

오징어 (*Omnastrephes bartrami*) 肝脂質에 存在하는 Ethyl Acylates의 構造와 그 構成 脂肪酸 組成에 관한 研究

趙 連 柱 · 趙 鏞 桂

東亞大學校 食品營養學科

The Presence of Ethyl Acylates in the Liver Lipids of A Squid, *Omnastrephes bartrami* and Their Fatty Acid Composition

Cho, Yeon-Joo · Joh, Yong-Goe

Dept. of Food Science and Nutrition, Dong-A University

(Received Sept. 20, 1990)

ABSTRACT

Lipid levels in the tissues of liver and intestines of *O. bartrami* amounted to 40.0% and 1.5%. The new compounds was found to be ethyl acylates, from a deduction of their detailed ¹H-nuclear magnetic resonance(NMR) and ¹³C-NMR as well as infra red spectra (IR). The fatty acid composition of total lipids were mainly composed of C16:0(19.0%), C18:1(16.2%) and C 22:6 ω 3(15.7%), followed by C20:1(9.4%), C22:1(6.4%) and C18:0(5.4%). New compound A and B were seemed to derived from the cleavage of glycerol moieties of triglycerides by microbial activities during storage in a frozen state.

Compound A contained C16:0(38.2%), C18:1(13.4%), C20:1(13.3%) and C22:1(11.7%) as major components, while compound B predominantly comprised polyunsaturated fatty acid such as C20:5 ω 3 (41.2%) and C22:6 ω 3(36.1%). In both compounds small amounts of odd-numbered fatty acids were also detected (3.8~2.2%).

I. 序 論

水産動物 組織의 脂質組成은 매우 多樣하여 triglyceride 외에 wax ester, diacyl glyceryl ether (DAGE)와 squalene 과 같은 non-glycerides 脂質을 主成分으로 하는 경우도 있다.

Wax ester 를 含有하고 있는 水産動物을 예로들면

castor oil fishes(*Lepidocybium flavobrunneum*,¹⁾ *Ruvettus pretiosus*)^{1,2)}, lantern fishes (*Stenobrachius leucopsarus*, *Triphoturus mexicanus*, *Lampanyctus ritteri*)³⁾와 향유고래(*Physeter catodon*)⁴⁾는 筋肉에 wax ester 를 貯藏하고 深海産 硬骨魚類(*Hoplostethus atlanticus*,⁵⁾ *H. gilchristi*,⁶⁾ *Laemonema longipes*,⁷⁾ *Lotella phycis*)⁴⁾는 肝 또는 기타 組織에, 그리고 승어(*Mugil cephalus*)^{8,9)} 등줄승어 (*Liza ca-*

rinata)^{12,13)} gourmi (*Trichogaster cosby*)¹⁴⁾ croaker (*Cynoscion nebulosus*)¹⁰⁾ stock fish (*Merluccius capensis*)⁸⁾ 등은 卵脂質에 多量의 wax ester를 含有하고 있다. 또한 이 외에도 말미잘¹⁵⁾ 과 산호¹⁶⁾ 및 動物性 plankton인 copepod¹⁷⁻¹⁹⁾ 에도 wax ester가 상당량 存在한다.

Wax ester는 饑餓狀態에 대비하기 위한 貯藏에 너지源으로 利用될 뿐 아니라, 深海產 魚類나 垂直移動을 하는 水産生物의 浮沈을 容易하게 해 준다고 한다.¹⁹⁻²¹⁾ 또한 고래類의 머리에 貯藏된, wax ester가 豊富한 脂質은 生體水中音波探知의 役割과 關聯이 있으며^{22,23)} 고래脂質의 wax ester는 5°C 以下の 水溫에서 溫血哺乳動物이 그 環境에 適應하기 위해 熱을 保存하는 絕緣體로 利用된다고 한다.²⁴⁻²⁶⁾

또한 水産動物중 DAGE는 rat fish (*Hydrolagus babouri*, *Rhinochimaera pacifica*, *Hydrolagus novaezealandiae*)^{27,28)} 와 深海產 상어 (*Dalatias licha*)²⁹⁾ 의 肝油에 多量 含有되어 있고 그 외에도 stromateidei fishes (*Stromateus maculatus*, *Centrolphus sp.*, *Cubiceps gracilis*)³⁰⁾ 와 深海產 硬骨魚類의 筋肉脂質에도 상당량 含有되어 있다.^{6,31)} 특히 rat fish에서 分離된 DAGE는 血小板 活性化因子(platelet activation factor)인 1-alkyl-2-acetyl phosphatidyl choline의 前驅體로서 作用한다는 報告가 있다.³²⁾ DAGE는 垂直移動을 하는 diving fish의 浮力調節에도 影響을 미친다고 한다.³¹⁾ 최근 Hayashi³³⁻³⁵⁾ 등의 報告에 의하면 北西部 太平洋에서 漁獲된 gonatid squid의 肝脂質에도 DAGE가 많이 含有되어 있다고 한다.

한편 squalidae속의 深海產 상어³⁶⁻³⁸⁾ 및 빙어의 일종인 candlefish (*Thaleichthys pacificus*)³⁹⁾ 의 肝油에 squalene이 多量 存在하는 것이 알려져 있다. 상어의 경우에 棲息場所가 깊을수록 squalene이 增加하는 傾向이 있는데⁴⁰⁾ 그 原因은 squalene-2,3-oxidase가 深海產 상어에는 存在하지 않아 squalene에서 sterol로의 代謝가 거의 일어나지 않기 때문이라고 한다.⁴¹⁾

이와 같이 水産動物에는 非글리세리드型의 脂質이 多量으로 存在하는 경우가 많다.

最近 遠洋漁業의 發達로 우리나라의 遠洋漁獲高는 날로 增加하여, 1988年度에는 77만 4천톤에 이르

렀으며,⁴²⁾ 이를 種類別로 보면 오징어, 눈다랑어, 명태의 순이었다. 冷凍搬入된 오징어는 생으로, 乾製品, 젓갈, 통조림 및 養魚飼料 등⁴³⁾ 으로 利用되고 있으며 또 그 肝에서 얻어지는 肝油는 維生素D₃와 eicosapentaenoic acid(EPA)의 給源으로 그 利用度가 날로 增加하고 있다.⁴³⁾

本實驗은 遠洋漁船에서 漁獲된 冷凍오징어를 구입하여 각 部位별 脂質組成을 調査하던 중 肝油중에 R_f치가 DAGE나 triglyceride, wax ester의 그것과 매우 相異한 아직 그 구조가 確認된 바 없는 脂質이 多量 存在하였으므로, 이것을 silica gel column으로 純粹하게 分離하여 infrared spectroscopy(IR)과 nuclear magnetic resonance(NMR)로 未同定 脂質의 構造를 決定하였다. 아울러 gas-liquid chromatography(GLC)로 이 脂質成分의 構成脂肪酸組成도 調査하였다.

II. 實驗材料 및 方法

本材料實驗에 使用한 試料는 北太平洋에서 漁獲되어 3개월 정도 冷凍된 오징어(*Omnastrephes bartrami*)를 釜山새벽시장에서 購入하였다. 試料로 使用한 오징어는 3마리로 그 平均 體長은 45.3~51.0 cm였다.

1. 實驗方法

1) 粗脂質 抽出

凍結된 試料를 解凍하여 肝藏과 筋肉으로 나누어 각각에서 粗脂質을 Bligh and Dyer法⁴⁴⁾에 따라 抽出하였다. 즉 各組織의 試料를 磨碎하여 CHCl₃: MeOH(2:1, v/v) 混合溶液으로 抽出하고 다음에 CHCl₃으로 3回 反復 抽出·濾過한 후 여기에 1% NaCl溶液을 가하여 水溶性 物質을 除去하고 CHCl₃층만을 모아 질소가스를 주입하면서 溶媒를 除去하고 粗脂質을 얻었다.

2) 脂質成分의 相互分離⁴⁵⁾

試料脂質을 TLC plate(20×20 cm, thickness 0.2 cm, E. Merck, Darmstadt, Germany)에 標準脂質과 함께 點滴하여 n-hexane:diethyl ether:acetic acid(80:20:1, v/v/v)의 展開溶媒로 展開시킨 후 發色劑로서 50% H₂SO₄를 분무한 다음 炭化시

켜, 炭化水素, 스테롤에스터, 未確認脂質, triglyceride, 유리지방산, sterol, 磷脂質 등을 確認하였다.

試料脂質을 silica gel column chromatography로 각 成分을 비교적 純粹하게 分劃하였다. 즉 粗脂質 약 434mg을 活性化시킨 40g의 silica gel 60(70~230 mesh, Merck)으로 充填된 컬럼에 吸着시킨 후 hexane, 1, 3, 5, 10, 12% diethyl ether-hexane, diethyl ether, methanol의 순으로 流出시켜 각 脂質分劃을 얻었다.¹³⁾

3) 未確認 脂質成分의 精製 및 同定

3% diethyl ether-hexane 分劃에서 얻은 脂質成分을 純粹分離하기 위해 rechromatography를 行했다. 즉 3% diethyl ether-hexane 分劃의 脂質을 silica gel 60이 充填된 silica gel column에 吸着시킨 후, hexane:benzene (6:1, 5:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, v/v)으로 溶出시켰다. Hexane:benzene의 1:1 流出液에서 未確認 脂質 A, hexane:benzene의 1:2 流出液에서 未確認 脂質 B를 各各 純粹分離하여 TLC로 그 純度を 調査하였고, overlap된 部分은 다시 모아 rechromatography를 行했다. 이렇게 얻은 두 脂質 A와 B의 構造를 IR과 NMR로 밝혔다. IR 測定시 使用한 器機는 Perkin-Elmer IR Spectrophotometer 683이었으며, 測定할 試料를 CHCl₃에 녹인 다음 KBr disc에 얇은 膜을 만들어 測定하였다. NMR 測定은 300 MHz의 Brüker AU-300 NMR spectrophotometer로 行하였으며, 試料를 CDCl₃에 溶解시키고, 여기에 内部標準物質로 TMS를 加하였다.

4) 粗脂質 및 未同定 脂質成分의 脂肪酸分析

試料의 一部를 10% KOH-ethanol로 常法에 따라 加水分解하여 얻은 脂肪酸에 14% BF₃-MeOH를 加하여 65℃에서 30分間 加熱하면서 methyl ester化한 후, TLC로 純度を 確認하고 GLC로 分析하였고,⁴⁶⁾ 分析條件은 Table 1과 같다. 脂肪酸의 同

定은 標準脂肪酸(C14:0, C15:0, C16:0, C16:1 ω 6, C16:2 ω 4, C17:0, C17:1 ω 8, C18:0, C18:1 ω 9, C18:2 ω 6, C18:3 ω 6, C18:3 ω 3, C19:0, C19:1 ω 9, C19:2 ω 6, C20:1 ω 9, C20:2 ω 6, C20:3 ω 6, C20:4 ω 6, C20:5 ω 3, C22:4 ω 3, C22:6 ω 3, Nu Check Pre., Elysian, Minnesota, U.S.A)의 retention time과 炭素數를 plot한 semilog 紙에서 chromatogram상의 各 peak의 equivalent chain length⁴⁷⁾를 比較하므로써 이루어졌다. 脂肪酸 組成比는 各 peak의 面積백분율이며, 面積計算은 Shimadzu Chromatopac C-E 1B Computer로 行했다.

III. 結果 및 考察

1. 試料의 무게 및 粗脂質 含量

생試料의 體重과 肝臟, 內臟의 무게 및 粗脂質 含量을 Table 2에 나타내었다. 肝臟의 무게는 體重的

Table 1. Operating condition of GLC for analysis of fatty acid methyl esters

Instrument	Shimadzu, GC-7 APTE
Column	3m×3mm(i.d.), stainless steel
Support material	Chromosorb W, 60~80 mesh
Coating material	15% DEGS on support material
Column temperature	190℃
Injection &	250℃
Detector temperature	
Detector	FID
Carrier gas	H ₂ ; flow rate 40ml/min
Air flow rate	1.0kg/cm ²
H ₂ flow rate	0.5kg/min
Chart speed	5mm/min.

Table 2. Weight and lipid level of liver and intestine

	Body weight (g)	Liver		Intestine	
		Weight (g)	Lipid content(%)	Weight (g)	Lipid content(%)
<i>O. bartrami</i>	520	45.3	40.0	47.5	1.5

10% 內外로서, 肝臟을 除外한 모든 內臟무게의 절반이상을 차지하고 있었다. 肝臟의 粗脂質 含量은 40%로 他內臟의 1.5%보다 훨씬 많았다. Hayashi^{33,34)}는 오징어의 一種인 *Todarodes pacificus* 와 *Berytthis magister*의 肝脂質 含量이 各各 37.8%, 35.2 ± 15.6%라고 報告한 바 있다.

2. 肝脂質의 組成

TLC에 의한 肝脂質 成分을 보면 Fig. 1과 같다. 炭化水素, 스테롤에스터, 트리글리세리드, 유리지방산, 스테롤, 磷脂質 外에 트리글리세리드 보다 R_f 치가 약간 큰 未確認 脂質成分이 存在하였으며, 內臟(肝臟除外) 脂質에도 이 成分이 많이 存在하였다.

Hayashi²⁸⁾에 의하면 rat fish 肝油에서도 R_f 치가 트리글리세리드의 그것보다 큰 2개의 spot가 發見되었는데, 이 중 R_f 치가 낮은 것은 DAGE, 높은 것은 未確認 物質로 報告한 바 있다.

本實驗의 未確認 物質 A와 B를 DAGE 標準品(1,2-di-O-hexadecyl-3-palmitoyl-rac-glycerol, 1-O-hexadecyl-2,3-dipalmitoyl-rac-glycerol)과 함께 TLC 상에 co-chromatograph 하였더니 R_f 치가 모두 相異하였다.

未確認 物質 A와 B의 R_f 値는 n-hexane:diethyl ether:acetic acid(80:20:1, v/v/v) 溶媒로는 매우 비슷하였으며, 50% H_2SO_4 로 분무한 다음 TLC 板을 炭化시킬 때 成分 B는 쉽게 炭化되었으나, 成分 A는 아주 느리게 炭化되었다.

Sakagami 등⁴⁸⁾ Wood 등⁴⁹⁾은 sphingomyelin 이 TLC 상에서 2개의 spot 를 나타낸다고 하였으며 그것은 構成脂肪酸의 相異한 組成때문이라고 하였다. 즉 fast spot 는 주로 炭素數 20 以上の 脂肪酸으로, slow spot 는 炭素數 20 以下の 脂肪酸으로 構成되어 있다고 하였다.

3. 肝脂質의 分劃別 脂質含量

*O. bartrami*의 肝油를 컬럼 크로마토그래피에 의해 分劃한 各 脂質 成分의 含量比는 Table 3 과 같다. 즉 트리글리세리드가 28.5%, 未確認 脂質 A와 B가 19.3%, 磷脂質이 27.3%로 重要한 成分이었으며, 그 외 스테롤, 유리지방산, 炭化水素 그리고 스테롤에스터가 少量成分으로 存在하고 있었다. 이와같이

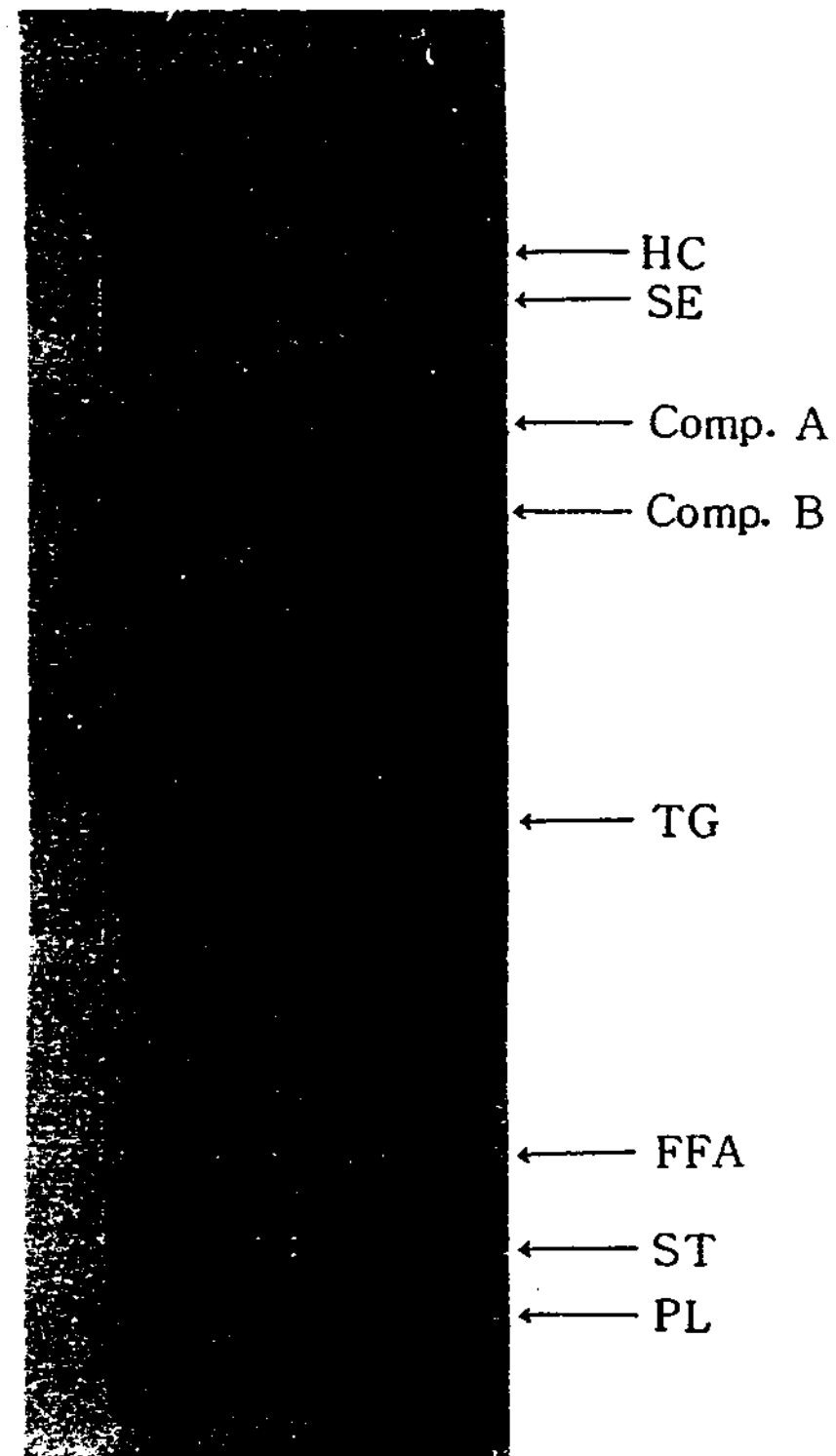


Fig. 1. Thin layer chromatograms of the liver, muscle and intestine oil of *O. bartrami*

Absorbent:silica gel 60, solvent;hexane:diethyl ether:acetic acid(80:20:1 v/v/v)

* HC:Hydrocarbon, SE:Sterol ester, Comp.A: Unknown compound A, Comp.B:Unknown compound B, TG:Triglyceride, FFA:Free fatty acid, ST:Sterol, PL:Phospholipid A: *O. bartrami* liver oil, B:sunflower oil C:*O. bartrami* muscle oil, D:*O. bartrami* intestine oil

未同定 脂質成分이 많은 量이 存在한다는 事實은 매우 特異하다고 하겠다.

Hayashi³³⁾에 의하면 gonatid squid인 *B. magister*와 (*Gonatopsis makko*의 肝脂質에 트리글리세리드가 각각 7.1%, 0.9%인데 비해 DAGE 含量은 49.1%, 69.5%로서 肝油의 절반 또는 그 이상을 DAGE가 차지하는 반면 *T. pacificus*의 경우는 트리글리세리드가 77.7%로 主成分을 이루고 있으나, DAGE는 1%에 不過하다고 하였다.

4. 未確認 脂質成分의 同定

1) IR spectra⁵⁰⁻⁵²⁾

未確認 脂質 A, B의 IR spectra는 Fig. 2-a, b,

Table 4와 같다. 1750 cm⁻¹와 1180 cm⁻¹에서 강한 吸收 spectra는 成分 A와 B가 飽和 ester임을 暗示하고 있으며 3005 cm⁻¹와 3010 cm⁻¹는 分子內 2種 給合의 存在를 意味하고, 720 cm⁻¹의 存在는 2重結

Table 3. Yield and class composition of total lipid from *O.bartrami* liver by column chromatography

Eluent	Volume (ml)	Lipid component	Yield	
			mg	%
n-Hexane	200	HC**	22	6.7
1% E-H*	300	SE	11	3.3
3% E-H	300	A+B	63	19.3
5% E-H	300	TG	33	10
10% E-H	200	TG	61	18.5
12% E-H	200	FFA	23	7.0
Ether	300	ST	26	7.9
Methanol	300	PL	90	27.3

* Diethyl ether in hexane(v/v)

** HG:Hydrocarbon, SE:Sterol ester, FFA:Free fatty acid, ST:Free sterol, PL:Phospholipid, TG:Triglyceride

A:Unknown compound A, B:Unknown compound B

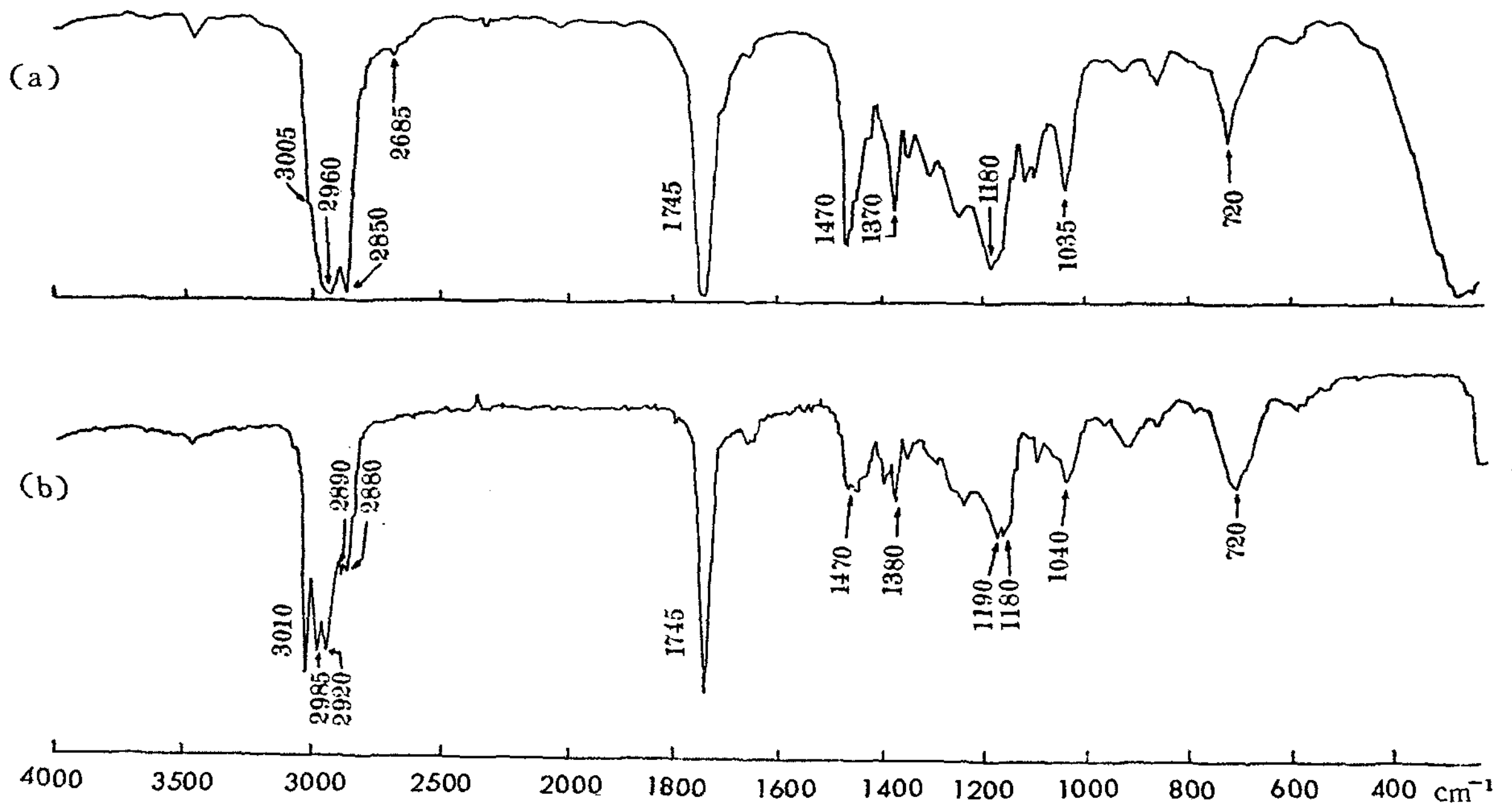


Fig. 2. Ir spectra of unknown compound A and B isolated from the liver oils of *O.bartrami*

a) Compound A

b) Compound B

Table 4. Infrared spectroscopic data for unknown compound A and B

Type	Absorption (cm^{-1})	Assignment
Unknown compound A	3000-2850	C-H stretch in CH_3 and/or CH_2
	1750	ester $\begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	1460	C-H stretch in $-\text{CH}_2-$
	1370	C-H stretch in $-\text{CH}_3$
	1180	C-O-C
	1035	C-O-C
	720	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \end{array}$
	3010-3005	C-H stretch in $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \end{array}$
	3000-2850	C-H stretch in $-\text{CH}_3$ and/or $-\text{CH}_2$
	1750	ester $\begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	1470	C-H stretch in $-\text{CH}_2-$
	1380	C-H stretch in $-\text{CH}_3-$
	1180	C-O-C
	1040	C-O-C
	720	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \end{array}$

습이 cis-형($\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \end{array}$)임을暗示하고 있다. 또 $3000\text{ cm}^{-1} \sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 와 1470 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} 에서의 강한吸收 spectra는 $-\text{CH}_2-$ 와 $-\text{CH}_3$ 기의存在에서起因한다.

2) ^1H -NMR spectra⁵³⁻⁵⁵⁾

未確認成分A와 B의 NMR分析結果는 Fig. 3-a, b, Table 5에 나타나 있다. δ 5.37ppm에서의吸收 signal는 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \end{array}$ 에 기인하며,成分A의 δ 5.37ppm에서의 proton數가 매우 적고,成分B의 경우는 δ 5.37ppm에서의 proton數가 훨씬 많았다. 또成分B는 δ 2.81ppm에서 $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ 의 proton에 의한 multiplet가 관찰되었다. 그成分 모두 δ 2.28(t)ppm와 4.13(q)ppm에서吸收 spectra는 이들이 ester임을 증명하는 것이다. 특히 δ 4.13에서의 spectra가 quartet로 나누어지는 것은

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}$ 의 methyl기에起因한다.成分

B의 spectra에서 δ 2.81(m)ppm는分子內 methylene interrupted conjugated double bond의存在를暗示하며, δ 2.38(m)ppm는 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 의 methylene radical proton에 의한 것으로,成分B는 ω -3系 alkenyl chain를 가진分子로推定된다. 이상의結果로 보아서成分A는飽和 또는 1개 정도의 2重結合을,成分B는 methylene interrupted conjugated double bond를 가진 ethyl acylates로 생각된다.

3) ^{13}C -NMR⁵⁴⁻⁵⁸⁾

成分A와 B의 spectra에서 δ 14.0~14.1ppm는 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 의 methyl기의炭素에 의한 것이며,

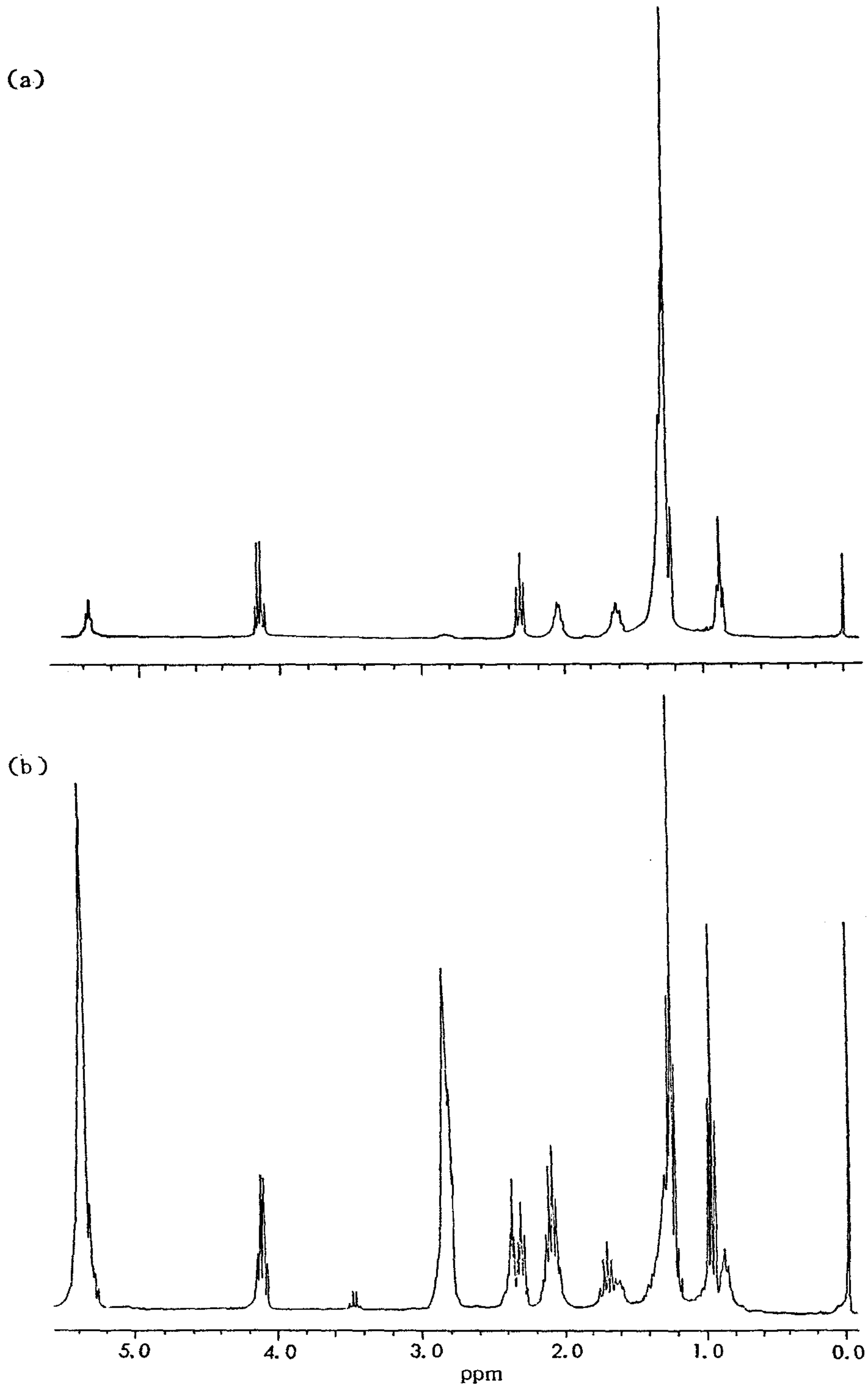


Fig. 3. ¹H-NMR spectra of unknown compound A and B isolated from the liver oils of *O. bartrami*
(a) Compound A (b) Compound B

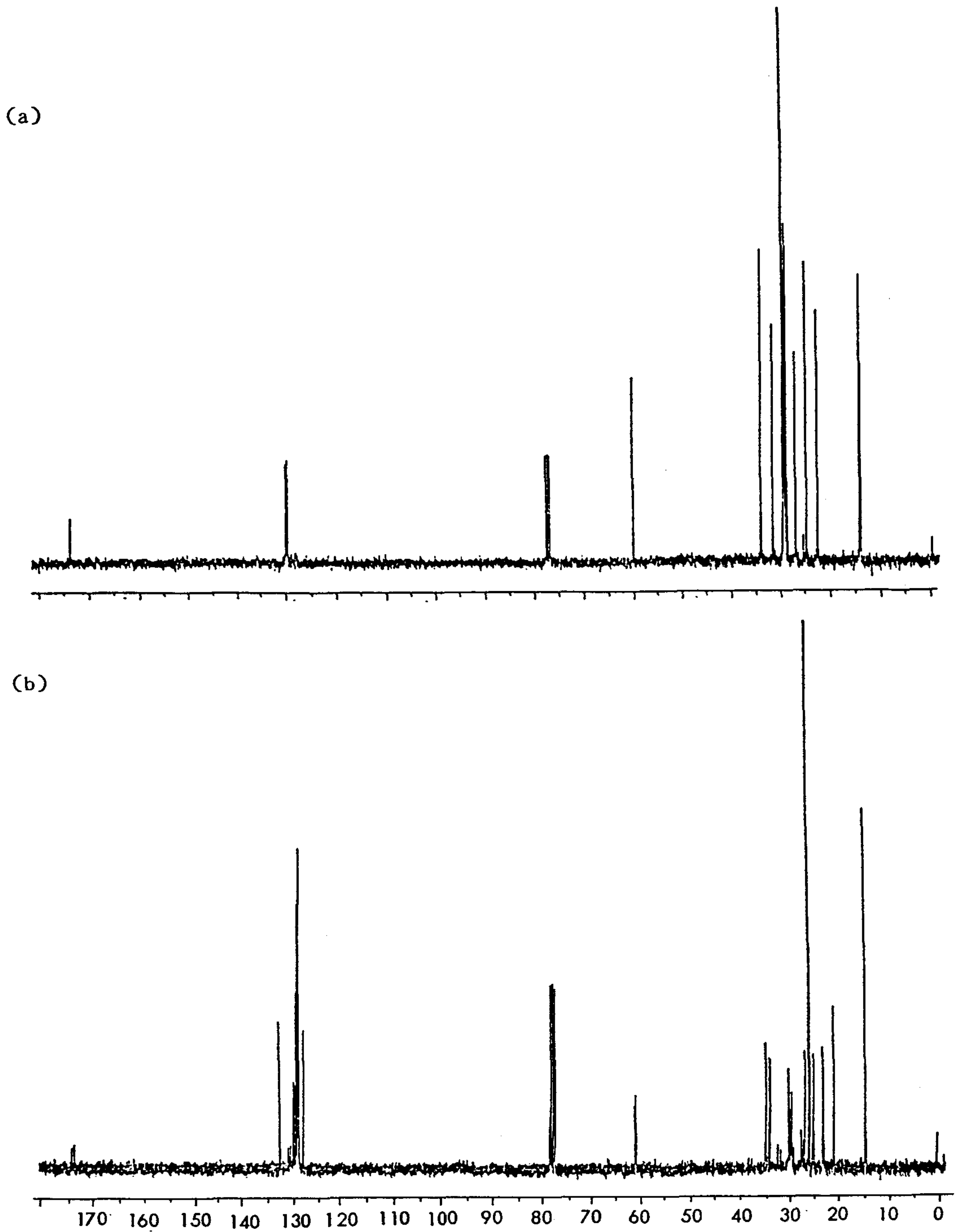


Fig. 4. ^{13}C -NMR spectra of unknown compound A and B isolated from the liver oils of *O. bartami*
a) Compound A b) Compound B

δ 60.0~60.2ppm는 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}$ 의 methylene 기의 炭素에 起因하며, 또 δ 173.0~173.8ppm는 $-\text{C}-\text{O}-$ 기 炭素에 由來하므로 成分 A와 B는 et-

hyl acylates임에 확실하다. 成分 B에서 δ 131.9ppm와 126.9ppm는 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-$, $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}-$ 의 methine 炭素에 의한 것이며, δ 20.5ppm는 $\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{C}-$ 의 methylene 기의 存在를, 또 δ 14.2ppm는 $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 의 methyl 기의

Table 5. Assignments of $^1\text{H-NMR}$ signals of unknown compound A and B

Compound	Absorption(ppm)	Functional group
A	0.87(t)	$\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}-\text{C}-$
	1.25(t)	$\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{R}$
	1.45(m)	$-\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_m-\text{C}-$
	1.61(m)	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-$
	2.02(m)	$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{C}-$
	2.28(t)	$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$
	4.13(q)	$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{R}$
	5.37(m)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$
B	0.87(m)	$\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}-\text{C}-$
	0.99(t)	$\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}-\text{C}=\text{C}-$
	1.25(t)	$\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{R}$
	1.41(m)	$-\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_m-\text{C}-$
	1.61(m)	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-$
	1.72(qn)	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$
	2.07(q)	$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{C}-$
	2.28(t)	$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$
	2.38(m)	$\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{C}-$
	2.81(m)	$-\text{C}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{C}-$
	4.13(q)	$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{R}$
5.37(m)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	

Table 6. ^{13}C NMR spectroscopic data of unknown compound A and B

Compound	Absorption(ppm)	Functional group
A	14.0	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} -$ O
	14.2	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} -$
	22.6	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} -$
	24.9	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{O} -$ O
	25.5	$-\text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} -$
	27.1	$-\text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} -$
	28.9	$-(\text{CH}_2)_m - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n -$
	29.6	
	31.7	
	31.8	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}$
	34.3	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} -$ O
	60.0	$-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} -$ O
	129.7	$-\text{CH} = \text{CH} -$
	173.8	$-\text{C} - \text{O} -$ O
B	14.1	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} -$ O
	14.2	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} =$
	20.5	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} -$
	22.6	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} -$
	24.6	$-\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{O} -$ O
	25.5	$-\text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} -$
	26.8	$-\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} -$
	29.2	$-(\text{CH}_2)_m - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n -$
	31.5	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} -$
	33.8	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} -$ O
	60.2	$-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} -$ O
	126.9	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{CH} -$
	127.6	$-\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} -$
	130.1	$-\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} -$
	131.9	$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{CH} -$
173.0	$-\text{C} - \text{O} -$	
173.5	 O	

存在를 입증한다. δ 25.5ppm는 $-C=C-\underline{CH}_2-C=C-$ 의 methylene 炭素의 存在를 意味하며, δ 127.6 ppm와 130.1ppm는 $-\underline{C}=\underline{C}-C-\underline{C}=\underline{C}-$ 의 methine 炭素(Table 6)를 意味하므로, 成分B는 대부분 ω -3系 methylene interrupted conjugated double

bond를 分子內에 가진 脂肪酸으로 이루어진 ethyl acylates 로 생각된다(Fig. 4-a, b, Table 6).

4) 粗脂質, 成分A 및 B의 脂肪酸 組成

粗脂質과 成分A와 B의 脂肪酸 組成은 Table 7과 같다. 粗脂質의 경우는 C16:0 > C18:1 > C22:6 ω 3

Table 7. Fatty acid composition of total lipid unknown compound A and B

Fatty acid	Total lipid	Unknown compound A	Unknown compound B
C14:0	2.9	5.1	0.1
1	0.3	0.1	0.1
C15:0	0.7	0.6	
1	0.2	0.1	
C16:0	19.0	38.2	0.3
1	3.6	2.7	0.2
C17:0	2.1	1.2	0.1
1	1.1	1.3	0.1
C18:0	5.4	7.8	0.4
1	16.2	13.4	1.9
2	1.1		
3	0.7		1.1
4	1.4		
C19:0		0.2	0.1
1	0.6	0.2	0.1
3 ?	0.6		
C20:1	9.4	13.3	8.5
2	0.4	0.2	
C20:3 ω 3+C20:4 ω 6	1.3	0.1	1.1
C20:4 ω 3	0.6		2.7
5	5.9		41.2
C21:1	0		
4	0.1	0.2	1.8
C22:1	6.4	11.7	
4 ω 3	0.6		
C22:5 ω 6	2.3		
C22:5 ω 3	1.4	3.6	4.1
6 ω 3	15.7		36.1
Saturated	30.1	53.1	1.0
Monounsaturated	37.8	42.8	10.9
Polyunsaturated	32.1	4.1	88.1
Even-numbered	94.6	96.2	97.8
Odd-numbered	5.4	3.8	2.2

>C20:1의 순으로 이들의 함유비는 19.0%, 16.2%, 15.7%, 9.4%였다. C22:1, C20:5 ω 3, C18:0도 각각 6.4%, 5.9%, 5.4% 함유되어 있었으며, 飽和脂肪酸; 모노엔산; 폴리엔산의 비가 30.1:37.8:32.1로 명태肝油⁶⁹⁾의 19:45:36의 비와 매우 相異하였다. 本實驗에 使用한 試料과 같은 重量의 gonatid squid인 *Berryteuthis magister*의 肝에서 얻은 粗脂質의 脂肪酸를 보면 C18:1이 25.8%로 제일 많았으며, C20:1, C22:6 ω 3, C20:5 ω 3가 14.8%, 10.0%, 9.4%였으나 C16:0는 7.7%에 지나지 않았다.³⁵⁾ 이 gonatid squid 肝脂質의 脂肪酸 組成에서도 飽和脂肪酸: 모노엔산: 폴리엔산의 비가 14.8:57.1:28.1로 역시 모노엔산의 비가 높았다.

이와같이 앞선 結果들이 本實驗의 結果와 相異한 것은 試料의 種類나 棲息環境의 差異라기 보다 漁獲後 試料의 貯藏狀態에서 由來하였다고 思料된다.

未同定 成分 A와 B의 脂肪酸 組成을 보면 A에서는 C16:0, C18:1, C20:1 및 C22:1가 重要的 脂肪酸으로 각각 38.2%, 13.4%, 13.3%, 11.7%였으나, 高度不飽和酸은 4.1%에 不過하였다. 成分 B의 경우는 이와 對照적으로 C20:5 ω 3, C22:6 ω 3가 41.2%, 36.1%로 全體의 77%를 차지하였으나, 모노엔산은 10.9%, 飽和脂肪酸은 1.0%에 지나지 않았다.

이와같이 ethyl acylates가 오징어의 1種인 *O. bartrami*의 組織에 存在하는 것은 매우 興味로우며, 肝脂質 보다 消化管을 包含한 內臟脂質에 많이 存在하고 筋肉에는 全然 存在하지 않는 것으로 보아(Fig. 1) 오징어를 長期間 冷凍貯藏하던 중 微生物에 의하여 트리글리세리드가 分解하여 ethyl acylates가 生成되었다고 생각된다.

IV. 謝 辭

本 研究는 1989 學年度 東亞大學校 附設 基礎科學 研究所의 研究助成費로 이루어졌음을 밝혀드립니다.

文 獻

1. Mori, M., T.Saito, Y.Nakanishi, K. Miyazawa, and Y. Hashimoto. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*,

32(2), 137(1966)
 2. Nevenzel, J.C., W. Rodegker, and J.F. Mead, *Biochemistry*, 4(8), 1598 (1965)
 3. Nevenzel, J.C., W. Rodegker, T.S. Robinson, and M. Kayama, *Comp. Biochem. Physiol.*, 31, 25 (1969)
 4. Nevenzel, J.C., *Lipids*, 5(3), 308 (1970)
 5. Hayashi, K. and T. Takagi, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 46(4), 459 (1980)
 6. Mori, M., S. Yasuda, and S. Nishimuro, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 44(4), 363 (1978)
 7. Hayashi, K. and I. Kashiki, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 54(1), 135 (1988)
 8. Mori, M. and T. Saito, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 32(6), 730 (1966)
 9. Spener, F. and D. M. Sand, *Comp. Biochem. Physiol.*, 34, 715 (1970)
 10. Iyenger, R. and H. Schlenk, *Biochemistry*, 6(2), 396 (1967)
 11. Joh, Y.K. and K.B. Koh, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 10(4), 409 (1978)
 12. Joh, Y.G., K.H. Lee and Y.J. Cho, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 20(5), 674 (1988)
 13. Joh, Y.G., K.H. Lee, and Y.J. Cho, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 21(5), 624 (1989)
 14. Sand, D.M. and H. Schlenk, *Lipids*, 4(4), 303 (1969)
 15. Pollero, R.J., *Lipids*, 18(1), 12 (1983)
 16. Benson, A.A. and L. Muscatine, *Limnol. Oceanogr.*, 19, 810 (1974)
 17. Yong, S.D., J.D. O' Conner, and L. Muscatine, *Comp. Biochem. Physiol.*, 40B, 945 (1971)
 18. Ciereszko, L.S., M.A. Johnson, R.W. Schmidt, and C.B. Koons, *Comp. Biochem.*, 24, 899 (1968)
 19. Kolattukudy, P.E. Biochemistry of plant waxes, in *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, ed. by P.E. Kolattukudy, Elsevier, Amsterdam, 49-91 (1979)
 20. Petipa, T.S., *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 156, 1440 (1964)

21. Gatten, R.R. and J.R. Sargent, *Neth. J. Sea Res.*, **7**, 150 (1973)
22. Malins, D.C. and U. Varanasi. The ether bond in marine lipids, in *Ether Lipids*, Chemistry and Biology, ed. by F. Snyder, Academic Press, New York, 297-312 (1972)
23. Litchfield, C., R. Karol, and A.J. Greenberg, *Marine Biol.*, **23**, 165 (1973)
24. Morris, R.J., *Marine Biol.*, **17**, 102 (1972)
25. Shimma, H. and Y. Shimma, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **36**, 1157 (1970)
26. Hansen, I.A. and C.C. Cheah, *Comp. Biochem. Physiol.*, **31**, 757 (1969)
27. Hayashi, K., T. Takaki, and M. Kitagawa, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **49**(5), 777 (1983)
28. Hayashi, K. and T. Takagi, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **46**(7), 855 (1980)
29. Hayashi, K. and T. Takagi, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **47**(2), 281 (1981)
30. Takada, K., H. Kamiya, and Y. Hashimoto, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **45**(5), 605 (1979)
31. Mori, M., S. Hikichi, H. Kamiya, and Y. Hashimoto, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **38**(1), 56 (1972)
32. Muramatsu, T., N. Totani, and H.K. Mangold, *Chem. Phys. Lipids*, **29**, 121 (1981)
33. Hayashi, K. and K.I. Kawasaki, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **51**(4), 593 (1985)
34. Hayashi, K. and S. Kamamoto, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **53**(1), 137 (1987)
35. Hayashi, K. and S. Yamamoto, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **53**(6), 1057 (1987)
36. Tsujimoto, M., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **9**, 953 (1906)
37. Tsujimoto, M., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **19**, 277 (1916); Chem. Abstr., 10, 1602 (1916)
38. Tsujimoto, M. and Y. Toyama, *Chem. Umsch. Geb. Fette. Oele., Wachse Harze*, **29**, 27 (1922)
39. Ackman, R.G., R.F. Addison, and C.A. Eaton, *Nature*, **220** (5171), 1033 (1968)
40. Snyder, F. The biochemistry of lipids containing ether bonds, in *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, Vol.X, ed. by R.T. Holman, Pergamon Press, London, 287-335 (1969)
41. Takagi, T. Metabolism of squalene and hydrocarbons, in *Non-glyceride-Lipids of Marine Animals* ed. by Japan. Soc. Sci. Fish., Kosheisha Koseigaku, Tokyo, 90 (1982)
42. 농수산물 유통조사 월보, 농수산물 유통공사, **44** (1989.4.25) 수서원
43. 外山健三·高木 徹·渡邊 武: 水産油糧學, 恒星社厚生閣, 東京, 171-186 (1988)
44. Bligh, E.G. and W.J. Dyer, *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911 (1959)
45. Mangold, H.K. Aliphatic lipids, in *Thin-Layer Chromatography*. ed. by E. Stahl, Springer-Verlag, New York, 363-421 (1969)
46. Metcalfe, L.D., A.A. Schmitz, *Anal. Chem.*, **33**(3), 363 (1961)
47. Hofstetter, H.H., N. Sen, and R.T. Holman. *Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 537 (1965)
48. Sakami, T., O. Minari, and T. Orii, *J. Biochem.*, **56**, 294 (1954)
49. Wood, D.S. and S. Holton. *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **115**, 990 (1964)
50. Williams, D.H. and I. Fleming., *Spectroscopic Methods in organic Chemistry*, Mcgraw-Hill, (Maidenhead, Berkshire, England), 47-73 (1980)
51. Creswell, C.J. and O. Runquist, *Spectral Analysis of Organic Compounds*, Burgess Pub. Comp., Minneapolis, Minn, U.S.A. 55-91(1970)
52. Eglinton, G. Applications of infrared spectroscopy to organic chemistry, In *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*, Vol.1., ed. by F. Scheimann, Pergamon Press, Oxford, 123-143 (1973)
53. Silverstein, R.M., G.C. Bassler and T.C. Morrill, *Spectroscopic Identification of Organic compounds* (4th), John Wiley and Sons, New

- York, 181-247 (1981)
54. Lopez, A. and W.H. Gerwick, *Lipids*, **22**(3), 190 (1987)
55. Solem, M.L., Z.D. Jiang, and W.H. Gerwick. *Lipids*, **24**(4), 256 (1989)
56. Batchelor, J.G., R.J. Cushley, and J.H. Prestegard. *J. Org. Chem.*, **39**(12), 1698 (1974)
57. Ng, S. and H.F. Koh. *Lipids*, **23**(2), 140 (1988)
58. Grant, D.M. and E.G. Paul. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964)
59. Sonntag, N.O.V. Marine oils, in *Baley's Industrial oil and Fat Products*, 1 (4th), ed. by D. Swern, John Wiley and Sons, New York, 452 (1979)