

데침시간에 따른 톳의 주요성분 및 항산화 활성의 변화

¹김진아 · ²이종미

¹제주대학교 식품영양학과

²이화여자대학교 식품영양학과

Changes of chemical components and antioxidant activities in *Hizikia fusiformis*(Harvey)
OKAMURA with blanching times

¹Jin-Ah Kim, ²Jong-Mee Lee

¹Department of food and nutrition, Cheju National University

²Department of food and nutrition, Ewha Womans University

Abstract

This study was performed to investigate the change of chemical components and antioxidant activities in *Hizikia fusiformis*(Harvey) OKAMURA with blanching times. For chemical composition, 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. The 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. As the blanching time increased, the contents of all minerals, vitamin C and total polyphenol decreased. However β-carotene and α-tocopherol were not affected by the blanching time. In addition, antioxidant activities decreased with increasing blanching time.

Key words : *Hizikia fusiformis*(Harvey) OKAMURA, Blanching times, Chemical components, Antioxidant activity

I. 서 론

제주해역은 구로시오계의 난류와 황해의 저층 냉수, 황해와 남해의 연안수 등 담수계가 교류하는 곳이라서 해산식물의 보고라고 할만큼 다양한 종류의 해조류가 서식하고 있다^{1,2)}. 톳 [*Hizikia fusiformis*(Harvey) OKAMURA]은 갈조류 모자반과에 속하는 해조류로 부착기는 포복근이고, 뿌리는 섬유상근이며, 줄기는 직립, 원주상(圓柱狀)인 해조류이다. 높이는 20~100cm까지 자라며 수심 0~2m의 암초지대에 부착, 서식한다²⁾. 톳은 우리나라에서는 동해안 주문진 이남, 서해안 장산곶에 이르기까지 폭넓게 분포하고 있으며, 특히 제주도 지역의 톳 생산량은 전국 생산량의 50%를 차지하고 있다³⁾. 톳에 대해 이루어

진 연구로는 김 등⁴⁾이 톳의 열수 추출물로부터 혈액 항응고성 활성 물질인 함황성 fucoidan을 추출, 분리하였고, Matsukawa 등⁵⁾와 Yan 등⁶⁾은 일본산 해조류를 가지고 DPPH 라디칼 소거능 실험을 한 결과 톳의 활성이 65%로 가장 우수하여 톳이 매우 뛰어난 항산화 활성을 가진 해조류임을 보고하였고, 톳의 아세톤 추출물에서 all-trans-fucoxanthin이라는 항산화 물질을 분리, 동정한 바 있다. 김 등⁷⁾은 톳의 에탄올 추출물이 *E. coli*와 *B. subtilis*에 대한 뚜렷한 항균 효과를 나타내었다고 하였다. 또한 항암 효과를 측정한 예가 있는데, Ryu 등⁸⁾은 톳의 열수 추출물을 100mg/kg/day씩 쥐에 10일간 투여하였을 때 56.6%의 종양 성장 저지를 보였다고 하였다. 따라서 앞으로 항산화 활성을 비롯한 생리활성이 우수한 톳의 섭취 이용률을 높이기 위한 조리과학적인 연구와 레시피 개발 등 보다 적극적인 노력이 필요하다고 하겠다.

제주도는 사면이 바다이어서 언제든지 해조류를

Corresponding author: Jin-Ah Kim, Cheju National University, 1 Ara-dong, Jeju 690-756, Korea.

Tel : +82-64-754-3550

Fax : +82-64-725-2539

E-mail : bsjajh@hanmail.net

채집할 수 있으므로 과거에서부터 해조류는 제주인들의 식탁에 자주 오르는 식품재료였다⁹⁾. 문헌에 기록된 제주도 해조류 조리 방법은 채집한 그대로 삶아 맵은맛을 제거한 후 무침으로 이용하거나 데쳐서 혹은 채집한 그대로를 말려서 사철 내내 이용하기도 한다⁹⁾. 그러나 지금까지 조리과학적인 측면에서의 식품재료로서의 연구 또한 대부분 육상식물을 중심으로 이루어져 왔으며, 식생활에서 해조류가 차지하는 비중에 비해 해조류를 대상으로 한 식품재료로서의 연구는 거의 전무한 실정이다. 현대의 성인병의 가장 큰 원인 중의 하나가 음식물 섭취와 관련 있다고 알려진 만큼¹⁰⁾, 우리가 일상에서 섭취하고 있는 해조류에 어떠한 생리조절 기능이 있는지 그리고, 식품은 채집한 그대로를 먹기도 하지만 주로 섭취하기까지 나름대로의 조리·가공 과정을 거치게 되므로 이러한 과정을 통해 해조류내의 주요 성분의 변화와 이에 따른 생리 활성 효과는 어떻게 변화하는지 등에 대한 내용이 매우 중요하다.

이에 본 연구는 제주도가 우리나라의 주산지라고 알려져 있는 갈조류인 톳을 식품재료로서 이용 시 예비조리과정인 데침과정에 따른 톳의 조리과학적인 변화를 밝히고자 다음과 같은 실험을 수행하였다. 즉, 데침시간에 따른 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량 등의 주요성분의 변화를 분석하고 이를 성분의 변화에 따라 톳의 지질과산화 저해능, 라디칼 소거능 등 항산화 활성은 어떻게 변화하는지를 알아보았다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 톳은 제주도 성산포 연안에서 식하고 있는 해조류로 시료의 채집은 제주도 남제주군 성산 어촌계 해녀들의 잡수를 통하여 이루어졌다. 채집된 시료는 채집한 즉시 실험실로 운반하여 수돗물로 2회 수세하여 염분을 제거하고, 데침 처리법별로 처리한 후 냉동건조하여 미세하게 분쇄(GFM-300R, LG Co., Korea)하고 분말화한 다음 -18°C의 냉동고(VS-87, Vision Sci. Co., Korea)에 보관하면서 분석 시료로 사용하였다.

2. 톳의 데침방법

톳의 적정 데침시간은 제주도내 거주하는 노령층 부녀자들을 면담한 자료와 '93년 제주도 농촌진흥청에서 조사한 제주도 전통음식 상용 방법에 따라 1~

2분으로 설정하였다. 손질한 톳 중량 500g을 기준으로 5배(2,500ml)의 물을 알루미늄 냄비에서 끓이다가 95°C 이상이 되었을 때 톳을 넣고 1분, 3분, 5분의 시간별로 데쳤다. 데쳐낸 톳을 즉시 흐르는 냉수에서 3회 수세한 다음 중류수로 1회 헹구고, 채반에서 30분 동안 자연적으로 물기를 빼고 냉동건조한 다음 분말로 만들어 -18°C의 냉동고에 보관하면서 분석에 이용하였다.

3. 무기질 함량 측정

톳의 무기질 함량분석을 위하여 전처리는 습식분해 중 H₂SO₄-HClO₄ 분해법¹¹⁾을 이용하였다. 다량원소인 Na, Mg, K, Ca과 미량원소인 Mn, Fe, Cu, Zn을 ICP-AES(Spectroflame-EOP, Spectro, German)을 이용하여 분석하였다. ICP-AES의 분석조건은 Table 1과 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 분말화한 시료에 5% meta-phosphoric acid를 가해 용해 후 50ml로 정용하고 원심분리한 후 그 상층액을 여과하여 0.45μm syringe filter 처리한 후 HPLC(Delta Prep 4000, Waters, U.S.A.)로 측정하였다. HPLC 분석조건은 UV 검출기 254nm, NH₂ 3.9×300mm column(μ-Bondapak), 이동상 0.05M-KH₂PO₄/acetonitrile=3/7(v/v), 유속 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 분액 깔대기에 옮기고 petroleum ether로 3회 추출하여 petroleum ether층을 탈수여과 한 뒤 감압농축 하였다. 이를 n-hexane으로 녹여 일정량으로 하여 HPLC 용 시험용액으로 하였다. HPLC분석조건은 UV 검출기 450nm, silica 3.9×150mm column(Novapak), 이동상 n-hexane/isopropanol=97/3(v/v), 유속 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 감압농축하였다. 이를 n-hexane으로 녹여 HPLC 시험용액으로 하였다. HPLC 분석조건은 UV 검출기 295nm, silica 3.9×150mm column(Novapak), 이동상

n-hexane/isopropanol=99/1(v/v), 유속 1.5ml/min으로 하였다.

5. 총 polyphenol 함량 측정

톳의 총 polyphenol 함량 측정은 AOAC 법¹²⁾에 준하여 이루어졌다. 시료용액은 건조시료 0.1g에 75% methanol 용액 20ml를 넣어 24시간동안 shaking하면서 추출한 후 여과하여 20ml로 정용하여 제조하였다. 제조한 시료추출 용액 1ml에 중류수 5ml와 Folin-Ciocalteau 시약 0.1ml를 넣고 3분간 방치하였다. 여기에 Na₂CO₃ 포화용액 0.2ml를 가한 후 중류수로 희석하고 실온에서 1시간동안 방치한 후 725nm에서 분광흡광도계(UVIKON 860, Kantron, Switzerland)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. Blank로는 시료 추출용액 대신 75% methanol 용액을 동일하게 처리하여 사용하였으며, 표준물질은 tannic acid를 사용하였고, 동일한 방법으로 작성된 표준 곡선으로부터 총 polyphenol 함량으로 환산하였다.

6. 항산화 활성 측정

1) Linoleic acid 산화 저해능

톳 추출물에서 예상되는 항산화 활성을 측정하기 위하여 linoleic acid의 자동산화를 저해하는 정도를 Esaki 등¹³⁾의 방법에 따라 측정하였다. 반응용액으로는 시료추출물 1ml, linoleic acid 0.13ml, 99.8% ethanol 용액 10ml, 0.2M phosphate buffer 용액(pH 7.0) 10ml를 혼합한 뒤 중류수로 25ml가 되도록 정용하여 사용하였으며, 40℃에서 8일간 incubation시켜 제조하였다. 제조한 반응용액 0.2ml를 취하여 75% ethanol 용액 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]×100] 값으로 나타내었다.

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

라디칼 소거능

톳이 DPPH 라디칼을 소거하는 효과는 Blois 법¹⁴⁾을 활용하였다. 즉, 0.2mM ethanolic DPPH 라디칼 용액 0.9ml에 시료용액 0.1ml를 첨가·혼합하여 10분간 방치한 후 515nm에서의 흡광도 감소를 측정하였다. DPPH 라디칼 소거능은 [1-시료 흡광도/대조구 흡광도]×100] 값으로 나타내었다.

3) Superoxide anion 라디칼 소거능

Superoxide anion 라디칼 소거능은 비효소적 방법¹⁵⁾으로 생성시킨 radical을 시료가 제거하는 정도를 측정하였다. 시료용액 0.4ml와 0.1M phosphate buffer 용액(pH7.4)에 용해하여 제조한 60μM PMS(N-methylphenazonium methosulfate) 용액, 677μM NADH (dihydronicotinamide adenine dinucleotide) 용액, 288μM NBT (nitroblue tetrazolium) 용액을 각각 0.2ml씩 섞어 실온에서 5분간 반응시킨 뒤 560nm에서의 흡광도 값을 측정하였다. Superoxide anion 라디칼 소거능은 100-[시료 흡광도/대조구 흡광도]×100]에 의해 계산하였다.

4) Hydroxyl 라디칼 소거능

Hydroxyl 라디칼 소거능은 Chung 등¹⁶⁾의 방법을 이용하였으며 hydroxyl 라디칼은 FeSO₄ · 7H₂O의존재 하에 Fenton 반응으로 생성시켰다. 반응용액은 10mM FeSO₄ · 7H₂O 용액, 10mM EDTA 용액, 10mM 2-deoxyribose 용액 각각 200μl와 시료용액 200μl, 0.1M phosphate buffer 용액(pH7.4) 1ml를 넣어 총 1.8ml로 제조하였으며, 반응용액에 10mM H₂O₂ 200μl를 넣어 37℃에서 4시간 동안 반응을 진행시키고 나서 반응용액에 2.8% trichloroacetic acid 1ml를 넣고 반응을 시킨 뒤 1% thiobarbituric acid 1ml를 첨가하였다. 100℃에서 10분간 발색시킨 후 염음물에 굽냉하여 532nm에서 흡광도를 측정하였다. hydroxyl 라디칼 소거능은 [1-시료 흡광도/대조구 흡광도]×100 값에 의해 deoxyribose 분해 저해도로 나타내었다.

5) Hydrogen peroxide 소거능

Hydrogen peroxide 소거능은 Duh 등¹⁷⁾과 Ruch 등¹⁸⁾의 방법을 이용하여 측정하였다. Phosphate-buffered saline(PBS, pH7.4)으로 제조한 1mM H₂O₂ 용액 0.6ml와 시료용액 1ml를 30℃에서 10분간 반응시킨 뒤 230nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 blank는 H₂O₂

Table 1. Operating conditions of ICP-AES for mineral analysis

Inductively coupled plasma Out power	1.2kw
plasma torch assembly	one piece quartz torch
sample introduction system	cross-flow-nebulizer
Gas flows	
Coolant gas flow rate	14l/min
Auxiliary gas flow rate	0.5l/min
Nebulizer pressure	2.5 bar
Average sample uptake rate	2.0ml/min

없이 PBS용액만으로, 대조구는 시료용액 없이 H₂O₂-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($p < 0.05$)가 있는 경우, Duncan's multiple comparison을 실시하여 각 실험군의 평균값의 차이 여부를 결정하였다. 주요성분인 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량과 항산화 활성 상호간의 상호관계는 단순상관계수(Pearson's correlation coefficient, r)를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 주요성분 함량의 변화

다량 무기질 함량 변화 : 데침시간에 대한 톳의 다량 무기질 함량의 변화는 Table 2와 같다. 대부분의 다량 무기질이 데침시간에 따른 유의적인 차이를 나타내어 데침시간이 길어질수록 함량이 감소하였다($p < 0.05$). 톳의 Ca 함량인 경우 참취를 데쳤을 때 데침시간에 따른 손실이 적었다는 Choi 등¹⁹⁾의 보고와는 달리 데침시간이 1분에서 3분, 5분으로 길어지면서 유의적으로 감소하였다. 특히 Na은 데침시간에 따라 현저히 감소하였는데, 이러한 결과는 시금치와 브로콜리를 데쳤을 때 K, Ca, Mg, P 함량이 데치는 시간에 따라 완만히 감소하는 추세를 보이는 반면 Na은 급격한 감소를 보였다는 Lim²⁰⁾의 연구 결과와 염채류를 데쳤을 때 용출되기 쉬운 Na의 잔존율이 가장 낮았다는 Cha와 Oh²¹⁾의 보고와 일치하는 경향이었다. Fennema²²⁾에 의하면 Na은 식품 내에서 유리 이온 상태로 존재한다고 하였는데, 데침과정에 의하여 Na 잔존율이 낮은 이유도 Na이 식품 내의 어떤 성분과 결합하고 있는 상태가 아닌 이온 상태로 존재하여, 조리수로 용출되는 양이 많

아졌기 때문인 것으로 판단된다.

미량 무기질 함량 변화 : 대부분의 미량 무기질 함량이 데침시간에 의한 영향을 뚜렷이 받았으며 데침시간이 경과함에 따라 현저히 감소하였다($p < 0.05$). 이²³⁾에 의하면 Fe은 식품 내에서 유리 상태가 아닌 단백질이나 다른 고분자 ligand와 결합된 상태로 존재하기 때문에 pasta를 삶았을 때에도 Fe의 손실은 거의 없었다고 하였고, Choi 등¹⁹⁾과 Han 등²⁴⁾도 미역취와 참취를 데쳤을 때 데침시간에 의한 데침 조건의 영향을 받지 않았다고 보고하였으나 본 실험에서는 톳의 Fe가 데침시간에 의한 영향을 받는 것으로 나타났다. Ahn²⁵⁾은 15가지 채소류를 데친 후 무기질 잔존상태를 비교한 바 있다. Fe인 경우 채소마다 잔존율에 차이가 났으며 콩나물과 들깻잎인 경우 데친 후 잔존량의 감소가 있었고 특히, 콩나물인 경우는 신선한 상태의 8%정도만이 잔존하고 거의 손실되는 것으로 나타나, 본 실험과 비슷한 결과를 보였다.

Vitamin C 및 β-carotene, α-tocopherol 함량 변화 : Vitamin C의 경우 데침시간에 따른 함량 변화가 현저히 나타났다($p < 0.05$). 이는 Selman²⁶⁾의 보고처럼 데치는 과정에서 수용성 비타민인 vitamin C가 조리수로 용출되고, 열에 의해 파괴되었기 때문이다, Lim²⁰⁾과 Ahn²⁵⁾도 채소류의 vitamin C 함량이 데치는 시간이 길어질수록 유의적으로 감소하였다고 하여 본 실험과 일치하였다.

β-Carotene 함량은 데치는 시간이 길어지면서 감소하는 경향이었으나, 유의적인 차이는 보이지 않았다. 이러한 결과는 데침과정에 의해 β-carotene 함량이 줄어들지 않고 오히려 증가했다는 Choi 등¹⁹⁾, Kon과 Shimba²⁷⁾의 보고와 상반되는 결과였다. 그러나 Marx 등²⁸⁾은 당근 쥬스를 제조하기 위해 당근을 데치는 과정에서 열에 의해 파괴된 세포에서 용출된 지방세포에 의해 crystalline carotene이 용해되고 이로 인한 β-carotene의 trans-cis 이성화 현상으로 carotene 간의 이동은 있었으나 total β-carotene의 함량은 감소하였

Table 2. The effects of blanching time on minerals, vitamins and total polyphenol contents^a of *Hizikia fusiformis* (Harvey) OKAMURA

Blanching time(min)	Macro-mineral(% / d.w.)					Micro-mineral(ppm / d.w.)				Vitamin (mg/100g d.w.)			Total polyphenol (mg/g d.w.)
	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Zn	Cu	Vitamin C	β-Carotene	α-Tocopherol		
0	6.50±0.45 ^a	0.77±0.03 ^a	0.46±0.01 ^a	2.60±0.03 ^a	66.1±2.21 ^a	6.56±0.16 ^a	13.40±0.36 ^a	14.40±0.22 ^a	140.51±0.46 ^a	13.16±0.70 ^a	7.21±0.54 ^a	12.78±0.14 ^a	
1	4.50±0.15 ^b	0.73±0.02 ^b	0.37±0.01 ^b	1.04±0.04 ^b	50.0±0.51 ^b	4.35±0.28 ^b	10.66±0.09 ^b	11.19±0.45 ^b	81.29±0.86 ^b	13.04±1.20 ^b	7.23±0.15 ^b	8.61±0.10 ^b	
3	4.28±0.15 ^c	0.71±0.01 ^c	0.35±0.02 ^c	0.94±0.02 ^c	41.5±0.51 ^c	3.44±0.37 ^c	9.32±0.29 ^c	8.58±0.33 ^c	72.85±0.27 ^c	11.49±1.11 ^c	7.19±0.27 ^c	7.36±0.21 ^c	
5	4.12±0.10 ^d	0.67±0.02 ^d	0.23±0.05 ^d	0.84±0.05 ^d	34.4±1.99 ^d	2.76±0.11 ^d	8.46±0.29 ^d	6.85±0.24 ^d	41.71±1.31 ^d	11.27±0.54 ^d	7.06±0.16 ^d	6.63±0.10 ^d	

^aMean ± S.D.; means with different letters(a~d) differ significantly($p < 0.05$); d.w.: dry weight

다고 보고하였고, Dietz 등²⁹⁾은 당근을 95°C에서 데치는 동안 40%의 β-carotene이 유의적으로 파괴되었다고 하였다. Speek 등³⁰⁾은 Thai에서 상용되는 55가지 채소들을 2~8분간 끓는 물에서 데쳤을 때 채소들마다 손실되는 양에 조금씩 차이가 있었으나 평균 24%의 β-carotene 손실률이 있었다고 하였다. 이는 Speek 등³⁰⁾의 보고에서와 같이 β-carotene이 다른 carotenoid 화합물보다 열에 덜 안정하여 감소하는 경향은 보였으나, β-carotene은 지용성 비타민으로 vitamin C와 같은 수용성 비타민에 비해 감소율이 적어 유의적인 차이를 나타내지 않은 것으로 판단된다.

α-Tocopherol 함량은 데침시간에 의한 유의적인 차이를 보이지 않아 지용성인 α-tocopherol에는 데침과정이 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. Holland 등³¹⁾은 9가지 채소를 물에서 끓였을 때 대부분의 채소가 tocopherol 함량이 줄어들지 않았고, Paul과 Southgate³²⁾도 근채류와 엽채류를 데쳤을 때 tocopherol은 손실되지 않았다고 보고한 바 있다.

총 polyphenol 함량 변화 : 총 polyphenol 함량 역시 데침시간에 의한 영향을 받았다. 데친 시간이 길어지면서 총 polyphenol 함량이 유의적으로 감소하였다($p < 0.05$). 신선한 상태의 톳(12.78mg/g d.w.)과 비교했을 때 1분 데침시 톳의 총 polyphenol 함량은 8.61mg/g d.w.으로 32.63% 감소하였고, 3분 데쳤을 때(7.36mg/g d.w.)는 42.41%, 5분 데쳤을 때(6.63mg/g d.w.)는 48.12% 감소하였다. Choi 등¹⁹⁾은 참취를 3분 데쳤을 때 42%, 5분 데쳤을 때는 58%의 감소하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 유사한 감소 폭을 나타내었고, Yoon 등³³⁾도 고사리를 3분간 조리하였을 때 이미 60%이상 크게 감소한 것으로 발표하였다. 이는 가열 조리하는 과정에서 polyphenol이 조리수로 용출되어 나왔기 때문인 것으로 생각되어지며 해조

류 조리시 해조류가 가지고 있는 뛰은 맛을 없애기 위해 데쳤을 때 데치는 과정에 의해 해조류의 polyphenol 함량이 크게 손실됨을 확인할 수 있었다.

2. 항산화 활성의 변화

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

톳의 데침시간에 따른 linoleic acid 산화 저해능의 변화는 Table 3과 같다. 데침시간이 길어지면서 지질과산화 저해능이 유의적으로 감소하는 것으로 나타났다. 1분(41.16%), 3분(36.07%), 5분(32.86%)으로 데침시간이 길어져 갈수록 데치지 않았을 때(56.04%)보다 각각 14.88%, 19.97%, 23.18%의 감소 폭을 보였다. 톳의 DPPH 라디칼 소거능 역시 데침시간에 의한 유의적인 영향을 받는 것으로 나타났다. 1분간 데쳤을 때(50.54%)는 데치지 않았을 때(70.62%)보다 20.08% 감소하였고, 3분간(42.04%), 5분간(36.41%) 데침시간에는 28.58%, 34.21% 감소하였다. 데침시간이 톳의 superoxide anion 라디칼 소거능에 미치는 영향을 분석한 결과, 1분(35.65%), 3분(29.89%), 5분(22.55%) 데침시 데치기 전(53.26%)보다 각각 17.61%, 23.37%, 30.71% 감소하였다. Hydroxyl 라디칼 소거능도 데침시간에 의한 영향을 받아 데침시간이 길어감에 따라 hydroxyl 라디칼 소거능이 유의적으로 감소하였다. 데치기 전(50.76%)보다 1분(30.67%), 3분(24.86%), 5분(22.51%)으로 데침시간이 길어지면서 각각 20.09%, 25.90%, 28.25% 감소하였다. Hydrogen peroxide 소거능에 대해서는 hydrogen peroxide 소거능이 1분(56.51%), 3분(48.71%), 5분(44.70%) 데침시 데치기 전(83.26%)에 비해 26.75%, 34.55%, 38.56%

Table 3. The effects of blanching time on antioxidant activities¹⁾ of ethyl acetate fraction of *Hizikia fusiformis*(Harvey) OKAMURA

Blanching time(min)	Antioxidant activity(%)				
	LI	DS	SS	HS	HPS
0	56.04±0.83 ^a	70.62±0.48 ^a	53.26±0.43 ^a	50.76±0.60 ^a	83.26±0.50 ^a
1	41.16±0.56 ^b	50.54±0.54 ^b	35.65±0.57 ^b	30.67±0.69 ^b	56.51±1.40 ^b
3	36.07±0.79 ^c	42.04±0.25 ^c	29.89±0.68 ^c	24.86±0.73 ^c	48.71±0.49 ^c
5	32.86±0.52 ^d	36.41±1.45 ^d	22.55±0.88 ^d	22.51±0.56 ^d	44.70±0.95 ^d

¹⁾ Mean ± S.D.; means with different letters(a ~d) differ significantly($p \leq 0.05$)

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

감소하여 데침시간에 의한 유의적인 차이를 보였다.

이상과 같이 톳의 항산화 활성은 데침시간에 따르는 영향을 받았다. 즉, 데침시간이 경과함에 따라 linoleic acid 산화 저해능, DPPH 라디칼 소거능, superoxide anion 라디칼 소거능, hydroxyl 라디칼 소거능, hydrogen peroxide 소거능이 유의적으로 감소하였다($p < 0.05$). 이는 식품내의 라디칼 소거능 및 항산화능을 나타내는 것으로 알려진 총 polyphenol 함량과도 관계가 있을 것으로 추정되어진다. Gil과 Tomas³⁴⁾는 시금치를 90°C에서 10분 동안 테쳤을 때 신선한 상태의 시금치 polyphenol(flavonoid) 함량 중 50%는 테쳐낸 시금치 조직에 남아 있었고, 나머지 50%는 조리수에 용출 되어 있었다고 보고한 바 있다. 많은 실험에서 채소, 과일류를 조리, 가공하고 난 후 항산화력이 신선한 상태보다 떨어지는 것은 조리, 가공시의 조건에 의한 식품내의 polyphenol 함량 감소와 밀접한 관계가 있었다고 보고가 되어 있다.^{35,36,37)} 본 실험결과도 톳을 테쳤을 때 조리수로 polyphenol이 용출됨에 따라 해조류 조직 내에 잔존하는 polyphenol 함량의 감소로 데친 해조류의 지질과산화 저해능 및 라디칼 소거능이 감소한 것으로 사료된다.

3. 톳의 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량과 항산화 활성과의 상관관계 분석

톳의 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량과 항산화 활성과의 상관관계는 Table 4와 같다. 미량무기질인 Fe, Mn과 vitamin C, 총 polyphenol은 linoleic acid 산화 저해능과 DPPH 라디칼 소거능, superoxide anion 라디칼 저해능, hydroxyl 라디칼 저해능, hydrogen peroxide 소거능과 유의적인 상관관계가 있었고, Zn과 Cu는 linoleic acid 산화 저해능, DPPH 라디칼 소거능과 상관성이 있는 것으로 나타나 이를 성분 함량이 많을수록 항산화 활성이 우수한 것으로 나타났다($p < 0.05$). 따라서 이상의 결과에서 볼 때 톳의 미량무기질인 Fe, Mn, Zn, Cu와 vitamin C, 총 polyphenol이 톳의 항산화 활성에 상당히 기여함을 알 수 있었다. 또한, 톳을 데치는 시간을 1분에서 3분, 5분으로 길게 할수록 이들 미량무기질과 총 polyphenol 함량이 줄어들었고 항산화 활성 역시 저하되는 것이 확인되었다. 그러므로 톳을 조리하는 동안 미량무기질과 vitamin C, 총 polyphenol 함량 등 주요성분의 손실을 최소화하는 방법을 모색하는 것이 항산화 활성을 최대한으로 유지할 수 있는 방법일 것으로 사료된다.

Table 4. Correlation coefficients(r) for minerals, vitamins, total polyphenol and antioxidant activities¹¹ of *Hizikia fusiformis* (Harvey) OKAMURA

	Fe	Mn	Zn	Cu	VC	β -C	α -T	TP	LI	DS	SS	HS	HPS
Fe	1.000	0.997*	0.998*	0.995*	0.984*	0.888	0.703	0.982*	0.988*	0.995*	0.996*	0.974*	0.978*
Mn		1.000	0.999*	0.985*	0.986*	0.858	0.644	0.994*	0.997*	0.999*	0.997*	0.989*	0.992*
Zn			1.000	0.990*	0.983*	0.875	0.657	0.991*	0.995*	0.999*	0.896	0.886	0.789
Cu				1.000	0.906	0.983*	0.743	0.963*	0.972*	0.984*	0.953	0.958	0.956
VC					1.000	0.802	0.686	0.979*	0.982*	0.984*	0.994*	0.971*	0.976*
β -C						1.000	0.767	0.813	0.831	0.859	0.847	0.799	0.806
α -T							1.000	0.564	0.593	0.635	0.674	0.530	0.549
TP								1.000	0.999*	0.995*	0.989*	0.996*	0.999*
LI									1.000	0.998*	0.993*	0.997*	0.998*
DS										1.000	0.996*	0.991*	0.993*
SS											1.000	0.983*	0.987*
HS												1.000	0.999*
HPS													1.000

^{11) 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 $p < 0.05$

IV. 요약 및 결론

본 연구는 제주도 연안에 서식하고 있는 해조류인 톳을 가지고 해조류의 예비 조리과정이라고 할 수 있는 데침과정에 의하여 톳의 무기질, vitamin C, β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 등의 주요 성분 함량과 항산화 활성의 변화를 측정하였다. 데침시간에 의하여 톳의 다량 무기질인 K, Ca, Mg, Na과 미량 무기질인 Fe, Mn, Zn, Cu의 함량은 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉, 대부분 데침시간이 경과함에 따라 함량이 감소하였으며, Na 함량의 손실이 가장 커졌다. Vitamin C 함량도 데치는 시간이 길어지면서 점차 감소하는 경향을 보인 반면 β -carotene과 α -tocopherol 함량은 변화를 보이지 않았다. 항산화 효과도 데침시간이 길어지면서 점차 감소하였다. 이상과 같이 해조류인 톳의 특유의 맵은맛과 비린맛을 제거하기 위해 이용했던 데침과정에 의해 많은 성분들의 잔존율이 저하되었고, 또한 이에 따라 생리활성도 감소하는 것으로 나타났다. 본 연구에 의하면 톳의 항산화 활성은 미량 무기질, vitamin C, 총 polyphenol 함량과 상관성이 높은 것으로 나타났다. 특히, 무기질과 vitamin C, 총 polyphenol은 수용성 성분으로 따라서 앞으로 데침과정 대신에 이러한 성분들의 손실을 최소한으로 줄이면서 항산화 활성을 최대한으로 유지할 수 있는 예비조리과정이 연구되어져야 할 것으로 보인다.

참고문헌

1. 부성민 : 제주해역 해조류의 분포론적 고찰. 제주도연구, 5:98, 1988
2. 강제원 : 한국동식물도감 식물편(해조류). p.155, 삼화출판사, 서울, 1968
3. 제주도 : 농수산물 가공산업 육성을 위한 조사 연구 보고서. p.108, 제주도, 1991
4. Kim, KI, Seo, HD, Lee, HS, Jo HY and Yang HC : Studies on the blood anticoagulant polysaccharide isolated from hot water extracts of *Hizikia fusiformis*. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 27(6):1204, 1998
5. Matsukawa, RO, Dubinsky, Z, Koshimoto, E, Masai, K, Masuda, Y, Takeuchi, Y, Chihara, M, Yamamoto, Y, Niki, E and Karube, I : A comparison of screening methods for antioxidant in seaweeds. J. of Applied Phycology, 9:29, 1997
6. Yan, X, Chuda, Y, Suzuki, M, and Nagata, T : Fucoxanthin as the major antioxidant in *Hizikia fusiformis*, a common edible seaweed, Biosci. Biotechnol. Biochem., 63(3):605, 1999
7. Kim, SH, Lim, SB, Ko, YH, Oh, CK, Oh, MC and Park, CS : Extraction yield of *Hizikia fusiformis* by solvents and their antimicrobial effects, Bull. Korean Fish. Soc., 27(5):462, 1994
8. Ryu, BH, Kim, DS, Cho, KJ and Sin, DB : Antitumor activity of seaweeds toward sarcoma-180. Korea J. Food Sci. Technol., 25(5):595, 1989
9. 김지순 : 제주도 음식. p.22, 대원사, 서울, 1999
10. 노완섭, 허석현 : 건강보조식품과 기능성식품. p.55, 도서출판효일, 서울, 1999
11. 박재주 : 최신식품분석. p.132, 신광출판사, 서울, 2001
12. AOAC : Official Methods of Analysis. Assoc. Offic. Anal. chem. Washington, D.C., 1984
13. Esaki, H, Onozaki, H, Kawakishi, S, and Osawa, T : New antioxidant isolated from Temp. J. Agric. Food chem., 44:696, 1996
14. Blois, MS : Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature, 181:1199, 1958
15. Nishikimi, MM, Rao, NA and Yagi, K : The occurrence of superoxide anion in the research of reduced phenazine methosulfate and molecular oxygen. Biochem. Biophys. Res. Commun., 46(2):849, 1972
16. Chung, SK, Osawa, T and Kawakishi, S : Hydroxyl radical scavenging effect of spices and scavengers from brown mustard. Biosci. Biotech. Biochem. 61:118, 1997
17. Duh, PD, Tu, YY and Yen, GC : Antioxidant activity of water extract of Harng Jyur (*Chrysanthemum morifolium* Ramat), Lebensm.-Wiss. u.- Technol., 32:269, 1999
18. Ruch, RJ, Cheng, SJ and Klaunig, JE : Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea, Carcinogenesis, 10(6):1003, 1989
19. Choi NS, Oh SS and Lee JM : Changes of biologically functional compounds and quality properties of *Aster scaber*(Chamchwi) by blanching conditions. Korean J. Food Sci. Technol., 33(6):745, 2001
20. Lim SJ : Retention of ascorbic acid in vegetables as influenced by various blanching methods. Korean J. Soc. Food Sci., 8(4):411, 1992
21. Cha, MN and Oh, MS : Changes in mineral content in several leaf vegetables by various cooking methods. Korean J. Soc. Food Sci., 12(1):34, 1996
22. Fennema, OG : Food chemistry. 3rd ed., p.543, Marcel Dekker, New York, 1996
23. 이혜수 : 조리과학. p.203, 교문사, 서울, 1990
24. Han, JS, Kim, MS, Choi, YH, Minamide, T and Huh, SM : Changes on mineral contents of vegetables by various cooking methods. J. Soc. Food Sci., 15(4):382, 1999
25. Ahn, MS : A study on the changes in physico-chemical properties of vegetables by Korean traditional cooking methods. Korean J. Dietary Culture, 14(2):177, 1999
26. Selman, JD : Vitamin retention during blanching of vegetables. Food Chem., 49:137, 1993
27. Kon, M and Shimba, R : Changes in carotenoids composition during preparation and storage of frozen and freeze-dried squash. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi,

- 36:619, 1989
28. Marx, M, Stuparic, M, Schieber, A, and Carle, R : Effects of thermal processing on trans-cis-isomerization of β -carotene in carrot juices and carotene-containing preparations, 83:609, 2003
29. Dietz, JM, Sachi, SK and Eraman, JW : Reversed phase HPLC analysis of α -and β -carotene from selected raw and cooked vegetables. Plant Foods for Human Nutrition, 38:33, 1988
30. Speek, AJ, Speek-S S, and Schreurs, WHP : Total carotenoid and β -carotene contents of Thai vegetables and the effect of processing. Food Chem. 27:245, 1988
31. Holland, B, Welch, AA , Unwin, ID, Buss, DH, Paul, AA and Southgate, DAT. McCance and Widdowson's : The composition of Foods. 5th ed., p.267. Royal society of chemistry, Fisheries and Food, London. UK, 1991
32. Paul, AA and Southgate, DAT : McCane Widdowson's *The composition of foods(4th ed.)*. p.11, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, HMSO, London, UK, 1978
33. Yoon JY, Song MR and Lee SR : Effect of cooking conditions on the antithiamine activity of bracken. Korean J. Food Sci. Technol., 20(6):801, 1998
34. 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, 1999
35. Zafrilla, P, Ferreras, F and Tomas-B, FA : Effect of processing and storage on antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoid of red raspberry jams. Agric. Food Chem., 49:3651, 2001
36. 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, 2001
37. Jimenez-E, A, Jimenez-J, I, Pulio, R, and Saura-C, F : Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds J. Sci. Food Agric. 81:530, 2001

(2004년 4월 6접수, 2004년 4월 12일 채택)