

## 구굴무치과에 속하는 동사리와 얼룩동사리의 Carotenoid 색소성분의 비교

김명선 · 백승한 · 김현영 · 김수영 · 정계임 · 권문정 · 하봉석<sup>†</sup>

경상대학교 식품영양학과

### Comparison of Carotenoid Pigments on Korean Dark Sleeper, *Odontobutis platycephala* and Dark Sleeper, *Odontobutis odontobutis interrupta* in the Family Eleotridae

Moung-Sun Kim, Seung-Han Baek, Hyun-Young Kim, Soo-Young Kim,  
Kye-Im Geong, Moon-Jeong Kweon and Bong-Seuk Ha<sup>†</sup>

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

#### Abstract

This study was performed as a part of comparative biochemical studies of carotenoid pigment for the fresh water fish. Carotenoids in integument of Korean dark sleeper, *Odontobutis platycephala*, and dark sleeper, *Odontobutis odontobutis interrupta*, which are all the Korean native fresh water fish, were separated by thin layer chromatography, column chromatography and HPLC. The separated carotenoid were then reduced and isomerized by NaBH<sub>4</sub> and I<sub>2</sub> respectively to investigate UV-Vis spectrophotometric patterns and characterized by IR, <sup>1</sup>H-NMR and Mass spectrum. The content of total carotenoids in the integument of Korean dark sleeper was 3.01mg% in April, but it was increased to 3.74mg% in September at the near of spawning period. The carotenoid isolated in April consisted of β-carotene(25.6%), lutein(18.5%) and zeaxanthin(12.0%) as major carotenoids and also contained isocryptoxanthin, diatoxanthin, tunaxanthin, cynthiixanthin, canthaxanthin and α-cryptoxanthin as minor carotenoids. Similarly, in September the carotenoid consisted of β-carotene(16.5%), zeaxanthin(13.7%) and cynthiixanthin(13.6%) as major carotenoids and also contained lutein, isocryptoxanthin, tunaxanthin, α-cryptoxanthin, diatoxanthin and canthaxanthin as minor carotenoids. At the near of spawning period, the content of cynthiixanthin and α-cryptoxanthin were increased. The content of total carotenoids in the integument of dark sleeper was 2.00mg% in April but it was increased to 2.84mg% in September at the near of spawning period. The carotenoid isolated in April and September consisted of β-carotene(24.9%, 27.5%), zeaxanthin(14.4%, 20.9%) and lutein(12.6%, 11.4%) as major carotenoids and also contained cynthiixanthin, tunaxanthin, diatoxanthin, isocryptoxanthin, α-cryptoxanthin and canthaxanthin as minor carotenoids. At the near of spawning period, the content of zeaxanthin was increased, indicating that the carotenoid composition were dependent upon their living conditions and their integument colors. Both Korean dark sleeper and dark sleeper contained high amount of cynthiixanthin and diatoxanthin which are found as rare carotenoids in the other of fresh water fish. It is interest that they also contained tunaxanthin which is a specific carotenoid in marine fishes.

**Key words:** Korean dark sleeper, dark sleeper, cynthiixanthin, diatoxanthin, tunaxanthin

#### 서론

어류의 carotenoids에 관한 연구를 보면, 담수어류의 경우, 연어과(1)에 속하는 어류의 표피에는 zeaxanthin, lutein이, 농어과(2,3)에 속하는 어류의 표피에는 tunaxanthin, lutein 및 zeaxanthin이, 잉어과(4-6)에 속하

는 어류의 표피에는 cynthiixanthin, zeaxanthin 및 lutein이, Cichlidae과(7)에 속하는 어류의 표피에는 lutein, zeaxanthin이 주성분으로 존재한다고 보고하여 그 조성이 다소 상이하였으나 담수어류에는 일반적으로 lutein, zeaxanthin이 특유의 carotenoid로 존재함을 볼 수 있었다.

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

그리고 해산어류의 경우, 상날치과와 큰가시고기과(8) 및 청어과(9)에 속하는 어류의 표피에는 tunaxanthin 이, 독중개과와 망둑어과(10,11)에 속하는 어류의 표피에는 tunaxanthin, cynthiaxanthin이 주성분으로 존재한다고 보고하여 해산어류에는 일반적으로 tunaxanthin 이 특유의 carotenoid로 존재함을 볼 수 있었다.

그러나 담수어류인 메기(12)의 표피에는  $\beta$ -zeacarotene을 기본 물질로 하는  $\beta$ -zeacarotene-3,17'-diol 이 주성분을 이루고, 해산어류인 바다빙어과, 뱀어과(13) 및 멸치과(9)에 속하는 어류의 표피에는 zeaxanthin 이 주성분이며 tunaxanthin은 존재하지 않는다고 보고함으로써 서식환경과 종의 차이에 의해서 carotenoid 조성이 다를 수 있는 것으로 보고하였다.

이와 같이 담수어류 및 해산어류의 carotenoid에 관한 연구는 비교적 많으나, 담수어류로서 우리나라 특산의 구굴무치과의 동사리와 얼룩동사리의 carotenoid 색소성분에 관한 연구는 찾아볼 수 없었다. 이에 비교생화학적 연구의 일환으로서 비산란기와 산란기직전의 2회에 걸쳐 어획한 동사리와 얼룩동사리의 표피 carotenoid의 조성을 비교·검토하였으므로 그 결과를 보고한다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용한 동사리(Korean dark sleeper, *Odontobutis platycephala*)는 경남 밀양시 산내면 남명리 및 송백리의 동천강에서 1997년 4월(평균체장 10.7cm, 평균체중 16.9g)에, 또한 경남 밀양시 가곡동 남포리의 남천강에서 1997년 9월(평균체장 13.1cm, 평균체중 27.2g)에 천연산을 포획하였으며, 얼룩동사리(Dark sleeper, *Odontobutis odontobutis interrupta*)는 경기도 가평군 의서면 청평리의 청평댐에서 1997년 4월(평균체장 10.9cm, 평균체중 26.8g)과 1997년 9월(평균체장 13cm, 평균체중 29.7g)에 천연산을 포획하여 살아있는 것을 그대로 실험실로 운반한 후, 표피만을 취하여 분석용 시료로 사용하였다.

### Carotenoid의 분석

#### 총 carotenoid의 추출

Carotenoid의 추출(14)은 천연산 동사리의 표피(4월산; 34.2g, 9월산; 31.8g)와 천연산 얼룩동사리의 표피(4월산; 35.9g, 9월산; 32.5g)를 각각 취하여 실온에서 acetone으로 3회 이상 추출하였다. 추출액에 petroleum

ether(p.e)와 다량의 물을 가하여 분액 조작하여 carotenoids를 p.e층으로 전용시킨 후, p.e층을 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 탈수시키고, 40°C 이하의  $\text{N}_2$ 기류하에서 감압 증류하여, 60% KOH/MeOH 용액으로 검화하여 얻은 불검화물을 총 carotenoid로 하였다.

#### Carotenoid의 분리 및 정제

전보(15)에서와 같이 실시하였다. 즉, preparative-thin layer chromatography(p-TLC)는 silicagel 60G (Art. 7731, Merck제)와 증류수를 1:2의 비율로 혼합한 것으로 만든 plate로 총 carotenoid를 line-spotting하여 acetone : p.e(3 : 7)의 전개용매로서 분리하였다.

한편, 검화한 총 carotenoid를 MgO : celite 545(1 : 1)를 흡착제로 하고, p.e  $\rightarrow$  acetone  $\rightarrow$  MeOH 순으로 점차적으로 극성을 증가시키면서 column chromatography로 분리하여 TLC의 pattern과 비교하였고, 분리된 각 carotenoid 획분의 이성체의 분리 및 단일성분임을 확인하기 위하여 총 carotenoid를 HPLC에 의한 분리를 행하였으며, 분석 조건은 Table 1과 같다.

#### Carotenoid의 동정 및 정량

분리, 정제된 각 획분의 carotenoid는 표품과의 가시부 흡수 spectrum의 비교, IR spectrum의 측정, co-TLC 및 co-HPLC,  $\text{I}_2$ 에 의한 이성화반응(16),  $\text{NaBH}_4$ 에 의한 환원반응(6) 및 epoxide test(6)에 의하여 동정하였다. 그리고 column chromatography로 분리된 각 획분의 carotenoid 중에서 주요 성분을 Sephadex LH-20을 흡착제로 하고 chloroform을 전개용매로 한 column chromatography와 sucrose를 흡착제로 사용하고 petroleum ether를 전개용매로 한 column chromatography를 순차적으로 행하여 결정체를 얻은후, Mass spectrum 및  $^1\text{H-NMR}$  spectrum을 측정하여 동정하였다. 가시부 흡수 spectrum은 Gilford Response UV-visible

**Table 1. Conditions for HPLC analysis of carotenoids in the integument of the Korean dark sleeper and dark sleeper**

Items	Conditions
Instrument	Water Rheodyne injector Water M510 HPLC solvent delivery system Water M486 tunable absorbance detector(470nm) HP 3395 intergrator
Column	Sumichiral OA-2000(4mm i.d×250mm)
Mobile phase	Hexane : Dichloromethane : Ethanol (50 : 20 : 0.5, v/v/v)
Flow rate	1.0ml/min
Chart speed	0.5cm/min

spectrophotometer로, IR spectrum은 KBr 중에서 HI-TACHI 270-50 spectrophotometer로, Mass spectrum은 Mass Kratosprofile HV-3 GC/Mass spectrometer (EI, DIP detector)로, <sup>1</sup>H-NMR spectrum은 CDCl<sub>3</sub> 용액 중에서 TMS를 내부표준물질로 하여 DRX 500 NMR spectrometer로 측정하였다.

총 carotenoid의 함량과 분리된 각 획분의 조성비의 정량은 p.e 중에서의 가시부 흡수 spectrum의 흡수극대치의 흡광도에 의하여 McBeth(17)방법에 따라 흡광계수  $E_{1cm}^{1\%} = 2400$ 으로 하여 다음 식과 같이 계산하였다.

$$mg\% = \frac{O.D.(\lambda \max) \times Vol \times 1000}{E_{1cm}^{1\%}(2400) \times \text{weight of tissue}(g)}$$

$$\text{percentage}(\%) = \frac{100 \times vol \times O.D.(\lambda \max) \text{ (each fraction)}}{\sum [vol \times O.D.(\lambda \max) \text{ (each fraction)}]}$$

결과 및 고찰

어류의 표피 carotenoid의 동정

동사리와 얼룩동사리의 표피로부터 추출한 총 carotenoid를 p-TLC 한 결과, Fig. 1에서 처럼 검화전에는 단일 band로 나타났으나, 검화 후에는 4월산과 9월산에서 각각 모두 9개의 band로 분리되어 동사리와 얼룩동사리의 carotenoid는 ester type으로 존재하는 것을

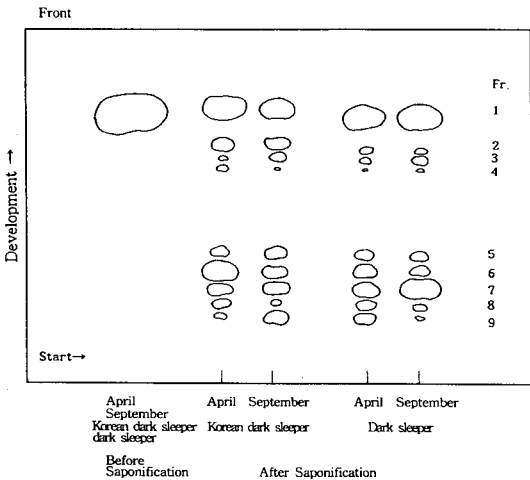


Fig. 1. Preparative thin-layer chromatogram of carotenoids in the integument of Korean dark sleeper and dark sleeper. Absorbent: Silicagel 60G Developer: Petroleum ether : Acetone(70 : 30)

알 수 있었다. 그리고 검화한 총 carotenoid를 Fig. 2에서와 같이 다시 column chromatography를 행한 결과 동사리와 얼룩동사리에서 다 같이 9개의 fraction(Fr.)으로 분리되어 TLC의 pattern과 일치하였다. 한편, 검화한 총 carotenoids를 HPLC에 의한 분리를 행하여 Fig. 3과 같은 chromatogram을 얻었으며, column chromatography 및 TLC의 pattern과 일치하였다. 그리고 column chromatography로 분리, 정제한 각 Fr.에 대한 p.e, ethanol, chloroform 및 benzene에 있어서의 가시부 흡수 spectrum의 흡수극대치를 비교하였으며, 각 Fr.을 동정한 결과, 다음과 같은 carotenoid로 확인되었다.

$\beta$ -carotene : 100% p.e로 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 448, 475.5 nm(in p.e), 448, 476nm(in ethanol), 463, 490nm(in chloroform) 및 461.5, 489nm(in benzene)로 나타나 표품의  $\beta$ -carotene(F. Hoffman-La Roche 사제)과 일치하였으며, 표품과 co-TLC 및 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져  $\beta$ -carotene으로 동정하였다.

Isocryptoxanthin : 5% acetone/p.e로 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 447, 476.5nm(in p.e), 446, 473nm(in ethanol), 458,

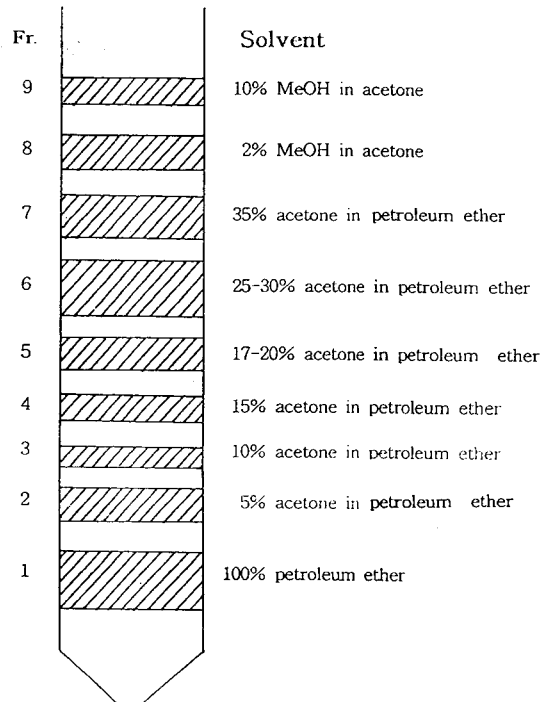


Fig. 2. Column chromatography of saponified carotenoids in the integument of Korean dark sleeper and dark sleeper on MgO/celite 545(1 : 1).

488nm(in chloroform) 및 461, 488nm(in benzene)로 나타나  $\beta$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈으며, 표품 echinenone(F. Hoffman-La Roche 사제)의  $\text{NaBH}_4$ 에 의한 환원 생성물이 같은 isocryptoxanthin의 흡수 극대치를 나타내었고, 표품과 함께 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 isocryptoxanthin으로 동정하였다.

$\alpha$ -cryptoxanthin : 10% acetone/p.e로 용출된 Fr.으로서, 가지부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 420, 443, 471nm(in p.e), 446, 472.5nm(in ethanol), 455, 481.5nm(in chloroform) 및 456, 483nm(in benzene)로 나타나  $\alpha$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈으며, 옥수수로부터 얻은 표품(18)의  $\alpha$ -cryptoxanthin과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져  $\alpha$ -cryptoxanthin으로 동정하였다.

Canthaxanthin : 15% acetone/p.e로 용출된 Fr.으로서, 가지부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 458nm(in p.e), 470nm(in ethanol), 479.5nm(in chloroform) 및 473nm(in benzene)의 keto carotenoid 특유의 single band로 나타났고,  $\text{NaBH}_4$ 에 의한 환원 반응 결과, 448, 476nm의  $\beta$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈으며, 표품 canthaxanthin(F. Hoffman-La Roche 사제)과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 canthaxanthin으로 동정하였다.

Tunaxanthin : 17~20% acetone/p.e로 용출된 Fr.으로서, 가지부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 417, 438.5, 468nm(in p.e), 418.5, 439, 468.5nm(in ethanol), 427, 449, 478nm(in chloroform) 및 428, 450, 480nm(in benzene)로 나타나  $\varepsilon$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈으며, 검화한 총 carotenoid를 Fig. 3에서처럼 HPLC에 의한 분리를 행한 결과 tunaxanthin의 peak를 확인할 수 있었고, 방어에서 얻은 표품(15)의 tunaxanthin과 co-TLC 및 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 tunaxanthin으로 동정하였다.

Lutein : 25~30% acetone/p.e로 용출된 Fr.으로서, 가지부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 420, 442, 470.5nm(in p.e), 416, 442, 469nm(in ethanol), 428, 455.5, 484nm(in chloroform) 및 431, 456.5, 483.5nm(in benzene)로 나타나  $\alpha$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈으며, 검화한 총 carotenoid를 Fig. 3에서처럼 HPLC에 의한 분리를 행한 결과 lutein의 peak를 확인할 수 있었고, marigold로부터 추출한 표품(19)의 lutein과 co-TLC 및 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 lutein으로 동정하였다.

Zeaxanthin : 35% acetone/p.e로 용출된 Fr.으로서, 가지부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 447,

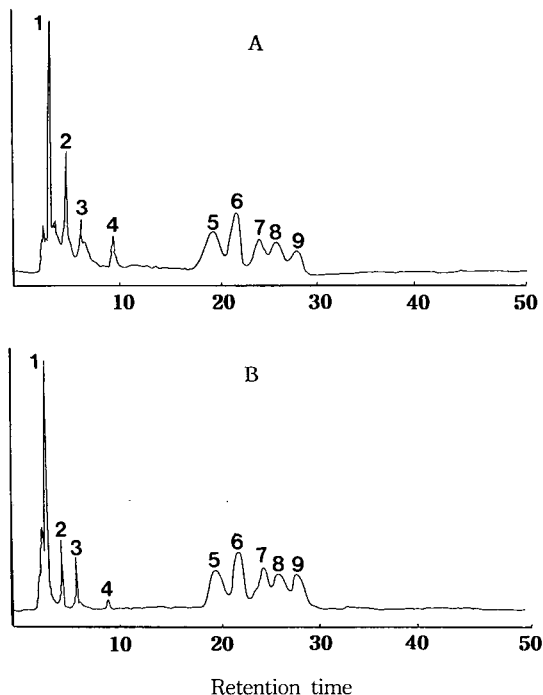


Fig. 3. HPLC chromatogram of carotenoids in the integument of Korean dark sleeper and dark sleeper. 1:  $\beta$ -carotene 2: isocryptoxanthin 3:  $\alpha$ -cryptoxanthin 4: canthaxanthin 5: tunaxanthin 6: lutein 7: zeaxanthin 8: diatoxanthin 9: cythiixanthin A: Korean dark sleeper B: dark sleeper.

474nm(in p.e), 447, 474.5nm(in ethanol), 458, 486nm(in chloroform) 및 459, 487nm(in benzene)로 나타나  $\beta$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈으며, 검화한 총 carotenoid를 Fig. 3에서처럼 HPLC에 의한 분리를 행한 결과 zeaxanthin의 peak를 확인할 수 있었고, 옥수수로부터 추출한 표품(20)의 zeaxanthin과 co-TLC 및 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 zeaxanthin으로 동정하였다.

Diatoxanthin : 2% MeOH/p.e로 용출된 Fr.으로서, 가지부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 449, 478nm(in p.e), 452, 479.5nm(in ethanol), 461.5, 490nm(in chloroform) 및 462, 491nm(in benzene)로 나타났으며,  $\text{I}_2$ 에 의한 이성화 반응 생성물의 가지부 흡수 spectrum은 441.5, 471.5nm(in p.e)로서 7.5nm blue shift하였다. IR spectrum의 측정 결과,  $\nu_{\text{max}}$  3300 $\text{cm}^{-1}$ (-OH), 2165 $\text{cm}^{-1}$ (-C $\equiv$ C-), 960 $\text{cm}^{-1}$ (all trans >C=C<)이었고,  $^1\text{H-NMR}$  spectrum은  $\delta$  1.14s(6H, Me-1), 1.20s(3H, Me-1'), 1.73s(3H, Me-5'), 1.92s(6H, Me-5'), 1.95s(3H, Me-13'), 1.97s(3H, Me-13'), 1.98s(3H, Me-9), 2.00s(3H, Me-9'), 4.01m(2H, H-3,3'), 6.1~6.7m(ca

12H, conj. olefinic)의 signal이 나타났고, mass spectrum의 측정결과, C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> 566 [M<sup>+</sup>], 474 [M-92]의 peak가 확인되어 diatoxanthin의 문헌치(16,21)와 일치하였다. 한편, 검화한 총 carotenoid를 Fig. 3에서처럼 HPLC에 의한 분리를 행한 결과 diatoxanthin의 peak를 확인할 수 있었고, 송어로부터 얻어진 표품(22)의 diatoxanthin과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 3중결합을 한 개 가지는 β-carotene형 diol인 diatoxanthin으로 동정하였다.

Cynthiaxanthin : 10% MeOH/p.e.로 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 450, 479nm(in p.e), 453, 480nm(in ethanol), 461.5, 491 nm(in chloroform) 및 462, 492.5nm(in benzene)로 나타났으며, I<sub>2</sub>에 의한 이성화 반응 생성물의 가시부 흡수 spectrum은 439, 468nm(in p.e)로서 11nm blue shift하였다. IR spectrum의 측정결과, Vmax 3300cm<sup>-1</sup>(-OH), 2165cm<sup>-1</sup>(-C≡C-), 960cm<sup>-1</sup>(all trans >C=C<)이었고, <sup>1</sup>H-NMR spectrum은 δ 1.14s(6H, Me-1,1'), 1.19s(6H, Me-1,1'), 1.43dd(2H, H-2,2'ax), ca. 1.83dd(2H, H-2,2'eq), 1.925s(6H, Me-5,5'), 1.95s(6H, Me-13,13'), 1.99s(6H, Me-9,9'), ca. 2.1m(2H, H-4,4'ax), 4.0 br s(2H, Me-3,3'), 6.15-6.8m(ca. 10H, olefinic H)의 signal이 나타났고, Mass spectrum의 측정결과, C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> 564 [M<sup>+</sup>], 472 [M-92]의 peak가 확인되어 cynthiaxanthin의 문헌치(16,23)와 일치하였다. 한편, 검화한 총 carotenoid를 Fig. 3에서처럼 HPLC에 의한 분리를 행한 결과 cynthiaxanthin의 peak를 확인할 수 있었고, 우렁챙이로부터 얻어진 표품(24)의 cynthiaxanthin과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 3중결합을 두 개 가지는 β-carotene형 diol인 cynthiaxanthin으로 동정하였다.

동사리의 표피 carotenoid의 조성

천연산 동사리의 표피로부터 추출한 총 carotenoid 함량과 분리, 동정된 carotenoid 조성비는 Table 2와 같다. 총 carotenoid의 함량은 4월산에 3.01mg%, 9월산에 3.67mg%로서 산란기에 가까워질수록 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 Kitahara(25,26)가 연어, *Oncorhynchus keta*에 있어서 산란회귀 중에는 숫컷은 0.16 mg%에서 1.36mg%로, 암컷은 0.11mg%에서 0.95mg%로, 또한 송어, *Oncorhynchus masou*에서도 산란회귀 중에는 암컷은 1.17mg%에서 2.80mg%로 표피의 총 carotenoid 함량이 증가한다고 한 것과 비교하여 유사하였으며, 이는 산란회귀가 시작되면 근육의 단백질과 지질이 감소하고 수분이 증가되며, 근육에 축적되었던 carotenoid도 혈액을 통하여 표피와 난소 등에 이행된 결

Table 2. Amounts and percentage composition of individual carotenoid in the integument of Korean dark sleeper (% in the carotenoids)

Composition	Total carotenoids	April	September
		3.01mg%	3.67mg%
β-Carotene		25.6	16.5
Isocryptoxanthin		9.4	10.6
α-Cryptoxanthin		2.8	7.7
Canthaxanthin		4.1	1.3
Tunaxanthin		8.0	9.8
Lutein		18.5	11.9
Zeaxanthin		12.0	13.7
Diatoxanthin		9.1	3.5
Cynthiaxanthin		4.3	13.6
Unidentified carotenoid		6.1	11.4

과라고 보고하고 있다.

Carotenoid의 조성비는 4월산에는 β-carotene 25.6%, lutein 18.5%, zeaxanthin 12.0%가 주성분을 이루고, 그 외 isocryptoxanthin 9.4%, diatoxanthin 9.1%, tunaxanthin 8.0%, cynthiaxanthin 4.3%, canthaxanthin 4.1% 및 α-cryptoxanthin 2.8%의 순으로 함유하였고, 9월산에는 β-carotene 16.5%, zeaxanthin 13.7%, cynthiaxanthin 13.6%로서 주성분을 이루고, 그 외 lutein 11.9%, isocryptoxanthin 10.6%, tunaxanthin 9.8%, α-cryptoxanthin 7.7%, diatoxanthin 3.5% 및 canthaxanthin 1.3%의 순으로 함유하였다. 즉 동사리의 4월산과 9월산의 carotenoid 조성은 유사하였으며, 9월산의 산란기에 가까워질수록 α-cryptoxanthin이 2.8%에서 7.7%로, cynthiaxanthin이 4.3%에서 13.6%로 함량비가 증가하였다.

이러한 결과는 담수어인 태래어, *Tilapia mossambica* (7)의 carotenoid는 zeaxanthin 35.5%, lutein 17.8% 및 cynthiaxanthin 16.5%가 주성분이며, 송어, *Mugil cephalus*(22)의 carotenoid는 zeaxanthin 68.3%, lutein 20.0%가 주성분인 것과 비교하여 유사하였고, 피라미, *Zacco platypus*(5)의 carotenoid는 lutein 32.9%, zeaxanthin 14.8%이, 은어, *Plecoglossus altivelis*(27)의 carotenoid는 zeaxanthin 41.3%, cynthiaxanthin 17.5%가 주성분을 이루는 것과 비교하여 다소의 함량비의 차이는 있지만 그 조성은 동사리와 유사하였다.

동사리의 carotenoid 조성에는 해산어 특유의 tunaxanthin이 4월산에 8.0% 그리고 9월산에 9.8%가 존재하였으며, 이것은 가물치, *Channa argus*(28)의 표피에 34.8%, 꺾저기, *Coreoperca kawamebari*(29)의 표피에 49.5% 및 송사리, *Oryzias latipes*(8)의 표피에 29.7%의 tunaxanthin이 존재한다는 보고와, 또한, 권과 하

(30)가 잉어아과의 남지리, *Paracheilognathus rombea*와 줄납자루, *Acheilognathus yamatsutae mori*의 표피에 각각 10.6%, 15.6%의 tunaxanthin이 존재한다는 보고와 비교하여 특정한 담수어류에는 tunaxanthin이 존재함을 확인할 수 있었다.

한편, 동사리의 carotenoid 조성에서 diatoxanthin이 4월산에 9.1%, 9월산에 3.5%가 함유한다는 것은 松野와 勝山(5)이 잉어아과의 황어, *Tribolodon hakonensis*, 피라미, *Z. platypus* 및 갈겨니, *Zacco temmincki*의 표피에 각각 4.9%, 10.8% 및 3.8%의 diatoxanthin이 존재한다는 보고와 또한 송어, *M. cephalus*(22)에 5.8%, 쏘가리, *Siniperca scherzeri*(3)에 2.9% 그리고 메기, *Parasilurus asotus*(12)에 1.6%의 diatoxanthin이 각각 존재한다는 보고와 비교하여 유사하였으며, 담수어류에서의 diatoxanthin의 존재를 확인할 수 있었다.

그리고 동사리의 carotenoid 조성에서 cynthiaxanthin이 4월산에 4.3%, 9월산에 13.6%가 함유한다는 것은 松野 등(4)이 보고한 잉어아과의 물개, *Gnathopogon caerulescens*의 표피에 cynthiaxanthin이 60.8%, 모래무지, *Pseudogobio esocinus*의 표피에 34.3% 함유하여 주요 성분으로 존재한다는 것과는 차이를 보였으나, 松野 등(12,28)이 가물치, *C. argus*의 표피에 17.8%, 메기, *P. asotus*의 표피에 7.8%의 cynthiaxanthin이 존재한다는 보고와는 함유비에서 유사하였다.

#### 얼룩동사리의 표피 carotenoid의 조성

천연산 얼룩동사리의 표피로부터 추출한 총 carotenoid 함량과 분리, 동정된 carotenoid 조성비는 Table 3과 같다. 총 carotenoid 함량은 4월산에 2.00mg%, 9월산에 2.84mg%로서 산란기에 가까워질수록 증가하며, 동사리와 비교하여 4월산과 9월산에서 모두 다소 낮은

함량을 나타내었다.

Carotenoid의 조성비는 4월산에  $\beta$ -carotene 24.9%, zeaxanthin 14.4% 그리고 lutein 12.6%가 주성분을 이루고, 그 외 cynthiaxanthin 9.3%, tunaxanthin 9.0%, diatoxanthin 8.3%, isocryptoxanthin 4.9%,  $\alpha$ -cryptoxanthin 4.0% 및 canthaxanthin 0.2%의 순으로 함유하였고, 9월산에는  $\beta$ -carotene 27.5%, zeaxanthin 20.9% 그리고 lutein 11.4%가 주성분을 이루고, 그 외 tunaxanthin 8.8%,  $\alpha$ -cryptoxanthin 6.8%, diatoxanthin 5.2%, isocryptoxanthin 4.1%, cynthiaxanthin 3.9% 및 canthaxanthin 0.7%의 순으로 함유하였다. 즉 얼룩동사리의 4월산과 9월산의 carotenoid 조성은 서로 유사하였으며, 9월산의 산란기에 가까워질수록 zeaxanthin의 함량비가 14.4%에서 20.9%로 증가하였고 동사리에서는  $\alpha$ -cryptoxanthin과 cynthiaxanthin의 함량비가 증가한 것과 비교하여 차이를 보였다. 그리고 동사리의 경우 4월산에는  $\beta$ -carotene, lutein 및 zeaxanthin이, 9월산에는  $\beta$ -carotene, zeaxanthin 및 cynthiaxanthin이 주성분을 이루었던 반면, 얼룩동사리의 경우 4월산과 9월산에서 모두가  $\beta$ -carotene, zeaxanthin 및 lutein이 주성분을 이루어 서로 차이를 보였으나, 그 외의 소량성분에서는 서로 유사하였으며, 이것으로서 서식 환경의 차이에도 불구하고 같은 과에 속하는 어류의 carotenoid 조성의 유사성을 확인할 수 있었다.

얼룩동사리의 carotenoid 조성에서 해산어 특유의 tunaxanthin이 4월산에 9.0% 그리고 9월산에 8.8%가 존재하였는데, 이것은 松野 등(11)이 보고한 망둑어과의 문절망둑, *Acanthogobius flavimanus*의 표피에 56.2%, 검정망둑, *Tridentiger obscurus*의 표피에 21.7%, 흰발망둑, *Aboma lacticeps*의 표피에 53.2%의 tunaxanthin이 각각 함유하여 주요성분으로 존재한다는 것과는 큰 차이를 보였으나, 동사리와 비교하여 tunaxanthin의 함량비가 유사하였으며, 담수어에도 tunaxanthin이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

얼룩동사리의 carotenoid 조성에서 diatoxanthin의 함량비가 4월산에 8.3%, 9월산에 5.2%이며, cynthiaxanthin의 함량비가 4월산에 9.3%, 9월산에는 3.9%가 각각 함유한다는 것은 松野와 松高(6)가 잉어과의 붕어, *Carassius carassius*의 표피에 diatoxanthin 14.3%, cynthiaxanthin 39.9%가, 금붕어, *Carassius auratus*의 표피에는 diatoxanthin 2.9%, cynthiaxanthin 12.5%가 각각 존재한다고 보고한 것과 비교하여 그 함유비에서 유사하였으며, 동사리와 더불어 담수어에서는 드물게 볼 수 있는 diatoxanthin과 cynthiaxanthin의 존재를 확인할 수 있었다.

Table 3. Amounts and percentage composition of individual carotenoid in the integument of dark sleeper (% in the carotenoids)

Composition	Total carotenoids	
	April 2.00mg%	September 2.84mg%
$\beta$ -Carotene	24.9	27.5
Isocryptoxanthin	4.9	4.1
$\alpha$ -Cryptoxanthin	4.0	6.8
Canthaxanthin	0.2	0.7
Tunaxanthin	9.0	8.8
Lutein	12.6	11.4
Zeaxanthin	14.4	20.9
Diatoxanthin	8.3	5.2
Cynthiaxanthin	9.3	3.9
Unidentified carotenoid	12.3	10.6

## 요 약

어류의 carotenoid에 관한 비교 생화학적 연구의 일환으로서, 우리나라 특산의 담수어인 구굴무치과의 동사리와 얼룩동사리의 표피 carotenoid를 TLC, column chromatography 및 HPLC로 분리하고 NaBH<sub>4</sub>에 의한 환원반응, I<sub>2</sub>에 의한 이성화반응 및 uv-visible spectrophotometer로 비교하고 IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 mass spectrum을 측정하여 carotenoid를 동정한 결과는 다음과 같다. 동사리 표피의 총 carotenoids 함량은 4월산에 3.01mg%, 9월산에 3.67mg%로서 산란기에 가까워질수록 높게 나타났고, carotenoid 조성은 4월산에 β-carotene(25.6%), lutein(18.5%), zeaxanthin(12.0%)이 주성분을 이루고, 그 외 isocryptoxanthin, diatoxanthin, tunaxanthin, cynthiixanthin, canthaxanthin 및 α-cryptoxanthin을 소량 성분으로 함유하였으며, 9월산에는 β-carotene(16.5%), zeaxanthin(13.7%), cynthiixanthin(13.6%)이 주성분을 이루며, 그 외 lutein, isocryptoxanthin, tunaxanthin, α-cryptoxanthin, diatoxanthin 및 canthaxanthin을 소량 성분으로 함유하여, 산란기에 가까워질수록 cynthiixanthin과 α-cryptoxanthin의 조성이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 얼룩동사리 표피의 총 carotenoids 함량은 4월산에 2.00mg%, 9월산에 2.84mg%로서 산란기에 가까워질수록 높게 나타났고, carotenoid 조성은 4월산과 9월산 모두에서 β-carotene(24.9%, 27.5%), zeaxanthin(14.4%, 20.9%), lutein(12.6%, 11.4%)이 주성분을 이루고, 그 외 cynthiixanthin, tunaxanthin, diatoxanthin, isocryptoxanthin, α-cryptoxanthin 및 canthaxanthin을 소량 성분으로 함유하여, 산란기에 가까워질수록 zeaxanthin의 조성이 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 동사리와 비교하여 서로 다르게 나타났다. 이러한 결과는 같은 구굴무치과이면서도 서식 환경 및 표피 색채의 차이에 기인하는 것으로 보인다. 그리고 동사리와 얼룩동사리는 다른 담수어에서는 드물게 볼 수 있는 cynthiixanthin과 diatoxanthin의 함량이 높게 함유하며 해산어 특유의 tunaxanthin도 함유하여 매우 특이하였다.

## 문 헌

1. 松野隆男, 永田誠一, 勝山政明, 松高壽子, 眞岡孝至, 秋田俊子: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XVIII, 養殖イワナ, カワマス, レクトラウト, ヤマメ, アマゴ, ニジマス, ブラウントラウトについて. 日本水産學會誌, **46**, 473(1980)
2. 松野隆男, 勝山政明, 石田 隆: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-X, オヤニラミのカロチノイド成分. 日本水産學會誌, **42**, 651(1976)
3. Matsuno, T., Katsuyama, M., Ikuno, Y., Yamashita, E. and Ha, B. S.: The occurrence of eight stereoisomers of tunaxanthin from the fresh-water fish *Siniperca scherzeri*. *Bull. Japan Soc. Sic. Fish.*, **56**, 651(1990)
4. 松野隆男, 勝山政明, 岩崎修久: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-IV, カマツカ亞科6種類のカロチノイド成分. 日本水産學會誌, **41**, 351(1975)
5. 松野隆男, 勝山政明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XIII, ウグイ 亞科6魚種のカロチノイド成分. 日本水産學會誌, **42**, 847(1976)
6. 松野隆男, 松高壽子: フナ屬, 5魚種のカロテノイド成分. 日本水産學會誌, **47**, 85(1981)
7. 松野隆男, 勝山政明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XIV, テラピアのカロチノイド成分-I. 日本水産學會誌, **45**, 1533(1979)
8. 松野隆男, 勝山政明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XI, トビウオ, イダテナイトビウオ, サンマ, ヒメダカ, ハリヨ, トミヨについて. 日本水産學會誌, **42**, 761(1976)
9. 松野隆男, 勝山政明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XII, ニシン目に屬する9魚種について. 日本水産學會誌, **42**, 765(1976)
10. 松野隆男, 勝山政明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-VI, カジカ, ウツセミカジカ, イサザのカロチノイド成分. 日本水産學會誌, **41**, 675(1975)
11. 松野隆男, 東 榮吾, 秋田俊子: マハゼおよび近縁魚類五種のカロテノイド色素成分. 日本水産學會誌, **39**, 159(1973)
12. 松野隆男, 永田誠一, 植村雅明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-III, マナマズのカロチノイド成分. 日本水産學會誌, **41**, 343(1975)
13. 松野隆男, 勝山政明, 植村雅明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-VII, シラウオ及びチカのカロチノイド成分. 日本水産學會誌, **41**, 681(1975)
14. 하봉석, 강동수, 김용관, 김귀식: 서식환경 요인에 따른 피조개육의 carotenoids 색소와 지질성분의 변화. 한국영양식량학회지, **18**, 71(1989)
15. 하봉석, 강동수, 조영숙, 박미연: 넙치와 방어의 carotenoid 색소성분. 한국영양식량학회지, **21**, 407(1992)
16. 松野隆男, 眞岡孝至: イガイより新カロテノイド, 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro-β-carotene の分離. 日本水産學會誌, **47**, 377(1981)
17. McBeth, J. W.: Carotenoid from nudibranchus. *Comp. Biochem. Physiol.*, **41B**, 55(1972)
18. Lee, C. Y., McCoon, P. E. and Lebowitz, J. M.: Vitamin A value of sweet corn. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1294(1981)
19. Philip, T. and Berry, J. W.: Nature of lutein acylation in marigold(*Tagets erecta*) flowers. *J. Food Sci.*, **40**, 1089(1975)
20. 강동수, 하봉석: 양식농어의 carotenoids 대사와 체색 선명화에 미치는 영향. 한국수산학회지, **27**, 272(1994)
21. Bjornland, T., Borch, G. and Liaaen-Jensen, S.: Additional oxabicyclo[2.2.1] heptane carotenoids from *Eutreptiella gymnastica*. *Phytochemistry*, **25**, 201(1986)
22. 松野隆男, 永田誠一, 千葉健治: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-V, 淡水産及び海産ボラの比較.

- 日本水産學會誌, **41**, 459(1975)
23. Pennington, F. C., Haxo, F. T., Borch, G. and Liaaen-Jensen, S.: Carotenoids of Cryptophyceae. *Biochem. Syst. Ecol.*, **13**, 215(1985)
24. Tsuchiya, Y. and Suzuki, Y.: Biochemical studies of the ascidian, *Cynthia roretzi* v. Drasche IV. Carotenoids in test. *Tohoku J. Agric. Res.*, **10**, 397(1960)
25. Kitahara, T.: Behavior of carotenoids in the chum salmon, *Oncorhynchus keta* during anadromous migration. *Comp. Biochem. Physiol.*, **76B**, 97(1983)
26. Kitahara, T.: Behavior of carotenoids in the masu salmon, *Oncorhynchus masou* during anadromous migration. *Bull. Japan. Soc. Sic. Fish.*, **51**, 253(1985)
27. 松野隆男, 永田誠一, 岩崎修久, 勝山政明: アユのカロテノイド色素成分. 日本水産學會誌, **40**, 73(1974)
28. 松野隆男, 永田誠一, 植村雅明: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-I, カムルチのカロテノイド成分. 日本水産學會誌, **40**, 489(1974)
29. 松野隆男, 勝山政明, 石田 隆: 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-X, オヤニラミのカロチノイド成分. 日本水産學會誌, **42**, 651(1976)
30. 권문정, 하봉석: 잉어아과에 속하는 남지리와 줄납자루의 carotenoid 색소성분의 비교. 한국영양식량학회지 **25**, 80(1996)

(1998년 6월 29일 접수)