

## 진두발의 carrageenan 함량과 성분組成的 季節的인 變化

金 順 先\* · 朴 榮 浩\*

Seasonal Variation in Carrageenan Content and its Chemical  
Composition of *Chondrus ocellatus*

Soon-Seon KIM\* and Yeung-Ho PARK\*

The present investigations were carried out for the purpose of making clear the fundamental features of the seasonal variations in carrageenan content and its chemical composition.

The samples, *Chondrus ocellatus*, were collected every month from the same locality on the coast of Haewundae from March, 1975 to February, 1976, and analyzed monthly to determine their carrageenan content, sulphate and 3,6-anhydro-D-galactose over a year period.

In addition, some chemical characteristics were also tested on the fractions separated by the different concentrations of potassium chloride. In seasonal variation, the maximum carrageenan content occurred from summer through autumn, and the minimum in winter, especially in February. It is noted in the seasonal variations of the sulphate content of total carrageenan and three fractions that the maximums appeared in October and minimums in February. With seasonal variations of percent 3,6-anhydro-D-galactose of total carrageenan and three fractions, maximum values occur in June and minimum values in December.

Seasonal variations in sulphate and 3,6-anhydro-D-galactose contents of the three fractions were on the whole similar in mode of variation, and there could be no substantial differences.

Seeing seasonal variations in the sulphate and 3,6-anhydro-D-galactose contents of three fractions, carrageenan extracted from the algae gathered in spring showed higher portion of fraction I than that gathered in autumn. In these respects, it seems that a more weakly gelling k-carrageenan exists in the spring than in the autumn.

## 緒 言

Carrageenan은 진두발(*Chondrus ocellatus*), 돌가사리(*Gigartina tenella*) 또는 지누아리(*Graciloupia filicina*) 등과 같은 紅藻類를 煮熱하여 얻어지는 熱水 抽出物로서 歐美에서는 약 600年前부터 맥주, 포도주 등의 消澄劑, 藥用 등으로 利用되어 왔으며 오늘날에는 食品安定劑, 增粘劑, 離水防止劑, 沈澱防止

劑 등으로 널리 利用되고 있다.

Carrageenan의 化學的性狀에 대한 研究는 比較的의 近來에 이루어졌으며 carrageenan이 D-galactose와 3,6-anhydro-D-galactose로 된 高分子 多糖類에 黃酸基가 一部 結合된 酸性 多糖類라는 것이 밝혀진 것도 1950年代의 일이었다(Kirk, 1968).

Smith등(1953)은 carrageenan 水溶液에 KCl을 加하여 그 濃도가 0.125~0.25M이 되도록 하였을

\*釜山水産大學, National Fisheries University of Busan

때 沈澱하는 部分은  $\kappa$ -carrageenan, 溶液에 溶存하고 있는 部分은  $\lambda$ -carrageenan이라고 하여 二種類로 分類하였다. 그 후 Pernas등(1967)은 carrageenan의 KCl에 대한 溶解度を 檢討한 結果 carrageenan은 단순히  $\kappa$ - 및  $\lambda$ -carrageenan의 二種類の 混合物이 아니고 보다 많은 種類の 混合物이라고 推定하였다. 그리고 이러한 carrageenan의 種類別 混成比率은 原料 海藻의 種類, 生育場所 및 季節등에 따라 다르다고 하였다(Black등, 1965; Black, 1966).

우리나라 沿岸에는 carrageenan의 原料가 될 수 있는 진두말, 돌가사리, 지누아리 등의 紅藻類가 豊富한데도 이의 効率的인 利用을 위한 原料學的인 研究나, carrageenan의 化學的 組成에 대한 研究報告는 극히 적어朴 등(1976)이 釜山 沿岸에서 6월에 採取한 진두말, 지누아리 및 돌가사리에 대하여 調査한 報告가 있을 뿐이다. 그래서 本研究에서는 carrageenan 原藻로서 가장 많이 利用되고 있는 진두말의 carrageenan 含量的 季節的인 變化를 밝히고 이로부터 抽出한 carrageenan의 特性을 밝히기 위하여 釜山市 海雲台 동백섬 沿岸의 一定 地点에서 每月 一年間에 걸쳐 採取한 진두말을 試料로 하여 (1) carrageenan 含量, carrageenan의  $SO_3$  및 3,6-anhydro-D-galactose 含量的 季節的인 變化, (2) carrageenan을 KCl 溶液에 對한 溶解度의 差異로부터 三種類の 劃分으로 分劃하였을 때 各劃分の 比率의 季節的인 變化, (3) 各劃分の  $SO_3$  및 3,6-anhydro-D-galactose 含量的 季節的인 變化 등을 調査檢討하였으므로 그 結果를 報告한다.

## 材料 및 方法

### 1. 試料

#### 1) 試料의 採取

本實驗에 供試된 藻類는 진두말(*Chondrus ocellatus* Holmes)로서 釜山市 海雲台 동백섬 沿岸의 一定한 地点에서 每月 海女の 裸潛에 依하여 採取하였으며 採取 期間은 1975年 3月부터 1976年 2月까지의 12個月間이다.

#### 2) 試料 處理

採取한 試料는 砂泥, 雜藻, 其他 夾雜物을 除去하고 海水로서 洗滌한 다음 그늘에서 風乾하였다. 風乾한 것은 약 5 mm 길이로 細斷하여 共檢試料명에 保存하였다. 供試時의 水分含量은 11.6~19.6%

이었다.

### 2. 實驗 方法

#### 1) 一般 成分

##### ① 水分

100~105°C에서의 常壓加熱乾燥法에 依하였다.

##### ② 全灰分

試料 약 3 g을 580~600°C의 電氣爐에서 3時間 灰化하여 定量하였다.

##### ③ 粗蛋白質

Kjeldhal法에 依하였다.

##### ④ 粗脂肪

Soxhlet法에 依하였다.

##### ⑤ 粗纖維

AOAC法에 依하였다.

#### 2) Carrageenan의 抽出

原藻 약 10 g을 精稱하여 0.02M  $CH_3COONa$  450 ml를 加하고 85°C 水浴上에서 2時間 抽出한 다음 뜨거운 水에 2重 濾布로써 濾過하고 殘渣에 다시 0.02M  $CH_3COONa$  350 ml를 加하여 2時間 再抽出하여 濾過하였다. 殘渣에는 다시 0.02M  $CH_3COONa$  300 ml를 加하여 2時間 再抽出하여 濾過하였다. 이와같이 3회 反復 抽出하여 얻어진 濾液을 모아 원심분리(3,000r. p. m, 30分)하고 上澄液에 三倍容量의 methanol을 加하여 carrageenan을 沈澱시켜 濾布로 濾過하였다. 濾別된 carrageenan에 500 ml의 methanol을 加하여 洗滌하고 이 操作을 2회 反復한 다음 마지막으로 400 ml의 ether로서 洗滌하여 45~50°C에서 10時間 乾燥하여 供試(供試時의 水分含量은 14.4~17.4%)하였다.

#### 3) Carrageenan의 $SO_3$ 含量

0.3~0.5 g의 carrageenan을 유리 分解管에 넣고 IN-HCl 30 ml를 加한 後 封管하여 120°C에서 5時間 加溫水分解시킨 다음 IN-NaOH로 pH5부근으로 調節하고 생성된 沈澱을 濾別하였다. 얻어진 濾液에 대하여  $BaSO_4$  重量法(東大農化, 1960)에 依하여 定量하였다.

#### 4) 溶液中的 carrageenan 定量

溶液中的 carrageenan 定量은 phenol 黃酸法(Dubois등, 1956)에 依하였다. 즉, carrageenan을 含有하는 溶液 1 ml(10~70  $\mu g$ 의 糖含有)를 지름 1.6 cm의 試驗管에 取하고 1 ml의 5% phenol을 加하여 잘 混合한 후 5 ml의 濃黃酸을 直接液面에 약 5秒 동안에

진두발의 carrageenan 함량과 성분組成的 季節的 變化

滴下시켜 振盪한 다음 30分 후에 485 nm에서 吸光度를 測定하여 吸光係數를 算出하였다. 파장 485 nm에서 0.1OD에 相當하는 carrageenan의 量은 다음과 같다.

$$OD_{485} 0.1 = 15.24 \mu\text{g/ml}$$

5) Carrageenan의 3,6-anhydro-D-galactose(3,6-AG)의 含量

Carrageenan의 3,6-anhydro-D-galactose의 含量은 Yape 등(1965) 및 Arsenault 등(1965)의 方法에 準하여 다음과 같이 하였다. 즉 0.025% carrageenan 溶液 2 ml를 지름 2.5 cm, 높이 15 cm의 供給試驗管에 取하여 試驗管을 ice bath에 넣고 10 ml의 混合試藥을 加하여 교반하면서 20分間 冷却하고, 20°C의 水浴中에 4分間 두었다가 80°C에서 10分間 加熱하였다. 다음 다시 ice bath에서 1.5分間 冷却한 후 15分 以内に 555 nm에서 吸光度를 測定하였다. 3,6-Anhydro-D-galactose의 吸光係數는 Pernas 등(1967)이 報告한 다음과 같은 係數를 使用하였다.

$$OD_{555} 0.1 = 3.92 \mu\text{g/ml}$$

混合試藥은 resorcinol 150 mg을 100 ml의 물에 溶解한 것 9 ml에 濃鹽酸 100 ml를 加하고, 여기에 1 ml의 稀釋한 1,1-diethoxyethane(1 ml當 1,1-diethoxyethane 2.78  $\mu$  moles 含有)을 加하여 混合한 것이며 實驗時마다 새로이 調製하여 使用하였다.

6) KCl에 依한 carrageenan 溶液의 分測 沈澱 및 測分의 組成

(a) 測分 I

0.5% carrageenan 溶液 200 ml에 0.125M KCl 200 ml를 교반하면서 5分間에 걸쳐 淸淸히 注加하여 5分間 교반하고 1時間 放置한 후 원심분리(3,000r. p. m, 40分)하여 얻어진 沈澱物을 測分 I로 하였다. 測分 I의 약 2/3量을 精稱하여 다음과 같이 測分 I의 SO<sub>3</sub> 含量을 定量하였다. 즉 分取한 沈澱物에 2倍容 量의 methanol을 加하여 교반하고 20分間 放置한 후 원심분리(3,000r. p. m, 20分)하고 沈澱物에 다시

methanol을 加하여 원심분리(3,000r. p. m, 20分)하는 操作을 1회 反復하였다.

얻어진 沈澱物은 50°C의 水浴上에서 10時間 乾燥 시킨 후 유리 分解管에 넣고 IN-HCl 30 ml를 加하여 封管한 후 120°C에서 5時間 加水分解 시킨 다음 IN-NaOH로 시 pH5 부근으로 調節하고 濾過하였다. 濾液에 대하여 BaSO<sub>4</sub> 重量法으로 SO<sub>3</sub>含量을 定量하였다. 測分 I의 殘餘物은 물에 溶解시켜 phenol 黃酸法으로 carrageenan 含量을 定量하고, 또 3,6-anhydro-D-galactose 含量을 定量하였다.

(b) 測分 II

測分 I을 分測하고 난 遠沈上澄液에 2M KCl 溶液을 교반하면서 5分間에 걸쳐 淸淸히 注加하여 混合液의 KCl 濃度가 0.25M이 되도록하여 5分間 교반하고 1時間 放置한 후 원심분리(3,000r. p. m, 40分)하여 얻어진 沈澱物을 測分 II로 하였다. 測分 II의 一定量을 分取하여 SO<sub>3</sub>含量을 定量하고 또 나머지는 물에 溶解시켜 phenol 黃酸法으로 carrageenan 含量의 定量 및 3,6-anhydro-D-galactose의 含量을 定量하였다.

(C) 測分 III

測分 II를 分測하고 난 遠沈上澄液을 80°C의 水浴上에서 凝固되지 않을 정도의 極小量으로 濃縮하여 Cellulose tubing(Visking Co. 製)에 넣어 3日間 물에 대하여 透析한 다음 溶液의 KCl 濃度가 0.1M이 되도록 0.5M KCl 溶液을 注加混合한 다음 三倍容 量의 methanol을 加하여 교반하고 30分間 放置한 後 濾布로 濾過하였다. 分離된 沈澱物은 測分 II때와 같은 方法으로 處理하여 測分 III의 SO<sub>3</sub> 含量, 3,6-anhydro-D-galactose含量을 定量하였다.

結果 및 考察

試料인 진두발의 一般成分組成을 例示하면 Table 1. 과 같다.

Table 1. Chemical composition of material algae(% , dry basis)

Month of collection	Crude protein	Crude fat	Crude ash	Crude fiber	Nitrogen free extract
May	21.5	0.5	24.5	2.0	51.5
Oct.	16.7	0.6	26.3	1.0	55.4

진두발의 carrageenan 含量의 月別變化는 Fig. 1과 같다. 全般的으로 볼 때 진두발의 carrageenan 含量은 年平均 46.2%이고, 周年變化에 있어서 冬季(1月

~2月)에 極少期를 나타내고 秋季(8月~10月)에 極大期를 나타내었다. 最少含量은 2月の 40.0%이고 最大含量은 9月の 50.4%로서 年偏差는 10.4%의 比

較的 큰 變動幅을 나타내었다. 진두발의 carrageenan 含量的 季節的 變動의 形態를 보면 年 2 회의 極

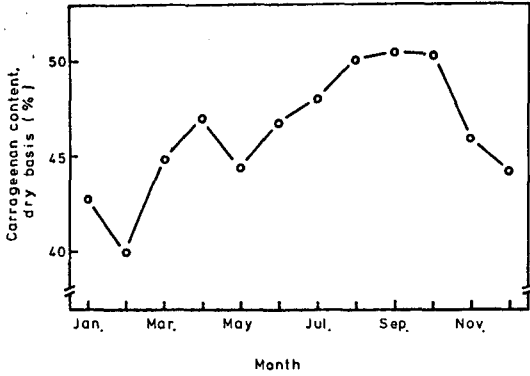


Fig. 1. Seasonal variation in carrageenan content of *Chondrus ocellatus*.

大期를 나타낸다고 볼 수 있다. 즉, 春季(4月)와 秋季(8月~10月)의 2회로서 最少含量期인 2월이 지나면서 含量은 增加하기 시작하여 4월에 일단 極大期에 達하였다가 다시 5월에 걸쳐 減少變化를 보인 후 다시 점차 增加하여 8월~10월에 極大期를 나타낸 후 冬季에 들면서 다시 減少하는 年中變化를 나타내고 있다. 그러나 2회의 極大期中 4月の 極大期는 8월~10月の 極大期에 比하여 含量도 적고 期間도 짧아 全般的인 傾向을 볼 때 진두발의 carrageenan 含量은 1월~2月の 冬季에 最少含量期를 나타내고 春季에 들면서 부터 점차 增加하여 秋季(8월~10月)에 最高含量期를 보인 후 다시 減少한다고 볼 수 있다.

Carrageenan 含量의 變化에 對하여 Black등(1965)은 Canada의 東南海岸에서 *Chondrus crispus*의 carrageenan 含量에 對하여 調査한 結果 7월~8월에 最高含量을 나타내었고 9월~11월에 最少含量을 나타내었다고 한다. Rigney(1972)가 Canada의 東南海岸에서 *Chondrus crispus*를 試料로 調査 報告한 것은 夏季에 서서히 增加하였다가 藻體의 孢子放出 直前인 11월에 急激히 減少하였다고 한다. Fuller등(1973)은 New Hampshire에서 *Chondrus crispus*의 carrageenan 含量에 對하여 調査한 結果 8월~12월에 極大期를 보이고 그 이후는 急激히 減少하여 2월~6월에 最少含量을 나타내었다고 한다.

이러한 研究結果와 本研究의 結果를 比較 檢討할 때 Fuller등(1973)의 研究結果와 本研究의 結果가 거의 비슷한 傾向을 나타내었고, 反面 Black등(1965)의 結果와는 相反되는 結果를 나타내었다고 할 수 있다. 이러한 研究 結果의 相違는 原藻의 種類가 다

르고 또한 生育環境이 다른데 起因하는 結果라고 생각된다. 生育環境 條件으로는 水溫 光線 鹽分 및 營養鹽類등을 들 수 있다. 本研究에 供試된 진두발을 採取한 釜山市 海雲臺 동백섬 沿岸의 水溫의 年中變化를 보면 Fig.2와 같다.

*Chondrus crispus*의 成長에 對하여 Rosenvinge(1931), Marshall등(1949), Mac Farlane(1956), Prince(1971), Taylor(1956, 1959, 1970, 1971, 1972) 등이 報告한 것은 보면 成長이 가장 旺盛한 時期는 春季~夏季라고 한다. 또 Mathieson등(1973)이 New Hampshire에서 觀察한 바에 依하면 藻體의 가장 큰 個體가 觀察되는 時期는 8월~10월이고 가장 작은 個體는 2월~3월에 觀察되었다고 한다. 한편 Mathieson등(1973)이 營養鹽類(窒酸鹽, 亞窒酸鹽, 磷酸鹽)의 季節變化와 *Chondrus crispus*의 成長과의 關係를 報告한 것에 依하면 藻體의 成長이 가장 旺盛한 時期인 이른 봄철에 營養鹽類의 量은 最大가되고 藻體가 完全히 成長한 夏季~秋季에 最少量을 나타내었다고 한다.

本研究에 供試한 진두발을 採取한 釜山市 海雲臺 동백섬 沿岸의 營養鹽類 含量의 月別變化를 보면 Table 2.와 같다.

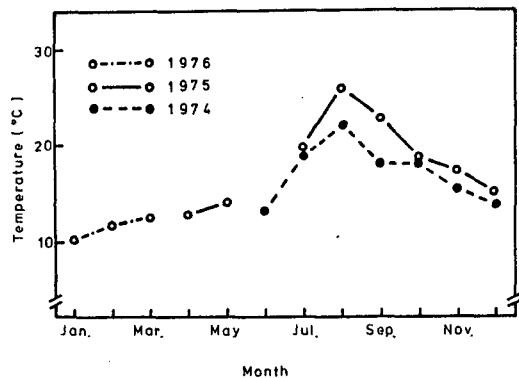


Fig. 2. Seasonal variation in temperature of the surface seawater at Haewundae, where samples were collected.

이러한 몇가지 報告와 資料를 아울러 考察할 때 春季에 들면서부터 日照時間이 길어지고 光度가 強해지며 또한 水溫이 上昇하는데 따라서 光合成作用이 旺盛하여져서 藻體는 急速的인 成長期를 맞이하여 새로운 組織形成에 光合成 生産物이 消費된다고 볼 수 있으며 夏季에 들면서 營養鹽類의 缺乏, 高水溫등의 環境要因으로 藻體의 成長은 緩慢하여지면서 光合成 生産物은 carrageenan의 形態로 蓄積된다고 볼 수 있다. 이 結果 진두발의 carrageenan 含量

Table 2. Seasonal variation in nutrient contents of the surface seawater at the coast of Haewundae, Busan

Month	Nutrients ( $\mu\text{g-at/l}$ )			
	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	PO <sub>4</sub> -N
Apr. 1975	0.36	0.76	4.16	0.02
May	15.20	1.65	7.31	0.60
Jul.	0.90	3.10	11.45	0.25
Sep.	0.24	1.32	16.02	0.09
Oct.	0.47	1.44	8.43	0.17
Nov.	1.12	3.78	11.86	0.40
Dec.	0.74	5.03	10.16	0.40
Jan. 1976	0.86	3.83	7.20	0.57
Feb.	0.64	2.10	4.84	0.52

Source : Some oceanographical data in Busan area from March, 1974 to May, 1976, Institute of Marine Sciences, National Fisheries University of Busan.

은 春季부터 점차 增加하여 8月~10月에 걸쳐 最高 含量을 나타낸다고 볼 수 있으며 이 점에 대하여 Burns등(1972), Ehrke(1931), Taylor(1972)등도 같은 見解를 表示하고 있다.

한편 진두밭에서 抽出한 carrageenan의 SO<sub>3</sub> 含量 및 3,6-anhydro-D-galactose 含量의 季節變化를 보면 Fig. 3과 같다. 全般的인 傾向으로 보아 SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 서로 逆相關關係를 나타내어 SO<sub>3</sub> 含量이 높은 時期에는 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 낮고 SO<sub>3</sub> 含量이 적은 時期에는 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 많은 傾向을 나타내었다. 즉 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 5月~7月에 含量이 높았고 11月~1월에 含

nan 含量이 높은 時期에는 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 낮고 SO<sub>3</sub> 含量이 높으며, 反對로 진두밭의 carrageenan의 含量이 낮은 時期에는 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 높고 SO<sub>3</sub> 含量이 적은 傾向을 나타내었다.

3,6-Anhydro-D-galactose의 年中變化에 있어서 年中平均 含量은 16.6%이고 最高含量은 6月の 22.8%이고 最低含量은 12月の 13.5%로서 年偏差는 9.3%였으며, SO<sub>3</sub> 含量에 있어서는 年中平均含量이 25.1%이고 年中變化에 있어서 最高含量은 11月の 28.7%, 最低含量은 2月の 21.8%, 年偏差는 6.9%로서, 變動幅은 SO<sub>3</sub> 보다 3,6-anhydro-D-galactose 가 더 컸다.

Carrageenan의 KCl溶液에 대한 溶解度의 차이로부터 carrageenan을 세가지 劃分으로 分劃하였을 때 劃分 I의 月別 收率을 보면 Fig. 4와 같으며 年平均은 50.0%이고 全般的으로 보아 4月~10月까지의 收率은 높고 11月~3月까지의 收率은 낮았다. 最高 收率은 9月の 55.1%이고 最低收率은 11月の 41.9%로서 年偏差는 13.2%였다. 진두밭의 carrageenan 含量의 變動과 比較하여 보면 一般的으로 carrageenan 含量이 많은 時期는 收率도 높고 carrageenan 含量이 적은 時期는 收率도 적었다. 또한 carrageenan의 SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量의 季節變化와 關聯지워 볼 때 一般的으로 SO<sub>3</sub> 含量이 적고 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 많은 時期에 劃分 I의 收率은 높았고 反對로 SO<sub>3</sub> 含量이 많고 3,6-anhydro-D-galactose의 含量이 적은 時期에는 收率이 낮았다. 劃分 I의 SO<sub>3</sub> 含量 및 3,6-anhydro-D-galactose 含量의 月別變化를 보면 Fig. 5

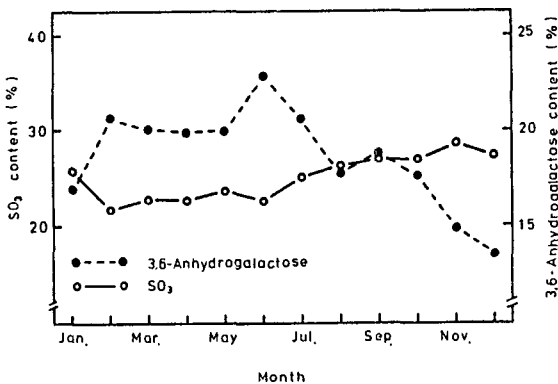


Fig. 3. Seasonal variation in SO<sub>3</sub> and 3,6-AG of carrageenan samples.

량이 낮았으며 SO<sub>3</sub> 含量은 이와 反對로 5月~7月에 含量이 낮고 11月~1월에 含量이 높았다. 이와같은 變化와 진두밭 原藻의 carrageenan 含量의 季節變化를 比較하여보면 一般的으로 진두밭의 carragee-

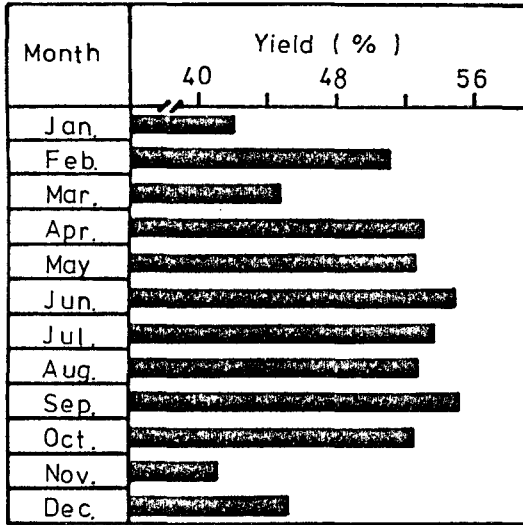


Fig. 4. Yield of fraction I in fractionation of carrageenan samples.

와 같다. 全般的으로 보아 SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 逆相關 關係를 나타내어 5월~7월에는 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 높은 反面 SO<sub>3</sub> 含量은 낮은 값을 나타내었고 11월~1월에는 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 낮고 SO<sub>3</sub> 含量이 높은 값을 나타내었다. 劃分 I의 SO<sub>3</sub>의 年平均 含量은 19.4%이고 最高含量은 11월의 22.4%, 最低含量은 6월의 16.8%로서 年偏差는 5.6%였다. 反面 劃分 I의 3,6-anhydro-D-galactose의 年平均 含量은 26.7%이고 最高含量은 6월의 30.3%, 最低含量은 12월의 20.9%로서 年偏差는 9.4%로 3,6-anhydro-D-galactose 含量의 變動幅이 SO<sub>3</sub> 含量의 變動幅보다 컸다.

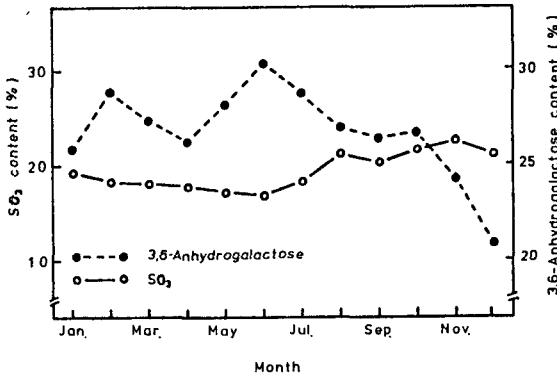


Fig. 5. Seasonal variation in SO<sub>3</sub> and 3,6-AG of fraction I.

劃分 II의 月別收率は Fig. 6과 같으며 年平均은

11.9%이고 收率が 높은 時期는 2월~3월이었고 낮은 時期는 10월~12월로서 劃分 I과는 收率變動에 相違가 있었다. 最高收率は 3월의 17.3%, 最低收率は 10월의 10.1%로서 年偏差는 7.2%였다. 劃分 I과는 달리 原藻의 carrageenan 含量이 낮은 2월~3월에 收率が 높았다는 것은 흥미로운 일이었다. 劃分 II의 SO<sub>3</sub> 및 3,6-anhydro-D-galactose 含量의 月別變化를 보면 Fig. 7과 같으며 全般的인 傾向이 劃分 I과 같이 SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 逆相關 關係를 나타내었다. 劃分 II의 SO<sub>3</sub> 含量의 年平均은 28.3%이고 最高含量은 8월의 35.0% 最低含量은 2월의 22.9%로서 年偏差는 12.1%이었고 劃分 I에 比하여 含量도 높고 變動幅도 컸다. 또한 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 年平均 20.1

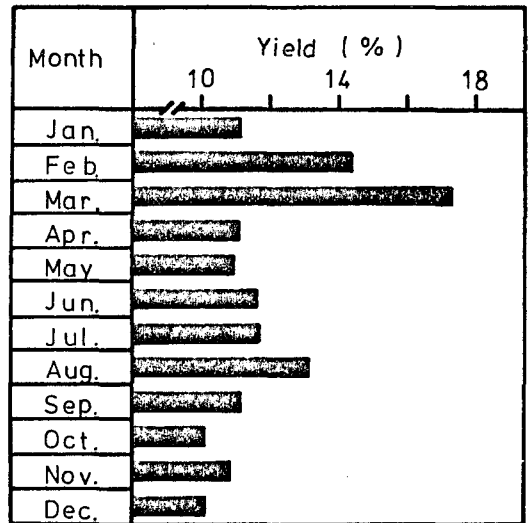


Fig. 6. Yield of fraction II in fractionation of carrageenan samples.

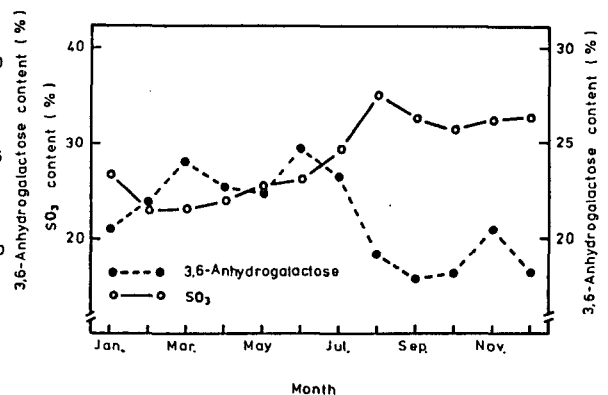


Fig. 7. Seasonal variation in SO<sub>3</sub> and 3,6-AG of fraction II.

진두발의 carrageenan 함량과 성분조성의 季節的 變化

%이고 最高含量은 6월의 24.7%, 最低含量은 9월의 17.9%, 年偏差는 6.8%로서 劃分 I에 比하여 含量도 적고 그 變動幅도 적었다.

劃分 III의 月別收率을 表示한 것이 Fig. 8이다. 劃分 III의 年平均 收率은 35.3%이며 全般的으로 보아 11월~1월에 收率이 높고 6월~9월에 收率이 낮았다. 이러한 變化는 劃分 I과는 正反對의 傾向으로 原藻의 carrageenan 含量이 높은 時期에는 劃分 III의 收率이 낮고 反對로 carrageenan 含量이 낮은 時期에는 收率이 높았다. 最高收率은 12월의 43.4%, 最低收率은 9월의 30.9% 이고 年偏差는 12.5%이었다. 劃分 III의 SO<sub>3</sub> 含量 및 3,6-anhydro-D-galactose 含量의 月別變化를 나타낸 것이 Fig. 9이다. 劃分 III에 있어서도 SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 相反되는 變化傾向을 보였는데 全般的으로 보아 2월~6월에 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 높았고 SO<sub>3</sub> 含量은 낮았으며 反對로 8월~12월에는 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 낮았고 SO<sub>3</sub> 含量은 높았다. SO<sub>3</sub> 含量에 있어서 年中最高含量은 8월의 42.1%, 最低含量은 2월의 27.7%이고 年偏差는 14.4%이었다. 3,6-Anhydro-D-

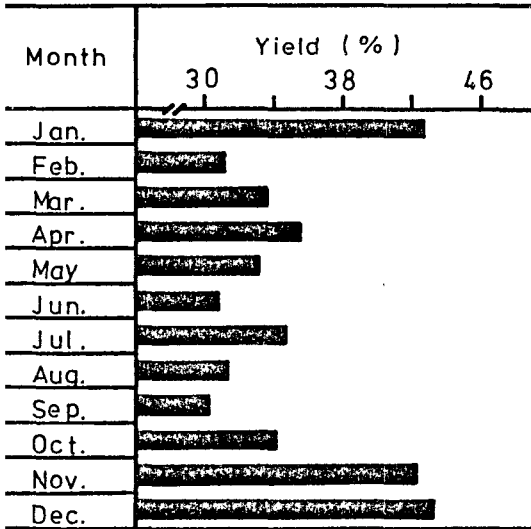


Fig. 8. Yield of fraction III in fractionation of carrageenan samples.

galactose 含量에 있어서는 最高含量은 6월의 15.2%, 最低含量은 9월의 4.7% 이고 年偏差는 10.5%이었다. 劃分 I과 比較하면 劃分 I에 있어서는 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 SO<sub>3</sub> 含量보다 높고 그 變動幅도 컸으나 劃分 III에 있어서는 反對로 SO<sub>3</sub> 含量이 3,6-anhydro-D-galactose 含量보다 원-

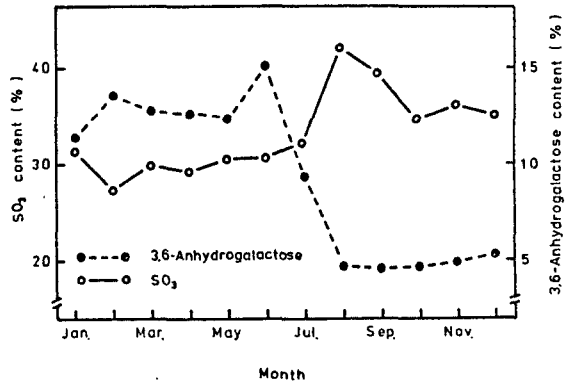


Fig. 9. Seasonal variation in SO<sub>3</sub> and 3,6-AG of fraction III.

히 많고 또한 그 變動幅도 큰 것이 特徵이라 하겠다.

진두발 carrageenan과 劃分 I, II, III의 SO<sub>3</sub> 含量의 月別變化를 比較한 것이 Fig. 10이다. 全般的으로 보아 4種類 試料의 含量變化는 大體的으로 같은 類型의 變化樣式을 나타내었으며, 試料別에 따른 本質的인 큰 差異는 찾아 볼 수 없었다. 그러나 試料別 含量에는 相當히 큰 差異가 있고 變化範圍인 年偏差에 있어서도 相當한 差異를 나타내었다. 周年變化를

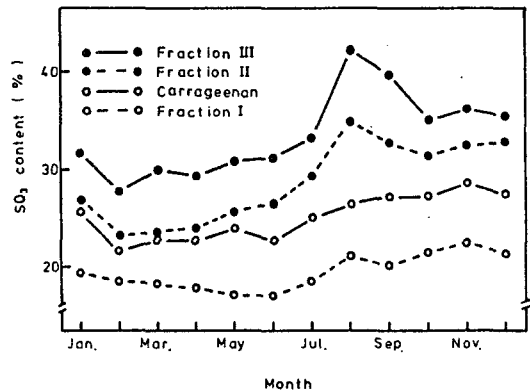


Fig. 10. Seasonal variation in SO<sub>3</sub> of carrageenan samples and fraction I, II and III.

보면 大體的으로 SO<sub>3</sub> 含量이 2~6월에는 낮고 8~12월은 높았으며 年平均 含量別로보면 劃分 III이 33.2%로 가장 높고, 다음이 劃分 II의 28.3%, carrageenan이 25.1%의 順이고 劃分 I이 19.4%로서 가장 적었다. 또한 含量變化幅인 年偏差에 있어서도 含量이 많은 試料가 變動幅이 크고 含量이 적은 試料가 變動幅이 적었다. 즉 劃分 III의 年偏差가 14.4%로서 가장 크고, 다음이 劃分 II의 12.1%, carrageenan의 6.9%의 順이었고 劃分 I이 5.6%로서 가

장 적었다. KCl 溶液에 대한 溶解度와 SO<sub>3</sub> 含量과 큰 關聯이 없지 볼 때 carrageenan 成分中 KCl 溶液에 대한 溶解度가 가장 낮은 劃分 I 이 SO<sub>3</sub> 含量이 가장 적고 KCl 溶液에 대한 溶解度가 가장 큰 劃分 III 이 SO<sub>3</sub> 含量이 가장 높은 점으로 보아 carrageenan 의 SO<sub>3</sub> 含量과 KCl 溶液에 대한 溶解度는 相關의 關係를 가진다는 것을 알 수 있다.

이러한 點으로 볼 때 春季에 採取된 진두발로부터 抽出한 carrageenan 은 KCl 溶液에 대한 溶解도가 낮고 秋季에 採取한 진두발에서 抽出한 carrageenan 은 KCl 溶液에 대한 溶解도가 높다고 할 수 있다.

한편 진두발 carrageenan 과 劃分 I, II, III 의 3,6-anhydro-D-galactose 含量의 月別變化를 比較한 것이 Fig. 11이다. 全般的으로 보아 4 種類 試料의 年中變化의 樣式은 거의 비슷하였고 根本的인 差異를 볼 수 없었다. 周年變化에 있어서 大體的으로 SO<sub>3</sub> 含量의 變化和 反對의 傾向을 나타내어 SO<sub>3</sub> 含量이 적은 時期인 2月~6月 사이에 3,6-anhydro-D-galactose 의 含量이 높았고 反對로 SO<sub>3</sub> 含量이 많은 8月~12월에 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 낮은

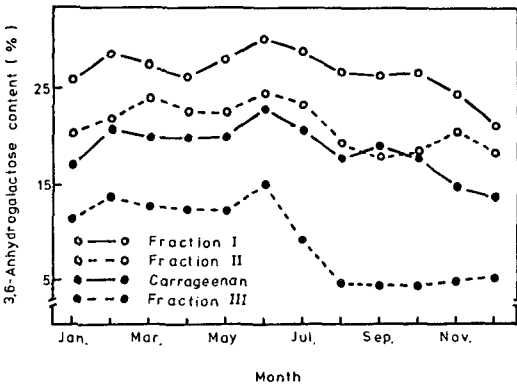


Fig. 11. Seasonal variation in 3,6-AG of carrageenan samples and fraction I, II and III.

結果를 나타내었다. 年平均 含量別로 보면 劃分 I 이 26.7%로서 가장 높았고 다음이 劃分 II 의 20.1%, carrageenan 16.6%의 順이었으며 劃分 III 이 9.3%로서 가장 낮았다. 그러나 年偏差에 있어서는 SO<sub>3</sub> 含量 때 정도로 큰 差는 없었고 거의 비슷하였다. 즉 carrageenan 이 9.3%, 劃分 I 이 9.4%, 劃分 II 가 6.8%, 劃分 III 이 10.5%를 나타내었다. KCl 溶液에 대한 溶解도와 3,6-anhydro-D-galactose 含量과의 關係를 보면 KCl 溶液에 대한 溶解도가 가장 낮은 劃分 I 의 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 가장 많고,

反對로 KCl 溶液에 대한 溶解도가 가장 큰 劃分 III 에 있어서 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 가장 적은 結果를 보였다.

SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量과를 綜合하여 볼 때 carrageenan 의 組成에 있어 SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 逆相關 關係를 나타내며 SO<sub>3</sub> 含量이 높고 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 낮은 carrageenan 일수록 KCl 溶液에 대한 溶解도가 크다. 이러한 carrageenan 組成의 季節變化를 보면 春季에 採取한 진두발에서 抽出한 carrageenan 은 SO<sub>3</sub> 含量이 낮고 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 높으며 反對로 秋季에 採取한 진두발에서 抽出한 carrageenan 은 SO<sub>3</sub> 含量이 높고 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 낮은 結果를 나타내었다. 이러한 點으로 볼 때 진두발 carrageenan 은 春季에는  $\mu$ -carrageenan 의 比率이 많고 秋季에는  $\lambda$ -carrageenan 의 比率이 많다고 推察 할 수 있다.

### 結論 및 要約

釜山市 海雲台 동백섬 沿岸에서 1975年 3月부터 1976年 2月까지 12個月間 採取한 진두발을 試料로 하여 이의 carrageenan 含量과 抽出된 carrageenan 의 SO<sub>3</sub> 및 3,6-anhydro-D-galactose 의 含量, 그리고 carrageenan 의 KCl 溶液에 대한 溶解度의 差異로부터 劃分한 三劃分의 SO<sub>3</sub> 및 3,6-anhydro-D-galactose 의 含量 등을 分析하여 carrageenan 含量 및 이의 化學的 成分組成의 季節的인 變化에 대하여 檢討하였다.

1. 진두발의 carrageenan 含量은 年平均 46.2% 이고 冬季(1月~2月)에 極少期를 나타내고 秋季(8月~10月)에 極大期를 나타내었다. 最少含量은 2月の 40.0%이고 最大含量은 9月の 50.4%이었다.

2. Carrageenan 의 SO<sub>3</sub> 및 3,6-anhydro-D-galactose 의 含量 變化는 逆相關 關係를 나타내어 SO<sub>3</sub> 含量이 적은 5月~7월에 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 많았고 反對로 SO<sub>3</sub> 含量이 많은 11月~1월에 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 적었다.

3. Carrageenan 의 KCl 溶液에 대한 溶解度의 差異로부터 三劃分으로 劃分하였을 때 各劃分의 比率은 0.0625M KCl 濃度에서 沈澱하는 劃分 I 이 年平均 50.0%로서 가장 많았고 다음은 0.25M KCl 濃度에 溶存하는 劃分 III 이 年平均 35.3% 이었으며 0.0625



M~0.25M KCl 濃度에서 沈澱하는 劃分Ⅱ가 年平均 11.9%로서 가장 적었다.

4. 各劃分の SO<sub>3</sub> 및 3,6-anhydro-D-galactose 含量的 季節的인 變化에 있어서 各劃分은 大體的으로 비슷한 類型의 變化 樣式을 나타내었으며 劃分別에 따른 本質的인 相違는 찾아 볼 수 없었다.

5. 各劃分の SO<sub>3</sub> 含量과 3,6-anhydro-D-galactose 含量的 季節的인 變化는 SO<sub>3</sub> 含量이 적은 2月~6월에 3,6-anhydro-D-galactose 含量이 많았고, 反對로 SO<sub>3</sub> 含量이 높은 8月~12월에 3,6-anhydro D-galactose 含量은 낮았다.

6. 各劃分の SO<sub>3</sub> 含量은 劃分Ⅲ이 가장 많았고, 다음이 劃分Ⅱ이며, 劃分Ⅰ이 가장 적은 反面, 3,6-anhydro-D-galactose 含量은 劃分Ⅰ이 가장 높고 다음이 劃分Ⅱ이며 劃分Ⅲ이 가장 낮았다.

7. 各劃分の SO<sub>3</sub> 및 3,6-anhydro-D-galactose 含量的 季節的인 變化로 볼 때 春季에 採取한 진두발에서 抽出한 carrageenan은 KCl 溶液에 대한 溶解度가 적고, 反對로 秋季에 採取한 진두발에서 抽出한 carrageenan은 KCl 溶液에 대한 溶解度가 큰 傾向을 나타내었다. 이러한 點으로 보아 春季에 採取한 藻體中에는 κ-carrageenan의 含量이 많고, 秋季에 採取한 藻體中에는 λ-carrageenan의 含量이 많다고 推定된다.

## 文 獻

- AOAC(1970): Official methods of analysis of the associations of official analytical chemists. pp.129-131. AOAC, Washington.
- Arsenault, G. G. and W. Yaphe(1965): Effect of acetaldehyde, acetic acid and ethanol on the resorcinol test for fructose. Anal. Biochem. 13, 133-142.
- Black, W. A. P. (1966): Preparation and some of the properties and uses of the κ- and λ-carrageenans. Soc. Chem. Ind. London Monogr. 24, 33-45.
- Black, W. A. P., W. R. Blackmore, J. A. Colquhoun and E. T. Dewar(1965): The evaluation of some red algae as a source of carrageenan and of its κ- and λ-components. J. Sci. Food Agr. 19, 573-585.
- Burns, R. L. and A. C. Mathieson(1972): Ecological studies of economic red algae. II. Culture studies of *Chondrus crispus* Stackhouse and *Gigartina stellata* (Stackhouse) Batters. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 8, 2-6
- Dubois, M., K. A. Gills, J. K. Hamilton, P. A. Rebers and F. Smith(1956): Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem. 28. 350-356.
- Ehrke, G. (1931): Über die Wirkung der Temperatur und des Lichtes auf die Atmung und Assimilation einiger Meeres und Süswei-senalgen. Planta 13, 221-310.
- Fuller, S. W. and A. C. Mathieson(1973): Ecological studies of economic red algae. IV. Variations of carrageenan concentration and properties in *Chondrus crispus* Stackhouse. J. Exp. Mar. Ecol. (Quoted from "Chondrus crispus" by M. J. Harvey and J. McLachlan, Nova Sco. Ins. Sci. pp.69-72).
- Kirk-Othmer(1968): "Seaweed colloid" in Encyclopedia of Chemical Technology. 17(Interscience, New York. 2nd ed.) pp.774-781.
- MacFarlane, C. I. (1956): Irish moss in the Maritime Provinces. Nova Scotia Res. Fdn. pp.20.
- Marshall, S. M., I. Newton and A. P. Orr(1949): A study of certain British seaweeds and their utilization in the preparation of agar. H. M. S. O. London, pp.184.
- Mathieson, A. C. and R. L. Burns(1973): Ecological studies of economic red algae. V. Growth and reproduction of natural and harvested populations of *Chondrus crispus* Stackhouse in New Hampshire. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. (Quoted from "Chondrus crispus" by M. J. Harvey and J. McLachlan, Nova Sco. Ins. Sci. pp.60).
- Park, Y. H., J. H. Pyeun, H. K. Oh and Y. J. Kang(1976): Utilization of unexploited algae for food or other industrial uses. Bull. Korean Fish. Soc. 9(3), 163-168.

- Pernas, A. J., O. Smidsrod, B. Larsen and A. Haug(1967): Chemical heterogeneity of carrageenans as shown fractional precipitation with potassium chloride. Acta. Chem. Scand. 21, 98—110.
- Prince, J. S. (1971): An ecological study of the marine red alga *Chondrus crispus* in the waters off Plymouth Massachusetts, Ph. D. Theses, Cornell University, Ithaca, N. Y. pp.193.
- Rigney, J. A. (1972): Seasonal effects on the chemistry of *Chondrus crispus*. Proc. Meeting Can. Atrantic Seaweeds Industry, Charlottetown, P. E. I., October 5—6, Ottawa, Canada, Secretariat Ind. Development Branch, Fisheries Service.
- Rosenvinge, L. K. (1931): The marine algae of Denmark, contributions to their natural history. IV. Rhodophyceae (Girgatinales), Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Ser. 7, 499—509.
- Smith, D. B. and W. H. Cook(1953): Fractionation of carrageenin. Acta. Biochem. Biophys. 45, 232—233.
- Taylor, A. R. A. (1956): Seaweeds investigations (Irish moss). Ann. Rept. and Investigation Summaries, Canada, Fisheries Res. Bd., Biol. Sta., St. Andrews, N. B. 151—157.
- Taylor, A. R. A. (1959): Growth of *Chondrus crispus* (L.) Stackh. in a submerged population. Proc. Int. Bot. Congr. IX. Montreal, Abstracts 11:394.
- Taylor, A. R. A. (1970): Studies of the biology and ecology of *Chondrus crispus* Stackh. (Irish moss) on Prince Edward Island, Ottawa, Department of Fisheries and Forestry, Industrial Development Branch, Fisheries, Service, Project Rept. 35, pp.30.
- Taylor, A. R. A. (1971): Studyies of *Chondrus crispus* (Irish moss) and *Furcellaria fastigiata* populations on Prince Edward Island, Ottawa, Department of Environment, Industrial Development Branch, Fisheries Service, Project Rept. 44, pp.34.
- Taylor, A. R. A. (1972): Growth studies of *Chondrus crispus* in Prince Edward Island. Proc. Meeting Can. Atlantic seaweeds Industry, Charlottetown, P. E. I., October 5—6, 29—36, Ottara, Canada Secretariat: Ind. Development Branch, Fisheries Service.
- 東京大學 農藝化學教室(1960): 實驗農藝化學, 上卷, pp.7—9, 朝創書店, 東京.
- Yaphe, W. and G. P. Arsenault(1965): Improved resorcinol reagent for the determination of fructose, and 3,6-anhydrogalactose in polysaccharides. Anal. Biochem. 13, 143—148.