

국내산 다시마, 미역포자엽, 툃, 모자반 fucoidan의 리올리지 특성

구재근 · 조길석* · 박진희**

군산대학교 수산가공학과, *원주전문대학 식품과학과, **한국식품개발연구원

Rheological Properties of Fucoidans from *Laminaria religiosa*, Sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Hizikia fusiforme* and *Sargassum fulvellum* in Korea

Jae-Geun KOO, Kil-Suk JO* and Jin-Hee PARK**

Dept. of Sea-Food Science and Technology, Kunsan National University, Kunsan 573-400, Korea

*Dept. of Food Science, Wonju National Junior College, Wonju 220-840, Korea

**Korea Food Research Institute, 46-1 Baekhyun Bundang, Kyunggi-Do 463-420, Korea

Rheological properties of partially purified fucoidans of *Laminaria religiosa*, sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Hizikia fusiforme*, and *Sargassum fulvellum* in Korea were investigated. The fucoidans produced aqueous solutions of low apparent viscosity with pseudoplastic flow behavior. The viscosity of 5% solution of the fucoidan from sporophylls of *U. pinnatifida* was 2.2 mPa.s. The activation energies of *L. religiosa*, sporophylls of *U. pinnatifida*, *H. fusiforme* and *S. fulvellum* were 8.269×10^6 , 7.498×10^6 , 7.141×10^6 , and 6.677×10^6 J/Kg.mol at 1,500 1/s of shear rate, respectively. The viscosity of the fucoidan solution was increased by the addition of sugar, but that was not changed by addition of NaCl.

Key words : rheological properties, fucoidans, *Laminaria religiosa*, sporophylls of *Undaria pinnatifida*, *Hizikia fusiforme*, *Sargassum fulvellum*

서 론

다당은 분자량이 크고 구조가 복잡하여 다양한 물성학적 특성을 나타내고 있는데 이들 물성은 다당의 생리 기능성과 밀접한 상관성이 있을 뿐아니라 다당의 이화학적 특성 연구에도 매우 중요하다. 특히 해조다당은 육상 식물에서 추출한 식물성 다당과 전혀 다른 물성을 나타내어 이들 물성을 이용한 다양한 소재가 개발되어 있다. 그러나 갈조에 함유되어 있는 fucoidan의 물성에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 본 연구는 갈조에 다량 함유되어 있는 fucoidan을 이용하여 새로운 기능성 식이 섬유 소재 개발을 위한 일련의 연구의 일환으로 국내산 주요 갈조류에 함유되어 있는 fucoidan의 화학적 특성 (Koo et al, 1995a; 1995b)에 이어 부분 정제 fucoidan의 물성학적 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용한 다시마 (*Laminaria religiosa*), 미역포자엽 (Sporophylls of *Undaria pinnatifida*), 툃 (*Hizikia fusiforme*), 모자반 (*Sargassum fulvellum*)은 1993년 2월에 경남

양산군 기장읍 양식장 및 부산 공동 어시장에서 각각 생 시료를 구입하여 건조하여 두고 실험에 사용하였다.

2. 방 법

부분 정제 fucoidan의 제조 : 건조된 다시마, 미역포자엽, 툃, 모자반을 전보 (Koo et al, 1995a; 1995b)에 따라 추출한 후 cetylpyridinium chloride를 이용하여 부분 정제 fucoidan을 제조 하였다.

점도의 측정 : 부분 정제 fucoidan용액 (2.5%, 5.0%, 10.0%, 15.0%)을 원통형 점도계 (Hakke Viscometer RV20, U.K.)를 이용하여 전단속도를 0~2,500 1/s, 측정온도를 10°C~60°C까지 변화시키면서 점도 특성을 살펴보았다. 또한 부분 정제 fucoidan에 일정량 설탕과 소금을 각각 첨가하여 설탕농도 (5.0~40.0%) 및 소금농도 (2.5~15.0%)에 따른 겔보기 점도를 측정하였다.

리올리지 특성 : 부분정제 fucoidan의 유동 특성값은 아래의 power law model을 사용하여 점조도 지수와 유동지수를 계산하였다 (Rao and Anantheswaran, 1982).

$$\tau = k \gamma^n$$

τ : 전단응력 (Shear stress, Pa)

γ : 전단속도 (Shear rate, 1/s)

k : 점조도 지수 (Consistency index, Pa.s⁻ⁿ)
 n : 유동지수 (Flow behavior index)

또한 온도 변화에 따른 활성화 에너지 값의 변화는 Rao and Ananteswaran (1982)에 따라 Arrhenius model을 이용하여 계산하였다.

$$\eta_{app} = \eta_{\infty} \exp(Ea/RT)$$

η_{app} = 겔보기 점도 (Apparent viscosity, Pa.s)
 η_{∞} = 무한 겔보기 점도 (Infinity apparent viscosity, Pa.s)
 Ea = 유동활성화 에너지 (Activation energy of flow, J/kg, mol)
 R = 기체상수 (Gas constant, J/kg mol k)
 T = 절대온도 (Absolute temperature, k)

결과 및 고찰

1. 부분정제 fucoidan 용액의 유동특성

다시마, 미역포자엽, 툫 및 모자반 부분정제 fucoidan 용액 (2.5%, 5.0%, 10.0%, 15.0%)의 전단속도 증가에 따른 겔보기 점도의 변화는 Fig. 1과 같다. 전단속도가 1,500 1/S일 때 농도가 2.5%, 5.0%, 10.0%, 15.0%로 증가됨에 따라 다시마 부분정제 fucoidan의 겔보기 점도는 각각 0.0067, 0.0137, 0.0379, 0.0765 Pa.s로 증가하였고 미역포자엽은 0.0017, 0.0022, 0.0041, 0.0089 Pa.s, 툫은 0.0040, 0.0076, 0.0202, 0.0419 Pa.s, 모자반은 0.0072, 0.0177, 0.0589, 0.1091 Pa.s로 각각 증가하였다. 즉, 시료 모두 농도가 증가함에 따라 겔보기 점도가 급격히 증가하였고 동일 농도에서의 겔보기 점도는 모자반, 다시마, 툫, 미역포자엽 순으로 높았다. 특히 모자반의 점도가 다른 시료에 비하여 월등히 높았는데 이는 모자반의 경우 주 band의 전기영동상 이동 거리가 다른 시료에 비하여 짧고 분자량이 105,000 daltons으로 다른 시료에 비해 크기 때문으로 여겨진다 (Koo et al, 1995b).

전단속도 증가에 따른 전단응력의 변화는 Fig. 2와 같다. 전 시료 모두 전단속도의 증가에 따라 전단응력은 비직선적으로 증가하여 비뉴턴 유동 특성을 나타내었다. 그러나 낮은 농도 (2.5%와 5.0%)에서는 뉴턴 유체에 가까운 유동특성을 나타내었다.

전단속도에 따른 전단응력 값을 이용해 power law식에 따라 구한 부분 정제 fucoidan의 유통 특성 값은 Table 1과 같다. 전 시료 모두 유동지수 값이 1미만으로 의가 소성을 나타내었으며 시료 농도 1.5%일 때 유동 지수는

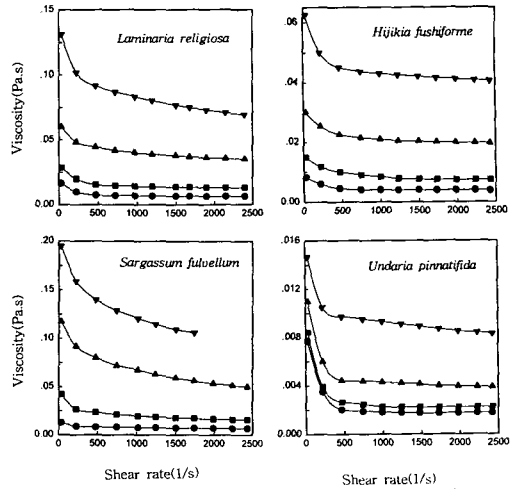


Fig. 1. Flow curves of partially purified fucoidan solutions at 22°C.
 ● : 2.5% fucoidan solution
 ■ : 5.0% fucoidan solution
 ▲ : 10.0% fucoidan solution
 ▼ : 15.0% fucoidan solution

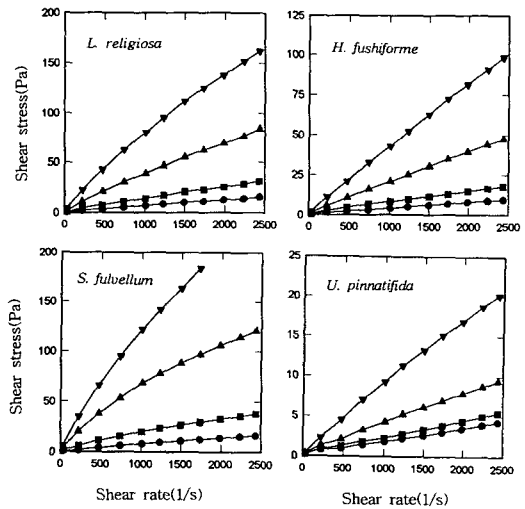


Fig. 2. Shear stress-shear rate curves of partially purified fucoidan solutions at 22°C.
 ● : 2.5% fucoidan solution
 ■ : 5.0% fucoidan solution
 ▲ : 10.0% fucoidan solution
 ▼ : 15.0% fucoidan solution

농도가 증가함에 따라 유동지수가 감소하여 의가소성이 증가한 반면 점조도 지수는 증가하였다. 이는 농도가 증가함에 따라 유동지수는 감소하고 점조도는 증가한다는 기존의 보고와 일치한다 (Saravacos, 1970; Wood et al., 1990; Vitali and Rao, 1984; Cho et al., 1992).

Table 1. Power law constants for partially purified fucoidans with varying concentrations at 22°C

Species	Concentration (% W/V)	K ¹ (Pa.s)	n ²	r ³
<i>U. pinnatifida</i>	2.5	0.0044	0.8706	0.9977
	5.0	0.0066	0.8519	0.9992
	10.0	0.0128	0.8460	0.9977
	15.0	0.0322	0.8448	0.9964
<i>H. fursiforme</i>	2.5	0.0044	0.9873	0.9996
	5.0	0.0100	0.9594	0.9996
	10.0	0.0325	0.9299	0.9992
	15.0	0.0710	0.9266	0.9993
<i>S. fulvellum</i>	2.5	0.0182	0.8732	0.9999
	5.0	0.0487	0.8640	0.9993
	10.0	0.2053	0.8323	0.9967
	15.0	0.5628	0.7749	0.9992
<i>L. religiosa</i>	2.5	0.0154	0.8887	0.9982
	5.0	0.0377	0.8658	0.9994
	10.0	0.1299	0.8347	0.9997
	15.0	0.3103	0.8076	0.9998

¹ Consistency index
² Flow behavior index
³ Correlation coefficient

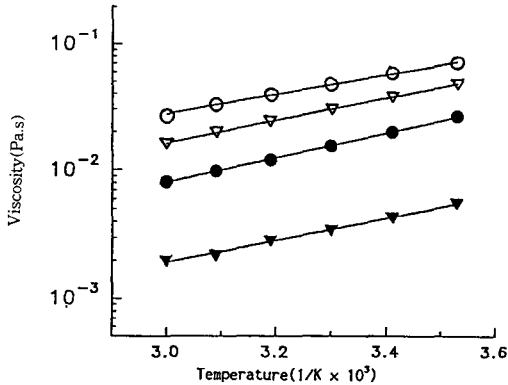


Fig. 3. The effect of temperature on the viscosity of partially purified fucoidan solutions(10.0%, w/v) at 1,500 1/s.

- : *Sagassum fulvellum*
- ▽ : *Laminaria religiosa*
- : *Hizikia fusiforme*
- ▼ : *Undaria pinnatifida*

2. 온도 변화에 따른 점도의 변화

부분정제 fucoidan의 온도 의존성을 알아보기 위하여 10% 용액을 전단속도 1,500 1/s에서 온도를 증가하면서 겔보기 점도를 측정 한 결과는 Fig. 3과 같다. 다시마, 미역포자엽, 툇, 모자반 모두 온도가 10°C에서 60°C로 증가함에 따라 직선적으로 겔보기 점도가 감소하였다.

Arrhenius식을 이용하여 구한 활성화 에너지 및 무한

겔보기 점도는 Table 2와 같다. 활성화 에너지 값은 전단속도 1,500 1/s에서 툇 8.269×10^6 , 다시마 7.498×10^6 , 미역귀 7.141×10^6 , 모자반 6.677×10^6 J/Kg.mol로 툇이 온도 의존성이 가장 컸다. 그러나 이는 고추장,사과소스, 배 및 복숭아 푸레와 비슷한 낮은 값에 해당된다 (Pyun et al., 1980; Saravacos, 1970). 이 같이 낮은 활성화 에너지는 내부 결합력,즉 유동에 따른 저항력이 적은 것을 의미하며 따라서 유동에 대한 온도의존성이 크지 않음을 나타낸다. 따라서 가온처리를 하여도 점도 감소는 크지 않음을 의미한다 (Pyun et al., 1980).

전단속도에 따른 활성화 에너지 값은 툇, 다시마,미역포자엽은 큰 차이가 없었다. 그러나 모자반은 전단속도가 500, 1,000, 1,500 1/s로 증가함에 따라 활성화 에너지 값이 각각 8.034×10^6 , 7.110×10^6 , 6.677×10^6 J/Kg.mol로 감소하였다.

3. 설탕 및 소금 첨가에 따른 점도변화

Fig. 4는 5% 부분 정제 fucoidan 용액에 설탕 (5.0%, 10.0%, 20.0%, 40.0%)을 첨가하여 겔보기 점도의 변화를 나타내었다.

설탕 첨가에 따라 다시마, 모자반, 미역포자엽, 툇 모두 점도가 증가하였다. 다시마와 모자반은 첨가 설탕농도에 따라 점도 증가폭이 비교적 일정했으나 툇과 미역포자엽은 첨가 농도가 15.0%까지는 점도 증가폭이 적은 반면 30.0% 이상 첨가시는 점도가 급격히 증가하였다.

Table 2. Activation energies, infinity apparent viscosities, and coefficients of determination for partially purified fucoidan solutions

Species	Shear rate (1/s)	Ea ¹ (J/Kg.mol×10 ⁶)	A ²	r ³
<i>S. fulvellum</i>	500	8.0342	0.00004	0.9987
	1,000	7.1100	0.00008	0.9991
	1,500	6.6770	0.00011	0.9999
<i>H. fursiforme</i>	500	8.0961	0.00001	0.9997
	1,000	8.1206	0.00001	0.9997
	1,500	8.269	0.00001	0.9981
<i>L. religiosa</i>	500	7.8234	0.00003	0.9999
	1,000	7.6373	0.00003	0.9999
	1,500	7.4980	0.00003	0.9999
<i>U. pinnatifida</i>	500	6.9648	0.00001	0.9918
	1,000	7.1360	0.00001	0.9921
	1,500	7.1406	0.00001	0.9975

¹ Activation energy
² Infinity apparent viscosity
³ Coefficient of determination

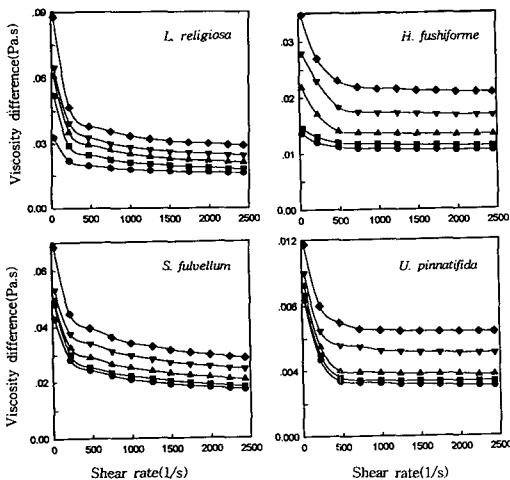


Fig. 4. Changes in viscosity difference of partially purified fucoidans solutions as affected by addition of sugars (● : 5%, ■ : 10%, ▲ : 20%, ▼ : 30%, ◆ : 40%).
 Viscosity difference : η (fucoidan + sugar) - η (sugar)

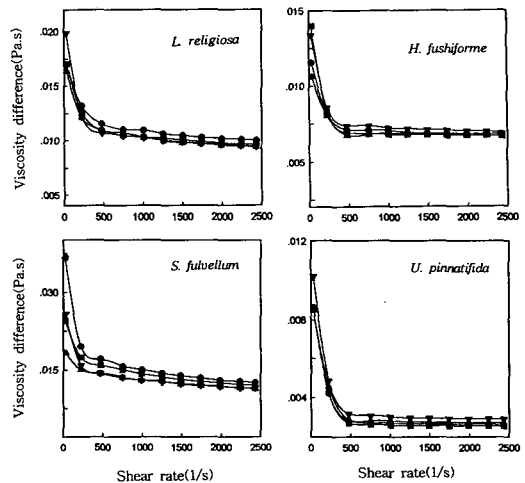


Fig. 5. Changes in viscosity difference of partially purified fucoidans solutions as affected by addition of NaCl (● : 2.5%, ■ : 5.0%, ▲ : 10.0%, ▼ : 15.0%).
 Viscosity difference : η (fucoidan + NaCl) - η (NaCl)

Elfak et al. (1977)은 고분자 용액의 농도가 높을시는 설탕 첨가에 따라 수화가 저하되어 점도가 감소되는 반면에 농도가 낮으면 첨가한 설탕이 분자간의 상호 작용을 증가시켜 오히려 점도가 증가한다고 하였다. 또한 Autio et al. (1987)도 낮은 농도의 beta glucan 용액에 설탕을 첨가하면 점도가 증가한다고 하였다. 이로 미루어 볼 때 5% 부분 정제 fucoidan 용액에 설탕을 첨가할 때

점도가 증가하는 것은 설탕이 fucoidan 분자간의 상호 작용을 증가시키기 때문으로 여겨진다.

Fig. 5는 소금 첨가 (2.5%, 5.0%, 10.0%, 15.0%)에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다. Fucoidan은 황산기를 가진 이온성 다당이므로 소금 첨가에 따른 물성 변화가 예상되었지만 설탕과 달리 부분 정제 fucoidan 용액의 점도 변화에 거의 영향을 미치지 못하였다.

요 약

국내산 미역포자엽, 다시마, 툇, 모자반에서 추출한 부분 정제 fucoidan의 유동특성을 측정하였다.

겔보기 점도는 모자반, 다시마, 툇, 미역포자엽 순으로 높았으며 특히 전단속도 1,500 1/s에서 미역포자엽의 용액 (5%)의 겔보기 점도는 2.2 mPa.s로 매우 낮았다. 전시료 모두 유동지수 1이하의 의가소성 유체의 성질을 나타내었으며 시료의 농도가 증가함에 따라 의가소성이 증가하였다. 온도에 따른 활성화 에너지는 전단속도 1,500 1/s에서 툇 8.269×10^6 , 다시마 7.498×10^6 , 미역포자엽 7.141×10^6 , 모자반 6.677×10^6 J/Kg.mol로 낮아 온도 의존성이 적었다. 또한 설탕 첨가시는 부분 정제 fucoidan의 점도가 증가한 반면에 소금 첨가시는 변화가 없었다.

참 고 문 헌

- Autio, K., O. Myllymaki and Y. Malkki. 1987. Flow Properties of Oat beta-Glucans. *J. of Food Sci.*, 52, 1364.
- Elfak, A. M., G. Pass, G.O. Phillips and R.G. Morley. 1977. The Viscosity of Dilute Solutions of Guar Gum and Locust Bean Gum with and without Added Sugars. *J. Sci. Food Agric.*, 28, 895.
- Cho, J. S., J. J. Han and C. H. Lee. 1992. Physical properties of chitosan film made from crab shell. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 24, 574 (in Korean)
- Koo, J. G., K. S. Jo, J. R. Do and S. J. Woo. 1995a. Isolation and Purification of Fucoidans from *Laminaria religiosa* and *Undaria pinnatifida* in Korea. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 28, 227 (in Korean).
- Koo, J. G., K. S. Jo, J. R. Do, J. H. Park and C. B. Yang. 1995 b. Chemical Properties of Fucoidans from *Hizikia fusiformis* and *Sargassum fulvellum*. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 28, 659 (in Korean).
- Pyun, Y. R., S. Y. Lee, S. K. Lee, J. H. Yu and Y. J. Kwon. 1980. Studies on Characteristics of Red Pepper Pastes. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 12, 18 (in Korean).
- Rao, M. A. and R. C. Anantheswaran. 1982. Rheology of Fluids in Food Processing. *Food Technology*, 36, 116.
- Saravacos, G. D. 1970. Effect of Temperature on Viscosity of Fruit Juices and Purees. *J. of Food Sci.*, 35, 122.
- Vitali, A. A. and M. A. Rao. 1984. Flow Properties of Low-Pulp Concentrated Orange Juice; Effect of Temperature and Concentration. *J. of Food Sci.*, 49, 882.
- Wood, P. T., J. T. Braaten F. W. Scott, D. Riedel and L. M. Poste. 1990. Comparisons of Viscous Properties of Oat and Guar Gum and the Effects of These and Oat Bran on Glycemic Index. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 753.

1996년 8월 26일 접수

1997년 5월 3일 수리