



Research Article

Comparative metabolite profiling of four types of Korean commercial dried laver (Gopchang-gim, Dol-gim, Gimbap-gim, and Jaerae-gim) using LC-MS-based metabolomics

LC-MS 기반 대사체학을 통한 국내 시판 마른김 4종(곱창김, 돌김, 김밥김, 재래김)의 비교 대사체 프로파일링

Si-Hun Song¹, Hyung Gyun Kim², Jeong-Yong Cho^{1*}

송시훈¹ · 김형균² · 조정용^{1*}

¹Department of Integrative Food, Bioscience and Biotechnology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

²Institute of Natural BIO Industry for Namwon, Namwon 55801, Korea

¹전남대학교 융합식품바이오에너지공학과, ²남원시바이오산업연구원



OPEN ACCESS

Citation: Song SH, Kim HG, Cho JY. Comparative metabolite profiling of four types of Korean commercial dried laver (Gopchang-gim, Dol-gim, Gimbap-gim, and Jaerae-gim) using LC-MS-based metabolomics. Food Sci. Preserv., 33(3), 463-479 (2026)

Received: January 07, 2026

Revised: March 10, 2026

Accepted: March 11, 2026

*Corresponding author

Jeong-Yong Cho

Tel: +82-62-530-2143

E-mail: jyongcho17@jnu.ac.kr

Copyright © 2026 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract This study compared the compositional characteristics of four types of Korean commercial dried laver [*Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim, GL), *Neoporphyra seriata* (Dol-gim, DL), *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim, KL), and *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim, JL)] through ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS)-based non-volatile metabolite analysis. Fifty-three compounds were tentatively characterized by UPLC-QTOF-MS analysis, including amino acids and their derivatives, organic acids, mycosporine-like amino acids (MAAs), nucleic acid-related compounds, phospholipids, betaine lipids, glycolipids, and fatty acids. Principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) showed that GL exhibited a distinct metabolite profile compared to the other three groups. In contrast, KL and JL shared similar characteristics, and DL showed partial overlap with the both groups. The orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) model demonstrated a clear separation among the four laver types, indicating that each type has a distinct metabolite profile. In addition, the contents of porphyra-334 and shinorine, known bioactive compounds in laver, were higher in GL, with shinorine showing particularly notable differences. These findings contribute to understanding the compositional characteristics of different species of dried laver. They are expected to serve as fundamental data for the selection and quality evaluation of high-value-added dried laver.

Keywords dried lavers, UPLC-QTOF-MS, non-volatile metabolites, OPLS-DA, mycosporine-like amino acids

1. 서론

최근 식량 및 환경 문제에 대한 대안으로 해양 생물자원의 활용 가능성이 주목받고 있으며, 그 중에서도 해조류는 넓은 재배 면적과 빠른 생장 속도를 바탕으로 높은 수확량을 기대할 수 있다(Jeon과 Lee, 2023). 해조류 양식 산업의 확대는 원료 공급의 증가를 가져왔으며, 이에 따라 세계 시장에서 유통 및 상업화도 활발히 이루어지고 있다. 해조류는 영양적 가치와 기능성 측면에서 유익한 소재로 인식되고 있으며, 최근 해조류 시장은 연간 약 60억 달러 규모에 도달하였고, 생산량은 연간

약 1,200만 톤으로 보고되고 있다(García-Poza 등, 2022). 김(*Neoporphyra* 및 *Neopyropia* spp.)은 가장 널리 재배되는 해조류 중 하나로, 주로 건조된 형태로 소비되고 있다. 김은 mycosporine-like amino acids (MAAs)와 같은 다양한 저분자 화합물을 함유하고 있어 영양학적으로 우수한 식품으로 평가받고 있다(Kim 등, 2021). 또한 김은 초밥, 김밥 등 다양한 식품의 원재료로 활용되며, 스낵 형태로 가공되어 아시아 지역뿐만 아니라 서양에서도 인지도가 높아지고 있다(Kim 등, 2024). 한국은 삼면이 바다로 둘러싸인 지리적 특성으로 해조류 생산에 유리한 환경을 갖추고 있으며, 국내에서 양식되고 있는 김의 주요 종으로는 방사무늬김(*N. yezoensis*)과 잇바디돌김(*N. dentata*)이 대표적이며, 이 밖에도 모무늬돌김(*N. seriata*) 등이 보고되고 있다(Kang 등, 2018). *N. yezoensis*는 김밥김과 재래김의 원료로 이용되며, 원료 김을 두껍게 뜨면 김밥김, 얇게 뜨면 재래김으로 구분된다. *N. dentata*와 *N. seriata*는 돌김의 원료로 활용되며, 이 중 *N. dentata*는 국내에서 곱창김으로 불리고 있다(Cho 등, 2009; KS, 2024).

김은 항암, 심혈관질환 개선, 항산화, 항염증, 면역조절, 신경계 보호, 항골다공증, 항당뇨 등 다양한 건강 기능성이 보고되어 있으며, 이러한 기능성은 김에 함유된 다양한 성분에 기인하는 것으로 알려져 있다(Cho와 Rhee, 2020). 김의 품질 특성은 원초, 가공 방법 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는다. 최근에는 이러한 성분학적 특성을 보다 정밀하게 규명하기 위해 대사체 분석 기술이 식품 분야에 폭넓게 활용되고 있으며, ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS)는 지리적 기원 판별, 종 식별, 가공 방법에 따른 대사체 변화 등 저분자 화합물 분석에 널리 사용되고 있다(Xiao 등, 2025; Xue 등, 2022). 국내산 마른김을 대상으로 당류, 아미노산, 지방산 등 일부 화합물에 대한 연구는 보고된 바 있다(Kim 등, 2014; Lee 등, 1987; Park 등, 2001a; Park 등, 2001b). 그러나 LC-MS 기반 대사체 분석을 통해 국내산 마른김의 종류에 따른 성분학적 특성을 비교한 연구는 아직 이루어지지 않았다. LC-MS 분석은 김 내 저분자 화합물을 신속하고 종합적으로 평가하기 위한 효과적인 분석 도구로 활용될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 *N. dentata*, *N. seriata*, *N. yezoensis*를 원료로 생산되고 있는 마른김을 시판 제품 유형(곱창김, 돌김, 재래김, 김밥김) 기준으로 분류하여 UPLC-QTOF-MS 기반 마른김의 대사체를 비교하고, 그 성분학적 특성을 이해하고자 하였다. 이를 통해 마른김의 대사체 기초자료를 구축하고, 향후 고부가가치 마른김의 선별 및 품질 평가에 활용할 수 있는 기반을 마련하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

마른김은 종, 원산지 및 채취 시기 정보가 명확한 시판 제품을 선정하였다. 시료는 2020년 12월부터 2021년 3월 사이 전라남도 완도, 고흥, 해남, 신안, 진도 지역에서 채취된 것으로, 곱창김(*N. dentata*; Gopchang-gim, GL), 돌김(*N. seriata*; Dol-gim, DL), 재래김(*N. yezoensis*; Jaerae-gim, JL) 및 김밥김(*N. yezoensis*; Gimhap-gim, KL)의 4개 그룹으로 분류하였다. 각 그룹별로 6개 시료씩 총 24개 마른김 시료를 목포수산식품지원센터로부터 제공받아 사용하였다(Table 1). 마른김은 분쇄기(SFM-M99JJAN, Shinil, Cheonan, Korea)로 분쇄한 후 일 반성분 및 LC-MS 기반 대사체 분석에 사용하였다. LC-MS 분석을 위한 모든 이동상 용매는 Optima[®] LC/MS grade (Fisher Chemical, Loughborough, UK)를 사용하였다.

2.2. 일반성분 분석

마른김의 일반성분은 AOAC법(AOAC, 1984)에 따라 분석하였다. 즉, 수분은 105°C 상압가열건조법을, 조회분은 건식회화법을, 조단백질은 Kjeldahl법을, 그리고 조지방은 Soxhlet법을 이용하여 각 마른김 시료에 대해 3회 반복 측정하였다.

2.3. 마른김 추출물 제조

마른김 추출물은 Song 등(2025)의 방법에 따라 제조하였다. 즉, 마른김 분말 100 mg에 50% methanol 20 mL를 첨가하여 상온에서 24시간 동안 추출한 후, 4°C에서 3,264 ×g로 10분간 원심분리하였다. 이후 상등액을 syringe filter (0.2 µm, PTFE membrane, polypropylene housing, 25 mm, Whatman, Kent, England)로 여과하여 LC-MS 기반 대사체 분석과 MAAs 함량 분석에 사용하였다.

2.4. LC-MS 기반 대사체 분석

LC-MS 분석은 UPLC (ACQUITY UPLC[™] system, Waters Co., MA, USA)와 Q-TOF-MS (Xevo G2-XS Q-TOF-MS, Waters Co.)를 이용하였다. 화합물의 분리는 ACQUITY UPLC HSS T3 (1.8 µm, 2.1×50 mm, Waters Co.) column을 사용하였다. 이동상 용매는 0.1% formic acid가 첨가된 water (A)와 0.1% formic acid가 첨가된 acetonitrile (B)를 사용하였다. 용출 조건은 이동상 B를 0%에서 시작하여 2분간 유지한 후, 5분까지 30%, 7분까지 60%, 11분까지 70%, 13분까지 100%로 증가시켰다. 유속은 0.35 mL/min으로 설정하였으며, column 온도는 40°C로 유지하였다. MS 분석은 positive electrospray ionization (ESI) 모드에서 수행하였다. Capillary voltage는 2.5 kV로 설정하였으며, 질량 스캔 범위는 *m/z* 40-1,000으로 하였

Table 1. Species, origin, and harvesting time of dried laver samples

Samples	Species	Origin	Harvesting time
GL-1	<i>Neoporphyra dentata</i> (Gopchang-gim)	Goheung	2020.12
GL-2		Goheung	2021.01
GL-3		Goheung	2021.02
GL-4		Haenam	2020.12
GL-5		Haenam	2021.01
GL-6		Haenam	2021.02
DL-1	<i>Neoporphyra seriata</i> (Dol-gim)	Goheung	2020.12
DL-2		Goheung	2021.01
DL-3		Haenam	2021.02
DL-4		Shinan	2021.01
DL-5		Wando	2021.02
DL-6		Jindo	2021.03
KL-1	<i>Neopyropia yezoensis</i> (Gimbap-gim)	Goheung	2020.12
KL-2		Goheung	2021.01
KL-3		Haenam	2021.02
KL-4		Shinan	2021.01
KL-5		Wando	2021.02
KL-6		Jindo	2021.03
JL-1	<i>Neopyropia yezoensis</i> (Jaerae-gim)	Goheung	2020.12
JL-2		Goheung	2021.01
JL-3		Haenam	2021.02
JL-4		Shinan	2021.01
JL-5		Wando	2021.02
JL-6		Jindo	2021.03

다. Cone voltage는 40 V, cone gas 및 desolvation gas 유속은 각각 50 L/h와 600 L/h로 설정하였다. Desolvation temperature와 ion source temperature는 각각 200°C와 130°C로 유지하였다. 각 마른김 시료는 3회 반복 분석하였으며, 기기 안정성과 분석 신뢰도를 확인하기 위해 모든 마른김 추출물을 동일량으로 혼합한 quality control (QC) 시료를 활용하였다. LC-MS에서 검출된 대사체의 정확한 분자량 및 원소 조성은 MassLynx 4.2 software (Waters Co.)를 사용하여 확인하였다. 대사체 동정은 Metabolomics Standards Initiative (MSI) 가이드라인을 기반으로 수행하였으며, 본 연구에서는 동정된 대사체의 신뢰 수준을 두 단계로 구분하여 표기하였다. Level 1은 표준물질과의 머무름 시간 및 MS/MS spectrum 비교를 통해 확인하였다. Level 2는 온라인 데이터베이스 및 문헌 정보와의 MS/MS

spectrum 일치를 근거로 잠정적으로 동정하였다. 동정된 대사체들의 peak intensity는 Progenesis QI (Waters Co.)를 통해 확인하였고, MetaboAnalyst 6.0 (<https://www.metaboanalyst.ca/MetaboAnalyst/>)을 이용하여 다변량 통계분석을 수행하였다. 데이터 정규화는 square root transformation, 스케일링은 pareto scaling 방식으로 진행하였다. 데이터의 시각화는 principal component analysis (PCA)와 orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA)를 순차적으로 진행하였다. OPLS-DA의 모델 유효성 검증은 permutation test (n=1,000)를 실시하였다. Hierarchical clustering analysis (HCA)는 Spearman's distance measure와 Ward's 알고리즘을 사용하였다. 마른김 그룹 간 차이를 나타내는 주요 대사체는 variable importance in projection (VIP) score > 1.3, fold change (FC)

> 1.5, Benjamini-Hochberg 방법으로 보정한 $p < 0.001$ 을 기준으로 선별하였다.

2.5. *Mycosporine-like amino acids (MAAs) 함량 분석*

MAAs 함량은 multiple reaction monitoring (MRM) 방법으로 분석하였으며, LC-MS 분석 조건은 이동상 용매의 용출 조건과 MRM 분석 조건을 제외하고는 2.4절에서 설명한 대사체 분석 조건과 동일하게 수행하였다. 용출 조건은 이동상 B를 0%에서 시작하여 2분간 유지한 후, 5분까지 5%, 10분까지 70%로 증가시켰다. Shinorine과 porphyra-334는 본 연구팀의 선행연구(Choi 등, 2022)를 통해 분리한 표준물질을 사용하였으며, 각각 m/z 333.10 → 186.10 및 m/z 347.10 → 200.10의 precursor ion과 product ion을 이용하여 분석하였다(Geraldes 등, 2020). MAAs는 LC-MS MRM chromatogram에서 검출된 피크의 retention time 및 MS/MS spectrum을 표준물질과 비교하여 동정하였다. 정량은 0-12.5 ng/mL의 농도로 작성된 표준곡선을 기반으로 수행하였으며, 회귀식은 shinorine의 경우 $y = 420.96x + 5.93$ ($R^2 = 1.0000$), porphyra-334는 $y = 788.30x + 11.47$ ($R^2 = 0.9999$)였다.

2.6. 통계 분석

통계처리는 SPSS version 20 (IBM Co., Chicago, IL, USA)을 사용하여, 일원 분산 분석(one-way analysis of variance)을 실시하였다. 모든 시료는 3회 이상 반복 측정된 결과를 평균과 표준편차로 나타냈다. 마른김 그룹 간 일반성분, MAAs 함량의 유의한 차이는 Tukey's honestly significant difference (HSD) test로 사후 검정($p < 0.05$)을 실시하였다. 검출된 대사체의 다중검정은 Benjamini-Hochberg 방법을 적용하여 p 값을 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마른김의 일반성분 조성

마른김의 일반성분 함량은 영양학적 가치와 품질을 평가하기 위한 기초 자료로 활용될 수 있으며, 특히 단백질 함량은 김의 품질을 판단하는 주요 지표로 알려져 있다. 마른김의 일반성분을 분석한 결과(Fig. 1), 수분 함량은 재래김(9.45%)이 돌김(4.68%), 곱창김(4.34%), 김밥김(3.97%)에 비해 유의적으로 높았다. 조단백질 함량은 돌김(40.74%)과 김밥김(40.10%)이 재래김(36.09%)과 곱창김(34.01%)에 비해 유의적으로 높은 수준을 보였다. 한국산업규격(KS, 2024)에서는 마른김의 품질 기준으로 수분 함량이 12% 이하, 단백질 함량이 35% 이상을 고급 마른김으로 정의하고 있다. 한편, 조회분 및 조지방 함량은 마른김 그룹 간에 유의적인 차이를 보이지 않았다. 마른김의 일반성분은 김의 종, 원산지, 채취 시기, 가공 방법 등 다양한 요

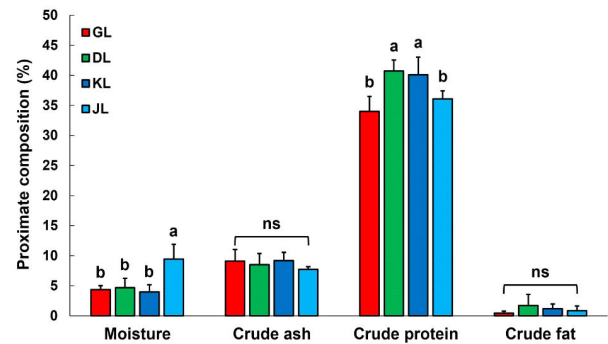


Fig. 1. Proximate compositions of dried lavers. All values are mean±SD (n=6). Different superscript letters (a,b) on the bars indicate significant differences by Tukey's test ($p < 0.05$). GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim); ns, not significant.

인에 따라 달라지는 것으로 보고되고 있으며(Hwang, 2013; Kim 등, 2014; Park 등, 2001a; Park 등, 2001b), 일반적으로 수분 함량은 12% 이하, 단백질 함량은 30% 이상으로 알려져 있다. 최근에는 마른김의 일반성분과 관련된 품질 평가 지표의 신속한 측정을 위해 Fourier transform near-infrared (FT-NIR) 및 short-wave infrared (SWIR) 등의 분광법을 활용한 연구도 활발히 수행되고 있다(Kim 등, 2024; Lee 등, 2022; Lee 등, 2025).

3.2. 마른김의 대사체 동정 및 조성

UPLC-QTOF-MS를 이용하여 곱창김, 돌김, 김밥김, 재래김의 대사체를 분석한 결과(Fig. 2), 총 53종의 주요 대사체가 동정되었으며, 각 화합물의 retention time, precursor ion, fragment ion, molecular formula 등의 정보는 Table 2에 제시하였다. 김의 주요 대사체는 아미노산 및 그 유도체, 유기산, MAAs, 핵산 관련 화합물, 인지질, 베타인 지질, 당지질, 지방산, 기타 화합물 등으로 동정되었다. 이들 화합물은 각각의 precursor ion과 MS/MS spectrum 정보를 기반으로, 표준물질, MassBank 및 LipidMaps 등 온라인 데이터베이스와 참고문헌(Cauchie 등, 2021; Geraldes와 Pinto, 2021; Kawauchi 등, 1978; Parailoux 등, 2020; Simon-Colin 등, 2002; Tamara 등, 2019), 그리고 본 연구팀의 선행연구(Song 등, 2025)에 보고된 spectrum과의 일치 여부를 종합하여 확인하였다.

마른김의 LC-MS chromatogram을 비교한 결과, 김의 종류에 따른 대사체 조성의 뚜렷한 차이는 확인되지 않았다. 이는 LC-MS 분석을 통해 얻어진 데이터를 기반으로 화합물들 간의 조성 차이를 시각적으로 표현하기 위한 다변량 통계 분석의 필요성을 시사하였다. 이에 따라, 동정된 53종의 화합물을 대상으

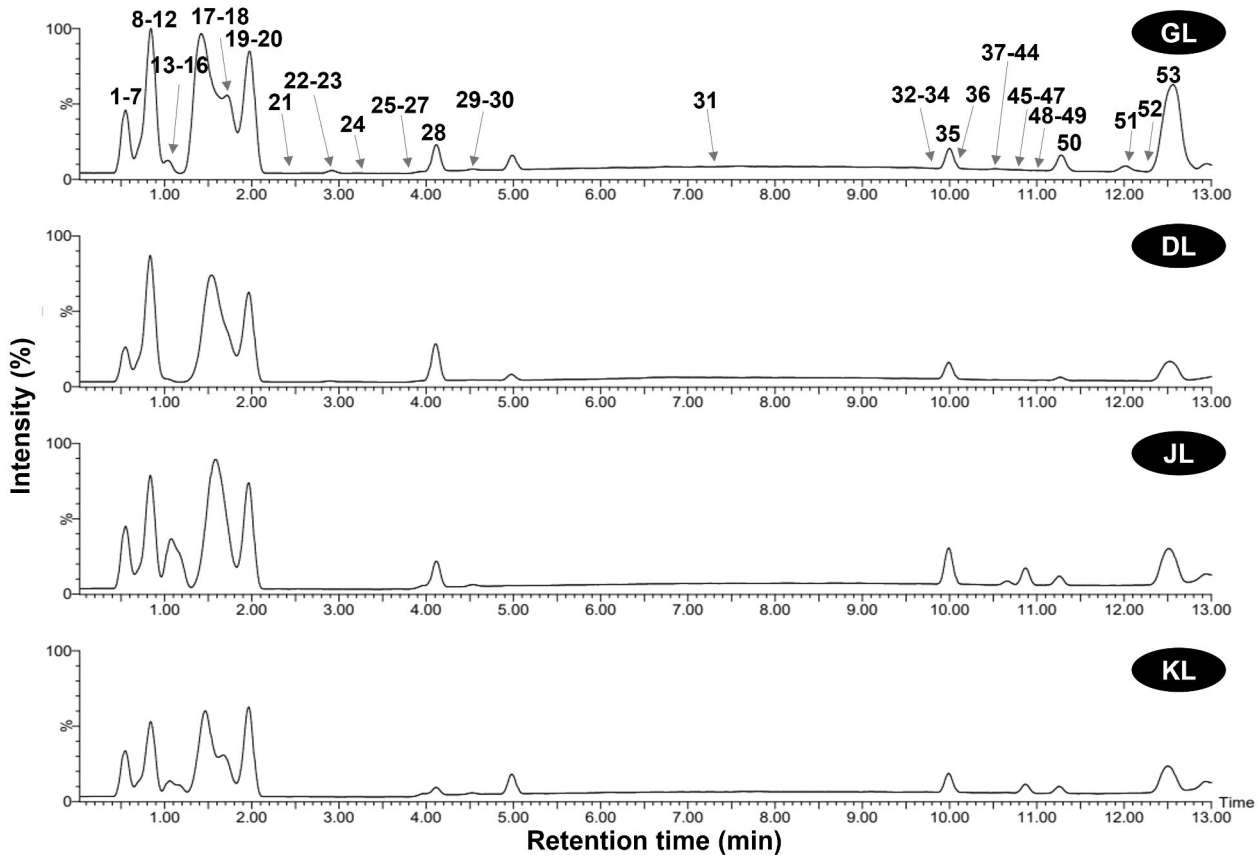


Fig. 2. Representative LC-MS (positive) total ion chromatogram (TIC) of dried lavers. Fifty-three metabolites were detected in dried lavers, including amino acids and their derivatives, mycosporine-like amino acids (MAAs), organic acids, nucleic acid-related compounds, phospholipids, betaine lipids, glycolipids, and fatty acids. The MS results are presented in Table 2. GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

로 PCA 및 HCA를 실시하였다. PCA 결과(Fig. 3A)에서 principal component (PC) 1과 PC 2는 각각 전체 분산의 36.0% 및 23.3%를 설명하였으며, QC 샘플은 PCA score plot 중심에 클러스터링 되어 분석의 재현성과 안정성을 나타내었다. 일반적으로 QC 샘플은 비표적 대사체 프로파일링에서 검출의 정밀도와 분석의 재현성을 평가하는 지표로 활용된다(Fan 등, 2020). 곱창김은 PC 1을 기준으로 다른 3종의 마른김과 명확히 분리되었으며, 김밥김과 재래김은 대부분 중첩되어 유사한 대사체 조성을 나타내었다. 돌김은 김밥김 및 재래김과 부분적으로 중첩되는 경향을 보였다. 또한, HCA를 통해 그룹 간 유사성을 확인한 결과(Fig. 3B), 총 3개의 주요 군집이 관찰되었다. 군집 1은 김밥김과 재래김을 포함하였으며, 군집 2는 곱창김으로만 구성되었다. 군집 3은 일부 김밥김과 재래김이 그룹 사이에 위치하였지만, 주로 돌김이 포함된 군집으로 확인되었다. 채취 시기 및 원산지에 따른 변동 가능성을 확인하기 위해, 고흥 지역에

서 채취 시기 2020.12-2021.01에 해당하는 마른김 시료(GL-1, GL-2, DL-1, DL-2, JL-1, JL-2, KL-1, KL-2)만을 선별하여 PCA를 수행하였다(Fig. 3C). PC 1과 PC 2는 각각 전체 분산의 47.4% 및 18.5%를 설명하였다. 동일 지역 조건에서도 곱창김은 다른 마른김과 분리되는 경향을 보였고, 김밥김과 재래김은 상당 부분 중첩되어 유사한 대사체 조성을 나타내었다. 특히, 돌김은 김밥김 및 재래김과 뚜렷하게 분리되어, 원산지를 제한한 조건에서는 종에 따른 분리가 더 명확하게 관찰되었다. 또한 원산지의 영향을 평가하기 위해 채취 시기를 2021.01로 고정된 뒤 고흥과 신안에서 확보된 시료(DL-2, DL-4, JL-2, JL-4, KL-2, KL-4)와 해남과 고흥에서 확보된 곱창김 시료(GL-1, GL-2)를 대상으로 PCA를 수행하였다(Fig. 3D). PC 1과 PC 2는 각각 전체 분산의 51.7% 및 20.4%를 설명하였고, 전반적인 군집 양상은 Fig. 3A와 유사하였다. 이러한 결과는 원산지와 채취 시기와 같은 환경 요인이 일부 변동성의 원인이

Table 2. MS results of metabolites identified in dried lavers

Classes	No.	t _R (min) ¹⁾	Fragment ions (positive, <i>m/z</i>)	Molecular formula (MW) ²⁾	Metabolites ³⁾	MSI levels ⁴⁾
Amino acids	1	0.68	126.0230([M+H] ⁺), 108.0121	C ₂ H ₇ NO ₃ S (125)	Taurine	1
	2	0.68	104.1080([M] ⁺), 60.0812	C ₅ H ₁₄ NO (104)	Choline	1
	3	0.69	134.0458([M+H] ⁺), 116.0351, 88.0401, 74.0241	C ₄ H ₇ NO ₄ (133)	Aspartic acid	1
	4	0.70	90.0557([M+H] ⁺), 44.0488	C ₃ H ₇ NO ₂ (89)	Alanine	1
	6	0.73	148.0614([M+H] ⁺), 130.0508, 102.0557, 84.0452	C ₅ H ₉ NO ₄ (147)	Glutamic acid	1
	7	0.75	176.1039([M+H] ⁺), 159.0772, 113.0713	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₃ (175)	Citrulline	1
	10	0.86	146.1185([M+H] ⁺), 87.0448, 60.0808, 58.0656	C ₇ H ₁₅ NO ₂ (145)	Acetylcholine	1
	21	2.46	182.0819([M+H] ⁺), 165.0553, 136.0764	C ₉ H ₁₁ NO ₃ (181)	Tyrosine	1
	14	1.17	174.0771([M+H] ⁺), 128.0715, 82.0658, 55.0547	C ₇ H ₁₁ NO ₄ (173)	2,6-Piperidinedicarboxylic acid	2
Mycosporine-like amino acids	30	4.56	205.0981([M+H] ⁺), 188.0716, 146.0609, 118.0658	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ (204)	Tryptophan	1
	11	0.86	245.1140([M+H] ⁺), 230.0962, 227.1035, 209.0927, 186.1012	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₅ (244)	Palythine	2
	12	0.86	333.1304([M+H] ⁺), 318.1062, 303.1194, 274.1173, 230.1271, 212.1150, 186.1012	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₈ (332)	Shinorine	1
	15	1.25	289.1400([M+H] ⁺), 274.1161, 230.1272, 212.1168, 186.1004	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₆ (288)	Asterina-330	2
	20	1.98	347.1457([M+H] ⁺), 332.1229, 303.1196, 288.1314, 244.1430, 200.1165, 186.1011	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₈ (346)	Porphyra-334	1
	22	2.91	317.1351([M+H] ⁺), 302.1118, 258.1197, 214.1325	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₇ (316)	Mycosporine-glycine-alanine	2
	24	3.20	273.1445([M+H] ⁺), 258.1216, 214.1308	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₅ (272)	Aplysiapalythine B	2
Nucleic acid related compounds	28	4.10	285.1450([M+H] ⁺), 270.1215, 241.0829, 226.1317, 197.0930	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₅ (284)	Usujirene	2
	13	1.06	324.0605([M+H] ⁺), 112.0508	C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₈ P (323)	5'-CMP	1
	16	1.35	325.0435([M+H] ⁺), 97.0293	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₉ P (324)	5'-UMP	1
	18	1.79	349.0546([M+H] ⁺), 137.0468	C ₁₀ H ₁₃ N ₄ O ₈ P (348)	5'-IMP	1
	19	1.97	364.0655([M+H] ⁺), 152.0581	C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₈ P (363)	5'-GMP	1
	23	2.94	267.0594([M+Na] ⁺), 113.0349	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆ (244)	Uridine	1
	25	3.86	268.1047([M+H] ⁺), 136.0632	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ (267)	Adenosine	1
	26	3.88	284.0985([M+H] ⁺), 152.0562	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅ (283)	Guanosine	1
	27	3.89	291.0709([M+Na] ⁺), 137.0469	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₅ (268)	Inosine	1
Organic acids	29	4.52	298.0977([M+H] ⁺), 136.0626	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ O ₃ S (297)	5'-Methylthioadenosine	2
	17	1.76	215.0172([M+Na] ⁺)	C ₆ H ₈ O ₇ (192)	Citric acid	1
Phospholipids	32	9.54	516.3093([M+H] ⁺), 184.0741, 104.1077	C ₂₆ H ₄₆ NO ₇ P (515)	LPC 18:4	2
	33	9.80	468.3074([M+H] ⁺), 450.2951, 184.0745, 104.1079	C ₂₂ H ₄₈ NO ₇ P (467)	LPC 14:0	2
	34	9.94	500.2775([M+H] ⁺), 359.2579	C ₂₅ H ₄₂ NO ₇ P (499)	LPE 20:5	2

(continued)

Classes	No.	t _R (min) ¹⁾	Fragment ions (positive, <i>m/z</i>)	Molecular formula (MW) ²⁾	Metabolites ³⁾	MSI levels ⁴⁾
	35	9.99	542.3242([M+H] ⁺), 524.3139, 258.1109, 240.0999, 184.0746, 104.1081	C ₂₈ H ₄₈ NO ₇ P (541)	LPC 20:5	2
	36	10.05	518.3240([M+H] ⁺), 500.3124, 258.1104, 240.1000, 184.0742, 104.1078	C ₂₆ H ₅₀ NO ₇ P (517)	LPC 18:3	2
	37	10.43	478.2934([M+H] ⁺), 337.2733	C ₂₃ H ₄₄ NO ₇ P (477)	LPE 18:2	2
	38	10.46	502.2930([M+H] ⁺), 361.2742	C ₂₅ H ₄₄ NO ₇ P (501)	LPE 20:4	2
	39	10.49	520.3401([M+H] ⁺), 502.3302, 258.1119, 240.1003, 184.0746, 104.1081	C ₂₆ H ₅₀ NO ₇ P (519)	LPC 18:2	2
	40	10.51	544.3406([M+H] ⁺), 526.3295, 258.1118, 240.1002, 184.0745, 104.1080	C ₂₈ H ₅₀ NO ₇ P (543)	LPC 20:4	2
	41	10.54	452.2770([M+H] ⁺), 311.2576	C ₂₁ H ₄₂ NO ₇ P (451)	LPE 16:1	2
	42	10.61	494.3245([M+H] ⁺), 476.3133, 184.0743, 104.1078	C ₂₂ H ₄₆ NO ₇ P (493)	LPC 16:1	2
	44	10.79	454.2924([M+H] ⁺), 313.2760	C ₂₁ H ₄₄ NO ₇ P (453)	LPE 16:0	1
	45	10.83	504.3085([M+H] ⁺), 363.2905	C ₂₅ H ₄₆ NO ₇ P (503)	LPE 20:3	2
	46	10.87	496.3395([M+H] ⁺), 478.3294, 258.1115, 240.1004, 184.0745, 104.1080	C ₂₄ H ₅₀ NO ₇ P (495)	LPC 16:0	1
	47	10.90	546.3557([M+H] ⁺), 528.3472, 184.0744, 104.1079	C ₂₈ H ₅₀ NO ₇ P (545)	LPC 20:3	2
	48	11.11	480.3084([M+H] ⁺), 339.2912	C ₂₃ H ₄₆ NO ₇ P (479)	LPE 18:1	2
	49	11.19	522.3559([M+H] ⁺), 504.3427, 258.1104, 184.0741, 104.1077	C ₂₆ H ₅₂ NO ₇ P (521)	LPC 18:1	2
	51	12.05	524.3704([M+H] ⁺), 184.0742, 104.1079	C ₂₆ H ₅₄ NO ₇ P (523)	LPC 18:0	2
	52	12.28	550.3872([M+H] ⁺), 184.0748, 104.1078	C ₂₈ H ₅₆ NO ₇ P (549)	LPC 20:1	2
Glycolipids	43	10.72	677.3721([M+Na] ⁺), 515.3207	C ₃₁ H ₅₈ O ₁₄ (654)	DGMG 16:0	2
Betaine lipids	50	11.34	474.3788([M+H] ⁺), 236.1500	C ₂₆ H ₅₁ NO ₆ (473)	MGTs 16:0	2
Fatty acids	53	12.59	303.2331([M+H] ⁺), 119.0861, 105.0709, 91.0555	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (302)	Eicosapentaenoic acid	2
Others	5	0.72	258.1110([M+H] ⁺), 184.0741, 125.0007, 104.1080, 86.0972, 60.0811	C ₈ H ₂₀ NO ₆ P (257)	Glycerophosphocholine	2
	8	0.80	247.0587([M+H] ⁺), 173.0219	C ₆ H ₁₅ O ₈ P (246)	Glycerophosphoglycerol	2
	9	0.84	277.0901([M+Na] ⁺), 163.0612, 93.0554	C ₉ H ₁₈ O ₈ (254)	Galactosylglycerol	1
	31	7.42	587.2862([M+H] ⁺), 464.2167, 450.2014	C ₃₃ H ₃₈ N ₄ O ₆ (586)	Phycocerythrobilin	2

¹⁾t_R, retention time.²⁾MW, molecular weight.³⁾5'-CMP, cytidine 5'-monophosphate; 5'-UMP, uridine 5'-monophosphate; 5'-IMP, inosine 5'-monophosphate; 5'-GMP, guanosine 5'-monophosphate; LPC, lysophosphatidylcholine; LPE, lysophosphatidylethanolamine; DGMG, digalactosylmonoacylglycerol; MGTs, monoacylglycerol-trimethylhomoserine;⁴⁾Level 1, identified compounds (confirmed with standards); Level 2, putatively annotated compounds (matched with spectral databases).

될 수 있으나, 본 연구에서는 종에 따른 차이가 PCA에서의 군집 형성에 기여할 가능성을 시사하였다. 다만, 원산지 및 채취 시기의 영향이 완전히 배제될 수는 없으므로, 환경 조건을 고려

한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

마른김에서 확인된 53종의 대사체 중 Tukey's HSD 사후검정에서 유의한 차이(FDR adjusted $p < 0.05$)를 보인 49종의 대

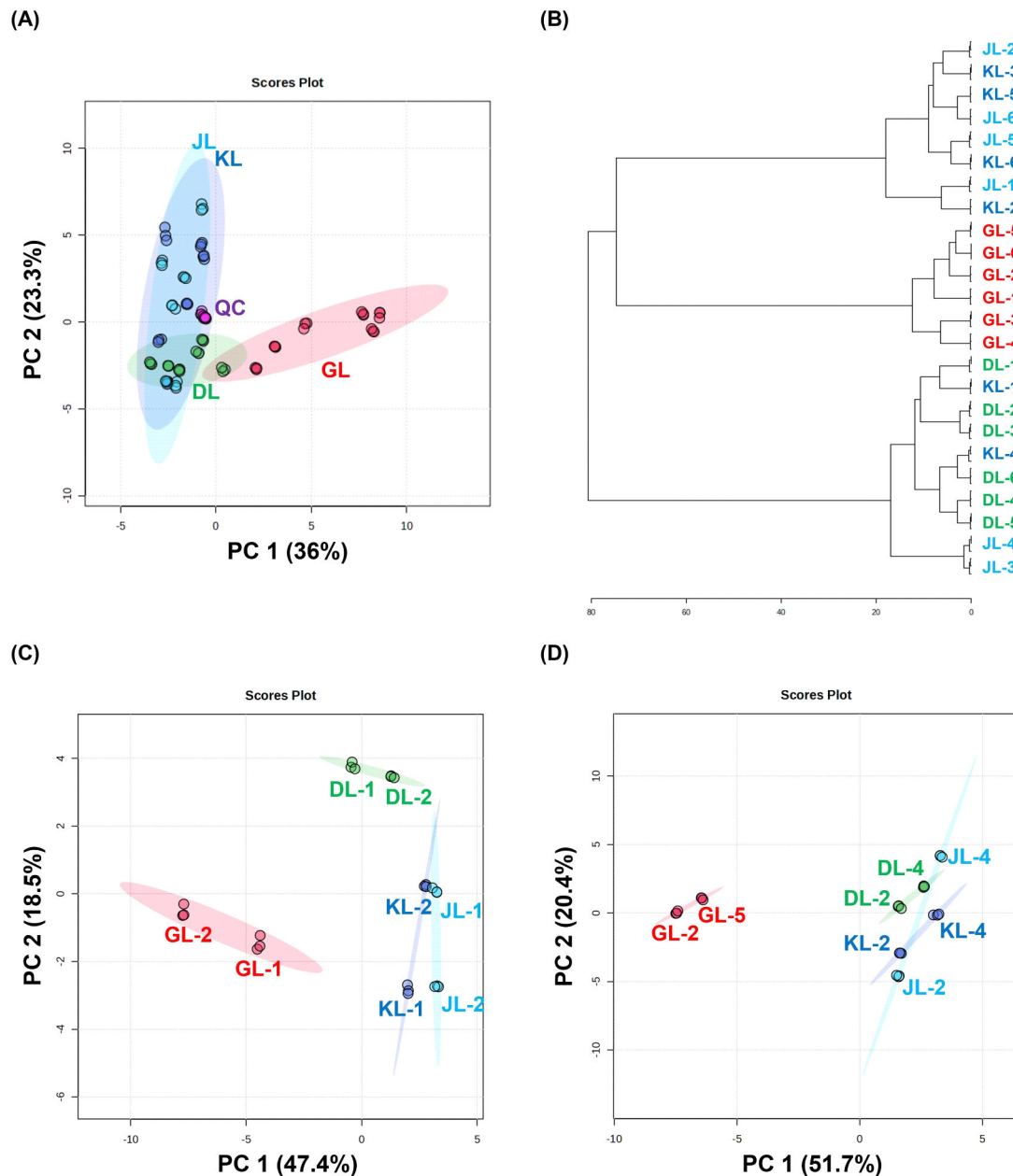


Fig. 3. PCA score plot (A) and dendrogram (B) of dried laver samples (4 groups; n=6 per group), PCA score plot of samples from the same origin (C), and PCA score plot of samples from the same harvesting period (D). PC, principal component; QC, quality control; GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

사체는 히트맵을 통해 시각화하였다(Fig. 4). 그 결과, 이들 대사체는 서로 다른 함량 차이를 보이는 4개의 클러스터로 구분되었다. 클러스터 1의 대사체는 곱창김에서 상대적으로 낮은 함량을 나타냈으며, 클러스터 2는 주로 돌김과 김밥김, 클러스터 3은 주로 김밥김과 재래김, 클러스터 4는 주로 곱창김에서 높은 함량을 보였다. 또한, 클러스터 1과 2의 대사체는 하나의

상위 군집으로 분류될 수 있었으며, 김밥김과 재래김 간에 작은 대사체 조성 차이가 존재하는 것으로 확인되었다. 곱창김은 독립된 클러스터를 형성하여 뚜렷한 대사체 조성을 나타내었으며, 앞서 수행한 PCA 및 HCA 결과와 유사한 경향을 보였다. 마른김의 대사체 조성은 종, 가공 방법 등 다양한 요인의 영향을 받을 수 있다. 김밥김과 재래김은 동일한 원초(*N. yezoensis*)

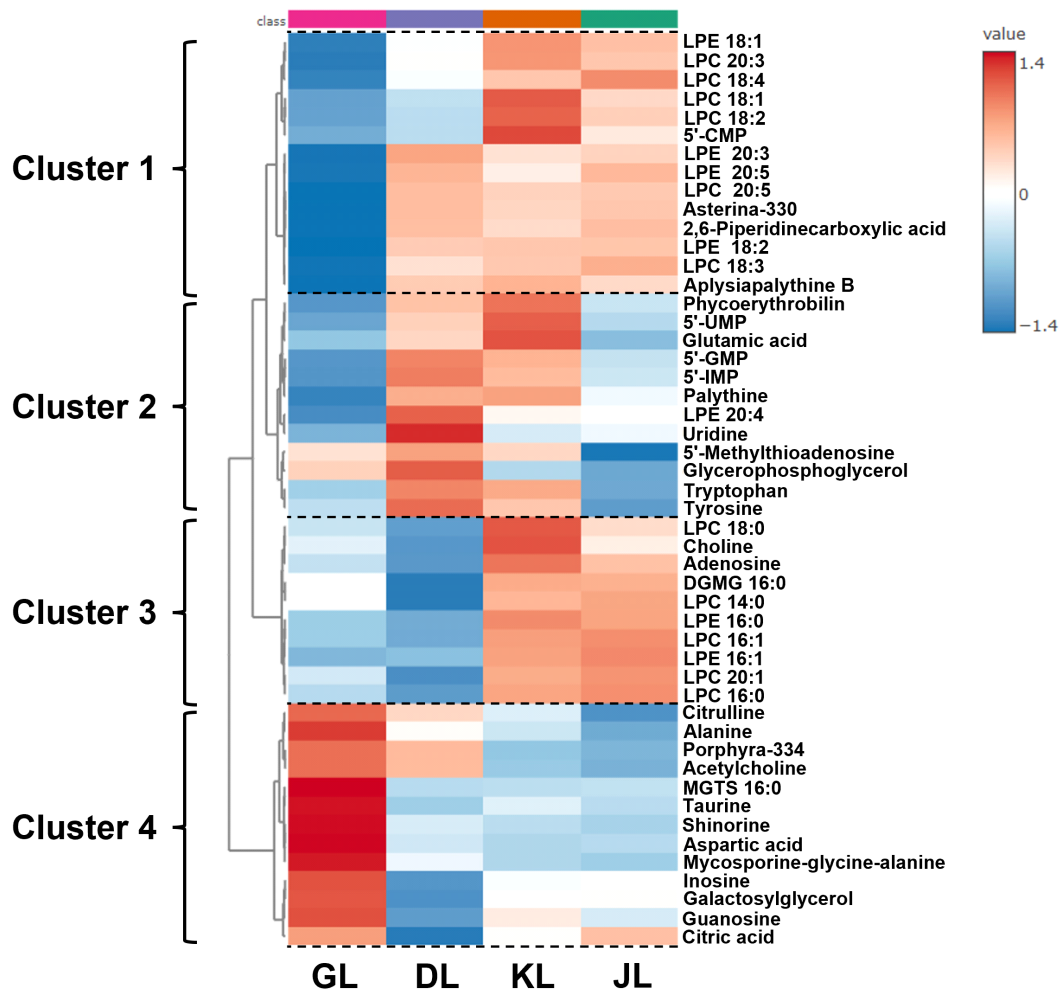


Fig. 4. Heatmap based on forty-nine metabolites identified in dried lavers ($p < 0.05$). 5'-CMP, cytidine 5'-monophosphate; 5'-UMP, uridine 5'-monophosphate; 5'-IMP, inosine 5'-monophosphate; 5'-GMP, guanosine 5'-monophosphate; LPC, lysophosphatidylcholine; LPE, lysophosphatidylethanolamine; DGMG, digalactosylmonoacylglycerol; MGTS, monoacylglycerol-trimethylhomoserine. GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

를 사용하여 제조하였기 때문에 곱창김이나 돌김에 비해 유사한 대사체 조성을 나타낼 가능성이 높다. 곱창김은 주로 *N. dentata*로 제조되며, 돌김은 *N. seriata*로 제조되고 있다. 이러한 중간 차이는 마른김의 대사체 구성에 중요한 영향을 미치는 요인으로 작용할 수 있다. 또한, 마른김 제조 과정에서의 건조 및 열처리 등 가공 처리 역시 김 내 다양한 대사체들의 함량에 일부 영향을 줄 수 있다. 본 연구에서 김밥김과 재래김 그룹 간 차이를 보인 클러스터 2에 속하는 아미노산(glutamic acid, tryptophan, tyrosine)과 핵산 관련 화합물(uridine, uridine 5'-monophosphate (5'-UMP), guanosine 5'-monophosphate (5'-GMP), inosine 5'-monophosphate (5'-IMP), 5'-Methylthioadenosine]

은 건조 및 열처리에 따라 그 함량이 달라질 수 있음이 보고된 바 있다(Park 등, 2001a; Park 등, 2001b). 아미노산은 가열 과정에서 Maillard 반응 및 Strecker 분해를 겪을 수 있으며, 핵산 관련 화합물은 열처리 및 건조 중 가수분해를 통해 조성이 변화할 수 있다(Yan 등, 2025).

이상의 결과를 종합하면, 곱창김은 다른 3종 마른김 그룹과 구분되는 대사체 조성을 가지는 반면, 김밥김과 재래김은 유사한 대사체 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 마른김의 대사체 구성이 김의 종에 따라 차이를 보일 수 있으며, 동일 원초를 사용하는 김밥김과 재래김에서 관찰된 차이는 가공 조건의 영향을 일부 받았을 가능성도 시사한다.

3.3. 마른김의 OPLS-DA 및 차등 대사체 선별

UPLC-QTOF-MS를 통해 동정된 화합물들을 대상으로 OPLS-DA를 실시하여 마른김 그룹 간 차이를 나타내는 주요 대사체를 선별하고자 하였다. 6종의 비교군(곱창김 vs. 돌김, 곱창김 vs. 김밥김, 곱창김 vs. 재래김, 돌김 vs. 김밥김, 돌김 vs. 재래김, 김밥김 vs. 재래김)은 OPLS-DA score plot에서 마른김의 종류에 따라 명확하게 구분되었다(Fig. 5A-5F). 모든 OPLS-DA 모델은 0.5 이상의 적합도(R^2Y , 0.653-0.926)와 예측도(Q^2 , 0.617-0.919)를 나타내어 모델의 설명력과 예측력이 양호함을 확인하였다(Xiao 등, 2025). 또한, OPLS-DA 모델의 유효성을 검증하기 위해 permutation test ($n=1,000$)를 수행한 결과, 모든 모델에서 과적합이 관찰되지 않았으며, CV-ANOVA 결과 모든 모델이 $p<0.001$ 로 유의하였다(Fig. S1). 따라서,

OPLS-DA 기반의 다변량 분석은 다양한 마른김을 종류에 따라 효과적으로 구별할 수 있는 분석 기법으로 활용될 수 있음을 시사하였다. OPLS-DA의 s-plot 모델은 Fig. 6A-6F에 제시하였으며, 이는 두 그룹 간 대사체의 공분산(covariance)과 상관관계(correlation)를 시각적으로 나타낸다. 이때, plot의 중심축에서 멀리 위치한 변수일수록 두 그룹을 구별하는 데 중요한 역할을 한다(Shyti 등, 2015). 마른김 그룹 간의 구분에 기여도가 높은 화합물을 $VIP\ score>1.3$, $FC>1.5$, $FDR\ adjusted\ p-value<0.001$ 을 기준으로 선별한 결과, 26종의 화합물이 동정되었다(Table 3).

마른김 간 대사체 차이를 보다 상세하게 파악하기 위하여, 히트맵 결과(Fig. 4)를 기반으로 각 대사체의 상대적 함량을 대사체 클러스터별로 분류하였으며, 이를 Fig. 7A-7D에 제시하였다.

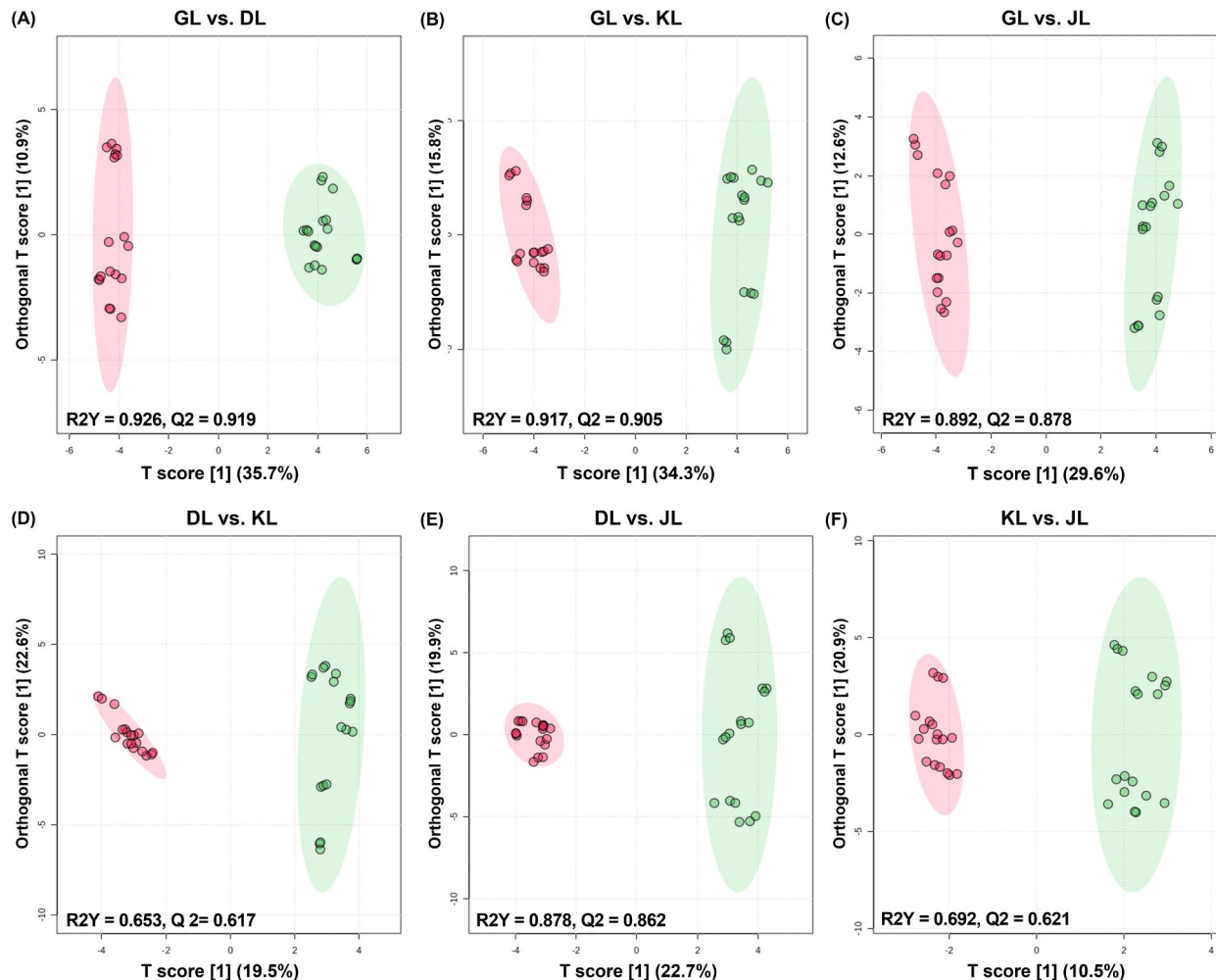


Fig. 5. OPLS-DA score plots of GL vs. DL (A), GL vs. KL (B), GL vs. JL (C), DL vs. KL (D), DL vs. JL (E), and GL vs. JL (F). GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

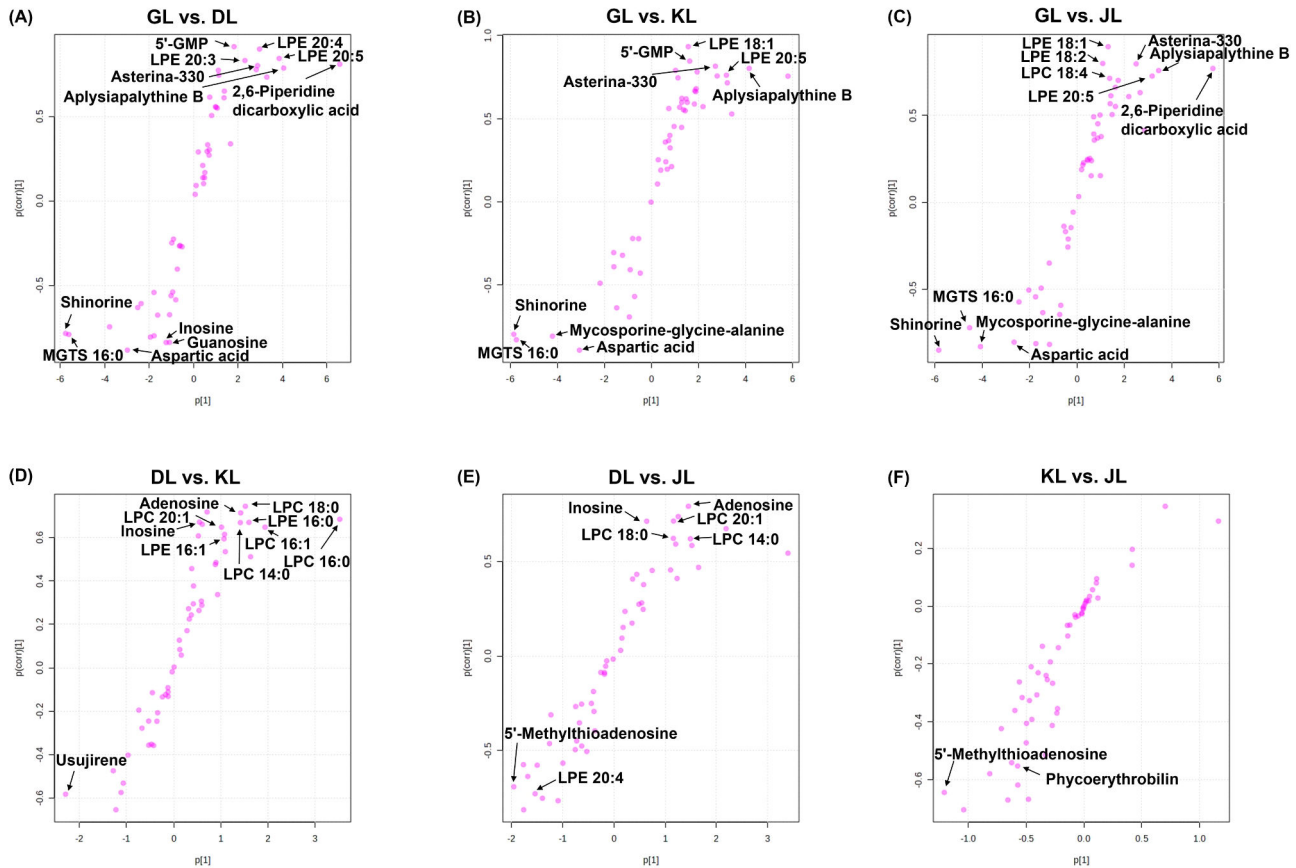


Fig. 6. OPLS-DA S-plots of GL vs. DL (A), GL vs. KL (B), GL vs. JL (C), DL vs. KL (D), DL vs. JL (E), and KL vs. JL (F). lysophosphatidylcholine (LPC 14:0, LPC 16:0, LPC 16:1, LPC 18:0, LPC 18:4, LPC 20:1, 18:4, LPC); lysophosphatidylethanolamine (LPE 16:0, LPE 16:1, LPE 18:1, LPE 18:2, LPE 20:3, LPE 20:4, LPE 20:5); monoacylglycerol-trimethylhomoserine (MGTS 16:0); nucleic acid (adenosine, guanosine, inosine, 5'-GMP, 5'-methylthioadenosine); mycosporine-like amino acids (aplysiapalythine B, asterina-330, mycosporine-glycine-alanine, shinorine); amino acids (aspartic acid, 2,6-piperidinedicarboxylic acid); others (phycoerythrobilin). GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

Fig. 7A에 제시된 대사체들은 주로 곱창김에서 상대적으로 낮은 함량을 보였으며, 이들은 주로 lysophosphatidylethanolamine (LPE; LPE 18:1, LPE 18:2, LPE 20:3, LPE 20:5)과 MAAs (aplysiapalythine B, asterina-330)로 확인되었다. 돌김과 김밥김은 5'-GMP와 phycoerythrobilin, 5'-methylthioadenosine, LPE 20:4의 함량이 높았으며(Fig. 7B), 김밥김과 재래김은 주로 lysophosphatidylcholine (LPC; LPC 14:0, LPC 16:0, LPC 16:1, LPC 18:0, LPC 20:1)의 함량이 상대적으로 높았다(Fig. 7C). 극성 지질에 속하는 인지질은 세포막의 주요 구성 성분으로, 글리세롤 골격의 sn-3 위치에 결합된 극성 그룹을 특징으로 한다. 리소인지질은 식물에서 염분, 온도, 질소 및 인산 결핍 등 다양한 비생물적 스트레스에 반응하는 신호 분자로 기능하는 것으로 보고되었다(Lopes, 2024). 홍조류는 녹조류와 갈조류에 비해 인지질 함량이 높은 것으로 알려져 있으며(Lopes

등, 2021), 김에서 이들 화합물이 상대적으로 높은 함량으로 존재하는 것은 해양 환경의 다양한 스트레스 요인에 대한 생리적 적응 기작과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 김밥김과 재래김은 LPC와 LPE 함량이 모두 상대적으로 높게 나타난 반면, 곱창김은 이들 화합물의 함량이 전반적으로 낮게 나타났다. 돌김은 일부 인지질류(LPC 18:4, LPE 18:1, LPE 18:2, LPE 20:3, LPE 20:5)를 제외하고 전반적으로 곱창김과 유사한 수준이었다. 이러한 결과는 김을 포함한 해조류에서 종에 따라 지질 그룹의 상대적 함량이 달라질 수 있음을 시사하며, 이러한 종에 따른 극성 지질 조성 차이는 선행연구에서도 보고되었다(Lopes 등, 2021; Song 등, 2023; Wang 등, 2022). 한편, 곱창김은 MAAs (shinorine, mycosporine-glycine-alanine)와 베타인 지질에 속하는 monoacylglycerol-trimethylhomoserine (MGTS) 16:0이 상대적으로 높은 함량을 나타내었다(Fig. 7D). Diacylglycerol-

Table 3. Differential metabolites from dried lavers identified through OPLS-DA

No.	Compound name ¹⁾	GL ²⁾ vs. DL		GL vs. KL		GL vs. JL		DL vs. KL		DL vs. JL		KL vs. JL	
		p-value	Log2 (FC)	p-value	Log2 (FC)	p-value	Log2 (FC)	p-value	Log2 (FC)	p-value	Log2 (FC)	p-value	Log2 (FC)
1	LPC 14:0							9.25E-06	-1.579	5.53E-05	-1.6557		
2	LPC 16:0							7.45E-06	-2.134				
3	LPC 16:1							2.08E-05	-3.3973				
4	LPC 18:0							3.36E-07	-1.5271	4.61E-05	-1.0286		
5	LPC 18:4					1.54E-06	-0.92342						
6	LPC 20:1							1.95E-05	-0.60425	2.52E-06	-0.5922		
7	LPE 16:0							1.30E-05	-2.3497				
8	LPE 16:1							1.55E-04	-5.7163				
9	LPE 18:1			3.06E-17	-1.2419	1.60E-12	-1.061						
10	LPE 18:2					9.34E-09	-0.75012						
11	LPE 20:3	3.79E-10	-1.1342										
12	LPE 20:4	1.91E-13	-1.3686							2.38E-06	0.59962		
13	LPE 20:5	9.35E-11	-1.3358	3.60E-08	-1.1219	2.77E-07	-1.3392						
14	MGTS 16:0	3.21E-09	7.0477	4.50E-09	6.6799	7.12E-09	6.147						
15	Adenosine							5.96E-07	-1.6328	2.07E-07	-1.2751		
16	Guanosine	1.58E-10	0.72208										
17	Inosine	2.28E-10	2.0145					2.43E-06	-1.1096	2.33E-06	-1.1412		
18	5'-GMP	4.05E-13	-0.68927	5.75E-10	-0.63895								
19	5'-Methylthioadenosine									1.55E-06	0.86504	2.28E-05	0.7447
20	Aplysiapalythine B	4.30E-08	-1.8737	1.75E-09	-2.0532	6.34E-08	-1.7458						
21	Asterina-330	1.92E-08	-1.3514	4.50E-09	-1.2531	3.63E-09	-1.2764						
22	Mycosporine-glycine-alanine			8.03E-10	3.0717	9.35E-11	3.4836						
23	Shinorine	4.42E-08	1.5335	3.80E-09	1.7326	3.39E-11	1.985						
24	Aspartic acid	1.40E-13	1.419	1.24E-14	1.5931	2.12E-10	1.4903						
25	2,6-Piperidine dicarboxylic acid	7.07E-09	-1.8994			2.29E-08	-1.9055						
26	Phycoerythrobilin											6.17E-04	0.77825

¹⁾LPC, lysophosphatidylcholine; LPE, lysophosphatidylethanolamine; MGTS, monoacylglycerol-trimethylhomoserine; 5'-GMP, guanosine 5'-monophosphate.

²⁾GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); K, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); J, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

trimethylhomoserine (DGTS)과 같은 베타인 지질의 생합성 경로는 일부 녹조류에서 보고된 바 있으나(Oishi 등, 2022), MGTS의 생합성 경로는 아직 명확히 규명되지 않은 상태이다. 곱창김은 다른 3종의 마른김에 비해 인지질의 함량이 상대적으로 낮았으나, MGTS 16:0이 특이적으로 검출되었다. 베타인 지질은 일부 종에서 인이 결핍된 환경에 반응하여 인지질과 상호 전환될 수 있으며, 그 구조적 유사성으로 인해 세포막 내에서 인지질과 유사한 기능을 수행할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Sikorskaya 등, 2023).

MAAs 조성은 곱창김과 돌김, 김밥김, 재래김 간에 뚜렷한 차이를 나타내었다. 곱창김은 shinorine, mycosporine-glycine-alanine의 함량이 높았던 반면, 3종의 마른김은 asterina-330, aplysiapalythine B의 함량이 높게 나타났다. MAAs는 골격 구조에 따라 aminocyclohexenone과 aminocyclohexene imine 유형으로 구분되며, C₁ 및 C₃ 위치에 결합된 아미노산 및 그 유도체에 따라 다양한 UV 흡광도와 화학적 특성을 나타낸다(Wada 등, 2015). 해조류에서 MAAs는 광보호, 삼투압 조절, 질소 저장 등 다양한 기능을 수행하며, 자외선, 염도, 질소화합물의 농

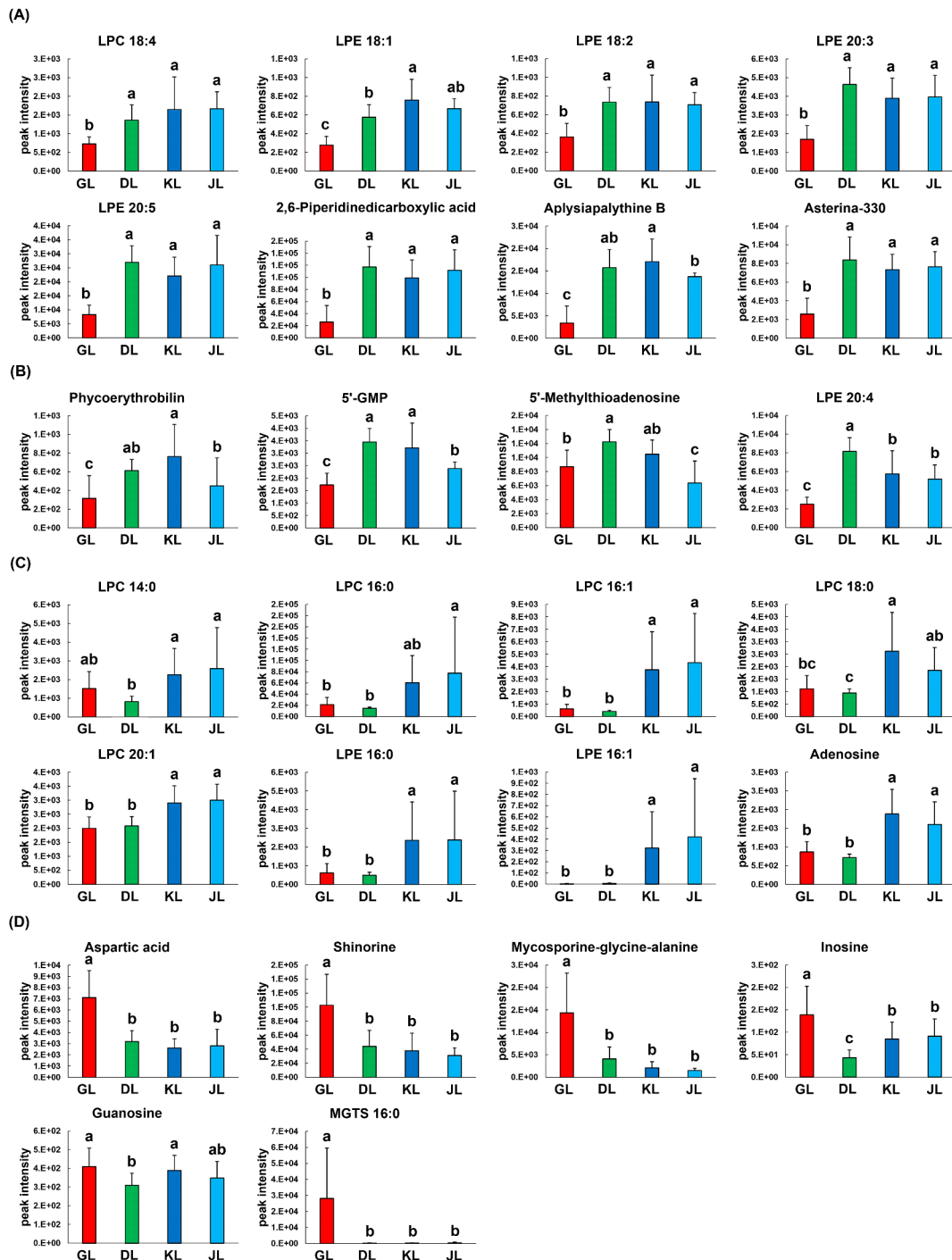


Fig. 7. Bar graphs of the relative peak intensity of significantly different metabolites belonging to cluster 1 (A), cluster 2 (B), cluster 3 (C), and cluster 4 (D) of Figure 4 in dried lavers. lysophosphatidylcholines (LPC 14:0, LPC 16:0, LPC 16:1, LPC 18:0, LPC 18:4, LPC 20:1, 18:4, LPC); lysophosphatidylethanolamines (LPE 16:0, LPE 16:1, LPE 18:1, LPE 18:2, LPE 20:3, LPE 20:4, LPE 20:5); monoacylglycerol-trimethylhomoserine (MGTS 16:0); nucleic acids (adenosine, guanosine, inosine, 5'-GMP, 5'-methylthioadenosine); mycosporine-like amino acids (apysiapalythine B, asterina-330, mycosporine-glycine-alanine, shinorine); amono acids (aspartic acid, 2,6-piperidinedicarboxylic acid); others (phycocerythrobilin). All value are mean $\pm$ SD (n=6). Different superscript letters (a-c) on the bars indicate significant differences by Tukey's test ($p < 0.05$). GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

도와 같은 환경적 요인에 의해 그 함량이 영향을 받을 수 있다 (Briani 등, 2018; Rosic, 2019). 김은 자외선에 비교적 쉽게 노출되는 얇은 연안에서 양식되며, 일반적으로 염분과 질산염 등 영양염류의 공급이 원활한 환경에서 생육된다. 따라서 김은 수온, 광량, 영양염 농도 등 다양한 해양 환경 요인의 영향을 받을 수 있다. MAAs의 구성과 함량 차이는 다양한 해조류에서 보고된 바 있으며, 종에 따라 특징적인 MAAs 프로파일을 보이는 것으로 알려져 있다(Briani 등, 2018; Orfanoudaki와 Hartmann, 2019).

그 외에도, 아미노산 및 그 유도체(aspartic acid, 2,6-piperidinedicarboxylic acid), 핵산 관련 화합물(adenosine, guanosine, inosine, 5'-GMP, 5'-methylthioadenosine)은 마른김의 종류에 따라 서로 다른 조성을 나타내었다. 아미노산은 단백질의 구성 성분일 뿐만 아니라, 다양한 대사체의 전구체로 작용하며 세포 기능 유지, 생장 및 발달 등 생물의 생활사 전반에 걸쳐 항상성 유지에 필수적인 역할을 수행한다. 또한, 핵산 관련 화합물은 아미노산과 함께 김의 감칠맛 형성에도 밀접한 관련이 있으며, 이들은 김의 맛과 연관된 관능적 특성을 결정짓는 주요 인자로 작용한다(Brand와 Bryant, 1994). 김을 대상으로 한 다양한 선행 연구에서도 이들 화합물은 주요 대사체로 보고된 바 있다(Aung 등, 2022; Yan 등, 2025).

UPLC-QTOF-MS 기반의 대사체 분석과 다변량 분석을 통해 국내산 마른김에서 다양한 대사체들 간의 유의미한 관계를 확인하였다. 본 연구 결과는 마른김의 성분학적 특성을 이해하기 위한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 본 연구는 시판 마른김을 대상으로 수행되어 원산지과 채취 시기 외에도 제품별 가공 조건을 체계적으로 통제하기 어려웠다. 따라서 관찰된 대사체 차이를 종 특이적 영향과 환경·가공 요인으로 완전히 분리하여 해석하는 데 한계가 있다. 향후에는 이를 고려한 대사체 연구가 지속적으로 수행될 필요가 있으며, 축적된 결과는 마른김의 종 분류 및 품질 평가에 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. 마른김의 MAA류(shinorine 및 porphyra-334) 함량

마른김의 LC-MS 기반 대사체 분석 결과, 다수의 MAAs가 검출되었으며, 이 중 shinorine은 다변량 분석을 통해 마른김 그룹 간 차이를 나타내는 주요 화합물로 확인되었다. 한편, porphyra-334는 마른김의 등급과 유의한 상관관계를 갖는 것으로 보고된 바 있다(Ishihara, 2008). 이에 따라, 국내산 마른김을 대상으로 LC-MS 기반 MRM 분석을 통해 shinorine과 porphyra-334의 함량을 정량 분석하였다. 분석 결과(Fig. 8), porphyra-334의 평균 함량은 곱창김(1,893.97 mg/100 g), 돌김(1,760.81 mg/100 g), 김밥김(1,505.76 mg/100 g), 재래김(1,472.19 mg/100 g) 순으로, 곱창김에서 가장 높은 함량을 나타내었다. 일본산 마른김의 porphyra-334 함량은 470-1,610

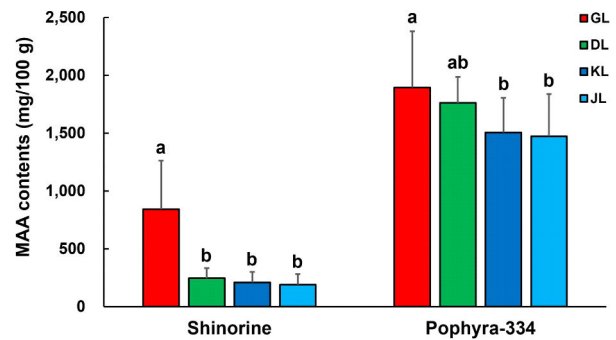


Fig. 8. Shinorine and porphyra-334 contents (mg/100 g) of dried lavers. All value are mean±SD (n=6). Different superscript letters (a,b) on the bars indicate significant differences by Tukey's test ($p<0.05$). GL, *Neoporphyra dentata* (Gopchang-gim); DL, *Neoporphyra seriata* (Dol-gim); KL, *Neopyropia yezoensis* (Gimbap-gim); JL, *Neopyropia yezoensis* (Jaerae-gim).

mg/100 g 범위로 보고된 바 있으며, 김밥김과 재래김은 해당 범위와 유사한 수준이었고, 곱창김과 돌김은 해당 범위보다 높은 함량으로 확인되었다. Shinorine의 평균 함량 역시 곱창김(840.89 mg/100 g)에서 가장 높았으며, 돌김(244.91 mg/100 g), 재래김(203.39 mg/100 g), 김밥김(189.80 mg/100 g)에 비해 현저히 높은 수준을 나타내었다. 김 종에 따른 MAAs 함량을 비교한 선행 연구에서도, *N. dentata*가 *N. yezoensis*와 *N. seriata*에 비해 shinorine 및 porphyra-334의 함량이 높은 것으로 보고된 바 있으며(Kim 등, 2021; Kim 등, 2025), 본 연구 결과는 이러한 종 차이가 영향을 미친 것으로 판단된다. 이들 화합물은 자외선 차단 효과뿐만 아니라, 항산화, 항염증, 노화 억제, 항암, 지방세포 분화 억제 등 다양한 생리활성이 보고되고 있어(Choi 등, 2022; Peng 등, 2023), 김은 기능성 식품 및 소재로서의 활용 가능성을 지닌 것으로 판단된다. 다만 본 연구는 일부 MAAs의 함량 차이를 제시하는 데 초점을 두었으며, 이러한 대사체 차이가 마른김의 기능적 특성으로 연결되는지에 대한 실험적 검증은 수행하지 못했다는 한계가 있다. 향후 다양한 MAAs 표준품의 확보를 통해 정량적 분석이 가능해진다면, MAAs는 김의 품질 평가를 위한 지표물질로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 요약

본 연구에서는 국내에서 *N. dentata*, *N. seriata*, *N. yezoensis*를 원료로 생산되고 있는 곱창김, 돌김, 김밥김, 재래김의 성분학적 특성을 파악하고자, 일반성분 및 UPLC-QTOF-MS 기반 대사체 분석을 실시하였다. 수분 함량은 재래김에서 가장 높았으며, 조단백질 함량은 돌김과 김밥김이 상대적으로 높은 수준을 보였다. 조회분 및 조지방 함량은 마른김 간 유의적인 차이

를 보이지 않았다. UPLC-QTOF-MS 기반 대사체 분석 결과에서는 아미노산 및 유도체, 유기산, MAAs, 핵산 관련 화합물, 인지질, 베타인 지질, 당지질, 지방산 등을 포함한 총 53종의 대사체가 동정되었다. PCA와 HCA에서 곱창김은 다른 3종의 마른김과 구분되는 대사체 조성을 나타낸 반면, 김밥김과 재래김은 유사한 특성을 보였고, 돌김은 이들과 부분적으로 중첩되는 경향을 보였다. OPLS-DA 기반의 다변량 분석을 통해 마른김은 종류에 따라 효과적으로 구별 가능함을 확인하였다. 또한, 김의 유용성분으로 알려진 porphyrin-334와 shinorine의 함량은 곱창김에서 유의하게 높았으며, 특히 shinorine의 경우 뚜렷한 차이를 나타내었다. 이러한 결과들은 마른김의 종류에 따른 대사체 특성을 이해하는 데 기여할 수 있으며, 향후 고부가가치 마른김의 선별 및 품질 평가를 위한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Supplementary materials

Supplementary materials are only available online from: <https://doi.org/10.11002/fsp.2026.33.3.463>

Funding

This study was carried out with the support of “Mokpo Marine Food-industry Research Center” Mokpo 58621, Republic of Korea.

Acknowledgements

The authors wish to thank Mokpo Marine Food-industry Research Center for providing samples for this research.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Song SH, Kim HG, Cho JY. Methodology: Song SH, Cho JY. Software: Song SH, Cho JY. Validation: Song SH, Cho JY. Formal analysis: Song SH, Cho JY. Writing - original draft: Song SH. Writing - review & editing: Cho JY. Visualization: Kim HG. Supervision: Cho JY. Project administration: Cho JY. Funding acquisition: Kim HG.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Si-Hun Song (First author)

<https://orcid.org/0009-0003-4408-3151>

Hyung Gyun Kim

<https://orcid.org/0009-0005-3078-3223>

Jeong-Yong Cho (Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0002-2048-5661>

References

- AOAC. Official Method of Analysis. 14th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington DC, USA, p 431 (1984)
- Aung T, Lee WH, Eun JB. Metabolite profiling and pathway prediction of laver (*Porphyra dentata*) kombucha during fermentation at different temperatures. Food Chem, 397, 133636 (2022)
- Brand JG, Bryant BP. Receptor mechanisms for flavor stimuli. Food Qual Prefer, 5, 31-40 (1994)
- Briani B, Sissini MN, Lucena LA, Batista MB, Costa IO, Nunes JMC, Schmitz C, Ramlov F, Maraschin M, Korbee N, Rorig L, Horta PA, Figueroa FL, Barufi JB. The influence of environmental features in the content of mycosporine-like amino acids in red marine algae along the Brazilian coast. J Phycol, 54, 380-390 (2018)
- Cauchie G, Delfau-Bonnet G, Caulier G, Hantson AL, Renault JH, Gerbaux P. Comprehensive lipid profiling of *Microchloropsis gaditana* by liquid chromatography - (tandem) mass spectrometry: Bead milling and extraction solvent effects. Algal Research, 58, 102388 (2021)
- Cho SM, Kim BM, Han KJ, Seo HY, Han YN, Yang EH, Kim DS. Current status of the domestic processed laver market and manufacturers. Food Sci Ind, 42, 57-70 (2009)
- Cho TJ, Rhee MS. Health functionality and quality control of laver (*Porphyra*, *Pyropia*): Current issues and future perspectives as an edible seaweed. Mar Drugs, 18, 14 (2019)
- Choi SY, Lee SY, Kim HG, Jeong JC, Batara DC, Kim SH, Cho JY. Shinorine and porphyrin-334 isolated from laver (*Porphyra dentata*) inhibit adipogenesis in 3T3-L1 cells. Food Sci Biotechnol, 31, 617-625 (2022)
- Fan R, Peng C, Zhang X, Qiu D, Mao G, Lu Y, Zeng J. A comparative UPLC-Q-Orbitrap-MS untargeted metabolomics investigation of different parts of *Clausena lansium* (Lour.) Skeels. Food Sci Nutr, 8, 5811-5822 (2020)
- García-Poza S, Cotas J, Morais T, Pacheco D, Pereira LC, Marques J, Gonçalves AM. Global trade of seaweed foods. In: Sustainable Global Resources of Seaweeds Volume 2: Food, Pharmaceutical and Health Applications, Springer, Cham, Switzerland, p 325-337 (2022)
- Geraldes V, Pinto E. Mycosporine-like amino acids (MAAs):

- Biology, chemistry and identification features. *Pharmaceuticals*, 14, 63 (2021)
- Geraldes VD, Medeiros LS, Jacinavicius FR, Long PF, Pinto E. Development and validation of a rapid LC-MS/MS method for the quantification of mycosporines and mycosporine-like amino acids (MAAs) from cyanobacteria. *Algal Research*, 46, 101796 (2020)
- Hwang ES. Composition of amino acids, minerals, and heavy metals in differently cooked laver (*Porphyra tenera*). *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 42, 1270-1276 (2013)
- Ishihara K, Oyamada C, Sato Y, Danno H, Kimiya T, Kaneniwa M, Kunitake H, Muraoka T. Relationships between quality parameters and content of glycerol galactoside and porphyra-334 in dried laver nori *Porphyra yezoensis*. *Fish Sci*, 74, 167-173 (2008)
- Jeon JE, Lee IS. Quality characteristics of laver (*Pyropia* sp.) soup containing different ingredients by region. *J Korean Soc Food Cult*, 38, 345-355 (2023)
- Kang MG, Jeong MC, Park SK, Lee JW, Cho JH, Eom SH, Huh MK, Kim YM. Analysis of seasonal and regional changes in major food components of raw laver *Pyropia* sp. *Korean J Fish Aquat Sci*, 51, 510-517 (2018)
- Kawauchi H, Tukazima S, Ota S, Murai A. Occurrence of Piperidine-2,6-dicarboxylic acid (trans) in a Red Alga, *Porphyra tenera*. *Nippon Suisan Gakkai Shi*, 44, 1371-1374 (1978)
- Kim BS, Im JH, Yoon YS, Kim H, Cho JY, Ham JR, Heo YJ, Lee HI. Analysis of nutritional composition and flavor patterns by variety (*Porphyra dentata* and *Porphyra yezoensis*) in dried laver from Jeonnam, Korea. *Foods*, 14, 335 (2025)
- Kim E, Park JJ, Lee G, Cho JS, Park SK, Yun DY, Park KJ, Lim JH. Innovative strategies for protein content determination in dried laver (*Porphyra* spp.): Evaluation of preprocessing methods and machine learning algorithms through short-wave infrared imaging. *Food Chem X*, 23, 101763 (2024)
- Kim KW, Hwang JH, Oh MJ, Kim MY, Choi MR, Park WM. Studies on the major nutritional components of commercial dried lavers (*Porphyra yezoensis*) cultivated in Korea. *Korean J Food Preserv*, 21, 702-709 (2014)
- Kim W, Kim JY, Jeong SJ, Yang HC, Cho JY. Physicochemical characteristics and antioxidant activities of laver cultivars harvested at different times. *Korean J Food Preserv*, 28, 705-715 (2021)
- Korean Industrial Standards (KS). Dried Laver (KS H 6025). Available from: <https://standard.go.kr/KSCI/standardIntro/getStandardSearchView.do>. Accessed Jan. 1, 2025.
- Lee JB, Bae YJ, Kwon GY, Sohn SK, Lee HR, Kim HJ, Kim MJ, Park HE, Shim KB. Short-wave infrared hyperspectral image-based quality grading of dried laver (*Pyropia* spp.). *Foods*, 14, 497 (2025)
- Lee KH, Song SH, Jung IH. Quality changes of dried lavers during processing and storage 1. Quality evaluation of different grades of dried lavers and its changes during storage. *J Korean Fish Soc*, 20, 408-418 (1987)
- Lee KI, Lee GJ, Yoon YS. A study on the use of FT-NIR spectrophotometer for dried laver quality evaluation. *J Mar Biosci Biotechnol*, 14, 69-75 (2022)
- Lopes D, Melo T, Rey F, Costa E, Moreira ASP, Abreu MH, Domingues P, Lillebø AI, Calado R, Domingues MR. Insights of species-specific polar lipidome signatures of seaweeds fostering their valorization in the blue bioeconomy. *Algal Research*, 55, 102242 (2021)
- Lopes D, Rey F, Melo T, Pinho M, Moreira ASP, Pes K, Mata L, Domingues MR. Lipidomic fingerprinting of the red seaweed *Asparagopsis* spp. evidencing specific profiling in gametophyte and tetrasporophyte life stages. *Algal Research*, 77, 103353 (2024)
- Oishi Y, Otaki R, Iijima Y, Kumagai E, Aoki M, Tsuzuki M, Fujiwara S, Sato N. Diacylglycerol-N,N,N-trimethyl homoserine-dependent lipid remodeling in a green alga, *Chlorella kessleri*. *Commun Biol*, 5, 19 (2022)
- Orfanoudaki M, Hartmann A, Karsten U, Ganzera M. Chemical profiling of mycosporine-like amino acids in twenty-three red algal species. *J Phycol*, 55, 393-403 (2019)
- Parailloux M, Godin S, Fernandes SCM, Lobinski R. Untargeted analysis for mycosporines and mycosporine-like amino acids by hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC)-electrospray orbitrap MS²/MS³. *Antioxidants*, 9, 1185 (2020)
- Park CK, Park CH, Park JN. Extractive nitrogenous constituents of dried laver, *Porphyra dentata*. *J Korean Fish Soc*, 34, 393-411 (2001a)
- Park CK, Park CH, Park JN. Extractive nitrogenous constituents of dried laver, *Porphyra yezoensis*. *J Korean Fish Soc*, 34, 394-402 (2001b)
- Peng J, Guo F, Liu S, Fang H, Xu Z, Wang T. Recent advances and future prospects of mycosporine-like amino acids. *Molecules*, 28, 5588 (2023)
- Rosic NN. Mycosporine-like amino acids: Making the foundation for organic personalised sunscreens. *Mar Drugs*, 17, 638 (2019)
- Shyti R, Kohler I, Schoenmaker B, Derks RJ, Ferrari MD, Tolner EA, Mayboroda OA, van den Maagdenberg AM. Plasma metabolic profiling after cortical spreading depression in a transgenic mouse model of hemiplegic migraine by capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Mol Biosyst*, 11, 1462-1471 (2015)
- Sikorskaya TV, Ermolenko EV, Long PQ. Betaine lipids of Symbiodiniaceae hosted by Indo-Pacific corals. *Phycological Res*, 71, 193-199 (2023)
- Simon-Colin C, Kervarec N, Pichon R, Bessi eres MA,

- Deslandes E. Characterization of N-methyl-L-methionine sulfoxide and isethionic acid from the red alga *Grateloupia doryphora*. *Phycological Res*, 50, 125-128 (2006)
- Song SH, Kim HG, Moon JH, Cho JY. Comparison of LC-MS-based non-volatile metabolites of Korean and Japanese lavers (*Pyropia yezoensis*). *Food Sci Preserv*, 32, 928-940 (2025)
- Song Y, Wang H, Wang X, Wang X, Cong P, Xu J, Xue C. Comparative lipidomics study of four edible red seaweeds based on RPLC-Q-TOF. *J Agric Food Chem*, 71, 2183-2196 (2023)
- Tamara S, Hoek M, Scheltema RA, Leney AC, Heck AJR. A colorful pallet of B-phycoerythrin proteoforms exposed by a multimodal mass spectrometry approach. *Chem*, 5, 1302-1317 (2019)
- Wada N, Sakamoto T, Matsugo S. Mycosporine-like amino acids and their derivatives as natural antioxidants. *Antioxidants*, 4, 603-646 (2015)
- Wang H, Yang L, Wang X, Cong P, Xu J, Xue C. Comprehensive lipidomic analysis of three edible brown seaweeds based on reversed-phase liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *J Agric Food Chem*, 70, 4138-4151 (2022)
- Xiao X, Huang Q, Rao B, Wu Z, Wang Y. Integrating LC-MS based molecular networks and comparative metabolomics for variety identification and origin tracing of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC. *Ind Crops Prod*, 226, 120633 (2025)
- Xue G, Su S, Yan P, Shang J, Wang J, Yan C, Li J, Wang Q, Xiong X, Xu H. Integrative analyses of widely targeted metabolomic profiling and derivatization-based LC-MS/MS reveals metabolic changes of *Zingiberis Rhizoma* and its processed products. *Food Chem*, 389, 133068 (2022)
- Yan X, Li H, Yi J, Sun C, Yu Q, Wen R. Unravelling the effects of drying techniques on *Porphyra yezoensis*: Morphology, rehydration properties, metabolomic profile, and taste formation. *Food Chem*, 464, 141562 (2025)