

건조방법에 따른 해조류(감태)의 주요성분 및 항산화 활성의 변화

The Changes in the Chemical Components and Antioxidant Activities in *Ecklonia Cava* According to the Drying Methods

제주대학교 식품영양학과

강사 김진아

이화여자대학교 식품영양학과

교수 이종미

Cheju National University, Food and Nutrition

Lecturer : Jin-Ah Kim

Ewha Womans University, Food and Nutrition

Professor : Jong-Mee Lee

◀ 목 차 ▶

I. 서론

II. 실험재료 및 방법

III. 결과 및 고찰

IV. 요약 및 결론

참고문헌

< Abstract >

This study examined the changes in the chemical components and antioxidant activity of *Ecklonia cava* according to the drying methods. As chemical components, the concentrations of minerals(K, Ca, Na, Mg, Fe, Cu, Mn and Zn), vitamins(vitamin C, β -carotene and α -tocopherol) and the total polyphenols were analyzed. In additions, the antioxidant activity was determined by measuring the free radical(DPPH radical, superoxide anion radical, hydroxyl radical and hydrogen peroxide) scavenging activity and the linoleic acid peroxidation inhibitory activity. The mineral content was not affected by the drying methods. However, more vitamins were lost and the total polyphenol concentration was reduced as a result of sun-drying than by the other drying methods used. More of the total polyphenol was preserved by freezing-drying than by any of the other drying methods, which meant that there was a higher antioxidant activity after freeze drying.

주제어(Key Words): 감퇴(*Ecklonia cava*), 건조방법(drying methods), 주요성분(chemical components), 항산화 활성(antioxidant activity)

Corresponding Author: Jin-Ah Kim, Cheju National University, san 1, Ara-dong, Jeju, 690-756, Korea Tel: 82-64--754-3550 Fax: 82-64-752-2539 E-mail : bsjajh@hanmail.net

I. 서론

Ecklonia cava(감태)는 갈조류 미역과에 속하는 다년생 해조류로서 우리나라에서는 동해남부와 제주도 포함 남해안 일대 연안에서 관찰된다(강제원, 1968). 감태는 우리나라에서는 일부지역에만 국한될 뿐 과거에 비해 식용하는 지역이 거의 없는 실정인어서 현재는 소라, 전복 등의 먹이로 주로 이용되고 있다. 바다 식물의 polyphenol인 phlorotannin은 항균제 및 항플라즈민 저해제(Shibata, Yamaguchi, Tanama, Yamaguchi & Nagamura, 2003; Fukuyama, Kodama, Miura, Kinzyo, Mori, Nakayama & Takahashi, 1989), 항산화제(Nakamura, Shibata, Yamaguchi & Tanama, 1996) 등 그 기능성들이 속속 드러나면서 새로운 기능성 소재로서 주목을 받고 있다. 특히 최근 노화를 비롯한 여러 가지 성인병의 원인이 자유라디칼에 의한 산화에 의한 것임이 밝혀지고 있는 지금 phlorotannin이 풍부한 감태를 일상에서 섭취하는 일은 노화를 비롯한 만성성인병 예방에 큰 도움이 될 것이다.

제주도는 사면이 바다이기 때문에 언제든지 해조류를 채집할 수 있으므로 예로부터 해조류는 제주인들의 식탁에 자주 오르는 식품재료였다(김지순, 1999: 22-24). 저장식품도 톳 말림, 모자반 말림 등 해조류를 많이 이용하였다. 해조류 말림은 현재 햇볕에 널어 말리는 천일건조법이 주로 이용되고 있으며, 햇볕에 건조시키는 과정에서 색소, 일반성분 등의 변화를 경험하게 된다. 그러나, 해조류를 건조하는 과정에서 일어날 수 있는 변화에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 또한 식품은 채집한 그대로를 먹기도 하지만 주로 섭취하기까지 나뭇대로의 조리·가공 과정을 거치게 되므로 이러한 과정을 통해 해조류내의 생리활성 관련 성분의 변화와 이에 따른 생리 활성 효과는 어떻게 변화하는지 등에 대한 내용이 매우 중요하다. 그러나 아직 이에 대한 연구 역시 찾아보기 힘들다.

이에 본 연구는 제주도가 우리나라의 주산지라고 알려져 있는 갈조류인 감태를 저장하기 위해 건조시킬 때 건조 방법에 의한 감태의 조리과학적인 변

화를 밝히고자 다음과 같은 실험을 수행하였다. 건조방법에 따른 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량의 변화를 분석하고 이들 성분의 변화에 따라 감태의 지질과산화 저해능, 라디칼 소거능 등 항산화 활성은 어떻게 변화하는지를 알아 보았다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 *Ecklonia cava*(감태)는 제주도 성산포 연안에 서식하고 있는 해조류로 시료채집은 제주도 남제주군 성산 어촌계 해녀들의 잠수를 통하여 채집하였다. 채집된 시료는 채집한 즉시 실험실로 운반하여 수돗물로 2회 수세하여 염분을 제거하고, 건조 처리별로 처리한 후 미세하게 분쇄(LG Cutter, GFM-300R)하여 분말화한 다음 -18°C의 냉동고(Vision Sci. co., VS-87)에 보관하면서 분석 시료로 사용하였다.

2. 감태의 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 열처리 시 효소 불활성화의 척도로 많이 사용되는 peroxidase의 활성을 측정하였다.

1) 건조 전처리의 방법으로서 데침시간별 해조류 데치기

감태를 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 Chen & Chen(1993)의 방법

에 의하여 측정하였다. 효소 반응을 위한 기질로는 시간별로 데친 시료 10g에 sodium phosphate buffer(pH 6.0)를 넣고 균질화 시킨후 여과한 액을 사용하였다. 반응용액은 guaiacol 558 μ l와 30% H₂O₂ 용액 194.4 μ l에 sodium phosphate buffer를 이용하여 100ml로 정용하여 제조하였다. 이 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) 감태의 건조조건

감태를 건조·저장하는 동안 일어날 수 있는 품질변화에 관여하는 효소를 불활성화시키기 위하여 1분간 데친 감태를 냉동, 열풍, 천일 건조하였다. 냉동건조 감태는 데친 감태를 -50°C 이하의 급속 냉동고에서 냉동시킨 후 냉동건조기(Iljin co., PVTFD)에서 선반온도를 30°C로 건조하였다. 열풍건조 감태는 열풍건조기(Vision Sci co., KMC-1202D5)의 내부온도를 50°C로 하여 하룻밤 동안 건조하였다. 천일건조 감태는 채반에서 겹치지 않게 잘 펼쳐 양지에서 2~3일간 건조하였다. 건조된 시료는 분쇄하여 분말화 한 후 분석에 이용하였으며, 분석 전까지는 -18°C의 냉동고에 보관하였다.

3. 무기질 함량 측정

감태의 무기질 함량분석을 위하여 전처리는 습식 분해 중 H₂SO₄-HClO₄ 분해법(박재주, 2001: 132-136)을 이용하였다. 다량원소인 Na, Mg, K, Ca과 미량원소인 Mn, Fe, Cu, Zn을 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. ICP-AES의 분석조건은 <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,

<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
Nebulizing pressure	2.5 bar
Average sample uptake rate	2.0ml/min

Cu 324.8, Zn 206.2 이었다.

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

감태의 vitamin 함량은 박재주의 방법(2001: 152-198)을 개량하여 측정하였다. 즉, 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, NH₂ 3.9 \times 300mm column(μ -Bondapak), mobile phase 0.05M-KH₂PO₄/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 분액깔대기에 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*-hexane으로 녹여 HPLC 시험용액으로 하였다. HPLC 분석조

건은 UV detector 295nm, silica 3.9×150mm column (Novapak), mobile phase *n*-hexane/isopropanol = 99/1(v/v), flow rate 1.5ml/min으로 하였다.

5. 총 polyphenol 함량 측정

감태의 총 polyphenol 함량 측정은 AOAC 법 (AOAC, 1984: 184)에 준하여 이루어졌다. 시료용액은 건조시료 0.1g 에 75% methanol 용액 20ml를 넣어 24시간동안 shaking 하면서 추출한 후 여과하여 20ml로 정용하여 제조하였다. 제조한 시료추출 용액 1ml에 증류수 5ml와 Folin-Ciocalteu 0.1ml를 넣고 3분간 방치하였다. 여기에 Na₂CO₃ 포화용액 0.2ml를 가한 후 증류수로 희석하고 실온에서 1시간동안 방치한 후 725nm에서 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. 항산화성 및 자유라디칼 소거활성 측정

1) Linoleic acid 산화 저해능

감태 추출물에서 예상되는 항산화 활성을 측정하기 위하여 linoleic acid의 자동산화율을 저해하는 정도를 Esaki, Onozaki, Kawakishi, & Osawa(1996)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 증류수로 25ml가 되도록 정용하여 사용하였으며, 40에서 8일간 incubation시켜 제조하였다. 제조한 반응용액 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)×100] 값으로 나타내었다.

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

감태가 DPPH 라디칼을 소거하는 효과는 Blois 법 (1958)을 활용하였다. 즉, 0.2mM methanolic 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]×100 값으로 나타내었다.

3) Superoxide anion 라디칼 소거능

Superoxide anion 라디칼 소거능은 NADH-PMS system을 이용하여 비효소적 방법(Nishikimi, Rao, & Yagi, 1972)으로 생성시킨 radical을 시료가 제거하는 정도를 측정하였다. 시료용액 0.4ml와 0.1M phosphate buffer용액(pH7.4)에 용해하여 제조한 60μM PMS 용액, 677μM NaOH 용액, 288μM NBT 용액을 각각 0.2ml 씩 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, Osawa & Kawakishi(1997)의 방법을 이용하였으며 hydroxyl 라디칼은 FeSO₄·7H₂O의 존재하에 Fenton 반응으로 생성시켰다. 반응용액은 10mM FeSO₄·7H₂O 용액, 10mM EDTA 용액, 10mM 2-deoxyribose 용액 각각 200μl 와 시료용액 200μl, 0.1M phosphate buffer 용액(pH7.4) 1ml를 넣어 총 1.8ml 로 제조하였으며, 반응용액에 10mM H₂O₂ 200μl를 넣어 37°C에서 4시간 동안 반응을 진행시키고 나서 반응용액에 2.8% trichloroacetic acid 1ml를 넣고 반응을 시킨 뒤 1% thiobarbituric acid 1ml를 첨가하였다. 100°C에서 10분간 발색시킨 후 얼음물에 급냉하여 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, Tu & Yen(1999)과 Ruch, Cheng & Klauning(1989)의 방법을 이용하여 측정하였다. Phosphate-buffered saline(PBS, pH7.4) 으로 제조한 1mM H₂O₂ 용액 0.6ml 와 시료용액 1ml를 30°C에서 10분간 반응시킨 뒤 230nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 blank는 H₂O₂ 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 항산화활성 상호간의 상호관계는 단순상관계수 (Pearson's correlation coefficient, r)를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 다량 무기질 함량 변화

1) 데침시간에 따른 peroxidase의 활성변화

건조저장중 품질변화를 최소화하기 위하여는 해조류의 효소 불활성화 과정이 필수이다. 감태의 데침시간에 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 감태를 1분간 데친 다음 냉동, 열풍, 천일건조하였다.

현재 해조류 가공품은 주로 해조류를 채집하여 채집한 그대로를 건조하여 판매되고 있으며, 건조·저장 조건에 따른 색소, 일방성분 등의 변화 정도에 의해 가공품의 품질이 달라진다(이건교, 안승철, 정

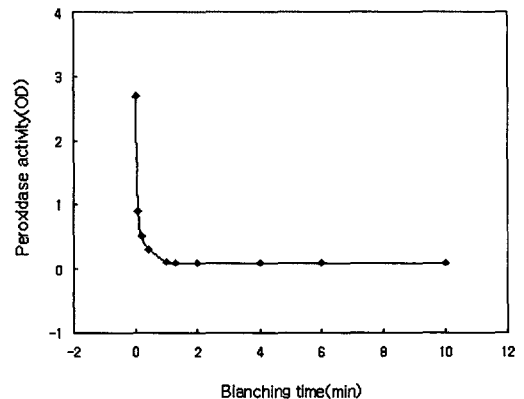
연학, 1987). 따라서 건조·저장 조건이 곧 해조류 가공품의 품질등급을 결정짓는 주요 요인이라 할 수 있다. 그러나, 해조류의 가공에 관한 연구는 아직 미흡한 실정으로 해조류의 가공저장 중 품질을 유지하기 위한 더 많은 연구가 앞으로 이루어져야 할 것으로 보인다.

2. 다량 무기질 함량 변화

감태를 건조방법을 달리하여 건조시켰을 때 다량 무기질 함량의 변화는 <Table 2>와 같다. K의 경우 건조방법에 따른 함량의 차이를 보이지 않았다. 이러한 실험 결과는 무기질이 열이나 빛에 의한 노출에 의해 파괴되지 않는다는 보고와 일치하는 결과였다(Fennema, 1996: 547-551). Ca은 동결건조시 무기질 함량이 가장 높았고, Mg은 열풍건조시에도 동결건조시와 마찬가지로 함량이 가장 잘 유지되는 것으로 나타났다.

3. 미량 무기질 함량 변화

감태의 미량 무기질 함량에 건조방법이 미치는 영향은 <Table 3>과 같다. Fe 함량은 건조방법에 의한 영향을 받지 않았으나 Mn의 함량은 천일건조시 동결건조와 열풍건조시 보다 감소하였다. Zn은 동



<Fig. 1> Thermal inactivation of *Ecklonia cava* peroxidase during blanching

결건조시 가장 높은 함량이었고, Cu인 경우는 건조 방법에 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 냉동건조시 가장 많았고 그 다음이 열풍, 천일 건조 순이었다. 냉동건조에 비해 열풍건조와 천일건

조시 각각 33%, 52% 감소되는 것으로 보아 주로 천일건조법을 이용하고 있는 현재의 해조류 말림법은 상당한 양의 vitamin C 손실이 있을 것으로 생각된다. Vitamin C는 높은 온도와 빛, 광량 등에 불안정한 영양소로(Liao & Seib, 1987) 건조과정 중 산화되거나 파괴되는 것으로 보인다.

β -Carotene 함량도 건조방법에 따라 유의적인 차이를 보여 냉동, 열풍, 천일건조 순으로 높았다. 손실되는 양이 열풍건조시 2.68%, 천일건조시 8.7%로 vitamin C 함량 손실보다는 적었다. Dellamonica & McDowell(1965)은 건조방법을 달리하여 당근의 β -carotene 함량을 조사하였는데, 신선한 상태보다 동결건조시 30%, 팽화건조시 35%, 천일건조시 43%

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

Alga	Drying method	Macro-mineral (%/d.w.)			
		K	Ca	Mg	Na
EC	Freeze drying	2.50±0.01 ^a	0.61±0.01 ^a	0.50±0.01 ^a	1.14±0.02 ^a
	Hot-air drying	2.50±0.02 ^a	0.58±0.02 ^b	0.50±0.01 ^a	1.12±0.06 ^a
	Sun drying	2.53±0.07 ^a	0.57±0.01 ^b	0.48±0.01 ^b	0.98±0.04 ^b

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

²⁾ EC ; *Ecklonia cava*

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

Alga	Drying method	Micro-mineral (ppm / d.w.)			
		Fe	Mn	Zn	Cu
EC	Freeze drying	85.62±0.39 ^a	3.26±0.02 ^a	30.64±0.94 ^a	15.99±0.14 ^a
	Hot-air drying	86.30±0.31 ^a	3.20±0.07 ^a	31.11±0.50 ^b	14.42±0.45 ^a
	Sun drying	85.98±0.56 ^a	2.93±0.12 ^b	29.70±0.68 ^b	14.23±0.52 ^a

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

²⁾ EC ; *Ecklonia cava*

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

Alga	Drying method	Vitamin (mg/100g d.w.)		
		Vitamin C	β -Carotene	α -Tocopherol
EC	Freeze drying	261.17±2.79 ^a	9.30±0.47 ^a	3.22±0.69 ^a
	Hot-air drying	176.18±1.31 ^b	9.06±0.64 ^b	3.14±0.63 ^a
	Sun drying	125.26±4.77 ^c	8.49±0.65 ^c	2.42±0.69 ^b

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

²⁾ EC ; *Ecklonia cava*

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. 열풍건조시 α -tocopherol 함량이 소폭 감소하였으나 유의적인 차이는 없었고, 천일건조시에만 유의적인 감소를 나타내었다. Jensen(1969)은 해조류의 일종인 *Ascophyllum nodosum*을 40°C에서 건조시켰을 때 γ -나 δ -tocopherol의 손실에 비해 α -tocopherol은 15%이하의 소폭 감소가 있었고 일반적인 상업적 인공건조시의 열처리에서는 α -tocopherol이 상당량 보존되는 것으로 보고하였다. 반면에 천일건조시에는 냉동건조시에 비해 25%의 손실이 있었는데 이는 tocopherol이 공기중의 산소, 자외선과의 접촉으로 불안정하여 산화되기 쉽다는 연구 보고(박원기, 1995; Gabriel & Patricia, 1986)처럼 천일건조 특성상 장시간 건조하는 과정에서 공기와의 접촉에 의해 산화되어 파괴되었기 때문으로 판단된다.

5. 총 polyphenol 함량 변화

건조방법을 달리했을 때 감태의 총 polyphenol 함량의 변화는 <Table 5>와 같다. 냉동건조 시켰을 때 polyphenol 함량이 가장 높았고, 50°C의 열처리로 열풍건조법을 사용하여 건조시켰을 경우는 냉동건조와 거의 차이가 없었다. Gil, Tomas-Barberan, Hess-Pierce, Holcroft, & Ader(2000)도 석류로 주스를 만들기 위해 열처리를 했을 때 polyphenol 함량과 항산

화력이 감소하지 않았다고 보고하여, 어느 정도의 열처리에 의해서 polyphenol은 쉽게 파괴되지 않는 것으로 나타났다. 열풍건조시 냉동건조에 비해 총 polyphenol 함량의 변화가 거의 없는 것에 비해 천일건조시는 총 polyphenol 함량이 냉동건조에 비해 약 30% 정도 감소하였다. 이는 허브차의 일종인 rooibos tea 가공과정에서도 같은 결과를 볼 수 있었는데 Standly, Winterton, Marnewick, Gelderblom, Joubert & Britz(2001)은 rooibos tea의 가공 중간단계인 천일건조 단계에서 총 polyphenol 함량이 유의적으로 감소했다고 보고하였다. Koeppen & Roux(1966)의 연구에서도 천일건조처럼 건조시간의 지연과 장시간 햇빛에 노출시 polyphenol이 산화된다고 하였는데 본 실험의 결과도 천일건조시에 햇빛에 의해 감태의 polyphenol이 산화 파괴되어 그 함량이 감소한 것으로 판단된다.

6. 항산화 활성의 변화

건조방법에 따른 감태의 항산화 활성은 butanol 분획물을 이용하여 측정하였다.

<Table 6>과 같이 linoleic acid 산화 저해능은 냉동건조, 열풍건조, 천일건조 순으로 높았다. 특히 천일건조시는 냉동건조와 열풍건조에 비해 유의적으로 현저하게 낮은 결과를 보였다.

건조방법에 따르는 감태의 DPPH 라디칼 소거능 변화는 천일건조가 냉동건조, 열풍건조시에 비해 유의적으로 감소한 것으로 나타났다. 본 실험에서 천일 건조시 31%의 감소율을 보였는데, Standley et al.(2001)도 rooibos tea 천일건조시 DPPH 라디칼 소거능이 39%나 감소했다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 보였다. Jimenez-E., Jimenez-J., Pulio & Saura-C.(2001)와 Giovaneli, Laveli, Pagliarini, Zaroni & Spigno(2001)는 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 하루

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

Alga	Drying method	Total polyphenol(mg/g d.w.)
EC	Freeze drying	15.51 ± 0.21 ^a
	Hot-air drying	15.38 ± 0.50 ^a
	Sun drying	10.27 ± 0.62 ^b

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

²⁾ EC ; *Ecklonia cava*

<Table 6> The effects of drying method on antioxidant activities¹⁾ by *Ecklonia cava* fraction(butanol)

Drying method	LI	DS	SS	HS	HPS
Freeze drying	41.89±1.15 ^a	77.32±1.17 ^a	60.66±0.44 ^a	50.97±0.20 ^a	66.85±0.64 ^a
Hot-air drying	40.89±0.62 ^a	75.18±1.64 ^a	58.04±0.41 ^b	49.00±1.21 ^b	65.98±1.03 ^a
Sun drying	28.10±0.98 ^b	53.27±0.76 ^b	49.23±1.06 ^c	38.35±0.90 ^c	56.84±1.30 ^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

밤 정도의 열처리를 한 본 실험보다는 좀 더 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 냉동건조, 열풍건조, 천일건조 순으로 높았다. 냉동건조에 비해 열풍건조시에도 라디칼 소거능에 유의적인 차이를 보였으며 천일건조시 가장 많이 감소하였다.

감태의 hydroxyl 라디칼 소거능도 냉동건조, 열풍건조, 천일건조 순으로 높았다. 열풍건조시는 냉동건조시에 비해 조금 감소하였으나, 천일건조시는 25% 감소하여 천일건조에 의한 hydroxyl 라디칼 소거능 감소가 더욱 큰 것으로 나타났다.

감태를 건조방법별로 처리하고 hydrogen peroxide 소거능을 측정한 결과 냉동건조와 열풍건조시에는 소폭의 감소가 있었으나 유의적인 차이는 없었고, 천일건조시에는 냉동건조시보다 15% 감소하였다.

이상과 같이 감태의 항산화능과 라디칼 소거능은 건조방법에 의한 영향을 받는 것으로 나타났다. 항산화능과 라디칼 소거능 감소는 천일건조시 가장 많았고, 열풍건조시에는 소거하는 라디칼 종류에 따라서 차이는 있으나 천일건조 만큼 감소율이 높지는 않은 것으로 보인다. 많은 연구 결과에서 채소, 과일류를 가공했을 때 항산화능의 변화는 lycopene 같은 친수성 성분보다는 ascorbic acid 나 polyphenol 등 친수성 성분에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다(Giovanelli et al, 2001). 이들 성분은 열풍건조와

천일건조시 열처리와 장시간 햇빛에 노출되는 동안 받게되는 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. 감태의 무기질, 비타민, 총 polyphenol 함량과 항산화 활성간의 상관관계 분석

감태의 무기질, 비타민 등 주요성분 함량과 항산화 활성과의 상관관계는 <Table 7>과 같다. 대체적으로 β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 함량이 지질과산화 저해능, 라디칼소거능과 유의적인 상관관계가 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$). β -Carotene은 superoxide anion 라디칼과 0.997의 상관관계를 가졌고, α -tocopherol은 linoleic acid 과산화저해능, DPPH 라디칼 소거능, hydroxyl 라디칼 소거능, hydrogen peroxide 소거능과 각각 0.999, 0.998, 0.998, 0.999의 상관관계를 나타내었다. 총 polyphenol은 linoleic acid 과산화저해능, DPPH라디칼 소거능, hydrogen peroxide 소거능과 0.998, 0.999, 0.998의 상관관계를 보여 이들 성분 함량이 많을수록 항산화 활성이 우수한 것으로 나타났다. 따라서 이상의 결과에서 볼 때 감태의 β -carotene, α -tocopherol 총 polyphenol이 항산화 활성에 상당히 기여함을 알 수 있었다. 또한, 열풍건조와 천일 건조시 냉동건조에 비해 β -carotene, α -

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

	Fe	Mn	Zn	Cu	VC	β -C	α -T	TP	LI	DS	SS	HS	HPS
Fe	1.000	-0.095	-0.295	-0.831	-0.645	-0.320	-0.125	-0.005	-0.114	-0.098	-0.252	-0.179	-0.112
Mn		1.000	0.923	0.632	0.822	0.973	0.999*	0.989	0.989	0.989	0.987	0.996	0.999
Zn			1.000	0.284	0.539	0.810	0.911	0.937	0.915	0.921	0.850	0.887	0.916
Cu				1.000	0.961	0.792	0.654	0.600	0.646	0.634	0.746	0.694	0.644
VC					1.000	0.930	0.838	0.798	0.832	0.824	0.901	0.867	0.831
β -C						1.000	0.979	0.963	0.977	0.974	0.997*	0.989	0.977
α -T							1.000	0.999*	0.999*	0.998*	0.991	0.998*	0.999*
TP								1.000	0.998*	0.999*	0.930	0.992	0.998*
LI									1.000	0.999*	0.990	0.997*	1.000*
DS										1.000	0.987	0.997	0.999*
SS											1.000	0.997*	0.989
HS												1.000	0.997*
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 $p < 0.05$

tocopherol 총 polyphenol 함량이 줄어 들었고 항산화 활성 역시 저하되는 것이 확인되었다. 그러므로 건조방법으로는 냉동건조 시키는 것이 감태를 건조시키는 동안 β -carotene, α -tocopherol 총 polyphenol 함량 등 주요성분의 손실을 최소화할 수 있는 방법이며 이에 따라 항산화활성도 최대한으로 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

IV. 요약 및 결론

본 연구는 제주도 연안에 서식하고 있는 해조류인 감태를 가지고 해조류를 채집하여 저장하기 위해 건조시켰을 때 건조 처리법에 따른 감태의 무기질, vitamin C, β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 등의 주요 성분 함량과 항산화활성의 변화를 측정하였다. 무기질인 경우는 무기질 종류에 따라 약간

의 차이는 있었으나 대체적으로 변화가 적은 것으로 나타났다. Vitamin C와 β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 함량은 냉동건조, 열풍건조, 천일건조의 순으로 높았다. 현재 보편적으로 이용되고 있는 천일건조인 경우 주요성분들의 손실이 컸으며 또한 이에 따라 항산화 활성도 감소하는 것으로 나타났다. 상관관계 분석 결과 감태의 항산화 활성은 β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 함량과 상관성이 높은 것으로 나타났다. 본 연구에 의하면 냉동건조를 했을 경우 β -carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 함량 보유율이 가장 컸으나, 냉동건조는 경제적으로 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있다. β -Carotene, α -tocopherol, 총 polyphenol 함량은 빛에 약한 성분으로 따라서 빛에 노출되는 시간을 최대한으로 줄이면서 경제적인 부담이 적은 건조법에 대한 새로운 연구가 있어야 하리라고 본다.

■ 참고문헌

- 강재원 (1968). 한국동식물도감(해조류). 삼화출판사, 155-157.
- 김지순 (1999). 제주도 음식. 대원사, 22-24.
- 박원기 (1995). 기본식품화학. 신광출판사, 1995, 164-169.
- 박재주 (2001). 최신식품분석. 신광출판사, 132-136.
- 박재주 (2001). 최신식품분석. 신광출판사, 152-198.
- 이건교, 안승철, 정연학 (1987). 김의 가공 및 저장중의 품질변화. 1. 산지별 등급별 품질 평가 및 저장중의 변화. 한국수산학회지, 20(5), 408-418.
- AOAC (1984). *Official methods of analysis*. Assoc. Offic. Analy. chem., 184.
- Blois, M.S. (1958). Antioxidant determination by the use of a stable free radical, *Nature*, 181, 1199-1201.
- Chen, B.H. and Chen, Y.Y. (1993). Stability of chlorophyll and carotenoids on sweet potato leaves during microwave cooking. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1315-1341.
- Chung, S.K., Osawa, T. and Kawakishi, S. (1997). Hydroxyl radical scavenging effect of spices and scavengers from brown mustard. *Biosci. Biotech, Biochem*, 61, 118-124.
- Dellamonica, E.S., and McDowell, P.E. (1965). Comparison of beta-carotene content of dried carrots prepared by three dehydrated process. *Food Techn.*, 19, 1597-1599.
- Duh, P.D., Tu, Y.Y. and Yen, G.C. (1999). Antioxidant activity of water extract of Harng Jyur (*chrysanthemum morifolium* Ramat), *Lebensm. - Wiss.u. - Technol.*, 32, 269-277.
- Esaki, H. Onozaki, H., Kawakishi, S., and Osawa, T. (1996). New antioxidant isolated from Tempeh. *J. Agric. Food chem.*, 44, 696-700.
- Fennema, O.G. (1996). *Food chemistry*. 3rd ed., Marcel Deckker, New York, 1996, 547-551.
- Fukuyama, X., Kodama, M., Miura, I., Kinzyo, Z., Mori, H., Nakayama, Y. and Takahashi, M. (1989). antiplasmin inhibitor. V. Structures of novel dimeric eckols isolated from the brown Alga *Ecklonia Kurome*. *Chem. Pharm. Bull.* 37(9), 2438-2441.
- Gabriel J.G. and Patricia A.M. (1986). Tocopherols of soybean seeds and soybean curd. *J. Agric. Food chem.*, 34, 791-795.
- Gil, M.I., Tomas-Barberan, F.A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D.W., and Ader, A.A. (2000). Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition processing. *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 4581-4589.
- Giovanelli, G., Lavelli, V., Pagliarini, E., Zaroni, B., and Spigno, P. (2001). The antioxidant activity of tomato. III. effects of processing technologies on oxidant and heat damage. *Acta hort.*, 542, 217-220.
- Jensen, A. (1969). Tocopherol content of seaweed and seaweed meal influence of processing and storage on the content of tocopherols, carotenoids and ascorbic acid in seaweed meal. *J. Sci. Food Agric.*, 20, 622-628.
- Jimenez-E., A., Jimenez-J., I., Pulio, R., and Saura-C.F. (2001). Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds. *J. Sci. Food Agric.*, 81, 530-534.
- Koeppe, B.H., and Roux, D.G. (1966). C-glycosides. The chemistry of aspalathin, *J. Biochem.*, 99, 604-609.
- Liao, M.-L., and Seib, P.A. (1987). Selected reactions of L-ascorbic acid related to foods. *Food Technol.*, 41, 104-107.
- Nakamura, T., Shibata, T., Yamaguchi, K. and Tanama, R. (1996). Antioxidant activity of phlorotannins isolated from the brown alga *Eisenia bicyclis*. *Fisheries Science*, 23(1), 923-929.
- Nishikimi, M.M., Rao, N.A. and Yagi, K. (1972). The occurrence of superoxide anion in the research

- of reduced phenazine methosulfate and molecular oxygen. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 46(2), 849-859.
- Ruch, R.J., Cheng, S.J. and Klauning, J.E. (1989). Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea, *Carcinogenesis*, 10(6), 1003-1008.
- Shibata, T., Yamaguchi, K., Tanama, R., Yamaguchi, K., and Nagamura, T. (2003). Inhibitory activity of brown algae phlorotannins on secretory phospholipase A2S, lipoxygenases and Cyclooxygenases. *J. of applied phycology*, 15, 61-67.
- Standley, L., Winterton, P., Marnewick, J.L., Gelderblom, C. A., Joubert, E. and Britz, T. J. (2001). Influence of processing stages on antimutagenic and antioxidant potentials of rooibos tea. *J. Agric. Food chem.*, 49, 114-117.

(2004년 3월 31일 접수, 2004년 5월 17일 채택)