

## 구멍갈파래(*Ulva pertusa*)로부터 Dimethyl- $\beta$ -propiothetin 최적추출조건

배태진<sup>†</sup> · 강동수 · 최옥수<sup>‡</sup>

여수대학교 식품공 · 영양학부

\*순천제일대학 식생활피

## Optimal Extracting Conditions of Dimethyl- $\beta$ -propiothetin from *Ulva pertusa*

Tae-Jin Bae<sup>†</sup>, Dong-Soo Kang and Ok-Soo Choi<sup>\*</sup>

Division of Food Technology and Nutrition, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

<sup>\*</sup>Dept. of Food Science, Suncheon First College, Suncheon 540-744, Korea

### Abstract

This study was focused on the optimal extracting conditions of dimethyl- $\beta$ -propiothetin as bioactive substance from green seaweed. Identification and quantification of dimethyl- $\beta$ -propiothetin were measured by headspace gas chromatography after conversion to dimethyl sulfide by treatment with saturated NaOH solution. Dimethyl- $\beta$ -propiothetin was extracted through various processes (solvent extraction, ultrasonication, boiling and autoclaving) from *Ulva pertusa*. The content of dimethyl- $\beta$ -propiothetin extracted by autoclaving treatment showed higher than that of various extraction methods. Dimethyl- $\beta$ -propiothetin content in extract of *Ulva pertusa* was 325,800 ng/g after autoclaving at 121°C for 45min. Dimethyl- $\beta$ -propiothetin in extract of *Ulva pertusa* was comparatively stable under low temperature. The retentions of dimethyl- $\beta$ -propiothetin content in extract of *Ulva pertusa* were 76.7 ~ 99.8% by incubation at 10~60°C for 2 hours. Chemical decomposition of dimethyl- $\beta$ -propiothetin was observed under laboratory conditions at pH values higher than 9.5.

**Key words:** *Ulva pertusa*, seaweed, dimethyl- $\beta$ -propiothetin (DMPT), dimethyl sulfide (DMS)

### 서 론

예로부터 해조류는 육상생물에 비하여 비타민, 식물 섬유 및 미네랄의 함량이 높고, 특히 마그네슘, 칼슘, 요오드, 철 및 아연 등 필수 미량원소가 함유되어 식용으로 뿐만 아니라 호료, 약용, 해조공업용 원료, 사료 및 비료 등으로 널리 이용되어 왔으며(1-3), 최근에는 영양학적인 효과뿐만 아니라 항중양성, 혈액응고억제 및 면역력 증강 등의 생리기능을 갖는 것으로 알려져 있다(4-9).

해조류의 휘발성 성분으로는 합황화합물, 산류, aldehyde류, alcohol류, terpene류, phenol류 및 탄화수소류 등이 알려져 있는데, 어취와 마찬가지로 해조류의 주요 향기성분으로서 합황화합물로는 유화수소, dimethyl sulfide, methyl mercaptan, monosulfide, trisulfide, thioether, S-methylthioacetate, S-methylmercaptan의 존재가 보고되고 있다(10,11). 이러한 해조류의 향기성분 중에서 dimethyl sulfide(DMS)는 해양과 연안의 식물성 플랑크톤 체내에서 형성된 뒤 해수와 대기 중으로 방출되어 지구 대기 중에 연간  $15 \times 10^{13}$  g이 방출되는데 그 중 약 70%가

해조와 식물성 플랑크톤에서 유래하는 까닭에 DMS는 해빈 냄새의 주요성분으로 간주되고 있다(12).

제3급 합황화합물인 dimethyl- $\beta$ -propiothetin(DMPT)은 알칼리 조건 또는 효소적(DMPT-dethiomethylase) 작용에 의하여 쉽게 가수분해되어 acrylic acid와 함께 DMS를 생성하며(13-15), 이 반응에서 생성된 acrylic acid는 Gram 양성균에 대하여 강한 항균성을 나타낸다. 그리고 DMPT는 해양 식물성 플랑크톤에 의해서 생합성되므로 먹이사슬을 통하여 각종 수산물로 이행되어져 dimethyl sulfide가 만들어지는 원인이 되어 연어 통조림의 석유냄새와 비슷한 이취나 대구에서 black berry 유사취가 나게 된다(16).

생물의 섭이행위는 그 생물의 생존을 위한 필수적인 행동의 하나로서, 긴 진화과정을 거쳐서 이루어진 중요한 성장 수단이다. 각 생물은 섭이의 대상이 되는 먹이의 존재를 그 먹이에서 유래하는 화학물질에 의해 탐색하거나, 또는 그 섭이행동이 사료에서 유래하는 화학물질에 의하여 제어되고 있음이 알려져 왔고(17,18), 어류 역시 섭이행동에 관한 자극은 이러한 화학물질들에 의하여 매우 다양하게 이루어지고 있어 어업이나 양식업에서 이러

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

한 섭이촉진 물질을 이용하여 어군의 화학적 유인, 어업용 인공미끼 및 양어용 사료의 개발에 응용시키고 있다(19).

DMPT는 삼투압 보호제로 알려진 glycine betaine의 유사화합물로서 삼투압 조절 및 동결보호 효과가 크고, 쥐와 조류의 사료에 첨가하여 투여하였을 때는 운동능력이 크게 촉진되고, 스트레스성 위폐양이 현저하게 억제될 뿐만 아니라 어류에서는 섭이를 촉진시키는 효과를 나타낸다(20-23).

따라서 본 연구에서는 해조류에서 생합성되어 다양한 생리활성을 가지는 제3급 함황화합물인 DMPT를 구멍갈파래로부터 효과적으로 추출하기 위한 조건을 검토하였다

## 재료 및 방법

### 재료

시료로 사용한 구멍갈파래(*Ulva pertusa*)는 전라남도 여수시 돌산읍 인근 연안에서 채취하여 흐르는 수도물로 충분히 세척한 후 진공동결건조기(Dura-Dry™ μP, FTS SYSTEM, Inc, USA)를 이용하여 수분함량을 2%정도 되도록 건조하여 waring blender로 분쇄하고 표준체로 입자크기를 100 mesh 이하로 하여 -40°C 동결고에 보관하면서 실험에 사용하였다

### 용매에 의한 DMPT 추출

100 mesh 이하로 분쇄한 구멍갈파래 분말을 그대로 사용하는 건조시료와 분말을 수분으로 복원시킨 습시료로 구분하여 극성이 서로 다른 n-hexane, 2-propanol, methyl acetate, ethanol, acetone, methanol, perchloric acid 및 물을 15배량(w/v) 첨가하여 25°C의 진탕교반기에서 1시간 동안 추출하였다. 이어서 50 mL 원심관에 옮겨 넣어 원심분리(3,000×g, 30분)시켜 상층액만을 농축하였으며, 여기에 10 mL의 methanol을 가하여 3회 반복 추출한 액을 재농축하였다. 다음 농축물을 ether로써 세척한 후 다시 냉각된 methanol을 가하여 결정화시키고 methanol을 제거한 것을 crude DMPT로 하였다.

### 초음파 처리에 의한 DMPT 추출

초음파 처리는 분말시료에 극성이 서로 다른 n-hexane, 2-propanol, methyl acetate, ethanol, acetone, methanol, perchloric acid 및 물을 15배량(w/v) 첨가하여 sonicator (Sonics & Materials Inc., Model VC 375, USA)를 이용하였다. 조건은 pulse on time을 5분, pulse off time을 20초로 하였고, 초음파 강도는 200 W/cm<sup>2</sup>으로 하여 처리한 후 그 다음부터는 용매추출과 동일한 조작을 행하여 crude DMPT를 추출하였다.

### 열수에 의한 DMPT 추출

분말시료에 15배량(w/v)의 물을 첨가하여 먼저 초음파 처리를 행하고 이어서 30분, 60분, 90분 및 120분에 걸쳐 끓인 후 냉각하였다. 그리고 원심분리 이후의 과정은 용매추출과 동일한 조작을 행하여 crude DMPT를 추출하였다.

### 가압열수에 의한 DMPT 추출

가압열수 처리는 Fig. 1과 같은 방법으로 하였다. 즉 분말시료에 15배량(w/v)의 물을 첨가한 것과 물 및 acetone(2:1, v/v)의 혼합 용액을 15배량 첨가한 것에 먼저 초음파 처리를 행하고, 이어서 121°C에서 15분, 30분, 45분, 60분 및 120분에 걸쳐 autoclaving을 실시한 후 냉각하였다. 그리고 원심분리 이하의 과정은 용매추출과 동일한 조작을 행하여 crude DMPT를 추출하였다

### DMPT 정량

먼저 10 mL vial에 DMS(東京化成, M0431, 99.9%) 10~200 μL를 넣고 gas tight syringe로써 vial내의 head-space gas를 gas chromatography에 주입하여 DMS농도에

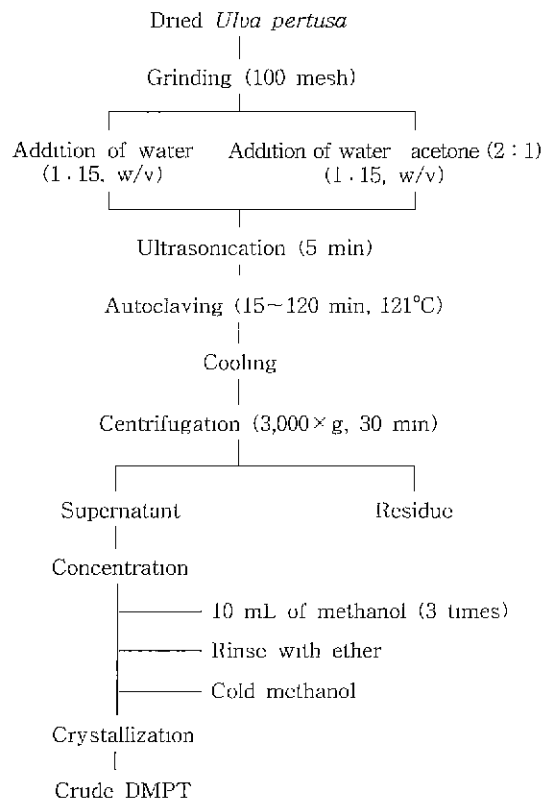


Fig. 1. Procedure for extracting crude DMPT from *Ulva pertusa* by autoclaving.

대한 피크 면적과의 관계식을 구하였다. 그리고 다시 10 mL vial에 DMPT 표준품(東京化成, C1240, Lot FIE01)을 농도별로 넣고 포화 NaOH용액 5 mL 첨가하여 50°C에서 3분간 가온시켜 발생한 headspace gas를 gas tight syringe로써 gas chromatography에 주입하여 분석하였다. 이때 DMPT가 알칼리 조건하에서 분해되어 발생한 DMS를 retention time으로 확인하였으며, 발생한 DMS의 양은 DMS농도에 대한 피크 면적과의 관계식을 이용하여 구하고 이것에 21을 곱하여 DMPT 양으로 산출(21,24)하고 처음 사용한 DMPT 양과 비교하였다. 또한 시료로부터 추출하여 결정화시킨 crude DMPT의 정량도 이와 같은 방법을 이용하여 추출물 일정량을 vial에 넣고 포화 NaOH용액을 첨가하여 50°C에서 3분간 가온시켜 발생한 DMS 양을 gas chromatography로 측정하여 정량선으로부터 DMPT 함량을 측정하였다. 이때의 gas chromatography 분석조건은 Table 1과 같다.

#### DMPT 분해에 미치는 온도의 영향

DMPT 표준품으로 2 mg/mL 및 0.2 mg/mL의 수용액을 만들어 각각 0.5 mL를 10 mL vial에 취하고, 0.1 M 인산완충액(pH 6.5)을 2.5 mL 가하여 밀봉하였다. 이들을 0, 10, 20, 30, 40, 50 및 60°C의 항온기에서 2시간 동안 방치한 다음 gas chromatography로 DMS 양을 측정하였다.

#### DMPT 분해에 미치는 pH의 영향

DMPT 표준품으로 2 mg/mL 및 0.2 mg/mL의 수용액을 만들어 각각 0.5 mL를 10 mL vial에 취하고, 0.1 M 인산완충액(pH 4~12) 2 mL를 첨가하여 밀봉하였다. 밀봉한 vial을 30°C의 항온수조에서 2시간 동안 방치한 다음 0°C의 얼음물에 담겨 냉각하고 이어서 2 N perchloric acid 0.5 mL를 가하여 강산성으로 한 다음 유리되는 DMS를 gas chromatography로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### DMS의 검량선 작성

시료중의 DMPT함량을 정량하기 위하여 먼저 10 mL vial에 DMS 표준품 10~200 µL를 넣고 완전히 휘발시켰을 때 vial내의 기체를 gas chromatography에 주입하여 DMS농도에 대한 피크 면적과의 관계식을 구하고 또한 여러 농도의 DMPT를 포화 NaOH용액으로 분해시켜 생성되는 DMS의 양을 이용하여 작성한 DMS의 검량선은 Fig 2와 같다 Fig 2에서 처럼 DMS의 양에 따라 gas chromatography에서 얻어진 peak area가 직선적으로 증가하였고 직선식은  $Y = 1.0402X + 3.0575$  ( $R^2 = 0.9951$ ) 이었다.

### 용매 추출

구멍갈파래로부터 DMPT를 추출시 추출효율이 높은 최적용매를 찾기 위하여 100 mesh 입자크기로 분쇄한 구멍갈파래 분말 5g에 8종의 용매를 첨가하여 25°C에서

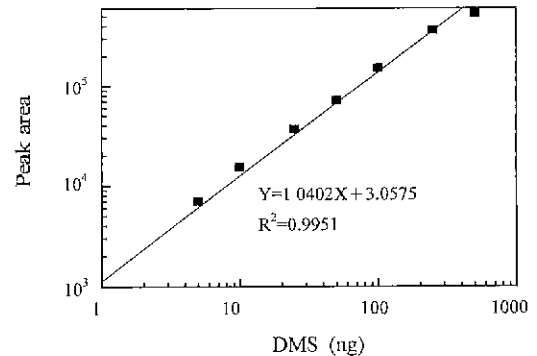


Fig. 2. Standard calibration curve of dimethyl sulfide.

Table 1. Operating conditions of gas chromatography for quantification of DMS and DMPT

Instrument	GC-17A <sup>1)</sup>	
Column specifications	Column	DB-1 <sup>2)</sup>
	Column dimensions	30 m×0.32 mm
	Carrier gas flow	He, 1 mL/min
Gas chromatography specifications	Detector	FID <sup>3)</sup>
	Detector temperature (°C)	300
	Injector temperature (°C)	270
Temperature program specifications	Initial temperature (°C)	40
	Initial time (min)	10
	Temperature rise (°C/min)	10
	Final temperature (°C)	200
	Final time (min)	10

<sup>1)</sup>Shimadzu, Kyoto, Japan

<sup>2)</sup>Fused silica capillary column (J & W Scientific Folsom, CA, USA)

<sup>3)</sup>Flame ionization detector.

1시간 동안 진탕 추출시켰을 때의 결과를 Table 2에 나타내었다. 구멍갈파래를 2가지 시료로 구분하여 추출하였는데, 습시료에서는 첨가한 용매의 극성이 커질수록 DMPT의 추출율이 높아진 반면에, 건조시료에서는 용매의 극성이 낮아질수록 DMPT의 추출율이 높아지는 경향을 나타내었으며, 2가지 시료중에서는 전체적으로 건조시료보다 습시료의 추출량이 약간 높게 나타났다.

습시료에서 methanol을 사용하여 추출한 경우 DMPT 함량이 156,600 ng/g으로 8종의 용매중에서 가장 높게 나타났고 다음이 acetone, ethanol, 물의 순으로 높았으나 극성이 낮은 2-propanol과 n-hexane은 각각 72,500 및 62,100 ng/g으로 낮게 나타났으며 perchloric acid의 경우는 71,200 ng/g이었다 Iida 등(14)은 녹조류 6종과 홍조류 4종을 대상으로 냉각된 5% perchloric acid 용액으로 추출하였을 때 DMPT 함량범위가 녹조류에서는 1,200~46,600 ng/g, 홍조류에서는 1,360~450,000 ng/g으로 나타나 해조류에 따라서 DMPT 함량이 크게 다르다고 하였다. 또한 ethanol 및 methanol로 추출할 경우 DMPT 함량은 상당히 높았으나 비점이 각각 78.5°C 및 64.7°C로써 용매제거가 비교적 고온에서 이루어지는 점을 감안할 때 이들 용매를 이용한 DMPT 추출의 경우는 농축과정중 고온으로 인한 DMPT의 분해 및 소실이 수반될 것으로 추측된다. 그러나 건조시료에서는 n-hexane을 사용하여 추출한 경우가 DMPT 함량 131,000 ng/g으로 8종의 용매중에서 가장 높게 나타났고 다음이 2-propanol, methyl acetate의 순으로 높았으나 극성이 높은 methanol은 67,200 ng/g으로 매우 낮게 나타났다. 이처럼 추출에 사용한 용매에 따라서 추출함량이 달라지는 것은 사용된 시료의 상태와 용매간의 극성 차이에 상당한 영향을 받는 것으로 생각되었다(25,26)

#### 초음파 처리에 의한 용매 추출

초음파는 중합체를 분해시키거나 세포를 파쇄시키는 큰 특성을 가진다(13,27). 그래서 구멍갈파래 분말에 8종의 용매를 첨가하고 sonicator를 이용하여 초음파 처리한 다음 25°C에서 1시간동안 진탕 추출시켰을 때의 추출정

도를 Table 3에 나타내었다. Table 2에서의 용매추출 결과와 비교하면 초음파 처리가 추출효율을 크게 증가시켰다. 전체적인 추출경향은 용매추출과 마찬가지로 습시료에서는 첨가한 용매의 극성이 커질수록 DMPT의 추출율이 높아졌고, 건조시료에서는 용매의 극성이 낮아질수록 DMPT의 추출율이 높아지는 경향을 나타내었다.

습시료에서는 초음파 처리를 하지 않고 용매추출한 경우와는 다르게 초음파 처리를 한 경우에는 물을 사용하여 추출한 경우 DMPT 함량이 215,700 ng/g으로 8종의 용매중에서 가장 높게 나타났고 용매추출의 경우와 비교하여 추출된 DMPT의 함량이 2배를 넘었다. 다음은 methanol, acetone, ethanol의 순으로 높았으며 극성이 낮은 2-propanol과 methyl acetate는 각각 94,000 및 91,000 ng/g으로 낮게 나타났으며, 극성이 낮은 n-hexane은 초음파 처리를 거친 것이 105,800 ng/g으로 상당히 높게 나타나 초음파 처리를 하지 않은 용매추출에 비하여 DMPT 함량이 70.4%가 크게 증가하였다. 초음파 처리한 8종의 습시료 경우 용매추출에 비하여 DMPT 함량의 증가는 6.9~105.0% 정도로 사용하는 용매에 따라 차이가 심하였다.

건조시료에서는 물을 사용한 경우를 제외하고는 n-hexane을 사용하여 추출한 경우가 DMPT 함량 198,600 ng/g으로 7종의 용매중에서 가장 높게 나타났으며 초음파 처리를 하지 않은 용매추출의 경우에 비하여 DMPT 함량이 51.6%가 크게 증가하였다. 다음은 2-propanol, methyl acetate의 순으로 높았으나 극성이 높은 methanol은 104,600 ng/g으로 비교적 낮게 나타났다.

#### 열수 추출

구멍갈파래 분말에 15배의 물을 가하고 sonicator를 이용하여 초음파 처리한 다음 100°C에서 추출시켰을 때 열수 처리 시간에 따른 DMPT의 추출함량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 30분 추출의 경우 DMPT 함량은 205,300 ng/g으로 높은 추출함량을 보였고, 이후로 추출 함량이 서서히 증가하여 60분 추출의 경우는 238,600 ng/g, 90분 추출의 경우는 257,400 ng/g이었으며, 90분 이후는 DMPT 추출함량의 증가가 크게 나타나지 않았다.

Table 2. Effect of solvents on DMPT extraction from powdered *Ulva pertusa*

	DMPT content (ng/g)	
	Wet sample	Dried sample
n-Hexane	62,100	131,000
2-propanol	72,500	109,600
Methyl acetate	85,100	103,000
Ethanol	127,400	89,700
Acetone	135,200	81,800
Methanol	156,600	67,200
Perchloric acid	71,300	69,800
Water	105,200	105,200

Table 3. Effect of ultrasonication on DMPT extraction from powdered *Ulva pertusa*

	DMPT content (ng/g)	
	Wet sample	Dried sample
n-Hexane	105,800	198,600
2-propanol	94,000	152,000
Methyl acetate	91,000	131,000
Ethanol	148,300	122,700
Acetone	161,200	113,200
Methanol	186,600	104,600
Perchloric acid	103,000	101,000
Water	215,700	215,700

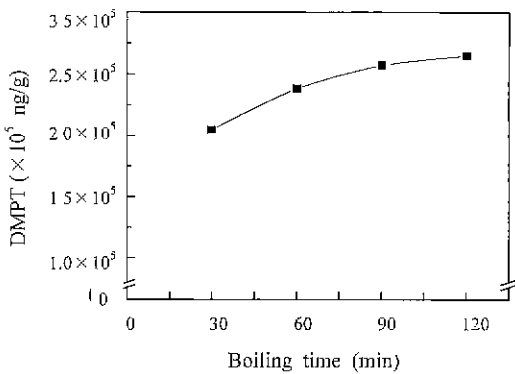


Fig. 3. Effect of boiling time on DMPT extraction from powdered *Uva pertusa*.

가압 열수 추출

121°C에서 autoclaving을 실시하였을 때 처리 시간에 따른 DMPT 추출의 함량변화를 Fig 4에 나타내었다 가압 열수 처리에서도 열수 처리에 의한 추출경향과 비슷하였고, 물만을 첨가한 것과 물 및 acetone을 2:1(v/v)로 혼합한 용액을 15배량 첨가한 경우를 비교하면 용매를 혼합하여 첨가한 경우가 추출효과가 더 높은 것으로 나타났다.

물 및 acetone의 혼합용액을 첨가하여 추출하는 경우 30분 후의 DMPT 함량은 264,300 ng/g, 추출 45분 후는 325,800 ng/g으로 급격히 증가하였고, 그 이후로는 DMPT의 추출함량 증가가 완만하여 추출 60분 후는 335,600 ng/g 그리고 120분 후는 339,100 ng/g으로 거의 변화가 없었다. 또한 물만을 첨가하여 처리한 경우는 물 및 acetone의 혼합용액을 첨가하여 추출하는 경우와 비교하여 약간 낮게 나타났으나 경향은 동일하였다. 즉 추출 30분 후 DMPT 함량은 237,200 ng/g, 추출 45분 후는 301,100 ng/g으로 급격히 증가하였고, 그 이후로는 DMPT의 추출함량 증가가 완만하여 추출 60분 후는 311,200 ng/g 그리고 120분 후는 320,300 ng/g으로 거의 변화가 없었다.

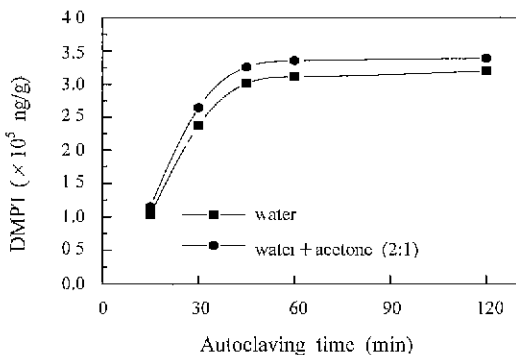


Fig. 4. Effect of autoclaving time on DMPT extraction from powdered *Uva pertusa*.

이처럼 물과 acetone을 혼합하여 사용하였을 때가 추출에 다소 효과적인 것은 역시 시료의 상태와 용매간의 극성 차이에 의한 것으로 생각되었다(25,26).

이상과 같이 여러 가지 추출방법을 이용하여 구멍갈파래로부터 DMPT를 추출한 결과, 초음파 처리후 가압 열수처리한 경우가 가장 효과적이었고, 다음으로는 초음파 처리후 열수 처리하는 방법이었다. 그래서 본 연구에서는 구멍갈파래로부터 DMPT를 추출해내는 최적조건으로 분말시료에 물과 acetone(2:1, v/v)의 혼합용매를 15배량 가하여 초음파 처리후 121°C에서 45분간 autoclaving하는 방법으로 결정하였으며, 이때 추출된 DMPT 함량은 시료 g당 325.800 ng이었다.

DMPT 분해에 미치는 온도 및 pH 영향

Dimethyl- $\beta$ -propiethetn은 알칼리 조건이나 효소작용에 의하여 쉽게 가수분해될 뿐만 아니라 빛이나 온도 등의 다른 요인에 의하여서도 분해되어 dimethyl sulfide와 acrylic acid로 생성된다(13-15). 이때 생성된 dimethyl sulfide는 해조류의 주요 향기성분으로 작용하거나 또는 먹이사슬을 통하여 각종 수산물로 이행될 때 수산물에서 dimethyl sulfide가 잔류되는 원인이 되어 연어 통조림에서는 석유냄새와 비슷한 이취를 나타내게 된다(16).

구멍갈파래에서 추출한 DMPT 수용액을 1 mg/mL 및 0.1 mg/mL의 농도로 조제하여 2시간 동안 저장시킬 때 DMPT 분해에 대한 저장온도의 영향을 Fig. 5에 나타내었다 그 결과 두 가지 농도에서 모두 다 DMS의 발생량은 저장온도에 비례하여 증가되었지만 저온에서는 매우 낮은 분해율을 나타내었다. DMPT 1 mg의 경우 잔존율은 60°C 저장의 경우 76.7%, 50°C에서는 83.6%로 고온에서는 다소 불안정하였으나 0°C에서는 DMPT의 잔존율이 99.8%, 10°C에서는 98.7%로 매우 높게 나타났다. 그러나 Iida 등(14)은 홍조류에서 냉각된 5% perchloric acid 용액을 이용하여 저온에서 DMPT를 추출하고 다시

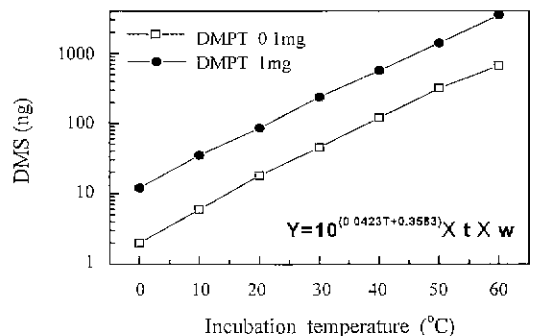


Fig. 5. Effect of incubation temperature on the formation of DMS from DMPT extracted from powdered *Uva pertusa*.

이것을 gel 여과시켜 DMS를 생성시키는 효소를 분리하여 온도의존성을 구한 결과 이 효소의 최적온도는 40°C 전후라고 하였고, 10°C이하나 60°C이상에서는 효소작용이 크게 억제되었다고 하였다. 본 연구의 결과 60°C에서 잔존율이 다소 낮게 나타난 것은 사용한 DMPT 수용액이 고온에서 추출하여 조제된 것으로 효소작용은 거의 억제되고 주변온도에 의한 분해작용으로 추정되어진다. 따라서 본 연구에서 구멍갈파래로부터 추출한 DMPT의 저장성은 0°C 부근의 저온에서 두었을 때는 DMS 발생량을 거의 무시할 수 있는 정도로 분해가 억제될 것으로 판단되었다. 그리고 이 결과로부터 DMPT가 분해되어 발생하는 DMS의 양과 저장온도 및 시간과의 관계식을 다음과 같이 구하였다.

$$Y=10^{(0.0423T+0.3883)} \times t \times w$$

여기서 Y는 DMS의 발생량(ng), T는 방치온도(°C), t는 방치시간, w는 DMPT의 양(mg)이었다.

구멍갈파래에서 추출한 DMPT 수용액을 30°C에서 방치하였을 때 DMS 생성에 미치는 pH의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. pH가 5 이하의 산성영역에서는 DMPT의 분해가 거의 일어나지 않았다. 그러나 pH가 올라감에 따라서 분해가 서서히 일어나기 시작하여 pH 9.5에 이르러서는 DMS의 양이 급속하게 증가하였고 pH 10.5 부근에서 최고치를 나타내다가 그후 일정하게 증가함을 볼 수 있었다. 홍조류를 이용하여 저온에서 추출한 DMPT로부터 분리한 DMS 생성효소의 최적pH는 7~7.5 정도였고 (14), 단세포 조류로부터 추출한 DMPT로부터 분리한 DMS 생성효소의 최적pH는 6.2였다(13). 이러한 보고와 본 연구의 결과가 일치하지 않는 것은 본 연구에서 사용한 DMPT 수용액은 고온에서 추출하여 조제된 것으로 효소작용은 거의 억제된 것으로 생각되어진다 그리고 Visscher와 Gernerden(28)은 미세조류에서 분리한 DMPT에 20 mmol의 sodium molybdate와 10 mmol의 2-bromoethanesulfonic acid를 첨가하여 효소 및 미생물의 분해작용

을 억제시키면서 NaOH로써 pH를 조절하고 실온에서 32 시간 방치하여 DMPT의 화학적 분해를 시도한 결과 pH 10~10.5에서 DMS의 생성이 최고로 일어났다고 하였다.

## 요 약

해조류에서 생합성되는 제3급 합황화합물인 DMPT를 구멍갈파래로부터 추출하기 위하여 시료의 상태, 용매의 극성, 초음파 처리, boiling 및 autoclaving 처리에 의한 추출조건을 검토하였다. 용매추출, 초음파 처리후 용매추출, 열수추출 및 가압 열수추출법을 이용하여 구멍갈파래로부터 DMPT를 추출한 결과, 초음파 처리후 가압 열수처리한 경우가 가장 효과적이었고, 다음으로는 초음파 처리후 열수 처리하는 방법이였다. 구멍갈파래로부터 DMPT를 추출해내는 최적조건으로 분말시료에 물과 acetone(2:1, v/v)의 혼합용매를 15배량 가하여 초음파 처리후 121°C에서 45분간 autoclaving하는 방법으로, 이때 추출된 DMPT 함량은 시료 g당 325,800 ng이었다. 구멍갈파래에서 추출한 DMPT 수용액을 조제하여 온도별로 저장시킬 때 DMPT 분해에 의한 DMS의 발생량은 저장온도에 비례하여 증가되었지만 저온에서는 매우 낮은 분해율을 나타내었다. DMPT 1 mg을 저장하였을 때의 잔존율은 60°C 저장의 경우 76.7%로 고온에서는 다소 불안정하였으나 0°C에서는 DMPT의 잔존율이 99.8%로 매우 낮게 나타났다. 구멍갈파래에서 추출한 DMPT 수용액을 30°C에서 방치하였을 때 pH가 5이하의 산성영역에서는 DMPT의 분해가 거의 일어나지 않았으나 pH가 올라감에 따라서 분해가 서서히 일어나기 시작하여 pH 9.5에 이르러서는 DMS의 양이 급속하게 증가하였다

## 문 헌

1. Lee, J.H. and Sung, V.J.: The content of minerals in algae. *J. Korea Soc Food Sci. Nutr.*, 9, 51-58 (1980)
2. 同鹿子: 食品素材としての海藻類の營養・生理効果について. *New Food Industry*, 22, 2-11 (1980)
3. 太田静行·ワカメ. *New Food Industry*, 29, 33-45 (1987)
4. Nakashima, H., Kido, Y., Kobayashi, N., Motoki, Y., Neushal, M. and Yamamoto, N. Purification and characterization of an avian myeloblastosis and human immunodeficiency virus reverse transcriptase inhibitor sulfated polysaccharide extracted from sea algae. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 31, 1524-1533 (1987)
5. Cho, K.J., Lee, Y.S. and Ryu, B.H.: Antitumor effect and immunology activity of seaweeds toward sarcoma-180. *J. Korean Fish Soc.*, 23, 345-352 (1990)
6. Nishino, T., Aizu, Y. and Nagumo, T. The relationship between the molecular weight and the anticoagulant activity of two types of fucan sulfates from the brown seaweed, *Ecklonia kurome*. *Agric. Biol. Chem.*, 55, 79 1-808 (1991)
7. Lee, Y.S., Kim, D.S., Ryu, B.H. and Lee, S.H.: Antitumor

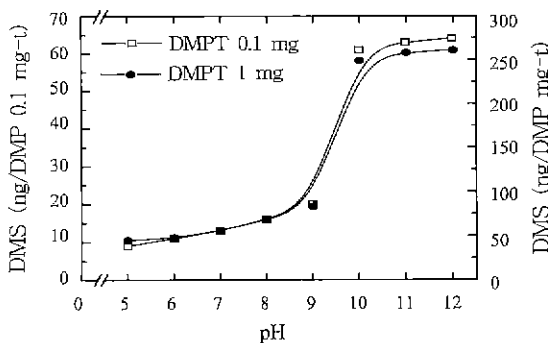


Fig. 6. Effect of pH on the formation of DMS from DMPT extracted from powdered *Ulva pertusa*.

- and immunomodulating effects of seaweeds toward sarcoma-180 cell. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **21**, 544-550 (1992)
8. 官地遼, 松永是. '마린바이오테크놀로지의展望. 化學工業, **604**, 86-97 (1988)
  9. 西出英一: 海藻多糖の生理作用. 生化學, **61**, 605-618 (1989)
  10. Katayama, T. ' Chemical studies on volatile constituents of seaweed- X VI. Their phylogenetic and biochemical significance. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **27**, 75-84 (1961)
  11. Katayama, T. : Volatile constituents. In *Physiology and Biochemistry of Algae*, Lewin, R.A (ed ), Academic Press, London. p.467-473 (1962)
  12. Anderae, M.O. and Raemdonck, H. ' Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere, A Global view. *Science*, **221**, 744-747 (1983)
  13. Kadota, H. and Ishida, Y. ' Effect of salts on enzymatical production of dimethyl sulfide from *Gyrodinium cohnii*. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **34**, 512-518 (1968)
  14. Iida, H., Nakanura, K. and Tokunaga, T. ' Dimethyl sulfide and dimethyl- $\beta$ -propiothetin in sea algae. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **51**, 1145-1150 (1985)
  15. Iida, H., Nakazoe, J., Saito, H. and Tokunaga, T. ' Effect of diet on dimethyl- $\beta$ -propiothetin content in fish. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **52**, 2155-2161 (1986)
  16. Ackman, R.G., Tocher, C.S. and McLaachlan : Occurrence of dimethyl- $\beta$ -propiothetin in marine phytoplankton. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **24**, 357-363 (1966)
  17. Kiyohara, S. : *Chemical Sense of Fish and Feeding Stimulants*. Japan Soc. Sci. Fish., Kouseisha Kouseikaku, Tokyo, p.63-74 (1981)
  18. Iida, H. ' *Chemical Sense of Fish and Feeding Stimulants* Japan Soc. Sci. Fish., Kouseisha Kouseikaku, Tokyo, p. 5-84 (1981)
  19. Takeda, M. : *Chemical Sense of Fish and Feeding Stimulants*. Japan Soc. Sci. Fish., Kouseisha Kouseikaku. Tokyo, p.109-111 (1981)
  20. Nakajima, K. ' *Chemical stimulants for feeding behavior of fish and shellfish*. Japan Soc. Sci. Fish., Kouseisha Kouseikaku. Tokyo, p.66-76 (1994)
  21. Iida, H. ' Studies on the accumulation of dimethyl- $\beta$ -propiothetin and the formation of dimethyl sulfide in aquatic organisms. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.*, **124**, 35-111 (1988)
  22. De Souza, M.P., Chen, Y.P. and Yoch, D.C. : Dimethylsulfoniopropionate lyase from the marine macroalga *Ulva curvata*. purification and characterization of the enzyme. *Planta*, **199**, 433-438 (1996)
  23. Reed, R.H. ' Measurement and osmotic significance of  $\beta$ -dimethylsulphonyopropionate in marine macroalgae. *Mar. Biol. Lett.*, **34**, 173-181 (1983)
  24. Simó, R. ' Trace chromatographic analysis of dimethyl sulfoxide and related methylated sulfur compounds in natural waters. *J. Chromatogr. A.*, **807**, 151-164 (1998)
  25. Bae, T.J., Choi, O.S., Bahk, J.R., Kim, M.N. and Han, B.H. ' Studies on oleoresin product from spices 1. Extraction of red pepper oleoresin. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **20**, 603-608 (1991)
  26. Choi, O.S. and Bae, T.J. : Processing of oleoresin onion. *Korean J. Food & Nutr.*, **10**, 302-308 (1997)
  27. Kim, S.M., Park, S.M., Choi, H.M. and Lee, K.T. ' Optimal processing parameters of low molecular weight carra-genan by ultrasound. *J. Korean Fish. Soc.*, **32**, 495-500 (1999)
  28. Visscher, P.T. and Gemerden, H. ' Production and consumption of dimethylsulfoniopropionate in marine microbial mats. *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 3237-3242 (1991)

(2000년 8월 7일 접수)