

한국산 메밀의 지질성분에 관한 연구

이미숙 · 손경희

연세대학교 생리과학대학 식품영양학과
(1992년 12월 4일 접수)

A Study on the lipid Components of Korean Buckwheats

Mi Sook Lee and Kyung Hee Sohn

Dept. of Food Nutrition, Yonsei University

(Received December 4, 1992)

Abstract

The lipid compositions of buckwheats produced in Korea were analyzed. The samples used in this experiment were as follows; Kyungbuk rice buckwheat, Kangwon hull buckwheat and Kangwon rice buckwheat. The total lipids were extracted and fractionated to neutral lipids, glycolipids and phospholipids respectively by silicic acid column chromatography (SACC).

As a result, neutral lipids content of these three samples were in the range of 82.77-95.65%; glycolipids in 1.97-10.83%; and phospholipids in 2.21-6.40%. The composition of neutral lipids of these three samples showed that triglyceride were in the range of 88.7-92.0%; monoglyceride in 2.3-4.0%; free fatty acid in 3.0-3.7%; diglyceride in 0.7-0.8%; free sterol in 0-0.7%; and steryl esters in 0-2.2%. The major fatty acids of total lipid, neutral lipid, glycolipids and phospholipids of these three samples were oleic, linoleic and palmitic acids.

I. 서 론

메밀의 지질성분에 관한 연구는 여러 연구자에 의해 수행되었는 바^{1,2)} 제분한 메밀 산품의 수율도와 메밀의 지질을 구성하는 지방산의 종류는 밀접한 관련성이 있어 불포화도가 높은 linoleic acid의 함량이 oleic acid의 함량보다 많으며 산패가 더 쉽게 일어난다.²⁾ Taira 등³⁾은 메밀의 표종시기와 수확계절이 지방함량과 지방산 조성에 영향을 주는가에 대해 연구한 바 있고, Mazza는 북미에서 가장 중요한 3품종 메밀의 지질을 분석하였고,²⁾ 곡류의 지질과 비교할 때 메밀의 지질은 밀, 호밀과 유사한 함량이며 모든 메밀의 지질획분 중에서 oleic acid와 linoleic acid는 상당한 부의 상관성이 있다고 했다.¹⁾

또한 메밀가루는 밀에 비해 지질함량과 지질분해 효소의 함량이 높은 배아부분을 포함하고 있기 때문에 메밀의 부패는 밀보다 빠르며, 일본에서는 외종피의 녹색 색소와 알곡의 풍미를 유지하기 위해 메밀가루를 구입 후 1주 이상 저장하지 않는 것을 원칙으로 한다고

한다.³⁾

따라서 본 연구에서는 우리나라에서 재배되는 메밀의 중성지질, 당지질 및 인지질의 함량, 중성지질의 조성, 지방산 조성을 파악하여 영양학적으로 중요할 뿐 아니라 종자의 저장안정성을 예측하여 저장에 안정한 새로운 품종개발에 도움이 되고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1990년산으로 강원도 걸메밀과 쌀메밀 및 경북산 쌀메밀의 이물질을 제거후 외피를 타개 분쇄기로 마쇄하여 80 mesh 체로 쳐서 냉동고에 보존하여 사용했다.

2. 지질성분의 분석

1) 지질의 추출 및 정제

Folch 등의 방법⁵⁾과 Bligh와 Dyer의 방법⁶⁾에 따라 시료의 총지질을 추출한 바, 시료 200g을 chloroform

Table 1. Operating Conditions for the Thin Layer Chromatogram Scanning.

Instrument: fiber optic scanner
Wavelength: 470 nm *
Slit: Height 1.25nm
Width 1.25 nm
Scan speed: 20 mm/min
Chart speed: 10 mm/min
Scanning: Reflection zig zag by single wave length

/methanol (2 : 1, v/v) 용액 4l와 0.2배의 증류수를 더한 용매에 넣고 48시간 동안 정치 후 용매층을 분리하되 같은 조작을 3회 반복하여 회전 진공증발기로 용매를 제거하였다. 또한 추출한 총지질은 Sephadex G-25(20-80 μ Sigma Chemical Co., U.S.A.)를 충전한 유리관을 통과시켜 정제하였다.^{7,8)} 정제한 지질은 chloroform에 녹여 질소가스를 충전하여 냉동고에 보관하면서 분석 시료로 사용했다.

2) 중성지질, 당지질 및 인지질의 분리 및 정량

정제한 지질은 Rouser의 방법⁹⁾으로 silicic acid column chromatography(SACC)에 의하여 중성지질, 당지질 및 인지질을 각각 분리하였다. 100 mesh silicic acid(Sigma Chemical Co., U.S.A.) 10g을 chloroform으로 slurry를 만들어 column(내경 20 mm×25 cm)에 packing한 다음, 정제한 지질 0.2-0.3g을 3 ml chloroform에 용해 후 column에 주입하여 1분 동안 약 3 ml의 용매가 흐르도록 조절하면서 chloroform 250 ml, acetone 300 ml, methanol 250 ml의 순서로 각각 용리하여 중성지질, 당지질 및 인지질을 분리하였다. 또한 용매는 함량을 알고 있는 수기를 이용하여 회전 진공증발기를 이용하여 제거하고 중량법에 의하여 이들의 함량을 각각 계산하였다.

3) 중성지질의 분별 및 정량

SACC에 의하여 분리한 중성지질의 획분을 Stahl의 방법(10)에 따라 Thin Layer Chromatograph(TLC)에 의하여 그의 조성을 분별하였다. 즉 TLC G plate(Whatman)을 110°C dry oven에서 활성화한 다음 시료를 spotting한 후, n-hexane/diethyl ether/acetic acid(80 : 20 : 1, v/v/v)를 전개용매로 전개하였다. 그후 40% H₂SO₄ 용액으로 도포하여 130-140°C에서 탄화시킨 다음 표준 중성지질의 R_f값과 비교하여 그 종류를 확인하였다. TLC에 의하여 확인된 각 반점은 Fiber Optic Scanner(Shimazu CS-930)에 의하여 그 함량을 정량하였으며 이때의 분석 조건은 Table 1과 같다.

4) 총지질, 중성지질, 당지질 및 인지질 획분의 지방산 분석

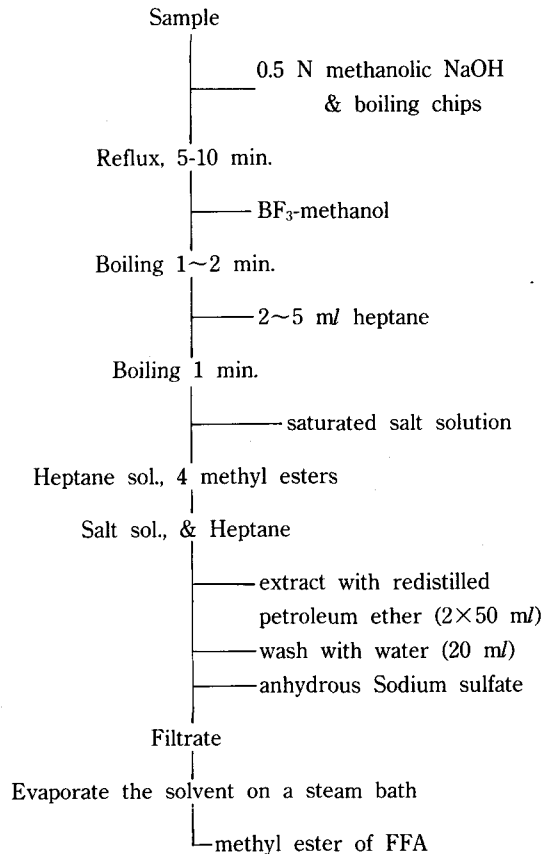


Fig. 1. Esterification of Fatty Acid with BF₃-methanol.

Table 2. Operating Conditions for Gas Liquid Chromatography.

Instrument: Varian 3700
Detector: Frame Ionization detector
Column: 2 m×3 mm
Stainless steel
Packed with 15% diethylene glycol succinate on chromosorb.
Aw (80-100 mesh)
Injection temperature: 250°C
Detector temperature: 300°C
Carrier gas: N ₂
H ₂
Air
Column temperature: 180°C
Chart speed: 0.5 cm/min

각 시료에서 분리한 총지질, 중성지질, 당지질 및 인지질의 획분의 지방산 조성은 gas-liquid chromatog-

raphy에 의하여 분리 정량하였다. 즉 유지시료를 methanolic sodium hydroxide 용액으로 검화시킨 후 지방산을 분리하고 지방산의 methyl ester를 12.5% BF₃-methanol을 사용하여 Fig. 1의 순서에 따라 만들었고 GLC의 분석 조건은 Table 2에 표시한 바와 같다¹¹⁾.

III. 결과 및 고찰

1. 중성지질, 당지질 및 인지질의 함량

각 시료에서 총지질을 추출 정제하고 이를 SACC에 의해 분획한 중성지질, 당지질 및 인지질의 함량 비율은 Table 3과 같다.

총지질 중 쌀메밀의 경우는 경북산과 강원산 모두 중성지질의 함량이 95% 이상을 차지했고 경북산 쌀메밀은 당지질과 인지질이 각각 1.97%, 2.81%였고 강원산 쌀메밀은 2.14%와 2.21%로 나타났다. 그러나 곁메밀의 경우는 중성지질의 함량이 82.77%이며 인지질과 당지질의 함량이 10.83%, 6.40%로 쌀메밀과는 다른 경향을 보였다. Mazza 등²⁾의 북미산 3품종 메밀과 비교해 볼 때 북미산 메밀은 한국산 곁메밀과 보다 유사했으며 Mancan, Tokyo, Manor의 중성지질이 81-85%, 인지질 8-11%, 당지질 3-5%이며 밀, 호밀과 유사한 경향이라고 했다. 곡류의 지질조성에 관한 보고로는 울무쌀의 경우 중성지질 90.89%, 당지질 7.48%, 인지질이 1.64%라 했고 울무의 경우에는 중성지질, 당지질보다 인지질의 함량이 매우 낮다고 했다.¹²⁾

한국산 메밀의 지질조성은 산지보다는 품종이 더 밀접한 관련성이 있는 것으로 사료되며, 쌀메밀은 곁메밀에 비해 중성지질의 함량이 높고 인지질과 당지질의 함량은 낮았으며 강원산과 경북산 쌀메밀 모두 당지질보다는 인지질 함량이 높았고 곁메밀은 당지질의 함량이 인지질의 함량보다 높았다.

2. 중성지질의 조성

SACC로 분획한 중성지질의 chromatogram은 Fig. 2와 같고 이것을 fiber optic scanner로 정량한 결과는 Table 4와 같다. 즉 모든 시료에서 5-6종류의 중성지

질-steryl esters(SE), triglyceride(TG), free fatty acids(FFA), free sterols(FS), diglycerides(DG), monoglycerides(MG)이 분리되었고 지질표준품의 Rf치와 비교한 결과 산지나 품종에 관계없이 TG의 함량이 가장 많고 특히 쌀메밀의 경우 TG의 함량이 경북산 98.5%, 강원산 92%로 높게 나타났다.

경북산 쌀메밀의 경우 TG, MG, FFA, DG, FS의 순으로 높게 나타났고 강원산 쌀메밀은 TG, FFA, MG, DG, FS의 순이며, 경북산 쌀메밀에 비해 FFA나 MG가 다소 적은 반면 TG가 조금 더 많았다. 강원산 곁메밀의 경우는 총지질 중 중성지질이 쌀메밀에 비하여 그 함량이 낮았던 것과 마찬가지로 중성지질에 있어서도 쌀메밀보다 TG의 함량이 적고 FS가 검출되지 않은 반면 SE가 2.2%로 나타났다.

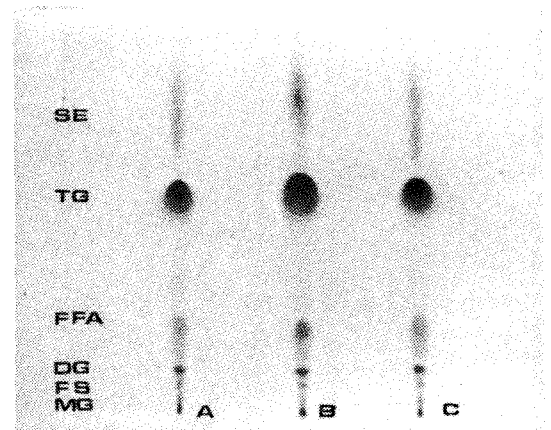


Fig. 2. Thin-Layer Chromatogram of Neutral Lipids in Buckwheats.

A: Kyungbuk rice buckwheat DG: Diglycerides
 B: Kangwon hull buckwheat FFA: Free fatty acids
 C: Kangwon rice buckwheat TG: Triglycerides
 MG: Monoglycerides SE: Steryl esters
 FS: Free sterols

Table 4. Composition of Neutral Lipids of Buckwheats.

Variety	proportion in neutral lipids (%)					
	SE	TG	FFA	DG	FS	MG
A	0	90.5	3.7	0.8	0.7	4.0
B	2.2	88.7	3.0	0.7	0	2.5
C	0	92.0	3.5	0.7	0.7	2.3

A: Kyungbuk rice buckwheat DG: Diglycerides
 B: Kangwon hull buckwheat TG: Triglycerides
 C: Kangwon rice buckwheat FS: Free sterols
 SE: Steryl esters MG: monoglycerides
 FFA: Free fatty acids

Table 3. Major Lipid Content in Buckwheats.

Sample	Propotion in total lipid (%)		
	Neutral Lipid	Glycolipid	Phospholipid
A	95.27	1.97	2.81
B	82.77	10.83	6.40
C	95.65	2.14	2.21

A: Kyungbuk rice buckwheat
 B: Kangwon hull buckwheat
 C: Kangwon rice buckwheat

Table 5. Fatty Acid Composition of Total, Neutral, Glyco- and Phospholipids of Buckwheats.

	Fatty acid					
		14 : 0	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2
Total lipid	A	3.15	17.53	3.25	39.45	36.6
	B	3.17	17.70	3.41	39.62	36.09
	C	0.83	17.77	3.05	40.92	37.43
Neutral Lipid	A	0.80	25.20	8.99	37.97	25.04
	B	0	16.92	1.57	44.94	36.57
	C	0.91	19.73	0.64	42.89	35.83
Glycolipid	A	0.90	22.82	3.54	41.66	31.08
	B	14.25	19.56	4.53	17.56	44.10
	C	1.63	19.70	0.41	38.31	39.93
Phospholipid	A	5.49	16.12	7.82	46.74	23.82
	B	2.86	15.96	10.36	47.81	23.00
	C	1.76	14.57	5.24	44.42	33.37

Fatty acids are expressed as the number of carbons; Number of double bonds.

A: Kyungbuk rice buckwheat, B: Kangwon hull buckwheat, C: Kangwon rice buckwheat

한편 이 등¹³⁾은 백미 및 현미의 중성지질의 조성 분석에서 TG 함량은 53-57%로 가장 많으며, FFA의 함량은 18-24%, SE는 16-17%, FS는 3-4%, DG 및 MG 함량은 2-3% 정도라고 보고했으며, 우 등¹²⁾은 울무 등의 중성지질 분석에서 TG의 함량이 42-69%로 높고, FFA 23-26%, DG 1-23%, FS 3-10%로 보고했다.

3. 총지질, 중성지질, 당지질 및 인지질의 지방산 조성

표준 지방산의 methyl ester를 GC로 분리하여 표준 기체 크로마토그램을 얻었으며 이를 표준으로 하여 얻어진 지방산 조성비율은 Table 5와 같다. 총지질의 주요 지방산은 oleic, linoleic, palmitic acid로 그중 oleic acid가 39-40%로 가장 많은 비율을 차지하고 있으며, myristic acid가 0.83-3.17%, stearic acid가 3.05-3.41%를 차지하여 품종이나 산지의 차이가 크게 나타나지 않았다. Mazza 등²⁾의 북미산 메밀의 지방산 조성에 관한 보고와 비교해 볼 때 북미산 메밀은 linoleic acid의 함량이 37+1.9%로 가장 높다고 보고하였는데 이같은 결과는 Taira 등³⁾에 의하면 linoleic acid의 함량이 oleic acid의 함량보다 더 많은 경우 저장시 지질이 쉽게 산패된다고 볼 때 한국산 메밀은 지질의 산패에 다소 안정적이라고 사료된다.

Belova 등¹⁴⁾은 palmitic, oleic linoleic, linolenic acid가 메밀 지방산의 95%를 차지하며 Lockhart와 Neshem¹⁵⁾은 100g 가식부위에서 포화지방산이 0.46g, 불포화지방산이 1.66g이라 했고, Dorrell⁴⁾은 palmitic, linoleic, oleic, arachidic, behenic, lignoceric acid가 전체

지방산의 93%를 구성한다고 했다. 중성지질과 인지질의 지방산 조성은 총지질의 지방산 조성과 유사한 경향으로 세가지 시료 모두 oleic acid의 함량이 가장 높았다. 그러나 당지질의 지방산 조성에서 경북 쌀메밀은 총지질, 중성지질과 마찬가지로 oleic acid가 41.66%로 가장 높았는데 강원 결메밀과 강원 쌀메밀에서는 linoleic acid의 함량이 더 높게 나타났는데 그 정도는 강원 결메밀에서 더 뚜렷하게 나타나 oleic acid가 17.56%, linoleic acid가 44%를 구성했다.

IV. 결론 및 제언

메밀의 지질은 시료 모두 중성지질이 82.77-95.65% 범위로 대부분을 차지했고, 당지질이 1.97-10.83%, 인지질이 2.21-6.40% 범위였다. 중성지질의 조성은 경북산 쌀메밀의 경우 TG, MG, FFA, DG, FS의 순으로 높게 나타났고, 강원산 쌀메밀은 TG, FFA, MG, DG, FS의 순이며, 강원산 결메밀은 쌀메밀보다 TG의 함량이 적고 SE가 나타났다. 총지질의 주요 지방산은 oleic, linoleic, palmitic acid로 그중 oleic acid가 39-40%로 가장 많았고, 그 다음은 linoleic, palmitic acid였다. 총지질, 중성지질 및 인지질의 지방산 조성은 품종별, 산지별로 큰 차이가 없이 유사했으나 강원 결메밀과 강원 쌀메밀의 당지질은 oleic acid보다 linoleic acid의 함량이 더 많았고 경북 쌀메밀의 당지질은 oleic acid가 linoleic acid보다 더 많았다.

이상의 결과에서 지질성분의 조성은 결메밀과 쌀메밀에서 뚜렷한 차이가 있었고 결메밀은 북미산 메밀과

유사한 경향이였다. 또한 한국산 메밀은 지방산 조성면에서 볼 때 비교적 oleic acid의 함량이 높아 지질산패에 안정성이 높을 것으로 사료되며, 앞으로 메밀의 저장온도와 품종에 따른 저장 안정성에 관한 연구가 더 필요하다고 본다.

참고문헌

1. Marshall, H.G., Pomeranz, Y., Chapter, G., Buckwheat description, breeding, production and utilization, p. 157. In volumn 5, Advances in Cereal Science and Technology, Am. Ass. of Cereal Chem., 1982.
2. Mazza, G., Lipid content and fatty acid composition of buckwheat seed, *Cereal Chem.*, **65**(2): 122, 1988.
3. Taira, H., Akimoto, I. and Miyahara, T., Effects of seeding time on lipid content and fatty acid composition of buckwheat grains, *J. Agric. Food Chem.*, **34**: 14, 1986.
4. Dorrell, D.G., Fatty acid composition of buckwheat seed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**(11): 693, 1971.
5. Folch, J., Lees, M. and Stanley, G.H.S., Simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues, *J. Biol. Chem.*, **226**: 497, 1957.
6. Bligh, E.G. and Dyer, W.J., A rapid method of total lipid extraction and purification, *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**: 911, 1959.
7. Wuther, R.E., Purification of lipid from nonlipid contaminants on sephadex bead columns, *J. Lipid Res.*, **7**: 558, 1963.
8. Christie, W.W., Lipid analysis, 2nd ed., Pergmon International Library, p. 23, 1982.
9. Rouser, G., Kritchevsky, G., Simon, G. and Nelson, G.J., quantitative analysis of bran and sipinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetone for elution of glycolipids, *Lipids*, **2**: 37, 1967.
10. Stahl, E., Thin layer chromatography, Academic Press, New York, p. 52, 1969.
11. Morrison, W.R. and Smith, L.M., Preparation of fatty and methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol, *J. Lipid Res.*, **5**: 600, 1964.
12. 우자원, 이미숙, 이희자, 김형수, 울무와 염주의 식이 섬유, 아미노산 및 지질성분의 비교, 한국식품과학회지, **21**(2): 269, 1989.
13. 이희자, 변시명, 김형수, 현미와 백미의 지질 함량 및 중성지질의 조성에 관한 연구, 한국식품과학회지, **20**(4): 585, 1988.
14. Belova, Z.A., Nechaw, A.P., Severinenko, S.M. and Baikov, V.G., Forms and fatty acid composition of lipids in buckwheat grain, *Chem. Abstr.*, **76**, 4485a, 1971.
15. Lockhart, N.B. and Nesheim, R.O., Nutritional quality of cereal grains, p. 201. In Cereals: Better nutrition for the worlds millions, ed. by Y. Pomeranz, Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN, 1978.