

감마선을 이용한 알긴산(Alginate)용액과 분말의 저분자화

조 민 · 김병용 · 임종환*

경희대학교 식품공학과, *목포대학교 식품공학과

Degradation of Alginate Solution and Powder by γ -Irradiation

Min Cho, Byung-Yong Kim and Jong-Hwan Rhim*

Department of Food Engineering, KyungHee University

*Department of Food Engineering, Mokpo National University

Abstract

An aqueous solution and a solid form of alginates were irradiated with Co^{60} gamma rays in the dose range of 2 to 100 kGy, and then the intrinsic viscosity and the molecular weight of alginates were measured. The intrinsic viscosity of the alginate solution and the solid form after γ -irradiation showed ranges of 9.83 g/g to 602.69 g/g, and 86.95 g/g to 552.71 g/g, respectively. This indicated lower intrinsic viscosity with increasing degree of γ -ray dose. The molecular weights measured by gel permeation chromatography were in the range of 10,537 to 125,618 Da for the solution and 26,129 to 156,061 Da for the solid form, respectively, and it showed a linear relationship with the intrinsic viscosity of both alginate forms. However, the depolymerization in the alginate solution due to γ -irradiation was greater than that in the solid state. Dependence of the intrinsic viscosity on the molecular weight of alginates was expressed by the Mark-Houwink equation as follows: $[\eta]=0.23 \times 10^{-5} M_w^{1.60}$ ($R^2=0.994$) for the alginate solution, and $[\eta]=6.86 \times 10^{-5} M_w^{1.39}$ ($R^2=0.925$) for the alginate solid form.

Key words: sodium alginate, irradiation, Mark-Houwink equation, intrinsic viscosity, molecular weight

서 론

알긴산은 α -L-guluronic acid와 β -D-mannuronic acid가 1-4 결합으로 구성되며, 미역이나 다시마 등의 갈조류에 함유되어 있다(Mori *et al.*, 1981; Nishimune *et al.*, 1991). 이러한 알긴산은 분자량, 결합순서와 방법에 따른 구조의 다양성에 따라 겔 형성능력, 점도 증진능력, 수분 흡수능력, 결합능력 및 필름 형성능력 등의 광범위한 특성을 가져 식품, 화장품, 제지 및 의약품 등 여러 분야의 산업적 응용에 검토되어 왔다(Kennedy *et al.*, 1984; McNeely *et al.*, 1973). 또한 최근에는 알긴산의 난소화성 특성을 부각시켜 식이 섬유로써 변비 치유, 비만 억제, 항암 작용 및 인체 내 독성 발취 억제효과도 보고되었다

(Park *et al.*, 1994). 그러나 알긴산은 상온에서 용해 시간이 길고, 농도가 증가함에 따라 고점도 특성을 보이면서 그 사용에 제한이 되고 있어, 알긴산의 저분자화의 필요성이 제기 되었다.

현재까지 사용된 고분자의 분해방법으로는 가열 가수분해와 화학적 분해 및 효소분해법 등이 있다. 가열가수분해에 의해 생성된 저분자 알긴산의 점도와 평균분자량 사이에는 밀접한 상관관계가 있음이 발표되었고(Kim and Cho, 2000), 인산을 이용하여 분해한 뒤 시간에 따른 수율과 분자량을 나타낸 화학적 가수분해 방법(Ikeda *et al.*, 2000)은 효율성을 강조하였다. 그러나 이 모든 방법은 분해시간, pH, 화학약품이나 효소의 투여량 등 공정이 복잡하여 균일한 분자량의 알긴산을 얻기는 힘들고 산업적 측면에서 이용하기에는 힘든 실정이다. 그러나 감마선을 이용한 알긴산의 저분자화 방법은 감마선 발생 자체가 전원에 의해서 조절이 가능하여 공정 제어, 신정확성, 에너지 효율성, 소비자 수용성 등

Corresponding author: Byung-Yong Kim, Department of Food Engineering, Kyung Hee University, Yongin, 449-701, Korea.
Phone: 82-31-201-2627, Fax: 82-31-202-0540
E-mail: bykim@khu.ac.kr

의 측면에 장점이 있어 활발한 연구활동이 이루어지고 있다(Kang *et al.*, 1999; Ikeda *et al.*, 2000).

감마선은 분자 중합체를 이루는 결합에 자유 라디칼을 형성하여 결합을 끊어주는 역할을 하는데, 용액의 물분자가 이 작용의 촉매로 작용하는 것으로 알려져 있어, 알긴산 분말 형태보다 용액에 방사선을 조사하는 방법으로 이루어져 왔다(Naotsugu *et al.*, 2000; Molins, 2001). 그러나 용액 상태의 알긴산에 감마선을 조사하는 분해 방법은 분해 효과가 좋다는 장점이 있지만, 감마선 조사 시의 공기 조성에 따라 품질변화가 일어날 수 있다는 단점도 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 감마선 조사법을 이용한 알긴산의 저분자화에 있어서, 알긴산의 용액 상태와 분말 상태에서의 감마선 조사 결과를 비교하여 감마선량에 따른 알긴산 저분자화 효과를 정립하고 그 효율성의 확립을 목적으로 실험을 수행하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 알긴산은 알긴산염(Alginate acid, sodium salt, Aldrich Chemical Co.)을 사용하였고, 알긴산 수용액(3~7% w/w)의 점도 특성은 Brookfield viscometer(RVDV-I⁺, Brookfield Eng Lab. Inc., U.S.A)를 이용하여 측정하였다. 감마선 조사는 한국원자력연구소에 있는 감마선 조사시설(선원: Co-60, 10만 Ci)을 이용하여 실온에서 시간당 일정 선량률로 2~100 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. 분말 상태의 알긴산은 감마선량 당 20 g 씩, 용액 상태(5% w/w)의 알긴산은 총 중량 1,000 g 씩 조사하였다. 용액 상태의 시료는 동결건조(SFDSF 12, Sam-Won Freezing Engineering Co., Korea)하여 30 mech 이하로 분말화 시킨 후 실험에 사용하였다.

고유점도 측정

25°C로 유지한 항온기에 모세관 점도계(Cannon Instrument Co. No. 300, U.S.A)를 설치하고 방사선 조사를 거친 시료의 비점도(specific viscosity: sp)를 측정하여 고유점도를 구하였다(Park과 Lee, 1995; Vega *et al.*, 2001).

분자량 측정

감마선 조사를 거친 알긴산 시료는 Gel Permeation

Chromatography(GPC)를 통해 분자량(M.W.)을 측정하였다. 시료는 0.1 N NaNO₃의 용매에 녹여 0.3%로 하고 0.45 μl syringe filter에 filtration 후 주사하였다. GPC의 detector, flow rate, injection volume는 각각 RI750F, 1 ml/min, 100 μl로 하였다. Column은 ultrahydrogel linear(6-13 μm, 7.8×300 mm, Waters, U.S.A.)를 ultrahydrogel guard column을 연결하여 사용하였다. 분자량 표준 곡선은 PEG(Polyethylene glycol, Showa Chemicals. INC. Japan)를 분자량 표준품으로 하여 나타내었다.

Mark-Houwink Equation

감마선 조사에 의한 알긴산의 저분자화 정도는 polymer의 분자량(M_w)과 intrinsic viscosity([η])와의 관계를 나타낸 Mark-Houwink 식을 이용하였다(Vega *et al.*, 2001).

$$[\eta]=kM_w^a$$

여기서 [η]는 intrinsic viscosity이고, k, a는 intrinsic viscosity와 분자량의 관계에서 결정되는 상수값이다.

결과 및 고찰

알긴산의 점도 특성

알긴산의 점도 특성을 살펴보기 위해서 알긴산 용액을 농도별로 제조하고 겔보기 점도를 통해 그 점도 특성을 살펴보았다. Fig. 1에서 보는 바와 같

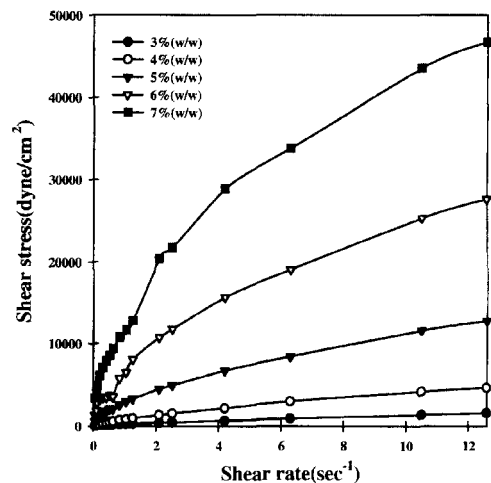


Fig. 1. The viscosity properties of alginate solution as affected by alginate concentrations before γ -irradiation treatment.

이 알긴산의 농도가 증가함에 따라 점성이 높아짐을 알 수 있었고, 알긴산 수용액은 일정한 항복치(yield stress)를 갖는 pseudoplastic 유체로 나타났으며, 이는 Marco *et al.*(1995)의 연구결과와 일치함을 확인할 수 있었다. 또한 감마선 조사를 위한 알긴산 용액은 물에 대한 용해가 용이하며, 동결건조 후 최대한 많은 양의 고형분을 획득할 수 있는 5%(w/w)의 농도가 가장 적당하였다.

감마선량에 따른 고유점도의 변화

감마선 조사량에 따른 알긴산의 고유점도(η)는 상대점도(η_{re})와 비점도(η_{sp})를 거쳐 산출할 수 있었다. 감마선량에 따른 $\log sp/C$ 값을 확인함으로써 조사량에 따라 고유점도가 감소함을 예측할 수 있었고, 100 kGy의 감마선이 조사된 알긴산 시료를 제외하고 용액 상태에서 감마선을 조사한 시료와 분말 상태에서 감마선을 조사한 시료 모두 $\log sp/C$ 값이 높은 정확성($R^2=0.964\sim0.999$)을 보였다. 감마선 조사 후의 알긴산 시료의 고유점도 변화 결과는 Fig. 2와 같다. 용액 상태에서 감마선을 조사한 알긴산 시료는 선량이 2 kGy 조사되었을 때 고유점도가 500 g/g이었고, 10 kGy 조사되었을 때 200 g/g으로, 10 kGy 이하에서는 고유점도가 급격히 감소하였지만, 10 kGy 이상의 감마선량에서는 비교적 완만히 감소하는 현상을 보였고, 이에 비해 분말 상태에서 감마선을 조사한 시료는 용액 상태의 시료보다 고유점도의 변화가 작았다. 그러나 두 시료 모두의 고유점도 감소는 10 kGy 이하의 저선량 영역

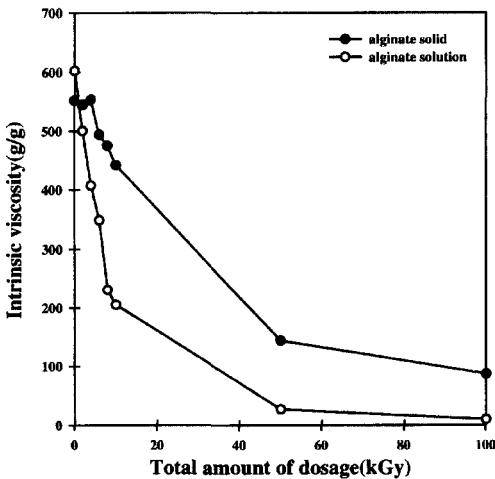


Fig. 2. Changes in intrinsic viscosity of alginate solution and solid form treated with γ -irradiation at different doses.

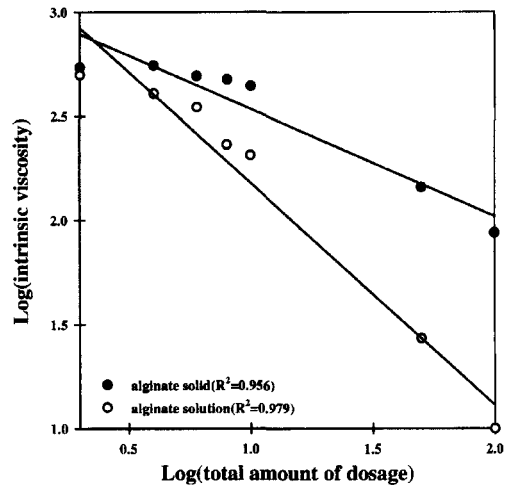


Fig. 3. Linearized plot between intrinsic viscosity and γ -irradiation dose rate.

에서 급격하였고, 10 kGy 이상의 고선량 영역에서는 그 감소 정도가 완만한 경향을 보여 주었다. 또한 감마선 조사량과 알긴산의 고유점도 간에는 매우 상관성($R^2=0.956\sim0.979$)이 높은 관계가 있었으며 Fig. 3에 이를 직선화시켜 나타내었다. 감마선 조사량의 증가에 따른 고유점도의 감소는 전분을 이용한 Kang *et al.*(1999)의 연구결과와 같은 경향을 나타내었다.

감마선량에 따른 분자량의 변화

감마선 조사량에 따른 알긴산의 분자량 변화를 측정하기 위해 GPC를 이용하여 분자량을 측정하였다. 감마선 조사량에 따른 알긴산의 분자량의 변화는 Fig. 4에서 보는 바와 같다. 감마선 조사량에 따른 분자량의 변화는 고유점도의 변화와 유사한 경향을 보여 주었다. 알긴산의 용액 상태에서 감마선을 조사한 시료는 2 kGy 조사 시에 알긴산의 분자량이 111,000 Da, 10 kGy 조사시에는 58,000 Da으로 10 kGy 이하의 조사량에서는 분자량이 급격히 감소하고, 10 kGy 이상의 조사량부터는 서서히 감소함을 보여주었고, 분말 상태에서 감마선을 조사한 시료는 용액 상태의 시료와 비교하여 10 kGy 이하의 비교적 저선량 조사시에는 유의적인 차이를 보이지 않았지만, 10 kGy 이상의 고선량에서는 용액 상태의 시료보다 분자량 감소가 둔화되는 것을 볼 수 있었다. 방사선을 조사함에 따라 생성되는 반응은 중합(polymerization), 가교(bridgebuilding), 분해

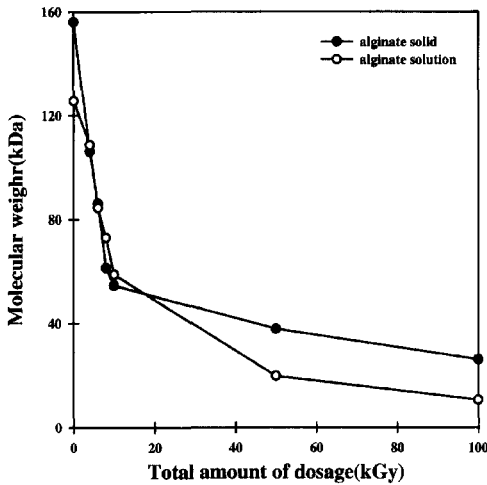


Fig. 4. Effects of γ -ray dose rate on the molecular weight of alginate.

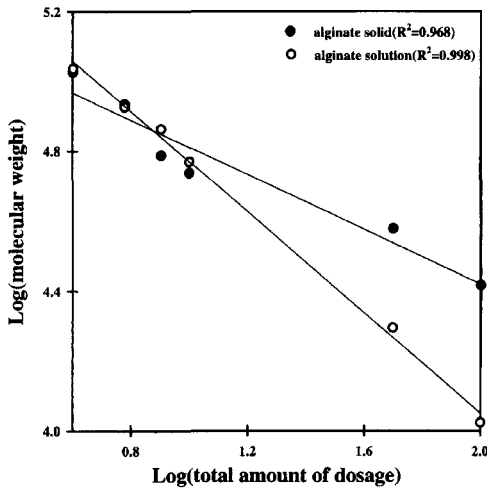


Fig. 5. Linearized plot between molecular weight and γ -irradiation dose rate.

(degradation)등이 있다(Pyun과 Nho, 1988). 알긴산의 경우, 중합도(degree of polymerization)가 감소한다는 보고(Yang과 Lee, 1977)와 방사선이 조사될 때 sodium alginate가 분해 되는 과정이 보고(Naotsugu *et al.*, 2000)된 바 있다. Fig. 5은 감마선 조사량에 따른 분자량의 변화를 직선화하여 나타내었고, 그 결과로부터 분말 상태에서 감마선을 조사한 시료보다 용액 상태에서 감마선을 조사한 시료가 저분자화 효과가 좋다는 결론을 얻을 수 있었다. Naotsugu *et al.*(2000)의 연구결과에 의하면 0~100 kGy의 감마선 조사 범위내에서 알긴산의 분자량이, 분말 상

태에서 200~40 kDa, 4%의 알긴산 용액 상태에서 200~7 kDa의 감소를 나타내었으며, 그 원인으로 용액 상태의 물이 감마선이 조사 될 때 일어나는 자유 라디칼 형태에 촉매재로 사용되어 분해가 빠르게 일어났다고 보고하였다. 분해 효과의 측면에서 용액상태의 시료가 더 우수한 결과가 나왔지만, 최종 분해물을 얻는 공정이 다소 복잡하고 불순물의 잔존 문제가 단점으로 도출되어, 분말 상태에서 감마선을 조사하는 방법이 선량만 조절을 한다면 원하는 분자량과 점도를 갖는 저분자 알긴산을 제조하는데 더 효율적인 방법이라고 판단되었다.

알긴산의 고유점도와 분자량 간의 관계

알긴산의 분자량과 고유점도의 관계를 나타낸 Mark-Houwink equation에 대한 연구는 저분자화 방법과 제조류 품종에 따라 여러 결과가 보고 되어있다. Gura *et al.*(1998)은 초음파를 이용한 알긴산의 저분자화 연구를 통해 $2.0 \times 10^6 \sim 0.48 \times 10^6$ g/mol의 분자량과 1551~601 ml/g의 고유점도의 감소를 측정하고, $[\eta]=5.07 \times 10^{-2} Mw^{0.716}$ 의 식을 산출하였다. Lee *et al.*(1998)은 HCl을 이용한 부분가수분해를 통해 $401.1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ Da의 저분자 알긴산을 제조하고 겔보기 점도를 측정하여 알긴산의 분자량과 점도는 밀접한 상관관계($R^2=0.989$)가 있음을 보였다. 또한 제조류 품종에 따른 연구(Marco *et al.*, 1995)를 통해 $[\eta]=1.22 \times 10^{-4} Mw^{0.963}$ 의 결과가 보고 되었다. 그러나 이들의 결과는 비교적 넓은 편차를 보였는데, 이는 알긴산 시료의 차이 및 알긴산을 저분자화 하

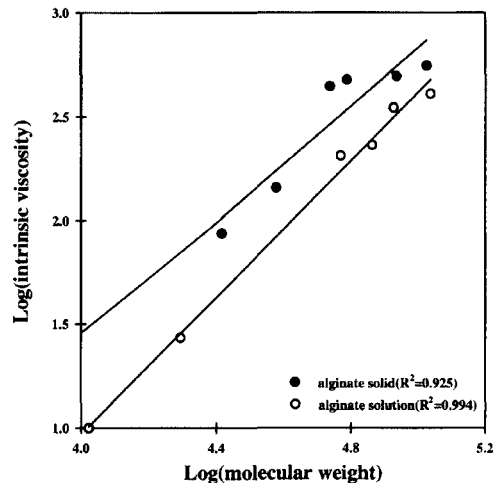


Fig. 6. Effects of the molecular weight on the intrinsic viscosity of γ -irradiated alginate solution and solid form.

는 방법과 분석조건에 따라 상이한 결과가 나왔다고 판단된다.

감마선 조사 후, 알긴산의 분자량(M.W.)과 고유점도($[\eta]$)의 변화는 Fig. 6에 직선화시켜 나타내었으며, 분자량이 감소함에 따라 고유점도는 감소하여, 키토산을 이용한 Rong와 Min(1998)의 연구결과와 유사한 경향을 보였다. 알긴산을 용액 상태에서 감마선을 조사한 결과는 $[\eta]=0.23 \times 10^{-5} M_w^{1.60}$ ($R^2=0.994$)였고, 분말 상태에 감마선을 조사한 결과는 $[\eta]=6.86 \times 10^{-5} M_w^{1.39}$ ($R^2=0.925$)였다.

요 약

알긴산의 저분자화를 목적으로 선량을 달리한 감마선 처리를 용액 상태에서와 분말 상태에서 실시하였다. 용액 상태에서 감마선 처리를 한 시료는 2~100 kGy의 선량 범위에서 분자량은 약 100,000~10,000 Da, 고유점도는 600~10 g/g의 결과를 나타냈고, 분말 상태에서 감마선 처리를 한 시료의 분자량은 약 100,000~25,000 Da, 고유점도는 550~85 g/g의 결과를 나타냈다. 분자량과 고유점도 모두 10 kGy의 선량까지는 급격히 감소하고 10~100 kGy까지는 비교적 완만히 감소됨을 보아 10 kGy까지의 감마선 조사가 알긴산의 급격한 분해를 일으키는 것으로 나타났다. 저분자 효과에 있어서 용액 상태에서 감마선을 조사한 시료가 분말 상태에서 감마선을 조사한 시료 보다 좋은 효과를 나타내었고, 그 원인으로는 용액 상태의 물이 분해의 촉매재로 작용을 하였다고 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 과기부와 목포시에서 지원한 지역협력 연구(해조류 가공과 기능성 물질 개발 연구) 결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

Gura, E., M. Huckel, and P.J. Muller. 1998. Specific degradation of hyaluronic acid and its rheological properties. *Polymer Degradation Stability* **59**: 297-302
Ikeda, A., A. Takemura and H. Ono. 2000. Preparation of

low-molecular weight alginic acid by acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* **42**: 421-425
Kang, I.J., M.W. Byun, H.S. Yook, C.H. Bae, H.S. Lee, J.H. Kwon and C.K. Chung. 1999. Production of modified starches by gamma irradiation. *Radiation Physics Chem.* **54**: 425-430
Kennedy, J.F., A.J. Griffiths and D.P. Atkins. 1984. *Gums and Stabilizers for the Food Industry*. Pergamon Press, Oxford, UK pp. 422
Kim, Y.Y. and Y.J. Cho. 2000. Studies on physicochemical and biological properties of depolymerized alginate from sea tangle, *Laminaria japonicus* by thermal decomposition. Changes in viscosity, average molecular weight and chemical structure of depolymerized alginate. *J. Korean Fish. Soc.* **33**(4): 325-330
Lee, D.S., H.R. Kim and J.H. Pyeon. 1998. Effect of low-molecularization on rheological properties of alginate. *J. Korean Fish. Soc.* **31**(1): 82-89
Marco, M., M. Mauro and S. Fabiana. 1995. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. *J. Food Engin.* **28**: 283-295
McNeely, W.H. and D.J.H. Pettitt. 1973. *Industrial Gums* (2nd ed.). Academic Press, New York, USA pp. 49
Molins, R.A. 2001. *Food Irradiation: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Canada.
Mori, B., K. Kusima, T. Iwasaki and H. Orimiya. 1981. Dietary fiber content of seaweed. *Nippon Nogeikagaku* **55**: 787-791
Naotsugu, N., M. Hiroshi, Y. Fumio and K. Tamikazu. 2000. Radiation-induced degradation of sodium alginate. *Polymer Degradation and Stability* **69**: 279-285
Nishimune, T., T. Sumimoto, T. Yakusiji and N. Kunita. 1991. Determination of total dietary fiber in Japanese foods. *J. AOAC* **74**(2): 350-359
Park, S.M. and K.T. Lee. 1995. Effects of pH and molecular weight on the intrinsic viscosity of carboxymethyl chitin. *J. Korean Fish. Soc.* **28**(4): 487-491 (In Korea)
Park, Y.H., D.S. Chang and S.B. Kim. 1994. Utilization of Fisheries Resources. HyungSeol Pub. Seoul, Korea, pp. 944-953
Pyun, H.C. and Y.C. Nho. 1998. The utilization of radiation in polymer industries. *Polymer* **12**(5): 389-397 (In Korea)
Rong, H.C. and L.T. Min. 1998. Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution. *Biological Macromolecules* **23**: 135-141
Vega, M.P., E.L. Lima and J.C. Pinto. 2001. In-line monitoring of weight average molecular weight in solution polymerizations using intrinsic viscosity measurements. *Polymer* **42**: 3909-3914
Yang, J.S. and S.R. Lee. 1977. Effects of ionizing radiation on the extraction yield and viscosity of alginate. *Korean J. Food Sci. Technol.* **9**(3): 194-198