

서식환경요인에 따른 피조개육의 Carotenoid색소와 지질성분의 변화

하봉석 · 강동수 · 김용관* · 김귀식**

경상대학교식품영양학과 · *부산전문대학식품가공과 · **여수수산대학수산가공과

Variation in Carotenoid Pigment and lipids of the Arkshell, (*Anadara broughtonii*)

according to the Environmental Factors of the Growing Area

Bong-Senk Ha, Dong-Soo Kang, Yong-Gwan Kim*, Kui-Shik Kim**

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang Natl. Univ, Chingju, 660-300, Korea.

*Dept. of Food Processing, Pusan Junior College, Pusan, 616-090, Korea.

**Dept. of Marine Processing, Natl. Fisheries College of Yosu, 616-090, Korea.

Abstract

The seasonal variations of environmental sea water, and carotenoid and lipid composition of reddish muscle tissue of arkshell, *Anadara broughtonii* in Chungmu and Yosu-area were investigated. In the sea water, pH value, salinity, electrical conductivity of Chungmu and Yosu-area were similar tendency, but water temperature in annual average at Chungmu-area was about 2°C higher than that of Yosu-area.

The concentration of nitrite-nitrogen, ammonia-nitrogen, phosphate-phosphorus at Chungmu-area were slightly higher than those at Yosu-area. Meanwhile the concentration of silicate-silicic acid at Yosu-area was about 2 times higher than that of Chungmu-area.

The bacterial density of the sea water was ranged from 3.6 to 93/100ml for coliform and 3.0 to 15/100ml for fecal coliform at Chungmu-area, but the coliform was ranged 7.3 to 150/100 ml and the fecal coliform was ranged 3.6 to 20/100 ml at Yosu-area.

Among the coliform, 8.9% *Escherichia coli*, 33.9% *Citrobacter freundii*, 41.1% *Enterobacter aerogenes* groups were classified and 16.1% was not identified.

In the hemoglobin content of reddish muscle tissue of arkshell, one from Chungmu-area was ranged from 1.1 to 2.5 g/dl and one from Yosu-area was ranged from 1.7 to 4.4 g/dl. In total carotenoid content, 0.80 to 1.28mg/100 g muscle was in Chungmu-area and 0.45 to 0.99mg/100 g muscle was in Yosu-area.

Among the carotenoid compositions, pectenolone content was 63.0% in annual average from Chungmu area and 59.6% from Yosu-area, 6.5% from Chungmu area and 18.9% from Yosu-area in β -carotene, 9.9% from Chungmu-area and 9.1% from Yosu-area in pectenoxanthin, 11.2% from Chungmu-area and 5.2% from Yosu-area in diatoxanthin monoester were observed.

In the seasonal variation for the major carotenoids, the content of pectenolone was continuously increased before spawning period and showed the maximum in July, but decreased after spawning period. Diatoxanthin monoester was gradually increased during all growing period from March to next January. And β -carotene was decreased before spawning period and showed the maximum in July but increased after spawning period.

The major fatty acids of total lipid and fractionated lipid classes from total lipid namely neutral-, glyco- and phospholipid were $C_{16:0}$, $C_{18:1}$, $C_{22:6}$, $C_{20:2}$, $C_{18:2}$, $C_{20:5}$ and $C_{18:3}$ acid in the muscle tissue of arkshell.

The content of neutral lipid showed about 2 times higher than polar lipid in the muscle tissue of arkshell from both Chungmu and Yosu-area. The content of total and neutral lipid was decreased during spawning period. In the seasonal variation for fatty acid compositions, the content of polyenoic acid in total and neutral lipid was decreased and saturated acid was increased. On contrary, polyenoic acid in glyco and phospholipid was increased and saturated acid was decreased during spawning period from July to September.

The sterol composition in total lipid were mainly consisted of cholesterol, campesterol, brassicasterol and β -sitosterol. Especially, the rate of content in cholesterol showed decrease during spawning period but campesterol showed increase from March to November.

재료 및 방법

서 론

피조개는 꼬막류중에서 개체가 가장 큰 종류이며, 특이하게 hemoglobin을 함유하기 때문에 보혈 자양식품으로 기호도가 매우 높고 시장성 있는 패류이다. 그러나 양성기간중 피조개의 품질을 떨어지게 하는 원인으로 피조개의 서식환경요인이 부적당하게 되면 이료성빈혈형, 실혈성빈혈형¹⁾ 등 각종 빈혈형을 만들게 되며 혈색소 함량이 낮아진다. 그러나 이보다도 피조개 근육의 선명한 담홍색은 carotenoid의 함량에 영향을 받으며 육색에 의한 품질을 떨어지게 하는 주원인이 된다고 清水와 橋原²⁾가 밝힌바 있다. 피조개육의 carotenoids에 관한 연구로는, 西堀³⁾가 담홍색의 피조개육에서 pectenoxanthin을 결정으로 단리하였으며, 松野와 眞岡⁴⁾는 pectenoxanthin, pectenolone 및 diatoxanthin 등이 주원인으로서 유리형으로 존재한다는 연구만 찾아 볼수 있었다.

본 연구에서는, 남해동부해역과 남해서부해역에서 바다양성되는 피조개를 시료로 하여, 3월에 종패를 살포하여 익년 1월에 수확할때까지의 기간중 양식장의 수질을 분석하고 hemoglobin 함량의 변화, 유리형 및 ester형의 carotenoid 조성의 변화 그리고 지질성분의 변화 등을 분석하여 피조개 육색에 미치는 영향을 검토하였기에 그 결과를 보고한다.

재 료

1987년 3월에 종패를 살포하여 익년 1월에 수확할때까지의 기간중, 6~7회에 걸쳐 Fig.1에 나타난 각 양식장 즉 경남 통영군 도산면 제산리 유촌(경작자: 정동배)과 전남 여천군 돌산읍 우두리 백초(경작자: 김순곤)에서, 수질분석을 위한 시수는 멸균된 광구시료병으로 표층수를 채수하였으며, 시료 피조개, *Anadara broughtonii*는 바다 양성한 것을 패각과 내장을 제거한 근육만을 취하여 각각 빙장함에 넣어 실험실로 운반하여 분석시료로 하였다.

수질분석

일반성상의 측정 : 시수의 수온은 봉상온도계로서, pH는 glass electrode pH meter(Corning Model 5)로 측정하였다. 전기전도도는 Model CM-2A 전도도계(TOA Electronics Co., LTD. Japan)를, 염분도는 Inductive Salinometer(Tsurimin Seiki Co., LTD)를 각각 사용하였다.

영양염류의 측정 : 아질산성질소, 질산성질소, 인산성인은 APHA·AWWA and WPCF⁵⁾에, 규산성규소는 일본기상협회⁶⁾에 준하였다.

위생지표세균의 검사 : 대장균군, 분변계대장균의 측정과 대장균군의 분리 및 동정은 APHA⁷⁾ 방법에 따랐고, 배지는 Difco 회사 제품을 사용하였다.

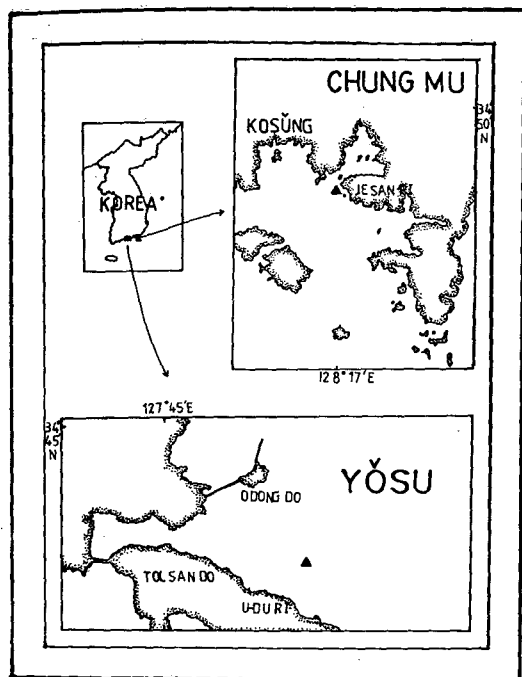


Fig.1. Location of experiment station

Hemoglobin의 측정

피조개의 생체혈액중 순수 혈액만을 분리⁹⁾하여 cyanmethemoglobin법¹⁰⁾으로 Hb의 농도를 정량하였다.

Carotenoid의 분석

Carotenoid의 추출 : 채취시기별 각 시료의 근육을 Fig. 2에서와 같이 실시하여 총 carotenoid를 추출하였으며, 총 carotenoid의 추출액(p.e. 용매 중)을 일정용하여 다음 식에 따라 총 carotenoid의 함량을 계산하였다.

용매, 흡착제 및 측정기기 : 실험에 사용한 각종 용매는 증류·정제한것과 시판특급시약이며, 특히 p.e.는 증류온도범위 40~60°C의 것을, ether는 환원철을 가하여 증류하고 peroxide를 제거한 것을 사용하였다. 그리고 가시부 흡광 spectrum은 Giltord Response Spectrophotometer에 의하여 측정하였다.

Carotenoid의 분리·정제 : Preparative-TLC (P-TLC)는 Silica gel 60G(Merck사)와 증류수

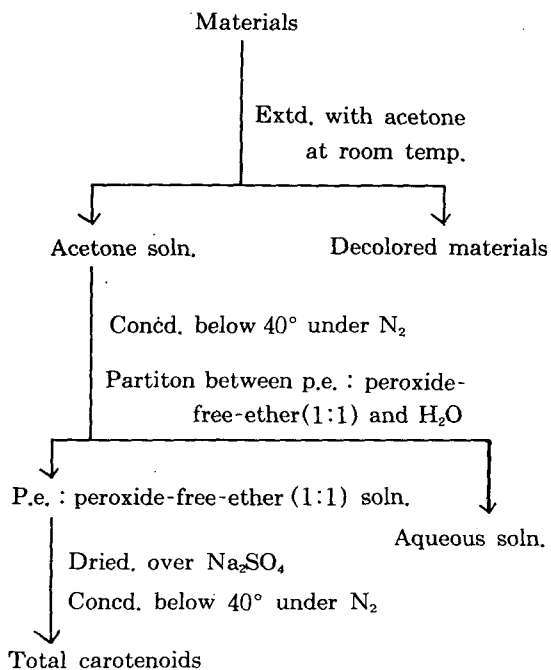


Fig. 2. Extraction method of the carotenoids from the muscle of ark shells.

1:2의 비율로 혼합한 것을 20×20cm의 glass-plate에 0.3mm의 두께로 도포하여 만든 plate를 110°C의 drying oven에서 2시간 활성화 시킨후, 총 carotenoid를 line-spotting하여 acetone : p.e. (3:7)⁴⁾와 acetone : p.e(1:9)¹⁰⁾그리고 benzene : ethyl acetate(1:3)⁴⁾의 전개용매로서 분리하여 Fig. 3에서 표시한바와같이 5개의 Band를 얻었다. 즉, Band 1은 Rf 0.89의 황색부분, Band 2는 Rf 0.64의 orange색부분, Band 3은 Rf 0.27의 orange 색부분, Band 4는 Rf 0.25의 황색부분 그리고 Band 5는 Rf 0.17의 황색부분이었다.

Fig. 3에서와 같이 분리된 각 Band로부터 acetone 으로 추출하여 얻어진 각 carotenoid 획분중 Band 1과 Band 2는 상법에 의하여 10% KOH/MeOH soln.으로 검화하고, 불검화물을 p.e-ether 혼합액에 전용시킨 후, 각 carotenoid 획분을 Mg(OH)₂ 피복여지 chromatography¹¹⁾ [전개용매→n-hexane : acetone : isobutylalcohol

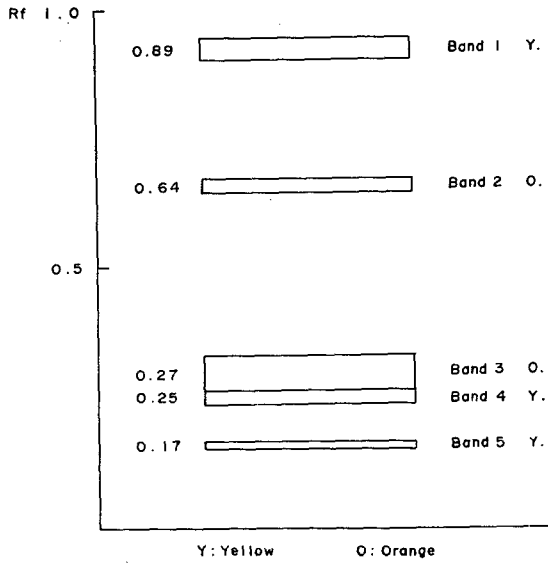


Fig. 3. Preparative thin-layer chromatogram of carotenoids in the muscle of ark shell.

Absorbent : Silica gel G
 Developing solvent : acetone : petroleum ether(3:7).

(85:15:2)]와 Kieselgel 60F(Merck 사제, Art 5715)를 이용한 TLC[전개용매→acetone : p.e(3:7)]에 의하여 순수한 단일성분인가를 확인하였다. 혼합 carotenoids 성분으로 확인된 Band 2는 Fig. 4에서 처럼, MgO : celite 545(1:1)의 column chromatography에 의하여, acetone으로서 용출되는 orange색의 Fr.2-1, MeOH : acetone

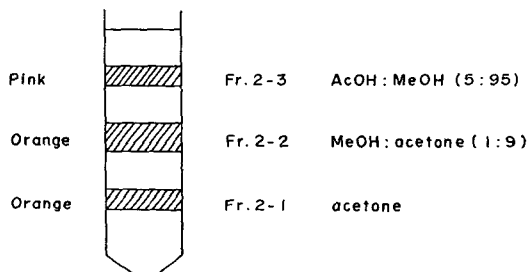


Fig. 4. Column chromatography of carotenoids after saponification of Band 2 on MgO: celite 545(1:1).

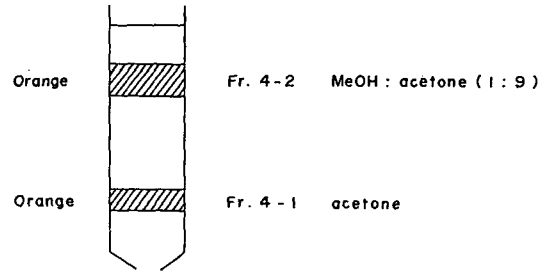


Fig. 5. Column chromatography of carotenoids of Band 4 on MgO:celite 545(1:1).

(1:9)로서 용출되는 orange 색의 Fr. 2-2 그리고 AcOH : MeOH(5:95)로서 용출되는 pink색의 Fr. 2-3으로 분리되었다.

그리고, Band 4는 Fig. 5에서 처럼, MgO : celite 545(1:1)의 column chromatography에 의하여, acetone으로서 용출되는 orange색의 Fr. 4-1 그리고 MeOH : acetone(1:9)로서 용출되는 orange색의 Fr. 4-2로 각각 분리되었다.

이상과 같은 방법에 의하여, 8개의 carotenoid획분이 얻어졌고, 이들의 가시부흡수 spectrum의 흡수극대치는 Table 1에 표시하였다.

Carotenoid의 정량 : 각 carotenoid의 정량은 p.e 용매중에서의 가시부흡수 spectrum의 λmax의 optical density에 의하여 McBeth의 방법¹²⁾에 따라 흡광계수 E_{1%^{1cm}}²⁵⁰⁰=2500으로 다음 식에 의하여 계산 하였다.

$$\text{mg \% (carotenoid)} = \frac{\text{O.D.}(\lambda_{\text{max}}) \times \text{vol} \times 10^3}{E_{1\%}^{1\text{cm}}(2500) \times \text{weight of tissue (g)}}$$

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

Table 1. Absorption maxima of the isolated carotenoids from the muscle of shell

Isolated carotenoid Band	Absorption maxima(nm)								Identification
	Petroleum ether		Chloroform		Benzene		Ethanol		
1	449 (449)	477.5 (478)	462.5 (462)	492.5 (493)	462 (462)	487 (487)	452 (453)	480 (480)	β -carotene
2-1	449.5 (451)	478 (479)	460 (458)	489 (486)	463	493	452.5 (453)	480.5 (481)	diatoxanthin monoester
2-2	450 (450)	479 (479)	461 (460)	490 (489)	462 (463)	492 (492)	451 (451)	479 (479)	pectenoxanthin monoester
2-3	461 (461)		472		469 (470)		461 (462)		pectenolone monoester
3	461 (461)		472		469 (470)		461 (462)		pectenolone
4-1	449.5 (451)	478 (479)	460 (458)	489 (489)	463	493	452.5 (453)	480.5 (481)	diatoxanthin
4-2	450 (450)	479 (479)	461 (460)	490 (489)	462 (463)	492 (492)	451 (451)	479 (479)	pectenoxanthin
5	450 (451)	478 (479)	460 (460)	489.5 (489)	462 (463)	492 (493)	451 (452)	479 (480)	3, 4, 3'-trihydroxy-7', 8'-didehydro- β -carotene

Number in parenthesis are absorption maxima from references

지질성분의 분석

총지질의 추출 및 분획 : 세절한 근육을 시료 무게의 2 배량되는 chloroform :methanol(2 : 1)용액에 일주야 침지 방치한 후 Bligh & Dyer 법¹³⁾으로 총지질을 추출하였다. 추출된 총지질은 규산 column chromatography에 의하여 전보¹⁴⁾에서와 같은 방법으로 중성지질(NL), 당지질(GL) 및 인지질(PL)로 각각 분획 및 정량하였다.

지방산조성의 분석 : 총지질 및 분획된 NL, GL 그리고 PL을 기준유지분석시험법¹⁵⁾으로 검화한 후, 불검화물은 ether로 추출하여 완전제거하였다. 그리고 분리된 지방산을 eter화¹⁶⁾하여 혼합지방산 methylester를 조제하였고, 이를 acetone 용액으로 만들어 GLC에 의하여 전보¹⁴⁾에서와 같이 정량하였으며, GLC 분리조건은 Table 2와 같다.

sterol조성의 분석 : 총지질을 검화하여 얻은 각 시료의 불검화물을 Fig. 6과 같이 TLC에 의해 sterol fraction(Fr.)으로 분리하였으며, 본 실험에서는 분리된 Fr중 Fr. 1을 시료로 하여 전보^{14, 16)}에서와 같이 GLC에 의하여 sterol 조성

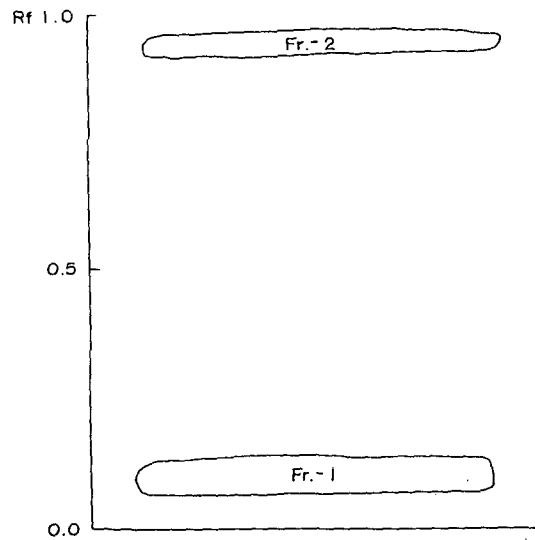


Fig. 6. TLC chromatogram of the unsaponifiable matters in total lipid from the muscle of ark shell.

Absorbent : Wakogel B-10(550 μ in thickness)
 Developing solvent : hexane:ethylether(7:3)
 Indicator : 0.01% rhodamin 6G-ethanol soln.

Table 2. Operation conditions for gas-liquid chromatography

Items	Fatty acid methyl ester analysis	Sterol analysis
Instrument	GLC(Shimadzu GC-6A)	GLC(Shimadzu GC-6A)
Column	DEGS(15%), glass 2m×3mm I.D.	OV-17(3%), glass 2m×3mm I.D.
Column temp.	164°C	263°C
Detector	FID.	FID.
Detector oven temp.	180°C	280°C
Carrier gas	N ₂ , 60ml/min.	N ₂ , 60ml/min.
Chart speed	5mm/min.	5mm/min.

을 분석하였고, GLC 분석조건은 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

해수의 일반적 성상 및 위생지표세균의 계절적 변화

해수의 일반적 성상

2개 지점에서 측정된 수온, pH, 염분도 및 전기전도도의 변화범위와 평균치를 Table 3에 나타내었다.

수온은 충무수역의 경우 변화범위와 평균치는 6.2~24.6°C, 18.2°C였고, 여수수역의 경우는 5.1~24.1°C, 16.6°C로서 충무수역이 약간 높은 경향을 보였다.徐등¹⁷⁾은 해수의 수온이 15~25°C 일때 피조개의 비만도가 크게 나타난다고 한바 있어 충무수역의 평균 수온이 18.2°C로서 피조개 양식에 좋은 조건이라고 사료된다.

pH의 변화범위와 평균치는 충무수역에서 8.1~8.3, 8.2이고, 여수수역에서는 8.0~8.2, 8.1로서 전형적인 해수의 pH를 나타 내었다.

염분도의 변화범위는 30.6~34.1‰으로 실험기

간동안 30‰ 이상이었다.

전기전도도의 변화범위와 평균치는 충무수역에서 33.25~43.10S/cm, 39.95S/cm, 여수수역에서 36.75~43.80S/cm, 40.10S/cm로서 거의 같은 농도였으며, 金등¹⁸⁾의 보고에 의하면, 연안해수의 전기전도도는 31.30~56.50S/cm라고 한바 있다.

영양염류

Table 4에는 영양염류의 변화범위와 평균치를 나타 내었다.

아질산성 질소의 변화범위와 평균치는 충무수역에서 0.0013~0.0109mg/l, 0.0063mg/l 이었고, 여수수역에서 0.0018~0.0137mg/l, 0.0078mg/l로서 두 수역에서 아질산성 질소의 농도 차이는 거의 없었다.

질산성 질소의 변화범위와 평균치는 충무수역에서 0.0197~0.0470mg/l, 0.0273mg/l 이었고, 여수수역에서 0.0030~0.0594mg/l로서 양 수역에서의 질산성 질소 농도의 평균치는 같으나, 여수수역에서는 시기별로 가변성이 컸었다.

암모니아성 질소의 변화범위와 평균치는 충무수역의 경우 ND~0.0158mg/l, 0.097mg/l, 여수

Table 3. General characteries of sea water at each area (Mar. 1987-Jan. 1988)

Items	Area	Chungmu			Yosu		
		Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean
Temperature(°C)		6.2	24.6	18.2	5.1	24.1	16.6
pH		8.1	8.3	8.2	8.0	8.2	8.1
Salinity(‰)		30.6	34.1	33.0	31.1	33.6	32.8
Electrical conductivity(S/cm)		33.25	43.10	39.95	36.74	43.80	40.10

Table 4. Nutrients of water samples at Chungmu and Yosu-area (Mar. 1987-Jan. 1988)

(Unit: mg/l)

Items	Area	Chungmu		Yosu	
		Range	Mean	Range	Mean
NO ₂ -N		0.0013-0.0109	0.0063	0.0018-0.0137	0.0078
NO ₃ -N		0.0197-0.0470	0.0273	0.0030-0.0594	0.0272
NH ₄ ⁺ -N		ND-0.0158	0.0097	ND-0.0167	0.0134
PO ₄ ³⁻ -P		0.0042-0.0722	0.0268	0.0114-0.0722	0.0372
SiO ₂ -Si		0.22-0.63	0.38	0.20-2.58	0.76

ND : None detected

수역의 경우 ND~0.0167mg/l, 0.0134mg/l로서 여수수역이 약간 높은 것으로 나타났다.

인산성 인의 변화범위와 평균치는 충무수역에서 0.0042~0.0672mg/l, 0.0259mg/l였으며, 여수수역에서 0.0114~0.0722mg/l, 0.0372mg/l였다.

규산성 규소의 변화범위와 평균치는 여수수역이 0.20~2.58mg/l, 0.76mg/l로서 충무수역보다 2배 정도 높았다.

여수수역이 충무수역에 비하여 아질산성 질소나 암소니아성 질소 및 인산성인등의 농도가 높은 것으로 보아 수질이 오염되어 있다고 추정할 수 있었다.

위생지표세균

대상수역의 세균학적 실험결과를 Table 5에 나타 내었다.

대장균군의 분포범위와 기하평균치는 충무수역에서 3.6~93/100ml, 22/100ml였고, 여수수역에서는 7.3~150/100ml, 31/100ml로서 여수

수역이 불결하였다.

분변계대장균의 분포범위와 기하평균치는 충무수역의 경우 3.0~15/100ml, 8/100ml였고, 여수수역의 경우 3.6~20/100ml, 11/100ml로서 대장균군의 경우와 유사한 양상으로 나타났다.

장구균의 분포범위와 기하평균치는 충무수역에서 3.0~9.1/100ml, 5.2/100ml였고, 여수수역에서 3.0~23/100ml, 5.5/100ml로서 양 수역이 비슷 하였다.

생균수의 중앙값은 충무와 여수수역이 100cell/ml 전후였다.

오염지표세균의 밀도가 충무수역보다 여수수역이 약간씩 높아 불결하게 나타났다.

수역별 대장균의 조성을 Table 6에 나타 내었다.

총 56균주중에서 *Enterobacter aerogenes* 균이 23균주(41.1%), *Citrobacter freundii*균이 19균주(33.9%), *Escherichia coli*균이 5균주(8.9%)순으로 분

Table 5. Bacteriological examination results of the sea water samples(Mar.1987-Jan. 1988)

Items	MPN / 100ml								N.O.S ²⁾
	Total coliform		Fecal coliform		Fecal streptococcus		Plate count / ml		
	Range	G.M. ¹⁾	Range	G.M.	Range	G.M.	Range	Median	
Chungmu	3.6-93	22	3.0-15	8	3.0-9.1	5.2	<30-2.3x10 ²	1.1x10 ²	6
Yosu	7.3-150	31	3.6-20	11	3.0-23	5.5	<30-2.1x10 ²	96	6

¹⁾ G.M. : Geometric mean value

²⁾ N.O.S : Number of samples

Table 6. Coliform classification results by IMViC reaction and E.C. test (Mar. 1987-Jan. 1988)

Groups Area	E.c. ¹⁾					C.f. ²⁾			E.a. ³⁾					Untyped(%)	Total
	I	II	III	IV	S.T. ⁴⁾ (%)	I	II	S.T.(%)	I	II	III	IV	S.T.(%)		
Chungmu	0	0	2	0	2(7.4)	2	7	9(33.3)	4	6	0	1	11(40.7)	5(18.5)	27
Yösu	1	0	2	0	3(10.3)	1	9	10(34.5)	2	7	1	2	12(41.4)	4(13.8)	29
Total	1	0	4	0	5(8.9)	3	16	19(33.9)	6	13	1	3	23(41.1)	9(16.1)	56

¹⁾ E.c. : *Escherichia coli*,

²⁾ C.f. : *Citrobacter freundii*

³⁾ E.a. : *Enterobacter aerogenes*

⁴⁾ S.T. : Sub-total

리, 동정되었다.

사람을 비롯한 가축의 분변이나 하수에서 유래되는 *E. coli* I형이 거의 검출되지 않아 다행이었지만, Bardsley¹⁹⁾에 의하면 *Citrobacter*속이나 *Enterobacter* 속이 많이 검출되면 분변에 의하여 오염된지가 오랜 시간이 경과되었거나, 앞으로 오염될 가능성이 크다고 지적한 바 있다.

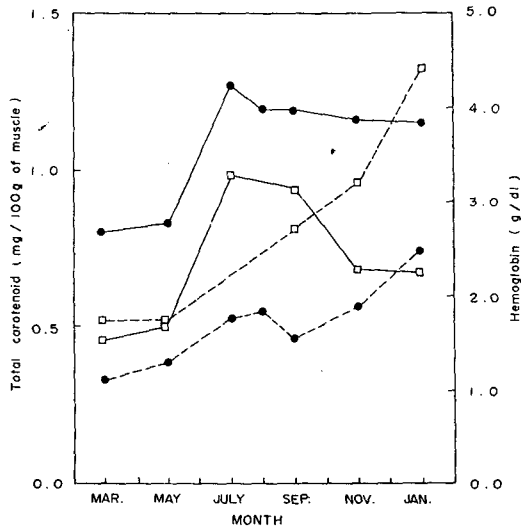
Hemoglobin 함량의 계절적 변화

개방혈관계에 의해 순환되고 있는 피조개의 체액전체량에 대한 순수 혈액의 함량비는 대개 6.9~9.1%정도⁸⁾인데, 순수혈액의 hemoglobin의 함량변화는 Fig. 7에서 처럼 충무산피조개에서는 1.1~2.5 g / dl, 평균치 1.6 g / dl를 나타내고, 여수산피조개에서는 1.7~4.4 g / dl, 평균치 2.7 g / dl를 나타내어 총 carotenoid의 함량과는 반대로, 충무산이 여수산보다 낮은 함량치를 보였다. 그리고 충무산과 여수산피조개에서 다 같이 성장기 중에 계속 증가하여 숲⁸⁾의 결과와 일치하였으며, 다만 산란기인 7~9월 직후에는 일시적으로 감소하였다가 다시 증가하였다. 그리고 일반 어류의 hemoglobin 함량^{20), 21), 22)}에 비하여 다소 낮은 경향이였다.

일반적으로, 피조개는 충무산이 여수산보다 패각의 이랑수가 많고, 근육의 품질이 좋다는 것에 비교하면, Fig. 7에서처럼 carotenoid의 함량이 품질에 크게 영향을 주는것으로 추측되어진다.

Carotenoid의 동정 및 Carotenoid조성의 계절적 변화

Carotenoid의 동정은 각 획분에서 얻어진 carotenoid의 가시부 흡수 spectrum의 측정(p.e., chloroform, benzene, 및 Et-OH 중에서 각각 측정하였음), 표품과의 Co-TLC 및 Co-column chromatography, acetyl화 반응²³⁾, allylic-OH활성 test²⁴⁾, I₂에 의한 이성화 반응²⁵⁾ 그리고 ketocarotenoid인 경우에는 NaBH₄에 의한 환원반응²⁶⁾을 시키고,



●—● : total carotenoid from cultured on Chungmu-area
 □—□ : total carotenoid from cultured on Yösu-area
 ●—● : hemoglobin from cultured on Chungmu-area
 □—□ : hemoglobin from cultured on Yösu-area

Fig. 7. Seasonal variation in content of total carotenoid and hemoglobin from the muscle of ark shell cultured on the bottom of each.

각 반응은 가시부 흡수 spectrum의 변화로서 확인하였다.

β -carotene은 시판품(Merck사제)을, pectenolone은 큰카리비의 난소, 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- β -carotene은 홍합의 근육^{10,27} 그리고 pectenoxanthin 및 diatoxanthin은 규조²⁸로부터 분리한 것을 각각 표준품으로 사용하였다.

Band 1, β -carotene : 황색의 Band 1은 가시부 흡수 spectrum의 측정결과 Fig.8에서 처럼 λ_{max} (425), 449, 477.5nm(in p.e.), 462.5, 492.5 nm(in chloroform), 462, 489nm(in benzene), 452, 480 (in ethanol)의 β -carotene type의 흡수 spectrum을 나타내어 표준 β -carotene과 일치하였으며, 시판 표준품의 β -carotene과 Co-TLC, Co-column chromatography에 의하여 각각 단일점, 단일대가 얻어져 β -carotene으로 동정하였다.

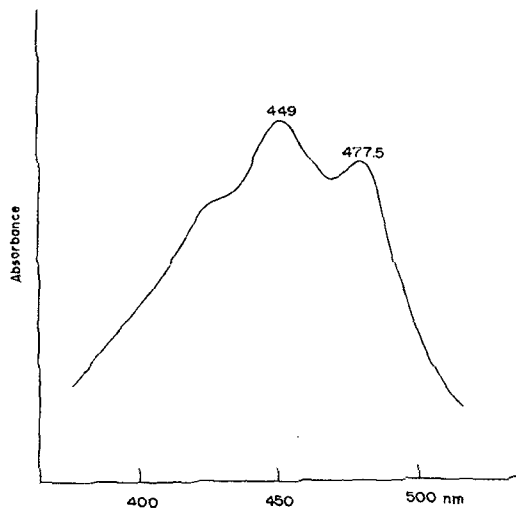


Fig. 8. The visible absorption spectra of β -carotene in P.E.

Band 2-1, diatoxanthin monoester : orange색의 Band 2-1은, 가시부 흡수 spectrum이 Fig. 9에서 처럼, λ_{max} 449.5, 478nm(in p.e.), 460, 489nm(in chloroform), 463, 493nm(in benzene), 452.5, 480.5(in ethanol)의 β -carotene type의 흡수 spectrum을 나타내어, 표준 diatoxanthin과 일치하였으며,

I_2 에 의한 이성화 반응결과 λ_{max} 441.5, 469nm로서 8nm blue shift하였다. 그리고 표준품과의 Co-TLC에 의하여 단일점으로 나타나 diatoxanthin으로 동정하였으며 검화전의 Rf치로 보아 diatoxanthin이 monoester로 존재하고 있는것으로 판단된다.

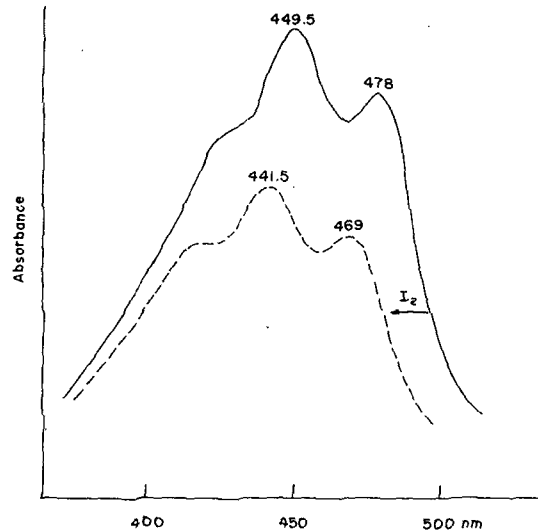


Fig. 9. The visible absorption spectra of diatoxanthin (—) and its I_2 isomerization product (---) in P.E.

Band 2-2, pectenoxanthin, monoester : orange색의 Band 2-2는, 가시부 흡수 spectrum이 Fig. 10에서 처럼, λ_{max} 450, 479nm(in p.e.), 461, 490nm (in chloroform), 462, 492nm(in benzene), 451, 479nm (in ethanol)의 β -carotene type의 흡수 spectrum을 나타내어 표준 pectenoxanthin과 일치하였으며, I_2 에 의한 이성화반응 결과, λ_{max} 439, 468nm로서 11nm blue shift하였다. 그리고 표준품과의 Co-TLC에 의하여 단일점이 나타나 pectenoxanthin으로 동정 하였으며, 검화전의 Rf치로 보아 pectenoxanthin monoester로 존재하는 것으로 판단 된다.

Band 2-3, Pectenolone monoester : pink 색의 Band 2-3은, 가시부 흡수 spectrum이 Fig. 11에서 처럼, λ_{max} 461nm (in p.e.), 472nm (in chloroform), 469nm (in benzene), 461nm (in ethanol)의 ketocarotenoid

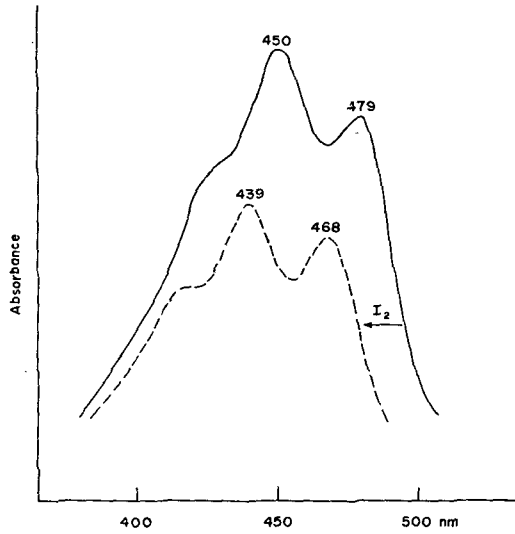


Fig. 10. The visible absorption spectra of pectenoxanthin(—) and its I₂ isomerization product(---) in P.E.

특유의 single band로 나타났으며, NaBH₄에 의한 환원생성물은 λ_{max} 451, 479nm로서 10nm blue shift하였고, 이것은 I₂에 의한 이성화반응 결과에서도 λ_{max} 443, 471nm로서 8nm blue shift하여

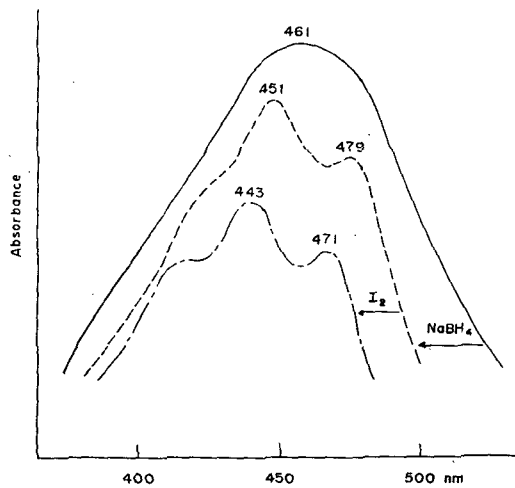


Fig. 11. The visible absorption spectra of pectenolone (—), its reduction product(---) and I₂ isomerization product of reduction product(-·-) in P.E.

표품 pectenolone과 일치하였다.

그리고 kieselgel 60F, acetone : p.e.(3:7) 및 kieselgel 60F, benzene : ethyl acetate : Me-OH (15:4:1)¹⁰계의 표품과의 Co-TLC에 의하여 단일 점이 나타나 pectenolone으로 동정하였으며, 검화 전의 Rf치로 보아 pectenolone monester로 존재하는 것으로 판단된다.

Band 3, pectenolone : orange색의 Band 3은, Band 2-3에서와 같이 나타나 pectenolone으로 동정하였다.

Band 4-1, diatoxanthin : orange색의 Band 4-1은, Band 2-1에서와 같이 나타나 diatoxanthin으로 동정하였다.

Band 4-2, pectenoxanthin : orange색의 Band 4-2는, Band 2-2에서와 같이 나타나 pectenoxanthin으로 동정하였다.

Band 5, 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro-β-carotene : 황색의 Band 5는, 가시부 흡수 spectrum이 Fig. 12에서 처럼, λ_{max} 450, 478nm(in p.e.), 460, 489.5nm(in chloroform), 462, 492nm(in benzene), 451, 479nm(in ethanol)의 β-carotene type의 흡수

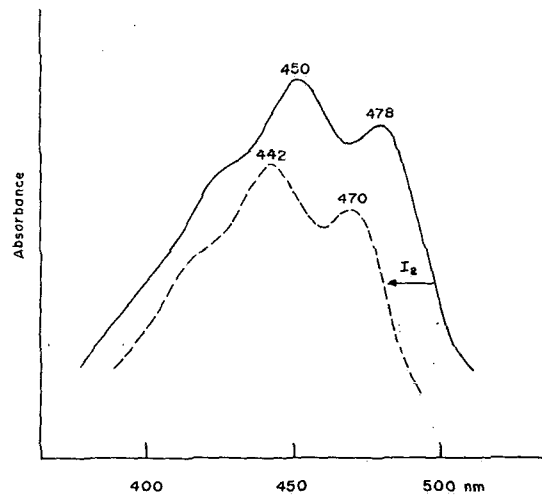


Fig. 12. The visible absorption spectra of 3, 4, 3'-trihydroxy-7',8'-didehydro-β-carotene (—) and its I₂ isomerization product (---) in P.E.

spectrum 을 나타내어 표품 3,4,3'-trihydroxy-7', 8'-didehydro-β-carotene과 일치하였으며 I₂에 의한 이성화반응 결과 λ_{max} 442, 470nm로서 8nm blue shift 하였다. 그리고 표품과의 Co-TLC에 의하여 단일점이 나타나 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro-β-carotene으로 동정하였다.

총무산 및 여수산 피조개육의 총 carotenoid 함량과 위에서 동정된 carotenoid조성의 계절적변화를 Table 7과 8에 각각 표시하였다.

총 carotenoid함량은, 총무산이 0.80~1.28mg %,

평균 1.09mg %이며 여수산이 0.45~0.99mg %, 평균 0.71mg %로서 총무산이 높게 나타나(Fig. 6), 근육의 품질에 크게 영향을 주는 것으로 판단된다. 그리고 총무산과 여수산에서 다같이 산란기전까지 계속 증가하다가 산란기 이후에는 감소하여 같은 양상을 보였다.

한편, carotenoid조성에서 총무산은, pectenolone 이 36.6~75.7 % 평균 63.0 %로서 주성분을 이루고, 그외 diatoxanthin monoester 2.9~27.8 % 평균 11.2 %, pectenoxanthin 7.1~11.7 % 평균 9.9 %, β-

Table 7. Seasonal variation in content and percentage composition of carotenoids in the muscle of ark shells cultured on the bottom of Chungmu-area

	'87 MAR.	MAY	JULY	AUG.	SEP.	NOV.	'88 JAN.
Total carotenoids (mg / 100g of muscle)	0.80	0.83	1.28	1.20	1.20	1.16	1.15
composition(%)							
β-carotene	16.2	10.6	2.3	2.5	3.8	4.3	6.1
Pectenolone monoester	1.5	2.5	1.4	1.8	6.2	9.6	17.9
Diatoxanthin monoester	2.9	5.5	7.0	7.3	12.5	15.2	27.8
Pectenoxanthin monoester	0.2	0.1	1.2	1.0	1.3	2.1	1.6
Pectenolone	62.1	71.0	74.4	75.7	66.3	55.2	36.6
Diatoxanthin	2.0	2.1	0.8	0.9	1.2	1.5	0.9
Pectenoxanthin	13.0	7.1	11.7	9.5	8.1	10.9	8.9
3,4,3'-trihydroxy 7',8'- didehydro-β-carotene	2.0	1.1	1.2	1.3	0.6	1.2	0.2

Table 8. Seasonal variation in content and percentage composition of carotenoids in the muscle of ark shells cultured on the bottom of Yosu-area

	'87 MAR.	MAY	JULY	SEP.	NOV.	'88 JAN.
Total corotenoids (mg / 100g of muscle)	0.45	0.49	0.99	0.95	0.68	0.67
composition(%)						
β-carotene	17.6	16.9	6.1	20.1	22.3	30.6
Pectenolone monoester	1.0	2.8	2.5	2.3	2.7	3.7
Diatoxanthin monoester	3.1	4.4	4.8	5.1	6.2	7.8
Pectenoxanthin monoester	0.1	0.3	1.7	0.8	1.3	2.2
Pectenolone	63.2	63.8	73.2	59.9	53.2	44.5
Diatoxanthin	trace	1.3	1.5	1.2	2.5	2.8
Pectenoxanthin	13.2	8.3	8.1	8.7	9.2	6.8
3,4,3'-trihydroxy -7',8'- didehydro-β-carotene	1.8	2.2	2.1	1.9	2.6	1.6

carotene 2.3~16.2% 평균 6.3%, pectenolone monoester 1.4~17.9% 평균 5.8%, diatoxanthin 0.8~2.1% 평균 1.3%, 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- β -carotene 0.2~2.0% 평균 1.1% 그리고 pectenoxanthin monoester 0.1~2.1% 평균 1.1%의 순으로 함유하고 있다.

여수산은, pectenolone이 44.5~73.2% 평균 59.6%로서 주성분을 이루고, 그외 β -carotene 6.1~30.6% 평균 18.9%, pectenoxanthin 6.8~13.2% 평균 9.1%, diatoxanthin monoester 3.1~7.8% 평균 5.2%, pectenolone monoester 1.0~3.7% 평균 2.5%, 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- β -carotene 1.6~2.6% 평균 2.0%, diatoxanthin trace~2.8% 평균 1.6% 그리고 pectenoxanthin monoester 0.1~2.2% 평균 1.1%의 순으로 함유하여, 충무산과 여수산 피조개육의 구성 carotenoids는 동일하지만, 함량에서 다소의 차이가 있다.

특히, Table 7과 8에서 함량이 높게 나타난 pectenolone, diatoxanthin monoester, pectenoxanthin 및 β -carotene 등의 4가지 주요 carotenoids 중, diatoxanthin monoester를 제외한 다른 carotenoids는 일반 어류^{29, 30, 31, 32)}와는 다르게 체내에서 유리형의 carotenoid로 존재하여 특이하였다.

그리고, 이종에서 pectenolone은 산란기 이전까

지 증가하다가 산란기 이후에는 계속 감소하며, diatoxanthin monoester는 성장기중에 계속 증가하며, β -carotene은 산란기 이전까지 감소하다가 산란기 이후에는 계속 증가하여 산란기와 밀접한 관계가 있다. 이것은 피조개 육색이 일반적으로 산란직후 퇴색되는 것과 관련하여 이들 carotenoids가 피조개의 육색에 직접 영향을 주는 것으로 판단된다.

이러한 결과는, 清水와 橿原²⁾가 담홍색이 짙은 피조개, *Anadara broughtonii*육에는 lutein 및 그 유사 carotenoids의 함량이 타근육에 비하여 5~10배 더 많이 함유한다고한 보고와 비교하여 동정된 carotenoids의 종류에서 상이하였다. 그러나 松野와 眞岡⁴⁾가 피조개, *Anadara broughtonii*육의 carotenoids조성을 시험하여, pectenoxanthin과 pectenolone이 주성분이며, 그외 pectenolone monoester, diatoxanthin monoester 그리고 pectenoxanthin monoester 및 diester로 구성된다고한 보고와 비교하여 pectenoxanthin diester는 존재하지 않았지만 그외의 조성은 유사하였다.

총지질 조성의 계절적 변화

중성, 당, 인지질 함량의 변화

피조개육의 총지질 함량과 총지질에서 분획한 중성, 당 및 인지질 함량의 계절적 변화는 Table 9의

Table 9. Seasonal variation in content of lipid classes in total lipid from the muscle of ark shells

(% in weight)

	TL (g / 100g of muscle)	Cultured on the bottom of Chungmu-area			TL (g / 100g. of muscle)	Cultured on the bottom of Yosu-area		
		NL	GL	PL		NL	GL	PL
'87. MAR.	0.36	61.3	5.0	29.3	0.39	65.4	5.1	27.5
MAY	0.37	62.2	5.2	31.1	0.39	66.1	4.3	26.9
JULY	0.48	62.7	6.1	28.7	0.46	67.2	4.5	26.3
AUG.	0.39	62.0	5.8	27.3	-	-	-	-
SEP.	0.37	60.8	5.5	30.2	0.36	65.3	5.2	27.1
NOV.	0.34	59.9	6.3	31.5	0.34	67.3	4.8	26.5
'88 JAN.	0.34	61.2	5.7	30.9	0.34	66.9	5.0	25.9

TL : total lipid, NL : neutral lipid, GL : glycolipid, PL : phospholipid

같다.

총지질의 함량은, 총무산과 여수산이 다 같이 년 평균 함량이 0.38%였으며, 산란기중에는 급격히 감소하였다.

그리고 총무산 피조개육에는 중성지질 59.9~62.7% 평균 61.4%, 당지질 5.0~6.3% 평균 5.7% 및 인지질 27.3~31.5% 평균 29.9%의 순으로 함유하며, 여수산 피조개육에는 중성지질 65.3~67.3% 평균 66.4%, 당지질 4.3~5.2% 평균 4.8% 및 인지질 25.9~27.5% 평균 26.7%의 순으로 함유하여 서로 유사하였다.

피조개육은 중성지질의 함량이 극성지질에 비하여 2배량이나 많았으며, 계절적 변화를 보면, 중성지질의 함량이 산란기중에는 다소 감소하는 경향을 보였으나 그외는 큰 함량변화가 나타나지 않았다.尹 등²⁰⁾도 패류의 지질조성에 관한 연구에서 피조개에는 중성지질의 함량이 극성지질의 함량보다 많다고 하였다. 그러나 上田²⁰⁾가 바지락, *Tapes philippinarum*, 육질의 총지질은 50%이상이 극성지질로 구성된다

는 것과 비교하여 다소 상이하였다.

총지질의 지방산조성의 변화

총무산 및 여수산 피조개육의 총지질을 구성하는 지방산조성의 계절적 변화는 Table 10, 11과 같다.

총무산 피조개육의 총지질은, C_{16:0}(14.9~25.3%, 평균 20.4%), C_{18:1}(12.8~15.9%, 평균 13.9%), C_{22:6}(9.3~16.1%, 평균 13.3%), C_{20:2}(10.6~15.5%, 평균 12.2%) 및 C_{20:5}산(2.8~15.3% 평균 6.6%) 등의 순으로 주요 구성지방산을 이루며, 여수산 피조개육의 총지질은, C_{16:0}(22.4~26.6%, 평균 24.2%), C_{18:1}(12.4~15.6%, 평균 14.2%), C_{20:2}(12.6~14.4%, 평균 13.7%), C_{22:6}(9.8~18.6%, 평균 13.2%) 및 C_{20:5}산(3.4~12.8%, 평균 6.7%) 등의 순으로 주요 구성지방산을 이루어 서로 유사하였다.

계절별 지방산조성의 변화는 총무산 및 여수산에서 다 같이 polyene산은 산란기 직전 7월에 증가했다가, 산란기중에는 감소하였으며, 이와 반대로 포화산은 산란기 이전 5~7월에 감소했다가

Table 10. Seasonal variation in fatty acid composition of the total lipid from the muscle of ark shells cultured on the bottom of Chungmu-area

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	AUG.	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.1	0.1	trace	0.1	1.1	0.5	0.1
15:0	0.3	0.4	0.4	0.2	1.7	1.6	0.2
16:0	25.3	25.2	21.1	24.2	15.0	14.9	17.0
17:0	2.3	2.4	2.6	10.5	2.2	2.3	2.4
18:0	3.0	3.2	2.7	4.9	2.3	3.6	5.8
Saturated	31.0	31.3	26.8	39.9	22.3	22.9	25.5
14:1	4.5	3.0	1.6	1.4	7.3	1.0	0.9
15:1	0.1	0.1	0.3	2.1	0.4	0.5	0.1
16:1	4.2	3.9	2.8	0.4	2.3	2.4	1.9
17:1	-	-	-	-	-	0.5	-
18:1	12.3	15.9	14.5	14.0	13.2	14.7	12.8
20:1	0.4	0.4	trace	0.6	0.3	0.1	0.4
Monoene	21.5	23.3	19.2	18.5	23.5	20.1	16.1
16:2	0.8	0.5	0.6	0.2	0.5	0.6	0.9
18:2	9.0	7.6	5.6	6.5	5.0	9.2	5.2
18:3	0.9	1.1	1.4	1.6	2.6	12.0	1.6
20:2	12.3	12.5	10.9	11.5	12.3	10.6	15.5
20:3	-	-	-	-	-	-	6.6
20:5	8.8	8.0	15.3	4.3	3.2	2.8	3.8
22:6	11.1	11.0	16.0	9.3	14.7	14.8	16.1
Polyene	42.9	40.7	49.8	33.4	38.3	50.0	49.7

Table 11. Seasonal variation in fatty acid composition of the total lipid from the muscle of ark shells cultured on the bottom of Yosu-area

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.1	0.1	0.1	0.1	trace	0.1
15:0	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3
16:0	26.4	26.6	23.0	22.4	23.3	23.5
17:0	2.8	3.4	3.0	3.8	2.2	3.3
18:0	2.1	2.0	1.7	2.8	2.1	2.9
Saturated	31.7	32.4	28.2	29.4	27.9	30.1
14:1	2.0	2.4	1.6	1.5	1.7	2.2
15:1	0.2	0.2	0.3	0.6	0.8	0.2
16:1	4.4	5.4	5.3	3.0	3.3	4.5
17:1	-	-	-	-	1.3	-
18:1	13.6	15.6	12.4	15.1	13.6	14.8
20:1	0.3	0.2	0.5	trace	0.2	0.4
Monoene	20.5	23.8	20.1	20.2	20.9	22.1
16:2	0.7	0.5	0.6	0.7	0.4	0.5
18:2	8.4	8.3	10.3	6.3	7.0	7.3
18:3	0.6	0.4	1.4	1.6	2.3	0.8
20:2	14.1	13.8	13.7	14.4	12.6	13.5
20:3	-	-	10.5	-	-	-
20:5	7.9	5.6	3.6	3.4	7.0	12.8
22:6	13.2	12.9	10.4	18.6	14.1	9.8
Polyene	44.9	41.5	50.5	45.0	43.4	44.7

산란기중에 증가하는 경향을 보여 서로 대조적이었다. 이때 $C_{20:5}$ 및 $C_{22:6}$ 산의 함량은 총무산이 평균 6.6%, 13.3%이며 여수산이 평균 6.7%, 13.2%였으며 산란기 중 8월에 최저치를 나타냈다.

총지질을 구성하는 주요 지방산은,尹 등³³⁾의 피조개, *Anadara broughtonii*를 근육과 내장을 같이 혼합하여 추출한 총지질을 구성하는 지방산조성과는 다소의 차이를 보였으나,林과 山田³⁵⁾가 가리비의 근육에는 $C_{16:0}$, $C_{16:1}$, $C_{18:1}$, $C_{20:5}$ 및 $C_{22:6}$ 산이 주로 함유한다고 한 보고와 유사하였다.

총지질의 sterol조성의 변화

총무산 및 여수산 피조개육의 총지질에서 분리한 불검화물량과 불검화물중의 sterol조성의 계절적 변화를 Table 12, 13에 각각 표시하였다.

불검화물량은 Table 12에서 처럼 총무산 26.0~37.4%, 평균 30.9%이며, 여수산 24.0~32.2%, 평균 28.15%로서, 서로 유사하며, 계절적 변화를 보면, 총무산과 여수산에서 다 같이 산란기중에 다소 증가하는 경향을 보였다.林과 上田³⁶⁾도 소

라 *Batillus cornutus* 등 권패 5종의 불검화물의 함량이 내장부(15.7~6.5%)에서 보다 근육부(44.8~22.1%)가 높다고 말하였다. 한편, 불검화물을 TLC에 의하여 Fig. 6에서 처럼 분리한 각 Fr의 함량%를 보면, Fr. 1(4-desmethylsterol)인 sterol 성분이 총무산 89.3~97.2%, 평균 95.3%이며 여수산 94.7~97.2%, 평균 96.4%로서 주성분을 이루며 Fr.2(less polar compound)는 그 함량이 매우 적었다.

4-desmethylsterol의 조성은, Table 13에서 처럼, 총무산 피조개육에는, cholesterol(RRT : 1.00) 36.5~46.4%, 평균 42.8%로서 주성분을 이루며, 그의 campesterol(RRT : 1.35) 20.4~27.9%, 평균 22.9%, brassicasterol(RRT : 1.12) 13.2~17.3%, 평균 15.7% 및 β -sitosterol (RRT : 1.63) 6.5~9.4%, 평균 7.4%의 순으로 함유하며, 여수산 피조개육에서는, cholesterol 36.6~45.7%, 평균 40.8%로서 주성분을 이루고, 그의 campesterol 20.0~28.2%, 평균 23.2%, brassicasterol 15.0~17.

Table 12. Seasonal variation in yield of each fractions separated from unsaponifiable matters in total lipid from the muscle of ark shells by thin layer chromatography

(% in weight)

	Cultured on the bottom of Chungmu-area			Cultured on the bottom of Yosu-area		
	USM in total lipid	Fraction from USM 1	USM 2	USM in total lipid	Fraction from USM 1	USM 2**
'87 MAR.	26.4	94.2	5.8	28.5	97.0	3.0
MAY	28.5	96.3	3.7	28.8	95.9	4.1
JULY	34.3	96.7	3.3	28.4	97.2	2.8
AUG.	37.4	89.3	10.7	-	-	-
SEP.	30.7	96.5	3.5	32.2	97.0	3.0
NOV.	33.0	97.1	2.9	24.0	96.8	3.2
'88 JAN.	26.0	97.2	2.8	26.5	94.7	5.3

* USM : unsaponifiable matters

** Fraction numbers as illustrated in Fig. 6. chromatogram of TLC on separation of the unsaponifiable matters from the muscle of ark shells

4%, 평균 16.3% 및 β -sitosterol 5.1~9.3%, 평균 7.1%의 순으로 함유하며, 서로 유사하였다.

그리고 계절적 변화를 보면, 충무산과 여수산에서 다 같이 cholesterol은 7월까지 즉, 산란기 이전까지 증가하다가, 산란기에서 부터 감소하였으며, campesterol은 성장기중 11월까지 계속 감

소하는 경향을 보였다.

Joh와 Hata³⁷⁾도 개량조개와 북방조개의 sterol 조성은 cholesterol이 14.1%, 13.8%, 24-methylencholesterol 이 39.9%, 48.6%, brassicasterol이 19.4%, 11.5% 그리고 β -sitosterol 이 10.5%, 11.9%로 구성된다고 보고하였다.

Table 13. Seasonal variation in sterol composition of total lipid from the muscle of ark shells determined by GLC

(Expressed as peak area %)

	Cultured on the bottom of Chungmu-area						Cultured on the bottom of Yosu-area					
	Component in relative retention time						Component in relative retention time					
	0.68	1.00	1.12	1.35	1.63	1.80	0.68	1.00	1.12	1.35	1.63	1.80*
'87 MAR.	6.2	36.5	13.2	27.9	6.5	9.7	5.4	36.6	15.2	28.2	5.1	9.6
MAY	4.0	41.4	14.3	26.9	6.7	6.7	6.1	37.7	16.5	24.7	5.6	9.5
JULY	3.4	46.4	15.5	22.2	6.8	5.8	5.1	45.7	15.0	20.9	7.9	5.4
AUG.	3.6	45.7	16.2	21.6	7.0	5.8	-	-	-	-	-	-
SEP.	4.3	44.2	15.9	20.5	9.4	5.7	4.9	43.6	17.4	20.0	8.4	5.7
NOV.	4.7	43.6	17.2	20.4	7.7	6.4	5.1	42.4	16.7	20.0	9.3	6.4
'88 JAN.	4.8	42.0	17.3	21.1	7.5	7.4	5.0	38.7	17.1	25.6	6.0	7.6

* Relative retention time (RRT) of sterols in muscle of ark shells are calculated in relation to retention time of cholesterol as 1.00 and the sterols identified are 1.12 in brassicaterol, 1.35 in campesterol, 1.63 in β -sitosterol and 0.68, 1.80 are unidentified.

중성 및 극성지질의 지방산조성의 계절적 변화

중성지질의 지방산조성의 변화

총무산 및 여수산 피조개육의 중성지질을 구성하는 지방산조성의 계절적 변화는 Table 14, 15와 같다.

총무산 피조개육의 중성지질은, C_{16:0}(14.9~37.9%, 평균 22.8%), C_{18:1}(11.5~24.5%, 평균 18.7%), C_{20:2}(6.9~17.6%, 평균 11.6%), C_{18:2}(4.4~14.2%, 평균 8.2%) 및 C_{22:6}산(4.1~18.8%, 평균 8.1%) 등의 순으로 주요구성지방산을 이루며, 여수산 피조개육의 중성지질은, C_{16:0}(17.4~35.7%, 평균 25.4%), C_{18:1}(11.9~26.1%, 평균 19.1%) C_{20:2}(10.1~12.9%, 평균 11.8%), C_{18:2}(6.8~14.8%, 평균 10.7%) 및 C_{22:6}산(5.1~19.9%, 평균 8.7%) 등의 순으로 주요 구성지방산을 이루어 서로 유사하였다.

계절적 지방산조성의 변화는, 총지질과 대체적으로 유사하였다. 즉 총무산, 여수산에서 다 같이 polyene 산은 산란기이전 5~7월에 증가했다가 산란기 중에 감소하였으며, 이와 반대로 포화산은 산란기

이전 5~7월간에는 감소했다가 산란기중에는 증가하는 경향을 보여 대조적이었다. 이때 C_{20:5} 및 C_{22:6} 산의 함량은, 총무산이 평균 4.3%, 8.1%이며 여수산이 평균 5.3%, 8.7%였으며, 산란기중 8~9월에 최저치를 나타냈다.

당지질의 지방산조성의 변화

총무산 및 여수산 피조개육의 당지질을 구성하는 지방산조성의 계절적 변화는 Table 16, 17과 같다.

총무산 피조개육의 당지질은, C_{16:0}(3.1~33.6%, 평균 18.4%), C_{18:1}(2.8~35.0%, 평균 14.6%), C_{18:3}(0.2~63.5%, 평균 12.5%), C_{20:2}(3.8~16.6%, 평균 9.7%), C_{18:2}(3.5~15.4%, 평균 8.2%) 및 C_{20:5}산(5.0~8.5%, 평균 5.6%) 등의 순으로 주요 구성지방산을 이루며, 여수산 피조개육의 당지질은 C_{16:0}(13.9~40.3%, 평균 28.0%) C_{18:1}(8.8~24.5%, 평균 15.3%), C_{20:2}(6.6~12.6%, 평균 8.3%), C_{20:5}(0.3~47.3%, 평균 11.1%) 및 C_{18:3}산(0.2~21.9%, 평균 6.0%) 등의 순으로 주요 구성지방산을 이루

Table 14. Seasonal variation in fatty acid composition of the neutral lipid from the muscle of ark shells cultured on the bottom of Chungmu-area

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	AUG.	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
15:0	0.3	0.5	0.3	0.3	0.6	0.7	0.5
16:0	16.8	37.9	24.4	18.1	26.3	21.2	14.9
17:0	2.3	3.1	2.9	2.0	4.1	2.4	3.4
18:0	0.9	0.1	1.1	-	0.2	-	1.6
Saturated	20.5	38.6	28.8	20.5	31.3	24.4	20.7
14:1	2.6	5.2	2.1	1.5	3.6	1.2	0.8
15:1	-	0.1	0.1	-	0.2	0.3	-
16:1	2.5	4.6	4.2	3.0	3.7	4.3	1.7
17:1	-	-	-	-	-	0.5	1.7
18:1	11.5	24.5	19.9	21.8	22.3	16.2	14.4
20:1	0.6	-	0.6	-	-	0.9	0.3
Monoene	14.7	34.4	26.9	26.3	29.8	23.4	18.9
16:2	-	-	0.3	-	-	-	1.2
18:2	6.8	8.8	7.3	8.8	7.1	14.2	4.4
18:3	1.1	0.3	2.3	1.5	2.4	13.0	1.6
20:2	13.1	10.2	11.9	6.9	11.9	9.9	17.6
20:3	-	0.5	-	-	-	-	0.8
20:4	-	-	-	31.2	-	-	1.8
20:5	18.8	-	7.4	-	-	-	4.1
22:6	-	4.1	8.3	4.5	12.5	8.2	18.8
Polyene	39.8	23.9	37.5	52.9	33.9	45.3	50.3

Table 15. Seasonal variation in fatty acid composition of the neutral lipid from the muscle of cultured on the bottom of Yosu-area

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
15:0	0.3	0.4	0.3	0.2	0.4	0.4
16:0	17.4	35.7	20.3	26.7	24.0	28.2
17:0	2.3	3.7	2.4	4.2	2.6	2.9
18:0	0.6	0.2	2.2	0.4	0.1	0.2
Saturated	20.7	40.1	25.4	31.6	27.2	31.8
14:1	1.1	0.1	2.6	2.7	2.6	2.8
15:1	-	0.1	0.1	-	-	-
16:1	3.5	6.1	8.2	4.0	4.7	5.7
17:1	0.8	-	0.7	-	-	0.2
18:1	11.9	22.4	16.5	26.1	21.2	16.4
20:1	0.3	-	1.0	0.2	-	0.3
Monoene	17.6	28.7	29.1	33.0	28.5	17.7
16:2	-	-	0.6	-	-	-
18:2	14.8	9.2	13.5	6.8	11.3	8.7
18:3	2.8	0.3	2.1	2.0	4.7	0.9
20:2	12.1	12.7	12.5	10.1	10.3	12.9
20:3	-	-	0.3	0.1	-	-
20:4	2.5	-	0.2	-	-	-
20:5	0.5	5.4	2.6	3.2	7.4	12.7
22:6	19.9	-	10.5	6.3	10.1	5.1
Polyene	52.6	27.6	42.3	28.5	43.8	40.3

Table 16. Seasonal variation in fatty acid composition of the glyco lipid from the muscle of ark shells cultured on the bottom of Chungmu-area

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	AUG.	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.2	2.8	0.3	trace	0.1	0.1	0.2
15:0	0.2	0.9	0.7	0.1	0.2	0.3	1.0
16:0	11.4	17.2	18.4	3.1	20.9	23.9	33.6
17:0	1.7	4.3	3.4	0.5	2.8	3.6	1.1
18:0	-	-	2.3	0.1	0.2	4.5	0.1
Saturated	13.5	25.2	25.1	3.8	24.2	32.4	36.0
14:1	3.7	2.1	1.7	0.3	1.1	1.6	3.2
15:1	-	-	0.4	0.2	trace	-	-
16:1	2.8	3.4	1.7	0.5	3.7	2.1	2.4
17:1	-	0.6	1.6	0.4	1.1	-	3.7
18:1	5.2	35.0	17.9	2.8	9.6	17.2	14.3
20:1	0.3	-	0.3	1.2	0.4	-	0.3
Monoene	12.0	41.1	23.6	5.4	15.9	20.9	23.9
16:2	-	1.7	1.1	-	-	-	-
18:2	5.4	7.8	4.4	3.5	15.4	9.2	11.6
18:3	2.1	0.2	1.6	63.5	8.4	3.0	8.9
20:2	3.8	15.3	16.6	8.0	10.6	5.4	8.2
20:3	-	-	0.6	4.5	1.0	2.2	-
20:4	-	1.4	3.9	3.8	3.5	2.5	1.3
20:5	7.3	5.1	8.3	-	5.1	5.0	8.5
22:6	-	-	9.3	-	-	-	-
Polyene	18.6	31.5	45.8	83.3	44.0	27.3	38.5

Table 17. Seasonal variation in fatty acid composition of the glycolipid from the muscle of ark shells cultured on the bottom of Yösu

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.3	2.0	0.3	0.1	0.4	0.2
15:0	0.3	1.1	0.6	0.3	0.5	1.8
16:0	20.7	40.3	28.0	13.9	24.7	40.3
17:0	1.5	2.7	3.2	0.3	1.2	4.4
18:0	8.6	0.3	2.9	3.8	3.6	0.2
Saturated	31.4	46.4	35.0	18.4	30.4	46.9
14:1	2.4	3.7	2.3	1.3	2.8	5.7
15:1	-	-	-	0.2	0.1	-
16:1	6.1	0.4	8.1	-	1.5	2.4
17:1	0.8	0.4	0.4	1.4	1.4	trace
18:1	20.2	24.5	14.1	8.8	10.9	13.4
20:1	0.4	-	-	-	0.6	0.9
Monoene	29.9	29.0	24.9	11.7	17.3	22.4
16:2	-	-	-	-	-	-
18:2	1.5	5.2	11.9	1.8	9.7	3.7
18:3	4.5	0.2	1.1	4.2	21.9	3.8
20:2	8.1	8.5	12.6	6.9	6.9	6.6
20:3	-	1.5	-	3.1	1.2	8.6
20:4	-	2.4	-	4.7	1.9	2.2
20:5	0.3	6.0	4.3	47.3	4.3	4.1
22:6	16.1	-	7.2	-	-	-
Polyene	30.5	23.8	37.1	68.0	45.9	29.0

어 서로 유사하였다.

계절적 지방산조성의 변화는 총지질 및 중성지질과는 다르게 총무산, 여수산에서 다 같이 당지질에서는 산란기중에 polyene산이 증가하고, 포화산은 감소하는 경향을 보였다. 그리고 당지질에는 $C_{22:6}$ 산의 함량보다는 $C_{20:5}$ 산의 함량비율이 높았다.

인지질의 지방산조성의 변화

총무산 및 여수산 피조개육의 인지질을 구성하는 지방산조성의 계절적 변화는 Table 18, 19와 같다.

총무산 피조개육의 인지질은, $C_{16:0}$ (18.2~50.2%, 평균 28.6%), $C_{22:6}$ (trace-28.5%, 평균 17.5%), $C_{20:2}$ (6.7~17.4%, 평균 13.2%), $C_{18:1}$ (4.8~10.9%, 평균 7.3%) 및 $C_{18:2}$ 산(4.1~8.0%, 평균 5.8%)등의 순으로 주요 구성 지질산을 이루며, 여수산 피조개육의 인지질은, $C_{16:0}$ (28.1~48.1%, 평균 32.8%), $C_{20:6}$ (8.8~21.5%, 평균 14.7%), $C_{20:2}$ (8.7~17.6%, 평균 14.2%) $C_{18:1}$ (3.4~10.7%, 평균 8.6%) 및

$C_{18:2}$ 산(5.4~10.0%, 평균 7.2%)등의 순으로 주요 구성지방산을 이루어 서로 유사하였다.

계절적 지방산조성의 변화는, 당지질처럼, 총무산 여수산에서 다 같이, 인지질에서는 산란기중에 polyene산이 증가하고, 포화산은 감소하는 경향을 보였다. 그리고 인지질에는 $C_{20:5}$ 산의 함량보다도 $C_{22:6}$ 산의 함량비율이 높았다.

요 약

피조개 양식장의 수질변화와 양성중의 피조개 근육의 carotenoid조성 그리고 지질조성의 변화 등을 비교, 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

해수의 일반정상중, pH, 염분도, 전기전도도는 총무, 여수의 양수역이 비슷 하였으나, 년평균 수온은 총무수역이 약2°C정도 높았다.

여수수역은 총무수역보다, 아질산성질소, 암모니아성질소, 인산성인등의 농도가 다소높았고, 특히 규산성규소의 농도가 2배 정도가 높아 수

Table 18. Seasonal variation in fatty acid composition of the phospholipid from the muscle of ark shells cultured on the bottom of Chungmu-area

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	AUG.	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1
15:0	0.5	0.6	2.4	0.5	1.1	6.6	1.2
16:0	43.5	26.0	21.3	18.4	22.3	18.2	50.2
17:0	2.4	2.3	2.4	1.6	4.7	2.1	5.2
18:0	-	2.1	2.9	2.3	1.3	0.5	-
Saturated	46.6	31.1	29.3	22.9	29.5	27.8	56.7
14:1	3.8	1.6	0.8	0.8	0.8	0.9	2.6
15:1	-	1.9	-	-	-	-	-
16:1	0.6	4.4	1.7	2.5	0.1	1.9	4.0
17:1	-	4.7	4.4	0.5	1.6	9.4	0.3
18:1	4.8	9.2	6.7	6.1	6.7	6.6	10.9
20:1	-	-	0.4	-	-	-	-
Monoene	9.2	21.8	14.0	9.9	9.2	18.8	17.8
16:2	-	-	-	1.2	-	0.3	-
18:2	8.0	5.2	5.7	5.4	6.1	4.1	6.1
18:3	1.1	-	0.9	2.2	1.3	3.0	0.4
20:2	6.7	15.0	16.9	13.0	17.4	15.1	8.5
20:3	-	-	0.3	-	3.1	4.0	-
20:4	-	-	0.8	-	3.1	4.0	-
20:5	10.1	-	-	24.0	-	-	-
22:6	-	20.5	24.4	16.4	28.5	23.5	9.3
Polyene	25.9	40.7	49.0	62.2	56.9	50.0	24.3

Table 19. Seasonal variation in fatty acid composition of the phospholipid from the muscle of ark shells cultured on the bottom of Yösu

(Expressed as peak area %)

Fatty acid	'87 MAR.	MAY	JULY	SEP.	NOV.	'88 JAN.
14:0	0.1	0.8	0.1	0.3	0.2	0.1
15:0	0.3	2.0	0.5	1.5	0.4	1.6
16:0	30.8	28.1	48.1	29.0	29.3	31.4
17:0	1.7	5.3	4.7	2.1	6.0	4.9
18:0	-	-	-	0.4	4.3	0.4
Saturated	32.9	36.2	53.4	31.8	40.2	38.4
14:1	1.4	0.9	1.5	1.2	1.3	1.3
15:1	-	-	2.0	-	0.7	-
16:1	3.7	7.0	0.1	1.6	3.7	2.1
17:1	-	1.4	1.8	3.0	-	2.1
18:1	3.4	9.9	10.7	8.5	10.3	8.6
20:1	0.4	-	-	0.2	-	-
Monoene	8.9	19.2	16.1	14.5	16.0	14.1
16:2	-	-	-	0.1	1.3	0.4
18:2	7.7	10.0	7.0	5.4	6.1	6.7
18:3	0.7	-	0.3	1.0	1.2	0.8
20:2	8.7	16.1	12.1	16.8	13.6	17.6
20:3	-	-	-	0.2	-	-
20:4	18.3	-	-	-	-	-
20:5	11.2	17.4	8.8	21.5	17.7	11.3
22:6	11.2	17.4	8.8	21.5	17.7	11.3
Polyene	46.8	43.5	29.1	46.2	39.9	36.8

질이 뒤떨어지는 것으로 판단된다.

대장균군과 분변계대장균의 변화범위는 총무수역이 3.6~93/100ml, 3.0~15/100ml이며, 여수수역이 7.3~150/100ml, 3.6~20/100ml로서 여수수역이 약간 불결하였다.

대장균의 조성은 *Escherichia coli*균이 8.9%, *Citrobacter freundii*균이 33.9%, *Enterobacter aerogenes* 균이 41.1%, 동정되지 않은 것이 16.1%로 나타났다.

피조개육의 Hb함량변화는, 총무산이 1.1~2.5 g/dl, 여수산이 1.7~4.4 g/dl로서, 년평균함량이 총무산보다 여수산이 높았다.

그러나, 총 carotenoid의 함량변화는, 총무산이 0.80~1.28mg/100 g (muscle), 여수산이 0.45~0.99mg/100 g (muscle)로서, 년평균함량이 총무산이 여수산보다 높았다.

피조개육의 구성 carotenoids중에서, pectenolone (기하함량비율 : 총무산 63.0%, 여수산 59.0%), β -carotene(평균함량비율 : 총무산 6.5%, 여수산 18.9%), pectenoxanthin(평균함량비율 : 총무산 9.9%, 여수산 9.1%) 그리고 diatoxanthin monoester(평균함량비율 : 총무산 11.2%, 여수산 5.2%) 등의 함량이 높게 나타났고, 특히 pectenolone 은 산란기 이전까지는 계속 증가하다가 산란기 이후 감소하며, diatoxanthin monoester 는 성장기중 계속 증가하며, β -carotene은 산란기 이전까지 감소하다가 산란기 이후에는 계속 증가하여, 피조개육색에 직접 영향을 주는 것으로 판단된다.

총지질, 중성지질 및 극성지질등의 각 지질을 구성하는 주요지방산은 양적으로, C_{16:0}, C_{18:1}, C_{22:6}, C_{20:2}, C_{18:2n}, C_{20:5} 그리고 C_{18:3}산의 순이었다.

총무산과 여수산 피조개육의 총지질중에서, 중성지질의 함량은 극성지질의 함량보다 2배량 많았으며, 총지질과 중성지질 함량은 산란기중에 감소하였다.

그리고 계절별 지질의 지방산조성의 변화에서도, 산란기중에는, 총지질과 중성지질의 polyene산은 감소하고 포화산은 증가하며, 반대로 당지질과 인지질의 polyene산은 증가하고 포화산은

감소하는 양상을 보여 대조적이었다.

총지질의 sterol조성은 총무산과 여수산에서 다 같이, cholesterol, campesterol, brassicasterol 및 β -sitosterol의 순으로 함유하며, 산란기중에 cholesterol의 함량비율은 감소되고 campesterol은 성장기중 3월에서 11월까지 증가하는 경향을 보였다.

(본 연구는 1986년 문교부 자유공모과 제 연구조성비에 의하여 수행되었음을 밝히며, 아울러 감사를 드립니다.)

문헌

1. 田中小治郎. 實用具類血液學. 上田書店. 東京. 67 (1964)
2. 清水・檜原. 二枚具のカロチノイドについて -IV. アカガイのカロチノイド色素. 日水誌. 34, 503.(1986)
3. 西堀. Studies on the pigments of marine animals. VIII. Carotenoids of some shellfishes. *Publ. Seto. Mar. Biol. Lab.* 317-326.(1960)
4. 松野隆男・眞岡孝至. アカガイ および 近縁二枚具 3種よりDiatoxanthin, Pectenoxanthin, Pectenolone および 新 カロチノイド, 3,4,3'-Trihydroxy-7',8'-didehydro- β -carotene의分離. 日水誌, 47, 495.(1981)
5. APHA · AWWA and WPCF. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 15th Ed. 70-73, 370-373, 380-383, 420-421.(1981)
6. 日本氣象協會. 海洋觀測指針. 日本海洋學會. 185-188(1970)
7. APHA. *Recommended procedures for the bacteriological examination of sea water and shellfish.* 3rd Ed. Am. Pub. Health Assoc. Inc. New York. 1-48.(1962)
8. 金潤. 養殖피조개의 沈泥에 依한 血色素變化. 수진연구보고. 31, 69 (1983)
9. 金井泉・金井正光. 床検査法提要. 金原出版. 東京. 237-238(1983)

10. 松野隆男·平岡勝行·眞岡孝至 木タテガイ卵巢のカロチノイド 日水誌, 47(3), 385-390(1981)
11. 안승요 전복내장의 carotenoid에 관한 연구 한국농화학회지, 17, 257(1974)
12. McBeth, J. W. Carotenoid from nudibranchs *Com. Biochem. Physiol.* 41B, 55(1972)
13. Bligh, E. G. and W. J. Dyer. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911(1959)
14. 하봉석. 수산물의 지질에 관한 연구(제4보). 두족류의 근육지질성분에 대하여. 한수지, 15, 59(1982)
15. 日本油化學協會. 基準油脂分析法. 朝倉書店. 東京. 163-166(1966)
16. 김귀식·하봉석. 꼬막류의 지질조성에 관한 연구(제1보) 꼬막류의 근육 및 내장의 지방산과 sterol조성의 비교. 경상대학교 농연보 20, 163(1986)
17. 서준석·안장수·김희형·박천제·허종화·조학래·신일식. 해산물 가공품의 미생물학적 변화와 위생적 처리방법에 관한 연구(1) 국립보건원보, 23, 865(1986)
18. 김용관·심해경·조학래·유선재. 낙농강 하류수질의 계절적 변화. 한수지, 17, 511(1984)
19. Bardsley, D. A. The distribution and sanitary and significance of *B. coli*, *B. lactis aerogenes* and intermediate types of coliform Bacilli in water, soil, feces and icecream. *J. Hygiene.* 34, 38. (1984)
20. 舞田正志·鹽滿捷夫·池田彌生. 血液検査からみたうイモグラによる養殖ブリの健康診断. 日水誌, 51, 205.(1984)
21. 藤方 明·池田彌生. コイの血液凝固能との検査法. 日水誌, 51, 933.(1985)
22. 吉岡慶子. 血液検査による解凍魚と鮮魚との鑑別. 日水誌, 51, 1331.(1985)
23. R. Kuhn and H. Roth, Mikro-Bestimmung von Acetyl-, Benzoyl- und c-Methylgruppen. *Ber. Deut. chem. Ges.* 66, 1274.(1933).
24. S. Liaaen-Jensen and S. Hertzberg. Selective preparation of the lutein mono-methyl ethers. *Acta Chem Scand.* 20, (1703)
25. L. Zechmeister, A. L. Lerosen, W. A. Schroeder, A. Polgar and Linus Pauling. Spectral characteristics and configuration of some stereoisomeric carotenoids including prolycopene and pro-r-carotene. *J. Am. chem Soc.* 65, 1940.(1943)
26. 林孝三. 植物色素一實驗. 研究への手引一. 養賢堂. 東京. 221.(1980)
27. 강동주. 2교과의 carotenoid색소성분. 경상대학교 석사학위 청구논문 1.(1987)
28. Miki W., Yamaguchi K. and Konosu S. Carotenoid composition of *Spirulina maxima*. *Bull. Japam. Soc. Fish.* 52, 1225.(1986)
29. 松野隆男. 松高壽子. フナ屬5種のカロチノイド成分. 日水誌, 47, 85.(1981)
30. 松野隆男·永田誠一·佐藤壽純·渡邊哲夫. 魚類のカロチノイドに関する比較生化學的研究一Ⅱ. マアヅ·クサフグ·ハリセンボンおよびボラについて. 日水誌, 40, 579.(1974)
31. 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セチノイド色素成分. 日水誌, 39, 159.(1973)
32. 松野隆男·勝山政明·岩崎修久. 魚類のカロチノイドに関する比較生化學的研究一Ⅳ. カマシカ亞科6魚種のかロチノイド成分. 日水誌, 41, 351.(1975)
33. 윤호동·변한석·천석조·김희봉·박영호. 굴, 피조개 및 진주담치의 지질조성에 관한 연구. 한수지, 19, 321.(1986)
34. 上田 正. アサリ脂質脂肪酸組成と環境温度との關係. 日水誌, 40, 949.(1974)

35. 林賢治 · 山田 實. 貝類の脂質Ⅴ木タテガイの組成脂肪酸について. 北大水産彙報. 26, 182. (1975)
36. 林賢治 · 山田 庚. 貝類の脂質Ⅳ 富山灣産巻貝5種の脂質酸組成について北大水産彙報. 26, 175. (1975)
37. Joh, Y. G and Hata, M. studies on the lipids of "Bugbangjohgae" *Spisala sachalinensis*. *Bull. Korean Fish. Soc.* 9, 195. (1976)

(Received January 20, 1989)