

# 가라기난의 食品에의 利用

劉 太 鍾

(高麗大教授)

食品工業에서 使用되는 糊料과 安定劑의 비  
중은 매우 큰바가 있다.

添加物의 安定性에 대해 關心이 높게 되자  
安全無害한 天然物에서 製造하는 것에 方向이  
돌려지게 되었다.

지금까지 天然粘性 高分子物質로서 植物,  
動物 또는 海藻 등에서 抽出된 多糖質類는 特  
異한 粘性을 나타내는 것이 많아 여러가지 食  
品에 添加되어 독특한 風味를 提供하고 있다.

이들 天然粘質物은 合成高分子物質보다 無  
害하므로 그 特性을 食品에 利用하는 일이 늘  
어나게 되었다.

各種食品에는 제각기 特有한 Texture를 부  
여하는 것은 주로 水溶性高分子物質 特有의  
物性に 의하는 경우가 많다.

그러한 物質로 粘性海藻多糖質로 注目を 끌  
게 된 것이 Carrageenan이다.

## 1. 研究史

Carrageenan은 大西洋沿岸의 아일랜드, 유  
럽, 北美大西洋沿岸의 바위가 많은 곳에서 生  
産되는 海藻類에서 얻어지는 物質로 그 地方  
에서 由來된 여러가지 이름으로 불려 왔는데

Carrageenan이란 영국의 地方名에서 비롯된  
것이다.

그래서 地方에 따라 Irish moss extractives,  
Carrageen, Chondorus, crispus, Killeen,  
Viscarin, Pig-Wrack, Pearl moss, Curly  
moss, Jelly moss, Lichen(以上 英名),  
Irländischesmoss(獨名), Carragaheen(佛名)  
等으로 불려왔다. 1955年 制定된 Carrageenan  
으로 統一되어 通用되고 있다.

아일랜드와 프랑스의 海岸住民들은 건조한  
海草에 牛乳를 섞어 加熱溶解시켜 “프라민제”  
라는 푸딩비슷한 milk jelly 모양의 디저어트  
를 만들어 먹어 왔다고 한다.

1890년까지 Bente, 등이 D-galactose의 存在  
를 알아내었고 1921年 Hass가 黃酸 Ester를  
밝혀 냈고 2個의 fraction이 存在할 것으로  
推想했다.

1935년에 이르러 工業的生産이 시작되었고  
1953年 Smith 등이 Carrageenan溶液을 KCl에  
沈澱시켜 沈澱되는 K-Carrageenan과 沈澱이  
안 되는  $\gamma$ -carrageenan으로 分離하였다.

1961年 10月 6日 美國에서 카라기난이 食品添  
加劑로서 規格과 定義가 다음과 같이 정해다.

① 카라기난은 黃酸基를 가진 多糖類이다.

主 Hexose는 Galactose와 Anhydrogalactose이다.

② 黄酸基의 含量은 總乾燥重量의 20~40이다.

③ 카라기난은 食品의 乳化安定 増粘劑로서 使用할 수 있다. ④ 表示義務가 있다.

## 2. 化學構造

카라기란은 Irish moss라고 하는 紅藻類의 熱水抽出로 얻어지는 粘性高分子多糖混合物이다. 카라기난을 含有하는 紅藻類로는 Chondrus屬과 Gigartina屬이 알려져 있는데 이들은 우리나라 沿岸에 있는 진토박屬과 石草屬이다.

工業的 製造는 간단해서 棼은 Alkali, 加熱抽出, 熱水抽出後 眞空蒸發하든가, 有機溶媒 添加로 粗카라기난이 얻어지고 있다.

카라기난은 超遠心分離로 두 成分의 混合物임이 알려졌는데 두 區分의 性質差異는 다음과 같다.

K-Carrageenan		γ-Carrageenan	
黄酸基(%)	33	44	
[α]D	+63°	+44°	
分子量	28~29萬	48~69萬	

이와같이 두가지는 化學構造에 뚜렷한 差異가 있고 物性에도 큰 차이가 있다.

K-體는 陽 ion을 안 넣어도 熱可逆性인 Gel을 形成하며 K와 λ는 각기 Gel強度가 다르다. 그것은 分子中의 3,6anhydrogalactose가 存在하기 때문인 것으로 생각되고 있다.

카라기난은 黄酸基를 갖기 때문에 여러가지 陽 ion과 쉽게 結合해서 Gel化 또는 沈澱을 일으키기 쉽다.

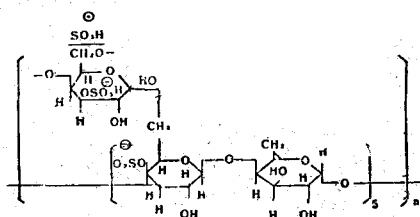
牛乳蛋白과 50°C로 反應시켜 冷却한 것은 粘度가 많이 증가해서 蛋白量이 많으면 Gel化를 일으킨다. 이것은 Casein의 十荷電으로 複

合體를 만들기 때문이다. 이와같이 카라기난은 黄酸基를 비교적 많이 갖기 때문에 물에 대한 溶解性이 좋아 높은 粘性을 나타낸다.

또 Gel을 形成하는 경우 3,6anhydrogalactose의 量이 增加한다. Gel化는 水和된 陽 ion에 의해 일어나는데 水和 K<sup>+</sup>의 크기는 대체로 2.5~4Å으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>도 K<sup>+</sup>보다 1.6~2배나 크므로 Gel化가 일어나기 어렵다고 한다.

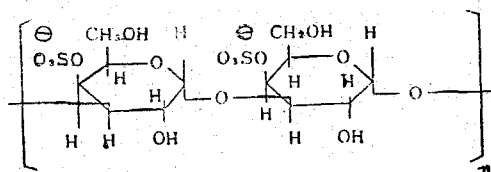
第1圖

k-Carrageenan  
 組成 D-galactose .....33%  
 3,6 anhydro-D-galactose.....28%  
 SO<sub>4</sub> .....26%  
 構造



λ-Carrageenan

組成 D-galactose .....46%  
 SO<sub>4</sub> .....35%  
 構造



## 3. 카라기난의 物性

카라기난의 抱水力은 매우 우수하며 약 10倍量의 물로 Paste狀이 되고 50倍量의 물로 용액상태가 된다.

이 抱水狀態는 온도, pH, 其他溶質의 存在에 따라 다르게 된다. Corn syrup, Dextrin 등은 抱水狀態를 妨害하나 澱糖류는 影響을 주지 않으므로 80%濃度의 澱糖 Syrup中에

카라기난을 添加해도 충분히 粘性을 나타낸다. 食鹽에 의해 抱水作用은 낮아진다.

### ① 粘性

카라기난의 粘性은 일반 粘性多糖質의 경우와 마찬가지로 1~2%가량으로 급속히 上昇하며, 溫度가 올라감에 따라 減少하는 경향을 나타낸다.

카라기난의 粘性은 攪拌으로 줄어들기 쉬운데 攪拌을 中止하면 粘性은 천천히 復活한다.

카라기란은 한번 녹게 되면 抱水速度가 매우 빠르며 時間이 경과해도 그다지 變化를 받지 않는 利點이 있다. 粘度는 1價 ion의 存在로 영향을 안받으나 Ca ion으로 減少한다.

### ② Gel化

카라기난의 Gel化에는 特定한 陽 ion 例를 들면  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ 가 필요한데 이들은 대체로 같은 ion半徑을 갖는다.

金屬 ion의 存在에도 不拘하고 Gel은 加熱에 의해 可塑的이다.

Gel化가 일어나기 전에 용액의 粘性정도가 중요한 因子이며 이것이 Gel의 構造, 食品의 Texture에 큰 역할을 나타낸다.

다른 多糖類를 併用하는 경우 Gel 强度와 Gel彈性을 食品의 종류, 용도에 따라 적당히 조절할 수가 있다. Corn Starch를 混合하면 Gel强度를 적당히 조절할 수가 있으며 구아야 gum, CMC에 의해 Gel强度는 주는데 彈性은 增加한다. potato나 Tapioca starch는 영향을 전혀 끼치지 않는다. 이와같이 카라기난의 Gel形成能이 우수하며 共存物質에 따라 Gel化와 性質을 적당히 변화시킬 수가 있어 食品에 사용하는 경우 適用範圍가 매우 높다.

### ③ 다른物質과 混合하는 경우의 物性變化

일반적으로 使用되는 澱粉類, 蛋白質과 Cellulose誘導體와 作用해서 性質의 變化를 招來하는데 다음 表와 같다.

親水 Colloid	性質變化
小麥澱粉	粘彈性 增大
Corn starch	Gel强度의 增加
卵白 Albumin 大豆 Albumin Gelatine	沈澱少量生産 또는 白濁生成
CMC Algin酸 Pectin Dextran	粘性이 조금 低下
寒天	Gel强度低下

카라기난의 pH安定性은 Alkali性側으로 pH가량이다. 따라서 一般食品添加劑로 알맞다. 微生物酵素에 의해 加水分解되기 어렵고 安定하다. 動物實驗을 통해 無害함이 밝혀진바 있다.

## 4. 食品에의 應用

카라기난은 Gel化, 高粘性, 乳濁, 懸濁性의 安定化, 泡沫永續性과 結晶生長의 調節等 特性을 갖는데 이들 性質은 相互作用해서 食品의 Texture에 微妙한 要因을 주게 된다.

카라기난이 여러가지 分散媒나 混合物을 갖는 상황에서 比較的 安定한 것은 그 우수한 粘性濃度の 範圍때문이다.

混合系에선 一般적으로 存在하는 微粒子가 結晶의 表面에 吸着해서 生長을 妨害하든가, 凝集해서 덩어리가 되기 쉽다. 카라기난은 低濃度로 牛乳에 添加하면 Casein粒子的 凝集을 抑制해서 우수한 添加效果를 나타내므로 實用化되고 있다. 安定한 乳濁性, 懸濁性을 주게 되며, 부드러운 촉감을 주어 品質의 向上을 期할 수 있다.

카라기난의 性質變化를 檢討해서 여러가지 食品加工에 適用시켜 活用할 수 있을 것인데 지금까지 알려진 主要한 것을 보면 다음과 같다.

① 製菓用

食 品	添 加 量(%)	摘 要
빵	0.1	作業能率의 增加, 吸水性 增加
菓子用 반죽	0.1	外觀, Texture의 向上
Dough nut gelly jam	0.1	Texture의 改良
marmalade	0.7	Pectin 비슷한 性質의 發現
Cream	Sugar 18% 脫脂乳 3% Cornstarch 3%	카라기난 0.5% Kcl 0.15 물
濃厚 Syrup	2% 카라기난 液 Corn syrup	
羊羹	1%	乾燥防止性, 光澤賦與性
糖衣	0.5%	柔軟性 부여, 乾燥防止

② Dessert用 食品

milk pudding	Starch와 併用, 各種 Custard調製, Instant用
Gel 物質	K-鹽添加, Locust bean gum併用, Citric acid代身 Fumaric acid가適當
營 養 食	低 Calory食品, 調味 gel 食品調製

③ 乳製品

Chocolate milk	0.03%	Cocoa의 懸濁性良好, Casein凝集性向上 急速한 加水性
ice cream Sherbet	0.03%	Locast bean gum.CMC 併用
氷菓 子	0.1%	着色料의 均一性, 氷晶生成, 氷結降下
柔軟 Cheese	0.04%	低酸性, Curd生成

④ 飲料類

調味乳劑 milk shake	乳化安定, CMC와 併用, 泡沫의 維持, 感觸效果向上
Whipping Cream	거품發生, 感觸을 부드럽게 한다

⑤ 肉製品

Canned meat fish, poultry	0.25~1.00%	Gel狀態의 安定化 包裝材料에서의 分離를  쉽게한다.
Soups	0.20~1.00%	柔軟性 增加, Gel化, 懸濁性

⑥ 香翰 · 調味料

風味 · 調味料	0.5%	粘性增加
Spaghetti Sauces	0.5%	粘性增加
White sauces	0.15~0.25%	粘性增加, Protein reactivity

⑦ 其 他

Beer	3~4Lb/100 barrel	速釀効果
fruit juice		Tomato juice의 均一性 維持, Nectar에 好適
清涼飲料	0.05~0.1%	맛의 向上, 感觸 向上
Alcohol飲料	0.1%/80 proof	短期釀造物의 速釀, mild性
製菓 및 化粧品		齒科材料, 乳液, 錠劑賦形藥

카라기난은 食品以外에도 皮革, 陶磁器, 塗料, 鍍金 等に 使用되고 있다.

카라기난은 牛乳, 小麥粉等에 들어 있는 카제인이나 글루텐과 같은 蛋白質에 대해 特有한 反應을 나타내며 Whey off(乳清分離)의 防止나 增粘性과 Jelly化性を 준다.

카라기난의 Jelly化는 Grade에 따라 強弱이 있는데 Pectin, Gelatin, 寒天과 같이 溫度와 時間에 관계되지 않고 일정한 Jelly化溫度以下(各種製品에 따라 다르다)가 되면 곧 Jelly化 된다.

특히 Pectin jelly와는 달리 澱糖을 반드시 必要로 하지 않는다.

豆腐, 곤약, 畜産製品, 水産練製品, 小麥粉製品等 매우 廣範한 用途가 期待되고 있다.

Shampoo에 카라긴을 使用하면 界面活性力, 皮膚保護作用과 우수한 滑性を 준다.

醫藥品에는 카라긴의 粘結性, 懸濁性, 皮膚의 保護 Colloid性, 伸展性등이 利用되고 있다.

其他 工業用으로 礦物油의 乳化나 水性塗料에도 利用되기에 이르렀다.

5. 海藻中の 高分子粘質物

海藻類中の 高分子粘物質로 代表的인 것이 Algin, Agar, Fercelleran, Carrageenan이 있는데 그 主要 原料藻類를 보면 다음과 같다.

抽出物名	原料藻類	黃酸含量(%)
Algin	Laminaria sp.	0
	Fucus sp.	
	Macrocystis sp.	
Agar	Gracilaria sp.	3~8
	Gelidium sp.	
	Pterocladia sp.	
Fercelleran Carrageenan	Furucelaria sp.	0~15
	Gigartina sp.	25~35
	Chondrus sp.	
	Eucheuma sp.	

三面이 바다로 豊富한 資源을 가지고 있는 우리나라에도 카라기난의 原藻인 紅藻類 진도박屬과 石草屬이 生産되고 있다.

그간 이 原藻가 世界的인 定評을 받아 加工되지 않고 外國에 輸出만 되어 왔는데 카라기난의 國産化가 이루어진 것은 다행한 일이다.

카라기난은 3,6 dihydro lactose 와 黃酸 ester의 比率이나 位置에 따라 k, λ, μ, ν, 等 種類가 많다.

一般的으로 카라기난은 여러가지 成分으로 이루어져 있다. 따라서 用途에 알맞게 여러 가지型的 製品을 만들 수 있다.

必要한 特殊製品은 原藻의 種類나 產地와 採取時期가 다른 原藻를 混合하거나 製造工程을 調整하므로써 製造되고 있다.

카라기난은 用途에 따라 세가지 type 가 있다.

- ① Jelly化能을 主目的으로 하는 type
- ② milk反應을 主目的으로 하는 type
- ③ 粘性和 分散을 主目的으로 하는 type

## 6. 規格基準

카라기난은 無害한 天然物로서 海藻加工品 이기는 하나 食品衛生上 粗惡品의 生産流通을 防止하기 위해 外國에서는 그 品質基準을 定하고 있다.

덴마크의 Pectin factory社의 data는 다음과 같다.

糖質 56%, 黃酸根 25%, 水分 10%, Ca 3.5%, K 2.0%, Na 2.5%, Mg 0.1%, As 0.1ppm以下, Pb 6.0ppm 以下

日本의 規格은 다음과 같다.

As 1.0ppm以下, 重金屬 0.002%以下, 細菌數 500/g以下, 大腸菌群 陰性, 곰팡이 30/g 以下이고 無味 無臭의 白色 또는 黃褐色의 粉末이며 分子量은 100,000~800,000이다.

1974年 5월에 制定된 日本食品添加物團體聯合會의 天然添加物 規格中 Carrageenan의 確認試驗은 다음과 같다.

① 4g을 取하여 물 200ml를 加하고 混合하면서 Water bath中에서 約 80°C로 유지하고 均一한 粘稠溶液이 될 때까지 加溫하여 蒸發된 水分을 補充하고 室溫까지 冷却되면 粘稠液 또는 Jelly狀이 된다.

② ①에서 얻은 粘稠液 2ml 또는 Jelly 2g을 試驗管에 取하고 Anthron試液 1ml를 조용히 管壁에 따라 부으면 境界面은 靑~綠色을 띤다.

③ ①에서 얻은 粘稠液 5ml 또는 Jelly 5g을 테워서 녹이고 거기에 methylene blue(1→100) 5ml를 잘 섞고, 필요하면 遠心分離한 上澄液을 5分間加熱하여 식히면 白色沈澱이 생긴다.

④ 카라기난 0.1g을 물 40ml에 넣은 뒤 BaCl<sub>2</sub>試液 3ml와 묽은 HCl(1→5) 5ml를 섞고, 필요하면 遠心分離한 上澄液을 5分間加熱하여 식히면 白色沈澱이 생긴다.

純度試驗으로는 黃酸根, As, 重金屬項을 調査하며 乾燥減量(105°C로 5時間 건조하면 그 減量이 12%以下여야 한다)과 灰分(1g을 精確히 달고 조용히 加熱해서 炭化한다. 恒量이 되기까지 500~600°C로 強熱하여 殘留物量을 求하는데 그 量이 37% 以下이어야 한다) 調査를 한다.