

알긴산의 抽出收率 및 粘性에 미치는 방사선의 영향

梁 在 昇 · 李 瑞 來
韓國原子力研究所 環境化學研究室
(1977년 5월 9일 수리)

Effects of Ionizing Radiation on the Extraction Yield and Viscosity of Alginate

by

Jae-Seung Yang and Su-Rae Lee

Environmental Chemistry Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul

(Received May 9, 1977)

Abstract

A seaweed *Ecklonia cava* from Jeju island was irradiated with 0.1~6 Mrad of gamma-rays and the yield and viscosity characteristics of alginates from it were examined. Irradiation below 1 Mrad dose brought about a 70% increase in the yield while higher doses caused slight decreases. Viscosity behavior of alginates below 0.5 Mrad dose was not altered while the viscosity decreased markedly above 1 Mrad dose, likely due to the depolymerization.

서 론

알긴산은 미역, 갈참등의 褐藻類 細胞膜을 구성하는 주성분으로 β -1,4-D-mannuronic acid와 β -1,4-L-guluronic acid로 된 hetero-polysaccharide⁽¹⁾이며, 그의 粘性에 의하여 식품, 섬유, 의약품등의 제조분야에 널리 사용되는 동시에⁽²⁾ 최근에는 用水처리등 公害방지체로서 새로운 용도가 개척되고 있다.^(3,4)

알긴산은 原藻의 종류, 채집시기, 생육정도, 藻體部位, 前處理방법 및 抽出工程등에 따라 收率과 物理的 성질이 다른데^(5,6) 수율증대와 품질향상의 면에서 抽出工程은 특히 중요하다.⁽⁷⁾ 국내에서는 이등⁽⁶⁻⁷⁾에 의하여 알긴산에 관한 연구가 수행되었으며 연간 200톤의 알긴산이 공업적으로 생산되고 있다. 한편 고분자 화합물에 대한 방사선 처리의 이용연구가 많은데 비하여 海藻多糖類의 照射 영향에 관한 보고는 매우 제한되어 있다.⁽⁸⁻¹⁰⁾ 그러나 이들 보고에 의하면 原藻의 감마線 照射에 의하여 알긴산의 추출수율 증대의 가능성이 示

唆된 바 있다.

본 연구는 알긴산 原藻인 갈참에 감마선을 照射하여 알긴산의 收率증대와 아울러 glycoside 결합의 開裂에 기인되는 것으로 예상되는 이화학적 성질의 변화를 알아 보기 위하여 착수되었으며 이에 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

1. 試料

알긴산 原藻는 1974년 9월 濟州市에서 채취한 갈참 (*Ecklonia cava* Kjellman)를 수세하여 헝겍물을 제거하고 풍건시킨 다음 2~3 cm 정도로 절단하여 사용하였으며 알긴산 표준품은 한국해조가공 주식회사 제품인 공업용을 사용하였다.

2. 原藻의 감마선 처리

原藻는 당 연구소의 BNL's Shipboard irradiator (12,000 Ci ⁶⁰Co)를 이용하여 線量率 0.5 Mrad/hr에서 여러 선량을 照射하였다.

3. 알긴산의 추출법

既報⁹⁾에 준하여 다음과 같이 실시하였다. 즉 500 ml의 삼각 후라스크에 절단한 原藻 5g과 묽은 황산용액 (pH 1.8) 250 ml를 넣고 진탕기(110 strokes/min at 3 cm stroke length)에서 한시간 진탕한 후 세척액을 傾瀉에 의하여 제거하였다. 잔사에는 2% Na₂CO₃용액 300 ml를 가하여 50°C의 진탕기에서 60분간 진탕하여 다당류를 추출하고 傾瀉여과 하였으며 잔사는 버렸다. 알긴산의 추출수율을 얻기 위해서는 여과액을 알긴산의 농도에 따라 적당히 희석한 후 2ml를 취하여 carbazole color reaction으로 물색시키고 알긴산 표준품에서 얻은 표준곡선으로 부터 농도를 계산하였다.

한편 여과액 일정량(200 ml 정도)을 취하여 이에 同量의 용업용 methanol을 가하여 얻어지는 침전을 원심분리 후 건조하여 평량하므로써 沈澱收率을 계산하였다.

4. 알긴산의 重合度 측정

Fleury등의 방법에 따른 periodate 산화법을 사용하였다.⁽¹¹⁻¹⁴⁾ 즉 시료 1g을 50 ml의 증류수에 가열 용해하고 5°C이하로 냉각한 다음 0.01M sodium metaperiodate 50 ml를 가하여 냉각고에 보관하였다. 계속하여 미리 준비한 중탄산소오다(시약 1급) 1g을 함유하는 100 ml 삼각 후라스크에 과량의 표준 아비산소오다 용액을 가하여 위에서 준비한 peroxidation용액 10ml와 20% 옥화칼륨시약 1ml를 가한후 15분동안 방치하였다. 이에 전분 지시약을 넣고 0.1N 요오드 시약으로 적정하여 anhydrouronic acid unit 1 mole당 소비된 periodate의 mole수로 표시하였다. 포름산의 정량을 위해서는 10 ml의 periodate 반응물을 취하고 이에 ethylene glycol 1 ml를 가하여 혼든 후 실온에 10분이상 경치한 다음 0.01N 가성소오다 표준액으로 적정하였다. 중합도는 알긴산 1 mole당 末端基에서 생성되는 3 mole의 포름산과 소비된 periodate의 mole수에서 각각 계산하고 이 값을 평균하였다.

5. 알긴산의 점도 측정

일정량의 알긴산 시료를 300 ml 증류수에 용해시켜 수조중에서 rotating spindle-type인 Brookfield synelectric viscometer (Brookfield Engineering Lab.製)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 알긴산의 收率에 미치는 효과

2~3 cm 크기로 자른 감태원조의 전처리 조작으로 각각 다른 선량의 감마선을 照射한 후 알긴산을 추출한 결과는 Fig.1과 같다. 대조구의 收率이 약 10%이던 것이 조사선량이 증가함에 따라 수율도 증가하여 조사선

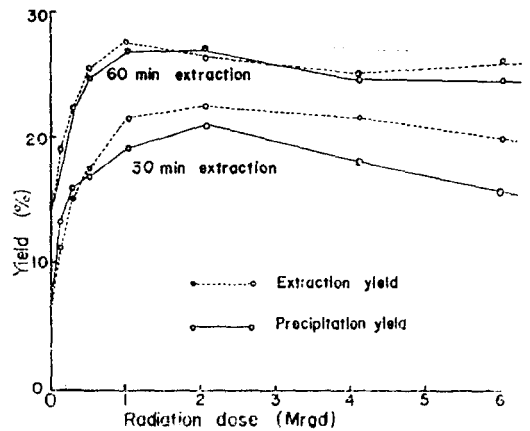


Fig. 1. Effect of γ -irradiation on the yield of alginate from seaweed (*Ecklonia cava*)

량 1 Mrad에서는 22%(추출시간 30분) 및 27%(추출시간 1시간)로 대조구의 약 1.7배로 증가하였다. 그러나 조사선량이 더 증가하면 알긴산 수율이 같거나 오히려 떨어지는 결과를 초래하였다. 특히 이러한 현상은 비색법에 의한 추출收率보다는 침전收率의 경우 뚜렷이 나타났다. 추출시간에 따른 수율증감은 큰 차이가 없었다.

이외같이 감마선 照射에 의하여 알긴산의 수율이 증가하는 것은 방사선에 의하여 原藻의 세포막이 파괴되거나 軟化되어 추출이 용이하게 되고 또 과량의 조사에서는 depolymerization이 일어나 유기용매에 의한 沈澱性이 상실되므로써 수율의 감소가 일어난 것이 아닌가 생각된다.

2. 알긴산의 重合度 변화

알긴산 원조에 여러線量の 감마선을 照射한 후 추출한 알긴산 시료의 중합도를 알아본 결과는 Table 1과 같다. 즉 조사선량이 증가됨에 따라 처음 1.0 Mrad까지는 중합도가 대조구의 그것과 큰 차이가 없었으나 그 이상에서는 조사선량이 증가함에 따라 중합도가 현저하게 줄어들어 6 Mrad 조사구에서는 약 60의 중합도를 보였다.

이러한 결과는 높은 선량에서 알긴산의 沈澱收率이 크게 떨어진다는 현상을 잘 설명해 주고 있다.

3. 알긴산의 粘度 변화

여러 線量の 감마선으로 처리한 原藻에서 추출한 알긴산의 농도에 따른 粘度는 Fig. 2와 같다. 알긴산 1% 농도에서 대조구의 점도가 4,000 cps로 0.5 Mrad 조사구까지는 큰 차이를 보이지 않았으나 1 Mrad에서는 2,000 cps, 4 Mrad에서는 1,500 cps 그리고 6 Mrad에서는 1,000 cps로 크게 감소하였다. 이와같이 조사

Table 1. Estimation of the degree of polymerization of alginates extracted from γ -irradiated seaweed (*Ecklonia cava*) by periodate oxidation method

Radiation dose (Mrad)	IO_4^- consumed*			HCOOH produced*			Dgree of polymerization**
	Reaction time (hr)						
	48	72	96	48	72	96	
0	0.93	0.95	1.00	—	—	—	300
0.1	0.93	0.95	1.00	—	—	—	300
0.25	0.93	0.95	1.00	0.01	0.01	0.01	300
0.5	0.94	0.95	1.01	—	0.01	0.02	260
1.0	0.96	0.97	1.02	0.01	0.02	0.03	220
2.0	0.96	0.98	1.02	—	0.02	0.03	150
4.0	0.97	0.07	1.03	—	0.02	0.04	100
6.0	0.97	0.98	1.05	—	0.02	0.05	60

* Number of moles/mole of anhydrouronic acid unit

** Calculated on the assumption that 3 moles of formic acid are produced and (n+2) moles of periodate are consumed per mole of alginic acid

선량이 높을수록 점도가 감소하였는데 이는 알긴산의 중합도가 감마선 照射에 의하여 크게 작아진데 기인한

것으로 생각된다.

또한 shear stress와 shear rate 관계를 plot 해본 결과 Fig.3에서와 같이 방사선 처리구는 대조구의 그것과 shear rate가 감소되는 정도가 비슷하므로 照射의 영향으로 glycoside결합의 開裂이외의 화학반응이 없었음을 보였다. 또 shear rate와 점도와의 관계를 본 결과 Fig.4와 같이 전부 일반적인 Newtonian flow에 가까운 dilatant 성질을 보여 분산입자가 不均一함을 알 수 있

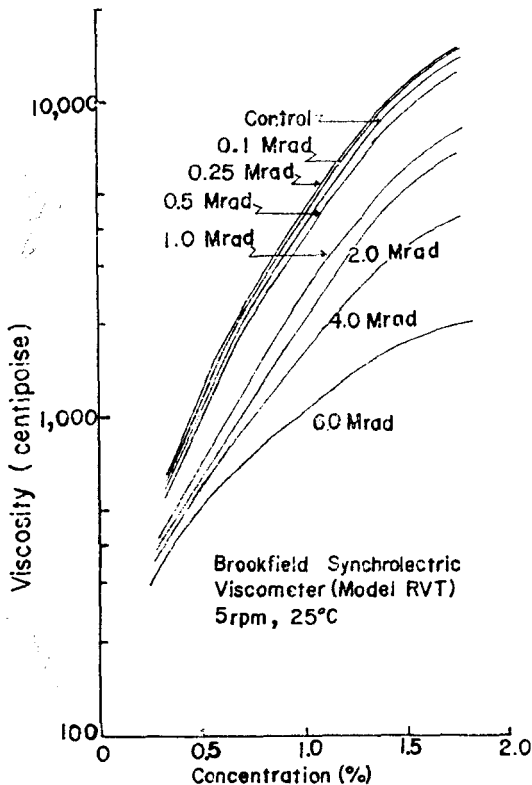


Fig. 2. Concentration-viscosity relations of alginates extracted from γ -irradiated seaweed

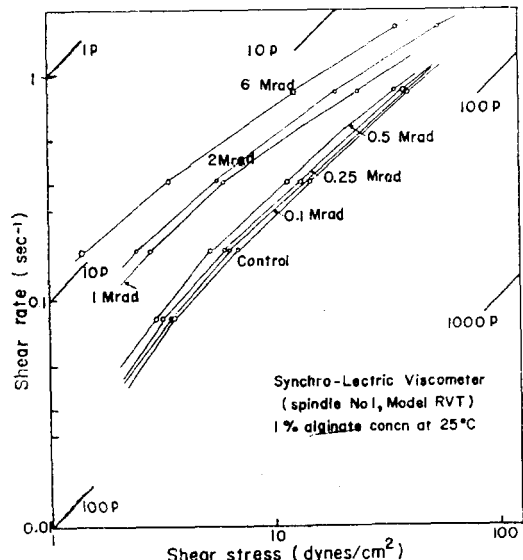


Fig. 3. Shear stress-shear rate-viscosity relations for aqueous dispersions of alginates extracted from γ -irradiated seaweed

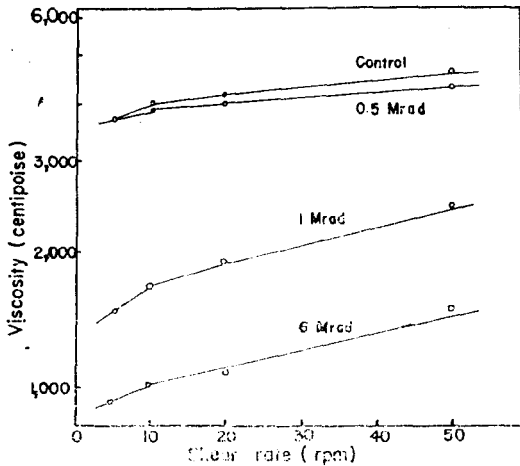


Fig. 4. Rheological types of alginates extracted from γ -irradiated seaweed (1% concn. at 25°C)

었다. 온도 변화에 따른 점도의 감소정도도 대조구와 조사구가 비슷하여 온도가 점도에 미치는 영향이 조사에 따라 불변함을 보여 주었다.

고분자 화합물의 분자량과 intrinsic viscosity와의 상관성을 규명한 예는 많다. Kraemer⁽¹⁵⁾는 high molecular polymer의 intrinsic viscosity는 분자량과 직선관계임을 시사했으며 Davis⁽¹⁶⁾는 intrinsic viscosity에 대한 $\log \eta_{sp}/C = \log[\eta] + k[\eta]C$ 와 같은 실험식을 제안하고 있다. 이 식에 의하여 알진산의 중합도를 계산한 결과는 Table 2와 같다. 대조구와 0.1, 0.25, 0.5 Mrad 조사구는 다같이 300의 중합도를 갖는데 반해 1 Mrad 및 2 Mrad 조사구는 150을 나타내고 4 Mrad 조사구는 130, 6 Mrad 조사구는 100을 보여 화학적 측정치보다

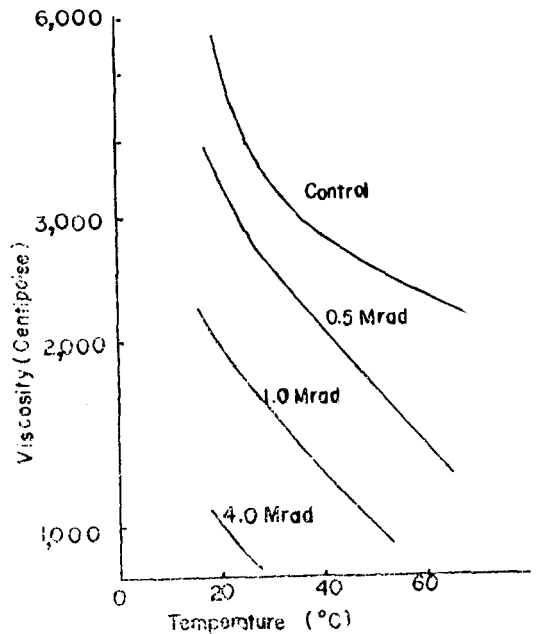


Fig. 5. Changes in the viscosity of alginates extracted from γ -irradiated seaweed with temperature(1% concn.)

약간 상이하였는데 이는 시료의 분자량이 不均一함에 기인한 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합하여 보면 原藻의 감마선 조사에 의하여 알진산의 수율은 증가하지만 과도한 조사는 depolymerization에 의한 粘度의 감소를 초래함으로써 0.5~1 Mrad 사이의 조사로 수율을 10%이상 증가시키고 점도특성에도 손상이 없는 알진산 제품을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Table 2. Estimation of the degree of polymerization of alginates extracted from γ -irradiated seaweed (*Ecklonia cava*) from viscosity data

Radiation dose (Mrad)	Intrinsic viscosity (poise) (η)	Average K value in equation*	Degree of polymerization
0	16	0.02—0.03	300
0.1	16	0.02—0.03	300
0.25	16	0.02—0.03	300
0.5	16	0.02—0.03	300
1.0	8	0.04	150
2.0	8	0.04	150
4.0	7	0.04	130
6.0	5.5	0.02	100

* Equation by Davis⁽¹⁶⁾: $\log \eta_{sp}/C = \log(\eta) + K(\eta)C$

요 약

濟州産 甘苔에 0.1~6 Mrad의 감마선을 照射후 알진酸의 추출收率과 粘度특성을 알아본 결과는 다음과 같다. 1 Mrad 이하의 감마선 조사는 대조구보다 70% 이상의 수율증가를 가져왔으며 그 이상의 감마선 조사는 오히려 수율이 약간 떨어졌다. 알진酸의 粘度특성은 0.5 Mrad 조사구까지 대조구와 큰차이가 없었으나 1 Mrad 이상의 조사는 重合度の 低下에 따른 粘度의 감소를 초래하였다.

참 고 문 헌

- 1) Vincent, I.: *Chem. Ind.*, 1109 (1960).
- 2) Glicksman, M.: *Gum Technology in the Food Industry*, Academic Press (1969).
- 3) 田中治夫: *New Food Industry*, 14 (11), 30 (1972).
- 4) Bough, W.A.: *Process Biochem.*, 11(1), 13 (1976).
- 5) 이민재, 홍순우, 하영칠, 정영호: 과학기술처 연구개발 사업보고서 (1967).
- 6) 이민재, 홍순우, 엄규백, 하영칠: 과학기술처 연

- 구개발 사업보고서 (1968).
- 7) 이민재, 하영칠, 김종균, 민경희, 윤권상: 과학기술처 연구개발 사업보고서 (1970).
- 8) 趙漢玉, 李瑞來: 한국식품과학회지 6, 36 (1974).
- 9) 이서래: 특허공보, 275, 19 (1975).
- 10) Lee, S. R., Park, S. K. and Cho, H. O.: *J. Korean Nucl. Soc.*, 8, 145 (1976).
- 11) Fleury, P.P. and Lange, J.: *J. Pharm. Chim.*, 17, 107(1933) [Jackson, E.L.: *Organic Reactions* Vol. II, John Wiley and Sons Inc. p.361 (1944)].
- 12) Whistler, R. L. (ed); *Methods in Carbohydrate Chemistry* Vol. V, Academic Press p.249 (1965).
- 13) Abdel-Akher, M. and Smith, F.; *Arch Biochem. Biophys.*, 78, 451 (1958).
- 14) Sloan, J. W., Alexander, B. H., Lohmar, R. L., Wolff, I. A. and Rist, C. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4429 (1954).
- 15) Kraemer, E. O.: *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1200 (1938).
- 16) Davis, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1453 (1947)