

해조분말 추출물의 건조방법에 따른 품질 및 항산화 특성

김재원 · 권유리 · 윤광섭*
대구가톨릭대학교 식품가공학전공

Quality Characteristics and Antioxidant Properties in Spray-dried and Freeze-dried Powder Prepared with Powdered Seaweed Extracts

Jae-Won Kim, Yu-Ri Kwon, and Kwang-Sup Youn*

Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu

Abstract This study was designed to compare the quality characteristics of spray-dried (SD) and freeze-dried (FD) powders prepared with hot water extracts of sea mustard (*Undaria pinnatifida*) and sea tangle (*Laminaria longissima*). The moisture content of FD seaweed was lower than that of SD, and sea mustard had a higher overall moisture content than sea tangle. The alginic acid content of SD seaweed was significantly higher than that of FD seaweed for both species. There were relatively higher contents of phenolic compounds in SD powders than in FD powders. DPPH radical scavenging ability was significantly greater in SD seaweed, and also, SOD-like activity in SD powders was higher than those of FD powders. However, the nitrite scavenging activity of FD powders of sea mustard (10 mg/mL) was higher than that of SD. In conclusion, spray-dried sea mustard and sea tangle extracts exhibited higher physiological functionalities than their freeze-dried counterparts.

Keywords: sea mustard, sea tangle, water extracts, drying, antioxidant activity

서 론

인류는 오래 전부터 육상 천연물로부터 다양한 항산화 물질을 선별, 이용하여 왔으며 최근에는 신규의 경제성 있는 항산화 물질을 개발하고자 해양자원을 적극 활용하고 있다(1). 해양생물자원 중의 해조류는 다양한 생리활성을 나타냄으로써 식량자원뿐만 아니라 의약품 원료, 비료 공업, 사료 원료, 화장품 원료 등으로 다양하게 이용되고 있으며 향후 에너지 또는 식량 위기에 대체될 수 있는 자원으로 인식되고 있다(2). 한편 식품의 소비패턴은 편의성, 시간 절약형으로 급격히 변화함에 따라 식품가공에 적합한 기능성, 향미, 텍스처와 관련된 소재의 개발이 끊임없이 이루어지고 있다(3). 건조 제형가공 방법을 적용한 제품들이 식품시장의 요구에 따라 출시되고 있으며, 그중 건조분말은 휴대가 간편하고 용해성이 우수한 장점으로 분말을 이용한 과립, 타블렛 등의 다양한 제품이 제조되고 있다(4).

미역(*Undaria pinnatifida*)은 갈조류의 미역과에 속하는 해조류로서 다른 갈조류에 비하여 단백질, 지질, 비타민 등 모든 영양소를 고루 함유하고 있으며 그 기능으로는 혈압강화, 신진대사 촉진, 변비 및 비만 예방, 혈액중의 중성지질과 콜레스테롤 억제, 동맥경화 지수 감소 등의 효과가 보고되고 있다(5). 다시마

(*Laminaria japonica*)는 갈조류의 다시마과에 속하는 해조류로서 신체의 생리대사에 관여하는 무기질을 다량 함유하고 있으며, 다시마에 함유되어 있는 알긴산의 경우 식이섬유로서의 기능뿐만 아니라 혈청 콜레스테롤 저하, 유해금속 체내 흡수 방지 및 배출 등의 다양한 효과를 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(6). 이처럼 다양한 기능을 함유하고 있는 해조류의 품질 및 생리활성에 관한 연구는 다수 진행된 바 있으나 추출물의 건조공정에 따른 기능특성에 관한 연구는 거의 전무한 실정이며 건조분말의 제조 공정 개선과 품질 향상에 관한 연구가 필요한 실정이다.

액상식품을 분말화 하는 방법으로는 열풍건조법, 진공건조법, 분무건조법, 동결건조법 등이 있으며 기능성 식품산업에서는 주로 분무건조와 동결건조 공정이 많이 이용되고 있다(7). 분무건조법은 미세캡슐화를 만드는 상업화된 방법 중 가장 보편화된 것으로 그 생산량도 가장 많아서 여러 분야에서 다양한 목적으로 이용되고 있다. 미역과 다시마와 같은 해조류는 특별한 처리공정을 거치지 않는 경우 비린내가 심하여 다양한 용도 개발에 어려움이 따르나 분무건조의 경우 분무탈취(deodorization by spray drying)에 의한 맛과 냄새의 masking 효과 및 최종산물의 안정성이 좋고 대량으로서 지속적인 생산이 가능하며, 또한 산업 현장에서 쉽게 적용되고, 저렴하게 적용될 수 있는 장점이 있다(8). 동결건조는 맛, 색, 기능성 성분, 향기 성분 등의 품질지표들은 우수하게 나타나지만 건조시간이 길고 에너지 소비 및 처리비용이 높아 식품건조에는 제한적으로 활용되는 단점이 있다(9). 한편 식품개발에 있어서 분립체 기술은 중요한 기술 중의 하나로 특히 미세분쇄기법은 분쇄에 따른 입자크기의 감소에 의한 조직감 개선뿐만 아니라, 체내이용률과 흡수율 증대 등을 기대할 수 있다(10).

따라서 본 연구에서는 다양한 생리활성을 가지고 있는 미역,

*Corresponding author: Kwang-Sup Youn, Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-702, Korea
Tel: 82-53-850-3209
Fax: 82-53-850-3209
E-mail: ksyoun@cu.ac.kr
Received August 14, 2012; revised October 4, 2012;
accepted October 6, 2012

다시마의 추출분말을 기능성 소재로 활용하고자 미역, 다시마 미세분쇄분말을 열수 추출한 후 분무 및 동결건조 방법에 따라 제조한 해조분말의 품질 및 기능특성을 검토하여 제형가공 활용을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용된 미역(*Undaria pinnatifida*)과 다시마(*Laminaria japonica*)는 천일건조 된 견제품을 금일수산(전남 완도군 소재)에서 제공받아 사용하였으며, roller crusher를 이용하여 1-2 mm 크기로 조분쇄한 다음 circoplex impact mill(Model 50-ZPS, Alpine Aktiengesellschaft, Augsburg, Germany)을 이용하여 미세분쇄하고 체질(80 mesh)한 후 밀봉하여 -20°C에서 냉동보관하면서 시료로 사용하였다.

추출물의 제조 및 건조

미역, 다시마의 물 추출물을 얻기 위하여 환류 냉각관을 부착시키고 각각의 시료 100g에 증류수를 1:15(w/v)의 비율로 넣은 다음 80°C의 맨틀 상에서 3시간씩 3회 반복 추출하였다. 추출액은 Whatman No. 2 여과지로 여과한 다음 동결건조기(FD SFDSM12, Samwon, Korea)와 분무건조기(BUCHI labortechnik AG, Switzerland)를 이용하여 분말 시료를 제조하였으며 -70°C에 보관하면서 실험에 사용하였다. 분무건조 조건은 heating condition 185°C, pump speed 10%, flow control 400-600, aspirator 70% 이었다.

수분함량 및 색도

수분함량은 적외선 수분측정기(HG53, Mettler Toledo, USA)를 사용하여 측정하였다. 색도는 색차계(Chromameter CR-200 Minolta, Tokyo, Japan)로 측정하였으며, 밝기를 나타내는 L*(lightness), 적색도를 나타내는 a*(redness), 황색도를 나타내는 b*(yellowness) 및 H°(hue angle value)를 측정하였다.

흡습특성

흡습성은 시료 0.5g을 증류수를 채운 데시게이터에 넣고 1시간 간격으로 7시간 동안 흡습에 따른 무게 증가를 측정하여 나타내었다.

Alginates 함량

Alginates 함량은 You와 Lim(11)의 방법에 따라 시료 1g에 50 mL의 0.1% Na₂CO₃용액을 첨가하여 60°C 항온수조에서 2시간 동안 가열한 다음, 3배량의 증류수를 첨가하였다. 혼합물을 원심분리(2,000×g, 10 min)하여 얻은 상등액에 95% methanol을 가하여 침전시킨 후, 다시 원심분리(2,000×g, 10 min)하여 침전물을 회수하였다. 침전물을 증류수로 용해한 다음 메탄올을 가하여 침전시키는 조작을 2회 반복하여 정제한 후, 동결 건조하여 얻어진 분말의 무게를 측정하여 alginates 함량을 산출하였다.

폴리페놀 함량

총 폴리페놀 함량은 Dewanto 등(12)의 방법에 따라 시료 100 μL에 2% sodium carbonate 2 mL과 50% Folin-Ciocalteu reagent 100 μL을 가한 후 720 nm에서 흡광도를 측정하였으며 gallic acid (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)의 검량선에 의하여 함량을 산출하였다.

플라보노이드 함량

총 플라보노이드 함량은 Saleh와 Hameed(13)의 방법에 따라 시료 100 mL에 5% sodium nitrite 0.15 mL을 가한 후 25°C에서 6분간 방치한 다음 10% aluminium chloride 0.3 mL를 가하여 25°C에서 5분간 방치하였다. 다음 1 N NaOH 1 mL를 가하고 vortex상에서 가한 후 510 nm에서 흡광도를 측정하였으며 rutin hydrate(Sigma-Aldrich Co.)의 검량선에 의하여 함량을 산출하였다.

DPPH 라디칼 소거활성

Blois(14)의 방법에 따라 시료 0.2 mL에 0.4 mM DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl)용액 0.8 mL를 가하여 10분간 방치한 다음 525 nm에서 흡광도를 측정하였으며 계산식, electron donating ability(%)=100-((O.D of sample/O.D of control)×100)에 의하여 활성도를 산출하였다.

Superoxide dismutase(SOD) 유사활성

Marklund와 Marklund(15)의 방법에 따라 시액 200 μL에 pH 8.5로 조정된 tris-HCl buffer 용액 3 mL와 7.2 mM pyrogallol 200 μL을 가하고 25°C에서 10분간 반응시킨 후 1 N HCl 1 mL를 가하여 반응을 정지시키고 420 nm에서 흡광도를 측정하였으며 계산식, SOD-like activity(%)=100-((O.D of sample/O.D of control)×100)에 의하여 활성도를 산출하였다.

아질산염 소거활성

Kato 등(16)의 방법에 따라 1 mM NaNO₂ 용액 1 mL에 시액 1 mL를 가하고 0.1 N HCl과 0.2 M citrate buffer(pH 2.5)를 가하여 총 부피를 10 mL로 조정하였다. 다음에 37°C에서 1시간 반응시킨 후 1 mL를 취하여 2% 초산용액 3 mL와 30% 초산용액으로 용해한 Griess reagent(1% sulfanilic acid:1% naphthylamine=1:1) 0.4 mL을 순차적으로 가한 후 실온에서 15분간 방치, 520nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구는 Griess reagent 대신 증류수를 사용하였으며 계산식, nitrite scavenging activity(%)=100-((O.D of sample/O.D of control)×100)에 의하여 산출하였다.

지질과산화 억제활성

Thiobarbituric acid reactive substances(TBARS)는 Buege와 Aust(17)의 방법에 따라 측정하였다. Fish oil 0.5 mL를 함유하는 0.1 M maleic acid buffer(pH 6.5) 8 mL과 tween-20 50 μL을 혼합하여 제조한 fish oil emulsion 0.5 mL에 FeCl₂ 및 CuSO₄·5H₂O를 Fe²⁺ 및 Cu²⁺양으로 50 ppm이 되게 한 용액 0.1 mL 및 증류수 1 mL을 가하여 37°C에서 1시간동안 반응시킨 후 7.2% BHT(dibutylhydroxytoluene) 50 μL을 가하여 반응을 정지시켰다. 다음에 35% TCA와 0.75% TBA 1 mL씩 가하여 100°C 수욕상에서 15분간 가열한 다음 3,000 rpm에서 15분간 원심분리 하였으며 상정액의 흡광도를 531 nm에서 측정하여 계산식, TBARS(%)=100-(O.D of sample/O.D of control)×100에 의하여 산출하였다.

통계처리

모든 실험은 3회 반복으로 행하여 평균치와 표준편차로 나타내었고, 유의성 검증은 version 12의 SPSS(Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) program을 이용하여 t-test 및 Duncan's multiple range test를 행하였다.

결과 및 고찰

수율, 수분함량 및 색도

미역, 다시마 미세분쇄분말 열수 추출물을 분무건조 및 동결건조한 분말의 수율, 수분 함량 및 색도를 비교한 결과는 Table 1과 같다. 미역 추출물의 분무건조 및 동결건조 수율은 각각 11.57% 및 12.43%로 유의적인 차이는 없는 반면, 다시마에서는 각각 25.11% 및 41.30%로 동결건조에서 월등히 높은 수율을 나타내었다. 수분함량에서는 분무건조 시 동결건조에 비하여 유의적으로 높은 값을 나타내었다. 건조방법에 따른 미역, 다시마의 색도에서는 분무건조가 동결건조에 비하여 L* 값 및 hue angle 값은 낮고 a* 값 및 b* 값은 높은 경향을 나타내었는데 이는 건조과정 중에 온도의 영향에 따른 갈변현상에 기인하는 것으로 판단된다(18).

흡습특성

미역, 다시마 미세분쇄분말 열수 추출물을 분무건조 및 동결건조한 분말의 흡습특성을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 흡습성은 저장안정성과 밀접한 관계가 있으며, 흡습성이 크면 caking 현상의 발생이 용이하여 저장안정성이 낮은 것으로 간주된다(19). 따라서 수분에 약한 분말제품의 특성상 흡습성은 무엇보다도 중요하다 할 수 있다. 해조 추출 분말 모두에서 초기에 높은 흡습성을 보였으며 그 이후 유의적인 차이를 나타내었는데 분무건조 분말이 동결건조 분말에 비하여 낮은 흡습성을 나타내었다. 분무건조의 경우 분말입자가 미세하고 표면적이 넓어 수분흡수가 용

이한 반면 건조 시 액체 방울 주위는 수증기 막으로 둘러싸여 습구온도로 건조 되므로 열내성을 지니게 된다(20). 일반적으로 분무건조 시 보호물질의 첨가는 건조와 저장 중 열과 산화적 내성을 증가시키기 위한 일환으로 단일 또는 복합 성분의 당을 이용하며, 당의 hydroxyl기와 이중층 표면에 있는 인삼염기 간 수소결합의 상호작용이 일어남에 따라 용해성은 증가하는 동시에 보호막 효과를 나타낸다(21). 본 연구에서 건조 방법에 따른 수분함량의 차이는 있으나 건조물의 흡습특성의 경우 조직구조와 밀접한 관계(22)를 지니는 것과 초기 흡습되는 정도는 유사하고 일정시간 이후부터 차이를 나타내는 것을 고려해 볼 때 분무건조가 동결건조에 비하여 낮은 흡습성을 나타내는 것은 건조 과정 중 해조 다당류와의 상호작용 및 건조공정 특이성에 따른 결과라 사료된다. 한편, 분무건조는 분말을 제조할 수 있는 가장 쉬운 기술 중 하나로 nanocapsule을 제조하는 방법으로 알려져 있다. 다른 건조방법에 비하여 용해성 유동성이 좋은 구형 분말 제품을 제조할 수 있으며, 미립화에서 분말제품에 이르기까지 하나의 공정으로 이루어지므로 연속운전이 가능하여 분말의 물성을 일정하게 유지할 수 있는 장점이 있다(23). 해조 추출물의 경우 alginates 등의 고분자 다당류(sulfated polysaccharide)로 인하여 점성을 띄게 되는데 이에 따라 분무 건조 시 부형제의 첨가 없이도 분무가 가능한 특징이 있으며, 적절한 부형제의 사용 시 흡습 억제 및 유동성을 증대시킨 제품을 생산할 수 있다는 점으로 볼 때 저장관리와 최종적인 적용에 있어 분무건조가 동결건조에 비하여 산업적 활용에 우수할 것으로 사료된다.

Table 1. Yields, moisture content and color parameters of spray-dried and freeze-dried powders prepared with sea mustard and sea tangle extracts

Samples	Drying method	Yields (%)	Moisture contents	Hunter's color value			
				L* (Lightness)	a* (Redness)	b* (Yellowness)	H° (Hue angle)
Sea mustard powder	Spray-drying	11.57±1.07 ^{1),NS2)}	8.57±0.44 ^a	66.48±0.01 ^b	-3.54±0.01 ^a	14.92±0.01 ^a	95.13±0.06 ^b
	Freeze-drying	12.43±1.23	5.88±0.32 ^b	75.00±0.02 ^a	-5.21±0.03 ^b	13.82±0.02 ^b	109.00±0.10 ^a
Sea tangle powder	Spray-drying	25.11±1.47 ^{b3)}	11.11±0.24 ^a	65.06±0.05 ^b	-1.10±0.02 ^a	15.14±0.01 ^a	93.57±0.12 ^b
	Freeze-drying	41.30±2.67 ^a	8.31±0.45 ^b	74.62±0.10 ^a	-2.15±0.01 ^b	13.63±0.04 ^b	98.13±0.15 ^a

¹⁾Values are means±standard deviation of triplicate determinations.

²⁾NS: not significant.

³⁾Different superscripts within a column (a-b) indicate significant differences ($p<0.05$).

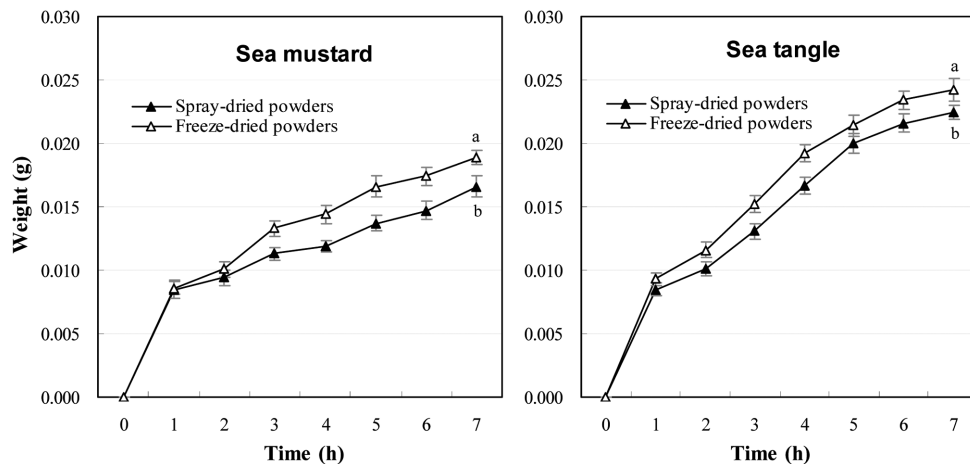


Fig. 1. Changes of water absorption depend on spray-dried and freeze-dried powders prepared with sea mustard and sea tangle extracts. Values are means±standard deviation of triplicate determinations. Bars/mean values with different letters are significantly different ($p<0.05$).

Table 2. Alginic acid contents of spray-dried and freeze-dried powders prepared with sea mustard and sea tangle extracts

Measurement	Drying method	Sea mustard	Sea tangle
AAC ¹⁾ (g/100 g, dry basis)	Spray-drying	39.38±2.32 ^{2),a3)}	47.25±3.23 ^a
	Freeze-drying	25.88±2.21 ^b	37.13±2.93 ^b

¹⁾ACC; alginic acid content.

²⁾Values are means±standard deviation of triplicate determinations.

³⁾Different superscripts within a column (a-b) indicate significant differences ($p<0.05$).

Table 3. Total polyphenol and flavonoid contents of spray-dried and freeze-dried powders prepared with sea mustard and sea tangle extracts (mg/g, dry basis)

Measurement	Drying method	Sea mustard	Sea tangle
Polyphenols (mg GAE ¹⁾ /g)	Spray-drying	3.94±0.12 ^{3),a4)}	3.55±0.10 ^a
	Freeze-drying	3.46±0.15 ^b	2.93±0.11 ^b
Flavonoids (mg RHE ²⁾ /g)	Spray-drying	3.46±0.11 ^a	3.18±0.13 ^a
	Freeze-drying	2.89±0.11 ^b	2.75±0.11 ^b

¹⁻²⁾Abbreviations: GAE, gallic acid equivalents; RHE, rutin hydrate equivalents.

³⁾Values are means±standard deviation of triplicate determinations.

⁴⁾Different superscripts within a column (a-b) indicate significant differences ($p<0.05$).

Alginates 함량

Alginates는 점질 다당류로 증급속 및 방사능 물질의 체외배출, 콜레스테롤 침착방지, 변비예방 및 비만 방지효과와 더불어 혈압을 낮추며 당뇨예방, 함암효과가 큰 것으로 알려져 있다(24). 이처럼 다양한 생리효과는 분자량의 크기와 점도, 추출방법과 정제법, 추출 시간과 건조공정에 따라 차이를 보이며, 그 수율 또한 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(25). 미역, 다시마 미세분쇄 분말 열수 추출물을 분무건조 및 동결건조한 분말의 alginates 함량을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 미역의 alginates 함량은 분무 및 동결건조에서 각각 39.38% 및 25.88%, 다시마에서는 각각 47.25% 및 37.13%로 분무건조 시 높은 함량을 나타내었다. 갈조류의 alginates함량은 종류와 수확시기에 따라 차이가 있을 뿐만 아니라 그 조성과 분자량도 차이가 있으며 건조방법에 따라 함량차이가 있는 것으로 보고되고 있다(26). 한편 alginates는 무기질과 결합한 형태로 존재하며, 물에 용해되는 수용성과 용해되지 않는 불용성으로 나뉘는데 수용성의 경우 칼륨이, 불용성에는 칼슘이 결합하는 것으로 알려지고 있다(27). 본 연구에서 추출물의 건조방법에 따른 alginates함량의 차이는 수용성 식이섬유의 일종인 alginates의 경우 분무건조 시 불용성 식이섬유를 구성하는 성분이 단시간의 고온에 의하여 용해됨에 따라 수용성 식이섬유가 증가됨에 따른 결과로 사료된다. You와 Lim(11)의 보고에 따르면 풍건 및 동결건조 한 다시마 추출분말의 alginates의 함량은 풍건건조에서 높았으며 이는 건조 시 수분과 무기질의 용출에 따라 회분함량의 감소가 alginates의 함량증대와의 관련성을 보고한 바 있으며 외부 요인에 의한 alginates 분자사이의 중합 및 축합 반응 정도에 따라 수율과 물성특성도 영향을 미치는 것으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서 분무건조 시 alginates의 함량이 높은 것은 건조 특성에 의한 영향과 관련이 있는 것으로 사료되며 건조 공정에 따른 alginates 함량의 차이는 산업적으로 생산단계에 큰 영향을 주기 때문에 수율의 측면으로 볼 때 분무건조로 추출물을 건조하는 것이 경제적인 것으로 판단된다.

폴리페놀 및 플라보노이드 함량

미역, 다시마 미세분쇄분말 열수 추출물을 분무건조 및 동결건조한 분말의 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량을 조사한 결과는 Table 3과 같다. 미역의 총 폴리페놀 함량은 분무건조 및 동

결건조에서 g당 각각 3.94 mg 및 3.46 mg이었으며, 다시마는 경우는 g당 각각 3.55 mg 및 2.93 mg으로 분무건조가 동결건조에 비하여 유의적으로 높은 함량을 나타내었다. 미역 및 다시마의 총 플라보노이드 함량에서도 분무건조가 동결건조에 비하여 유의적으로 높은 함량을 나타내어 Noh 등(28)의 연구에서 총 페놀성 화합물의 함량은 건조방법의 영향을 받지 않고 추출용매나 추출시간 등의 영향을 받는다는 보고와는 다른 결과를 보였다. 분무건조 공정의 영향인자로는 가열공기온도, 배출공기온도, atomizer 속도 및 종류, 시료공급속도, 시료의 물성과 건조공기의 상대습도 등을 들 수 있으며 이에 따라 적정 열에 의한 갈변화 반응이 영향을 미치게 된다. 반면 건조온도가 130-300°C 범위로 비교적 높음에도 불구하고 원료가 열과 접촉하는 시간은 5-20초 이내이므로 열에 의한 성분의 변화는 미비하다고 알려져 있다(29). 식품 건조 시 열이 가해지면 아미노산의 peptide, 단백질의 α -amino group과 당의 반응에 의한 비효소적 갈변반응이 주로 일어나게 되며, 적정 열처리되는 식품성분 내 환원당과 질소화합물의 갈색화 반응을 일으키며, 생성된 산물은 항산화 효과를 가진다고 보고된 바 있다(30). 본 연구에서 분무건조 시 적색도와 황색도가 증가하는 결과와 갈변반응에 의한 melanoidine류의 폴리페놀 화합물이 생성된다는 보고(31)로 미루어 볼 때 폴리페놀 및 플라보노이드 함량이 증가하는 현상은 갈변화 반응에 의하여 새롭게 생성된 산물에 의한 결과로 사료되며 갈변 물질과 더불어 항산화 활성 향상에도 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다. 또한 미역 추출물의 경우 분무 및 동결건조 수율은 유사한 반면 높은 폴리페놀 및 플라보노이드 함량을 나타내어 산업적 적용에 효율적인 것으로 사료되며, 다시마의 경우는 분무건조에서 낮은 수율을 나타내었으나 시간 대비 수율 및 생산단계 측면과 적정 부형제 첨가를 고려해 볼 때 산업적 활용에 용이할 것으로 판단된다.

DPPH 라디칼 소거활성 및 SOD 유사활성

미역, 다시마 미세분쇄분말 열수 추출물을 분무건조 및 동결건조한 분말의 DPPH 라디칼 소거활성 및 superoxide dismutase (SOD) 유사활성을 조사한 결과는 Table 4와 같다. 10 mg/mL 농도에서의 미역 추출물의 분무건조 및 동결건조물의 DPPH 라디칼 소거활성은 각각 11.20% 및 7.87%이었으며, 다시마는 각각 7.77% 및 6.39%로 분무건조가 동결건조에 비하여 다소 높은 활

Table 4. DPPH radical scavenging ability (RSA) and superoxide dismutase (SOD) like activity of spray-dried and freeze-dried powders prepared with sea mustard and sea tangle extracts

Samples	Drying method	DPPH RSA (% , mg/mL)			SOD-like activity (% , mg/mL)		
		1	5	10	1	5	10
Sea mustard powder	Spray-drying	6.12±0.52 ^{2),cA3)}	9.04±0.42 ^{bA}	11.20±0.49 ^{aA}	28.52±0.87 ^{cA}	32.94±1.09 ^{bA}	36.65±0.86 ^{aA}
	Freeze-drying	6.08±0.10 ^{cA}	6.91±0.18 ^{8bB}	7.77±0.42 ^{aB}	26.50±1.07 ^{cA}	29.59±1.07 ^{bA}	36.68±0.91 ^{aA}
Sea tangle powder	Spray-drying	5.98±0.37 ^{cA}	6.87±0.31 ^{bA}	7.77±0.42 ^{aA}	28.26±1.07 ^{cA}	31.02±0.71 ^{bA}	33.34±0.86 ^{aA}
	Freeze-drying	5.50±0.21 ^{bA}	5.70±0.21 ^{bB}	6.39±0.27 ^{aB}	18.26±1.20 ^{cB}	25.53±0.62 ^{bB}	27.03±0.62 ^{aB}
Positive control: BHT ¹⁾		34.32±1.20			23.08±0.97		

¹⁾BHT; butylated hydroxytoluene. The concentrations of positive control solutions were measured at 1 mg/mL.

²⁾Values are means±standard deviation of triplicate determinations.

³⁾Different superscripts within a row (a-c) and column (A-B) indicate significant differences ($p < 0.05$).

Table 5. Nitrite scavenging activity (NSA) and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) of spray-dried and freeze-dried powders prepared with sea mustard and sea tangle extracts

Samples	Drying method	NSA (% , mg/mL)			TBARS (% , mg/mL)		
		1	5	10	1	5	10
Sea mustard powder	Spray-drying	20.49±1.99 ^{2),bA3)}	22.57±1.64 ^{bA}	25.29±0.89 ^{aB}	47.15±2.66 ^{cA}	55.65±1.71 ^{bA}	61.14±1.26 ^{aA}
	Freeze-drying	17.66±0.89 ^{cB}	21.62±1.71 ^{bA}	31.73±1.58 ^{aA}	24.57±1.89 ^{cB}	43.33±1.35 ^{bB}	50.24±1.06 ^{aB}
Sea tangle powder	Spray-drying	10.48±0.56 ^{cA}	14.73±0.75 ^{bA}	21.81±1.42 ^{aA}	49.72±1.20 ^{cA}	59.47±1.51 ^{bA}	64.52±1.42 ^{aA}
	Freeze-drying	10.95±1.66 ^{cA}	13.79±1.45 ^{bA}	18.13±1.13 ^{aB}	32.37±1.30 ^{cB}	48.57±3.73 ^{bB}	58.42±0.76 ^{aB}
Positive control: BHT ¹⁾		20.89±1.04			71.50±1.73		

¹⁾Abbreviation: See Table 4.

²⁾Values are means±standard deviation of triplicate determinations.

³⁾Different superscripts within a row (a-c) and column (A-B) indicate significant differences ($p < 0.05$).

성을 나타내었으나 전반적으로 대조군인 BHT(butylated hydroxytoluene)보다 낮은 활성을 나타내었다. 1-10 mg/mL 농도에서의 SOD 유사활성에서는 미역의 경우 분무 및 동결건조에서 각각 28.52-36.65% 및 26.50-36.68%로 유사한 활성을 나타낸 반면 다시마에서는 각각 28.26-33.34% 및 18.26-27.03%로 분무건조에서 높은 활성을 나타내었으며, 미역, 다시마 모두 분무건조에서 BHT (23.08%, 1 mg/mL)보다 높은 활성을 나타내었다. 일상생활에서 많이 섭취하고 있는 해조류에는 강한 환원성인자가 함유되어 있는 것으로 보고되고 있으며(32), Nice 등(33)은 SOD가 열안정성이 뛰어난 뿐만 아니라 SOD와 유사활성을 나타내는 물질은 SOD와 결합된 phenol류 물질인 것으로 보고한 바 있다. 따라서 분무 건조에서 활성이 증대되는 현상은 당-아미노계 Maillard 반응생성물이 미역, 다시마 추출물에 존재하는 환원성 물질, 고분자 물질, SOD 유사활성을 가지는 물질 등에 일조함을 나타내며 폴리페놀의 함량이 증가하는 현상과 관련이 있는 것으로 사료된다.

아질산염 소거능 및 지질과산화 억제효과

미역, 다시마 미세분쇄분말 열수 추출물을 분무건조 및 동결건조한 분말의 아질산염 소거능 및 지질과산화 억제효과를 측정된 결과는 Table 5와 같다. 1 mg/mL 농도에서의 아질산염 소거능은 미역의 경우 분무건조(20.49%)가 동결건조(17.66%)에 비하여 높은 활성을 나타내었으며 분무건조의 경우 BHT(20.89%, 1 mg/mL)와 대등한 활성을 보였다. 5 mg/mL 농도에서는 유사한 활성을 나타낸 반면 10 mg/mL의 농도로 증가함에 따라서는 동결건조에서 높은 활성을 나타내었는데 이는 시료 간 적정농도에서의 활성차이에 따른 결과라 사료된다. 다시마의 경우는 1-5 mg/mL의 농도에서는 유사한 활성을 나타내었으나 그 이상의 농도에서는 분무건조가 유의적으로 높은 활성을 나타내었으며 전반적으로 대

조군에 비하여 낮은 활성을 나타내었다. 아질산염은 수산물이나 식품첨가제에 첨가하여 독소 생성 억제와 발색, 산패방지제로 널리 이용되지만 그 자체가 독성을 나타내어 과량 섭취 시 혈액중의 hemoglobin이 산화되어 methemoglobin을 형성하여 각종 중독을 일으키는 것으로 알려져 있으며, 아민류와 아질산염이 반응하면 발암물질인 nitrosamine을 생성하므로 아질산염 소거능은 항암작용을 간접적으로 알 수 있는 지표로 활용된다(34). 지질과산화 억제효과에서는 미역, 다시마 모두 농도증가에 비례하여 유의적으로 활성이 증가 되었으며 10 mg/mL 농도에서 미역 추출물의 분무 및 동결건조물에서는 각각 61.14% 및 50.24%의 저해활성을, 다시마의 분무 및 동결건조물에서는 각각 64.52% 및 58.42%의 저해활성을 나타내어 분무건조물이 지질과산화 억제효과가 높은 것으로 나타났다. 한편 양성 대조군인 BHT(71.50%, 1 mg/mL)에 비하여 전반적으로 낮은 저해활성을 나타내었으나 해조 추출물의 경우 농도가 증가함에 따라 그 활성 역시 유의적으로 증가하는 경향으로 볼 때 소재 활용도가 높을 것으로 판단된다. 생체막이나 식품에 존재하는 불포화지방산은 활성산소, 금속이온, 효소 등에 의하여 급속히 산화됨에 따라 과산화물을 생성하며, 쉽게 분해되어 aldehyde, ketone, lactone 등 다양한 독성물질을 생성한다(35). 본 연구에서 해조 추출분말의 지질산패 억제효과는 라다칼 소거활성에 비하여 높은 활성도를 나타내었는데, 이와 같은 결과는 해조류에 함유되어 있는 유효성분이 지질과산화 억제에 많은 기여를 하고 있음을 시사하며, alginates 및 해조 다당체의 기능에 따른 결과로 판단된다. 따라서 분무건조 해조분말의 경우 노화 및 산화적 스트레스로 인하여 증가된 지질과산화물로 인한 세포 및 조직의 손상을 예방하여 각종 성인병으로의 진행을 다 소나마 지연시키는데 도움이 될 것으로 기대되며 식품산업에서의 지질산패억제제로서의 활용가치가 클 것으로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 해조분말의 산업적 활용을 위하여 미역, 다시마 열수 추출물을 분무건조 및 동결건조한 분말에 대한 품질 및 항산화 특성을 비교 분석하였다. 미역 추출물의 분무건조 및 동결건조 수율은 유의적인 차이는 없는 반면, 다시마에서는 동결건조에서 월등히 높았다. 수분함량은 분무건조에서 유의적으로 높았으며, 색도는 분무건조가 동결건조에 비하여 L* 값 및 hue angle 값은 낮고 a* 값 및 b* 값은 높은 경향을 나타내었다. 흡습특성에서는 분무건조 분말이 동결건조 분말에 비하여 낮은 흡습성을 나타내었다. 미역, 다시마의 alginates 함량은 전반적으로 분무건조 시 높은 함량을 나타내었으며 총 폴리페놀 및 플라보노이드 함량 역시 분무건조가 동결건조에 비하여 유의적으로 높은 함량을 나타내었다. DPPH 라디칼 소거활성, SOD 유사활성, 아질산염 소거능 및 지질산패 억제능은 미역, 다시마 모두 농도증가에 따라 활성이 증가하는 결과를 나타내었으며 분무건조물에서 높은 활성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지정 대구가톨릭대학교 해양바이오산업 연구센터(RIC)의 지원에 의한 것입니다.

문 헌

1. Kim DW, Kim MJ, Shin TS, Kim SJ, Jung BM. Application of hydrogen peroxide on the bacterial control of seaweed *Coscinophora fulvescens* (mesaengi). Korean J. Food Preserv. 15: 169-173 (2008)
2. Cho EH, Park KY, Kim SY, Oh CS, Bang SI, Chae HJ. Process development for deodorization of fucoidan using a combined method of solvent extraction and spray drying. Korean J. Biotechnol. Bioeng. 26: 49-56 (2011)
3. Kim HS. Future food and the role of food cookery science. Korean Soc. Food Cookery Sci. 22: 552-562 (2006)
4. Youn KS. Preparation and quality characteristics of tablet using cheonggukjang powder. J. East Asian Soc. Dietary Life 14: 495-500 (2004)
5. Michel G, Nyval-collen P, Barbeyron T, Czjzek M, Helbert W. Bioconversion of red seaweed galactants : A focus on bacterial agarases and carragenases. Appl. Microbiol. Biot. 71: 23-29 (2006)
6. Choi HM, Sim CH, Shin TS, Bing DJ, Chun SS. Quality characteristics of *gimbugak* with sea tangle powder. J. Korean Soc. Food Nutr. 24: 434-441 (2011)
7. Ratti C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. J. Food Eng. 49: 311-319 (2001)
8. Kim EHJ, Chen XD, Pearce D. Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried dairy powder. Colloid Surface B 42: 1-8 (2005)
9. Krokida MK, Marinos-Kouris D. Rehydration of dehydrated products. J. Food Eng. 57: 1-7 (2003)
10. Beristain CI, Garcia HS, Vernon-Carter EJ. Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) um. LWT-Food Sci. Technol. 34: 398-401 (2001)
11. You BJ, Lim YS. Effects of extracting and drying method on physical properties of alginates from sea tangle, *Laminaria japonica*. J. Korean Fish Soc. 36: 340-345 (2003)
12. Dewanto V, Wu X, Adom KK, Liu RH. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. J. Agr. Food Chem. 50: 3010-3014 (2002)

13. Saleh ES, Hameed A. Total phenolic contents and free radical scavenging activity of certain Egyptian *Ficus* species leaf samples. Food Chem. 114: 1271-1277 (2008)
14. Blois MS. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. Nature 26: 1199-1200 (1958)
15. Marklund S, Marklund G. Involvement of superoxide anion radical in the oxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. Eur. J. Biol. Chem. 47: 468-474 (1974)
16. Kato H, Lee IE, Chuyen NV, Kim SB, Hayase F. Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. Agr. Biol. Chem. Tokyo 51: 1333-1338 (1987)
17. Buege JA, Aust SD. Microsomal lipid peroxidation. Method. Enzymol. 52: 302-310 (1978)
18. Chun YH, Kim Ck, Kim WJ. Effect of temperature, pH and sugars in kinetic property of Maillard reaction. Korean J. Food Sci. Technol. 18: 55-60 (1986)
19. Chung HS, Hong JH, Youn KS. Quality characteristics of granule prepared by protein-bound polysaccharide isolated from *Agaricus blazei* and selected forming agents. Korean J. Food Preserv. 12: 247-251 (2005)
20. Konstance RP, Onwulata CI, Holsinger VH. Flow properties of spray dried encapsulated butteroil. J. Food Sci. 60: 841-844 (1995)
21. Lim SD. Application of spray drying for preservation of lactic acid bacteria. Bull. Food Technol. 24: 544-555 (2011)
22. Wolf W, Walker JE, Kapsalis JG. Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. J. Agr. Food Chem. 20: 1073-1077 (1972)
23. Kim DM, Kwak HS. Nanofood materials and approachable development of nanofunctional dairy products. Korean J. Sci. Technol. 22: 1-12 (2004)
24. Sosulski FW, Cadden AM. Composition and physiological properties of several sources of dietary fiber. J. Food Sci. 47: 1472-1477 (1982)
25. Lim YS, You BJ. Effects of dialysis and various drying methods on physical properties of alginates prepared from sea tangle, *Laminaria japonica*. J. Korean Fish Soc. 38: 226-231 (2005)
26. Lee DS, Kim HR, Cho DM, Nam TJ, Pyeun JH. Uronate compositions of alginates from the edible brown algae. J. Korean Fish Soc. 31: 1-7 (1998)
27. Nishide E, Anzai H, Uchida N. A comparative investigation on water-soluble and alkali-soluble alginates from various Japanese brown algae. Nippon Suisan Gakk. 53: 1215-1219 (1987)
28. Noh JE, Choi YK, Kim HK, Kwon JH. Pre-establishment of microwave-assisted extraction conditions for antioxidative extracts from cabbage. Korean J. Food Preserv. 12: 62-67 (2005)
29. Boatright WL, Hettiarachchy NS. Spray-dried soy protein isolate solubility, gelling characteristics, and extractable protein as affected by antioxidant. J. Food Sci. 60: 806-809 (1995)
30. Kim JH, Kwak DY, Choi MS, Moon KD. Comparison of the chemical compositions of Korean and Chinese safflower (*Carthamus tinctororius* L.). Korean J. Nutr. 31: 912-918 (1999)
31. Lindenmeier M, Faist V, Hofmann T. Structural and functional characterization of pronyl-lysine, a novel protein modification in bread crust melanoidins showing *in vitro* antioxidative and phase I/II enzyme modulating activity. J. Agr. Food Chem. 50: 6997-7006 (2002)
32. Kim DS, Ahn BW, Yeum DM, Lee DH, Kim SB, Park YH. Degradation of carcinogenic nitrosamine formation factor by natural food components; Nitrite-scavenging effects of vegetable extracts. Bull. Korean Fish Soc. 20: 463-468 (1987)
33. Nice DJ, Robinson DS, Jolden MA. Characterization of a heat-stable antioxidant co-purified with the superoxide dismutase activity from dried peas. Food Chem. 52: 393-397 (1995)
34. Na GM, Han HS, Ye SH, Kim HK. Physiological activity of medicinal plant extracts. Korean J. Food Preserv. 11: 388-393 (2004)
35. Hur SJ, Ye BW, Lee JL, Ha YL, Park GB, Joo ST. Effect of conjugated linoleic acid on color and lipid oxidation of beef patties during cold storage. Meat Sci. 66: 771-775 (2004)