

## 개불의 carotenoid 색소성분

김수영 · 하봉석  
경상대학교 식품영양학과

### Carotenoid Pigments in Echiurid, *Urechis unicinctus*

Soo Young KIM, Bong Seuk HA

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

Carotenoid pigments of echiurid, *Urechis unicinctus* were investigated during March, April and May as a part of comparative biochemical studies of carotenoid pigments for the marine organisms other than pisces.

Total carotenoid contents were found to be 1.19 mg/100 g in March, 0.98 mg/100 g in April and 0.84 mg/100 g in May, indicating that total carotenoid content was negatively affected by the temperature of sea water that echiurid resided.

The carotenoid isolated in March composed of 16.3% diatoxanthin monoester, 14.8%  $\beta$ -carotene and 12.6% cynthiaxanthin monoester, 8.4% cynthiaxanthin diester, 8.2% zeaxanthin monoester, 7.3% diatoxanthin diester, 4.2% astaxanthin, 2.9% diatoxanthin, 2.4% triol, 2.3% cynthiaxanthin, 1.7% isocryptoxanthin, 1.5% zeaxanthin diester, 0.8% zeaxanthin and 0.5% lutein. The carotenoid isolated in April composed of 21.9% diatoxanthin monoester, 17.2% cynthiaxanthin monoester and 16.6%  $\beta$ -carotene, 10.9% zeaxanthin monoester, 5.6% cynthiaxanthin diester, 4.9% diatoxanthin diester, 3.1% astaxanthin, 2.4% triol, 2.3% diatoxanthin, 1.7% isocryptoxanthin, 1.5% lutein, 1.1% zeaxanthin, 1.0% cynthiaxanthin and 1.0% zeaxanthin diester. Similarly, the carotenoid isolated in May composed of 25.3% diatoxanthin monoester, 19.7% cynthiaxanthin monoester, 13.0%  $\beta$ -carotene, and 12.6% zeaxanthin monoester, 5.8% cynthiaxanthin diester, 5.1% diatoxanthin, 3.0% astaxanthin, 2.4% triol, 2.2% diatoxanthin, 1.3% isocryptoxanthin, 1.2% zeaxanthin, 1.1% zeaxanthin diester, 1.0% lutein and 0.9% cynthiaxanthin.

Based on these data, monoester-type carotenoids (37.1~57.6%) and diester-type carotenoids (11.5~17.2%) of total carotenoids in echiurid were the major carotenoids. Meanwhile, when the sea water temperature was elevated and the contents of total carotenoid in echiurids were decreased, the contents of zeaxanthin monoester, diatoxanthin monoester and cynthiaxanthin monoester were increased, but the contents of zeaxanthin diester, diatoxanthin diester and cynthiaxanthin diester were decreased, indicating that changes in ester-type carotenoids were differently affected by the sea water temperature.

**Key words:** echiurid (*Urechis unicinctus*),  $\beta$ -carotene, zeaxanthin monoester, diatoxanthin monoester, cynthiaxanthin monoester

### 서 론

어류 이외의 식용 해양 생물의 carotenoids에 관한 연구를 보면, 연체동물에 관해서는 바지락, *Venus japonica* (Shimizu and Uchida, 1968), 백합, *Meretrix lusoria* (Shimizu and Monma, 1968), 가막조개, *Corbicula japonica* (Shimizu and Ohta, 1968), 피조개, *Scapharca broughtonii* (Shimizu and Narahara, 1968) 및 국자가리비, *Pecten albicans* (Shimizu and Oda, 1968) 등의 이매패에는  $\beta$ -carotene과 그 외 zeaxanthin, lutein이 주요 carotenoids로 함유한다 하였고, 진주담치, *Mytilus edulis*와 담치의 일종인 *Mytilus californianus* (Campbell, 1970)에는 alloxanthin과 mytiloxanthin이 주요 carotenoids로 존재한다고 보고되고 있다. 또한 Matsuno and Maoka (1981a, b)는 홍합, *Mytilus coruscus*, 피조개, *Scapharca broughtonii*, 새꼬막, *S. subcrenata*, 꼬막류의 일종인 *S. satowi* 및 큰이랑피조개, *S. globosaurus*의 근육으로부터 pectenolone, pectenoxanthin, diatoxanthin 및 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene 을 분리, 동정하였고, 큰가리비, *Patinopecten yessoensis* (Matsuno et al., 1981)에는 pectenolone, pectenoxanthin 및 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene 등이, 또한 개랑조개, *Macra chinensis* (Matsuno and Sakaguchi, 1983)에는 mactraxanthin 등이 주요 carotenoids로 존재한다고 보고되고 있다.

극피동물에 관해서는 성게류, Echinoidea (Tsushima and Matsuno, 1990)의 정소에는 주요 carotenoids로  $\beta$ -carotene과  $\beta$ -

echinenone이 함유하고 그의  $\beta, \epsilon$ -carotene,  $\beta$ -isocryptoxanthin, isozeaxanthin, canthaxanthin, fucoxanthin 및 fucoxanthinol이 미량성분으로 함유하며, 내장에는 fucoxanthin과 fucoxanthinol이 주성분으로 함유한다고 보고되고 있다. 또한 불가사리류, Asteroidea (Maoka et al., 1989)에는 astaxanthin, pectenolone, (3S,3'S)-7,8,7',8'-tetrahydro-astaxanthin 및 4-keto mytiloxanthin 등이 주요 carotenoids로 함유한다 하였고, 또한 흰발검정해삼, *Holothuria leucospilota* 및 해삼, *Stichopus japonicus* (Matsuno and Tsushima, 1995)의 육에는 canthaxanthin이 주요 carotenoids로 존재하며, 특히 흰발검정해삼의 육과 정소에는 astaxanthin이 주요 carotenoid로 존재한다 하였다. 그리고 우렁쉥이, *Halocynthia roretzi*의 육과 껍질에는 Nishibori (1958)가 astacene과 cynthiaxanthin이 존재한다 하였고, Tsuchiya and Suzuki (1960), Campbell et al (1967), Matsuno and Ookubo (1982) 및 Matsuno and Ookubo (1981) 등은 cynthiaxanthin과 astaxanthin이 주성분이며  $\beta$ -carotene과 antheraxanthin 등이 소량성분으로 함유한다고 하였다.

이와같이 어류 이외의 해양생물의 carotenoids에 관한 연구는 비교적 많으나, 환형동물의 carotenoid에 관한 것은 찾아 볼 수 없었다. 개불, *Urechis unicinctus*은 환형동물문에 속하며 붉은 체표를 가지며, 우리 나라 중부이남의 해저갯벌에 서식(椎野, 1969)하며 식용으로 기호되고 있다. 개불의 식품생화학적 연구로는, 건조개불의 엑스성분에 관한 연구 (Lee, 1968)와 수산연체동물의 소화관 조직에 분포하는 단백질 분해효소의 활성 최적조건

(Pyeun et al., 1982), 개불육의 단백질 및 아미노산 조성 (Choi and Han, 1985) 등의 보고가 있다. 본 실험에서는 해양생물의 비교생화학적 연구의 일환으로 개불의 carotenoids 색소성분과 시기별 변화를 비교, 검토하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 개불, Echiurid, *Urechis uncinatus*은 경남 사천시 삼천포항 서동 소재의 수산시장에서, 1996년 3월 9일 (평균체장 119 mm, 평균체중 17.7 g), 1996년 4월 6일 (평균체장 144 mm, 평균체중 29.6 g) 그리고 1996년 5월 1일 (평균체장 135 mm, 평균체중 23.3 g)에 각각 구입하여 살아있는 것을 실험실로 운반하여 내장을 제거한 근육만을 취하여 분석용 시료로 사용하였다.

Carotenoids의 분석

총 carotenoid의 추출

Carotenoids의 추출 (Ha et al., 1989)은 시기별로 구입한 개불의 근육 (3월산, 2373 g, 4월산, 2863.5 g, 5월산, 866 g)을 각각 취하여 실온에서 acetone으로 3회 이상 추출하여 합한 추출액을 petroleum ether (p.e)와 다량의 물로서 분액 조작하여 carotenoid를 p.e층으로 전용시킨 후, p.e층을 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로서 탈수시키고, 40°C 이하의 N<sub>2</sub>기류하에서 감압 증류하여 얻은 것을 총 carotenoids로 하였다.

Carotenoid의 분리 및 정제

전보 (Ha et al., 1993)에서와 같이 실시 하였다. 즉, preparative thin layer chromatography (p-TLC)로서 총 carotenoids를 acetone : p.e (30 : 70)의 전개 용매로서 분리하였다. 한편, 검화한 총 carotenoids를 Mgo : Celite 545 (1 : 1)를 흡착제로 하고 p.e → acetone → acetic acid 순으로 점차적으로 극성을 증가시키면서 column chromatography로 분리하여 TLC의 pattern과 비교하였다. Column chromatography로 분리된 각 carotenoids 획분중에서 함량이 높은 주요성분은 Sephadex LH-20을 흡착제로하고 chloroform을 이동상 용매로 사용한 column chromatography와 sucrose를 흡착제로 하고 p.e를 이동상 용매로 사용한 column chromatography를 순차적으로 행하여 결정체를 얻었다. 그리고 분리된 각 carotenoids 획분의 이성체의 분리 및 단일성분임을 확인하기 위하여 총 carotenoids를 HPLC에 의한 분리를 행하였으며 분석조건은 전보 (Baek and Ha, 1998)에서와 같다.

Carotenoid의 동정 및 정량

분리, 정제된 각 획분의 carotenoid는 표품과의 가시부 흡수 spectrum의 비교, IR spectrum, NMR spectrum 및 Mass spectrum의 측정, 각 획분에서 얻어진 carotenoid와 표품과의 co-TLC 및 co-HPLC, I<sub>2</sub>에 의한 이성화 반응 (Matsuno et al., 1980), NaBH<sub>4</sub>에 의한 환원반응 (Matsuno and Matsutaka, 1981), acetyl-OH 활성시험 (Maoka et al., 1985) 및 epoxide test (Matsuno and Matsutaka, 1981)에 의하여 동정하였다. UV-spectrophotometer, IR-spectrophotometer, <sup>1</sup>H-NMR, 및 Mass spectrometer를 전보

(Ha et al., 1997)에서와 같은 기기와 방법으로 각각 분석하였다. 그리고 총 carotenoids의 함량과 분리된 각 획분의 조성비는 p.e 중에서의 가시부 흡수 spectrum의 흡수 극대치의 흡광도에 의하여 McBeth (1972)의 방법에 따라 흡광계수 E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup>=2400으로 하여 다 음식에 의하여 계산하였다.

$$\text{총 carotenoids (mg/100 g)} = \frac{\text{O.D.}(\lambda \text{ max}) \times \text{Vol} \times 1000}{E_{1\text{cm}}^{1\%} (2400) \times \text{weight of tissue (g)}}$$

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

결과 및 고찰

1. Carotenoids의 동정

개불에서 추출한 총 carotenoids를 p-TLC한 결과, Fig. 1에서와 같이 검화전에 총 7개의 Fraction (Fr.)으로 분리되어 개불의 carotenoid는 free type으로 존재하는 것을 추정할 수 있었다. 그리고 이들 Fr.을 더욱 분리, 정제하기 위하여 column chromatography를 행한 결과, 혼합물로 추정되었던 Fig. 1의 아래에서 두 번째 band (Rf 값; 0.34)가 이동상 용매의 극성이 증가됨에 따라 각각 4개의 Fr. 즉, Fig. 1의 Fr. 5, 6, 7, 8로 분리되어, Fig. 3에서와 같이 모두 1~10개의 Fr.으로 분리되어졌으며, Fig. 4에서와 같이 HPLC로 분석한 결과와 일치하였다. 한편, Fig. 1에서 TLC상의

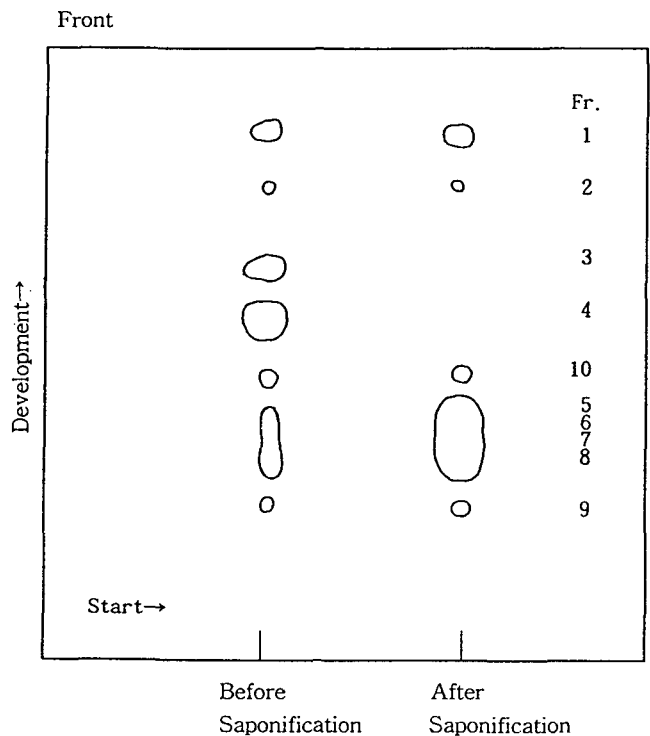
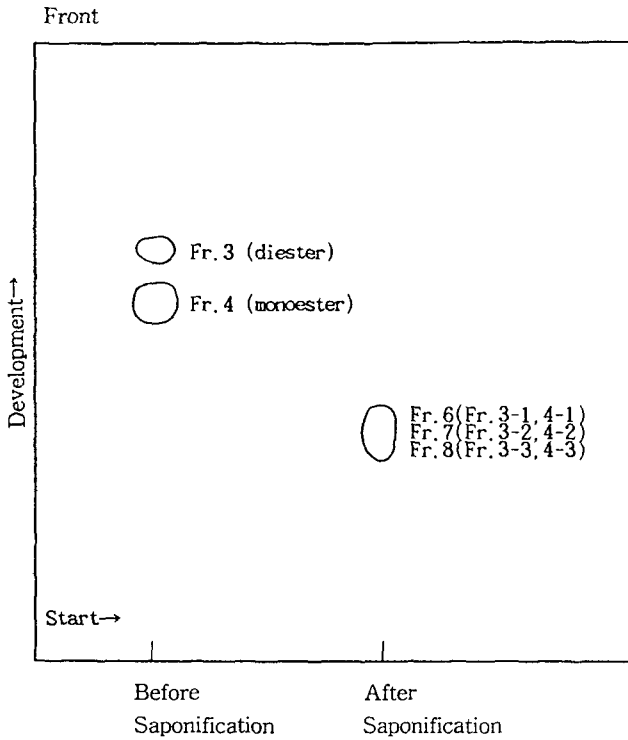


Fig. 1. Preparative thin-layer chromatogram of carotenoids in the muscles of echiurid. Absorbent : Silicagel 60 G Developer : Petroleum ether : Acetone (70 : 30)

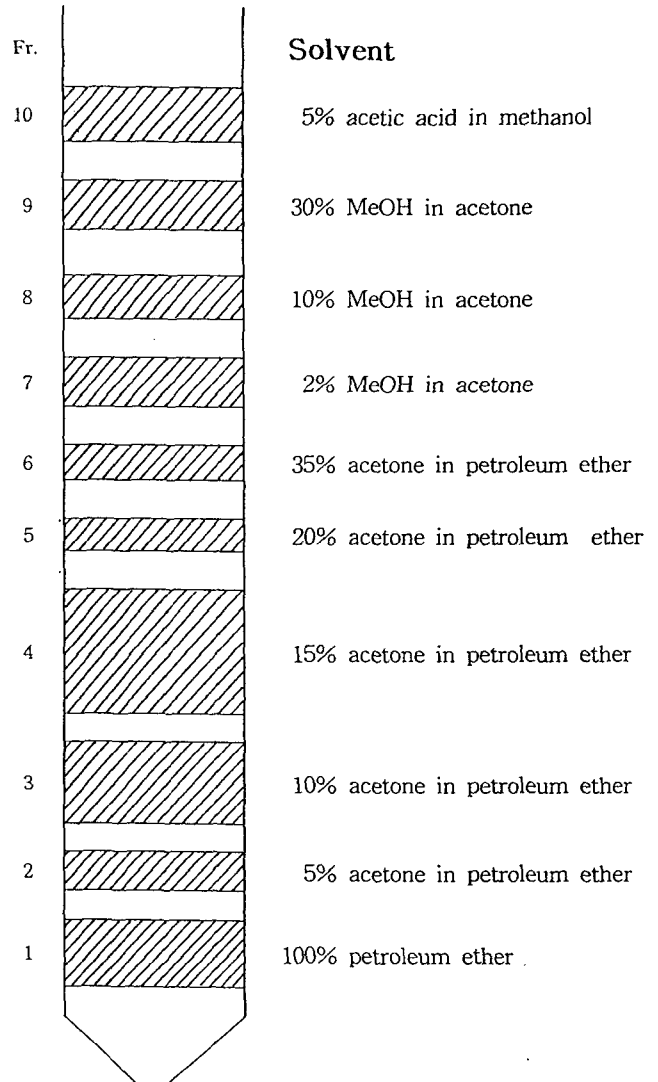


**Fig. 2. Preparative thin-layer chromatogram of ester-type carotenoids (Fr. 3, Fr. 4) in the muscles of echiurid.**  
Absorbent : Silicagel 60 G  
Developer : Petroleum ether : Acetone (70 : 30)

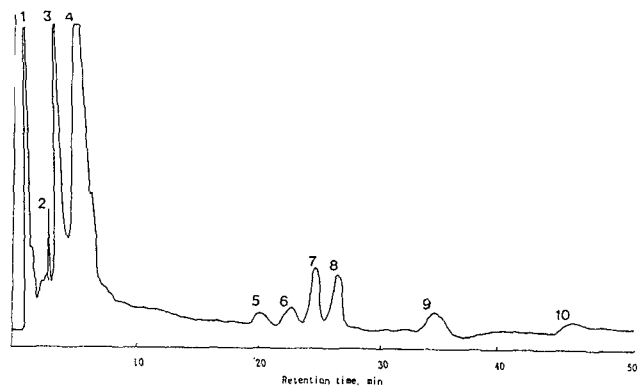
Fr. 3과 Fr. 4는 검화후, TLC 상에서 Fr. 3과 Fr. 4의 band는 없어지고, 각각 세 개의 band 즉, Fr. 3-1, 3-2, 3-3 그리고 Fr. 4-1, 4-2, 4-3으로 나누어지면서, 이들 Fr.은 Fig. 2에서의 같이 Fr. 6 (Fr. 3-1, Fr. 4-1), Fr. 7 (Fr. 3-2, Fr. 4-2) 및 Fr. 8 (Fr. 3-3, Fr. 4-3)과 합쳐져 개불의 총 carotenoids는 부분적으로 diester (Fr. 3) 및 monoester (Fr. 4)형으로 존재함을 알 수 있었다. 그리고 column chromatography로 분리, 정제한 각 Fr.에 대한 p.e, ethanol, chloroform 및 benzene에 있어서의 가시부 흡수 spectrum의 흡수극대치 (Table 1)를 비교하였으며, 전보 (Baek and Ha, 1998; 김, 1998)에서와 같이 각 Fr.을 동정한 결과, 다음과 같은 carotenoids 즉,  $\beta$ -carotene (Fr. 1), isocryptoxanthin (Fr. 2), lutein (Fr. 5), zeaxanthin (Fr. 6), diatoxanthin (Fr. 7), cynthiaxanthin (Fr. 8), triol (Fr. 9) 및 astaxanthin (Fr. 10)으로 확인되었다. 그 외 Fr. 3과 Fr. 4를 동정한 결과는 다음과 같다.

Fr. 3; 10% acetone/p.e로 용출된 Fr. 3은 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수극대치가 423, 446.5, 474nm (in p.e)로 나타나  $\beta$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈다. 한편, Fig. 1에서 TLC상의 Rf치의 비교 및 acetyl-OH 활성화 시험 (Maoka et al., 1985)의 결과, diol의 diester임을 추정 할 수 있었으며, 검화후에는 TLC상에서 diol 위치의 band (Fr. 3)는 없어지고 세 개의 band 즉, Fr. 3-1, Fr. 3-2 및 Fr. 3-3으로 분리되어져, 각각 TLC상의 Fr. 6 (Fr. 3-1), Fr. 7 (Fr. 3-2) 및 Fr. 8 (Fr. 3-3)과 합쳐졌다.

Fr. 3-1; Fr. 3을 검화한 후, 35% acetone/p.e로 용출된 획분으로서, 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수극대치가 447, 474.5nm (in p.e)의  $\beta$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타



**Fig. 3. Column chromatography of total carotenoids in the muscles of echiurid on MgO/celite 545 (1 : 1)**



**Fig. 4. HPLC chromatogram of total carotenoids in the muscles of echiurid.**  
1 :  $\beta$ -carotene 2 : isocryptoxanthin 3 : diester mixture  
4 : monoester mixture 5 : lutein 6 : zeaxanthin  
7 : diatoxanthin 8 : cynthiaxanthin 9 : triol  
10 : astaxanthin

Table 1. Absorption maxima of the isolated carotenoids in the muscles of echiurid

Fractions*	Absorption maxima (nm)								Identification	
	in Petroleum ether		in Ethanol		in Chloroform		in Benzene			
1		448	475.5	448	476	462.5	490	462	487.5	$\beta$ -carotene
2		447	477	448	478	458	488	461	488	Isocryptoxanthin
3	423	446.5	474	447	476	459	488.5	460.5	489	Diester mixture
4	424	447	474	447.5	477	461	489	462.5	489.5	Monoester mixture
5		443	471.5	443	470	457.5	485	456.5	483.5	Lutein
6		447	474.5	447.5	474.5	458.5	486	459	487.5	Zeaxanthin
7		449	478	452	479.5	461.5	490	462	491	Diatoxanthin
8		450	479	453	480	461.5	491	462	492.5	Cynthiaxanthin
9		446	468.5	445	467	460	485	460	486	Triol
10		465		468		485.5		483		Astaxanthin

\* The fraction were isolated by column chromatography

냈으며, I<sub>2</sub>에 의한 이성화 반응 생성물의 가시부 흡수 spectrum은 445, 472.5 nm로서 2 nm blue shift 하였다. IR spectrum의 측정 결과, Vmax 3300 cm<sup>-1</sup> (-OH)이었고, <sup>1</sup>H-NMR spectrum의 측정 결과,  $\delta$ 1.07s (12H, Me-16,17,16',17'), 1.48dd (2H, H-2,2' ax), 1.74s (6H, Me-18,18'), 1.97s (6H, Me-19, 20, 19', 20'), 2.04dd (2H, H-4,4' ax), 2.39dd (2H, H-4,4' eq), 6.1~6.7 m (14H, olefinic H)의 signal이 나타났으며, Mass spectrum의 측정 결과, 568 (M<sup>+</sup>, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>), 550 (M-18)<sup>+</sup>, 466 (M-92)<sup>+</sup>, 462 (M-106)<sup>+</sup>의 peak가 확인되어 zeaxanthin의 문헌치 (津島, 1995)와 일치하였다. 또한 표품 zeaxanthin과 co-HPLC를 행한 결과 단일대가 얻어져, diol의 위치에 존재하는 ester로서 zeaxanthin diester로 확인되었다.

Fr. 3-2; Fr. 3을 검화한 후, 2% MeOH/acetone으로 용출된 Fr. 으로서, 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 449, 478 nm (in p.e)로 나타났으며, I<sub>2</sub>에 의한 이성화 반응 생성물의 가시부 흡수 spectrum은 441.5, 471.5 nm로서 7.5 nm blue shift하였다. Fig. 5에서와 같이 IR spectrum의 측정결과, Vmax 3300 cm<sup>-1</sup> (-OH), 2165 cm<sup>-1</sup> (-C≡C-), 960 cm<sup>-1</sup> (all transe >C=C<) 이었고, <sup>1</sup>H-NMR spectrum은  $\delta$  1.07s (6H, Me-1), 1.14s (6H, Me-1, 1'), 1.20s (3H, Me-1'), 1.73s (3H, Me-5), 1.92s (6H, Me-9, 5'), 1.95s (3H, Me-13'), 1.97s (3H, Me-13), 2.00s (3H, Me-9'), 4.01 m (2H, H-3,3'), 6.1~6.7 m (ca 12H. conj. olefinic)의 signal이 나타났으며, Mass spectrum의 측정 결과, C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> 566 [M<sup>+</sup>], 474 [M-92]의 peak가 확인되어 diatoxanthin의 문헌치 (Mastuno and Maoka, 1981a, b; Bjornland et al., 1986)와 일치하였다. 또한 동사리로 부터 얻어진 표품 (김, 1998) diatoxanthin과 co-HPLC를 행한 결과 단일대가 얻어져, diol의 위치에 존재하는 ester로서 diatoxanthin diester로 확인되었다.

Fr. 3-3; Fr. 3을 검화한 후, 10% MeOH/acetone으로 용출된 Fr. 으로서, 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 450, 479 nm (in p.e)로 나타났으며, I<sub>2</sub>에 의한 이성화 반응 생성물의 가시부 흡수 spectrum은 439, 468 nm로서 11nm blue shift하였다. Fig. 6에서와 같이 IR spectrum의 측정결과, Vmax 3300 cm<sup>-1</sup> (-OH), 2165 cm<sup>-1</sup> (-C≡C-), 960 cm<sup>-1</sup> (all transe >C=C<)이었고, <sup>1</sup>H-NMR spectrum은  $\delta$  1.14s (6H, Me-1,1'), 1.19s (6H, Me-1,1'), 1.43dd (2H, H-2,2' ax), 1.83dd (2H, H-2,2' eq), 1.92s (6H,

Me-5,5'), 1.99s (6H, Me-9,9'), 2.00s (6H, Me-13,13'), 2.07dd (2H, H-4,4' ax), 2.43dd (2H, H-4,4' eq), 3.99br s (2H, Me-3,3'), 6.15~6.8 m (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 (Mastuno and Maoka, 1981a, b; Pennington et al., 1985)와 일치하였다. 또한 동사리로 부터 얻어진 표품 (김, 1998) cynthiaxanthin과 co-HPLC를 행한 결과 단일대가 얻어져, diol의 위치에 존재하는 ester로서 cynthiaxanthin diester로 확인되었다.

Fr. 4; 15% acetone/p.e로 용출된 Fr. 4는 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수극대치가 424, 447, 474 nm (in p.e)로 나타나  $\beta$ -carotene type의 흡수 spectrum을 나타냈다. 한편, Fig. 1에서 TLC상의 Rf치의 비교 및 acetyl-OH 활성화 시험 (Maoka et al., 1985)의 결과 monol의 monoester임을 추정 할 수 있었으며, Fr. 3과 같이 TLC상에서 검화한 후에는 diol 위치의 band (Fr. 4)는 없어지고 세 개의 band 즉, Fr. 4-1, Fr. 4-2 및 Fr. 4-3으로 분리되어져, 각각 TLC상의 Fr. 6 (Fr. 4-1), Fr. 7 (Fr. 4-2) 및 Fr. 8 (Fr. 4-3)과 합쳐졌다. Fr. 4-1; 희분 4를 검화한 후, 35% acetone/p.e으로 용출된 Fr. 으로서, Fr. 3-1과 일치하는 결과를 나타냈으며, monol의 위치에 존재하는 ester로서 zeaxanthin monoester로 확인되었다.

Fr. 4-2; Fr. 4를 검화한 후, 2% MeOH/acetone으로 용출된 Fr. 으로서, Fig. 5에서와 같이 Fr. 3-2와 일치하는 결과를 나타냈으며, monol의 위치에 존재하는 ester로서 diatoxanthin monoester로 확인되었다.

Fr. 4-3; Fr. 4를 검화한 후, 10% MeOH/acetone으로 용출된 Fr. 으로서, Fig. 6에서와 같이 Fr. 3-3과 일치하는 결과를 나타냈으며, monol의 위치에 존재하는 ester로서 cynthiaxanthin monoester로 확인되었다.

## 2. Carotenoid 조성의 변화

개불의 채취시기별 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 carotenoid의 조성은 Table 2와 같다. 총 carotenoids의 함량은 3월에 1.19 mg/100 g, 4월에 0.98 mg/100 g, 그리고 5월에는 0.84 mg/100 g로서 해수의 수온이 상승할수록 총 carotenoids의 함량이 감소

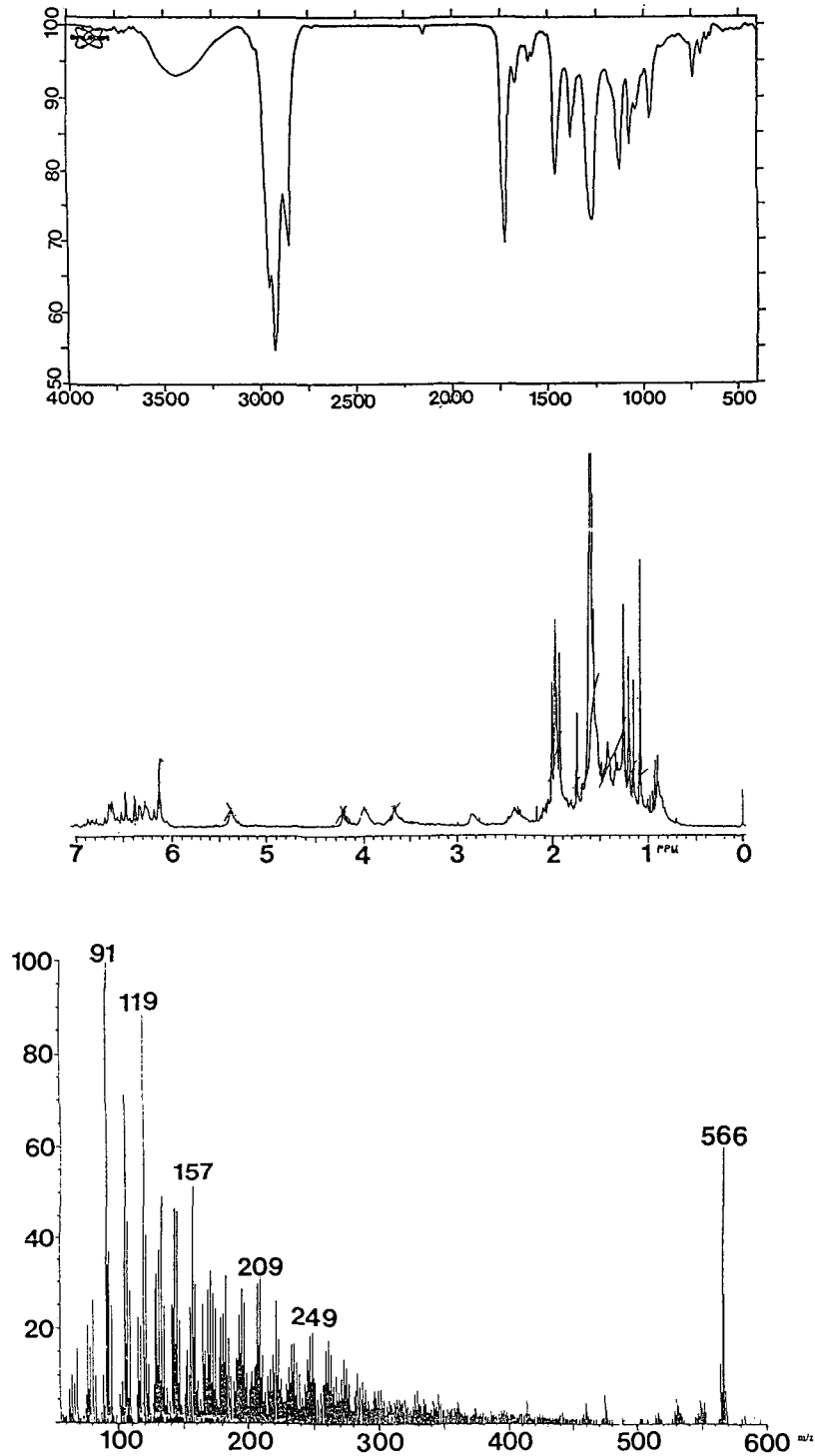


Fig. 5. IR, <sup>1</sup>H-NMR and MS spectrum of diatoxanthin fraction isolated from the muscles of echiurid.

하는 경향을 보였다. 다른 해양생물의 총 carotenoids의 함량을 보면, 연체동물 (Ha et al., 1989; Matsuno et al., 1981; Matsuno and Maoka, 1981; Kang and Ha, 1991; Yamashita and Matsuno, 1990)중에서 가리비, *Patinopecten yessoensis* 2.3 mg/100 g, 피조개, *Scapharca broughtonii* 0.84 mg/100 g, 새꼬막 *S. subcrenata* 0.22 mg/100 g, 홍합, *Mytilus coruscus*의 숫컷 및 암컷에 각각

0.4 mg/100 g, 2.7 mg/100 g, 진주담치, *Mytilus edulis*의 숫컷 및 암컷에 각각 1.1 mg/100 g, 3.2 mg/100 g 그리고 나시류의 군소, *Aplysia kurodai*에 1.1~5.8 mg/100 g가 함유하며, 극피동물의 해삼류 (Matsuno and Tsushima, 1995)중에서 해삼, *Stichopus japonica*의 내장 및 정소에 각각 0.55 mg/100 g, 5.88 mg/100 g, 흰발검정해삼, *Holothuria leucospilota*의 내장 및 정소에 각각 9.40 mg/100 g,

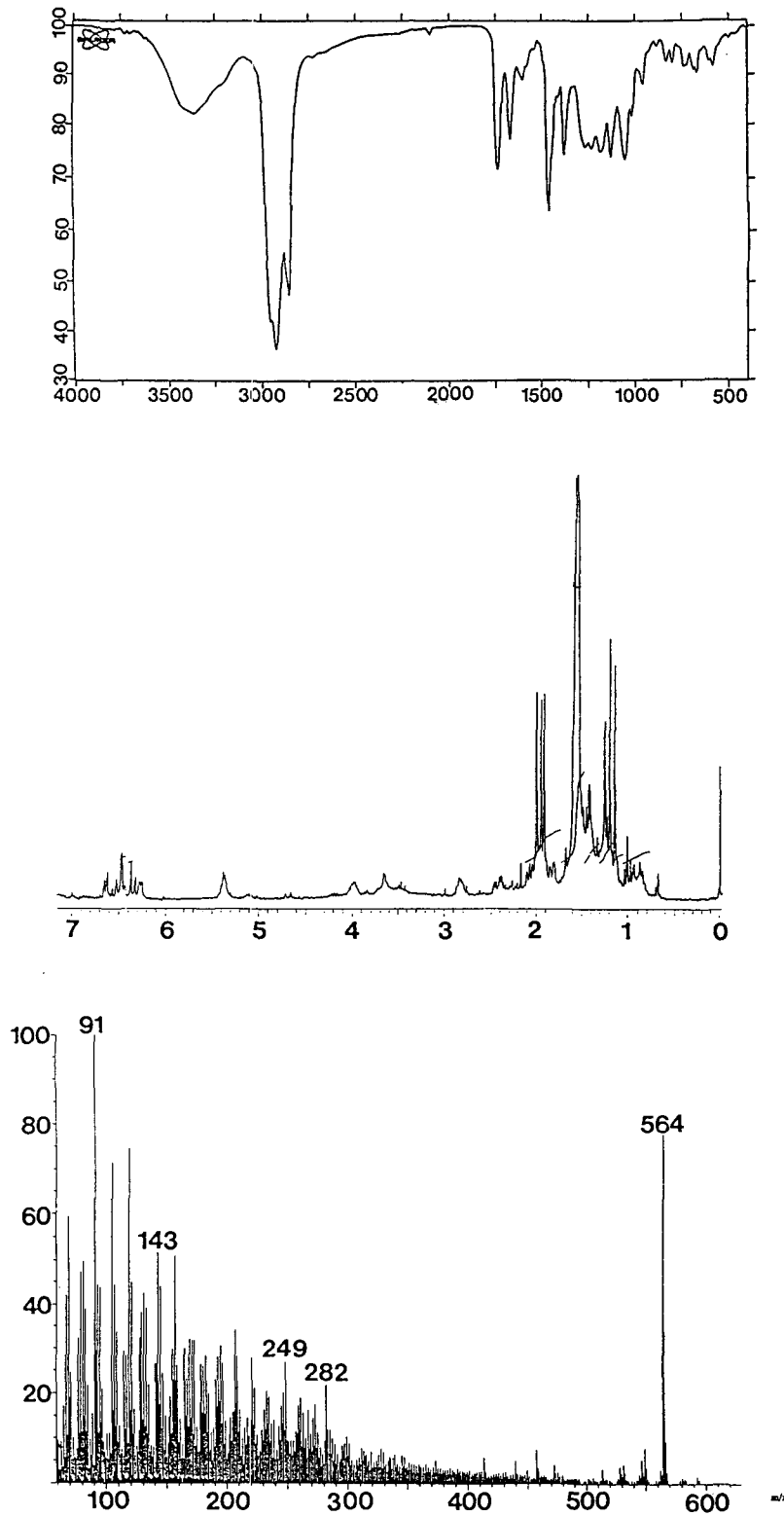


Fig. 6. IR, <sup>1</sup>H-NMR and MS spectrum of cynthiaxanthin fraction isolated from the muscles of echiurid.

20.10 mg/100 g, 광삼, *Cucumaria japonica*의 내장 및 정소에 각각 2.10 mg/100 g, 3.30 mg/100 g, 광삼의 일종인 *C. echinata*의 내장 및 정소에 각각 15.30 mg/100 g, 20.00 mg/100 g를 함유하며, 불가사

리류 (Maoka et al., 1989)에는 별불가사리, *Asterina pectinifera* 5.0 mg/100 g, 불가사리, *A. amurensis* 2.1 mg/100 g가 함유하며, 성게류 (Tsushima and Matsuno, 1990)의 보라성게, *Anthocidaris*

**Table 2. Amounts and percentage composition of individual carotenoid in the muscles of echiurid collected in March, April and May (% in total carotenoids)**

Month of catch & Total carotenoids	March	April	May
Composition	1.19 mg/100 g	0.98 mg/100 g	0.84 mg/100 g
$\beta$ -carotene	14.8	16.6	13.0
Isocryptoxanthin	1.7	1.7	1.3
Zeaxanthin diester	1.5	1.0	1.1
Diatoxanthin diester	7.3	4.9	5.1
Cynthiixanthin diester	8.4	5.6	5.8
Zeaxanthin monoester	8.2	10.9	12.6
Diatoxanthin monoester	16.3	21.9	25.3
Cynthiixanthin monoester	12.6	17.2	19.7
Lutein	0.5	1.5	1.0
Zeaxanthin	0.8	1.1	1.2
Diatoxanthin	2.9	2.3	2.2
Cynthiixanthin	2.3	1.0	0.9
Triol	2.4	2.4	2.4
Astaxanthin	4.2	3.1	3.0
Unidentified carotenoid	16.3	8.9	5.4

*crassispina*의 정소와 난소에 각각 2.30 mg/100 g, 4.50 mg/100 g, 방패요성게, *Clypeaster japonicus*의 정소와 난소에 각각 6.40 mg/100 g, 3.50 mg/100 g가 함유하며, 그리고 미색동물인 우렁쉥이 *Halocynthia roretzi* (Choi et al., 1994)의 육과 표피에 각각 2.35~3.03 mg/100 g, 48.87~52.35 mg/100 g를 함유하는 것과 비교하면, 개불육에는 총 carotenoids 함량이 다소 낮은 함량치를 보였다.

채취시기에 따른 개불의 carotenoid 조성의 함량비의 변화를 보면, 3월에는 diatoxanthin monoester 16.3%,  $\beta$ -carotene 14.8% 및 cynthiixanthin monoester 12.6%가 주성분을 이루고 그 외 cynthiixanthin diester 8.4%, zeaxanthin monoester 8.2%, diatoxanthin diester 7.3%, astaxanthin 4.2%, diatoxanthin 2.9%, triol 2.4%, cynthiixanthin 2.3%, isocryptoxanthin 1.7%, zeaxanthin diester 1.5%, zeaxanthin 0.8% 및 lutein 0.5%의 순으로 함유하였으며, 4월에는 diatoxanthin monoester 21.9%, cynthiixanthin monoester 17.2% 및  $\beta$ -carotene 16.6%가 주성분을 이루고 그 외 zeaxanthin monoester 10.9%, cynthiixanthin diester 5.6%, diatoxanthin diester 4.9%, astaxanthin 3.1%, triol 2.4%, diatoxanthin 2.3%, isocryptoxanthin 1.7%, lutein 1.5%, zeaxanthin 1.1%, cynthiixanthin 1.0% 및 zeaxanthin diester 1.0%의 순으로 함유하였고, 그리고 5월에는 diatoxanthin monoester 25.3%, cynthiixanthin monoester 19.7%,  $\beta$ -carotene 13.0% 및 zeaxanthin monoester 12.6%가 주성분을 이루고 그 외 cynthiixanthin diester 5.8%, diatoxanthin 5.1%, astaxanthin 3.0%, triol 2.4%, diatoxanthin 2.2%, isocryptoxanthin 1.3%, zeaxanthin 1.2%, zeaxanthin diester 1.1%, lutein 1.0% 및 cynthiixanthin 0.9%의 순으로 함유하였다.

개불의 총 carotenoids는 monoester형의 carotenoid 함량비가 37.1~57.6%, 그리고 diester형의 carotenoids 함량비가 11.5~17.2%로서 주성분을 이룬다. 즉, 계절적 변화 없이 개불의 총 carotenoids에는 diatoxanthin monoester, cynthiixanthin monoester,  $\beta$ -carotene 및 zeaxanthin monoester가 주성분을 형성하고 있다. 이들 ester형 ca-

rotenoids의 함량비는 Matsuno and Maoka (1981)가 피조개, *S. broughtonii*에는 pectenoxanthin diester 3.0%, pectenolone monoester 12.0%, diatoxanthin monoester 8.5% 및 pectenoxanthin monoester 4.5%가, 꼬막류의 일종인 *S. satowi*에서는 pectenoxanthin diester 3.5%, pectenolone monoester 7.2%, diatoxanthin monoester 6.4% 및 pectenoxanthin monoester 7.4%가, 새꼬막, *S. subcrenata*에는 pectenoxanthin diester 2.0%, pectenolone monoester 6.0%, diatoxanthin monoester 9.8% 및 pectenoxanthin monoester 10.2%가, 그리고 큰이랑피조개, *S. globosaurus*에는 pectenoxanthin diester trace%, pectenolone monoester 10.0%, 및 diatoxanthin monoester와 pectenoxanthin monoester가 각각 3.0%가 함유하여 연체동물에는 monoester 및 diester형 carotenoids 확분이 존재한다고 보고한 것과 비교하여, 개불의 carotenoids 조성에서 monoester형 carotenoids가 diester형 carotenoids에 비해 높은 함량비로 함유하는 것과 일치하였다. 한편, 개불에서 zeaxanthin monoester, diatoxanthin monoester 및 cynthiixanthin monoester의 함량비는 해수의 수온이 상승할수록 또한 총 carotenoids 함량이 감소함에 따라 monoester형 carotenoids는 증가하는 반면, zeaxanthin diester, diatoxanthin diester 및 cynthiixanthin diester의 함량비는 감소하여, ester형 carotenoids 조성이 해수수온의 변화에 따라 변동되는 것을 볼 수 있어 이들 monoester 및 diester형 carotenoids 확분의 생리활성에 대한 연구가 필요하다.

요 약

어류 이외의 해양생물의 carotenoid 조성에 관한 비교 생화학적 연구의 일환으로 환형동물문의 개불의 carotenoid 색소성분을 Thin layer chromatography, Column chromatography 및 HPLC로 분리한 후, UV spectrometer, IR spectrometer 그리고 NMR 및 Mass spectrometer를 이용하여 분석, 비교, 검토한 결과는 다음과 같다.

개불의 총 carotenoid 함량이 3월에 1.19 mg/100 g, 4월에 0.98 mg/100 g 그리고 5월에는 0.84 mg/100 g로서 서식 수온이 상승할수록 총 carotenoid의 함량이 감소했다.

채취시기에 따른 개불의 carotenoid 조성의 함량비의 변화를 보면, 3월에는 diatoxanthin monoester 16.3%,  $\beta$ -carotene 14.8% 및 cynthiixanthin monoester 12.6%가 주성분을 이루고 그 외 cynthiixanthin diester 8.4%, zeaxanthin monoester 8.2%, diatoxanthin diester 7.3%, astaxanthin 4.2%, diatoxanthin 2.9%, triol 2.4%, cynthiixanthin 2.3%, isocryptoxanthin 1.7%, zeaxanthin diester 1.5%, zeaxanthin 0.8% 및 lutein 0.5%의 순으로 함유하였으며, 4월에는 diatoxanthin monoester 21.9%, cynthiixanthin monoester 17.2% 및  $\beta$ -carotene 16.6%가 주성분을 이루고 그 외 zeaxanthin monoester 10.9%, cynthiixanthin diester 5.6%, diatoxanthin diester 4.9%, astaxanthin 3.1%, triol 2.4%, diatoxanthin 2.3%, isocryptoxanthin 1.7%, lutein 1.5%, zeaxanthin 1.1%, cynthiixanthin 1.0% 및 zeaxanthin diester 1.0%의 순으로 함유하였고 그리고 5월에는 diatoxanthin monoester 25.3%, cynthiixanthin monoester 19.7%,  $\beta$ -carotene 13.0% 및 zeaxanthin monoester 12.6%가 주성분을 이루고 그 외 cynthiixanthin

diester 5.8%, diatoxanthin 5.1%, astaxanthin 3.0%, triol 2.4%, diatoxanthin 2.2%, isocryptoxanthin 1.3%, zeaxanthin 1.2%, zeaxanthin diester 1.1%, lutein 1.0% 및 cynthiaxanthin 0.9%의 순으로 함유하여 개불의 총 carotenoids에는 monoester형 carotenoids의 함량비가 37.1~57.6% 및 diester형 carotenoids의 함량비가 11.5~17.2%로서 주성분을 이룬다.

한편, 개불에서 총 carotenoids 함량이 감소함에 따라 또한 해수의 수온이 상승함에 따라 zeaxanthin monoester, diatoxanthin monoester 및 cynthiaxanthin monoester의 함량비는 증가하는 반면, zeaxanthin diester, diatoxanthin diester 및 cynthiaxanthin diester의 함량비는 감소하여 특이하였다.

### 참 고 문 헌

- Baek, S.H., B.S. Ha. 1998. Comparison of carotenoid pigments on manchurian trout, *Brachymystax lenok* and masu salmon, *Oncorhynchus macrostomus* in the family salmonidae. Bull. Korean Fish. Soc., 31 (2), 278~287 (in Korean).
- Bjornland, T., G. Borch and S. Liaaen-Jensen. 1986. Additional oxa-bicyclo [2.2.1] heptane carotenoids from *Eutreptiella gymnastica*. *Phytochemistry*, 25 (1), 201~205.
- Campbell, S. A. 1970. The carotenoids pigments of *Mytilus edulis* and *Mytilus californianus*. Comp. Biochem. & Physiol., 32B, 97~115.
- 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.
- Choi, Y.J. and Y.S. Han. 1985. Protein and amino acid composition in echiurid and sea hare muscles. Bull. Korean Fish. Soc., 18 (6), 550~556 (in Korean).
- Choi, B.D., S.J. Kang, Y.J. Choi, M.G. Youn and K.H. Lee. 1994. Utilization of ascidian (*Halocynthia roretzi*) tunic, 3. Carotenoid compositions of ascidian tunic. Bull. Korean Fish. Soc., 27 (4), 344~350 (in Korean).
- Ha, B.S., D.S. Kang, Y.G. Kim and K.S. Kim. 1989. Variation in carotenoid pigment and lipids of the arkshell (*Anadara brougtonii*). J. Korean Soc. Food Nutr., 18 (1), 71~92 (in Korean).
- Ha, B.S., D.S. Kang, J.H. Kim, O.S. Choi and H.Y. Ryu. 1993. Metabolism of dietary carotenoids and effects to improve the body color of cultured flounder and red sea bream. Bull. Korean Fish. Soc., 26 (2), 91~101 (in Korean).
- Ha, B.S., M.J. kweon, M.Y. Park, S.H. Baek, S.Y. Kim, I.O. Baek and S.J. Kang. 1997. Comparison of dietary carotenoids metabolism and effects to improve the body color of cultured fresh water fishes and marine fishes. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 26 (2), 270~284 (in Korean).
- Kang, D.S. and B.S. Ha. 1991. Carotenoid pigments of bivalves, 1. Comparison of carotenoid pigments from muscle of mussel and blue mussel. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 20 (4), 369~375 (in Korean).
- Lee, E.H. 1968. The taste of the sun-dried Gae-bul. Bull. Pusan Fish. Coll., 8 (1), 59~62 (in Korean).
- Maoka, T., M. Katayama, N. Kaneko and T. Matsuno. 1985. Stereochemical investigation of carotenoids in the antarctic krill *Euphausia superba*. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 51 (10), 1671~1673.
- Maoka, T., M. Tsushima and T. Matsuno. 1989. New acetylenic carotenoids from the starfishes *Asterina Pectinifera* and *Asterias amurensis*. Comp. Biochem. & Physiol., 93B (4), 829~834.
- Matsuno, T., and H. Matsutaka. 1981. carotenoids of four species of crucian carp and two varieties of goldfish. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 47 (1), 85~88. (in Japanese)
- Matsuno, T., K. Hiraoka and T. Maoka. 1981. Carotenoids in the gonad of scallops. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 47 (3), 385~390. (in Japanese)
- Matsuno, T and M. Ookubo. 1982. A new marine carotenoid, mytiloxanthinone from the sea squirt, *Halocynthia roretzi*. Chemistry Lett., 1605~1606.
- Matsuno, T and M. Ookubo. 1981. A new carotenoid, halocynthiaxanthin from the sea squirt, *Halocynthia roretzi*. Tetrahedron Lett., 22 (46), 4659~4660.
- Matsuno, T. and M. Tsushima. 1995. Comparative biochemical studies of carotenoids in sea cucumbers. Comp. Biochem. & Physiol. 111B (4) : 597~605.
- Matsuno, T., M. Katsuyama and S. Nagata. 1980. Comparative biochemical studies of carotenoids in fishes-X IX, carotenoids of chum salmon, coho salmon, biwa trout, red-spotted masu salmon, masu salmon and kokanee. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 46 (7), 879~884. (in Japanese)
- Matsuno, T. and S. Sakaguchi. 1983. A novel marine carotenoid, mactraxanthin from the japanese edible surf clam. Tetrahedron Lett., 24 (9), 911~912.
- Matsuno, T. and T. Maoka. 1981a. Isolation of a new carotenoid, 3, 4, 3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene from sea mussels. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 47 (3), 377~384 (in Japanese).
- Matsuno, T. and T. Maoka. 1981b. Isolation of diatoxanthin, pectenoxanthin, pectenolone and a new carotenoid, 3, 4, 3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene from arkshell and related three species of bivalves., Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 47 (4), 495~499 (in Japanese).
- McBeth, J.W., 1972. Carotenoid from nudibranshus. comp. Biochem. & Physiol. 41B, 55~68.
- Nishibori, K. 1958. Studies on the pigments of marine animals IV, Carotenoids of some tunicates. Publ. Seto. Mar. Biol. Lab., 7, 181~192 (in Japanese).
- Pennington, F.C., F.T. Haxo, G. Borch and S. Liaaen-Jensen. 1985. Carotenoids of cryptophyceae. Biochem. Syst. Ecol., 13 (3), 215~219.
- Pyeun, J.H., D.M. Cho, Y.J. Choi, D.S. Byun and T.H. Chung. 1982. Optimum condition of proteolytic activity of tissue extract from the digestive tract of marine mollusca. Publ. Inst. Mar. Sci. Nat. Univ. Busan, 14, 59~67 (in Korean).
- Shimizu, T. and K. Uchida. 1968. Carotenoids in bivalves-I, Carotenoids in short-neck clam. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34 (2), 154~158. (in Japanese)
- Shimizu, T. and R. Monma. 1968. Carotenoids in bivalves-II, Carotenoids in hard clam. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34 (2), 159~162. (in Japanese)
- Shimizu, T. and Y. Ohta. 1968. Carotenoids in bivalves-III, Carotenoids in corb shell. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34 (3), 210~213. (in Japanese)
- Shimizu, T. and T. Narahara. 1968. Carotenoids in bivalves-IV,



- Carotenoids in ark-shell. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34 (6), 503~506. (in Japanese)
- Shimizu, T. and A. Oda. 1968. Carotenoids in bivalves-V, Carotenoids in pecten. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 34 (7), 627~632 (in Japanese).
- Tsushima, M. and T. Matsuno. 1990. Comparative biochemical studies of carotenoid in sea urchins-I. Comp. Biochem. & Physiol., 96B (4), 801~810.
- Tsuchiya, Y. and Suzuki. 1960. Biochemical studies of ascidian, *Cynthia roretzi* v. Drasche VI. carotenoids in test. Tohoku J. Agric. Res., 10, 397~407 (in Japanese).
- Yamashita, E. and T. Matsuno. 1990. A new apocarotenoid from the sea hare *Aplysia kurodai*. Comp. Biochem. & Physiol., 96 B (3), 465~470.
- 椎野季雄. 1969. 水産無脊椎動物學 培風館, pp. 109~126.
- 津島己幸. 1995. 棘皮動物, 特にウニ類およびナマコ類のカロテノイドに関する比較生化學的研究, 京都藥科大學博士學位論文
- 김명선. 1998. 구갈무척추에 속하는 동사리와 얼룩동사리의 carotenoid 색소성분의 비교. 경상대학교 석사학위논문. pp. 55.

---

1998년 9월 22일 접수

1999년 3월 15일 수리