

## 韓國產 植物食用油脂의 成分에 關한 研究

—第3報 해바라기 種子의 油性成分에 대하여—

漢陽大學校 · 食品科學研究所

崔 基 英 · 高 英 秀

= Abstract =

### Studies on the Constituents of Korean Edible Oils and Fats

Part 3. Studies on the oil soluble constituents of sunflower seed =

Kee Young Choi and Young Su Ko

*Institute of Food Sciences, Hanyang University, Seoul, Korea*

The Korean origin sunflower (*Helianthus Annus* Linn.) seed of neutral lipid were analysed by thinchrography, High performance liquid chromatography, preparative Thinlayer and Gas liquid chromatography.

1) The seed oil triglyceride components were conveniently separated based on their degree of unsaturation by employing the chromatography on silica gel sintered rod impregnated with 12.5% silver nitrate.

Sunflower seed oil was composed of triglyceride, especially trilinolein 57.74%, triolein 25.28%, tripalmitin 7.55% and tristearin 9.43% by a thinchrography.

2) The fatty acid compositions of seed oil have been determined by a high performance liquid chromatographic analysis using a ALC/GPC 244 type from Waters Association (Japan) with  $\mu$  Bondapak FFAA column.

It contained stearic acid 8.59%, oleic acid 27.19%, palmitic acid 7.50% and linoleic acid 56.72% respectively.

3) The composition of sterols were determined by a preparative Thinlayer and Gas liquid chromatographic analysis. It was noted that sitosterol was the major sterol in the Korean sunflower seed.

The results showed that contents of sterols were cholesterol trace, campesterol 13.22~13.9%, stigmasterol 13.8~14.1%, sitosterol 58.4~60.7%,  $\Delta^7$ -stigmasterol 10.2~10.5% and  $\Delta^7,24(25)$ -stigmasteradienol 3.6~3.8% by method of planimetry and triangulation.

### I. 緒 論

해바라기(Sunflower)는 菊花科(Compositae)에 屬하며 原植物名은 *Helianthus Annus* Linn 이고 한해

살이 植物로서 키는 2~3 m 程度이며 head 의 지름은 20~40cm 이고 돌래는 홑꽃이 피고 中心에는 통꽃이 촘촘히 모여있다.

열매는 잣모양으로 생긴 납작한 형이며 연한털이 나와있다.

原產地는 美國이고 栽培와 採油가 가장 많은 나라는 소련으로 全世界 生産量의 80% 以上이며 在來種은 含油量이 30~35%인데 比해서 47.48%나 含有하고 있으며, 그다음으로는 Europe, India, Peru, 中國, 北南米等이며 특히 그의 種子에는 淡黃色의 기름이 30~45%나 들어있어서 이것을 땅콩처럼 그대로 볶거나 짜내어서 콩기름, 들깨기름과 같이 食用으로 하거나 觀賞용, 工業用(潤滑油, 燈油, 비누原料) 및 毛髮油(hair oil) 그리고 藥用(解熱劑, 急性胃炎) 및 기타(飼料 나 肥料)의 여러곳에 利用되고 있다.<sup>1-3)</sup>

그러나 栽培條件에 따라서 기름의 含量이 다르며<sup>4)</sup> 따라서 脂肪酸의 組成도 달라진다.<sup>5~10)</sup> 하였다.

그리고 Zimmerman等<sup>11)</sup>은 해바라기 種子의 位置에 따라서 脂肪酸의 組成이 달라진다는 報告를 하였으며, 해바라기油의 脂肪酸에 對한 報告論文<sup>12~18)</sup> 및 sterol 成分에 關한 報告도 E.E. Homberg를 위시해서<sup>19)</sup> 많은 報告가 되어있다.<sup>20~34)</sup>

最近 우리나라의 食生活은 漸漸 西歐化되어가고 있어서 해마다 油脂의 消費量도 많아져서 食用油로서 참깨, 들깨류의 食用種子를 愛用<sup>35~36)</sup>하고 있다.

油脂는 우리의 重要한 營養素로서 炭水化合物에 比해서 2.5倍의 calory를 갖고 있으며 또 脂溶性 vitamin A,D,E,F. (essential fatty acid) 및 K는 油脂와 共存함으로써 그의 機能을 다하게됨은 周知의 事實이며, 그밖에 油脂에는 磷脂質이나 sterol類가 있어서 重要한 作用을 하며 天然食用油脂에는 그의 脂肪酸組成이나 脂肪의 變質程度나 vitamin 및 cholesterol 등의 含量에 따라서 營養價가 左右된다.<sup>37)</sup>

우리나라에서는 해바라기油는 아직 市販되고 있지는 않으나 李嘉煥의 物譜(1802), 花卉속에서 向日葵라는 言綴이 있는 것으로 보아서 1802年 以前에 우리나라에 알려져 있던 것으로 추측되며 種類로는 普通種, 結核바라기種, 柳葉해바라기種, 소문해바라기種 등이 있으며 病虫害는 거의 없다.

外國에서는 해바라기油의 消費量이 莫大하며 따라서 그의 成分組成에 關한 研究<sup>38~40)</sup>도 活發히 進行되고 있으나 우리나라에서는 關心도가 外國에 比해서 높지 않으며 따라서 消費量도 적고 研究도 活發치 못하는 形便이어서 Thinchrography에 依한 中性脂質의 定量, Gas liquid chromatopaphy(以下 GLC로 略함)에 依한 sterol 成分에 關한 研究 및 High performance liquid chromatography(以下 HPLC로 略함)에 依한 脂肪酸의 組成等에 關한 報告가 없으므로 本實驗에서 얻은 結果를 이에 報告하는 바이다.

## II. 實驗材料 및 方法

### 1) 實驗材料

(1) 해바라기 種子: 本實驗에서 使用한 試料種子는 京畿道 仁川市 신학동의 普通種해바라기의 成熟된것을 1977年 9월에 採取하여 그의 種子를 水洗하고 乾燥시켜서 乳鉢로 粉碎한 다음에 常法<sup>41~44)</sup>에 依해서 soxhlet extractor로 ethyl ether을 使用하여 5時間동안 抽出하여서 얻은 種子油를 N<sub>2</sub>氣流下에서 約 20分間 蒸溜하여 溶媒를 除去시켜서<sup>45)</sup> 얻은 그의 油性成分을 使用하였다.

### (2) 試藥 및 標準品:

#### Thinchrography 用

Instrument: Thnchrography TH-10 Mark II

Analyser, Iatroscan (Jatron Laboratorie Inc., Tokyo, Japan)에 2 pen recorder (日立 056 type)을 組立한 것으로 chromatogram 및 各各의 peak面積이 同時에 記錄된 것을 使用하였다.

#### Reagent and standard:

Trilinolein (L<sub>3</sub>, gaschro 工業製, Lot No T-1093)  
 Triolein (O<sub>3</sub>, gaschro 工業製, Lot No T-1002)  
 Tripalmitin (P<sub>3</sub>, 日本 glyceride 工業製, Lot No S-4806)  
 Tristearin (S<sub>3</sub>) (P-L Biochemicals, Inc.)

以上の P<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, L<sub>3</sub> 및 S<sub>3</sub>는 모두 AgNO<sub>3</sub> TLC로 單一 spot를 나타내는 것을 確認하고 各各 30, 30, 30 및 40 對의 重量組成에 混合한것을 標準 triglycerid의 混合物로 하였다.

Free cholesterol (東京化成)

Cholesterol acetate ( " )

Cholesterol palmitate ( " )

Triglyceride (日清 salad oil)

Chloroform, ethylether, benzene, acetic acid, AgNO<sub>3</sub>等은 各各 和光純藥 K.K. 特級品을 使用하였다.  
 rod:

珪酸 融着用 rod (商品名, Thinchrod, chromatods, Iatron 製)

#### GLC, TLC 및 HPLC 用

Silica gel을 위시해서 本實驗에 使用한 溶媒 및 標準品等은 E. Merck와 和光純藥 製品을 使用하였다.

## 2) 實驗方法

### (1) Thinchromography 에 의한 中性脂質의 定量 :

複雜한 脂質 混合物中の 各成分을 定量하기 爲하여 Column chromatography, TLC 上에 分離한 各 spot 部位를 densitometer 로 測定하는 方法 혹은 薄層에서 elution 하여 比色定量하는 方法 또는 最近의 HPLC 等의 여러가지 方法이 報告<sup>46~55</sup>되어 있으나 이들의 方法은 簡便度, 正確度, 感度等中 어느것인가에는 難點이 있으며 各各 一長一短이 있어서 Thinchromography 中性脂質의 定量分析에 信賴性이 있다는 報告<sup>56, 57</sup>에 依해서 해바라기 種子의 中性脂質의 定量에 利用하였다.

TLC 와 水素炎 Ion 化 檢出器(FID) 와를 組合시킨 Thinchromography 는 TLC 에 依해서 分離한 有機化合物을 水素炎中에서 燃燒시켜서 FID 로 檢出定量하는 것으로 이 方法은 그의 簡便성과 높은 感受性 및 有機化合物이던 모두 檢出이 可能하다는 것을 脂質의 定量分析의 應用에도 크게 期待되는바 라고 發表되어 있으며 이 方法에 依한 脂質의 定量分析에 對해서도 文獻이 많이 報告되어 있어서<sup>58~60</sup> 이를 參考로 하였다.

또한 脂質生化學의 興味の 一環으로서 triglyceride 와 같은 경우에는 그의 構成脂肪酸의 組成의 差異에 依해서 物理化學的 혹은 生化學的 特徵에 커다란 差異가 있는것이 알려져고 分子種 level 에의 詳細한 解釋이 必要로 하게 되었으나 分子種의 差異를 分析하는 簡便한 方法이 적어서 特別한 裝置나 繁雜한 操作을 要하는 것이 많아서<sup>66~68</sup> 이러한 觀點에서 窒酸銀으로 處理한 珪酸 rod 를 使用한 Thinchromography 를 中性脂質의 定量에 利用하였다.

#### ① rod

最近 Thinchromography 에 使用되는 TLC 用 rod 로서 珪酸, alumina 等を 石英棒에 태워서 굳힌것이 開發되어서 이것은 反復使用이 可能하며 또 層이 베껴지는 일이 없으므로 炭酸 natrium, 硼酸等의 溶液에 담금으로서 여러가지 試藥으로 處理한 rod 를 만드는 일이 容易하며 從來 使用되어온 珪酸 塗布 rod 에 比해서 그의 有用性을 다시 飛躍적으로 向上된다는 것임으로 本實驗에 使用한 rod 는 珪酸融着 rod (商品名, Thin-chrod, Chromarods, Iatron 製)로 外徑 0.9 mm, 길이 15 cm 의 石英棒에 珪酸을 融着시켜서 만든 것이며 이것을 1회는 空試驗으로 배우고 12.5%의 窒酸銀 溶液(AgNO<sub>3</sub> sol)에 담근後에 rod holder 에 set 하여 120°C 2時間半을 活性化하고 AgNO<sub>3</sub> 溶液에 담근後에 實驗中에 遮光을 必要로 하였으며 使用後의 AgNO<sub>3</sub>

rod 는 濃窒酸에 하루밤 담고그後에 流水로 1時間 동안 洗滌하고 다시 精製水로 씻고 blanc 로 태워서 再生하여 使用이 可能하였다.

#### ② Thinchromograph 分析法

約 20~30 $\mu$ g 의 油脂를 含有하는 chloroform 溶液約 1 $\mu$ g 을 microsyringe 를 使用하여 窒酸銀處理 rod 上에 spot 하여 展開하였으며 triglyceride 試料의 分析用의 展開溶媒系로서는 主로 benzene-ethylether(97 : 3, Vol/Vol)와 n-hexane-ethylether (90 : 10, Vol/Vol)를 使用하였다.

그리고 展開시킨後 rod 는 溫風으로 1時間 風乾하고 다시 五酸化磷酸上, 眞空 desiccator 中에서 10時間 乾燥시킨後에 thinchromography 에 operation 하였다.

Thinchromograph의 操作條件은 水素流速 160ml/min., 空氣流速; 2000ml/min., Scanning speed gear; 40 teeth, chart speed; 240 mm/min., 檢出器의 電壓; 200 mV, 記錄計의 電壓; 100mV으로 하였으며 chromatography 用 融着 rod 는 FID 에 依한 檢出과 同時에 再活性化가 行하여져 있어서 그대로 直接 再使用이 可能하였으며 이 裝置로서는 融着 rod 를 10個 連續적으로 測定이 可能함으로 原則적으로 1회에 10個의 rod 를 同時에 分析하였다.

### (2) HPLC 에 의한 脂肪酸의 組成 :

#### ① 混合脂肪酸의 調製

해바라기 種子油를 ethyl ether 로 抽出한 다음에 混合脂肪酸을 다음과 같이 常法<sup>69</sup>에 依해서 調製하였다.

즉 抽出한 粗脂肪을 1N-alcohol 性 KOH 溶液으로 1時間동안 沸騰鹼化하고나後에 不鹼化合物을 除去시키고 濃鹽酸으로 酸性화시킨다음 遊離된 脂肪酸을 抽出하고 ethyl ether 抽出液을 蒸溜水로 數回 洗滌하여 中性으로 만든다음 그 抽出液에 無水芒硝를 加하여 脫수시키고 ether 을 蒸發乾固하고 얻어진 脂肪酸을 亦是 N<sub>2</sub> gas 를 通過시킨後에 保管하였다.

#### ② HPLC

HPLC 는 最近 他的 chromatography 와 比較하여 試料의 調整이 매우 簡便하며 各 分離 mode 를 驅使하여 溶液狀態의 試料의 分離가 언제나 可能하며 定量分析이 되며 非破壞分析으로 因한 試料의 分取가 簡便하게 行할 수 있어서 그의 應用 및 簡便성과 信賴性을 높히 評價받고 있음은<sup>70</sup> 周知의 事實이다.

脂肪酸分析의 경우도 paper chromatography 혹은 TLC 에서는 定量性, 再現性 그리고 分析時間에 또한

GLC의 경우에는 前處理를 要하는 問題點을 갖고있으나 HPLC는 高感度示差屈折計를 使用함으로써 試料를 溶解하는 것만으로 短時間에 再現性이 높은 chromatogram이 얻어지며 또 GLC에서는 分離가 不可能하였던 不飽和脂肪酸의 異性體까지 分離할 수 있어서 本實驗에서는 해바라기 種子油의 脂肪酸의 分離를 最近 日本 waters에서 開發하여 脂肪酸 및 그의 關聯物質의 分離에 利用한  $\mu$ Bondapak FFAA column<sup>71)</sup>을 使用하여 分離하였다.

이것은 普通的 GLC로는 分離分析은 되지만 methyl ester化等の 操作으로 揮發性이 높은 誘導體로 轉換되어 分析이 行하여지며 또한 直接分析을 行하는 例도 있으나 條件설정이 어려우며 良好한 分離가 얻어지지 않기 때문이다.

또한 分析過程에 methyl化等の 反應操作이 들어가면 誤差의 原因도 되고 또 GLC分析에 있어서는 高溫에서 分離分析이 行하여 지기때문에 試料의 一部가 分解나 反應을 일으킬 우려가 있으며  $\mu$ Bondapak FFAA column에 依한 HPLC分析에서는 室溫에서와 게다가 遊離脂肪酸를 直接 分離分析할 수 있는 非破壞分析의 長點이 있으며 이 column은 遊離脂肪酸에 對해서 選擇의으로 保持하고 分離能도 매우 높다고 알려져 있기 때문이다.

實本驗에 使用한 HPLC의 裝置 및 實驗條件은 다음과 같다.

#### HPLC conditions:

Instrument: Liquid chromatograph, Waters

Associates Model ALC/GPC 244 type

Column:  $\mu$ Bondapak FFAA (4 mm×30 cm)

Flow rate: 1.0 ml/min

Detector: RT: 16×

UV: at 254, 0.5 aufs

Chart speed: 0.5 cm/min.

Injection Vol: 1 $\mu$ l with Hamilton microsyringe

### (3) GLC에 依한 Sterol 成分

#### ① 不鹼化物(umsaponifiable matters)의 檢出

해바라기 種子中의 Sterol 成分을 檢出하기 위해서는 于先 ether의 可溶性成分을 多量으로 抽出한後에 不鹼化物를 檢出하여야 한다.

油性成分의 檢出法은 油脂含量이 적은 種子의 경우에는 methanol 및 chloroform으로 抽出<sup>72)</sup>하기도 하지만 해바라기 種子의 경우에는 含油量이 豊富하므로

常法에 依해서 soxhlet 抽出器를 使用하여 5 時間동안 ethyl ether로 抽出하고 油性成分의 不鹼化物은 다음과 같이 常法에 依해서<sup>73~74)</sup> 檢出하였다.

즉 해바라기 種子油 約 5g을 秤量하여 250ml의 flask에 넣고 約 50 ml의 1N-alcohol性 KOH液을 加한다다음에 환류냉각기를 water bath上에서 가끔 진탕시키면서 約 2時間동안 加熱한다.

아직 식지않은 비누액을 500ml의 separatory funnel에 옮기고 물을 모두 合하여 蒸溜水를 100 ml쯤 加한다다음에 常溫으로 冷却시키고 ethyl ether을 50 ml式 2~3回 加하여 잘흔들어서 ether層이 明確하게 分離될때까지 抽出한다.

全抽出物을 合하여 다른 separatory funnel에 옮긴後에 처음에는 KOH溶液으로 洗滌하고, 나중에 蒸溜水를 加하여 그 洗液이 Ph. Pht. 試液에 依해서 紅色이 나타나지 않을때까지 洗滌하고 ether液을 蒸發乾固시킨後에 이 不鹼化物를 desiccator속에 넣어서 放冷하며 이렇게 하여 얻은 不鹼化物은 sterol層의 分離를 위하여 preparative TLC用에 使用하였다.

#### ② sterol層의 分離

不鹼化物中에서 acetyl層 만을 檢出하는 方法은 直接 油脂에서 遊離 sterol을 digitonide로 하여 析出시켜서 分離하여 이것을 無水 초산과 處理하여 分離시킨 다음에 sterol의 acetyl化物를 얻는 digitonin 析出法<sup>75~76)</sup> 혹은 column chromatograph法<sup>77~78)</sup>을 使用하여 aluminium oxide層<sup>79~83)</sup> 또는 酸性<sup>84)</sup> 혹은 alkali性<sup>85)</sup> silica gel層에 依한 法을 利用해서 報告한 것이 있으나 本實驗에서는 어느 方法보다도 가장 分離가 鮮明하게 잘 되는 結果를 얻은 silica gel G.(E. Merck)를 直接 TLC法을 利用해서 分離하는 方法<sup>86)</sup>을 利用하였다.

TLC用으로 檢出한 不鹼化物은 0.25 mm 두께인 silica gel G의 TLC-Plate를 만들어서 해바라기 種子의 不鹼化物를 benzene溶液에 溶解시키고 n-hexane과 ethyle ther同量<sup>87)</sup>(1:1)을 展開液으로 使用하였으며 이를 10%의 phosphor molybdic acid의 ethanol溶液으로 105~110°C에서 發色<sup>88~89)</sup>시켜서 Mordret의 成分確認法<sup>85)</sup>에 依해서 나타난 結果와 一致되는 곳(Rf=0.35)에 sterol層의 band가 뚜렷하게 나타나며 이는 그의 報告와도 一致되는 現象이다.

이렇게 sterol層이 確認된 다음에는 다른 TLC plate의 sterol層들은 모두 N<sub>2</sub>氣流下에서 methanol溶液만으로 spray한 다음에 즉시 白色 band로 sterol層이 나타나면 表示해두고 그 sterol層만을 ethyl

ether로 elution하고 그 용액을 芒硝로 乾燥시킨다음 蒸發乾固시켜서 해바라기의 sterol을 獲得하였다.

### ③ 總 sterol成分의 GLC分析

以上과 같이하여 preparative TLC法에 依해서 分離시킨 해바라기 種子의 sterol은 ethyl ether에 溶解시켜서 다음과 같은 GLC法에 依해서 아래와 같은 操作條件대로 分析을 하였으며 GLC에 依해서 나타난 sterol의 peak들은 relative retention time의 順으로 整理하였다.

GLC conditions:

Instrument: Fractometer F<sub>11</sub> and F<sub>20</sub>, perkin Elmer

Oven temperature: 265°C isotherm

Injection Block temperature: FLD 280°C

Column: Glass column 3 m long id, filled with 3%

OV-25 (80~100 mesh)

N<sub>2</sub> flow rate: 30ml/min., minimum amount ca. 2.

## Ⅲ. 結果 및 考察

### 1) Thinchrography에 의한 中性脂質의 定量

前述한 方法에 依해서 標準試藥으로서 free cholesterol, triglyceride, cholesterol acetate 및 cholesterol palmitate를 Thinchrography에 依해서 分離한 結果는 다음 Fig 1과 같으며 Trilinolein, Triolein, Tristearin 및 Tripalmitin 등의 標準 triglyceride의 chromatogram은 다음 Fig 2와 같고 해바라기 種子의 triglyceride의 Thinchrogram은 다음 Fig 3과 같으며 이 chromatogram의 peak의 面積을 面積分布測定法<sup>90-91)</sup>에 依해서 定量한 結果는 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Triglyceride contents in Sunflower seed oil by Thinchrography

Triglyceride	Content (%)
Tripalmitin	7.55
Tristearin	9.43
Triolein	25.28
Trilinolein	57.74

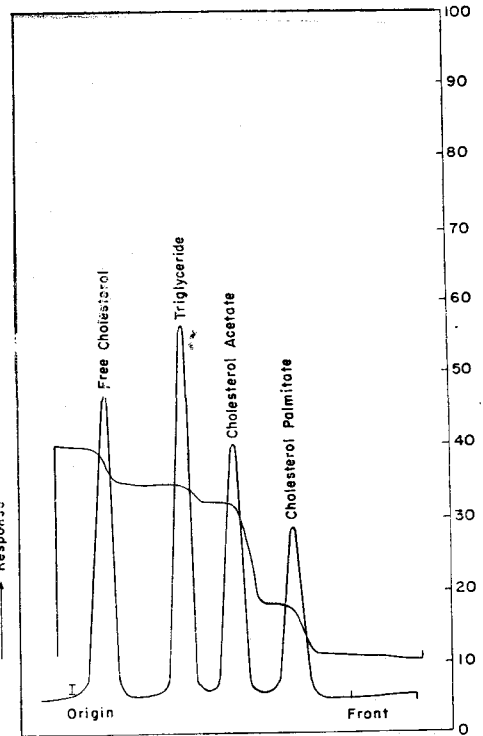


Fig. 1. Thinchrogram of the standard mixture.

Conditions:

Instrument used: Iatoscan TH-10

Flow rate of gases: H<sub>2</sub> 160 ml/min., Air 2000 ml/min.

Scanning speed gear: 40 teeth.

Chart speed: 240 mm/min.

Recorder range: 200 mV f.s. chrom. 500 mV f.s. inte

Sample solvent: Chloroform, Spotting size: 1 μl

Stationary phase: n-Hexane: Ethylether (90 : 10)

Development: temperature 18.5°C, time 20 min.

### 2) HPLC에 의한 脂肪酸 組成

해바라기 種子油의 混合脂肪酸을 上記한 分析方法項에서와 같은 操作條件으로 HPLC에 依해서 標準 飽和脂肪酸 capric (C<sub>10</sub>) acid부터 behenic (C<sub>22</sub>) acid까지를 分離한 chromatogram은 다음 Fig 4와 같고 不飽和脂肪酸인 oleic (C<sub>18</sub><sup>1=</sup>) acid, linoleic (C<sub>18</sub><sup>2=</sup>) acid 및 linolenic (C<sub>18</sub><sup>3=</sup>) acid의 chromatogram은 다음 Fig 5와 같다.

그리고 해바라기 種子油의 脂肪酸의 chromatogram은 다음 Fig 6과 같으며 Fig 6에서의 點線의 chromatogram은 紫外線 吸收計에 依한 測定으로 酸化生成

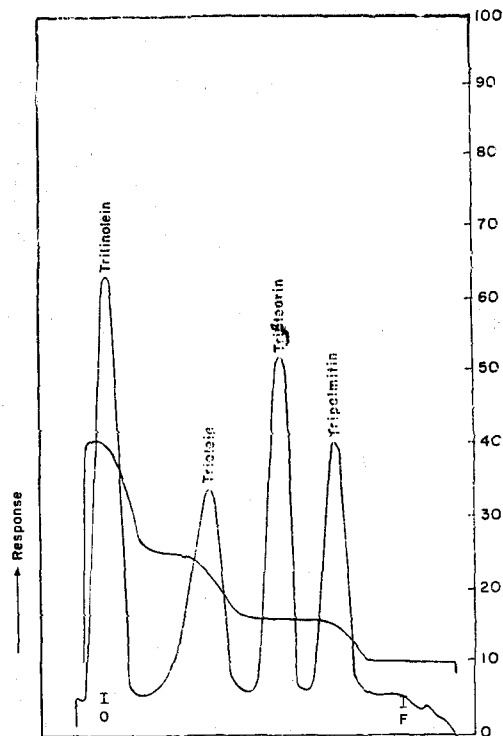


Fig. 2. Thinchromatogram of the standard triglyceride mixture.

Conditions:

Instrument used: Iatroscan TH-10

Flow rate of gases: H<sub>2</sub> 160 ml/min., Air 2000 ml/min.

Scanning speed gear: 40 teeth.

Chart speed: 240 mm/min.

Recorder range: 100 mV f.s. chrom., 500 mV f.s. inte.

Sample solvent: Chloroform

Spotting size: 1  $\mu$ l

Stationary phase: Chromarod-S (with AgNO<sub>3</sub>)

Mobile Phase: Benzene: Ethylether (97 : 3)

Development: temperature 26°C, time 30 min.

Table 2. Fatty acid composition of oil from sunflower seed by HPLC

Fatty acid	Content (%)
Stearic (C <sub>18</sub> )	8.59
Oleic (C <sub>18</sub> <sup>1-</sup> )	27.19
Palmitic (C <sub>16</sub> )	7.50
Linoleic (C <sub>18</sub> <sup>2-</sup> )	56.72

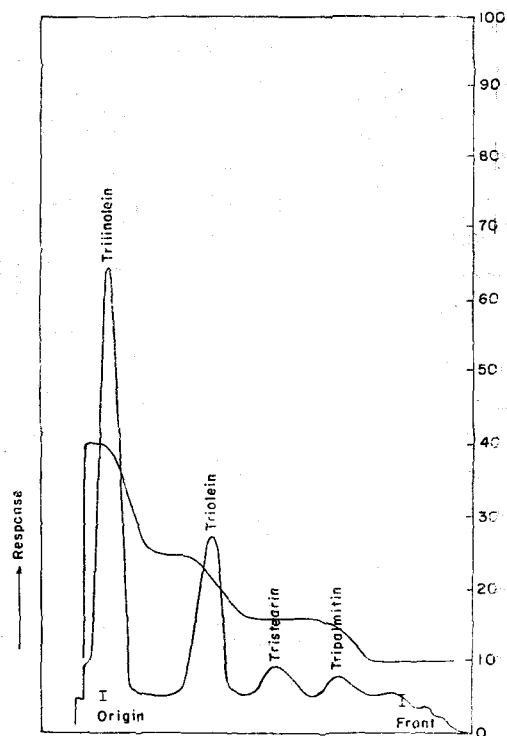


Fig. 3. Thinchromatogram of the Sunflower triglyceride.

Same conditions as above Fig. 2.

물이라고 思料되는 Peak의 檢出이라 할 수 있다.

Fig 6에 나타난 chromatogram의 peak에 의해서 各脂肪酸의 含量을 常法에 의한 面積分布測定法<sup>90-91)</sup>에 의해서 定量한 結果는 다음 Table 2와 같다.

### 3) GLC에 의한 Sterol成分

GLC에 의해서 Sterol層을 分離하기 위하여 前記한 操作條件에 의해서 標準 sterol로는 cholesterol, campesterol, stigmasterol, sitosterol,  $\Delta^7$ -stigmasterol 및  $\Delta^{7,24(25)}$ -stigmasteradienol을 使用하여 分析한 結果는 다음 Fig. 7과 같으며 해바라기 種子油의 不飽和物을 Preparative TLC法에 의해서 sterol層을 分離하여 얻은것을 GLC에 의해서 分析한 結果는 다음 Fig. 8과 같다.

그리고 本實驗에 使用한 sterol의 relative retention time은 다음의 Table 3과 같으며 이는 cholesterol을 1.00로 한 것이다.

또한 해바라기 種子油의 sterol의 含量을 planimetry法<sup>90,91)</sup>과 半值幅法<sup>92)</sup>에 의해서 Peak의 面積을 測定

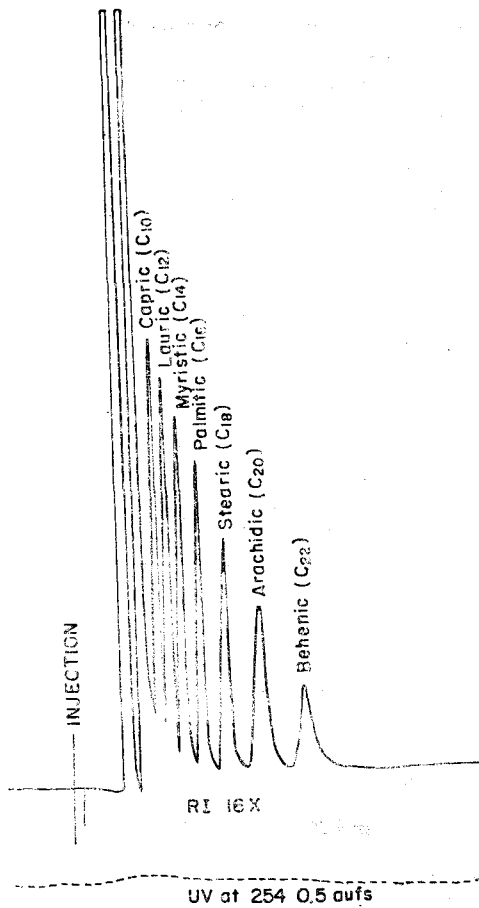


Fig. 4. Chromatogram of Saturated Fatty Acids Standard Mixture.

Conditions:

Instrument: Liquid Chromatograph, Nihon Waters

Associates Model ALC/GPC 244 type

Column:  $\mu$  Bondapak FFAA (4 mm X 30 cm)

Flow rate: 1.0 ml/min.

Detector: RI: 16X

UV: at 254 0.5 aufs

Chart speed: 0.5 cm/min.

Mobile phase: Acetonitril Ag. dest: Tetrahydrofuran (45 : 35 : 25)

Standard sample: 各 20 mg/ml 10  $\mu$ l

하여 定量한 結果는 다음 Table 4 와 같다.

以上과 같은 分析結果를 보면 韓國產 海바라기 種子油中의 triglyceride 의 組成을 Thinchromatography 에 依해서 分離한 結果는 trilinolein 과 triolein 의 含量이 各各 57.74 및 25.28%로 主成分을 이루고 있으며, 기타의 飽和 triglyceride 로서 tristearin 이 9.43% 및 tripalmitin 이 7.55%를 含有하고있음을 알수가 있다.

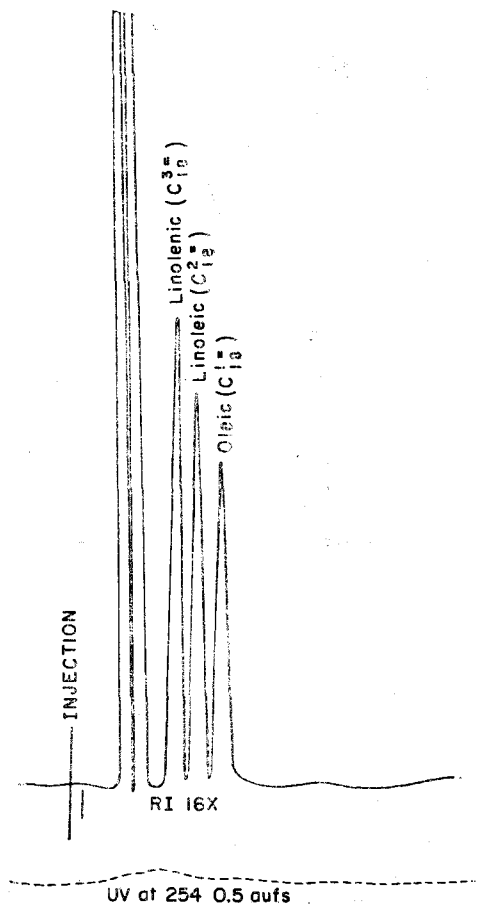


Fig. 5. Chromatogram of Unsaturated Fatty Acids Standard Mixture.

Same conditions as above Fig. 4.

그리고 HPLC에 依한 脂肪酸의 組成도 亦是 不飽和 脂肪酸인 linol 酸이 56.72%로 가장 그의 含量이 높으며 olein 酸은 27.19% 로 亦是 높다.

그밖에 stearin 酸과 palmitin 酸은 各各 8.59 및

Table 3. Relative Retention time<sup>+</sup> of sterols

Sterol	Liquid phase OV-25
Cholesterol	1.00
Campesterol	1.28
Stigmasterol	1.38
Sitosterol	1.54
$\Delta^7$ -stigmasterol	1.93
$\Delta^{7,24(25)}$ -Stigmastadienol	2.06

<sup>+</sup>) Relative retention time for cholesterol (retention time; 30 min.) taken as 1.00.

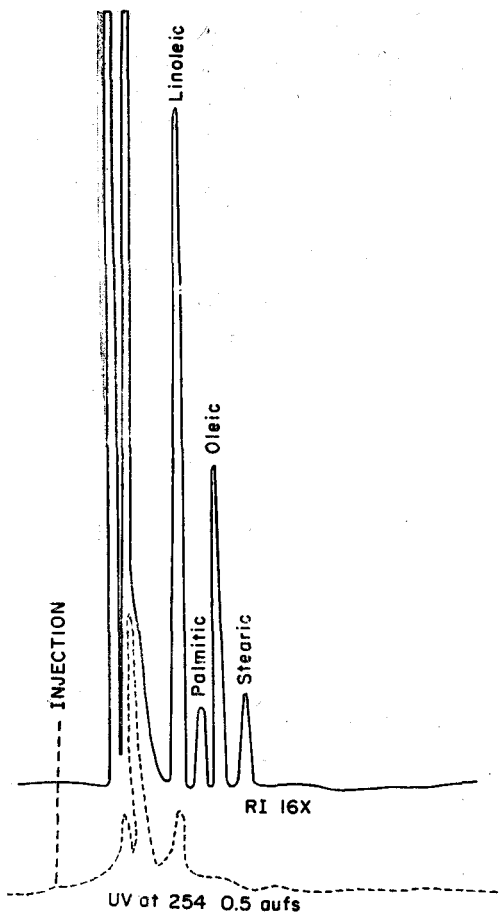


Fig. 6. Chromatogram of Sunflower seed oil Fatty Acids. Same conditions as above Fig. 4.

Table 4. Composition of Korean Sunflower Sterols

Sterols	Sterol contents (%)
Cholesterol	trace
Campesterol	a <sup>+) 13.2</sup>
	b <sup>++) 13.9</sup>
Stigmasterol	a 14.1
	b 13.8
Sitosterol	a 60.7
	b 58.4
$\Delta^7$ -Stigmasterol	a 10.5
	b 10.2
$\Delta^{7,24(25)}$ -Stigmastadienol	a 3.6
	b 3.8

a<sup>+) : Method of planimetry</sup>

b<sup>++) : Method of triangulation</sup>

7.50%를 함유하고 있다.

그리고 해바라기 種子油의 sterol 成分은 普通의 植物 sterol 에 많이 分布되고 있는 sitosterol 이 約 60% 로 主成分을 이루며 그밖에 campesterol, stigmasterol 및  $\Delta^7$ -sterol 로서  $\Delta^7$ -stigmasterol 이 約 10% 를 함유하고 있는 것에 反해서  $\Delta^{7,24(25)}$ -stigmastadienol 은 約 3.7% 程度밖에 함유하고 있지 않다.

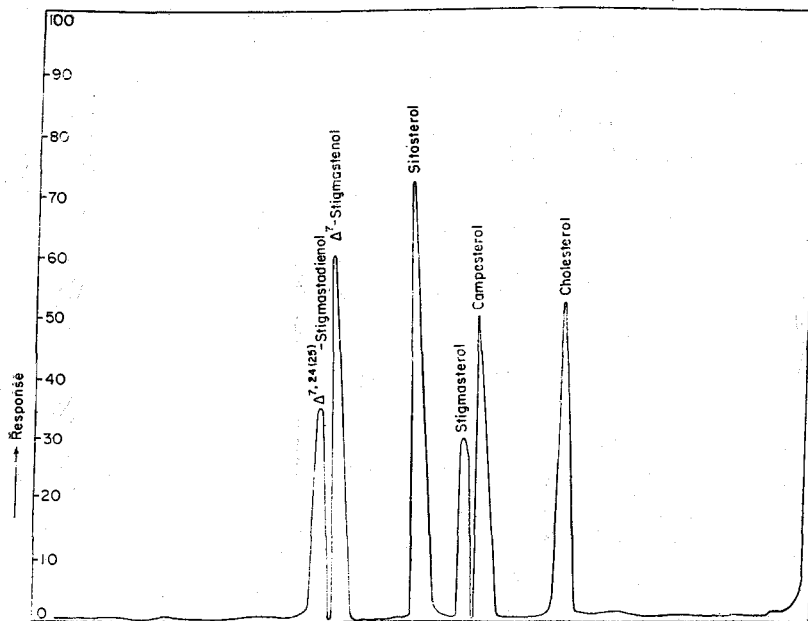


Fig. 7. Gas chromatogram of the sterol standard mixture.



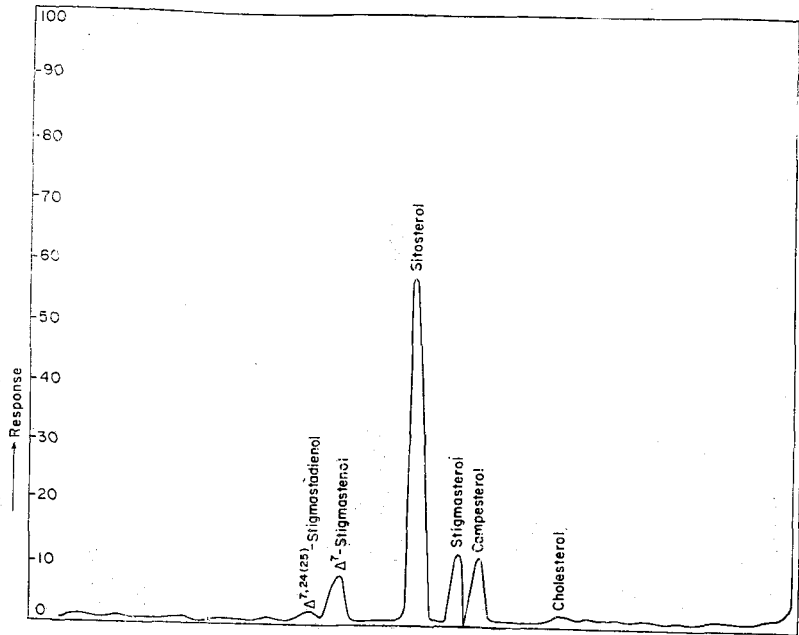


Fig. 8. Gas chromatogram of sunflower sterols.

#### IV. 結 論

韓國產 해바라기 種子中の 油性成分을 Thinchromography, HPLC 및 GLC 와 TLC 等에 依해서 triglyceride, 脂肪酸 및 sterol 成分을 究明한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Thinchromography 에 依한 triglyceride의 組成으로서는 trilinolein 이 主成分을 이루어 57.74%이고 그다음으로 亦是 不飽和 triglyceride 인 triolein 이 25.28%를 含有하고 있으며 飽和 triglyceride 로서는 tristearin 과 tripalmitin 이 각각 9.43% 및 7.55%를 含有하고 있다.

2. Fatty acid 의 組成을 HPLC 에 依해서 究明한 結果 亦是 不飽和脂肪酸인 olein 酸이 27.19% 그리고 linol 酸이 56.72%를 含有하고 飽和脂肪酸인 stearin 및 palmitin 酸은 各各 8.58% 및 7.50%로 그의 含量은 別로 많지 않으나 必須脂肪酸인 linol 酸이 主成分을 이루고 있음으로 해바라기 種子油의 食品營養學的인 意義는 크다고 思料된다.

3. Sterol 成分을 preparative TLC 法과 GLC 法을 併用하여 究明한 結果 Planimetry 法에 依하면 campesterol 이 13.2%, stigmasterol 이 14.1%, sitosterol 이 60.7%,  $\Delta^7$ -stigmastenol 이 10.5% 그리고  $\Delta^{7,24(25)}$ -stigmastadienol 이 3.6%를 含有하며 chole-

sterol 은 微量 含有 하고있다.

그리고 半值幅法에 依하면 亦是 cholesterol 은 微量 이고 campesterol 13.9%, stigmasterol 이 13.8%, sitosterol 이 58.4%,  $\Delta^7$ -stigmastenol 이 10.2% 그리고  $\Delta^{7,24(25)}$ -stigmastadienol 이 3.8%이다.

4. 以上과 같은 分析結果를 비록 條件은 다르지만 外國產 해바라기 種子油의 成分의 結果가 文獻에 報告된 것을 보면 別다른 큰 差異는 없다.

勿論 韓國產해바라기 種子의 中性脂質의 成分의 結果만으로 斷定 짓기는 어려운點도 없지 않으나 外國에서 高級 食用油로 愛用되고 있는 해바라기油를 우리나라에서도 開發하여 우리나라 사람들이 愛用할 수 있는 기름이 되는것이 바람직하다고 生覺된다.

#### 參 考 文 獻

- 1) Hilditch, J.P.: *The chemical constitution of neutral fats*, Chapman & Hall, 185, 1956.
- 2) Lee, S.J.: *Korean Folk medicine*, Publishing center of Seoul National University, Seoul, Korea, 146, 1966.
- 3) Huffman, L.M., Brumnett, B.J. and Burus, E.E.: *Sunflower as Food*, League for International Food Education 1, 1973
- 4) Robertson, J.A, Thomas, J.K. and Brudick, D.:

- Journal of Food Sci.*, 36, 873, 1971.
- 5) Cummins, D.G., Marion, J.E., Craigmiles, J.P. and Burns, R.E.: *J. Amer Oil Chemists Soc.*, 44:581, 1967.
  - 6) Earle, F.R., Vanetten, C.H., Clark, T.F. and Wolff, I.A.: *ibid.*, 45:876, 1968.
  - 7) Kinman, M.L. and Earle, F.R.: *Corps Sci.*, 4: 417, 1964.
  - 8) Putt, E.D., Craig, B.M. and Carson, R.B.: *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 46:126, 1969.
  - 9) Carvin, D.T.: *Can. J. Botany* 43:63, 1965.
  - 10) Robertson, J.A. and Richard, B.: *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 49:239, 1971.
  - 11) Zimmerman, D.C. and Fick, G.N.: *ibid.*, 50: 273, 1973.
  - 12) Takagi, T.: *Yukagaku*, Vol. 27(3):173, 1978.
  - 13) Dybing, C.D. and Zimmerman, D.C.: *Plant Physiol.*, 41:1465, 1966.
  - 14) Dybing, C.D. and Zimmerman, D.C.: *Corps Sci.*, 5:184, 1965.
  - 15) Robertson, J.A.: *Amer. Oil Chemist's Soc.*, 49: 239, 1972.
  - 16) Schuster, W., Marquard, R. and Boye, R.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 74:150, 1972.
  - 17) Jellum, M.D.: *Crop Sci.*, 7, 593, 1967.
  - 18) Zimmerman, D.E. and Zimmerman, D.C. *ibid.*, 12:859, 1972.
  - 19) Homberg, E.E. and Schiller, H.P.K.: *Phytochemistry*, 12:1767-1773, 1973.
  - 20) Itoh, T., Tamura, T. and Matsumoto, T.: *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 50:122, 1973.
  - 21) Mordret, F.: *Thèse d' Universit's Paris*, 1971.
  - 22) Guillarmin, R. and Dronhin, N.: *Rev. Fse Corps Gras.*, 13:21-28, 1966.
  - 23) Ponsinet, G. and Ourission, G.: *Phytochemistry*, 4:799-804, 1965.
  - 24) Sawicki, J. and Mordret, F.: *Rev. Fse Corps Gras.*, 17:685-88, 1970.
  - 25) Von Ardenue, M., Osske, G., Schreiber, K., Steinfeld, and Rimmer, R.: *Die Kulturpflanze*, 3:101-115, 1965.
  - 26) Gracian, T. and Martel, J.: *Grasas Aceites*, 20:231, 1969.
  - 27) Devys, M., Alcalde, M. and Barbier, M.: *Bull. Soc. Chim. Bill.* 50:1751, 1968.
  - 28) Seher, A. and Vogel, H.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 78:301, 1976.
  - 29) Homberg, E.: *Dissertation, Westfälischen-Wilhelms Universität Münster, West Germany*, 1969.
  - 30) Wolff, J.P.: *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 45:634, 1968.
  - 31) Fedeli, E., Daghetta, A., Baroni, D. and Cortesi, N.: *ibid.*, 49, 159, 1972.
  - 32) Karleskind, A.: *Rev. Fr. Corps Gras*, 15:379, 1968.
  - 33) Tateo, F.: *Grasas Aceites*, 22:452, 1971.
  - 34) Firestone, D., Thorge, C.W., Brown, N.C. and Barron, R.P.: *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 47: 89A, 1970.
  - 35) Young Su Ko, et al.: *The Korean Journal of Nutrition* 10(2):44-53, 1977.
  - 36) Young Su Ko, et al.: *ibid.*, 12(1):43-49, 1979.
  - 37) 岩田久敬: 食品化学 総論, 養賢堂版發行, 76, 1972.
  - 38) T.J.J.M. Theunissen, T. Kouenhoven and S.H. Blawn: *Journal of Food Sci.*, 42(5):1380, 1977.
  - 39) Lin, M.J.Y., Humbert, E.S., Sosulski, F.W.: *Canadian Inst. of Food Sci. and Technol. Journal* 9(2):70-74, 1976.
  - 40) Zimmerman, D.C.: *Journ. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 53:(8):548-550, 1976.
  - 41) 日本薬學會編: 衛生試験法 註解, 金原出版株式會社, 1973.
  - 42) 永原太郎外 共著: 食品分析法, 柴田書店, 1975.
  - 43) 日本油化学會編: “基準油脂分析試験法” 朝倉書店發行, 1966.
  - 44) Official Methode of Analysis-A.O.A.C.-Association of Official Agricultural Chemist's, Ninth edition, 1970.
  - 45) DGF-Einheitsmethoden, C-III, la, 1975.
  - 46) Kates, M.: “Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology, Techniques of lipidology”, North-Holland, London, 393, 1972.
  - 47) Kaneko, H.: *Yukagaku (Oil Chem., Japan)* 22: 499, 1973.

- 48) Okumura and Kadano, T.: *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)* 22(980):87, 1973.
- 49) Mangold, H.K. and Mukherjee, K.D.: *J. Chromatogr. Sci.*, 8:379, 1970.
- 50) Hojnacki, J.L., Nicolosi, R.J. and Hayes, K.C.: *J. Chromatogr.* 128:133-39, 1976.
- 51) Haahti, E., Vihko, R., Jaakonmaki, I. and Evans, R.S.: *J. Chromatogr. Sci.*, 8:370-74, 1970.
- 52) Mukherjee, K.D., Spaans, H. and Haahti, E.: *J. Chromatogr.* 61:317-21, 1971.
- 53) Cotgreave, T. and Lynes, A.: *ibid*, 30:117-24, 1967.
- 54) Pacley, F.B.: *ibid*, 39:37-46, 1969.
- 55) Szakasits, J., Peurifoy, P.V. and Woods, I.A.: *Anal. Chem.*, 42:351-54, 1970.
- 56) Sipos, T.C. and Ackman, R.G.: *J. Chromatogr. Sci.*, 16:443, 1978.
- 57) Tanaka, M., Itoh, T. and Kaneko, H.: *Yukagaku*, 28(2):96-99, 1979.
- 58) Ganshirt, H.: *Thinlayer chromatography*, Stahl, E. ed. Springer Verlag, Berlin and New York, 133, 1969.
- 59) Kaufmann, H.P. and Mukherjee, K.D.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 71:11-17, 1969.
- 60) 日本生化学会編：生化学 実験講座 3 “脂質の化学” 東京化学 同人, 58, 1974.
- 61) Okumura, T., Kadano and Iso'S, A.: *J. Chromatogr.*, 108:329-36, 1975.
- 62) Tanaka, M., Itoh, T. and Kaneko, H.: *Yukagaku (Oil Chem., Japan)*, 26:454, 57, 1977.
- 63) Gantois, E., Mordret, F. and LeBarbancho, N.: *Franc. Corps. Gras.*, 24:167-69, 1977.
- 64) Van damme, D., Blaton, V. and Peeters, H.: *J. Chromatogr.* 145:151-54, 1978.
- 65) Kaneko, H., Hosohara, M., Tanaka, M. and Itoh, T.: *Lipids*, 11:837, 1976.
- 66) Litchfield, C., Harlow, R.D. and Reiser, R.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42:849, 1965.
- 67) Kuksis, A., Breckenrige, W. C., Marai, L. and Stachnyk, O.: *ibid* 45:537, 1968.
- 68) Jurriens, G., B. de Vries and Schouten, L.: *J. Lipid Res.*, 5:267, 1964.
- 69) Paeoeletti, R. & D. Krichevsky: *Advances in Lipid Research*, 1. 3., Acad. Press, New York, 1963.
- 70) Y. Takahashi, C. Nakayama and M. Satoh: *Fragrance Journal*, No. 23 (Vol. 5, No. 2.): 73-77, 1977.
- 71) M. Satoh, C. Nakayama and Y. Takahashi: *Fragrance Journal*, No. 21 (Vol. 4, No. 6):78-82, 1976.
- 72) B.S. Chung: *Kor. J. Pharmacognosie*, 5:175, 1974.
- 73) 林實外 共著：“圖說食品・營養學 實驗書”，光生館發行，1967.
- 74) 西田壽美：“改訂食品化學 實驗書”，光生館發行，1967.
- 75) Windaus, M.: *Ber.*, 42:238, 1906.
- 76) Windaus, M.: *Z. Physiol. Chem.*, 65:110, 1910.
- 77) Firestone, D.: *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 45: 210A; 1968.
- 78) Mordret, F.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 16:639, 1969.
- 79) Capella, P., Fedeli, E., Cirimel, M., Lanzani, A. and Jacini, G.: *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 40:660, 1963.
- 80) Walberg, M.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 12:41, 1965.
- 81) Armandola: *Ind. Aliment. Agr. (Paris)*, 5:64, 1966.
- 82) Audiau, E. and Wolff, J.P.: *Rev. Franc. Corps Gras* 14:589, 1967.
- 83) Audiau, E., et al.: *ibid* 165, 1966.
- 84) Fedeli, E.: *ibid*, 15:281, 1968.
- 85) Mordret, F.: *ibid*, 14:589, 1967.
- 86) Homberg, E. and Seher, A.: *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 148: 133, 1972.
- 87) 橋本, 廣谷, 向井: 油化学 14:343, 1965.
- 88) Stahl, E.: *Dünnschicht Chromatographie, Zweite Auflage*, Springer Verlag 1973.
- 89) Kaufmann, H.P. und Z. Makus: *Fette. Seifen. Anstrichmittel* 62:1014, 1960.
- 90) 松居正己: *Shimadzu Review* 28:45, 1971.
- 91) 池川信夫, 松居正己: 衛生化学(日), 15:61, 1969.
- 92) 日本分析化学会, 近畿支部編: 機器分析实验法(下) 化学同人, 702-3, 1669.