

한국산 다시마로부터 추출된 열수추출물, 수용성알긴산 및 알칼리가용성 알긴산의 물리적 성상과 겔형성능

조순영 · 강현주 · 주동식 · 이정석 · 김상무*
강릉대학교 동해안해양생물자원연구센터, *강릉대학교 해양생명공학부

A Comparative Study on Physical Properties and Gel formation abilities of Hot-Water Extractable Material, Water-Soluble Alginate and Alkali-soluble Alginate Extracted from *Laminaria japonica* in East Sea, Korea

¹Soon-Yeong CHO, Hyun-Joo KANG, Dong-Sik JOO, Jung-Suck LEE and Sang Moo KIM*
East Coastal Marine Bioresources Research Center, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea
*Faculty of Marine Bioscience & Technology, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

The yields, physical properties and gel formation abilities of hot-water extractable material (HWEM) and water-soluble alginate (WSA) extracted from *Laminaria japonica* were estimated and compared with those of the alginate (ASA) extracted with alkali solution in the routine procedure. The contents of HWEM, WSA and ASA in *Laminaria japonica* were 8.3, 2.5 and 19.1%, respectively. The HWEM and WSA had no gel formation ability, whereas the ASA had a good gel formation ability. The HWEM and WSA were almost not viscous even in 1.5% of the sample solution, whereas the ASA was very highly viscous in above 0.5% of sample solution. The melting points of 1% solution of HWEM, WSA and ASA sample were 31, 24 and 14°C, respectively. The solubility at melting point of each samples varied from 2.3 to 2.6 g/100 g water, and a few differences were observed.

Key words: hot-water extractable material, water-soluble alginate, sodium alginate, sea tangle

서 론

알긴산은 옛부터 감태, 대황, 다시마등의 갈조류 특유의 세포간 점질다당으로서 알려져 왔는데, 근년 *Azotobacter vinelandii*나 *Pseudomonas* sp. 등의 세균도 부분적으로 초산 ester화된 알긴산 이긴 하나 균체외로 분비 생산하는 것을 알게 되었다 (Park et al., 1994). 그렇지만, 아직은 여전히 알긴산의 추출원으로서는 다시마, 미역 등 갈조류가 공업적 생산의 주대상이 되고 있다.

여러 종류의 알긴산 중 식품첨가물로서 주로 사용되는 것은 알긴산염 및 알긴산프로필렌글리콜에스테르이다 (Byrom, 1991). 알긴산염은 사용기준이 없지만 알긴산프로필렌글리콜에스테르는 식품에 1%이하로 사용해야만 하는 것으로 규제받고 있다 (Society of Japanese Food Industry, 1979). 이처럼, 안전상 무조건 화학적 수식화에 의한 용해성 등의 기능향상을 꾀할 수는 없다. 알긴산염은 주로 아이스크림의 안정제로서 사용되며, 그의 젤리, 드레싱, 케찹, 마요네즈등에 점조, 피복, 안정화, 유화등의 목적으로 사용되고 있다 (Byrom, 1991). 근년, 알긴산은 우수한 중금속 흡착능, 비만방지 (Choi & Kim, 1997), 고지혈증예방 (Han & Ko, 1986), 혈중콜레스테롤 감소 (Ito & Tsuchiya, 1972)등의 효력을 인정받아 음료산업화 되기도 하였다.

그렇지만, 현재 시판되고 있는 가용성인 알긴산은 상온에서 용해시키는데 많은 시간이 걸리고, alcohol을 함유한 용매에는 잘 녹지 않아 침전을 가져오는 특성이 있다. 또한 알긴산의 농도가 높아짐에 따라 필요 이상의 강한 점성을 갖게 되며, 특히 액상식품의 경우는 0.5% 이상의 농도에서는 식품특유의 특성을 잃게

하는 약점을 갖고 있기 때문에 이용에 제한을 받고 있는 실정이다 (Kaneko et al., 1990; Takeuchi et al., 1994)

다시마는 최근 건강식품으로서의 인식이 자리잡혀가고, 건다시마, 다시마쌈등의 실제 제품이 시장에 나오면서 점차 그 수요가 늘고 있다. 1998년도 해양수산통계연보 (MMAF, 1998) 의하면 우리나라 해조류 생산량 중 톳, 우뚝가사리, 미역 다음으로 다시마가 많았고, 그 해조가공품 생산량 중에서도 마른김, 염장미역, 톳, 건미역 제품다음으로 다시마 제품이 많았다.

이에, 본 연구에서는 동해산 다시마로부터 열수추출 다당 및 수용성 알긴산을 추출제조하여 그 추출수율, 가용한계, 녹는점, 점도, 겔화능력 등 물리적 성상을 기존 Na₂CO₃로 추출해 낸 동해산 다시마 알칼리 가용화 알긴산과 비교검토해 보았다. 아울러, 시판 알긴산제품과도 비교해 보았다.

재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용한 다시마 (*Laminaria japonica*)는 강원도 강릉시 주문진에서 1996년 7월에 채취한 것이었다. 천일건조후 가로, 세로 1cm크기로 세절하여 불투명용기에 밀봉하여 저온실 (4°C 유지)에 저장하여 두고서 필요시 꺼내어 실험에 사용하였다. 대조 알긴산은 바다말 (*Marocystis pyrifera*)에서 추출한 알긴산염 (sodium alginate)을 Sigma사 (U.S.A)로부터 구입하여 사용하였다.

¹Corresponding author

2. 알긴산 추출 전처리

Free crusher (GFM-S401, LG전자), Turbo mill (1093 Cyclotec sample mill, Tecator) 등 건식분쇄기를 사용하여 각각 45~80 mesh 및 80 mesh수준으로 분쇄하기도 하고, 녹즙기 (Cleana juice extractor, 한국) 를 사용하여 물과 함께 으깨는 습식 분쇄방식도 시도하여 추출용 다시마 전처리를 행하여 다음 알긴산추출 공정에 사용하였다.

3. 다시마의 각종 알긴산 추출물의 제조

① 열수추출물의 추출

세절 다시마로부터 Nishide et al. (1988)이 확립한 방법으로 열수추출물을 추출하였다 (Fig.1).

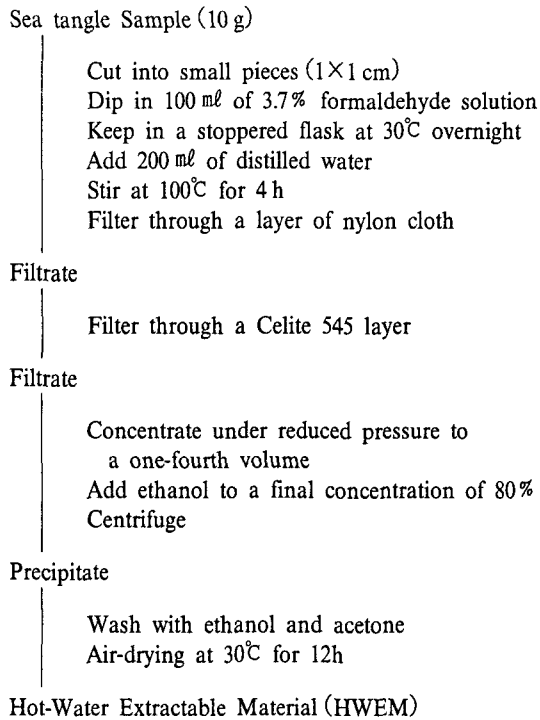


Fig. 1. Preparation of hot-water extractable material from *Laminaria japonica* in East Sea, Korea.

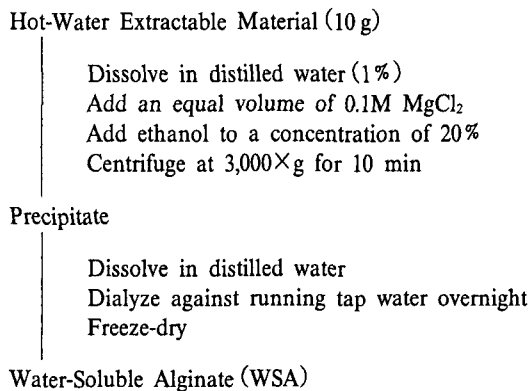


Fig. 2. Fractionation of water-soluble alginate from *Laminaria japonica* in East Sea, Korea.

② 수용성알긴산의 분별

Nishide et al. (1982)의 연구결과를 참조하여 Fig. 2에 나타낸 바와 같은 방법으로 수용성 알긴산을 분별하였다.

③ 알칼리가용성 알긴산의 추출

Nishide et al. (1988)가 제시한 Fig. 3에 나타낸 바와 같은 통상적인 방법으로 탄산나트륨을 이용하여 알긴산을 추출하였다.

4. 다시마의 각종 알긴산 추출물의 수율

특정 추출법에 따라 추출한 각각의 알긴산 추출액을 스텐레스 plate위에 얇게 펼쳐 30°C 송풍으로써 최대한 품질저하를 막으면서 12시간동안 건조한 후 무게를 달고, 그 무게 (g)값을 원료 건조중량 (g)값으로 나누고서 100을 곱한 값을 추출수율로 하였다.

5. 각종 알긴산 추출물의 물리적 성질 측정

① 1% 용액의 녹는점 (melting point)

25 ml들이 비이커에 각 시료 0.2 g을 넣고 5°C의 온도로 떨어뜨린 증류수 19.8 ml로써 녹인다. 이때 항온수조 역시 5°C로 맞춰 시료 용액이 든 비이커를 그 안에 넣는다. 각 온도에서는 5분간의 시간을 가진 후 녹았는지를 확인하면서 1°C씩 올려 나갔다. 이때 완전히 알긴산 추출물이 수용액에서 녹는 온도를 녹는점으로 하였다.

② 용해도 (가용한계)

비이커에 5 ml의 증류수를 넣은 후 1% 용액을 녹였던 온도에서

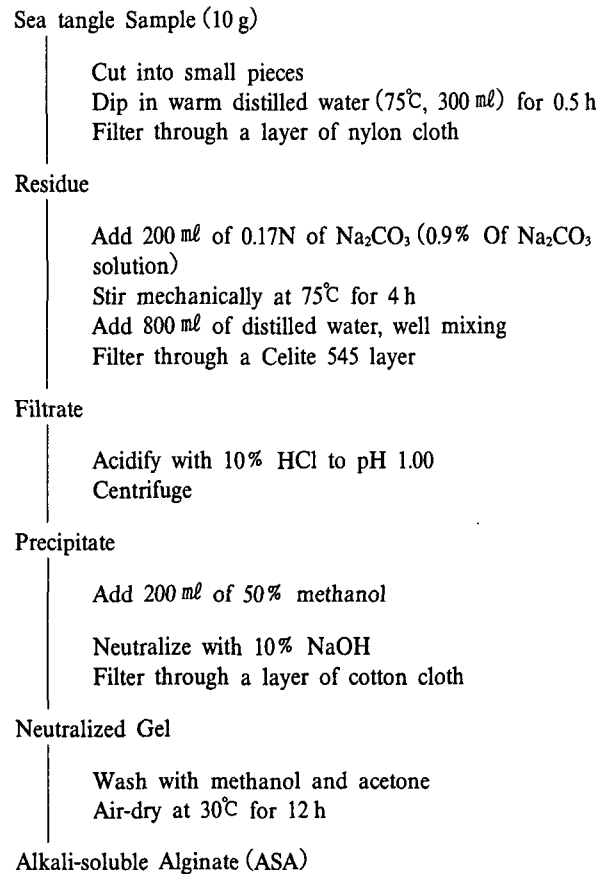


Fig. 3. Procedure of extraction of alginate by sodium carbonate from *Laminaria japonica* in East Sea, Korea.

각 시료를 조금씩 첨가하여 최대한 물에 녹일 수 있는 양의 무게를 측정하여 그것의 가용한계로부터 용해도를 계산하였다.

③ 겔보기점도

각 시료를 0.5, 1.0% 및 1.5% 농도로 각각 물에 녹여 섞은 다음 원통형 회전점도계 (Brookfield DV-II+Viscometer)로 회전 rpm을 변화시키면서 25°C에서 spindle No. 27을 사용하여 측정하였다.

④ 겔형성능

각 시료를 0.5, 1.0% 및 1.5% 농도로 물에 녹여 직경 3 mm의 구경의 구멍이 나 있는 주사기에 적당량 주입한 후 1.5% CaCl₂ 용액으로 사출시켜 10분간 침지해 두었다가 꺼내어 Fudoh Rheometer (Japan)로써 Φ 2.5 cm의 plate type 판을 5 cm/min의 속도로 시료 두께의 50% 압축률까지 압축하여 겔강도를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 추출방법에 따른 수율비교

건식법과 습식법으로 최대한 미세하게 동해산 건조 다시마 조체를 마쇄하여 알칼리 가용성 알긴산을 추출해 본 결과, Table 1에 나타난 바와 같이 다시마 조체입자가 미세할수록 그 추출수율은 증가하였다. 그러나, 그 증가폭은 현저하지 않아, 공정의 편의성을 위해 Flake형으로 잘라 알긴산을 추출하는 것도 상관없으리라 사료된다. 한편, 이들 마쇄 방법에 따라 추출된 알칼리가용성 알긴산의 1% 용액으로의 녹는점상으로는 습식분쇄법이 가장 낮아 바람직하였으나 시험대상 마쇄물 모두 1% 용액의 녹는점이 10~14°C의 범위로서 양호하였다. 따라서, 본 연구에서는 이후 모든 추출을 수율상 가장 우수한 Turbo mill 분쇄물로써 행하였다.

한편, 동해산 건조 다시마의 Turbo mill 분쇄물에 대해 Fig. 1~3에 예시한 조작법으로 각각 열수추출물, 수용성 알긴산 및 알칼리 용해성 알긴산을 추출하여, 그들의 각 수율을 측정해 본 결과를 Table 2에 나타내었다. 이중 알칼리 가용성 알긴산 (보통 sodium alginate이라 부름)이 19%의 수율로 세가지 추출물 중 가장 우수하였다. 수율을 서로 비교해보면 알칼리 용해성알긴산, 열수추출물, 수용성 알긴산의 순으로 좋게 나타났다. 증금속 흡착능, 혈중 콜레스테롤 저하능등이 다른 알긴산보다 탁월하다고 알려져 있고 (Cho, 1996; Ito and Tsuchiya, 1972), 단순한 물로만 추출되어 추출 공정상 오염의 가능성이 매우 낮은 수용성 알긴산은 아주 낮은 수율을 나타내었다. 더더구나, 열수추출물의 경우도 그다지

Table 1. The yield and melting point (for 1% solution) of the alkali soluble alginates extracted from korean sea tangle (*Laminaria japonica*) samples pulverized by several size reduction methods

Size reduction method	Yield (%)	Melting point (°C) for 1% solution sample
Dry type		
Flake (1×1 cm size)	17.25 ± 0.35	12 ± 0.1
Turbo mill (ca. 80 mesh)	18.65 ± 1.15	13.5 ± 0.5
Free crusher (45~80 mesh)	19.14 ± 0.38	14.3 ± 3.8
Wet type		
Wet crusher	17.55 ± 0.65	9.5 ± 0.5

높은 수율이 얻어지지 않았다.

일본산 참다시마의 알긴산염 함량은 30~45% (Ukeda et al, 1996), 한국산 다시마와 미역의 알긴산염 함량은 각각 24.5%, 25.3~29.6% (Kim and Park, 1975)라고 보고되어 있고, 채취시기별 및 산지별로도 그 함량의 차이가 많다고 한다 (Kim and Park, 1975).

2. 추출물별 점도 및 겔형성능 비교

동해산 건조다시마를 원료로 일반적인 방법으로 추출된 열수추출물, 수용성알긴산 및 알칼리용해성 알긴산에 대해 점도 및 겔형성능을 살펴보았다. Table 3과 4에 나타난 바와 같이 열수추출물과 수용성알긴산은 0.5%, 1% 및 1.5% 용액에서 거의 점성이 없었고, 1.5% CaCl₂ 용액에 침지해 두어도 겔형성의 기미가 전혀 없었다. 반면, 알칼리용해성 알긴산은 농도가 높을수록 강한 점성을 나타내고 동시에 1.5% CaCl₂ 용액에 침지했을 때 강한 겔이 형성되는 특성을 보였다. 그런데, 시판 시그마제 알긴산염은 상대적으로 낮은 점도이면서도 본 조제 알긴산염보다 훨씬 강한 겔강도를 나타내었다. 이에 대한 자세한 기작은 추후 심도있게 시험연구되어야 되겠지만, 아마도 추출원조의 차이에 따른 결과로 생각된다. 이는 미역알긴산과 다시마알긴산는 전혀 다른 물리적 성상과 겔강도를 지닌다는 사실로부터도 충분히 유추가능하다 (Cho, 1996). 알긴산염 수용액의 점도는 분자량이 클수록 증대하고, 또 농도에 비례하여 지수함수적으로 증가한다고 한다 (You et al., 1997). 또한, 알칼리염상태의 알긴산 1% 용액에서 1,800 cP (25°C)의 점도를 나타낸다고 한다 (Takahashi, 1970). 본 연구의 상기 결과들은 각각의

Table 2. The yields of several alginates obtained from *Laminaria japonica* in Korea

Kinds of extracts	Yield (%)
Hot-water extractable (HWEM)	8.32 ± 0.04*
Water-soluble alginate (WSA)	2.46 ± 0.06
Alkali-soluble alginate (ASA)	19.14 ± 0.38

*Mean ± S.D

Table 3. The viscosities*¹ of several alginates obtained from *Laminaria japonica* in Korea. (unit : centipoise)

Sample	Rotation speed (rpm)	Rotation speed (rpm)				
		1	2	4	10	20
Commercial alginate* ²	0.5%	0	0	63	25	13
	1.0%	0	125	63	38	31
	1.5%	250	125	94	125	138
ASA	0.5%	3750	2500	1750	1150	850
	1.0%	17125	11094	10572	4763	3257
	1.5%	38250	26475	26475	10675	7174
HWEM	0.5%	250	125	63	50	13
	1.0%	250	125	63	25	19
	1.5%	250	125	63	25	19
WSA	0.5%	0	0	63	25	13
	1.0%	250	125	63	25	13
	1.5%	250	125	63	63	69

*¹Those values were determined by a rotational viscometer (Brookfield DV-II+Viscometer) using No 27 spindle.

*²Sigma Co. product.

*³Mean value for 4 experiments.

다시마 알긴산 추출물을 용도별로 나눠 사용할 수 있음을 시사한다. 수용액 상태에서 거의 점성을 나타내지 않는 다시마 열수추출물이나 수용성 알긴산은 그 나름대로의 생리 기능성에 중점을 둔 음료제품화 소재로 사용한다면 그 이용가치가 높을 것이고, 통상적인 알긴산인 알칼리 용해성 알긴산은 겔화성질을 요구하는 제품에 첨가제로나 단독으로 Ca⁺⁺공존 겔화 제품화를 위해서 사용되면 매우 유용하리라 본다. 실제로 Cho and Joo (1999)는 이 동해산 다시마의 알칼리용해성 알긴산의 겔화특성을 이용하여 100% 다시마원료 제면화에도 성공한 바 있다.

3. 추출물별 녹는점 및 용해성(가용한계)의 비교

동해산 다시마 건조물을 원료로 하여 얻은 열수추출물, 수용성 알긴산 및 알칼리 용해성 알긴산에 대해 녹는점과 아울러 가용한계로 본 용해성을 살펴보았다. 즉, Table 5에 나타낸 바와 같이, 1% 수용액에서의 녹는점은 알칼리용해성 알긴산이 14.3°C로서 다른 수용성 추출물 (24.0°C) 및 열수추출물 (31.0°C)의 경우보다 훨씬 낮은 수준이었다. 그러므로 통상적인 상온에서 알칼리가용성 알긴산을 녹이는 데는 거의 문제가 되지 않는다. 한편, 이들 개별 추출물별의 각 녹는점에서 관찰된 가용화 농도 한계는 세 추출물 모두 2.31~2.55% 수준으로서 거의 차이가 없었다. 알긴산염의 최대 가용농도는 2.5%라고 하는데 (Joo et al., 1995), 본 연구로 얻어진 동해산 알긴산염도 이 한계농도를 넘어서지는 못하였다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, 상온에서의 용해성 및 수율면에서는 여러 알긴산들 중 알칼리가용성 알긴산이 가장 유리하다고 판단되었다. 그렇지만, 0.5% 이상 사용하여 음료화하는 경우에는 열수추출물이나 수용성알긴산은 거의 점성을 나타내지 않으므로 이

들 알긴산 종류가 오히려 매우 유용한 소재가 되리라 본다. 만약 알칼리가용성 알긴산로써 0.5% 이상 사용하면서 점성이 거의 없는 음료로 만들어 내기 위해서는 Joo et al. (1995) 및 Takeuchi et al. (1994)이 시도한 효소적 분해법으로 저분자화하여 쓰는 수 밖에 없다고 본다.

요 약

동해산 다시마 중의 알긴산의 고부가가치적 산업화 이용의 기초자료를 얻고자, 열수추출물 (HWEM), 수용성 알긴산 (WSA) 및 알칼리가용성 알긴산 (ASA)을 추출해 내어 그 각각의 수율, 겔화능, 겔보기점도, 용해성(가용한계), 녹는점 등을 비교하여 보았다.

동해산 다시마 중 HWEM, WSA 및 ASA의 함량은 각각 8.3, 2.5 및 19.1%이었다. 이 중 HWEM과 WSA는 전혀 겔화능이 없었고, 반면에 ASA는 1.5% 이상 농도에서 강한 점성과 함께 Ca⁺⁺이온에 의한 강한 겔화능도 지녔다. HWEM, WSA 및 ASA의 녹는점은 각각 31.0°C, 24.0°C 및 14.3°C이었고, 그 각각의 녹는 온도에서의 가용한계는 2.55, 2.59 및 2.31%이었다. 가용한계농도에는 큰 차이가 없으나, 녹는점면에서는 ASA가 가장 낮아 바람직하였다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원 (과제번호 : KIOS-96-F-20)에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

Byrom, D. 1991. Biomaterials. Mstockton press, N. Y., U.S.A., pp. 307~332.

Choi, J.H. and D.W. Kim. 1997. Effect of alginic acid-added functional drink (HAEJOMIIN) in brown Algae (*Undaria pinnatifida*) on obesity and biological activity of SD rats. Korean J. Life Science, 7 (4), 361~370 (in Korean).

Cho, S.Y. 1996. Development of low pollution processing products from scallop and sea tangle. Research report of ministry affairs and fisheries in 1996, pp. 1~109 (in Korean).

Cho, S.Y. and D.S. Joo. 1999. Development of sea tangle noodle. Annual Report of East coastal Marine Bioresources Research Center, EMBRC (in Korean).

Ito, K. and Y. Tsuchiya. 1972. The effect of algal polysaccharides on the depressing of plasma cholesteol levels in rat. In proc. of 7th Int. Seaweed Symp., Nishizawa, K. ed., Univ. Tokyo Press, Tokyo, Japan, pp. 558~561 (in Japanese).

Joo, D.S., J.S. Lee, S.Y. Cho, S.J. Shin and E.H. Lee. 1995. Changes in functional properties of alginic acid by enzymatic degradation. Korean J. Food Sci. Technol. 27 (1). 86~91 (in Korean).

Kaneko, Y., Y. Yonemoto, K. Okayama, A. Kimura and K. Murata. 1990. Symbiotic formation of alginate lyase in mixed culture of bacteria isolated from soil. J. of Fer. & Bioen. 69 (3), 192~194.

Kim, C.Y. and Y.H. Park. 1975. Alginic acid contents in brown algae. Bull. Nat. Fish. Univ. Busan 15 (1,2), 27~30 (in Korean).

Table 4. The gel strengths of several alginates obtained from *Laminaria japonica* in Korea.

Sample	Gel strength (g/cm ²)		
	0.5%	1.0%	1.5%
Hot-water extractable (HWEM)	n.d.* ¹	n.d.	n.d.
Water-soluble extractable (WSA)	n.d.	n.d.	n.d.
Alkali-soluble alginate (ASA)	n.d.	77.4 ± 0.1	209.8 ± 0.1
Commercial alginate* ²	183.3 ± 0.1	596.7 ± 0.1	1,053.0 ± 0.2

*¹ n.d : not detected.

*² Sigma Co. Product

Table 5. Melting point (for 1% solution sample) and the ultimate solubility (at each melting point) of several alginates obtained from a sea tangle, *Laminaria japonica*

Kinds of Extracts	Melting point of 1% solution sample (°C)	Solubility at each melting point (%)
Hot-water extractable (HWEM)	31.0 ± 1.0* ¹	2.55 ± 0.06
Water-soluble alginate (WSA)	24.0 ± 0.0	2.59 ± 0.04
Alkali-soluble alginate (ASA)	14.3 ± 3.8	2.31 ± 0.02
Commercial alginate* ²	12.0 ± 0.0	4.18 ± 0.08

*¹ Mean ± S.D.

*² Sigma Co. Product.

- M. Glicksman. 1969. Gum technology in food industry. Academic Press, New York and London, pp. 239~266.
- Ministry of Maritime Affairs & Fisheries. 1998. Statistical year book of maritime affairs and fisheries. MMAF, pp. 1001~1123 (in Korean).
- Nishide, E. and K. Tsukayama. 1982. Elimination of water-soluble alginate from the fucose-containing polysaccharides of brown alga *Kjellmaniella crassifolia*. Nippon Suisan Gakkaishi 48 (12), 1771~1773 (in Japanese).
- Nishide, E., H. Anzai and N. Uchida. 1987. A comparative investigation on the water-soluble and the alkali-soluble alginates from various Japanese brown algae. Nippon Suisan Gakkaishi 53 (7), 1215~1219 (in Japanese).
- Nishide, E., Y. Kinoshita, H. Anzai and N. Uchida. 1988. Distribution of hot-water extractable material, water-soluble alginate and alkali-soluble alginate in different parts of *Undaria pinnatifida*. Nippon Suisan Gakkaishi 54 (9), 1619~1622 (in Japanese).
- Park, Y.H. 1969. Seasonal variation in the chemical composition of brown algae with special reference to alginic acid. Bull. Korean Fish. Soc. 2 (1), 71~82 (in Korean).
- Society of Japanese Food Industry. 1979. Encyclopedia of Food Industry. Kourim, Tokyo, pp. 44~45 (in Japanese).
- Takahashi, T. 1970. Encyclopedia of Food Stuffs. Sakurai, Y., M. Saitou and M. Suzuki (eds.). Koseishakoseikagu, Tokyo, pp. 852~868 (in Japanese).
- Takeuchi, T., K. Marata and I. Kusakabe. 1994. A method for depolymerization of alginate using the enzyme system of *Flavobacterium multivolum*. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 41, 505~512 (in Japanese).
- Ukeda, H., M. Iida, M. Sawamura and H. Kusunose. 1996. Relationship between chemical properties of alginate extracted from brown algae and sodium ion binding capacity in vitro. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi 43 (5), 569~574 (in Japanese).
- You, B.J., Y.S. Im, I.H. Jeong and K.H. Lee. 1997. Effect of extraction conditions on bile acids binding capacity in vitro of alginate extracted from sea tangle (*Laminaria* spp.) J. Korean Fish. Soc., 30 (1), 31~38 (in Korean).

1999년 9월 9일 접수

1999년 11월 11일 수리