

알긴酸의 抽出收率에 미치는 縮合 磷酸鹽 및 EDTA의 効果

姜 沂 周 · 宋 大 鎭

Effects of Condensed Phosphates and EDTA on the Extraction Yield of Alginate

Kang, Yeung Joo · Song, Dae Jin

Summary

A seaweed, *Ecklonia cava*, was treated with 0.1% of Sodium polyphosphate (SPP), Sodium metaphosphate (SMP) and EDTA at 20°C, 50°C, and also added them as extraction agents to the solution of Na₂CO₃.

Among the treating conditions, SPP and EDTA appeared effective ones in the yield and brought about a 15% increase on the frond of seaweed, while the yield of alginate from the stripe of seaweed was caused slightly increased by treatments.

The increase of the yield was likely due to softening of the seaweed.

I. 序 論

알긴酸은 미역, 다시마, 갑내등과 같은 大形 褐藻類의 細胞膜 또는 細胞膜間充填物質로서 分布하여 褐藻類粘質物 중 가장 많이 研究 및 利用되고 있는 實情이며 그 主成分으로는 anhydro-1,4- β -D-mannuronic acid와 β -1,4-L-guluronic acid로 構成된 Hetero-polysaccharide로 알려지고 있다(Glicksmann 1962, 土屋 1965).

한편 알긴酸은 原藻의 種類, 採集時期, 生育程度, 藻體部位, 前處理方法 및 抽出工程에 따라서 收率 및 物理的性質이 다르다는 것이 밝혀지고 있으며(朴1669, 李等 1967, 1968, 1970, 金等 1975, 梁等 1977) 특히 梁等(1977)은 放射能 照射에 의한 前處理 効果가 알긴酸收率에 미치는 効果를 檢討하였다. 그러나 이들 研究에서는 植物組織을 軟化시킬 수 있으며 Ca ion 封鎖

또는 除去作用을 가지고 있는 縮合磷酸鹽 및 EDTA에 의한 處理効果에 관한 研究는 이루어지고 있지 않은 實情이다. 다만 Ellinger(1975)에 의하면 알긴酸과 類似한 多糖類인 Pectin 抽出에 Sodium hexameta phosphate가 抽出收率 및 抽出時間 減少에 좋은 効果를 나타낸다고 言及하고 있으며 Matsuhashi(1971)는 寒天抽出에 縮合磷酸鹽이 抽出收率 및 品質에 좋은 影響을 미친다고 報告하고 있다.

이에 著者들은 알긴酸이 藻體內에서 Ca 또는 Na鹽으로 주로 不溶性인 Ca鹽이 形態로 存在(岩田 1967., 刈米 1973)하고 있기 때문에 縮合磷酸鹽 및 EDTA가 藻體組織의 軟化, 알긴酸의 溶解性增大 또는 Ca이온의 除去등에 따라서 收率의 增大効果가 期待되기 때문에 이와같은 添加物 處理時 알긴酸의 抽出收率과 藻體內의 Ca含量의 變化를 測定하여 報告하고자 한다.

Table 1. Legend of seaweed treatments

No. of Sample	Treatment solution	Concn.	Dipping time	pH
1	Control(Distd. water)	—	1 hr	6.4
2	Sodium polyphosphate (SPP)	0.1%	〃	8.0
3	Sodium metaphosphate (SMP)	〃	〃	6.9
4	Na ₂ -EDTA	〃	〃	5.0

II. 材料 및 方法

1. 材料

試料로 사용된 갑테(*Ecklonia cava* Kjellman)은 1978년 4월 서귀포 보목리 해안에서採集하여 狹雜物을除去한 後海水로 洗滌한 다음 葉體部分과 줄기로 나누고 日乾하였다. 乾燥品은 1~2cm크기로 切斷하여 分析試料로 써 사용하였다.

2. 處理條件

縮合磷酸鹽은 日本 Mitsui taatsu chemicals Co, 製; 食添用, EDTA는 日本 Wako Chemicals; 試薬一級을 使用하여 0.1% 溶液을 만들어 試料의 酸處理後 1時間 沈澱하거나 粉末로 0.1% 되도록 2% Na_2CO_3 溶液에 添加하여 抽出助劑로 處理하였으며 前處理溫度는 각각 20°C, 50°C에서 實시하였다. 各 處理溶液과 試料區는 表 1과 같다.

3. 알긴酸抽出

梁等(1977)의 方法에 準하여 다음과 같이 實시하였다. 즉 原藻 5g과 0.5% H_2SO_4 溶液 200ml를 넣고 때때로 저어주면서 한시간동안 沈澱한 後 傾鷲에 의하여 除去한 다음 蒸溜水로 2回 洗滌하고 殘渣에 2% Na_2CO_3 溶液 300ml를 가하여 50°~60°C 水槽中에서 3時間抽出하고 傾鷲여과하였으며 殘渣는 버렸다.

알긴酸의 抽出收率을 얻기 위해서는 여과액을 濃度에 따라 적당히 회석한 後 2ml를 取하여 Carbazole color reaction(京都大學農學部食品工學教室, 1970)으로呈色시키고 OD를 測定하여 工業用 methanol에 의하여 얻어지는沈澱收率와 比較하였다.

한편 여과액一定量을 取하여 이에 同量이 工業用 methanol을 加하여 얻어지는沈澱을 遠心分離 後 乾燥하여 秤量하므로서沈澱收率을 計算하였다.

4. Ca含量測定

AOAC(1970), APHA et al(1971)이 力法에 準하여 電氣爐에서 500~550°C에서 25時間동안 灰化하고 HCl(1+1)로 溶解한 後 澤過하여 脱硅酸하고 定容하여 EDTA滴定法에 따라 測定하였다.

III. 結果 및 考察

1. 抽出收率과沈澱收率

試料를 酸處理 後에 20°C, 1時間동안 0.1% 各種 處理液에 處理한 結果는 그림 1과 같다. 즉沈澱收率과

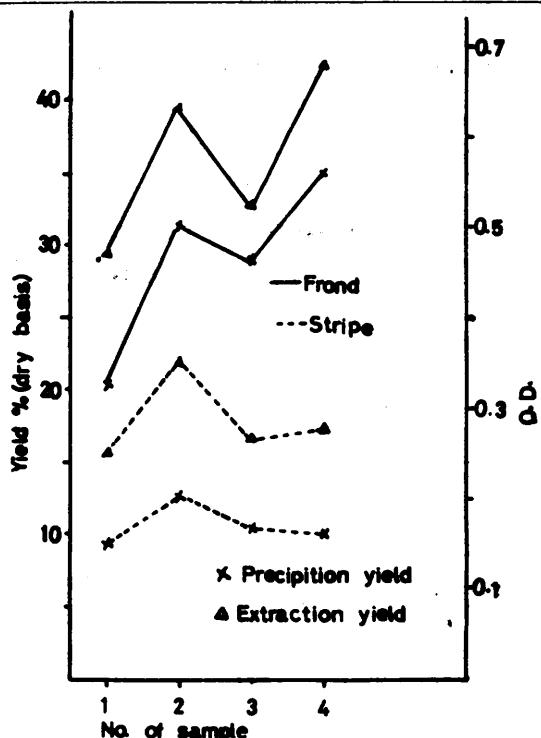


Fig 1. Relationship between extraction and precipitation yield of alginic acid from seaweed (*Ecklonia cava*) treated with condensed phosphates and EDTA

抽出收率사이에는 比例의in 相關關係가 成立되며 알긴酸의 量은 黃酸에 의하여 分解될 수 있는 Uronic acid에 의하여 支配되어 沈澱收率에 影響을 줄 수 있는 alkali 可溶性, alcohol 不溶性 蛋白質, 糖 및 其他成分이 本 沈澱收率에는 상당히 排除가 되었다는 것을 알 수 있으며 沈澱收率에 의하여 收率을 比較, 檢討가 可能하다는 것을 뜻한다. 이와 같은 事實은 梁等(1977)에 의하여서도 거의 같은 結果를 報告하고 있다.

한편 處理效果를 보면 줄기보다는 葉體에서 效果가 커서 對照區에 比하여 EDTA, SPP, STP, SMP順으로 나타났으며 SPP와 STP와는 거의 같은 結果가 나타났으며 이것은 이들이 化學的 物理的 性質 및 構造의 類似性에 基因하는 것으로 생각할 수 있으며 이를 處理藥品들이 效果를 나타내는 原因으로서는 組織의 軟化, 알긴酸의 溶解性增大 및 Ca이온의 除去 내지는 封鎖 등을 들 수 있으나 어느 作用이 主作用인지는 Ca이온含量 變化 등을 比較 考察해야 할 것이다. 한편 줄기部分에서는 葉體部分보다 效果가 상당히 적게 나타나고 있으며 EDTA보다는 総合磷酸鹽 系統이 效果가

나은結果를 나타내고 있다. 이것은 줄기部分이 葉體보다 組織이 단단하기 때문에 EDTA보다 組織軟化効果가 磷酸鹽이 크기 때문으로 생각할 수 있다.

2. 處理條件에 따른 收率의 變化

試料를 酸處理後各處理液의 溫度를 20°C에서 50°C로 上昇시키고 또한 抽出助劑로서 Na_2CO_3 溶液에 對하여 0.1%濃度로 各處理劑를 添加한 경우에 알기酸收率變化에 관한結果는 그림 2와 같다. 處理液種

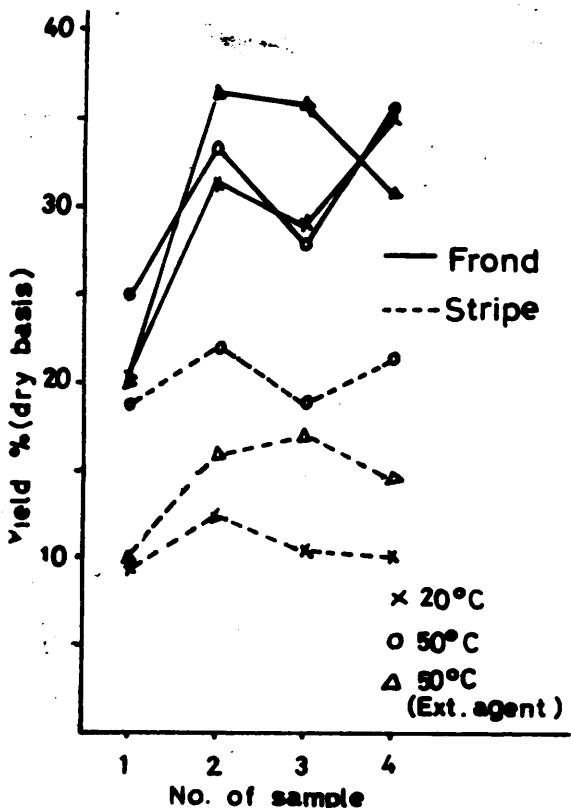


Fig. 2. Effects of condensed phosphates and EDTA on the yield of alginic acid from seaweed (*Ecklonia cava*)

類에 따른 効果는 20°C에서와 같은 경향을 나타내고 있으나 收率增加의 効果面에서는 그다지 큰 効果를期待할 수 없었다. 즉 SPP인 경우에 限하여 2%정도 증가하는 것으로 나타나고 있으며 對照區인 경우에는 거의 5%정도의 증가를 가져오고 있다. 즉 處理液에 의한 効果를 促進시키기 위해서 反應溫度를 上昇시키는 것은 큰 効果가 없음을 나타내고 있다. 특히 줄기인 경우에는 溫度上昇에 따라 對照區를 비롯한 全處理區

에서 增加하고 있으며 溫度가 上昇함에 따라 EDTA効果가 약간 增加하는 경향을 보였다.

抽出助劑로서 添加한 경우에는 前處理로 使用한 경

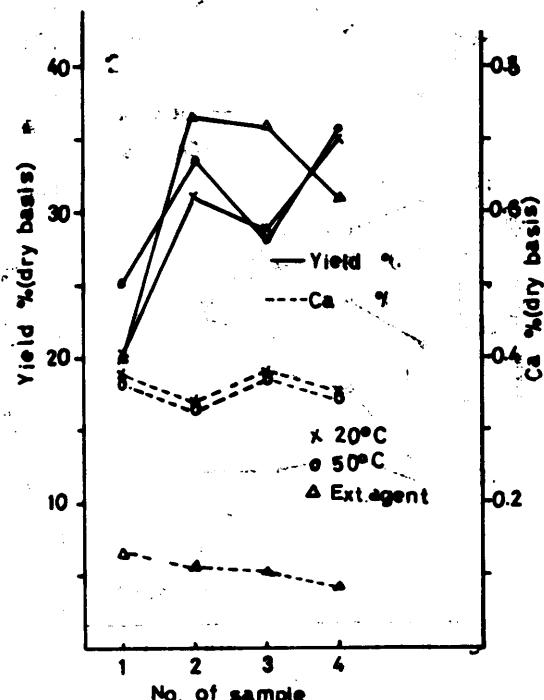


Fig. 3. Relationships between the content of Ca and yield of alginic acid from seaweed (*Ecklonia cava*: Frond)

우와는 약간 다른 경향을 나타내고 있다. 즉 SPP와 SMP는 거의 같은 効果를 나타내고 있으며 EDTA보다도 이들의 効果가 커서 SPP, SMP인 경우 對照區에 比해서 거의 16% 정도의 증가를 나타내고 있으나 EDTA는 11% 정도 增加하고 있다. 즉 前理處인 경우에는 EDTA處理가 가장 좋은 効果를 나타내었으나 抽出助劑로서는 EDTA보다 磷酸鹽系統이 더 좋은 効果를 가지고 있다는 것을 알 수 있으며 이 原因으로는 Ca이온 除去 또는 封鎖보다도 組織軟化 내지는 알기酸의 可溶性 增大가 收率에 미치는 効果가 더 크다는 것을 나타낸다. 즉 刈米(1973)의 알기酸의 抽出反應式은 $\text{Ca} \cdot \text{Alg.} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na} \cdot \text{Alg.} + \text{CaCO}_3$ 로 나타낼 수 있으며 이때 pH 12以上이 되면 反應이 右의 方向으로一方的으로進行되어 Ca沈澱이 完全히 되고 抽出率이 向上된다고 하고 있다. 이러한 見地에서 総合磷酸鹽은 組織의 軟化, 알기酸의 溶解性 增大, pH의 上

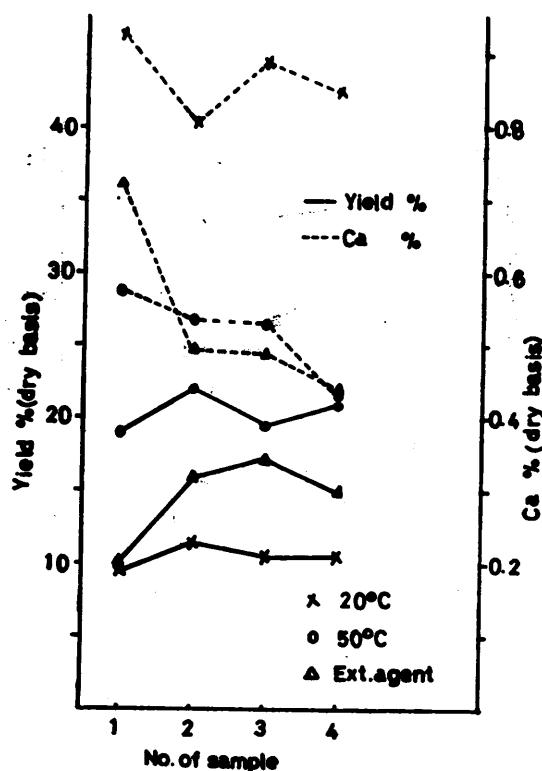


Fig 4. Relationships between the content of Ca and yield of alginate from seaweed (*Ecklonia cava*: Stripe)

류등의作用을 가지고 있기 때문에 주로 Ca이온의除去내지는封鎖作用을 가지는 EDTA보다는抽出助劑로서效果가 크다고 생각할 수 있다. 그러나抽出助劑로서 이러한處理劑를 사용하였을 경우 이들이alcohol沈澱時 알긴酸製品에混入이 이루어질 우려가 많아서 알긴酸製品이收率과도 뛰어난相關性을認定할 수 없었다. 또한 温度의上昇에따라서 Ca含量에變化가 謙想되나 실제測定結果에서는 거의變化가 없는 것으로 나타나고 있다. 출기部分에서는 對照區와 處理區사이에는 상당한差異를 보이고 있으며 温度가 높을

수록 EDTA處理區가 Ca含量이減少하는 것으로 나타났다. 그러나 여기서도收率과 Ca含量과의 사이에 뛰어난相關性은認定할 수 없었다. 이러한結果에서 보면 앞에서考察한 것과 마찬가지로各處理劑에 의한收率의增加는 Ca이온의除去는 하나의補助的인作用이며主로組織의軟化, 알긴酸의溶解性,增加, pH의上昇作用등에 의하여 이루어지는것을 알 수 있다. 또한 이와같은處理劑에 따라收率增加의效果는期待할 수 있으나 앞으로收率增加에 따른品質面의變化에 대하여 좀 더研究検討가必要할 것으로 생각된다.

IV. 摘要

Sodium polyphosphate(SPP), Sodium metaphosphate(SMP), 및 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 와 같은添加劑에의하여감태에서 알긴酸收率을向上시킬 목적으로 0.1%溶液에 20°C와 50°C에 각각 1時間동안沈澱한 경우와 Na_2CO_3 溶液에 0.1%濃度로抽出助劑로써添加한경우에葉部 및 출기부에 대한抽出收率과沈澱收率과의關係와收率과 Ca含量과의關係를調査하였다. 그結果는 다음과 같다.

- 1.沈澱收率과抽出收率은比較的 좋은相關性을 나타내었다.
- 2.處理效果는 출기보다도葉體部分이 높았으며葉體部分에서는 EDTA, SPP, SMP順이고 출기부분에서는 SPP가 約 3%정도收率이增加하고 나머지는對照區와 비슷하여效果가 없는 것으로 나타났다.
- 3.前處理溫度의上昇에 따른收率增加에 따른處理效果는크지 않은 것으로 나타났다.
- 4.抽出助劑로써添加한 경우에는縮合磷酸鹽인 SP P와 SMP가 EDTA보다 좋은效果를 나타내었다.
- 5.收率과 Ca含量間에는相關성이認め되지 않았으며收率의增加는 Ca除去내지는封鎖作用보다도組織의軟化作用에基因하는 것으로 생각되었다.

引用文獻

- APHA, AWWA, WPCF. 1971. Standard methods for the examination of water and waste water, 13th, ed., 518
AOAC. 1970. Official methods of analysis. AO AC, 11th ed. 35.

- 京都大學食品工學教室編, 1970, 食品工學實驗書 405
Ellinger, R. H. 1972. Phosphates in food processing in "Hand book of food additives", CRC Press, 2nd ed., 197.
Glicksman, M. 1962. Utilization of natural

polysaccharide gums in the food industry, Advance in Food Research, Academic Press, 11, 109
岩田久敷, 1967, 食品化學各論 養賢堂, 187
刈米達夫, 1973, 食品添加物公定書解説書, 廣川書店,
B-67
金草亮, 朴榮浩 1975, 褐藻類의 알기酸含量에 關한
研究, 釜水大研報, 15, 27
이민재, 홍준우, 하영칠, 정영호 1967, 알기酸原
藻에 關한 研究, 과학기술처 연구개발 사업
보고서
이민재, 홍준우, 엄규백, 하영칠 1968, 褐藻類의

알기酸 含量에 關한 研究, 과학기술처 연구
개발 사업보고서
이민재, 하영칠, 김종균, 민경희, 윤권상 1970, 알
기酸 抽出條件에 關한 研究, 과학기술처 연
구개발 사업보고서.
朴榮浩, 1969, 褐藻類의 알기酸 含量의 季節的인
變化에 關하여, 韓水誌, 2, 71
土屋靖彦 1965, 水產化學, 恒星社厚生閣版, 400.
梁在昇, 李瑞來 1977, 알기酸의 抽出收率 및 粘性
에 미치는 放射線의 影響, 한국식품과학회
지, 9, 194.