

## 미역 알긴산의 추출조건과 그 추출잔사의 아미노산 조성

김길환 · 정종주

한국과학기술원 식량공학연구소

### Optimum Conditions for Extracting Alginic Acid from *Undaria Pinnatifida* and Amino Acid Composition of Its Extraction Residue

Kil-Hwan Kim and Jong-Joo Cheong

Food Science and Technology Laboratory,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul

#### Abstract

The optimum conditions for extracting alginic acid from the powdered *Undaria pinnatifida* and amino acid composition of its extraction residue were investigated. Extraction with 60 volumes of 1.0% sodium carbonate solution to the sample at 80°C gave a maximum yield of alginic acid and the optimum extraction time was 3 hours when all the other extraction conditions had been satisfied. In the process of precipitating alginic acid gel from algin solution, the highest yield was obtained at pH 2.0 and 1.0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was more suitable than 10% HCl as a precipitating agent. Extraction residue remained by separating algin solution contained 51.5% (on the dry basis) of crude protein, and its limiting amino acid and protein score were lysine and 41.5, respectively.

#### 서 론

미역(*Undaria pinnatifida*)은 주로 극동 아시아에 서식하는 갈조류로서 우리나라에서는 연간 세계 최고량인 17만~30만톤이 생산되고 있다. 그러나 현재 미역은 대부분 그대로 식용하거나 건미역 또는 염장미역으로 가공하여 저장하고 있으며 이와같이 소비방법이 단순함에 따라 미역은 가장 풍부한 해조 자원으로서 효율적으로 활용되지 못하고 있으며 생산량의 증가 가능성을 외면당하고 있다. 그러므로 식량자원이 부족한 우리의 현실에 비추어 볼 때 미역의 이용범위를 확대시키기 위한 연구는 매우 중요한 것으로 생각된다. 해조류의 식품으로서의 이용은 주로 분말화하여 혼합분으로 이용하는 방안<sup>(1)</sup> 제시되어 왔으며, 재처리에 의한 미역색소 고정효과<sup>(2)</sup>와 건미역의 품질개량에 관한 연구<sup>(3)</sup> 등 주로 기존 소비범위에 한정된 연구가 수행되어 왔다. 이밖에 미역의 가공제품으로서 미역건빵 및 미역쿠키<sup>(4)</sup>와 최근 미역김<sup>(5)</sup> 등의 가공방법이 제시된 바 있다. 미역 및 미

역가공품의 영양, 특성 및 제조공정에 가장 큰 영향을 미치는 것은 미역에 23~30% (건물기준) 정도 함유되어 있는 갈조 특유의 해조다당류인 알긴산으로 알려져 있다. 알긴산은 사람의 소화기관에서는 비소화성 물질로서 미역중에 함유된 다른 영양성분의 체내 이용율을 저하시키는 반면,<sup>(6)</sup> 혈청중의 total cholesterol 및 triglyceride의 함량을 감소시킨다<sup>(7)</sup>는 사실이 보고되어 있다. 국내의 알긴산에 관한 연구로는 갈조류의 알긴산 함량<sup>(8)</sup> 및 이의 계절적 변화<sup>(9)</sup>와 알긴산의 추출수율 및 점성에 미치는 방사선의 영향에 관한 연구<sup>(10)</sup>가 있다. 일본에서 보고된 연구에는 알진의 정량방법<sup>(11)</sup>과 물리적 성질,<sup>(12~15)</sup> 그리고 알진산 염류의 겔 (gel) 강도에 관한 연구<sup>(16)</sup> 등이 있으며 남아프리카산 갈조 *Ecklonia maxima*의 알긴산 추출조건에 관한 연구<sup>(17~19)</sup>와 일본 근해에서 채취한 *Eisenia bicylis*의 알진용액의 성질에 관한 연구<sup>(20,21)</sup>가 있다. 이밖에 노르웨이등에서는 주로 알긴산 자체의 이화학적 특성에 관한 연구가 있는데, 대표적인 것으로 알긴산분자 구성물질의 분리,<sup>(22)</sup> 알진의

점도측정,<sup>(13)</sup> 알진의 해리 특성,<sup>(14,15)</sup> 그리고 알진라리아제 (Alginate lyase)에 관한 연구<sup>(16)</sup>와 칼슘알진겔의 조직 특성에 관한 연구<sup>(17)</sup>등을 들 수 있다. 이러한 연구들은 알긴산 자체의 성질에 관한 연구와 각국에 서식하는 특정 갈조류에 관한 연구로서 미역의 알긴산에 관한 연구로서 미역의 알긴산에 관한 연구는 찾아 볼 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 미역을 유용한 자원으로 보다 효율적으로 이용하기 위한 방안을 마련하기 위하여, 우선 미역 알긴산의 추출조건을 검토하고 알긴산 추출시 부산물로서 얻어지는 추출잔사의 아미노산 조성을 분석하였다.

재료 및 방법

재료

시료용 미역은 1983년 12월 10일에 시장에서 구입한 포항산 건미역으로서 hammer mill을 사용하여 60 mesh로 분쇄한 후 사용하였다. 시료 분말미역의 일반 성분 및 알긴산 함량은 Table 1과 같다.

알긴산의 추출

시료 분말미역은 50°C~60°C의 0.04% NaOH 용액과, 상온의 0.5% HCl 용액에 각각 1시간씩 침지한 후 여과하였다. 이어서 2~3회 수세, 여과한 후 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에 침지하고 천천히 교반하면서 알긴산을 추출하였다. 추출된 용액은 8,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 알진용액과 잔사를 분리하였다. 이어서 알긴산을 석출시키기 위하여 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 10% HCl을 각각 첨가하여 이때 pH별로 알긴산의 수율을 측정하였다. 석출된 알긴산겔은 과량의 80% methanol을 가하여 Waring blender로 마쇄하여 불순물을 제거한 후 105°C oven에서 항량이 될 때까지 건조하고 이를 평량하였으며 다음식에 의하여 수율을 계산하였다.

$$\text{알긴산의 추출수율 (\%)} = \frac{\text{알긴산의 건물중량 (g)}}{\text{시료의 건물중량 (g)}} \times 100$$

알긴산 추출잔사의 아미노산 조성

일반성분은 AOAC법<sup>(18)</sup>에 준하였으며, 아미노산 조성

Table 1. Proximate composition of the powdered *Undaria pinnatifida*

Moisture (%)	8.5
Crude protein (%)	11.3
Crude fat (%)	1.4
Ash	30.9
Crude fiber (%)	3.6
Crude sugar (%)	44.3
Alginic acid (%)	24.2

은 amino acid autoanalyzer (Beckman model 116)로 분석하였는데 tryptophan은 Kohler등<sup>(19)</sup>의 방법에 의하여 시료를 가수분해 하였고 cystine은 More<sup>(20)</sup>의 방법에 의하여 cysteic acid로서 정량한 후 half-cystine으로 표시하였으며 나머지 아미노산은 모두 Moore등<sup>(21)</sup>의 방법에 의하여 시료를 가수분해하여 분석하였다.

결과 및 고찰

미역 알긴산의 추출조건

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도 및 추출온도에 따른 미역 알긴산의 추출수율은 Fig. 1과 같다. 이때 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액은 시료중량의 60배량(w/v)을 사용하였고 추출시간은 3시간이었으며 석출은 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 pH를 2.0으로 조절하여 행하였다. 결과에 나타난 바와같이 추출온도가 60°C 이하일 때는 정상적인 추출이 이루어지지 않아 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도에 관계없이 알긴산의 추출수율이 16% 이하였으며 80°C 이상에서는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도가 1.0%일 때 수율이 22.0%로서 가장 높은 수율을 보였다. 60°C 이하에서 낮은 수율을 보인 이유는 조제가 충분히 평운되지 못하여 추출용액이 미역의 내부조직으로 원활히

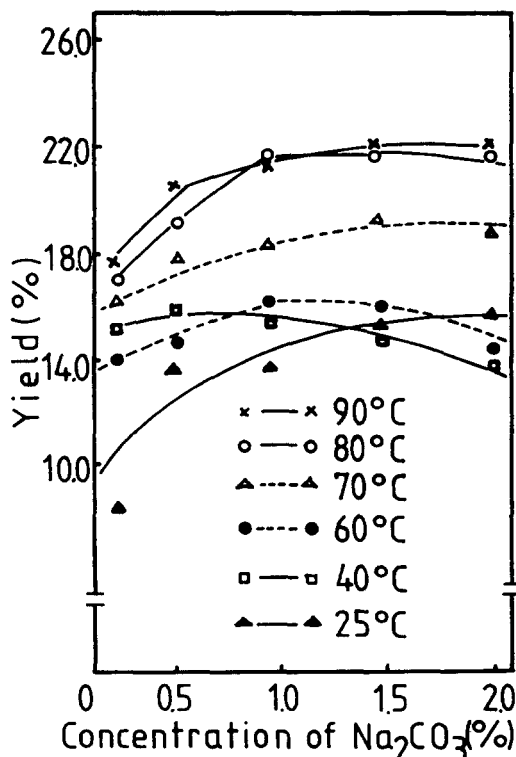


Fig. 1. Effect of concentration of sodium carbonate and extraction temperature on the yield of alginic acid from *Undaria pinnatifida*

침투하지 못하기 때문인 것으로 생각되었다. 또한  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액의 농도가 1.0% 미만일 때는 추출온도에 관계없이 추출수율이 20% 이하로서 낮은 수율을 보였는데 이는 낮은  $\text{Na}$ 이온농도에 의하여 치환반응이 원활치 못하였기 때문인 것으로 생각되었다. 즉 알긴산은  $\beta$ -1,4-D-mannuronic acid가  $\beta$ -1,4 결합에 의하여 연결된 직선상의 분자내에  $\beta$ -1,4-L-gluronic acid가 또다른 구성성분으로서 불균일하게 결합되어 있는 heteropolysaccharide이므로 분자내에 carboxyl기가 유리되어 있어 이들 사이에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  등의 이온이 결합되면 망상구조를 이루어 염, 즉 알진을 형성하게 된다. 일반적으로 갈조류의 생체에는 주로 불용성인  $\text{Ca}$ 염으로 알진이 존재하므로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 처리하여 수용성인  $\text{Na}$ 염으로 전환시킴으로써 추출이 이루어진다. 그러므로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도가 낮으면  $\text{Ca}$ 이온과  $\text{Na}$ 이온간의 치환반응이 원활하지 못하기 때문에 추출수율이 낮아지는 것으로 생각되었다. 또한  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도가 1.5% 이상일 때는 추출수율이 오히려 낮아지는 경향을 보였는데 이는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도가 높아짐에 따라 추출용액의 pH가 다소 높아지기 때문인 것으로 생각되었다. Haug등<sup>(14)</sup>은 pectin이 알칼리성 용액중에서  $\beta$ -elimination reaction에 의하여 해리되어 불포화 uronic acid 유도체로 분해되는

것과 마찬가지로 알긴산도 유사한 기작에 의하여 pH10 이상일 때 분자의 해리가 일어나 용액의 점도가 낮아진다고 하였다. 그러므로 미역의 알긴산을 추출하는 과정에서도  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도가 높아짐에 따라 pH가 함께 높아져 일부 알긴산이 분해되어 이후 석출과정에서 침전이 어려워지기 때문에 수율이 낮은 것으로 생각되었다. Fig. 2는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액의 농도를 1.0%, 추출온도를 80°C로 고정하고 석출시 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 pH를 2.0으로 조절할 때  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액의 사용량 및 추출시간에 따른 알긴산의 추출수율을 조사한 결과이다.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액의 사용량은 시료중량의 60배량(w/v) 이상을 사용할 때 정상적인 추출이 이루어져 22.0% 내외의 추출수율을 보였으며 40배 이하에서는 추출수율이 20% 이하로서 낮았다. 이러한 결과는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액의 사용량이 적을 때는 조체의 팽윤이 원활하지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 西出<sup>(15)</sup>은 *Ecklonia maxima*의 알긴산 추출에 관한 연구를 수행하고 0.28N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액의 경우 그 사용량을 시료의 20배량을 사용할 때 최대수율을 보였으며 사용량이 이보다 클 때는 수율이 낮아졌는데 그 원인은 불명확하다고 보고하였다. 미역의 경우에는 사용량이 80배량일 때 뚜렷한 수율감소는 보이지 않았으나 60배량일 때와 비슷한 수율을 보였다. 또한 추출시간이 길어질 수록 추출수율이 증가하였는데 3시간 이후에는 그 증가율이 뚜렷히 낮아지고 있음을 알 수 있다. 그러므로 미역의 알긴산은 1.0%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액을 시료의 60배량을 사용하여 80°C에서 3시간 추출하는 것이 가장 적합할 것으로 생각되었다.

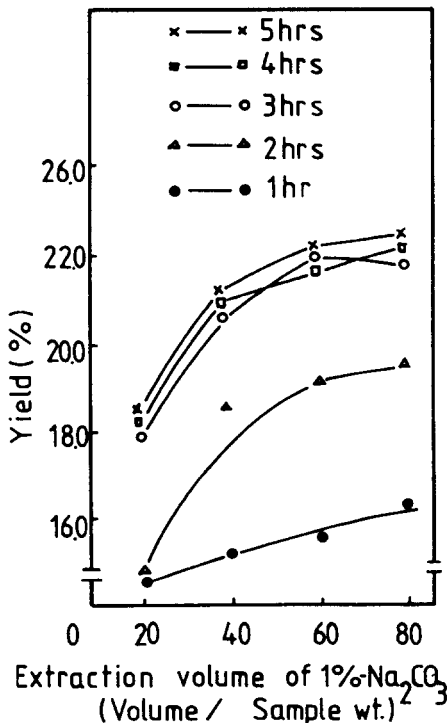


Fig. 2. Effect of extraction volume of 1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and extraction time on the yield of alginic acid from *Undaria pinnatifida*

#### 알긴산의 석출조건

알긴산 추출액은 점도가 매우 높은 paste 상의 물질이 되어 알진용액과 잔사를 분리하기가 어려우므로 물을 가하여 시료중량의 200배로 희석하여 원심분리한 후 여과하였다. 알진용액은 알긴산의 수용성  $\text{Na}$ 염의 용액이므로 산을 가하여 알진의  $\text{Na}^+$ 이온을  $\text{H}^+$ 이온과 치환시킴으로써 불용성 알긴산 겔(gel)을 형성시켜 석출시킨다. Fig. 3은 알긴산의 석출체로서 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 10%  $\text{HCl}$ 을 사용하여 pH별로 알긴산의 추출수율을 조사한 것인데 그 결과 pH 2.0부근에서 최대수율을 보였으며 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가 10%  $\text{HCl}$ 보다 석출효과가 더 큰 것으로 나타났다. Haug등<sup>(14)</sup>은 알긴산 용액이 pH 5.0 이하의 산성일 때는  $\text{H}^+$ 이온에 의한 가수분해가 일어나 알긴산의 분자가 분해되면서 용액의 점도가 급격히 낮아진다고 하였다. 그러므로 이러한 가수분해 반응의 시간을 최소화하기 위해서는 석출된 알긴산은 즉시 산을 제거하고 정제하여야 한다.

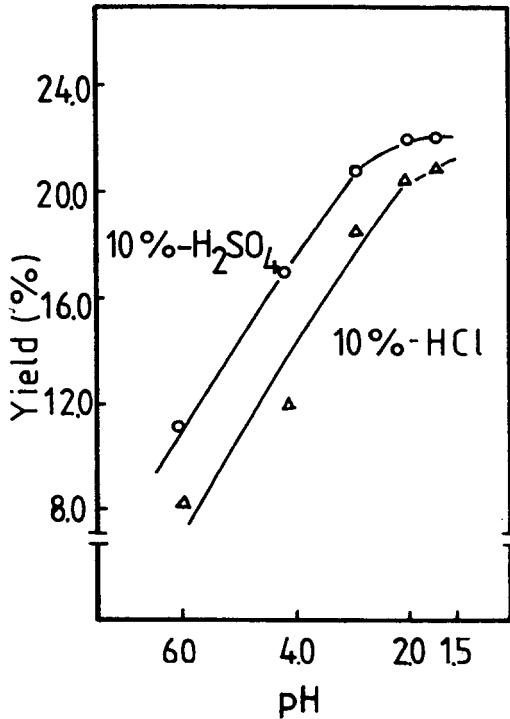


Fig. 3. Effect of pH of algin solution on the fo-  
rming alginic acid gel

알긴추출 잔산의 조성

추출과정을 마친 후 알긴용액을 분리할 때 잔유되는 알긴추출 잔산의 이용가능성을 알아보기 위하여 우선 성분을 분석하였다. 잔산의 일반성분 조성은 Table 2에 나타난 바와같이 조단백질이 51.5% (건물기준) 조성유가 18.2%였으며 이밖에 조지방이 11.1%, 조회분이 9.1% 이었다. 따라서 알긴추출 잔산의 단백질함량이 매우 높음을 알 수 있는데 이 단백질의 아미노산 조성을 조사한 결과는 Table 3과 같다. 또한 Table 4는 잔산 단백질의 단백가를 산출하기 위하여 필수아미노산의 조성을 살펴본 것으로, 그 결과 단백질가가 41.5로서 lysine이 제한아미노산인 것으로 나타났다. 미역일의 경우<sup>(\*)</sup> 사람에게 있어서는 lysine이 제한아미노산으로서 단백

Table 2. Proximate composition of alginic acid  
extraction residue

Moisture (%)	90.1
Crude protein (%)	5.1
Crude fat (%)	1.1
Ash (%)	0.9
Crude fiber (%)	1.8
Crude sugar (%)	1.0

Table 3. Amino acid composition of alginic acid  
extraction residue

Amino acid	Content	
	mg/100g sample	dry basis (%)
Lysine	139.8	1.41
Histidine	97.6	0.99
Arginine	279.7	2.83
Tryptophan	80.9	0.82
Aspartic acid	585.0	5.91
Threonine	262.7	2.65
Serine	252.7	2.55
Glutamic acid	694.9	7.02
Proline	217.9	2.20
Glycine	315.4	3.19
Alanine	426.5	4.31
Half-cystine	28.2	0.28
Valine	328.6	3.32
Methionine	117.5	1.19
Isoleucine	230.7	2.33
Leucine	532.5	5.38
Tyrosine	176.5	1.78
Phenylalanine	282.2	2.85
Total	5,049.5	51.01

Table 4. Essential amino acid composition of  
*Undaria pinnatifida* (frond and stipe) and  
alginic acid extraction residue

Amino acid	Reference <sup>(22)</sup>	<i>Undaria pinnatifida</i> <sup>(4)</sup>		Alginic acid extraction residue
		frond	stipe	
Histidine	4.9	3.9	4.2	4.3
Lysine	14.7	12.4	12.4	6.1
Methionine + Cystine	10.0	9.6	11.3	6.4
Methionine	6.0	5.3	5.1	5.2
Cystine	4.0	4.3	6.2	1.2
Phenylalanine + Tyrosine	17.6	17.2	16.9	20.1
Phenylalanine	10.4	11.5	11.1	12.4
Tyrosine	7.2	5.7	5.8	7.7
Leucine	16.6	18.9	17.7	23.4
Isoleucine	11.1	10.1	9.3	10.1
Valine	13.4	13.3	13.7	14.4
Threonine	9.2	9.5	10.0	11.5
Tryptophan	2.6	5.0	4.4	3.6
Limiting amino acid		lysine	isoleucine	lysine
Protein score		84.4	83.8	41.5

가는 84.4였으며 미역줄기의 경우<sup>14)</sup>에는 isoleucine이 제한아미노산으로서 단백질이 83.8이었다. 그러므로 미역에 비하여 알긴추출 잔사 단백질의 품질이 크게 떨어지고 있음을 알 수 있으며 유효함유아미노산의 하나인 cystine의 함량도 크게 감소하고 있음을 알 수 있다.

### 요 약

미역에서의 알긴산 추출조건과 그 추출잔사의 아미노산 조성을 검토하였다. 알긴산의 추출에 있어서는 시료중량의 60배량의 1.0% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 추출제로 사용하여 80°C에서 추출하는 것이 가장 수율이 높았으며, 추출시간은 3시간 이상이 적합하였다. 또한 알긴용액에서 알긴산겔을 석출하는 과정에서 용액의 pH를 2.0으로 조절할 때 가장 수율이 높았으며, 이때 석출제로서 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용할 경우가 10% HCl의 경우보다 높은 수율을 보였다. 알긴용액을 분리한 후 잔유되는 추출잔사의 성분을 분석한 결과 조단백질이 51.5% (건물 기준)였으며, 아미노산 조성에 있어서는 제한아미노산이 lysine으로서 단백질은 41.5였다.

### 문 헌

1. 劉貞烈, 李瑀烈, 金淑喜 : 한국식품과학회지, 8, 15 (1975)
2. 金相愛, 李康鎔, 朴東根 : 한국수산학회지, 3, 120 (1970)
3. 이수명, 박동근, 이상관, 이승길 : 수산연구보고, 5, 37 (1970)
4. 서기봉 : 식품연구소 사업보고 (농어촌 개발공사) (1975)
5. 김길환, 김창식 : 한국식품과학회지, 14, 336 (1982)
6. 김길환, 김창식 : 한국식품과학회지, 15, 277 (1983)
7. 姜明喜, 金永培, 李瑞來 : 한국영양학회지, 9, 69 (1976)
8. 庚定鎔, 成樂應, 崔澤圭, 權寧詔 : 중앙의학, 14, 411 (1968)
9. 金章亮, 朴榮浩 : 부산수산대학연구보고, 15 (1, 2), 27 (1975)
10. 朴榮浩 : 한국수산학회지, 2, 71 (1969)
11. 梁在昇, 李瑞來 : 한국식품과학회지, 9, 194 (1977)
12. 高橋武雄 : 海藻工業, 産業圖書出版, 東京 (1951)
13. 佐藤孜郎, 佐藤邦子 : 家政學雜誌, 28, 463 (1977)
14. 佐藤孜郎, 佐藤邦子 : 家政學雜誌, 28, 467 (1977)
15. Sato, S., Miyata, Y. and Kunitomi, S. : *Bull. Japanese Soc. Sci. Fish.*, 42, 337 (1976)
16. 佐藤照彦 : 北水試月報, 24(9), 20 (1967)
17. 西出英一 : 日本大學農獸醫學部學術研究報告, (37), 279 (1980)
18. 西出英一 : 日本大學農獸醫學部學術研究報告, (37), 284 (1980)
19. 西出英一, 吉川正 : 日本大學農獸醫學部學術研究報告, (37), 289 (1980)
20. Saito, T., Iso, N., Mizuno, H., Fujii, S. and Suzuki, Y. : *Bull. Japanese Soc. Sci. Fish.*, 43, 1299 (1977)
21. Iso, N., Mizuno, H., Onda, N., Saito, T., Aoyama, N. and Yokoyama, A. : *Bull. Japanese Soc. Sci. Fish.*, 44, 1375 (1978)
22. Haug, A. : *Acta Chem. Scand.*, 13, 601 (1959)
23. Haug, A. and Smidsrød, O. : *Acta Chem. Scand.*, 16, 1569 (1962)
24. Haug, A. : *Acta Chem. Scand.*, 15, 950 (1961)
25. Haug, A., Larsen, B. and Smidsrød, O. : *Acta Chem. Scand.*, 17, 1466 (1963)
26. Madgwick, J., Haug, A. and Larsen, B. : *Acta Chem. Scand.*, 27, 711 (1973)
27. Luh, N., Flink, J. and Karel, M. : *J. Food Sci.*, 42, 976 (1977)
28. A. O. A. C. : *Official Methods of Analysis*, 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C. (1980)
29. Kohler, G. and Palter, R. : *Cereal Chem.*, 44, 512 (1967)
30. Moore, S. : *J. Biol. Chem.*, 238(1) (1963)
31. More, S., Spackman, D. and Stein, W. : *Anal. Chem.*, 30, 1185 (1958)
32. Anthony, A. : *Newer Methods of Nutritional Biochemistry with Applications and Interpretations*, Vol. III, Academic Press (1967)

(1984년 6월 10일 접수)