

## 마른김의 糖類組成과 저장중의 변화

朴 榮 浩

釜山水產大學 食品工學科  
(1973년 9월 17일 수리)

## Changes in Sugars Composition of Dried Lavers during Storage

by

Yeung-Ho Park

Dept. of Food Science and Technology, Busan Fisheries College

(Received September 17, 1973)

### Abstract

Studies were made on the sugars composition in dried lavers (*Porphyra yezoensis* Ueda) and changes in the contents of sugars during the storage under a dry and a humid conditions respectively.

1) No notable difference was observed in the glucose content between those dried lavers samples, which were stored under dry and humid conditions. Galactose content showed little change under a dry condition, but under a humid condition rapidly increased to a maximum of about ten times of its initial amount and then decreased gradually.

2) The content of floridoside rapidly decreased under a humid condition while slowly decreased under a dry condition, of which tendency is a contrast to that of galactose.

3) One of the unidentified components, which is deduced to be isofloridoside, showed a fluctuation pattern, which bears resemblance to that of floridoside.

### 緒 言

糖類는 食品의 맛에 影響을 줄뿐만 아니라 amino-sugar 反應에 依한 非酵素的褐變이나 加熱時의 香氣生成에 있어서의 前驅物質으로서도 重要的 成分이다. 紅藻類의 低分子炭水化合物로서 여러가지 單·寡糖類 및 糖알코올類를 비롯 하여 floridoside (2-O-glycerol- $\alpha$ -D-galactoside), isofloridoside (1-O-glycerol- $\alpha$ -D-galactoside),  $\alpha$ -D-mannosido-2-glycerate, glycerol digalactoside 및 mannofloridoside 등의 配糖體의 存在가 알려져 있다. 그러나 김의 糖類에 關한 研究는 극히 적어서, 土屋等<sup>(1)</sup>의 paper chromatography 에 依한 定性試驗과 山崎<sup>(2)</sup>에 依한 還元糖의 定量이 報告되고 있는데 不週하다. 本研究에서는 김의 遊離糖組成과 이것의 저장중의 變化를 밝히고 저 試料를 高濕度와 低濕度의 극단적으로 相反하는 두

條件下에 恒溫저장을 하여 GLC 및 GC-MS 에 依하여 調査檢討하였다.

### 實驗方法

#### 1. 試料 및 저장

前報<sup>(3)</sup>와 같다.

#### 2. 糖類의 抽出

前報<sup>(3)</sup>의 有機酸定量用으로 抽出한 김의 75%에탄올 抽出液의 一部를 다음과 같이 이온交換樹脂處理를 하여 使用하였다. 抽出液 50 ml 를 Amberlite IR-120 column (H型, 100~200 mesh,  $\phi$  2 cm $\times$ 20 cm) 및 Amberlite 4B column (200~400 mesh, OH型,  $\phi$  2 cm $\times$ 15 cm)를 順次로 通過시켜 中性區分을 얻어 250 ml 로 定容하였다. 이 處理液 120 ml 를 取하여 內部標準物質로써 stearyl

alcohol 의 一定量을 加한후 減壓乾固하여 五酸化磷이 들은 眞空데시케이터에 넣어 約 18時間 乾燥시켰다.

3. TMS 誘導體化

糖類를 TMS 誘導體化하여 GLC 에 걸때 chromatogram 上에 나타 나는 各異性體의 peak 의 面積比率이 一定하도록 하기 위하여 Reid등(4) 의 方法에 準하여 다음과 같이 하였다. 抽出處理液의 乾固物에 約 19 mg 의 2-hydroxypyridine 과 1 ml 의 N,N-dimethylformamide 를 加하여 40°C 에서 3時間 反應시킨후, 곧 hexamethyldisilazane 1 ml 를 加하여 잘 混合하고 이어 trimethylchlorosilane 0.5 ml 를 加하여 室溫에서 振盪하면서 30分間 反應시켰다. 다음 反應液을 遠沈(3,000 rpm, 15分)하여 그 上澄液을 供試하였다.

4. GLC 및 GC-MS

操作條件은 Table 1 및 Table 2 와 같다.

Table 1. Operating condition for GLC

Instrument	Shimadzu GC-1B
Column	3 mm i.d. X 4.7 m, glass column
Support material	Chromosorb W, 60~80 mesh
Packing material	SE-52, 1.5%
Column temp	Initial temp 170°C, final temp 215°C, temp. programming 2°C/min
Injection temp	270°C
Detector temp	250°C
Detector	FID
Carrier gas	N <sub>2</sub> , flow rate 25 ml/min

Table 2. Operating condition for GC-MS

Instrument	Gas chromatograph-mass spectrometer, Shimadzu-LKB 9000
Gas chromatography	
Column	3 mm i.d. X 3 m, glass column
Support material	Shimalite W, 80~100 mesh
Packing material	Silicone OV-17, 1.5%
Column temp	Initial temp 140°C, final temp 210°C, temp programming 2°C/min
Injection temp	280°C
Detector	TIC
Carrier gas	He, flow rate 30ml/min
Mass spectrometry	
Temp I. S.	290°C
Mol sep.	250°C
Acc.h.v.	3.5 kv
Elec. energy	70 ev

Trap curr.	60 μA
Scan speed	7
Recorder speed	10 cm/sec

5. 糖類의 同定 및 定量

糖類의 同定은 標準物質의 retention time 과의 比較 및 GC-MS 의 mass spectrum 에 依하였으며, 定量은 內部標準法에 依하였고 內部標準特質로는 stearyl alcohol 를 使用하였다. glucose 나 galactose 와 같이 chromatogram 上의 peak 가 몇個의 異性體의 peak 로 나누어지고 또 이것이 다른 糖의 peak 와 서로 重複하는것은 미리 標準物質을 使用하여 各異性體間의 peak 面積比를 求하여 두고, 重複하지 않는 peak 의 面積으로 부터 比例計算에 依하여 定量하였다.

6. 還元糖의 定量

Somogyi-Nelson 法(5) 에 依하였다.

結果 및 考察

糖類를 TMS 誘導體化하여 GLC 에 걸었을 때 hexitol 및 floridoside 는 1個의 peak 로 xylose 및 mannose 는 各各 2個의 peak 로 fucose, glucose 및 galactose 는 各各 3個의 peak 로, galacturonic acid 는 4個의 peak 로 分離하였으며, mannitol, sorbitol, dulcitol 등의 hexitol 은 本實驗의 條件에서는 retention time 이 같아서 分別定量이 不可能하였으나, inositol 만은 分離하여 獨立된 peak 로 나타 났다. 標準品과 試料의 gas chromatogram 一例를 들면 Fig.1과 같다. 또 各糖類를 TMS 化할 때 前處理로서 各異性體를 一定比率로 平衡化하였는데 이때의 各異性體間의 peak 面積比는 Table 3 과 같았다.

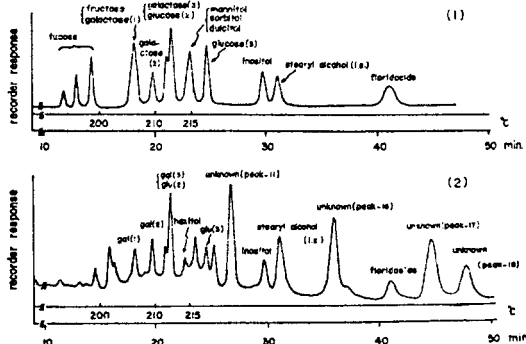
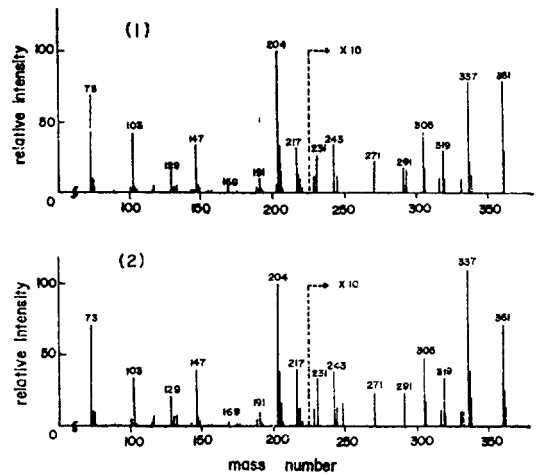


Fig. 1. Gas chromatograms of the TMS derivatives of sugars and their related compounds in dried lavers (1) Standard mixture (2) Extract of dried lavers

**Table 3. Percentage composition in peak area of sugars under equilibrium condition**

Sugar	Peak number of anomers	%composition of peak area
Glucose	1	2.7
	2	39.6
	3	57.7
Galactose	1	17.9
	2	26.7
	3	55.4
Mannose	1	81.1
	2	18.9
Galacturonic acid	1	44.4
	2	26.6
	3	10.5
	4	18.8

Fig. 1 과 같이 chromatogram 上에 많은 peak 가 나타났으나, 同定을 한것은 galactose, glucose, inositol 및 floridoside 의 4種이었다. 단 inositol 은 TMS 化후의 經過時間에 따라 peak 가 적어 지는 變化를 보였으므로 定량은 保留하였다. 標準品에 있어서는 이러한 傾向을 볼 수 없었으므로 試料中에서는 不安定하든가, 또는 retention time 이 同一한 不安定한 物質과의 混在에 依한 結果가 아닌가 생각된다. 또 chromatogram 上의 peak-17 은 Fig. 2 와 같이 그 mass spectrum 이 floridoside 의 그것과 비슷한 點으로부터 isofloridoside 라고 推定되나 分離確認하지는 못하였다. 其他 peak 의 成分에 對하여는 不明하나, 本 GLC 의 條件에서는 二糖類의 retention time 은 훨씬 더 길므로 이들 peak 는 모두 二糖類보다 低分子의 成分이라고 推定된다.



**Fig. 2. Mass spectra of the TMS derivatives of floridoside and unknown component (peak-17 shown in Fig. 1) in dried lavers**

- (1) Floridoside
- (2) Unknown component (peak-17)

저장중의 各糖類의 變化는 Table 4 와 같다. 製造直後의 마른김에는 glucose 가 많고 galactose 는 적어서 glucose 의 約 1/3 量이었다. 그러나 저장중의 變化를 보면 低濕度에 있어서는 glucose 나 galactose 는 다 같이 큰 變化가 없으나, 高濕度下에서는 glucose 는 큰 變化가 없는데 比하여 galactose 는 急激히 增加하여 25日 후에는 처음의 10倍量 以上이 되었다가 그후 다시 減少하여 45日후에는 제조직후의 約 6倍量을 나타 내는 變化를 보였다. (Fig. 3)

**Table 4. Changes in contents of free sugars and floridoside in dried lavers during storage at 20°C (mg/100g, dry basis)**

Sugars	0 day	10 days		25 days		45 days	
		D*	H*	D	H	D	H
Glucose	30.1	19.0	22.7	29.3	23.7	22.5	16.1
Galactose	9.4	5.5	27.2	9.3	100.3	9.8	57.1
Peak-11**	159.3	161.4	160.4	139.2	131.8	142.9	154.1
Peak-15**	499.1	382.9	231.0	390.6	254.2	365.8	262.0
Floridoside	358.1	277.5	39.7	248.0	14.1	241.8	trace
Peak-17**	598.3	448.0	139.3	382.9	70.7	373.6	31.3
Peak-18**	trace	trace	62.0	trace	132.7	trace	189.6

\* D : stored under a dry condition, H : stored under a humid condition.

\*\* Calculated as floridoside.

저장중의 galactose 含量의 變化를 Somogyi-Nelson 法으로 測定한 總還元糖量의 變化와 比較하여 보면, 絶對量에는 差가 있으나 變化의 傾向은 극히 類似하여 還元

糖量의 變化가 主로 galactose 量의 變化에 起因한다는 것을 엿볼수 있다. (Fig. 4)

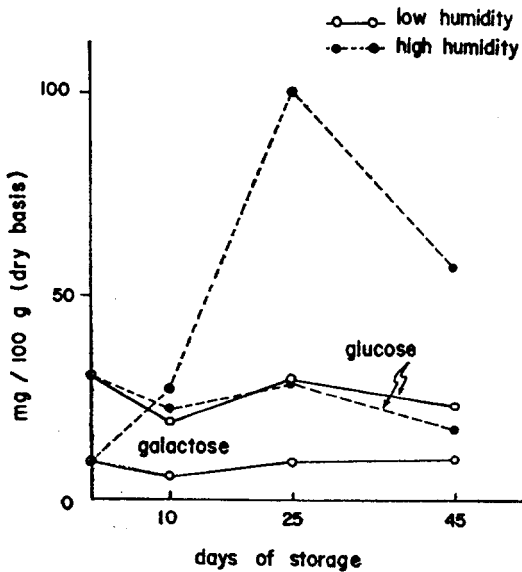


Fig. 3. Changes in contents of glucose and galactose in dried lavers during storage

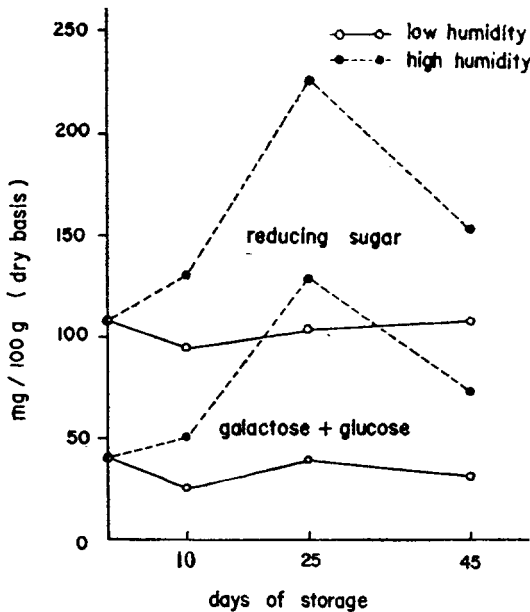


Fig. 4. Changes in contents of reducing sugars and total content of galactose and glucose in dried lavers during storage

Floridosidc 는 低濕度下에서는 徐徐히 減少하여 45日 후에도 約 70%가 殘存하는데 比하여, 高濕度下에서는 急速히 減少하여 45日후에는 거의 消失하였다.

Isofloridoside 라고 推定되는 peak-17 成分은 比較의 多量으로 floridoside 의 1.7 倍였으나 이때까지 報告된 다른 海藻類에 있어서는(6-8) isofloridoside 含量은 floridoside 보다 적다고 되어 있어, 이點이 特異하다고 할 수 있다.

저장중의 變化는 floridoside 와 극히 類似하였다.

또 未同定成分中 peak-18 은 제조직후의 마른김이나, 低濕度下에 저장한 김에서는 볼 수 없으나, 高濕度下에 저장한 김에 있어서는 저장기간에 따라 增加하였다. 以上과 같이 저장중의 糖類의 變化에 있어서 特徵의인것은 高濕度下에서의 galactose 의 急速한 增加와 floridoside 의 急速한 減少의 아주 對照的인 變化라고 할 수 있다. 이러한 두成分의 變化로 미루어 볼때 galactose 의 增加는 floridoside 의 加水分解에 起因하는 結果라고도 생각할 수 있다. 그러나 이兩者의 變化는 量的으로는 반드시 相應하지는 않는다. 即 galactose 의 增加量은 floridoside 의 水解에 依하여 遊離되는 galactose 의 計算量에 比해 적어서, 實際 galactose 의 增加量은 저장 25日후에는 計算量의 42%, 45日후에는 23%밖에 되지 않는다. 더욱이 peak-17 이 isofloridoside 라고 하면, isofloridoside 의 水解에 依하여 生成되는 galactose 를 考慮할때 이 差는 더욱 커질 것이다. 이와 같은 配糖體의 減少와 還元糖의 增加의 相關關係에 對하여는 앞으로 더욱 많은 檢討가 있어야 할 것이다.

要 約

마른김의 糖類組成과 이것의 저장중의 變化를 GLC 및 GC-MS 에 依하여 調査檢討하였다.

1. 마른김의 糖類로서 glucose, galactose, inositol 및 floridoside 의 4種을 同定하였으며, 이中 inositol 만은 peak 의 不安定으로 定量을 保留하였다.

2. Glucose 는 低濕度下에서나, 高濕度下에서나 저장中에 큰 變化가 없었다. galactose 는 低濕度下에서는 큰 變化가 없었으나 高濕度下에서는 急速히 增加하여 저장前의 10 倍以上에 達하였다가 다시 減少하는 變化를 보였다.

3. Floridoside 는 低濕度下에서는 徐徐히 減少하는데 比하여, 高濕度下에서는 急速히 減少하여 galactose 와 는 극히 對照的인 變化를 보였다.

4. 未同定成分中 mass spectrum 으로 보아 isofloridoside 라고 推定되는 成分의 저장중의 變化는 floridoside 의 變化와 극히 類似하였다.

參考文獻

- 1) 土屋靖彦·工藤英郎：1958年度日本水産學會春季大會 講演要旨, p. 100 (1958).
- 2) 山崎 浩：日本水産學會誌, 24, 961 (1959).
- 3) 朴 榮 浩：한국식품과학회지, 5, 231(1973).
- 4) Reid, P. E., Donaldson, B., Secret, D.W. and Bradford, B.: J. Chromatog., 47, 199 (1970).
- 5) 田宮 博, 渡邊 篤：藻類實驗法, 南江堂, 東京, p. 311 (1971).

- 6) Lindberg, B.: *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1097 (1955).      8) Nagashima, H., Ozaki, H., Nakamura, S. and Nisizawa, K.: *Bot. Mag., Tokyo*, **82**, 462 (1969).
- 7) Nagashima, H., Nakamura, S. and Nisizawa, K.: *Bot. Mag., Tokyo*, **82**, 379 (1969).