

## 조미김(*Pyropia yezoensis*)의 가열조건 및 저장기간에 따른 항산화활성의 변화

Nguyen Thanh Tri<sup>1,2</sup> · 최용준<sup>1</sup> · Thi Hong Phuong Nguyen<sup>1</sup> · Therese Ariane Neri<sup>1</sup> · 최병대<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, <sup>2</sup>칸토대학교

### Change in the Antioxidant Activity of Roasted Seasoned Laver *Pyropia yezoensis* with Heat Processing and Storage

Thanh Tri Nguyen<sup>1,2</sup>, Yong-Jun Choi<sup>1</sup>, Thi Hong Phuong Nguyen<sup>1</sup>, Therese Ariane Neri<sup>1</sup> and Byeong-Dae Choi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Seafood Science and Technology/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 53064, Korea

<sup>2</sup>Department of Aquatic Nutrition and Products Processing, Can Tho University, Can Tho 902070, Viet Nam

There is increased consumer demand for roasted seasoned laver *Pyropia yezoensis*, processed in various ways. The antioxidative activity of roasted seasoned laver was evaluated at different storage times and the quality of the roasted seasoned laver was improved. The laver was also heated at different temperatures for 3 seconds: 340°C (SH340), 345°C (SH345), 350°C (SH350) and commercial roasted seasoned laver (D) was used as standard. The samples were stored in a transparent acrylic case (39×27×18 cm) at room temperature for 10 weeks. The total phenolic content began to decrease after 7 weeks of storage and was 395.2, 386.4, 395.8 and 416.4 µg/100 g for SH340, SH345, SH350 and D, respectively. The respective DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl) radical scavenging activity after 7 weeks of storage were 48.6%, 49.5%, 47.7% and 46.1%. The ferric reducing antioxidant power (FRAP) decreased rapidly after 7 weeks of storage due to the influence of sulfate groups. Therefore, the appropriate storage period and packaging method should be established based on these results.

Key words: Laver, Polyphenol, Porphyran, Antioxidative activity, Storage

## 서 론

최근 김이 '수출산업의 반도체'로 인식되어 해수부 최초로 『김 산업 발전방안』을 수립하게 되면서 2024년까지 연 수출 10억불 규모의 수출주도형 식품산업으로 육성하기 위한 추진전략과 추진과제를 담은 발전방안을 수립하게 되었다(KDI, 2017). 김이 외국에서는 밥 반찬이 아니라 저칼로리 건강(well-being) 스낵으로 인기를 끌고 있으며, 조미김, 김스낵 등을 중심으로 수요가 꾸준히 증가하고 있다. 국내에서 양식되고 있는 김에는 재래김 품종인 참김(*Porphyra tenera*)과 방사무늬김(*Pyropia yezoensis*), 돌김 품종인 잇바디돌김(*Porphyra dentata*)과 모무늬돌김(*Porphyra seriata*) 등이 있으며, 돌김 포자뿐만 아니라 재래김 품종인 온돌김, 재래김 포자와 돌김 포자를 혼합·재배하여 만든 반돌

김, 돌김 포자에 파래(*Enteromorpha*) 포자를 혼합·재배하여 만든 파래김이 시판되고 있다(Cho et al., 2009).

김에는 건물기준으로 25% 이상의 탄수화물이 함유되어 있는데 주요 탄수화물로는 isofloridoside, floridoside 등의 유리당과 세포벽 구성 성분인 hemicellulose 그리고 세포간 충전 물질인 포피란이 있다. 포피란은 3,6-anhydro-L-galactose, D-galactose, ester sulfate, 6-O-methyl-D-galactose로 구성되어 있는 수용성 산성 다당이며(Yoshimura et al., 2006) 건조 김의 10% 내외로 함유되어 있다. 김에서 발견되는 수용성 산성 다당류인 포피란은 식이섬유로서 섭취시 장의 활동을 원활히 하여 배변을 도우며, 독 성분이 장내에 머무는 시간을 줄이고 배변량을 늘림으로써 대장암의 발병률을 낮춘다(Jung et al., 2001). 포피란, 폴리페놀 등은 라디칼에 수소를 제공함으로써 활성산

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2018.0362>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 51(4) 351-361, August 2018

Received 17 April 2018; Revised 14 May 2018; Accepted 11 July 2018

\*Corresponding author: Tel: +82. 55. 772. 9142 Fax: +82. 55. 772. 9149

E-mail address: bdchoi@gnu.ac.kr

소를 소거시키는데, 포피란 또는 포피란 유도체가 *in vitro*에서 효과적으로 DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl) 라디칼 및 superoxide 라디칼을 소거하였음을 보고하였다(Hatada et al., 2006). 또한 김에 다량 함유된 폴리페놀 화합물과 카로티노이드는 각각 심혈관계질환 예방, 항돌연변이, 노화 지연효과를 갖는다(Cornish and Garbary, 2010). 카로티노이드와 폴리페놀 화합물은 식품 내에 존재하면서 지방질 및 여러 식품성분의 산화방지제로 작용하는데, 카로티노이드는 빛 존재 하에서 클로로필과 같은 감광제에 의해 생성된 일중항산소( $^1O_2$ )를 효과적으로 소거하여 산화를 억제할 수 있다(Skibsted, 2012).

따라서 본 연구에서는 영양 및 기능적으로 매우 우수한 식품 자원의 하나인 김을 구울 때 가열온도를 달리한 시료를 상온에 저장하면서 항산화활성에 어떤 영향을 미치는가를 평가하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

실험에 사용한 조미김은 경남 사천시에 있는 꼬방시 푸드로부터 공급받았고, 대조구로 사용한 조미김은 시중에서 판매되고 있는 D사의 참기름 김(10 g, silica-gel 포함, 폴리프로필렌 포장)을 구입하였다. 꼬방시 푸드에서는 조미 온도에 따른 성분의 변화를 파악하여 이후 포장방법의 개선방안으로 활용하려는 계획으로 상·하부에 설치된 전기히터로 컨베이어에 놓인 시료가 통과하는 형태로 1차 가열은 165℃에서 3초간 가열한 다음 참기름, 식용유 및 맛소금 일정량으로 조미 한 후 각각 340℃ (SH 340), 345℃ (SH 345) 및 350℃ (SH 350)에서 3초간 가열하여 시료로 제조하였다. 실험기간은 2016년 9월 5일부터 10주 동안 저장하며 실험을 진행하였다. 꼬방시로부터 공급받은 폴리프로필렌에 포장된 조미김 시료(20 g, silica-gel 포함)는 제품을 가는 투명 아크릴 케이스(39×27×18 cm)에 넣어 상온에 보관하였다. 대조구로 사용한 ascorbic acid (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 및  $\alpha$ -tocopherols (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA)은 같은 조건에 저장하면서 실험에 사용하였다.

### 폴리페놀 함량 측정

김의 총폴리페놀 함량은 Maksimovič et al. (2005)에 따라 분쇄한 김 0.5 g에 80% acetone 용액 50 mL를 섞고 25℃에서 6시간 동안 진탕한 후 원심분리(484 g, 4℃, 20 min)하였다. 상층액 0.1 mL에 Folin-Ciocalteu's reagent (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 0.2 mL를 넣고 1시간 정치시켜 발색시킨 후 UV-Vis spectrophotometer (UV-1280, Dong-il SHIMADZU Corp., Seoul, Korea)로 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 gallic acid (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA)를 이용하여 검량곡선을 작성한 후

함량 계산에 활용하였다.

### 포피란 함량 측정

포피란은 Koo et al. (2007)의 방법에 준하여 측정하였다. 즉 마른 김에 50배(v/w)의 증류수를 넣고 pH가 약산성(pH 4.0)이 되게 조절한 후 80℃에서 3시간 동안 추출, 여과, 농축하였다. 농축액에 3배(v/v)량의 에탄올을 첨가하고 원심분리(1,274 g, 15 min)하여 분리한 침전물을 50℃에서 건조하여 조피피란을 제조하였다. 조피피란을 100 mM potassium phosphate buffer (pH 6.0)에 녹인 후 Viscozyme (Novozymes Ltd., Copenhagen, Denmark)을 1% 첨가하여 35℃ 수욕상에서 1시간 동안 가수분해 한 후 연속적으로 Protamex (Novozymes Ltd.)를 1% 첨가하여 35℃ 수욕상에서 1시간 동안 가수분해하였다. 100℃에서 30분간 가열한 후 원심분리(15,000 g, 15 min)하여 상층액을 분리한 후 3배(v/v)량의 에탄올을 첨가하고 원심분리(1,274 g, 15 min)하여 분리한 침전물을 50℃에서 건조하여 포피란을 측정하였다.

### Conjugated dienoic acid (CDA)의 분석

CDA의 분석은 AOCS (1998) Ti-1a-64를 이용하여 측정하였다. 꼬방시에서 공급받은 조미김과 마트에서 구매한 조미김 각각 5 g을 가위로 세절한 다음 시료 1 g에 클로로포름:메탄올:물 (1:2:0.8, v/v/v)의 혼합용액을 이용하여 추출하였으며 회전진공증발기(Rotavapor R-114, Büchi Lab., Switzerland)를 이용하여 용매를 제거한 후 지방질을 시료로 사용하였다. 시료 100 mg을 isooctane 25 mL에 녹이고, 1차 희석액을 다시 isooctane으로 5-20배 희석하여 233 nm에서 흡광도(UV-1280, Dong-il SHIMADZU Corp., Seoul, Korea)를 측정하여 다음 식에 따라 계산하였다. 표준시료는 isooctane 시료의 흡광도가 0.2 이하이거나 0.8 이상일 때 4-25배 희석하여 흡광도의 범위를 조절하였다.

$$\text{Conjugated dienoic acid (\%)} = 0.84(\text{As/bc} - K_0)$$

K<sub>0</sub> : acid의 Abs 계수, 0.03

As : 233 nm에서의 Abs

b : cell의 길이(cm)

c : L당 시료의 g 수

### DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl) free radical 소거활성 측정

DPPH 라디칼 소거활성은 Jao and Ko (2002)방법을 참고하여 측정하였다. 분석 시료는 분쇄된 각 시료 5 g에 80% 에탄올을 1:10 (w/v)의 비율로 하룻동안 75℃, 130 rpm에서 진탕 추출한(WIS-20, Daihan Scientific Co. Ltd., Korea) 후 여과지(No.2, Whatman™ International Ltd., Maidstone, UK)로 여

과하여 얻은 용액을 회전진공증발기(Buchi Rotavapor R-114, Postfach, Flawil, Switzerland)로 농축한 후 DMSO (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA)를 용매로 하여 20 mg/mL의 농도로 제조하였다. 각 시료를 500 µg/mL로 제조한 다음 시료 0.1 mL와 실험 직전  $1.5 \times 10^{-4}$  M로 제조한 DPPH 용액 0.1 mL을 96-well plate에 첨가하여 잘 혼합하고 실온에서 30분간 반응 시킨 후 UV 분광 광도계(Spectramax M2, Molecular Devices, Sunnyvale, CA, USA)를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 결과는 추출물의 첨가구와 무첨가구의 흡광도를 측정하여 아래와 같은 식에 의하여 백분율로 나타내었다.

$$\text{DPPH radical scavenging activity (\%)} = \frac{[1 - (\text{시료군}/\text{공시료군})] \times 100}{1}$$

#### FRAP (ferric ion reducing antioxidant potential)에 의한 환원능 측정

FRAP에 의한 항산화 활성의 측정은 환원력을 이용한 방법으로 Benzie and Strain 방법(1999)을 응용하여 측정하였다. Reaction solution은 300 mM acetate buffer (pH 3.6), 40 mM HCl에 용해한 10 mM 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ) 용액 및 20 mM FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich Chemical Co., St. Louis, MO, USA)를 10:1:1 (v/v/v)의 비율로 실험직전에 혼합하여 37°C의 수욕상에서 가온한 것을 FRAP 기질 용액으로 사용하였다. 96-well plate에 5 mg/mL 농도로 희석한 시료액 25 µL와 FRAP 기질액 175 µL를 차례대로 혼합하여 37°C에서 4분간 반응 시킨 후 microplate reader(Spectramax M2, Molecular Devices)를 사용하여 590 nm에서 흡광도를 측정하였다.

#### 통계처리

통계처리는 SPSS Version 18.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) program을 사용하여 One-way ANOVA-test를 실시한 후, Duncan multiple range test (1955)로 평균 간의 유의성 (P<0.05)을 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 폴리페놀 함량의 변화

저장기간에 따른 건조김의 항산화활성 차이의 원인을 파악하기 위하여 폴리페놀 함량을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 가공 직후 측정된 폴리페놀의 함량은 SH340, SH345, SH350 및 D에서 각각 716.9, 616.0, 642.1 및 720.3 µg/100 g이었고, 가공 온도별 차이는 없었다. 4주 후에는 각각 710.1, 613.9, 624.7 및 712.4 µg/100 g으로 통계적 유의성은 없었다. 그러나 저장 7주 후에는 각각 395.2, 386.4, 395.8 및 416.4 µg/100 g으로 감소하였고, 저장 10주 후에는 각각 365.9, 368.2, 339.8 및 378.8 µg/100 g으로 약 50%의 폴리페놀 함량이 감소하였다. Oh et al. (2014)에 의하면 돌김의 산화방지 성분 중 폴리페놀 화합물 함량은 온돌김, 반돌김, 파래김에서 각각 9.06, 8.58, 5.35 mg/g으로, 파래김에 비해 온돌김과 반돌김의 폴리페놀 화합물 함량이 유의하게 높았다고 하였다. 한편, 마른김 추출물 1 mg/mL의 농도에서 비교하였을 때 장흥김 추출물에서는 2.45 mg/g, 서천김 추출물에서 2.93 mg/g, 그리고 해남김 추출물에서는 3.51 mg/g으로 장흥과 서천김에 함유된 폴리페놀은 유사한 함량을 나타내었으며 해남김에서는 그 함량이 높았다고 하였다 (Lee et al., 2012). Sabeena Farvin and Jacobsen (2013)이 16종의 해조류에 함유된 폴리페놀 함량을 분석한 결과 유사 종인 *Pophyra purpurea* 등 해조류의 함량(0.12-6.08 mg/g)과 다시마 (0.85 mg/g)와 미역(1.26 mg/g) 등의 폴리페놀 화합물 함량에 비해서 김의 폴리페놀 함량이 매우 높아 산화안정성은 물론 활성산소 소거효과 등 건강기능성에 돌김이 크게 기여할 수 있음을 암시하였다.

### 포피란 함량의 변화

김에 함유된 포피란은 아가로오스와 관련이 있는 D-galactose, 3,6-anhydro-L-galactose, 6-O-methyl-D-galactose 및 L-galactose-6-sulfate로 구성된 분자량 약 30-224 kDa의 선형 황산다당류이다(Yoshimura et al., 2006). 김과 관련된 이전 연구에서 식이섬유로서 건강기능 이외에 포피란의 항암(Yoshizawa et al., 1995), 면역조절(Inoue et al., 2009), 항산화활성(Isaka et al., 2015), 항고지혈증 및 항콜레스테롤혈증(Tsuge et al.,

Table 1. Total phenolic contents of roasted seasoned laver *Pyropia yezoensis* under different heating process and room temperature storage

Storage time (weeks)	SH340 <sup>1</sup>	SH345	SH350	D
0	716.9±2.5 <sup>a</sup>	616.0±5.1 <sup>a</sup>	642.1±5.5 <sup>a</sup>	720.3±4.2 <sup>a</sup>
4	710.1±2.0 <sup>a</sup>	613.9±1.3 <sup>a</sup>	624.7±2.2 <sup>a</sup>	712.4±1.3 <sup>a</sup>
7	395.2±5.4 <sup>b</sup>	386.4±4.8 <sup>b</sup>	395.8±4.6 <sup>b</sup>	416.4±2.1 <sup>b</sup>
10	365.9±1.1 <sup>c</sup>	368.2±3.0 <sup>c</sup>	339.8±4.2 <sup>c</sup>	378.8±3.3 <sup>c</sup>

<sup>1</sup>Values expressed as gallic acid equivalent in µg/100 g of sample (mean±SD of triplicates). Data in the same column with dissimilar letters significantly vary from each other (P<0.05). SH340, SH345, SH350 have undergone secondary heating at 340°C, 345°C and 350°C, respectively. D, commercial roasted seasoned laver.

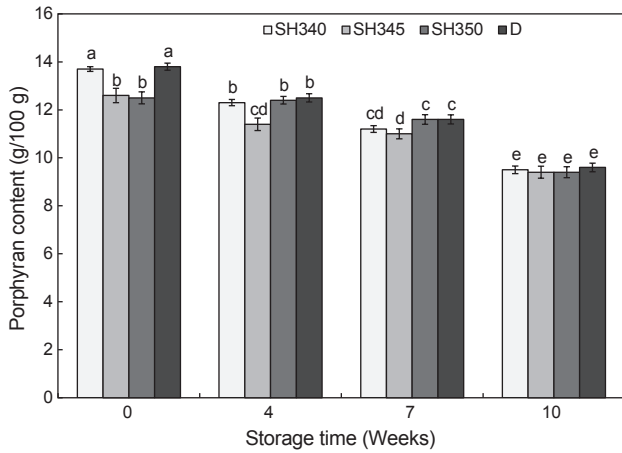


Fig. 1. Porphyran contents (g/100 g) of roasted seasoned laver *Pyropia yezoensis* under different heating process and room temperature storage. SH340, SH345, SH350 have undergone secondary heating at 340°C, 345°C and 350°C, respectively. D, commercial roasted seasoned laver.

2004) 효과를 포함한 다양한 생리 활성을 찾아내었다. 저장기간에 따른 건조김의 포피란 함량을 Fig. 1에 나타내었다. 가공 직후 측정된 포피란 함량은 SH340, SH345, SH350 및 D에서 각각 13.7, 12.6, 12.5 및 13.8 g/100 g으로 가공 온도별 및 제조사에 따른 차이는 없었고, 4주 후에도 각각 12.3, 11.1, 12.4 및 12.5 g/100 g으로 통계적 유의성은 없었다. 그러나 저장 7주 후에는 각각 11.1, 11.0, 11.6 및 11.6 g/100 g으로 감소하였고, 저장 10주 후에는 각각 9.5, 9.4, 9.4 및 9.6 g/100 g으로 약 30% 감소하였다. 상온에서 저장기간이 늘어남에 따라 포피란의 함량도 함께 감소하는 것으로 나타났지만 감소량은 적었다.

김에 함유된 지질 함량은 0.31% 밖에 안되지만 EPA를 포함한 고도불포화지방산의 비율이 50% 이상되어 지질의 산화가 빨리 일어나는 것으로 알려져 있는데, 이때 수분활성(Aw, water activity)과  $\alpha$ -tocopherol이 저장 중 지질산화에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려졌다(Son and Choe, 2014). 수분활성을 달리한 조건에서 건조김을 저장하면서 지질산화와 항산화에 영향

을 미치는 효과를 조사한 결과, 수분활성도 0.75, 온도 40°C에서 15일간 저장한 결과 포피란은 암소에서 약 45.5%, 빛에서는 40.5%가 남아있어 빛은 포피란의 산화를 촉진하는 것으로 나타났다(Oh and Choe, 2013). 본 실험결과 높은 온도에서 가공했음에도 불구하고 저장 7주후에야 포피란의 함량이 감소한 것은 가공된 김을 습윤제가 포함된 폴리프로필렌 봉지 내에 보관하였기 때문인 것으로 여겨진다.

### 공액이중산(conjugated dienoic acid, CDA) 함량의 변화

공액이중산값은 불포화지방의 산화 중 비공액이중결합이 좀 더 안정한 공액이중결합으로 전환되어 증가하는데, EPA (eicosapentaenoic acid), 리놀레산, 아라키돈산 등 비공액 이중결합을 가진 지방산이 산화되어 공액이중결합 생성을 증가시키며(Choe and Min, 2006), 유지의 산소흡수량이나 과산화물 증가에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다(Gray, 1977). 조미김의 저장 중 CDA 함량의 변화를 Table 2에 나타내었다. SH340, SH345, SH350 및 D 시료의 가공 직후 CDA 함량은 각각 4.4%, 4.7%, 4.6% 및 4.2%였다. 공장 및 시장에서 구입한 상태로 상온에서 저장하였기 때문에 빛에 의한 영향은 적었다고 판단되었다. 저장 4주후부터 CDA 함량은 증가하기 시작하여 저장 7주후에는 약 7.1-7.3%로 증가하였으며, 저장 10주후에는 각각 7.6%, 7.3%, 7.5% 및 7.9%로 거의 50% 이상의 증가를 나타내었지만, 가공 온도에 따른 시료 간 차이는 매우 적었다. 건조김을 120°C에서 40 s 및 120 s간 구웠을 때 공액이중산값을 측정할 결과 1.01%로 같은 온도에서는 시간에 따른 차이가 적었으나, 온도를 250°C로 높였을 때는 각각 4.20%, 2.17%로 유의하게 증가하였다고 하였다( $P < 0.05$ ) (Son and Choe, 2014).

### DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl) free radical 소거활성 측정

김에 함유된 항산화물질은 클로로필, 카로테노이드, 피코빌린 등의 색소성분과 폴리페놀, 토코페롤, 포피란 등의 산화방지 성분이 다량으로 함유되어 있으며, 생산되는 지역과 그 함량에 따라 항산화활성 차이를 보인다고 하였다(Oh et al., 2013). 저

Table 2. Conjugated dienoic acids (%) of roasted seasoned laver *Pyropia yezoensis* under different heating process and room temperature storage

Storage time (weeks)	SH340	SH345	SH350	D
0	4.4±0.4 <sup>c</sup>	4.7±0.3 <sup>c</sup>	4.6±0.4 <sup>c</sup>	4.2±0.3 <sup>c</sup>
4	6.0±0.4 <sup>b</sup>	6.1±0.4 <sup>b</sup>	6.6±0.2 <sup>b</sup>	6.6±0.2 <sup>b</sup>
7	7.1±0.5 <sup>a</sup>	7.1±0.5 <sup>a</sup>	7.2±0.3 <sup>a</sup>	7.3±0.5 <sup>a</sup>
10	7.6±0.5 <sup>a</sup>	7.3±0.4 <sup>a</sup>	7.5±0.3 <sup>a</sup>	7.9±0.4 <sup>a</sup>

Values expressed as mean±SD of triplicates. Data in the same column with dissimilar letters significantly vary from each other ( $P < 0.05$ ). SH340, SH345, SH350 have undergone secondary heating at 340°C, 345°C and 350°C, respectively. D, commercial roasted seasoned laver.



장기간을 달리한 가공제품 SH340, SH345, SH350 및 D 시료에 대하여 ascorbic acid를 표품으로 하여 DPPH 라디칼 활성을 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 꽤 높은 함량의 페놀이 축적되어 있어 DPPH 라디칼 활성도 표품 98.9%에 이어 시료 각각 87.7%, 85.2%, 88.3% 및 85.3%로 높은 값을 보였다. 이후 저장기간이 늘어남에 따라 점차 감소하여 저장 7주 후에는 SH340, SH345, SH350 및 D 시료 각각 48.6%, 49.5%, 47.4% 및 46.1%로 나타나 40% 이상 감소하는 것으로 평가되었다.

지역별 마른김 추출물을 대상으로 하여 DPPH radical 소거능을 통한 항산화 활성을 평가하기 위하여 각 시료를 1 mg/mL의 농도로 희석한 후 비교한 결과 지역별 장흥, 서천 및 해남김의 에탄올 추출물 활성은 53.5%, 56.1% 그리고 65.1%를 나타내었다. 장흥과 서천에서 양식되는 김의 DPPH radical 소거능은 유사하며, 해남에서 양식된 김 추출물에서 가장 높은 라디칼 소거능을 보였다고 하였다(Lee et al., 2012). Hwang and Thi (2014)에 따르면 건조김, 구운김, 조미김의 항산화활성을 측정된 결과 농도 의존적(100-1,000 µg/mL)으로 높은 항산화활성을 보였으며, 70% 에탄올로 37°C에서 추출한 시료가 37°C 및 100°C 물로 추출한 시료보다 높은 항산화활성을 나타내었다고 하여 폴리페놀, 플라보노이드, 포피란 등의 항산화물질이 에탄올에 잘 용해되는 것으로 평가하였다. 가공방법에 따른 항산화활물질 함량은 건조김이나 구운김에서 비슷한 함량을 보인 반면, 조미김에서 높은 결과를 나타내었는데 이것은 조미에 사용

된 참기름의 영향으로 추정되었다. 본 실험결과에서 나타난 D 시료 참기름 김 시료의 DPPH 활성에서는 가공온도에 따른 시료 간에 통계적 유의성을 나타내지 않아 저장기간이 항산화활성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으므로 구매 후 가능한 빠른 시간 내에 소비하는 것이 좋은 것으로 나타났다.

#### FRAP (ferric ion reducing antioxidant power)에 의한 환원력 측정

FRAP 측정법은 항산화력을 측정하는 방법 중 하나로 DPPH를 이용한 라디칼 소거능을 측정하는 방법과 달리 환원력에 의한 항산화능을 측정할 수 있는 방법이다. 환원력은 일반적으로 reductones의 존재유무에 의하여 평가되며, 이 reductones은 반응계에서 자유라디칼 연쇄반응을 시작하는 수소원자 공여자의 역할을 억제하는 항산화활성을 나타낸다. 또한 reductones은 과산화물 전구체와의 반응을 통하여 과산화물이 생성되는 것을 막는 역할도 한다(Nishide et al., 1988).

가공온도 및 저장기간을 달리한 제품 SH340, SH345, SH350 및 D 시료에 대하여  $\alpha$ -tocopherol을 표품으로 하여 FRAP 활성을 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다. 표품의 환원력은 108.0%에서 저장 7주 후 96.9%, 저장 10주 후 82.4%로 환원력이 유지되었다. SH340, SH345, SH350 및 D 시료의 환원력을 표품과 비교하였을 때 각각 96.1%, 88.2%, 86.4% 및 85.6%이었고, 저장 4주 후에는 각각 92.4%, 78.4%, 75.1% 및 68.8%이었다. 그러나 저장 7주 후에는 각각 34.8%, 32.4%,

Table 3. DPPH scavenging activity (%) of roasted seasoned laver *Pyropia yezoensis* under different heating process and room temperature storage

Storage time (weeks)	Ascorbic acid	SH340	SH345	SH350	D
0	98.9±0.4 <sup>a</sup>	87.7±0.3 <sup>a</sup>	85.2±0.6 <sup>a</sup>	88.3±0.2 <sup>a</sup>	85.3±0.3 <sup>a</sup>
4	98.4±0.3 <sup>a</sup>	77.1±0.5 <sup>b</sup>	77.4±0.2 <sup>b</sup>	77.5±0.5 <sup>b</sup>	76.5±0.4 <sup>b</sup>
7	96.6±0.8 <sup>b</sup>	48.6±0.2 <sup>c</sup>	49.5±0.3 <sup>c</sup>	47.7±0.2 <sup>c</sup>	46.1±0.5 <sup>c</sup>
10	96.0±0.5 <sup>b</sup>	39.1±0.4 <sup>d</sup>	40.5±0.6 <sup>d</sup>	38.3±0.5 <sup>d</sup>	37.2±0.6 <sup>d</sup>

Values expressed as mean±SD of triplicates. Data in the same column with dissimilar letters significantly vary from each other ( $P<0.05$ ). SH340, SH345, SH350 have undergone secondary heating at 340°C, 345°C and 350°C, respectively. D, commercial roasted seasoned laver; DPPH, 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl.

Table 4. Ferric reducing antioxidant power (FRAP) activity (%) of roasted seasoned laver *Pyropia yezoensis* under different heating process and room temperature storage

Storage time (weeks)	$\alpha$ -Tocopherol	SH340	SH345	SH350	D
0	108.0±0.3 <sup>a</sup>	96.1±1.4 <sup>a</sup>	88.2±1.8 <sup>a</sup>	86.4±2.1 <sup>a</sup>	85.6±3.7 <sup>a</sup>
4	100.8±5.1 <sup>a</sup>	92.4±0.7 <sup>b</sup>	78.4±2.6 <sup>b</sup>	75.1±4.1 <sup>b</sup>	68.8±3.1 <sup>b</sup>
7	96.9±0.9 <sup>b</sup>	34.8±0.8 <sup>b</sup>	32.4±0.9 <sup>c</sup>	28.6±0.8 <sup>c</sup>	38.0±1.1 <sup>c</sup>
10	82.4±0.7 <sup>c</sup>	18.9±0.3 <sup>c</sup>	16.2±0.5 <sup>d</sup>	13.4±0.6 <sup>d</sup>	16.1±0.9 <sup>d</sup>

Values expressed as mean±SD of triplicates. Data in the same column with dissimilar letters significantly vary from each other ( $P<0.05$ ). SH340, SH345, SH350 have undergone secondary heating at 340°C, 345°C and 350°C, respectively. D, commercial roasted seasoned laver.

28.6% 및 38.0%로 환원력이 급격히 감소하였고, 저장기간이 길고 가열온도가 높을수록 감소하는 것으로 나타났다. Zhang et al. (2010)에 의하면 5종의 해조류(*Ulva pertusa*, *Laminaria japonica*, *Enteromorpha linza*, *Bryopsis plumose*, *Porphyra haitanensis*)로부터 각각 다른 온도에서 추출한 수용성물질에 대한 환원력을 측정하 결과 *Laminaria japonica* 시료에서 가장 높은 환원력을 나타내었는데, 이것은 이 시료에 함유된 sulfate 함량이 가장 높았기 때문이라 하였다. 김에 함유된 sulfate 함량도 저장조건에 따라 감소하기 때문에(Kim et al., 2005) 저장기간이 늘어날수록 환원력이 떨어지는 결과를 나타내는 것으로 여겨진다.

## 사 사

이 논문은 경상대학교 산학협력선도대학(LINC)육성사업에 의하여 지원되었으며 참여기업으로서 시료를 제공해주신 꼬방시 푸드에 감사드립니다.

## References

- AOCS. 1998. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society, 4th ed. Method T11a-64. AOCS press, Champaign, IL, U.S.A.
- Benzie IF and Strain JJ. 1999. Ferric reducing/antioxidant power assay: direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. *Methods Enzymol* 299, 15-27. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99005-5](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99005-5).
- Cho SM, Kim BM, Han KJ, Seo HY, Han Y, Yang EH and Kim DS. 2009. Current status of the domestic processed laver market and manufacturers. *Food Sci Indus* 42, 57-70.
- Choe E and Min DB. 2006. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comp Rev Food Sci Food Saf* 5, 169-186. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>.
- Cornish ML and Garbary DJ. 2010. Antioxidants from macroalgae: potential applications in human health and nutrition. *Algae* 25, 155-171. <https://doi.org/10.4490/algae.2010.25.4.155>.
- Duncan DB. 1955. Multiple range and multiple F test. *Biometric* 11, 1-42.
- Gray JI. 1977. Measurement of lipid oxidation: A review. *J Am Oil Chem Soc* 55, 539-546. <https://doi.org/10.1007/BF02668066>.
- Hatada Y, Ohta Y and Horikoshi K. 2006. Hyperproduction and application of alpha-agarase to enzymatic enhancement of antioxidant activity of porphyran. *J Agric Food Chem* 54, 9895-9900. <https://doi.org/10.1021/jf0613684>.
- Hwang ES and Thi ND. 2014. Effects of extraction and processing methods on antioxidant compound contents and radical scavenging activities of laver (*Porphyra tenera*). *Prev Nutr Food Sci* 19, 40-48. <http://dx.doi.org/10.3746/pnf.2014.19.1.040>.
- Inoue N, Yamano N, Sakata K, Nagao K, Hama Y and Yanagita T. 2009. The sulfated polysaccharide porphyran reduces apolipoprotein B100 secretion and lipid synthesis in HepG2 cells. *Biosci Biotechnol Biochem* 73, 447-449. <https://doi.org/10.1271/bbb.80688>.
- Isaka S, Cho KC, Nakazono S, Abu R, Ueno M, Kim DK and Oda T. 2015. Antioxidant and anti-inflammatory activities of porphyran isolated from discolored nori (*Porphyra yezoensis*). *Int J Bio Macromol* 74, 68-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.043>.
- Jao CL and Ko WC. 2002. 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging by protein hydrolysates from tuna cooking juice. *Fish Sci* 68, 430-435. <https://doi.org/10.1046/j.1444-2906.2002.00442.x>.
- Jung KJ, Jung BM and Kim SB. 2001. Effect of porphyran isolated from laver, *Porphyra yezoensis*, lipid metabolism in hyperlipidemic and hypercholesterolemic rats. *J Food Sci Technol* 33, 633-640.
- KDI (Korea Development Institute). 2017. KDI Economic Information and Education Center. Retrieved from <https://eiec.kdi.re.kr/policy/material/view.jsp?num=172421> on Jan 25, 2018.
- Koo JG, Park BC, Kim BG, Kim HA, Ryu CH and Kim SY. 2007. Chemical composition and rheological properties of deproteinated porphyran. *J Kor Fish Soc* 40, 1-7.
- Kim SJ, Ma SJ and Jang YS. 2005. Extraction and quality characteristics of porphyrin from laver (*Porphyra yezoensis*) waste. *Kprean J Food Culture* 4, 446-450.
- Lee HJ, Choi JI and Choi SJ. 2012. Physiological activities and amino acid compositions of Korean dried laver *Porphyra* products. *Kor J Fish Aquat Sci* 45, 409-413. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2012.0409>.
- Maksimoviæ Z, Malenciæ D and Kovaceviæ N. 2005. Polyphenol contents and antioxidant activity of *Maydis stigma* extracts. *Bioresour Technol* 96, 873-877. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.09.006>.
- Nishide E, Ohno M, Anzai H and Uchida N. 1988. Extraction of porphyran from *Porphyra yezoensis* Ueda F. *narawaensis* Miura. *Nippon Suisan Gakkaishi* 54, 2189-2194.
- Oh SJ, Lee E and Choe E. 2014. Light effects on lipid oxidation, antioxidants, and pigments in dried laver (*Porphyra*) during storage. *Food Sci Biotechnol* 23, 701-709. <http://dx.doi.org/10.1007/s10068-014-0095-3>.
- Oh S and Choe E. 2013. Effects of water activity on the lipid oxidation and antioxidants of dried laver (*Porphyra*) during storage in the dark. *J Food Sci* 78, C1144-C1151. <http://doi.org/10.1111/1750-3841.12197>.
- Oh SJ, Kim JI, Kim HS, Son SJ and Choe E. 2013. Composition and antioxidant activity of dried laver, *Dolgim*. *Korean J*

- Food Sci Technol 45, 403-408. <http://dx.doi.org/10.9721/KJFST.2013.45.4.403>
- Sabeena Farvin KH and Jacobsen C. 2013. Phenolic compounds and antioxidant activities of selected species of seaweeds from Danish coast. *Food Chem* 138, 1670-1681. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.078>.
- Skibsted LH. 2012. Carotenoids in antioxidant networks. Colorants or radical scavengers. *J Agric Food Chem* 60, 2409-2417. <https://doi.10.1021/jf2051416>.
- Son SJ and Choe E. 2014. Toasting effects on the lipid oxidation, antioxidants, and pigments of dried laver (*Porphyra* spp.). *Korean J Food Sci Technol* 46, 677-681. <http://dx.doi.org/10.9721/KJFST.2014.46.6.677>.
- Tsuge K, Okabe M, Yoshimura T, Sumi T, Tachibana H and Yamada K. 2004. Dietary effects of porphyran from *Porphyra yezoensis* on growth and lipid metabolism of Sprague-Dawley rats. *Food Sci Technol Res* 10, 147-151. <https://doi.org/10.3136/fstr.10.147>.
- Yoshimura T, Tsuge K, Sumi T, Yoshiki M, Tsuruta Y, Abe S, Nishino S, Sanematsu S and Koganemaru K. 2006. Isolation of porphyran-degrading marine microorganisms from the surface of red alga, *Porphyra yezoensis*. *Biosci Biotechnol Biochem* 70, 1026-1028. <https://doi.org/10.1271/bbb.70.1026>.
- Yoshizawa Y, Tsunehiro J, Fukui F, Ametani A, Kaminogawa S, Nomura K and Itoh M. 1995. Macrophage stimulation activity of the polysaccharide fraction from a marine alga (*Porphyra yezoensis*): Structure-function relationships and improved solubility. *Biosci Biotech Biochem* 59, 1933-1937. <https://doi.org/10.1271/bbb.59.1933>.
- Zhang Z, Wang F, Wang X, Liu X, Hou Y and Zhang Q. 2010. Extraction of the polysaccharides from five algae and their potential antioxidant activity *in vitro*. *Carbo Poly* 79, 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.031>.