

# 툃을 이용한 동결 응용 제픔의 개발

Development of *Hizikia fusiformis* products  
utilizing freezing process.

2004. 9

여수대학교

해양수산부

# 제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “툇을 이용한 동결 응용 제품의 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004 년 9 월 13 일

주관연구기관명 : 여수대학교

총괄연구책임자 : 김 민 용

연 구 원 : 김 종 덕

연 구 원 : 배 태 진

연 구 원 : 강 동 수

# 요 약 문

## I. 제 목

툇을 이용한 동결 응용 제품의 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

중국산 툇제품의 일본 시장 유입에 따른 국내산 툇의 대일 수출량이 급감하고, 국내산 툇 수출 경쟁력의 저하로 툇 양식 생산 어가의 소득이 감소됨으로써 수출 증대 및 소비확대를 위한 가공제품의 기술이 시급함에 따라 본 연구개발과제의 최종 목표를 「툇을 이용한 동결응용 제품의 개발」에 두었으며, 툇의 원초의 처리 공정에서부터 고품질의 재료를 확보하고, 가공공정에 활용함으로써 인체에 유용한 성분을 최대한 보존할 수 있는 원료의 처리 방법과 가공 공정 및 제품의 개발을 목적으로 하였다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

### 1. 동결 건조 조건 확립

- 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조측정
- 동결건조 조건별 열역학적 특성 측정 및 최적 조건의 확립
- 동결농축 조건별 빙결정의 거동 측정 및 최적조건의 확립

### 2. 동결 건조 시제품 생산 및 제품 품질평가

- 동결건조 및 동결 시제품의 생산 (조미제품, 농축제품)
- 동결응용제품에 대한 품질 및 기능 특성 연구
- 기호성 조사

#### IV. 연구개발결과

<p>투스 원초의 특성 분석</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 투스의 생산지별 형태 비교</li> <li>○ 원초의 자연건조(천일건조)</li> <li>○ 투스 가공 공정</li> </ul>
<p>동결 및 농축 원료의 생산조건</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조측정</li> <li>○ 동결건조 조건별 열역학적 특성 측정</li> <li>○ 동결건조 조건별 최적조건의 확립</li> <li>○ 원초의 동결건조</li> <li>○ 농축액의 제조</li> </ul>
<p>투스의 기능성 연구</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ ORP-pH system을 이용한 투스의 항산화력 측정</li> <li>○ FRAP assay를 이용한 투스의 항산화력 측정</li> <li>○ 각 산지별 투스의 흡습성 비교</li> <li>○ 각 산지별 투스의 조섬유 정량</li> <li>○ 투스의 Tyrosinase 저해능</li> <li>○ 산지별 투스의 점도특성</li> <li>○ 완도산과 보길도산 투스의 혈관 신생 저해 효과</li> </ul>
<p>응용제품의 개발</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 투스를 이용한 건강 음료 개발</li> <li>○ 투스를 이용한 조미료의 개발</li> <li>○ 장내기능개선을 위한 건강 투스 죽 개발</li> <li>○ 투스를 원료로 한 투스 두부의 제조</li> </ul>

#### V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구 개발 결과를 이미 2004년 6월에 국제식품기계전시회(일본, 동경)의 학술대회(Academy plaza)논문발표 (특별상 수상), 한국식품과학회 학술대회 논문을 발표(2편)하였으며, 또한 2004년도 하반기(2004년 9월~12월)에 산업재산권 출원, 학술대회 논문 발표 및 학술지에 투고 할 예정이며, 투스 연구회를 발족시켜(2004년 10월 ~ 12월) 연구 발표, 정책 제시, 어민 교육· 지도를 수행 할 예정이다. 2005년도 상반기에는 본 연구결과를 정책에 활용하기 위하여 전라남도 식품생물산업 육성사업에의 참여를 전라남도 도청과의 협의, 산업화를 위한 참여업체와의 협의 및 업체와 공동으로 국제식품기계 전시회(2005년 6월, 일본 동경)의 제품 전시를 할 계획이다.

## S U M M A R Y

*Hizikia fusiformis* was known to famous alkaline food including nutritional important minerals. Domestic *Hizikia fusiformis* bears more higher quality than that of Chinese and Japanese on the morphological construction from our research.

Although high quality, Domestic *Hizikia fusiformis* was weaken to export in Japanese marckets rather than Chinese Hiziki. Owing to this marketing structure, income of the domestic producer had been gradully decreased. For improving export strategy and manufacturing technique of *Hizikia fusiformis*, this project should be developed at the aim of "Development of applied freeze dried food from *Hizikia fusiformis*". In this project, preservation of useful nutritional components through development of raw material treating process and manufacturing process by freeze drying method from higher quality Hiziki should be executed.

From conducting this project, some important results were successfully accomplished as follows; 1) Characterization of natural *Hizikia fusiformis*, 2) Producing condition for freeze drying and concentration of raw material, 3) Functional characteristics of *Hizikia fusiformis*, 4) Development of applied food from *Hizikia fusiformis*.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction of Project.....	1
Chapter 2. State of Technology Development.....	3
Chapter 3. Research contents and Results.....	4
Section 1. Characterization of natural <i>Hizikia fusiformis</i> .....	4
1. Morphologic construction of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	4
2. Natural drying of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	10
3. Manufacturing process of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	16
Section 2. Producing condition for lyophilization and concentration of raw material.....	20
1. Measurement of distribution and structure for ice crystal in process of freezing.....	20
2. Measurement of thermodynamic characteristics with freeze drying condition .....	33
3. Establishment of optimum conditions for freeze drying.....	39
4. Characteristics of freeze drying powder.....	57
5. Preparation of concentrated liquid from <i>Hizikia fusiformis</i> .....	62
Section 3. Functional characteristics of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	65
1. Measurement of antioxidative capacity of <i>Hizikia fusiformis</i> with ORP-pH system.....	65
2. Measurement of antioxidative capacity of <i>Hizikia fusiformis</i> with FRAP assay.....	67
3. Hygroscopic property of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	71
4. Quantity of crude fiber of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	73
5. Tyrosinase inhibition activity of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	75
6. Rheology of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	79
7. Anti-angiogenesis effect of <i>Hizikia fusiformis</i> .....	83
Section 4. Development of applied food from <i>Hizikia fusiformis</i> .....	87
1. Development of healthy drink from <i>Hizikia fusiformis</i> .....	87
2. Development of sources from <i>Hizikia fusiformis</i> .....	91

3. Development of gruel for improving intestinal function from <i>Hizikia fusiformis</i> .....	101
4. Development of bean curd from <i>Hizikia fusiformis</i> .....	108
<b>Chapter 4. Achievement and Contribution</b> .....	110
Section 1. Annual achievement.....	110
Section 2. Evaluation point.....	111
Section 3. Contribution for development of the related field.....	112
<b>Chapter 5. Scheme for Application of the Results</b> .....	113
<b>Chapter 6. Information of Scientific Technology from Abroad</b> .....	114
<b>Chapter 7. References</b> .....	115

# 목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요.....	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황.....	3
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	4
제 1 절 톳 원초의 특성 분석.....	4
1. 톳의 생산지별 형태 비교.....	4
2. 원초의 자연건조(천일건조).....	10
3. 톳 가공 공정.....	16
제 2 절 동결건조 분말 및 농축 원료제조의 최적조건.....	20
1. 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조 측정.....	20
2. 동결건조 조건별 열역학적 특성 측정.....	33
3. 동결건조 최적조건의 확립.....	39
4. 원초의 동결건조 분말의 특성 .....	57
5. 농축액의 제조.....	62
제 3 절 톳의 기능성 연구.....	65
1. ORP-pH system을 이용한 톳의 항산화력 측정.....	65
2. FRAP assay를 이용한 톳의 항산화력 측정.....	67
3. 각 산지별 톳의 흡습성 비교.....	71
4. 각 산지별 톳의 조섬유 정량.....	73
5. 톳의 Tyrosinase 저해능.....	75
6. 산지별 톳의 점도특성.....	79
7. 완도산과 보길도산 톳의 혈관 신생 저해 효과.....	83
제 4 절 응용제품의 개발.....	87
1. 톳을 이용한 건강 음료 개발.....	87
2. 톳을 이용한 조미료의 개발.....	91
3. 장내기능개선을 위한 건강 톳 죽 개발.....	101
4. 톳을 원료로한 톳두부의 제조.....	108



제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도.....	110
제 1 절 연차별 연구개발목표와 내용.....	110
제 2 절 평가의 착안점.....	111
제 3 절 관련분야에의 기술발전예의 기여도.....	112
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	113
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	114
제 7 장 참고문헌.....	115

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

툫 생산지는 일본의 북해도 남해안에서 태평양 해역 및 큐우슈우 서북해안을 거쳐, 한국 및 동지나해에 이르는 연안에서 서식한다. 한국에서는 주문진 이남에서 서해안 장산곶까지 분포하며 남해안과 제주도가 주생산지이다. 外洋에 접한 맑은 바다의 암초 지대에 군락을 이루어 서식하는 다년생 해조류로서, 갈조식물 모자반과의 바닷말이다. 모자반과는 알과 정자를 만들어 유성생식을 하며, 다른 해조류에서 흔히 볼 수 있는 포자에 의한 무성생식이나, 세대교번은 볼 수 없다. 4-5월에 생식기관이 형성되고 기부만 남긴 후 유실된다. 엽록소 a, c이외에 갈조소(fucoxanthine)가 들어 있으며, 몸체는 간단한 실 줄기 하나에서 가지를 낸 모양부터 복잡하고 고등식물에 가까운 나무모양까지 존재한다. 크기는 10~60cm정도이며, 우리나라를 비롯하여 일본, 중국까지 분포되어 있으나 중국산은 품질이 떨어지고 일본산은 생산량이 적다.

소비량이 가장 높은 나라는 일본으로서 일본은 생산량이 적어서 우리나라의 생산량에 대부분 의존하고 있다. 국내 툫 생산량은 연간 6,000 ~ 7,000톤 정도로써 전라남도 완도군이 전체생산량의 52.5%, 진도 17.1%, 제주도 10.3%의 순이다. 생산량 중에서 약 4,000 ~ 5,000 톤은 일본으로 수출하며, 국내 소비량은 1,000 ~ 2,000 톤 정도에 불과하다. 툫은 1kg 당 수출가격이 7.3 ~ 9.2 달러에서 결정되므로 연간 수출액은 3,000만 달러 ~ 4,600만 달러(3백50억 ~ 5백50억원)로서 효자 수산물 수출품목이다. 일본의 툫 원초의 채취량은 약 3,000톤, 제품으로 환산하면 약 1,500톤으로 추정된다. 한국에서 제품으로 4,000 ~ 5,000톤 정도 수입하며, 일본 국내소비량은 약 5,400~5,500톤 정도로 추정되고 있다. 국민 1인당의 연간 소비량은 약 45g이며, 또한, 소비량의 1/2이 업무용 식품소재로서 사용되고 있으며, 시장 규모는 약 200억엔 정도이다.

툫의 생산량은 해마다 감소하고 있으며, 1995년도의 37,000 톤에 비하여 2001년도는 약 6,800톤으로 약 82% 정도가 감소하였다. 그 원인은 국내에서의 툫의 소비는 원초의 형태 조리용으로 일부 사용될 뿐이며, 동일한 해조류인 미역이나, 다시마와 같이 가공식품이나 제품의 개발이 거의 되지 않았으며, 구황식품이라는 이미지로 인하여 원초의 소비량이 줄어들었기 때문으로 분석된다. 그러므로 어민 소득의 증대를 위해서는 툫을 원료로 한 제품의 개발이 필요하리라 생각되며, 일본의 수출시장도 중국산이 1995년부터 틈새 시장을 노려 일본에 침투하여 무려 1천 ~ 1천 5백톤 이상을 해마다 수출하고 있기 때문에 가격 경쟁으로 kg당 9.2 달러에서 7.0 달러까지 폭락하였으며, 중국산이 kg당 4.5 ~ 5.5 달러의 가격으로 덤핑하기 때문에 이를 교묘히 일본 바이어가 이용함으로써 가격의 하락을 초래하고 있다. 일본에의 수출도 원초의 형태로 수출되고 있으므로 단가가 낮으며, 이를 극복하기 위해서는

뜻을 가공 처리하여 가공제품의 형태로 수출하거나 내수를 증가시킴으로써 어민들의 경제 기반의 유지를 시켜야 하는 어려운 상황에 놓여 있다.

또한 식생활은 보다 영양적 가치가 높고, 안전하며, 기능성이 우수한 식품으로 요구되고 있으며, 원료의 향기 성분, 색 및 구성성분이 소실되지 않는 가공법의 개발에 대한 중요성이 점차 높아가고 있다. 뜻의 원초 처리 공정은 고온의 수증기를 이용한 증자(蒸煮) 및 열풍건조의 제조법을 사용하고 있으므로 이 제조법으로는 원료가 압력과 열로 인하여 조직에 손상을 주게 되므로써 Texture의 저하, 조성성분 및 뜻이 가지고 있는 특유의 향기 성분의 소실을 가져오며, 제품의 얼룩 및 뭉쳐져서 품질이 떨어지는 제품으로 되는 경우가 많다.

그러므로 이러한 뜻의 원초의 처리공정에서부터 고품질의 재료를 확보하고, 가공공정에 활용하므로써 인체에 유용한 성분, 향기성분을 최대한 보존할 수 있는 원료의 처리 방법과 가공 공정 및 제품의 개발을 목적으로 하였다. 동결건조 및 동결농축을 이용하므로써 공정에 이용 가능한 식품 소재를 확보하고, 기능성이 부가된 조미제품 및 음료 제품의 개발을 목적으로 한다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

국내외의 1993년부터 2003년까지의 기술 정보 수집에 의한 분석 결과 지적재산권 현황을 해조류를 대상으로 분야별로 정리하면 다음과 같다.

기술 분야	내 용
가공 식품	톳 국수, 연육제품, 염장 톳, 톳 요구르트, 비빔밥용 해조 무침, 부각튀김, 톳 김 제조, 해조류 냉면용 해조 가루, 톳 김치, 해조 김밥, 톳 갈습 분말 제조
기능성 식품	해조류 해조환, 항고 혈합 기능성 식품, 다이어트 김, 해조 발효 시료, 톳 요구르트, 조미 미역 제조 기능
가공 공정	톳 건조 장치
기타	영양크림, 해조류 주원료 스킨류, 에센스 제조 기능

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 톳 원초의 특성 분석

#### 1. 톳의 생산지별 형태 비교

##### 가. 목적

우수한 품질의 톳 원초를 재료로 사용함으로써 개발제품의 생산성을 높이기 위하여 산지별 톳의 형태를 비교 분석하였다.

##### 나. 톳 원초의 채취 및 형태 비교 방법

실험용 톳 원초는 2003년도와 2004년도 두 번에 걸쳐 제주도의 김녕산 4월말, 완도군의 보길도, 완도읍 정도리, 금당도 6월 중순 ~ 6월말, 진도군 조도 7월 중순에 어촌계의 허가를 받아 직접 채취하였다. 채취한 시료는 얼음을 채운 스티로폼 박스에 넣어 신선도를 유지하면서 연구실로 옮겨 실험을 행하였다. Photo. 1-1에 채취한 원초 중에서 자연산 및 중국산의 톳의 형태를 나타내었다.

일반적인 톳의 형태는 Photo. 1-1에서 보는 바와 같이 가운데의 줄기 부분을 Long이라 하며, Long 주위의 작은 입자를 Short라 한다. 형태의 비교는 양식산은 우리나라 생산량의 대부분을 차지하는 완도군의 생산지 중 보길도산과 완도읍산을 대상으로, 자연산은 제주도, 보길도, 완도읍, 고흥산을 대상으로 하였다. 제품 생산에 적합한 톳의 산지 및 품종을 결정하기 위한 형태의 비교 방법은 산지별, 생산 형태별(양식산 및 자연산)로 톳을 채취하여 크기에 구별 없이 각각 10kg씩 무게를 달고, Long의 길이별로 6등급으로 분류한 뒤 각 등급에서 다시 Long의 길이별로 4~7개씩 선정하여 2003년도에는 40개씩, 2004년도에는 100개씩을 대상으로 다음의 항목으로 비교하였다.

	형태 비교 항목	형태 비교 항목 내용
①	Long Length(cm)	Long의 길이
②	Short Number (Ea)	Long 1개당 short의 총갯수
③	Short Length (cm)	Long에서 분기된 Short 중 최장 길이
④	Total joint	Long에서 분기되는 총 마디수
⑤	Long Length/Total joint (cm)	Long의 마디 사이의 평균 길이
⑥	Short Number/Total joint (Ea)	Long의 마디 1개당 평균 Short수
⑦	Total Weight (g)	Long에 붙어 있는 Short의 총무게
⑧	Total Weight/Total joint (mg)	Long의 마디 1개당 Short의 총무게
⑨	Total Weight/Short Number(mg)	Short 1개의 평균 무게

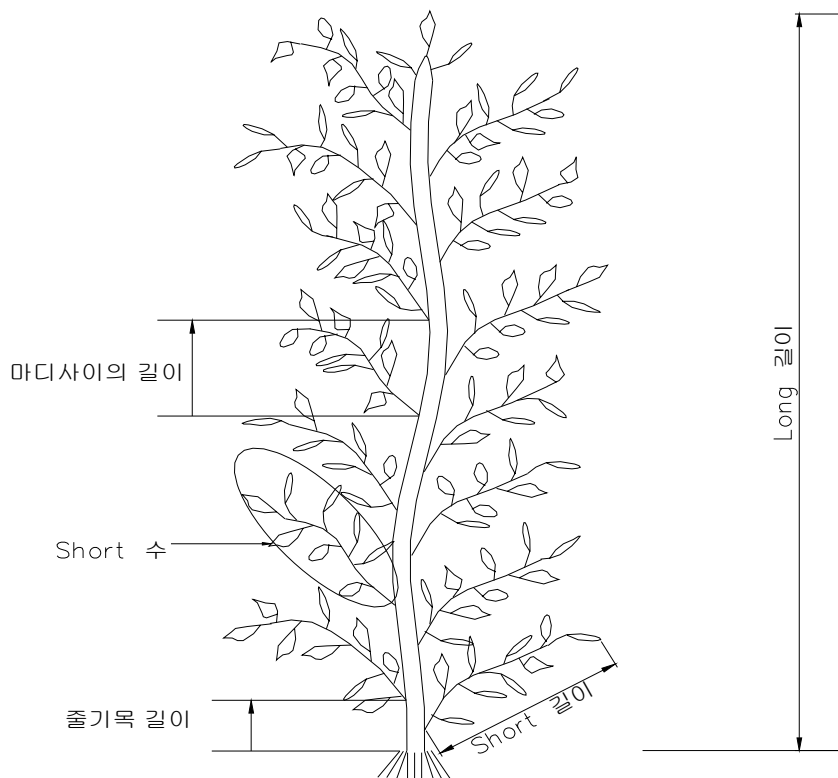




Photo. 1-1. *Hizikia fusiformis* produced in different regions.

#### 다. 결과 및 고찰

툇의 생산형태별, 산지별 특성 비교한 결과를 정리하면 Table 1-1 및 Table 1-2와 같다. Table 1-2에서 보는 바와 같이 툇은 생산형태별, 산지별로 그 형태의 차이를 나타내고 있으므로 식품소재 및 제품의 원료로 이용하는 경우 생산성을 고려하여 생산지를 선정할 필요가 있다. 본 연구에서도 툇을 이용한 식품소재 및 제품의 개발을 위하여 원료의 산지 선택이 중요하며, 산지에 따라서 수율(최종 제품량)이 달라지게 된다. 툇의 형태상의 최적 조건으로는 ① Long의 길이가 길고 Short의 수가 많으며, ② Long 및 Short의 무게가 클수록 적합하며, 또한 ③ 동결건조용 시료로서는 동결건조용 용기의 체적이 일정하므로 Short의 크기가 작을수록 건조면적이 커져 동결건조 시간이 단축되고, 수율(건조품 중량)이 높아지게 된다. 최적의 툇 생산지를 결정하기 위하여 각 항목별로 최적의 상태를 1로, 최하의 상태를 6으로 평가하고 평가한 결과를 Table 1-3에 나타내었다.

Table 1-1. Characteristics of wild *Hizikia fusiformis* produced in different regions.

Classification	Jejudo			Wando			Bokildo			Geheung		
	2003	2004	ave.	2003	2004	ave.	2003	2004	ave.	2003	2004	ave.
Long Length (cm)	31.7	12.1	<b>21.9</b>	18.1	16.4	<b>17.2</b>	42.0	34.8	<b>38.4</b>	45.23	21.0	<b>33.1</b>
Short Number (EA)	154.7	84.4	<b>119.6</b>	46.7	47.0	<b>46.8</b>	212.4	293.8	<b>253.1</b>	266.6	52.1	<b>159.6</b>
Short Length (cm)	3.9	2.7	<b>3.3</b>	3.3	2.4	<b>2.9</b>	4.5	2.4	<b>6.9</b>	4.6	2.9	<b>7.5</b>
Total Joint (EA)	22.2	16.6	<b>19.4</b>	14.8	17.9	<b>16.3</b>	32.2	26.9	<b>29.5</b>	38.5	19.1	<b>28.8</b>
Long Length / Total Joint (cm)	2.0	0.7	<b>1.4</b>	1.3	0.9	<b>1.1</b>	1.3	1.3	<b>1.3</b>	1.2	1.1	<b>1.1</b>
Short Number / Total Joint (EA)	7.1	5.1	<b>6.1</b>	3.1	2.6	<b>2.9</b>	6.6	10.9	<b>8.8</b>	6.7	2.7	<b>4.7</b>
Total Weight (g)	1.2	3.7	<b>2.5</b>	0.5	4.0	<b>2.3</b>	1.9	12.7	<b>7.3</b>	2.7	5.4	<b>4.1</b>
Total Weight / Total Joint (mg)	55.7	220	<b>137.8</b>	32.6	220	<b>126.3</b>	60.1	471	<b>265.5</b>	68.2	280	<b>174.1</b>
Weight per Each Short (mg)	7.79	40.0	<b>23.9</b>	10.9	90	<b>50.4</b>	9.2	43.13	<b>26.2</b>	10.5	100	<b>55.2</b>



Table 1-2. Characteristics of *Hizikia fusiformis* produced in different regions.

Classification	Wild				Aquaculture	
	Jejudo	Wando	Bokildo	Geheung	Wando	Bokildo
Long Length (cm)	21.9	17.2	38.4	33.1	33.9	49.0
Short Number (EA)	119.6	46.8	253.1	159.6	172.6	487.9
Short Length (cm)	3.3	2.9	6.9	7.5	4.0	4.3
Total Joint (EA)	19.4	16.3	29.5	28.8	25.0	44.2
Long Length / Total Joint (cm)	1.3	1.1	1.3	1.1	1.4	1.1
Short Number/ Total Joint (EA)	6.2	2.9	8.6	5.5	6.9	11.0
Total Weight (g)	2.5	2.3	7.3	4.1	1.5	2.3
Total Weight / Total Joint (mg)	12.9	14.1	24.7	14.2	5.9	5.2
Weight per Each Short (mg)	2.1	4.9	2.9	2.6	0.9	0.5

툇의 특성을 항목별로 상대 평가한 결과로부터 식품소재 및 제품의 원료로 적합한 툇의 산지 및 생산형태는 보길도 자연산, 보길도 양식산, 완도읍 양식산, 제주도 자연산, 고흥 자연산, 완도읍 자연산의 순으로 나타났다. 그러므로 완도군 보길도가 자연산 및 양식산의 산지로서 적합하다는 결과를 얻었으나, 자연산은 생산량이 많지 않으며, 점차 줄어들고 있으므로 장기적인 측면에서 보길도 양식산이 적합하리라 생각된다.

중국산 툇 원초는 Short의 크기가 한국산에 비하여 작고, 형태를 측정 할 수 없을 정도로 품질이 떨어지므로 본 생산지별, 생산 형태별 비교에는 제외하였다. 또한 한국으로부터 툇 원근(뿌리)을 수입하여 중국에서 양식된 툇은 형태가 보길도산과 유사하였으나, 성분상에서 큰 차이를 보이고 있으므로 비교 대상이 되지 않았다.

Table 1- 3. Grading of *Hizikia fusiformis* for obtaining freeze-drying and freeze concentration products.

Classification	Aquaculture		Wild			
	Wando	Bokildo	Jejudo	Wando	Bokildo	Geheung
Long Length (cm)	3	1	5	6	2	4
Short Number (EA)	3	1	5	6	2	4
Short Length (cm)	3	4	2	1	5	6
Total Joint (EA)	3	6	2	1	5	4
Long Length / Total Joint (cm)	3	1	2	1	2	1
Short Number/ Total Joint (EA)	3	1	4	6	2	5
Total Weight (g)	5	4	3	4	1	2
Total Weight / Total Joint (mg)	5	6	4	3	1	2
Weight per Each Short (mg)	2	1	3	6	5	4
합 계	30	25	30	34	25	32
평균	3.33	2.77	3.33	3.77	2.77	3.55
등급 순위	3	1	3	6	1	5

## 2. 원초의 자연건조(천일건조)

### 가. 목적

국내의 톳 가공업체에서 1차 가공 톳 제품의 생산에 사용되고 있는 천일 건조 톳의 일반성분 및 무기질을 분석하고 분말의 용해도를 측정함으로써 천일건조 원초의 분말의 본 연구에의 활용성을 검토하였다.

### 나. 시료의 수집 및 분석 방법

#### (1) 시료의 수집

원초는 채취하여 어촌계 단위로 현장의 연안의 도로 노면에 펴서 1~2일 천일건조시켜 가공공장에 공급하고 있으므로 완도산을 중심으로 천일건조 현장에서 수집하여 시료로 이용하였다.

#### (가) 자연건조 원초



Photo. 1-2. Wild *Hizikia fusiformis* prepared by natural drying in different region.



Photo. 1-3. Aquacultural *Hizikia fusiformis* prepared by natural drying in different region.

(나) 자연산 원초 분말



Photo. 1-4. *Hizikia fusiformis* powder prepared by natural drying in different region.

(2) 일반 성분 분석

A.O.A.C법에 의하여 분석하였다.

(3) 무기질 분석

톳의 생산지별 생산형태별 무기질 함량(mg수)을 비교하기 위하여 무기질을 정량하였다. 무기질의 정량은 Wet ashing법을 이용하여 다음의 순서로 행하였다.

세척된 wet ashing용 tube에 시료 0.5 - 1g을 취한 다음 20% HNO<sub>3</sub> 10ml, 60% HClO<sub>4</sub> 3ml을 가한다. 시료가 물빛에 가까운 투명이 될 때까지 가열하여, 0.5M Nitric acid로 50ml 정용 후 원자흡수 분광광도계( U.S.A., Perkin Elmer, Optima 3300DV)로 분석하였다.

(4) 용해도 측정

시료 1g을 정확히 달아 물 10ml에 녹인 후 미리 건조하여 향량으로 한 원심분리관에 옮기고, 시료액을 씻은 액을 합하여 15ml로 하여 30분까지 용해시킨다. 이것을

15분간 원심분리(2,000×G)하여 상층액을 버리고 잔사가 남은 원심분리관을 105℃에서 건조하여 무게를 측정한다. 물에 불용성인 침전물의 함량은 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{불용성침전물(\%)} = (w_1 - w_0) / S \times 100$$

$w_0$  : 항량이 된 원심분리관의 무게(g)

$w_1$  : 원심분리 후 건조시킨 원심분리관과 침전물의 무게(g)

S : 시료량(g)

#### 다. 결과 및 고찰

##### (1) 일반 성분

톳의 생산지별, 생산형태별 조성성분을 비교하기 위하여 각각의 시료를 믹서로 분쇄하여 시료로 사용하였으며, 동결 건조시켜 수분을 최대한 제거시켜 분석한 조성성분의 비율은 Table 1-4와 같다. 고흥 자연산은 생산량이 적어서 가공에 이용할 수 있는 정도의 양에도 못 미치므로 성분 비교에서 제외하였다.

Table 1-4. Compositions of *Hizikia fusiformis* produced in different regions.

Type	Collecting site	Chemical compositions (%)				
		Moisture	Ash	Protein	Fat	Carbohydrate
Natural	Jejudo	7.080	37.060	16.875	1.430	37.555
	Wando (Bokildo)	5.590	32.190	15.688	0.638	45.895
	Wando (Jeongdori)	4.380	39.590	13.125	1.564	41.341
Aqua-cultural	Wando (Bokildo)	6.460	41.460	12.813	0.834	38.434
	Wando (Jeongdori)	6.400	36.190	16.188	1.800	39.423

Table 1-4에서 보는바와 같이 무기질은 보길도 양식산, 단백질은 제주도 자연산, 지방은 완도읍 양식산, 탄수화물은 보길도 자연산이 가장 높게 나타났다.

(2) 무기질 함량

툇의 각 산지별, 형태별로의 원초의 무기질 함량은 Table 1-5와 같다. 툇의 형태별로는 Long이 Short보다 무기질의 함량이 비교적 높게 나타났으며, 양식산(보길도)이 자연산보다 높다. 각 무기질 성분 함유량은 보길도 자연산 (Short, Long) > 보길도 양식산(Short, Long) > 고흥자연산(Long) > 완도(정도리) 자연산(Long)이 우수하며, 제주도산 (Short, Long), 완도(정도리) 자연산(Short), 고흥 자연산(Short)은 비슷한 수준이었다.

Table 1-5. Ash content of wild *Hizikia fusiformis* produced in different region.

Type	Collecting site		Ash (mg)					
			K	Na	Mg	Ca	P	Fe
Natural	Jejudo	S	991.11	246.22	65.64	104.67	5.46	1.39
		L	2026.67	507.78	102.22	160.44	13.69	1.79
	Wando (Bokildo)	S	3873.33	704.44	169.11	299.33	41.82	4.61
		L	4753.33	940.00	296.67	500.67	78.22	4.31
	Wando (Jeongdori)	S	1662.22	234.44	66.24	103.78	23.64	2.32
		L	2093.33	708.44	147.33	176.44	42.20	2.61
	Goeheung	S	2213.33	286.89	67.20	89.33	30.09	2.46
		L	2993.33	1091.11	173.33	199.11	62.64	4.42
Aqua-cultural	Wando (Bokildo)	S	5566.67	900.00	189.56	291.56	40.69	3.28
		L	4635.56	1273.33	263.33	347.78	61.73	1.49
Average			3,080.89	689.26	154.06	227.31	40.02	2.87

Table 1-6. Ash content of *Hizikia fusiformis* prepared by natural drying in different region.

Type	Collecting site	Ash (mg)					
		K	Na	Mg	Ca	P	Fe
Natural	Jejudo	271.20	558.54	114.08	119.46	23.89	0.42
	Wando (Bokildo)	290.22	348.48	77.85	118.63	26.90	2.01
	Wando (Jeongdori)	232.17	414.14	82.83	141.18	30.43	3.25
Aqua-cultural	Wando (Bokildo)	381.65	403.04	83.39	104.77	34.53	1.88
	Wando (Jeongdori)	736.11	323.72	53.95	61.00	22.65	0.88
Average		358.30	384.80	77.44	102.62	26.04	1.60

Table 1-7. Relative ratio of ash contents calculated on the basis of average.

Type	Collecting site	Ash (-)						Sum
		k	Na	Mg	Ca	P	Fe	
Natural	Jejudo	0.76	<b>1.45</b>	<b>1.47</b>	<b>1.16</b>	0.92	0.26	6.02
	Wando (Bokildo)	0.81	0.91	<b>1.01</b>	<b>1.16</b>	<b>1.03</b>	<b>1.26</b>	6.18
	Wando (Jeongdori)	0.64	<b>1.08</b>	<b>1.07</b>	<b>1.38</b>	<b>1.17</b>	<b>2.03</b>	7.37
Aqua-cultural	Wando (Bokildo)	<b>1.07</b>	<b>1.05</b>	<b>1.08</b>	<b>1.02</b>	<b>1.33</b>	<b>1.18</b>	6.73
	Wando (Jeongdori)	<b>2.05</b>	0.84	0.70	0.60	0.87	0.55	5.61



툇의 생산지별, 생산형태별 원초를 천일 건조한 제품에 대한 무기질 함량을 Table 1-6에 나타내었다. 각 무기질의 평균값에 대한 툇의 생산지별, 생산형태별 상대비율을 비교한 결과는 Table 1-7과 같다. 종류별 함유량을 평균치를 기준한 최대 및 최소편차는 자연산인 경우 제주도 (-74% ~ +47%), 보길도(-19%~+26%), 완도 (-36% ~ +103%)였으며, 양식산은 보길도(+2% ~ +33%), 완도(-45% ~ +105%)였다. 무기질은 골고루 분포하는 것이 바람직하므로 편차가 작은 툇을 선정하면 보길도 양식산 > 보길도 자연산 > 제주도 자연산 > 완도 자연산 > 완도 양식산의 순으로 재료로서 적당하다고 판단된다.

### (3) 용해도

천일건조한 원초는 채취 후 해안 인근에서 건조시키므로 원초의 색이 회색 빛이 날 정도로 다량의 염분이 포함되어 있다. 그러므로 천일 건조 원초를 분말화하여 측정할 용해도가 높게 나타난다.

Table 1-8. Solubility of grinding powder made of natural drying *Hizikia fusiformis*.

Classification	Collecting site				
	aquaculture			natural	
	Bokildo	Wando	Goheung	Jodo	Geomundo
Short	47.88	45.98	40.47	43.58	41.34
Long	51.84	47.45	48.16	48.78	45.45

## 3. 툇 가공 공정

### 가. 목적

현재 툇가공공장에서 사용되고 있는 각 공정에서의 문제점을 분석하고 툇 1차 가공제품의 분말의 용해도를 측정하므로 분말 이용 제품 개발에의 활용 가능성을 평가하였다.

나. 가공공정



① 자연건조 원초



② 원초하적



③ 세척



④ 증자



⑤ 열풍 건조



⑥ 선별



⑦ 포장



⑧ 건제품

Photo. 1-5. Manufacturing process of *Hizikia fusiformis*.

다. 1차 가공품

한국 및 중국산 천연 건조 원초 및 가공업체에서 생산 판매되고 있는 톳 가공품을 분말화하여(Photo. 1-6) 측정한 용해도를 Table 1-9에 나타내었다. 한국산(완도 보길도, 양식산) 및 중국산(절강성, 양식산) 천일건조 원초를 분말화하여 용해도를 비교해 본 결과 한국산이 약 1.57배로 정도 높은 것으로 나타났다 또한 톳 가공회사

에서 1차 가공(세척 -선별 - 증자 - 열풍건조 - 선별)한 한국산, 중국산가공품 분말의 용해도도 한국산이 1.75배 정도 높은 것으로 나타났다. 그러므로 천일건조 원초 및 1차 가공제품을 식품사업에 활용하더라도 한국산을 사용하는 것이 우수한 품질의 제품을 얻을 수 있다.



(a) Korea

(b) China

Photo. 1-6. Product and powder of Korean aquacultural *Hizikia fusiformis* prepared by natural drying and that of China.

Table 1-9. Comparisin of Korean aquacultural *Hizikia fusiformis* and

that of China on solubility.

Classification	materials (natural drying)	products
Korea	37.3	33.94
China	23.6	19.35

Table 1-10. Solubility of grinding powder made of natural drying *Hizikia fusiformis*.

Classification	Collecting site				
	aquaculture			natural	
	Bokildo	Wando	Goheung	Jodo	Geomundo
Short	47.88	45.98	40.47	43.58	41.34
Long	51.84	47.45	48.16	48.78	45.45

#### 라. 가공 공정상의 문제점

천일 건조 원초의 용해도는 Table 1-10에서 보는 바와같이 40.47% ~ 51.84%의 범위에 있으나, 가공 공장에서 제품화한 1차 가공품의 용해도는 33.94%로써 천일 건조 원초보다 용해도가 떨어진다. 이것은 가공 공정 중의 증자 및 열품 건조 공정에서의 고온으로 인한 경화에 의한 것이므로 분말을 이용한 제품의 개발에는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

## 제 2 절 동결건조 분말 및 농축 원료 제조의 최적조건

### 1. 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조 측정

툇의 동결과정에서 형성되는 빙결정의 특성에 따라 동결건조 특성이 달라지며, 최종 동결건조품의 품질에도 영향을 미치게 된다. 또한, 전처리 공정에 따라서도 툇의 조직 구조가 변화되므로 동결건조 공정에서의 빙결정의 승화 속도, 동결 건조속도 및 동결건조시간에 영향을 주게 된다. 동결건조공정에서 전처리 공정별로 동결속도 및 동결시간, 동결건조시간, 동결건조품의 중량 등이 각각 다르게 나타나는 것은 전처리 과정에서의 툇의 구조적인 변화 및 구조에 따른 빙결정의 형성이 다르기 때문에 이동성 열물성치의 값이 달라지기 때문이라 생각된다.

그러므로 본 장에서는 1) 툇의 Short의 구조를 측정하고 2) 툇의 구조 변형을 위한 전처리 공정인 마쇄 및 분쇄에 의하여 구조적으로 어떻게 변화되는가를 측정하므로써 마쇄 및 분쇄의 전처리 공정을 거친 툇 형태의 변형과 전처리 공정을 거치지 않은 원형 상태로 동결 건조시키는 경우의 최적의 방법을 선정하고 3) 동결온도 및 수분함량 변화에 따른 동결구조의 효율성을 측정하므로써 동결건조의 최적 조건을 확립하였다.

#### 가. 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조 측정 장치

Micro-Slice 영상처리시스템의 흐름도 Fig. 2-1에 나타내었다. 본 시스템은 파라핀 및 Multi-Slicing해서, 그 단면을 노출시킨 Micro-Slice부를 포함한 ① 단면영상작성장치, 노출된 2차원 단면영상을 CCD칼라카메라로 촬영하는 ② 단면화상촬영장치, 촬영된 원 화상을 레이저디스크에 기록하는 ③ 화상기록장치, 기록된 원 화상의 정보에 기초해서 3차원 화상을 재구축하고, 실제로는 절단되어 있지 않은 임의의 시료의 단면영상을 재구성해서 표시하는 등, 영상정보처리를 행하는 워크스테이션으로서의 기능을 가진 ④ 3차원 영상구축장치, 마이크로컴퓨터에 의해 의에 기술한 장치 ①의 Slice와 ③의 기록 타이밍을 맞추기 위해 신호를 발생하는 ⑤ 신호발생기 및 ②로 촬영중의 영상과 ③에 기록된 원 화상, 또, ④에서 얻어진 재구축영상을 관찰자에게 표시하기 위한 ⑥모니터로 구성되었다.

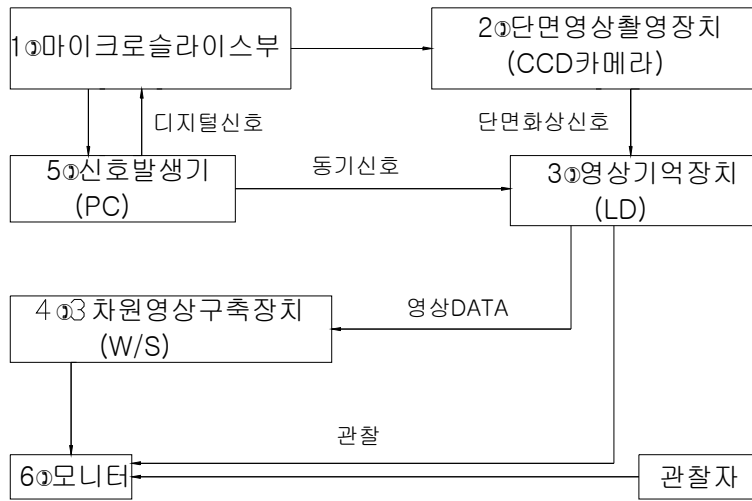


Fig. 2-1. Micro - slice 영상 처리 시스템의 흐름도.

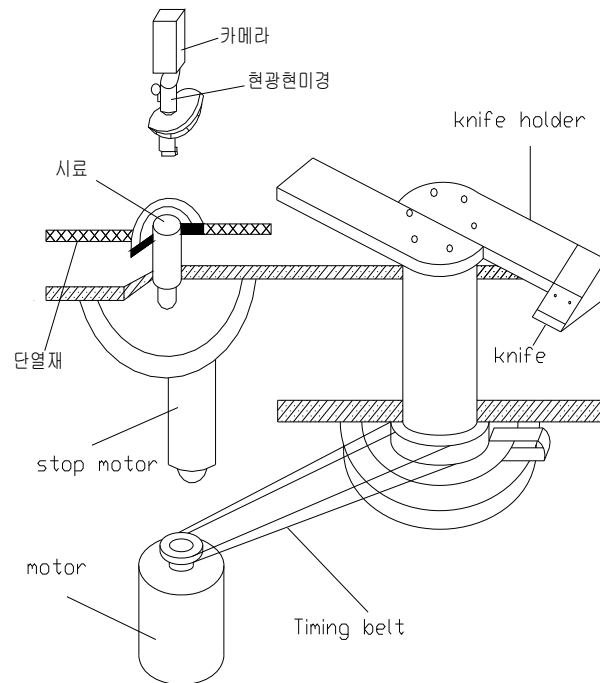


Fig. 2-2. 3차원 빙결정 측정장치 (Micro - slice 부분).

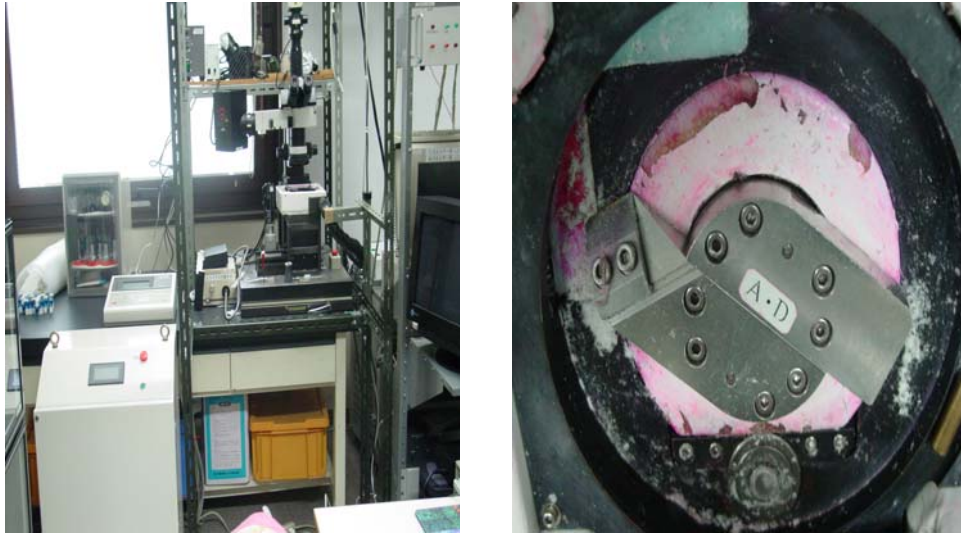


Photo. 2-1. Apparatus for measuring 3-dimensional structure of frozen material.

#### 나. 측정 방법

Fig. 2-3에 파라핀제의 샘플홀더 및 시료의 고정상태를 나타내었다. 공시 시료를 원통형으로 잘라내서, 파라핀제의 샘플 홀더에 충전한다. 시료동결중의 열유속을 측정하기 위해 시료 바닥 부분에 동막대를 삽입하고, 또 샘플홀더의 외주부를 발포스티로폼으로 단열한다. 또, 샘플홀더 하부로부터 5mm간격으로 열전대를 삽입해서, 동결프로세스에 있어서의 온도분포의 시간에 따른 변화를 측정하였다.

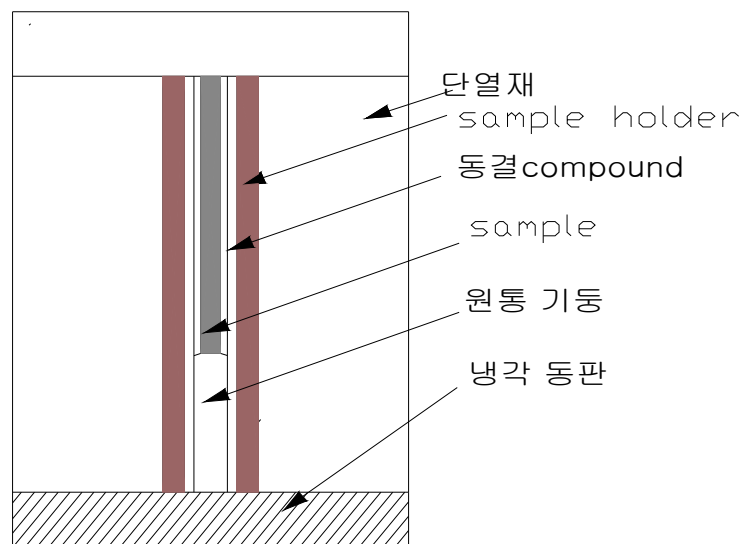


Fig. 2-3. Slice sample holder.



Photo. 2-2. Sample container.

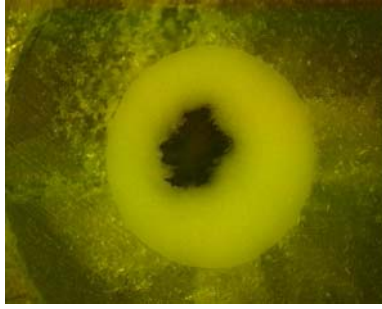
시료는 액체질소가스를 냉매로 하는 프로그램 freezer수조의 위쪽 면에 설치한 냉각동판의 위에 샘플폴더 바닥 면에 접촉시켜서 동결하였다. 냉각동판의 표면온도는 실온에서  $-150^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 일정 값으로 제어가 가능하다. 동결된 시료는 형광현미경을 이용해서, 절삭회전수60rpm, 절삭두께  $5\mu\text{m}$ 로 연속적으로 Slice하였다.

#### 다. 측정 결과

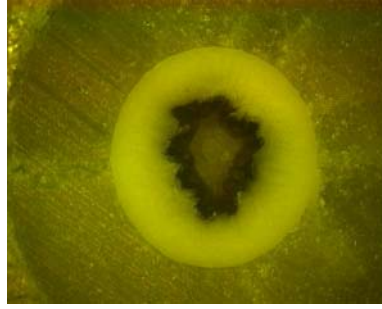
##### (1) 톳의 구조 측정

톳의 원형 구조를 측정하기 위하여 수분함량 92%이 톳을 sample container 속에 compound와 함께  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 동결고 속에서 동결시켜 3차원 영상처리 시스템에 의하여 톳의 Short부분을 세워서 넣고 톳의 상부로부터 하부까지 평면으로 slice하여 각 2차원 단면 영상을 측정하였다. 톳의 상단, 중단, 하단의 구조를 Photo. 2-3에 상세구조를 Photo. 2-4에 나타내었다. 톳의 구조는 상부의 꼭지 부분에는 공간이 존재하지 않으며, 지용털돌기가 존재한다. Photo. 2-3에서 보는 바와 같이 상단부에는 돌기가 존재하지 않고, 몸체부분에만 존재한다. 꼭지 부분을 지나면서 내부에 큰 기공이 보이기 시작하고 중단부로 갈수록 기공이 커지게 된다. 기공은 하단부의 Short의 끝부분까지 존재하므로, 전체 톳의 부피의 대부분을 차지하고 있다. 기공이 보이기 시작하면서 외피 주위에 돌기가 나타나기 시작하여 하단부까지 존재한다. 또한 톳은 다수의 세포로 구성되어 있으며, 내피와 외피사이로 둥근 모양의 넓은 통로가 형성되어 있으며, 동결이 되는 경우 흰색으로 보이는 빙결정의 결정이 다수 형성되고 이 통로를 기준으로 각 세포간에도 빙결정이 분포하게 된다. 또한 Photo. 2-4에서 보는 바와 같이 돌기 부분에 수분이 다수 분포하므로 수분함량에 따라서 돌기의 형상(체적)의 변화를 가져오므로 동결건조속도와 관계가 있으며, 이동성열물성치가 달라지게 된다. 즉, 동결시에 톳의 전처리 공정, 수분함량과 동결속도에 따라서 통로 및 돌기의 형상 및 굴곡의 정도가 달라지므로 동결건조 특성에 영향을 미치게 된다.



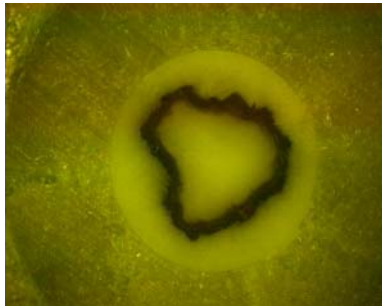


(꼭지 부분)

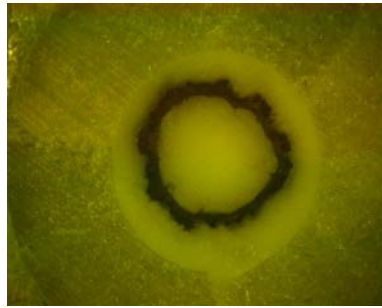


(꼭지 하단)

(1) 상단부

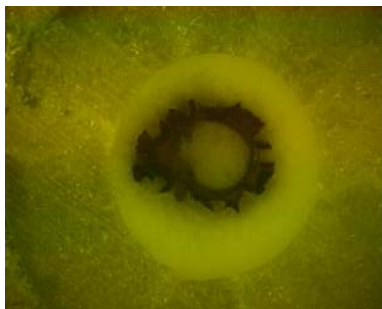


(중단 상부)

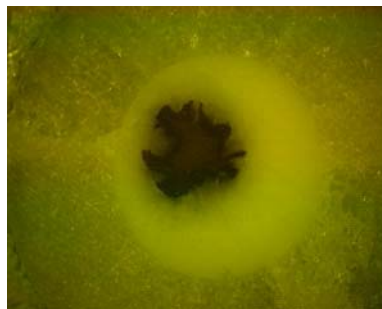


(중단 하부)

(2) 중단부



( 하단 상부)



( 끝부분 )

(3) 하단부

Photo. 2-3. 톳의 위치별 구조.

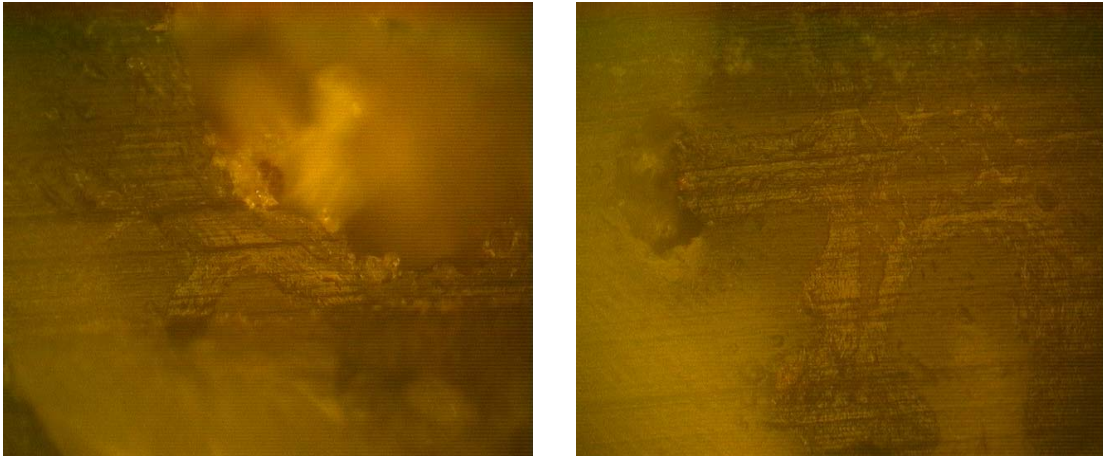


Photo. 2-4. 톳의 동결시 상세 구조(좌측:돌기, 우측:몸체 및 내부 공기층).

## (2) 빙결정의 형상 및 분포

동결속도에 따른 빙결정의 형상을 측정하기 위하여 염색시약 Rhodamine B 1g을 1000cc의 증류수에 희석하여 염색하였다. 동결속도를 달리하여 측정한 빙결정의 형상 및 분포를 Photo. 2-5에 나타내었다. 빙결정은 열의 전달방향으로 장방형으로 형성되며, 열은 3차원으로 전달되기 때문에 사진에서 보는 바와 같이 빙결정의 방향이 3차원으로 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이 얼음의 크기 및 형상이 위치별로 달라지는 것은 열의 전달속도 즉 동결속도가 달라지기 때문이다.

## (3) 톳의 동결과정에서의 전처리 공정별 조직 구조 변화가 동결건조에 미치는 영향 분석

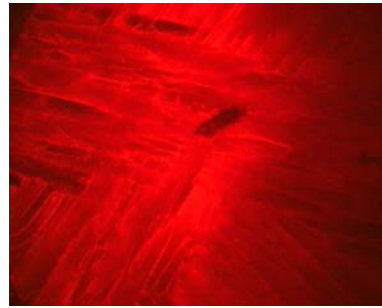
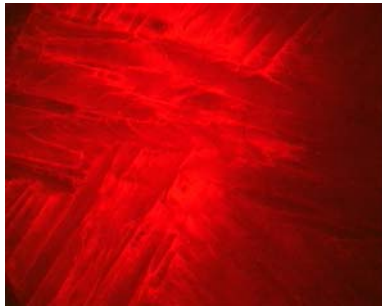
톳의 전처리 공정별 동결건조특성을 측정하기 전에 전처리를 하지 않은 생톳과 Mixing 및 Grinding 처리하여 동결시켰을 때의 구조적인 변화를 측정하였다. Mixing 및 Grinding 처리 후의 동결 사진은 Photo. 2-6 및 Photo. 2-7과 같다. 사진에서 보는 바와 같이 Mixing 처리한 것은 기포층이 형성되어 있음을 볼 수 있으며, 다른 전처리 시료와 동일한 체적과 중량을 가지고 있음에도 불구하고 동결시간 및 동결건조시간이 길어지는 이유는 공정 중에 형성된 기포층으로 인하여, 빙결정이 형성되더라도 열전달을 저해하는 작용을 하기 때문인 것으로 판명되었다. 또한, Grinding 전처리 톳의 동결 상태에서의 구조를 살펴보면 전처리를 하지 않은 일반 톳은 앞의 (1)의 톳의 구조 측정에서 서술한 바와 같이 다수의 세포로 구성되어 있으며, 내피와 외피사이로 둥근



(1)

(2)

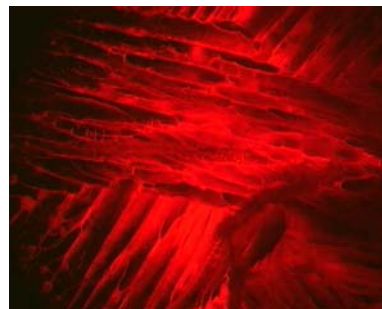
상단부 빙결정 (동결속도 상)



(3)

(4)

중단부 빙결정 (동결속도 중)



(5)

(6)

하단부 빙결정 (동결속도 하)

Photo. 2-5. 빙결정의 형상 및 분포에 대한 동결속도의 영향.



(1)



(2)

Mixing 시료 상단부



(3)



(4)

Mixing 시료 중단부



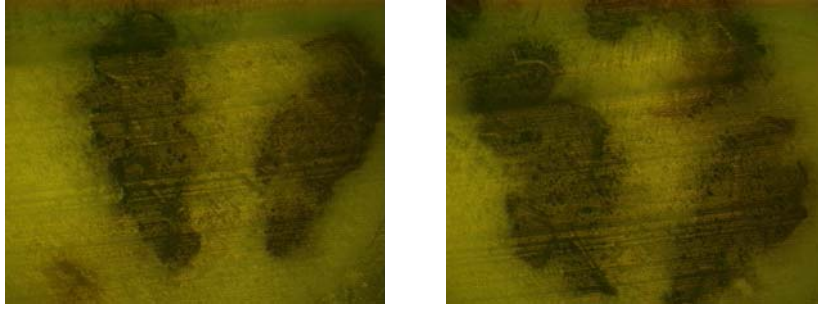
(5)



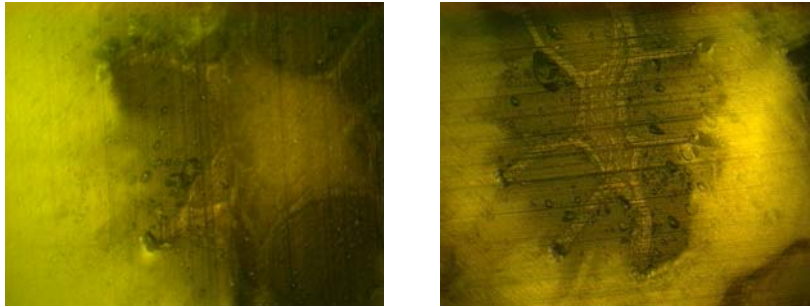
(6)

Mixing 시료 하단부

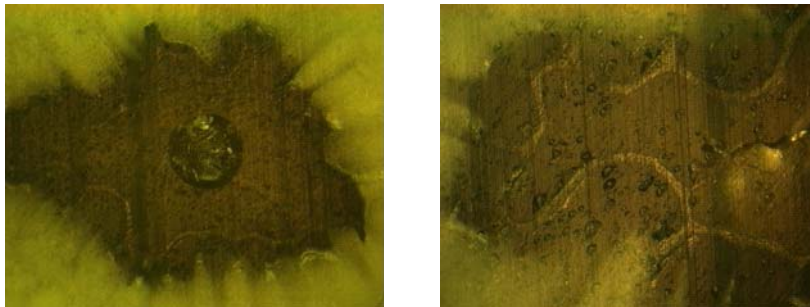
Photo. 2-6. 톳의 동결에 의한 조직 구조 변화 및 빙결정의 분포 (Mixing process).



Grinding 시료 동결 구조(전체)

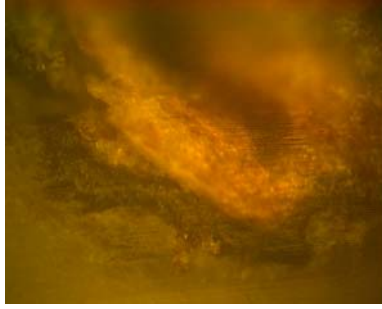


Grinding 시료 동결 구조(중단부)

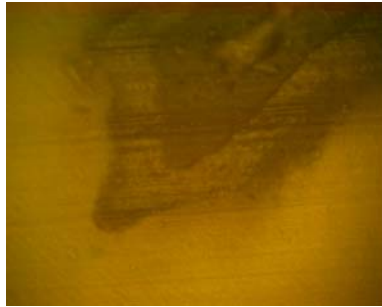
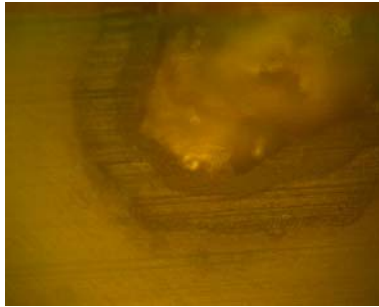


Grinding 시료 동결 구조(하단부)

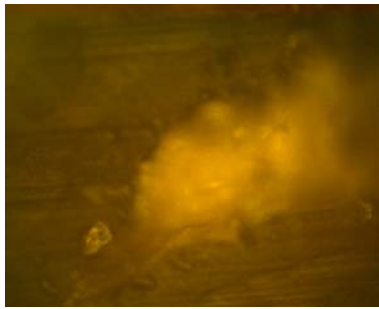
Photo. 2-7. 톳의 동결에 의한 조직 구조 변화 및 빙결정의 분포 (Grinding process).



중단부 중심(1)

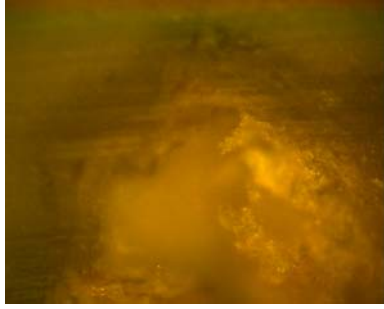


중단부 중심(2)



중단부 외부층

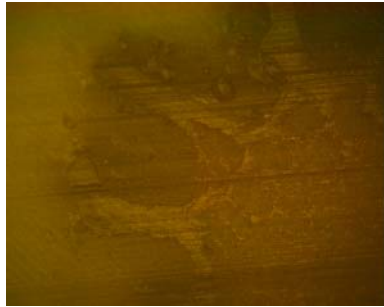
Photo. 2-8. 생체 톳의 빙결정 분포 및 조직 구조에 대한 수분함량 영향 (수분함량 57%).



중단부 중심

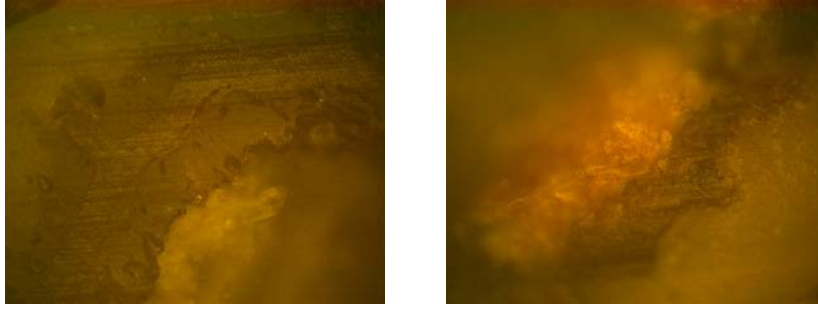


중단부 외부층(1)

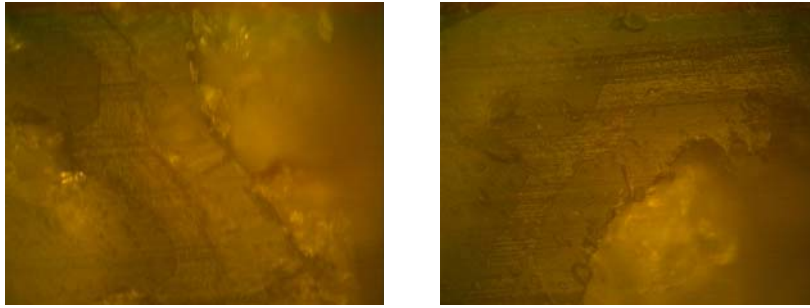


중단부 외부층(2)

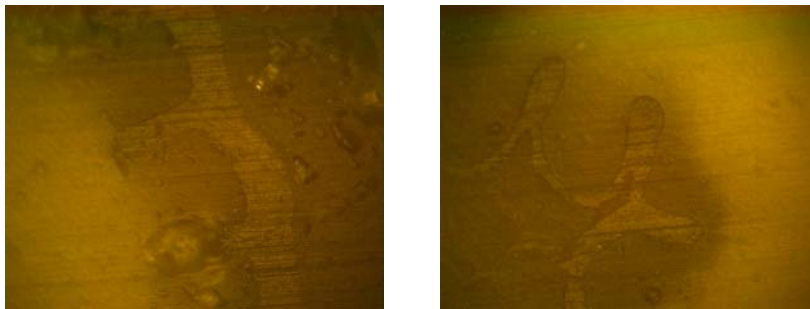
Photo. 2-9. 생체 톳의 빙결정 분포 및 조직 구조에 대한 수분함량 영향 (수분함량 69%).



중단부 중심(1)



중단부 중심(2)



중단부 외부층

Photo. 2-10. 생체 톳의 빙결정 분포 및 조직 구조에 대한 수분함량 영향  
(수분함량 78%).



모양의 넓은 통로가 형성되어 있으므로 동결이 되는 경우 흰색으로 보이는 얼음의 결정이 다수 형성되고 이 통로를 중심으로 각 세포간에도 빙결정이 분포하지만, Grinding 전처리 한 톳의 동결 상태에서는 사진에서 보는 바와 같이 돌기를 포함한 조직이 찢어져 분산되고, 분산된 조직 내부의 원형 통로 구조가 구부러져 불규칙한 모양을 형성하고 있으며, 원형의 기포층도 축소되어 중앙의 공간부분이 불규칙적인 형상을 하고 있음을 볼 수 있다.

동결건조는 세포간의 통로 및 돌기 부분에 형성되는 빙결정의 표면에서부터 내부로의 순차적이고 연속적인 얼음 결정의 승화에 의한 수증기의 방출로 건조가 이루어지며, 승화된 수증기는 이 세포간의 통로를 따라서 외부로 방출되게 된다. 즉, 수증기 투과계수, 열전도도 등의 이동성 열물성이 관여하는 과정이므로 불규칙적인 형상으로 인하여 수증기의 투과속도 및 열전도도가 떨어지게 된다.

#### **(4) 톳의 동결과정에서의 빙결정 형성으로 인한 구조변화에 대한 조성비(수분함량)의 영향**

동일한 동결온도(-30℃)에서 동시에 동결시킨 수분함량 57%, 69%, 78%의 생체 톳의 구조를 측정된 결과는 Photo. 2-8 ~ 2-10에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 수분함량이 높아짐에 따라 내부의 공기층이 커지고 돌기 및 몸체의 체적이 늘어남에 따라 빙결정의 분포 면적도 커지는 것을 볼 수 있다.

이것은 빙결정의 양에 관여하는 것임을 알 수 있으며, 수분함량별 동결건조 특성상 수분함량이 작을수록 동결건조 특성이 우수하며 전처리 공정인 분쇄 및 마쇄를 거친 톳보다 원형 동결이 구조적 빙결정의 거동이 용이함을 알 수 있으므로 동결건조는 형태 변화를 위한 전처리 없이 원형 동결건조가 동결건조의 효율을 높이는 방법이라 생각된다.

## 2. 동결건조 조건별 열역학적 특성 측정

### 가. DSC에 의한 열물성 측정

#### (1) DSC에 의한 톳의 발열반응곡선의 측정 방법

DSC는 데이터를 처리하는 Disk station main unit와 측정결과를 출력하는 X-Y plotter, 냉각시스템인 Auto cooling unit, Keyboard, CPU로 구성되어 있다. DSC의 보정을 위한 standard sample은 Indium( $156.6^{\circ}\text{C}$ )과 Tin( $232.0^{\circ}\text{C}$ ) 및 mercury( $-38.87^{\circ}\text{C}$ )를 사용하여 melting point를 측정하여 편차를 구하였다.

DSC 측정을 위한 container는 sealer hermetic container(Al)를 사용하였으며, sample container를 밀봉하기 위해서 sample sealer를 활용하였다. 냉각제로는 액체질소를 사용하고, 측정값은 동일 시료를 각각 3번씩 측정하여 평균치를 구하였다. Fig. 2-4에 전형적인 DSC의 곡선을 나타내었으며 3종류의 특성변화 곡선이 나타난다. 냉각시간에 따른 시료의 동결과정중에 방출 열량의 관계는 ①곡선(Heat flux-time thermogram)으로, 온도변화는 ②곡선(Temperature-time thermogram)으로 구해지며, 방출열량의 시간에 대한 미분곡선은 ③곡선(Differential thermogram of heat flux and time)으로 나타난다. 발열량(동결잠열,  $\Delta H_f$ )은 heat flux-time thermogram의 면적에 의해 구해지며, Temperature-time thermogram에서  $T_s$ 는 과냉각온도,  $T_f$ 는 동결점을 나타내며, Heat flux-time thermogram에서  $T_o$ 는 onset point,  $T_m$ 은 최대발열반응온도,  $T_c$ 는 발열반응종료온도를 나타낸다.

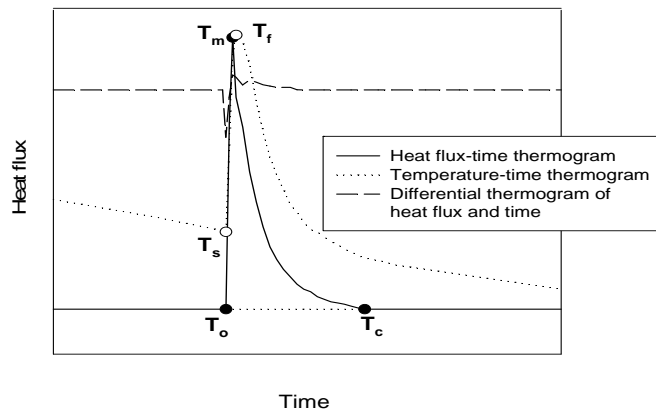


Fig. 2-4. Typical exothermic thermogram of DSC.

나. DSC에 의한 톳의 열물성 측정 결과

(1) 동결반응속도상수의 측정(최적수분함량의 결정)

생톳의 동결건조 공정에서의 동결시간의 단축을 위한 최적 수분함량의 비율을 결정하기 위하여 고휘분에 대한 수분의 비율을 각각 달리하여 DSC exothermic thermogram curve를 측정하고 Partial area kinetics program에 의하여 등분법으로 동결반응속도상수( $k_f$ )를 구하였다. 동결이 진행되는 과정에서의 각 온도에 대한 동결반응속도상수와 관계는 Fig. 2-5와 같다. 동결반응속도의 값이 음의 부호(-)인 것은 발열반응이기 때문이다. Fig. 2-5에서 보는 바와 같이 동결 초기에는 동결반응속도상수의 값이  $-0.030 \sim -0.010$ 으로 동결이 빠르게 진행되나, 중기 이후에는  $-0.005$ 로 1/2 ~ 1/6의 속도로 떨어지는 것을 볼 수 있다. 또한 고휘분 : 수분함량의 비율에 대한 동결반응속도상수는 1 : 2.5 와 1 : 3.0이 비슷한 값을 가지면서 가장 높으며, 1 : 2.0이 중간 값을, 1 : 3.5, 1 : 4.0, 1 : 4.5가 비슷한 낮은 값을 나타내고 있으며, 1 : 2.5 와 1 : 3.0의 동결반응속도상수 값과 1 : 3.5, 1 : 4.0, 1 : 4.5의 값과는 큰 차이를 보이고 있다. 수분함량이 낮아질수록 동결점이 강하하고, 에너지의 소모도 증가하므로 경제적인 차원에서도 최저수분함량을 결정할 필요가 있다. 그러므로 동결시간을 단축하기 위한 최적의 수분함량은 동결 반응 속도 상수값이 큰 1 : 2.5 (수분함량 60.0%)와 1 : 3.0(수분함량 66.7%)이므로 60.0 ~ 66.7%가 최적의 동결건조수분함량으로 결정하는 것이 타당하리라 생각된다. 이 범위의 수분함량보다 많아지거나, 적어지면 동결반응속도상수가 낮아지기 때문이다.

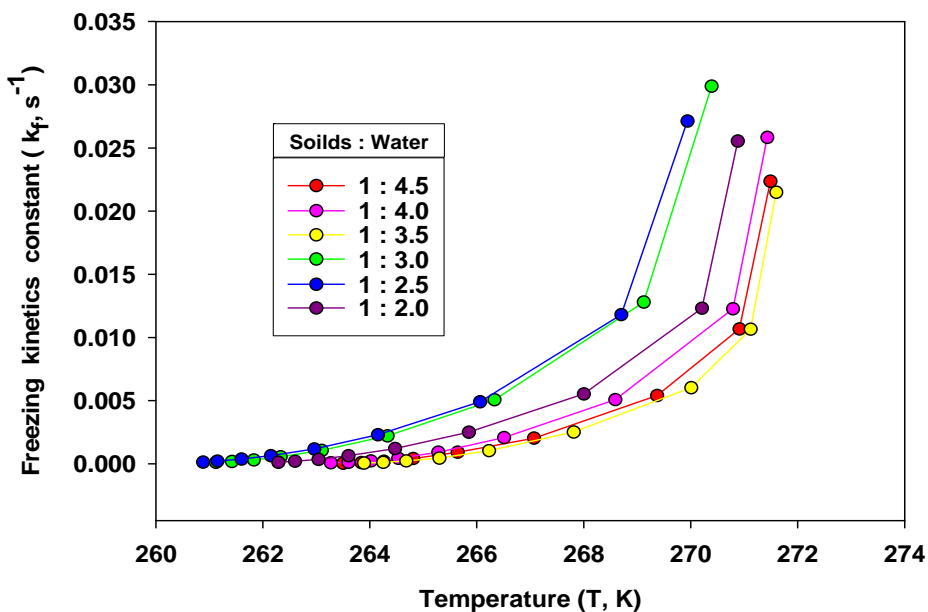


Fig. 2-5. Freezing kinetics constant for determining optimum water content.

(2) 동결 공정에서의 열역학적 물성 측정

수분과 고형분의 농도비에 따른 동결반응속도상수를 비교하여 60.0 ~ 66.7%가 최적의 동결건조수분함량으로 결정됨에 따라 토의 동결건조공정 중에서 동결공정에 소요되는 동결부하(에너지)의 결정 및 효율적인 동결공정의 설계를 위한 기초 자료로 활용하기 위하여 고형분에 대한 수분의 비율을 각각 달리하여 열역학적 물성을 측정하였다. 동결반응속도상수와 동결진행온도와의 상관관계를 Fig. 2-6에 나타내었다. 각각의 1차식의 기울기로부터 Arrhenius식에 의하여 활성화 에너지를 구하였다. 또한, 활성화에너지와 열역학적 물성과의 관계식으로부터 엔탈피, 자유에너지, 엔트로피를 구한 결과는 Fig. 2-8 ~ Fig. 2-10과 같다. 이들 열물성치는 향후 토의 동결공정장치의 설계 및 운전에 유용하게 활용되리라 생각된다.

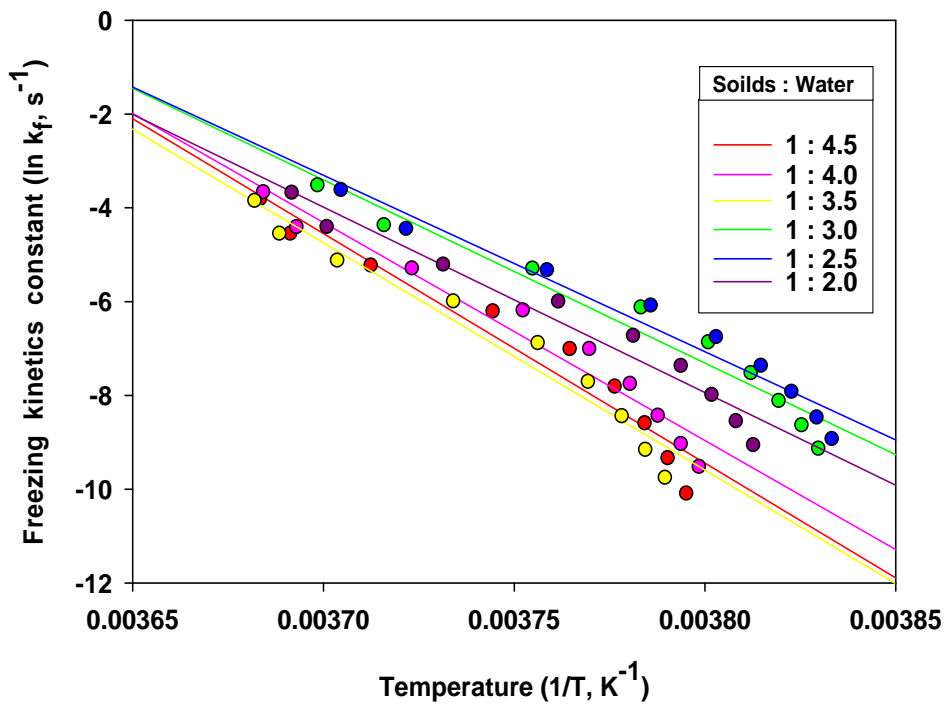


Fig. 2-6. Arrhenius plotting for determining activation energy.

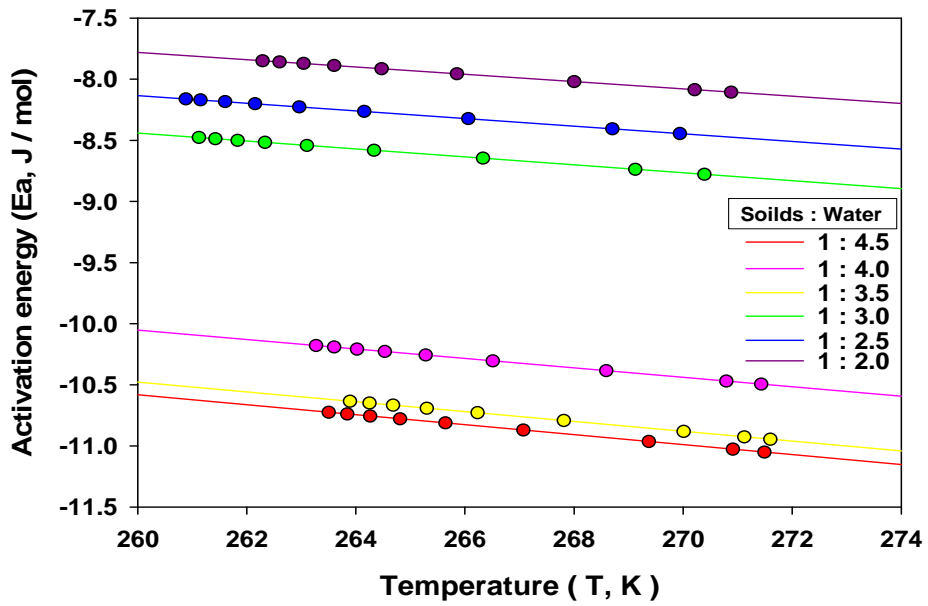


Fig. 2-7. Activation energy in the processing of freezing.

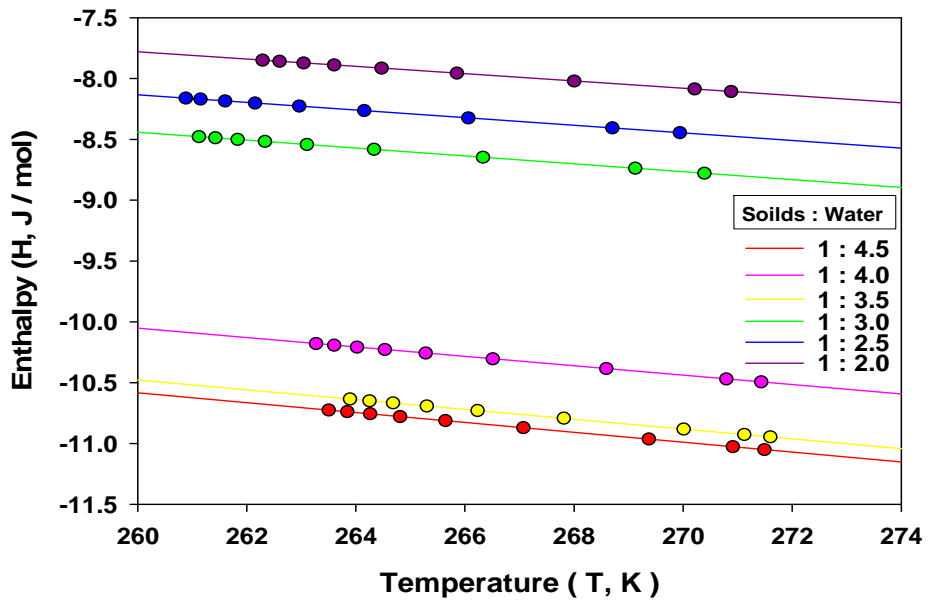


Fig. 2-8. Enthalpy in the processing of freezing.

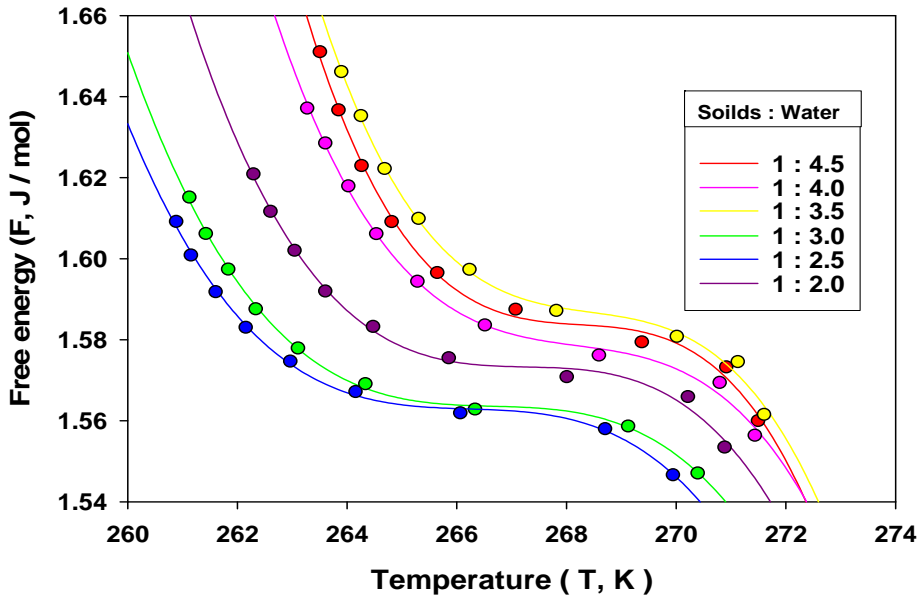


Fig. 2-9. Free energy in the processing of freezing.

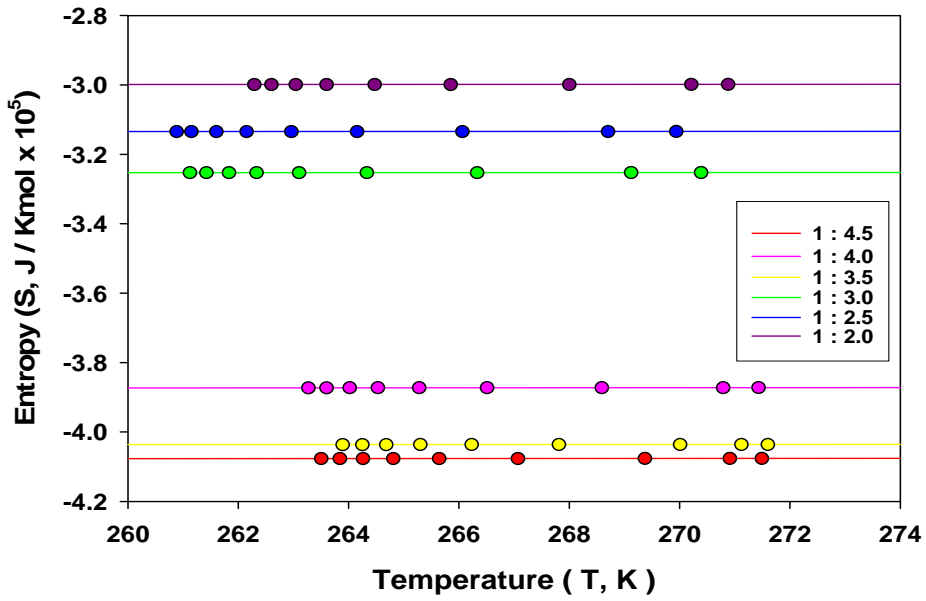


Fig. 2-10. Entropy in the processing of freezing.

**다. 건조공정중의 이동성 열물성의 측정**

톳의 동결건조제품의 동결건조 특성을 나타내는 이동성 열물성을 측정하였다. 건조가 진행됨에 따라서 동결층의 상부에 건조층이 형성되며 Heater에 의하여 재료 표면에 공급된 열은 승화되어 공극을 통하여 시료 외부로 배출된다. 이동성 물성치의 계산은 시료의 표면온도를  $\theta_s$ , 승화면의 온도를  $\theta_f$ , 표면압력  $P_s$ , 승화면 압력  $P_f$ 로 할 때 열 및 물질전달의 상관관계식인 식(1)에 의하여 열전도도와 수증기투과계수를 구하였다.

$$\lambda = \alpha \rho_w l^2 (\Delta H + \int_{\theta_f}^{\theta_s} C_p d\theta), \quad K = \beta \rho_w l^2 RT_f / M_w, \quad \text{-----} \quad (1)$$

시료내의 온도분포는 시료용기 내부에 깊이 5mm의 간격으로 삽입하여 온도분포를 계측하고, 진공 Chamber내의 압력은 압력계를 사용하고 시료의 중량변화는 전자 천평으로 계측하였다. 중량변화와 최초로 입력한 초기질량, 농도로부터 시료내부의 수분량과 건조율을 계산하여 승화면의 위치를 결정한 뒤, 이동성 물성치인 열전도도와 수증기투과계수를 계산하였다. 최적의 동결건조수분함량인 60.0 ~ 66.7%의 전 후의 수분함량에 대한 측정 결과는 Table 2-1과 같다. 동결온도가 낮을수록 열전도도와 수증기 투과계수의 값은 커지며, 수분함량이 높을수록 열전도도는 떨어지나 수증기투과계수는 커지는 것을 알 수 있다.

Table 2-1. Effect of concentration and freezing temperature on thermal conductivity and permeability in freeze-drying processing.

Water content (%)	Freezing temperature (°C)			
	-30		-25	
	Thermal conductivity (W/mK)	Permeability ( $\times 10^{-2}$ m <sup>2</sup> /s)	Thermal conductivity (W/mK)	Permeability ( $\times 10^{-2}$ m <sup>2</sup> /s)
57.0	1.050	1.435	1.101	1.665
69.3	1.020	1.544	1.098	1.788
78.2	0.721	1.835	0.833	1.951

### 3. 동결건조 최적조건의 확립

동결 건조 공정을 이용한 톳의 분말의 제조를 위하여 원초의 전처리 방법에 따라 원초 원형 동결, 분쇄동결 및 마쇄 동결의 3가지 공정에 대하여 동결건조특성을 비교하므로써 최적의 전처리 가공공정을 결정하였다. 3가지의 전처리 공정 중 최적의 전처리 공정을 결정하기 위하여 각 공정별 톳 시료의 동결특성으로서 동결점, 공정점, 동결시간을 측정하고 건조 특성으로서 동결건조시간, 동결건조 물성을 측정하므로써 상호 비교를 통하여 최적의 전처리 공정을 선정하였다.

#### 가. 동결건조 장치

##### (1) 동결건조장치

톳의 동결건조 실험을 위한 Microcomputer를 이용한 건조 data의 온라인 자동계측시스템의 개략도를 Fig. 2-11에 나타내었다. 이 시스템은 시료 표면 근방의 압력을 금속박막형 압력계로써, 시료의 질량을 검출부와 표시부가 분리된 전자저울에 의하여, 시료내부의 온도분포, heater 온도, condenser 온도를 열전대로써 각각 검출하고, 압력을 microcomputer에 기록하여, 시료의 건조 특성의 시간에 따른 변화를 동시에 그래프화하는 기능을 가지고 있다.

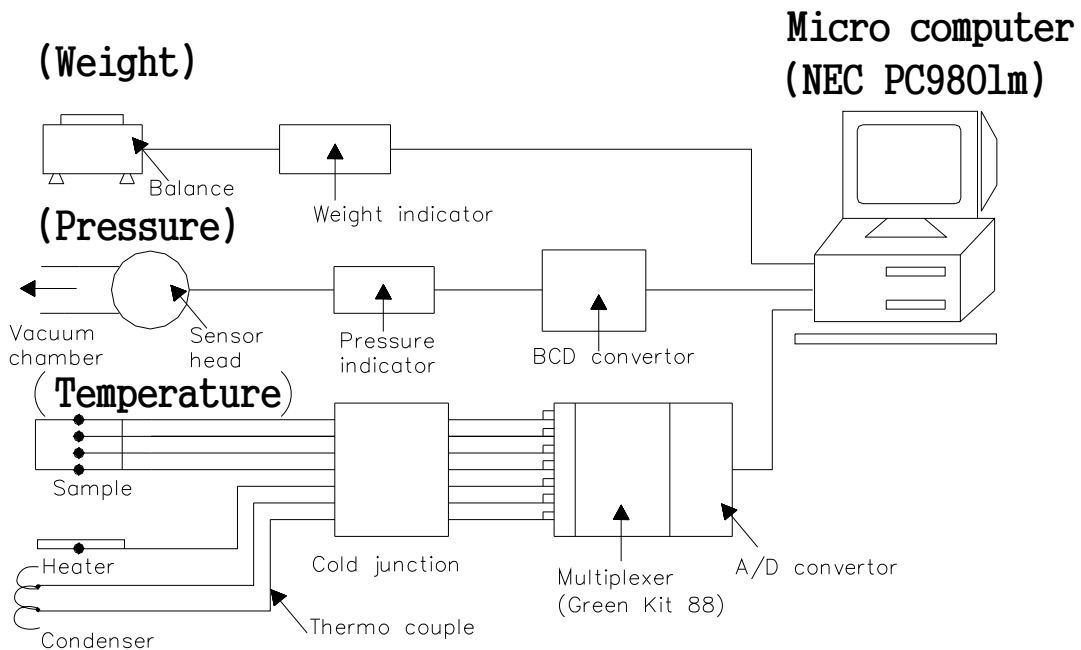
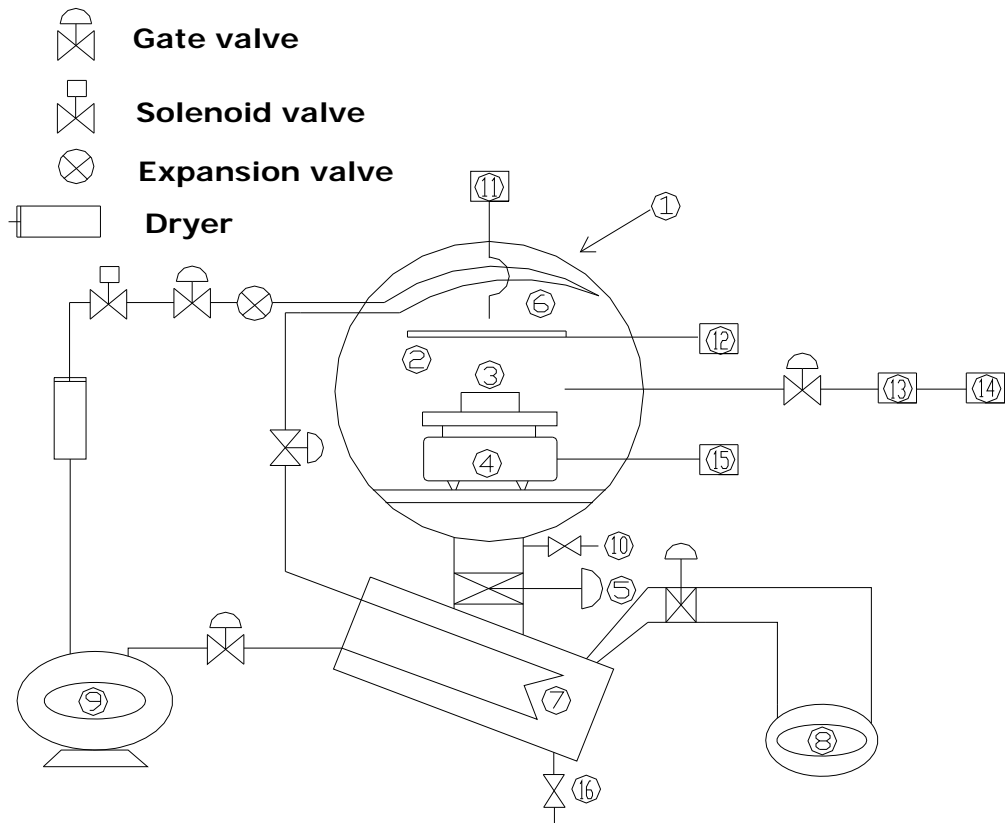


Fig. 2-11. Automatic measurement system and analysis system to determine transport properties of *Hizikia fusiformis*.





- ① Vacuum chamber      ② Radiant heater    ③ Sample
- ④ Electric balance    ⑤ Main valve        ⑥ Internal condenser
- ⑦ External condenser ⑧ Rotary vacuum pump
- ⑨ Refrigerator(Condensing unit) ⑩ Leak valve
- ⑪ Pirani vacuum gage ⑫ Heater temperature controller
- ⑬ Diaphragm pressure sensor ⑭ Pressure indicator
- ⑮ Weight indicator    ⑯ Drain valv

Fig. 2-12. Schematic diagram of experimental freeze-dryer.

## (2) Sample holder

Sample container는 아크릴 원통(높이 15mm)의 바닥에 열전대를 양호하게 하기 위하여 동판을 부착하고, 동판위로 copper-constant 열전대 (0.2mm)를 5mm의 간격으로 부착하여 시료의 깊이에 따른 온도변화를 측정하였다. Sample container에 열전대의 부착 방법은 아크릴 원통의 좌, 우측에 구멍에 뚫고, 직경 0.5mm의 stainless tube의 중앙부의 한쪽면에 Grinder로 작은 구멍을 만든 뒤 열전대를 tube의 중간 공간을 통하여 길이의 1/2부분까지 밀어 넣은 후 tube 중심부에서 열전대의 끝을 고정시켰다. 시료를 Sample container에 채운 뒤 Sample holder내부에 넣고, 동결건조실의 천평위에서 동결건조가 이루어진다.

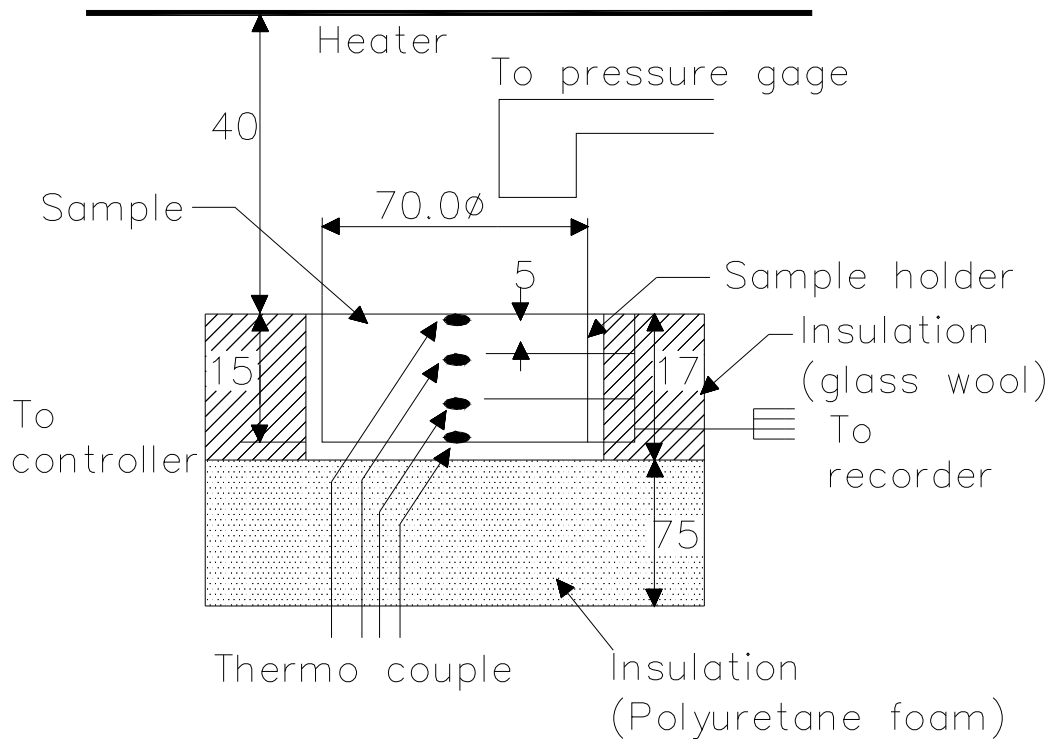


Fig. 2-13. Schematic diagram of sample holder for liquid and granular foods.

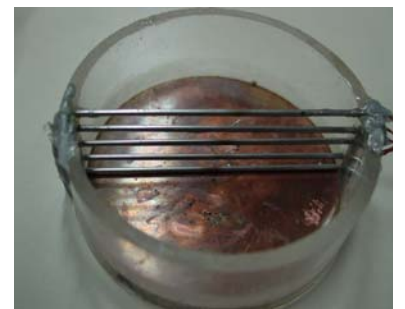


Photo. 2-11. Sample container

## 나. 실험방법

### (1) 시료의 제조

동결건조공정의 전처리 공정의 결정을 위하여 전처리 공정으로 생체, 분쇄, 마쇄한 경우의 동결건조 특성을 비교하였다. 동결건조 시료로서 건조된 톳을 염분을 제거하기 위하여 증류수를 3번 세척한 뒤 30분간 침지시켜 톳이 수분을 흡수하게 한 뒤 원형동결용 시료로 사용하였다. 분쇄동결용 시료는 원형 톳을 증류수와 실험조건별 함량비율로 혼합하고 mixer로 분쇄(Mixing)하여 시료로 사용하였다. 마쇄 동결용 시료는 원형 톳을 마쇄기로 마쇄(Grinding)하여 시료를 사용하였다.

### (2) 시료의 충전 및 동결

동결건조공정의 최적 전처리 공정의 결정을 위하여 시료는 각각의 전처리 공정별로 제조된 시료를 동일 체적별, 동일 중량별로 2가지의 실험을 행하였다. 동일 체적 기준은 Sample container의 용적을 기준으로, 동일 중량별은 Sample container의 최적 시료 수용 무게를 고려한 시료 중량 32g을 기준으로 각각의 공정처리한 시료를 충전하였다. 동결 건조의 경제성을 고려하여 동결온도의 결정은 먼저 톳의 공정점을 측정하고 공정점에서 10 - 20℃의 낮은 온도인 -30℃ 및 -25℃로 동결온도를 결정하였으며, 최종동결온도에 도달한 후 3시간 동안 안정시킨 뒤 동결건조실험을 행하였다.

### (3) 최적 전처리 공정의 결정 방법

톳의 최적 전처리 공정의 결정 기준으로는 ① 시료의 1차 동결시간 ② 동결건조기에서의 소요 동결 건조 시간(시료의 중량 변화를 기준으로 중량변화가 없는 시간을 최종 동결건조 종료점으로 결정) ③ 동결건조 후의 시료의 무게를 측정하여 산업적인 활용의 측면에서 최종 건조품의 중량이 큰(수율이 높은 것) 공정을 최적 전처리 공정으로 선정하였다.

## 다. 연구 결과

### (1) 톳의 동결건조 공정의 확립을 위한 동결건조 전처리 가공공정의 선정

#### (가) 전처리 공정별 동결점 및 공정점

각각의 전처리 공정을 거친 시료에 대하여 동결곡선을 측정하고, 측정한 동결곡선을 1차 미분하여 미분치( $dT/dt$ )가 0으로 일정하게 유지되기 시작하는 시간에서의 온도를 동결점으로 결정하였다. 공정점은 용매의 고체화가 완료되고 용질만이 온도 강하에 관여하는 점이므로 온도 강하 속도가 변화하게 된다. 그러므로 동결곡선을 2차 미분하여 미분치가 감소에서 증가로 변환되는 최소점의 온도를 공정점을 결정하였다. 전처리 공정별로 제조된 시료에 대하여 Sample container의 용적을 기준으로 한 동일 체적 기준은 1로 표시하고(M1, G1, L1), Sample container의 최적 수용 시료 중량을 기준으로 한 중량기준은 2로 표시하였다(M2, G2, L2).

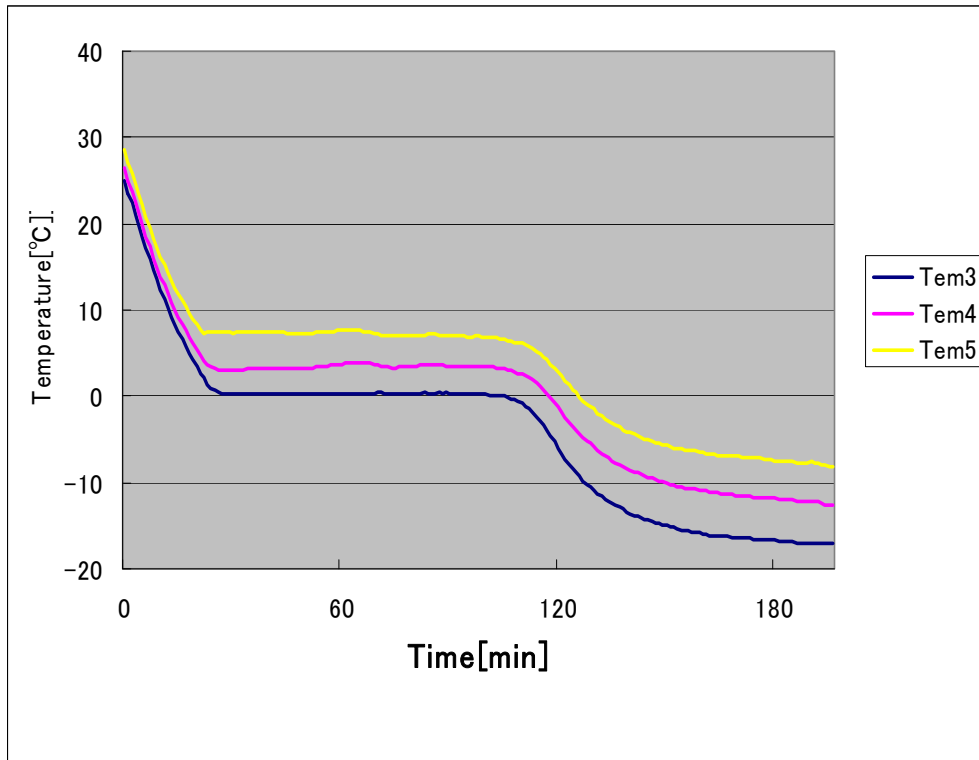


Fig. 2-14. Freeze curve of mixing materials(M1) with water content 97.57%..

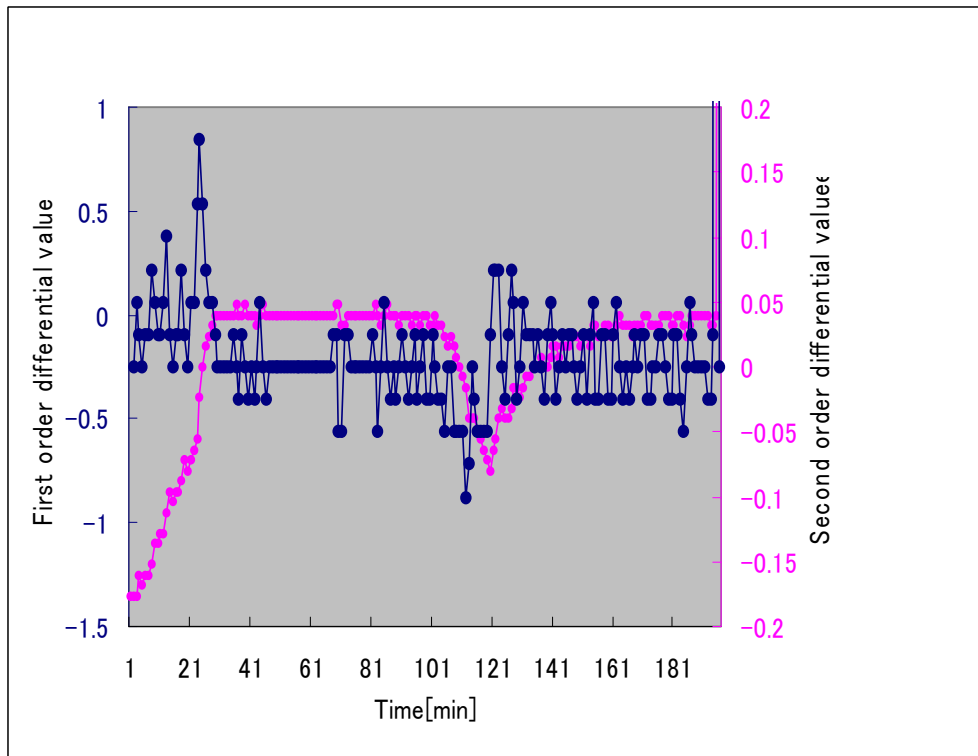


Fig. 2-15. Determination of freezing point and eutetic point on mixing materials(M1) with water content 97.57%.

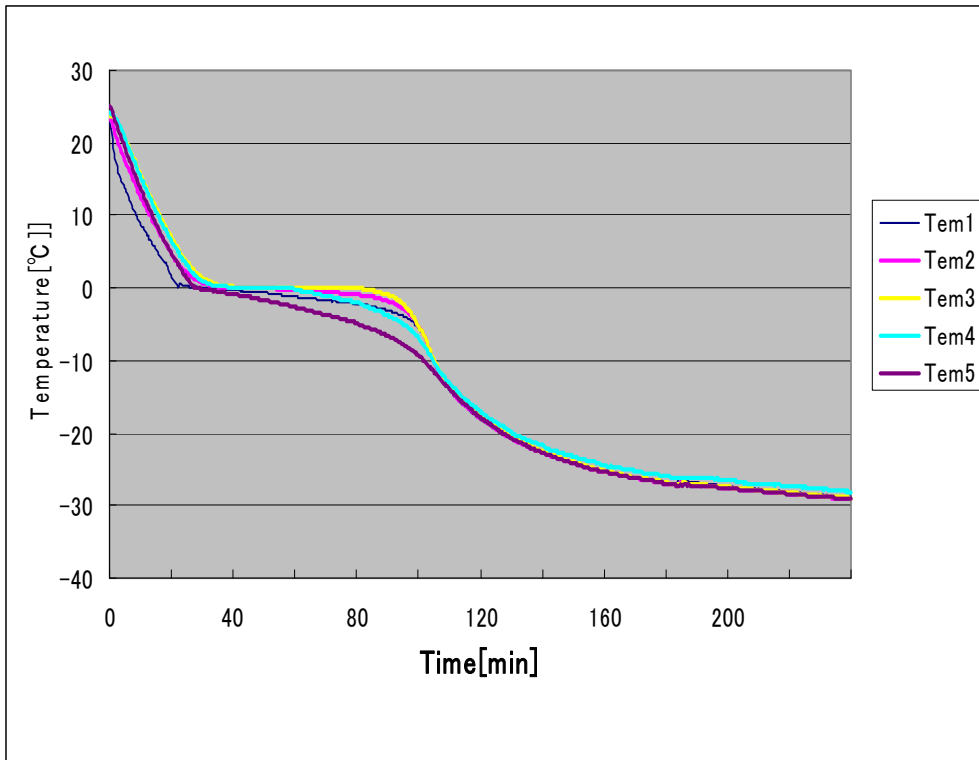


Fig. 2-16. Freeze curve of grinding materials(G1) with water content 84.95%.

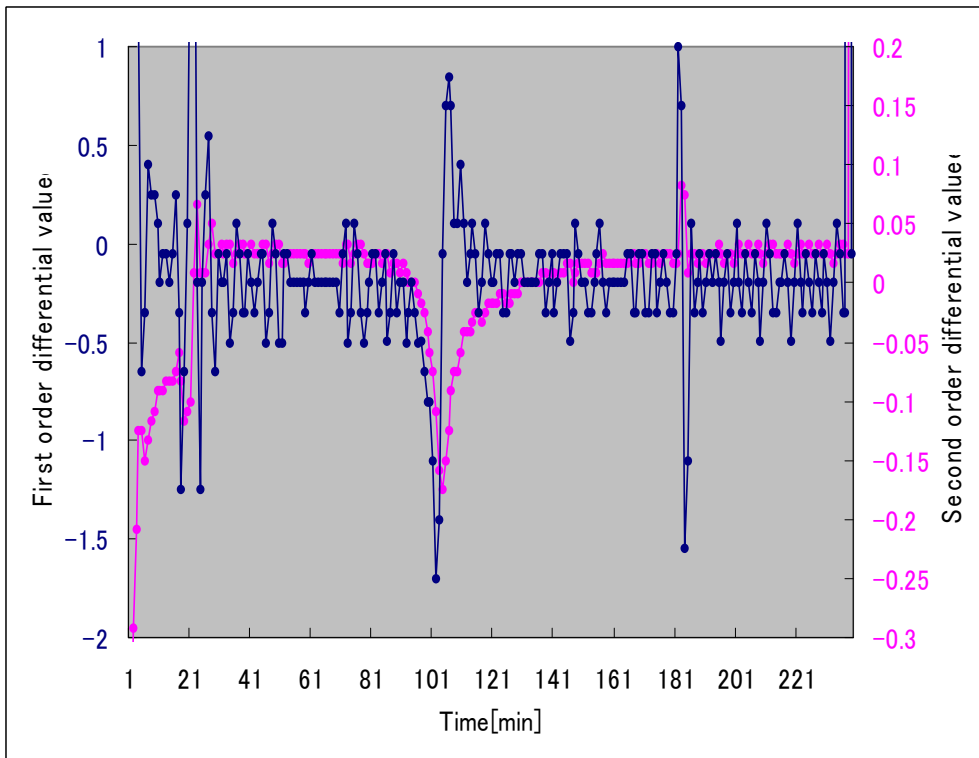


Fig. 2-17. Determination of freezing point and eutetic point on grinding materials(G1) with water content 84.95%.

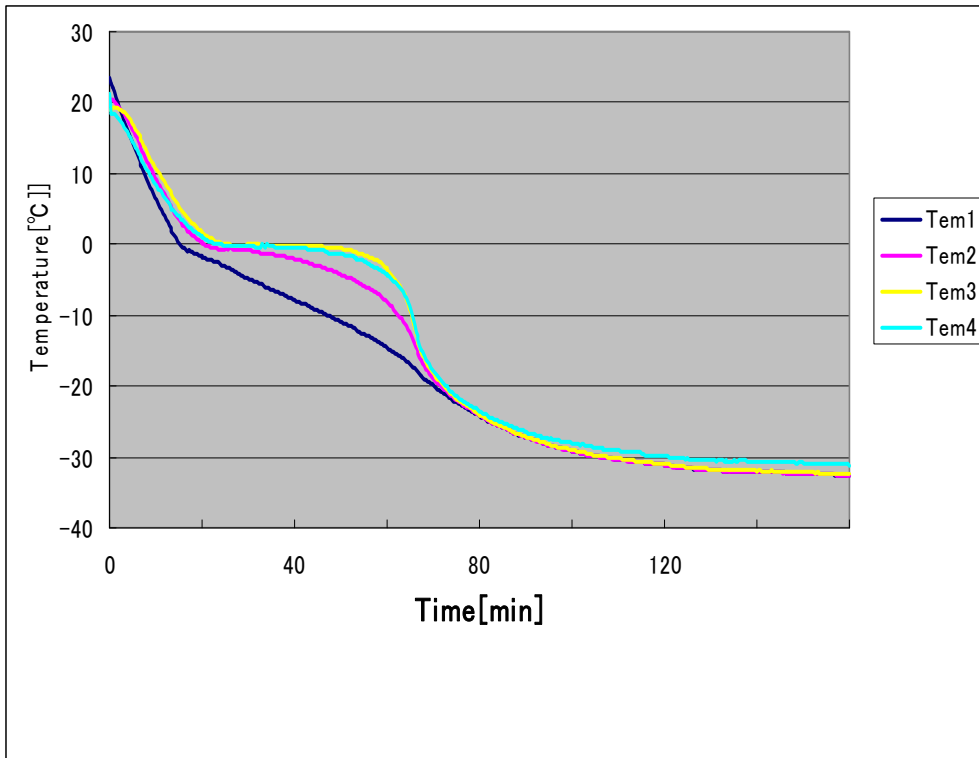


Fig. 2-18. Freeze curve of live materials(L1) with water content 86.42%.

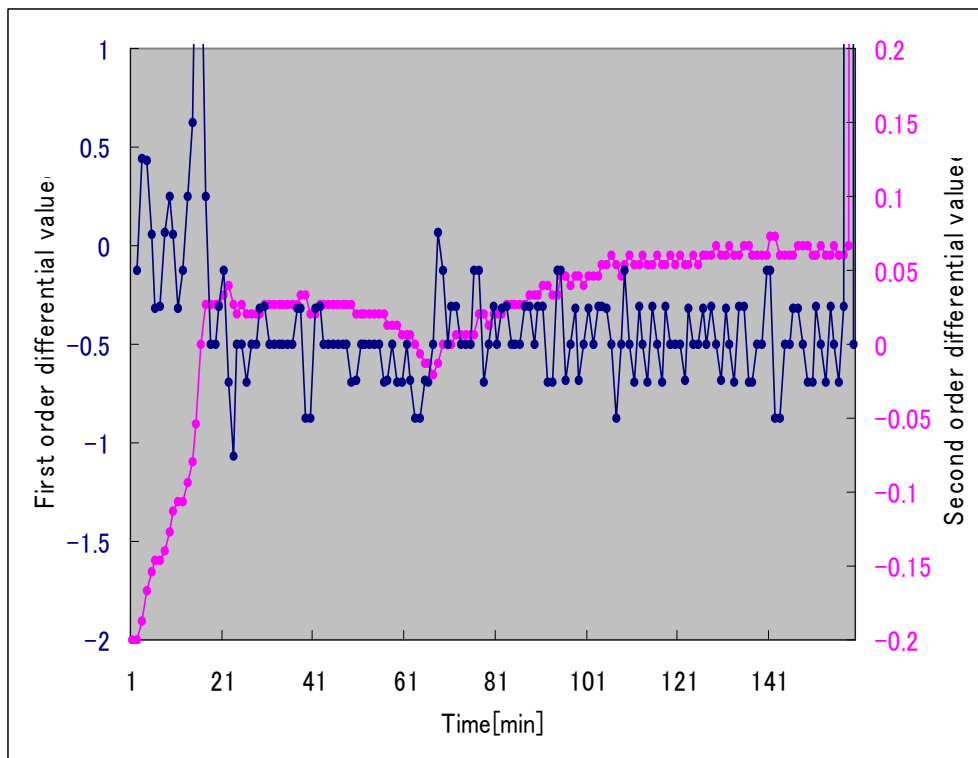


Fig. 2-19. Determination of freezing point and eutetic point on live materials (L1) with water content 86.42%.

전처리 공정별 톳의 동결점 및 공정점을 평균하여 Table 2-2에 나타내었다. 동결점은  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 나타났으며, 공정점은  $-7.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도를 나타내었다. 이것은 수분함량이 높기 때문인 것으로 생각되며, 일반적으로 동결건조를 위한 동결온도는 공정점의  $-15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -25\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하의 온도가 적당하므로 최종동결온도는  $-25\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하는 것이 최적 조건이라 생각된다.

Table 2-2. Freezing point and Eutetic point of *Hizikia fusiformis*.

Base	Pretreatment	Water content	Freezing point( $^{\circ}\text{C}$ )	Eutetic point( $^{\circ}\text{C}$ )
Volume	Mixing 1	97.57	-0.20	-3.90
	Grinding 1	84.95	-0.24	-6.14
	Live 1	86.42	-0.89	-6.87
Weight	Mixing 2	96.42	-0.30	-4.10
	Grinding 2	87.29	-0.33	-6.08
	Live 2	89.27	-0.40	-7.05

## (2) 동결시간의 비교

전처리 공정별 동결시간의 비교를 위하여 시료의 충전은 동일 체적 기준은 Sample container의 용적을 기준으로, 동일 중량별은 Sample container의 최적 시료 수용 무게를 고려하여 각 시료를 32g을 기준으로 Sample container에 충전하였다. 최종 동결 종료 시점은 Sample container에 부착된 열전대의 온도가  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 도달하였을 때를 기준으로 하였으며, 동결시간의 기준은 시료의 온도가  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도대에서 소요된 시간을 측정하여 비교하였다.

Table 2-3. Freezing time in different pretreating *Hizikia fusiformis* on the basis of same volume.

Pretreatment	Water content(%)	Sensor No	Freezing time(min)	average
Live	93.40	1	104.3	109.3
		2	104.7	
		3	107.7	
		4	120.6	
Mixing	94.65	1	187.6	189.5
		2	183.6	
		3	183.9	
		4	202.7	
Grinding	94.50	1	277.7	281.5
		2	269.9	
		3	271.1	
		4	307.3	

동일 체적 기준의 평균 동결시간은 Live 109.3분, Mixing 189.5분, Grinding 281.5 분으로 평균동결시간은 Live가 Mixing 보다 약 1/2, Grinding보다 약 1/3의 동결시간이 소요되었다. 톳의 동결건조를 산업적으로 활용하고자 할 때에는 동결용 Container의 용적이 결정되어 있으므로 동일 체적 기준 동결시간을 기준으로 비교해 볼 때 전처리를 하지 않은 원형 그대로의 Live 상태가 동결시간을 단축시킴을 알 수 있었다.

Table 2-4. Freezing time in different pretreating *Hizikia fusiformis* on the basis of same weight.

Pretreatment	Water content(%)	Sensor No	Freezing time(min)	average
Live	93.40	1	120.4	121.9
		2	118.0	
		3	117.7	
		4	132.3	
Mixing	94.65	1	130.0	137.5
		2	141.0	
		3	126.7	
		4	152.2	
Grinding	94.50	1	122.5	122.8
		2	120.0	
		3	118.5	
		4	130.0	

동일 중량 기준의 평균 동결시간은 Live 121.9분, Mixing 137.5분, Grinding 122.8 분으로 평균동결시간은 거의 차이를 보이지 않았으나, Live와 Grinding의 전처리 공정 쪽이 시간이 짧음을 알 수 있었다.

### (3) 동결건조시간의 비교

동일 체적 기준의 평균 동결건조시간은 Live 270분, Mixing 1330분, Grinding 640 분으로 평균동결시간은 Live가 Mixing 보다 약 1/5, Grinding보다 약 1/2 정도 짧게 나타났다.

톳의 동결건조를 산업적으로 활용하고자 할 때에는 동결용 Container의 용적이 결정되어 있으므로 동일 체적 기준 동결건조시간을 기준으로 비교해 볼 때 전처리를 하지 않은 원형 그대로의 Live 상태가 동결건조시간을 단축시킴을 알 수 있었다.

동일 중량 기준의 동결건조시간은 Live 332분, Mixing 736분, Grinding 710분으로 Live가 Mixing 보다 약 1/2, Grinding보다 약 1/2의 동결건조시간이 소요되었다.

그러므로 동일 체적 및 중량기준인 경우 동결건조시간은 생체 그대로 동결건조시키는 것이 단축됨을 알 수 있었다.



Table 2-5. Drying time in different pretreating *Hizikia fusiformis* on the basis of same volume and weight.

Base	Pretreatment	Water content(%)	Drying time(min)
Volume	Live	93.40	270
	Mixing	94.60	1330
	Grinding	94.50	640
Weight	Live	93.40	332
	Mixing	94.60	736
	Grinding	94.50	710

(4) 동결건조 전공정 소요 시간의 비교

동결건조의 전공정은 동결공정과 동결건조공정으로 구성되므로 전처리 최적공정의 결정을 위해서 두 공정의 소요시간을 총합하면 Table 2-6과 같다. 총 동결건조 공정 시간은 생체가 379.3분, 453.9분으로 가장 짧게 나타났다.

Table 2-6. Freeze-drying time in different pretreating *Hizikia fusiformis* on the basis of same volume and weight.

Basis	Treatment	Freezing time (min) (A)	Drying time (min) (B)	Total (min) (A + B)
Volume	Live	109.3	270	379.3
	Mixing	189.5	1330	1,519.5
	Grinding	281.5	640	921.5
Weight	Live	121.9	332	453.9
	Mixing	137.5	736	873.5
	Grinding	122.8	710	832.8

(5) 동결건조 종료 시료의 무게 비교

최적 전처리 공정의 선정을 위하여 동결건조 종료 후의 동결건조 된 시료의 무게를 체적 기준 및 중량 기준에 대하여 각각 비교하였다. 평균적으로 Grinding 전처리를 한 경우의 동결건조품이 무게가 높았으며, Mixing 전처리 한 경우가 가장 낮

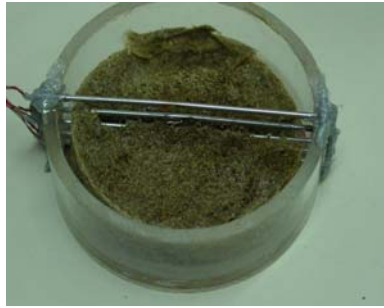
은 것으로 나타났다. 전처리를 하지 않은 생체의 동결건조품의 무게는 Grinding 전 처리한 동결건조품에 비하여 약 77.2% 및 75.7% 정도이나, 두 공정의 총 동결건조 시간을 비교해 보면 전처리를 하지 않은 생체의 동결건조 시간이 Grinding 처리한 시료의 총동결건조시간보다 약 1/2로 짧으므로 일정시간에서의 수율은 생체의 동결건조쪽이 경제성이 높으므로 전처리를 하지 않고 생체를 동결건조하는 공정이 최적의 공정임을 알 수 있었다.

Table 2-7. Weight of freeze-dried sample in different pretreating *Hizikia fusiformis* on the basis of same volume and weight.

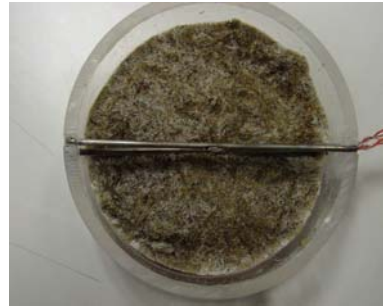
Basis	Treatment	Weight of sample freeze-dried(g)
Volume	Live	3.36
	Mixing	1.15
	Grinding	4.36
Weight	Live	2.55
	Mixing	0.51
	Grinding	3.37

#### (6) 동결건조 시료의 색차 비교

전처리 공정별 동결건조 종료 후의 톳 건조품의 색은 육안으로도 구별이 명확하게 나타나며, 현재의 톳의 가공 공정에서도 최종적으로 톳의 색을 자연 상태로 유지하기 위하여 감퇴의 증자액으로 염색을 하는 공정이 포함되어 있는 점을 감안할 때 색의 우수성의 판단 기준은 흑갈색을 나타내는 시료가 우수한 것으로 판단된다. 그러므로 분쇄, 마쇄, 전처리를 하지 않은 생체 상태의 시료에 대한 동결건조품의 색차는 Photo 2-12에서 보는 바와 같이 마쇄한 경우는 스폰지 모양의 동결건조품이 형성되므로 분말화가 용이하지 않으며, 분쇄한 경우는 조직의 색이 탈색되고, 색의 분포가 균일하지 않으나, 전처리를 하지 않은 동결건조품은 흑갈색을 유지하며, 전체적으로 색이 균일함을 볼 수 있다. 그러므로 최종 동결건조품의 색으로 판단할 때 전처리를 하지 않은 시료가 가장 우수한 것을 알 수 있었다.



(1)



(2)

(a) Mixing



(1)



(2)

(b) Grinding



(1)



(2)

(c) Live

Photo. 2-12. Color of *Hizikia fusiformis* freeze-dried.

(1) : Volume base (2) : Weight base

## 라. 동결건조 전처리 공정을 거치지 않는 생체 톳의 동결 건조 특성

최적 전처리의 실험 결과 전처리를 하지 않은 생체의 동결건조가 가장 적합한 것으로 판명됨에 따라 생체 톳의 동결 건조 최적 조건을 확립하기 위하여 수분함량 및 동결속도를 달리하여 동결건조 특성을 측정하였다.

### (1) 동결점 및 공정점

생체 톳의 동결곡선을 측정하고 동결곡선을 1차 및 2차 미분하여 동결점 및 공정점을 결정하였다. 측정용 시료의 기호는 Table 2-8에서 보는 바와 같이 생체 (Live) 와 수분함량을 기준으로 L(Low), M(Medium), H(High)를 사용하였으며, 최종적으로 사용하는 1, 2는 반복을 의미한다.

Table 2-8. Water contents of *Hizikia fusiformis* freeze-dried.

Symbol	Water content (%)	Freezing point (°C)	Eutetic point (°C)
L L1	57.0	-2.35	-8.26
L M1	69.3	-1.20	-10.08
L H1	78.2	-0.38	-11.80
L L2	52.0	-2.80	-8.10
L M2	73.2	-1.02	-10.45
L H2	75.6	-0.74	-11.30

동결점 및 공정점은 수분함량별로 차이를 보이고 있으나, 일반적으로 동결건조를 위한 동결온도는 공정점의  $-15^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$  이하의 온도가 적당하므로 최적 동결온도를 공정점으로부터  $-30^{\circ}\text{C} \sim -35^{\circ}\text{C}$ 로 결정하였다.

### (2) 동결시간의 비교

동결시간의 비교를 위한 시료의 충전은 Sample container의 최적 시료 수용 부피를 고려하여 각 시료를 18.0g을 기준으로 Sample container에 충전하였다. 최종 동결 종료 시점은 Sample container에 부착된 열전대의 온도가 LL1, LM1, LH1은 동결고의 온도를  $-35^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였을 때를 기준으로  $-30^{\circ}\text{C}$ 에 도달하는 시간을, LL2, LM2, LH2는 동결고의 온도를  $-30^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였을 때 기준으로  $-25^{\circ}\text{C}$ 에 도달하는 시간을 동결시간으로 측정하여 비교하였다. 일반적으로 최종동결온도가 일정한 경우 수분함량이 많을수록 동결시간이 길어지는 경향을 보이고 있으므로 수분함량이 적은 상태의 생톳을 동결시키는 것이 효과적이라고 판단된다.

Table 2-9. Freezing time on the basis of same weight.

Symbol	Water content (%)	Freezing time (min)	Cease temperature (°C)
L L1	57.0	73.63	-30
L M1	69.3	83.50	
L H1	78.2	97.48	
L L2	52.0	78.52	-25
L M2	73.2	97.94	
L H2	75.6	107.84	

### (3) 동결건조시간의 비교

수분함량별 생체 톳의 동결건조곡선으로부터 동결건조시간을 측정하였다. 대표적으로 수분함량이 가장 낮은 LL1 및 LL2의 동결건조 곡선을 Fig. 2-20 및 Fig. 2-21에 나타내었다. 동일 중량 기준의 동결건조시간은 수분함량이 많을수록 길어지며, 비슷한 수분함량에서는 동결고 내의 설정온도가 낮을수록 동결건조시간이 짧아지나, 경제성을 고려하여 최적의 온도로서 -30°C가 적합하리라 생각된다.

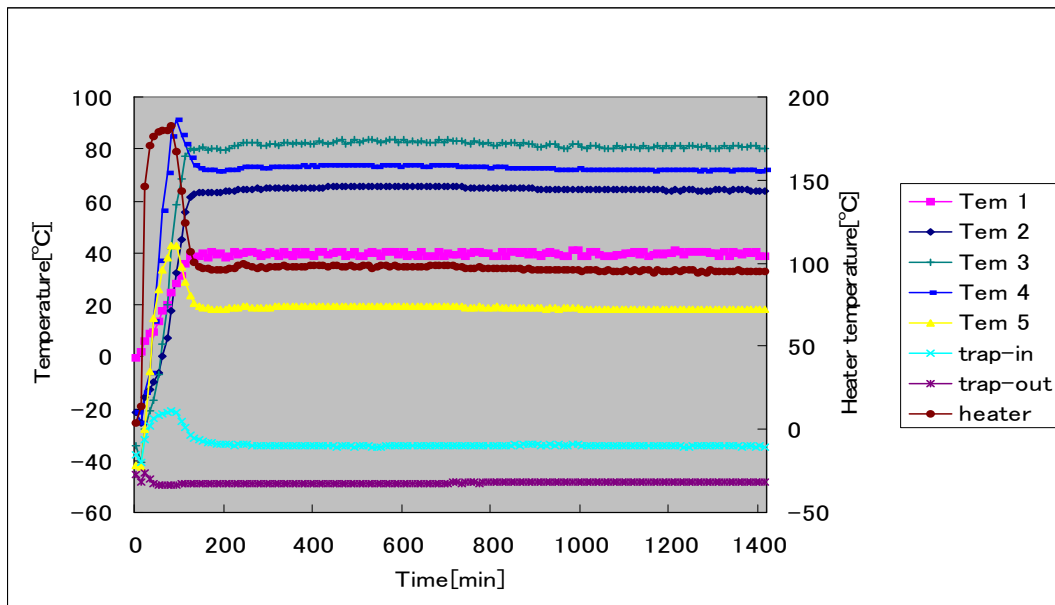


Fig. 2-20. Freeze-drying curve of live materials(LL1) with water content 57.0%.

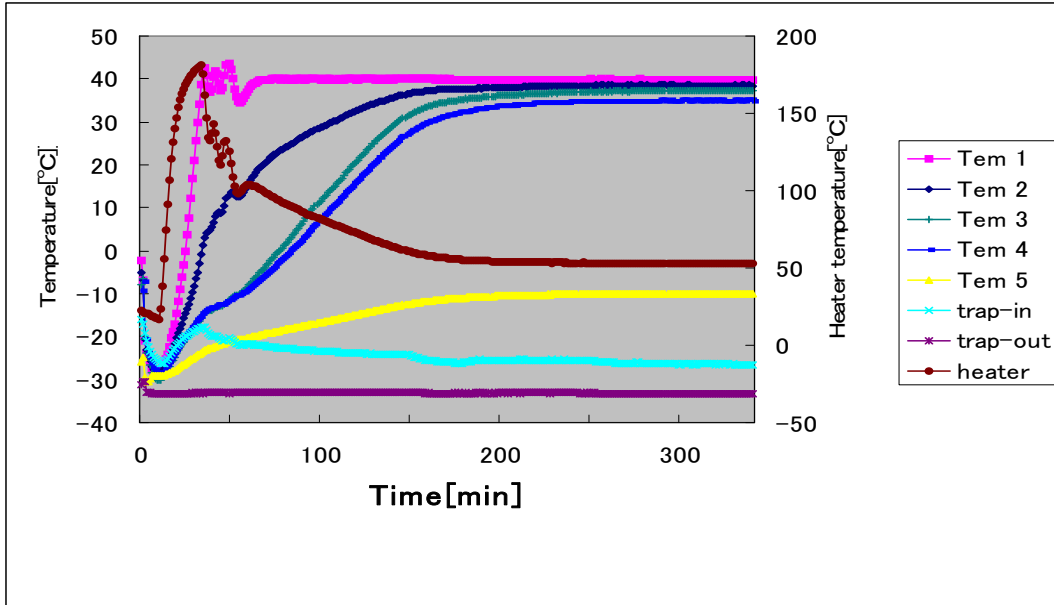


Fig. 2-21. Freeze-drying curve of live materials(LL2) with water content 52.0%.

Table 2-10. Freeze - drying time on the basis of same weight.

Symbol	Water content (%)	Freeze-drying time (min)	Cease temperature (°C)
L L1	57.0	122	-30
L M1	69.3	186	
L H1	78.2	232	
L L2	52.0	142	-25
L M2	73.2	230	
L H2	75.6	254	

#### (4) 동결건조 전공정 소요 시간의 비교

동결건조의 전공정은 동결공정과 동결건조공정으로 구성되므로 두 공정의 소요시간을 총합하면 Table 2-10과 같다. 총 동결건조공정 시간은 196분에서 362분 사이로 나타났다.

Table 2-11. Freeze-drying time of *Hizikia fusiformis* on the basis of weight.

Cease temperature(°C)	Symbol	Freezing time (min) (A)	Freeze-drying time (min) (B)	Total time (min) (A + B)
-30	L L1	73.63	122	195.63
	L M1	83.50	186	269.50
	L H1	97.48	232	329.48
-25	L L2	78.52	142	220.52
	L M2	97.94	230	327.94
	L H2	107.84	254	361.84

#### (5) 동결건조 종료 시료의 무게 비교

동결건조 종료 후의 동결건조 된 시료의 무게를 중량 기준에 대하여 각각 비교해 보았다. 전체적인 경향은 수분함량이 낮을수록 동결건조를 완료했을 때 얻는 건조 시료의 양이 많아지며, 동결실의 온도가 낮을수록, 즉 시료의 최종동결온도가 낮을수록 건조 시료의 무게가 커지는 경향을 보이고 있다.

Table 2-12. Weight of freeze-dried sample of *Hizikia fusiformis* on the basis of same weight.

Cease temperature(°C)	Symbol	Water content (%)	Weight of sample freeze-dried(g)
-30	L L1	57.0	6.41
	L M1	69.3	6.16
	L H1	78.2	5.80
-25	L L2	52.0	8.43
	L M2	73.2	5.95
	L H2	75.6	4.22

#### (6) 동결건조 시료의 색차 비교

생톳의 동결건조제품의 색은 현재의 톳의 가공 공정에서도 최종적으로 톳의 색을 자연 상태로 유지하기 위하여 감퇴의 증자색으로 염색을 하는 공정이 포함되어있는 점을 감안할 때 색의 우수성의 판단 기준은 흑갈색을 나타내는 시료가 우수한 것으로 판단된다. 그러므로 수분함량별, 동결온도별 동결건조제품의 색은 Photo. 2-13 및 Photo. 2-14에서 보는 바와 같이 동결온도 -30°C가 -25°C보다 색채가 우수하고 형태의 유지 정도가 양호함을 알 수 있다. 그러나 수분함량에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았다. 생체 톳의 동결건조 특성을 종합해 볼 때 수분함량이 적은 톳을 -30°C의 동결온도로 동결 건조 시키는 것이 우수한 제품을 얻을 수 있으며, 경제성도 높다는 결론을 얻었다.



( -30°C, 57.0% )



( -25°C, 52.0% )



( -30°C, 69.3% )



( -25°C, 73.2% )



( -30°C, 78.2% )



( -25°C, 75.6% )

Photo. 2-13. Color of *Hizikia fusiformis* freeze - dried at different storage temperature.





( -30°C, 57.0% )



( -25°C, 52.0% )



( -30°C, 69.3% )



( -25°C, 73.2% )



( -30°C, 78.2% )



( -25°C, 75.6% )

Photo. 2-14. Color of *Hizikia fusiformis* freeze - dried at different storage temperature.

#### 4. 원초의 동결건조 분말의 특성

##### 가. 목적

툇의 분말을 이용한 가공 제품 개발용 원료를 선정하기 위하여 원초의 산지별, 형태별 동결건조 시킨 분말에 대하여 일반성분, 무기질 함량, 용해도를 측정하였다.

##### 나. 시료의 수집 및 분석 방법

###### (1) 시료의 수집

원초는 완도(보길도), 완도(정도리), 고흥, 제주도에서 2004년도 4월말 ~ 6월말까지 채취하여 시료로 사용하였다.

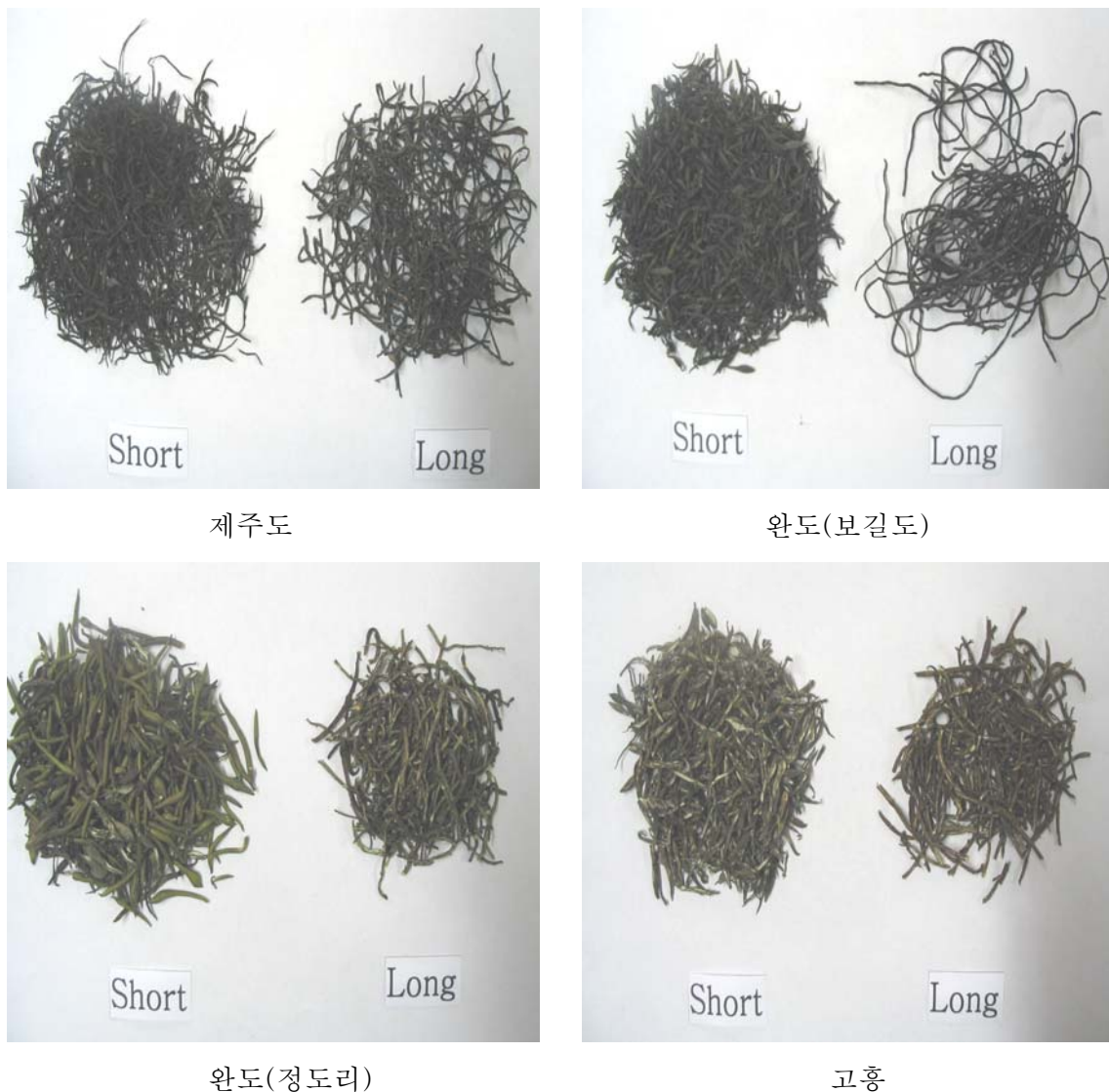


Photo. 2-15. *Hizikia fusiformis* prepared by freeze - drying.



Photo. 2-16. Powder prepared by freeze drying.

## (2) 일반 성분 분석

A.O.A.C법에 의하여 분석하였다.

## (3) 무기질 분석

툇의 생산지별 생산형태별 무기질 함량(mg수)을 비교하기 위하여 무기질을 정량하였다. 무기질의 정량은 Wet ashing법을 이용하여 다음의 순서로 행하였다.

세척된 wet ashing용 tube에 시료 0.5 - 1g을 취한 다음 20% HNO<sub>3</sub> 10ml, 60% HClO<sub>4</sub> 3ml을 가한다. 시료가 물빛에 가까운 투명이 될 때까지 가열하여, 0.5M Nitric acid로 50ml 정용 후 원자흡수 분광광도계( U.S.A., Perkin Elmer, Optima 3300DV)로 분석하였다.

## (4) 용해도 측정

시료 1g을 정확히 달아 물 10ml에 녹인 후 미리 건조하여 항량으로 한 원심분리관에 옮기고, 시료액을 씻은 액을 합하여 15ml로 하여 30분까지 용해시킨다. 이것을 15분간 원심분리(2,000×G)하여 상층액을 버리고 잔사가 남은 원심분리관을 105℃에서 건조하여 무게를 측정한다. 물에 불용성인 침전물의 함량은 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{불용성침전물(\%)} = (w_1 - w_0) / S \times 100$$

$w_0$  : 항량이 된 원심분리관의 무게(g)

$w_1$  : 원심분리 후 건조시킨 원심분리관과 침전물의 무게(g)

S : 시료량(g)

#### 다. 결과 및 고찰

##### (1) 일반성분

동결건조 분말의 일반성분(건량기준) 중 무기질 함량은 Short가 Long보다 약 40%정도 높으며, 산지별로는 완도(보길도), 완도(정도리), 고흥산의 Short가 전체 고흥분 중 40%~42%를 차지하며 비슷한 수준이었다. Long은 산지에 관계없이 27%~30%이므로 거의 비슷하였다. 원초의 동결건조용 원료로는 Short가 적합하며 제주도를 제외한 각 산지의 원초를 모두 활용 가능하다는 결론을 얻었다. 탄수화물은 Short보다 Long에 많이 함유되어 있으며 제주도산이 가장 높고 그 외의 지역은 비슷하였다.

Table 2-13. Compositions of *Hizikia fusiformis* produced in different regions.

Collecting site		Chemical compositions (%)				
		Moisture	Ash	Protein	Fat	Carbohydrate
Jejudo	S	4.90	23.95	3.44	2.32	65.39
	L	6.75	25.20	3.47	1.92	62.66
Wando (Bokildo)	S	6.65	38.41	4.33	2.77	47.84
	L	6.60	26.61	6.19	2.12	58.48
Wando (Jeongdori)	S	4.55	38.59	4.98	3.38	48.50
	L	6.80	27.54	2.41	3.03	60.22
Goeheung	S	4.25	40.31	6.50	1.53	47.41
	L	7.00	28.48	1.76	2.84	59.92

Table 2-14. Compositions of *Hizikia fusiformis* produced in different regions.

Collecting site		Chemical compositions (% , dry base)			
		Ash	Protein	Fat	Carbohydrate
Jejudo	S	25.18	3.62	2.43	68.76
	L	27.02	3.72	2.06	67.20
Wando (Bokildo)	S	41.15	4.64	2.97	51.25
	L	28.50	6.63	2.27	62.61
Wando (Jeongdori)	S	40.43	5.23	3.54	50.81
	L	29.55	2.59	3.25	64.61
Goheung	S	42.10	6.79	1.60	49.51
	L	30.62	1.89	3.05	64.43

(2) 무기질 함량

Table 2-15. Ash contents of *Hizikia fusiformis* prepared by freeze drying.

Type	Collecting site		Ash (mg)					
			K	Na	Mg	Ca	P	Fe
Natural	Jejudo	S	597.54	132.11	61.30	132.28	6.09	0.35
		L	920.00	182.81	56.84	116.14	6.33	-0.06
	Wando (Bokildo)	S	1519.30	325.96	62.07	109.12	9.11	1.02
		L	884.91	233.68	112.42	254.74	18.94	10.13
	Wando (Jeongdori)	S	1407.02	144.56	52.21	101.19	15.09	0.98
		L	1013.33	208.42	69.33	106.04	19.54	0.00
	Goheung	S	1498.25	180.35	58.07	102.88	20.81	1.00
		L	917.19	252.98	69.02	101.40	19.09	0.68
Aqua-cultural	Wando (Bokildo)	S	1687.72	305.88	61.84	87.91	15.20	1.70
		L	1150.88	336.62	72.85	94.69	19.52	0.99
Average			1,159.61	230.34	67.59	120.64	14.97	1.68

툇의 산지별 원초 동결건조 분말의 무기질 함량을 각 무기질별 평균 함량을 1로 기준 할 때의 상대적 비율을 Table 2-16에 나타내었다. 무기질별 상대비율의 합이 가장 높은 생산지

는 완도(보길도) 자연산(Long), 완도(보길도) 양식산 (Short), 보길도 양식산(Long)으로 나타났다. 전체적인 산지별로는 완도(보길도) > 고흥 > 완도(정도리) > 제주도의 순으로 나타났다. 즉, 원초를 동결건조시킨 분말을 이용하는 경우 보길도 자연산 및 양식산이 적합하다.

Table 2-16. Relative ratio of ash contents calculated on the basis of average.

Type	Collecting site		Ash (mg)					Sum	
			K	Na	Mg	Ca	P		Fe
Natural	Jejudo	S	0.52	0.57	0.91	<b>1.10</b>	0.41	0.21	3.72
		L	0.79	0.79	0.84	0.96	0.42	-0.04	3.76
	Wando (Bokildo)	S	<b>1.31</b>	<b>1.42</b>	0.92	0.90	0.61	0.61	5.77
		L	0.76	<b>1.01</b>	<b>1.66</b>	<b>2.11</b>	<b>1.27</b>	6.04	12.85
	Wando (Jeongdori)	S	<b>1.21</b>	0.63	0.77	0.84	<b>1.01</b>	0.58	5.04
		L	0.87	0.90	<b>1.03</b>	0.88	<b>1.31</b>	0.00	4.99
	Goheung	S	<b>1.29</b>	0.78	0.86	0.85	<b>1.39</b>	0.60	5.77
		L	0.79	<b>1.10</b>	<b>1.02</b>	0.84	<b>1.28</b>	0.40	5.43
Aqua-cultural	Wando (Bokildo)	S	<b>1.46</b>	<b>1.33</b>	0.91	0.73	<b>1.02</b>	<b>1.01</b>	6.46
		L	0.99	<b>1.46</b>	<b>1.08</b>	0.78	<b>1.30</b>	0.59	6.2

### (3) 용해도

원초 채취 후 바로 동결건조시킨 원초동결건조품 분말의 용해도는 자연산이 양식산보다 높으며, 고흥산을 제외하고는 Long이 Short보다 높고, 5월말보다 7월초에 채취한 것이 높게 나타났다. 생초 채취 후 약 7일 동결보관 원초를 동결건조시켜 분말화한 시료는 원초를 바로 동결건조시킨 톳 분말 용해도의 72.6%(보길도 자연산), 59.8%(완도 자연산)의 비율로 낮게 나타났다. 이것은 톳 원초의 동결에 의한 조직의 손상에 기인하는 것으로 생각되며, 톳 원초를 동결 보존하는 것은 피하는 것이 바람직하다고 생각된다.

Table 2-17. Solubility of *Hizikia fusiformis* powder freeze -dried.

Classification	Collecting site			
	Jejudo	Bokildo	Wando	Goheung
Short	25.56	38.51 (41.98)	34.30 (35.18)	45.38
Long	32.76	39.22 (38.57)	35.26 (35.78)	37.19

( ) : collected on July

## 5. 농축액의 제조

### 가. 분말 추출

톳의 추출액의 제조를 위한 제조공정은 톳원초→건조→세척→동결건조→분쇄(분말)→추출의 순서로 행하였다. 제조공정은 건조된 원초의 소금기를 제거하기 위하여 물로 세척한 뒤 색과 향을 보분하기 위하여 음지에서 3일간 자연건조시켰다. 건조된 톳은 분쇄기(Germany, IKA-WERKE, MF10)로 3,000rpm의 속도로 입자크기 1mm의 크기로 분쇄하였다. 톳은 특성상 수분흡수력이 높고, 부피 팽창률이 크므로 최적의 첨가 수분 함량을 결정하기 위하여 Table 2-18과 같이 중량 기준 톳분량 : 수분첨가량 = 1:5 ~ 40의 비율로 혼합하였다.

Table 2-18. Ratio of water content and powder of *Hizikia fusiformis* for extracting liquid.

Mixing Ratio	Weight of powder (g)	Weight of water (cc)	Water content (wt, %)
1 : 5	5	50	90.91
1 : 10	5	75	93.75
1 : 15	5	100	95.24
1 : 20	5	125	96.15
1 : 25	5	150	96.77
1 : 30	5	175	97.22
1 : 35	5	200	97.55
1 : 40	5	225	97.83

톳분말 및 증류수의 혼합물을 autoclave(130°C, 1.5기압)으로 1시간 동안 추출하였다. 추출액의 양은 톳분말:증류수의 비율이 1:5, 1:10인 경우에는 극히 소량이었으며, 1:1.5의 비율부터 추출액의 양이 많아졌다. 추출액은 원심분리기로 6,000rpm에서 20분간 원심분리하여 톳원료(수분함량 92.14%)의 무기질 성분을 기준으로 비교하였다. 수분 첨가율에 대한 무기질 함량과의 관계는 Table 2-19와 같다. Table 2-19에서 보는 바와 같이 증류수의 첨가 함량이 높아질수록 K, Ca, Na, Mg은 낮아지며, P, Fe, Zn은 증류수 첨가에 따른 일정하였으며, 톳:증류수의 함량비가 1:40인 경우가 Na를 제외하고는 성분이 가장 많이 추출되었다.

Table 2-19. Contents of minerals in extractive liquid.

Mixing Ratio	Contents of Minerals (mg)						
	K	Ca	Na	Mg	P	Fe	Zn
control	357	98.0	377	78.0	32.3	1.76	0.78
1 : 5	80.6	4.34	24.6	4.75	1.86	0.14	-0.044
1 : 10	45.3	2.96	15.5	2.66	0.929	0.159	-0.057
1 : 15	31.2	2.96	10.1	2.18	0.818	0.118	-0.05
1 : 20	25.4	2.82	7.69	1.64	1.7	0.106	-0.059
1 : 25	20.2	1.63	6.4	1.44	1.07	0.095	-0.06
1 : 30	16.3	1.68	5.73	0.913	1.41	0.079	-0.04
1 : 35	15.6	1.67	3.44	0.768	0.795	0.207	0.026
1 : 40	96	8.71	13.7	5.5	3.84	4.04	-0.24



Photo. 2-17. Extractive liquid of *Hizikia fusiformis*.



## 나. 마쇄 추출

제조 공정으로서 원료-건조-세척-마쇄-추출의 순서로 행하였으며, 건조된 원초를 염분을 제거하기 위하여 증류수를 세척한 뒤, 믹서로 마쇄하였다. 원초는 마쇄가 용이하지 않으므로 마쇄를 원활하게 하고 추출액을 얻기 위하여 Table 2-20과 같이 세척한 원료의 중량을 기준으로 2.0 - 4.5배의 비율로 증류수를 혼합하여 마쇄하였다. 추출의 최적 혼합 비율은 Table 2-21에서 보는 바와 같이 1:40의 비율이 적합하였다.

Table 2-20. Ratio of water content and mixing *Hizikia fusiformis* for extracting liquid.

Mixing Ratio	Solid Weight (g)	Water content (g)	Content of mixing water (cc)	Total Water content (g)
1 : 2.0	7.86	92.14	200	292.14
1 ; 2.5	7.86	92.14	250	342.14
1 : 3.0	7.86	92.14	300	392.14
1 : 3.5	7.86	92.14	350	442.14
1 : 4.0	7.86	92.14	400	492.14
1 : 4.5	7.86	92.14	450	542.14

Table 2-21. Contents of minerals in extractive liquid.

Mixing Ratio	Contents of Minerals (mg)					
	K	Ca	Na	Mg	P	Fe
1 : 2.0	12.0	2.8	5.3	1.7	0.5	0.2
1 : 2.5	12.1	6.9	5.0	7.0	- 6.9	0.2
1 : 3.0	7.1	2.8	2.8	0.8	0.4	0.2
1 : 3.5	6.9	1.5	3.4	0.8	0.6	0.3
1 : 4.0	41.4	3.3	9.7	2.3	1.1	0.3
1 : 4.5	12.9	1.0	4.7	0.7	0.5	0.1

## 제 3 절 톳의 기능성 연구

### 1. ORP-pH system을 이용한 톳의 항산화력 측정

#### 가. 목 적

오래전부터 해조류는 식용, 약용, 공업원료, 가축사료, 비료 등으로 이용되어 왔으며 알칼리성 식품으로 각종 미네랄(K, Ca, Mg, Fe, P, I, Zn 등)의 보고일 뿐만 아니라 각종 비타민 군을 포함하고 있으며 식이섬유를 다량 함유하고 있어서 장의 연동운동을 도와 배변을 원활하게 해준다[1,2]. 또 해조류는 피를 맑게 해주고 과산화지질의 생성을 억제하며 활성산소의 생성억제력도 가지고 있어서 결과적으로 노화를 방지하는 등 많은 이점을 가지고 있다[2,3]. 특히 이중 60~70여종은 영양, 생리효과가 뛰어난 것으로 밝혀졌다[4].

이러한 많은 기능을 가지고 있는 해조류 중에 특히 대표적인 갈조류인 톳에는 칼슘, 요오드, 철 등의 무기염류를 많이 포함하고 있어서 예로부터 주목을 받아온 기호 식품의 하나이다[5]. 이러한 기능을 가지고 있는 톳의 항산화력을 측정해서 같은 갈조류인 미역, 다시마 와 비교해보고 천연 및 합성항산화제와도 비교해서 그 이용 가치를 높이고자 한다.

일반적으로 해조류에는 라디칼 소거능이 있어 항산화력을 가지는 천연물질로 밝혀지고 있는데 항산화는 Free Radical을 억제시키려는 작용으로 필요 이상으로 많은 산소가 체내에 들어왔을 경우 잔여 산소 중 일부는 활성이 큰 자유기(Free Radical)가 되는데 반응성이 큰 자유기는 체내의 세포를 공격하게 되고 공격으로 인해 손상된 세포는 유전자의 복구 명령에 따라 복구를 시작한다. 이 복구 과정에서 간혹 비정상적인 복구가 일어나는데 적당히 복구하는 수준을 넘어서서 과다하게 증식하는 세포가 발생하게 되며 이것이 하나의 암이 되고, 각종 질병의 원인으로 작용하게 되는 것이다[6].

위와 같은 관점에서 볼 때 산소가 지나치게 많은 것도 몸에 좋지만은 않은 것이다. 하지만 산소 섭취량을 조절하는 것은 현실적으로 어렵기 때문에 몸에서 불필요한 산소로 인한 자유기를 없애주는 것이 실질적인 해결책으로 우리가 어떤 물질을 섭취했을 경우 이 물질이 자유기가 세포를 공격하기 전에 대신 반응을 일으켜 자유기를 소모시켜줄 수 있다[7-9]. 항산화작용을 하는 대표적인 천연 물질로는 비타민 C, E,  $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene 등이 있는데 이 물질들은 체내에서 과잉산소에 의한 자유기(Free Radical)와 직접 반응하여 세포 파괴를 예방하는 효과를 지니고 있다[10]. 이번 항산화능 측정 실험을 수행하기 위해 ORP-pH system 측정법[11]을 사용했다. 결과 산출이 용이하고, 다른 측정법보다 간편하게 항산화력을 측정 할 수 있기에 일반적으로 사용하는 항산화 측정방법인 D.O analysis method, ORAC method, hydroxy radical 소거법, DPPH법, 방향족 화합물 및 총 phenol함량 측정법보다[12,13] 신속하고 편리한 측정법이라 하겠다.

일반적으로 ORP(산화환원전위, Oxidation Reduction Potential)란 어떤 화합물이나 원소로부터 전자를 다른 원소나 화합물로 이동시키는데 필요한 전기적 에너지 준위로 어떤 물질이 전자를 잃고 산화되거나 또는 전자를 받고 환원되려는 경향의 정도를 나타내는데 전자교환이 따르는 모든 화학 반응은 산화·환원 반응이며 산화·환원력의 강도는 ORP를 측정함으로써 알 수 있다. 그 원리를 보면 전지의 두 전극 중에 이온화 경향이 큰(표준 환원 전위 값이 보다 작은)금속이 (-)극으로서 산화 반응이 일어나며, 이온화 경향이 작은(표준 환원 전위 값이 보다 큰) 금속이 (+)극으로 환원 반응이 일어난다. 이 때 두 전극의 금속 사이에서 일어나는 전위차의 정량적 척도를 전압(Volte)으로 나타낸다[14].

본 연구는 갈조류인 톳, 미역, 다시마의 항산화력을 비교하여 톳의 우수성을 밝히고, 대표적인 항산화제인 (BHT, BHA, Ascorbic acid,  $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene)와 비교해서 항산화력의 정도를 파악하고자 한다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 실험도구

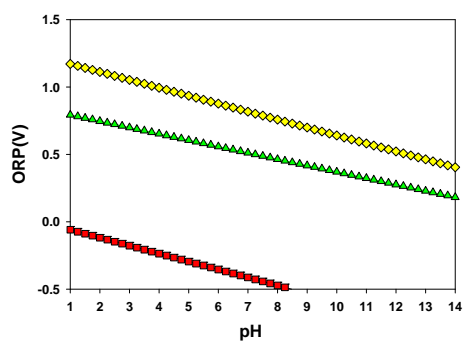
ORP 측정은 Istek사의 ORP meter(ph/ISE 750P)를 이용하여 측정하였다.

### (2) 재료 및 시약

pH를 조절하기 위해 사용한 산-알칼리 시약은 각각 0.001~5M까지 각 농도별로 제조한 HCl, NaOH을 사용했으며, sample인 톳, 미역, 다시마와 D.W(distilled water)의 비율을 1:3으로 추출하여 실험에 사용하였다.

### (3) 실험방법

ORP meter의 pH와 ORP sensor를 용액에 담구고 천천히 교반시키면서 HCl, NaOH를 떨어뜨려 pH변화가 거의 없는 지점까지 ORP 측정시 5초 간격으로 측정했으며, 측정된 data를 그래프로 나타낸 후 linear regression하여 산출된 기울기의 절대치에 y절편을 나누어 수치화 하였으며 이를 ORP System value라 명하였다.



**Fig. 3-1. Relationship between ORP value and pH.**

◆: boundary of oxidizing decompositions of water (ORP=1.23-0.059 pH)

■: boundary of reducing decompositions of water (ORP= -0.059 pH)

▲: pure water

다. 결과 및 고찰

(1) 툃의 ORP System value

Table 3-1에서 보는 바와 같이 툃이 미역이나 다시마에 항산화력이 높게 나타났으며 보길도산 툃이 완도산 툃에 비해 항산화력이 다소 높게 나타났다.

Table 3-1. Comparison of ORP System value of each sea weed

Place	Sample	ORP System value
Wando	Hiziki	0.128
	Wakame	0.071
	Konbu	0.108
Bogildo	Hiziki	0.146

Table 3-2는 표준물질의 ORP System value를 나타낸 것으로서 완도 및 보길도의 항산화력은 각각 BHA의 33.4mM, 113.4 mM에 해당되는 것으로 나타났다.

Table 3-2. ORP System value of standard materials

	Ascorbic acid	BHT	BHA	$\alpha$ -tocopherol
100mM	0.282	0.1344	0.1429	0.1344
50mM	0.2202	0.1278	0.1317	0.1284
25mM	0.1882	0.1244	0.1259	0.1253
10mM	0.17	0.1224	0.1226	0.1236
5mM	0.1634	0.1217	0.1214	0.1229
1mM	0.1585	0.1212	0.1205	0.1225

2. FRAP assay를 이용한 툃의 항산화력 측정

가. 목적

free radical 은 유리기·라디칼이라고도 하며 보통의 분자에서는 스핀의 방향이 반대인 2개의 전자쌍을 만들어 안정된 상태로 존재하나, 자유라디칼은 짝을 짓지 않은 활성 전자를 가지고 있기 때문에 일반적으로 불안정하고, 매우 큰 반응성을 가지며 수명이 짧다. 또, 본래는 공유결합의 생성에 관여했어야 하지만, 결합을 이루지 않은 전자가 있기 때문에, 중심원자는 원자의 수만큼의 화학결합을 이루지 못하고 있다. 생체 내에서 산소의 불완전 환원으로 인해서 발생하는 여러 종류의 산소 라디칼들을 뜻하고 산소 라디칼은 정상 에너지 대사 과정에서는 물론 그 외의

여러 기전에 의해 끊임없이 생성되며 동시에 각종 효소 및 비효소 항산화 물질에 의해 제거되어 정상 생체에서는 생성과 소거가 균형을 이루고 있다. 어떠한 특수 상황에서 생성이 급격히 증가하거나 산소 라디칼을 제거하는 방어능력이 저하되면 생체는 산소 라디칼에 의한 손상을 받게 되는데 이런 상태를 옥시데이티브 스트레스(Oxidative stress)라고 부른다. 인체에 손상을 입히는 것으로는 superoxide anion( $O_2^-$ ), hydrogen peroxide( $H_2O_2$ ), hydroxyl radical( $\cdot OH$ ), singlet oxygen( $^1O_2$ )이 있고 만들어지는 순서로는 산소에서 superoxide anion가 만들어지고 다음으로 superoxide anion에서 hydrogen peroxide가 생성되며 hydrogen peroxide로부터 hydroxyl radical과 singlet oxygen이 만들어지게 된다. 따라서 인체에 손상을 주는 기전은 다음과 같다. 첫째 superoxide anion은 산소에 마이너스전하를 갖고 있기 때문에 불완전한 자신의 안정을 찾기 위해 주변에 있는 플러스 전하를 띄고 있는 물질과 무조건적으로 결합하려고 한다. 둘째 hydrogen peroxide는 물분자와 같은 완전한 화학 구조를 갖기 위하여 자신의 하나 더 있는 산소원자를 없애려고 세포중의 지질성분과 반응하여 과산화지질을 만들고자 한다. 셋째 hydroxyl radical 역시 자신의 안정을 위하여 물분자를 만들어 수소원자를 가진 물질로부터 수소원자를 빼앗으려고 결합하고자 한다. 넷째 singlet oxygen은 자신의 높은 에너지를 버리고 안정된 산소가 되려고 한다[15]. 최초로 발견된 자유라디칼은 트리페닐메틸 자유라디칼이며, 1900년에 M.곰버그에 의해 발견되었고 트리페닐메틸은 아래 식에 나타난 헥사페닐에탄의 열해리에 의해서 생기는데, 중앙의 탄소원자는 3개의 단일결합을 이루고 있을 뿐이며,  $\cdot$ 으로 나타난 1개의 전자는 화학결합을 이루고 있지 않다. 자유라디칼로서는 안정하지만, 다른 작용기에 비하면 반응성이 극히 강하여, 산소와 반응하여 과산화물을 만들고, 할로젠과 반응하여 할로젠화트리페닐메틸이 된다. 일반적인 자유라디칼은 반응성이 더 크며, 그 반응은 중요하다. 예를 들면, 비닐 단위의 중합은 자유라디칼에 의해서 진행되는 것이 많고, 열분해·크래킹 등도 대부분 자유라디칼의 반응에 의해서 이루어진다. 해조류의 일종인 톳은 무기질 중에서도 특히 칼슘과 철분의 함량이 매우 높은 무기질원이다. 따라서 상식(常食)하면 혈액을 알칼리성으로 전환시키고 세포조직을 강화시킴으로써, 노화를 방지하고 모든 장기의 기능을 활발하게 해준다. 칼슘의 대사가 순조로운 식품이므로 질병에 대한 저항력을 높여줄 뿐만 아니라 장의 유동작용을 활발히 하여 장내의 노폐물을 배설시키므로 변비에도 좋아 부식품으로서 중요시되고 있다[16].

## 나. 재료 및 방법

### (1) 재료 및 시약

시약은 sodium acetate 와 glacial acetic acid 는 YAKURI PURE chem. 사의 시약을, HCL 은 DCC chem. 사, TPTZ(2,4,6-tri[2-pyridyl]-s-triazine)는 Aldirch chem. 사, Ferric chloride( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )는 AJAX chem.사에서 구입하였다. Standards material를 위한 Ferrous sulphate( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )은 JUNSEI chem.사에서 구입하였다. sample 측정을 위해 사용한 톳 및 청각은 2004년 7월 완도와 보길도에서 채취하였고 비율별로 생추출하였다.

## (2) FRAP solution 제조 및 Standard curve 작성

### (가) FRAP solution 제조

시약제조 방법은 300mM Acetate buffer의 제조(100ml)시 sodium acetate-0.31g과 glacial acetic acid-1.6ml을 DW와 같이 100ml 이 되게 첨가하고 제조 후 4℃에 냉장 보관하였다. 40mM Dilute HCl 제조(100ml)는 0.15ml의 HCl에 100ml이 되게 DW를 첨가하고, 10mM TPTZ(2,4,6-tri[2-pyridyl]-s-triazine)제조(10ml)는 40mM HCl 10ml에 0.031g의 TPTZ를 넣고 녹일 때는 50℃ water bath에서 녹이고 20mM Ferric chloride 제조(10ml)는 Ferric chloride( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )-0.054g을 10ml의 DW에 용해시켜 사용하였다. TPTZ 와 Ferric chloride 는 측정시에 제조하여 사용하였 [17].

### (나) Standard curve 작성

0.0278g의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 100ml의 DW에 녹여서 1mM의  $\text{FeSO}_4$  solution(100ml) 제조하고, 일정량의 DW를 희석하여 Standard concentration(mM)을 작성하였다.

Table. 3-3. Standard concentration method

Standard concentration (mM)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution (ml)	Distilled water (ml)
0.1	1	9
0.2	2	8
0.4	4	6
0.6	6	4
0.8	8	2
1.0	10	0

이렇게 작성된 Standard concentration을 U.V Spectrophotometer(고감도 분광광도계)를 이용하여 O.D.를 측정하고 그래프를 작성하여 분석하였다.

## (3) 실험 방법 및 이론

### (가) 실험 이론

FRAP(ferric reducing ability of plasma)은 sample 과 FRAP solution을 이용하여 항산화능력을 측정하는 방법으로 sample이 FRAP solution 과 반응하여 환원되면서 ferric tripyridyltriazine (Fe(III)-TPTZ) 을 ferrous tripyridyltriazine (Fe(II)-TPTZ) 으로 바꾸어 발색하므로 이를 U.V Spectro photometer(고감도 분광광도계)를 이용하여 593nm에서 O.D값을 나타내고 이 O.D 값을 Ferrous sulphate를 이용하여 맞춰놓은 Standard curve 에 적용하여 항산화 능력이 얼마나 되는지 측정하는 방법이다[18].

### (나) 실험 방법

완성된 FRAP solution을 ependorf tube 각각 1ml씩 넣고 시료를 30 $\mu$ l씩 첨가 후 vortex를 하여 항온수조를 이용해 37 $^{\circ}$ C에서 30분가량 안정화를 시키고, U.V Spectrophotometer를 37 $^{\circ}$ C로 유지 시킨 후 30분 뒤 593nm에서 비색을 측정하였다.

### (다) FRAP value 구하는 식

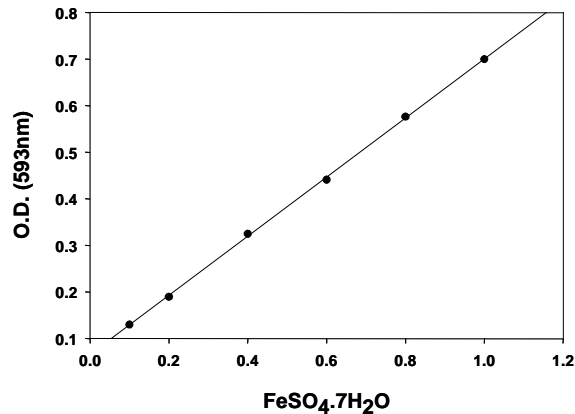


Fig. 3-2. Standard curve of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O by linear Regression

위의 Standard curve를 linear Regression 해서 그래프의 1차 방정식을 구하면  $y=0.635x+0.065$  의 식이 구해지며, 위의 식을 이용하면 FRAP value를 구하였다.

### 다. 결과 및 고찰

#### (1) 톳의 FRAP value

Fig. 3-3.에서는 산지별 톳과 미역, 다시마를 비교하였다. 톳이 미역과 다시마에 비해 높은 항산화력을 보였고 보길도산 톳이 완도산에 비하여 다소 높은 항산화력을 보였다. FRAP value는 보길도산 96.94, 완도산 76.5로 나타났다.

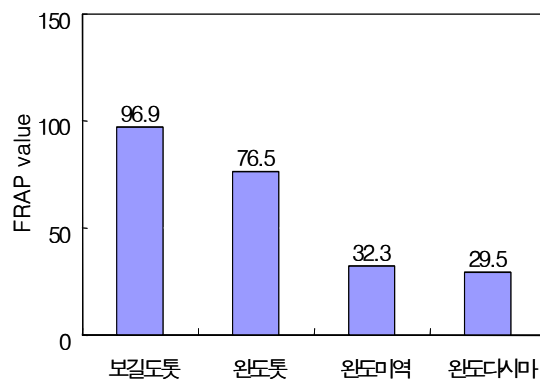


Fig. 3-3. Antioxidative capacity of sea woods by FRAP method.

Table 3-4.의 표준물질들 FRAP value와 비교해 보았을 때 보길도산 톳은  $\alpha$ -tocopherol 1mM 정도에 해당되며, 완도산 톳의 경우 Ascorbic acid 1mM 정도에 해당되는 것으로 나타났다.

Table 3-4. FRAP value of standard materials with their concentrations

	Ascorbic acid	BHT	BHA	$\alpha$ -tocopherol
100mM	6306.3	4836.5	11422.7	8710.5
50mM	2315	2649.3	6208.3	4099.8
25mM	1764.7	1270.4	2791.9	2056.9
10mM	721.3	464.8	1207.4	861
5mM	235.8	247.9	598.5	418.3
1mM	64.9	43.3	114	84.6

### 3. 각 산지별 톳의 흡습성 비교

#### 가. 목 적

흡습성은 수분을 흡수하는 성질이며 피부 노화에 영향을 미친다. 노화는 세포를 구성하는 지질, 단백질, 핵산, 효소 등이 free radical에 의해 산화 적 손상을 받으며 이러한 산화반응 산물들이 나이와 더불어 축적됨으로서 노화의 원인으로 작용하며, 산화적 대사과정 중에 생체 내에서는 항상 free radical이 생성되고 있으며 이들 대부분은 생체 내 항산화제(항산화 효소 및 항산화물질)에 의하여 소거된다. 천연산물 중의 하나인 톳에는 이러한 항산화 물질을 많이 함유하고 있어 free radical을 소거 능을 가지고 있기 때문에 노화 작용을 제어 할 수 있다[19].

피부 노화를 억제하기 위한 방법으로 사람들은 화장품을 바른다. 이러한 화장품을 기능성 화장품이라 하며, 기능성 화장품(Korea Function Cosmetics Codex, KFCC)은 화장품으로서 크게 피부의 미백에 도움을 주는 기능을 가진 화장품, 피부에 탄력을 주어 피부의 주름을 완화 또는 개선하는 기능을 가진 화장품, 자외선을 차단 또는 산란시켜 피부를 보호하는 기능을 가진 화장품들이 있다[20].

화장품 중에 노화를 방지하는 것 중의 하나가 보습제이다. moisture(보습) 시스템은 거칠어지기 쉬운 피부에 보습, 영양을 부여하여 촉촉한 화장 상태를 유지시키는 작용을 하며, 현재 천연산물인 미역, 다시마를 이용하여 기능성 화장품의 보습제로 많이 쓰이고 있다. 이와 같이 보습제는 흡습성과 밀접한 관계가 있다[21].

본 연구는 완도 산, 보길도 산, 제주도 산, 고흥 산 톳을 이용하여 동일한 조건의 진공상태, 온도, 보관 장소 따라 얼마나 많은 수분을 흡습하고, 지역에 따른 흡습성의 차이가 얼마나 차이가 발생하는가를 알 수 있으며, control인 완도 산 다시마와



미역과의 흡습성을 비교하고자 한다. 톳의 흡습성이 미역, 다시마의 흡습성 보다 높을 경우 현재 기능성 화장품 보습제로 쓰이고 있는 미역, 다시마 대신에 톳을 이용할 수 있을 것이라 사료된다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 재료 및 시약

톳의 흡습성을 실험하기 위해 완도산, 보길도산, 제주도산, 고흥산 톳을 2~3일 동결건조된 것을 사용하였으며, control로는 완도 산 미역, 완도 산 다시마를 사용하였고, 완도와 보길도산은 7월15일에 동결건조된 것을 사용하였고, 제주도와 고흥산은 5월 달에 동결건조된 것을 사용하였으며, 미역과 다시마는 8월 12일에 동결보존된 것을 사용한 것이며, 시약으로는 습기를 방출하는 NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>을 사용하였다.

### (2) 실험기구

시약을 담은 250 ml 비커 5개와 톳을 담은 50 ml 비커 5개, 시약과 톳의 무게를 측정하는 balance, 진공상태 공간을 위해 desiccator, 진공상태를 만드는 vaccum pump, 25℃ incubator를 사용하였다.

### (3) 실험방법

250 ml 비커에 NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>을 각각 5 g씩 넣고, 항량된 50 ml 비커 5개의 무게를 측정하고 각각의 비커에 완도, 보길도, 제주도, 고흥산 톳과 대조군으로써 미역과 다시마를 1 g씩 넣은 후, 250 ml 비커에 증류수 5 ml을 넣어 시약을 녹인 다음, 톳을 넣은 50 ml 비커를 250 ml 비커에 하나씩 넣고, desiccator에 넣어 vaccum pump를 사용하여 desiccator를 진공으로 만들어 25 ℃ incubator에 2시간 동안 넣어 두고, 2시간 후에 incubator에서 꺼내어 balance로 50 ml 비커의 무게를 측정하며, 이 과정을 3차에 걸쳐 실시하였다.

### (4) 계산식

$$\text{흡습성(\%)} = \frac{\text{반응 후 시료의 중량} - \text{반응 전의 시료의 중량}}{\text{반응 전의 시료의 중량}} \times 100$$

#### 다. 결과 및 고찰

실험한 결과를 Table 3-5 에 나타내었으며 3차례에 걸쳐서 실험을 하여 평균으로 나타내었다. 완도 산, 보길도 산, 제주도 산, 고흥 산 툃의 흡습성이 대조군인 미역, 다시마 보다 흡습성이 더 나은 것으로 나타났으며, 이 중 완도 산 툃이 흡습성이 6.31(%)로 다른 3 곳의 툃보다 높았으며, 화장품의 보습제로 사용 가능성이 높은 것으로 나타났다.

Table 3-5. Characteristics of moisture absorption of sea weeds

	first	second	third	average (%)
Hiziki(Wando)	6.44	6.37	6.11	6.31
Hiziki(Bogildo)	5.61	4.95	3.86	4.81
Hiziki(Jejudo)	5.97	5.60	5.15	5.57
Hiziki(Koheung)	4.08	3.94	3.82	3.95
Wakame	3.82	3.97	3.95	3.90
Konbu	1.37	1.24	1.37	1.32

#### 4. 각 산지별 툃의 조섬유 정량

##### 가. 목 적

식이섬유는 인체 내의 소화효소로 가수분해 되지 않는다[22]. 수용성 식이 섬유소에는 헤미셀룰로오스, pectin, gums, mucilage가 있으며, 불용성 식이 섬유소에는 cellulose, lignin, insoluble non cellulose polysaccharide가 있다[23]. 식이 섬유소는 배설물의 보수성을 향상 시켜 정장작용을 도와주고 혈청 cholesterol을 감소시키며 당뇨병, 비만 등의 성인병 예방과 치료에 효과가 있다고 보고되고 있다[24,25]. 또한 식이 섬유소의 구성성분인 pentose fraction, cellulose, non starch polysaccharide, uronic acid 등에 의해 결장암이 방지된다고 보고되고 있다[26]. 해조류는 다당류를 주로 하는 탄수화물을 많이 함유하고 있으나 사람의 소화기관에 존재하고 있는 소화효소에 의한 소화율이 매우 낮아 영양가는 그리 높지 않은 것으로 평가 되어 왔다. 그러나 해조류 중의 탄수화물은 일반 야채류에 함유되어 있는 섬유소와는 달리 식이 섬유가 인체에 미치는 효과가 매우 높다는 것이 밝혀졌고 최근에는 해조류의 당류성분에 항암작용이 있다는 사실이 연구자들에 의해 밝혀졌다[27,28]. 해조류의 식이 섬유에 관한 최근의 연구에 의하면 해조류 내에는 인체 내에서 생리 활성이 큰 수용성 식이섬유소가 다량 함유되어 있으며[29,30] 종류에 따라 장내 세균이 분비하는 효소에 의해 일부가 분해되어 생리적 작용을 나타낸다는 것이 밝혀졌다[31].

시료로 사용한 툃(*Hizikia fusiforme*), 미역(*Undaria pinnatifida*), 다시마(*Laminaria japonica*)는 모두 갈조식물로 해조 다당류로는 alginic acid, laminarin, mannitol, fucoidin 등이 알려져 있다.

본 연구는 국내산 툃의 산지별 섬유소의 함량을 조사하여 툃의 생리기능성을 밝히려 한다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 재료

본 실험에서 사용한 툃은 완도, 보길도, 고흥, 제주도에서 양식산을 5~7월 사이에 채취하고, 동결 건조시켜서 사용하였으며, 대조군으로서는 같은 시기에 채취한 완도산의 다시마와 미역을 사용하였다.

### (2) 기기 및 시약

조섬유 분석장치로는 Fibertec으로, 마쇄기는 IKA사의 Labortechnik MF 10basic을 이용하여 마쇄하였고, desiccator로 방냉 시켰다. Dryoven은 Venticell사의 KW-1 200D, 111L을 사용하여 건조하였고, 회분장치, 사용된 시약으로는 Junsei chemical co., Ltd의 純正一級인 황산과 수산화나트륨을 사용하였고 Mallinckrodt사의 99.5%의 아세톤을 사용하였다.

### (3) 실험 방법

시료는 세척, 동결과정을 거쳐 마쇄기를 이용하여 잘게 마쇄한 후, 시료를 약 4g 정도를 칭량(W0)하여 Crucible넣고 hot extraction unit에 넣은 후 예열된 1.25% 황산을 약 150-160ml을 넣고 자비시켰다. 약 30정도 끓인 후 aspirator를 작동시켜 황산을 모두 배수 시킨 다음 예열된 증류수로 column을 약 3회 정도 씻어 준 다음 예열된 1.25%의 수산화칼륨을 약150-160ml정도 넣고 자비시킨 후 황산과 같이 배수 시킨 후 예열된 증류수로 column을 약 3회 정도 끓인 다음 hot extraction unit에서 crucible를 꺼내서 cold extraction unit으로 옮긴 후 아세톤으로 약 3ml씩 2-3회 씻어낸 다음 desiccator에서 1시간 정도 방랭 후 135℃ Dryoven에서 2시간 동안 건조 시킨 후 다시 desiccator에서 1시간 방랭 후 칭량 하였다(W1). 회화로에서 600℃, 6시간 정도 회화시킨 후 desiccator에서 약 1시간정도 방랭하여 중량을 칭량 하였다(W2). 위와 같은 실험을 시료 당 3반복하여 그 평균을 계산하였다.

시료를 툃은 산과 툃은 알칼리 그리고 아세톤으로 차례로 처리하면 섬유질이 침전으로 남는다. 이 침전이 섬유소의 주 성분이지만 그 외에도 소량의 Lignin, Pentosan 및 무기염류를 포함하고 있다. 이 섬유질의 수분을 제외한 무게에서(W1) 그 회분의 무게를 뺀 값(W2)을 섬유소, Lignin, Pentosan의 함량에 해당한다. 이 값

을 조섬유(Crude Fiber)로 나타낸다. 결과는 다음 식에 의거 산출하였다.

$$\text{조섬유 함량(\%)} = [(W1 - W2) \div W0] \times 100$$

#### 다. 결과 및 고찰

산지별 톳의 조섬유 함량을 분석한 결과는 Fig. 4-4와 같다. Fig. 4-4에서 보는 바와 같이 톳의 조섬유 함량은 다른 해조류인 미역이나 다시마에 비해서 높은 수준을 보였다. 산지별 톳의 조섬유의 함량은 완도산 톳은 4.908%, 보길도산 톳은 4.026%, 고흥산 톳은 4.583% 그리고 제주도산 톳은 8.510%로 가장 높은 조섬유 함량을 보였다. 그리고 미역과 다시마의 경우에는 각각 3.625%와 3.732%로 톳의 조섬유 함량에 비해 낮은 수치를 보였다.

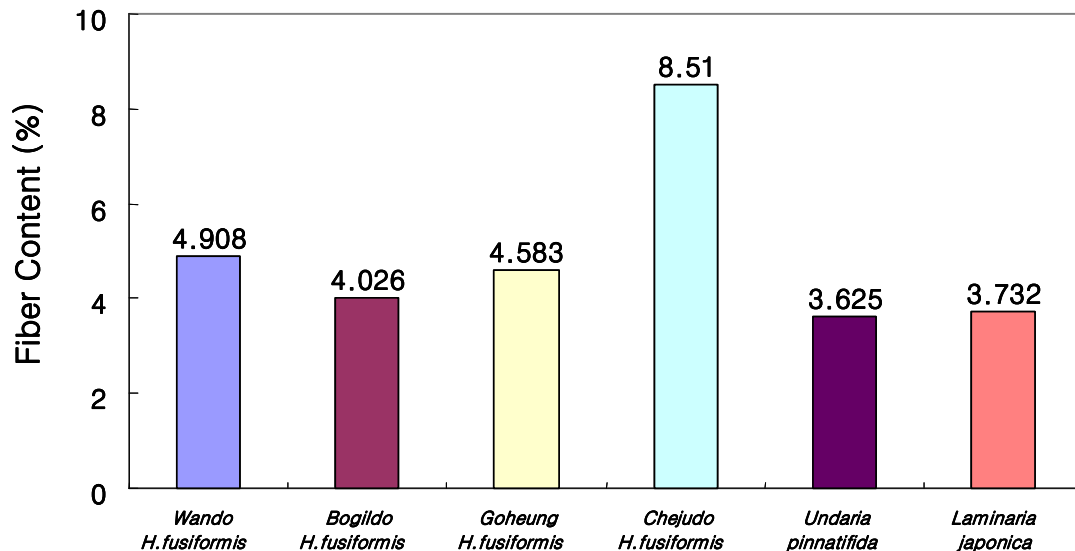


Fig 3-4. Crude fiber contents of the *H. fusiformis* by producing district and other seaweeds.

## 5. 톳의 Tyrosinase 저해능

### 가. 목적

Melanin은 동물식물 및 미생물에 널리 존재하는 페놀류의 고분자 물질로 검은 색소와 단백질로 이루어져있다. 자외선, 건조, 극한 온도 등에 대한 생존능력을 높여 주고, 커피, 차, 담배 등의 질을 향상시키기도 하나[32,33] 과도한 melanin 합성은 채소, 과일 생선등의 갈변화 현상으로 품질을 저하시키는 문제점이 있다[34]. 생물에 따라 다양한 종류가 알려져 있으며, Tyrosinase(EC 1.14.18.1)에 의해 생합성 된

다. 피부는 자외선에 노출되면서 tyrosinase의 작용으로 표피 기저층에 존재하는 melanocyte라고 불리는 색소세포내의 melanosome에서 생합성되어 피부노화가 촉진되며[35,36] 이때 생성된 자유라디칼은 지질, 단백질, 당 및 핵산을 손상시키고 세포막의 파괴에 관여함으로써 돌연변이 유발, 피부암을 포함한 발암, 성인병 및 노화 등을 촉진시키는 원인 요소로 알려져 있다. 이런 피부 색소 침착과 피부 흑화 현상의 원인인 멜라닌 전구물질들에 의한 독성으로 세포 사멸 촉진 등의 부정적인 기능을 하고 있다[37,38]. 이제 까지 밝혀진 기전은 Fig. 3-5와 같으며, 이 색소는 멜라닌 세포의 melanosome에서 합성되어 아미노산과 L-tyrosine이 3,4-dihydroxyphenylalanine(L-dopa)으로 전환됨으로써 이 기전이 시작 된다[39]. tyrosin은 멜라닌 세포 내에서 tyrosinase에 의해 DOPA, DOPAquinone으로 산화된다. 그 후 DOPA quinone이 DOPA chrome, 5,6-dihydroxyindole, indole-5,6-quinone이 되고, 이어서 indole-5,6-quinone으로의 중합에 의해 melanin을 생성하는 것으로 알려져 있다 [40-42]. 종래 이 반응의 유일한 율속단계는 tyrosinase가 촉매하는 step으로, 그 후의 반응은 자동산화에 의해 진행된다고 생각되고 있다.

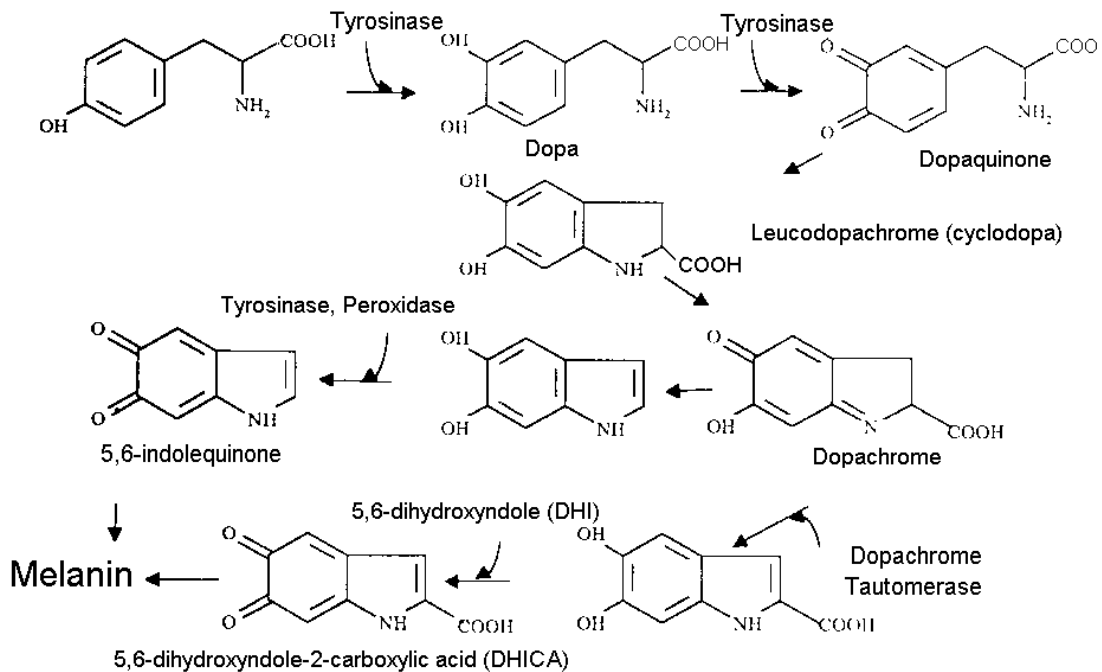


Fig. 3-5. Formation of melanin via phenolase action on tyrosine.

Tyrosinase는 상기한 바와 같이 피부 멜라닌 생성에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있으며, melanosome 내에서 tyrosine을 산화시켜 DOPA를 만드는 tyrosine hydroxylase로, DOPA를 산화시켜 DOPAquinone을 만드는 DOPA oxidase로서 작용하여 멜라닌 중합체를 합성하는데 key enzyme으로 작용한다[43]. 그러므로 key enzyme인 tyrosinase 활성을 억제 한다면 melanin의 생성을 저해 할 수 있을 것으

로 기대되어진다.

현재까지 천연물에서 분리된 tyrosinase 활성 억제 물질로는 누룩곰팡이의 secondary metabolite인 kojic acid와 우바우루시葉으로부터 분리된 arbutin, 상백피의 oxyresveratrol 등이 있으며, 그 외에도  $\alpha$ -viniferin과 같은 stilbene계 화합물, ferulic acid와 같은 vinyl계통의 화합물, isoflavonoid류 등이 알려져 있다. 이 중 arbutin과 kojic acid는 미백제의 첨가제로 상용화되어 있다. 그러나 kojic acid는 그 독성[44]이 알려지면서 우리나라의 화장품 회사에서도 간암 발병 위험을 이유로 사용을 중지하기로 하였다. 그러므로 독성이 없는 천연물질 내에서 tyrosinase 활성 억제 물질을 개발하는 것이 필요로 하게 되었다.

따라서 우리는 톳이 함유하고 있는 tyrosinase 활성저해 물질을 탐색하고 이를 제품에 활용하기 위해 본 연구를 실시하였다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 재료

본 실험에서 사용한 톳은 전라남도 완도와 보길도에서 생산되어진 양식산을 5~6월에 채취한 것을 세척한 후에 Mixer로 마쇄한 후 원심분리기에서 8000rpm에 10분간 원심분리한 후 상등액을 채취하여 사용하였다. 대조군으로는 멜라닌 색소를 억제하며 미백작용을 지닌 미백제인 kojic acid[45]를 Sigma사의 것을 구입하여 사용하였다.

### (2) 기기 및 시약

본 실험에서 사용되어진 시약으로는 Junsei chemical 사의 Disodium hydrogen-phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), Potassium dihydrogenphosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )를 사용하여 Potassium Phosphate Buffer를 만들어 사용하였다. Fluka사의 L-Tyrosine을 사용하였고, sigma사의 Tyrosinase를 사용하여 반응시켰다. 반응을 시킬 때는 JEIO Tec 사의 항온수조 RBC-10을 사용하여 반응온도를 맞추었고, 측정은 SHIMADZU 사의 UV-spectrophotometer인 UV-2101 PC를 사용하여 흡광도 값을 측정하였다.

### (3) 실험방법

Tyrosinase의 저해활성의 측정은 Takagi. K[46]등의 방법을 이용하여 측정 하였다. 먼저 산지별 톳, 다시마와 미역을 1:3의 비율로 혼합하여 Mixer로 분쇄한 후 원심분리(8000rpm, 10분)를 한 후 상등액을 취하여 이 용액을 다시 1:10의 비율로 희석시킨 후 시료 용액으로 사용하였다. 1.66 mM의 L-Tyrosine용액 1ml과 시료용액 1ml 그리고 30mM의 sodium phosphate 1 ml를 넣은 후, 37°C 항온수조에서 10분간 반응 시키고 37°C가 된 혼합액에 0.01ml의 tyrosinase를 넣어 mix한 후 다시 37°C

항온수조에서 정확히 10분간 반응 시킨 후 꺼내어 즉시 얼음에 넣어 반응을 정지시킨 후 spectrophotometer를 이용하여 475nm에서 흡광도를 측정하였다.

A: L-Tyrosine solution + sodium phosphate +tyrosinase

B: L-Tyrosine solution + sample + sodium phosphate +tyrosinase

C: L-Tyrosine solution + sample + sodium phosphate

$$\text{Tyrosinase inhibition(\%)} = \frac{A-(B-C)}{A} \times 100$$

표준물질로써 kojic acid를 농도별(1, 3, 5, 7, 10 $\mu$ g/ml)로 사용하여 표준곡선을 만들어 사용하였다.

#### 다. 결과 및 고찰

본 연구에서는 톳의 생추출물의 성분이 멜라닌 합성 억제에 미치는 영향을 조사하기 위하여 tyrosinase의 활성 억제 효과를 in vitro 방법으로 측정해 보았다. 먼저 kojic acid를 표준물질로 하여 만든 standard curve는 Fig. 3-6.에서처럼 농도가 증가함에 따라 일정한 식이 성립이 되었는데 그 식은  $y=7.01x-6.93$ 이었다.

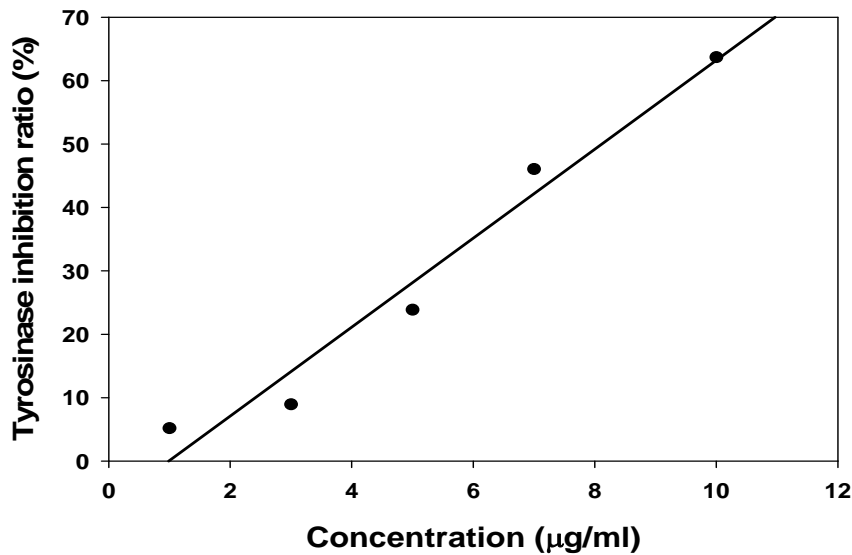


Fig. 3-6. Tyrosinase inhibition activity of kojic acid with its concentration.

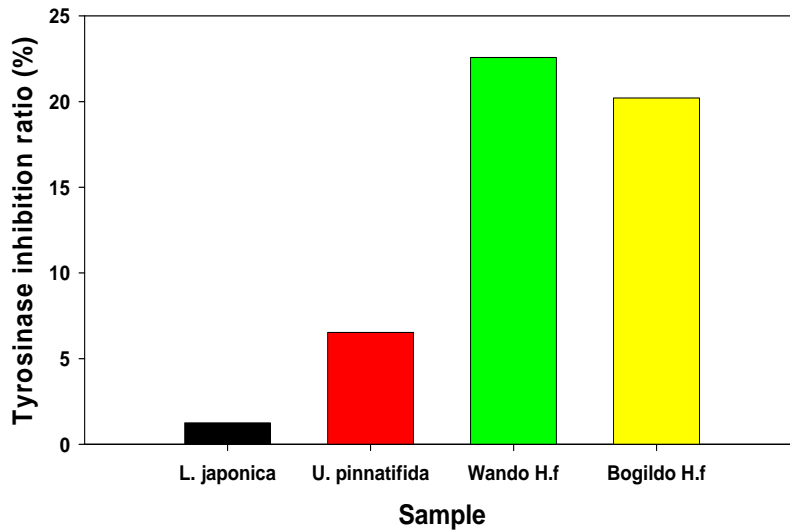


Fig 3-7. Tyrosinase inhibition activity of seaweeds.

산지별 툃과 미역 다시마의 Tyrosinase inhibition activity는 Fig. 3-7.에서 보는 것과 같이 40배로 희석된 완도산 툃과 보길도산 툃이 각각 22.6%, 20.2%의 저해 활성율을 보였는데 이는 다시마와 미역의 저해 활성율인 1.3%, 6.5%보다 높은 활성율을 보였다. 완도산 툃과 보길도산 툃의 tyrosinase inhibition activity를 kojic acid의 농도와 비교를 해보면 완도산 툃은  $4.19\mu\text{g}/\text{ml}$ ( $29\mu\text{M}$ )이고 보길도산 툃은  $3.86\mu\text{g}/\text{ml}$ ( $27\mu\text{M}$ )의 저해율과 같은 것으로 나타났으며, 미역 및 다시마와 비교하여 tyrosinase 저해 활성이 높은 것으로 나타나 그 응용 범위를 넓힐 수 있는 가능성을 보였다.

## 6. 산지별 툃의 점도특성

### 가. 목 적

최근 식생활 수준이 향상됨에 따라 식품의 안정성에 대한 의식이 고조되고, 보존료를 비롯한 식품첨가물들을 화학합성 물질에서 천연물로 대체하려는 경향이 높아지고 있다. 천연물에 존재하는 항균성 물질을 식품보존에 이용하고자 하는 연구는 오래전부터 활발히 수행되어 오고 있다[47]. 일반적으로 사람이 오랫동안 섭취해 왔던 천연물 그 자체 또는 이들의 추출물에 존재하는 천연 항균성 물질로는 단백질 [48], 유기산[49-51], 탄소수가 12~18개인 지방산[52,53], 향신료[54-56], 생약제류 [57-60]등이 있다. 최근 툃, 미역, 다시마 등 해조류의 다당류들이 여러 가지 생리



활성이 있다는 연구들이 발표되면서 식이섬유소로서 콜레스테롤 저하효과와 고지혈증, 심장병, 고혈압, 비만, 암, 장 질환, 당뇨병 등을 예방하는 것으로 알려졌다.[61-67] 특히 수용성 식이섬유소[68]에는 pectin,  $\beta$ -glucans, mucilages, gums 등이 있고 이들은 구성성분, 결합구조, 점도, 분자량 등이 각각 다르다. 또한 종류와 농도에 따라 점도가 달라지며 이에 따라 혈당강하효과도 달라진다고 보고되고 있다 [69,70]. 그러므로 식이섬유소 함량 측정 뿐 만 아니라 점도와 같은 물리적 성질에 대한 연구[71]는 생리활성을 밝히는데 중요한 부분이다. 그리고 물성을 밝혀냄에 따라 식품으로 다양하게 이용함으로써 톳 생산량을 증가시켜 어업인들의 생활안정 뿐만 아니라 가공업을 발달시켜 경제적 이익을 산출하고 국민건강에 이바지 할 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 톳의 물성학적 특성을 조사하기 위해서 톳 용액의 점도를 심도 있게 조사할 필요가 있다. 우리는 추출조건에 따라 점도에 대한 전단속도, 온도 그리고 pH에 따른 영향을 조사하여 물성특성을 연구하려 한다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 재료

실험에 사용한 국내 연안산 톳은(*Hizikia fusiformis*) 2004년 6월 전라남도 완도군 정도리와 보길도에서 직접 채취하여 실험에 사용하였다. 깨끗이 세척된 톳 200 g에 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 ml과 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 200 ml을 각각 가하여 100 °C에서 필요시간에 따라 환류하여 산과 염 용액을 추출하였고, 열수 추출은 톳 200 g와 물 200 ml을 취하여 1시간 환류하여 얻었다.

### (2) 실험 방법

추출방법에 따라 추출된 보길도산과 완도산 톳 용액을 회전점도계(Brookfield DV-III, spindle No. SC4-34)를 사용하여 측정하였다. 이 때 전단속도, 온도, pH에 따른 영향을 알아보기 위하여 전단속도는 13.2에서 330sec<sup>-1</sup>까지 연속적으로 변화시켰으며, 온도는 15°C에서 40°C까지 5°C 간격으로 측정하였다. pH의 영향을 알아보기 위해 열수추출된 보길도산과 완도산 톳 용액을 pH 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0로 제조하여 점도를 측정하였다.

## 다. 결과 및 고찰

### (1) 전단속도의 영향

톳으로부터 Acid와 Alkali 그리고 열수 추출의 유동 특성을 조사하기 위해 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 측정하였다(Fig. 3-8, 3-9, 및 3-10). 그림에서 보여주는 바와 같이 Acid추출에서 얻은 보길도산과 완도산 톳 용액의 경우 각각  $-0.82(\sigma_0$

dyne/cm<sup>2</sup>)와  $-0.85(\sigma_0, \text{dyne/cm}^2)$ 의 항복치와 점조도 지수(K) 1.24(cP), 1.28(cP)를 Herschel-Bulkley 식( $\sigma=\sigma_0+K\gamma^n$ )에 대입하여  $\sigma=1.24\gamma-0.82$  ( $r^2=0.98$ )와  $\sigma=1.28\gamma-0.85$  ( $r^2=0.99$ )라는 유동방정식을 구하였고, 열수추출의 경우 유동방정식이 보길도 산은  $\sigma=12.6\gamma+0.94$  ( $r^2=0.99$ ), 완도산은  $\sigma=4.08\gamma+0.07$  ( $r^2=0.99$ )을 나타냄으로서 Bingham 유체임을 알 수 있었다. Alkali추출에서 얻은 보길도산 톳 용액의 경우 점조도 지수 0.98, 유동지수가  $n<1$  값인 0.88를 보였고( $r^2=0.98$ ), 완도산 톳 용액의 경우도 마찬가지로 점조도 지수 4.65, 유동지수가  $n<1$  값인 0.80을 보임( $r^2=0.99$ )으로서 Pseudoplasticity 특성을 나타내었다.

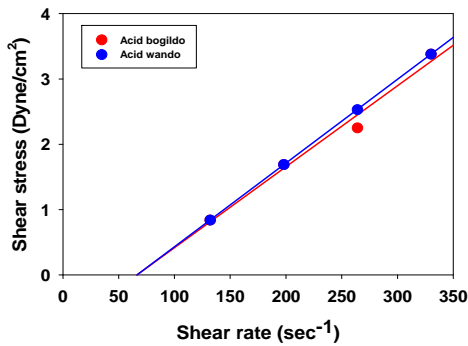


Fig. 3-8. Relationship between shear stress and shear rate for acid extracts from Wando and Bokildo.

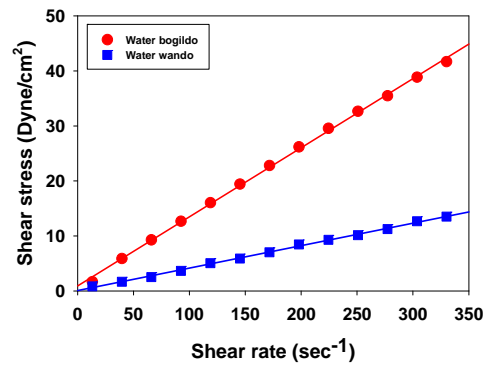


Fig. 3-9. Relationship between shear stress and shear rate for water refluxed extracts from Wando and Bokildo.

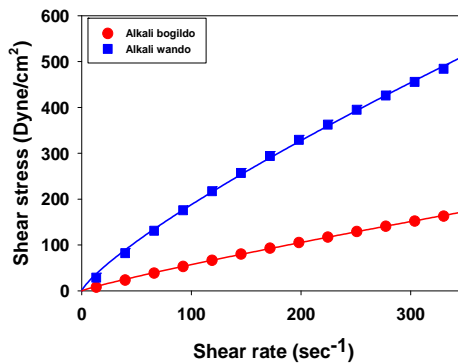


Fig. 3-10. Relationship between shear stress and shear rate for alkaline extracts from Wando and Bokildo.

## (2) 온도의 영향

온도 변화에 따른 톳 용액의 점도 변화를 측정된 결과를 Fig. 3-11에 나타내었다. 온도가 상승됨에 따라 점도는 저하 되었다. 용액의 경우 온도가 상승 할수록 분자 활동이 활발하게 일어나므로 알긴산과 laminaran 및 fucoidan과 같은 점성율이 높

은 다당류가 단당류로 변화하고 동시에 용해도가 증가하여 점도가 감소되는 것으로 사료된다. 그러나 산추출물의 경우 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 알긴산등 다당류의 분자 내 carboxyl기를 유리시켜 다당류 chain의 변형과 절단을 일으켜 분자 크기를 감소시키므로 상온(15-40℃)에서는 점도의 유의적 변화를 없을 것이라 생각된다. 이러한 물성을 볼 때 다당류를 많이 함유한 톳 용액은 가역용액으로 식품산업 중 젤리 및 푸딩 등의 가공에 대단히 유용하게 이용될 것으로 생각된다.

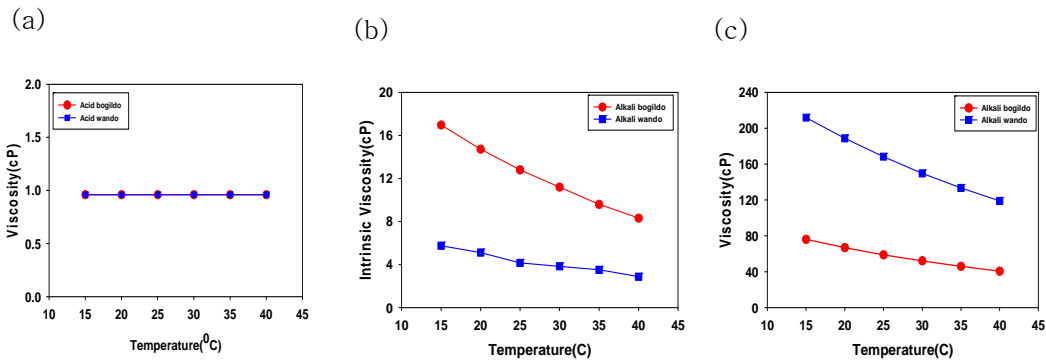


Fig. 3-11. Variation of intrinsic viscosity with temperature for acidic extract(a), water refluxed extract(b), alkaline extract(c) from Wando and Bogildo.

### (3) pH의 영향

열수추출된 톳 용액의 pH 의존성을 조사하기 위하여 pH를 5단계(3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0)로 조절하여 고유점도를 측정하였다(Fig 3-12.). 그 결과 pH가 낮아짐에 따라 고유점도는 증가하는 경향을 보였다. pH가 낮아짐에 따라 나타나는 고유점도의 증가는 알긴산, laminaran 및 fucoidan과 같은 다당류가 낮은 pH에서는 H이온과 결합함으로서 gelatinization을 형성하기 때문이다.

### (4) 알칼리 추출 시간에 따른 영향

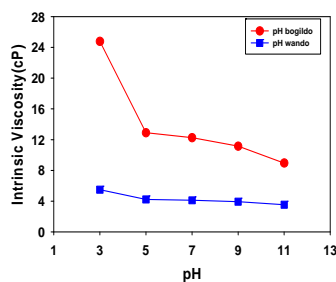


Fig. 3-12. Variation of intrinsic viscosity with pH water refluxed extract from Wando and Bogildo.

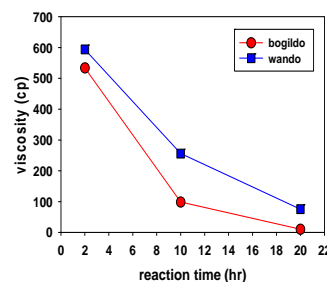


Fig. 3-13. Variation of intrinsic viscosity with reaction time in alkaline extraction of Hixiki.

톳의 알칼리 추출물은 추출시간에 따라 점도가 줄어드는 경향을 보였으며(Fig. 3-13), 이는 장시간의 반응에 의하여 점성성분의 중합도가 단쇄되는 것으로 판단되며 사용도에 따라 반응시간이 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다.

## 라. 요약

온도와 pH에 따른 영향에서 온도가 올라갈수록 pH가 높을수록 점도가 감소하는 경향을 보였으며, 보길도의 톳의 열수 추출물의 평균 점도는 12.84였고, 완도의 톳의 열수추출물의 평균점도 4.71로 나타나 보길도 톳의 점도가 높은 것은 해류에 의한 영양분의 공급의 차이에 의한 것으로 판단된다. 톳 용액의 전단속도에 따른 영향에서 Acid 추출물과 열수추출물은 Bingham 유체의 특성을 나타내었으므로 초코릿, 버터와 같은 식품에 응용 가능하며, Alkali 추출물은 Pseudoplastic 유체의 특성을 나타내었으므로 gelling desserts인 puddings, Chiffons, Pie and pastry fillings등과 같은 식품에 응용 가능하리라 생각한다. pH에 따른 점도의 일률성은 식품의 보존제로서도 사용이 가능하리라 판단된다.

## 7. 완도산과 보길도산 톳의 혈관 신생 저해 효과

### 가. 목 적

혈관신생(Angiosenesis)은 기존의 혈관에서 새로운 혈관이 만들어지는 일련의 과정으로, 혈관을 구성하고 있는 내피세포의 이동(migration)과 세포간 장벽인 extracellular matrix (ECM)를 통과하는 침윤(invasion), 증식(proliferation), 혈관으로의 분화화(tube-like structures), 새로운 ECM의 형성, 평활근세포의 관여 등 복잡하게 이루어지며, 이에 대한 유도물질과 억제물질간의 균형에 의하여 정교하게 조절되는 것으로 알려져 있다[72].

여기에는 다양한 촉진 및 억제 인자들이 관여한다. 주된 혈관 생성 촉진 물질로는 angiotropin, epidermal growth factor(EGF), fibrin, heparin-binding growth factor(HBGF), lipid-derived angiogenic factor, nicotinamide, platelet-derived endothelial cell growth factor(PD-ECGF), basic fibroblast growth factor(bFGF), TGF- $\alpha$ , angiogenin, transforming growth factor  $\alpha$  and  $\beta$ (TNF- $\alpha$ , TNF- $\beta$ ), endothelial mitogen등이 있고[72-77], 기타 저분자 물질로서 butyryl glycerol[78], prostaglandin E<sub>1</sub>과 prostaglandin E<sub>2</sub>[79-81], nicotinamide[82], adenosine[83], hyaluronic acid의 분해산물[84], (12R)-hydroxyeicosatrienoic acid[85], okadaic acid[86] 등이 발견되었다. 그 중에서 특히 vascular endothelial growth factor(VEGF)는 24-42 kDa으로 혈관 투과성 인자(vascular permeability factor)로도 불리며, 혈관내피세포의 강력한 분열 유발인자로서 신생혈관형성에 가장 중요한 역할을 하며[87], 여러 종양세포에서 생성, 분비되며, 내피세포의 이주를 촉진시키고, 세포외기질을 분해시키는 효소를 발현하는 작용을 한다[88]. 또 내피세포의 수명을 연장시켜 혈관 활성을 나타낸다고 한다[89]. 따라서 촉진인자의 제어는 혈관신생을 막을 수 있는 중요한 방법이 될 수 있다. 혈관신생이 과다한 경우는 고혈압, 당뇨병성 망

막증, 류마티스성 관절염, 건선, 화농성 육아종, 신혈관 녹내장 등의 질환과 관련되어 있고[90], 그 반대로 부족한 경우는 만성궤양, 지연성 상처치유, 선천성 기형, 허혈성 뇌졸중과 동맥 경화성 치매 등 노인성 질환의 발생과 관련이 있다[91]. 그리고 혈관 억제 인자로는 Angiostatin, Endostatin, Interferon- $\alpha$ ,  $\beta$  및  $\gamma$ , Tissue inhibitor of metalloproteinase(TIMP), Interleukin-12, Retinoic acid, Thalidomide 등이 있는데, 이들은 혈관신생 유도인자의 생산을 억제, 혈관신생 유도인자가 수용체에 결합하는 것을 저해, 기저막이 가수분해 되는 것을 저해, 내피세포의 이동을 저해, 내피세포의 증식을 저해, 모세관의 형성을 저해, 기저막의 합성을 저해, 전이를 억제하는 것 등을 들 수 있다. 정상 상태에서 생체는 혈관신생을 유도하는 인자들과 억제하는 인자들이 평형을 이루고 있으나, 질환이 유발되는 상황에서는 혈관성장을 촉진하는 인자들이 증가하거나, 억제인자가 제대로 작용을 하지 못하여 혈관신생이 자율적으로 조절되지 못하여 계속 성장함으로써 질환으로 발전된다. 1998년에는 NCI에서 공식적으로 angiostatin과 endostatin을 동시에 투여하여 쥐에 유발된 종양의 성장이 억제됨을 발표함으로써, angiogenesis억제가 악성종양의 새로운 치료방법으로 부각되었다. 악성종양의 angiogenesis에는 coagulation이 관련되어 있는데 [92,93], 톡에 함유되어 있는 다당류 중 fucoidan이 혈액 중에 존재하는 함황 산성다당인 heparin과 생리적 특성이 유사하여 항혈액응고 작용을 나타낼 뿐 아니라 항암작용등 다양한 생리적 기능이 밝혀지고 있다[94,95]. 그리고 톡으로부터 열수 추출한 단백다당체를 쥐에 100mg/kg/day씩 10일간 투여하였을 때 56.6%의 종양 저지율을 보였고, 수명 연장율은 9%를 나타내 톡이 항암활성을 지니고 있음을 보고하였다[96].

따라서 본 연구에서는 완도산과 보길도산의 톡으로부터 신생 혈관 형성 억제 효과를 HUVEC (Humen Umbilical Vein Endothelial Cell)의 tube-like formation assay를 이용하여 확인하고 농도별 fucoidan과 비교함으로써, 톡이 신생 혈관 억제제로서의 가능성을 판단할 수 있을 것으로 사료된다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 시약

Fucoidan은 Sigma(USA)로부터 구입하였으며, Dimethyl Sulfoxide(DMSO)에 녹여 사용하였다.

### (2) Cell culture

Human umbilical vein endothelial cells(HUVECs) 은 MTT 회사로부터 구입하였으며 3-5 세대의 것을 사용하였다. HUVECs 은 2% gelatin(Sigma)으로 coating한 flasks에서 hydrocortisone, Epidermal growth factor (EGF), Human fibroblast

growth factor-B (HFGF-B), insulin-like growth factor 1 (IGF-1), vascular endothelial growth factor (VEGF), Gentamicin sukfate(GA-1000), ascorbic acid, heparin등을 함유하는 EBM-2(Clonetics) 배지에 2% fetal bovine serum (FBS)를 첨가하고 37C, 5% CO<sub>2</sub> 환경에서 배양하였으며 confluence에 도달하도록 배양하여 실험에 사용하였다.

### (3) Tube formation assay

24 well culture plate에 250  $\mu$ l/well의 matrigel 로 coating 한 후 고체화를 위하여 37°C에서 30분 동안 배양하고 EBM-2배지 1.5ml을 넣는다. 배양한 HUVECs를 trypsin-EDTA를 사용하여 well로부터 분리한 다음 coating 된 matrigel plate 당 20,000 cells/well 이 되도록 재 현탁 시킨 후 37°C에서 1시간 30분간 배양한 후, 생 추출한 완도산과 보길도산 톳 용액과 1.0% DMSO 1ml에 농도별 fucoidan(100mg, 50mg, 20mg)을 녹인 용액 200  $\mu$ l씩을 투여하여 37 °C의 5% CO<sub>2</sub>환경에서 4시간동안 배양하였다. 형성된 tube-net work의 길이는 현미경하에서 plate의 well을 불규칙적으로 5 분야로 나누어 디지털 카메라 (Nikon, Coolpix)로 촬영하여 그 영상을 pixel로 전환시킨 후 NIH image 프로그램으로 분석하였다

### 다. 결과 및 고찰

#### (1) Tube formation assay에 의한 신생혈관저해 효과

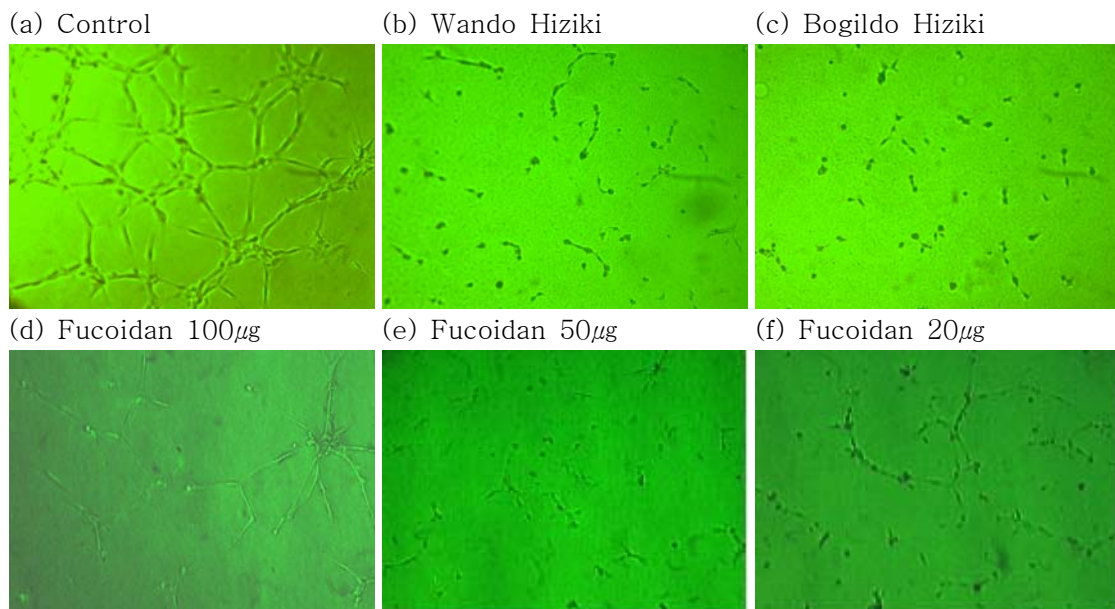


Fig. 3-14. Tube-network formation of HUVEC with extract of Hizikia fusiformis from Wando and Bogildo, and fucoidan.

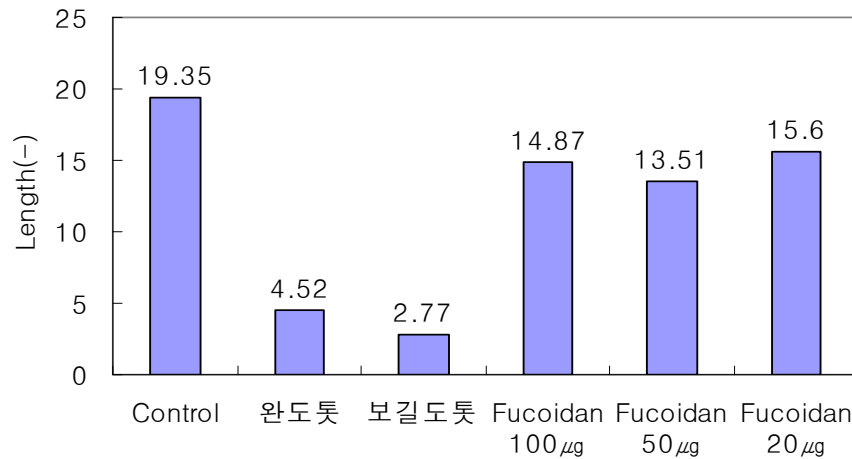


Fig. 3-15. Anti-angiogenesis effects of *Hizikia fusiformis* from Wando and Bogildo, and fucoidan with NIH image analyser.

완도 톳과 보길도 톳 모두 신생혈관 억제 효과를 보였으나 보길도 톳이 좀 더 뛰어난 효과가 있음을 알 수 있었다. Fucoidan이 함암 효과가 있다는 보고에 의해 농도별로 test를 해보았으나 농도에 따른 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 푸코이단의 독성이 작용하여 tube 형성을 억제하는 것으로 판단되므로 앞으로 푸코이단의 독성 실험을 통하여 좀 더 체계적인 결과를 산출해야 할 것으로 생각된다.

## 제 4 절 응용제품의 개발

### 1. 툯을 이용한 건강 음료 개발

#### 가. 목 적

해조류는 육상식물에 비하여 비타민 및 미네랄의 함량이 높고 그 중에서 마그네슘, 칼슘, 요오드, 철 및 미량원소가 함유되어 건강식품으로 많이 이용되고 있으며 특히 해조류의 다당류는 그 특성이 독특하여 생리활성이 강한 물질로 알려져 있다 [97]. 식용 해조류는 영양학적인 효과 뿐 아니라 면역 신경 및 내분비계에 생리적 효과가 있으며 해조류는 다당체를 다양하게 함유하고 있어 이들 중 alginate, fucoidan[98], carrageenan 및 agarose[99] 등이 식품첨가물로 이용되고 있다. 중성 다당인 laminaran과 황산기를 함유한 산성다당이 다량 함유되어 있는데 그 대표적인 함황산성다당이 fucoidan이다[100]. Fucoidan은 heparin과 같은 항혈액응고 활성 이외에 항암 및 항 AIDS 등의 활성이 있다는 보고가 있다[101].

툯(Hijikia fusiforme)은 갈조식물(Phaeophyta)로 모자반과에 속하며 우리나라 남해안 및 제주도에 특히 많이 자생하는 식물이다. 식물체는 섬유상의 뿌리로 직립하며, 줄기는 원주상이고 1회 우상으로 가지가 갈라지는 해조류이다[102,103]. 툯의 일반 성분을 보면, 생툯 100g당 열량은 26kcal, 탄수화물 5.0g, 단백질 1.9g 그리고 지질 0.4g 이며, 특히 툯에는 식이섬유소나 칼슘 함량이 생툯 100g당 1.0g, 157mg으로 같은 갈조식물인 미역(0.3g, 149mg), 다시마(0.6g, 103mg)보다 높은 것으로 나타났다[104]. 특히 과거에는 영양적으로 각광을 받지 못했으나 해조 다당류가 장의 활동을 원활하게 하고, 식염, 중금속의 흡착배출, 콜레스테롤의 혈관 내 침착 방지 등의 효과가 높다는 것이 밝혀졌고, 최근에는 당류성분에 항변이 및 항암작용이 있다고 보고되고 있다[105-108].

툯은 미국의 고급(gourmet)슈퍼마켓에서 팔리고 있는데 이는 모두 일본에서 채취한 자연산이라고 한다. 아일랜드에서는 Thong-weed라 하여 툯 모양과 흡사한 것을 야채샐러드와 섞어 먹는다고 한다. 일본에서는 대중적으로 툯을 소비하고 있는데 일반 가정이나 음식점에서는 소고기와 볶아서 조림형태의 반찬으로 대부분 이용하고 있다. 우리나라에서는 생 툯을 초무침 형태로 가정에서 반찬으로 이용하고 있다 그런데 툯에 대한 국내의 소비자들의 마음속에 위치화되지 않고, 소비되지 않음에 따라 생산량의 90%이상을 단순 가공하여 일본에 수출하고 있는 것으로 알려지고 있다.

위에서 보는 바와 같이 툯은 낮은 칼로리와 높은 기능성을 가지고 있으면서도 대



중화 되지 못하고 있다. 이는 섭취형태의 종류가 단순하고 그 기호도가 낮기 때문 이라고 사료된다. 그러므로 이전과는 다른 섭취형태로 섭취가 간단하고 기호도가 높은 음료수형태의 식이가 적당하다고 사료된다.

## 나. 재료 및 시약

### (1) 재료

투스 완도의 양식산을 구입하여 세척 후 자연건조 후 4℃ 넣어 냉장 보관하여 사용 하였다. 투스 물과 투스의 비율을 10:1로 하여 열수 추출하여 사용하였다.

### (2) 첨가물

천연산물은 물과 천연산물의 비율을 1600:300의 비율로 열수 추출하여 사용하였다. 구연산은 CSF corporation에서 구입한 것을 1%수용액 상태로 만들어서 사용하였다. Aspartame[109]은 설탕의 비해 감미도가 150~200배인[110] 것을 크레마 코리아에서 구입하여 0.2%의 수용액을 만들어 사용하였다. geraniol, citronellol, linalol, eucalyptol, menthol은 Fluka사의 것을 사용하였다. 솔싹 추출물과 솔잎 추출물은 여수대학교내에서 채취한 것을 1600:300의 비율로 열수 추출하여 그 원액만을 사용 하였다.

### (3) 실험방법

#### (가) 투음료의 투 농도 결정

투음료의 투의 농도를 결정하기 위해서 투와 물의 비율을 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30의 비율로 열수 추출하여 그 추출물로 기호도를 조사 하였다.

#### (나) 투 성취(腥臭)의 제거

비린내를 제거하기위해서 46가지의 천연산물과 생선 비린내의 효과가 있다는 마늘등으로 비린내의 제거 효과를 test해 보았다. 천연산물은 물과 천연산물의 비율을 1600:300의 비율로 하여 열수 추출해서 100 $\mu$ l/ml을 넣었다.

#### (다) 첨가물

투 음료수의 풍미와 맛을 더하기 위하여 각종 첨가물을 첨가해서 그 기호도를 조사하여 최적의 맛을 찾아냈다.

## 다. 결과 및 고찰

### (1) 톳 음료의 톳 농도 결정

톳과 물의 비율을 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30으로 하여 열수 추출하였을 때의 기호도는 Table 4-1과 같다.

Table 4-1. Taste for hot-water extracts of *Hizikia fusiformis*.

	1:1	1:2	1:3	1:5	1:10	1:20	1:30
taste	1.6±0.69	1.8±0.79	1.9±0.57	2.1±0.73	2.9±0.99	1.6±0.7	1.8±0.42
odor	1.3±0.48	1.7±0.67	1.6±0.51	2.0±0.47	2.5±0.7	1.3±0.48	1.6±0.52
color	3.6±8.4	3.8±0.95	3.7±0.95	3.7±0.95	3.5±0.97	2.8±1.03	2.8±0.63
whole taste	1.7±0.67	1.7±0.67	1.9±0.57	2.4±0.70	2.8±0.63	1.6±0.52	1.6±0.52

Table 4-1에서 보는 것과 같이 전체적으로 기호도는 낮게 나왔지만 아직 첨가물이 전혀 들어가지 않은 상태이기 때문에 낮게 나타난 것이라고 사료 된다. 그중에서 맛과 냄새 전체기호 부분에서 가장 높은 기호도가 나온 1:10의 비율로 열수 추출한 것을 사용하여 다음 실험을 실시하였다. 다음 실험을 실시하던 중 1:10의 비율로 열수 추출액을 다시 물과 1:1로 섞었을 때 기호도가 더 좋았기 때문에 이후의 실험부터는 물과 1:1로 혼합된 시료를 사용하였다.

### (2) 톳 성취(腥臭)의 제거

톳을 열수 추출하여 관능검사를 실시하였을 때 패널들이 심한 거부감을 느꼈으므로 열수 추출한 46가지의 천연산물(황백, 황기, 녹차, 곽향, 건지황, 오가피, 오미자, 구기자, 단삼, 백출, 파고자, 오배자, 복령, 당귀, 황금, 삼능, 백작약, 동규자, 천궁, 사간, 감초, 천문동, 황정, 괴화, 저령, 두충, 인동초, 산수유, 현초, 계피, 석창포, 인진초, 음양곽, 갈근, 어성초, 황련, 진피, 왕불유행, 인삼, 계지, 도인, 회침, 하고초, 국화, 백굴채, 산사자)을 100 $\mu$ l/ml첨가 하여 다시 한 번 관능검사를 실시한 결과, 이중 인진초 첨가 시 기호도가 가장 좋았다. 그러나 인진초의 쓴맛이 강하여 맛에서는 좋은 점수를 받지 못하였다. 이를 보완하기 위해 톳과 인진초의 비율을 4:1로 하여 열수 추출함으로써 맛을 개선 할 수 있었다.

### (3) 첨가물

투스 추출물의 기호도를 높이기 위해서 구연산(1%의 수용액), aspartame(0.2%수용액), citronenol, geraniol, eucarptol, eucarptol, linalool, methol, 솔싹추출물, 솔잎추출물, 레몬추출물, 카라멜 등을 넣어 그 기호도를 측정해 보았다. citronenol, geraniol, linalool, 레몬추출물, 카라멜 등은 음료수와 어울리진 않는 맛이 나서 제외하였고, 솔-싹 추출물과 솔잎추출물의 첨가 시 떼은맛이 강하여 제외시키고 나머지 첨가물을 이용해 그 농도별로 기호도를 측정하였다. 구연산을 첨가 시에는 신맛이 나는데 이는 입맛을 돋아주지만 과량 첨가 시에는 신맛이 강해서 기호도가 떨어졌다. Aspartame은 단맛을 내기 때문에 음료수의 풍미를 늘려주고, eucarptol의 경우 은은한 향이 좋은 첨가물이고 menthol의 경우 상쾌한 청량감이 들어 사용하였다.

Table 4-2. Taste for hot-water extracts of *Hizikia fusiformis* with additives.

	extract of Hiziki	1% citrate	0.2% aspartam	eucarptol	menthol	기호도
1	20ml					2.4±0.84
2	20ml	0.5ml				3.4±0.97
3	20ml	1ml				4.0±1.15
4	20ml	1ml	0.5ml			3.8±1.13
5	20ml	1ml	1ml			4.2±1.13
6	20ml	1ml	2ml			3.7±0.95
7	20ml	1ml	1ml	25 $\mu$ l		5.0±1.05
8	20ml	1ml	1ml	50 $\mu$ l		5.5±1.27
9	20ml	1ml	1ml	100 $\mu$ l		5.3±1.25
10	20ml	1ml	1ml	50 $\mu$ l	25 $\mu$ l	5.2±1.48
11	20ml	1ml	1ml	50 $\mu$ l	50 $\mu$ l	5.3±0.95
12	20ml	1ml	1ml	50 $\mu$ l	100 $\mu$ l	5.8±1.03
13	20ml	1ml	1ml	50 $\mu$ l	200 $\mu$ l	4.9±0.73

Table 4-2에서 보는 것과 같이 최적의 톳 음료수는 12번이 가장 좋은 점수를 보였다.

### 라. 요약

투스 낮은 칼로리와 영양소와 높은 기능성을 가지고 있음에도 그 섭취형태가 간단하고 소비자의 취향에 맞지 않아 외면 받아온 식품 중 하나이다. 톳의 국내 소비량을 높이기 위해 지금까지 섭취하던 형태와는 다른 형태의 섭취를 위해 톳을 이용한 기능성 음료의 개발이 필요로 하게 되었다. 톳 음료를 개발하기 위해 톳을 비율별

로 열수 추출을 하였을 때 가장 좋은 기호도를 보인 비율은 물과 톳의 비율이 1:10 인 것이었고, 이를 생각하여 다시 물과 톳 열수 추출액을 1:1로 섞은 것이 기호도가 좋았다. 하지만 단순히 물과 톳만으로 열수 추출하였을 때는 심한 성취로 인해서 거부감이 들었다. 이를 해결하기 위해서 46가지의 천연산물을 이용하여 성취제거를 실험해 보았는데 인진초가 성취를 제거 하는 효과가 뛰어난 것을 알 수 있었다. 그러나 인진초 특유의 쓴맛을 제거해야 했다. 이를 해결하기 위해서 톳과 인진초의 비율을 4:1로 하여 열수 추출하였을 때 쓴맛이 제거되고 관능검사 시 패널들의 호응도 좋았다. 음료의 풍미와 맛을 가미하기 위해 톳액(20ml), 1%구연산(1ml), 0.2% Aspartame(1ml), eucarptol(0.05ml), menthol(0.1ml)을 섞었을 때 가장 좋은 기호도를 보였다. 따라서 톳을 이용한 건강음료의 개발은 암의 예방, 고혈압, 변비, 빈혈, 노화, 비만방지 등 건강 유지에 효과 및 효용이 대단히 크고, 비칼로리의 미네랄 식품이므로 다이어트식품으로의 이용 가능하며 기능성 건강 음료로서 국민건강증대에 이바지하리라 생각된다.

## 2. 톳을 이용한 조미료의 개발

### 가. 목 적

우리가 어떤 식품을 섭취한 후 ‘맛이 있다, 없다’를 판단하는 것은 그 식품에 대한 소비자들의 기호도를 결정짓게 된다. 요즘은 갖가지 여러 요리들이 가공되어져서 나오며, 그러한 여러 요리들에는 더욱 맛있는 요리 맛을 내기위해 수 종류의 가공된 물질들이 들어있으며 심지어 가정에서 쓰는 여러 요리들에 들어가는 첨가제 중에서도 여러 종류의 가공 처리된 물질들을 사용하고 있다. 그 중 특히 조미료의 경우는 주재료인 식품에 첨가해서 음식의 맛을 돋우며 조절하는 첨가제로 소량이지만 수많은 음식들에 들어가는 물질이다. 이것은 물질가공식품이나 조리식품의 맛을 향상시키기 위한 것으로서 역할에 따라 두 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째는 MSG (글루타민산 나트륨)나 핵산 조미료 등과 같이 자체의 맛은 특이하지 않으나 식품에 첨가했을 시 식품 고유의 맛을 증진시켜 주는 효과를 가진 인공조미료이며 둘째로 어패류나 육류 등의 농축액, 간장이나 고추장 같은 특유의 맛과 향을 가지고 있는 천연조미료로 나눌 수 가 있다. 전자의 경우 식품 고유의 맛을 향상시켜주는 효과만이 주요 품질이라고 할 수 있으나 후자는 맛뿐만 아니라 냄새 그리고 첨가된 식품의 점성과 색에 미치는 영향도 대단히 크다[111].

인공조미료는 일반적으로 단맛, 짠맛, 신맛, 쓴맛의 4대 기본 맛에 속하지 않는 감칠맛 성분을 주로 한다. 최초의 화학조미료는 1908년 일본인이 다시마의 달고 구수한 맛을 밀의 글루텐으로부터 인공적으로 제조한 것으로 이 후로 인공조미료에 대

한 연구가 진행되어 1960년 조개류의 감칠맛과 표고버섯의 구수한 맛을 내는 핵산 계열의 화학조미료가 만들어지게 됐다. 이런 화학조미료는 1960년대 최전성기를 맞아 전 세계적으로 사용되었으나, 화학조미료의 주종을 이루는 글루타민산을 식품에서 많이 섭취했을 경우 두통, 경련, 무력증을 나타내며, 장기간 섭취했을 시 간경련, 지방간, 여성생식기 발육부진, 대사이상, 체중감소 등이 일어나며 건강을 해친다는堀口博(1987)등의[112] 보고와 신경쇠약, 호흡마비등을 동반하는 소위 ‘중국요리증후군’이라는 부작용이 알려지면서 사용량이 감소되고 있다[113]. 1972년 세계보건기구는 화학조미료를 12주 이내의 유아에게는 사용할 수 없으며, 성인도 6g 이상 초과 섭취하지 않도록 하는 규제조치를 내렸으며, 국제소비자기구는 화학조미료의 1일 허용량을 3g 으로 내렸을 뿐만 아니라, 더 이상 안전한 식품첨가물이 아니라고 주장하고 있다. 우리나라의 조미료에 대한 소비자의 선호경향은 1960년대 초반 발효에 의한 글루타민산의 제조방법이 산업화되어 식품의 맛을 크게 증진시켜 주는 MSG나 핵산조미료의 소비가 급성장 하였었지만, 최근엔 국민의 경제적 수준이 향상되고 식품의 안정성과 영양적인 면에 대한 소비자의 인식이 높아져 조리식품의 고유한 맛을 향상시키기 위한 천연조미료 이용 움직임이 높아졌다. 이러한 천연조미료에 대한 관심은 우리나라 뿐 만 아니라 경제적 여유가 있는 서구 여러 나라에서도 일어나고 있어 천연조미료에 대한 전망은 매우 밝다고 하겠다. 우리나라 연안에는 해조류 자원이 풍부하며 특히 양식 기술의 발달로 미역, 다시마, 김, 툇 등이 대량 생산되고 있으나, 전체 해조류 생산량의 약 16% 정도만 가공되고 있는 실정으로 가공 이용률이 매우 낮은 편이다[114]. 그 중 툇은 연간 생산량이 6,000 ~ 7,000 톤 정도로써 전라남도 완도군이 전체 생산량의 52.5%, 진도 17.1%, 제주도 10.3%의 순이다. 생산량 중에서 약 4,000~5,000 톤은 일본으로 수출하며, 국내 소비량은 1,000~2,000 톤 정도에 불과하다. 연도별 툇의 생산량은 해마다 감소하고 있는 추세인데 그 원인은 국내에서의 툇의 소비는 原草의 형태 조리용으로 일부 사용될 뿐이며, 동일한 해조류인 미역이나, 다시마와 같이 가공식품이나 제품의 개발이 거의 되지 않았으며, 구황식품이라는 이미지로 인하여 원초의 소비량이 줄어들었기 때문으로 분석된다. 그러므로 어민 소득의 증대를 위해서는 툇을 원료로 한 제품의 개발이 필요하리라 생각된다. 또한 일본에의 수출도 원초의 형태로 수출되고 있으므로 단가가 낮으며, 이를 극복하기 위해서는 툇을 가공 처리하여 가공제품의 형태로 수출함으로써 부가가치를 높일 수 있도록 하기 위해서라도 툇을 원료로 한 제품의 개발이 필요하다.

본 연구는 툇을 이용한 천연조미료 제품을 개발하여 인체에 보다 안정적인 식품첨가 제품을 개발하는 것을 목표로 한다. 현대인에게 부족하기 쉬운 다양한 미네랄성분이 풍부하게 들어있어, 조미료이긴 하나 건강보조기능까지 가능한 제품이 될 것으로 기대 되어진다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 분말조미료

#### (가) 구성성분

통 분말(동결건조), 굴 분말(동결건조), 멸치분말(자연건조), 소금(천연식염), 마늘 분말(동결건조), 양파(동결건조), 백설탕, 무 분말(동결건조), 고춧가루(자연건조)

#### (나) 실험방법

통분말, 굴분말, 마늘분말, 양파분말, 무분말 등은 동결건조 후 파쇄기를 이용해 파쇄한 후 500 $\mu$ m 체로 거른 후 사용했고, 멸치는 자연건조 후 위와 같은 방법으로 실험에 사용하였고 생체에 필요한 전해질 및 필요 성분들을 첨가하여 다양한 방법으로 개발하였다. 혼합조건은 각각의 시료들의 량을 각기 1로 잡고 향미가 강하지 않은 범위를 잡아 각각의 혼합물을 자체식음 또는 따뜻한 물에 타서 그 맛과 향이 조미료로서 사용할 가치가 있는 것들만을 추려내어 관능적 특성을 평가하기 위하여 10여명의 훈련된 관능검사원을 통하여 조성비가 다른 조미료의 전반적인 기호도를 9점 기호 척도법을 사용하여 9점 평점으로 2회 반복 실시하였다. 기호도는 9점 - “극도로 좋음”, 1점 - “극도로 싫음”으로 평가하였다[115-117] .

### (2) 액상 조미료

#### (가) 구성성분

통분말, 차조기 분말, 멸치, 굴 분말, 깨소금, 설탕, 다진파, 마늘, 고추장, 양조간장, 참기름, 액상과당, 양파즙

#### (나) 실험방법

통, 굴, 차조기 등의 분말들은 동결 건조하여 파쇄기를 이용 파쇄하였고, 멸치는 자연 건조시켜 사용하였다. 고추장은 일반 시중에서 유통되고 있는 고추장 태양초 고추장-해찬들)을 사용하였고, 마늘, 양파 등은 일반시중에서 파는 제품들을 다져 사용하였다. 양조간장(샘표식품주식회사), 진한참기름(백설), 옛날물엿(오뚜기)은 시중 유통제품을 사용하였다. 재료혼합비는 더덕구이 만드는 법[118]을 기본으로 하여 각 Sample의 혼합비를 바꾸어 가면서 최적이라 생각되는 Sample을 선정하여 관능 검사법 중 9점 기호 척도법을 이용해 각 패널요원들의 평가를 바탕으로 결과를 도출하였다. 또한 색차계(CT-210.MINOLTA)를 이용한 색차 측정을 병행하여 관능검사를 이용해 최적이라 생각되는 조미료의 색차가 어떠한지를 수치로 나타내어 사람들의 기호도를 확인하였다.

### (3) 주 사용원료의 기능

#### (가) 톳(*Hizikia fusiformis*)

Ca<sup>2+</sup> 풍부, 빈혈예방, 고혈압예방, 노화방지, 비만방지, 변비예방 및 아름다움을 유지하게 하며 식이섬유를 함유하고 있다. 식이섬유는 생체 내에서 소화되기 어려운 성분으로 수용성식이섬유와 불용성식이섬유로 나눌 수 있으며, 수용성 식이섬유는 점성이 있으며 보수성이 높은 특징이 있으며, 당분 흡수 속도를 완만하게 하기 때문에 식후 혈당치의 급격한 상승을 억제하고, 인슐린의 분비가 일어나 당뇨예방과 치료에 큰 효과가 있으며, 혈중 콜레스테롤을 감소시켜 동맥경화 및 담석증을 예방한다. 불용성 식이섬유는 발암성을 갖는 장내 유해 물질을 체외로 배설시키는 기능을 가지고 있다. 따라서 식이섬유가 부족할 경우 변비가 되기 쉬우며 대장질환이 일어날 가능성이 있다. 식이섬유는 당, 단백질, 지방, 비타민, 미네랄 다음의 제6의 영양소로 불린다. 톳의 독특한 맛과 향은 조미료의 개발에 주된 원료로 사용이 가능하다.

#### (나) 석화(Oyster)

오래전부터 굴은 영양소의 보고로서, '바다의 우유'라 하여 우수한 영양식품으로 호평을 받고 있다. 굴의 단백질 함량은 10% 정도로 어류의 평균 20%에 비하면 절반 수준이나 우유의 3%에 비하면 2배 정도 많다. 굴은 우유와 같이 영양분을 균형 있게 함유하기 때문에 영양적인 면에서 닭은 점이 많다. 또한 굴은 다른 패류와는 달리 조직이 부드럽고, 소화 흡수가 잘되므로 일반인은 말할 것도 없고, 유아나 어린이, 노인 및 병약자에 이르기까지 이용이 가능하므로 우유에 비유하였다고 볼 수 있다. 보통의 동물성 식품은 개체를 구성하는 몸의 특정 부분만을 이용하고 나머지는 버려지고 있으나, 굴의 경우는 개체의 구성성분 전체를 이용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 굴의 성분은 수분이 84%, 단백질이 11%, 지방이 2%, 당이 5%, 회분이 2% 함유되어 있으며, 유리 아미노산은 굴의 맛에 관여를 많이 한다. 굴의 아미노산 조성을 살펴보면 Taurine이 가장 많고, Glutamic acid, Alanine, Glycine, Proline 등이 양적으로 비교적 많이 함유되어 있다. 굴에는 다른 수산물에서 보다 Taurine의 함량이 많은 것이 특징이다. Taurine에는 유아의 두뇌발달을 비롯하여 뇌졸중, 동맥경화, 담석증, 담낭염, 간장병 등의 예방효과가 있다고 알려지고 있다. 그리고 굴에는 Valine, Leucine, Isoleucine, Threonine, Methionine, Lysine, Phenylalanine, Tryptophan 등의 필수 아미노산이 비교적 많이 함유되어 있어 분말로서의 조미료 개발은 그 맛이나 향, 유용성분을 이용할 수 있을 것이다.

#### (다) 차조기(*Perilla frutescens* var. *acuta*)

잎을 [소엽], 줄기를 [소경], 씨앗을 [소자]라 하며 한 방에서 많이 활용되는 약물 중 하나다. 한 해 살이 풀로 우리나라 여러 지방에서 자생하며 밭에서 재배되기도 한다. 생김새가 들깨와 유사한데 줄기와 잎이 보랏빛이 나는 점이 들깨와 다르다. 차조기는 약성이 따뜻하고 매운 맛을 지니고 있다. 향기가 좋아서 입맛을 돋우고 혈액순환을 좋게 하며 땀을 잘나게 하여 염증을 없앤다. 기침을 멈추고 소화를 잘 되게 하며, 몸을 따뜻하게 하는 효능을 갖고 있고, 어류의 독을 풀어주는 특성도 가지고 있다. 감기, 해소, 인후염, 소화불량, 부스럼, 무좀, 신경쇠약, 불면 증, 당뇨병, 요통 등 다양한 질환에 효과가 있어 사용범위가 매우 넓다. 동의보감에서는 찬 기운을 없애며(散寒), 기운을 움직이게 하며(行氣), 담을 없애고(化痰), 통증을 없애며(止痛), 물고기의 독을 풀어주며(解魚蟹毒), 심장의 기능을 향상시키며(通心藏), 방부(防腐)의 기능이 있다고 되어있다.

#### (라) 멸치(*Engraulis japonicus*)

청정해역에서 어획되는 무공해 자연 식품으로서 성인병을 예방하는 회분, 핵산, 특히 타우린 및 칼슘의 함유량이 월등하여 성장기의 어린이, 임산부, 노약자는 물론 건강생활을 지향하는 현대인에게 꼭 필요한 칼슘의 보고이다. 이러한 멸치의 우수성을 주요 영양소별로 분류해 보면 100g을 기준으로 단백질 69.9 g, 수분 16.5 g, 회분 1.3 g, 당질 4.8 g, 지방 2.9 g, 칼슘 19.64 g, 인 14.29g, 철 0.162 등으로 되어 있으며, 타우린도 많이 들어 있어 성인병의 예방에 좋은 효과를 가질 수 있다.

#### (마) 소금

음식 간을 맞추는 기본 조미료이다. 염화나트륨이 주성분인 짠맛이 나는 흰 결정체로 동물체에는 생리적으로 필수적이다. 식용 이외에 공업용으로도 식용의 약 5배가 사용된다. 그 밖에 의약용으로도 사용되고 있다. 식용으로는 조미료 이외에 소금이 지닌 부패방지, 발효조절, 탈수작용 등의 성질을 이용한 용도로 쓰이며, 육류나 생선 등 부패하기 쉬운 식품을 소금에 절여 보관(염장)하기도 한다. 특히 식용으로 사용할 수 있는 것을 식염(食鹽)이라고 한다. 공업용으로는 수산화나트륨, 염소, 염산 등의 제조에 쓰이는 것 외에, 화학공업의 여러 분야에서 중요한 원료가 되고 있다. 그 밖에 요업에서 유약(食鹽釉), 비누, 염료 제조 때의 염석제(鹽析劑) 등 여러 가지 용도가 있다. 혈액과 삼투압이 같아지도록 식염을 용해시킨 수용액이 생리적 식염수로서 의료용으로 사용되고 있다.



## (바) 간장

음식의 간을 맞추는 기본 조미료의 하나인 간장은 청장과 진간장으로 구분된다. 짭에 담근 비교적 짠맛의 빛깔이 옅은 청장은 국을 끓일 때, 진한 빛깔을 띠는 단맛의 상품화된 진간장은 조림 등에 쓴다. 한국을 비롯하여 중국·일본 등지에서 사용한다. 25% 정도의 염분을 함유하며, 아미노산을 주로 한 독특한 맛이 난다. 옛날부터 간장 맛이 좋아야 음식 맛을 낼 수 있다고 하여 간장은 식생활에 중요한 조미료였다.

## (사) 고추장

고추장은 찹쌀가루풀이나 보리밥, 밀가루에 엿기름과 메주가루, 고춧가루를 넣고 버무려 익힌 것으로 찌개, 구이 등의 양념으로 쓴다. 예로부터 각 가정에서 차례식으로 된장, 간장과 함께 담가왔다. 고추장의 원료로는 녹말과 대두국(大豆麴), 즉 메줏가루, 소금, 고춧가루, 물 등을 사용한다. 녹말로는 찹쌀가루, 멥쌀가루, 보릿가루, 밀가루 등을 사용해왔는데, 과학적으로 규명되지는 않았으나 찹쌀가루를 사용한 고추장이 가장 맛과 질이 좋다고 평가되고 있다.

## (아) 참기름

한국음식에 없어서는 안 될 조미료로 참깨를 볶아서 짜낸 기름이다. 독특하고 강한 향기를 가지고 있으며 나물 무칠 때에 많이 사용한다. 한국, 중국, 일본, 동(東)인도, 북(北)아메리카 등지에서 많이 생산된다. 채유하는 방법에는 온압법과 냉압법의 2가지가 있다. 전자는 참깨를 볶은 후 찌서 압착하는 방법으로, 짠 기름은 빛깔이 짙고 특유의 향미를 가진다. 참기름은 향미가 중시되므로 정제는 거의 하지 않는다. 후자는 냉압하여 채유하는 방법인데, 주로 다른 나라에서는 이 방법을 쓰며, 기름은 빛깔이 옅고 향미도 덜하다. 참기름은 다른 식물유에 비하여 선광성(旋光性)이 있는 것이 특징인데, 이것은 선광도가 높은 세자민이 함유되어 있기 때문이다. 한국요리는 물론, 중국요리·일본요리 등에도 널리 쓰인다.

다. 결과 및 고찰

(1) 분말조미료 관능검사 결과

Table 4-3. *Hizikia fusiformis* 1 standard seasoning match

	투스	차조기	굴	멸치	소금	새우	설탕	다시마	총량
(a)	1	0.5		0.3	0.6				2.4
(b)	1	1	1	1	0.7				4.7
(c)	1	1	0.5	1	0.7				4.2
(d)	1	1	0.5	0.7	0.7				3.9
(e)	1	1	0.5	0.5	0.7				3.7
(f)	1	0.1	0.3	2	0.5				3.9
(g)	1	0.1	0.4	1.5	1.2				4.2
(h)	1	0.1	0.4	2	0.7				4.2
(i)	1	0.1	0.4	2	1.1				4.6
(j)	1	0.1	0.4	2	1				4.5
(k)	1	0.1	0.5	2	0.9				4.5
(l)	1	0.1	0.7	2	1				4.8

위의 Table 4-3은 툯 비율을 1로 하였을 때 나머지 성분들의 차이를 달리하여 기본 비율을 맞추기 위한 과정으로 (a)번 비율에선 단지 소금에 의해 짠맛만 날뿐 조미료로서의 기능을 할 수 없으리라 판단되었고, (b)번에선 굴 비율을 높이니 굴 향이 너무 강하여 툯 향이 묻혀버리고 자극성이 있었다. 멸치의 비율을 약간 높게 하여 만든 sample에서는 멸치의 향미성이 너무 강해 복합 천연 조미료로 쓰기엔 무리가 있다고 판단되었고, 전체 sample에서의 date 산출 결과 차조기가 너무 많이 들어가면 조미료색이 너무 진하게 우려나므로 불쾌감을 준다. 차조기가 소량 들어가게 되면 툯 특유의 향이 더욱 살아난다는 것을 알 수 있었다.

Table 4-4. Variarion of each component for elavating taste

	투스	차조기	굴	멸치	소금	새우	다시마	총량
(a)	1	0.1	0.5	2	1	0.3	0.1	4.9
(b)	1	0.1	1	0.8	0.7	0.4		4
(c)	1.1	0.1	0.5	0.5	1	0.5	0.3	3.7
(d)	1.2	0.1	0.7	2	1.2	0.8		6
(e)	1.3	0.1	0.9	1.5	1.4	0.8		6
(f)	1.5	0.1	1	1.5	1	0.9		6
(g)	1.8	0.2	1	1.3	1.2	0.5		6

Table 4-4.를 바탕으로 해서 툯 량과 굴 량을 변화시키면서 단맛을 내는 설탕을 넣지 않고 새우분말과 다시마 분말을 첨가하여 보았으나 량만 증가할 뿐 맛의 변화는 크게 변하지 않았다.

Table 4-5. Variarion of each component for elavating taste based on Table 4-4

	툇	차조기	굴	멸치	소금	마늘	양파	백설탕	무	고춧가루	다시마	옥수수	총량
(a)	1		0.5	0.3	1	0.7	0.6	0.4	0.1	0.3			4.9
(b)	1		0.6		0.7	0.7	1	0.8	0.3				5.1
(c)	1	0.1	0.6		0.7	0.7	0.5	0.3				1	4.9
(d)	1.1		0.5		1.2	0.6		0.5	0.1	0.5	0.1		4.6
(e)	1.2		0.5	0.2	0.7	0.5	0.9	0.5					4.5
(f)	1.3		0.6		0.5	0.4	0.8	0.2					3.8
(g)	1.2		0.6		1	0.7	1.2	0.8	0.2				5.7
(h)	1.2		0.6		1	0.7	1	0.5	0.2	1			6.2
(i)	1.2		0.6		1	0.7	1.2	0.8	0.2	0.6			6.3

Table 4-5은 Table 4-4과 Table 4-3의 Data를 바탕으로 툇 량을 변화시키면서 무와 고춧가루를 새로이 첨가하여 만든 조합들로서 무와 고춧가루를 소량씩 첨가하여 봄으로써 좀더 시원한 맛을 내는 조미료조합을 완성할 수 있었다. 위의 조합 중 특히 (g)번 Date가 관능검사 결과 가장 높은 기호도를 나타내었다.

Table 4-6. Combinations with beef powder based on Table 4-5.

	툇	차조기	굴	멸치	소금	마늘	양파	백설탕	쇠고기맛 분말	옥수수	총량
(a)	1.1	0.1	0.5		0.7	0.7	0.5	0.4	0.3	1	5.3
(b)	1.2	0.1	0.6		0.5	0.4	0.5	0.4	0.3	1	5
(c)	1.4		0.6	0.2	0.5	0.5	1	0.2	0.4		4.8

또한 Table 4-6은 위의 Table 4-5을 바탕으로 무와 고춧가루를 첨가하지 않고 쇠고기 맛 분말을 대신 첨가하여 보다 감칠맛 나는 조미료 조합을 얻은 Date로서 특히 (c)번 Date가 가장 기호도가 좋게 나타났다.

## (2) 액상조미료 관능검사 결과

양념이란 아주 간이 없는 식품에 간을 하고 맛을 줌으로써 맛있게 먹을 수 있게 하는 역할을 하는 것이니 만큼 음식을 조리한다 함은 양념을 잘 쓴다는 것과 같다. 액상 조미료 중 일반시중엔 돼지불고기양념, 소고기양념 등과 같이 육고기에 쓰이는 양념이 많이 유통이 되고 있기에 시제품이 많이 유통되지 않는 채소류 요리에 적합한 양념장을 만들었다. 채소류를 이용한 구이 음식 중엔 가지구이, 더덕구이, 송이구이, 죽순구이, 표고구이, 고구마 산적, 고비적, 김치적, 달래적, 두릅적, 주부적, 송검초적, 동아적, 연근적, 파산적, 송이산적, 김치느름적, 느타리느름적, 도라지산적, 파산적, 움파산적, 송이느름적, 박느름적이 있는데 이중 더덕구이를 선택하여 액상

조미료를 제조하였다.

기본 더덕구이 만드는 방법에 톳, 차조기, 굴, 멸치 분말을 넣었더니 뻑뻑해져 액체를 넣을 필요성이 들어 처음에 액상과당과 물을 소량 넣었다. 이중 물을 첨가한 것은 짠맛이 강하였고, 간장 향이 많이 났다.

전체 중량은 50g 을 기준으로 기본 더덕구이 방법에 쓰이는 중량 43g, 톳, 차조기, 굴, 멸치, 액상과당을 7g 으로 하여 만들었다. 그러나 톳, 차조기, 굴, 멸치분말로 인하여 액상 조미료로서 가져야 할 점성이 많이 떨어지고 참기름을 다량 첨가할시 향이 너무 진해 거부감을 나타내었다. 멸치분말을 일정비율 이상 혼합할 시 특유의 향으로 인해 톳과 굴의 향이 반감되었다.

그래서 멸치 분말과 참기름 량을 조금 줄이고, 양파는 즙을 내어 사용해 톳과 굴에 의한 바다 향이 가득하고 고기류에 쓰일 경우 비린내를 줄이며, 채소류에 쓰였을 때에도 재료의 향을 그대로 내면서 톳 향을 곁들여 은은한 바다향이 나는 구이를 맛볼 수 있게 하였다.

Table 4-7. Liquid phase seasoning mixing ratio

	톳	차조기	멸치	굴	소금	설탕	액상과당	마늘	양파즙	고추장	양조간장	참기름	총 량
(a)	3	0.1	0.9	3	3	5	15	3		15	5	7	50
(b)	2				3	5	5	3	5	15	5	7	50
(c)	2				3	5	5	3	5	15	4	6	50
(d)	1.6	0.1	0.3	1	3	5	5	3	5	20	4	6	50
(e)	1.7	0.1	0.2	1	3	5		3	10	15	4	7	50
(f)	1.3	0.1	0.2	0.4	3	5	5	3	5	15	5	7	50
(g)	1.3	0.1	0.2	0.4	3	7		4	5	16	5	8	50
(h)	1	0.1	0.4	0.5	3	7	5	3	5	15	3	7	50
(i)	1	0.1	0.3	0.6	1	5		3	5	20	3	7	50

Table 4-7는 톳 량을 점차 줄이면서 액상 조미료로서 사용하기에 적합한 조합비를 내타낸 것이다. 이 비를 이용해 검사요원들을 대상으로 관능검사를 실시한 결과를 아래 도표 Table 4-8에 나타내었다.

Table 4-8. Liquid phase seasoning sensor evaluation

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
A	8	7	6	5	6	7	8	7	7
B	8	7	5	5	5	6	7	5	7
C	7	8	5	6	6	6	7	5	8
D	8	8	6	5	5	5	6	5	7
E	8	7	7	5	4	7	8	6	9
F	7	8	7	7	7	6	6	8	8
G	7	8	7	6	5	6	8	7	7
H	8	7	5	6	5	7	7	7	5
I	7	8	6	5	5	6	6	7	8
J	7	8	7	7	5	7	7	8	9
총 합	75	76	61	57	53	63	70	65	75
평 균	7.5	7.6	6.1	5.7	5.3	6.3	7	6.5	7.5

Table 4-8은 Table 4-7에 나타내어져 있는 sample들을 이용해 관능 검사원들을 대상으로 기호도 조사를 실시한 결과로 (a)번 Sample과 (i)번 Sample의 기호도가 가장 좋은 것으로 나타났다.

#### 라. 요약

위에서 나타내어진 결과에서 톳을 이용한 천연 분말조미료의 최적 혼합비율은 톳 21.05%, 굴 10.5%, 소금 17.54%, 마늘 12.28%, 양파 21.05%, 설탕 14.04%, 무 3.5%일 때 기호성이 가장 좋은 것으로 나타났다. 또한 쇠고기맛 분말이 첨가된 분말조미료의 경우 톳분말 29.17%, 굴 12.5%, 멸치 4.17%, 소금 10.42%, 마늘 10.42%, 양파 20.83%, 설탕 4.17%, 쇠고기맛 분말 8.3%일 때 가장 이상적인 분말조미료 배합으로 결정되었으며 이러한 비율의 분말조미료를 사용하여 음식을 조리할 경우 일반적으로 시중에 출시되고 있는 화학조미료 보다도 영양적인 측면이나 조리 시 향이 더욱 풍부하여 소비자의 구매 욕구를 더욱 더 만족스럽게 충족시켜 줄 것으로 생각된다.

또한 액상 천연 조미료의 경우 톳 6%, 차조기 0.2%, 멸치 1.8%, 굴 6%, 소금 6%, 설탕 10%, 액상과당 30%, 마늘 6%, 고추장 30%, 양조간장 10%, 참기름 14%일 때의 조합과 톳 2%, 차조기 0.2%, 멸치 0.6%, 굴 1.2%, 소금 2%, 설탕 10%, 마늘 6%, 양파즙 10%, 고추장 40%, 양조간장 6%, 참기름 14%의 혼합비를 가졌을 때의 기호도가 가장 높게 나타났으며 조기 양념장구이, 더덕구이, 북어 고추장구이, 대구포 찐지, 돼지갈비 구이, 장어양념 구이 등의 구이 양념용이나 고기 양념용 액체 소스로서 제품화 시킬 수 있을 것으로 사료된다. 앞으로 천연 조미료에 대한 소비자

의 요구는 계속 증가되리라 예상되므로 이에 대한 제조 방법의 개선, 제품의 다양화 그리고 제품의 안정성을 위한 연구가 계속적으로 필요하다 하겠다. 우리나라의 천연조미료의 제품형태에 있어선 분말조미료에 대한 선호경향이 크게 나타나지만 변질에 대한 안정성이 높은 액상 조미료를 제조한다면 건조시킨 조미료보다 고유의 풍미를 더 유지하며 또 우수한 물리적 성질을 가진 제품을 제조할 수 있을 것으로 생각된다. 영양적인 면에서도 천연조미료는 양질의 단백질 공급원으로서 우리의 식생활에 중요한 위치를 차지할 수 있으며 비타민이나 무기질 또는 식이섬유 등의 섭취를 강화시켜 국민 생활건강의 발전에도 크게 이바지 하게 될 것으로 사료된다.

### 3. 장내기능개선을 위한 건강 톳 죽 개발

#### 가. 목 적

현대인들의 건강에 대한 관심이 높아지면서 어떻게 하면 몸에 좋은 식품을 손쉽게 일상생활에서 이용할 것인가에 대한 인식이 높아졌다. 하지만 이러한 가공품들이 드링크제나 유제품 그리고 일부 김치나 Tea 제품이 주류를 이루고 있다. 따라서 일반 합성 화학조미료가 아닌 기능성 천연조미료를 첨가하고 항암효과 및 장내세균 안정화에 뛰어난 효과가 있는 천연산물조합[12] 추출물과, 식이섬유 및 각종 미네랄이 다량 함유되어 있는 톳을 이용하여 항산화능이 뛰어난 장내기능개선 톳 죽을 개발함으로써 환경오염과 활성산소에 의해 인해 각종 질병에 시달리고 있는 현대인들에게 건강증진과 질병예방의 효과를 줄 수 있을 것으로 생각된다.

#### 나. 재료 및 방법

##### (1) 재료

(가) 톳 : “2. 톳을 이용한 조미료의 개발” 참조

(나) 녹차 : 綠茶 ( THEAE FOLIUM )

【효 능】 청두목(淸頭目), 제번갈(除煩渴), 화담(化痰), 소식(消食), 이뇨(利尿), 해독(解毒), 사열청신(瀉熱淸神), 소식하기(消食下氣), 양위지리(養胃止痢)

【주치병증】 상서(傷暑), 광란번민(亂亂煩悶), 풍열담연(風熱痰涎), 다수(多睡), 열독(熱毒), 두통(頭痛), 심번구갈(心煩口渴), 식적담체(食積痰滯), 요통(腰痛), 적백리(赤白痢), 부인경폐(婦人經閉)

【처 방】 벽력산(霹靂散), 치소변불통방(治小便不通方), 치하감창방(治下疔瘡方),

치음창방(治陰瘡方) 치하감창방(治下疳瘡方), 구룡공연산(九龍控涎散) 등의 비노기 및 심신의 안정등에 사용되었으나 현재는 아주 다양한 기능성을 가지고 있어 다방면에 사용되고 항암작용, 항고혈압작용, 항당뇨작용, 장염증예방, 충치예방, 설사예방, 항알레르기작용, 항산화작용, 해독작용, 다이어트 기능 등을 가지고 있으며, 동의보감에는 머리와 눈을 맑게 하고, 가슴이 답답하고 열이 나며 목이 마르는 증상을 제거하며, 담(가래)를 삭게 하고, 열을 없애고 정신을 맑게하며, 위를 도우고 설사를 멎게 하며, 이뇨 및 해독작용과 소식 기능을 가지고 있어서 현대사회를 살아가는 사람들에게 필수적인 물질이다.

**(다) 백작약 : 白芍藥 ( PAEONIA JAPONICA )**

**【효 능】** 자음(滋陰), 양혈조경(養血調經), 유간(柔肝), 완위(緩胃), 염음(斂陰), 지한(止汗), 산어(散瘀), 화영설열(和營泄熱), 완급지통(緩急止痛), 이방광대소장(利膀胱大小腸), 수렴(收斂)

**【주치병증】** 경광(驚狂), 중악(中惡), 두통현훈(頭痛眩暈), 악풍(惡風), 한열(寒熱), 허로(虛勞), 적취(積聚), 혈비(血痺), 혈허위황(血虛萎黃), 목삼(目澁), 심하비(心下澱), 협하통(脇下痛), 사지연급(四肢攣急), 장풍(腸風), 사리(瀉痢), 부인경폐(婦人經閉), 월경불순(月經不順), 붕루(崩漏), 대하(帶下), 자한(自汗), 도한(盜汗), 소아두창(小兒痘瘡), 옹종(癰腫), 발배(發背), 창개(瘡疥), 치루(痔瘻)

**【처 방】** 가미사물탕(加味四物湯), 가미소건중탕(加味小建中湯), 가미소요산(加味逍遙散) 가미십전대보탕(加味十全大補湯), 소건중탕(小建中湯), 소속명탕(小續命湯), 소요산(逍遙散) 십육미유기음(十六味流氣飲), 십전대보탕(十全大補湯), 양영탕(養榮湯), 양혈사물탕(養血四物湯) 외 820 여 처방에서 조혈 기능 및 소화기계에 많이 사용되는 천연산물이다.

**(라) 오미자 : 五味子 ( SCHIZANDRAE FRUCTUS )**

**【효 능】** 익기(益氣), 수렴고삽(收斂固澁), 진양(鎮陽), 익정(益精), 생진(生津), 지갈(止渴) 명목(明目), 보신영심(補腎寧心), 염한(斂汗), 거풍(祛風), 영수(寧嗽), 정천(定喘), 지구(止嘔), 난수장(暖水臟), 안심신(安心神), 해주독(解酒毒)

**【주치병증】** 폐허해천(肺虛咳喘), 번열(煩熱), 구갈(口渴), 해역(咳逆), 심계실면(心悸失眠), 유정(遺精), 노상이수(勞傷羸瘦), 적유풍단(赤遊風丹), 반위(反胃), 유뇨(遺尿), 소복기창(小腹氣脹), 구리(久痢), 냉기(冷氣), 분돈(奔豚),

사리(瀉痢), 자한(自汗), 도한(盜汗), 신허(腎虛), 백탁(白濁), 부녀음랭(婦女陰冷), 단기맥허(短氣脈虛)

【처 방】 가감팔미원(加減八味元), 가미사물탕(加味四物湯), 가미십전탕(加味十全湯), 녹용대보탕(鹿茸大補湯), 연령고본단(延齡固本丹), 온폐탕(溫肺湯), 용담사간탕(龍膽瀉肝湯), 천왕보심단(天王補心丹), 소청룡탕(小青龍湯), 녹용대보탕(鹿茸大補湯)등의 거의 운행, 소화기계 등에 작용하며 약 400건의 처방을 이룬다.

#### (마) 산수유 : 山茱萸 ( CORNI FRUCTUS )

【효 능】 삼정(澁精), 염한(斂汗)

【주치병증】 풍한습비(風寒濕痺), 요슬산통(腰膝酸痛), 양위유정(陽晝遺精), 현훈이명(眩暈耳鳴), 소변빈삭(小便頻數), 소갈(消渴), 두풍(頭風), 풍기(風氣), 뇌골통(腦骨痛), 이롱(耳聾), 목황(目黃), 비색(鼻塞), 심하한열(心下寒熱), 장위풍사(腸胃風邪), 노인유뇨(老人遺尿)

【처 방】 가감팔미원(加減八味元), 가미보음환(加味補陰丸), 가미신기환(加味腎氣丸), 고본건양단(固本健陽丹), 명목장수환(明目壯水丸), 무비산약원(無比山藥元), 보신환(補腎丸), 보정탕(保精湯) 연령고본단(延齡固本丹), 육미지황원(六味地黃元), 자음대보환(滋陰大補丸) 등의 주로 비뇨기, 생식기에 관계되는 처방에 사용된다.

(바) 석화(굴) : “2. 톳을 이용한 조미료의 개발” 참조

(사) 차조기 : “2. 톳을 이용한 조미료의 개발” 참조

(아) 멀치 분말 : “2. 톳을 이용한 조미료의 개발” 참조

## (2) 실험방법

### (가) 추출조건

① 항산화능 test를 위한 톳, 미역, 다시마

톳은 2004년 7월 완도 정도리와 보길도에서 직접 채취하였고 미역과 다시마도 완도에서 채취하였다. 이들은 채취하자마자 sample과 물의 비율을 1:3으로 하고 믹서를 이용하여 마쇄한 후 원심분리 하여 상등액만 취하여 실험에 사용하였다.

② 장내기능개선을 위한 천연산물조합 추출조건

천연산물과 물의 비율을 300:1600으로 하여 열수 추출하였다. 이 후 원심분리하고 상등액을 취하여 실험에 이용하였다.



## 다. 결 과

### (1) 장내 유용균 활성 능력

Fig. 1에서 보는 바와 같이 감초+녹차+황금+계피, 승마+감초+황금+계피, 승마+감초+석창포+녹차 및 감초+황금+진피+계피등의 4가지의 배합에서 *L. acidophilus*의 성장이 현저히 촉진되었으며, 이중 감초+녹차+황금+계피의 조합 조성물이 대조군보다 1.3배의 성장 촉진 효과를 보였다. 이는 생체의 기능을 향상시켜야 할 부위에 따라 천연산물의 조합을 선택 할 수 있을 것으로 사료되며 많은 다른 분야로의 응용을 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 Fig. 4-1.(2)과 Fig. 4-2.(3)에서는 산수유+녹차+황련+백작약, 산수유+녹차+황련+오미자, 산수유+녹차+황련+백출, 산수유+녹차+ 백작약+오미자, 산수유+황련+백작약+황금, 산수유+백작약+현초+녹차, 산수유+백작약+현초+황련, 그리고 산수유+백작약+현초+오미자등은 control 군보다 성장이 좋은 것으로 나타났으며, 성장의 촉진효과가 좋은 산수유+백작약+현초+녹차의 조합은 control 군 보다 1.6배의 성장 촉진 효과를 보였다.

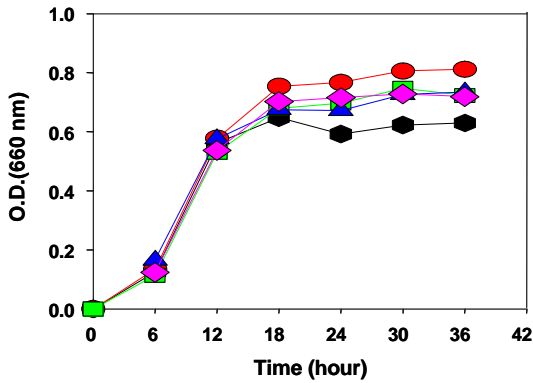


Fig. 4-1. The growth of *L. acidophilus* by fourth combinations of natural products.

- 감초+녹차+황금+계피의 조합
- 승마+감초+황금+계피의 조합
- ▲ 승마+감초+석창포+녹차의 조합
- ◆ 감초+황금+진피+계피의 조합
- *L. acidophilus*

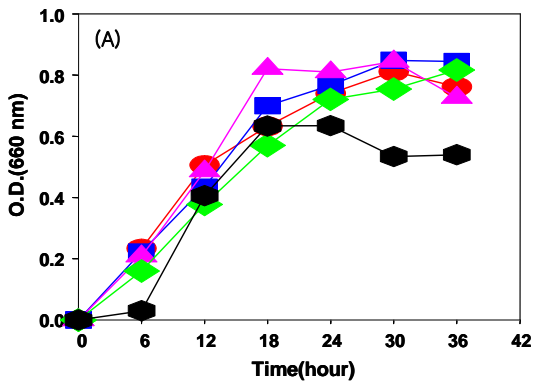


Fig. 4-2. The growth of *L. plantarum* by fourth combinations of natural products.

- 산수유+녹차+황련+백작약의 조합
- 산수유+녹차+황련+오미자의 조합
- ▲ 산수유+녹차+황련+백출의 조합
- ◆ 산수유+녹차+백작약+오미자의 조합
- *L. plantarum*

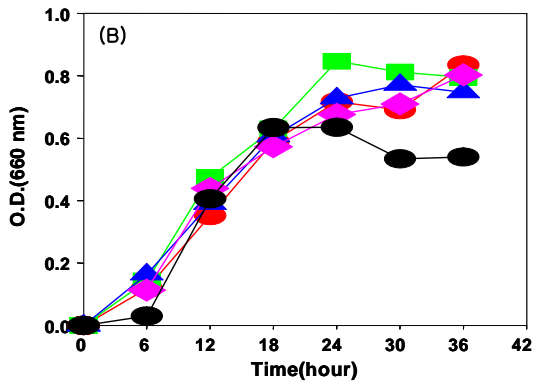


Fig. 4-3. The growth of *L. plantarum* by fourth combinations of natural products.

- 산수유+황련+백작약+황금의 조합
- 산수유+백작약+현초+녹차의 조합
- ▲ 산수유+백작약+현초+황련의 조합
- ◆ 산수유+백작약+현초+오미자의 조합
- *L. plantarum*

정자를 고이게 하고 장과 위의 나쁜 기운을 치료하는 산수유, 불필요한 생체의 열을 식히며, 정신을 맑게하는 녹차, 그리고 해독 및 통증을 가라앉히고 혈액의 생성을 돕는역할을 하는 백작약 등의 천연산물조합에서 성장 촉진 효과가 현저함을 보였다. 위의 천연산물조합 중 맛과 향을 고려하여 산수유+녹차+오미자+백작약의 조합을 토죽에 이용함으로써 장내기능개선에 탁월한 효과가 있을 뿐 만 아니라 여러 질병예방 효과에도 탁월한 효과를 나타낼 것이다.

## (2) 관능검사

(가) 원료: 토, 쌀, 천연 조미료

### (나) 제조법

- ① 쌀을 4~5시간 불려 놓는다.
- ② 톳을 잘게 갈아서 일정비율만큼 취한 후 용기에 넣고 참기름 반 스푼 두른 후 살짝 볶는다.
- ③ 천연산물 열수 추출한 것을 희석해서 육수로 사용한다.  
(쌀비율의 5~7배 사용)
- ④ 쌀과 천연산물 육수를 냄비에 비율만큼 넣고 쌀이 퍼질 때까지 끓인다.

#### (다) 관능검사결과

##### ① 톳과 천연조미료 배합

쌀 100g당 톳의 비율은 10~30g이 전체적 기호도나 텍스처(씹힘성)면에서 좋은 것으로 나타났고, 그 이상 톳이 첨가되면 오히려 맛을 반감시킬 뿐 아니라 톳 죽의 색자체도 더 진해져 먹는 이로 하여금 거부감을 생기게 했다.

Table 4-9. Combination of materials for making Hiziki Juk.

No.	물(ml)	쌀(g)	톳(g)	천연 조미료(g)							
				톳	굴	멸치	차조기	생강	새우	참기름 (스푼)	소금
1	1000	100	20	1.0	0.5	0.4	0.03	0.2	0.1	×	4.0
2		100	20	1.0	0.5	0.2	0.02	0.2	0.1	1/2	2.0
3		100	20	1.0	0.5	0.2	0.01	0.3	0.2	1/2	2.0
4		100	30	1.0	0.5	0.2	0.01	0.2	0.3	×	2.0
5		100	30	1.0	0.5	0.2	0.01	0.2	0.3	1/2	2.5
6		100	50	×	0.5	0.2	0.01	0.2	0.3	×	2.5
7		100	30	×	0.5	0.2	0.01	0.2	0.3	1/2	2.7
8		100	20	×	0.5	0.2	0.01	0.2	0.3	1/2	2.7
9		100	10	×	0.5	0.2	0.01	0.2	0.3	1/2	2.2
10	500	100	30	×	0.5	0.2	0.1	0.2	0.3	1/2	1.5

##### ② 천연산물 함유량에 따른 톳 배합

위의 예비실험 7, 8, 9번을 중심으로 하여 천연산물10%함유 육수에 톳의 비율별 관능검사를 실시하였다. 관능검사는 훈련된 패널요원 10명을 대상으로 맛, 냄새, 색, 텍스처, 전체적 기호도에 대하여 검사를 실시한 후 1(매우나쁨)에서 9(매우 좋음)까지의 점수를 사용하여 통계처리 하였다. 즉 sample은 Table 4-10.에서 보는 바와

같이 톳의 량만 달리하여 제조하였고, 대조군으로서는 B사 제품인 전복죽, 참치죽, 야채죽을 사용하였다.

Table 4-10. Mixing ratio of materials and natural sources for Hiziki Juk

No.	육수(10% 천연산물)ml	쌀(g)	톳(g)	마늘 (g)	양파 (g)	당근 (g)	천연조미료(g)						
							굴	멸치	차조기	생강	새우	참기름 (스푼)	소금
1	1000ml	100g	10	5	8	8	0.5	0.4	0.01	0.2	0.1	1/2	5
2	"	"	15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
3	"	"	20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
4	"	"	30	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

대조구와 톳 첨가량에 따라 만든 죽의 관능 검사 결과는 Table 4-11과 같다. 맛에 있어서 대조구와 톳 이 첨가된 죽 중에서 참치죽과 톳 10% 첨가된 죽의 평가가 좋았고, 냄새와 색에서 톳이 첨가된 죽이 대조군 보다 월등히 높았고, 텍스처와 전체적인 기호도에서 대조구중 B사의 참치죽을 제외한 나머지는 톳이 첨가된 죽보다 낮으며 참치죽 또한 톳 10% 첨가된 죽보다는 낮게 나타났다.

이상의 결과에서 톳을 첨가한 죽이 맛, 냄새, 색, 그리고 텍스처, 전체적 기호도에서 대조구보다 높은 평가를 받았다. 톳 10% 첨가된 죽이 제일 높은 평가를 받았다.

Table 4-11. Sensory test of Hiziki Juk compared with commercialized Juk

	B사 전복죽	B사 야채 죽	B사 참치 죽	톳 10% 죽	톳 15% 죽	톳 20% 죽	톳 30% 죽
맛	4.8±1.032	4.1±1.101	6.2±0.78	6.1±1.1	6.1±1.15	6.0±1.054	5.0±0.94
냄새	3.9±0.876	3.7±0.89	3.7±0.823	6.1±1.12	6.0±0.94	5.1±0.876	4.8±0.79
색	5.0±0.816	4.2±0.8	5.3±0.957	6.0±0.82	7.2±0.92	6.1±1.198	6.2±1.4
텍스처	6.1±0.875	5.1±0.88	6.0±0.817	6.9±0.874	6.2±0.79	5.8±0.92	5.1±0.875
전체적 기호도	4.1±0.876	5.0±0.943	6.2±0.7	7.0±0.817	6.1±0.876	5.0±0.943	4.8±0.919

### ③ 적절한 천연산물 함유량

산수유+녹차+오미자+백작약의 천연산물조합에 장내기능개선 효과가 있으면서 맛에도 영향을 미칠 수 있는 감초와 계피를 첨가한 천연산물조합도 관능검사를 실시해 보았다. 전체적으로 천연산물 5%함유량이 높은 기호도를 보였으며 산수유+녹차+오미자+백작약의 조합보다는 산수유+녹차+오미자+백작약+감초+계피의 조합에서 더욱 좋은 반응을 얻었다.

Table 4-12. Sensory test for concentration of natural product

	천연산물 4종 5%	천연산물 4종 10%	천연산물 4종 20%	천연산물 6종 5%	천연산물 6종 10%	천연산물 6종 20%
맛	7.0±1.247	4.1±0.876	3.1±0.876	6.1±1.197	3.1±0.994	3.1±0.876
냄새	6.2±1.229	6.0±1.247	4.8±1.032	6.8±1.033	5.9±0.738	6.2±0.793
색	6.8±1.220	5.2±1.247	4.8±1.032	6.2±1.032	4.1±0.876	4.9±1.197
텍스처	6.0±1.247	6.0±1.247	5.8±1.031	6.4±1.265	6.1±0.738	5.3±0.949
전체적 기호도	5.9±1.449	4.2±1.032	3.2±1.030	7.0±0.943	4.3±0.947	3.1±0.876

#### 라. 요약

해조류 중에서는 보길도듯이 ORP System value가 0.146, FRAP value가 96.9로 가장 높았으며, 산수유+녹차+오미자+백작약의 천연산물조합에서 ORP System value가 0.153, FRAP value가 7314.8로 높은 항산화력을 보였다. 관능검사 결과도 시중에 판매되고 있는 여러 죽 보다도 천연산물조합 5%함유에 못 10%함유 죽이 높은 선호도를 보였다. 위의 결과로 알 수 있듯이 항산화력이 높고, 장내기능개선 효과가 좋은 톳과 천연산물조합을 이용하여 죽을 개발한다면 질병예방 뿐 만 아니라 항암효과, 면역기능 강화, 장내기능 개선 등 건강증진에 탁월한 효과가 있을 것이라 생각된다.

### 4. 기능성 톳두부의 제조

#### 가. 목적

국내산 톳의 총생산은 전체 해조생산량의 약 50%를 점하는 주요 해조자원으로서 어민 소득원으로서도 중요한 역할을 하여온 대표적 해조자원이라 할 수 있다. 갈조류인 톳은 동맥경화나 혈전을 막아주고 혈중 콜레스테롤 수치를 내려주는 효과도 있으며[24,25], 섬유소는 수분을 흡수해서 배변을 촉진하고 숙변도 제거해준다. 게다가 칼로리는 상당히 낮지만 만족감을 주기 때문에 비만증으로 고민하는 사람에게도 좋다. 성분은 섬유질과 칼슘(톳은 칼슘이 우유의 300배가 되는 등 영양조성분이 많이 함유되어 있다.) 철분이 많이 들어 있어 빈혈증세가 있는 젊은 여성들이나 약자들에게 좋다고 알려졌다. 또 톳에 함유된 요오드성분은 갑상선의 활동을 높이기 때문에 갑상선 증세가 있는 사람에게 이롭다. 국내에서도 생활수준의 향상으로 비만, 고지혈증, 대장암 등 성인병이 증가하고 있어 식이섬유[29,30]에 관한 관심이 고조되고 있다. 따라서 국내에서도 다이어트 음료를 비롯한 각종 건강 기능성 식품이

급증하고 있다. 또한 콩은 단백질과 지방이 많이 들어 있고 영양적 품질이 우수하다. 콩은 기름과 단백질이 더불어 cholesterol을 낮춰주는 작용을 하므로 안심하고 보다 많이 먹을 수 있다. 이러한 콩과 톳을 이용하여 기존의 콩만 사용하여 제조한 두부와는 틀린 기능성 식품으로써의 톳 두부를 제조함으로써 맛뿐만 아니라 영양적 면에서도 아주 좋은 효과를 가져 올 것이다. 톳은 식품 소재 가운데 매우 우수한 식이섬유소의 공급원일 뿐만 아니라 항혈증, 면역증강 작용 등의 기능성이 알려져 있는 기능성 산성 다당인 푸코이당이 다량 함유되어 있고 칼슘 등의 무기질 함량도 높아 매우 우수한 건강 식품소재이다. 이러한 톳을 이용한 두부 가공으로 일반 제품과의 차별화 되는 요인으로 기존 두부보다 더 많은 영양가와 보다 나은 맛을 내기 위한 톳두부 제조공정에 관한 것이다.

## 나. 재료 및 방법

### (1) 재료

콩은 한국산으로 여수지역에서 나는 콩을 사용하였고 톳은 완도산 톳을 사용하였다. 응고제로선  $MgCl_2$ 를 사용하였다.

### (2) 선별 및 세척

대두에 포함된 이물질(돌, 다른 곡물)과 상한 콩, 썩은 콩 등을 골라낸 후 두부제조에 쓰는 콩을 깨끗하게 세척하였다.

### (3) 불림

세척한 콩을 불려서 사용하는데 콩불림 시간은 여름철이라 9-10시간을 불렸고 콩불림 확인은 쪼개어 보았을 때 가운데에 진한 부분이 사라지고 양끝을 손끝으로 잡고 쪼갤 때 “딱” 소리가 날 때를 기준으로 불렸다.

### (4) 마쇄 끓임 여과

불린 콩을 불린 콩 기준으로 물과 1:1로 마쇄기에 넣어 믹서한 후 불린 콩의 5배 정도의 물에 넣고, 저어면서 끓인 후 끓인 콩을 배자루에 담아 콩물과 비지를 분리한다.

### (5) 응고 (간수치기) 및 톳첨가

콩물에 파쇄한 톳을 적당한 비율별로 넣어 끓인 후 온도가  $70^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 가 될 때 까지 냉각시킨다.  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  를 마른 콩의 2%정도를 물 50ml에 녹인 간수를  $70^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 의 콩물에 저어면서 넣어 순두부를 만들었다.

#### (6) 압착성형

성형틀에 면포를 펴서 톳순두부를 넣고 2kg의 무게로 20분 성형 후 다시 3.5kg의 무게로 30분 성형하여, 4℃의 물에서 10분간 보관 후 냉장보관 하였다.

#### (7) 톳 두부의 물성 측정

제조시 톳을 비율별(10~70%)로 첨가하여 톳두부의 맛과 경도 응고 정도를 Rheometer (SUN SCIENTIFIC. CO. LTD. JAPAN Model COMPAC-100)을 이용하여 두부의 경도를 측정하였고 맛은 관능검사를 실시하여 비율별로 최적의 맛을 측정하였다.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제 1 절 연차별 연구개발목표와 내용

구 분	목 표	내 용 및 범 위
1차 년도 (2002~2003년)	동결 건조 조건 확립	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조 측정</li> <li>○ 동결건조 조건별 열역학적 특성 측정 및 최적 조건의 확립</li> <li>○ 동결농축 조건별 빙결정의 거동 측정 및 최적조건의 확립</li> </ul>
2차 년도 (2003~2004년)	동결 건조 시제품 생산 및 제품 품질 평가	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 동결건조 및 동결 시제품의 생산 (조미제품, 농축제품)</li> <li>○ 동결응용제품에 대한 품질 및 기능 특성 연구</li> <li>○ 기호성 조사</li> </ul>



## 제 2 절 평가의 착안점

구 분	평가의 착안점 및 척도		
	착 안 사 항	척 도 (점수)*	평가
1차년도 (2002~2003년)	○ 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조 측정 - 동결속도의 영향 - 조성비의 영향	20 10 10	20 10 10
	○ 동결건조 조건별 열역학적 특성 측정 및 최적 조건 확립 - DSC에 의한 열물성 측정 - 건조공정의 중의 이동성 열물성 측정	40 20 20	40 20 20
	○ 동결농축 조건별 빙결정 거동 측정 및 최적 조건 확립 - 농축도에 대한 냉매온도 및 물질이동속도의 영향 측정 - 농축효과에 대한 동결계면속도의 영향 측정 - 예측분배계수의 측정 - 용질의 초기 농도 및 조성 성분의 영향 측정	40 10 10 10 10	40 10 10 10 10
	○ 동결건조 및 동결 시제품의 생산 (조미제품, 농축제품)	50	50
	○ 동결응용제품에 대한 품질 및 기능 특성 연구	30	30
	○ 기호성 조사	20	20
	○ 동결과정에서의 빙결정의 분포 및 구조 측정	10	10
	○ 동결건조 조건별 열역학적 특성 측정 및 최적	20	20
	○ 동결농축 조건별 빙결정 거동 측정 및 최적 조건 확립	20	20
	○ 동결건조 및 동결 시제품의 생산 (조미제품, 농축제품)	25	25
최종평가	○ 동결건조 및 동결 시제품의 생산 (조미제품, 농축제품)	25	25
	○ 동결응용제품에 대한 품질 및 기능 특성 연구	15	15
	○ 기호성 조사	10	10
	○ 동결건조 및 동결 시제품의 생산 (조미제품, 농축제품)	15	15

### 제 3 절 관련분야에의 기술발전예의 기여도

본 연구에서는 톳 제품의 개발을 위한 톳 최적 생산지 및 생산형태(자연산, 양식산)를 선정하기 위하여 톳 원료(생톳), 자연건조시킨 원초건제품, 생톳의 동결건조품의 3종류에 대한 일반성분 및 무기질 함량을 측정하고 비교 검토하였다. 비교 결과에 의하면 생산지별, 생산형태별로 조성 성분 및 무기질 함량의 차이가 있을 뿐 아니라 생톳의 건조 형태에 따라서도 차이를 보였다. 그러나 현재까지 톳을 주원료로 하는 가공제품과 관련된 지적재산권(1981년 ~2003년)의 현황을 검토해 본 결과 원료인 톳의 분말을 이용하는 경우 대부분이 자연건조(천일건조)원초를 이용하고 있었으며, 또한 최종 생산제품에 대한 조성 성분 및 무기질 함량에 관한 분석 결과를 명시한 곳은 전혀 없었다. 본 연구에서 톳 원초(생초)는 우수한 성분을 많이 함유하고 있으나, 자연건조된 원초 및 현장의 가공공장에서 생산되는 1차가공 최종 건제품은 원초(생초)에 포함되어 있던 우수한 성분의 감소율이 대단히 높음을 성분 분석에 의하여 확인하였다. 천일 건조법 대신에 동결 건조법을 사용함으로써 우수한 성분의 보존율이 50%이상 높아진다는 연구 결과도 얻었다. 그러므로 분말 건조방법의 개선이 중요하며 동결 건조 방법의 톳 제조 공정예의 도입을 위하여 동결 건조 조건예의 제시, 에너지 절감을 고려한 새로운 동결 건조 방법을 개발 하므로써 기존예의 분말화 방법을 대신할 수 있는 공정 및 기술예의 개발에 기여하였다고 사료된다. 그리고, 톳의 기능성을 여러 분야로 확인하여 이것을 응용한 기능성 식품을 제조하는 기술예의 개발 역시 톳의 부가가치를 높이는데 중요한 역할을 할 것이다. 톳의 신생혈관 저해 효과로부터 부작용이 적은 항암제재를 개발할 수 있고, 흡습성이 좋으며, tyrosinase의 저해 효과가 뛰어나므로써 화장품의 원료로도 사용이 가능하며 항산화력과 많은 량의 미네랄 함유량은 뛰어난 기능성 식품으로써도 개발 가능하며, 조섬유가 기존예의 미역이나 다시마 보다 높은 것과 pH 변화에 따른 rheology의 균일함등으로 식품예의 보존제, 첨가제로서도 할 수 있을 것으로 사료된다. 톳의 응용은 biotechnology의 기본 재료으로써 그 이용도가 아주 넓을 것으로 사료된다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

항 목	활용계획	
	내용	시기
산 업 화	○ 산업재산권 출원 및 취득 후 진행	○ 2005년 하반기 ~ 2006년 상반기
교육·지도활용	○ 톳 연구회 발족을 위한 회원 확보 중 ○ 톳 연구회 운영 (연구발표, 정책제시, 어민 교육, 지도)	○ 2004년 3월 ~ 현재 ○ 2004년 11월 이후
정 책 활 용	○ 전라남도 식품 생물산업 육성사업 에의 참여를 위한 전라남도의회와 협약	○ 2004년 10월 ~12월
산 업 재 산 권	○ 특허 출원	○ 2004년 9월 ~ 10월
학 술 지 게 제	○ 논문 투고 (4편)	○ 2004년 9월 ~ 12월
학술대회 개최	○ 국제식품기계전시회(일본, 동경)의 학술대회(Academy plaza)논문발표 (특별상 수상) ○ 한국식품과학회 학술대회 논문 발표 (2편) ○ 한국수산학회 학술대회 논문 발표	○ 2004년 6월 참석 ○ 2004년 6월 참석 ○ 2004년 10월~11월
전시회 참가	○ 제품 생산 후 국제식품기계전시회 (일본, 동경) 참여 업체와 공동 참가	○ 2005년 상반기

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

툃(*Hizikia fusiforme*)은 오래 동안 섭취해왔던 천연물로서 그대로 이용하거나 추출하여 이용하며 이들의 사용량이나 대상식품은 규제하고 있지 않다. 미국에서는 이를 GRAS(Generally Recognized as Safe)로 분류하고 있으며, 주로 우리나라와 일본에서 연구되어져 왔다.

1. 툃으로 만든 흡착제로부터 납의 흡착기술
2. 초임계 이산화탄소에 의한 툃과 알로에 추출물의 수율 및 향균성
3. 툃의 주성분의 하나로써 세포내 골지체에서 합성되어 모든 갈조류의 세포간 물질로 존재하며, 세포벽 구성 물질로 작용하기도하는 fucoidan의 추출 기술
4. 혈액의 응고를 억제하는 활성을 가지는 물질로서는 소의 심장이나 돼지의 소장에서 추출한 heparin, 거머리에서 분리한 hirudin, 합성화학물질인 coumarin 과 warfarin, 미생물 기원성의 surfactin과 leupeptin등이 있으나 천연의 sulfated polysaccharide에 관한 기술
5. 함황 산성 다당인 fucoidan을 툃으로부터 추출하여 항혈전제제의 개발
6. 툃의 풍부한 영양이 파괴되지 않도록 감압하에서 증기로 처리하여 건조시켜, 10 $\mu$ m 이하의 초미세 분말로 제조.(일본 특허 제 2883602호)
7. 툃의 삶은 즙에 우유, 마요네즈, 소금을 가하여 만든 드레싱 조리 기술
8. 툃에 목이버섯 및 7종류의 중국차를 혼합하여 제조한 혼합차 제조 기술
9. 변비 예방용 툃 차(툃, 목이 버섯, 울무차, 보리차, 우롱차, 허브차 포함) 제조 기술

## 제 7 장 참고문헌

1. Kim, S. H., Park, H. Y. and Park, W. K. 1988. Determination and physical properties of dietary fiber in seaweed products. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 17, 320~325
2. Mori, B., Kusima, K., Iwasaki, T. and Omiya, H. 1981. Dietary fiber content of seaweed. *Agric. Biol. Chem.*, 55, 787~791
3. Choi, J. H., Kim, D. I., Park, S. H., Kim, W., Lee, J. S., Ryu, J. S., and Chung, Y. S. 1999. Effects of sea tangle(*laminaria japonica*) and fucoidan components on chronic degenerative diseases. *Kor, J, Life Sci.*, 9(4), 430~452 9(5), 537~547
4. Lee, J. H. and Sung. V. J. 1980. The content of minerals in algae. *J. Korean Soc. Food & Nutr.*, 9(1), 51~58.
5. 이남호, 오송렬 2001. 제주산 툃(*Hizikia fusiformis*)의 라디칼 저해활성에 관한 연구. *Cheju Journal of life Science*, 4(4). 11~116.
6. Barber, D. A. and Harris, S. R. 1994. Oxygen free radicals and antioxidants *A review, American Pharmacy NS* 34(9), 26~25
7. Zolt n Gregus and Curtis D. Klaassen. 1996 Mechanisms of toxicity. *In Casarett and Doull's toxicology*. 39~43. Mcgraw-Hill com.
8. Kenneth S. Ranos, Enrique Chacon, and Jr. Daniel Acosta. 1996 Toxic responses of the heart and vascular systems. *In Casarett and Doull's toxicology*. 492~495. McGraw-Hill Com.
9. Mauro Picardo, Paola Grammatico, Francesca Roccella, Maria Roccella, and Mauro Grandinetti. 1996. Imbalance in the antioxidant pool in melanoma cells and normal melano-cytes from patients with melanoma. *J invest Dermatol*. 107. 322~326
10. Crow J. P, Spruell C, Chen J, Gunn C, Ischiropoulos H, Tsai M, Smith C. D, Radi R, Koppenol W. H. and Bechman J. S. 1994. Free Rad. Biol. Med. 16:331-338

11. S. Okouchi, M. Suzuki, K. Sugano, S. Kagamimoril, and S. Ikeda, 2002 : Water Desirable for the Human Body in Terms of Oxidation-Reduction Potential(ORP) to pH Relationship. *Journal of food science*. vol.67(5) . 1594~1598
12. 김종덕. 2002. ROS 제거기능을 갖는 천연산물로부터 기능성 향산화 茶의 개발 연구기관 국립여수대학교 농림부. 15. 26~28
13. Robert, J. DeLange and Alexande,r N. Glazer. Phycoerythrin Fluorescence-Based Assay for Peroxy Radicals: A screen for Biologically Relevant Protective Agents(1989) *Analytical, Biochemistry* 177. 300~306
14. 서준석 2000. ORP와 pH 측정에 의한 간헐포기 공정에서의 질소 및 인 거동의 예측. 연세대학교 대학원 도시공학과 pp. 28~29
15. Halliwell, B. and Gutteridge J. M. 1984. Lipid peroxidation, oxygen radicals, cell damage and anti-oxidant therapy. *Lancet* 23: 1396-1397
16. Ryu, B. H., Kim, D. S. Cho, k. and Sin, D. B. 1989. Antitumor activity of sea-weeds toward Sarcoma-180. *Kor. J. Food. Sci. Technol.* 21(5). 595
17. Réka Szöllösi, Ilona Szöllösi Varga. 2002. Total antioxidant power in some species of Labiatae (Adaptation of FRAP method) *Acta Biologica Szegediensis* volume 46(3-4), 125-127,
18. Iris F. F. and Benzie F. F. 1996. The Ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "Antioxdant power": The FRAP assay article NO. 0292. *analytical biochemistry* 239, 70~76
19. 김진아, 이종미, 2004, 건조방법에 따른 해조류(툇)의 생리활성 성분 및 향산화 활성의 변화, *Kor. J. food culture*. Vol. 19, No 2 p200-208
20. 이진태, 정연숙, 안봉전, 2002. 함초의 생리활성기능과 화장품 소재로서의 응용. *kor. J. Herbology*, 17(2) p51-60
21. 이홍금, 2001, 해양으로부터의 기능성 화장품 소재개발 동향, 한국생물공학회, 학술대회논문집. p144-150

22. Gordon, D. J. 1989. Functional properties vs physiological action of total dietary fiber. *Cereal Foods World*, 34, 517~525
23. Lanza, E. and Butrun, R. R. 1986. A critical review of food fiber analysis and data. *J. Am. Diet. Assoc.*, 86, 732~743
24. Trowell, H.C. 1972. Ischemic heart disease and dietary fiber. *Am. J. Clin. Nutr.*, 25, 926~932
25. Mercurio, K. C. and Behm, P. A. 1981. Effect of fiber type and level on mineral excretion transit time and intestinal histology. *J. Food Sci.*, 46, 1462~1463
26. Jacobs, L. R. 1986. Relationship between dietary fiber and cancer : Metabolic, physiologic, and cellular mechanism. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 183, 299~310
27. Lee, Y. S., Kim, D. S., Ryu, B. H. and Lee, S. H. 1992. Antitumor and immuno-modulating effects of seaweeds toward Sarcoma-180 cell. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 21(5), 544~550(in Korean).
28. Cho, K. J., Lee, Y. S and Ryu, B. H. 1990. Antitumor effect and immunology activity of seaweeds toward Sarcoma-180. *Bull. Korean Fish. Soc.* 23(5), 345~352(in Korean)
29. Lahaye M. 1991. Marine Algae as Sources of Fibres : Determination of soluble and insoluble dietary fiber contents in some sea vegetables. *J. Sci. Food Agric.* 54, 587~594.
30. Kim, S. H., Park, H. Y. and Park, W. K. 1988. Determination and physical properties of dietary fiber in seaweed products. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 17(4), 320~325(in Korean).
31. Sachie I. 1993. Dietary fiber and function of digestion and absorption. *營養學雜誌*, 51 (5), 251~258(in Japanese).
32. Bell, A. A and Weeler, M. H. 1986. Biosynthesis and function of fungal melanin, *Ann. Rev. Phytophathol.* 24, 411~451

33. Lerner, A. B and Fitzpatrick, T. B. 1950, Biochemistry of melanin formation, *Physiol. Rev.* 30, 91~126
34. Chen, J. S., Wei, C. and Marshall, M. R. 1991, Inhibition mechanism of kojic acid on polyphenol oxidase, *J. Agric. Food chem.* 39, 1897~1901
35. Yang, M. J, Kim, M. G, Ann, H. S and Ahn R, M. 1999. Inhibitory effects of water-acetone extracts of chestnut inner shell, pine needle and hop on the melanin biosynthesis. *Yakhak Hoeji* 43. 494~501
36. Chun, H. J, Choi, E. Y, Uoon, S. C, Nam, H. W, Beak, S. H and Woo, W. H. 2001. Inhibitory effects of ethanol extract of *Atractylodis Rhizoma alba* on melanin biosynthesis. *Yakhak Hoeji* 45. 269~275
37. Kawfman, R. J. 1991. Vectors used for expression in mammalian cells. *Math In Enzymol* 87. 205~209.
38. Kaneyama K, Takemura T, Jamada Y, Sakai C, Kondon S and Nishiyama S. 1993. Pigment production in marine melanoma cells in regulated by tyrosinase, tyrosinase-related protein 1 (TRP 1), dopachrome telomerase (TRP 2) and a melanogenic inhibitor. *J Invest Dermal* 100. 126~135
39. Ando H, Horikawa T, Oka M. 1991. Linoleic acid can induce depigmentation in cultured normal human melanocytes during activity proliferating sate. *J Dermatol Sci* 2. 248~256
40. 고재숙, 하병조. 2000 피부과학, 73. 수문사.
41. G. Prota 1980. Recent advances in the chemistry of melanogenesis in mammals, *J. Invest. Dermatol.*, 75. 122
42. Pavel, S., Muskiet, F. A. 1983. Eumelanin (precursor) metabolites as markers for pigmented malignant melanoma, a preliminary report, *Cancer detection and Prevention*, 6. 311.
43. Hearing, V. J, Jimenez, M. 1987. Mammalian tyrosinase-the critical regulatory control point in melanocyte pigmentation, *Int. J. Biochem.*, 19(12). 1141



44. Choi Y. H, Park Y. K, Lee W. H. 1966. Study on the Toxic Effects of Kojic acid in *Drosophila melanogaster*. *Korea J. Environ. Biol*, 14. 01~07
45. Romero G. C. 1997. Nitric oxide produced by ultraviolet-irradiate keratinocytes stimulates melanogenesis. *J Clin Invest* 99. 635~641
46. Takagi. K, Shimomura K, Koizumi Y, Mitsunaga T and Abe I 1999. Tyrosinase inhibitors from the pericarp of Jatoba (*Hymenaea courbaril* L.). *Nat Med* 53. 15~21 (in japanese)
47. Beuchat, L. R. and Golden, D. A. 1989. Antimicrobials occurring naturally in foods. *Food Technol.*, 43, 134~142.
48. Ashton, D. H. and Busta, F. F. 1968 Milk components inhibitory to *Bacillus stearothermophilus* by iron, calcium and magnesium. *Appl. microbiol.*, 16, 628
49. Freese, E., Sheu, C. W. and Gallier, S. E. 1973. Function of lipophilic acids as antimicrobial food additives. *Nature*, 241. 321
50. Cox, N. A., Mercuri, A. J., Juven, B. J., Thomson, J. E. and Chew, V. 1974. Evaluation of succinic acid and heat to improve the microbiological quality of poultry meat. *J. Food Sci.*, 39. 985
51. Yamamoto, Y., hiashi, K. and Yoshi, H. 1984 Inhibitory activity of acetic acid on yeast. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 31. 772
52. Kabara, J. J. 1983. Medium chain fatty acids and esters. *In Antimicrobials in foods*, Branen, A. L. vand Davison, P. M. (ed), Marcel Dekker Inc., New York. p.109
53. Neiman, C. 1985. Influence of trace amounts of fatty acids on the growth of microorganism. *Bacteriol. Rcv.*, 18. 147
54. Shelef, L. A., Naglik, O. A. and Bogen, D. W. 1980. Sensitivity of some common food borne bacteria to the spices sage. rosemary and allspice. *J. Food Sci.*, 45. 1042
55. Conner, D. E. and Beuchat, L. R. 1984. Effect of essential oils from plants on growth of food spoilage yeast. *J. Food Sci.*, 49. 429

56. Sahika, E. A. and Mehmet, K. 1986. Sensitivity of some common food poisoning bacteria to thyme, mint and bay leaves. *Inter. J. Food Microbiol.*, 3. 349
57. 이병완, 신동화. 1991. 식품 부패 미생물의 증식을 억제하는 천연 항균성 물질의 검색. *한국식품과학회지*, 23(2). 200
58. 이병완, 신동화. 1991. 식품 부패미생물에 대한 천연 항균성 물질의 농도별 및 분획별 항균 특성. *한국식품과학회지*, 23(2), 205
59. 박옥연, 장동석, 조학래. 1992. 한약제 추출물의 항균효과 검색. *한국영양식량학회지*. 21(1). 91
60. 박옥연, 장동석, 조학래. 1992. 자초추출물의 항균 특성. *한국영양식량학회지*. 21(1). 97
61. 홍성열, 서귀문, 박인식, 홍용기 1999. 해조류 추출물의 의한 Triton WR-1339 유발 고콜레스테롤혈증에 대한 감소효과. *한국조류학회(藻類)* 14(2), 137~142
62. Anderson, J. W., Deakins, D. A., Floor TL., Smith, B. M. and Whitis, S. E. 1990. Dietary fiber and coronary heart disease. *Crit Rev Food Sci Nutr* 29 95~147
63. Anderson, J. W. 1983. Plant fiber and blood pressure. *Ann Intern Med* 98. 843-846,
64. Anderson, J. W., Bryant, C. A. 1986. Dietary fiber : Diabetes and obesity. *Am. J. Gastroenterol* 81. 898~906
65. David M. Klurfeld. 1992. Dietary Fiber-mediated Mechanism in Carcinogenesis. *Cancer Research(suppl.)* 52. 2055~2959
66. Prakash Nair, John F. Mayberry. 1994. Vegetarianism, Dietary Fiber and Gastro-Intestinal Disease. *Dig Dis* 12. 177~185
67. Kiehm, T. G., Anderson, J. M., Ward, K. 1976. Beneficial effect of a high carbohydrate high fiber diet in hyperglycemic men. *Am. J. Clin. Nutr.* 29 : 895-899.

68. Institute of Food Technologists' Expert Panel on Food Safety & Nutrition. Dietary Fiber. *Food technology* 133~139, Oct. 1989
69. Morris, E. R. 1992. Physico-chemical properties of food polysaccharides, in "Dietary Fiber-A Component of food Nutritional Function in health and Disease", Schweizer T., ed., *Springer-Verlag, London* 41-56,
70. Ellis, P. R. Morris. E. R. 1991. Importance of the rate of hydration of pharmaceutical preparations of guar gum : A new in vitro monitoring method. *Diabetic medicine* 8. 378~381
71. Edwards, C. A., Blackburn, N. A., Craigen L et al. 1987. Viscosity of food gums determined in vitro related to their hypoglycemic actions. *Am J Clin Nutr* 46. 72~77,
72. Folkman J and Shing Y. 1992. Angiogenesis. *The Journal of Biological Chemistry*. 267(16). 10931~10934
73. Klagsbrun M. 1988. *Angiogenesis factors. In: Ryan US, eds. Endothelial Cells. 2, Boca Raton: CRC press. : 37-50*
74. Leung, D. W, Cachianes, G, Kuang, W. J, Goeddel, D. V, Ferrara N. 1989. Vascular endothelial growth factor is a secreted angiogenic mitogen. *Science* 246(4935). 1306~1309
75. Keck, P. J, Hauser, S. D, Krivi, G, Sanzo K, Warren T, Feder J, Conolly D. T. 1989. Vascular permeability factor, an endothelial cell mitogen related to PDGF. *Science* 246(4935). 1409~1412
76. Dvorak, H. F, Orenstein, N. S, Carvalho, A. C, Churchill, W. H, Dvorak, A. M, Galli, S. J, Feder, J, Bitzer, A. M, Rypysc, J, Giovinco, P. 1979. Induction of a fibrin-gel investment: An early event in line 10 hepatocarcinoma growth mediated by tumor secreted products. *J Immunol* 122(1). 166~174
77. Takahaushi Y, Kitadal Y, Bucana, C. D, Clearly, K. R, Ellis, L. M. 1995. Expression of vascular endothelial growth factor and its receptor, KDR,

- correlates with vascularity, metastasis and proliferation of human colon cancer. *Cancer Res* 55(18). 3964~3968
78. Dobson, D. E, Kambe, A, Block, E, Dion, T, Lu, H, Castellot, J. J Jr, Spiegelman, B. M 1990. *1-Butyryl-glycerol: A novel angiogenesis factor secreted by differentiating adipocytes. Cell* 61: 223
79. Form, D. M, Auerbach, R. 1983. PG E<sub>2</sub> and angiogenesis. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 172. 214
80. Ben Extra D. 1978. Neovasculogenic ability of prostaglandins, growth factors, and synthetic chemoattractants. *Am J Ophthalm* 86: 455
81. Graeber, J. E, Glaser, B. M, Setty. B. N. Y, Jerdan, J. A, Walega, R. W, Stuart, M. J. 1990. 15-Hydroxyeicosatetraenoic acid stimulates migration of human retinal microvessel endothelium in vivo. *Prostaglandin* 39. 665
82. Kull, F. C Jr, Brent, D. A, Parikh, I, Cuatrecasas, P 1987. Chemical identification of a tumor-derived angiogenic factor. *Science* 236. 843
83. Dusseau, J. W, Hutchins, P. M, Malbasa, D. S 1986. Stimulation of Angiogenesis by adenosine on the chick chorioallantoic membrane. *Circ Res* 59. 163,
84. West, D. C, Hampson, I. N, Arnold, F, Kumar, S 1985. Angiogenesis induced by degradation products of hyaluronic acid. *Science* 228. 1324
85. Masferrer, J. L, Rimarachin, J. A, Gerrifsen, M. E, Falck, J. R, Yadagiri, P, Dunn, M. W, Laniado, S. M 1991. 12(R)-Hydroxyeicosatrienoic acid, a potent chemotactic and angiogenic factor produced by the cornea. *Circ Exp Eye Res* 52: 417
86. Oikawa T, Suganuma M, Ashino-Fuse H, Shimamura M 1992. Okadaic acid a potent angiogenesis inducer. *Jpn J Cancer Res* 83: 6

87. Senger, D. R, Galli, S. J, Dvorak, A. M, Perruzzi, C. A, Harvey, V. S, Dvorak, H. S. 1983. Tumor cells secrete a vascular permeability factor that promotes accumulation of ascites fluid. *science* 219. 983~985
88. Unemori, E. N, Ferrara, N, Bauer, E. A, Amento, E. P. 1992. Vascular endothelial growth factor induced interstitial collagenase expression in human endothelial cells. *J. Cell. Physiol* 153. 557~562
89. Jacques, E. N, Joan C, David, J. M, Peter, J. P. 1999. Vascular endothelial growth factor mediated angiogenesis is associated with enhanced endothelial cell survival and induction of bcl-2 expression. *Am. J. Pathol* 154: 375-384
90. Breier G., Damert A, Plate, K. H. and Risau W. 1997. Angiogenesis in embryos and ischemic diseases. *Thromb. Haemost.* 78. 678~683
91. Sussanne, I, Zheng-Fischhofer Q, Preuss U, Stamer K, Baumann K, Trinczek B, Biernat J, Godemann R, Mandelkow, E and Mandelkow E. 1998. The endogeneous and cellcycle-dependent phosphorylation of tauprotein in living cells, Implications for Alzheimer's disease. *Mol .Biol. Cell.* 9. 1495~1512.
92. Shoji M, Hnacock, W. W, Abe K, Micko C, Casper, K. A, Baine, R. M, Wilcox, J. N, Danave I, Dillehay, D. L, Mattews E, Contrino J, Morrissey, J. H, Gordon S, Edgington, T. S, Kudryk B, Kreutzer, D. L, Rickles, F. R. 1998. Activation of coagulation and angiogenesis in cancer : immuno histochemical localization in situ of clotting proteins and vascular endothelial growth factor in human cancer. *Am. J. Pathol.* 152(2). 399~411
93. Zucher S, Mirza H, Conner, C. E, Lorenz, A. F, Drews, M. H, Bahou, W. F, Jesty J. 1998. Vaschular endothelial growth factor induces tissue factor and matrix metalloproteinase production in endothelial cells : conversion of prothrombin to thrombin results in progelatinase A activation and cell proliferation. *Int. J. Cancer* 75(5). 780~786
94. Yamamoto, I., T. Nagumo, M. Takahasi, M. Fujihara, Y. Suauki, and I. lizima. 1981. Antitumor effect of seaweeds III. antitumor effect of an extract from *Sargassum Kjellmanianum*, *J. Exp. Med.*, 51, 187.

95. Church, F. C, Meade J. B, Treanor, R. E and Whinna, H. C. 1989. Antithrombin activity of fucoidan. *J. Biol. Chem.*, 264, 3618.
96. 김수현. 1994. 추출용매에 따른 톳 추출물의 수율 및 항균성 검정, 한국수산학회지, 7(5), 462~468
97. Aleem, A.A., 1970. Potential bioassay of natural seawaters and influence of certain trace elements on the growth of the phytoplankton organisms. *Helgolander Wiss. Meeresunters.*, 20, 229
98. Cho, K. J, Lee, Y. S, Ryu, B. H, Lee, S. H, 1990. Antitumor effect and immunology activity of seaweed toward Sarcoma-180 *Bull. Korea Fish. Soc.* 24(5), 345~352
99. Dcheuer, P. J. 1978. Marin natural products. *Academic press.*, P. 251
100. Hurch, F. C, Meade, J. B, Treanor, R. E and Whinna, H. C 1989. Antithrombitic activity of fucoidan with heparin cofactor II. antirhrombin III and thrombin. *J. iol, Chem.*, 6, 3618
101. Llier S, Fischer, A. M, Tapon-Breaudiere J, Boisson-Vidal C, Durand P and Joze fonvicz, J 1991. Anticoagulant properties of a fucoidan fraction. *Thromb. Res.*, 64, 43
102. 조재선. 1988. 식품재료학. 기전연구소. 서울, p.336
103. 동아원색세계대백과사전. 1983. 동아출판사. 서울, 28권, p.202
104. 한국인 영양권장량. 1995. 6td ed. 한국영양학회 p.318~323
105. Cho, E. J, Rhee, S. H, Park, K. Y, 1998. Antimutagenic and anticarcinogenic effects of alginic acid extracted from soporophyll of sea mustard. *J. Food Sci. Nutr.* 3(2), 169~174
106. Kim, D. S, Lee, D. S, Cho, D. M, Kim, H. R, Pyeun, J. H 1995. Trace Components and Functional Saccharides in Seaweed-1 Changes in Proximate Composition and Trace Elements According to the Harvest Season and Places. *Bull. Korea Fish. Soc.* 28(3). 270~278

107. Noda, H, Amano H, Arashima K, Hashimoto S and Nisizawa K 1989. Antitumor activity of polysaccharides and lipids from marine algae. *Nippon Susan Gakkaishi*, 55, 1265~1271
108. Park, Y. B, Ahn, J. K, Yoo, S. J, Park, D. C, Kim, I. S, Park, Y. H, Kim, S. B 1998. Elucidation of Anti - Tumor Initiator and Promoter Derived from Seaweed -4 ; Desmutagenic Principles of Ecklonia stolonifera Extracts against Carcinogenic Heterocyclic Amines. *J. Korea. Soc. Food. Nutr.* 27(3), 537~542
109. Larson-Powers N, Pangborn, R. M 1978. Paired comparisons and time intensity measurements of the sensory properties of beverages and gdlatins containing sucrose or synthetic sweeteners. *J. Food Sci.*, 43, 41~46
110. Clonigner, M. R, Baldwin, R. E 1970. Aspartylphenylalanine methylester : A low calorie sweetner. *Science*. 170, 81~82
111. 김우정. 천연조미료의 제조와 장래성 1986. 세종대학 식품과학과. food science (식품과학) 1986. 19(2)
112. 堀口博(1987): 危険食品, 三共出版, 212~213
113. Bae, T. J, Kang. D. S. 2000 Processing of Powdered Seasoning Material from Sea Tangle. *Korean J. Food. Nutr.* 13(6) 521~528
114. Kim W. J, Bae, T. J, Choi, J. D, Choi J. H and Ahn M. H. 1994 A Study of Exploiting Raw Material of Seasoning by Using Fish and Shells - 여수수산대학교 식품공학과 · 통영수산전문대학 수산가공과 *Bull. Korea Fish. Soc.* 27(3). 259~264
115. Moon, S. W, Shin, H, K and Gi, G. E. 2003. Effect of Xylitol and Grapefruit Seed Extract on Sensory Value and Fermentation of Baechu Kimchi. *Korea J. Food Sci. Technol.* 35: 246~253
116. Meilgaard, M., Civille, G. V. and Carr, B. T. 1991. Sensory Evaluation Techniques 2nd ed., p. 53. *CRC Press, New York, USA*
117. 김광옥, 이영춘. 2001. 식품의 관능검사. 학연사
118. 김영수. 1999. 14권의 요리책이 들어있는 주제별 요리백과. 주부생활사. p58