

탄화공정에 의한 저가 해조류의 탄화 유기용액(해초액) 제조공정에 관한 연구

류성렬[†]

[†]세한대학교 지역개발연구소

(2013년 3월 4일 접수; 2013년 3월 22일 수정; 2013년 3월 24일 채택)

Study on the Manufacturing Process of Low Cost Seaweed's Carbonized Organic Solution(Seaweed vinegar liquid) by Carbonization Process

Soung-Ryual Ryu[†]

*Research Institute on Development of Region, Sae Han Univ. Sam Ho. Young Arm, Chonnam Korea
(Received March 4, 2013 ; Revised March 22, 2013 ; Accepted March 24, 2013)*

요약 : 본 연구는 여러 해조류 소재 중에서 국내 생산량이 많고 연소가 뛰어나 수율이 높은 해초액 화합물을 대량생산 실용화가 가능한 것을 목표로 하며, 해조류인 미역 다시마 툇 기타 김 등을 이용하는 것으로서 주로 원료확보는 폐자원 해조류 등을 이용하여 고온에서 Poly step trap식 건류 공정 적용인 탄화공정을 수반함으로써 생성된 해초 액을 개발하는 연구다. 이를 분리 정제하는 기술적 공정을 개발하고 나아가 시제품을 개발하여 농업, 식품, 비료, 의약품 대체화를 추진함과 동시에 제일 문제시 되고 있는 식품 첨가제를 해결함으로써 고 부가치성 창출과 바이오 생물약제 원료로 개발하고자 하였다. 그래서 해초 액을 추출 분리 및 정제연구를 실시하여 화합물 분석실험을 추진하였다. 그리고 목초액과 성분비교 우위성 입증실험을 성분비교실험을 통해서 비교 검증실험을 추진하였다.

주제어 : 해조 탄화, 해초탄화 장치, 해초액, 식품보존, 해조류

Abstract : The purpose of this study is to process a seaweed resources that is easy to find in Korea and has outstanding phlogistone and high yield seaweed vinegar solution through mass-production and facility development for utilization. The compound uses wasted seaweeds, such as brown seaweed, kelp, seaweed fusiform, and laver, and carbonizes them in high temperature by drying in poly step trap to extract them. In also involves the development of a process that separates and refines the extracts to create a high value-added anti-bacterial bio solution that can replace chemicals in agriculture and industries and even chemical food additives. so, studied separation and refining of seaweed extracts to analyze the compounds. and processed and compared to seaweed vinegar extracts to prove superiority.

Keywords : seaweed carbonization, seaweed carbonize equipment, seaweed vinegar liquid, foodstuff preservation, seaweed

[†]주저자 (E-mail : cmtryu@hanmail.net)

1. 서론

해조류의 생산량은 전 세계적으로 2006년 기준 약 1,500만 톤에 달하는 것으로 알려져 있으며, 이 중 우리나라의 해조류 생산량은 77만 톤에 달한다 [1]. 해조류에 대한 연구는 주로 양식, 수확 및 저장에 관한 연구가 대부분이었으나 주로 해조류의 해조 다당류의 연구 및 실용화 노력은 활발히 진행되어 지금도 각종 해조로부터 한천, 알긴산, 카라기난 등이 추출, 생산되고 있다. 이들 다당은 식품첨가물 뿐만 아니라 의약품 및 시약 등으로 그 활용이 계속 증가되고 있다. 또한 미역이나 다시마를 원료로 한 차, 분말, 정(환) 등의 제품은 해조에 풍부하게 함유되어있는 식이섬유를 이용한 새로운 건강식품으로 각광받고 있다[2]. 그 중 해조류의 유래 기능성 소재는 항 종양성[3], 항 바이러스성[4], 항 혈액응고[5] 및 면역력 증강[6], 항산화 등의 다양한 생리활성기능을 갖는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 이유로 많은 연구자들이 새로운 생리활성 물질들을 얻고자 해조류 연구에 대한 많은 보고들이 있다.[7,8] 또 한편으로 목초 액은 참나무(*Quercus* spp), 뽕나무(*Morus alba* Linne), 소나무(*Pinus densiflora*) 등 천연목재의 톱밥, 원목, 제재목, 수피 등을 원료로 하여 400~700°C로 가열하여 탄화시키는 과정에서 발생하는 연기와 수증기를 포집하여 냉각, 응축하여 경유 질과 타르를 추출, 정제시킨 연갈색의 액상 천연물질이다. 목초액의 구성성분으로는 80~90%가 수분이며 나머지는 목재의 주요성분인 cellulose, hemicellulose, lignin의 열분해산물로 유기산, 페놀류, 카아보닐 화합물류, 알콜류, 알데히드류 등 약 150여종의 유기화합물과 다수의 미네랄성분 등이 함유되어 있는 복합 추출물인 것으로 알려져 있다[9,10]. 과거 목초 액은 농업이나 축산업, 수산업에만 활용되었으나 최근에는 식품가공, 농축산업 및 환경정화 분야, 의약품 및 화장품 등 그 활용 범위가 넓어지면서 생산량도 증가 추세에 있다. 국내에서는 목초액이 스모그 향(smoke flavor)이라는 이름의 착향료로서 사용이 허가된 실정이나 품질의 수준에 따라 그 허용기준이 엄격히 규제되고 있다. 구미지역에서는 항균, 살균, 보존성 향상, 항산화 효과, 가공식품의 향취개선 등을 목적으로 식품 첨가제로 지금까지 사용되고 있다[11,12,13]. 또한 일본에서는 농업 및 환경정화 분야에서 지금까지 목초액의 활용성에 대하여 여러 연구가 수행되어 그 결과 토양살균, 축산분뇨의 탈취, 작물의 해충기피, 퇴비

발효촉진, 식물생장 및 뿌리 생육 촉진효과가 있는 것으로 나타났다[14,15,16]. 죽초액(대나무 목초액)을 소나 돼지에게 급여하면 육질이 부드러워지고 지방과 콜레스테롤의 축적이 적어져 이를 인간이 섭취하면 고혈압과 동맥경화와 같은 성인병의 예방에 도움이 된다고 하여 화제가 되고 있다[17]. 최근에 와서 목초액의 정제 기술 발전으로 식용 목초액이 제품화되고 유통되면서 음용하는 사람들의 체험사례를 토대로 보면 목초액이 인체에 뚜렷한 효능이 있는 것으로 보고되었다. 목초액은 민간요법에서 간 기능 회복효과, 항 당뇨효과, 알코올 해독효과, 내분비 호르몬 조절작용, 아토피성 피부염의 치료효과, 온열작용, 위암과 대장암에 대한 증식 억제효과가 있다는 보고[18-26]가 있으며, 우수한 약리 및 임상효능이 있다고 하여 이용되어 왔다. 또한 김 등은 참나무 목초액의 면역조절 효과와 폐암전이 억제와 같은 항종양 효과가 있다고 하였으며[27], 특히 목초 증류 희석액에 수종의 한약재를 첨가한 복합 목초액이 항암활성 및 항전이 작용을 더욱 증가시키는 synergistic effect를 나타내었다[28]. 식품가공분야에서는 일찍부터 목초액의 성분에서 정제 분리한 혼연액을 향취개선을 목적으로 햄이나 소시지 제조에 이용하여 왔다[29,30]. 그리고 유럽이나 일본에서도 목초액을 훈제로서 어육햄, 프레스햄 등에 이용하고 있으며[31,32], 튀김 유에 첨가하여 산패를 방지하는 항산화작용도 있다[33]. 박 등[34]는 발효소시지에 2% 목초액을 첨가했을 때 항산화효과가 있는 것으로 보고하였고, 그 밖에 두부[35], 계란[36,37] 등의 식품에 적용 시에도 맛과 보존성, 산패방지 등 품질향상에 크게 기여하였다는 보고도 있다. 따라서 본 연구에서는 처음으로 해조류를 종류별로 잘 세척하고 건조하여 별도로 제작한 탄화장치에서 연소시켜 발생하는 습윤성 증기를 급속 냉각방법으로 해초액을 회수하였다. 그리고 해초액을 정제하여 기존의 일반 나무를 연소시켜 얻은 정제 목초액과 화학적 성분을 확인 분석하고 특히 해초액과 기존 정제 목초액과의 유해물질 잔존량의 대소 여부를 확인하고자 하였다. 그래서 농업용이나 현재 식용으로 활용하고 있는 해조류를 이용하여 기존의 해조류 이용방법인 해조류를 삶아서 이용하는 방법을 개선하여 13가지 해조류 종류별로 집적 탄화공정으로 생성된 유효성분인 알코올류와 유기산류 등을 회수하고 정제, 분리하여 해초액에 대한 성분분석을 하였다. 그리고 이들 구성 성분들의 숙성 중 품질변화에 관한 영향을 조사하여 해초액

을 이용한 식품 첨가제 및 식품 보존제로 활용할 수 있을 뿐만 아니라 의약 부외품으로 이용할 수 있는지를 검토하고 그 결과를 보고 하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

시약 및 용매는 덕산사 제품을 정제하여 사용하였으며, 합성에 사용된 시약은 일본 Yakuri pure chemical Co와 일본 Kanto chemical Co.의 G. R급 시약 그리고 미국 Aldrich사의 G. R급 시약을 각각 사용하였다. 실험에 사용한 재료인 해조류는 미역, 다시마, 툫, 모자반 및 해태(생김) 등을 전남 목포소재 수산물시장에서 2007년 8월에 채취하여 건조기에 45°C에서 24시간 건조시킨 후 탄화에 이용하였으며 정제 목초 액은 목포소재 유한 오비티사(Ocean Bio Tec.,)에서 구입하여 비교분석을 하였다.

2.2 탄화실험

2.2.1. 해조류의 열분해

해조류를 레토르트(retort)안에 넣어 공기를 극도로 제한하거나 또는 공기가 전혀 없는 상태에서 고온이 될 때 까지 가열하면 목재가 열분해(thermal decomposition)되어 연기(smoke)가 발생하고 해조류탄(charcoal)이 남게 된다. 이 과정에서 열분해 생성물로서 방출된 가스는 가열된 조건하에서는 주로

단 분자 화합물, 즉 유리수소, 유리탄소 등으로 분해된다. 초기의 열분해는 심하지 않으나 250~290°C도에서는 열분해가 심해져서 불꽃이 살아나 가열에 의한 발생되는 가연성 가스의 연소를 착염(flame)이다. 이때 열분해 생성물은 메탄 일산화탄소, 수소, 탄소 등 가연성 연소가스가 존재하는 동안 불꽃이 발생하면서 연소되는 현상인 잔염(after flame)과 불꽃이 소멸된 후에 잔존하는 탄화물의 불꽃은 생성되며, 이들은 다시 결합하거나 분해되어 복잡한 화합물로 변화되어 휘산될 것이며, 이때 발생하는 연기를 급속 냉각하면 해조류가스가 응축되어 혼합 유출 액이 분리되고, 유출 액을 정치하면 윗부분은 해초 액이 얻어지고 최종적으로 해조류 탄만 남을 것이다.

2.2.2. 해초 액 원액 제조

본 실험에 사용된 해초 액은 해조류인 미역, 다시마, 툫, 모자반 및 해태(생김) 등의 건조 해조류를 전남 목포소재 오비티 회사의 기계식 전용 탄화 로에 투입하여 탄화로의 온도를 약 1,000~1,200°C로 유지시키면서 불은 소화되지 않고 불길이 유지될 정도로 적정량의 공기가 공급되게 조정하여 해조류를 탄화시켰다. 이때, 발산되는 연기를 연기채집 탱크로 이송시켜 공랭식으로 응축시켜 생성된 해초 액을 채취해서 시료로 이용하였다.

2.2.3. 해조류 탄화 실험 내용

해조류 일반 마대 1포대 용량으로 각각 미역, 다시마, 툫, 모자반 및 해태(생김)를 사용하여 해



Fig. 1. Experimental apparatus for carbonize equipment of seaweeds

초 제조기인 탄화장치기에 넣고 점화시키도록 하였다. 탄화시간에 따른 총 연소시간은 무한정이며, 콘덴서에 사용되는 물 순환 시간은 냉각수로 탄화가 끝날 때까지 순환시켰다. 이때 일반 연통을 달아 제조할 때는 수율이 58 ml 이었으나 탄화장치에 냉각기를 부착하여 해초 액을 제조한 결과 다시마 해초 액이 2.2 L, 미역 해초 액이 1.2L 회수되었으며 모자반은 해초 액이 1.9 L이 회수되었다.

2.2.4. 해초액 분리

해초 원액을 이용하여 유해물질을 제거하기 위하여 채취된 해초 액을 증류장치에 투입하고 90℃ 온도로 6시간 가열하여 유해물질이 1차 제거된 해초 액 원액을 준비하였다. 그리고 해초 원액을 이용하여 유해물질을 제거하기 위하여 상기 채취한 해초 액을 수개월에서 1년 정도 장기간 용기에 넣어 정치(定置)시킨다. 해초 액에 함유된 성분의 비중에 의해서 상, 중, 하의 세 층으로 분리되며 중층에는 해초 액이 상, 하층에는 경유 질과 타르로 분리된다. 그러나 상기와 같이 정치 분리된 해초 액에는 기존 목초 액에서 발생하는 타르 등의 유해성분이 거의 없거나 극미량 함유되어있다. 그래서 이를 식용으로 사용하기 위해 추출된 해초 액을 특수한 증류기에 투입시키고 증류시켜 유해성분을 모두 제거하여 처음의 해초 액은 적갈색을 나타내는데 타르 등의 유해성분이 완전히 제거된 상태의 해초 액은 옅은 노란색을 띠는 투명한 액체를 얻었다.

2.2.5. 해초 액 정제

제조된 해초 액을 탄화장치를 통해 적정 온도로 가열하고, 연소과정에서 발생하는 증기를 응축기에서 응축시켜, 폐액을 분리하고 증류 액을 추출하고, 메탄올이나 페놀 등의 유해성분을 제거하기 위해서 다음과 같은 정제과정을 거쳤다. 즉 증류 공정에서 생성된 증류 액을 미세 여과막이 구비된 울트라 여과기를 순환시켜 증류 액 내의 불순물을 여과시키도록 하고, 울트라 여과기를 통과한 증류 액을 활성탄과 규조토 필터가 구비된 세라믹 여과기로 이송하여 여과기를 통과한 증류 액을 교반기로 이송하여, 대략 2 시간가량 저어주도록 하여 메탄올이나 페놀 등의 기타 유해성분을 제거하여 마감 공정에서 3차 정제 공정 후의 증류 액을 마이크로 필터로 여과시키게 되면, 증류 액 내의 불순물과 유해 성분이 제거되어 해초 액은 더욱 안정하다. 그러나 기존 목초 액의 경우에도 같은 방법으로 추진 할

경우 메틸알코올 함량이 섭취허용량인 25~40ppm 이하로 나타나 안심하고 복용 가능하다.

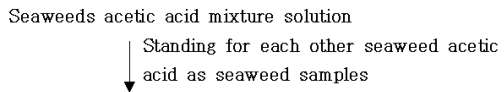
2.2.6. 해초 액 혼제의 제조

해초 액을 선정하여 각각 10배의 물을 첨가하여 추출한 다음 각각의 농도를 10 Brix로 조정하였다. 이를 해초액 10, 20, 30, 40 및 50%로 첨가하여 해초혼제를 제조하였다.

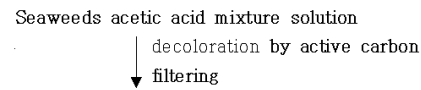
2.2.7. 해초액 제조를 위한 기초실험 추진

Basic Purification Experiment of Seaweed Acetic acid Solution

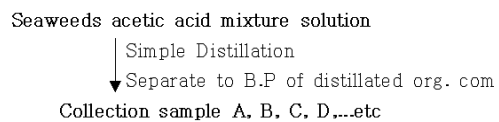
Standing method



Decoloration method



Separate method-I



Separate method-II

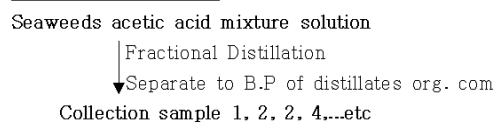


Fig. 2. Overall process for basic purification experiment of seaweed acetic acid solution.

2.3. 해초액과 목초 액의 분석

2.3.1. 가스 크로마토그래피(GC)의 유기산 분석과 알코올 분석

Table 1. Operating Condition of GC in Analysis of Organic acid from Carbonization Liquid.

| Parameters | Analytical Condition |
|----------------|--|
| Instrument | Gas chromatography (17A, Shimadzu, Japan) |
| Column | Supelco wax-10 capillary column (30m*0.25mm*0.25um, Supelco, USA) |
| Detector temp. | 220℃ |
| Injector temp. | 220℃ |
| Split ratio | 80:1 |
| Column temp. | initially hold up 5 min at 50℃ after, hold up for 3℃/min to 110℃ finally hold up for 20℃/min to 220℃ |

Table 2. Operating Condition of GC in Analysis of Alcohol from Carbonication Liquid.

| Parameters | Analytical Condition |
|---------------------|---|
| Instrument | Organic acid analysis(LC10A Series, Shimadzu, Japan) |
| Column | Shim-pack SCR-102H (300mm*8.8mm i.d, Supelco, USA); two columns in series |
| Mobile phase | 4mM <i>p</i> -toluene sulfuric acid |
| Reagent | 4mM <i>p</i> -toluene sulfuric acid and 100uM EDTA contained of 16mM bis-tris solution |
| Detector cell temp. | 46℃ |
| Oven temp. | 43℃ |
| Flow rate | 0.8mL/min |
| Split ratio | 80:1 |
| Detector | Electrolytic conductivity |

Table 3. Operating Condition of GC in Analysis of Various Seaweed vinegar Liquid.

(unit: ppm)

| Sample Organic acid* | A | B | C | D | E |
|-------------------------|---------|---------|----------|---------|----------|
| Phosphoric acid | 25.758 | 23.128 | 10.049 | 12.152 | 94.393 |
| Citric acid | 75.113 | 38.132 | 26.058 | 21.152 | 179.779 |
| Succinic acid | 95.438 | 72.416 | 332.168 | 61.319 | N.D. |
| Lactic acid | 15.952 | 13.252 | 14.833 | 18.721 | 4.669 |
| Formic acid | 185.359 | 210.839 | 120.998 | 63.429 | 207.340 |
| Acetic acid | 100.359 | 130.442 | 218.108 | 240.152 | 1,652.54 |
| Pyroglutamic acid | 34.758 | 10.436 | 8,919.94 | 632.117 | 282.910 |
| Propionic acid | 270.060 | 260.284 | 610.561 | 170.252 | 2,448.40 |
| Butyric acid | 32.511 | 31.491 | 41.907 | 21.442 | 393.548 |

A: Brown seaweed, B: Tangle, C: Bundle, D: Gulfweed, E: Refine wood vinegar

2.3.2. 해초 액에 함유되어있는 유기산 분석 결과

Table 4. Analysis Table of Seaweed Vinegars-1 (unit: ppm)

| Sample Compounds | F Laver | G Greenlaver | H Gulfweed | I Angelica Utilis Makino | J Agar-agar |
|---------------------|------------|-----------------|---------------|--------------------------------|----------------|
| Citric Acid | 328.8 | 358.0 | 360.2 | 342.4 | 313.7 |
| Tartaric Acid | 0 | 202.7 | 207.1 | 198.6 | 189.9 |
| Maleic Acid | 521.0 | 350.0 | 368.7 | 380.4 | 340.1 |
| Ascorbic Acid | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Succinic Acid | 1372.1 | 1486.0 | 1320.2 | 1466.3 | 1364.0 |
| Acetic Acid | 98.5 | 101.6 | 87.3 | 102.9 | 91.7 |
| Fumaric Acid | 3.1 | 3.6 | 3.2 | 3.9 | 3.4 |
| Propionic Acid | 1024.4 | 1897.9 | 1524.3 | 1625.0 | 1365.0 |
| Butyric Acid | 471.2 | 437.5 | 153.9 | 456.2 | 152.3 |

Table 5. Analysis Table of Seaweed Vinegars-2 (unit: ppm)

| Sample Compounds | Gracilaria sp | Chilmunjo | Sweet laver | Seaweed fulvescens |
|---------------------|---------------|-----------|-------------|--------------------|
| Citric Acid | 313.5 | 335.5 | 421.6 | 342.4 |
| Tartaric Acid | 206.3 | 185.2 | 206.5 | 176.9 |
| Maleic Acid | 248.0 | 343.1 | 316.5 | 336.9 |
| Ascorbic Acid | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Succinic Acid | 1321.4 | 1351.2 | 1138.6 | 1275.8 |
| Acetic Acid | 86.6 | 99.3 | 87.3 | 93.7 |
| Fumaric Acid | 3.0 | 3.2 | 2.5 | 4.2 |
| Propionic Acid | 1244.2 | 1265.4 | 1653.7 | 1375.6 |
| Butyric Acid | 311.5 | 364.7 | 237.3 | 244.8 |

2.3-3. 유해 중금속여부 실험 추진 내용

Table 6. Heavy Metal Contents in Samples (unit: ppm)

| Element \ Sample | Pb | Cd | Hg |
|------------------|--------------------|------|------|
| F | N.D. ¹⁾ | N.D. | N.D. |
| G | N.D. | N.D. | N.D. |

¹⁾ Mean ± S.D. (n=3). N.D. : Not Detected.
참고. G: greenlaver, H: gulfweed

2.3.4. 해초 액에 함유되어있는 메탄올과 에탄올 분석 결과

Table 7. Operating Condition of GC in Analysis of Alcohol From Carbonication Liquid.

| Alcohol Samples | Methanol | Ethanol | 비고 |
|-------------------|----------|---------|------------------|
| seaweed vinegar A | 2.94 | 1.032 | |
| seaweed vinegar B | 4.276 | 0.328 | |
| seaweed vinegar C | 11.214 | 0.328 | |
| wood vinegar | 329.235 | 7.27 | refined solution |

* 해초액 시료를 0.45 μm membrane filter로 거른 것을 시료로 사용하였다. 그리고 GC (17A, Shimadzu, Japan)로 분석하였고, 정량은 외부 표준물질에 의한 peak 면적비로 계산 (시료 및 표준물질 3회 injection)하였다.

참고: Seaweeds vinegar liquid A: Sea tangle, B: Laver, C: Brown seaweed, D: Refined wood vinegar liquid

Table 9. Manufacturing Process of Seaweeds Vinegar Liquid.

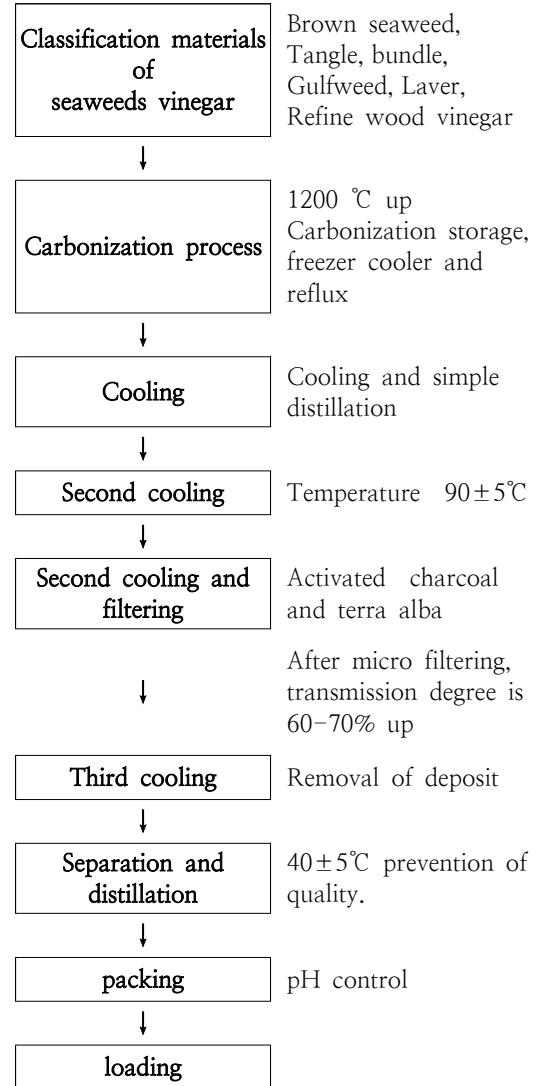


Table 8. Operating Condition of GC in Analysis of Alcohol From Smoking Seaweed Vinegar. (unit: ppm)

| Note \ Head | Wood vinegar | laver | Seaweed | Refined wood vinegar | Smoking seaweed vinegar [Prepare] |
|-------------|--------------|-------|---------|----------------------|-----------------------------------|
| Methanol | 740 | 0 | 0 | 540 | 0 |
| Ethanol | 260 | 0 | 0 | 0 | 450 |

2.4. 해초액과 목초 액에 대한 비교 및 특성

Table 10. Compare of Seaweed Vinegar Liquid and Wood Vinegar Liquid in Distillates Solution. (단위: ppm)

| Classification and Compounds | Units | Refined seaweed vinegar liquid | Refined wood vinegar liquid |
|------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|
| Heavy metal | mg/kg | < 3.0 | large quantity detection |
| Solid material | % | 0.2 | detection |
| - | pH | 2.6 | |
| Phenol | % | no detection | very small amount of detection |
| Diethyl ether | mg/kg | no detection | detection |
| Carbonyl compounds | % | no detection | detection |
| Benzopyrene | mg/kg | no detection | detection |
| Methyl alcohol | mg/kg | no detection | detection |

2.5 탄화장치 냉각기에 부착에 따른 탄화 해초액과 일반 목초 액의 회수량

탄화장치에 마대 푸대기 4개 크기를 갖는 해초류와 그리고 비교 실험을 하기위해서 별도로 마대 푸대기 2개 크기를 갖는 참나무 그리고 해송 소나무 등을 직접 탄화장치를 이용하여 탄화 시키면서 다 연소될 때 까지 냉각기를 이용하여 회수된 해초 액을 모아 해초 종류별 해초액 량을 측정하여 회수 량으로 하였으며, 그 결과는 Table 11에 각 재료별 냉각기 부착에 따른 탄화 해초 액이 생성되어 유출되어 나오는 회수 량을 부피로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 종류별 해초 액의 유기산 및 알코올 분석 결과

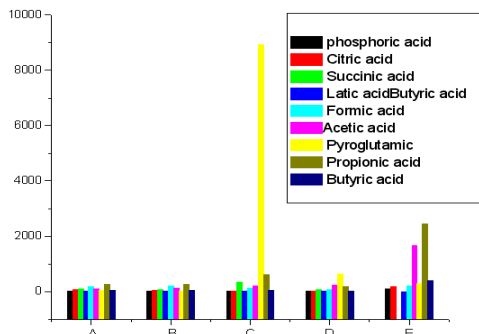
해조류 종류별 함유량의 분석에 사용한 유기산은 formic acid와 acetic acid 그 밖에 phosphoric acid, citric acid, succinic acid, lactic acid, pyroglutamic acid, propionic acid, butyric acid로써 해조류 종류별 비교 결과는 Fig 4와 같다. 즉, propionic acid는 목초 액이 제일 많았으며 그 다음 미역이 많고 다시마나 김, 모자반 그리고 파래 해조류는 목초액과 거의 동일

Table 11. Collection Volume of Carbonication Liquid for According to Adhesion of Cooling Device as Each Materials.

| Materials | General chimney | Coil-sticking refrigerator |
|---------------------------|-----------------|----------------------------|
| | withdrawal rate | |
| Oak [wood vinegar] | 210 ml | 430 ml |
| Black pine [wood vinegar] | 236 ml | 490 ml |
| Tangle vinegar | 74 ml | 274 ml |
| Brown seaweed vinegar | 52 ml | 196 ml |

A: brown seaweed, B: tangle, C: bundle, D: gulfweed, E: laver, F: refine wood vinegar (단위: ppm)

하거나 낮았다. 또한 citric acid는 목초 액이 제일 많았으며 다시마 해조류를 비롯해서 다른 해초 액은 비슷한 함유량을 나타내었다. 그리고 formic acid는 파래가 같은 해조류 종류별 비교에서는 제일 많았다. 그리고 butyric acid는 미역이 다른 종류들에 비해 다소 높았으나 다른 acetic acid나 propionic acid에 비해서는 낮은 함유량을 갖는 것으로 나타났다.



A: Brown seaweed, B: Tangle, C: Bundle, D: Gulfweed, E: Refine wood vinegar

Fig. 3. Content of organic acid for in seaweed vinegar liquid as each material of seaweeds.

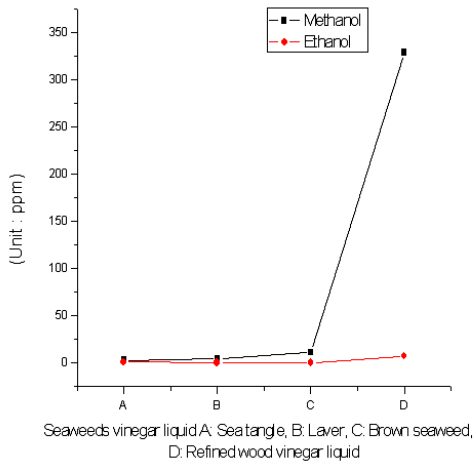
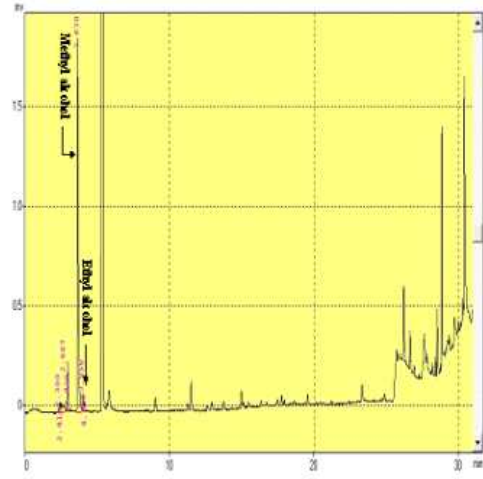
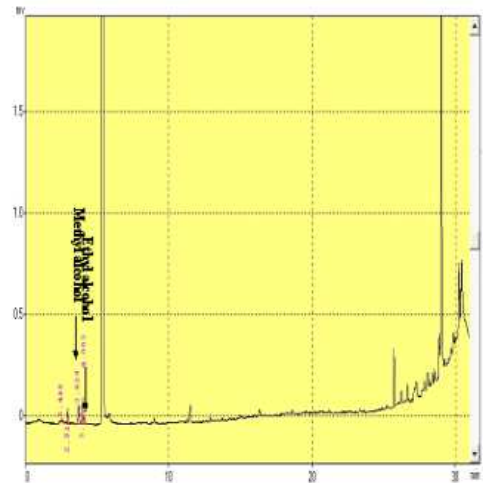


Fig. 4. Content of methanol and ethanol for in seaweed vinegar liquid as each material of seaweeds.



Refine wood vinegar



Seaweed vinegar

Fig. 5. GC Spectrum of contained methanol and ethanol for in smoking seaweed vinegar and refine wood vinegar

3.2. 주요 해초액과 해조류 탄의 조성 및 물리적 특성

해초 액의 성분분석에서 acetic acid는 A: brown seaweed, B: tangle, C: bundle, D: gulfweed, E: refine wood vinegar별로 각각 100.359, 130.442, 218.108, 240.152, 1,652.54로 목초 액이 가장 많은 acetic acid를 포함하고 있었으며 해초 액은 gulfweed가 많았다.

propionic acid는 각각 270.060, 260.284, 610.561, 170.252, 2,448.40 ppm이며, butyric acid는 32.511, 31.491, 41.907, 21.442, 393.548 ppm으로 laver가 가장 많은 함량을 함유하는 것으로 나타났다. 또한 methanol은 seaweeds vinegar A: sea tangle, seaweeds vinegar B: brown seaweed, seaweeds vinegar C: laver 이 각각 2.94, 4.276, 11.214, 329.235 ppm으로 목초 액이 약 30배 정도로 많은 메탄올을 함유하고 있다. 그리고 에탄올은 seaweeds vinegar A: sea tangle, seaweeds vinegar B: brown seaweed, seaweeds vinegar C: laver가 각각 1.032, 0.328, 0.328, 7.27 이었다. 이와 같이 정제한 목초 액이라도 에탄올 함유량이 일반 해초 액에 비해서 약 25배 정도로 함유됨을 확인할 수 있었다. 그리고 해조류를 탄화시킨 탄화물의 탄소함량은 53.7%, 비표면적은 $232.2\text{m}^2/\text{g}$ 로 나타났으며 기공크기는 16.1A° 으로 작은 미세한 기공들을 갖는 것으로 보였다.

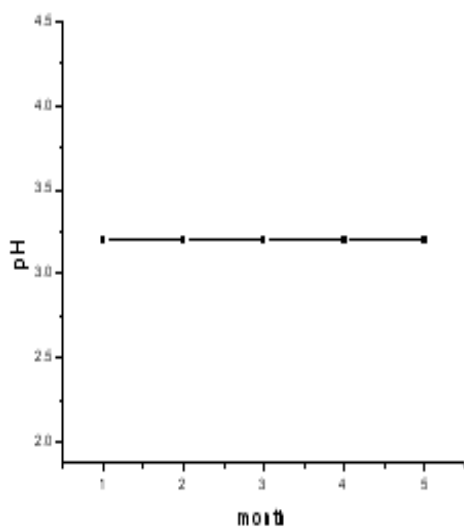


Fig. 6. Stability test of 10% seaweed vinegar solution(pH, chromaticity)

특히 본 연구의 가능성을 확인하기위해서 해조류 주로 미역, 다시마, 툫 그리고 김 등을 이용하여 탄화에 의한 기초실험을 진행하였다. 그래서 해조류 해초 액에 대한 주요 항균 효과를 검정하기 위해 다음과 같은 결과를 확인하고 활용하였다.

1. 본 연구는 기존 목초 액에 다량으로 함유되어 있는 메틸알코올 등의 유해성분이 없거나 극히 미량으로 일반 식품이나 혼제식품으로 이용될 수 있도록 하였다. 그래서 버려진 저가의 해조류 등을 이용하였다. 즉, 폐자원활용 해조류 탄화를 이용한 것으로서 유해성분이 없는 보다 안전성이 확보된 식품 첨가제로 활용하고자 하였다. 그리고 해초 액이 식품첨가시 혼제로써 맛을 좋게 할 뿐 아니라 인체에 무해하면서 식품학적 기능성을 갖는 식품첨가물 및 기타 의약품 부외 품으로 활용하고자 하였다.
2. 종래의 나무 목초 액 조성물의 문제점을 해결하기 위해 해초 액을 연구한 결과, 해조류에서 해조류 탄화 성분을 얻은 분획물질을 얻고 또 이를 이용하기위한 간단한 방법으로 유유, 및 육류(고기)에 적용하여 유유와 육류의 향산화제나 보존제 대신 0.1%를 적용시켜 신선도를 확인한 결과 그 효능이 현저하게 증가되고 저장성 및 안정성이 크게 증가함을 확인하였다. 그리고 본 연구의 해초 액 증류 방법과 장치를 통하여 정제된 증류 액의 유해성분 함량을 기존의 증류액과 비교해보면 표 4와 같았다.
3. 주목할 사항은 기존 정제 목초 액이 함유한 벤조피렌은 여러 가지 종류의 해초 액에는 전혀 함유되지 않았으며 특히 간 독성을 야기하는 메탄올은 정제 목초 액에서는 함유되어 있었으나 해초 액에는 전혀 함유되지 않는 것으로 확인되었다. 따라서 최근에 식품제조에 첨가제로 여러 가지 화학 합성물질을 사용하고 있으나 앞으로 이를 대체하여 해초액 등으로 활용할 수 있다고 본다.
4. 해초 액은 각 해조류 무게 100 kg을 기준으로 하여 해조류 중 미역을 연소시켜 얻은 미역 해초 액은 18kg이었으며 그리고 다시마를 연소시켜 얻은 다시마 해초 액은 23kg으로 다시마 해초 액이 약간 많이 채취되었다. 기타 해조류 등을 연소시켜 얻은 종류별 해초액과 비교대상으로 건조된 나무를 연소시켜 제조된 정제 목초 액의 성분을 HPLC로 분석한 결과 표 3, 4, 5에서와 같이 나타났으며 특히 해초 액의 성분 중에는 메탄올이 거의 없었다.
5. 가장 대표적인 해조류 유기산 분석 표 3에서 보면 유기산 중 pyroglutamic acid는

다시마에 비해서 톳의 경우 약 850배 정도로 많은 양이 함유되었으며 목초 액에 비해서는 약 30배 정도로 많은 양이 함유됨을 확인하였다. 표 4에서는 김, 파래, 모자반, 함초, 한천에 대한 각 해초 액의 유기산 분석을 나타내었다. 그 중 succinic acid는 김, 파래, 모자반, 함초, 한천 등이 거의 비속하였으나 패래가 약간 많이 함유되었다. 특히 tartaric acid는 다른 해조류와는 달리 전혀 검출되지 않았다. 반면 propionic acid는 파래 중에 함량이 많음을 확인하였다. 그리고 표 5에서는 감태의 경우 propionic acid 경우 해조류는 아니나 바다에 자생하는 칠면조나 다른 해조류 등에 비해서 약간 높았다. 그리고 김과 파래에 대한 대표적인 해초 액의 독성 여부를 확인하기위해서 대표적 유해 중금속인 Pb, Cd, Hg 함유 여부를 확인한 결과 검출되지 않았다. 미역, 다시마, 톳, 모자반에 대한 메탄올 함유 여부를 확인하기위해 정제된 목포액과 비교분석하였다. 그 결과 정제 목초 액은 직접 목초 액을 제조한 후 정제하여 비교분석을 추진하였으나 알코올 분석은 시중에서 식용으로 시판중인 목초 액을 직접 구입하여 비교하였다. 그 결과 목초 액은 톳에 비해서 약 29배나 많이 검출되었으며 미역에 비해서는 약 110배 정도로 많은 메탄올이 함유됨을 확인하였다. 따라서 혼제로 사용하는 목초 액은 기준치 이하라 할지라도 분석 검토 후에 사용해야 할 것으로 본다.

4. 결론

1. 본 연구는 해조류인 미역, 다시마, 모자반, 해태 김, 해파리, 파래 등을 주 품목으로 연소시켜 식품첨가제 및 의약부외품으로 활용할 수 있는 해초 액을 국내 최초로 개발하였다. 해조류를 연소시켜 해초 액을 제조하려고 하여도 일반 연소방법으로는 해초 액을 한 방울도 회수할 수 없다. 그래서 냉각 장치를 선택적으로 부착한 탄화장치를 설계하고 제작하여 연소장치에다 종류별 해조류를 각각 일정량 적제하고 불길이 유지될 정도로 적정량의 공기가 공급되게 조정하여 약 400~700°C 이상의 온도로 연소시켜다. 이때 발산되는 연기를 급속냉각 시켜서 진한 황갈색의

해초 액을 채취하여 냉각기 부착과 이들 위치에 따라 유출된 해초 종류별 해초 액의 회수량을 나타내었다. 그리고 비교실험과 확인 실험을 추진하기위해서 참나무 등을 태워서 목초 액을 얻고 이를 정제하여 비교 동정하였다.

그리고 비교적 나무를 연소시켜 목초 액을 얻은 양은 많이 회수되었으나 해조류 종류별 탄화공정을 거쳐 생성되는 양은 예상보다 수율이 낮거나 달랐다. 이는 해조류의 특성인 수분 인습으로 인해서 연소가 잘 일어나지 않은 단점도 있으며 부피의 벌크 현상으로 실제 연소할 때 급속히 산화하는 단점을 갖고 있는 것으로 판단되었다. 그래서 해조류 연소는 잘 건조시켜 수분을 함유하지 않도록 밀봉시켜 사용해야한다고 본다.

2. 해초액 연구는 기존 나무 목초 액의 유해성 문제점을 해소하고, 또 바다에서 버려지거나 남은 해조류는 환경 미관상 좋지 않을 뿐만 아니라 쉽게 부패되어 악취를 유발하여 보건 건강에도 문제점이 있다 할 수 있다. 그래서 저가 해조류를 활용하여 탄화공정을 이용하면 소득 향상에도 기여할 뿐 아니라 환경 분야 등의 여러 가지 문제점을 해결할 수 있을 것으로 본다.

3. 탄화 장치 Fig. 1은 구성 장치 즉, 몸통, 탄화통 입구, 연통, 냉각수를 순환시킬 수 있는 연속식 회수관 등으로 구성된 탄화장치로 제작하여 해초 액을 효율적으로 회수하였다. 그러나 해조류를 나무처럼 태워서 해초 액을 얻으려고 여러 차례 시도를 하였으나 일반 연통이 부착된 탄화방법으로는 미량 정도의 해초 액을 확인할 뿐 회수할 수는 없었다. 그래서 탄화과정에서 생성된 해초 액을 고 수율로 신속하게 회수할 수 있도록 장치에 냉각수가 흐르도록 장치를 개선하여 일반 연통을 설치하였을 때 보다 약 2~8배로 회수율이 높았다.

4. 최근 식생활과 관련하여 항산화 활성과 항균활성 등 건강에 관한 다양한 가능성을 나타낸다고 알려진 해조류를 이용하였다. 따라서 저가 해조류의 가치를 높이고 해조류를 이용하여 혼제용 식품첨가제 활용 가능성을 검토하기 위하여 여러 가지 해조류를 연소시켜 유출된 해초 액을 대상으로 이화학적인 특성과 주요 유기산 및 알코올 화합물 등의 주요 기초성분을 분석하였다. 해초 액은 평균 pH 3.41, 비중은 1.012 이었다.

5. 유기산은 목초 액의 경우 formic acid와 acetic acid가 높은 함량을 나타내었으며 그 밖에 phosphoric acid, citric acid, succinic acid, lactic acid, pyroglutamic acid, propionic acid, butyric acid가 모든 분획용액에 함유된 것으로 나타났다. 그러나 본 연구결과 최종 해초 액의 세부적인 연구와 항균 활성도 그리고 의약부외품 및 식품첨가제 등으로 활용할 수 있는 응용연구는 보다 구체적으로 실시하여 가까운 시일 내에 보고하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부와 세한대학교 교내 학술지원 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sun Bok Lee, Son ja Joo, Sin Yup Lee, Kwang Hyun Bak, Jung Ay Kim, Jin Wha Jang, Present Status and Prospects of Marine Chemical Bioindustries, *KSBB Journal*, **24** No.6 (2009).
2. Handbook of Korean Sea-food Processing Technology(2005). (5) Seong E. J, E. H. Jo and M. C. Park, A Clinicalreport on the Rejuvenate Treatmentwith Derma Stamp. *The Journal of Korean Oriental Medical Ophthalmology & Otolaryngology& Dermatology*. **23**(3): 225-235(2010).
3. Lee. Y. S, D. S. Kim, B.H.Ryu, and S. H. Lee. Antitumor and Immunomodulating Effects of Seaweeds to Wardsarcoma-180cell. *J. Kor. Soc. Food Nutr.* **21**, 544-550(1992).
4. Kim, O. J, D. G. Lee, S. M. Lee, S. J. Lee, H. J. Do, H. J. Park, A. Kim, J. H. Lee, and J. M. Ha. Isolation and Characteristics of Alginates-degrading *Methylobacterium* sp. HJM27. *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.* **38**, 144-150(2010).
5. Scot. M, G. M. Colin, J. David, L. Mills, and J. B. Brian. Estimation of Meiobenthicnemato de Diversity by Non Specialists. *Marine Pollu. Bulletin.* **18**, 646-649(1987).
6. Cho. K. J, Y. S. Lee, and B. H. Ryu. Antitumor Effect and Immunology Activity of Seaweeds Toward Sarcoma-180, *Bull. Kor. Fish. Soc.* **23**, 345-352(1990).
7. Jeong Hwan Kim, Yeon Hee Kim, Sung Koo Kim, Byung Woo Kim, Soo Wan Nam, Properties and Industrial Applications of Seaweed Polysaccharide-degrading Enzymes from the Marine Microorganisms, *Korean Journal of Microbiology and Biotechnology*, **39** No.3(2011).
8. Gi Tae Kim, Health and Sea, Yang Mun, 138p (1999).
9. Yatagai, M. and Unrinine, G. : By-products of Wood Carbonization V. Germination and Growth Regulation Effects of Wood Vinegar Components and Their Homologs on Plant Seeds. *Acids and Neturals. Mokuzai Gakkais*, **35**, 564-571(1989).
10. Yatagai, M. and Unrinine, G. : By-products of Wood Carbonization V. Germination and Growth Regulation Effects of Wood Vinegar Components and Their Homology on Plant Seeds. *Acids and phenols. Mokuzai Gakkais* **35**, 1021-1028(1989).
11. Toth, L. and Potthast, K. : Chemical Aspects of the Smoking of Meat and Meat Products. *Adv. Food Res.* **29**, 87-158 (1997).
12. Pszczola, D. : Tour Highlights Production and Uses of Smoke-based Flavors. *Food Technol*, **49**, 70-74(1995).
13. Guillen, M. D. and Manzanos, M. J. : Study on the Components of an Aqueous Smoke Flavoring by Means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Gas Chromatography with Mass Spectrometry and Flame Ionization Detectors. *Ad. Food Sci.* **18**, 121-127(1996).
14. Yatagai, M. Unrinine, G. and Sugiura, G. : By-products of Wood Carbonization

- Tars from Mangrove, Sugi Ogalite. Wheat Straw and Chisama-sasa. *Mokuzai Gakkais*, **32**, 467-471(1986).
15. Sugiura, G. : In *Mokuzai Kokyo Handbook, Forestry and Forest Res Inst(ed), Maruzen Tokyo, 930(1972).*
 16. Maria, D, Guillen, M. and Ibargoita, L. : New Components with Potential Antioxidant and Organoleptic Properties, Detected for the First Time in Liquid Smoke Flavoring Preparations. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 1276 - 1285(1998).
 17. Ikesima, Y. : Manufacturing Process and Application of Bamboo Charcoal and Bamboo Vinegar. *Harnlim Journal Co.* 121- 158, Seoul(1987).
 18. 農文協, 木酢.炭で減農薬, 農山漁村文化協會, 141(1991).
 19. Meguro, S., Kawachi, S. and Tanaka, T. : Protection of *Lentinus Edodes* from Mycoparasites by Acetic acid and Wood Vinegars. *Mokuzai Gakkais*, **38**, 1057-1062 (1992).
 20. Chang, H. Y. Kang, A. S. Cha, D. Y. Sung, J. M. and Morinaga, T. : Effects of Wood Vinegar on the Mycelial Growth Promotion of Some Edible Mushrooms and *Trichoderma* Pathogen Inhibition. *J. Agri. Sci.* **37(2)**, 766-771(1995).
 21. Development of Oriental Medicinal Technology and Products of Pyroigneous Liquid Acquired from the Resources of Timbering Waste, *Jae-Han Oriental Medical Academy, Agricultural Sector* (2004).
 22. 永田耕一: 肝實質性黄疸における天然樹液の臨床的検討. 基礎と臨床, **17(11)** : 1-19 (1984).
 23. 川上純, 福島義信, 石橋徹夫: 特殊木醋液による治療成績. 島根縣守, 醫學會發表 要旨: 1-15(1978).
 24. 田村豊行: 薬物の解毒作用に関する研究. 基礎と臨床, **9(13)**, No8 : 1-21(1976).
 25. Ikegami, F. Sekine, T. and Fujii, Y. : Anti-dermatophyte Activity of Phenolic Compound Mkusaku-eki. *Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, **118(1)**, 128-132 (1998).
 26. 大槻彰: 木炭, 木草液健康法, 日本經濟通信社(1997).
 27. Sung Suk Lee, Byoung Jun Ahn, Sung Taig Cho, Antimicrobial Activities of Wood Vinegar and Application as Natural Fungicides and Food Preservatives, *Korean J Oriental Physiology & Pathology* **15(6)**, 881-886(2001).
 28. Dong Hee Kim, Joo Sun Choi, Jee Hee Choo, Ho Cheol Song, Eun Ok Lee, In Cheul Kang, Jong Won Choi, Sung Hoon Kim, Study on Immunomodulatory and Antitumor Activity of Holyessing, *Korean J Oriental Physiology & Pathology*, **15**, No.6(2001).
 29. Kim, H. S. and Kim, S. H, Medicines Physiology and Clinical Effectiveness of Wood Vinegar and Their are Study Direction. A Collection of Learned Papers of Chinese Medical Science. *Res. Inst. Daejeon Univ*, **17**, 831-835(1998).
 30. Susumu, J. Shoichi, Y. and Toru, U. Components of Wood Vinegar Liquors and Their Smoke Flavors. *Mokuzai Gakkais*, **35**, 555-563(1998).
 31. 谷田貝光克: 木草液の特性とその利用. *Research of Natural Resources*, **1** : 71-77(1998).
 32. Kishimoto, S. Hirano, K. and Yamakawa, K. : Studies on the Smoke Odor. I. Smoke Oder Components of Wood Vinegar Liquors and Smoke Liquid. *Mokuzai Gakkais*, **16**, 382-387(1970).
 33. Hotozyuetsu, T. : Edible Oli and Its Manufacturing Methods. *Japan Patent*, **10**, 140-177(1998).
 34. Woo Mun Park, Ick Jong Yoo, Won Hee Choi, Joong Ryong Ji, Dong Hyo Chung, Effects of Pyroigneous Liquor and Preservatives on the Quality of Fermented Sausages, *Korean J. Food Sci. Ani. Resour*, **18** No.1(1998)
 35. Ki Jung Ha, Functional Properties of Oak Pyroigneous Liquor and Its Preservative

- Effects on Soybean Curd, *Gyeongsang National University Library's User Education*(2001).
36. Hung yong Lee, Influence of Feeding Wood Vinegar and Probiotics on Performance and Related Factor with Physiological Mechanism of Poultry, The School of Graduate Studies Chonbuk National University(2002).
37. Ikegami, F. Sekine, T, and Fujii, Y. : Antidermaphyto Activity of Phenolic Compounds in Mokusku-Eki. *Yakugaku Zasshi*, **118**, 27-30(1988).