

감마선 조사가 알긴산과 카라기난의 저분자화와 항산화능에 미치는 영향

송유진 · 김아람 · 김미정 · 이소영 · 김꽃봉우리 · 박진규^a · 김재훈¹ · 이주운¹ · 변명우¹ · 안동현*

부경대학교 식품생명공학부/식품연구소

¹한국원자력연구원 방사선 과학연구소

Effect of Gamma Irradiation on Degradation and Antioxidation Activity of Alginate and Carrageenan

Eu Jin Song, Ah Ram Kim, Mi Jung Kim, So Young Lee, Koth Bong Woo Ri Kim, Jin Gyu Park¹, Jae Hun Kim¹, Ju Woon Lee¹, Myung Woo Byun¹, and Dong Hyun Ahn*

Faculty of Food Science and Biotechnology/Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan, 608-737, Korea

¹Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeonbuk, 580-185, Korea

Abstract

This research was done to find the effect of γ -irradiation on degradation and antioxidation activity of the alginate and carrageenan solution. The alginate and carrageenan aqueous solutions were irradiated with Co^{60} γ -rays in the dose range from 3 to 100 kGy. The molecular weight of the alginate and carrageenan decreased as the γ -irradiation dose was increased. In addition, the viscosity of irradiated alginate and carrageenan solution decreased depending on the γ -irradiation dose, too. Furthermore, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) radical scavenging effect of γ -irradiated alginate and carrageenan was significantly higher than that of non-irradiated control. However, the γ -irradiated alginate and carrageenan showed lower antioxidation activity rather than that of non-irradiated. Consequently, γ -irradiation is not only very effective method for degradation of the alginate and carrageenan, but also increase DPPH radical scavenging effect of them.

Key words: γ -irradiation, alginate, carrageenan, molecular weight, viscosity, DPPH radical scavenging effect, antioxidation

서 론

최근 다당류의 생체 내 기능이 재조명되면서 식품 및 의약품분야에서 다당류에 대한 관심이 고조되어 알긴산, 카라기난, 후코이단 및 라미나란 등의 해조 다당류의 생리활성에 대한 연구가 많이 행해졌다(Zvyagutseva et al., 1999; Koo et al., 2001; Choi et al., 2000; Elyakova & Zvyagutseva, 1974). 알긴산은 갈조류의 세포벽 구성 다당류로 분자량이나 M/G(mannuronic acid and guluronic acid) 비율 및 결합 구조에 따라 다양한 물리화학적 특성을 가지며 겔 형성능, 점도 증진성, 결합성, 윤활성 및 필름 형성능 등이 뛰어나 식품, 화장품 및 의약품 등의 산업에 응용되고 있다(Philips & Williams, 1984). 또한 알긴산은 중금속 및 방사능 물질의 체외배출, 콜레스테롤 침착 방지,

변비 치유 및 비만 억제, 당뇨 예방, 항암, 항알레르기 및 항염증 효과 등을 가지는 것으로 보고되었다(Kim & Cheng, 1984; Sosulski & Cadden, 1982; Jeong et al., 2006). 카라기난은 홍조류에 다량 함유되어 있는 점질성 다당류로 구조에서 유래하는 독특한 물성으로 인해 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 특히 식품의 물성을 조절하는 다당류로 유제품, 육제품, 제과 및 일반가공식품 등에 증점제, 유화안정제 및 보수제 등으로 이용되고 있다(Park et al., 1995). 또한 카라기난은 대표적인 황산기 함유 다당류로서 항혈액응고 및 항알레르기 활성을 가지는 것으로 밝혀진 바 있다(Nishino & Nagumo, 1965).

이와 같이 알긴산과 카라기난은 다양한 기능성을 가졌으나 상온에서 용해가 어렵고, 침전이 발생하거나 농도가 증가함에 따라 필요이상의 강한 점성을 가져 산업적 이용이 제한되고 있다(Kim et al., 1999). 또한 해조유래 올리고당의 다양한 생리활성(Kim et al., 2006; Huamao et al., 2006; Yoshida et al., 2004; Kawada et al., 1999)이 밝혀짐에 따라 물리적 단점을 보완하고 생리활성물질을 얻기

Corresponding author: Dong Hyun Ahn, Faculty of Food Science and Biotechnology/ Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan, 608-737, Korea
Tel: 051-620-6429; Fax: 051-622-9248
E-mail: dhahn@pknu.ac.kr

위해 고분자 다당류를 저분자화하는 방법에 대한 연구가 활발히 행해지고 있다. 현재까지 산업적으로 생산되는 올리고당의 대부분은 효소적 방법으로 만들어 지고 있으나 이는 특정 효소의 확보가 중요한 요소로 비용이 많이 드는 단점이 있으며, 산 분해법의 경우 처리 공정은 간단하나 균일한 제품 생산이 어렵다(Joo et al., 2003). 이에 많은 연구자들이 다당류 분해 효소의 개발(Takeuchi et al., 1994; Joo et al., 1999)과 유기산을 이용한 분해(Joo & Cho, 2003) 등 많은 연구를 시도하였다. 이와 함께 최근 감마선 조사를 이용한 다당류의 저분자화가 시도되고 있다. 감마선 조사는 조사 시 형성된 자유 라디칼이 다당류 분자 중합체를 형성하고 있는 결합을 파괴시켜 올리고당을 형성 시키는데(Lee, 2005), 감마선 발생 전원의 조절이 가능하여 공정 제어의 편리성, 정확성, 에너지 효율성 등의 장점이 있으며 cellulose나 starch와 같은 다당류의 저분자화에 감마선이 효과적임이 보고되었다(Fildvry et al., 2003; Leonhardt et al., 1985). 뿐만 아니라 방사선 조사는 식품의 영양가와 관능적 특성의 변화 없이 병원성 미생물과 부패 미생물을 제거하는 가장 좋은 방법으로 알려져 있으며 그 이용이 세계적으로 확대되고 있다(WHO, 1999). 게다가 *N*-nitrosamine, biogenic amine과 같은 위해 물질의 감소(Ahn et al., 2002; Kim et al., 2003)와 식품의 알러젠성 감소(Lee et al., 2001)에도 감마선 조사가 효과적인 것으로 보고되어 졌다. 최근 감마선 조사로 인한 식품성분의 생리활성변화에 대한 연구 또한 활발히 이루어지고 있으며, *Antrodia camphorata* (Haug & Mau, 2007), 대두(Variyar et al., 2004), 아몬드 껍질(Harrison & Were, 2007), 로즈마리(Prez et al., 2007), 녹차 잎(Jo et al., 2003), phytic acid (Ahn et al., 2004) 등의 항산화 활성에 감마선이 다양한 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 하지만 다당류에 대한 감마선 조사는 저분자화를 중심으로만 이루어졌고 항산화 활성을 비롯한 다양한 생리활성에 대한 연구는 미미한 실정으로 감마선 조사가 다당류의 저분자화와 함께 그 생리활성에 미치는 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

이에 본 연구에서는 해조류유래의 대표적인 다당류인 알긴산과 카라기난에 감마선을 조사한 후 분자량과 점도를 측정하고, DPPH 라디칼 소거능과 항산화능을 측정하여 감마선 조사가 알긴산과 카라기난의 저분자화와 항산화능에 미치는 영향을 측정하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 알긴산은 Sigma사(Alginic acid sodium salt from brown algae, Sigma Chemical Co., USA)에서, 카라기난은 Fluka사(λ -carrageenan, Fluka, USA)로부터 구입하였다.

감마선 조사

알긴산과 카라기난 분말을 10 mg/mL 초순수에 용해하여 수용액 상태로 조사하였다. 한국원자력연구원 정읍 방사선과학연구소에 있는 감마선 조사시설에서 100,000 Ci ^{60}Co 을 선원으로 이용하여 실온에서 10 kGy/h로 3, 5, 7, 10, 20 및 100 kGy의 흡수선량을 얻도록 조사 하였다. 감마선을 조사한 시료는 4°C 냉장보관하면서 실험에 이용하였다.

분자량 측정

알긴산과 카라기난의 감마선 조사선량에 따른 분자량의 변화를 측정하기 위해 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 실시하였다. 1 mg/mL 농도의 시료를 1.0 mL/min 유속으로 300 μL 씩 injection 하였다. Detector는 Waters 2410 Differential Refractometer, Column은 2 \times PL aquagel OH Mixed(7.8 \times 300 mm), 펌프는 Waters 515를 사용하였다. 분자량 표준 곡선은 pullulan (Polymer Labs Ltd., Epsom, UK)을 표준품으로 하여 나타내었다.

점도 측정

알긴산과 카라기난 용액의 겔보기 점도를 원추평판형 (Cone and plate) 회전식 점도계 (Brookfield DV-II+ viscometer, USA)를 사용하여 측정하였다. 5 mg/mL 농도의 시료를 4 mL 주입하고 25°C를 유지하면서 40 cP용 spindle(지름: 4.8 cm)을 이용하여 회전속도를 0.5에서 30 rpm까지 바꾸어 가면서 측정하였으며, 7.50 /s의 shear rate에서의 겔보기 점도를 결과로 나타내었다.

DPPH 라디칼 소거능 측정

DPPH 라디칼 소거능은 Blois의 방법을 변형하여 측정하였다(Blois, 1958). 시험구에 4 mg/mL 농도의 시료를 0.5 mL에 0.2 mM DPPH 용액 0.5 mL를 넣고 vortex한 후 실온에서 30분간 방치한 다음 UV spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Rochester NY., USA)로 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 또한 시료 본래의 색에 의한 흡광도를 보정 해주기 위하여 공시험은 0.2 mM DPPH 용액 대신 methanol 0.5 mL를 넣어 흡광도를 측정하였다.

$$\text{전자 공여능(\%)} = \left(1 - \frac{\text{시료 첨가구 흡광도} - \text{공시험 흡광도}}{\text{무첨가구 흡광도}}\right) \times 100$$

항산화능 측정

항산화능 측정을 위해 TBARS(Thiobarbituric acid reactive substances)법을 Buege와 Aust의 방법에 따라 실시하였다(Buege & Aust, 1978). Oil emulsion은 0.1 M malate buffer (pH 6.5) 8 mL에 50 mL의 Tween-20과 0.25 mL의 linoleic acid를 첨가하여 제조하였다. Linoleic acid

emulsion 0.5 mL에 1 mg/mL 농도의 시료 0.1 mL와 900 ppm FeCl₂ 용액 0.1 mL을 넣고 증류수 0.3 mL을 첨가하여 반응 혼합물이 1 mL이 되게 하였다. 37°C에서 1시간 동안 반응시킨 후 7.2% butylated hydroxytoluene(BHT) 50 µL를 첨가하여 반응을 정지시키고 TBA/TCA 용액 2 mL를 가하여 끓는 물에서 15분간 가열시켰다. 냉각 후 원심분리기 (UNION 32R, Hanil Co., Korea)로 3000 rpm에서 10 분간 원심 분리시켰다. 상징액 1 mL를 취하여 UV spectrophotometer로 531 nm에서 흡광도를 측정하였다. 또한 시료 본래의 색에 의한 흡광도를 보정 해주기 위하여 공시험은 oil emulsion을 넣지 않고 같은 방법으로 측정하였다.

$$\text{항산화능(\%)} = \left(1 - \frac{\text{시료 첨가구 흡광도} - \text{공시험 흡광도}}{\text{무첨가구 흡광도}}\right) \times 100$$

통계처리

실험 결과의 통계처리는 각각의 시료에 대한 평균±표준 오차로 나타내었다. SAS Program을 이용하여 분산분석을 실시하였으며, 조사 항목들 간의 유의성 검정은 Duncan의 다중검정법으로 $p < 0.05$ 수준에서 실시하였다.

결과 및 고찰

감마선 조사에 따른 분자량의 변화

고분자 물질에 감마선 조사 시 발생하는 반응으로는 분해반응, 가교결합 형성, 중합반응이 있는 것으로 보고되어 있으며(Phun & Nho, 1988), 다당류에 감마선을 조사하게 되면 다당류의 구조를 이루고 있는 glycoside 결합이 파괴되어 저분자화되며 수용액 상태에서 조사할 경우 물의 방사선 분해로 인해 생성된 자유 라디칼이 glycoside 결합의 파괴에 직접 관여하여 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있다(Lee, 2005). 이에 본 연구에서는 1 mg/mL 농도의 알긴산과 카라기난 수용액에 3-100 kGy의 감마선을 조사한 후 GPC를 이용하여 조사선량에 따른 분자량의 변화를 측정하였다(Table 1). 분자량 산출을 위해 pullulan을 사용하

Table 1. Effect of γ -irradiation on the molecular weight of the alginate and carrageenan

Dose of irradiation (kGy)	M.W. (Da)	
	Alginate (1 mg/mL)	Carrageenan (1 mg/mL)
0	1,605,277	1,351,841
3	13,310	9,359
5	9,102	7,252
7	8,307	6,704
10	6,441	5,583
20	4,532	4,543
100	5,333	9,096

여 검량곡선을 그렸다. 샘플의 분자량을 측정된 결과 감마선을 조사하지 않은 알긴산의 분자량이 1600 kDa 정도 였으나 3 kGy 조사구에서 13.3 kDa로 급격히 감소하였다. 또한 조사량이 증가 할수록 분자량이 감소하여 20 kGy 조사구에서 4.5 kDa 까지 저분자화 되었다. 그러나 100 kGy 조사구에서는 분자량이 5.3 kDa으로 20 kGy 조사구에 비해 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 카라기난 또한 알긴산과 유사한 경향을 보여 비조사구의 경우 분자량이 1300 kDa 이었으나 3 kGy 조사구에서 9.3 kDa로 급격히 감소하였고, 20 kGy 까지는 조사량이 증가할수록 분자량이 감소하여 4.5 kDa까지 저분자화 되었다. 그러나 카라기난 역시 100 kGy 조사구의 분자량이 9.1 kDa으로 20 kGy 조사구에 비해 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 0.3% 알긴산 수용액에 감마선을 조사 시 분자량이 125 kDa에서 100 kGy 조사로 10 kDa까지 감소한다는 보고(Cho et al., 2003)와 1% 알긴산 수용액의 분자량이 6×10^5 (Mn)에서 200 kGy 조사 시 8×10^3 (Mn)까지 감소한 결과(Naotsugu et al., 2000)와는 조금 다른 결과로, 본 연구에서는 알긴산의 분자량이 약 1600 kDa으로 분자량이 매우 큰 것을 사용하여 위 실험들과 다소 차이를 보인 것으로 사료된다. 이는 카라기난의 결과에서도 동일하게 나타나 고분자 물질에 고선량의 감마선을 조사하면 감마선 조사에 의해 분자 내 분해와 더불어 중합이 일어날 수 있음을 보여주는 것(Choi et al., 2007)으로 저분자량으로 행한 실험결과와 차별화되는 것으로 사료된다. 이를 통해 20 kGy 이하의 저선량의 감마선 조사가 알긴산과 카라기난의 저분자화에 매우 유용한 방법인 것으로 사료된다.

감마선 조사에 따른 점도의 변화

3-100 kGy 선량의 감마선을 조사한 알긴산과 카라기난 수용액의 조사선량에 따른 점도변화를 측정하여 겔보기 점도를 Table 2에 나타내었다. 그 결과 알긴산 수용액의 경우 비조사구의 점도가 29.4 cP였으나 3 kGy 조사구에서는 3.07 cP, 5 kGy에서는 2.15 cP로 조사선량이 증가 할수록 점도는 급격히 감소하였고, 7-100 kGy 조사구에서는 1.02-1.23 cP의 아주 낮은 점도를 보였다. 카라기난 역시 알긴

Table 2. Effect of γ -irradiation on the viscosity of the alginate and carrageenan solution

Dose of irradiation (kGy)	Viscosity (cP)	
	Alginate (5 mg/mL)	Carrageenan (5 mg/mL)
0	29.40	23.10
3	3.07	2.04
5	2.15	1.43
7	1.23	1.23
10	1.02	1.02
20	1.23	0.82
100	1.23	1.23

산과 유사한 경향을 나타내어 초기 점도 23.1 cP에서 3 kGy 조사구에서 2.04 cP, 5 kGy에서는 1.43 cP로 급격히 감소하였으며, 7-100 kGy 조사구의 경우 알긴산과 마찬가지로 0.82-1.23 cP의 낮은 점도를 보였다. 이러한 결과는 알긴산과 카라기난 용액의 분자량이 3 kGy 조사구에서 급격히 감소하고 조사선량이 증가함에 따라 감소한 결과와 동일한 경향으로, 이들의 점도가 분자량과 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 전분에 감마선을 조사 할 경우 전분 내에 생성된 자유 라디칼에 의해서 전분가교의 풀림과 같은 분자구조의 변화나 분자내의 수소결합의 절단을 유도하여 결과적으로 전분가교가 붕괴되고 레올로지의 변화를 초래하게 되어 점도가 감소하게 된다는 보고(Bao et al., 2005)와 같은 원리로 점도가 감소한 것으로 사료된다. 또한 이와 같이 감마선 조사에 의한 점도의 유의적인 감소 결과는 검은 후추(Toru & Setsuko), 옥수수 전분, 고구마 전분, 감자 전분(Lee et al., 2000) 등에 감마선 조사 시 점도가 조사선량에 비례하여 유의적으로 감소한 결과와 일치한다. 또한 감마선 조사한 알긴산과 카라기난 수용액의 분자량과 점도사이에 유의적인 상관관계를 보인 것은 초음파에 의한 λ -carrageenan의 저분자화(Kim et al., 1999), 큰다시마(*Macrocystis pyrifera*)와 미역(*Undaria pinnatifida*)에서 추출한 알긴산을 유기산으로 가수분해한 결과(Lee et al., 1998)와 일치한다.

감마선 조사에 따른 DPPH 라디칼 소거능의 변화

생체막 구성성분의 파괴나 각종 산화 작용을 나타내는 불안정한 라디칼은 전자 혹은 수소를 공여 받아 안정화 된다. 따라서 항산화 물질이 전자 혹은 수소를 불안정한 라디칼에 공여하게 되면 라디칼에 의한 산화를 억제 시킬 수 있는 것이다. 라디칼 소거능의 측정에 사용된 DPPH는 비교적 안정한 라디칼로 항산화 물질로부터 전자 혹은 수소를 제공 받으면 비라디칼로 전환되면서 특유의 청남색이 옅어지며, 이 원리로 DPPH법은 천연물의 항산화 활성 측정 방법으로 널리 사용되고 있다(Lee et al., 2007). 이에 본 연구에서는 감마선 조사가 알긴산과 카라기난의 라디칼 소거활성에 미치는 영향을 DPPH 라디칼 소거실험을 통해 측정하였다(Table 3). 그 결과 감마선 조사 하지 않은 알긴산은 DPPH 라디칼 소거능을 가지지 않는 것으로 나타났다. 그러나 3-100 kGy의 감마선을 조사한 알긴산은 조사선량이 증가 할수록 DPPH 라디칼 소거능이 증가하여 20과 100 kGy 조사구의 경우 각각 약 76%와 74%의 높은 라디칼 소거능을 나타내었다. 카라기난 역시 알긴산과 유사한 경향을 나타내어 비조사 카라기난은 DPPH 라디칼 소거능을 나타내지 않았으며, 조사선량이 증가 할수록 소거활성도 증가하였다. 카라기난의 경우 20 kGy에서는 약 33%로 비교적 낮은 값을 보였으나 100 kGy 조사구에서 70%로 높은 소거활성을 나타내었다. 알긴산과 카라기난 같은 다

Table 3. Effect of γ -irradiation on DPPH radical scavenging activity of the alginate and carrageenan

Dose of irradiation (kGy)	DPPH radical scavenging effect (%)	
	Alginate (4 mg/mL)	Carrageenan (4 mg/mL)
0	2.04±1.76 ^E	2.49±0.48 ^G
3	8.58±3.49 ^D	5.23±0.92 ^F
5	26.97±3.28 ^C	9.07±0.76 ^E
7	29.68±5.81 ^C	12.18±1.31 ^D
10	37.87±3.04 ^B	19.23±1.23 ^C
20	76.38±2.61 ^A	33.33±0.62 ^B
100	74.43±0.25 ^A	70.63±0.99 ^A
BHT	94.60±0.18	
α -tocopherol	94.63±0.24	

A-F: means in the same column bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

당류에 감마선을 조사하면 이들의 구조를 이루고 있는 glycoside 결합이 분해되면서 pyranose 고리의 이중결합 수가 증가하고 동시에 수소 분리반응이 일어난다고 알려져 있다(Naotsugu et al., 2000). 따라서 알긴산과 카라기난에 감마선을 조사하면 이중결합의 분해로 생성된 전자 혹은 수소가 불안정한 DPPH 라디칼에 공여되어 안정한 비라디칼로 전환시키게 될 것으로 사료된다. 그리고 분자량이 감소할수록 다당류의 구조가 느슨해지면서 분자 내 수산기가 외부로 많이 들어나게 되므로 라디칼소거에 효과적인 것으로 생각된다(Feng et al., 2008). 최근 다당류의 황산기의 함량이 증가할수록 라디칼 소거능이 증가된다는 연구들이 보고되고 있으나(Xing et al., 2005; Qi et al., 2005), 본 연구에서는 감마선에 의한 저분자화가 카라기난의 라디칼 소거능에 큰 영향을 미치는 것으로 밝혀졌으며 이와 같은 결과는 chitosan에 2-20 kGy의 감마선을 조사한 경우 분자량이 가장 작은 20 kGy 조사구에서 가장 높은 라디칼 소거능을 나타낸 결과와 일치한다(Feng et al., 2008). 또한 감마선 조사하지 않은 phytic acid는 DPPH 라디칼 소거능을 보이지 않으나 10과 20 kGy의 감마선 조사 시 라디칼 소거능이 증가하고 20 kGy에서 약 70%의 높은 소거능을 보인 결과와도 일치하며(Ahn et al., 2004), 로즈마리 추출물에 0.5-30 kGy의 감마선 조사 시 선량이 증가 할수록 DPPH 라디칼 소거능이 증가한 결과(Prez et al., 2007), 대두에 0.5-5 kGy의 감마선 조사 시 선량에 따라 DPPH 라디칼 소거능이 증가하여 5 kGy에서 가장 높은 라디칼 소거능을 보인 결과(Variyar et al., 2004)와도 유사하다. 그러나 반대로 2 kGy의 감마선을 chinese cabbage에 조사 한 경우나 검은 후추에 5-30 kGy의 감마선 조사 시 라디칼 소거능이 감소한 결과(Ahn et al., 2005; Suhaj et al., 2006)가 보고되고 있으며, 한약재에 10 kGy의 감마선 조사와 청국장과 된장에 5-20 kGy의 감마선 조사 시 라디칼 소거능에 변화가 보이지 않았다는 보고(Byun et al., 1999;

Byun et al., 2002) 등도 있다.

감마선 조사에 따른 항산화능의 변화

감마선 조사한 알긴산과 카라기난이 linoleic acid의 지질 산화 억제에 미치는 영향을 측정하기 위해 linoleic acid emulsion에 Fe²⁺를 첨가하여 지질과산화를 유발하고 여기에 감마선 조사한 알긴산과 카라기난을 첨가한 후 생성된 TBARS 함량을 측정하였다(Table 4). TBARS는 지질의 산화로 생성된 malondialdehyde가 TBA와 반응하여 생성된 물질로 지질의 산화가 억제될수록 그 함량은 줄어든다. 알긴산의 경우 감마선 비조사구의 항산화능이 약 93%로 가장 높았으며 3-20 kGy의 감마선 조사구의 경우 약 82-89%의 항산화능을 보여 비조사구에 비해 다소 낮은 값을 보였으며 조사선량에 따른 경향은 나타나지 않았다. 그러나 100 kGy 조사구의 경우 약 73%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 카라기난 역시 감마선 비조사구의 항산화능이 약 94%로 매우 높은 값을 나타내었으며 3-10 kGy의 감마선 조사구는 약 85-90%로 비조사구에 비해 다소 낮은 항산화능을 보였다. 카라기난 역시 20 kGy와 100 kGy의 감마선 조사구의 경우 각각 약 79%와 59%의 낮은 항산화능을 나타내었다. 이상의 결과로 3-10 kGy의 감마선 조사는 알긴산과 카라기난의 항산화능을 다소 감소시키나 그 차이가 미미하여 저선량의 감마선 조사는 이들의 항산화능에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 하지만 100 kGy의 경우 그 감소폭이 매우 커서 고선량의 감마선조사가 알긴산과 카라기난의 항산화능을 감소시키는 것으로 사료된다. 이와 같은 감마선 조사에 따른 항산화능의 변화는 lupin 종자 추출물에 감마선을 조사한 경우 조사선량이 증가 할수록 항산화능이 감소한 결과(Szczapa et al., 2003)와 유사하다. 또한 한약재에 10 kGy의 감마선 조사와 계피에 5-25k Gy의 감마선을 조사 한 경우 항산화능의 유의적인 차이를 보이지 않은 결과(Byun et al., 1999; Kitazuru et

al., 2004)와도 유사하다. 한편, phytic acid에 10-20 kGy의 감마선 조사 시 항산화능이 다소 증가하고(Ahn et al., 2004) *Antrodia camphorata* 추출물의 항산화능이 10-20 kGy의 감마선 조사로 다소 증가한 결과(Haung & Mau, 2007)와는 상반된다. 이처럼 감마선 조사에 의해 일어나는 물질의 항산화능 및 라디칼 소거능의 변화는 일정한 경향을 보이고 있지 않아 현재까지 감마선 조사에 의한 항산화능의 일반적인 경향은 밝혀지지 않고 있다.

요 약

알긴산과 카라기난 수용액에 3, 5, 7, 10, 20, 100 kGy의 감마선을 조사한 뒤, 분자량과 점도를 측정하고, DPPH 라디칼 소거능과 항산화능을 측정하여 감마선이 이들의 물리적 특성과 항산화 활성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 알긴산 수용액의 분자량이 초기 약 1600 kDa에서 20 kGy 까지 조사선량에 비례해 감소하여 약 4.5 kDa 까지 저분자화 되었고, 카라기난 수용액 또한 초기 1300 kDa에서 4.5 kDa까지 분자량이 감소하였다. 또한 알긴산 수용액의 점도가 29.4 cP에서 20 kGy 조사구에서는 1.23 cP로 낮아졌으며, 카라기난 수용액 역시 23.1 cP에서 0.82 cP로 감마선 조사에 의해 점도가 감소하였다. DPPH 라디칼 소거능을 측정한 결과, 비조사 알긴산과 카라기난은 DPPH 라디칼 소거능을 가지지 않은 반면 감마선 조사한 알긴산과 카라기난은 조사선량이 증가 할수록 라디칼 소거능이 증가하여 20과 100 kGy 조사구에서 알긴산이 각각 약 76%와 74%, 카라기난은 약 33%와 70%의 높은 라디칼 소거활성을 나타내었다. 그러나 항산화능 측정결과, 3-20 kGy의 감마선을 조사한 알긴산이 약 82-89%로 93%의 항산화능을 보인 비조사 알긴산에 비해 다소 낮았고, 카라기난 역시 3-10 kGy의 감마선 조사구가 85-90%의 항산화능을 보여 94%인 비조사구에 비해 다소 낮은 값을 보였으나 큰 감소는 나타나지 않았다. 이상의 결과를 통해 감마선 조사가 알긴산과 카라기난의 저분자화와 점도의 감소에 매우 효과적인 기술이며, 알긴산과 카라기난의 라디칼 소거능은 증대시키고 항산화능은 다소 감소시키는 것으로 사료된다. 이를 통해 3-10 kGy의 저선량의 감마선 조사를 통해 알긴산과 카라기난의 물리적 단점을 보완하고 DPPH 라디칼 소거 활성을 증진시킴으로서 알긴산과 카라기난의 식품에의 이용분야를 확대시킬 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 주관하는 2006년도 원자력연구기반확충사업의 일환으로 수행되었으며, 부분적으로 2007년도 Brain Busan 21 사업에 의한 지원으로 이루어진 것으로, 연구비 지원에 감사드립니다.

Table 4. Effect of γ -irradiation on antioxidant ability of the alginate and carrageenan

Dose of irradiation (kGy)	Antioxidant ability (%)	
	Alginate (1 mg/mL)	Carrageenan (1 mg/mL)
0	92.95±1.49 ^A	93.50±0.74 ^A
3	85.80±1.91 ^B	86.59±8.01 ^{ABC}
5	89.24±4.51 ^A	85.54±0.82 ^{ABC}
7	85.42±1.05 ^B	89.73±1.74 ^{AB}
10	84.45±1.02 ^B	84.55±4.40 ^{BC}
20	81.71±2.05 ^B	78.78±3.30 ^C
100	71.62±3.39 ^C	58.98±6.60 ^D
BHT	93.82±0.57	
α -tocopherol	92.86±0.19	

A-E: means in the same column bearing different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

참고문헌

- Ahn HJ, Kim JH, Jo C, Kim MJ and Byun MW. 2004. Comparison of irradiated phytic acid and other antioxidants for antioxidant activity. *Food Chem.* **88**: 173-178
- Ahn HJ, Kim JH, Kim JK, Kim DH, Yook HS and Byun MW. 2005. Combined effects of irradiation and modified atmosphere packaging on minimally processed Chinese cabbage (*Brassica rapa* L.). *Food Chem.* **89**: 589-579
- Ahn HJ, Yook HS, Rhee MS, Lee CH, Cho YJ and Byun MW. 2002. Application of gamma irradiation on breakdown of hazardous volatile *N*-nitrosamines. *J. Food Sci.* **67**: 596-599
- Bao J, Ao Z and Jane JL. 2005. Characterization of physical properties of flour and starch obtained from gamma-irradiated white rice. *Starch* **57**: 480-487
- Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. 1958. *Nature.* **181**: 1990-2100
- Buege JA and Aust SD. 1978. Microsomal lipid peroxidation. *Methods in Enzymology.* **52**: 310
- Byun MW, Son JH, Yook HS, Jo C and Kim DH. 2002. Effect of gamma irradiation on the physiological activity of Korean soybean fermented food, Chungkookjang and Doenjang. *Radiat. Phys. Chem.* **64**: 245-248
- Byun MW, Yook HS and Kim KS. 1999. Effects of gamma irradiation on physiological effectiveness of Korean medicinal herbs. *Radiat. Phys. Chem.* **54**: 291-300
- Cho M, Kim BY and Rhim JH. 2003. Degradation of alginate solution and powder by γ -Irradiation. *Food Engin Pro.* **7**: 141-145
- Choi JH, Kim DI, Park SH, Kim DW, Kim CM and Koo JG. 2000. Effects of sea tangle (*Laminaria japonica*) extract and fucoidan components on lipid metabolism of stressed mouse. *J. Korean Fish Soc.* **33**: 124-128
- Choi JH, Lee YJ, Lim YM, Kang PH, Shin J and Nho YC. 2007. Radiation Processing of Polymeric Materials. *Polym Sci. Technol.* **18**: 253-256
- Elyakova LA and Zvyagintseva TN. 1974. A study of the laminarins of some far-eastern, brown seaweeds. *Carbohydr. Res.* **34**: 241-248
- Feng T, Du Y, Li J, Hu Y and Kennedy J. 2008. Enhancement of antioxidant activity of chitosan by irradiation. *Carbohydr. Polym. in press*
- Fildvry CM, Takcs E and Wojnrovits L. 2003. Effect of high-energy radiation and alkali treatment on the properties of cellulose. *Radiat. Phys. Chem.* **67**: 505-508
- Harrison K and Were LM. 2007. Effect of gamma irradiation on total phenolic content yield and antioxidant capacity of almond skin extracts. *Food Chem.* **102**: 932-937
- Huamao Y, Jinnong S, Xuegang L, Ning L and Jicui D. 2006. Immunomodulation and antitumor activity of γ -carrageenan oligosaccharides. *Cancer Letters.* **243**: 228-234
- Huang SH and Mau JL. 2007. Antioxidant properties of methanolic extract from *Antrodia camphorata* with various doses of γ -irradiation. *Food Chem.* **105**: 1702-1710
- Jeong HJ, Lee SA, Moon PD, Na HJ, Park RK, Um JY, Kim HM and Hong SH. 2006. Alginic acid has anti-anaphylactic effects and inhibits inflammatory cytokine expression via suppression of nuclear factor- κ B activation. *Clin. Exp. Allergy* **36**: 785-794
- Jo C, Son JH, Lee HJ and Byun MW. 2003. Irradiation application for color removal and purification of green tea leaves extract. *Radiat. Phys. Chem.* **66**: 179-184
- Joo DS, Cho SY, Lee EH and Yang ST. 1999. Preparation of carrageenan oligosaccharide using carrageenase from *Pseudomonas alcaligenes* JCL-43 and its functional properties. *Korean J. Life Sci.* **9**: 423-429
- Joo DS and Cho SY. 2003. Preparation of carrageenan hydrolysates from carrageenan with organic acid. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **32**: 42-46
- Joo DS, Choi YS and Cho SY. 2003. Preparation of the depolymerized alginates by physical treatment processing with organic acids. *J. Korean Fish. Soc.* **36**: 1-5
- Kawada A, Hiura N, Tajima S and Takahara H. 1999. Alginate oligosaccharides stimulate VEGF-mediated growth and migration of human endothelial cells. *Arch. Dermatol. Res.* **291**: 542-547
- Kim JH, Ahn HJ, Kim DH, Jo C, Yook HS, Park HJ and Byun MW. 2003. Irradiation effects on biogenic amines in Korean fermented soybean paste during fermentation. *J. Food Sci.* **68**: 80-84
- Kim KH and Cheng DJ. 1984. Optimum conditions for extracting alginic acid from *Undaria Pinnatifida* and amino acid composition of its extraction residue. *Korean J. Food Sci. Technol.* **16**: 336-340
- Kim SM, Park SM, Choi HM and Lee KT. 1999. Optimal processing parameters of low molecular weight carrageenan by ultrasound. *J. Korean Fish Soc.* **32**: 495-500
- Kim YM, Jeong RD, Kim DS and Park JH. 2006. Cytotoxicities of hydrolyzed crude laminaran from *Eisenia bicyclis* on the SNU-1, HeLa and SW Cells. *Korean J. Food Sci. Technol.* **38**: 793-798
- Kitazuru ER, Moreira AVB, Mancini-Filho J, Delince H and Villavicencio ALCH. 2004. Effects of irradiation on natural antioxidants of cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum* N.). *Radiat. Phys. Chem.* **71**: 37-39
- 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. *J. Korean Fish Soc.* **34**: 515-520
- Lee DS, Hyeung RK and Pyeun JH. 1998. Effect of low-molecularization on rheological properties of alginate. *J. Korean Fish. Soc.* **31**: 82-89
- Lee JH, Chang YI and Chang KS. 2000. Effect of gamma irradiations on physical properties of buckwheat starch. *Food Engin. Pro.* **4**: 110-119
- Lee JM, Chang PS and Lee JH. 2007. Comparison of oxidative stability for the thermally oxidized vegetable oils using a DPPH Method. *Korean J. Food Sci. Technol.* **39**: 133-137
- Lee JW, Kim JH, Yook HS, Kang KO, Lee SY, Hwang HJ, and Byun MW. 2001. Effects of gamma radiation on the allergenic and antigenic properties of milk proteins. *J. Food Protect.* **64**: 272-276
- Lee JW. 2005. Use of radiation technology for food industry and safety management. *Korean Soc. Food. Engin* **3**: 20-44 (2005)
- Leonhardt J, Arnold G, Baer M, Langguth H and Huebert S. 1985. Radiation degradation of cellulose. *Radiat. Phys. Chem.* **25**: 899-904
- Naotsugu N, Hiroshi M, Fumio Y and Tamikazu K. 2000. Radia-

- tion-induced degradation of sodium alginate. *Polym Degradat. Stab.* **69**: 279-285
- Nishino T and Nagumo T. 1965. Anticoagulant antithrombin activities of oversulfated fucans. *Carbohydr. Res.* **229**: 355-362
- Park YH, Chang DS and Kim SB. 1995. Fisheries processing and utilization. Hyungul Pub, Seoul, Korea. Pp 290-293
- Prez, MB, Calderm NL and Croci CA. 2007. Radiation-induced enhancement of antioxidant activity in extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). *Food Chem.* **104**: 585-597
- Philips GO and Williams PA. 1984. Gums and Stabilizers for the Food Industry. Pergamon Press, London, UK. pp 422-424
- Phun HC and Nho YC. 1988. The utilization of radiation in polymer industries. *Polymer* **12**: 389-397
- Qi H, Zhang Q, Zhao T, Chen R, Zhang H, Niu X and Li Z. 2005. Antioxidant activity of different sulfate content derivatives of polysaccharide extracted from *Ulva Pertusa* (Chlorophyta) in vitro. *Int. J. Biol. Macromol.* **37**: 195-199
- Sosulski FW and Cadden AM. 1982. Composition and physiological properties of several sources of dietary fiber. *J. Food Sci.* **47**: 1472-1477
- Suhaj M. 2006. Spice antioxidants isolation and their antiradical activity. *J Food. Compos. Anal.* **19**: 531-537
- Szczapa EL, Korczak J, Kalucka MN and Wojtasiak RZ. 2003. Antioxidant properties of lupin seed products. *Food Chem.* **93**: 279-285
- Takeuchi T, Murata K and Kusakabe I. 1994. A method for depolymerization of alginate using the enzyme system of *Flavobacterium multivolum*. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* **41**: 505-511
- Toru H and Setsuko T. 1996. Detection of irradiated peppers by viscosity measurement at extremely high pH. *Radiat. Phys. Chem.* **48**: 101-104
- Tsuji RF, Hoshino K, Noro Y, Tsuji NM, Kurokawa T, Masuda T, Akira S and Kowak B.. Suppression of allergic reaction by λ -carrageenan: Toll-like receptor 4/MyD88-dependent and -independent modulation of immunity. *Clin. Exp. Allergy.* **33**: 249-258
- Variyar PS, Limaye A and Sharma A. 2004. Radiation-induced enhancement of antioxidant content of soybean (*Glycine max* Merrill). *J. Agric. Food Chem.* **52**: 3385-3388
- WHO. 1999. High dose irradiation; Wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy. Technical Report Series **890**: 9-37
- Xing R, Yu H, Liu S, Zhang W, Zhang Q, Li Z and Li P. 2005. Antioxidant activity of differently regioselective chitosan sulfates in vitro. *Bioorg. Med. Chem.* **13**: 1387-1392
- Yoshida T, Hirano A, Wada H, Takahashi K and Hattori M. 2004. Alginic acid oligosaccharide suppresses Th2 development and IgE production by inducing IL-12 production. *Allergy Immunol.* **133**: 239-247
- Zvyagintseva TN, Shevchenko KM, Popivnich IB, Isakov VV, Sundukova EV and Elyakova KA. 1999. A new procedure for the separation of water-soluble polysaccharides from brown seaweeds. *Carbohydr. Res.* **322**: 32-39

(접수 2008년 1월 9일, 채택 2008년 1월 31일)