

## 유기산전해질을 이용한 접촉 글로우 방전 전기분해공정에서 후코이단의 저분자화

차성한 · 이정식\* · 김영숙\* · 박권필†

순천대학교 화학공학과  
540-742 전남 순천시 매곡동 315  
\*(주)해림후코이단  
537-801 전남 완도군 완도읍 가용리 1088-8  
(2011년 1월 22일 접수, 2011년 2월 19일 채택)

## Degradation of Fucoidan by Contact Glow Discharge Electrolysis Using Organic Electrolyte

Seong Han Cha, Jung Shik Lee\*, Young Suk Kim\* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea

\*Haerim Fucoidan Ltd, 1088-8 Gayong-ri, Wando-eup, Wando-gun, Jeonnam 537-801, Korea

(Received 22 January 2011; accepted 19 February 2011)

### 요 약

접촉글로우방전 전기분해(CGDE)에 의한 후코이단의 저분자화에 대해 연구하였다. CGDE 공정 후에 후코이단을 기능성 식품재료로 사용하기 위해 유기산을 전해질로 사용하였다. 실험결과 유기산을 이용한 전기분해에 의해 후코이단의 분자량을 효과적으로 감소시킴을 보였다. 전해질의 농도가 증가하면 글로우방전 시작 전압이 감소하고 글로우방전 시작 전류는 증가하였다. 반응시간에 따른 후코이단의 분자량 변화로부터 저분자화반응은 1차 반응속도 식을 따름을 보였다. 유기산을 이용한 CGDE에 의해 후코이단의 분자량이 처음의 약 1/77로 감소하였으며, CGDE 저분자화 과정에서 유리된 황산기 함량이 작았다.

**Abstract** – Depolymerization of fucoidan induced by contact glow discharge electrolysis(CGDE) was investigated. To utilize fucoidan as a functional food material after CGDE, organic acids were used as a electrolyte in CGDE process. Experimental results showed that CGDE using organic acid reduced the molecular weight of fucoidan effectively. As electrolyte concentration increased, onset voltage of glow discharge decreased and onset current of glow discharge increased. From the variation of molecular weight of fucoidan with the reaction time, it was demonstrated that the degradation of fucoidan followed a first-order rate law. Molecular weight of fucoidan treated with CGDE using organic acid was about 77 times lower compared to initial fucoidan with little free sulfate.

Key words: Fucoidan, Organic Acid, CGDE, Electrolysis, Degradation

### 1. 서 론

풍부한 미네랄과 많은 양의 섬유소를 함유한 미역은 주로 잎 부분이 식용으로 이용되고 있지만 그 밖의 줄기부분과 포자엽 뿌리부분은 채취과정에서 그대로 폐기되고 있다. 바다에 폐기되는 미역의 양은 전체미역의 약 40~60%로 우리나라에서만 11~16 만톤이 매년 남해안에 폐기되어 바다 오염과 미역의 좁쌀병 등을 발생시키는 원인이 되고 있다. 미역폐기물을 바다에서 수거하지 않고 바다에 버리는 것은 미역폐기물을 수거해 와도 육상에서 활용할 방법이 없어 또 다른 환경오염을 만들기 때문이다. 미역 포자엽에는 다시마와 같이 후코이단을 많이 함유하고 있어 이를 활용하면 바다 환경오염을

방지하고 고부가가치의 기능성 물질을 얻을 수 있다.

후코이단은 laminaran과 alginic acid와 함께 갈조류를 형성하는 주요 다당으로 다시마와 미역에 3~5% 함유되어 있다. 후코이단은 함황(sulfated) 헤테로 다당으로 주로 L-fucose가  $\alpha$ -1,2 또는  $\alpha$ -1,3 결합으로 된 골격을 갖추면서 갈락토오스, 만노스, 자일로스, 글루쿠로닉 산등을 함유할 수 있다(Fig. 1). 후코이단에 대해 많은 연구가 되었음에도 불구하고 후코이단의 구조는 후코이단을 추출한 해조류의 종류에 따라 다르기 때문에 아직도 연구해야 할 것이 많다. 후코이단은 음이온 전하를 띠는 고분자(polyanionic charge) 성질과 관련된 것으로 알려진 여러 약물화학적 효과들이 보고되고 있다. 예를 들어 항혈액응고성(anticoagulant), 자살세포(apoptosis) 유도에 의한 항암효과, 항바이러스(항-HIV 포함), 항종양성, 항산화작용[1-5] 등이다. 후코이단의 해조류에서 추출은 일반적으로 에탄올에 의해 지

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

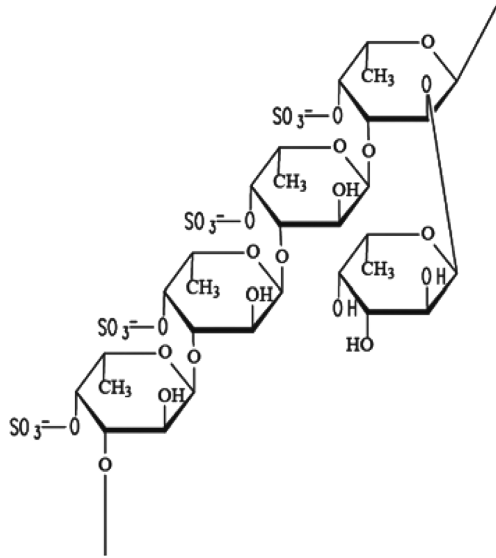
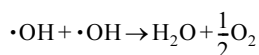
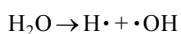


Fig. 1. Structure of Fucoidan.

방성분등을 제거 후 산처리, 열수 처리 등에 의해 이뤄지고[1,6] 분리 정제과정은 원심분리, 한외여과, 투석, 크로마토그래프, 동결건조 등에 의한다[1,7,8].

미역 포자엽 중의 후코이단은 분자량이 약 500,000 Da 이상의 고분자여서 그 자체로는 용해도와 체내 흡수율이 낮다. 후코이단이 약 50,000 Da 이하로 저분자화되면 체내에서 후코이단의 흡수율이 현저히 증가하고, 앞서 얘기한 약리 효과를 증대시킬 수 있다[9]. 후코이단의 저분자화 방법은 다당을 저분자화할 때 일반적으로 사용하는 산분해, 라디칼분해[9,10], 효소에 의한 분해[11] 등 여러 방법이 있다.

전해질 액상에서 전기를 가하면 전기에너지에 의해 화학반응이 일어나는데 이를 일반적으로 전기분해(electrolysis)라 한다. 그런데 전압을 계속 상승시키면 일반적인 전기분해 단계에서 볼 수 없는 현상으로, 양극 주변이 기화하고 불꽃이 발생하는 현상이 일어난다. 이런 현상을 접촉 글로우방전 전기분해(Contact Glow Discharge Electrolysis, CGDE)라 한다. 높은 전기 에너지에 의해 양극과 접한 전해질이 깨지면서 반응성이 강한 라디칼 등을 형성해 일종의 플라즈마 상태가 된다. 양극 근처의 플라즈마 반응 영역에서 아래 반응에 의해서[12] 생성된 라디칼에 의해 고분자가 저분자로 분해될 수 있다.



전기분해 효율이 좋은 CGDE를 이용해 Gao 등[13]은 염료의 저분자화 연구를 Tezuka 등[14]은 벤조익산 분해에 대한 연구를, Quanfang 등[15]은 2,4-dichlorophenol 분해에 대한 연구를 하였다. 그리고 후코이단의 전기분해를 NaCl과 HCl을 이용해 실험한 결과를 보고하였다[16]. 그러나 후코이단은 건강기능식품이나 약품의 원료로 이용되므로 강산이나 염분에 의한 처리를 하게 되면 이들을 제거하기 위한 정제 공정이 또 필요하므로 공정이 복잡해지는 문제점

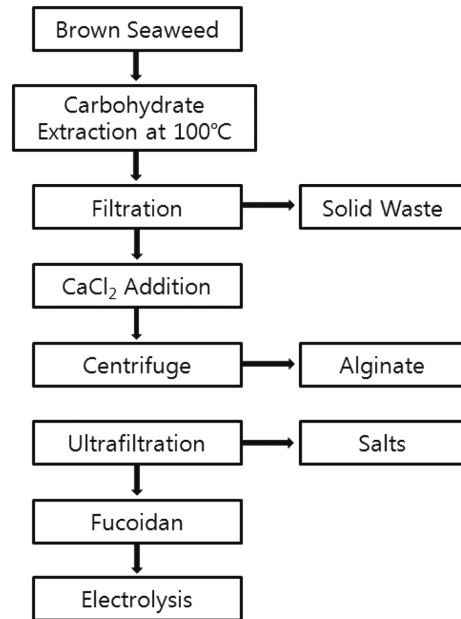


Fig. 2. Process flow diagram of fucoidan extraction and separation.

이 있다. 그래서 본 연구에서는 섭취해도 문제가 안 되는 구연산과 같은 유기산을 이용해 후코이단을 전기분해하여 저분자화하는 공정에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 후코이단 추출

완도산 미역 포자엽 25 g을 500 ml 증류수에 투입 후 100 °C에서 2시간 교반해 포자엽에서 다당을 추출하였다(Fig. 2). 여과과정을 거쳐 포자엽 고형물을 제거하고 남은 여과액에는 알긴산과 후코이단 등 다당이 혼합되어 있어서 알긴산을 먼저 분리·제거하였다. 알긴산만 선택적으로 제거하기 위해 여과액에 50 mM CaCl<sub>2</sub> 용액을 가해 겔화된 알긴산을 원심분리(Hanil, Mega 117R)로 제거하였다. 알긴산을 제거하고 남은 여과액을 한외여과장치(Pall, SLP-3053)에서 탈염 처리하고 이 용액을 후코이단 저분자화 시료로 사용하였다.

### 2-2. 전기분해

본 실험에서 사용한 전기분해장치는 일반적인 전기분해장치와 같이 두 전극과 전해질로 구성된 기본 구조로 되어 있다. 전해조는 폴리프로필렌 500 ml에 두 전극과 온도계를 고정시키고 발생가스가 유출될 수 있는 판이 꽂혀있는 실리콘마개로 구성하였다. 직경이 50 μm인 백금 선을 양극으로 하고 면적 10×30 mm 백금 망을 음극으로 사용하였다. 전해질은 구연산과 말산을 사용해 후코이단을 투입한 경우와 투입하지 않은 두 경우에 대해 실험하였고 마그네틱 바에 의해 교반하였다. 두 전극을 직류 전력공급기(Power supply, C.L.S.)에 연결하고 전압을 변화시키면서(10~300 V) 전류를 측정하였다.

### 2-3. 분석

후코이단의 분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatograph, Waters)로 측정하였다. 컬럼은 Phenomenex 13 biosep-sec-s 2000,3000

(300×7.80 mm)을 사용하였고, 유동상은 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ , 유속은 1.0 ml/min하고 검량곡선은 Pulluran으로부터 얻었다. CGDE 후 후코이단으로부터 분리된 유리 황산기(free sulfate) 함량 측정은 다음과 같다. 후코이단 시료에 12 wt%  $\text{BaCl}_2$  10g을 첨가한 후 항온조에서 반응시키면  $\text{BaSO}_4$  침전이 형성되는데 이 침전물을 여과하여 600 °C 전기로에서 4시간 동안 회화하고 무게를 측정해 유리 황산기 함량을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 구연산 용액에서 고전압 전기분해

고전압에서 발생하는 CGDE의 일반적인 거동을 검토하기 위해 후코이단을 넣지 않은 구연산 전해질 용액에서 전압변화에 따른 전류변화 등을 측정하였다(Fig. 3). 전압이 낮은 영역에서는 일반적인 전기분해와 같이 전압이 증가함에 따라 전류가 증가하는 거동을 보이다가 전압이 130 V 정도에 도달했을 때 백금전극에 불꽃이 발생하면서 전류가 감소하기 시작했다. Glow 방전이 시작되면서 전압이 증가하면 불꽃은 더 커지고 양극주변은 더 많은 기포와 불꽃에 의해 액체전해질이 전극에 접촉하는 것이 어렵게 되었다. 이 전압 부근에서는 전압이 증가할수록 기포와 불꽃이 커져 전극까지 이온 전달이 잘 안되는 즉 농도분극이 증가해 전류가 감소하는 현상이 나

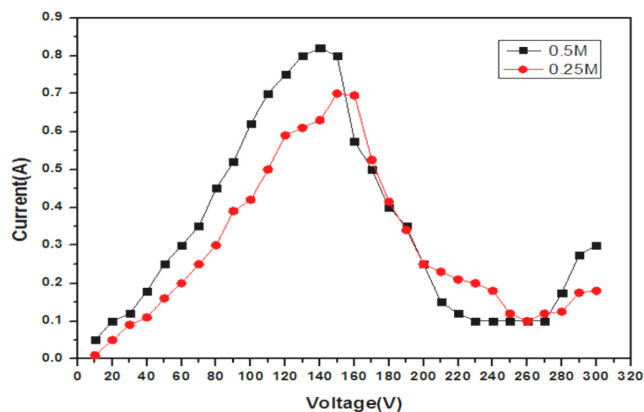


Fig. 3. Polarization curves of contact glow discharge electrolysis in citric acid electrolyte.

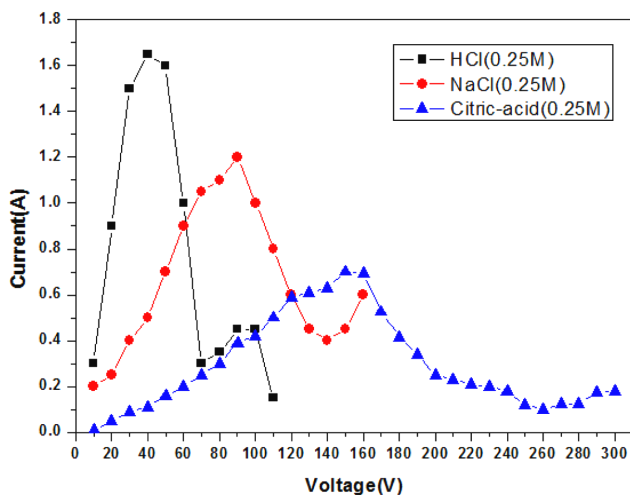


Fig. 4. Comparison of polarization curves using various electrolytes.

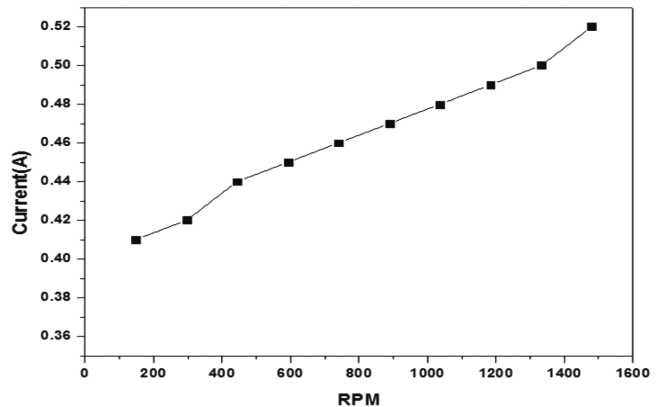


Fig. 5. The effect of agitation on current at constant voltage of 120 V in 0.5 M citric acid solution.

타난 것이다. 구연산 0.5 M의 경우에는 230 V에서 270 V까지는 전압 증가에도 전류변화가 없는 Kellogg region[12]이 나타나고, 280 V 이상에서는 다시 전압 증가에 따라 전류가 증가하는 완전 글로우 방전(full glow discharge) 영역을 보였다. 그리고 0.25 M과 0.5 M 전해질의 I-V 곡선을 비교하면 농도가 높으면 글로우 방전이 더 낮은 전압에서 시작되고 글로우 방전 시작점에서의 전류 값이 더 높음을 보이고 있다. 이것은 글로우 방전이 전압의 영향만 아니라 전해질 농도에도 영향을 받음을 보인 것이다.

전해질 종류별로 전류-전압 곡선을 Fig. 4에 나타냈다. 전해질의 이온전도도 차이에 의해 최대 전류와 글로우 방전 전압에 차이가 발생한 것으로 보인다. HCl과 NaCl을 비교하면 두 전해질의 음이온은 같지만 양이온이 다르기 때문에 양이온의 유동성(mobility)이 더 높은 HCl의 전체 이온전도도가 NaCl보다 더 높아서 HCl이 낮은 과전압에서도 높은 전류밀도를 갖고 그에 따라 글로우 방전 전압도 낮아진 것이다. 분자량이 크고 이온전도성이 제일 낮은 구연산 전해질이 최대 전류값이 제일 낮은 값을 갖고 글로우 방전도 제일 높은 전압에서 발생한 것이다.

Fig. 5는 CGDE의 물질 전달영향을 알아보기 위해 교반 속도를 변화시키면서 I-V를 측정한 것이다. 전해질은 구연산 0.5 M로 하고 상온에서 수행한 결과 교반 속도가 증가함에 따라 전류가 증가함을 보이고 있다. 전극 표면에 전해질이 접촉해 라디칼이나 이온 등 플라즈마 상태가 되는 데 교반에 의해 전극과 전해질의 접촉빈도를 증가시킨 결과라고 본다. 전기화학적으로 보면 CGDE 반응은 높은 전압에서 이뤄지므로 반응물이 전극에 접촉하자마자 반응이 완결되고, 그래서 물질전달 속도가 전체반응 속도를 좌우하는 율속 단계(reaction rate determining step)라고 할 수 있다. 결국 글로우 방전 이후에 같은 전압에서 교반 속도를 증가시키면 한계전류밀도(limiting current density)를 증가시키는 것이 된다. 그리고 같은 교반 속도에서 글로우 방전 시작점과 Kellogg region 사이의 전압에서는 전압을 증가시키면 물질 전달이 오히려 어려워져 전류가 감소한 현상을 보인 것이다. 즉 전압 증가에 의해 한계전류밀도가 감소한 특이한 현상이 나타난 것이다.

#### 3-2. CGDE에 의한 Fucoidan 저분자화

후코이단을 0.1 wt% 함유한 말산 0.25 M 수용액에 70 V 전압을 60 분간 가해 후코이단을 저분자화시킨 후 GPC 분석결과가 Fig. 6

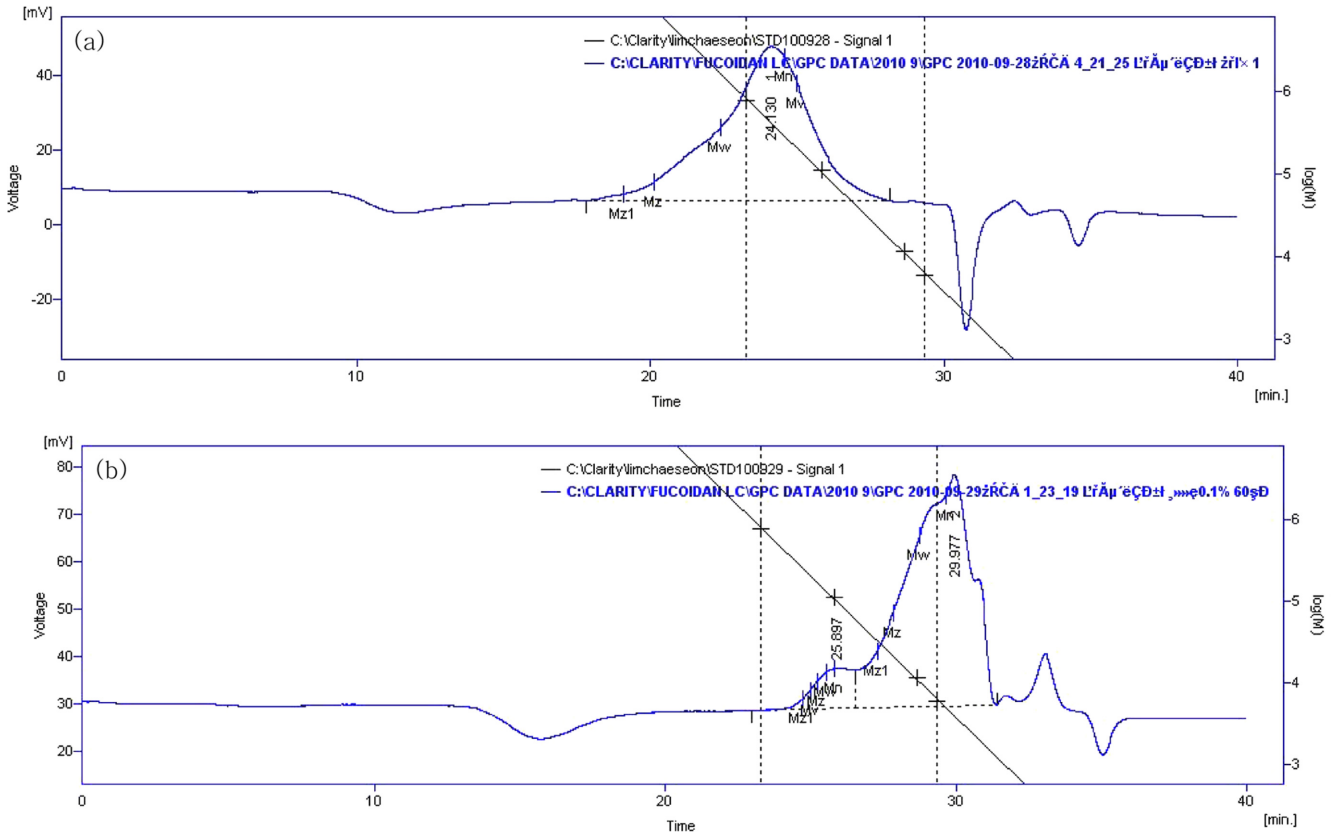


Fig. 6. GPC graph of fucoidan (a) before electrolysis (b) after electrolysis.

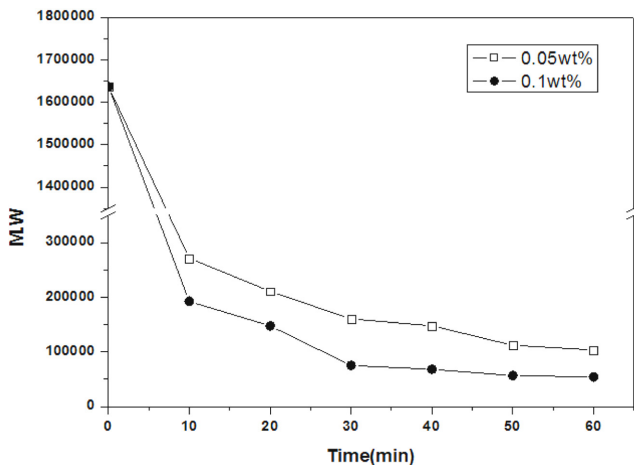


Fig. 7. Variation of Fucoidan M. W. with electrolysis time in citric acid solution at 70 V.

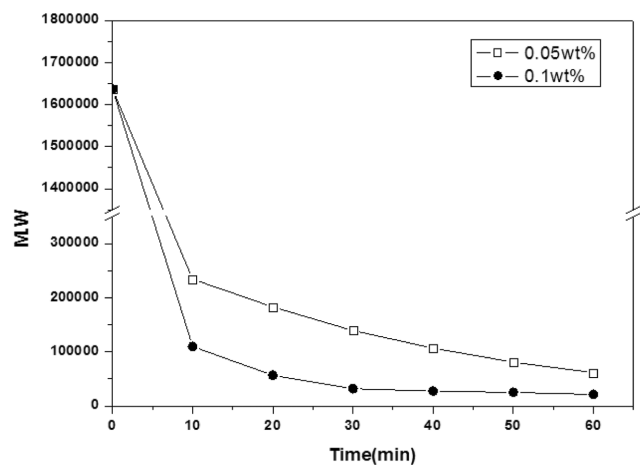


Fig. 8. Variation of Fucoidan M. W. with electrolysis time in malic acid solution at 70 V.

에 있다. 전기분해 전 중량평균분자량은 1,636,518이었는데 전기분해 후에는 21,118로 분자량이 약 1/77로 감소해 다른 저분자화 방법에 비해 효과적임을 보였다.

후코이단 수용액에 구연산과 말산의 농도를 0.05, 0.1 wt% 첨가한 후 70 V 전압을 가해 후코이단을 저분자화시킨 후 전기분해에 따른 분자량 변화를 측정된 결과를 Fig. 7,8에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 초기에는 분자량감소가 급격하다가 후반에는 감소속도가 완만한 경향을 보이고 있다. 이 분해 반응이 1차 반응(first-order reaction)이라면 다음 식 (1)을 따른다.

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (1)$$

여기서  $C_0$ 는 초기 농도를  $C_t$ 는 t 시간 후의 농도를 k는 속도상수를 나타낸다. 식 (1)에서 농도를 분자량으로 대치해 나타내면 식 (2)와 같다.

$$\ln(M_0/M_t) = kt \quad (2)$$

여기서  $M_0$ 는 초기 분자량을  $M_t$ 는 t 시간 후의 분자량을 나타낸다. 구연산 0.05wt% 전기분해 결과를 이 식에 적용해 Fig. 9에 도시하였는데 대략 직선을 나타내 전기분해에 의한 후코이단의 저분자화

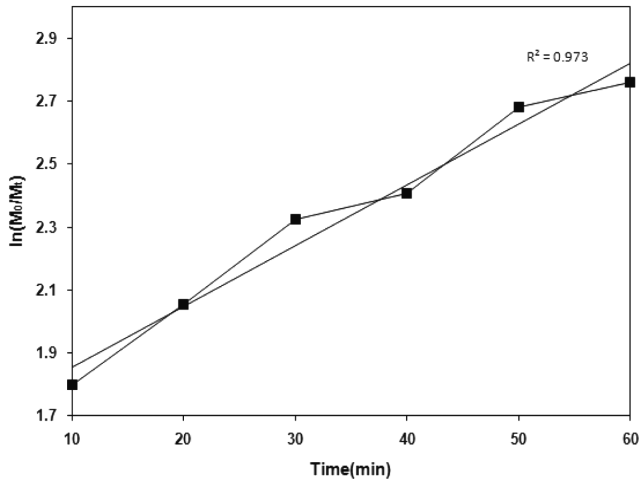


Fig. 9. Plot of regression analysis for the first-order reaction in 0.05 wt% citric-acid solution at 70 V.

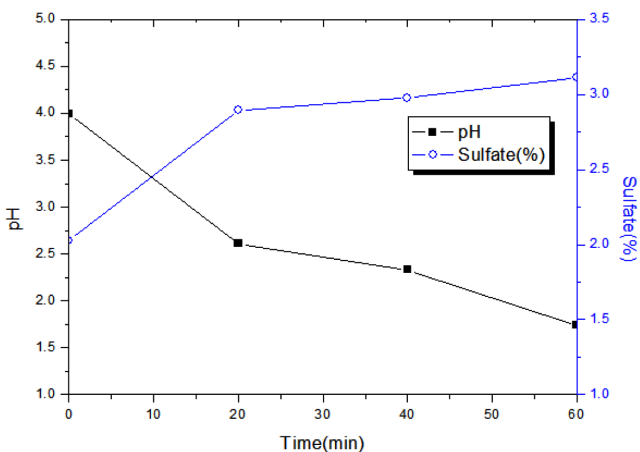


Fig. 10. Variation of pH and free sulfate content in fucoidan solution after CGDE using citric-acid at 70 V.

는 식 (2)에 맞음을 보여 1차 반응에 따른다고 할 수 있다. 지금까지 CGDE에 의한 여러 물질(염료, 벤조익산, 페놀)의 분해반응[13-15]은 모두 1차 반응 속도식을 따른다고 보고되었다. 즉 CGDE에 물질 분해 반응차수는 분해 또는 저분자화 되는 물질의 구조나 특성에 의하는 것보다 CGDE에 의해 발생하는 라디칼에 의한 것이라고 할 수 있다.

후코이단의 여러 기능을 발휘하는데 후코이단에 붙어 있는 황산기의 역할이 중요하다. 국내산 미역 포자엽에서 추출한 후코이단은 25 wt% 이상의 황산기를 함유하고 있는데 본 연구에서 사용한 후코이단의 황산기 함량은 28.0%였다. 후코이단 저분자화 공정에서 후코이단에 붙어 있는 황산기가 유리되어 후코이단 황산기 함량이 감소되었다. 그래서 전기분해 과정에서 황산기 함량 변화를 알기 위하여 유리황산기 함량을 측정하였다. Fig. 10에 보인 것처럼 전기분해과정에서 황산기가 후코이단으로부터 유리되고 그에 따라 pH가 감소하였다. 그러나 초기(20분)에 유리 황산기 함량이 약 0.9% 증가하고 이후 증가량은 미미함을 보였다. 이미 추출과 정제과정에서 유리황산기 함량이 약 2%였는데 전기분해에 의한 저분자화과정에서 1.0% 증가한 것은 다른 저분자화과정에 비해 황산기의 감소가 매우 작은 것이다. CGDE에 의해 발생한 라디칼은 Fucos에 붙은 황

산기를 공격하는 것보다 후코이단의 주 사슬을 끊어 분자량을 저분자화하면서도 후코이단의 황산기 함량 감소를 작게 해 후코이단의 효능을 그대로 유지할 수 있음을 보였다.

#### 4. 결 론

후코이단이 함유된 유기산 전해질에서 고전압 전기분해 실험한 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

전해질 농도가 높으면 Glow 방전이 더 낮은 전압에서 시작되고 글로우 방전 시작점에서의 전류 값이 더 높음을 보였다. Glow 방전이 시작되면 물질전달이 율속단계가 되어 교반 속도 증가에 의해 전류 값이 증가하였으며 이 전압 범위에서는 전압 증가에 의해 불꽃이 강해지면서 전류는 감소하였다.

후코이단의 CGDE에 의한 저분자화 속도는 1차 반응속도식을 따랐으며 말산 0.1 wt% 함유한 후코이단 수용액에서 60 분간 전기분해했을 때 분자량이 처음 값의 약 1/77인 21,118 Da로 감소하였다. 전기분해 후에 후코이단으로부터 유리된 황산기 함량이 다른 저분자화 방법보다 작아 전기분해 방법이 후코이단 저분자화 방법으로 효과적인 방법을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. Tatiana, N. Z., Nataliya, M. S., Irina, B. P., Vladimir, V. I., Andrey, S. S., Elena, V. S. and Lyudmila, A. E., "A New Procedure for the Separation of Water-soluble Polysaccharides from Brown Seaweeds," *Carbohydr. Res.*, **322**, 32-39(1999).
2. Fortun, A., Khalil, A., Gagne, D., Douziech, N., Kuntz, C. and Dupuis, G., "Monocytes Influence the Fate of T Cells Challenged with Oxidised Low Density Lipoproteins Towards Apoptosis or MHC-Restricted Proliferation," *Atherosclerosis*, **156**, 11-21(2001).
3. Collis, S., Fisher, A. M., Tapon-Breaudiere, J., Boisson, C., Durand, P. and Jozefonvicz, J., "Anticoagulant Properties of a Fucoidan Fraction," *Thrombosis. Res.*, **64**(2), 143-154(1991).
4. Mauray, S., Raucourt, E., Talbot, J., Jozefowicz, M. and Fischer, A., "Mechanism of Factor IXa Inhibition by Antithrombin in the Presence of Unfractionated and Low Molecular Weight Heparins and Fucoidan," *Biochimica et Biophysica Acta-Protein Structure and Molecular Enzymology*, **1387**(1-2), 184-194(1998).
5. Saito, A., Yoneda, M., Yokohama, S., Okada, M., Haneda, M. and Nakamura, K., "Fucoidan Prevents Concanavalin A-Induced Liver Injury Through Induction of Endogenous IL-10 in Mice," *Hepatol. Res.*, **35**(3), 190-198(2006).
6. Nora, M. A. P., Carlos, A. P., Elsa, B. D., Maria, L. F. and Carlos, A. S., "Fucoidans from the Brown Seaweed *Adenocystis Utricularis*: Extraction Methods, Antiviral Activity and Structural Studies," *Carbohydr. Res.*, **338**, 153-165(2003).
7. Kariya, Y., Mulloy, B., Imai, K., Tominaga, A., Kaneko, T., Asari, A., Suzuki, K., Masuda, H. and Kyogashima, M., "Isolation and Partial Characterization of Fucan Sulfates from the Body Wall of Sea Cucumber *Stichopus Japonicus* and Their Ability to Inhibit Osteoclastogenesis," *Carbohydr. Res.*, **339**, 1339-136(2004).
8. Lionel, C., Alain, F., Sylvia, C. and Jacqueline R., "Improvement Purification of Sulfated Oligofucan by Ion-exchange Dis-

- placement Centrifugal Partition Chromatography," *J. Chromatography A*, **869**, 353-361(2000).
9. Alain, N., Frederic, C., Catherine, B.-V., Patrick, D. and Jacqueline, J., "Anticoagulant Low Molecular Weight Fucans Produced by Radical Process and Ion Exchange Chromatography of High Molecular Weight Fucans Extracted from the Brown Seaweed *Ascophyllum Nodosum*," *Carbohydr. Res.*, **289**, 201-208 (1996).
  10. Lionel, C., Alain, F., Frederic, C., Nelly, K., Corinne, S., Anne-Marie, F. and Catherine, B., "Further Data on the Structure of Brown Seaweed Fucans: Relationships with Anticoagulant Activity," *Carbohydr. Res.*, **319**, 154-165(1999).
  11. Regis, D., Olivier, B., Jacqueline, J. and Nicole, G., "Degradation of Algal(*Ascophyllum nodosum*) Fucoidan by an Enzymatic Activity Contained in Digestive Glands of the Marine Mollusc *Pecten Maximus*," *Carbohydr. Res.*, **322**, 291-297(1999).
  12. Susanta, K. S., Rajeshwar, S. and Ashok, K. S., "A Study on the Origin of Nonfaradaic Behavior of Anodic Contact Glow Discharge Electrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(7), 2209-2213 (1998).
  13. Gao, J., Wang, X., Hu, Z., Deng, H., Hou, J., Lu, X. and Kang, J., "Plasma Degradation of Dyes in Water Contact Glow Discharge Electrolysis," *Water Res.*, **37**, 267-272(2003).
  14. Tezuka, M. and Iwasaki, M., "Liquid-phase Reaction Induced by Gaseous Plasma Decomposition of Benzoic Acids in Aqueous Solution," *Plasmas & Ions*, **1**, 23-26(1999).
  15. Lu, Q., Yu, J. and Gao, J., "Degradation of 2,4-dichlorophenol by Using Glow Discharge Electrolysis," *J. Hazardous Materials*, **B136**, 526-531(2006).
  16. Bae, J. S., Lee, J. S., Kim, Y. S., Sim, W. J., Lee, H., Chun, J. Y. and Park, K. P., "Depolymerization of Fucoidan by Contact Glow Discharge Electrolysis(CGDE)," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(5), 886-891(2008).