

알긴산의 물성에 미치는 저분자화의 영향

이동수 · 김형락* · 변재형

부경대학교 식품생명과학과, *여수수산대학교 식품영양학과

Effect of Low-Molecularization on Rheological Properties of Alginate

Dong-Soo LEE, Hyeung-Rak KIM* and Jae-Hyeung PYEUN

Department of Food and Life Science, Pukyong National University, Namgu, Pusan 608-737, Korea

*Department of Food Science and Nutrition, Yosu National Fisheries University, Yosu, Chunnam 550-749, Korea

Partial hydrolyzing condition for low-molecularized alginate and rheological properties such as viscosity, solubility, emulsifying ability, oil absorption capacity, bile acids binding and metal ion binding of the low-molecularized alginates from the sea mustard (*Undaria pinnatifida*) and giant kelp (*Macrocystis pyrifera*) were investigated. Alginate from sea mustard was regularly hydrolyzed with the increase of HCl concentration in the range of 0.2 N to 0.5 N and with the prolonged reaction time at 100°C. The molecular weight of alginate was decreased to a part of 100 after hydrolysis for 50 min with 0.3 N HCl. The ratio of mannuronate to guluronate was increased with the acid hydrolysis and total yield was estimated to be 75%~80%. Low-molecularization of alginate was featured in the apparent decrease of viscosity, whereas solubility, emulsifying ability, and bile acids binding ability were increased with the low-molecularization. Oil absorption capacity of the acid · alkali soluble alginate was slightly higher than that of the water soluble alginate. Metal ion binding capacity was the highest in acid · alkali soluble alginate, and decreased with the low-molecularization.

Key words : partial hydrolysis, low-molecularized alginate, rheological properties

서 론

알긴산은 보수성, 점착성, 윤활성, 겔화성 및 유화안정성 등의 물성의 개량효과(松田, 1989; 田淵, 1989; 石河, 1990)로 인하여 식품산업, 제지 및 염색공업 등에 널리 이용되며, 갈조류가 함유하는 알긴산은 그 mannuronate 블록(M-block), guluronate블록(G-block) 및 MG-block의 상대적인 비율과 분자량의 차이에 의하여 점도(Haug and Smidsrød, 1962), 용해도(Haug and Larsen, 1963; Smidsrød, 1970), 유화능(Hattori *et al.*, 1996) 및 2가 금속이온의 교환능(Haug, 1959; Haug, 1961; Smidsrød and Haug, 1965; Kohn and Larsen, 1972) 등의 물성이 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

이밖에 알긴산의 추출방법, 분자량, M과 G의 조성 및 가수분해시켰을 때의 물리적 성질의 변화 등에 관하여는 Haug(1964)의 보고 이래 많은 연구들이 이루어져 있는데, Smidsrød(1970)는 다시마에서 추출한 알긴산의 점도, 이온강도, 분자량 및 용해도에 관하여 측정 보고하였고, Iso 등(1979)은 일본 연안의 다시마와 툯 등에서 추출한 알긴산의 함량과 점도 및 분자량을, Sharma(1981)는 알긴산과 한천 및 카라기난 등의 식품의 증량제 또는

안정제로서의 성질과 점성 및 유화능 등에 관하여, 그리고 Fujihara와 Nagumo(1989)는 모자반으로부터 추출한 알긴산을 가수분해한 후 점도와 분자량을 측정하여 보고 하였다.

본 연구는 전보(이 등, 1997)에 이어 각 방법 별로 추출한 알긴산에 대하여 염산을 쓰는 부분가수분해과정을 통하여 저분자화 조건을 구하였고, 얻어진 저분자화 알긴산에 대하여는 그 이용 효율의 증대를 위하여 점성, 용해도, 유화능, 흡유능, 담즙산결합능 및 금속이온교환능 등 그 기능성과 관련있는 성질을 가수분해과정을 거치지 않은 알긴산과 비교 분석하였기에 보고한다.

재료 및 방법

재료

시료 : 이 등(1997)에 따라 처리한 2종 갈조류 미역(기장산, *Undaria pinnatifida*)과 큰 다시마(미국 캘리포니아산, *Macrocystis pyrifera*)를 시료로 하였다.

알긴산의 추출 : 미역은 음건하여 세절분말화한 시료를 써서 Nishide 등(1988)과 Haug(1959)의 방법에 따라

추출한 수용성 알긴산과 산·알칼리가용성 알긴산을 각각 저분자화 알긴산 제조용 시료로 하였다. 그리고 큰 다시마 알긴산은 다음에서 설명하는 알칼리와 산을 병용하는 방법으로 추출한 알긴산을 저분자화 알긴산의 제조용 시료로 하였다. 곧, 세절분말화한 큰 다시마에 25배량의 1% Na_2CO_3 를 가하여 60°C에서 1시간 동안 교반추출하였다. 추출액은 여과한 후에 잔사에 1% HCl을 25배량 가하여 상온에서 1시간 동안 추출 여과하였으며, 여과한 잔사에는 다시 100배량의 2% Na_2CO_3 를 가하여 60°C에서 4시간 동안 추출한 후에 여과하였다. 이렇게 하여 얻어진 여액을 모두 합하여 에칠알콜을 50% 농도가 되게 가하여 침전한 획분을 원심분리(3000×g, 10 min)하였다. 얻어진 침전은 에칠알콜과 아세톤으로 탈수여과한 후에 그 잔사를 감압 건조(40°C, 15 in Hg)하므로써 큰 다시마 알긴산을 얻었다.

저분자화 알긴산의 제조 : 미역에서 추출한 산·알칼리 가용성 알긴산과 수용성 알긴산 및 큰 다시마에서 얻은 알칼리·산가용성 알긴산을 시료로 하여 각 조건별(염산농도 별, 0.2~0.5 N; 가수분해 온도 별, 55~100°C; 반응시간 별, 10~60분)로 반응조에서 충분히 교반하면서 각각 부분가수분해시킨 다음, 1N NaOH로 중화시켜 에칠알콜을 80% 농도가 되게 첨가한 후 원심분리(3000×g, 10 min)하였다. 얻어진 침전은 에칠알콜과 아세톤으로 탈수시킨 후에 여과하고 잔사를 감압 건조(40°C, 15 in Hg)하므로써 저분자화 알긴산을 제조하였다.

방법

분자량 : 각각의 추출 알긴산과 그 저분자화 알긴산 건조시료 200 μg 을 0.2 M NaCl 용액에 용해하여 Fujihara와 Nagumo (1989)의 방법에 따라 Sepharose CL-6B 및 Sepharose CL-4B gel chromatography (column size : $\phi 1.2 \text{ cm} \times 97.6 \text{ cm}$)에 의하여 측정하였으며, 분자량 표준품은 Pullulan standard P-82 kit (Showa Denko K.K. 제)를 사용하였다. 그리고, 각 알긴산 시료의 중합도는 시료 3 mg씩을 증류수에 용해하여 Hirst 등 (1964)의 방법에 따라 측정하였다.

점성 : 알긴산의 점도는 일정한 농도(0.1~1%)로 용해한 시료의 0.1 M NaCl용액을 회전점도계(Brookfield LVDVI+, Brookfield Engineering Ltd., U.S.A.)를 사용하여 25.00 ± 0.02°C에서 점도를 측정하였다.

용해도 : Wang과 Kinsella (1976)의 방법으로 측정하였다. 곧, 알긴산 시료 50 mg에 5 ml의 증류수를 가하여 잘 혼합하고, 24°C에서 30분간 정치한 다음 원심분리(10,000×g, 10 min)한 상층액을 페놀황산법(Dubois et al., 1956)으로 측정하여 용해도를 구하였다.

유화능 : 알긴산시료 500 mg에 10 ml의 증류수를 가하

여 균질기(Ultra turrax homogenizer)로 균질화(5,000 rpm, 1 min) 하였다. 이 균질화액에 10 ml의 옥수수유를 가하여 다시 균질화(5,000 rpm, 5 min) 하고 생성된 유화액을 원심분리(1,100×g, 5 min) 하여 원침관내의 유화층을 측정함으로써 유화능을 구하였다.

흡유능 : Lin 등 (1974)의 방법에 따라 측정하였다. 곧, 알긴산 시료 1g에 5 ml의 옥수수유를 가하여 잘 혼합하고 30분간 정치한 후에 원심분리(12,000×g, 25 min)한 잔사의 중량을 칭량함으로써 흡유능을 구하였다.

담즙산 결합능 : Camire 등 (1974)의 방법에 따라 측정하였다. 곧, 알긴산 시료 0.1g에 0.01 N HCl 5 ml를 가하여 37°C 항온수조에서 진탕교반하고 0.1 N NaOH로써 pH를 7.0으로 조절하였다. 이 혼합액에 cholic acid (Sigma사제, 이하 같음), dehydrocholic acid, deoxycholic acid, lithocholic acid, chenodeoxycholic acid 및 cholic acid methyl ester (각각의 용해농도, 31.25 $\mu \text{ mol/ml}$ in 0.01 M phosphate buffer, pH 7.0) 4 ml와 porcine pancreatin (10 mg/ml in 0.01 M phosphate buffer, pH 7.0) 5 ml를 각각 가하여 37°C 항온수조에서 1시간 동안 진탕교반한 후에 원심분리(26,000×g, 10 min)하였다. 원심분리한 상층 0.1 ml에 5 ml의 증류수와 0.5 ml의 발색시약(nicotinamide adenine dinucleotide, nitro blue tetrazolium salt, diaphorase 및 3- α -hydroxysteroid dehydrogenase)을 가하여 37°C에서 5분간 반응시키고, 0.1 ml의 1.33 M phosphoric acid를 가하므로써 반응을 정지시킨 후에 파장 530 nm에서 흡광도를 측정하여 담즙산의 흡착능을 구하였다.

이온교환능 : Haug (1961)의 방법에 따라 알긴산시료 500 mg씩을 취하여 0.06 N의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 용액 50 ml씩을 첨가하고 실온에서 1시간 교반시킨 후에 여과한 여액을 pH 4로 조절한 다음, 이를 0.01 M EDTA용액으로 적정하여 금속이온의 교환량을 구하였다.

위의 각 실험들은 각각 triplicate로 측정하여 오차범위내의 두 값에 대한 평균값으로 표시하였다.

결과 및 고찰

알긴산의 저분자화 조건 : 미역에서 추출한 산·알칼리 가용성 알긴산으로서 저분자화 알긴산을 얻기 위한 저분자화 조건을 구하기 위하여 0.2N~0.5 N HCl을 써서 반응온도 55~100°C와 반응시간 10~60분별로 저분자화하였다. 저분자화 후의 수율과 저분자화 조건별 분해물의 분자량 및 각각의 중합도를 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 염산의 농도 증가와 반응시간의 연장에 따라 알긴산의 분자량은 규칙적으로

Table 1. Effect of HCl concentration and reaction time on hydrolysis of the alginate from sea mustard

Concentration of HCl (N)	Reaction time (min)	Alginate hydrolystes		
		Molecular weight ($\times 10^4$)	Estimated polymerization degree	Yield (%)
0.2	0	401.1	22,218	100.0
	10	68.9	3,827	79.1
	30	37.6	2,089	78.2
	50	22.4	1,242	78.1
0.3	0	401.1	22,218	100.0
	10	67.8	3,765	80.3
	30	16.4	909	79.4
	50	3.9	218	78.7
0.4	0	401.1	22,218	100.0
	10	20.6	1,143	75.9
	30	13.3	737	75.7
	50	3.7	203	75.2
0.5	0	401.1	22,218	100.0
	10	11.4	631	75.4
	30	3.8	212	74.9
	50	1.5	82	74.7

* Molecular weights were determined by Sepharose CL-4B or Sepharose CL-6B column chromatography (96.4 cm \times 1.2 cm) using pullulans (Shodex Standard P-82) as molecular weight markers.

Table 2. Molecular weight and mannuronic acid to guluronic acid (M/G) ratio in low-molecularized alginate from sea mustard and giant kelp

Sample code	Molecular weight (kDa)	M/G ratio	Source of alginate
WSH	37	5.33	Low-molecularized water soluble alginate from sea mustard; partially hydrolysed for 50 min at 100°C.
ASH	39	3.74	Low-molecularized acid · alkali soluble alginate from sea mustard; partially hydrolysed for 50 min at 100°C.
GASH-30	45	4.29	Low-Molecularized alkali · acid soluble alginate from giant kelp; partially hydrolysed for 30 min at 100°C.
GASH-10	341	2.82	Low-molecularized alkali · acid soluble alginate from giant kelp; partially hydrolysed for 10 min at 100°C.
GAS	1,283	2.68	Alkali · acid soluble alginate from giant kelp.
ASA	3,990	2.14	Acid · alkali soluble alginate from sea mustard.
WSA	4,010	3.60	Water soluble alginate from sea mustard.

감소하였고, 특히 0.4 N 이상의 염산농도에서 저분자화가 급격히 진행되었으며 저분자화한 후의 수율은 74.7~80.3 %이었다. 이 결과를 포함하여 저분자화 알긴산의 제조방법에 관하여는 별도로 특허출원이 되어 있음을 부기한다 (변 등, 1996). Hirst 등 (1964)은 황산의 농도와 가수분해 온도 및 반응시간을 달리하면서 부분가수분해한 알긴산의 중합도를 측정하였고, Haug 등 (1966)은 다시마 (*Laminaria digitata*)를 100°C에서 1 M oxalic acid로써 가수분해

시켰을 때 1시간 이내에는 급격하게 분해됨을 보고하였고, 20시간 가수분해하여 중합도 20정도의 알긴산을 얻어 pH 2.85에서 가용성부분은 80~90%가 mannuronate획분, 불용성부분은 80~90%가 guluronate획분이라고 보고하였는데 이는 본 연구의 결과와 비슷한 경향이였다. Haug 등 (1967)은 다시마 (*Laminaria digitata*)에서 추출한 알긴산을 0.3 N HCl로써 5시간 가수분해한 후 0.06 N H₂SO₄로써 100°C에서 16시간 가수분해하고, 또는 citrate buffer (pH 3.6,

pH 3.8)로서 100°C에서 18시간 가수분해하여 우론산의 조성을 달리하는 중합도 20의 알긴산을 얻기 위한 가수분해조건을 구하였고, Anzai 등 (1990)은 uronate의 회수의 측정과 알긴산의 가수분해 시간과 온도조건의 연구에서 100°C에서 2N H₂SO₄로 2시간 가수분해하였을 때 mannuronate의 회분의 회수가 높았다고 보고하여 본 연구의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

저분자화 알긴산의 물성 변화: 미역에서 추출한 산·알칼리가용성 알긴산과 수용성알긴산 및 각각의 저분자화 알긴산, 그리고 큰 다시마에서 추출한 알칼리·산가용성 알긴산과 저분자화 알긴산의 점성을 0.1~1.0%의 농도단계별로 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 알긴산 용액의 점성은 농도와 비례하였고, 미역의 산·알칼리가용성 알긴산 (M.W. 4,010 kDa)과 수용성 알긴산 (M.W. 3,990 kDa)은 농도 1%일 때 147.3 cP 정도로 큰 차이가 없었으며, 큰 다시마에서 추출한 분자량 1,283 kDa인 알긴산은 74.7 cP로서 훨씬 낮았다. 그리고 각각의 저분자화 알긴산 (M.W. 37~45 kDa)은 1%의 농도에서 6.3~6.9 cP로 서로 비슷한 값을 보였으며, 저분자화와 더불어 점성은 급격히 저하하였다. 그리고 점성에 미치는 M/G의 비의 영향은 거의 인정되지 않았으며, 결과적으로 점성은 분자량과 밀접한 상관관계 ($r^2=0.989$)를 보였다 (Fig. 2). Haug 등 (1966)은 다시마 (*Laminaria digitata*) 알긴산을

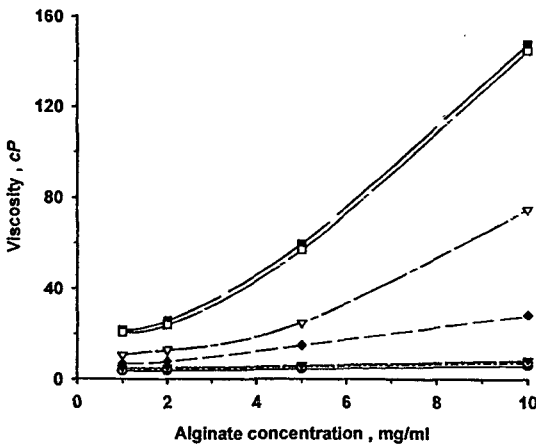


Fig. 1. Relationship between viscosity and concentration of low-molecularized alginate.

- Symbols and sample codes :
 -●-, WSH (MW 37 kDa),
 -○-, ASH (MW 39 kDa),
 -▼-, GASH-30 (MW 45 kDa),
 -◆-, GASH-10 (MW 341 kDa),
 -▽-, GAS (MW 1,283 kDa),
 -■-, ASA (MW 3,990 kDa),
 -□-, WSA (MW 4,010 kDa).

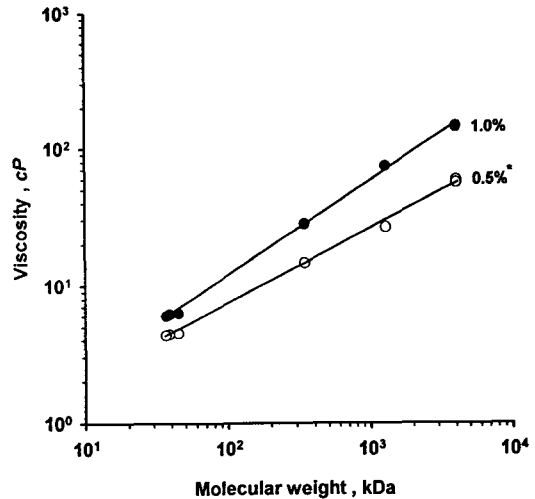


Fig. 2. Relationship between viscosity and molecular weight of low-molecularized alginate.

* The solutions of 0.5% and 1.0% alginate were used for viscosity measurement.

1 M oxalic acid로써 100°C에서 가수분해시켰을 때 가수분해 시간의 연장에 따라 점도가 현저히 저하함을 확인하였고, Iso 등 (1978)은 일본 연안산 갈조류 (*Eisenia bicyclis*와 *Laminaria diabolica*)에서 추출한 알긴산의 점도와 분자량의 관계는 서로 밀접한 상관성을 보인다고 하였으며, Mizuno 등 (1983)은 갈조류 (*Laminaria diabolica*, *Sargassum sagamianum*, *Hizikia fusiformis*, *Undaria pinnatifida*와 *Eisenia bicyclis*)의 M/G의 비율과 점성의 상관관계에 대해서 실험한 결과 알긴산의 고유점도와 M/G의 비율간에는 관련성이 적다고 하였다. 그리고, Fujihara와 Nagumo (1989)는 모자반 (*Sargassum fulvellum*)에서 추출한 알긴산의 점도를 겔효과로 측정된 분자량과 비교한 결과 분자량과 점도간에는 밀접한 상관관계 ($r^2=0.998$)를 보인다고 하였다. 본 연구에서도 분자량은 점도와 밀접한 상관성을 보여 알긴산의 점도는 분자량을 가늠하는 척도가 됨을 알 수 있었다.

미역과 큰 다시마에서 추출한 알긴산과 각각의 저분자화 알긴산의 용해도에 미치는 온도의 영향을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 5°C~40°C에서 측정하였을 때 산·알칼리가용성 알긴산이 62.3~88.5%, 수용성 알긴산은 75.8~95.5%로서 수용성 알긴산이 용해도가 높았으며 저분자화한 산·알칼리가용성 알긴산과 수용성 알긴산은 저분자화하지 않은 각 알긴산에 비하여 용해도가 5~8% 정도 증가하였다. 저분자화하지 않은 큰 다시마 알긴산은 용해도가 64.9~90.4%, 저분자화한 큰 다시마 알긴산은 79.4~98.4%로서 저분자화에 의하여 용해도가 7~15%

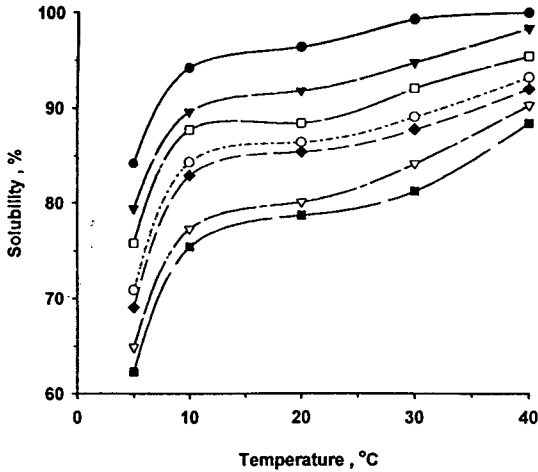


Fig. 3. Effect of temperature and low-molecularization on solubility of alginate. Symbols and sample codes : refer to the legends of Fig. 1 and Table 2.

상승하였으며, 미역의 산·알칼리가용성 알긴산의 경우에서도 비슷한 결과를 보였다. 이상 알긴산의 용해도에 관한 실험결과는 구성 mannuronate의 함량이 높은 시료가 구성 guluronate의 함량이 높은 시료보다 용해도가 높게 나타난 결과로서 저분자화에 의한 M/G의 비의 상승은 용해도의 상승을 가져오는 원인이 됨을 알 수 있었다. Haug와 Larsen (1963)은 다시마류 (*Laminaria digitata*와 *Laminaria hyperborea*)에서 추출한 알긴산의 용해도를 측정된 결과 알긴산의 용해도는 그 우론산의 조성 과 원조의 종류에 따라서도 차이를 보인다고 보고하였다. Duggirala와 Deluca (1996)은 알긴산의 용해도는 온도의 상승에 따라 증가하였으나 점도는 온도의 상승과 더불어 현저하게 하강한다고 보고하여 본 연구의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 그리고, 본 연구에서 미역의 수용성 알긴산은 산·알칼리가용성 알긴산과 큰 다시마의 알칼리·산가용성 알긴산에 비하여 분자량에서는 적지 않았지만 용해도가 높은 것이 주목을 끌었는데 이는 수용성 알긴산의 M/G의 비가 높는데 그 원인이 있는 것으로 생각되었다.

알긴산의 유화능 (Fig. 4)은 산·알칼리가용성 알긴산과 수용성 알긴산 모두 저분자화 알긴산이 높았으며, 저분자화한 산·알칼리가용성 알긴산이 23.3%로 산·알칼리가용성 알긴산의 6.3%에 비해 17%나 높았고, 저분자화한 수용성알긴산은 11.3%로 저분자화하지 않은 것 (9.7%)에 비하여 약 1.6% 높았다. 이는 알긴산의 일차 구조와 관련하여 저분자화하므로써 -COOH기 등 기능기들의 노출증가에 의하여 유화능이 증가한 것이 그 원

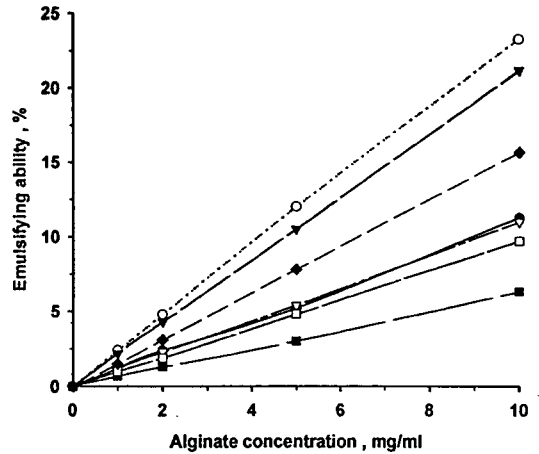


Fig. 4. Effect of concentration on emulsifying ability of low-molecularized alginate. Symbols and sample codes : refer to the legends of Fig. 1 and Table 2.

인으로 판단되었다. 그리고 큰 다시마 알긴산도 미역알긴산에서처럼 저분자화 하므로써 유화능이 10%정도 상승하였으며 결과적으로 분자가 적어질수록 유화능도 증가하였다.

알긴산의 저분자화가 흡유능에 미치는 영향에 관하여 실험한 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 미역의 산·알칼리가용성 알긴산은 흡유능이 172.4%로서 수용성 알긴산의 158.6% 보다 약 14%정도 높았으며, 저분자화하므로써 산·알칼리가용성 알긴산은 약 30%, 수용성 알긴산은 약 38% 흡유능이 감소함을 알 수 있었다. 큰 다시마에서 추출한 알긴산의 흡유능은 159.6%, 분자량 341 kDa까지 저분자화한 알긴산은 132.5%, 그리고 45 kDa까지 저분자화한 알긴산은 100.2%로서 분자량이 작아짐에 따라 흡유능은 감소하였으며, 비슷한 분자량의 알긴산을 미역과 큰 다시마간에 비교한 결과는 미역의 알긴산이 약 30% 정도 높은 것을 알 수 있었다. 이는 알긴산의 M/G의 비율이 낮을수록 흡유능은 증가하고 저분자화할수록 흡유능은 감소하였다.

알긴산의 저분자화가 담즙산의 결합능에 미치는 영향은 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 미역 알긴산의 경우 저분자화한 수용성 알긴산이 높았고, lithocholic acid가 234.05 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 로서 가장 높은 결합능을 보였다. 특히 수용성 알긴산은 산·알칼리가용성 알긴산에 비하여 담즙산결합능이 높았으며, 저분자화하므로써 담즙산결합능이 증가하였다. 큰 다시마 알긴산의 경우에도 저분자화에 의하여 담즙산결합능이 증가하였다. 이는 저분자화에 의하여 알긴산의 기능기의 노출증가를 초래하므로

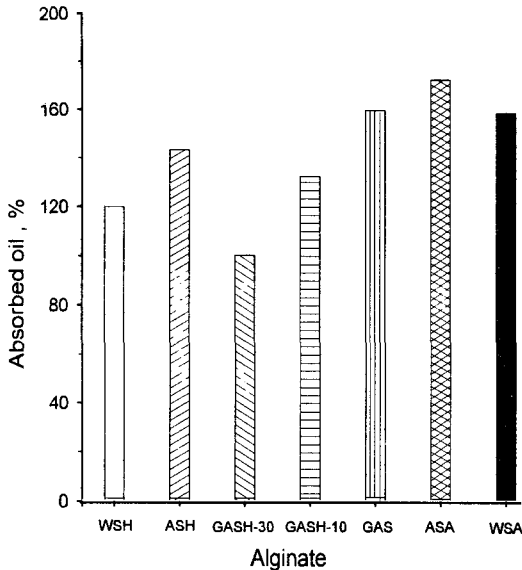


Fig. 5. Effect of low-molecularization on oil absorption capacity of alginate.
Sample codes : refer to Table 2.

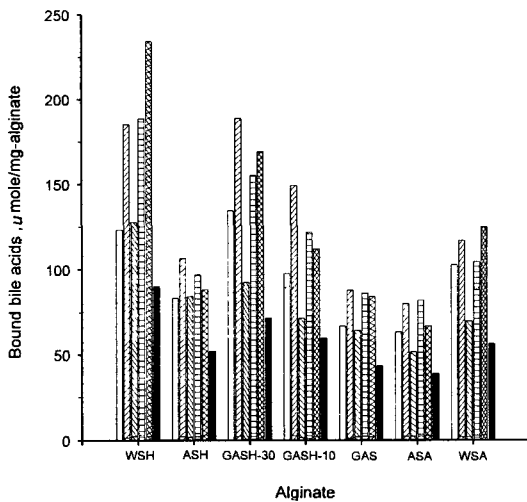


Fig. 6. Effect of low-molecularization on bile acids binding of alginate.
Sample codes : refer to Table 2.
Symbols :
□ dehydrocholic acid
▨ deoxycholic acid
▧ cholic acid methyl ester
▩ cholic acid
▪ lithocholic acid
■ chenodeoxycholic acid

서 담즙산의 결합능이 증가한데 원인이 있는 것으로 생각된다. 그리고 M/G의 비가 높을수록 담즙산의 결합능도 높은 것이 특징이었다. 금속이온결합능 (Fig. 7)은 미역

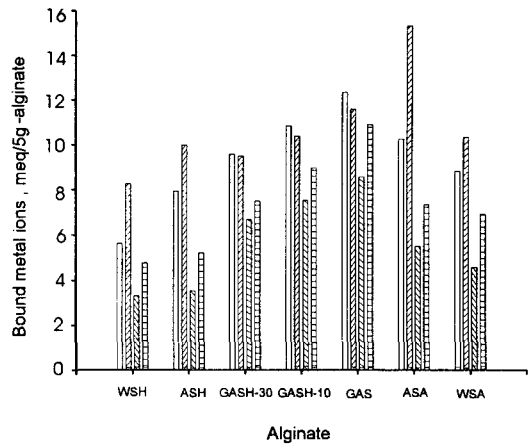


Fig. 7. Effect of low-molecularization on metal ion binding capacity of alginate*.
* 0.06 N of each metallo-nitroxide solution was used for measuring the metal ion binding capacity of alginate.
Sample codes : refer to Table 2.
Symbols :
□ Cu²⁺, ▨ Pb²⁺, ▧ Co²⁺, ▩ Zn²⁺

알긴산의 경우, 산·알칼리가용성 알긴산이 높은 값을 보였으며, 특히 Pb²⁺가 15.3 meq/5g alginate로서 가장 높은 결합능을 보였고, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺의 순으로 금속이온의 종류에 따라 다른 결합능을 보였다. 큰 다시마 알긴산의 경우에는 Cu²⁺가 가장 높은 값 (12.34 meq/5g alginate)을 보였으며, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Co²⁺의 순으로 결합능에 차이를 보였다. 그리고, 미역과 큰 다시마 알긴산의 금속이온에 대한 결합능은 모두에서 저분자화함으로써 약 30% 전후 감소하였다. 김과 박 (1984, 1985)은 감태 (*Ecklonia cava*)와 모자반 (*Sargassum ringgoldianum*, *Myagropsis myagroides*)에서 추출한 알긴산에 대하여 금속이온 결합능을 측정된 결과 모자반 알긴산은 Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺의 순으로 높은 값을 보여 본 연구의 미역 알긴산에서 나타난 결과와 일치하였고, 감태 알긴산도 Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺의 순서로 나타나 본 연구 중의 미역 알긴산의 경우와 비교하면 미미한 차이를 보일 따름이었다. Haug (1961)는 M/G의 비율이 다른 알긴산의 2가 금속이온에 대한 친화도를 측정된 결과 알긴산은 구성 우론산의 조성에 따라 금속이온의 결합능에 차이가 있다고 하였고, Haug와 Smidsrød (1965)는 2가 금속이온은 일반적으로 알긴산의 guluronate잔기에 대하여 보다 친화성이 크며, 특히 Mg 이온은 높은 친화도를 보인다고 보고하였다. 본 연구에서도 알긴산의 금속이온결합능은 M/G의 비율과 관련하여 guluronate의 함량이 높은 시료, 즉, 미역의 산·알칼리가용성 알긴산과 큰 다시마의 알칼

리·산가용성 알긴산이 높은 결과를 보였을 뿐만 아니라, 저분자화는 M/G의 비를 높여 주므로서 오히려 guluronate잔기의 상대적인 함유비율을 떨어뜨리기 때문에 금속이온에 대한 결합능을 낮추게 된 것으로 판단되었다.

요 약

미역과 큰 다시마 알긴산의 염산 부분가수분해에 의한 저분자화 조건을 구명하였으며, 저분자화가 알긴산의 점성, 용해도, 유화능, 흡유능, 담즙산결합능 및 금속이온결합능 등의 물성에 미치는 영향에 관하여 검토하였다.

미역에서 추출한 알긴산을 시료로 하여 저분자화의 조건을 검토한 결과, 염산에 의한 반응시간의 연장 및 염산의 농도증가와 더불어 구성 polyuronate의 중합도는 급격히 감소하였다. 그리고 0.3 N HCl 부분가수분해에 의하여 분자량을 1/100로 감소시키는데 소요되는 반응시간은 약 50분이었고, 이 때 각각의 수율은 약 75%~80%이었다.

각 알긴산의 M/G의 비는 저분자화에 의하여 증대하였으며, 알긴산 용액의 점성은 저분자화하므로서 급격히 저하하였고, 알긴산의 점도와 분자량은 밀접한 상관관계를 보였다 ($r^2=0.9890$). 온도단계별 (5~40°C)로 측정된 알긴산의 용해도는 수용성 알긴산이 산·알칼리가용성 알긴산에 비하여 7~12% 높았으며, 저분자화와 더불어 상승하였다. 한편, 저분자화는 유화능의 증가를 가져왔으며, 용해도와는 비슷한 관계를 보였다. 그러나 흡유능과 금속이온결합능은 저분자화에 의하여 감소하였으며, 특히 금속이온결합능에 있어서는 미역 알긴산은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 의 순으로, 그리고 큰 다시마 알긴산은 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 의 순으로 각각 감소하였다. 담즙산결합능은 저분자화와 더불어 오히려 증가하는 특징을 보였다.

참 고 문 헌

- Camire, M. E., J. Zhao and D. A. Violette. 1993. *In vitro* binding of bile acids by extruded potato peels. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 2391~2394.
- Dubois, M., K. A. Gillus, J. K. Hamilton, P. A. Rdbers and F. Smith. 1956. Colorimetric method for sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350~356.
- Duggirala, S. and P. P. Deluca. 1996. Rheological characterization of cellulosic and alginate polymers. *J. Pharm. Sci. Technol.*, 50 (5), 290~296.
- Fujihara, M. and T. Nagumo. 1989. Determination of the molecular weights of alginates by agarose gel filtration. *J. Chromatography*, 465, 386~389.
- Hattori, M., Y. Aiba, K. Nagasawa and K. Takahashi. 1996. Functional improvement of alginic acid by conjugating with β -lactoglobulin. *J. Food Sci.*, 61, 1171~1176.
- Haug, A. 1959. Ion exchange properties of alginate fractions. *Acta Chem. Scand.*, 13 (6), 1250~1251.
- Haug, A. 1961. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chem. Scand.*, 15 (8), 1794~1795.
- Haug, A., and B. Larsen. 1963. The solubility of alginate at low pH. *Acta Chem. Scand.*, 17 (6), 1653~1662.
- Haug, A., and O. Smidsrød. 1962. Determination of intrinsic viscosity of alginates. *Acta Chem. Scand.*, 16 (7), 1569~1578.
- Haug, A., and O. Smidsrød. 1965. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. I. Calcium ions. *Acta Chem. Scand.*, 19 (2), 329~340.
- Haug, A., B. Larsen, and O. Smidsrød. 1966. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta Chem. Scand.*, 20 (1), 183~190.
- Hirst, E. and D. A. Rees. 1965. The structure of alginic acid. Part V. Isolation and unambiguous characterization of some hydrolysis products of the methylated polysaccharides. *J. Chem. Soc.*, 9, 1182~1187.
- Hirst, E. L., E. Percival and J. K. Wold. 1964. The structure of alginic acid. Part IV. Partial hydrolysis of the reduced polysaccharide. *J. Chem. Soc.*, 8, 1493~1499.
- Iso, N., H. Mizuno, N. Onda, T. Saito, N. Aoyama, and A. Yokoyama. 1978. Solution properties of sodium alginate from brown seaweeds living along the coast of Japan-II. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 44 (12), 1375~1379.
- Kim, D. S. and Y. H. Park. 1984. Uronic acid composition, block structure and some related properties of alginic acid. 2. Uronic acid block structure and some related properties of alginic acid from *Ecklonia cava*. *J. Korean Fish. Soc.*, 17 (6), 492~498 (in Korean).
- Kim, D. S. and Y. H. Park. 1985. Uronic acid composition, block structure and some related properties of alginic acid. 3. On alginic acid prepared from *Sargassum ringgoldianum*. *J. Korean Fish. Soc.*, 18 (1), 29~36 (in Korean).
- Kohn, R., and B. Larsen. 1972. Preparation of water-soluble polyuronic acids and their calcium salts, and the determination of calcium ion activity in relation to the degree of polymerization. *Acta Chem. Scand.*, 26 (6), 2455~2468.
- Lee, D. S., H. R. Kim, D. M. Cho, T. J. Nam and J. H. Pyeun. 1997. Uronate Compositions of alginates from the edible brown algae. *J. Korean Fish. Soc.*, 30, in press (in Korean).
- Lin, M. J. Y., E. S. Humbert and F. W. Sosulki. 1974. Certain functional properties of sunflower meal. *J. Food Sci.*, 39, 368~371.
- Mizuno, H., T. Saito, N. Iso, N. Onda, K. Noda and K.

- Takada. 1983. Mannuronic to guluronic acid ratios of alginic acids prepared from various brown seaweeds. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish., 49 (10), 1591~1593 (in Japanese).
- Nishide, E., Y. Kinoshita, H. Anzai and N. Uchida. 1988. Distribution of hot-water extractable material, water-soluble alginate and alkali-soluble alginate in different parts of *Undaria pinnatifida*. Nippon Suisan Gakkaishi, 54 (9), 1619~1622 (in Japanese).
- Saito, T., N. Iso, H. Mizuno, S. Fujii and Y. Suzuki. 1977. Solution properties of sodium alginate from brown seaweeds living along the coast of Japan-I. "Arame" *Eisenia bicylis*. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish., 43 (11), 1299~1305.
- Sharma, S. C. 1981. Gums and hydrocolloids in oil-water emulsions. Food Tech., 59~67.
- Smidsrød, O. 1970. Solution properties of alginate. Carbohydr. Res., 13, 359~372.
- Smidsrød, O., A. Haug, and B. Larsen. 1966. The influence of pH on the rate of hydrolysis of acidic polysaccharides. Acta Chem. Scand., 20 (4), 1026~1034.
- Smidsrød, O. and A. Haug. 1965. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. I. Calcium ions. Acta Chem. Scand., 19 (2), 329~340.
- Wang, J. C. and J. E. Kinsella. 1976. Functional properties of novel proteins : alfalfa leaf protein. J. Food Sci., 41, 286~292.
- 石河正裕. 1990. アルギン酸類・食品用途での現状と最近の動向. 月刊フドケミカル, 5, 76~82.
- 松田清司. 1989. 水溶性アルギン酸の開発. 月刊フドケミカル, 3, 41~44.
- 田淵徳一. 1989. アルギン酸利用の新しい展開. 月刊フドケミカル, 3, 45~52.
- 변재형, 김형락, 남택정, 이동수. 1996. 생리기능성 식품소재 저분자화 알긴산의 제조방법 및 이를 함유한 식품의 제조방법. 1996년 특허출원 제 39429호, 1996. 9. 9., 대한민국특허청.

1997년 9월 8일 접수

1997년 12월 30일 수리