

물리적 처리에 의한 한천의 물리화학적 및 유동 특성

김희구 · 김옥도* · 손홍주**

부산대학교 미생물학과, *명신화성공업주식회사, **환경기술 · 산업개발연구소

Physicochemical and Rheological Properties of Agar by Physical Treatment

Hee-Goo Kim, Ok-Do Kim* and Hong-Joo Son**

Department of Microbiology, **Institute for Environmental Technology and Industry,
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

* Myeong Shin Chemical Ins. Co., Sojuri Ungsangup Yangsan City, GyeongNam 439-13

Abstract

The effects of spray drying and extrusion drying on functional properties of agar were investigated to increase the availability of agar in food industry. In case of unmodified and spray-dried agar, gel strength and viscosity were 1,070g/cm² and 170.50cps, 850g/cm² and 17.07cps, respectively, while 523.28g/cm² and 12.81cps in extrusion-dried product. The lowest dissolving onset and conclusion temperature were revealed in extrusion sample, where it was attained in 80 and 110°C of unmodified, 60 and 90°C of spray-dried, and 35 and 80°C of extrusion-dried agar, respectively. Melting and setting in unmodified sample were showed to 110.17 and 40.52, 90.05 and 39.54°C in spray dried, and 80.01 and 36.05°C in extrusion-dried agar, respectively.

Key words : unmodified agar, spray-dried agar, extrusion-dried agar, food, rheology

서 론

한천은 홍조류의 세포벽 구성성분인 점질성의 난소화성 복합다당류로서 일종의 식이섬유원이며^{1,2)}, 온도변화에 따라 가역적으로 sol과 gel로 변하는 성질을 가지고 있으므로 식품첨가물, 미생물의 배지, 전기영동의 지지체로서 널리 이용되고 있다³⁾.

한천의 원료로 사용되는 것은 우뭇가사리(*Gelidium amansii*)와 꼬시래기(*Gracilaria verrucosa*)^{4,5,6)}이며, 이것을 수세, 알칼리 및 산처리 등의 전처리 후에 상압하에서 열추출한 다음 추출액을 여과, 응고시켜서 탈수, 건조하는데, 자연한천의 경우 탈수, 건조시에 동결융해를 반복하여 자연건조하지만, 공업용 한천의 경우에는 주로 압착탈수와 열풍건조를 실시하여 제품화한다^{7,8)}.

한천은 70%의 agarose와 30%의 agarpectin으로 구성된 혼합물이다⁹⁾. Agarose는 중성다당류로서 gel화하는 성질이 강하고, α -D-galactose 잔기와 3,6-anhydro- α -L-galactose 잔기로 형성되어 있으며, 이들 잔기가 상호반복하여 직쇄구조를 이루고 있다¹⁰⁾. 또한 agarpectin은 산성다당류로서 gel화하는 성질이 약하고, agarose에 sulfate, gluconic acid 및 pyruvate가 결합하고 있다. 산성기중 sulfate와 gluconic acid 잔기의 결합위치는 불분명하지만, pyruvate 잔기는 D-galactose 잔기의 4,6 위치에 결합하여 4,6-o-(1-carboxyethylidene)-D-galactose의 구조를 형성하며, 홍조의 종류에 따라서 agarose중의 D-galactose 잔기의 일부는 6-O-methyl화 되어 있다는 것이 밝혀져 있다¹¹⁾.

Gliseley¹²⁾는 한천중의 methoxyl기와 hydroxyet-

hyl기 등은 한천의 응고점과 밀접한 관계가 있으며, 이 잔기들의 함량이 높을수록 응고점, 용융점 및 겔강도가 낮아진다고 보고하였다. 한천 및 그와 유사한 복합다당류들의 온도변화에 따른 sol과 gel의 상전환 추정구조에 대한 보고는 많은데, 특히 한천은 고온에서 agarose와 agarpectin의 직쇄상 분자구조가 무질서하게 실가닥처럼 길게 늘어지고, 그 사이에 다량의 물을 함유하는 구조로 변한다¹³⁾. 그러나 용액의 온도를 내리면 분자의 일부가 규칙적인 입체구조를 형성하여 가교결합을 형성하기 시작하며, 온도를 보다 저하시킬 경우에는 밀도가 증가하고 평형으로 배열된 부분들이 많아짐으로서 가교결합이 완료된 강한 gel 구조가 형성된다¹⁴⁾. 즉 gel화능이 강한 agarose는 한천의 강도를, gel화능이 약한 agarpectin은 한천의 점탄성을 향상시키므로 이 두 가지를 잘 조절함으로써 다양한 용도에 응용할 수 있다. 그러나 건조분말한천을 용해시킬 때에는 많은 열에너지가 필요하며, sol과 gel의 상변화에는 가역적인 흡열 및 발열의 열전이가 있어야만 가능하다.

한천은 식이섬유 함유율이 81.3%로서 풍부한 식이섬유원임이 밝혀졌다^{2, 15)}. 식이섬유는 혈압강하, 혈중 콜레스테롤 저하, 대장암의 예방, 혈당감소, 당뇨병 예방, 변비예방 및 면역력 증강효과가 크기 때문에 다이어트 식품의 소재로 많이 이용되고 있는데, 한천은 상기의 장점 외에도 갈습 및 철분이 풍부하기 때문에 천연 해조 다이어트 식품소재로 현재 크게 각광받고 있다¹⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 많은 생리적인 기능을 가지며 식품뿐만 아니라 다양한 분야에서 이용되고 있는 한천의 이용성을 간편화시키기 위하여, 분무건조(spray dry) 및 압출성형(extrusion dry)과 같은 물리적 처리 방법이 한천의 물리화학적 특성 및 유동특성에 미치는 영향을 검토하였다.

재료 및 방법

1. 한천시료

일반한천(unmodified agar)은 경남 양산소재 명신 화학공업(주)에서 일반적인 제조법으로 만든 한천(GAR-33)을 구입하여 시료로 사용하였다. 분무건조한천(spray-dried agar)은 분무건조기(Mobil Minor Spray Dryer HI-TEC, Model NIRO A/S, Denmark)를 사용하여 제조하였다. 이 때 작동조건은 nozzle size 1.5mm, nozzle dispersion speed 40m/sec, nozzle pressure 45kg/cm², humidity 5%, temperature 130℃이었다. 압출성형한천(extrusion-dried ag-

ar)은 이축압축성형기(Twin-Screw Extruder, Model FESTINA-60, Namsung, Korea)를 사용하여 Table 1에서 보는 바와 같은 조건하에서 제조하였다. 준비된 각 한천은 밀봉 후에 동결고(-20℃)에 보관하면서 시료로 사용하였다.

2. 겔강도 및 파단거리의 측정

겔강도(gel strength) 및 파단거리(breaking distance)는 Nikan-Sui법¹⁷⁾에 따라 측정하였다. 즉 1.5% 한천현탁액을 가열용해하여 지름 8.5×높이 6.0cm의 원통관에 주입하여 마개를 한 후에 25℃로 유지되는 항온기에 24시간 동안 방치하여 응고시킨 다음, 겔강도계(Kiya Seisakusho Ltd., Japan)와 rheometer(Fudoh Rheometer, Japan)를 사용하여 겔강도와 파단거리를 측정하였다. 이 때 측정조건은 cylindrical plunger 10mm, range 2,000g, test speed 6cm/min, sweep speed 12cm/min, adapt area 100mm 및 sample height 65mm이었다.

3. 용해도의 측정

1.5% 한천현탁액을 가열하면서 일정온도에서 20ml를 취한 후에 원심분리(3,000rpm, 3분)한 다음, 상층액의 겔강도를 측정하여 이 값을 겔강도의 최대값으로 나누어 백분율로 환산하였다. 이 값을 각 온도에서의 용해도로 하였다.

4. 점도의 측정

1.5% 한천현탁액을 가열용해하여 밀면지름 3.5×윗면 6.5×높이 7.0cm의 원뿔형 원통관에 주입한 다음, 75℃에서 점도계(Viscometer, Model BM, Toimec Inc., Japan)를 사용하여 점도를 측정하였다.

5. 용융점 및 응고점의 측정

용융점은 온도 중심점에 온도계를 부착한 시험관에 0.8% 한천현탁액 10ml를 취한 후 항온조에 넣고, 항온조의 온도를 5℃/min로 승온하면서 한천입자가 완전히 없어질 때의 온도를 용융점으로 하였다. 또한 응고점(setting point)은 1.0% 한천현탁액을 교반, 가열하여 완전히 녹인 뒤에 Pappas 등¹⁸⁾의 방법으로 측정하였다. 즉 온도 중심점에 온도계를 부착한 시험관에 완전히 용해된 한천용액 10ml를 취한 후에 100℃로 조정된 항온조에 넣고, 항온조의 온도를 5℃/min로 감온하면서 한천용액의 유동성이 상실되어 겔이 형성될 때의 온도를 응고점으로 하였다.

결과 및 고찰

1. 겔 강도의 변화

일반한천, 분무건조한천, 압출성형한천의 각 1.5% 현탁액을 가열하면서 각 온도에서 200ml를 취한 후에 3,000rpm, 3분간 원심분리한 상층액을 원통관에 주입하여 마개를 하여 25℃에서 24시간 동안 방치하여 응고시킨 다음, 다시 가열하면서 각 온도별에 따른 겔강도를 측정 한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 일반한천의 경우, 80℃에 도달한 후에 겔강도가 급격히 증가하여 115℃에서 1,070g/cm²로 최대값을 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 일정하게 유지되었다. 분무건조한천의 경우, 저온에서 겔강도의 증가는 관찰되지 않다가 55℃부터 증가하여 85℃에서 820.59g/cm²로 최대값을 나타낸 후, 일정하게 유지되었다. 또한 압출성형한천의 경우, 저온에서는 분무건조한천과 유사한 경향을 나타내었으며, 35℃부터 증가하여 70℃에서 501.78g/cm²로 최대값을 나타낸 후에 일정하게 유지되었다. 즉, 제조방법을 달리한 각 한천의 겔강도 증가 개시온도는 일반한천 70℃, 분무건조한천 55℃, 압출성형한천 35℃로 압출성형한천이 가장 낮았다. 또한 겔강도 최대값을 나타내는 온도와 최대값은 일반한천에서 115℃와 1,070g/cm², 분무건조한천에서 90℃와 850g/cm², 그리고 압출성형한천에서 80℃와 523.28g/cm²로 겔강도 최대값을 나타내는 가열온도는 압출성형한천, 분무건조한천, 일반한천의 순으로 역시 압출성형한천에서 가장 낮았으나 겔강도의 최대값은 반대로 일반한천, 분무건조한천, 압출성형한천의 순서로 일반한천에서 가장 높았다. 즉 가열에 따른 겔강도의 증가는 한천 제조방법에 따라서 서로 달랐으며 증가온도가 낮을수록 겔강도의 최대값은 낮게 나타났다.

이와 같이 압출성형한천과 분무건조한천이 일반한천보다 겔강도의 증가온도가 낮고 겔강도의 최대값이 낮은 것은 압출성형 및 분무건조시 순간적인 수분증발과 고온, 고압에 의한 분자구조의 파괴 및 결합력의 약화로 물리화학적 특성이 변화됨으로써 수분흡수가 용이하게 되고, 이로 인하여 낮은 온도에서 용해하기 쉬운 구조로 전환된다는 보고²⁰⁾와 압출성형물은 미처리물보다 용융점이 낮아지고 겔강도 또한 감소한다는 보고²¹⁾와 일치하였다.

2. 용해도의 변화

Fig. 1에 나타낸 제조방법에 따른 각종 한천의 겔 강도 변화의 실험결과로부터 가열온도에 따른 겔 강도값을 겔 강도의 최대값으로 나누어 백분율로 환산한 값을

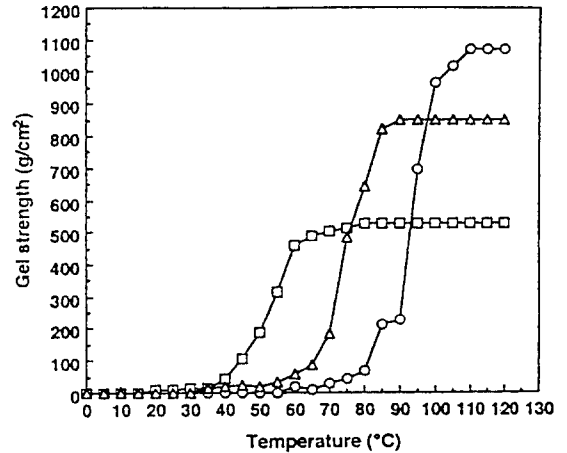


Fig. 1. Changes on gel strength of unmodified (○), spray-dried(△) and extrusion-dried(□) agar in 1.5% agar solution at various temperature. All data are given by mean ±S.D. with 3 individuals.

각 가열온도에서의 용해도로 정의하여 Fig. 2에 나타내었다. 일반한천의 경우, 80℃ 이후 급격히 증가하여 110℃에서 완전히 용해되었으며, 분무건조한천의 경우에는 60℃ 이후에 급격히 증가하여 90℃에서 완전히 용해되었고, 압출성형한천은 35℃ 이후에 급격히 증가하여 80℃에서 완전히 용해되어, 전반적으로 겔강도 증가

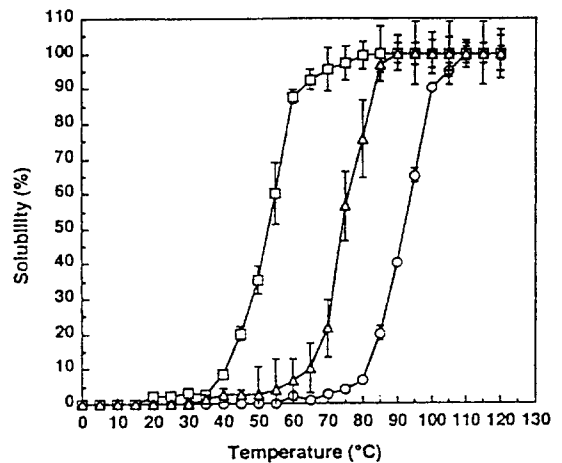


Fig. 2. Changes on solubility of unmodified(○), spray-dried(△) and extrusion-dried(□) agar in 1.5% agar solution at various temperature. All data are given by mean ±S.D. with 3 individuals.

개시온도와 겔강도 최대값을 나타내는 온도와 비슷하였다. 압출성형한천에서 용해온도가 가장 낮은 이유는 고온, 고압에서의 순간적인 압력저하로 인하여 팽화율이 증가되어 압출성형물의 결합구조의 파괴 및 저분자화가 발생하고, 이에 따라 sol과 gel의 전환에 필요한 에너지가 감소함으로써 용융점과 응고점이 저하되고 동시에 결합력이 약화되어 용해도가 증가하는 것으로 추정된다²²⁾.

3. 점도의 변화

일반한천, 분무건조한천 및 압출성형한천을 1.5%가 되도록 증류수를 가한 뒤, 완전히 가열용해시킨 다음에 원뿔형 원통관에 주입하여 냉각하면서 각 온도에서의 한천액의 점도를 측정 한 결과는 Fig. 3과 같다. 일반한천의 경우 100℃에서 105.14cps였으나 온도가 저하할수록 점도는 점차 상승하여 45℃에서 400cps를 나타내었으며, 그 이하의 온도에서는 겔화되었다. 한편 분무건조한천 및 압출성형한천은 일반한천과 달리 100℃에서도 점도가 낮았으며, 온도를 낮추어도 점도의 상승은 거의 관찰되지 않다가 50℃ 이하에서 약간 상승하였다. 즉 100℃에서 11.91cps였으며, 50℃부터 완만히 증가하여 40℃에서 51.44cps를 나타내었으며, 그 이후에 겔화되었다. 75℃에서 각 한천의 점도는 일반한천 170.50 cps, 분무건조한천 17.07cps, 압출성형한천 12.81cps의 순서로 일반한천에서 점도가 가장 높았다. 전분의 압출성형시, 순간적인 압력저하에 의하여 시료의 분자구

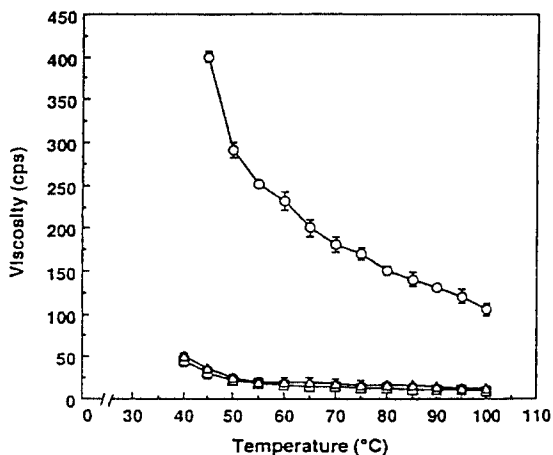


Fig. 3. Changes on viscosity of unmodified(○), spray-dried(△) and extrusion-dried(□) agar in 1.5% agar solution at various temperature.

All data are given by mean ±S. D. with 3 individuals.

Table 1. Conditions employed for extrusion profiles of agar

Screw thickness	44 mm
Screw length	700 mm
Barrel length	704 mm
L/D	16
Screw configuration	4-feed screw 60 mm
	2-feed screw 40 mm
	1-reverse screw 20 mm
	2-feed screw 40 mm
	1-reverse screw 20 mm
Screw configuration	2-feed screw 40 mm
	1-reserve screw 20 mm
	2-feed screw 40 mm
	1-reserve screw 20 mm
	1-feed screw 40 mm
Die configuration	1-feed screw 20 mm
	1 hole 2 mm diametry× 2 mm thickness

조와 결합양식이 물리적으로 손상되어, 그 결과 점도 및 강도가 저하되는 것²³⁾으로 보고되었다. 압출성형한천 역시 이와 같은 기작에 의하여 점도가 저하되는 것으로 판단된다.

4. 용융점 및 응고점의 변화

일반한천, 분무건조한천 및 압출성형한천에 증류수를 가하여 0.8% 한천현탁액을 조제한 후, 각 10ml를 온도계를 부착한 시험관에 넣고 다음 항온조에 넣고 항온조의 온도를 5℃/min로 승온하면서 한천입자가 완전히 없어질 때의 온도를 용융점으로 하였고, 1.0% 한천현탁액을 교반가열하여 완전히 녹인 뒤에 각 10ml를 온도계를 부착한 시험관에 취한 후에 100℃로 조정된 항온조에 넣고 항온조의 온도를 5℃/min으로 감온하면서 겔이 형성될 때의 온도를 응고점으로 하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다. 용융점은 일반한천 110.17℃, 분무건조한천 90.05 그리고 압출성형한천 80.01℃로 압출성형한천이 가장 낮았다. 응고점은 일반한천 40.52℃, 분무건조한천 39.54℃ 그리고 압출성형한천 36.05℃로 압출성형한천이 가장 낮았다. 이러한 결과는 용해도의 변화와 마찬가지로 고온, 고압하에서 순간적인 압력감소

Table 2. Melting and setting point of unmodified, spray-dried and extrusion-dried agar

Agar	Melting point (°C)	Setting point (°C)
Unmodified	110.17 ± 2.14	40.53 ± 1.22
Spray-dried	90.05 ± 3.05	39.54 ± 1.09
Extrusion-dried	80.01 ± 1.47	36.05 ± 1.03

All data are given by mean ±S.D. with 3 individuals.

로 인하여 압출성형물이 저분자화되어 sol과 gel의 전환에 필요한 에너지가 감소됨으로써 용융점과 응고점이 저하된다는 보고^{20, 22)}와 일치하였다.

상기의 결과를 종합컨데, 일반한천을 분무건조 및 압출성형과 같은 물리적 처리를 하여 제조한 한천과 비교한 결과 물리화학적 변화 및 유동특성에 있어서 상당한 차이가 나타났다. 즉, 분무건조한천은 갑작스런 압력감소에 의하여, 압출성형한천은 고온, 고압에 의하여 물리적인 손상을 많이 받기 때문에 그 결과 분자구조 및 결합력이 약화됨으로써 이러한 특성의 변화가 나타난 것으로 추정된다.

현재, 한천을 압출성형하여 그 특성변화를 연구한 보고는 없으며, 한천과 유사한 복합다당류인 전분, alginate, pectin, carrageenan, locust bean gum, guar gum, carboxymethyl cellulose 및 hydroxyethyl cellulose를 압출성형함으로써 분자구조의 변화와 이로 인한 압출성형물의 물리화학적, 유동특성에 대한 보고는 많다^{24, 25)}. 식품의 가공분야에 있어서 압출성형기는 압력, 온도, 층밀도를 조절함으로써 원료의 혼합, 살균 및 효소반응이 장치내부에서 이루어지는 일종의 반응기로서, 치밀한 생물조직의 파괴 등 일련의 공정과 성형까지 단일공정내에서 수행할 수 있다는 장점이 있다²²⁾. 따라서 식품원료의 수분함량이나 식품성분에 관계없이 여러 단위의 공정을 압축처리로 대체함으로써 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라 생산성과 최종 제품의 품질을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

다양한 생리적 기능을 가지며 식품뿐만 아니라 광범위한 분야에서 이용되고 있는 한천의 용융점을 인위적으로 낮추어줌으로서 그 이용성을 간편화하기 위하여 분무건조 및 압출성형과 같은 처리방법이 물리화학적 및 유동특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 일반한천, 분무건조한천 및 압출성형한천의 겔강도는 각각 1.070, 850, 523.28g/cm²로 압출성형한천에서 가장 낮았다. 제조방법을 달리한 한천의 용해도가 상승하기 시작하는 개시온도와 완료온도는 일반한천에서 각각 80과 110℃, 분무건조한천에서 60과 90℃ 그리고 압출성형한천에서 35와 80℃로 압출성형한천에서 가장 낮았다. 75℃에서의 점도변화는 일반한천에서 170.50cps, 분무건조한천에서 17.07cps 그리고 압출성형한천에서 12.81cps로 압출성형한천이 가장 낮았다. 용융점과 응고점은 일반한천이 110.17과 40.52℃, 분무건조한천이 90.05와 39.54℃ 그리고 압출성형한천이 80.01과 36.05

℃로 압출성형한천이 가장 낮았다.

참고문헌

1. Matsushashi, T. : Acid pretreatment of agarophytes provides improvement in agar extraction, *J. Food Sci.*, **42**, 1369-1400 (1977).
2. Glicksman, M. : *Food Hydrocolloids*, CRC Press, Florida, p. 73-113 (1983).
3. Patil, N. B. and Kale, N. R. : A simple procedure for the preparation of agarose for gel electrophoresis, *Indian J. Biochem. Biophys.*, **10**, 160-163 (1973).
4. Tagawa, S. and Kojima, Y. : The alkali treatment of the mucilage of *Gracilaria verucosa*, *Proc. Int. Seaweed Symp.*, **7**, 447-450 (1972).
5. Yaphe, W. : Properties of *Gracilaria* agar, *Hydrobiologia*, **116**, 171-186 (1984).
6. Ren, G. Z. and Chein, M. Q. : The effect of temperature on the growth and development of *Gracilaria asiatica*, *Oceanol. Limnol. Sin.*, **17**, 272-300 (1986).
7. McHugh, D. J. : Production and utilization of products from commercial seaweeds, *FAO Fish Tech. Pap.*, **288**, 189-194 (1987).
8. Allan, G. G. : A new procedure for the fractionation of agar, *Carbohydr. Res.*, **17**, 234-236 (1971).
9. Duckworth, M. and Yaphe, W. : The structure agar. part 1. The fractionation of a complex mixture of polysaccharides, *Carbohydr. Res.*, **16**, 189-197 (1971).
10. Alkahane, T. and Izumi, S. : Sulfate groups of the mucilage of red seaweed, *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 285-289 (1976).
11. Hirase, S. : Pyruvic acid as a constituent of agar-agar, *Mem. Fac. Ind. Arts Kyoto Tech. Univ. Sci. Technol.*, **17**-29 (1957).
12. Guiseley, K. B. : The relationship between methoxyl content and gelling temperature of agarose, *Carbohydr. Res.*, **13**, 247-256 (1970).
13. Braudo, E. E. : Mechanical of gellan gelation, *Food Hydrocoll.*, **6**, 25-29 (1992).
14. Zhang, W., Piculell, L. and Nilson, S. : Effect of specific anion binding on the helix-coil transition of lower charged carrageenans, *Macromolecules*, **25**, 6165-6170 (1992).
15. Meer, W. : in *Handbook of Water Soluble Gums and Resins*, Davidson, R. L. (ed.), McGraw-Hill, N. Y. (1980).
16. Noda, H. : Health benefits and nutritional properties of nori, *J. Applied Phycology*, **5**, 255-258 (1993).
17. 林 金雄, 岡崎章夫 : 寒天Handbook, 光琳書院, p. 227-292 (1970).
18. Pappas, G., Rao, V. N. M. and Smith, C. J. B. : Development and characteristics of modified agar gel, *J. Food Sci.*, **52**, 467-471 (1987).
19. Donovan, J. W. : A study of the baking process by differential scanning calorimetry, *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 571-578 (1977).
20. Hayter, A. L., Prescott, E. H. A. and Smith, A. C. : Application of the IFR portable pendulum for the

- assessment of the mechanical properties of solid foams, *Polym. Test*, **7**, 27-38 (1987).
21. Lee, W. J. and Schwarz, P. B. : Effect of twin-screw extrusion on physical properties and dietary fiber content of extrudates from barley /corn blends, *Food and Biotechnol.*, **3**, 169-174 (1994).
 22. Gomez, M. H. and Aguilera, J. M. : A physicochemical model for extrusion of corn starch, *J. Food Sci.*, **49**, 40-45 (1984).
 23. Colonna, P. and Mercier, C. : Macromolecular modification of manioc starch compounds by extrusion cooking with and without lipids, *Carbohydr. Polym.*, **3**, 87-108 (1983).
 24. Smith, J., Ledward, D. A. and Mitchell, J. R. : Effect of polysaccharide on the extrusion behaviour of soya grits, *Prog. Food Sci. and Nutrition*, **6**, 139-147 (1982).
 25. Vergnes, B., Villermaire, J. P. Colonna, P. and Tayeb, J. : Interrelationships between thermomechanical treatment and macromolecular degradation of maize starch in a novel rheometer with preshearing, *J. Cereal Sci.*, **5**, 189-202 (1987).
-

(1996년 10월 2일 접수)