

미역폐기물로부터 알기네이트의 추출 및 디알기네이트의 이용

박 권 필·김 태 회·김 영 숙*
순천대학교 화학공학과 · 순천대학교 생물학과
(2002년 11월 18일 접수; 2002년 12월 30일 채택)

Extraction of Alginate from Waste-Brown Seaweed and Use of Dealginate

Kwon-Pil Park, Tae-Hee Kim and Young-Sook Kim*
Dept. of Chem. Eng., Suncheon University, Suncheon 540-742, Korea
*Dept. of Biology, Suncheon University, Suncheon 540-742, Korea
(Manuscript received 18 November, 2002; accepted 30 December, 2002)

Effective alginate extraction from waste-brown seaweeds was studied. The waste-brown seaweeds almost consist of stems of seaweeds. Alginate could be obtained from the stems as well as leaves of seaweed. Ultrasonic vibration(47kHz) facilitated filtering step in the alginate extraction process. Among various alkalies for alginate extraction, NaHCO_3 was most appropriate concerning use of dealginates. The yield of alginate extraction using NaHCO_3 2wt% solution was 19.3% at 60°C. The dealginates from NaHCO_3 -extraction process have been found most suitable food for red-worms.

Key words : Waste, Brown seaweed, Alginate, Dealginate, Extraction, Red-worms, NaHCO_3

1. 서 론

많은 해조류 중에서 미역은 버리는 부분이 많아 환경오염을 유발할 가능성이 어느 해조류보다 높다. 미역을 2월~4월 사이에 바다에서 채취할 때 미역의 밑 부분을 잘라서 그대로 바다에 버리고 또 육지에서 가공 중에도 많은 부분이 폐기물로 버려지고 있다. 바다에 폐기되는 양은 전체미역의 약 40~60%로 우리나라에서만 14~21만톤이 매년 바다에 폐기돼 여러 바다 오염과 미역의 좁쌀병 등을 발생시키는 원인이 되고 있다. 폐기되는 미역의 밑 부분은 대부분이 미역의 줄기이고 약간의 포자엽, 뿌리, 잎들을 포함하나 식용으로 이용되는 미역 잎과 조성이 비슷함을 표 1을 보면 알 수 있다.

미역 폐기물은 가축의 사료 또는 유기질비료와 같은 저가 제품의 원료로 이용될 수 있지만, 미역의 세포벽을 형성하는 알긴산(alginic acid)은 분자량 5만~20만인 고분자 섬유소로 콜레스테롤 저하

및 간기능 향상 등의 효과가 입증돼^{1~4)} 고부가가치 제품으로 이용될 수 있다. 지금까지 알긴산 추출은 미역의 잎에서 주로 이뤄졌는데 미역의 폐기물중에서 추출해도 가능한 것으로, 미역 폐기물에서 알긴산을 추출하면 원가가 절감되는 효과와 환경오염방지라는 이점이 있다. 미역에서 알긴산염인 알기네이트(alginate)를 추출하는 주요 공정은 알칼리 수용액에서 알기네이트를 추출 후 여과하는 공정인데 알기네이트 수용액의 점성이 강해 여과가 어려운 문제점이 있다. 미역 채취 시기와 지역에 따라 다르지만^{5~7)} 미역 중 알긴산 함량은 약 20~30wt%로 실제 추출량은 미역중량의 15~20% 정도이다. 나머지 약 80~85%가 디알기네이트(dealginate)로 배출돼 또 다른 폐기물로 많은 양이 남는다. 섬유소인 알기네이트가 빠진 디알기네이트는 물컹물컹한 겔 상태로 취급하기가 어렵고 알칼리성을 띄고 있어 그대로 사용하기가 어렵다. 이 디알기네이트를 지렁이 사료로 활용하고자 하였다. 지렁이는 소화기관이 잘 발달하지 못해 분자량이 큰 물질은 소화시키지 못하고⁸⁾ 유기물을 미생물이 일부 분해시킨 후 먹이를 흡수할 수 있다. 미역의 세포벽을 형성

Corresponding Author : Kwon-Pil Park, Dept. of Chem. Eng., Suncheon University, Suncheon 540-742, Korea
Phone : +82-61-750-3584
E-mail : parkkp@suncheon.suncheon.ac.kr

하고 있는 섬유질인 알긴산을 추출하고 남은 디알기네이트는 겔상태로 지렁이가 섭취하기 좋은 형태이기 때문에 쉽게 지렁이 먹이가 될 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 초음파 진동을 이용해 미역폐기물에서 알긴산을 효과적으로 추출·여과하는 방법과 그리고 디알기네이트를 이용하는 것을 고려하여 알카리종류와 농도를 변화시켜 알기네이트를 추출하는 실험을 수행하였다. 디알기네이트의 이용은 pH와 화학성분에 민감한 지렁이⁹⁾를 대상으로 하였다. 즉 알카리 종류와 농도를 변화시켜 알기네이트를 추출하고 남은 디알기네이트를 지렁이 사료로 이용하는 실험을 통해 디알기네이트의 이용가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 미역줄기로부터 알기네이트 추출

미역줄기시료는 3월에 고흥지역에서 채취한 미역에서 밑부분의 줄기를 1~2cm 크기로 절단해 사용하였다. 시료중량을 정확히 하기 위해 미역시료를 증류수로 세척하고 60℃ 오븐에서 48시간 건조하였다. 미역줄기로부터 알기네이트 추출과정은 다음과 같다. 시료 10g을 5% 염산수용액에서 1시간 교반하여 산세척하고 증류수로 세척하였다. 세척한 시료를 알카리(Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH) 수용액에 넣고 알기네이트를 추출하였다. 이 때 교반을 하거나 초음파 진동(47kHz) 또는 정치하는 방법들을 비교 검토하였다. 알기네이트 용액을 여과하고 남은 탈알긴산염(dealginat)을 수거하고 알기네이트용액에 에탄올을 가해 부상하는 알기네이트를 건져내 60℃에서 건조하였다.

2.2. 분석

알긴산의 순도를 Kennedy 등¹⁰⁾의 방법을 이용해 측정하였으며 그 방법은 다음과 같다. Sodium alginate 용액에 Vantocil 1B[poly(hexamethylene biguanium chloride) PHMBH, ICI Ltd]가 0.3% 포함된 1%의 sodium acetate 수용액을 가해 반응시키면 침전물(alginate-PHMBH⁺)이 생성된다. 이 침전물을 여과한 후 100배 희석하고 자외선 흡수분광계(UV, 160A, Shimadzu Co, Japan)로 235 nm 파장에서 분석하였다.

중금속 이온농도는 원자흡수분광계(AA, Z-5000, Hitachi Co, Japan)로 측정하였고 알긴산 추출과정에서 알긴산용액의 점도는 viscometer(DV-II, Brookfield Co, USA)로 측정하였다. 알기네이트의 분자량은 시료를 0.1M NaNO_3 수용액에 용해시켜 Ultra-hydrogel column이 들어 있는 Waters GPC

System(Alliance 2690 + 2414 RI System)에서 분석하였으며, Pullulan standard를 이용하였다.

2.3. 디알기네이트 사료에 의한 지렁이 양식

디알기네이트를 알긴산과 분리한 후 알카리도를 낮추기 위해 물로 1회 세척하고 분해과정이 잘 진행되고 또 지렁이 먹이로서 적당한 수분 60~70%가 되게 탈수하였다. 물렁물렁한 겔상태인 디알기네이트에 수분 60~70%인 고흥 분뇨슬러지와 균일하게 혼합하고 2주간 숙성시킨 후 지렁이 먹이로 사용하였다. 양식에 사용된 지렁이는 2~3cm 길이의 붉은지렁이로 각 실험별로 30마리씩을 사육하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미역폐기물로부터 알기네이트 추출

알긴산의 순도를 측정하기 위한 UV 표준검량곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 이것은 알기네이트 농도에 따라 Vantocil의 흡광도를 나타낸 것으로, 알기네이트 농도가 높을수록 Vantocil 침전물이 많이 생겨 Vantocil의 농도는 감소하게 되므로 알기네이트 농도와 흡광도가 Kennedy 등¹⁰⁾의 실험과 같이 반비례 관계를 보이고 있다. 해조류에서 알기네이트를 추출하는 알카리로 일반적으로 Na_2CO_3 가 많이 사용되었는데 다른 알카리와 같이 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 각 알카리(NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH) 농도 2.0 wt%, 온도 60℃에서 미역줄기의 알기네이트를 초음파(47kHz)로 5시간 추출한 알기네이트의 수율이다. 강알카리인 NaOH 의 추출수율이 약간 높고 Na_2CO_3 와 NaHCO_3 는 비슷하다. Kennedy방법에 의해 측정된 알기네이트순도는 사용

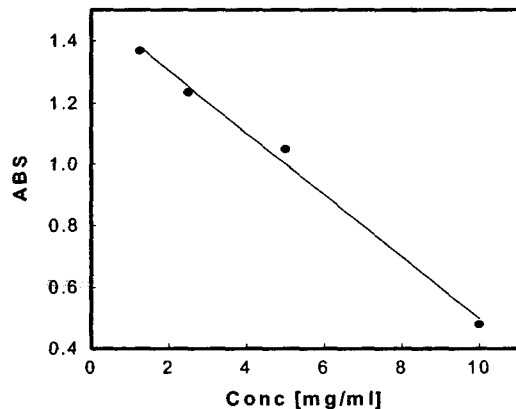


Fig. 1. UV calibration curve constructed by plotting supernatant absorbance against sodium alginate concentration at wave length 230.0nm.

미역폐기물로부터 알기네이트의 추출 및 디알기네이트의 이용

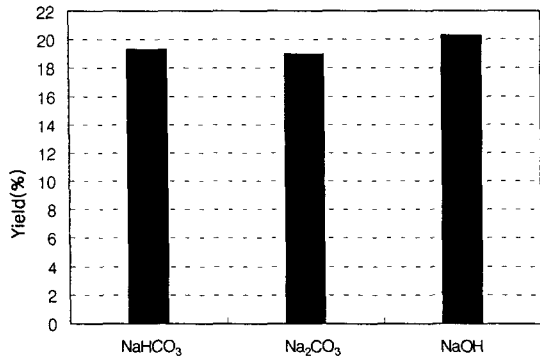


Fig. 2. Yield of alginate extracted from brown seaweed stems with different alkali solutions at 60°C with ultra-violation.

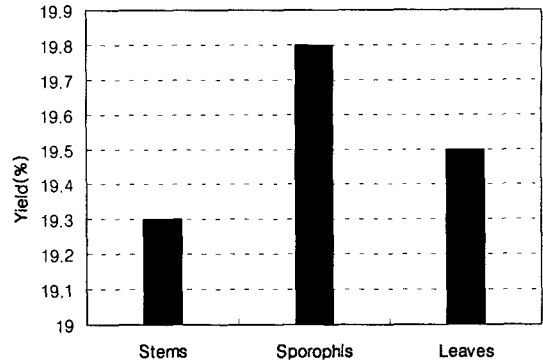


Fig. 3. Yield of alginate extracted from different part of brown seaweed by NaHCO₃ 2.0wt.% solution at 60°C with ultra-vibration.

Table 1. Mineral contents of different part in brown seaweed

	Ca	Na	Mg	K	Fe	Zn
Leaves	1311	6100	1170	3500	7.0	3.0
Stems	1254	5946	454	2852	8.1	2.9
Dealgi-nates	960	3803	372	2563	4.5	1.2

한 NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH 각각에 대해 95.4, 95.7, 94.8로 비슷하였다. 세 가지 알카리 모두 알기네이트 추출에는 문제가 없고, 공정상에서 취급의 어려움과 부산물의 알카리도를 고려하면 NaHCO₃ 제일 유리하여 본 연구에서 NaHCO₃를 주로 사용해 실험하였다.

Fig. 3은 미역의 각 부위별 알기네이트 추출수율 실험 결과다. 잎, 줄기, 포자엽을 각각 60°C의 NaHCO₃ 2.0wt.%수용액에 넣고 초음파진동을 가하여 추출한 결과를 비교한 것이다. 비슷한 값들이나 미역 포자엽에서 가장 많은 알기네이트가 추출되었고 미역 줄기에서 제일 작음을 볼 수 있다. 알기네이트 여과과정에서 미역줄기부분은 다른 부위에 비해 단단한 겔 상태여서 여과가 용이하였다. 추출한 알기네이트의 분자량을 GPC로 분석한 결과 잎, 줄기, 포자엽 각각 131173, 155412, 126363으로 포자엽의 알기네이트 분자량이 제일 작았다. 시료에서 알기네이트를 추출하여 에틸알콜로 상분리해 알기네이트를 회수하는 과정에서 보면 포자엽의 알기네이트가 멍치는 정도가 제일 작아 분자량과 상관있는 것으로 사료되었다.

그리고 미역에서 중요한 역할을 하는 여러 무기성분을 미역잎과 줄기 그리고 줄기의 디알기네이트

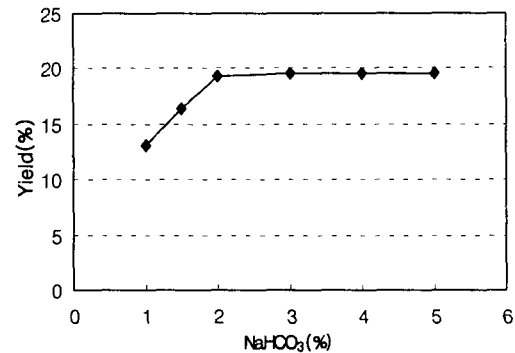


Fig. 4. Variation of alginate yield as function of NaHCO₃ concentrations.

시료에서 A.A로 분석한 결과를 Table 1에 보이고 있다. 잎과 줄기를 비교하면 잎에 미네랄이 약간 많음을 볼 수 있고, 줄기의 부산물인 디알기네이트는 줄기보다 미네랄 함량이 감소하였다. 디알기네이트의 미네랄 함량이 감소한 것은 알기네이트 추출과정 중 산, 알카리, 알콜 등 여러 용액의 처리과정에서 용해되어 유출된 것도 있고 그리고 또 하나는 알기네이트가 중금속이온의 흡착능력이 뛰어나므로¹¹⁻¹³⁾ 디알기네이트에서 중금속이온의 감소가 두드러진 것으로 사료된다.

NaHCO₃의 농도에 따른 미역줄기로부터 알기네이트의 추출수율을 Fig. 4에 나타내었다. 미역 줄기 5g을 온도 60°C인 NaHCO₃ 수용액 150ml에 넣고 초음파진동을 가하여 알기네이트를 추출한 결과이다. NaHCO₃ 2.0wt.%이상에서는 수율이 약 12%정도로 일정한 값을 보여 알카리 농도가 증가하더라도 더 이상 알기네이트의 추출량이 증가하지 않아 NaHCO₃농도 2.0%가 최적농도임을 보이고 있다.

미역으로부터 알긴산을 추출하는 공정에서 미역과 알카리수용액을 효과적으로 접촉시켜 수율을 높이고 다음 분리공정을 용이하게 하는 것이 중요하다. Fig. 5는 추출과정에서 초음파, 교반, 정치방법을 비교한 것이다. 교반방법에 의하면 수율은 높으나 순도가 나쁘고(62.7%) 정치상태에서는 수율이 매우 낮은 단점이 있다. 교반하면 으깨져 고체와 액체가 분리되지 않고 전체가 균일한 gel형태가 되어 여과가 매우 어려운 점이 문제다. 초음파 진동을 이용하면 여과가 쉬워짐을 보였는데 이것은 Agrawal 등¹⁴⁾이 보고한 것처럼 초음파 진동에 의한 분자량의 감소와 분자량 감소에 따른 점도감소¹⁵⁾로 인한 것으로 사료된다.

여과액의 점도와 여과속도를 NaHCO_3 농도를 변화시키면서 측정하면 Fig. 6처럼 나타난다. 60°C 에서 초음파 진동을 5시간 가한 후 여과(filter paper: Whatman 54) 하고 여과액의 점도를 측정하는 것이다. NaHCO_3 농도가 2.0wt%까지 증가 할 때까지는 점도가 증가하다 그 이상에서는 일정한 점도(35cP)

를 나타내고 있다. 이것은 앞 Fig. 4의 NaHCO_3 농도와 수율을 나타낸 그림에서 2.0% 이상에서는 일정한 수율을 나타낸 것과 같은 형태인데 즉 점도가 증가하면 수율은 증가하고 여과속도는 감소함을 보이고 있다.

3.2. 디알기네이트의 이용

미역 줄기에서 알기네이트를 추출하고 남은 디알기네이트의 이용을 검토하기 위해 디알기네이트를 지렁이 사료 원료로 지렁이 사육실험을 수행하였다. Fig. 7과 Fig. 8은 지렁이의 사료에 따른 성장속도를 나타낸 그림으로 사료는 디알기네이트와 분뇨를 혼합해 부식시킨 것으로 분뇨와 디알기네이트의 배합비에 따라 다른 결과를 보이고 있다. 알기네이트를 추출할 때 사용한 알카리에 따라 디알기네이트에 함유된 알카리가 달라 사료에 큰 차이를 보였다. 여기서 Fig. 7은 Na_2CO_3 로 알기네이트를 추출한 후 나온 디알기네이트를 사료로 이용한 결과로 디알기네이트가 분뇨와 1:1로 함유된 사료가

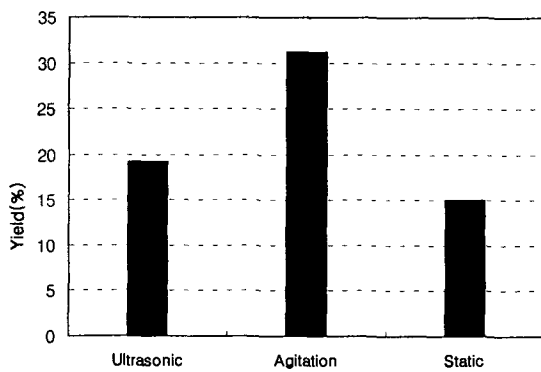


Fig. 5. Comparison of alginate extraction method.

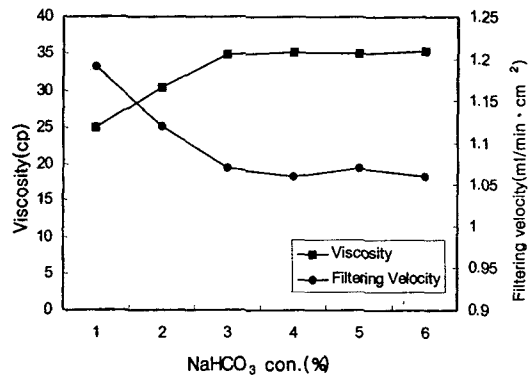


Fig. 6. Variation of viscosity and filtering velocity with NaHCO_3 concentrations.

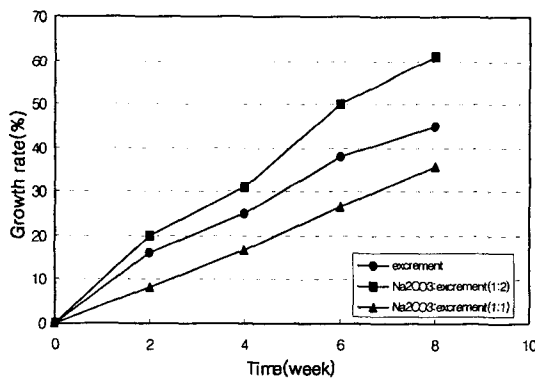


Fig. 7. Growth rate of red worm fed with different contents of Na_2CO_3 -dealginate and excrement feed.

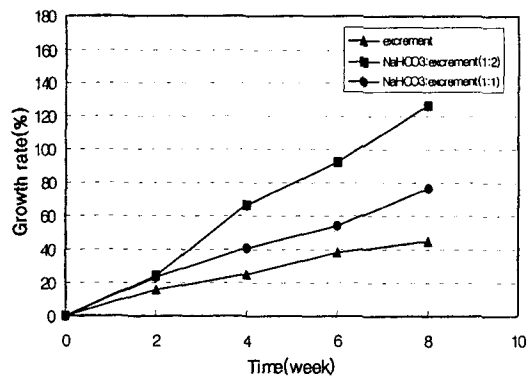


Fig. 8. Growth rate of red worm fed with different contents of NaHCO_3 -dealginate and excrement feed.

분뇨만 있을 때보다 더 성장 속도가 낮으나 디알기네이트 함량을 줄여 그 비를 1:2로 하면 분뇨만 있을 때보다 성장속도가 증가함을 보이고 있다. 이것은 디알기네이트에 잔류하는 알카리 때문이라고 생각되어 NaOH에 의한 디알기네이트로 분뇨와 1:2로 배합해 사육한 결과 지렁이가 죽는 현상이 발생했다. NaHCO₃의 디알기네이트는 1:1로 혼합한 사료와 1:2로 혼합한 사료 모두 분뇨만의 사료보다 지렁이의 성장속도를 증가시킴을 보이고 있다. 특히 1:2 일 때 8주 후에 분뇨만의 사료보다 3배이상 성장해 NaHCO₃의 디알기네이트가 지렁이 사료로 적합함을 보였다. 이와 같은 결과는 NaHCO₃의 디알기네이트가 가축사료나 유기질비료등 다른 용도로 이용될 수 있음을 보인 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 미역폐기물을 활용하는 방법 중 미역폐기물에서 알기네이트를 효과적으로 추출하는 방법을 검토하였다.

미역폐기물의 대부분을 차지하는 미역줄기에서 미역잎과 거의 같은 양의 알기네이트가 추출되었으며 추출과정은 미역잎보다 용이하였다. 알기네이트를 초음파진동에 의해 추출하면 여과가 쉬워 교반이나 정치보다 효과적이었으며 디알기네이트의 미네랄함량은 미역중의 미네랄함량보다 다소 감소함을 보였다. 알기네이트 추출에 사용하는 여러 알카리중 디알기네이트의 이용까지 고려하면 NaHCO₃가 적합하였는데 60°C에서 2.0wt% NaHCO₃용액으로 수율 19.3%까지 알기네이트를 얻을 수 있었다. 디알기네이트를 지렁이 사료로 이용하는 실험을 한 결과 NaHCO₃로 추출한 후 남은 디알기네이트가 지렁이 먹이로 제일 적합함을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 순천대학교 공과대학 학술재단 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Suzuki, T., K. Nakai, and T. Hirano, 1993, Effects of sodium alginates rich in guluronic and mannuronic acids on cholesterol levels and digestive organs of high-cholesterol-fed rats, *Nippon Suisan Gakkaishi*, 59(3), 545-551.
- 2) Ikegami, S. and S. Innami, 1990, Effect of viscous indigestible polysaccharides on pancreatic-biliary secretion and digestive organs

- in rats, *J. Nutr.*, 120, 353-360.
- 3) Suzuki, T., K. Nakai, and T. Hirano, 1993, Digestibility of dietary fiber in brown alga, kombu, by rats, *Nippon Suisan Gakkaishi*, 59(5), 879-884.
- 4) Kimura, T. and K. Tsuji, 1993, Effects of the primary structure of alginate on fecal excretion of sodium in rats, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 67(8), 1177-1183.
- 5) Suzuki, T., K. Nakai, Y. Yoshi, T. Shirai, and T. Hirano, 1993, Seasonal variation in the dietary fiber content and molecular weight of soluble dietary fiber in brown alga, Hijiki, *Nippon Suisan Gakkaishi*, 59(9), 1633-1638.
- 6) Mori, B., K. Kusima, T. Iwasaki, and H. Omiya, 1981, Dietary fiber content of seaweed, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 55(9), 787-791.
- 7) Saude, N., H. Cheze-Lange, D. Beunard, P. Dhulster, D. Guillochon, A. M. Caze, M. Morcellet, and G. A. Junter, 2002, Alginate production by *Azotobacter vinelandii* in a membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, 38, 273-278.
- 8) Kaplan, D. L., R. Hartenstein, E. F. Neuhauser, and M. R. Malecki, 1980, Physicochemical Requirement in the environment of the earthworm *Eisenia foetida*, *Soil Biol. Biochem.*, 12, 347-352.
- 9) 송준상, 이길청, 전성환, 최훈근, 조경희, 김선일, 1993, 지렁이를 이용한 퇴비화 조건과 분변토의 비료성·안정성에 관한 연구, *유기성폐기물자원화*, 1(1), 85-102.
- 10) Kennedy, J. F. and I. J. Bradshaw, 1987, The Rapid Quantitative Determination of Alginates by Poly(hexamethylenebiguanidinium chloride) Complexation in Industrial Liquors Extracted from Brown Seaweed, *Carbohydrate Polymer*, 7, 35-41.
- 11) Williams, C. J. and R. G. J. Edyvean, 1997, Ion Exchange in Nickel Biosorption by Seaweed Materials, *Biotechnol. Prog.*, 13, 424.
- 12) Alderhold, D., C. J. Williams, and R. G. J. Edyvean, 1996, The Removal of Heavy-Metal Ions by Seaweeds and Their Derivatives, *Biosource Technology*, 58, 1-9.
- 13) Costa, A. C. A., L. M. S. de Mesquita, and Tornovsky, 1996, Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a Brown Seaweed

- from a Zinc-Producing Plant, Minerals Engineering, 9(8), 811.
- 14) Agrawal, C. M., M. E. Kennedy, and D. M. Micallef, 1994. The effects of ultrasound irradiation on a biodegradable 50-50% copolymer of polyactic and polyglycolic acids, J. of Biomed. Mat. Res., 28(8), 851-859.
- 15) Kurata, M. and Y. Tsunashina, 1975, Viscosity-molecular weight relationships and unperturbed dimensions of linear chain molecules Polymer Handbook, Wiley, New York, 3d ed. Chapter VII/1.