

# 김을 이용한 기능성 식품 개발

Development of functional foods using laver(*Porphyra*)

2006년 7월 25일

주관연구기관 : 군산대학교

해양수산부

## 제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “김을 이용한 기능성 식품 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2006년 7월 25 일

주관연구기관명 : 군산대학교

총괄연구책임자 : 구 재 근

세부연구책임자 : 구 재 근

연 구 원 : 유 정 희, 고 희 봉,

연구 보조 원 : 김 병 기, 김 현 애, 박 병 춘,  
박 효 진, 신 형 찬, 한 찬 욱,  
김 명 수, 박 준 홍

협동연구기관명 : 한림성심대학

협동연구책임자 : 이 명 현

연 구 원 : 이 정 선, 김 윤 희, 김 희 숙,  
김 진 아, 정 미 나, 김 현 아,  
홍 정 곤, 정 지 훈

참 여 기 업 체 : 대 양 수 산

참여기업 대표 : 이 상 섭

연 구 원 : 이 대 희

# 요 약 문

## I. 제 목

김을 이용한 기능성 식품 개발에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

### 1. 연구 개발의 목적

본 연구는 김으로부터 기능성 물질 생산 조건을 설정하고, 포피란 및 열수 추출잔사의 이화학적 특성 조사 및 콜레스테롤 대사 특성을 동물 실험을 통해 평가하고, 또한 기호성 및 기능성 첨가 김 제조 공정 개발 및 김 가공 식품을 개발을 통하여 매년 다량 생산되고 있는 김 소비 촉진에 기여코자 한다.

### 2. 연구 개발의 필요성

#### 가. 기술적 측면

한국인의 혈청 총 콜레스테롤 수준은 지난 20년 동안 서서히 상승하여 1980년도 조사에서 혈청 총 콜레스테롤의 수준은 남자 184.3mg/dl, 여자 181.0mg/dl이었으나 1990년도 조사치는 남녀 각각 199.5mg/dl, 189.5mg/dl로 남녀 모두 모두 15mg/dl 이상 증가되었다. 1999년 보건복지부의 조사에 의하면 30세 이상 남녀성인의 고지혈증의 발생비율은 성인의 37% 가량이 고콜레스테롤 상태인 것으로 나타나 이에 대한 심각성이 급증할 것으로 예상된다. 이처럼 혈중 고콜레스테롤은 여러 심혈관계질환의 위험 요인으로써 주로 성인에서 발병하는 여러 심혈관 질환인 비만, 당뇨, 고혈압등과 함께 최근에는 어린이에게도 발병율이 증가하는 질병이다. 이러한 심혈관계질환을 사전에 미리 예방 할 수 있도록 하는 천연식품 소재와 다양한 제품개발은 무엇보다 절실하다.

한편, 김은 구성 성분 중 탄수화물이 가장 함량이 높다. 특히 세포벽을 이루고 있는 골격다당과 세포 사이를 채우고 있는 세포간 충전 다당이 주 성분이다. 골격다당은  $\beta$ -1,4 mannan과  $\beta$ -1,3 xylan으로 이루어져 있는 hemicellulose로 이루어져 있으며 세포간은 수용성 산성다당인 porphyran으로 이루어져 있다. 김에 함유된 porphyran 및 hemicellulose는 식이섬유로 면역 강화작용, 항비만작용 및 정장 작용 등 매우 우수한 기능성 식품 소재일 뿐이라 혈중 콜레스테롤의 개선 효과가 기대된다. 그러나 이들 다당류는 기능성이 우수함에도 불구하고 분자량이 크고, 점도가 높고 또한 용해성이 낮은 등 물성학적인 문제점과 대량

생산을 위한 분리 생산에 관한 연구가 거의 이루어져 있지 않아 현재까지 상업화가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 김으로부터 콜레스테롤 개선 작용과 더불어 식품학적 가공 적성도 우수한 기능소재의 대량 생산에 관한 연구는 김의 이용성 증진에 매우 필요하다. 또한 김에는 동맥경화의 원인이 되는 콜레스테롤을 낮추고 간장의 활동을 도우는 것으로 알려진 타우린이 천연물중 굴과 유사한 수준(1%)으로 함량이 높다. 따라서 김에는 콜레스테롤 개선 효과가 우수한 다당류와 타우린등의 기능성 물질이 다량 함유되어 있으므로 대량 추출, 수식하여 식품학적 소재로서의 활용가치를 높이는 연구는 김의 이용성 및 부가가치 증진에 도움이 되리라고 판단된다.

#### **나. 경제·산업적 측면**

김은 해조류 중 생산량은 미역과 비슷하나 생산금액은 가장 높아 어민의 주 소득원이다. 그러나 2001년의 생산량과 생산 금액이 각각 167천M/T, 131,100,000천원, 2002년 210천M/T, 134,352,000천원으로 생산량은 증가하고 있으나 금액은 거의 변화가 없어 과잉 생산으로 인한 김의 판매단가가 감소함을 알 수 있다. 이는 현재 연안의 양식 산업에 종사하는 많은 어민들이 마땅한 대체 양식 품목이 없어 김의 양식 산업에 의존도가 증가하기 때문으로 갈수록 김이 양식 어민 소득에 차지하는 비중이 커질 것으로 여겨진다. 따라서 어민 소득의 증진을 위해서는 현재 과잉 생산되는 김의 소비확대가 매우 필요하나 현재는 건조김과 조미김 이외의 이용 용도가 제한되어 있기 때문에 새로운 형태의 가공 식품의 연구가 매우 필요한 실정이다.

#### **다. 사회 문화적 측면**

김은 일본과 한국에서 주로 식품으로 이용되고 있다. 일본의 경우는 다양한 형태의 조미김, 기능성 김이 생산되고 있으나 우리는 건조김과 식용유를 발라 배소한 조미김에 국한되어 있다. 국제적으로도 김 가공 식품은 일본을 대표하는 식품으로 널리 알려져 있으나 우리나라의 전통 조미김은 일본학자들도 인정하는 과학적으로 매우 우수한 우리의 전통 식품이다. 따라서 국제 자유 무역시대를 앞두고 새로운 다양한 김 제품을 개발을 하여 우리의 전통식품의 우수성을 널리 알리는 것은 수출 확대 및 우리 식문화의 홍보에도 필요하다.

한편 국내에서도 고콜레스테롤 환자가 급속히 증가하는 추세로 국민 건강상으로도 혈중 콜레스테롤 개선 식품의 개발이 절실히 요구된다. 김은 우리 민족이 전통적으로 먹어왔고 기호성이 우수하여 남녀노소 모두 즐겨 먹는 식품이다. 따라서 친근한 김을 이용한 콜

레스테롤 개선 기능성 식품 개발 연구는 김의 소비 확대 뿐 아니라 국민들의 건강한 삶을 위해서도 필요하다고 판단된다.

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

구 분	목 표	내용 및 범위
1차 년도 ( 2004 년)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-기능성 물질함량 조사 및 분석, 수식</li> <li>- 건조김 및 조미김 제조 공정 중 기능성 물질첨가 공정 개발</li> <li>- 김에서 추출한 기능성물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 부유식, 지주식 김을 월별 시료를 제조하여 기능성 물질(포피란, 헤미셀룰로루즈, 타우린) 함량 조사</li> <li>- 기능성 물질 분리방법 검토( 실험실)</li> <li>- 기능성 물질의 식품학적 특성 개선을 위해 이화학적 및 효소적 수식 및 특성 조사</li> <li>- 건조김 및 조미김 제조 공정 중 기능성 및 기호성 소재 첨가 공정 개발</li> <li>- 김에서 추출한 기능성물질을 SD rat에 섭취시켜 혈액, 간, 변에서의 콜레스테롤 및 관련 대사산물의 측정</li> </ul>
2차 년도 ( 2005 년)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 기능성 물질 대량 생산 공정 개발</li> <li>- 기능성 식품 개발 및 특성조사</li> <li>- 김에서 분리, 수식한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pilot 규모의 기능성 물질 생산 공정 개발</li> <li>-기능성 물질의 특성 조사</li> <li>-기능성 물질을 이용한 가공 식품(제과 제빵, soup, 젤리, 음료)개발 및 품질 안전성 검사</li> <li>-건조김 및 조미김 제조 공정 중 멸치, 새우, 참깨등 기호성이 우수한 소재와 DHA, EPA 등을 첨가한 김 가공품의 생산 및 품질 특성 조사</li> <li>-김에서 분리·수식한 기능성 물질을 SD rat에 섭취시켜 혈액, 간, 변에서의 콜레스테롤 및 관련 대사산물의 측정</li> </ul>

## **IV. 연구 개발 결과**

### **1. 기능성 물질의 생산 및 가공 식품 개발**

#### **가. 기능성 물질 함량 조사 및 분석, 수식**

2004년 12월부터 2005년 3월까지 수확시기별로 지주식 3종, 부유식 5종의 김 시료를 채취하여 포피란, 헤미셀룰로오즈, 타우린의 함량 및 화학적 특성을 조사하였다. 포피란은 채취 시기가 늦을 수록 소량 증가하였으나 헤미셀룰로오즈와 타우린은 일정한 경향이 없었다. 단백질 함량은 34.2 - 37.5%로 매우 높아 단백질의 제거가 필요하다. 포피란의 제단백 방법으로는 산 추출 후 Alcalase와 Flavourzyme을 연속 처리하는 것이 효과 적이었다.

#### **나. 김 기능성 물질의 대량 생산 공정 설정**

포피란과 타우린을 동시에 생산할 수 있는 공정 설정을 위한 조건으로는 김을 산성 조건에서 추출 후 MF여과 후 UF 농축하여 permeate는 타우린 생산용으로 retentate는 포피란 생산을 할 수 있었다. Permeate는 RO, 및 이온교환수지를 이용하므로써 고순도의 타우린을 생산할 수 있었고, 포피란은 Alcalase와 Flavourzyme 처리를 함으로서 저점도의 제단백 포피란을 생산할 수 있었다.

#### **다. 김 제조 공정 중 기호성(기능성) 소재 첨가 공정 개발**

기호성 소재를 첨가한 김가공 제품 개발을 위해서는 마른 김 건조시 수축을 최소화하는 연구가 필요하다. 이러한 점을 해결하기 위해 접착성이 있는 식품첨가물 선정 및 자동 건조기를 이용하여 기호성 물질의 첨가 공정을 설정하였다. 또한 기능성 물질로서 EPA와 DHA 첨가 조미김의 생산이 조건을 설정하였다.

#### **라. 기능성 식품 개발 및 특성 조사**

식빵 제조시 김을 활용할 경우 생김이나 구운 김 보다 단백질 분해효소 처리를 한 김 페이스트가 제빵성이 좋았고 김 분말 8% 대체율의 제품특성도 관능성이 양호하였다. 또한 김 페이스트를 첨가한 냉동반죽이나 sourdough의 제빵 활용도 가능하였다. 한편 김빵의 저장성은 보수력에 의해 노화가 지연되었으며, 물성첨가제를 사용할 경우 그 효과가 더욱 뚜렷하였다. Hard cookies 제조에는 효소처리한 김 페이스트가, soft cookies 제조에는 구운 김 분말 시료가 유용했으며 물성개량제로서 cysteine이 효과적이었다.

김이나 김 페이스트의 고유 향미는 우수한 기호성을 지닌 식품이나 전형적인 잼, 젤리의 향미와는 부합되지 않았다. 따라서 김 잼은 다시마, 계피, 매실청즙과 cellery seed, nutmeg, allspice seasoning 등의 향신 재료를 활용할 경우 잼 용도 이외에 제과류의 충전제로도 적합하였다.

죽 형태로는 우유를 첨가한 타락죽이 가장 관능성이 좋았고 쌀, 옥수수, 메조, 밀가루 등의 곡류를 이용한 일반죽이나, 전통서양식 soup제조에는 구수한 구운 김 분말을 활용한 제품이 우수하였다.

음료는 부원료 첨가에 따른 관능 및 물성 변화를 조사한 결과 제단백 포피란을 이용하므로써 기능성 음료 제조가 가능하였다.

## 2. 김 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효능 평가

김에서 추출한 기능성 물질인 porphyran과 hemicellulose 2종을 각각 식이의 5% 혼합한 고콜레스테롤식을 흰쥐에게 4주간 섭취시켜 콜레스테롤 대사를 평가한 결과, porphyran 섭취군에서 혈중 총콜레스테롤과 LDL-콜레스테롤 및 간의 총콜레스테롤이 저하된 것으로 확인되었으며, 이는 변의 총콜레스테롤 및 총담즙산 배설 증가와 상관성이 있는 것으로 확인되었다.

1차년도 연구 결과를 토대로 김에서 분리, 수식한 기능성 물질인 제단백 porphyran, 분자량 10만 이상 porphyran, 분자량 10만 이하 porphyran 및 hemicellulose 4종을 식이의 3% 혼합한 고콜레스테롤식을 흰쥐에게 6주간 섭취시켜 콜레스테롤 대사를 평가한 결과, 제단백 porphyran군에서 혈중 총지질, 총콜레스테롤, 에스테르콜레스테롤 및 LDL-콜레스테롤이 유의적으로 감소된 것으로 확인되었으며, 이 역시 변 중의 중성지질, 총콜레스테롤 및 총담즙산의 배설 증가와 상관성이 있는 것으로 확인되었다. 이는 1차년도의 연구결과인 porphyran의 콜레스테롤 대사 개선 효과보다도 높은 것으로 확인되어 김에서 분리, 정제된 제단백 porphyran은 콜레스테롤 대사 개선에 유효한 소재임을 확인하였다.

## V. 연구 개발 결과의 활용 계획

### 1. 활용방안

본 연구 과제에서 얻은 연구 결과 및 기술은 국내 전문학술지에 논문으로 투고 한다. 또한 기업화를 위해 관련 기술을 특허 출원을 할 뿐 아니라, 참여 업체 및 관련 업체와 적극적으로 사업화 논의를 하여 관련 제품의 생산이 되도록 기술 지원을 한다.

### 2. 활용 계획

가. 국내 학회에 아래 4편의 논문을 투고 예정임.

- "포피란을 첨가한 식빵 제조 및 그 특성에 관한 연구"
- "김을 첨가한 식빵제조 및 그 특성에 관한 연구"
- "포피란의 물성 특성에 관한 연구"
- "김 다당의 이화학적 특성에 관한 연구"투고

나. 아래 기술을 특허 출원 예정임

- 저단백 및 저점도 포피란 제조 기술
- 김으로부터 타우린 생산 기술

다. 기술이전

- 참여 기업과 관련 업체에 기술 이전 예정임

## S U M M A R Y

### Research 1. Development of functional foods using laver(*Porphyra*)

#### 1. Separation conditions of functional compounds from laver

Laver, one of most abundantly cultured seaweeds on the coast of our country, has been regarded as a good source of functional food materials. The seaweed contains functional polysaccharides such as porphyran and hemicellulose, and functional amino acid, taurine. In this study, conditions of separation for porphyran, hemicellulose and taurine from laver were studied. Crude porphyran extracted with boiling water contained more than 8% protein, so to purify, acid and enzyme modification conditions were studied. The optimal conditions for the isolation of de-proteined porphyran and taurine were founded to be acid extraction( pH 4.0, 80°C, 3hrs) and Alcalase(1%, 60°C, 4hrs) and Flavourzyme(1%, 45°C,4hrs) hydrolysis. And also Ultra filtration(TMP 1.5Bar, 35°C) and ethanol precipitation(3 vols) were recommended for concentration and drying of de-proteined porphyran, and RO(TMP 10.0 bar) and ion exchange chromatography(SK 1B) were recommended for concentration and purification of taurine.

#### 2. Development of health food using laver

##### a. Laver bread

Laver has a high concentration of total dietary fiber and protein as functional components. However, no systematic study of the effect of laver-supplemented bread has yet been studied. In the present study, efforts have been made to supplement wheat flour with laver to develop protein-dietary fiber rich functional bread. Supplementation of wheat flour with other staples necessitates adjustments to process parameters, notably in recipe and formulation, mixing and fermentation times, use of baking aids and enzymes, pre-ferments to obtain high-quality products.

In this work, the poor baking performance which arose from raw laver addition

could be compensated for by using exogenous enzymes and baking aids. Doughs made with laver paste (at 8% baked laver powder substitution level) with proteolytic enzyme treatment had markedly good baking properties. Moreover, with the addition of glucose oxidase and hydro colloidal HPMC, loaf volume and crumb grain were improved for doughs containing laver paste. Both of intermediate fermentation and final proof time for doughs containing laver paste was necessarily shorter than that for conventional dough. The sourdough process and frozen dough methods were available for preparing bread with laver paste. on the other hand, laver paste was able to reduce the loss of moisture content during bread storage(0~3 days), retarding staling rate of crumb by enhancing the water holding capacity. In addition, during storage, bread improvers(SSL, HPMC) was considered to be more effective to the inhibition of staling. When laver paste (at 8% baked laver powder substitution) was substituted, this significantly increased the contents of protein (11.2%) and dietary fiber (1.7%) than those of control. The bread containing 5% porphyran powder obtained excellent baking functionality. This bread containing porphyran would be a highly acceptable product with dietary fiber(2.7%).

#### **b. Cookies & senbei**

Addition of laver to a wide range of cookies contributed to the development of value-added foods or functional foods that currently are in high demand. Semi-sweet cookies are produced from with a moderate level of fat and sugar, 20 and 15wt%, respectively. Supplementation of laver paste and baked laver powder to wheat flours with or without cysteine at 4, 8, 12 and 16% levels were carried out to test the effects on organoleptic and nutritional evaluation of the cookies. Results showed that cookies supplemented with laver paste, up to a 12% level are acceptable. A high quality cookies can be prepared by addition of 16% baked laver powder and cysteine(50ppm/100g flour). Addition of cysteine resulted in the improvement of physical and sensory characteristics of cookies made from wheat and laver blends. Baked laver powder at 50% substitution produced low calorie senbeis with good crispness. Senbei with laver powder turned into greenish and had savory flavor.

### **c. Jam & candies**

Even laver with characteristic flavor was organoleptically acceptable, this flavor was not suitable with jam and jelly products. Sea tangle or spicy materials (cinnamon, apricot extracts, celery seed, nutmeg, and allspice seasoning) were considered best for laver jam, from organoleptical points of view as well as for masking against laver flavor. Laver jam was also useful for bakery products with filling agents. The use of guar gum, gellan gum as gelling agents in laver jelly was very effective. From the sensory evaluation analysis, laver jelly carrying soy sauce and caramel flavor was evaluated as superior to other jellies. It was technologically possible to prepare sugar confectionary (caramel, candy, spread) with lower amounts of sucrose than currently used and still attain an acceptable product. In addition, sucrose can be replaced in these products by other sugar alcohol and artificial sweeteners.

### **d. Laver porridge and soup**

Baked laver powder was a potentially useful for preparing cereal based porridge. Especially, so called Tarak Juk with combination of milk had highly acceptable sensory value. Sensory properties of traditional western soup is enhanced by addition of baked laver powder.

## **5. Seasoned laver**

Seasoned laver was made from laver paste and seasonings (sea tangle water broth ; katsuobushi, dried anchovy and radish) mixed in proportions so that the final product keeps a savory taste. The use of improving agent (baking powder, hydrocolloid, modified starch) made it possible to keep quality of the products.

## **Research 2. Efficacy assessment on cholesterol improvement of laver functional compounds**

First year study was carried out in order to confirm cholesterol metabolism

improvement of porphyran and hemicellulose which are functional components extracted from laver, in SD rats. SD rats were fed diets containing 5% diet fiber of cellulose(normal control), cellulose(high fat control), porphyran or hemicellulose with or without 1% added cholesterol for 4 weeks. Among rats fed cholesterol, plasma total cholesterol, LDL-cholesterol, liver total cholesterol concentration were significantly lower in group fed porphyran compared with cellulose or hemicellulose. The group fed porphyran had significantly higher fecal excretion of total bile acid and total cholesterol than did the cellulose or hemicellulose fed groups when cholesterol was fed. The results of 1st-this study indicate that porphyran extracted from the laver may exert their hypocholesterolemic effect by increasing excretion of fecal total bile acid and cholesterol.

Second year study was carried out in order to confirm cholesterol metabolism improvement of porphyrans and hemicellulose which are functional components isolated and purified from laver, in SD rats. SD rats were fed diets containing 3% diet fiber of cellulose(control), de-proteined porphyran, high molecular porphyran(MW>100,000), low molecular porphyran(MW<100,000) or hemicellulose with 1% added cholesterol for 6 weeks. Among rats fed cholesterol diet, plasma total lipid, total cholesterol, esterified-cholesterol, LDL-cholesterol concentration were significantly lower in group fed de-proteined porphyran compared with cellulose, porphyran(MW>100,000), porphyran(MW<100,000) or hemicellulose. The group fed de-proteined porphyran had significantly higher fecal excretion of TG, total bile acid and total cholesterol than did the other components fed groups when cholesterol diet was fed. This result was higher than the previous research result based on the improvement of porphyran's cholesterol metabolism.

We have confirmed that de-proteined porphyran which was isolated, purified from laver, is very efficient component to improve cholesterol metabolism.

## CONTENTS

Chapter 1. Introduction and Objectives .....	21
1. Introduction .....	21
a. Technology aspects .....	21
b. Economics and industrial aspects .....	22
c. Social and culture aspects .....	23
2. Research contents and scope .....	24
Chapter 2. Research status of domestic and abroad .....	25
Chapter 3. Methods and Results .....	27
Research 1. Separation conditions of functional compounds from laver .....	27
1. Material and Methods .....	27
a. Materials .....	27
b. Separation of functional compounds .....	27
(1) Analysis of functional compounds .....	27
(2) Modification .....	28
(a) Enzymatic modification .....	28
(b) Acid modification .....	30
(3) Fractionation of functional compounds .....	30
(4) Separation of functional compounds in pilot-plot scale .....	33
(5) Chemical analysis .....	36
(6) Measurement of viscosity .....	37
c. Development of laver bugak .....	37
d. Development of health food using laver .....	38
(1) Materials .....	38
(2) Development of laver foods .....	38
(a) Properties of materials .....	38
(b) Laver paster .....	38

(c) laver bread .....	38
(d) Cookies & senbei .....	41
(e) Jam and jelly .....	42
(f) Laver porridge and soup .....	43
(g) Laver beverage .....	43
(h) Statistic analysis .....	43
2. Results and Discussion .....	45
a. Contents of functional compounds .....	45
b. Modification .....	45
(1) Enzymatic modification .....	45
(2) Acidic modification .....	48
c. Fractionation of functional compounds .....	54
d. Separation of functional compounds in pilot-plot scale .....	58
(1) Separation of porphyrin by UF .....	58
(2) Separation of taurine .....	62
e. Development of laver bugak .....	67
(1) Composition of glutinous paste .....	67
(2) Laver bugak with tasty compounds .....	70
(3) Laver bugak with EPA and DHA .....	71
f. Development of health food using laver .....	73
(1) laver bread .....	73
(2) Cookies & senbei .....	90
(3) Candy and Jamy .....	97
(4) Laver porridge and soup .....	105
(5) Laver beverage .....	107

Research 2. Efficacy assessment on cholesterol improvement of laver functional compounds .....	109
1. Materials and Methods .....	109
a. Efficacy assessment of laver functional compounds .....	109
(1) Animal .....	109
(2) Diet .....	109

(3) Analysis of feces of the experimental rats .....	109
(4) Analysis of plasma of the experimental rats .....	111
(5) Analysis of liver of the experimental rats .....	111
(6) Statistic analysis .....	111
b. Efficacy assessment of modified laver functional compounds .....	112
(1) Animal .....	112
(2) Diet .....	112
(3) Analysis of feces of the experimental rats .....	112
(4) Analysis of plasma of the experimental rats .....	112
(5) Analysis of liver of the experimental rats .....	114
(6) Statistic analysis .....	114
2. Results and Discussion .....	115
a. Efficacy assessment of laver functional compounds .....	115
(1) Feed intake, weight gain and FER .....	115
(2) Organ weight .....	115
(3) The level of GOT, GPT and glucose in the plasma .....	116
(4) The levels of total lipid, triglyceride and free fatty acid in the plasma .....	117
(5) The levels of total cholestarol, esterified cholesterol and free choleterol in the plasma .....	118
(6) The levels of LDL-cholesterol and HDL-cholesterol in the plasma, HDL-cholesterol/total cholesterol ratio(HTR), HDL-cholesterol/ HDL- cholesterol ratio(LHR) and AI .....	118
(7) The level of total lipid, total cholesterol and TG in the liver .....	119
(8) The fecal dry weights and total lipid in the feces .....	120
(9) The total cholesterol, TG and total bile acid in the feces .....	121
b. Efficacy assessment of modified laver functional compounds .....	122
(1) Feed intake, weight gain and FER .....	122
(2) Organ weight .....	124
(3) The level of GOT, GPT and glucose in the plasma .....	125
(4) The levels of total lipid, triglyceride and free fatty acid in the plasma .....	126

(5) The levels of total cholesterol, esterified cholesterol and free cholesterol in the plasma .....	127
(6) The levels of LDL-cholesterol and HDL-cholesterol in the plasma, HDL-cholesterol/total cholesterol ratio(HTR), LDL-cholesterol/ HDL-cholesterol ratio(LHR) and AI .....	128
(7) The level of total lipid, total cholesterol and TG in the liver ...	129
(8) The fecal dry weights and total lipid in the feces .....	130
(9) The total cholesterol, TG and total bile acid in the feces .....	131
 Chapter 4. Achievement rate of goal and contribution to the related field .....	 134
 Chapter 5. Application plan .....	 137
 Chapter 6. Informations from abroad science and technology ...	 138
 Chapter 7. References .....	 139

# 목 차

<b>제 1 장 연구개발의 개요</b> .....	21
1. 연구개발의 목적 .....	21
2. 연구개발의 필요성 .....	21
가. 기술적 측면 .....	21
나. 경제·산업적 측면 .....	22
다. 사회 문화적 측면 .....	23
3. 연차별 연구개발 목표와 내용 .....	24
<b>제 2 장 국내외 기술 개발 현황</b> .....	25
1. 국내의 관련 연구현황 .....	25
2. 국외의 관련 연구 현황 .....	25
3. 문제점 .....	25
4. 앞으로 전망 .....	26
<b>제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과</b> .....	27
<b>세부과제 1. 기능성 물질의 생산 및 가공식품개발</b> .....	27
<b>1. 재료 및 방법</b> .....	27
가. 재료 .....	27
나. 기능성 물질의 생산 .....	27
(1) 기능성 물질 함량 조사 .....	27
(2) 기능성 물질 수식 .....	28
(가) 효소 수식 .....	28
(나) 산 수식 .....	30
(3) 기능성 물질 분획 .....	30
(4) 기능성 물질 대량 생산 조건 설정 .....	33
(5) 화학적 분석 .....	36
(6) 점도 측정 .....	37

다. 기호성 및 기능성 소재 첨가 공정 개발 .....	37
라. 김 가공 제품 개발 .....	38
(1) 실험 재료 .....	38
(2) 제품 개발 .....	38
(가) 시료 특성 분석 .....	38
(나) 김 페이스트 제조 .....	38
(다) 제빵용 반죽 제조 및 특성 .....	38
① 반죽 제조 .....	38
② 반죽의 발효 양상과 물성 .....	41
③ 제빵 특성 .....	41
④ 제품의 관능 검사 .....	41
(라) 쿠키, 건과자류 제조 및 품질 특성 .....	41
(마) 잼, 젤리 제조 및 품질 특성 .....	42
(바) 김 죽 제조 및 품질특성 .....	43
(사) 기능성 음료 및 soup .....	43
(아) 통계 처리 .....	43
<b>2. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>45</b>
가. 기능성 물질 함량 조사 .....	45
나. 기능성 물질 수식 .....	45
(1) 효소적 수식 .....	45
(2) 산 수식 .....	48
다. 기능성 물질 분획 .....	54
라. 기능성 물질 대량 생산 조건 설정 .....	58
(1) 포피란 대량 생산 조건 설정 .....	58
(가) TMP 및 온도 변화에 따른 flux 변화 .....	58
(나) 온도 및 농축시간에 따른 fouling index의 변화 .....	58
(2) 타우린 대량 생산 조건 설정 .....	62
(가) TMP와 fouling index 변화 .....	63
(나) 이온 교환 수지 처리조건 .....	65

마. 김제조 공정중 기호성(기능성) 소재 첨가 공정개발 .....	67
(1) 기호성 소재 첨가 조건 설정 .....	67
(2) 기호성 소재 첨가 공정 설정 .....	70
(3) EPA 및 DHA 첨가 조미김 제조 .....	71
바. 김 가공 제품 개발 .....	73
(1) 김 빵 제조 및 특성 .....	73
(가) 밀가루, 김 분말 및 김 페이스트 특성 .....	73
(나) 김의 전처리, 제조 공정 및 배합비에 따른 제빵성 .....	75
(다) 물성개량제의 제빵성에 대한 영향 .....	77
(라) 냉동반죽, sourdough 반죽의 제빵성 .....	81
① 냉동반죽의 제빵성 .....	81
② sourdough의 제빵성 .....	81
(마) Porphyran을 첨가한 식빵의 품질특성 .....	85
(바) 김 빵제품의 품질특성 .....	86
(2) 쿠키, 건과자류 제조 및 특성 .....	90
(3) 캔디와 잼 제조 및 특성 .....	97
(가) 사탕 .....	97
(나) 카라멜 .....	98
(다) 젤리제조 .....	100
(라) 잼 및 spread .....	104
(4) 김 죽 제조 .....	105
(5) 김 음료 .....	107

**세부과제 2. 김 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효능 평가**..... 109

**1. 재료 및 방법** .....

가. 김에서 추출한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가 .....	109
(1) 실험 동물의 관리 .....	109
(2) 실험 동물의 식이 .....	109
(3) 변의 수집, 채혈 및 장기 측정 .....	109

(4) 혈액 성분 측정 .....	111
(5) 간장 및 변의 성분 측정 .....	111
(6) 통계처리 .....	111
나. 김에서 분리, 수식한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가 .....	112
(1) 실험 동물의 관리 .....	112
(2) 실험 동물의 식이 .....	112
(3) 변의 수집, 채혈 및 장기 측정 .....	112
(4) 혈액 성분 측정 .....	112
(5) 간장 및 변의 성분 측정 .....	114
(6) 통계 처리 .....	114
<b>2. 결과 및 고찰</b> .....	<b>115</b>
가. 김에서 추출한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가 .....	115
(1) 실험동물의 식이 섭취량, 체중 증가량 및 사료 효율 .....	115
(2) 실험동물의 장기무게 .....	115
(3) 혈중 GOT, GPT 및 혈당 농도 .....	116
(4) 혈중 중성 지질 및 유리 지방산 농도 .....	117
(5) 혈중 총 콜레스테롤, 에스테르 콜레스테롤 및 유리 콜레스테롤 농도 .....	118
(6) 혈중 LDL-콜레스테롤, HDL-콜레스테롤 농도 및 HTR, LHR과 AI .....	118
(7) 간에서의 총 지질, 총 콜레스테롤 및 중성 지질 함량 .....	119
(8) 변 무게 및 변에서의 총 지질 함량 .....	120
(9) 변에서의 총 콜레스테롤 및 총 담즙산 함량 .....	121
나. 김에서 분리, 수식한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가 .....	122
(1) 실험동물의 체중 변화, 식이 섭취량 및 사료 효율 .....	122
(2) 실험동물의 장기 무게 .....	124
(3) 혈중 GOT, GPT 및 혈당 농도 .....	125
(4) 혈중 총지질, 중성 지질 및 유리 지방산 농도 .....	126
(5) 혈중 총 콜레스테롤, 에스테르 콜레스테롤 및 유리 콜레스테롤 농도 .....	127
(6) 혈중 LDL-콜레스테롤, HDL-콜레스테롤 농도 및 HTR, LHR과 AI .....	128
(7) 간에서의 총 지질, 총 콜레스테롤 및 중성 지질 함량 .....	129

(8) 변 무게 및 변에서의 총지질 함량 .....	130
(9) 변에서의 총 콜레스테롤, 중성 지질 및 총 담즙산 함량 .....	131
<b>제 4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....</b>	<b>134</b>
<b>1. 연구개발목표의 달성도 .....</b>	<b>134</b>
<b>2. 관련분야에의 기여도 .....</b>	<b>135</b>
가. 기술적 측면 .....	135
나. 경제·산업적 측면 .....	135
<b>제 5 장 연구개발결과의 활용계획 .....</b>	<b>137</b>
<b>제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....</b>	<b>138</b>
<b>제 7장 참고문헌 .....</b>	<b>139</b>

# 제 1장 연구개발 과제의 개요

## 1. 연구 개발의 목적

본 연구는 김으로부터 기능성 물질 생산 조건을 설정하고, 포피란 및 열수 추출잔사의 이화학적 특성 조사 및 콜레스테롤 대사 특성을 동물 실험을 통해 평가하고, 또한 기호성 및 기능성 첨가 김 제조 공정 개발 및 김 가공 식품을 개발을 통하여 매년 다량 생산되고 있는 김 소비 촉진에 기여코자 한다.

## 2. 연구개발의 필요성

### 가. 기술적 측면

현재 전 세계적으로 고지혈증, 고 콜레스테롤혈증, 당뇨병, 비만 등 성인병의 유병율은 급속하면서도 지속적으로 증가되고 있다. 이러한 만성 퇴행성 순환기질환으로 대별되는 성인병의 예방, 완화 및 치료에 유효한 효과를 가지면서 인체에 무해한 천연 식품소재의 연구와 이를 이용한 생체 조절제품개발 성과는 많은 연구에도 불구하고 미약한 실정이다. 우리나라뿐만 아니라 국제적으로 천연신소재 개발과 생체조절 제품개발은 풀어야할 과제이다.

특히, 순환기계 질환은 1970년대 이후 사망률에 있어서 계속 증가하고 있으며, 2002년도 경우 사망원인 2위를 차지할 정도로 위험수위에 도달해 있다. 이는 각종 생활양식의 변화로 인하여 비만과 고지혈증 및 고 콜레스테롤증 발생율이 늘어나기 때문이다. 이와 더불어 한국인의 혈청 총 콜레스테롤 수준은 지난 20년 동안 서서히 상승하면서 순환기 질병의 발병율과 사망률을 가속화시켜 왔다. 1980년도 조사에서 혈청 총 콜레스테롤의 수준은 남자 184.3mg/dl, 여자 181.0mg/dl이었으나 1990년도 조사치는 남녀 각각 199.5mg/dl, 189.5mg/dl로 남녀 모두 모두 15mg/dl 이상 증가되었다. 1999년 보건복지부의 조사에 의하면 30세 이상 남녀성인의 고지혈증의 발생비율은 성인의 37% 가량이 고콜레스테롤 상태인 것으로 나타나 이에 대한 심각성이 급증할 것으로 예상된다.

이처럼 혈중 고콜레스테롤은 여러 심혈관계질환의 위험 요인으로써 질병의 발생율과 직접적인 관련성을 갖으며, 주로 성인에서 발병하는 여러 심혈관 질환은 비만, 당뇨, 고혈압등과 함께 최근에는 어린이에게도 발병율이 증가하는 질병이 되었기 때문에, 이러한 심혈관계질환을 사전에 미리 예방 할 수 있도록 하는 천연식품소재와 다양한 제품개발은 무엇보다 절실하다.

한편, 김은 우리나라의 전통 식품이나 김의 가공 및 이용 방법은 단순하다. 현재 유통

되고 있는 김 관련 제품은 견제품인 건조 김과 조미 김이 대부분을 차지하고 있다. 그러나 이러한 김 제품만으로는 경제 수준의 향상과 더불어 식문화 수준의 고급화, 다양화 및 건강 기능성 식품을 요구하는 소비자들의 구매 욕구를 충족시킬 수 없다. 따라서 김의 효율적 이용을 위해서는 김의 기능성 소재 개발을 통한 새로운 이용 방안에 관한 연구가 필요하다.

김의 구성 성분중 가장 함량이 높은 것은 당질로, 세포벽을 이루고 있는 골격다당과 세포 사이를 채우고 있는 세포간 충전 다당으로 이루어져 있다. 골격다당은  $\beta$ -1,4 mannan 과  $\beta$ -1,3 xylan으로 이루어져 있는 hemicellulose로 이루어져 있으며 세포간은 수용성 산성 다당인 porphyran으로 이루어져 있다. 김에 함유된 porphyran 및 hemicellulose는 식이섬유로 면역 강화작용, 항비만작용 및 정장 작용 등 매우 우수한 기능성 식품 소재일 뿐 아니라 혈중 콜레스테롤의 개선 효과가 기대된다. 그러나 이들 다당류는 기능성이 우수함에도 불구하고 분자량이 크고, 점도가 높고 또한 용해성이 낮은 등 물성학적인 문제점과 대량 생산을 위한 분리 생산에 관한 연구가 거의 이루어져 있지 않아 현재까지 상업화가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 김으로부터 콜레스테롤 개선 작용과 더불어 식품학적 가공 적성도 우수한 기능소재의 대량 생산에 관한 연구는 김의 이용성 증진에 매우 필요하다.

또한 김에는 동맥경화의 원인이 되는 콜레스테롤을 낮추고 간장의 활동을 도우는 것으로 알려진 타우린이 천연물중 굴과 유사한 수준(1%)으로 함량이 높다. 따라서 김에는 콜레스테롤 개선 효과가 우수한 다당류와 타우린등의 기능성 물질이 다량 함유되어 있으므로 대량 추출, 수식하여 식품학적 소재로서의 활용가치를 높이는 연구는 김의 이용성 및 부가가치 증진에 도움이 되리라고 판단된다.

## 나. 경제·산업적 측면

2003년도 우리나라의 천해양식의 생산량과 금액은 각각 826천M/T, 1,265,771,298천원이며 이중 해조류 총 생산량 및 금액은 452천M/T, 202,139,000천원이다. 김의 생산량과 금액은 194M/T, 135,022,000천원으로 해조류 중 생산량은 미역과 비슷하나 생산금액은 가장 높아 어민의 주 소득원임을 알 수 있다 (해양수산부, 2003). 그러나 연도별 통계를 보면 2001년의 생산량과 금액이 각각 167천M/T, 131,100,000천원, 2002년 210천M/T, 134,352,000천원으로 생산량은 증가하고 있으나 금액은 거의 변화가 없어 과잉 생산으로 인한 김의 판매단가가 감소함을 알 수 있다. 이는 현재 연안의 양식 산업에 종사하는 많은 어민들이 마땅한 대체 양식 품목이 없어 김의 양식 산업에 의존도가 증가하기 때문으로 갈수록 김이 양식 어민 소득에 차지하는 비중이 커질 것으로 여겨진다. 따라서 어민 소득의 증진을 위해서는

현재 과잉 생산되는 김의 소비확대가 매우 필요하나 현재는 건조김과 조미김 이외의 이용 용도가 제한되어 있기 때문에 새로운 형태의 가공 식품의 연구가 매우 필요한 실정이다.

## **다. 사회 문화적 측면**

김은 일본과 한국에서 주로 식품으로 이용되고 있다. 일본의 경우는 다양한 형태의 조미김, 기능성 김이 생산되고 있을 뿐아니라 과자류, 진미류, 후리가게 등의 다양한 제품이 생산, 판매되고 있다. 반면에 우리는 건조김과 식용유를 발라 배소한 조미김이 대부분을 차지하고 있는 실정이다. 국제적으로도 김 가공 식품은 일본을 대표하는 식품으로 널리 알려져 있으나 우리 나라의 전통 조미김은 일본학자들도 인정하는 과학적으로 매우 우수한 우리의 전통 식품이다. 따라서 국제 자유 무역시대를 앞두고 새로운 다양한 김 제품을 개발을 하여 우리의 전통식품의 우수성을 널리 알리는 것은 수출 확대 및 우리 식문화의 홍보에도 필요하다.

한편 국내에서도 고콜레스테롤 환자가 급속히 증가하는 추세로 국민 건강상으로도 혈중 콜레스테롤 개선 식품의 개발이 절실히 요구된다. 김은 우리 민족이 전통적으로 먹어왔고 기호성이 우수하여 남녀노소 모두 즐겨 먹는 식품이다. 따라서 친근한 김을 이용한 콜레스테롤 개선 기능성 식품 개발 연구는 김의 소비 확대 뿐 아니라 국민들의 건강한 삶을 위해서도 필요하다.

### 3. 연차별 연구개발 목표와 내용

구 분	목 표	내용 및 범위
1차 년도 ( 2004 년)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-기능성 물질함량 조사 및 분획, 수식</li> <li>- 건조김 및 조미김 제조 공정 중 기능성 물질첨가 공정 개발</li> <li>- 김에서 추출한 기능성물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 부유식, 지주식 김을 월별 시료를 제조하여 기능성 물질(포피란, 헤미셀룰로루즈, 타우린) 함량 조사</li> <li>- 기능성 물질 분리방법 검토( 실험실)</li> <li>- 기능성 물질의 식품학적 특성 개선을 위해 이화학적 및 효소적 수식 및 특성 조사</li> <li>- 건조김 및 조미김 제조 공정 중 기능성 및 기호성 소재 첨가 공정 개발</li> <li>- 김에서 추출한 기능성물질을 SD rat에 섭취시켜 혈액, 간, 변에서의 콜레스테롤 및 관련 대사산물의 측정</li> </ul>
2차 년도 ( 2005 년)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 기능성 물질 대량 생산 공정 개발</li> <li>- 기능성 식품 개발 및 특성조사</li> <li>- 김에서 분리, 수식한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pilot 규모의 기능성 물질 생산 공정 개발</li> <li>-기능성 물질의 특성 조사</li> <li>-기능성 물질을 이용한 가공 식품(제과 제빵, soup, 젤리, 음료)개발 및 품질 안전성 검사</li> <li>-건조김 및 조미김 제조 공정 중 멸치, 새우, 참깨등 기호성이 우수한 소재와 DHA, EPA 등을 첨가한 김 가공품의 생산 및 품질 특성 조사</li> <li>-김에서 분리·수식한 기능성 물질을 SD rat에 섭취시켜 혈액, 간, 변에서의 콜레스테롤 및 관련 대사산물의 측정</li> </ul>

## 제 2 장 국내외 기술 개발 현황

### 1. 국내의 관련 연구현황

국내의 김에 관련된 연구는 마른 김의 유기산, 당류, 색소, 무기질등 식품 조성에 관한 연구(박영호, 1973a, 1973b ; 정영훈등, 1985 ; 이종호등, 1974 ; 하태석, 1978 ; 장기숙, 1979 ), 단백질에 관한 연구 (유홍수등, 1977 ; 이강호등, 1977, 1978 ; 우순임등, 1979 ; 유수홍등, 1982), 저장 중 품질 변화에 관한 연구(김영동등, 1985 ; 고하영등, 1987 ;이강호등, 1987, 1990 ; 이종호등 1974 ; Lee et al, 1973)가 대부분을 차지한다. 기능성에 관한 연구는, 당단백질의 Sarcoma-180에 대한 항암효과 및 면역활성(조경자등, 1990), 항산화 물질의 분리 동정(박재한 등, 1991), 식이섬유질원으로서 흰쥐의 장내 균 총조성에 미치는 영향(이현아 등, 1994)에 한정되어 있다.

김 다당의 기능성에 관한 연구는 김에서 추출한 당단백질이 sarcoma-180에 대해 항암효과( 조등,1990 ), porphyran의 추출조건 및 항보체활성, 알칼리 처리에 따른 porphyran의 특성 변화( 박, 1996, ; Koo 등, 1999 ), porpyran의 콜레스테롤 및 지질 대사에 미치는 영향에 관한 연구( 정, 2001) 등 일부에 지나지 않아 향후 김의 다당의 생리 기능성에 관한 연구가 더욱 필요하다.

### 2. 국외의 관련 연구 현황

국외의 김다당의 기능성에 관한 연구는 수용성 다당인 porphyran의 항종양 활성에 관한 연구( Yamamoto 등,1985 ; Noda 등 , 1975, 1981, 1989a, 1989b ), 대식세포 및 면역활성 증강에 관한 연구(Yoshizawa 등, 1993)등이 있다. 그러나 이들 항종양 및 면역활성에 관한 연구는 식품으로 이용하기 위해 경구 투여시 생리 활성 효능에 관한 논란의 여지가 아직 남아 있다. Hemicellulose에 관한 연구는 구성당 조성등에 한정되어 있다(西澤 1983, 1988, 1989a, 1989)

### 3. 문제점

김의 다당인 porphyran과 hemicellulose는 그 함량이 높을 뿐 아니라 식이섬유로서 혈청과 간의 cholesterol 함량을 낮추는 효과가 기대되나 분자량이 매우 크고 점성이 높아 식품 소재로 이용하기 위해서는 어려움이 많다(Aoki, 1990). 따라서 김 다당을 효율적으로 이용하기 위해서는 이화학적 및 효소적 수식에 따른 물성 및 기능성 변화에 관한 연구가

필요하고 또한 김으로부터 기능성 다당을 효율적으로 생산하기 위한 대량 생산 공정에 관한 연구가 필요하다.

#### **4. 앞으로 전망**

국내의 식생활의 서구화 및 생활 패턴의 변화로 성인병이 매년 증가될 것으로 예상된다. 그 중 순환계 질환에 관한 관심이 날로 높아지고 있으며 체내 콜레스테롤 개선 효능이 있는 기능성 식품의 수요는 매년 증가할 것으로 예상된다. 본 연구에서 목표로 하는 콜레스테롤 개선 효능이 있는 김 기능성 식품소재 개발 및 기능성 김제품의 개발은 김의 이용성 증진에 따른 어민의 소득 증대 뿐 아니라 원료의 경쟁력이 있는 국내 김을 이용한 고부가의 기능성 식품의 대일 수출 전망도 매우 밝다고 생각된다.

## 제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

### 세부과제 1. 기능성 물질의 생산 및 가공식품 개발

#### 1. 재료 및 방법

##### 가. 재료

본 실험에 사용한 김은 충남 서천과 전북 부안에서 2004년 12월부터 2005년 3월까지 양식장에서 채취하여 45℃에서 건조, 분쇄한 후 실험에 사용하였다.

##### 나. 기능성 물질의 생산

###### (1) 기능성 물질 함량 조사

포피란 추출을 위해 건조 김에 증류수(50배)를 넣고 100℃에서 3시간 동안 가열한 후 원심분리(3,000g, 30분)하였다. 잔사에 다시 증류수(50배)를 넣고 100℃에서 3시간 재차 추출한 후 원심 분리하였다. 1, 2차 추출액을 합하여 여과(Filter paper K-800, Schleicher & Schuell)한 후 여액을 감압 농축하였다. 농축액에 에탄올(3배)을 첨가하여 하룻밤 방치한 후 원심분리(3,000g, 30분)하여 분리한 잔사를 50℃에서 열풍 건조한 후 무게를 측정하여 조포피란(crude porphyran, CP)함량을 구하였다.

헤미셀룰로오스 함량 측정을 위해 건조 김에 증류수를 넣고 100℃에서 3시간 동안 추출 후 원심분리(3,000g, 30분)하여 상등액을 제거하였다. 잔사에 5% NaOH를 넣고 60℃에서 1시간 동안 추출한 후 원심분리(3,000g, 30분)하여 1차 추출액을 분리하였다. 잔사에 다시 5% NaOH를 넣고 상온에서 1시간 추출, 원심분리(3,000g, 30분)하여 2차 추출액을 분리하였다. 1, 2차 추출액을 합한 후 acetic acid로 pH 6.0으로 조절하였다. pH 조절한 추출액을 여과 후 증류수에 72시간 투석한 후 50℃에서 건조하여 헤미셀룰로오스 함량을 구하였다.

타우린 함량 측정을 위해 건조 김에 증류수를 넣고 균질화 한 후 30분간 상온에서 교반, 추출한 후 여과(0.45 $\mu$ m membrane filter)하였다. 여액 20 $\mu$ l에 내부표준물질( $\alpha$ -amino-n-butylic acid, 20 $\mu$ l)을 넣고 증류수 960 $\mu$ l를 넣었다. 이중 10 $\mu$ l를 취하여 borate buffer 70 $\mu$ l를 넣고 vortex한 후 AccQ fluor reagent 20 $\mu$ l를 첨가한 후 10분간 가열하여 HPLC로 분석하였다. 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Operating conditions of HPLC for analyzing taurine.

Instrument	Model 410(Waters co., USA)
Detector	UV 250nm
Colomn	AccQ-Tag amino acid analysis column (3.9x150mm, Waters Co., USA)
Flow rate	1.0ml/min
Mobile phase	A: 200ml AccQ-Tag eluent A + 2l water, B: 60% Acetonitrile

## (2) 기능성 물질 수식

### (가) 효소 수식

Fig. 1과 같이 분리한 건조 조포피란(CP)과 열수추출잔사(HWER)을 Fig. 2와 같이 효소 처리를 하였다. 즉, 건조 CP와 HWER를 증류수에 분산시킨 후 1% Alcalase(w/w, Novozyme<sup>®</sup>) 또는 1% Neutrase(W/W, Novozyme<sup>®</sup>)를 첨가하여 각각 60℃에서 4시간, 45℃에서 4시간 가수분해하였다. 효소 처리한 CP용액은 유리여과기(Iwaki 25G4, Japan)로 여과한 후 여액에 에탄올을 첨가하여 원심분리(3,000g, 30분)하여 Alcalase 처리한 포피란(CP-A)과 Neutrase 처리한 포피란(CP-N)을 얻었다. HWER은 유리여과기(Iwaki 25G1, Japan)로 여과하여 분리한 잔사를 50℃에서 건조하여 Alcalase 처리 열수추출 잔사(HWER-A)와 Neutrase 처리 열수추출 잔사(HWER-N)를 얻었다.

Flavourzyme 수식은 CP-A, CP-N, HWER-A, HWER-N을 증류수에 분산시킨 후 1% Flavourzyme(w/w, Novozyme<sup>®</sup>)을 첨가한 후 pH 6.0, 45℃에서 4시간 가수분해하였다. 포피란 용액은 여과(Iwaki 25G4, Japan)후 에탄올을 첨가하여 원심분리(3,000g, 30분)하여 Alcalase와 Flavourzyme을 처리한 포피란(CP-AF)과 Neutrase와 Flavourzyme을 처리한 포피란(CP-NF)을 얻었다. HWER은 유리여과기(Iwaki 25G1, Japan)로 여과하여 분리한 잔사를 50℃ 건조하여 Alcalase와 Flavourzyme을 처리한 잔사(HWER-AF)와 Neutrase와 Flavourzyme을 처리한 잔사(HWER-NF)를 각각 얻었다.

Viscozyme처리는 HWER-AF와 HWER-NF에 증류수(30배)를 첨가하여 pH 4.5로 조절된 용액에 1% Viscozyme(w/w)을 첨가하여 50℃, 4시간 가수분해하였다. 유리여과기

(Iwaki 25G1, Japan)로 여과한 잔사를 50℃에서 건조하여 Alcalase, Flavourzyme, Viscozyme을 처리한 HWER-AFV와 Neutrase, Flavourzyme, Viscozyme을 처리한 HWER-NFV를 얻었다.

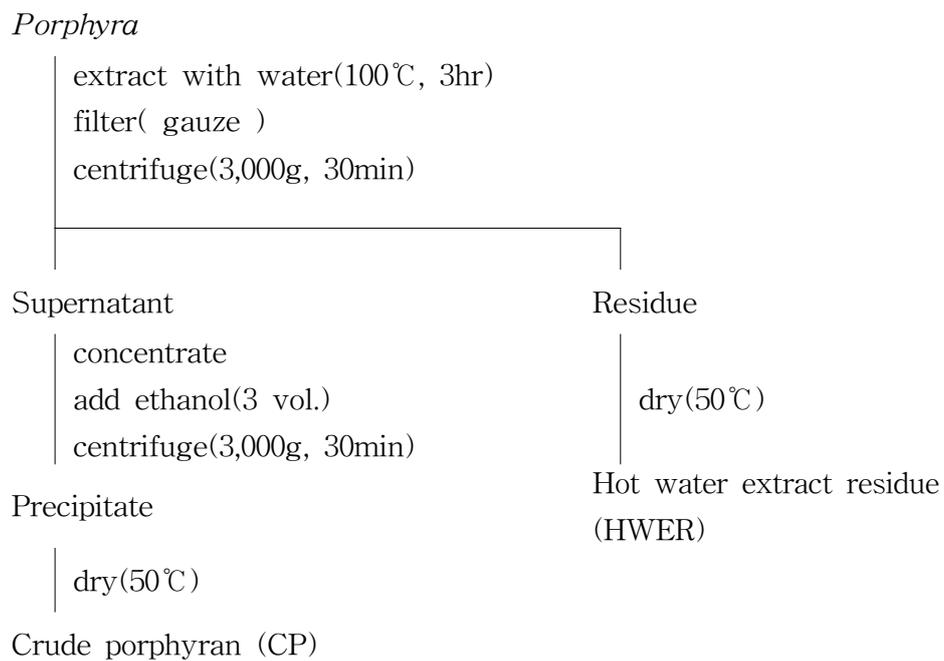


Fig. 1. Isolation scheme of crude porphyran(CP) and hot water extract residue(HWER) from *Porphyra*..

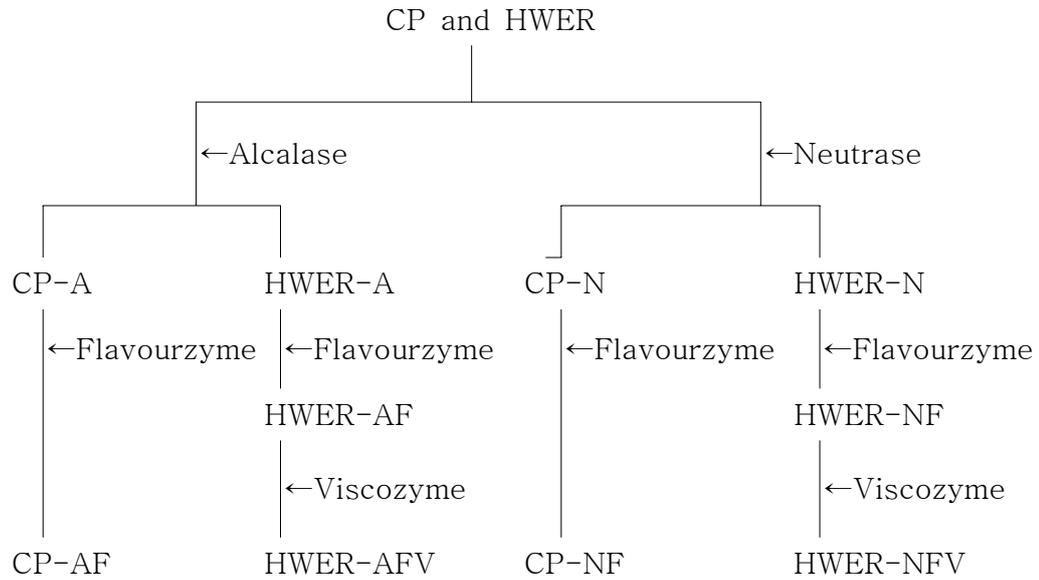


Fig. 2. Scheme for the enzymatic modification of CP and HWER

### (나) 산 수식

산처리에 따른 제단백 효과를 비교하기 위해 Fig. 3과 같이 처리하였다. 즉, 건조 김을 증류수에 분산시킨 후 묽은 염산 용액으로 pH 4.0으로 조절하고 80℃에서 3시간 가열 후 여과하였다. 여과액을 1/5로 농축 후 Alcalase와 Flavourzyme을 연속 처리하고 알콜 첨가하여 제단백 포피란을 회수하였다. 제단백 HWER은 Alcalase와 Flavourzyme 처리 후 건조하여 회수하였다.

### (3) 기능성 물질 분획

김으로부터 기능성 물질을 연속적으로 분획하기 위해 Fig. 4와 같이 분획 처리하여 각 획분의 구성 성분을 조사하였다. 건조 시료 10g에 증류수(500ml)를 넣고 100℃에서 3시간 동안 교반 추출 후 냉각하였다. 연이어 α-amylase (0.5g, 37℃, 4시간)와 Alcalase(0.2ml, 60℃, 4시간) 처리하고 효소 실활(pH 4.0, 30분)시킨 후 원심분리(3,000 g, 30분)하였다. 상등액은 에탄올(3배)을 첨가 후 원심분리(3,000g, 30분)하여 포피란 획분(I)과 가용성 획분(II)으로 분획하였다. 침전물은 5% NaOH 100ml를 가한 후 60℃에서 1시간동안 추출한 후 원

심분리(3,000 g, 30분)하여 1차 추출물을 분리하였다. 침전물은 다시 5% NaOH를 가하여 상온에서 1시간 교반후 원심분리(3,000g, 30분)하여 2차 추출액을 분리하였다. 1,2차 추출액을 합한 후 acetic acid로 pH 6.0으로 조절하였다. pH 조절한 추출액을 증류수에 72시간 투석 후 50℃에서 건조하여 헤미셀룰로스 획분(Ⅲ)을 얻었다. 잔사는 증류수에 투석하여 염을 제거한 후 50℃에서 건조하여 불용성 획분(Ⅳ)을 얻었다.

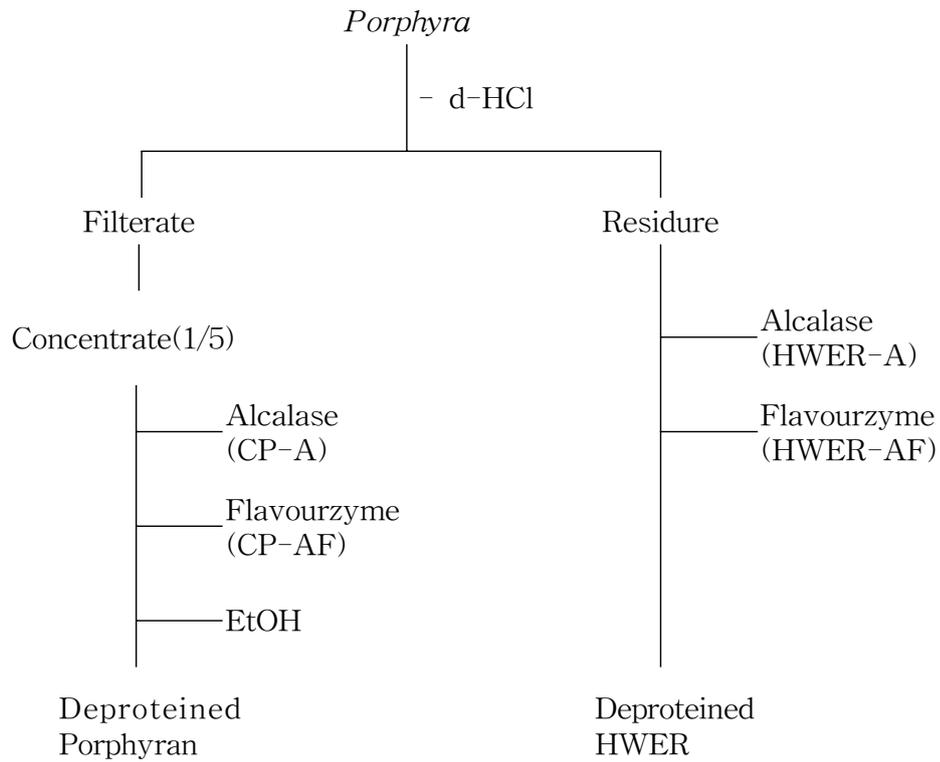


Fig. 3. Scheme for the acid treatment of CP and HWER

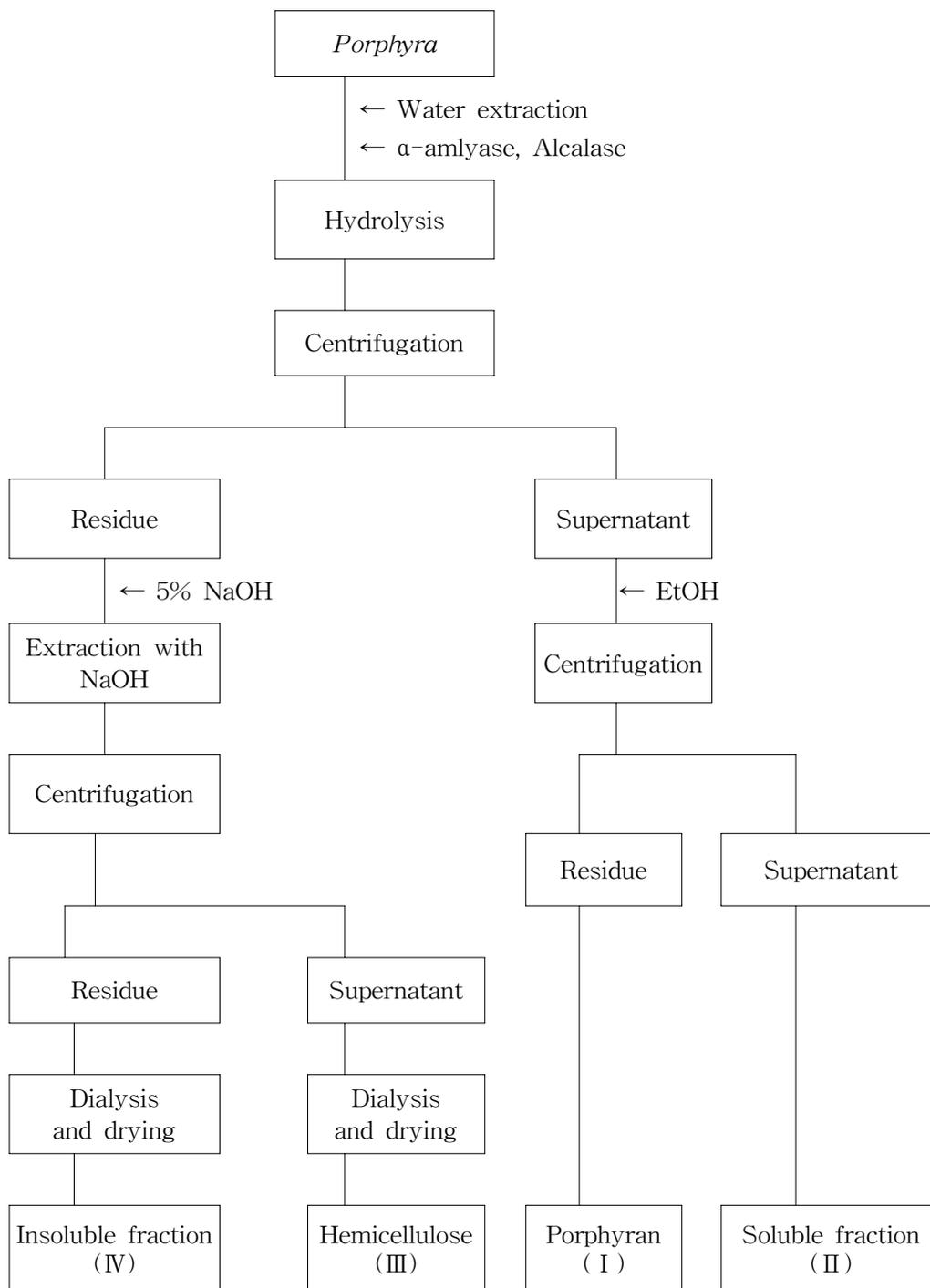


Fig. 4. Fractionation scheme of porphyran, hemicellulose, soluble and insoluble fraction from *Porphyra*.

#### (4) 기능성 물질 대량 생산 조건 설정

Taurine과 포피란의 대량 생산 조건을 설정하기 위해 Fig. 5와 같이 추출, 분획한 후 화학적 조성을 분석하였다. 실험에 사용한 UF 여과막인 tangential flow filter 의 농축 조건 설정을 위해 TMP, Flux, Fouling index를 구하였다.

##### - TMP( Trans membrane pressure)

$$\text{TMP} = \frac{P_{\text{in}} + P_{\text{out}}}{2}$$

$P_{\text{in}}$  : Inlet feed pressure,  $P_{\text{out}}$  : Outlet retentate pressure

##### - Flux

막의 단위면적 및 단위시간당 여과액의 부피

$$\text{Flux}(\ell/\text{m}^2 \cdot \text{hr}) = \frac{\text{permeate flow}(\ell/\text{hr})}{\text{membrane area}(\text{m}^2)}$$

##### - Fouling index

효율적 막의 운전 조건을 선정하기 위해 fouling index를 사용하였다( Kuo and Cheryan, 1983)

$$J_t = J_1 t^{-b}$$

$J_t$  : Permeate flux at time t

$J_1$  : Permeate flux at time 1

t : time of operation

$-b$  : fouling index ( when  $b=0$ , there is no fouling and flux is constant )

또한 taurine의 생산 공정을 검토하기 위해 Fig. 6처럼 추출, 분리한 후 각 획분(I, II, III, IV)의 taurine의 함량을 측정하였다.





## (5) 화학적 분석

김의 일반성분은 AOAC법에 준하여 수분은 105°C 상압건조법, 조회분은 550°C 건식회화법, 조단백질은 Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법으로 정량하였다. 탄수화물은 100-(수분+회분+조단백질+조지방)으로 계산하였다. 총당 함량은 galactose를 standard로 하여 페놀-황산법으로 측정하였다. 즉, 시료용액 0.5ml에 0.5% phenol 용액 0.5ml를 넣은 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 2.5ml를 직접 넣고, 10분 방치 후 격렬히 교반하여 20분간 방치후 490nm에서 흡광도를 측정하였다.

황산기의 함량은 Dodgson등의 방법에 따라 측정하였다. 즉 시료 5mg에 1N HCl 2ml를 가하여 100°C에서 6시간 가수분해한 시료액 0.2ml에 4% TCA 용액을 3.8ml 넣고 BaCl<sub>2</sub>-gelatin용액(gelatin 1g을 증류수 200ml에 녹인 후 24시간 냉장 보관 후 사용하기 2-3시간 전에 BaCl<sub>2</sub> 1g을 첨가 후 사용) 1ml를 넣고 교반 한 후 실온에서 20분간 방치한 후 360nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선 곡선은 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 작성하였다.

구성당 분석은 시료 3mg을 취해 0.2ml의 0.1 M trifluoroacetic acid( TFA )와 내부표준 물질로 myo-inositol을 첨가하고 80°C에서 3시간 동안 1차 분해시킨 후 40°C N<sub>2</sub> gas하에서 TFA를 휘발시켜 제거하였다. 잔사에 0.1ml의 0.26M sodium borohydride용액(1 M 암모니아 용액에 녹임)을 첨가하여 1시간 동안 실온에서 환원시킨 후 과잉의 sodium borohydride는 acetic acid로 분해시키고 N<sub>2</sub> gas로 건조시켰다. Methanol을 첨가하여 교반한 후 N<sub>2</sub> gas로 휘발시키는 조작을 2회 되풀이 하여 잔류 boric acid를 제거하고 0.25ml의 2M TFA를 첨가하여 120°C에서 1시간 동안 2차 분해시켰다. 1차 분해와 같이 휘발, 환원, borate 제거조작을 다시 반복한 후 잔사에 acetic anhydride와 pyridine을 각각 0.2ml씩 첨가하여 120°C에서 20분간 acetylation시켰다. 질소가스로 휘발시킨 후 dichloromethane 1ml에 용해시켜 증류수로 2회 세척하고 dichloromethane 층만 회수하여 200µl로 농축시켜 -20°C에 보관하여 두고 분석하였다. GC의 분석 조건은 Table 2와 같다. 정량은 내부표준 물질(myo-inositol)과 표준시약(6-methyl-galactose, 3,6-anhydro galactose, D-xylose, D-mannose, D-galactose, D-glucose)을 시료와 동일하게 acetylation시켜 농도별 상대적 면적비를 구하여 환산하였다.

Table 2. Operating conditions of GC for analyzing alditol acetate

Instrument	HP GC model6890
Column	SP-2330(30m x 0.25mm)
Oven temp	230℃
Injector temp	240℃
Detector temp	240℃
Detector	FID
Make up gas	He(30ml/min)

## (6) 점도 측정

점도는 점도계(HAAKE Rotovisco 1, Germany)을 이용하여 상온(22℃)에서 sensor PP60Ti(Radius 30mm, Gap 1mm)를 사용하여 전단속도를 0~1500 1/s까지 변화시키면서 점도를 측정하였다. 측정시료는 3%, 5%, 7%, 10% 농도(w/v)로 제조하였다.

유동 특성값은 power law equation을 사용하여 점조성지수 K와 유동지수 n을 구하였다.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

$\tau$  : 전단응력 (Shear stress, Pa)

K : 점조도 지수 (Consistency index, Pa.s<sup>-n</sup>)

$\dot{\gamma}$  : 전단속도 (Shear rate, 1/s)

n : 유동지수 (Flow behavior index)

## 다. 기호성 및 기능성 소재 첨가 공정 개발

김을 발장에 초제한 후 가볍게 탈수하고 30종의 처리 조건으로 식품 첨가물 등을 도포한 후 40-50℃에서 4-5시간 건조하여 부착물질의 접착성과 외양의 수축상태를 관능적으로 관찰, 평가하여 첨가 조건을 검토하였다.

상업적 건조김 제조 공정 중 기호성 소재 첨가 방법을 설정하기 위해, 초제 후 기능성 소재를 살포한 후 압착하고 접착제를 도포한 후 건조하였다. 또한 기능성 소재의 첨가를 위해 마른 김에 DHA와 EPA를 일정 비율 첨가하여 도포한 후 가열 구이 한 후 포장하여 두

고 저장 중 품질 특성을 측정하였다.

## 라. 김 가공 제품 개발

### (1) 실험 재료

강력분(제일제당), 냉동효모(조흥화학), instant dry yeast(S·II. Lesaffre, france), 버터(서울우유), 백설탕(삼양사), 소금(백곰표), 옥수수가루(삼양제넥스), 감자분(삼양제넥스), 수수, 마, 우유, 탈지분유, 한천, 기타 죽 제조용 재료들은 시중에서 구입하였다. 또한 밀 brew 제조용 냉동젖산균인 *L.brevis*와 *L.plantarum*(CHR, Hansen), ascorbic acid, L-cysteine(wako pure chemical, LTD), glucose oxidase(Gluzyme), Flavourzyme(Novo Nordisk), SSL 유화제(일신유화), Pectin 및 gum류(MSC), gluten(sigma co), 합성감미료(대상), oligo 당류(삼양제넥스), 변성전분 (주 마쓰다니)를 구입하여 사용하였다.

### (2) 제품 개발

#### (가) 시료 특성 분석

재료의 일반성분, wet gluten 및 farinograph 특성 분석은 AACC법, 식이섬유는 AOAC 법에 의하였다.

#### (나) 김 페이스트 제조

구운 김 분말(170℃ 오븐에서 3분 40초 동안 구운 후 100mesh로 분말화)에 6배량의 증류수와 0.5%의 Flavourzyme을 첨가하고 50℃ 향온기에서 10시간 반응 후 autoclave에서 불활성화 (100℃, 10분간)하였다.

#### (다) 제빵용 반죽 제조 및 특성

##### ① 반죽 제조

반죽 원료의 기본 배합비는 Table 3과 같으며 AACC법의 직접반죽법(straight dough method), Short time method 및 sour dough method를 사용하여 반죽을 제조하였다 (Fig. 7). 반죽은 table mixer(kitchen aid, USA)를 사용하여 2단에서 3분, 3단에서 2분, 4단에서 3분간 혼합 후 발효기(대영공업, 30℃, RH 80%)에서 발효 후 baking(190℃, 25분)하였다. Sour dough는 가루와 증류수를 동량(w/w) 혼합하고 포도당 2%, *L.plantarum*, *L.brevis* 등의 젖산균을 접종(0.1%, w/w)한 후 28℃ 향온기에서 20시간 발효시킨 wheat brew로써 제조하였다. 냉동용 반죽은 직사각형의 나무판 모양(rectangular slab type, 5×10×1cm)으로 성형하여 PE bag에 밀봉한 후 -20℃의 냉동고(operon, 삼원냉열엔지니어링)

에 보관(10일)하였으며 냉동고 내의 공기속도는 3m/sec, 열전도계(Yokogawa, Japan)에 의한 대조구의 최대빙결정대는 -1.4 ~ -6.2℃였다.

Table 3. Basic formula for the bread

Ingredients	Methods		
	Straight dough	Short time	Sour dough
Wheat flour	100	100	80
Wheat brew	-	-	20
sugar	6	4	4
salt	1.5	1.5	1.5
butter	4	4	4
yeast	3	4	3
water(variable)*			

\* according to farinograph water absorption

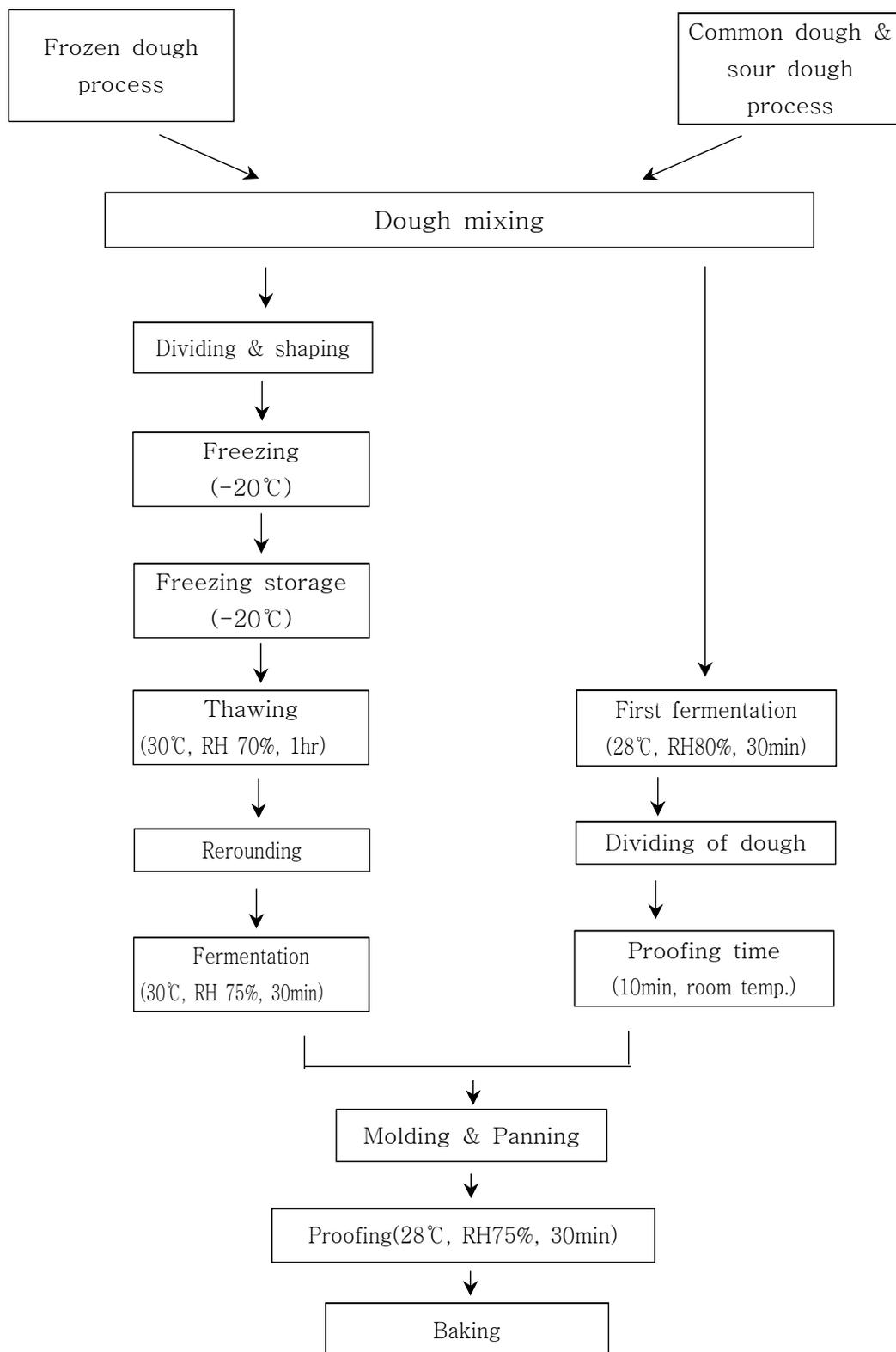


Fig.7. Straight dough fermentation scheme used for doughs containing liver paste

## ② 반죽의 발효 양상과 물성

발효 중 반죽의 물성과 발효 양상, 가스 생성량은 rheofermentometer F2 (Chopin, France)로 측정하였다.

즉, Hm: 최대 반죽 높이 (mm)

T<sub>1</sub>: 최대 높이에 도달하는 시간, min

T<sub>X</sub>: 반죽으로부터 가스 방출 시작 시간, min

T<sub>1</sub>: 최대 가스 생성 시간, min

Sourdough의 pH는 AOAC법에 의해 pH meter로, 총산도는 phenolphthalein 지시약을 이용하여 0.1N NaOH ml 수로 표시하였다.

## ③ 제빵 특성

빵의 부피는 종자 치환법(AACC법)으로, 보수력은 Chen 등의 방법으로, 수분은 적외선 수분측정기(HR73 Halogen moisture analyzer, swiss)와 수분활성측정기(Novasina, TH200, swiss)를 측정하였다. 색도는 colorimeter(JS555, Japan)를 사용하여 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 나타내었다. 빵의 물성은 rheometer(Sun rheometer compact 100)를 사용하여 점착성, 경도, 응집성, 탄력성 등을 측정하였다. 빵 내부 미세구조는 SEM(JSM 5410, JEOL)을 사용하여 가속전압 10kv에서 1,000배율로 관찰하였고 빵의 노화도는 강 등의 방법으로 실온에서 제빵 1시간 경과 후의 경도에 대한 72시간 경과 후의 경도 변화비로 표시하였다.

## ④ 제품의 관능 검사

관능적 품질평가는 군산대학교 교직원 및 대학원생 7명을 대상으로 Table 4와 같은 특성에 대해 5점 평정법(김광옥 등)으로 실시하였다.

### (라) 쿠키, 건과자류 제조 및 품질 특성

반죽 제조 방법은 가장 보편적으로 사용하는 cream method(Omobuwajo T.O)를 사용하였다. 0.3cm 두께의 sheet를 성형 후 지름 5cm의 원형틀로 cutting 한 다음 180°C oven에서 15분간 baking 하였다. 실온에서 1시간 동안 방냉한 후 쿠키의 부피(종자치환법), 퍼짐성(AACC법), 색도(colorimeter) 및 기계적 물성(rheometer) 등을 측정하였다. 쿠키와 건과자류의 기본 배합비는 Table 5와 같다.

Table 4. Definitions of descriptive terms for sensory attributes of laver bread

Color	Visual impression of bread crumb color (from light to dark)
Sensory texture	
Density	Visual impression of bread crumb porosity (from pore less to porous)
Dryness	Degree of dryness (from low to high) perceived while chewing the sample 7 times
Stickiness	Degree stickiness (from doughy to crumbly) perceived while chewing the sample 7 times
Flavor	The insensity of the taste of typical laver bread perceived while chewing the sample 7 times (from low to high)

Table 5. Basic formula for the cookies and senbei

Material	Cookies(g)	Senbei(g)
Flour	100	100
Butter	20	10
Sugar	20	30
Baking power	3	1.4
Skim milk	5	-
City milk	-	200
Egg or water	20	100

#### (마) 잼, 젤리 제조 및 품질 특성

잼, 젤리 제조는 상법(김완수 등)과 같으며 기본 배합비는 Table 6과 같다. 품질 특성 중 수분활성, 수분, 점도 (Haake, Viscotester, VT6/7L), 당도(refractometer, HSR-500,

ATAGO Co. LTD, Japan)등을 측정하였고, 잼의 점조성은 퍼짐성(spreadability)을 위한 line-spread test (Campbell A M 등)와 관능검사(5점 평점법)를 실시하였다. 잼은 유리병 (150ml)에 젤리는 PVC 용기에 담아 밀봉한 후 실온(20℃내외)에서 30일 저장한 후 측정하였다.

Table 6. Basic formula for the jam and jelly

Materials (g)	Jam	Jelly
Laver paste	100	-
Laver powder	-	10
Water	-	200
Pectin	0.5	-
Sucrose	20	30
Sugar syrup	20	20
Citric acid	0.3	-
Agar	-	2

### (바) 김 죽 제조 및 품질특성

김 죽 제조는 Fig. 8과 같으며 이화학적 품질 특성은 고형분 함량(% , w/w), 색도, 겉보기 점도, 퍼짐성, pH, 관능성을 측정하였다. 최종 제품의 저장성은 pouch용 film(PET/AL/PE/ CPP)에 200g씩 충전, 포장 후 가압살균(110℃, 10분)하고 30일 저장(5℃) 후 제품의 pH, 점도, 수분 분리도(Jang의 방법)측정 및 관능 평가를 하였다.

### (사) 기능성 음료 및 soup

기존의 음료와 soup base에 김 추출 기능성 물질을 첨가하여 가공 적성 및 품질 특성을 조사하였다.

### (아) 통계처리

SAS 통계 Package를 이용하여 평균과 표준편차 그리고 분산분석(ANOVA)으로 <0.05 수준에서 시료간의 유의성(Duncan's multiple range test)을 검토하였다.

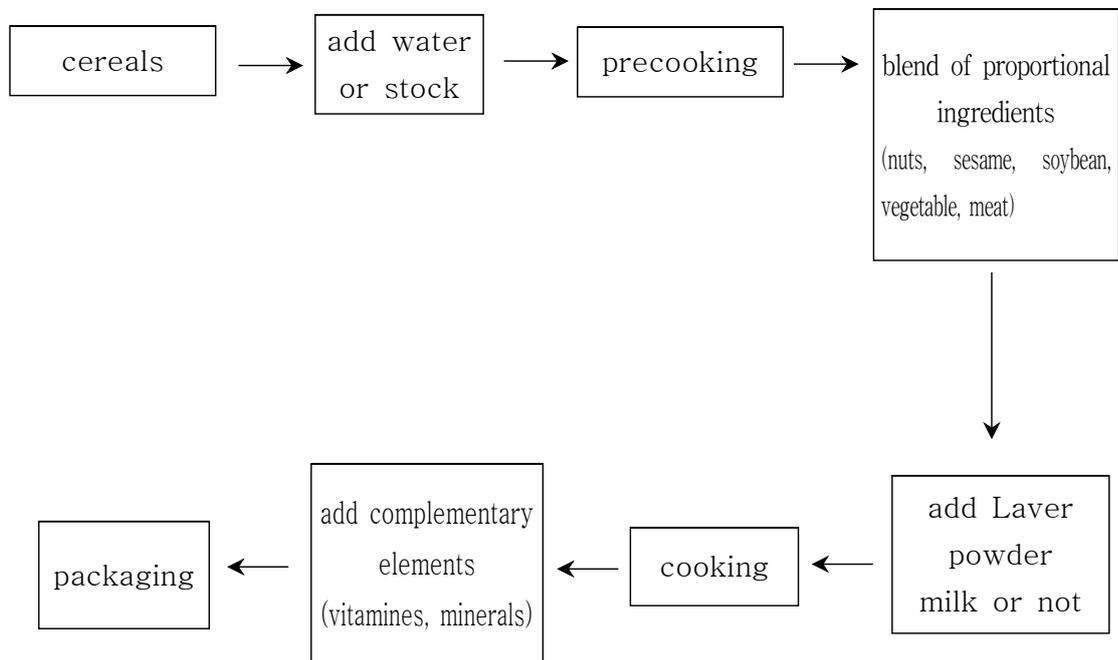


Fig. 8. Flow chart of procedure for preparing gruel

## 2. 결과 및 고찰

### 가. 기능성 물질 함량 조사

2004년 12월부터 2005년 3월에 채취한 김의 일반 성분은 Table 7과 같다. 단백질이 34.2 - 37.5%, 탄수화물이 33.0 - 35.1%, 다음으로 회분의 함량이 26.7 - 30.4%, 지방이 0.3 - 1.3%였다. 회분 함량이 높은 것은 원조를 담수에 수세하지 않고 바로 건조함에 따른 염분의 영향 때문이다. 김은 단백질 함량이 높고 탄수화물 함량이 낮을수록 기호성이 우수하여 원조 가격이 높다. 일반적으로 채취 시기가 늦을수록 탄수화물이 높고 단백질 함량이 낮다고 보고되고 있으나 본 실험의 경우 채취 시기와 양식 방법 차이에 따른 탄수화물 함량과 단백질 함량 변화가 예상과 달리 일정한 경향을 나타내지 않았다.

Table 7. Proximate composition of *Porphyra*

(% on dry basis)

Harvest date	Crude protein	Carbohydrate	Ash	Total lipid
12/16 '04 (부유식)	35.9	35.1	28.6	0.3
01/10 '05 (부유식)	37.5	34.5	26.7	1.3
02/07 '05 (지주식)	37.5	33.0	29.2	0.3
02/17 '05 (부유식)	36.2	34.3	29.1	0.4
02/20 '05 (지주식)	36.4	34.0	30.4	0.4
02/24 '05 (부유식)	35.9	33.9	29.4	0.7
03/20 '05 (지주식)	34.9	34.2	30.1	0.8
03/24 '05 (부유식)	34.2	34.2	30.3	1.3

수확시기 및 양식 종류별 기능성 물질의 함량은 Table 8과 같다. 포피란은 13.8 - 15.4%, 헤미셀룰로오스는 2.4 - 3.9%, 타우린은 0.8 - 1.3%였다. 포피란 함량은 채취 시기가 늦을수록 소량 증가하나 양식방법에 따른 차이는 없다. 또 헤미셀룰로오스와 타우린 함량은 채취 시기와 양식방법에 따른 일정한 경향이 없었다.

### 나. 기능성 물질 수식

#### (1) 효소적 수식

서천 지역에서 부유식으로 양식한 말기산(2004년 4월) 김으로부터 실험 방법 Fig. 1

Table 8. Contents of porphyran, hemicellulose and taurine

(%)

Harvest date	Porphyran	Hemicellulose	Taurine
12/16 '04(부유식)	13.8	3.4	1.1
01/10 '05(부유식)	14.2	3.3	1.2
02/07 '05(지주식)	14.9	3.7	0.9
02/17 '05(부유식)	14.6	2.4	0.8
02/20 '05(지주식)	15.2	3.4	1.2
02/24 '05(부유식)	14.9	3.1	1.1
03/20 '05(지주식)	15.3	2.7	1.3
03/24 '05(부유식)	15.4	3.9	1.0

에 따라 추출한 조포피란(CP)과 열수추출잔사(HWER)의 화학적 조성은 Table 9와 같다. 원조 김의 탄수화물의 함량은 단백질에 비하여 높았는데 이는 말기산 김의 특징이다. CP의 경우는 소량의 회분이외에 탄수화물과 단백질로 구성되어 있으며 단백질의 함량이 8.4%로 비교적 높았다. HWER은 회분과 단백질의 함량이 CP에 비하여 높았다. 따라서 CP와 HWER의 기능성 특성은 단백질 함량 차이에 따라 달라질 것으로 판단되어 제단백 방법을 검토하였다.

Table 9. Chemical composition of *Porphyra*, crude porphyran(CP) and HWER

(%)

	Moisture	Ash	Fat	Protein	Carbohydrate*
<i>Porphyra</i>	11.0	14.1	0.9	25.5	48.5
Crude porphyran(CP)	10.9	3.4	0.1	8.4	77.2
HWER	9.5	8.2	0.4	34.1	47.8

\* carbohydrate = 100-(moisture + ash + protein + lipid)

단백질 제거를 위해 실험방법 Fig. 2에 따라 효소 처리를 한 후 이화학적 특성 변화를 검토하였다(Table 10). 단백질 분해 효소 처리에 따라 CP와 HWER 모두 단백질은 감소하고 탄수화물은 증가하였으며 황산기 함량은 변화가 없었다. 특히 Flavourzyme > Alcalase > Neutralse 순으로 단백질 제거 효과가 높았다. 단백질 제거를 위해서는 CP와 HWER 모두 Alcalase와 Flavourzyme을 연속처리 하는 것이 효과적이었다. CP의 황산기의 함량은 단백질 감소에 따른 변화가 없다. 따라서 황산기는 당에 결합되어 있는 반면 단백질은 대부분 단순 혼입되어 있어 단백질 분해 효소 처리로 CP를 정제를 할 수 있을 것으로 판단된다. 반면에 Viscozyme 처리시 HWER의 탄수화물 함량은 급속히 감소한 반면 단백질의 감소는 미미하였다. 따라서 HWER의 경우도 단백질이 탄수화물에 결합되어 존재하는 것이 아니고 단순히 혼입되어 있는 것으로 판단된다. 그러므로 CP와 HWER의 제단백은 여과와 농축방법, 그리고 효소 처리 등의 방법 설정을 통해 가능할 것으로 판단된다.

효소 처리한 CP와 HWER의 구성당 조성은 Table 11과 같다. CP의 주요 구성당 조성은 galactose, 3,6-anhydro galactose였으며 그 외에 6-O-methyl-galactose, glucose 등이 함유되어 있었다. Alcalase, Neutralse, Flavourzyme 처리에 따라 galactose와 3,6-anhydro galactose의 함량이 증가하는 경향을 나타내어 정제도가 높아짐을 알 수 있었다.

Table 10. Change in yield and chemical composition of porphyrans and HWERs treated with different enzymes

Sample*	Yield(%)	Chemical composition(%)			
		Total sugar	Protein	Sulfate	
Crude porphyran	CP	100.0	73.3	8.4	13.3
	CP-A	83.1	74.1	4.5	12.6
	CP-N	85.1	74.6	6.2	12.4
	CP-AF	76.6	78.1	1.3	13.8
	CP-NF	81.6	77.5	3.7	13.4
HWER	HWER	100.0	17.1	34.1	2.6
	HWER-A	69.0	38.6	28.2	2.5
	HWER-N	70.9	29.9	29.4	2.2
	HWER-AF	55.3	46.7	10.6	2.1
	HWER-NF	58.9	36.5	12.1	2.4
	HWER-AFV	49.9	20.9	9.3	2.6
	HWER-NFV	53.0	14.4	10.7	2.6

\* Refer to Fig. 2

Table 11. Sugar composition of porphyrans and HWERs treated with different enzymes.

Sample*	Composition(%)							
	Rha	3,6-An-Gal	6-me-O-Gal	Xyl	Man	Gal	Glc	
porphyran	CP	0.50	5.24	2.84	0.25	-	26.09	1.46
	CP-A	0.71	6.18	2.69	0.56	-	28.85	-
	CP-N	0.80	6.53	3.26	0.54	0.64	29.80	0.84
	CP-AF	0.78	6.94	2.15	0.38	0.4	32.62	0.34
	CP-NF	0.64	7.03	2.58	0.56	0.44	33.76	0.24
HWER	HWER	0.42	1.33	0.49	2.15	1.61	8.19	1.12
	HWER-A	-	2.09	0.5	2.71	5.07	7.89	0.26
	HWER-N	0.33	1.67	0.45	2.73	4.81	8.11	0.33
	HWER-AF	0.23	1.63	0.42	2.96	4.42	6.53	1.15
	HWER-NF	-	1.27	0.46	3.35	5.12	7.98	-
	HWER-AFV	0.18	1.27	0.37	2.75	4.64	6.54	0.19
	HWER-NFV	0.27	1.31	0.5	2.72	4.79	8.35	0.37

\* Refer to Fig. 2

HWER의 주요 당조성은 galactose와 xylose, mannose이며 소량의 3,6-anhydro galactose, glucose, rhamnose, 6-O-methyl-galactose가 검출되어 HWER에 소량의 포피란이 혼입되어 있음을 알 수 있었다. HWER의 경우는 Alcalase, Neutrase, Flavourzyme 처리에 따라 mannose와 xylose의 함량은 소량 증가한 반면 galactose와 3,6-anhydro galactose는 감소하였다. 따라서 HWER의 주요 구성성분은 galactose, mannose와 xylose로 구성된 hemicellulose로 확인되었다. Viscozyme 처리시는 xylose와 mannose 함량이 감소하였다. 이는 Viscozyme에 일부 함유되어 있는 hemicellulase에 의해 가수분해된 것으로 판단된다.

## (2) 산 수식

산 과 효소 처리가 포피란 및 HWER의 단백질 함량에 미치는 영향을 비교하기 위해 Fig. 3과 같이 처리하였다. 산 처리에 따른 수율의 변화는 거의 없었다. 반면에 산 처리 처리구가 효소 처리구에 비하여 단백질의 함량이 급격히 감소하였고 탄수화물의 함량이 증가하였다. 따라서 포피란의 제단백을 위해서는 산 처리가 효소 처리보다 효과적임을 확인할 수 있었다(Table 12).

Table 12. Yield and proximate composition of laver porphyrans

Sample	Yield	Protein	Carbohydrate	Ash
Laver	100	41.4	37.8	20.8
N-C.P	15.4	22.4	63.5	14.1
N-C.P-A	14.3	12.5	74.1	13.4
N-C.P-A.F	12.2	10.4	75.9	13.7
A-C.P	14.6	3.5	83.9	12.6
A-C.P-A	14.1	3.0	85.1	11.9
A-C.P-A.F	12.2	2.7	83.8	13.5

또한 산 처리 후 Alkalase 처리시 황산기 함량은 감소한 반면에 3,6-anhydro galactose 와 galactose의 함량 변화는 없었다. 산 처리 후 Alkalase와 Flavouzyme를 함께 처리시는 황산기의 함량이 소량 증가하는 반면에 galactose의 함량이 급속히 감소하였고 다른 성분의 변화는 거의 없었다( Table 13 ). HWER의 경우는 산 처리에 따라 오히려 단백질의 함량이 증가하였다( Table 14 ). 따라서 산 처리가 포피란과 HWER의 단백질 함량에 미치는 영향은 산 처리에 의해 단백질이 변성되고 침전이 발생하여 수용액의 획분인 포피란의 경우 단백질이 감소하고 불용성 획분인 HWER의 경우는 오히려 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 HWER의 제단백을 위해서는 단백질 분해 효소 중 Alkalase처리가 효과적이었으나 여전히 43% 수준의 단백질이 있어 보다 효율적인 제단백 방법에 대한 연구가 향후 진행되어야 할 것으로 판단된다.

Table 13. Sugar compositions of porphyran

Sample	Protein	Sulfate	Uronic acid	Sugar composition(%)				
				An-Gal	6-Me-Ga 	Ram	Gal	Glu
N-C.P	22.4	13.5	7.5	12.2	2.9	1.8	59.8	2.3
N-C.P-A	12.5	14.2	8.9	13.0	3.2	2.0	66.1	2.3
N-C.P-AF	10.4	12.6	12.1	11.6	2.3	1.8	46.8	1.3
A-C.P	3.5	16.2	9.7	15.0	2.8	2.0	62.1	3.0
A-C.P-A	3.0	12.7	16.9	15.6	2.9	1.9	63.5	2.1
A-C.P-AF	2.7	14.5	17.5	14.9	2.1	1.8	46.5	4.8

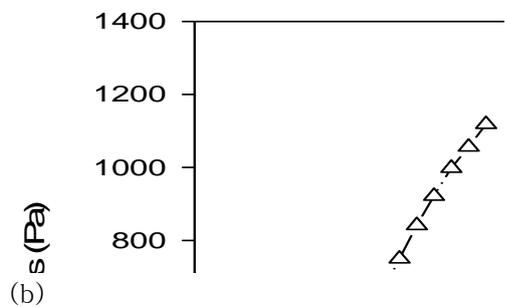
Table 14. Yield and chemical composition of HWERs.

Sample	Yield	Protein	Total sugar	Sulfate	Uronic acid	Sugar composition(%)				
						An-Gal	Xyl	Mam	Gal	Glu
HWERr	45.9	53.8	39.2	2.8	2.9	2.9	-	-	7.0	9.5
HWER-A	24.8	43.0	48.9	2.2	6.3	3.0	3.8	6.6	10.7	-
HWER-AF	23.2	40.8	51.2	2.1	6.4	-	7.0	7.3	10.2	-

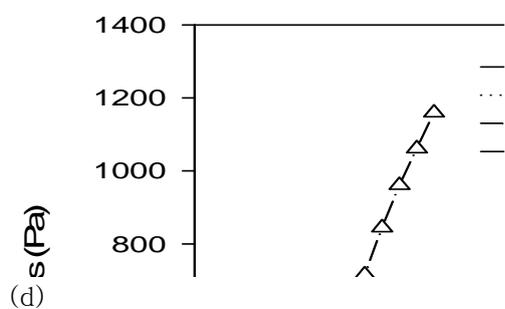
Fig. 9는 Fig. 2에 따라 효소 수식한 포피란 용액(CP, CP-A, CP-N, CP-AF, CP-NF)의 농도(3%, 5%, 7%, 10%) 변화에 따른 물성 변화를 나타낸 것이다. 상온(22°C)에서 조 포피란 용액은 전단 속도 840 1/s에서 각 농도 별로 63.8(3%용액), 294.9(5%용액), 649.0(7%용액)Pa를 나타냈고, 10% 농도에서는 263 1/s에서 측정 한계 범위인 1,200Pa를 초과하였다. 상온에서 포피란 용액은 농도가 증가할수록 전단 응력이 급격히 증가하고, 고농도 일수록 전단 응력의 증가폭이 급격히 증가하는데 이는 고농도의 포피란 용액은 상온에서 약한 겔이 형성되어 전단 응력이 급격히 증가하기 때문이다. Alcalase로 가수분해한 CP-A는 3%, 5%, 7% 용액의 경우 각각 111.7, 419.7, 982.3Pa를 나타내었고, Neutralse로 가수분해한 CP-N은 3%, 5%, 7% 용액의 경우 70.0, 305.4 861.8Pa의 전단 응력을 나타내었다. 포피란을 Alcalase와 Neutralse로 효소가수분해 후 Flavourzyme으로 재 가수분해한 CP-AF 포피란 용액의 전단 응력은 3%, 5% 용액의 경우 156.2, 580.3Pa를, CP-NF 3%, 5%, 7%용액은 각각 111.9, 487.4, 1,076Pa를 나타내었다. 즉, 단백질 분해 효소 처리에 의해 단백질 함량이 감소할수록 전단응력은 급격히 증가되어 포피란의 정제도가 높을수록 점도는 급격히 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 포피란 용액의 물성은 단백질 함량 조절을 통해 조절이 가능할 것으로 판단되었다.

포피란 용액의 유동 특성은 Table 15와 같다. CP의 유동지수는 전시료 모두 1미만으로 의가소성 유체의 특성을 나타냈다. 효소 처리에 따른 포피란 용액의 유동지수는 단백질 가수분해 효소 처리에 따라 감소 경향을 나타낸 반면 점조성 지수 K는 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, CP-AF>CP-NF>CP-A>CP-N 순으로 유동 지수는 감소하고 점조성 지수는 증가되어 포피란 유동 특성은 단백질 함량과 밀접함을 알 수 있었다.

(a)



(c)



(e)

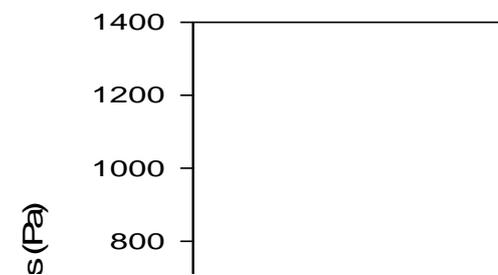
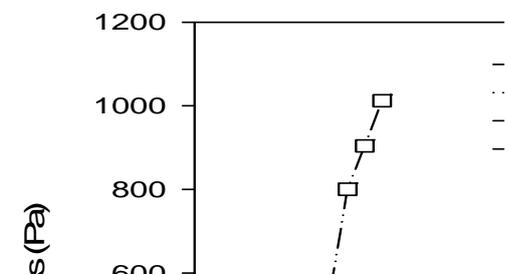
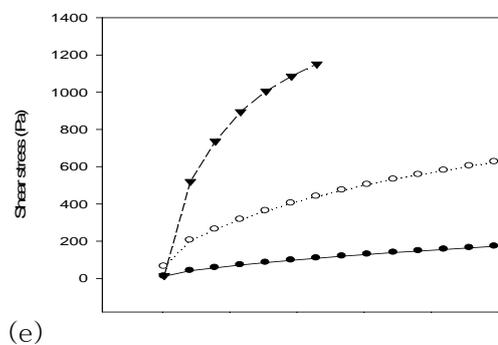


Fig. 9. Shear stress–shear rate curves of porphyran solutions treated with different enzymes. (a) not treated ; (b) Alcalase treated ; (c) Alcalase–Flavourzyme treated ; (d) Neutralse treated ; (f) Neutralse–Flavourzyme treated

Table 15. Power law constant for porphyran solutions with different concentrations at 22°C

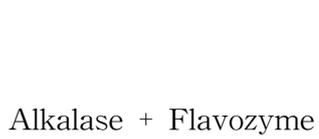
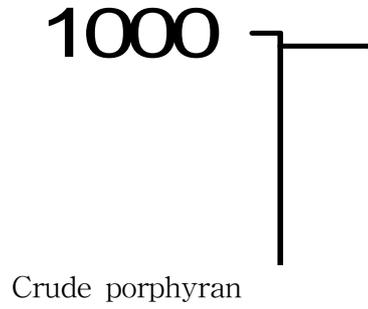
Sample <sup>1)</sup>	Concentration (%,W/V)	K <sup>2)</sup>	n <sup>3)</sup>	r
CP	3	0.3463	0.7744	0.9999
	5	3.2547	0.6685	0.9999
	7	21.0209	0.5177	0.9999
	10	-	-	-
CP-A	3	1.1308	0.6822	0.9999
	5	12.0499	0.5219	0.9999
	7	69.4167	0.3876	0.9994
	10	-	-	-
CP-N	3	0.4239	0.7583	0.9999
	5	5.0417	0.6082	0.9999
	7	26.5468	0.5150	0.9998
	10	-	-	-
CP-AF	3	3.0849	0.5715	0.9999
	5	44.0789	0.4051	0.9999
	7	-	-	-
CP-NF	3	0.8950	0.7163	0.9999
	5	12.5759	0.5412	0.9999
	7	-	-	-

<sup>1)</sup> Rafer to Fig. 2,

<sup>2)</sup> Consistency index,

<sup>3)</sup> Flow behavior index

Fig. 10은 산 처리와 효소 처리에 따른 물성 특성의 변화를 나타낸 것이다. 3%와 5% 용액의 경우 산 처리 시료는 전단 속도 변화에 따라 전단 응력이 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 산 처리 시료가 효소 처리 시료에 비해 점도가 월등히 낮았다. 이는 산 처리의 경우 단백질의 함량이 감소되어 점도가 증가할 것으로 예상하였으나 오히려 감소하였다. 따라서 산 처리 포피란의 점도 저하는 산 처리에 의해 분자량이 감소하기 때문으로 판단되었다.



○ Hot water extraction

○ Acid solution extraction(pH4.0)

Fig. 10. Shear stress–shear rate curves of porphyran solutions treated with acid and enzymes

## 다. 기능성 물질 분획

김으로부터 포피란, 헤미셀룰로오즈, 타우린을 종합적으로 분리하기 위해 실험실 규모로 Fig. 4와 같이 분획한 후 각 획분의 수율 및 화학적 조성을 조사하였다.

각 획분의 수율은 채취시기와 양식 방법에 관계없이 전시료 모두 수용성획분> 포피란 획분> 불용성획분> 헤미셀룰로오즈 획분 순으로 높았다(Table 16). 포피란 획분(Table 17)은 구성 성분이 탄수화물> 향산기> 우로닉산> 단백질 순이었다. 단백질의 경우 Alcalase를 처리하였음에도 전시료 모두 4% 전후로 비교적 함량이 높았다.

Table 16. Yield of fractions<sup>5)</sup>

Harvest date	Yields (%)			
	I <sup>1)</sup>	II <sup>2)</sup>	III <sup>3)</sup>	IV <sup>4)</sup>
12/16 '04	13.8	33.6	3.4	9.0
01/10 '05	14.2	40.5	4.3	14.0
02/07 '05	14.9	51.5	3.7	12.1
02/17 '05	14.6	46.6	2.4	6.7
02/20 '05	15.2	47.8	3.4	9.1
02/24 '05	15.9	48.9	3.1	12.3
03/20 '05	15.3	42.4	2.7	8.9
03/24 '05	14.4	40.5	3.9	10.4

<sup>1)</sup> Porphyrin fraction, <sup>2)</sup> Soluble fraction, <sup>3)</sup> Hemicellulose, <sup>4)</sup> Insoluble fraction, <sup>5)</sup> Refer to Fig. 4.

Table 17. Chemical composition of porphyrin(Fraction I)

Harvest date	Composition(%)			
	Total sugar	protein	sulfate	uronic acid
12/16 '04	76.58	4.78	14.90	12.56
01/10 '05	77.61	4.54	14.18	..8.49
02/07 '05	69.76	4.95	11.12	10.96
02/17 '05	72.81	4.40	11.95	11.57
02/20 '05	66.99	4.14	13.61	..9.84
02/24 '05	68.78	3.61	13.04	11.18.
03/20 '05	77.84	4.71	13.55	16.18
03/24 '05	68.73	4.21	15.12	..9.03

수율이 가장 높은 수용성획분(Table 18)은 주 성분이 단백질이고 그 다음으로 탄수화물, 황산기, 우론산 순이었다. 특히 taurine의 경우 원조 전체 함량 중 약 1/3 - 1/2 정도가 이 획분에 모여 있어 이 획분을 이용하여 taurine을 효과적으로 분리할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 이 수용성 획분은 대부분이 단백질 가수분해된 펩타이드와 아미노산 및 taurine으로 구성되어 있으며 소량의 포피란이 혼입되어 있어 Flavourzyme처리 후 조미료 등의 식품 소재와 taurine 분리 획분으로 사용가능할 것으로 판단된다.

Table 18. Chemical composition of soluble fraction (Fraction II)

Harvest date	Composition(%)				
	total sugar	protein	sulfate	uronic acid	taurine
12/16 '04	7.12	26.44	1.23	0.78	1.06
01/10 '05	8.51	27.64	1.2	0.69	0.89
02/07 '05	7.00	27.15	1.27	0.66	1.34
02/17 '05	7.38	25.29	1.36	0.4	2.84
02/20 '05	9.30	27.84	1.57	1.18	1.16
02/24 '05	9.29	27.17	0.82	1.01	1.30
03/20 '05	8.57	26.39	1.58	0.46	0.60
03/24 '05	9.82	25.63	0.91	1.40	0.86

Table 19는 알칼리 가용성 헤미셀룰로오즈 획분의 조성을 나타낸 것이다. 전시료 모두 탄수화물 > 우론산 > 황산기 순으로 함량이 높았다. 특히 우론산의 함량이 10%이상으로 헤미셀룰로오즈의 주요 구성 성분임을 알 수 있었다. Table 20는 불용성 잔사의 화학적 조성을 나타낸 것이다. 알칼리 가용성 헤미셀룰로오즈와 유사하게 우론산의 함량이 높았고 황산기가 1% 전후의 소량 함유되어 있어 포피란은 소량 혼입되어 있음을 알 수 있었다.

Table 19. Chemical composition of hemicellulose. (Fraction III)

Harvest date	Composition(%)		
	Total sugar	sulfate	uronic acid
12/16 '04	61.41	0.8	12.6
01/10 '05	56.79	0.7	11.5
02/07 '05	69.80	0.8	11.0
02/17 '05	62.59	1.4	11.6
02/20 '05	57.61	0.8	10.9
02/24 '05	57.44	0.7	11.2
03/20 '05	62.84	1.0	12.2
03/24 '05	61.99	0.8	10.0

Table 20. Chemical composition of insoluble frction (Fraction IV)

Harvest date	Composition(%)		
	Total sugar	sulfate	uronic acid
12/16 '04	32.9	1.8	13.3
01/10 '05	38.1	0.7	10.1
02/07 '05	44.2	1.1	17.5
02/17 '05	36.2	1.8	9.7
02/20 '05	30.3	1.7	9.2
02/24 '05	37.2	1.2	13.8
03/20 '05	43.9	2.2	17.8
03/24 '05	41.2	1.1	16.9

Table 21 - 24는 김, 포피란, 헤미셀룰로오즈, 불용성 획분의 당조성을 나타낸 것이다. 김의 당 조성(Table 21)은 galactose, 3,6-anhydro galactose가 주 구성 성분이었고 그외 m annose, glucose, xylose, rhamnose, ribose가 검출되었다. 포피란 획분(Table 22)은 주요 구성성분이 galactose, 3,6-anhydro galactose로 전형적인 포피란 특성을 나타내었다.

헤미셀룰로오즈획분(Table 23)은 galactose, 3,6-anhydro galactose외에 mannose, xylose가 함유되어 있고 Table 14에 나타난 바와 같이 우로닉산이 주요 구성 성분일 것으로 판단된다. 불용성 잔사획분(Table 24)도 헤미셀룰로오즈와 매우 유사한 조성 나타내었으나 상대적으로 헤미셀룰로오즈 획분에 비해 xylose와 mannose의 함량이 높은 차이점이 있었다.

Table 21. Sugar composition of *Porphyra*

Harvest date	Composition(%)							
	Rha	Rib	3,6-An -Gal	6-me- O -Gal	Xyl	Man	Gal	Glc
12/16 '04	0.41	0.28	2.12	0.63	0.91	1.66	11.99	1.02
01/10 '05	0.46	0.37	02.6	0.77	0.7	2.12	13.29	
02/07 '05			2.24	1.42	1.02	0.77	13.73	1.23
02/17 '05	0.30	0.26	1.98	0.61	0.9	1.52	10.74	0.62
02/20 '05	0.32	0.19	1.62	0.76	0.92	1.91	12.97	1.48
02/24 '05	0.28	0.28	1.24	0.55	0.74	1.55	11.37	0.51
03/20 '05	0.37		0.99	0.65	0.70	1.39	10.99	0.91
03/24 '05	0.30	0.23	0.64	0.51	0.61	1.43	9.69	0.74

Table 22. Sugar composition of porphyran(Fraction I )

Harvest date	Composition(%)								
	Rha	Rib	Ara	3,6-An -Gal	6-me- O-Gal	Xyl	Man	Gal	Glc
12/16 '04	1.06	1.42	0.28	8.35	2.21	0.77	0.27	31.77	0.37
01/10 '05	0.11			6.52	1.84	0.93	0.73	32.72	0.76
02/07 '05	2.04	1.41		5.52	2.99	1.41	0.54	31.36	0.96
02/17 '05	1.09	1.12		4.76	2.54	1.25	0.74	35.26	0.75
02/20 '05	0.52	0.18		4.99	1.89	1.97	0.40	24.98	
02/24 '05	0.26	0.19	0.26	5.96	1.77	0.88		24.06	0.38
03/20 '05	0.37	0.12	0.14	5.85	1.59	0.53	0.41	25.83	0.17
03/24 '05	0.94	0.18		6.63	1.07	1.98	0.43	24.16	0.30

Table 23. Sugar composition of hemicellulose(Fraction III)

Harvest date	Composition(%)								
	Rha	Rib	Ara	3,6-A n -Gal	6-me- O-Gal	Xyl	Man	Gal	Glc
12/16 '04	0.42			5.67	0.57	0.71	0.95	8.88	0.42
01/10 '05	0.34			6.56	0.87	0.82	0.98	6.38	0.21
02/07 '05	0.28			4.52	0.18	1.15	0.54	7.01	
02/17 '05	0.24			5.38	0.63	1.05	0.70	6.56	
02/20 '05	0.04	0.05		5.45	0.86	0.43	0.64	4.79	0.09
02/24 '05	0.09		0.07	4.61	0.28	0.38	0.19	7.38	0.09
03/20 '05	0.23	0.05	0.02	4.48	0.46	0.48	0.98	6.89	0.60
03/24 '05	0.23			4.72	0.45	0.47	0.72	7.50	0.03

Table 24. Sugar composition of insoluble fraction (Fraction IV)

Harvest date	Composition(%)								
	Rha	Rib	Ara	3,6-A n -Gal	6-me- O-Gal	Xyl	Man	Gal	Glc
12/16 '04		0.63	1.00	11.11	0.49	6.06	5.44	8.61	2.42
01/10 '05	0.3		0.5	10.38	0.49	5.10	6.97	8.75	0.7
02/07 '05	0.6			15.49	1.07	5.29	6.98	12.37	
02/17 '05	0.33		0.4	12.52	0.71	5.35	6.83	12.39	
02/20 '05	0.55			16.99	1.08	6.26	7.70	13.99	
02/24 '05	0.24			12.90	0.55	5.53	3.29	7.17	
03/20 '05	0.35		0.34	14.00	0.09	5.18	6.28	12.23	
03/24 '05	0.18		0.39	15.70	0.87	4.98	6.89	10.47	

## 라. 기능성 물질 대량 생산 조건 설정

타우린과 포피란의 생산을 위해 Fig. 5와 같이 추출, 분획한 후 화학적 조성을 측정하였다(Table 25). 이 때 사용한 filter는 Table 26과 같다. 포피란의 경우 산성 추출이 중성 추출에 비하여 수율, 총당 및 황산기 함량이 높고, 단백질과 회분의 함량이 낮아 더욱 정제되었음을 알 수 있다.

### (1) 포피란 대량 생산 조건 설정

#### (가) TMP 및 온도 변화에 따른 flux 변화

김으로부터 porphyran 생산을 위해서는 추출액 중에서 porphyran 회수를 위한 농축 방법이 요구된다. 본 실험에서는 UF농축 방법을 검토하였다. Fig. 11은 TMP 변화에 따른 flux의 변화를 나타내었다. TMP가 0에서 1.5bar까지 증가시 flux도 급격히 증가하였으나 그 후에는 증가 정도가 완만하였다. 따라서 TMP는 1.5bar로 설정하였다.

여과액의 온도 변화에 따른 flux의 변화는 Fig. 12와 같다. 온도가 25℃에서 45℃로 증가함에 따라 flux도 증가하였다. Flux의 변화는 시료의 점도와 밀접한 관계가 있어 점도가 낮을 수록 flux가 증가한다. 본 시료인 porphyran 용액의 점도도 온도와 밀접한 관계가 있어 온도가 증가 할수록 점도가 감소한다. 따라서 시료인 포피란 용액도 온도 증가에 따라 점도가 감소하고 flux가 증가함을 확인할 수 있었다.

#### (나) 온도 및 농축 시간에 따른 fouling index의 변화

UF 막의 fouling은 막의 표면이나 내부 pore에 이물질이 부착되어 막의 고유 성능이 저하되는 현상이다. Fouling은 농도 분극 현상으로 인해 막 표면에 이물질의 농도가 높아져 투과액의 흐름을 방해하거나 막의 내부 pore에 이물질이 부착되어 발생한다.

농도 분극에 의한 flux 발생에 영향을 주는 인자로는 농축시간, 압력, 유속, 시료의 농도 등이 있다. 포피란 용액의 flux도 온도에 따라 변하므로 온도와 농축 시간의 변화에 따른 fouling의 변화 정도를 검토하기 위해 fouling index를 구하였다. Fig. 13은 온도와 농축시간 변화에 따른 fouling index의 변화를 나타낸 그림이다. 온도가 25℃일때 가장 fouling index의 값이 높았으며, 그다음으로 45℃였고, 35℃에서 fouling index의 값이 가장 낮았다. 이는 일반적인 예상과는 다른 현상으로 fouling이 시료의 점도 뿐 아니라 다른 요인에 의해 영향을 받음을 알 수 있다. 특히 35℃의 경우는 100분 까지 fouling index의 값 변화가 거의 없고 오히려 45℃ 보다 fouling 생성이 억제 됨을 알 수 있다.

따라서 위의 결과를 종합하여 볼 때 UF 농축의 조건으로는 시료 용액을 35℃로 유지하면서 TMP를 1.5bar로 설정하였다. .

Table. 25. Changes in yield and chemical composition of CPs, ESs, UFPs and HWER. (%)

Samples	Extraction times	Yield	Total sugar	Sulfate	Crude protein	Ash
pH 4.0						
CP	1st	16.1	75.8	14.8	5.9	10.7
	2nd	1.9	73.6	14.1	6.5	10.1
UFP	1st	15.0	7.63	1.4	32.6	45.1
	2nd	1.9	6.71	1.7	24.3	44.5
ES	1st	4.3	10.6	2.2	33.3	42.2
	2nd	4.1	1.3	0.2	3.9	54.8
HWER		53.0	23.3	4.4	55.0	4.8
Water						
CP	1st	15.6	63.9	14.1	13.9	11.9
	2nd	3.4	69.9	14.0	10.9	10.9
UFP	1st	11.0	6.0	2.1	26.7	44.3
	2nd	2.1	8.5	2.5	30.8	36.3
ES	1st	3.6	13.8	4.3	38.8	32.9
	2nd	4.6	3.2	0.6	9.7	51.8
HWER		46.0	29.7	5.2	51.2	4.9

Refer to Fig. 5.

Table 26. Specifications of the membrane module used in microfiltration(MF), ultrafiltration(UF) and reverse osmosis(RO) system.

Membrane	MF	UF(Lab)	UF(Pilot)	RO(Pilot)
Type	Depth filter	Hallow fiber	Hallow fiber	Spiral
Molecular weight cut-off	17 ~ 0.1 $\mu$ m	10,000 dalton	10,000 dalton	15,000 dalton
Material	Cellulose	Polysulfone	Polysulfone	Polyamide
Module size	220mm $\Phi$	42 $\Phi$ mm $\times$ 347 mm	60 $\Phi$ mm $\times$ 552 mm	46 $\Phi$ mm $\times$ 305 mm
Effective area	0.03m <sup>2</sup>	0.1m <sup>2</sup>	0.6m <sup>2</sup>	0.4m <sup>2</sup>
Temperature	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	4~50 $^{\circ}$ C
Pressure	3.0 Bar	3.0 Bar	3.0 Bar	41 Bar
pH range	1 ~ 14	1 ~ 14	1 ~ 14	4 ~ 10



Fig. 11. Effects of TMP on permeate flux of porphyran solution

Fig. 12. Changes in permeate flux of porphyran solution at 1.5bar  
of TMP and different temperature

Fig.13. Change in fouling index at different temperature at 1.5bar of TMP

## (2) 타우린 대량 생산 조건 설정

타우린 함량 측정을 위해 Fig. 6과 같이 분리한 각획분의 타우린 함량은 Table 27과 같다. 김에 함유되어 있는 타우린의 50.8%와 17.2%가 각각 UF permeate와 ethanol 처리 상등액에 함유되어있음을 확인하였다.

Table 27. The contents of taurine in High molecular fraction(Ⅱ), Low molecular fraction(Ⅲ) and ethanol supernatant(Ⅳ) from *Porphyra*.

( g )

	<i>Porphyra</i>	(Ⅱ)	(Ⅲ)	(Ⅳ)
Taurine	4.76	1.23	2.42	0.82
	(100) <sup>1</sup>	(25.8)	(50.8)	(17.2)

<sup>1</sup>; % of taurine in *porphyra*., Refer to Fig. 6.

포피란 생산 부산물인 UF permeate를 이용하여 taurine을 분리하기 위한 R.O.와 이온 교환크로마토 그래피 조건을 검토하였다.

### **(가) TMP와 fouling index 변화**

UF permeate를 이용하여 taurine을 분리하기 위해 우선 R.O. 농축 조건을 검토하였다.

Fig. 14는 TMP 변화에 따른 flux의 변화를 나타낸 그림이다. TMP가 5.0에서 10.0 bar까지 증가시 flux도 급격히 증가하였으나 그 후 12.5 bar 까지 완만히 증가한 후 다시 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 15는 TMP 변화에 따른 taurine의 저지율을 나타낸 그림이다. TMP 8.0 bar까지는 taurine이 거의 100% 저지가 되어 손실이 없었으나 압력이 증가 할수록 taurine이 투과되어 10.0bar이상에서는 압력이 증가할수록 taurine의 저지율이 낮아졌다. 따라서 앞의 flux와 taurine의 저지율을 고려하여 TMP 조건을 10.0bar로 설정하였다.

또한 운전 시간에 따른 fouling index는 40분까지는 값 변화가 거의 없었으나 60분 이후에는 시간이 증가됨에 따라 직선적으로 fouling index도 증가하였다(Fig. 16).

Fig. 14. Effects of TMP on permeate flux during R.O. filtration

Fig. 15. Inhibition rate of taurine during R.O. filtration at different TMP

Fig. 16. Changes in fouling index during R.O. filtration at 10.0bar of TMP

### (나) 이온 교환 수지 처리조건

R.O 농축액으로부터 taurine을 분리하기 위해 SK 1B(강 산성이온교환수지, Na<sup>+</sup> type) column을 이용하여 분리조건을 검토하였다. R.O. 농축액을 칼럼에 흘린 후 각 tube의 conductivity, pH 및 taurine 함량을 측정한 결과 conductivity가 급격히 증가 후 감소하기 시작하au pH가 급격히 증가하는 B획분에서 전체 taurine의 80%를 회수할 수 있음을 알 수 있었다( Fig. 17).

앞의 실험결과를 종합하여 포피란과 타우린을 동시에 생산할 수 있는 조건을 Fig. 18과 같이 설정하였다.

Fig. 17. Ion exchange chromatogram for isolation of taurine

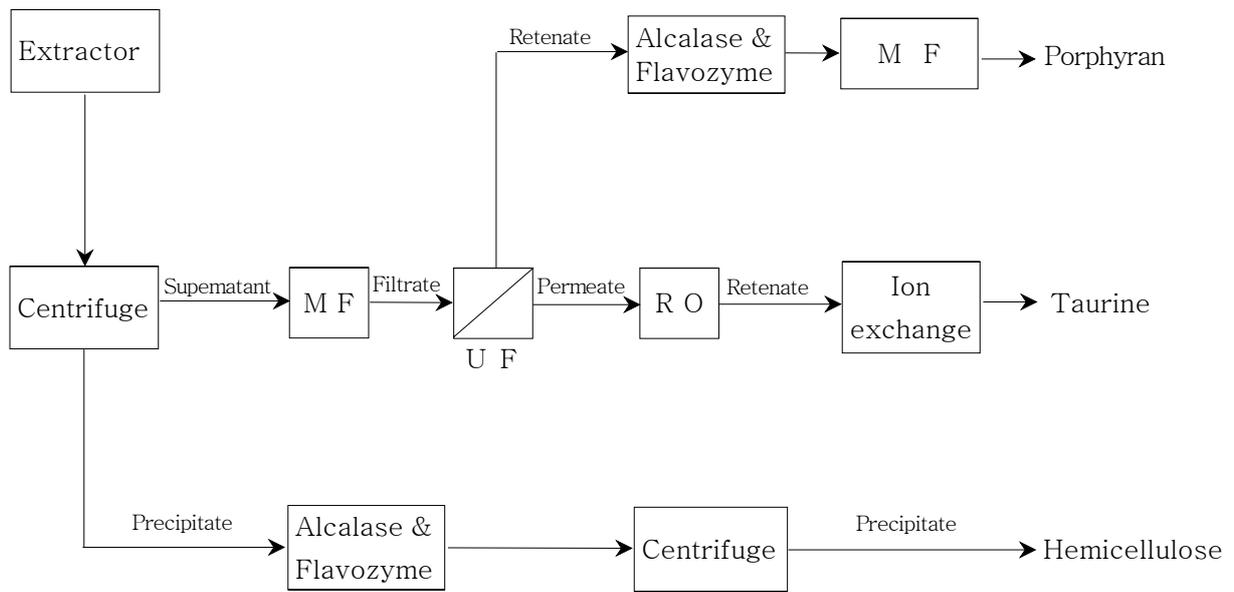


Fig. 18. Flow diagram for the production of porphyrin, taurine and hemicellulose

## 마. 김제조 공정중 기호성 및 기능성 소재 첨가 공정개발

기호성 및 기능성 소재를 첨가하여 김 제품의 품질을 향상시키기 위해 접착성(부착성) 있는 식품 소재 및 식품 첨가물을 단독 혹은 복합으로 사용하여 첨가 조건을 검토하였다.

### (1) 기호성 소재 첨가 조건 설정

김은 건조 중 변성된 단백질로, 수화 상태가 일정하지 않아 기호성 첨가 소재 첨가 후 건조시 수분증발이 균일하게 일어나지 않아 조직의 수축이 일어난다. 따라서 보습제, 유화제를 접착성 물질과 동시에 활용하여 수축에 의한 영향을 최소화하고자 하였다.

Table 28과 29는 수용성 콜로이드, 변성저분, 기타 식품 소재를 김에 도포한 후 참깨를 부착시킨 후 건조하여 건조 상태를 관능적으로 평가한 것이다.

Table 28. Treatments for preparing dried laver products

Treatment No.	External characteristics*		
	adhesiveness	bodiness	shrinkage
Hydrocolloids			
1. HPMC 0.5g	+++	+++	+++
2. CMC 0.5g	+++	+++	+++
3. Xanthan gum 0.5g	+++	+	+
4. Alginate 0.5g	+++	+++	+++
Modified starch			
5. PK <sup>++</sup> 1 2g (malto dextrin) 2g	+++	+	++
6. Super gel 2g (cross-linkage starch)	+++	+	+
7. Suntender 2g (oxidized starch)	+++	+	+
8. Fine soft 102 2g (ester starch)	+++	+	++
9. Dried laver powder (200mesh) 1g	++	+	+
10. shrimp ext. 1g	+	+	+
11. shrimp powder 1g	+	+	+
12. onion powder 1g	+	+	+
13. Anchovy powder 1g	+	+	+
14. squid powder 1g	++	+	+
15. chitosan powder 1g	+++	+	+
16. Acid sugar powder 1g	+++	+++	+++
17. Egg white powder 1g	+++	++	++
18. SPI(soy protein isolate) 1g	+++	++	+
19. gelatin 1g	+++	++	++
20. HMP(high methoxy pectin)	+++	++	++

Table 29. Experimental design using fine laver powder

Treatment NO.	External characteristics		
	adhesiveness	bodiness	shrinkage
21. Fine laver powder 2g	+++	+	+
22. Fine laver powder 2g SPI 1g	+++	+	+
23. Fine laver powder 2g Egg white powder 2g	+++	++	++
24. Fine laver powder 2g ES-95 0.5g	+++	+++	+++
25. Fine laver powder 2g sorbitol 2g	+++	++	++
26. Fine laver powder 2g sorbitol 2g ES-95 0.5g	+++	+++	+++
27. Fine laver powder 2g HPMC 0.5g	+++	++	++
28. Fine laver powder 2g gelatin 2g	+++	++	++
29. Fine laver powder 2g gelatin 2g sorbitol 0.5g	+++	+++	+++
30. Fine laver powder 2g Pectin 1g, sorbitol 2g ES-95 0.5g	+++	+++	+++

\* +++; good, ++; fair, +;bad





9

10

11

12

13

14

15

16



17

18

19

20



21

22

23

24



25

26

27

28



29

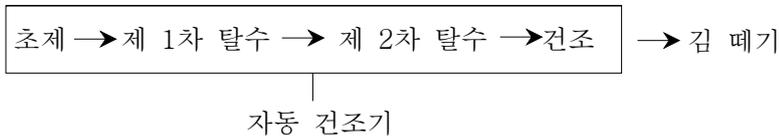
30

젓은 김에 접착성을 부여 할 수 있는 식품소재로는 미세 김분말, 난백분, 산슈가파우더(슈가파우레몬주스 동량 혼합물), 대두분 및 미세 다시마 분말이 양호하였으며, 식품첨가물은 천연전분 및 변성전분, 친수성 콜로이드류, 젤라틴, pectin이 가능하였다. 특히 접착성과 물체감(균형된 외관 상태)을 고려할 때 변성 전분류보다 gum류가 우수하였고, 김의 건조 후 접착성과 물체감이 비교적 좋은 식품 및 식품첨가물은 산슈가 파우더>난백분>젤라틴>알긴산, CMC, HPMC 순이었다.

## (2) 기호성 소재 첨가 공정 설정

마른 김에 기호성 소재인 깨, 멸치, 새우를 마른 김 제조 공정 중 연속적으로 첨가하기 위한 방법을 검토하였다. 상업적 마른 김 제조 공정은 아래와 같다. 즉, 원조 김을 세척, 절단, 탈수, 배합을 한 후 초제부터 제 1, 2차 탈수, 건조까지는 자동 건조기를 이용하여 실시한다. 기호성 소재를 마른 김에 첨가하기 위해서는 자동 건조기를 이용하는 것이 가장 효율적이므로, 자동 건조기를 이용하여 기호성 소재 첨가 공정을 검토하였다.

원조 → 염수 세척 → 이물질 제거 → 절단, 탈수 → 민물 수세 → 탈수 → 배합 →



### < 마른 김 제조 공정 >

자동 건조기를 이용하기 위한 예비 실험으로 초제한 김에 기능성 소재를 접착시키기 위한 접착 소재를 검토한 결과 아래와 같이 알긴산, 한천과 젤라틴이 가장 적합하였다.

접착제 종류	농 도(%)	접착력
포 피 란	2, 3, 4, 5	변 색
솔 비 톨	2, 3, 4, 5	약 합
알 긴 산	2, 3, 4, 5	우 수
젤 라 틴	5, 6, 7	우 수
한 천	0, 5, 1, 2	우 수
C M C	2, 3, 4, 5	약 합
산슈가 파우더	2	약 합

위의 첨가물 조건을 이용하여 상업적 자동 건조기를 이용하여 현장 실험을 한 결과 1차 접착액은 0.5% 한천 용액 10ml, 2차 접착액은 0.7% 젤라틴 용액 10ml 가 가장 적합하였다. 건조 시간은 기존의 마른김 건조시간 1.5배 더 소요되었다. 이는 접착제의 첨가에 따른 수분 건조가 늦어지기 때문이다( Fig. 19 ).

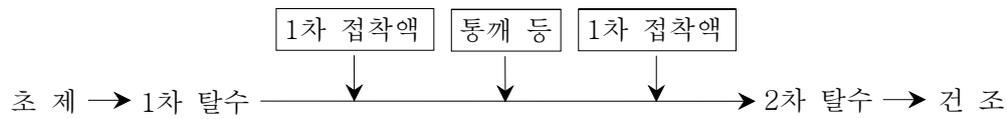


Fig. 19. Process of dried laver with seasonings (anchovy, shrimp and sesame)

### (3) EPA 및 DHA 첨가 조미김 제조

조미 김에 기능성 소재인 EPA와 DHA를 첨가하여 조미김을 조제하기 위한 조건을 검토하였다. 실험에 사용한 EPA와 DHA는 정제 참치유( DHA 22-27%, EPA 5-6%)를 사용하였고, 조미김 공정은 기존의 상업적 조미 공정을 사용하였다.

참치유에는 약간의 비린내가 감지되어 이를 마스킹할 수 있는 참치유 혼합 비율을 아래와 같이 검토한 결과 2.5% 이상 첨가 시는 약간의 비린내가 감지되어 최적 첨가량을 2.5-1.0%로 설정하였다.

시 료	배합비(%)				향 미
	채종유	참기름	참치유 I	참치유 II	
대조구	70.0	30.0	-	-	5.0
A	63.0	27.0	5.0	5.0	2.0
B	66.5	28.5	2.5	2.5	4.0
C	68.5	29.4	1.0	1.0	4.5

• 참치유 I : DHA 27%, EPA 5%

• 참치유 II : DHA 22%, EPA 6%

위의 결과를 바탕으로 DHA와 EPA 첨가 조미김의 저장성을 검토하기 위해 37℃에 저장하여 두고 실험한 결과 Fig. 20과 같이 3개월간 저장 가능함을 알 수 있었다.



Fig. 20. Changes of AV, POV and sensory score during storage of seasoned laver with EPA and DHA

## 바. 김 가공 제품 개발

### (1) 김 빵 제조 및 특성

#### (가) 밀가루, 김 분말 및 김 페이스트 특성

김 제빵에 사용한 주원료인 밀가루, 김분말 및 김 페이스트의 특성은 Table 30과 같다.

Table 30. Physicochemical characteristics for wheat flour, laver powder and laver paste

Parameter	Hard wheat flour	Laver powder <sup>1)</sup>	Laver paste <sup>2)</sup>
Protein, %	12.6	38.1	6.5
Moisture, %	13.5	4.4	86.8
Ash, %	0.47	15.1	2.6
TDF, %	0.22	30.25	26.02
Amino nitrogen, %	- <sup>3)</sup>	0.1	0.8
pH	-	-	5.72
Color grade, L	79.5	40.90	37.78
Viscosity, pa	-	-	388.5
Farinograph analysis			
Water absorption, %	56.2		
Arrival time, min	2.5		
Dough development time, min	4.0		
Stability time, min	14.5		
Elasticity, BU	120.0		

<sup>1)</sup> baked in oven

<sup>2)</sup> treated with flavozyyme

<sup>3)</sup> not determined

생김, 구운 김 분말은 밀가루에 비해 단백질과 회분함량이 높아 김을 밀가루와 대체할 경우 제빵성이 떨어질 것으로 예상되며 본 실험 결과( Fig.21 )에서도 김 대체율이 높을수록 제빵성이 떨어짐이 확인되었다. 제빵성은 밀가루의 구성성분 중 단백질, 회분, pentosan 함량에 따라 영향을 받는데(Cauvain S.P.), 특히 회분이 많을 경우 상대적으로 단백질 함량

이 적어 빵의 부피가 줄어들고, crumb 색이 좋지 않으며 sourdough 제법에서는 빵의 신선한 향미가 감소된다(Katina, K 등). 특히 생김 분말을 밀가루와 대체할 경우는 구운 김 분말보다 부피, 향미, 색상 등의 품질이 더욱 저하되었다. 구운 김은 식이섬유 함량이 높은 호박분, 신선초 가루나 곡류 등과 같이 보수력(0.95)이 크기 때문에 구운 김 무게의 6배량의 물을 첨가 후 단백질 분해 효소 처리를 하여 명도(37.78)가 낮고 윤기 있는 김 페이스트상으로 제조 후 제빵 실험을 하였다. 김 페이스트는 효소처리 시간에 따라 pH와 점성은 감소하고 아미노태 질소는 증가하였는데 효소 처리에 따른 제빵성 실험 결과 10~12시간이 적정 범위였다(Table 31).

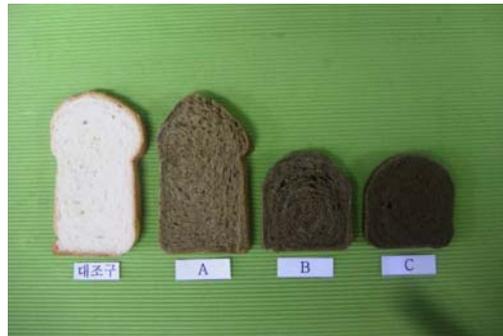


Fig 21. Internal crumb of breads with wheat-raw laver powder blends  
 A: wheat flour control , B: 4% blend +SSL 0.5%,  
 C: 8% blend, D: 12% blend

Table 31. Influence of enzyme treatment time on baking performance of dough containing Laver paste<sup>1)</sup>

Enzyme treatment (hrs)	Specific vol.(cc/g)	Hardness (g)	Edibility <sup>2)</sup>	Grain score <sup>3)</sup>
0	2.95 <sup>c</sup>	30.21 <sup>b</sup>	3.30 <sup>d</sup>	3.51 <sup>c</sup>
3	3.11 <sup>c</sup>	32.86 <sup>a</sup>	3.58 <sup>c</sup>	3.62 <sup>c</sup>
6	3.57 <sup>b</sup>	32.03 <sup>ab</sup>	3.94 <sup>b</sup>	3.80 <sup>b</sup>
9	3.95 <sup>a</sup>	28.71 <sup>c</sup>	4.40 <sup>a</sup>	3.97 <sup>ab</sup>
12	4.01 <sup>a</sup>	27.05 <sup>c</sup>	4.38 <sup>a</sup>	4.06 <sup>a</sup>

Different letters in the same column are significantly different (p < 0.05)

<sup>1)</sup> Containing 8% baked laver powder

<sup>2)</sup> Sensory analysis (scored from 1 = very poor, to 5 =very good)

<sup>3)</sup> The higher scores the higher acceptability of crumb grain

### (나) 김의 전처리, 제조 공정 및 배합비에 따른 제빵성

밀가루 이외의 고 식이섬유 등 기능성 성분을 함유한 빵류는 건강식을 추구하는 소비자들의 관심 증가로 인하여 제빵 업계에서도 기능성 제품 생산을 증가시키고 있는 추세이다(Kyung, J.H. 등). 그러나 고 식이섬유는 제빵의 품질을 저하시키는 성분이므로 이를 보완하기 위해 시료의 전처리나 제조공정, 원료 배합비를 조정함으로써 제빵 과정의 최적 조건에 접근하는 시도가 필요하다. Table 32와 같이 straight, short time dough법 모두 중간발효시간(intermediate fermentation time)에 비해 최종발효시간(final or proofing time)이 긴 경우 빵 품질이 우수 하였으나 전체적인 발효시간은 전통적인 straight법의 발효시간(2~3시간)보다 단축되었다. 이는 고 식이섬유 빵의 일반적인 경향인데(sosulski, F.W. 등), 김이 첨가된 반죽의 starch-gluten 망 구조가 밀 반죽보다 약하기 때문에 과 발효시 gluten 망 구조가 유지되기 어렵고 (Gan, Z. 등) 결국 baking시 oven spring이 감소된 것으로 생각된다. SEM으로 측정된 반죽의 미세구조에서도(Fig. 22) 밀가루대신 김 시료(8%, w/w)가 첨가된 경우 gluten이 전분입자를 포집하지 못하여 전분입자와 gluten matrix의 형성이 잘 발달되지 않았고 기공이 균일하지 않음을 알 수 있다. 따라서 김 첨가 제빵 시는 발효시간의 조정이 필요함을 알 수 있었다.

Table 32. Effect of fermentation time on bread produced from dough containing laver paste\*

Intermediate fermentation time(min)	Proofing time (min)	Volume (ml/100g dough)	Baking performance
Straight dough			
20	40	428	very good
30	30	415	still good
40	20	390	not good
Short time dough			
10	40	405	good
20	30	380	still good
30	20	375	not good

\* Containing 8% baked Laver powder

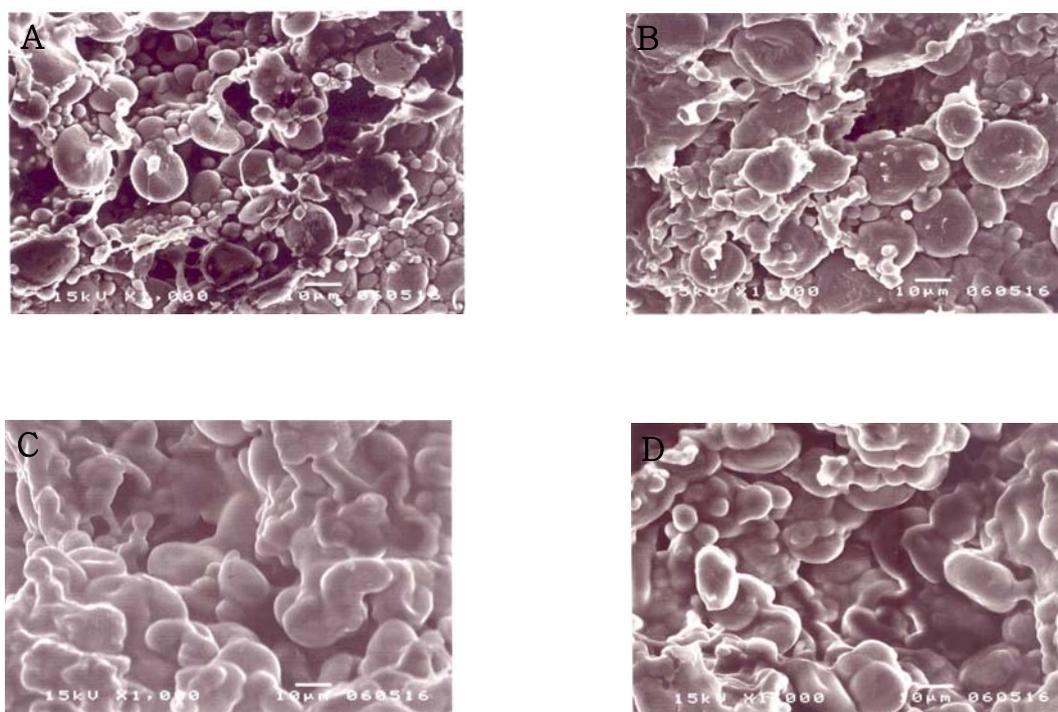


Fig. 22. Scanning electron micrographs of doughs

A: wheat flour, B: wheat flour - 8% raw laver powder, C: wheat flour 8% baked laver powder, D: wheat flour-laver paste containing 8% baked laver powder

또한 제빵성을 개선하기 위해서 시료 중의 식이섬유의 전처리 즉, 시료의 분쇄방법에 의한 입자크기 조정이나 화학적 수식, 효소처리 등을 시도하고 있다. 본 연구에서는 1차적으로 단백질 함량 및 분자량 수식을 하기 위해 단백질 분해 효소 처리를 한 결과 구운김 분말을 단백질 분해 효소처리 시 제빵성이 뚜렷히 개선되었다(Fig. 23). 이는 김 단백질의 구성 양상이 변화되어 빵 효모의 활성화에 긍정적인 영향을 준 것으로 여겨진다. 이와 같은 현상은 반죽의 발효양상에서도 나타났는데 구운 김 분말 대체율을 12%(w/w)까지 증가한 경우에도 효소처리 김 페이스트를 첨가한 경우 가스 발생율, 보유율이 향상되었다(Table 33).

#### (다) 물성개량제의 제빵성에 대한 영향

반죽의 제빵성 개선을 위해 김 페이스트(8% 구운 김 함유)와 물성 개량제인 산화환원제, 친수성검류, 유화제 등을 복합적으로 활용하고자 ascorbic acid, glucose oxidase, CMC, HPMC, xanthan gum, *K*-carrageenan, alginate, SSL를 이용, 제빵성 실험을 수행하였다. Ascorbic acid,  $KBO_3$ (PB), glucose oxidase(GO)는 반죽내의 산화적 기능(disulfide 결합, 교차결합 형성)이 비슷한데, 최근에는 화학 첨가제 보다 효소 첨가를 권장하고 있다(Vemulapalli, V. 등). GO의 적정 첨가 수준을 검토한 바 과량의 GO 첨가는 오히려 제빵성에 유용하지 못하였고 0.001~0.003%(w/w, flour basis)가 효과적이었다(Table 34).

또한 친수성검류를 김페이스트에 활용하는 경우 HPMC가 가장 바람직한 제빵성을 나타내었고(Table 35), 다음 CMC > xanthan gum > alginate > *K*-carrageenan 순이었으며 저장 중 hardness는 HPMC, alginate 첨가(0.2%)시 가장 작은 값을 나타내었다(Fig. 24). 이와 같은 경향은 유화제 SSL을 복합적으로 gum류와 첨가(0.5%)할 경우에도 동일하였다. 또한 GO와 HPMC를 활용할 경우 제빵성에 대한 상승효과를 보여 주었다(Fig. 25).

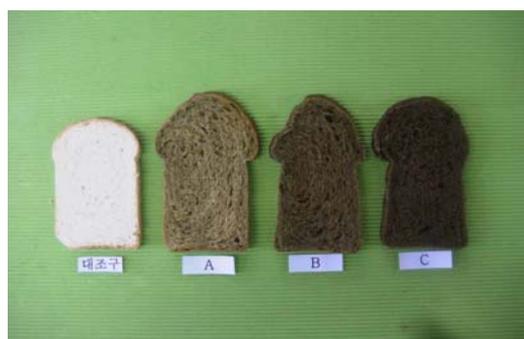


Fig. 23. Crumb characteristics of breads prepared from dough with laver paste  
 A: containing 4% baked laver powder, B: containing 8% baked laver powder  
 C: containing 12% baked laver powder

Table 33. Rheofermentometer parameters of doughs using laver paste during fermentation <sup>1)</sup>

Doughs	V1 (ml)	V2 (ml)	R (%)	Hm (mm)	T1 (min)	X (mm /min)	Tx
wheat flour 100%	5716	5609	98.1	46.2	78	0.59	64
wheat flour 96%- baked Laver powder 4%	5133	5049	98.4	25.0	158	0.16	76
wheat flour 92%- baked Laver powder 8%	4446	4365	98.2	18.6	157	0.12	78
wheat flour 96%- Laver paste A <sup>2)</sup>	7236	7016	97.0	51.3	90	0.57	49
wheat flour 92%- Laver paste B <sup>3)</sup>	6629	6490	97.9	42.1	93	0.45	49
wheat flour 88%- Laver paste C <sup>4)</sup>	6519	6413	98.4	30.4	88	0.35	57

<sup>1)</sup> fermented for 3hrs, <sup>2)</sup> containing 4% baked Laver powder, <sup>3)</sup> containing 8% baked Laver powder, <sup>4)</sup> containing 12% baked Laver powder, V1: total CO<sub>2</sub> volume, V2: retention volume, R: retention coeff., T1: the time to reach the maximum curve height, Tx: the time when the porosity of the dough develops, Hm: height of maximum dough development, X: the maximum gas flow

Table 34. Optimization of the level of glucose oxidase for laver bread quality<sup>1)</sup>

GO dosage (% fb)	Specific vol. (cm <sup>3</sup> /g)	Height/ <sup>2)</sup> width ratio	Crumb Grain <sup>3)</sup>
0.000	3.54 <sup>b</sup>	0.78 <sup>b</sup>	underoxidized
0.001	3.90 <sup>c</sup>	0.85 <sup>c</sup>	optimum oxidation
0.003	4.11 <sup>c</sup>	0.96 <sup>d</sup>	optimum oxidation
0.005	3.37 <sup>a</sup>	0.73 <sup>a</sup>	over oxidized
0.01	3.40 <sup>a</sup>	0.75 <sup>ab</sup>	over oxidized

<sup>1)</sup> using laver paste containing 8% baked laver powder

<sup>2)</sup> height/weight ratio of the central slice

<sup>3)</sup> the crumb grain of optimally oxidized bread has a large number of elongated cells. In bread that is underoxidized, crumb grain has many small round cells.

An over oxidized crumb grain of bread has large round cells with thick cell walls.

Fig. 24. Increase of crumb hardness produced after 72h of storage at room temperature.

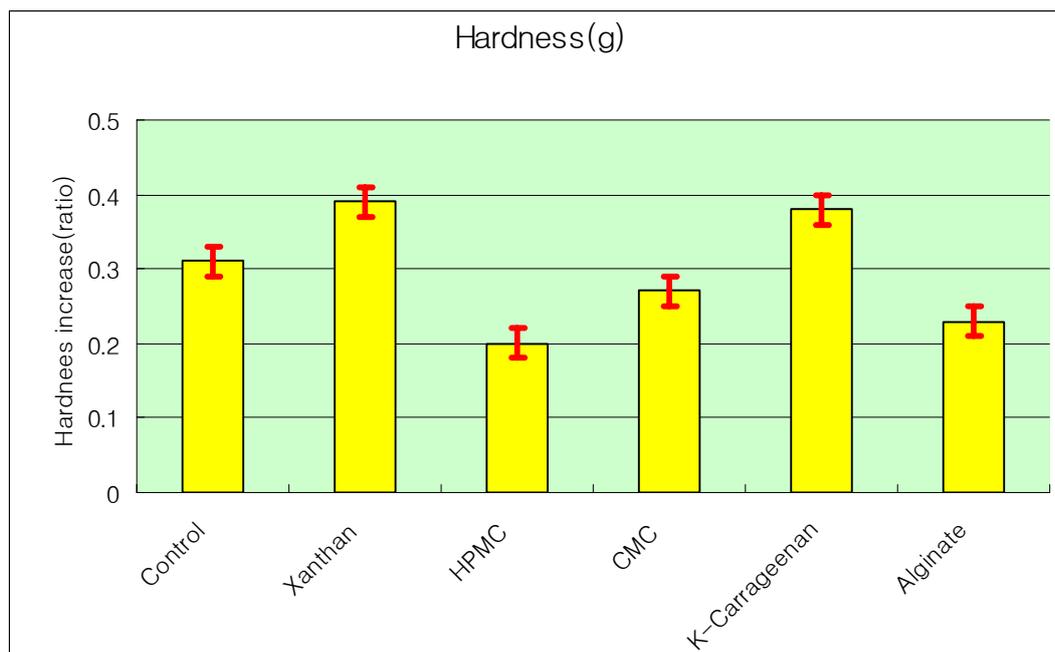


Table 35. The effect of hydrocolloids addition in laver bread quality

Doughs	Dough gas retention (%)	Acceptable sensory value	Bread loaf vol.	Bread moisture (% db)	Height/width ratio
Control <sup>1)</sup>	96.8 <sup>2)</sup>	3.60	3.75	40.84	0.79
+xanthan gum 0.2%	96.5	3.71	3.94	41.59	0.94
+K-carrageenan 0.2%	94.4	3.54	3.78	41.33	0.80
+HPMC 0.2%	98.7	3.82	4.02	42.71	0.93
+CMC 0.2%	97.0	3.80	3.86	41.57	0.81
+Alginate 0.2%	98.2	3.75	3.80	40.92	0.84

<sup>1)</sup> wheat flour 92%-laver paste containing 8% baked laver powder

<sup>2)</sup> mean value

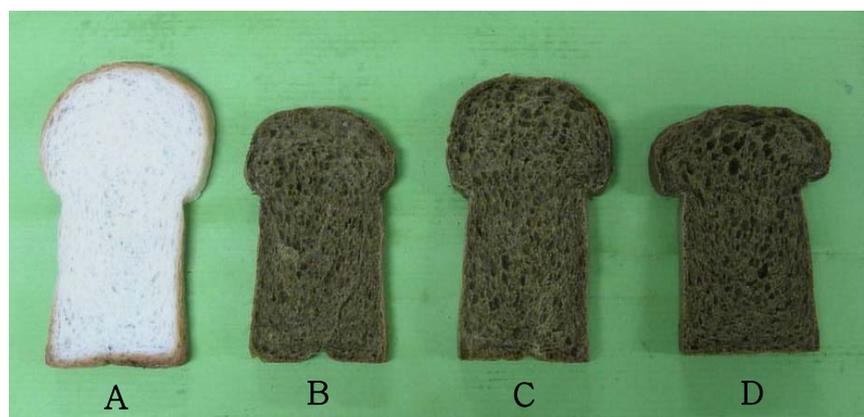


Fig. 25. Interior view of wheat bread(A), wheat bread supplemented with laver paste(B), wheat bread supplemented with laver paste-glucose oxidase-HPMC(C) and wheat bread supplemented with laver paste-glucose oxidase(D).

## (라) 냉동반죽, sourdough 반죽의 제빵성

### ① 냉동반죽의 제빵성

최근 국내에서 냉동 생지를 이용한 빵은 소비자에게는 신선한 빵을 제공해 줄 수 있고, 생산자에게는 제조 시간의 효율성과 노동력 비용절감 등의 이점으로 인해 시장 규모가 확대되고 있다. 그러나 냉동 생지의 이용은 전통적인 제빵 공정과는 달리 해동시간, 발효시간, proofing 시간 등이 오래 걸리고, 제빵성이 저하되는 등의 여러 가지 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 yeast cell과 protein network의 손상을 최소화하는 냉 해동 조건과 물성 개량제의 활용에 관한 연구가 수행되고 있다(Giannou, V. 등). 특히 냉동조건 중 냉동 속도, 반죽의 모양과 크기, 해동 조건이 주요한 요소인데 proof time과 loaf volume 으로서 이들의 영향을 검토 한 결과 둥근 모양 (round molded type)보다 직사각형의 나무판 모양 (rectangular slab type)이 냉해를 적게 받았으며 냉장고 보다는 30℃ 내외의 발효기에서 해동하는 조건이 빵 부피가 우수하였다(Table 36). 또한 냉동속도에 의해 얼음 결정체의 크기와 수가 좌우되므로(Havet, M. 등) 열전달 이론과 냉동속도와의 관계가 다각적으로 검토되어야 할 것으로 생각되나 본 실험에서는 3m/sec의 공기속도를 유지한 기계적 냉동법(냉동기사용)으로 김 페이스트와 물성 개량제를 함유한 냉동 생지의 제빵성을 조사하였다(Table 37, Fig 26). 산화제, gum류, 유화제를 복합적으로 이용할 경우 냉동생지의 제빵성이 개선됨을 알 수 있는데 HPMC(0.2%)와 SSL(0.5%), ascorbic acid(30 $\mu$ g/g)와 SSL(0.5%)를 함유한 냉동생지는 냉동 변성이 적음을 알 수 있다. 김 페이스트를 함유한 냉동생지는 yeast food, 유제품 및 난황 등을 사용할 경우 냉동 빵 품질을 더욱 개선될 것으로 판단된다.

### ② Sourdough의 제빵성

젖산균에 의해 발효된 소위 sourdough 빵은 천연의 고유 향미를 지닌 건강식품이라는 인식 아래 계속 소비가 증가 되고 있는데, 이것은 젖산균에 의해 생성된 젖산과 아세트산에 의해 약간의 신맛과 독특한 풍미를 제공하며 hetero type인 *L. brevis*는 맛과 CO<sub>2</sub> 발생을 증진시키고, homo type인 *L. plantarum*은 반죽의 물성을 돕기 때문이다(Wehrle, K. 등).

Table 36. Effect of freeze-thaw conditions for frozen dough<sup>1)</sup>

Treatment	Proof time <sup>2)</sup> (min)	Loaf vol. (ml)
Rectangular type		
Control <sup>3)</sup>	50 ± 3	980
Proof cabinet, 30°C, 1hr	60 ± 5	825
Room temp, 20°C, 1hr	90 ± 5	750
Refrizerator, 5°C, 12hrs	100 ± 3	770
Refrizerator, 5°C, 24hrs	90 ± 5	785
Molded type		
Proof cabinet, 30°C, 1hr	75 ± 5	797
Refrizerator, 5°C, 12hrs	100 ± 4	768

1) frozen and stored at -20°C for 10 days, 2) fermentation time after shaping but before oven loading, 3) unfrozen dough



Fig. 26. Bread crumb quality made with frozen doughs using laver paste, HPMC and SSL

A: containing 4% baked laver powder, B: containing 8% baked laver powder, C: containing 12% baked laver powder.

Table 37. Quality of bread prepared from thawed doughs

Storage time	Final proof (min) <sup>1)</sup>	Loaf vol. (ml/100g flour)	Baking performance	Sensory overall score	Hardness (g)
Without additives					
0 (unfrozen)	47	525	Good	3.4	98.7
10day	63	437	not good	2.9	130.2
30ppm ascorbic acid					
0 (unfrozen)	50	530	very good	3.5	80.5
10day	58	470	good	3.3	111.4
30ppm ascorbic acid +0.5% SSL					
0 (unfrozen)	50	566	very good	3.8	67.3
10day	53	496	good	3.7	99.6
0.2% HPMC					
0 (unfrozen)	50	537	very good	3.6	71.5
10day	55	469	good	3.5	103.7
0.2% HPMC +0.5% SSL					
0 (unfrozen)	45	554	good	3.6	65.4
10day	50	474	good	3.6	96.0

<sup>1)</sup> In proof cabinet, after 1h thawing at proof cabinet(30°C)

본 실험에서 제조한 wheat brew의 특성은 Table 38과 같이 발효시간이 지날수록 pH가 감소하고 20시간 전후 pH 4.0 내외의 신맛을 지니며 젖산균수가 꾸준히 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 wheat brew의 대체율은 밀가루 무게의 20%(고형분 10%)일 때 기호성이 좋은 것으로 보고되었으나 김 페이스트(구운 김 분말 8% 함유)를 동시에 밀가루에 첨가할 경우 handling property와 전반적인 제빵성이 취약하였다. 그러나 구운 김 분말 4% 함유한 김 paste를 brew와 동시에 밀가루에 첨가한 경우 빵의 품질 특성이 대조구와 유의적인 차이가 없었다(Table 39).

Table 38. Fermentative characteristics of lactic acid bacteria on the wheat brew<sup>1)</sup>

Fermentation time(hr)	pH	TTA	Viale cell counts (cfu/g)
0	5.91	0.73	10 <sup>6</sup> ×17.8
6	3.86	2.16	10 <sup>7</sup> ×15.0
18	3.59	3.40	10 <sup>8</sup> ×26.0
24	3.59	3.50	10 <sup>9</sup> ×4.7

<sup>1)</sup> wheat flour 100g, glucose 3g, L. brevis 0.05g, L. plantarum 0.05g, D.W. 100ml

<sup>2)</sup> MRS plate count

Table 39. The effect of sourdough preparations on baking results

Doughs	pH <sup>4)</sup>	V1 <sup>5)</sup>	R <sup>6)</sup>	Loaf vol (cc/g)	Crumb pore
wheat flour 100%	5.70	5760	97.8	4.09	very good
wheat flour 96% + baked laver powder 4%	5.68	5550	95.6	4.10	average
wheat flour 96% + laver paste A <sup>1)</sup>	5.65	6012	97.5	4.15	good
wheat flour 90% + wheat brew <sup>2)</sup>	5.12	5843	98.4	4.11	very good
wheat flour 86% + baked laver powder 4% + wheat brew	5.20	5765	94.3	3.89	good
wheat flour 86% + laver paste A + wheat brew	5.21	5847	96.0	3.92	good
wheat flour 82% + laver paste B <sup>3)</sup> + wheat brew	5.14	5685	89.7	3.47	fair

<sup>1)</sup> containing 4% baked laver powder, <sup>2)</sup> containing 10% wheat flour, <sup>3)</sup> containing 8% baked laver powder, <sup>4)</sup> after 3hrs fermentation, <sup>5)</sup> total CO<sub>2</sub> volume, <sup>6)</sup> retention coeff.

### (마) Porphyran을 첨가한 식빵의 품질특성

건강을 위한 제빵용 고 식이섬유로는 soy, oat, pea, apple, barley, rice 등에서 추출된 식이섬유나 bran 등이 주요한 자원(katina, K.) 인데 최근 다시마(Han, K.H 등)나 김 (Kweon, B.M. 등)등 해조류를 제빵에 활용한 연구도 보고되고 있다.

본 연구에서는 김에서 추출한 수용한 기능성 식이섬유인 porphyran을 첨가하여 제빵 특성을 조사하였다. Porphyran을 첨가하여 제빵을 제조한 결과 1~3% 김 분말이나 김 페이스 트를 밀가루에 대체한 경우보다 상대적으로 단백질 섭취는 감소하나 식이섬유 섭취는 증가한다. 그리고 제품의 색상, 향미, 조직 등이 밀가루 100% 제품과 차이가 없거나 3% porphyran 제품일 경우 대조구 보다 제빵성이 우수하였다(Table 40, Fig. 27). Porphyran 첨가량(4~5%)을 증가시킬 경우에는 handling property와 관능성을 향상시키기 위해 유제품이나 물성 개량제를 사용하고, 대조구에 비해 fermentation tolerance가 porphyran을 첨가함으로써 증가하므로 제조공정상 발효시간을 수정 · 보완하여 제빵성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 40. Bread making properties of doughs from wheat and different levels of porphyran blends

Doughs	rheofermentometer data <sup>1)</sup>						Loaf vol (cc/g)	Hard-ness (g)	sensory bread score
	V1 (ml)	R (%)	Hm (mm)	T1 (min)	X (mm/min)	TX (min)			
wheat flour 100%	5570	97.2	43.5	80	0.54	65	3.98	40.2	4.25
wheat flour 99% +porphyran 1%	5000	95.1	39.0	129	0.30	67	4.14	39.5	4.01
wheat flour 98% +porphyran 2%	5681	97.9	47.1	177	0.27	72	4.07	38.4	4.23
wheat flour 97% +porphyran 3%	5521	98.3	48.1	124	0.39	82	4.20	37.3	4.30

<sup>1)</sup> see footnote table 7



Fig. 27. External characteristics and crumb of breads added with porphyran.  
 control : wheat flour 100%, A : wheat flour 99% +porphyran 1%,  
 B : wheat flour 98% +porphyran 2%, C : wheat flour 97% +porphyran 3%

#### (바) 김 빵제품의 품질특성

김을 이용한 빵류 제조시 발효빵, 단과자빵 류에는 김 페이스트를, cake류에는 생김 혹은 구운 김 분말, 김 페이스트류를 첨가하되, 최적 배합비 및 품질특성은 다음과 같다 (Table 41, 42, 43). 즉, 김 페이스트를 첨가할 경우 고형분(구운 김 분말) 8%까지 색상을 제외하고 전반적인 제빵성이 좋았고 저장성은 대조구와 유의적( $p < 0.05$ )인 차이가 없었다. 제빵에 있어서 김의 활용도를 높이고 다양화하기 위해서는 flour basis로 사용하는 것 이외에 썬 형태로 단과자 빵류나 cake류 ( Fig. 28의 roll cake), 호빵 (steamed bread)의 충전제(filling agent)로 사용할 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 41. Bread making quality of wheat breads supplemented with baked laver powder and porphyran.

Quality properties	Control	Laver paste bread <sup>1)</sup>	porphyran bread <sup>2)</sup>
Dough development <sup>3)</sup>			
Hm(mm)	43.8	41.2	48.1
T1(min)	69	93	180
Vol. loss(%)	29.0	36.2	0
Gas behaviour <sup>3)</sup>			
Tx(min)	64	69	82
T'1(min)	78	139	124
gas retention(%)	98.1	98.1	98.3
Loaf characteristics			
oven spring	0.43	0.40	0.49
specific vol.(cm <sup>3</sup> /g)	4.12	4.07	4.23
water holding capacity	0.51	0.57	0.60
Color			
L	79.08	33.65	78.59
a	-2.74	-0.13	-2.07
b	15.05	20.60	19.09
Chemical properties			
Aw	0.87	0.91	0.92
pH	5.92	5.82	6.01
moisture	38.4	40.2	41.5
protein	10.1	11.2	10.0
ash	1.1	2.2	1.4
fat	2.4	2.7	2.5
carbohydrate	48.0	43.7	44.6
Sensory traits <sup>4)</sup>			
color	5.2	4.5	5.1
appearance	5.2	4.7	5.0
crumb texture	4.7	4.4	4.9
flavor	4.8	4.5	4.8
overall acceptability	4.8	4.4	4.8
Mechanical texture <sup>5)</sup>	183.33	160.54	137.33
max. weight(g)	67.40	65.31	60.46
hardness(g/cm <sup>2</sup> )	67.40	65.31	60.46
adhesiveness(g)	-1	-0.33	-0.67
springness(%)	80.26	83.00	81.65
gumminess(g)	78.04	75.78	72.44

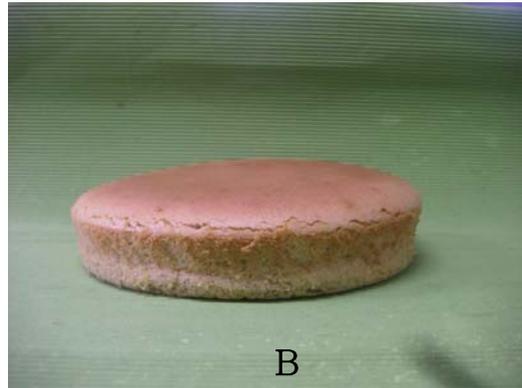
<sup>1)</sup> containing 8% baked laver powder, 3% skim milk powder, <sup>2)</sup> containing 3% baked porphyran powder, <sup>3)</sup> see footnote Table 7, <sup>4)</sup> by not trained panel consisted of nine members after 3 days storage at room temp. point scale with 7=excellent, 4=acceptable; 1=poor, <sup>5)</sup> stored 3 days at room temp.

Table 42. Formula for cake batters containing baked laver powder

Materials (g)	Cakes		
	Sponge	Roll	Cheese
Soft flour	100	130	25
baked laver powder	-	7	5
raw laver powder	5	-	-
egg	200	320	-
egg yolk	-	-	100
egg white	-	-	100
sugar	100	160	30
salt	1	1	-
high sugar syrup	-	10	-
milk	35	35	60
olive oil	-	45	-
baking powder	1	1	-
butter	15	-	30
cream cheese	-	-	160
lemon	-	-	20
milk cream	-	-	35



A



B



C

Fig. 28. Sponge cake (A), cheese cake (B) and roll cake (C) from cake batters containing 5% baked laver powder.

Table 43. Bread score sheet for laver cake by sensory test\*

	Perfect score	Sample score	
		control <sup>1)</sup>	laver cake <sup>2)</sup>
External	(30)	24	23
volume	10	8	8
color of crust	10	8	8
character of crust	10	8	7
Internal	(70)	59	57
grain	10	7	7
crumb color	10	9	8
flavor	20	17	15
mastication	15	13	14
texture	15	13	13
total score	100	83	80

\* Penalized for

  volume (to small, too large)

  crust (Not uniform, light, dark, thick, tough, hard)

  grain (open coarse, non-uniform, thick cell walls)

  crumb (gray, dark, dull, streaky)

  flavor (strong, flat, salt, sour, unpleasant after taste)

  mastication (rough, harsh, lumpy, core, crumbly)

<sup>1)</sup> sponge cake made with wheat flour 100%

<sup>2)</sup> sponge cake made with wheat flour 95% +laver powder 5%

## (2) 쿠키, 건과자류 제조 및 특성

쿠키는 과자류 중 지방과 설탕 함량이 높아 고열량의 비스킷류에 속하며, 다공성 구조로서 flaky성을 가진 quick bread이다. 보통 가루와 액체의 비율이 3:1이며 시중제품은 보통 지방과 설탕을 각각 30~60%(w/w)정도 함유하고 있다. 쿠키의 주재료는 박력분이나 영양 경제성을 고려하여 여러 곡류를 활용한 복합분이나 (Kim, H.Y 등) 특히 단백질을 강화하기 위해 콩제품(콩가루, 대두분리단백, 농축단백분 및 탈지대두분)을 첨가하기로 한다 (Gandhi, A. 등). 쿠키의 주 재료 중 설탕은 입자가 미세하거나 많은 양을 사용할 경우 쿠키 반죽을 부드럽게하여 퍼짐성을 증가시키고 실온에 보관시 결정화함으로써 쿠키 조직의 경도를 높이는 hardening agent로 작용하여 바삭거리는 조직감으로 쿠키의 선호도를 높이기도 한다. 그러나 사용하는 양에 따라 설탕은 보수력에 의해 오히려 연화제(softener)로 작

용하므로 만들고자하는 제품의 물성특성을 고려하여 첨가량을 고려해야한다. 지방 성분 역시 지방 첨가량이 증가할수록 반죽의 물성이 부드러워지고 따라서 퍼짐성도 증가한다. 본 실험에서는 김의 대체율을 변화시키면서, 쿠키성형을 위한 반죽의 물성에 영향을 주지 않는 범위 내에서 저열량 쿠키를 제조하고자 하였다. 즉, 버터(30g/100g flour)와 설탕함량(10g/100g flour)을 최소화하고 설탕의 일부분을 oligo당으로 대체하여 김 쿠키를 제조하여 handling property, 외관 및 관능검사에 의해 제품평가를 하였다(Table 44, 45, 46, 47, 48). 일반적으로 비스킷류의 퍼짐성은 식이섬유를 첨가함에 따라 대체로 감소하나 (Sudha, M.L. 등) 이들의 양과 종류에 따라 다르다. 구운 김 분말이나 김 페이스트를 함유한 쿠키는 모두 퍼짐성이 대조구에 비해 증가하여 쿠키제품에 긍정적인 영향을 주었다. 그리고 김 페이스트를 밀가루에 대체할 경우는 고형분 12% 함유한 김 페이스트까지 반죽성형이 가능하였으며 김 페이스트 함량에 상관없이 경도가 높은 딱딱한 질감을 가졌고, 생김분말, 구운 김 분말의 제품특성 저장성(Table 49)은 유의적인 차이가 없었으며(Fig 29) flake성은 구운 김 분말이 우수하였고 제품 모두 cysteine에 의해 flake성과 매끄러운 외관을 나타내었다(Table 50).

쿠키를 한 달간 저장한 결과 선호도가 모두 “like”의 범주에 있으므로 관능특성상 저장성의 변화는 없다고 판단되며 특히 김 페이스트 쿠키는 수분함량이 낮아 저장 중 선호도 변화가 없었다.

Table 44. Effect of sugar and fat levels on the spread ratio of cookies prepare from wheat flour-laver blends<sup>1)</sup>

Bakers %	Control	Laver cookies	Dough quality
<b>Sugar</b>			
10	6.53	6.24	firm
20	6.60	6.41	firm
30	6.81	6.60	soft
40	7.05	6.82	soft
50	7.22	7.19	extremely soft
<b>Fat</b>			
20	6.28	5.83	soft
30	7.13	6.9	very soft
40	8.14	7.72	extremely soft

<sup>1)</sup>containing 8% raws laver powder

Table 45. Quality of laver supplemented cookies

	Cookies	Control	Baked laver powder cookies	Laver paste cookies
Dough recipe (bakers, %)	flour	100	88	88
	laver powder	12	-	-
	laver paste <sup>1)</sup>	-	-	72
	butter	30	12	30
	sugar	10	30	10
	fructoligo	10	10	10
	bakingpower	3	3	3
	olive oil	3	3	3
	cystein, ppm	50	50	-
	water	10	10	-
Sensory scores				
	surface	4.2	4.0	3.8
	crumb color	4.1	3.7	3.5
	texture	4.0	4.0	3.9
	taste	3.8	3.5	3.6
	overall acceptance	4.0	3.7	3.5
Color				
	L	72.78	39.94	29.93
	a	5.26	-3.93	2.41
	b	36.20	23.38	13.97
	Specific volume(cc/g)	1.75	1.87	2.04
Mechanical properties				
	max. w.	147	168	190
	hardness(g/cm <sup>2</sup> )	430	471	512
Chemical composition				
	Aw	0.257	0.203	0.158
	moisture, %	5.4	4.8	4.4
	ash, %	1.0	2.0	2.1
	fat, %	20.1	20.0	20.2
	protein, %	7.4	12.8	13.0
	carbohydrate, %	66.1	60.4	60.3

1) containing 12% baked laver powder

Table 46. Mean physical properties and top grain of cookies made from wheat flour raw laver blends

	levels of substitution (%)				
	Control	4	8	12	16
Weight before cooking(g)	176	188	195	206	212
Weight after cooking(g)	127	135	143	150	156
Cookie moisture(%)	5.4	5.5	5.9	6.1	6.3
Diameter(mm)	4.90	4.82	4.60	4.38	4.48
Thickness(mm)	0.75	0.75	0.73	0.70	0.65
Specific vol.(cc/g)	1.81	2.04	1.99	1.90	1.67
Top grain	5.5	5.5	5.0	4.7	4.0

\*scores baked on scale of 1-6 (6=high, 1=low)

Table 47. Mean physical properties and top grain of cookies made from wheat flour-baked laver blends

	levels of substitution (%)				
	0	4	8	12	16
Weight before cooking(g)	176	184	195	206	216
Weight after cooking(g)	127	135	144	149	155
Cookie moisture(%)	5.4	5.7	5.93	6.09	6.21
Diameter(mm)	4.90	4.75	4.73	4.53	4.48
Thickness(mm)	0.75	0.72	0.62	0.68	0.63
Specific vol.(cc/g)	1.81	2.0	1.89	1.88	0.87
Top grain	5.3	5.1	5.0	5.0	4.3

Table 48. Mean physical properties and top grain of cookies made from wheat flour-laver paste

	levels of substitution (%)			
	0	4	8	12
Weight before cooking(g)	176	194	207	231
Weight after cooking(g)	127	133	140	132
Cookie moisture(%)	5.4	4.4	4.5	4.3
Diameter(mm)	4.90	4.92	4.67	4.47
Thickness(mm)	0.75	0.67	0.70	0.55
Specific vol.(cc/g)	1.81	2.29	2.25	2.12
Top grain	5.3	5.0	5.0	4.8

Table 49. Mean scores with acceptability of cookies<sup>1)</sup>

Cookies	Storage period(days)			
	Initial	10	20	30
Control	4.1±0.21	4.0±0.11	3.9±0.28	3.9±0.09
Raw laver powder cookies	4.0±0.15	3.9±0.13	3.7±0.30	3.6±0.12
Baked laver powder cookies	4.0±2.0	4.0±0.16	3.8±0.24	3.7±0.22
Laver paste cookies	3.8±0.18	3.9±0.14	3.8±0.17	3.8±0.43

<sup>1)</sup> Stored in polyethylene bag at room temp.

<sup>2)</sup> The rating were on a 5-point scale, ranging from 5 (very like) to 1 (very diskike)

Table 50. Sensory characteristics of cookies as affected by additives

Additive	Sensory value		
	Surface	Color	Texture
Control <sup>1)</sup>	3.9 <sup>b</sup>	3.4 <sup>b</sup>	3.7 <sup>b</sup>
PB 10ppm <sup>2)</sup>	3.7 <sup>c</sup>	3.0 <sup>c</sup>	3.3 <sup>c</sup>
AA 20ppm <sup>3)</sup>	3.9 <sup>b</sup>	3.6 <sup>a</sup>	3.7 <sup>b</sup>
Azodicarbonamide 5ppm	3.8	3.5 <sup>ab</sup>	3.4 <sup>c</sup>
Cystein 50ppm	4.3 <sup>a</sup>	3.5 <sup>ab</sup>	4.2 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> containing 12% baked laver powder without additives scores baked on scale of 1-5 (5=high, 1=low), <sup>2)</sup> potasium bromate, <sup>3)</sup> ascorbic acid

또한 김 첨가 senbei를 Table 51의 조성으로 제조하였다( Fig. 30).

Table 51. Formulas for senbei making

Materials	commercial senbei	laver senbei		
		I	II	III
soft flour	100	100	90	90
baked laver powder	-	-	10	10
sugar	100	30	30	30
butter	-	10	10	10
egg	100	-	100	-
milk	-	100	-	100
bakingpowder	0.6	0.7	1	1
maltodextrin	-	-	5	5
salt	-	1	1	1
vanilla	0.01	-	-	-
oil	-	1	1	1
water	48-50	-	-	-
almond powder (nuts)	5	-	-	-
blowing agent	0.5	-	-	-
cal <sup>1)</sup>	400	310	350	295
TDF, %	0.4	0.4	2.9	3.0

<sup>1)</sup> Atwater factor is adapted

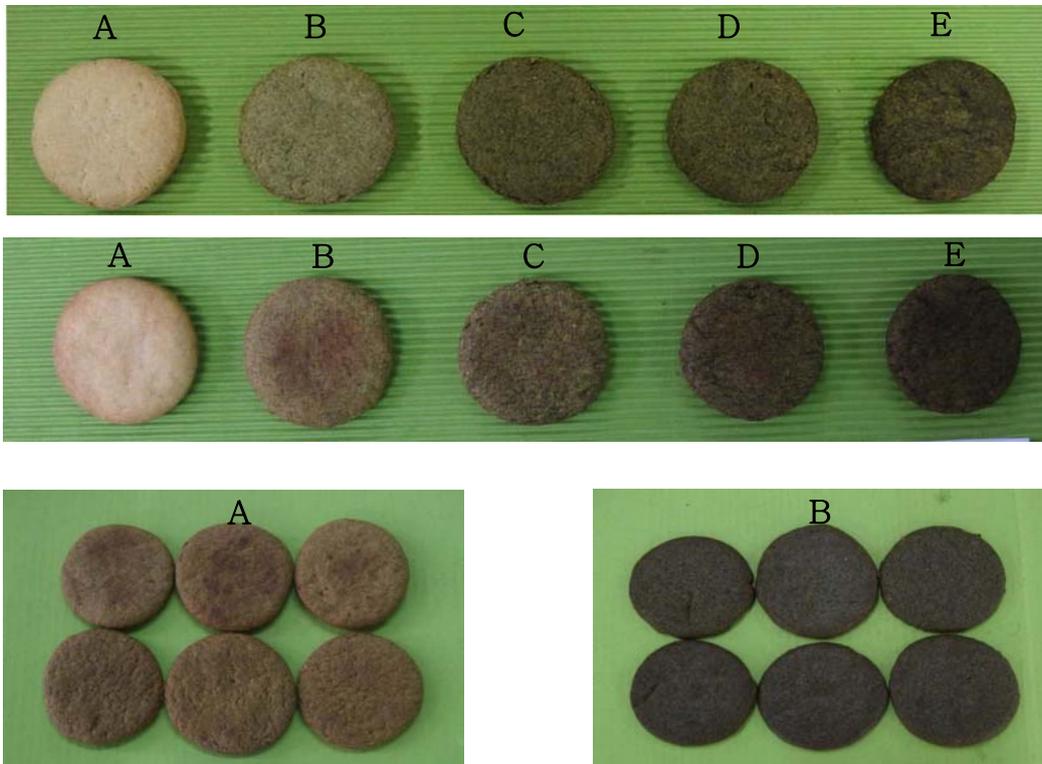


Fig. 29. Cookies containing (A) 0%, (B) 4%, (C)8%, (D) 12% and (E) 16% laver powder: (Toprow) raw laver powder; (second row) baked laver powder; (bottom) laver paste containing baked laver powder (A) 6%, (B) 12%



Fig. 30. Senbei products made with baked laver powder 5%

### (3) 캔디와 잼 제조 및 특성

캔디류에는 사탕, 캐러멜, 양갱, 젤리 등이 속하는 편의, 기호식품이다. 잼은 과실, 과채류는 당류와 함께 젤리화 한 것으로 이들 모두 과량의 설탕(60~70%)첨가로 전형적인 고칼로리 당장제품이며, 주원료에 따라 종류가 다양하다. 최근 소비자들은 편의 기호식품에도 건강 지향적인 제품을 선호하는 추세이므로 본 연구에서는 착색제 등의 chemicals을 사용하지 않고 천연 식품소재인 김을 이용하여 과자류를 제조하였다. 사탕은 구조에 따라 결정형과 비결정형으로 구분하는데 제조공정과 syrup의 최종온도, 당 함량에 따라 fondant(결정형), caramel(비결정형) 등이 있다. 결정형 사탕제조 중 사탕의 brittleness를 개선키 위해 몇 차례의 탈기 조작이 공장규모 생산시에는 필수적이거나 본 실험에서는 실험실 규모에서 할 수 있는 당 함량과 원료 배합비, 최종 온도로써 사탕의 물성을 평가하였다. 한편 잼은 과일의 향신과 단맛이 조화를 이루는 제품으로 소비자들에게 인식되고 있기 때문에 김의 고유 향미와 잼 가공품은 선호도가 낮아 herb류의 향신체를 응용하였고 초코렛과 유제품의 향미가 가미된 잼 형태의 김 spread는 상대적으로 선호도가 우수하였다.

#### (가) 사탕

재료배합비는 Table 52와 같으며 최종 b.p와 당도(brix)에 따라 물성이 다르며, 콩가루와 김가루를 혼합한 경우 사탕의 선호도가 높았으며, 설탕과 물엿의 함량을 고려하여 oligo당류를 일부 대체하여 제조하였다(Fig. 31).

Table 52. fomulas for crystalline candies

materials	Sugar Candy	Baked laver powder candies			
		I	II	III	IV
Sugar	100	100	100	50	50
High sugar syrup	100	100			
Maltoligo			50	100	100
Sorbitol			50	50	50
Maltodextrin			20	20	20
bakingpowder			0.5	0.5	0.5
flavoring agent	0.01				
Lavor powder		10	10	20	10
Water		50	50	100	50
Roated soy flour					10



Fig. 31. Candy products made with baked laver powder (A) and baked laver powder - soy flour blend (B)

#### (나) 카라멜

비결정형 캔디는 결정형에 비해 최종온도나 당 함량이 높고 점성이 매우 높으므로 결정 형성이 불가능한 무정형으로 된다. 결정을 방지하기 위해 설탕이외에 포도당, 물엿, 유제품, 버터 등을 첨가한다. 카라멜을 단단해질 정도까지 농축한 과자를 toffee라고 하는데 수분함량이 카라멜의 반정도 (3~6%)이며 어두운 색을 지닌다. toffee나 카라멜 모두 sugar syrup, sucrose, milk, fat 등 탄수화물, 단백질, 지방 고형분이 물과 함께 혼합되어 가열되는 동안 상호작용하여 소위 점탄성의 caramel system(chung, M.S. 등)을 형성하는데 이의 메카니즘은 아직 확실치 않다. 본 실험에서는 유제품이외에 김 분말을 첨가하므로써 카라멜 mass의 단백질 함량이 증가하기 때문에 예비실험을 통해 김 분말 첨가량을 결정하여 점탄성의 전형적인 카라멜 물성의 제품을 제조하였다(Table 53, Fig. 32).

Table 53. Proposed formula for caramel samples

Ingredients	I <sup>1)</sup>	II	III	IV
High sugar syrup	50	100	100	-
Sucrose	100	20	20	20
Oligo syrup	-	-	-	100
Sorbitol	-	100	100	100
Milk(or skim milk powder)	150(30)	200	200	200
Butter	10	10	10	10
Laver powder	-	10	15	10
water	50(100)	50	50	50
Soy flour	-	-	-	10
Final end point (°C)	118	118	115	113
당도 Brix°	88	43	40	40

<sup>1)</sup> typical formula in the market



Fig. 32. Caramel products IV

### (다) 젤리제조

젤리는 사용하는 겔화제에 따라 다양한 물성을 제공하는 gel상 식품으로 기호성이 높다. 겔상 식품은 수분함량이 약 20% 내외로 고분자 gum류나 변성전분, 당과의 상승 작용으로 유동성의 점탄성 겔 조직을 갖는데 식품소재로는 각종 syrup, 오미자, 인삼, 유자, 생강, 알로에, 뽕잎, 다시마 등이 이용되고 있다(Kim, A.J 등). 김 자체에는 고분자의 단백질과 porphyran의 함유량이 높아 겔식품의 가공소재로 적합하다고 사료되며 본 실험에서는 겔화제에 따른 기계적 물성과 기호성 증진을 위한 배합비를 선정하였다(Table 54. Fig. 33, 34).

Table 55. Formula for the manufacturing jelly

Ingredients (g)	Jelly sample				
	A	B	C	D	E
Sugar	60	30	30	30	30
High sugar syrup	100	50	-	-	-
Oligosyrup	-	-	50	50	30
Pectin	-	3	-	-	-
Agar	2.5	-	2	3	3
Gua gum	-	-	1	-	1
Glucomannan	-	-	-	1	-
Baked laver powder	-	10	10	10	10
Water	180	250	250	250	250
Modified starch (PA <sup>+</sup> 1)	-	-	-	1	1
flavoring agent	0.01	0.01	-	-	-



Fig. 33. Jelly products containing soy sauce (A) and aspartame (B)

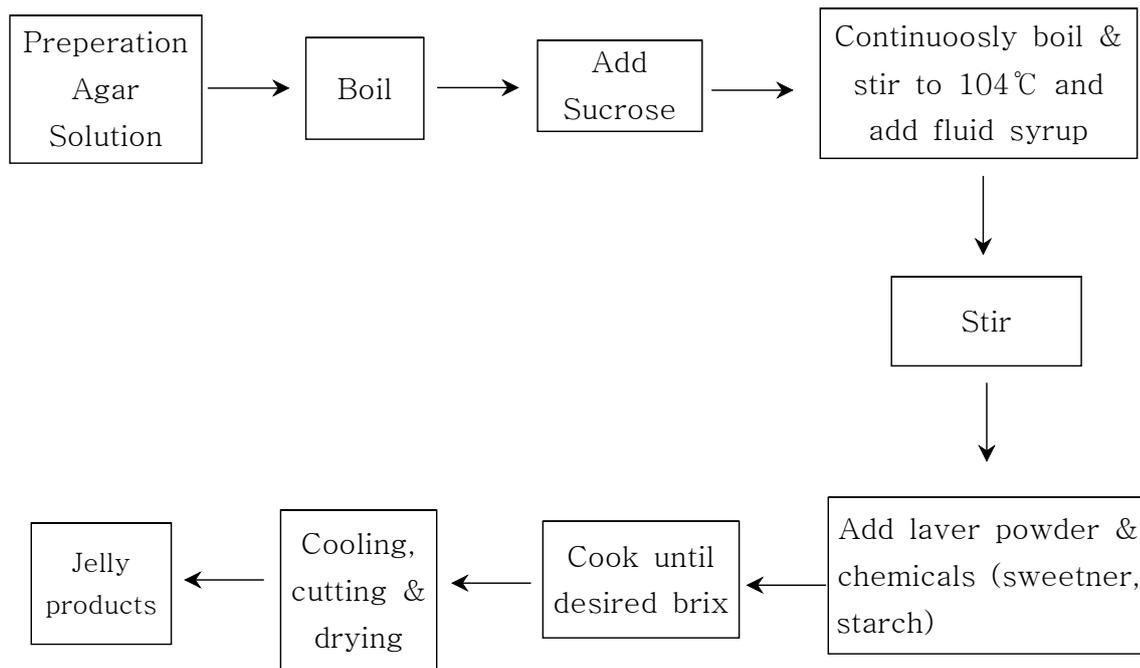


Fig. 34. Preparation scheme for jelly products

젤리제품의 입안에서의 조직감과 기계적 특성치는 제품개발에 주요한 요소인데 이는 서로 유의적으로 상관관계가 높기 때문이다. 최대하중치 (Max.weight)는 입안에서의 탄력성, 씹을 때의 부착력(Stickiness), 절단성 등의 씹힘성(chewiness)과 정의 관계에 있다. 겔화제

로는 pectin, gelatin 보다 겔 형성능이 우수한 gua gum, gellan gum, glucomannan, 한천 등을 복합적으로 사용하였을 때 조직감이 우수하였으며, 김 페이스트 보다 미세한 생김이나 구운 김 분말 ( $<100\mu\text{m}$ )이 젤리 조직 특성에 유효하였다. 또한 김 젤리의 선호도는 감칠맛을 지닌 간장 향미와 spice 류, 카라멜 향미를 지닌 제품이 우수하였으며 저장성에 유의적인 변화가 없었다(Table 55, 56, 57).

Table 55. Organoleptic acceptability & mechanical texture of formulated jelly

Parameter	A	B	C	D	E
Sensorial					
color	4.0	4.1	3.3	3.2	3.0
flavor	4.0	3.8	3.5	3.2	3.4
hardness					
chewiness	3.8	3.3	3.7	3.8	4.0
overall	4.1	3.2	4.0	3.9	3.9
acceptance	4.0	3.3	3.7	3.8	3.9
Mechanical					
Max. W.	215	180	196	210	204
hardness (g)	380.12	312.43	375.70	392.67	390.53
adhesiveness (g)	27.38	20.07	25.14	24.63	24.30
springness (%)	85.33	74.41	79.89	80.85	83.02
cohesiveness (%)	68.66	62.44	64.50	63.27	65.08

Score 5 denotes most acceptable and score1, least acceptable

Table 56. General quality of jelly products

	Commercial jelly	laver jelly (E)	
		I <sup>1)</sup>	II <sup>2)</sup>
pH	5.9	6.1	3.8
color (L)	67.72	22.50	26.27
sweetness (brix°)	65	40	40
moisture	22.01	24.35	23.85
sensory value			
stickiness	3.7	3.9	4.0
chewiness	4.2	4.0	3.8
overall	4.0	4.1	4.0
mechanical value			
hardness (g)	380.43	387.29	390.28
adhesiveness (g)	27.00	25.75	26.38
springness (%)	87.14	85.04	84.31
cohesiveness (%)	66.51	66.27	65.56
Nutrition value			
protein (%)	-	4.0	3.8
TDF (%)	-	3.0	3.0

<sup>1)</sup> containing sousauce20g & mirim 5g

<sup>2)</sup> containing aspartame 0.01g, citric acid 0.78 and allspice powder 1g

Table 57. Quality characteristics of laver jellys during storage at room temp<sup>1)</sup>

	storage time (day)			
	0	10	20	30
pH	6.1	6.0	6.1	6.2
color (L)	23.50	23.55	23.49	23.07
sweetness (brix °)	40	41	40	40
moisture	24.35	24.10	22.64	23.85
sensorial				
stickness	3.9	4.0	4.0	3.7
chewiness	4.0	4.1	3.8	3.7
overall	4.1	4.0	3.8	3.8
mechanical				
hardness (g)	387.29	395.89	400.45	400.31
adhesiveness (g)	25.75	25.90	24.86	25.10
springness (%)	85.04	86.30	88.14	88.63
cohesiveness (%)	66.27	65.02	65.12	64.67

<sup>1)</sup> containing soy sauce

**(라) 잼 및 spread**

잼용 김은 생김보다 구운김이 유용하였으며 김을 첨가한 경우 일반 잼 형태보다 유제품, 초코렛, 땅콩 등이 첨가된 spread용이 선호도가 높았다. 비교적 기호성이 있는 향신료와 구연산이 가미된 잼과 spread의 배합비와 품질은 Table 58과 같으며 실온에서 40일간 저장(병포장)한 후에도 품질 변화가 없었다. 이는 향신료 성분에 의해 저장이 증가된 것으로 생각되었다(Fig. 35)

Table 58. Jam and spread quality

Products	Jam	Spread			
		peanut spread	chocolate spread		
formulated recipe (g)	sugar	30	sugar	10	10
	maltoligo	50	baked laver powder	10	10
	pectin	1	peanut butter	15	-
	baked laver powder	20	butter	-	10
	water	200	Dark chocolate	-	20
	citric acid	0.5	water	100	100
	aspartame	0.1	condensed milk	20	20
	M. starch (PA <sup>++</sup> 1)	1	oligo syrup	20	20
	celery seed	0.3	salt	0.3	0.3
	all spice	0.3	pectin	0.5	0.5
			malto dextrin	5	5
			aspartame	0.1	0.1
	pH	4.0		5.9	5.7
moisture	31.5		27.5	28.2	
Color					
L	35.78		39.13	32.40	
a	-0.79		-4.55	-1.29	
b	8.51		7.80	9.62	
sweetness(brix°)	44		39	41	
final heating temp. (°C)	103		97	98	



Fig. 35. Spread products

#### (4) 김 죽 제조

대다수 소비자들은 죽제품에 대해 호의적이며 소화가 용이하여 보양식, 치료식은 물론 노인식, 유아식 및 간단한 식사대용으로 이용하고 있다. 최근에는 식사전의 에피타이저나 일종의 soup 형태로 개발되어 통조림, 레토르트 식품으로 시판되고 있다. 죽은 첨가하는 물의 량에 따라 된죽(진), 묽은 죽, 미, 응이, 맑은 죽, 미음 등이 있는데 보통 묽은 죽은 곡물에 물을 6~7배 첨가하여 가열하므로 양(dietary bulk)은 증가하고 열량 밀도(calorie density)는 감소하므로 좋은 다이어트 식품이며, 또한 semi-liquid type의 죽류는 입식의 곡류보다 훨씬 많은 물이 소요되므로 열량 밀도가 더욱 감소된 형태라고 할 수 있다. 또한 죽은 액상이므로 여러가지 식재료 (견과류, 야채죽, 우유 등)와 혼합하여 비교적 쉽게 원하는 영양과 향미를 보완할 수 있고 특히 비타민, 무기질, 아미노산 등의 식이보충(complementary feeding)을 위한 base로도 적합하다. 본 실험에서는 식사대용의 묽은 죽 농도를 가진 cereal based gruel 제품에 구운김 분말을 활용하고자 하였다. 곡류의 입자 크기에 따라 죽의 solid와 퍼짐성이 달라지므로 각 시료의 입자크기를 100mesh로 분쇄하여 사용하였고 물리적 안정성과 층분리 방지를 위해 검류, 변성전분 및 찹쌀을 첨가하여 제조 하였다(Table 59, 60, 61, 62).

Table 59. Basic composition and increment of laver gruel

Ingredients (g)	laver gruel	Increment
flour <sup>1)</sup>	90	90
laver powder	10	10
water	600	±300
milk	350	±200
salt	3.2	3.2
sucrose	20	20

1) used wheat, rice, millet, oat, corn, potato, yam flour

Table 60. Effect of accifives on the physical stability and preference in gruel

Treatment		physical stability <sup>1)</sup>	preference <sup>1)</sup>
Hydrocolloids, %			
HPMC	0.1	++	++
	0.2	+++	+++
	0.3	+	+
CMC	0.1	+	+
	0.2	++	+++
	0.3	+++	+
Modified starch,	%		
PA <sup>++</sup> 1	1	+++	+++
Pine soft-T	1	++	++
Glutinous	1	+++	+++
Maltodextrin	2	++	++
	3	+++	+++
	5	+++	+++

<sup>1)</sup> good(+++), moderate(++), poor(+)

Table 61. Quality attributes of gruel and western soup

	Gruel <sup>1)</sup>			Soup <sup>2)</sup>	
	I	II	III	I	II
color					
L	50.92	49.94	46.70	54.33	42.85
a	1.33	1.23	1.08	0.75	1.26
b	7.63	6.66	7.02	6.48	7.42
Spreadability, cm	4.03	4.67	4.93	5.11	4.60
Viscosity, pas <sup>4)</sup>	9.30	8.55	7.40	8.43	9.05
Solid, %	9.71	10.31	10.02	9.52	10.14
Acceptance <sup>3)</sup>	3.6	3.9	4.0	3.8	3.5

<sup>1)</sup> prepared with rice flour 80g / lator powder 15g / water 700g / milk 300g / sucrose 15g / salt 2.5g(I), oat flour 80g / lator power 15g / water 700g / milk 300g / sucrose 15g / salt 2.5g(II) and yam flour 50g / lator powder 10g / water 500g / milk 300g / sucrose 12g / salt 2g (III).

<sup>2)</sup> prepared with wheat flour 40g / lator powder 10g / butter 30g / chicken stock soln. 700g / salt 2g (I), wheat flour 40g / lator powder 15g / butter 30g / chicken stock soln. 800g / salt 2g (II).

<sup>3)</sup> score point with 5 = very good ; 1=poor

<sup>4)</sup> spindle No. 4 speed 200 rpm, at 30°C

Table 62. Quality of gruel during storage at 5°C<sup>1)</sup>

	storage periods (days)			
	0	10	20	30
pH	6.40	6.40	6.35	6.32
Color(L)	50.92	50.44	50.55	50.30
Solid, %	9.71	9.68	9.70	9.70
Visosity, Pas	9.30	9.11	9.10	8.76
Water loss, %	0	-	-	-
Acceptance <sup>3)</sup>	3.6	3.6	3.5	3.5

<sup>1)</sup> with rice gruel

<sup>2)</sup> measured at 30°C

<sup>3)</sup> score point with 5=very good; 1= poor

## (5) 김 음료

기능성 식이 섬유는 기능성 음료의 소재로 이용이 증가되고 있는 추세이다. 그러나 고분자 식이 섬유는 점도가 높아 음료 소재로서 제한을 받아 효소나 산 처리를 통해 저분자의 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 산 처리하여 제단백한 포피란을 이용하여 기능성 음료 제조를 실시하였다. 음료 소재로서의 가공 적성을 검토하기 위해 제단백 porpyran 용액의 점도를 측정하였다(Fig. 36). 전단 속도 500(1/s)에서 2%, 1%, 0.5% 용액의 겔보기 점도가 각각 18.5, 6.7, 3.5mPa.s로 1%이하에서는 음료 소재로서의 가공 적성이 우수함을 알 수 있다.

음료의 배합비는 기본적인 음료 레시피인 Table 62와 같이 실시하였다. 배합액의 여과는 0.2micro filter로 여과하였으며 증진 후 85°C에서 1시간 살균한 후 냉각하여 품질 변화를 관능적으로 검토한 결과 6개월 간 품질 변화가 없었다.

Fig. 36 Viscosity of deproteinized porphyran solutions at 25°C

Table 628. Formula for the preparation of porphyran beverage

Material	%
Porphyran	1.0
Fibersol-2	1.0
maltodextrin	2.0
Sugar	2.9
Citric acid	0.025
Vitamine-C	0.1
Flavour-1	0.1
Acidity	0.11
pH	3.7

## 세부과제 2. 김 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효능 평가

### 1. 재료 및 방법

#### 가. 김에서 추출한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가

##### (1) 실험 동물의 관리

실험 동물은 5주령의 Sprague-Dawley계 숫쥐 32마리를 (주)오리엔트로부터 분양받아 사육용 steel cage에 1마리씩 사육하였다. 쥐 사육용 고형 사료로 1주일간 예비 사육한 후 모든 실험 군들의 체중이 일정하도록 고려한 후 실험 군을 8마리씩 4군으로 나누어 4주간 사육하였다. 사육 기간 동안 사육실 온도는  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하고 12시간 주기로 명암을 자동 조절 하였으며, 사육 전 기간 동안에 사료와 물은 자유 섭취 방법으로 급식하였고, 사료 섭취량은 매일 오전 10시에, 체중은 일주일 간격으로 측정하였다.

##### (2) 실험 동물의 식이

1주일간의 예비 사육 기간 동안 실험 식이는 고형 쥐 사료를 섭취시켰다. 본 실험의 실험군은 4군으로 나누었다. 즉, 정상 대조군(N), 고지방 대조군(High Fat control, HF), 고지방-porphyrin군(HF-P), 고지방-hemicellulose군(HF-H)으로 나누었다. 본 실험 기간에 사용한 식이는 다음과 같이 제조하였다. 즉, 정상 대조군의 정상식은 American Institute Nutrition(AIN)의 식이조성(Report of AIN, 1977)에 준하여 제조하였으며, 고지방 대조군은 옥수수기름 대신 돼지기름을 12% 사용하였고, 콜레스테롤 1%, sodium cholate 0.25%인 식이로 제조하였다. 실험군은 김에서 추출한 porphyrin과 hemicellulose를 cellulose 대신 5%씩 혼합하였다. 실험 식이의 구성 성분 및 에너지 함량은 Table 1과 같다.

##### (3) 변의 수집, 채혈 및 장기 측정

실험 기간이 끝나기 전 1주일 전부터 하루에 배설되는 변을 7일간 수집한 후 이물질을 제거하고 무게를 측정 후 동결 건조하여 분석 시료로 사용하였다. 실험쥐의 사육 기간이 끝나기 전 12시간 공복 시킨 후 ether로 마취시킨 다음 항응고제가 들어 있는 5 ml 주사기를 이용하여 복부 대동맥에서 채혈한 후 원심분리 tube에 조심스럽게 가하여 뚜껑을 닫고 2~3회 가볍게 기울여 잘 섞이도록 하였다. 혈액은 3,000 rpm( $4^{\circ}\text{C}$ )에서 10분간 원심분리하여 혈청을 분리하고 분석 전까지  $-70^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하였다. 또한 장기는 떼어내어 filter paper로 혈액을 닦아낸 후 무게를 측정하였다. 간장은 먼저 saline 용액에서 혈액을

제거한 후 filter paper로 물기를 살짝 닦아내고 간장의 총무게를 측정하였다.

Table 1. The normal and high fat diet composition of experimental rats

	N	HF	HF-P	HF-H
Casein	20	20	20	20
DL-Methionine	0.3	0.3	0.3	0.3
Sucrose	50	41.8	41.8	41.8
Corn starch	15	15	15	15
Mineral mix <sup>2)</sup>	3.5	3.5	3.5	3.5
Vitamin mix <sup>1)</sup>	1	1	1	1
Choline bitatrate	0.2	0.2	0.2	0.2
Corn oil	5	-	-	-
Cellulose	5	5	-	-
Cholesterol		1	1	1
Sodium cholate	-	0.25	0.25	0.25
Lard	-	12	12	12
Porphyran	-	-	5	-
Hemicellulose	-	-	-	5
Energy (kcal/100g of diet)	386	416	416	416

<sup>1)</sup>AIN Vitamin mixture(g/kg mix) : Vitamin A acetate(500000IU/g) 1.8, Vitamin D<sub>2</sub> (850000IU/g) 0.125, DL-alpha-tocopherol acetate 22, ascorbic acid 45, inositol 5, choline chloride 75, menadione 2.25, Aminobenzoic acid 5, niacin 4.25, riboflavin 1, pyridoxine hydrochloride 1, Thiamine hydrochloride 1, calcium pantothenate 3, biotin 0.02, folic acid 0.09, vitamin B<sub>12</sub>

<sup>2)</sup>AIN-76 Mineral mix(g/kg mix) : CaHPO<sub>4</sub> 500, NaCl 74, K citrate monohydrate 220, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 52, MgO 24, Mn carbohydrate 3.5, Fe cit1960(495rate 6.0, Zn carbonate 106, Cu carbonate 0.3 KIO<sub>3</sub> 0.01, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 0.01, CrK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O 0.55, sucrose 118

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

#### (4) 혈액 성분 측정

혈액의 당질, 중성 지질(Fletcher,1968), 총 콜레스테롤(Allain,1974), HDL-콜레스테롤(Warnick등,1982), GOT, GPT는 아산제약의 kit로 측정하였으며, 유리 콜레스테롤(Richmond,1973), 유리 지방산(Shimazu,1979)은 효소비색법을 이용한 Wako사 kit 시약을 이용하여 측정하였다. 또한 분석된 혈중 지질 수치를 이용하여 에스테르 콜레스테롤(총 콜레스테롤-유리 콜레스테롤), HDL-콜레스테롤/총콜레스테롤의 비율(HDL-cholesterol/total cholesterol ratio, HTR), LDL-콜레스테롤/HDL-콜레스테롤의 비율(LDL-cholesterol/HDL-cholesterol ratio, LHR) 및 동맥 경화 지수(atherogenic index[(총 콜레스테롤-HDL-콜레스테롤)/HDL-콜레스테롤], AI)를 계산하였다(Haglung등,1991). LDL-콜레스테롤은 Friedewald의 공식을 이용하여 구하였다.

#### (5) 간장 및 변의 성분 측정

간장과 변의 총 지질 함량은 클로로포름:메탄올(2:1, v/v) 용액을 이용한 Folch등(1957)의 방법으로 간장과 변의 지질을 추출한 후 용매를 날려 보내고 지질의 무게를 측정하여 구하였다. 추출한 간장과 변의 지질은 일정량의 클로로포름에 녹여 밀봉한 후 중성 지질과 총 콜레스테롤 함량 분석 전까지 냉장하였다. 중성 지질 및 총 콜레스테롤은 혈액 측정 시 사용한 것과 동일한 kit 시약(아산제약)으로 각각 측정하였다. 변에서의 고형분 함량은 동결 건조법으로 구하였으며 변의 담즙산 함량을 측정하기 위해 Tokunaga등(1986)의 방법을 이용하여 변으로부터 담즙산을 추출하였다. 즉, 냉동 건조하여 분말화한 변 시료 0.2 g을 7 ml aceton:ethanol(1:1, v/v)용액과 함께 뚜껑이 있는 원심분리용 튜브에 넣고 1시간 동안 shaking 시킨 후 원심분리하였다. 상등액을 취하여 다른 튜브에 옮기고 위와 같은 단계를 1회 더 반복하였다. 총 담즙산 분석은 효소적 방법(Mashige등,1981)의 kit 시약(Wako, Japan)을 이용하여 분광광도계로 측정하였다.

#### (6) 통계처리

본 실험에서 얻어진 결과의 통계 처리는 SAS computer program(성내경,1992)을 이용하여 실험군별로 평균과 표준오차를 구하였고, 각 실험군들 간의 유의성을 확인하기 위하여 ANOVA에 의해  $p < 0.05$  수준에서 Duncan's multiple range test를 행하여 실험군 사이의 평균의 차이에 대한 통계적 유의성을 검증하였다.

## 나. 김에서 분리, 수식한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가

### (1) 실험동물의 관리

실험동물은 5주령의 Sprague-Dawley계 숫쥐 48마리를 (주)오리엔트로부터 분양받아 사육용 steel cage에 1마리씩 사육하였으며, 쥐 사육용 고품 사료로 1주일간 예비 사육한 후 모든 실험군들의 체중이 일정하도록 고려한 후 실험군을 8마리씩 5군으로 나누어 6주간 사육하였다. 사육 기간 동안 사육실 온도는  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하고 12시간 주기로 명암을 자동조절 하였으며, 사육 전 기간 동안에 사료와 물은 자유 섭취 방법으로 급식하였고, 사료 섭취량은 매일 오전 10시에, 체중은 일주일 간격으로 측정하였다.

### (2) 실험동물의 식이

1주일간의 예비 사육 기간동안 실험 식이는 고품 쥐 사료를 섭취시켰다. 본 실험의 실험군은 5군으로 나누었다. 즉, 고지방 대조군(High Fat control, HFC), 제단백 porphyran군(Porphyrin I), 분자량 10만 이상인 porphyran군(Porphyrin II), 분자량 10만 이하의 porphyran군(Porphyrin III) hemicellulose군(Hemicellulose)으로 나누었다. 본 실험 기간에 사용한 식이는 다음과 같이 제조하였다. 즉, American Institute Nutrition(AIN)의 식이조성(Report of AIN,1977)을 변형시켜 고지방 대조군은 옥수수기름 대신 돼지기름을 10% 사용하였고, 콜레스테롤 1%, sodium cholate 0.25%인 식이로 제조하였다. 실험군은 김에서 추출한 porphyran, 분자량 10만 이하와 분자량 10만 이상의 porphyrin, hemicellulose를 5% cellulose 대신 3%씩 혼합하고 2%는 cellulose를 넣어 혼합하였다. 실험식이의 구성성분은 Table 2와 같다.

### (3) 변의 수집, 채혈 및 장기 측정

변의 수집, 채혈 및 장기 측정 방법은 1차년도 연구인 ‘김에서 추출한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효능 평가’에서와 동일한 방법으로 하였다.

### (4) 혈액 성분 측정

혈액의 당질, 중성 지질, 총 콜레스테롤, 유리 콜레스테롤, 유리 지방산, HDL-콜레스테롤, LDL-콜레스테롤, GOT, GPT는 효소 비색법을 이용한 자동 혈액분석기(HITACHI Co., Japan)를 이용하여 측정하였다. 또한 분석된 혈중 지질 수치를 이용하여 에스테르 콜레스테

Table 2. The high fat diet composition of the experimental rats

	(%)				
	HFC	Porphyran I	Porphyran II	Porphyran III	Hemicellulose
Casein	20	20	20	20	20
DL-Methionine	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Sucrose	43.75	43.75	43.8	43.8	43.8
Corn starch	15	15	15	15	15
Mineral mix <sup>2)</sup>	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Vitamin mix <sup>1)</sup>	1	1	1	1	1
Choline bitartrate	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Cellulose	5	2	2	2	2
Cholesterol	1	1	1	1	1
Sodium cholate	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Lard	10	10	10	10	10
Porphyran (free protein)	-	3	-	-	-
Porphyran (MW>100,000)	-	-	3	-	-
Porphyran (MW<100,000)	-	-	-	3	-
Hemicellulose	-	-	-	-	3

<sup>1)</sup>AIN Vitamin mixture(g/kg mix) : Vitamin A acetate(500000IU/g) 1.8, Vitamin D<sub>2</sub> (850000IU/g) 0.125, DL-alpha-tocopherol acetate 22, ascorbic acid 45, inositol 5, choline chloride 75, menadione 2.25, Aminobenzoic acid 5, niacin 4.25, riboflavin 1, pyridoxine hydrochloride 1, Thiamine hydrochloride 1, calcium pantothenate 3, biotin 0.02, folic acid 0.09, vitamin B<sub>12</sub>

<sup>2)</sup>AIN-76 Mineral mix(g/kg mix) : CaHPO<sub>4</sub> 500, NaCl 74, K citrate monohydrate 220, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 52, MgO 24, Mn carbohydrate 3.5, Fe cit1960(495rate 6.0, Zn carbonate 106, Cu carbonate 0.3 KIO<sub>3</sub> 0.01, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 0.01, CrK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O 0.55, sucrose 118

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; free protein porphyran, Porphyran II ; porphyran(MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000), Hemicellulose(hemicellulose)

를, HTR과 LHR 및 AI를 계산하였다(Haglung등,1991).

### **(5) 간장 및 변의 성분 측정**

간장 및 변의 성분 측정 방법은 1차년도 연구인 ‘김에서 추출한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효능 평가’에서와 동일한 방법으로 하였으며, 담즙산 분석은 효소적 방법(Mashige등,1981)의 kit 시약(Wako, Japan)을 이용하여 분광 광도계로 측정하였다.

### **(6) 통계 처리**

본 실험에서 얻어진 결과의 통계 처리는 SAS computer program(성내경,1992)을 이용하여 실험군별로 평균과 표준오차를 구하였고, 각 실험군들 간의 유의성을 확인하기 위하여 ANOVA에 의해  $p < 0.05$  수준에서 Duncan's multiple range test를 행하여 실험군 사이의 평균의 차이에 대한 통계적 유의성을 검증하였으며, 각 변수들과의 관련성은 Pearson's correlation analysis를 행하여 상관계수(r)에 대한 통계적 유의성을 검증, 확인하였다.

## 2. 결과 및 고찰

### 가. 김에서 추출한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가

#### (1) 실험동물의 식이 섭취량, 체중 증가량 및 사료 효율

실험동물의 군당 마리 수, 일일 평균 식이 섭취량, 체중 증가량 및 사료 효율은 Table 3과 같다. 일일 평균 식이 섭취량은 실험군 별로 유의적인 차이를 보이지 않았다. 체중증가량은 다른 군에 비해 정상 대조군이 적은 경향을 보였으나 유의적인 차이는 아니었으며, 사료 효율도 0.34~0.39 수준으로 모든 군에서 유의적인 차이가 없었다.

Table 3. Feed intake, weight gain and FER of the experimental rats

Groups	No. of animal	Feed intake (g/day)	Body weight gain (g/day)	FER <sup>1)</sup>
N	8	22.36±1.00	7.50±0.44	0.34±0.02
HF	8	24.45±1.92	8.01±0.31	0.34±0.01
HF-P	8	23.30±2.22	8.31±0.36	0.37±0.02
HF-H	8	20.90±0.83	8.16±0.23	0.39±0.01

Values are Mean±SE

<sup>1)</sup>Feed efficiency ratio : Weight gain(g/day) divided by feed intake(g/day)

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

#### (2) 실험동물의 장기무게

실험동물의 간장, 신장, 비장의 무게는 Table 4와 같다. 간장의 무게는 정상 대조군과 비교해서 고지방 대조군, 고지방-porphyrin군, 고지방-hemicellulose군에서 각각 70%, 50%, 55% 유의적으로 증가하였다. 신장과 비장의 무게는 정상 대조군과 비교하여 모든 실험군에서 유의적인 차이가 없었다. 체중에 대한 장기 무게의 백분율은 간장의 경우 정상 대조군과 비교해서 고지방 대조군, 고지방-porphyrin군, 고지방-hemicellulose군에서 유의적으로 증가하였으며, 고지방 대조군과의 비교에서는 고지방-porphyrin군에서 유의적으로 감소하였다. 체중에 대한 신장과 비장의 백분율은 신장과 비장의 무게에서와 같이 실험군들 간에 유의적인 차이가 없었다.

Table 4. Organ weight and cecal content of the experimental rats

Groups	Liver	Kidney (g)	Spleen
N	16.38±0.61 <sup>a</sup>	2.84±0.09	0.73±0.03
HF	27.98±1.51 <sup>b</sup>	2.88±0.12	0.85±0.06
HF-P	24.53±1.44 <sup>b</sup>	2.97±0.10	0.89±0.06
HF-H	25.49±1.11 <sup>b</sup>	2.82±0.07	0.90±0.13
(% of body weight)			
N	4.58±0.14 <sup>a</sup>	0.79±0.01	0.20±0.01
HF	7.54±0.36 <sup>c</sup>	0.78±0.02	0.23±0.02
HF-P	6.53±0.39 <sup>b</sup>	0.79±0.02	0.23±0.01
HF-H	6.81±0.21 <sup>bc</sup>	0.76±0.02	0.24±0.03

Values are Mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different( $p < 0.05$ ) among the groups by Duncan's multiple range test

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

### (3) 혈중 GOT, GPT 및 혈당 농도

혈중 GOT, GPT 및 혈당 농도는 Table 5와 같다. 혈중 GOT 농도는 정상 대조군과 비교하여 고지방 대조군과 고지방-hemicellulose군에서는 유의적으로 증가하였으며, 고지방-porphyrin군은 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 고지방 대조군과 비교해서는 고지방-porphyrin군이 낮은 경향을 보였다. 이러한 결과는 GPT 농도에서도 유사하게 나타났다. 혈당 농도는 고지방-porphyrin군에서 가장 낮은 경향을 보였고 고지방-hemicellulose군에서 높은 경향을 보였으나 실험군들 간의 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다.

Table 5. The level of GOT, GPT and glucose in the plasma of the experimental rats

Groups	GOT (IU/ℓ)	GPT (IU/ℓ)	Glucose (mg/dℓ)
N	30.8±1.4 <sup>a</sup>	9.3±0.6 <sup>a</sup>	192.9±11.2
HF	48.6±7.0 <sup>b</sup>	16.1±1.6 <sup>b</sup>	203.6±13.1
HF-P	44.5±7.5 <sup>ab</sup>	12.5±1.3 <sup>ab</sup>	178.8±6.70
HF-H	49.9±9.9 <sup>b</sup>	15.4±2.9 <sup>b</sup>	208.5±9.80

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

#### (4) 혈중 중성 지질 및 유리 지방산 농도

혈중 중성 지질 및 유리 지방산의 농도는 Table 6과 같다. 혈중 중성 지질 농도는 정상 대조군이 실험군들 중에서 유의적으로 가장 높았으며 고지방 대조군, 고지방-porphyrin군, 고지방-hemicellulose군들 사이에는 유의적인 차이가 없었으나 고지방 대조군과 비교해서 고지방-porphyrin군에서 낮은 경향을 보였다. 혈중 유리 지방산 농도는 실험군들 간에 유의적인 차이가 없었으나 고지방-hemicellulose군이 낮은 경향을 보였다.

Table 6. The levels of triglyceride and free fatty acid in plasma of experimental rats

Group	Triglyceride (mg/dℓ)	Free fatty acid (μEq/l)
N	126.0±7.1 <sup>a</sup>	0.85±0.05
HF	66.7±4.5 <sup>b</sup>	0.75±0.03
HF-P	60.8±3.0 <sup>b</sup>	0.76±0.05
HF-H	69.8±5.1 <sup>b</sup>	0.68±0.06

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

**(5) 혈중 총 콜레스테롤, 에스테르 콜레스테롤 및 유리 콜레스테롤 농도**

혈중 총 콜레스테롤, 에스테르 콜레스테롤 및 유리 콜레스테롤의 농도는 Table 7과 같다. 혈중 총 콜레스테롤 농도는 정상 대조군이 고지방군들에 비하여 유의적으로 낮았으며, 고지방군들의 경우 고지방-porphyran군은 123 mg/dl로서 고지방대조군의 153 mg/dl과 비교해서 20%의 유의적인 감소가 확인되었다. 에스테르 콜레스테롤 농도의 경우 고지방-porphyran군은 정상 대조군과 유사한 수준으로서 유의적인 차이가 없었으며, 고지방 대조군과 고지방-hemicellulose군은 정상대조군과 비교해서 유의적으로 높게 나타났다. 혈중 유리콜레스테롤 농도는 고지방 대조군과 고지방-hemicellulose군에서 다소 높은 경향이었으나 실험군들간에 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

Table 7. The levels of total cholesterol, esterified cholesterol and free cholesterol in the plasma of the experimental rats

Group	Total cholesterol	Esterified cholesterol	Free cholesterol
N	92.4±6.5 <sup>a</sup>	71.6±5.9 <sup>b</sup>	20.9±0.9
HF	153.3±16.4 <sup>c</sup>	125.0±9.6 <sup>a</sup>	28.4±4.2
HF-P	123.2±20.1 <sup>b</sup>	97.9±15.5 <sup>ab</sup>	25.3±5.1
HF-H	160.5±29.1 <sup>c</sup>	135.1±22.6 <sup>a</sup>	34.4±6.7

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

**(6) 혈중 LDL-콜레스테롤, HDL-콜레스테롤 농도 및 HTR, LHR과 AI**

혈중 LDL-콜레스테롤과 HDL-콜레스테롤 농도 및 HTR, LHR과 AI는 Table 8과 같다. 혈중 LDL-콜레스테롤 농도는 정상 대조군이 실험군들 중에서 유의적으로 가장 낮았

고 고지방-porphyrin군은 고지방 대조군과 비교해서 21% 유의적으로 감소하였으며, 고지방-hemicellulose군은 고지방 대조군과 비교해서 낮은 경향이였다. 혈중 HDL-콜레스테롤 농도와 HTR 및 LHR은 정상 대조군에 비해서는 유의적으로 낮았으며, 고지방 실험군들 사이에는 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 고지방 실험군들 간의 AI는 유의적인 차이를 나타내지 않았으나 고지방-porphyrin군과 고지방-hemicellulose군에서 낮은 경향이였다.

Table 8. The levels of LDL-cholesterol, HDL-cholesterol, HDL-cholesterol/total cholesterol ratio(HTR), LDL-cholesterol/HDL-cholesterol ratio(LHR) and AI in the plasma of the experimental rats

Group	LDL cholesterol <sup>1)</sup> (mg/dl)	HDL cholesterol (mg/dl)	HTR	LHR	AI <sup>2)</sup>
N	47.4±6.7 <sup>a</sup>	19.9±0.9 <sup>a</sup>	0.22±0.02 <sup>a</sup>	0.49±0.08 <sup>a</sup>	3.7±0.4 <sup>b</sup>
HF	130.6±16.7 <sup>c</sup>	9.4±1.2 <sup>b</sup>	0.07±0.01 <sup>b</sup>	0.08±0.02 <sup>b</sup>	18.6±4.5 <sup>a</sup>
HF-P	103.8±20.1 <sup>b</sup>	9.3±0.9 <sup>b</sup>	0.08±0.02 <sup>b</sup>	0.09±0.02 <sup>b</sup>	14.3±2.6 <sup>a</sup>
HF-H	125.6±29.8 <sup>bc</sup>	10.0±1.3 <sup>b</sup>	0.07±0.01 <sup>b</sup>	0.10±0.02 <sup>b</sup>	14.3±4.0 <sup>a</sup>

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among high fat buckwheat groups by Duncan's multiple range test

<sup>1)</sup>LDL cholesterol was calculated by the method of Friedewald formula.

<sup>2)</sup>Atherogenic index : (total cholesterol - HDL-cholesterol) / HDL-cholesterol

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

### (7) 간에서의 총 지질, 총 콜레스테롤 및 중성 지질 함량

간에서의 총 지질, 총 콜레스테롤 및 중성 지질 함량은 Table 9와 같다. 총 지질 함량은 정상 대조군이 실험군들 중에서 유의적으로 가장 낮았고, 고지방 실험군들에 있어서는 고지방-hemicellulose군이 고지방 대조군과 고지방-porphyrin군에 비하여 유의적으로 높

은 경향을 나타내었다. 간의 총 콜레스테롤 함량은 고지방 대조군과 비교하여 고지방-porphyrان군에서 16% 유의적으로 감소하였다. 간의 중성 지질 함량은 고지방 실험군들에 있어서 고지방-porphyrان군에서 낮은 경향을 보였다.

Table 9. The level of total lipid, total cholesterol and TG in the liver of the experimental rats

(wet weight)

Group	Total lipid (%)	cholesterol (mg/g)	TG (mg/g)
N	5.24±0.17 <sup>a</sup>	1.38±0.13 <sup>c</sup>	6.6±1.06 <sup>b</sup>
HF	21.92±1.11 <sup>b</sup>	15.43±0.92 <sup>a</sup>	15.0±2.1 <sup>a</sup>
HF-P	21.86±1.34 <sup>b</sup>	12.95±0.52 <sup>b</sup>	12.8±0.6 <sup>a</sup>
HF-H	24.48±0.60 <sup>c</sup>	14.54±0.60 <sup>ab</sup>	13.1±0.7 <sup>a</sup>

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyrان, HF-H ; high fat hemicellulose

### (8) 변 무게 및 변에서의 총 지질 함량

실험동물의 변 무게 및 변에서의 총 지질 함량은 Table 10과 같다. 실험동물의 일일 건조 변 무게는 모든 실험군에서 유의적인 차이가 없었으며, 고지방-porphyrان군에서 다소 높은 경향이였다. 변에서의 총 지질 함량(%)은 정상 대조군과 비교해서 고지방 대조군, 고지방-porphyrان군, 고지방-hemicellulose군에서 각각 32%, 37%, 54% 유의하게 증가하였다. 고지방군들에 있어서는 고지방 대조군에 비하여 고지방-hemicellulose군은 유의적으로 증가하였고, 고지방-porphyrان군은 고지방 대조군과 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 변의 지질 함량을 일일 배설량으로 볼 때는 정상 대조군과 비교해서 고지방군들이 높은 수준을 보였으며 그 중 고지방-porphyrان군은 유의적으로 높게 나타났다.

Table 10. The fecal dry weights and total lipid in the feces of the experimental rats

Group	Dry weight (g/day)	(%, dry wt)	Total lipid (g/day, dry wt)
N	1.41±0.12	9.36±0.70 <sup>a</sup>	0.14±0.02 <sup>b</sup>
HF	1.58±0.08	12.39±0.47 <sup>b</sup>	0.20±0.01 <sup>ab</sup>
HF-P	1.68±0.19	12.85±0.45 <sup>bc</sup>	0.22±0.03 <sup>a</sup>
HF-H	1.37±0.08	14.37±0.84 <sup>c</sup>	0.20±0.02 <sup>ab</sup>

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

### (9) 변에서의 총 콜레스테롤 및 총 담즙산 함량

실험동물의 변의 총 콜레스테롤 배설량과 총 담즙산 배설량은 Table 11과 같다. 변에서의 총 콜레스테롤 배설량(mg/g)은 고지방 대조군과 비교하여 고지방-porphyrان군과 고지방-hemicellulose군이 각각 26%, 13% 유의하게 많았으며, 고지방-porphyrان군의 경우 고지방-hemicellulose군에 비해서도 유의하게 많은 수준이었다. 일일 배설량(mg/day)은 고지방-porphyrان군이 실험군들 간에 유의적으로 많았으며, 고지방 대조군과 비교하여 39% 유의하게 많은 수준이었다. 변중 담즙산 배설량(μmol/g)은 고지방 대조군과 비교하여 고지방-porphyrان군과 고지방-hemicellulose군이 각각 14%, 9% 유의하게 많았으며, 일일 배설량으로 보면 고지방 대조군과 비교하여 고지방-porphyrان군이 22% 유의하게 많은 수준이었다. 이러한 결과는 Arjmandi 등의 보고(1992)에서와 같이 고콜레스테롤 식이를 섭취하는 경우 불용성 식이섬유와는 달리 수용성 식이섬유에 의한 변중 담즙산 배설 양이 많아, 결과적으로 혈중 지질 저하 효과를 보였다는 결과와 일치하는 것이었다.

Table 11. The total cholesterol and total bile acid in the feces of the experimental rats

Group	Total cholesterol		Total bile acid	
	(mg/g)	(mg/day)	( $\mu$ mol/g)	( $\mu$ mol/day)
N	3.06 $\pm$ 0.15 <sup>d</sup>	4.47 $\pm$ 0.61 <sup>c</sup>	0.60 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>	0.87 $\pm$ 0.13 <sup>a</sup>
HF	25.78 $\pm$ 0.86 <sup>c</sup>	40.99 $\pm$ 3.21 <sup>b</sup>	4.62 $\pm$ 0.20 <sup>b</sup>	7.28 $\pm$ 0.45 <sup>b</sup>
HF-P	32.49 $\pm$ 0.89 <sup>a</sup>	57.12 $\pm$ 6.95 <sup>a</sup>	5.28 $\pm$ 0.08 <sup>c</sup>	8.87 $\pm$ 0.15 <sup>c</sup>
HF-H	29.26 $\pm$ 1.64 <sup>b</sup>	40.68 $\pm$ 4.09 <sup>b</sup>	5.02 $\pm$ 0.06 <sup>bc</sup>	6.88 $\pm$ 0.20 <sup>b</sup>

Values are mean $\pm$ SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different( $p < 0.05$ ) among groups by Duncan's multiple range test

N ; normal control, HF ; high fat control, HF-P ; high fat porphyran, HF-H ; high fat hemicellulose

## 나. 김에서 분리, 수식한 기능성 물질의 콜레스테롤 개선 효과 평가

### (1) 실험동물의 체중 변화, 식이 섭취량 및 사료 효율

고지방식이를 섭취한 실험동물의 6주간의 체중변화는 Fig. 1과 같고, 실험동물의 군당 마리 수, 일일 평균 식이 섭취량, 일일 체중 증가량 및 사료 효율은 Table 12와 같다. 실험이 끝나는 6주 후에 실험쥐의 마지막 체중은 고지방 대조군과 비교해 볼 때 Porphyran III군이 낮은 경향을 보였으며(Fig. 1), 일일 평균 식이 섭취량은 고지방 대조군이 21.3g이었으며 Porphyran III은 19.7g으로 실험군 별로 유의적인 차이를 보이지 않았다. 사료 효율 또한 모든 실험군들에서 유의적인 차이를 나타내지 않았다(Table 12).

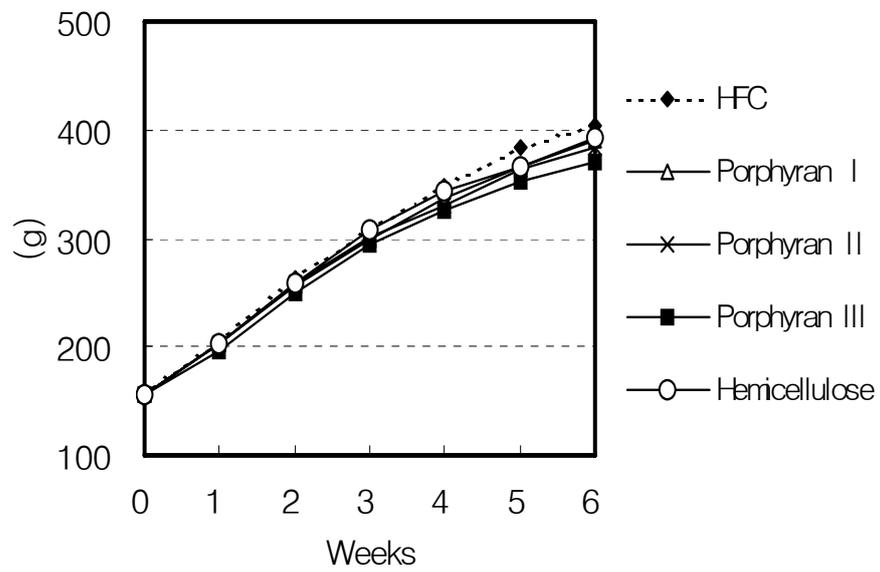


Fig. 1. The weight change of the rats during the experimental periods.

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteinized porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

Table 12. Feed intake, weight gain and FER of the experimental rats

Groups	No. of animal	Feed intake (g/day)	Body weight gain (g/day)	FER <sup>1)</sup>
HFC	8	21.25±0.88	5.78±0.38	0.27±0.01
Porphyran I	8	21.11±0.87	5.35±0.31	0.25±0.01
Porphyran II	8	19.83±0.84	5.20±0.27	0.26±0.01
Porphyran III	8	19.74±1.05	4.97±0.18	0.25±0.02
Hemicellulose	8	20.88±1.27	5.50±0.12	0.27±0.01

Values are Mean±SE

<sup>1)</sup>Feed efficiency ratio : Weight gain(g/day) divided by feed intake(g/day)

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteined porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

## (2) 실험동물의 장기 무게

실험동물의 간장, 신장, 비장 및 부고환 지방의 무게는 Table 13과 같다. 실험동물의 간장 무게는 고지방 대조군과 비교해서 Porphyran II군에서 유의적으로 낮았으며, 신장과 비장의 무게는 실험군들 간에 유의적인 차이를 보이지 않았다. 부고환 지방 무게는 체지방 함량과 밀접한 관련이 있는 것으로 보고되고 있는데, 본 실험에서의 오른쪽 부고환 지방의 무게는 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran II군 및 III군에서 유의적으로 적게 나타났으며, 실험쥐의 마지막 체중과 유의적인 양의 상관관계( $r=0.7748$ ,  $p<0.0001$ )가 있는 것으로 나타났다. 장기 무게를 체중에 대한 백분율로 나타내었을 때 간장의 경우 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran II군이 유의적으로 낮았으며, 신장과 비장은 실험군들 간에 유의적인 차이가 없었고 부고환 지방의 무게비는 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran II군, III군들에서 유의적으로 적게 나타났다.

Table 13. Organ and epididymal fat pad weight of the experimental rats

Groups	Liver	Kidney	Spleen	Epididymal fat
		(g)		
HFC	28.24±1.62 <sup>a</sup>	3.14±0.18	1.20±0.13	4.23±0.79 <sup>a</sup>
Porphyran I	24.92±1.49 <sup>ab</sup>	2.85±0.11	1.36±0.12	3.25±0.56 <sup>ab</sup>
Porphyran II	23.63±0.94 <sup>b</sup>	2.81±0.08	1.09±0.11	2.68±0.30 <sup>b</sup>
Porphyran III	25.48±0.99 <sup>a</sup>	2.85±0.11	1.02±0.06	2.39±0.23 <sup>b</sup>
Hemicellulose	26.69±0.91 <sup>ab</sup>	3.10±0.12	1.25±0.12	3.73±0.26 <sup>ab</sup>
		(% of body weight)		
HFC	7.08±0.14 <sup>a</sup>	0.79±0.03	0.30±0.03	1.03±0.15 <sup>a</sup>
Porphyran I	6.52±0.26 <sup>ab</sup>	0.75±0.02	0.36±0.03	0.84±0.12 <sup>ab</sup>
Porphyran II	6.30±0.17 <sup>b</sup>	0.75±0.02	0.29±0.03	0.70±0.06 <sup>b</sup>
Porphyran III	6.97±0.24 <sup>a</sup>	0.78±0.02	0.28±0.02	0.65±0.06 <sup>c</sup>
Hemicellulose	6.89±0.23 <sup>ab</sup>	0.80±0.03	0.32±0.03	0.96±0.06 <sup>ab</sup>

Values are Mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among the groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteinized porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

### (3) 혈중 GOT, GPT 및 혈당 농도

혈중 GOT, GPT 및 혈당 농도는 Table 14에서와 같았다. 혈중 GOT 농도는 고지방 대조군과 비교해서 모든 실험군에서 유의적인 차이는 없었지만 Porphyran I 군과 Hemicellulose 군이 다소 높은 경향을 보였으며, 혈중 GPT 농도에서도 실험군 간의 유의적인 차이를 보이지 않았다. 혈당 농도는 모든 실험군들에서 유의적인 차이를 보이지 않았다.

Table 14. The level of GOT, GPT and glucose in the plasma of the experimental rats

Groups	GOT (IU/ℓ)	GPT (IU/ℓ)	Glucose (mg/dℓ)
HFC	93.0±10.6 <sup>b</sup>	54.8±6.3	224.6±8.8
Porphyran I	148.5±12.7 <sup>ab</sup>	99.6±19.1	200.8±7.8
Porphyran II	102.4±19.7 <sup>ab</sup>	71.4±18.3	204.6±6.5
Porphyran III	130.6±38.3 <sup>ab</sup>	94.9±43.5	204.4±7.8
Hemicellulose	149.4±31.9 <sup>ab</sup>	78.0±15.6	213.9±8.8

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteinized porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

#### (4) 혈중 총지질, 중성 지질 및 유리 지방산 농도

혈중 총지질, 중성지질 및 유리지방산의 농도는 Table 15에서와 같았다. 혈중 총 지질은 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran I 은 유의적인 차이를 보이지 않았으며 감소하는 경향이었고, Porphyran III군은 고지방 대조군과 Porphyran I 과 비교하여 유의적으로 증가하였다. 중성 지질은 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran III, Porphyran II, Hemicellulose 군에서 각각 32%, 22%, 18% 감소하는 경향을 보였으며, 유리 지방산 함량은 실험군들간에 유의적인 차이는 없었으며 Porphyran III군에서 가장 낮은 경향을 보였다.

Table 15. The levels of total lipid, triglyceride and free fatty acid in the plasma of the experimental rats

(mg/dl)

Group	Total lipid	Triglyceride	Free fatty acid
HFC	482.0±25.5 <sup>b</sup>	52.4±4.5 <sup>ab</sup>	885.4±68.6
Porphyran I	441.1±50.5 <sup>b</sup>	59.9±10.9 <sup>a</sup>	855.1±91.7
Porphyran II	472.9±65.9 <sup>ab</sup>	41.1±10.7 <sup>b</sup>	800.4±82.9
Porphyran III	570.0±118.7 <sup>a</sup>	35.7±5.0 <sup>b</sup>	736.0±59.3
Hemicellulose	554.9±61.8 <sup>ab</sup>	42.9±6.8 <sup>b</sup>	821.3±95.9

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteined porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

#### (5) 혈중 총 콜레스테롤, 에스테르 콜레스테롤 및 유리 콜레스테롤 농도

혈중 총 콜레스테롤, 에스테르 콜레스테롤 및 유리 콜레스테롤의 농도는 Table 16과 같다. 혈중 총 콜레스테롤 농도는 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran I 군은 190.8 mg/dl 수준으로서 23% 감소하는 경향을 보였으며, Hemicellulose 군은 다소 낮은 경향을, Porphyran II 군은 비슷한 경향을, Porphyran III 군은 높은 경향을 나타내었다. 에스테르 콜레스테롤과 유리 콜레스테롤도 총 콜레스테롤에서와 마찬가지로 고지방 대조군과 비교하여 모든 실험군 중에서 Porphyran I 군이 가장 낮은 경향을 보였다.

Table 16. The levels of total cholesterol, esterified cholesterol and free cholesterol in the plasma of the experimental rats

(mg/dl)

Group	Total cholesterol	Esterified cholesterol	Free cholesterol
HFC	246.8±20.5 <sup>ab</sup>	211.0±18.6 <sup>ab</sup>	35.8± 2.2 <sup>ab</sup>
Porphyran I	190.8±15.1 <sup>b</sup>	161.4±13.2 <sup>b</sup>	29.4± 2.2 <sup>b</sup>
Porphyran II	244.0±29.5 <sup>ab</sup>	208.8±25.0 <sup>ab</sup>	35.3± 4.6 <sup>ab</sup>
Porphyran III	300.3±56.7 <sup>a</sup>	251.1±46.0 <sup>a</sup>	49.1±10.9 <sup>a</sup>
Hemicellulose	231.4±30.0 <sup>ab</sup>	197.4±26.3 <sup>ab</sup>	34.0± 3.8 <sup>ab</sup>

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different (p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteinized porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000), Hemicellulose(hemicellulose)

#### (6) 혈중 LDL-콜레스테롤, HDL-콜레스테롤 농도 및 HTR, LHR과 AI

혈중 LDL-콜레스테롤과 HDL-콜레스테롤 농도 및 HTR, LHR, AI는 Table 17에서와 같았다. 혈중 LDL-콜레스테롤 농도는 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran I 군에서 13% 감소하는 경향을 보였으나 Hemicellulose군은 다소 높은 경향을, Porphyran II군과 Porphyran III군은 각각 13%, 31% 증가하는 경향을 보였다. 혈중 LDL-콜레스테롤은 총 콜레스테롤 함량과 유의적인 양의 상관관계(r=0.9608, p<0.0001)를 나타내어 총 콜레스테롤의 증가가 LDL-콜레스테롤의 증가와 직접적인 관련이 있는 것으로 확인되었다. 혈중 HDL-콜레스테롤 농도는 고지방 대조군과 비교하여 다른 실험군들에서 유의적으로 감소하였으나 HDL-콜레스테롤과 총 콜레스테롤의 비인 HTR은 실험군들간의 유의적인 차이를 보이지 않았다. Porphyran I 군의 경우 고지방 대조군과 비교하여 전반적으로 총 콜레스테롤의 감소와 함께 LDL-콜레스테롤, HDL-콜레스테롤, 에스테르 콜레스테롤, 유리 콜레스테롤 농도가 모두 감소하는 것으로 확인되었다. LDL-콜레스테롤과 HDL-콜레스테롤의 비인 LHR은 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran III군에서 유의적으로 증가하였으며, 동맥경화 지수는

모든 실험군에서 높은 경향이었으나 실험군간의 유의적인 차이는 없었다.

Table 17. The levels of LDL-cholesterol and HDL-cholesterol in the plasma, HDL-cholesterol/total cholesterol ratio(HTR), LDL-cholesterol/ HDL-cholesterol ratio(LHR) and AI of the experimental rats

Group	LDL cholesterol (mg/dl)	HDL cholesterol (mg/dl)	HTR	LHR	AI <sup>1)</sup>
HFC	53.6±3.7 <sup>ab</sup>	32.1±1.5 <sup>a</sup>	0.14±0.01	1.91±0.18 <sup>b</sup>	7.6±0.8
Porphyran I	46.8±3.4 <sup>b</sup>	23.3±1.5 <sup>b</sup>	0.13±0.02	2.12±0.27 <sup>ab</sup>	7.5±1.0
Porphyran II	60.5±9.0 <sup>ab</sup>	21.5±2.5 <sup>b</sup>	0.10±0.02	3.24±0.74 <sup>ab</sup>	9.8±1.8
Porphyran III	70.4±13.1 <sup>a</sup>	21.9±2.3 <sup>b</sup>	0.09±0.02	3.97±1.37 <sup>a</sup>	9.5±1.3
Hemicellulose	57.3±6.3 <sup>ab</sup>	23.0±2.0 <sup>b</sup>	0.11±0.02	2.63±0.35 <sup>ab</sup>	9.4±1.4

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among high fat buckwheat groups by Duncan's multiple range test

<sup>1)</sup>atherogenic index : (total cholesterol - HDL-cholesterol) / HDL-cholesterol

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteined porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

### (7) 간에서의 총 지질, 총 콜레스테롤 및 중성 지질 함량

간에서의 총 지질, 총 콜레스테롤 및 중성 지질 함량은 Table 18과 같다. 총 지질 함량은 실험군들 간의 유의적인 차이를 보이지 않았으며 총 콜레스테롤 함량은 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran III군과 Hemicellulose군에서 유의적으로 감소하였다. 중성 지질 함량은 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran II군과 Porphyran III군에서 각각 16%, 14% 유의적으로 감소하였다.

Table 18. The level of total lipid, total cholesterol and TG in the liver of the experimental rats

Group	(wet weight)		
	Total lipid (%)	cholesterol (mg/g)	TG (mg/g)
HFC	23.49±0.96	17.09±0.82 <sup>a</sup>	15.16±1.01 <sup>ab</sup>
Porphyran I	22.80±1.38	16.03±1.11 <sup>a</sup>	14.23±0.71 <sup>bc</sup>
Porphyran II	24.03±0.70	17.99±1.91 <sup>a</sup>	12.68±0.74 <sup>c</sup>
Porphyran III	22.78±0.89	10.10±0.87 <sup>b</sup>	13.01±0.53 <sup>c</sup>
Hemicellulose	22.09±0.86	11.63±1.36 <sup>b</sup>	16.69±0.83 <sup>a</sup>

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteined porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000), Hemicellulose(hemicellulose)

### (8) 변 무게 및 변에서의 총지질 함량

실험동물의 건조 변 무게 및 변에서의 총 지질 함량은 Table 19와 같다. 실험동물의 건조 변 무게는 5% cellulose식이를 섭취한 고지방 대조군과 비교하여 Porphyran I 군을 제외한 모든 실험군에서 유의적으로 적었으며, 특히 Porphyran III군이 가장 적은 것으로 나타났다. 이와 같이 실험군들 간의 변 함량의 차이는 식이 중의 식이섬유가 불용성인지 수용성인지의 여부와 수용성 식이섬유의 장내 세균에 의한 발효 정도에 의한 것으로 여겨진다. Porphyran III군의 경우 Porphyran I 군과 Porphyran II 군과 비교하여 간에서의 총 콜레스테롤 함량이 낮은 것과 변 무게가 적은 것을 연관 지어 볼 때, Porphyran III는 Porphyran I 과 Porphyran II 보다 분자량이 작아 상대적으로 대장에서 단쇄 지방산으로 분해되어 흡수된 후 간에서 대사되어 간의 콜레스테롤을 저하시킬 수 있을 것으로 사료된다. 변에서의 총 지질 함량은 %단위로 하여 고지방대조군과 비교해 보면 Hemicellulose군과 Porphyran III군에서 각각 31%, 19% 유의적으로 증가하였으며 Porphyran II 군은 고지방 대조군보다 유의적으로 감소하였다. 한편, 일일 변 배설량으로 볼 때는 고지방 대조군과 비교

하여 Porphyran II군과 Porphyran III군이 각각 55%, 48% 유의적으로 감소하였으며 변중 지질 배설량은 하루 평균 변 배설량을 기초로 한 함량이 의미가 있는 것으로 사료된다.

Table 19. The fecal dry weights and total lipid in the feces of the experimental rats

Group	Dry weight (g/day)	Total lipid	
		(%, dry wt)	(g/day, dry wt)
HFC	2.18±0.12 <sup>a</sup>	13.15±0.60 <sup>b</sup>	0.24±0.02 <sup>a</sup>
Porphyran I	2.06±0.11 <sup>ab</sup>	11.80±0.55 <sup>bc</sup>	0.26±0.02 <sup>a</sup>
Porphyran II	1.23±0.14 <sup>c</sup>	10.21±0.46 <sup>c</sup>	0.13±0.02 <sup>b</sup>
Porphyran III	0.94±0.10 <sup>c</sup>	15.66±1.19 <sup>a</sup>	0.15±0.02 <sup>b</sup>
Hemicellulose	1.76±0.09 <sup>b</sup>	17.24±0.83 <sup>a</sup>	0.30±0.02 <sup>a</sup>

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteined porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

### (9) 변에서의 총 콜레스테롤, 중성 지질 및 총 담즙산 함량

실험동물 변 중의 총 콜레스테롤, 중성 지질 및 총 담즙산 함량은 Table 20, 21과 같다. 실험동물 변의 총 콜레스테롤 함량은 Table 20에서와 같이 mg/g 단위로 볼 때, 고지방 대조군보다 모든 실험군들에서 변중 배설량이 유의적으로 증가하였으며, 특히 Porphyran III군과 Hemicellulose군이 각각 50%, 48% 증가하였다. 한편 g/day 단위로 볼 때는 Porphyran I군과 Hemicellulose군에서 유의적으로 증가하였으며 Porphyran I군이 가장 높은 것으로 나타났다. 실험동물 변 중의 중성 지질 함량은 Table 20에서와 같이 mg/g 단위로 볼 때 고지방 대조군과 비교하여 모든 실험군에서 변 중 배설량이 증가하였으며, 특히 Hemicellulose군이 186%로 가장 많았으며 Porphyran II군과 Porphyran I군이 각각 70%, 68% 증가하였다. g/day 단위로 볼 때는 Hemicellulose군과 Porphyran I군이 각

각 147%, 67% 유의하게 증가하였다.

Tabl 20. The total cholesterol and TG in the feces of the experimental rats  
(dry weight)

Group	Total cholesterol		TG	
	(mg/g)	(mg/day)	(mg/g)	(mg/day)
HFC	19.98±0.77 <sup>c</sup>	44.13±3.95 <sup>b</sup>	17.59±4.42 <sup>c</sup>	35.87±6.32 <sup>c</sup>
Porphyran I	26.23±0.92 <sup>b</sup>	54.21±3.72 <sup>a</sup>	29.50±3.40 <sup>b</sup>	60.10±7.23 <sup>b</sup>
Porphyran II	26.84±0.87 <sup>b</sup>	32.47±2.86 <sup>b</sup>	29.90±2.61 <sup>b</sup>	36.41±4.85 <sup>c</sup>
Porphyran III	30.07±0.88 <sup>a</sup>	28.39±3.14 <sup>b</sup>	24.97±0.52 <sup>bc</sup>	23.82±4.65 <sup>c</sup>
Hemicellulos e	29.64±0.80 <sup>ab</sup>	51.78±3.53 <sup>a</sup>	50.28±3.29 <sup>a</sup>	89.71±7.77 <sup>a</sup>

Values are mean±SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different(p<0.05) among groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteinized porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

실험동물 변 중의 총담즙산 함량은 Table 21와 같이 mmol/g 단위로 볼 때 고지방 대조군과 비교하여 Hemicellulose군과 Porphyran III이 115%, 57% 유의적으로 많았으나, 일일 변 배설량을 고려하여 총 담즙산을 mmol/day 단위로 볼 때는 고지방 대조군과 비교하여 Hemicellulose군과 Porphyran I 군이 각각 86%, 68% 유의적으로 많은 것으로 확인되었다.

Table 21. The total bile acid in the feces of the experimental rats

(dry weight)

Group	Total bile acid	
	( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\mu\text{mol/day}$ )
HFC	5.30 $\pm$ 0.27 <sup>c</sup>	11.1 $\pm$ 1.1 <sup>b</sup>
Porphyran I	6.58 $\pm$ 0.39 <sup>c</sup>	18.7 $\pm$ 1.3 <sup>a</sup>
Porphyran II	5.52 $\pm$ 0.55 <sup>c</sup>	7.2 $\pm$ 1.5 <sup>c</sup>
Porphyran III	8.31 $\pm$ 1.01 <sup>b</sup>	8.0 $\pm$ 1.4 <sup>bc</sup>
Hemicellulose	11.39 $\pm$ 0.54 <sup>a</sup>	20.6 $\pm$ 1.6 <sup>a</sup>

Values are mean $\pm$ SE

Values within the same column with different alphabets are significantly different( $p < 0.05$ ) among groups by Duncan's multiple range test

HFC ; High Fat control, Porphyran I ; deproteined porphyran, Porphyran II ; porphyran (MW>100,000), Porphyran III ; porphyran(MW<100,000).

2년 동안 수행한 본 연구의 결과를 종합해 보면, 1차년도에 김에서 추출한 5% porphyran 섭취군의 콜레스테롤 저하효과는 고지방 대조군의 혈중 콜레스테롤보다 20% 감소되었으며, 김에서 추출한 5% hemicellulose 섭취군보다도 감소율이 유의적으로 높게 나타나는 것으로 확인되었다. 1차년도의 porphyran 시료에서 단백질을 제거한 2차년도의 제단백 porphyran은 식이의 3%만 혼합한 상태에서도 혈중 콜레스테롤 저하 효과가 고지방 대조군의 혈중 콜레스테롤보다 23% 감소되는 것으로 확인되었으며, 김에서 추출한 hemicellulose는 1차년도의 결과와 유사하게 콜레스테롤 저하효과는 나타내지 않았다.

한편, 2차년도의 분자량 크기로 분리한 porphyran의 경우 콜레스테롤 저하효과를 나타내지 않았는데, 이는 Choi 등이 보고한 결과와 같이 분자량을 감소시킨 수용성 식이섬유를 SD 쥐에게 섭취시킨 경우 변중으로 배설되는 총 지질, 콜레스테롤 및 담즙산의 양이 고분자량의 수용성 식이섬유보다 낮으며 혈중 지질 저하효과도 감소하는 것으로 보고한 결과와 유사한 것이었다. 즉 김으로부터 추출한 식이섬유 중에서 hemicellulose보다는 porphyran의 지질 저하효과가 뛰어났으며, 분자량 별로 분리한 porphyran보다는 단백질을 제거한 porphyran에서 콜레스테롤 저하 효과가 더 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 1. 연구개발목표의 달성도

연구 수행 년차	연구세부계획	연구 실적
1년차	<p>□ 기능성 물질의 생산 및 가공 식품 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 기능성 물질 함량 조사 및 분획, 수식</li> <li>- 김 제조 공정 중 기능성 물질 첨가 공정 개발</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 채취시기별 포피란, 헤미셀룰로오즈, 타우린 함량 조사 완료.</li> <li>○ 효소 처리에 따른 포피란 및 열수 추출 잔사의 화학적 및 물성학적 특성 조사 완료.</li> <li>○ 검류, 당류 등 30종의 접착성, 외관등 접착 특성조사 완료.</li> </ul>
	<p>□ 김 기능성 물질의 콜레스테롤 대사 평가</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 김 기능성물질 섭취 흰쥐의 혈액, 간, 변에서의 콜레스테롤 및 관련 대사산물 측정, 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 포피란과 열수 추출 잔사의 콜레스테롤 및 관련 대사산물의 동물 실험 완료.</li> <li>○ 혈중 FER(식이효율), GOT, GPT 농도 측정 완료</li> <li>○ 혈중, 간장, 변의 총콜레스테롤, LDL-콜레스테롤, HDL-콜레스테롤 및 관련 대사물 측정 평가 완료.</li> </ul>
2년차	<p>□ 기능성 물질의 생산 및 가공 식품 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 기능성 물질 대량 생산 공정 개발</li> <li>- 기능성 식품 개발 및 특성 조사</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 포피란, 타우린의 효율적인 일괄 생산 공정 설정. (제단백 및 저점도 포피란 생산 방법 설정)</li> <li>○ 김과 포피란을 이용한 가공식품(제과, 제빵, soup, 젤리, 음료) 개발 및 특성 조사.</li> <li>○ 기호성 및 기능성 소재 첨가 김 제조 공정 설정</li> </ul>
	<p>□ 김 기능성 물질의 콜레스테롤 대사 평가</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 김에서 분리, 수식한 기능성물질 섭취 SD rat의 혈액, 간, 변에서의 콜레스테롤 및 관련 대사산물 측정, 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 제단백 포피란, 고분자 포피란, 저분자 포피란, 제단백 열수 추출 잔사의 콜레스테롤 및 관련 대사산물의 동물 실험 실시.</li> <li>○ 혈중 FER(식이효율), GOT, GPT 농도 측정 실시</li> <li>○ 혈중, 간장, 변의 총콜레스테롤, LDL-콜레스테롤, HDL-콜레스테롤 및 관련 대사물 측정 평가 완료.</li> </ul>

김의 기능성 물질인 포피란, 헤미셀룰로오즈, 타우린의 함량을 수확시기 및 종류에 따라 측정된 결과 계절간의 뚜렷한 차이가 없었다. 포피란의 식품학적 특성 개선을 위해 산처리와 효소 처리를 병행하여 가공 적성이 우수한 포피란을 효율적으로 생산할 수 있었다. 포피란과 타우린을 김으로부터 종합적으로 추출하기 위해 추출, 분리 조건을 실험실 규모로 검토한 후 막여과 시스템을 이용하여 pilot 규모의 추출 조건을 설정하였다. 본 연구에서 개발한 공정은 김의 기능성 물질인 taurine과 포피란을 동시에 생산할 수 있는 공정이다. 또한 김 가공 제품 개발을 위해 김에 기호성 및 기능성 물질 첨가 제품 개발을 위한 조건을 검토, 설정하였고, 제빵, 제과, 잼, 젤리, 음료, soup등의 다양한 김 가공 제품의 제조 조건을 검토하였다.

협동연구과제에서는 포피란과 열수 추출 잔사를 식이의 5% 혼합한 식이를 섭취시켜 흰쥐에서의 콜레스테롤 대사를 평가한 결과, 포피란 섭취군에서 혈중 총콜레스테롤과 LDL-콜레스테롤 및 간의 콜레스테롤 대사 개선에 유효한 것으로 확인되었으며 이는 변의 콜레스테롤 및 담즙산 배설과 연관성이 있는 것으로 확인하였다. 1차 연구 결과를 토대로 김에서 분리, 수식한 기능성 물질인 제단백 포피란, MW10만 이상인 고분자 포피란, MW 10만 이하인 저분자 포피란, 제단백 열수 추출 잔사를 식이의 3% 혼합하여 흰쥐에서의 콜레스테롤 대사를 평가한 결과, 혈중콜레스테롤 저하효과는 제단백 포피란이 가장 우수하였다.

따라서 이상의 결과로부터 본 연구 목표인 “김으로부터 기능성 물질 생산 조건을 설정하고, 포피란 및 열수 추출잔사의 이화학적 특성 조사 및 콜레스테롤 대사 특성을 동물 실험을 통한 평가” 및 “기호성 및 기능성 첨가 김 제조 공정 개발 및 김 가공 식품 개발” 목표를 성공적으로 수행하였다고 판단된다.

## 2. 관련분야에의 기여도

### 가. 기술적 측면

(1) 김의 주요 다당인 포피란과 헤미셀룰로오즈는 생리 활성에 관한 연구가 일본등에서 일부 이루어져 있으나 아직 대량 생산에 관한 연구가 부족하여 산업화되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구를 통하여 콜레스테롤 저하 효능이 있는 제단백 포피란 대량생산 기술의 확보는 국내산 김의 이용성 증진 및 국내 수산 가공기술발전에도 기여할 것으로 기대된다. 또한 본 연구를 통해 기능성 다당을 대량 생산 할 수 있는 기술이 개발됨으로서 새로운 기능성 다당 소재의 개발에 기여할 것으로 기대된다.

(2) 기능성 소재인 타우린의 생산 기술이 개발됨으로서 기타 수산물을 이용한 타우린

생산에 기여할 것으로 판단된다.

(3) 기능성 및 기호성 첨가 김 제품의 기술 개발을 통하여 다양한 김 제품 개발에 기여할 것으로 판단된다.

## **나. 경제·산업적 측면**

(1) 국내에 과잉 생산되고 있는 김의 소비 촉진을 통해 양식 어민의 소득 향상 기대

(2) 김의 가격 안정을 통한 어민들의 생활 안정 기대

(3) 김의 소비가 매우 높은 일본 시장의 수출을 통한 국가 경제 발전 기대

(4) 현재 국내 순환기계 질환은 1970년대 이후 사망률이 계속 증가하여 2002년도의 경우 사망원인 2위를 차지할 정도로 위험수위에 도달해 있다. 따라서 콜레스테롤 저하 기능성 식품의 수요는 계속 증가 할 것으로 예상되며 소비자가 매우 친숙한 식품인 김을 이용한 기능성 식품 개발은 국민 건강 증진 및 어민 소득증가에도 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### 1. 활용방안

본 연구 과제에서 얻은 연구 결과 및 기술은 국내 전문학술지에 논문으로 투고 한다. 또한 기업화를 위해 관련 기술을 특허 출원을 할 뿐 아니라, 참여 업체 및 관련 업체와 적극적으로 사업화 논의를 하여 관련 제품의 생산이 되도록 기술 지원을 한다.

### 2. 활용 계획

가. 국내 학회에 아래 4편의 논문을 투고 예정임.

- "포피란을 첨가한 식빵 제조 및 그 특성에 관한 연구"
- "김을 첨가한 식빵제조 및 그 특성에 관한 연구"
- "포피란의 물성 특성에 관한 연구"
- "김 다당의 이화학적 특성에 관한 연구"투고

나. 아래 기술을 특허 출원 예정임

- 저단백 및 저점도 포피란 제조 기술
- 김으로부터 타우린 생산 기술

다. 기술이전

- 참여 기업과 관련 업체에 기술 이전 예정임

### 3. 추가 연구 필요성

- 기능성 식품 개발에 필요한 건강 기능성 식품 인정을 위한 관련 연구 및 자료 준비를 할 예정임.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 1. 외국의 연구사례 조사

일본에서는 포피란의 기능성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 상업적 제품이 생산되고 있지는 않다. 연구내용의 대부분은 면역증강 작용, 대식세포 활성화 증가, 항종양 활성화 등에 국한 되고 있으며 콜레스테롤 저하 특성에 관한 연구는 극히 일부에 지나지 않은 실정이다. 또한 김의 헤미셀룰로오스와 타우린에 관한 연구도 일부에 지나지 않아 일본의 경우에도 아직 연구 단계로 판단된다. 특히 제단백 포피란의 대량 생산에 관한 연구는 아직은 없다.

한편 참깨등 기호성 소재를 첨가한 부각 형태의 다양한 제품은 이미 개발이 되어 상업적으로 판매되고 있다.

### 2. 조사연구개발사례에 대한 평가

김 가공 식품의 상업화는 한국과 일본에 국한되어 있으나 최근 중국 등에서도 김의 기능성에 관한 연구를 시작하고 있다. 다양한 제품의 개발 및 연구는 일본이 한국보다 앞서 있거나 아직 일본에서도 연구가 활발히 진행되고 있는 단계로 국내에서도 김 가공에 관한 활발한 연구가 필요한 실정이다. 특히 순환계 질환에 관한 전 세계적 관심으로 미루워 볼 때 김을 이용한 콜레스테롤 저하 기능성 식품은 매우 전망이 밝다고 판단된다.

### 3. 국·내외 기술수준 비교표

김 가공 제품의 다양성 및 상품성은 일본이 한국보다 기술적으로 우수하다. 그러나 김 기능성 소재 생산의 경우는 일본을 비롯한 전세계적으로 아직 상업적으로 생산이 되고 있지 않은 단계로 국내와 차이가 없다고 판단된다. 따라서 국내에서 김 기능성 소재 개발을 위한 연구가 시급히 요구되고 있는 실정이다. 또한 국내의 김 생산량과 생산 기술은 매우 우수하여 전세계적 경쟁력이 있다고 판단된다. 현재 중국에서 일부 생산하고 있으나 품질이 우리에게 비해 떨어지고 일본의 경우는 품질은 우수하나 가격적으로 우리나라가 더 경쟁력이 있어 향후 김 가공에 관한 전망이 매우 밝다고 판단된다.

## 제 7 장 참고문헌

Allain, C.C., Poon, L.S., Chan, C.S.G. and Richmond, W., Enzymatic determination of total serum cholesterol, *Clin.,Chem.* 20, 470, 1974

AACC 2000 Approved methods of the AACC 10th ed. AACC. St. Paul. MN.

Aoki, T. and Araki, T.: Isolation and identification of a Porphyrin- degrading bacterium. *Nippon suisangakkaishi.* 56(5), 819 (1990)

Arjmandi B.H., Ahn J., Nathani S. and Reeves R.D., Dietary soluble fiber and cholesterol affect serum cholesterol concentration, hepatic portal venous short-chain fatty acid concentration and fecal sterol excretion in rats, *J. nutr.* 122(2), 246, 1992

Campbell, A.M. et al : the experimental study of food, Houghton Mifflin Co., Boston, 9, 476, 1982

Cauvain, S.P. : Bread making : an overview, CRC press, Boca Raton NY, Washington, DC, 2003

Chen, H. et al : Effect of fiber and cellulose on the physical properties of wheat flour, *J. food Sci.*, 53, 304. 1998

Choi Y.S, Cho S.H., Kim H.J. and Lee H.J., Effects of soluble dietary fibers on lipid metabolism and activities of intestinal disaccharides in rats, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 44(5), 591, 1998

Chung, M.S. : Physical and chemical properties of caramel systems, 32(3), 162-166, 1999

Fletcher, M.J.A., Colorimetric method for estimating serum triglyceride, *Clin. Chem. Acta.* 22, 393, 1968

Folch, J., Lees, M. and Sloane-Stanley, G.H., A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissue, *J. Biol. Chem.* 226, 497, 1957

Friedwald W.T., Levy R.I. and Fredrickson D.S., Estimation of the concentration of low-density lipoprotein cholesterol in plasma, without use the preparative ultracentrifuge, *Clin. Chem.* 18, 499, 1972

Gandhi, A. 등 : Effect of incorporation of defatted soy flour on the quality of wheat biscuits, *J. food sci. and Technology*, 38. 502-503, 2001

Gang, Z et al : Gas cell stabilization and gas retention in wheat bread dough, *J. of cereal sci.*, 21, 215–230, 1995

Giannou, V. et al : Quality and safety characteristics of bread made from frozen dough, *Trends in food sci. & Technology*, 14, 99–108, 2003

Gobbetti M. Corsetti A. Rossi J. : Interaction between lactic acid bacteria and yeasts in sour-dough using a rheofermentometer. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 11: 625–630, 1995

Haglung O., Luostarinen R., Wallin R., Wibell L. and Saldeen T., The effects of fish oil on triglyceride, cholesterol, fibrinogen and malondialdehyde in humans supplemented with vitamin, *J. Nutr.* 121, 165, 1991

Han, K.H. et al : Soboru bread enriched with dietary fibers extracted from kombu, *K.J. Soc. Food cookery sci.*, 18(6) 619–624, 2002

Havet, M. and Arendt, E.K. : Rheological changes in wheat sourdough during controlled and spontaneous fermentation, *cereal chem.*, 75(6), 882–886, 1998

Havet, M. et al : Influence of the freezing condition on the baking performances of french frozen dough, *J. of Food engineering* 45, 139–145, 2000

Jang, J.K. : The study for application of commercial modified starch to frozen and retort foods, *J. Korean Soc. Food Sci, Nutr.*,27(5). 881–889, 1998

Kang, M.Y. et al : Interrelation between physicochemical properties of milled rice and retrogradation of rice bread during cold storage, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 26(5) 886–891, 1997

Katina, K. : High-fibre baking, P 487. in *Bread making* cauvain S.P. (ed) CRC press, 2003

Katina. K. et al : Optimization of sourdough process for improved sensory profile and texture of wheat bread, *LWT–Food sci. and Technology*, 30(10), 1189–1202, 2006

Kim, A.J. et al : Study on preparation and quality of jelly using mul berry leaf powder,

Korean J. Food cookery sci, 22(1) 56-61, 2006

Kim, H.Y. et al : Quality characteristics of cookies with various levels of functional rice flour, Korean J. Food sci. Technol, 34(4) 642-646, 2002

Koo, J. G. and Park, J.H. Chemical and gelling properties of alkali-modified porphyran. *J. Kor. Fish Soc.*, 32(3), 271(1999)

Kweon, B.M. et al : Quality characteristics of sponge cake with addition of laver powder, J. Korean, Soc, Food sci. Nutr., 32(8), 1278-1284, 2003

Kyung, J.H. and Lee, M.K. : Trends in technology of bakery, Food sci. and industry. 36(4). 13-17. 2003

Lee, K.H. and Choi, H.Y.: Water activity and pigment degradation in dried lavers stored at room temperature. *J. Kor. Fish Soc.*, 6(1), 27 (1973)

Mashige F., A simple and sensitive assay of total serum bile acids using 3 alpha-hydroxy steroid dehydrogenase, *Rinsho. Byori.* 29(5), 433, 1981

Noda, H., Horiguchi, Y. and Araki, S.: Studies on the flavor substances of 'Nori', the dried laver, *Porphyra spp.*-II, Free amino acids and 5'-nucleotides. *Bulletin of the Japanese society of scientific fisheries*, 41(12), 1299 (1975)

Noda, H., Amano, H. and Abo, K.: Sugars, organic acids, and minerals of nori, the dried laver *Porphyra spp.*. *Bulletin of the Japanese society of scientific fisheries*, 47(1), 57 (1981)

Noda, H., Amano, H. and Arashima, K.: Studies on the antitumour activity of marine algae. *Nippon suisangakkaishi*, 55(7), 1259 (1989a)

Noda, H., Amano, H. and Arashima, K.: Antitumour activity of polysaccharides and lipids from marine algae. *Nippon suisangakkaishi*, 1265 (1989b)

Yamamoto, I. and Maruyama, H.: Effect of dietary seaweed preparations on,1,2-dimethylhydrazine-induced intestinal carcinogenesis in rats. *Cancer Letters*, 26, 241 (1985)

Omobuwajo, T.O. : Compositional characteristics and sensory quality of biscuits, prawn crackers and fried chips produced from breadfruit, *Innovative Food Sci. & Emerging Technologies*, 4, 219-225, 2003

Richmond, W., Preparation and properties of a cholesterol oxidase from *Nocardia sp.* and its application to the enzymatic assay of total cholesterol in serum, *Clin. Chem.* 19, 1350, 1973

Shimazu, S., Enzymatic microdetermination of serum free fatty acids, *Anal. Biochem.* 98, 341, 1979

Sosulski, F.W. and WU, K.K : High fiber breads containing field pea hulls, wheat, corn, and wild oat brans, *Cereal chem.*, 65, 86-191, 1988

Sudha, M.L. : Influence of fiber different cereals on the rheological characteristics of wheat flour dough and on biscuit quality, *Food chemistry*, 91, 1-6, 2006

Tokunaga T., Oku T., Hosoya N., Influence of chronic intake of new sweeten fructooligosaccharide(neosugar) on growth and gastrointestinal function of the rat. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 32, 111, 1986

Vonulapalli, V, et al : Glucose oxidase in breadmaking systems, *cereal chem.* 75(4) 439-442, 1998

Wehrle. K. and Arendt, E.K. : Rheological changes in wheat sourdough during controlled spontaneous fermentation, *Cereal Chem.*, 75(6), 882-886, 1998

Warnick, G.R., Benderson., J. and Albers, J.J., Dextran sulfate-Mg<sup>2+</sup> W precipitation procedure for quantitation of high density lipoprotein cholesterol, *Clin. Chem.* 28, 1379, 1982

Yoshizawa, Y., Enomoto, A., Todoh, H., Ametani, A. and Kaminogawa, S.: Activation of murine macrophages by polysaccharide fractions from marine algae (*Porphyra yezonsis.*). *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57(11), 1862 (1993)

김광옥: 관능검사 방법 및 응용, 신광출판사, 1998

김완수 등: 조리과학 및 실험 p.46, 라이프사이언스, 2006

고하영, 박형우, 강통삼, 권용주: 플라스틱 포장김의 품질변화 simulation과 shelf-life예측. 한국식품과학회지, 19, 463 (1987)

김영동, 김동수, 신동화, 민병용: 김제품의 품질향상을 위한 가공 및 포장방법개선시험. 농가공식품연구소 식품연구사업보고, 12, 181 (1985)

박영호: 마른김의 유기산 조성과 저장중의 변화. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 5(4), 231 (1973a)

박영호: 마른김의 당류조성과 저장중의 변화. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 5(4), 235 (1973b)

박재한, 강규찬, 백상봉, 이윤형, 이규순: 식용 해조류에서 항산화 물질의 분리. 한국수산학회지, 23(3), 256 (1991)

박진희. 한국산 김 중의 porphyrin 추출 및 그 특성에 관한 연구. 한양대학교 박사학위논문 ( 1996)

성내경, PC/SAS 해설, 자유아카데미, 1992

유홍수, 이강호: 해조단백질의 추출에 관한 연구, 1.수용성 단백질의 추출. 한국수산학회지, 10, 151 (1977)

이강호, 유홍수, 우순임: 해조단백질의 추출에 관한 연구, 2.식염가용성 단백질의 추출. 한국수산학회지, 10, 189 (1977)

이강호, 우순임, 유홍수: 해조단백질의 추출에 관한 연구, 3. NaOH 가용성 단백질의 추출. 한국수산학회지, 11, 85 (1978)

우순임, 유홍수, 이강호: 해조단백질의 추출에 관한 연구, 4.추출단백질의 침전조건 및 영양적 평가. 한국수산학회지, 12, 225 (1979)

유홍수, Satterlee, L. D., 이강호: 수중해조의 단백질계수와 in vitro digestibility. 한국수산학회지, 15, 263 (1982)

이강호, 송승호, 정인학 : 김의 가공 및 저장중의 품질변화, 1.산지별 등급별 품질평가 및 저장중의 변화. 한국수산학회지, 20(5), 408 (1987)

이강호, 육지희, 정인학, 정우진: 김의 가공 및 저장중의 품질변화, 3.배소 및 저장중의 색소,

- Trypsin저해물질(TIS) 및 Dietary fiber의 변화. 한국수산학회지, 23(4), 280 (1990)
- 이종호, 한성빈, 이강호: 乾海苔(김)의 아연 및 마그네슘 함량과 품질과의 관계. 한국수산학회지, 7(2), 63 (1974)
- 이현아, 이상선, 신현경: 주요 식이섬유질원이 흰쥐의 장내균조성에 미치는 영향. 한국영양학회지, 27(10), 988 (1994)
- 정규진: 김에서 분리한 porphyran의 생리 기능성. 부경대학교 박사학위논문(2001)
- 장기숙: 한국산 김의 조리방법에 따른 carotene함량변화. 대한가정학회지, 17, 53 (1979)
- 정영훈, 이용호, 오광수, 차용준, 안창범, 이태현 : 완도산 마른 참김(양식산)과 마른 등근돌김(천연산)의 지방질 조성. 한국수산학회지, 18(5), 433 (1985)
- 조경자, 이영숙, 류병호: 청각과 김에서 추출한 당단백질의 Sarcoma-180에 대한 항암효과 및 면역활성. 한국수산학회지, 23(5), 345 (1990)
- 하태석: 해조류의 지질조성에 관한 연구, 제3보. 산지별 건해태 지질의 지방산조성에 대하여. 한국수산학회지, 11, 219 (1978)
- 西澤一俊: 藻類の酸性多糖類とその生理活性. 食品開發, 18(11), 28 (1983)
- 西澤一俊: 海藻の食物纖維. 月刊 フードケミカル, 9, 47 (1988)
- 西澤一俊: 海藻の 生理活性物質(Ⅰ). 食品と開發, 24(50), 54 (1989a)
- 西澤一俊: 海藻の 生理活性物質(Ⅱ). 食品と開發, 24(6), 58 (1989b)

## 주 의

1. 이 보고서는 해양수산부에서 시행한 수산특정연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 해양수산부에서 시행한 수산특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.