

## 김에서 Porphyrin의 효율적 추출 방법 및 Porphyrin 잼 제조연구

류성렬†

†세한대학교 지역개발연구소

(2013년 9월 9일 접수; 2013년 9월 24일 수정; 2013년 9월 25일 채택)

### Study on Manufacture of Porphyrin Jam and Efficiency Extraction Method of Porphyrin from *Porphyra yezoensis*

Soung-Ryual Ryu†

Research Institute on Development of Region, Sae Han Univ., Sam Ho, Young Arm, Chonnam Korea  
(Received September 9, 2013 ; Revised September 24, 2013 ; Accepted September 25, 2013)

**Abstract** : The purpose of this study was to process extraction and separation for polyglucose porphyran from *Porphyra yezoensis* as high yield. The acidic porphyran solution was extracted with 0.1 ~1N of  $\alpha, \beta$ -dichloromaleic acid or  $\alpha$ -chloromaleic acid of 2% solution as organic acid instead of inorganic acid at 60°C and then porphyran was collection of high yield to acidic solution and it was neutralization treated with 0.1N of d-Ca(OH)<sub>2</sub> solution and the mixture was conversion to porphyran salt form and treated with a shell powder of oyster and then added of ethanol as precipitator. It recovery porphyran contained of violet purple laver coloring matter was obtained as a crystalline and used for the next step without future purification to prepare of porphyran laver jam. so, The resulting porphyran and porphyran jam was characterized by it component and physical properties.

**Keywords** : porphyran, porphyran jam, porphyran laver jam, porphyran salt, powder of oyster

### 1. 서론

김(Laver)은 해태(海苔)로써, 학명은 *Porphyra Tenera*이며, 홍조류로서 약 130여 종이 분포하고 있다[1]. 우리나라의 김 양식장 면적은 전남 완도와 진도가 전국 생산량의 75%를 차지하고 있으며 전체 김 양식장 면적은 47,331 ha이고 김 양식 어가는 약 20,000호로 나타나 있다[2]. 우리나라에서는 일찍부터 건조 김을 식품으로 이용되어 왔다. 김

은 아미노산과 단백질이 약 30%~40%가 함유되어 있으며, 그 외 한천이 함유되어 있다. 그리고 그 외에 헤미셀룰로오스, 소르비톨, 돌시톨 등의 영양성분이 들어있다. 김은 해조류 중 독특한 맛과 냄새, 특유한 빛깔을 내며, 풍부한 영양가 때문에 애용되어 온 기호식품이다. 또한 김에는 당질과 각종 무기질 및 비타민이 골고루 함유되어 있으며 단백질과 비타민 A가 특히 많이 함유되어 있고 특수성분으로는 비타민 B군 "EPA"(eicosapentaenoic acid), taurine 등이 함유되어 있다[3]. 특히 김은 독특한 맛과 향을 가지고 있으며 고지혈증 개선효과가 있는 porphyran을 다량 함유하고 있다. 기타 올리고

†Corresponding author  
(E-mail : cmtryu@hanmail.net)

펩타이드(oilgopeptide), 아민(amine), 베타인(betaine), 아미노술포닉 에시드(aminosulfonic acid), 핵산 관련 화합물, 기타 단백질 등의 화합물로 영양성분이 풍부하여 건강식품으로 이용하고 있다. 홍조류인 김에는 전체 건물량의 35~50%를 차지하는 다량의 당이 함유되어 있는데 주요 당은 isofloridoside, floridoside 등의 유리당과 세포벽을 이루고 있는 골격 다당, 그리고 세포간 충전물질로써 수용성 산성다당인 porphyran으로 이루어져 있다. 골격 다당은 다른 해조류와 달리 cellulose는 없고  $\beta$ -1,4 mannan과  $\beta$ -1,3 xylan으로 구성된 hemicellulose로 이루어져 있다[4]. 이 porphyran은 황산기를 함유하는 수용성 산성다당의 고분자물질로서 3,6-anhydrogalactose, 6-methylgalactose, D, L-galactose 및 estersulfate로 구성되어 있어서 agarose의 조성과 매우 유사하나 황산기와 -OCH<sub>3</sub>기의 함량의 차이가 있어 한천과 같은 겔화능을 나타내지는 않는다[5]. 화학적 구조는 1,3-결합한  $\beta$ -galactose나 6-methylgalactose와 결합한 1,4- $\alpha$ -3,6-anhydro-L-galactose나  $\alpha$ -L-galactose-6-sulfate가 서로 교대로 이어져 있다. 홍조류에서 추출되는 다당으로서 agar나 carrageenan과는 3,6-anhydrogalactose와 6-methylgalactose, D, L-galactose를 기본 성분으로 하고 있는 점에서는 동일하나 구성성분의 조성비 및 구조에서 차이가 있어 각기 서로 다른 독특한 이화학적 및 생리적 특성을 나타낸다[6,7].

Porphyran다당류는식이 섬유(dietary fiber)같은 역할을 하므로 이를 섭취할 경우 체내에서 소화기관 내에 음식물이 머무는 시간을 줄이고, 변비를 완화시키는데 도움을 주며 대장암의 예방은 물론 혈중 콜레스테롤과 혈당을 낮추어 당뇨나

관상심장질환의 위험을 줄인다고 알려져 왔다[8,9,10]. 또한 혈당의 급상승을 억제하며, 유익한 장내세균이 잘 번식할 수 있도록 하고 vitamin이 활발하게 합성되도록 한다는 사실이 밝혀지고 있다. 또한 porphyran은 항산화 활성 콜레스테롤, 고지혈증 저하작용, 항균효과 및 항암효과[11,12,13]등의 생리효과를 가진다.

그 외 김에는 동맥경화의 원인이 되는 콜레스테롤을 낮추고 간장의 활동을 도우는 것으로 알려진 타우린이 천연물중 굴과 유사한 수준(1%)으로 함유되어 있어서 식품학적 소재로서의 활용 가치가 높다고 본다. 따라서 본 연구에서는 해태 김을 활용하여 김 porphyran젼을 개발하고 제조과정에서 남은 잔사 즉, 김 찌꺼기를 이용하여 김 젼을 제조하여 건조 김 보다 더 식용하기가 편리하고 소아 및 노약자에 이르기 까지 여러 용도로 이용할 수 있도록 폐기용 김이나 저가 김으로 부터 고부가가치가 있는 제품을 개발하고자 하였다. 따라서 김의 염도제거 방법 및 김 색소추출 추진을 병행하여 다당류의 salt화 방법을 적용하여 porphyran 생산 수율을 크게 개선하였다. 그래서 porphyran을 응용하여 앞으로 식품, 의약품 및 화장품으로 활용할 수 있도록 새로운 활용방안을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 장치

시약 및 용매는 덕산사 제품을 정제하여 사용하였으며,  $\alpha, \beta$ -dichloromaleic acid 와  $\alpha$ -chloromaleic acid 는 전고에 보고한 제조방법을 이용하여 합성하여 사용하였다. IR 스펙트럼은 Bruker IFS 66 FT-IR S분광계를 사용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR spectra는 Varian T60 과

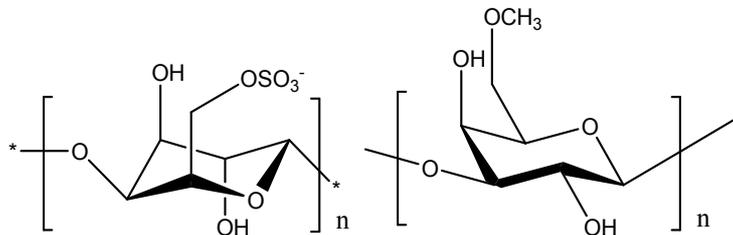


Fig. 1. Chemical structure of porphyran.

HA-100 spectrophotometer를 각각 사용하였다.

## 2.2. 재료 및 방법

본 실험에 사용한 재료인 해태(생김)를 전남 목포소재 수산물시장에서 2012년 8월에 채취하여 건조기에 45°C에서 24시간 건조시킨 후 추출 및 김잼 제조에 이용하였으며 porphyran은 목포 소재 유한 오비티사(Ocean Bio Tec.)에서 구입하여 비교분석을 하였다. 추출한 것으로 일정한 크기 50mesh로 파쇄하여 0~5 °C의 냉장고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

### 2.2.1. 유리아미노산 분석 기기조건

Model	S433-H(SYKAM)
Analytic time	2hr/1sample
Injection volume	100ul
Buffer	Lithium buffer(4종)
Reagent	Ninhydrin
무기질 분석 기기조건	
Model	AA-6501GS (Shimadzu, Japan)

### 2.2.2. 시료 전 처리법[유리 아미노산 분석]

시료 2 g를 취하여 20 ml ethanol을 가한다. 3000rpm에서 30분간 원심 분리하여 상층액(1)과 침전물에 10 ml ethanol(75%)을 가하여 원심 분리하여 분리한 상층 액을 Rotary evaporator로 ethanol을 휘발시킨다. 8 ml 초순수 증류수를 넣고 0.2 g의 sulfosalicylic acid를 가하여 녹인 후 1시간 동안 4°C에 둔다. 3000rpm에서 30분간 원심분리한 후 상층액을 취하여 10 ml로 정용하고 이중 1 ml를 취하여 membrane filter 0.2 ul로 여과하여 아미노산분석기(S433-H)로 정량 분석하였다.

### 2.2.3. 시료 전 처리법[무기질 분석]

시료 0.5 g를 취하여 마이크로가수분해용 테플론 분해튜브에 담고 65% HNO<sub>3</sub> 8 ml를 넣어 마이크로가수분해 장치로 분해한다. 분해한 시료를 식힌 후, 질산을 첨가하여 정용한다. 정용한 샘플을 원자흡수분광광도계를 이용하여 분석한다.

### 2.2.4. 패각류 분체의 물리적, 화학적 특성조사

본 연구에 사용되는 패각류는 생산량이 많고

공급원이 일정한 굴 패각을 우선 사용하였으며 다공체 제조를 위하여 시료는 전남 무안에서 생산되는 굴을 사용하여 가공 처리한 분말을 사용하였다. 즉, 원료는 오염된 불순물과 단백질 및 지방 등의 유기물을 제거하기 위하여 세정 → 산처리 → 알칼리처리 → 유기용매처리 → 건조 등의 공정을 거쳐서 분쇄하였으며 분쇄는 디스크밀(Disk mill) → 체분 → 발밀(Ball mill) → 체분 → 플랜터리 밀(Planetary mill) 순으로 처리하여 평균입경 15~5 μm 정도의 분말을 얻은 다음 연구개발 시료로 사용하였다. 본 시료의 화학성분비를 분석한 결과는 표 2.와 같다.

## 2.3. Porphyran 잼 제조 및 응용

### 2.3.1. 굴 패각 분말을 이용한 Porphyran 알카리 금속염 제조 및 추출

2L 3구 플라스크에 묽은 0.1N~1N α,β-dichloromaleic acid 또는 α-chloromaleic acid 수용액을 일정량 넣은 다음 100 g의 김(또는 일반 건조김 또는 구운 건조 김을 이용하였다. 그리고 이 경우에는 묽은 α,β-dichloromaleic acid 또는 α-chloromaleic acid 용액 0.1~1N을 300 ml 더 추가함)에 김을 20~50중량% 첨가하여 40~80°C에서 온도를 조절하면서 2시간 이상 교반하였다. 이를 거르고 생성된 porphyran 추출액과 걸러서 얻어진 김 잔사를 얻은 다음 별도로 porphyran 추출물 여액에 염기로서 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가하여 중화시키고 이어서 상기에서 제조한 패각 미세분말을 천천히 넣은 다음 패각에서 유리된 알칼리 금속 이온 염 즉, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> 등 이온을 갖도록 패각 미분체 분말 약 5~20중량 부를 첨가하여 포화용액으로 이온화 시켜 porphyran 색소 염(salt) 형태를 갖도록 약 40분 동안 저어주면서 드라이아이스를 이용하여 냉각시킨다. 그리고 소량의 에탄올 침전제를 첨가하여 석출된 porphyran 금속염을 걸러서 약 21.2 g를 얻었다. [porphyran 표준품을 얻기 위해 porphyran 금속염을 산, 알카리 처리하여 porphyran 혼합물 19.3 g를 얻었다. 이때 색상은 옅은 보라색을 갖는 갈색으로 나타났다.] 그리고 porphyran 잼 제조는 porphyran 염 형태를 정제 없이 20중량%~30중량%에 설탕을 10~40 중량%로 넣고 교반하면서 60~90°C 온도에서 가열처리하는 공정을 거쳐 이를 20일 이상 20~50°C에서 발효 숙성공정을 거쳐 10~60 ° Brix 당도를 갖는 porphyran 잼을 제조

하였다. 그리고 간장, 조미료 그리고 과일즙 등을 선택적으로 첨가하거나 또는 첨가하지 않는 방법을 이용하여 단맛, 짠맛, 신 거운 맛을 내는 염도 0.01~10.0%인 그리고 10~60 ° Brix 당도를 갖는 porphyran 잼을 각각 제조하였다. 그리고 별도로 잼 제조과정에서 porphyran 과 김 잔사물질 25 중량%에 각각 설탕을 30 중량%로 넣고 교반하면서 60~90°C 온도에서 가열한 다음, 이를 20일 이상 20~50°C에서 숙성과정을 거쳐 숙성과정을 거쳐 40 ° Brix 이상 당도를 갖는 porphyran 잼을 제조하였다. 그리고 상기 porphyran 잼 및 혼합 김잼을 제조시 간장 등을 선택적으로 첨가하거나 무 첨가하여 짠 맛 또는 신거운 맛을 내는 방법[선택사향입]으로 염도 0.01~20인 보라색을 갖는 porphyran 잼 및 보라색을 갖는 혼합 김잼을 제조하였다.

**2.3.2. Porphyran 염을 이용한 잼 제조**

porphyran 에 설탕을 10~40중량부로 넣고 교반하면서 70~90°C 온도에서 가열처리하는 공정을 거쳐, 이를 20일 이상 20~50°C에서 숙성과정을 거쳐 porphyran 잼을 제조하였다. 해태 김잼 제조시에는 설탕, 꿀, 간장 등 조미료 등을 선택적으로 첨가하거나 무첨가로 짠맛, 신거운 맛을 내는 방법으로 염도 6.0% 이하인 해태 porphyran 잼을 제조하였다. 즉, 김에서 porphyran 추출시 무기, 유기산 등으로 해태 김 잎 조직을 분해하여 porphyran 을 추출하는 과정에서 porphyran 추출 후 걸러진 잔사(일명 김찌꺼기)를 중화시킨 다음 물로 세척하여 그 잔사를 얻는다. 그리고 설탕을 40중량부 이하로 넣고 교반하면서 70~90°C 온도에서 가열처리하는 공정을 거쳐, 이를 20일 이상 20~50°C도에서 숙성과정을 거쳐 porphyran 잼을 완성하였다. 이 과정에서 별도로 제조한 porphyran 잼과 잔사를 이용하여 제조한 김잼을 혼합하여 색상이 연보라인 기능성 혼합 김잼을 제조하였다. 김 잔사 10중량%~20중량%에 각각 설탕을 10~15 중량%로 넣고 교반하면서 30~40°C 온도에서 20일 이상 20~40°C에서 숙성과정을 걸쳐 젤화시키고 또는 5의 pH에 따른 발효조건으로 제조하였다.

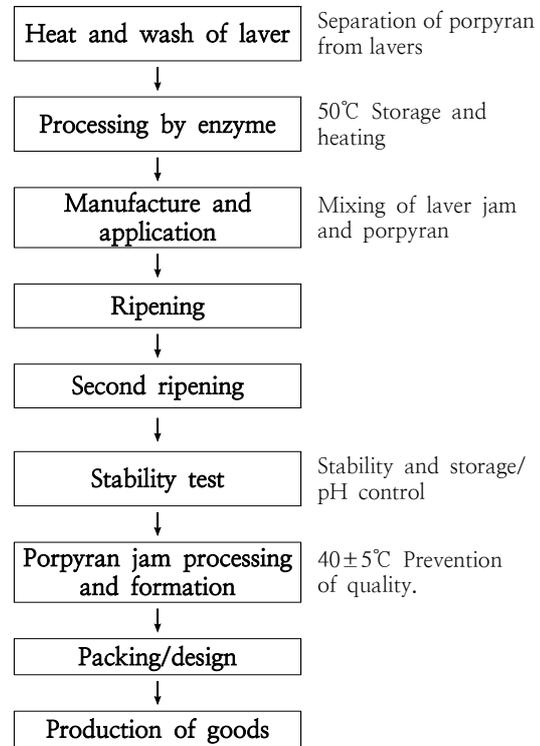
**2.3.3. 김잼 제조 및 porphyran 잼 응용제조**

교반탱크를 준비하여 일정한 설탕, 꿀 및 당 그리고 조미료 등을 첨가하여 교반 및 발효 즉 숙성 과정을 거치는 공정으로 생성된 안정화된 겔화 잼 상태

를 갖는 porphyran 잼을 단맛, 짠맛, 신거운 맛 등으로 제조하였다. 또 가열에 의한 수분제거와 과일즙을 선택하여 첨가함으로써 맛과 향을 증진시킨다. 이때 각기 다른 잼 제조에서 과일, 설탕, 꿀, 간장 등 조미료 등을 선택적으로 첨가하거나 무첨가로 짠맛 신거운 맛을 내는 방법으로 염도는 3.0%이하 그리고 10~40 ° Brix당도를 갖는 해태 porphyran 잼 및 포피란 추출 후 잔사로 김잼을 제조하였다.

**2.3.4 포피란 잼 제조공정**

Table 1. Manufacturing Process of Porpyran Jam



**3. 결과 및 고찰**

**3.1. porphyran 및 김잼 제조 결과**

porphyran 및 김잼 제조 시 식염수와 저 농도 당분에서 미생물 분해를 시도해도 김에 함유한 황(S) 성분, 단백질 기타 성분 등의 빠른 부패로 인한 심한 악취로 인해 더 이상 김잼으로 개발하기가 어려운

점이 있다고 할 수 있다. 또한 porphyran 정제 과정에서 인체 유해한 세틸피리디늄염 클로라이드(cetylpyridinium chloride) 사용과 과잉량의 에탄올 사용으로 경제성 및 안정성이 매우 낮다고 볼 수 있다. 김속의 열수 추출액을 알코올로 침전시켜, 사이즈배제 크로마토그래피로 처리하는 방법, 열수 추출액을 수산화나트륨으로 알칼리성으로 한 다음, 침전제(역성비누 ; 알킬트리메틸암모늄계 화합물)를 첨가하여, 에탄올에 의한 세정으로 포르피란을 정제하는 방법 등이 있다. 따라서 본 연구에서는 porphyran 추출방법 그리고 이를 이용하는 porphyran잼 및 혼합 김잼을 제조하는 가운데 보다 손쉽게 porphyran을 추출하는 방법과 porphyran 정제 과정에서 열거한 기존 제조방법을 탈피하여 즉 단백질 분해효소 등을 사용하지 않고, 종래의 열수 추출법을 개량하여 촉매제로서 유기산을 이용하여 30~70°C로 가온하여 porphyran 산성용액을 추출하였다.

**3.2. 굴 패각을 이용한 효율적 포피란 추출 결과**

굴 패각 분말은 산 존재 하에서 신속히 용해하여 굴 주성분인 다량의 칼슘성분을 함유한다. 그래서 주요 미량원소들( $Ca^{2+}$  40.36%,  $P_2O_5$  0.28%,  $Mg^{2+}$  0.39%)을 이온화 하여 김에서 추출한 산성 porphyran용액 및 그 배당체와의 결합으로 이온성 염(salts)을 형성하게 된다. 기존에는 많은 양의 에탄올이 필요했으나 소량의 에탄올을 넣어 salting out 방법으로 처리함으로써 보다 효율적

으로 porphyran을 석출시켜 회수하였다.

화학분석결과 CaO가 53%이상의 순도를 가지는 것을 확인할 수 있었으며  $CaCO_3$ 으로 환산하면 97%를 상회하는 것으로 나타났다. 다음은  $SiO_2 > Na_2O > MgO$  등의 순으로 미량 포함되어 있으며 모두 인체에 무해한 성분으로 구성되어 있다. 하기 그림에 시료 2개에 대한 패각분말의 X선 회절분석기(X-ray Diffraction ; XRD)분석 결과를 나타내었다. XRD를 이용한 분석결과 두 시료 모두 peak value가  $CaCO_3$ 으로 분석되었다.

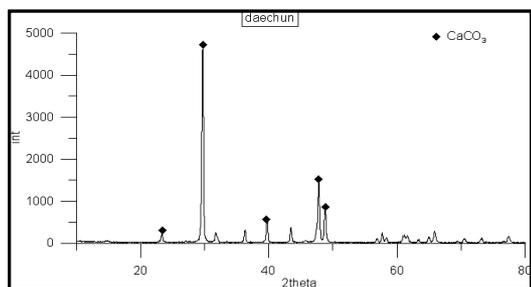


Fig. 2. Grain analysis of shell by XRD

이들 시료의 물리적 특성을 조사하기 위하여 질소 흡착 법을 이용하여 분석한 결과는 표 2.와 첨부자료에 제시하였다.

일반적으로 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 크고 표면적(surface area)이 크면 입자 부피가 큰 것으로 나타나지만 굴 패각의 경우 파티클

Table 2. Chemical Component of Oyster Shell Micro Powder

Sample	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	L.O.I	total
A	0.17	53.43	0.10	0.03	0.38	0.01	0.49	0.13	0.52	0.01	44.41	99.66
B	0.23	53.91	0.17	0.03	0.39	0.01	0.44	0.12	0.84	0.01	43.83	100.0

Table 3. Physical Properties of Oyster Shell Powder

Sample No.	Particle size median(μm)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter (nm)	Adsorption pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Sample 1	5.421	4.3657	7.9098	0.016620
Sample 2	4.798	3.9334	7.5950	0.015419
Sample 3	3.768	3.2675	9.5157	0.016314
Sample 4	3.089	3.0060	7.1867	0.012241

사이즈(Particle size)가 부안 것이 작지만 표면적이 작게 나타났으며 입자 부피는 거의 비례하는 것으로 나타났다.

Table 4. Formula of Jam Containing Lavers

Ingredient	Content(g)
1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> treated Laver gel/ porphyran	10.0(20)
Agar	1.0
Sugar	30.0
Starch syrup	20.0
Sorbitol	20.0(10)
Citric acid	0.2
Water	300.0

김잼 제조에 사용한 부원료의 배합비는 Table 5와 같다.

### 3.3. 포피란 추출 실험에 따른 pH 영향 및 효과

원료로 마른 김을 사용하였으나, 선도가 양호한 생김을 원료로 사용할 수도 있다. 제조 공정에서 황산 용액은 김의 엽체 조직을 파괴하여 porphyran의 추출이 용이하고 점도를 떨어뜨려 여과가 잘 되

게 하는 효과가 있으며, 공정에서 사용한 단백질 분해효소는 추출물에 결합되어 있는 단백질을 분해 제거하는 역할을 함으로써 순도가 높은 porphyran을 얻을 수 있으며, 인체에 무해하다는 장점이 있다. 이때 효소를 0.4% 이하 첨가할 때는 효소반응이 제대로 이루어지지 않았으며, 2% 이상에서는 효과가 동일하므로 효소를 2% 이상 첨가할 필요는 없다. 또한, 제조공정에서 중화시키지 않을 경우 추출물에 선성 용액이 잔존하여 건강상 문제점이 있을 수 있다. 제조공정에서 porphyran의 수율을 높이기 위해서는 기존의 과다한 에탄올 첨가의 경제적 손실 문제점을 해결하여 소량의 알코올의 첨가로 porphyran을 추출할 수 있는 장점이 있다. 따라서 기존 방법보다 porphyran의 수율을 1.6 배로 높일 수 있고, 에틸알코올의 사용량을 1/2 이하로 감소시킴으로써 경제성을 향상시켰으며, 종래의 세틸피리디늄 클로라이드(cetylpyridinium chloride)를 사용하여 발생하는 건강상의 문제점을 해결하였다. 또한, 본 발명으로 생산된 porphyran을 이용하여 특히 porphyran 추출과정에서 생성되는 부산물인 김 잎 잔사물질을 이용하는 방법 그리고 정제없이 추출된 porphyran을 곧바로 각각 발효공정 적용하여 porphyran잼과 김잼을 혼합하여 혼합김잼을 제조하였다. 이 porphyran잼 및 김잼은 점성이 높고 보라색 특유의 색소를 함유하여 식품 품위가 매우 높으며 맛과 향이 좋았다.

Table 5. Preparation Procedure of Jam Product Using Lavers

Materials	Compound ratio 1	Compound ratio 2	Compound ratio 3	Compound ratio 4
Porphyran concentration liquid (Cold mix, 22 ° Brix)	10	14	-	-
Laver gel (Hot mix, 22 ° Brix)	-	-	10	14
Porphyran	90	90	90	90
Color	4.4±0.40	4.7±0.67	4.3±0.48	4.6±0.70
Perfume	3.2±0.63	3.1±0.74	3.4±0.52	3.5±0.53
Taste	2.8±0.42	3.4±0.52	3.1±0.47	3.6±0.52
Colligation signs	2.8±0.43	3.6±0.52	3.2±0.40	3.7±0.67

3.4. 포피란 김젬의 물리적 특성조사

Table 6. Operating for Analysis of Minerals by Atomic Absorption Spectrophotometer

Lamp Item \ Element	Minerals <Instrument AA-6501GS(SHIMADZU)>							
	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Cu	Na	Zn
Wave length(nm)	422.7	248.3	766.5	285.2	279.5	324.8	330.2	213.9
Current(mA)	10	12	10	8	10	6	10	8
Slit Width(nm)	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5
Lighting Mode	BGC-D <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	Non-BGC	BGC-D <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	BGC-D <sub>2</sub>	Non-BGC	BGC-D <sub>2</sub>
Burner Height(nm)	7	7	7	7	7	7	7	7
Fuel Gas Flow(/min)	2.0	2.0	2.0	1.8	2.0	1.8	1.8	2.0

Table 7. The Minerals Content of Samples (Unit : mg/100g)

Sample \ Element	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Cu	Na	Zn
Porpyran jam	9.905	88.100	208.030	50.810	1.346	0.821	384.227	1.238
Salty taste laver jam	17.029	4.616	368.750	78.160	0.559	0.396	1485.723	0.722
Sweetness laver jam	10.106	6.067	260.330	37.800	0.486	0.552	297.773	0.176

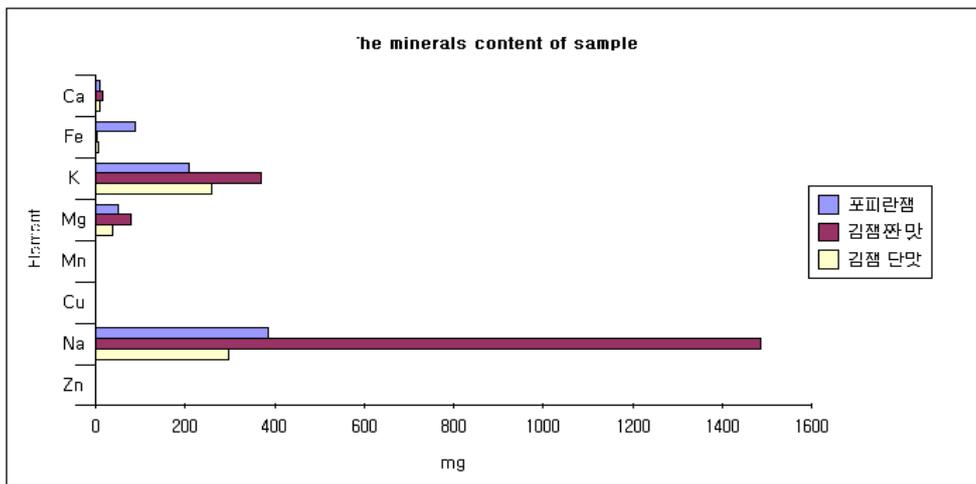


Fig . 3. Appraisal on content of heavy metal in sample.

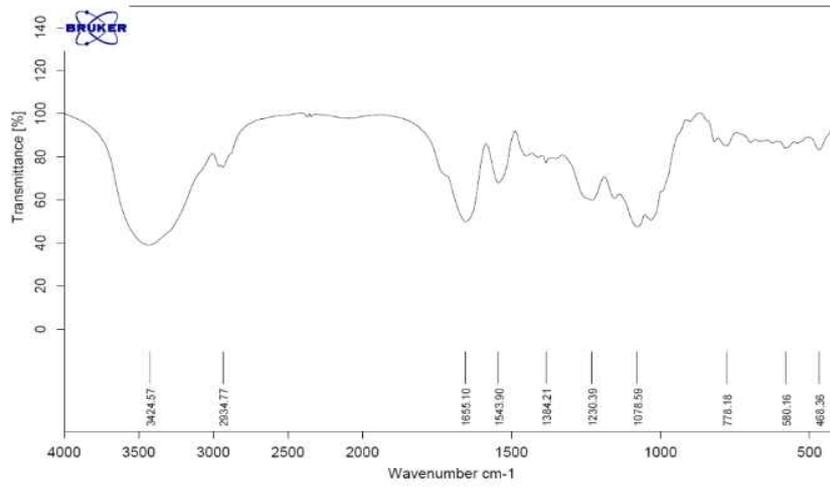


Fig. 4. IR Spectrum of porphyran.

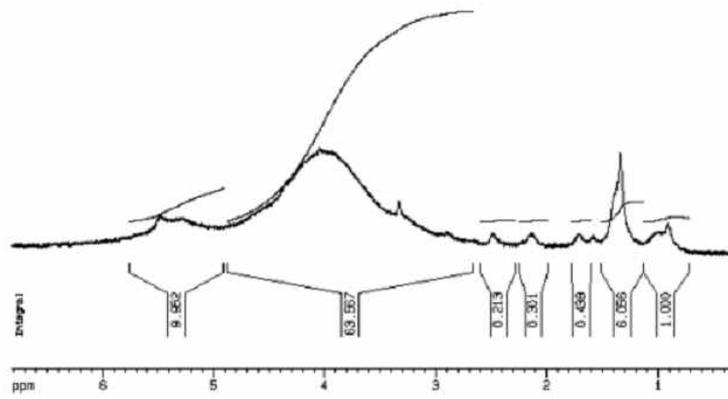


Fig. 5. <sup>1</sup>H-nmr Spectrum of phopyran.



Fig. 6. Pigment of porphyran color in laver[1st filtering state.

**3.5. 산 알칼리 처리 후 포피란 추출 비율**

전 처리 후에 여러 가지 산들을 이용한 porphyrin 의 추출 함량을 비교하여 보았다. 산 처리를 통한 회분의 제거는 porphyrin 추출물

을 증가시키는 것으로 사료된다. 그리고 강염기에 의한 김에 존재하는 carotenoid의 분리가 발생하므로 저 농도의 산 알칼리 처리만으로도 추출되는 것으로 판단된다.

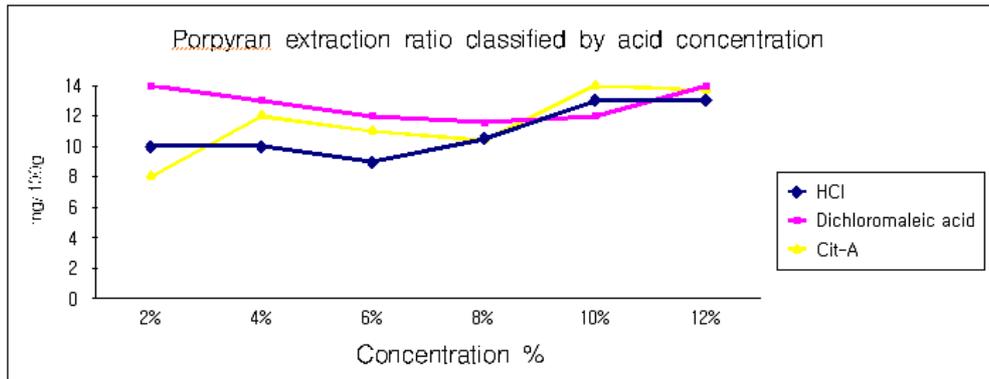


Fig. 7. Extracted ratio of porphyrin as acid concentration.

Table 8. Compound Ratio of Porphyrin Jam as Optimization

Materials	Compound ratio 5	Compound ratio 6	Compound ratio 7	Compound ratio 8	Compound ratio 9	Compound ratio 10
pectin	10	10	10	10	10	10
laver gel	90	90	90	90	90	90
비타민C	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Japanese apricot concentration liquid (68.5 ° Brix)	2	-	-	-	-	-
Apple concentration liquid(72.5 ° Brix)	-	4	-	-	-	-
Pear concentration liquid(67.8° Brix)	-	-	4	-	-	-
Pomegranate concentration liquid(65° ° Brix)	-	-	-	3	-	-
Maximowiczia typica concentration liquid(66° Brix)	-	-	-	-	2	-
Color	4.5±0.48	4.4±0.67	4.3±0.53	4.7±0.52	4.6±0.52	4.5±0.52
Perfume	3.3±0.52	3.4±0.48	3.2±0.52	3.5±0.53	3.6±0.49	3.8±0.58
Taste	4.3±0.67	4.1±0.52	3.3±0.67	3.7±0.48	3.4±0.48	4.0±0.67
Colligation signs	4.4±0.52	4.2±0.79	3.2±0.63	3.7±0.68	3.8±0.63	4.1±0.74

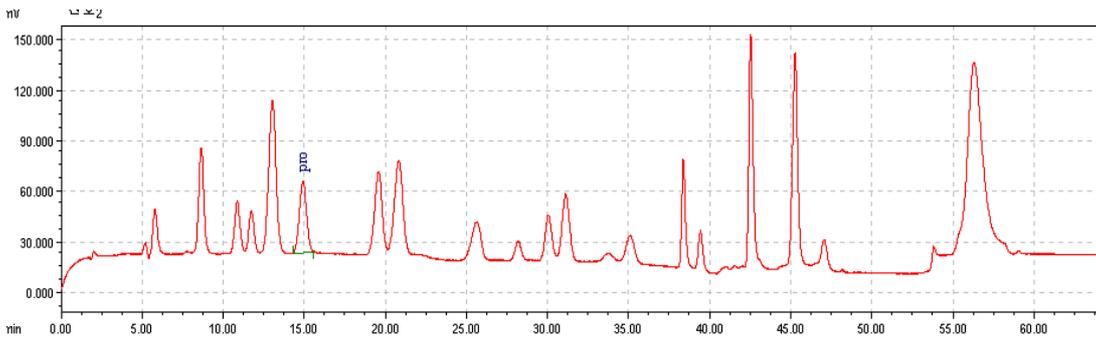


Fig. 8. Analysis of composition amino acids X 10.

**3.6. 구성아미노산 성분분석**

제조한 시료 잼으로서 porphyran김젼(시료 A), 짠맛김젼( 시료 B), 단맛김젼(시료 C) 등을 이용하여 다음성분에 대한 성분분석을 실시하여 대표적인 porphyran 김젼(시료 A)을 나타내었다.

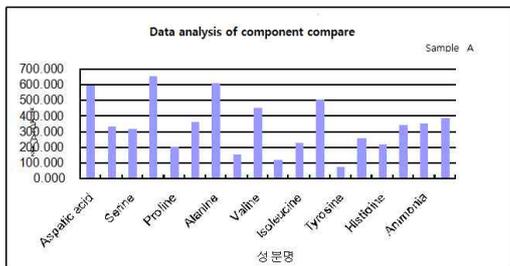


Fig. 9. Analysis of compare component for porphyran jam.

Aspartic acid에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 593.279 ,355.828 ,221.563 mg/100g 이었다. Threonine에 대한 분석결과 porphyran김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 332.126,194.018,128.518 mg/100g 이었다. Serine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 319.064 ,193.248,126.448 mg/100g 이었다. Glutamic acid에 대한 분석결과 porphyran김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각653.463, 405.514, 260.957 mg/100g 이었다. Proline에 대한 분석결과 porphyran김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 204.096, 149.444, 98.563mg/100g 이었다. Glycine에 대한 분석결과 porphyran 김젼,

단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 362.755,218.853,140.384 mg/100g 이었다. Alanine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 610.086, 316.365, 286.028 mg/100g 이었다. Cystine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 155.048, 183.455,165.389 mg/100g 이었다. Valine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 450.074, 286.612, 212.266 mg/100g 이었다. Methionine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 119.815, 82.020, 63.086 mg/100g 이었다. Isoleucine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 228.686 ,138.430, 84.350 mg/100g 이었다. Leucine에 대한 분석결과 porphyran김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 503.963, 271.217, 181.300 mg/100g 이었다. Tyrosine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 70.654, 91.574,38.912 mg/100g 이었다. Phenylalanine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 258.235, 125.676, 77.343 mg/100g 이었다. Histidine에 대한 분석결과 porphyran김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 219.910, 167.925, 151.740 mg/100g 이었다. Lysine에 대한 분석결과 porphyran 김젼, 단맛 김젼, 짠맛 김젼에 대한 함량은 각각 344.922, 226.767, 148.791 mg/100g 이었다.

김에서는 31종의 유리 아미노산이 검출되었으

며 유리아미노산의 총량 범위는 porphyran 김 잼이 6,167.934 mg이고, 짠맛은 3,960.114, 단맛 김잼은 2,830.197 mg이었다. 그 중 대표적인 porphyran 김잼에 대한 유리아미노산은 alanine 이 610.086 mg, taurine이 5.812 mg, histidine이 219.910 mg, glutamic acid가 653.423 mg porphyran 김잼에서 함량이 높았던 6종의 아미노산을 porphyran 김잼의 함량을 비교하였다. 이러한 결과 아미노산 관련 화합물을 이용한 폭 넓은 연구가 필요하다고 본다.

김잼에 대한 단백질 함량은 porphyran잼이

가장 높았으며 지방 함량은 0.2~0.3%로 낮게 나타났다. 그리고 탄수화물은 짠맛을 갖는 김잼이 porphyran과 단맛 김잼에 비해서 약 3.4 배나 낮음을 알 수 있었다.

숙성시킨 김 배엽 체는 기존 김에 비해서 염도가 낮았다. 산도는 0.62에서 안정성을 나타냈으며 pH는 저장기간이 길수록 pH가 더 낮아졌다. 그 결과 설탕 함유량을 늘려 당도를 높여야 변성이 안 되는 것으로 보며 또한 짠맛 정도에 따라서 저장성에도 큰 변화가 있는 것으로 사료된다.

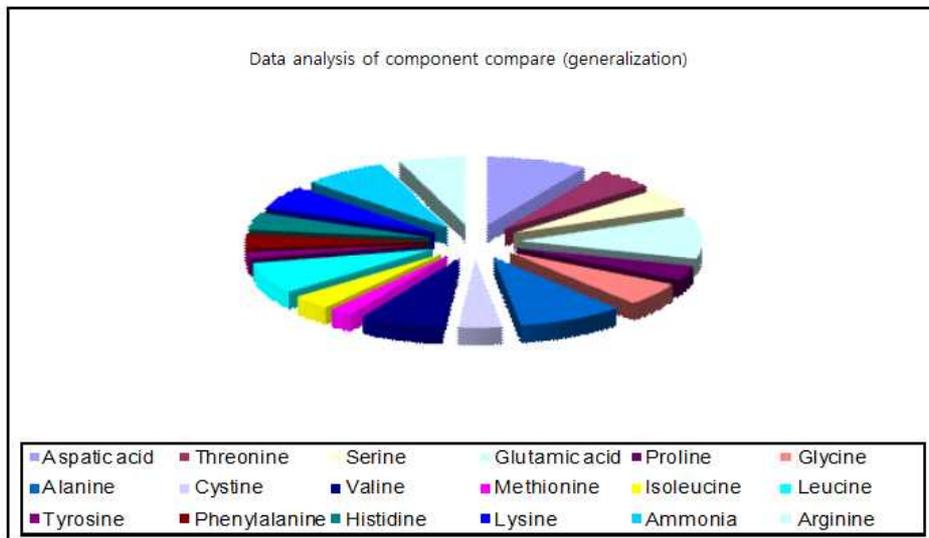


Fig. 10. Analysis of compare component for porphyran jam salty taste and sweet taste laver jam.

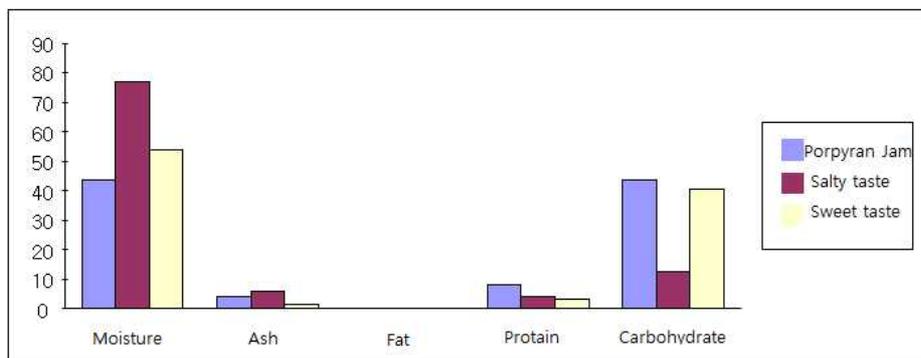


Fig. 11. Analysis of composition porphyran jam and laver jam.

Table 9. Inorganic Content Measurement of Extracted Laver Solution by Method of Extraction (mg/100g)

Division	Ca	K	Na	Fe
Remainder material after heating and press extraction	141.9	214.8	2.9	7.9
Remainder material after and press extraction	131.9	229.2	2.4	8.2

Table 10. Content Measurement of Protein, Acidity Degree as Porphyran Laver Jam by Method of Extraction (mg/100g)

Section	Moisture	Fat	Protein	pH	Acidity
Remainder after heating and press extraction	60.5	0.3	4.50	5.73	0.12
Remainder after press extraction	66.1	0.3	3.54	5.75	0.12

#### 4. 결론

1. 해태 김은 단백질이 약 6~10% 정도 함유하기 때문에 물에 침적시켜서 하루만 두어도 쉽게 부패되어 식품학적 가치를 상실하고 만다. 특히 해태 김 조직의 단백질의 변질이 심하다. 그래서 염도 및 당도 등의 함량을 조절하여 안정화 방법을 해결하였다. 그리고  $\alpha, \beta$ -dichloromaleic acid 또는  $\alpha$ -chloromaleic acid 용액으로 처리하여 생성된 porphyran 추출액과 걸러서 얻어진 김 잔사를 얻은 다음 별도로 porphyran추출물 여액에 염기로서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 중화시키고 다음 굴 패각에서 유리된 알칼리 금속 이온을 첨가하여 포화 용액으로 이온화 시켜 porphyran 색소 염(salt) 형태를 갖도록 하였다. 그래서 기존의 과다 하게 많이 사용된 침전제인 에탄올을 약 70% 절감시켰다. 따라서 소량의 에탄올을 첨가하여 석출된 porphyran 금속염을 걸러서 약 21.2 g(참고: 일반적인 porpyran 회수율은 16.3g)을 얻었다.
2. 김젤 상태를 혼합 적용하여 porpyran 잼을 개

발하는 연구를 추진하였으며 미생물 발효를 토대로 생성된 김 포피란 잼에 대한 성분분석 및 물리적 특성 그리고 porpyran 잼의 안정성 등을 확인하였다. 그리고 젤 화하는 공정 프로세스를 개발하여 기존에 발효숙성 시간이 90일 이상 소요되었으나 40일 이내로 단축하였다.

3. porphyran 잼은 점성이 높고 보라색 특유의 색소를 함유하여 식품 품질이 매우 높으며 김이 갖는 여러 가지 미네랄 성분 등을 함유하고 있어서 향기성분의 기호도가 좋으며, 김의 고유한 맛과 색상을 함유하고 있어서 잼으로서의 특성을 잘 이루고 있다고 할 수 있다.
4. 김에서는 31종의 유리 아미노산이 검출되었으며 유리아미노산의 총량 범위는 porphyran 김 잼이 6,167,934 mg이고, 짠맛은 3,960,114 mg, 단맛 김잼은 2,830,197 mg이었다. 그 중 대표적인 porphyran 김잼에 대한 유리아미노산은 alanine이 610.086 mg, taurine이 5.812 mg, histidine이 219.910 mg, glutamic acid가 653,423 mg porphyran 김잼에서 함량이 높았던 6종의 아미노산을 porphyran 김잼의 함

량을 비교하였다. 이러한 결과 아미노산 관련 화합물을 이용한 폭넓은 연구가 더 필요하다고 본다.

- 본 연구를 통하여 콜레스테롤 저하 효능이 있는 porphyran 과 헤미 셀룰로오스의 대량생산 기술의 확보는 국내산 김의 이용성 증진 및 국내 수산 가공기술 발전에도 기여 할 것으로 기대된다. 따라서 현행 건조 김을 이용하는 것 보다는 가격과 이용 면에서 3~5배 정도 고가로 시판하여 경제적 고 부가가치를 창출할 것으로 예상된다
- 착색성분의 추출량에 대한 추출용매에 종류, 시간, 농도 및 pH등에 따른 차이는 pH가 증가할수록 추출률도 증가하고 pH 2와 pH 3에서 증가량이 가장 크며 그 이상에서는 pH 8까지 완전한 증가를 보이고 있다. 그리고 용매에 차이는 크지 않았으나 메탄올이 좋은 것으로 나타났으며 농도에 따른 차이는 80%보다 60%가 더 좋은 효과를 나타내었다. 그리고 추출온도에 따른 차이는 크지 않는 것으로 생각된다. 따라서 pH4~pH5에서 추출하는 것이 좋을 것으로 생각되며 농축을 필요로 하는 경우에는 메탄올 60% 추출이 좋은 효과를 나타낼 것으로 본다.
- 각 시료별로 설탕 및 간장 등을 이용하여 단맛인 경우 14 ° Brix로 조절하였으며, 짠맛의 경우 간장을 2% 미만으로 첨가하여 각각 짠맛과 단맛별로 제조하였다. 그리고 phopyran잼의 맛과 향을 개선하기 위해서 선택적 Poly(glucosamine) 그리고 별도로 미역 및 다시마에서 추출한 알긴산을 적용하여 시료별 다음과 같은 구성으로 응용 실험을 실시하였다. 즉, 김 젤 100 g 당 1% 농도별로 처리하고 별도로 딸기 추출액, 키위, 바나나, 오렌지, 레몬 등을 각각 0.1~0.2%씩 첨가하여 1차적으로 김잼의 맛과 향미를 비교하였다. 그 결과 바나나 과일 착즙 액을 첨가시켜 예상했던 맛의 결과보다 감미의 맛과 향이 증가되어 최초로 개발하였던 김잼 보다는 김 잼의 맛을 크게 개선시키는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구결과 최종 포피란 및 포피란 김잼의 세부적인 연구와 *in vivo* test 그리고 의약부외품 및 식품첨가제 등으로 활용할 수 있는 응용연구를 추진

하여 가까운 시일 내에 보고하고자 한다.

### 감사의 글

본 연구는 전남해양바이오산업센터와 세한대학교 교내 학술지원 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- T. Yoshida, M. Notoya, N. Kikuchi, and M. Miyata, "Catalogue of Species of Porphyra in the World, with Special Reference to the Type Locality and Bibliography", *Nat. Hist. Res.*, **3**, p. 5-8(1997).
- The Ocean Ministry of Maritime, Statistics Annual Report(1966).
- Nishizawa, K and S. Murasugi .The Sea Vegetable Book. Kensei Press, Tokyo, pp.57-66(1988).
- Lahaye, M. Marine algae as Sources of Fibers. Determination of Soluble and Insoluble Dietary Fiber Contents in some Sea vegetables. *J. Sci. Food Agric.* **54** : 587-594(1991).
- Su,J.C. and W.Z. Hassid. Carbohydrates and Nucleotides in the Red Alga Porphyra Perforata1. Isolation and Identification of Carbohydrates. *Biochemistry*, **1**, 468-474(1962).
- Morrice, L.M., Mac Lean, M.W., Long, W.F., and Williamson, F.B., Porphyran Primary Structure. *Eur. J. Biochem.*,**133** : 673-684(1983).
- Park J.H. Studies on the Isolation and Characterization of Porpyran from Porphyra yezoensis. ph.D. Thesis, Hanyanguniversity, Seoul, Korea.(1995).
- Southgate, D.A.T. Definitions and Terminology of Dietary Fiber in: Dietary Fiber in Health and Disease. Plenum Press, New York, pp.1-7(1982).
- Jenkins, D.J., C.W. Kendall, M.A xelsen,

- L.S. Augustin and V. Vuksan, Viscous and Non Viscous Fibres, Non Absorbable and Low Glycaemic Index Carbohydrates, Blood Lipids and Coronary Heart Disease. *Curr. Opin. Lipidol.*, **11**:49-56(2000).
10. Leinonen, K.S., K.S. Poutanen and H. M. Mykken. Rye Bread Decrease Serum Total and LDL Cholesterol in Men with Moderately Elevated Serum Cholesterol. *J. Nutr.*, **130**:164-170(2000).
11. Hong, S. P., Koo, J. K., Jo, K. S., and kim, D. S. Physico Chemical Characteristics of Water of Alcohol Soluble Extracts from Laver, *Porphyra yezoensis*. *J.Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **26**:10-16 (1997).
12. Yamamoto, I., and Maruyama, H. Effect of Dietary Seaweed Preparation on 1,2-Dimethylhydrazine-induced Intestinal Carcinogenesis in Rats. *Cancer Lett.* **26** : 241-249(1985).
13. Yamamoto, I., Maruyama, H. and Moriguchi, M. The Effect of Dietary Seaweeds on 7,12-Dimethylbenz[ $\alpha$ ]anthracene-induced Mammary Tumorigenesis in Rats. *Cancer Lett.* **35** : 109-115(1987).
14. Soung Ryual Ryu. Application Study on Skin Beauty Culture, Green laver Culture and Synthesis of  $\alpha, \beta$ -Dichloro Substituted Chitosan Succinic Acid Derivatives, *J of Korea Oil Soc*, **29**, No 3, September, 505-517(2012).