

水産物の脂質에 관한 研究(第3報)

—産地別 乾海苔 脂質의 脂肪酸組成에 對하여—

河 奉 錫*

STUDIES ON THE LIPID OF AQUATIC PRODUCTS (PART 3)

Fatty Acid Composition the Lipid in Dried Purple Laver
Marketable Products

Bong Seuk HA*

Several samples of the dried purple laver grown and processed at the major laver producing districts, *i. e.* Mokpo, Wando, Hadong and Jangrim, along the southern coast of Korea were quantitatively investigated to determine composing patterns of the fatty acids by gas-liquid chromatography.

The total lipid contents in dried purple laver of Hadong were 1.8% being the highest value.

Upon analyzing fatty acid composition, some differences were observed in their quantitative distribution at different growing places. Dried purple laver of Wando contained mainly C_{16:0}, C_{18:1}, C_{18:2} and C_{17:0} fatty acids while that of Mokpo contained C_{16:0}, C_{20:5}, C_{18:1} and C_{18:2} fatty acids, that of Hadong C_{16:0}, C_{20:5}, C_{18:0} and C_{20:1} fatty acids, and that of Jangrim C_{20:5}, C_{16:0}, C_{18:1} and C_{18:0} fatty acids, each in order of acid quantity.

In regard to the composing pattern of carbon number of fatty acids, the dried purple laver of Mokpo, Hadong, and Jangrim contained C₁₆, C₁₈ and C₂₀ fatty acids with the identical distributional pattern, while that of Jangrim contained C₁₆, C₁₈ and C₁₇ fatty acids as major components.

Dried purple laver of Jangrim contained especially high amount of C_{20:5} fatty acids.

緒 言

乾海苔의 脂質組成에 關해서는 新聞·田口(1966), 安藤·金田(1968) 및 朴(1973)等에 依한 報告가 있고, 生海苔 原藻의 脂質組成에 關해서는 高橋 等(1933), Wagner 및 Phol(1965), Idler 및 Wiseman (1970), Sato (1971) 및 林 等(1974)에 依한 報告가 있다. 이 들에 依하면 乾海苔의 脂質含量은 1.0~2.0% 程度 이며, 이에는 다른 海藻類와 같이 一般的으로 高度

不飽和脂肪酸이 많이 存在하고 있음을 볼 수 있다.

그러나 生海苔가 環境要因이 다른 各 地域別로 生育된 것을 製品化한 乾海苔의 脂質組成에 關한 研究 報告는 찾아 볼 수 없기 때문에 前報(河, 1977)에 이어 본 研究에서는 製品化한 乾海苔의 脂質組成의 地域的差異를 把握하기 爲하여 우리나라 南海岸의 海苔 主産地인 木浦, 莞島, 河東, 長林 等지에서 얻은 乾海苔脂質의 脂肪酸組成을 分析하여 比較 檢討 하였다.

* 慶尙大學, Geong Sang National University, Jinju.

材料 및 方法

1. 材料

1978年 2월에 抄製 製品化한 木浦, 莞島, 河東 및 長林産 乾海苔(特等品)를 中央水産物檢査所 木浦, 莞島, 忠武 및 釜山支所에서 各各 購入하여 水洗 陰乾 하여 試料로 하였으며, 細切한 試料(500g)는 chloroform: methanol (2:1) 混合液 1,500ml에 一晝夜 浸漬 放置한 後, Bligh & Dyer 法(齊藤等, 1974)에 따라 採油 하였다. 試料油는 다시 基準油脂分析試驗法(日本 油化學協會, 1966)으로 鹼化한 後, 不鹼化物은 에틸로 抽出하여 完全 除去 하였으며, 비누液은 稀 鹽酸으로 分解하여 遊離된 脂肪酸을 에틸로 抽出 하였다. 에틸 抽出液은 水洗한 後 황산소오다로 脫水하고, 40°C 以下의 vacuum evaporator에서 에틸을 溜去하여 混合脂肪酸을 回收하였다. 製品化한 乾海苔에 包含된 原藻의 種名, 脂質含量 그리고 常法으로 測定한 水分含量은 Table 1과 같다.

Table 1. The lipid contents of dried laver cultivated and processed in different places*

Cultivated place	Moisture contents % (to dry Wt.)	Lipid** contents % (to dry Wt.)
Dried laver (Mokpo, Jeon Nam)***	11.2	1.22
〃 (Wando, Jeon Nam)	11.0	0.78
〃 (Hadong, Kyeong Nam)	10.7	1.80
〃 (Jang rim, Busan)	10.4	1.02

* Constituent algal species of dried laver:

- 1) *Porphyra yezoensis* UEDA
- 2) *Porphyra tenera* KJELLM
- 3) *Porphyra suborbiculata* KJELLM
- 4) *Porphyra pseudolinearis* UEDA

** Extracted by methanol-chloroform solvent (by Bligh & Dyer method)

*** Remark in parentheses shows cultivated and processed places.

2. 實驗方法

gas liquid chromatography(GLC)에 依해서 脂肪酸組成을 分析하기 爲하여 回收한 混合脂肪酸의 methyl ester 化, 混合脂肪酸의 精製에 關한 實驗方法, 그리고 使用한 標準脂肪酸methyl ester, 試料脂肪酸의 同定 및 脂肪酸의 量의 表示法은 前報(河, 1977)와 同一하게 行하였으며, 使用한 GLC와 GLC 分析條件은 Table 2와 같다.

Table 2. Instrument and operating condition for gas liquid chromatography

Instrument	GLC (Shimadzu 4BM)
Column	DEGS(15%) on Shimalite, 60-80 mesh, Stainless steel column 2 m x 3 mm I. D.
Column temp.	Programming 75-180°C, temp. programming rate 4°C/min.
Detector	FID
Detector oven temp	200°C
Carrier gas	N ₂ , 40 ml/min.
Chart speed	5 mm/min.

結果 및 考察

供試된 產地別 乾海苔의 脂質含量은 Table 1과 같으며, 乾燥重量當 全体乾海苔의 脂質平均含量은 1.21%로서, 色素의 溶出이 많았으며 藻體에 含有하는 脂質含量은 一般的으로 綠藻類 및 褐藻類에 比하여 낮은 含量值를 나타내고 있다. 그리고 木浦, 莞島, 河東 및 長林에서 各各 養殖되고 製品化된 乾海苔중에서 河東産 乾海苔의 脂質含量이 1.80%로서 가장 높았다. 이 結果는 新聞·田口(1966), 安藤·金田(1968)이 行한 乾海苔의 脂質含量의 分析結果와 거의 一致한다. 安藤·金田(1968)은 乾海苔중의 脂質의 存在狀態에 對해서, 中性脂質은 細胞質內에서 蛋白性의 膜으로 皮膜이 形成되어 있는 spherosome으로 存在하며, 燐脂質은 細胞質內의 周邊部에 ring狀 혹은 馬蹄形으로 存在하여 김, *Porphyra tenera* Kjellm으로 製品化된 乾海苔의 脂質은 藻體의 組織중에서 糖類 및 蛋白質로 된 細胞膜, 細胞膜外膜 등으로 둘러 쌓여 細胞質內에 局限하여 安全한 狀態로 存在하고 있다고 하였으며, 그리고 林等(1974)은 海藻類의 脂質含量에 對해서, 各種屬間에 가지는 固有의 脂質合成能과 藻體의 熟成度 그리고 外的環境要因營養狀態溫度, 가스壓, 日射量, 深海와 淺海의 差異等一

의 複合된 影響때문에 各 種屬間은 勿論 同一한 種屬間이라도 脂質含量이 달라진다고 하였는데 이것은 前報(河, 1977)에서 論한바와 같다.

供試된 乾海苔 脂質의 脂肪酸組成에 對한 GLC 分析結果는 Fig. 1, 2, 3, 4와 같으며, 前報(河, 1977)의 綠藻類-파래-와 褐藻類-뚝, 곰피, 프자반미역-에서도 檢出되었으나 同定하지 못했던, methyl myristate (19min)의 relative retention time (RRT)를 基準(1.00)으로 하였을때, Fig. 1, 2, 3, 4에서의 RRT가 2.09(39min)인 peak 및 RRT가 2.24(42min)인 peak는 各各 C_{20:4}酸과 C_{20:5}酸으로 同定되었고, RRT가 1.86(35min)인 peak, RRT가 2.03(37min)인 peak는 同定하지 못하였다. 그리고 Fig. 1에서의 RRT가 2.41(46min)인 peak, Fig. 3에서의 RRT가 2.18(41min)인 peak, RRT가 2.69(51min)인 peak 그리고 Fig. 4에서의 RRT가 2.41(46min)인 peak 등은 그 含量이 量的으로 相當히 많았으나 同定하지 못했다.

紅藻類인 乾海苔 脂質의 GLC Chromatogram은,

前報(河, 1977)의 綠藻類, 褐藻類와 比較하여 特異한 分布 patterns을 나타내고 있으며, 特히 C_{20:4}酸 및 C_{20:5}酸의 含量이 높은 傾向을 나타내고 있다. 이것은 林等(1974)이 17種의 海藻類 脂質의 脂肪酸組成을 調査하여 C_{20:4}酸과 C_{20:5}酸의 含量이 綠藻類에는 낮은 含量을 나타내고 있는 것과 對照적으로 褐藻類 및 紅藻類에는 높은 含量을 나타내고 있다고 報告한것과 一致 됨을 볼 수 있다. 그리고 前報(河, 1977)의 綠藻類, 褐藻類에서 同定된바 있는 C_{22:0}酸은 DEGS Column의 GLC Chromatogram에서 C_{20:3}酸과 分離되지 않고 同一한 peak(RRT=2.03→37min)를 나타내는 서로 對應되는 酸이라고 한 新聞等(1964)의 報告에 따라, 본 實驗의 Fig. 3과 Fig. 4에서 C_{22:0}酸-或은 C_{20:3}酸-이 多少 檢出되었으나 同定하지 못하였다.

供試된 各 産地別 乾海苔 脂質의 脂肪酸組成은 Table 3에서 처럼 大概 炭素數가 14~20의 飽和酸, monoene酸 그리고 不飽和度가 2~5의 polyene酸으로 構成되어 있음을 볼 수 있으며, 木浦, 河東 및

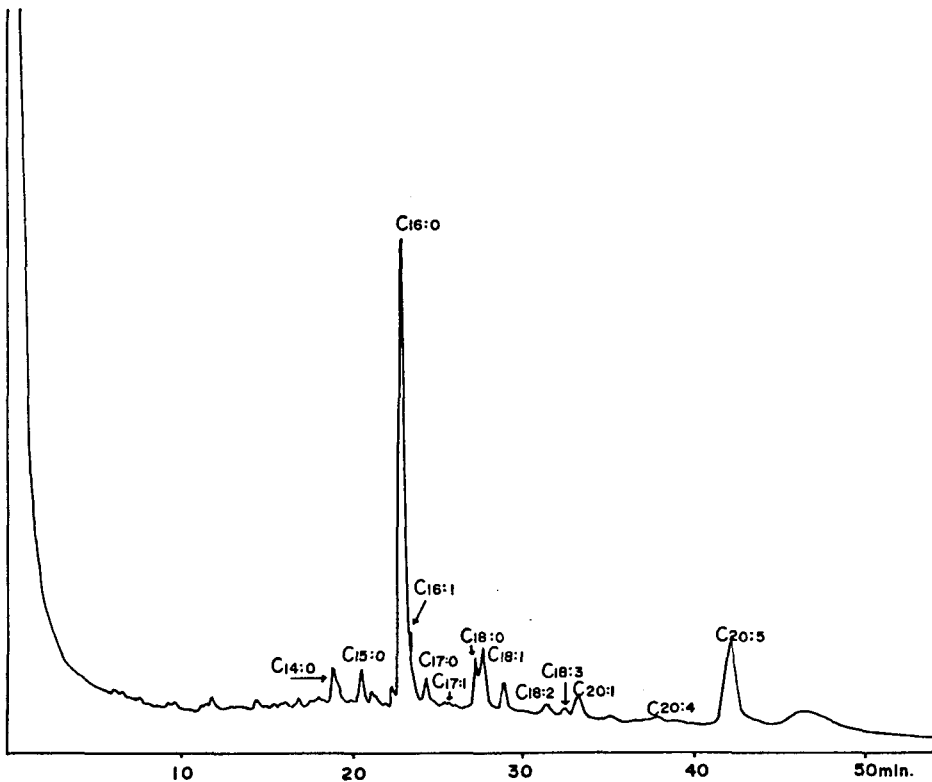


Fig. 1. Gas liquid chromatogram of fatty acid methyl esters constituting lipid in dried laver cultivated and processed from Mokpo(unlabelled peaks are unidentified).

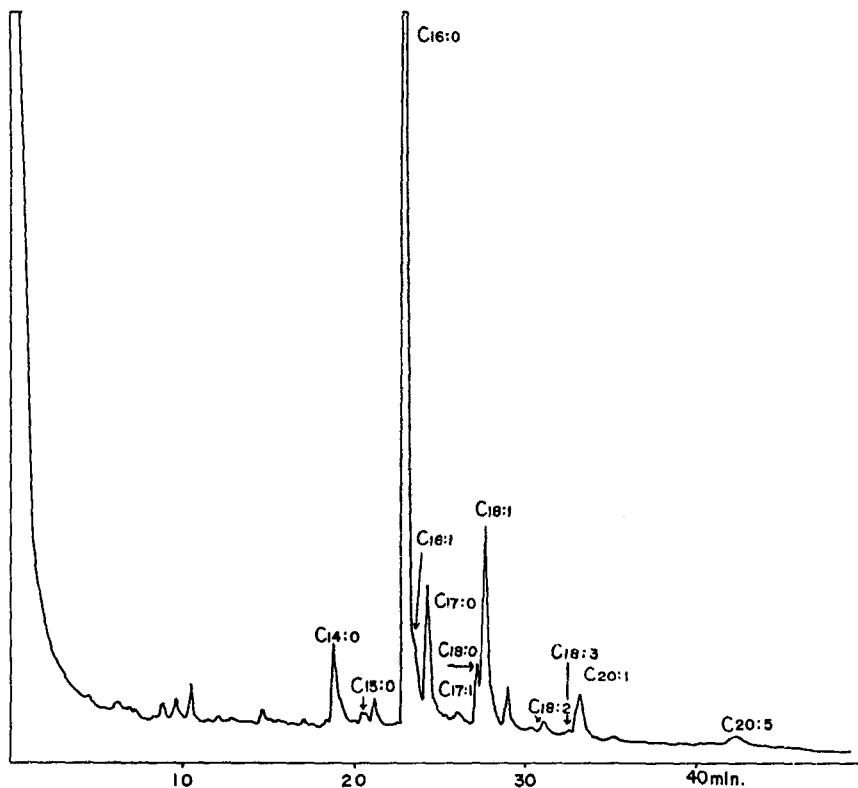


Fig. 2. Gas liquid chromatogram of fatty acid methyl esters constituting lipid in dried laver cultivated and processed from Wando (unlabelled are unidentified).

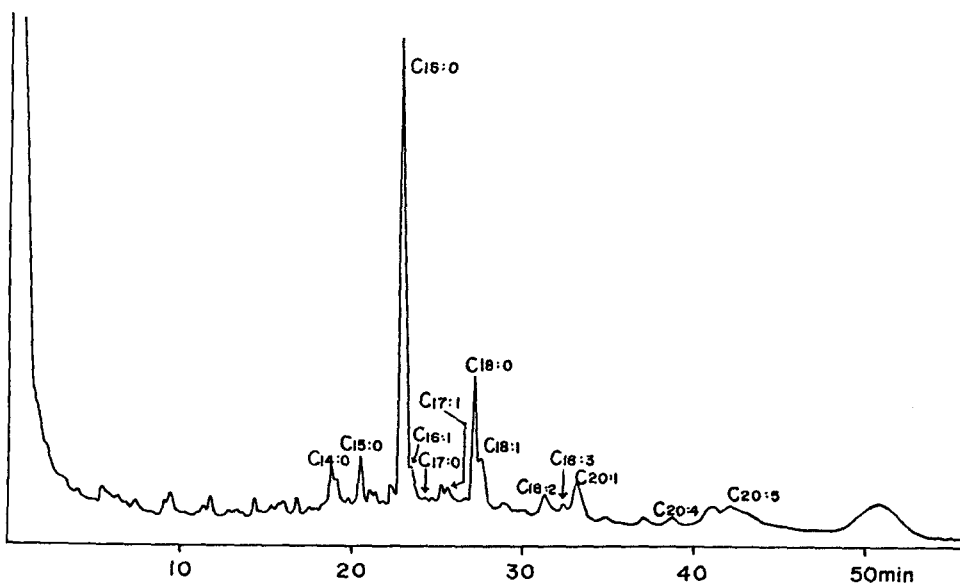


Fig. 3. Gas liquid chromatogram of fatty acid methyl esters constituting lipid in dried laver cultivated and processed from Hadong (unlabelled peaks are unidentified).

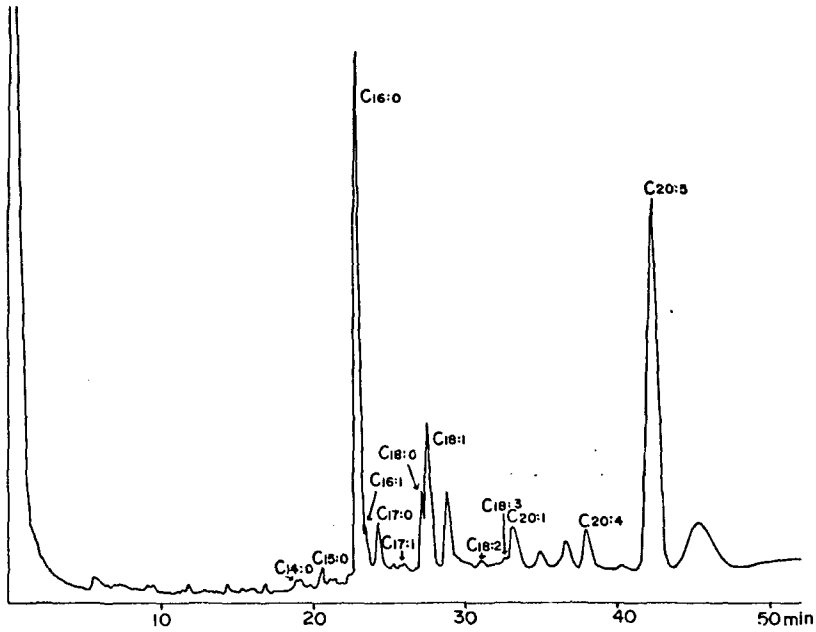


Fig. 4. Gas liquid chromatogram of fatty acid methyl esters constituting lipid in dried laver cultivated and processed from Jangrim (unlabelled peaks are unidentified).

Table 3. Fatty acid composition of the lipid in dried laver cultivated and processed in different places*

Fatty acid	Dried laver (Mokpo)	Dried laver (Wando)	Dried laver (Hadong)	Dried laver (Jangrim)
C _{14:0}	4.6	4.2	1.9	0.3
C _{15:0}	2.7	0.8	2.0	1.1
C _{16:0}	30.7	48.2	23.6	18.9
C _{17:0}	1.8	5.9	—	1.6
C _{18:0}	3.5	2.6	6.5	2.9
Σ	43.3	61.7	34.0	24.8
C _{16:1}	5.8	9.9	3.0	1.1
C _{17:1}	0.3	1.0	1.1	0.7
C _{18:1}	6.6	11.2	3.9	5.3
C _{20:1}	1.7	2.4	4.0	2.6
Σ	14.4	24.5	12.0	9.7
C _{18:2}	1.4	0.5	2.3	0.5
C _{18:3}	0.2	0.4	1.4	0.5
C _{20:4}	0.5	—	0.8	2.4
C _{20:5}	14.6	0.8	10.1	35.5
Σ	16.7	1.7	14.6	38.9

* Expressed as peak area percentage.

長林産 乾海苔 脂質에는 $C_{16:0}$ 酸이 19~31%, $C_{20:5}$ 酸이 10~36%로서 主成分인 反面, 莞島産 乾海苔 脂質은 다른 試料와 比較하여 볼때 脂肪酸組成이 달라 $C_{16:0}$ 酸이 48%, $C_{18:1}$ 酸이 11%로서 그 主成分을 이루고 있다.

莞島産 乾海苔를 除外한 各産地別 乾海苔 脂質은, 前述한 바와 같이 특히 $C_{20:5}$ 酸의 含量이 높아서 10~36%를 占하고 있어 乾海苔 脂質의 脂肪酸組成에 시의 特異한 點이라 볼 수 있으며, 이것은 安藤·金田(1968)가 김, *Porphyra tenera* Kjellm으로 製品化한 市販 乾海苔 脂質에는 $C_{20:5}$ 酸이 40~55%, $C_{16:0}$ 酸이 20~30% 이라고 한것과, 또한 新聞·田口(1966)이 방사무늬돌김, *Porphyra yezoensis* Ueda 으로 製品化한 市販 乾海苔 脂質에는 $C_{20:5}$ 酸이 39~60%, $C_{16:0}$ 酸이 18~32% 로서, 各己 脂肪酸組成에서 主成分을 이루고 있다는 研究報告와 比較하면, 量的으로 多少의 差異는 있으나, 一致되는 結果였다.

그리고 莞島産 乾海苔 脂質이 다른 試料와 相異한 脂肪酸組成을 가지는 것은 朴(1973)이 日本 神奈縣 金澤灣의 방사무늬돌김, *Porphyra yezoensis* Ueda으로 製品化한 乾海苔 脂質에는 $C_{16:0}$ 酸이 48%, $C_{20:5}$ 酸이 28%로서 그 含量이 다른 報告(新聞·山口, 1966, 安藤·金田, 1968)들과 相反되게 나타나는 것은 試料의 種類 및 生育環境要因等에서 오는 것이라고 指摘한 事實과 같은 結果라고 생각되며, 또한 各産地別—木浦:莞島:河東:長林—乾海苔 脂質에 對한 $C_{20:5}$ 酸의 相對的 含量比를 求해 보면 100:5:69:243이 되기 때문에, 이것은 莞島産 乾海苔의 脂質含量比(Table 1)가 다른 産地의 乾海苔 脂質의 含量에 比해서 적은 것과 같은 傾向이라 보아지므로 季節의 水温 및 氣温의 變化에 依해서 脂質含量이 달라지고 이 脂質含量이 炭素鎖延長反應(野田, 1973)과 共同으로 脂肪酸組成에 強한 影響을 주는 것으로 생각되어 진다.

各産地別 乾海苔 脂質의 脂肪酸組成으로 同定 및 定量을 한 酸은 $C_{14:0}$, $C_{15:0}$, $C_{16:0}$, $C_{16:1}$, $C_{17:0}$, $C_{17:1}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$, $C_{20:1}$, $C_{20:4}$ 및 $C_{20:5}$ 의 13種의 酸이며, 앞에서 指摘된 $C_{16:0}$ 酸 및 $C_{20:5}$ 酸 以外의 脂肪酸의 含量을 보면, $C_{14:0}$ 酸이 0.3~4.6%, $C_{15:0}$ 酸이 0.8~2.7%, $C_{16:1}$ 酸이 1.1~9.9%, $C_{17:0}$ 酸이 1.6~5.9%, $C_{17:1}$ 酸이 0.3~1.1%, $C_{20:4}$ 酸이 0.5~2.4%이며 그리고 C_{18} 酸은 意外로 그 含量이 적어서 $C_{18:0}$ 酸이 2.6~6.5%, $C_{18:1}$ 酸이 3.9~11.2%, $C_{18:2}$ 酸이 0.5~2.3% 및 $C_{18:3}$ 酸이 0.2~1.4%였다.

Wagner와 Phol(1965), 新聞·田口(1966), 安藤·金田(1968), Sato(1971), 林等(1974) 및 朴(1973) 등의 報告에서 乾海苔 乃至 紅藻類의 脂質에는 $C_{20:2}$ 酸과 $C_{20:3}$ 酸이 同定 및 定量되고 있어 본 實驗의 結果와는 조금 差異가 있으나 Fig. 1, 2, 3 그리고 Fig. 4에서의 RRT가 1.86(35min)인 peak와 RRT가 2.03(37min)인 peak는 各各 $C_{20:2}$ 酸과 $C_{20:3}$ 酸으로 推定되므로 結局 脂肪酸組成上으로는 비슷한 結果라고 判斷된다.

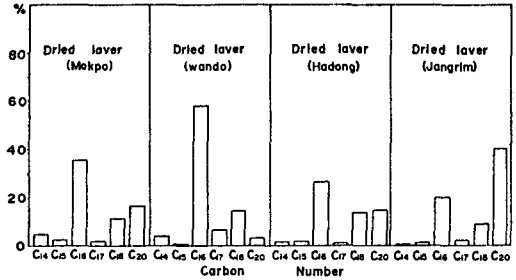


Fig. 5. The specific patterns of carbon numbers of fatty acids constituting lipid in dried lavers cultivated and processed in different places.

供試된 各産地別 乾海苔 脂質間에 存在하는 脂肪酸組成의 特徵을 보기 爲하여 2重結合을 無視하고, 各 脂肪酸를 炭素數別로 순한 合計量으로 表示한 組成脂肪酸의 炭素數— C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{20} —의 分布 patterns을 Fig. 5에 表示하였다. Fig. 5에서 木浦, 河東 및 長林産 乾海苔 脂質에는 C_{16} 酸, C_{18} 酸 그리고 C_{20} 酸의 含量이 높으며 이들 乾海苔의 主成分을 이루고 있음을 볼 수 있고, 紅藻類의 不飽和 脂肪酸生成에 關與하는 不飽和化의 方向이 r方向(carboxyl基側)으로 進行되거 때문(林等, 1974, 山田, 1973)이라는 것을 또한 確認할 수 있었다. 그리고 C_{20} 酸의 含量이 綠藻類와 褐藻類(河, 1977) 및 紅藻類 間에는 顯著한 差異가 있음을 볼 수 있고 長林産 乾海苔 脂質에는 特別히 C_{20} 酸의 含量이 大端히 높은 含量을 나타내고 있어 特異한 點이라 할 수 있었다.

要 約

南海岸 海苔 主産地인 木浦, 莞島, 河東, 長林 等地에서 養殖되고 製品化된 乾海苔의 脂質의 脂肪酸를 GLC로 分析한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) 各産地別 乾海苔의 脂質含量은, 木浦, 莞島 河東 및 長林産 中에서 河東産이 1.80%로서 가장

높았다.

2) 各 産地別 乾海苔 脂質의 脂肪酸組成에서의 特徵은 木浦産에는 $C_{16:0}$, $C_{20:5}$, $C_{18:1}$, $C_{16:1}$ 酸, 莞島産에는 $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{16:1}$, $C_{17:0}$ 酸, 河東産에는 $C_{18:0}$, $C_{20:5}$, $C_{18:0}$, $C_{20:1}$ 酸 그리고 長林産에는 $C_{20:5}$, $C_{16:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:0}$ 酸의 順으로 그 含量이 높았다.

3) 組成脂肪酸의 炭素數— C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{20} —의 分布를 보면, 木浦, 河東, 長林産 乾海苔 脂質은 C_{16} , C_{18} , C_{20} 酸을, 莞島産 乾海苔 脂質은 C_{16} , C_{18} , C_{17} 酸을 各各 主成分으로 하고 있다.

4) 各 産地別 乾海苔 중에서 長林産 乾海苔 脂質에는 特히 $C_{20:5}$ 酸의 含量이 매우 높았다.

文 献

- 安藤英彦·金田尚志(1968): アサクサノリの脂質組成とその抗酸化性について. 營養と食糧 21, 245—248.
- 林 賢治·黄田 茂·加藤和昭·山田 實(1974): 海藻類17種のアセトン可溶性脂質の組成脂質酸. 日本誌 40(6), 609—617.
- 河奉錫(1977): 水産物の 脂質에 관한 研究(第2報). 海藻類脂質의 脂肪酸組成에 對하여, 韓水誌, 10(4), 199—204.
- Idler, D. R. and P. Wiseman(1970): Sterols in red algae (Rhodophyceae). Variation in the desmosterol content of dulce (*Rhodymenia palmate*). Comp. Biochem. Physiol. 35, 679—687.
- 日本油化學協會(1966): 基準油脂分析試驗法. p. 163—166. 朝倉書店, 東京.
- 野田萬次郎(1973): 油脂の植物体内における生合成. 第13回關西夏季ゼミナルⅡ—4, 日本油化學協會關西支部.
- 朴榮浩(1973): 高溫度下에 있어서의 마른김의 成分變化에 관한 研究. 釜水大研報. 13(1), 1—33.
- Sato, S. (1971): Studies on glycolipids in marine algae-1. Fractionation of galactolipids and composition of galactolipids in a red algae, *Porphyra tenera*. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 37(4), 326—332.
- 齊藤恒行·内山 均·梅本 滋·河端俊治(1974): 水産生物化學·食品學 實驗書. p. 80—81. 恒星社厚生閣, 東京.
- 新聞淵一郎·田口脩子(1966): スサビノリの脂質について—Ⅳ. 各種乾のり中のカロチノイドおよび脂肪酸組成. 日本誌. 32(12), 1037—1042.
- 新聞淵一郎·田口脩子(1964): 9種の貝の脂肪酸について. 日本誌. 30(2), 153—160.
- 高橋榮治·白濱 潔·多勢俊一(1933): 海藻の脂肪に關する研究(第1報). 脂肪の含有量並びに二三性質特にえぞいしげの脂肪酸に就て. 日化誌 54, 619—628.
- Wagner, H. and P. Pohl(1965): Mikroanalyse der ungesättigten Fettsäuren von Meeresalgen (grün-, rot-, und braun algen). Biochem. Zeitschrift. 341, 476—484.
- 山田晃弘(1973): 植物油脂の代謝. 食品工業 16(4), 20—31.