

돌김의 조성 특성 및 산화방지 활성

오수정 · 김정인¹ · 김향숙² · 손수정 · 최은옥*

인하대학교 식품영양학과, ¹인제대학교 식품영양학과, ²충북대학교 식품영양학과

Composition and Antioxidant Activity of Dried Laver, *Dolgim*

Sujeong Oh, Jeongin Kim¹, Hyangsuk Kim², Soojeong Son, and Eunok Choe*

Department of Food and Nutrition, Inha University

¹Department of Food and Nutrition, Inje University

²Department of Food and Nutrition, Chungbuk National University

Abstract The composition and antioxidant activity of three kinds of dried laver were compared (*ondolgim*, *bandolgim*, and *paraegim*). *Dolgim* was high in protein (>35%), carbohydrates (>41%), and minerals (>7.5%). Lipid content in *dolgim* was very low (<1%); eicosapentaenoic acid was the most abundant fatty acid. There were higher levels of carotenoids than phycobilin in *dolgim*, and chlorophyll among pigments was present at the least amount. Porphyran content was high (>110 g/kg), while tocopherol content was very low (<12.0 mg/kg). *Ondolgim* had the lowest levels of carotenoids, phycobilin, and chlorophyll, however, polyphenol content was higher in *ondolgim*. The antioxidant activity was the same among the three kinds of *dolgim*, and both water and a 20% ethanol extract of *dolgim* showed higher antioxidant activity than did a 100% ethanol extract. The results suggested that dried laver *dolgim* was a good food and that all varieties provided both food and health functionality.

Keywords: dried laver, *dolgim*, pigments, antioxidants, *in vitro* antioxidant activity

서 론

우리나라의 서해, 남해, 그리고 제주도 등지에서 양식되고 있는 김(*Porphyra*)은 보라털과의 해조류로 미역 및 다시마와 함께 널리 식용되고 있다(1). 국내에서 양식되고 있는 김에는 채래김 품종인 참김(*Porphyra tenera*)과 방사무늬김(*Porphyra yezoensis*), 돌김 품종인 잇바다돌김(*Porphyra dentata*)과 모무늬돌김(*Porphyra seriata*) 등이 있으며, 돌김 포자만으로 재배하여 만든 온돌김, 채래김 포자와 돌김 포자를 혼합, 재배하여 만든 반돌김, 돌김 포자에 파래(*Enteromorpha*) 포자를 혼합, 재배하여 만든 파래김이 시판되고 있다(2).

김은 건강에 유용한 단백질과 식이섬유를 다량 함유하지만 지방질 함량은 1% 이하인 저 열량 식품이며, 심장혈관계 질환 예방 효과를 나타내는 오메가-3 지방산인 에이코사펜타엔산(eicosapentaenoic acid, EPA) 등을 다량 함유하는 매우 우수한 식품자원이다(3). 또한 김에는 클로로필, 카로티노이드 및 피코빌린의 색소가 다량 함유되어 있어 음식에 색을 제공하며 라디칼 소거 효과 및 노화 지연과 발암 억제 효과를 나타내는 것으로 보고된 폴리페놀 화합물과 같은 천연 산화방지 성분을 함유하고 있다(3-5). 그러나 대부분의 식품 자원에서 보여지는 바와 같이 김도 품종

및 종류에 따라 영양 및 기능성분의 함량은 물론 이에 따른 생리활성에 차이가 있을 것으로 생각된다. 그러나 김이 영양 및 기능적으로 매우 우수한 식품 자원임에도 불구하고 현재까지의 연구는 대부분 색소 변화에 국한되어 왔을 뿐(5,6), 김의 종류에 따른 식품 및 건강 기능 성분 및 *in vitro* 산화방지 활성에 대한 연구는 드물었다. 이에 본 연구에서는 시판되는 돌김의 주요 형태인 온돌김, 반돌김 및 파래김의 일반성분은 물론 식품 및 건강 기능 성분인 EPA, 색소, 산화방지 성분 등을 분석하고 *in vitro* 산화방지 활성을 비교하여 식품 및 건강 기능 성분과의 상관 관계를 평가함으로써 김의 우수한 기능성에 대한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 시약

돌김은 2011년 2-3월 전라남도 신안군에서 수확, 건조한 온돌김, 반돌김, 파래김을 (주)초록마을(Seoul, Korea)에서 구입하여 지퍼백에 넣고 다시 알루미늄 호일로 포장하여 빛을 차단한 후 -40°C 냉동고에 넣어 실험에 사용할 때까지 보관하였다. HPLC 용 n-헥산, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 메탄올과 물은 J.T. Baker사(Pillipsburg, NJ, USA)의 제품이었으며 14% BF₃-메탄올, 클로로필 a, β-카로틴, gallic acid, Folin-Ciocalteu's phenol 시약, 표준 지방산 메틸 에스터, α-토코페롤, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA), menhaden fish oil 지방산 표준품과 37종의 혼합지방산 표준품은 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)의 제품이었다. 그 외는 일급 시약을 사용하였다.

*Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon 402-751, Korea
Tel: 82-32-860-8125
Fax: 82-32-873-8125
E-mail: eochoe@inha.ac.kr
Received February 19, 2013; revised June 10, 2013;
accepted June 10, 2013

돌김의 일반성분 및 지방산 조성 분석

돌김의 일반성분 분석은 수분, 조단백질, 조지방질, 조회분을 포함하였으며, 각각 AOAC법(7) 934.01, 979.09A, 920.39, 942.05에 의해 정량하였다. 김의 탄수화물 함량은 100%에서 이들 성분의 값을 뺀 값으로 하였다. 식이섬유는 식품공전 시험법(8) 1.1.4.3에 의해 분석하였다. 돌김의 지방산 조성은 Bligh와 Dyer의 방법(9)을 이용하여 김으로부터 추출한 지방질을 14% BF₃-메탄올로 메틸 에스터화 한 후 가스크로마토그래피법(gas chromatography, GC)에 의해 분석하였다(10). 이 때 HP-Innowax capillary 컬럼(30 m×0.53 mm, 1.0 µm thick, Agilent, Böblingen, Germany)과 불꽃이온화 검출기가 장착된 GC (Younglin 6100, Anyang, Korea)를 사용하였고, 오븐, 주입구, 검출기의 온도는 각각 200, 270, 280°C이었다. 운반기체인 헬륨의 속도는 분당 10 mL, split ratio는 10:1이었다. 김의 지방산 동정 및 정량은 표준 지방산의 가스 크로마토그램의 머무름 시간과 피크면적을 통해 구하였다.

돌김의 색소 및 산화 방지 성분 분석

돌김의 클로로필 함량은 다이클로로메탄을 사용하여 김으로부터 클로로필을 추출한 후 HPLC법(10)에 의해 분석하였다. Symmetry C₁₈ 컬럼(5.0 µm, 4.6×250 mm, Waters, Milford, MA, USA)이 장착된 HPLC (Younglin SP 930D)를 사용하였고 UV 검출기 파장은 438 nm이었다. 이동상으로는 에틸아세테이트, 메탄올, 물의 혼합용액(50:37.5:12.5, v/v/v)을 사용하여 분당 1.5 mL의 속도로 용출시켰다. 김의 클로로필 정량은 표준 클로로필 a의 검량곡선을 이용하여 실시하였다. 돌김의 카로티노이드 함량은 AOAC법(7) 970.64에 의해 유기성분을 비누화 시키고 n-헥산, 아세톤, 에탄올, 톨루엔(10:7:6:7, v/v/v/v)의 혼합용매로 색소를 추출한 후 HPLC법에 의해 분석하였다(11). µ-Porasil™ 컬럼(3.9×300 mm, 10 µm ID, Waters, Milford, MA, USA)과 UV 검출기(436 nm)가 장착된 Younglin HPLC (YL 9100)를 사용하였으며, n-헥산, 이소프로판올의 혼합용매(97:3, v/v)를 이동상으로 사용하여 분당 1 mL의 속도로 용출시켰다. 카로티노이드의 동정 및 정량은 표준 β-카로틴과 루테인을 이용하여 구하였다. 돌김의 피코빌린 함량은 Beer와 Eshel의 방법(12)으로 평가하였다. 즉, 김 0.1 g에 0.1 M phosphate buffer 용액(pH 6.8) 5 mL를 넣고 4°C에서 하룻밤 정치한 후 상층액을 취해 12,096×g에서 원심분리(Mikro 200, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Germany)하여 침전물을 가라앉혔다. UV-visible spectrophotometer (HP 8453; Hewlett Packard, Wilmington, DE, USA)를 이용하여 455, 564, 592, 618, 645 nm에서 상층액의 흡광도(A)를 측정하였으며 다음 식에 의해 피코에리트린과 피코시아닌 함량을 계산하였다.

$$\text{Phycocerythrin (mg/mL)} = [(A_{564} - A_{592}) - (A_{455} - A_{592}) \times 0.20] \times 0.12$$

$$\text{Phycocyanin (mg/mL)} = [(A_{618} - A_{645}) - (A_{592} - A_{645}) \times 0.51] \times 0.15$$

돌김의 폴리페놀 화합물 함량은 spectrophotometry 법(13)으로 구하였다. 김 0.5 g에 80% 아세톤 용액 50 mL를 섞어 6시간 동안 진탕한 후 484×g에서 원심분리(Avanti J, Beckman, Fullerton, CA, USA)하여 시료를 분리하여 얻은 상층액에 Folin-Ciocalteu's phenol 시약을 넣고 1시간 동안 정치시켜 발색시킨 후 UV-Visible spectrophotometer (HP 8453, Hewlett Packard)를 이용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 김의 폴리페놀 화합물 함량은 gallic acid를 표준물질로 사용하여 작성한 검량곡선을 통해 구하였다. 토코페롤은 김 0.5 g을 n-헥산 5 mL와 충분히 혼합하여 hydrophobic filter로 여과한 후, µ-Porasil™ 컬럼(3.9×300 mm, 10 µm ID, Waters)이 장착된 HPLC (YL 9100, Younglin)에 주입하

여 분석하였다(10). n-헥산과 이소프로판올의 혼합용매(99.8:0.2, v/v)를 이동상으로 사용하여 분당 2 mL의 속도로 용출시켰다. 이 때 형광검출기의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었으며 토코페롤 이성질체의 동정 및 정량은 표준 토코페롤 검량곡선을 이용하여 구하였다. 김의 포피란 함량은 Kim 등(14) 및 Park과 Koo(15)의 방법을 변형하여 구하였다. 즉, 김 1 g에 50배 부피의 0.1 N 염산 용액을 넣고 60°C에서 3시간 동안 진탕하여 여과한 뒤, 여액을 회전진공증발기(N-N Series, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용하여 농축하고 6 N 수산화나트륨 용액을 가해 pH를 중성으로 조절하였다. 농축액의 3배 부피로 에탄올을 첨가하여 하룻밤 방치한 후 4,000×g에서 원심분리 하였다. 침전물을 에탄올로 씻어 여과한 후 100°C 오븐에서 건조하여 포피란을 얻었다.

돌김의 in vitro 산화 방지 활성 분석

López 등(16)의 방법을 따라 100% 에탄올, 20% 에탄올, 물로 돌김 추출물을 제조한 후 Blois법(17)을 이용하여 DPPH 라디칼 소거 활성을 평가하고 아스코브산의 라디칼 소거 활성과 비교하였다. 즉, 각각의 돌김 추출물 0.1 mL를 0.1 mM DPPH 1 mL와 혼합하여 30분 간 암실에서 반응시킨 뒤 UV-visible spectrophotometer (HP 8453, Hewlett Packard)로 517 nm에서 흡광도(A)를 측정하고 다음 식에 의해 DPPH 라디칼 소거 활성을 평가하였다.

$$\text{Radical scavenging activity (\%)} = 100 \times (1 - A_{517} \text{ of samples with dried laver extract}) / A_{517} \text{ of samples without the dried laver extract}$$

자료의 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC (SAS 9.2 Ver; SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 사용하였으며 던컨 다중 범위 검정(Duncan's multiple range test)의 유의수준은 5%로 하였다. 색소 및 산화 방지 성분 함량과 산화 방지 활성과의 관계는 피어슨의 상관 계수(Pearson's correlation coefficient)으로 검정하였으며 통계처리용 소프트웨어인 SPSS (SPSS Ver 20.0; SPSS Inc., New York, NY, USA)를 이용하였다.

결과 및 고찰

돌김의 일반성분 및 지방산 조성

돌김은 Table 1과 같이 단백질과 탄수화물 함량이 매우 높았고(>35%) 조회분 함량은 7% 이상이었으나, 지방질 함량은 1% 미만으로 매우 낮았다. 온돌김의 수분함량은 7.34%로 반돌김과 파래김에 비해 유의하게 낮았으며, 조단백질 함량은 반돌김에서 유의하게 높았다. 조지방질 함량은 반돌김과 온돌김에 비해 파래김에서 0.79%로 유의하게 높았는데, 이것은 파래와 같은 녹조류

Table 1. Proximate composition of the dried laver, *dolgim*

Composition (%)	<i>Ondolgim</i>	<i>Bandolgim</i>	<i>Paraegim</i>
Moisture	7.34±0.12 ^c	11.60±0.05 ^{a1)}	11.36±0.05 ^b
Crude protein	37.25±0.47 ^b	38.43±0.02 ^a	35.03±0.02 ^c
Crude lipid	0.32±0.01 ^b	0.31±0.04 ^b	0.79±0.10 ^a
Carbohydrate	47.57±0.52 ^a	41.69±0.07 ^c	43.68±0.10 ^b
Dietary fiber	40.42±0.42 ^a	33.40±0.17 ^c	36.63±0.00 ^b
Others	7.14±0.10 ^b	8.29±0.11 ^a	7.05±0.09 ^b
Crude ash	7.63±0.07 ^c	7.95±0.04 ^b	9.10±0.08 ^a

¹⁾Different superscripts mean significant differences among samples in each component by Duncan's multiple range test at 5%.

Table 2. Fatty acid composition of dried laver, *dolgim*

Fatty acids	Content (relative %)		
	<i>Ondolgim</i>	<i>Bandolgim</i>	<i>Paraegim</i>
14:0	0.16±0.01 ^b	0.55±0.00 ^{a1)}	0.21±0.04 ^b
14:1	0.08±0.00 ^b	0.32±0.02 ^a	0.15±0.03 ^b
16:0	21.95±0.17 ^a	18.08±0.34 ^b	18.54±0.35 ^b
16:1	1.11±0.05 ^b	1.39±0.01 ^a	0.98±0.12 ^b
18:0	0.97±0.08 ^a	1.00±0.04 ^a	1.04±0.01 ^a
18:1	4.61±0.59 ^a	4.47±0.04 ^a	4.50±0.07 ^a
18:2	4.38±0.44 ^a	3.20±0.05 ^b	3.64±0.08 ^{ab}
18:3	0.89±0.01 ^b	0.66±0.04 ^c	3.44±0.04 ^a
18:4	1.62±0.01 ^b	1.18±0.03 ^b	2.38±0.01 ^a
20:0	1.22±0.02 ^b	0.77±0.03 ^c	3.83±0.08 ^a
20:1	0.79±0.01 ^b	0.72±0.04 ^b	0.90±0.00 ^a
20:2	0.75±0.03 ^b	0.94±0.00 ^a	0.76±0.05 ^b
20:4 (n-6)	2.63±0.04 ^b	6.82±0.08 ^a	2.10±0.01 ^c
20:4 (n-3)	1.44±0.02 ^{ab}	1.48±0.12 ^a	1.21±0.02 ^b
20:5 (EPA)	55.02±1.38 ^a	54.95±0.04 ^a	53.84±0.60 ^a
22:1	2.39±0.06 ^b	3.45±0.03 ^a	2.47±0.04 ^b
Saturated fatty acids	23.97±0.24 ^a	20.40±0.28 ^b	23.24±0.44 ^a
Unsaturated fatty acids	76.03±0.24 ^b	79.59±0.28 ^a	76.76±0.44 ^b
Monounsaturated fatty acids	8.97±0.69 ^b	10.36±0.07 ^a	9.00±0.18 ^b
Polyunsaturated fatty acids	67.05±0.93 ^b	69.23±0.20 ^a	67.76±0.62 ^{ab}
Omega-3 fatty acids	59.30±1.38 ^{ab}	58.27±0.07 ^b	61.26±0.65 ^a
U/S ²⁾	3.17±0.04 ^b	3.90±0.07 ^a	3.30±0.08 ^b

¹⁾Different superscripts mean significant differences among samples in each fatty acid by Duncan's multiple range test at 5%.

²⁾Content ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids

의 지방질 함량이 김 등의 홍조류에 비해 높다는 Jeong 등(18)의 보고와 일치한다. 탄수화물 함량은 반돌김과 파래김에 비해 온돌김(47.57%)에서 유의하게 높았으며, 이 중 80% 이상은 분변량의 증가 및 혈청 콜레스테롤 감소 효과 등이 보고된(19) 식이섬유가 차지하였다. 조회분 함량은 반돌김(7.95%), 온돌김(7.63%)에 비해 파래김에서(9.10%) 유의하게 높았다.

온돌김, 반돌김, 파래김 등 돌김에는 Table 2와 같이 EPA가 전체 지방산 함량 중 53-55%를 차지하는 주요한 지방산이었으며 돌김의 종류에 따라 유의한 차이는 없었다. 돌김의 EPA 함량은 Sánchez-Machado 등(20)이 보고한 다시마, 모자반 등의 EPA 함량에 비해 매우 높아 EPA의 건강기능성을 고려할 때 돌김이 건강에 매우 유익한 식품자원임을 증명하였다. 팔미트산은 전체 지방산 함량 중 18-22%를 차지하였고, 반돌김이나 파래김에 비해 온돌김에서 유의하게 높은 함량(21.95%)으로 존재하였다. 또한 리놀렌산은 반돌김이나 온돌김에 비해 파래김에, n-6 계열 아라키돈산은 온돌김이나 파래김에 비해 반돌김에 유의하게 높은 함량으로 존재하였다. 온돌김, 반돌김, 파래김의 불포화지방산과 포화지방산의 함량 비율인 U/S 값은 각각 3.17, 3.90, 3.30으로, 반돌김에서 높았다. 한편 돌김의 불포화지방산의 대부분(87.0-88.2%)이 산화에 취약한 고도불포화지방산인 것은 김의 저장성을 저하시킬 수 있는 요인으로(21), 온도 및 수분활성도 증가 억제 등 저장 중 지방질 산화를 억제시킬 수 있는 방법이 반드시 필요하다.

돌김의 색소 및 산화방지 성분

돌김에는 클로로필, 카로티노이드, 피코빌린 등의 색소성분과 폴리페놀, 토코페롤, 포피란 등의 산화 방지 성분이 다량으로 함

유되어 있었으며, 그 함량은 돌김의 종류에 따라 차이를 보였다 (Table 3). 온돌김, 반돌김, 파래김 모두에서 클로로필 중 클로로필 a만이 검출되었으며 이는 이전 결과(22)와 유사하였다. 그러나 Manning과 Strain(23)은 클로로필 a 외에도 클로로필 d가 매우 적은 양으로 존재함을 보고하였다. 온돌김, 반돌김, 파래김의 클로로필 a 함량은 각각 0.50, 0.72, 1.14 mg/g으로 특히 파래김에서 유의하게 높았다. 이것은 홍조류인 김만으로 제조한 반돌김이나 온돌김과 달리 파래김은 녹조류인 파래를 혼합하여 제조하기 때문으로 사료된다. 마른 김에는 0.55-0.69 mg/g(24), 생 파래(*U. lactuca*)에는 0.223 mg/g의 클로로필(25)이 함유된 것으로 보고된 바 있어, 대부분의 해조류의 수분함량이 80-90%임을 고려할 때 김보다는 파래에 많은 양의 클로로필이 존재할 것으로 생각된다. 돌김의 카로티노이드 총 함량은 5.94-11.73 mg/g 범위로 온돌김에서 유의하게 낮았다. 또한 카로티노이드 중 β-카로틴과 루테인이 검출되었으며, 온돌김, 반돌김, 파래김의 β-카로틴 함량은 각각 5.51, 10.62, 10.05 mg/g, 루테인 함량은 각각 0.43, 1.12, 0.74 mg/g으로 β-카로틴이 루테인에 비해 함량이 높았다. 본 결과는 김에 β-카로틴이 4.4 mg/kg, 루테인이 11.3 mg/kg 함유되어 있다는 농촌진흥청의 보고(26)와 큰 차이를 보였다. 온돌김, 반돌김, 파래김의 총 피코빌린 함량은 각각 2.51, 3.30, 3.27 mg/g으로 온돌김의 총 피코빌린 함량이 유의하게 낮았다. 피코빌린 중 홍조소인 피코에리트린의 함량은 돌김의 종류에 따른 유의한 차이가 1.96-2.10 mg/g 농도로 함유되었고, 남조소인 피코시아닌의 함량은 온돌김, 반돌김, 파래김에서 각각 0.53, 1.34, 1.17 mg/g으로, 반돌김과 파래김에 비해 온돌김에서 특히 유의하게 낮았다. 색소 성분에 대한 본 연구의 결과는 온돌김이 반돌김이나 파래김에 비

Table 3. Contents of pigments and antioxidants of dried laver, *dolgim*

		<i>Ondolgim</i>	<i>Bandolgim</i>	<i>Paraegim</i>	
Pigments	Chlorophyll a (mg/g)	0.50±0.003 ^c	0.72±0.004 ^{b1)}	1.14±0.01 ^a	
	Phycobilins (mg/g)	Phycocyanin	1.98±0.12 ^a	1.96±0.04 ^a	2.10±0.09 ^a
		Phycocyanin	0.53±0.05 ^b	1.34±0.00 ^a	1.17±0.09 ^a
		Total	2.51±0.17 ^b	3.30±0.05 ^a	3.27±0.00 ^a
	Carotenoids (mg/g)	β-Carotene	5.51±0.24 ^b	10.62±0.37 ^a	10.05±0.55 ^a
		Lutein	0.43±0.00 ^c	1.12±0.07 ^a	0.74±0.05 ^b
Total		5.94±0.25 ^b	11.73±0.44 ^a	10.79±0.60 ^a	
Antioxidants	Polyphenols (mg/g)	9.06±0.01 ^a	8.58±0.06 ^b	5.35±0.04 ^c	
	α-Tocopherol (mg/kg)	6.4±0.05 ^c	10.2±0.09 ^b	12.0±0.01 ^a	
	Porphyran (g/kg)	113.3±7.39 ^a	110.6±2.77 ^a	119.2±12.62 ^a	

¹⁾Different superscripts mean significant differences among samples in each component by Duncan's multiple range test at 5%.

해 이들 색소를 적게 함유하여 옅은 색을 나타낼 수 있음의 미한다. 클로로필, 카로티노이드, 피코빌린 등 색소 함량은 김의 품종, 성숙 정도 및 수확 시기, 양식 지역에 따라 다르게 나타나는 것으로 보고되었다(27,28).

한편, 돌김의 산화방지 성분 중 폴리페놀 화합물 함량은 온돌김, 반돌김, 파래김에서 각각 9.06, 8.58, 5.35 mg/g으로, 파래김에 비해 온돌김과 반돌김의 폴리페놀 화합물 함량이 유의하게 높았다. 본 연구에서 얻어진 돌김의 폴리페놀 화합물 함량은 *Sabeena-Farvin*과 *Jacobsen*(29)이 보고한 *Pophyra purpurea* 등 해조류의 폴리페놀 함량(0.12-6.08 mg/g)과 농촌진흥청의 보고(26) 값인 다시마(0.85 mg/g)와 미역(1.26 mg/g) 등의 폴리페놀 화합물 함량에 비해서 매우 높은 값으로 김의 산화안정성은 물론 활성산소 소거 효과 등 건강기능성에 돌김이 크게 기여할 수 있음을 암시하였다. 온돌김, 반돌김, 파래김에는 폴리페놀 화합물에 비해 매우 낮은 양의 토코페롤이 함유되어 있었으며(6.4-12.0 mg/kg), 토코페롤 이성질체 중 α-토코페롤만이 검출되었다. Miyashita와 Takagi(30) 역시 여러 해조류에 함유된 토코페롤 이성질체 중 α-토코페롤이 대부분을 차지한다고 보고한 바 있다. 또한 온돌김이 반돌김과 파래김에 비해 유의하게 낮은 양의 토코페롤을 함유하였다. 라디칼 소거 활성이 보고된 또 다른 산화방지제인 포피란 함량은 돌김의 종류에 관계없이 110.6-119.2 g/kg으로 폴리페놀 화합물이나 토코페롤에 비해 매우 높은 농도로 함유되어 있었으며, 이 값은 Kim 등(14)이 보고한 김의 포피란 함량과 유사하였다.

돌김의 *in vitro* 산화방지 활성

돌김 추출물의 DPPH 라디칼 소거 활성은 Fig. 1과 같이 물, 100% 에탄올, 20% 에탄올 등 추출 용매에 따라 큰 차이를 보였다. 대조군인 아스코르브산과 비교하여 돌김의 물, 100% 에탄올, 20% 에탄올 추출물은 각각 81.0-97.1%, 12.8-31.7%, 88.5-100.6%의 라디칼 소거 활성을 나타내, 100% 에탄올 추출물은 물 또는 20% 에탄올 추출물에 비해 현저히 낮은 라디칼 소거 활성을 보였다. 이것은 비교적 극성을 띠는 폴리페놀 화합물이 100% 에탄올에 비해 좀더 극성인 물이나 20% 에탄올에 더 많이 추출되었을 가능성에서 일부 기인했을 것으로 사료된다. Kuda 등(31)도 김 또는 다른 해조류의 에탄올 추출물에 비해 물 추출물에 산화방지 성분인 총 페놀성 화합물이 다량 추출되었으며 DPPH 라디칼 소거 활성이 물 추출물에서 매우 높았음을 보고한 바 있다. 한편, 폴리페놀 화합물 함량이 파래김에 비해 유의하게 높았던 반돌김의 추출물이 파래김의 추출물에 비해 유의하게 낮은 DPPH

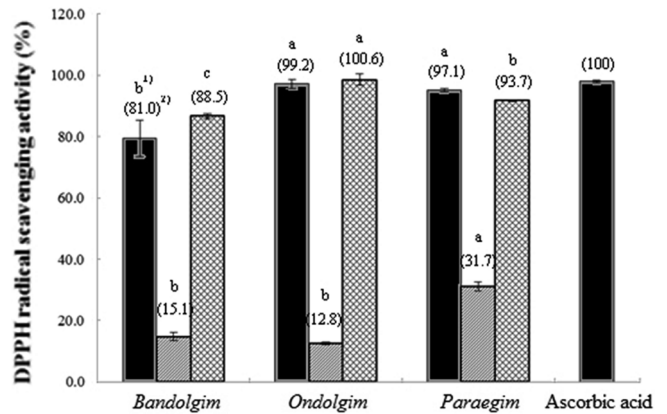


Fig. 1. DPPH radical scavenging activity of dried laver, *dolgim*, extracts by water (■), 100% ethanol (▨), and 20% ethanol (▩) at a concentration of 1 g/15 mL (Different letters on the bar¹⁾ mean significant differences among extracts by the same solvent by Duncan's multiple range test at 5%, and numbers in parentheses²⁾ show relative values based on the value of ascorbic acid.)

라디칼 소거 활성을, 파래김의 100% 에탄올 추출물이 온돌김과 반돌김의 100% 에탄올 추출물에 비해 유의하게 높은 라디칼 소거 활성을 보였는데, 이것은 김 추출물의 라디칼 소거 활성에 폴리페놀 화합물뿐 아니라 돌김에 존재하는 극성이 다른 여러 화합물들이 함께 기여하고 있음을 암시하며 앞으로 각 돌김의 폴리페놀 화합물과 플라보노이드 등 산화방지제 조성 등 관련 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

김의 색소 및 산화방지 성분과 산화방지 활성과의 관계

돌김의 색소 및 산화방지 성분 함량과 돌김의 물, 100% 에탄올, 20% 에탄올 추출물의 DPPH 라디칼 소거 활성 사이의 피어슨 상관 계수는 Table 4와 같다. 돌김의 피코빌린, 카로티노이드, 포피란 함량은 각 추출물의 DPPH 라디칼 소거 활성과 유의한 상관관계를 보이지 않았다. 다만, 지용성인 클로로필($r=0.967$, $p<0.01$)과 토코페롤($r=0.813$, $p<0.05$)은 돌김의 100% 에탄올 추출물의 DPPH 라디칼 소거 활성과 유의하게 높은 양의 상관관계를 나타내어 돌김의 클로로필과 토코페롤 함량이 높을수록 100% 에탄올 추출물의 산화 방지 활성이 높았음을 보였다. 이것은 라디칼 소거 활성이 널리 알려진 클로로필과 토코페롤(21)이 물보

Table 4. Pearson's correlation coefficients between contents of pigments or antioxidants and DPPH radical scavenging activity of dried laver, *dolgim*, extracts by water, 100% ethanol, or 20% ethanol

Pigments or antioxidants	Water extract	100% ethanol extract	20% ethanol extract
Chlorophyll	0.0726	0.9670** ¹⁾	0.6961
Phycobilin	-0.566	0.5461	0.0000
Carotenoid	-0.6284	0.4592	-0.0841
Polyphenols	-0.2817	-0.9920***	-0.8280*
Tocopherol	-0.2735	0.8130*	0.3840
Porphyran	0.3125	0.5128	0.5677

¹⁾* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

다는 극성이 낮은 에탄올에서 용해도가 높으므로 농도와 관련하여 라디칼 소거 활성에 기여했을 것으로 생각된다. 즉, 클로로필 a는 포피린 고리와 긴 탄소 사슬인 파이틸 기를, 토코페롤은 페놀 구조에 소수성의 긴 탄화수소를 가진 구조로 인하여 비극성을 띠며 이에 따라 극성이 물보다는 비극성의 유기용매에 잘 용해되므로 에탄올 농도가 높은 용매 추출물에 이들 화합물 농도가 더 높을 것으로 생각된다. 또한 돌김의 폴리페놀 화합물 함량은 100% 또는 20% 에탄올 추출물의 라디칼 소거 활성과 유의하게 높은 음의 상관관계를 나타내, 앞서 언급한 바와 같이 추출 용매 극성 차이에 의한 산화 방지 성분, 특히 폴리페놀 화합물의 용해도 차이에 의한 결과에서 일부 기인했을 것으로 생각된다. 즉, 토코페롤에 비해 하이드록시 기의 수가 많거나 혹은 소수성 탄화수소 길이가 짧아 비교적 극성인 폴리페놀 화합물은 100% 에탄올 용액에 덜 용해되므로 돌김의 폴리페놀의 함량이 높을수록 원래 돌김에 존재하는 양에 대하여 추출된 양의 비율은 작게 되므로 전체 함량과 추출물의 라디칼 소거 활성에 대한 피어슨 상관계수가 음의 값을 가질 수 있었을 것으로 생각된다. 한편, Son 등(32)과 Kim 등(33)은 천연 식물체 추출물의 폴리페놀 또는 플라보노이드 함량과 산화방지 활성 간에 일관된 상관관계를 확인할 수 없었다고 보고하였으며, 돌김 추출물에는 단일 색소 및 산화방지 성분이 아닌 다양한 성분들이 혼합되어 이들 상호 간의 상승 및 길항 작용에 의해(34) 각각의 색소 및 산화방지 성분들과 돌김 추출물의 산화방지 활성 간의 상관관계가 뚜렷하지 않았던 것으로 생각된다.

요 약

돌김은 단백질, 탄수화물 및 조화분 함량이 매우 높았으며, EPA가 전체 지방산 함량 중 53-55%를 차지하였다. 돌김의 색소 중 β -카로틴과 루테인을 포함하는 카로티노이드 함량이 피코에리트린과 피코시아닌을 포함하는 피코빌린 함량보다 높았으며 클로로필 a는 가장 적게 함유되었고 모든 색소는 반돌김과 파래 김보다 온돌김에 적게 함유되었다. 돌김의 산화방지 성분 중 포피린 함량이 가장 높았으며 토코페롤 함량은 가장 낮았다. 파래 김에 비해 온돌김과 반돌김의 폴리페놀 화합물 함량이 유의하게 높았으며 포피린 함량은 돌김의 종류에 관계없이 비슷하였다. 돌김의 종류에 따른 큰 차이없이 물 또는 20% 에탄올 추출물은 100% 에탄올 추출물에 비해 유의하게 높은 라디칼 소거 활성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부 한식세계화 용역 연구사업(한식 우수성·기능성 연구)의 연구비 지원에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Lee JH, Yoon JM. Genetic differences and variations in two *Porphyra* species (*Bangiales*, *Rhodophyta*). *J. Aquaculture* 19: 67-76 (2006)
- Cho SM, Kim BM, Han KJ, Seo HY, Han Y, Yang EH, Kim DS. Current status of the domestic processed laver market and manufacturers. *Food Sci. Indus.* 42: 57-70 (2009)
- Cornish ML, Garbary DJ. Antioxidants from macroalgae: potential application in human health and nutrition. *Algae* 25: 155-171 (2010)
- Lee KH, Song SH, Jeong IH. Quality changes of dried lavers during processing and storage: 1. Quality evaluation of different grades of dried lavers and its changes during storage. *Bull. Korean Fish. Soc.* 20: 408-418 (1987)
- Lee KH. Pigment stability of lavers *Porphyra tenera* Kjellman during processing and storage. *Bull. Korean Fish. Soc.* 2: 105-133 (1969)
- Kim JP, Nam-Kung S. Isolation of chromoprotein and its amino acids composition in Korean laver. *Korean J. Food Sci. Technol.* 8: 172-178 (1976)
- AOAC. Official Method of Analysis of AOAC Intl., 18th ed. Method 934.01, 979.09A, 920.39, 942.05. Association of Official Analytical Communities, Gaithersburg, MD, USA (2005)
- KFDA. Korean Food Standards Codex, Method 1.1.4.3. Korea Food and Drug Administration, Cheongwon, Korea (2012)
- Bligh EG, Dyer WJ. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Phys.* 37: 911-917 (1959)
- Lee JY, Choe EO. Effects of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the photooxidation of canola oil. *J. Food Sci.* 74: C481-C486 (2009)
- Vaidya B, Choe E. Effects of seed roasting on tocopherols, carotenoids, and oxidation in mustard seed oil during heating. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 83-90 (2011)
- Beer S, Eshel A. Determining phycoerythrin and phycocyanin concentrations in aqueous crude extracts of red algae. *Aust. J. Mar. Fresh. Res.* 36: 785-792 (1985)
- Maksimoviæ Z, Malenèiæ D, Kovaèeviæ N. Polyphenol contents and antioxidant activity of *Maydis stigma* extracts. *Bioresource Technol.* 96: 873-877 (2005)
- Kim SJ, Moon JS, Kang SG, Jung ST. Extraction of porphyran from decolored laver. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 1017-1021 (2003)
- Park JH, Koo JG. A simple purification method and chemical properties porphyran from of *Porphyra yezoensis*. *J. Kor. Fish. Soc.* 41: 409-413 (2008)
- López A, Rico M, Rivero A, Suárez de Tangil M. The effects of solvents on the phenolic contents and antioxidant activity of *Sty-pocaulon scoparium* algae extracts. *Food Chem.* 125: 1104-1109 (2011)
- Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200 (1958)
- Jeong BY, Cho DM, Moon SK, Pyeun JH. Quality factors and functional components in the edible seaweeds. I. Distribution of n-3 fatty acids in 10 species of seaweeds by their habitats. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 22: 621-628 (1993)
- Brown L, Rosner B, Willett WW, Sacks FM. Cholesterol-lowering effects of dietary fiber: a meta-analysis. *Am. J. Clin. Nutr.* 69: 30-42 (1999)
- Sánchez-Machado DI, López-Cervantes J, López-Hernández J, Paseiro-Losada P. Fatty acids, total lipid, protein and ash contents

- of processed edible seaweeds. *Food Chem.* 85: 439-444 (2004)
21. Choe E, Min DB. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. F.* 5: 169-186 (2006)
 22. Duysens LNM. Transfer of light energy within the pigment systems present in photosynthesizing cells. *Nature* 168: 548-550 (1951)
 23. Manning WM, Strain HH. Chlorophyll d, a green pigment of red algae. *J. Biol. Chem.* 151: 1-19 (1943)
 24. Mumford Jr. TF, Miura A. Porphyra as food: cultivation and economics. pp. 87-118. In: *Algae and Human Affairs*. Lembi CA, Waaland JR (eds). Cambridge University Press, New York, NY, USA (1988)
 25. Jayasankar R. Photosynthetic efficiency of marine algae from Mandapam coast. *Seaweed Res. Utiln.* 26(S): 185-190 (2004)
 26. RDA. Tables of Food Functional Composition; Agricultural and Food Materials Section. National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Suwon, Korea. p. 180, 181, 208 (2009)
 27. Ishihara K, Oyamada C, Sato Y, Danno H, Kimiya T, Kaneniwa M, Kunitake H, Muraoka T. Relationships between quality parameters and content of glycerol galactoside and porphyra-334 in dried laver nori *Porphyra yezoensis*. *Fisheries Sci.* 74: 167-173 (2008)
 28. Lin R, Stekoll MS. Phycobilin content of the conchocelis phase of Alaskan *Porphyra* (bangiales, rhodophyta) species: responses to environmental variables. *J. Phycol.* 47: 208-214 (2011)
 29. Sabeena Farvin KH, Jacobsen C. Phenolic compounds and antioxidant activities of selected species of seaweeds from Danish coast. *Food Chem.* 138: 1670-1681 (2013)
 30. Miyashita K, Takagi T. Tocopherol content of Japanese algae and its seasonal variation. *Agr. Biol. Chem. Tokyo* 51: 3115-3118 (1987)
 31. Kuda T, Tsunekawa M, Goto H, Araki A. Antioxidant properties of four edible algae harvested in the Noto Peninsula, Japan. *J. Food Compos. Anal.* 18: 625-633 (2005)
 32. Son HK, Lee YS, Park YH, Kim MJ, Lee KA. Physico-chemical properties of Gugija (*Lycii fructus*) extracts. *Korean J. Food Cookery Sci.* 24: 905-911 (2008)
 33. Kim EJ, Choi JY, Yu M, Kim MY, Lee SH, Lee BH. Total polyphenols, total flavonoid contents, and antioxidant activity of Korean natural and medicinal plants. *Korean J. Food Sci. Technol.* 44: 337-342 (2012)
 34. Choe E, Min DB. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Compr. Rev. Food Sci. F.* 8: 345-358 (2009)