

## 미역(*Undaria pinnatifida*) 부위별로 추출한 다당의 이화학적 특성

구재근\*

군산대학교 식품생명공학과

### Chemical Composition and Rheological Properties of Polysaccharides Isolated from Different Parts of Brown Seaweed *Undaria pinnatifida*

Jae-Geun Koo\*

Department of Food Science and Biotechnology, Kunsan National University, Kunsan 54150, Korea

The chemical and rheological properties of fucoidan and alginate prepared from different parts of *Undaria pinnatifida* (sporophyll, frond, stipe) were investigated. The algal materials were extracted with HCl (pH 2.0, 3 h at 70°C) to prepare fucoidan, and the remaining solid was continuously re-extracted with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 10.0, 70°C, 3 h) to prepare alginic acid. The fucoidan and alginic acid contents in the sporophyll, frond, and stipe were 11.14%, 3.84%, and 1.73% and 22.04%, 37.14%, and 31.74%, respectively. The content of fucoidan and alginate depends on the part extracted. The fucoidan extracted from the sporophyll mainly consists of fucose and galactose, but the fucoidan extracted from frond and stipe contains mannose in addition to fucose and galactose. Fourier-transform infrared spectroscopy analysis of fucoidan and alginate suggests the presence of sulfate groups (1261 and 840 cm<sup>-1</sup>) and carboxyl groups (1626 and 1419 cm<sup>-1</sup>), respectively. Alginate solutions (5%) had a low viscosity of 10.84-31.63 mPa·s. The activation energies of fucoidan and sodium alginate were 14.45-18.38 kJ/mol and 18.61-22.06 kJ/mol, respectively. The D-mannuronic acid/L-guluronic acid (M/G) ratios of alginate showed a relatively high (frond, 3.72; stipe, 2.88; and sporophyll, 1.80).

Keywords: *Undaria pinnatifida*, Fucoidan, Alginate, Chemical composition, Viscosity

## 서론

미역(*Undaria pinnatifida*)은 국내에서 생산되는 주요 갈조류로 2018년에 51만톤, 2019년에 50만톤이 생산되었다(Korea Statistical Information service, 2020). 미역에는 건물기준으로 탄수화물, 무기질, 단백질, 지질 순으로 많이 함유되어 있고 탄수화물은 셀룰로오스, 후코이단, 알긴산이 대부분을 차지하고 있다(Koo et al., 1995). 이 중 후코이단은 fucose, galactose, ester sulfate, mannose, xylose 등이 함유되어 있는 산성 다당으로 항혈액응고 작용(Koo et al., 2001), 항산화 작용(Ajisaka et al., 2016), 위궤양 보호 작용(Shibata et al., 1999; 2003) 등 다양한 기능이 보고되고 있어 해조 유래 기능성 소재로 활용 가능성이 높다. 알긴산은 β-D-mannuronic acid (M)와 α-L-guluronic acid (G)가 1,4 결합된 직쇄상 다당이다. 알긴산 내 우론산은

mannuronic acid로 이루어진 M 블록, guluronic acid로 이루어진 G 블록, mannuronic acid와 guluronic acid가 교대로 이루어진 MG 블록 형태로 존재한다. 특히 이들 조성에 따라 겔 특성, 점도 등이 달라지므로 M/G 비율은 알긴산의 물리적 특성에 중요한 지표가 된다(Andriamanantoanina and Rinaudo, 2010). 알긴산은 점성과 겔화 능력뿐 아니라 pre-biotic 특성, 자유 라디칼 소거 작용 등 다양한 기능이 보고되고 있다(Mazumder et al., 2016). 국내에서 미역은 마른 미역, 염장 미역 등으로 가공되어 다량 소비되며 줄기와 포자엽은 조미 제품, 후코이단 원료로 이용되고 있다. 그러나 미역에 함유된 다당은 수확 시기뿐 아니라 조체 부위에 따라 함량과 성분 조성 등의 차이가 난다(Koo et al., 1995; lee et al., 1998). 본 연구에서는 미역의 부위별 수용성 다당의 특성을 조사하여 다양한 식품 소재로 활용하기 위한 기초자료를 얻기 위해 마른 미역을 포자엽, 염상부, 줄기로 나누

\*Corresponding author: Tel: +82. 63. 469. 1828 Fax: +82. 63. 469. 7448

E-mail address: kseaweed@kunsan.ac.kr



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2020.0665>

Korean J Fish Aquat Sci 53(5), 665-671, October 2020

Received 31 July 2020; Revised 8 September 2020; Accepted 6 October 2020

저자 직위: 구재근(교수)

어 화학적 조성 및 물성학적 특성을 조사하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

실험에 사용한 미역(*U. pinnatifida*)은 2019년 6월에 전라남도 고흥군 갯바위에서 채취하여 현지에서 건조한 후 실험실에서 엽상부, 줄기, 포자엽으로 분리하여 분쇄한 후 실험에 사용하였다.

#### 실험방법

##### 후코이단 및 알긴산 제조

후코이단 제조는 Koo et al. (1995)의 방법에 준하여 실시하였다. 즉, 건조 분쇄한 미역에 85% 메탄올을 시료가 충분히 잠길 정도 넣고 70°C에서 3시간 추출, 여과하여 메탄올 가용성 성분을 제거하였다. 남은 잔사에 증류수를 넣고 묽은 염산 용액으로 pH 2.0으로 조절한 후 65°C에서 1시간 추출, 여과하여 산 추출액을 분리하였다. 산 추출액을 중화한 후 CaCl<sub>2</sub> 용액을 첨가하고 원심분리(6,000 g, 15분)하여 얻은 상층액에 에탄올을 첨가하고 원심분리(6,000 g, 15분)하여 분리한 침전물을 40°C에서 건조하여 후코이단 시료로 사용하였다. 알긴산 추출은 후코이단을 추출하고 남은 불용성 잔사에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 pH 10.0으로 조절한 후 70°C에서 3시간 추출하였다. 추출액을 원심분리(6,000 g, 15분)하여 얻은 상층액에 에탄올을 첨가한 후 원심분리(6,000 g, 15분)하여 분리한 후 침전물을 40°C에서 건조하여 알긴산 시료로 사용하였다.

##### 일반성분 분석

일반성분은 AOAC (1990)법에 준하여 측정하였다. 수분은 105°C 상압 건조법, 회분은 550°C 회화법, 단백질은 Kjeldhal 법으로 측정하였고 염도는 Mohr법, 지방은 Soxhlet법으로 측정하였다. 탄수화물은 100-(수분+회분+단백질+지방)으로 나타내었다.

##### 구성당 분석

구성당 분석은 Furneaux et al. (1990)의 방법에 따라 표준 시약(rhamnose, fucose, arabinose, ribose, galactose, xylose, mannose, glucose)과 시료에 내부 표준물질(myo-inositol)을 넣어 각각 acetylation 유도체화 한 후 GC (gas chromatography)로 분석하였다. 구성당 GC 분석은 Hewlett Packard GC Model 6890과 FID (flame ionization detector) 검출기, 칼럼은 SP-2330 (0.25 mm I.D×30 m, film thickness; 0.2 μm) 칼럼을 사용하였다. 칼럼 온도는 230°C, 주입구와 검출기 온도는 모두 240°C로 하였다. 이동상은 He를 0.1 mL/min의 유속으로 하여 분석하였다. 시료의 구성당 함량은 표준시약의 검량선을 이

용하여 산출하였다.

##### FT-IR 분석

FT-IR (Fourier-transform infrared) 분광분석은 6300FV+IRT5000 (Jasco, Tokyo, Japan)으로 후코이단과 알긴산을 ATR법(attenuated total reflection absorption spectroscopy, 감쇠 전 반사 흡수 분광법)으로 분석하였다.

##### NMR 분석

<sup>1</sup>H-NMR (Proton nuclear magnetic resonance)측정용 알긴산 시료는 부분 가수분해하여 사용하였다(Davis et al., 2004). 즉, 알긴산 20 mg을 60 mL 증류수에 녹이고 0.1 M HCl로 pH 5.6으로 조절한 후 95°C에서 1시간 가열 분해하였다. 다시 pH 3.8로 조절한 후 95°C에서 45분간 가수분해하고 0.1 M NaOH 용액으로 중화한 후 건조하였다. 건조한 부분 가수분해 시료를 D<sub>2</sub>O에 녹인 후 5 mm NMR tube에 넣고 90°C에서 <sup>1</sup>H-NMR 측정을 하였다. 실험에 사용한 NMR은 FT-NMR spectrometer VNMRS 500MHz (Agilent, Santa Clara, CA, USA)이고, acquisition time은 2.0486 sec, sweep width는 8012.82 Hz이다.

##### 점도 및 유동특성 측정

점도 및 유동 특성은 점도계(HAAKE RotoVisco 1, Thermo Electron, Waltham, MA, USA)를 이용하여 20°C에서 sensor PP60Ti (Radius 30 mm, Gap 1 mm)를 사용하여 측정하였다. 전단 속도 0-1500 1/s, 온도 22.5°C에서 측정하였다. 농도 변화(3%, 5%, 7%, 10%)에 따른 유동 특성 값은 power-law model 식(1)을 사용하여 점조성지수 K와 유동성지수 n을 구하였다.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \dots\dots\dots (1)$$

- τ, 전단응력(Shear stress, Pa)
- K, 점조성 지수(Consistency index, Pa.s<sup>n</sup>)
- γ̇, 전단 속도(Shear rate, 1/s)
- n, 유동지수(Flow behavior index)

##### 활성화에너지 측정

후코이단과 알긴산의 온도 변화(25, 35, 45°C)에 따른 활성화 에너지값은 Arrhenius model (2)을 이용하여 구하였다(Rao and Anantheswaran, 1982).

$$\eta = K_0 \cdot \exp(E_a/RT) \dots\dots\dots (2)$$

- η, 겔보기 점도(Apparent viscosity, Pa·s)
- K<sub>0</sub>, 상수(Constant, Pa·s)
- E<sub>a</sub>, 활성화에너지(Activation energy of flow, J/ mol)
- R, 기체상수(Gas constant, J/ mol K)
- T, 절대온도(Absolute temperature, K)

## 결과 및 고찰

### 일반성분

마른 미역 부위별 일반 성분은 Table 1과 같다. 포자엽, 엽상부, 줄기 모두 탄수화물, 회분, 조단백질, 조지방 순으로 함량이 높았다. 조지방과 조단백질은 포자엽이 각각 7.39%, 12.27%로 가장 높은 반면 회분과 염도는 줄기가 각각 42.71%, 26.99%로 가장 높아 부위에 따라 함량 차이가 컸다. Choe and Choi (2000)은 미역 부위별 지질 연구에서 포자엽(4.59%), 엽상부(3.37%), 줄기(2.50%) 순으로 지질 함량이 높다고 보고하였다. Ito et al. (1987)은 미역의 생육 단계와 부위에 따른 회분 함량 변화 조사에서 전 생육 단계에서 줄기에 회분 함량이 가장 높고 특히 노령기에는 포자엽의 회분 함량이 감소한다고 보고하였는데 노령기 미역을 시료로 한 본 연구도 동일한 경향을 나타내었다. 탄수화물의 함량은 포자엽이 57.45%, 엽상부 54.68%, 줄기 51.33%로 부위에 따른 차이가 적었다. Lee (2004)도 미역 부위별 탄수화물의 함량이 45.47-49.98% (건물 기준)로 부위에 따른 함량 차이가 비교적 적어 본 연구와 비슷한 경향을 나타내었다.

### 수율 및 구성성분

후코이단과 알긴산의 수율 및 구성성분은 Table 2와 같다. 후코이단의 부위별 수율은 포자엽이 11.14%로 가장 높았고 다음이 엽상부 3.84%, 줄기 1.73% 순이었다. Koo et al. (1995)은 2월에 수확한 양식산 미역 포자엽과 엽상부(줄기포함)의 후코이단의 수율이 각각 12.75%, 1.73%로 포자엽이 엽상부보다 높다

Table 1. Proximate composition of different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida* (%)<sup>1</sup>

Parts	Crude protein	Crude lipid	Ash	Carbohydrates <sup>2</sup>	NaCl
Sporophyll	12.27	7.39	22.89	57.45	9.92
Fron	10.63	1.16	33.53	54.68	21.38
Stipe	5.47	0.50	42.71	51.33	26.99

<sup>1</sup>Dry basis. <sup>2</sup>100-(Protein+lipid+ash).

Table 2. Chemical composition of alginates and fucoidans isolated from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida*

Polysaccharides	Parts	Yield (%)	Protein (%)	Sulfate (%)	Monosaccharides composition (%)					
					Fuc <sup>2</sup>	Rham <sup>3</sup>	Xyl <sup>4</sup>	Gal <sup>5</sup>	Man <sup>6</sup>	Glu <sup>7</sup>
Fucoidans	Sporophyll	11.14	3.16±0.22 <sup>1</sup>	24.83±0.49	48.87	0.96	0.46	41.45	3.60	4.66
	Fron	3.84	3.22±0.41	27.16±0.33	41.34	1.85	Tra <sup>8</sup>	34.01	14.17	8.53
	Stipe	1.73	4.85±0.30	19.45±0.68	26.86	5.14	7.33	32.04	19.79	8.85
Alginates	Sporophyll	22.04	3.52±0.18	1.94±0.29	- <sup>9</sup>	-	-	-	-	-
	Fron	37.14	2.66±0.06	2.09±0.65	-	-	-	-	-	-
	Stipe	31.73	1.79±0.38	1.75±0.81	-	-	-	-	-	-

<sup>1</sup>Values are mean±standard deviation. <sup>2</sup>Fucose. <sup>3</sup>Rhamnose. <sup>4</sup>Xylose. <sup>5</sup>Galactose. <sup>6</sup>Mannose. <sup>7</sup>Glucose. <sup>8</sup>Trace. <sup>9</sup>Not tested.

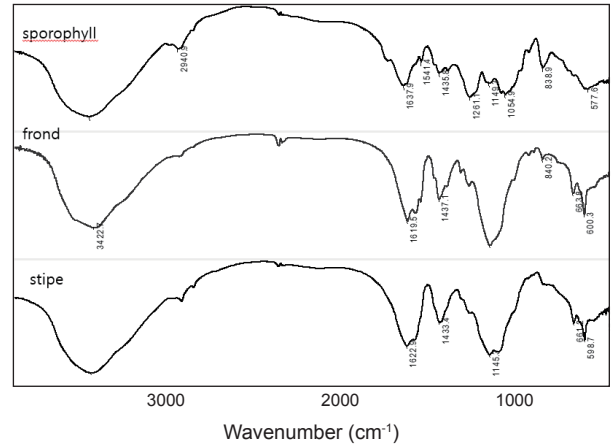


Fig. 1. Fourier-transform infrared spectra of the fucoidans extracted from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida*.

고 보고하였는데 본 연구에서 사용한 자연산 미역도 동일한 경향을 나타내었다. 알긴산은 엽상부 37.14%, 줄기 31.74%, 포자엽 22.04%로 포자엽이 가장 낮았다. Kim and Park (1975)은 12월에 채취한 미역의 부위별 알긴산 함량은 줄기 29.6%, 엽상부 28.7%, 포자엽 25.3% 순으로 높고, 시판 마른 미역은 엽상부 35.9%, 줄기 31.5%, 포자엽 27.8% 순으로 높아 엽상부와 줄기에 비하여 포자엽의 알긴산 함량이 낮다고 보고하였다. 즉, 부위에 따른 후코이단과 알긴산의 수율은 포자엽의 경우 후코이단 함량은 높으나 알긴산 함량은 낮고, 엽상부와 줄기는 반대로 후코이단의 함량은 낮으나 알긴산 함량은 높은 경향을 보였다. 후코이단 조성의 경우 황산기 함량은 엽상부 27.16%, 포자엽 24.83%, 줄기 19.45%로 줄기에서 추출한 후코이단의 황산기 함량이 가장 낮았다. 구성당은 fucose와 galactose가 대부분을 차지하여 두 당을 합한 값이 포자엽은 90.32%, 엽상부 75.35%, 줄기 58.9%였다. 이는 포자엽에서 추출한 후코이단에는 fucose와 galactose의 비율이 높다는 기존의 보고와 일치하였다(Koo et al., 1995). 반면에 줄기와 엽상부의 후코이단에는 mannose의 함량이 각각 19.79%, 14.17% 함유되어 있고 이외 glucose, xylose도 함유되어 있다. 이는 줄기와 엽상부 후코이

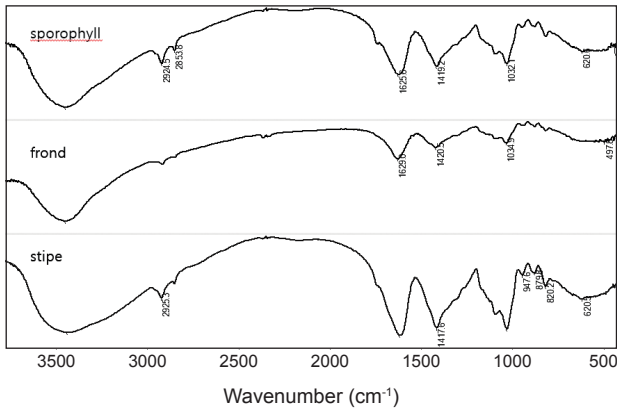


Fig. 2. Fourier-transform infrared spectra of sodium alginates extracted from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida*.

단은 mannose 등으로 구성된 hemicellulose와 결합하여 세포벽 성분으로 존재하며 산 추출 시 함께 분해되어 추출되었기 때문으로 여겨진다.

#### FT-IR 측정

미역 부위별로 분리한 후코이단의 작용기의 차이를 비교하기 위해 FT-IR을 측정하였다(Fig. 1). 시료 모두 3423, 2941, 1638, 1261, 839, 598  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수 band가 관찰되었으나 1145  $\text{cm}^{-1}$  부근의 band는 엽상부와 줄기에는 나타났으나 포자엽에서는 관찰되지 않았다. Broad한 3423  $\text{cm}^{-1}$  부근 band는 OH group을 나타내고 1623와 1433  $\text{cm}^{-1}$  부근 band는 우론산과 관련된 band로 알긴산이 일부 혼입되었음을 나타낸다(Chale-Dzul et al., 2015). 또한 1261  $\text{cm}^{-1}$ 와 840  $\text{cm}^{-1}$  부근의 band는 각각 S=O와 C-O-S 결합을 나타내며 598  $\text{cm}^{-1}$  부근의 O-S-O band는 sulfate group의 존재를 나타낸다. 특히 840  $\text{cm}^{-1}$  부근의 band는 fucopyranosyl residue의 C-4에 sulfate group이 axial position에 결합된 것을 나타낸다(Chandía and Matsuhira, 2008; Choi et al., 2014). 미역 부위별로 추출한 알긴산의 FT-IR spectrum은 모두 유사하였다(Fig. 2). Broad한 3450  $\text{cm}^{-1}$  band와 2925  $\text{cm}^{-1}$  band는 각각 hydrogen bonded O-H stretching과 C-H stretching vibration을 나타낸다(Leal et al., 2008). 또한 1626  $\text{cm}^{-1}$ 와 1419  $\text{cm}^{-1}$  부근 band는 각각 알긴산 나트륨의 carboxyl group (COO<sup>-</sup>)의 asymmetric과 symmetric stretching vibration을 나타내고 1035  $\text{cm}^{-1}$  부근 band는 C-O 신축 진동을 나타낸다(Leal et al., 2008; Khajouei et al., 2018). Finger print 영역인 948  $\text{cm}^{-1}$ 는 우론산의 C-O stretching vibration을 나타내고 880  $\text{cm}^{-1}$ 는  $\beta$ -mannuronic acid의 C1-H deformation vibration, 820  $\text{cm}^{-1}$ 는 mannuronic acid를 나타낸다(Leal et al., 2008).

#### 점도 및 유동 특성

미역 부위별로 추출한 6% 후코이단 용액의 전단속도 증가에 따른 전단응력 변화는 Fig. 3과 같다. 전단속도 1,581 1/s일 때

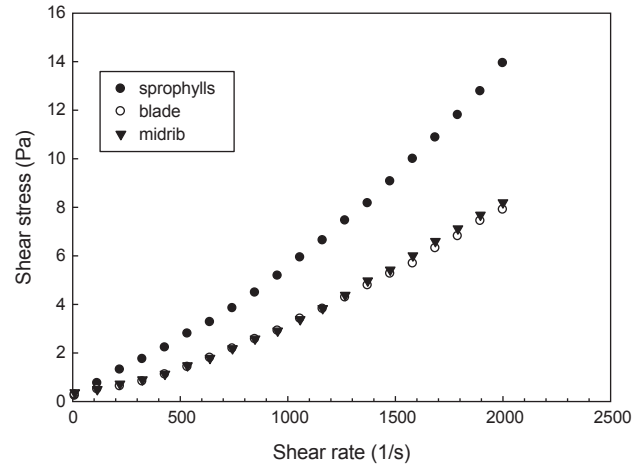


Fig. 3. Shear stress-shear rate plot of fucoidan solutions (6%) extracted from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida* at 25°C.

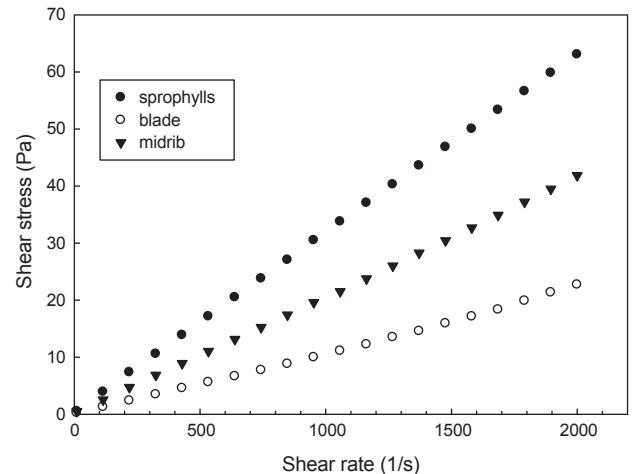


Fig. 4. Shear stress-shear rate plot of alginate solutions (5%) extracted from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida* at 25°C.

포자엽, 엽상부, 줄기 용액의 전단 응력은 각각 9.99, 5.69, 6.01 Pa이었고, 겔보기 점도는 각각 0.0063, 0.0035, 0.0038 Pa·s로 포자엽에서 추출한 후코이단 용액의 점도가 가장 높았고, 엽상부와 줄기는 거의 차이가 없었다. Koo et al. (1997)은 전단속도 1,500 1/s에서 5% 미역 포자엽 후코이단 용액의 점도가 0.0022 Pa·s 라고 보고하였는데 본 연구의 포자엽 후코이단의 점도와 유사하였다. 알긴산 5%용액의 전단속도 증가에 따른 전단응력 변화는 Fig. 4와 같다. 전단속도 1,581 1/s일 때 포자엽, 엽상부, 줄기 용액의 전단 응력은 각각 50.01, 17.13, 32.68 Pa 이었다. 점도는 각각 31.62, 10.84, 20.67 mPa·s로 포자엽, 줄기, 엽상부 순으로 점도가 높았다. 알긴산은 겔화제, 점증제 등



다양한 식품 소재로 이용되고 있으나 한편으로는 상온에서 용해 시간이 오래 걸리고, 알코올성 용액에 침전이 발생할 뿐 아니라 고농도로 사용할 경우 물성 변화 등의 이유로 이용에 제한이 있다(Cho et al., 2003). 이러한 문제를 해결하기 위해 알긴산을 산 가수분해, 마이크로파 처리, 감마선 조사, 효소 처리 등의 처리를 하여 점성을 줄이고 용해성을 개선하려는 다양한 연구가 보고되어 있다(Takeuchi et al., 1994; Cho et al., 1999; Kim and cho, 2000; Joo et al., 2003; Song et al., 2007). 본 실험에서 제조한 알긴산은 저점도로 Cho et al. (2003)이 보고한 점도에 비하여 낮다(Devina et al., 2018). 이는 pH 2.0에서 65°C에서 1시간 가열 처리 중에 부분 가수분해가 되었기 때문으로 생각된다. 후코이단(6%)과 알긴산(5%) 용액의 유동 특성을 조사하기 위해 Power law model을 이용하여 유동지수, 점조도 지수를 구한 결과를 Table 3에 나타내었다. 유동지수는 후코이단과 알긴산 용액 모두 의가소성 유체 특성을 나타내었다. 점조도 지수는 후코이단에 비하여 알긴산이 높은 값을 나타내었다. Koo et al. (1997)은 국내산 다시마, 미역포자엽, 툯, 모자반에서 추출한 후코이단의 리올리지 연구에서 후코이단 농도에 따른 유동 특성을 측정된 결과 전 시료 모두 의가소성 특성을 나타낸다고 보고하였는데 본 실험에서도 포자엽, 엽상부, 줄기에서 추출한 후코이단 용액 모두 동일한 경향을 나타내었다.

Table 3. Rheological parameters for fucoidan and alginate solutions extracted from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida* at 25°C

	Parts	K <sup>1</sup>	n <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
Fucoidans (6%)	Sporophyll	19.861	0.8230	0.8512
	Frond	13.938	0.7201	0.7201
	Stipe	29.074	0.6877	0.8289
Alginates (5%)	Sporophyll	56.337	0.9177	0.9977
	Frond	23.550	0.8858	0.9885
	Stipe	51.475	0.8677	0.9897

<sup>1</sup>Consistency index (mPa.s). <sup>2</sup>Flow behavior index. <sup>3</sup>Deremination coefficient.

Table 4. Constants for Arrhenius model for fucoidan and alginate solutions extracted from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida*

	Parts	E <sub>a</sub> (KJ/mol) <sup>1</sup>	K (Pas) <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
Fucoidan	Sporophyll	18.38	3.48E-06	0.9469
	Frond	14.45	9.18E-06	0.9374
	Stipe	17.23	3.06E-06	0.9971
Alginate	Sporophyll	20.66	7.57E-06	0.9974
	Frond	18.61	5.73E-06	0.9996
	Stipe	22.06	2.79E-06	0.9980

<sup>1</sup>Activation energy of flow. <sup>2</sup>Frequency factor. <sup>3</sup>Determination coefficient.

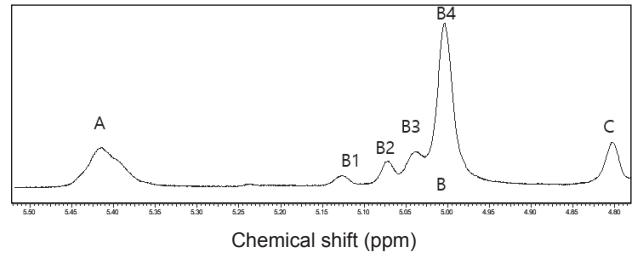


Fig. 5. The region of the proton nuclear magnetic resonance of alginate used for quantitative analysis.

### 온도변화에 따른 점도 변화

활성화 에너지는 유체가 흐르기 위해 극복해야 할 장애 에너지를 의미하며 일반적으로 시료의 농도, 이온 강도, 이화학적 특성 및 전단 응력에 따라 달라진다(Rincon et al., 2014). 온도 변화가 후코이단과 알긴산 용액의 점도에 미치는 영향을 알아보기 위해 온도를 달리하면서 전단속도 1,057 1/s에서 점도 변화를 측정된 후 Arrhenius 식을 이용하여 활성화 에너지를 구하였다(Table 4). 미역 부위에 따른 활성화 에너지 값은 후코이단은 14.45-18.38 kJ/mol로 줄기, 엽상부, 포자엽 순으로 높았고, 알긴산은 18.61-22.06 kJ/mol로 줄기, 포자엽, 엽상부 순으로 알긴산의 활성화 에너지 값이 후코이단보다 높았다. 김에서 추출한 3, 5, 7% 포피란 용액의 활성화 에너지는 각각 12.30, 17.27, 20.29 kJ/mol로 본 연구의 후코이단과 비슷한 값을 나타내었다(In and Koo, 2015). 활성화 에너지는 용액이 유동성을 나타내기 위해 필요한 최소한의 에너지로, 낮은 활성화 에너지는 다당 내부 및 다당 간의 상호 작용이 약하고 온도 의존성이 크지 않음을 나타낸다(Paul et al., 2001). 따라서 알긴산이 후코이단보다 활성화 에너지가 상대적으로 높은 것은 알긴산 구조가 직쇄상이기 때문으로 여겨진다.

### 알긴산의 M/G 비율

부위별로 추출한 알긴산을 부분 산 가수분해한 후 D<sub>2</sub>O에 녹여 90°C에서 <sup>1</sup>H-NMR을 측정하였다(Fig. 5, Table 5). 알긴산의 조성은 Grasdalen et al. (1979)에 따라 Fig. 5의 peak 면적(A, B, C)를 이용하여 monad guluronic acids (F<sub>G</sub>)와 manuronic acid(F<sub>M</sub>), diad uronic acid pairs (F<sub>GG</sub>, F<sub>MM</sub>, F<sub>MG</sub>)를 구하고 M/G ratio는 (1-F<sub>G</sub>)/F<sub>G</sub>로 구하였다. 본 실험에서 추출한 알긴산의 M/G 비는 엽상부 3.17, 줄기 2.88, 포자엽 1.80 순으로

Table 5. Composition of alginates extracted from different parts of brown seaweed *Undaria pinnatifida*

	F <sub>M</sub>	F <sub>G</sub>	F <sub>MM</sub>	F <sub>MG</sub>	G <sub>GM</sub>	F <sub>GG</sub>	M/G
Sporophyll	0.47	0.36	0.47	0.18	0.18	0.17	1.80
Frond	0.76	0.24	0.70	0.06	0.06	0.18	3.17
Stipe	0.74	0.26	0.73	0.01	0.01	0.25	2.88

기준에 보고된 M/G에 비하여 높은 경향을 나타내었다(Ji et al., 1984). 미역 부위에 따른 M/G 비는 수용성 알긴산의 경우 엽상부 2.25-5.07, 줄기 2.78-3.54, 포자엽 1.95인 반면에 알갈리 가용성 알긴산은 엽상부 0.61-1.00, 줄기 0.73-1.48, 포자엽 1.03으로 추출 부위와 추출 방법에 따라 차이가 난다(Nishide et al., 1988; Fertah et al., 2017). 또한 미역의 수확 시기와 분자량에 따라서도 M/G 비율이 달라진다(Lee et al., 1998; Kim and Cho, 2000). 따라서 본 실험에서 추출한 알긴산의 M/G 비가 차이는 수확 시기 차이뿐 아니라 추출 방법의 차이에 따른 수용성 알긴산의 혼입과 저분자화 때문으로 여겨진다.

## 사 사

이 논문은 2019년 군산대학교 수산과학연구소 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음. 또한 정성우, 김보현, 주누리, 박지윤 학생에게도 감사드립니다.

## References

- Ajisaka K, Yokoyama T and Matsuo K. 2016. Structural characteristics and antioxidant activities of fucoidans from five brown seaweeds. *J Appl Glycosci* 63, 31-37. [https://doi.org/10.5458/jag.jag.JAG-2015\\_024](https://doi.org/10.5458/jag.jag.JAG-2015_024).
- Andriamantoania H and Rinaudo M. 2010. Characterization of alginates from Madagascan brown algae. *Carbohydr polym* 88, 555-560. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.002>.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). 1990. Official method of analysis of AOAC international. 15th. Ed. Arlington, VA, U.S.A., 777-788.
- Chale-Dzul J, Moo-Puc R, Robledo D and Freile-Pelegrin Y. 2015. Hepatoprotective effect of the fucoidan from the brown seaweed *Turbinaria tricostrata*. *J Appl Phycol* 27, 2123-2135. <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0429-9>.
- Chandía NP and Matsuhira B. 2008. Characterization of fucoidan from *Lessonia vadosa* (Pheophyta) and its anticoagulant and elicitor properties. *Int J Biol Macromol* 42, 235-240. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.10.023>.
- Choi JG, Lee SG, Han SJ, Cho MH and Lee PC. 2014. Effect of gamma irradiation on the structure of fucoidan. *Radiat Phys Chem* 100, 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.03.018>.
- Cho M, Kim BY and Rhim JH. 2003. Degradation of alginate solution by using  $\gamma$ -irradiation and organic acid. *Korean J Food Sci Technol* 35, 67-71.
- Choe SN and Choi KJ. 2000. Fatty acid composition of natural lipids and polar lipids in the parts of Miyeok *Udaria pinnatifida*. *Korean J Food Nutr* 13, 553-557.
- Cho SY, Joo DS, Kim OS, Jung IH and Kim SM. 1999. Preparation of water soluble alginic acid prepared from sea mustard and sea tangle by microwave and hot water. *Korean J Fish Aquat Sic* 31, 779-783.
- Davis TA, Ramirez M, Mucci A and Larsen B. 2004. Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp. *J Appl Phycol* 16, 275-284. <https://doi.org/10.1023/B:JAPH.0000047779.31105.ec>.
- Devina N, Eriwati YK and Santosa AS. 2018. The purity and viscosity of sodium alginate extracted from *Sargassum* brown seaweed species as a basic ingredient in dental alginate impression material. *Journal of physics: Conf. J Phys Conf Ser* 1073, 052012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1073/5/052012>.
- Fertah M, Belfkia A, Dahmane E, Taourirte M and Brouillette F. 2017. Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitate* brown seaweed. *Arab J Chem* 10, S3707-S3714. <https://doi.org/10.1016/j.arab-jc.2014.05.003>.
- Furneaux RH, Miller IJ and Stevenson TT. 1990. Agaroids from New Zealand members of the *Gracilariaceae* (*Gracilariiales*, *Rhodophyta*) - a novel dimethylated agar. *Hydrobiologia* 204/205, 645-654.
- Grasdalen H, Larsen B. and Smidsrød O. 1979. A p. m. r. study of the composition and sequence of uronate residues in alginates. *Carbohydr Res* 68, 23-31. [https://doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)84051-3](https://doi.org/10.1016/s0008-6215(00)84051-3).
- Ito S, Miyoshi T, Hujii M and Imaki M. 1987. Changes in the mineral contents (Ca, P, I, Fe) of various parts of "Wakame" (*Undaria pinnatifida*) at different growth stages under various environmental conditions. *J Jpn Soc Nutr Food Sci* 40, 307-312. <https://doi.org/10.4327/jsnfs.40.307>.
- In S and Koo JG. 2015. Chemical composition and rheological properties of enzymatic hydrolysate of porphyran isolated from *Pyropia yezoensis*. *Korean J Fish Aquat Sci* 48, 58-63. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2015.0058>.
- Ji M, Wang Y, Xu Z and Guo Y. 1984. Studies on the M:G ratios in algininate. *Hydrobiologia* 116, 554-556.
- Khajouei RA, Keramat J, Hamdami N, Ursu A, Delattre C, Laroche C, Gardarin C, Lecerc D, Desbrières J, Djelveh G and Michaud P. 2018. Extraction and characterization of an alginate from the Iranian brown seaweed *Nizimuddinia zanardini*. *Int J Biol Macromol* 118, 1073-1081. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.154>.
- Kim CY and Park YH. 1975. Alginic acid contents in brown algae. *Bull Nat Fish Univ Busan* 15, 27-30.
- Kim YY and Cho YJ. 2000. Studies on physicochemical and biological properties of depolymerized alginate from sea tangle, *Laminaria japonicus* by thermal decomposition. 1. Changes in viscosity, average molecular weight and chemical structure of depolymerized alginate. *Korean J Fish Aquat Sci* 33, 325-330.
- Korea Statistical Information service. 2020. Fishery production trend survey. Retrieved from <http://kosis.kr> on Apr 10, 2020.
- Koo JG, Jo KS, Do JR and Woo SJ. 1995. Isolation and purification of fucoidans from *Laminaria religiosa* and *Undaria*

- pinnatifida* in Korea. Korean J Fish Aquatic Sic 28, 229-236.
- Koo JG, Jo KS and Park JH. 1997. Rheological properties of fucoidans from *Laminaria religiosa*, sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Hizikia fusiforme* and *Sargassum fulvellum* in Korea. Korean J Fish Aquat Sci 30, 329-333.
- Koo JG, Choi YS and Kwak JK. 2001. Blood-anticoagulant activity of fucoidans from sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Laminaria religiosa*, *Hizikia fusiforme* and *Sargassum fulvellum* in Korea. Korean J Fish Aquat Sic 34, 515-520.
- Joo DS, Choi YS and Cho SY. 2003. Preparation of the depolymerized alginates by physical treatment processing with organic acids. Korean J Fish Aquat Sic 36, 1-5. <https://doi.org/10.5657/kfas.2003.36.1.001>.
- Leal D, Matsuhino B, Rossi M and Caruso F. 2008. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. Carbohydr Res 343, 308-316. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.016>.
- Lee DS, Kim HR, Cho DM, Nam TJ and Pyeun JH. 1998. Uronate composition of alginates from edible brown algae. Korean J Fish Aquat Sic 31, 1-7.
- Lee YJ. 2004. A study on mineral and alginic acid contents by different parts of sea mustards *Undaria pinnatifida*. Korean J Food Culture 19, 691-700.
- Mazumder A, Holdt SL, Francisci DD, Alvarado-Morales M, Mishra HN and Angelidaki I. 2016. Extraction of alginate from *Sargassum muticum*: process optimization and study of its functional activities. J Appl Phycol 28, 3625-3634. <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0872-x>.
- Nishide E, Kinoshita Y, Anzai H and Uchida N. 1988. Distribution of hot water extractable material, water-soluble alginate and alkali-soluble alginate in different parts of *Undaria pinnatifida*. Nippon Suisan Gakkaishi 54, 1619-1622. <https://doi.org/10.2331/suisan.54.1619>.
- Paula RCM, Santana SA and Rodrigues JF. 2001. Composition and rheological properties of *Albizia lebbbeck* gum exudates. Carbohydr Polym 44, 133-139. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00213-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00213-7).
- Rao MA and Anantheswaran RC. 1982. Rheology of fluids in food processing. Food Technol 36, 116-126.
- Rincon F, Munoz J, Ramirez P, Galan H and Alfaro MC. 2014. Physicochemical and rheological characterization of *Prosopis juliflora* seed gum and aqueous dispersion. Food Hydrocoll 35, 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.013>.
- Shibata H, Kimura TI, Nagaoka M, Hashimoto SM, Sawada H, Ueyama S and Yokokura T. 1999. Inhibition effect of *Cladosiphon* fucoidan on the adhesion of *Helicobacter pylori* to human gastric cells. J Nutr Sci Vitaminol 45, 325-336. <https://doi.org/10.3177/jnsv.45.325>.
- Shibata H, Iimuro M, Uchiya N, Kawamori T, Nagaoka M, Ueyama S, Hashimoto S, Yokokura T, Sugimura T and Wakabayashi K. 2003. Preventive effects of cladosiphon fucoidan against *Helicobacter pylori* infection in mongolian gerbils. Helicobacter 8, 59-65. <https://doi.org/10.1046/j.1523-5378.2003.00124.x>.
- Song EJ, Lee SY, Kim KBWR, Park JG, Kim JH, Lee JW, Byun MW and Ahn DH. 2007. Effect of gamma irradiation on the physical properties of alginic acid and  $\lambda$ -carrageenan. J Kor Soc Food Sic Nutr 36, 902-907. <https://doi.org/10.3746/jkfn.2007.36.7.902>.
- Takeuchi T, Murata K and Kusakabe I. 1994. A method for depolymerization of alginate using the enzyme system of *Flavobacterium multivorum*. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkai-shi 41, 505-511.