

## 들깨기름의 Triglyceride 組成에 관한 研究

朴榮浩 · 金東洙 · 千石祚

釜山水産大学 食品工学科

(1983년 3월 7일 수리)

## Triglyceride Composition of Perilla Oil

Yeung-Ho Park, Dong-Soo Kim and Suck-Jo Chun

Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University  
of Busan, Busan 608

(Received March 7, 1983)

### Abstract

The triglyceride composition of perilla oil was investigated by high performance liquid chromatography (HPLC) in combination with gas liquid chromatography (GLC). The triglycerides were separated from perilla oil by thin layer chromatography (TLC), and fractionated into five groups on the basis of their partition numbers by reverse phase HPLC on a column packed with  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> using methanol-chloroform mixture as a solvent. Each of these collected fractions gave one to three peaks in the GLC chromatograms according to the acyl carbon number of the triglyceride, and fatty acid composition of the triglyceride was also analyzed by GLC. The results indicate that the perilla oil consists of fifteen kinds of triglycerides, and the major triglycerides in perilla oil were as follows: 68.0% of (C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), 6.7% of (C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), 5.9% of (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), 4.3% of (C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), 3.8% of (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>), 3.2% of (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>), 2.0% of (C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>), 1.5% of (C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>), 1.0% of (C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>).

### 序 論

油脂를 구성하는 트리-글리세리드는 그것에 결합한 지방산의 종류와 또 그 결합 위치에 따라 수많은 종류가 존재하게 된다. 油脂의 이러한 트리-글리세리드組成을 밝히는 것은 油脂의 物性이나 生体内에서의 代謝 또는 油脂의 酸化 등의 機構를 해명하는데 중요한 자료가 된다.

그러나 지금까지 油脂의 트리-글리세리드組成을 분석하는 방법이 확립되어 있지 않아 天然油脂의 트리-글리세리드組成에 대하여는 不明한 점이 많았다.

油脂의 트리-글리세리드組成을 분석하는 종래의 방

법을 보면, 低温分別結晶法으로 트리-글리세리드를 分別하고 分別한 트리-글리세리드의 脂肪酸組成을 분석하여 算定하는 방법<sup>(1,2)</sup>, 窒酸銀含浸薄層크로마토그래피 (TLC)로 트리-글리세리드를 分別한 다음 그 脂肪酸組成을 분석하여 算定하는 방법<sup>(3-6)</sup>, 기체-액체 크로마토그래피 (GLC)로 트리-글리세리드를 總炭素數別로 分劃하는 방법<sup>(11-15)</sup>, 隣臙리파아제로 트리-글리세리드를 가수 분해시켜 脂肪酸의 결합 위치를 결정하는 방법<sup>(16-21)</sup>, 또는 이들 방법을 併用하는 방법<sup>(22,23)</sup>과 기타 방법<sup>(24-27)</sup> 등이 있다.

그러나 이들 방법은 어느 것이나 油脂의 트리-글리세리드組成을 분석하는 완전한 방법은 못되었다. 그런데 Plattner등<sup>(28-29)</sup>이 트리-글리세리드組成을 분석하는데 高速液体 크로마토그래피 (HPLC)를 이용하므로써

※ 본 연구는 1982년도 문교부 학술 연구조성비에 의하여 이루어진 논문임.

연구에 많은 進展을 보게 되었다.

즉 Plattner 등은 콩기름의 트리-글리세리드를 octadecyl silane column을 사용하는 HPLC에 걸쳐 아세토 니트릴-아세트산 용액으로써 溶出시킬 때 equivalent carbon number (또는 partition number, PN) 別로 7 劃分으로 分劃하였으며, Murui와 Watanabe<sup>(30)</sup>는 같은 콩기름 트리-글리세리드를 HPLC에 걸쳐 아세토 니트릴-테트라 히드로 푸린-메탈 클로리드 용액을 사용하므로써 더욱 細分하여 14 劃分으로 分劃하였다.

또한 최근에는 HPLC와 GLC를 併用하여 油脂의 트리-글리세리드 組成을 분석하는 효과적인 방법이 보고되고 있다<sup>(31-33)</sup>.

이들 방법은 트리-글리세리드 混合物를 먼저  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column을 사용하는 HPLC에 걸쳐 PN 別로 分劃하고, 各劃分을 分取하여 一部를 GLC에 의하여 아실 (acyl) 基의 總炭素數 別로 再分劃하는 한편, 나머지 各劃分の 트리-글리세리드의 脂肪酸 組成을 분석하여 이들 결과를 종합하여 試料油의 트리-글리세리드 組成을 算定하는 것이다.

이러한 방법에 의하여 Wada 등은 콩기름에서 17 종류<sup>(31)</sup>, 쇠기름에서 37 종류<sup>(32)</sup>, black cod lipid에서 110 종류<sup>(33, 34)</sup>, 콩치기름에서 117 종류<sup>(35)</sup>의 트리-글리세리드와 그 비율을 算定하였으며, Park 등<sup>(36)</sup>은 참기름에서 21 종류, 또 Choi 등은 목화씨기름에서 37 종류<sup>(37)</sup>, 옥수수기름에서 36 종류<sup>(38)</sup>의 트리-글리세리드와 그 비율을 算定 報告하고 있다.

本 研究에서는 들깨기름의 트리-글리세리드 組成에 대하여 분석 검토하였다. 들깨기름은 종래 주로 페인트, 바니시, 리놀륨, 인쇄 잉크, 유지 장판지 및 비누 등을 만드는데 원료로 사용하여 왔는데 근래에 와서 成人病의 예방이나 그 치료에 효과가 있다고 하여 들깨강정이나 들깨차를 만들어 먹기도 하고, 또 高血壓의 民間療法이라고 하여 들깨를 가루로 내어 복용하는 사람도 있다.

이러한 들깨기름의 트리-글리세리드 組成에 대하여는 아직 연구 보고된 바가 없으므로 本 研究에서는 TLC, HPLC 및 GLC를 사용하여 그 트리-글리세리드 組成을 분석, 算定하였으므로 그 결과를 보고한다.

## 材料 및 方法

### 試料油

본 실험에 사용한 들깨기름은 1982년 8월 2일 釜山國際市場에서 완숙하고 병충해가 없는 건실한 들깨를

구입하여 막자사발에서 분쇄한 다음 5배량의 餵산으로 70°C 水浴上에서 6시간 환류 추출하여 용체를 완전히 溜去시킨 것이다. 시료 들깨의 지방 함량은 40.9%였으며, 추출된 들깨기름의 산값은 1.5, 요오드값은 179.6 불검화물은 0.9%였다.

### 試料油의 트리-글리세리드 분리

試料油의 트리-글리세리드는 TLC로 분리하였다. TLC는 실리카 겔 G를 유리판(20×20cm)에 0.5mm 두께로 도포하여 120°C에서 1시간 건조시켜 活性化한 다음 試料油를 점적하고 석유 에테르:에테르:아세트산(145:55:1.5)으로써 전개시키다. 전개를 마친 것은 용매를 증발시킨 후 0.02% 2', 7'-dichlorofluorescein 용액을 분무하고 暗所에서 자외선을 조사하여 트리-글리세리드의 위치를 확인하고, 이 트리-글리세리드 밴드를 취하여 클로로포름으로 용출시켜 여과한 후 실험에 사용하였다.

한편 試料油를 TLC로 전개하였을 때 트리-글리세리드의 전개 위치의 동정은 트리-올레인(triolein) 및 콜레스토롤 팔미테이트(cholesterol palmitate)를 試料油와 동시에 전개시켜 비교 동정하였다.

### HPLC에 의한 트리-글리세리드의 PN 別 分劃

試料 트리-글리세리드를 PN 別로 分劃하기 위한 HPLC의 분석 조건은 Table 1과 같다. HPLC 크로마토그램상의 피이크는 표준 트리-글리세리드인 트리-라우린(trilaurin) (PN 36), 트리-미리스틴(trimyristin) (PN 42), 2-올레오-1,3-디-미리스틴(2-oleo-1,3-dimyristin) (PN 44) 및 트리-팔미틴(tripalmitin) (PN 48)을 사용하여 그 PN를 동정하였다.

Table 1. Conditions for HPLC analysis of triglyceride

Instrument	Waters Associates Model 440
Column	$\mu$ -Bondapak C <sub>18</sub> 30.3×3.9cm id
Eluent	MeOH-CHCl <sub>3</sub> (9:1)
Flow rate	1.2ml/min
Detector	RI-16X
Chart speed	10mm/min
Temperature	30°C

### GLC에 의한 트리-글리세리드의 아실 炭素數 別 分劃

HPLC에 의하여 PN 別로 순수하게 分取한 트리-글리세리드의 各劃分을 Table 2와 같은 분석 조건으로

GLC에 의해 아실 炭素數(CN)別로 分劃하였다. 가스 크로마토그램상의 피크는 표준 트리-글리세리드인 트리-미리스틴(CN 42), 트리-팔미틴(CN 48) 및 트리-스테아린(CN 54)을 사용하여 그 CN을 동정하였다.

Table 2. Conditions for GLC analysis of triglyceride

Gas chromatograph	Shimadzu GC 4 BPTF
Column	0.5m × 3.0mmid glass
Packing	1% JXR Silicone on 100-120 mesh Gas Chrome. Q
Column temperature	260-320°C at 2°C/min
Chart speed	5 mm/min
Detector temperature	FID at 320°C
Flow rate(carrier gas)	100ml/min, N <sub>2</sub>

PN別 트리-글리세리드劃分の 脂肪酸組成分析

HPLC에 의하여 PN別로 分取한 트리-글리세리드의 各劃分을 적당량(5~50μl) 취하여 클로로포름을溜去하고 2ml의 벤젠에 녹여 여기에 2ml의 14% BF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH를 가하여 85°C의 水浴上에서 30분간 가열하여 에스테르 교환 반응을 시켜 脂肪酸의 메틸 에스테르화를 하였다.

여기에 증류수 20ml와 石油에테르 20ml를 가하고 다시 포화 NaHCO<sub>3</sub> 2~3 ml를 가하여 메틸 에스테르를 石油에테르에 移行시키고 石油에테르 층을 증류수로써 여러번 세척한 후 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로써 탈수하고 石油에테르를溜去하고 에테르에 녹여 GLC 분석에 사용하였다. GLC의 분석 조건은 Table 3과 같으며, 脂肪酸의 동정은 표준 脂肪酸의 retention time과 비교하여 동정하였다.

Table 3. Conditions for GLG analysis of fatty acid methyl ester

Gas chromatograph	Shimadzu GC 4 BPTF
Column	3.0m × 3.0cmid glass
Packing	15% DEGS on 60-80 mesh Chromsorb W
Column temperature	195°C
Chart speed	5 mm/min
Injection temperature	250°C
Detector temperature	FID at 250°C
Flow rate(carrier gas)	16ml/min, N <sub>2</sub>

結果 및 考察

HPLC에 의한 트리-글리세리드의 PN別 分劃

TLC에 의하여 試料油로부터 분리한 트리-글리세리드를 HPLC에 걸었을 때 PN別로 分劃된 크로마토그램은 Fig. 1과 같다.

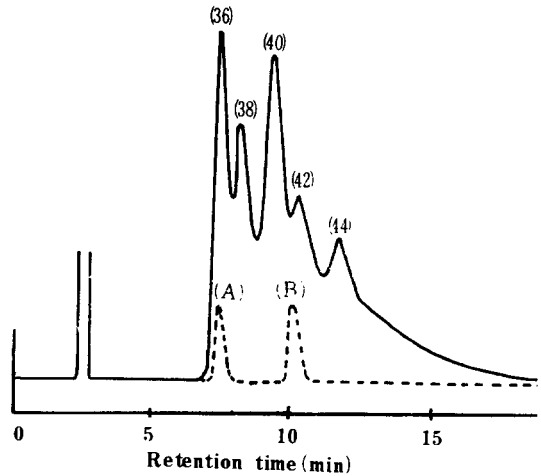


Fig. 1. High performance liquid chromatogram of triglyceride in perilla oil. Dotted line in the figure indicates the elution patterns of standard triglycerides; A: trilaurn, B: trimyristin.

크로마토그램상에는 PN 36, 38, 40, 42 및 44의 5개의 피크를 나타 내었다. 이들 피크의 면적으로 부터 계산한 PN別에 따른 트리-글리세리드의 組成은 Table 4와 같다. PN別로 본 主要한 劃分은 PN 36의 트리-글리세리드로서 전체의 2/3 이상을 차지하였다.

Table 4. Percentage of triglycerides in perilla oil separated by HPLC on the basis of partition number

Fraction	Partition	Composition
1	36	68.0
2	38	7.3
3	40	12.2
4	42	7.0
5	44	5.5

GLC에 의한 아실 炭素數別 트리-글리세리드의 分劃

HPLC에 의하여 PN別로 分劃한 5개의 劃分을 순

수하게 分取하여 그 一部를 GLC에 걸어 아실 炭素數 別로 分劃한 결과는 Table 5와 같다.

즉 들깨기름의 트리-글리세리드는 주로 아실 炭素數 가 54 및 52로 구성되어 있음을 알 수 있다. 더욱이 PN 36 및 38의 劃分은 아실 炭素數 54의 트리-글리세리드만으로 이루어져 있으며, PN 40 및 42의 劃分은 아실 炭素數 52 및 54의 두 종류의 트리-글리세리드로 구성되어 있고 또한 PN 44의 劃分은 아실 炭素數 50, 52 및 54의 세 종류의 트리-글리세리드로 구성되어 있으나 모두 아실 炭素數 54의 트리-글리세리드가 2/3 정도를 차지하여 많은 것이 특징이라고 할 수 있다.

Table 5. Percentage of each triglyceride fraction in the GLC chromatograms according to the acyl carbon number (CN) of the triglyceride

PN \ CN	36	38	40	42	44
50	-	-	-	-	5.5
52	-	-	38.9	33.5	31.2
54	100	100	61.1	66.5	63.3

PN別 各劃分の 脂肪酸組成

HPLC에 의하여 PN別로 分劃한 트리-글리세리드의 各劃分の 脂肪酸組成을 GLC에 걸어서 분석한 결과는 Table 6과 같다. PN 36의 劃分은 유일하게 C<sub>18:3</sub> 1 종류의 脂肪酸만으로 이루어져 있는 것이 특징이며, PN 38의 劃分은 2 종류의 脂肪酸, PN 40의 劃分은 4 종류의 脂肪酸, PN 42 및 44의 劃分은 5 종류의 脂肪酸으로 이루어져 있으나 各劃分 모두 C<sub>18:3</sub>이 主要酸으로 되어 있어 불포화도가 높은 것을 알 수 있다.

Table 6. Fatty acid composition of each triglyceride fractions separated by HPLC

PN \ Fatty acid	36	38	40	42	44
C <sub>16:0</sub>	-	-	11.8	9.6	12.8
C <sub>18:0</sub>	-	-	-	2.6	2.3
C <sub>18:1</sub>	-	-	16.7	18.5	45.3
C <sub>18:2</sub>	-	30.5	9.9	31.5	8.4
C <sub>18:3</sub>	100	69.5	61.6	37.8	31.2

들깨기름의 트리-글리세리드組成

試料 트리-글리세리드의 PN別組成 (Table 4) 및

아실 炭素數別組成 (Table 5)의 결과를 종합하여 總 트리-글리세리드로 환산하여 표시한 것이 Table 7이다.

그리고 PN別 트리-글리세리드의 組成, PN別 트리-글리세리드劃分の 아실 炭素數別組成 및 PN別 트리-글리세리드劃分の 脂肪酸組成 등의 분석 결과를 종합하여 들깨기름의 트리-글리세리드組成을 算定한 것이 Table 8이다.

Table 7. Triglyceride composition estimated from the data of partition number and acyl carbon number of the triglyceride in perilla oil (%)

PN \ CN	36	38	40	42	44
50	-	-	-	-	0.3
52	-	-	4.8	2.4	1.7
54	68.0	7.3	7.4	4.6	3.5

Table 8. Estimated triglyceride composition of perilla oil

Fraction No.	Fatty acid combination			Triglyceride composition	
				mol % in each fraction	% in whole triglyceride
1	18:3	18:3	18:3	100	68.0
2	18:2	18:3	18:3	91.5	6.7
3	16:0	18:3	18:3	35.4	4.3
	18:1	18:3	18:3	48.6	5.9
4	18:2	18:2	18:3	12.3	1.5
	16:0	18:2	18:3	28.8	2.0
	18:0	18:3	18:3	7.8	0.6
	18:1	18:2	18:3	55.5	3.8
	18:2	18:2	18:2	3.3	0.2
5	16:0	16:0	18:3	4.8	0.3
	16:0	18:2	18:2	10.5	0.6
	16:0	18:1	18:3	18.3	1.0
	18:1	18:1	18:3	58.5	3.2
	18:1	18:2	18:2	0.9	0.5
	18:0	18:2	18:3	2.4	0.1

Table 8에서 보면 들깨기름을 구성하는 트리-글리세리드의 종류는 15종이다. 이것을 構成脂肪酸의 數로부터 이론적으로 산출한 트리-글리세리드의 종류가 30종인데 비하면 그 半數에 지나지 않는데, 이것은 주로

微量成分이 定量的으로 분석되지 않는데 기인하는 결과라고 추정된다.

그리고 들깨기름을 구성하는 主要 트리-글리세리드는 (C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), (C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), (C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>), (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>), (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>), (C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>), (C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>) 및 (C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>) 등이다.

要 約

들깨기름의 트리-글리세리드組成을 밝히기 위하여 TLC에 의하여 試料油로부터 트리-글리세리드를 분리하고, 이것을 μ-Bondapak C<sub>18</sub> column을 사용한 HPLC에 걸쳐 PN別로 트리-글리세리드를 分割하였으며, 各劃分을 分取하여 GLC로 아실 炭素數別로 分割하였다. 또한 PN別 劃分の 脂肪酸組成을 GLC에 의하여 분석하였다.

이들 분석 결과로부터 들깨기름을 구성하는 트리-글리세리드組成을 算定하였는데 그 數는 15종류이며, 그 중 主要한 트리-글리세리드 및 그 비율은 다음과 같다.

즉, (C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>; 68.0%), (C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>; 6.7%), (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>; 5.9%), (C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>; 4.3%), (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>, C<sub>18:3</sub>; 3.8%), (C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>; 3.2%), (C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>; 2.0%), (C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:2</sub>, C<sub>18:3</sub>; 1.5%) 및 (C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:3</sub>; 1.0%) 등이다.

文 獻

1. Eckey, E.W.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1183 (1948)
2. Hilditch, T.P. and Williams, A.M.: *The Chemical Construction of Natural Fats*, 4th ed., Chapman & Hall, London (1964)
3. Privett, O.S., Blank, M.L. and Lundberg, W.O.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 312 (1961)
4. Barret, C.G., Dallas, M.S.J. and Padley, F.B.: *Chem. Ind.*, **91**, 1050 (1962)
5. Jurriens, G. and Kroesen, A.C.J.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 9 (1965)
6. Gunstone, F.D. and Padley, F.B.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 957 (1965)
7. Gunstone, F.D. and Qureshi, M.I.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 961 (1965)
8. Gunstone, F.D., Hamilton, R.J. Padley, F.B. and

- Qureshi, M.I.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 965 (1965)
9. Morris, L.J.: *J. Lipid Res.*, **7**, 717 (1966)
10. Bottino N.R.: *J. Lipid Res.*, **12**, 24 (1971)
11. Huebner, V.R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 628 (1961)
12. Subbaram, M.R. and Youngs, C.G.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 595 (1964)
13. Litchfield, C., Harlow, R.: *Lipids*, **2**, 363 (1967)
14. Kuksis, A.: *Fette Seifen Anstrichmittel*, **73**, 332 (1971)
15. Grob, K.: *J. Chromatog.*, **205**, 289 (1981)
16. Coleman, H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 685 (1961)
17. Terada, K. and Sano, M.: *Yukagaku*, **10**, 399 (1961a)
18. Terada, K. and Sano, M.: *Yukagaku*, **10**, 468 (1961b)
19. Mattson, F.H. and Volpenhein, R.A.: *J. Lipid Res.*, **4**, 392 (1963)
20. Brockerhoff, H.: *J. Lipid Res.*, **6**, 10 (1965)
21. Brockerhoff, H. and Yurkowski, M.: *J. Lipid Res.*, **7**, 62 (1966)
22. McCarthy, M.J. and Kuksis, A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 527 (1964)
23. Litchfield, C., Farquhar, M. and Reiser, R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 588 (1964)
24. Evans, C.D., McConnell, D.G., Sist, G.R. and Scholifield, C.R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 421 (1969)
25. Dutton, H.J. and Gannon, J.A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 46 (1966)
26. Litchfield, C.: *Lipids*, **3**, 170 (1968a)
27. Litchfield, C.: *Lipids*, **3**, 417 (1968b)
28. Plattner, R.D. Spencer, G.R. and Kleiman, R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 511 (1977)
29. Plattner, R.D. Wade, K. and Kleiman, R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 381 (1978)
30. Murui, T. and Watanabe, H.: *Yukagaku*, **28**, 15 (1979)
31. Wada, S., Koizumi, C. and Nonaka, J.: *Yukagaku*, **26**, 95 (1977)
32. Wada, S., Koizumi, C., Takiguchi, A. and Nonaka, J.: *Yukagaku*, **27**, 579 (1978)
33. Wada, S. Koizumi, C. Takiguchi, A. and Nonaka, J.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **45**, 611 (1979a)
34. Wada, S. Koizumi, C. Takiguchi, A. and Nonaka, J.: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **45**, 615 (1979b)
35. Wada, S., Koizumi, C. Takiguchi, A. and Nonaka,

J.: *J. Tokyo Univ. Fish.*, **67**, 35 (1980)

*Technol.*, **14**, 219 (1982)

36. Park, Y.H., Wada, S., Koizumi, C.: *Bull. Korea Fish. Soc.*, **14**, 219 (1982)

38. Choi, S.A. and Park, Y.H.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **14**, 226 (1982)

37. Choi, S.A. and Park, Y.H.: *Korean J. Food Sci.*