

# 다시마 alginate 점도 및 금속이온 결합능에 미치는 추출조건의 영향

유병진 · 임영선 · 정인학\*  
강릉대학교 식품과학과, \*강릉대학교 해양생명공학부

## Effect of Extracting Conditions on the Viscosity and Binding Capacity of Metal Ion of Alginate from Sea Tangle, *Laminaria spp.*

Byeong-Jin YOU, Yeong-Sun IM, In-Hak JEONG\*

Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

\*Department of Fishery Resources Development, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

In order to investigate the physical properties of alginate extracted from sea tangle, *Laminaria spp.*, under various conditions, viscosity and binding capacity of metal ion (BCMI) of alginate were measured. The higher concentrations of sodium carbonate and the longer extracting time became, the lower apparent viscosity and BCMI were. BCMI in alginate reached maximum at the concentration of 0.06M metal ion. The BCMI of  $Pb^{++}$  ion was the highest but  $Cu^{++}$  ion was the lowest in the five metal ions. BCMI was increased in proportion as increase of viscosity in alginate.

**Key words:** alginate, viscosity, binding capacity of metal ion

### 서 론

갈조류에 다량 존재하는 다당류인 alginate는 독특한 물리화학적 특성을 지니고 있어, 식품공업, 직물공업, 의약품, 용수처리, 도료공업등에 널리 사용되고 있으며, 또한 새로운 용도개발을 위한 연구도 많이 진행되고 있다. 식품산업에 이용되는 alginate는 주로 Na, K,  $NH_4^+$ ,  $NH_4^+ - Ca$  및 Na-Ca염 형태인데 이들 수용성 alginate는 분자량, Ca함량, 입자형태 (구형 또는 섬유상), 입자크기, M/G비등에 따라 다양한 물성을 나타낸다.

Alginate는 금속이온과 반응하여 gel을 형성함으로써 금속이온을 흡착하는 성질을 가지고 있다. Alginate가 금속이온과 결합하는 반응기구는 alginate의 구성성분인 uronic acid의 carboxyl group사이를 금속이온이 결합하여 3차원적인 망상구조의 gel을 형성하기 때문 (King, 1982; Rees, 1969; Grant et al., 1973)으로 알려져 있으며 Rees (1969)는 alginate의 polyguluronic acid segment와 polymannuronic acid segment사이를 금속이온이 가교결합을 형성함으로써 망상구조를 형성한다고 하여 uronic acid의 배열종류가 금속이온 결합능에 관계있는 것으로 보고되어 있다. Alginate의 이러한 성질을 이용하여 alginate를 분리정제하며, alginate를 gel로 제조하여 효소고정화제로 이용 (Lacroix et al., 1990; Lee et al., 1993)하거나 film제제 (Wong et al., 1996; Hershko et al., 1996) 및 capsule 제조용 (Lim and Moss, 1981; Vandenbossche

et al., 1991; Vandenbossche et al., 1992; Skopec et al., 1995; Vandenbossche et al., 1993; Chang et al., 1996)으로 이용하려는 연구가 진행되고 있다. 또한 alginate의 식이섬유로서의 역할이 알려지면서 alginate가 유해금속과 결합하므로써 유해금속을 배출하며 (Mod et al., 1982), Torma et al. (1993)은 폐수에 alginate를 가하여 중금속을 회수제거하였다고 하였고, alginate를 첨가하여 식수중의 금속을 제거처리하기 위한 연구 (George et al., 1996; Jang et al., 1973)가 보고되어 alginate의 금속이온과의 결합능에 관한 연구의 관심이 높아지고 있다.

본 연구는 다시마에 함유된 alginate를 산업적인 용도로 이용하기 위한 기초자료를 얻을 목적으로 다시마 alginate의 추출조건을 달리하였을 때의 점도변화와 금속이온과의 결합능을 측정하였다.

### 재료 및 방법

#### 1. 재료

You et al. (1997)에 따라 alginate를 추출 정제하였다.

#### 2. 방법

##### (1) 총 uronic acid 함량

시료중의 총 uronic acid 함량은 Haug et al. (1966, 1967a, 1967b)의 표준기수분해 방법으로 측정하였다.

(2) Alginate의 겔보기 점도

Alginate 용액을 점도 측정용 용기에 넣어 일정한 온도로 조절된 항온수조에서 회전식 점도계 (Brookfield model 85-150-E)의 spindle의 회전수를 2, 4, 10 및 20 rpm으로 달리하면서 겔보기 점도를 측정하였다.

(3) Alginate의 금속이온 결합능

Alginate의 금속이온 결합능은 다음과 같이 측정하였다. 즉, alginate 0.1g을 탈이온수 25ml에 녹인 것에 0.01M, 0.03M, 0.06M, 0.10M, 0.15M의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 및 CuSO<sub>4</sub> 용액 25ml씩을 가하여 혼합하고 1시간 방치한 후 여과하였다. 여액을 pH 4.0으로 조절하고 여기에 1% E·B·T 용액 6방울과 0.02% methyl red 용액 3ml를 가한 후 0.02M EDTA 용액으로 적정하여 여액 속의 금속이온의 농도를 구하였다. 그 식은 아래와 같다.

$$BCMI \text{ (mmol/g)} = \frac{a-b}{\text{Sample wt. (1-mc)}}$$

a : Addition amount of metal ion.

b : Titration value with 0.02M EDTA solution of non-binding metal ion.

mc : Moisture content.

결과 및 고찰

1. alginate 점도에 미치는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도의 영향

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도를 달리하여 alginate을 추출하였을 때 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도별 alginate의 겔보기 점도는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 즉, 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 추출한 alginate의 겔보기 점도는 10°C에서 1034 cP이었으나 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 추출한 경우는 486 cP로 나타나 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 50% 이하로 감소하였다. 또한 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 추출한 alginate의 겔보기 점도는 10°C에서 244 cP로 나타나 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 1/4에 불과하였다. 한편 겔보기 점도는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도를 증가시키에 따라서 감소하였으며 측정하는 온도가 증가할수록 감소율은 낮아졌다.

2. alginate 점도에 미치는 추출시간의 영향

Alginate의 추출시간에 따른 점도변화는 Fig. 2에 도시한 바와 같다. 즉, alginate의 점도는 추출시간이 증가함에 따라서 거의 직선적으로 (r<sup>2</sup>=0.9576~0.9969) 감소하였으며 측정온도가 증가함에 따라서 감소율도 낮아지는 경향을 보였다. Fig. 1, 2의 결과에서 알 수 있듯이 추출

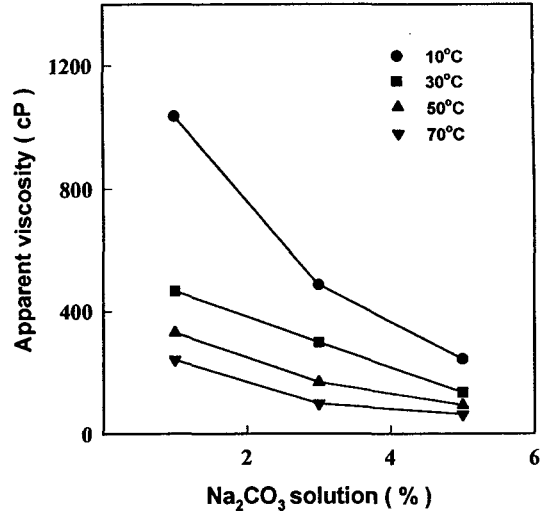


Fig. 1. Effects of concentration solution on apparent viscosity of 1% alginate solution in measuring at various temperatures. Extraction time; 3hrs.

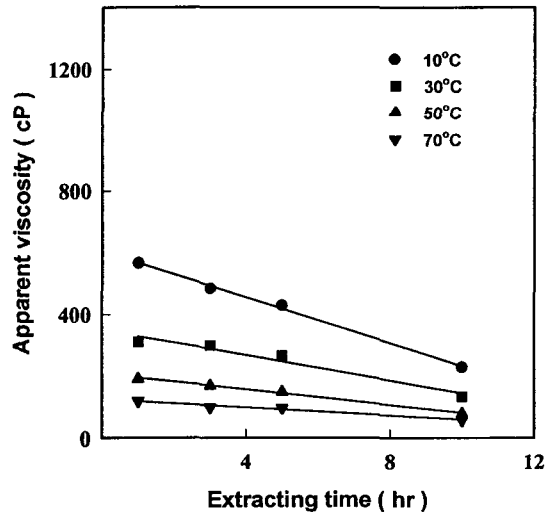


Fig. 2. Effects of extracting time on apparent viscosity of 1% alginate solution in measuring at various temperature. Extraction solution; 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

● Y = -37.24x + 605.59; r<sup>2</sup> = 0.9969  
 ■ Y = -20.64x + 349.53; r<sup>2</sup> = 0.9576  
 ▲ Y = -12.51x + 205.44; r<sup>2</sup> = 0.9943  
 ▼ Y = -6.52x + 123.61; r<sup>2</sup> = 0.9665

용매의 농도가 높아질수록, 추출시간이 길어질수록 alginate용액의 점도가 낮아지는 것은 alginate가 부분적으로 분해되어 분자량이 작아지기 때문으로 사료된다.

3. alginate의 금속이온과의 결합능

Alginate의 금속이온 결합능을 알아보기 위해 금속이온 농도를 각각 0.01M, 0.03M, 0.06M, 0.10M 및 0.15M로 조절하여 그 25ml를 alginate와 각각 혼합한 후 alginate의 금속이온 흡착 정도를 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. 즉, 0.1g의 alginate는 0.01M과 0.03M의 금속이온을 거의 흡착하여 금속이온농도가 증가함에 따라 alginate의 이온 결합능도 증가하였다고 생각되나 0.06M 이상의 농도에서는 거의 변화가 없었다. 이것은 alginate의 금속이온과의 결합할 수 있는 양이 단위 무게당 일정하다는 뜻으로 해석된다. 또한 0.03M까지는 금속이온의 종류에 따른 이온결합능이 거의 일정하였으나 0.06M에서는 Pb<sup>++</sup>은 13.005 mmol/g, Zn<sup>++</sup>은 10.802 mmol/g, Cr<sup>++</sup>은 10.732 mmol/g, Co<sup>++</sup>은 10.382 mmol/g, Cu<sup>++</sup>은 10.278 mmol/g으로 금속이온의 종류에 따라 상이하였다. 따라서 이후 추출조건에 따른 금속이온 결합능 측정은 흡착력이 상이한 각 금속이온 0.06M의 25ml를 사용하였다.

4. 금속이온과의 결합능에 미치는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

농도Alginate의 금속이온 결합능을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도별로 실험한 결과는 Fig. 4과 같다. 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도로 추출한 alginate의 결합능은 Pb<sup>++</sup>인 경우 13.005 mmol/g, Zn<sup>++</sup>인 경우 10.802 mmol/g, Cr<sup>++</sup>인 경우 10.732 mmol/g, Co<sup>++</sup>인 경우 10.382 mmol/g 및 Cu<sup>++</sup>인 경우 10.278 mmol/g이었던 것이 추출용매의 농도가 증가함에 따라 결합능이 차츰 감소하였고, 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 추출한 alginate는 Pb<sup>++</sup>과 Zn<sup>++</sup>인 경우 각각 11.488 mmol/g, 9.004 mmol/g, Cr<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup> 및 Cu<sup>++</sup>인 경우는 각각 8.939 mmol/g, 8.763 mmol/g 및 8.050 mmol/g의 결합능을 보였다. 이와 같이 고농도의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 추출한 alginate일수록 금속이온과의 결합능은 감소하였다. 또한 alginate와 금속이온 종류에 따른 결합능의 변화에서는 Pb<sup>++</sup>과의 결합능이 가장 높았으며 Cu<sup>++</sup>과의 결합능이 가장 낮은 것으로 나타났다. 그 밖의 Zn<sup>++</sup>, Cr<sup>++</sup> 및 Co<sup>++</sup>은 서로 비슷한 결합능을 보였다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도에 따른 결합능의 감소경향은 부의 상관관계 ( $r^2=0.9089\sim0.9606$ )를 보였다. 이와 같이 alginate의 금속이온과의 결합은 alginate의 구성성분인 uronic acid의 carboxyl group과 이웃한 uronic acid의 2개의 hydroxyl group이 금속이온과 반응하게되기 때문에 (Angyal, 1975) 추출용매의 농도가 높아짐에 따라 추출되는 alginate의 분자량이 감소하여 금속이온과의 결합하여 응집될수 있는 위치의 수가 감소하기 때문이라 생각되었다.

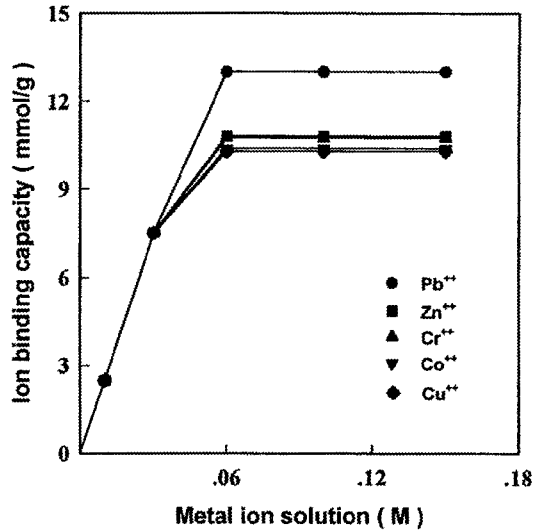


Fig. 3. Effects of concentration of metal ion solution on metal ion binding capacity of alginate. Extraction solution; 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, extraction; 3 hrs.

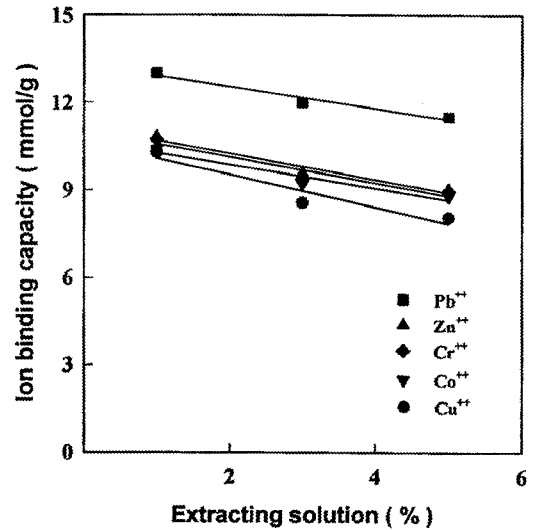


Fig. 4. Effects of concentration of extraction solution on metal ion binding capacity of alginate extracted from sea tangle.

Extraction time; 3hrs.

- $Y = -0.38x + 13.30; r^2 = 0.9606$
- ▲  $Y = -0.45x + 11.14; r^2 = 0.9536$
- ◆  $Y = -0.45x + 11.02; r^2 = 0.9144$
- ▼  $Y = -0.40x + 10.66; r^2 = 0.9360$
- $Y = -0.56x + 10.63; r^2 = 0.9089$

5. 금속이온과의 결합능에 미치는 추출시간

Alginate와 금속이온 결합능을 추출시간별로 실험

결과는 Fig. 5와 같다. 즉, 1시간동안 추출한 alginate의 결합능은  $Pb^{++}$ 인 경우 12.199 mmol/g,  $Zn^{++}$ 인 경우 9.943 mmol/g,  $Co^{++}$ 인 경우 9.675 mmol/g을 나타내었다가, 3시간 동안 추출한 alginate에서는  $Pb^{++}$ 인 경우 11.980 mmol/g,  $Zn^{++}$ 인 경우 9.560 mmol/g,  $Co^{++}$ 인 경우 9.206 mmol/g,  $Cr^{++}$ 인 경우 9.360 mmol/g 및  $Cu^{++}$ 인 경우 8.554 mmol/g의 결합능을 나타내었고, 10시간동안 추출한 alginate는  $Pb^{++}$ 과  $Zn^{++}$ 인 경우 각각 10.192 mmol/g, 8.009 mmol/g,  $Co^{++}$ ,  $Cr^{++}$  및  $Cu^{++}$ 인 경우는 각각 7.494 mmol/g, 7.122 mmol/g, 6.790 mmol/g으로서 추출시간이 길어짐에 따라 alginate의 금속이온 결합능은 감소하는 경향을 보였다. 또한 금속이온별 결합능은  $Pb^{++}$ 가 가장 크게 나타났으나, 그 밖의  $Zn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Cr^{++}$  및  $Cu^{++}$ 은 서로 비슷한 결합능을 보였다. 이 그림에서 나타난 회귀직선식은  $Pb^{++}$ 과  $Zn^{++}$ 인 경우 각각  $Y = -0.23x + 12.46$  ( $r^2 = 0.9547$ ),  $Y = -0.22x + 10.12$  ( $r^2 = 0.9765$ ) 이었고,  $Co^{++}$ ,  $Cr^{++}$ , 및  $Cu^{++}$ 인 경우는 각각  $Y = -0.24x + 9.85$  ( $r^2 = 0.9671$ ),  $Y = -0.31x + 10.14$  ( $r^2 = 0.9855$ ),  $Y = -0.25x + 9.26$  ( $r^2 = 0.9813$ )으로 나타났다. 회귀계수는 0.95이상으로 매우 높은 상관관계를 보였다. 이상의 결과를 볼 때 추출시간이 증가함에 따라 alginate의 금속이온 결합능이 감소하는 것은 Fig. 4에서와 같이 alginate분자의 크기가 감소하기 때문이라 생각되었다.

6. Alginate의 점도와 금속이온과의 결합능

Alginate의 점도와 금속이온 결합능간의 상관관계를 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 점도가 높은 것일수록 금속이온의 결합능은 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 Fig. 1, 2에 나타낸 바와 같이 점도는  $Na_2CO_3$  농도가 높을수록, 추출시간이 길어질수록 감소하기 때문에 금속이온의 결합능도 감소되는 것으로 생각되었다.  $Pb^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Cr^{++}$ ,  $Co^{++}$  및  $Cu^{++}$ 의 기울기는 각각  $7.90 \times 10^{-3}$ ,  $8.31 \times 10^{-3}$ ,  $8.29 \times 10^{-3}$ ,  $9.93 \times 10^{-3}$  및  $10.17 \times 10^{-3}$ 으로서  $Pb^{++}$ 의 경우가 가장 완만하게 변화하여  $Pb^{++}$ 은  $Na_2CO_3$  농도와 장시간 추출하여도 점도는 상당히 감소하나 alginate와의 결합능은 크게 감소하지 않는 것으로 나타났다.

요 약

추출조건에 따른 다시마 alginate의 성질을 조사하기 위해 추출용매인  $Na_2CO_3$ 의 농도를 1%, 3%, 및 5%로 조절하고, 추출시간을 1, 3, 5 및 10시간으로 하였을 때 각 추출조건에서 추출된 alginate의 점도변화와 금속이

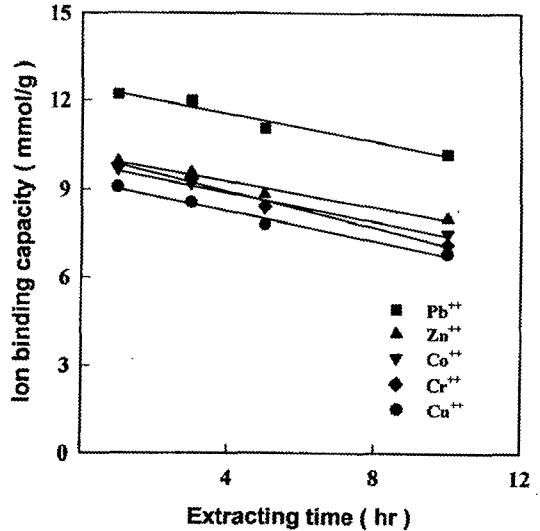


Fig. 5. Effects of extraction time on metal ion binding capacity of alginates extracted from sea tangle.

Extraction solution; 3%  $Na_2CO_3$ .  
 ■  $Y = -0.23x + 12.46$ ;  $r^2 = 0.9547$   
 ▲  $Y = -0.22x + 10.12$ ;  $r^2 = 0.9765$   
 ▼  $Y = -0.24x + 9.85$ ;  $r^2 = 0.9671$   
 ◆  $Y = -0.31x + 10.14$ ;  $r^2 = 0.9855$   
 ●  $Y = -0.25x + 9.26$ ;  $r^2 = 0.9813$

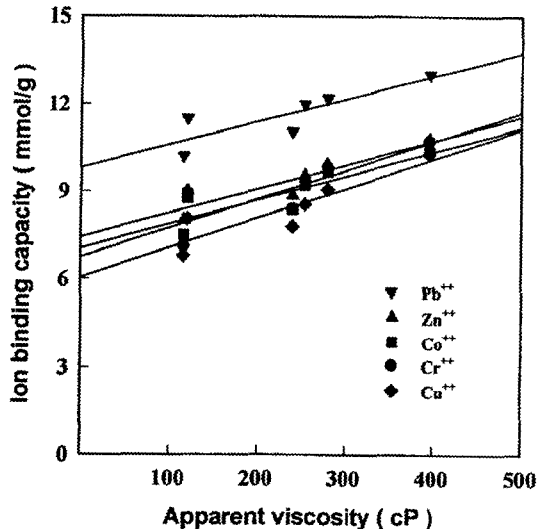


Fig. 6. Relation between metal ion binding capacity and viscosity of alginates extracted from sea tangle.

Measuring Temp.; 35°C  
 ▼;  $Y = (7.90 \times 10^{-3})x + 9.80$   $r^2 = 0.7248$   
 ▲;  $Y = (8.31 \times 10^{-3})x + 7.41$   $r^2 = 0.8172$   
 ■;  $Y = (9.93 \times 10^{-3})x + 6.74$   $r^2 = 0.7109$   
 ●;  $Y = (8.29 \times 10^{-3})x + 7.04$   $r^2 = 0.7408$   
 ◆;  $Y = (10.17 \times 10^{-3})x + 6.04$   $r^2 = 0.8074$

은 결합능을 측정하였다.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도가 높을수록 추출시간이 길어질수록 alginate의 겔보기 점도 및 금속이온과의 결합능은 감소하였다.

Alginate의 최대 금속이온 결합능을 나타내는 이온농도는 0.06M, 25mL였다.

Alginate의 금속이온과의 결합능은  $\text{Pb}^{++}$ 이 가장 높았고,  $\text{Cu}^{++}$ 이 가장 낮게 나타났다.

Alginate의 점도가 증가할수록 alginate의 금속이온 결합능도 증가되었다.

## 감사의 글

이 연구는 1996년 강릉대학교 학술진흥재단의 해외과건교수 연구비에 의하여 수행되었으며 지원해 주신 재단에 감사의 글을 포함합니다.

## 참 고 문 헌

- Angyal, S.J. 1975. Complex formation between sugars and metal ions. *RAC.*, 8, 131~146.
- Chang, H. N., G. H. Seong, I. K. Yoo, J. K. Park and J. H. Seo. 1996. Microencapsulation of recombinant *Saccharomyces cerevisiae* cells with invertase activity in liquid-core alginate capsule. *Biotech. Bioeng.*, 51, 157~162.
- George, J. E., E. Fenton, G. Brokenshire, P. Van Den Brink and B. O'Sullivan. 1996. Interactions of calcium and aluminium ions with alginate. *Wat. Res.* 30, 1319~1324.
- Grant, G. T., E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith and D. Thom. 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model, *FEBS Lett.*, 32, 195.
- Haug, A., B. Larsen and O. Smidsr d. 1966. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta. Chem. Scand.*, 20, 183~190.
- Haug, A., B. Larsen and O. Smidsröd. 1967a. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. *Acta. Chem. Scand.*, 21, 691~704.
- Haug, A., S. Myklestad, B. Larsen and O. Smidsröd. 1967b. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. *Acta. Chem. Scand.*, 21, 768~778.
- Hershko, V. E. Klein and A. Nussinovitch. 1996. Relationships between edible coatings and garlic skin. *J. Food Sci.* 61, 769~776.
- Jang, L. K., D. Nguyen and G. G. Geesey. 1995. Selectivity of alginate gel for Cu vs Co. *Wat. Res.*, 29, 307~313.
- King, A.H. 1982. Brown seaweed extracts (alginates). In *Food Hydrocolloids*. Vol. 2, M. Glicksman ed. CRC press, New York, pp 115~188.
- Lacroix, C., C. Paquin and J. Arnaud. 1990. Batch fermentation with entrapped growing cells *Lactobacillus casei*. Optimization of the rheological properties of the entrapment gel matrix. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 32, 403~408.
- Lee, K. H., P. M. Lee and Y. S. Siaw. 1993. Immobilization of aminoacylase by encapsulation in poly-L-lysine-stabilized calcium alginate beads. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 57, 2 7~32.
- Lim, F. and R. D. Moss. 1981. Microencapsulation of living cells and tissues. *J. Pharm. Sci.*, 70, 351~354.
- Rees, D.A. 1969. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. In *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol. 24, M.L. wolfrom and R.S. Tipson, eds. Academic Press, New York, pp. 267~332.
- Skopec, R. A., P. E. Collee, and L. K. Shallenberger. 1995. High-viscosity gel encapsulation for core preservation and improved reservoir evaluation. *J. Pet. Tech.* 5, 399.
- Torma, A. E., M. L. Apel and C. L. Brierley. ed. 1993. *Biohydrometallurgical Technologies*. Vol. 1, The Min. Meter. Soc., Warrendale, PA 15086, U. S. A.
- Vandenbossche, G. M. R., M. E. Bracke, C. A. Cuvelier, H. E. Bortier, M. M. Mareel and J. Remon. 1992. Host reaction against empty alginate-polylysine microcapsules. Influence of preparation procedure. *J. Pharm. Pharmacol.*, 45, 115~120.
- Vandenbossche, G. M. R., P. V. Oostveldt, J. Demeester and J. Remon. 1993. The molecular weight cut-off of microcapsules is determined by the reaction between alginate and polylysine. *Biotech. Bioeng.*, 42, 381~386.
- Vandenbossche, G. M. R., P. V. Oostveldt, and J. Remon. 1991. A fluorescence method for the determination of the molecular weight cut-off of alginate-polylysine microcapsules. *J. Pharm. Pharmacol.*, 43, 275~277.
- Wong, D. W. S., K. S. Gregorski, J. S. Hudson and A. E. Pavlath. 1996. Calcium alginate films: Thermal properties and permeability to sorbate and ascorbate. *J. Food Sci.*, 61, 337~341.
- You, B. J., Y.S. Im, I. H. Jeong and K. H. Lee. 1997. Effect of extraction conditions on bile acids binding capacity *in vitro* of alginate extracted from sea tangle (*Laminaria spp.*). *J. Korean Fish. Soc.*, 30, 31~38 (in Korean).

1997년 10월 4일 접수

1998년 3월 9일 수리