

水産物の 脂質에 關한 研究 (第2報)

—海藻類 脂質의 脂肪酸組成에 對하여—

河 奉 錫*

STUDIES ON THE LIPID OF AQUATIC PRODUCTS (PART 2)

A Comparative Study on Fatty Acid Composition of Marine Benthic Algae

Bong Seuk HA*

The patterns of fatty acid composition of lipid extracted from eight species of edible marine benthic algae; *i. e.* two species of green, five of brown and one of red algae, were investigated quantitatively by using gas liquid chromatography.

The total lipid contents in average of the algae were 1.51% in the green algae, 2.81% in brown algae and 1.02% in red algae respectively.

Upon analyzing fatty acid composition, green algae contained the highest proportion of C_{16:0} acid and comparatively higher content of C_{18:1}, C_{18:2} and C_{18:3} acids than the other algae.

In brown algae, C_{16:0} acid content was highest, but not more than that of green algae, and C_{14:0}, C_{18:1} acids were higher than other C_{16:1}, C_{18:2}, and C_{18:3} acids while the content of C_{18:0} acid was very low.

Red algae showed low content of C_{14:0}, C_{18:1}, C_{18:2} and C_{18:3} acids, but the content of C_{16:0} acid was high as a major component.

In regard to the composing patterns of carbon number of fatty acid of algae; *i. e.* C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₈ and C₂₂ acids, the green algae contained C₁₆ and C₁₈ acids, the brown algae C₁₆, C₁₈, and C₂₂ acids, and the red algae C₁₅, C₁₆, and C₁₈ acids as the major component.

緒 言

海藻類 脂質의 脂肪酸組成에 關해서는 高橋 等(1938), 金田 等(1964), 新聞 等(1966), 林 等(1974) 및 Wagner(1965)等에 依한 報告가 있으며, 海藻類脂質에는 一般의 高度不飽和脂肪酸이 存在하고 있음을 볼 수 있다.

그리고 海藻類가 棲息하는 場所의 日射量에 依해서 그 脂質含量이 달라지고(Idler 等, 1970), 寒帶에 生

育하는 植物種子油는 溫帶에 生育하는 것 보다 不飽和脂肪酸의 組成이 많다(山田, 1973)는 것은 脂肪酸組成이 植物의 生育場所의 環境要因에 依해서도 많은 影響을 받는다는 것을 말해주고 있다.

外的 環境要因이 다른 나라와는 差異가 있는 우리나라産 海藻類 脂質의 脂肪酸組成에 對한 研究報告는 거의 찾아 볼 수 없을뿐만 아니라 海藻類 脂質의 特徵을 比較 檢討하고, 脂肪酸組成이 植物의 系統分類와 어떤 關聯性을 가지고 있나를 보기 爲하여 實驗 하였다.

* 慶尙大學, Geong Sang National University, Jinju

材料 및 方法

1. 材料

1977年 1月 25日 慶南 三千浦市 仙龜洞 魚市場에서 購入한 生原藻인 綠藻類 2種, 褐藻類 5種과 紅藻類 1種(1977年 1월에 砂製製品化한 河東産 乾海苔를 忠武 水産物檢査所에서 購入)을 水洗 陰乾하여 試料로 하였으며, 細切한 試料(1,000 g)는 chloroform: methanol (1:2 混合液) 3,000 ml에 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 에에틸로 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 에에틸로 抽出 하였다. 에에틸 抽出液은 水洗한 後 황산소오다로 脫水하고, 40°C 以下の vacuum evaporator에서 에에틸을 溜去하여 脂肪酸을 回收하였다. 試料의 種名, 脂質含量 그리고 常法으로 測定한 水分含量은 Table 1. 과 같다.

Table 1. The Lipid contents of various marine benthic algae

Species	Moisture content % (to dry wt.)	Lipid content % (to dry wt.)
Green algae		
“PARE”		
<i>Enteromorpha</i> sp.	12.75	1.67
“CHEONGAK”		
<i>Codium fragile</i> Hariot	9.03	1.36
Brown algae		
“DASIMA”		
<i>Laminaria japonica</i>	1.04	6.36
“TOTS”		
<i>Hizikia fusiforme</i> Okamura	11.15	1.41
“GOMPI”		
<i>Ecklonia stolonifera</i> Okamura	14.80	1.42
“MOZABAN”		
<i>Sargassum fulvellum</i> Agardh	11.23	2.10
“MIYEOK”		
<i>Undaria pinnatifida</i> Suringar	11.72	3.07
Red algae		
“GIM”**		
<i>Porphyra</i> sp.	10.4	1.02

“” Korean common name of marine benthic algae
 * Extracted by methanol-chloroform solvent (by Bligh & Dyer method)
 **Dried laver harvested from Hadong, Kyeong Nam.

2. 脂肪酸의 處理

1) 脂肪酸의 methyl ester化; 回收한 混合脂肪酸을 前報(河 等, 1976)와 같은 方法에 依하여 混合 脂肪酸 methylester를 請製하였다.

2) 脂肪酸 methylester의 精製: thin layer chromatography (TLC)로서 混合 脂肪酸 methyl ester에 混在하는 色素 等を 分離하여 混合脂肪酸 methyl ester를 精製(小原等, 1975) 하였다. 即 TLC는 Wakogel B-10 30g을 三角flask에 取하고 蒸溜水 50-60 ml을 加하여 잘 混合한 後, 20×20 cm의 glass-plate에 두께 0.5 mm가 되도록 塗布하여 만든 plate를 空氣中에서 乾燥 시켰다가 150°C의 乾燥器에서 活性化 시키고, 이것에 調製한 混合脂肪酸 methyl ester를 벤젠에 10%液이 되도록 溶解한 것을 plate當 0.3 ml씩 line-spotting하여 石油 ether:ether(80:20)로서 1時間 展開하였다. 發色劑는 0.2% 2,7-dichloro-fluorescein-ethanol 溶液을 噴霧하였으며, UV-light(3,600Å)로 觀察하여 分離된 混合脂肪酸 methyl ester fraction (Rf值; 0.5-0.6)을 分割하고 glass-filter (3G4)를 使用하면서 에에틸로 溶出 하였다. 에에틸을 溜去하여 남은 回收物의 아세톤 溶液을 gas-liquid chromatography(GLC)의 試料로 使用하였다.

3. 測定法 및 測定條件

使用한 GLC와 GC의 分析條件은 Table 2. 와 같으며, 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 等, 1976)와 同一하다.

Table 2. Instrument and operating condition for gas-liquid chromatography

Instrument	GLC (Shimadzu 4BM)
Column	DEGS (15%) on Shimalite, 60-80 mesh, glass 2 m x 3 mm I. D
Column temp.	Programming 75-180°C, temp. program 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 海藻類의 脂質含量은 Table 1과 같으며, 海藻類의 燥乾重量當 脂質 平均含量은 綠藻類 1.51%, 褐藻類 2.82%, 綠藻類 1.02%로서 色素의 溶出이 많았으며 藻體에 含有하는 脂質 含量은 一般의으로 낮은 値를 나타내고 있다. 그러나 褐藻類가 綠藻類 및 紅藻類 보다 比較的 높은 値를 나타내며, 褐藻類 中에서도 미역은 6.36%로서 脂質含量이 가장 높았다. 이 結果는 高橋 等(1933), 林 等(1974)의 分析結果와 一致하며, 林 等(1974)은 海藻類의 脂質 含量에 對해서 各種屬이 가지는 固有의 脂質生成能과 藻體의 成熟度, 그리고 外的 環境要因—營養狀態, 溫度, 가스壓, 日射量 等—의 複合된 影響에 由來로 脂質 含量이 달라진다고 하고 있다.

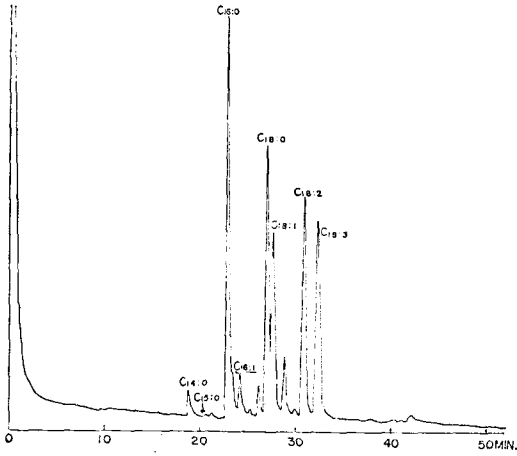


Fig. 1. Gas-liquid chromatogram of fatty acid methyl esters in the *Enteromorpha* sp. lipid (unlabelled peaks are unidentified).

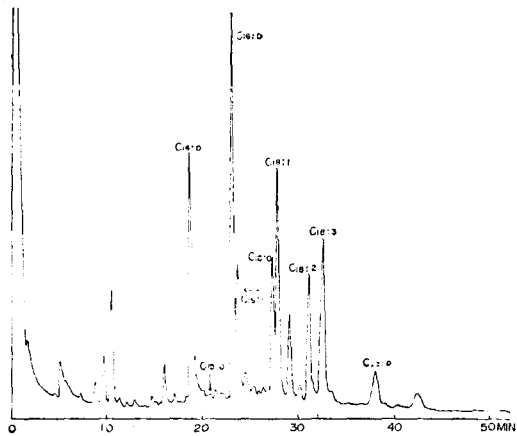


Fig. 2. Gas-liquid chromatogram of fatty acid methyl esters in the *Ecklonia stolonifera* lipid (unlabelled peaks are unidentified).

試料 海藻類의 脂質에 對한 GLC 分析 結果 各 chromatogram은 各己 特異한 모양의 peak를 나타내고 있었으나 綠藻類에서 파더(Fig. 1), 褐藻類에서 고펜(Fig. 2), 그리고 紅藻類인 河東產 海苔 (Fig. 3)의 chromatogram만을 여기에 表示 하였다. 綠藻類, 褐藻類의 試料가 生原藻인 것에 比해서 秒製하여 約 10日이 經過한 비닐包裝된 乾海苔를 紅藻類의 試料로 取하여 海藻類 屬種間의 組成脂肪酸를 서로 比較한 것은, 乾海苔에 包含된 原藻가 왜진 *Porphyra yezoensis* Ueda, 김 *Porphyra tenera* Kjellm, 둥근돌김 *Porphyra suborbiculata* Kjellm, 긴잎돌김 *Porphyra pseudolinearis* Ueda等으로 分類(河等, 1975)될뿐만 아니라, 新聞 等(1966)이 海苔의 脂肪酸 組成을 分析하여 生原藻와 乾海苔間에 何等의 差가 없었다는데에 根據를 두었으며, 供試 海藻類의 脂肪酸 組成은 Table 3.에서처럼 大概 炭素數 14—22의 飽和酸, monoene酸 그리고 不飽和도가 2—3의 polyene 酸으로 構成되어 있음을 볼 수 있다.

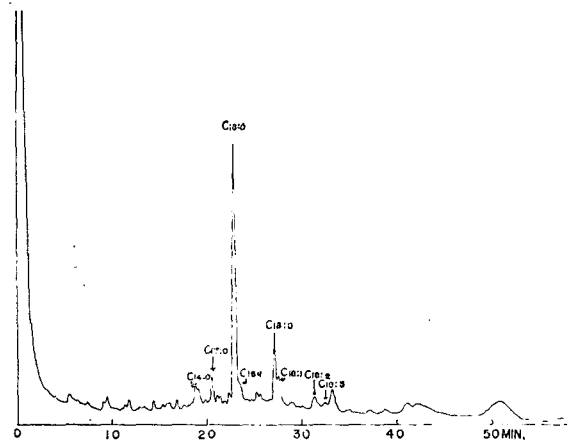


Fig. 3. Gas-liquid chromatogram of fatty acid methyl esters in the *Porphyra* sp. lipid (unlabelled peaks are unidentified).

이 結果는, 金田 等(1964)이 褐藻類인 큰잎모자반, *Sargassum ringoldianum*의 脂肪酸組成이 炭素數 14—18의 飽和酸, monoene酸, 그리고 不飽和도가 2—5의 polyene酸으로 構成되어 있다는 것과, 또 林 等(1974)이 海藻類 17種에 對해서 分析한 結果의 脂肪酸組成이 炭素數 12—24의 飽和酸, monoene酸, 그리고 不飽和도가 2—5의 polyene酸으로 構成되어 있다는 것에 比較하면, 不飽和도가 2—5의 polyene酸의 含有에서 差異를 나타내고 있다고 判된다. 그러나 이것은, methyl myristate(19 min)의 relative retention time

(RRT)를 基準(1.00)으로 하였을 때, Fig. 1에서의 RRT가 2.24(42 min)가 되는 peak, Fig. 2.에서의 RRT가 2.24(42 min)가 되는 peak, 그리고 Fig. 3에서의 RRT가 2.09(29 min)인 peak, RRT가 2.18(41 min)인 peak, RRT가 2.24(42 min)인 peak, RRT가 2.69

(51 min)인 peak 등을 標準脂肪酸의 未備로, 量的으로 相當히 많은데도 不拘하고, 同定 하지 못 하였으나 RRT가, 2.07(38 min)以後에 C_{20:4} 및 C_{20:5}酸 등이 順次的으로 DEGS column의 GLC chromatogram에서 檢出되기 때문에 結局 같은 結果라고 推定된다.

Table 3. Fatty acids composition of various marine benthic algae*

Fatty acids	Green algae		Brown algae				Red algae	
	<i>E. sp.</i>	<i>C. fragile</i>	<i>L. japonica</i>	<i>H. fusiforme</i>	<i>E. stolonifera</i>	<i>S. fulvellum</i>	<i>U. pinnatifida</i>	<i>P. sp.</i>
C _{14:0}	1.6	5.4	13.3	3.0	9.2	13.7	8.1	1.3
C _{15:0}	0.2	0.3	—	—	0.3	—	0.5	1.4
C _{16:0}	27.9	64.2	35.8	18.1	16.7	33.6	30.1	16.5
C _{18:0}	13.8	4.2	3.6	2.4	4.2	1.4	2.2	4.6
C _{22:0}	—	—	0.5	5.4	2.3	2.3	5.9	—
Σ	43.5	74.1	53.2	28.9	32.7	51.0	46.8	23.8
C _{16:1}	4.0	10.0	7.1	3.2	5.6	8.2	—	2.1
C _{18:1}	12.6	6.2	23.4	4.7	9.3	12.5	12.7	2.7
Σ	16.6	16.2	30.5	7.9	14.9	20.7	12.7	4.8
C _{18:2}	15.1	—	0.8	6.7	4.7	1.4	6.0	1.6
C _{18:3}	13.3	0.6	1.4	6.1	6.8	0.6	7.9	1.0
Σ	28.4	0.6	2.2	12.8	11.5	2.0	13.9	2.6

* Expressed as peak area percentage.

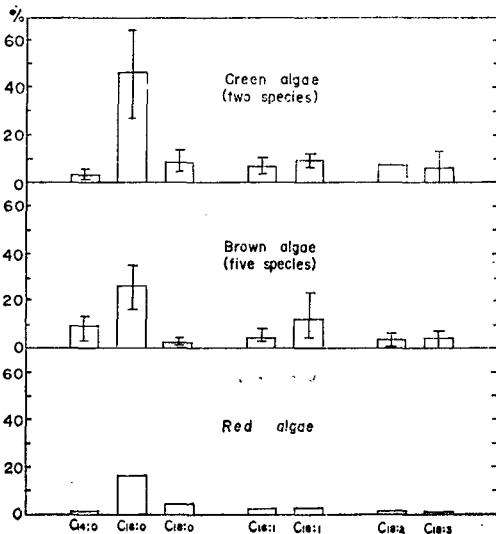


Fig. 4. The specific patterns of major component fatty acids of green algae, brown algae and red algae.

海藻類의 種屬間에 存在하는 脂肪酸組成의 特徵을

보기 爲하여 組成脂肪酸중의 主要脂肪酸 即 C_{14:0}, C_{16:0}, C_{18:0}, C_{16:1}, C_{18:1} 酸 그리고 C_{18:2}, C_{18:3} 酸의 平均値의 組成比를 種屬別로 整理하면 Fig. 4에 나타냈으며, 또 2重結合을 無視하고 Fig. 4의 各脂肪酸의 平均値의 疊으로서 表示한 組成脂肪酸의 炭素數—C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₈, C₂₂—의 分布 pattern을 Fig. 5에 表示하였다. Fig. 4에서, 綠藻類에는 다른 海藻類와 比較

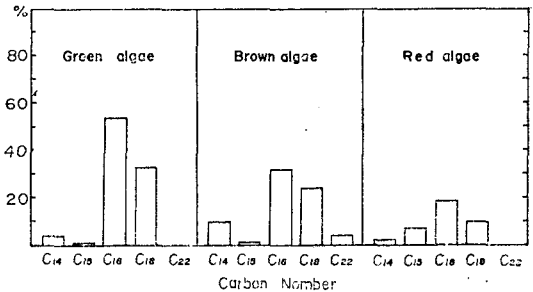


Fig. 5. The specific patterns of carbon numbers of component fatty acids of green algae, brown algae and red algae.

하여 C_{16:0}酸의 含量이 大端히 높은 値를 나타내고 있는 것과 同時에 C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}酸의 含量도 높았으며, 褐藻類에는 C_{16:0} 및 C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}酸의 含量이 比較的 높은 反面, C_{18:0}酸은 다른 海藻類에 비해 낮은 含量値를 나타내고 있다. 그리고 珉藻類에는 C_{16:0}酸의 含量이 높은 反面, C_{14:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}酸의 含量이 大端히 낮은 含量値를 나타내고 있어서, 各己 種屬間의 對照의인 추세라고 判斷된다.

이것은, 林 等(1974)이 17種의 海藻類脂質의 脂肪酸組成을 調査하여 綠藻類, 褐藻類에서는 C_{18:2}, C_{18:3}, C_{18:4}酸, 紅藻類에서는 C_{16:1}酸, 또 綠藻類에서는 C_{18:1}酸의 含量이 各各 높은 含量値를 나타내고 있다고 報告한 것과 比較하여 거의 一致됨을 볼 수 있다. 이는 또한 一般的으로 動物類(河 等, 1976; 新聞 等, 1964)에는 C_{18:1}酸이 그리고 植物油(Peng 等, 1976)에는 C_{16:0}, C_{18:3}酸의 含量이 絶對的으로 많다는 傾向과도 조금은 差異가 있으나 거의 一致된다.

Fig. 5에서, 綠藻類에는 C₁₆酸, C₁₈酸의 含量이 顯著히 높은 反面, C₁₄酸의 含量이 낮으며, 褐藻類 및 紅藻類에는 C₁₄酸 및 C₁₆酸의 含量이 各各 높은 反面, C₁₆酸과 C₁₈酸은 共히 比較的 낮은 含量値를 나타내고 있다.

이 結果는 林 等(1974)의 報告와 比較해서 一致하며 또한 植物의 不飽和脂肪酸生成에 關與하는 不飽和化의 方向이 綠色植物—綠藻類—는 α方向(mthyl 基側)으로 進行되고, 非綠藻類—褐藻類, 紅藻類—는 γ方向(carboxyl 基側)으로 進行되기 때문(林 等, 1974; 山田, 1973)이라는 것을 確認할 수 있었다.

그리고 앞서서 指摘한 Fig. 1, 2, 3에서의 未同定 peak 들에 對해서는 더욱 追究할 必要가 있다고 생각하며, 分析된 飽和 및 不飽和脂肪酸의 平均比率은, Table 3에서, 綠藻類는 飽和脂肪酸이 58.8%, 不飽和脂肪酸이 30.9%이며, 褐藻類는 飽和脂肪酸이 42.5%, 不飽和脂肪酸이 25.8%이고, 紅藻類는 飽和脂肪酸이 23.8%, 不飽和脂肪酸이 7.4%이었다.

要 約

8種의 食用海藻類 脂質의 脂肪酸를 GLC로 分析하고 海藻類 種屬間에 어떤 特徵이 있나, 檢討하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 海藻類의 脂質含量은 綠藻類 1.51%, 褐藻類 2.81%, 紅藻類 1.02%로서 褐藻類의 脂質含量이 가장 높았다.

2) 脂肪酸組成의 海藻類 種屬間의 含量 差異를 보면, 綠藻類는 C_{16:0}酸의 含量이 가장 높은 値를 나타내며, 同時에 C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}酸의 含量도 높았다.

褐藻類는 C_{16:0} 및 C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}酸의 含量이 比較的 높은 反面, C_{18:0}酸은 다른 海藻類에 비해 아주 낮은 含量値를 나타내고 있다. 紅藻類는 C_{16:0}酸의 含量이 높은 反面, C_{14:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}酸의 含量이 매우 낮았다.

3) 組成脂肪酸의 炭素數—C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₈, C₂₂의 分佈를 보면, 綠藻類는 C₁₆, C₁₈酸을, 褐藻類는 C₁₆, C₁₈, C₂₂酸을, 紅藻類는 C₁₅, C₁₆, C₁₈酸을 各各 主要成分으로 하고 있다.

文 獻

- 林 賢治·黃田 茂·加藤 和昭·山田 實(1974): 海藻類17種의 아세톤可溶性 脂質의 組成脂肪酸. 日本誌 40(6), 609—617.
- 河 奉錫(1975): 탄닌酸處理에 의한 黑色素 固定效果. 韓水誌 8(1), 31—36.
- 河奉錫·鄭泰明·梁敏錫(1976): 水産物의 脂質에 關한 研究(第1報), 淡水産物에서 筋肉油의 脂肪酸 및 sterol組成. 韓水誌 9(3), 203—208.
- Idler, D. R. and P. Wiseman (1970): Sterols in red algae (Rhodophyceae). Variation in the desmosterol content of dulse (*Rhododymenia palmata*). Comp. Biochem. Physiol. 35, 679—687.
- 金田尚志·荒井君枝(1964): 水産物의 シロネズミ コレステロール代謝에 關한 影響—Ⅲ. オオバモク脂質의 效果. 日本誌 30(7), 589—593.
- 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.
- 小原哲二郎·鈴木隆雄·岩尾裕之(1975): 食品分析ハンドブック. 第2版, p. 183—184. 建帛社, 東京.
- Deng, A. C. and J. R. Geisman(1976): Lipid and fatty acid composition of cucumbers and their changes during storage of fresh-pack pickles. J. Food Sci. 41, 859—862.
- 新聞彌一郎·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.
- 新聞彌一郎·田口脩子(1964): 魚類背肉中のコレ

- ステロール量と脂肪酸組成について. 日本誌 30(2), 179—188.
- 齋藤 恒行・内山 均・梅本 滋・油端 俊値 (1974): 水産生物化学. 食品学実験書. p. 80—81. 恒星社厚生閣, 東京.
- 高橋榮治・白濱 潔・多勢俊一(1933): 海藻の脂肪に関する研究(第1報). 脂肪の含有量 並びに 2,3性質 特にエゾイシゲの脂肪酸に就て. 日化誌 54, 619—623.
- 高橋榮治・白濱 潔・伊藤信夫(1938): 海藻脂肪に関する研究(第4報). ウガノモク *Cystophyllum hakodatense* Yendo の不揮発性脂肪酸の成分に就て. 日化誌 59, 662—666.
- Wagner, H. and P. Pohl(1965): Mikroanalyse der ungesättigten fettsäuren von meeresalgen (grün-, rot-, und braun algen). Biochem. Z. 341, 476—484.
- 山田 晃弘(1973): 植物油脂の代謝. 食品工業 16(4), 20—31.