J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.
25(6), 1074~1079(1996)

한국식품영양과학회지

새조개 연체부위의 색소 동정

배태진† · 강동수* · 최옥수**

여수수산대학교 식품공학과
*여수수산대학교 식품영양학과
**순천공업전문대학 여성교양과

Identification of Pigment Separated from Cockle Shell

Tae-Jin Bae†, Dong-Soo Kang* and Ok-Soo Choi**

Dept. of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries University, Yosu 550-749, Korea
**Dept. of Food Science and Nutrition, Yosu National Fisheries University, Yosu 550-749, Korea*
***Dept. of Women's Liberal Arts, Sunchon Juninor Technical College, Sunchon 540-744, Korea*

Abstract

Physicochemical characteristics of pigment separated from cockle shell were studied. Pigment on the cockle shell was peeled with distilled water, and soaked in 4% TCA solution for 30 minutes and filtered. Filtrate was washed 3 times with distilled water and lyophilized. Dried pigment was dissolved with 2N NaOH solution and preparative TLC with 2N NaOH : acetone(1 : 1). UV/vis spectrum of pigment separated from cockle shell and melanin as standard was same one peak at UV area and λ_{max} was 226nm. Dissolved property of pigment was same as that of melanin. Pigment was not ommochrome but like melanin, because it was insoluble in formic acid, whitening in H_2O_2, and pattern of UV-spectrum was same as melanin. Pigment separated from cockle shell was stable at high temperatures. In thermal treatment at 70°C, 80°C, 90°C and 100°C for 8 hours, retention ratio of pigment separated from cockle shell were 95.0%, 93.3%, 90.8% and 87.6%, respectively.

Key words: cockle shell, *Fulvia mutica*, melanin, pigment

서 론

한동안 생산량이 감소하여 어획이 중단되다가 서해안의 아산만 방조제가 축조된 이후 1987년 부터 천수만 해역에서 대량 생산되고 있는(1) 새조개(Cockle shell, *Fulvia mutica*)는 주로 내만의 개펄질에서 서식하며, 암수 한 몸으로 1년 정도 자라면 성패가 되어 산란을 하는 이매패의 중형조가비로, 탈각하였을 때 그 형태가 참새와 흡사하여 새조개라 칭하고, 닭고기의 맛과 비슷하며 단맛이 많이 나서 패류 중 고가품으로 취급되며, 특히 적갈색을 띠는 연체부의 긴 발(足)은 식용으로 호평을 받고 있다(2). 새조개의 우리나라 일년 생산량은 1993년에 11,226 M/T, 1994년에 6,551 M/T 정도이며(3), 대부분 자숙 후 동결하여 일본으로 수출하고 있으나 탈각, 자숙, 동결 및 해동을 거치는 과정에서 기다란 연체부의 적갈색 색소가 상당량 소실 또는 변·퇴색을 일으켜 상품성을 잃기 때문에 전량 수출되기는 어려운 형편이다. 일반적으로 수출용 새조개의 가공방법은 탈각 후 짙은 적갈색을 띄는 연체부만을 분리하여 해수의 염분 농도와 비슷한 물에서 가볍게 자숙하고, 일정한 모양으로 정형하여 동결시켜 수출하고 있다. 이러한 수출용 새조개의 품질은 우선 연체부위의 색깔이 검을수록 좋고, 그리고 일정한 크기 이상에서 육질이 두꺼워야 상급품으로 인정된다. 이때 자숙과정에서 적갈색의 색소가 상당량 소실되기 쉬워 상품으로서의 가치를 잃기 쉽다. 새조개에 관한 보고로는 주로 생태에 관련된 연구(4-12)나 인공양식을 위한 연구(13,14) 등이 대부분이며, 식품학적인 측면으로서는 새조개의 성분조성(15,16)에 대한 연구만 이루어져 있을 뿐이다. 그리고 해산 패류의 색소는 카로티노이드 색소가 주종을 이루고 있는 바와 같이 해산패류를 대상으로 카로테노이드 색소의 분리 및 동정을 위한 연구(17-24)는 활발히 수행되어 왔으나, 새조개 연체부의 적갈색 색소에 대한 분리, 동정 및 특성에 관한 연구는 전혀 이루

†To whom all correspondence should be addressed

어져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 적갈색의 색소를 띄고 있는 기다란 연체부의 발을 가져 식용으로 호평받고 있는 새조개의 가공과정에서 적갈색 색소의 소실을 방지하여 상품성을 높이기 위한 방안의 하나로 새조개 연체부의 적갈색 색소를 추출, 분리하고, 색소의 이화학적인 특성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료

본 연구에서 사용한 시료인 새조개는 전남 여수시 경도부근 해역에서 1995년 12월에 어획된 즉시 구입하여 실험실로 옮겨, 탈각하고 연체부위를 분리하여 -40°C의 동결고에 보관하여 두고 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 새조개의 제원은 각장 8.2±0.6cm, 각고 4.8±0.3cm, 각폭 7.7±0.4cm, 전체 중량 105.8±11.2g이었다.

새조개 색소의 추출 및 동정

새조개 연체부위에 있는 적갈색 색소의 추출은 Fig. 1의 방법과 같이 실시하였다. 즉 새조개 연체부 10g을 마쇄하고 그 중량에 대하여 물을 5배량 첨가하고 5°C 정도의 저온에서 10시간 동안 교반하여 색소를 탈락시키고, glass filter(3G-4)로 여과하였다. 그리고 여과된 잔사에 증류수 50ml를 가하여 3회 수세한 후 다시 2N NaOH 30ml를 가하여 분리된 색소를 용해시켜 glass filter로 여과하였다. 여액에 4% trichloroacetic acid 30ml를 가하여 30분 방치한 후 여과하고 그 여액의 pH를 7.0으로 조정하여 동결건조시켰다. 이렇게 하여 얻은 분말에 다시 2N NaOH 50ml를 가하여 용해시키고 glass filter로 여과하여 얻은 여액을 조색소 추출액으로 하였다. 계속하여 pre-coated TLC plate(Silicagel 60F, Merck Co.)를 이용하여 2N NaOH-acetone(1 : 1) 혼합용액을 전개용매로 하여 조색소액을 분리, 흡착시키고 이를 긁어내 다시 2N NaOH용액에 용해시켰다. 이 색소용액을 UV-vis spectrophotometer(LKB 4050 spectrophotometer, Pharmacia)를 이용하여 자외부 및 가시부 흡수 스펙트럼을 구하여 이를 표준품(Melanin, Sigma)의 흡수스펙트럼과 비교하고, 다시 표준품과 새조개 색소의 TLC 패턴과 여러 이화학적 특성을 비교하여 동정하였다. 그리고 새조개 색소의 정량은 표준품을 이용한 검량선에 의하여 정량하였다.

새조개 색소의 열안정성

새조개 색소 추출액을 수조에서 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C로 가열하면서 가열시간에 따른 흡광도 변화

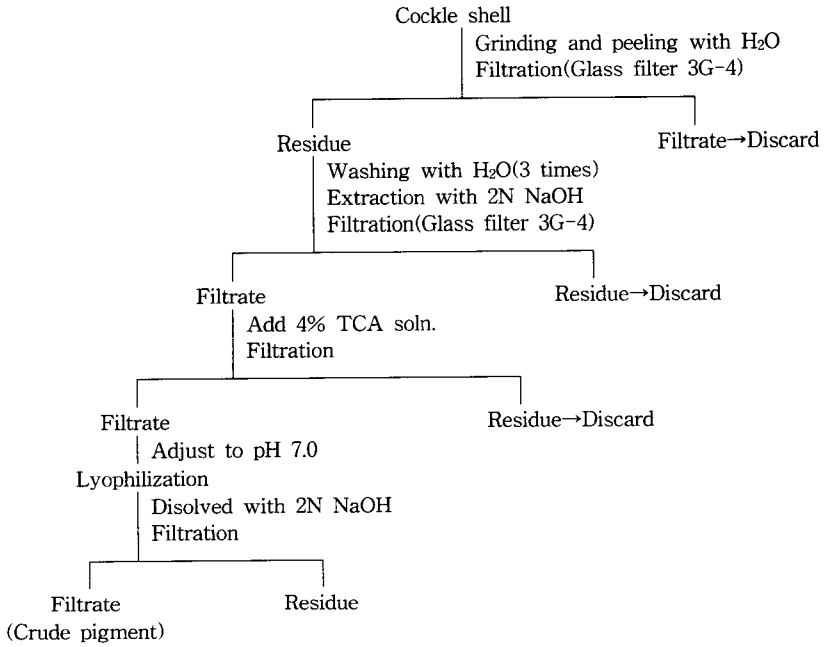

Fig. 1. Procedure for extraction of pigment from cockle shell.

를 측정하고 표준품을 이용한 검량선으로 색소의 잔존율을 측정하였다.

결과 및 고찰

새조개 색소의 추출

새조개 연체부의 적갈색 색소 성분을 추출하기 위하여 극성이 서로 다른 용매와 산 및 알칼리 용액으로 추출하였다. 즉 시료 중량에 대하여 5배량의 용매를 가하여 5°C의 저온에서 10시간 교반하였을 때 그 추출정도를 Table 1에 나타내었다.

그 결과 10% NaOH용액을 제외하고는 추출에 사용한 모든 용매에서 색소 성분이 용해되지 않았다. Methanol과 acetone에서는 시료가 탈수현상이 일어난 듯 새조개 육질이 단단하게 수축되었고, formic acid에서도 역시 색소성분의 추출은 볼 수 없었다. 그리고 물과 3% NaCl 수용액을 사용했을 경우에서는 색소 성분이 용해되는 것이 아니라 시료 표면에서 벗겨져 탈락되는 것으로 나타났으며, 색소 성분의 탈락 정도는 양자가 거의 비슷하게 일어났다. 그리고 10% NaOH용액을 사용한 경우는 색소 성분이 용해되어 나오는 것이 확인되었으나, 시료가 가수분해되는 듯 새조개의 조직이 허물어져 원래의 형태를 볼 수 없었고, 용액의 색깔도 뿌옇게 혼탁이 일어났다. 그래서 본 연구에서는 색소를 효과적으로 분리해 내기 위하여 먼저 물에서 색소성분을 끓어내어 탈락시킨 후 여과하고 잔사인 색소고형물에 대하여 물을 가하여 수세시키는 조작을 3회 반복하고 동결건조시켰다. 그리고 NaOH 농도에 따른 용해도를 알아보기 위하여 각기 다른 농도의 NaOH용액 일정량에 동결건조한 색소고형물을 가하여 1시간 동안 교반하며 용해시키고 glass filter(3G-4)로 흡인여과한 것을 226nm에서 흡광도를 측정하여 Fig. 2에 나타내

Table 1. Influence of solvents on the solubility of pigment separated from cockle shell

Solvents	Solubility	Remark
Water	−	Peeled
3% NaCl soln.	−	Peeled
Acetonitrile	−	
Methanol	−	Dehydrated
Ethanol	−	
Acetone	−	Dehydrated
Ethyl ether	−	
Chloroform	−	
Benzene	−	
Hexane	−	
Formic acid	−	
10% NaOH soln.	+	Hydrolysis

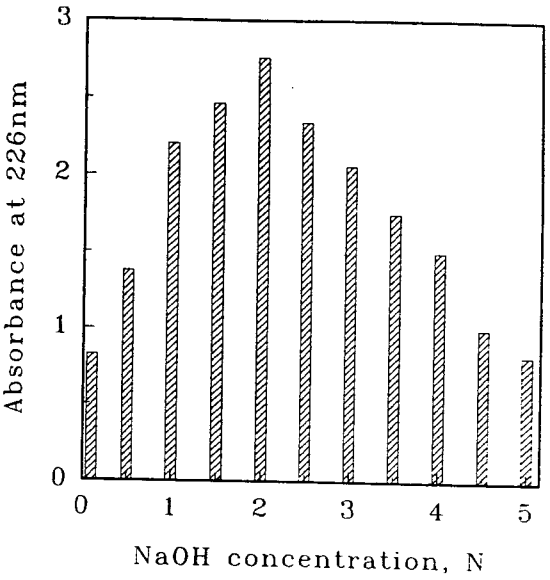

Fig. 2. Influence of NaOH concentration on the solubility of pigment separated from cockle shell.

었다. 건조된 새조개 색소성분의 용해정도는 NaOH용액의 농도가 2N까지는 증가하였으며, 이후 NaOH용액의 농도가 5N까지 증가할수록 그 용해성은 감소하였다. 즉 0.1N NaOH용액에서는 흡광도가 0.826이었고, 0.5N NaOH용액에서는 1.377, 1.0N NaOH용액에서는 2.203, 2.0N NaOH용액에서는 2.754로 가장 높게 나타났다. 그리고 3N일 때는 2.066, 5N일 때는 0.825로 크게 낮아져 2N NaOH용액을 사용하여 추출하는 것이 가장 효과적인 것으로 나타났다.

추출색소의 동정

추출색소의 조성과 순도를 알아보기 위하여 조색소액의 흡수스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 즉 흡수스펙트럼은 자외부 영역에서 큰 흡수대를 보여 이때의 흡수극대치는 226nm이었고, 410nm에서도 조그만 peak를 보였다. 다시 조색소액을 2N NaOH-acetone (1 : 1) 혼합용액을 전개용매로 하여 preparative-TLC로 분리한 결과 단일 band로 나타났으며, 분리된 band를 긁어 모아 2N NaOH용액에 재용해시켜 구한 흡수스펙트럼의 경우 Fig. 3에서와 같이 226nm에서 큰 흡수대를 가져 흡수극대치는 일치하였으나, 가시부의 410nm에서 peak가 발견되지 않았다. 그리고 이것을 melanin 표준품과 비교한 결과 동일한 226nm에서의 흡수극대치를 가져 새조개 연체부위의 적갈색 색소를 melanin으로 판정할 수 있었다.

일반적으로 melanin은 각종 유기용매 및 물에 대해

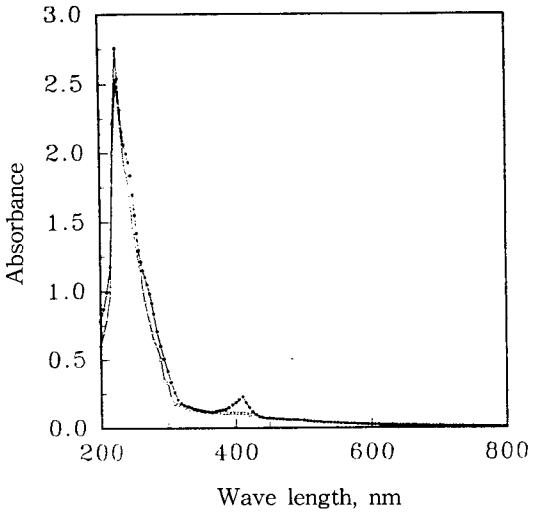

Fig. 3. UV-vis spectrum of pigment separated from cockle shell.
●: Crude pigment
○: Purified pigment by TLC

Table 2. Characteristic comparision in melanin with pigment separated from cockle shell

	Melanin	Pigment in cockle shell
Solubility in		
H_2O	−	−
Formic acid	−	−
2N HCl	−	−
6N HCl(70°C)	++	++
0.5N NaOH	+	+
2N NaOH	+++	+++
Methanol	−	−
Acetone	−	−
Ethyl ether	−	−
Hexane	−	−
Whitening in H_2O_2	++	++

−; not soluble, +; little soluble, ++; much soluble, +++; very much soluble

서와 또 가열시킨 진한황산을 제외한 모든 산에 불용이며 약알칼리에 서서히 용해되고, 그리고 표백도 잘 되지 않는 안정된 색소이나 단지 H_2O_2에 의하여서는 표백이 잘 일어나고 자외선을 흡수하는 것으로 알려져 있고(25,26), 천연 melanin의 스펙트럼이나 특성에 대한 보고는 거의 되지 않고 있다(27). 따라서 새조개 색소의 특성을 알아보기 위하여 표준품으로 사용한 melanin과 새조개 색소를 물, 산 및 알칼리 용액, 극성이 서로 다른 용매에서의 용해정도와 과산화수소에 의한 표백성을 검토하여 Table 2에 나타내었다. 먼저 용해성을 보면 표준품으로 사용한 melanin은 물, 극성이 서로 다른 4종의 용매, formic acid 및 2N HCl용액에서는 전혀 용해되지 않았고, 70°C의 6N HCl용액과 0.5N 및 2N NaOH용액에서만 용해가 되었다. 그리고 과산화수소에서는 단시간만에 표백이 일어나 거의 무색으로 탈색이 되었다. 그리고 새조개에서 추출한 색소의 경우도 표준품인 melanin과 일치된 결과를 나타내었다. 한편 겉보기가 melanin의 색깔과 유사한 색소인 ommochrome도 물에 불용이고 NaOH용액에 잘 용해되며, 또한 formic acid에도 용해되고, 과산화수소에 의하여 황색의 산화형으로 된다(25,26). 그러나 Table 2에서와 같이 새조개 색소 추출물은 formic acid에 용해되지 않고, 과산화수소에 의하여 무색으로 표백되는 점으로 보아 ommochrome색소가 아닌 것으로 추정된다. 이상과 같은 결과를 통하여 볼 때 본 색소는 melanin 색소로 동정할 수 있었다.

색소의 안정성

새조개 색소의 열안정성을 검토하기 위하여 조색소액을 일정한 농도로 조정한 후 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C로 조절한 수조에 넣고 가열하였다. 각 온도에서 가열시간에 따라 226nm에서의 흡광도 변화를 측정하고 이를 표준품의 검량선으로부터 정량하여 잔존율로 표시하여 Fig. 4에 나타내었다. 가열에 의한 새조개 색소 변화의 전체적인 경향은 가열 초기에 색소의 파괴가 빠르게 일어났고 가열시간이 길어질수록 변화가 완만하였

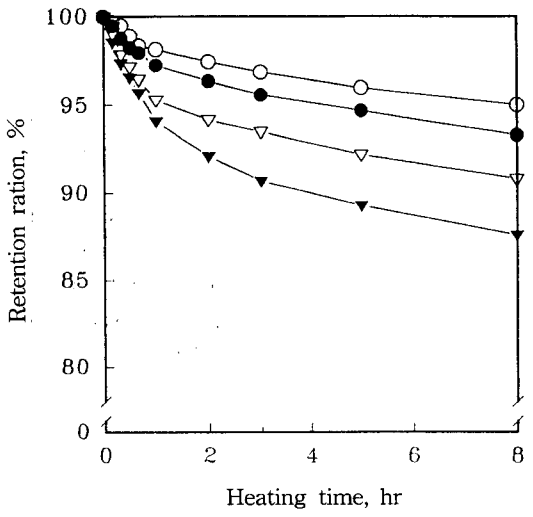

Fig. 4. Influence of temperature on the stability of pigment separated from cockle shell.
○: 70°C, ●: 80°C, ▽: 90°C, ▼: 100°C

으며, 가열온도가 높을수록 색소의 파괴가 심하였다. 즉 가열 1시간 후 색소의 잔존율을 보면 가열온도 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C에서 각각 98.2%, 97.3%, 95.3% 및 94.1%였고, 가열 2시간 후의 잔존율은 각각 97.5%, 96.4%, 94.2% 및 92.1%로 가열 초기 1시간만에 빠른 변화를 보였다. 그리고 가열시간 8시간 후의 잔존율을 보면 가열온도 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C에서 각각 95.0%, 93.3%, 90.8% 및 87.6%로 가열온도가 높을수록 다소 열에 의한 변화를 보였으나, 대체로 새조개색소는 열에 대한 안정성이 높은 것으로 나타났다. 그리고 새조개 연체부위에서 추출된 색소의 pH 안정성을 검토하려 하였으나 본 연구에서 2N NaOH용액에서 잘 용해될 때 이 용액의 pH가 13.5에 가까웠다. 그리고 pH 12로 조절하였을 때가 NaOH의 농도가 0.1N 정도로 이 농도에서는 새조개 색소의 용해도가 1/3 정도로 낮아져 버렸고, pH 11로 조절한 용액에서는 거의 용해되지 않아 pH 변화에 따른 새조개 색소의 안정성 검토는 불가능하였다.

요 약

적갈색을 띄는 연체부위의 긴 발을 가지는 새조개는 육질과 맛이 닭고기와 비슷하며 단맛이 많이 나서 패류 중 고가품으로 취급되고 식용으로 호평받고 있어 약간 데친 후 동결하여 주로 일본으로 수출하고 있다. 그러나 자숙과정에서 기다란 연체부의 적갈색 색소가 상당량 소실 또는 변퇴색을 일으켜 상품성을 잃기 쉽다. 따라서 본 연구에서는 기다란 연체부의 발을 가지고 이 부위에 적갈색의 색소를 띄고 있는 새조개의 탈각, 자숙 및 동결처리 과정에서 적갈색 색소의 소실을 방지하여 상품성을 높이기 위한 방안의 하나로 새조개 연체부의 적갈색 색소를 추출, 분리하고, 색소의 이화학적인 특성을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다. 새조개 색소의 추출은 먼저 연체부위의 색소를 일단 물에서 벗겨낸 후 여과하고, 물로써 3회 수세하여 소량의 2N NaOH용액에 용해시켜 추출하였다. 2N NaOH-acetone(1 : 1) 혼합용액을 전개용매로 하여 preparative-TLC를 행하여 불순물을 제거한 새조개 색소액은 자외부 및 가시부 흡수스펙트럼을 측정하였을 때 표준품 melanin과 동일한 226nm에서 단일의 큰 흡수대를 보였고, 표준품으로 사용한 melanin과 분리된 색소를 물, methanol, acetone, ethyl ether, hexane, formic acid, HCl용액 및 NaOH용액에서 용해시켰을 때 NaOH용액에서만 용해되었고, 과산화수소에서는 단시간에 표백이 일어나 거의 무색으로 탈색되어 표준품 melanin과 동일한 상태를 나타내었다. 이것으로 미루어 새조개에서 추출한 색소는 melanin형 색소로 동정하였다. 새조개 색소를 온도 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C에서 시간별로 가열시켰을 때 가열 초기에 색소의 파괴가 빠르게 일어나, 가열 1시간 후 색소의 잔존율이 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C에서 각각 98.2%, 97.3%, 95.3% 및 94.1%였고, 가열 8시간 후의 잔존율은 각각 95.0%, 93.3%, 90.8% 및 87.6%로 나타나 대체로 열에 대하여 안정성이 높았다.

문 헌

1. 박후근 : 생선회 맛있게 먹는법. (5) 패류 및 극피류. 수산계, **6**, 54(1990)
2. 류종생 : 원색한국패류도감. 일지사, 서울, p.127(1979)
3. 한국수산회 : '95 수산연감. p.456(1996)
4. Yoshida, H. : Studies on larvae and young shells industrial bivalves in Japan. Ⅶ. *Fulvia mutica*(Reeve). *J. Shimonoseki Coll. Fish.*, **3**, 67(1953)
5. 井上泰 : トリガイの生態學的研究-Ⅰ. 成長について. 日本水産學會誌, **21**, 24(1955)
6. 井上泰 : トリガイの生態學的研究-Ⅱ. 産卵期について. 日本水産學會誌, **21**, 27(1955)
7. 井上泰 : トリガイの生態學的研究-Ⅲ. 杆晶體重量の季節的變化. 日本水産學會誌, **21**, 30(1955)
8. Ogushi, Y., Tateishi, T., Hiyama, S. and Hara, K. : Ecological studies of cockle, *Fulvia mutica*. *Bull. Yamaguchi Prefec. Naikai Fish. Exp. Stn.*, **2**, 34(1971)
9. Ogushi, Y., Tateishi, T. and Hara, K. : Ecological studies of cockle, *Fulvia mutica*, in the nothern sea of Oshima District. *Bull. Yamaguchi Prefec. Naikai Fish. Exp. Stn.*, **3**, 101(1973)
10. Hotta, M. : On rearing the larvae and youngs of egg cockle, *Fulvia mutica*(Reeve). *Bull. Hiroshima Fish. Exp. Stn.*, **9**, 46(1977)
11. 김충만 : 새조개의 성장에 관한 연구. 여수수전대논문집, **15**, 31(1981)
12. Chang, Y. J. and Lee, T. Y. : Gametogenesis and reproductive cycle of the cockle, *Fulvia mutica*(Reeve). *J. Korean Fish. Soc.*, **15**, 241(1982)
13. Matsuoka, Y., Tanaka, S. and Ikuta, T. : Technical study on seed production of *Fulvia mutica*. Contributions from *Fish. Stn. Kyoto Prefec.*, **31**, 13(1968)
14. Nishihiro, T. : Studies on the artificial production of cockle. Ⅰ. Inducing Spawning and the early development. *Bull. Kyoto Inst. Ocean. Fish. Sci.*, **4**, 13(1980)
15. 김귀식, 하봉석, 배태진, 진주현, 김현주 : 새조개 생육과 자숙육 및 자숙액즙의 식품성분 비교 1. 일반성분 및 지질조성의 비교. 한국수산학회지, **26**, 102(1993)
16. 김귀식, 하봉석, 배태진, 진주현, 김현주 : 새조개 생육과 자숙육 및 자숙액즙의 식품성분 비교 2. 함질소엑스성분 및 무기성분의 비교. 한국수산학회지, **26**, 111(1993)
17. 清水トシ, 內田公子 : 二枚貝のカロテノイドについて-Ⅰ. アサリのカロテノイド色素. 日本水産學會誌, **34**, 154(1968)
18. 清水トシ, 門馬令子 : 二枚貝のカロテノイドについて-Ⅱ.

ハマグリのカロテノイド色素. 日本水産學會誌, **34**, 159 (1968)
19. 清水トシ, 太田洋子：二枚貝のカロテノイドについて-Ⅲ. シジミのカロテノイド色素. 日本水産學會誌, **34**, 210(1968)
20. 清水トシ, 楢原光子：二枚貝のカロテノイドについて-Ⅳ. アカガイのカロテノイド色素. 日本水産學會誌, **34**, 503 (1968)
21. 松野隆男, 眞岡孝至：アカガイおよび近緣二枚貝3種より diaxanthin, pectenoxanthin, pectenoloneおよび新カロテノイド, 3,4,3′-trihydroxy-7′,8′-didehydro-β-caroteneの分離. 日本水産學會誌, **47**, 495(1981)
22. 하봉석, 강동수, 김용관, 김귀식：서식환경 요인에 따른 피조개육의 carotenoid 색소와 지질성분의 변화. 한국영양식량학회지, **18**, 71(1989)
23. 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)
24. 강동수, 하봉석：이매패의 carotenoid 색소성분. 1. 홍합과 진주담치 근육의 carotenoid 색소성분의 비교. 한국영양식량학회지, **20**, 369(1991)
25. 山口勝己：水産生物化學. 東京大學出版部, 東京, p.107 (1991)
26. 化學大辭典編輯委員會編：化學大辭典. Vol. 9. 共立出版株式會社, 東京, p.230(1989)
27. Scheuer, P. J.：Marine natural products-chemical and biological perspectives. Academic press, New York, Vol. 3, p.142(1980)

(1996년 8월 28일 접수)