

양식 담수어 및 해산어의 사료 Carotenoids 대사의 비교와 체색개선에 미치는 영향

하봉석[†] · 권문정 · 박미연* · 백승한 · 김수영 · 백인옥** · 강석중***

경상대학교 식품영양학과, *경상대학교 식품과학과

경상남도 내수면 개발시험장, *경상대학교 양식학과

Comparison of Dietary Carotenoids Metabolism and Effects to Improve the Body Color of Cultured Fresh-water Fishes and Marine Fishes

Bong-Seuk Ha[†], Moon-Jeong Kweon, Mi-Yeon Park*, Sung-Han Baek,
Soo-Young Kim, In-Ok Baek** and Seok-Joong Kang***

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

*Dept. of Food Science, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

**Inland Fisheries Development & Experiment Station, Gyeongsangnamdo, Myryang 627-810, Korea

***Dept. of Aquaculture, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

Abstract

Effects of dietary carotenoids were investigated on the metabolism and body pigmentation of rainbow trout (*Salmo gairdneri*), masu salmon (*Oncorhynchus macrostomos*), eel (*Anguilla japonica*), rock fish (*Sebastes inermis*) and black rock fish (*Sebastes schlegeli*). Three weeks later after depletion, these fishes were fed diet supplemented with β -carotene, lutein, canthaxanthin, astaxanthin or β -apo-8'-carotenal for 4 to 5 weeks, respectively. Carotenoids distributed to and changed in integument were analyzed. In the integument of rainbow trout, zeaxanthin, β -carotene and canthaxanthin were found to be the major carotenoids, while lutein, isocryptoxanthin and salmoxanthin were the minor carotenoids. In the integument of masu salmon, zeaxanthin was found to be the major carotenoids, while triol, lutein, tunaxanthin, β -carotene, β -cryptoxanthin and canthaxanthin were the minor carotenoids. In the integument of eel, β -carotene was found to be the major carotenoids, while lutein, zeaxanthin and β -cryptoxanthin were the minor carotenoids. In the integument of rock fish, zeaxanthin, β -carotene, tunaxanthin(A~C) and lutein were found to be the major carotenoids, while β -cryptoxanthin, α -cryptoxanthin and astaxanthin were the minor carotenoids. Likely in the integument of black rock fish, β -carotene, astaxanthin and zeaxanthin were found to be the major carotenoids, whereas α -cryptoxanthin, β -cryptoxanthin, lutein and canthaxanthin were the minor contributor. The efficacy of body pigmentation by the accumulation of carotenoids in the integument of rainbow trout and masu salmon were the most effectively shown in the canthaxanthin group and of eel, rock fish and black rock fish were the most effectively shown in the lutein group. Based on these results in the integument of each fish, dietary carotenoids were presumably biotransformed via oxidative and reductive pathways. In the rainbow trout, β -carotene was oxidized to astaxanthin via successively isocryptoxanthin, echinenone and canthaxanthin. Lutein was oxidized to canthaxanthin. Canthaxanthin was reduced to β -carotene via isozeaxanthin, and astaxanthin was reduced to zeaxanthin via triol. In the masu salmon, β -carotene was oxidized to zeaxanthin. Lutein was reduced to zeaxanthin via tunaxanthin. Canthaxanthin was reduced to zeaxanthin via β -carotene, and astaxanthin was reduced to zeaxanthin via triol. In the eel, β -carotene and lutein were directly deposited but canthaxanthin was reduced to β -carotene, and cholesterol lowering effect by Meju supplementation might be resulted from the modulation of fecal astaxanthin, astaxanthin and β -apo-8'-carotenal were oxidized and reduced to tunaxanthin via zeaxanthin. In the black rock fish, β -carotene was oxidized to β -cryptoxanthin. Lutein was reduced to β -carotene via α -cryptoxanthin. Canthaxanthin was reduced to α -cryptoxanthin via successively β -cryptoxanthin and zeaxanthin. Astaxanthin converted to tunaxanthin via isocryptoxanthin and zeaxanthin, and β -apo-8'-carotenal was reduced to α -cryptoxanthin via β -cryptoxanthin and zeaxanthin.

Key words: carotenoids, metabolism, pigmentation, fresh-water fishes, marine fishes

[†]To whom all correspondence should be addressed

서 론

양식어는 표피 및 육색의 색택 뿐만 아니라 육질과 맞에서 천연어에 비하여 열등하기 때문에 육질의 개선 및 체색 선명화 등 양식기술의 향상이 시급하다. Carotenoids에 의한 어류의 체색은 섭취하는 carotenoids의 종류와 체내 대사특이성에 의해서 결정되어진다. 그러나 어류의 carotenoids 대사경로는 대부분 알려져 있지 않은 상태이며, 다만 astaxanthin의 기원에 대해서는 어류에 따라 특이성이 있어, 생체내에서 astaxanthin을 대사 생성할 수 있는 어류와 생성할 수 없는 어류로 대별되고 있다(1).

Carotenoids 투여에 의한 어체내 대사에 관한 연구로는, 금붕어의 경우, Hata와 Hata(2,3)는 급이한 zeaxanthin α 4-keto zeaxanthin을 거쳐 astaxanthin으로 대사되며, β -carotene은 echinenone, canthaxanthin, phoenicoxanthin을 거쳐 astaxanthin으로 대사된다고 하였고, 松野 등(4)은 급이한 zeaxanthin α β -carotene triol, β -doradexanthin을 경유하여 astaxanthin으로 대사되고, lutein은 3'-epilutein, α -carotene triol을 경유하여 α -doradexanthin까지 산화되나, astaxanthin으로는 대사되지 않는다고 보고하고 있다. 비단 잉어의 경우, Hata와 Hata(5)는 급이한 zeaxanthin α adonixanthin을 거쳐 astaxanthin으로 산화되나, lutein은 α -doradexanthin 까지 대사된다고 하였고, Tsushima와 Matsuno(6), Tsushima 등(7)은 성게에서도 급이한 (6'R)- β,ϵ -carotene α α -isocryptoxanthin을 경유하여 (6R)- α -caroteneone으로 변화되는 산화적 대사경로가 존재함을 보고하였다. 이와는 대조적으로, carotenoids의 환원적 대사가 일어날 수 있는 가능성에 관한 이론이 새로이 밝혀지기 시작하였는데(8-11), 즉, Matsuno와 Nagata(12), Matsuno 등(13) 및 松野와 永田(14)가 메기에게 zeaxanthin을 급이한 결과 parasiloxanthin을 경유하여 7,8-dehydro-parasiloxanthin으로 환원되며, Katsuyama와 Matsuno(15), Matsuno 등(16)이 tilapia에 급이한 cantaxanthin α β -carotene으로, astaxanthin α zeaxanthin으로 환원된다 하였으며, 또한 Katsuyama 등(17)은 무지개 송어와 tilapia에 급이한 astaxanthin α zeaxanthin으로 환원된다 하였고, Gross와 Budowiski(18)는 소하회유하는 연어에 급이한 astaxanthin α 4-keto zeaxanthin, β -carotene triol을 경유하여 zeaxanthin으로 환원됨을 보고하였다. 이와 같이 담수어류에는 산화적 대사경로가 주된 대사이나, 환원적 대사경로도 함께 존재함을 보고하고 있다.

이에 반하여, Miki 등(19)과 Matsuno 등(20)은 krill

oil을 급이한 방어의 표피에서 astaxanthin α triol, zeaxanthin, 3'-epilutein을 경유하여 tunaxanthin으로 대사된다 하였는데, 이것은 4위치의 keto기가 methylene 기로 환원되고, β -end group α ϵ -end group으로 변환되며, epimerization도 일어나는 대사계를 처음으로 보고한 것이다. 또한 Matsuno(21)가 방어의 난에서는 (3S, 3'S)-astaxanthin α (3S, 4RS, 3'S, 4'RS)- β,β -carotene-3,4,3',4'-tetrol, (3S, 4RS, 3'R)- β,β -carotene-3,4,3'-triol을 경유하여, (3R, 3'R)-zeaxanthin으로 환원되며, 표피에서와 같이 β -end group α ϵ -end group으로 변환되는 환원적 대사가 존재한다 하였고, 中添 등(22)은 β -carotene, zeaxanthin, lutein, canthaxanthin, astaxanthin ester 및 astaxanthin을 각각 급이하여 참돔은 astaxanthin을 생성할 수 없다 하였다. 그리고 生野와 松野(23)가 눈다랭이에서 astaxanthin α ϵ,ϵ -carotene-3,3'-dione, 3-hydroxy- ϵ,ϵ -carotene-3'-one을 거쳐 tunaxanthin으로 대사된다 하였고, 하 등(24)은 참돔에서는 astaxanthin α tunaxanthin으로, 넙치에서는 lutein α tunaxanthin으로 대사된다 하였으며, 또한 강파하(25)는 양식 농어에 있어서도 astaxanthin α tunaxanthin으로 대사된다고 보고하였다. 이와 같이 해산어류는 주로 환원적 대사경로를 가지는 것으로 추정되고 있다.

본 실험에서는 비교 생화학적 연구의 일환으로, 양식어로 많이 이용되고 있는, 담수 어류인 무지개 송어, 산천어, 뱀장어 그리고 해산 어류인 볼락 및 우럭에 대한 β -carotene, lutein, canthaxanthin, astaxanthin 및 β -apo-8'-carotenal의 급이시험을 통하여 carotenoids의 체내대사를 생화학적면에서 비교하며, 급이 carotenoids에 의한 체색 개선효과를 검토하였다.

재료 및 방법

Carotenoid 첨가사료에 의한 사육

사육어종

본 실험에 사용한 담수산 어류인 무지개 송어(Rainbow trout, *Salmo gairdneri*)는 평균 체장 23.7cm, 평균 체중 145g의 미성어(未成魚)를 부산 양어장에서, 산천어(Masu Salmon, *Oncorhynchus macrostomos*)는 평균 체장 18.5cm, 평균 체중 51.8g의 것을 소양강 양어장에서, 뱀장어(Eel, *Anguilla japonica*)는 평균 체장 40.6 cm, 평균 체중 126.7g의 것을 금천 수산에서 각각 구입하여, 경남 내수면 개발 시험장으로 운반한 후 사육하였다.

또한 해산 어류인 볼락(rock fish, *Sebastes inermis*)

은 평균 체장 15cm, 평균 체중 49g의 것을, 우럭(black rock fish, *Sebastes schlegeli*)은 평균 체장 25cm, 평균 체중 238.5g의 것을 통영 중앙시장내 활어 수집상으로부터 각각 구입하여 경상대학교 해양과학대학 양식학과 양식장으로 운반한 후 사육하였다.

첨가용 carotenoids 및 사료 조제

β -Carotene은 Fluka사(Switzerland), canthaxanthin과 β -apo-8'-carotenol은 F. Hoffman-La Roche사(Switzerland)에서 조제한 것을 구입하여 사용하였다. Astaxanthin은 F. Hoffman-La Roche사의 제품인 carophyll pink(astaxanthin, 5g/100g)를 사용하였다. Lutein은 금잔화(marigold, *Tagetes erecta*)의 꽃잎으로부터 추출한 carotenoids를 전보(24)와 동일하게 정제 결정화하였다.

사육 어종을 위한 색소를 첨가하지 않은 기본 사료(control 사료) 및 carotenoid 첨가 사료의 조성은 Table 1과 같으며, 전보(24)와 같은 방법으로 조제하였다.

사육방법

무지개 송어, 산천어 및 뱀장어는 각 시험구에 50마리씩 5군 즉, 색소를 첨가하지 않은 기본 사료구(대조구), β -carotene 첨가구, lutein 첨가구, canthaxanthin 첨가구 및 astaxanthin 첨가구로 나누어 1ton 용량의 옥내 원형수조에 여과 천연담수를 주입하여 수온을 14~18°C를 유지하면서, 통기를 행하고 17일간 절식시킨 후, 3주간 오전, 오후 2회 기본 사료를 급이, 사육하여 순차한 다음, carotenoid 첨가 사료로 4주간 사육하였다. 그리고 우럭 및 불락은 각 시험구에 50마리씩 6군(색소를 첨가하지 않은 기본 사료구(대조구), β -carotene 첨가구, lutein 첨가구, canthaxanthin 첨가구, astaxanthin 첨가구 및 β -apo-8'-carotenol 첨가구)으로 나누어,

바닥의 중앙부에 40mm 크기의 배수구가 있는 90×60×60cm 용량의 옥내 수조에 여과 천연해수를 주입하여 수온을 18°C로 유지하면서, 통기를 행하고 17일간 절식시킨 후, 3주간 오전, 오후 2회 기본 사료를 급이 사육하여 순차한 다음, carotenoid 첨가 사료로 4~5주간 사육하였다. Carotenoids 성분의 분석은 담수산 어류는 시험개시 전, 시험개시 2주 후와 시험개시 4주 후에, 또한 해산어류는 시험개시 전, 시험개시 2~3주 후와 시험개시 4~5주 후에, 각각 15마리씩 임의 추출하여 표피의 carotenoids 성분을 분리동정 및 정량하였다.

Carotenoids의 분석

총 carotenoid의 추출 및 정량

Carotenoids의 추출(26)은 표피와 지느러미만을 취하여 실온에서 acetone으로 3회 이상 추출하여 합한 추출액을 petroleum ether와 다량의 물로써 분리 조작하여 carotenoids를 p.e.층으로 전용시킨 후, p.e.층을 무수 Na_2SO_4 로서 탈수시키고 40°C 이하의 N_2 기류하에서 감압 증류한 것을 60% KOH/MeOH 용액으로 검화하여 얻은 불검화물을 총 carotenoids로 하였다.

총 carotenoid의 정량은 p.e.층에서의 가시부 흡수 spectrum(350~550nm)의 흡수 극대치의 흡광도에 의하여 McBeth(27)의 방법에 따라 흡광계수 $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2400$ 으로 하여 다음식에 의하여 계산하였다.

$$\text{총 carotenoids(mg\%)} =$$

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

Table 1. Composition of the experimental diet for feeding five species of fishes

(%)

Ingredients	Control	1	2	3	4	5
White fish meal	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5
α -Starch	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Cellulose powder	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Casein	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Mineral mixture	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Defined vitamin mixture	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Choline chloride	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Alginic acid	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Defind fish oil	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Carotenoids(mg)	0	10	10	10	10	10

Control : Carotenoid free diet, 1 : β -Carotene supplemented diet, 2 : Lutein supplemented diet,

3 : Canthaxanthin supplemented diet, 4 : Astaxanthin supplemented diet, 5 : β -apo-8'-carotenol supplemented diet

Fresh water fishes were fed diet supplemented with β -carotene, lutein, canthaxanthin and astaxanthin

Salt water fishes were fed diet supplemented with β -carotene, lutein, canthaxanthin, astaxanthin and β -apo-8'-carotenol

Percentage(%) =

$$\frac{\text{vol} \times \text{O.D.}(\lambda_{\max})(\text{each fraction}) \times 100}{\Sigma [\text{vol} \times \text{O.D.}(\lambda_{\max})(\text{each fraction})]}$$

Carotenoid의 분리 및 정제

전보(23,24)에서와 같이 실시하였다. 즉, 총 carotenoids를 p.e. : acetone(70 : 30)의 전개 용매로서 분리하였다. 한편, 검화한 총 carotenoid를 column chromatography로 분리하여 TLC의 pattern과 비교하였다. Column chromatography로 분리된 각 carotenoid 획분 중에서 함량이 높은 주요성분은 sephadex LH-20을 흡착제로 하고 chloroform을 이동상 용매로 사용한 column chromatography와 sucrose를 흡착제로 하고 p.e.를 이동상 용매로 사용한 column chromatography를 순차적으로 행하여 결정체를 얻었다. 그리고, 분리된 각 carotenoid 획분의 이성체의 분리 및 단일성분임을 확인하기 위하여 총 carotenoid를 HPLC에 의한 분리를 행하였으며, 분석조건(28)은 Table 2와 같다.

Carotenoids의 동정

분리된 각 carotenoid의 동정은 표품과의 co-TLC, co-HPLC 및 가시부 흡수 spectrum의 비교와 IR spectrum, NMR spectrum 및 Mass spectrum을 측정하여 동정하였다. 가시부 흡수 spectrum은 Gilford Response UV-spectrophotometer, IR spectrum은 KBr 중에서 HITACHI 270-50 spectrophotometer, ¹H-NMR spectrum은 CDCl₃용액에서 TMS를 내부 표준물질로 하여 Bruker AM-300 NMR spectrophotometer(300MHz) 그리고 Mass spectrum은 Tandem Mass spectrometer을 사용하여 각각 분석하였다.

결과 및 고찰

어류의 성장도

사육 시험에 사용한 무지개 송어는 사육 전 평균 체장과 평균 체중이 각각 23.7cm, 145.2g이었으나, 사육 2주 후에는 22.9cm, 166g, 4주 후에는 25.4cm, 155g으로 증가하였으며, 산천어는 사육 전 평균 체장과 평균 체중이 각각 18.5cm, 51.8g이었으나, 사육 2주 후에는 17.8cm, 56.3g, 4주 후에는 20.5cm, 80.5g으로 증가하였고, 뱃장어는 사육 전 평균 체장과 평균 체중이 각각 40.6cm, 126.7g이었으나, 사육 2주 후에는 41.3cm, 165.6g, 4주 후에는 49.3cm, 199.5g으로 증가하여 매우 순조로운 성장을 보였다. 한편 볼락은 사육 전 평균 체장과 평균 체중이 각각 13.6cm, 145.2g이었으나, 사육 3주 후에는 13.9

Table 2. Conditions for HPLC analysis of carotenoids in the integument from five species of fishes

Items	Conditions
Instrument	Pharmacia LKB LCC 2252 complete system LKB VWM detector(470nm) LKB 2221 intergrator
Column	Sumichiral OA-2000 (4mm i.d × 250mm)
Mobile phase	Hexane : Dichloromethane : Ethanol(50 : 20 : 0.5)
Flow rate	1.0ml/min
Chart speed	0.5cm/min

cm, 39.2g, 5주 후에는 14.1cm, 45.9g으로 증가하였고, 우럭은 사육 전 평균 체장과 평균 체중이 각각 22.1cm, 157.6g이었으나, 사육 3주 후에는 22.6cm, 163.7g, 5주 후에는 23.0cm, 173.2g으로 증가하여 또한 순조로운 성장을 보였다.

어류의 표피 carotenoids의 동정

무지개 송어, 산천어, 뱃장어, 볼락 및 우럭 등 시료어의 표피로부터 추출한 총 carotenoids를 각각 p-TLC 한 결과, Fig. 1에서와 같이, 검화 전에는 시료어 모두가 단일 band로 나타나 ester type로 존재함을 알 수 있었다. 그러나 검화 후에는, 무지개 송어에서는 p-TLC에서 7개의 band로 분리되었으나 이 중에서 Fr. 3과 Fr. 8은 분리형태로 보아 혼합물임을 알 수 있었고, carotenoids를 보다 더 분리, 정제하기 위하여 총 carotenoids를 column chromatography를 행한 결과, 혼합물로 추정되었던 Fr. 3과 Fr. 8이 각각 분리되어 이동상 용매의 극성이 증가됨에 따라 모두 1~9의 Fr.으로 분리되었고, Fig. 2에서와 같이, 총 carotenoids를 HPLC로 분석한 결과와 일치하였다. 산천어에서는 p-TLC에서 7개의 band로 분리되었고, 총 carotenoids를 column chromatography를 행한 결과, 역시 1~7의 Fr.으로 분리되었으며, 이는 총 carotenoids를 HPLC로 분석한 결과와 일치하였다. 뱃장어에서는 p-TLC에서 2개의 band로 분리되었고, 총 carotenoids를 column chromatography를 행한 결과, 1~2의 Fr.으로 분리되었으며, 총 carotenoids를 HPLC로 분석하여 결과를 얻었다. 볼락에서는 p-TLC에서 5개의 band로 분리되었으나 이 중에서 Fr. 3과 Fr. 8은 분리형태로 보아 혼합물임을 알 수 있었고, 총 carotenoids를 column chromatography를 행한 결과, 혼합물로 추정되었던 Fr. 3과 Fr. 8이 각각 분리되어, 모두 1~7의 Fr.으로 분리되었으며, 총 carotenoids를 HPLC로 분석한 결과와 일치하였다. 그리고 우럭에서

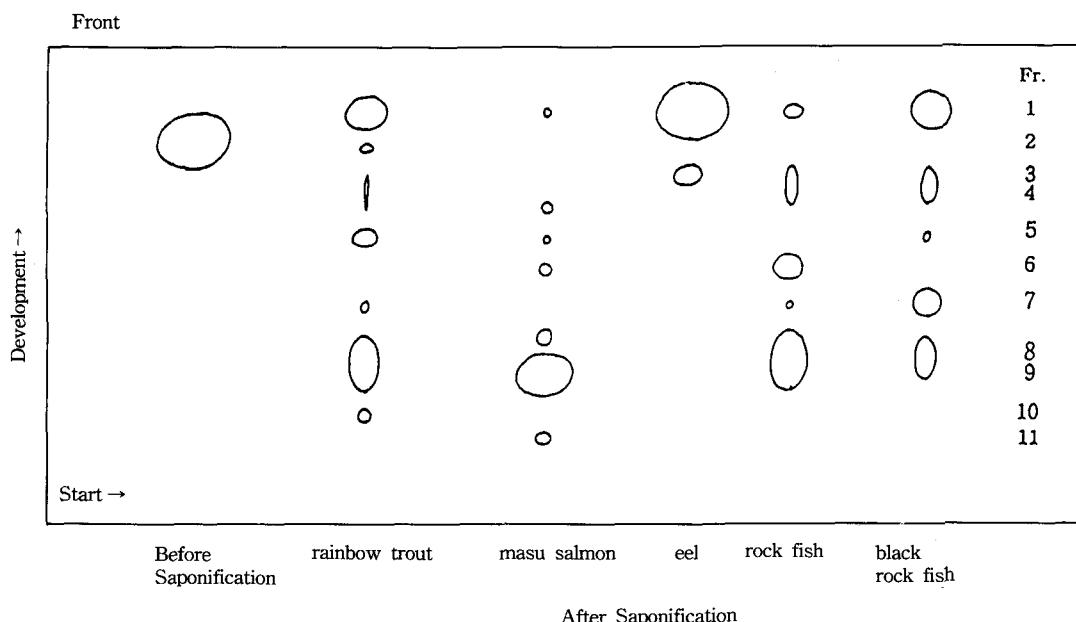


Fig. 1. Preparative thin-layer chromatogram of carotenoids in the integument from five species of fishes before feeding experimental diet.

Absorbant : Silicagel 60G, Developer : Petroleum ether : Acetone(70 : 30)

1, β -Carotene ; 2, Isocryptoxanthin ; 3, α -Cryptoxanthin ; 4, β -Cryptoxanthin ; 5, Canthaxanthin ; 6, Tunaxanthin ; 7, Astaxanthin ; 8, Lutein ; 9, Zeaxanthin ; 10, Salmoxanthin ; 11, Triol

는 p-TLC에서 5개의 band로 분리되었으나 이중에서 Fr. 3과 Fr. 8은 분리형태로 보아 혼합물임을 알 수 있었고, 총 carotenoids를 column chromatography를 행한 결과, 혼합물로 추정되었던 Fr. 3과 Fr. 8이 각각 분리되어, 모두 1~7의 Fr.으로 분리되었으며 총 carotenoids를 HPLC로 분석한 결과와 일치하였다. 이와 같이 이 분리정제한 각 Fr.을 동정한 결과 다음과 같은 물질로 확인되었다.

β -Carotene : 100% p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 β -carotene type의 흡수 spectrum으로 나타났으며, 흡수 극대치가 450.5, 477.5nm로서 β -carotene과 일치하였고 표품의 β -carotene과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 β -carotene으로 동정하였다.

Isocryptoxanthin : 2% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 β -carotene type의 흡수 spectrum으로 나타났으며, 흡수 극대치는 445, 472.5nm에서 나타났고, IR spectrum 측정 결과 v_{max} 3426cm⁻¹(OH)의 흡수대가 나타나 OH기를 가지는 iso-cryptoxanthin으로 동정하였다.

Echinenone : 5% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 흡수 극대치가 452.5nm로서 echinenone과 일치하였고, 표품의 echinenone[F.

Hoffman-La Roche사(Switzerland)]과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 echinenone으로 동정하였다.

α -Cryptoxanthin : 7% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 β -carotene type의 흡수 spectrum으로 나타났으며, 흡수 극대치가 448, 475 nm로서 α -cryptoxanthin과 일치하였고, 육수수(29)에서 얻은 표품의 α -cryptoxanthin과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 α -cryptoxanthin으로 동정하였다.

β -Cryptoxanthin : 10% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 β -carotene type의 흡수 spectrum으로 나타났으며, 흡수 극대치가 420, 443, 471nm로서 β -cryptoxanthin과 일치하였고, 소철열매(30)에서 얻은 표품의 β -cryptoxanthin과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 β -cryptoxanthin으로 동정하였다.

Canthaxanthin : 20% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 keto carotenoid 특유의 single band로 나타났으며, 흡수 극대치가 466.5nm로서 표품의 canthaxanthin[F. Hoffman-La Roche사(Switzerland)]과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 canthaxanthin으로 동정하였다.

Tunaxanthin : 20% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 ε -carotene type의 흡

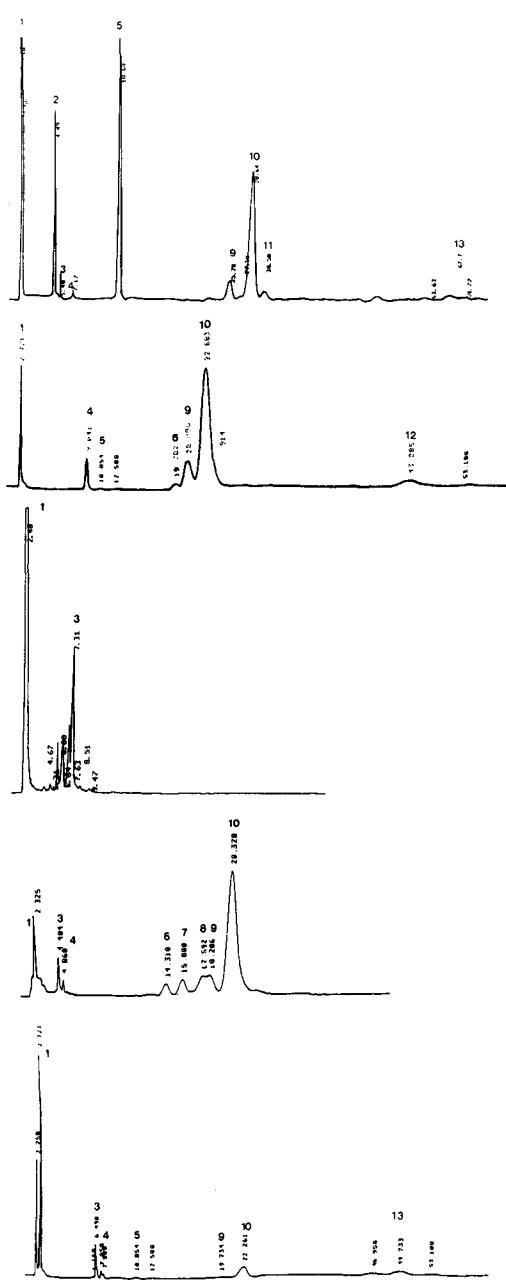


Fig. 2. HPLC chromatogram of carotenoids in the integument from five species of fishes before feeding experimental diet.

1, β -carotene ; 2, isocryptoxanthin ; 3, α -cryptoxanthin ; 4, β -cryptoxanthin ; 5, canthaxanthin ; 6, tunaxanthin A ; 7, tunaxanthin B ; 8, tunaxanthin C ; 9, lutein ; 10, zeaxanthin ; 11, salmoxanthin ; 12, triol ; 13, astaxanthin ; Species of fishes : A, rainbow trout ; B, masu salmon ; C, eel ; D, rock fish ; E, black rock fish

수 spectrum으로 나타났으며, 흡수 극대치가 415, 438, 469nm로서 tunaxanthin과 일치하였고, IR spectrum의 측정 결과, v_{max} 3426cm⁻¹(OH)에서 흡수대가 검출되어 tunaxanthin으로 추정할 수 있었고, Mass spectrum의 측정 결과, 568(M⁺, C₄₀H₅₆O₂), 550(M-8), 476(M-92)의 peak가 확인되었고, ¹H-NMR spectrum의 측정 결과, δ 0.85, 0.94, 1.62, 1.81, 2.00 및 2.07ppm의 signal이 나타나 tunaxanthin의 문현치와(31) 유사하였으며 방어(32)에서 얻은 표품의 tunaxanthin과 co-HPLC하여 단일대가 얻어져 tunaxanthin으로 동정하였다.

Lutein : 25% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 α -carotene type의 흡수 spectrum으로 나타났으며, 흡수 극대치가 420, 444, 472nm로서 lutein과 일치하였고, IR spectrum의 측정 결과, v_{max} 3426cm⁻¹(OH)에서 흡수대가 검출되어 lutein으로 추정할 수 있었고, Mass spectrum의 측정 결과, 568(M⁺, C₄₀H₅₆O₂), 550(M-8)의 peak가 확인되었고, ¹H-NMR spectrum의 측정 결과 δ 0.85, 0.97, 1.10, 1.32, 1.48 및 2.04ppm의 signal이 나타나 lutein의 문현치(33)와 일치하였고, 표품의 lutein과 co-HPLC하여 단일대가 얻어져 lutein으로 동정하였다.

Zeaxanthin : 30% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 β -carotene type의 흡수 spectrum으로 나타났으며, 흡수 극대치가 448, 475nm로서 zeaxanthin과 일치하였고, IR spectrum의 측정 결과, v_{max} 3426cm⁻¹(OH)에서 흡수대가 검출되어 zeaxanthin으로 추정할 수 있었으며, Mass spectrum의 측정 결과, 568(M⁺, C₄₀H₅₆O₂), 550(M-8), 476(M-92)의 peak가 확인되었고, ¹H-NMR spectrum의 측정 결과, δ 1.03, 1.55, 2.03 및 2.78ppm의 signal이 나타나 zeaxanthin의 문현치(34)와 유사하였으며, 표품의 zeaxanthin(Sigma사)과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 zeaxanthin으로 동정하였다.

Salmoxanthin : 70% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 흡수 극대치가 419.5, 441, 470nm였으며, epoxide test 결과 양성을 나타내었고 가시부 흡수 spectrum의 측정 결과, 흡수 극대치가 20nm 단파장 쪽으로 이동되어 salmoxanthin과 일치하여 salmoxanthin(35,36)으로 동정하였다.

Triol : 80% acetone/p.e.에 의해 용출된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 흡수 극대치가 445, 468nm로서 β -carotene type의 triol과 일치하였고 금붕어(37)에서 얻은 표품의 triol과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 triol로 동정하였다.

Astaxanthin : 5% acetic acid/methanol에 의해 용출

된 Fr.으로서, 가시부 흡수 spectrum은 keto carotenoid 특유의 single band로 나타났으며, 흡수 극대치가 466.5 nm로서 astaxanthin과 일치하였고, krill(38)에서 얻은 표준의 astaxanthin과 co-HPLC한 결과 단일대가 얻어져 astaxanthin으로 동정하였다.

어류의 carotenoids의 대사 및 체내축적

무지개 송어의 사육 시험 전후의 표피 carotenoids 조성의 변화

사육 시험 전 무지개 송어 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 3과 같다. 총 carotenoids 함량은 0.71mg%로서 다른 어종(24,25)에 비하여 다소 높은 경향이었고, carotenoids의 조성은, zeaxanthin 36.8%, β-carotene 30.0% 및 canthaxanthin 17.3%이 주성분을 이루고, 그 외 lutein 7.0%, isocryptoxanthin 4.0%, salmoxanthin 2.9%, astaxanthin 1.3%, α-cryptoxanthin 0.1% 및 β-cryptoxanthin 0.1%의 순으로 함유하며, 연어과에 존재하는 salmoxanthin을 함유한 것이 특이하였다.

사육 시험 2주 후 및 4주 후 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 4와 같다. 각 시험구의 총 carotenoids 함량은 모든 carotenoids 첨가구에서 carotenoids 비첨가구인 대조구에 비해 높게 나타났으며, 특히 canthaxanthin 첨가구에서 총 carotenoids 함량이 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 커졌다. 한편 각 시험구의 carotenoids 조성비의 변화를 보면, β-carotene 첨가구에서는 사육 2주 후에 zeaxanthin 56.0%, β-carotene 11.0%, canthaxanthin 9.0%, isocryptoxanthin 2.3%, astaxanthin 1.7% 및 echinenone 0.3%를 함유하였고, 4주 후에는 β-carotene 33.8%, isocryptoxanthin 8.6%, canthaxanthin 24.3% 및 astaxanthin 10.3%로 크게 증가하였으나, zeaxanthin 15%은 크게 감소하였다. 즉, 무지개 송어의 표피에서는 사료에서 공급된 β-carotene이 isocryptoxanthin, echinenone, canthaxanthin을 경유하여 astaxanthin으로 대사되며, zeaxanthin은 triol을 경유하여 astaxanthin으로 대사됨을 추정할 수 있었다. Lutein 첨가구에서 사육 2주 후에는 β-carotene 20.3%, canthaxanthin 22.1%를 함유하였고, 4주 후에는 β-carotene 20.0%, canthaxanthin 20.5%로 2주 후에 비해 큰 차이는 보이지 않았으나 대조구에 비해 canthaxanthin의 함량이 크게 높아 사료에서 공급된 lutein이 canthaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. Canthaxanthin 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 19.1%, canthaxanthin 31.3%를 함유하였고, 4주 후에는 canthaxanthin의 환원적 대사의 최종산물인 β-carotene 28.8%의 함량비를 보여 대조구의 약 2배로 증가되었고, canthaxanthin 25.9%, isozeaxanthin 3.4%가 검출되어 사료에서 공급된 canthaxanthin이 isozeaxanthin을 경유하여 최종적으로 β-carotene으로 환원되어 축적됨을 추정할 수 있었다. 그리고 astaxanthin 첨가구에서 사육 2주 후에는 zeaxanthin 12.4%, triol 1.7%를 함유하였으나, 4주 후에는 zeaxanthin 41.8%로 크게 증가하여 사료에서 공급된 astaxanthin이 triol을 경유하여 zeaxanthin으로 대사됨을 추정할 수 있었다. Morri 등(39)은 연어에 krill oil과 합성유리 astaxanthin을 급이한 결과 astaxanthin diester가 합성유리 astaxanthin 보다도 카색효과가 크다 하였으며, Ando와 Hatano(28)가 연어에서 astaxanthin은 환원적 대사를 거쳐 zeaxanthin으로 전환된다고 한 보고와 일치하였다.

Table 3. Amounts and percentage composition of individual carotenoids in the integument from five species of before feeding experimental diet (%) of total carotenoids)

Composition	Rainbow trout	Musu salmon	Eel	Rock fish	Black rock fish
β-Carotene	30.0	1.9	85.1	14.6	43.5
Isocryptoxanthin	4.0	-	-	-	-
α-Cryptoxanthin	0.1	-	14.9	1.3	4.0
β-Cryptoxanthin	0.1	1.9	-	1.1	2.2
Canthaxanthin	17.3	0.7	-	-	0.2
Tunaxanthin A	-	2.7	-	3.9	-
Tunaxanthin B	-	-	-	5.3	-
Tunaxanthin C	-	-	-	7.9	-
Lutein	7.0	4.0	-	5.9	0.6
Zeaxanthin	36.7	64.4	-	59.0	19.4
Salmoxanthin	2.9	-	-	-	-
Triol	-	4.3	-	-	-
Astaxanthin	1.3	-	-	1.0	21.6
Total carotenoid(mg%)	0.71	0.66	0.07	0.56	0.83

Table 4. Amounts and percentage composition of individual carotenoids in the integument of rainbow trout after feeding the experimental diet for 2 weeks and 4 weeks (% of total carotenoids)

Composition	Control	1	2	3	4
After 2 weeks					
β-Carotene	23.6	11.0	20.3	19.1	50.2
Isocryptoxanthin	10.1	2.3	7.2	9.3	2.1
Echinone	-	0.3	-	-	5.1
α-Cryptoxanthin	2.5	1.3	0.2	2.4	10.2
β-Cryptoxanthin	0.3	-	2.2	1.6	7.3
Canthaxanthin	38.5	9.0	22.1	31.3	8.7
Isozeaxanthin	-	-	-	-	1.6
Lutein	3.3	7.3	4.7	1.7	0.6
Zeaxanthin	19.8	56.0	32.5	15.0	12.4
Salmoxanthin	-	4.2	5.7	-	-
Triol	-	6.9	3.7	-	1.7
Astaxanthin	1.9	1.7	0.1	12.0	-
Total carotenoid(mg%)	0.35	0.43	0.36	0.48	0.34
After 4 weeks					
β-Carotene	12.0	33.8	20.0	28.8	12.6
Isocryptoxanthin	2.4	8.6	6.0	7.9	0.7
Echinone	-	-	-	-	5.4
α-Cryptoxanthin	1.6	4.8	0.1	0.1	0.8
β-Cryptoxanthin	0.03	0.4	2.5	0.5	3.0
Canthaxanthin	7.5	24.3	20.5	25.9	18.9
Isozeaxanthin	-	-	-	3.4	-
Lutein	8.0	2.4	8.6	30.4	5.7
Zeaxanthin	66.8	15.0	33.0	1.9	41.8
Salmoxanthin	-	-	0.6	-	4.7
Triol	-	0.4	3.9	0.5	-
Astaxanthin	1.7	10.3	4.7	0.6	6.4
Total carotenoid(mg%)	0.27	0.47	0.45	0.69	0.51

Control : Carotenoid free diet,

1: β-Carotene supplemented diet,

2: Lutein supplemented diet,

3: Canthaxanthin supplemented diet,

4: Astaxanthin supplemented diet

산천어의 사육 시험 전후의 carotenoids의 조성의 변화
사육 시험 전 산천어 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 3과 같다. 총 carotenoids 함량은 0.66mg%로서 무지개 송어 보다 다소 낮은 함량을 보였고, carotenoids의 조성은 zeaxanthin 64.4%가 주성분이었고, 그 외 triol 4.3%, lutein 4.0%, tunaxanthin 2.7%, β-carotene 1.9%, β-cryptoxanthin 1.9% 및 canthaxanthin 0.7%의 순으로 함유하였다. 이러한 결과는 松野 등(40)이 연어과의 양식 산 홍송어에는 lutein 32.5%, zeaxanthin 56.9%, 열기에는 lutein 18.4%, zeaxanthin 31.7%, 송어에는 lutein 36.6%, zeaxanthin 31.7%, 산천어에는 lutein 36.6%, zeaxanthin 20.0% 그리고 무지개 송어에는 lutein 77.5%, zeaxanthin 18.2%를 각각 주성분으로 함유한다는 보고와는 다소의 차이를 보였다.

사육 시험 2주 후 및 4주 후 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 5와

같다. 각 시험구의 총 carotenoids 함량은 모든 carotenoids 첨가구에서 carotenoids 비첨가구인 대조구에 비해 높게 나타났으며, 특히 canthaxanthin 첨가구에서 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 커졌다. 한편 각 시험구의 carotenoids 조성비의 변화를 보면, β-carotene 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 7.6% 및 zeaxanthin 68.0%를 함유하였고, 4주 후에는 β-carotene 2.7%, zeaxanthin 78.8%의 함량비를 보여, β-carotene 은 감소하였으나 zeaxanthin은 증가하였다. 즉, 산천어의 표피에서는 사료에서 공급된 β-carotene이 zeaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. Lutein 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 14.3%, Lutein 5.3% 및 zeaxanthin 69.8%를 함유하였으나, 4주 후에는 β-carotene 6.7%, lutein 11.3% 및 zeaxanthin 76.6%를 함유하여 β-carotene의 함량비는 감소하였으나, lutein과 zeaxanthin의 함량비는 증가하여 사료에서 공급된 lutein이 zeaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수

Table 5. Amounts and percentage composition of individual carotenoids in the integument of masu salmon after feeding the experimental diet for 2 weeks and 4 weeks
(% of total carotenoids)

Composition	Control	1	2	3	4
After 2 weeks					
β-Carotene	4.9	7.6	14.3	8.1	0.9
α-Cryptoxanthin	6.2	0.3	0.9	0.4	-
β-Cryptoxanthin	-	2.6	4.7	4.6	1.5
Canthaxanthin	2.2	0.5	-	9.5	2.3
Tunaxanthin A	-	-	-	-	-
Tunaxanthin B	-	-	-	-	-
Tunaxanthin C	-	-	-	-	-
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-
Lutein	-	5.5	5.3	2.1	5.9
Zeaxanthin	84.3	68.0	69.8	59.9	56.3
Triol	-	6.6	4.4	-	3.2
Astaxanthin	-	1.5	-	-	3.6
Total carotenoid(mg%)	0.39	0.91	0.90	0.92	0.21
After 4 weeks					
β-Carotene	0.8	2.7	6.7	22.9	0.7
α-Cryptoxanthin	0.2	0.1	-	1.5	0.3
β-Cryptoxanthin	5.2	3.6	1.9	0.3	2.1
Canthaxanthin	0.6	0.6	-	21.5	0.3
Tunaxanthin A	0.5	-	-	-	0.9
Tunaxanthin B	-	-	-	-	-
Tunaxanthin C	-	-	-	-	-
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-
Lutein	2.6	3.8	11.3	-	4.8
Zeaxanthin	52.4	78.8	76.6	13.1	79.9
Triol	5.1	6.8	-	-	5.0
Astaxanthin	0.4	2.7	-	-	4.5
Total carotenoid(mg%)	0.37	0.38	0.63	0.82	0.54

Control : Carotenoid free diet,
3: Canthaxanthin supplemented diet,

1: β-Carotene supplemented diet,
4: Astaxanthin supplemented diet

2: Lutein supplemented diet,

있었다. Canthaxanthin 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 8.1%, canthaxanthin 9.5% 및 zeaxanthin 59.9%를 함유하였고, 4주 후에는 β-carotene 22.9%, canthaxanthin 21.5% 및 zeaxanthin 13.1%를 함유하여, β-carotene과 canthaxanthin의 함량비는 증가하였으나, zeaxanthin의 함량비는 크게 감소하여 사료에서 공급된 canthaxanthin이 β-carotene, lutein 및 zeaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. Astaxanthin 첨가구에서는 사육 2주 후에 zeaxanthin 56.3%, triol 3.2% 및 astaxanthin 3.6%를 함유하였으나, 4주 후에는 zeaxanthin 79.9%, triol 5.0% 및 astaxanthin 4.5%로 zeaxanthin, triol 및 astaxanthin의 함량비가 증가하여 사료에서 공급된 astaxanthin이 triol을 거쳐 zeaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. 이러한 결과는 Schiedt 등(41)이 무지개 송어 및 연어의 표피에서 사료에서 공급된 canthaxanthin이 echinenone을 거쳐 β-carotene으로 대사되며, astaxanthin은 β-adonixanthin을 거쳐 zeaxanthin으로 대사된다는 보고와 유사

하였다.

뱀장어의 사육 시험 전후의 carotenoids 조성의 변화 사육 시험 전 뱀장어 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 3과 같다. 총 carotenoids 함량은 0.07mg%로서 다른 어종(24, 25)에 비하여 매우 낮은 함량을 보였고, carotenoids의 조성은 β-carotene 85.1%가 주성분이었으며, 그 외 α-cryptoxanthin 14.9%를 함유하였다. 이러한 결과는 平尾 등(42)이 뱀장어에는 carotenoids의 존재를 확인할 수 없었다는 보고 및 Czeczuga(43)가 Elk호에 서식하는 뱀장어의 표피에는 astaxanthin, astacene, tunaxanthin이 주성분이고 그 외 β-carotene, isozeaxanthin 및 lutein의 순으로 존재한다는 보고와 비교하여 carotenoids 조성에서 많은 차이를 보였다.

사육 시험 2주 후 및 4주 후 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 6과 같다. 각 시험구의 총 carotenoids 함량은 모든 carote-

Table 6. Amounts and percentage composition of individual carotenoids in the integument of eel after feeding the experimental diet for 2 weeks and 4 weeks
(% of total carotenoids)

Composition	Control	1	2	3	4
After 2 weeks					
β-Carotene	14.1	28.7	11.5	22.4	13.8
Echinenone	-	25.8	0.5	0.4	-
α-Cryptoxanthin	-	-	0.6	-	-
β-Cryptoxanthin	-	-	1.0	6.0	23.0
Canthaxanthin	-	30.0	-	6.1	-
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-
Lutein	5.1	-	34.8	29.8	6.4
Zeaxanthin	11.0	-	7.4	18.8	24.0
Triol	-	-	-	-	-
Astaxanthin	-	-	20.2	-	4.2
Total carotenoid(mg%)	0.11	0.11	0.13	0.07	0.02
After 4 weeks					
β-Carotene	19.4	79.4	10.3	78.8	16.8
Echinenone	1.3	0.9	-	0.5	-
α-Cryptoxanthin	4.6	0.1	1.2	0.1	-
β-Cryptoxanthin	9.5	2.5	1.0	3.3	23.9
Canthaxanthin	0.6	1.3	-	2.1	-
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-
Lutein	10.1	1.8	67.4	0.9	7.0
Zeaxanthin	21.8	2.5	9.1	3.4	37.2
Triol	-	-	-	-	-
Astaxanthin	-	-	2.1	-	2.2
Total carotenoid(mg%)	0.07	0.09	0.24	0.10	0.10

Control : Carotenoid free diet,

1: β-Carotene supplemented diet,

3: Canthaxanthin supplemented diet, 4: Astaxanthin supplemented diet

noids 첨가구에서 carotenoids 비첨가구인 대조구에 비해 약간 높게 나타났으며, 특히 lutein 첨가구에서 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 커졌다. 각 시험구의 carotenoids 조성비의 변화를 보면, β-carotene 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 28.7%, echinenone 25.8% 및 canthaxanthin 30.0%를 함유하였으며, 4주 후에는 β-carotene 79.4%, echinenone 0.9% 및 canthaxanthin 1.3%로서 β-carotene의 함량비는 크게 증가하였으나 echinenone과 canthaxanthin의 함량비는 크게 감소하여 사료에서 공급된 β-carotene이 그대로 축적됨을 추정할 수 있었다. Lutein 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 11.5%, Lutein 34.8% 및 astaxanthin 20.2%를 함유하였고, 4주 후에는 β-carotene 10.3%, lutein 67.4% 및 astaxanthin 2.1%로서 lutein의 함량비는 크게 증가하였으나 β-carotene 및 astaxanthin의 함량비는 감소하여 사료에서 공급된 Lutein이 그대로 축적됨을 추정할 수 있었다. Canthaxanthin 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 22.4%, lutein 29.8% 및 zeaxanthin 18.8%를 함유하였고, 4주 후에는 β-carotene 78.8%, lutein 0.9% 및 zeaxanthin 3.4%를 함유하여, 무지개 송어에서와 같이 canthaxanthin의 환원적 대사의 최종산물인 β-carotene의 함량비가 크게 증가하였고, lutein 및 zeaxanthin의 함량비는 크게 감소하여 사료에서 공급된 canthaxanthin이 β-carotene으로 환원되어 축적됨을 추정할 수 있었다. Astaxanthin 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 13.8%, β-cryptoxanthin 23.0% 및 zeaxanthin 24.0%를 함유하였고, 4주 후에는 β-carotene 16.8%, β-cryptoxanthin 23.9% 및 zeaxanthin 37.2%로 zeaxanthin의 함량비가 크게 증가하여 무지개 송어, 산천어에서와 같이 사료에서 공급된 astaxanthin이 zeaxanthin으로 대사됨을 추정할 수 있었다. 이러한 결과는 Fujita 등(44)은 참돔의 사료에 astaxanthin diester를 첨가하여 astaxanthin이 tunaxanthin으로 대사된다는 보고와 차이를 보였으며 Hata와 Hata(45)가 연어, 송어류에서 사료 유래의 astaxanthin이 근육 및 표피 등에 그대로 축적된다고 한 보고와도 차이를 보였다.

불락의 사육 시험 전후의 carotenoids 조성의 변화
사육 시험 전 불락 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 3과 같다.

총 carotenoids 함량은 0.56mg%로서 무지개 송어, 산천어 그리고 다른 어종(24,25)에 비하여 다소 낮은 함량을 보였고, carotenoids의 조성은 zeaxanthin 59.0%, tunaxanthin 17.1%, 및 β -carotene 14.6%로 주성분이고, 그 외 lutein 5.9%, α -cryptoxanthin 1.3%, β -cryptoxanthin 1.1%, 및 astaxanthin 1.0%의 순으로 함유하였다. 이러한 결과는 전보(24)에서 천연산 참돔의 표피에는 astaxanthin diester 61.4%, tunaxanthin 26.8%, β -carotene 9.2% 및 astaxanthin monoester 2.6%를 함유한다고 보고한 것과 차이를 보였으나, 천연산 넙치의 표피에는 zeaxanthin 49.5%, lutein 23.4%, β -carotene 15.0%, β -cryptoxanthin 2.9%, α -cryptoxanthin 0.5% 및 cynthiastanin 2.4%가 함유하는 것과 유사하였다.

사육 시험 3주 후 및 5주 후의 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 7과 같다. 각 시험구의 총 carotenoids 함량은 모든 carotenoids 첨가구에서 carotenoids 비첨가구인 대조구에

비해 높게 나타났으며, 특히 lutein 첨가구에서 총 carotenoids 함량이 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 커졌다. 각 시험구의 carotenoids 조성비의 변화를 보면, β -carotene 첨가구에서는 사육 3주 후에 β -carotene 91.4%, lutein 0.6% 및 tunaxanthin 1.8%를 함유하였으며, 5주 후에는 β -carotene 81.4%, lutein 6.5% 및 tunaxanthin 5.5%로서 β -carotene의 함량비는 감소하였고 lutein 및 tunaxanthin의 함량비는 모두 증가하여 사료에서 공급된 β -carotene의 lutein을 경유하여 해산어에 널리 존재하는 tunaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. Lutein 첨가구에서는 사육 3주 후에 β -carotene 73.7%, lutein 2.1%, zeaxanthin 17.2% 및 tunaxanthin 5.1%를 함유하였고, 5주 후에는 β -carotene 17.2%, lutein 6.2%, zeaxanthin 55.1% 및 tunaxanthin 16.4%로서, β -carotene의 함량비는 감소하였고 zeaxanthin의 함량비는 크게 증가하였으며 lutein 및 tunaxanthin의 함량비도 각각 증가하여 사료에서 공급된 lu-

Table 7. Amounts and percentage composition of individual carotenoids in the integument of rock fish after feeding the experimental diet for 3 weeks and 5 weeks (% of total carotenoids)

Composition	Control	1	2	3	4	5
After 3 weeks						
β -Carotene	30.7	91.4	73.7	52.9	47.7	49.8
Unidentified carotenoid	-	-	-	-	2.0	2.1
α -Cryptoxanthin	3.7	0.1	1.5	6.3	5.0	1.7
β -Cryptoxanthin	0.5	0.1	1.4	0.8	4.9	1.1
Canthaxanthin	-	-	-	-	0.2	-
Adonirubin	-	-	-	0.5	0.2	-
Tunaxanthin A	3.5	0.5	1.1	1.4	1.5	3.0
Tunaxanthin B	5.2	0.6	1.6	1.9	2.2	3.4
Tunaxanthin C	7.5	0.7	2.4	3.1	2.5	2.4
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-	-
Lutein	6.6	0.6	2.1	2.4	2.0	2.4
Zeaxanthin	56.6	6.0	17.2	26.3	31.3	31.1
Triol	-	-	-	-	-	3.1
Astaxanthin	-	-	-	0.3	0.5	-
Total carotenoid(mg%)	0.48	1.06	0.74	0.75	0.67	0.65
After 5 weeks						
β -Carotene	8.0	81.4	17.2	37.7	20.7	11.8
Unidenified carotenoid	9.6	-	-	-	7.6	5.4
α -Cryptoxanthin	1.2	2.1	3.8	1.7	7.6	1.6
β -Cryptoxanthin	1.1	1.5	1.3	1.7	7.6	1.6
Canthaxanthin	0.1	6.0	-	0.2	0.9	-
Adonirubin	0.2	-	-	-	-	-
Tunaxanthin A	2.5	1.0	3.5	2.9	3.6	4.6
Tunaxanthin B	3.3	2.2	5.4	4.6	4.4	5.4
Tunaxanthin C	2.3	2.3	7.5	5.6	5.0	4.7
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-	-
Lutein	2.1	6.5	6.2	4.6	5.0	4.7
Zeaxanthin	69.5	-	55.1	40.9	44.6	60.4
Triol	-	-	-	-	-	-
Astaxanthin	-	-	-	-	-	-
Total carotenoid(mg%)	0.40	0.92	1.12	0.90	0.56	0.89

Control : Carotenoid free diet,
3: Canthaxanthin supplemented diet,

1: β -Carotene supplemented diet,
4: Astaxanthin supplemented diet,

2: Lutein supplemented diet,
5: β -Apo-8'-carotenal supplemented diet

tein^o] tunaxanthin으로 대사되거나 zeaxanthin으로 전환된 후 tunaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. Canthaxanthin 첨가구에서는 사육 3주 후에 β -carotene 52.9%, lutein 2.4%, zeaxanthin 26.3% 및 tunaxanthin 6.4%를 함유하였고, 5주 후에는 β -carotene 37.7%, lutein 4.6%, zeaxanthin 40.9% 및 tunaxanthin 13.1%를 함유하여, β -carotene의 함량비는 감소하였고 zeaxanthin의 함량비는 크게 증가하였으며, lutein 및 tunaxanthin의 함량비도 각각 증가하여 사료에서 공급된 canthaxanthin^o] zeaxanthin을 경유하여 tunaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. Astaxanthin 첨가구에서는 사육 3주 후에 β -carotene 47.7%, tunaxanthin 6.2% 및 zeaxanthin 31.3%를 함유하였으며, 5주 후에는 β -carotene 20.7%, tunaxanthin 13.0% 및 zeaxanthin 44.6%를 함유하여, zeaxanthin과 tunaxanthin의 함량비가 증가하여 사료에서 공급된 astaxanthin^o] zeaxanthin을 경유하여 tunaxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. β -Apo-8'-carotenal 첨가구에서는 사육 3주 후에 β -carotene 49.8%, tunaxanthin 8.8% 및 zeaxanthin 31.1%였으며, 5주 후에는 β -carotene 11.8%, tunaxanthin 14.7% 및 zeaxanthin 60.4%를 함유하여 사료에서 공급된 β -apo-8'-carotenal^o] zeaxanthin을 경유하여 tunaxanthin으로 대사됨을 추정할 수 있었다. 이상의 결과들은, 韓과 藤田(46)가 방어, 참돔 및 날치 등에서 astaxanthin^o] β -carotene, triol, 3'-epilutein을 경유하여 tunaxanthin으로 대사된다는 것과 비교하여 유사하다. 즉 β -ionone환^o] ε -ionone환으로 대사가 진행되는 것은 화학적 관점에서 볼 때 공역 이중 결합의 수가 많은 것에서 적은 것으로 진행되는 것임으로, cyclohexane환과 중앙부의 polyene 쇄의 공역 이중결합수가 모두 합하여 β -carotene은 11개, α -carotene은 10개 그리고 ε -carotene은 9개이므로, 대사는 β -ionone환에서 ε -ionone환으로 진행되고, cyclohexane환의 산화, 환원은 효소계에 의해 지배되기 때문에 4-keto- β -end group을 가지는 canthaxanthin 및 astaxanthin과 β -end group을 가지는 β -carotene, lutein 및 β -apo-8'-carotenal은 ε -end group을 갖는 tunaxanthin으로 환원적 대사를 거치는 것으로 추정된다.

우럭의 사육 시험 전후의 carotenoids 조성의 변화 사육 시험 전 우럭 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 3과 같다. 총 carotenoids 함량은 0.83mg%로서 불락에 비해 다소 높았으며, carotenoids의 조성은 β -carotene 43.5%, astaxanthin 21.6% 및 zeaxanthin 19.4%로 주성분을 이루고, 그 외 α -cryptoxanthin 4.0%, β -cryptoxanthin

2.2%, lutein 0.6% 및 canthaxanthin 0.2%의 순으로 함유하였다. 이러한 결과는 바다방어과(47)에서는 zeaxanthin^o] 주성분이며 그 외 lutein, cynthiaxanthin 및 cryptoxanthin은 존재하나 tunaxanthin은 존재하지 않으며, 청어목의 멸치과(48)에는 zeaxanthin^o] 주성분이고 그 외 lutein, cynthiaxanthin 및 cryptoxanthin 등이 존재하나 tunaxanthin은 존재하지 않는다는 보고와 유사하였다.

사육 시험 2주 후 및 4주 후의 표피의 총 carotenoids 함량과 분리, 동정된 각 carotenoids의 조성비는 Table 8과 같다. 각 시험구의 총 carotenoids 함량은 모든 carotenoids 첨가구에서 carotenoids 비첨가구인 대조구에 비해 높게 나타났으며, 특히 불락에서와 같이 lutein 첨가구에서 총 carotenoids 함량이 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 컸었다. 각 시험구의 carotenoids 조성비의 변화를 보면, β -carotene 첨가구에서는 사육 2주 후에 β -carotene 59.7%, zeaxanthin 18.5%, astaxanthin 9.1%, α -cryptoxanthin 2.0%, β -cryptoxanthin 1.1% 및 canthaxanthin 0.3%를 함유하였으며, 4주 후에는 β -carotene 43.2%, β -cryptoxanthin 33.1% 및 α -cryptoxanthin 11.3%로서 β -carotene의 함량비는 감소하였고 β -cryptoxanthin의 함량비는 크게 증가하여 사료에서 공급된 β -carotene^o] β -cryptoxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. Lutein 첨가구에서는 사육 2주 후에 β -carotene 59.7%, α -cryptoxanthin 13.8%, zeaxanthin 12.0%, β -cryptoxanthin 6.0% 및 lutein 5.0%를 함유하였으며, 4주 후에는 β -carotene 67.2%, α -cryptoxanthin 13.4%, astaxanthin 8.7% 및 zeaxanthin 6.3%로서, β -carotene의 함량비는 크게 증가했고 α -cryptoxanthin의 함량비는 2주 후에 비해 4주 후에는 다소 감소했으나 대조구에 비해 크게 높아 사료에서 공급된 lutein^o] α -cryptoxanthin을 경유하여 β -carotene으로 환원되는 대사경로를 추정할 수 있었다. Canthaxanthin 첨가구에서는 사육 2주 후에 zeaxanthin 66.1%, β -carotene 23.0%, lutein 6.2%, α -cryptoxanthin 0.3% 및 β -cryptoxanthin 0.8%였으나, 4주 후에는 zeaxanthin 51.0%, β -carotene 24.0%, α -cryptoxanthin 9.0% 및 β -cryptoxanthin 6.0%로서, α -cryptoxanthin과 β -cryptoxanthin의 함량비는 증가했고, zeaxanthin의 함량비는 2주 후에 비해 4주 후에 다소 감소했으나, 대조구에 비해 크게 높아 사료에서 공급된 canthaxanthin^o] β -cryptoxanthin과 zeaxanthin을 경유하여 β -ionone 환에서 ε -ionone으로 변환되어 α -cryptoxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었다. 이러한 결과는 불락에서 canthaxanthin^o] zeaxanthin을

Table 8. Amounts and percentage composition of individual carotenoids in the integument of black rock fish after feeding the experimental diet for 2 weeks and 4 weeks
 (% of total carotenoids)

Composition	Control	1	2	3	4	5
After 2 weeks						
β-Carotene	40.0	59.7	59.7	23.0	61.8	53.6
Isocryptoxanthin	-	9.3	-	1.9	13.0	4.3
α-Cryptoxanthin	37.0	2.0	13.8	0.3	1.5	0.4
β-Cryptoxanthin	7.6	1.1	6.0	0.8	3.8	12.0
Canthaxanthin	-	0.3	3.4	-	-	0.4
Tunaxanthin A	0.8	-	-	-	-	0.1
Tunaxanthin B	-	-	-	-	-	-
Tunaxanthin C	-	-	-	-	-	-
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-	-
Lutein	-	-	5.0	6.2	-	0.2
Zeaxanthin	14.5	18.5	12.0	66.1	19.0	38.6
Triol	-	-	-	-	-	-
Astaxanthin	-	9.1	-	0.3	-	-
Total carotenoid(mg%)	0.04	0.16	0.09	0.25	0.08	0.10
After 4 weeks						
β-Carotene	58.2	43.2	67.2	24.0	46.0	54.0
Isocryptoxanthin	5.8	4.6	-	7.0	19.0	-
α-Cryptoxanthin	4.5	11.3	13.4	9.0	2.0	12.0
β-Cryptoxanthin	0.4	33.1	3.7	6.0	1.0	9.0
Canthaxanthin	1.7	0.1	-	-	4.1	1.6
Tunaxanthin A	1.1	0.5	-	-	-	-
Tunaxanthin B	-	-	-	-	3.0	-
Tunaxanthin C	-	-	-	-	1.0	-
Isozeaxanthin	-	-	-	-	-	-
Lutein	26.3	1.5	0.7	-	0.1	1.0
Zeaxanthin	0.1	0.2	6.3	51.0	15.0	22.0
Triol	-	-	-	-	-	-
Astaxanthin	1.9	4.7	8.7	-	7.0	-
Total carotenoid(mg%)	0.03	0.18	0.51	0.26	0.11	0.30

Control : Carotenoid free diet,

1: β-Carotene supplemented diet, 2: Lutein supplemented diet,

3 : Canthaxanthin supplemented diet, 4: Astaxanthin supplemented diet, 5: β-Apo-8'-carotenal supplemented diet

경유하여 tunaxanthin으로 대사되는 것과 차이를 보였다. Astaxanthin 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 61.8%, zeaxanthin 19.0%, isocryptoxanthin 13.0%였으나, 4주 후에는 β-carotene 46.0%, isocryptoxanthin 19.0%, zeaxanthin 15.0%, astaxanthin 7.0% 및 tunaxanthin 8.1%로서 β-carotene의 함량비는 감소하였으나 isocryptoxanthin과 tunaxanthin의 함량비는 증가하여 사료에서 공급된 astaxanthin이 isocryptoxanthin을 경유하여 tunaxanthin으로 대사됨을 추정할 수 있었다. β-apo-8'-carotenal 첨가구에서는 사육 2주 후에 β-carotene 53.6%, zeaxanthin 38.6%, isocryptoxanthin 4.3%, α-cryptoxanthin 0.4%였으나, 4주 후에는 β-carotene 54.0%, zeaxanthin 22.0%, α-cryptoxanthin 12.0% 및 β-cryptoxanthin 9.0%로서, α-cryptoxanthin의 함량비는 크게 증가하였고 zeaxanthin의 함량비는 2주 후에 비해 4주 후에는 다소 감소하였으나, 대조구에 비해서 크게 높아, 사료에서 공급된 β-apo-8'-carotenal이 β-cryptoxanthin과 zeaxanthin을 경유하여 α-cryptoxanthin으로 대사되는 경로를 추정할 수 있었으며,

불탁의 경우와 차이를 보였다.

요 약

무지개 송어, 산천어, 뱃장어, 불탁 및 우럭에 대한 사료 carotenoids의 체내대사와 체색 개선효과를 검토하기 위하여, 사료에 β-carotene, lutein, canthaxanthin, astaxanthin 및 β-apo-8'-carotenal을 각각 첨가하여 4 내지 5주간 사육하여 표피의 carotenoids 성분의 변화를 분석, 비교한 결과는 다음과 같다. 무지개 송어 표피의 carotenoids 조성은, zeaxanthin, β-carotene 및 canthaxanthin이 주성분이었으며, 그 외 lutein, isocryptoxanthin 및 salmoxanthin을 소량 성분으로 함유하며, 표피의 carotenoids 축적율은 canthaxanthin 첨가구에서 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 커졌으며, astaxanthin, β-carotene 첨가구의 순으로 나타났다. 무지개 송어 표피에서의 carotenoids 대사경로는, β-carotene이 isocryptoxanthin, echinenone 및 canthaxanthin을 경유하여 astaxanthin으로 lutein은 canthaxanthin으로 산

화되고, canthaxanthin은 isozeaxanthin을 경유하여 β -carotene으로 환원되며 astaxanthin은 triol을 경유하여 zeaxanthin으로 환원되는 대사경로를 추정할 수 있었다. 산천어 표피의 carotenoids 조성은, zeaxanthin이 주성분이며, 그 외 triol, lutein, tunaxanthin, β -carotene, β -cryptoxanthin 및 canthaxanthin을 소량 성분으로 함유하며, 표피의 carotenoids 축적율은 canthaxanthin 첨가구에서 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 컸으며, lutein, β -carotene 첨가구의 순으로 나타났다. 산천어 표피에서의 carotenoids 대사경로는, β -carotene이 zeaxanthin으로 산화되고, lutein은 tunaxanthin을 경유하여 zeaxanthin으로 환원되고, canthaxanthin은 β -carotene을 경유하여 zeaxanthin으로 산화되며 astaxanthin은 triol을 경유하여 zeaxanthin으로 환원되는 대사경로를 추정할 수 있었다. 뱀장어 표피의 carotenoids 조성은, β -carotene이 주성분이었으며, 그 외 lutein, zeaxanthin 및 β -cryptoxanthin 등이 소량 성분으로 함유하며, 표피의 carotenoids 축적율은 lutein 첨가구에서 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 컷었고, canthaxanthin astaxanthin 첨가구의 순으로 나타났다. 뱀장어 표피에서의 carotenoids 대사경로는, β -carotene과 lutein은 그대로 축적되며, canthaxanthin은 β -carotene으로 그리고 astaxanthin은 zeaxanthin으로 환원되는 대사경로를 추정할 수 있었다. 볼락 표피의 carotenoids 조성은, zeaxanthin, β -carotene, tunaxanthin A, tunaxanthin B, tunaxanthin C 및 lutein이 주성분이었으며, 그 외 β -cryptoxanthin, α -cryptoxanthin, astaxanthin을 소량 성분으로 함유하며, 표피의 carotenoids 축적율은 lutein 첨가구에서 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 컷으며, β -carotene, canthaxanthin 첨가구의 순으로 나타났다. 볼락 표피에서의 carotenoids의 대사경로는, β -carotene은 lutein으로 산화되며, lutein, canthaxanthin astaxanthin 및 β -apo-8'-carotenol은 zeaxanthin을 경유하여 tunaxanthin으로 각각 산화 및 환원되는 대사경로를 추정할 수 있었다. 우럭 표피의 carotenoids 조성은, β -carotene, astaxanthin 및 zeaxanthin이 주성분이었으며, 그 외 α -cryptoxanthin, β -cryptoxanthin, lutein 및 canthaxanthin을 소량 성분으로 함유하며, 표피의 carotenoids 축적율은 lutein 첨가구에서 높게 나타나 체색 선명화 효과가 가장 컷으며, canthaxanthin, β -carotene 첨가구의 순으로 나타났다. 우럭 표피에서의 carotenoids 대사 경로는 β -carotene은 β -cryptoxanthin으로 산화되고, lutein은 α -cryptoxanthin을 경유하여 β -carotene으로 환원되고, canthaxanthin은 β -cryptoxanthin, zeaxanthin을 경유하여 α -cryptoxanthin으로 환원되며, as-

taxanthin은 isocryptoxanthin, zeaxanthin을 경유하여 tunaxanthin으로 대사되며, β -apo-8'-carotenol은 β -cryptoxanthin, zeaxanthin을 경유하여 α -cryptoxanthin으로 환원되는 대사경로를 추정할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(수산과학분야)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Tanaka, Y., Katayama, T., Simpson, K. L. and Chichester, C. O. : The biosynthesis of astaxanthin-XIX. The distribution of α -doradexanthin and the metabolism of carotenoids in goldfish. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **42**, 885(1976)
2. Hata, M. and Hata, M. : Carotenoid pigments in gold fish-IV, carotenoids metabolism. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **38**, 331(1972)
3. Hata, M. and Hata, M. : Carotenoid pigments in gold fish-V, conversion of zeaxanthin to astaxanthin. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **38**, 339(1972)
4. 松野隆男, 松高壽子, 永田誠一: キンギョ *Carassius auratus*におけるluteinおよびzeaxanthinのケトカロテノイドへの生體内代謝. 日本水産學會誌, **47**, 605(1981)
5. Hata, M. and Hata, M. : Carotenoids metabolism in fancy red carp *Cyprinus carpio*-II, metabolism of ^{14}C -zeaxanthin. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **42**, 203(1976)
6. Tsushima, M. and Matsuno, T. : Comparative biochemical studies of carotenoids in sea-urchins-I. *Comp. Biochem. Physiol.*, **96B**, 801(1990)
7. Tsushima, M., Byrne, M., Amemiya, S. and Matsuno, T. : Comparative biochemical studies of carotenoids in sea urchins-III. Relationship between developmental mode and carotenoids in the australian echinoids *Heliocidaris erythrogramma* and *H. tuckerlata* and a comparison with Japanese species. *Comp. Biochem. Physiol.*, **110B**, 719(1995)
8. Goodwin, T. W. : Metabolism, nutrition and function of carotenoids. *Ann. Rev. Nutr.*, **6**, 273(1986)
9. Isler, O. : Carotenoids. *Birkhauser Verlag*, p.637(1971)
10. Fujita, T., Satake, M., Hikichi, S., Takeda, M., Shimono, S., Kuwabara, H., Miki, W., Yamaguchi, K. and Konosu, S. : Pigmentation of cultured yellowtail with Krill Oil. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **49**, 1595(1983)
11. 松野隆男: 動物のカロテノイドとその代謝. 營養學雜誌, **47**, 219(1989)
12. Matsuno, T. and Nagata, S. : Conversion of zeaxanthin to parasiloxanthin(7',8'-dihydrozeaxanthin) and 7,8-dihydroparasiloxanthin in the Japanese common catfish. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 1191(1980)
13. Matsuno, T., Nagata, S. and Kitamura, K. : New carotenoids, parasiloxanthin and 7,8-dihydroparasiloxanthin. *Pergamon press*, **50**, 4601(1976)
14. 松野隆男, 永田誠一: マナマズ特有の主カロテノイド α -parasiloxanthin(7',8'-dihydrozeaxanthin), 7,8-dihydro-

- parasiloxanthinの生合成について. 日本水産學會誌, **46**, 1363(1980)
15. Katsuyama, M. and Matsuno, T. : Carotenoid and vitamin A and metabolism of carotenoids, astaxanthin, zeaxanthin, lutein and tunaxanthin in tilapia *Tilapia nilotica*. *Comp. Biochem. Physiol.*, **90**, 131(1988)
 16. Matsuno, T., Katsuyama, M., Hirono, T., Maoka, T. and Komori, K. : The carotenoids of tilapia *Tilapia nilotica*. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **52**, 115(1986)
 17. Katsuyama, M., Komori, T. and Matsuno, T. : Metabolism of three stereoisomers of astaxanthin in the fish, rainbow trout and tilapia. *Comp. Biochem. Physiol.*, **86B**, 1(1987)
 18. Gross, J. and Budowski, P. : Conversion of carotenoids in the chum salmon (*Oncorhynchus Keta*) during anadromous migration. *Comp. Biochem. Physiol.*, **76B**, 97(1986)
 19. Miki, W. K., Yamaguchi, S., Konosu, T., Satake, M., Fujita, T., Kuwabara, H., Shimeno, S. and Takeda, M. : Origin of tunaxanthin in the integument of yellow tail (*Seriola Quinqueradiata*). *Comp. Biochem. Physiol.*, **80B**, 195(1985)
 20. Matsuno, T., Katayama, M., Maoka, T., Hirono, T. and Komori, T. : Reductive metabolic pathways of carotenoids in fish (3S, 3'S)-astaxanthin to tunaxanthin A, B and C. *Comp. Biochem. Physiol.*, **80B**, 779(1985)
 21. Matsuno, T. : Xanthophyll as precursors of retinoids. *Pure & Appl. Chem.*, **63**, 81(1991)
 22. 中添純一, 石井清之助, 紙本洋誌, 竹内昌昭 : 飼料カロチノイドがマダガイ幼魚のカロチノイド蓄積および體成分に及ぼす影響. 東海水研報, **113**, 29(1984)
 23. 生野芳博, 松野隆男 : メバチ *Thunnus obesus* のカロチノイド成分とそれらの代謝. 日本水產學會誌, **53**, 1893(1987)
 24. 하봉석, 강동수, 김종현, 최우수, 유희영 : 양식 넙치, 참돔의 사료 carotenoids 대사와 채색개선에 미치는 영향. 한국수산학회지, **26**, 91(1993)
 25. 강동수, 하봉석 : 양식 농어의 carotenoids 대사와 채색 개선에 미치는 영향. 한국수산학회지, **26**, 272(1994)
 26. 하봉석, 강동수, 김용관, 김귀식 : 서식환경 요인에 따른 피조개육의 carotenoids 색소와 지질성분의 변화. 한국 영양식량학회지, **18**, 71(1989)
 27. McBeth, J. W. : Carotenoid from nudibranchs. *Comp. Biochem. Physiol.*, **41B**, 55(1972)
 28. Ando, S. and Hatano, M. : Metabolic pathways of carotenoids in chum salmon *Oncorhynchus keta* during spawning migration. *Comp. Biochem. Physiol.*, **87B**, 411(1987)
 29. Lee, C. Y., McCook, P. E. and Lebowitz, J. M. : Vitamin A value of sweet corn. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1294(1981)
 30. 山口勝 : 「そてつ」の果實カロチノイド. 九大理(化學), **2**, 31(1954)
 31. 律島己辛 : 蟻皮動物, 特にウニ類およびナマゴ類のカロチ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, p.113(1996)
 32. 松野隆男, 松高壽子, 勝山政明, 永田誠一 : 魚類の tunaxanthin 劑分より立體異性體 tunaxanthin A, tunaxanthin B, tunaxanthin C の分離. 日本水產學會誌, **46**, 333(1980).
 33. 真岡孝至 : カロナノイドの立體異性体の分離に関する研究. 京都藥科大學 博士學位論文, p.82(1990)
 34. Enzell, C. R., Francis, G. W. and Liaun-Jensen, S. : Mass spectrometric studies of carotenoids 2, A survey of fragmentation reactions. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 727(1969)
 35. Matsuno, T., Nagata, S. and Katsuyama, M. : The structure of a new carotenoid, salmoxanthin from the salmon *Oncorhynchus Keta* Walbaum. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 911(1980)
 36. 松野隆男, 勝山政明, 永田誠一 : 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XIX シロザケ, ギンザケ, ピワマス, サツキマス, サクラマス, ヒメマスのカロテノイド. 日本水產學會誌, **46**, 879(1980)
 37. Matsuno, T. and Matsutaka, H. : Carotenoids of four species of crucian carp and two varieties of gold fish. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **47**, 85(1981)
 38. Maoka, T., Katayama, M., Kaneko, N. and Matsuno, T. : Stereochemical investigation of carotenoids in the antarctic krill *Euphausia superba*. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **51**, 1671(1985)
 39. Morri, T., Makabe, K., Yamaguchi, K., Konosu, S. and Arai, S. : Comparision between krill astaxanthin diester and synthesized free astaxanthin supplemented to diets in the absorption and deposition by juvenile Coho salmon (*Oncorhynchus Kisutch*). *Comp. Biochem. Physiol.*, **93B**, 255(1989)
 40. 松野隆男, 松高壽子, 勝山政明, 永田誠一 : 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XVII, 魚類より lutein の 3'-epimer(canthaxanthin, 3'-epilutein)の分離および確認. 日本水產學會誌, **46**, 337(1980)
 41. Schiedt, K., Leuenberger, F. J., Vecchi, M. and Glinz, E. : Absorption, retention and metabolic transformation of carotenoids in rainbow trout, salmon and chicken. *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 685(1985)
 42. 平尾秀一, 山田充阿弥, 菊地嶺 : 魚類の色素に関する研究. 東海水研報, **16**, 53(1957)
 43. Czeczuga, B. : Carotenoids in fish, 5. *Anguilla anguilla* (L.). *Acta Hydrobiol.*, **17**, 311(1975)
 44. Fujita, T., Satake, M., Watanabe, T., Kitajima, C., Miki, W., Yamaguchi, K. and Konosu, S. : Pigmentation of cultured red sea bream with astaxanthin diester purified from krill oil. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **49**, 1855(1983)
 45. Hata, M. and Hata, M. : Studies on astaxanthin in some freshwater fishes. *Tohoku J. Agric. Res.*, **24**, 192(1973)
 46. 幹涉, 藤田孝夫 : 魚類のカロテノイド代謝. 化學と生物, **23**, 640(1985)
 47. 松野隆男, 勝山政明, 柏崎美和子 : 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-VIII, シシャモ及びキュウリウオのカロチノイド成分. 日本水產學會誌, **42**, 465(1976)
 48. 松野隆男, 勝山政明 : 魚類のカロテノイドに関する比較生化學的研究-XII, ニシン目に屬する9魚種について. 日本水產學會誌, **42**, 765(1976)