Bull. Korean Fish. Soc. 12(4), 225~234, 1979 韓水誌 12(4), 225~234, 1979

海藻蛋白質 抽出에 關한 硏究

4. 抽出蛋白質의 沈澱條件 및 營養的 評價

禹 順 姙*·柳 洪 秀**·李 康 鎬***

STUDIES ON THE EXTRACTION OF SEAWEED PROTEINS

4. Precipitation Conditions and Nutritional Evaluation of Isolated Seaweed proteins

Soon-Im WOO,* Hong-Soo RYU** and Kang-Ho LEE***

For the effective utilization of diverse and abundant resource of seaweeds in Korea as a food protein supplment, extraction conditions of water, salt, and alkali soluble proteins were investigated in previous work(Ryu and Lee, 1977: Lee *et al.*, 1977: Lee *et al.*, 1978).

The present study as a part of the serial work was thus aimed to find the conditions of isolation and purification of extracted proteins, and to evaluate the nutritional quality of the isolated seaweed proteins in terms of amino acid composition, chemical score, protein score, modified essential amino acid index(MEAAI), and *in vitro* digestibility presented as pepsin-pancreatin digest residue index (PPDRI).

As for the isolation of extracted proteins, TCA treatment was more effective for the proteins from *Rhodophyceae* and *Chlorophyceae* while the precipitation at isoelectric point was more desirable for *Phaeophyceae* protoins.

In amino acid composition, water soluble protein fraction was superior to the other fractions in *Porphyra suborbiculata* whereas both water and alkali soluble fractions seemed to bo more benefitial for *Enteromorpha linza* and *Ulva pertusa*; the extraction with alcohol-alkali mixed solvent for *Undaria pinnatifida* and *Sargassum fulvellum*.

Glutamic acid and aspartic acid content was particularly high in all protein fractions examined. The total amino acid content of *Porphyra suborbiculata* and *Enteromorpha linza* was almost equivalent to that of dried whole egg although the essential amino acid content was lower.

A comparative analysis was made on the inedexes between raw seaweed powder and isolated protein. Chemical score of *Porphyra suborbiculata* and *Ulva pertusa* was approximately 35 and 56 in cases of raw powder and isolated protein respectively while only 10 to 16 for raw powder of *Undaria pinnatifida* and *Sargassum fulvellum* and 30 to 35 for their isolated proteins. Protein score of all isolated

* 서울女子大學 家政學科, Seoul Women's University
** 群山水産專門大學, Gunsan Fisheries Junior College
*** 釜山水産大學, National Fisheries University of Busan

proteins was in the range of 63 to 73 which indicates that isolated protoin would be more valuable than the form of raw seaweed powder.

Digestibility by means of PPDRI was found to be extremely low in case of raw powder but it could be doubled in case of isolated protein yielding 67 to 70 for *Porphyra suborbiculata* and *Ulva pertusa*.

緒 言

食用 海藻類 資源이 豊富한 우리나라는 食生活에서 海藻類가 차지하는 比重이 크므로 이에 關한 食糧營養學的인 檢討가 要請되고 있다. 本 硏究者들은 海藻類의 蛋白質 資源으로써의 效率的인 利用을 爲하여 海藻蛋白質 抽出에 關한 硏究의 一環으로 水溶性 알칼리 및 알코올 可溶性 海藻蛋白質의 아미노酸 組成을 檢討하여 이의 食品化學的인 意義를 究明하고자 하였으며, 酵素를 利用한 消化率을 測定하여 이의 營養的인 面도 아울러 檢討하였다.

海藻의 水溶性 蛋白質의 아미노酸 組成에 關해서는 金(1974)이 구멍갈파래와 개만의 水溶性 蛋白質의 抽出과 分離된 粗蛋白質의 아미노酸 組成에 關한 硏究가 있을 뿐이며, 알코올 可溶性 蛋白質의 아미노酸 組成에 對하여는, 權과 李(1960), 大石等(1961)이 미역 및 다시마의 알콜 可溶性 蛋白質의 아미노態窒素分析과 아미노酸 組成에 對한 報告가 있으며, 高木 等(1967)의 구멍갈파래를 비롯한 7種 海藻의 ethanol 抽出物에 對한 아미노酸 組成에 關한 硏究가 있을 程度이다. 그러나 海藻 原藻의 아미노酸 分析과 粉末 海藻의 食用化를 爲한 硏究는 活發하여, 우리나라에서는 Lee et al. (1960), Lee et al. (1961;1962) 및 李(1965)의 綠藻類와 褐藻類의 아미노酸 分析과 劉等(1975)과 文(1975)의 海藻類의 아미노酸 組成과 食用粉末化에 關한 硏究가 있으며, 姜(1976)이 動物實驗에 依한 海藻의 消化率에 關한 硏究 等이 있다.

그러나 이들은 海藻蛋白質의 效率的인 利用을 爲한 抽出에 對하여는 硏究되지 않았고 다만 原藻 및 가세 原藻의 아미노酸 分析 結果를 토대로 營養的인 評價를 試圖하였거나, 粉末海藻를 쥐의 食餌에 添加하여 쥐의 生長率로 消化率을 測定하고 있을 따름이다. 海藻蛋白質의 效率的인 利用을 爲하여서는 效果的인 蛋白質의 抽出이 先行되어야 함으로, 지금까지 本 硏究者들이 發表한 (柳와 李, 1977; '李등, 1977; 李 等, 1978) 最適 抽出條件에 關한 結果를 토대로 大量의 食用 海藻 蛋白質을 抽出 精製하여 이의 아미노酸 組成을 檢討하였고 抽出 蛋白質의 精製條件을 검토하였다. 또한 最適 溶媒로 抽出精製된 蛋白質의 아미노酸을 다시 分析하여 chemical score, protein score 및 MEAAI (modified essential amino acid index)를 計算하여 海藻蛋白質의 質的인 評價를 試圖하였으며 酵素(pepsine 및 pancreatin) 實驗을 통하여 이의 *in vitro* digestivility를 測定하였다.

材料 및 方法

1. 試 料

試料는 1978年 12月 11日에서 17日 사이에 慶南 梁山郡 日光面 七岩里 앞바다에서 採取하여 精選 水洗 後 10時間 日乾하여 大型 polyethylene 주머니에 密封包裝한 다음 desiccator에 保管 貯藏하면서 使用하였다.

2. 實驗方法

1) 水溶性 蛋白質의 抽出

前報(柳와 李, 1977)에서 얻은 最適 抽出條件으로 日乾 試料 20g을 使用하여 抽出하였다.

2) 알콜可溶性 蛋白質 및 NaOH可溶性 蛋白質의 抽出

前報(李, 等 1977, 李 等, 1978)에서 얻은 最適 抽出條件에서 1)과 同一하게 抽出하였다.

3) 抽出蛋白質의 沈殿處理 및 精製 蛋白質

抽出液 2.5*l*를 다음과 같은 方法으로 沈澱시켜 精製하였다.

① TCA處理

抽出液 500*ml*에 30% TCA 溶液 170*ml*를 加하여 攪拌한 뒤 常溫에서 2時間 放置하여 얻은 沈澱物의 總窒素量을 定量하여 試料의 總窒素量의 百分率로 表示하였고, 大量 生成된 沈澱을 遠心分離(3000rpm 15min)한 뒤 色素 및 殘餘TCA를 除去하기 爲하여 acetone-methanol-ethylether (1 : 1 : 2, v/v) 溶液 100*ml*를 加하여 4°C에서 24時間 處理하고, glass filter (3G-4)로써 減壓濾過하면서 充分한 acetone

을 使用하여 洗淨한 뒤 常溫에서 acetone을 증발시켜 粉末化하였으며, 이를 共栓試驗管에 넣어 密封하여 desiccator에서 保管하면서 全窒素, 아미노態窒素, 아미노酸 分析用 및 酵素實驗用으로 使用했다

② Methanol處理

抽出液 500*ml*에 95% methanol 1*l*를 加하여 30分間 放置하여 얻은 沈澱의 總窒素를 測定하여 試料의 總窒素量에 對한 百分率로 表示하였고, 大量 生成된 沈澱을 ①과 같이 精製하여 아미노態 窒素 및 總窒素定量用으로 하였다.

③ 加熱處理

抽出液 500*ml*를 1時間 끓인 後 冷却하여 沈澱物의 總窒素를 定量하였고 ①과 같이 精製하여 이의 總窒素量을 測定하여 乾燥重量 百分率로 表示하였다.

④ 等電点調節法에 依한 處理

抽出液 500*ml*를 磁氣攪拌器 위에서 攪拌하면서 0.1N 鹽酸을 加하여 各 試料의 等電点(pH3~5. 前報參照)으로 pH를 調節하여 蛋白質을 沈澱시켰으며 沈澱發生이 如意하지 못할 경우에는 80°C에서 10分間 加熱하여 沈澱을 大量 發生시켜 이의 總窒素를 定量하여 試料의 總窒量에 對한 百分率로 表示하였고, ①과 같이 精製하여 總窒素, 아미노態窒素, 아미노酸 分析 및 酵素實驗用으로 使用하였다.

⑤ Barnstein方法

抽出液 500*ml*를 沸騰水槽에서 10分間 加熱한 뒤 60% 黃酸銅 溶液 250*ml*를 加하여 攪拌하고 12.5% 水酸化나트륨 250*ml*를 加하여 30分間 放置시킨 뒤 生成된 淡青色 沈澱을 증류수로 充分히 洗淨하여 總窒素를 測定하였다.

4) 總窒素 및 아미노態 窒素

總窒素는 microkjeldahl法으로, 아미노態 窒素는 Spies와 Chamber (1951)의 銅鹽法으로 定量하였다.

5) 아미노酸의 分析 및 tryptophan의 定量

試料 50*mg*을 酸加水分解法으로 分解하여 HITACHI KLA-5 아미노酸 自動分析計로 아미노酸을 分析하였으며 tryptophan은 Spies와 Chamber (1948)의 DMAB(para-dimethylaminobenzaldehyde)法으로 定量하였다.

6) PPDRI(pepsin pancreatin digest residue index)算定을 爲한 아미노酸 分析

Akeson (1964)等의 方法으로 Fig. 1과 같은 方法으로 實驗하여 PPDRI를 算定하였다.

50*mg* of protern in Erlenmyer flask
- Add 4*mg* of pepsin
- Add 5*ml* of merthiolate soln. (5*mg*/25*ml*)
- Add 15ml of O.1 N HCl

Incubate at 37°C for 6hrs.

Neutralize with 10*ml* of 0.2N NaOH
- Add 15*ml* of phosphate buffer, pH 8.0
- Add 4.5*mg* of pancreatin

Incubate at 37°C for 24hrs.

Take 20*ml* of digested mixture
- Add 50*ml* of 1% picric acid

Centrifuge at 3,000rpm for 30min.

Take 50*ml* of supernatant

Dowex 2x8 Cl form resin column (2x3*cm*)

Rinse 3 times with 5*ml* of 0.02N HCl

Evaporate effluent to dryness with vacuum evaporater at 30°C for 2hrs.

Make up to 10*ml* with citrate buffer pH 2.2

Analysis of amino acid

Fig. 1. Preparation procedure for enzyme nydrolysis of seaweed proteins with pepsin and pancreatin.

結果 및 考察

1. 蛋白質의 沈澱 및 精製效果

抽出蛋白質을 各 方法으로 沈殿시킨 蛋白質의 總窒素量을 抽出液의 總窒素量에 對한 百分率로 表示한結果는 Table 1과 같으며, 精製된 蛋白質의 總窒素含量은 Table 2에 表示하였다. Table 1에서 보듯이 全試料에서 Barnstein方法으로 處理한 것이 沈澱效果가 가장 좋았고, methanol 處理法이 그 다음이었으며, 紅藻類와 綠藻類에서는 TCA處理法, pH調節法, 加熱處理法 順이었다. 그러나 褐藻類에서 pH調節法이 TCA處理法보다 沈澱效果가 좋았다. Barnstein方法에 依한 沈澱效果가 좋은 것은 保井(1969)等의 報告와 같이 非蛋白態 窒素가 같이 沈澱된 結果라 생각되며, 이를 精製하기 위해서는 Cu^{2+} 이온을 除去하는 等의 어려움이 수반되므로 海藻의 純蛋白質 定量과 精製에는 이方法은 지양되어야 할 줄 안다. 한편 methanol 處理法의 效果는 全試料에서 Barnstein方法 다음으로 좋았으나, 大量의 methanol이 消費되는 點과 精製蛋白質의 總窒

Table 1. Precipitation of water soluble proteins (precipitated N/extracted N. x100)

Sample	TCA treatment	Methanol treatment	Heat treatment	Barnstein method	pH control
Porphyra suborbiculata	52.34	51.81	47.82	83.00	46.25
Codium fragille	42.20	48.08	29.38	84.52	55.34
Enteromorpha linza	59.20	77.17	34.77	92.97	40.32
Ulva pertusa	42.04	45.44	32.28	77.18	37.15
Hizikia fusiforme	48.46	72.04	43.25	82.64	56.41
Undaria pinnatifida	73.20	78.86	46.24	92.23	63.20
Sargassum fulvellum	63.14	72.44	34.59	90.50	63.54
Sargassum kjellmanianum	52.88	72.35	56.78	93.34	59.88

Table 2. Nitrogen content of water soulble proteins isolated by various precipitants (*mg%* dry basis)

Sample	TCA treatment	Methanol treatment	Heat treatment	pH control
Porphyra suborbiculata	9059.48	4986.57	9017.15	7301.55
Enteromorpha linza	10678.78	6393.02	9113.15	9018.12
Ulva pertusa	11279.84	7016.12	10118.84	7056.71
Undaria pinnatifida	2088.65	3011.12	2267.22	7402.25
Sargassum fulvellum	1596.60	2259.72	2249.12	7270.41
Sargassum kjellmanianum	1543.87	2790.65	1877.00	6886.75

素量은 褐藻類를 除外하고는 TCA處理法보다는 떨어지고 있는 관계로 이 方法도 海藻類의 蛋白質 精製에는 不適合한 方法으로 判斷된다. 加熱處理法에 依한 沈殿性은 가장 좋지 못하다, Table 2에서 보듯이 이를 精製한 경우에는 상당한 窒素含量을 보여 이 方法으로 純蛋白質을 精製한 경우에는 그 沈殿性이 떨어지더라도 褐藻類를 除外하고는 窒素含量이 높아 多少 有利한 方法이라 생각된다. TCA處理는 褐藻類를 除外하고는 Barnstein方法 다음으로 沈殿性이 좋고 이의 總窒素量도 Table 2에서 보듯이 다른 處理方法보다 越等하게 우수한 結果를 보이고 있어 殘存하는 TCA를 ethylether로 充分히 除去시킨다면, 紅藻類 및 綠藻類의 蛋白質 精製 方法으로 적합하다고 생각된다. 그리고 等電点을 利用한 海藻蛋白質의 沈殿 및 精製效果는 褐藻類에서 特히 좋아 Table 2에서 보듯이 이 方法으로 沈殿 精製된 蛋白質의 總窒素含量은 다른 方法보다 約 3.5倍의 높은 結果를 보이고 있어 Hang(1970)等, Lawhon(1971)等, Betschart(1973) 等, Miller(1975)等 및 Hood (1975)等의 葉蛋白質 精製方法과 같이 0.1N鹽酸을 利用한 pH調節法이 褐藻類에서는 가장 效果的인 方法이라고 判斷된다.

2. 抽出蛋白質의 아미노酸 組成

1) 各種 溶媒로 抽出한 蛋白質의 아미노酸 組成

水溶性, NaOH可溶性 및 알콜可溶性 蛋白質의 아미노酸 組成을 Table 3,4에 表示하였다. 이 結果에 依하면 紅藻類인 둥근돌김의 경우는 非必須아미노酸인 glutamic acid, alanine 및 aspartic acid의 含量이 全溶媒에 걸쳐서 含量이 높았으며, 必須아미노酸인 leucine, valine 및 lysine의 含量이 비교적 높았으며, 알콜可溶性 蛋白質을 除外하고는 cysteine이 약간 定量되고 있었다. 그리고 總窒素에 對한 아미노態窒素의 回收率은 水溶性 蛋白質이 가장 우수하였다. 따라서 둥근돌김의 抽出蛋白質은 아미노酸 組成과 回收率 等으로 考察해 볼 때 水溶性 抽出蛋白質이 가장 우수하다고 判斷되었다. 綠藻類인 구멍갈파래와 잎파래 抽出蛋白質의 非必須아미노酸 組成은 둥근돌김과 유사하였고, 必須아미노산인 lysine과 leucine의 含量이 구멍갈파래보다 잎파래가 높은 反面 일반적인 葉蛋白質의 制限아미노酸으로 알려진 cysteine의 含量은 구멍갈파래가 높았다. 이상과 같

Table 3. Amino acid composition of extractable protein (g/16g N.)

	Porphyra Suborbiculata			*Enteromorpha linza*			*Ulva pertusa*		
	Water	NaOH	Alcohol	Water	NaOH	Alcohol	Water	NaOH	Alcohol
Lys	5.50	5.78	4.48	6.25	6.38	6.48	5.63	5.69	4.94
His	1.28	1.25	0.72	2.05	2.05	2.16	2.43	2.36	1.92
Arg	6.72	6.52	5.14	6.06	5.42	6.06	6.40	6.17	5.19
Asp	9.69	10.55	11.04	10.88	9.15	10.07	11.86	10.65	9.41
Thr	6.09	5.14	6.98	5.21	5.08	5.49	6.92	5.55	5.30
Ser	5.56	4.83	4.68	4.38	4.51	4.96	5.81	4.75	4.76
Glu	12.19	10.74	9.70	13.47	14.28	14.50	13.65	12.21	12.82
Pro	4.59	3.70	5.23	4.18	3.92	4.25	4.63	4.38	3.98
Gly	8.40	6.55	7.73	6.39	6.17	7.32	7.53	6.04	6.30
Ala	9.80	7.78	9.54	7.43	7.39	8.50	7.52	7.49	7.07
Cys	1.49	0.61	—	0.94	1.27	—	1.08	1.45	0.54
Val	6.75	6.34	6.59	5.72	5.36	6.38	6.59	5.82	5.21
Met	2.09	1.79	0.67	2.33	1.99	1.65	1.09	2.09	1.65
Ileu	4.38	3.90	4.28	2.94	3.81	4.86	4.69	4.17	3.92
Leu	8.00	7.05	9.48	8.17	7.12	9.03	7.56	7.14	6.79
Tyr	3.49	2.93	2.41	2.84	2.99	2.84	3.65	2.33	3.11
Phe	4.18	3.58	4.16	5.38	4.76	5.96	5.57	4.96	4.67
NH_3	3.04	2.58	3.10	3.86	3.02	3.80	3.80	3.88	3.11
Amino N. (%)	7.3	8.0	2.4	9.2	7.8	7.0	8.9	8.3	8.0
Total N. (%)	9.0	10.2	3.0	10.7	9.9	9.4	11.3	10.2	12.0
A/T (%)	81.1	78.4	80.0	86.0	78.8	77.2	78.8	81.4	66.7

* A: amino nitrogen, T: total nitrogen

Table 4. Amino acid composition of extractable protein (g/16g N.)

	S. fulvellum			*S. kjellmanianum*			*U. pinnatifida*		
	Water	NaOH	Alcohol	Water	NaOH	Alcohol	Water	NaOH	Alcohol
Lys	4.36	3.58	5.12	5.51	5.55	5.77	4.75	4.69	6.11
His	1.34	0.96	1.21	1.77	1.87	1.74	1.48	1.85	1.55
Arg	4.18	3.14	4.91	5.36	5.26	5.68	3.91	4.95	6.18
Asp	11.28	7.84	10.45	13.81	12.22	10.12	10.13	11.62	12.75
Thr	5.03	4.34	5.95	4.90	5.41	5.01	4.03	4.96	6.64
Ser	4.74	4.12	5.48	4.79	5.18	4.72	4.12	4.43	5.29
Glu	12.90	10.96	14.96	14.55	19.42	15.81	11.47	12.94	14.41
Pro	3.37	3.02	4.27	5.28	4.28	3.99	3.49	4.50	4.52
Gly	4.86	4.24	6.11	5.13	5.48	5.10	4.86	5.83	5.93
Ala	5.79	4.70	6.69	6.36	6.74	6.47	5.30	6.96	7.03
Cys	—	—	0.94	—	—	0.34	—	—	0.74
Val	4.66	4.04	5.79	4.58	5.01	4.88	4.03	4.56	5.28
Met	1.64	2.46	2.43	1.69	1.44	2.12	1.72	1.77	2.68
Ile	3.80	3.38	4.53	3.90	4.49	4.17	3.40	3.88	4.40
Leu	8.00	6.68	7.76	9.28	10.49	7.14	7.81	8.98	10.33
Tyr	2.75	2.62	3.83	2.51	2.40	3.00	1.98	0.70	3.43
Phe	4.46	4.06	5.51	4.72	5.09	4.82	4.35	4.69	5.33
NH_3	4.79	3.63	5.10	2.96	3.78	2.92	6.24	5.63	3.01
Amino N. (%)	1.1	1.0	5.2	2.4	1.4	5.4	1.3	0.9	5.5
Total N. (%)	1.6	1.4	8.9	3.1	1.7	6.7	2.1	1.1	7.9
A/T(%)	68.9	71.4	58.4	77.4	82.4	80.1	61.9	81.8	69.6

* A: amino nitrogen, T: total nitrogen

은 結果는 Betschart (1975)가 보고한 safflower의 各溶媒 別 抽出蛋白質의 아미노酸 組成은 成分 分布面에서는 別 差異가 없으나 必須아미노酸인 leucine의 含量이 水溶性에서 가장 높다는 結果와 잘 一致되고 있으며, 高木(1967)等의 잎파래 및 구멍갈파래의 알콜抽出物 아미노酸 分析 結果와도 잘 一致되고 있다. 또한 必須아미노酸 含量과 回收率을 검토하여 볼 때 綠藻類의 抽出蛋白質은 알칼리 또는 물로 抽出함이 유리하다고 생각된다.

褐藻類의 경우는 glutamic acid, aspartic acid의 含量이 높았으며 leucine의 含量이 다른 藻類보다 높은 反面 lysine의 含量은 알콜可溶性 蛋白質을 除外하고는 다른 藻類보다 낮은 것이 特色이었다. 또한 必須아미노酸인 histidine의 含量이 낮았고, cysteine은 알콜可溶性을 除外하고 전혀 검출되지 않았다. 褐藻類 中에서도 미역의 경우는 lysine을 비롯한 必須아미노酸의 含量이 높고 아미노態 窒素및 回收率도 높아 다른 褐藻類보다 우수한 蛋白質이 含有되어 있음이 확인되었고 센만모자반이 모자반보다 必須아미노酸 含量이 높은 것을 알았다. 이상과 같은 결과를 綜合하여 볼 때 褐藻類의 蛋白質 抽出은 알콜과 알칼리 混合溶媒를 使用하여야 良質의 蛋白質抽出이 可能하다고 생각되었다.

2) 最適溶媒로 抽出한 精製蛋白質의 아미노酸 組成

둥근돌김과 구멍갈파래에 最適溶媒로 判斷되었던 증류수(pH7.7)을 加하여 抽出한 蛋白質을 TCA로 沈澱시켜 精製하고 미역과 모자반에는 20% ethanol /0.025M NaOH 용액을 加하여 抽出한 蛋白質을 等電点을 利用한 沈澱法으로 精製하여 아미노酸 分析을 한 結果를 Table 5에 表示하였으며 이들의 아미노酸 組成을 比較하기 爲하여 眞空凍結乾燥시킨 달걀의 아미노酸 組成도 아울러 表示하였다. Table 5의 結果는 Table 3, 4의 各 試料 別 最適溶媒使用 時의 아미노酸과 類似하였으나, 둥근돌김 精製蛋白質은 lysine, histidine및 cysteine含量이 全卵에 比하여 60%程度에 이르고 있었으며 lysine의 含量은 海藻抽出蛋白質 中 가장 含量이 높았으며, 이의 아미노酸總量은 全卵의 77.6%에 달하였다. 한편 어린 때 食用으로 利用되는 구멍갈파래는 그 資源도 풍부하고 粗蛋白質 含量도 높기(金, 1974; 大石等, 1961; Ogino, 1950 等) 때문에 營養的으로 利用한 價値가 높다고 강조되어 왔으나, Table 5에서 보듯이 그 精製蛋白質의 아미노酸 組成은 다른 蛋白質과 別差가 없다고 보겠으나, threonine과 histidine의 含量이 가장 높았고, lysine의 含量은 가장 적었으며 必須아미노酸의 總量은 全卵의 80% 程度였다. 미역과 모자반의 아미노酸 組成은 서로 類似하였으나, lysine histidine및 methionin은 미역이 높은 反面에 cysteine과 tryptophan含量은 모자반이 높았으며 全

Table 5. Amino acid composition of purified proteins (*g*/16*g* N.)

	Dried whole egg	*Porphyra suborbiculata*	*Ulva Pertusa*	*Undaria pinnatifida*	*Sargassum fulvellum*
Lys	8.12	4.93	4.16	4.90	4.36
His	3.10	1.73	1.98	1.74	1.09
Arg	8.53	6.61	4.89	3.96	4.18
Asp	10.30	11.79	11.03	10.94	9.92
Thr	5.72	4.65	8.04	4.06	4.13
Ser	7.58	4.38	4.14	3.71	4.13
Glu	15.49	12.54	14.64	12.22	14.23
Pro	5.05	4.16	4.80	3.09	4.07
Gly	4.11	5.47	3.32	2.36	3.33
Ala	6.37	7.64	4.97	3.42	3.53
Cys	3.08	1.58	0.92	0.76	0.96
Val	6.33	5.66	4.61	3.03	2.97
Met	3.77	2.50	2.86	2.37	2.01
Ile	5.72	4.80	5.42	3.45	2.86
Leu	8.80	8.53	7.84	6.95	6.33
Tyr	5.09	2.15	3.91	2.66	1.81
Phe	7.06	5.31	6.34	4.08	3.05
Trp	1.78	2.02	1.56	0.67	0.99

体的인 必須아미노酸 樣狀은 다른 海藻에 比해 質的으로 떨어지고 있었으며, 褐藻類 精製蛋白質의 利用에는 共存하는 多糖類의 影響으로 인하여 精製上의 어려운 問題가 뒤따르기 때문에 앞으로 더 硏究해야 할 課題라 생각된다.

3) 海藻 原藻粉末 및 精製蛋白質의 置換價

Table 5의 아미노酸 分析 結果를 토대로 試料의 chemical score, protein score 및 MEAAI를 計算하기 爲하여 蛋白質을 抽出하지 않은 海藻 原藻粉末의 必須아미노酸 分析 結果를 아울러 Table 6에 表示하

Table 6. Essential amino acid composition of raw seaweed powder and isolated proteins (g/16g N.)

	Dried whole egg	*Porphyra suborbiculata*		*Ulva pertusa*		*Undaria pinnatifida*		*Sargassum fulvellum*	
		R.P.	I.P.	R.P.	I.P.	R.P.	I.P.	R.P.	I.P.
His	3.10	1.21	1.73	1.14	1.98	1.05	1.74	0.75	1.09
Lys	8.12	4.43	4.93	3.18	4.16	4.41	4.90	4.05	4.36
Met	3.77	1.63	2.50	2.10	2.86	1.16	2.37	1.80	2.01
Cys	3.08	0.75	1.58	0.36	0.92	—	0.72	—	0.96
Met+Cys	6.85	2.38	4.08	2.46	3.78	1.16	3.09	1.80	2.97
Phe	7.06	3.53	5.31	3.15	6.34	3.48	4.08	2.44	3.05
Tyr	5.09	2.74	4.15	2.16	3.91	1.95	2.66	1.41	1.81
Phe+Tyr	12.15	6.27	9.46	5.31	10.25	5.43	6.74	3.86	4.86
Leu	8.80	7.73	8.53	5.01	7.84	6.03	6.95	5.22	6.33
Ileu	5.72	3.18	4.80	2.67	5.42	2.97	3.45	2.70	2.86
Val	6.33	4.92	5.66	3.78	4.61	3.63	3.03	2.04	2.97
Thr	5.72	5.17	4.65	3.90	8.04	3.69	4.06	3.33	4.13
Trp	1.78	1.68	2.02	0.75	1.56	0.57	0.67	0.18	0.99
Total	77.57	45.62	59.40	35.97	61.67	35.53	42.74	29.59	37.43

* I.P.: isolated protein; R.P. : raw powder

였으며, 計算 結果는 Table 8에 表示하였다. 이 結果에 依하면 粉末 둥근돌김의 경우 chemical score는 34.74로써 Block와 Mitchel(1946)이 보고한 大豆粉 49, 小麥粉 28인 結果와 比較할때 이의 중간치에 해당하는 chemical score를 가지고 있었으나, 精製蛋白質은 55.81로 이보다 훨씬 우수한 結果를 보이고 있었다. 구멍갈파래는 粉末이 35.91, 精製蛋白質은 55.18로 둥근돌김과 비슷하였고, 미역과 모자반 粉末 試料는 16.93 및 10.11로 가장 낮은 chemical score를 보이고 있는 反面에 精製蛋白質은 34.59 및 29.34를 나타내었다. 한편 protein score는 粉末둥근돌김의 경우 66.48로써 lactalbumin (Block and Mitchell, 1946) 보다 높았고 精製蛋白質은 72.93으로써 日本食品아미노酸 組成表(小原 等, 1969)에 나타나 있는 김의 protein score (59)와 比較할 때 월등하게 높은 數値를 보이고 있어 文(1975)이 指摘한 바와 같이 우리나라産 김의 protein score가 훨씬 좋음을 보여주고 있었다. 또 구멍갈파래인 경우에는 粉末試料에서 40.35 로서고 精製蛋白質에서 69.30으로 粉末試料는 그다지 높지 않으나 精製蛋白質에서 急上昇하는 点으로 보아 구멍갈파래 精製蛋白質의 우수함이 立證되었다고 생각된다. 粉末미역의 protein score는 36.97이었으나 精製한 경우에는 65.43으로 上昇하는 경향을 보였고, 모자반도 미역과 비슷하여 粉末試料의 protein score는 25.56으로 가장 낮은 結果를 보이고 있었다.

4. 精製蛋白質의 PPDRI

Akeson등(1964)이 提意한 pepsin pancreatin digest residue index(PPDRI)를 計算하기 爲하여 酵素分解시킨試料의 아미노酸 分析 結果를 Table 7에 表示하였고, 計算 結果는 Table 8에 表示하였다. 이 結果에 依하면 粉末둥근돌김의 경우 41.95로써 및 Akeson등(1964)이 보고한 小麥粉의 PPDRI와 비슷한 結果를 얻었으며, 姜(1976)이 효소를 利用한 粉末김의 蛋白質 消化率이 42.20±1.74와 一致하는 경향을 보이고 있었다. 또한 구멍갈파래의 粉末試料는 31.53, 미역은 24.96, 모자반은 26.38로써 姜

Table 7. Hydrolysis of raw seaweed powder and isolated proteins *in vitro* by pepsin-pancreatin digestion.

	Dried whole egg	*Porphyra suborbiculata*		*Ulva pertusa*		*Undaria pinnatifida*		*Sargassum fulvellum*	
		R. P.	I. P.	R. P.	I. P.	R. P.	I. P.	R. P.	I. P.
Lys	1.47	0.65	0.12	0.31	0.60	0.15	0.77	0.77	0.76
His	0.70	0.11	0.04	0.07	0.16	0.03	0.42	0.14	0.17
Arg	2.56	1.20	0.22	0.46	2.09	0.02	0.37	0.83	0.45
Asp	0.15	0.43	0.14	0.07	0.14	0.12	0.45	0.20	0.68
Thr	0.58	0.31	0.11	0.14	0.11	0.08	0.29	0.23	0.37
Ser	0.51	0.29	0.19	0.13	0.15	0.10	0.40	0.12	0.62
Glu	0.51	0.29	0.19	0.13	0.15	0.10	0.40	0.12	0.62
Pro	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gly	0.09	0.10	0.07	0.07	0.08	0.05	0.23	0.06	0.45
Ala	0.46	0.76	0.14	0.21	0.18	0.34	0.67	0.34	0.94
Cys	—	—	0.10	—	0.10	—	—	—	—
Val	0.61	0.31	0.12	0.18	0.04	0.07	0.28	0.21	0.30
Met	1.08	0.26	0.18	0.11	0.32	0.06	0.44	0.10	0.21
Ile	0.77	0.37	0.12	0.18	0.88	0.09	0.30	0.20	0.46
Leu	5.02	0.25	0.75	0.58	2.56	0.27	0.88	0.63	1.35
Tyr	3.32	0.92	0.73	0.38	2.58	0.20	1.03	0.45	1.39
Phe	4.31	0.84	0.87	0.41	4.57	0.17	0.96	0.45	1.49
Trp	0.38	0.03	0.05	0.01	0.03	0.07	—	0.03	—

* I. P.: isolated protein; R. P: raw powder

Table 8. Comparision of the pepsin pancreatin digest residue index, chemical score, protein score and modified essential amino acid index for seaweed samples

Sample		Chemical score	Protein score	MEAAI	PPDRI
Porphyra suborbiculata	R. P.	34.74	66.48	61.13	41.95
	I. P.	55.81	72.93	76.80	69.21
Ulva pertusa	R. P.	35.91	49.35	46.57	31.53
	I. P.	55.18	69.30	74.50	66.69
Undaria pinnatifida	R. P.	16.93	36.97	43.74	24.96
	I. P.	34.59	65.43	50.90	36.45
Sargassum fulvellum	R. P.	10.11	26.56	33.52	26.38
	I. P.	29.34	62.40	48.60	35.95

* I. P.: isolated protein MEAAI: modified essential amino acid index
PPDRI: pepsin pancreatin digestion residue index

(1976)의 報告와 一致하나 Akeson 등(1964)이 보고한 gelatin의 PPDRI와 비슷한 結果로 보임으로 이들의 消化率은 지극히 낮은 것을 알 수 있었다. 그러나 이들 海藻의 精製蛋白質의 PPDRI는 둥근돌김의 경우 1.6倍 增加하여 69.21이 되며 구멍갈파래에서는 2.1倍(66.69)를 나타내어 soybean의 PPDRI보다 높았고 alfalfa protein concentrate와 거의 비슷한 消化率을 나타 내었다. Akeson 등(1965) 그러나 미역과 모자반은 36.45 및 35.95의 PPDRI를 보이고 있어 精製해도 消化率은 낮음을 알 수 있다.

要 約

資源이 豊富한 海藻類 蛋白質의 效率的인 利用과 이의 營養價를 究明하기 위하여 가장 效果的인 精製方法 및 抽出溶媒를 決定하고 4種 食用海藻 即 둥근돌김, 구멍갈파래, 미역 및 모자반의 抽出 精製蛋白質의 아미노酸 組成과 이의 營養價 및 消化率을 質

驗한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 紅藻類와 綠藻類는 抽出蛋白質을 TCA로 沈澱시킨 후 ethylether로 TCA를 充分히 除去하면 精製效果가 좋았고, 褐藻類는 等電点을 利用한 精製法의 效果가 좋았다.

2. 各種 溶媒로 抽出한 蛋白質의 아미노酸을 分析한 結果 紅藻類와 綠藻類는 물 또는 알칼리 抽出한 蛋白質이 좋았고, 褐藻類는 알코올-알칼리 混合溶媒로 抽出한 蛋白質이 좋았고.

3. 동근돌김의 精製蛋白質은 lyeine의 含量이 全試料 中에서 가장 높았으며 구멍갈파래는 threonine의 含量이 월등히 높은 反面, lysine의 含量이 낮았으며 미역과 모자반의 아미노酸 分布 樣狀은 동근돌김과 구멍갈파래보다 좋지 못했다.

4. 동근돌김과 구멍갈파래 原藻粉末의 chemical score는 35程度있으나 精製蛋白質은 56程度있고, 미역과 모자반은 原藻粉末이 10~16程度로 극히 낮은 反面에 精製蛋白質은 30~35 程度를 나타내었고, protein score는 全試料가 精製蛋白質의 경우 62~73程度를 나타내었다.

5. PPDRI를 利用한 消化率은 原藻粉末이 25~40程度의 낮은 消化率을 보였으나 精製했을 경우에는 1.3~2.1倍 增加함을 보였고, 褐藻類의 消化率은 일반적으로 극히 낮음을 알 수 있었다.

文 獻

Akeson, R. Walter and M.A. Stahman(1964) : A pepsin pancreatin digest residue index of protein quality evaluation. J. of Nutr. 83, 257—261.

Akeson, R. W. and M. A. Stahmann (1965) : Nutritive value of leaf protein concentrate, an *in vitro* digestion study. J. Agr. Food. Chem. 13(2), 145—148.

Betschart, A.A. (1975) : Factors influencing the extractability of safflower protein. J. Food Sci., 40, 1010—1013.

Block, R.J. and H. H. Mitchell (1946) : The correlation of the amino acid composition of proteins with their nutritive value. Nutr. Abstr. Rev. 16, 249.

Hang, Y. D., K. H. Steinkraus and L. R. Kackle (1970) : Comparative studies on the nitrogen solubility of mung beans, pea beans and red kidney beans. J. Food. Sci. 35, 318—320.

Hood, L.L. and J.R. Brunii (1975) : Compositional and solubility characteristics of alfalfa protein fractions. J. Food Sci. 40, 1152—1155.

姜明喜(1976) : 動物實驗에 依한 韓國産 海藻食品의 消化率에 關한 硏究 梨大食品營養硏究 6, 29~37.

權太完·李泰寧(1960) : 미역中의 蛋白質 및 非蛋白劃分中의 아미노酸 定量에 對하여 農化誌, 1, 55~62

金俊平(1974) : 非食用 海藻에서의 蛋白質의 開發硏究 1. 非食用海藻에서의 蛋白質抽出條件 및 分離된 粗蛋白質의 아미노산組成, 韓食科誌 6(1), 17~23.

小原哲二郎·岩尾裕之·鈴木隆雄(1969) : 食品分析ハンドブック 日本健帛社.

Lawhon, J. T. and C. M. Cater (1971) : Effect of processing method and pH of precipitation on the yields and functional properties of protein isolates from glandless cottonseed. J. Food Sci. 372—377.

Lee, Ki-Yung, Chun-Yung, Lee Tae-Yung Lee and Tai-Wan Kwon(1960) : The amino acid composition of several edible seaweeds·Bull. Sci. Res. Inst., Korea 5 (2) 129—132.

Lee, Min-Jai, Son-Woo Hong and In-Kyu Lee (1961) : An analytical studies of free amino acids and its relationship among the main groups of brown algae. Seoul Univ. J. (D), 10, 1—9.

Lee, Min-Jai, Son-Woo Hong and In-Kyu Lee (1962) : An analytical studies of free amino acid and its relationship among the main groups of green algae. Korean J. Bot. 5, 1—6.

李康鎬·柳洪秀·禹順姬(1977) : 海藻蛋白質 抽出에 關한 硏究. 2. 食鹽可溶性 및 알콜可溶性蛋白質의 抽出. 韓水誌 10(4), 189~197.

李康鎬·禹順姬·柳洪秀(1978) : 上同硏究, 3. NaOH 可溶性蛋白質의 抽出, 韓水誌, 11(2), 85~90.

李錫烘(1965) : 미역의 아미노酸 및 비타민에 對한

營養學的 硏究, 化學會誌 9, 201~210.

Miller, G.A., H. W. Hue, D. L. Vavak and L.D. Satterlee (1977) : A multienzyme technique for estimating protein digestibility. J. Food Sci. 42(5), 1269—1273.

文秀才(1975) : 可食性蛋白質開發에 關한 硏究. 1. 海藻蛋白質의 아미노酸組成 및 海藻類 添加食餌가 白鼠 成長에 미치는 影響, 延世論叢 12, 319~331.

Ogino, C. (1955) : Biochemical studies on the nitrogen compounds of algae. J. Tokyo Univ. Fish. 41(2), 110—113.

大石圭·一田村裕子·金井英治(1961) : 昆布の品質. Ⅳ エキスのアミノ酸組成の關係 日水誌 27(6), 601~605

大石圭一·高木光造·國崎直道·奥村彩子 (1967) : 昆布の品質—X. 昆布葉体のエキスアミノ酸布分. 日水誌33(11), 1038~1043.

柳洪秀·李康鎬(1977) : 海藻蛋白質抽出에 關한 硏究. 1. 水溶性蛋白質의 抽出. 韓水誌 10(3), 151~162.

Spies, J.R. and D.C. Chamber (1948) : Chemical determination of tryptophan. Study of color-forming reaction of tryptophan p-dimethylaminobenzaldehyde and sodium nitrite in sulfric acid solution. Anal. Chem. 20(1) 30—39.

Spies, J.R. and D.C. Chamber (1951) : Spectrophotometric analysis of amino acid and peptide with their salts. J. Biol. Chem. 191, 1781—1797.

高木光造·大石圭一·奥村彩子(1967) : 類種海藻の遊離アミノ酸組成について, 日水誌, 33(7), 669~673.

유정연·이기엽·김숙희(1975) : 海藻의 食用粉末化에 關한 硏究. 韓國營養學會誌 8(1)15~37.

保井忠彦·神立誠(1969) : 草類蛋白質の營養價. 第18報. 大根葉および苛刈大豆葉より蛋白質の單離について. 日農化誌 43(5), 328~338