

# 알긴산에 관한 연구 (第四報)

— 시험관내에서의 알긴산 縮合 —

梁 昌 日

## I 緒 論

1955年 E. G. Fisher et al<sup>1)</sup> 등은 알긴산의 構成成分이 D-mannuronic acid 의에도 L-guluronic acid가 또 하나의 重要한 構成因子임을 밝혀내었고 1958年 Drummond et al 等に 依해서는 그 反復單位가 1個의 chain을 이루지 않고 別個의 chain인  $\beta$ -D-mannurido- $\alpha$ -L-guluronic acid 임을 報告하였다.

또 알긴산과 알긴산소-다의 微細構造는 W. T. Astbury<sup>2)</sup>에 依해 X線 回折法에 依한 研究結果 알긴산은 2個의 Pyranose環을 單位細胞로하고 그의 섬유주기 8.7Å의 2回轉 對稱體이나 Na鹽은 3個의 pyranose環을 單位細胞로하고 그의 섬유주기 15Å의 3回轉 對稱體임을 明確히 하였다.

그러므로 갈조류(brown algae)에서 alkali에 依한 알긴산을 抽出할 때는 解重合에 기인하는 最適抽出條件이 있음은 當然하며 또한 잘 알려져 있다.

다만 갈조류의 種別에 따르는 抽出된 알긴산소-다의 粘性이 100cp에서 2000cp에 이르기까지 多様な 理由가 原藻에 含有되고 있는 알긴산의 濃도와 原藻의 組織의 두겹기가 크게 영향이 있음은 前報<sup>3)</sup>에서 究明된 바 있다.

그러므로 in vitro에서의 人工的 알긴산 合成은 可能하리라 豫測하였고 여기에 관한 報告는 거의 찾아 볼 수 없다.

本 研究에서는 原藻에서 얻은 알긴산에 一定量의 알긴산소-다를 混合한 混合物이 原藻에서 抽出하는 同一한 條件으로 反應시켜 解重合反應을 거친 高粘性알긴산을 生成시키고져 하였고 그 기초 結果를 얻어 報告하는 바이다.

## II 材料 및 方法

### II.1 供試料 (7)

原藻로는 濟州市 해안에서 海女에 依해 採取한 Ecklonia kurome Okam을 水洗하고 陰

乾한 것을 使用 하였다.

## II.2 供試料 (ㄷ)

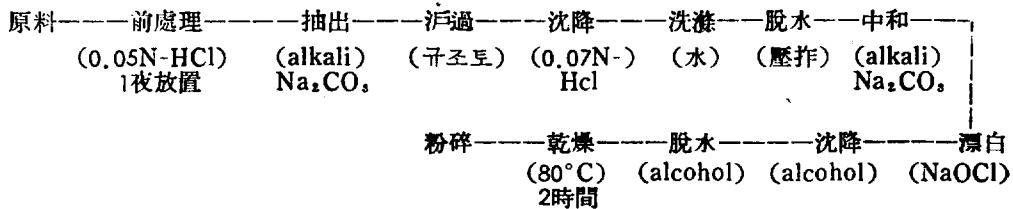
II.1의 供試料를 다음의 方法에 依해서 얻어진 알긴 酸소-다를 in vitro 實驗의 試料로 하였다.

## II.3 方 法

Ecklonia kurome Okam(原藻) 5g 式을 定稱하고 alkali 濃度 0.2, 0.4, 0.6, 0.8% 및 溫度 20, 40, 60, 80°C로 恒溫槽에서 正確히 1時間 抽出하고 다음의 順序에 따라 精製하고 秤量한 것을 in vitro 시험군과 比較하였다.

in vitro 시험에 있어서는 Ecklonia kurome Okam에서 比較군과 同一方法으로 얻은 알긴 酸소-다에 처음부터 試料의 定量에 10%式 加入하여 原藻에서 알긴 酸소-다 抽出條件과 同一한 反應條件(alkali濃度, 溫度)으로 反應시켜 다음의 粘性度 및 重合度를 測定하였고 그 結果는 表1, 2, 3, 4, 5와 같다. 至適抽出條件에서 얻은 結果로 부터는 時間에 따르는(15, 30, 45, 60分) 粘性度の 變化狀態를 比較하였으며 그 結果는 Fig.2와 같다.

### 製 造 및 精 製 順 序



(1) 極限 粘性度 (Intrinsic viscosity)의 決定

$\eta$ : 粘度, C: 濃度라고 할 때

相對粘度 (Relative viscosity):  $\eta_{r,0.1} = \eta_{s,0.1} / \eta_{s,0.1}$

比 粘 度 (Specific viscosity):  $\eta_{sp} = \eta_{r,0.1} - 1$

還元粘度 (Reduced viscosity):  $\eta_{sp}/C$

極限粘度 (Intrinsic viscosity):  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$  이다.

相對粘度의 測定은 各試料들을 (1%水溶液) Ostwald 粘度計로 30°C(±1°C)로 求하고 比 粘度 ( $\eta_{sp}$ )를 얻은後  $\eta_{sp}/C - C$ 를 plot하여 極限粘性度  $[\eta]$ 를 다음의 Huggins式에 依하여 얻었다.

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

즉  $C \rightarrow 0$  될 때  $\eta_{sp}/C - C$ 를 plot한 直線이 縱軸과 만나는 點이  $[\eta]$ 이다.

(2) 重合度 決定

$\rho$ ; 重合度  $km = 15 \times 10^{-4}$

(1)에서 求한  $[\eta]$ 를 다음의 philippoff<sup>1)</sup>式

$[\eta] = km \cdot \rho$ 에 依해 重合度( $\rho$ )를 求하였다.

濃度(C)는 해당조건에서 얻은 알긴산소-다를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0(g/100ml)으로 調製하였고 그 結果는 Fig. 1과 같다.

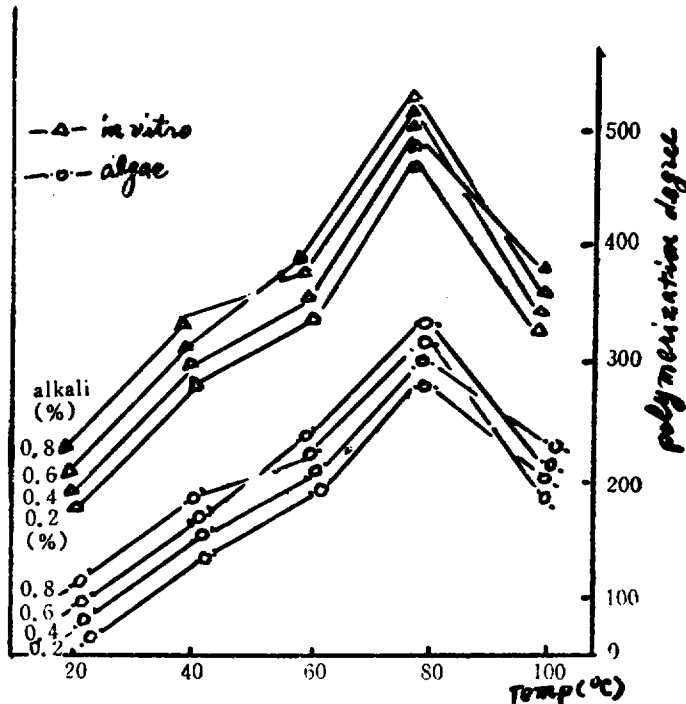


Fig. 1. Polymerization degree of sodium alginate solution.  
The delta in the figure indicates an artificial synthesis.

### III 結果 및 考察

原藻와 in vitro와의 低溫(20°C)에서 原藻의 粘性이 完만하나 10%이하의 合成試驗에서는 알카리농도의 變化에는 別 增加가 없으나 比較的 上昇粘度가 原藻群과 뚜렷하다. 溫度가

40°C 以上에서 80°C 까지 兩方 계속 粘度上昇을 보이나 10% 첨가群이 눈에 띄게 上昇된 粘度의 變化를 보였다. 그러나 100°C에서는 兩方 모두 粘性이 下降하는데 至滴溫度는 合成 時에 있어서도 예외없이 限界溫度를 保有함을 알 수 있다.

Table 1. Comparison of yield, specific viscosity, effect of sodium alginate (S. A.) addition followed by various alkaline concentration at 20°C for an hour, Ecklonia kurome Okam

Sample No (1)	With cell			Without cell		
	Concentration of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Yield (%)	Specific viscosity	Effect of S. A. ** addition (10%)	Yield (%)	Effect of S. A. ** addition (10%)
0.2	0.03	—	—	—	0.03	—
0.4	0.05	2.98	4.25	—	0.05	2.97
0.6	0.07	3.22	4.47	—	0.07	3.54
0.8	0.14	3.29	4.54	—	0.15	3.86

\*\* Specific viscosity

Table 2. Comparison of yield, specific viscosity, effect of sodium alginate (S. A.) addition followed by various alkaline concentration at 40°C for an hour, Ecklonia kurome Okam

Sample No (2)	With cell			Without cell		
	Concentration of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Yield (%)	Specific viscosity	Effect of S. A. ** addition (10%)	Yield (%)	Effect of S. A. ** addition(%)
0.2	0.05	4.17	4.23	—	0.05	4.21
0.4	0.07	5.21	4.26	—	0.07	4.23
0.6	0.13	5.24	4.52	—	0.14	4.48
0.8	0.19	5.46	4.86	—	0.20	4.76

\*\* Specific viscosity

Table 3. Comparison of specific viscosity, effect of sodium alginate (S. A.) addition followed by various alkaline concentration at 60°C for an hour, Ecklonia kurome Okam

Sample No (3)	With cell			Without cell		
	Concentration of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Yield (%)	Specific viscosity	Effect of S. A. ** addition(%)	Yield (%)	Effect of S. A. ** addition(%)
0.2	0.16	3.87	5.22	—	0.17	5.21
0.4	0.18	4.76	5.66	—	0.19	5.58
0.6	0.20	5.48	6.27	—	0.19	6.18
0.8	02.6	5.94	6.66	—	0.28	6.55

\*\* Specific viscosity

Table 4. Comparison of specific viscosity, effect of sodium alginate (S. A.) addition followed by various alkaline concentration at 80°C for an hour, Ecklonia kurome Okam

Sample No (4)	With cell			Without cell	
	Concentration of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Yield (%)	Specific viscosity	Effect of S. A. ** addition (%)	Yield (%)
0.2	0.12	4.27	4.39	0.13	4.30
0.4	0.20	5.37	5.52	0.22	5.49
0.6	0.29	6.22	6.38	0.30	6.32
0.8	0.43	7.31	7.52	0.47	6.88

\*\* Specific viscosity

Table 5. Comparison of specific viscosity, effect of sodium alginate (S. A.) addition followed by various alkline concentration at 100°C for an hour, Ecklonia kurome Okam

Sample No (5)	With cell			Without cell	
	Concentration of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Yield (%)	Specific viscosity	Effect of S. A. ** addition (%)	Yield (%)
0.2	0.45	2.37	3.23	0.49	2.19
0.4	0.46	4.54	5.67	0.50	5.62
0.6	0.48	4.99	5.13	0.51	4.76
0.8	0.55	5.82	5.93	0.59	4.92

\*\* Specific viscosity

시간에 따르는 比粘度의 變化線은 原藻 및 in vitro 시험군 共히 45分에서 最高이며 그 以後의 時間에서는 下降함을 알았다. 그러나 生成量에 있어서 兩方 共히 上昇을 하는 것이 현저한데 그 理由가 45分이 지나면 비록 粘度는 낮아지나 低粘性 알긴酸소-다의 混合物의 全量이 增加하기 때문이라 思料된다.

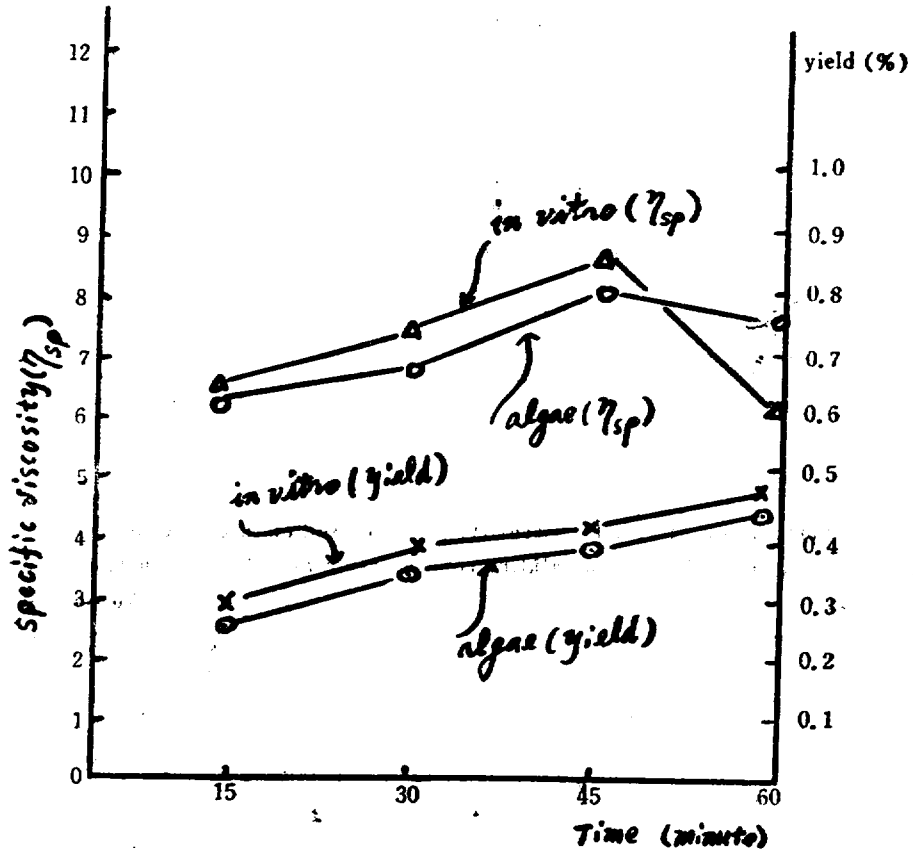


Fig. 2. Changes of specific viscosity and yield followed by time with or without brown algae (*Ecklonia kurome* OKAM), 80°C, in various alkaline solutions.

## VI 結 論

in vitro 에서의 알긴酸소-다의 合成이 可能한지를 seed로 알긴酸 소-다 一定量을 첨가하여 反應시킨 結果는 45分에서 至適時間을 알아 내었고 80°C 以後는 여하한 粘性度의 알긴酸소-다도 粘性이 下降하여 合成이 不可하리라 思料된다.

## 要 約

*in vitro*에서의 알긴산의 합성試驗을 시도한 結果는 다음과 같다.

알긴산의 縮合反應을 生物體外에서 시행하였다.

알긴산 殘基에 低級 알긴酸소-다의 첨가를 受容體로 하였을 때 보다 높은 粘性分子가 生成되었다.

따라서 原藻에서 알긴酸소-다를 抽出할 때는 미리 製品化된 알긴酸소-다 一定量을 첨가함 이 高粘性 製品을 生成함에 있어 바람직 하다.

## 參 考 文 獻

- 1) E.G., Fisher et al., Z. Physiol. Chem., 302, 186(1955).
- 2) W.T. Astbury, Nature, 155, 667 (1945).
- 3) T.E. Yang, "A Study on Alginic Acids, 4th Ep., p. 25, Cheju Cheil Sa, Cheju, Korea, 1969.
- 4) Philippoff, Hess, Ber. 639,658,835 (1937).
- 5) Dakahasi, Gasahara, Mizmoto: J. J. Ind. chem 61, 1292 (1958).

— Summary —

## A Study on Alginic Acid (4)

— Condensation of Alginic Acid in Vitro —

*by Yang Chang-eal*

The condensation reaction was demonstrated outside the living cell.

The addition of lower sodium alginate as acceptor for alginic acid residue initiated the formation of a more highly viscous molecule.

The primer molecule (sodium alginate residue) was necessary to allow the attachment of lower alginic acid in alkaline catalyst.