

아가리쿠스버섯에서 분리한 단백다당류 분무건조분말의 유동특성

홍주현¹ · 윤광섭[†]

¹대구신기술사업단 전통생물소재산업화센터, 대구가톨릭대학교 식품외식산업학부

Rheological Properties of Spray Dried Protein-bound Polysaccharide Powder from *Agaricus blazei* Murill

Joo-Heon Hong¹ and Kwang-Sup Youn[†]

¹DG-Traditional Bio-Materials Industry Center, Daegu 704-230, Korea
Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyungsan 712-702, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the rheological properties of protein-bound polysaccharide powders (SD-1, 2, 3) using ultrafiltration (UF) and spray drying (SD) process from *Agaricus blazei* Murill. The calculated weight-average molar mass (Mw) in the positions at 29.7 mL (for SD-1), and at 27.8 mL (for SD-2), and at 18.7 mL (for SD-3) was 8.2×10^3 , 9.6×10^4 , and 5.9×10^6 g/mol, respectively. As concentration increased, the solution showed higher pseudoplasticity where the pseudoplasticity decreased as temperature increased. The flow behaviors of spray dried powder solutions were more fitted to Herschel-Bulkley equation than Power law equation. Apparent viscosity of SD-2 was more temperature-dependent than that of SD-1 and 3. However, the SD-3 tended to be more concentration-dependent than SD-1 and 2 as temperature increasing.

Key words : protein bound polysaccharide, apparent viscosity, spray dried

서 론

버섯은 일반적으로 단백질, 아미노산, 효소, 비타민, 무기 염류, 지방질 및 당 등과 같이 인체에 중요한 각종 영양성분을 함유하고 있고, 또한 맛과 향이 뛰어나며 광범위한 약리 작용도 나타내므로 예로부터 전통식품 및 민간약의 제제로서 널리 활용되어 왔다. 최근에 여러 종류의 버섯들이 항암 효과가 있음이 알려졌는데 버섯이 항암효능을 나타내는 주된 요인은 버섯 속에 함유되어 있는 다당류(polysaccharides) 때문이라는 것이 인정되고 있다(1,2). 이러한 버섯들 중에 항암효과가 가장 뛰어난 것으로 알려져 있는 아가리쿠스버섯(*Agaricus blazei* Murill)은 흰들버섯, 신령버섯이라고도 하며 주름버섯목, 주름버섯과, 주름버섯속에 속하는 버섯으로 겉모양은 양송이버섯(*Agaricus bisporus*)과 유사하지만, 버섯 대가 두껍고 길며 향기가 강력한 것이 특징이다.

아가리쿠스버섯에서 중요한 생리활성을 나타내는 물질은 β -glucan이며, 구조는 β -(1-6)-glucosyl의 분지를 가진 β -(1-3)-glucan임이 밝혀졌다(3,4). 이와 같이 항암효과를 갖고 있는 단백다당류는 담자균류의 수용성 추출액을 정제하므로써 제조될 수 있는 것으로 알려져 있으나, 대부분 열수 추출 방법을 이용하는 관계로 유용성분을 추출하는데 한계가 있으며(5,6), 산업화를 위해 필수적인 문제인 유용성분을 효율적으로 추출할 수 있는 추출공정이나 분리공정에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

천연물에 함유되어 있는 유용성분의 분리에 많이 이용되고 있는 한외여과 공정은 10~200 Å 이상의 크기를 갖는 천연 고분자성 거대물질이나 콜로이드성 분산물질들을 분리하는 공정으로 분리대상 물질의 분자량 범위는 1~500 kDa에 해당되며(7), Ohno 등(8)은 운지버섯의 특정 분자량을 가지는 다당류를 한외여과 공정을 이용하여 분리하였다. 추출물을 분말화 하는 방법에는 진공건조(vacuum drying), 분무건조(spray drying) 및 동결건조(freeze drying)

[†]Corresponding author. E-mail : ksyoun@cu.ac.kr,
Phone : 82-53-850-3209, Fax : 82-53-850-3209

등의 공정이 이용되고 있으나, 기능성 식품산업에서는 주로 분무건조와 동결건조 공정을 많이 이용하고 있다(9-11). 분무건조 공정을 이용한 분말화는 분말의 특성을 조절할 수 있고, 분말의 물성을 연속적인 조작을 통하여 일정하게 유지할 수 있으며 과립이나 타정 제품에 적용하기가 간편하다.

따라서, 본 연구에서는 분자량에 따라 다양한 생리활성을 나타내는 아가리쿠스버섯에서 분리한 단백다당류를 이용하여 이들의 유동특성을 비교하였으며, 고부가가치 기능성 약용소재로 개발하기 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 아가리쿠스 건버섯은 경상북도 경산시 소재 성림농장에서 구입하여 miller로 분쇄하고 표준망체(40 mesh)를 통과한 분말을 -18°C 에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

단백다당류의 분리 및 분무건조

아가리쿠스버섯 단백다당류의 분자량에 따른 분말화 과정은 Fig. 1과 같으며, 전보(12)의 최적 막분리 및 분무건조 조건에서 행하였다. 즉, 가압추출 2시간 후 4배의 에탄올을 가해 침전된 단백다당류에 증류수를 가하고 5°Brix 로 희석하였다. 10 kDa과 150 kDa pore size의 막을 이용하여 시료

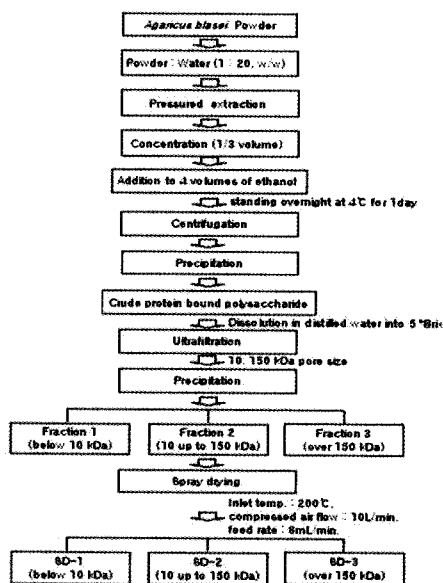


Fig. 1. Procedures for the extraction, separation and powder of crude protein bound polysaccharide from *Agaricus blazei* Murill.

온도를 40°C 로 하고 막횡단 압력을 1.2 bar(10 kDa), 2 bar(150 kDa)로 한외여과한 다음 10 kDa이하, 10~150 kDa, 150 kDa이상의 세 가지 분획물을 얻었다.

이 세 가지 분획물은 Nozzle type의 spray drier(Mini Spray Dryer B-191, Buchi Inc., Flawil, Switzerland)를 이용하여 10°Brix 의 농도로 조절한 시료를 가열공기온도(inlet temperature) 200°C , 분무속도(compressed air flow) 10 L/min, 시료공급속도(feed rate) 8 mL/min에서 분무건조 하여 분말화하였다. 분자량의 차이에 따라 10 kDa이하, 10~150 kDa, 150 kDa이상의 세 가지 분획물의 분무건조 분말을 각각 SD-1, 2, 3으로 하였다.

절대분자량 측정

분무건조된 분말 SD-1, 2, 3의 분자량을 확인하기 위하여 절대분자량은 MALLS (multi-angle laser-light scattering)와 RID(refractive index detector)가 장착된 SEC (size exclusion chromatography)를 이용하여 분석하였다. SEC/MALLS system은 MALLS와 RI detector(Wyatt Technology, USA), degasser(Degasis, DG-1200, HPLC Technology, UK), high performance pump(Model 590, Waters Corp., USA)와 100 μL loop 크기인 injection valve(Rheodyne Inc., USA)로 구성되어 있으며, 분석방법은 다음과 같다. 즉, 시료를 0.04% diaminotetraacetic acid-disodium salt(Na_2EDTA)와 0.01% sodium azide가 함유된 phosphate/chloride buffer(ionic strength 0.1, pH 6.8)에 녹인 후 0.22 μm filter membrane (Millex HV type, Millipore Corp., Bedford, MA, USA)으로 여과하고 SEC/MALLS에 주입하였다. 이때 SEC column은 Shodex PROTEIN KW-802.5, 803, 804(Showa Denko K.K., Tokyo, Japan)의 세 종류의 column을 크기 순으로 연결하였으며, flow rate는 0.8 mL/min이고, injection volume과 농도는 각각 100 μL 와 3 mg/mL였다. 절대분자량의 계산은 Wyatt Technology's ASTRA chromatography software version 4.73.04를 이용하여 구하였다.

또한, 단백다당류 분무건조 분말의 분자구조형태를 확인하기 위하여 molecular mass에 대한 RMS(root-mean-square) radius를 이용하여 이중 로그 방정식 (1)을 유도하여 구하였다.

$$\log r_i = k + a \log M_i \quad (1)$$

r_i : 단백다당류 분자의 RMS 반경 (RMS radius of the powders molecule)

M_i : 분자량 (molar mass)

k : y축 절편 (an intercept on the y axis)

a : 기울기 (the slope providing a hint about the conditions of the polymeric chain)

유동특성 측정

분무건조된 분말 SD-1, 2, 3 용액 3~7%에 대하여 rheometer(Physica, UDS 200, Chester Springs, PA, USA)를 이용하여 shear rate와 측정온도를 각각 0~1000 s⁻¹, 20~60°C로 변화시키면서 구한 측정값을 이용하여 유동특성을 조사하였다. 구한 측정값을 Power law model식 (2)과 Hershel-Bulkley model식 (3)에 적용하여 점조도지수와 유동지수를 구하였으며, 이 때 이 식에 포함된 항복응력의 값은 Casson식 (4)에 의하여 구하였다.

$$\tau = K \cdot r^n \quad (2)$$

$$\tau = K \cdot r^n + \tau_y \quad (3)$$

$$\sqrt{\tau} = \mu_c \sqrt{D} + \sqrt{\tau_y} \quad (4)$$

τ : 전단응력 (shear stress, Pa)

r : 전단속도 (shear rate, s⁻¹)

K : 점조도지수 (consistency index, Pa · sⁿ)

n : 유동지수 (flow behavior index)

τ_y : 항복력 (yield stress)

μ_c : Casson 점도 (Pa · sec^{1/2})

농도 및 온도의 영향

아가리쿠스버섯에서 분리한 단백다당류의 분자량크기에 따른 겔보기 점도에 미치는 농도 및 온도의 영향은 Arrhenius식 (5)를 이용하여 농축액의 흐름거동에 대한 온도의 영향을 분석하였으며, 지수함수식 (6)을 이용하여 농도의 영향을 분석하였다(13). 이 때 shear rate 88 s⁻¹에서의 겔보기점도를 기준으로 하였다.

$$\eta = K_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\eta = K_1 \cdot \exp(AC) \quad (6)$$

η : 겔보기점도 (apparent viscosity, Pa · s)

K_0, K_1 : 상수 (constant)

E_a : 활성화에너지 (activation energy, J/mole)

R : 기체상수 (gas constant, J/mol · K)

T : 절대온도 (absolute temperature, K)

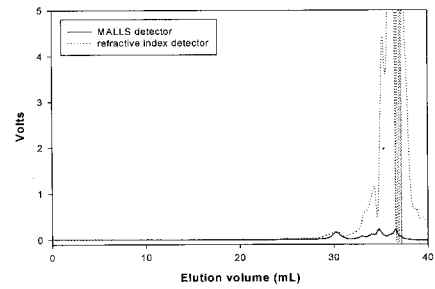
A : 상수 (constant, %⁻¹)

C : 농도 (concentration, %)

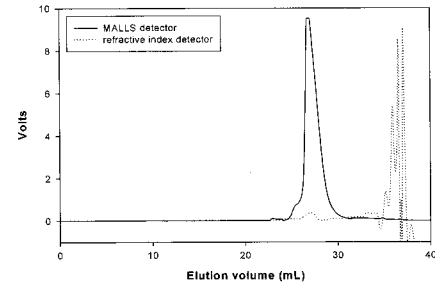
결과 및 고찰

절대분자량

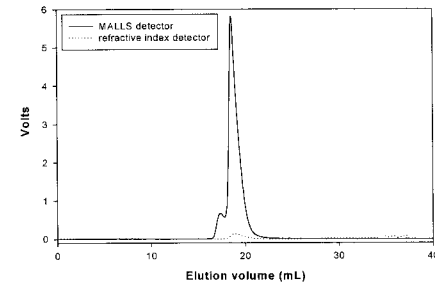
일반적으로 고분자물질의 분자량을 측정하는 방법으로 GPC (gel permeation chromatography)를 많이 이용하고 있



a) SD-1



b) SD-2



c) SD-3

Fig. 2. Elution profiles of spray dried powders (SD-1, 2, 3) for the determination of molecular mass in SEC/MALLS system.

The dotted curves at elution volumes over 33 mL are baseline noise the buffer solution.

다. 하지만, GPC에서는 분자의 크기에 의해서 분리되므로 분자량의 상대적 분포만을 알 수 있으며 분자크기를 알고 있는 분자량으로 보정해 주는 과정이 필요하다. 절대분자량을 측정하는 방법 중 분자량 분포 및 분자구조 등에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 SEC/MALLS 분석법은 빛이 어떤 물체를 통과할 때 그 불균일성에 의해 산란된다는 사실에 이론적 기초를 두고 있다(14). 빛이 순수한 액체를 통과할 때에는 각 부분의 미세한 밀도차이 즉, 밀도 fluctuation에 의해 산란된다. 이러한 원리를 이용하여 고분자 용액에서의 광산란으로부터 분자량을 측정할 수 있다. 분자량의 크기에 따라 분무건조된 분말 SD-1, 2, 3의 절대분자량은 SEC/MALLS를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다.

SD-1, 2, 3의 용출 부피는 각각 29.7 mL, 27.8 mL와 18.7 mL 이었고, peak 형태는 MALLS와 RI 신호에 의한 시료들의 밀도차이로 인해 상이하였으며 33 mL 이상의 noise는

buffer 용액임을 확인하였다(Fig. 2). 확인된 용출부피를 이용하여 분자량이 다른 분무건조분말의 분자량 분포를 cumulative molecular weight distribution과 molar mass를 비

0.6~0.7은 거의 대부분이 random coil 형태라고 알려져 있다(16,17). 본 실험에서는 SD-1의 경우 기울기 a값이 0.34로 분자구조가 거의 구형의 형태를 띠며, SD-2는 0.69로 거의

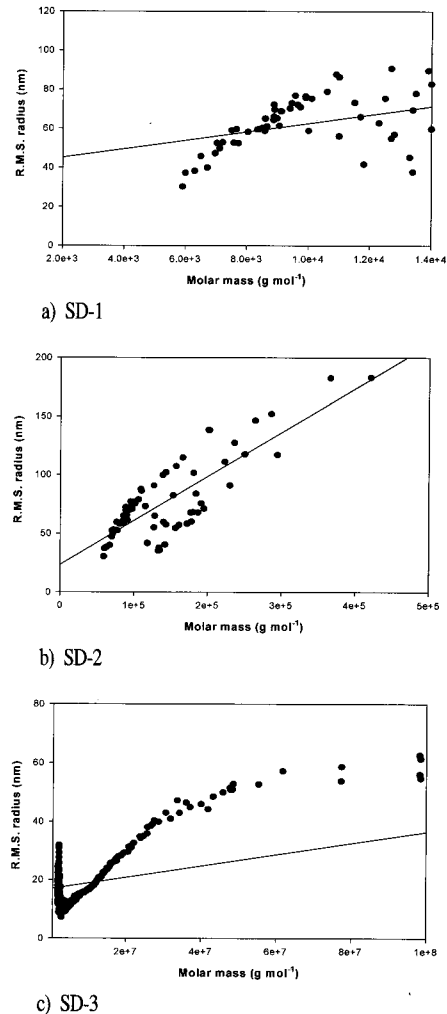
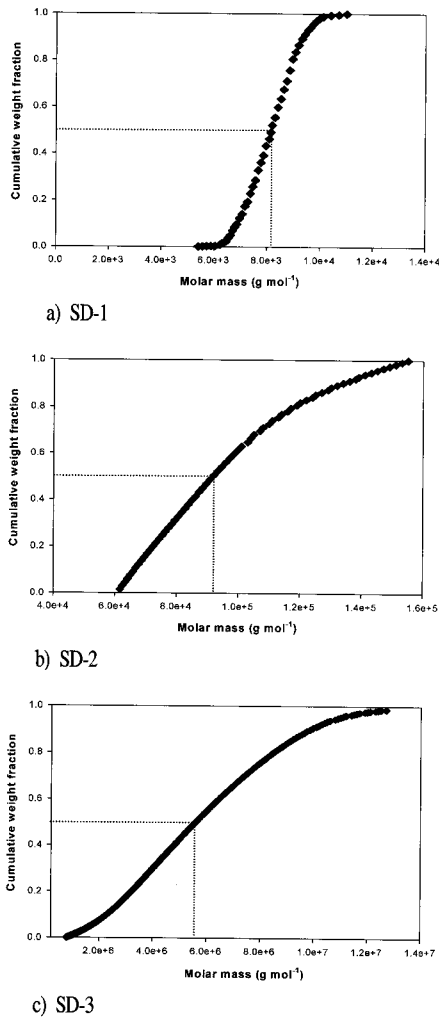


Fig. 3. Cumulative distribution of molar mass of spray dried powders (SD-1, 2, 3).

Dotted lines indicate that 50% of the sample mass is below a given molecular weight.

교하여 분석하였다(Fig. 3). Cumulative weight fraction이 50%인 지점에서의 분자량은 SD-1, 2와 3이 각각 8.2×10^3 , 9.6×10^4 , 5.9×10^6 g/mol로 나타났으며 SD-1은 SD-2와 3에 비해 상대적으로 좁은 분자량 분포를 보여주어 비교적 균일한 분자 구조로 이루어졌음을 알 수 있었다. 이와 같이 cumulative weight fraction의 분포는 단백당류의 크고 작은 분자들의 분포 특성을 확인하는데 중요한 값을 제공한다 (15).

단백당류 분무건조 분말의 분자구조형태를 확인하기 위하여 molecular mass에 대한 RMS(root-mean-square) radius를 이용하여 이중 로그 방정식에 대입하여 기울기 a값을 구하였다(Fig. 4). 일반적으로 a값이 0.33은 구형의 분자구조를 띠며, 0.5값은 유연한 random coil 형태이고,

Fig. 4. The double logarithmic plots of RMS (root-mean-square) radius versus molecular mass for spray dried powders (SD-1, 2, 3).

a) SD-1 : slope=0.34, b) SD-2 : slope=0.69, c) SD-3 : slope=0.47.

대부분이 random coil의 형태이고 SD-3은 0.47로 계산되어 유연한 random coil 형태의 분자구조임을 예측할 수 있었다. 이러한 결과는 분말들이 각각 다른 분자를 가지는 구조이며 구성 성분들이 복잡하게 이루어진 분자량이 상이한 화합물인 것으로 사료된다.

유통특성

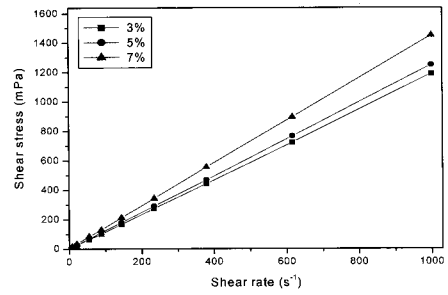
분자량이 다른 SD-1, 2, 3 용액 3~7%에 대하여 20°C에서 전단속도를 0~1000 s⁻¹까지 변화시키면서 전단응력을 측정 한 결과는 Fig. 5와 같다. 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 직선적으로 증가하였고, 농도가 증가할수록 비례적으로 전단응력이 높았으며 항복력은 거의 나타나지 않았다. 또한, 다른 측정 온도에서도 모두 같은 경향을 나타내어

Table 1. Rheological parameters of solution adding with spray dried powder(SD-1, 2, 3) adapting to Power law model

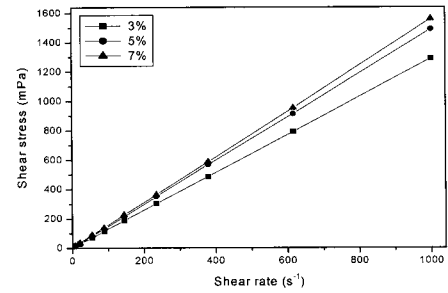
| Samples | Temp.(°C) | Concentration(%) | R ² | K(mPa · s ⁿ) | n |
|---------|-----------|------------------|----------------|--------------------------|-------|
| SD-1 | 20 | 3 | 0.981 | 2.500 | 0.859 |
| | | 5 | 0.974 | 3.020 | 0.835 |
| | | 7 | 0.981 | 3.532 | 0.838 |
| | 40 | 3 | 0.984 | 2.065 | 0.842 |
| | | 5 | 0.980 | 2.388 | 0.835 |
| | | 7 | 0.980 | 3.006 | 0.805 |
| 60 | 3 | 0.986 | 1.888 | 0.835 | |
| | 5 | 0.981 | 2.443 | 0.796 | |
| | 7 | 0.980 | 2.958 | 0.771 | |
| SD-2 | 20 | 3 | 0.981 | 2.858 | 0.853 |
| | | 5 | 0.971 | 3.664 | 0.833 |
| | | 7 | 0.947 | 5.200 | 0.776 |
| | 40 | 3 | 0.980 | 2.198 | 0.844 |
| | | 5 | 0.964 | 3.090 | 0.796 |
| | | 7 | 0.949 | 4.955 | 0.728 |
| 60 | 3 | 0.985 | 2.084 | 0.814 | |
| | 5 | 0.977 | 2.904 | 0.769 | |
| | 7 | 0.944 | 4.406 | 0.715 | |
| SD-3 | 20 | 3 | 0.977 | 3.516 | 0.853 |
| | | 5 | 0.964 | 4.169 | 0.851 |
| | | 7 | 0.956 | 6.998 | 0.782 |
| | 40 | 3 | 0.985 | 2.661 | 0.830 |
| | | 5 | 0.978 | 3.681 | 0.821 |
| | | 7 | 0.953 | 6.683 | 0.727 |
| 60 | 3 | 0.987 | 2.046 | 0.863 | |
| | 5 | 0.990 | 3.491 | 0.796 | |
| | 7 | 0.950 | 5.715 | 0.709 | |

분무건조 분말은 분자량 크기에 상관없이 의가소성 유체특성을 나타냄을 알 수 있었다.

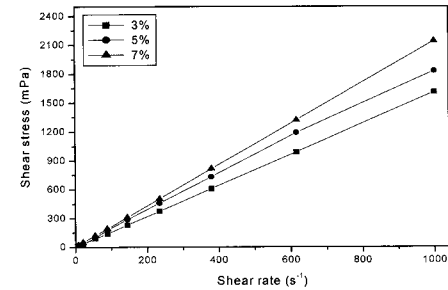
분무건조한 분말 용액의 rheology 특성을 Powder law model식과 Herschel-Bulkley model식에 적용시켜 해석한 결과 Table 1, 2에서 보는 바와 같이 2개의 모델식이 거의 유사한 상관관계를 나타내었다. 유동지수는 분말용액의 농도 및 온도가 증가함에 따라 감소하여 의가소성이 증가하였다. 낮은 전단속도에서 나타나는 전단응력 및 점도는 용액 내의 분자간 중첩에 의해 형성된 약한 회합에 의해 나타나게 되지만 높은 전단속도에서는 분자간 회합이 감소하여 분자들이 흐름방향으로 배열하게 됨으로서 점도가 감소하여 의가소성을 나타내게 된다(18). 점조도 지수는 농도가 증가할수록, 또 온도가 감소할수록 증가하였으며, 항복력은 0.088~1.913 mPa 범위의 작은 값으로 거의 나타나지 않았다. 분자량에 따른 영향을 비교해 볼 때 유동지수는 분자량이 증가함에 따라 감소하였으며, 점조도 지수는 SD-1, 2, 3이 각각 2.065~3.532 mPa · sⁿ, 2.084~5.20 mPa · sⁿ, 2.046~6.998 mPa · sⁿ 로 분자량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 이는 분자량이 rheology 특성에 지대한 영향을 미치며 분자량이 증가할수록 내부에 수산기를 많이



a) SD-1



b) SD-2



c) SD-3

Fig. 5. Shear stress vs shear rate plot of spray dried powders (SD-1, 2, 3) solutions at 20°C.

함유하여 점도를 상승시키는 수소 결합력이 크고(19), 고분자물질인 β-glucan이 함유되어 있는 단백다당류인 까닭에 높은 점조도 지수를 나타내는 것으로 사료된다.

겉보기 점도의 온도의존성

분말 용액의 겉보기 점도에 대한 측정온도의 영향을 조사하기 위하여 전단속도 88 s⁻¹에서의 lnη와 1/T의 관계를 Arrhenius식에 따라 E_a와 K₀를 구한 결과는 Table 3과 같다. 일반적으로 활성화 에너지는 Newtonian 유체의 경우 점도를 non-Newtonian 유체의 경우 일정 전단속도에서의 겉보기 점도를 바탕으로 계산하게 되는데(20), Table 3의 활성화 에너지는 SD-1과 3에서 농도가 증가함에 따라 대체로 증가하였다. 이는 온도가 겉보기 점도에 미치는 영향이 낮은

Table 2. Rheological parameters of solution adding with spray dried powder(SD-1, 2, 3) adapting to Hershel-Bulkley model

| Sample | Temp. (°C) | Concentration (%) | R ² | K (mPa · s ⁿ) | n | τ _y (mPa) |
|--------|------------|-------------------|----------------|---------------------------|-------|----------------------|
| SD-1 | 20 | 3 | 0.981 | 2.466 | 0.862 | 0.088 |
| | | 5 | 0.975 | 2.938 | 0.840 | 0.207 |
| | | 7 | 0.983 | 3.365 | 0.847 | 0.396 |
| | 40 | 3 | 0.987 | 2.004 | 0.847 | 0.141 |
| | | 5 | 0.981 | 2.323 | 0.840 | 0.150 |
| | | 7 | 0.983 | 2.773 | 0.819 | 0.531 |
| | 60 | 3 | 0.987 | 1.914 | 0.840 | 0.135 |
| | | 5 | 0.984 | 2.228 | 0.812 | 0.476 |
| | | 7 | 0.985 | 2.559 | 0.797 | 0.876 |
| SD-2 | 20 | 3 | 0.982 | 2.773 | 0.858 | 0.203 |
| | | 5 | 0.972 | 3.556 | 0.838 | 0.267 |
| | | 7 | 0.948 | 4.932 | 0.785 | 0.689 |
| | 40 | 3 | 0.982 | 2.075 | 0.854 | 0.293 |
| | | 5 | 0.966 | 2.897 | 0.808 | 0.475 |
| | | 7 | 0.955 | 4.266 | 0.754 | 1.649 |
| | 60 | 3 | 0.987 | 1.936 | 0.827 | 0.324 |
| | | 5 | 0.981 | 2.661 | 0.784 | 0.533 |
| | | 7 | 0.949 | 4.009 | 0.731 | 0.945 |
| SD-3 | 20 | 3 | 0.977 | 3.451 | 0.856 | 0.149 |
| | | 5 | 0.965 | 4.064 | 0.855 | 0.265 |
| | | 7 | 0.958 | 6.622 | 0.791 | 0.935 |
| | 40 | 3 | 0.987 | 2.535 | 0.839 | 0.286 |
| | | 5 | 0.980 | 3.451 | 0.833 | 0.555 |
| | | 7 | 0.958 | 5.984 | 0.745 | 1.651 |
| | 60 | 3 | 0.988 | 2.004 | 0.867 | 0.104 |
| | | 5 | 0.995 | 2.864 | 0.813 | 1.261 |
| | | 7 | 0.957 | 4.898 | 0.734 | 1.913 |

농도보다는 높은 농도에서 더 크다는 사실을 나타낸다. SD-2는 3~5%에서는 16.61~18.87 kJ/kg · mol로 증가하였고, 5~7%에서는 18.87~16.41 kJ/kg · mol로 감소하였으며

Table 3. Values of K₀ and E_a of spray dried powders (SD-1, 2, 3) solution at 88 s⁻¹

| Sample | Concentration (%) | R ² | K ₀ (×10 ⁻⁴ Pa · s) | E _a (kJ/kg · mol) |
|--------|-------------------|----------------|---|------------------------------|
| SD-1 | 3 | 0.976 | 34.0 | 12.34 |
| | 5 | 0.987 | 41.5 | 12.00 |
| | 7 | 0.981 | 17.0 | 15.70 |
| SD-2 | 3 | 0.999 | 11.9 | 16.61 |
| | 5 | 0.999 | 70.7 | 18.87 |
| | 7 | 0.995 | 15.3 | 16.41 |
| SD-3 | 3 | 0.988 | 28.7 | 14.06 |
| | 5 | 0.986 | 41.9 | 13.27 |
| | 7 | 0.992 | 27.8 | 15.31 |

SD-1과 3보다 활성화 에너지가 상대적으로 높았는데, 농도에 의한 의존성 보다는 온도에 의한 의존성이 큰 물질임을 알 수 있었다. 또한, 상수 K₀는 전반적으로 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향이었고 SD-2의 감소율이 가장 높았다.

겉보기 점도의 농도의존성

분무건조한 아가리쿠스버섯 단백질당류 분말 용액의 겉보기 점도에 대한 농도의 영향을 조사하기 위하여 전단속도 88 s⁻¹에서의 ln η와 농도의 관계를 지수함수식에 따라 K₁과 A를 구한 결과는 Table 4와 같다. SD-1, 2와 3 모두에서 분말 용액은 온도가 증가함에 따라 상수 K₁은 감소하였고, 기울기 A의 경우 SD-1과 3에서는 각각 0.065 %⁻¹에서 0.036 %⁻¹로, 0.081 %⁻¹에서 0.070 %⁻¹로 감소하여 측정온도가 높아질수록 농도의존성은 낮아짐을 알 수 있었다. SD-2는 온도가 증가할수록 상수 K₁은 11.53 × 10⁻⁴ Pa · s에서 6.34 × 10⁻⁴ Pa · s로 감소하였으나 기울기 A는 0.047~0.052 %⁻¹로 온도증가에 따른 농도의존성이 미비하여 겉보기 점도가 온도의존성임을 알 수 있었으며, 겉보기 점도에 대한 농도의 영향은 SD-3이 가장 크다는 사실을 확인하였다. 동일한 농도에서 용액의 점도와 용질의 분자량은 반드시 정비례하지는 않지만, 일반적으로 용질의 분자량이 클수록 점도는 증가 한다고 알려져 있다(21). Hong 등(22)의 결과에 따르면, SD-1, 2와 3의 당 함량은 각각 39.25%, 67.05%와 73.94%로 150 kDa 이상의 SD-3이 가장 높았으며, 단백질 함량은 15.33%, 11.95%와 8.5%로 10 kDa 이하인 SD-1이 가장 높았다. 따라서, SD-1, 2와 3은 분자량의 차이뿐만 아니라 함유되어 있는 성분들이 다양하고 이러한 성분들이 유동특성에 많은 영향을 미친다고 판단된다.

Table 4. Values of K₁ and A of spray dried powders (SD-1, 2, 3) solution at 88 s⁻¹.

| Sample | Temp. (°C) | R ² | K ₁ (×10 ⁻⁴ Pa · s) | A (% ⁻¹) |
|--------|------------|----------------|---|----------------------|
| SD-1 | 20 | 0.971 | 9.35 | 0.065 |
| | 40 | 0.988 | 7.57 | 0.048 |
| | 60 | 0.948 | 6.86 | 0.036 |
| SD-2 | 20 | 0.938 | 11.53 | 0.047 |
| | 40 | 0.959 | 8.29 | 0.052 |
| | 60 | 0.954 | 6.34 | 0.049 |
| SD-3 | 20 | 0.998 | 12.26 | 0.081 |
| | 40 | 0.998 | 9.25 | 0.077 |
| | 60 | 0.978 | 7.98 | 0.070 |

요 약

분자량에 따라 다양한 생리활성을 나타내는 아가리쿠스버섯에서 분리한 단백질당류를 이용하여 이들의 유동특성

을 비교하였다. 막분리 및 분무건조된 단백다당류의 절대 분자량은 SEC/MALLS로 분석하였는데, Cumulative weight fraction이 50%인 지점에서의 분자량은 SD-1, 2와 3이 각각 8.2×10^3 , 9.6×10^4 , 5.9×10^6 g/mol로 나타났다. 분자량이 다른 SD-1, 2, 3 용액 3~7%에 대하여 전단응력을 측정 한 결과, 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 직선적으로 증가하였고, 농도가 증가할수록 비례적으로 전단응력이 높았으며 항복력은 거의 나타나지 않아 의가소성 유체특성을 나타냄을 알 수 있었다. 분자량에 따른 영향을 비교해 볼 때 유동지수는 분자량이 증가함에 따라 감소하였으며, 점조도 지수는 분자량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 겔보기 점도의 온도의존성에 대한 활성화 에너지는 SD-2는 3~5%에서는 16.61~18.87 kJ/kg·mol로 증가하였고, 5~7%에서는 18.87~16.41 kJ/kg·mol로 감소하였으며 SD-1과 3보다 활성화 에너지가 상대적으로 높았는데, 농도에 의한 의존성 보다는 온도에 의한 의존성이 큰 물질임을 알 수 있었다. 겔보기 점도에 대한 농도의 영향은 SD-1, 2와 3 모두에서 온도가 증가함에 따라 상수 K_1 은 감소하였고, 기울기 A의 경우 SD-1과 3에서는 각각 0.065 %⁻¹에서 0.036 %⁻¹로, 0.081 %⁻¹에서 0.070 %⁻¹로 감소하여 측정온도가 높아질수록 농도의존성은 낮아짐을 알 수 있었으며, 겔보기 점도에 대한 농도의 영향은 SD-3이 가장 크다는 사실을 확인하였다.

참고문헌

1. Misuno, T. (1990) Antitumor activity and some properties of water soluble polysaccharides from fruiting body of *Agaricus blazei* Murill. Agric. Biol. Chem., 54, 2889-2896
2. Hirokazu, K., Ryuichi, I., Teturo, K. and Takashi, M. (1989) Fractionation and antitumor activity of the water-in-soluble residue of *Agaricus blazei* fruiting bodies. Carbohydr. Res., 186, 267-273
3. Mizuno, T., Keiko, O. and Naomi, H. (1986) Fractionation and characterization of antitumor polysaccharides from Maitake, *Grifola frondosa*. Agric. Biol. Chem., 50, 1679-1688
4. Foon, K.A. (1989) Biological response modifiers, the new immunotherapy. Cancer Res., 49, 1621-1639
5. Maziero, R. and Bononi, V.L. (1995) Exopolysaccharide and biomass production in submerged culture by edible mushrooms. Science and Cultivation of Edible Fungi. Balkema, Rotterdam., 887-892
6. Cavazzoni, V. and Adami, A. (1992) Exopolysaccharides

- produced by mycelial edible mushrooms. Ital. J. Food Scien., 1, 9-15
7. Mulder, M. (1991) Basic principle of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. U.S.A., p. 209-211
8. Ohno, R., Imai, K., Yokomaku, S. and Yamada, K. (1975) Antitumor effects of protein-bound polysaccharide preparation, PS-K, against 3-methylcholanthrene-induced fibrosarcoma in C57BL/6 mice. Gann., 66, 679-681
9. Ratti, C. (2001) Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. J. Food Eng., 49, 311-319
10. Litvin, S., Mannheim, C.H. and Miltz, J. (1998) Dehydration of carrots by a combination of freeze-drying, microwave heating and vacuum drying. J. Food Eng., 36, 103-111
11. Rey, L., May, J. and Marcel, D. (2001) Freeze-drying /Lyophilization of pharmaceutical and biological products. European J. Pharm. Biopharmaceutics, 51, 163-164
12. Hong, J.H., Youn, K.S. and Choi, Y.H. (2004) Characteristics of ultrafiltration and spray drying for crude protein bound polysaccharides isolated from *Agaricus blazei* Murill. Korean J. Food Preserv. 11, 47-52
13. Vitali, A.A. and Rao, M.A. (1984) Flow properties of low-pulp concentrated orange juice effect of temperature and concentration. J. Food Sci., 49, 882-888
14. 조원제, 하창식 (1996) 고분자화학. 대영사, p. 33-102
15. Zhang, P., Zhang, L. and Cheng, S. (2002) Solution properties of an α -(1,3)-D-glucan from *Lentinus edodes* and its sulfated derivatives. Carbohydr. Res., 337, 155-160
16. Wyatt, P.J. (1993) Light scattering and absolute characterization of macromolecules. Anal. Chem., Acta., 272, 1-40
17. Rouhier, P.M., Bruneteau, M. and Nichel, G. (1995) Structure analysis on β -glucans from *Phytophthora capsici*. J. Carbohydr. Chem., 14, 247-254
18. Choi, H.D., Park, Y.G., Jang, E.H., Seog, H.M. and Lee, C.H. (2000) Rheological properties of β -glucans isolated from non-waxy and waxy barley. Korean J. Food Sci. Technol., 32, 590-597
19. Ibarz, A., Vicente, M. and Graell, J. (1987) Rheological behavior of apple juice and their concentrates. J. Food

- Eng., 6, 257-262
20. Shin, J.H., Seo, J.K., Lee, S.K., Sim, J.H., Kim, S.K. and Baek, Y. J. (1999) The change of rheological properties of nutritional beverage base by the soy protein isolate. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31, 638-643
21. Athina, L., Costas, G.B. and Vassilis, K. (2003) Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films. *Carbohydr. Polymers*, 52, 151-166
22. Hong, J.H., Youn, K.S. and Choi, Y.H. (2004) Characteristics of crude protein bound polysaccharide from *Agaricus blazei* Murill by extraction and precipitation conditions and its antitumor effect. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36, 586-593

(접수 2006년 5월 18일, 채택 2006년 9월 28일)