

Review

해조류 가공식품 및 부산물을 이용한 제품 개발

박양균^{1*} · 강성국¹ · 정순택¹ · 김동환² · 김선재³ · 박재인⁴ · 김창혁⁴ · 임중환¹ · 김정목¹¹목포대학교 식품공학과²목포대학교 식품영양학과³전남대학교 식품공학영양학부⁴강원대학교 축산식품학과

Development of Value-Added Products Using Seaweeds. Yang-Kyun Park^{1*}, Seong-Gook Kang¹, Soon-Teck Jung¹, Dong-Han Kim², Seon-Jae Kim³, Jae-In Pak⁴, Chang-Hyeug Kim⁴, Jong-Whan Rhim¹ and Jung-Mook Kim¹. ¹Department of Food Engineering and Regional Food Industrial Innovation Center (RIC), Mokpo National University, Mokpo 534-729, Korea, ²Department of Food Nutrition, Mokpo National University, Mokpo 534-729, Korea, ³Division of Food Technology & Nutrition, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea, ⁴Department of Animal Food Science & Technology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

Abstract There are produced more than 600,000 tons of seaweeds every year along the coast of the Korea. Jeonnam province, south-west coast area, of Korea is producing 93% of total amounts of seaweeds. The laver, sea mustard, and tangleweed maintain stability in the output and has been exported as a simple product processing through drying or salting. It was evaluated the low value-added products and limited the expansion for the consumption of seaweeds. The seaweeds contains 40-60% carbohydrate and structurally different compared with land plant. The dietary fiber from seaweeds has been known the function of facilitating the bowel movement, excretion the heavy metal in the body, lowering the blood cholesterol level, anti-coagulant of blood, and anticancer. Especially, brown algae including sea mustard, seaweed fusiforme, and tangleweed contains alginic acid, laminarin, mannitol, fucoidan which are lowering the blood cholesterol level, lowering blood pressure, and fusion of blood clot. Agar-agar, carrageenan, and porphyran compound in red algae are known to antimutagenicity and anticoagulant function. In spite of potential of seaweed as a main bio-resource, there are lack of research to facilitate the consumption with its functional properties and consumers are unsatisfied with simple processing products. Also, the seaweed by-product dump into the sea and cause pollution of the seawater. Therefore, there are needed the scheme to promote the consumption of seaweeds. The development of value-added products, finding functional properties from seaweeds, development the functional feed for animal using seaweed by-products, and utilization of unused algae for food or other industrial uses will increase fisherman's income as well as serve as an aid for the people health due to its functional properties. Using by-product of seaweed and unexploited seaweed are needed to development of bio-degradable food packaging material and functional feed for animal.

Key words : Seaweeds, tangleweed, fucoidan, bio-degradable, feed

서 론

미역, 김, 다시마와 같은 해조류는 전체 해조 생산량의 약 91%를 점하는 주요 해조 자원으로서 우리식 생활에 기여하고 있을 뿐만 아니라 어민들의 주요 소득원으로 중요한 역할을 하고 있는 우리나라의 대

표적인 해조자원이다.

이들 해조류는 97% 이상이 양식되고 있으며, 대부분이 직접 식용으로 소비되고 일부는 식품가공용 소재나 동물사료용 소재로 이용되어 왔다. 이들 해조류가 식용으로 이용되는 경우 대부분이 원료상태 또는 건조제품이나 염장제품과 같은 단순가공품의 형

* Corresponding author

Phone: +82-61-450-2422, Fax: +82-61-454-1521

E-mail: ykpark@mokpo.ac.kr

태로 소비되고 있는 실정이다.

해조류는 국내소비 외에도 상당량이 수출되어 왔으며, 특히 미역과 김은 톳과 함께 수출물량이 많은 주요 해조품목이나 수출이 일본에 편중되고 최근에는 수출물량 급격히 감소되었다. 이러한 국내산 해조제품의 수출 감소는 중국의 저가 해조제품과의 가격경쟁이 심해지는데 한 가지 원인이 있다고 할 수 있으며, 이는 향후 국내 해조 양식 및 가공 산업에 미치는 영향이 클 것으로 사료된다.

그 동안 해조류는 전통적으로 식용으로 사용해 왔던 견제품, 염장품 등과 같이 단순 가공품 위주로 소비되어 왔으나 타 조미가공식품에 비해 상대적으로 기호성이 낮아 그 소비량이 증가하지 못하고 있는 실정일 뿐만 아니라 새로운 수요창출을 위한 제품의 개발이나 새로운 가공기술의 개발에 대한 연구도 활발하게 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 과일 생산되고 있는 해조류의 소비촉진으로 어민 소득 증대를 기하고, 기호성이 우수한 새로운 해조 가공 식품의 개발, 기존의 가공공정의 개선, 해조류의 기능성 물질 연구, 미이용 해조자원의 이용 연구가 절실하게 요구되고 있다.

한편, 전 세계적으로 경제성장과 더불어 비만, 변비, 고혈압, 심장병 및 각종 암등이 급증하고 있고 환경오염에 따른 유해 중금속의 인체내 축적, 노령화에 따른 면역기능의 저하 및 각종 성인병 발생의 급증과 이로 인한 건강식품에 대한 관심의 고조와 같은 새로운 식품소비 수요가 증가하면서 다양한 기능성분을 다량 함유하고 있는 해조류는 유력한 건강식품의 소재로 기대되고 있다. 해조류의 인체생리 기능성에 관한 국내외 전문가들의 활발한 연구수행 결과 해조류가 다이어트, 변비치료, 항암, 항고혈압, 항혈전, 중금속 및 방사능 물질의 체외 배출작용 등에 효과적인 것으로 밝혀져 건강식품으로서 주목을 받고 있으나 이들 해조류가 대부분 식미가 떨어지고 가공성이 낮아 이를 해결하는 것이 시급하다.

해조류의 내수증진 및 가격안정화 방안의 마련이 시급히 요구되며, 이를 위하여 일시 다확성의 해조류를 연중 유통, 가공할 수 있는 가공방법의 개발이 필요하며 수출경쟁력 우위의 고부가가치 상품의 개발을 위한 체계적인 연구가 필요하다. 또한 해조가공 부산물이나 미이용 해조자원을 소재로 하여 생분해성 포장재 개발, 사료화 및 비료화를 통하여 해양

오염을 방지하고 자원화 하여야한다. 따라서 본 논문에서는 국내 해조류 자원의 이용성 증대를 위해서 해조류의 기능성, 유산균 생육 특성, 가공식품에의 이용, 생분해성 포장재의 소재, 그리고 부산물을 이용한 동물 사료화 및 퇴비화 가능성을 연구한 내용을 조사하였다.

본 론

1. 해조류 이용 식품가공

1-1. 해조류 알긴산의 추출

해조류의 성분 중에는 탄수화물의 함량이 높으며 특히 갈조류는 건물기준으로 탄수화물이 30~67% 정도 함유되어 있다. 갈조류가 함유하는 다당류는 대부분이 알긴산과 laminaran 및 fucoidan 등으로 구성되어 있으며, 알긴산 함량은 해조의 종류와 수확기에 따라 차이가 많다 [1]. 알긴산은 갈조류의 세포막 또는 세포간 물질을 구성하는 주성분으로 β -D-mannuronic acid (M)와 α -L-guluronic acid (G)가 α -1, 4결합 또는 β -1, 4 결합한 hetero형 다당류로 알려져 있고, 식품, 화장품, 의약품 산업에 광범위하게 이용되고 있다. 더구나 최근 해조 다당류들이 여러 가지 생리활성이 있다는 연구들이 발표되면서 식이섬유로서의 콜레스테롤 저하효과와 고지혈증 예방 등의 기능성 목적으로 많은 관심을 받고 있다. 알긴산의 추출방법과 분자량, 추출방법에 따른 M과 G의 조성 과 물리적 성상의 차이에 관한보고도 있다. 알긴산의 함량은 해조류의 종류, 추출 방법, 시료의 처리 조건, 채취시기 등의 차이에 따라 달라지는데, 제주도산 감태, 모자반의 계절에 따른 알긴산 함량 변화와 지층이, 모자반, 미역, 곤피 줄기의 부위별 알긴산 함량이 보고 [2,3]되고 있다. 한편 다시마 알긴산의 가열 가수분해에 의한 저분자 알긴산의 물성과 분자량을 측정하는 것이 보고되었고, 다시마에서 추출한 알긴산에 대하여 pH와 염이 점도에 미치는 영향을 분석하기도 하였다. 근래에 와서는 알긴산의 보습성, 점착성, 유화성, 겔 형성력 등의 특성을 이용해서 의약과 식품산업에 보다 널리 활용되면서 알긴산의 추출방법을 개선하기 위한 물리적, 화학적, 효소적인 방법들에 관한 연구들이 진행되고 있다.

전남지역에서 대량 생산되는 다시마, 미역, 톳에 대하여 기존의 여러 가지 추출방법에 따른 수율을

비교하고 산과 알칼리 농도 조정에 따른 최적 알긴산 추출조건과 물성을 조사한 결과는 다음과 같다 [4,5]. HWEM (Hot-water extractable material), WSA (Water soluble alginate), ASA (Alkali soluble alginate), AASA (Acid alkali soluble alginate)의 네 가지 알긴산 추출방법을 이용해서 다시마, 미역, 톳의 3가지 시료로부터 알긴산을 추출하여 수율을 알아본 결과 사용된 시료 중에서 AASA 추출방법에 의한 미역에서의 알긴산 함량이 39.6%로 가장 우수하였으며, HWEM은 10.2~18.6% 수율로 AASA방법으로 얻은 수율 보다 절반밖에 미치지 못하였다. AASA 추출에서 3%, Na₂CO₃ 농도에서 37.1%로 높은 수율을 얻을 수 있었으며, H₂SO₄의 농도를 0.1, 0.2, 0.4 N로 변화시켜서 추출한 결과는 0.4 N H₂SO₄에서 34.9%로 수율이 높았다. 톳에서 추출한 알긴산의 점도는 상업용에 비해 훨씬 낮은 점도였으며 ASA 추출에 의한 알긴산의 점도가 WSA에 의한 것보다 점성이 높았다 [5].

1-2 알긴산과 유산균 생육

해조 다당류에는 조체 골격을 구성하는 구조 다당류인 셀룰로오스와 세포벽과 세포질 및 세포간격을 충전하는 점질 다당류가 있다. 셀룰로오스는 중성다당에 속하는 반면 알긴산처럼 카르복실기 혹은 fucoidan 같은 황산기가 결합되어 있는 산성기를 가진 구성당은 산성다당으로 구분되는데 해조류의 산성다당의 다양한 생리활성 작용이 최근 활발히 연구되고 있다. 갈조류의 다당류는 건물기준으로 약 30~67% 정도 차지하며, 이들 중 60~80%가 알긴산이며 이외에도 fucoidan 및 중성다당인 laminaran 등으로 구성되어 있다 [6].

알긴산은 직쇄 다당류이고, fucoidan은 L-fucose와 황산에스테르가 주요 구성성분으로 황산기를 많이 함유하고 있다. 최근에는 이들 다당류가 식품, 의학 분야에서 활용을 위해 많은 연구가 행해지고 있는데, 갈조류에서 추출한 황산기를 함유한 산성다당이 혈액응고 저지작용이 있는 것으로 밝혀지고 있으며, 혈액 중에 존재하는 함황 산성다당인 heparin과 생리적 특성이 유사하여 항 혈액응고 작용을 나타낼 뿐만 아니라 항암 작용 등 다양한 생리적 기능이 밝혀지고 있다. 항응고작용에는 sulfate가 매우 중요한 역할을 함으로 해조류로부터 sulfated polysaccharide에 관한 연구가 진행되어졌다. 뿐만 아니라 알긴산의

혈중 콜레스테롤 저하, 고지혈증 예방의 역할과 M/G 비율의 증가에 따른 항종양활성에 대한 연구도 행하여졌다.

알긴산은 장내 유해 미생물을 억제 시키고 *Bifidobacterium*과 *Lactobacillus*의 증식을 촉진한다고 하였으며, 다시마 알긴산의 가열 가수분해에 따른 분자량 50,000 Da의 저분자 알긴산은 쥐의 장내 세균 중 유해균의 증식을 억제하고 유익균의 증식을 촉진시켜 장내 미생물 균총을 개선시키는 역할을 하였다 [7].

황산기를 함유하는 다당류가 여러 가지 생리적인 기능이 있다는 것이 알려져 있으므로 이를 토대로 알긴산에 황을 인위적으로 붙여 *Lactobacillus acidophilus*의 성장에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 알아보았고, sulfated alginate의 돌연변이원성과 항돌연변이성에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다 [8].

톳으로부터 산·알칼리 (AASA) 방법으로 추출한 알긴산에 인위적으로 sulfate를 흡착시킨 후 ICP-AES를 이용해서 확인한 결과 3% alginate 용액에서 18435 ppm 농도의 sulfate가 검출되었다. 배지 자체적으로 황을 함유하고 있는 MRS broth와 황이 없는 peptone water배지에 S-alginate와 alginate를 0.25, 1, 2% 농도별로 첨가하여 *Lactobacillus acidophilus*를 접종한 후 배양하면서 유산균의 성장에 대한 영향을 살펴 본 결과 모든 농도에서 이들 배지에 S-alginate를 첨가한 것이 유산균의 성장을 증가시켰다. S-alginate와 alginate를 0.25% 첨가한 경우 유산균의 성장은 비슷하였으나 농도가 증가할수록 S-alginate를 첨가한 균이 alginate만 첨가한 균보다는 유산균 성장에 효과가 있었다 [8].

1-3 미역의 Fucoxanthin 색소

미역 등 갈조류에는 fucoxanthin이라는 carotenoid 색소가 함유되어 있다. 일반적으로 carotenoids는 지용성이며 공액 이중결합 수가 많을수록 황색에서 적색으로 이행하는 것으로 알려져 있으며, 불포화도가 매우 높기 때문에 열, 산, 광조사, 금속이온, 과산화물, peroxidase 및 화학약품 등에 의해서 쉽게 산화되어 파괴되며, 300-500 nm의 파장에서 특정의 흡수대를 가지는 특성이 있다 [9]. 그러나 carotenoids는 광선에 의해서 유발되는 광 감광 산화반응에 있어서 활성화된 일중항 산소와 반응하여 전체적인 반응의 진행을 억제하고, free radical 반응의 억제기작에 의

해 발생하는 활성산소로부터 세포와 조직을 보호하는 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다 [10]. 한편 활성산소는 핵산, 단백질, 지질 등에 산화적 장해를 일으켜 염증, 노화, 암 등 다양한 질병을 유발시키는데 이러한 작용도 carotenoids의 산화억제 작용에 의해 저지되어 생물학적으로 매우 중요한 의미를 가지며, 생물체의 항산화효소, 토코페롤 등의 항산화제와 더불어 생체방어 역할을 하고 있다. 뿐만 아니라 carotenoids는 동물의 번식 촉진, 성장률개선, 질병발생 억제, 어육의 색상개선 등 유용한 기능성을 나타내는 것으로 알려지고 있어 의약품, 사료, 건강식품 등에 이용가치가 클 것으로 기대되고 있다.

미역색소 fucoxanthin의 기능성 연구는 신경 아세포 배양액 중에 첨가시 신경 아세포의 증식이 완전히 저해되거나 증식속도가 저하하여 강력한 항종양 활성을 갖는 물질로 평가되고 있으며, 마우스 피부 2단계 발암시험에서 fucoxanthin을 발암 promoter 처리시 동시에 도포하여 강력하게 종양발생을 억제하였고, 십이지장 종양에 대해서도 유의한 억제 효과를 보고하고 있다. 그리고 fucoxanthin의 대사산물인 haloacynthiaxanthin은 fucoxanthin보다 강력한 항종양활성을 나타내고 있다고 보고되고 있다 [11]. 새로운 미역 가공제품의 생산 및 고부가가치 제품의 생산을 위한 기초연구로 미역으로부터 fucoxanthin을 추출, 정제과정을 정립한 후 fucoxanthin의 산화물의 생성경향을 조사한 연구도 있다 [12].

1-4 해조 추출물 이용 젤리화

미역에는 칼슘, 칼륨, 철분, 요오드 등의 무기질 성분, 각종 비타민 등의 영양성분과 정미성분이 함유되어 있고, 최근 생리활성 물질로 각광을 받고 있는 항암효과가 있는 것으로 밝혀진 fucoidan과 미역의 세포막 구성성분으로 다량 존재하는 alginic acid 등의 산성 다당류가 대량으로 함유되어 있는 것으로 알려져 있다.

미역은 예부터 산모나 병약자의 건강을 회복하는 영양식으로 중요할 뿐만 아니라 조리한 미역국 등은 특유의 부드러운 맛과 점성이 있어 조미의 역할로서도 중요한 식품으로 오랫동안 섭취해온 해조류이다. 미역의 소비를 증대시키고 효율적으로 이용하기 위해서는 산업화가 가능할 만큼 기호성이 뛰어난 제품으로 가공하는 것이 바람직하다. 그러나 현재까지의 연구들은 미역분말 주스, 미역줄기 잼, 미역 김, 미역

양갱, 미역 농축물 등이 있지만 미역귀를 이용한 상품화 연구 등은 미미한 실정이다.

미역의 부위별 fucoxanthin 함량은 미역엽 87.6 mg%, 미역줄기 62.4 mg%, 그리고 미역귀 127.7 mg%로 미역귀에 함유되어 있는 fucoxanthin 함량이 미역엽에 비해 1.4배, 미역줄기에 비해 2.0배 더 함유되어 있다. 미역귀의 알긴산 함량은 알칼리 가용성 알긴산 추출법에 의한 미역귀 알긴산 수율이 33.8%, 비교구로서 미역줄기의 알긴산 수율이 22.3%로 미역귀가 높았다. 잼 제조시 설탕, 펙틴, 유기산 및 유기염이 제품의 물성에 미치는 영향을 기계적 및 관능적으로 살펴본 결과, 미역 페이스트에 설탕 60% (w/w), HM pectin 0.75% (w/w), citric acid 0.3% (w/w)를 첨가하여 62° Brix로 한 제품이 물성면에서 양호하였고, 미역 특유의 바람직하지 못한 해조취를 차폐하기 위해 계피 가루 0.5% (w/w)와 합성 딸기향 0.08% (w/w)을 첨가한 제품이 관능적으로 우수한 결과를 얻었다 [13].

김, 미역, 다시마의 물 추출물을 제조한 다음 sucrose, citric acid를 배합하고, agar를 사용하여 젤리화한 후 gel strength, hardness, adhesiveness 등 젤리의 물성이 우수하고 관능성적도 양호한 젤리를 제조하였다. 그러나 해조류 젤리를 상품화하는데 있어 해조류가 갖는 해조취와 젤리색소의 안정화가 상품화의 중요 요소이다 [14].

1-5 해조의 장류에 이용

대두의 생리활성에 관심이 높아지고 대두 발효식품인 된장의 항암성, 항산화성, 항콜레스테롤 효과 등에 대한 효과가 입증됨에 따라 된장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 간장은 콩을 주원료로 제조되고 소금에 의한 짠맛 이외에 아미노산의 구수한 맛, 유리당의 단맛, 유기산에 의한 신맛으로 구성된 우리 식생활에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있는 전통조미 식품이다.

가정에서 소비되는 간장은 전통적으로 직접 제조한 재래식 간장이었으나 요즘은 직접 장을 담가오던 문화가 핵가족화 되어서 재래식간장의 제조가 불편함으로 공업용 간장의 구입 비율이 증가되고 있다. 하지만 공업용 간장은 한국전통의 간장에서 느낄 수 있는 맛과 전통성 및 장류제품의 기호도와 기능성에 대한 소비자들의 다양화된 요구를 충족치 못하고 있는 실정이다.

이러한 전통식품을 현대인의 기호에 맞게 변형시키려는 노력 이외에 근래에는 여러 가지 기능성 소재를 첨가하여 그 기능성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 미역과 다시마에는 다양한 무기질, 비타민 및 섬유질 성분을 함유하고 있는 알칼리성 식품으로서 우리 식단에 매우 친근한 식품이고, 이러한 해조류는 화학적으로 특징적인 점질성 다당류를 다량 함유하고 있는데 이들 다당류는 미역, 다시마 등에는 uronic acid 복합체인 alginic acid 형태로 20~30% 정도 함유되어 있고, 황산기를 함유한 산성 다당이 다량 함유되어 있는데 그 대표적인 함황 산성 다당이 fucoidan이며, cellulose도 포함되어 있다. 다시마에는 alginic acid 외에도 중성다당류인 Laminaran과 Ca, Fe, Zn 등의 무기질과 carotenoids도 상당량 함유되어 있다. 미역과 다시마에 많이 함유된 수용성 섬유질은 불용성 섬유질에 비해 보수력이 커서 겔 형성으로 점도가 높아지므로 포만감을 주고 영양소의 소화, 흡수를 지연시켜 당뇨병 환자에게 당내성을 증진시키는 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.

소비자의 기호 및 상품성을 높이고 미역, 다시마, 멸치의 여러 성분과 된장과 간장의 영양 및 기능성이 향상된 제품을 개발하고자 미역, 다시마, 멸치 분말을 된장과 간장 제조 시 첨가한 후 발효 숙성하여 제품의 이화학적 특성, 품질특성 및 관능특성을 분석하여 상품적 가치를 검토하였다 [15]. 해조된장에 있어서 일반성분은 해조류를 첨가한 경우 당 함량이 약 8-17% 증가하였으며, 1% 멸치분말 첨가구는 대조구보다 다소 낮게 나타난 반면에 단백질 함량은 다소 높았다. 해조첨가 된장에서 Mg와 K이 대조구에 비하여 약 2배정도 높았다. pH, ORP, 총산도는 미미한 차이를 보였으며 환원당은 해조 특히 다시마 첨가 된장에서 대조구 6.03%에 비하여 9.42%로 매우 높았다. 아미노산성 질소는 멸치 첨가 된장이 618.73 mg%로 대조구의 531.17 mg%보다 높았다. 전체적인 기호도 결과 3.93으로 멸치 첨가 된장이 가장 우수하였으며 다시마 된장도 기호도가 매우 높으므로 평가되었다. 해조간장의 경우 발효과정과 발효 종료 후 끓인 간장의 순 추출물은 다시마 분말을 첨가한 간장이 대조구와 미역분말에 비하여 약 1% 정도 높았다. 아미노산성질소와 총질소 함량은 해조분말 첨가 간장과 대조구가 큰 차이를 보이지 않았으며 pH 변화 역시 발효과정과 끓인 후의 차이가 미세

하게 나타났다. 발효 종료 후 최종제품의 관능평가 결과 10% 다시마분말 첨가구와 대조구가 미역분말을 첨가한 경우보다 우수하였다 [15].

1-6 해조류 첨가한 압출 스낵

건강한 삶을 위해 기능성 식품을 찾는 웰빙이라는 최근의 사회 흐름 속에서 새로운 기능성 물질의 이용과 새로운 식품의 개발에 관심이 집중되고 있다. 이런 현상에도 불구하고 스낵계통의 식품들은 아직까지 영양밀도가 낮으므로 일부 영양학자들은 “empty - calorie food”, “junk foods”라고 간주하고 있다. 스낵의 낮은 영양성을 보충하기 위한 노력과 새로운 기능성 물질을 첨가한 스낵제품의 개발이 필요하다.

해조류 중 다시마는 비타민 B1, B2, C, niacin 등이 함유되어 있으며, 무기질인 칼슘, 인, 철, 마그네슘 등이 풍부하다. 또한 식이섬유질 효과가 있는 알긴산은 콜레스테롤 저하효과와 혈액순환을 촉진, 피부 노화의 원인이 되는 과산화지질 등의 인체에 유해한 물질의 제거, 비만방지 및 금속이온과의 반응시 중금속 체내 흡수를 억제하는 효과를 가지고 있다.

압출성형을 통해 만들어지는 스낵에 사용되는 전분재료로는 옥수수가루, 밀가루, 귀리가루, 메밀가루, 감자가루, 쌀가루 등이 있다. 최근 쌀을 이용한 제품들의 소비가 증가하고 있으며, 위축된 쌀 소비량을 늘리기 위해서도 쌀을 이용한 제품개발이 필요하다고 볼 수 있다. 또한 쌀은 탄수화물, 단백질, 비타민, 무기질과 미량의 지방을 가지고 있으면서 알레르기가 적은 식품으로서 영양가치가 높은 식품이다.

쌀 고유의 고소하고 부드러운 맛과 영양에 다시마와 미역의 독특한 풍미와 기능성을 부여한 스낵을 제조함으로써 해조류의 이용성 증진을 위해서 미역과 다시마의 농축액과 분말을 쌀가루와 혼합하여 압출팽화물을 제조할 때에는 해조류 건조 분말을 첨가하면 해조류 특유의 색깔, 맛, 냄새 때문에 기호도가 저하되나 추출물을 사용하면 해조류 유효성분의 첨가량을 높일 수 있고 기호성에도 큰 영향을 미치지 않으므로 해조류의 이용성을 높일 수 있는 가공방법으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다 [16].

1-7 해조소금

소금은 인체의 생리기능을 유지하기 위한 무기물일 뿐만 아니라 식생활에서 음식의 맛과 식품저장을 위하여 널리 사용되어 왔다. 소금은 체내에서 세포

막의 전압조절에서부터 혈압조절 등 신체기능 어디에나 관련이 있고, 특히 Na^+ 은 체액의 osmolarity와 혈장의 부피 유지, 신경흥분, 근육수축 및 영양소의 이동에 중요한 역할을 하나 Na^+ 과 고혈압과의 관계 등을 고려하여 소금의 과잉 섭취를 제한하고 있다. 특히 한국인은 일반적으로 음식을 짜게 섭취하는 경향이 있어 생리적인 소금 요구량보다 많은 소금을 섭취하는 경향이 있다. 소금에 대한 연구로는 소금의 종류에 따른 과산화 효과, 죽염의 약리작용 등의 연구와 발효식품에서 소금이 김치나 오이지의 발효에 미치는 영향에 대한 보고가 있다. 해조소금(조염)은 해초를 건조하게 구워서 분말로 만든 가공염의 일종으로 제주도나 일본 사람들에 의해 소량씩 제조되어진 바 있다. 해조소금의 염도는 90% 내외이고 인체에 유익한 칼륨과 칼슘 등 각종 미네랄이 많이 포함되어 있으며, 특히 칼륨은 소금의 과잉섭취가 원인이 되는 각종 가공식품에서 소금대신 대체할 수 있는 무기물로 주목되고 있다.

해조류를 식품으로 가공하는 과정에서 생성되는 부산물을 이용하여 무기물이 보강된 가공염(특수염)을 제조할 목적으로 해조소금의 무기물 조성과 이화학적 특성을 토대로 해조소금 제조에 적당한 해조류를 선별하고 아울러 해조소금의 품질을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하였다. 해조류와 소금물을 이용하여 해조소금을 제조하고 이화학적 특성과 무기성분을 비교하였다. 해조소금 제조에 사용한 해조류의 회분함량은 미역이 22.78%로 많았고 김이 9.81%로 적었으나 무기성분으로 미역은 Na 함량이 많은 반면 다시마와 툫은 K와 Ca 함량이 많았다. 해조소금을 SEM에 의해 표면관찰 한 바 소금의 외형이 작고 특징적인 결정구조를 보였다 [17].

1-8 해조소금을 이용한 고추장 발효

우리나라 고유의 전통 발효식품인 고추장은 독특한 맛과 기호성 때문에 간장, 된장과 더불어 식생활에서 빼놓을 수 없는 중요한 조미식품으로 찹쌀 등 전분과 고춧가루를 주원료로 하여 *koji*, 소금 등을 섞어 발효시켜 제조한다. 고추장의 품질은 원료의 종류와 배합비율, 담금 방법, *koji*의 종류 등에 따라 달라지고 지역에 따라 담그는 방법에도 차이가 있으며, 또한 소금이 숙성과정에서 발효미생물의 선택과 활동을 규제하여 고추장 고유의 풍미에 영향을 미친다. 발효식품에서 소금의 영향에 대한 연구는 극히 미

미하여 김치발효에 미치는 소금 종류의 영향에 대한 연구와 천일염으로 제조한 된장의 발효특성에 관한 보고 등이 있을 뿐이다. 소금의 종류를 달리하여 고추장을 제조하고 소금이 고추장의 숙성과정에서 미생물상과 효소활성도 및 이화학적 특성에 미치는 영향을 비교 검토하였다 [18].

1-9 해조류를 첨가한 두부

두부는 대두의 수용성 단백질을 추출 응고시킨 gel상의 식품으로 소화율이 높고, 단백질의 아미노산 조성이 동물성 단백질과 유사하여 곡류 위주의 식생활에서 부족한 lysine 등 필수아미노산 함량이 높다. 두부의 gel화는 대두단백질의 globulin에 의해 진행되나 일부 단백질은 응고되지 않고 두유청으로 배출되기 때문에 두부의 수율과 품질은 응고제의 종류와 pH에 따라 달라진다.

해조류는 무기질과 비타민이 풍부하고 세포막 또는 세포간 물질로 다량 함유된 알긴산은 Ca^{++} 등 +2가 이온에 의하여 gel화 하는 특성이 있으며, 알긴산은 장내미생물중 *Bifidobacterium sp*의 비율은 증가시키나 *Bacteriodes sp* 등의 생육은 억제하고, 함초는 약리효과 이외에도 항산화 활성 등 여러 생리활성이 있는 것으로 보고된바 있다.

해조류를 첨가하여 두부를 제조하면 기존의 두부와는 조직감이나 기호성이 다르며 다당류나 무기질 등 영양적인 기능성을 향상시킬 수 있으리라 사료되어 다시마와 함초 마쇄물을 두유에 혼합하여 제조한 두부의 품질특성과 저장성을 비교 검토하였다 [19]. 두부의 회분함량은 Ca-acetate로 응고시킨 두부가 HAc (acetic acid)에 비하여 많았으나, 견고성은 HAc로 응고시킨 두부에서 높았고 해조류의 첨가로 증가되었다. 두부의 무기물 조성은 $\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$ 순이었으며, Ca-acetate로 응고시킨 두부가 K와 Mg 함량이 많았다. Ca-acetate로 응고시킨 두부가 관능적으로 우수하였으며, 해조류 첨가시 짠맛과 비린맛이 적었으나 전체적인 기호도는 무첨가구가 양호하였다.

2. 해조류를 이용한 생분해성 필름

난분해성의 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염 문제가 심각하게 대두되면서 폐기 후 토양 중의 미생물에 의해 분해되는 환경 친화성의 포장재에 대한 관심이 높으며, 특히 식품포장분야에서는 새로운 개

념의 포장재로서 생분해성 필름에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

생분해성 필름의 소재로는 탄수화물, 단백질, 유지 등이 단독 또는 복합적으로 사용되고 있는데, 탄수화물로는 전분이나 셀룰로오스 및 이들의 유도체, 펙틴, 알긴산, 카라기난, 키토산등이 주로 사용되고 있다. 알긴산은 물에 쉽게 용해되고 무독성일 뿐만 아니라 겔 또는 필름형성능이 높아 생분해성 필름이나 가식성 코팅제로 개발이 기대된다.

반면에 알긴산 필름은 대부분의 생고분자 필름과 마찬가지로 친수성을 가지므로 수분에 대한 저항성이 낮으며, 알긴산은 산성 조건에서는 침전되므로 사용이 제한되고 있다. 이외에 알긴산은 칼슘과 같은 다가이온에 의해 가교결합이 형성되어 겔 강도가 증가하는 성질이 알려져 있는데, 이를 이용하여 식품가공분야에서는 artificial berry나 기타 재조합식품을 제조하는데 사용하고 있으며, 생물산업 분야에서는 세포나 효소의 고정화용 bead를 제조하는데 사용하고 있다 [20].

그런데 칼슘이온과 알긴산 사이의 반응은 즉각적으로 일어나기 때문에 알긴산 필름의 제조시에 어느 한도 이상의 칼슘염을 첨가하면 즉각적으로 겔을 형성하여 casting을 할 수 없어 필름의 제조가 불가능하다. 수분 저항성이 증가된 필름은 수증기 함량이 높은 조건이나 수분함량이 높은 식품의 포장에 효과적으로 사용할 수 있으므로 CaCl_2 의 처리효과 및 처리방법에 대한 보다 자세한 연구가 이루어져야 한다.

해조분말을 이용하여 산·알칼리 병용법으로 알긴산을 추출하고 필름의 물성 증진을 위하여 두 가지의 CaCl_2 처리방법 (즉, CaCl_2 를 필름용액에 직접 첨가하는 방법과 필름을 제조한 후 필름을 CaCl_2 용액에 침지하여 가교결합을 유도하는 방법)을 적용하여 생분해성 필름을 제조하고 그 물성을 비교하였다 [21]. 사용된 해조분말 (미역 잎, 미역줄기, 미역귀, 다시마, 툇) 중 툇을 제외하고는 모두 필름이 제조되었다. 이들 해조 필름의 물성에 대한 CaCl_2 처리방법의 영향은 수분용해도 외에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 비록 이들 해조필름의 인장강도, 투습도, 수분용해도와 같은 필름의 물성이 순수한 알긴산으로 제조한 필름의 물성에 비해 떨어지나 미이용 해조분말이나 해조가공 부산물로 얻어지는 해조분말을 이용하여 새로운 생분해성 포장소재로 사용할 수 있는

가능성이 있다.

3. 해조류의 사료화

해양 생물, 특히 해조류는 육상생물과는 달리 특이한 생활환경으로 인하여 다양하고도 흥미로운 생물학적 활성을 지닌 이차 대사산물을 함유하고 있으며, 이미 분리되어 생산되고 있는 생리활성 물질도 다수 있는 것으로 알려져 있다. 항생제는 소비수준의 증가와 소비자들의 인식이 바뀌어 세계적으로 규제 대상이 되면서 그 사용이 점차 감소하는 경향에 있기 때문에 항생제를 대체할 새로운 천연물에 관심이 고조되고 있다. 이와 같이 유해미생물에 대한 방어적인 역할 이외에 사료효율의 개선에도 효과를 모두 만족시킬 수 있는 항생제 대용의 생리활성 천연물의 탐색은 대단히 어려운 일이라 할 수 있을 것이다.

갈조류의 특성을 이용한 여러 연구가 진행 중에 있으나 항균제나 항생제를 대체할 수 있는 천연물 이용에 대한 연구는 미진한 실정이다. 현재 우리나라에서 일반적으로 사용되고 있는 사료첨가제로는 항생제, 생균제, 효소 등을 꼽을 수 있다.

해조류의 일반성분 및 아미노산 함량을 분석한 결과 사료첨가제로서 충분한 가치가 있었으나 다량의 염분으로 인하여 그 가치가 평가 절하되었다. 따라서 해조류의 사료적 가치를 증진시키기 위하여 발효처리를 하였으며, 그 결과 기능성 영양소 (불포화지방산)가 증가되는 효과가 있었다. 해조류 천연물질의 기능성을 평가하기 위해 다당류인 fucoidan을 추출한 결과, 병원성 미생물인 Salmonella균에 대한 길항효과가 인정되었으나 높은 추출비용으로 사료첨가제로서의 경쟁력이 없기 때문에 저비용 fucoidan의 추출방법으로 열수추출 방법을 이용하였으며 열수추출물의 건조비용을 절감하기 위하여 illite에 fucoidan 용액을 흡착한 후, 건조시키는 방법에 대하여도 검토하였다. 그 결과 열수추출 fucoidan과 illite에 흡착시킨 fucoidan을 브로일러에 급여 시험한 결과 증체량, 사료효율이 우수한 것으로 나타났을 뿐만 아니라 villi의 성장, 장내 미생물에 대한 항균능력 및 영양소 이용성이 향상되었다 [22,23].

4. 해조류 가공 폐자원의 비료화

해조류에 생리활성 물질인 fucoidan 이 다량 함유하고 있다고 보고되면서 해조류를 이용한 식품과의

약약품 시장이 거대화 되었다. 하지만, 생리활성 물질인 fucoidan 추출 후에 그 처리가 원활히 일어나지 않아 환경적 문제로 대두되고 있다.

해조류에서 생리활성 물질 추출 후의 그 부산물들에는 대부분 유기물과 질소 그리고 소량의 fucoidan이 잔존해 있다. Fucoidan은 식물의 성장과 발육을 촉진시키는 작용을 하여 비료원으로서 그 가치가 굉장히 높고, 유기물을 다량 함유하고 있어 비료의 탄소원 역할을 할 수 있을 것이라 기대된다. 또한, 톳 부산물은 기존의 부형제(톱밥)보다 질소의 함량이 높아 퇴비로 사용 시 식물의 광합성과 같은 기초대사작용은 물론 단백질 공급원으로서의 역할을 할 수 있을 것이다. 또한, 토양 내 질소는 기초대사작용에 사용되면서 소진되어 새로운 비료의 공급이 이루어지지 않을 경우 토양자체가 황폐화 될 수 있어 지속적인 공급이 꼭 필요한 실정이므로 톳 부산물을 비료원으로 사용하면 친환경적 순환이 될 수 있을 것이다.

해조류 가공 부산물의 유기 비료화 가능성을 타진하고자 해조류로부터 fucoidan을 추출하고 남은 부산물의 물성을 조사한 결과 강한 산성을 띠며, 질소 및 인 함량이 부족하고 반대로 유기물 함량이 높아 톳 부산물 자체만으로는 유기 비료화는 어려울 것으로 판단된다. 따라서 강한 산성을 중화할 pH 조절제가 필요하며, 질소 및 인의 함량을 높여줄 부형제가 필요하고 유기물 함량이 낮아야 할 것이다. 이러한 조건을 맞춰줄 부형제로서는 높은 alkalinity를 갖으며, 질소원이 풍부하고 유기물 함량이 낮은 돈 분뇨가 적합한 것으로 판단된다. 돈 분뇨와 톳 부산물을 섞어 수분함량을 달리하여 실험한 결과 톳 부산물과 돈 분뇨 자체만으로는 퇴비질이 매우 떨어지는 것으로 나타났으며, 톳밥과 함께 사용한 경우에는 퇴비질이 상승함에 따라 유기질 비료를 생산하기 위해서는 톳 부산물이 부형제 개념이 아닌 첨가제 개념으로 사용되어야 할 것이다. 열수추출 해조부산물을 펠렛 가공을 통한 친환경 완효성 비료로서 만들 경우 유용할 것으로 판단되었다 [24].

요 약

국내 해조류 자원의 이용성 증대를 위해서 해조류의 기능성, 유산균 생육 특성, 가공식품에의 이용, 생

분해성 포장재의 소재, 그리고 부산물을 이용한 동물 사료화 및 퇴비화 가능성의 연구 보문을 조사하였다. 기능성물질 연구에서는 유용색소 (Fucoxanthin)의 추출과 부위별 함량 및 분광학적인 특성이 있으며, 해조류로부터 alginate의 함량 조사와 최적추출조건 확립에 대한 연구를 수행하여 AASA (Acid alkali soluble alginate) 추출방법에서 3% Na₂CO₃ 농도와, H₂SO₄의 농도 0.4 N에서 가장 높은 수율을 얻었다. 톳으로부터 산알칼리 (AASA) 방법으로 추출한 알긴산에 인위적으로 sulfate를 흡착 *Lactobacillus acidophilus*를 접종한 후 배양하면서 유산균의 성장에 대한 영향을 살펴 본 결과 모든 농도에서 이들 배지에 S-alginate를 첨가한 것이 유산균의 성장을 증가시켰다. 미역귀 추출물로 잼을 제조하였고, 김, 미역, 다시마의 물 추출물로 물성이 우수하고 관능성적도 양호한 젤리를 제조하였다. 해조류 젤리를 상품화하는데 있어서 해조류가 갖는 해조취와 젤리색소의 안정화가 상품화의 요소로 대두되어 이를 개선할 방법도 제시되었다. 해조 간장과 된장 및 두부에서는 다당류나 무기질 등 영양적인 기능성과 관능적 기호성을 향상시킬 수 있었다. 알긴산 필름의 물성 증진을 위하여 CaCl₂를 필름용액에 직접 첨가 또는 필름을 CaCl₂용액에 침지하는 두 가지 방법에서 수분 저항성이 강한 필름을 제조할 수 있었다. 미이용 해조분말이나 해조가공 부산물로 얻어지는 해조분말을 이용하여 새로운 생분해성 포장소재로 사용할 수 있는 가능성이 있다. 해조류의 영양성분 및 아미노산 함량을 분석한 결과 사료첨가제로서 충분한 가치가 있었으나 다량의 염분 함량으로 인하여 그 가치가 평가 절하되었다. 따라서 해조류의 사료적 가치를 증진시키기 위하여 발효처리를 하였으며, 그 결과 기능성 영양소 (불포화지방산)가 증가되는 효과가 있었다.

감사의 글

본 내용은 목포대학교가 주관하여 수행한 과학기술부 정책연구개발사업 전남-0103의 일부를 소개한 것이며, 연구비지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Cho DM, Kim DS, Lee DS, Kim HR, Pyeon JH. 1995. Trace components and functional saccharides in marine

- algae. 1. Changes in proximate composition and trace elements according to the harvest season and places. *J. Kor. Fish Soc.* **28**, 49-59.
2. Park YH. 1969. Seasonal variation in the chemical composition of brown algae with special reference to alginic acid. *J. Kor. Fish Soc.* **2**, 71-82.
3. Kim CY, Park YH. 1975. Alginic acid contents in brown algae. *Bull. Natl. Fish Univ. Busan* **15**, 27-30.
4. Seung-Cheol Lee, Jeong-Hoon Oh, Yong-II Hwang, and Jeong-Mok Kim. 2002. Use of Exo-polygalacturonase to improve extraction yields of alginic acid from sea mustard (*Undaria pinnatifida*). *Nutraceuticals & Food* **7**, 317-319.
5. 윤미옥, 이승철, 임중환, 김정목. 2004. 추출조건에 따른 해조류의 알긴산 수율과 점도. *한국식품영양과학회지* **33**(4), 747-752.
6. Lahaye M. 1991. Marine algae as sources of fibers: Determination of soluble and insoluble dietary fiber contents in some sea vegetables. *J. Sci. Food Agric.* **54**, 587-594.
7. Kim YY, Cho YJ. 2001. Studies on physicochemical and biological properties of depolymerized alginate from sea tangle, *Laminaria japonicus* by thermal decomposition. 6. Effects of depolymerized alginate on fecal microflora in rats. *J. Kor. Fish Soc.* **34**, 77-83.
8. 강경급, 박난희, 김정목. 2004. 황 흡착 알긴산이 *Lactobacillus acidophilus* 성장에 미치는 영향 및 항 돌연변이 작용. *한국식품영양과학회지* **33**(4), 757-761.
9. Mascio P, Kaiser S, Sies, H. 1989. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. *Arch. Biochem. Biophys.* **274**, 532-538.
10. Giovannucci, E. 1999. Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer. *J. Nat. Cancer Institute* **91**, 317-331.
11. Gerster H. 1993. Anticarcinogenic effects of common carotenoids. *Int. J. Vitam. Nutri. Res.* **63**, 93-98.
12. 김선재, 김현주, 문지숙, 김정목, 강성국, 정순택. 2004. 미역에 함유된 Fucoxanthin 색소의 추출 및 특성. *한국식품영양과학회지* **33**(5), 847-851.
13. 김선재, 문지숙, 김정목, 강성국, 정순택. 2004. 미역귀를 이용한 잼의 제조. *한국식품영양과학회지* **33**(3), 598-602.
14. 박인배, 김선재, 마승진, 박정옥, 정순택. 2004. Preparation of jelly using enzyme soluble extracts of sea-mustard(*Undaria pinnatifida*). *한국식생활문화학회지* **20**(4), 421-425.
15. 김선재, 문지숙, 박정옥, 박인배, 김정목, 임중환, 정순택, 강성국. 2004. 다시마, 미역 및 멸치분말이 첨가된 된장의 품질특성. *한국식품영양과학회지* **33**(5), 875-879.
16. 김의형, 국승욱, 정순택, 박양균. 2005. Properties of rice extrudates added with the sea tangle powder. *한국식품저장유통학회지* **12**(3), 241-246.
17. 김동한, 임중환, 이상복. 2003. 해조소금의 성분 특성에 관한 연구. *한국식품과학회지* **35**(1), 62-66.
18. 김동한, 김승은, 임중환. 2003. 소금의 종류를 달리한 고추장의 발효특성. *한국식품과학회지* **35**(4), 671-679.
19. 김동한, 임미선, 김영옥. 1999. Effect of seaweeds addition on the physicochemical characteristics of soybean curd. *한국식품영양과학회지* **25**(2), 249-254.
20. Jong-Whan Rhim, Sun-Young Park, and Mi-Sun Kim. Preparation of biodegradable films using glue plants. *Food Sci. Biotechnol.* **11**(3), 280-284 (2002)
21. 임중환, 김지혜. 2004. 해조분말을 이용한 생분해성 필름의 제조. *한국식품과학회지* **36**(1), 69-74.
22. 김창혁, 박재인. 2003. 톳추출 Fucooidan이 병아리 장내 Villi 및 Salmonella 균주에 미치는 영향. *한국가금학회지* **30**(1), 41-47.
23. 김창혁, 정현식, 박재인. 2005. 해조부산물 추출 fucooidan 및 미역의 첨가가 브로일러 초기의 육성성적 및 생리적 변화에 미치는 영향. *동물자원연구* **16**, 81-89.
24. 박재인. 2003. Fucooidan 추출후 부산물의 유기비료화 가능성에 대한 시험. *한국동물자원과학회 학술발표회*.
25. 김정목. 2004. 해조류 가공과 기능성 물질 개발 연구. 과학기술부 정책연구개발사업보고서
26. 박양균. Development of value-added products using seaweeds. 2007년 한국해양바이오학회 정기학술대회.