

기능성 음료의 개발을 위한 갈조류 생세포액의 제조

강영주[†] · 류근태 · 김효선

제주대학교 식품공학과

Preparation of Cellular Liquid from Brown Seaweeds for Functional Tonic Products

Yeung-Joo Kang[†], Kun-Tae Ryu and Hyo-Sun Kim

Dept. of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

Abstract

Cellular liquid was prepared through various physical processes(cryo-grinding, centrifugation, and ultrafiltration) with fresh brown seaweeds, sea mustard(*Undaria pinnatifida*), seaweed fusiforme(*Hizikia fusiforme*) and sea tangle(*Laminaria japonica*). The liquid was analyzed for yield, compositions, color and sensory assessment to develop a functional tonic product. Ultrafiltration(UF) process after centrifugation resulted in the yield of 6.8-56.5% and this process was not effective for sea tangle in terms of yield. UF processes effectively removed alginic acid, chlorophyll, and carotenoids; in addition, the process significantly decreased the polyphenol content. Major amino acids of freeze dried powder from seaweed fusiforme and sea tangle were glutamic acid and aspartic acid; in contrast, those from sea mustard were alanine, aspartic acid and valine. Predominant cations of freeze dried powder were K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} ; major anions were Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- .

Key words : cellular liquid, brown seaweeds, functional tonic products

서 론

해조류의 주요 특징으로는 비타민이나 무기질이 풍부하다는 점을 들 수 있는데 이 중 비타민은 B₁, B₂, C, niacin 등이 다량 함유되어 있으며, 해조 중의 무기질은 특히 갈조류에 함량이 많아서 미역, 다시마, 툯 등의 갈조류는 무기질의 좋은 급원이 된다. 또한 해조에는 비타민이나 무기질 이외에 고등동물에 생리활성을 나타낼 수 있는 taurine, ω_3 지방산 등 다양한 저분자 성분이 포함되어 있다. 이렇게 비타민과 무기질, 생리활성물질이 풍부하게 함유되어 있는 해조는 소비방법이 단순하여 대부분 1차 가공품이나 사료로 이용되는 정도에 불과하여 이를 이용한 고차 가공품의 개발이 요구되어진다. 해조의 각종 생리활성물질을 최대한도로 이용하고, 풍부한 비타민이나 무기질 등의 천연성분을 그대로 유지할 수 있는 가공식품을 제조할 수 있다면 해조류 이용에 대한 새로운 방향을 찾을 수 있을 것으로 생각된다.

해조를 이용한 가공식품으로 프랑스에서는 Sea tonic이라는 청량음료를 개발시판하고 있으며, 미역을 원료로 한 카테일 등 청량음료와 카레, 레몬소스 및 삼치 등의 향을 가미한 미역제품을 개발하는 등 해조를 이용한 제품의 개발에 관심을 쏟고 있다(1). 국내에서의 해조류를 이용한 가공에 관한 연구로는 미역분말을 혼합한 제과 및 제과적성(2), 미역 주스(3), 면류(4), 미역김(5,6), 미역잼(7) 및 미역청정 주스(8) 등의 개발, 다시마를 이용한 조미제(9), 해조묵(10,11) 등의 개발에 관하여 연구가 이루어져 있으나 이들은 모두 해조류를 열수추출이나 알카리, 산 또는 효소처리 등에 의하여 추출 후 가공하는 방법들이 대부분이었다. 이런 추출 과정은 해조류에 포함되어 있는 여러가지 생체활성물질의 변질 및 파괴 등을 병행하는 결과를 초래할 수 있다. 따라서 해조의 생리활성 성분을 최대한도로 이용하며 풍부한 비타민이나 무기질 등의 천연성을 그대로 유지할 수 있는 가공식품을 제조한다면 갈조류의 새로운 수요를 창출할 수 있을 것이다. 현재 많이 생산

[†]To whom all correspondence should be addressed

소비되고 있는 기능성 음료(소위 스포츠 음료)는 무기질이나 비타민을 인공적으로 가미한 합성음료인데 반하여 해조 생세포액을 만들고 이를 이와 같은 목적의 기능성 식품의 원료로 이용한다면 좋은 결과가 예상된다. 따라서 본 연구에서는 갈조류(미역, 다시마, 툇)를 저온하에서 colloid mill을 이용하여 다단계 마쇄하고 원심분리 및 한외여과 처리에 의하여 생세포액을 만들었을 때 성분조성의 변화 및 제품화 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

제주도에서 채취한 자연산 툇, 미역 및 완도 양식장에서 구입한 다시마를 흐르는 수돗물에서 1회씩 수세한 후, 30분 동안 물을 빼고 시료로 사용할 때까지 동결저장(-15°C)하였다.

시료의 제조

생시료는 그대로, 동결된 시료는 저장 중 수분 감소에 대한 보상으로 증류수를 첨가(10%,w/w)하여 다단계 파쇄기능을 가진 colloid mill(Shi-Dea 기계(주))을 이용하여 Fig. 1과 같이 액체 상태와 분말 상태의 시료를 제조하였다. 한외여과막은 예비실험 결과 polysulfone 막이 적당하였으며, 원심분리 이후 처리는 미생물 오염을 막기 위하여 저온무균상태(0~4°C)에서 실시하

였다.

일반성분은 액체 상태와 동결건조된 분말 상태의 각 시료에 대하여 분석하였으며, 아미노산 및 무기질은 분말상의 시료를 분석용으로 하였다.

일반성분

수분은 상압가열건조법, 회분은 직접회화법, 조단백질은 micro-Kjeldahl법, 그리고 지방은 Soxhlet법에 의해 분석하였다.

알긴산의 추출 및 정량

알긴산은 강과 송의 방법(12)으로 추출하여 carbasol-황산반응(13)에 의하여 우론산의 양으로 구하였다.

Polyphenol 정량

해조류의 색과 맛에 영향을 미치는 polyphenol 함량은 Ragan과 Jensen 방법(14)을 개량하여 추출 아세트산의 pH를 7.0으로, 추출 온도를 45°C로 하여 추출한 강 등의 방법(15)에 따라 Fast Red 2G 염에 의하여 발색하고 phloroglucinol을 표준물질로 하여 445nm에서 spectrophotometer(Simazu, UV-1201, Japan)에 의하여 측정하여 상대 polyphenol 함량으로 표시하였다.

Chlorophyll 및 carotenoid

Chlorophyll 및 carotenoid는 변 등(16)의 방법에 따

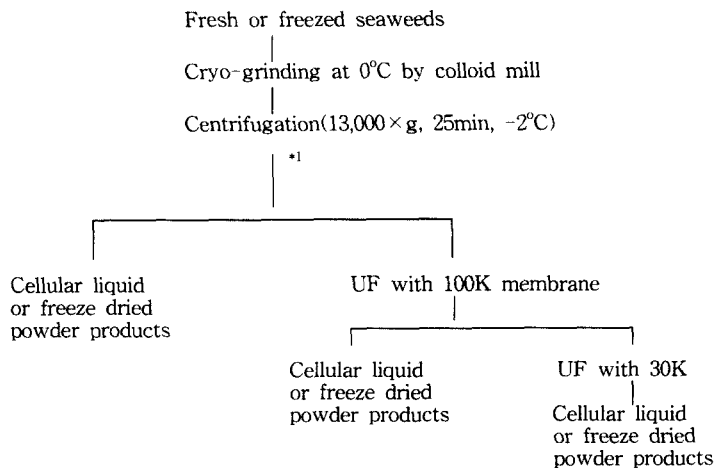


Fig. 1. Flow chart for cellular liquid preparations using fresh brown seaweeds.

*1 Hereafter, the samples were treated in cool-clean bench.

라 정량하였다.

아미노산의 정량

동결건조한 시료를 6N 염산으로 105°C에서 24시간 동안 가수분해 한 후 진공농축기에서 염산을 제거한 다음, 탈이온수를 10ml 넣고 다시 진공농축하여 남아있는 염산을 모두 제거하였다. 다음에 0.24µm filter로 여과한 후 citrate buffer(pH 2.2)로 정용하여 아미노산 자동분석기(Biochrom 20, Pharmacia Biochrom Model, U.S.A.)로써 정량하였다.

무기질의 정량

A.O.A.C. 방법(17)에 의하여 건식회화한 후에, 양이온은 원자흡광분광광도계(INSTAK Co., Model GBC 908AA, Australia)로써 분석하였다. 그리고 음이온은 동결건조한 시료에 탈이온수를 가하여 25ml로 정용한 다음, 30분간 초음파 진탕하고 여과(0.45µm filter)한 후에 이온크로마토그래피(DIONEX Co., Model DX-300, U.S.A.)법에 의하여 분석하였다. 양이온 및 음이온은 공히 건물 중량당 ppm으로 표시하였다. 요오드의 정량은 A.A.C.C. 방법(18)에 준하여 정량하였다.

시제품의 제조

제조된 원액에 순수증류수를 가하여 10배 희석한 후 ascorbic acid 0.2%, 당류 8.8%(포도당 : 설탕 : 과당 = 2 : 0.5 : 1)를 첨가한 후 시제품을 만들었다

시제품의 색차 측정 및 관능검사

색차는 색차계(Model TC-1, Tokyo Denshoku Co. Ltd)를 사용하여 L, a, b 및 ΔE 값을 3회씩 측정하여 평균으로 나타내었다. 관능검사는 훈련되지 않은 대학생 관능검사원 10명(남자 5명, 여자 5명)에 의하여 5점 점수법(19)으로 측정하였다.

결과 및 고찰

처리과정에 따른 수율

생해조를 마쇄하고, 원심분리하여 상등액을 취한 다음 100K 막과 30K 막으로 한외여과하여 각 단계에서 얻어진 생세포액과 동결건조한 분말의 생해조에 대한 수율을 Table 1에 나타내었다.

원심분리 후의 상등액량은 원료의 총량에 대하여 톳이 61.0%로 가장 많았으며, 다음으로는 미역으로 48.0%의 수율을 나타내어 비교적 많은 양의 원심분리 상등액을 얻을 수 있었다. 그러나 다시마의 경우는 원심분리 후의 상등액의 수율이 16.0%로 매우 적은 양이 얻어졌는데 이는 생다시마에 세포액 또는 즙액 함량이 적은 것은 아니고 마쇄에 의하여 fucoidan 등 다당류가 다량 유출하여 점성 및 에멀전이 강하게 형성되어 세포액 분리가 잘 안되는 것으로 관찰되었다. 그러나 이 원심분리 상등액을 동결건조한 결과 다시마의 수율이 가장 높아서 5.80%를 나타내었다. 미역은 원심분리 후의 액량 수율이 48.0%로 비교적 많은 양의 액이 착즙되었는데도 불구하고 동결건조 후의 수율은 2.98%로 가장 적게 나왔다. 건조분말의 수율이 많다는 것은 액 중에 고형분량이 많다는 것을 의미하는데 이상의 결과로는 다시마가 비록 수율은 가장 적게 나왔으나 생세포액 중에 함유되어 있는 여러가지 고형분량이 미역이나 톳에 비하여 많다는 것을 의미한다. 또한 원심분리 후 분리된 상등액을 한외여과한 결과 100K에 의하여 통과된 액의 수율은 원심분리 후의 상등액 보다 미역은 약 16%, 톳은 약 7% 정도 감소하여 큰 함량의 감소는 없었으나 다시마는 약 53%의 감소가 일어나므로써 원심분리 생세포액 중에는 100K 막을 통과할 수 없는 고분자 물질이 톳이나 미역에 비하여 다시마에 훨씬 많이 함유되어 있는 것으로 생각된다. 100K 막을 통과한 액을 다시 30K 막을 사용해 원심분리한 결과 수율의 감소폭은 100K 막을 통과시켰을 때 보다 훨씬

Table 1. Yields of cellular liquid and freeze-dried powder as compared to against fresh brown seaweeds (%)

Sample prepared	Supernatant after centrifugation	Filtrate of the supernatant	
		UF 100K ¹⁾	UF 30K ²⁾
Liquefied(v/w)	Sea mustard	48.0	40.4
	Seaweed fusiforme	61.0	56.5
	Sea tangle	16.0	7.6
Powdered(w/w)	Sea mustard	2.98	2.97
	Seaweed fusiforme	4.33	4.03
	Sea tangle	5.80	2.72

Numericals represent percentile to fresh brown seaweeds

¹⁾Ultrafiltrate through 100K membrane

²⁾Ultrafiltrate through 30K membrane

적게 나타났다. 원심분리는 예비 정제 단계이며 원심 분리 후 얻어진 상등액에는 고분자 물질의 함량이 높아서, 저분자 생리활성물질을 함유한 해조 생세포액을 제조하기 위하여서는 한외여과 공정이 필요하며 한외 여과 100K 막 이하에서 분리된 액만이 세포액에 해당된다고 할 수 있다.

생세포액의 일반성분

갈조류 생세포액에 대한 일반성분 조성은 Table 2와 같다. 수분 함량은 액인 경우 94%가 수분이었으며, 한외여과한 후 액의 수분 함량이 원심분리한 액의 수분 함량 보다 약간 높게 나오는 경향이었는데 특히 미역의 경우가 약간 더 높은 수분 함량을 보였다. 이렇게 처리를 더해감에 따라 수분 함량이 약간씩 증가하는 것은 한외여과에 의하여 분자량이 큰 고형분들이 제거되어 상대적으로 수분 함량이 많아지기 때문으로 생각된다. 동결건조한 시료의 경우 수분 함량은 미역이 5.6~6.0% 정도, 툫이 3.6~4.2%, 다시마가 5.3~5.5%로 나타났다. 특히 여러 처리를 거치는 동안 회분 및 조단백의 함량은 증가하는 경향을 나타내었는데, 원심분리에서 한외여과막 30K를 거치는 동안 미역은 약 11%의 회분 함량의 증가와 약 11%의 조단백의 증가를, 툫은 약 4%의 회분의 증가와 약 31%의 조단백의 증가를

보인 반면 다시마는 조단백 함량이 약간 감소하기는 하였으나 회분 및 조단백 모두 처리에 따른 함량의 큰 변화는 보이지 않았다. 조지방 함량은 처리가 진행됨에 따라 감소하였는데 특히 다시마의 조지방 함량은 원심분리시 1.6%에서 한외여과(30K) 처리한 후 0.3%로 약 81%의 감소를 보였다. 따라서 수분을 제외한 본 제품의 주성분은 미역과 툫인 경우는 무기성분이며, 다시마인 경우는 탄수화물 계통으로 추정된다.

알긴산 및 polyphenol 함량

갈조류의 처리시료별 알긴산 및 polyphenol의 함량은 Table 3과 같다. 알긴산은 생시료인 경우는 미역이 343.78mg/g으로 가장 많았으며, 다시마는 317.23mg/g, 툫은 305.95mg/g이었는데 처리를 할수록 그 함량이 점점 감소하여 원심분리 후에는 미역이 27.01mg/g으로 약 92.2%, 툫은 50.17mg/g으로 83.6%, 다시마는 25.60mg/g으로 약 92%의 감소를 보여 원심분리만으로도 알긴산은 90% 이상이 제거되는 것으로 나타나서 갈조류 중의 알긴산의 대부분은 원심분리 후 잔사와 함께 제거되는 것으로 보여지며 원심분리 후에도 남아 있는 알긴산은 한외여과에 의하여 미역은 약 60~84% 제거되었으며, 원시료에 대하여서는 97~98% 제거되어 원심분리와 한외여과를 거치는 동안 알긴산은 거의

Table 2. Proximate compositions of cellular liquid and freeze-dried powder (%)

	Sea mustard						Seaweed fusiforme						Sea tangle					
	Supernatant after centrifugation		UF 100K ¹⁾		UF 30K ²⁾		Supernatant after centrifugation		UF 100K		UF 30K		Supernatant after centrifugation		UF 100K		UF 30K	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Moisture	95.5	6.0	97.2	5.6	97.4	5.7	94.9	3.9	95.3	3.6	95.3	4.2	94.3	5.5	95.3	5.3	94.9	5.4
Ash	2.1	43.8	1.4	48.2	1.4	49.3	3.0	57.8	2.9	59.7	2.9	60.2	1.4	28.5	1.4	28.1	1.5	28.1
Crude protein	0.6	11.1	0.3	12.7	0.2	12.5	0.5	8.7	0.5	11.4	0.3	12.6	0.2	9.6	0.2	7.6	0.2	6.7
Lipid	0.1	1.6	0.0	1.6	0.0	1.0	0.1	2.1	0.1	1.3	0.0	0.5	0.0	1.6	0.0	0.8	0.0	0.3

A : Cellular liquid, B : Freeze dried powder

^{1,2)}Refer to the footnote of Table 1

Table 3. Alginate and polyphenol contents of cellular liquid and freeze-dried powder (dry basis, mg/g)

Treatment	Sea mustard		Seaweed fusiforme		Sea tangle	
	Alginate	Polyphenol	Alginate	Polyphenol	Alginate	Polyphenol
Fresh	343.78	5.35	305.95	32.39	317.23	3.30
Supernatant after centrifugation	27.01	3.36	50.17	9.85	25.60	1.74
UF 100K ¹⁾	13.84	1.16	14.02	3.52	9.90	1.16
UF 30K ²⁾	11.51	0.62	6.78	2.12	9.87	0.94

^{1,2)}Refer to the footnote of Table 1

대부분 제거되는 것으로 나타났는데 남아있는 것은 저분자량인 가용성 알긴산으로 이는 음료에서 식이성 섬유로 작용할 수 있다고 여겨진다.

Polyphenol성 물질은 해조의 맛과 색에 큰 영향을 미치며 반응성이 풍부하여 다양한 성질을 나타내는 물질로(15) polyphenol의 존재는 음료에 짙은 맛을 제공하기 때문에 가능한 범위에서 처리과정 중 제거되어야 한다. 생시료 중에는 툃의 polyphenol 함량이 가장 많아 32.39mg/g(건물기준)을 함유하고 있었으며, 미역은 5.35mg/g, 다시마는 3.30mg/g을 함유하고 있었으나 원심분리에 의하여 미역은 37%, 툃은 69.6%, 다시마는 16.0% 감소하였으며, 한외여과막 100K에 의하여서는 미역은 78.4%, 툃은 89%, 다시마는 57.7%가 제거되었다. 한외여과막 30K에 의하여서는 미역은 88%, 툃은 93%, 다시마는 63.7%가 제거되는 것으로 관찰되었다. Polyphenol은 한외여과막 30K에 의하여 거의 제거가 되는 것으로 나타났으나 툃의 경우는 원래 생시료에 함유되어 있는 양이 많아서 한외여과막 30K까지의 처리 동안 93%가 제거되기는 하였으나 30K 막으로 한외여과한 후 polyphenol 잔존량이 미역이나 다시마보다는 높았다. 따라서 툃의 생세포액은 한외여과 처리를 하더라도 장기간 보존시 변색이 우려가 있을 것으로 여겨진다. 그러나 다시마나 미역은 한외여과 처리에 의하여 polyphenol이 거의 제거가 되는 것으로 나타나 장기간의 보존에도 polyphenol에 의한 변색은 없을 것으로 생각되나 동결건조에 의하여 보관하면 성분의 변화를 최소로 줄이면서 장기간 보존이 가능할 것이다. 그리고 툃 음료인 경우는 polyphenol의 잔존으로 인하여 맛에 영향을 클 것으로 생각되며 특히 짙은 맛에 익숙치 못한 젊은 세대용 음료인 경우에는 별도의 처리 공정이 필요할 것으로 생각된다.

색소함량

갈조류의 각 처리과정 후 chlorophyll 함량의 변화를 Table 4에 나타내었다. 미역, 툃, 다시마 생시료의 chlorophyll 함량은 건물중량 당 각각 11.40mg/g, 6.75mg/g,

8.51mg/g이었으나 원심분리 후 미역은 0.72mg/g으로 약 6.3%, 툃은 0.57mg/g으로 8.5%, 다시마는 0.04mg/g으로 1.1%의 잔존율을 보였으나 미역은 한외여과막 30K 처리에 의하여 툃, 다시마 중의 chlorophyll은 한외여과막 100K 처리에 의하여 완전히 제거된 것으로 나타났다. 특히 원심분리에 의하여 chlorophyll의 90% 이상이 제거된 것으로 나타난 것은 갈조류 중의 chlorophyll은 조체 중에 대부분 함유되어 있기 때문에 원심분리에 의하여 제거되는 잔사와 함께 대부분이 제거되었으며 이때 제거되지 않고 남아있던 소량의 chlorophyll도 한외여과 처리에 의하여서는 완전히 제거되는 것으로 나타났다.

또한 carotenoid 함량도 chlorophyll과 비슷한 양상을 보여 미역의 carotenoid 함량은 3.92mg/g이었으나 원심분리 후 1.31mg/g, 한외여과막 100K 처리 후 0.07mg/g으로 1.7%의 잔존율을 보였으나 한외여과막 30K 처리 후 완전히 제거되어 검출되지 않았다. 그러나 그 감소 폭은 chlorophyll 보다 다소 적었다. 한편 차 등(7)은 신선한 생미역 중의 carotenoid 함량은 1.1mg/g이라고 보고하고 있는데 본 연구에서는 3.92mg/g으로 차 등(7)의 결과 보다 3배 정도 더 검출되었다. 또한 원심분리에 의하여 툃은 94%, 다시마는 99%의 carotenoid가 제거된 것으로 나타나 원심분리만으로도 carotenoid가 거의 제거되었으며, 미역과 다시마는 원심분리에 의하여 제거되지 않고 남아있던 carotenoid도 한외여과막 100K 처리에 의하여 미역은 한외여과막 30K 처리에 의하여 완전히 제거되었다. 이 결과로 볼 때 갈조류 음료는 100K 한외여과막 처리로 무색음료제조가 가능할 것으로 생각된다.

아미노산 함량

미역, 툃, 다시마 생세포액을 원심분리, 한외여과막 100K 및 30K로 순차적으로 처리 중 아미노산 함량의 변화는 Table 5와 같다. 미역과 툃인 경우 16종, 다시마인 경우 15종의 아미노산이 분석되었다. 미역의 경우 주요 아미노산은 alanine과 glutamic acid이었으며, 특

Table 4. Pigment contents of cellular liquid

Treatment	Sea mustard		Seaweed fusiforme		Sea tangle	
	Chlorophyll	Carotenoid	Chlorophyll	Carotenoid	Chlorophyll	Carotenoid
Fresh	11.40	3.90	6.75	5.99	8.51	5.79
Supernatant after centrifugation	0.72	1.31	0.57	0.36	0.04	0.01
UF 100K ¹⁾	0.11	0.07	ND	ND	ND	ND
UF 30K ²⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND

^{1,2)} Refer to the footnote of Table 1

ND : Not detected

(dry basis, mg/g)

Table 5. Amino acid contents in the freeze dried powder of cellular liquid (mg/100g sample, dry basis)

Amino acid	Sea mustard			Seaweed fusiforme			Sea tangle		
	Supernatant after centrifugation	UF 100K ¹⁾	UF 30K ²⁾	Supernatant after centrifugation	UF 100K	UF 30K	Supernatant after centrifugation	UF 100K	UF 30K
Asp	651.7	410.1	388.8	2,310.7	1,890.0	1,670.1	3,900.0	3,040.0	2,715.0
Thr	268.7	130.9	120.1	158.8	148.9	100.7	107.8	80.0	65.4
Ser	257.9	70.3	68.6	132.1	152.0	99.4	97.4	64.2	53.3
Glu	1,270.9	818.4	935.0	2,390.7	2,171.1	1,989.3	5,520.0	4,528.0	3,990.0
Gly	368.5	137.8	91.6	200.0	150.2	41.0	73.4	43.5	27.8
Ala	7,530.6	5,010.1	4,438.1	699.5	831.0	938.7	249.2	169.6	150.0
Cys	-	-	-	-	-	-	118.6	109.6	94.8
Val	468.7	342.5	367.6	261.4	219.8	211.0	77.2	49.6	31.4
Met	2.0	8.1	4.5	32.1	49.7	42.2	27.6	16.5	9.9
Iso	211.3	110.9	100.7	80.7	81.2	32.6	21.2	10.6	2.8
Leu	449.8	210.0	217.8	138.8	128.2	69.9	-	-	-
Tyr	88.9	48.7	35.2	108.1	40.0	19.4	-	-	-
Phe	345.6	75.3	67.8	211.4	91.3	55.3	63.4	37.6	15.2
His	7.0	4.3	1.5	31.0	29.7	2.9	15.6	6.7	3.2
Lys	358.8	277.9	244.9	122.1	110.4	82.7	62.8	40.8	18.3
Amm	180.0	139.6	135.2	350.3	239.1	250.0	38.6	24.9	22.5
Arg	270.1	149.9	170.7	79.9	90.0	19.5	39.4	18.1	6.9
Total	12,730.5	7,944.8	7,388.1	7,588.5	6,422.6	5,624.8	1,0412.2	8,239.7	7,206.3

^{1,2)}Refer to the footnote of Table 1

히 alanine 함량이 높았고, 톳과 다시마인 경우는 glutamic acid, aspartic acid가 주요 아미노산이었다. 高木 등(20)은 여러 종류의 유리아미노산 조성에 관한 연구에서 미역 중에는 유리아미노산으로써 alanine, glutamic acid 함량이 많고 methionine, histidine은 미량인 것으로 보고하였는데, 이는 본 연구 결과와 유사한 결과를 알 수 있다. 또한 김과 최(21)는 미역 분말의 아미노산 중에는 aspartic acid와 glutamic acid가 전체 아미노산의 11.46%와 14.09%를 차지하여 이 두가지 아미노산이 미역의 주요 구성아미노산이었다고 보고하였는데 본 연구에 의하면 alanine이 전체 아미노산 중 가장 많은 양 함유되어 있는 것으로 나타나 김과 최(21)의 연구 결과와는 다르게 나타났다. 원심분리 시료를 기준으로 보았을 때 주요 아미노산인 이들 두종류의 아미노산은 총 아미노산의 60%(미역), 62%(톳), 90%(다시마)로 나타났다. 한외여과 처리에 따라 대부분의 아미노산은 감소하는 경향을 나타내었으나 경우에 따라서는 증가하여 농축되는 경향도 나타났다. 이러한 감소는 다른 성분들의 감소에 비하여 상당히 낮았으며, 이는 본 실험에서 사용된 해조 생세포액의 아미노산은 대부분 유리아미노산 또는 저분자 peptide에 기인하는 것을 의미하며 여기에서 분석되지 않은 특수 아미노산 및 합질소 화합물을 포함하고 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 생세포액내의 이들의 생리활성 작용이 클

것으로 기대된다.

무기질 조성

미역, 톳, 다시마 생세포액의 처리과정에 따른 무기질의 함량은 Table 6과 같다. 미역의 경우 양이온은 원심분리 시료 보다는 한외여과막 처리 시료에서 더 많이 측정되었다. 이것은 여러 처리를 거치는 동안 단백질이나 지방, 알긴산 등과 같은 고분자물질 및 색소 성분들의 제거로 전체 성분 중 무기질 성분이 상대적으로 농축되어 일어나는 현상으로 여겨진다. 미역은 칼륨이 전체 양이온 중 가장 많이 함유되어 있었으며, 그 다음으로는 나트륨, 마그네슘, 칼슘의 순이었으며 구리가 가장 적게 함유되어 있었다. 강과 송(22)은 미역 중의 무기질은 칼륨이 3,900mg/100g으로 가장 많이 함유되어 있었고 그 다음으로 나트륨, 마그네슘 순이었으며, 구리와 망간의 함유량이 가장 적었다고 보고하고 있으며, 박(23)은 나트륨과 칼륨이 거의 비슷하게 가장 많이 다음으로 마그네슘이 차지하고 있었으며 구리의 함유량이 가장 적었다고 보고하여 함유량에 대한 차이는 있으나 무기질의 종류별 함량 순서는 비슷한 것으로 나타났다. 그러나 조 등(24)은 나트륨이 약 6,000mg/100g으로 가장 많은 함량을 보였고, 다음으로 칼륨이 4,000mg/100g, 마그네슘이 약 1,000~2,000mg/100g의 수준으로 함유되어 있다고 보고하였다. 음이온으로는 Cl이 가장

Table 6. Anion and cation contents in the freeze dried powder of cellular liquid (mg/g, dry basis)

Type of ion	Sea mustard			Seaweed fusiforme			Sea tangle		
	Supernatant after centrifugation	UF 100K ¹⁾	UF 30K ²⁾	Supernatant after centrifugation	UF 100K	UF 30K	Supernatant after centrifugation	UF 100K	UF 30K
K	180.63	191.62	223.95	198.86	182.90	254.70	247.47	276.23	241.40
Na	68.13	73.86	69.40	27.95	48.42	43.10	37.45	39.25	39.27
Mg	11.87	13.21	12.61	6.91	8.31	9.19	7.20	7.18	7.09
Ca	0.90	1.185	1.37	1.45	1.60	1.88	0.91	0.89	1.19
Zn	0.032	0.023	0.022	0.026	0.0097	0.024	0.020	0.031	0.025
Fe	0.024	0.019	0.015	0.021	0.0019	0.025	0.034	0.016	0.019
Mn	0.0076	0.0097	0.0071	0.011	0.0104	0.0063	0.0099	0.0084	0.012
Cu	0.0019	0.0018	0.001	0.0073	0.0013	0.004	0.0017	0.0041	0.0019
Subtotal	261.6022	279.9235	307.3625	235.2228	241.2511	308.8281	293.0856	323.5981	289.0086
Cl	198.61	195.60	155.55	168.38	171.631	202.76	69.83	108.16	83.54
HPO ₄	21.08	30.42	27.18	12.90	11.84	17.03	6.87	7.52	7.28
NO ₃	22.66	24.72	21.08	17.22	9.45	8.16	1.48	2.22	1.64
SO ₄	19.33	18.27	14.21	35.77	37.20	27.09	13.56	20.91	7.31
F	4.93	3.82	2.12	3.91	3.00	1.63	3.64	3.14	3.75
I	0.15	0.16	0.17	1.96	2.02	1.77	3.29	3.36	3.21
Br	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.25	3.23	3.36
Subtotal	266.7586	272.9883	220.2889	240.1384	235.1443	258.4465	101.9225	148.5182	110.0687
Total	528.3608	552.9118	527.6514	475.3612	476.3953	567.2745	395.0082	472.1163	399.0773

^{1,2)}Refer to the footnote of Table 1

많이 함유되어 있었으며, 그 다음으로는 HPO₄²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻가 비슷하게 함유되어 있어 음이온 중에는 염소, 인, 황, 질소 등이 주요 무기질인 것으로 나타났다. 또한 미역의 주요 무기질인 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 염소, 인, 질소 등은 처리가 진행됨에 따라 그 양이 증가하였으나 미량으로 존재하는 아연, 망간, 구리 등은 그 함량이 감소하였다.

톳의 무기질 함량에서는 미역과 비슷한 양상을 보였는데 양이온 중에는 칼륨이 가장 많이 함유되어 있었으며 그 다음으로는 나트륨, 마그네슘, 칼슘 순이었고 구리의 함유량이 가장 적었다. 조 등(24)은 톳은 산지에 따른 무기질 함량은 상당한 차이를 보여 가장산 톳은 나트륨 보다는 칼륨이, 충무산은 나트륨과 칼륨이 비슷하게, 여수산은 나트륨이 가장 많이 함유되어 있었다고 보고하였다. 양이온 총량으로는 생시료가 원심분리나 한외여과 처리 시료 보다 높게 함유되어 있는 것으로 검출되었으나 한외여과막 30K 처리 시료의 양이온 함유량은 생시료의 함유량과 비슷하게 나타났다. 그러나 음이온량은 생시료에 비하여 원심분리나 한외여과 처리 시료가 약 30% 정도 증가하여 총 무기질 함량은 미역과 마찬가지로 원심분리 및 한외여과 처리에 의하여 농축되어지는 것으로 보여진다.

다시마의 경우도 양이온으로는 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등이 주를 이루고 있었으며 철의 함량도

미역이나 다시마에 비하여 좀 높게 함유되어 있는 것으로 나타났다. 양, 음이온 모두 처리가 진행됨에 따라 감소하였다. 그러나 양이온 총량이 처리가 더해짐에 따라 증가한 것은 가장 많은 함량을 차지하는 칼륨의 증가량이 나머지 양이온들의 감소량 보다 높았기 때문이다. 음이온은 질소를 제외한 모든 음이온들이 처리가 진행됨에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

미역, 톳, 다시마의 주요 양이온은 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘이었으며 주요 음이온은 염소였다. 이런 결과는 강과 송(22), 박 등(23)의 보고와도 일치하는 바이나 함유량에 따른 차이가 각각의 문헌들이 모두 다른 것은 갈조류의 채집 시기, 채집 장소 등이 다르기 때문으로 생각된다.

전체적으로 본 실험에 사용한 미역, 톳, 다시마 모두 주요 양이온은 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘이며, 철, 마그네슘, 망간, 구리는 미량 함유되어 있었다. 음이온은 Cl⁻, SO₄²⁻, HPO₄⁻ 등이 주종이었으며 특히적으로 다시마에서 I와 Br 함량이 톳이나 미역에 비하여 상당히 높은 값을 나타내었다. 특히 본 실험에 사용한 갈조류 생세포액의 무기질 중 칼륨 함량이 나트륨에 비하여 특히적으로 높게 나타났는데 이들 갈조류의 나트륨에 대한 칼륨의 비율을 보면 다시마 100K 한외여과막 처리액에서 Na/K는 1/7로 가장 높았으며 미역 100K 한외여과막 처리시료가 1/2.6으로 가장 낮았다. 나트

류과 칼륨의 균형은 생체 조절에 매우 중요한 역할을 하는데 나트륨 섭취가 많아지기 쉬운 현재 식이 형태에서 이들 해조 생세포액은 무기질 섭취 균형을 유지하는데 도움이 될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 처리 과정에 따라 차이는 일정치 않았으나 이온종류에 따라 처리가 진행됨에 따라 함량이 증가하는 것도 있고 감소하는 것도 있었는데 무기성분 기준으로 보았을 때 한외여과막 100K 처리에 의하더라도 충분히 해조음료용 원액 제조가 가능할 것으로 생각된다.

색상

갈조류의 색은 가공처리하였을 때 소비자의 선호도에 많은 영향을 미치는 인자이다. 여러가지 처리에 의하여 chlorophyll이나 carotenoid, polyphenol 등과 같은 색소는 거의 제거가 되었으나 완전히 제거되지 않고 있는 미량의 색소들이 최종 제품인 갈조음료에 어느 정도 영향을 미치는 지를 알아보기 위하여 생세포액을 10배 희석하여 여러가지 맛조정제를 첨가하여 제조된 시제품의 색을 색차계를 이용하여 측정하였다(Table 7).

미역과 다시마 음료의 명도는 약 66과 67 정도로 비

슷하게 나타났으며 적녹도(a) 및 황청도(b)도 두 음료 모두 비슷하게 약간의 녹색과 미황색을 띄는 것으로 나타났으나 톳 음료의 경우는 명도가 63.44~64.23으로 미역이나 다시마 음료에 비하여 투명도가 떨어졌으며 특히 b값이 높아서 황색이 미역이나 다시마 음료 보다는 진하게 나타나 저장 중 갈색화하는 경향이 있었다. 이는 앞에서 기술한 polyphenol 함량이 많기 때문에 일어나는 현상이다. 그러나 전체적으로 본 시제품의 색은 처리과정 중 대부분의 색소가 제거되어 육안으로는 거의 색을 띄지 않는 약한 황녹색을 띄었다.

갈조음료의 관능검사 결과

한외여과 100K 막과 30K 막으로 여과한 갈조 세포액을 10배로 희석하고 ascorbic acid와 당을 첨가한 후 시제품을 만들고 시제품의 색, 향 및 맛 등을 5점 점수법에 의하여 점수를 매긴 후 각 항목에 대한 평균값을 Table 8에 나타내었다.

전체적으로 한외여과막 100K와 30K 처리 여과액의 색이나 맛, 향의 차이는 거의 없는 것으로 나타났으며 각 갈조류별 선호도도 거의 비슷한 것으로 조사되었

Table 7. Result of color difference measurement in prototypes of seaweed tonic beverages

Sample	Membrane size of ultrafiltration	L	a	b	ΔE
Sea mustard	100K ¹⁾	66.13	-7.95	3.87	31.11
	30K ²⁾	66.60	-7.71	3.11	30.52
Seaweed fusiforme	100K	64.23	-6.95	10.72	34.15
	30K	63.44	-7.17	9.64	34.62
Sea tangle	100K	67.56	-7.84	2.18	29.56
	30K	67.20	-7.39	2.56	29.82

^{1,2)}Refer to the footnote of Table 1

Table 8. Sensory evaluation of the functional tonic products¹⁾

Sample	Membrane size of ultrafiltration	Color	Flavor	Taste	Means
Sea mustard	100K ²⁾	4.5	2.8	3.8	3.6
	30K ³⁾	4.3	2.8	3.8	3.7
Seaweed fusiforme	100K	2.9	3.4	2.7	3.4
	30K	3.2	3.6	3.4	3.0
Sea tangle	100K	4.6	3.4	4.1	3.7
	30K	4.4	3.2	3.5	4.0
Means		4.0	3.2	3.6	3.59

¹⁾The functional tonic products were prepared by diluting cellular liquid 10 times

^{2,3)}Refer to the footnote of Table 1

Numericals represent the sensory grade; excellent: 5, good: 4, fair: 3, poor: 2, very poor: 1

다. 항목별로는 설탕은 톳을 제외하고 미역 및 다시마는 연녹색으로 좋게 평가되었으나 향에서 대체적으로 평가가 낮았으며 톳 100K는 대체로 뚱은 맛이 난다고 대답하였다. 톳, 미역, 다시마 음료 중 다시마 100K가 모든 항목에서 가장 높은 점수를 얻었으며 다시마 30K도 톳이나 미역에 비하여 선호도가 높게 나타나므로써 다시마가 기호성이 가장 우수한 것으로 조사되었다. 그러나 총 5점 만점 중 평균 점수가 3.59로 기호도가 뛰어나지는 않은 것으로 나타났는데 전반적으로 후미가 깔끔하지 못하다는 지적이 많았다. 이런 지적은 관능검사 요원이 대부분 20대 초반의 대학생들로 이들은 해조음료에서 나는 바다맛이나 냄새에 대하여 다소 민감한 반응을 보였다. 특히 미역이 가장 냄새가 강하고, 톳은 색과 맛(특히 100K)이 강하다는 지적이 있었는데 특히 톳의 뚱은 맛 및 색은 잔존하는 polyphenol의 영향으로 톳 생세포액을 이용한 음료를 제조하기 위하여서는 polyphenol의 제거를 위한 별도의 처리가 행하여져야 할 것으로 여겨졌다. 관능검사 결과 미역이나 다시마는 100K 한외여과막 처리만으로도 충분할 것으로 생각되나 톳인 경우는 한외여과 30K 처리까지도 고려해야 할 것으로 생각된다. 또한 향의 개량을 위하여 적당한 향료를 선택하여 masking 효과를 기하여 완제품을 제조하여야 할 것으로 생각한다.

요 약

기능성 해조음료를 개발하기 위하여 미역, 톳 및 다시마를 저온하에서 마쇄, 원심분리, 한외여과를 거쳐 생해조 세포액을 얻었으며, 각 해조 생세포액의 성분 분석과 색차 측정 및 관능검사를 통하여 품질평한 결과 다음과 같았다. 원심분리 후 한외여과에 의한 생세포액의 수율은 생해조에 대하여 6.8~56.5%였으며, 톳과 미역의 수율은 높았으나 다시마는 수율이 낮았다. 해조액을 한외여과한 다음 동결건조한 시료의 회분 함량은 28~60%였으며, 조단백 함량은 12.7~6.7% 정도였는데 미역과 톳은 다시마 보다 각 성분의 함량이 많았다. 알긴산과 chlorophyll 및 carotenoid는 한외여과막에 의하여 대부분 제거되었으나, 톳의 polyphenol은 30K 한외여과막에 의해서도 효과적으로 제거되지 않았다. 다시마와 톳 생세포액의 주요 아미노산은 glutamic acid와 aspartic acid였으며, 미역의 경우는 alanine, aspartic acid, valine이었다. 해조 생세포액 중의 무기질은 칼륨의 함량이 특히 높았으며 양이온의 경우 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 아연, 망간, 구리순으로 함유되어 있었다. 음이온으로는 Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- 의 함량이 높았으며, I와 Br의 함량은 다시마가 톳과 미역

에 비하여 높았다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 식품공업협회 : 식품위생정보, 5, 13(1991)
2. 서기봉, 최대영, 윤성호 : 해조류 이용가공시험. 식품연구소사업보고, 105, 37(1975)
3. 이강호, 차용준, 김진균, 권철성 : 해조류의 가공 및 이용에 관한 연구. 1. 미역분말주스제조. 한국영양식량학회지, 12, 382(1982)
4. 김영명 : 미역의 액화처리 가공 및 이용방법. 식품공업, 70, 50(1983)
5. 김길환, 김창식 : 미역김의 이화학적 특성에 관한 연구. 1. 미역김의 조직학적 특성. 한국식품과학회지, 14, 27(1982)
6. 김길환, 김창식 : 미역김의 이화학적 특성에 관한 연구. 2. 미역김의 조성. 한국식품과학회지, 15, 277(1983)
7. 차용준, 이영호, 박도천 : 해조류의 가공 및 이용에 관한 연구. 2. 미역쟁의 제조에 관한 연구. 한국수산학회지, 21, 41(1988)
8. 日本水産學會編 : 水産學シリーズ, 海藻の生化学と利用. 恒星社, 4, 158(昭化58) (1977)
9. 이정근 : 천연조미료 제조를 위한 다시마 추출조건 및 alginate 제거 연구. 세종대학교 박사학위논문(1992)
10. 정용현, 김건배, 최선남, 강영주 : 미역과 다시마를 주원료로한 목제조 1. 미역, 다시마목의 최적조건과 그 물성에 관하여. 한국영양식량학회지, 23, 156(1994)
11. 정용현, 국중렬, 장수현, 김중배, 김건배, 최선남, 강영주 : 미역과 다시마를 이용한 해조목제조 3. 두유혼합목과 분리대두단백질 혼합목. 한국수산학회지, 28, 325 (1995)
12. 강영주, 송대진 : 알긴산 추출수율에 미치는 촉합인산염 및 EDTA의 효과. 제주대학교 논문집, 10, 147(1978)
13. 京都大學農學部 食品工學教室編 : 食品工學實驗書. 養賢堂, 東京, p.405(1970)
14. Ragan, M. A. and Jensen, A. : Quantitative studies on brown algae phenols. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 34, 245 (1977)
15. 강영주, 강동섭, 고경익 : 건조상태 polyphenol성 물질의 추출조건과 정량에 관한 연구. 제주대학교 해양연구소 연구보고, 14, 25(1990)
16. 변재형, 박영호, 이강호 : 양식미역의 품질요인과 그 가공. 한국수산학회지, 10, 125(1977)
17. A.O.A.C. : *Official methods of analysis*, 16th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D.C., p.21(1980)
18. A.A.C.C. : *Approved methods of the American Association of Cereal Chemists. Method 40-35, American Association of Cereal Chemists, INC., St. Paul, Minnesota 55121, USA(1983)*
19. 김광옥, 이영춘 : 식품의 관능검사. 학연사, 서울, p.239 (1993)
20. 高木光造, 大石圭一, 奥村彰子 : 數種海藻の遊離アミノ

- 酸組成について. 日本水産學會誌, 33, 669(1967)
21. 김우정, 최희숙 : 미역의 효과적 추출을 위한 종합적 추출방법의 개발. 한국식품과학회지, 26, 44(1994)
 22. 강영주, 송대진 : 갈조류의 성분조성에 대한 연구. 제주대학교 논문집, 제9집, p.147(1977)
 23. 박영호, 장동석, 김선봉 : 수산가공이용학. 형설출판사, p.303(1994)
 24. 조득문, 김두상, 이동수, 김형락, 변재형 : 식용해조종의 미량요소와 특수기능성 당질-1, 산지와 채취시기별 일반성분의 조성과 무기원소의 분포. 한국수산학회지, 28, 49(1995)
- (1995년 11월 6일 접수)