

동결 · 해동방법에 의한 다시마 저분자 알긴산의 분자량 분리

임영선 · 유병진 · 박영범¹

강릉대학교 식품과학과 · ¹강원전문대학 식품가공제과제빵과

서론

알긴산은 2종류의 구성당인 D-mannuronic acid와 L-guluronic acid가 block 형식으로 결합되어 있는 분자량 1,000 kDa 이상의 고분자다당류로, β -D-mannuronopyranosyl unit와 α -L-guluronopyranosyl unit가 1→4 결합으로 연결되어 있으며, 2종류의 구성당 중 하나의 당으로만 결합된 부위와 2종류의 당이 서로 homo- 또는 hetero- 형식으로 결합된 부위로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. 알긴산은 분자량과 분자 polymer segment에 따라 겔 형성능력, 점도 증진능력, 수분 흡수능력, 결합능력, 점착능력, 윤활능력 및 필름 형성능력 등의 광범위한 특성을 가지고 있다. 그러나 상온에서 용해시간이 길고 농도가 높을수록 고 점성으로 인한 식품고유의 특성을 잃게 되는 등의 문제로 식품산업에 이용제한을 받고 있어 알긴산의 저분자화 필요성이 제기되었고, 현재까지 국내에서는 생분해성, 가식성 필름으로서 저 농도 알긴산이 수증기 투과율과 유연성 증대의 이점, 저분자 알긴산의 cholesterol과 Cd의 체외 배출효과의 우수와 혈중 glucose 농도 저하의 효과, 어육연제품에 있어서 어묵의 주요 부패균인 *Bacillus* sp. 증식의 억제력을 통한 저장성의 증대 등 저분자 알긴산의 효용에 대한 연구가 계속해서 보고되고 있다. 현재까지 많이 사용되는 저분자알긴산의 제조방법으로는 산분해, 열분해, 감마선분해, 라디칼분해 및 미생물에 의한 분해 등이 있는데, 이들 방법은 알긴산의 점도, 분자량 저하 및 수율증대에만 치중하고 있으며, 특정 분자량의 선택적 생산에 관한 연구는 미미하다. 알긴산은 분자량에 따라 생리활성과 사용용도가 크게 달라지므로 산업적으로 특정분자량의 선택적 생산은 매우 중요하며, 알긴산의 분자량은 주로 추출, 건조 및 정제 등 제조공정에 의존하므로 산업적으로 분자량 조절이 가능하다.

본 연구에서는 특정분자량의 oligouronic acid를 대량생산할 목적으로 고온 · 산 분해조건으로 가수분해한 다시마 저분자 알긴산을 동결 정도에 따라 분자량을 분리하였다.

재료 및 방법

알긴산의 추출 및 건조

다시마로부터 알긴산은 Na_2CO_3 용액으로 60°C의 항온수조에서 6시간 동안 추출하여 methanol로 침전, 회수, 수세한 후, stainless steel로 제작된 30°의 경사면에 얹어놓고 25°C, 풍속 2 m/sec의 공기로 풍건(수분함량 10% 이하)한 다음, 마쇄(pore size, 500 μm 이하)하여 진공상태로 보관하면서 실험에 사용하였다.

저분자알긴산 제조

건조한 알긴산은 탈이온수에 녹여 1% 용액으로 제조하고, HCl 용액으로 pH를 0.5로 조절한 후, 121°C에서 각각 10-120분 동안 가수분해하여 저분자 알긴산을 제조하였다.

알긴산의 분획, uronic acid 함량 및 평균분자량 측정

저분자알긴산을 -20°C에서 하룻밤 동안 완전히 빙결한 후 전체용량의 1/10씩 각각 10 fraction으로 분획하여 분액의 uronic acid 함량(phenol-sulfuric acid법)과 평균분자량을 측정하였다.

분획 알긴산용액의 투석 및 미량금속 정량

10개의 저분자알긴산 분액을 95% 유의수준에서 평균분자량이 비슷한 것끼리 3부분으로

합한 후, 투석 (MW cutoff 1,200 Da) 전후에 따라 각 분액의 회분함량 (직접회화법), uronic acid 함량, 평균분자량을 각각 측정하여 비교하였다.

결과 및 요약

본 실험에 사용한 다시마 알긴산은 AMW 990 kDa으로 하룻밤동안 완전히 동결한 후 해동속도에 따라 전체용량의 1/10씩 분획한 결과, uronic acid 함량이 0.4-2.1%로 나타나 전체함량에 각 분액의 uronic acid의 함량비율이 3.6-17.2%로 유의적 ($p < 0.05$)으로 뚜렷한 차이를 보였으며, 이때 각 분액의 평균분자량도 180-1,490 kDa으로 뚜렷한 유의적 차이를 보여 동결에 의한 분자량 분리가 가능함을 나타내었다. 이는 같은 동결온도에서 입자의 분자량 크기에 따라 분자간의 전기적 반발력이 달라 빙결점의 상이함으로 인해 저분자 알긴산은 빙결되는 반면, 고분자 알긴산은 gel 상태로 농축되어 해동할 때 분자량이 높은 순으로 분획됨을 보여주고 있다. 121°C, pH 0.5에서 가수분해시간에 따라서는 분해 10분 후에는 평균분자량이 80 kDa으로 분해 전보다 92% 정도 분해되었으며, 그 이후의 분해시간에 대해서는 완만한 평균분자량의 감소를 보였다. 그리고 동결 후 분획한 결과, 모든 분해시간에서 fraction No.가 높을수록 uronic acid 함량이 적어져 uronic acid 함량의 분포율이 낮아졌으며, 평균분자량도 작아져 동결에 의해 순차적으로 분자량 분리가 가능함을 보였다. 특히, 가수분해 30분까지는 95% 유의수준에서 모든 분액의 동결에 의한 평균분자량이 뚜렷한 유의적 차이를 보였으며, 그 이후의 분해시간에서는 유의성이 떨어지는 것으로 나타나 121°C, pH 0.5에서 동결에 따른 분자량 분리를 위한 가수분해시간을 각각 10분과 30분으로 결정하였다. 이 분해시간에서 평균분자량이 비슷한 fraction No. 1-3 (fraction A), fraction No. 4-6 (fraction B) 및 fraction No. 7-10 (fraction C)으로 각각 조정후, 회분함량, uronic acid 함량 및 평균분자량을 분석한 결과, fraction No.가 작을수록 알긴산의 분자사슬길이는 긴 반면 갯수는 적어, uronic acid 함량이 높고, 회분함량이 낮았으며, 평균분자량은 분해 10분의 경우 각각 170 kDa, 90 kDa, 20 kDa 순이었고, 분해 30분의 경우 각각 40 kDa, 20 kDa, 5 kDa 순으로 나타나 동결에 의해 분자량이 순차적으로 잘 분리되었음을 보여주었다. 그리고, 투석 후 유리 금속이온의 제거로 상대적으로 uronic acid 함량은 투석 전보다 1.1-1.3배 정도 높아졌고, fraction No.가 작을수록 정제도가 높아짐을 보였다. 투석시 분자량 1,200 Da 이하의 저분자 알긴산이 제거되어 투석전의 평균분자량이 투석 후에 비해 분해 10분의 경우 91-98%, 분해 30분의 경우 80-95%로 나타났다.

참고문헌

- Lim, Y.S. and B.J. You. 2005. Effects of hydrolysis time on the molecular weight distribution of alginates prepared from sea tangle, *Laminaria japonicus*. J. Fish. Sci. Technol., 8, 113-117.