

植物油의 Triglyceride 組成에 관한 研究

第 2 報 : 옥수수油의 triglyceride 組成

崔 守 安 · 朴 榮 浩

釜山教育大學 科學教育科 釜山水產大學 食品工學科

(1982년 2월 10일 수리)

Studies on the Triglyceride Composition of Some Vegetable Oils

II. Triglyceride Composition of Corn Oil

Su An Choi and Yeung Ho Park*

Dept. of Scientific Education, Busan Teacher's College, Busan 607

**Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University Busan, Busan 601-01*

(Received February 10, 1982)

Abstract

In order to define triglyceride compositions in fat and oil triglycerides were separated by thin layer chromatography (TLC) from corn oil, and the separated triglycerides were graduated according to each partition number(PN) by high performance liquid chromatography (HPLC) using column of μ -Bondapack C_{18} and each graduation was graduated again according to acyl carbon number by gas liquid chromatography(GLC). Fatty acid compositions were analyzed by GLC after their graduation were methylated in according to PN. The triglyceride compositions were estimated by synthesizing the above three results. The estimated triglycerides consisted of 36 kinds in corn oil. The major triglyceride compositions of sample oil were as follows: 21.5% ($C_{18:2}$, $C_{18:2}$, $C_{18:1}$), 17.4% ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:1}$), 15.4% ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{16:0}$), 11.1% ($C_{16:0}$, $C_{18:2}$, $C_{18:2}$), 9.0% ($C_{18:1}$, $C_{18:1}$, $C_{18:1}$), 8.0% ($C_{18:2}$, $C_{18:2}$, $C_{18:2}$), 5.7% ($C_{18:1}$, $C_{18:1}$, $C_{16:0}$), 2.2% ($C_{16:0}$, $C_{16:0}$, $C_{18:2}$), 1.6% ($C_{18:2}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$), 1.1% ($C_{18:2}$, $C_{18:0}$, $C_{16:0}$), 1.1% ($C_{16:0}$, $C_{16:0}$, $C_{18:1}$).

序 論

이미 第一報⁽¹⁾에서 트리-글리세리드의 組成에 관한 研究史와 그 意義를 밝히고 목화씨기름의 실험결과를

밝힌 바 있으나, 本報에서는 옥수수油를 試料로 하여 TLC에 의하여 트리-글리세리드를 분리하고 분리된 트리-글리세리드의 혼합물을 HPLC에 의하여 PN 別로 分割하여 각 割合를 分取하고, 이것을 다시 GLC에 의하여 각 割合의 트리-글리세리드를 總炭素數別에 따

라 分劃하였다. 또한 PN 別로 分取한 各 劃分의 트리-글리세리드를 메틸화하여 GLC 에 의하여 脂肪酸組成을 분석하였다. 이들 세가지 크로마토그래피의 결과로부터 油脂의 트리-글리세리드組成을 산정한 실험결과를 보고하고자 한다.

材料 및 方法

試料油

本 實驗에 사용한 옥수수油는 林市次商店製(日本)로서 그 一部性狀은 옥소값이 111.7, 산가가 0.086이었다.

트리-글리세리드의 組成分析⁽¹⁻⁶⁾

트리-글리세리드의 組成分析의 개요를 표시하면 Fig. 1과 같다. 즉 試料油로부터 TLC 에 의하여 트리-글리세리드를 분리하고, 분리된 트리-글리세리드를 HPLC 에 의하여 PN 別로 分劃하였으며, 그 劃分을 分取하여 一部는 GLC 에 의하여 acyl carbon number 別로 分劃하고 PN 別 分劃分 一部는 GLC 에 의하여 脂肪酸組成을 분석하였다. 이 세가지 크로마토그래피의 결과로부터 트리-글리세리드의 組成을 산정하였다.

가. 트리-글리세리드의 분리⁽⁷⁾

試料油의 트리-글리세리드는 TLC 로 分離하였다. TLC 는 silica gel G 를 유리판(20×20 cm)에 0.5 mm 두께로 도포하고 이를 120°C 에서 1 시간 건조시켜 活性化하였다.

이 유리판에 試料油를 spotting 하고 石油에테르 : 에테르 : 아세트산(145 : 55 : 1.5)로써 展開시켜 室溫에서 용매를 증발시킨 다음 0.02%의 2',7'-dichlorofluorescein 용액을 분무하여 건조시킨 후에 暗所에서 자외선으로 트리-글리세리드의 位置를 확인하고 이 트리-글리세리드의 밴드를 모아서 클로로포름으로 용출하여 여과한 후 供試하였다. 한편, 試料油를 TLC 로 전개하였을 때 트리-글리세리드의 展開位置의 同定은 표준 트리-올레인 및 콜레스테롤, 팔미테이트를 試料油와 同時に 전개시켜 同定하였다 (Fig. 2).

나. HPLC 에 의한 partition number(PN)別 트리-글리세리드의 分劃

試料 트리-글리세리드를 Table 1 과 같은 분석조건으로 HPLC 에 의하여 PN 別로 分劃하였다.

HPLC 크로마토그램상의 각 피이크는 표준 트리-글리세리드인 트리-라우린(PN 36), 트리-미리스틴(PN 42), 2-올레오-1,3-디-미리스틴(PN 44), 트리-팔미틴(PN 48) 및 2-올레오-1,3-디-스테아린(PN 52)을 사용하여 同定하였다.

HPLC 에 의하여 PN 別로 分劃을 반복하고 각 획분

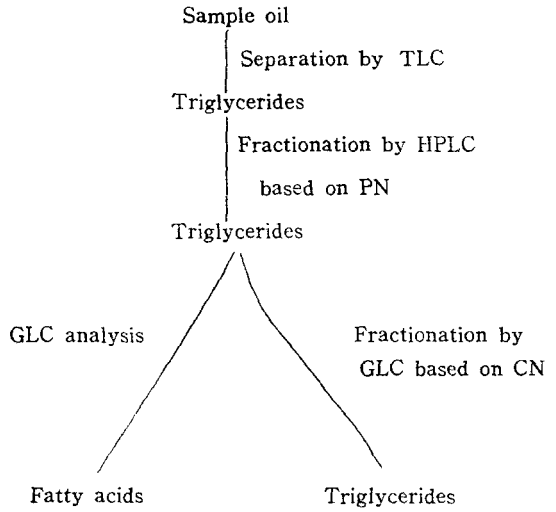


Fig. 1 Determination procedure of triglyceride composition in vegetable oils

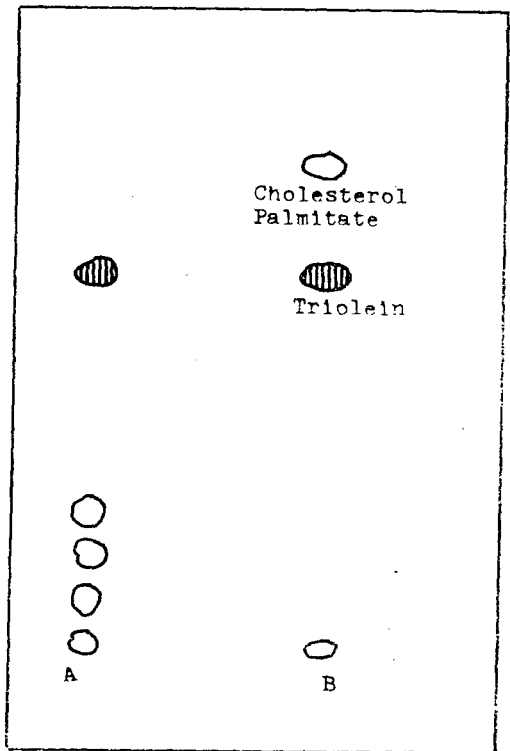


Fig. 2. TLC chromatogram of cotton seed oil developed with petroleum ether : ether : acetic acid(145 : 55 : 1.5) A : Cotton seed oil B : Standard

을 分取하여 減壓濃縮한 후 -20°C 에서 보관하여 두고 試料로 사용하였다.

Table 1. Conditions for HPLC analysis of triglyceride

Instrument	Waters Associates Model 440
Column	μ -Bondapak C ₁₈ 30.0 cm×3.9 mm i.d.
Eluent	MeOH-CHCl ₃ =9 : 1
Flow rate	1.5 ml/min
Detector	RI-16X
Chart speed	5 mm/min
Temperature	30°C

다. GLC 에 의한 acyl carbon number(CN)別 트리-글리세리드의 分劃

HPLC 에 의하여 각 PN 別로 分取한 트리-글리세리드의 각 획분을 Table 2 와 같은 분석조건으로 GLC 에 의하여 acyl carbon number(CN)別로 分劃하였다. 가스 크로마토그램상의 각 피이크는 표준 트리-글리세리드인 트리-라우린(CN 36), 트리-미리스틴(CN 42), 트리-팔미틴(CN 48), 트리-스테아린(CN 54), 및 트리-아라키딘(CN 60)을 사용하여 同定하였다.

Table 2. Conditions for GLC analysis of triglyceride

Gas chromatograph	Shimadzu GC-4BPTF
Column	0.5 m×3 mm i.d., glass
Packing	1% JXR silicon on 100~120 mesh Gas Chrom. Q
Carrier gas	100 ml/min nitrogen
Column temperature	260~320°C at 2°C/min
Chart speed	5 mm/min
Detector temperature	FID at 320°C

라. GLC 에 의한 트리-글리세리드의 脂肪酸組成分析

HPLC 에 의하여 PN 別로 分取한 트리-글리세리드의 각 획분을 2~50 μ l 取하여 클로로포름을 溜去한 다음 2 ml 의 벤젠에 녹이고 여기에 14% BF₃-MeOH 2 ml 를 가하여 80°C 의 水浴上에서 30분간 가열하여 에스테르 교환반응을 시켜 지방산의 메틸에스테르를 調製하였다. 여기에 증류수 20 ml 와 石油에테르를 20 ml 가하고 다시 포화 NaHCO₃ 2~3 ml 를 가하여 메틸에스테르를 완전히 石油에테르에 移行시키고 石油에테르층은 증류수로써 여러번 세척한 후 무수 Na₂SO₄ 로써 탈수하여 石油에테르를 溜去하고 에테르에 녹여 실험에 사용하였다.

GLC 의 분석조건은 Table 3 과 같으며 지방산의 同定은 표준지방산의 retention time 과의 비교 및 지방산의 이중결합수와 retention time 의 相關그래프를 利用하여 同定하였다. 표준지방산으로는 미리스틴산, 팔

미트산, 스테아르산, 아라키드산 및 베헨산 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산 및 아이코사펜타에노산(eicosapentaenoic acid)의 메틸에스테르를 사용하였다.

Table 3. Conditions for GLC analysis of fatty acids

Gas chromatograph	Shimadzu GC-4BPTF
Column	3.0 m×3.0 mm i.d., glass
Packing	15% DEGS on 60~80 mesh Chromosorb W
Carrier gas	16 ml/min nitrogen
Column temperature	195°C
Chart speed	5 mm/min
Injector temperature	250°C
Detector temperature	FID at 250°C

結果 및 考察

트리-글리세리드의 PN 別 分劃

TLC 에 의하여 試料油에서 分離한 트리-글리세리드를 HPLC 로 分劃한 크로마토그램은 Fig. 3 과 같다.

HPLC 크로마토그램에 있어서 옥수수油의 경우 PN 42, 44, 46, 48 및 50 의 5개의 피이크를 나타내었다. 각 피이크면적으로 계산한 트리-글리세리의 조성은 Table 4 와 같다. PN 別로 본 주요한 劃分은 44, 46 및 48 의 트리-글리세리드로서 각각 33.6%, 33.3% 및 18.9%이었다.

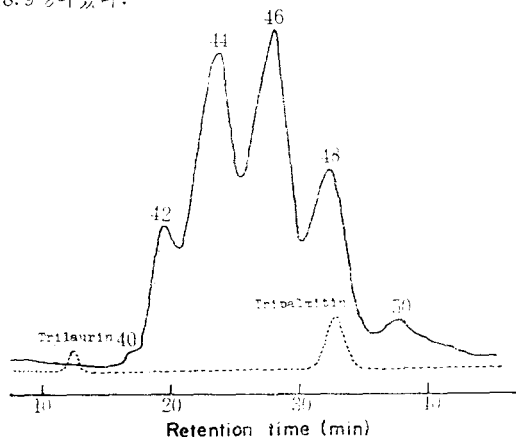


Fig. 3. HPLC chromatogram of triglycerides in corn oil fractionated by partition numbers

— Sample oil
..... Standard

Table 4. Fractional composition of triglycerides in corn oil separated by HPLC on the basis of partition numbers

Fraction No	Partition No	Composition (%)
1	42	8.8
2	44	33.6
3	46	36.3
4	48	18.9
5	50	2.4

Acyl 炭素數別 트리-글리세리드의 分割

試料 트리-글리세리드마다 HPLC 로 반복하여 PN 別 劃分을 分取하여 각 劃分別로 그 一部를 GLC 에 걸 어 acyl 炭素數別로 分割하였다.

試料 트리-글리세리드의 PN 別 劃分の acyl 炭素數 別 組成⁽⁸⁾은 Table 5와 같다. 즉 옥수수油의 트리-글리세리드는 acyl 炭素數가 48, 50, 52 및 54로 구성되어 있으며, PN 42의 劃分은 acyl 炭素數 48인 트리-글리세리드가 0.2%, 50이 0.4%, 52가 3.5%, 54가 95.9%로 구성되어 있고, PN 44의 劃分은 acyl 炭素數 50이 0.5%, 52가 35.4%, 54가 64.1%로 구성되어 있으며, PN 46의 劃分은 acyl 炭素數가 50이 7.7%, 52가 42.5%, 54가 49.8%로 구성되어 있고, PN 48의 劃分은 acyl 炭素數가 50이 6.4%, 52가 37.7%, 54가 55.9%로 구성되어 있으며, 또 PN 50의 劃分은 acyl 炭素數가 50이 21.0%, 52가 66.5%, 54가 12.5%로 구성되어 있었다.

Table 5. Fractional composition of triglycerides in CN fractions of corn oil which previously fractionated on the basis of PN

CN	PN				
	42	44	46	48	50
48	0.2	—	—	—	—
50	0.4	0.5	7.7	6.4	21.0
52	3.5	35.4	42.5	37.7	66.5
54	95.9	64.1	49.8	55.9	12.5

PN 別劃分の 脂肪酸 組成^(9~11)

HPLC 에 의하여 PN 別로 分割한 트리-글리세리드의 각 劃分을 메틸화하여 GLC 로 그 지방산 조성을 분석하였다.

試料 트리-글리세리드의 PN 劃分別 脂肪酸組成을 分析한 結果는 Table 6 과 같다.

옥수수油에 있어서는 PN 42의 劃分은 C_{14:0}, C_{16:0}, C_{16:1}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2} 및 C_{18:3}의 7 種類, PN 44의 劃分은 C_{14:0}, C_{16:0}, C_{18:1}, C_{18:2} 및 C_{18:3}의 5 種類, PN 46의 劃分은 C_{14:0}, C_{15:0}, C_{18:0}, C_{18:1} 및 C_{18:2}의 5 종류, PN 48의 劃分은 C_{14:0}, C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1} 및 C_{18:2}의 5 종류, PN 50의 劃分은 C_{14:0}, C_{16:0}, C_{16:1}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}의 6 종류의 지방산으로 구성되어 있었다.

Table 6. Fatty acid composition of PN fractions separated by HPLC (corn oil)

Fatty acid	PN				
	42	44	46	48	50
14 : 0	1.6	0.7	1.0	1.0	1.3
16 : 0	3.4	11.4	18.4	15.8	20.5
16 : 1	0.6	—	—	—	5.6
18 : 0	0.3	—	0.6	4.8	32.2
18 : 1	1.7	22.3	46.7	70.9	35.9
18 : 2	91.1	65.3	33.3	7.5	4.5
18 : 3	1.4	0.3	—	—	—

試料油의 트리-글리세리드 組成^(2,4,12~15)

HPLC 에 의하여 분석한 試料 트리-글리세리드의 PN 別 組成(Table 4)과 GLC 에 의하여 분석한 PN 別 트리-글리세리드 劃分の acyl 炭素數別 組成(Table 5)을 總 트리-글리세리드에 대한 比率로 환산하면 Table 7 과 같다.

Table 7. Fractional distribution of triglycerides estimated as percentage of each fraction to the total triglyceride in corn oil

CN	PN				
	42	44	46	48	50
48	Trace	—	—	—	—
50	Trace	0.2	2.8	1.2	0.3
52	0.3	11.9	15.4	7.2	1.6
54	8.5	21.5	18.1	10.5	0.5

試料油 트리-글리세리드의 PN 別 組成, PN 別 트리-글리세리드 劃分の acyl 炭素數別 組成 및 지방산 조성의 결과로부터 試料油의 트리-글리세리드 組成을 산정한 것이 Table 8이다.

試料油를 구성하는 트리-글리세리드의 종류는 옥수수油가 36종류이었다.

試料油의 트리-글리세리드 組成에 있어서 그 함량이 1%미만인 트리-글리세리드를 제외한 주요 트리-글리세리드를 보면 Table 9와 같다.

Table 8. Estimated triglyceride composition of corn oil

Fraction No.	Fatty acid combination	Triglyceride composition	
		mole% in each fraction	% in whole triglyceride
1	16 : 1 16 : 1 16 : 1	0.09	0.01
	18 : 3 14 : 0 16 : 0	0.03	Trace
	18 : 2 14 : 0 16 : 1	0.03	Trace
	16 : 1 16 : 1 18 : 2	0.03	Trace
	16 : 0 16 : 1 18 : 3	0.06	0.01
	14 : 0 18 : 1 18 : 3	0.12	0.01
	14 : 0 18 : 2 18 : 2	0.12	0.01
	16 : 1 18 : 2 18 : 2	0.42	0.04
	16 : 1 18 : 1 18 : 3	1.20	0.10
	16 : 0 18 : 2 18 : 3	1.80	0.16
	18 : 2 18 : 2 18 : 2	90.00	7.98
	18 : 1 18 : 2 18 : 3	1.14	0.10
	2	14 : 0 18 : 1 18 : 2	0.30
16 : 0 16 : 0 18 : 3		0.15	0.05
16 : 0 18 : 2 18 : 2		33.36	11.12
16 : 0 18 : 1 18 : 3		0.60	0.20
18 : 2 18 : 2 18 : 1		64.02	21.48
18 : 1 18 : 1 18 : 3	0.09	0.03	
3	14 : 0 18 : 1 18 : 1	0.90	0.33
	16 : 0 16 : 0 18 : 2	6.00	2.18
	14 : 0 18 : 0 18 : 2	0.45	0.16
	18 : 1 18 : 2 16 : 0	42.24	15.35
	18 : 1 18 : 2 18 : 1	48.00	17.44
18 : 2 18 : 2 18 : 0	1.50	0.55	
4	16 : 0 16 : 0 18 : 1	5.70	1.08
	14 : 0 18 : 0 18 : 1	1.50	0.28
	18 : 1 18 : 1 16 : 0	30.03	5.67
	18 : 2 18 : 0 16 : 0	6.00	1.13
	18 : 2 18 : 0 18 : 1	8.40	1.59
18 : 1 18 : 1 18 : 1	47.40	8.95	
5	16 : 0 16 : 0 18 : 0	12.00	0.27
	14 : 0 18 : 0 18 : 0	3.00	0.07
	16 : 1 18 : 0 18 : 0	13.65	0.31
	16 : 0 18 : 1 18 : 0	37.62	0.89
	18 : 0 18 : 0 18 : 2	4.80	0.10
18 : 1 18 : 1 18 : 0	4.05	0.10	

Table 9. Major triglycerides in corn oil

Fatty acid combination	CN	DB	PN	No. of Fraction	% in whole triglycerides
18 : 2 18 : 2 18 : 2	54	6	42	1	7.98
16 : 0 18 : 2 18 : 2	52	4	44	2	11.12
18 : 2 18 : 2 18 : 1	54	5	44	2	21.48
16 : 0 16 : 0 18 : 2	50	2	46	3	2.18
18 : 1 18 : 2 16 : 0	52	3	46	3	15.35
18 : 1 18 : 2 18 : 1	54	4	46	3	17.44
16 : 0 16 : 0 18 : 1	50	1	48	4	1.08
18 : 1 18 : 1 16 : 0	52	2	48	4	5.67
18 : 2 18 : 0 16 : 0	52	2	48	4	1.13
18 : 2 18 : 0 18 : 1	54	3	48	4	1.59
18 : 1 18 : 1 18 : 1	54	3	48	4	8.95

要 約

주요 植物油의 트리-글리세리드 組成을 究明하기 위하여 옥수수油를 시료로 하여 TLC로서 트리-글리세리드를 분리하고 HPLC에 의하여 PN 別로 分割하였으며, 각 劃分을 分取하여 GLC로 acyl 炭素數別로 分割하였다. 또 PN 別 劃分을 GLC로 지방산 組成을 분석하였다. 위의 3가지 方法으로부터 트리-글리세리드 組成을 산정한 結果는 36종류이었다.

試料油의 주요 트리-글리세리드를 들면 다음과 같다. 21.5%(C_{18:2}, C_{18:3}, C_{18:1}), 17.4%(C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:1}), 15.4%(C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:0}), 11.1%(C_{16:0}, C_{18:2}, C_{18:2}), 9.0%(C_{18:1}, C_{18:1}, C_{18:1}), 8.0%(C_{18:2}, C_{18:2}, C_{18:2}), 5.7%(C_{18:1}, C_{18:1}, C_{16:0}), 2.2%(C_{16:0}, C_{16:0}, C_{18:2}), 1.6%(C_{18:2}, C_{18:0}, C_{18:1}), 1.1%(C_{18:2}, C_{18:0}, C_{16:0}), 1.1%(C_{16:0}, C_{16:0}, C_{18:1})이었다.

문 헌

1. Choi, S. A. and Park, Y. H.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **14**, 219(1982)
2. Wada, S., Koizumi, C. and Nonaka, J.: *Yukagaku*, **26**, 95(1977)
3. Plattner, R. D., Wade, K. and Kleiman, R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 381(1978)
4. Park, Y. H., Wada, S. and Koizumi, C.: *Bull. Korea. Fish Soc.*, **14**, 1(1981)
5. Murui, T. and Watanabe, H.: *Yukagaku*, **28**, 15(1979)

6. Plattner, R. D., Spencer, G. R. and Kleiman, R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 511(1977)
7. Barrett, C. B., Dallas, M. S. J. and Padley, F. B.: *Chem. Ind.*, 1962, 1050(1962)
8. Gurstone, F. D., Hamilton, R. J. Padley, F. B. and Qureshi, M. I.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 965(1965)
9. Evans, C. D., McConnell, D. G., Sist, G. R. and Scholifield, C. R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 421 (1969)
10. Mattson, F. H. and Volpenhein, R. A.: *J. Lipids. Res.*, **4**, 392(1963)
11. Litchfield, C., Haplow, R. D. and Reiser, R.: *Lipids*, **2**, 363(1967)
12. Jurrieus, G. and Kroeson, A. C. J.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 9(1965)
13. Litchfield, C., Farquhar, M. and Reiser, R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 588(1964)
14. Wada, S., Koizumi, C. Takiguchi, A. and Nonaka, J.: *Yukagaku*, **27**, 579(1978)
15. Dutton, H. J. and Cannon, J. A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 46(1955)