

최종보고서

664.94

G1160-0750

L2930

19702849

U.2

양식산 해조류의 종합적인 이용 가공 기술개발

Studies on the Development of Utilization
Technology of Aquacultural Seaweeds

kw 그대로

이전저자 : 농림수산부

연구기관

한국식품개발연구원

농 립 부

제 출 문

농 립 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “양식산 해조류의 종합적인 이용 가공 기술개발” 과제의
최종 보고서로 제출합니다.

1996. 11. 30.

주관연구기관명 : 한국식품개발연구원

총괄연구책임자 : 조 길 석

연 구 원 : 김 영 명

연 구 원 : 김 동 수

연 구 원 : 구 재 근

연 구 원 : 도 정 통

연 구 원 : 이 명 현

연 구 원 : 신 미 화

여 백

요 약 문

I. 제목

양식산 해조류의 종합적인 이용 가공 기술개발

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

국내 연안에서 생산되는 주요 해조류는 김, 미역, 다시마로서 1994년도 이들 3종 해조류의 생산량은 717,233톤(총 생산량 777,096톤, 총 생산가액 3,529억원)을 차지하여 총 해조류 생산량의 92.3 %(총 생산가액의 88.0%)를 접하는 품목이다. 국내적으로, 이러한 해조류는 양식 기술의 발달로 생산량이 매년 꾸준히 증가되고 있는데 반하여 그 이용 방법은 낙후되어 있고, 또한 국외적으로는 주변국가의 값싼 해조류가 대량 생산됨에 따라서 국내산 해조의 대외 경쟁력이 점점 악화되고 있어 국내산 해조의 소비 증대방안을 강구할 필요가 대두된다. 이를 위한 방안의 하나로 제 1차년도 연구에서는 생산량이 많은 김, 미역, 다시마를 주 재료로 하여 해조 젓산 발효제품을 개발하였고, 제 2차년도 연구에서는 건강 기능성이 우수한 해조차(이하 “해조차”) 제품을 개발하고자 하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 해조 젓산 발효제품 개발

1) 혼합 젓산균(*Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus plantarum*)을 이용하여 해조 원료 자체에 의한 젓산 발효 정도를 조사한후

- 2) 김 등의 해조 3종류에 마늘, 생강 등의 부재료를 첨가, 혼합하여 숙성 중, 발효 조성물의 함수량 조건, 식염농도 조건, 숙성온도 조건 등의 환경 조건을 실험하였으며
- 3) 해조의 점성을 줄이고, 향미를 강화시키기 위한 초산처리 및 칼슘처리 조건 설정 연구를 한후
- 4) 조미 가공된 해조류 조성물을 최적 발효 환경조건하에서 발효 중 기능성 성분 및 영양성분의 함량 변화를 조사함.

2. 기능성 해조차(해조차) 개발

- 1) 해조차 제조의 주 원료로 사용한 해조(김, 미역, 다시마 3종)의 물성 및 향미 개선을 위한 전처리 방법을 연구하고
- 2) 해조류, 감미료, 볶음현미 등을 사용한 해조차 조성물의 적정비를 설정 하여
- 3) 해조차의 적정입도 및 수율을 조사한 후
- 4) 해조차의 영양성 및 기능성 성분을 분석함.

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

가. 해조 젓산 발효제품 개발

- 1) 해조 젓산발효 실험의 주재료로 사용된 해조류는 김, 미역, 다시마 이었고, 그 주성분은 수분 함량을 제외하면, 김의 경우는 단백질과 회분 이었으며, 미역과 다시마의 경우는 탄수화물과 회분이었다.
- 2) 해조원료 자체의 젓산발효 능력을 조사하기 위해 김, 미역, 다시마등 해조 3종류에 혼합젓산균을 접종, 배양하여 실험한 결과 젓산발효는 일어

났으나 그 정도는 일반 농산물을 소재로한 경우보다 약하였다.

3) 해조 젖산발효에 영향을 미치는 환경인자를 조사한 결과, 발효는 식염의 농도가 높을수록, 함수량과 발효온도가 낮을수록 완만하게 진행되었으며, 이화학적 분석(젖산균, pH, 총산도, 관능적 기호도)에 의한 적정 염농도 및 적정 함수량은 각각 3.5% 및 90% 이었다.

4) 해조 발효제품의 점성을 줄이고 향미를 증진하기 위해 초산 및 칼슘처리 결과, 김 및 미역을 이용한 발효제품은 칼슘처리가 효과적이었고, 다시마의 경우는 초산처리가 우수하였다.

5) 해조 발효제품 제조를 위한 적정 조미 조성은 각 해조 88.1%, 무우 1.0%, 고추가루 2.5%, 마늘 0.7%, 생강 0.7%, 간장 5.0%, 설탕 0.3%, 조미료 0.2%, 식염 1.4% 이었다.

6) 적정 가공조건(식염; 3.5%, 함수량; 90%)으로 처리(김과 미역; 칼슘처리, 다시마; 초산처리)하여 조미(마늘 등 9종)한 다음, 25℃ 온도 조건에서 발효중 적정 숙성 기간은 4~6일 이었고, 해조류별 발효제품의 품질은 김 > 미역 > 다시마 제품 순으로 우수하였다.

7) 최적 환경 조건하에서 발효제품의 영양성분을 조사한 결과, 발효중 유리당 중의 sucrose와 glucose, 비휘발성 유기산 중의 citric acid, 유리 아미노산 중의 arginine과 proline의 함량은 감소하였으나, lactic acid, glutamic acid 함량은 증가하였다. 무기질에는 카륨 함량이 가장 많았다.

또한, 기능성 성분을 조사한 결과, 김을 이용한 발효제품에서 porphyran이, 미역 및 다시마 제품에서 fucoidan이 검출되었다. Porphyran의 수율은 18.8~23.0%, 분자량 400,000이었고, fucoidan의 수율은 다시마에서 4.7~7.5%, 분자량 300,000~500,000 정도였으나, 미역에서는 매우 미량으로 검출되었다.

나. 기능성 해조차 개발

- 1) 기능성 해조차(이하 “해조차”) 제조용 김의 소재는 양식장에서 채취한 생김을 세척(10℃ 해수에서 12시간, 10℃ 담수에서 30분), 탈수한 후 냉풍 건조($5\pm 3^{\circ}\text{C}$)하여 함수량이 5% 이하가 되도록 조절한 다음 30 mesh로 분쇄한 것을 120℃에서 3분간 볶음하는 방법으로 가공하였다.
- 2) 기능성 해조차 제조용 다시마 소재는 양식장에서 채취한 다시마 원료를 해수 및 담수로 세척한 후 열풍건조($50\pm 2^{\circ}\text{C}$)하여 함수량이 40 ~ 50% 되도록 건조한 것을 autoclave 상에서 120℃, 40분간 처리하고 열풍 건조($50\pm 2^{\circ}\text{C}$)한 다음 30 mesh로 분쇄한 것을 110℃에서 5분간 볶음하는 방법으로 가공하였다.
- 3) 기능성 해조차 제조의 주재료로 사용된 해조는 김과 다시마이고 그 혼합비는 1 대 9(w/w)가 적절하였다. 해조차의 적정 조성은 볶음현미, 혼합 해조분말, 감초분말을 사용하는 경우이고, 그 적정비는 2 : 3 : 0.1 이었다.
- 4) 해조차의 조성물은 tea-bag 형태로 포장하는 것이 바람직하고 1개 포장의 분량은 2g이 적당하였다. 그 음용방법은 포장한 해조차에 90℃($\pm 2^{\circ}\text{C}$)의 물 30배량을 가하여 3분간 용출시킨 것을 음용하는 방법이 바람직하였다. 최종 포장한 해조차 조성물의 입도를 조사한 결과, 18~30 mesh가 적당하였고, 이때 추출 수율은 약 20%이었다.
- 5) 해조차 조성물 중의 일반성분은 탄수화물의 함량이 70.94%로 가장 많았고, 다음이 단백질, 회분 순이었다. 해조차의 영양성분으로는 유리당의 mannitol, 유리아미노산의 glutamic, aspartic, alanine, 무기질로서 카륨, 칼슘, 마그네슘 등이 중요한 성분이었다. 또한 해조차의 중요한 기능성 성분으로는 fucoidan이 2.40%, sodium alginate가 6.35% 함유되어 있고, 그 밖의 기능성 성분으로 taurine이 7.8 mg%, 요오드(I)가 139.8mg% 함유되어 있었다.

2. 연구 결과의 활용에 대한 건의

본 연구는 2년간에 걸쳐 해조발효 제품개발 및 건강 기능성 해조차 개발에 각각 1년씩 수행되었다. 본 과제는 비교적 단시간에 완성되었기 때문에 비교적 소규모 단위의 연구에 국한되었다. 따라서 본 연구 결과를 실제 산업화에 적용시에는 대량 생산시 파생될 수 있는 문제점을 보완하기 위한 공장규모의 시험 생산이 필수적이다.

여 백

SUMMARY

I. Title

Studies on the development of utilization technology of aquacultural seaweeds

II. Objective and significance

Production of domestic seaweeds has increased dramatically in the past decade and 717,233 ton were produced in 1994. Among seaweeds, *Porphyra*, *Undaria* and *Laminaria* are dominant products amounting to 92.3% of total seaweed production and also expected to increase in the following years by the development of aquacultural technology. But these domestic seaweeds have used as simple processed products such as raw, frozen or salted type and have no advantages of low priced seaweeds of other countries, threatening domestic seaweed industry. Thus, research and development of various seaweed processed foods are required for the consumer's attractiveness and enhancement of consumption and finally strengthening advantages of them. This study was intended to develop lactic fermented foods and healthfull tea (seaweed-tea) using seaweeds such as *Porphyra*, *Undaria* and *Laminaria*.

III. Contents and scope

1. Development of lactic fermented seaweed product.

- 1) Investigation of factors, such as, moisture content, salt concentration and temperature, affecting lactic fermented seaweeds, for their optimum conditions.
 - 2) Investigation of treatment conditions of acetic acid and calcium chloride solution for improvement of texture and flavor in lactic fermented seaweeds.
 - 3) Investigation of functional properties and nutritional components of lactic fermented seaweeds.
2. Development of healthfull tea with seaweeds (seaweed-tea).
- 1) Investigation of pretreatment conditions of powdered seaweeds for the improvement of its functional properties and tastes.
 - 2) Optimum formulations for seaweed-tea.
 - 3) Optimum particle size and yield of seaweed-tea.
 - 4) Investigation of functional properties and nutritional components in seaweed-tea.

IV. Results

1. Development of lactic fermented seaweed product.
 - 1) The fermentation of seaweeds with complex lactic acid bacteria (*Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis* and *Lactobacillus plantarum*) were less progressive than of agricultural sources.
 - 2) Lactic acid fermentation of seaweeds were affected with factors such as salt concentration, water content and temperature, slowly occurred with the increase of salt concentration and the decrease of water content and temperature. From the physico-chemical factors

(lactic acid bacteria, pH, total acidity, sensory evaluation), it was concluded that the optimum conditions were 3.5% salt concentration and 90% water content, for lactic fermented seaweeds.

3) For improvement of texture and flavor in lactic fermented seaweeds, acetic acid and calcium chloride solution were used with the treatment agent. Quality was improved with the treatment of acetic acid in *Laminaria*, and of calcium chloride in *Porphyra* and *Undaria*.

4) The optimum formulations for lactic fermented seaweeds consisted of 1.0% radish, 2.5% red pepper powder, 1.8% garlic, 0.7% ginger, 5.0% soysauce, 0.3% sugar, 0.2% monosodium glutamate and 1.4% salt in 88.1% each seaweed.

5) Fermentation time of seasoned seaweed products treated with optimum conditions was 4~6 days at 25°C. Quality of products was in the order of *Porphyra* > *Undaria* > *Laminaria*.

6) During the fermentation, the contents of sucrose and glucose in free sugar, citric acid in non-volatile organic acid, and, arginine and proline in free amino acid decreased, but lactic acid and glutamic acid increased. In addition, porphyran and fucoidan, functional components, were detected in *Porphyra*, and, *Undaria* and *Laminaria*, respectively. The yield and molecular weight of porphyran and fucoidan were 18.8~23.0% and 400,000 in *Porphyra*, 4.6~7.5% and 300,000~500,000 in *Laminaria*, respectively.

2. Development of healthfull tea with seaweeds (seaweed-tea).

1) For optimum treatment conditions of *Porphyra* in seaweed-tea,

fresh wet *Porphyra* was washed with seawater for 12 hours and freshwater for 30 minutes at 10°C, dried at dryer of 5°C(±2°C) until the moisture content was kept 5% below, crushed into 30 mesh in particle sizes and then roasted for 3 minutes at 120°C.

In addition, for *Undaria and Laminaria*, fresh wet samples were washed with seawater followed freshwater, dried at dryer of 50°C(±2°C) until the moisture content was kept 40~50% level, treated for 40 minutes at 120°C in retort heating, dried and crushed into 30 mesh, and finally roasted for 5 minutes at 110°C.

2) The optimum formulation for seaweed-tea consisted of 39.2% roasted brown rice, 55.8% roasted seaweeds (*Porphyra / Laminaria* : 1/9, w/w) and 2.0% licorice root powder.

3) For palatable tea, it was desirable to gain water soluble fraction with soaking one tea-bag(2g/bag) into 30 volumes of hot water (90±2°C) and extracting for 3 minutes. Optimum particle size and yield of seaweed-tea were 18~30 mesh and 20%, respectively.

4) Nutritional components in seaweed-tea mainly consisted of mannitol of free sugar, glutamic, aspartic acid, alanine of free amino acid, and kalium, calcium of mineral. In addition, functional components were composed of acid polysacchrides such as 2.40% fucoidan and 6.35% sodium alginate, 7.8mg% taurine and 139.8mg% iodine.

CONTENTS

I. Introduction.....	21
II. Development of lactic fermented seaweed product	24
1. Materials and Methods	24
1) Materials.....	24
2) Methods	24
(1) Pretreatment of materials.....	24
① Seaweeds	24
② The others	24
(2) Experimentation for lactic fermented seaweeds	25
① Lactic fermented seaweeds by starter	25
② Conditions for lactic fermented seaweeds.....	25
(3) Functional properties and nutritional components of fermented seaweeds	25
(4) Analysis	26
① pH and total acidity	26
② Total bacteria count	26
③ Yeast count	27
④ Total lactic acid bacteria count	28
⑤ Non-volatile organic acid	29
⑥ Free sugar	29
⑦ Free amino acid.....	30
⑧ Mineral	31

⑨ Porphyran and fucoidan	31
⑩ Proximate composition.....	32
⑪ Sensory evaluation	32
2. Results and discussion	33
1) Proximate composition of seaweeds	33
2) Lactic fermented seaweeds.....	33
(1) Fermented seaweeds inoculated with lactic acid bacteria	33
(2) Factors affecting lactic fermented seaweeds.....	46
① Salt concentration.....	46
② Moisture content	53
③ Temperature	58
(3) Improvement of texture and flavor in lactic fermented seaweeds	62
(4) Lactic fermented seaweeds under the optimum condition	69
① Pretreatment	69
② Composition for lactic fermented seaweeds	71
③ Characteristics of lactic fermented seaweeds	71
3) Nutritional and functional properties of processed lactic fermented seaweeds	75
(1) Nutritional properties of processed lactic fermented seaweeds	75
① Mineral	75
② Non-volatile organic acid	79
③ Free sugar	79
④ Free amino acid.....	83

(2) Functional properties of processed lactic fermented seaweeds	83
--	----

III. Development of healthfull tea with seaweeds (seaweed-tea)	87
--	----

1. Materials and Methods	87
--------------------------------	----

1) Materials	87
--------------------	----

2) Methods	87
------------------	----

(1) Pretreatment of materials	87
-------------------------------------	----

(2) Processing method of seaweed-tea with functional properties	87
---	----

① Yields of water soluble fraction and its functional component in powdered seaweeds	87
--	----

② Improvement of physico-chemical properties in powdered seaweeds for seaweed-tea	88
---	----

③ Palatability improvement of powdered seaweeds for seaweed-tea	88
---	----

④ Optimum compositions for seaweed-tea and its packaging	88
--	----

(3) Investigation of functional properties and nutritional components of seaweed-tea	89
--	----

(4) Analysis	89
--------------------	----

① Free sugar	89
--------------------	----

② Free amino acid	89
-------------------------	----

③ Mineral	89
-----------------	----

④ Porphyran, fucoidan and sodium alginate	89
⑤ Proximate composition.....	90
⑥ Sensory evaluation	90
2. Results and discussion	91
1) Yields of water soluble fraction and its functional component in powdered seaweeds	91
2) Improvement of physico-chemical properties and flavor in powdered seaweeds	94
3) Optimum processing for tastes in powdered <i>Laminaria</i>	100
4) Optimum formulations for functional seaweed-tea	102
5) Packaging of functional seaweed-tea and its optimum particle size	106
6) Functional properties and nutritional components of seaweed-tea.....	109
① Proximate composition	109
② Free sugar	109
③ Free amino acid	112
④ Mineral	112
⑤ Acid polysaccharide	115
⑥ Chemical composition of seaweed-tea.....	117
IV. Conclusion and recommendation	119
Reference	126

목 차

제 1 장 서 론	21
제 2 장 해조 젖산 발효제품 개발	24
제 1 절 실험재료 및 방법	24
1. 실험재료	24
2. 실험방법	24
가. 시료 전처리 방법	24
1) 주재료	24
2) 부재료	24
나. 해조 젖산발효 실험방법	25
1) Starter 첨가에 의한 해조 젖산발효	25
2) 해조 젖산발효 환경인자	25
다. 기능성 및 영양성분 조사	25
라. 분석방법	26
1) pH 및 총산도	26
2) 총균수의 계수	26
3) 효모수 계수	27
4) 젖산균수 계수	28
5) 비휘발성 유기산	29
6) 유리당	29
7) 유리아미노산	30
8) 무기질	31
9) Porphyran 및 fucoidan	31

10) 일반성분	32
11) 관능검사	32
제2절 결과 및 고찰	33
1. 해조의 일반성분	33
2. 해조의 젖산발효	33
가. Starter 첨가에 의한 해조 젖산발효	33
나. 해조 젖산발효에 영향을 주는 환경인자	46
1) 식염농도의 영향	46
2) 함수량 영향	53
3) 온도의 영향	58
다. 해조 발효제품의 조직감 개선 및 향미증진	62
라. 적정조건에 의한 해조 젖산발효	69
1) 적정 처리조건	69
2) 해조 발효 조성물	71
3) 적정 조건에 의한 발효특성	71
3. 해조 발효제품의 영양 및 기능특성	75
가. 해조 발효제품의 영양특성	75
1) 무기질	75
2) 비휘발성 유기산	79
3) 유리당	79
4) 유리 아미노산	83
나. 해조 발효제품의 기능특성	83
제3장 기능성 해조차 개발	87
제1절 실험재료 및 방법	87

1. 실험재료	87
2. 실험방법	87
가. 시료의 전처리.....	87
나. 기능성 해조차 가공	87
1) 해조 수용성 성분의 수율 및 기능성 성분 조사	87
2) 해조 분말의 물성 개선	88
3) 해조 분말의 향미 개선	88
4) 해조차의 적정 조성비 및 포장	88
다. 해조차의 기능성 및 영양성분 조사	89
라. 분석방법	89
1) 유리당	89
2) 유리아미노산	89
3) 무기질	89
4) Porphyran, fucoidan 및 sodium alginate	89
5) 일반성분	90
6) 관능검사	90
제2절 결과 및 고찰	91
1. 해조분말의 수율 및 그 추출물의 기능성 성분	91
2. 해조분말의 물성 및 향미 개선	94
3. 해조의 정미성분	100
4. 기능성 해조차의 조성물 및 조성비.....	102
5. 기능성 해조차 조성물의 포장 및 적정입도	106
6. 기능성 해조차의 성분	109
가. 일반성분	109
나. 유리당	109

다. 유리아미노산	112
라. 무기질	112
마. 다당류	115
바. 해조차의 성분조성	117
제 4 장 결론 및 건의사항	119
참고문헌	126

제 1 장 서 론

국내 연안에서 생산되는 해조류의 총생산량은 매년 꾸준히 증가(1990년 442,195톤, 1994년 777,096톤)하고 있고, 1994년도 이들 해조류 중 김, 미역, 다시마의 생산량은 717,233톤으로 총 해조류 생산량의 92.3%(총생산가액의 88.0%)를 차지하는 양식 어민의 주 소득원이다. 현재 이들 해조류를 이용하여 가공, 유통되고 있는 해조 제품은 염장품, 건제품 등의 대부분 저차 가공품이 주류를 이루고 있어 품질의 고급화, 다양화를 추구하는 소비자의 구매 욕구를 충족시키지 못하게 됨에 따라 해조류의 내수 소비는 감소하는 추세에 있다. 또한 이들 해조류 중 수출 의존성이 매우 높은 미역과 다시마는 일본, 미국 등의 지역으로 수출(미역; 생산량의 50%, 다시마; 생산량의 30% 수준)이 원만하게 되어 왔으나 최근 값싼 중국산 해조류가 우리의 주요 수출국인 일본 시장을 서서히 잠식함으로써 우리의 대일 수출물량은 감소하고 가격도 하락하고 있는 경향이다. 이러한 국내산 해조류의 내수소비 및 수출 감소로 재고가 매년 증가함에 따라서 양식산업의 채산성은 악화되고 있기 때문에 해조류의 새로운 소비 방안을 강구할 필요가 대두된다. 그러나 현재 거의 단순 일차 가공품에 의존하고 있는 이들 해조 제품만으로는 소비자의 구매 욕구를 충족시키지 못하고 있는 상황이기 때문에 새로운 가공 기술적 차원에서 해조 제품을 보다 다양화하고, 고급화하여 부가가치를 높일 수 있는 제품의 개발이 급선무이다. 이러한 목적에 부합하여 개발 가능한 제품으로는 해조에 조미하고 발효기법을 도입하여 제품화하는 방법과, 또 하나는 해조성분 중의 기능성 물질을 활용한 건강, 기능성 해조차의 개발이라 생각된다.

해조류 성분 중에는 단백질, 무기질, 탄수화물 등이 일반 농산물과 마찬가지로 함유되어 있으나, 농산물 소재에 비하여 무기질 및 탄수화물의 함량이 많다. 특히 해조의 탄수화물은 산, 효소 등에 의하여 잘 분해되지 않은 알긴산 등의 다당류들이 대부분이기 때문에 이들 해조를 원료로하여 발효제품을 가공할시 젖산발효의 어려운 점이 있다. 그러나 이러한 다당류는 일반 육상식물과 마찬가지로 섬유소로서 기능을 가지고 있을 뿐만 아니라 인체내에 흡입된 pb, cd 등의 중금속 등을 배출시키는 작용이 있다. 또한 해조류에는 산성 다당류로서 알긴산 이외에 갈조류에서 fucoidan, 김 등의 홍조류에서 porphyran 등의 생리활성물질이 함유되어 있고, 이 물질은 항암작용, 혈전작용, 혈액 청정작용 등이 있는 것으로 이미 보고되어 있다. 또한 특수 아미노산인 타우린은 김 중에 많이 함유되어 있고, 이는 성장기의 어린이의 세포 및 신경발달에 없어서는 안 될 준필수아미노산으로 알려져 있다. 한편 무기질로는 카륨, 칼슘 등이 많이 함유되어 있고, 특히 다시마와 같은 갈조류에는 250mg%의 요오드를 함유하고 있는데 이는 갑상선 호르몬의 분비를 조절하고, 뼈의 발육촉진, 지능향상, 授乳婦의 젖의 분비를 촉진하는 등 다양한 기능을 가지고 있다.

이러한 기능성을 가진 해조 소재에 마늘, 생강 등의 부재료를 첨가하여 숙성시 부재료 중에서 생성된 젖산균에 의하여 주원료인 해조에 물리, 화학적인 변화를 주게 됨으로서 주.부재료 중의 단백질 분해 및 일부 탄수화물이 분해되어 유기산 생성량이 증가되고, 각종 vitamin 등이 증가되어 맛과 향이 증가될 수 있을 것으로 생각된다. 일반적으로 발효 중 생성된 젖산균은 인체의 장내세균의 정상작용에 의한 노화억제 효과, 항암작용 등 다양한 약리효과가 있는 것으로 알려져 있다.

본 1차년도의 해조 발효제품 개발 연구에서는, 첫째, 젖산균 starter를 이용하여 해조 3종(김, 미역, 다시마)의 젖산발효 정도를 조사하고, 둘째,

김 등의 해조와 마늘, 생강 등의 부재료를 첨가, 혼합하여 숙성 중 조성물 중의 염농도 조건, 함수량 조건, 숙성온도 조건 등의 환경조건을 조사하였으며, 셋째, 제품의 조직감 및 향미 개선을 위한 초산처리 및 칼슘처리를 한 후, 넷째, 최적 발효 환경조건에 의하여 발효 중 기능성 성분 및 영양 성분의 변화를 조사하였다.

또한 2차년도에 건강 기능성 해조차 개발 연구에서는 첫째, 해조 3종의 수추출물의 수율과 추출물 중의 주요 기능성 성분과 그 함량을 조사하고, 둘째, 이들 추출물의 물성개선 및 해조취 제거 기술개발, 셋째, 수세 중 정미성분의 손실을 줄이기 위한 해조의 전처리 방법연구, 넷째, 해조차의 적정 조성물 설정 및 영양, 기능성 성분을 분석하고자 하였다.

제 2 장 해조 젖산 발효제품 개발

제 1 절 실험재료 및 방법

1. 실험재료

젖산 발효 실험에 이용된 주재료는 국내 생산량이 많은 양식산 미역, 다시마, 김 등의 해조류 3종을 사용하였다. 이들 시료 중 미역과 다시마는 전남 완도지역에서 양식, 채취, 건조한 것을 서울 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 사용하였다. 또한 원료 생김은 생산시기가 제한되어 있고, 생김 상태로는 장기 저장이 불가능하므로 완도지역에서 양식, 채취한 것을 1995년 2월 중순경에 생김 상태로 본 연구원으로 운반하여 냉풍건조기(온도; 3~5℃)에서 건조시킨후 진공포장하여 5℃에 저장하면서 실험 재료로 사용하였다. 그외 발효제품 제조를 위한 소금, 설탕, 마늘, 고추, 생강 등 8종의 부재료는 시중 슈퍼에서 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

가. 시료의 전처리 방법

1) 주 재료

상기 “제1절 1항”에서의 건조된 해조 3종을 매 시험때 마다 담수 또는 해수로 세척하여 흙, 모래 등의 이물질을 제거하고 3~4cm로 절단한 다음 탈수한 것을 젖산 발효 제조용 주 재료로 사용하였다.

2) 부재료

해조발효 소재로 사용된 무우는 0.1cm x 3cm의 크기로 절단하고, 고추가루는 입도가 30~50 메쉬인 것을 사용하였으며, 또한 마늘 및 생강은

초파로 마쇄(Φ 0.1cm)하여 사용하였다. 이밖의 간장, 소금 등은 시중에서 구입하여 그대로 사용하였다.

나. 해조 젖산발효 실험방법

1) Starter 첨가에 의한 해조 젖산발효

주 재료인 해조 자체에 의하여 일어나는 젖산발효 특성을 알아보기 위하여 상기 “2의 가, 1) 항”에서 전처리된 시료에 식염을 가하여 염의 농도를 $3.0(\pm 1)\%$ 로 조절한후 시료 g당 starter로서 *Leuconostoc mesenteroides*와 *Lactobacillus brevis*는 각각 5.0×10^5 , *Lactobacillus plantarum* 1.0×10^6 을 접종하여 25℃에서 25일간 배양하면서 발효특성을 조사하였다.

2) 해조 젖산발효 환경조건

해조의 젖산발효 조건을 조사하기 위하여 “2의 가, 1) 항”의 시료에 고추가루, 마늘, 식염, 생강 등의 기본적인 부재료만을 첨가하여 저장하면서 조성물의 염농도 조건, 함수량 조건, 및 발효온도 조건등을 조사하였다. 또한 해조중에 함유된 알긴산 등의 다당류에 의하여 맛과 향이 저하될 수 있으므로 발효중 제품의 조직감 개선 및 향미를 증진 시킬 목적으로 초산처리 및 염화칼슘 처리를 병행하여 25℃에서 16일간 저장하면서 해조 젖산발효 환경조건을 설정하였다.

다. 기능성 및 영양성분 조사

상기 “나의 2), 항”에서 확립된 발효 환경조건으로 해조 3종에 마늘, 생강, 간장 등 8종의 부재료 모두를 첨가하여 25℃에서 10일간 저장하면서 김에서 porphyran과 미역 및 다시마에서 fucoidan의 기능성 물질을 분석

하고, 또한 무기질, 당류, 아미노산, 유기산 등의 영양성분을 분석하였다.

라. 분석방법

<시료액의 제조>

발효 과정중 각 시료 10g씩을 무균적으로 정량하여 증류수로 20배 희석한후 waring blender로 5분간 마쇄하였다. 마쇄한 것을 여과하여 아래의 pH, 총산도, 미생물 균수의 계수 분석용 시료액으로 사용하였다.

1) pH 및 총산도

pH는 pH meter로 측정하였으며, 총산도는 시료액 20ml 씩을 100ml 비이커에 취한 다음 0.05N NaOH 용액을 사용하여 시료액의 pH가 8.30인 점을 종말점으로 중화 적정하였으며, 적정값은 다음식에 의하여 총산도로 표시하였다.

$$\% \text{Lactic acid} = \frac{\text{소비된 } 0.05\text{N NaOH 용액(ml)} \times 0.0045 \times F \times \text{희석배수}}{\text{시료무게(g)}} \times 100$$

2) 총균수 계수

총균수의 계수는 상기 항에서 제조한 각 해조 시료액 1ml을 취하여 단계적으로 희석한 다음 plate count agar(PCA) 배지를 사용하여 30°C에서 48~72시간 배양하여 형성된 colony를 계수하였으며, 배지 조성은 Table 1 과 같다.

Table 1 .Composition of plate count agar

PCA	Composition(%)
Bacto tryptone	5.0
Bacto yeast extract	2.5
Bacto dextrose	1.0
Bacto agar	15.0
pH	7.2

3) 효모수 계수

효모수 계수는 bacto yeast-malt extract(YM) 배지를 사용하여 총균수 계수와 동일하게 30℃에서 48~72시간 배양하여 형성된 colony를 계수하였으며 배지 조성은 Table 2와 같다. 이때 곰팡이의 번식을 억제하기 위하여 YM 배지에 1N HCl 용액을 0.7% 첨가하였다.

Table 2 .Composition of bacto yeast-malt extract agar

Bacto YM agar	Composition(g/ℓ)
Bacto yeast extract	3
Malt extract, Difco	3
Bacto peptone	5
Bacto dextrose	10
Bacto agar	20
Distilled water	1ℓ
pH	3.6

4) 젖산균수 계수

젖산균수 계수는 lactobacilli MRS agar medium을 사용하여 37°C에서 48~72시간 배양하여 형성된 colony를 계수하였으며, 배지 조성은 Table 3 과 같다. 젖산균은 산을 생성하므로 계수를 용이하게 하기 위하여 산성에서 노란색을 나타내는 bromocresol purple 0.01% 첨가하여 노란색을 나타내는 colony를 계수하였다.

Table 3. Composition of lactobacilli MRS agar

Lactobacilli MRS agar	Composition(g/ℓ)
Bacto proteose peptone no. 3	10
Bacto beef extract	10
Bacto yeast extract	5
Dextrose	20
Sorbitan monooleate complex	1
Ammonium citrate	2
Sodium acetate	5
Magnesium sulfate	0.1
Manganese sulfate	0.05
Disodium phosphate	2
Bacto agar	20
Distilled water	1 ℓ
pH	6.5

5) 비휘발성 유기산

각 시료 100g 씩을 waring blender로 마쇄하고 75% 에틸알코올을 가하여 추출, 여과하였다. 그 여과액에 에틸에텔을 가하여 교반, 혼합한후 에텔층을 제거하고 물층을 농축하였다. 농축액을 amberlite IRA 410(CO₃형) column에 통과시켜 유기산을 흡착하였고, 이때, 유출액은 유리당 및 유리아미노산 분석용 시료로 사용하였다. 흡착된 유기산은 1.5N (NH₄)₂CO₃ 용액으로 용출시켜 농축하고 여기에 소량의 물을 가하여 amberlite IR 120(H⁺형) column에 통과시켜 무기질을 제거하고 유출액을 모아 농축한후 HPLC로 분석하였다. HPLC 분석조건은 Table 4와 같다.

Table 4 . Working condition for non-volatile organic acid analysis by HPLC

Instrument	: Waters Associates HPLC system
Column	: Aminex HPX-87H, 300mm x 7.8mm
Mobile phase	: 0.008N H ₂ SO ₄
Flow rate	: 0.6 ml/min
Chart speed	: 0.2 cm/min
Detector	: R I

6) 유리당

각 해조 발효제품의 유리당 분석은 상기 유기산 분석시 유출된 유출액을 농축하여 25ml로 정용하고 membrane filter로 여과한후 HPLC로 분석하였다. 그 분석 조건은 Table 5와 같다.

Table 5 . Working condition for free sugar analysis
by HPLC

Instrument	: Waters Associates HPLC system
Column	: Aminex HPX-87H, 300mm x 7.8mm
Mobile phase	: Water
Flow rate	: 0.6 ml/min
Chart speed	: 0.2 cm/min
Detector	: R I

7) 유리아미노산

유리 아미노산 분석은 유기산 분석시 유출된 유출액을 phenyliso-thiocyanate 유도체로 만들어 HPLC로 분석하였다. 분석조건은 Table 6과 같다.

Table 6 . Working condition for amino acid analysis by HPLC

Instrument:	HP 1090 HPLC
Column	: Aminoquant 2.1 i.d. x 200mm
Solvent	: Channel A : 200 uM sodium acetate buffer containing 0.018% TEA and 0.3 % tetra-hydrofluran, pH 7.2 Channel B : 100mM sodium acetate buffer containing 40% acetonitrile and 40% MeOH, pH 7.2
Detector	: HP 1046A UV at 254 nm

8) 무기질

마쇄한 각 해조 5g 씩을 550°C에서 회화하고 HNO₃ 용액에 녹여 25ml로 정용한후 ICP로 분석하였다.

9) Porphyrin 및 fucoidan 정량

미역 및 다시마 중의 fucoidan 함량의 정량은 다음과 같이 하였다. 건조시료 50g에 85% 메타놀용액 1ℓ를 넣어 70°C에서 2시간 추출, 여과하여 메타놀 가용성 성분을 제거하였다. 이 메타놀 가용성 성분 제거조작을 4회 반복하였다. 메타놀 추출 잔사에 증류수 1.3ℓ를 가한후 묽은 염산 용액으로 pH 2.0으로 조절하여 65°C에서 1시간 추출하였다. 묽은 염산으로 추출 조작을 3회 반복하여 추출액을 합친후 10N NaOH 용액으로 중화시켜 1ℓ로 농축하였다. 농축액에 60g의 CaCl₂·2H₂O를 가한후 원심분리(3,000gx10 분)하여 알긴산을 제거한후 상등액을 투석막에 넣어 24시간 흐르는 물로 투석하였다. 투석액에 3배 용량의 에타놀을 첨가 원심분리하여 다당을 분리한후 진공동결 건조하여 조 fucoidan을 얻었다. 증류수에 녹인 1% fucoidan 용액에 5% cethylpyridium chloride 용액을 침전이 생기되지 않을때 까지 첨가한후 정치하여 원심분리하였다. 분리한 cethylpyridium-산성다당 복합체에 3M CaCl₂ 용액을 가하여 37°C에서 48시간 교반하여 산성 다당을 유리시킨후 3배 용량의 에타놀을 가하여 원심분리하였다. 산성 다당을 증류수에 다시 녹여 24시간 투석한후 원심분리하여 상등액을 동결건조하여 정량하였다.

또한 김 중의 porphyrin의 추출 방법은 fucoidan의 추출 방법과 동일하나 묽은 염산으로 추출하는 대신 물을 가하여 가열 추출하였다. 또한 갈조류에서의 알긴산 추출 공정은 제외하였다.

10) 일반성분

수분함량은 상압가열 건조법으로, 조지방은 Soxhlet 추출법으로, 조단백질은 Kieldahl 정량법으로, 회분은 건식 화화법에 따라 분석하였고, 탄수화물 함량은 원료 중에서 수분, 단백질, 지방질 및 회분 함량을 뺀 나머지를 시료에 대한 백분율로 나타내었다.

11) 관능검사

해조 발효제품의 관능적 기호도는 맛, 냄새, 조직감 및 전체적 기호도를 대상으로 5점 가장좋다, 4점 좋다, 3점 보통이다, 2점 나쁘다, 1점 가장 나쁘다의 5점 평점법으로 평가하였다.

제 2 절 결과 및 고찰

1. 해조의 일반성분

실험에 사용된 김, 미역, 다시마 등 해조 3종의 일반성분은 Table 7 과 같다. 즉, 88.3%~90.7%의 함수량을 제외하면 나머지 9.3%~11.7%가 단백질, 지방질, 탄수화물 및 회분으로 구성되어 있었는데, 단백질 함량은 김 3.4% > 미역 2.5% > 다시마 1.2% 순 이었고, 탄수화물 함량은 미역 5.0% > 다시마 4.2% > 김 1.8% 순으로 많이 함유되어 있었다.

이들 해조 탄수화물은 galactose, glucose 등의 소량의 다당류와 다량의 점성이 강한 알긴산 등의 다당류로 이루어져 있고, 다당류에는 porphyran, fucoidan 등의 생리활성 성분이 많이 함유되어 있다. Porphyran 및 fucoidan의 특성에 관한 보다 구체적인 내용은 제“3항”에서 설명하기로 한다.

2. 해조의 젖산발효

가. Starter 첨가에 의한 해조 젖산발효

각 해조를 3.5% 염수에 침지후 동일한 식염수로 수세하고 3~4cm로 절단한 다음 탈수(함수량 $90 \pm 1\%$)하였다. 탈수한 각 해조(염도 3.5%)에 starter로서 *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus plantarum* 및 *Leuconostoc mesenteroides*의 혼합 젖산균을 사용하였고, 사용된 각 젖산균은 해조 g당 각각 5.0×10^5 , 1×10^6 및 5×10^5 첨가하여 25°C 온도 조건하에서 발효중 해조 젖산발효 특성을 조사하였다.

Fig.1, 2, 3에 나타낸 해조 3종의 젖산균 변화를 보면, 혼합 젖산균을 첨가한 처리구는 숙성초기에 $6.8 \times 10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ 이었던 젖산균이 숙성 10일 경에는 $3.3 \times 10^7 \sim 8.3 \times 10^7$ 으로 급격히 증가하는 경향으로 나타났으나 그

**Table 7 .Proximate composition of *Porphyra*, *Undaria*.
and *Laminaria*. (%)**

Seaweeds	Moisture	Protein	Lipid	Carbohydrate	Ash
<i>Porphyra</i> .	90.7	3.4	0.3	1.8	3.8
<i>Undaria</i> .	88.3	2.5	0.2	5.0	4.0
<i>Laminaria</i> .	90.9	1.2	0.2	4.2	3.5

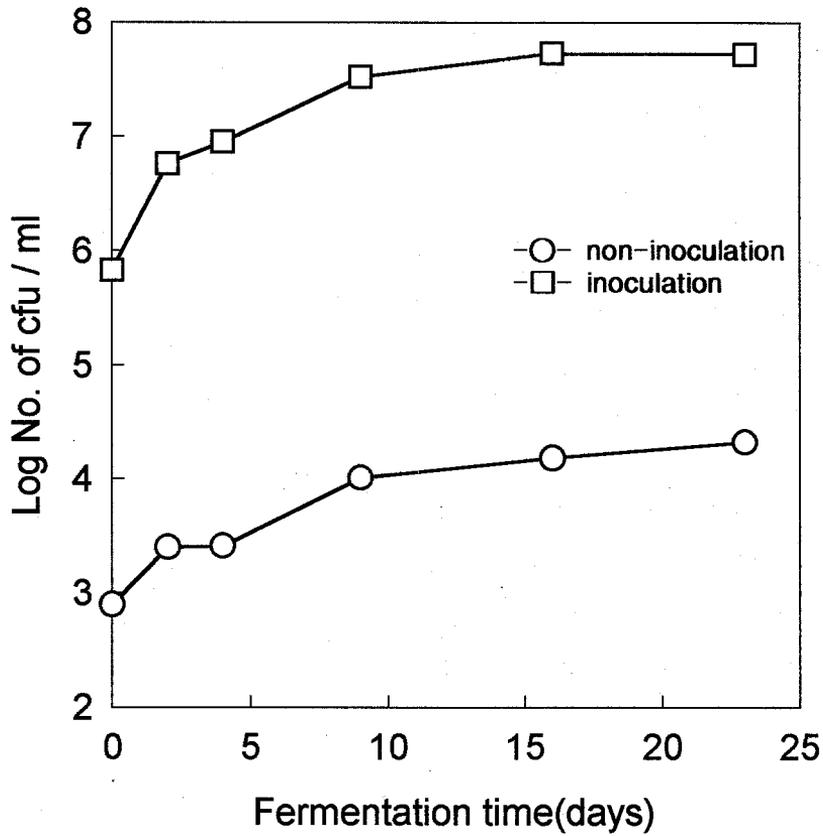


Fig. 1. Changes in total lactic acid bacteria during fermentation of *Porphyra*. inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

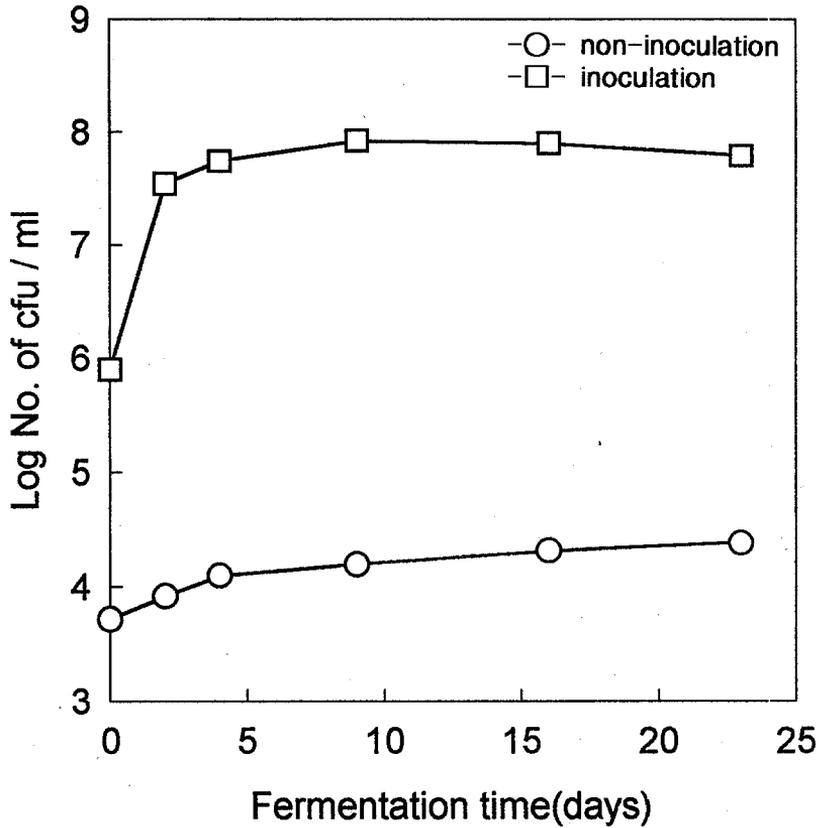


Fig. 2 . Changes in total lactic acid bacteria during fermentation of *Undaria*. inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

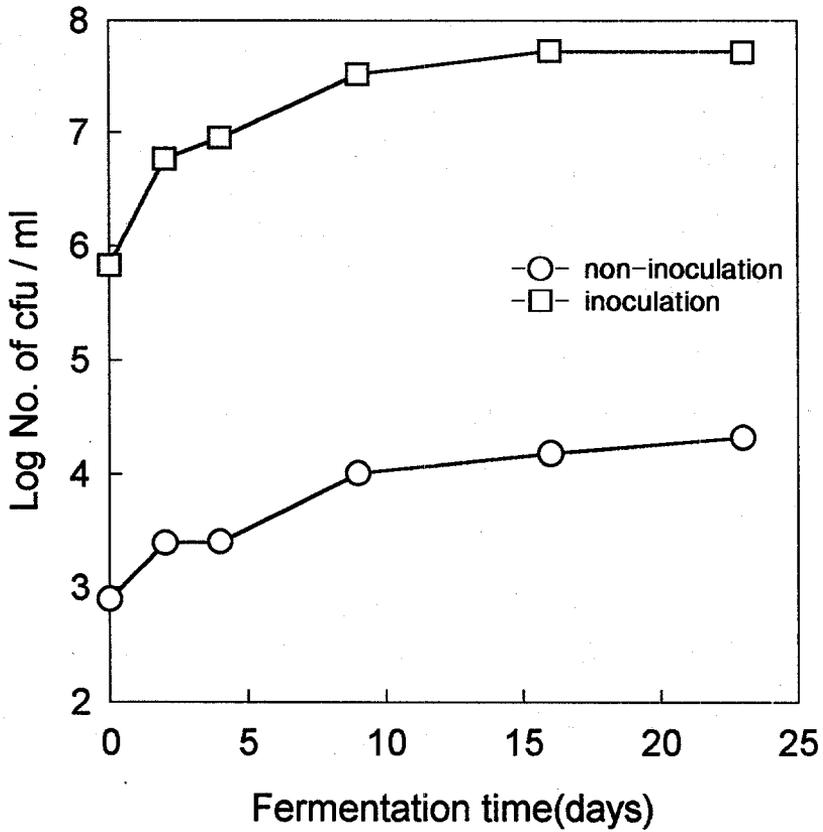


Fig. 3. Changes in total acidity during fermentation of *Porphyra*. inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

이후부터는 증감이 거의 없었다. 또한 젖산균을 첨가하지 않은 처리구(무처리구)의 젖산균은 초기 $7.9 \times 10^2 \sim 5.2 \times 10^3$ 에서 숙성 10일 경에 $1.0 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4$ 으로 증가 하였으나 그 증가량은 매우 미미하였다.

한편, 해조 3종의 발효중 pH의 변화는 Fig.4, 5, 6에 나타낸바와 같이 저장초기 pH 6.36~7.12에서 숙성 10일 경에 5.53~6.83으로 감소하여 젖산처리구 및 무처리구 모두 숙성 기간이 증가함에 따라 감소하나 혼합 젖산균 처리구가 무처리구 보다 감소변화가 크게 증가함을 알 수 있었고, 3종의 해조중 다시마의 pH 감소변화가 가장 적었다.

또한, 해조 3종의 발효중 총산도의 변화는 Fig.7, 8, 9에 나타낸 바와 같이 젖산균 처리구는 초기 0.03~0.07% 에서 숙성 10일 경에 0.20~0.33%로 증가하였고, 그 증가량은 김의 경우가 가장 컸다. 그러나 무처리구의 총산도 증가량은 거의 없었다.

그리고, 관능적 기호도는 Table 8에 나타낸바와 같이 무처리구가 젖산균 처리구에 비하여 부패취가 빨리 일어났는데, 그 중에서 김의 경우가 가장 심하였다. 반면, 발효중 생성되는 향기(신냄새)는 젖산균 처리구가 무처리구 보다 크게 증가하는 경향이었고, 3종의 해조중 김의 향기가 가장 강력하였다.

따라서, 해조 3종에 혼합 젖산균을 첨가하여 발효중 젖산 발효가 일어나는 정도를 조사하기 위하여, 젖산균, pH, 총산도 및 관능적 기호도의 변화를 품질지표 물질로 하여 실험한 결과, 본 실험에 사용한 해조 3종은 젖산균에 의하여 발효가 일어나는 것으로 생각되나 일반 농산물을 소재로 한 발효 제품에 비하여 발효의 진행 정도가 약한 것으로 생각된다. 이와 같은 경향은 해조중에 대량 함유된 다당류가 난분해성이고, 고점성을 띄기 때문에 젖산균에 의한 이용이 어렵기 때문이라 추정된다.

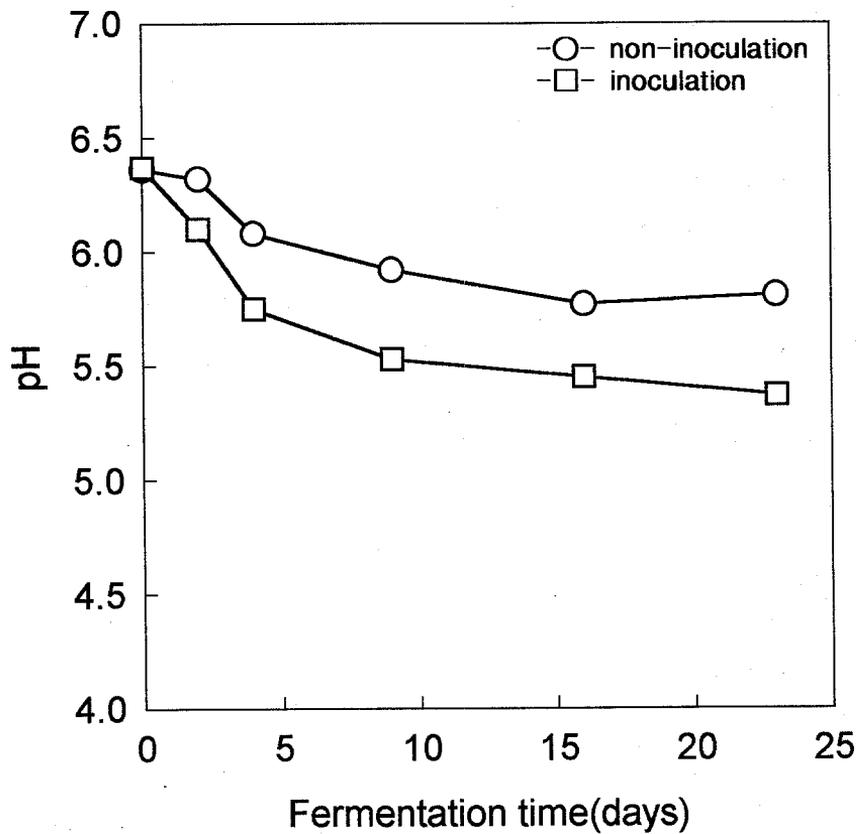


Fig. 4. Changes in pH during fermentation of *Porphyra*. inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

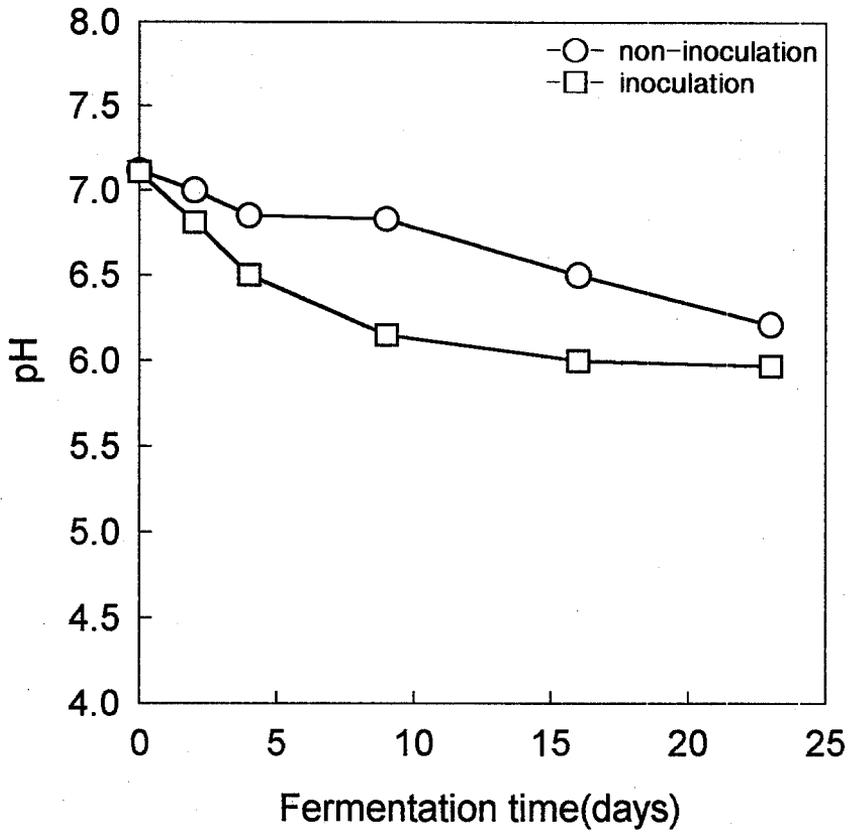


Fig. 5. Changes in pH during fermentation of *Undaria* inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

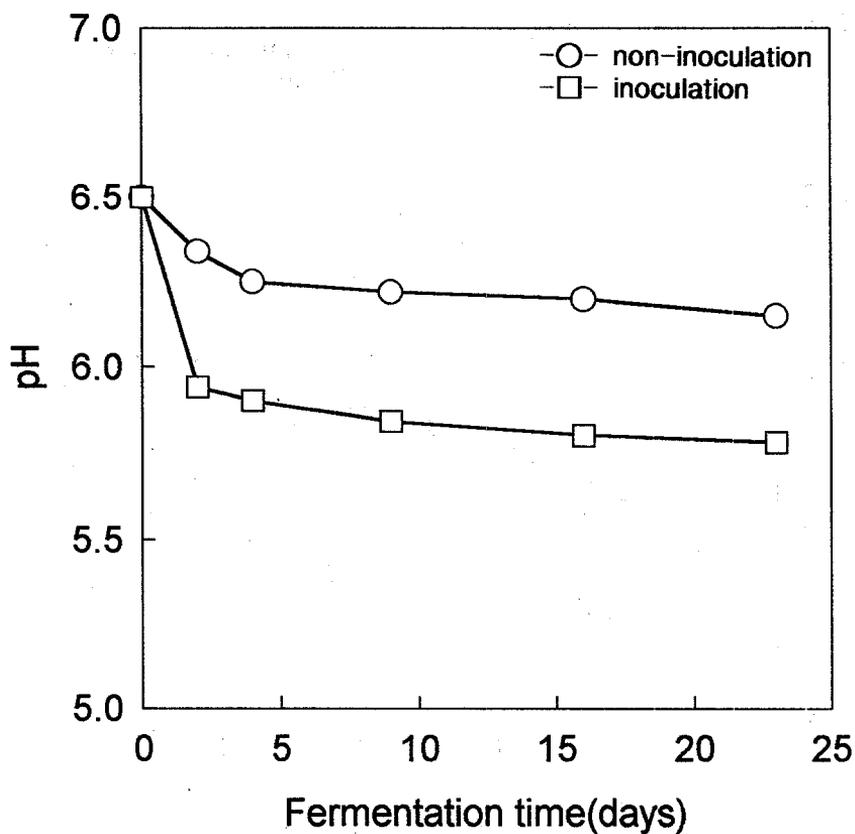


Fig. 6. Changes in pH during fermentation of *Laminaria* inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

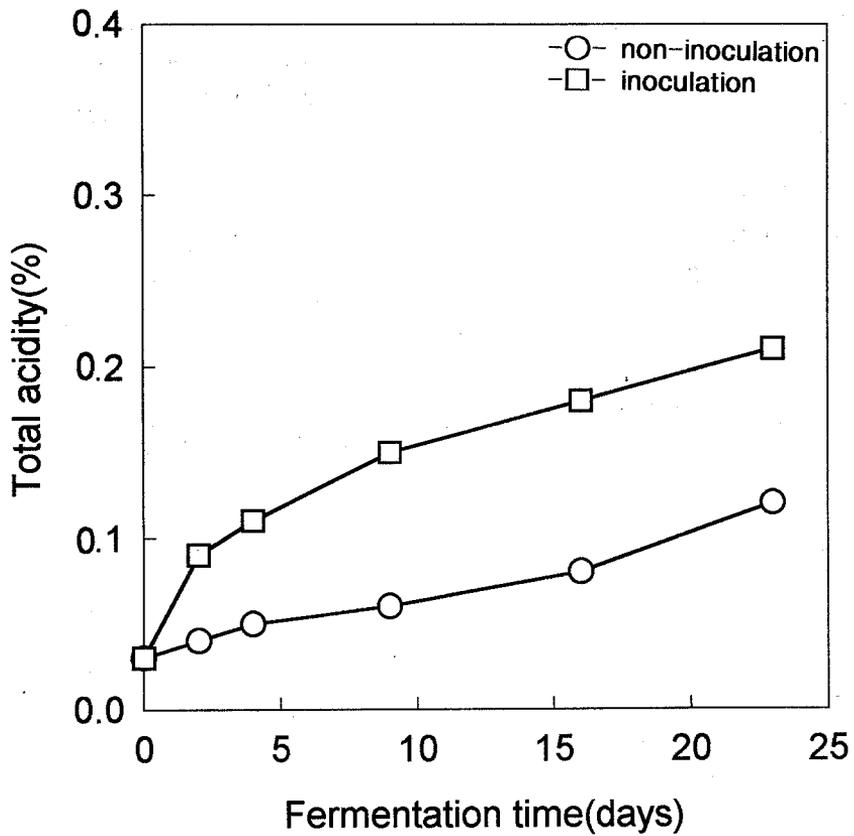


Fig. 7. Changes in total lactic acid bacteria during fermentation of *Porphyra* inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

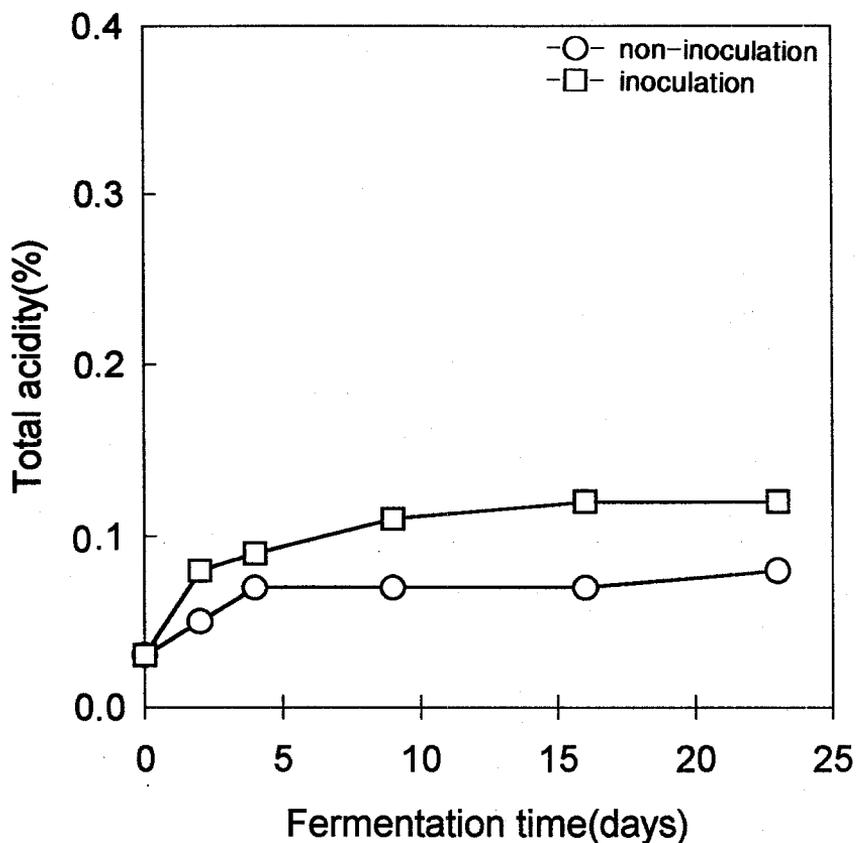


Fig. 8. Changes in total acidity during fermentation of *Undaria*. inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

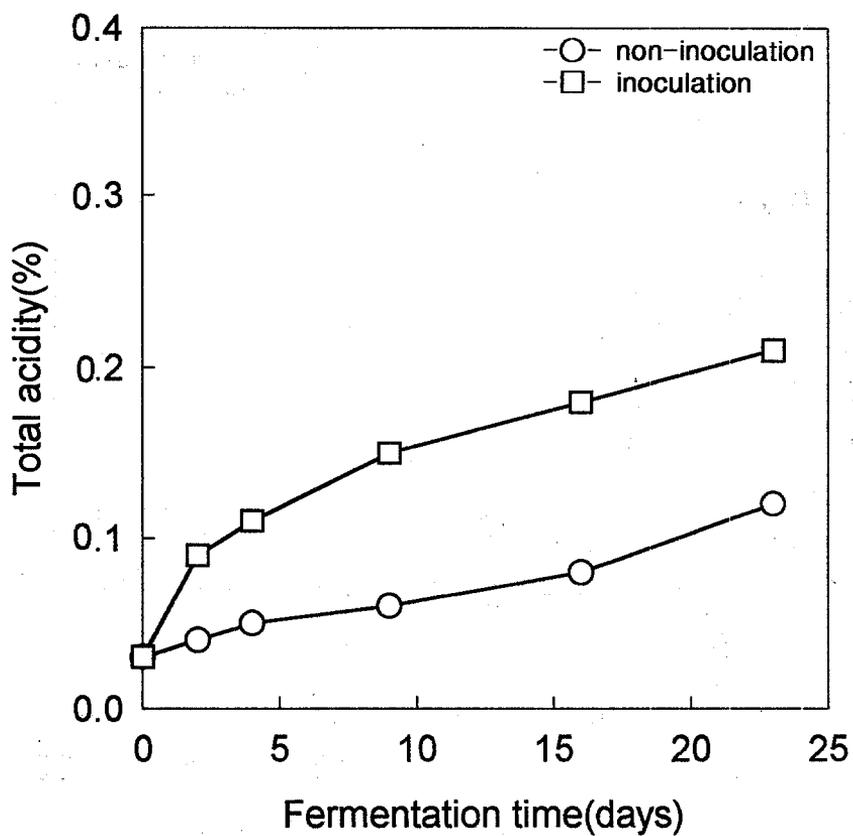


Fig. 9. Changes in pH during fermentation of *Porphyra* inoculated with mixed culture of *Leu. mesenteroides*, *Lac. brevis* and *Lac. plantarum* at 25°C

Table 8. Sensory evaluation¹⁾ of fermented seaweeds added complex lactic acid bacteria during the fermentation at 25°C for 23 days

Seaweeds	Starter	Fermentation time(days)					
		0	2	4	9	16	23
<i>Porphyra</i>	Control ²⁾	1.0	1.0	1.0	-	-	-
	Lactobacilli ³⁾	1.0	1.5	2.8	3.0	3.2	3.0
<i>Undaria</i>	Control	1.0	1.0	1.7	2.0	2.0	2.0
	Lactobacilli	1.0	2.2	2.8	2.8	3.0	3.0
<i>Laminaria</i>	Control	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	1.3
	Lactobacilli	1.0	2.0	2.5	2.4	2.0	2.2

¹⁾ Represented as flavor in sensory evaluation. 5.0 ; very good, 4.0 ; good, 3.0 ; acceptable, 2.0 ; poor, 1.0 ; very poor.

²⁾ Contained 3.0% salt in seaweed.

³⁾ Cultivated with lactobacilli, 5×10^5 *Leuconostoc mesenteriod*, 5×10^5 *Lactobacillus brevis* and 5×10^6 *Lactobacillus plantarum*, on the seaweed with 3.0% salt.

나. 해조 젖산발효에 영향을 주는 환경인자

1) 식염농도의 영향

각 해조를 2% 식염수에 침지후 동일한 식염수로 수세하고 3~4cm로 절단한 다음 탈수(함수량 $90 \pm 1\%$)하였다. 탈수한 각 해조에 마늘, 생강, 고추가루(94/2/1/3) 등의 기본 양념류만을 첨가, 혼합한후 다시 식염을 가하여 최종 식염의 농도를 2.5%~4.5%로 조절하고서 25℃에 저장중 발효 특성을 조사하였다.

해조 3종의 염농도별 pH 변화를 나타낸 결과는 Fig.10, 11, 12와 같다. 발효초기의 pH는 5.64~6.75 이었으나 저장기간이 길어짐에 따라서 감소하는 경향이었고, pH 4.0~4.5에 도달하는데 걸리는 시간은 김, 미역 및 다시마의 경우, 각각 2~6, 6~10 및 4~8일로서 김의 경우가 가장 빨랐다. 또한, 식염의 농도가 높을수록 pH가 완만하게 감소하고 낮을수록 급격히 감소하는 경향이였다.

한편, 총산도의 변화는 Fig.13, 14, 15에 나타낸바와 같이 김 및 미역의 총산도의 경우, 저장 9일 및 4일 경에 0.84~0.90%까지 급격히 증가하는 경향 이었으나, 그 이후부터는 거의 변화가 없었다. 그러나 다시마의 총산도의 경우는 저장 초기부터 완만하게 증가하여 저장 4일경에 0.51~0.57% 수준으로 김 및 미역에 비하여 적었으나, 저장 14일 경에는 3종의 해조 모두 0.70~0.97% 수준을 유지하였다. 염농도별 총산도의 증가량은 pH 변화와 마찬가지로 농도가 높을수록 완만하게 증가하고, 농도가 낮을수록 급격히 증가하는 경향을 보였다.

따라서, 해조 발효중 염농도에 의한 영향을 pH 및 총산도를 품질지표 물질로 하여 조사한 결과, 염농도가 높을수록 발효는 완만하게 일어나고 그 변화량도 적었다. 그러나 염농도가 낮을수록 발효는 급격하게 일어났으며 변화량 또한 적은 편이었다. 3종의 해조중 김을 이용한 발효가 가장

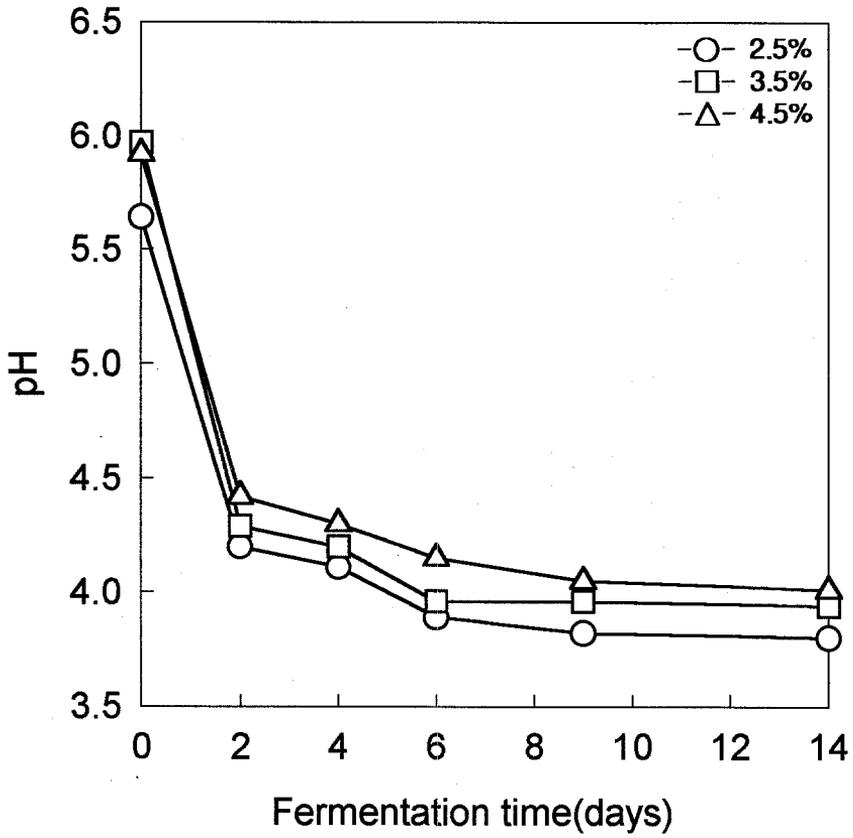


Fig. 10. Changes in pH of seasoned *Porphyra*. during fermentation under different salt concentration at 25°C

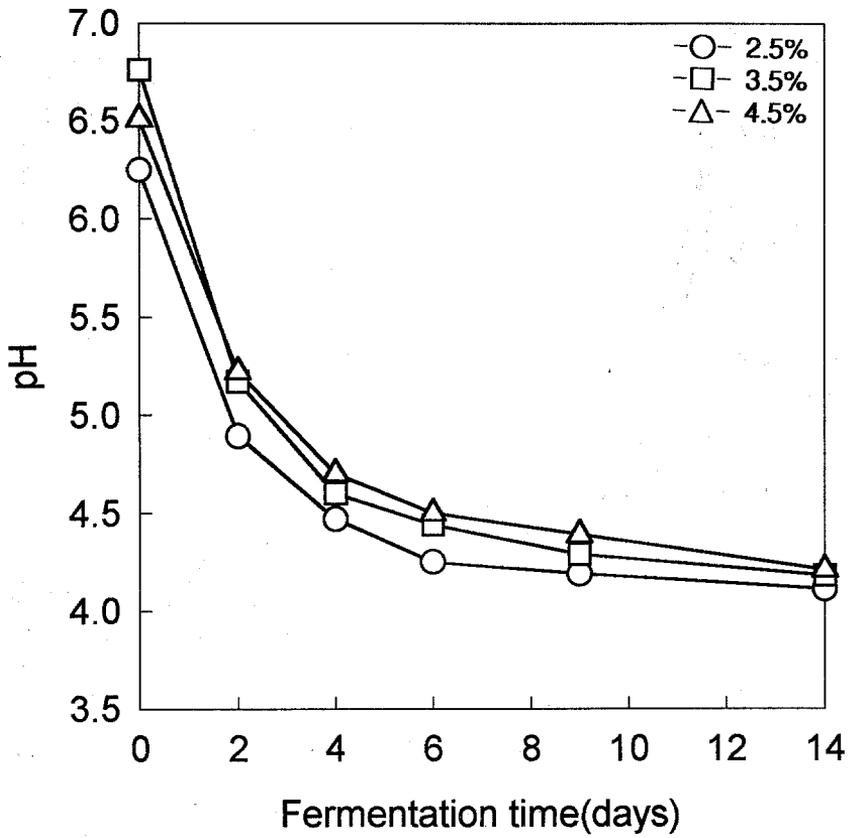


Fig. 11. Changes in pH of seasoned *Undaria* during fermentation under different salt concentration at 25°C

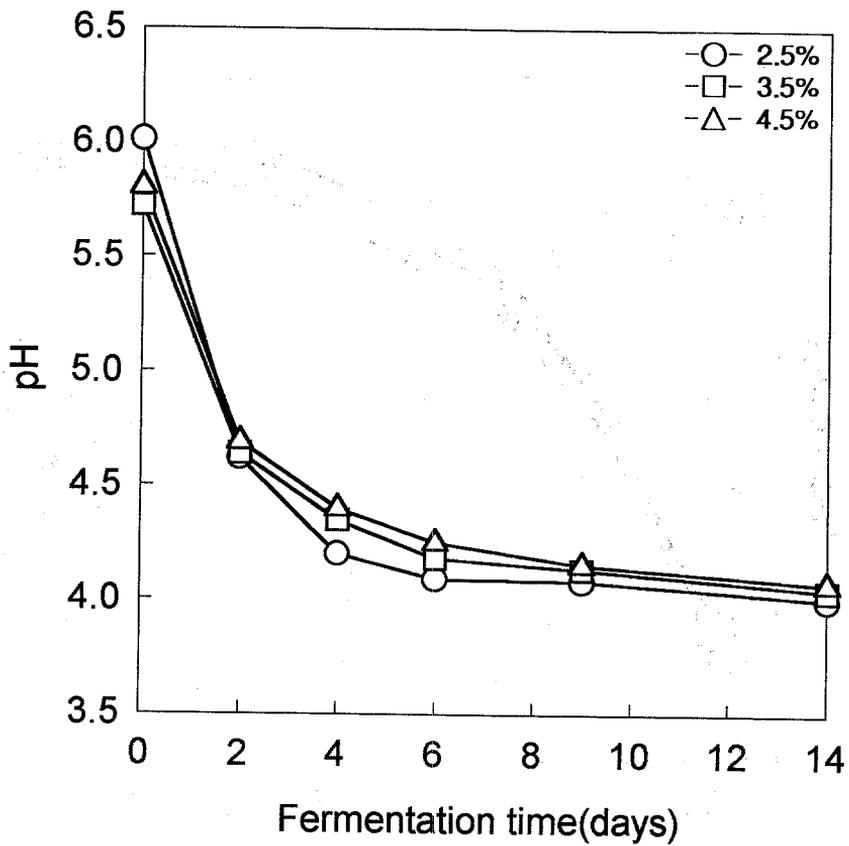


Fig. 12. Changes in pH of seasoned *Laminaria* during fermentation under different salt concentration at 25°C

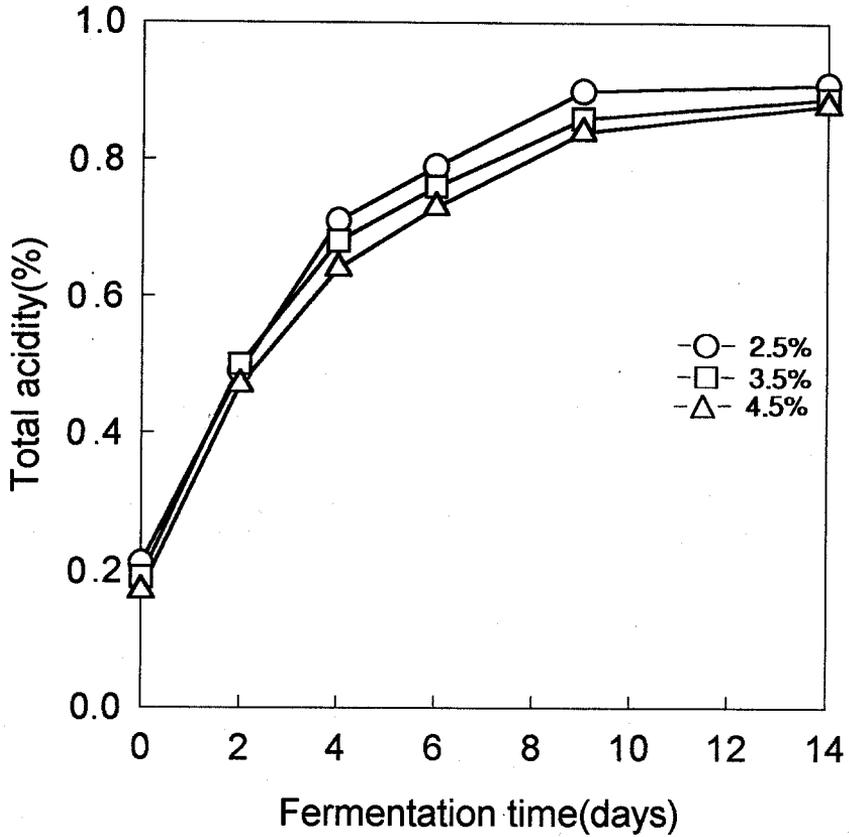


Fig. 13 . Changes in total acidity of seasoned *Porphyra*. during fermentation under different salt concentration at 25°C

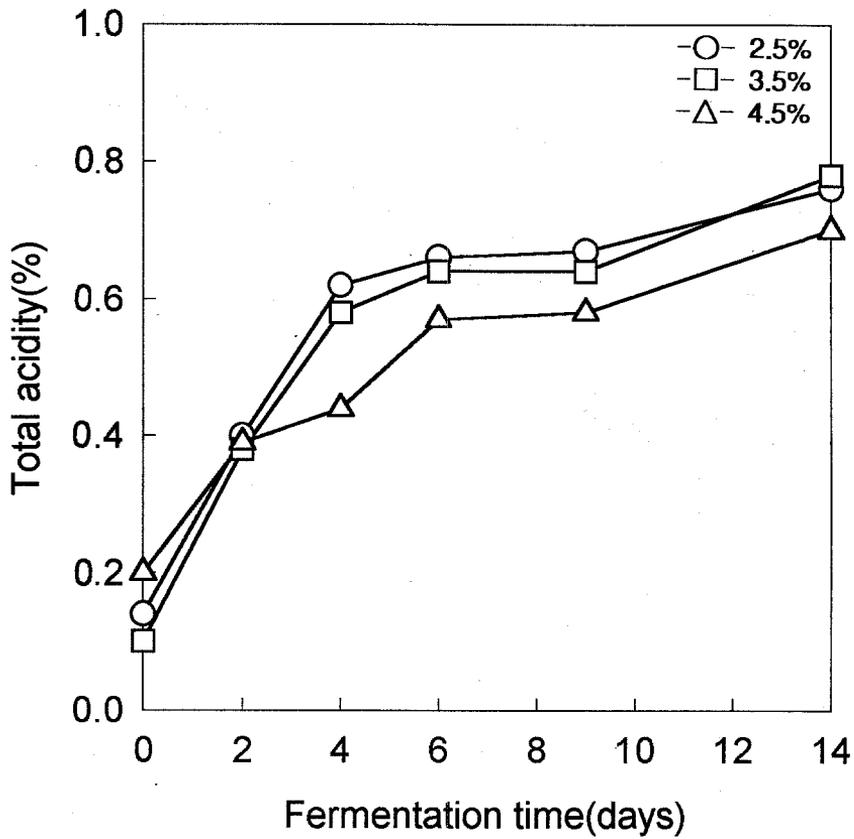


Fig. 14 . Changes in total acidity of seasoned *Undaria*. during fermentation under different salt concentration at 25°C

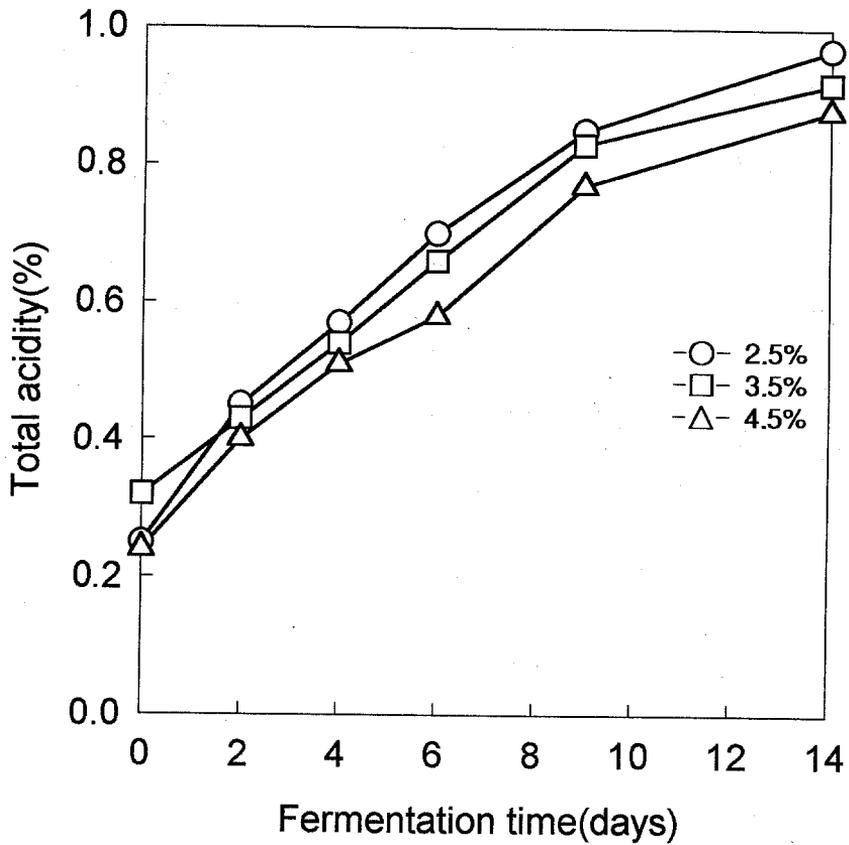


Fig. 15 . Changes in total acidity of seasoned *Laminaria*. during fermentation under different salt concentration at 25°C

잘 일어났고 다시마의 경우가 가장 완만하게 일어나는 경향이였다. 관능적으로는 3.5% 식염 농도가 적절한 수준이였다.

2) 함수량 영향

각 해조를 3.5% 식염수에 침지후 동일한 식염수로 수세하고, 3~4cm로 세절한 다음, 탈수하였다. 탈수한 각 해조에 마늘, 생강, 고추가루(94/ 2/1/ 3) 등의 기본 양념류만을 첨가, 혼합한후, 최종 함수량을 85~95%로 조절하고서 25℃에 숙성중 발효 특성을 조사하였다.

해조 3종의 함수량별 pH 변화를 나타낸 결과는 Fig.16, 17, 18과 같다. 전반적으로 발효가 진행됨에 따라서 pH는 발효초기에 급격히 저하되어 발효 조성물은 산성화 되었으며 저장 6일 경의 pH는 4.0 수준을 유지하였으나, 저장 6일 이후부터는 저장기간이 증가하여도 pH의 변화는 거의 없었다. 또한 발효 조성물의 함수량이 85%인 경우의 pH가 95%인 경우에 비하여 완만하게 진행되었고 감소량도 적은 경향으로 나타났다. 이와같은 경향은 주로 마늘, 생강 등의 부재료로 부터 생성되는 젖산균이 해조의 함수량이 많을 수록 마늘, 생강 등의 부재료 뿐만아니라 해조와 접촉할 수 있는 면적이 크게되어 부재료 및 해조중의 영양성분을 쉽게 이용함으로써 젖산균의 증식이 활발하게 됨으로서 pH의 감소변화가 컸다고 생각된다. 그러나, 해조 종류별 pH의 변화는 거의 없었다.

또한, 함수량별 관능적 기호도는 Table 9에 나타낸 바와 같이 함수량이 많은 시료일수록 발효중 향미(신맛)는 강하게 일어났으나, 조직감은 거의 변하지 않았다. 저함수량에서는 해조중의 알긴산등 다당류의 점성이 관능적 기호성에 악영향을 주는 결과를 초래하게 됨에 따라 발효 조성물의 전체적인 기호도는 함수량은 90% 정도가 가장 적당하였다. 해조 종류별 관능적 기호성은 김의 경우가 가장 우수하였고, 다음이 미역, 다시마

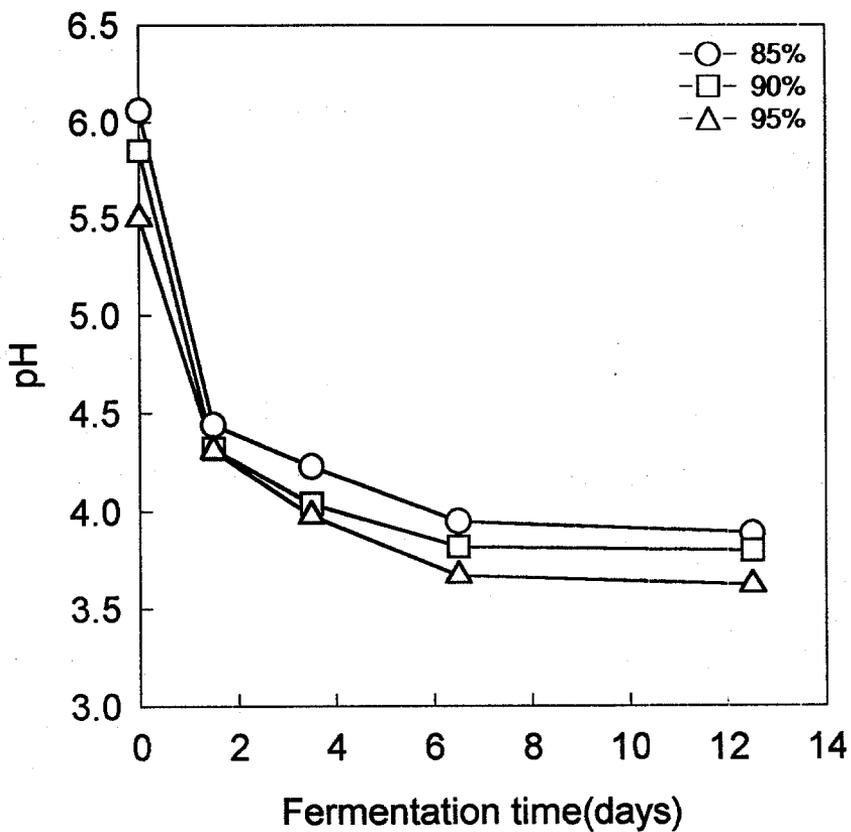


Fig. 16. Changes in pH during fermentation of seasoned *Porphyra* with different moisture contents at 25°C

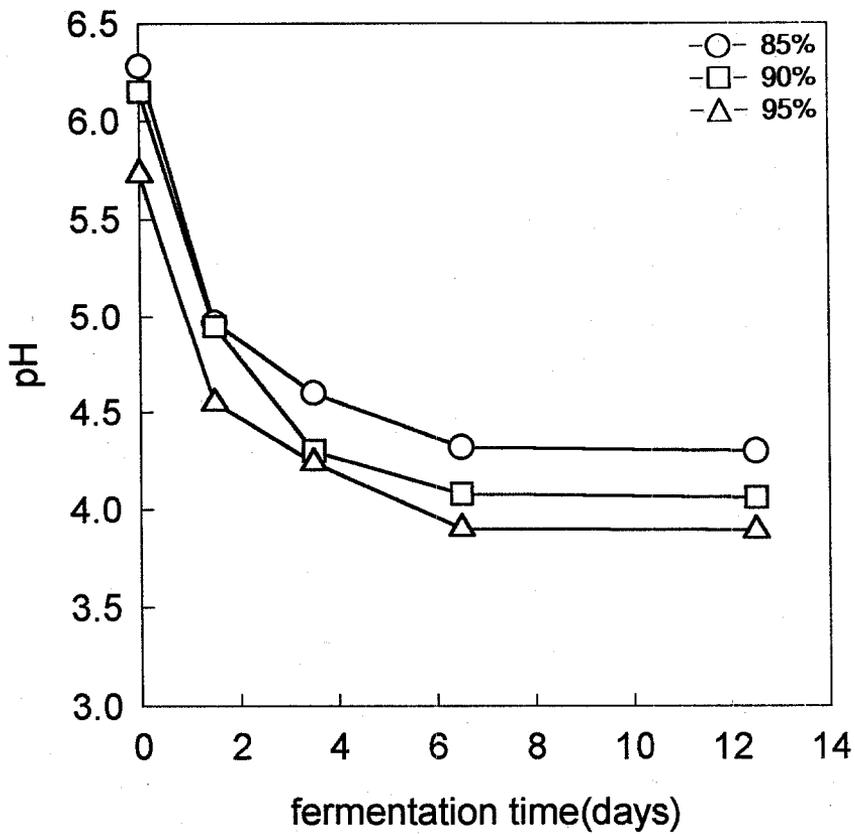


Fig. 17 . Changes in pH during fermentation of seasoned *Undaria*. with different moisture contents at 25°C

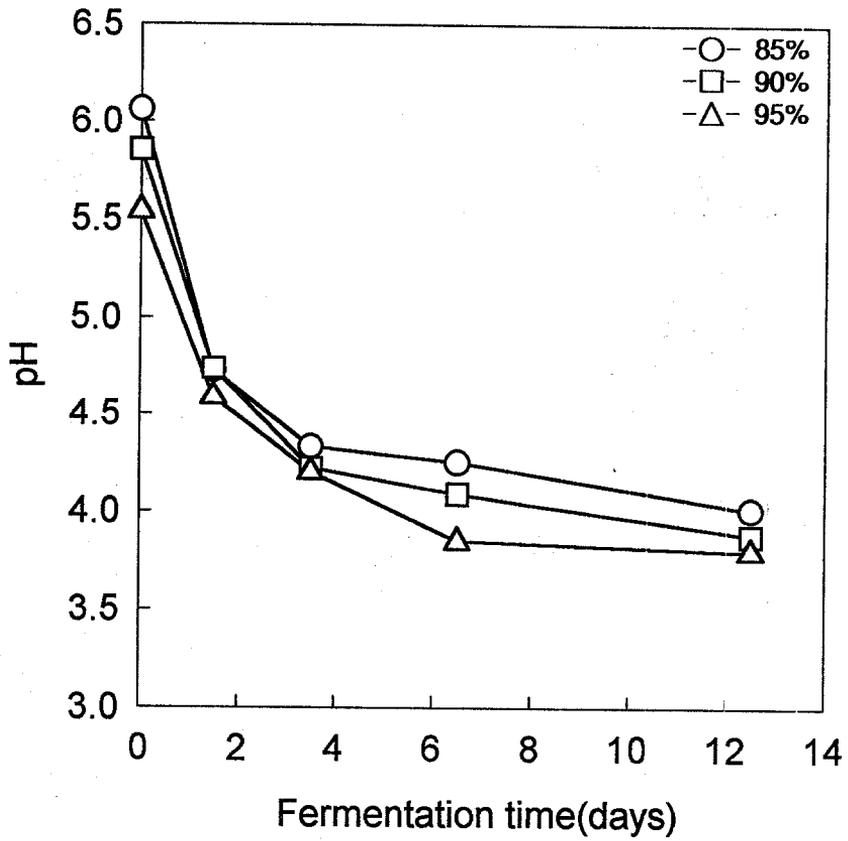


Fig. 18. Changes in pH during fermentation of seasoned *Laminaria*. with different moisture contents at 25°C

Table 9 .Sensory evaluation* of fermented seaweeds with various water contents during the fermentation at 25°C for 12 days

Seaweeds	Moisture content(%)	Fermentation time(days)				
		0	2	4	7	12
<i>Porphyra.</i>	85	3.0	3.0	3.2	3.2	3.2
	90	3.6	3.8	4.0	4.0	4.2
	95	2.4	2.5	2.4	2.6	2.6
<i>Undraria.</i>	85	1.8	1.8	2.4	3.0	3.0
	90	3.6	3.8	4.2	4.0	3.8
	95	2.4	2.6	2.4	2.5	2.8
<i>Laminaria.</i>	85	1.2	1.8	1.8	2.0	2.0
	90	3.3	3.5	3.8	3.6	3.6
	95	2.6	3.0	3.0	2.9	3.0

* Represented as texture in sensory evaluation. Refer to Table 8.

순으로 나타났다.

이상의 pH 및 관능적 기호도를 품질지표로하여 해조발효의 함수량별 특성을 실험한 결과, 해조 발효물의 적정 함수량은 90% 수준이 가장 적절하였고, 해조류별 발효제품의 품질은 김으로 제조한 발효제품이 가장 우수한 반면 다시마로 제조한 발효제품의 품질이 가장 열악하였다.

3) 온도의 영향

각 해조를 3.5% 식염수에 침지후 동일한 식염수로 수세하고, 3~4cm로 세절한 다음, 탈수(함수량 $90 \pm 1\%$)하였다. 탈수한 각 해조에 마늘, 생강, 고추가루(94/ 2/1/ 3) 등의 기본 양념류만을 첨가, 혼합한후 10°C 및 25°C에 저장하면서 발효 특성을 조사하였다.

해조 발효중 저장 온도에 의한 영향을 pH로 측정하여 나타낸 결과는 Fig. 19, 20, 21과 같다. 즉 25°C 저장 처리구의 pH는 급격히 감소하였으나 10°C 저장 처리구의 pH는 완만하게 감소하는 경향을 보였는데, pH 4.0에 도달하는 기간을 보면, 25°C에서 저장한 김, 미역 및 다시마의 경우에는 5~10일 경에 도달하였으나, 10°C에 저장한 경우는 20~25일 경에 도달하였다. 따라서 pH의 변화 측면에서 볼때 25°C에 저장한 경우가 10°C에 저장하는 경우 보다 약 5배 정도 발효가 빨리 진행되는 것으로 생각된다.

이와같은 저장 온도별 발효특성을 pH 변화로 측정한 결과 발효 온도가 높을수록 발효가 빨리 진행되고 발효온도가 낮을수록 완만하게 진행되었다. 그러나, 저염으로된 발효 조성물은 고온하에서 숙성시 발효가 일어나기 전에 변질될 우려가 있으므로 저온하에서 숙성시킬 필요가 있다. 3.5%의 염도로 조절한 본 해조 발효 연구의 경우는 25°C에서 숙성하여도 이상취는 없었다.

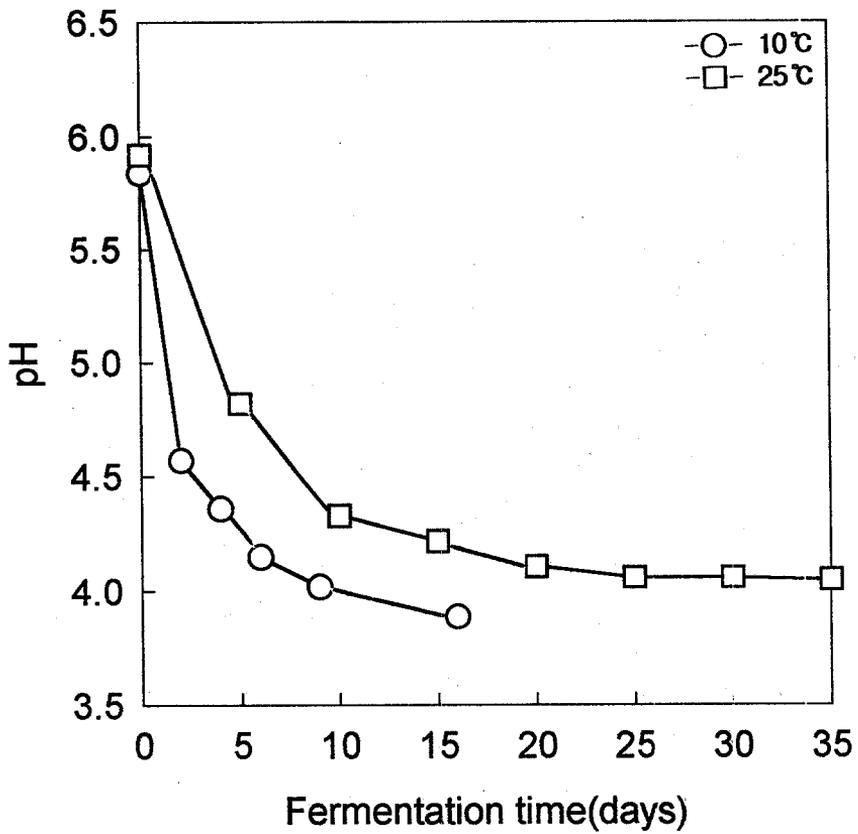


Fig. 19. Changes in pH of seasoned *Undaria* during fermentation at 10°C and 25°C

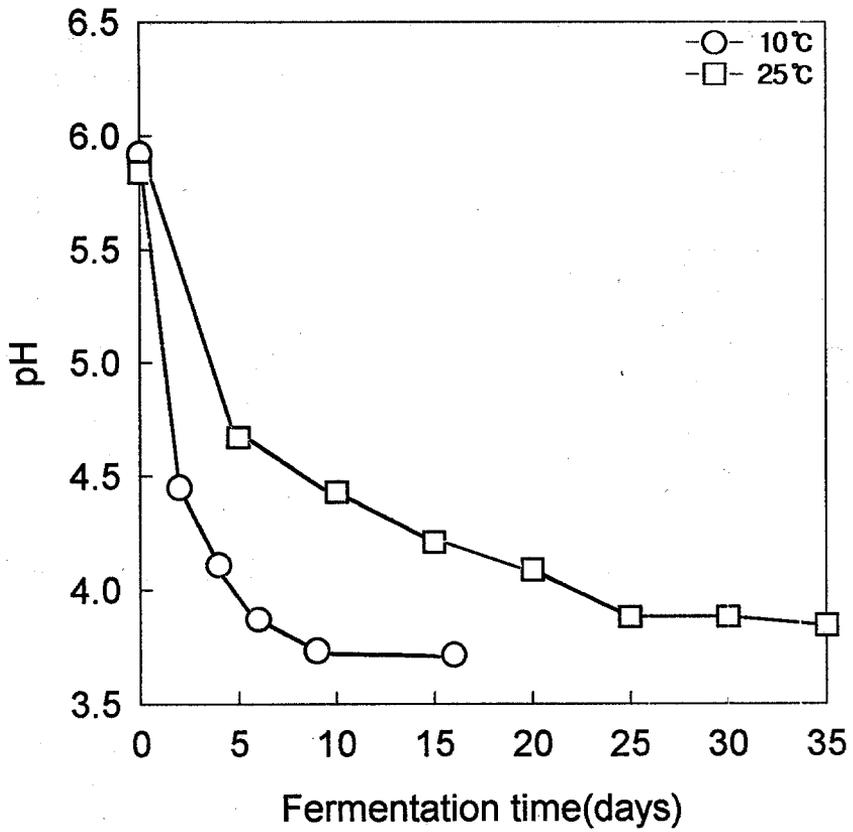


Fig. 20 . Changes in pH of seasoned *Porphyra*. during fermentation at 10°C and 25°C

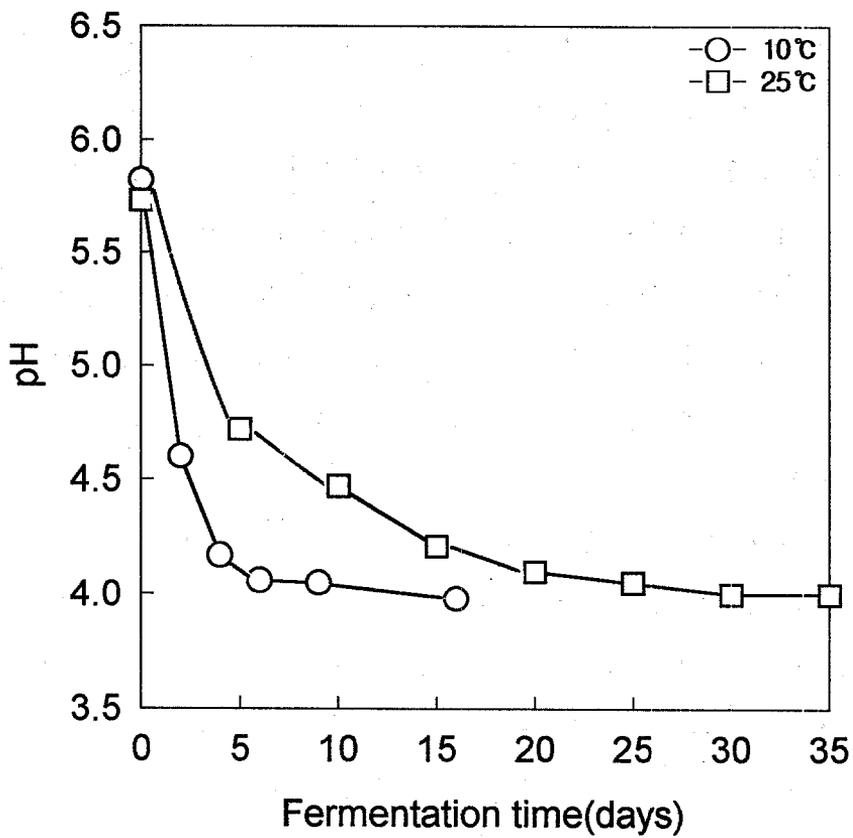


Fig.21 . Changes in pH of seasoned *Laminaria*. during fermentation at 10°C and 25°C

다. 해조 발효제품의 조직감 개선 및 향미 증진

각 해조를 3.5% 식염수에 침지후 동일한 식염수로 수세하고, 3~4cm로 절단한 다음, 탈수하여 다음의 3가지 처리구(무처리구, 초산처리구 및 염화칼슘처리구)로 전처리하였다. 즉, 무처리구는 탈수한 각 해조에 마늘, 생강, 고추가루(94/ 2/1/ 3) 등의 기본 양념류만을 첨가, 혼합한 것이고, 초산처리구는 탈수한 각 해조를 0.1% 초산용액에 2시간 동안 침지후 탈수하여 무처리구와 동일한 양념류를 첨가하였으며, 염화칼슘처리구는 탈수한 해조를 0.1%의 염화칼슘 용액에 1분동안 침지후 담수로 수세하고, 탈수하여 무처리구와 동일한 양념류를 첨가하였다. 최종 함수량은 모두 90%(90±1%)로, 식염농도는 3.5%로 조절하여 25℃에서 숙성중 품질특성을 조사하였다.

3가지 처리구별에 따른 발효제품의 품질특성을 pH의 변화로 나타낸 결과는 Fig. 22, 23, 24와 같다. 온도 및 함수량 조건 등의 실험에서와 마찬가지로 저장 초기에 pH가 급격히 감소하는 경향은 동일하다. 그러나 저장 초기에는 무처리구의 pH 변화가 초산 및 염화칼슘 처리구 보다 크게 일어나는 경향이었으나 저장 6일 이후 부터는 3가지 처리구별 차이는 거의 없었다.

그러나 3가지 처리구별 관능적 기호도는 Table 10, 11, 12에 나타낸 바와 같이 기호도 측면에서는 보다 뚜렷한 차이를 나타내고 있었는데, 김과 미역을 이용한 발효제품의 경우, 칼슘처리구의 향미와 조직감이 무처리 및 초산처리구 보다 우수하였으며, 다시마의 경우에는 초산 처리구가 무처리구 및 칼슘처리구보다 우수한 것으로 나타났다. 해조의 종류별로는 김을 이용한 발효제품이 가장 우수하였고, 다음이 미역, 다시마 순이었다.

조직감 및 향미 개선을 위해 초산처리, 칼슘처리 및 무처리하여 발효한 해조제품의 품질을 평가한 결과, 김 및 미역을 이용한 발효제품은 칼슘처

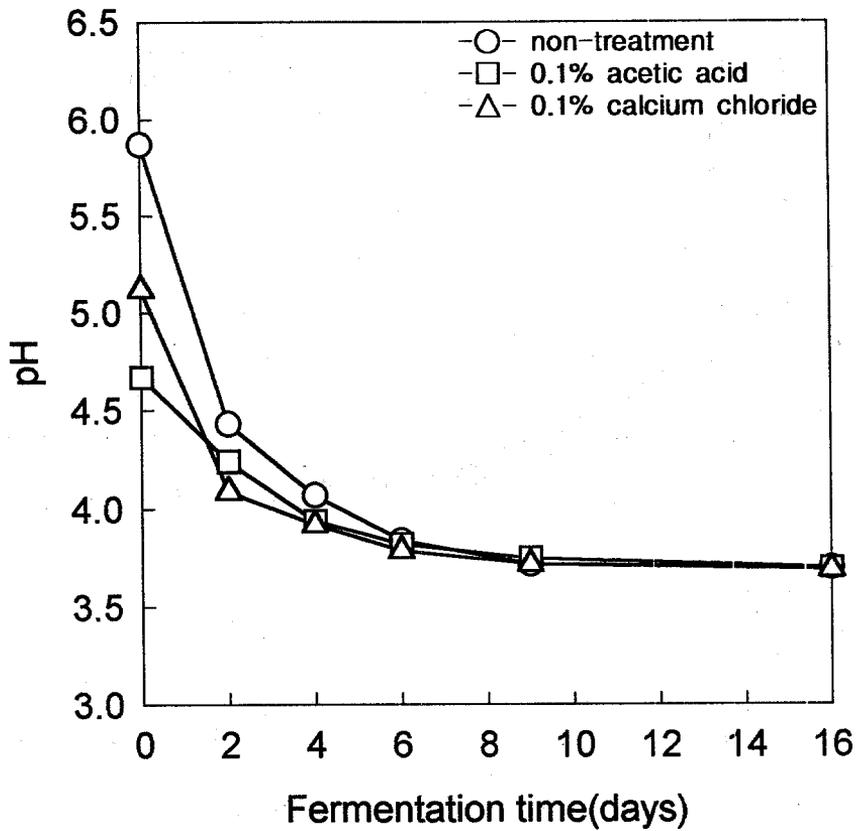


Fig. 22. Changes in pH during fermentation of seasoned *Porphyra* with acetic acid and calcium chloride treatment at 25°C

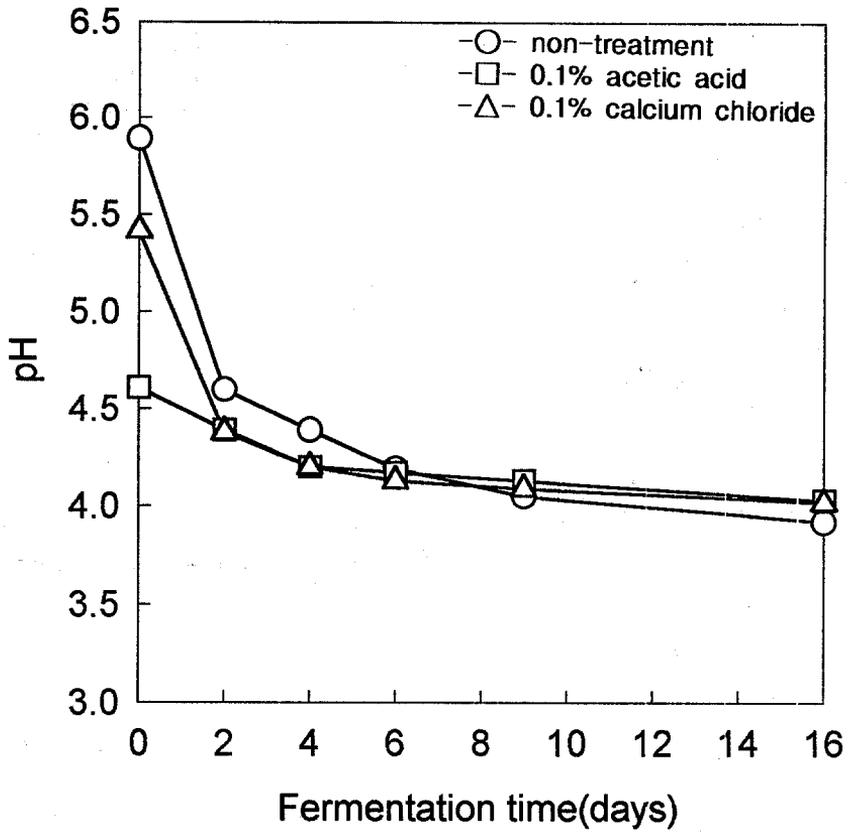


Fig. 23 . Changes in pH during fermentation of seasoned *Undaria*. with acetic acid and calcium chloride treatment at 25°C

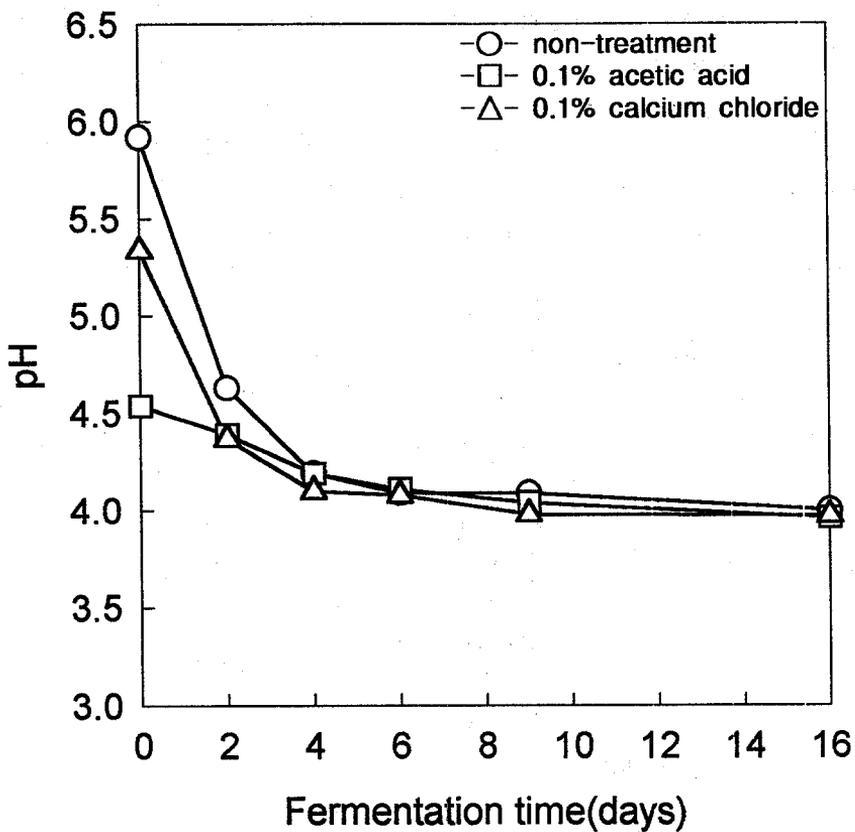


Fig. 24. Changes in pH during fermentation of seasoned *Laminaria* with acetic acid and calcium chloride treatment at 25°C

Table 10. Sensory evaluation of fermented *Porphyra* treated with acetic acid and calcium chloride solution during the fermentation at 25°C for 16 days

Seaweeds	Treatment	Sensory ¹⁾ evaluation	Fermentation time(days)					
			0	2	4	6	9	16
<i>Porphyra</i> .	Control ²⁾	Flavor	1.0	2.7	3.1	3.4	3.6	3.6
		Texture	2.9	3.1	3.2	3.1	3.3	3.1
		Overall acceptability	2.9	3.8	4.0	4.6	4.0	4.0
	Acetic ³⁾	Flavor	2.5	2.9	3.2	3.3	3.6	3.8
		Texture	3.1	3.4	3.2	3.3	3.3	3.2
		Overall acceptability	3.4	3.8	3.5	3.8	3.8	3.6
	Calcium ⁴⁾	Flavor	1.0	2.7	3.3	3.6	3.8	4.1
		Texture	3.3	3.5	3.8	3.5	3.5	3.4
		Overall acceptability	3.0	3.8	4.2	4.3	4.0	3.8

¹⁾ Refer to Table 8. ²⁾ Contained 3.0% salt in seaweed.

³⁾ Soaked seaweeds in 0.1% acetic acid solution for 2 hours and dehydrated.

⁴⁾ Soaked seaweeds in 0.1% calcium chloride solution for 60 second, washed with fresh water and dehydrated.

Table 11. Sensory evaluation of fermented *Undaria*. treated with acetic acid and calcium chloride solution during the fermentation at 25°C for 16 days

Seaweeds	Treatment	Sensory ¹⁾ evaluation	Fermentation time(days)					
			0	2	4	6	9	16
<i>Undraria</i> .	Control ²⁾	Flavor	1.0	2.5	2.8	3.3	3.7	4.1
		Texture	2.9	3.1	3.3	3.1	3.0	3.2
		Overall acceptability	2.8	3.8	3.9	4.0	4.2	4.0
	Acetic ³⁾	Flavor	2.3	2.6	2.8	3.1	3.5	3.8
		Texture	3.2	3.5	3.4	3.5	3.4	3.4
		Overall acceptability	3.2	3.3	3.5	3.6	3.6	3.2
	Calcium ⁴⁾	Flavor	1.0	2.8	3.1	3.4	3.4	3.6
		Texture	3.3	3.7	3.9	3.8	3.7	3.7
		Overall acceptability	3.0	3.7	4.0	3.9	3.9	3.6

1), 2), 3), 4) Refer to Table 10.

Table 12 .Sensory evaluation of fermented *Laminaria*. treated with acetic acid and calcium chloride solution during the fermentation at 25°C for 16 days

Seaweeds	Treatment	Sensory ¹⁾ evaluation	Fermentation time(days)					
			0	2	4	6	9	16
<i>Laminaria</i>	Control ²⁾	Flavor	1.0	2.5	2.7	3.1	3.9	4.3
		Texture	2.8	3.5	3.4	3.4	3.2	3.2
		Overall acceptability	2.9	3.1	3.3	3.3	3.0	2.8
	Acetic ³⁾	Flavor	2.5	2.7	2.9	3.1	3.3	3.7
		Texture	3.2	3.6	3.8	3.7	3.7	3.5
		Overall acceptability	3.3	3.1	3.5	3.5	3.3	2.9
	Calcium ⁴⁾	Flavor	1.0	2.7	3.3	3.6	3.8	4.1
		Texture	3.3	3.5	3.8	3.5	3.5	3.4
		Overall acceptability	2.0	3.2	3.3	3.6	3.5	3.0

1), 2), 3), 4) Refer to Table 10.

리가 효과적이었고, 다시마를 이용한 발효제품의 경우는 초산처리가 우수하였다. 이와같은 초산 및 갈습처리의 효과는 발효제품의 조직감에 가장 문제가 되는 점질성이 강한 알긴산 등을 불용화 함으로서 기호성에서 크게 향상되었다고 생각된다.

라. 적정조건에 의한 해조 젓산발효

1) 적정 처리 조건

상기 “제2항”에서 해조 젓산발효 특성을 조사하기 위하여 식염 농도별, 조성물의 함수량별, 저장 온도별로 실험하였고, 또한 조직감 개선 및 향미 향상을 위하여 초산 및 염화갈습을 처리하여 실험하였다. 그 조건들을 종합한 각 해조별 적정 처리조건은 아래와 같다.

김 및 미역을 이용한 젓산 발효제품의 가공 방법은 원료 해조를 3.5% 염수에 침지후, 동일한 식염수로 수세하고 3~4cm로 절단한 다음 탈수하였다. 탈수한 원료 해조를 0.1% 염화갈습 용액에 1분간 침지후, 담수로 수세하고 탈수하였다. 탈수한 해조는 함수량이 90%(90±1%), 식염농도가 3.5% 될 수 있도록 하면서, Table 13과 같은 마늘, 고추가루 등 부재료 8종류를 적절히 배합하여 25℃에서 숙성하는 조건으로 하였다.

또한, 다시마를 이용한 젓산 발효제품의 가공 방법은 원료 해조를 3.5% 염수에 침지후 동일한 식염수로 수세하고 3~4cm로 절단한 다음 탈수하였다. 탈수한 원료 해조를 0.1% 초산 용액에 2시간 동안 침지후 담수로 수세하고 탈수하였다. 탈수한 해조는 함수량이 90%(90±1%), 식염농도가 3.5% 될 수 있도록 하면서, Table 13과 같은 마늘, 고추가루 등 부재료 8종류를 적절히 배합하여 25℃에서 숙성하는 조건으로 하였다.

Table 13 .Composition of raw materials for lactic fermented seaweeds (%)

Materials	<i>Porphyra.</i>	<i>Undraria.</i>	<i>Laminaria.</i>
<i>Porphyra.</i>	88.1	-	-
<i>Undaria.</i>	-	88.1	-
<i>Laminaria.</i>	-	-	88.1
Radish	1.0	1.0	1.0
Red pepper(powder)	2.5	2.5	2.5
Garlic	1.8	1.8	1.8
Ginger	0.7	0.7	0.7
Soysauce	5.0	5.0	5.0
Sugar	0.3	0.3	0.3
MSG	0.2	0.2	0.2
Salt	1.4	1.4	1.4

2) 해조 발효 조성물

상기 “1)”항의 방법으로 해조 발효제품을 가공할 때 사용되는 주, 부재료의 조성은 Table 13과 같다. 즉, 김, 미역 및 다시마 발효제품의 원료 조성은 모두 동일하고 원료 조성중 주원료인 김, 미역 및 다시마의 함량이 88.1%로 가장 많고, 다음이 간장 5.0%, 고추가루 2.5% 순이었으며, MSG 함량은 0.2%로 가장 적었다.

3) 적정조건에 의한 발효특성

해조 발효특성에 미치는 구체적인 영향은 상기 “나항”에서 이미 서술하였기 때문에 각 조건들을 종합한 본 해조 발효특성의 서술은 김, 미역 및 다시마의 종류별 특성만 비교, 고찰하기로 한다.

먼저, 해조 종류별로 상기 “1)항”에 따라 가공, 숙성중 해조의 발효특성을 pH 변화로 측정하여 나타낸 결과는 Fig 25와 같았다. 즉, pH의 감소는 대체로 김 > 미역 > 다시마 순으로 증가하는 경향으로 나타났다. 또한, 칼슘 처리한 김, 미역 발효 제품의 경우가 초산처리한 다시마 발효제품 보다 pH 감소변화가 크게 일어나는 경향이였다.

또한, 해조 종류별 총균수를 측정한 결과는 Fig. 26 에 나타낸 바와 같이 김, 미역 및 다시마 발효제품의 총균수는 저장 4일 경에 각각 9.7×10^8 , 1.6×10^8 및 1.3×10^8 까지 도달한후 그 이후부터는 감소하였으며, 칼슘처리한 김 발효제품의 총균수의 증가가 칼슘처리한 미역 및 초산처리한 다시마 발효제품의 경우보다 많았다.

젖산균의 변화를 Fig. 27에 나타낸 바와 같이 발효중 젖산균의 변화는 총균수의 변화 양상과 매우 유사하게 변화하였는데, 전 발효 기간중 김 발효제품의 젖산균수가 미역 및 다시마의 경우보다 많았다. 또한 저장초기에는 다시마 발효제품의 젖산균 수가 미역 제품보다 적었으나 저장 6일

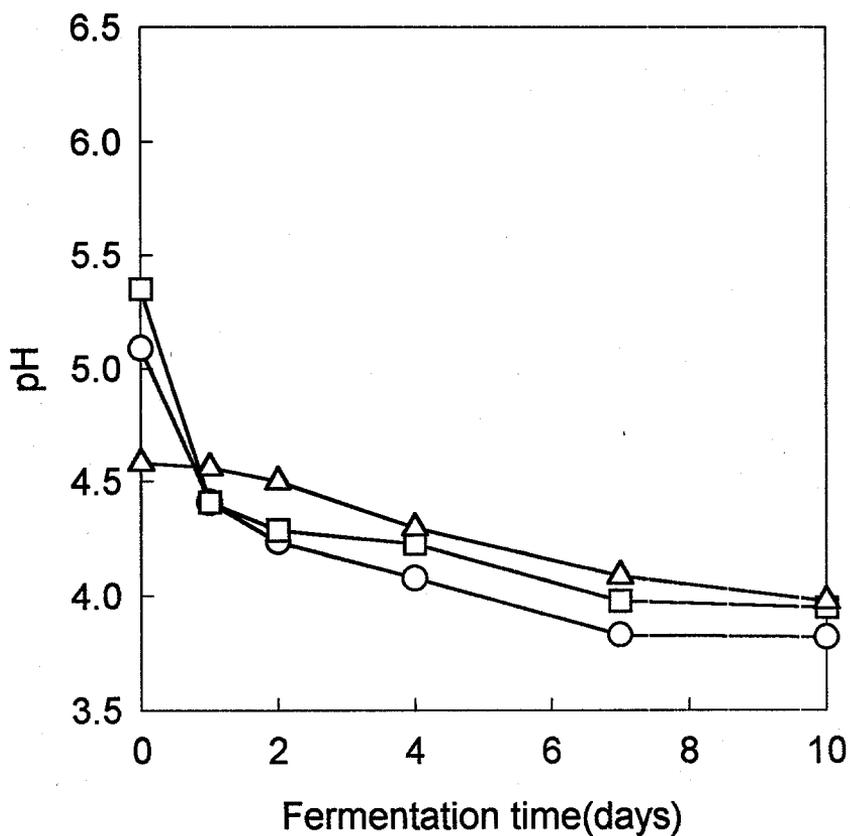


Fig. 25 . Changes in pH during fermentation of *Porphyra.*, *Undaria.* and *Laminaria.* seasoned variously, with acetic acid or calcium chloride treatment at 25°C

- *Porphyra.* treated with 0.1% calcium chloride solution
- *Undaria.* treated with 0.1% calcium chloride solution
- △- *Laminaria.* treated with 0.1% acetic acid solution

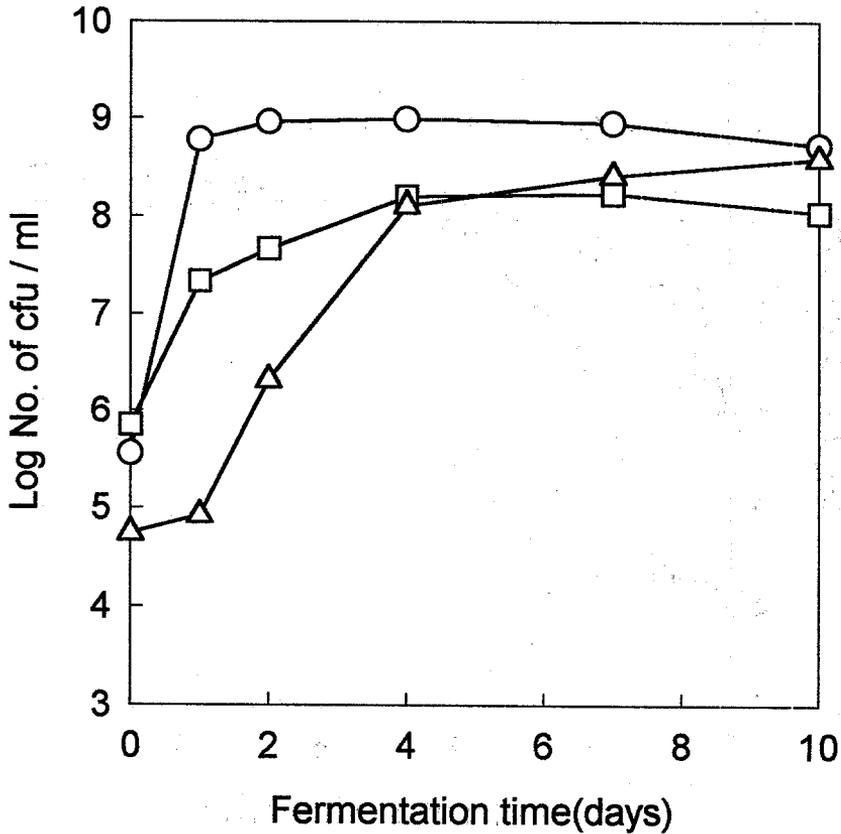


Fig. 26. Changes in total bacteria during fermentation of *Porphyra*, *Undaria* and *Laminaria* seasoned variously, with acetic acid or calcium chloride treatment at 25°C

- *Porphyra*. treated with 0.1% calcium chloride solution
- *Undaria*. treated with 0.1% calcium chloride solution
- △- *Laminaria*. treated with 0.1% acetic acid solution

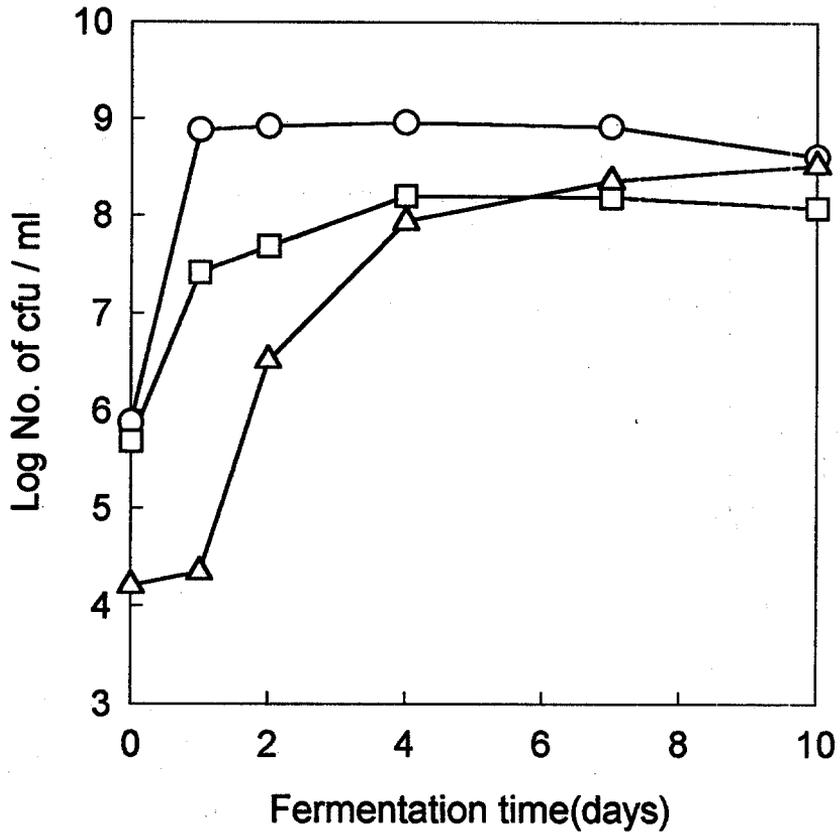


Fig. 27 . Changes in total lactic acid bacteria during fermentation of *Porphyra*, *Undaria* and *Laminaria* seasoned variously, with acetic acid or calcium chloride treatment at 25°C

- *Porphyra* treated with 0.1% calcium chloride solution
- *Undaria* treated with 0.1% calcium chloride solution
- △- *Laminaria* treated with 0.1% acetic acid solution

이후부터는 다시마 발효제품의 젖산균의 증가량이 미역 발효제품 보다 많은 경향을 보였다.

한편, 발효중 효모수를 측정한 결과는 Fig. 28에 나타낸 바와 같다. 그 증가 양상은 총균수 및 젖산균수의 변화와 유사하다.

발효중 총산도의 변화는 Fig. 29에 나타낸 바와 같이 김 발효제품의 총산도 증가량이 미역 및 다시마 발효제품보다 크게 일어나는 경향으로 나타나 이는 pH의 감소 변화, 젖산균의 증가 경향과 잘 일치하는 결과이었다.

또한, 관능적 기호도는 Table 14에 나타낸 바와 같이 저장기간이 증가함에 따라서 숙성되어 향미, 맛, 조직감이 증가되어 전체적인 기호도는 증가하는 경향이었는데 대체로 25 °C 저장인 경우에는 4~7일이 가장 적당하였다. 발효제품의 전체적 기호도는 저장 초기에는 김 > 미역 > 다시마 발효제품 순이었으나, 저장 후반기에는 김 > 다시마 >미역 순으로 나타났다.

적정 숙성조건으로 제품을 가공하여 저장중 그 발효특성을 보기 위하여 pH, 총균수, 젖산균수, 효모수, 총산도의 변화 및 관능적 기호도를 품질지표로하여 조사한 결과, 25°C에서의 적정 숙성기간은 4일 정도로 추정되었으며, 관능적 기호도는 3종류 해조 발효제품 중에서 김 발효제품이 가장 우수하였고, 다음이 미역, 다시마 발효제품 순이었다. 이와같이 해조류의 종류에 따라 발효특성이 상이한 것은 해조 다당류의 고점성 및 미생물, 효소 등에 의하여 분해되기 어려운 특성이 있기 때문이라 생각된다.

3. 해조발효 제품의 영양 및 기능특성

가. 해조 발효 제품의 영양특성

1) 무기질

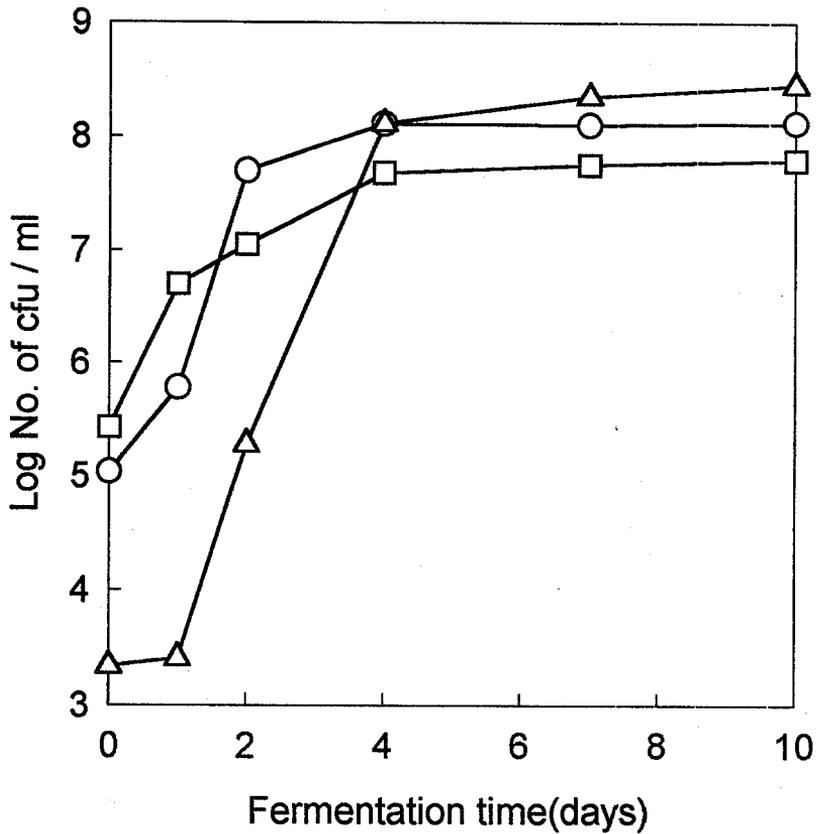


Fig. 28. Changes in yeast during fermentation of *Porphyra*, *Undaria* and *Laminaria* seasoned variously, with acetic acid or calcium chloride treatment at 25°C

- *Porphyra* treated with 0.1% calcium chloride solution
- *Undaria* treated with 0.1% calcium chloride solution
- △- *Laminaria* treated with 0.1% acetic acid solution

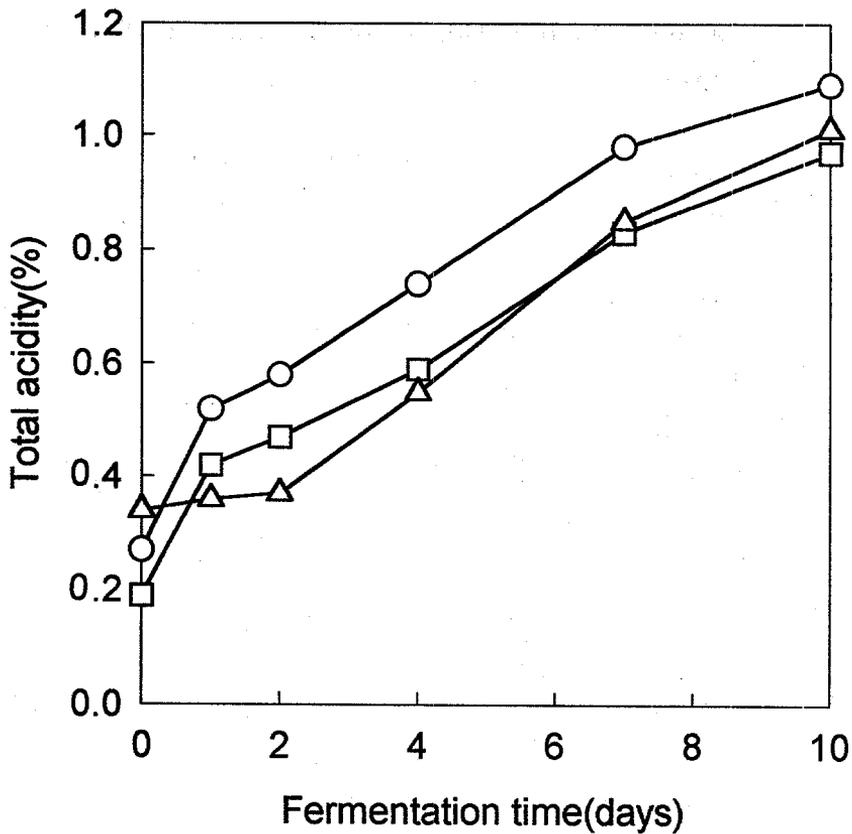


Fig. 29. Changes in total acidity during fermentation of *Porphyra*, *Undaria* and *Laminaria* seasoned variously, with acetic acid or calcium chloride treatment at 25°C

- *Porphyra* treated with 0.1% calcium chloride solution
- *Undaria* treated with 0.1% calcium chloride solution
- △- *Laminaria* treated with 0.1% acetic acid solution

Table 14. Sensory evaluation of lactic fermented seaweeds during the fermentation at 25°C for 10 days

Seaweeds	Sensory* evaluation	Fermentation time(days)					
		0	1	2	4	7	10
<i>Porphyra</i>	Flavor	3.0	3.7	4.3	4.6	4.0	3.4
	Taste	3.5	3.3	3.5	4.0	3.7	3.3
	Texture	3.2	3.5	3.5	3.8	3.5	3.6
	Overall acceptability	3.0	3.7	4.1	4.5	4.0	3.5
<i>Undaria</i>	Flavor	3.0	3.8	4.5	4.4	4.0	3.2
	Taste	3.6	3.5	3.5	4.3	4.4	3.0
	Texture	3.4	3.5	3.8	4.0	3.9	3.6
	Overall acceptability	3.5	3.6	4.0	4.5	4.2	3.2
<i>Laminaria</i>	Flavor	3.0	3.3	3.4	3.5	3.5	3.3
	Taste	3.2	3.3	3.2	3.4	4.0	3.7
	Texture	3.1	3.1	3.0	3.3	3.3	3.4
	Overall acceptability	3.3	3.4	3.4	3.5	3.6	3.9

* Refer to Table 8.

해조발효의 주재료로 사용된 김, 미역, 다시마의 무기질 함량을 정량하여 나타낸 결과는 Table 15와 같다. 분석된 6가지 무기질 함량은 카륨 함량이 가장 많았고, 다음이 칼슘, 인, 마그네슘, 철분, 망간 순으로 나타났다. 해조류의 종류별 무기질 함량을 보면, 김의 경우는 인의 함량이 높은데 비하여, 미역에는 마그네슘이, 다시마에는 카륨, 칼슘 함량이 높게 나타났다.

2) 비휘발성 유기산

발효중 비휘발성 유기산 함량의 변화는 Table 16에 나타낸 바와 같이 발효된 제품의 총비휘발성유기산 함량은 비발효제품(저장초기)에 비하여 약 10배 정도 증가되었고, 그 함량을 주도하고 있는 유기산은 lactic acid 으로서 발효초기에는 검출되지 않았으나 발효 4일째 388.8~501.8 mg%로 급격히 증가되는 경향을 보였다. 대체적으로 citric acid는 발효중 소실되는데 반하여 lactic acid, fumaric acid 및 malic acid의 함량은 증가하는 경향을 보였다.

3) 유리당

발효중 유리당의 함량변화를 HPLC로 분석한 결과는 Table 17과 같았다. 주요 유리당은 sucrose, glucose 및 fructose 로 추정되었다. 그러나, 본 연구자가 사용한 컬럼으로는 fructose, galactose, xylose, mannose의 머무름 시간이 거의 동일하기 때문에 fructose 외에 해조 다당류의 구성 성분인 galactose와 mannose 등이 많이 함유되어 있을 것으로 추정되어 fructose(복합 다당류)의 함량이 가장 많은 것으로 생각되었다. 또한, sucrose와 glucose는 발효중 급격히 감소되는 것으로 나타나 이는 젖산균의 중요한 식이가 된 것으로 추정된다. 한편, 김 및 다시마의 총유리당 함

Table 15 .Mineral composition in seaweeds (mg%)

Seaweeds	Mineral					
	K	Ca	Mg	Fe	P	Mn
<i>Porphyra.</i>	180.8	27.5	10.6	2.6	32.0	0.2
<i>Undaria.</i>	127.4	65.1	22.6	2.7	26.7	0.2
<i>Laminaria.</i>	207.1	65.7	21.7	2.5	20.0	0.2

Table 16 .Non-volatile organic acid contents in lactic fermented seaweeds (mg%)

Seaweeds	Fermentation time(days)	Non-volatile organic acid				Total
		Citric	Lactic	Fumaric	Malic	
<i>Porphyra</i>	0	7.5		37.6		45.1
	4	3.6	400.9	46.6	1.5	452.6
<i>Undaria</i>	0	12.8		28.4		41.2
	4	9.0	388.8	53.9	1.8	453.5
<i>Laminaria</i>	0	9.4		77.8		87.2
	4	1.9	501.8	43.1	3.3	550.1

Table 17 .Free sugar contents in lactic fermented sea-weeds (mg%)

Seaweeds	Fermentation time(days)	Sugars			Total
		Sucrose	Glucose	Fructose*	
<i>Porphyra</i>	0	92.4	87.6	160.8	340.8
	4	-	-	250.3	250.3
<i>Undaria</i>	0	42.7	20.4	82.1	145.2
	4	-	-	309.6	309.6
<i>Laminaria</i>	0	76.3	77.1	170.0	323.4
	4	-	-	261.2	261.2

* Possible mixtures of fructose with galactose, mannose, xylose, etc.

량은 발효중 감소하는데 비하여 미역에서는 오히려 초기보다 약 2배 증가하는 경향을 보였다. 이와같은 해조별 당함량의 변화와 Table 7의 당함량을 종합하여 볼때 미역 중에는 젖산균이 이용하기가 비교적 어려운 단당류가 많이 존재할 것으로 추정된다.

4) 유리 아미노산

발효중 유리아미노산의 함량 변화를 건조물 함량으로 환산하여 나타낸 결과는 Table 18과 같았다. 김의 경우는 발효중 총유리아미노산의 함량이 발효초기보다 감소하였으나, 미역 및 다시마의 경우는 오히려 증가하였는데, 다시마의 경우가 더 크게 증가하는 경향이였다. 이들 해조 제품에서 분석된 주요 아미노산은 serine, alanine, proline, leucine, glutamic acid, threonine, alanine 등 이었고, 17종의 아미노산중 glutamic acid, threonine, cysteine 등의 함량은 주로 증가하는 경향이였으나, arginine, aspartic acid, phenylalanine 등의 아미노산 함량은 감소하였다.

이와같은 결과는 젖산균수, pH, 총산도 등의 변화 양상과 비교, 검토하여 볼때 이들 해조 제품별 총 아미노산 함량의 증감 현상은 발효중 생성된 젖산균의 변화 양상을 설명하는 근거가 될 것으로 생각된다. 그러나, 김의 아미노산 감소 현상은 이러한 이유 외에 유리당, 비타민 C 등과 쉽게 반응하여 갈색화 되었기 때문이라 추정된다.

나. 해조 발효 제품의 기능특성

해조 발효제품의 기능특성을 숙성기간별로 나타낸 결과는 Table 19와 같았다. 김을 이용한 발효 제품에서 추출, 분리한 기능성 성분은 porphyrin이었으며, 수율은 18.8~23.0%로 발효중 그 함량이 증가한 것으로 나타났다. 그러나, 분자량은 400,000 Da, sulfate 함량은 11.5~11.8%인

Table 18 .Free amino acid contents in lactic fermented seaweeds (mg%, dry basis)

Free amino acid	<i>Porphyra</i>		<i>Undaria</i>		<i>Laminaria</i>	
	0*	4*	0	4	0	4
Aspartic	31.1	0.4	24.1	65.7	0.8	44.7
Glutamic	22.9	195.5	128.2	274.9	15.1	313.6
Serine	376.1	246.8	109.3	221.1	121.1	163.2
Glycine	92.6	93.1	45.4	76.2	67.1	94.5
Histidine	27.7	26.6	12.1	11.3	2.7	14.1
Arginine	390.5	26.1	135.7	17.6	227.1	18.9
Threonine	248.5	289.5	96.8	174.7	170.0	610.4
Alanine	323.3	297.6	132.1	201.2	220.9	300.3
Proline	321.3	225.6	147.6	169.4	241.6	219.0
Tyrosine	15.1	5.8	24.6	4.8	19.1	25.6
Valine	159.1	181.2	156.4	122.9	160.6	169.4
Methionine	8.5	3.4	5.6	7.2	7.5	15.6
Cysteine	7.1	11.9	3.2	25.0	15.0	28.9
Isoleucine	69.6	120.4	153.1	78.9	93.7	114.4
Leucine	150.9	226.0	278.6	133.0	178.1	197.5
Phenyl- alanine	0.9	6.2	63.4	3.9	115.9	9.5
Lysine	24.6	33.9	12.1	22.2	18.4	20.3
Total	2266,8	1992.0	1528,3	1610.0	1674,6	2359.9

* Fermentation time(days).

Table 19 .Functional properties of seasoned lactic fermented seaweeds

Seaweeds	Functional materials	Fermentation time(days)	Yields (%)	Molecular weight	Sulfate (%)
<i>Porphyra</i>	Porphyran	0	18.8	400,000	11.8
		4	23.0	400,000	11.5
<i>Undaria</i>	Fucoidan	0	Trace	-	-
		4	Trace	-	-
<i>Laminaria</i>	Fucoidan	0	7.5	500,000	-
		4	4.7	300,000	-

것으로 미루어 볼때, 수율의 증감이 없어야 될 것으로 생각되나, 수율이 증가된 것은 발효중 젖산균의 생성으로 pH가 4 정도로 감소되었고 이 조건에서 porphyran의 추출 수율이 가장 극대화 되기기 때문이라 생각된다.

또한 갈조류중의 주요 기능성 성분인 fucoidan은 그 수율은 미역에서는 미량으로, 다시마에서는 4.7~7.5% 정도이었다. 한편 다시마의 분자량은 300,000~500,000으로 측정된 것으로 보아, fucoidan 성분은 발효중 약간 파괴되는 것으로 추정되지만 구체적인 연구는 향후 계속 수행되어야 할 것이다.

제 3 장 기능성 해조차 개발

제 1 절 실험재료 및 방법

1. 실험재료

기능성 해조차(이하 “해조차”) 실험에 이용된 주재료는 국내 생산량이 많은 양식산 미역, 다시마, 김 등의 해조류 3종을 사용하였다. 이들 시료 중 건조 미역과 다시마는 전남 완도지역에서 양식, 채취, 건조한 것을 서울 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 사용하였고, 생체의 미역과 다시마는 양식현지에서 직접 구입하여 사용하였다. 또한 원료 생김은 생산시기가 제한되어 있고, 생김 상태로는 장기 저장이 불가능하므로 완도지역에서 양식, 채취한 것을 1996년 1월 중순경에 생김 상태로 본 연구원으로 운반하여 냉풍건조기(온도; 3~5℃)에서 건조시킨후 진공포장하여 5℃에 저장하면서 실험 재료로 사용하였다. 그의 해조차 제조를 위한 부재료로서 볶음현미는 태평양화학에서, 감초는 시중 슈퍼에서 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

가. 시료의 전처리

주재료로 구입한 해조류 3종과 부재료로 구입한 볶음현미 및 감초는 8~50 mesh로 분쇄하여 사용하였다.

나. 해조차 가공

1) 해조의 수용성 성분의 수율 및 기능성 성분 조사

해조차의 주재료 사용된 해조분말의 수추출시 추출되는 수용성 성분의 함량을 측정하기 위하여 30 mesh로 분쇄한 각 해조 분말 10g에 뜨거운 물($90 \pm 2^\circ\text{C}$) 30배량을 가하고 일정시간(3~20분) 교반후 추출되는 수용성 성분의 함량을 조사하였다. 또한 원료 해조에는 porphyran, fucoidan, sodium alginate, iodine, taurine 등의 생리활성 물질이 존재하는 것으로 이미 알려져 있기 때문에 추출된 수용성 성분 중의 이러한 기능성 물질의 함량도 조사하였다.

2) 해조분말의 물성개선

해조분말 중에는 sodium alginate 등의 고분자의 다당으로 인하여 그 추출물은 고 점성을 띄게 되기 때문에 본 해조차의 음료로 사용하기는 어렵다. 따라서 이러한 해조분말의 물성을 낮추기 위한 실험으로 각 분말 해조를 볶음 온도($100 \sim 200^\circ\text{C}$) 또는 autoclave (120°C) 하에서 적정온도 및 시간을 조사하였다.

3) 해조분말의 향미 개선

해조의 정미성분은 수용성 성분이기 때문에 수세 등 그 전처리 과정에서 많이 소실될 것으로 생각된다. 따라서 정미성분의 손실을 최소화하기 위한 수세, 탈수, autoclave 방법 및 건조방법 등을 조사한다. 또한 해조는 비린냄새를 수반하므로 이를 제거 또는 masking 하기 위한 볶음현미, 감초 등의 첨가 및 해조 분말의 적정 첨가비를 조사한다.

4) 해조차의 조성물 및 포장

상기 “1), 2), 3) 항” 및 관능적 기호도로 부터 분말해조, 볶음현미 및 감초의 적정 혼합조건을 결정하고 이를 tea-bag 형태로 포장하여 해조차

로 한다.

다. 해조차의 기능성 및 영양성분 조사

상기 “4)”항에서 제조된 tea-bag 형태의 해조차 1봉지에 뜨거운 물($90 \pm 2^\circ\text{C}$) 30배량을 가하고 일정시간(3~20분) 침지후 추출된 수용성 성분중의 기능성 성분 및 영양성분 함량을 조사하였다

라. 분석방법

1) 유리당

제2장, 제1절, 2, 라, 6)항과 동일함

2) 유리아미노산

제2장, 제1절, 2, 라, 7)항과 동일함

3) 무기질

제2장, 제1절, 2, 라, 8)항과 동일함. 다만 iodine의 함량은 AOAC(1990, 15th)의 방법으로 측정하였다. 즉, 분말 시료 10g이 함유된 니켈 도가니에 Na_2CO_3 5g, NaOH 5ml, 알코올 10ml를 각각 가하여 steam bath상에서 100°C , 30분간 가열하였다. 이것을 다시 회화로(500°C)에서 15분간 가열하고 냉각한 다음 물 25ml를 가하여 10분간 가열하였다. 가열이 완료된 것은 여과하고 85% H_3PO_4 로 중화한 후 과량의 $\text{Br-H}_2\text{O}$ 를 가하여 무색이 될 때까지 가열하였다. 여기에 salicylic acid를 첨가하고 냉각 후 85% H_3PO_4 1ml와 KI 0.5g을 가하여 0.005N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하였다.

4) Porphyran, fucoidan 및 sodium alginate

김, 미역 및 다시마 수추출액 중의 fucoidan, porphyran 및 sodium alginate 함량은 다음과 같이 정량하였다. 즉 수추출액에 4배량의 에틸알코올을 가하여 원심분리(3,000gx10 분)한 후 여과하고 침전물을 모아 소량의 물로 용해시켰다. 여기에 0.1N HCL 용액을 가하여 40℃, 10시간 동안 정치시킨 후 불용성 물질을 alginic acid로 하였고, 이것은 다시 3% Na₂CO₃ 용액 및 4배 량의 에틸알코올로 처리하여 sodium alginate 형태로 제조하였다. 한편 0.1N HCL용액의 수용성 물질에 5% cetyl pyridinium chloride 용액을 가하여 40℃, 10시간 동안 정치시킨 후 원심분리하여 중성당, 단백질 등의 수용성 성분들을 제거하고 불용성 물질인 cethyl pyridinium-산성다당 복합체를 얻었다. 이 불용성 물질에 3M CaCl₂ 용액을 가하여 40℃, 48시간 교반 후 4배량의 에틸알코올 가한 다음 원심분리하여 하였다. 원심분리하여 얻은 불용성 물질을 물로 재용해하고 48시간 투석한 후 원심분리, 진공동결건조하여 fucoidan 및 porphyran으로 정량하였다.

5) 일반성분

제2장, 제1절, 2, 라, 10)항과 동일함

6) 관능검사

해조차의 관능적 기호도는 점성 및 향미를 대상으로 하였으며, 점성은 5점. extremely viscous, 4점. very much viscous, 3점. viscous, 2점. weakly viscous, 1점. not viscous으로 측정하였고, 향미는 5점. dislike very much, 4점. dislike moderately, 3점. neither like nor dislike, 2점. like moderately, 1점. like very much의 5단 평점법으로 평가하였다.

제 2 절 결과 및 고찰

1. 해조분말의 수율 및 그 추출물의 기능성 성분

해조차 제조의 주 재료로 사용한 해조 3종(김, 미역 및 다시마)의 수율을 조사하기 위해, 30mesh로 분쇄한 각 해조 10g에 30배 양의 뜨거운 물($90\pm 2^{\circ}\text{C}$)을 가하여 일정시간 동안 정치(3~20분)한 후, 원심분리(3,000g \times 10 분)하였다. 그 상등액을 농축, 건조하여 분말해조에 대한 건조물 중량으로 표시하여 그 결과를 Table 20에 나타내었다.

즉 다시마, 김 및 미역의 추출수율은 추출 3~5분 후에 각각 49.6~49.8%, 28.2% 및 10.5%로서 최고 함량에 달하였으며, 다시마의 수율은 김의 약 2배, 미역의 5배에 달하였다. 그러나 자연산 다시마의 경우가 점성, 맛 등의 관능적 측면에서 양식산 다시마 보다 현저히 우수하였기 때문에 자연산 다시마의 수율이 양식산 보다 높을 것으로 예상하였으나 자연산과 양식산 간의 수율차이는 거의 없었다.

또한 해조 수추출물 중에 생리활성물질로 보고되고 있는 porphyran, fucoidan, sodium alginate 성분 등의 함량을 조사하기 위해, 상기와 같은 동일한 함수량, 온도조건 하에서 3분간 정치한 후 원심분리하여 농축, 건조한 다음 생리활성물질을 분석한 결과는 Table 21과 같다.

즉 항암작용을 나타내는 것으로 보고된 porphyran은 김에서 1.53%(건조김 100g에서 추출되는 porphyran의 건조물 중량) 추출되었고, 항암작용, 항혈전 등으로 보고된 fucoidan은 미역 및 다시마에서 검출되었는데 그 함량은 각각 1.09% 및 1.28%이었으며, 또한 중금속 배출작용으로 알려진 sodium alginate의 함량은 미역 및 다시마에서 각각 1.18% 및 1.99% 추출되었다.

이외에도 김에서는 어린이의 준필수아미노산으로 알려져 있는 타우린

Table 20 .The content of water soluble extract from seaweeds*

(unit : dry basis %)

Seaweeds	Extracting time (min.)				
	3	5	10	15	20
<i>Laminaria</i> (Wild)	49.2	49.8	49.7	50.8	51.6
<i>Laminaria</i> (Cultured)	49.4	49.6	49.9	49.5	50.7
<i>Porphyra</i>	27.7	28.2	28.1	28.3	-
<i>Undaria</i>	9.8	10.5	10.3	10.2	-

* The extract of seaweeds was gained with adding 10g of seaweed powder (30 mesh) to 300 ml of hot water (90±2°C) and concentrating the water soluble component extracted.

Table 21 .Functional major component and its content
in extracts* extracted from seaweeds
(unit : dry basis)

Seaweeds	Functional component	Content
<i>Porphyra</i>	Porphyran	1.53 %
	Taurine	170.04 mg%
	Iodine	4.22 mg%
<i>Undaria</i>	Fucoidan	1.09 %
	Alginate-Na	1.18 %
	Iodine	7.67 mg%
<i>Laminaria</i>	Fucoidan	1.28 %
	Alginate-Na	1.99 %
	Iodine	371.25 mg%

* The extract of seaweeds was gained with adding 10g of seaweed powder (30 mesh) to 300ml of hot water(90±2°C), and extracting for 3 minutes and concentrating the water soluble component.

이 170.04mg% 추출되었고, 다시마에는 갑상선 호르몬의 조절, 수유부의 모유분비 촉진 등의 기능을 갖는 요오드가 371.25mg% 추출되었다.

이와같은 결과로 볼때 해조차의 주재료로 사용될 해조분말은 뜨거운 물에 의하여 단시간 내에 추출이 일어나고, 그 추출물 중에는 porphyran, fucoidan, sodium alginate 등의 산성다당과 준필수 아미노산인 타우린 및 특수 무기질인 요오드 등이 많이 추출되어 있기 때문에 본 연구에 사용된 해조는 기능성을 갖는 다류의 소재로 우수하다고 생각된다.

2. 해조 분말의 물성 및 향미 개선

해조분말의 수추출물 중에는 알긴산 등의 고분자 다당으로 인하여 추출물은 점성을 띄게 되어 해조분말을 해조차로 가공시 기호성이 나빠지게 된다. 따라서 해조차의 주 재료로 사용한 해조분말의 점성을 줄이기 위해 우선 몇가지 볶음(온도 및 시간) 조건하에서 실험한 결과는 Table 22, 23 과 같다.

예비실험 단계에서 해조 3종의 볶음온도 영역을 조사한 결과, 김의 볶음온도는 120℃ 정도가 바람직하였고, 미역 및 다시마의 경우는 모두 110℃ 정도가 바람직하였다. 따라서 해조 3종의 분말을 상기의 온도에서 0~10 분간 볶아 해조 분말의 볶음 정도를 측정하였는데, 그 방법은 볶은 해조분말에 30배량의 뜨거운 물(90±2℃)을 가하여 3분간 추출 후 그 여과액의 관능적 기호도를 점도 및 향미로 표시하여 Table 22에 나타내었다. 즉 볶음시간이 길어짐에 따라서 점조성은 낮아지고 해조취가 소실되는 효과가 나타났다. 이 중 김 분말은 볶을수록 물성 및 향미가 크게 개선되었으나 다시마의 경우는 거의 효과가 없었다. 또한 이들 해조분말의 볶음시간에 따른 표면색택의 변화를 Table 23에 나타낸바와 같이, 김 분말은 볶음시간이 길어짐에 따라서 백색도(L값)와 황색도(b값)가 증가하여 김 고

Table 22 .Changes in viscosity and flavor of seaweed powder under various roasting condition

Seaweeds	Roasting condition		Sensory evaluation ¹⁾	
	Temp. (°C)	Time (min.)	Viscosity ²⁾	Flavor ³⁾
<i>Porphyra</i>	120	0	4.5	3.5
		1	4.0	3.0
		3	3.0	2.0
		5	2.5	4.1(Burnt)
<i>Undaria</i>	110	0	5.0	4.0
		1	4.4	3.8
		5	3.5	3.0
		10	2.8	4.5(Burnt)
<i>Laminaria</i>	110	0	5.0	4.0
		3	4.5	3.6
		5	3.9	3.2
		7	3.0	4.6(Burnt)

¹⁾ Sensory evaluation of roasted seaweed powder was conducted from its soluble fraction: gained with adding 2g of the powder to 60ml of hot water(90±2°C), and then extracting for 3 minutes followed filtering.

²⁾ 5: Extremely viscous, 4: very much viscous, 3: viscous, 2: weakly viscous, 1: not viscous

³⁾ 5: dislike very much, 4: dislike moderately, 3: neither like nor dislike, 2: like moderately, 1: like very much

Table 20 .The content of water soluble extract from seaweeds*

(unit : dry basis %)					
Seaweeds	Extracting time (min.)				
	3	5	10	15	20
<i>Laminaria</i> (Wild)	49.2	49.8	49.7	50.8	51.6
<i>Laminaria</i> (Cultured)	49.4	49.6	49.9	49.5	50.7
<i>Porphyra</i>	27.7	28.2	28.1	28.3	-
<i>Undaria</i>	9.8	10.5	10.3	10.2	-

* The extract of seaweeds was gained with adding 10g of seaweed powder (30 mesh) to 300 ml of hot water ($90\pm 2^{\circ}\text{C}$) and concentrating the water soluble component extracted.

유의 선택은 소실됨을 알수 있고, 미역 및 다시마 분말은 볶음시간이 경과됨에 따라 선택이 검게 변화였다. 이와같이 관능적 기호도 및 표면선택에 의한 해조분말의 적정 볶음조건은 김 분말의 경우는 120℃, 3분이었고, 미역 및 다시마 분말의 경우는 모두 110℃, 5분이 적정하였다.

한편, 상기의 볶음조건만으로는 아직 해조 분말의 점성이 높기 때문에 해조차의 소재로 사용할 수 없다. 따라서 점성을 더 낮추기 위해 autoclave 상에서 가압, 가열한 후의 물성을 조사하여 그 결과를 Table 24, 25에 나타내었다. 즉 원료 해조를 120℃의 autoclave에서 일정시간(0~60분) 가열 후 건조(50±2℃)하고 30mesh로 분쇄한 다음 상기의 볶음조건으로 처리하였다. Autoclave 및 볶음 처리한 해조분말의 물성 및 향미의 측정은 처리된 해조분말에 30배량의 뜨거운 물(90±2℃)을 가하여 3분간 추출 후 그 여과액의 관능적 기호도로 표시하여 그 결과를 Table 24에 나타내었다. 즉, 120℃에서의 가열시간이 길어짐에 따라서 해조 분말의 점조성은 현격하게 약화되고, 해조취는 약간 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 김의 경우는 가열 시간이 길어짐에 따라서 오히려 해조취가 증가되는 경향을 보였다. 또한 autoclave와 볶음방법의 병용처리한 해조분말의 표면선택은 Table 25에 나타낸바와 같이 퇴색화 되는 경향이었는데 그 경향은 앞에서 언급한 볶음처리의 경우와 유사하였고 볶음방법, autoclave방법 (autoclave + 볶음방법)에 따른 현격한 차이는 없었다.

상기의 2가지 분류의 혼합처리방법(볶음방법, autoclave방법)으로 가공하여 각 해조 분말의 물성 및 향미를 실험한 결과 김 분말의 경우는 볶음 가열방법이 우수하였고 미역 및 다시마 분말의 경우는 autoclave방법이 효과적이었다. 김 분말의 적정 볶음조건은 120℃, 3분이었고, 미역 및 다시마 분말의 경우는 120℃, 40분의 가열처리 후 110℃, 5분간 볶음 처리하는 autoclave방법이 가장 효과적이었다.

Table 22 .Changes in viscosity and flavor of seaweed powder under various roasting condition

Seaweeds	Roasting condition		Sensory evaluation ¹⁾	
	Temp. (°C)	Time (min.)	Viscosity ²⁾	Flavor ³⁾
<i>Porphyra</i>	120	0	4.5	3.5
		1	4.0	3.0
		3	3.0	2.0
		5	2.5	4.1(Burnt)
<i>Undaria</i>	110	0	5.0	4.0
		1	4.4	3.8
		5	3.5	3.0
		10	2.8	4.5(Burnt)
<i>Laminaria</i>	110	0	5.0	4.0
		3	4.5	3.6
		5	3.9	3.2
		7	3.0	4.6(Burnt)

¹⁾ Sensory evaluation of roasted seaweed powder was conducted from its soluble fraction; gained with adding 2g of the powder to 60ml of hot water(90±2°C), and then extracting for 3 minutes followed filtering.

²⁾ 5: Extremely viscous, 4: very much viscous, 3: viscous, 2: weakly viscous, 1: not viscous

³⁾ 5: dislike very much, 4: dislike moderately, 3: neither like nor dislike, 2: like moderately, 1: like very much

Table 23 .Changes in L, a and b values seaweed powder under various roasting condition

Seaweeds	Roasting condition		Color value*			ΔE
	Temp. (°C)	Time (min.)	L	a	b	
<i>Porphyra</i>	120	0	20.2	0.400	2.89	68.9
		1	20.5	-0.641	4.16	68.7
		3	22.3	0.036	5.39	67.0
		5	23.9	-0.586	6.84	65.6
<i>Undaria</i>	110	0	33.7	-3.510	9.34	56.2
		1	32.1	-3.880	9.11	57.9
		5	32.1	-3.880	8.83	57.8
		10	30.9	-3.551	8.62	58.9
<i>Laminaria</i>	110	0	52.7	-0.816	12.0	38.2
		3	42.7	0.352	13.3	48.1
		5	42.2	0.533	13.2	48.5
		7	41.4	0.904	13.1	49.3

* L : Lightness.

a : A plus value indicates redness, and a minus value greenness.

b : A plus value indicates yellowness, and a minus value blueness.

ΔE : Total color difference.

3. 해조의 정미성분

해조 중의 정미성분은 대부분 수용성으로 수세, 가열, 건조과정 중에 대부분 유출되어 해조 고유의 맛을 잃게 될 수가 있기 때문에 원료 해조의 전처리 과정이 매우 중요하다고 생각된다. 따라서 본 해조차 가공의 주재료로 사용된 원료 다시마의 전처리 과정에 따른 정미성분의 변화는 유리아미노산의 함량을 품질지표 물질로 하여 그 결과를 Table 26에 나타내었다.

먼저 바다에서 채취한 다시마를 담수 또는 해수로 수세하지 않고 그대로 건조한 A 처리구를 대조구로 하고, 또한 바다에서 채취한 다시마를 담수로 수세하고 함수량이 40~50%가 되도록 건조하여 120℃, 40분간 가열한 후 건조한 것을 B 처리구, 그리고 바다에서 채취한 다시마를 담수로 수세하고 건조한 다음, 건조 다시마를 다시 담수에 1시간 침지(시판품을 구입하여 사용하는 경우임)하고 건져내어(해조의 함수량 90~95%) 곧바로 120℃, 40분간 가열한 후 건조한 것을 C 처리구로 하여 유리아미노산 함량을 비교하여 본 결과, A, B 및 C 처리구의 총 유리 아미노산 함량은 각각 937.4mg%, 786.3mg% 및 241.1mg% 으로 C 처리구의 유리아미노산 함량은 대조구 A의 25.7%, B 처리구는 A의 83.9%에 달하였다.

다시마에서 검출된 17가지 아미노산 중 중요 아미노산은 glutamic, aspartic 및 alanine 이었고 A, B 및 C 처리구에서 3가지 아미노산 함량은 전체 아미노산 함량의 81%, 88.5% 및 88.8%를 차지하였다. 이들 아미노산 중에서도 맛을 내는데 없어서는 안될 glutamic acid가 가장 많이 함유되어 있었는데 이 아미노산이 전체 아미노산 중에서 차지하는 비는 A, B 및 C 에서 각각 32.7%, 38.9% 및 63.0%를 차지하였다.

이상의 결과로 볼때 다시마의 정미성분은 전처리 과정 중에 크게 손실되는 것으로 생각되고, 해조차 제조용 다시마 소재 중에 정미성분의 손실

Table 26 .Changes of free amino acid contents in *Laminaria* with various pretreatment

Free amino acid	(unit : mg%)					
	A ¹⁾		B ²⁾		C ³⁾	
	Content	Ratio ⁴⁾	Content	Ratio	Content	Ratio
Aspartic	241.8	25.8	241.5	30.6	51.0	21.1
Glutamic	306.5	32.7	306.5	38.9	152.1	63.0
Serine	26.7	2.9	11.6	1.5	2.5	1.0
Glycine	21.7	2.3	6.4	0.8	1.2	0.5
Histidine	10.2	1.1	5.3	0.7	1.5	0.6
Arginine	7.2	0.8	2.8	0.4	2.7	1.1
Threonine	21.4	2.3	6.9	0.9	1.4	0.6
Alanine	211.2	22.5	149.4	19.0	11.5	4.7
Proline	50.5	5.4	30.5	3.9	9.1	3.7
Tyrosine	3.1	0.3	1.9	0.2	1.4	0.6
Valine	11.9	1.3	6.6	0.8	1.4	0.6
Methionine	0.5	0.1	0.8	0.1	0.9	0.4
Cysteine	5.0	0.5	3.6	0.5	0.8	0.3
Isoleucine	5.3	0.6	2.8	0.4	0.8	0.3
Leucine	4.4	0.5	2.9	0.4	1.2	0.5
Phenylalanine	6.9	0.7	4.6	0.6	2.0	0.8
Lysine	3.1	0.3	2.2	0.3	0.6	0.2
Total	937.4	100.0	786.3	100.0	241.1	100.0

¹⁾ A sample was pretreated with drying fresh seaweeds without washing and crushing.

²⁾ B sample was pretreated with drying fresh seaweeds after fresh water, semidrying (adjusted 40 to 50% of moisture content), heating in autoclave(121°C, 40 min.), and drying followed crushing.

³⁾ C sample was pretreated with drying fresh seaweeds without washing, soaking in tap water (1hrs), dehydrating(adjusted 90 to 95% of moisture content), heating in autoclave (121°C, 40 min.), and drying followed crushing.

⁴⁾ Expressed as content percentage of free amino acids in each sample.

을 최대한으로 줄일 수 있는 방법은 다시마 채취 후 곧 수세하고 반건조(40~50%)하여 120°C에서 가열한 것을 건조, 분쇄하는 B 처리구의 방법이 적당하다고 생각된다.

4. 해조차의 조성물 및 적정 혼합비

위의 “1, 2 및 3항”에서 정립된 해조의 전처리 방법으로 주재료로 해조의 물성을 조절하고 향미를 개선한 다음 부재료를 첨가한 해조차의 적정 조성물 및 그 혼합비를 설정하고자 하였다. 예비실험 중 해조차의 조성물로서 다시마 등의 해조 이외에 볶음현미와 설탕 등의 감미료를 사용하여 실험한 결과 해조차의 조성물로서는 김, 다시마 등의 해조 2종류와 태평양화학(주)에서 구입한 볶음현미 그리고 감미료로서는 감초가 적절하였다. 그 평가 방법은 일정비로 혼합한 혼합분말(볶음현미, 김 분말, 다시마 분말, 감초 분말을 2가지씩 또는 2가지 이상 혼합한 것)에 30배량의 뜨거운 물($90\pm 2^\circ\text{C}$)을 가하여 3분간 추출 후 그 여과액의 관능적 기호도를 이취, 맛 등으로 표시하였다. 그것의 적정 혼합비를 실험한 결과는 Table 27, 28 및 29와 같다.

먼저, 해조취를 masking하고, 구수한 향을 부여하기 위해 볶음현미와 전처리된 혼합해조(김 분말과 다시마 분말을 3대 7로 혼합한 것) 분말의 적정 혼합비는 Table 27 에 나타낸바와 같이 그 비가 1대 3인 경우는 해조에서 파생되는 것으로 추정되는 이취가 발생하였다. 그러나 볶음현미의 함량을 증가시킴에 따라서 이취가 효과적으로 masking되었으나 그비가 3대 3 이상인 경우는 해조 추출물의 향과 맛은 거의 없어지고 승녕맛으로만 감지되었다. 따라서 볶음현미와 혼합 해조의 적정비는 2 대 3의 비가 적당하다고 생각된다.

또한, 볶음현미와 해조차 혼합물에 천연의 감미를 부여할 뿐만아니라

Table 27 .Effects of roasted brown rice for masking of off-flavor
in water soluble fraction extracted from seaweeds

Roasted brown rice	Seaweeds(<i>Porphyra</i> / <i>Laminaria</i> : 3/7)	Sensory evaluation*
1	3	.Strongly off-flavor (derived from seaweed)
2	3	.Lightly off-flavor .Tasty (derived from roasted brown rice)
3	3	.Strongly tasty
4	3	.Strongly tasty

All values were expressed as ratios of roasted brown rice to seaweeds(weight to weight).

* Sensory evaluation of the mixture was conducted from its soluble fraction: gained with adding 2g of the mixture to 60ml of hot water($90\pm 2^{\circ}\text{C}$), and then extracting for 3 minutes followed filtering.

Table 28 .Effects of licorice root for masking of off-flavor in water soluble fraction extracted from seaweeds

Roasted brown rice	Seaweeds(<i>Porphyra/Laminaria</i> : 3/7)	Licorice root	Sensory evaluation*
2	3	0.05	.Slightly thick and tasteless
2	3	0.10	.Slightly sweet
2	3	0.20	.Strongly sweet
2	3	0.40	.Strongly sweet

* Refer to Table 27.

Table 29 .The ratios of *Porphyra* to *Laminaria* for preparation of seaweed-tea^{*}

<i>Porphyra</i>	<i>Laminaria</i>	Sensory evaluation ^{**}
0	10	.Off-flavor (derived from <i>Laminaria</i>)
1	9	.Tasty and slightly off-flavor
2	8	.Slightly off-flavor (derived from both <i>Porphyra</i> and <i>Laminaria</i>)
3	7	.Strongly off-flavor (derived mainly from <i>Porphyra</i>)
4	6	.Strongly off-flavor(derived mainly from <i>Porphyra</i>)
5	5	.Strongly off-flavor (derived mainly from <i>Porphyra</i>)

* Seaweed-tea was temporarily manufactured as the mixtures of 2g of roasted brown rice, 0.1g of licorice root powder and 3g of seaweeds(*Porphyra/Laminaria*).

** Refer to Table 27.

아직 잔류하고 있는 약간의 이취를 masking하기 위해 감초 분말을 첨가하여 실험한 결과는 Table 28과 같다. 즉, 감초 분말의 함량을 증가시키에 따라서 혼합해조의 맛을 증가시키고 이취를 masking하는 역할을 하였으나 감초 분말의 함량을 지나치게 높이면(그 비가 2 / 3 / 0.2이상인 경우) 해조고유의 맛과 향은 없어지고 감초의 감미만 느끼게 된다. 따라서 혼합해조와 감초분말을 고려한 해조차의 적정비는 2 대 3 대 0.1(볶음현미/해조분말/감초의 무게비로 표시함) 이었다.

한편, 위에서 해조분말 중의 김 분말과 다시마 분말의 함량비를 편의상 3 대 7로 하여 실험하였으나 보다 정확한 함량비를 알아 본 결과는 Table 29와 같다. 즉, 다시마 분말만을 사용한 경우는 다시마에서 파생된 이취에 의한 냄새가 지배적이었고, 김 분말 함량을 증가시키에 따라서 김의 독특한 향과 다시마의 향미로 인하여 전체적인 해조차의 향과 맛이 어우러져 전체적인 기호성을 증가시켰으나 지나치게 김 함량을 높이면 강한 김의 풍미로 인하여 전체적인 기호성에 악영향을 주는 것으로 생각되어 그 적정 함량비는 1 대 9 정도가 적절하다고 생각된다.

이상의 결과를 요약하여 나타낸 결과는 Table 30과 같고 해조차의 적정 조성물은 볶음현미, 김 분말, 다시마 분말과 감초 분말이었고 그 함량 조성비는 2(39.2%) 대 0.3(5.9%) 대 2.7(52.9%) 대 0.1(2.0%)였다.

5. 해조차 조성물의 포장 및 적정입도

위의 “4항”에서 설정한 조성물을 tea-bag 형태로 포장하여 최종적으로 건강 기능성이 부여된 해조차를 가공하고자 하였다. 그리고 앞에서 해조차 조성물의 입도를 편의상 30 mesh로 하여 실험하였으나 보다 정확한 입도를 조사하기 위해 입도를 8~50 mesh로 구분하여 추출 수율을 측정 한 결과는 Table 31과 같다. 그 분석 방법은 해조차 조성물을 tea-bag에

Table 30 .Formulations for seaweed-tea

(unit : dry basis, g)

Roasted brown rice	Seaweeds		Licorice root
	<i>Porphyra</i>	<i>Laminaria</i>	
2.0 (39.2)	0.3 (5.9)	2.7 (52.9)	0.1 (2.0)

Values in parenthesis were expressed as weight percentage of seaweed-tea

Table 31 .Water soluble content of seaweed-tea with several particle size

(unit : dry basis)

Seaweed-tea composition	Particle size(mesh)	Content(%) [*]
	8	18.2
Roasted brown rice / Seaweeds / Licorice root = 2 / 3/ 0.1	18	20.0
	30	20.8
	50	20.1

^{*} Seaweed-tea was composed of 39.2% of roasted brown rice, 5.9% of *Porphyra*, 52.9% of *laminaria* and 2.0% of licorice root, and packaged with tea-bag type type(10cm x 10cm, 2 fold,10g of powder per bag). Water soluble fraction of the seaweed-tea was gained with soaking one bag into 300mℓ of hot water(90±2℃), and then extracting for 3 minutes followed filtering.

넣고 30배 양의 뜨거운 물($90\pm 2^{\circ}\text{C}$)을 가하여 3분간 추출한 다음, 여과, 농축한 것을 해조차 조성물에 대하여 건조물 함량으로 표시하였다.

즉, 입도(mesh)가 너무 작으면 입자의 표면적이 감소하기 때문에 추출 수율이 적게되고, 반대로 입도가 너무 크게되면 수분의 침투가 어려워져서 추출 수율이 낮아지는 경향으로 나타났다. 따라서 그 적정 입도는 18~30 mesh가 적당하다고 생각되고 이때 수율은 20~20.8%이었다.

6. 해조차의 성분

가. 일반성분

볶음현미(39.2%), 김 분말(5.9%), 다시마 분말(52.9%)과 감초 분말(2.0%)로 구성된 해조차의 일반성분을 조사하였고, 또한 tea-bag 형태로 포장한 해조차 분말에 30배량의 뜨거운 물을 가하여 3분간 추출하고 그 추출물 중의 일반성분도 조사하여 그 결과를 Table 32에 나타내었다.

즉 해조차의 주요성분은 탄수화물이 70.94%로 가장 많았고, 다음이 12.41%의 단백질, 11.11%의 회분 순이었다. 또한 추출물 중의 주요성분은 13.10%의 탄수화물, 5.11%의 회분, 3.00%의 단백질 순으로서 역시 탄수화물의 함량이 가장 많았다. 해조차의 추출 수율은 21.21%였다.

나. 유리당

해조차의 원료 및 그 추출물에서 분석한 중요한 유리당은 Table 33과 같다.

즉, 해조차 원료 중의 중요한 유리당은 mannitol 4.02%, sucrose 0.23%, arabinose 0.14%으로 mannitol 성분이 전체의 91.6%을 차지하였다. 또한 추출물 중의 중요한 유리당은 mannitol 3.80%, sucrose 0.20%, arabinose 0.08% 이었고, 3분동안 추출되는 유리당의 함량은 전체의

Table 32 .Proximate composition in the seaweed-tea(A) and its water soluble fraction(B)

(unit : dry basis %)

Treatment*	Moisture	Crude protein	Carbohydrate	Crude fat	Crude ash
A	3.50	12.41	70.94	2.04	11.11
B	-	3.00	13.10	-	5.11

* A Sample was seaweed-tea.

B Seaweed-tea was composed of 39.2% of roasted brown rice, 5.9% of *Porphyra*, 52.9% of *laminaria* and 2.0% of licorice root, and packaged with tea-bag type (10cm x 10cm, 2 fold ,10g of powder, 30mesh per bag). Water soluble fraction of the seaweed-tea was gained with soaking one bag into 300ml of hot water(90±2°C), and then extracting for 3 minutes followed filtering.

Table 33 .Free sugar acid content in the seaweed-tea(A) and its water soluble fraction(B)

(unit : dry basis %)

Free sugar	A*		B*	
	Content	Ratio**	Content	Ratio
Arabinose	0.14	3.2	0.08	2.0
Mannitol	4.02	91.6	3.80	93.1
Sucrose	0.23	5.2	0.20	4.9
Total	4.39	100	4.08	100

* Refer to Table 32.

**Refer to Table 26.

92.94%에 달하여 거의 추출됨을 알 수 있었다.

다. 유리아미노산

해조차의 원료 및 그 추출물에서 분석한 유리아미노산 함량은 Table 34와 같다.

즉, 해조차의 원료 중의 총 유리아미노산 함량은 375.6mg%이었고, 중요한 아미노산은 glutamic acid 148.3mg%, aspartic acid 120.7mg%, alanine 27.7mg%로서 그 함량은 296.7mg%이었으며, 총 유리아미노산 함량의 79.0%를 차지하였다. 또한 3분 동안 추출된 해조차 추출물 중의 유리아미노산 총합량은 230.5mg%이었고, 주요 아미노산은 glutamic acid 79.5mg%, aspartic acid 46.6mg%, alanine 27.0mg%로서 그 함량은 153.1mg%이었으며 유리아미노산 총합량의 66.4%를 차지하였다. 3분동안 추출된 총유리아미노산의 함량은 해조차 원료의 61.4%로서 나타났고, 유리아미노산 중 감소변화가 가장 큰 아미노산은 aspartic acid, glutamic acid, alanine, proline 등 이었다. 한편, 아미노산의 함량은 적으나 어린이의 준필수아미노산으로 알려진 taurine이 해조차 원료 및 그 추출물 중에 각각 7.8mg% 및 7.5 mg% 함유되어 있어 해조차의 맛을 내는 성분으로서 뿐만아니라 기능성을 갖는 성분으로서도 의의가 크다고 생각된다.

라. 무기질

해조차의 원료 및 그 추출물에서 분석한 무기질의 함량은 Table 35와 같다.

즉, 해조차 원료에서 분석한 주요 무기질은 카륨(K)이 2,070.0 mg% 로 가장 많았고, 다음이 칼슘(Ca)이 678.0 mg%, 마그네슘(Mg)이 423.0mg%, 인(P)이 263.0mg%, 요오드(I)가 139.8 mg%, 철분(Fe) 3.0mg% 순으로 함

Table 34 .Amino acid content in the seaweed-tea(A) and its water soluble fraction(B)

(unit : dry basis mg%)

Amino acid	A*		B*	
	Content	Ratio**	Content	Ratio
Aspartic	120.7	32.1	46.6	20.2
Glutamic	148.3	39.5	79.5	34.5
Serine	10.1	2.7	10.0	4.3
Glycine	3.5	0.9	2.7	1.2
Histidine	5.0	1.3	5.0	2.2
Taurine	7.8	2.1	7.5	3.3
Arginine	6.2	1.7	6.2	2.7
Threonine	4.9	1.3	4.2	1.8
Alanine	27.7	7.4	27.0	11.8
Proline	15.1	4.0	16.0	6.9
Tyrosine	2.7	0.7	2.4	1.0
Valine	3.1	0.8	3.1	1.3
Methionine	7.6	2.0	7.4	3.2
Cysteine	2.4	0.6	2.1	0.9
Isoleucine	2.6	0.7	2.8	1.2
Leucine	3.2	0.9	3.5	1.5
Phenylalanine	3.2	0.9	3.0	1.3
Lysine	1.5	0.4	1.5	0.7
Total	375.6	100	230.5	100

*. ** Refer to Table 33.

Table 35 .Mineral content in the seaweed-tea(A) and its water soluble fraction(B)

(unit : dry basis mg%)

Treatment*	Mineral					
	K	Ca	Mg	Fe	P	I
A	2070.0	678.0	423.0	3.0	263.0	139.8
B	595.0	204.0	157.0	1.1	100.6	78.4

* Refer to Table 32.

유되어 있었으며 총 함량은 3,576.8mg%이었다. 또한 3분간 추출한 추출물 중의 무기질은 해조차 원료의 경우와 유사한 경향으로 카륨이 595.0 mg%로 가장 많이 용출되었다. 3분간 추출시 용출되는 무기질의 함량은 원료 해조차의 31.8%를 차지하였다. 해조차 중의 무기질로서 특이한 점은카륨, 칼슘의 함량이 많다는 것 이외에도 다른 식물, 동물에는 거의 존재하지 않은 요오드가 많이 검출되었을 뿐만아니라 그 함량도 많다는 점이다. 이 요오드는 授乳婦에 있어서 젖의 분비를 촉진시키고, 어린이에게 결핍시는 성장장애, 지능장애를 받게 되기 때문에 서구에서는 소금에 1만 분의 1 정도의 요오드를 인위적으로 첨가하고 있다.

마. 다당류

해조차 원료의 성분 중 기능성과 관련된 다당류는 해조류에서 유래되는 다당류, 즉, 산성기를 가진 산성 다당류라 할 수 있다. 기능성을 가진 산성 다당류에는 김에서 유래되는 porphyran과 다시마에서 유래되는 fucoidan과 sodium alginate가 그 대표적인 다당류이다. 따라서 가공된 해조차의 원료 및 그 추출물에서의 산성 다당의 함량을 조사하여 나타낸 결과는 Table 36과 같다.

즉 해조차의 원료 중에는 fucoidan의 함량이 2.40%, sodium alginate이 6.35% 함유되어 해조차 원료 전체 중의 산성 다당의 총량은 8.75%에 달하고 있었다. 한편 해조차 추출물 중의 fucoidan의 함량은 0.52%, sodium alginate가 0.99% 함유되어 있고 해조 추출물에서의 이들 총 산성 다당의 수율은 1.51%로 나타났다. 또한 해조 추출물에서 산성 다당의 총량은 원료 해조차의 17.3%에 달하였다. 이러한 추출율은 앞에서 언급한 유리당, 유리아미노산, 무기질 등에 비하여 가장 낮은 경향을 보이고 있는데, 이와 같은 경향은 해조 산성 다당은 점조한 성질을 가지고 있어 물에 서서히

Table 36 .Acid polysaccharide content in the seaweed-tea(A) and its water soluble fraction(B)

(unit : dry basis %)

Treatment	A*	B*
Fuoidan	2.40	0.52
Sodium alginate	6.35	0.99

* Refer to Table 32.

용출하였기 때문이라 생각된다.

바. 해조차의 성분

해조차 1잔 중에 용출되어 있는 유용성분 및 그 함량을 조사하고자 하였다. 1잔 분량의 해조차 분말은 2g으로 하였고, 그 추출 방법은 tea-bag에 포장되어 있는 해조차 2g에 30배 양의 뜨거운 물($90\pm 2^{\circ}\text{C}$)을 가하여 3분간 침지하였다. 잔사는 버리고 유출된 추출물 중의 성분조성을 조사하여 그 결과를 Table 37에 나타내었다.

즉, 수용성 성분의 수율은 21%에 달하고, 그 중요 성분은 탄수화물이 0.2g으로 가장 많고, 다음이 단백질, 회분 순이었다. 탄수화물을 구성하고 있는 성분은 산성 다당류와 중성 다당류 등으로 생각되고 산성 다당류에는 fucoidan이 9.8mg, sodium alginate가 18.0mg이 함유되어 있었다. 중성 당으로는 mannitol이 70.1mg로 가장 많이 함유되어 있었고, 이것이 해조차의 감미에 영향을 주었다고 생각된다. 또한 맛과 관련되는 성분으로서 당류 이외에 아미노산이 검출되었고, 그 주요 성분은 감칠맛을 부여하는 glutamic acid가 1.5mg에 가장 많았다. 그리고 무기질로는 카륨 10.0mg, 마그네슘 3.0mg, 요오드 1.3mg이 검출되었다.

이와같은 결과로 볼 때 해조차 1잔 중에는 항암작용으로 알려진 fucoidan, 중금속 배출작용이 있는 sodium alginate, 어린이의 성장촉진에 필수적인 요오드 및 타우린 등이 고루게 함유되어 있어 기능성 차로서 매우 적당하다고 생각된다.

Table 37 .Major chemical composition of seaweed-tea*

Composition	Content	Composition	Content
Protein	0.1 g	Mg	3.0 mg
Carbohydrate	0.2 g	K	10.9 mg
Ash	0.1 g	Ca	3.6 mg
		I	1.3 mg
Arabinose	1.4 mg	Aspartic	0.9 mg
Mannitol	70.1 mg	Glutamic	1.5 mg
Sucrose	3.3 mg	Alanine	0.5 mg
Fucoidan	9.8 mg	Taurine	0.1 mg
Sod.alginate	18.0 mg		
		Water soluble fraction	0.42 g

* Expressed as weight content in 100ml of extracts, extracted from 2g of Tea powder with hot water. Seaweed-tea was composed of 39.2% of roasted brown rice, 5.9% of *Porphyra*, 52.9% of *laminaria* and 2.0% of licorice root, and packaged with tea-bag type(5.4cm x 4.0 cm, 2 fold, 2g of powder, 30mesh, per bag). Water soluble fraction of the seaweed-tea was gained with soaking one bag into 100ml of hot water(90±2°C), and then extracting for 3 minutes followed filtering.

제 4 장 결 론 및 건의사항

과잉 생산되고 있는 국내산 양식 해조류의 이용 가공기술을 개발할 목적으로, 2년 동안 김, 미역, 다시마를 주 소재로 하여 해조 젖산 발효제품 및 기능성 해조차(이하 “해조차”)을 개발하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

{ 결 론 }

I. 해조 발효제품 개발

1. 해조의 일반성분

실험에 사용한 해조 3종(김,미역,다시마) 중의 주요 일반성분은 수분 함량을 제외하면, 김의 경우는 단백질과 회분이었으며, 미역과 다시마의 경우는 탄수화물과 회분이었다.

2. 해조의 젖산 발효조건 설정

1) 해조의 starter 배양에 의한 젖산발효

실험에 사용한 해조원료 3종의 젖산발효 능력을 조사하기 위하여, 수세, 탈수처리한 해조에 식염(3.5%)만을 첨가한후 starter로서 3종류의 혼합 젖산균(*Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus plantarum* 및 *Leuconostoc mesenteriodes*)을 접종, 배양하여 조사한 결과, 해조 젖산발효는 진행되나 그 진행정도는 김치발효에 비하여 매우 약하였다.

2) 해조제품의 젖산발효에 영향을 주는 환경인자

해조 젖산발효에 영향을 미치는 주요 환경인자를 조사한 결과, 해조 조미조성물(해조와 설탕 등 첨가물 4종 첨가)의 젖산발효 정도는 첨가한

식염의 농도가 높을수록, 함수량과 배양온도가 낮을수록 완만하게 진행되었으며 이화학적 분석(젖산균, pH, 총산도 및 관능적 기호도의 변화)의 결과로 미루어 볼때 해조 젖산 발효제품의 제조를 위한 적정 식염의 농도 및 적정 함수량은 각각 3.5% 및 90% 이었다.

3) 발효제품의 조직감 개선 및 향미증진 시험

해조 발효제품은 원료 해조 중의 알긴산 등의 다당류로 인하여 끈적끈적한 점성을 나타내고 이로 인하여 조직감이 나쁘다. 뿐만아니라 이 점성물질로 인하여 해조발효 중 생성되는 향미의 발산을 방해하게 된다. 따라서 점성을 줄이고 향미를 증진시키기 위해, 먼저 각 해조를 초산 또는 칼슘용액에 침지한후 탈수하고, 여기에 설탕 등 4가지 조미료를 가하여 해조 조미조성물을 제조하였다. 이들 해조 조미조성물의 발효 중 점성과 향미를 대조구와 비교한 결과, 해조 중의 수용성 알긴산이 불용성으로 전환됨으로서 해조발효제품의 점성 감소와 향미를 증진시킬 수 있었는데, 김 및 미역을 이용한 발효제품의 경우에는 0.1% 칼슘용액처리가 효과적이었고, 다시마의 경우는 0.1% 초산용액처리가 우수하였다.

3. 적정 발효조건 하에서 해조 조미조성물의 젖산발효 특성

1) 원료 해조의 전처리 조건

김 및 미역을 이용한 젖산발효제품의 가공 전처리 방법은 원료 해조를 3.5% 염수에 침지후 동일한 식염수로 수세하고 3 ~ 4cm로 절단한 다음 탈수하였다. 탈수한 원료 해조를 0.1% 염화칼슘 용액에 30초간 침지후 담수로 수세하고 탈수하였다. 탈수한 해조는 함수량이 90%(90 ± 1%), 식염 농도가 3.5% 되도록 조절하였다.

또한 다시마를 이용한 젖산발효제품의 가공 전처리 방법은 김 및 미역

의 경우와 동일하다. 다만 0.1% 염화칼슘 용액에 30초간 침지하는 대신에 0.1% 초산용액에 2시간 동안 침지후 담수로 수세하고 탈수하는 조작이 적절하였다.

2) 해조발효 조미 조성물

상기 “1)”항으로 전처리된 각 해조 88.1%에 무우 1.0%, 고추가루 2.5%, 마늘 1.8%, 생강 0.7%, 간장 5.0%, 설탕 0.3%, 글루타민산 소다 0.2%, 식염 1.4%를 혼합하는 것이 해조 발효제품에서 최적의 맛을 얻을 수 있었다.

3) 해조 발효

상기 “1)” 및 “2)”항으로 제조한 해조 조미조성물을 25℃ 조건에서 발효 중 적정 숙성기간은 4 ~ 6일 이었고, 해조류별 발효능은 김 > 미역 > 다시마 제품 순으로 우수하였다.

4. 해조 및 그 발효제품의 영양 및 기능특성

상기 “3)”항의 조건에서 발효제품의 영양성분을 조사한 결과, 발효 중 유리당 중의 sucrose와 glucose, 비휘발성 유기산 중의 citric acid, 유리 아미노산 중의 arginine과 proline의 함량은 감소하였으나 lactic acid, glutamic acid 함량은 증가하는 경향이였다. K, Ca, Mg, P, Fe 등이 주요한 해조의 무기질 이었고, 이 중에서 K 함량이 127.4 ~ 207.1mg%로 가장 많았으며 다시마에서 높게 나타났다. iodine의 함량은 다시마(440.6 mg%) > 미역(25.3mg%) > 김(5.3mg%) 순으로 나타났다.

또한 해조의 주요 기능성 성분 중의 하나인 산성 다당류를 조사한 결과, 김을 이용한 제품에서 porphyran이, 미역 및 다시마 제품에서 fuco-

idan이 검출되었다. Porphyran의 수율은 18.8 ~ 23.0%, 분자량 400,000 정도 이었고, fucoidan의 수율은 다시마에서 4.7 ~ 7.5%, 분자량 300,000 ~ 500,000 정도 였으나 미역에서는 매우 미량으로 검출되었다.

II. 기능성 해조차 개발

1. 해조의 水抽出 수율

해조 중의 수용성 성분을 조사하기 위하여 건조한 각 해조를 30 mesh로 분쇄하고, 분쇄물에 물 30배 량을 가한 후 90℃(±2℃)에서 3분 ~ 20분간 추출한 결과, 해조 수용성 추출물은 해조의 종류에 관계없이 모두 추출 3 ~ 5분 경에 최대 함량으로 나타났다. 그 수율은 다시마가 48 ~ 50%로 가장 많았고, 다음이 김 26 ~ 28%, 미역 9 ~ 10% 순 이었다. 추출물 중의 주요 구성 성분은 단백질, 탄수화물, 염류 등으로 생각되고 그밖에 무기질, 정미 성분 등이 미량으로 존재하는 것으로 추정된다.

또한 3분 동안 추출한 각 해조의 수용성 추출물에서 기능성 성분들을 추출, 분리하였는데, 김에는 porphyran, taurine 및 iodine, 미역 및 다시마에는 fucoidan, sodium alginate와 iodine이 함유되어 있었다(Table 1 참조). 이들 성분들은 항암, 항혈전, 중금속 배출작용 또는 유아의 신경발달, 갑상선 호르몬 조절작용을 나타내는 것으로 알려져 있다.

2. 해조분말의 물성 및 향미개선

1) 해조의 물성개선 시험

상기 “1”항의 해조분말에서 추출한 수용성 추출물은 강한 점성 뿐만아니라 해조취가 발생하여 이것이 해조차의 관능적 기호성에 저해 요인으로 작용하므로 추출물의 점성을 약화 시킬 수 있는 방법을 연구하였다.

그 방법으로서 볶음방법 (110~120℃, 0~10 분), autoclave (120℃, 0

~ 60 분) 상에서 가열하여 대조구와 물성을 비교, 검토한 결과, 해조의 점성을 저하 시킬 수 있는 가장 우수한 방법은 autoclave 상에서 40분 동안 가열처리 하는 것이었다. 그러나 김의 경우는 다시마와 미역의 경우와 마찬가지로 autoclave으로 점성은 크게 저하되나 상대적으로 이취가 크게 발생하므로, 김에 대하여는 120℃에서 3분간 볶음방법이 가장 적절하였다.

표1. 해조 추출물 중의 기능성 성분 및 그 함량

(단위: 건조물기준)

해 조 류	기능성 물질	함 량
김	Porphyran	1.53 %
	Taurine	170.04 mg%
	Iodine	4.22 mg%
미 역	Fucoidan	1.09 %
	Sodium alginate	1.18 %
	Iodine	7.67 mg%
다 시 마	Fucoidan	1.28 %
	Sodium alginate	1.99 %
	Iodine	371.25 mg%

2) 해조분말의 향미 개선시험

“1”항에서 해조차의 물성은 크게 개선되었으나 향과 맛은 향상되지 않았다. 우선, 천연의 맛을 살리기 위해 다시마의 전처리 방법을 재 정립 (아래 “3”항 참조)한 결과, 정미성분의 손실(예; C 방식: 총 유리아미노산 241.1 mg%, 정립된 B 방식 : 786.3 mg%)을 줄일 수 있는 해조의 전처리 방법을 확립하였다.

또한 해조차 중의 향을 개선하기 위해 시판 볶음현미, 감초 등의 첨가물 5종을 해조에 첨가한 결과, 볶음현미는 해조취를 마스킹하는데 효과적이었고, 감초분말은 해조 중의 tannin 맛을 마스킹하는데 효과적이었다.

3. 건강 기능성 해조차(해조차)의 제조방법 정립

1) 생 김의 전처리

생 김을 세척(10℃ 해수에서 12시간, 10℃ 담수에서 30분)한 후 냉풍건조하여 함수량이 5% 이하가 되도록 한다. 이것을 분쇄(30 mesh)하여 120℃에서 3분간 볶음하여 둔다.

2) 생 미역, 다시마의 전처리

생 미역, 다시마를 세척(해수, 담수)한 후 열풍건조 또는 냉풍건조하여 함수량이 40 ~ 50% 되도록 한다. 이것을 autoclave (120℃, 40분) 상에서 처리하고 열풍건조한 후 분쇄(30 mesh)한 것을 110℃에서 5분간 볶음하여 둔다.

3) 해조차의 조성

해조차 제조에 사용된 원료 해조는 미역을 제외(다시마와 기능이 유사하고 수율이 적기때문)한 김, 다시마 만을 사용하였고, 그 혼합비는 1 대 9(w/w)가 적절하였다. 해조차의 적정 조성은 볶음현미, 혼합 해조, 감초분말을 사용하는 경우이고, 그 적정비는 2 : 3 : 0.1 이었다.

4) 해조차의 포장 및 해조차 조성물의 입도

해조차의 분말은 tea-bag 형태로 포장하는 것이 바람직하고 1개 포장의 분량은 2g이 적당하였다. 그 음용방법은 포장한 해조차에 90℃(±2℃)의 물 30배량을 가하여 3분간 용출시킨 것을 음용하는 방법이 바람직하였다. 최종 포장한 해조차 조성물의 입도를 조사한 결과, 18~30 mesh가 적당하였고, 이때 추출 수율은 약 20%이었다.

4. 해조차의 영양 및 기능특성

상기 “3”항의 조건으로 가공된 해조차 중의 영양, 기능성 성분을 조사하였다. 그 일반성분으로는 탄수화물의 함량이 70.94%로 가장 많았고, 다음이 단백질, 회분 순이었다. 영양성분으로는 유리당의 mannitol, 유리아미노산의 glutamic, aspartic, alanine, 무기질로서 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등이 중요한 성분이었다. 또한 중요한 기능성 성분으로는 fucoidan이 2.40%, sodium alginate가 6.35% 함유되어 있고, 그밖의 기능성 성분으로 taurine이 7.8 mg%, 요오드(I)가 139.8mg% 함유되어 있었다.

{ 건 의 사 항 }

본 연구는 2년간에 걸쳐 해조발효 제품개발 및 건강 기능성 해조차 개발에 각각 1년씩 수행되었다. 본 과제는 비교적 단시간에 완성되었기 때문에 비교적 소규모 단위의 연구에 국한되었다. 따라서 본 연구 결과를 실제 산업화에 적용시에는 대량 생산시 파생될 수 있는 문제점을 보완하기 위한 공장규모의 시험 생산이 필수적이다.

참고문헌

1. 김길환, 김창식 : 미역김의 제조와 이화학적 특성에 관한 연구. 제1보;미역김의 조직화학적 특성. 한국식품과학회지, **14(4)**, 336(1982)
2. 김우정, 이정근, 장영상 : 다시마의 효과적 추출을 위한 종합적인 추출방법의 개발. 한국식품과학회지, **26(1)**, 51(1994)
3. 박제한, 강규찬, 백상봉, 이운형, 이규순 : 식용 해조류에서 항산화 물질의 분리. 한국식품과학회지, **26(1)**, 256(1991)
4. 최희숙, 김우정 : 다당류 분해효소의 첨가가 미역 추출액의 수율 및 점도에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **25(5)**, 589(1993)
5. 김우정, 최희숙 : 미역의 효과적 추출을 위한 종합적 추출 방법의 개발. 한국식품과학회지, **26(1)**, 256(1991)
6. 주동식, 이정석, 조순영, 신성재, 이용호 : 알긴산의 부분적인 효소 분해에 의한 특성 변화. 한국식품과학회지, **27(1)**, 86(1995)
7. 강성구, 김우준, 강태중 : 양식미역의 이용가공에 관한 연구. 한국수산학회지, **9(1)**, 19(1976)
8. 강제원 : 한국산 양식김의 종류. 한국수산학회지, **3(2)**, 77 (1970)
9. 김길환, 김창식 : 미역김의 제조와 이화학적 특성에 관한 연구. 제2보;미역김의 조성. 한국식품과학회지, **15(3)**, 277(1983)
10. 권태완, 이태령 : 미역중의 단백질 및 비단백질 획분중의 아미노산 정량에 대하여. 한국농화학회지, **1**, 55(1960)
11. 김상애, 이강호, 박동근 : 재(灰)처리의 미역 색소 안정화 효과.

- 한국수산학회지, **3(2)**, 120(1970)
12. 김영환, 이정호, 노재식 : 경남 온산면 일대의 해조류에 관한 연구. 2. 계절적 변화. 한국식물학회지, **23(2)**, 61(1980)
 13. 김영환, 이정호, 노재식 : 경남 온산면 일대의 해조류에 관한 연구. 1. 중금속 함량. 한국식물학회지, **23(2)**, 55(1980)
 14. 김장량 : 한국산 주요 식용 해조류의 수은, 카드뮴, 납 및 구리의 함량. 한국수산학회지, **5**, 88(1972)
 15. 김장량, 원종훈 : 수영만 양식 미역,모자반 및 환경해수의 수은, 카드뮴,납,구리의 농도에 대하여. 한국수산학회지, **7(3)**, 169(1974)
 16. 류홍수, 이강호 : 해조단백질의 추출에 관한 연구. 한국수산학회지, **10(3)**, 151(1977)
 17. 박영선,김영희 : 수은으로 오염시킨 해산물의 조리 에 따른 변화. (Ⅱ)해조류. 한국영양식량학회지, **15(2)**, 148(1986)
 18. 박영호, 변재형, 오후규, 강영주 : 미이용해조류의 이용화에 관한 연구 1.미이용해조류의 성분조성과 조류단백질의 추출. 한국수산학회지, **9(3)**, 155(1976)
 19. 변재형, 박영호, 이강호 : 양식미역의 품질요인과 그 가공. 한국수산학회지, **10(2)**, 125(1977)
 20. 성민 : 강원도 해역 해조류의 분포. *Korean J. Phycol.*, **2(2)**, 223(1987)
 21. 우순임, 류홍수, 이강호 : 해조단백질 추출에 관한 연구, 4.추출 단백질의 침전조건 및 영양적 평가. 한국수산학회지, **12(4)**, 225(1979)
 22. 이강호, 류홍수, 우순임 : 해조단백질 추출에 관한 연구. 2.식염

- 가용성 및 알콜가용성 단백질의 추출. 한국수산학회지, **10(4)**, 189(1977)
23. 이기령, 이춘령, 이태령, 권태완 : 해조류의 아미노산 조성에 관하여. 과학회보, **5**, 129(1960)
24. 이민재, 홍향우, 이인규 : 해조류의 유리아미노산 함량과 그의 상관성 연구. 1.조류의 화학적 성분조성 및 계통적 상관성에 대하여. 서울대논문집(D), **10**, 1(1961)
25. 이민재, 홍향우, 이인규 : 수균 홍조류의 유리아미노산 분포에 따른 계통학적 연구. 조류의 화학성분과 계통학적 상관성에 대하여. 서울대논문집(D), **11**, 1(1962a)
26. 이민재, 홍향우, 이인규 : 수균 녹조류의 유리아미노산 분포에 따른 계통학적 상관성에 대하여(III). 한국식물학회지, **5**, 25(1962 b)
28. 이현기 : 미역의 아미노산 및 비타민에 대한 영양학적 연구. 대한화학회지, **9(4)**, 201(1965)
29. 전용희, 이강호, 류홍수 : 해조단백질 추출에 관한 연구. 5. 赤利用 해조의 수용성 단백질 추출조건. 한국영양식량학회지, **9(1)**, 15(1980)
30. 조경자, 이영숙, 류병호 : 청각과 김에서 추출한 당단백질의 Sarcoma-180에 대한 항암효과 및 면역활성. 한국수산학회지, **23(5)**, 345(1990)
31. 차용준, 이용호, 박두천 : 해조류의 가공 및 이용에 관한 연구, 미역젼의 제조에 관한 연구. 한국수산학회지, **21(1)**, 42(1988)
32. 하봉석 : 수산물의 지질에 관한 연구(제2보), 해조류 지질의 지방산조성에 대하여. 한국수산학회지, **10(4)**, 199(1977)

33. 하봉석 : 탄닌산 처리에 의한 김색소 고정효과. 한국수산학회지, **8(1)**, 31(1975)
34. 농림수산부 : 농림수산통계년보. (1994)
35. 관세청 : 무역통계년보. (1994)
36. 농촌진흥청 : 식품성분표. (1991)
37. A.O.A.C. : Iodine in mineral mixed feeds. In Official Methods of Analysis. Volume one, p.87(1990)
38. 박영호 : 수산식품가공학. p.459(1983)
39. 이서래 : 한국의 발효식품. 이화여자대학교 출판부, p.168(1986)
40. 민태익, 권태완 : 김치발효에 미치는 온도 및 식염온도의 영향. 한국식품과학회지, **16(4)**, 443(1984)
41. 심선택, 김경제, 경규향 : 배추의 가용성 고형물 함량이 김치의 발효에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **22(3)**, 278(1990)
42. 한홍의, 임종락, 박현근 : 김치발효의 지표로서 미생물군집의 측정. 한국식품과학회지, **22(1)**, 26(1990)
43. 이상금, 신말식, 전덕영, 홍운호, 임현숙 : 마늘 첨가량을 달리한 김치의 숙성에 따른 변화. 한국식품과학회지, **21(1)**, 68(1989)
44. 김경제, 경규향, 명원경, 심선택, 김현우 : 김치류의 저장기간 연장을 위한 무우품종 선발에 있어서 발효성 당함량의 변화. 한국식품과학회지, **21(1)**, 100(1989)
45. 차성관, 전형일, 홍석산, 김왕준, 구영조 : 젖산균을 이용한 참외 발효식품의 제조. 한국식품과학회지, **25(4)**, 386(1993)
46. 이승교, 전승규 : 김치의 숙성에 미치는 온도의 영향. 한국영양식량학회지, **11(3)**, 63(1982)
47. 김순동 : 김치 숙성에 미치는 pH 조정제의 영향. 한국영양식량학회

- 지, **14(3)**, 259(1985)
48. 정하숙, 고영태, 임숙자 : 당류가 김치의 발효와 Ascorbic acid의 안정도에 미치는 영향. 한국영양학회지, **18(1)**, 36(1985)
 49. 최신양, 김영봉, 유진영, 이인선, 정건섭, 구영조 : 김치제조시의 온도 및 염농도에 따른 저장효과. 한국식품과학회지, **22(6)**, 707(1990)
 50. 유형근, 김기현, 윤 선 : 김치의 저장성에 미치는 발효성당의 영향과 shelf-life예측 모델. 한국식품과학회지, **24(2)**, 107(1992)
 51. 백형희, 이창희, 우덕현, 박관화, 백운화, 이규순, 남상봉 : 펙틴 분해효소를 이용한 김치 조직의 연화 방지. 한국식품과학회지, **21(1)**, 149(1989)
 52. 이광혁, 조형용, 변유량 : 총산도를 기준한 김치의 품질수명 예측모델 연구. 한국식품과학회지, **23(3)**, 306(1991)
 53. 조 영, 이혜수 : 김치의 맛 성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, **11(1)**, 26(1979)
 54. 심선택, 경규향, 유양자 : 김치에서 젖산균의 분리 및 이 세균들의 배추즙액 발효. 한국식품과학회지, **22(4)**, 373(1990)
 55. 소명환, 오현진, 박서영, 김수화 : 김치에서 분리한 저온성 젖산균의 배추즙에서의 배양. 한국식품영양학회지, **7(4)**, 392(1994)
 56. 고경육 : 김장김치의 효모균균에 관한 연구. 고려대학교 석사학위논문(1993)
 57. 심재현, 오세중, 김상교, 백영진 : 젖산 발효제품에서 분리한 젖산균의 내산성 비교. 한국식품과학회지, **27(1)**, 101(1995)
 58. 하우덕, 하재호, 석문호, 남영중, 신동화 : 김치의 저장중 향미 성분의 변화. 한국식품과학회지, **20(4)**, 511(1988)
 59. 허우덕 : 김치의 휘발성 향기성분. 식품기술, **7(4)**, 3(1994)

60. 김혜자 : 김치의 내산성 균주를 이용한 산패 지연 및 관능향상에 관한 연구. 한양대학교 박사학위논문(1994)
61. 이명기 : 김치발효 억제 젖산균의 분리 동정 및 특성에 관한 연구. 성균관대학교 박사학위논문(1994)
- 62 Noda, H., Amano, H., Arashima, K. and Nisizawa, K. : Antitumor activity of marine algae. *Hydrobiologia*, **204/205**, 577(1990)
63. McDowell, R. H. : Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Academic press, N. Y., p.53(1967)
64. Black W.A.P., R.L. Mitchell : Contents of mineral in brown algae. *J. Marine Biol. Assoc. U.K.*, **30**, 575(1952)
65. Bryan, G.W. : The absorption of zink and other metals by the brown seaweeds, *Laminaria digitata*. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, **49**, 225(1969)
66. Fuge, R. and K.H. James : Trace metal concentrations in brown seaweeds, Cardigan Bay, Wales. *Mar. Chem.*, **1**, 281(1973)
67. Fujikawa, J., M. Yahiro, T. Hignchi and M. Wada : Corelation between the chemical composition of lavers and the environmental factors II. Influences by change of components in the culture seawater on the chemical composition of lavers. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **37(5)**, 654(1971)
68. kang-Ho Lee : Pigment Stability of Lavers *Porphyra tenera* Kjellman during Processing and Storage. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **2(2)**, 105(1969)

69. Lunde,G. : Analysis of trace elements in seaweeds. *J. Sci. Food Agric.*, **21**, 416(1970)
70. Shiro Sato : Fatty Acid Composition of Lipids in Some Species of Marine Algae. *Bull. Jap. Soc. Fish.*, **41**(11), 1177(1975)
71. Yoon SiK Oh, In Kyu Lee and Sung Min Boo : An annotated account of Korean economic seaweeds for food, medical and industrial uses. *Korean J. Phycol.*, **5**(1), 57(1990)
72. 松田和雄 : 多糖の分離・精製法. 學會出版セツター, p.20(1969)
73. 松永 是 : 海洋バイオ新素材・新物質. シーエッター, p.93(1989)
74. 平田敢, 青山伸彦 : 水溶性食物繊維の食品への利用. *New Food Industry*, **31**, 18(1989)
75. 加藤節子, 佐藤牧郎 : ワカメ藻體の煮熟に伴う不溶性アルギン酸の可溶化と性状の變化. *日食工誌*, **31**(4), 236(1984)
- 76 高木 光造, 大石 圭一, 奥村 彩子 : 數種海藻の遊離アミノ酸組成について. *日本水産學會誌*, **33**(7), 669(1967)
77. 般岡輝辛, 坂本正勝, 佐藤照彦 : 海藻類の加工について, ワカメの生育時期および生育場による品質の相違について. *北水試月報*, **25**(12), 524(1968)
78. 山本俊夫 : 海藻の化學的研究(その7). 海藻中の鐵含有量について. *日化誌.*, **81**(3). 34(1960 b)
79. 森井ふじ : 海藻のアルミニウムおよび鐵の含有量. *日化誌.*, **93**(1), 78(1962)
80. 西成 勝好 : 多糖類の物性. 食品工業における利用開發の基

- 礎. *New Food Industry*, **24(1)**, 82(1982)
81. 西出英一, 木下喜紀, 安材 寛, 内田直行 : ワカメ中の 熱水抽出物, 水溶性アルギン 及びアルカリ 可溶性アルギン 酸の 部位別分布. 日水誌, **54(9)**, 1619(1985)
 82. 石橋亞義, 山本俊夫 : 海藻の化學的研究(その3). 海藻中の灰分, ナトリウム, カリウムの定量分析. 日化誌., **79(10)**, 33(1958a)
 83. 石橋亞義, 山本俊夫 : 海藻の 化學的研究(その5). 海藻中のマンガンの 定量分析. 日化誌., **79(10)**, 41(1958c)
 84. 佐藤牧郎, 畑 敬子, 佐藤邦子 : 煮熟によるブ 藻體の 多糖類および 金屬組成ならアルギン 酸の 性狀の 變動, 日水誌 **47(3)**, 430(1981)
 85. 이경현 : 다시마차 및 그의 제조방법. 한국특허 A93-17498
 86. 송영근 : 해조 김치의 제조방법. 한국특허 94-13369
 87. 박우호 : 알로에 차의 제조방법. 한국특허 95-7676
 88. 山田正治 : 成型 こんふ 茶の製造法. 特開昭47-30377
 89. 小池郷次 : 高麗人蔘昆布茶. 特開昭54-101459
 90. 福井ハミ子 : 芽茶. 特開昭 57-12983
 91. 山口政憲 : 米糠茶. 特開昭 61-192272
 92. 齊藤實 : 焼き 海藻茶. 特開昭 62-258
 93. 松下至 : 根 こんふ 飲料. 特開昭 62-171660
 94. 田中美總 : 美容飲料用基劑及び美容飲料の製造法. 特開平 05-184340
 95. 日東食品工業(株) : 綠茶入り 梅昆布茶の製法. 特開昭 51-125800
 96. 上繫暎作 : 昆布茶. 特開昭 60-102177
 97. 味の素(株) : 昆布加工食品. 特開昭 62-32863