한국농화학회지 제 40 권 제 6 호(1997)
Agricultural Chemistry and Biotechnology
Vol. 40, No. 6, pp. 519~524(1997)

# 우렁쉥이 껍질 카로테노이드의 가열분해로 생성되는 휘발성 화합물의 특성

최병대* · Chi-Tang Ho[1]

경상대학교 식품과학과 · 해양산업연구소, [1]뉴저지주립대학 식품과학과

초 록 : 우렁쉥이 껍질로부터 추출한 카로테노이드 색소의 식품첨가물로서의 이용 가능성을 알아보기 위하여 SDE(simultaneous distillation and extraction/concentration) 장치를 이용하여 휘발성 화합물을 추출하였다. 이를 GC 및 GC-MS로 분석하여 총 63성분의 휘발성 화합물을 동정하였고, 대부분의 화합물이 카로테노이드의 가열분해로 생성되어지는 것으로 나타났다. 동정된 화합물중 대표적인 화합물은 1,3,5-trimethylbenzene, 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-ol, 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-one, 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-ol, 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-one, 2,3,4,4-tetramethyl-6-hydroxy-2-cyclohexene-1-one, 1,2,3,8-tetrahydro-3,3,6-trimethyl-1-naphtol, dihydroacetinidolide, β-ionone, 2-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1-tolylethene, 2,6-dimethyl-8-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1,3,5-octatriene-7-yne 등 이었다. 이중 몇가지 화합물의 생성기작도 추정해 보았다.(1997년 9월 24일 접수, 1997년 10월 23일 수리)

## 서 론

해산 동·식물이 아름다운 색상을 나타내는 것은 다양한 종류의 카로테노이드가 함유되어 있기 때문이다. β-carotene, zeaxanthin, astaxanthin, fucoxanthin, canthaxanthin 등 많은 종류의 카로테노이드가 해양 유기체내에 널리 분포하고 있고, 특히, astaxanthin은 바닷가재, 새우, 게, 참돔, 연어류의 육과 난소에 많이 함유되어 있다. 카로테노이드는 이들의 체색을 발현하는데 관여할 뿐만 아니라 보호색의 형성,[1] 혼인색의 발현,[2] 비타민 A 전구체, 일광에 의하여 발생되는 홍반 및 피부암을 예방하는 효과,[3] 암에 대한 면역, 저항의 증강효과,[4] 활성산소의 소거제[5] 등 다양한 생리작용을 하는 것으로 알려져 있다.

식품을 가열할 때 일어나는 카로테노이드 화합물의 가열변화에 따른 휘발성 화합물의 변화는 주로 카로테노이드 함량이 높은 채소 및 과일을 중심으로 연구되어져 있다. 즉, 녹차,[6] 담배,[7] 포도,[8] 살구[9] 등을 가열하면 β-carotene이 분해되어 β-ionone, damascenone, 4,6-epoxy-β-ionone, 4-oxo-β-ionone, 1,6,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene, dihydroactinidiolide 등이 생성되며, 온도에 의해서 큰 영향을 받는다고 하였다. 또한 식품산업에서 널리 이용되는 extrusion 과정중 높은 온도에 의해서 카로테노이드가 변화되면서 식품의 풍미와 영양가에 영향을 미칠수 있다고 한다.[10]

우렁쉥이는 그 독특한 형태 때문에 분류학적으로 무척추동물과 척추동물의 중간에 위치하며, 척추동물에 가까운 원색동물문에 속한다. 그리고 세계에는 약 2,000여종이 자생하고 있는 것으로 알려져 있으나 식용 가능한 종은 한 종이다.[11] 이들은 주로 플랑크톤을 섭이하면서 생활하며, 표피에는 tunicin이라는 황산다당류[12]와 다양한 색소를 함유하고,[13] 그 독특한 향기성분[14]은 많은 사람들에게 좋은 기호식품으로서의 가치를 가지고 있다.

통영 한산만을 중심으로 년간 50,000톤 이상의 우렁쉥이가 양식되어 소비되고 있으나, 현재는 대부분을 껍질만 깐 후 냉동저장해 두었다가 이용하는 단순가공에 머무르고 있다. 이때 발생되는 많은 양의 껍질은 쓰레기 종량제의 실시로 인하여 연안에 투기됨으로서 연안해역을 오염시키는 원인이 되기도 한다. 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방법으로 껍질에 존재하는 색소성분을 추출하여 양식어의 체색개선제로의 이용[15]을 제안하기도 하였다.

카로테노이드 색소의 가열분해산물은 식품의 풍미 및 영양소로서 매우 중요하다. 그래서 본 연구에서는 대량 추출이 가능한 천연색소인 우렁쉥이 껍질색소를 식품첨가물로서의 이용 가능성을 검토해 보기 위하여 색소를 가열처리 하는 중 발생되는 휘발성 화합물의 성상을 살펴보고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

우렁쉥이 껍질을 수거하여 깨끗이 수세한 후, 일정량의 acetone에 침지하여 하룻밤 방치하였다. 색소가 완전히 추출될 때 까지 반복하여 추출하고 여액을 모은 후 감압농축장치를 이용하여 40℃ 이하에서 농축하였다. 이를 ether 층으로 옮긴 다음 증류수로 수세하여 남아있는 수분을 씻어

찾는말 : 우렁쉥이 껍질, 가열분해, 휘발성 화합물, 카로테노이드, β-ionone
*연락저자

내고 $Na_2SO_4$로 탈수하였다. 이를 다시 감압농축장치를 이용하여 농축하고 색소추출물로 하였다.

### 휘발성 화합물의 추출

색소추출물 10 g을 1 *l* 용량의 3구 플라스크에 취하고, 탈이온수 300 m*l*를 첨가하였다. Ethyl ether를 추출용매로 하여 변형된 SDE(simultaneous distillation and extraction/concentration)장치[16]에서 연속증류추출(100℃, 3hr)하였다. 이 추출액을 Kuderna-Danish 농축장치(Supelco inc., Bellefonte, PA, USA)로 40℃ 수조상에서 농축하였고, 약 4-5 m*l*정도로 농축되면 질소로 용매를 제거하여 최종 농축물로 하였다. 최종 농축된 휘발성 화합물은 GC 및 GC/MS 분석에 이용하였다.

### GC 및 GC/MS에 의한 휘발성 화합물의 분석 및 동정

휘발성 화합물의 조성은 capillary column(DB-1, 60 m ×0.32 mm i.d., 0.25 μm thickness, J & W, USA)과 FID를 장착한 GLC(Varian 3400, USA)로 분석하였다. 분석조건은 oven 온도를 최초 5분간은 40℃로 유지하다가 2℃/min로 260℃까지 승온한 다음 60분간 유지하였다. Injector 270℃, detector 300℃, carrier gas(He)는 1 m*l*/min로 유지하였고, split ratio는 50:1로 하였다. 휘발성화합물의 linear retention indices를 결정하기 위하여 *n*-paraffins($C_5$-$C_{25}$, Alltech Associates, USA)을 표준물질로 사용하였다.

휘발성 화합물의 동정은 Varian 3400 GC에 연결된 Finnigan MAT 8230 high-resolution mass spectrometer로 하였다. GLC와 같은 조건에서 분석하였고, mass spectra는 EI mode, 70eV, ion source 온도는 270℃에서 얻었으며, 자료분석은 Finnigan MAT SS 300 data system을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

우렁쉥이 껍질로부터 추출한 카로테노이드를 가열하는 동안 생성되는 휘발성 화합물의 GC chromatogram의 성상을 Fig. 1에 나타내었다. *n*-Alkanes을 사용하여 분석조건에서의 RI(linear retention indices) 값을 구하여 각 물질의 retention time과 비교하였으며, 총 63성분을 동정하여 Table 1에 나타내었다.

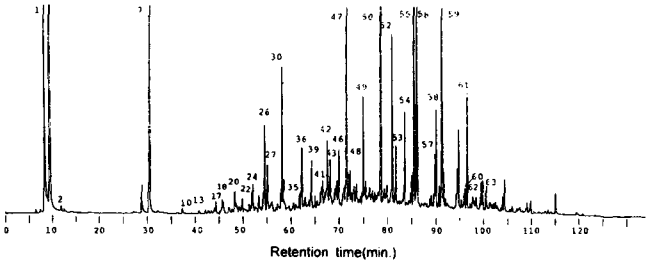


Fig. 1. Gas chromatogram profile of the volatile thermal degradation products of ascidian tunic carotenoids heated at 100℃ for 3 hr.

Table 1. Volatile thermal degradation products of ascidian tunic carotenoids heated at 100℃ for 3 hr

| Peak No[a] | Compounds | RI[b] | MW | Area (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2-propanol | <500 | 60 | 0.15 |
| 2 | 2,3-dimethylbutane | 573 | 86 | 0.07 |
| 3 | acetic acid ethylester | 606 | 88 | 0.04 |
| 4 | 2,2,3-trimethylpentane | 607 | 114 | 0.13 |
| 5 | 2-propylfuran | 786 | 110 | 0.10 |
| 6 | 4-methyl-3-penten-2-one | 802 | 98 | 0.16 |
| 7 | pentanoic acid | 822 | 102 | 1.71 |
| 8 | 3-hydroxybutanoic acid | 882 | 104 | 0.06 |
| 9 | 2-methylbutanoic acid | 882 | 102 | 0.07 |
| 10 | 4-methylpentanoic acid | 895 | 116 | 0.13 |
| 11 | 2,5-dimethyl-2-hexene | 905 | 112 | 0.03 |
| 12 | 1-bromo-2-propanol | 915 | 138 | 0.04 |
| 13 | 2,7-dimethyloctene | 934 | 140 | 0.05 |
| 14 | 3-ethyl-1-octene | 949 | 140 | 0.02 |
| 15 | 3-ethoxy-3-methyl-2-butanone | 956 | 130 | 0.08 |
| 16 | 1-ethyl-2-methylbenzene | 970 | 120 | 0.04 |
| 17 | 2,5-dimethyloctane | 973 | 142 | 0.28 |
| 18 | 1,3,5-trimethylbenzene | 987 | 120 | 0.26 |
| 19 | 17's isomer | 1002 | 142 | 0.18 |
| 20 | 3,5-dimethyl-2-pyrazoline-1-carboxamide | 1016 | 141 | 0.22 |
| 21 | 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-one | 1028 | 138 | 0.26 |
| 22 | 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-ol | 1036 | 140 | 0.18 |
| 23 | 2,3,7-trimethyl-2-octene | 1052 | 154 | 0.20 |
| 24 | 1-decanol | 1050 | 158 | 0.56 |
| 25 | 2,2-dimethyl-1-octanol | 1075 | 158 | 0.20 |
| 26 | 1,1-dimethylpropylbenzene | 1086 | 148 | 0.67 |
| 27 | 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexene-5-one | 1093 | 152 | 0.50 |
| 28 | 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexene-5-ol | 1106 | 154 | 0.24 |
| 29 | (Z)-5-methyl-4-undecene | 1121 | 168 | 0.19 |
| 30 | 2,3,4,4-tetramethyl-6-hydroxy-2-cyclohexene-1-one | 1130 | 168 | 1.09 |
| 31 | 2,2,5-trimethyldecane | 1136 | 184 | 0.54 |
| 32 | 3,3-dimethylundecane | 1146 | 184 | 0.15 |
| 33 | 2,5-dimethyl-2-undecene | 1151 | 182 | 0.21 |
| 34 | 1,1-dimethylbutylbenzene | 1155 | 162 | 0.31 |
| 35 | 5-ethyl-5-methyldecane | 1173 | 184 | 0.15 |
| 36 | tridecane | 1182 | 184 | 0.55 |
| 37 | dihydroacetinidiolide | 1192 | 180 | 0.30 |
| 38 | 2,9-dimethylundecane | 1195 | 184 | 0.22 |
| 39 | 1,2,3,8-tetrahydro-3,3,6-trimethyl-1-naphtol | 1206 | 190 | 0.69 |
| 40 | 4-acetyl-1,2,3,5,5-pentamethyl-2-cyclopenten-1-one | 1218 | 194 | 0.31 |
| 41 | 5-methyltridecane | 1238 | 198 | 0.98 |
| 42 | β-ionone | 1250 | 192 | 1.18 |
| 43 | p-toluic acid isobutylester | 1259 | 192 | 0.56 |
| 44 | 1,2-dimethyl-3-pentyl-4-propylcyclohexane | 1271 | 224 | 0.51 |
| 45 | 7-methyltridecane | 1276 | 198 | 0.43 |
| 46 | 2,7,10-trimethyldodecane | 1282 | 212 | 0.77 |
| 47 | 1,4-bis(1,1-dimethylethyl)benzne | 1301 | 190 | 1.76 |
| 48 | 2,5-dimethyltetradecane | 1312 | 226 | 0.39 |
| 49 | 1-ethyl-3,5-diisopropylbenzene | 1340 | 204 | 1.39 |
| 50 | 49's isomer | 1400 | 204 | 2.36 |
| 51 | 49's isomer | 1413 | 204 | 0.51 |
| 52 | p-di-tert-pentylbenzene | 1428 | 218 | 1.49 |
| 53 | 52's isomer | 1436 | 218 | 0.72 |
| 54 | 1,4-bis(1-ethylpropyl)benzene | 1474 | 218 | 1.28 |
| 55 | 5-ethyl-3-methyl-5-phenyl-2,4-imidazolidinedione | 1501 | 218 | 2.12 |
| 56 | 4,9-dimethoxy-5H-furo[3,2-G][1]benzopyran-5-one | 1511 | 246 | 2.19 |
| 57 | 2,6,10,14-tetramethylpentadecane | 1570 | 232 | 0.66 |

Table 1. continued

| Peak No[a] | Compounds | RI[b] | MW | Area (%) |
|---|---|---|---|---|
| 58 | 5-hydroxy-6-methoxy-7H-furo[3,2-G][1] benzopyran-7-one | 1574 1592 | 232 246 | 1.64 2.40 |
| 59 | 1,3,5-tris(1,1-dimethylethyl)benzene | | | |
| 60 | 2-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1-tolylethene | 1640 1680 | 256 259 | 0.81 1.98 |
| 61 | 4,6,8-trimethoxyfuro[2,3-B]quinoline | 1714 | 260 | 1.40 |
| 62 | khellin | | | |
| 63 | 2,6-dimethyl-8-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)--1,3,5-octatriene-7-yne | 1758 | 270 | 0.96 |

[a]Peak numbers refer to Figure 1. [b]RI, linear retention indices were obtained by using *n*-alkanes as standards in non-polar fused silica capillary column[60 m×0.32 mm(i.d.); 0.25 μm thickness; DB-1]

2-Propylfuran은 색소를 추출할 때 함께 용출된 지질성 분중[17] oleic, linoleic, linolenic 및 arachidonic acid 등이 산화에 의해서 생성되었다. Whitfield[18]에 의하면 불포화지방산은 가열 및 자동산화에 의하여 alkylfuran을 형성할 뿐만 아니라 다량의 carbonyl 화합물이 형성되어 Maillard 및 Strecker 반응의 중간물질로 작용하기도 한다고 하였다.

1,3,5-trimethylbenzene(peak 18)은 카로테노이드가 가열분해되는 과정에서 isoprenoid chain의 분해 및 결합에 의해서 생성되었으며, 카로테노이드를 가열분해하는 동안에는 toluene(*m/z* 92), xylene(*m/z* 106) 및 trimethylbenzene(*m/z* 120) 등도 생성된다고 하여 1,3,5-trimethylbenzene의 생성 가능성을 시사한 바 있다.[19] Peak 18의 MS spectrum의 $M^+$ ion은 *m/z* 120(65%) 이었고, *m/z* 105(100%)에 base peak가 나타나 전형적인 benzene 유도체인 것으로 여겨진다. Peak 19도 비슷한 개열상태를 나타내어 이성체인 것으로 생각된다.

자연계에서 카로테노이드계 색소를 함유하는 차, 담배 등을 가공하는 중 발생하는 휘발성 화합물의 생성은 lipoxidases나 peroxidases와 같은 효소에 의존하기도 하지만, 가열에 의해 분해되어 $C_{10}$, $C_9$, $C_8$, $C_7$, $C_6$를 함유하는 화합물이 생성되어 풍미를 결정하는데 기여하는 것으로 알려져 있 다.[20] Sanderson 등[21]은 black tea 가공 중 산화에 의해서 cyclohexenone, cyclohexenol, dihydroactinidolide 및 β-ionone 등이 생성된다고 하였다. 따라서 Table 2에 나타낸 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-ol(peak 22)은 시료 중에 함유된 diatoxanthin, alloxanthin, halocynthiaxanthin, mythiloxanthin 및 mythiloxanthinone 등으로부터 생성되어질 수 있을 것으로 생각된다. Peak 21의 $M^+$ peak는 *m/z* 138(25%)이었고, 개열 ion의 주된 *m/z*는 85(20%), 82(100%), 71(10%), 54(15%), 53(10%), 41(10%) 등에서 나타났으며, base peak는 *m/z* 82이었다. 이와같은 개열상태를 갖는 화합물은 MS database 상에서 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-one과 일치하였다. 그 외에도 dihydroact- inidolide(peak 37) 및 β-ionone(peak 42) 등도 이들 카로테노이드 화합물이 가열산화될 때 생성된 것으로 여겨진다.

1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-ol(peak28)도 함유된 여러종류의 카로테노이드가 가열분해되어 형성되어진 것으로 여겨지며, peak 28의 $M^+$ peak는 *m/z* 154(30%)이었다. 개열 ion의 주된 *m/z*는 139(5%), 98(40%), 97(20%), 84(15%), 83(100%), 82(25%), 57(75%), 55(70%), 41(25%) 등 이었고, base peak는 *m/z* 83이었으며, 분자식은 Table 2에 나타낸 바와같이 $C_{10}H_{18}O$이었다. 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-one(peak 27)는 peak 28이 환원되어 형성된 것이라 생각된다.

Table 2. Summary of identified oxygenated volatile thermal degradation products during heating of ascidian tunic carotenoids at 100°C for 3 hr

| Peak No | Identified compound | Molecular formula | MW |
|---|---|---|---|
| 21 | 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-one | $C_9H_{14}O$ | 138 |
| 22 | 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-ol | $C_9H_{16}O$ | 140 |
| 27 | 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-one | $C_{10}H_{16}O$ | 152 |
| 28 | 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-ol | $C_{10}H_{18}O$ | 154 |
| 30 | 2,3,4,4-tetramethyl-6-hydroxy-2-cyclohexene-1-one | $C_{13}H_{16}O$ | 168 |
| 39 | 1,2,3,8-tetrahydro-3,3,6-trimethyl-1-naphtol | $C_{13}H_{18}O$ | 190 |
| 60 | 2-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1-tolylethene | $C_{18}H_{24}O$ | 256 |
| 63 | 2,6-dimethyl-8-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1,3,5-octatriene-7-yne | $C_{19}H_{26}O$ | 270 |

2,3,4,4-teramethyl-6-hydroxy-2-cyclohexen-1-one (peak 30)의 $M^+$ peak는 *m/z* 168(40%)이었고, 개열 ion의 주된 *m/z*는 127(5%), 111(22%), 98(10%), 85(100%), 84(65%), 69(70%), 57(80%), 41(40%) 등 이었고, base peak는 *m/z* 85이었다. Yamanishi 등[22]에 의하면 녹차의 풍미형성에 미치는 β-carotene의 영향을 보기 위하여 180℃에서 6분간 가열한 결과 ionone 관련 화합물 및 cyclohexanone, cyclohexanal이 가장 높은 함량을 나타낸다고 하였고, Winterhalter와 Schrier[23]도 모과 가공 중 생성되는 휘발성 화합물 중 β-ionone 유래의 화합물로부터 cyclohexanone 및 cyclohexenal 화합물이 카로테노이드의 가

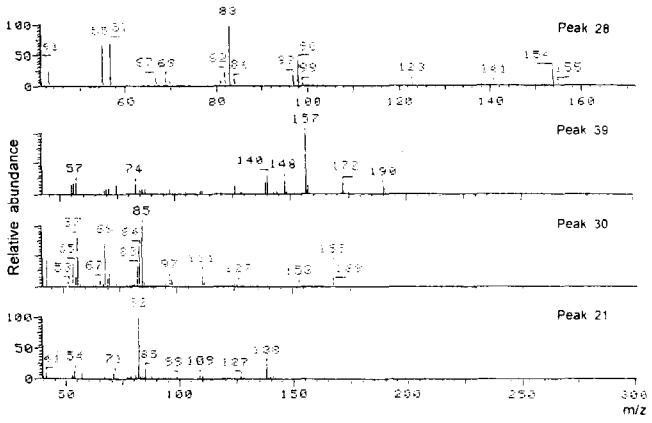


Fig. 2. MS spectrum of 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-one(peak 21), 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-one(peak28), 2,3,4,4-tetramethyl-2-cyclohexen-5-ol(peak 30), and 1,2,3,8-tetrahydro-3,3,6-trimethyl-1-naphtol(peak 39).

열분해에 의해서 가장 많이 생성된다고 하였다.

1,2,3,8-tetrahydro-3,3,6-trimethyl-1-naphtol(peak 39)은 Fig. 3에 나타낸 바와같은 형성과정으로 diatoxanthin(MW 566)과 zeaxanthin(MW 568)으로부터 생성된 것으로 추정되어진다. Peak 39의 $M^+$ peak는 *m/z* 190(10%)이었고, 주된 분자개열 ion의 *m/z*는 172(15%), 157(100%), 148(25%), 140(35%), 139(20%), 74(15%), 57(15%) 등 이었으며, base peak는 *m/z* 157이었다. Roshdy와 Daun[24]의 보고에 의하면 canthaxanthin을 가열분해하면 1,2,3,4-tetrahydro-4-keto-1,1,6-trimethylnaphtalene을 형성한다고 하였다. 따라서 이들이 제안한 반응기작에 따른다면 이 화합물의 생성기작은 Fig. 3와 같은 과정일 것이다.

Fig. 4은 peak 60의 mass spectrum을 나타낸 것으로 $M^+$ peak는 *m/z* 256(44%)이었다. 주된 분자개열 peak는 *m/z* 242(100%), 199(38%), 185(76%), 143(36%), 129(30%), 115(16%), 105(44%), 91(36%) 등 이었고, base peak는 *m/z* 242이었다. 그래서 이 화합물을 2-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1-tolylethene으로 동정하였고, Table 2에 나타낸 바와같이 분자식은 $C_{18}H_{24}O$인 것으로 추정된다. Fig. 5는 diatoxanthin(MW 566)이나 zeaxanthin(MW 568)이 가열분해되어 분자량 256인 화합물의 분자개열 기작을 추정해 본 것으로 개열 ion의 *m/z* 242, 141, 115 등이 나타날 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 6는 peak 63의 mass spectrum이며, $M^+$ peak는 *m/z* 270(36%)이었다. 주된 분자개열 peak는 *m/z* 256(44%), 227(14%), 185(22%), 171(18%), 157(16%), 129(40%), 119(100%), 117(74%), 105(80%), 91(85%), 83(40%), 73(66%) 등 이었고, base peak는 *m/z* 119이었다. 문헌검색

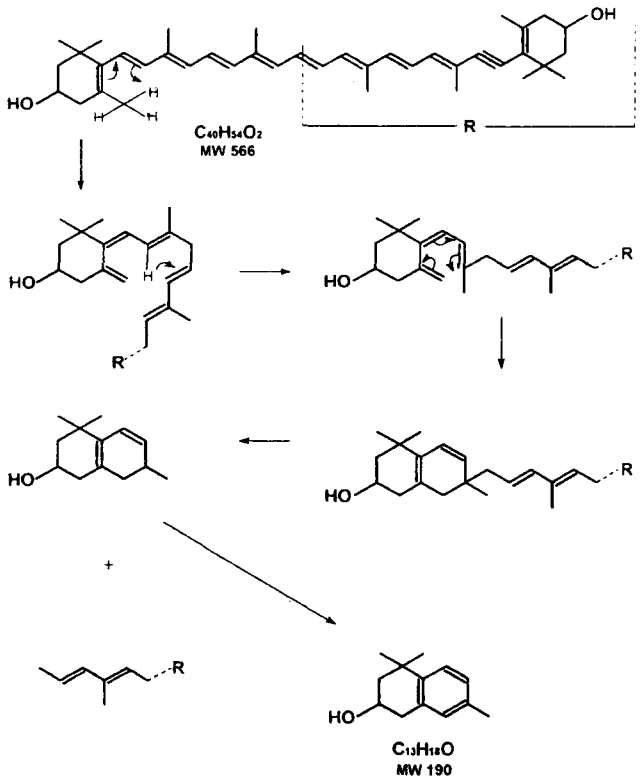


Fig. 3. Postulated mechanism of formation of peak 39 identified as 1,2,3,8-tetrahydro-3,3,6-trimethyl-1-naphtol(MW 190) from diatoxanthin(MW 566) and zeaxanthin(MW 568).

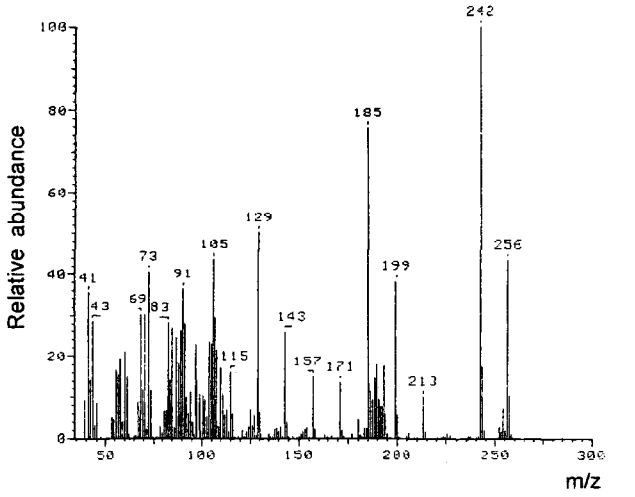


Fig. 4. Mass spectrum of 2-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1-tolylethene(peak 60) with *m/z* 256.

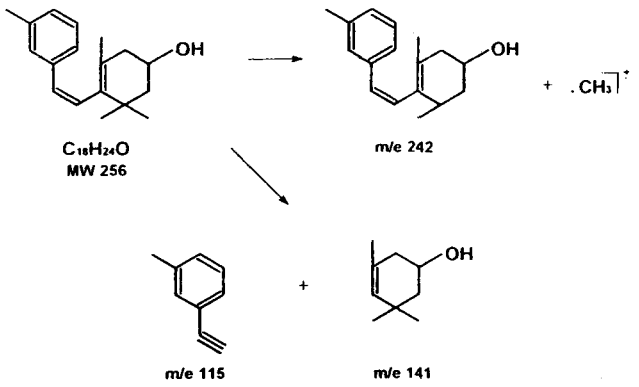


Fig. 5. Postulated mechanism of formation of peak 60 identified as 2-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1-tolylethene(MW 256) *from diatoxanthin*(MW 566) *and zeaxanthin*(MW 568).

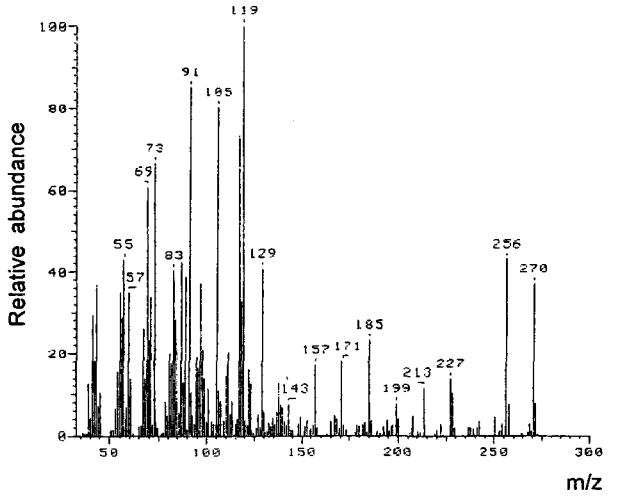


Fig. 6. Mass spectrum of 2,6-dimethyl-8-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1,3,5-octatriene-7-yne(peak 63) with *m/z* 270.

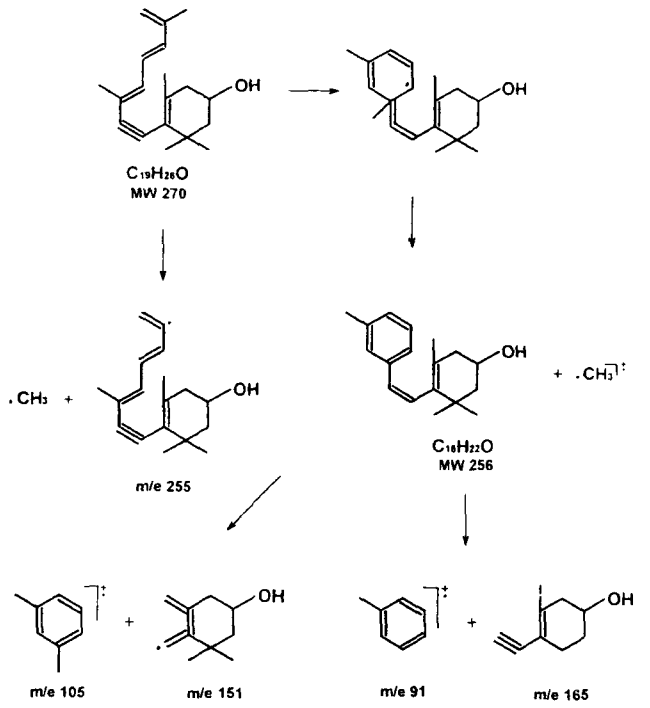


Fig. 7. Postulated mechanism of formation of peak 63 identified as of 2,6-dimethyl-8-(1,1,5,-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1,3,5-octatriene-7-yne(MW 270) from alloxanthin(MW 564) and halocynthiaxanthin(MW 598).

결과[24] 이 물질은 2,6-dimethyl-8-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1,3,5-octatriene-7-yne과 유사한 것으로 나타났다. 이 물질의 분자구조는 Table 2와 같으며 분자식은 $C_{19}H_{26}O$이다. Fig. 7은 alloxanthin(MW 564)과 halocynthia- xanthin(MW 598)이 가열분해에 의하여 생성될 수 있는 개열 ion의 과정을 나타낸 것으로 *m/z* 256, 165, 151, 105 및 91이 형성되었다.

## 참고문헌


1. 日高敏隆 (1989) 動物の體色. p. 44 東京大學出版會, 東京, 日本
2. Matsuno, T. and M. Katuyama (1976) Comparative biochemical studies of carotenoid in fishes-XIII. Carotenoids in six species of leuciscinaeous fishes. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* **42**, 847-850.
3. Micozzi, M. S., G. R. Beecher, P. R. Taylor, and F. Khachik (1990) Carotenoid analyses of selected raw and cooked foods associated with a lower risk for cancer. *J. Natl. Cancer Inst.* **82**, 282-285.
4. Sies, H., W. Stahl, and A. R. Sundquist (1992) Antioxidant functions of vitamins : Vitamins E and C, β-carotene, and other carotenoids. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **669**, 7-20.
5. Burton, G. W. and K. U. Ingold (1984) β-Carotene : An unusual type of lipid antioxidant. *Science* **224**, 569-573.
6. Bricout, J., R. Viani, F. Muggler-Chavan, J. P. Marion, D. Reymond, and R. H. Egli (1967) Sur la composition de l'arome de the noir II. *Helv. Chim. Acta.* **50**, 1517-1522.
7. Fujimore, T., R. Kasaga, H. Matsushita, H. Kameko, and M. Noguchi (1976) Neutral aroma constituents in Burley tobacco. *Agric. Biol. Chem.* **40**, 303-315.
8. Schreir, P., F. Drawert, and S. Bhiwapurkar (1976) Volatiles compounds formed by thermal degradation of β-carotene. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* **6**, 90-91.
9. Crouzet, J., G. Chairote, F. Rodriguez, and S. Seck (1983) In Instrumental analysis of foods : Volatile components modifications during heat treatment of fruit juices. Charalambous, G., Inglett, G., Eds., Vol. 2, pp. 119-135, Academic, New York, USA.
10. Lee, T. C., T. Chen, G. Alid, and C. O. Chichester (1978) Stability of vitamine A and provitamine A (carotenoids) in extrusion cooking processing. AICHE, Symposium Series 74, 172;192.
11. 中內光明 (1986) 動物系統分類學. 8(下), p. 118 中山書店, 東京, 日本.
12. 홍병일 (1997) 우렁쉥이 껍질 황산다당류의 물리화학적 특성 및 그 이용에 관한 연구, 부경대학교 박사학위논문.
13. 최병대, 강석중, 최영준, 염말구, 이강호 (1994) 우렁쉥이 껍질성분의 이용에 관한 연구 3. 우렁쉥이 껍질의 색소성분. 한국수산학회지 **27**, 344-350.
14. Choi, B. D. and C. T. Ho (1995) Volatile compounds of ascidian, *Halocynthia roretzi. J. Korean Fish. Sci.* **28**, 761-769.
15. 강석중, 최병대, 이강호 (1996) 우렁쉥이 껍질의 색소 및 효소 가수분해물을 이용한 무지 개송어의 품질 향상. 2. 우렁쉥이 껍질의 효소 가수분해물이 무지개송어의 착색 및 성장에 미치는 효과. 한국수산학회지 **29**, 357-368.
16. Schmitt, F. L. (1984) Technology and the perfumer. *Perfumer & Flavorist* **9**, 149-154.
17. 최병대, 강석중, 이강호 (1996) 우렁쉥이 껍질 추출물이 보리새우 cholesterol 축적 및 착색에 미치는 영향. 한국수산학회지 **29**, 393-408.
18. Whitfield, F. B. (1992) Volatile from interactions of Maillard reactions and lipids. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **31**(1/2), 1-58.
19. Weeks, W. W. (1986) In Biogeneration of aromas : Carotenoids-A source of flavor and aroma. Croteau, R., Eds., pp. 157-166, ACS, Washington, D. C., USA.
20. Kanasawud, P. and J. C. Crouzet (1990) Mechanism of formation of volatile thermal compounds by thermal degradation of carotenoids in aqueous medium. 2. Lycopene degradation. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1238-1242.
21. Sanderson, G. W., H. Co, and G. Gonzalez (1971) Biochemistry of tea fermentation : The role of carotenoids in black tea aroma formation. *J. Food Sci.* **36**, 231-235.
22. Yamanishi, T., M. Kawakami, A. Kobayashi, T. Hamada, and Y. Musalam (1989) In Thermal generation of aromas : Thermal generation of aroma compounds from tea and tea constituents, Parliment, T. H., McGorrin, R. J. and Ho, C. T. Eds., pp. 310-319, ACS, Washington, D. C., USA.
23. Winterhalter, W. and P. Schreier (1989) In Thermal generation of aromas : Natural precursors of thermally induced $C_{13}$ norisoprenoids in quince, Parliment, T. H., McGorrin, R. J. and C. T. Ho, Eds., pp. 320-330, ACS,

Washington, D. C., USA.
24. Roshdy, T. H. and H. Daun (1990) Use of GC-MS technique for identification of oxygenated volatile thermal degradation products of canthaxanthin. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1391-1396.

## Volatile Compounds Formed by Thermal Degradation of Ascidian Tunic Carotenoids

Byeong-Dae Choi* and Chi-Tang Ho[1)](*Department of Food Science, and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea; [1)]Department of Food Science, Cook College, Rutgers, The State University of New Jersey, New Brunswick, NJ 08903, USA*)

**Abstract** : As an investigation for utilization of ascidian tunic carotenoids as a food color additives, we attempted to collect the volatile thermal degradation compounds from ascidian tunic carotenoids. Oxygenate volatile compounds were extracted by simultaneous distillation and extraction/concentration apparatus and analyzed by gas chromatography and mass spectrometery. Total 63 compounds were identified and some of them were caused by thermal degradation. They included 1,3,5-trimethylbenzene, 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-ol, 3,5,5-trimethyl-3-cyclohexen-1-one, 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-ol, 1,1,2,3-tetramethyl-2-cyclohexen-5-one, 2,3,4,4-tetramethyl-6-hydroxy-2-cyclohexene-1-one, 1,2,3,8-tetrahydro-3,3,6-trimethyl-1-naphtol, dihydroacetinidolide, β-ionone, 2-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1- tolylethene, 2,6-dimethyl-8-(1,1,5-trimethyl-3-hydroxy-5-cyclohexen-6-yl)-1,3,5-octatriene-7-yne. Proposed mechanism of formation of some compounds as thermal degradation products of ascidian tunic carotenoids are provided.

Key words : ascidian tunic, thermal degradation, volatile compounds, carotenoids, β-ionone
*Corresponding Auther