

동해안산 붉은멍게(*Halocynthia aurantium*)의 일반성분 및 유리 아미노산 특성과 멍게 특유의 향미 성분

이종수[†] · 김진수

경상대학교/경상대학교 해양산업연구소(교수)

Proximate Composition, free Amino Acid and Ascidian Flavor Components in Sea Peach (*Halocynthia aurantium*)

Jong Soo LEE[†] · Jin-Soo KIM

Gyeongsang National University/Institute of Marine Science(professor)

Abstract

The purpose of this study is to investigate the characteristics of proximate composition, free amino acids and to elucidate tunic flavor components in Sea peach (*Halocynthia aurantium*). Tunic (25.0%) and edible part (61.0% to total weight) was separated from live Sea peach. Proximate composition was moisture 91.6%, lipid 0.8%, protein 2.5%, ash 2.7%, respectively. Zinc (7.0 mg/100 g) and trace amount of Selenium (0.1 mg/100 g) were unique components in mineral. The edible part have extracted with hot ethanolic water and those free amino acids were analysed. Total 29 amino acids were isolated by amino acid auto analyser. Among them, taurine (89.2 mg/100 g), proline (41.2 mg/100 g) and glutamic acid (22.6 mg/100 g) were major free amino acids (total 231.7 mg/100 g). The chloroform and butanol fraction of acetone extract of *H. aurantium*, 6 flavor components presumed aliphatic saturated or unsaturated alcohols were isolated and purified on the HPLC attached ODS column. Those compounds was elucidated by mass spectra such as 1-octenol (10.4%), nonanol (4.4%), 1-decenol (6.1%), 1-decadienol (49.4%), 1-undecadienol (18.4%), 1-dodecenol (11.3%). 1-Octenol was further elucidated as cis-3-octen-1-ol by ¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy.

Key words : Sea peach, *Halocynthia aurantium*, Free amino acid, 3-Octen-1-ol, Ascidian flavor.

I. 서론

멍게류는 다당류를 주성분으로 하는 질긴 껍질의 주머니를 가진 피낭동물의 일종으로서 자연에서 해저의 암반 등에 부착하여 미세 조류와 수층의 부유 생물을 filter feeding하며 서식하는 고착성 생물이다. 유생시기에는 올챙이와 비슷하게 척색을 가지기 때문에 원색동물문에 속하며 전

세계적으로는 2,500여 종이 분포하는 것으로 알려져 있다. 우리나라에는 우렁쟁이과에 5속 16종, 미더덕과에 6속 16종 등 총 78종이 서식하는 것으로 보고되어 있다(Bulgunmeongge, 2019). 이 중 자연산을 식용으로 하는 종류와 산지는 *Boltenia ovifera* (러시아), *Microcosmus hartmeyeri* (harutoboya, 일본), *M. sabatieri* (지중해), *M. vulgaris* (sea violet, 지중해), *Olycarpa pomaria* (지중해), *Pyura*

[†] Corresponding author : 055-722-9145, leejs@gnu.ac.kr

* 이 논문은 2020년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구 지원비로 수행되었음.

chilensis (piure, 칠레), *P. pachydermatina* (sea tulip, 뉴질랜드), *P. praeputialis* (cunjevoi, 호주) 등이 있다(Lambert et al., 2016).

우리나라에서 자연산 또는 양식산을 식용으로 하는 종은 *Halocynthia roretzi* (Sea pineapple, 우렁쟁이=멍게), *H. aurantium* (Sea peach, 붉은멍게 또는 비단멍게), *Pyura vittata* (False sea squirt, 거북등안장멍게 또는 돌멍게), *Styela clava* (Stalked sea squirt, 미더덕), *S. plicata* (Leathery sea squirt, 오만둥이) 등 5종으로서 현재 이 중 붉은멍게와 돌멍게를 제외한 3종이 양식되고 있다.

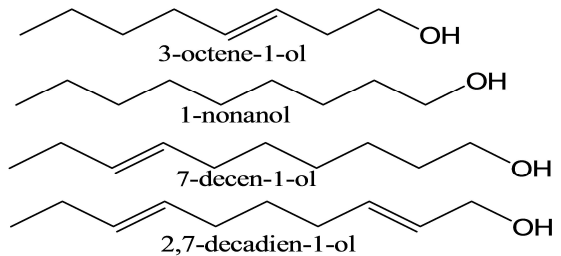
붉은멍게는 우렁쟁이에 비하여 피낭에 돌기가 없이 매끈하며 붉은색이 진하고 마치 복숭아처럼 생겼다고 하여 영명으로는 바다 복숭아(Sea peach)라고 부른다. 우리나라에서는 주로 삼척, 속초 등 동해안 북부와 일본의 Hokkaido, Bering 해, Alaska, 캐나다 북부 연안에 걸쳐 서식하는 한대성 피낭류로서 아열대에 널리 분포하는 분홍멍게(red-throated ascidian, *Herdmania momus*)와는 구별된다. 남해안의 통영 연안과 일본에서 대량으로 양식되어 유통되고 있는 우렁쟁이와는 달리 붉은멍게는 모두 자연산을 채취하여 식용으로 하기 때문에 동해안의 특산물로서 알려지면서 많은 양이 무차별적으로 남획되어 자원이 감소하였으며 양식 기술이 개발되었으나(Lee, 2010), 아직까지도 대량으로 양식되지 않고 있으며 자연산에만 의존하고 있는 실정이다.

멍게류는 일반적으로 산란기가 지난 5월부터 8월이 맛이 좋은 제철이라고 하나(Meongge, 2020), 붉은멍게의 경우, 글리코젠의 함량이나 지방, 에너지 물질 축적을 고려할 때 오히려 가을이 식재로서는 최적기라고 보고하였다(Narita et al., 2017). 붉은멍게를 회를 비롯하여 그외 김치, 산적, 전, 젓갈, 찜, 튀김, 비빔밥 등 다양한 음식의 재료로도 쓰이며 일본에서는 삶아서 말리거나 훈제품으로도 가공한다.

우렁쟁이나 미더덕, 오만둥이 등에 관하여는 많은 연구가 보고되었다. 특히, 항균성을 가지는

여러 종류의 alkyl 또는 alkenyl sulfate가 발견되었으며(Tsakamoto et al., 1994 ; Yun et al., 2007 ; Seo et al., 2018), 우렁쟁이의 혈구로부터는 항균성을 비롯한 다양한 활성을 가진 bromopeptide의 halocyanin이 발견되었다(Azumi et al., 1990). 식품과 관련하여서는 식품학적 특성, 휘발 성분, 정미 성분, 가공, 생리 활성 등 여러 가지 연구들이 되어져 있다(Park et al., 1991 ; Lee et al., 1993 ; Choi and Ho, 1995 ; Oh et al., 1997 ; Kim et al., 2005 ; Park et al., 2006 ; Kwon et al., 2011 ; Kim et al., 2013).

특히 우렁쟁이의 냄새에 관하여는 오래 전에 포화 및 불포화 알콜인 7-decen-1-ol, n-octenol, 1-nonanol, n-decenol이 보고되었으며(Kita, 1957 ; Suzuki, 1959 ; Choi and Ho, 1995), 특히, 불포화 알콜의 2,7-decadienol은 cynthiaol 이라고 명명되어(Suzuki, 1960) 우렁쟁이의 특유의 냄새성분으로 알려지고 있다([Fig. 1]).



[Fig. 1] Some known ascidian flavor components.

또한, Fujimoto et al.(1982a,b)은 이들 우렁쟁이 냄새 성분들이 전구 물질인 alkyl 또는 Alkenyl sulfate 로부터 체내의 효소에 의하여 sulfate기가 분리되어 만들어진다고 생성 기구를 보고하였다.

한편, 붉은멍게에 관련한 연구로서는 붉은멍게의 초임계 가스 및 알콜 추출물이 성계 알 및 유생에 미치는 영향(Drozдова et al., 2009), rhamnose를 함유하는 신규 glycosphingolipid의 분리에 관한 연구(Kojima et al., 2017), 붉은멍게 껍질 지질의 항염증 증강 효과(Monmai et al., 2018), Okhotsk해산 붉은 멍게의 일반 성분 및 carotenoid

조성(Narita et al., 2017), 일본해산 붉은명게의 아미노산 관련 물질(Tabakaeva and Tabakaev, 2017) 등이 있으며, 국내산 붉은 명게를 대상으로 한 연구로서는 붉은명게 체액 세포로부터 항균성 peptide의 분리 및 구조(Lee et al., 2001 ; Jang et al., 2002), 붉은명게와 우렁쟁이의 품질 특성과 항산화 활성(Jo et al., 2010)에 관한 연구가 있으나 그 외에는 찾아 볼 수 없다. 특히, 붉은명게 특유의 향미 성분에 관하여는 구체적으로 알려진 바가 없다.

본 연구는 앞으로 대량 양식되어 동해안의 특산물로서 유통이 기대되는 붉은 명게의 가공적성, 품질 특성을 규명하기 위하여 부위별 수율, 일반성분 조성, 맛에 관련한 유리 아미노산 조성 특성을 분석하였다. 또한, 붉은명게 고유의 향미 성분을 분리 정제하여 질량 분석과 핵자기 공명 분석에 의하여 동정하였으며, 성분별 함량과 조성을 최초로 규명하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료

강원도 주문진의 마트에서 구입한 살아있는 붉은명게를 빙장 상태로 실험실까지 탁송 운반하여 세척하고 내용물이 상하지 않도록 껍질과 내용물을 분리하였다. 껍질 제거와 동시에 머금고 있던 해수를 유출시키고 육질부를 각종 분석 실험에 사용하였다.

2. 부위별 수율 및 일반성분의 분석

개체 중량이 100 g을 초과하는 붉은명게를 각각 총중량, 가식부, 껍질로 나누어 무게를 측정하여 수율을 계산하였으며 수분 함량은 잘 마쇄한 붉은명게 가식부의 일정량을 105℃에서 상압 가열 건조법으로, 조지방은 Folch법(Fujino, 1980), 단백질은 Kjeldahl법(KFDAa, 2019), 회분은 550℃에서 5 시간 동안 회화하여 정량하였다(KFDA,

2019b,c). 무기질 분석은 시료 일정량을 teflon 분해기에 넣어 60% 질산 용액 10 mL를 가하여 150℃에서 투명한 용액이 될 때까지 가열하여 분해하고 용매를 증발시킨 후, 2% 질산 용액으로 희석하여(Kim, 2014) 유도 플라즈마 분광광도계(Inductively Coupled Plasma Spectrophotometry, ICP, XSeries II, Thermo Fisher Scientific Inc., UK)로 분석하였다.

3. 유리 아미노산의 함량 분석

마쇄한 붉은명게 가식부 5 g에 70% ethanol 50 mL를 가하여 환류 냉각장치를 부착한 수욕 중에서 1시간 동안 유리 아미노산을 추출하였다. 추출액은 감압여과하고 잔사에는 다시 70% ethanol 50 mL를 가하여 1시간 동안 재추출하여 감압여과하고 여액은 합하여 감압농축하고 lithium buffer (pH 2.2) 10 mL로 정용한 후 다시 여과(UF, MWCO 30,000)하여 유리 아미노산 자동 분석기(Biochrom30 plus, Biochrom Ltd., UK)로 3회 반복 분석하여 평균값과 표준편차를 구하고 42종의 아미노산 표준품과 유지 시간을 비교하여 동정하고 함량과 비율을 계산하였다.

4. 붉은명게 향미 성분의 분리정제

마쇄한 붉은명게 가식부(2.8 kg)에 3배량의 아세톤으로 추출하여 여과하고 잔사는 3배량의 아세톤으로 재추출하여 여액만을 모아 감압 농축하였다. 농축한 조추출액은 hexane 과 80% methanol로 2회 분배하여 비극성 물질을 제거하고, 80% methanol 층은 다시 농축하여 40% methanol 과 chloroform 층으로 3회 반복하여 분배하고, 40% methanol 층은 농축하여 butanol 로 3회 추출하였다. 그 중, chloroform 층과 butanol 층을 합하여 ODS 칼럼(2 × 20 cm, Develosil ODS LOP, Nomura Chemical Co., Japan)을 이용하여 50%, 70%, 85%, 100% methanol로 분획하였다. 이 중 50% methanol 층을 다시 물, 10%, 30%, 50%

methanol로 각각 용출시켰다. 각 획분은 농축하여 미량을 여지에 묻혀 멩계 특유의 향과 용매를 증발 시킨 후 혀로 맛을 보아 가면서 분획을 진행하였다. ODS 칼럼에서 멩계향과 맛을 내는 10%, 30% methanol 층은 각각 packed ODS 칼럼(1 × 25 cm, PEGASIL ODS SP 100, Senshu scientific Co., Japan)을 사용하여 HPLC로 분리 정제하였다. 용매는 30% methanol을 1 mL/min.의 유속으로 흘러면서 자외선 파장 221 nm에서 monitoring하고 맛과 향을 보며 10분에서 70분 사이에 검출되는 15개의 peak를 분리하였다.

5. 향미 성분의 동정

분리된 각 peak 들은 질량 분석기(High Resolution Mass Spectrometer, JMS-700, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였으며, 이온원은 70 eV의 Electron Impact (EI)를 사용하였다. 질량(m/z)이 같은 peak들은 fragment 이온 분석 자료들로부터 동일한 성분으로 동정하였으며, 그 중 3-octen-1-ol에 대하여는 중 methanol (CD₃OD)을 용매로 핵자기 공명 분광기(Nuclear Magnetic Resonance, NMR, 500 MHz, BRUKER DRX-500, FT-NMR spectrometer, BRUKER Science, MA, USA)를 이용하여 ¹H 및 ¹³C NMR 을 측정하여 구조를 해석하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 붉은멍계의 부위별 수율

붉은 멩계의 부위별 수율은 <Table 1>에 나타내었다. 개체 총중량은 102.6g ~ 179g, 가식부는 32g ~ 83g, 껍질의 무게는 18g ~ 30g이었다. 전체 중량에서 가식부가 차지하는 비율은 23 ~ 48%로 개체에 따른 오차가 컸으며, 우리나라의 수산물 성분분석표(NIFS, 2009)상의 7월산 붉은멍계 가식부 34.8%와는 차이가 있었다. 이는 채취시기, 선도, 생사여부, 아가미등에 머금고 있던 해수의 유

출 정도, 전처리 방법의 차이에 따른 것으로 생각된다. 한편, 러시아의 Okhotsk 해에서 채취한 붉은멍계의 가식부 비율(12 ~ 16%, Narita et al., 2017)은 본 실험에 사용한 붉은멍계보다 28%나 낮았는데 이들은 붉은멍계의 근막채만 분리하여 측정하였기 때문에 가식부의 비율이 낮은 것으로 추정된다.

붉은멍계를 수확하여 전처리 할 경우는 살아있을 때 붉은 멩계가 체내에 머금고 있다가 유출되는 해수의 함량도 전체 무게의 39.5%나 되어 수율에 큰 영향을 주기 때문에 붉은멍계를 가공할 경우 이러한 것들을 고려해야 할 것으로 생각된다.

<Table 1> Yield of tunic and edible part of Sea peach (*H. aurantium*)

No	Total weight(g)	Edible part(g)	Tunic (g)	Eluted juice(g)
1	179.0(100.0*)	83.3(46.5)	29.7(16.6)	66.0(36.9)
2	102.6(100.0)	32.3(31.3)	17.8(17.3)	52.5(51.2)
3	177.8(100.0)	84.7(47.6)	31.0(17.4)	62.1(34.9)
4	112.6(100.0)	47.7(42.4)	23.9(21.2)	41.0(36.4)
5	131.2(100.0)	58.6(44.7)	22.7(17.3)	49.9(38.0)
Mea	140.6±36.0	61.3±22.7	25.0±5.4	54.3±10.0
n	(100.0)	(42.5±6.5)	(18.0±1.8)	(39.5±6.6)

* : percentage of each part.

2. 일반성분 및 무기질 함량

가식부의 수분은 91.6 ± 0.8%, 조지방 0.8 ± 0.1%, 조단백 2.5 ± 0.1% 이었다. 수분 함량은 수산물 성분표(NIFS, 2009) 상의 수분 함량(82%)이나 Okhotsk 해산 붉은멍계(81 ~ 84%, Narita et al., 2017)나 Nakhodka Bay 산 붉은멍계(83.1%, Tabakaeva and Tabakaev, 2017) 보다 10% 정도 많았다. 이는 살아있는 붉은멍계의 아가미 등 조직에 머금고 있던 해수가 전처리 과정 중 유출되기 때문에 죽은 상태의 시료와는 수분 함량이 크게 다를 것으로 추정되며, 계절적으로 산란기 이후 지방이나 글리코겐 함량이 증가하는 시기에는 수분 함량이 감소하는 것으로 보고되었다(Narita et al., 2017).

조회분 중의 무기질 함량은 <Table 2>에 나타내었다. 조회분 함량은 $2.7 \pm 0.1\%$ 로서 수분 함량이 많은데도 불구하고 수산물 성분 분석표(NIFS, 2009) 상의 회분 함량(2.3%)이나 Okhotsk 해산 붉은멍게(1.8 ~ 2.5%, Narita et al., 2017)나 Nakhodka Bay 산(2.4%, Tabakaeva and Tabakaev, 2017) 보다 많았다. 이는 머금고 있던 상당량의 해수 중에 녹아 있는 염분 등의 무기질에 의한 것으로 생각된다. 이는 Na의 농도가 520.8 mg/100 g 으로 다른 무기질에 비하여 월등히 높은 것으로도 알 수 있다.

<Table 2> Content of minerals in Sea peach (*H. aurantium*)

Element	Content(mg/100 g)
Na	520.8 ± 3.2
K	150.8 ± 2.6
Mg	71.4 ± 0.7
Ca	33.0 ± 0.5
Zn	7.0 ± 0.0
Fe	2.8 ± 0.0
Cu	1.0 ± 0.0
Mn	0.1 ± 0.0
Se	0.1 ± 0.0
V	not detected
Total	787.0

무기질 중에서 바나듐(Vanadium, V)은 *Ascidia gemmata* 등과 같은 특정 피낭류의 blood cell에 고농도로 축적되어 있는 것으로 보고되어 있으며, 붉은멍게의 외투부에도 미량 함유되어 있다고 알려져 있으나(0.002 mM, Michibata, 1996), 본 실험에 사용한 붉은멍게의 가식부에서는 검출되지 않았다. 또한, 인체 내에서 여러 가지 중요한 역할을 하는 아연(Zinc, 2020)의 함량이 많았으며(7.0 mg/100 g), 철(iron, 2020)과 미량의 selenium (Shian, 1992)도 함유되어 있었다.

3. 붉은 멍게의 유리 아미노산 조성 특성

붉은멍게에서 동정된 유리 아미노산은 총 29개로서 유리 아미노산 총 함량은 231.7 mg/100 g

이었다(<Table 3>). 이는 Nakhodka Bay 산 붉은멍게의 유리 아미노산 함량(127.9 mg/100 g) 보다 약 2배 가량 우리나라의 동해안산이 많았다 (Tabakaeva and Tabakaev, 2017).

<Table. 3> Content and composition of free amino acids in Sea peach (*H. aurantium*)

Amino acid	Conten (mg/100 g±SD*)	Composition (%)
Phosphoserine	2.46 ± 0.52	1.06
Taurine	89.22 ± 0.31	38.51
Aspartic acid	0.61 ± 0.06	0.26
Threonine	5.89 ± 0.12	2.54
Serine	3.95 ± 0.02	1.71
Asparagine	3.74 ± 0.07	1.61
Glutamic acid	22.62 ± 0.13	9.76
Amino adipic acid	0.18 ± 0.03	0.08
Proline	12.59 ± 0.87	5.43
Glycine	41.22 ± 0.26	17.79
Alanine	12.89 ± 0.10	5.56
Citrulline	0.97 ± 0.11	0.42
α-aminobutylic acid	0.33 ± 0.12	0.14
Valine	2.59 ± 0.12	1.12
Cystine	0.66 ± 0.04	0.28
Methionine	1.12 ± 0.02	0.48
cystathionine	4.59 ± 0.05	1.98
Isoleucine	2.41 ± 0.10	1.04
Leucine	3.16 ± 0.18	1.36
Tyrosine	3.42 ± 0.76	1.48
β-alanine	0.61 ± 0.49	0.26
Phenylalanine	2.65 ± 0.22	1.14
Ammonia	3.22 ± 0.04	1.39
Hydroxylysine	0.27 ± 0.00	0.12
Ornithine	1.23 ± 0.06	0.53
Lysine	6.37 ± 0.04	2.75
3-Methylhistidine	0.12 ± 0.11	0.05
histidine	1.31 ± 0.01	0.56
Arginine	1.28 ± 0.03	0.55
Total	231.66 ± 3.22	100.00

* Standard Deviation

일반적으로 식품을 가열할 경우 우리나라는 성분 중 대부분은 유리 아미노산으로서 유리 아미노산의 함량과 조성 비율은 식품의 맛에 큰 영향을 줄 뿐 아니라 단백질 구성에 관여하지 않는 일부의 아미노산들은 생체 내에서 다양한 작용을

한다. 붉은명게의 유리 아미노산 중에서는 taurine 이 가장 많아 89.2 mg/100 g 으로 전체의 38.4% 를 차지하였다. Taurine은 포유동물의 뇌, 망막, 심장, 간, 근육, 신장, 췌장, 비장, 소장, 폐 및 생식 기관등에 존재하며, 담즙산과 접합, 삼투압 조절, 항산화 작용, 세포 내 이온농도 조절 이외에도 최근 면역 조절, 심혈관, 골격근, 망막 및 중추 신경계의 작용에도 관여하는 등 다양한 생리 작용을 한다고 알려져 있다(Choi and Lee, 2018).

Taurine은 인체 내에서 methionine과 cysteine으로부터 합성되는 양이 많지 않기 때문에 붉은명게는 taurine의 좋은 공급원의 하나라고 할 수 있다.

Taurine 이외의 유리 아미노산으로는 단맛을 가진 glycine이 가장 많아 41.2 mg/100 g (17.8%), glycine이 12.9 mg/100 g(5.6%), proline이 12.6 mg/100 g(5.4%), 감칠맛(umami)의 대표적인 성분인 glutamic acid가 22.6 mg/100 g으로 9.8%를 차지하여 이들이 붉은명게의 맛에 기여 할 것으로 추정되었다(Ajinomoto, 2019).

유리 아미노산 조성은 Nakhodka Bay산 붉은명게의 유리 아미노산 조성과의 유사하여 taurine, glutamic acid, glycine의 비율이 높아 유사하였으나 glycine은 국내산이 4배 이상 많아 차이를 보였다(Tabakaeva and Tabakaev, 2017). 그 외, 단백질 구성하는 유리 아미노산들은 미량으로 맛에 크게 영향을 주지 않을 것으로 판단되었다.

그러나, proline의 경우 α -cyclodextrin 수용액에서는 단맛이 아닌 약간 쓴맛을 나타내며(Linde et al., 2009) 기질의 영향이나 염류 등 무기질의 영향으로 맛이 더 강하여 질 수도 있다. 이와 같이 여러가지 유리 아미노산 성분들은 다른 성분들과 복합적으로 작용하여 붉은명게의 맛에 영향을 줄 것으로 판단된다.

4. EIMS에 의한 특유의 향미 성분의 동정

붉은명게 특유의 향미 성분은 총 15개의 휘분

이 분리되었으며 이를 EIMS를 측정하여 개열 양상을 조사한 결과 C8 ~ C12 까지의 포화 및 불포화 알콜에 상당하는 6개 성분의 fragment 이온 peak들이 각각 확인되었다(<Table 4>).

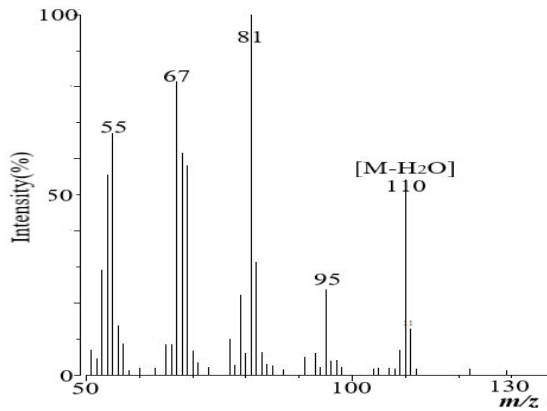
이들의 mass spectrum 상에 나타난 peak들은 모두 분자 이온에서 물 분자(H₂O) 이온에 상당하는 18 mass unit가 적은 이온 peak 들이다. 일반적으로 포화 또는 불포화의 지방족 1가 알콜의 EIMS 상에서 개열 형태를 보면, 분자 이온 peak[M]는 약하거나 나타나지 않고 그 대신 분자 이온에서 물 분자 이온이 이탈된 [M - H₂O]· 이온의 peak가 검출되는 특성을 가진다(Dunnivant, 2017 ; Araki, 2000).

<Table 4> EIMS fragment ion of ascidian flavor compounds from the Sea peach (*H. aurantium*).

No	Compound	Molecular weight[M]	<i>m/z</i> [M-H ₂ O]·
1	3-octen-1-ol	128	110
2	1-nonanol	144	126
3	1-decadienol	154	136
4	1-decenol	156	138
5	1-undecadienol	168	150
6	1-dodecenol	186	168

따라서 3-octen- 1-ol은 *m/z* 110, 1-nonanol은 *m/z* 126, 1-decadienol은 *m/z* 136, 1-undecadienol은 *m/z* 150, dodeca- dienol은 *m/z* 16에 각각 [M - H₂O]· 이온 peak가 검출되었다. 따라서 이들은 말단에 hydroxyl 기를 가지는 각각의 분자량에 상당하는 1가의 포화 및 불포화 알콜로 동정하였다. EIMS의 대표적인 예로서 3-octen-1-ol의 mass spectrum 을 [Fig. 2]에 나타내었다.

3-Octen-1-ol의 경우, [M - H₂O]· 에 상당하는 *m/z* 110 이외에 1가 알콜의 특징인 [M - 33], [M - 46] fragment 이온들도 각각 *m/z* 95, *m/z* 81에 검출되었으며, 3-octen-1-ol에서 나타내는 *m/z* 67, *m/z* 55 에 상당하는 fragment 이온들도 관측 되었다(NIST, 2019).



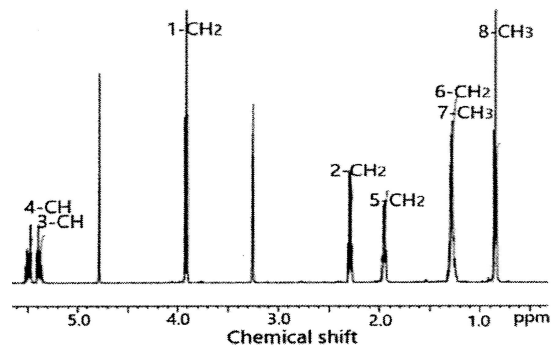
[Fig. 2] EIMS spectrum of 3-octen-1-ol.

탄소 10개의 1-decenol은 최초로 *tans,cis*-7-decen-1-ol 혼합물로 Kita(1957)에 의하여 우렁챙이로부터 냄새 성분으로 보고되었으며, 그 후, 7-*cis*-decen-1-ol, n-octanol, n-decenol (Suzuki, 1959), 2-*trans*, 7-*cis*-decadien-1-ol (Suzuki, 1960)이 보고되었다. 또한, Fujimoto et al.(1982b)은 GC-MS 분석을 통하여 1-octanol, 1-octenol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-decenol, 1-decadienol 등 6개를 우렁챙이의 냄새성분으로 동정하였다. 한편, Choi and Ho(1995)는 우렁챙이 휘발성분으로 1-octanol, 3-octen-1-ol, 1-nonanol, 1-decanol, 7-decen-1-ol, 2,7-decadien-1-ol 등을 보고하였다. 따라서 본 연구에서 동정된 1-decenol은 7-decen-1-ol로 추정되며, 1-decadienol은 2-*trans,cis*-7-decadien-1-ol로 추정되었다.

5. 3-Octen-1-ol의 NMR에 의한 동정

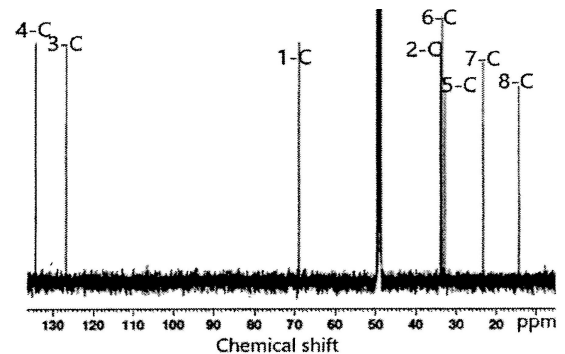
분리된 3-octen-1-ol의 proton NMR spectrum은 [Fig. 3]에 나타내었다. 수소의 경우 8개 중에서 chemical shift가 다른 7개의 signal이 관측되었다.

각각의 적분 값으로부터 C6와 C7 위치의 methylene 수소는 $\delta = 1.27$ ppm에 중복되어 관측되었으며, 그 외의 methylene 수소는 각각 다른 위치에 shift되어 이웃하는 수소의 영향으로 triplet 또는 quartet으로 관측되었다.



[Fig. 3] proton NMR spectrum of 3-octen-1-ol (CD_3CD , 500 MHz).

C8의 methyl 수소는 $\delta = 0.8$ ppm에 triplet으로, C3와 C4의 methyne 수소는 multiplet으로 각각 $\delta = 5.38, 5.48$ ppm에 관측 되었고, hydroxyl기의 수소는 관측되지 않았다. 또한 결합정수 값(J)로부터 *cis*-3-octene-1-ol로 추정되었다(<Table 5>).



[Fig. 4] ^{13}C NMR spectrum of 3-octen-1-ol (CD_3OD , 500 MHz).

한편, 3-octen-1-ol의 ^{13}C NMR spectrum은 [Fig. 4]에 나타내었다. 탄소는 모두 8개의 탄소의 chemical shift가 관측되었다. C3와 C4 위치의 methyne 탄소는 각각 $\delta = 126.8$ ppm, $\delta = 134.3$ ppm에 관측되었으며 그 외의 methylene 탄소들은 각각 $\delta = 20 \sim 35$ ppm 사이에 관측되었다. C8 위치의 말단 methyl 탄소는 $\delta = 14.4$ ppm에 관측되었고 hydroxyl기와 결합한 C1 위치의 methylene 탄소는 hydroxyl기의 영향으로 $\delta =$

69.0 ppm에 관측되었다.

<Table 5> Assignment of proton and ¹³C NMR chemical shifts to cis-3-octen-1-ol (CDCl₃, 500MHz)

	Chemical shifts(δ ppm)	
	¹ H(ppm)	¹³ C(ppm)
1-CH ₂ -	3.91(2H, t, J = 7.0 Hz)	69.0
2-CH ₂ -	2.29(2H, q, J = 6.0 Hz)	33.85
3-CH-	5.38(1H, q, J = 1.0 Hz)	126.8
4-CH-	5.48(1H, q, J = 1.0 Hz)	134.3
5-CH ₂ -	1.95(2H, q, J = 6.5 Hz)	32.9
6-CH ₂ -	1.27(2H, m)	33.5
7-CH ₂ -	1.27(2H, m)	23.3
8-CH ₃ -	0.84(3H t, J = 7.0 Hz)	14.4

이들 각각의 proton과 ¹³C NMR의 chemical shift 값을 귀속한 자료를 <Table 5>에 나타내었으며, 이러한 MS와 NMR 측정 결과와 NMR data base로부터 이는 cis-3-octen-1-ol로 동정하였다 (NIST, 2020 ; 3-Octen-1-ol, 2020).

6. 붉은명게 특유의 향미 성분 함량

붉은명게에서 느끼는 고유의 명게향이나 맛은 우렁쟁이나 미더덕과 유사하며 우렁쟁이의 향이나 맛보다 훨씬 강하였다. 이는 전술한 유리 아미노산이나 일반적인 미량의 휘발성 합황 화합물들과는 다른 성분으로서 우렁쟁이에서 이미 알려진 cynthiaol을 포함한 포화 또는 불포화 지방족 알콜로 추정되었다.

붉은명게 아세톤 추출물의 chloroform과 butanol 용출구를 역상 ODS 칼럼에서 분리정제한 붉은명게 특유의 향과 맛을 가진 6개 성분의 함량은 각각 <Table 6>에 나타내었다.

향미 성분 함량은 총 140.7 mg/100 g이었으며, 그 중 1-decadienol이 22.7 mg/100 g으로 가장 많아 전체의 49.4%를 차지하였다. 우렁쟁이에서 향미 성분의 대표적인 성분으로 cynthiaol 이라고 명명된 성분과 동일하게 붉은명게에서도

1-decadienol이 고유의 향과 맛의 주성분으로 추정되었다(Suzuki, 1960). 그러나 octanol, nonenol은 검출되지 않았으며, 새로이 1-undecadienol과 dodecadienol이 발견되었으나 이들의 2중 결합 위치는 확인되지 않았다.

<Table 6> Isolated ascidian flavor compounds from the Sea peach (*H. aurantium*)

No	Compound	Content		Composition (%)
		mg*	mg/100g	
1	3-octen-1-ol	134.3	4.8	10.4
2	1-nonanol	56.7	2.0	4.4
3	1-decadienol	635.4	22.7	49.4
4	1-decenol	79.1	2.8	6.1
5	1-undecadienol	236.3	8.4	18.4
6	1-dodecenol	145.2	5.2	11.3
Total		1,287.0	140.7	100.0

* : total content obtained from 2.8 kg of sample

Fujimoto et al(1982b)은 우렁쟁이에서 alkyl 또는 alkenyl sulfate가 알콜의 전구물질로서 내장 중의 효소인 alkyl sulfhydrolyase에 의하여 1가 알콜들이 만들어진다고 하였으나 붉은 명게의 경우, 이와 같은 향균성을 가지는 alkyl 또는 alkenyl sulfate 들은 발견되지 않았으며, 대부분의 경우 C16 이상의 장쇄 지방산들이 분해되어 생성될 가능성도 배제할 수 없다. Choi and Ho(1995)는 우렁쟁이의 휘발성 물질 중에 C8 ~ C12의 포화 또는 불포화 지방산들이 검출되었다고 하였다. 이러한 증쇄의 1가 알콜들은 여러 가지 해양 생물에서도 발견되고 있으나(Suzuki, 1959), 양이 극히 적으며, 명게 종류처럼 다량으로 가지고 있는 것은 종 특이성으로 보인다. 독특한 명게 향과 맛을 가진 이들이 수중에서 고착 생활을 하며 살아가는 명게류에 있어서 먹이 생물의 유인 작용이나 껍질에 다른 생물이 부착되지 않는 것으로 보아 부착을 저해하는 pheromone 으로서 작용할 가능성도 있다. 실제로 불포화 알콜의 dodeca-3, 6-dien-1-ol은 흰개미의 성 유인과 trail following

pheromone으로서 작용한다(Robert et al., 2004).

Octenol의 경우, 분자내에서 이중 결합의 위치가 다르거나, hydroxyl기의 위치가 다른 여러 가지 이성체들이 존재하며, 독특한 활성을 가지는 것들도 있다. 1-Octen-3-ol은 3-octen-1-ol과 이중 결합과 hydroxyl기의 위치가 다른 약간의 차이지만 버섯, 곰팡이, 라벤더 등에도 들어 있어 mushroom alcohol이라고 하며, 버섯향을 내는 식품 첨가물로서도 이용되고 있다(1-octen-3-ol, 2020a). 또, 특이한 곰팡이 냄새로 모기등 해충의 유인활성이 강하여(Takken and Kline, 1989) 모기를 유인하는 유인제로 쓰이며(1-octen-3-ol, 2020b), 이와 반대로 민달팽이류와 특정 곤충을 퇴치하는 효과도 있다(Sawahata et al., 2008).

우리나라에서 식용으로 하는 멍게류와는 달리 비식용 멍게류에서는 다양한 종류의 생리활성 물질이 발견되어 의약품 개발이 이루어지고 있다(Palanisamy et al., 2017).

앞으로 붉은멍게가 가지고 있는 지방족 계열의 포화 및 불포화 알코올의 생합성 및 대사, 체내에서의 기능을 포함하여 이들이 가지는 다양한 생리활성과 이들의 이용에 관하여 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

IV. 결론

붉은멍게의 식품학적 특성을 규명하기 위하여 살아있는 붉은멍게를 시료로 가식부의 수율, 무기질, 유리 아미노산 조성 및 붉은멍게 특유의 향미성분에 관하여 조사하였다.

붉은멍게의 가식부 수율은 전체 무게의 42.5%, 탈각시 유출되어 버리는 액즙은 39.5% 이었다. 무기물 중에는 아연(7 mg/100 g)과 미량의 selenium이 함유되어 있었다. 유리 아미노산 중에서는 taurine이 89.2 mg/100 g(38.4%), glycine 41.2 mg/100 g(17.8%), glutamic acid가 22.6 mg/100 g(9.8%), alanine이 12.9 mg/100 g(5.6%)이

었다.

붉은멍게 특유의 향미성분으로서는 1-nonanol, 1-decadienol, 1-decenol 1-undecadienol, 1-dodecenol 이 각각 EIMS로 cis-3-octen-1-ol은 EIMS, NMR spectrum 으로 동정되었다. 그 중 가장 많은 것은 1-decadienol로서 22.7 mg/100 g으로 전체의 49.4%를 차지하였다.

References

- Ajinomoto(2019). Power of amino acids, <https://www.ajinomoto.co.jp>.
- Araki J, Masuko Y, Yamamoto S and Kaneta T(2000), Spectrometric identification of organic compounds, 6 Ed. Tokyokagakudojin, Japan, pp. 20.
- Azumi K, Yokosawa H and Ishii S(1990). Halocyanamines: novel antimicrobial tetrapeptide-like substances isolated from the hemocytes of the solitary ascidian *Halocynthia roretzi*, Biochemistry, 29, 156~165.
- Bulgumneongge(2019). <https://m.blog.naver.com>.
- Choi BD and Ho CH(1995). Volatile compounds of ascidian, *Halocynthia roretzi*, J, Korean Fish. Soc. 28, 761~769.
- Choi WS and Lee JS(2018). The effect of taurine Intake among Korean college students: Serum Biochemistry and Blood Hematology, Korean J Clin Lab Sci. 50, 236~244. <https://doi.org/10.15324/kjcls.2018.50.3.236>.
- Drozdova AI, Chizhovab L, Chudno TL, Skitb, VM, Yusupovb VM, Pokrovskiic OI, Parenagoc OO, Busarograd NG, Isaid SV and Bagratashvilie VN(2009). Effect of supercritical and aqueous - alcoholic extracts from *Halocynthia aurantium* on gametes, zygotes, and embryos of Sea Urchin, Russian Journal of Physical Chemistry B, 3, 1140~1144.
- Dunnivant FM(2017). Gas chromatography, liquid chromatography, and capillary electrophoresis mass spectrometry: A basic introduction, 6.10. Fragmentation of alcohols, online edition, http://people.whitman.edu/~dunnivfm/CMS_Ebook/C H6/6_10.html.
- Fujimoto K, Miyayama Y and Kaneda T(1982a).

- Mechanism of the formation of ascidian flavor in *Halocynthia roretzi*. Bull Jap Soc Sci Fish. 48, 1323~1326.
- Fujimoto K, Ohtomo H, Kanazawa A, Kikuchi and Kaneda T(1982b). Alkyl sulfates as precursors of ascidian flavor in *Halocynthia roretzi*, Bull Jap Soc Sci Fish. 48, 1327~1331.
- Fujino YH(1980), Introduction of fat analysis, Gakkai-shuppan center, Japan, pp. 42.
- NIFS(2009). Chemical composition of marine products in Korea 2009, 2 Ed, National Institute of Fisheries Science, pp. 90.
- Iron(2020). <https://ko.wikipedia.org>.
- Jang WS, Kim KN, Lee YS, Nam MH and Lee IH(2002). Halocidin: a new antimicrobial peptide from hemocytes of the solitary tunicate, *Halocynthia aurantium*, FEBS Letters, 521, 81~86. [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-5793\(02\)02827-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-5793(02)02827-2).
- Jo JE, Kim KH, Yoon MH, Kim NY, Lee C and Yook, HS(2010). Quality characteristics and antioxidant activity research of *Halocynthia roretzi* and *Halocynthia aurantium*, J Korean Soc Food Sci Nutr 39, 1481~1486. <http://dx.doi.org/10.3746/jkfn.2010.39.10.1481>.
- KFDAa(2019). Food code, Chapter 8, General test method 2.1.3.1, Total nitrogen and crude protein.
- KFDAb(2019). Food code, Chapter 8, General test method 2.1.2, ash.
- KFDAc(2019). Food code, Chapter 8. General test method, 2.2.1.1, preparation of mineral test solution.
- Kim KH(2014). Concentration and risk assessment of heavy metal in mainly consumed fishes, MS Thesis, Gyeongsang National University, 23~58.
- Kim JJ, Kim SJ, Kim SH, Park HR and Lee SC(2005). Antioxidant and anticancer activities of extract from *Styela plicata*, J Korean Soc Food Sci Nutr, 34, 937~941. <http://dx.doi.org/10.3746/jkfn.2005.34.7.937>
- Kim JH, Kim MJ, Lee, JS, Kim KH, Kim, HJ, Heu MS and Kim JS(2013). Development and characterization of sea squirt *Halocynthia roretzi* Sikhae, Kor J Fish Aquat Sci 46, 27~36. <http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2013.0027>.
- Kita M(1957). Isolation of 7-decen-1-ol from an ascidian. J of Org Chem. 22, 436~438.
- Kojima H, Shinohara R, Itonori S and Ito M(2017). Characterization of a novel rhamnose-containing acidic glycosphingolipid from the ascidian *Halocynthia aurantium*, J. Oleo Sci. 66, 285~295. <http://dx.doi.org/10.5650/jos.ess16150>.
- Kwon TH, Kim JK, Kim TW, Lee JW, Kim JT, Seo HJ, Kim MJ, Kim CG, Jeon DS and Park NH(2011). Antioxidant and anti-lipase activity in *Halocynthia roretzi* extracts, Korean J. Food Sci. Technol. 43, 464~468. <http://dx.doi.org/10.9721/KJFST.2011.43.4.464>.
- Lambert G, Karney RC, Rhee WY and Carman MR(2016). Wild and cultured edible tunicates: a review, Management of Biological Invasions, 7, 59~66. <http://dx.doi.org/10.3391/mbi.2016.7.1.08>.
- Lee IH, Lee YS, Kim CH, Kim CR, Hong T, Menzel L, Boo LM, Pohl J, Sherman M, Waring A and Lehrer RI(2001). Dicynthurin: an antimicrobial peptide from hemocytes of the solitary tunicate, *Halocynthia aurantium*, Biochim. Biophys. Acta 1527, 141~148. [https://doi.org/10.1016/S0304-4165\(01\)00156-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4165(01)00156-8).
- Lee JH(2010). Development of culture technique for solitary ascidian, *Halocynthia aurantium*, 2010 Report of National Fisheries Research & Development Institute East Sea Fisheries Research Institute, NIFS.
- Lee KH, Cho HS, Lee DH, Kim MG, Cho YJ, Suh JS and Kim DS(1993). Processing and quality evaluation of fermented ascidian. Korean J Food Sci Technol 26, 330~339.
- Linde GA, Laverde AJ, Flaria EV, Barros Colautoa NB, Moraes FF and Zanin GM(2009). Taste modification of amino acids and protein hydrolysate by α -cyclodextrin, Food Research International 42, 814~818. <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.03.016>.
- Meongge(2020). <https://ko.wikipedia.org/wiki>.
- Michibata H(1996). The Mechanism of accumulation of Vanadium by ascidians: some progress towards an understanding of this unusual phenomenon, ZOOLOGICAL SCIENCE 13, 489~502.
- Monmai C, Go SH, Shin IS, You SG, Lee HJ, Kang SB and Park W(2018). Immune-enhancement and anti-inflammatory activities of fatty acids extracted from *Halocynthia aurantium* tunic in RAW264.7

- Cells, Mar. Drugs, 16, 309~321.
<http://dx.doi.org/10.3390/md16090309>.
- Narita M, Maoka T, Kuwahara Y and Ebitani K(2017). Proximate composition and carotenoids composition of *H. aurantium* in the Okhotsk Sea, Nippon Suisan Gakkaishi, 83, 996~1004.
<https://doi.org/10.2331/suisan.17-00040>.
- NIST(2020). 3-Octen-1-ol, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C20125842&Mask=200#Refs>.
- 1-Octen-3-ol(2020a), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/pound/1-octen-3-ol>.
- 1-Octen-3-ol(2020b), <https://en.wikipedia.org/wiki/1-Octen-3-ol>.
- 3-Octen-1-ol(2020), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/28937>.
- Oh KS, Kim JS and Heu MS(1997). Food constituent of edible ascidian *Halocynthia roretzi* and *Pyura michaelsoni*, Korean J. Food Sci. Technol., 29, 955~962.
- Palanisamy SK, Rajendran NM and Marino A(2017). Natural Products Diversity of Marine Ascidiaceae (Tunicates; Ascidiacea) and Successful Drugs in Clinical Development, Nat. Prod. Bioprospect. 7, 1~111.
<http://dx.doi.org/10.1007/s13659-016-0115-5>.
- Park CK, Matsui T, Watanabe K, Yamaguchi K and Konosu S(1991). Regional variation of extractive nitrogenous constituents in the ascidian, *Halocynthia roretzi*, muscle. Bull Japan Soc Sci Fish 57, 731~735.
- Park SM, Lee BB, Hwang YM and Lee SC(2006). Quality properties of fish paste containing *Styela clava*, J Korean Soc Food Sci Nutr, 35, 908~911.
<http://dx.doi.org/10.3746/jkfn.2006.35.7.908>.
- Robert A1, Peppuy A, Sémon E, Boyer FD, Lacey MJ and Bordereau C(2004). A new C12 alcohol identified as a sex pheromone and a trail-following pheromone in termites: the diene (Z,Z)-dodeca-3,6-dien-1-ol, Naturwissenschaften, 91, 34~39.
<https://doi.org/10.1007/s00114-003-0481-9>
- Sawahata, T, Shimano S and Suzuki M(2008). *Tricholoma matsutake* 1-octen-3-ol and methyl cinamate repel mycophagous *Proisotoma minuta* [Collembola: Insecta], Mycorrhiza, 111~114.
<https://doi.org/10.1007/s00572-007-0158-x>.
- Seo JH, Kim CH and Lee JS(2018). New antibacterial sulfated alkenes in the pleated sea squirt, *Styela plicata*, JFMSE, 30, 1834~1844.
<http://dx.doi.org/10.13000/JFMSE.2018.10.30.5.1838>.
- Shian I(1992). Trace elements and human health with emphasis in those aspects peculiar to selenium, Jpn. J. Nutr. 50, 253~264.
- Suzuki Y(1959). Biochemical studies of the ascidian, *Cynthia roretzi* v. DRASCHE. II. Isolation of n-octanol, n-decenol and n-decadienol, Tohoku Journal of Agriculture Research, 65~69.
- Suzuki Y(1960). Biochemical studies of the ascidian, *Cynthia roretzi* v. DRASCHE. III. The constitution of new n-decadienol, Tohoku Journal of Agriculture Research, 391~395.
- Tabakaeva OV and Tabakaev AV(2017). Amino acid related compounds from the ascidian *Halocynthia aurantium* from the Sea of Japan, Chemistry of Natural Compounds, 53, 722~725.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10600-017-2099-8>.
- Takken W and Kline DL(1989). Carbon dioxide and 1-octen-3-ol as mosquito attractants. Journal of the American Mosquito Control Association 5, 311~316.
- Tsakamoto S, Kato H, Hirota H and Fusetani N(1994). Antibacterial and antifungal sulfated alkane and alkenes from *Halocynthia roretzi*, J. Nat Prod. 57, 1606~1609.
- Yun SM, Jang JH, Ryu JU, Choi BD and Lee JS(2007). Antibacterial sulfated alkene from a tunicate, *Styela clava*, Natural Product Sciences, 13, 132~134.
- Zinc(2020). <https://ko.wikipedia.org>.

• Received : 03 September, 2020

• Revised : 28 September, 2020

• Accepted : 12 October, 2020