

## 우렁쉥이 껍질성분의 이용에 관한 연구

### 3. 우렁쉥이 껍질의 색소성분

최병대 · 강석중 · 최영준 · 염말구 · 이강호\*

통영수산전문대학 · \*부산수산대학교 식품공학과

## Utilization of Ascidian(*Halocynthia roretzi*) Tunic

### 3. Carotenoid Compositions of Ascidian Tunic

Byeong-Dae CHOI, Seok-Joong KANG, Yeung-Joon CHOI,  
Mal-Gu YOUM and Kang-Ho LEE\*

Tong-Yeong National Fisheries College, Chungmu 650-160, Korea

\*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,  
Pusan 608-737, Korea

Seasonal and regional variation of carotenoid contents in the muscles and tunic of the cultured ascidian(*Halocynthia roretzi*) was investigated. Carotenoid contents of tunic(47.87 mg/100g wet base) was much higher than that of muscles(2.35mg/100g wet base). The carotenoid contents was increased from April to August and then decreased in September. A total of 13 components were separated from the carotenoids extracted from ascidian tunic. The carotenoids of ascidian tunic accounted for followed by those of alloxanthin(31.3%), halocynthiaxanthin(15.5%), diatoxanthin(11.9%), diadinochrome(11.6%), mytiloxanthin(10.8%), and astaxanthin(7.8%).

## 서 론

우렁쉥이는 그 독특한 형태 때문에 분류학적으로 무척추동물과 척추동물의 중간에 위치하고 있다. 전 세계에 약 2,000여종이 존재하는 것으로 알려져 있고, 일본에는 270여종 이상이 자생하고 있다(中内, 1986). 우렁쉥이 육질은 식용으로 이용되어 어지지만 그 껍질은 거의 이용되지 않고 있다. 그러나 우렁쉥이 껍질 속에는 다량의 카로테노이드 색소가 함유되어 있어 산업적으로 이용가치가 있을 것으로 기대되어진다.

Lönnberg(1931)가 피막이 있는 해양생물에서 동정되지 않은 몇 종의 xanthophyll과 carotene이 존

재한다고 보고한 이후, Lederer(1938)는 피막생물에  $\alpha$ - 및  $\beta$ -carotene, astaxanthin, astaxanthin-ester, cynthiaxanthin 및 lycopene 등이 있다고 하였다. Nishibori(1958)는 우렁쉥이 껍질로부터 상당한 량의 astacene과 cynthiaxanthin을 분리하였다. Tsuchiya and Suzuki(1960)는 우렁쉥이 껍질속에는 cynthiaxanthin 및 astaxanthin이 주된 카로테노이드이며  $\beta$ -carotene과 antheraxanthin 유사한 색소는 적은 양이 들어 있다고 하였고, Campbell 등(1967)은 *Bortryllus schlosseri* 및 *Halocynthia papillosa*(Lederer, 1938)로부터 alloxanthin(cynthiaxanthin, pectenoxanthin)을 동정하였다.

해양동물의 카로테노이드에 관한 일련의 비교

### 3. 우렁쟁이 껍질의 색소성분

생리학적 연구 결과 Matsuno and Ookubo(1981, 1982)는 halocynthiaxanthin 및 mytiloxanthinone을 *H. roretzi*로부터 분리 동정하였다. 또한 일본산 *Amaroucium pliciferum*으로부터 2종류의 독특한 카로테노이드인 amarouciaxanthin A 및 B가 동정되었다(Matsuno *et al.*, 1985).

카로테노이드 중  $\beta$ -carotene, apocarotenol, apocarotenic ester 및 canthaxanthin 등이 합성품으로 식품산업에서 이용되어지고 있고(Warner-Jenkinson, 1984; 1986), 어류의 체색개선제로써 Carophyll pink 및 Carophyll red 등이 astaxanthin의 인공 합성품으로 사용되며, 새우, krill, 녹조류 등은 천연 색소개선제로 이용되어지고 있다. 그러나 최근에 식용가능하며 독성을 나타내지 않는 자원으로부터 천연색소를 추출하여 이를 이용하려는 연구가 식품산업과 어류사육 분야에서 이루어지고 있는 실정이다(Katayama *et al.*, 1972; Fujita *et al.*, 1983; 이 등, 1994a; 이 등, 1994b).

따라서 본 실험에서는 우렁쟁이 껍질중의 색소의 함량과 성상을 분석함과 동시에 그 이용의 범위를 설정하기 위한 기초자료를 얻고자 함에 그 목적이 있다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 실험에 사용한 우렁쟁이는 1990년 4월부터 9월까지 6개월에 걸쳐 경남 한산도와 월례의 양식장에서 3년간 양식된 무게 146~236g(평균 191g), 체고 10.1~11.8cm(평균 11.0cm), 폭 5.2~6.5cm(평균 5.9cm)인 시료를 구입하여 실험실로 운반한 후 육과 껍질을 분리하여 -40°C 냉동고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다. 이 때 껍질과 육의 비는 50:50 이었다.

#### 카로테노이드의 추출

서식 장소별, 계절별로 육 및 껍질의 카로테노이드 함량을 분석하기 위하여 시료 일정량을 해당하여 3배량의 acetone(A), acetone: methanol(AM)(1:1, v/v)로 3회 추출하였다. 이를 합한 추출액에 ether와 물로써 분액조작하여 카로테노이드를 ether 층으로 전용시킨 후 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로써 탈수시키고 40°C 이하에서 감압농축하였다. 총카로테노이드 함량은 Mcbeth(1972)의 방법에 따라 흡광계수  $E_{450}^{1\%1\text{cm}} = 2,400$ 으로 하여 450nm에서 ether를 용매로

흡광도를 측정(Shimadzu UV-1200, Tokyo, Japan)하여 계산하였다.

#### 크로마토그래피(Chromatography)

농축된 카로테노이드는 silica gel G를 도포한 thin layer chromatography(TLC) 상에서 ethylacetate:dichloromethane=1:4를 용매로 하여 분리하였다. 분리된 각각의 카로테노이드를 정제하기 위하여  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , silica gel G-MgO(1:1)을 도포한 TLC와 MgO-celite 545(1:1) column 등으로 재차 분리하여 13개의 band를 얻었다(Fig. 1). 노란색의 band 1( $R_f=0.97$ )은 총 carotenoids의 0.9%로 나타났으며, band 2( $R_f=0.92$ ) 0.3%, band 3( $R_f=0.86$ ) 1.2%, band 4( $R_f=0.70$ ) 0.8%, band 5( $R_f=0.63$ ) 10.8%, band 6( $R_f=0.60$ ) 7.8%, band 7( $R_f=0.52$ ) 31.3%, band 8( $R_f=0.46$ ) 11.9%, band 9( $R_f=0.34$ ) 11.6%, band 10( $R_f=0.30$ ) 15.5%, band 11( $R_f=0.23$ ) 5.7%, band 12( $R_f=0.14$ ) 1.4%, band 13( $R_f=0.11$ ) 0.8%로 각각 나타났다.

#### 카로테노이드의 동정

각각의 카로테노이드는 표준물질과의  $R_f$ 치, 흡광

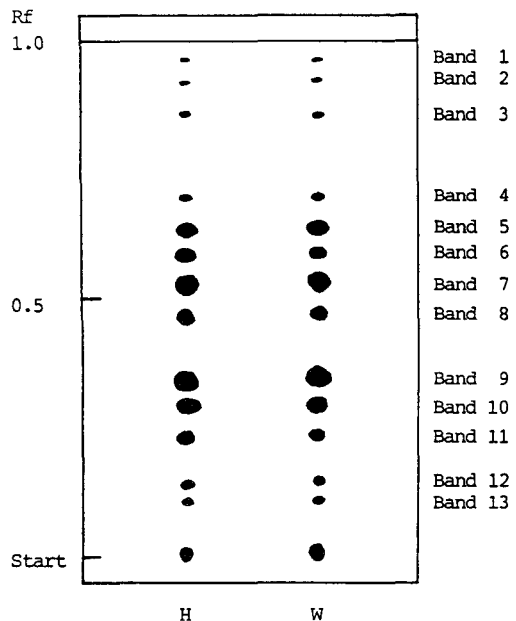


Fig. 1. Tin-layer chromatogram of carotenoids in the ascidian tunic on silica gel G. Solvent, ethylacetate : dichloromethane=1:4  
H, Hansando; W, Wolrae

도(UV), MS(JEOL JMX DX 303 HF mass spectrometer), IR(Shimadzu IR-27G spectrophotometer), acetyl화 반응, allylic-OH 활성시험, TMS화반응, NaBH<sub>4</sub>에 의한 환원반응, I<sub>2</sub>에 의한 이성화반응 및 염산 epoxide 시험 등으로 각획분의 카로테노이드를 동정하였다(Matsuno and Maoka, 1981).

### 결 과

#### 서식장소에 따른 색소함량

육 및 껍질의 서식장소에 따른 색소함량을 Table 1에 나타내었다. 경남 한산도 및 월례에서 3년된 우렁쟁이를 채취하여 색소함량을 분석한 결과 acetone으로 추출한 경우 내장을 포함한 육 100g(wet base) 당 한산도산은 2.35mg, 월례산은 3.03mg이었으며, AM(1:1, v/v)으로 추출한 경우 한산도산은 2.17mg, 월례산은 2.65mg으로 각각 나타났다. 그러나 껍질을 acetone으로 추출한 경우 껍질 100g 당 한산도산은 47.87mg, 월례산은 52.35mg으로 껍질의 경우 색소함량이 높게 나타나 껍질의 색소 이용 가능성이 큰 것으로 나타났다.

추출용매로는 acetone, AM(1:1)을 사용하였으나 이들 사이에 큰 차이를 나타내지 않아 단일 용매인 acetone 추출법이 용이하여 이후 색소추출은 acetone을 사용하였다. 또한 우렁쟁이는 3년 후에야 성숙되어 상품으로써의 가치가 있으며 1~2년생은 개체가 적고 색소의 함량도 적었다.

#### 계절에 따른 색소함량

한산도산과 월례산 우렁쟁이 껍질의 계절에 따른 색소함량을 조사한 결과는 Table 2와 같다.

한산도산의 경우 껍질 100g 당 4월에 41.87mg, 5월 47.56mg, 6월 49.18mg, 7월 50.35mg, 8월 51.96mg, 9월 41.02mg으로 나타나 5월부터 색소함량이 점차 증가하기 시작하여 8월에 가장 높았고 그 후 점차 감소하는 경향이었다. 월례산은 4월에 52.35mg, 5월 55.37mg, 6월 53.28mg, 7월 54.46mg으로 4~7월 사이에 함량이 높았고 7월 이후는 감소하는 경향이었다. 월례산이 한산도산에 비하여 여름철에 약간 높은 값을 나타내었으며 A 용매가 AM(1:1) 용매보다 약간 높은 값을 나타내었다.

#### 카로테노이드의 분리 및 동정

우렁쟁이 껍질로부터 추출한 색소를 TLC(silica gel G, ethylacetate:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:1.4)상에서 전개시킨

Table 1. Carotenoid contents in the muscle and tunic of ascidian (mg/100g wet base)

Habitat	Solvent <sup>1)</sup>	Muscle <sup>2)</sup>	Tunic
Hansando	A	2.35	47.87
	AM	2.17	53.14
Wolrae	A	3.03	52.35
	AM	2.65	46.55

1) A, acetone; AM, acetone:methanol=1:1(V/V).

2) It was contained viscera.

Table 2. Seasonal and regional variation of carotenoid contents in the ascidian tunic (mg/100 g wet base)

Month	Hansando		Wolrae	
	A	AM	A	AM
April	41.87	43.14	52.35	46.55
May	47.56	44.93	55.37	50.97
June	49.18	47.28	53.28	52.71
July	50.35	45.07	54.46	51.33
August	51.96	46.68	46.89	47.34
September	41.02	40.00	38.89	39.35
Mean	46.99	44.52	50.21	48.04

Table 3. Proportions of individual carotenoids in the ascidian tunic

Carotenoids	Rf value	Percentage
Total conc. 49.18 (mg/100g whole body)		
β-Carotene	0.97	0.9
Lutein	0.92	0.3
Zeaxanthin	0.86	1.2
Pectenolone	0.70	0.8
Mytiloxanthinone	0.63	10.8
Astaxanthin	0.60	7.8
Alloxanthin	0.52	31.3
Diatoxanthin	0.46	11.9
Diadinochrome	0.34	11.6
Halocynthiaxanthin	0.30	15.5
Mytiloxanthin	0.23	5.7
Fucoxanthin	0.14	1.4
Fucoxanthinol	0.11	0.8

Alloxanthin = cynthiaxanthin = pectenoxanthin

### 3. 우렁쟁이 껍질의 색소성분

결과, Table 3과 같은 13개의 band로 분리되었다. 분리된 각 band는  $Mg_2(OH)_2CO_3$ , MgO-silica gel G (1:1) 등의 TLC와 MgO-celite 545(1:1) column 등으로 순수물질로 분리하여 동정하였다(Table 3).

Band I;  $\beta$ -Carotene: Silica gel G 상에서  $R_f=0.97$ 인 색소를 분취하여 MgO-celite 545(1:1) column에서 pet. ether로 용출시켰다. 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  448, 475nm로 나타났다.  $I_2$ 에 의한 이성화반응생성물의 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  444, 471nm로써 4 nm blue shift 하였다. 표준  $\beta$ -carotene(Hoffman La-Roche 사제)의 흡수극대치  $\lambda_{max}$  449, 474 nm와 일치하였고, 표준과 함께 TLC(silica gel G, benzen: pet.ether=1:9) 한 결과 단일대로 나타나  $\beta$ -carotene으로 동정하였다.

Band II; Lutein: Silica gel G 상에서  $R_f=0.92$ 에서 분리된 획분을  $Mg_2(OH)_2CO_3$ 를 도포한 TLC 상에서 acetone: pet.ether=15:85를 전개용매로 하여  $R_f=0.8$ 에서 분리한 획분의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  419, 443, 473nm로 나타났고,  $I_2$ 에 의한 이성화반응생성물의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  416, 440, 470nm로써 3nm blue shift 하였다. Allylic-OH 활성시험 결과는 양성이었다. 난황(Kuhn *et al.*, 1931)으로부터 분리한 lutein과 함께  $Mg_2(OH)_2CO_3$  상에서 단일대로 나타나 lutein으로 동정하였다.

Band III; Zeaxanthin: Silica gel G 상에서  $R_f=0.86$ 을 나타낸 획분의 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  448, 475 nm였다.  $I_2$ 에 의한 이성화반응생성물의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  445, 472nm로써 3nm blue shift 하였고, allylic-OH 활성시험에서는 음성으로 나타났다. 소철열매(山口, 1954)에서 얻은 zeaxanthin과 silica gel G-MgO(1:1)을 도포한 TLC 상에서 acetone:pet.ether=35:65를 용매로 하였을 때 단일대로 나타나 zeaxanthin으로 동정하였다.

Band IV; Pectenolone: Silica gel G 상에서  $R_f=0.70$ 으로 나타난 획분의 가시부 흡수 극대치(pet. ether)는  $\lambda_{max}$  459~462nm였다.  $NaBH_4$ 에 의한 환원반응생성물의 가시부 흡수치는  $\beta$ -carotene 형이었으며, 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  (425), 451, 479nm로써 9nm blue shift 하였고, 환원반응생성물체의  $I_2$ 에 의한 이성화반응에서 흡수극대치(pet. ether)는  $\lambda_{max}$  443, 471nm로 8nm blue shift 하였으므로 환내공역 carbonyl기 1개 및 3중결합(Champman *et al.*, 1967) 1개를 가지는 것으로 추정하였다. Acetyl화 반응에서는 diacetate를 가지는 것으로 나타났고, 염산 epoxide 시험에서는 음성이었다. 이 획분은 큰가리비의 생식선(Hiraoka *et al.*, 1982)으로

부터 얻은 표준 pectenolone과 silica gel G 상에서 benzen:ethylacetate:MeOH=15:4:1를 용매로 전개시켰을 때 단일 대로 나타나 pectenolone으로 동정하였다.

Band V; Mytiloxanthinone: Silica gel G 상에서  $R_f=0.63$ 으로 나타난 획분의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  474nm였다. 염산 epoxide 시험에서는 음성이었고, acetyl화 반응에서는 monoacetate, TMS화 반응에서는 mono-TMS ether, allylic-OH 활성시험에서는 1급 혹은 2급 수산기가 존재하는 것으로 나타났다. MS spectrum 측정결과  $m/z$  596( $M^+$ ), 578 ( $M^+-18$ ), 560( $M^+-18-18$ ), 504( $M^+-92$ ), 486( $M^+-92-18$ ), 471( $M^+-125$ ), 401( $M^+-195$ ), 195( $M^+-401$ ) 및 125( $M^+-471$ )였으며, IR spectrum에서는  $\nu_{max}$  2165 $cm^{-1}$ 에서  $-C\equiv C-$  원자단을 가지는 것으로 나타나 Matsuno 및 Ookubo(1982)와 같은 결과를 얻었으므로 mytiloxanthinone으로 동정하였다.

Band VI; Astaxanthin: Silica gel G 상에서  $R_f=0.60$ 로 나타난 색소를 분취하여 가시부 흡수극대치를 조사한 결과  $\lambda_{max}$  469nm였다.  $NaBH_4$ 에 의한 환원반응생성물의 가시부 흡수극대치(pet. ether)는  $\beta$ -carotene 형태였으며  $\lambda_{max}$  447, 474nm로써 22 nm blue shift 하였다. MS spectrum 측정결과  $m/z$  596( $M^+$ )였으며, IR에서  $\nu_{max}$  1635 $cm^{-1}$ (conj. C=O) 및 960 $cm^{-1}$ (trans -HC=CH-)의 spectrum을 얻었다. 표준(Hoffman La-Roche 사제)과 kieselguhr paper 상에서 acetone:pet.ether=1:9로 전개시킨 결과 단일대로 나타나 astaxanthin으로 동정하였다.

Band VII; Alloxanthin: Silica gel G 상에서  $R_f=0.52$ 로 나타난 획분을 MgO-celite 545(1:1) column에서 MeOH:acetone=1:9 용액에 용출된 카로테노이드를 ether 함유 pet.ether로 재결정하여 적등색 침상결정을 얻었다. 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  (428), 452, 480nm로 나타났으며,  $I_2$ 에 의한 이성화 반응에서는  $\lambda_{max}$  (417), 441, 469nm로 11nm blue shift 하였다. Acetyl화 반응에서는 diacetate 로 나타났고, 염산 epoxide 시험에서는 음성이었다. IR spectrum은  $\nu_{max}$  3300 $cm^{-1}$ (-OH), 2170 $cm^{-1}$ ( $-C\equiv C-$ ), 960 $cm^{-1}$ (all trans  $>C=C<$ )이었고, MS spectrum 측정결과  $m/z$  564( $M^+$ ), 546( $M^+-18$ ), 528( $M^+-18-18$ ), 472( $M^+-92$ )이었다. 따라서 3중결합을 2개 가지는  $\beta$ -carotene 형 diol로 추정되었다. Tsuchiya 및 Suzuki(1960)의 방법에 의하여 ascidian에서 추출한 표준과 함께 TLC 한 결과 단일대로 나타나 alloxanthin으로 동정하였다.

Band VIII; Diatoxanthin: Silica gel G 상에서  $R_f$

=0.46으로 나타난 획분을 MgO-Hyflo Super-cel(1:1) column에서 MeOH:acetone=1:19로 용출한 carotenoids를 ether 함유 pet.ether로 재결정하여 적 등색 침상결정을 얻었다. 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  (417), 450, 478nm였고, I<sub>2</sub>에 의한 이성화반응 생성물의  $\lambda_{max}$ 는 (417), 443, 471nm로 7nm blue shift 하였다. Acetyl화 반응에 의하여 2개의 -OH기가 존재하였고, 염산 epoxide 시험결과 음성이었다. IR spectrum은  $\nu_{max}$  3300 $cm^{-1}$ (-OH), 2165 $cm^{-1}$ (-C≡C-), 960 $cm^{-1}$ (all *trans* >C=<) 이었고, MS spectrum 측정결과  $m/z$  566(M<sup>+</sup>), 548 (M<sup>+</sup>-18), 530(M<sup>+</sup>-18-18)로 나타났다. 따라서 이 물질은 3중결합을 1개 가지는  $\beta$ -carotene형 diol인 diatoxanthin으로 추정되었다. 송어 *Mugil cephalus*(松野 등, 1975)로부터 얻어진 diatoxanthin과 함께 silica gel G-MgO (1:1)상에서 acetone: pet. ether=3:7로 전개시킨 결과 단일대로 나타나 diatoxanthin으로 동정하였다.

Band IX; Diadinochrome: Silica gel G 상에서 Rf=0.34로 나타난 획분을 MgO-celite 545(1:1) column으로 재 분획하여 UV 측정된 결과 가시부 흡수 극대치는  $\lambda_{max}$  400, 428, 454nm으로 나타났다. MS spectrum 측정결과  $m/z$  582 (M<sup>+</sup>), 564(1M<sup>+</sup>-18) 및 502(M<sup>+</sup>-80)이었고, IR spectrum 에서는  $\nu_{max}$  3360 $cm^{-1}$ (-OH), 2165 $cm^{-1}$ (-C≡C-), 960 $cm^{-1}$ (*trans* -HC=CH-) 원자단이 존재하는 것으로 나타났다. Diadinoxanthin은 산성조건에서 재빨리 diadinochrome으로 변화되었다(Matsuno *et al.*, 1984)는 결과와 일치하였으므로 이를 diadinochrome으로 동정하였다.

Band X; Halocynthiaxanthin: Silica gel G 상에서 Rf=0.30으로 나타난 획분의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  (430), 452, 470nm로 나타났다. MS spectrum 측정결과  $m/z$  598(M<sup>+</sup>), 580(M<sup>+</sup>-18), 565(M<sup>+</sup>-18-15), 562(M<sup>+</sup>-18-18), 488(M<sup>+</sup>-92-18)로 나타났으며, IR spectrum의  $\nu_{max}$ 는 3350 $cm^{-1}$ (-OH), 2165 $cm^{-1}$ (-C≡C-), 1645 $cm^{-1}$ (conj. C=O)였다. Acetyl화 반응, TMS화 반응 및 allylic-OH 활성시험결과 2개의 1급 또는 2급 수산기를 가지는 것으로 나타났다. I<sub>2</sub>에 의한 이성화반응 생성물의 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  (424), 446, 464nm로 나타나 6nm blue shift 하여 1개의 acetylene 원자단을 가진 것으로 나타났고, NaBH<sub>4</sub> 환원반응에 의한 흡수극대치  $\lambda_{max}$ 는 (405), 427, 445nm로 25nm blue shift 하였으며, 염산 epoxide 시험에서는 양성이었으므로 1개의 epoxide 원자단을 가지는 것으로 나타나 halocynthiaxanthin으

로 동정하였다.

Band XI; Mytiloxanthin: Silica gel G 상에서 Rf=0.23으로 나타난 획분의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  470nm으로 나타났다. NaBH<sub>4</sub> 환원반응 생성물의 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  (405), 428, 457nm로 42nm blue shift 하였고, 염산 epoxide 시험은 음성이었다. IR spectrum은  $\nu_{max}$  2165 $cm^{-1}$ (-C≡C-)였으며, MS 측정결과  $m/z$  598(M<sup>+</sup>), 580(M<sup>+</sup>-18), 562(M<sup>+</sup>-18-18), 506(M<sup>+</sup>-92), 488(M<sup>+</sup>-92-18)였다. 진주담치 *Mytilus edulis* (Khare *et al.*, 1973)로 부터 추출한 mytiloxanthin을 silica gel G 에서 acetone: pet. ether=3:7로 TLC한 결과 단일대로 나타나 mytiloxanthin으로 동정하였다.

Band XII; Fucoxanthin: Silica gel G 상에서 Rf=0.14로 나타난 획분의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  410, 446, 470nm였다. IR spectrum 측정결과  $\nu_{max}$  1930 $cm^{-1}$ (-HC=C=CH-), 1725 $cm^{-1}$ (acetyl C=O), 1660 $cm^{-1}$ (conj. C=O), 960 $cm^{-1}$ (*trans* -HC=CH-)과 같은 원자단을 가지며 MS 측정결과  $m/z$  658(M<sup>+</sup>)이었다. Bonnett 등(1969)이 갈조류 *Sargassum fulvellum*로부터 분리한 분석 방법 및 결과와 비교할 때 본 실험 결과와 일치하였으므로 fucoxanthin으로 동정하였다(Matsuno and Ookubo, 1981; Matsuno and Ookubo, 1982).

Band XIII; Fucoxanthinol: Silica gel G 상에서 Rf=0.11로 나타난 획분의 가시부 흡수극대치는  $\lambda_{max}$  (410), 446, 470nm였다. IR에 의한 흡수극대치는  $\nu_{max}$  1928 $cm^{-1}$  (-HC=C=CH-1), 1660 $cm^{-1}$  (conj. C=O), 960 $cm^{-1}$ (*trans* -HC=CH-)이었으며, MS 측정결과  $m/z$  616(M<sup>+</sup>)이었다. Bonnett 등(1969)이 갈조류 *Sargassum fulvellum*로부터 분리한 분석 방법 및 결과와 비교할 때 본 실험 결과와 일치하였으므로 fucoxanthinol로 동정하였다.

## 고 찰

우렁쟁이 육 및 껍질 중의 색소함량을 조사한 결과 육은 색소함량이 매우 낮았으나 껍질에는 상당량의 색소가 있었으며, 계절 및 수역에 따라 색소함량에 차이를 나타내었다(Table 1, 2). 일반적으로 우렁쟁이는 여름철에 클리코겐의 함량이 높아 맛이 좋으나 성장은 26℃ 이하 먹이생물이 풍부한 곳에서 자란다(中内, 1977). 이와 같은 성장을 위해 어떤 종류의 plankton을 이용하는지 또한 수역 및 수온에 따른 개체의 크기, 수역내의 plankton 종류

### 3. 우렁쉥이 껍질의 색소성분

등에 관한 연구가 앞으로 수행되어야 할 것이다.

우렁쉥이 껍질중의 주된 keto-carotenoid는 astaxanthin으로 밝혀져 있으나, Matsuno 및 Ookubo (1982)의 연구에서 주된 keto-carotenoid는 astaxanthin이 아니라 mytiloxanthin이라 하였고, 생물의 종류에 따라 총 carotenoids의 11.0-36.6% 정도를 함유한다고 하였다. 특히 *Amaroucium pliciferum*에는 amarouciaxanthin A(총카로테노이드의 7%) 및 B(총카로테노이드의 43%)만 존재한다(Matsuno *et al.*, 1985)고 하여 우렁쉥이 껍질 속에서는 동정되지 않았다.

규조류가 번성하는 봄에 채취한 담치에는 fucoxanthin의 함량이 높았고, 겨울에는 alloxanthin의 함량이 증가하는 것으로 알려져 있는데(Partali *et al.*, 1989), 이는 fucoxanthin의 acetylate 원자단이 떨어져 나감으로서 fucoxanthinol이 생성되고, 이것이 다시 acetylene 원자단을 형성하여 halocynthiaxanthin으로 전환되는 대사과정을 가지는 것으로 밝히고 있다(Matsuno, 1984). Khare 등(1973)은 3 hydroxy-6,8-dione- $\kappa$ -구조인 mytiloxanthin은 fucoxanthin에 존재하는 epoxy 원자단이 pinacol 전위에 의해 형성되는 것으로 보고하고 있다.

또한 Partali 등(1989)에 의하면 일부 해양생물은 fucoxanthin $\rightarrow$ fucoxanthinol $\rightarrow$ halocynthiaxanthin $\rightarrow$ hydrato-halocynthiaxanthin을 경유하여 mytiloxanthin을 형성하는 대사과정과 hydrato-halocynthiaxanthin $\rightarrow$ amarouciaxanthin B $\rightarrow$ isomytiloxanthin $\rightarrow$ alloxanthin을 형성하는 대사과정을 가진다고 하였다. 따라서 우렁쉥이는 후자의 대사과정이 일어나 alloxanthin의 함량이 높은 것으로 생각된다.

대부분의 피막생물에는 fucoxanthin의 대사산물인 fucoxanthinol, mytiloxanthin, mytiloxanthinone, halocynthiaxanthin, amarouciaxanthin A 및 B가 많은 함량을 차지한다고 하였으나(Ookubo and Matsuno, 1985), 우렁쉥이 껍질 속에는 이들 화합물의 함량은 적은 대신 alloxanthin과 halocynthiaxanthin의 함량이 거의 50%를 차지하고 있으므로 이를 대사할 수 있는 고급어종에 대한 탐색이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

### 요 약

우렁쉥이 껍질 및 육중의 carotenoids 함량을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 육 및 껍질의 서식장소별 색소함량은 큰 차

이를 나타내지 않았으나 껍질속의 카로테노이드 함량이 높게 나타나 껍질의 색소 이용 가능성이 높은 것으로 나타났다.

2. 계절에 따른 색소함량의 변화에서 한산도산은 5월부터 색소함량이 증가하였다가 8월 이후 감소하였고, 월레산은 7월 이후 감소하는 경향이였다.

3. 껍질의 주된 카로테노이드는 alloxanthin으로 그 함량(31.3%)이 가장 높았고, halocynthiaxanthin(15.5%), diatoxanthin(11.9%), diadinochrome(11.6%), mytilo-xanthinone(10.8%), astaxanthin(7.8%)으로 각각 나타났다.

### 참 고 문 헌

- Bonnett, R., A.K. Mallams, A.A. Spark, J. L. Tee, B. C.L. Weedon and A. McCormic. 1969. Carotenoids and related compounds. Part XX. Structure and reactions of fucoxanthin. J. Chem. Soc. (C), 429~454.
- Campbell, S. A., A.K. Mallams, E.S. Waight and B.C. L. Weedon. 1967. Pectenoxanthin, cynthiaxanthin, and a new acetylenic carotenoid, pectenolone. Chem. Commun. 941~942.
- Champman, D.F., W.L. Lee and P.F. Zagalsky. 1967. Carotenoproteins in invertebrates. Biol. Rev., 42, 132~160.
- Fujita, T., M. Satake, S. Hikichi, M. Kaneda, S. Shimeno, H. Kawabara, W. Miki, K. Yamaguchi and S. Konosu. 1983. Pigmentation of cultured yellowtail with krill oil. Nippon Suisan Gakkai-shi, 49, 1595~1600.
- Hiraoka, K., T. Matsuno, M. Ito, K. Tsukida, Y. Schichida and T. Yoshizawa. 1982. Absolute configuration of pectenolone. Nippon Suisan Gakkaishi, 48, 215~217.
- Katayama, T., T. Miyahara, M. Shimaya and C.O. Chichester. 1972. The biosynthesis of astaxanthin. X. The carotenoid in the red carp, *Cyprinus carpio* Linne, and the interconversion of  $\beta$ -carotene-15, 15'- $^3\text{H}_2$  into their body astaxanthin. Int. J. Biochem., 3, 569~572.
- Khare, A., G.P. Moss and B.C.L. Weedon. 1973. Mytiloxanthin and isomytiloxanthin, two novel acetylenic carotenoids. Tetrahedron Lett., 14, 3921~3924.

- Kuhn, R., A. Winterstein and E. Lederer. 1931. The xanthophylls. Z. Physiol. Chem., 197, 141, ~160.
- Lederer, E. 1938. Recherches sur les carotenoids des invertébrés. Bull. Soc. Chim. Biol., 20, 567~610.
- Lönnberg, E. 1931. Untersuchungen ber das Vorkommen Carotenoider Stoffe bei Marinen Evertebraten. Ark. Zool., 22(A), 1~49.
- Matsuno, T. and M. Ookubo. 1981. A new carotenoid, halocynthiixanthin from the sea squirt, *Halocynthia roretzi*. Tetrahedron Lett., 22, 46 59~4660.
- Matsuno, T. and T. Maoka. 1981. Isolation of a new carotenoid 3,4,3'-trihydroxy- 7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene from sea mussels. Nippon Suisan Gakkaishi, 47, 377~384.
- Matsuno, T. and M. Ookubo. 1982. A new marine carotenoid, mytiloxanthinone from the sea squirt, *Halocynthia roretzi*. Chem. Lett., 10, 1605~1606.
- Matsuno, T. 1984. New structures of animal carotenoids in marine animals. Pure Appl. Chem., 57, 659~666.
- Matsuno, T., M. Ookubo and T. Komori. 1985. Carotenoids of tunicate. III. The structural elucidation of two new marine carotenoids, amarouciaxanthin A and B. J. Natur. Prod., 48, 606~610.
- MecBeth, T.W. 1972. Carotenoids from nudibranches. Comp. Biochem. Physiol., 41B, 55~68.
- Nishibori, K. 1958. Studies on the pigments of marine animals VI. Carotenoids of some tunicates. Publ. Seto. Mar. Biol. Lab., 7, 181~192.
- Ookubo, M. and T. Matsuno. 1985. Carotenoids of sea squirts-II. Comparative biochemical studies of carotenoids in sea squirts. Comp. Biochem. Physiol., 81B, 137~141.
- Partali, V., K. Tangen and S. Liaaen-Jensen. 1989. Carotenoids in food chain studies-III. Resorption and metabolic transformation of carotenoid in *Mytilus edulis*(edible mussel). Comp. Biochem. Physiol., 92B, 239~246.
- Tsuchiya, Y. and Y. Suzuki. 1960. Biochemical studies of the ascidian, *Cynthia roretzi* v. Drasche IV. Carotenoids in test. Tohoku J. Agric. Res., 10, 397~407.
- Waner-Jenkinson Co. 1984. Certified food colors. St. Louis, MO.
- Waner-Jenkinson Co. 1986. Certified food colors. St. Louis, MO.
- 松野隆男·永田誠一·千葉健治. 1975. 魚類のカロテノイドに關する比較生化學的研究-V. 淡水産および海産ボラの比較. 日本誌, 41, 459~464.
- 中内光明. 1986.『動物系統分類學』, 8(下), 中山書店, 東京, p.118
- 中内光昭. 1977. ホヤの生物學. 東京大學出版會, 東京, pp. 6~34.
- 山口 勝. 1954.『そてつ』の果實のカロテノイド色素. 九大理(化學), 2, 31~33.
- 이강호·강석중·최병대·최영준·염말구. 1994a. 우렁쟁이 껍질성분의 이용에 관한 연구. 1. 우렁쟁이 껍질 추출물이 무지개송어 착색 및 성장에 미치는 효과. 한국수산학회, 27(3), 232~239.
- 이강호·강석중·최병대·최영준·염말구. 1994b. 우렁쟁이 껍질성분의 이용에 관한 연구. 2. 무지개송어 육색개선을 위한 우렁쟁이 껍질 추출물의 최적 첨가량. 한국수산학회, 27(3), 240~246.

1993년 1월 20일 접수

1994년 5월 7일 수리