

다시마에서 요드-유기물결합상태에 대한 연구

김금혁, 윤학봉

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《다시마와 미역은 사람의 몸에 아주 좋습니다. 다시마와 미역을 많이 먹으면 사람이 잘 늙지 않으며 오래 산다고 합니다. 특히 다시마와 미역은 어린이들의 성장과 건강에 아주 좋습니다.》(《김일성전집》 제66권 174페이지)

요드는 사람의 성장과 생존에 필수적인 미량원소의 하나로서 그것의 가장 좋은 원천은 물고기와 다시마를 비롯한 해산물이다.

요드는 그 화학적결합상태에 따라 생물학적리용가능성이 크게 차이하는데 그럼에도 불구하고 다시마를 비롯한 요드원천식료품들속에서 요드의 존재상태에 대한 연구자료는 매우 적다.

우리는 우리 나라에서 그 원천이 풍부한 요드보충식료품으로 널리 알려져있는 다시마속의 요드의 유기화상태에 대하여 연구하였다.

재료 및 방법

재료 2016년 6월 부포바다가양식사업소에서 수확한 다시마(*Laminaria japonica*)를 물로 씻고 50℃에서 말리워 분쇄한것과 생다시마를 분석시료로 리용하였다.

분석방법 푸코이단과 알긴산은 선행방법[1]으로, 단백질과 폴리페놀 및 색소는 선행방법[3]으로 분리하였다.

요드의 추출률을 조사하기 위하여 다시마를 서로 다른 용매를 리용하여 방온도에서 2h 동안 교반하면서 3번 유리였다. 용매들로는 물과 에테르, 에타놀, 0.1mol/L HCl, 0.1mol/L KOH를 리용하였다. HCl과 KOH를 우려낸 잔여물은 중성이 될 때까지 증류수로 씻었다. 물과 HCl, KOH을 리용한 추출실험에는 젖은 상태의 다시마(마른질량으로 20g)를 리용하였고 에타놀과 에테르에 의한 추출에서는 마른 상태의 다시마 20g을 리용하였다. 우려낸 추출물과 생다시마를 50℃에서 건조시키고 요드함량을 결정하였다.

요드함량은 국규 6612:1990(수산물시험법-요드재기)에 따라 측정하였다.

결과 및 고찰

다시마에 들어있는 총유기요드함량을 측정하기 위하여 다시마가루를 20배의 물에 풀고 72h 동안 셀로판막(통과분자량 2 000Da)으로 찌른 다음 증류수속에서 투석하였다. 투석이 충분히 진행되었을 때 막안쪽의 요드를 유기요드로 보고 함량을 측정하였다.(표 1)

표 1. 다시마의 총요드 및 유기요드함량

| 구분 | 함량 $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 비율/% |
|------|--|------|
| 총요드 | 2 970±50 | 100 |
| 유기요드 | 1 979±30 | 66.3 |

표 1에서 보는바와 같이 다시마속의 총요드함량은 $(2\,970 \pm 50)\mu\text{g/g}$ 으로서 원료량의 약 0.3%였으며 유기요드함량은 총요드함량의 66.3%였다.

다시마에 들어있는 고분자물질들속에 결합되어있는 요드함량을 비교하기 위하여 원료에서 알긴산과 푸코이단, 단백질, 폴리페놀, 색소를 각각 분리하고 그속에 포함되어있는 요드함량을 측정하였다.(표 2)

표 2. *Laminaria japonica*에서 생체고분자들에 있는 요드의 함량

| 성분 | 성분량 | | 요드 | |
|------|--------|-------|---|--------|
| | 마른질량/g | 비율/% | 함량 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 비율/% |
| 다시마 | 20.0 | 100 | $2\,970 \pm 50$ | 100.00 |
| 알긴산 | 3.05 | 15.25 | 35.99 ± 0.91 | 0.18 |
| 푸코이단 | 0.25 | 2.75 | 118.0 ± 2.5 | 0.11 |
| 단백질 | 1.30 | 6.5 | $27\,150 \pm 374$ | 59.42 |
| 폴리페놀 | 0.53 | 2.65 | $3\,458 \pm 36$ | 3.09 |
| 색소 | 0.35 | 1.75 | $2\,684 \pm 27$ | 1.58 |

표 2에서 보는바와 같이 요드는 기본적으로 단백질과 색소, 폴리페놀과 결합되어있고 당들에 결합되어있는 요드함량은 매우 적었다.

단백질에는 $(27\,150 \pm 374)\mu\text{g/g}$ 의 요드가 포함되어있었는데 다시마에 들어있는 단백질함량이 6.5%이므로 단백질에는 총요드함량의 59.42%가 포함되어있으며 이것은 총유기요드함량의 89.6%를 차지한다. 폴리페놀과 색소에는 각각 $(3\,458 \pm 36)$, $(2\,684 \pm 27)\mu\text{g/g}$ 의 요드가 포함되어있는데 다시마에서 폴리페놀과 색소함량을 고려할 때 여기에 포함되어있는 요드함량은 총요드함량의 각각 3.09, 1.58%였다.

알긴산분자를 구성하는 β -D-만누론산과 α -L-굴론산에는 가지친 사슬이나 불포화상태의 C-C결합이 존재하지 않는다. 그러므로 요드는 알긴산과 C-I결합을 이루지 못한다. 또한 알긴산은 추출공정에서 우론산의 Na염형태로 추출되기때문에 요드가 결합될 가능성은 더욱 없다.

푸코이단은 L-푸코즈의 류산에스테르와 적은 량의 크실로즈, 만노즈, 갈락토즈로 이루어져있는데 요드가 푸코이단에 결합될 가능성도 역시 없다. 알긴산이나 푸코이단에서 발견되는 적은 량의 요드는 무기요드이거나 다른 유기요드화합물이 섞여진것일수 있다.

밤색바다마름류에 있는 폴리페놀은 플로로글루신의 중합물인데 플로로글루신에는 불포화상태의 많은 공액2중결합과 치환가능한 부위가 있다. 이로부터 플로로글루신은 할로겐화반응에 의하여 요드와 다른 할로젠과 결합할수 있으며 C-I결합을 포함하는 요드-폴리페놀결합을 이룰수 있다. 실제로 요드화된 페놀을 비롯하여 할로겐화된 페놀을 실험실에서 쉽게 합성할수 있다.[4] 또한 일부 브롬과 결합된 폴리페놀과 염소가 결합된 폴리페놀이 밤색마름류와 붉은색마름류에서 발견되었다.[2-4] 이러한 자료들과 우리의 실험결과로부터 요드와 결합된 폴리페놀도 바다마름류에 존재한다는것을 알수 있다.

요드와 결합된 색소에 대해서 조사된 자료는 없으나 엽록소나 카로티노이드 역시 2중결합을 많이 가지고있으므로 일부 요드가 결합되어있을 가능성이 있다.

우리의 실험에서 요드는 대부분 단백질과 결합하고있었는데 갑상선호르몬의 일종인 티록신의 구조를 상기할 때 다시마에서도 요드가 단백질의 구성아미노산들인 티로신이나 페

닐알라닌, 트립토판과 같은 방향족아미노산에 결합되어있을 가능성이 높다고 생각된다. 특히 티로신은 티록신의 전구물질로서 티록신과 구조가 아주 유사하고 같은 방향족아미노산인 페닐알라닌이나 트립토판에 비하여 소수성이 약하므로 요드가 잘 결합될수 있다고 생각된다. 실제로 모노요드-L-티로신(monoiodo-L-tyrosine), 디요드-L-티로신(diiodo-L-tyrosine), 디요드-L-티로닌(diiodo-L-tyronine), 트리요드-L-시오닌(triiodo-L-thyonine), 테트라요드-L-시오닌(tetraiodo-L-thyonine)과 같이 요드를 포함하고있는 아미노산과 그것의 유도체들이 바다마름류의 추출물이나 물작용분해물에서 발견되었다는 자료가 있다.[5] 이러한 자료들은 단백질-티로신-티록신의 구조 및 대사연관성으로 보아 다시마단백질에 많은 량의 요드가 결합되어있다는 사실을 반증해주고있다.

추출된 단백질분획은 거친단백질이므로 실제로 요드가 단백질과 결합되어있는가를 확인하기 위하여 단백질분획을 탈이온수에서 투과분자량이 각각 2 000, 10 000인 두 종류의 투석막을 리용하여 투석하였는데 2개의 서로 다른 투석막으로 투석한 후 요드와 단백질의 함량은 크게 차이나지 않았다. 이것은 요드가 고분자단백질에 명백히 결합된다는것을 보여주었다.

표 3에 몇가지 용매로 다시마를 우려냈을 때 추출물속의 요드함량과 총요드함량에 대한 추출률을 주었다.

표 3. *Laminaria japonica*에서 몇가지 용매에 의한 요드의 추출률

| 용매 | 요드함량 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | 추출률/% |
|--------------|--|-------|
| 우리지 않은것 | 2 970 \pm 50 | |
| 물(20℃) | 3 162 \pm 82 | 39.7 |
| 물(90℃) | 3 236 \pm 58 | 40.0 |
| 에타놀 | 2 569 \pm 64 | 27.8 |
| 에테르 | 2 736 \pm 52 | 8.9 |
| 0.1mol/L HCl | 3 209 \pm 92 | 39.2 |
| 0.1mol/L KOH | 1 394 \pm 32 | 93.3 |

표 3에서 보는바와 같이 KOH용액으로 추출했을 때 추출물마른질량 1g당 요드함량은 제일 낮았지만 추출률은 가장 높았다. 이것은 알칼리용액에 의해 단백질, 당질과 같은 대부분의 생체고분자물질들이 풀려나오기때문이라고 볼수 있다. 이때 고분자물질들 특히는 다시마에 많은 량 포함되어있는 알긴산이 알칼리용액에 풀려나오면서 추출물량이 많아지기때문에 추출물 단위질량당 요드함량은 낮아지게 된다.

물과 염산용액으로 추출했을 때 요드함량과 추출률은 유사했는데 이것은 이러한 극성용매에 대한 무기요드와 단백질, 당질 등 고분자 유기물질들의 용해성이 유사하기때문이라고 생각된다. 더운물과 찬물에서의 추출률에서 차이가 없는것 역시 무기요드와 고분자유기물질들이 찬물과 더운물에서 풀림성이 크게 차이나지 않는데 원인이 있다고 생각된다.

에타놀과 에테르에는 폴리페놀, 기름질, 색소만이 풀려나오는데 추출물마른질량 1g당 요드함량과 추출률이 낮은것은 표 2의 결과와 모순되지 않는다.

실험결과는 물이나 일반적인 무기, 유기용매를 리용한 우림방식으로써는 다시마에서 요드, 특히는 유기요드를 충분히 추출할수 없다는것을 보여준다.

맺 는 말

다시마에 들어있는 요드의 대부분은 단백질과 결합된 상태로 존재하며 일부는 폴리페놀 및 색소와, 푸코이단, 알긴산과 같은 다당류에는 극히 적은 량 결합되어있다.

참 고 문 헌

- [1] 윤학봉; 조선약학, 3, 22, 주체103(2014).
- [2] Xiaolin Hou et al.; Oceanographic Literature Review, 2, 243, 1998.
- [3] Xiaolin Hou et al.; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 245, 3, 461, 2000.
- [4] N. Korsvold; Chemical Engineering and Biotechnology, 2, 44, 2017.
- [5] S. L. Barre et al.; Marine Drugs, 8, 988, 2010.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

The Study on Iodine-bound Biological Macromolecules in *Laminaria japonica*

Kim Kum Hyok, Yun Hak Bong

The distribution and content of iodine in various biological macromolecules in *Laminaria japonica* was studied in this paper.

The results indicate that iodine is mainly bound with protein, part of iodine with pigment and polyphenol, and little with polysaccharides such as algin and fucoidan in *Laminaria japonica*.

Key words: iodine, *Laminaria*