

기장산과 완도산 건 다시마의 무기성분 및 생리활성 분석

최재석 · 신수화 · 하유미 · 김양춘¹ · 김태봉² · 박선미³ · 최인순³ · 송효주⁴ · 최영주^{4*}

신라대 RIS사업단, ¹기장물산(주), ²기장영어조합법인, 신라대학교 ³생물학과, ⁴식품영양학과

Received February 14, 2008 / Accepted March 13, 2008

Mineral Contents and Physiological Activities of Dried Sea Tangle (*Laminaria japonica*) Collected from Gijang and Wando in Korea. Jae-Suk Choi, Su Hwa Shin, Yu-Mi Ha, Yang Chun Kim¹, Tae Bong Kim², Sun Mee Park³, In Soon Choi³, Hyo Ju Song⁴ and Young Ju Choi^{4*}. RIS, Industry-Academic Cooperation Foundation, Silla University, Busan 617-736, ¹Gijang Local Products Co. and ²Gijang Fishery Guild Co., Gijang-gun, Busan 619-900, ³Department of Life sciences and ⁴Department of Food and Nutrition, Silla University, Busan 617-736, Korea - This research was performed to determine the proximate compositions, mineral contents, alginic acid, antioxidative activities and amino acids of sea tangles collected from Gijang and Wando area. Crude protein and ash contents were higher in Gijang sea tangle, whereas carbohydrate and moisture were higher in Wando in general. Mineral contents of Gijang sea tangle were higher than Wando. Especially, Na and K was the most abundant in both Gijang and Wando sea tangles. Alginic acid content was almost similar in both sea tangles. The major free amino acids were glutamic acid, aspartic acid, alanine, proline and hydroxyproline in both Gijang and Wando sea tangles. Antioxidative activity of methanol extract of sea tangle was measured by using DPPH radical scavenging and SOD-like activity. DPPH radical scavenging and SOD-like activity were about 17% (40 µg/ml) and 7% (5 µg/ml) higher, respectively, in Wando sea tangle. When stimulate the macrophages RAW264.7 cells with lipopolysaccharide (LPS), inhibition of NO synthesis of the methanol extract was 11% higher in Wando sea tangle comparing with Gijang samples.

Key words : Sea tangle, mineral contents, alginic acid, antioxidative activity, free amino acids

서 론

해조류는 영양학적으로 열량은 매우 낮으면서 비타민과 무기질, 식이섬유소가 풍부하고, 육상 식물에는 없는 비소화성의 점질성 다당류를 다량 함유하고 있어서 미역, 다시마와 같은 해조류들을 건강기능성 식품으로 개발하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다[12].

보통 4월에 일부 수확 수확한 다시마는 엽육이 얇아 가공품의 원료로 사용되며, 5월 중순에 수확된 것은 건 다시마로 생산되고 있다. 양식 다시마의 가공방법은 채취 후, 장각의 형태로 일광에 건조하는 방법과 채취 후, 자숙하여 염장 보관하여 탈염 후, 판매하는 방법이 있는데, 전자의 방법으로 생산된 제품을 건 다시마, 후자의 경우를 염장 다시마라 한다[14].

다시마(*Laminaria japonica* Areschoug)는 갈조류로 칼륨, 칼슘, 마그네슘 및 인산이 풍부하며, 인체에 필요한 수습 종의 미량원소와 다른 해조류에 비해 요오드의 함량이 높다. 특히 탄수화물 중의 이들 다당류는 그 대부분이 비 섬유당질인 알긴산(70-80%), fucoidan 및 laminaran 등의 함량이 높다[21]. 알긴산은 다시마 점질물의 주요 성분으로서 정장작용과 같은 식이섬유소의 일반적인 기능 외에 혈중콜레스테롤저하, 중금

속의 체외 배출, 혈압저하 항암 등의 생리활성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[27]. 최근 alginate는 drug 및 활성물질 등을 운반하기 위한 delivery 소재로 사용되고 있다[4].

후코이단은 항암, 항콜레스테롤, 혈액응고저해, 혈압조절 등의 혈류개선 작용이 우수하며 지질대사 개선에도 효과가 있는 것으로 밝혀져 있다[2,8]. 다시마 추출물의 sulfated heteropolysaccharides는 superoxide, hydroxy radical scavenging 및 chelating ability가 높은 것으로 보고되고 있다[31].

해조류의 항산화 활성에 대한 연구는 수용성 및 알코올 추출물의 항산화 활성을 측정하였는데 대부분의 해조류가 알코올 추출물에서 항산화 활성이 높은 것으로 보고되고 있다. 다시마의 수용성 추출물이 항산화 활성을 통해서 streptozotocin 유발 당뇨 쥐에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며 [13], 파래종류에서 수용성이 알코올 추출물에 비해서 항산화 활성이 높은 것으로 보고되고 있다[20].

또한 다시마에 존재하는 laminarin polysaccharides는 immunomodulating 활성이 높은 것으로 보고되고 있으며[17], 다시마의 단백질 함량은 낮은 편이지만 맛과 관련이 깊은 glutamic acid, aspartic acid, alanine 등 맛을 갖는 아미노산이 풍부하다.

우리나라 연안에서 양식하는 다시마의 성분분석에 대한 연구로는 Im 등[11]이 황 화합물 함량, 미네랄 및 중금속 함량을 분석하였으며, Lee와 Sung [22]은 다시마의 미네랄 함

*Corresponding author

Tel : +82-51-999-5459, Fax : +82-51-999-5176

E-mail : yjchoi@silla.ac.kr

량을 보고하였으며, Kim 등[15]과 Lee 등[21]은 다시마를 채취하여 음건한 후, 알긴산 함량을 측정하였다. 그러나 시판중인 다시마 제품을 구입하여 각종 성분을 비교 분석한 연구 및 macrophage RAW264.7 세포를 이용하여 nitric oxide 합성 저해활성을 연구한 것은 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 시판되는 기장 및 완도 다시마제품을 구입하여 산지별 다시마의 일반성분, 무기성분, 유리아미노산, 알긴산 함량, 항산화력 및 RAW264.7 cell을 이용하여 nitric oxide 합성 저해 등의 생리활성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용한 건 다시마는 2006년 11-12월 사이에 완제품 형태로 대형 할인점과 백화점에서 구입하여 사용하였다. 구입한 건 다시마는 원산지에 따라 기장 및 완도 다시마로 구분하였으며, 기장 지역 4개사(G사, S사, C사, N사)와 완도 지역 3개사(C사, S사, K사)의 다시마제품을 사용하여 무기성분과 생리활성을 분석하였다. 다시마는 구입 후, grinder로 분쇄한 다음 60 mesh를 통과한 분말을 사용하였으며, 실험 전까지 -20°C에 보관하였다.

일반성분 분석

수분, 회분, 조단백질, 조지방, 탄수화물, 열량은 Korea Food and Drug Administration (KFDA)의 방법에 따라 분석하였다[19]. 수분은 상압가열건조법에 따라 양을 측정하였고, 조회분은 회화로(F6010, Thermolyne, USA)에 옮겨 550°C에서 8시간 가열하여 얻은 회화의 양을 측정하였다. 조단백질과 조지방은 세미마이크로킬달법을 적용한 분석기기인 Auto kjeldahl system (K-370/424/414, Buchi, Switzerland)과 에테르 추출법을 적용한 분석기기, Auto Soxhlet System (B-811/B-411, Buchi, Switzerland)를 각각 이용하여 측정하였다. 탄수화물은 시료 100 g 중에서 수분, 조단백질, 조지방, 조섬유 및 회분의 양을 감하여 얻은 양으로서 표시하고 일반성분의 시험 결과는 백분율로 표시하였다.

유리아미노산 함량

KFDA에 따라 분석하였으며[19], 전처리하는 제조사의 manual에 따라 조제하였다. 시료 10 g에 70% EtOH 50 ml을 혼합하여 초음파 추출하였다. 2,000× g로 20분간 원심 분리한 후, 상등액 1 ml을 취하여 감압 상태에서 완전히 건조시킨 후 0.5 ml loading buffer에 녹여 여과한 다음, 적량을 아미노산 자동 분석기(Biochrom 30, Biochrom, England)로 분석하였다.

무기염류 성분 분석

무기염류 중, Na, K, Ca, Fe, Zn, Mg 그리고 P는 KFDA의

미량영양성분시험법의 건식분해법[19]에 따라 시료 5 g를 회화용기에 취하여 예비 탄화시킨 후 550°C의 온도에서 가열하여 얻은 회백색의 회분을 시험용액으로 만들어 ICP (Optima 5300 DV, Perkin Elmer, England)를 사용하여 분석하였다.

알긴산 함량 측정

You 등[29]의 방법에 따라 다시마의 알긴산 함량을 측정하였다. 분쇄한 시료 10.0 g에 500 ml의 0.1% Na₂CO₃용액을 첨가하여 60°C 항온수조에서 2시간 동안 가열한 다음, 3배량의 증류수를 첨가하였다. 혼합물을 원심분리하여 얻은 상등액에 95% 메탄올을 가하여 침전시킨 후, 다시 원심분리하여 침전물을 회수하였다. 침전물을 증류수로 용해한 다음 메탄올을 가하여 침전시키는 조작을 2회 반복하여 정제한 후, 동결 건조하여 얻어진 알긴산 분말의 무게를 측정하여 알긴산 함량을 구하였다.

전자공여능(Electron donation ability: EDA) 측정

전자공여능 측정은 Blois의 방법[1]에 따라 *in vitro*에서 각 추출물의 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)에 대한 수소공여 효과로 측정하였다. 해조류 1 g당 에탄올 10 ml의 비율로 추출한 시료를 DMSO에 녹여 각각 4, 20, 40 μl와 1.5×10⁻⁴ M DPPH용액 160 μl을 섞은 다음, 최종 volume이 200 μl이 되도록 증류수를 첨가하여 37°C에서 30분 동안 반응시킨 후 ELISA reader를 이용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여능(Electron donation ability: EDA)은 EDA(%)=(대조구 흡광도-시료 첨가구 흡광도)/대조구 흡광도×100으로 계산하였다. 시료를 첨가하지 않은 대조그룹과 흡광도차를 비교하여 프리라디칼의 제거활성을 백분율로 계산하였다.

SOD 유사활성(Superoxide dismutase-like activity: SODA) 측정

추출물의 SOD 유사활성은 Marklund와 Marklund의 방법[23]에 따라 과산화수소(H₂O₂)로 전환시키는 반응을 촉매하는 pyrogallol의 생성량을 측정하여 SOD 유사활성으로 나타내었다. 각 추출시료를 DMSO에 녹여 농도별로 희석하여, 시료 1, 5, 10 μl에 Tris-HCl buffer (50mM Tris [hydroxymethyl] aminomethane, 10 mM EDTA, pH 8.5) 150 μl과 7.2 mM pyrogallol 10 μl을 첨가한 다음, 최종 volume 200 μl이 되도록 증류수를 첨가하고 25°C에서 10분간 반응한 후 1N HCl 50 μl을 가하여 반응을 정지시켰다. 반응액 중 산화된 pyrogallol의 양은 ELISA reader (VersaMax, Molecular Devices, USA)를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. SOD 유사활성은 추출물 첨가구와 무첨가구 사이의 흡광도의 차이를 백분율(%)로 나타내었다. SODA(%)=

(1-A/B)×100, A=추출물 첨가구의 흡광도, B=추출물 무첨가구의 흡광도.

NO assay 및 cell viability 측정

NO의 생성은 비색법으로 세포 상등액에 축적되는 nitrite 양을 측정하였다. RAW 264.7 cell dmf 24-well plate에 5×10⁵ cells/well의 세포가 되도록 재부유하여, 최종농도가 200 µg/ml가 되도록 추출물을 처리한 다음, 1 hr 후에 LPS의 자극하에 24시간 배양하고 그 배양 상등액 내의 NO를 Griess 시약과 반응시켜 측정하였다[7]. 100 µl의 세포배양 상등액을 취하여 동량의 Griess 시약[1% sulfanilamide (30% acetic acid)와 0.1% N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride (60% acetic acid) 혼합액]을 가하여 상온에서 20분간 반응시켰다. NO의 활성정도는 ELISA reader (VersaMax, Molecular Devices, USA)를 사용하여 800 µg/ml 범위에서 540 nm 흡광도를 측정하였다.

세포독성은 MTT assay법으로 측정하였다[24]. 24-well microtiter plate (Nunc, Vangaard, Neptune, NJ)에 RAW 264.7 macrophage를 5×10⁵ cells/well의 농도로 분주하였다. 분주 24시간 후, 추출물의 최종농도가 200 µg/ml가 되도록 각 추출물이 함유되어 있는 배지를 100 µl씩 넣어 48시간 동안 배양하였다. Plate에 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazolium bromide (MTT) 2 mg/ml 용액을 20 µl씩 첨가하여 4시간 동안 배양시키고 formazan을 형성시킨 후 조심스럽게 상등액을 제거하였다. DMSO 150 µl을 첨가하여 formazan을 녹인 후 570 nm에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

일반성분 분석

기장 및 완도 다시마의 일반성분을 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다. 기장 및 완도 다시마 제품의 일반성분의 평균값을 비교한 결과, 기장 및 완도 다시마의 일반성분(수분, 회

분, 조지방, 조단백, 탄수화물, 열량)은 큰 차이를 나타내지 않았다. 조단백의 경우, 기장 다시마가 8.4%로, 완도 다시마 7.3% 보다 다소 함량이 높은 것으로 나타났으며, 회분의 경우도 기장 다시마(23.6%)가 완도 다시마(21.1%)보다 약간 높은 것으로 나타났다. Im 등[11]은 식용해조류의 미네랄 함량을 분석하였는데 회분 함량이 기장 다시마(24.5%)와 완도 다시마(24.8%)로 본 실험결과와는 다른 경향을 나타내었다. 이러한 차이점은 Im 등[11]은 재래시장에서 신선한 재료를 구입하여 조제한 것과 달리, 본 연구에는 건 다시마를 구입하여 시료로 사용한 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

유리아미노산 분석

기장 및 완도 다시마의 유리아미노산 함량변화를 조사한 결과는 Table 2에 나타난바와 같이 주요 유리아미노산은 glutamic acid, aspartic acid, alanine, proline 및 hydroxyproline으로 분석되었으며, 특히 다시마에는 피부나 뼈의 구성성분으로 인체에서 가장 풍부한 collagen의 구성아미노산인 proline과 그 유도체인 hydroxyproline 함량이 높아 화장품 등의 소재로 이용할 수 있을 것으로 기대된다. Dawczynski 등[5]은 갈조류에서 아미노산 함량을 보고하였는데 유리아미노산과 달리 구성아미노산에서는 proline 함량이 많지 않은 것으로 나타났다. 필수아미노산의 함량을 비교한 결과, threonine, valine 및 lysine의 경우는 기장 다시마에서 더 높은 함량을 보였고, methionine, leucine, phenylalanine 및 histidine은 완도 다시마에서 더 높은 함량을 보였다. 비 필수아미노산의 경우는 기장 다시마의 함량이 완도 다시마에 비해 전반적으로 높게 나타났으며, 특히 맛을 내는데 중요한 glutamate와 aspartate 함량이 높았으며, 담즙산염의 구성성분인 taurine도 검출되었다.

무기염류 성분 분석

4종류의 주요 금속원소(Na, K, Ca, Mg)와 3종류의 미량 금속원소(Fe, Zn, P)의 함량을 비교한 결과를 Table 3에 나타

Table 1. Proximate compositions of sea tangle (*L. japonica*) from Gijang and Wando area (g/100 g dry weight)^a

Seaweeds (area)	Company	Moisture (%)	Ash (%)	Crude fat (%)	Crudeprotein (%)	Carbohydrate (%)	Calorie (kcal)
Sea tangle (Gijang)	C Co.	9.56±0.16	22.52±0.14	0.54±0.06	8.59±0.17	58.80±0.30	274.33±1.53
	G Co.	9.30±0.25	24.24±0.19	0.51±0.14	8.25±0.12	57.69±0.42	268.33±2.51
	N Co.	8.34±0.12	26.68±0.04	0.62±0.06	7.94±0.18	54.43±0.18	262.67±0.58
	S Co.	8.97±0.15	19.75±0.15	0.51±0.11	9.03±0.05	61.73±0.03	287.67±0.58
	Mean	8.87±0.49	23.56±3.52	0.55±0.06	8.41±0.56	57.95±3.66	272.89±13.11
Sea tangle (Wando)	C Co.	9.83±0.13	21.15±0.70	0.60±0.09	6.05±0.05	62.37±0.64	279.00±2.65
	K Co.	10.11±0.18	23.77±0.24	0.41±0.09	8.36±0.02	57.35±0.35	266.67±2.08
	S Co.	10.69±0.25	18.37±0.19	0.58±0.03	7.34±0.17	63.01±0.31	286.67±2.08
	Mean	10.21±0.44	21.10±2.70	0.53±0.10	7.25±1.16	60.91±3.10	277.45±10.09

^aData are mean value of triplicate determinations±standard deviation

Table 2. Free amino acid compositions in sea tangle (*L. japonica*) from Gijang and Wando area

Free amino acids	Gijang area					Wando area			
	C Co.	G Co.	N Co.	S Co.	Mean†	C Co.	K Co.	S Co.	Mean†
taurine	0.1±0.0	12.1±7.6	1.0±0.8	0.6±0.5	3.5±5.8	0.3±0.2	1.2±0.3	0.5±0.4	0.7±0.5
urea	0.8±0.6	1.3±2.4	0.9±0.1	1.1±0.5	1.0±0.2	0.4±0.3	1.2±0.7	0.6±0.2	0.7±0.4
phosphoethanolamone	1.7±0.6	2.3±1.5	0.2±0.1	0.4±0.2	1.2±1.0	1.3±0.6	1.2±0.7	0.8±0.2	1.1±0.3
aspartic acid	103.4±61.0	187.0±93.8	115.8±23.3	101.0±55.1	126.8±40.7	102.6±48.6	81.4±23.1	88.3±37.4	90.8±10.8
hydroxyproline	36.9±36.2	64.3±33.6	16.3±2.5	19.5±3.0	34.3±22.0	26.4±8.0	55.9±16.2	55.8±31.2	46.0±17.0
threonine*	6.9±6.7	8.8±2.9	3.2±1.8	21.3±11.1	10.1±7.9	4.3±2.1	12.8±0.9	5.7±2.9	7.6±4.6
serine	7.0±6.8	9.8±2.7	3.8±2.1	16.7±2.9	9.3±5.5	7.5±2.3	12.3±0.7	8.1±2.3	9.3±2.6
asparagine	5.3±7.8	7.3±2.6	6.3±1.1	15.9±5.5	8.7±4.9	6.3±0.8	10.6±1.6	5.5±1.7	7.5±2.7
glutamic acid	111.7±30.9	253.3±76.7	274.0±41.2	253.6±101.1	223.2±74.9	135.6±65.9	159.7±86.4	202.5±92.1	165.9±33.9
sarcosine	0.7±0.3	6.3±3.2	0.5±0.3	0.8±0.2	2.1±2.8	0.8±0.3	0.4±0.2	1.2±0.8	0.8±0.4
a-aminoadipic acid	0.1±0.0	0.7±0.3	0.3±0.1	0.4±0.2	0.4±0.3	0.2±0.0	0.3±0.2	0.2±0.1	0.2±0.1
proline	45.5±22.9	39.7±11.3	23.3±5.1	63.4±33.3	43.0±16.5	28.8±9.6	62.2±2.7	29.5±13.9	40.2±19.1
glycine	2.5±1.1	2.3±1.0	1.3±0.4	2.3±1.4	2.1±0.5	1.7±0.5	2.7±0.2	1.4±0.9	1.9±0.7
alanine	39.4±18.8	42.5±38.7	28.9±8.3	51.3±24.1	40.5±9.2	30.0±9.2	48.3±4.8	32.8±10.9	37.0±9.9
citrulline	0.2±0.1	0.4±0.2	0.1±0.0	0.2±0.1	0.2±0.1	0.2±0.1	0.3±0.2	0.5±0.3	0.3±0.2
a-aminobutyric acid	0.7±0.4	0.9±0.5	0.5±0.4	0.9±0.6	0.8±0.2	0.4±0.3	0.8±0.3	0.1±0.0	0.4±0.2
valine*	7.5±0.9	4.6±1.3	2.4±1.4	5.2±3.1	4.9±2.1	2.3±1.4	7.0±1.2	3.0±2.2	0.4±0.2
cystine	0.3±0.1	0.2±0.0	0.2±0.1	0.4±0.2	0.3±0.1	0.6±0.3	0.1±0.0	0.3±0.1	0.3±0.3
methionine*	1.1±0.6	0.6±0.4	0.5±0.2	0.5±0.2	0.7±0.3	0.3±0.1	6.1±5.0	0.5±0.3	2.3±3.3
DL-alloctystathionine	4.7±2.4	3.5±0.7	2.7±0.2	9.2±4.1	5.0±2.9	2.8±0.5	5.9±3.3	2.7±1.1	3.8±1.8
isoleucine*	6.3±1.7	1.8±0.8	1.7±0.5	1.9±1.3	2.9±2.3	1.3±0.6	4.4±0.4	1.8±0.9	2.5±1.7
leucine*	5.5±2.9	3.3±0.8	3.7±1.0	3.9±2.1	4.1±1.0	3.2±1.0	7.4±0.2	4.2±2.1	4.9±2.2
tyrosine	6.4±4.1	1.6±0.5	1.6±0.4	2.1±1.3	2.9±2.3	2.4±0.7	3.3±0.5	2.1±0.8	2.6±0.6
b-alanine	1.6±1.0	0.9±0.3	0.3±0.2	0.6±0.2	0.9±0.6	0.2±0.1	0.4±0.0	0.7±0.3	0.4±0.3
phenylalanine*	4.5±2.2	3.6±1.7	3.5±0.7	4.6±2.6	4.1±0.6	3.4±1.1	8.6±0.4	4.5±1.9	5.5±2.7
b-aminoisobutyric acid	0.2±0.1	0.6±0.2	0.9±0.6	0.4±0.3	0.5±0.3	0.6±0.3	0.4±0.1	0.2±0.0	0.4±0.2
homocystine	0.2±0.1	1.8±1.5	0.6±0.4	0.2±0.1	0.7±0.8	0.2±0.1	0.3±0.2	0.1±0.0	0.2±0.1
g-aminobutyric acid	0.5±0.3	0.3±0.2	0.6±0.2	0.1±0.0	0.4±0.2	1.0±0.6	0.5±0.2	0.1±0.0	0.5±0.5
ethanolamine	7.5±0.3	5.1±1.4	3.0±0.7	4.3±2.0	5.0±1.9	3.7±1.1	6.3±0.3	3.4±1.2	4.5±1.6
ammonium chloride	14.3±6.1	11.6±3.0	0.63±0.15	1.58±0.76	1.20±0.42	1.14±0.32	1.15±0.11	0.71±0.30	1.00±0.25
ornithine	1.3±0.4	0.6±0.1	0.03±0.01	0.08±0.06	0.08±0.04	0.19±0.16	0.11±0.02	0.01±0.00	0.10±0.09
lysine*	2.8±0.2	2.5±0.8	0.18±0.04	0.27±0.16	0.25±0.05	0.17±0.05	0.31±0.01	0.20±0.08	0.23±0.07
1-methylhistidine	0.3±0.1	0.1±0.0	0.02±0.00	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.00	0.01±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01
histidine*	0.5±0.1	0.2±0.0	0.03±0.00	0.01±0.00	0.03±0.02	0.02±0.01	0.08±0.02	0.02±0.01	0.04±0.03
3-methylhistidine	0.5±0.2	0.1±0.0	0.04±0.01	0.01±0.00	0.03±0.02	0.01±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.01
anserine	1.0±0.5	0.3±0.2	0.03±0.02	0.03±0.01	0.05±0.04	0.05±0.03	0.25±0.05	0.04±0.03	0.11±0.12
carnosine	0.5±0.3	0.2±0.1	0.02±0.01	0.03±0.02	0.03±0.01	0.04±0.02	0.41±0.20	0.02±0.01	0.16±0.22
arginine	2.9±0.8	1.9±0.4	0.09±0.03	0.17±0.10	0.19±0.08	0.08±0.06	0.31±0.04	0.05±0.04	0.29±0.14

* Essential amino acids

†Data are mean value of triplicate determinations±standard deviation (mg/100 g dry weight)

내었다. 기장 및 완도 다시마 제품의 미네랄의 평균값을 비교한 결과, 주요 미네랄은 K와 Na이 가장 많았으며, Ca, Mg, P의 함량도 비교적 높았다. Im 등[11]과 Cho 등[3]은 다시마의 채취시기에 따라 상당한 미네랄 조성에서의 차이를 보고하였으며, Cho 등[3]의 경우 7월경에 채취한 Ca의 함량이 580 mg/100 g으로 기장다시마(586.2 mg/100 g) 및 완도 다시마(563.2 mg/100 g)와 유사한 결과를 보였다. Im 등[11]의 경우는 기장 및 완도 다시마의 Ca 함량이 각각 1,520 mg/100 g 및 1,402 mg/100 g으로 Cho 등[3]이 4월에 채취

한 기장다시마의 Ca 함량(1,215 mg/100 g)과 비슷하였다. 다시마에 가장 많이 함유된 원소는 K으로 기장 및 완도 다시마가 각각 5,859와 5,376 (mg/100 g)을 함유하였으며, Im 등[11]은 기장 및 완도 다시마의 K 함량은 7,138 mg/100 g와 7,360 mg/100 g으로 보고하였으며, Cho 등[3]의 경우는 기장 다시마에서 3,984-4,799 mg/100 g으로 우리의 결과와 다소 차이가 보였다. 다시마에 존재하는 Ca과 P는 뼈의 무기질 성분으로 칼슘과 인의 비율이 2:1일 때 칼슘 이용 및 뼈의 형성에 좋은 것으로 알려져 있으며, 다시마의 경우 약 2.7:1로

Table 3. Mineral contents in sea tangle (*L. japonica*) from Gijang and Wando area (mg/100 g)[†]

Area	Company	Na	K	Ca	Fe	Zn	Mg	P
Gijang	C Co.	1,300.0±100.5	5,417.4±36.0	578.0±5.2	3.6±0.0	0.4±0.0	514.9±3.6	177.1±0.7
	G Co.	1,572.0±288.6	6,108.7±66.5	623.2±2.1	1.8±0.0	0.5±0.0	534.4±1.7	186.6±1.8
	N Co.	1,649.7±75.2	7,601.0±41.0	587.8±2.9	4.6±0.0	0.3±0.2	543.1±2.6	235.0±1.6
	S Co.	1,010.4±17.5	4,331.0±29.5	555.8±4.3	3.6±0.0	0.1±0.0	519.7±3.2	272.3±1.0
	Mean	1,383.0±290.1	5,859.9±1,371.5	586.2±28.1	3.4±1.2	0.3±0.2	528.0±13.0	217.8±44.3
Wando	C Co.	1,006.8±134.3	5,834.3±369.0	527.4±3.8	4.8±0.0	0.3±0.0	477.4±2.7	197.3±2.0
	K Co.	1,121.4±236.8	6,368.6±34.8	580.9±2.1	3.9±0.0	0.0±0.0	523.8±1.1	244.1±1.0
	S Co.	664.2±15.5	3,926.0±37.8	581.4±1.1	5.3±0.0	0.4±0.0	473.1±60.8	169.2±1.7
	Mean	930.8±237.9	5,376.3±1,284.1	563.2±31.0	4.7±0.7	0.2±0.2	491.4±28.1	203.5±37.8

[†]Data are mean value of triplicate determinations±standard deviation

칼슘의 함량이 약간 높다. Mg은 ATP와의 복합체로서 에너지를 요구하는 반응에 필수적이며 체내에서 일어나는 생물화학적 반응을 조절하는 성분이며, 에너지 대사량이 많이 요구되는 사람에게 다시마는 미네랄의 주요급원으로서 이용 가치가 매우 높다. 무기성분은 지역적 차이보다는 제조회사 간에 많은 차이를 나타내고 있다.

알긴산 함량 측정

알긴산은 점질 다당류로 중금속 및 방사능 물질의 체외배출, 콜레스테롤 침착방지, 변비에방 및 비만 방지효과와 더불어 혈압을 낮추며 당뇨예방, 항암효과가 큰 것으로 알려져 있다[27]. 기장 및 완도 다시마 제품의 알긴산 함량의 평균값은 각각 19.8%와 17.9%로 기장 다시마의 알긴산 함량이 다소 높은 것으로 나타났다(Table 4). Lee 등[21]은 기장지역에서 다시마를 채취하여 alginate 함량을 분석하였는데 수용성 및 알칼리성 alginate 함량은 각각 3.9-4.7% 및 10.3-12.1%로 나타났으며, 생육기간이 길어질수록 총 alginate 함량이 다소 증가하는 경향을 보였으며, 분자량은 4,478-4,952 kDa로서 추출방법에 따른 차이는 거의 없는 것으로 밝혀져 있다. 갈조류 중에서는 미역에 alginate가 가장 많이 존재하는 것으로

Table 4. Alginic acid contents of sea tangle (*L. japonica*) from Gijang and Wando area

Seaweeds	Area	Company	Alginic acid (g/100 g) [†]
Sea tangle	Gijang	C Co.	20.4±2.4
		G Co.	16.0±1.3
		N Co.	22.3±0.2
		S Co.	20.5±0.1
		Mean	19.8±2.7
Wando	C Co.	18.6±2.8	
	K Co.	19.1±1.6	
	S Co.	15.9±2.7	
	Mean	17.9±1.7	

[†]Data are mean value of triplicate determinations±standard deviation

로 알려져 있으며, 그 다음이 모자반과 다시마에 많이 존재하는 것으로 밝혀져 있다. 갈조류의 알긴산 함량은 원조의 종류와 수확시기에 따라 차이가 있을 뿐만 아니라[15] 그 조성과 분자량도 차이가 있는 것으로 알려져 있으며, 건조방법에 따라 함량차이가 있는 것으로 보고되고 있다[21].

전자공여능(Electron donation ability: EDA) 측정

전자공여능은 시료의 flavonoid 및 polyphenol성 물질 등에 대한 항산화 작용의 지표로 알려져 있으며, 이러한 물질들은 free radical을 환원시키거나 제거시키는 능력이 높다. 이러한 항산화 물질들은 활성산소를 비롯한 다른 라디칼에 대한 소거활성을 기대할 수 있으며, 인체 내에서 free radical에 의한 노화를 억제하는 척도로 이용할 수 있다[28]. 항산화 활성은 DPPH radical scavenging 활성을 측정하여 기장 및 완도 다시마 제품의 DPPH 라디칼 소거능을 분석하였다(Table 5). 기장 및 완도 다시마의 메탄올 추출물 40 µg/ml 농도에서 각각 34.1% 및 51.9%로 완도 다시마에서 약 17.8% 정도 DPPH 라디칼 소거능이 높은 것으로 나타났다. 항산화

Table 5. DPPH radical scavenging activity of methanol extracts of sea tangle (*L. japonica*) from Gijang and Wando area

Seaweeds	Area	Company	DPPH radical scavenging activity (%) [†]		
			4 (µg/ml)	20 (µg/ml)	40 (µg/ml)
Sea tangle	Gijang	C Co.	0.00±0.00	18.23±2.43	33.64±3.15
		G Co.	0.00±0.00	25.00±1.41	40.50±0.68
		N Co.	1.00±0.50	48.00±2.83	33.02±1.37
		S Co.	0.00±0.00	16.50±0.70	29.07±1.83
		Mean	0.25±0.50	26.93±14.52	34.06±4.75
Wando	C Co.	0.00±0.00	35.00±1.57	54.50±0.72	
	K Co.	0.00±0.00	28.50±0.44	45.53±0.65	
	S Co.	0.00±0.00	31.46±1.09	55.71±3.13	
	Mean	0.00±0.00	31.65±3.25	51.91±5.56	

[†]Data are mean value of triplicate determinations±standard deviation

활성은 해조류에 존재하는 polyphenol 함량과 밀접한 관계가 있으며, 건조방법에 따라 많은 차이가 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 해조류의 건조방법으로 사용되는 동결 건조, 열풍건조 및 천일 건조 순으로 항산화 활성이 나타났으며, 현재 보편적으로 사용되고 있는 천일건조의 경우는 생리활성 성분들의 손실이 컸으며, 또한 항산화 활성도 감소하는 것으로 알려져 있다[16]. 해조류 중에서는 홍조류의 일종인 서실(*Laurencia okamurain*)에 비교적 많은 항산화 물질이 함유되어 있는 것으로 밝혀져 있다.

SOD 유사활성(Superoxide dismutase-like activity: SODA) 측정

기장 및 완도 다시마 제품의 methanol 추출물의 SOD 유사활성 측정 결과를 Table 6에 나타냈으며, SODA 측정 결과 추출물 농도가 증가할수록 항산화 효과가 증가하였고, 10 mg/ml 농도에서 기장 및 완도 다시마의 SOD 유사활성은 각각 46.2%와 49.7%를 나타냈다. DPPH법에 의한 항산화 활성과 유사하게 SOD-like 활성도 완도 다시마의 methanol 추출물에서 높게 나타났다. 이러한 결과는 비교적 항산화 활성이 높은 과일인 브로콜리, 딸기 착즙액의 SOD 유사활성(41.4%, 30%)보다 약간 높은 SOD 유사활성을 나타내었다[9]. Superoxide dismutase (SOD)는 항산화 효소로서 세포에 유해한 oxygen radical를 과산화수소 전환시키고 다시 catalase에 의하여 무해한 물 분자와 산소 분자로 전환시켜 활성산소로부터 생체를 보호하는 것으로 알려져 있다. SOD는 분자량이 비교적 큰 단백질로서 열이나 알칼리에 약하여 이러한 단점을 보완할 수 있는 저분자 물질로 체내에서 역할이 유사한 SOD 유사활성 물질에 대한 연구가 진행되어 있다. Nice 등[26]은 SOD 정제 시 열안정성이 높고 SOD와 유

사한 활성을 나타내는 물질을 함께 정제하였는데 이것은 SOD와 결합된 phenol계 물질인 것으로 보고한 바 있다.

NO 합성 저해 효과

대장균(*E. coli*)에 의하여 생성된 bacterial lipopolysaccharise (LPS)를 대식세포에 처리하여 NO를 유도시킨 다음, 다시마 추출물을 처리하여 NO 합성에 미치는 영향을 조사하였다 (Table 7). LPS에 의하여 유도된 NO 합성은 다시마 methanol 추출물을 처리함으로써 NO 합성이 200 µg/ml농도에서 기장 및 완도 다시마의 NO 합성을 각각 21.4%와 32.6%로 저해하였다. 이러한 결과는 다시마 methanol 추출물이 면역기능과 밀접한 관계가 있음을 보여주는 것이다.

NO는 L-arginine의 guanidino nitrogen으로부터 nitric oxide synthase (NOS)에 의하여 생성되어[10], 분비조직과 세포기능에 영향을 주며[25], 세포성 면역계의 주된 역할의 하나로 NO는 세포독성이나 성장억제 작용을 한다[6].

NO의 발현은 농도 및 표적세포의 활성화여부에 따라 다양한 기능성을 나타내며, 대식세포가 pathogen에 의하여 활성화되면 NO뿐만 아니라 superoxide anion을 호흡과정에 의하여 대량생산되는데, NO 자신은 매우 약한 산화성을 가진 라디칼로서 vitamin E와 비슷하게 세포의 지질과산화물을 막는 항산화 기능도 수행한다는 보고도 있다[8]. 최근 염증반응을 완화시키는데 있어서도 종래에 사용되어온 NO를 소거하는 방식보다는 superoxide anion의 생성을 저해하거나 NADPH oxidase의 활성을 감소시키는 방법[30]이 더욱 비중 있게 다루어지고 있다.

요 약

시판되는 기장 및 완도 다시마 완제품(건 다시마)의 일반

Table 6. Superoxide dismutase (SOD)-like activity of methanol extracts of sea tangle (*L. japonica*) from Gijang and Wando area

Seaweeds	Area	Company	Superoxide dismutase (SOD)-like activity (%) †		
			1 (µg/ml)	5 (µg/ml)	10 (µg/ml)
Sea tangle	Gijang	C Co.	23.34±4.62	29.56±6.67	36.00±5.02
		G Co.	17.96±5.67	22.74±2.77	57.08±7.36
		N Co.	32.64±7.31	43.88±2.48	50.38±3.81
		S Co.	26.46±6.94	30.33±2.17	41.43±3.12
	Mean	25.10±6.13	31.63±8.85	46.22±9.36	
	Wando	C Co.	33.34±6.41	45.18±8.74	63.31±7.62
		K Co.	27.22±5.23	28.65±5.57	36.72±3.49
		S Co.	34.41±4.65	42.26±6.95	49.05±2.15
Mean		31.66±3.88	38.70±8.82	49.69±13.31	

Data are mean value of triplicate determinations±standard deviation

Table 7. Inhibitory effects of NO synthesis in methanol extracts of sea tangle (*L. japonica*) from Gijang and Wando area

Seaweeds	Area	Company	Inhibition of NO synthesis (%) †
Sea tangle	Gijang	C Co.	16.18±1.26
		G Co.	21.15±0.98
		N Co.	21.55±2.38
		S Co.	26.91±0.43
		Mean	21.41±5.37
Sea tangle	Wando	C Co.	27.81±3.66
		K Co.	34.35±0.28
		S Co.	35.65±2.11
		Mean	32.60±4.20

†The final concentration of the sample was 200 µg/ml
Data are mean value of triplicate determinations±standard deviation

성분, 미량금속, 유리아미노산 함량, 알긴산 함량, 항산화 효과와 항염증 효과를 조사하여 산지별 다시마의 생리활성을 비교, 분석하였다.

일반성분 중, 기장 다시마와 완도 다시마 간의 수분, 회분, 조지방, 탄수화물, 열량의 값은 큰 차이를 보이지는 않았지만 조단백의 경우, 기장 다시마가 8.41%, 완도 다시마가 7.25%로 나타나 기장 다시마의 조단백 함량이 완도 다시마의 조단백 함량보다 다소 높은 것으로 나타났다.

주요 유리아미노산은 glutamic acid, aspartic acid, alanine, proline 및 hydroxyproline이었으며, 유리아미노산의 함량을 비교한 결과, threonine, valine, 그리고 lysine 경우는 기장 다시마에서 더 높은 함량을 보였고, methionine, leucine, phenylalanine 및 histidine은 완도 다시마에서 더 높은 함량을 보였다. 비 필수아미노산의 함량은 기장 다시마의 함량이 완도 다시마에 비해 전반적으로 높게 나타났다.

4종류의 주요 금속원소(Na, K, Ca, Mg)와 3종류의 미량 금속원소(Fe, Zn, P)의 농도를 비교한 결과, Fe의 함량은 완도 다시마가 높게 나타났으며, Na, K, Ca, Zn, Mg 그리고 P의 함량은 기장 다시마가 모두 높게 나타났다.

알긴산의 함량은 기장 다시마의 알긴산 함량(19.8%)이 완도 다시마(17.9%)보다 다소 높은 것으로 나타났으며, DPPH radical scavenging 활성은 완도 다시마의 전자공여능이 기장 다시마의 전자 공여능보다 약 17.8% 정도 높은 것으로 나타났다. SOD 유사활성은 완도 다시마(49.7%)가 기장 다시마(46.2%)보다 다소 높은 SOD 유사활성을 나타냈다.

LPS에 의하여 유도된 NO 합성은 다시마 methanol 추출물을 처리함으로써 NO 합성이 200 µg/ml농도에서 기장 및 완도 다시마의 NO 합성저해활성은 각각 21.4%와 32.6%로 나타났다. 이러한 결과는 다시마 methanol 추출물이 면역기능과 밀접한 관계가 있음을 나타내는 것이다.

References

- Blois, M. S. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* **181**, 1199-1200.
- Bojakowski, K., P. Abramczyk, M. Bojakowska, A. Zwolinska, J. Przybylski and Z. Gaciong. 2001. Fucoidan improves the renal blood flow in the early stage of renal ischemia/reperfusion injury in the rat. *J. Physiol. Pharmacol.* **52**, 137-143.
- Cho, D. M., D. S. Kim, D. S. Lee, H. R. Kim and J. H. Pyeun. 1995. Trace components and functional saccharides in seaweed-1. *Bull. Korean Fish Soc.* **28**, 49-59.
- Ciofani, G., V. Raffa, A. Menciasci, S. Micera and P. Dario. 2007. A drug delivery system based on alginate microspheres: mass-transport test and *in vivo* validation. *Biomed. Microdevices* **9**, 395-403.
- Dawczynski, C., R. Schubert and G. Jahreis. 2007. Amino acids, fatty acids, and dietary fiber in edible seaweed products. *Food Chem.* **103**, 891-899.
- Farias-Eisner, R., M. P. Sherman, E. Aeberhard and G. Chaudhuri. 1994. Nitric oxide is an important mediator for tumoricidal activity *in vivo*. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **91**, 9407-9411.
- Green, L. C., D. A. Wagner, J. Glogowski, P. L. Skipper, J. S. Wishnok and S. R. Tannenbaum. 1982. Analysis of nitrate, nitrite, and [¹⁵N] nitrate in biological fluids. *Anal. Biochem.* **126**, 131-138.
- Haroun-Boihedja, F., M. Ellouali, C. Siquin and C. Boisson-Vidal. 2000. Relationship between sulfate groups and biological activities of fucans. *Thrombosis Research* **100**, 453-459.
- Hong, H. D., N. Kang and S. S. Kim. 1998. Superoxide dismutase-like activity of apple juice mixed with some fruits and vegetables. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 1484-1487.
- Ignarro, L. J., J. M. Fukutto, J. M. Griscavage, N. E. Rogers and R. E. Byrns. 1993. Oxidation of nitric oxide in aqueous solution to nitrite but not nitrate: Comparison with enzymatically formed nitric oxide from L-arginine. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **90**, 8103-8107.
- Im, Y. G., J. S. Choi and D. S. Kim. 2006. Mineral contents of edible seaweeds collected from Gijang and Wando in Korea. *J. Korean Fish Soc.* **39**, 16-22.
- Jimenez-Escrig, A. and I. Goni Cambrodon. 1999. Nutritional evaluation and physiological effects of edible seaweeds. *Arch. Latinoam. Nutr.* **49**, 114-120.
- Jin, D. Q., G. Li, J. S. Lim, C. S. Young, J. A. Kim and K. Hun. 2004. Preventive effects of *Laminaria japonica* aqueous extract on the oxidative stress and xanthine oxidase activity in streptozotocin-induced diabetic rats liver. *Biol. Pharm. Bull.* **27**, 1037-1040.
- Kang, J. W. and N. P. Ko. 1997. *Seaweed Aquaculture* pp. 199-202, Taewha Publication, Busan. Korea.
- Kim, D. S., D. S. Lee, D. M. Cho, H. R. Kim and J. H. Pyeun. 1995. Trace components and functional saccharides in marine algae. 2. Dietary fiber contents and distribution of the algal polysaccharides. *J. Korean Fish Soc.* **28**, 270-278.
- Kim, J. A. and J. M. Lee. 2004. The change of biologically functional compounds and antioxidant activities in *Hizikia fusiformis* with drying methods. *Korean J. Food Culture* **19**, 200-208.
- Kim, K. H., Y. W. Kim, H. B. Kim, B. J. Lee and D. S. Lee. 2006. Anti-apoptotic of laminarin polysaccharides and their enzymatically hydrolyzed oligosaccharides from *Laminaria japonica*. *Biotechnol. Letters* **28**, 439-446.
- Kim, S. H., M. Y. Kang and S. H. Nam. 2005. Modulatory effects of 21 kinds of medicinal herbs including herba pogostemi (*Agastache rugosa*) on nitric oxide production in macrophage cell line RAW 264.7 cells. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* **48**, 411-417.
- Korea Food and Drug Administration. 2005. Food Standards Codex. Korean Foods Industry Association, Seoul. Korea. pp. 1267.
- Lee, B. H., B. W. Choi, J. H. Chun and B. S. Yu. 1996.

- Extraction of water soluble antioxidants from seaweeds. *J. Korean Ind. F Eng. Chemistry* **7**, 1069-1077.
21. Lee, D. S., H. R. Kim, D. M. Cho, T. J. Nam and J. H. Pyeun. 1998. Uronate compositions of alginates from the edible brown algae. *J. Korean Fish Soc.* **31**, 1-7.
 22. Lee, J. H. and N. J. Sung. 1980. The content of minerals in algae. *J. Korean Soc. Food & Nutr.* **9**, 51-58.
 23. Marklund, S. and G. Marklund. 1975. Involvement of superoxide aminoradical in the oxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. *Eur. J. Biochem.* **47**, 468-474.
 24. Mosmann, T. 1983. Rapid calorimetric assay for cellular growth and survival application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol. Methods* **65**, 55-63.
 25. Nathan, C. 1992. Nitric oxide as a secretory product of mammalian cells. *FASEB J.* **6**, 3051-3064.
 26. Nice, D. J., D. S. Robinson and M. A. Jolden. 1995. Characterization of a heat-stable antioxidant co-purified with the superoxide dismutase activity from dried peas. *Food Chem.* **52**, 393-397.
 27. Sosulski, F. W. and A. M. Cadden. 1982. Composition and physiological properties of several sources of dietary fiber. *J. Food Sci.* **47**, 1472-1477.
 28. Torel, J., J. Gillard and P. Gillard. 1986. Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical. *Phytochemistry* **25**, 383-385.
 29. You, B. J., Y. S. Im, I. H. Jeong and K. H. Lee. 1997. Effect extraction conditions on bile acids binding capacity in vitro of alginate extracted from sea tangle (*Laminaria* spp.). *J. Korean Fish Soc.* **30**, 31-38.
 30. van der Veen, R. C. 2001. Nitric oxide and T cell immunity. *Int. Immunopharmacol.* **1**, 1491-1500.
 31. Wang, J., Q. Zhang, Z. Zhang and Z. Li. 2008. Antioxidant activity of sulfated polysaccharides fractions extracted from *Laminaria Japonica*. *J. Biological Macromol.* **42**, 127-132.