(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0101102
(43) 공개일자 2025년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 33/105 (2016.01)
(52) CPC특허분류
A23L 33/105 (2016.08)
A23V 2002/00 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-0192377
(22) 출원일자 2023년12월27일
심사청구일자 2023년12월27일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
조승목
부산광역시 남구 용소로 45, 웅비관 1417호(대연동,부경대학교대연캠퍼스)
김두현
부산광역시 남구 용소로34번길 6-6, 1001호 (대연동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **부산물 발생량이 저감된 친환경 한천 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 부산물 발생량이 저감된 친환경 한천 제조방법 및 이에 따른 한천에 대한 것이다.

본 발명의 에탄올 전처리 공정을 수행하는 한천 제조방법에 따르면 환경에 유해한 알칼리성 폐수가 발생하지 않음은 물론이고, 건강기능식품으로 개발이 가능한 전처리 부산물이 발생하게 되므로 친환경적이다. 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 한천은 밝기와 투명도, 및 겔 강도가 상업용 한천에 가까워 품질이 우수하고, 이수율이 낮은 장점이 있으므로, 식품 제조에 유용하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
A23V 2250/202 (2013.01)

(72) 발명자

송준호

부산광역시 금정구 벅구산로 25-1, 101동 410호(남산동, 현대그레이스아파트)

이가현

부산광역시 부산진구 전포대로 148, 2303호 (전포동,유림노르웨이숲)

김성희

부산광역시 남구 수영로 324, 9층 A-913호 (대연동, 리마크빌 대연)

최기범

부산광역시 남구 용소로 45, 웅비관 1428호(대연동,부경대학교대연캠퍼스)

유호등

부산광역시 남구 수영로 283, 101동 1013호 (대연동, 벽산e-솔렌스힐)

박소홍

부산광역시 금정구 금강로 502, 204동 1003호 (구서동, 롯데캐슬골드1단지)

박세림

경상북도 안동시 송현길 23, 103동 1302호 (송현동, 안동송현이안)

지선미

경상남도 거제시 능포로8길 13, 나빌레라 2차 404호 (능포동)

오휘원

부산광역시 해운대구 마린시티2로 33, 101동 2212호 (우동, 해운대두산위브더제니스)

최윤진

부산광역시 사하구 신산북로43번길 59, 105동 402호 (신평동, 사하 뷰웰)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1525014112
과제번호	202201285
부처명	해양수산부
과제관리(전문)기관명	해양수산과학기술진흥원
연구사업명	해양수산부산물 바이오 소재화 기술개발
연구과제명	해양수산부산물 바이오 소재화 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	국립부경대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 우뭇가사리를 에탄올에 침지시키는 전처리 단계;

(2) 상기 전처리된 우뭇가사리에 물을 가한 후 가열하여 한천을 추출하는 추출 단계;

(3) 상기 한천 추출액으로부터 우뭇가사리 잔사를 걸러내는 여과 단계;

(4) 상기 여과액을 응고시켜 한천 겔을 수득하는 응고 단계;

(5) 상기 응고된 한천 겔을 동결시킨 후 해동시키는 탈수 단계; 및

(6) 상기 탈수된 한천 겔을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 친환경 한천 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

(1) 단계의 에탄올은 40 내지 80 부피%의 농도인 것을 특징으로 하는 친환경 한천 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

(1) 단계의 침지는 50 내지 70 ℃에서 10 내지 20 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 친환경 한천 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

(2) 단계의 가열은 90 내지 130 ℃에서 30 내지 180분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 친환경 한천 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 한천.

청구항 6

(1) 우뭇가사리를 에탄올에 침지시키는 전처리 단계;

(2) 상기 전처리된 우뭇가사리에 물을 가한 후 가열하여 한천을 추출하는 추출 단계;

(3) 상기 한천 추출액으로부터 우뭇가사리 잔사를 걸러내는 여과 단계;

(4) 상기 여과액을 응고시켜 한천 겔을 수득하는 응고 단계;

(5) 상기 응고된 한천 겔을 동결시킨 후 해동시키는 탈수 단계; 및

(6) 상기 탈수된 한천 겔을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 한천 및 우뭇가사리 에탄올 추출물을 동시에 생산하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 부산물 발생량이 저감된 친환경 한천 제조방법 및 이에 따른 한천에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 친환경성이 강조되는 최근의 트렌드에 따라, 해조류 가공 산업에서는 부산물을 활용하거나 저감화하는 공정에 대한 연구가 활발하다.

[0003] 대표적인 해조류 가공 제품인 한천(agar)은 높은 겔화 특성을 가진 70%의 아가로오스(agarose)와 낮은 겔화 특성을 가진 30%의 아가로펙틴(agaropectin)으로 이루어져 있으며, 주로 식용 홍조류인 우뭇가사리 속(Gelidium sp.) 및/또는 꼬시래기 속(Gracilaria sp.)을 이용하여 제조된다.

[0004] 한천을 제조하는 전통적인 공정은 세척 및 건조된 해조류를 준비 - 알칼리 전처리 - 중화 - 한천 추출 - 여과 - 여과액을 상온에서 자연적으로 응고(겔화) - 동결 및 해동(3회) - 건조 - 분쇄 - 체질하는 과정으로 구성되며, 이 과정 중 알칼리 전처리(알칼리성 폐수 및 약간의 고형물) 및 여과(한천 추출 후 남은 고형 폐기물) 단계에서 다량의 부산물이 발생되어 환경에 부정적인 영향을 미치게 된다.

[0005] 따라서, 한천 제조 과정에서 환경에 해로운 알칼리성 폐수 및 식품 등으로 활용이 불가능한 전처리 부산물을 발생시키는 알칼리 전처리 공정을 대체할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

[0006] 본 발명자들은 기존의 알칼리 전처리 공정을 대체할 수 있는 방법을 연구하는 과정에서 에탄올 전처리 공정을 수행하여 한천을 제조하는 경우 알칼리성 폐수가 발생하지 않을 뿐만 아니라, 건강기능식품으로 활용이 가능한 전처리 부산물을 얻을 수 있으며, 수율이나 품질이 저하되지 않고, 오히려 상업용 한천과 유사한 품질을 나타낼 뿐만 아니라 이수율 및 황산염 함량이 더 낮은 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2017-0038587 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 친환경적인 한천 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조된 한천을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 한천 및 우뭇가사리 에탄올 추출물을 동시에 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 (1) 우뭇가사리를 에탄올에 침지시키는 전처리 단계; (2) 상기 전처리된 우뭇가사리에 물을 가한 후 가열하여 한천을 추출하는 추출 단계; (3) 상기 한천 추출액으로부터 우뭇가사리 잔사를 걸러내는 여과 단계; (4) 상기 여과액을 응고시켜 한천 겔을 수득하는 응고 단계; (5) 상기 응고된 한천 겔을 동결시킨 후 해동시키는 탈수 단계; 및 (6) 상기 탈수된 한천 겔을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 친환경 한천 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, (1) 단계의 에탄올은 40 내지 80 부피%의 농도일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, (1) 단계의 침지는 50 내지 70 ℃에서 10 내지 20 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, (2) 단계의 가열은 90 내지 130 ℃에서 30 내지 180분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0015] 상기한 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 한천을 제공한다.

[0016] 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 (1) 우뭇가사리를 에탄올에 침지시키는 전처리 단계; (2) 상

기 전처리된 우뭇가사리에 물을 가한 후 가열하여 한천을 추출하는 추출 단계; (3) 상기 추출된 한천 추출액으로부터 우뭇가사리 잔사를 걸러내는 여과 단계; (4) 상기 여과액을 응고시켜 한천 겔을 수득하는 응고 단계; (5) 상기 응고된 한천 겔을 동결시킨 후 해동시키는 탈수 단계; 및 (6) 상기 탈수된 한천 겔을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는, 건강기능식품 소재인 우뭇가사리 에탄올 추출물, 및 한천을 동시에 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 에탄올 전처리 공정을 수행하는 한천 제조방법에 따르면 환경에 유해한 알칼리성 폐수가 발생하지 않음은 물론이고, 건강기능식품으로 개발이 가능한 전처리 부산물을 수득할 수 있으므로 친환경적이다. 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 한천은 밝기와 투명도, 및 겔 강도와 같은 물리적 특성이 상업용 한천에 가까워 품질이 우수하고, 이수율 및 황산염 함량이 낮은 장점이 있으므로, 식품 제조에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 한천 제조방법을 간단히 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 한천 분말(Agar powder) 및 상기 한천 분말을 뜨거운 물에 녹여 겔화시킨 한천 겔(Agar gel)의 외관을 나타내는 사진이다.

도 3은 본 발명의 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 한천의 겔 강도(도 3A) 및 점도(도 3B)를 비교하여 나타내는 그래프이다. 도 3에서 “Commercial agar”은 대조군, “NaOH-PT agar”는 비교예, “EtOH-PT agar”는 실시예를 의미한다.

도 4는 본 발명의 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 한천의 겔화 온도(도 4A), 용융 온도(도 4B) 및 이수율(%)(도 4C)을 비교하여 나타내는 그래프이다. 도 4에서 “Commercial agar”은 대조군, “NaOH-PT agar”는 비교예, “EtOH-PT agar”는 실시예를 의미한다.

도 5는 본 발명의 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 한천의 미세구조를 비교하여 나타낸 SEM 이미지이다. 도 5에서 “Commercial agar”은 대조군(도 5A), “NaOH-PT agar”는 비교예(도 5B), “EtOH-PT agar”는 실시예(도 5C)를 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은 (1) 우뭇가사리를 에탄올에 침지시키는 전처리 단계; (2) 상기 전처리된 우뭇가사리에 물을 가한 후 가열하여 한천을 추출하는 추출 단계; (3) 상기 한천 추출액으로부터 우뭇가사리 잔사를 걸러내는 여과 단계; (4) 상기 여과액을 응고시켜 한천 겔을 수득하는 응고 단계; (5) 상기 응고된 한천 겔을 동결시킨 후 해동시키는 탈수 단계; 및 (6) 상기 탈수된 한천 겔을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 친환경 한천 제조방법에 관한 것이다.

[0022] 먼저, (1) 단계는 우뭇가사리를 에탄올에 침지시키는 전처리 단계이다.

[0023] 상기 우뭇가사리(*Gelidium amansii*)는 우뭇가사리과 우뭇가사리속(*Gelidium* sp.)의 홍조류 식물일 수 있다.

[0024] 상기 우뭇가사리는 우뭇가사리 원초를 이용하거나, 건조된 것을 이용할 수 있다. 건조된 우뭇가사리를 이용하는 경우에는 건조된 우뭇가사리를 끓는 물에 약 5 내지 10초 정도 삶아서 찬물에 냉각시킨 후 이용할 수 있다.

[0025] 상기 우뭇가사리의 경우 단순하게 물로 처리할 경우 겔화가 잘 일어나지 않거나 높은 함량으로 포함된 황산염, 및/또는 낮은 함량으로 포함된 3,6-무수갈락토스로 인해 낮은 품질의 한천을 생산하게 된다. 따라서, 전처리 공정을 수행하여 L-갈락토스(galactose)-6-황산기(sulphate)를 3,6-무수(anhydro)-L-갈락토스(galactose)로 변환시킴으로써 한천의 겔 특성을 강화시킬 수 있다.

[0026] 상기 에탄올은 40 내지 80 부피%의 농도일 수 있고, 바람직하게는 50 내지 70 부피%의 농도일 수 있다. 상기 전처리 공정을 수행하기 위한 에탄올이 40 내지 80 부피%, 바람직하게는 50 내지 70 부피%의 농도인 것이 고품질의 한천, 구체적으로는 외관 특성이 우수하며, 겔 강도가 식품 소재로서 적합하고, 이수현상이 감소되는 한천을

제조할 수 있다는 측면에서 더욱 유리하다.

[0027] 상기 에탄올의 농도가 상기 40 부피% 미만인 경우에는 황산염 함량이 높아 겔 강도가 낮아질 수 있고, 상기 80 부피%를 초과하는 경우에는 에탄올 전처리 부산물의 수율이 낮아져 산업적 경제성이 떨어질 수 있다.

[0028] 상기 우뭇가사리와 에탄올은 1 : 5 내지 40의 중량비, 바람직하게는 1 : 10 내지 30의 중량비일 수 있다.

[0029] 상기 침지는 50 내지 70 ℃, 바람직하게는 55 내지 65 ℃에서 10 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다.

[0030] 상기 침지 온도가 50 ℃ 미만인 경우에는 에탄올 침지 전처리 효과가 미미해지게 되고, 상기 70 ℃를 초과하는 경우에는 한천이 일부 추출되어 최종 수율이 낮아질 우려가 있다.

[0031] 또한, 상기 침지 시간이 10 시간 미만인 경우에는 에탄올 침지 전처리 효과가 미미해지게 되고, 상기 20시간을 초과하는 경우에는 한천의 겔 강도가 높아져 식품 소재로 부적합할 수 있다.

[0032] 상기 침지 과정에서 우뭇가사리 에탄올 추출물이 부산물로서 수득될 수 있다. 상기 우뭇가사리 에탄올 추출물은 건강기능식품의 소재로서 재활용될 수 있다.

[0033] 상기 에탄올 침지 전처리는 환경에 유해한 알칼리성 폐수를 발생시키지 않으면서 건강기능식품으로 개발이 가능한 전처리 부산물이 발생하게 되므로 친환경적이다. 또한, 고품질의 식품 등급 한천을 제조할 수 있어 바람직하다.

[0035] 상기 (2) 단계는 상기 전처리된 우뭇가사리에 물을 가한 후 가열하여 한천을 추출하는 추출 단계이다.

[0036] 상기 전처리된 우뭇가사리를 상기 에탄올로부터 건져내고, 물을 가한 후 가열하여 추출한다. 바람직하게는, 상기 에탄올에 침지된 우뭇가사리를 건져내고, 우뭇가사리 1 중량부에 대하여 20 내지 80 중량부의 물로 1 내지 5 회 세척한 다음, 물을 가하여 가열하는 추출 공정을 수행할 수 있다.

[0037] 상기 우뭇가사리와 물은 1 : 5 내지 50의 중량 비, 바람직하게는 1 : 10 내지 40의 중량비일 수 있다.

[0038] 상기 가열은 90 내지 130 ℃에서 30 내지 180분 동안 수행될 수 있다.

[0040] 상기 (3) 단계는 상기 한천 추출액으로부터 우뭇가사리 잔사를 걸러내는 여과 단계이다.

[0041] 상기 여과를 통해 겔을 형성하는 한천 추출액과 우뭇가사리 잔사(찌꺼기)를 분리할 수 있다. 여과 방식으로 필터프레스나 원심분리기 등을 이용할 수 있다.

[0043] 상기 (4) 단계는 상기 여과액을 응고시켜 한천 겔을 수득하는 응고 단계이다.

[0044] 상기 여과액을 실온(1 내지 35 ℃)에서 방치시키는 경우 여과액이 응고(겔화)되어 한천 겔을 획득할 수 있다.

[0046] 상기 (5) 단계는 상기 응고된 한천 겔을 동결시킨 후 해동시키는 탈수 단계이다.

[0047] 상기 동결 과정은 동절기에 자연 상태에서 이루어질 수 있으며, 또는 인공적으로 냉동실에서 이루어질 수도 있다. 동결이 이루어진 후에는 자연의 일광을 이용하여 해동시키거나, 약 40 ℃의 물을 분사시키거나, 마이크로웨이브를 30 내지 60분 동안 가하거나, 상온에서 6시간 내지 16시간 동안 방치하여 해동이 이루어질 수 있다. 상기 해동 과정에서 한천 겔에 함유된 수분이 용출되면서 수분이 제거된다.

[0048] 상기 동결 및 해동 과정은 1 내지 5회 수행할 수 있고, 바람직하게는 2 내지 4회 수행할 수 있다.

[0050] 상기 (6) 단계는 상기 탈수된 한천 겔을 건조시키는 건조 단계이다.

[0051] 일 구체예에서 상기 탈수된 한천 겔을 건조오븐을 이용하여 40 내지 80 ℃에서 6 내지 24시간 동안 건조시킬 수 있다.

[0052] 상기 건조된 한천은 분쇄하여 분말 형태로 제형화시킬 수 있다.

[0054] 또한 본 발명은 상기 방법에 따라 제조되는 한천에 관한 것이다.

[0055] 본 발명의 방법에 따라 제조된 한천은 밝기와 투명도, 및 겔 강도가 상업용 한천에 가까워 품질이 우수하고, 이수율 및 황산염 함량이 낮은 장점이 있으므로, 식품 제조에 유용하다.

[0057] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 다음 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0059] **<실시예>**

[0060] **실시예: 에탄올 전처리에 의한 한천 제조(EtOH-PT)**

[0061] (1) 제주도에서 채취하여 세척 및 건조시킨 건조 우뭇가사리를 구입하였다. 상기 우뭇가사리를 10배 중량의 60%(v/v) 에탄올과 혼합한 후, 60 ℃에서 14시간 동안 침지시켜 전처리하였다.

[0062] (2) 상기 침지액(우뭇가사리 에탄올 추출물, P2-B1)으로부터 전처리된 우뭇가사리를 건져내고 원료 대비 50배수의 수돗물로 3회 세척한 후 50 ℃에서 10시간 동안 건조한 후 가열용 용기에 투입하였다. 이후, 40배 중량의 물을 가한 후 95 ℃에서 150분 동안 가열하여 한천 추출액을 추출하였다.

[0063] (3) 상기 한천 추출액을 여과하여 우뭇가사리 잔사(P2-B2)를 걸러내었다.

[0064] (4) 상기 여과액을 상온에 방치하여 상기 여과액이 응고된 한천 겔(agar gel)을 수득하였다.

[0065] (5) 상기 한천 겔을 -20 ℃에서 12시간 동안 동결시킨 다음 해동시켜 탈수하였다.

[0066] (6) 상기 탈수된 한천 겔을 건조오븐을 이용하여 60 ℃에서 12시간 동안 건조시킨 후 분쇄하여 분말 상의 한천을 제조하였다(도 1 참조).

[0068] **대조군(Commercial)**

[0069] 상용 식품 등급의 분말상의 한천(Miryang Agar Co., Ltd., Miryang, Korea)을 구입하였다.

[0071] **비교예: 알칼리 전처리(NaOH-PT)**

[0072] 실시예와 동일하게 실시하되, (1) 단계에서 우뭇가사리를 60%(v/v) 에탄올과 혼합한 후 60 ℃에서 14시간 동안 침지시키는 대신 2%(v/v) 수산화나트륨(NaOH)과 혼합한 후 상온에서 2시간 동안 침지시키는 전처리 공정을 수행하여 분말 상의 한천을 제조하였다.

[0074] **<시험예>**

[0075] **시험예 1: 부산물 분석**

[0076] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 한천 제조방법, 실시예 및 비교예에 따른 방법을 통해 생산된 한천 및 부산물의 발생량, 실시예 및 비교예에 따른 방법을 통해 발생한 전처리 공정의 부산물을 건강기능식품으로 개발하기 위해 재추출하는 흐름도를 도 1 및 표 1에 간단히 나타내었다.

표 1

[0077]

공정	발생량 (g/100g)	
	실시예	비교예
전처리 공정의 부산물	4.5 (건강기능식품으로 개발 가능)	16.3 (식품으로 개발 불가) + 알칼리성 폐수 약 1000g

한천	23.5	22.4

[0078] 도 1 및 표 1을 살펴보면, 종래의 알칼리 전처리 공정을 수행하는 비교예의 한천 제조방법에 따르면 알칼리성 폐수와 함께 식품으로 사용하기 부적합한 부산물(P1-B1)이 발생하는 반면, 본 발명의 에탄올 전처리 공정을 수행하는 실시예의 한천 제조방법에 따르면 알칼리성 폐수가 발생하지 않음은 물론이고, 건강기능식품으로 개발이 가능한 부산물(P2-B1)을 수득할 수 있게 되므로 친환경적인 것을 알 수 있다. 또한, 종래의 알칼리 전처리 공정을 대체하기 위한 새로운 에탄올 전처리 공정이 한천의 수율에 미치는 영향은 없는 것을 알 수 있다.

[0080] **시험예 2: 외관 특성**

[0081] 실시예에 따라 제조된 한천의 외관 특성(한천 분말의 색도 및 한천 겔의 투명도)을 대조군 및 비교예와 비교하여 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

[0082] 투명도를 관찰하기 위한 한천 겔은 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 분말상 한천을 각각 증류수에 1.5 중량%로 혼합하고 4 ℃에서 밤새 보관하여 제조하고, microplatereader(SpectraMax ABS Plus, Molecular Device, USA)를 이용하여 660 nm에서 측정하였다.

[0083] 상기 한천 분말의 색도는 색차계(TES-135A, Taiwan)를 이용하여 CIE 표색계의 명도(L*, lightness/darkness), 색상(a*, 적색도, redness/greenness), 채도(b*, 황색도, yellowness/blueness) 값을 측정하였다.

표 2

[0084]

구분	L* (명도)	a* (적색도)	b* (황색도)	한천 겔의 투명도(%)
대조군	94.49±2.17	2.67±1.17	11.45±0.70	67.60±0.71
실시예	73.56±0.58	1.81±0.34	18.63±0.22	57.69±0.25
비교예	60.35±0.78	2.04±0.50	21.1±0.55	47.77±2.81

[0085] 상기 표 2 및 도 2를 살펴보면, 실시예에 따른 한천의 명도가 비교예에 비해 대조군에 더 가까운 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 투명도는 대조군이 가장 높았고, 그 다음으로 실시예에 따른 한천 및 비교예에 따른 한천 순이었다. 상기 결과로부터, 실시예에 따른 한천이 비교예에 따른 한천에 비해 밝기와 투명도가 상업용 한천에 가까워 시각적 품질이 더욱 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0086] 참고로, 종래 방법에 따라 알칼리 전처리를 수행한 비교예의 한천은 전처리 공정의 알칼리성 용액에 의해 수용성의 붉은색 색소인 피코에리트린은 감소하고, 지용성의 노란색 계열의 색소인 카로티노이드는 유지된 것으로 유추된다. 반면, 실시예에 따른 한천은 전처리 공정의 에탄올에 의해 지용성 색소가 추출되어, 한천의 광학적 특성이 개선된 것으로 유추된다. 또한, 실시예에 따른 한천은 비교예에 비해 명도가 높아 탈색 과정에서 표백제의 사용을 줄일 수 있어 유리하다.

[0088] **시험예 3: 물리적 특성**

[0089] **3-1: 겔 강도 및 점도**

[0090] 실시예에 따른 한천의 상업용 식품 등급 한천으로서의 적합성을 평가하기 위해 겔 강도 및 점도를 측정한 후 대조군 및 비교예에 따른 한천과 비교하여 도 3에 나타내었다. 참고로, 겔 강도 및 점도는 겔 상 한천의 물리적 특성을 평가하기 위한 주요 지표이다. 글로벌 한천 산업에서는 주로 높은 겔 강도를 요구하는 반면, 식품 산업에서는 낮은 겔 강도가 선호된다(Pereira-Pacheco *et al.*, 2007). 겔 강도의 향상은 황산염 함량 감소 및 3,6-무수갈락토오스 함량 증가와 밀접한 관련이 있다(Sasuga *et al.*, 2017).

[0091] 상기 겔 강도는 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 분말상 한천을 각각 증류수에 1.5 중량%로 혼합하고 4 ℃에서 밤새 보관한 후 물성측정기(Compac-100II, Sun scientific, Tokyo, Japan)를 이용하여 20 ℃에서 측정하였다. 측정에 사용한 플런져(plunger)의 지름은 15 mm이고 크로스헤드(crosshead)의 속도는 1 mm/s 였고, 진입깊이는 5 mm 였다.

[0092] 상기 점도는 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 분말상 한천을 각각 증류수에 1.5 중량%로 혼합한 후 녹인 용액

을 65 ℃에서 점도계(IKA ROTAVISC lo-vi, Staufen, Germany)를 이용하여 측정하였다.

[0093] 도 3을 살펴보면, 실시예에 따른 한천(1.5 중량%)은 대조군과 매우 유사한 겔 강도 및 점도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0095] **3-2: 겔화 온도, 용융 온도 및 이수율(syneresis)**

[0096] 실시예에 따른 한천의 겔화 온도, 용융 온도 및 이수율을 측정한 후 대조군 및 비교예에 따른 한천과 비교하여 도 4에 나타내었다. 참고로, 대부분의 겔 상 식품은 시간의 경과에 따라 골격을 형성하는 겔 네트워크가 수축하여 유리수가 빠져나오게 된다. 겔의 수분 보유 능력은 저장 기간과 같은 요인에 지대한 영향을 받으며 결합하지 못한 수분이 내부 조직의 수축에 의해 외부로 빠져나가는 이수율이 높아지면 식품의 안전성이 저하될 수 있다. 이러한 이수현상(syneresis)은 예를 들어 전분의 노화 현상을 유발하며, 제품이 딱딱해지고 부피가 감소하는 등의 문제점을 발생시키므로 제품의 품질 평가에 중요하다.

[0097] 상기 겔화 온도는 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 분말상 한천을 각각 증류수에 1.5 중량%로 혼합한 후 가열하여 녹인 뜨거운 용액을 외경 1.5cm x 높이 13cm 캡튜브에 10 mL씩 분주하고 상온에서 점차 식혀 시료의 표면에 3 mm 직경의 유리구슬을 떨어뜨리고 표면에 고정되어 움직이지 않을 때의 온도를 측정하였다.

[0098] 상기 용융 온도는 겔화 온도 측정에 사용된 시료를 상온에서 1시간 동안 방치하여 완전히 굳힌 다음, 직경 5 mm의 쇠구슬을 시료의 표면에 부착시킨 후 항온수조(water bath)에서 1 ℃/1 min 속도로 50 ℃에서 100 ℃까지 가온하여 쇠구슬이 바닥으로 떨어지는 시점에 용융 온도를 측정하였다.

[0099] 상기 이수율은 1.5중량% 한천 용액(30 ml)을 원심분리기 튜브에 붓고 무게를 잰 다음(S_1), 상온에서 2시간 가량 겔화시킨 후, 원심분리기 튜브를 24시간 동안 방치하여 원심분리기(Supra R22, Hanil, Gimpo, Korea)를 사용하여 4000 rpm에서 30분간 원심분리하여 겔과 물을 분리하고, 물을 제거한 원심분리기 튜브의 무게를 재측정(S_0)한 후 하기 식 1을 이용하여 이수율을 계산하였다.

[0100] [식 1]

[0101] 이수율(%) = [S_1 (g) - S_0 (g)) / S_1 (g)] × 100(%)

[0102] 도 4를 살펴보면, 실시예에 따른 한천은 대조군 및 비교예에 따른 한천에 비하여 이수율이 낮은 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예에 따른 한천의 이수율은 1.36±0.21%로 가장 낮았으며, 대조군은 1.70±0.26%, 비교예는 1.61±0.28%로 나타났다.

[0103] 이러한 결과로부터, 실시예에 따른 한천이 다른 군에 비하여 겔의 조직 내에 더 많은 수분을 결합할 수 있는 강력한 겔 네트워크를 형성한다고 예측할 수 있다.

[0105] **시험예 4: 화학적 특성**

[0106] 실시예에 따라 제조된 한천의 화학적 특성을 대조군 및 비교예에 따른 한천 과 비교하여 하기 표 2 내지 표 6, 및 도 5에 나타내었다.

[0107] **4-1: 황산염 함량**

[0108] 황산염 함량은 겔 강도와 같은 물리적 특성과 음의 상관관계를 가지며, 알칼리성 용액이 황산 그룹을 제거한다고 잘 알려져 있다(Romero *et al.*, 2008).

[0109] 상기 황산염 함량은 Dodgson and Price method(1962)를 이용하여 분석을 실시하였다. 상기 실시예, 대조군 및 비교예에 따른 분말상 한천 15 mg에 1M HCl 10 mL을 가한 후 105 ℃에서 6시간 동안 가수분해하여 식힌 후 그 용액을 원심분리기를 이용하여 4000 rpm에서 30 min 동안 원심분리하였다. 상층부 용액 0.2 mL를 15 mL의 튜브에 넣고, 4% trichloroacetic acid 3.8 mL과 $BaCl_2$-galatin 시약(증류수 400 mL에 gelatin 2 g 넣고 용해 후 4 ℃에서 하룻밤 방치한 뒤 $BaCl_2$ 2 g을 녹인 후 2시간 방치하여 제조) 1 mL를 가한 후 voltex mixer를 이용하여 혼합하였다. 이후 흡광도를 360 nm에서 microplatereader(SpectraMax ABS Plus, Molecular Device, USA)를 사용하여 측정하였다. 검량선은 K_2SO_4를 사용하여 계산하였다.

표 3

[0110]

구분	황산염 함량(%)
대조군	1.53±0.06
실시예	1.18±0.05
비교예	0.97±0.09

[0111] 상기 표 3을 살펴보면, 실시예에 따른 한천의 황산염 함량이 대조군에 비해 더 낮은 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0113] **4-2: 3,6-무수갈락토스 함량**

[0114] 한천의 상업적 가치는 아가로오스의 함량 및 겔화 특성에 의해 좌우된다. 구체적으로, 3,6-무수갈락토스 및 β-D-갈락토스의 당화 결합을 통해 연결된 겔 형성 능력이 우수한 아가로오스와, 황산기, 피루브산, D-glucuronic acid와 결합한 겔 형성 능력이 저조한 산성의 아가로펙틴(poor gelling ability)은 음의 상관관계를 가지는 것으로 잘 알려져 있다(Bertasa *et al.*, 2020). 상기 3,6-무수갈락토스는 한천의 겔화 능력을 강화시킬 수 있다(Freile-Pelegrin and Murano, 2005).

[0115] 상기 3,6-무수갈락토스 함량을 구하기 위해, 한천 용액(1 mg/ml) 0.6 ml와 증류수 0.6 ml를 혼합하여 얼음 수조에 담그고, 3분 후 레조르시놀 시약 (1.5 mg/ml 농도의 레조르시놀 용액 9 ml, 냉각된 0.04% 아세트알데히드 용액 2 ml 및 12 M의 HCl 200 ml를 혼합한 용액) 3 ml를 첨가하고, 혼합기(voltex mixer)를 이용하여 강렬하게 흔든 후 5분간 상온에서 반응시켰다. 이후, 80 ℃로 설정된 항온수조에서 10분간 배양하고 얼음 수조에서 5분간 식힌 다음 15분 이내에 microplatereader(SpectraMax ABS Plus, Molecular Device, USA)를 이용하여 554 nm에서 흡광도를 측정하였다.

표 4

[0116]

구분	3,6-무수갈락토스 함량(%)
대조군	40.75±1.25
실시예	34.28±1.05
비교예	35.52±2.38

[0117] 상기 표 4를 살펴보면, 실시예에 따른 한천의 3,6-무수갈락토스 함량은 비교예와 유의한 차이는 없었다. 한편 대조군인 상용 한천은 3,6-무수갈락토스 함량이 실시예 및 비교예에 비해 높은 것으로 나타났다.

[0119] **4-3: 아가로오스/아가로펙틴 조성비**

[0120] 일반적으로 한천은 70%의 아가로오스와 30%의 아가로펙틴(Recalde *et al.*, 2016)으로 구성되어 있으며, 실시예의 방법에 의해 어떻게 변화하는지 알아보기 위해, 아가로오스/아가로펙틴 조성비를 측정하였다.

[0121] 먼저, 상기 아가로오스의 함량을 구하기 위해, 한천 분말 10 g을 DMSO 200 ml에 용해하여 80 ℃에서 2시간동안 교반하였다. 그런 다음 상기 혼합물을 4000 rpm에서 30분간 원심분리하여 상등액과 잔류물로 분리시킨 후 상층액을 소량의 DMSO로 4회 세척하고, 비커에 수집하였다. 이후, 시료의 3배 부피의 아세톤을 신속히 첨가하여 형성된 백색 고체를 18시간 동안 침전시킨 다음 감압 여과하여 고형물을 분리하여 수득하였고, 수득한 백색의 고형물을 16시간 동안 50 ℃에서 열풍건조하여 건조된 백색의 아가로오스를 수득하였다.

[0122] 상기 아가로펙틴의 함량을 구하기 위해 상기 아가로오스의 수득 과정 중 얻어지는 잔류물을 이용하였다. 상기 잔류물에 대하여 상기 아가로오스를 수득하는 방법과 동일한 방법을 수행하여 건조된 황색의 아가로펙틴을 수득하였다.

[0123] 이후, 상기 수득된 아가로오스 및 아가로펙틴의 무게를 각각 측정하여 아가로오스/아가로펙틴의 조성비를 계산하였다.

표 5

[0124]

구분	아가로오스/아가로펙틴 조성비
대조군	78 : 22
실시예	69 : 31
비교예	74 : 26

[0125] 상기 표 5를 살펴보면, 실시예 및 비교예에 따른 한천은 겔 형성 능력이 우수한 아가로오스의 비율이 상기 일반적인 비율(70%)와 유사한 것을 확인할 수 있다. 한편, 대조군인 상용 한천은 아가로오스의 비율이 78%로 나타나 더욱 높은 품질을 나타내었다.

[0127] **4-4: 총 탄수화물 함량**

[0128] 대조군, 비교예 및 실시예에 따른 한천의 총 탄수화물 함량은 6.25 mg/10 ml의 한천 용액 50 ㎕를 진한 황산 150 ㎕와 혼합하고, 5% 페놀 수용액 30 ㎕와 혼합한 후 60 ℃에서 1시간 동안 배양한 후, microplatereader(SpectraMax ABS Plus, Molecular Device, USA)를 이용하여 490 nm에서 흡광도를 측정하였다.

표 6

[0129]

구분	총 탄수화물 함량(%)
대조군	56.98±5.81
실시예	62.08±4.42
비교예	69.46±6.35

[0130] 상기 표 6을 살펴보면, 실시예 및 비교예에 따른 한천이 대조군에 비해 더욱 높은 총 탄수화물 함량을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0132] **4-5: 수분 및 회분 함량**

[0133] 상기 대조군, 비교예 및 실시예에 따른 한천의 수분 함량은 한천 분말(M_1) 1 g을 105 ℃의 오븐에서 16시간 동안 건조한 한천 분말(M_0)의 건조 전후 무게를 이용하여 측정하였으며, 구체적으로 다음 식을 이용하여 계산하였다.

[0134] 수분 함량(%) = $M_1 - M_0/M_1$.

[0135] 대조군, 비교예 및 실시예에 따른 한천의 회분 함량은 한천 분말(A_1) 3 g을 600 ℃에서 3시간 동안 회화시키고 최종 무게(A_0)를 측정하였으며, 구체적으로 다음 식을 이용하여 계산하였다.

[0136] 회분 함량(%) = $A_1 - A_0/A_1$.

표 7

[0137]

구분	수분 함량(%)	회분 함량(%)
대조군	11.10±0.17	3.40±0.03
실시예	7.55±0.18	4.61±0.13
비교예	8.67±0.10	3.53±0.09

[0138] 상기 표 7을 살펴보면, 수분 함량은 대조군, 비교예 및 실시예의 한천 순으로 높았으며, 각 그룹간의 유의적 차이가 있었다. 반면, 회분 함량은 실시예의 한천이 비교예 및 대조군에 비해 높았지만, 한천의 회분 함량에 대한 국제 표준(최대 6.5% 이하)에 허용되는 수준이다.

[0140] **4-6: 미세구조 분석**

[0141] 대조군, 실시예 및 비교예에 따른 겔 상 한천 절단면의 미세구조를 SEM으로 관찰한 이미지를 도 5에 나타내었다.

[0142] 한천 겔의 미세구조는 탈황으로 낮아진 황산염 함량에 의해 다당류 사슬이 더 잘 발달할 수 있으며, 기공이 작고 촘촘한 구조일수록 겔 강도와 양의 상관관계를 보인다 (Yarnpakdee et al., 2015; Physico-chemical and gel properties of agar from Gracilaria tenuistipitata from the lake of Songkhla, Thailand).

[0143] 도 5를 살펴보면, 모든 겔 상 한천의 절단면에서 동결된 수분이 승화되면서 다공성 구조를 나타내었다(Xia et al., 2014; The physicochemical property characterization of agar acetate). 또한, 150배율의 이미지에서 관찰할 수 있듯이 대조군보다 높은 겔 강도를 나타내는 비교예에 따른 한천은 대조군보다 촘촘하고 체계적인 기공 구조를 나타내었다. 또한 대조군과 유사한 겔 강도를 나타낸 실시예에 따른 한천은 예상대로 비교예에 따른 한천에 비해 기공의 수가 적었으나, 대조군인 상업 한천과 비교할 때 기공의 크기와 밀도가 유사한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 기공벽의 매끄러운 정도를 관찰하기 위해 촬영된 500 또는 1000배율 이미지에서, 대조군인 상업 한천은 실시예에 따른 한천과 비교예에 따른 한천보다 더욱 매끄러운 기공벽이 형성되어 있는 것을 확인하였으며, 실시예에 따른 한천은 추후 정제 및 순도에 관한 보완 연구를 통해 더욱 높은 품질의 한천의 제조가 가능할 것으로 여겨진다.

[0145] 상기 결과들을 종합하면, 종래의 알칼리 전처리 공정을 수행하는 한천 제조방법에 따르면 알칼리성 폐수와 함께 식품으로 사용하기 부적합한 부산물(P1-B1)이 발생하는 반면, 본 발명의 에탄올 전처리 공정을 수행하는 한천 제조방법에 따르면 알칼리성 폐수가 발생하지 않음은 물론이고, 건강기능식품으로 개발이 가능한 부산물(P2-B1)이 발생하게 되므로 친환경적이다.

[0146] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 한천은 종래의 알칼리 전처리 공정을 수행하는 방법으로 제조된 한천에 비해 밝기와 투명도가 상업용 한천에 가까워 시각적 품질이 더욱 우수하다.

[0147] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 한천은 종래의 알칼리 전처리 공정을 수행하는 방법으로 제조된 한천에 비해 겔 강도가 상업용 한천에 더욱 가까워 물리적 품질이 더욱 우수하다.

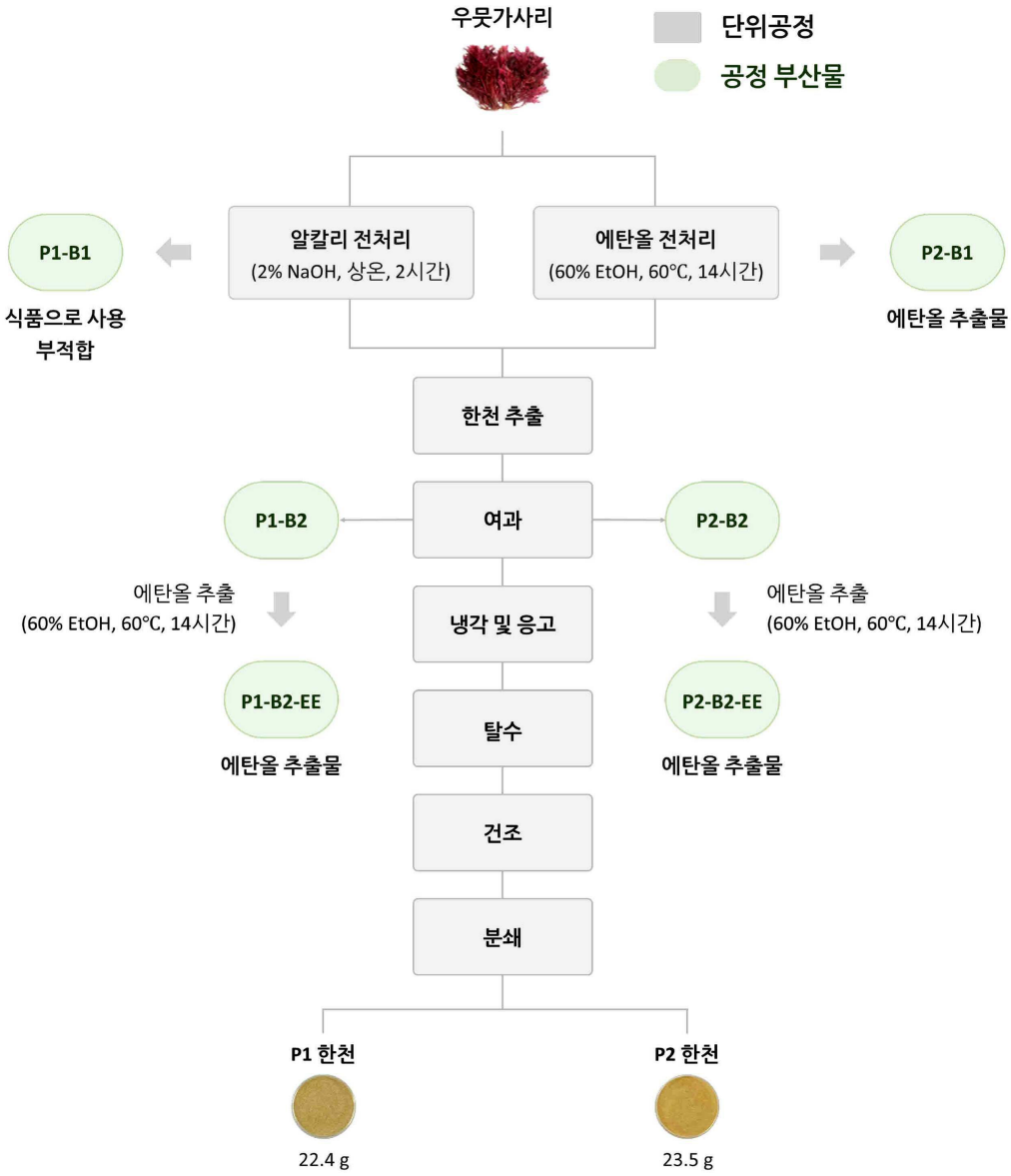
[0148] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 한천은 종래의 알칼리 전처리 공정을 수행하는 방법으로 제조된 한천 및 상업용 한천에 비해 저장 시간 경과에 따른 이수율이 낮은 장점이 있다.

[0149] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 한천은 황산염 함량이 상업용 한천보다 낮은 것으로 나타나, 겔의 품질이 우수한 것을 알 수 있다.

[0151] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한, 첨부된 청구범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

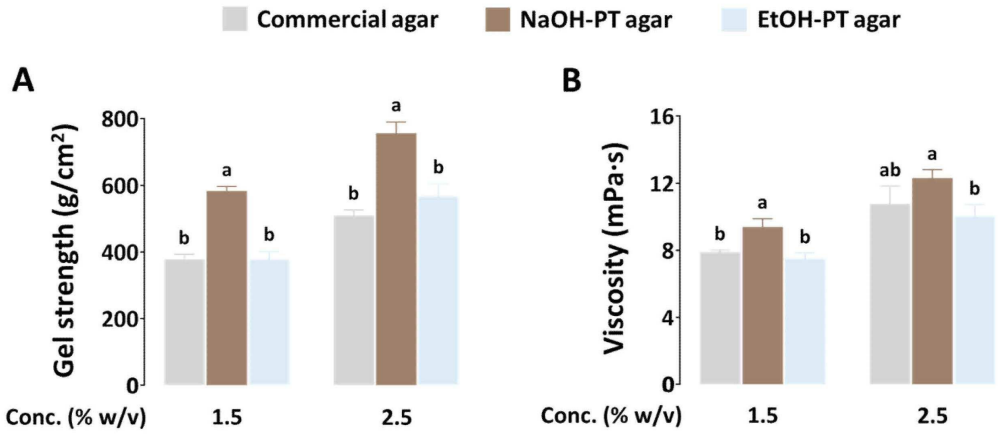
도면1


우뭇가사리
단위공정
공정 부산물
알칼리 전처리
(2% NaOH, 상온, 2시간)
에탄올 전처리
(60% EtOH, 60℃, 14시간)
P1-B1
식품으로 사용
부적합
P2-B1
에탄올 추출물
한천 추출
여과
P1-B2
P2-B2
에탄올 추출
(60% EtOH, 60℃, 14시간)
에탄올 추출
(60% EtOH, 60℃, 14시간)
냉각 및 응고
P1-B2-EE
에탄올 추출물
P2-B2-EE
에탄올 추출물
탈수
건조
분쇄
P1 한천
22.4 g
P2 한천
23.5 g

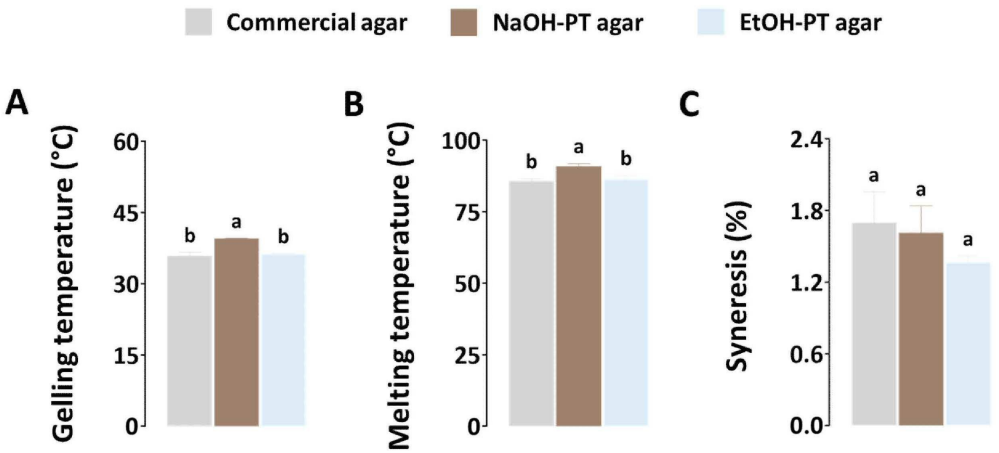
도면2

구분	대조군	비교예	실시예
Agar powder			
Agar gel			

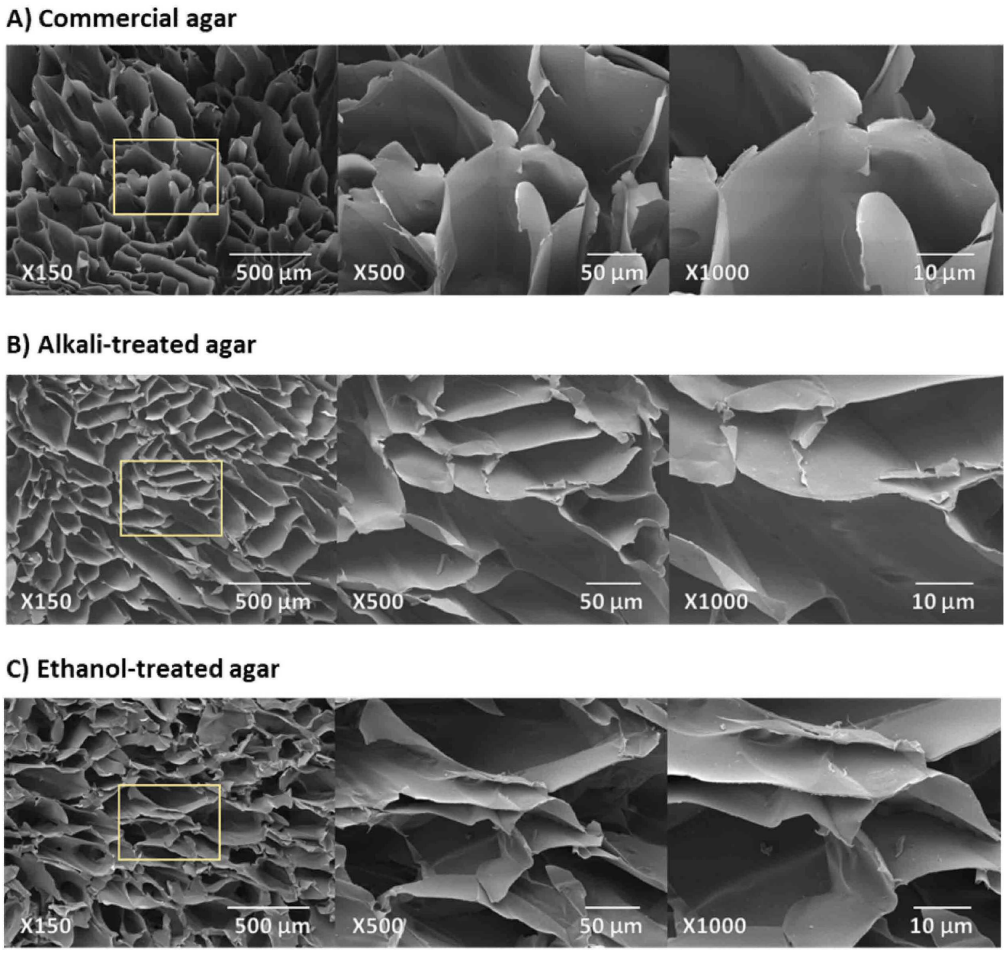
도면3



도면4



도면5


A) Commercial agar
X150
500 μm
X500
50 μm
X1000
10 μm
B) Alkali-treated agar
X150
500 μm
X500
50 μm
X1000
10 μm
C) Ethanol-treated agar
X150
500 μm
X500
50 μm
X1000
10 μm