1994. A method for depolymerization of alginate using the enzyme system of *Flavobacterium multivolum*. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 41: 505-511.
7. Morrice LM, McLean MW, Williamson FB, Long WF. 1983. β -Agarase I and II from *Pseudomonas atlantica* purifications and some properties. *Eur J Biochem* 135: 553-558.
8. Kato I. 1999. The functions of agar and agaro-oligosaccharides. *Food & Develop* 33: 44-46.
9. Joo DS, Cho SY, Lee EH. 1998. Preparation of agar hydrolysates by agarase and functionality of the hydrolysates. *Korean J Biotechnol Bioeng* 13: 378-382.
10. Joo DS, Lee JS, Cho SY, Shin SJ, Lee EH. 1995. Changes in functional properties of alginic acid by enzymatic degradation. *Korean J Food Sci Technol* 27: 86-91.
11. Joo DS, Lee JS, Park JJ, Cho SY, Kim HK, Lee EH. 1996. Preparation of oligosaccharides from alginic acid by enzymatic hydrolysis. *Korean J Food Sci Technol* 28: 146-151.
12. Potin P, Sanseau AL, Gall Y, Rochas C, Kloareg B. 1991. Purification and characterization of a new Kappa-carrageenase from marine *Cytophaga*-like bacterium. *Eur J Biochem* 201: 241-246.
13. Joo DS, Cho SY, Lee EH, Yang ST. 1999. Preparation of carrageenan oligosaccharide using carrageenase from *Pseudomonas alcaligenes* JCL-43 and its functional properties. *Korean J Life Sci* 9: 423-429.
14. Somogyi M, Nelson N. 1952. Notes on sugar determination. *J Biol Chem* 195: 19-23.
15. Waniska RD, Kinsella JE. 1980. Comparison of methods for separating oligosaccharides: ultrafiltration, gel permeation and adsorption chromatography. *J Food Sci* 45: 1259-1262.

(2002년 9월 27일 접수; 2002년 12월 31일 채택)