

海藻類色素의 食用化에 關한 研究

— 乾燥감태 着色成分의 抽出과 利用性에 대하여 —

姜 永 周

Studies on Utilization of Algal Pigments as Color Modifier

— On Utilization and Extraction of Pigments
from Dried Brown Algal, *Ecklonia cava* —

Yeung-joo Kang

Summary

The extraction mode of pigments from dried brown algae, *Ecklonia cava*, is dependent upon the extraction time, temperature, and pH of extraction solvents. Among the extracting solvents examined, water at pH 4-5 and 60% methanol by heating appeared effective in extracting the pigments from dried brown algae. The extracted pigments amounted to about 10% of sample as dry basis.

At lower concentrations than 0.05% solution, the extracted pigments are reddish brown and tasteless. The pigments are black in color and astringent in taste at higher concentrations. The pigments are soluble in polar solvents such as water, alcohols, acetone and ethylacetate, and insoluble in chloroform, benzene and carbon tetrachloride. The pigments show tannin-like natures from their astringent taste and precipitation reaction.

緒 論

褐藻類中 감태, 곤피, 다시마, 뭇등은 乾燥에 의하여 外觀이 黑色으로 變化되고 이 着色成分은 알긴酸 抽出時 또는 水處理時 溶出되며 濃도에 따라 黑色→赤褐色→黃色을 나타내게 된다.

이들 褐藻類의 黑褐色色素成分에 관한 研究는 kylin (1912)에 의하여 藻体内의 physodes組織內에 多量으로 蓄積되어 있으며 tannin類似物質의 酸化生成物로써 死後生成物質이라 생각하였으며 高橋(1931)에 의하여 polyphenol性 物質이며 phlobaphene樣 物質이라 하였고 Cgino(1957)는 生試料에서 分離된 tannin性 物質이 死後 酸化된 것으로 추측하였다. 그리고 海水

中 黃色有機物質 및 海藻培養液의 着色物質은 이들 褐藻類의 polyphenol性 物質에 의한 것이라고 報告되고 있다. (Fogg, 1958; Yentsch, Reichert, 1961; Craigie, McLachlan, 1964; Sieburth, Jensen, 1968).

그후 Ragan, Craigie(1975), Ragan, Jensen (1980)등에 의하여 褐藻類의 physodes組織內의 polyphenol性 物質은 phloroglucinol(1, 3, 5-trihydroxyphenol)을 含有하는 誘導體 또는 polymer로 報告하고 있다.

이에 따라 本研究에서는 이들 物質의 酸化物로 생각되고 알긴酸 製造時 廢棄物의 主要成分인 乾燥감태의 着色成分을 利用하고자 抽出方法 및 抽出物의 性

(* 이 研究는 1980年度 文敎部 學術研究 助成費에 의한것임)

質 등에 대하여 報告하고자 한다.

材料 및 實驗方法

1. 材 料

試料로 사용한 감태(*Ecklonia cava* Kjellman)는 1980年 5月 서귀포, 보목리 海岸에서 採集하여 狹雜物을 除去한 後 海水로 洗滌한 다음 日乾하였다. 乾燥物은 0.5cm~1cm 크기로 細切하여 試料로 하였다.

2. 實驗方法

1) 抽出方法: 試料 5g을 精秤하여 三角후라스크에 넣고 試料 表面의 糖 등을 除去하기 위해서 蒸溜水로 빠르게 2回 洗滌한 後 各 溶媒 100ml씩 2回 沸騰시키면서 30分씩 抽出하였다. 最適 抽出條件을 찾기 위해서 溶媒의 種類, 濃度, pH, 時間 및 溫度 등을 變化시켜 抽出量을 測定하였다.

2) 抽出物의 定量: 抽出物을 여과하고 減壓下에서 溶媒를 除去하고 chloroform으로 2回以上 洗滌하여 chlorophyll과 carotenoid色素를 除去한 다음 蒸溜水로 定容하고 Vanillin-黃酸法(中林 *et al.*, 1968)에 따라 500nm에서 定量하였으며 檢量曲線은 Fig. 1과 같다.

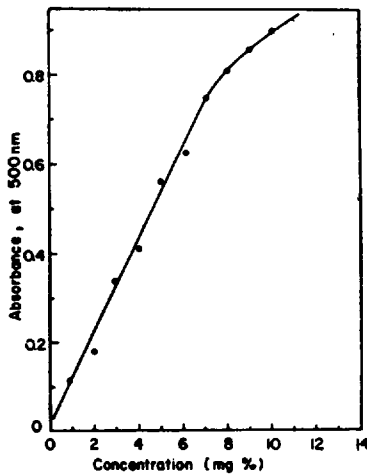


Fig 1. Standard curve for determining pigments extracted from dried brown algae.

3) 標準物質의 調製: 60% acetone 抽出液 200ml를

硅藻土를 通하여 여과하고 減壓下에 acetone을 除去한 後 chloroform을 2回以上 加하여 洗滌하고 減壓下에서 殘存 chloroform을 완전히 除去한 다음 ethyl ether을 加하여 轉溶되는 色素成分을 모아 ethyl ether을 완전히 除去한 後 생긴 赤褐色粉末을 標準物質로 사용하였다.

4) 抽出物의 化學的 性質: 利用性을 찾기 위하여 各 溶媒에 대한 溶解性을 測定하고 中林 *et al.*(1968)에 따라 沈澱反應을 實驗하였다.

5) 抽出色素의 耐光性, 耐熱性 測定: 着色劑로서 씨의 適合性을 알자기 위해서 耐光性은 紫外線燈을 이용하여 50cm거리에서 0.05% 溶液 50ml씩을 petri-dish(Ø10cm)에 넣고 뚜껑을 덮지않고 直接照射하여 時間 및 pH에 따른 差異를 350nm에서 O.D를 測定하여 比較하였으며 耐熱性은 100°C 加熱時 變化를 같은 方法으로 測定 比較하였다.

6) 糖 및 蛋白質과의 反應性: 0.05% 色素 溶液에 市販 雪糖 5%, 10%, 15%, 20% 및 培地用 peptone 1%, 2%, 3%를 各 各 添加하여 添加時反應 및 加熱時 350nm에서 O.D의 變化 및 反應性을 目測하였다.

結果 및 考察

1. 着色成分의 抽出

着色成分의 抽出量에 대한 抽出溶媒의 種類, 時間, 濃度 및 pH 등에 따른 差異는 Fig. 2와 Table. 1과

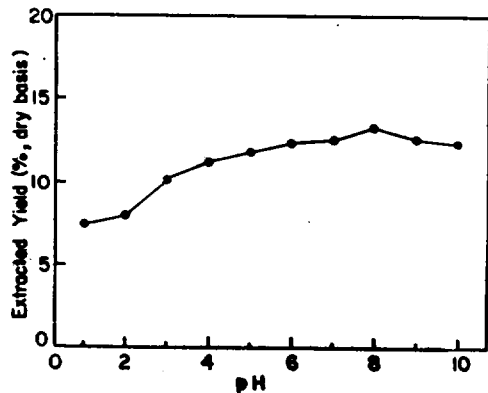


Fig 2. The amounts of extracted pigments from dried brown algal, *Ecklonia cava*, by various pH of water.

Table 1. The amounts of extracted pigments from dried brown algae, *Ecklonia cava*, by various solvents(% , dry basis)

%	solvent	A				B			
		Water	Methanol	Ethanol	Acetone	Water	Methanol	Ethanol	Acetone
		11.8				8.8			
60%		—	12.2	9.8	9.7	—	12.5	10.7	11.8
80%		—	10.5	8.8	9.1	—	11.2	10.1	11.2

A : Boiling for 30 min., B : Leaving for 48 hrs at room temperature.

같으며 pH가 增加할수록 抽出率도 增加하고 pH 2와 3에서 增加幅이 가장 크며 그 이상에서는 pH 8까지 완만한 增加를 보이고 있다. 그리고 溶媒의 差異는 크지 않았으나 methanol이 좋은 것으로 나타났으며 濃度에 따른 差異는 80%보다 60%가 좋은 效果를 나타내었으며 抽出溫度에 따른 差異는 크지 않은 것으로 생각된다. 따라서 이 着色成分이 抽出은 알긴酸의 同時抽出을 피하기 위하여 pH4~5에서 抽出하는 것이 좋을 것으로 생각되며 濃縮을 必要로 하는 경우에는 methanol 60% 加熱抽出이 좋은 效果를 가져올 것으로 기대된다.

2. 抽出物의 一般의 性質

抽出物의 溶解性 및 沈澱反應의 結果는 Table. 2와 같다. 溶解性에 있어서 Cgino(1957)에 의하여 Ethyl ether에 不溶性인 것으로 發表하고 있으나 물 또는 다른 溶媒로 抽出液에 chloroform으로 chlorophyll 및 carotenoid系 色素를 완전히 除去한 後에 Ethyl ether에 轉容되는 色素가 있었으며 濃度에 따라 黃色에서 赤褐色을 띠고 Vanillin--黃酸에 赤褐色으로 $K_3Fe(CN)_6$ --鐵明礬混液에 對하여 靑色으로 變化하기 때문에 tannin과 같은 呈色反應을 나타내며(中林, 1968) 이와 같은 反應은 다른 抽出割合에서도 같은 結果를 나타내었다. 이러한 結果에 따라 이 着色物質이 Ethyl ether에 全部는 아니나 部分的으로 溶解되는 成分을 가지고 있다는 것을 알 수 있으며 이러한 性質은 Buthanol, Amyl alcohol, Ethyl acetate에도 같은 結果를 나타내었다. 그리고 無極性 有機溶媒인 Benzene, Chloroform, CCl_4 등에는 全然 溶解性이 없었다. 그리고 이들 물질이 UV에서

Table 2. Chemical properties of extracted pigments from dried brown algae, *Ecklonia cava*.

reagents	solubility* or reactions
Water	4
Methanol	3
Ethanol	3
Buthanol	2
Amyl alcohol	2
Acetone	3
Ethyl ether	2
Ethyl acetate	2
Chloroform	1
Benzene	1
CCl_4	1
$FeCl_3$ (1% soln)	greenish black ppt.
HCl-Mg or Zn	negative
Lead acetate	reddish brown ppt.
Gelatin	milky ppt.
HCl and formalin	mostly brown ppt.

* 4 : Very soluble, 3 : Soluble, 2 : partially soluble, 1 : insoluble.

最大吸收 peak는 260nm에서 있었으며 可示領域에서 吸收 peak는 存在하지 않았으며 波長이 增加함에 따라 比例적으로 O.D가 減少하였으며 같은 濃度의 溶液도 pH에 따라 O.D가 變化하였다. (Fig. 3) 沈澱反應에서는 tannin과 類似한 性質을 나타내었으며 0.5% 溶液은 黑褐色으로 상당한 滋味를 나타내었으나

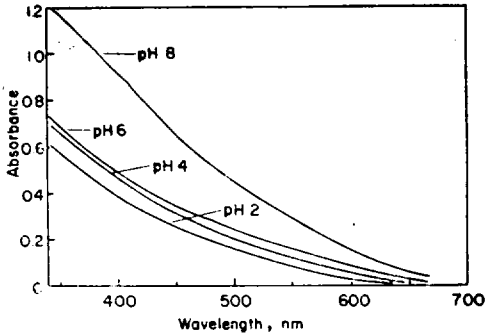


Fig 3. Absorption spectra of extracted pigments by various pH.

0.05% 溶液은 거의 滋味가 없었으며 赤褐色을 나타내었다.

3. 抽出色素의 耐熱性 및 耐光性

抽出色素 0.05% 水溶液을 室溫에서 紫外線으로 直接照射한 경우와 100°C로 加熱한 경우 O.D의 變化는 Fig. 4와 같다. 耐光性은 pH에 關係없이 상당히 安定한 것으로 나타났으며 加熱에 의해서는 상당히 O.D

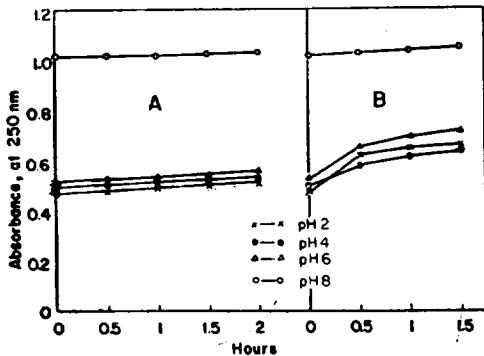


Fig 4. Stability of 0.05% solutions of extracted pigments under UV light (A) and heating at 100°C(B).

가 增加하는 것으로 나타났다. 이와같은 加熱에 따른 色의 深化에 대하여서는 좀더 그 原因에 대한 研究가 必要할 것으로 생각된다.

4. 糖 및 蛋白質과의 反應性

色素抽出液에 糖을 添加한 경우에 어떤 反應性은 나타나지 않았으며 添加溶液을 加熱時 O.D의 變化를 測定한 結果 Fig. 4에서 얻어진 것과 같은 結果를 얻었으며 이로 보아 糖과는 큰 反應性이 없다고 생각된다. 그러나 peptone溶液을 添加時 1%와 3%에서는 色澤이 다소 어두어지는 것 뿐이었으나 3% 添加時는 바로 色素成分과 peptone과의 沈澱이 形成되었다. 따라서 이 色素抽出物은 蛋白質 含量이 3% 以上인 食品에는 食品 着色劑로 使用할 수 없으며 0.05% 以上의 濃度에서는 色澤의 鮮明度가 低下할 뿐만 아니라 滋味를 나타내어 使用에 不適當한 것으로 나타났다.

그리고 이 色素抽出物의 食品 着色劑로써 利用을 위해서는 安全性 등에 좀더 세밀한 研究, 檢討가 必要할 것으로 생각되며 그의 蛋白質 沈澱劑 또는 重金屬 除去劑 등으로 開發이 可能할 것으로 생각된다.

摘 要

乾燥상태의 着色成分을 食品用 着色劑로 利用하기 위하여 抽出條件, 溶解性, 耐熱 및 耐光性과 食品成分과의 反應性 등에 대하여 檢討한 結果는 다음과 같다.

1. 抽出은 pH4 또는 5에서 물 또는 60% Methanol, 加熱抽出이 좋으며 色素成分 平均 含量은 10% 정도였다.
2. 極性 溶媒에는 比較的 잘 溶解되며 tannin性 性質을 많이 가지고 있었다.
3. 耐光性 및 耐熱性을 良好하며 加熱에 의하여 色澤이 深化되는 傾向이 있다.
4. 0.05% 以上에서는 滋味가 있고 色澤이 鮮明度가 좋지 않다.
5. 0.05% 濃度에서 peptone 2% 以上 添加時 沈澱을 形成한다.

参 考 文 獻

- Craige, J. S. & J. McLachlan, 1964. Excretion of coloured ultraviolet-absorbing substances by marine algae, *Can. J. Bot.*, Vol. 42, 23.
- Fogg, G. E., 1958. Extracellular products in pure cultures of a brown alga. *Nature*, London, 181, 789.
- Kylin, H. 1912. Biologische Analyse des Meerwassers. *K. fysiogr. Sällsk. Lund Förh.*, 11, 217.
- 中林敏郎, 1968. 果實およびそ菜類のタンニン成分. *日食工誌*, 15, 73.
- 中林敏郎, 1969. 植物性色素の變色. 食品の變色とその化學. 光琳書院, 64.
- Ogino, C. & Y. Taki, 1957. Studies on the tannin of brown algal, *Sargassum ringgoldianum* Harv. *J. Tokyo Univ. of Fisheries*, 43, 1.
- Ragan, M. A. & J. S. Craigie, 1975. Physodes and the phenolic compounds of brown algae. *Can. J. Biochem*, 54, 66.
- Ragan, M. A. & J. S. Craigie, 1980. Quantitative Studies on brown algal phenols. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, 46, 231.
- Sieburth, J. McN. & A. Jensen, 1968. Studies on algal substances in the sea. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, 2, 174.
- 高橋武雄, 1931. かざめの黒褐色色素に就て(第三報) *東工試*, 26, 1.