

## 알칼리 처리 porphyran의 이화학적 특성

구재근 · 박진희\*

군산대학교 수산가공학과, \*한국식품개발연구원

## Chemical and Gelling Properties of Alkali-Modified Porphyran

Jae-Geun KOO and Jin-Hee PARK\*

Department of Sea-Food Science and Technology, Kunsan National University, Kunsan 573-400, Korea  
\*Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Boondang-gu, Seongnam 463-420, Korea

The chemical and gelling properties of porphyran from *Porphyra yezoensis* collected from Buan and Wido in Korea at different months of the year were studied. Crude porphyran was prepared by hot-water extraction and further purified by cetylpyridinium chloride precipitation. Crude porphyran and porphyran were modified by alkali treatment to eliminate sulfate. The yields of alkali-modified crude porphyran (AMCP) and porphyran (AMP) were between 4.9~10.9% and 4.0~6.7% of the dried algae weight and were maximum in February for Buan and January for Wido, respectively. Gel strength of AMCP were highest in February (790 g/cm<sup>2</sup>) for Buan and January (740 g/cm<sup>2</sup>) for Wido. Alkali modification increased 3,6-anhydro galactose content and the molar ratio of galactose and 3,6-anhydrogalactose of AMCP and AMP showed 1 : 0.8~1.1. GLC and FT-IR measurement of AMP showed that most of sulfate residues were combined to C-6 of galactose. Thus, results of this study suggest that crude porphyran extracted from *Porphyra yezoensis* produces an agar of a reasonably good quality after alkali treatment.

Key words: *Porphyra*, porpyran, alkali modification, agar

### 서 론

김은 국내 연안의 주요 양식 해조류의 하나이다. 김에는 다량의 당이 함유되어 있는 데 주요 당은 isofloridoside, floridoside 등의 유리당과 세포벽 구성 성분인 불용성 다당인 헤미 셀룰로즈, 그리고 세포간 충진 물질인 수용성 다당인 porphyran으로 이루어져 있다(西澤, 1989). 이 중 porphyran은 3,6-anhydro-L-galactose, 6-O-methyl-D-galactose, D,L-galactose, ester sulfate 등으로 구성되어 있어 한천의 주요 원료의 하나인 꼬시래기의 조성과 매우 유사하다(Su and Hassid, 1962; Peat et al., 1961; Anderson et al., 1965; Morrice et al., 1983). 꼬시래기 한천의 겔강도, 융해온도, 겔화온도 등은 원조의 채취시기 및 서식 장소에 따라 구성 성분의 조성의 변화로 인하여 달라진다. 김의 산성다당인 porphyran도 구성성분이 꼬시래기와 매우 유사하여 새로운 겔 제조 원료로서의 가능성이 매우 높으나 국내산 김의 채취 장소 및 시기에 따른 porphyran의 이화학적 특성에 관한 연구가 전무한 실정이다.

본 실험에서는 국내산 양식 김을 이용한 새로운 겔 제조를 위한 기초자료를 얻기 위해 채취 시기 및 장소별로 각각 김을 수거하여 porphyran을 제조하고 알칼리 처리를 하여 화학적 및 물성학적 특성을 조사하였다.

### 재료 및 방법

#### 1. 재료

실험에 사용한 김(*Porphyra yezoensis*)은 1998년 1월부터 3월까지 전라북도 소재의 부안과 위도 김 양식장에서 각각 채취하였다. 실험실에 운반하여 이물질들을 제거하고 일건한 후 분쇄하여 불투명 용기에 밀봉하여 두고 실험에 사용하였다.

#### 2. Porphyran의 제조

Porphyran의 제조는 Fig. 1의 방법에 따라 제조하였다. 즉, 건조, 분쇄한 김에 50배(v/w)의 증류수를 가하여 100°C에서 3시간 교반 추출한 후 감압 여과하였다. 여액에 3배(v/v)량의 에탄올을 첨가하여 원심분리(4,000 g×15 min)한 후 침전물을 동결 건조하여 crude porphyran을 제조하였다. Crude porphyran을 증류수에 녹여 1% 용액을 만든 후 5% cetylpyridinium chloride(CPC) 용액을 침전이 생기지 않을 때까지 첨가하고 37°C에서 12시간 정지한 후 원심분리(4,000 g×15 min)하여 CPC-산성 다당 복합체인 침전물을 분리하였다. CPC 침전물에 2M NaCl 용액을 넣고 37°C에서 48시간 교반한 후 3배(v/v)의 에탄올을 가해 원심분리(4,000 g×15 min)하였다. 침전물은 다시 증류수에 녹여 48시간 투석후 동결 건조하여 porphyran을 제조하였다.

#### 3. Porphyran의 화학적 특성

총당은 페놀-황산법(Dubois et al, 1956), 단백질은 Lowry et al. (1951)법, 황산기는 Dodgson et al. (1962)의 방법, 3,6-anhydro galactose는 Yaphe and Arsenault (1965)의 방법에 따라 각각 분석하였다. Porphyran의 구성당 조성은 Furneaux et al. (1990)의 방법에 따라 내부표준물질(myo-inositol)과 표준시약(rhamnose, ribose, galactose, 6-methyl-galactose, neoagarobiose, D-xylose, D-mannose, D-glucose)을 시료와 동일하게 acetylation시켜 농도별 상대 면적비를 구하여 측정하였다. 각 peak의 동정은 표준시약과 retention time을 비교하여 확인하였으며, 3,6-anhydro galactose는 neoagarobiose(Sigma Co.)를 분해후 acetylation시켜 동정하였다. Porphyran의 황산기등 주요 관능기는 KBr pellet 형태로 시료를 제조하여 FT-IR(Jasco사, FT-IR 300)을 이용하여 측정하였다.



**Table 2. Yields and chemical properties of crude porphyrans and porphyrans extracted from *Porphyra*** (%)

Sample <sup>1</sup>	Yield <sup>2</sup>	Total sugar	Protein	Sulfate	Sugar composition <sup>3</sup>								
					Rha	Rib	AnGal <sup>4</sup>	6-Me-Gal <sup>5</sup>	Xyl	Man	Gal	Glu	
<b>Buan-1</b>													
Crude porphyran	11.6	25.6	18.7	13.2	5.0	6.3	8.1	5.2	3.5	2.6	69.2	—	
Porphyran	6.3	34.5	14.2	15.3	—	6.8	8.6	—	—	—	84.6	—	
<b>Buan-2</b>													
Crude porphyran	15.6	33.8	18.1	13.0	tra <sup>6</sup>	4.8	9.0	4.7	tra	tra	81.5	—	
Porphyran	9.1	36.3	10.4	15.9	tra	5.4	12.5	5.1	—	tra	77.1	tra	
<b>Buan-3</b>													
Crude porphyran	14.0	30.9	18.2	13.6	tra	5.4	7.9	4.6	tra	tra	82.1	tra	
Porphyran	7.4	33.7	15.8	15.0	tra	7.2	9.6	4.9	tra	tra	78.3	tra	
<b>Wido-1</b>													
Crude porphyran	16.2	32.9	17.1	14.2	1.7	2.9	10.8	3.5	—	1.9	79.3	tra	
Porphyran	9.5	38.6	12.8	14.9	tra	4.1	12.5	3.5	—	—	79.9	—	
<b>Wido-2</b>													
Crude porphyran	13.6	30.7	17.5	13.0	tra	3.8	8.2	5.0	—	—	78.0	5.1	
Porphyran	8.1	36.4	10.3	15.4	tra	5.6	12.3	4.8	—	—	77.3	—	
<b>Wido-3</b>													
Crude porphyran	13.0	29.3	19.8	13.6	1.7	4.2	8.5	4.4	1.5	2.0	74.6	3.1	
Porphyran	7.0	33.0	18.8	16.1	1.4	5.1	9.3	4.0	1.4	1.1	76.5	1.3	

<sup>1</sup>Refer to Table 1 ; <sup>2</sup>% of Dried Porphyra ; <sup>3</sup>Calculated from gas-liquid chromatograms, taking the total area of the peaks as 100% ; <sup>4</sup>3,6-Anhydro-galactose ; <sup>5</sup>6-Methyl-O-galactose ; <sup>6</sup>Trace.

처리한 crude porphyran (AMCP)과 알칼리 처리 porphyran (AMP)의 수율 및 겔 특성을 Table 3에 나타내었다. 원조 김에 대한 AMCP와 AMP의 수율은 각각 4.9~10.9%와 4.0~6.7%였으며, 채취 시기별로는 부안 김은 2월산이 9.8%로 그리고 위도 김은 1월산이 10.9%로 가장 높았다. AMP도 부안 김은 2월산이 5.4%로 가장 높았고, 위도 김은 1월 산이 6.7%로 가장 높았으나 AMCP에 비해서는 모두 수율이 낮았다. 겔 강도는 대조군인 배지용 한천에 비하여 전시료 모두 높았으며 AMCP의 경우 채취 시기별로는 부안 김은 2월산이 790 g/cm<sup>2</sup>로 가장 높았고 위도 김은 1월산이 740 g/cm<sup>2</sup>로 가장 높았다. 그러나 보다 정제된 porphyran을 알칼리 처리하여 얻은 AMP가 오히려 crude porphyran을 알칼리 처리한 AMCP보다 겔 강도가 낮았다. 따라서, 김을 이용한 겔 제조는 수율과 겔 강도를 고려하여 볼 때 crude porphyran을 알칼리 처리하는 것이 바람직하다고 여겨진다. 용해온도와 겔화 온도는 AMCP는 각각 85.0~89°C와 33.1~36.0°C였으며, AMP는 각각 83.8~88.8°C와 31.3~34.7°C로 AMCP가 AMP에 비해 용해온도와 겔화 온도가 약간 높은 경향을 나타내었다. 일반적으로 한천 겔의 경우 겔 강도가 높을수록 용해 온도도 증가하는 데 porphyran 겔도 유사한 경향을 나타내었다 (Matsushashi, 1990).

**4. 알칼리 처리 porphyran의 화학적 특성**

알칼리 처리한 crude porphyran과 porphyran의 화학적 조성은 Table 4와 같다. AMCP의 총당은 부안 김은 54.9~59.6%, 위도 김은 56.2~62.3%로 알칼리 처리하지 않은 crude porphyran에 비하여 증가하였고, 단백질과 황산기 함량은 부안김이 각각 3.5~6.9%, 2.5~3.2%, 위도산은 각각 4.1~5.9%, 2.7~4.1%로 모두 감소하였다. AMP도 AMCP와 동일하게 총당은 증가하고 황산기와 단백질은 감소하였다. AMCP와 AMP의 3,6-anhydro galactose 함량

**Table 3. Yields, gel strength, melting temperature and gelling temperature of alkali-modified crude porphyrans and porphyrans**

Sample <sup>1</sup>	Yields <sup>2</sup>	Gel-strength (g/cm <sup>2</sup> )	Melting temp (°C)	Gelling temp (°C)
<b>Buan-1</b>				
AMCP <sup>3</sup>	4.9	540	88.7	33.1
AMP <sup>4</sup>	4.0	480	87.9	33.0
<b>Buan-2</b>				
AMCP	9.8	790	88.8	35.1
AMP	5.4	440	86.9	34.7
<b>Buan-3</b>				
AMCP	8.1	410	86.1	36.0
AMP	5.0	410	84.5	33.8
<b>Wido-1</b>				
AMCP	10.9	740	88.9	34.5
AMP	6.7	590	88.8	31.3
<b>Wido-2</b>				
AMCP	10.4	520	89.0	35.7
AMP	5.6	440	85.5	33.0
<b>Wido-3</b>				
AMCP	8.0	410	85.0	35.2
AMP	4.3	400	83.8	32.5
Bacto Agar	—	360	86.5	31.2

<sup>1</sup> Refer to Table 2 ; <sup>2</sup>% of Dried Porphyra ; <sup>3</sup>Alkali-modified crude porphyran ; <sup>4</sup> Alkali-modified porphyran

은 각각 42.6~46.6%와 40.8~45.0%로 급격히 증가하여 galactose : 3,6-anhydro galactose의 mole 비가 1.0 : 0.8~1.1로 agarose의 조성과 유사하였다. Rees (1961)은 porphyran 황산기의 86%가 3,6-anhydro galactose의 전구물질인 6-sulfate galactose로 존재하며 알칼리 처리에 의해 황산기 1.0 mole이 제거될 때 3,6-anhydro

Table 4. Chemical properties of alkali-modified crude porphyrans and porphyrans

Sample <sup>1</sup>	Total sugar (%)	Protein (%)	Sulfate (%)	Sugar composition (%) <sup>2</sup>								
				Rha	Rib	An-Gal <sup>3</sup>	6-Me-Gal <sup>4</sup>	xyI	man	gal	glu	
Buan-1												
AMCP	54.9	3.8	3.2	tra <sup>5</sup>	—	42.6	3.2	tra	tra	54.2	—	
AMP	56.5	2.8	0.7	tra	—	40.8	3.5	tra	tra	55.7	tra	
Buan-2												
AMC	59.6	3.5	2.7	tra	tra	42.7	5.0	tra	tra	52.3	—	
AMP	57.3	2.3	1.6	tra	tra	42.1	4.4	0.6	1.0	51.9	1.6	
Buan-3												
AMCP	59.4	6.9	2.5	tra	tra	44.4	4.8	—	1.5	49.4	tra	
AMP	54.4	5.6	1.1	tra	tra	41.5	4.8	1.1	1.3	51.3	—	
Wido-1												
AMCP	62.3	4.1	2.7	tra	—	44.3	3.9	—	1.9	49.9	—	
AMP	60.3	3.6	2.0	tra	—	44.0	3.6	—	—	52.4	—	
Wido-2												
AMCP	56.5	5.9	3.2	1.1	—	43.4	4.2	1.0	1.9	48.4	—	
AMP	55.3	1.5	1.0	1.1	—	45.0	4.2	—	1.1	47.2	1.4	
Wido-3												
AMCP	56.2	5.21	4.1	tra	tra	46.6	4.4	1.3	1.6	45.0	1.0	
AMP	56.5	4.9	2.1	tra	—	44.7	4.6	1.1	0.9	46.4	1.2	

<sup>1</sup>Refer to Table 1 ; <sup>2</sup>% of Porphyrin and crude porphyrin ; <sup>3,4,5,6</sup>Refer to Table 2.

galactose 1.04mole이 생성된다고 보고하였다. Fig. 2는 알칼리 처리에 따른 porphyrin의 구성당의 조성 변화를 나타낸 gas chromatogram으로 알칼리 처리한 porphyrin의 경우 3,6-anhydrogalactos가 증가함을 알 수 있다. Fig. 3은 알칼리 처리에 따른 porphyrin의 FT-IR spectrum 변화를 나타낸 그림이다. 알칼리 처리에 따라 3,6-anhydro galactose peak ( $932\text{ cm}^{-1}$ )가 증가하고 6-sulfate galactose ( $815\text{ cm}^{-1}$ )와 총 황산기 peak ( $1250\text{ cm}^{-1}$ )가 감소함을 알 수 있다 (Mollion et al,1990). 따라서 국내산 porphyrin의 황산기도 대부분 3,6-anhydro galactose의 전구 물질인 6-sulfate-galactose로 존재함을 알 수 있다.

## 요 약

국내산 양식김을 이용한 젤 제조를 위한 기초 자료를 얻기 위하여 채취 장소 및 시기에 따라 crude porphyrin 및 porphyrin을 제조한 후 알칼리 처리하여 수율, 화학적 및 젤 특성을 조사하였다. 알칼리 처리 crude porphyrin과 porphyrin의 수율은 각각 4.9~10.9%와 4.0~6.7%였으며 채취 시기별로는 부안 김은 2월산이, 위도 김은 1월산이 수율이 가장 높았다. 젤 강도는 알칼리 처리 crude porphyrin의 경우 부안김은 2월산이  $790\text{ g/cm}^2$ , 위도 김은  $740\text{ g/cm}^2$ 로 가장 높았다. 알칼리 처리에 의해 총당은 증가하고 단백질과 황산기는 감소하였다. 알칼리 처리 crude porphyrin과 알칼리 처리 porphyrin의 3,6-anhydro galactose 함량은 각각 42.6~46.6%와 40.8~45.0%로 galactose : 3,6-anhydro galactose의 mole 비가 1.0 : 0.8~1.1였다. GC와 FT-IR 분석 결과 알칼리 처리에 따라 3,6-anhydro galactose peak ( $932\text{ cm}^{-1}$ )가 증가하고 6-sulfate galactose ( $815\text{ cm}^{-1}$ )와 총 황산기 peak ( $1250\text{ cm}^{-1}$ )가 감소함을 알 수 있어 황산기의 대부분이 3,6-anhydro galactose의 전구 물질인 6-sulfate-galactose로 존재함을 알 수 있다.

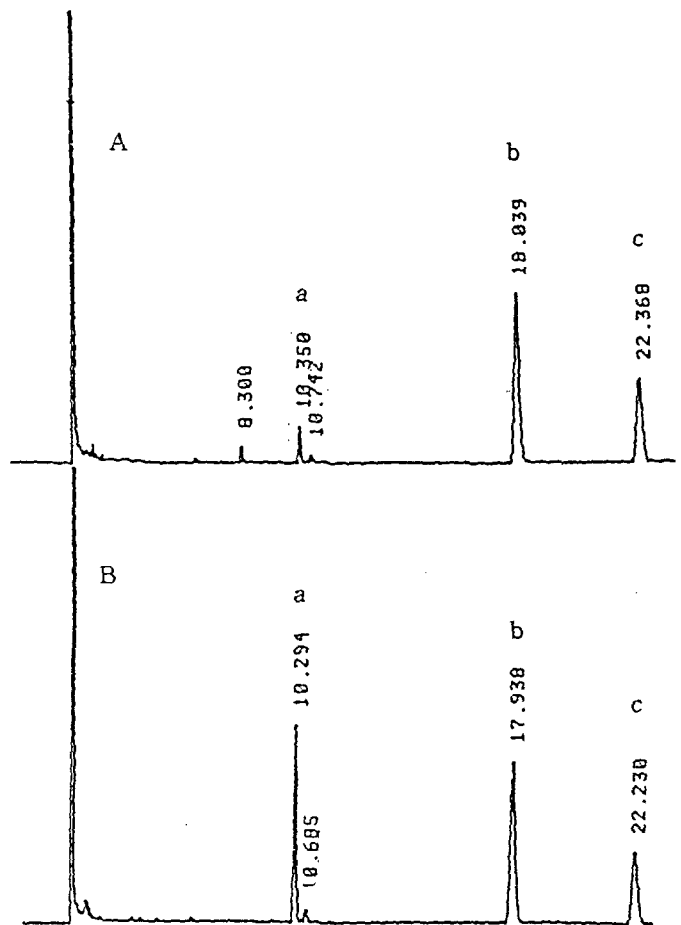


Fig. 2 GC chromatograms of prophyran (A) and alkali-modified porphyran (B). a, 3,6-anhydro-galactose ; b, galactose ; c, myo-inositol

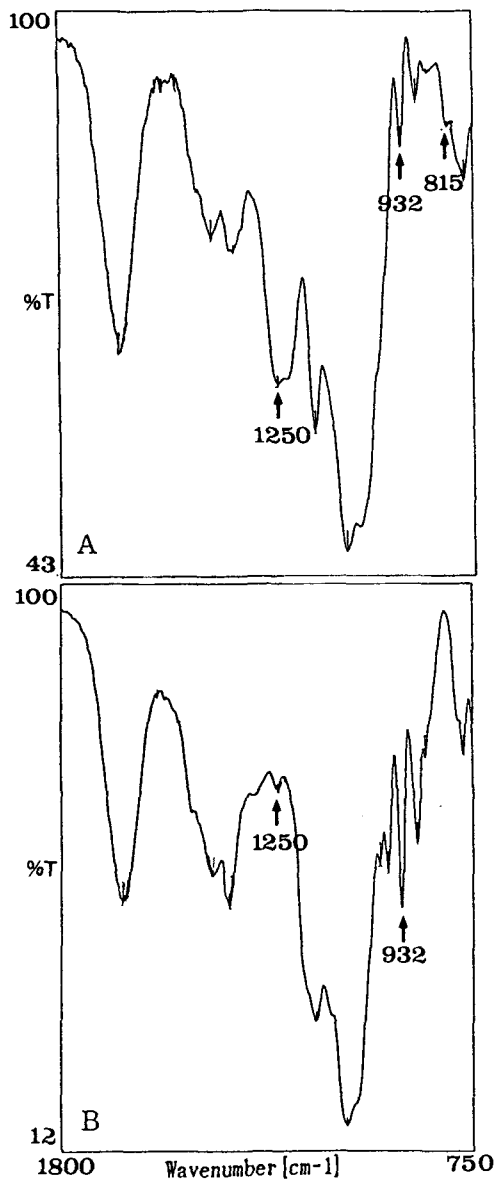


Fig. 3 FT-IR spectra of porphyran (A) and alkali-modified porphyran (B).

사 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

Anderson, N.S. and D.A. Rees. 1965. Porphyran : A polysaccharide with a masked repeating structure. *J. Chem. Soc.*, 5880~5887.

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. Changes in proximate composition and trace elements according to the harvest season and places. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 28.49~59.

Dodgson, K.S. and R.G. Price. 1962. A note on the determination of the ester sulfate content of sulphated polysaccharides. *Biochem. J.*, 84, 106~110.

Dubois, M., K.A. Gills, J.K. Hamilton, P.A. Rebers and F. Smith. 1956. Colorimetric method for the determination of sugars and related substances. *Anal. Biochem.*, 28, 350~356.

Furneux, R.H., I.J. Miller and T.T. Stevenson. 1990. Agaroids from Newzealand members of the Gracilariaceae (Gracilariales, Rhodophyta) a novel dimethylated agar. *Hydrobiologia*, 204/205, 645~654.

Lowry, O.H., N.J. Rosebrough, L. Farr and R.J. Rindall. 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 193, 265~275.

Matsuhashi, T. 1990. Agar. In *Food gels*, H. peter ed. Elsevier applied science, London, 1~51.

Mollion, J., M. Andriantsiferana and M. Sekkal. 1990. A study of phycocolloids from *Gellidium madagascariense* and *Eucheuma denticulatum* (Rhodophyta) collected on the south coasts of madagascar. *Hydrobiologia*, 204/205, 655~659.

Morrice, L.M., M.W. McLean, W.F. Long and F.B. Williamson. 1983. Porphyran primary structure. *Eur.J. Biochem.*, 133, 673~684.

Peat, S., J.R. Turvey and D.A. Rees. 1961. Carbohydrates of the red alga, *Porphyra umbilicalis*. *J. Chem. Soc.*, 1590~1595.

Rees, D.A. 1961. Esterimation of the relative amounts of isomeric sulphate esters in some sulphated polysaccharides. *J.Chem. Soc.*, 5168~5171.

Rees, D.A. and E. Conway. 1962. The structure and biosynthesis of porphyran : A comparison of some samples. *Biochem. J.*, 84, 411~416.

Su, J.C. and W.Z. Hassid. 1962. Carbohydrates and nucleotides in the red alga *Porphyra perforata*. 1. Isolation and identification of carbohydrates. *Biochemistry*, 1, 468~474.

Yaphe, W. and G.P. Arsenault. 1965. Improved resorcinol reagent for the determination of fructose, and of 3,6-anhydrogalactose in polysaccharides. *Anal. Biochem.*, 13, 143~148.

西澤一俊. 1989. 海藻の生理活性物質 (I). *食品と開発*, 24 (50), 54~59.

林 金雄・岡崎 夫. 1970. 寒天ハンドブック, 光琳書院, 324~330.

1999년 2월 10일 접수  
1999년 4월 24일 수리