

건조방법에 따른 해조류(툇)의 생리활성 성분 및 항산화 활성의 변화

김진아 · 이종미*

제주대학교 식품영양학과, 이화여자대학교 식품영양학과*
(2004년 4월 9일 접수)

The Change of Biologically Functional Compounds and Antioxidant Activities in *Hizikia Fusiformis* with Drying Methods

Jin-Ah Kim and Jong-Mee Lee*

Department of food and nutrition, Cheju National University,
Department of food and nutrition, Ewha Womans University*

(Received April 9, 2004)

Abstract

This study was performed to investigate the change of biologically functional compounds and antioxidant activities in *Hizikia fusiformis* with drying methods. As biologically functional compounds, the contents of minerals(K, Ca, Na, Mg, Fe, Cu, Mn and Zn), vitamins(vitamin C, β -carotene and α -tocopherol) and total polyphenol were analyzed. And antioxidant activity was determined through free radicals(DPPH radical, superoxide anion radical, hydroxyl radical and hydrogen peroxide) scavenging activity and linoleic acid peroxidation inhibitory activity. The contents of minerals were not affected by drying methods however vitamins and total polyphenol were lost more by sun-drying than other drying methods studies. Total polyphenol was preserved by freezing-drying than other drying methods studies, resulting in high antioxidant activities.

Key Words : *Hizikia fusiformis*, drying methods, biologically functional compounds, antioxidant activity

I. 서론

제주도는 섬이라는 독특한 자연환경으로 인해 해양 생물의 보고로 알려져 있다. 제주도 연안에는 남조식물 53종, 갈조식물 81종, 홍조식물 287종으로 총 432종의 해양 식물이 생육하고 있으며, 이는 한국 연안에 생육하고 있는 해양식물의 63%를 차지한다^{1,2)}. *Hizikia fusiformis*(툇)는 갈조류 모자반과에 속하는 해조류로 제주도 지역의 툇 생산량은 전국

생산량의 50%를 차지하고 있고³⁾ 제주도인들이 즐겨먹는 해조류 중의 하나이기도 하다. 그러나, 현재 식생활에서 툇이 차지하고 있는 비중에 비해 식품 재료로서의 연구는 거의 이루어 지고 있지 않다.

제주도는 사면이 바다이어서 언제든지 해조류를 채집할 수 있으므로 과거에서부터 해조류는 제주인들의 식탁에 자주 오르는 식품재료였다⁴⁾. 저장식품도 툇말림, 모자반 말림 등 해조류를 많이 이용하였다. 해조류 말림은 현재 햇볕에 널어 말리는 천일건

조법이 주로 이용되고 있으며, 햇볕에 건조시키는 과정에서 색소, 일반성분 등의 변화를 경험하게 된다. 그러나, 해조류를 건조하는 과정에서 일어날 수 있는 여러가지 변화에 대한 연구 또한 거의 전무한 실정이다. 또한 식품은 채집한 그대로를 먹기도 하지만 주로 섭취하기 까지 나뭇대로의 조리·가공 과정을 거치게 되므로 이러한 과정을 통해 해조류 내의 생리활성 관련 성분의 변화와 이에 따른 생리활성 효과는 어떻게 변화하는지 등에 대한 내용이 매우 중요하다.

이에 본 연구는 제주도가 우리나라의 주산지라고 알려져 있는 갈조류인 툇을 저장하기 위해 건조시킬 때 건조 방법에 의한 툇의 조리과학적인 변화를 밝히고자 다음과 같은 실험을 수행하였다. 즉, 건조방법에 따른 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량 등 생리활성 성분의 변화를 분석하고 이들 성분의 변화에 따라 툇의 지질과산화 저해능, 라디칼 소거능 등 항산화 활성은 어떻게 변화하는지를 알아 보았다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 *Hizikia fusiformis*(뚝)은 제주도 성산포 연안에 서식하고 있는 갈조류로 시료채집은 제주도 남제주군 성산 어촌계 해녀들의 잠수를 통하여 채집하였다. 채집된 시료는 채집한 즉시 실험실로 운반하여 흐르는 수돗물로 수세하고, 건조 처리별로 처리한 후 미세하게 분쇄(LG Cutter, GFM-300R)하여 분말화한 다음 -18°C 의 냉동고(Vision Sci. co., VS-87)에 보관하면서 분석 시료로 사용하였다.

2. 툇의 건조처리법

해조류를 건조하여 저장하는 과정에서 일어날 수 있는 품질변화를 억제하기 위해 이에 관여하는 효소를 불활성화 처리하기 위한 수단으로 해조류를 살짝 데쳐서 건조하였다. 이때 적정 데침시간을 설정하기 위하여 열처리시 효소 불활성화의 척도로 많이 사용되는 peroxidase의 활성을 측정하였다.

1) 건조 전처리의 방법으로서 데침시간별 해조류 데치기

툇을 0초, 10초, 20초, 40초, 1분, 1분 30초, 2분, 4분, 6분, 10분간 각각 데친 다음 30분간 자연적으로 물빠기를 하였다. 식품 분쇄기(LG Cutter, GFM-300R)로 1분간 분쇄한 후 peroxidase의 활성을 조사하였다.

2) 데침 시간별 peroxidase의 활성의 측정

Peroxidase의 활성은 Chen과 Chen⁵⁾의 방법을 이용하였다. 효소 반응을 위한 기질로는 시간별로 데친 시료 10g에 sodium phosphate buffer(pH 6.0)를 넣고 균질화 시킨후 여과한 액을 사용하였다. 반응용액은 guaiacol 558 μl 와 30% H_2O_2 용액 194.4 μl 에 sodium phosphate buffer를 이용하여 100ml로 정용하여 제조하였다. 이렇게 제조된 반응용액 2ml에 0.1ml 효소 추출액을 첨가하고 420nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정된 효소의 활성 1unit는 분당 변화되는 흡광도로 계산하였다.

3) 적정 데침시간 설정

적정 데침시간은 데침시간에 따른 peroxidase 활성 변화를 측정하여 결정하였다. 즉, 데침시간에 대한 효소 활성도 곡선을 그린 다음 활성도가 급격히 저하되는 시점인 1분으로 설정하였다.

4) 툇의 건조조건

툇을 건조·저장하는 동안 일어날 수 있는 품질 변화에 관여하는 효소를 불활성화시키기 위하여 1분간 데친 툇을 동결, 열풍, 천일 건조하였다. 동결 건조 툇은 데친 툇을 -50°C 이하의 급속동결고에서 동결시킨후 동결건조기(Ilsin co., PVTFD)에서 선반 온도를 30°C 로 건조하였다. 열풍건조 툇은 열풍건조기(Vision Sci. co., KMC-1202D5)의 내부온도를 50°C 로 하여 하룻밤 동안 건조하였다. 천일건조 툇은 채반에 잘 펼쳐 양지에서 2~3일간 건조하였다. 건조된 시료는 분쇄하여 분석에 이용하였으며, 분석 전까지는 -18°C 의 동결고에 보관하였다.

3. 무기질 함량 측정

툇의 무기질 함량분석을 위하여 전처리는 습식분

해 중 $H_2SO_4-HClO_4$ 분해법⁶⁾을 이용하였다. 다량원소인 Na, Mg, K, Ca과 미량원소인 Mn, Fe, Cu, Zn을 ICP-AES을 이용하여 분석하였다. ICP-AES의 분석 조건은 <Table 1>과 같았으며, 각 원소별 측정 wavelength(nm)는 Ca 317.9, K 766.5, Na 589.6, Mg 279.079, Fe 259.9, Mn 257.6, Cu 324.8, Zn 206.2 이었다.

4. Vitamin C, β -carotene 및 α -tocopherol 함량 측정

Vitamin C 함량은 분말화 한 시료에 5% metaphosphoric acid를 가해 용해 후 50ml로 정용하고 원심분리한 후 그 상층액을 여과하여 0.45 μ m syringer filter 처리한 후 HPLC로 측정하였다. HPLC 분석조건은 UV detector 254nm, NH_2 3.9 \times 300mm column(μ -Bondapak), mobile phase 0.05M- KH_2PO_4 /Acetonitrile =3/7(v/v), flow rate 1.0ml/min으로 하였다.

β -Carotene 함량은 우선 적당량의 시료에 ethanol, 10% ethanolic pyrogallol 및 KOH 용액을 가해 냉각기를 연결하여 환류 추출 하였다. 방냉 후 분액갈대기에 옮기고 petroleum ether로 3회 추출하여 petroleum ether층을 탈수여과 한 뒤 감압농축 하였다. 이를 *n*-hexane 으로 녹여 일정량으로 하여 HPLC용 시험용액으로 하였다. HPLC분석조건은 UV detector 450nm, silica 3.9 \times 150mm column(Novapak), mobile phase *n*-hexane/isopropanol =97/3(v/v), flow rate 1.0ml/min으로 하였다.

α -Tocopherol 함량은 분말시료에 ethanolic pyrogallol 및 KOH 용액을 가해 환류 추출하고, 추출용액(hexane/methylene chloride/ether=6/3/1)으로 3회 추출한 후 감압농축 하였다. 이를 *n*-hexane 으로 녹여 HPLC 시험용액으로 하였다. HPLC 분석 조건은 UV detector 295nm, silica 3.9 \times 150mm column(Novapak), mobile phase *n*-hexane/isopropanol =99/1(v/v), flow rate 1.5ml/min으로 하였다.

5. 총 polyphenol 함량 측정

뜻의 총 polyphenol 함량 측정은 AOAC 법⁷⁾을 이용하였다. 시료용액은 건조시료 0.1g을 75% methanol 용액으로 추출한 후 여과하여 제조하였다. 제조한 시료추출 용액 1ml에 증류수 5ml와 Folin-

Ciocalteau 0.1ml를 넣고, 여기에 Na_2CO_3 포화용액 0.2ml를 가한 후 증류수로 희석하고 실온에서 1시간 동안 방치한 후 725nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 tannic acid를 사용하였고, 동일한 방법으로 작성된 표준 곡선으로부터 총 polyphenol 함량으로 환산하였다.

6. 항산화 활성 측정

1) Linoleic acid 산화 저해능

뜻 추출물에서 예상되는 linoleic acid 의 자동산화 저해능은 Esaki 등⁸⁾의 방법에 따라 측정하였다. 반응 용액으로는 시료추출물 1ml, linoleic acid 0.13ml, 99.8% ethanol 용액 10ml, 0.2M phosphate buffer 용액 (pH 7.0) 10ml를 혼합한 뒤 증류수로 25ml가 되도록 정용하여 사용하였다. 이렇게 제조된 용액을 40°C에서 incubation시켰다. Incubation시킨 후 0.2ml를 취하여 75% ethanol용액 10ml, 30% ammonium thiocyanate 용액 0.2ml, 20mM ferrous chloride-3.5% HCl 용액 0.2ml를 가하고 3분 후에 500nm에서 흡광도를 측정하였다. 항산화 활성은 linoleic acid peroxidation에 대한 저해율로 나타내었고, 100-[시료 흡광도/대조구 흡광도] \times 100 값으로 나타내었다.

2) 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) 라디칼 소거능

뜻이 DPPH 라디칼을 소거하는 효과는 Blois 법⁹⁾을 활용하였다. 즉, 0.2mM ethanolic DPPH 라디칼 용액 0.9ml 에 시료용액 0.1ml를 첨가·혼합하여 10분간 방치한 후 515nm 에서의 흡광도 감소를 측정하였다. DPPH 라디칼 소거능은 [1-시료 흡광도/대조구 흡광도] \times 100 값으로 나타내었다.

3) Superoxide anion 라디칼 소거능

Superoxide anion 라디칼 소거능은 Nishikimi 등¹⁰⁾의 방법으로 측정하였다. 라디칼 생성은 NADH-PMS system을 이용하여 비효소적 방법으로 이루어졌으며생성시킨 radical을 시료가 제거하는 정도로 측정하였다. 시료용액 0.4ml와 0.1M phosphate buffer 용액(pH7.4)에 용해하여 제조한 60 μ M PMS 용액, 677 μ M NaOH 용액, 288 μ M NBT 용액을 각각 0.2ml 씩 섞어 실온에서 5분간 반응 시킨 뒤 560nm에서의

흡광도 값을 측정하였다. Superoxide anion 라디칼 소거능은 $100 - [(시료\ 흡광도 / 대조구\ 흡광도) \times 100]$ 에 의해 계산하였다.

4) Hydroxyl 라디칼 소거능

Hydroxyl 라디칼 소거능은 Chung 등¹¹⁾의 방법을 이용하였으며 hydroxyl 라디칼은 Fenton 반응에 의해 생성되었다. 반응용액은 10mM $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 용액, 10mM EDTA 용액, 10mM 2-deoxyribose 용액 각각 200 μ l 와 시료용액 200 μ l, 0.1M phosphate buffer 용액(pH7.4) 1ml를 넣어 총 1.8ml 로 제조하였고, 반응용액에 10mM H_2O_2 200 μ l를 넣어 37°C에서 4시간 동안 반응을 진행시키고 나서 반응용액에 28% trichloroacetic acid 1ml를 넣고 반응을 시킨 뒤 1% thiobarbituric acid 1ml를 첨가하였다. 100°C에서 10분간 발색시킨 후 급냉하여 532nm에서 흡광도를 측정하였다. hydroxyl 라디칼 소거능은 $[1 - 시료\ 흡광도 / 대조구\ 흡광도] \times 100$ 값에 의해 deoxyribose 분해 저해도로 나타내었다.

5) Hydrogen peroxide 소거능

Hydrogen peroxide 소거능은 Duh 등¹²⁾과 Ruch 등¹³⁾의 방법을 이용하여 측정하였다. phosphate-buffered saline(PBS, pH7.4) 으로 제조한 1mM H_2O_2 용액 0.6ml 와 시료용액 1ml를 30°C에서 10분간 반응 시킨 뒤 230nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 blank는 H_2O_2 없이 PBS용액만이고, 대조구는 시료용액 없이 H_2O_2 -PBS 용액으로 사용하였다.

7. 통계처리

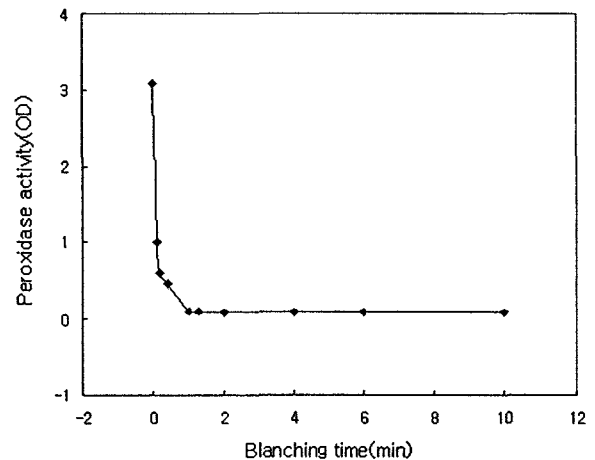
각 실험결과는 Statistical Analysis System(SAS) program을 이용하였으며, 실험군간의 차이검증은 분산분석(Analysis of variance, ANOVA)을 수행하였다. 분산분석결과 실험군간의 차이($p \leq 0.05$)가 있는 경우, Duncan's multiple comparison을 실시하여 각 실험군의 평균값의 차이 여부를 결정하였다. 생리활성 성분인 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량과 항산화활성 상호간의 상호관계는 단순상관계수(Pearson's correlation coefficient, r)를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 데침시간에 따른 peroxidase의 활성변화

건조저장중 품질변화를 최소화하기 위하여는 해조류의 효소 불활성화 과정이 필수이다. 蕨의 데침 시간에 따른 peroxidase의 활성 변화는 <Fig. 1>과 같다. 그림에서와 같이 곡선이 수평을 그리는 시간은 1분 데침 후였다. 따라서 데침시간 1분을 효소의 불활성화가 거의 이루어지는 시간으로 추정하고 蕨을 1분간 데침 다음 동결, 열풍, 천일건조하였다.

현재 해조류 가공품은 주로 해조류를 채집하여 채집한 그대로를 건조하여 판매되고 있는 실정으로 건조·저장 조건에 따라 해조류 가공품의 품질이 결정된다고 할 수 있다. 그러나, 해조류의 가공에 관한 연구는 아직 미흡한 실정으로 해조류의 가공 저장 중 품질을 유지하기 위한 더 많은 연구가 앞으로 이루어져야 할 것으로 보인다.



<Fig. 1> Thermal inactivation of *Hizikia fusiformis* peroxidase during blanching

2. 다량 무기질 함량 변화

건조방법에 따르는 蕨의 다량 무기질 함량의 변화는 <Table 2>와 같다. K와 Na의 경우 건조방법에 따른 함량의 차이를 보이지 않았으며, 이러한 실험 결과는 무기질이 열이나 빛에 의한 노출에 의해 파괴되지 않는다는 보고와 일치하는 결과였다¹⁴⁾. Ca 과 Mg은 동결건조시 무기질 함량이 가장 잘 유지되는 것으로 나타났다.

3. 미량 무기질 함량 변화

뜻의 미량 무기질 함량에 건조방법이 미치는 영향은 <Table 3>과 같다. Fe과 Mn의 함량은 천일건조시켰을 때 동결건조시 보다 감소하였으며, Zn도 동결건조시 가장 높은 함량이었다. Cu인 경우는 건조방법에 의한 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

이상과 같이 무기질 함량은 무기질마다 건조 방법에 의한 영향이 약간씩 다르게 나타났으나, 대체적으로 건조 방법에 상관없이 잘 유지되고 있었다.

4. Vitamin C 및 β -carotene, α -tocopherol 함량 변화

건조방법에 따른 vitamin C 및 β -carotene, α -tocopherol의 함량은 <Table 4>와 같다. Vitamin C 함량은 동결건조시 가장 많았고 그 다음이 열풍, 천일건조 순이었다. 동결건조에 비해 열풍건조와 천일건조

조시 각각 25%, 45% 감소되는 것으로 보아 주로 천일건조법을 이용하고 있는 현재의 해조류 말림법은 상당한 양의 vitamin C 손실이 있을 것으로 생각된다. Vitamin C는 높은 온도와 빛 등에 불안정한 성분으로¹⁵⁾ 건조과정 중 산화되거나 파괴되는 것으로 보인다.

β -Carotene 함량도 동결, 열풍, 천일건조 순으로 높았으며, 손실되는 양이 열풍건조시 14.5%, 천일건조시 27.91%였다. Dellamonica와 McDowell¹⁶⁾은 당근을 가지고 건조방법에 따라 당근의 β -carotene 함량이 어떻게 변화하는지 조사하였는데, 신선한 상태보다 동결건조시 30%, 팽화건조시 35%, 천일건조시 43% 감소하여 역시 천일건조시 가장 많이 손실되었다고 하였다. 이는 β -carotene의 isoprenoid side chain이 빛과 열 등에 의하여 이중결합의 자동산화가 일어났기 때문인 것으로 판단된다.

α -Tocopherol은 천일건조시 함량이 가장 낮았다.

<Table 2> The effects of drying method on macro-mineral contents¹⁾ of alga²⁾

Algae	Drying method	Macro-mineral (% / d.w.)			
		K	Ca	Mg	Na
HF	Freeze dryig	4.29 ± 0.38 ^a	0.72 ± 0.01 ^{ab}	0.39 ± 0.01 ^{ab}	1.65 ± 0.05 ^a
	Hot-dir drying	3.88 ± 0.07 ^a	0.69 ± 0.01 ^b	0.37 ± 0.02 ^b	1.63 ± 0.02 ^a
	sun drying	3.90 ± 0.03 ^a	0.73 ± 0.03 ^a	0.41 ± 0.01 ^a	1.59 ± 0.03 ^a

¹⁾ Mean ± S.D.; means within each column with different letters(a~c) differ significantly(p ≤ 0.05); d.w.: dry weight

²⁾ HF; *Hizikia fusiformis*

<Table 3> The effects of drying method on micro-mineral contents¹⁾ of alga²⁾

Algae	Drying method	Macro-mineral (ppm / d.w.)			
		Fe	Mn	Zn	Cu
HF	Freeze drying	52.89 ± 0.69 ^a	4.77 ± 0.14 ^a	11.24 ± 0.08 ^a	11.59 ± 0.53 ^a
	Hot-air drying	51.58 ± 1.09 ^{ab}	4.42 ± 0.46 ^{ab}	10.05 ± 0.34 ^b	10.59 ± 0.51 ^a
	Sun drying	50.97 ± 0.86 ^b	4.11 ± 0.23 ^b	10.36 ± 0.22 ^b	10.71 ± 0.65 ^a

¹⁾ Mean ± S.D.; means within each column with different letters(a~c) differ significantly(p ≤ 0.05); d.w.: dry weight

²⁾ HF; *Hizikia fusiformis*

<Table 4> The effects of drying method on vitamin contents¹⁾ of alga²⁾

Algae	Drying method	Vitamin (mg/100g d.w.)		
		Vitamin C	β -Carotene	α -Tocophrol
HF	Freeze drying	89.95 ± 0.41 ^a	14.99 ± 0.78 ^a	7.63 ± 0.23 ^a
	Hot-air drying	69.16 ± 0.76 ^b	12.81 ± 2.21 ^b	5.86 ± 1.13 ^b
	Sun drying	50.75 ± 0.48 ^c	10.81 ± 0.48 ^c	4.72 ± 0.80 ^c

¹⁾ Mean ± S.D.; means within each column with different letters(a~c) differ significantly(p ≤ 0.05); d.w.: dry weight

²⁾ HF; *Hizikia fusiformis*

열풍건조와 천일건조 모두 동결건조에 비해 유의적으로 감소하였다. Arya와 Rudramma¹⁷⁾도 인도의 Dhals을 찌낸후 처음부터 70°C의 건조기에서 건조시켰을 때가 12°C의 저온에서 어느 정도 건조시킨 후 70°C에서 건조시켰을 때 보다 tocopherol 손실량이 크다고 하여 본 실험에서 사용한 툷과 같이 tocopherol이 건조시의 온도 영향을 받는 것으로 보고하였다. 천일건조시에는 동결건조시에 비해 38%의 손실이 있었는데 이는 tocopherol이 공기중의 산소, 자외선과의 접촉으로 불안정하여 산화되기 쉽다는 연구 보고^{18),19)}처럼 천일건조 특성상 장시간 건조하는 과정에서 공기와의 접촉에 의해 산화되어 파괴되었기 때문으로 판단된다.

5. 총 polyphenol 함량 변화

건조방법을 달리했을 때 툷의 총 polyphenol 함량의 변화는 <Table 5>와 같다. 동결건조 시킨 툷의 총 polyphenol 함량이 가장 높았고, 50°C의 열처리로 건조시켰을 경우는 동결건조와 거의 차이가 없었다. Gil 등²⁰⁾도 석류로 주스를 만들기 위해 열처리를 했을 때 페놀 함량과 항산화력이 감소하지 않았다고

보고하여, 어느 정도의 열처리에 의해서 polyphenol은 쉽게 파괴되지 않는 것으로 나타났다. 천일건조시는 총 polyphenol 함량이 동결건조에 비해 약 30% 정도 감소하였다. Koeppe 등²¹⁾은 천일건조처럼 장시간 햇빛에 노출시 polyphenol이 산화된다고 하였는데 본 실험의 결과도 천일건조시에 햇빛에 의해 툷의 polyphenol이 산화 파괴되어 그 함량이 감소한 것으로 판단된다.

6. 항산화 활성의 변화

건조방법에 따른 툷의 항산화 활성은 해조류의 유기용매 분획물 중 활성이 가장 우수했던 ethyl acetate 분획물을 이용하였으며, 이에 대한 자세한 내용은 현재 발표준비 중에 있다.

Linoleic acid 산화 저해능은 동결건조, 열풍건조, 천일건조 순으로 높았다(Table 6). 특히 천일 건조시는 동결건조와 열풍건조에 비해 유의적으로 현저하게 낮은 결과를 보였다.

건조방법에 따르는 툷의 DPPH 라디칼 소거능 변화는 31%의 감소율을 보인 천일건조가 동결건조, 열풍건조시에 비해 유의적으로 감소한 것으로 나타났다(Table 6). Standley 등²²⁾도 rooibos tea 천일건조시 DPPH 라디칼 소거능이 39%나 감소했다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 보였다. Jimenez-E 등²³⁾과 Giovanelli 등²⁴⁾은 열풍건조시에도 DPPH 라디칼 소거능이 유의적으로 크게 감소하였으며 이는 항산화능 물질이 열처리에 예민하기 때문에 열풍건조에 의해 DPPH 라디칼 소거능의 변화를 가져왔기 때문이라고 하였다. 그러나, 이들이 실험한 조건은 각각 50°C에서 48시간, 80°C에서 행해졌고, 50°C에서 하룻밤 정도의 열처리를 한 본 실험보다는 좀 더

<Table 5> The effects of drying method on total polyphenol contents¹⁾ of alga²⁾

Algae	Drying method	Total polyphenol(mg/g d.w.)
HF	Freeze drying	9.76±0.20 ^a
	Hot-air drying	9.64±0.18 ^a
	Sun drying	6.87±0.33 ^b

1) Mean ± S.D.; means with different letters(a~c) differ significantly(p<0.05); d.w.: dry weight

2) HF; *Hizikia fusiformis*

<Table 6> The effects of drying method on antioxidant activities¹⁾ by *Hizikia fusiformis* fraction(ethyl acetate)

Drying methods	LI	DS	SS	HS	HPS
Freeze drying	42.20±0.17 ^a	52.73±0.40 ^a	37.43±0.45 ^a	34.15±0.54 ^b	58.01±0.33 ^a
Hot-air drying	40.35±1.01 ^b	53.04±0.79 ^a	37.32±0.65 ^a	32.57±0.43 ^a	57.44±0.95 ^a
Sun drying	31.30±0.43 ^c	36.20±5.17 ^b	33.66±0.62 ^b	24.28±0.72 ^c	44.22±0.89 ^b

1) LI: linoleic acid peroxidation inhibitory activity

DS: DPPH radical scavenging activity

SS: superoxide anion radical scavenging activity

HS: hydroxyl radical scavenging activity

HPS: hydrogen peroxide scavenging activity

심한 열처리를 받는 조건에서 행해졌기 때문에 본 실험에 비해 열풍건조에 의한 DPPH 라디칼 소거능이 크게 감소한 것으로 사료된다

Superoxide anion 라디칼 소거능도 <Table 6>과 같이 동결건조, 열풍건조, 천일건조 순으로 높았다. 열풍건조는 동결건조에 비해 유의적인 차이는 보이지 않았으나 천일건조시에는 유의적으로 감소하였다.

건조방법에 따른 톳의 hydroxyl 라디칼 소거능의 변화 역시 동결건조, 열풍건조, 천일건조 순으로 높았다<Table 6>. 열풍건조시는 동결건조시에 비해 조금 감소하였으나, 천일건조시는 25% 감소하여 천일건조에 의한 hydroxyl 라디칼 소거능 감소가 더욱 큰 것으로 나타났다.

톳의 건조방법별 hydrogen peroxide 소거능 측정 결과는 동결건조와 열풍건조시에는 소폭의 감소가 있었으나 유의적인 차이는 없었고, 천일건조시에는 동결건조시보다 23.8% 감소하였다<Table 6>.

이상과 같이 톳의 지질과산화 저해능과 라디칼 소거능은 건조방법에 의한 영향을 받는 것으로 나타났다. 천일건조시 가장 높았고, 열풍건조시에는

소거하는 라디칼 종류에 따라서 차이는 있으나 천일건조 만큼 감소율이 높지는 않은 것으로 보인다. Giovanelli 등²⁴⁾은 채소, 과일류를 가공했을 때 항산화능의 변화는 lycopene같은 친유성 성분보다는 ascorbic acid 나 polyphenol등 친수성 성분에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다. 이들 성분은 열풍건조와 천일건조시에 받게 되는 열처리와 장시간 햇빛에 의한 산화적 스트레스에 예민하여 결과적으로는 가공 처리한 최종 제품의 항산화능에도 변화를 가져 오게 된다. 따라서 건조 가공법을 많이 이용하는 식품재료인 경우 친수성 항산화성분의 열과 산화적 분해를 최소화하는 방향으로 가공법이 모색되어야 할 것으로 사료된다.

7. 톳의 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량과 항산화 활성간의 상관관계 분석

톳의 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량 등 생리활성 성분 함량과 항산화 활성과의 상관관계는 <Table 7>과 같다. 총 polyphenol 함량이 지질과산화

<Table 7> Correlation coefficients(r) for minerals, vitamins, total polyphenol and antioxidant activities¹⁾ of *Hizikia fusiformis*

	Fe	Mn	Zn	Cu	VC	β -C	α -T	TP	LI	DS	SS	HS	HPS
Fe	1.000	0.985	0.842	0.910	0.985	0.983	0.997	0.768	0.734	0.841	0.761	0.836	0.768
Mn		1.000	0.737	0.826	1.000*	0.999	0.996	0.867	0.839	0.921	0.861	0.917	0.869
Zn			1.000	0.989	0.737	0.728	0.794	0.302	0.416	0.251	0.291	0.407	0.301
Cu				1.000	0.826	0.819	0.873	0.435	0.542	0.387	0.425	0.533	0.435
VC					1.000	0.999*	0.996	0.866	0.839	0.921	0.861	0.917	0.867
β -C						1.000	0.995	0.873	0.846	0.926	0.868	0.922	0.873
α -T							1.000	0.818	0.787	0.882	0.812	0.878	0.818
TP								1.000	0.998*	0.992	0.999*	0.993	1.000*
LI									1.000	0.984	0.999	0.986	0.998*
DS										1.000	0.991	0.999*	0.992*
SS											1.000	0.992	0.999*
HS												1.000	0.993
HPS													1.000

1) VC: vitamin C, β -C: β -carotene

α -T: α -tocopherol, TP: total polyphenol

LI: linoleic acid peroxidation inhibitory activity

DS: DPPH radical scavenging activity

SS: superoxide anion radical scavenging activity

HS: hydroxyl radical scavenging activity

HPS: hydrogen peroxide scavenging activity

* significant at p<0.05

저해능, 라디칼소거능과 상관관계가 유의적으로 높은 것으로 나타났으며, 총 polyphenol 함량이 많을수록 항산화 활성이 우수함을 알 수 있었다. 따라서 이상의 결과에서 볼 때 툇의 총 polyphenol이 항산화 활성에 상당히 기여함을 알 수 있었다. 총 polyphenol 함량은 동결건조법에 비해 열풍건조와 천일 건조시켰을 경우 그 함량이 크게 저하되었고, 항산화 활성 역시 저하되는 것이 확인되었다. 그러므로 건조방법으로는 동결건조 시키는 것이 툇을 건조시키는 동안 총 polyphenol 함량의 손실을 최소화하면서 항산화활성도 최대한으로 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

IV. 요약 및 결론

본 연구는 제주도 연안에 서식하고 있는 해조류인 툇을 가지고 해조류를 채집하여 저장하기 위해 건조시켰을 때 건조 처리법에 따른 툇의 무기질, vitamin C, β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 등의 생리활성 성분 함량과 항산화활성의 변화를 측정하였다. 무기질인 경우는 무기질 종류에 따라 약간의 차이는 있었으나 대체적으로 함량이 잘 유지되고 있었고, Vitamin C와 β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 함량은 동결건조, 열풍건조, 천일건조의 순으로 높았다. 현재 보편적으로 이용되고 있는 천일건조인 경우 생리활성 성분들의 손실이 컸으며 또한 이에 따라 항산화 활성도 감소하는 것으로 나타났다. 상관관계 분석 결과 툇의 항산화 활성은 총 polyphenol 함량과 상관성이 높은 것으로 나타났다. 본 실험에서도 동결건조를 했을 경우 총 polyphenol함량 보유율이 가장 컸으나 한편, 동결건조는 경제적으로 비용이 많이 드는 단점이 있다. 총 polyphenol 함량은 빛에 약한 성분으로 따라서 빛에 노출되는 시간을 최대한으로 줄이면서 경제적인 부담이 적은 건조법에 대한 새로운 연구가 있어야 하리라고 본다.

■ 참고문헌

- 1) Lim SB, Kim SH, Ko YH, Oh MC, Oh CG, Ko YG and Park JS. Extraction yields of *Hizikia fusiformis* and *Aloe vera* linne by supercritical carbon dioxide and antimicrobial activity of their extracts. Korean J. Food Sci. Technol., 27(1): 68-73, 1995.
- 2) Bu SM. Study of distribution of algae on Jeju Island. Study on Jeju Island., 5: 98, 1988.
- 3) Kang JW. Algae. In: An illustrated book of the Korean plants. pp. 155-157. Samwha Publishing Co. 1968.
- 4) Kim JS. Foods of Jeju Island. pp. 22-24, Daewon Publishing Co., 1999.
- 5) Chen, BH and Chen, YY. Stability of chlorophyll and carotenoids on sweet potato leaves during microwave cooking. J. Agric. Food Chem., 41: 1315-1318, 1993.
- 6) Park JJ. Food Analysis. pp.132-136, Shinkwang Publishing Co., 2001.
- 7) AOAC. Official Methods of Analysis. Assoc. p.184, Offic. Analy. chem. Washington, D.C., 1984.
- 8) Esaki H, Onozaki H, Kawakishi S and Osawa T. New antioxidant isolated from Temp. J. Agric. Food chem., 44: 696-700, 1996.
- 9) Blois MS. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature, 181: 1199-1201, 1958.
- 10) Nishikimi MM, Rao NA and Yagi K. The occurrence of superoxide anion in the research of reduced phenazine methosulfate and molecular oxygen. Biochem. Biophysic. Res. Communi., 46(2): 849-859, 1972.
- 11) Chung SK, Osawa T and Kawakishi S. Hydroxyl radical scavenging effect of spices and scavengers from brown mustard. Biosci. Biotech. Biochem., 61: 118-122, 1997.
- 12) Duh PD, Tu YY and Yen GC. Antioxidant activity of water extract of *Harnng Jyur* (*chrysanthemum morifolium* Ramat), Lebensm. - Wiss.u. - Technol., 32: 269-277, 1999.
- 13) Ruch RJ, Cheng SJ and Klauning JE. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea, Carcinogenesis, 10(6): 1003-1007, 1989.
- 14) Fennema OG. Food chemistry. 3rd ed., p.543, Marcel Dekker, New York, 1996.

- 15) Liao ML and Seib PA. Selected reactions of L-ascorbic acid related to foods. *Food Technol.*, 41: 104-107, 1987.
- 16) Dellamonica ES and McDowell PE. Comparison of beta-carotene content of dried carrots prepared by three dehydrated process. *Food Tech.*, 19: 1597-1599, 1965.
- 17) Arya S and Rudramma. Changes in tocopherols during processing and storage of quick cooking *Dhals*, *J. Food Sci. Technol.*, 37(1): 5-12, 2000.
- 18) Park wg. *Food Chemistry*. pp.164-167, Shinkwang Publishing Co., 1995.
- 19) Gabriel JG and Patricia AM. Tocopherols of soybean seeds and soybean curd. *J. Agric. Food chem.*, 34: 79-795, 1986.
- 20) Gil MIF, and Tomas-Barberan FA. Effect of postharvest storage and processing on the antioxidants of fresh-cut spinach. *J. Agric. Food chem.*, 47: 2213-2217, 1999.
- 21) Koeppen BH and Roux DG. C-glycosides. The chemistry of aspalathin, *J. Biochem.*, 99: 604-609, 1966.
- 22) Standley L, Winterton P, Marnewick JL, Gelderblom CA, Joubert E and Britz TJ. Influence of processing stages on antimutagenic and antioxidant potentials of rooibos tea. *J. Agric. Food chem.*, 49: 114-117, 2001.
- 23) Jimenez-EA, Jimenez-JI, Pulio, R and Saura-C, F. Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds *J. Sci. Food Agric.*, 81: 530 -534, 2001.
- 24) Giovanelli G, Lavelli V, Pagliarini E, Zanoni B and Spigno P. The antioxidant activity of tomato. III. effects of processing technologies on oxidant and heat damage. *Acta hort.*, 542: 217-220, 2001.