

## 솔과 식물 종실유의 지방산 조성

김성진 · 김지수 · 이민옥 · 조용계

동아대학교 식품영양학과

### Fatty Acid Compositions of Some Seed Oils from the *Pinaceae* Family

Kim, Seong-Jin · Kim, Gee-Su · Yi, Min-Ok · Joh, Yong-Goe

Dep. Food Science & Nutrition, Dong-A University, 604-714 Pusan, Korea

#### ABSTRACT

Levels of total lipids in the seeds of three species of the *Pinaceae* family were determined and their fatty acid compositions were also analyzed by a gas-chromatograph equipped with a capillary column coated with Carbowax 20M. The results are summarized as follows:

Lipid contents of the seeds amounted to 56.9% in *P. koraiensis*, 29.9% in *P. thunbergii*, and 21.2% in *P. rigida*. In all lipids 19~20 fatty acid were detected and, suprisingly, fatty acids having  $\Delta^5$ -non-methylene interrupted conjugate double bond such as  $\Delta^{5,9}$ -C<sub>18:2</sub>,  $\Delta^{5,9,12}$ -C<sub>18:3</sub> and  $\Delta^{5,11,14}$ -C<sub>20:3</sub> occurred in appreciable amounts. In the lipids of *P. koraiensis*, the main component was C<sub>18:2</sub> $\omega_6$  (45.0%), followed by C<sub>18:1</sub> $\omega_9$  (26.9%) and  $\Delta^{5,9,12}$ -C<sub>18:3</sub> (14.6%), and then  $\Delta^{5,9}$ -C<sub>18:2</sub> (2.2%) and  $\Delta^{5,11,14}$ -C<sub>20:3</sub> were also present. Levels of saturated fatty acid such as C<sub>16:0</sub> and C<sub>18:0</sub> were as low as 7.5%. The seed oil of *P. thunbergii* predominantly comprised C<sub>18:2</sub> $\omega_6$  (45.2%), and was then occupied by equal amounts  $\Delta^{5,9,12}$ -C<sub>18:3</sub> (18.1%) and C<sub>18:1</sub> $\omega_9$  (18.1%). Its  $\Delta^{5,11,14}$ -C<sub>20:3</sub> (5.8%) level was the highest in the samples tested.  $\Delta^{5,9}$ -C<sub>18:2</sub> (2.8%) was also detected with other minor components. In the oils from the seeds of *P. rigida*, C<sub>18:2</sub> $\omega_6$  was present as a main component, accompanied by C<sub>18:1</sub> $\omega_9$  (21.6%) and  $\Delta^{5,9,12}$ -C<sub>18:3</sub> (20.3%). The latter showed higher level than in any other samples. A minor component corresponding to  $\Delta^{5,9,12,15}$ -C<sub>18:4</sub> (not confirmed by GC-Mass) occurred in *P. thunbergii* and *P. rigida*.

#### I. 서 론

일반적으로 식물종실에는 methylene interrupted conjugate double bond를 가진  $\Delta^6$ -과  $\Delta^9$ -지방산이 널리 존재한다고 한다.<sup>1)</sup> 그러나 Ikeda 등<sup>2)</sup>은 편백과 측백나무(*Biota orientalis*)의 종자에  $\Delta^6$ -,  $\Delta^9$ -지방산 외에 all-cis- $\Delta^{5,11,14}$ -eicosatrienoic acid와 all-cis- $\Delta^{5,11,14,17}$ -eicosatetraenoic acid와 같은 non-methyl-

ene interrupted conjugate double bond(NMDB)를 가진 지방산이 존재한다고 하였으며, Plattner 등<sup>3)</sup>은 일본 잎갈나무(*Larix leptolepis*) 종자에 all-cis- $\Delta^{5,9}$ -octadecadienoic acid와 all-cis- $\Delta^{5,9,12}$ -octadecatrienoic acid가 존재함을 보고하였다. 그리고 Smith 등은 천남성과 산부채(*Caltha plustris* L.) 종자<sup>4)</sup>에 all-cis- $\Delta^{5,11,14}$ -eicosatrienoic acid와 all-cis- $\Delta^{5,11,14,17}$ -eicosatetraenoic acid가, *Teucrium depressum* 종자<sup>5)</sup>에 all-cis- $\Delta^{5,9,12}$ -octadecatrienoic acid

가 존재한다고 하였다. 또 Chang 등<sup>6)</sup>도 meadow-foam(*Limnanthes alba*) 종실유에  $\Delta^5$ -octadecamonoenoic acid와  $\Delta^5$ -eicosamonoenoic acid의 존재를 보고하였다. Jamieson<sup>7)</sup>, Nicols<sup>8)</sup>, Haigh<sup>9)</sup>는 침엽수의 잎과 종자에  $\Delta^5$ -NMDB를 가진 지방산이 존재한다고 하였으며, 특히 소나무과 식물에 그 함량이 높다고 하였다.

한편, 소나무과 식물 종실인 잣에 관한 보고<sup>10)</sup>를 살펴보면 총지질의 96.7%를 차지하고 있는 중성지질층에 arachidic acid( $C_{20:0}$ )가 14.4%나 함유되어 있다고 하였으나, 천 등<sup>11)</sup>은 arachidic acid가 1% 미만이라고 보고하였고 모<sup>12)</sup>는 arachidic acid가 함유되어 있지 않다고 보고하는 등 그 연구결과가 서로 상이하였다. 또, 최근에  $\Delta^5$ -NMDB가 존재하는 식물유는 methylene interrupted conjugate double bond기를 가진 지질보다 그 산화속도가 느리다고 하였다.<sup>13)</sup> 그는 잣에는 항상화성 물질의 함량이 낮는데 그 산화속도가 느린 것은 잣지질에 존재하는 지방산 구조와 관계있는 것으로 추측하였다.

본인은 이런 점을 규명하기 위한 첫단계로, capillary column을 장착한 GC로 소나무과에 속하는 잣, 곰솔 및 리기다소나무 종자에서 얻은 총지질의 지방산조성을 분석하였더니 이미 보고된 결과와 상이함을 발견하였다. 이에 그 결과를 보고하고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재 료

본 실험에 사용된 잣과 곰솔종자는 1991년도 강원도산을 구입하였고 리기다소나무 종자는 1992년 1월에 동아대학교에서 채집하여 정선한 후 사용하였다.

### 2. 총지질 추출

총지질의 추출은 Bligh & Dyer법<sup>14)</sup>에 따라 실시하였다. 즉, 각 시료 종자를 마쇄하여  $CHCl_3$ :MeOH (2:1, V/V) 혼합액으로 추출하고 다음에  $CHCl_3$ 만으로 3회 반복추출, 여과한 후 여기에 1% NaCl 용액을 가하여 수용성 물질을 제거하고  $CHCl_3$ 층만을 모아 rotary vacuum evaporator에서 용매를 제거하여 총지질을 얻었다.

### 3. Fatty acid methyl ester(FAME) 조제<sup>15)</sup>

총지질 100mg에 0.05% BHT를 함유한 hexane(1 ml)을 넣고 sodium methoxide-methanol(5ml)와 methyl acetate(5ml)를 가하여 잘 흔들어 섞은 뒤 50℃에서 하룻밤 방치한 다음 여분의 시약을  $N_2$  기류하에서 제거하였다. 여기에 hexane(3ml)과 물(3 ml)을 가하여 vortex mixer로 잘 섞은 뒤 FAME를 hexane층으로 이행시키고, 물층에 다시 hexane(3 ml)을 가하여 잔존하는 FAME를 완전히 hexane층으로 회수하였다. 이렇게 얻어진 hexane층을 감압농축하여 얻어진 FAME를 florisil column에 흡착시켜 hexane-acetone(99:1, V/V)으로 순수한 FAME를 용출시켰다(Fig. 1).

### 4. Picolinyl ester조제<sup>16)</sup>

FAME를 가수분해 시켜 유리지방산을 회수한 다

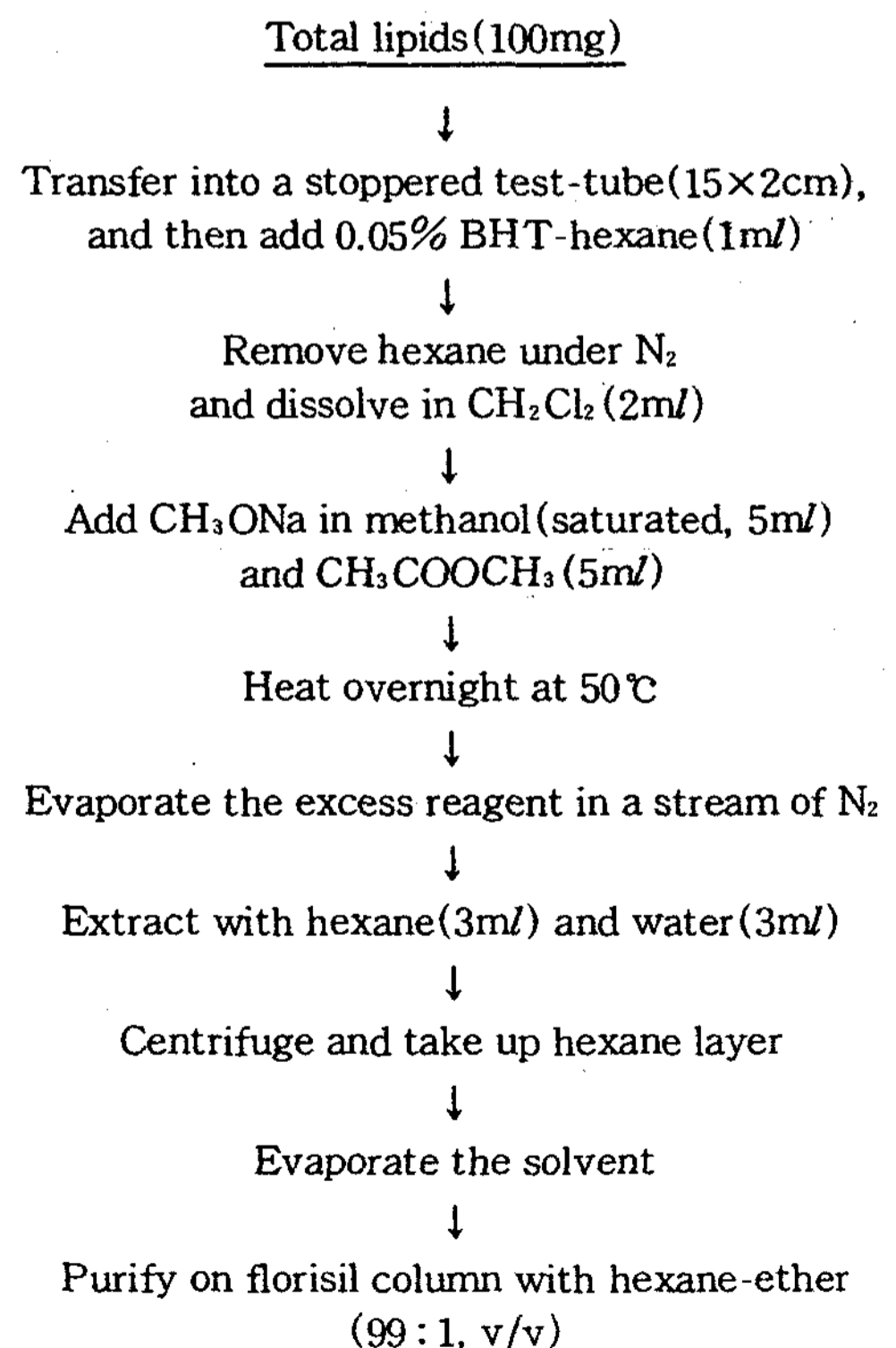


Fig. 1. A procedure for preparation of fatty acid methyl esters.

음 diethyl ether 2ml로 유리지방산을 녹인 후 tri-fluoroacetic anhydride를 0.8ml 가해서 50℃에서 1시간 동안 반응시킨 다음, 여분의 시약을 질소 기류 하에서 제거시키고 여기에 10% 3-(hydroxy methyl)pyridine-tetrahydrofuran 0.8ml를 가하여 50℃에서 1시간 동안 반응시켰다. Picolinyl ester를 hexane-diethyl ether(1:2, V/V)으로 회수하여 물(5ml), 1M HCl(3ml, ×3), 물(5ml, ×3)의 순으로 씻은 후 용매를 감압농축하여 florasil column에서 hexane-diethyl ether(1:1, V/V)로 용출시켜 정제하였다.

5. GC 및 GC-Mass조건

FAME GC분석은 Hewlett Packard 5890 capillary gas chromatography로 했으며 column은 Carbowax 20M이 coating된 fused silica column(25m × 0.22mm, i.d.)을 사용했고 175℃에서 3분간 유지 후 205℃까지 4℃/min로 승온하여 여기서 30분간 유지토록 하였으며 carrier gas로 N<sub>2</sub>를 사용하였다 (Table 1). 표준품으로 C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub>ω<sub>9</sub>, C<sub>17:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>ω<sub>9</sub>, C<sub>18:2</sub>ω<sub>6</sub>, C<sub>18:3</sub>ω<sub>6</sub>, C<sub>18:3</sub>ω<sub>3</sub>, C<sub>20:0</sub>, C<sub>20:1</sub>ω<sub>9</sub>, C<sub>20:2</sub>ω<sub>6</sub>, C<sub>20:3</sub>ω<sub>3</sub> 및 C<sub>22:0</sub>는 Nu Chek Prep사(Elysian, MN, USA)에서 구입하였고, C<sub>16:2</sub>ω<sub>6</sub>과 C<sub>16:3</sub>ω<sub>3</sub>은 명태간유에서 얻은 것을 사용하였다. 이들의 retention time과 본 실험의 peak의 그것과 비교하여 대부분 지방산을 동정하였으나, 미동정지방산은 picolinyl ester로 만들어 GC-Mass로 동정하였다.

또한 미동정지방산 picolinyl ester의 mass spec-

Table 1. GC condition for analysis of fatty acid methyl esters from *Pinus koraiensis*

Instrument	: Hewlett Packard 5890 capillary gas chromatography
Column	: A fused silica column(25m × 0.22 mm, I. D.) coated with Carbowax 20M(Hewlett Packard, Avondale, PA, USA)
Column temp	: Held at 175℃ for 3min., then temperature programmed at 4℃/min to 205℃, and held at this point for a further 30min
Carrier gas	: N <sub>2</sub> (25ml/min, split ratio 1 : 100)
Detector	: FID

trum을 cross-linked(5% phenylmethyl) silicone으로 coating한 fused silica capillary column이 장착된 Hewlett Packard 5970 Mass Selective Detector에서 측정하였으며, 이때 carrier gas로 He을 사용했으며, 60℃에서 220℃까지는 50℃/min로 승온하였고 여기서 250℃까지는 1℃/min로 승온하였다. 또 ionization chamber의 energy는 70eV였다.<sup>17)</sup>

6. IR 측정

IR 측정시 Perkin Elmer 683 Spectrophotometer를 사용하였으며, 분석할 시료를 chloroform에 녹여 NaCl disc에 얇은 막을 만들어 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 총지질 함량

각 시료의 총지질 함량은 Table 2에 표시한 바와 같다. 즉, 잣은 56.9%, 곰솔은 29.9%, 리기다소나무 종자는 21.2%의 총지질을 함유하고 있었는데 이 중 잣은 무게 절반 이상이 총지질로써, 들깨(40.6%), 땅콩(44~55%)과는 비슷한 정도의 함량을 가졌으나 호도의 67.8%에는 미치지 못하였고 해바라기씨(23~36%), 잇꽃씨(25~27%) 등에 비하여서는 비교적 그 함량이 많았다.<sup>12, 18)</sup> 본 실험의 결과가 모<sup>17)</sup>의 결과(69.8%)와 차이가 있는 것은 추출방법보다 시료의 산지와 수분함량에 기인하는 것으로 사료된다.

Table 2. Total lipid content in the seeds of *Pinus koraiensis*, *P. thunbergii* and *P. rigida*

Species	Lipid content(% , on wet base)
<i>P. koraiensis</i>	56.9
<i>P. thunbergii</i>	29.9
<i>P. rigida</i>	21.2

2. 지방산 분석 및 동정

Fig. 2는 잣의 FAME의 GC chromatogram이다. Peak 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 18 및 19는 표준품과 비교하였더니 각각 C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub>ω<sub>9</sub>, C<sub>16:2</sub>ω<sub>6</sub>, C<sub>16:3</sub>ω<sub>3</sub>, C<sub>17:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>ω<sub>9</sub>, C<sub>18:2</sub>ω<sub>6</sub>, C<sub>18:3</sub>ω<sub>6</sub>, C<sub>18:3</sub>ω<sub>3</sub>, C<sub>20:0</sub>, C<sub>20:1</sub>ω<sub>9</sub>, C<sub>20:2</sub>ω<sub>6</sub>, C<sub>20:3</sub>ω<sub>3</sub> 및 C<sub>22:0</sub>로 확인되었다.

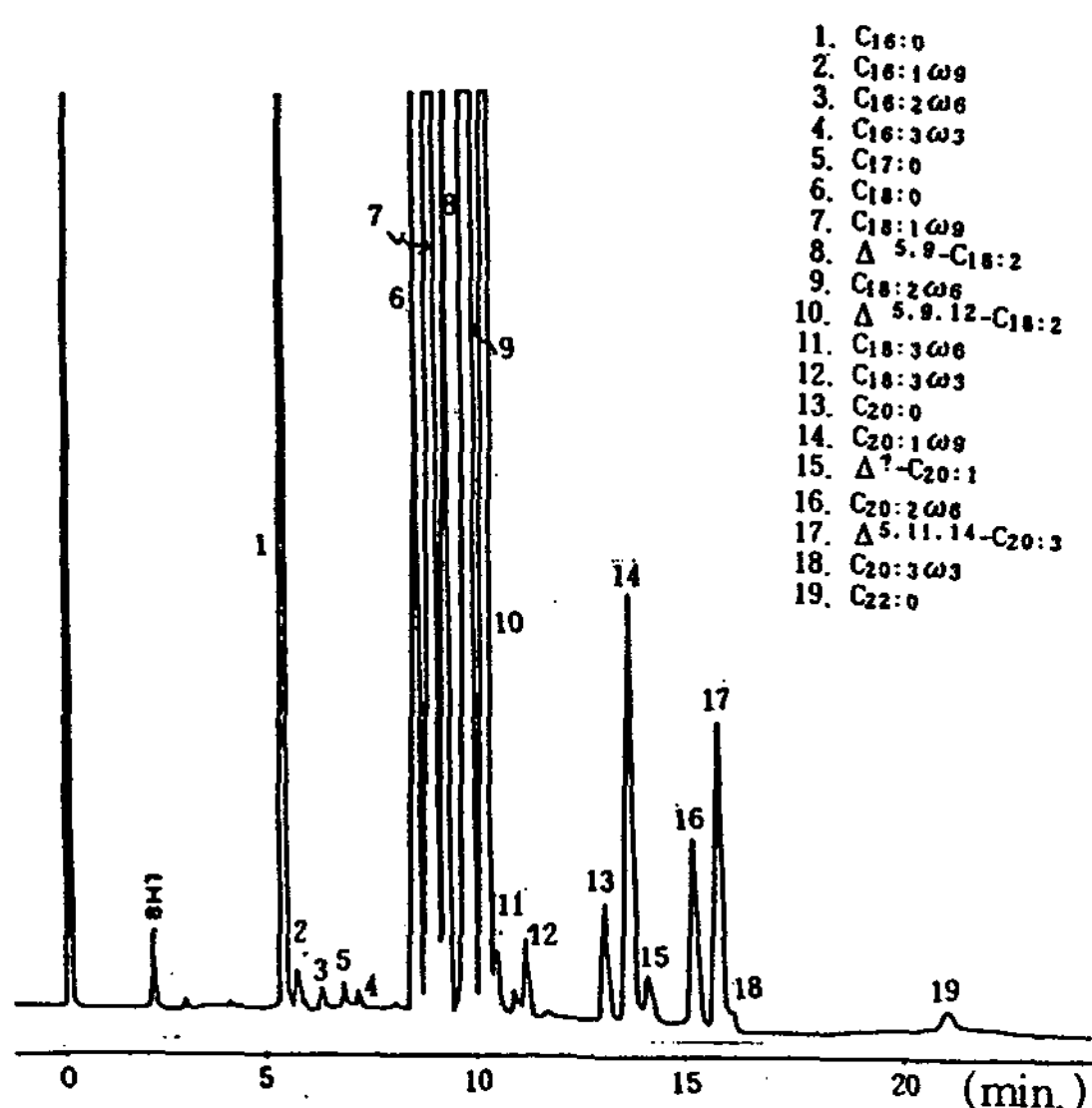


Fig. 2. Fatty acid chromatogram of total lipids from *P. koraiensis* seeds.

고도불포화 지방산을 GC-Mass로 동정할 때, 전자의 충격에 의하여 지방산 분자내의 전자 migration 이 일어나서 정확한 double bond의 위치를 알아내기가 매우 어려워 GC-Mass 측정시 지방산을 TMS화하거나, 또는 pyrrolidide의 유도체화하여 분석하는데<sup>19)</sup> 그 조작이 매우 복잡하고 정확성이 의심스러워서 최근들어 picolinyl ester로 만들어 GC-Mass로 측정하면 만족한 결과를 얻을 수 있고, 또 FAME와 같이 GC의 polar 및 non-polar column으로 쉽게 분리할 수 있다고 한다.<sup>16)</sup> 본 실험에서도 미동정의 peak 8, 10 및 17을 picolinyl ester화 하여 GC-Mass로 분석하였더니 다음과 같은 결과를 얻었다. 즉, Fig. 3에서 보는 바와 같이 M/Z 371이 분자량에 해당하므로 peak 8은 octadecadienoic acid(C<sub>18</sub>:2)로 간주되며 또, M/Z 164와 204가 관찰되므로 C<sub>5</sub>와 C<sub>6</sub> 사이에 double bond의 존재가 확실시 되며, M/Z 219, 258에서 큰 peak가 관찰되므로(258-219+H=

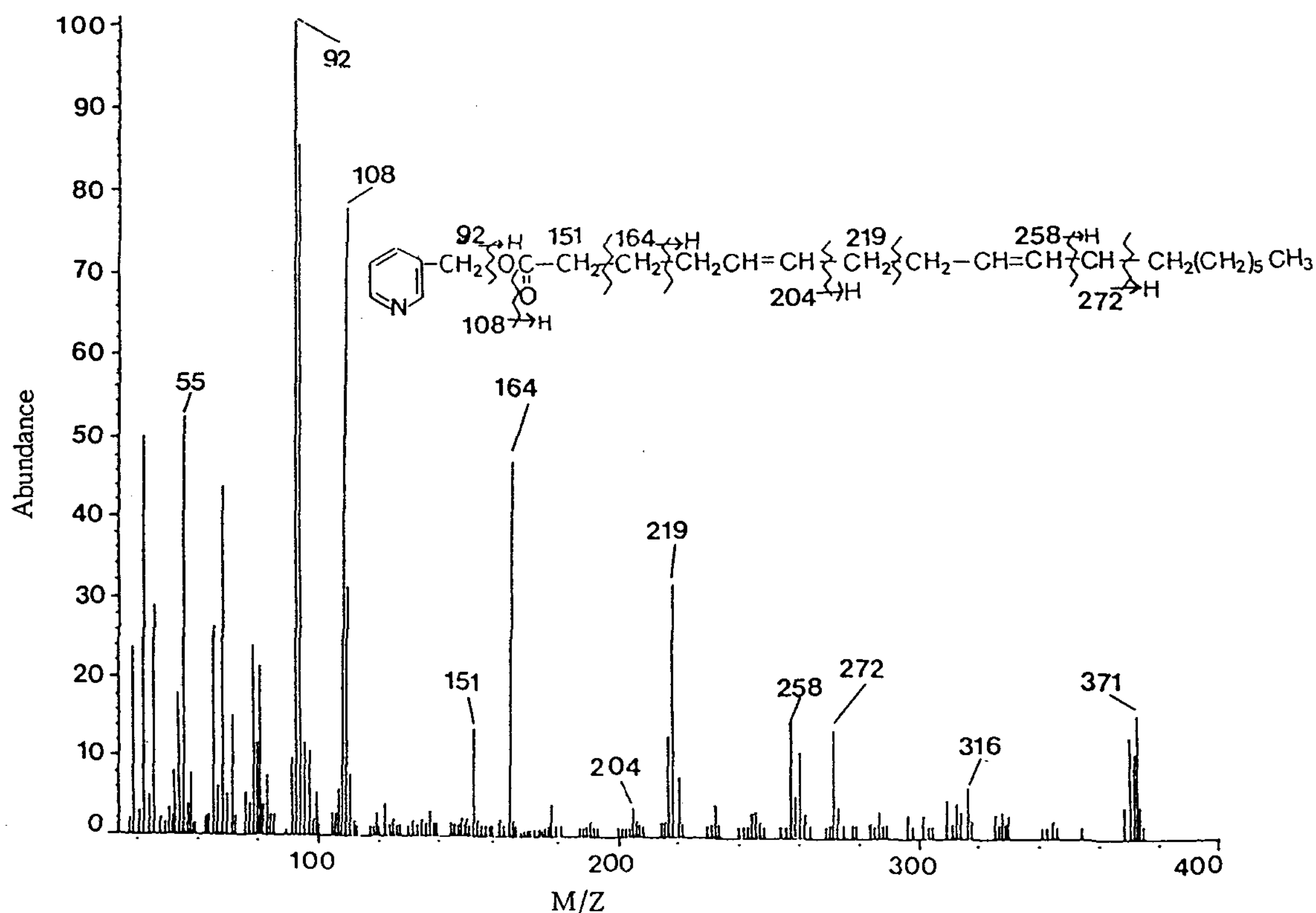


Fig. 3. Mass spectrum of  $\Delta^{5,9}$ -C<sub>18</sub>:2 picolinylester isolated from *P. koraiensis* seeds.

40,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ )  $\text{C}_9$ 와  $\text{C}_{10}$  사이에 double bond의 존재가 인정된다. Fig. 4는 M/Z가 369이므로 peak 10은 octadecatrienoic acid( $\text{C}_{18:3}$ )에 해당되며, Fig. 3에서와 같이 M/Z 164, 178 및 204가 관찰되므로  $\text{C}_5$ 와  $\text{C}_6$  사이에 double bond가 존재하며 M/Z 258과 298에서의 peak는  $\text{C}_{12}$ 와  $\text{C}_{13}$  사이에 double bond가 존재함을 의미한다. Fig. 5에서의 M/Z 397로, peak 17은 eicosatrienoic acid( $\text{C}_{20:3}$ )으로 생각되며, M/Z 178과 204에서  $\text{C}_5$ 와  $\text{C}_6$  사이에 M/Z 260과 286에서  $\text{C}_{11}$ 과  $\text{C}_{12}$ , 또 M/Z 300과 326에서  $\text{C}_{14}$ 와  $\text{C}_{15}$  사이에 double bond가 존재한다<sup>20)</sup>고 생각된다. Peak 15는  $\Delta^{13}-\text{C}_{20:1}$ 로 생각되나 동정하지 못하였다.

한편, total fatty acid methyl ester의 IR spectrum을 보면  $735\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수 spectrum 이 존재하고  $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수 spectrum이 없는 것은 이 지방산들의 double bond가 cis-configuration 하고 있음을 나타내준다(Fig. 6). 따라서 peak 8은

all-cis- $\Delta^{5,9}-\text{C}_{18:2}$ 로, peak 10은 all- $\Delta$ -cis- $\Delta^{5,9,12}-\text{C}_{18:3}$ 으로, 그리고 peak 17은 all-cis- $\Delta^{5,11,14}-\text{C}_{20:3}$ 으로 동정된다.

### 3. 총지질의 지방산 조성

잣, 곰솔 및 리기다소나무 종자의 총지질지방산 조성은 Table 3에 표시한 바와 같다. 세 시료에서  $\text{C}_{18:2}$   $\omega_6$ 이 제일 많았으며(잣; 45.0%, 곰솔; 45.2%, 리기다; 40.8%), 잣의 경우는  $\text{C}_{18:1}\omega_9$ (2.2%)와  $\Delta^{5,9,12}-\text{C}_{18:3}$ (14.6%)가 다음으로 많았으며  $\Delta^{5,9}-\text{C}_{18:2}$ 가 2.2% 함유되어 있었고  $\text{C}_{16:0}$ (4.9%)와  $\text{C}_{18:0}$ (2.0%)와 같은 포화지방산이 7.5%에 지나지 않았다. 곰솔의 경우는  $\Delta^{5,9,12}-\text{C}_{18:3}$ (18.1%)과  $\text{C}_{18:1}\omega_9$ (18.1%)가 거의 동량 함유되어 있었으며,  $\Delta^{5,11,14}-\text{C}_{20:3}$ 이 5.8%로 세 시료 중에 제일 많았다. 리기다의 경우는  $\text{C}_{18:1}\omega_9$ 가 21.6%로 잣의 경우에서 보다 적었으나 곰솔에서(18.1%) 보다 많았다. 또  $\Delta^{5,9,12}-\text{C}_{18:3}$ 은 세 시료중에서

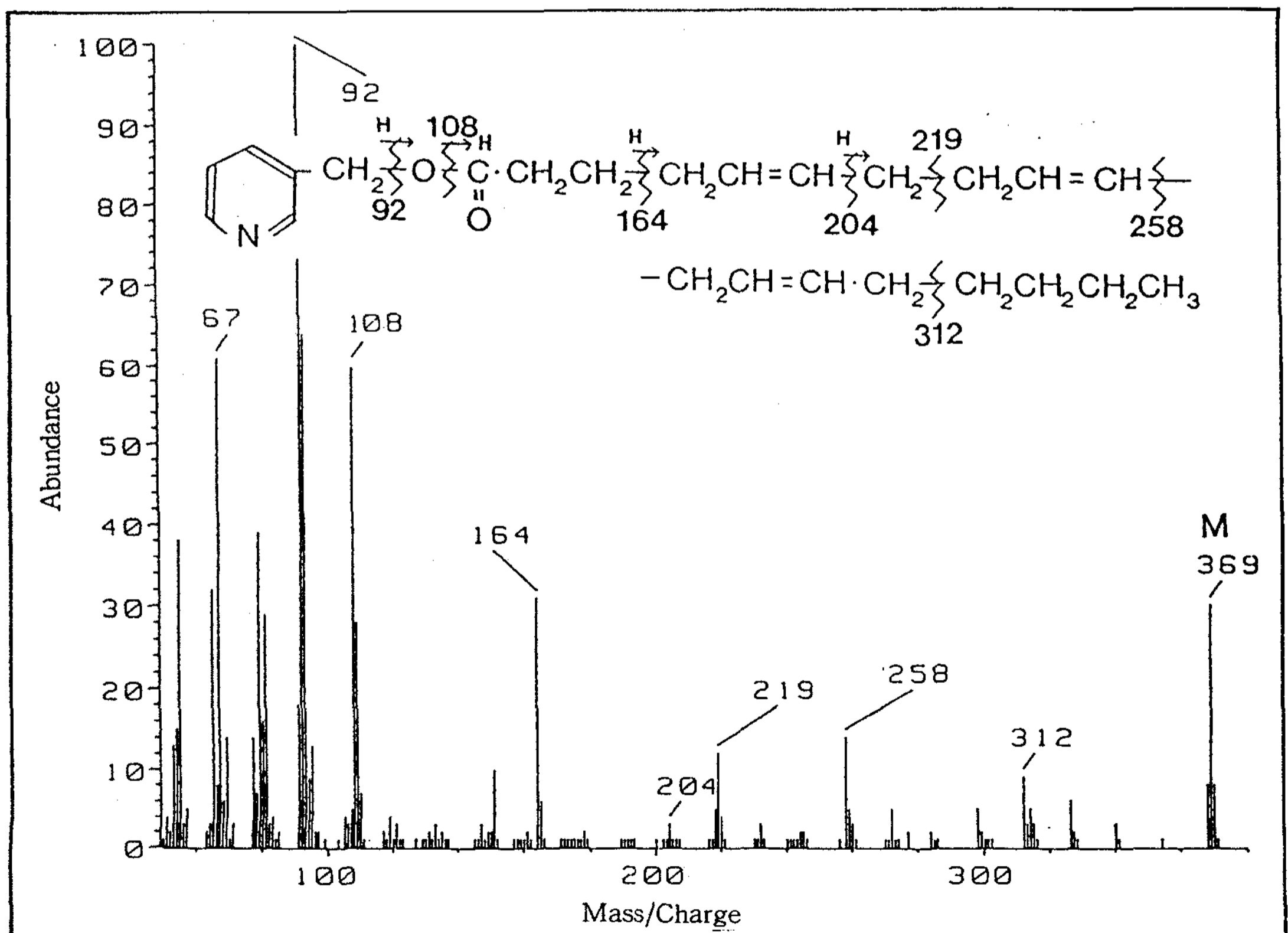


Fig. 4. Mass spectrum of  $\Delta^{5,9,12}-\text{C}_{18:3}$  picolinylester isolated from *P. koraiensis* seeds.

제일 많았으며 잣과 곰솔에서 검출되는  $C_{16:3}\omega_3$ 은 존재하지 않았다. 곰솔과 리기다의 총지방산 중  $\Delta^5$ -NMDB는 27.3~27.5%로 잣의 17.9%보다 훨씬 많았다. Jamieson<sup>7)</sup>은 소나무과를 위시한 32종의 침엽수 잎의 지질에서  $\Delta^{5,9}$ - $C_{18:2}$ (0.3~1.8),  $\Delta^{5,9,11}$ - $C_{18:3}$ (1.1~4.9%) 그리고  $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$ (1.6~9.1%)의 존재를 보고하였다. 또 Takagi 등<sup>21)</sup>은 나한송과 식물 (*Podocarpus nagi*) 종실에서  $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$ 와  $\Delta^{5,11}$ - $C_{20:2}$ 가 각각 20.5%, 12.9% 존재함을 보고하였고, Lie 등<sup>20)</sup>은 측백나무(*Biota orientalis*) 종실에서  $\Delta^{5,11,14,17}$ - $C_{20:4}$ (11.3%)와  $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$ (4.3%)가 존재한다고 하였다. Smith 등<sup>4)</sup>은 천남성과 산부채(*Caltha*

를 보고하였다. 또 Takagi 등<sup>21)</sup>은 나한송과 식물 (*Podocarpus nagi*) 종실에서  $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$ 와  $\Delta^{5,11}$ - $C_{20:2}$ 가 각각 20.5%, 12.9% 존재함을 보고하였고, Lie 등<sup>20)</sup>은 측백나무(*Biota orientalis*) 종실에서  $\Delta^{5,11,14,17}$ - $C_{20:4}$ (11.3%)와  $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$ (4.3%)가 존재한다고 하였다. Smith 등<sup>4)</sup>은 천남성과 산부채(*Caltha*

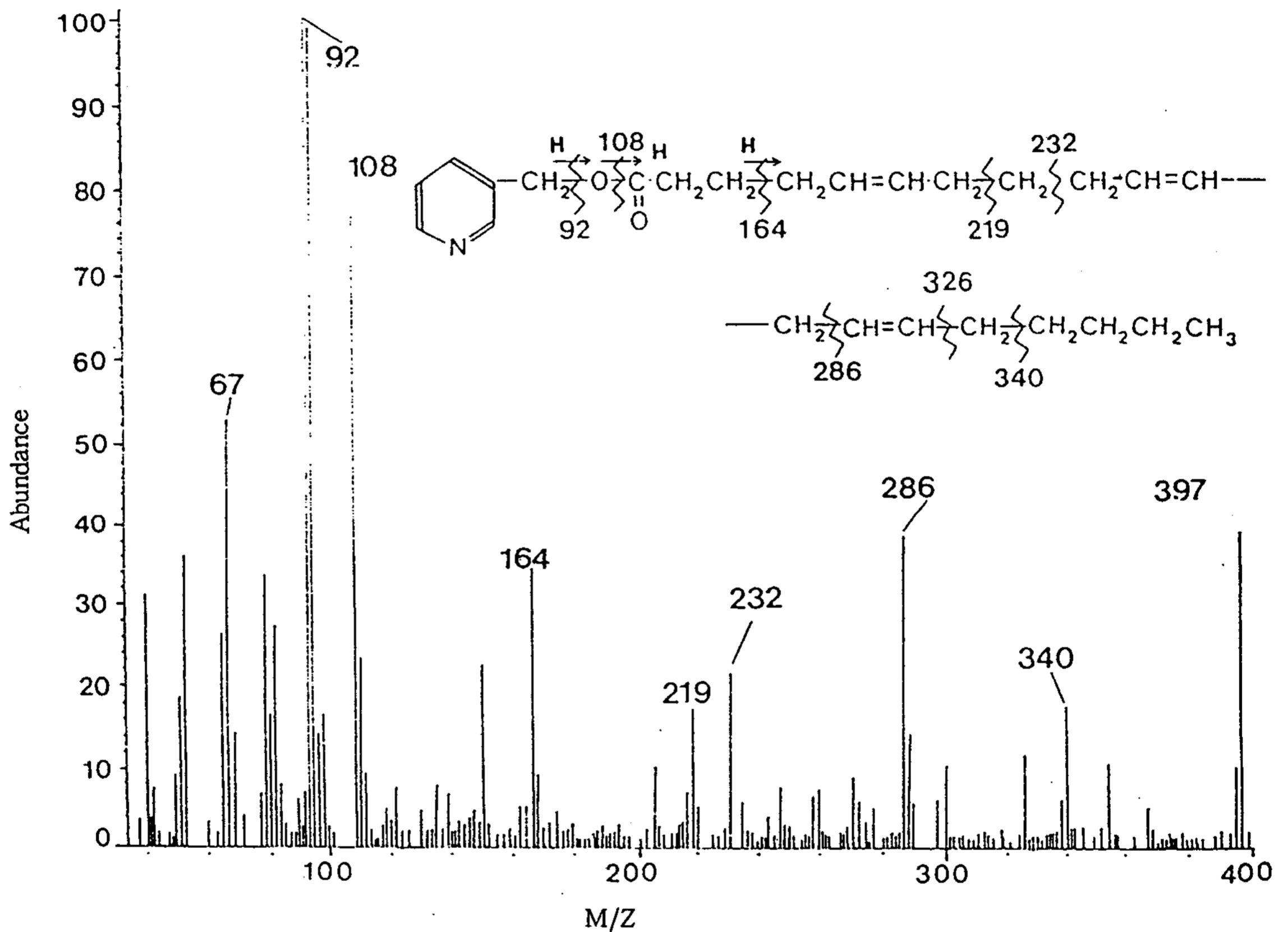


Fig. 5. Mass spectrum of  $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$  picolinylester isolated from *P. koraiensis* seeds.

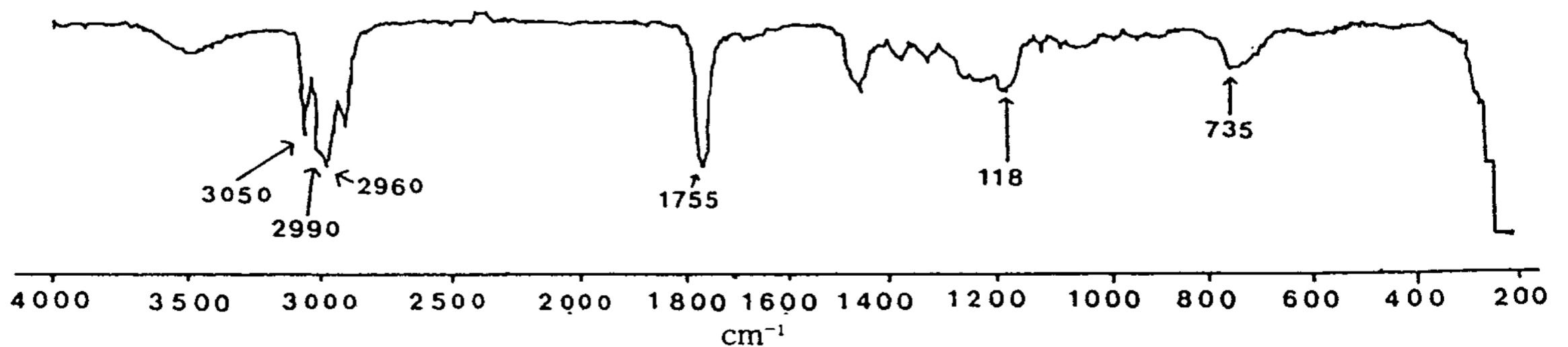


Fig. 6. IR spectra of total fatty acid methyl ester derived from *P. koraiensis* seeds oil.



Table 3. Fatty acid composition of total lipids from the seeds of *Pinus koraiensis*, *P. thunbergii* and *P. rigida* (wt %)

Fatty acid	<i>P. koraiensis</i>	<i>P. thunbergii</i>	<i>P. rigida</i>
C <sub>16:0</sub>	4.9	3.2	3.5
C <sub>16:1</sub> ω <sub>9</sub>	0.1	0.1	0.2
C <sub>16:2</sub> ω <sub>6</sub>	0.1	0.1	0.1
C <sub>16:3</sub> ω <sub>3</sub>	0.1	0.2	
C <sub>17:0</sub>	0.1	0.1	0.2
C <sub>18:0</sub>	2.0	1.5	1.5
C <sub>18:1</sub> ω <sub>9</sub>	26.9	18.1	21.6
C <sub>18:2</sub> Δ <sup>5,9</sup>	2.2	2.8	4.2
C <sub>18:2</sub> ω <sub>6</sub>	45.0	45.2	40.8
C <sub>18:3</sub> Δ <sup>5,9,12</sup>	14.6	18.1	20.3
C <sub>18:3</sub> ω <sub>6</sub>	0.2	0.2	0.2
C <sub>18:3</sub> ω <sub>3</sub>	0.2	0.7	0.6
C <sub>18:4</sub> Δ <sup>5,9,12,15</sup> (?)		0.1	0.2
C <sub>20:0</sub>	0.3	0.3	0.6
C <sub>20:1</sub> ω <sub>9</sub>	1.2	0.9	1.2
C <sub>20:1</sub> Δ <sup>13</sup> (?)	0.1	0.5	0.5
C <sub>20:2</sub> ω <sub>6</sub>	0.8	1.6	0.6
C <sub>20:3</sub> Δ <sup>5,11,14</sup>	1.0	5.8	2.8
C <sub>20:3</sub> ω <sub>3</sub>	0.1	0.3	0.7
C <sub>22:0</sub>	0.2	0.3	0.3
Saturated	7.5	5.4	6.1
Unsaturated	92.6	94.7	94.0
Σ Δ <sup>5</sup>	17.9	27.3	27.2
Σ ω <sup>6</sup>	46.1	47.1	41.7

*plustris* L.) 종자에서 Δ<sup>5,11,14</sup>-C<sub>20:3</sub>(23%), Δ<sup>5,11,14,17</sup>-C<sub>20:4</sub>(1%)를 분리 보고하였고, 그는 이 종실에 C<sub>18</sub> monoene 지방산 26% 중 Δ<sup>5</sup>-C<sub>18:1</sub>과 Δ<sup>9</sup>-C<sub>18:1</sub>이 2:1의 비율로 혼재하고, C<sub>20</sub> monoene 지방산 12% 중 Δ<sup>11</sup>-C<sub>20:1</sub>이 3:1로 섞여 존재한다고 하였다. 이들 연구 group은 주목과<sup>23)</sup>에 속하는 *Taxus baccta* 종실유에 Δ<sup>5,9</sup>-C<sub>18:2</sub>가 12.2% 존재하며, Δ<sup>5,11,14</sup>-C<sub>20:3</sub>(1.2%)과 Δ<sup>5,11</sup>-C<sub>20:2</sub>(0.7%)이 소량 존재한다고 하였다. Davidoff 등<sup>24)</sup>은 점액성 곰팡이의 일종인 *Dictyostelium discoideum*의 총지질에서 Δ<sup>5,9</sup>-C<sub>16:2</sub>와 Δ<sup>5,11</sup>-C<sub>18:2</sub>의 지방산이 존재한다고 하였다.

이와같이 상당량의 Δ<sup>5</sup>-NMDB기를 가진 지방산이 검출된 것은 생화학적으로 매우 흥미있는 것으로, Pollard<sup>22)</sup>는 meadowfoam(*Limnanthes alba*) 종자 slice와 1-C<sup>14</sup>-acetate를 incubation했을 때 Δ<sup>9</sup>-C<sub>18:1</sub>인 oleic acid에서 Δ<sup>11</sup>-C<sub>20:1</sub>과 Δ<sup>13</sup>-C<sub>22:1</sub>을 거쳐 Δ<sup>5,13</sup>-C<sub>22:2</sub>가 생성되는데, 그는 C<sub>20</sub>/C<sub>20</sub> 지방산 생합성은 보통 지방산 생성 organelle과 구별된 세포내 어느 compartment에서 일어난다고 하였다. 본 실험에서 발견된 Δ<sup>5,9</sup>-C<sub>18:2</sub>, Δ<sup>5,9,12</sup>-C<sub>18:3</sub> 그리고 Δ<sup>5,11,14</sup>-C<sub>20:3</sub>도 C<sub>18:1</sub>ω<sub>9</sub>로 부터 유래된 것으로 추측되지만 이 추적 실험에 관한 보고는 아직 없다.

Ikeda 등<sup>2)</sup>은 측백나무(*Biota orientalis*) 종실유를 쥐에 투여했더니 그 지방산 조성중 Δ<sup>5,11,14</sup>-C<sub>20:3</sub>이 쥐 간세포막 또는 plasma 세포막의 구성 성분인 phosphatidyl choline, phosphatidyl ethanolamine에 특이적으로 incorporation 하는 것으로 보아 Δ<sup>5,11,14</sup>-C<sub>20:3</sub>이 세포막의 성질과 기능에 중요한 역할을 한다고 하였다. 이렇게 생각할 때 Δ<sup>5,9</sup>-C<sub>18:2</sub>, Δ<sup>5,9,12</sup>-C<sub>18:3</sub> 및 Δ<sup>5,11,14</sup>-C<sub>20:3</sub>의 생리학적으로 중요성이 앞으로 심도있게 검토되어야 한다고 사료된다. 또, Purdy<sup>13)</sup>는 meadowfoam 종자에서 얻은 지질의 요-드가가 높은 데도 항산화성이 높은 것은 Δ<sup>5</sup>-NMDB 지방산 때문이라고 하였으며 그는 C-22Δ<sup>5,13</sup>-diene 지방산의 산화속도가 monoene 지방산의 산화속도와 같다고 하였다. 잣기름의 산화속도가 느린 것도 지방산의 NMDB기에 기인하는 것으로 생각되어, 이점에 관해서 앞으로 명확히 규명되어야 할 문제라고 본다.

#### IV. 요약

소나무과의 잣, 곰솔 및 리기다소나무 종실의 총지질 함량과 지방산 조성을 분석한 결과는 다음과 같다. 즉, 총지질의 함량은 잣이 56.88%로 곰솔의 29.9%와 리기다의 21.2%에 비하여 2배 이상 함유되어 있었다. 잣에는 19종의 지방산이, 곰솔과 리기다소나무 종실에서는 20종이 지방산이 검출되었는데, Δ<sup>5,9</sup>-C<sub>18:2</sub>, Δ<sup>5,9,12</sup>-C<sub>18:3</sub>과 Δ<sup>5,11,14</sup>-C<sub>20:3</sub>과 같은 non-methylene interrupted conjugate double bond를 가진 지방산이 존재하였다. 그 총지질의 지방산 조성을 보면 시료 모두 C<sub>18:2</sub>ω<sub>6</sub>이 가장 많아 잣에는 45.0%, 곰솔에는 45.2%, 리기다에는 40.8%였으며, 또 잣의 경우

에는  $C_{18:1}\omega_9$ 와  $\Delta^{5,9,12}-C_{18:3}$ 이 각각 26.8%와 14.6%로 그 다음으로 많았다. 그리고  $\Delta^{5,9}-C_{18:2}$ ,  $\Delta^{5,11,14}-C_{20:3}$ 이 각각 2.2%와 1.0% 함유되어 있었으며  $C_{16:0}$ 와  $C_{18:0}$ 같은 포화지방산은 7.5%에 지나지 않았다. 곰솔의 경우에는  $\Delta^{5,9,12}-C_{18:3}$ 과  $C_{18:1}\omega_9$ 가 각각 18.1%와 18.1%로 같았으며  $\Delta^{5,11,14}-C_{20:3}$ 이 5.8%로 세 시료중 가장 많이 함유되어 있었고,  $\Delta^{5,9}-C_{18:2}$ 는 2.8%였으며  $C_{16:0}$ 와  $C_{18:0}$ 와 같은 포화지방산은 5.4%에 불과하였다. 리기다의 경우  $C_{18:1}\omega_9$ 와  $\Delta^{5,9,12}-C_{18:3}$ 의 함량이 각각 21.6%와 20.3%로 거의 비슷하였으며 특히,  $\Delta^{5,9,12}-C_{18:3}$ 의 함량은 세 시료중 가장 높았고, 각각 21.6%와 20.3%로 거의 비슷하였으며 특히,  $\Delta^{5,9,12}-C_{18:3}$ 의 함량은 세 시료 중 가장 높았고, 잣과 곰솔에서 검출되는  $C_{16:3}\omega_3$ 은 존재하지 않았다.  $\Delta^{5,9,12,15}-C_{18:4}$ 로 여겨지는 peak가 곰솔과 리기다에서 (0.1~0.2%) 검출되었으나 잣에는 존재하지 않았다. 이와 같이 소나무과 종실에  $\Delta^5$ -non-methylene interrupted conjugate double bond를 가진 지방산이 다량 (17.8~27.5%)으로 함유되어 있다는 사실은 영양화학적, 식품화학적 관점에서 볼때 매우 흥미롭다.

## V. 사 사

시료의 GC-Mass spectra를 측정해 주신 Scotland의 Ayr시 소재 Hannah Research Institute의 William W. Christie 박사에게 심심한 감사를 드립니다.

## 문 헌

- De Man, J. M. In *Principles of Food Chemistry*, The Avi Pub. Co., Westport, Conn., U.S.A., 35~48(1976)
- Ikeda, I., Oka, T., Koba, K., Sugano, M., and Lie Ken Jie, M. S. F., *Lipids*, 27, 500(1992)
- Plattner, R. D., Spencer, G. R., and Kleiman, R., *Lipids*, 10, 413(1975)
- Smith, C. R. Jr., Kleiman, R., and Wolff, I. A., *Lipids*, 3, 37(1967)
- Smith C. R. Jr., Freidinger, R. M., Hagemann, J. W., Spencer, G. F., and Wolff, I. A., *Lipids*, 4, 462(1969)
- Chang, S. P. and Rothus, J. A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 549(1977)
- Jamieson, G. R. and Reid, E. H., *Phytochem.*, 11, 269(1972)
- Nicols, B. W., *Phytochem.*, 4, 765(1965)
- Haigh, W. F., Safford, R., and James, A. T., *Biochem. Biophys. Acta*, 176, 647(1969)
- 김 명, 이숙희, 유정희, 최홍식, 한국식품과학회지, 20, 868(1988)
- 천석조, 박영호, 한국식품과학회지, 16, 179(1984)
- 모수미, 한국영양학회지, 8, 19(1975)
- Purdy, R. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64, 1493(1987)
- Bligh, E. G. and Dyer, W. J., *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911(1959)
- Woods, A. E. and Aurand, L. W., In *Laboratory Manual in Food Chemistry*, The Avi Pub. Co., Westport, Conn., U.S.A., 25(1977)
- Harvey D., *J. Biomed. Mass Spectrom.*, 9, 133(1982)
- Christie, W. W., Brechany, E. Y., and Stefanov, K., *Chem. Phys. Lipids*, 46, 127(1988)
- Swern, D., In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 4th, John Wiley & Sohns, New York, 289~292(1979)
- Christie, W. W., In *Gas Chromatography and Lipids*, The Oily Press, Ayr, Scotland, 74(1989)
- Lie Ken Jie, M. S. F., and Choi, C. Y. C., *J. Chromatogr.*, 543, 257(1991)
- Takagi, T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 516(1964)
- Pollard, M. R. and Stumpf, P. K., *Plant Physiol.*, 66, 649(1980)
- Madrigal, R. V. and Smith, C. R. Jr., *Lipids*, 10, 502(1975)
- Davidoff, F. and Korn, E. D., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 9, 54(1962)