

푸코이단의 정제에 대한 연구

문 성 규

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리 나라에는 다시마, 해삼, 김, 미역과 같은 해산물이 많은데 이것들은 병을 예방 치료하는데 매우 좋은 식료품입니다.》(《김일성전집》 제66권 335페이지)

갈조류, 록조류, 홍조류 등 바다나물에는 여러가지 류산화다당이 포함되어있는데 그 중에서 다시마나 미역과 같은 갈조류에 들어있는 류산화다당을 일반적으로 푸코이단이라고 한다. 다시마나 미역은 표면이 끈적끈적한데 이 끈적끈적한 물질의 주성분이 바로 푸코이단이다.[1]

갈조류로부터 얻어지는 푸코이단은 푸코스를 포함하는 류산화다당으로서 영양보충제로 리용할수 있다.[4] 푸코이단은 갈색으로 착색되어있기때문에 이것을 화장품 등에 배합하는 경우 제품의 결보기와 성상에 좋지 않은 영향을 주는 결함이 있다.

우리는 갈조류로부터 얻어지는 조푸코이단을 현재 식료품방부제 및 선도보존제, 팔프 표백제, 살균제, 오수처리제 등으로 많이 쓰이는 과산화수소[7]를 리용하여 정제하기 위한 연구를 하였다.

재료 및 방법

수산사업소에서 생산한 다시마(*Laminaria japonica*)를 세척하여 말린 조체(100g)를 분쇄한 후 알긴산의 추출을 막기 위해 0.15mol/L HCl용액에서 추출하였다. 중화후 5% CPC(cetylpyrimidium chloride)로 처리하여 푸코이단의 침전물을 얻은 다음 알콜로 세척하여 갈색을 띤 푸코이단을 얻었다.(조푸코이단)[5] 이 조푸코이단을 포함하는 용액에 과산화수소(분석순)를 각이한 농도가 되게 첨가하고 100~120℃에서 작용시켜 갈색과 바다나물특유의 냄새가 제거된 흰색의 푸코이단분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 흰색의 푸코이단분말 1.0g을 100mL의 증류수에 풀고 520nm에서의 흡광도를 측정하였다.

색제거률(%)은 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{색제거률} = 100 - \left(\frac{\text{색제거후의 흡광도}}{\text{색제거전의 흡광도}} \times 100 \right)$$

갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 기본조성에서 변화가 없는가를 이미 알려진 방법으로 확인하였는데 푸코스함량은 시스테인-류산법, 총당함량은 페놀-류산법, 우론산함량은 카르바졸-류산법, 류산기함량은 도지손법으로 측정하였다.

갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 분자량에서의 변화가 없는가를 확인하기 위하여 초고성능액체크로마토그래프-질량분석기 《Acquity™ UPLC-SQD-2》를 리용하여 분자량을 측정하였다.

결과 및 논의

1) 갈색을 띤 푸코이단의 색제거에 미치는 과산화수소처리농도의 영향

과산화수소첨가농도에 따르는 푸코이단용액의 흡광도와 푸코이단의 거둬물은 표 1과 같다.

표 1. 과산화수소첨가농도에 따르는 흡광도와 거둬물 및 색제거를

과산화수소첨가 농도/%	흡광도	거둬물 /%	색제거를 /%	과산화수소첨가 농도/%	흡광도	거둬물 /%	색제거를 /%
0	1.974	95	0	6	0.105	60	94.68
1	0.809	70	59.02	7	0.104	60	94.73
2	0.154	60	92.20	8	0.105	60	94.68
3	0.108	60	94.53	9	0.105	60	94.68
4	0.106	60	94.63	10	0.104	60	94.73
5	0.104	60	94.73				

표 1에서 보는바와 같이 과산화수소를 첨가하지 않았을 때에는 푸코이단의 거둬물이 95%로서 푸코이단의 손실이 거의 없었지만 과산화수소를 첨가하였을 때에는 푸코이단의 거둬물이 60%였고 흡광도는 과산화수소의 첨가농도가 3%이상일 때부터는 거의 변화가 없었다. 이것은 조푸코이단에서 거의 40%에 달하는 양이 바로 착색물질들이었다는것을 말해준다. 그리고 푸코이단색제거률도 과산화수소첨가농도가 3%이상부터는 거의 변화가 없었는데 색제거률은 90%이상이었다.

식료품제조에서 과산화수소는 일반적으로 색제거, 미생물억제, 무균포장 등에 쓰이는데 건조과정에 과산화수소는 자연적으로 산소와 물로 분해되어 일체 잔류물이 남지 않는다. 과산화수소에 의한 색제거물림새는 아직 정확히 밝혀진것이 없지만 보건대 과산화수소의 건조과정에 분해되어나온 산소에 의하여 착색물질들이 산화된데 있다고 볼수 있다.

2) 갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 함량측정

갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 기본조성에서 변화가 없는가를 확인한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 푸코이단의 조성분석표

종류	푸코즈/%	총당/%	우론산/%	류산기/%
갈색을 띤 푸코이단	29.4±1.2	62.6±0.8	7.4±0.3	15.9±0.6
정제푸코이단	30.2±0.4	63.2±0.2	7.1±0.6	16.3±0.2
$p<0.01$				

정제과정에 푸코이단의 기본구성성분인 푸코즈와 류산기 등은 손실되지 않고 오직 착색물질들만이 분해된다는것을 보여준다. 즉 푸코이단의 기본생리활성을 나타내는 물질들인 푸코즈, 총당, 류산기함량에서 변화가 없으므로 갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 생리활성기능에서도 변화가 없다는것을 알수 있다.

푸코이단의 총당함량은 48%, 푸코즈함량은 28%, 류산기함량은 29%라는 선행연구결과[6]에 대비해볼 때 푸코즈함량은 거의 변화가 없으나 류산기함량과 총당함량에서는 차이가 난다는것을 알수 있다. 이것은 푸코이단의 조성이 바다나물의 종류에 따라 변한다[8]는 선행연구결과와 일치한다.

3) 갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 분자량측정

초고성능액체크로마토그래프-질량분석기에서 리용되는 전기분무이온화질량스펙트르(ESI-MS)로는 작은 물질의 분자량뿐만아니라 큰 물질의 분자량도 결정할수 있다.

분자량이 1 000Da이하인 작은 분자인 경우에는 $[M+H]^+$ 이나 $[M-H]^-$ 이 생기는데 해당하는 양이온이나 음이온을 선택하여 측정을 진행하면 물질의 분자량을 구할수 있다. 그러나 분자량이 2 000Da이상의 거대분자인 경우에는 ESI-MS에서 한계렬의 다전하이온이 생기므로 자료처리를 진행하여 분자량을 구할수 있다.

질량스펙트르에서 나타나는 이온(m/z)은 분석질의 분자량과 다음의 관계가 있다.

$$m/z = (M + nA)/n \quad (1)$$

여기서 M 은 분석질의 분자량이고 A 는 부가물의 분자량(수소는 1, 암모니움은 18, 나트륨은 23, 칼리움은 39 등)이며 n 은 이온이 띤 전하수이다.

갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 전기분무이온화질량스펙트르분석결과는 그림과 같다.

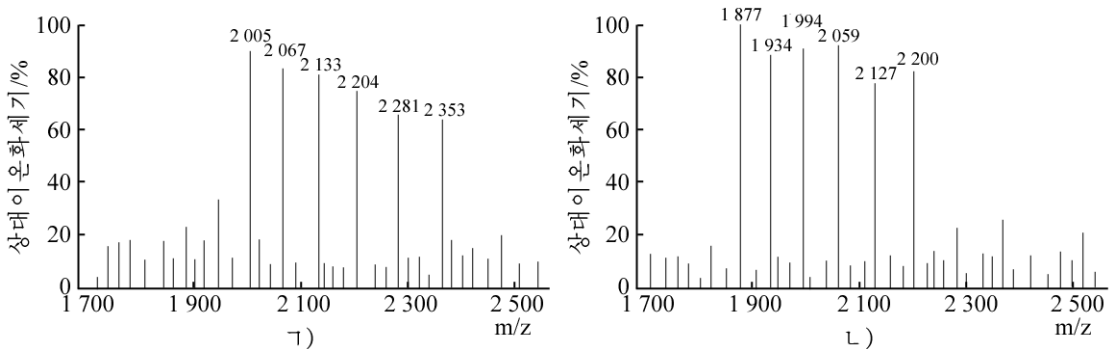


그림. 전기분무이온화질량스펙트르분석결과

ㄱ) 갈색을 띤 푸코이단, ㄴ) 정제푸코이단; 탑: 《ACQUITY UPLC® BEH130 C18》, 충전제립자의 직경 1.7 μ m, ϕ 2.1mm \times 150mm, 이동상: 0.01% 개미산+아세트니트릴 : 0.01% 개미산수용액= 30 : 70(V/V), 탑온도: 25, 모세관전압: 3.5kV

갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단에 대한 전기분무이온화질량스펙트르분석결과로부터 선행연구[2, 3]에 제시된 계산식을 리용하여 분자량을 계산한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 전자분무이온화질량스펙트르에서 관찰된 린접한 5개의 이온쌍으로부터 계산된 갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 분자량

구분	갈색을 띤 푸코이단				정제푸코이단			
	m_1	m_2	계산된 n_1	분자량/Da	m_1	m_2	계산된 n_1	분자량/Da
측정값	2 336	2 281	28	66 136	2 200	2 127	29	63 771
	2 281	2 204	29	66 120	2 127	2 059	30	63 780
	2 204	2 133	30	66 090	2 059	1 994	31	63 798
	2 133	2 067	31	66 092	1 994	1 934	32	63 776
	2 067	2 005	32	66 112	1 934	1 877	33	63 789
평균	2 204	2 138	30	66 110	2 062	1 998	31	63 782
표준편차	97.1	98.0	1	17	94.1	88.4	1	10

표 3에서 보는바와 같이 갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 분자량(갈색을 띤 푸코이단 66 110Da, 정제푸코이단 63 782Da)에서 변화가 거의 없다는것을 알수 있다.

맺는말

3%이상의 과산화수소를 리용하여 푸코이단을 정제할수 있는데 이때 푸코이단의 색 제거율은 90%이상, 거둠율은 60%였다.

갈색을 띤 푸코이단과 정제푸코이단의 기본조성과 분자량에서는 거의 변화가 없었다.

참고문헌

- [1] 황덕만 등; 피를 맑게 하는 푸코이단, 인민보건사, 23, 주체99(2010).
- [2] 림종휘 등; 21세기의 분석화학 1, 외국문도서출판사, 116, 주체95(2006).
- [3] R. E. Adrey; Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction, 106, 2003.
- [4] Miwa Yoshimoto et al.; Yonago Acta Medica, 58, 1, 2015.
- [5] J. Bumlee et al.; Anal. Biochem., 315, 2, 152, 2004.
- [6] 张全斌 et al.; Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 21, 4, 325, 2003.
- [7] 刘创; 日用化学工业, 4, 58, 1998.
- [8] 西澤一俊; 食品と開発, 24, 5, 54, 1989.

주체104(2015)년 11월 5일 원고접수

Purification of Fucoidan

Mun Song Gyu

Fucoidan was purified using hydrogen peroxide.

Adding concentration of hydrogen peroxide is more than 3% and the bleaching ratio of fucoidan is more than 90%, and then the yield was 60%.

There was no change in the composition and the molecular weight of fucoidan before and after the purification.

Key words: fucoidan, purification