

알로에 한외여과 다당분획의 희석용액 특성

백진홍 · 강은원 · 김성아 · 차지민 · 이신영^{1*}
(주)김정문알로에 생명과학연구소, ¹강원대학교생물공학과

Dilute Solution Properties of Polysaccharide Rich Fraction from Ultra-filtration of *Aloe vera* Gel

Jin Hong Beak, Eun Won Kang, Sung A Kim, Ji Min Cha, and Shin Young Lee^{1*}

KJM Aloe R&D Center

¹Department of Bioengineering and Technology, Kangwon National University

Abstract

Two fractions (permeate and retentate) from fiber free *Aloe vera* gel were prepared using an ultra-filtration (UF) system with a tubular ceramic membrane (MWCO of 50 kDa), and their dilute solution properties were investigated. The intrinsic viscosities of fiber free *Aloe vera* gel and the retentate and permeate fractions that were prepared by ultra-filtration were 18.48, 37.74, and 2.01 dL/g, respectively. UF aloe retentate as a polysaccharide rich fraction exhibited polyelectrolyte behavior showing a sharp decrease of intrinsic viscosity by the addition of NaCl. However, as its NaCl concentration increasing to 1 M, its intrinsic viscosity slightly increased due to conformational change caused by the high concentration of NaCl. On the one hand, the intrinsic viscosities of the dilute UF-retentate solution were exponentially decreased with increasing temperature, and the temperature dependency of its intrinsic viscosity showed a sharp discontinuity at 30°C instead of a linear Arrhenius behaviour, indicating a variation of flow mechanism or network rearrangement of a molecular chain. The chain stiffness of polysaccharide rich fraction at below and above 0.5 M of NaCl addition was 0.048 and 0.515, respectively, showing different stiffenings and significant conformational change. The coil overlap parameter and critical concentration of UF-retentate were 3.0 and 0.08 g/dL, respectively.

Key words: *Aloe vera* gel, ultra-filtration fraction, intrinsic viscosity, dilute solution property, conformational change

서 론

그동안 미생물 및 식물 유래의 생물고분자에 관한 관심의 고조로 이에 대한 각종의 연구가 진행되어 왔다. 하지만 생물고분자의 탐색 및 용도적성과 밀접한 관련을 가지므로 산업적 응용의 주요 지표가 되고 있는 물성기능성의 탐색을 위한 연구는 상대적으로 미흡하였다.

생물고분자의 많은 기능성은 수용액의 유변학적 성질을 변화시키는 성질에 기인하므로 넓은 온도 및 농도범위에서의 정확한 유변학적 자료는 식품, 제약, 화장품 등 관련분야에서의 공정, 제조장치, 제품관리 및 품질평가에 매우 중요하다(Muhidinov et al., 2010). 또 유변학적 성질은 성분

변화나 분자구조와 밀접한 관련을 가지므로 생물고분자의 용도적성 탐색이나 응용의 중요지표의 하나이다(Morris, 1986; Szczesniak, 1986). 특히, 묽은 용액의 고유점도는 분자적 매개변수로서 생물고분자 사슬의 입체구조와 관계되는 분자량, 분자사슬의 모양과 크기, 고분자와 용매의 상호작용, coil overlap parameter 등에 대한 유용한 정보를 제공하므로 다당이나 당 단백질의 용액특성을 판단하는 매우 간편한 수단이다(Morris & Ross-Murphy, 1981b; Mohmmad Amini & Razavi, 2012).

따라서 다당 수용액에서 거대분자적 성질을 이해하고 조절하기 위한 다당 사슬의 기본 용액특성을 아는 것은 다당의 각종 산업적 응용에서 매우 중요하다.

한편, 알로에 베라(*Aloe vera* L.)는 현재 전세계적으로 대표적인 식품, 제약 및 화장품의 소재로서 Acemannan과 같은 생물고분자가 bioactive 지표성분이다(Dagne et al., 2000; He et al., 2005; Lachenmeier et al., 2005). Acemannan의 주요 구조는 β -1,4-결합 glucose 잔기와 치환되며, 단일의 α -1,6-결합 galactose 잔기를 갖는 β -1,4-결합의 mannose 골격

*Corresponding author: Shin-Young Lee, Department of Bioengineering and Technology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

Tel: +82-33-250-6273; Fax: +82-33-243-6350

E-mail: sylee@kangwon.ac.kr

Received July 30, 2013; revised October 16, 2013; accepted October 18, 2013

의 glucomannan인데, mannose는 C2, C3 혹은 C6 위치에서 부분적으로 아세틸화되어 있다(McAnalley, 1993). 주로 생잎 알로에 겔의 thick stringy mucilage 특성의 주요 요인성분으로 작용하며(Meadows, 1980), 그동안 피부 및 상처치료, 당뇨, 위장관질환, 면역증강, 항암, 항바이러스 등 광범위한 생물활성이 보고되었다(Grindlay & Reynolds, 1986; Reynolds & Dweck, 1999).

Kwon 등(2013)의 연구에 의하면 알로에 베라로부터 원심분리하여 알로에 섬유질을 제거한 알로에 겔로부터 한외여과를 통해 얻은 알로에 보유액은 알로에의 유효 다당성분인 glucomannan의 함유량이 native 알로에 겔보다 약 2.3 배나 높았다. 또 triple helix 구조의 특성을 나타내며, 아세틸화 수준을 잘 유지하는 아세틸화 다당의 농축 분획으로서 알로에의 각종 생리활성을 잘 발현시킬 것으로 기대되었다.

하지만 그동안 알로에 관련 연구는 생물활성에 집중되어 다른 식물 유래의 다당과는 달리, 이의 용액성질 등과 같은 묽은 용액에서의 점도특성은 거의 보고된 바 없다. 따라서 알로에 다당의 수용액에서의 거대분자적 성질은 거의 밝혀진 바 없으며, 특히, 알로에 UF 다당분획에 대한 자료는 전혀 찾아볼 수 없다.

현재 이 UF 다당의 산업적 생산 체제도 갖추어지고 있어 이의 분자적 근거자료의 마련은 매우 필요한 실정이다.

이러한 관점에서부터 본 연구에서는 알로에 UF 다당분획의 신규 용도적성 탐색을 위한 기초연구의 일환으로, 희석 시료용액(0.02~0.50 g/dL)을 조제하고, 생물고분자 사슬의 입체구조와 관계되는 각종 유용정보를 제공하는 용액특성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 알로에는 (주)KJM사의 농장(Jeju, Korea)에서 재배한 국내산 알로에 베라(*Aloe vera* Linne)이며, 회사로부터 직접 제공받아 4°C의 저온실에 보존하면서 실험에 사용하였다.

한외여과 보유액과 투과액의 제조

알로에의 fresh gel로부터 한외여과(UF) 보유액과 투과액 분획을 실험실 규모의 Tami UF system(Tami Industries S.A., France)을 사용하여 수행하여 얻었다(Kwon et al., 2013). 한외여과 농축액과 투과액 분획은 동결건조(0.5 torr, 24 hr)하였고, 분말화(80 mesh)하여 각각의 시료로 사용하였다.

시료의 조제

시료에 증류수를 가하여 0.025~0.3 g/L의 농도 범위로 균일하게 용해시키고 적정범위(0~1.0 M)의 NaCl을 첨가, 조

절하여 시료액으로 하였다. 이 때, NaCl 첨가 시료액은 미리 농도별로 NaCl 용액을 조제한 다음, 여기에 시료를 가한 후 용해시켜 조제하였다.

용액특성의 측정 및 계산

시료액의 용액특성은 20~80°C로 유지한 점도측정용 항온수조(Viscosity bath, Dae Han Scientific Co., Korea)에서 모세관점도계(Canon-Fenske size 200-350, Cannon Instrument Co., PA, USA)로 측정하였다. 일정량(10 mL)의 서로 다른 이온강도의 시료액을 점도계에 넣고 일정온도(25-70±0.1°C)하에서 20분간 열평형시킨 다음, 시료액이 유하하는 시간을 측정하여 점도를 구하였다. 이 때, 이온강도의 범위는 첨가되는 NaCl의 수준을 변화시켜 조절하였으며, 점도계산에 필요한 시료용액의 밀도는 비중계로 비중을 측정하여 구하였다.

상대점도 η_{rel} 및 환원점도 η_{red} 는 다음 식으로부터 계산하였다.

$$\eta_{rel} = (t/t_0)(\rho/\rho_0) \quad (1)$$

여기서 t 와 ρ 는 각각 시료 용액의 흐름시간과 밀도이고, t_0 와 ρ_0 는 각각 용매의 흐름시간과 밀도이다.

또, 환원점도 η_{red} 는 다음 식(2)으로부터 계산하였다.

$$\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1)/C = \eta_{sp}/C \quad (2)$$

여기서 C 는 시료 용액의 농도(g/dL)이고, η_{sp} 는 비점도로 용매와 용액사이의 점도에서 상대적인 차이의 척도로 다음 식(3)으로부터 산출하였다.

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s)/\eta_s \quad (3)$$

한편, 고유점도, $[\eta]$ (intrinsic viscosity; dL/g)는 다음의 Huggins 식(1942) 또는 Fuoss의 식(1943)을 사용하여 구하였다.

$$(\eta_{sp}/C) = [\eta] + K' [\eta]^2 C \quad (4)$$

$$(\eta_{sp}/C) = A/(1+BC^{1/2}) \quad \text{또는} \quad (\eta_{sp}/C)^{-1} = 1/A + (B/A) C^{1/2} \quad (5)$$

여기서 A 는 고유점도, B 는 상수이다.

또, chain stiffness는 Smidsrød와 Haug(1971) 식에 의해 구하였다.

$$[\eta] = A_1 + B([\eta]_{0.1})^{\nu} I^{-0.5} \quad (6)$$

여기서 A_1 은 상수이고, B 는 chain stiffness, $[\eta]_{0.1}$ 은 이온 강도 0.1 M NaCl에서의 고유점도, I 는 NaCl 농도이다. 또 지수 ν 값은 1.2~1.4이다.

따라서 chain stiffness(B)는 각 NaCl의 농도별로 고유점도를 측정하고 NaCl 농도 제곱근의 역수에 대한 고유점도 값을 도시한 다음, 직선의 기울기값 즉 $B([\eta]_{0.1})$ 을 최소자승법에 의해 계산하고 B 값을 구하였다.

한편, coil overlap parameter $C^*[\eta]$ 는 Morris와 Ross-Murphy의 방법(1981b)에 따라 $\log \eta_{sp,0}$ 와 $\log [\eta]$ 관계의 기울기가 서로 달라지는 두 직선의 변곡점에 일치하는 $\log C^*[\eta]$ 값으로부터 산출하였으며, 이에 해당하는 농도를 dilute zone과 semidilute zone을 구분짓는 임계농도(C^*)로 산출하였다. 여기서 $\eta_{sp,0}$ 는 zero shear rate specific viscosity로 Newton 거동의 점도로부터 구하였다.

분자사슬형태구조 결정

수용액에서 알로에 UF 다당분획의 형태구조(conformational structure)는 Ogawa 등(1972)의 방법에 따라 congo red (Sigma Chemical Co., St Louis, MO, USA)와 다당의 복합체 특성을 조사하여 다음과 같이 결정하였다.

다당분획 시료 2 mL(1 mg/mL)를 2 mL Congo red (50 μ mol/L) 및 1 mL의 NaOH와 혼합하였다. 이 때, NaOH의 농도는 최종농도로 0.05~1 mol/L의 일정농도 범위가 되도록 하였다. 또, 2 mL Congo red (50 μ mol/L)와 1 mL NaOH 용액을 혼합한 것을 대조구로서 사용하였다.

실온에서 10분간 유지한 후 UV-Vis 분광광도계(Spectronic Genesys-5, Rochester, NY, USA)로 400~700 nm에서 주사하여 최대흡수파장 λ_{max} 값을 구하였다.

결과 및 고찰

고유점도 특성

희석한 3 종 알로에 시료용액(0.02~0.50 g/dL)의 점도를 측정하고 환원점도($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$)를 계산하였으며, 이를 시료 농도에 대해 도시한 결과는 Fig. 1과 같다.

UF 저분자 분획은 농도증가에 따라 환원점도도 서서히 직선적으로 증가하여 비전해질 특성을 나타내었다. 그러나 원심분리한 무섬유겔 및 UF 고분자분획은 시료 농도가 증가함에 따라 환원점도가 급격히 감소하였다($p < 0.05$). 이는 전하를 갖는 다가고분자 전해질과 관련된 전형적인 특성으로, 전해질 고분자용액의 환원점도는 고분자농도의 감소에 따라 증가한다고 한 다른 연구자들(Lapasin and Pricl, 1995; Tobitani and Ross-Murphy, 1997)의 보고와 잘 일치하였다.

또, 대응하는 각 농도에서 환원점도의 크기는 UF 고분자분획 > 원심분리한 무섬유겔 > UF 저분자분획으로 알로에 겔의 점성을 나타내는 주 요인 성분은 UF 고분자 분획임을 알

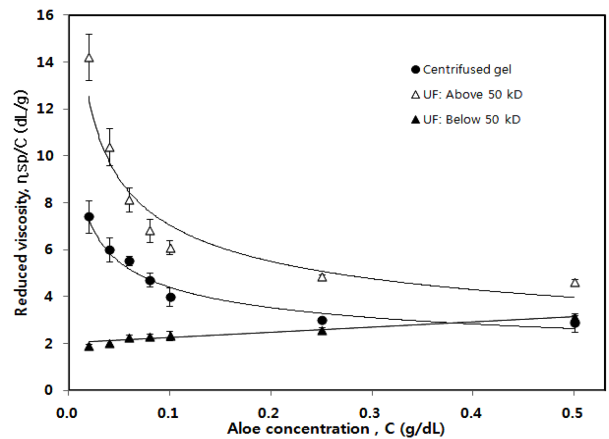


Fig. 1. Variation of reduced viscosity according to concentrations of fiber free centrifuged gel, permeate and retentate of ultrafiltration from Aloe vera gel at 25°C.

수 있었다. Meadows(1980)는 생 알로에 겔의 thick stringy mucilage 특성의 주성분이 아세틸화된 glucomannan 다당이라고 보고하였는데, 저자 등(Kwon et al., 2013)의 연구에서도 이 UF 고분자분획은 acetylated β -glucomannan이었다.

한편, 이와 같은 희석에 따른 점도의 증가현상을 Lapasin과 Pricl(1995)은 고분자가 희석될 때, 고분자에 회합되는 counter ion도 희석되어 고분자와 회합되는 순전하(net charge)가 감소하며, 그 결과, 거대분자가 팽창하게 되므로, 이에 따라 용액 점도의 증가를 초래하게 된다고 하였다.

따라서 알로에 겔의 희석용액은 전해질 및 다가 고분자 전해질로 거동함을 알 수 있는데, 이의 희석용액 특성을 보다 더 상세하게 조사하기 위해서는 고유점도를 구할 필요가 있다.

고유점도, $[\eta]$ (intrinsic viscosity; dL/g)는 고분자-고분자 상호작용이 무시되고 용매에 대한 고분자의 영향만을 고려하므로 고분자농도 C 가 0에 접근할 때의 η_{red}/C 값으로 정의된다. 중성고분자의 경우 $[\eta]$ 값은 Huggins 식으로 구할 수 있지만 고분자 전해질의 경우는 농도가 0으로 접근할 때 점도가 무한 값으로 증가하므로 이 방법으로는 구할 수 없고, Fuoss, Fedors 및 Korecz의 식을 이용하게 된다 (Fuoss, 1943; Ghimici and Popescu, 1998).

본 실험자료(Fig 1)의 경우는 $(\eta_{sp}/C)^{-1}$ vs. $C^{1/2}$ 을 도시하였을 때 직선관계가 잘 성립하였고, Fuoss 식에 따른 자료 적합성을 나타내었다($R^2 > 0.9683$).

따라서 Fuoss 식에 따라 절편값으로부터 고유점도 A 값을 구하였으며, 그 값은 원심분리한 무섬유겔 및 UF 보유액에서 각각 18.84 및 37.74 dL/g이었다. 반면, UF-저분자분획은 비전해질 특성을 보였으므로 Huggins 식[식(4)]로부터 고유점도값을 구하였으며, 그 값은 2.01 dL/g으로 매우 낮았다.

가장 높은 고유점도값을 보인 알로에 UF 보유액분획의

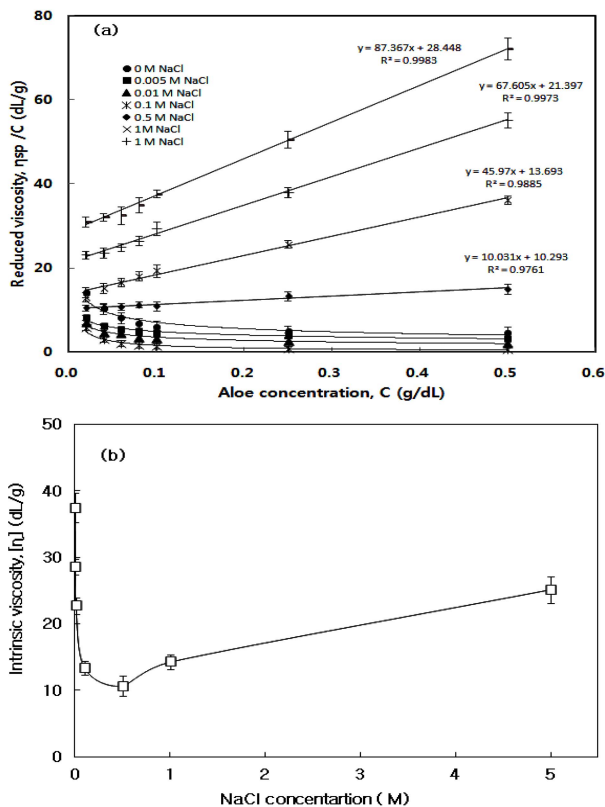


Fig. 2. Reduced viscosity of UF retentate fraction from Aloe vera gel under different Na^+ counter ion concentrations at 25°C (a) and changes in intrinsic viscosity by increasing NaCl concentration (b).

값은 xanthan gum(약 110 dLg)의 1/3수준이었다. 그러나 guar, locust bean, pectin, dextran, tara gum, konjac 등 다른 천연 다당류에 비해서 현저하게 높았고 κ -carrageen (41.2 dL/g)과는 비슷한 값 범위이었다(Mohmmad Amini & Razavi, 2012).

고유점도의 NaCl 의존성

일반적으로 다가 고분자 전해질용액에 Na^+ 를 첨가하면 전형적인 비전하 고분자거동을 보인다(Lapasin and Pricl, 1995). 따라서 알로에 UF 보유액분획의 이러한 높은 비전하형적인 고유점도 값이 Na^+ 의 첨가에 의해서는 어떤 영향을 받는 지를 조사하였다. 여러 이온강도의 범위에서 Na^+ 첨가에 따른 알로에 UF 고분자 분획의 점도를 측정하고, 환원 및 고유점도를 계산하여 도시하였으며, 그 결과는 Fig. 2와 같다.

0.005~0.500 M Na^+ 에서 고분자 농도의 함수로서 환원점도(Fig. 2a)는 고분자 농도가 0에 접근함에 따라 급격한 감소를 나타내었으나 0.1 M 이상의 Na^+ 농도에서는 농도증가로 환원점도가 직선적으로 증가하였고, 증가경향은 농도가 높아질수록 더욱 현저한 경향을 보였다. 이와 같이, 낮

은 이온강도에서 Na^+ 농도 증가에 따라 환원점도가 급격히 감소한 것은 전형적인 다가 전해질의 효과로, 첨가된 Na^+ counter ion에 의해 알로에 UF 고분자분획 시료의 고정전하가 정전기적으로 차폐되기 때문이다(Wyatt et al., 2011).

이를 보다 더 명확히 살펴보기 위해 고유점도를 계산하여 Na^+ 농도 의존성을 조사한 결과(Fig. 2b), Na^+ 첨가농도 0.5 M까지는 고유점도의 급격한 저하를 보여 다가 전해질 특성을 보였으나 이 이상의 농도에서의 점근선적인 감소의 기대되는 결과를 따르지 않았고, 오히려 서서히 상승함을 명확하게 관찰할 수 있다. 따라서 이온강도의 증가에 따라 두 영역으로 나타남을 볼 수 있는데, 첫 번째는 0.005 및 0.500 M 사이의 NaCl 농도에서 관찰되며, 두 번째는 0.500 M 이상의 높은 NaCl 농도에서 관찰된다.

첫 번째 영역에서 알로에 UF 고분자분획은 대체적으로 전형적인 다가 전해질 이온(Smidsrød and Haug, 1971)에 기초한 거동으로, Lapasin and Pricl(1995)는 이온강도 증가의 함수로서 고유점도의 감소는 더욱 compact한 분자의 결과를 초래하는 고분자내의 형태변화에 기인한다.

반면, 두 번째 영역의 고 이온강도에서 고유점도가 상승한 것은 아마도 응집물 혹은 분자간 상호작용에 기인한 다당사슬의 회합으로 형성되는 것으로 보이며, xanthan, carageenan, welan, chitosan 등(Wyatt et al., 2011) 및 산화 scleroglucan에서도 보고된 바 있다(Coviello et al., 1995).

일반적으로 β -glucan은 다당사슬이 현저한 안정성을 갖는 multiple helical 형태를 갖는 데, 알칼리의 첨가로 random coil로 변하며, 이로 인해 고유점도의 급격한 감소를 일으키는 것으로 보고되었다(Norisuye et al., 1980; Dong et al., 2006; Giese et al., 2008).

고유점도의 온도 의존성

온도는 다당용액의 점도에 미치는 영향이 매우 현저하므로 고유점도에 미치는 측정온도의 영향을 조사하였고, 그 결과는 Fig. 3과 같다.

UF 다당분획 시료의 고유점도는 20°C 에서 30°C 로 온도가 증가함에 따라 급격한 감소를 일으킨 다음 이어서 70°C 까지 서서히 감소하였다.

따라서 초기의 빠른 단계와 이후의 느린 단계인 2 단계로 고유점도가 감소함을 알 수 있는데, Mudihinov 등(2010)도 사과 pectin에서 이와 유사한 결과를 보고하였다. 이러한 온도에 따른 고유점도의 감소는 pectin의 경우, 가지사슬의 소실 혹은 β -elimination 반응에 의해 유도되는 탈중합에 기인하며, 평균분자량의 감소를 동반한다고 하였다.

한편, 액체점도의 온도의존성은 Arrhenius type 식으로 나타낼 수 있으므로 $\log [\eta]$ 와 $1/T$ 의 관계를 조사한 결과(Fig. 3의 insert)에서는 전형적인 단일직선의 Arrhenius 형 거동을 예측하였으나 30°C 를 교차점으로 기울기가 서로 다른 두 개의 직선 관계를 보였다. 각 직선의 기울기로부터 구

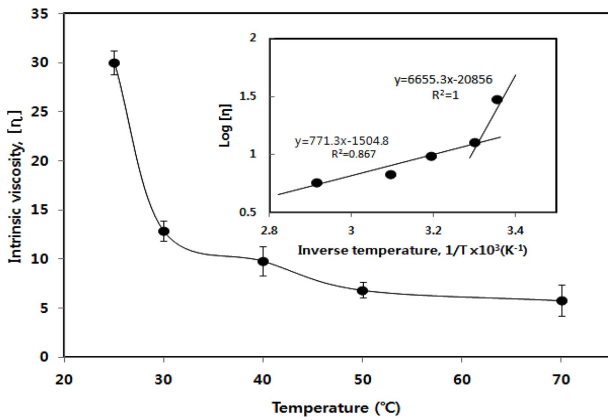


Fig. 3. Effect of measuring temperature on intrinsic viscosity of UF retentate fraction from Aloe vera gel. Insert: dependence of log [η] on inverse temperature.

한 활성화 에너지는 30°C이하에서는 55.3 kJ/gmol(13.2 kcal/gmol), 30°C이상에서는 6.4 kJ/gmol(1.5 kcal/gmol)로, 통상의 활성화에너지 값 범위(5~50 kcal/gmol)이었다. 저온측에서의 온도 의존성이 매우 커지는 특징을 보였는데, 주로 더 큰 활성화 에너지값은 더 단단한 고분자임을 의미한다.

Muhidinov 등(2010)은 서로 다른 펙틴의 고유점도에 미치는 온도의 효과를 조사한 결과, 사과 펙틴의 경우 35°C에서 이러한 변화가 일어난다고 하여 비교적 유사한 결과를 보였으며, 이는 펙틴의 응집-해리와 관계된다고 하였다. Morris 등(1980b)도 hyaluronate 용액이 40°C에서 이러한 거동을 보고하였는데, 이는 분자간 유동단위의 상호작용과 관련된다고 하였다. 또, Tako 등(1977a, b)도 고농도의 몇몇 다당에 대해 45°C에서 이러한 변화가 일어난다고 하였으며, 이는 온도변화에 따라 유동기구나 분자사슬의 입체구조가 달라짐을 의미한다고 하였다.

한편, 활성화에너지와 기울기 $d\ln[\eta]/d(1/T)$ 값은 고분자의 흐름에 대한 저항적이나 사슬유연성의 매개변수로 사용될 수 있다(Mohidinov et al., 2010; Mohmmad Amini & Razavi, 2012). 이에 따르면 전형적으로 단단한 분자는 유연분자보다 흐름에 더 저항하므로 고분자 흐름의 저항이 증가함에 따라 기울기도 증가한다. 따라서 본 시료의 경우, 저온측에서의 높은 기울기 값은 저온일수록 흐름저항이 큼을 의미하며, 이는 상대적인 단단함의 증가와 관련되므로 온도증가로 고유점도가 감소하고 분자유연성이 증가함을 보여준다.

그러나 분자형태 또한 영향을 주므로 온도에 따른 UF 다당분획의 분자사슬형태구조(conformational structure)를 알아보기 위해 0~1 M NaOH 용액에서 congo red와 다당의 복합체 특성을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다.

분자사슬형태는 NaCl 첨가 경우와는 달리 온도에 따른 변화없이 각 처리온도에서 나선구조를 유지함을 보였다. 따라서 온도에 따른 분자의 유연성의 변화는 분자형태보다

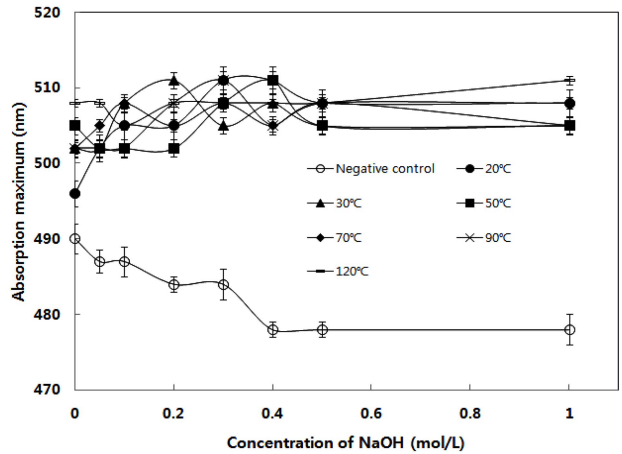


Fig. 4. Changes in absorption maximum of Congo red-UF retentate complex under various temperatures at different concentrations of NaOH.

는 펙틴의 경우와 마찬가지로 응집상태와 관련되는 것으로 보인다. 펙틴의 경우는 응집된 펙틴이 분리된 펙틴보다 더 단단한 경향을 갖는데, 아마도 온도증가로 이들 펙틴의 응집이 해리되지만 어떤 온도이상으로의 온도증가로 더 단단한 구조로의 재결합을 일으키며, 온도변화에 따른 이러한 점도변화율의 전이는 35°C에서 일어났다고 하였다 (Mohidinov et al., 2010).

따라서 온도상승에 따른 고유점도의 감소는 분해 혹은 탈사슬과 관련되며, 30°C 전후의 서로 다른 유동기작은 분자형태변화보다는 분자의 응집-해리와 관련되는 것으로 보인다.

실제로 알로에의 glucomannan은 알로에 내재성 가수분해 효소에 대해 안정화되지 않으면 빠른 분해를 일으키며, pH 변화, 고온 및 미생물 오염에 의해서도 분해되는데 이러한 분해는 평균 분자크기의 감소와 다당의 탈아세틸화에 의해 지적된다(Yaron, 1993). 차후 온도상승에 따른 분해 혹은 탈사슬에 대한 기작연구의 필요성이 있다고 판단된다.

Chain stiffness

Smidsrød와 Haug(1971)의 방법에 따라 평균 고유점도 값을 이온농도의 역 평방근에 대해 도시하였으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다.

자료는 NaCl 첨가농도 0.5 M을 전후로 2 개의 직선관계가 잘 성립되어(R²=0.9998 및 Smidsrød and Haug(1971)의 모델이 잘 적합됨을 보였다.

먼저, 첫 번째 점도영역인 0.50 M이하의 NaCl 농도에서 지수 ν 값 = 1.2~1.4를 이용하여 여러 농도에서 알로에 UF 보유액 분획에 대한 B-value와 겔보기 stiffness를 계산하였다. B-value는 0.0057~0.106으로 평균 0.078이었다.

이 값은 gellan(0.085 in 0.03 M Me₄NCl), oxidized konjac(0.055), hyaluronic acid(0.065)와 비슷하였고, dextran

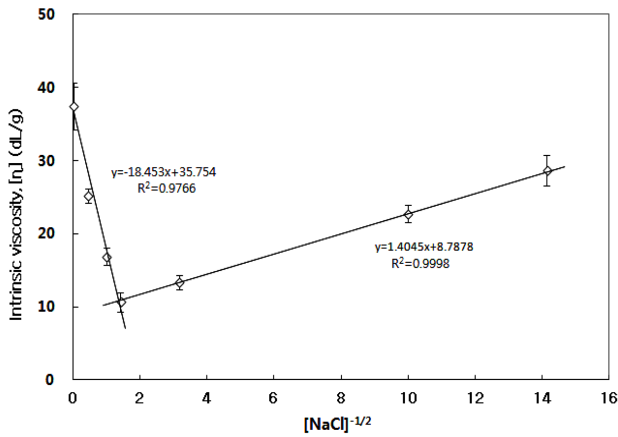


Fig. 5. Intrinsic viscosity of dilute UF retentate solution as a function of the inverse square root of NaCl concentration at 25°C.

sulfate(0.23) 보다 낮았으며, alginate(high content in mannuronic acid)의 0.040나, xanthan의 0.005보다 높았다(Launay et al., 1986; Dentini et al., 2005). 전반적으로 chain stiffness는 중하정도(moderate-low) 수준이었다.

Lang 등(1982)의 보고에 의하면 다가 전해질 다당의 B-value는 0.0~0.24 범위이며, chain stiffness 특성값인 B값이 작을수록 더욱 stiff하다고 하였고, 이 값이 작으면 rigid rod한 형태를 갖는 반면, 클수록 flexible한 형태를 갖는다고 하였다. 그러므로 이러한 해석에 기초해서 보면 첫 번째 점도영역(0.5 M NaCl 농도 이하)의 희석용액에서 UF 보유액 분획의 사슬 stiffness는 비교적 유연한 정도이며, 따라서 비교적 flexible 고분자인 것으로 볼 수 있었으며 hyaluronic acid 보다 다소 더 유연한 편이었다.

반대로 두 번째 점도영역인 0.50 M이상의 NaCl 농도에서는 그 이하보다 음의 기울기 값이 더욱 커졌다. 이는 아마도 앞서 Na⁺ 이온의 영향에서 살펴 본 바와 같이, 응집물 혹은 domain의 분자간 상호작용에 기인한 다당사슬의 회합으로 형성되는 것으로 보인다.

임계 농도와 Coil overlap parameter

고분자 용액의 임계농도 C*는 분자사이의 entanglement (physical contact point)에 요하는 고분자 농도로(Jampen et al., 2000), 이 값이 작으면 물과 강하게 회합되고 매우 낮은 농도에서 점도에 더 많은 영향을 주게 된다. 또, 고분자의 크기 및 형태의 척도로서 더 높은 분자량과 더욱 rigid 할수록 더 낮은 C*값을 갖게 된다(Hwang and Shin, 2000).

UF 보유액 분획(고분자 분획)의 임계농도를 구하기 위하여 $\log \eta_{sp}$ 와 $\log C$ 의 관계를 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 6과 같다.

$\log \eta_{sp}$ 와 $\log C$ 의 관계는 두 개의 직선을 나타내었으며

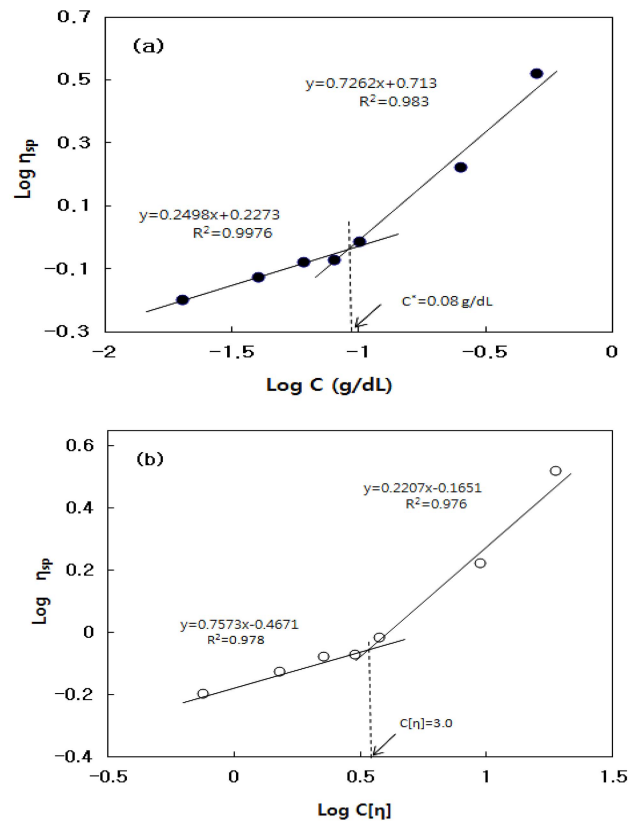


Fig. 6. Plot of specific viscosity vs. concentration (top) and coil overlap parameter (bottom) for dilute UF retentate solution at 25°C.

(Fig. 6, top), 이 직선의 변곡점으로부터 구한 임계농도는 0.08 g/L이었다. xanthan의 0.024 g/dL, gellan의 0.064%(w/v) 보다는 매우 높았으나 chitosan의 0.3%보다는 매우 낮았다(Launay et al., 1986; Hwang and Shin, 2000; Jampen et al., 2000).

한편, critical coil overlap parameter, $C[\eta]^*$ 는 용액의 dilute(no coil overlap)에서 semi-dilute(coil overlap) 영역으로 바뀌는 변곡점을 나타내는 지표이다.

$C[\eta]^*$ 를 구하기 위해 $\log \eta_{sp}$ 와 $\log C[\eta]$ 의 관계를 조사한 결과(Fig. 6, bottom)는 저농도 측(1st regime)과 고농도 측(2nd regime)에서 서로 기울기가 다른 직선관계를 보였으며, 두 직선의 교점으로부터 구한 $C[\eta]^*$ 는 약 3.00이었다.

이 값은 chitosan의 보고값(3.2)과 비슷하였으나 hyaluronic acid(1.5) 보다는 높았다. Morris 등(1980a)은 coil overlap parameter 값이 일반적으로 3~6이라고 하였다.

한편, 임계 coil overlap parameter를 중심으로 저농도와 고농도 측에서의 직선의 기울기는 각각 0.25 및 0.75이었다. 일반적으로 많은 천연 다당류의 첫 번째 농도 영역은 ~-1.5이고, 두 번째 농도 영역은 ~-3.5-4.5인 것으로 알려져 있다(Morris et al., 1981a, Lapasin and Pricl, 1995). 따라서 비교적 본 실험값은 양 영역에서, 특히 두 번째 영역

에서 매우 낮은 값에 속하나, Jampen 등(2000)도 gellan에서 첫 번째 및 두 번째 영역의 기울기 값이 0.43 및 0.96이라고 보고한 바 있다. 이는 dilute 영역에서 semi-dilute 영역으로 바뀌는 현저한 변곡점 농도가 존재하지 않으며, 농도증가에 의한 현저한 entanglement 작용 및 이에 의한 급격한 점도 상승이 거의 없음을 의미하는 것으로 해석할 수 있다.

결 론

알로에 베라로부터 원심분리하여 알로에 섬유질을 제거한 알로에 겔을 얻었고, 다시 한외여과하여 알로에 보유액과 투과액의 분획을 얻었으며, 이제까지 보고된 바 없는 이들의 희석용액 특성을 비교, 조사하였다.

알로에 원심분리 겔 및 UF 보유액 희석 용액(0.02~0.50 g/dL)은 고분자 전해질의 거동을 나타내었으며, 이들의 고유점도는 각각 18.84 및 37.74 dL/g로, 알로에 UF 보유액 분획의 고유점도 값은 매우 높았다. 반면, 알로에 UF 투과액은 비전해질 거동을 나타내었고 고유점도도 2.01 dL/g으로 낮았다. 고유점도의 NaCl 의존성을 조사한 결과, NaCl의 첨가로 다가전해질에 대한 정전기적 차폐현상에 의해 고유점도의 급격한 저하를 보였으나 첨가농도가 0.5 M 이상이 되면 고유점도가 서서히 증가함을 보여 다당사슬의 회합 등이 예측되었다. 또 고유점도의 온도의존성($\log [\eta]$ vs. $1/T$)은 30°C에서 서로 다른 기울기값의 두 개 직선관계를 나타내어 이 온도에서 유동기구와 분자사슬의 입체구조가 변함을 보였다. 알로에 UF 고분자 보유액의 chain stiffness는 0.078 이었고, coil overlap parameter 및 입체농도는 각각 3.0 및 0.08 g/dL이었다. 이들 특성은 알로에 고분자 사슬의 입체구조 특성을 반영하며, 또 시료간의 유의성있는 분명한 차이를 보였으므로 향후 시료차이에 따른 산업적 응용의 주요 지표로서의 유의한 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 광역연계협력사업비(과제번호: R000451) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

Coviello T, Dentini M, Crescenzi V, Vincenti A. 1995. Ionic strength and temperature dependence of oxidized scleroglucan solution properties: optical activity and viscosity data. *Carbohydr. Polym.* 26: 5-10.

Dagne E, Bisrat D, Viljoen A, Van Wyk BE. 2000. Chemistry of *Aloe* species. *Curr. Org. Chem.* 4: 1055-1078.

Dentini M, Rinaldi G, Risica D, Barbeta A, Skjak-Bræk G. 2005. Comparative studies on solution characteristics of mannan

epimerized by C-5 epimerases. *Carbohydr. Polym.* 59: 489-499.

Dong Q, Jia LM, Fang JN. 2006. A β -D-glucan isolated from the fruiting bodies of *Hericium erinaceus* and its aqueous conformation. *Carbohydr. Res.* 341: 791-795.

Fuoss RM, Strauss UP. 1943. Polyelectrolytes. *J. Polym. Sci.* 3: 246-263.

Ghimici L, Popescu. F. 1998. Determination of intrinsic viscosity for some cationic polyelectrolytes by Fedors method. *European Polymer J.* 34: 13-16.

Giese EC, Dekker RFH, Barbosa AM, da Silva R. 2008. Triple helix conformation of botryosphaeran, a (1 \rightarrow 3; 1 \rightarrow 6)- β -D-glucan produced by *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. *Carbohydr. Polym.* 74: 953-956.

Grindlay D, Reynolds T. 1986. The Aloe vera phenomenon: a review of the properties and modern uses of the leaf parenchyma gel. *J. Ethnopharmacol.* 16: 117-151.

He Q, Changhong L, Kojo E, Tian Z. 2005. Quality and safety assurance in the processing of Aloe vera gel juice. *Food Control*, 16: 95-104.

Huggins ML. 1942. The viscosity of dilute solutions of long chain molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 64: 2716-2718.

Hwang JK, Shin HH. 2000. Rheological properties of chitosan solutions. *Korea-Australia Rheology J.* 12: 175-179.

Jampen S, Britt IJ, Tung MA. 2000. Gellan polymer solution properties: dilute and concentrated regimes. *Food Res. Int.* 33: 579-586.

Kwon HM, Baek JH, Cha JM, Lee SY. 2013. Molecular properties of polysaccharide rich fraction from ultra-filtration of *Aloe vera* gel. *Food Eng. Prog.* 17: 24-32.

Lachenmeier K, Kuepper U, Musshof F, Madea B, Reusch H, Lachenmeier DW. 2005. Quality control of Aloe vera beverages. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 4: 1033-1041.

Lang ER, Kienzle-Sterzer CA, Rodriguez-Sanchez D, Rha C. 1982. Rheological behavior of a typical random coil polyelectrolyte : Chitosan. In: *Chitin and Chitosan*. Hirano S, Tokura S(ed.). The Japanese Society of Chitin and Chitosan. Tokyo, Japan, pp. 34-38.

Lapasin R, Prich S. 1995. Rheology of polysaccharide systems. In: *Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications*. Lapasin R, Prich S(ed.). Aspen Publishers, Inc., New York, USA, pp. 250-494.

Launay B, Doublier JR, Cuvelier G. 1986. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In: *Functional properties of food macromolecules*. Mitchell JR, Ledward DA(ed.). Elsevier Applied Science, New York, USA. pp. 1-78.

McAnalley BH. 1993. Process for preparation of aloe products. *European Patent WO89/06539*.

Meadows TP. 1980. Aloe as a humectant in new skin preparations. *Cosmet. Toiletries* 95: 51-56.

Mohammad Amini A, Razavi SMA. 2012. Dilute solution properties of Balangu (*Lallemantia royleana*) seed gum: Effect of temperature, salt and sugar. *Int. J. Biol. Macromol.* 51: 235-243.

Morris EM. 1986. Molecular origin of functionality. In *Gum Stabilizers for the Food Industry* 3. Phillips GO, Wedrock DJ, Williams PA(ed.). Elsevier Applied Science Pub. London, UK, pp. 3-16.

Morris ER, Rees DA, Robinson G, Young G. 1980a. Competitive inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *J.*

- Mol. Biol. 138: 363-374.
- Morris ER, Rees DA, Welsh EJ. 1980b. Conformation and dynamic interactions in hyaluronate solutions. *J. Mol. Biol.* 138: 383-400.
- Morris ER, Cutler AN, Ross-Murphy SB, Rees DA, Price J. 1981a. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydr. Polym.* 1: 5-21.
- Morris EM, Ross-Murphy SB. 1981b. Chain flexibility of polysaccharides and glycoproteins from viscosity measurements. In: *Techniques in Life Sciences*, Kornberg HL (ed.). Elsevier, New York, USA, B310/1-46.
- Muhidinov MT, Fishman ML, Avloev Kh Kh, Norova MT, Nasriddinov AS, Khaliko D Kh. 2010. Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of different pectins. *Polym. Sci. Ser. At.* 52: 2064- 2070.
- Norisuye T, Yanaki T, Fujila H. 1980. Triple helix of a Schizophyllum commune polysaccharide in aqueous solution. *J. Polym. Sci.* 18:547-558.
- Ogawa K, Watanabe T, Tsurugi J, Ono S. 1972. Conformational behavior of a gel-forming (1->3)- β -D-glucan in alkaline solution. *Carbohydr. Res.* 23: 399-405.
- Reynolds T, Dweck AC. 1999. Aloe vera leaf gel: a review update. *J. Ethnopharmacol.* 68: 3-37.
- Smidsrød, D. and A. Haug, A., 1971, Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. *Biopolymers* 12: 1213-1219.
- Szczesniak AS. 1986. Rheological basis for selecting hydrocolloids for specific applications. In: *Gum Stabilizers for the Food Industry 3*. Phillips GO, Wedrock DJ, Williams PA(ed.). Elsevier Applied Science Pub. London, UK, pp.3-16.
- Tako M, Nagahama T, Nomura D. 1977a. Flow properties of the viscous polysaccharide produced by Coryneform bacteria strain C-18. *Japanese J. Agric. Chem.* 51:397-403.
- Tako M, Nagahama T, Nomura D. 1977b. Non-Newtonian flow and dynamic viscoelasticity of xanthan gum. *Japanese J. Agric. Chem.* 51:513.
- Tobitani A, Ross-Murphy SB. 1997. The intrinsic viscosity of polyelectrolytes revisited. *Polym. Int.* 44: 338-347.
- Wyatt NB, Gunther CM, Liberatore MW. 2011. Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt. *Polymers* 52: 2437-2444.
- Yaron A. 1993. Characterization of Aloe vera before and after autodegradation and stabilization of the natural fresh gel. *Phytother. Res.* 7: S11-S13.