

은행종실유의 all cis- $\Delta^{5, 11, 14}$ -C_{20:3} 지방산 존재에 관한 연구

김성진 · 이경희 · 김연심 · 조용계

동아대학교 식품영양학과

Studies on the Presence of all cis- $\Delta^{5, 11, 14}$ -C_{20:3} Fatty Acid in the Seed Oils of Ginkgo

Kim, Seong-Jin · Lee, Kyeng-Hee ·

Kim, Yeon-sim · Joh, Yong-Goe

Dept. Food Science & Nutrition, Dong-A University

(Received May. 20, 1993)

ABSTRACT

The fatty acid, all cis- $\Delta^{5, 11, 14}$ -C_{20:3}, in the Ginkgo nuts oils, was isolated and purified by urea-adduct method, silver ion silica gel chromatography and HPLC equipped with reversed phase μ -Bondapak C₁₈ column. Its structural elucidation was conducted by IR and ¹H-, ¹³C-NMR technique. The fatty acid composition of seed oils mainly consists of linoleic acid(37.73%), vaccenic acid(18.30%), oleic acid(15.18%), palmitic acid(3.37%), palmitoleic acid(3.37%) and Δ^5 -NMDB fatty acids(8.50%) in which all cis- $\Delta^{5, 11, 14}$ -C_{20:2} predominates.

I. 서 론

식용 및 약용으로 널리 이용되고 있는 은행 종실의 지방산 조성을 조사·보고한 문헌을 살펴보면, 정등¹⁾은 탄소수가 20개 이상인 지방산의 존재를 보고하지 않았으나 Schlenk등²⁾은 탄소수 20의 불포화지방산, 특히 arachidonic acid 가 미량이지만 존재하고 있다고 보고하는 등 그 결과가 매우 상이하였다. 또, Urakami등³⁾이 은행종실유의 지질 분획별 지방산조성을 상세히 조사·보고하였으나 불포화 지방산의 이중결합위치에 관한 언급이 없는 등, 은행종실의 지질 및 그 구성성분에 관한 불명확한 점이 많다.

Gas liquid chromatography(GC)를 이용하여 지

질의 지방산을 분석·동정하는 경우는 보통 chromatogram상의 peak의 retention time(R_t)과 표준물질의 R_t를 비교하여 동정하는 것이 보통이나^{4~8)}, R_t가 표준물질과 일치하지 않는 지방산이 존재하는 경우는 column의 stationary phase를 달리하여, 미지 지방산의 equivalent chain length(ECL)를 계산하고^{9, 10)}, 이 값을 문헌상의 data와 비교하여 동정하는 것이 널리 실시하고 있는 하나의 수단이다.

저자는 은행의 식품·영양학적, 약리학적 중요성을 생각할때 그 지방산의 조성을 명확히 밝힐 필요가 있다고 판단되어 은행종실에서 추출한 총지질의 지방산을 GC로 분석하였더니 chromatogram상에 peak의 R_t가 표준품의 그것과 일치하지 않았고 또 그 ECL이 문헌상에 수록되어 있지 않은 특이한

지방산이 수종 검출되었다. 이 미동정 지방산을 갖의 지방산과 co-chromatography하여 대부분 동정하였다. 그러나 R_t 가 12.05인 peak는 식물에 거의 볼수 없는 고도불포화 장쇄지방산으로 생각되므로 이 미동정 지방산을 urea-포집법, Ag^+ -silica gel column chromatography 등으로 분리하여 IR 및 1H , ^{13}C -NMR로 구조를 동정하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

1992년도산 은행종실(*Ginkgo biloba*)을 1993년 1월에 경남 함안에서 구입해서 정선하여 외각과 내피를 제거하고, 햇빛에 1주일 건조시킨 후 본 실험에 사용하였다.

2. 총지질 추출

총지질 추출은 Bligh & Dyer법¹¹⁾에 따라 실시하였다. 즉 시료 종자를 마쇄하여 $CHCl_3$:MeOH(2:1, v/v) 혼합액으로 추출하고 다음으로 $CHCl_3$ 만으로 3회 반복추출, 여과한 후 분액깔대기에 옮기고, 여기에 1% NaCl 용액을 가하여 수용성 물질을 제거하여 $CHCl_3$ 층만을 모아서 rotary vacuum evaporator에서 용매를 제거하여 총지질을 얻었다.

3. Fatty acid methyl ester(FAME)조제^{12, 13)}

총지질 35g에 0.05% BHT-hexane(1ml)을 가하고, 다시 toluene을 가하여 지질을 완전히 녹인 후 1% H_2SO_4 -MeOH 300ml로 50°C에서 하룻밤 methyl ester화 하였다. 이 혼합물을 농축하여 용매를 제거하고, hexane으로 분액깔대기에 옮겨 물로 hexane 층을 중성이 될 때까지 수회 세척하고 건조시킨 후, rotary vacuum evaporator로 hexane을 제거하여 FAME 농축물을 얻었다. FAME 농축물 일부를 취해서 Florisil column에 흡착시켜 hexane-acetone (99:1, v/v)으로 순수한 FAME를 얻어 GC분석시료로 하였다.

4. GC조건¹⁴⁾

GC분석은 Hewlett Packard 5890 Capillary Gas

Chromatograph로 했으며 column은 Carbowax 20 M이 coating fused silica column(25m×0.32mm, i.d.)을 사용했고 175°C에서 3분간 유지후 205°C까지 4°C/min로 승온하고, 205°C에서 다시 30분간 유지토록 하였으며 carrier gas 로 H_2 를 사용하였다(Table 1). 표준품으로 $C_{14:0}$, $C_{14:1}(n-5)$, $C_{15:0}$, $C_{16:0}$, $C_{16:1}(n-7)$, $C_{17:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}(n-9)$, $C_{18:2}(n-6)$, $C_{18:3}(n-6)$, $C_{18:3}(n-3)$, $C_{20:0}$, $C_{20:1}(n-9)$, $C_{20:2}(n-6)$, $C_{20:3}(n-3)$, $C_{22:0}$ 와 $C_{24:0}$ 의 methyl ester를 Nu Chek Prep사(Elysian, MN, USA)에서 구입하여 사용하였고, 또 그 지방산조성이 밝혀진 명태간유²¹⁾, 돼지고환²¹⁾ 및 잣지질¹³⁾의 총 FAME도 표준품으로 사용하였다. 표준품 각 peak의 retention time과 본 시료 chromatogram상의 peak의 그것과 비교하여 대부분의 지방산을 동정하였으나, 미동정 지방산은 Ag^+ -silica gel column 및 HPLC로 분리·정제하여 IR, NMR로 그 구조를 동정하였다.

Table 1. GC condition for analysis of fatty acid methyl ester from Ginkgo nuts

Instrument	: Hewlett Packard 5890 Capillary Gas Chromatograph
Column	: A fused silica column(25m×0.32 mm, I.D.) coated with Carbowax 20M(Hewlett Packard, Avondale, PA, USA)
Column temp.:	Held at 175°C for 3min., then temperature programmed at 4°C/min to 205°C, and held at this point for further 30min.
Carrier gas	: H_2 (25ml/min., split ratio 1:100)
Detector	: FID
Integrator	: Young-In D5208 Computing Integrator(Young-In Scientific Co., LTD, Seoul, Korea)

5. Urea포집물 형성과 불포화지방산 분리^{15, 16)}

FAME 혼합물을 methanol에 녹이고 여기에 urea를 가하여 완전히 녹인 다음 상온에 방치하여 포화지방산-urea 포집화합물을 형성시켰다. 이 혼합물을 여과하면 불포화 지방산은 여액으로 여과되며 포화 FAME-urea 포집화합물을 여과지상에 여별되었다.

불포화 FAME분획을 전과 같은 조작을 2~3회 반복하여 잔류하는 포화 FAME를 완전히 제거하였다. 이렇게 얻어진 불포화 FAME를 hexane으로 분액갈 대기에 옮기고 여기에 물을 가하여 urea와 methanol을 충분히 씻어낸 후, hexane층만 모아 불포화 FAME 농축물을 얻었다.

6. Ag⁺-silica gel column chromatography에 의한 이중결합수에 따른 FAME 상호분리^{17, 18)}

Ag⁺-silica gel column은 다음과 같은 방법으로 실시하였다. 즉, AgNO₃를 acetonitrile에 녹인 다음에 Silica Gel 60(70~230mesh, Darmstadt, Germany)을 (AgNO₃가 16% 되게) 가하여 slurry를 만들어 잘 혼합시켜 압소에 1시간 방치하였다. 이 slurry에서 acetonitrile을 분리해 내고 다시 hexane으로 잔존하는 acetonitrile을 완전히 제거한 다음 이 silica gel에 hexane을 부어 column에 충전시키고, 다시 hexane을 충분히 흘려 잔존하는 acetone마저도 완전히 제거시켜 column을 활성화 하였다. 불포화 FAME혼합물을 상기의 AgNO₃-silica gel column에 흡착시킨 뒤 용매비 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6(v/v)의 hexane-benzene혼합용매 및 100% benzene으로 전개하였다. 미지 지방산의 용리 분획을 알기위해 얻어진 각 분획의 일부를 취해 용매를 제거한 후 Florisil column상에서 hexane:acetone (99:1, v/v)¹³⁾으로 정제한 후 GC로 각 분획의 지방산조성을 조사하였다.

7. 미동정 FAME의 HPLC에 의한 분리·정제^{19, 20)}

Ag⁺-silica gel column chromatography에서 얻은 미동정 지방산이 존재하는 분획을 methanol에 녹여 Waters M-6000 pump와 U6K injector 그리고 R401 differential refractometer를 장착한 HPLC의 μ -Bondapak C₁₈(3.9×300mm) column상에서 methanol:H₂O(89:11, v/v)의 이동상을 사용하여 분리·정제하였다(Table 2). 이렇게 얻은 분획물을 GC로 그 순도를 확인하고, 순도가 95% 이하일 때는 재 chromatography 하였다. 98% 이상의 순도가 확인된 미동정 FAME를 IR 및 NMR 분석용 시료로 하였다.

Table 2. HPLC condition for isolation and purification of $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3} fatty acid methyl ester

Instrument	: Waters M-6000 pump, U6K injector
Column	: 3.9X×300mm, 5 μ m, μ Bondapak C ₁₈
Solvent system	: Methanol-Water(89:11, v/v), isocratically
Detector	: Waters R401 refractive detector
Flow rate	: 0.6ml/min
Chart speed	: 5mm/min

8. IR 측정

IR 측정시 Perkin Elmer 683 Spectrophotometer에서 행하였으며, CHCl₃에 녹인 시료를 NaCl cuvette에 옮겨 측정하였다.

9. NMR 측정

측정에 이용된 기종은 FT 300MHz인 ASPECT 3000 NMR spectrometer였고, 사용한 용매와 내부 표준물질은 CDCl₃와 TMS였다.

III. 결과 및 고찰

1. 총지방산의 분석 및 미지 지방산의 분리·정제

은행의 총지질 함량은 2.12%에 지나지 않았으나, TLC로 총지질을 상호분리 하였더니 그 대부분이 triglyceride로 구성되어 있었다(data 생략).

총지질의 FAME의 GC chromatogram을 보면 38종의 지방산이 검출되었으나, 그 중 함량이 0.01% 이상인 것은 24종이었다(Fig. 1). 대부분의 지방산은 쉽게 동정할 수 있었으나²¹⁾, peak 13, 15, 20과 22는 일반 식물 종실유에서 흔히 볼 수 없는 것이었으며, 저자들¹³⁾에 의해 밝혀진 잣의 지방산 조성파 R_i를 비교하여 peak 13과 15는 $\Delta^{5,9}$ -C_{18:2}와 $\Delta^{5,9,12}$ -C_{18:3}으로 동정할 수 있었다. Peak 20은 Schlenk²⁾ 등의 분석결과와 비교할 때 $\Delta^{5,11}$ -C_{20:2}로 추정되지만 본 실험에서는 그 구조를 동정하지 못하였다. Peak 22의 지방산은 non-urea complex 분획에서 검출되었고, 또 Ag⁺-silica gel chromatography의 hexane-benzene(5:

5, v/v) 및 100% benzene 용매계로 용리되었으므로 diene 이상의 지방산으로 간주할 수 있다.^{32, 33)}

상기의 hexane-benzene 분획과 benzene 분획에

서 얻은 FAME를 HPLC의 reversed phase인 μ -Bondapak C₁₈ column상에서 methanol-H₂O(89:11, V/V) 이동상으로 하여 분석하였더니 Fig. 2에서

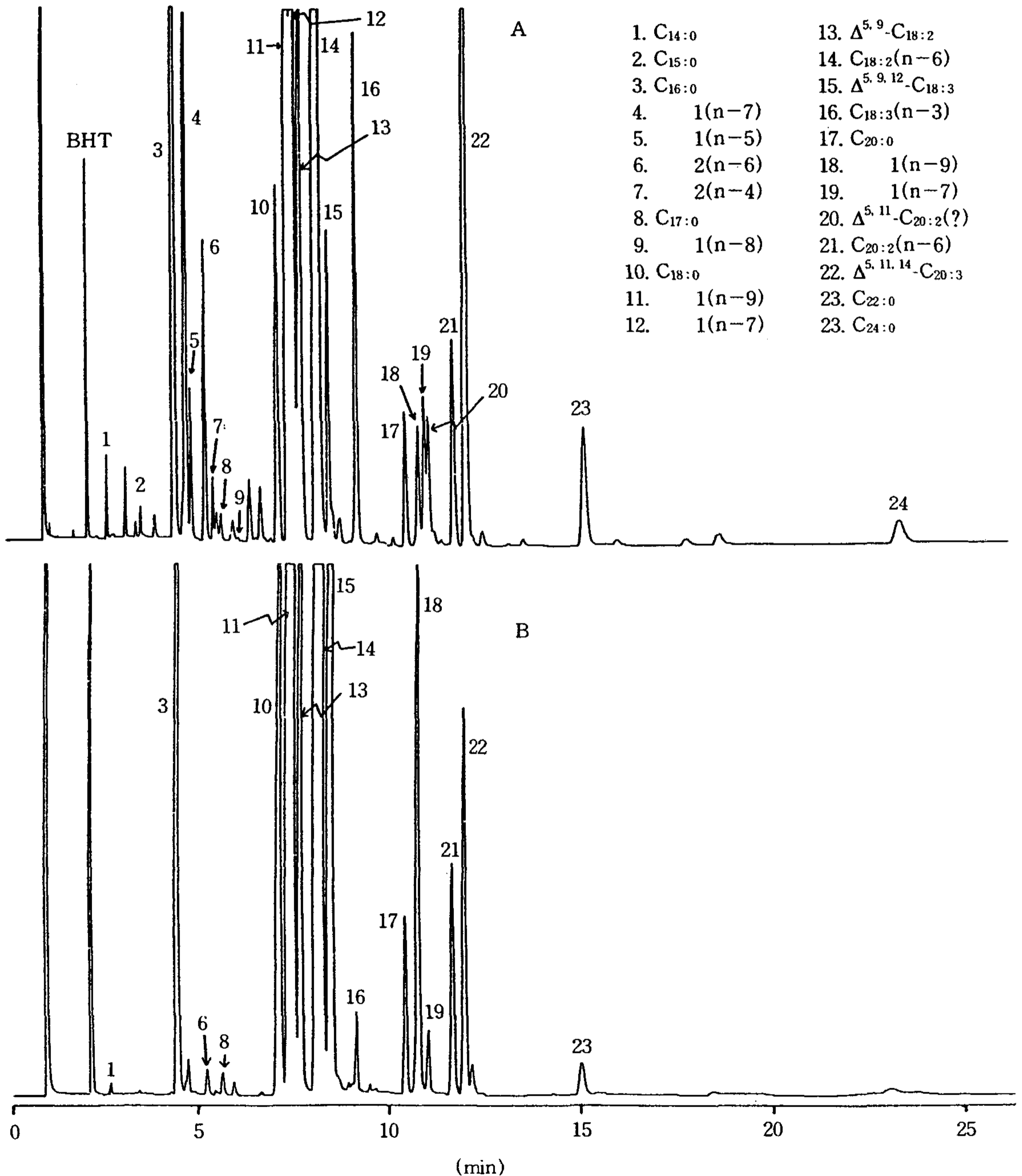


Fig. 1. GC chromatogram of fatty acid methyl ester of total lipids from Ginkgo nuts(A) and *Pinus Koraiensis*(B)

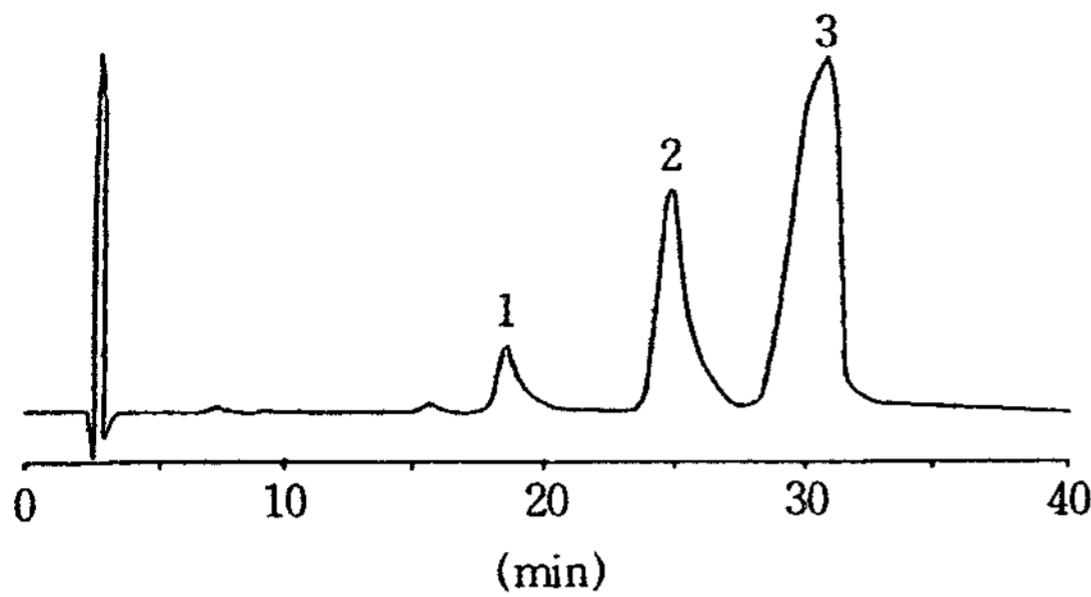


Fig. 2. HPLC chromatogram for purification of methyl ester of $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$ fatty acid.

Fr. 1, 2 : unidentified Fr. 3 : $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$

보는 바와 같은 결과를 얻었다. 여기에서 Peak 1은 diene의 지방산으로, peak 2는 $\Delta^{5,9,12}$ - $C_{18:3}$ 으로 추정된다. Peak 3은 GC chromatogram상의 peak 22와 동일한 지방산으로 확인되었으며, 이 때 순도가 95% 이하였으므로, 앞으로의 실험을 위해 동일한 HPLC의 조건하에서 재 chromatography하여 그 순도를 98%로 높였다. 지방산을 유리형^{22, 23)}, methyl ester¹⁹⁾ 혹은 UV-sensitive한 유도체^{24, 25)}로 전환하여 normal phase 또는 reversed phase column의 HPLC로 분석하고 있으나, 역시 조성이 복잡한 지방산 분석에는 분해능이 좋지 못하다고 한다. 본 실험의 경우는 Ag^+ -silica gel column에서 얻은 미지물질이 함유된 분획은 그 조성이 매우 단순하였으므로 목적하는 미지의 지방산이 HPLC상에 쉽게 고순도로 분리되었다.

2. 미동정 지방산의 구조결정

Fig. 3은 미지 지방산 methyl ester의 IR spec-

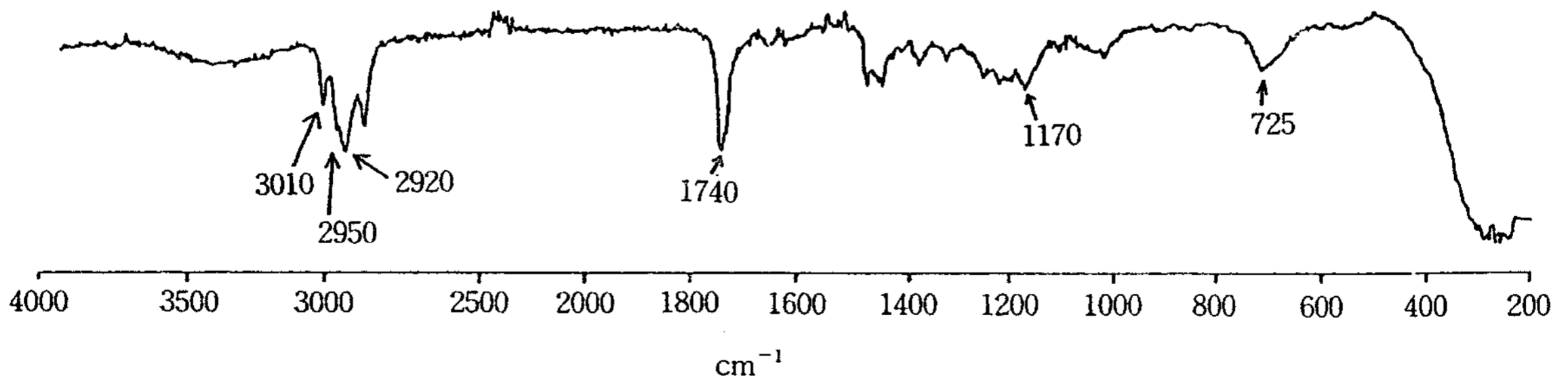
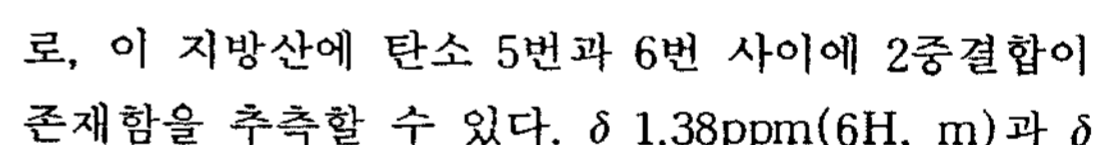
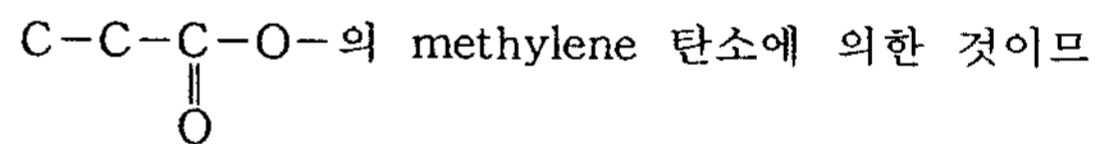
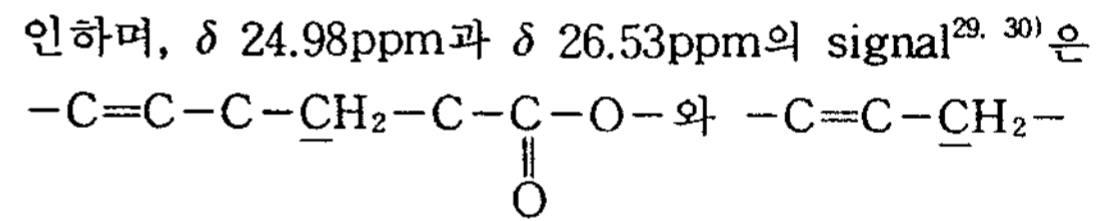
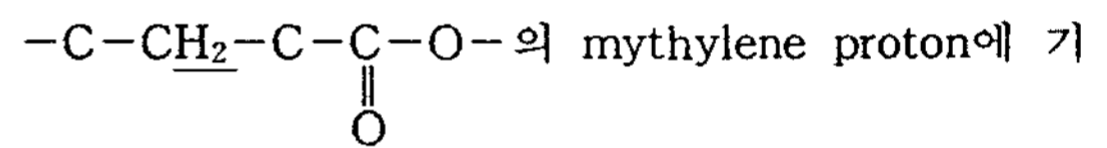


Fig. 3. IR spectra of $\Delta^{5,11,14}$ - $C_{20:3}$ methyl ester isolated from the Ginkgo nuts.

trum을 나타낸 것이다. $3,010cm^{-1}$ 의 흡수 peak는 이중결합, $1,740cm^{-1}$ 와 $1,170cm^{-1}$ 는 ester의 존재를 의미하고, $960\sim 970cm^{-1}$ 에서 흡수 spectrum의 부재와 $725cm^{-1}$ 에서의 존재는 이중결합이 cisconfiguration을 하고 있음을 의미한다.²⁶⁾

한편, Fig. 4 및 5는 미지 지방산 methyl ester의 1H -과 ^{13}C -NMR spectra이며, 여기서 이 미지 지방산은 20개의 탄소와 34개의 수소로 구성되어 있음을 알 수 있고 또 δ 5.36ppm(6H, m) 근처의 proton signal²⁷⁾과 δ 127.88~130.91ppm 사이에 6개 ^{13}C -resonance signal로 이 지방산은 triene산임을 알 수 있다. δ 2.77ppm(2H, m)과 δ 25.62ppm의 흡수 spectra로 methylene interrupted conjugate double bond(MIDB, $-C=C-CH_2-C=C-$)가 1개 존재하고 있음을 알 수 있다. δ 2.31ppm(2H, t)은 $-CH_2-C(=O)-$, δ 1.70ppm(2H, qt)²⁸⁾은 $-C=C-$



의 methylene proton에 기 인하며, δ 24.98ppm과 δ 26.53ppm의 signal^{29, 30)}은 $-C=C-C-CH_2-C(=O)-O-$ 와 $-C=C-CH_2-$ 의 methylene 탄소에 의한 것이므로, 이 지방산에 탄소 5번과 6번 사이에 2중결합이 존재함을 추측할 수 있다. δ 1.38ppm(6H, m)과 δ 2.06ppm(8H, m)²⁹⁾은 $-C=C-C-CH_2-C-C$ 와, $-C=C-CH_2-C-C-C$ 의 methylene proton을 의미하고, 또 δ 27.14ppm($-C-CH_2-C=C-$)와 δ 29.29ppm($-CH_2-C-C=C-$)에서 각각의 3개 pe-

ak가 겹쳐져 나타났으므로, 이 미지 지방산에는 적어도 3개의 $-C=C-CH_2-CH_2-C-$ 구조가 존재하고 있음을 나타내 준다. 이런 사실로 미루어 보아,

이 지방산의 3개의 2중 결합 중 2개가 하나의 MIDB 구조를 이루고, 나머지 하나는 MIDB 구조로부터 remote되어 있음을 알 수 있다. Proton NMR에서 δ

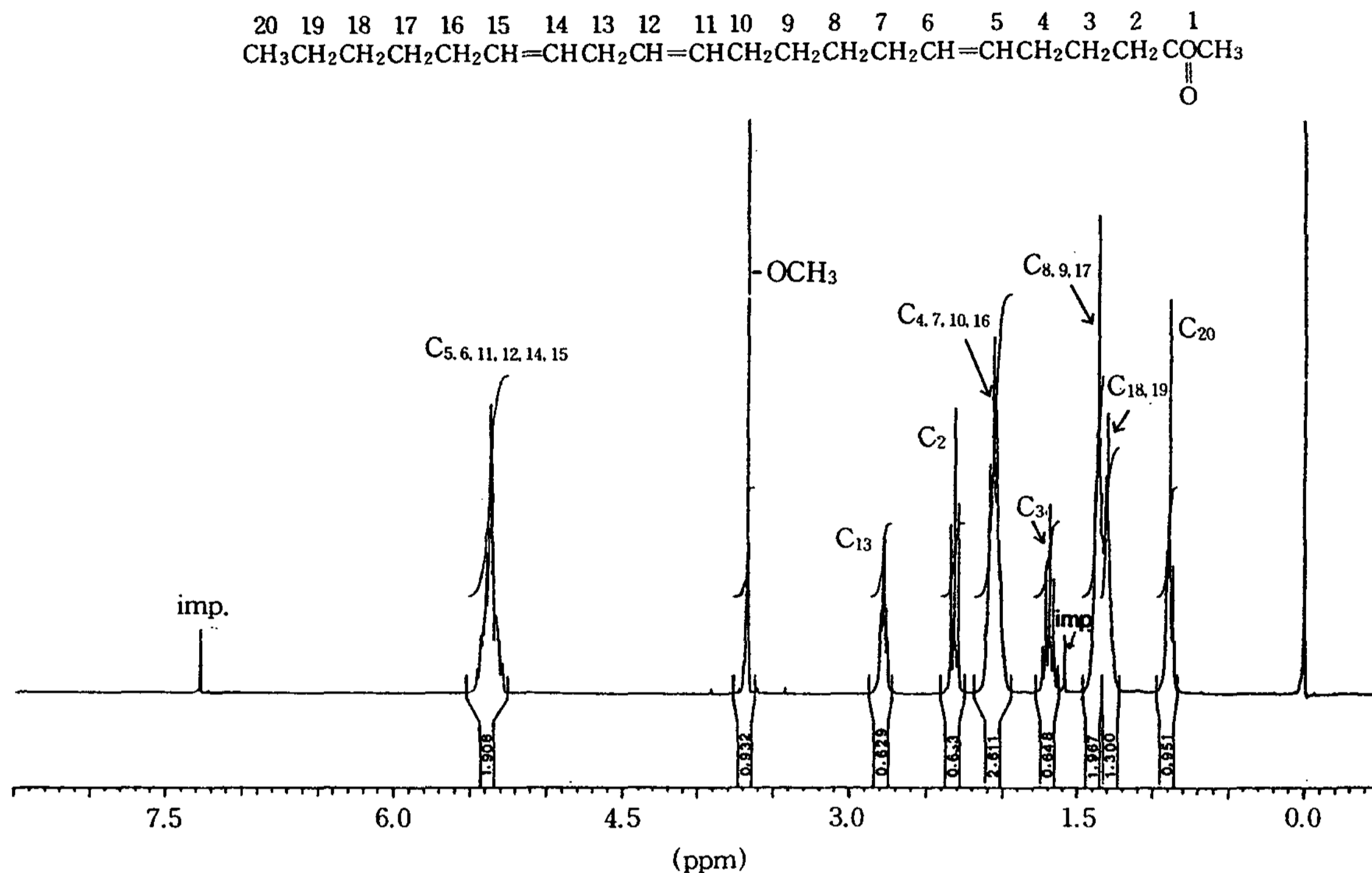


Fig. 4. 1H -NMR spectra of $\Delta^{9,11,14}$ - $C_{20:3}$ methyl ester isolated from the Ginkgo nuts.

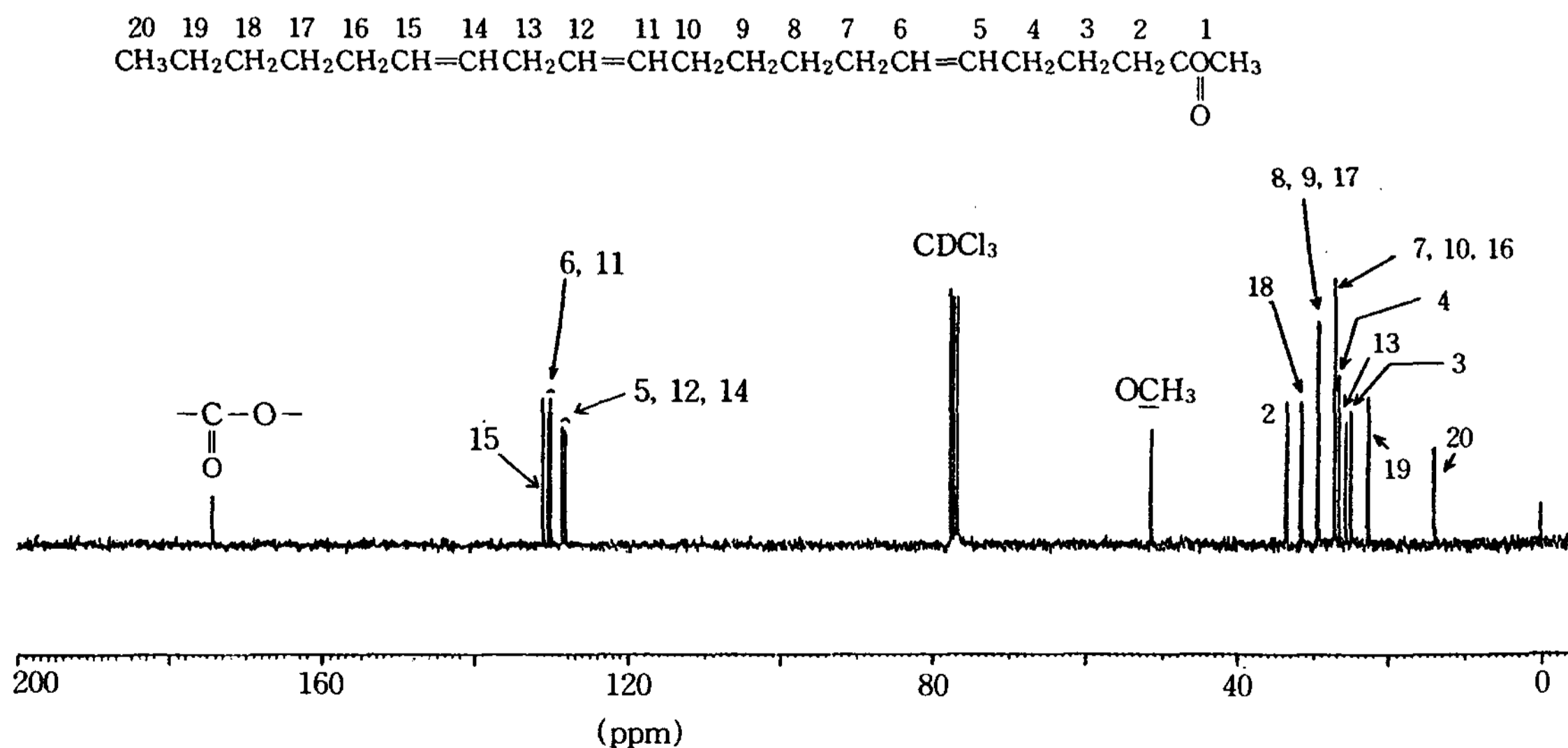


Fig. 5. ^{13}C -NMR spectra of $\Delta^{9,11,14}$ - $C_{20:3}$ methyl ester isolated from the Ginkgo nuts

1.30ppm(4H, m)과 δ 0.98ppm(3H, t)는 -C-C-CH₂-C-C-의 methylene proton과 -C-C-CH₃의 methyl proton 흡수 signal이다. 또, δ 7.26 ppm과 δ 1.59ppm의 singlet는 불순 peak로 산화방지제로 첨가했던 BHT 때문인 것으로 생각된다. ¹³C-NMR spectrum에서 δ 25.82ppm과 δ 130.91ppm은 linoleic acid(C_{18:2}(n-6)) methyl ester³¹⁾의 11과 13번 탄소의 resonance signal과 일치하므로, 이 미지 화합물의 탄소 11과 12, 14와 15 사이에 2중결합이 존재함을 알 수 있다(Fig. 4, 5) 또, 이 지방산의 GC상의 R_t가 저자들이 GC-Mass로 그 구조를 확인한 바 있는 잣의 $\Delta^{5, 11, 14}$ -C_{20:3} 지방산 그것과 일치하므로(Fig. 1) 이 지방산을 all cis- $\Delta^{5, 6:11, 12:14, 15}$ -C_{20:3}으로 동정한다.

3. 총지방산의 조성

은행종실유의 총지방산 조성을 보면 Table 3에 표시한 바와 같다. linoleic acid가 37.73%로 제일 많고, vaccenic acid(C_{18:1}(n-7))와 oleic acid C_{18:1}(n-9)가 각각 18.30%와 15.18%로 그 다음이며, Δ^5 -NMDB 지방산을 포함하여 불포화 지방산은 전체의 약 88%가 된다. 포화지방산은 주로 palmitic acid(9.54%)로 구성되어 있으며, arachidic acid(C_{20:0}), behenic(C_{22:0}) 그리고 lignoceric acid(C_{24:0})와 같은 지방산도 검출되었다. Linoleic acid와 C_{16:2}(n-6), C_{20:2}(n-6)과 같은 n-6계 지방산이 약 40% 함유되어 있어 은행의 영양적인 가치는 높으나⁴⁸⁻⁵⁰⁾, Schlenk등²⁾이 언급한 arachidonic acid(C_{20:4}(n-6))는 본 실험에서 검출되지 않았다.

Oleic acid의 이성체인 vaccenic acid는 동물성유지³⁴⁾에도 소량 검출되며, milkweed(*Asclepias incarnata*, *A. Syriaca*)종자유^{36, 37)}와 mango과 육지질³⁸⁾에도 상당량 검출된다고 한다. Seher등³⁹⁻⁴¹⁾은 십자과 식물의 잎, 꽃, 새싹 등에 vaccenic acid의 함량이 oleic acid 보다 훨씬 높으나 종자의 경우는 정반대의 결과를 보였다고 하며, Shibahara등³⁸⁾도 mango의 경우에서 과육지질의 vaccenic acid 함량이 oleic acid 보다 훨씬 높고, 종실지질의 경우는 정반대의 현상을 보였다고 한다. 그러나 Schlenk등²⁾은 은행종실 및 잎지질의 C_{18:1} 지방산(vaccenic+oleic acid) 함량이 각각 30.0%, 6.8%였고, 어느 경우에서나

oleic acid 함량이 보다 높다고 하였다. 은행종실유에 oleic acid의 함량이 vaccenic acid의 그것보다 높다는 결과는 본 실험의 결과와 상이하였다(Table 3). 당근, 미나리와 같은 산형과(*Umbelliferae*) 종자유³⁸⁾에 petroselinic acid(C_{18:1}(n-12))가 oleic acid 보

Table 3. Fatty acid composition of total lipids from Ginkgo nuts(*Ginkgo biloba*)

Fatty acid	Wt %
C _{14:0}	0.13
C _{15:0}	0.03
C _{16:0}	9.54
1(n-7)	3.37
1(n-5)	0.38
2(n-6)	0.80
2(n-4)	0.16
C _{17:0}	0.10
1(n-8)	0.09
C _{18:0}	1.26
1(n-9)	15.18
1(n-7)	18.30
$\Delta^{5, 9}$ -C _{18:2}	2.72
C _{18:2} (n-6)	37.73
$\Delta^{5, 9, 12}$ -C _{18:3}	0.87
C _{18:3} (n-3)	1.40
C _{20:0}	0.44
1(n-9)	0.42
1(n-7)	0.44
$\Delta^{5, 11}$ -C _{20:2} (?)	0.53
C _{20:2} (n-6)	0.74
$\Delta^{5, 11, 14}$ -C _{20:3}	4.38
C _{22:0}	0.72
C _{24:0}	0.27
Saturated	12.49
Unsatuated	87.51
$\Sigma\Delta^5$ -NMDB*	8.50
Σ (n-9)	15.60
Σ (n-7)	22.11
Σ (n-6)	39.27
Others	2.03

* non-methylene interrupted conjugate double bond

다 그 함량이 5~10배 높다는 보고도 있다. 종래 식물유의 C_{18:1} 지방산은 oleic acid로 대표되었으나 GC 및 기타 분석기기의 발달로 수종의 이성체로 구성되어 있음이 속속 밝혀져 유지화학자들에게 큰 보람을 느끼게 하고 있으나, 새로 밝혀진 이성체의 생화학 및 생리학적 연구는 거의 없다. 이와 같이 은행 종실에 vaccenic acid가 다량 함유되어 있다는 사실은 매우 흥미롭다.

Δ^5 -NMDB 지방산은 소나무과를 위시하여 많은 식물종실유에 존재하고 있으며, 본 실험에서도 4종의 Δ^5 -NMDB가 검출되었으며 그 중 $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3}이 제일 많아 4.38%나 되었다. Takagi등⁴²⁾과 Smith등⁴³⁾은 나한송과 식물의 일종인 *Podocarpus nagi*와 천남성과 산부채(*Caltha palustris*) 종자에 $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3} 지방산이 각각 20.5% 및 23%나 존재한다고 하였으며, Lie등³⁰⁾은 측백나무(*Biota orientalis*) 종실에도 $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3}이 4.3%, $\Delta^{5,11,14,17}$ -C_{20:4}가 11.3%나 존재한다고 한다. 저자가 알기에는 상기에 언급한 식물들은 모두 극동지역에서 한약재로 쓰이고 있다. Ikeda등은⁴⁴⁾ 이런 점에 착안하여 편백나무 종실에서 얻은 $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3}과 $\Delta^{5,11,14,17}$ -C_{20:4} 지방산을 뒤에 투여하였더니, linoleic acid 또는 α -linoleic acid를 투여했을 때 보다 혈청의 총 cholesterol, HDL-cholesterol, triglyceride 그리고 인지질의 농도를 감소시켰고, $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3} 지방산이 인지질에 특이적으로 incorporation되므로 세포막의 성질과 작용에 어떤 변화를 일으킬 수 있다고 하였다. 또 그들은 $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3}에서 유래될 수도 있는 $\Delta^{5,11,14,17}$ -C_{20:4} 지방산 투여가 쥐간의 인지질에서 얻은 phosphatidyl choline 중의 C_{20:3}(n-9)/C_{20:4}(n-6)의 비를 linoleic acid 또는 γ -linolenic acid 투여구 보다 감소시키므로 지질에 의한 질병발생을 억제할 수 있다고 하였으며, $\Delta^{5,11,14}$ -C_{20:3}과 $\Delta^{5,11,14,17}$ -C_{20:4} 지방산을 새로운 필수 지방산이라고 결론을 내리고 있다.

Meadowfoam 종자유⁴⁵⁾의 tocopherol 함량이 낮은데도 불구하고 항산화효과가 큰 것은 Δ^5 -지방산 함량이 높은 결과(Δ^5 -C_{20:1}; 62.5%, $\Delta^{5,13}$ -C_{22:2}; 18.0%) 때문이라 하였고, Kim등⁴⁶⁾도 잣과 소나무 종실유의 산화 속도가 느린 것도 $\Delta^{5,9}$ -C_{18:2}와 $\Delta^{5,9,12}$ -C_{18:3}과 같은 Δ^5 -NMDB지방산(잣 17.9%, 곰솔 27.3%, 리기다 소나무 27.2%) 때문이라 추론하고 있다.

우리가 식용 또는 약용으로 널리 애용하고 있는 은행은 linoleic acid와 같은 n-6계 지방산을 많이 함유하고 있으므로, 영양적으로 우수하다.⁴⁸⁻⁵⁰⁾ 함량이 8.5%에 지나지 않으나 Δ^5 -NMDB지방산은 대사 pattern이 n-9, n-6 또는 n-3계 지방산과 상이하다고 추측하나^{44, 47)}, 이 특수지방산의 동물체에 있어서 대사 및 대사 산물의 생리적 역할에 관해서는 연구가 거의 전무한 상태이다. 앞으로 이 점에 관한 연구가 지속적으로 행해져야 하겠다.

문헌

1. 정안석, 신효선, 한국식품과학회지, 10, 119 (1978)
2. Schlenk, H. and Gellerman, J. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 504(1965)
3. Urakami, C., Oka, S. and Han, J. S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 525(1976)
4. Ackman, R. G., *Nature*, 194, 970(1962)
5. Ackman, R. G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40, 558 (1963)
6. Ackman, R. G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40, 774 (1963)
7. Ackman, R. G. and Burgher, R. D., *J. Chromatogr.*, 11, 185(1962)
8. Ackman, R. G. and Burgher, R. D. and Jangard, F. M., *Can. J. Biochem. Physiol.*, 41, 1627(1963)
9. Miwa, T. K., Kikolajczak, K. L., Fontaine, E. R. and Wolff, I. A., *Anal. Chem.*, 32, 1739 (1960)
10. Woodford, F. P. and van Gent, C. M., *J. Lipid Res.*, 1, 188(1960)
11. Bligh, E. G., and Dyer, W. J., *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911(1959)
12. Christie, W. W., In *Gas Chromatography and Lipids*, The Oily Press, Ayr, Scotland, p. 68 (1989)
13. 김성진, 김진수, 이민옥, 조용계, 한국유화학회지, 9(2), 149(1992)
14. Christie, W. W., Brechany, E. Y., and Ste-

- fanov, K., *Chem. Phys. Lipids*, **46**, 127(1988)
15. Christie, W. W., In *Gas Chromatography and Lipids*, The Oily Press, Ayr, Scotland, 128 (1989)
 16. Christie, W. W., In *Lipid Analysis*(2nd ed.), Pergamon Press, Oxford, 90~92(1982)
 17. Christie, W. W., In *Advances in Lipids Methodology-One*, The Oil Press, Ayr, Scotland, 211~216(1992)
 18. Joh, Y. G., Lee, K. H. and Cho, Y. J., *Korean J. Food Sci. Technol.*, **21**(5), 624(1989)
 19. Svensson, L., Sisfontes, L., Nyborg, G. and Blomstrand, R., *Lipids*, **17**, 50(1982)
 20. Warthen, J. D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 151 (1975)
 21. Christie, W. W., In *Gas Chromatography and Lipids*, The Oily Press, Ayr, Scotland, 103~112(1989)
 22. Bailie, A. G., Wilson, T. D., O'Brien, R. K., Beebe, J. M., Stuart, J. D., McCosh-Lilie, E. J. and Hill, D. W., *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 466 (1982)
 23. Bush, K. J., Russell, R. W. and Young, J. W., *J. Liquid Chromat.*, **2**, 1367(1979)
 24. Wood, R. and Lee, T., *J. Chromatogr.*, **254**, 237(1983)
 25. Wood, R., *J. Chromatogr.*, **287**, 202(1984)
 26. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morill, T. C., In *Spectrometric Identification of Organic Compounds*(4th ed.), John Wiley & Sons, New York, 173(1981)
 27. Williams, D. H. and Fleming, I., In *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 77~129(1966)
 28. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morill, T. C., In *Spectrometric Identification of Organic Compounds*(4th ed.), John Wiley & Sons, New York, 222~229(1981)
 29. Wehrli, F. W., Marchand, A. P. and Wehrli, S., In *Interpretation of Carbon 13 NMR Spectra* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 57~58(1989)
 30. Lie Ken Jie, M. S. F., Lao, H. B. and Zheng, Y. F., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**(4), 597(1988)
 31. Batchelor, J. G., Cushley, R. J. and Prestegard, J. H., *J. Org. Chem.*, **39**(12), 1698(1974)
 32. Morris, L. J., *J. Lipid Res.*, **7**, 717(1966)
 33. Wagner, H. and Pohl, P., *Biochem. Z.*, **346**, 337(1964)
 34. 舟橋三郎, 原 一郎, 山川民夫, 脂質 1, 共立出版社, 東京, 24(1970)
 35. Wolff, R. L. and Vandamme, F. F., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**(12), 1228(1992)
 36. Chisholm, M. J. and Hopkins, C. Y., *Can. J. Chem.*, **38**, 805(1960)
 37. Hopkins, C. Y. and Chisholm, M. J., *Can. J. Biochem., Physiol.*, **39**, 829(1961)
 38. Shibahara, A., Yamamoto, K., Nakayama, T. and Kajimoto, G., *Lipids*, **21**(6), 388(1986)
 39. Seher, A. and Gundlach, U., *Fette Seifen Anstrichm.*, **84**, 342(1982)
 40. Seher, A. and Fiebig, H. J., *Fette Seifen Anstrichm.*, **85**, 333(1983)
 41. Nasirullah, K., Werner, G. and Seher, A., *Fette Seifen Anstrichm.*, **86**, 264(1984)
 42. Takagi, T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 516(1964)
 43. Smith, C. R., Jr., Kleiman, R. and Wolff, I. A., *Lipids*, **3**, 37(1967)
 44. Ikeda, I., Oka, T., Koba, K., Sugano, M. and Lie Ken Jie, M.S.F., *Lipids*, **27**(7), 500(1992)
 45. Purdy, R. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 1493 (1987)
 46. Kim, S. J. and Joh, Y. G., *Lipids* in press
 47. Pollard, N. R. and Stumpf, P. K., *Plant Physiol.*, **66**, 649(1980)
 48. Marcel, Y. L., Christensen, K. and Holman, R. J., *Biochim. Biophys. Acta*, **164**, 25(1968)
 49. Wallach, D. P., *Life Sci.*, **4**, 361(1965)
 50. Ryhage, R. and Samuelsson, B., *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, **19**, 279(1965)