creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000265404

2016 년 2 월
석사학위논문

알칼리 침지와 마이크로웨이브 탈수공정을 이용한 꼬시래기로부터 하이드로겔 제조에 대한 연구

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 용 운

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

알칼리 침지와 마이크로웨이브 탈수공정을 이용한 꼬시래기로부터 하이드로겔 제조에 대한 연구

A study on hydrogel preparation from *Gracilaria verrucosa* using alkali soaking and microwave dehydration method

2016년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 용 운

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

알칼리 침지와 마이크로웨이브 탈수공정을 이용한 꼬시래기로부터 하이드로겔 제조에 대한 연구

지도교수 신 현 재

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2016년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 용 운

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

김용운의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 이중헌 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이재욱 (인)

위 원 조선대학교 교 수 신현재 (인)

2015년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

List of Tables ····· iii
List of Figures ····· iv
ABSTRACT ····· vii

Ⅰ. 서 론 ····· 1
1. 해조류 ····· 3
2. 하이드로겔 ····· 7
3. 한천 ····· 11
4. 겔화 메커니즘 ····· 13
5. 연구동향 ····· 15

Ⅱ장. 재료 및 방법 ····· 17
1. 재료 ····· 17
2. 일반성분 조사 ····· 19
3. 미네랄분석 ····· 20
4. 한천의 추출 ····· 20
(1) 해조류와 용매의 비 ····· 20
(2) 알칼리농도 및 추출시간 ····· 20
(3) 추출 후의 과정 ····· 21
5. 물리화학적 특성 ····· 21
(1) 수율 ····· 21
(2) 겔강도 ····· 21
(3) 겔화온도 ····· 23
(4) 황산염 함량 분석 ····· 23

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(5) 푸리에변환 적외선분광(FT-IR) 분석 ·····25
(6) NMR 분석 ·····25
6. 아가로스의 제조 ·····25

Ⅲ. 결과 ·····27
1. 일반성분 ·····27
2. 미네랄 성분 ·····30
3. 한천의 추출조건과 이화학적 특성 ·····33
(1) 해조류와 용매의 비율의 최적화 ·····33
(2) 추출시간과 알칼리농도에 따른 특성 ·····35
4. 제조과정의 비교 ·····41
5. FT-IR 및 NMR 분석 ·····44
6. 아가로스의 제조 ·····48

Ⅳ. 결론 ·····51

참고문헌 ·····53

감사의 글 ·····58

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table 1. Aquaculture production of farmed algae in the world and selected major producers ····· 4

Table 2. Hydrogel classification based on preparation methods ····· 9

Table 3. Proximate composition of *Gracilaria verrucosa* and *Gelidium amansii* ····· 28

Table 4. Proximate composition of *Gracilaria verrucosa* ····· 29

Table 5. Comparison of mineral composition (*G. verrucosa* vs *G. amansii*) ····· 31

Table 6. Mineral contents of *Gracilaria verrucosa* ····· 32

Table 7. Algae to water ratio (*G. verrucosa* 3% NaOH vs. *G. amansii* 1 N H_2SO_4 1.5 h) ····· 34

Table 8. Formation of agar ····· 37

Table 9. Physical and chemical properties of agar obtained from different extraction time of *Gracilaria verrucosa* ····· 38

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 10. Characterization summary of domestic agar ·····39

Table 11. Characterization summary of foreign agar ·····40

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig. 1. World aquaculture production of farmed aquatic algae grouped by nature and intended use. ····· 5

Fig. 2. Commercial algae and its uses. ····· 6

Fig. 3. Stimuli response swelling hydrogel. ····· 10

Fig. 4. Structure of agar. ····· 12

Fig. 5. The gelling mechanism of agar. ····· 14

Fig. 6. General processing of red algae. ····· 16

Fig. 7. Pretreatment processing. ····· 18

Fig 8. Texture analyzer. ····· 22

Fig. 9. Sulfate content in the samples was calculated with a calibration curve of H_2SO_4. ····· 24

Fig. 10. Agarose production. ····· 26

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 11. Comparison of gel formation : Commercial agar. ·····42

Fig. 12. Comparison of extraction method for agar in *Gracilaria verrucosa*. ·····43

Fig. 13. FT-IR spectra of agar from *G. amansii* (a), commercial agar (b), agar from *G. verrucosa* (c). ·····46

Fig. 14. ^{1}H NMR spectra of alkali-soaking agar from *G. verrucosa* (a), H_2SO_4 agar from *G. amansii* (b). ·····47

Fig. 15. Agarose yield obtained from different agar. From (A) Commercila agar (bread garden), (B) Bacto agar, (C) *Gracilaria verucosa,* (D) *Gelidium amansii*. ·····49

Fig. 16. Agarose gel strength (g cm^{-2}) obtained from different agar. ····
·····50

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

A study on hydrogel preparation from *Gracilaria verrucosa* using alkali soaking and microwave dehydration method

By Yong-Woon Kim
Advisor: Prof. Hyun-Jae Shin
Department of Chemical Engineering
Graduate School of Chosun University

Marine algae are harvested or cultivated for the extraction of gelatinous materials such as carrageenan, alginate and agar collectively known as hydrocolloids or phycocolloids. Agar has a various application fields including the manufacture of foodstuff, pharmaceuticals, cosmetic products, and also in biological and medical research. Commercial grade agar and agarose are mainly obtained from the red algae, *Gelidium* and *Gracrilaria* species. Generally, *Gelidium* species have been exploited because of the high quality of their agarocolloids, while *Gracilaria* species produces agar with low quality due to their high sulphate concentrations. For this reason, the gel properties of many *Gracilaria* agar can be improved by alkali treatment.

The objective of this study was to investigate the influence of alkaline soaking using NaOH at different concentrations on yield and physicochemical properties of hydrogel from domestic non-edible *G. verrucosa*. Next, the alkaline soaking extraction and microwave thaw were applied to prepare agar with short process time and the development of simple production process. Then, the preparation of agarose from agar by further purification process was tried. First, mineral contents of the domestic algae were analyzed to find out its suitability for food. Proximate composition analysis showed a little fluctuation of carbohydrate contents with harvesting periods during March and May 2015. Agar

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

extraction time was determined to be 120 min at 121℃ for a maximum yield. The yield of agar was maximum in 3% alkali concentration (34.8%) and minimum 1% alkali concentration (17%). Agar gel strengths fluctuated from 462 to 662 g cm^{-2}. Algae to water ratio was optimum at 1:30 based on yield, gel strength, melting point, and gelling point. FT-IR and NMR analysis has been done to confirm the right structure of agar. The gel strength of the agar produced in this study showed rather comparable to commercial agar. The turbidity should be improved to be used in food and medical purposes. Agarose extraction was performed to produced much purified form of hydrogel. In summary, this study produced high value product of agr from cheap bioresource using alkali soaking extraction and microwave thawing method. Process time has been shortened and the process cost could be lower than the conventional method. For future works, some comprehensive analysis should be done to find out the mechanism of melting and gelling and a scale-up of the process will be studied before the pilot plant test of the process.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅰ. 서 론

해조류는 하이드로콜로이드(Hydrocolloid) 또는 피코콜로이드(Phycocolloid)로 알려진 카라기난(Carrageenan), 알긴산(Alginic acid) 그리고 한천(Agar)과 같은 젤라틴 물질의 추출을 위해 재배 및 수확된다. 한천은 식품, 의약품, 화장품의 제조 등 다양한 분야에 응용되고 있다 [1]. 한천은 한천원료로 알려진 홍조류의 세포벽으로부터 얻어지는 다당류의 복합체이다. 한천은 두 개의 서로 다른 구성요소인 아가로스(Agarose)와 아가로펙틴(Agaropectin)이 7:3으로 구성되어 있다. 아가로스는 중성 해양 다당류로 이당류 아가로비오스(Agarobiose)의 반복구조의 선형구조의 형태로 D-galactose와 3,6-anhydro-L-galactose 구성된다. 아가로펙틴은 산성 다당류로 황산에스테르(Sulfuric acid), 피루브산(Pyruvic acid)과 D-글루쿠론산을 포함하는 아가로비오스이다 [2].

상업용 한천과 아가로스는 주로 홍조류인 우뭇가사리(*Gelidium amansii Lamouroux*)와 꼬시래기로(*Gracilaria verrucosa*)부터 얻을 수 있다. 일반적으로, 우뭇가사리종을 많이 사용하는데 우뭇가사리종으로부터 추출을 한 아가로콜로이드(Agarocolloid)는 높은 품질을 가지지만, 꼬시래기종으로부터 추출을 하면 높은 황산함량 때문에 낮은 품질의 한천을 얻는다 [3, 4]. 이러한 이유로 꼬시래기종의 한천의 추출은 알칼리전처리(Alkali pretreatment)를 통하여 겔의 특성을 개선시켰다. 알칼리전처리는 L-galactose-6-sulfate 잔기를 3,6-anhydro 형태로 전환시키기 때문이다.

꼬시래기종은 현재 전 세계의 주요 한천 재료로 다양한 지리적 조건으로부터 한천의 수율과 품질을 연구하고 있다. 꼬시래기종으로부터 추출한 한천은 다양한 요인에 의해 한천의 함량과 겔강도가 영향을 받는 것으로 나타났다. 예를 들어, 계절과 온실효과의 영향이 있다 [5, 6]. 계절에 따른 온도, 염분, 해류 및 조류는 비생물적 요소로 바이오매스의 계절적 풍요로움에 영향을 미친다. 온실효과에 따른 12월, 2월과 3월에 따른 일반성분은 단백질함량, 수분함량, 인함량의 경우 감소하는 경향을 보였고, 한천의 수율의 경우 증가하는 현상이 보고되었다. 이러한 계절, 온실효과에 따른 한천의 수율은 변화

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

할 수 있다는 것을 보여주며 이외에도 한천의 수율과 겔의 특성에 영향을 주는 요소로 알칼리농도, 추출시간, 추출온도 등이 품질에 영향을 미치는 것으로 보고되었다 [7].

꼬시래기로부터 추출한 한천의 수율과 겔의 특성을 강화시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 전남지역인 완도에서 채취한 꼬시래기로와 추출용매의 비율에 따른 추출효과를 조사하였고, 기존의 꼬시래기로부터 한천의 추출공정을 알칼리침지방식과 마이크로웨이브 탈수 방법을 이용하여 한천의 수율 및 겔의 특성을 강화시켰으며 추출시간을 감소시켰다. 또한 꼬시래기로부터 추출한 한천을 이용하여 아가로스를 제조하여 수율 및 이화학적 특성을 규명하고자 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. 해조류

2014년 FAO의 통계자료(Table 1)에 따르면 2012년 해조류의 총 생산량은 23,776,449톤으로 집계되었다 [8]. 몇몇의 아시아 국가에서 대부분의 생산량을 지배하는 구조였으며, 중국과 인도네시아가 81.4%를 차지하고 있었다. 국내의 생산량은 1,022,326톤으로 전 세계에서 4위의 인프라를 가지고 있고 반면에 일본의 경우는 해년마다 생산량이 감소 추세를 보이고 있었다. 1990에서 2012년의 해조류 생산량을 봤을 때 해조류의 생산량의 증가추세로 보여 지고 있으며 이는 미래 식량자원으로서 활용을 하고 있다는 자료이다.

또한 대체적으로 종이 확인되지 않거나 꼬시래기 종의 해조류의 수확은 대체적으로 중국이 가장 많이 양식 및 수확하는 것으로 보여 진다 (Fig. 1). 꼬시래기 종의 생산량은 2012년 기준으로 약 2,800,000,000 톤 정도로 생산된다. 이 데이터는 2010년에 비했을 때 약 1.5배 정도 증가한 추세로서 꼬시래기 종을 이용한 해조류의 상업적인 사용이 증가함을 알 수 있다.

해조류는 바다에 나는 조류를 통틀어 이르는 말로 바다의 깊이와 색깔에 따라 녹조류(green algae), 갈조류(brown algae), 홍조류(red algae)로 구분된다 [9]. 녹조류의 대표적인 예로 파래류, 청각, 매생이, 염주말 등이 있으며 엽록소를 다량 함유하고 있고 왕성하게 광합성 작용을 한다는 점에서 육상식물과 비슷하다. 갈조류로는 미역, 다시마, 톳, 모자반, 감태 등이 있고 일반적으로 녹조류보다 깊은 물속에서 자라는 대형조류로 만니톨(Mannitol)과 같은 당알코올을 다량으로 함유하기 때문에 건조 시 표면에 흰 분말로 석출된다. 홍조류로는 물김, 우뭇가사리, 진두발, 꼬시래기가 대표적으로 다른 조류보다 비교적 깊은 물에 서식하며 크기가 비교적 작은 반면 종류가 다양하다.

해조류의 적용은 Fig. 2와 같다. 해조류를 추출하여 Phycocolloid 및 Biochemical 등을 추출 하여 한천, 아가로스, 하이드로겔, 색소 등 다양한 추출물을 이용하여 화장품, 영양제 등 상업적으로 가치 있는 고부가가치 생산물을 만들고 당화를 통화여 메탄 및 알코올을 제조하여 바이오연료를 생산하고 있다 [10]. 또한 열분해를 통하여 가스 등을 생산할 수 있으며 해초 원초를 음식물이나 비료로 사용이 가능하다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. Aquaculture production of farmed algae in the world and selected major producers (source: FAO, 2014. The State of World Fisheries and Aquaculture. Opportunities and challenges.)

		1990	1995	2000	2005	2010	2012
China	Volume (tonnes)	1,470,230	4,162,620	6,938,095	9,494,591	1,1092,270	12,832,060
	Share in world total (%)	39.05	60.78	74.55	70.23	58.35	53.97
Indonesia	Volume (tonnes)	100,000	102,000	205,227	910,636	3,915,017	6,514,854
	Share in world total (%)	2.66	1.49	2.21	6.74	20.59	27.40
Philippines	Volume (tonnes)	291,176	579,035	707,039	1,338,597	1,801,272	1,751,071
	Share in world total (%)	7.73	8.45	7.60	9.90	9.48	7.36
Republic of Korea	**Volume (tonnes)**	**411,882**	**649,099**	**374,463**	**621,154**	**901,672**	**1,022,326**
	Share in world total (%)	**10.94**	**9.48**	**4.02**	**4.59**	**4.74**	**4.30**
Japan	Volume (tonnes)	565,387	569,489	528,881	507,742	432,796	440,754
	Share in world total (%)	15.02	8.31	5.68	3.76	2.28	1.85
Malaysia	Volume (tonnes)	...	...	16,125	40,000	207,892	331,490
	Share in world total (%)			0.17	0.30	1.09	1.39
Zanzibar (United Republic of Tanzania)	Volume (tonnes)	8,080	39,170	49,910	73,620	125,157	150,876
	Share in world total (%)	0.21	0.57	0.54	0.54	0.66	0.63
Solomon Islands	Volume (tonnes)	...	...	...	3260	800	13000
	Share in world total (%)				0.02	0.04	0.05
Subtotal	Volume (tonnes)	2,846,755	6,101,413	8,819,740	12,989,600	18,484,076	23,056,431
	Share in world total (%)	75.60	89.08	94.77	96.08	97.24	96.97
Rest of world	Volume (tonnes)	918,570	747,802	486,302	529,346	525,591	720,018
	Share in world total (%)	24.40	10.92	5.23	3.92	2.76	3.03
WORLD	**Volume (tonnes)**	**3,765,325**	**6,849,215**	**9,306,042**	**13,518,946**	**19,009,667**	**23,776,449**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

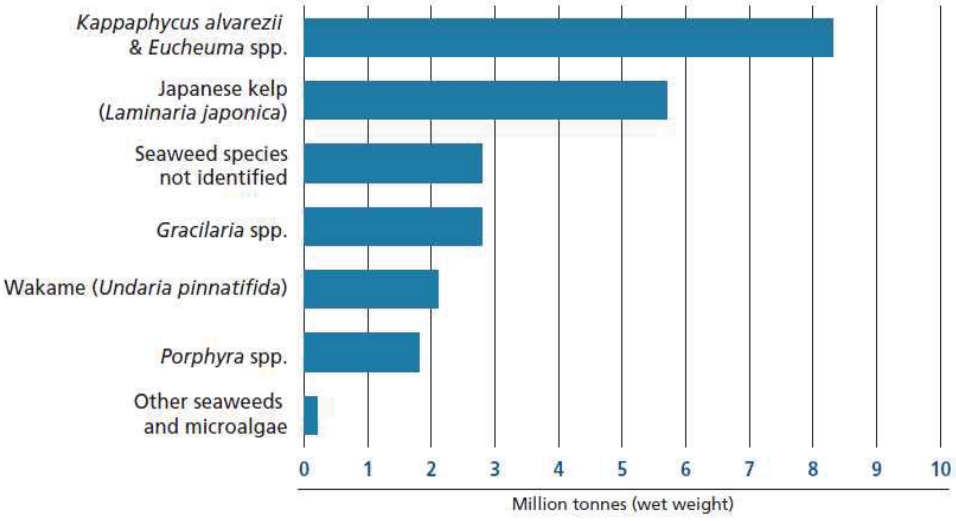

Fig. 1. World aquaculture production of farmed aquatic algae grouped by nature and intended use. (source: FAO, 2014. The State of World Fisheries and Aquaculture. Opportunities and challenges.)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

- Hydrocolloids
- Fertilizer/Plant Food
- Human Food
- Nutraceuticals
- Spa/Beauty
- Medicinal uses
- Biofuel

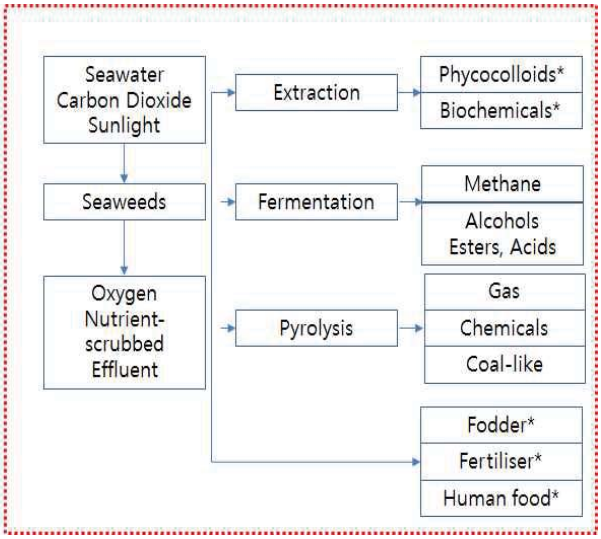

Fig. 2. Commercial algae and its uses. (source: Indergaard (1983). The aquatic resource. I. The wild marine plants: a global bioresource. In Cote, W. A. Biomass utilization. Vol. Plenum Publishing Corporation, 137-168)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 하이드로겔 (Hydrogel)

하이드로겔은 삼차원 친수성 고분자의 망상구조를 가진 물질로 다량의 수분을 함유하고 있다. 하이드로겔은 전체 중량의 20% 이상의 수분을 흡수할 수 있고, 95%이상의 수분을 흡수하는 것을 고흡수성 하이드로겔이라고 한다. 하이드로겔은 단일중합체 또는 공중합체로 형성되고 공유결합, 수소결합, 반데르발스 결합, 물리적인 응집 등 여러 가지 요인으로 인하여 구조적으로 안정한 삼차원 구조를 형성하고 있다. 하이드로겔은 액상에서 평윤된 후 열역학적으로 안정된 상태로 존재하며 액체와 고체의 중간 상태의 물리화학적 특성을 지닌다. 이러한 팽윤은 물리적인 요소인 온도, 빛, 압력, 소리, 자기장, 전기장과 화화적 요소인 pH, 이온결합, 용매의 구성, 분자의 종류에 의하여 팽윤이 된다 (Fig 3) [11].

하이드로겔로 응용이 가능한 천연고분자는 성질에 따라 음이온성, 양이온성, 중성고분자로 분류가 가능하다. 대표적인 음이온성 고분자로는 하이알루론산(Hyaluronic acid), 알긴산(Alginic acid), 펙틴(Pectin), 카라기난(Carrageenan), 황산콘드로이틴(Chondroitin sulfate) 등이 있으며, 대표적인 양이온성 고분자로서 콜라겐(Collagen), 젤라틴(Gelatin), 피브린(Fibrin) 등이 있고 그 외 중성고분자로서 덱스트란(Dextran), 아가로스(Agaorse) 등이 있다 (Table 2) [12].

일반적으로 하이드로겔의 물성은 3가지로 분류되는데 형태학(Morphology), 팽윤도(Swollen specific volume), 그리고 탄성(Elasticity)이다. 형태학은 하이드로겔의 다공성 구조, 팽윤도는 하이드로겔로부터 약물의 방출 매커니즘, 탄성학은 겔의 강도와 약물 전달체의 안정성을 결정한다. 하이드로겔은 유연한 강도와 높은 함수율로 인하여 의학분야에서는 인공장기 [13], 약학분야에서는 약물전달의 목적으로 사용되고 있다 [14]. 주입형 하이드로겔은 간단한 혼합과 유동성으로 인하여 고효율의 약물전달 등 인체에 적합한 물성을 가지고 있어 다양한 분야에서의 응용이 가능하다. 하이드로겔의 전달 체계와 하이드로겔의 약물 방충 시간 연장, 하이드로겔 기반의 약물전달체에 적용할 수 있는 약물의 범위 확장에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 하이드로겔은 생체합성이 우수하지만, 약물전달에 제한되는 여러 문제점을 가지는

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 다양한 연구를 효과적으로 수행함으로서 새로운 하이드로겔의 개발이 필요하다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 2. Hydrogel classification based on preparation methods

Classification	Method of preparation	Examples
Chemical Hydrogels	Polymerization	Vinyl monomers
	Chemical Reaction	Reactions used to crosslink natural or synthetic polymers, or polymer networks
Physical hydrogels	Ionic interaction	Alginate, chitosan, hyaluronan
	Hydrophobic interactions	poly(N-isopropylacrylamide), hydroxylpropylmethyl cellulose, PEO-b-PPO-b-PEO, PPO-b-PEO-b-PPO, PLGA-PEG-PLGA, PEG-PLGA-PEG
	Hydrogen bond interaction	PVA, PVA/PEO blends, PVA/ poly-gamma-glutamic acid blends, PVA/PEO-PPO-PEO blends, PVA/poly(vinyl pyrrolidone)
	Protein interactions	(PVP) blends, polyacrylamide/polyacrylic acid blends, gelatin, oligodeoxyribonucleotidesgraft-poly(N,N-dimethylacrylamideco-N-acrylolyloxysuccinimide), gelatin, Perceca Synthetic polymer-graft-proteins, synthetic polymers-graft-coiled coils, biotin-avidin cross-linked networks, antigen-antibody cros-linked networks
	Crystallization	PVA, gelatin-silk fibroin, isotactic PVA, isotactic poly(methacrylic acid).
	Self-assembly in a supramolecular structure	Pluronics, PEO-b-PPO-b-PEO, PPO-b-PEO-b-PPO, PLGA-PEG-PLGA, PEG-PLGA-PEG
	Micellar packing	Pluronics, PEO-b-PPO-b-PEO, PPO-b-PEO-b-PPO, PLGA-PEG-PLGA, PEG-PLGA-PEG

(source: Hoffman, A.S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18-23.)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

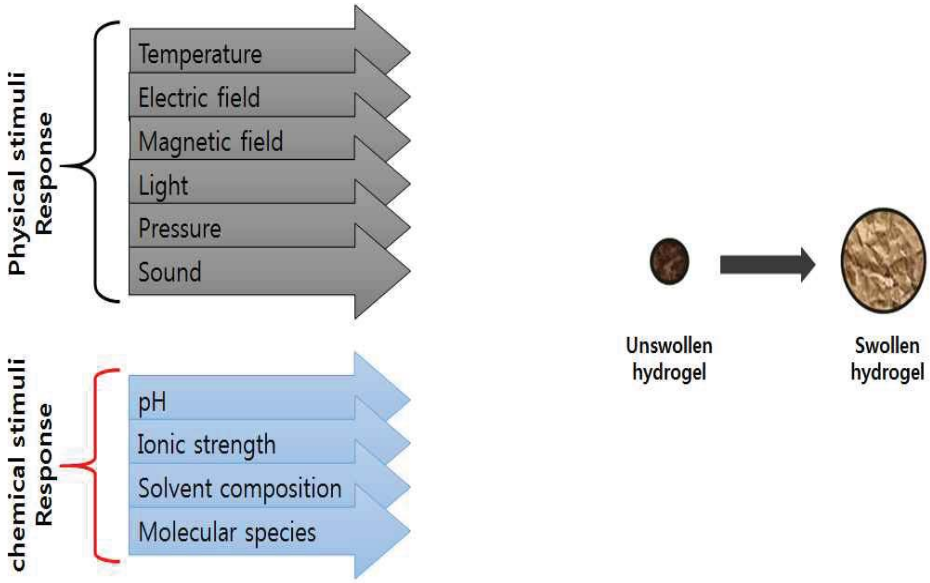

Fig. 3. Stimuli response swelling hydrogel. (source: Ahmed, E.M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121.)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 한천 (Agar)

홍조류원초인 우뭇가사리, 꼬시래기 등 홍조류의 세포벽 성분으로 존재하는 점진물을 추출하여 동결 탈수한 젤리 유사한 물질을 한천 또는 우무라고 한다 (Fig. 4). 1658년 일본의 Mino Tarozaemon에 의해 발견되었고, “katen” 이라고 불렀다. 한천은 매우 다양하게 인간과 동물의 식품으로 사용되고 있고, 또한 수많은 산업에 응용되고 있다. 그리고 한천의 친수성인 특성으로 인하여 인간의 식품 산업에 80%를 소비하고 있으며, 생물공학적 응용에 나머지 20%가 사용되고 있다 [15]. 예를 들면, 식욕억제제, 디저트, 완화제, 유화제, 안정제, 치과인상재료 등에 쓰이고 있다.

한천은 아가로즈와 아가로펙틴으로 구성되어 있으며, 아가로펙틴의 경우 아가로즈에 황산기, 피부르산 및 우론산 잔기 등의 산성기들을 함유하고 있어 전기장 하에서 물질의 이동에 영향을 줄 뿐만 아니라 겔 강도를 약화시키는 주요 원인이 된다. 따라서 여러 단계의 유기 용매 분획을 통하여 한천중의 아가로펙틴을 제거함으로써 아가로즈 순도를 높여 의학과 생명공학 분야에 사용된다.

국내에서 생산되는 한천은 주로 우뭇가사리와 꼬시래기로부터 추출된 점질성의 다당류로 주로 식품, 화장품 산업에 이용되고 있으며 국내에 생산되는 한천의 60-70%가 일본과 미국으로 수출되고 있으며, 한천의 2011년 세계 연간 생산량은 약 6,000톤 정도라고 추정되고 있으며, 우리나라의 연간 생산량은 약 600~800톤 정도로 추정되며 현재 국내 생산 한천의 국내 소모량은 200톤 정도이고 400톤 이상이 수출되어 고부가가치 아가로즈 등으로 역수입되고 있다. 현재 아가로즈를 생산하기 위하여 한천에서 아가로즈를 분리하는 연구에 치중하여 왔으며 한천으로부터 아가로즈의 제조는 아가로펙틴과 아가로즈의 용해도를 이용한 분별침전에 의해 제조 되고 있으며, 대부분의 기술이 아가로즈제조사 (FMC 등)에 의해 특허로 등록되어 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

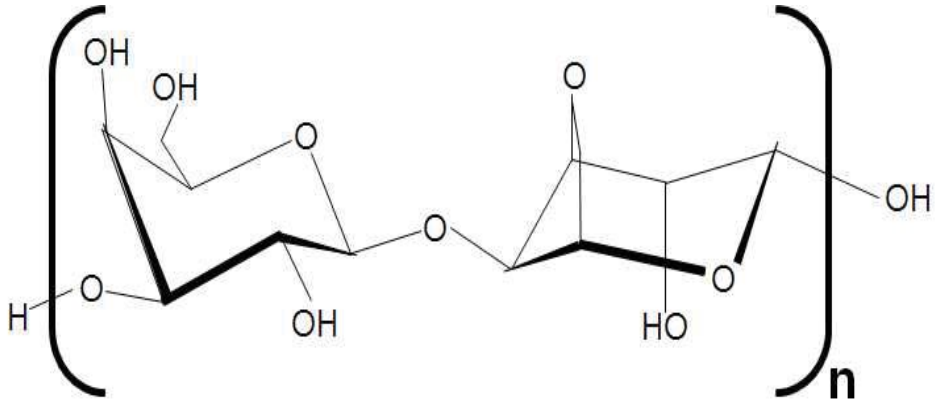

Fig. 4. Structure of agar.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 겔화 메커니즘 (Gelling mechanism)

겔화란 콜로이드 화학에서는 졸(sol)이 겔(gel)로 되는 것을 말한다. 한천의 겔화 메커니즘은 Fig. 5와 같다 [16]. 이것은 k-carrageenan과 l-carrageenan과의 구조적 전환의 모델과 유사하다 [17]. 젤라틴 또는 카라기난은 뜨거운 용액에서 냉각될 때 물리적으로 가교결합이 된 겔이 형성된다. 겔 형성은 나선의 형성으로 인하여, 나선이 결합되고 가교영역을 형성하기 때문이다. 카라기난은 용융전이온도에서의 뜨거운 용액에서는 랜덤코일로 존재한다. 냉각시 견고한 나선형 막대로 변환된다. 염(K^+, Na^+, 등)과 설폰산(suphonic acid, SO^{-3})의 척력에 의해 이중 나선이 안정한 젤을 형성하도록 응집된다. 즉 이온의 결합을 통한 가교결합이 일어나는 것이다. 반면에 한천은 이러한 이온결합이 아닌 물리적 가교결합을 형성한다. 한천은 90-95℃로 가열시 녹아 졸이 되고 30-40℃ 뜨거운 겔용액이 식으면서 겔을 형성할 수 있는 능력을 가지고 있다. 겔의 융점 이상의 온도에서, 열운동에 의하여 나선을 형성하는 형상을 극복하고 중합체는 랜덤 코일로서 용액 중에 존재한다. 냉각되면서 삼차원 망상구조의 이중 나선이 중합체의 사슬의 연결지점을 형성한다 (Gel 1). 좀더 냉각되면서 연결 지점의 축적이 일어나면서 (Gel 2) 겔화가 진행되는 것이다. 1,4-linked-L- galactose 잔기는 C6의 황산기로 존재하는데 예컨데 아가로스 전구체인 'Kink'가 형성되는 이중나선을 방지한다. 3,6-anhydrode 형태의 원은 C-6 sulfate group의 제거로 인하여 사슬이 펴지고 고분자가 큰 규칙성을 가지며, 그 결과 이중나선이 형성하는 능력이 증가되고 겔강도 또한 높인다. 일반적으로 한천의 겔강도는 아가로스의 함량에 의해 겔강도에 영향을 미친다. 또한 한천은 높은 함량의 3,6-anhydro- galactose와 낮은 황함량이 높은 겔강도를 유지하게 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

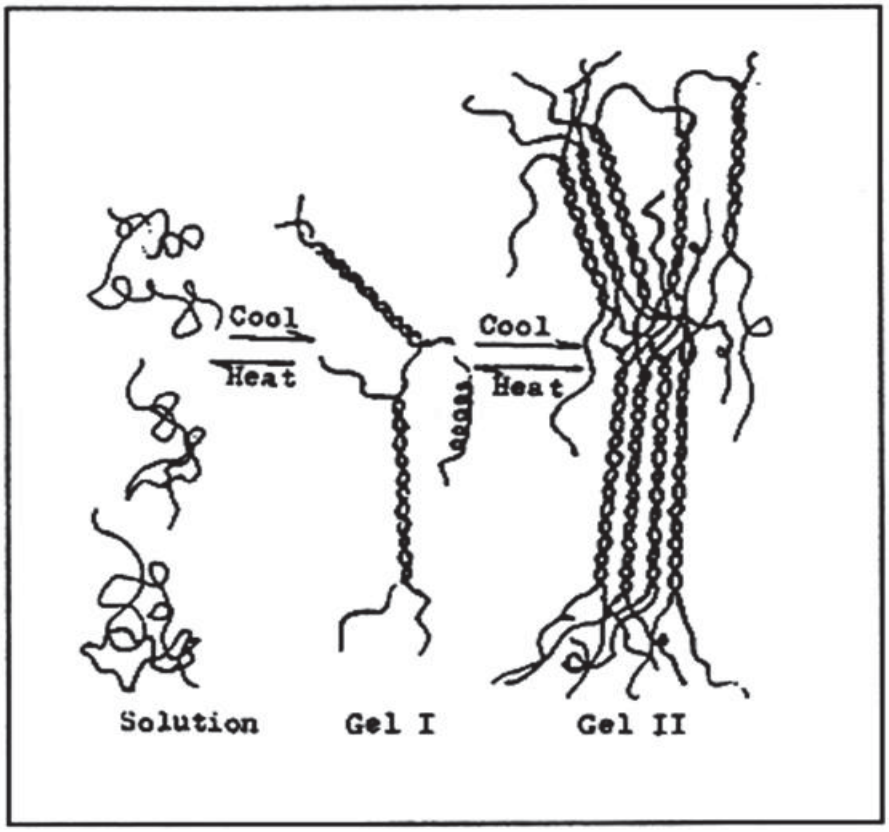

Fig. 5. The gelling mechanism of agar.
(source: Chapter III: properties, manyfacture and application of seaweed polysaccharides-agar, carrageenan and algin.)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. 연구동향 (Trend of research)

해조류는 비식량 바이오매스로(Biomass)서 경작지 잠식으로 인한 식량생산 감소 및 식량 수급 불균형 문제를 해결할 수 있으며, 육상바이오마스 자원에 비해 단일면적 대비 생산 수율이 높기 때문에 해조류를 원료로 하는 바이오에너지 생산 및 고부가 가치 물질 생산기술은 국내의 실정에 매우 적합한 기술로 평가되고 있다. 해조류에 대한 연구는 해조류 생산기술, 홍조류로부터 한천 생산, 아가로스 생산, 펄프의 활용, 바이오연료 생산 등 다양한 분야로 응용되고 있다 (Fig. 6).

해조류 생산기술은 전남도 해양수산과학원이 해조류 대량생산에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 최근 2015년 자료에 의하면 꼬시래기 대량 배양 성공을 통하여 대량 종료생산 기술 개발로 안정적인 생산량 증대를 꾀하고 있다 [18]. 이처럼 국내의 재배기술은 해외와 마찬가지로 활발하게 연구가 진행 중이다.

해조류로부터 바이오에너지(Bioenergy)인 바이오알콜(Bioalcohol)을 제조하는 연구는 산과 효소 당화와 가수분해 과정이 있는데 이 과정에서 단당류를 생산하고 있으며 발효과정을 추가하여 바이오알콜을 생산하고 있다 [19]. 이러한 해조류는 3세대로 자원으로 불린다. 1세대 자원으로는 옥수수, 사탕수수, 감자 등이 있으며 2세대 자원으로는 목질계 자원이 있다. 3세대 자원인 해조류는 미래식량 및 미래에너지 자원의 바이오매스로서 연구가 진행되고 있다.

홍조류로부터 한천과 아가로스 생산의 대한 연구는 국내뿐만 아니라 해외에서도 꾸준히 연구되는 실정이다. 한천에 관한 연구로는 제조기술, 건조방법, 전처리방법에 따른 한천의 수율 및 품질특성에 대하여 다양하게 이루어지고 있다. 해조류는 지역별에 따른 일반성분의 함량과 한천의 수율, 겔강도가 다르기 때문에 다양한 지역에 대한 홍조류로부터 추출한 한천의 연구가 필요하다.

한천을 생산하고 남은 홍조류 펄프를 이용한 연구는 부가적으로 진행되는 연구인데 연구에 따르면 홍조류인 우뭇가사리로부터 추출한 펄프를 이용하여 종이를 제조하고 있고, 또한 한천을 생산하고 남은 홍조류 펄프를 탄화 및 이온성분을 통하여 흡착제에 대한 개발도 진행되고 있다 [20, 21].

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

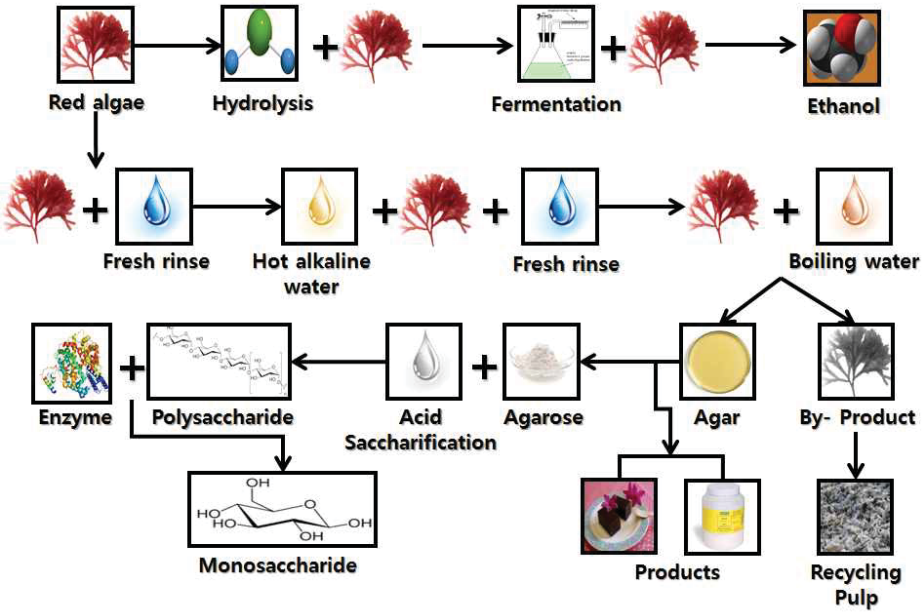

Fig. 6. General processing of red algae.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 재료 (Material)

꼬시래기의 수확 시기는 3~5월 사이로 이때 꼬시래기의 생육이 좋으며 수확량이 많아 원료 확보에 적합한 시기라 할 수 있다. 6월 이후에는 강한 자외선으로 인하여 꼬시래기의 생육이 증가하여 곁가지가 생성되기 때문에 사람이 먹는 식감이 떨어져서 그대로 방치한다. 방치된 꼬시래기는 여름기간 동안 강한 자외선으로 인하여 분해되어 없어진다. 꼬시래기를 식품으로 유통하는 경우에는 꼬시래기는 미량의 독성을 가지고 있어서 삶아서 섭취를 하는데 가공방법에 따라 갈색, 백색, 청색, 홍색 꼬시래기 건물을 제조할 수 있다. 갈색꼬시래기의 경우 90℃ 이상 끓는 물에 7~8초 정도 삶아서 간수에 냉각 과정을 통해 제조할 수 있고 백색꼬시래기의 경우 삶는 과정을 거친 갈색 꼬시래기를 강한 자외선에 투명비닐을 덮은 후 2~3일간 노출시키면 자외선에 의해 탈색된다. 청색 꼬시래기의 경우 삶지 않은 원물을 식용생석회를 이용하여 화학반응을 일으켜 중탕시키는 방법이고 홍색 꼬시래기는 원물을 삶지 않고 냉동실에서 1주일 정도 염장 보관을 통하여 제조할 수 있다. 이처럼 꼬시래기의 원물을 이용한 식품처리의 경우 다양한 방법을 통해 처리를 하고 있다. 한천의 제조 실험에 있어서 사용한 꼬시래기는 전남 완도에서 양식을 하는 (주)대원식품에서 염장처리 한 물품을 구입하여 사용하였다. 실험실에서 염분을 제거하고 흐르는 물에 3회 이상 씻어서 자외선에 건조시켜서 사용하였다. 3월, 4월, 5월의 일반 성분에 대해서 분석을 실시하였고 5월에 생산된 꼬시래기를 통하여 무기물 분석 및 한천의 제조 실험을 진행하였고 비교 실험을 위하여 제주산 우뭇가사리를 사용하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 7. Pretreatment processing.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 일반성분 조사

일반성분은 AOAC법에 따라 진행하였다 [22]. 수분은 상압 가열 건조법을 이용하여 측정하였다. 시료를 약 5g 정도 칭량하여 칭량병에 넣고 드라이오븐에서 105℃에서 약 3시간정도 건조한 후, 데시케이터 내에서 약 15분간 정도 식히고 무게를 측정하였다.

$$\text{시료의 수분}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100$$

W_0 : 칭량병의 항량
W_1 : 건조 전 시료를 담은 칭량병의 무게
W_2 : 건조 후 칭량병과 시료의 무게

회분은 건식회화법을 이용하여 측정하였다. 회화용기에 시료를 약 5g 정도 칭량하여 뚜껑을 반쯤 열어서 전기로에 넣고 승온 온도를 5℃ 1분씩 설정하여 550℃에서 5시간정도 유지시켜 회분이 백색 또는 회색이 되게 하고, 회화가 끝나면 데시케이터 속에 넣어둔 후 실온이 되면 그 무게를 측정하였다.

$$\text{회분}(\%)=[(W_1-W_0)/S]\times 100$$

W_0 : 항량이 된 용기(g)
W_1 : 회화 후의 용기와 회분의 무게(g)
S : 시료의 채취량(g)

지방의 함량은 Soxhlet 추출법을 이용하여 측정하였다. 시료를 약 5g 정도 칭량하여 원통여과지에 넣어 윗부분을 탈지면을 이용하여 막고 드라이 오븐에서 100℃에서 3시간 건조한 후, 데시케이터 내에서 약 10분정도 방랭한 후 Soxhlet 추출기에 넣은 후 추출을 하였다. 유기용매는 클로로폼(Chlroform)과 메탄올(Methanol)(2:1)을 사용하였다 [23]. 추출이 끝난 후 나머지 용매부분

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

은 회전증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 용매를 증발시킨 후 플라스크 무게를 측정하였다.

$$조지방(\%) = \frac{W_1 - W_0}{S} \times 100$$

W0 : 조지방 추출 전 플라스크의 중량(g)
W1 : 조지방 추출 후 플라스크의 중량(g)
S : 시료 채취량(g)

조단백질은 원소분석기(EA-1110)을 이용하여 전질소량을 정량하고 질소계수 6.25를 곱하여 조단백질로 하였으며 탄수화물은 고형분의 총량에서 회분, 단백질 그리고 지방의 함량을 뺀 값으로 나타내었다 [24].

3. 미네랄분석

미네랄 분석은 유도결합플라즈마 질량분석기(Nexion 300X, PerkinElmer Co., United States)를 이용하여 총 17종류의 미네랄 함량을 분석하였다 [25].

4. 한천의 추출

(1) 해조류와 용매의 비

시료 15g을 각기 다른 용매의 비율에 따라서 3L의 삼각플라스크에 침지시켜 30분간 25℃ (상온)에서 130rpm으로 교반시킨다. 시료와 용매의 비율은 4가지로 1:25, 1:30, 1:35, 1:40으로 분류 하였다. 추출은 1.5시간동안 3% NaOH농도에 침지시켰으며 121℃에서 추출을 진행하였다.

(2) 알칼리농도 및 추출시간

시료 15g을 1:35의 비율에 따라서 3 L의 삼각플라스크에 침지시켜 30분간 25℃ (상온)에서 130rpm으로 교반시킨다. 추출시간은 0.5, 1, 1.5, 2시간, 알칼리 농도는 0%, 1%, 3%, 5% NaOH를 사용하여 4개의 농도에 대한 실험을

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

진행하였다.

(3) 추출 후의 과정

추출 후 여과액을 여과지 (Whatman 90 mm)를 이용하여 압력 하에서 여과하였고, 10N H_2SO_4를 이용하여 중화시켰다. 여액을 실온에서 우무(Agar-Agar)로 제조하고 12시간동안 -20℃에서 냉동보관 하였다. 냉동된 겔을 증류수를 이용하여 세척 후 마이크로웨이브를 이용하여 30분간 해동 후, 수분을 제거하고 드라이오븐에서 55℃에서 24시간 건조시켰다.

5. 물리화학적 특성

(1) 수율 (Yield)

한천의 수율은 제조된 한천의 무게 대비 추출에 사용된 해조류의 무게를 사용한다.

Agar Yield = <Dry weight of agar(g) / Dry weight of agarophyte(g)> × 100

(2) 겔강도

추출된 한천을 1.5%로 한천용액을 조제하여 121℃에서 20분간 오토클레이빙(autoclaving)을 통하여 뜨거운 한천겔 원통형통 (지름 6cm, 높이 3cm)에 부어서 5℃에서 2시간동안 식힌다. 한천겔의 겔강도 (gel strength)의 경우 식품물성기(Texture analyser, Lloyd)를 이용하여 측정한다. 측정에 사용한 원통형 플런저(plunger) 지름 5cm이고 크로스헤드(crosshead)의 속도는 1mm s^{-1} 이다 [26].

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig 8. Texture analyzer.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(3) 겔화온도 및 녹는점

1%(w/v)시료 용액을 외경 1.8cm 시험관에 5mL을 분주하고 항온수조(water bath)에서 온도를 조금씩 올리거나 낮춰 시료의 표면이 고정되어 움직이지 않을 때의 온도를 3회 측정하여 평균값으로 나타낸다 [28].

1%(w/v) 시료 용액을 외경 2.5cm 스크류 시험관에 5mL을 분주하여 실온에서 24시간 방치하고(겔로 굳힌 후) 열풍건조기에 뒤집어서 고정 후 온도를 가열하여 시료겔이 떨어지는 온도를 3회 측정하여 평균값으로 나타낸다 [28].

(4) 황산염 함량 분석

3mg 한천시료를 1N HCl로 105℃에서 5시간 동안 가수분해 시킨 후 원심분리 (10,000rpm, 5min)시켜 상층액 0.2mL을 취하여 3.8mL의 4% 트라이클로로아세트산(Trichloracetice acid)을 첨가하고 $BaCl_2$+Gelatin 시약 1mL (증류수 400mL에 gelatin 2g 넣고 용해 후 4℃에서 하룻밤 방치한 뒤 $BaCl_2$ 2g을 녹인 후 2시간 방치하여 제조)를 첨가하여 20분간 방치시킨 후 UV-spectophotometer (S-3100, Scinco)를 이용하여 360nm에서 흡광도를 측정한다. 검량선을 K_2SO_4를 표준 황산염으로 하여 계산한다 [29].

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

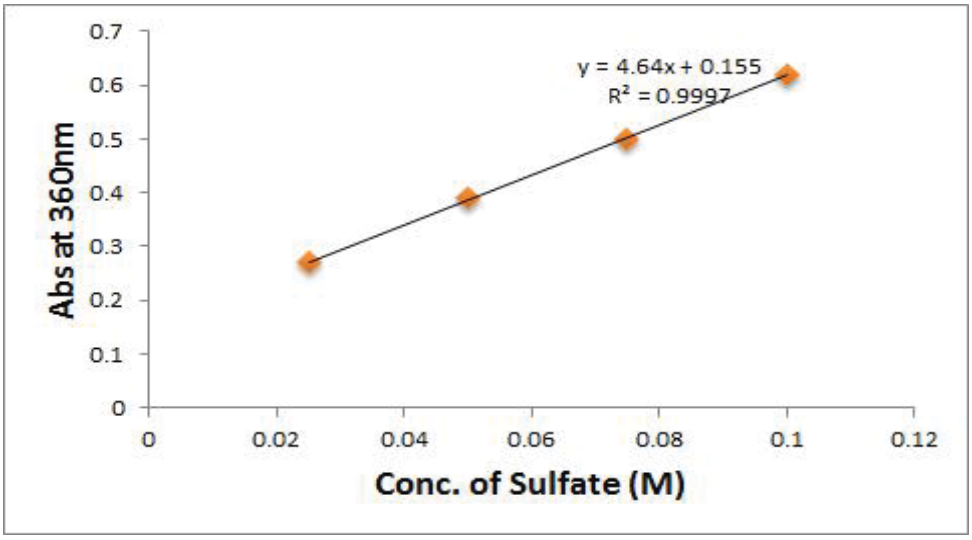

Fig. 9. Sulfate content in the samples was calculated with a calibration curve of K_2SO_4.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(5) 푸리에변환 적외선분광(FT-IR) 분석

푸리에변환 적외선분광 분석(Fourier transform infrared spectroscopy)을 이용하여 스펙트럼을 측정하였고, Kbr-pellet 기법을 사용하여 500-1500cm^{-1}에 대한 측정을 실시하였다.

(6) NMR 분석

본 연구에서 제조된 한천의 특성을 확인하고자 ^{1}H NMR (JEOL-JNM-AL300)을 이용하여 특성 피크를 확인하여 결과를 도출하였다. D_2O에 한천을 20mg/mL의 농도로 제조하여 사용하였다 [30]. ^{1}H NMR (Nuclear magnetic resonance spectrometer)은 시료가 강한 자기장 속에 놓여 졌을 때 시료의 핵과 자기장간의 상호작용을 측정하여 분자의 구조를 밝히는데 쓰이는 장비로써 주변의 치환기나 혹은 전자적 환경이 다른 수소들의 각각 다른 공명 peak를 분석해 인접 원자핵의 흡수 세기, 위치 및 spin to spin 갈라짐을 이용해 분자의 구조 해석이 가능하다.

6. 아가로스의 제조

아가로스의 제조의 경우 commercial agar(브레드가든), bacto agar, 꼬시래기 agar, 우뭇가사리 agar를 사용하여 제조를 하였다. commercial agar(브레드가든), bacto agar의 경우 실온에서 200mL의 DMSO(dimethyl sulfoxide)에서 2시간 120rpm으로 교반시키고 꼬시래기 agar, 우뭇가사리 agar의 경우 60℃에서 2시간 120rpm으로 교반시켰다. 원심분리기를 이용하여 12000rpm에서 30분간 centrifuge 시킨다 [31]. 상층액을 3배 부피의 아세톤에 순차적으로 침전시킨다. 침전된 아가로스를 아세톤으로 5회 세척한다. 회전 증발 농축기를 사용하여 35~50℃에서 농축시킨다. 농축시킨 용액을 물과 반응시켜서 젤로 제조 후 드라이오븐에서 60℃로 건조시킨다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 10. Agarose production.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅲ. 결과

1. 일반성분

꼬시래기(*Gracilari verrucosa*)와 우뭇가사리(*Gelidium amansii*)에 대한 일반성분의 분석을 실시하였다. 건조중량 기준 꼬시래기는 22.46% 회분, 12.46%의 수분, 10.21%의 단백질, 1.79%의 지질 그리고 53.08%의 탄수화물 함량을 가지고 있었다. 우뭇가사리의 경우 5.83%의 회분, 13.65%의 수분, 11.03%의 단백질, 0.5%의 지질함량과 68.99%의 탄수화물 함량을 가지고 있었다. 꼬시래기는 우뭇가사리보다 회분함량과 지질함량이 높았고 수분함량과 단백질 함량은 비슷한 경향성을 가졌으며 탄수화물에서는 우뭇가사리가 꼬시래기보다 우수한 함량을 가지고 있었다. 이 결과를 미루어 봤을 때 고부가원초인 우뭇가사리에 비해 꼬시래기 또한 식품 및 한천의 제조의 사용으로도 적합하다는 것을 보여준다. 또한 꼬시래기는 3월초부터 4월말까지 채집을 하는데 3, 4, 5월에 채취한 꼬시래기에 대한 일반성분의 분석을 실시하였다. 그 결과 회분함량, 단백질함량, 지질함량이 감소하는 경향성을 보였고, 수분함량의 경우 조금씩 증가하는 경향성을 보였다. 탄수화물 함량의 경우 5월이 가장 높은 함량을 가지고 있는 것으로 나타났다. 이러한 경향성은 Savindra, K., et al [30]의 보고에 따르면 1월, 5월, 7월에 대한 꼬시래기부터의 탄수화물 함량이 여름에 가까울수록 탄수화물 함량이 증가되는 것을 볼 수 있었는데 이는 본 결과와 유사하다. 본 연구의 꼬시래기는 1.79~1.88%의 함량을 가지고 있었는데 일반적으로 해조류는 1-3%의 범위의 지질함량을 가지고 있다 [31]. 해조류는 같은 종이라도 조류, 온도, 지역, 염분과 자외선의 강도에 따라서 해조류의 일반성분 함량 또한 차이가 난다는 것을 알 수 있었다. 또한 이에 따라서 채취시기가 아닌 5월에 채취한 꼬시래기는 식용의 용도로 사용하기는 부적합하지만 탄수화물의 추출에 대한 사용에 대해서 매우 적합한 것으로 나타난다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 3. Proximate composition of *Gracilaria verrucosa* and *Gelidium amansii*

Contents	*Gracilaria verrucosa* (%)	*Gelidium amansii* (%)
Ash	22.46	5.83
Moisture	12.46	13.65
Protein	10.21	11.03
Lipid	1.79	0.50
Carbohydrate	53.08	68.99

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 4. Proximate composition of *Gracilaria verrucosa*

	March	April	May
Ash	24.02	23.11	22.46
Moisture	12.15	12.22	12.46
Protein	11.57	11.09	10.21
Lipid	1.88	1.85	1.79
Carbohydrate	50.38	51.73	53.08

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 미네랄 성분

총 17종류의 무기질 함량을 분석하여 Table 5에 나타내었다. 꼬시래기의 경우 함량의 순서는 Na, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Ni, Mn, Mo 순 이였다. Baghel, R. S et al. [32] 에 따르면 꼬시래기의 함량은 K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Zn, Se, Mo, Ni 순으로 검출이 되었다. 나트륨의 함량의 경우 비슷한 경향성을 보였고 나머지 무기물의 경우 매우 적은 함량을 가지고 있었다. 또한 인체에 해로운 금속을 미량포함하고 있었다. 국내의 Shin, J. H et al. [33]에 따르면 꼬시래기의 함량은 P, Ca, Na, K, Fe, Mg, Cu, Zn 순으로 본 실험의 결과와는 많은 차이가 있었는데 Na, Mg, K, Mn에서 함량의 차이기 극심하였다. 이 결과로 지역에 따라 무기질 함량을 다소 차이가 있는 것으로 보여진다.

중금속함량을 본 결과 꼬시래기의 경우 수은, 주석, 납이 미량 검출되었고 카드뮴과 세슘의 경우 검출되지 않았다. 우뭇가사리 또한 수은, 납, 주석이 미량 검출되었고 카디뮴과 세슘은 검출되지 않았다. 해조류 바이오매스에 존재하는 미량 원소를 확인할 수 있었고 중금속의 경우에는 일반적으로 여러 나라에서 허용되는 독성 한도 이하이다 [34]. 아연, 구리, 니켈, 망간, 세슘은 살아있는 유기체에 대한 잠재적인 독성이 있는 요소이다. 몸에 축적된 중금속은 제거하기가 쉽지 않기 때문이다. 이러한 이유로 인하여 독성 한도 이상의 해조류의 섭취는 건강에 좋지 않다. 그러나 본 결과에 따르면 완도지역의 꼬시래기는 중금속이 미량 검출되거나 검출되지 않았기 때문에 의심할 여지 없는 해조음식이다. 꼬시래기와 우뭇가사리는 매크로미네랄(Macro mineral)로 인하여 일일 권장 섭취량을 충족시키는 영양 보조 식품으로 사용이 가능하다는 것을 보여준다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 5. Comparison of mineral composition (*G. verrucosa* vs *G. amansii*)

	G. verrucosa	***G. amansii***
Na	4186.00±775	7212.59±467.57
P	3700.33±28.25	4851.83±231.08
K	1633.00±132.69	13110.57±889.83
Ca	1356.25±159.98	32869.48±2634.319
Mg	1203.25±60	16610.35±1273.34
Fe	215.50±14.28	1618.53±179.78
Zn	39.75±11.32	64.95±7.76
Cu	16.25±8.88	11.21±1.55
Ni	9.25±2.15	58.57±6.88
Mn	7.00±0.00	49.28±4.45
Mo	4.50±1.15	10.17±1.62
Cr	1.20±0.12	2.13±0.03
Hg	0.67±0.35	0.28±0.05
Pb	0.35±0.12	0.29±0.02
Sb	0.17±0.03	0.15±0.02
Cd	-	-
Se	-	-

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 6. Mineral contents of *Gracilaria verrucosa*

	Ref 1	**Ref 2**
Na	4524±213.5	360.0±11.0
P		2293.2±40.7
K	7924±317.8	316±10.6
Ca	305.9±5.5	2248±55.2
Mg	498.3±41.0	167.3±11.7
Fe	8.8±2.5	313.2±15.5
Zn	4.05±0.1	20±2.8
Cu		24.4±3.1
Ni	0.4±0.0	
Mn	7.4±0.4	90.3±18.2
Mo	1.1±0.1	
Se	2.25±0.3	

(source: <Ref. 1> Baghel, R. S, Reddy, C.R.K, Jha, B. (2014). Characterization of agarophytic seaweeds from the biorefinery context. *Bioresource Technology*, 159, 280-285. <Ref 2>. Shin, J. H., Choi, D. J., Lim, H, C., Seo, J. K., Lee, S. J., Sung, N. K., (2006). Nutritional components of 4 kinds of red seaweeds. *Journal of Life Science*, 16(3), 400-408.)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 한천의 추출조건과 이화학적 특성

(1) 해조류와 용매의 비율의 최적화

1:25, 1:30, 1:35, 1:40에 대한 해조류와 용매의 추출비율에 따른 한천의 제조를 실시하였다. 3 L의 삼각플라스크에 꼬시래기 15 g을 3% NaOH용액에 30분~1시간 정도 130 rpm에서 교반시킨 후 오토클레이브(Autoclave)를 이용하여 121℃에서 1.5 h 동안 가온·가압 추출하였다. 우뭇가사리의 경우 3 L의 삼각플라스크에 우뭇가사리 15 g을 넣고 증류수를 넣고 1 N H_2SO_4를 이용하여 pH 2-4로 맞춘 후 30분~1시간 정도 130 rpm에서 교반시킨 후 오토클레이브를 이용하여 121℃에서 1.5 h 동안 가온·가압 추출하였다. 추출 한 용액을 여과하여 펄프(Pulp)는 버리고 용액을 중화시켜 상온에서 굳힌 후 동결해동 후 건조하였다.

꼬시래기에 대한 추출에 따른 특성은 Table 7에 나타내었다. 수율의 경우 최소 29.07%에서 최대 38.87%를 가지고 있었고, 겔강도의 경우 1:30과 1:35부분에서 가장 높은 겔강도를 가지고 있었고 1:40의 경우 가장 낮은 겔강도를 가지고 있었다. 겔화온도와 녹는점은 각 86.1~89.1℃, 41.8~42.9℃의 범위를 가지고 있었다. 이에 따라서 수율과 겔강도를 종합해 봤을 때 1:30의 비율이 가장 최적값이라 판단된다.

반면에 우뭇가사리에 대한 추출에 따른 특성은 수율의 경우 꼬시래기 보다 높은 수율을 가지고 있었는데 최소 43.67%에서 최대 48.27%를 가지고 있었다. 겔강도의 경우 추출용매가 증가할수록 증가되는 경향성을 보였다. Table 7에서 보여 지는 것처럼 꼬시래기로 부터 추출한 한천의 수율은 우뭇가사리보다 낮지만 겔강도의 경우 우뭇가사리로부터 추출한 한천보다 더 높은 겔강도를 가지고 있었다는 점에서 꼬시래기로 부터 추출한 한천의 경우 우뭇가사리보다 더 높은 물리적 특성을 가지고 있기 때문에 이를 활용한 한천의 이용 또한 고부가가치의 한천의 제조에 적합한 것으로 보여 진다.

Collection @ chosun

Table 7. Algae to water ratio (G. verrucosa 3% NaOH vs. G. amansii 1N H_2SO_4 1.5h)

	1:25		1:30		1:45		1:40	
Species	***G.verrucosa***	***G. amansii***	***G.verrucosa***	***G. amansii***	***G.verrucosa***	***G. amansii***	***G.verrucosa***	***G. amansii***
Yield	38.87	43.48	34.53	48.27	29.07	43.67	34.87	46.4
Gel strength (g/cm2)	380.06	158.00	627.34	312.88	629.11	439.23	131.71	586.33
Melting temp	42.1	92.9	42.5	92.3	42.9	91.6	41.8	90.5
Gelling temp	86.5	33.5	88.7	32.1	89.1	31.5	86.1	30.8

Collection @ chosun
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(2) 추출시간과 알칼리농도에 따른 특성

추출시간을 0.5, 1, 1.5, 2시간으로 구분하여 추출을 하였고 또한 알칼리 농도별 0, 1, 3, 5, 10%에 대한 추출을 진행하였다. 121℃이하의 온도에서 가온·가압추출을 진행하였을 시 60, 80, 100℃에서 우무(Agar-agar)는 생성되지 않고 점도만 있는 상태로 겔로 굳지 않았다. 121℃에서 추출을 진행했을 시 5%, 10% NaOH 농도에서 굳지 않고 덩어리 상태로 침전되는 것을 확인할 수 있었다 (Table 8).

알칼리용액을 넣지 않은 0% NaOH(Native agar)로 추출한 경우 증류수로만 추출을 하였고 산이나 알칼리는 들어가지 않았다. 네이티브아가의 경우 겔강도 및 수율이 매우 낮았고 알칼리 용액의 농도와 추출시간이 증가할수록 한천의 물리적 특성 또한 영향을 미치는 것을 볼 수 있었다 (Table 9). 수율은 최대 34.8%와 최소 20.1%을 얻을 수 있었다(알칼리침지). 겔강도의 경우 최대 625.33g/cm2과 최소 462.04g·cm^{-2}을 얻을 수 있었다. 황산기의 경우 함량차이는 변화가 거의 없었다. 수율 및 겔강도, 겔화온도 그리고 녹는점을 포함한 최적의 추출조건은 121℃에서 1.5시간에서 3% NaOH침지 방식이라는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 국내 논문 (Table 10) [35]과 해외 논문 (Table 11) [36]과의 비교를 통하여 특성을 분석하였다. 국내 논문의 결과 대체적으로 낮은 수율을 나타내고 있었는데 최고 수율은 20%와 17.3%가 최고의 수율을 나타내고 있었고 겔강도 또한 562.1g·cm^{-2}으로 대체적으로 낮은 겔강도를 형성하고 있는 것으로 나타난다. 이에 비교하여 본 실험에서의 최대 수율은 34.8%와 최대 겔강도 625.33g·cm^{-2}으로 국내논문과 비교 했을 때 우수한 성과를 나타내고 있었다. 겔화온도와 융해온도는 비슷한 경향성을 보였다(Table 16). 해외 논문의 경우 태국과 일본에서 자생하는 꼬시래기를 알칼리처리한 것과 하지 않은 것으로 비교하여 실험을 진행하였다. 대체적으로 수율 면에서 알칼리 처리를 한 꼬시래기로 부터의 수율은 30%이상으로 보여지고 반면에 겔강도의 경우 낮은 334.50±14.1g·cm^{-2}으로 국내 논문의 꼬시래기의 반절에 해당하는 겔강도를 가지고 있었다. 겔화온도는 최대 61.00±1.00℃와 융해온도 92.60±0.30으로 겔화온도가 상당히 높은 것으로 나와있었고 융해온도는 국내

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

논문과 비슷한 경향성을 보였다. 이에 비교하여 수율면에서는 상당히 비슷한 결과를 보여졌고 겔강도의 경우 매우 우수한 강도를 보이고 겔화온도와 융해온도의 경우 비슷한 경향성을 보여주고 있었다.

본 실험의 결과에 따라서 국내산 꼬시래기로 부터의 한천의 제조가 가능하며 겔강도 또한 비슷한 품질의 한천을 생산할 수 있다는 것을 보여주고 황함량, 탁도, 겔강도를 조금만 더 개선한다면 해외에서 생산되는 시약용 한천 및 식품용 한천의 대체를 할 수 있을 것이라 판단된다. 또한 본 실험의 과정에서 마이크로웨이브(Microwave)를 이용하여 해동을 시켰는데 해외에서 식품제조 공정에서 마이크로웨이브를 이용한 대용량 탈수방법을 많이 사용하고 있는데 이는 추후 파일럿 플랜트(Pilot plant) 공정으로서의 적합성을 나타낸다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 8. Formation of agar

	121℃				
	0% NaOH	1% NaOH	3% NaOH	5% NaOH	10% NaOH
0.5h	○	○	○	×	×
1h	○	○	○	×	×
1.5h	○	○	○	×	×
2h	○	○	○	×	×

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 9. Physical and chemical properties of agar obtained from different extraction time of *Gracilaria verrucosa*

	Yield (%)	Gel strength (g/cm^2)	Gelation temp (℃)	Melting temp (℃)	Sulfate conc. (% w/w)
121℃ 0.5h					
(Alkali conc.)					
0% NaOH	1.11	148.57	38.7	80.4	7.1
1% NaOH	2.30	462.04	40.3	85.6	7.5
3% NaOH	1.80	569.79	41.8	88.2	7.5
121℃ 1h					
(Alkali conc.)					
0% NaOH	0.82	127.35	38.2	78.7	7.2
1% NaOH	1.7	504.49	41.1	86.9	7.5
3% NaOH	1.93	580.01	42.6	88.8	7.4
121℃ 1.5h					
(Alkali conc.)					
0% NaOH	0.56	57.14	37.2	77.4	7.2
1% NaOH	3.01	564.89	42.1	87.8	6.9
3% NaOH	3.48	625.33	43.1	89.3	7.2
121℃ 1.5h					
(Alkali conc.)					
0% NaOH	0.47	48.98	36.6	76.8	7.1
1% NaOH	2.01	540.41	40.7	88.4	7.6
3% NaOH	2.48	609.92	42.1	89.6	7.3

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 10. Characterization summary of domestic agar

Harvest site and season	Yield (%)		Gel strength (g/cm^2)		Gelation temp (℃)		Melting temp (℃)	
	T	G	T	G	T	G	T	G
Cheongspo								
Autumn	13.6	13.6	465.8	487.6	43.1	42.8	88.1	88.4
Winter	11.9	12.2	539.2	562.1	42.9	42.1	87.2	86.9
Spring	15.6	15.8	382.5	372.2	41.8	42.9	86.9	87.9
Summer	17.8	18.6	376.2	301.2	43.1	44.0	88.7	88.6
Boryong								
Autumn	13.7	13.3	472.8	482.2	43.1	42.8	87.9	87.8
Winter	12.3	13.1	542.0	550.0	41.8	42.9	88.1	88.0
Spring	15.8	15.9	392.4	369.2	42.8	42.1	86.4	87.2
Summer	17.3	20.0	314.5	299.8	42.9	42.8	88.9	89.1

Collection @ chosun

Table 11. Characterization summary of foreign agar

	G. *fisheri*		F. *edulis*		*Gracilaria* sp.	
	native	alkali-treated	native	alkali-treated	native	alkali-treated
Yield (% w/w)	13.33±1.78	39.55±7.59	10.90±0.92	34.34±1.74	39.42±0.71	31.30±1.79
Gel strength (g/cm^2)	145.61±34.55	228.27±48.18	197.08±72.87	239.95±28.35	202.31±7.39	334.50±14.1
Viscosity (cP)	18.37±0.55	4.34±0.27	22.05±2.76	8.59±0.37	57.33±3.51	5.28±0.23
Gelling temp. (℃)	49.25±0.96	47.00±0.00	60.20±0.45	61.00±1.00	53.40±0.55	53.6±0.89
Melting temp. (℃)	72.40±0.10	72.37±0.06	92.60±0.30	87.63±0.06	82.00±0.00	75.00±0.00
Sulfate content (% w/w)	4.56±0.14	2.80±0.04	7.54±0.18	4.92±0.07	3.75±0.06	0.40±0.04
3,6-Ag content (% w/w)	35.19±0	38.88±1.88	37.03±2.83	43.06±0.41	38.11±2.84	52.55±7.24

Collection @ chosun
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 제조과정의 비교

꼬시래기로부터 제조한 한천과 상업한천(브레드가든)과의 비교를 실시하였다 (Fig. 11). 일반적으로 상업한천의 겔강도는 700~800g·cm^{-1}으로 매우 높은 겔강도를 가지고 있다. 본 실험에서 추출한 한천의 탁도와 비교했을 때 연갈색의 탁도를 가지고 있었고 상업한천의 경우는 흰색에 가까운 투명한 탁도를 유지하고 있었다. 겔강도를 비교해 본 결과 상업한천(브레드가든)은 800g·cm^{-1}로 높은 겔강도를 보였고, 반면에 꼬시래기로부터 제조한 한천은 625.33g·cm^{-1}로 상업용 한천보다는 낮은 겔강도를 가지고 있었다.

기존 알칼리전처리 방식의 추출과정은 알칼리전처리, 수세, 중화, 추출, 여과, 응고, 동결, 해동, 건조의 과정으로 진행을 하지만 본 실험에서는 알칼리전처리와 수세과정을 알칼리침지로 바로 추출을 진행하였다 (Fig. 10). 또한 자연해동을 사용하지 않고 마이크로웨이브를 이용한 해동 및 탈수를 진행하였는데 이러한 점은 한천의 추출과정의 신규성이라고 할 수 있다. 꼬시래기로부처 추출은 마이크로웨이브를 이용해 추출하는 방법은 있지만 마이크로웨이브를 이용한 해동탈수방법은 기존의 공정에 적용되지 않았기 때문이다. 마이크로웨이브를 이용한 건조의 경우 색, 향기, 맛, 영양가를 변화시키지 않고 단시간의 사용으로 인해 에너지 절약으로 인한 공정내 소모되는 비용을 감소시키 가열에 의한 균일한 열전달에 의한 내부의 수분 배출 효과가 극대화가 되기 때문에 식품산업에 많이 사용되고 있다. 마이크로웨이브는 생활에서 가장 편리하게 사용되는 기기 중 하나로 이러한 탈수는 음식물쓰레기를 건조하여 버리는 것과 농가에서는 농산물의 건조시키는 용도로 사용되고 있으며 식품산업에서도 대용량으로 빠르게 제조하는 식품에 이용되고 있다.

추후 마이크로웨이브를 통한 한천의 해동탈수는 공장에서 빠르게 제품화시키는데 큰 영향을 줄것이라 사료된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

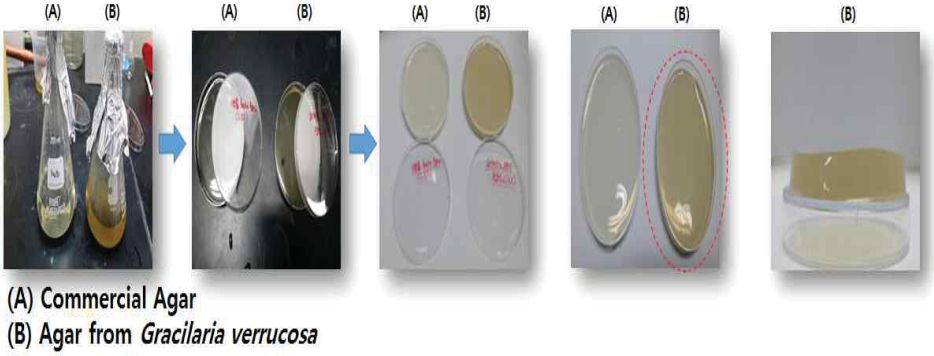

Fig. 11. Comparison of gel formation : Commercial agar.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

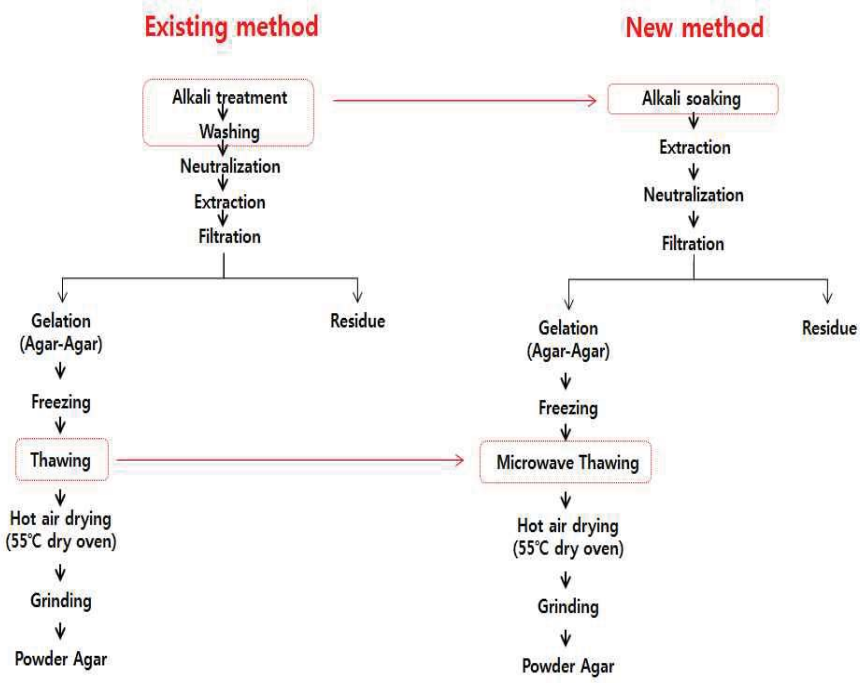

Fig. 12. Comparison of extraction method for agar in *Gracilaria verrucosa*.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. FT-IR 및 NMR 분석

한천의 FT-IR 분석을 실시한 것은 Fig. 8에 나타나있다. Table 12에 아가로콜로이드의 가장 중요한 특성 밴드의 스펙트럼 데이터와 비교를 실시하였다 [37]. 상업용 한천 (브레드가든), 꼬시래기로 부터 추출한 한천, 우뭇가사리로 추출한 한천에 대한 비교를 실시하였다. 3가지 한천에 대해서 주요 밴드인 740, 770, 890, 930 그리고 1070 부근에서 발견할 수 있었다. 1250cm^{-1} 부근의 피크는 황산기 함량이 높은 한천에서만 관찰되는데 본 연구에서는 관찰되지 않았다. 1070cm^{-1}에서 갈락탄골격을 확인할 수 있었고, 930cm^{-1}에서 3,6-anhydro-L-galactose, 890cm-1에서 한천의 특정 밴드를 확인 할 수 있었다.

^{13}C NMR과 ^{1}H NMR은 홍조류 다당류의 구조 분석에 대해 가장 효과적이고 강력한 방법이다 [38]. ^{1}H 와 ^{13}C NMR 분광법의 조합은 아가로콜로이드(Agarocolloids)의 기본구조를 신속하고 신뢰성 있는 특성뿐만 아니라 치환기와 다당류 오염원과 같은 '홍조녹말(floridean starch)' 모두 정량이 가능하다. ^{1}H NMR 분광법은 빠르게 O-methyl group과 pyruvic acid ketal과 같은 양을 빠르게 알아낼 수 있고 한천분자의 규칙성을 평가하는데 매우 유용하다. 13C NMR은 분석중에 있으며 ^{1}H NMR은 이용한 분석만을 사용하였다. 본 연구에서는 Fig. X와 같이 꼬시래기로부터 알칼리침지를 통하여 추출한 한천(a)과 우뭇가사리로부터 추출한 한천(b) 2가지 시료를 ^{1}H NMR spectroscopy를 수행하였다. Methyl proton에 해당하는 H-1의 L-galactose residue는 환원성말단 방향으로 피루빌화된 D-galactose residue를 가진다 (5.24ppm)[39]. 또한 Sulphate ester의 발생은, 5.28ppm의 신호의 존재로 인하여 일반적으로 L-galactose unit의 C-6이라 말할 수 있다 [40]. 반면에 4.76과 5.26ppm의 특징적인 신호는 한천인 D-galactose 4-sulphate residues를 확인할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 12. Assignment of most important bands in agarocolloids

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
1370	Ester sulfate
1250	ν_{as} S=O (ester sulfate)
1070	Skeletal mode of the galactan
930	Vibration of the C-O-C of 3,6-anhydro-L-galactose
890	Agar specific band
845	4-Sulfate galactose
830	2-Sulfate galactose
820	6-Sulfate galactose
805	Sulfate on C-2 of 3,6-anhydro-L-galactose
740	C-O-C bending mode in glycosidic linkages
716	C-O-C bending mode in glycosidic linkages

(source: Mollet, J. C., Rahaoui, A., & Lemoine, Y. (1998). Yield, chemical composition and gel strength of agarocolloids of Gracilaria gracilis, Gracilariopsis longissima and the newly reported Gracilaria cf. vermiculophylla from Roscoff (Brittany, France). *Journal of Applied Phycology*, 10, 59-66.)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

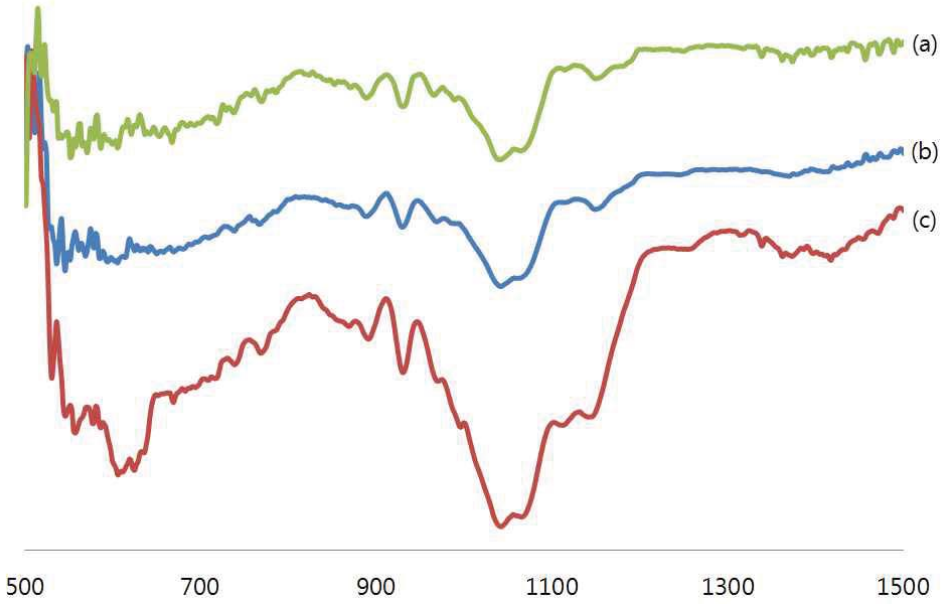

Fig. 13. FT-IR spectra of agar from *G. amansii* (a), commercial agar (b), agar from *G. verrucosa* (c).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

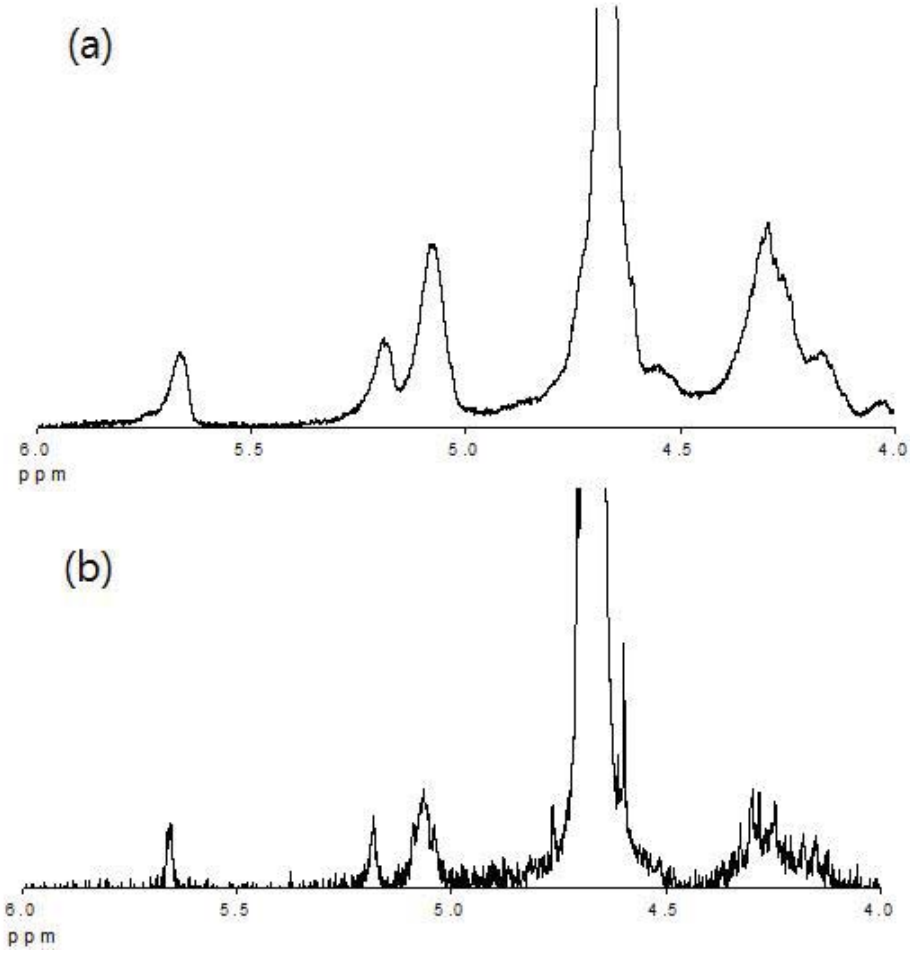

Fig. 14. ^{1}H NMR spectra of alkali-soaking agar from *G. verrucosa* (a), H_2SO_4 agar from *G. amansii* (b).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. 아가로스의 제조

Fig. 15은 꼬시래기로부터 추출한 한천, 우뭇가사리로부터 추출한 한천, 상업한천(브레드가든), Bacto agar를 이용한 아가로스를 추출한 수율과 겔강도를 나타낸 결과이다. 각각의 수율의 경우 23.6±0.62, 29.1±1.03, 44.4±2.94, 47.00±2.11를 가지고 있었다. 상업한천(브레드가든), Bacto agar로부터 추출한 아가로스의 경우 높은 수율을 가지고 있었고, 꼬시래기로부터 추출한 아가로스의 경우 우뭇가사리로부터 추출한 아가로스보다 수율이 낮은데 이 이유는 우뭇가사리 자체의 아가로스 함량이 꼬시래기보다 높기 때문이다.

각 시료로부터 추출한 아가로스의 경우 겔강도는 323.1~368.1 $g \cdot cm^{-2}$의 범위를 가지고 있었다 (Fig. 16). DMSO에 한천을 이용한 추출의 경우 용액은 높은 접착력을 가지게 되어 꿀과 같이 끈적한 액체로 추출이 된다. 이러한 꿀과 같이 끈적한 액체를 원심분리를 통하여 상층액을 분리하여 아세톤을 이용하여 침전시키는데 침전된 하얀색 덩어리를 회전증발농축기를 사용하여 40~50℃농축을 시키면 다시 끈적한 액체상태로 변하는데 이를 물과 반응시키면 딱딱한 젤상태로 되어 건조시키는데 이와 같은 과정에서 수율의 변화가 있을것으로 판단된다. 또한 Kim et al. [35]에 따르면 DMSO의 부피에 따른 수율과 겔강도의 변화가 있는 것으로 보인다. 이는 DMSO의 고유 특성에 기인할 수 있다. 또한 정제가 고순도로 진행됨에 따라 불순물이 적어짐으로 인하여 수율과 겔강도에 영향을 미치는 것으로 보인다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

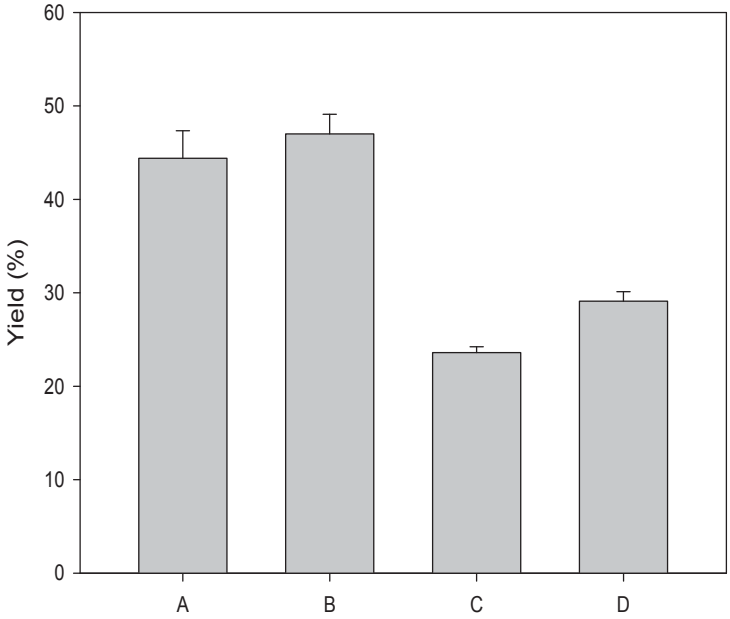

Fig. 15. Agarose yield obtained from different agar. From (A) Commercila agar (bread garden): (B) Bacto agar : (C) *Gracilaria verucosa*: (D) *Gelidium amansii*.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

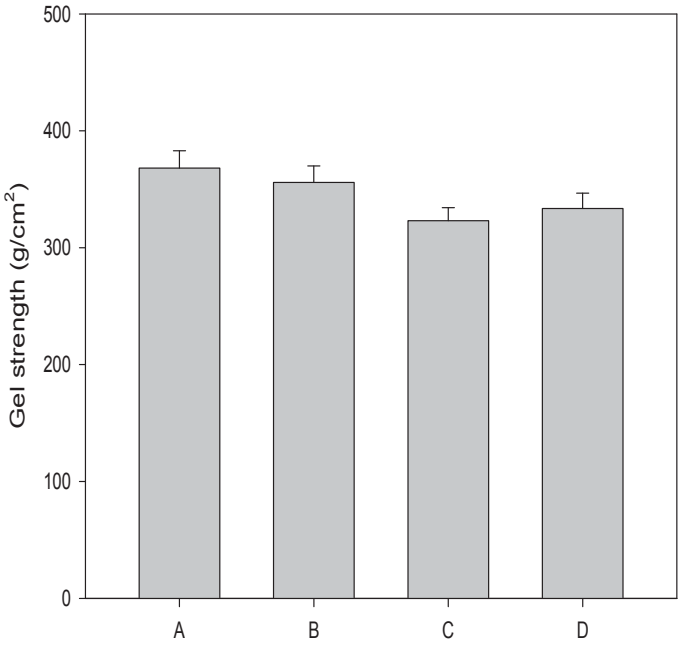

Fig. 16. Agarose gel strength (g cm^{-2}) obtained from different agar.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅳ. 결론

공업용으로 생산하는 한천은 우뭇가사리를 사용하여 한천을 제조하는데 한천의 제조공정으로 원조의 전처리, 추출, 여과, 탈수, 건조 그리고 분쇄의 과정을 거치게 되는데 전처리 공정은 불순물을 제거하고 알칼리 전처리에 의하여 겔화능을 부여하는 매우 중요한 과정이다. 보통 우뭇가사리를 사용하여 한천을 제조할 경우 알칼리전처리를 하지 않고 추출을 한다. 꼬시래기를 사용하여 한천을 추출시 알칼리전처리 과정을 거치지 않으면 겔화능이 매우 낮기 때문이다. 알칼리전처리 과정을 통해 제조하는 방법은 보통 1~10% NaOH 알칼리 용액에 침지하여서 약 60~80℃에서 1~4시간 정도 가열한 후 알칼리 용액을 제거하고 수세 후 중화시킨 후 증류수를 사용하여 수세하고 다시 80~100℃사이에서 열수추출을 통하여 겔로 제조한다 [41]. 이 알칼리전처리를 이용한 꼬시래기로부터 한천의 추출과정은 많은 시간이 소요된다. 본 연구에서는 알칼리 침지방식과 마이크로웨이브탈수 방법을 이용하여 한천의 제조공정을 기존에 사용했던 알칼리전처리과정에서의 시간을 단축시키고 아가로스를 제조하여 이화학적 특성을 분석하였다.

일반적으로 꼬시래기종으로부터 추출한 한천의 경우 높은 황함량 때문에 낮은 품질을 가지고 있다. 꼬시래기로부터 추출한 한천의 겔특성을 강화시키고자 꼬시래기종을 알칼리전처리 과정을 통하여 L-galactose-6-sulphate를 3,6-anhydro-L-galactose로 전환시켜서 겔 형성능을 개선시킬 수 있었다. 알칼리전처리시 알칼리농도, 추출시간, 추출온도 등은 변수로서 한천의 특성에 영향을 미치는 것으로 보고되었다.

한천 제조에 있어서 추출용매의 비율에 따른 한천의 물리화학적 특성의 변화가 관찰되었다. 꼬시래기로부터 추출한 한천의 경우 1:30의 비율에서 겔강도, 융해온도 및 응고온도가 증가하였고, 우뭇가사리로부터 추출한 한천의 경우 1:40의 비율에서 가장 최적의 결과를 얻을 수 있었다. 1:30의 비율을 유지하여 실험에 진행한 결과 알칼리농도가 증가할수록 겔강도와 수율이 증가하였다. 또한 121℃아래에서 추출을 진행할 경우 겔화가 진행되지 않았고 알칼리농도가 3%이상이 넘어가면 강알칼리와 강산의 중화반응시 겔의 망상구

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

조의 파괴로 인하여 덩어리 상태로 침전된 것으로 판단된다. 추출시간의 경우 1.5시간의 추출시간이 가장 높은 겔강도 수율을 얻을 수 있었다. 꼬시래기로부터 한천을 제조하기위한 알칼리침지조건을 수산화나트륨의 농도, 추출온도, 추출시간별로 조사한 결과로 최적의 추출조건은 3% 수산화나트륨의 농도, 121℃에서 1.5시간이 적절한 것으로 나타났다.

해동과정에서 동결된 우무를 마이크로웨이브를 통하여 해동탈수를 진행하여 기존의 자연해동보다 적은 시간을 사용하여 효과적으로 해동 및 탈수를 할 수 있었다. 이는 추후 pilot plant의 적용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 꼬시래기의 알칼리농도별, 추출시간별 융해온도는 약 85.6~89.6℃부근으로 비슷한 범위를 가지고 있었고 응고온도는 40.3~43.1℃로 측정되어 큰 변화는 나타나지 않았다. 따라서 융해온도는 겔화능에 관여하는 황산기 및 anhydrogalactose의 함량보다 아가로스와 아가로펙틴의 분자량에 큰 영향을 받는 것으로 보인다.

꼬시래기로부터 추출한 한천을 이용한 아가로스의 경우 수율은 정제된 한천으로부터 추출한 아가로스보다 수율이 낮았고 겔강도는 비슷한 경향성을 보였다.

본 연구를 통하여 꼬시래기로부터 알칼리전처리과정을 사용하는 기존의 공정을 대폭감소시켰으며 또한 마이크로웨이브탈수방법을 이용으로 인하여 추후 대량생산공정에 적용이 매우 적합하다 볼 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

References

[1] M. Indergaard (1983). The aquatic resource. I. The wild marine plants: a glob al bioresource. *In* Cote, W. A. *Biomass utilization*. Vol. Plenum Publishing C orporation, 137-168 From www.seaweed.ie

[2] Duckworth, M., Yaphe, W. (1971). The structure of agar. I. Fractionation of a complex mixture of polysaccharides. *Carbohydrate Research*, 16(1), 189-197.

[3] Duckworth, M., Hong, K. C., & Yaphe, W. (1971). The agar polysaccharides of *Gracilaria* species. *Carbohydrate Research*, 18(1), 1-9.

[4] Ciancia, M., Noseda, M.D., Matulewicz, M.C., Cerezom A.S. (1993). Alkali-m odification of carrageenans: mechanism and kinetics in the kappa/iota-, mu/nu- and lambda-series. *Carbohydrate Polymers*, 20(2), 95-98.

[5] Marinho-Soriano, E., Silva, T.S.F., Moreira, W.S.C. (2001). Seasonal variation in the biomass and agar yield from *Gracilaria cervicornis* and *Hydropuntia c ornea* from Brazil. *Bioresource technology*, 77(2), 115-120.

[6] Cirik, S,. Certin, Z,. Ak, I,. Cirik, S,. Goksan, T. (2010). Greenhouse Cultiv ation of *Gracilaria verrucosa* (Hudson) Papenfuss and Determination of Chem ical Composition. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10, 559-564.

[7] Freile-Pelegrin, Y., Robledo, D. (1997). Influence of alkali treatment on agar from Gracilaria cornea from Yucatan, Mexico. *Journal of Applied Phycology*, 9(6), 533-539.

[8] FAO, 2014. The State of World Fisheries and Aquaculture. Opportunities and challenges. <http://www.fao.org/3/a-i3720e.pdf>

[9] http://www.seaweed.ie/

[10] M. Indergaard (1983). The aquatic resource. I. The wild marine plants: a glo bal bioresource. *In* Cote, W. A. *Biomass utilization*. Vol. Plenum Publishing C orporation, 137-168 From www.seaweed.ie

[11] Ahmed, E.M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and application

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

s: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121.

[12] Hoffman, A.S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18-23.

[13] Mao, L., Hu, Y., Chen, X., Xian, W., Piao, D. (2005). Structure and charact er of artificial muscle model constructed from fibrous hydrogel. Current Appli ed Physics, 5(5), 426-428.

[14] Chen, S.C., Wu, Y.C., Mi, F.W., Lin, Y.H., Sung, H.W. (2004). A novel p H-sensitive hydrogel composed of N,O-carboxymethyl chitosan and alginate cr oss-linked by genipin for protein drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 96(2), 285-300.

[15] Armisen, R., Galatas, F. (2000). Agar. In G. O. Phillips & P. A. Williams (Eds.), Handbook of hydrocolloids (pp. 21–40). Cambridge, England: CRC Pre ss.

[16] Chapter III: properties, manyfacture and application of seaweed polysaccharid es-agar, carrageenan and algin. http://www.fao.org/docrep/field/003/ab730e/ab73 0e03.htm

[17] Syed, K.H.G., Saphwan A.A., (2011). Progress in Molecular and Environmen tal Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications. Chapter 5. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applicatio ns.

[18] http://news.khan.co.kr/kh_news/khan_art_view.html?artid=201508101737101&co de=620114

[19] Goh, C.S., Lee, K.T. (2010). A visionary and conceptual macroalgae-based t hird- generation bioethanol (TGB) biorefinery in Sabah, Malaysia as an underl ay for renewable and sustainable development. *Renewable and Sustainable En ergy Reviews*, 14(2), 842-848.

[20] Jung, S.Y., Gil, S.H., Kim, Y.W., Seo, Y.B. (2012). Use of New Fibers for the Development of Security Paper. *Journal of Korea TAPPI*, 44(1), 16-23.

[21] Chaisuksant, Y. (2003). Biosorption of cadmium (II) and copper (II) by pretr

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

eated biomass of marine alga *Gracilaria fisheri*. Environmental Technology, 2 4, 1501-1508.

[22] AOAC. (1990). Official Methods of Analysis, 16th ed. Association of Officia l Analytical Chemists, Washing-ton D.C., 487-491.

[23] Syad, A. N., Shunmugiah, K. P., Kasi, P. D. (2013). Seaweeds as nutritional supplements: Analysis of nutritional profile, physicochemical properties and pr oximate composition of *G. acerosa* and *S. wightii*. *Biomedicine & Preventive Nutrition*, 3, 139-144.

[24] Marks, D.L., Buchsbaum, R., Swain, T. (1985). Measurement of total protein in plant samples in the presence of tannins. *Analytical Biochemistry*, 147(1), 1 36-143.

[25] Santoso, J., Gunji, S., Yoshie-Stark, Y., Suzuki, T. 2006. Mineral contents o f Indonesian seaweeds and mineral solubility affected by basic cooking. *Food Science and Technology Research*, 12, 59-66.

[26] Marinho-Soriano, E., & Bourret, E. (2005). Polysaccharides from the red sea weed *Gracilaria dura* (Gracilariales, Rhodophyta). *Bioresource Technology*, 96 (3), 379-382.

[27] Freile-Pelegrin, Y., & Murano, E. (2005). Agars from three species of *Graci laria* (Rhodophyta) from Yucatan Peninsula. *Bioresource Technology*, 96(3), 2 95−.302.

[28] Dodgson, K.A., Price, R.G. (1962). A note on the determination of the ester sulphate content of sulphated polysaccharides. Biochemical Journal, 84(1), 10 6-110.

[29] Jeon, Y.J., Athukorala, Y., Lee, J.H. (2005). Characterization of Agarose Pro duct from Agar Using DMSO. Algae, 20(1), 61-67.

[30] Kumar, S., Gupta, R., Kumar, G., Sahoo, D. (2013). Bioethanol production f rom Gracilaria verrucosa, a red alga, in a biorefinery approach. *Bioresource T echnology*, 135, 150-156.

[31] Mabeau, S., & Fleurence, J. (1993). Seaweed in food products: Biochemical

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

and nutritional aspects. *Trends in Food Science & Technology*, 4, 103-107.

[32] Baghel, R. S, Reddy, C.R.K, Jha, B. (2014). Characterization of agarophytic seaweeds from the biorefinery context. *Bioresource Technology*, 159, 280-285.

[33] Shin, J. H., Choi, D. J., Lim, H, C., Seo, J. K., Lee, S. J., Sung, N. K., (2 006). Nutritional components of 4 kinds of red seaweeds. *Journal of Life Scie nce*, 16(3), 400-408.

[34] Fraga, C. G. (2005). Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular Aspects of Medicine*, 26(4-5), 235-244

[35] Kim, Y. S. and Koo, J. M. (2003). Seasonal and Regional Variations of Aga r Yield and Properties of Tetrasporophytes and Gametophetes in Korean *Graci laria verrucosa*, *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 36(5), 47 4-479.

[36] Praiboon, J., Chirapart, A., Akakabe, Y., Bhumibhamon, O., Kajiwara, T. (2 006). Physical and Chemical Characterization of Agar Polysaccharides Extracte d from the Thai and Japanese Species of *Gracilaria*. *ScienceAsia* 32 Supplem ent, 1, 11-17.

[37] Mollet, J. C., Rahaoui, A., & Lemoine, Y. (1998). Yield, chemical compositi on and gel strength of agarocolloids of Gracilaria gracilis, Gracilariopsis longi ssima and the newly reported Gracilaria cf. vermiculophylla from Roscoff (Bri ttany, France). *Journal of Applied Phycology*, 10, 59-66.

[38] Usov, A.I. (1984). NMR Spectroscopy of Red Seaweed Polysaccharides: Agars, Carrageenans, and Xylans. *Botanica Marina*, 27(5), 189-202.

[39] Izumi, K. (1973). Structural analysis of agar-type polysaccharides by NMR spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 320(2), 311-317.

[40] Lahaye, M., Revol, J.F., Rochas, C., MacLachlan, J., Yaphe, W. (1988). The Chemical Structure of Gracilaria crassissima (P. et H. Crouan in Schramm et Mazé) P. et H. Crouan in Schramm et Mazé and G. tikvahiae McLachlan (Gigartinales, Rhodophyta) Cell-Wall Polysaccharides. Botanica Marina, 31(6),

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

491-501.

[41] Murano, E. (1995). Chemical structure and quality of agars from Gracilaria. Journal of Applied Phycology, 7, 245-254.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의 글

논문을 마치고 '감사의 글'을 접하고 보니 지난 대학원 생활이 주마등처럼 떠오릅니다. 한 가지를 가르쳐주면 열을 알려고 노력했던 제 모습과 그 모습을 격려해주신 많은 지인들께 감사드립니다.
우선, 대학교 및 대학원 졸업에 이르기까지 저의 뜻을 지지하고 인내와 용기를 준 사랑하는 아버지, 어머니 감사드립니다. 또한 항상 저를 걱정하고 챙겨주는 누나도 고마워~

4학년 말, 많은 고민을 통하여 대학원에 진학하게 되었습니다. 여러 가지의 일들을 통하여 석사과정이 할 수 없는 많은 일처리 능력을 키워주신 신현재 교수님께 진심으로 존경과 감사에 마음을 올립니다. 제자에 대한 교수님의 깊은 애정을 느낄 수 있었고 연구자로서의 태도와 학습방법을 배울 수 있었습니다. 대학원 1년차, 흡착에 대한 고민과 문제점 등에 대한 해결을 해주신 이재욱 교수님, 항상 대학원 강의 때마다 직접적인 예를 통한 강의를 통하여 가르쳐주신 이중헌 교수님 감사드립니다.

그리고 언제나 저를 걱정하고 든든한 버팀목이 되어준 문희샘, 실험실의 대장금 민샘, 실험실의 대들보 한교, 큰형 같은 김세원박사님, 그림자 같은 오원정박사님 등 저희 랩실 사람들에게 감사합니다.
항상 버팀목이 되어준 정훈이형, 항상 고민 들어주는 우현이, "식사는 하셨습니까?"로 놀리는 용민이, 준범이, IR 찍어준 수경이, 혜지, 항상 큰일이 있을 때 앞장서는 회장님 민호형, 3층의 제왕 주일이형에게 모두 감사드립니다.

2년간의 한 번의 항해를 마쳤습니다. "앞으로 20년이 지나면 당신은 당신이 한 일보다는 하지 않은 일들 때문에 더 후회할 것이다. 그러니 닻을 올려 안전한 포구를 떠나라. 무역풍을 가득 안고 출발하여 탐험하라, 꿈꾸라, 그리고 발견하라" 마크 트웨인의 이 글처럼 전 다시 새로운 삶의 항해를 시작하려고 합니다. 감사합니다.

Collection @ chosun