

경립종 옥수수의 성장과정 중 비극성 지질의 지방산 변화

박창일[†] · 김덕진* · 김용수*

대구대학교 축산학과

*대구대학교 식품공학과

Change of Fatty Acid of Non-Polar Lipid in Flint Corn During the Growth Process

Chang-Il Park[†], Duk-Jin Kim and Yong-Soo Kim*

Dept. of Animal Science, Taegu University, Kyungbuk 713-714, Korea

*Dept. of Food Engineering, Taegu University, Kyungbuk 713-714, Korea

Abstract

In this study the quantity and the ratio of saturated and unsaturated fatty acids were investigated with using gas chromatography after non-polar lipid of the flint corn in the growing period was extracted with the solution of chloroform : methanol (2 : 1) and then separated by the SACC method. Neutral lipid was separated into monoglyceride (MG), 1,3-diglyceride (1,3-DG), free fatty acid (FFA), triglyceride (TG), cholesteryl ester (CE). Fatty acid of each spot was mainly composed of linoleic, oleic and palmitic acids. Linoleic acid decreased in MG (54.5~51.4%), CE (31.3~28.9%) but increased in TG (57.2~63.8%) during growth process. Oleic acid increased in MG (25.7~29.3%), 1,3-DG (24.7~28.9%), CE (16.7~19.9%) but decreased in TG (28.6~23.1%). Palmitic acid decreased in MG (12.8~11.5%), FFA (25.4~24.1%), TG (10.4~9.3%) but increased in CE (26.4~31.5%) during a growth process. The ratio of unsaturated to saturated fatty acid in TG (7.01~7.84%) was highest in five spots of neutral lipid and in 1,3-DG (4.61~4.16%) decreased during growth process but increased in MG (5.06~5.60%), TG (7.01~7.84%).

Key words : non-polar lipid, fatty acid composition

서 론

옥수수의 지질성분에 관한 연구로는 Widstrom와 Jellum¹⁾, Price와 Parsons²⁾의 지방산 조성, Weber와 Alexander³⁾의 지방의 함량을 높인 개량종 옥수수의 지방산 조성, Tan와 Morrison⁴⁾의 종류에 따른 부위별 지질의 함량 및 성숙과정에 따른 부위별 지질의 함량, Diepenbrock와 Stamp⁵⁾의 온도를 달리한 저장중 지방산 변화에 관한 보고와 김과 전⁷⁻¹⁰⁾의 성장과정 중 지질 및 지방산의 변화와 옥수수 배의 추출 용매별 지질추출의 비교 연구 및 안과 하¹¹⁾의 마치종(馬齒種) 옥수수의 품종별 지방산 조성 비교, 그리고 최와 박¹²⁾의 옥수수유의 triglyceride 조성에 관한 보고 등이 있다.

이에 본 연구에서는 경립종 옥수수 (flint corn)의 성장과정 중 비극성 지질의 분획별 지방산 조성의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 옥수수는 1993년 경북 경산군 진량면에서 경립종 옥수수 (flint corn)를 파종하여, pollen의 접합 후 줄기와 잎 사이로 어린 순이 들출한 후부터 A period (15일), B period (20일), C period (25일) 및 D period (30일)의 4단계로 구분 수확 채취한 후 PP/AL film에 넣고 질소가스를 충전하여 밀봉한 후, -20°C에 냉동 보관하여 시료로 사용하였다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

비극성 지질의 추출

시료 지질의 추출, 정제, 분획 및 검정

시료에 10배량의 혼합용매인 chloroform : methanol (2 : 1, v/v)¹³⁾ 혼합액 약 25ml를 가하여 지질을 추출하고, 추출된 지질은 Folch법¹⁴⁾에 따라 정제하였다. 정제된 지질은 Rouser 등의 방법¹⁵⁾ 및 Marnetti의 방법¹⁶⁾에 따라 SACC법에 의하여 비극성 지질을 분획하였다. 분획된 비극성 지질을 Stahl의 방법¹⁷⁾에 따라 TLC에 의하여 분별, 확인하였다. 이때 사용된 TLC plate는 silica gel G glass sheet(Merk Co., Darmstadt, Germany, thickness : 250 μ m)였으며, 전개용매는 pet. ether-diethyl ether-acetic acid(110 : 90 : 4, v/v/v)로 분리하였으며, 이때 지질 표준품(Sigma Co., USA)도 함께 전개시켜 분리된 반점은 Sulfuric-dichromate¹⁸⁾를 분무하여 160 $^{\circ}$ C에서 탄화하여 발색시켜 triglyceride(TG), 1,3-diglyceride (1, 3-DG), monoglyceride(MG), free fatty acid(FFA), cholesterol(CE)로 분리하였다.

비극성 지질의 지방산 분석

TLC에 의해 분리된 비극성 지질의 각 spot를 2N-potassium hydroxide methanol용액으로 비누화 시킨 후 지방산을 분리하였으며, 이것을 10% BF₃-methanol용액을 사용한 Metcalfe 등의 방법¹⁹⁾에 의해 methylation 시켜 gas chromatography(Hewlett Packard 5890A)를 사용하여 flame ionization detector, Stainless steel 2m \times 3mm ID.DEGS(20%) on chromosorb W(60~70mesh) column, Column temp. 200 $^{\circ}$ C, injection temp. 175 $^{\circ}$ C, Detector temp. 250 $^{\circ}$ C, Carrier gas He gas, Flow-rate 250ml/min 등의 조건으로 분석하였다.

결과 및 고찰

Monoglyceride의 지방산 분석

중성지질을 TLC로 분리한 후 MG의 지방산 조성은 Table 1과 같았다. 성장과정에 따른 주요 지방산 함량의 변화는 linoleic, oleic, palmitic acid 등의 순서로 나타났으며, linoleic acid(54.4~51.4%) 및 palmitic acid(12.8~11.5%)는 성장과정 중 약간씩 감소하였으나, oleic acid(25.7~29.3%)는 이와 반대로 증가하였다. MG의 지방산 함량은 쌀겨²⁰⁾, 땅콩²¹⁾ 등 다른 곡물과 비교하면 주된 성분은 일치하였으나 함량순에는 약간의 차이를 나타냈다. 불포화지방산과 포화지방산의 비는 성장과정 중 큰 증가를 나타냈으나, 그 후는 약간 감소하는 것

으로 나타났다.

1,3-diglyceride의 지방산 조성

Glycerol의 1,3 위치의 OH와 지방산과 ester 결합을 이루고 있는 1,3-diglyceride에 대한 지방산 분석은

Table 1. Fatty acid compositions of monoglyceride in non-polar lipid in flint corn seeds during development
peak area (%)

Fatty acids	Composition(%)			
	A	B	C	D
14 : 0	0.70	0.70	0.60	0.60
14 : 1	-	0.01	-	0.01
16 : 0	12.80	12.10	11.70	11.50
16 : 1	0.40	0.45	0.62	0.67
17 : 0	0.14	0.17	0.17	0.17
18 : 0	2.60	2.90	2.40	2.70
18 : 1	25.70	27.80	28.60	29.30
18 : 2	54.40	52.60	52.50	51.40
18 : 3	1.80	2.10	2.50	2.50
TSFA ^{a)}	16.24	15.87	14.87	14.97
TUFA ^{b)}	82.30	82.96	84.22	83.88
TUFA/TSFA ^{c)}	5.06	5.22	5.66	5.60

^{a)} 15 days flint corn seeds ^{b)} 20 days flint corn seeds

^{c)} 25 days flint corn seeds ^{d)} 30 days flint corn seeds

^{a)} TSFA : Total saturated fatty acid

^{b)} TUFA : Total unsaturated fatty acid

^{c)} TUFA/TSFA : Total unsaturated fatty acid/Total saturated fatty acid

Table 2. Fatty acid compositions of 1,3-diglyceride in non-polar lipid in flint corn seeds during development
peak area (%)

Fatty acids	Composition(%)			
	A	B	C	D
14 : 0	0.50	0.50	0.70	0.90
14 : 1	-	-	-	0.01
16 : 0	14.30	14.50	14.50	14.80
16 : 1	0.35	0.40	0.38	0.38
17 : 0	0.10	0.12	0.12	0.19
18 : 0	2.70	3.10	3.10	3.30
18 : 1	27.40	27.70	28.30	28.90
18 : 2	50.27	49.50	49.36	47.60
18 : 3	3.20	3.10	3.10	3.10
TSFA ^{a)}	17.60	18.22	18.42	19.19
TUFA ^{b)}	81.22	80.70	81.14	79.99
TUFA/TSFA ^{c)}	4.61	4.42	4.40	4.16

^{a)} 15 days flint corn seeds ^{b)} 20 days flint corn seeds

^{c)} 25 days flint corn seeds ^{d)} 30 days flint corn seeds

^{a)} TSFA : Total saturated fatty acid

^{b)} TUFA : Total unsaturated fatty acid

^{c)} TUFA/TSFA : Total unsaturated fatty acid/Total saturated fatty acid

Table 2와 같다. Monoglyceride와 같이 주요 지방산은 linoleic, oleic, palmitic acid 순으로 나타났으며, 이들 3가지의 지방산 함량이 총지방산의 90% 이상을 차지하였으며, 이중 linoleic acid는 A에서 가장 높은 50.27%로 나타났으나, 성장과정에 따라 감소하여 D에서는 47.6%를 나타낸 반면 oleic acid는 약간의 증가(27.4~28.9%)를 보였다. 그러나, palmitic acid는 거의 변화를 볼 수 없었다. 이와 같은 지방산의 분석 결과 주성분에서는 옥수수²²⁾ 및 타곡류²⁰⁻²²⁾ 지방산 조성을 분석한 보고들과 대체로 일치하였다. 불포화지방산과 포화지방산의 비는 4.16~4.61%를 나타냈다.

Free fatty acid의 지방산 조성

Triglyceride의 분해에 의해 생성되는 free fatty acid의 지방산 조성은 Table 3에서 보는 것 처럼 monoglyceride와 1,3-diglyceride와는 달리 palmitic acid(24.1%)가 oleic acid(16.5%) 보다 함량이 많았으며, oleic acid는 성장과정에 따라 약간의 감소(16.5~14.3%)를 나타낸 반면, 함량이 가장 많은 linoleic acid는 A(46.4%)에서 D(47.2%)로 약간의 증가를 보였다. Linoleic acid는 다른 종류에 비해 약간 높게 나타났다. 불포화 지방산과 포화지방산의 비는 거의 일정한 2.05~2.07%를 유지하였다. Weber²²⁾의 보고에 의하면 옥수수유의 free fatty acid에서 palmitic acid가 37.1%로 가장 높았고, linoleic acid 34.0%, oleic acid 23.8% 순이었다. 이러한 결과는 본 연구의 결과와 비교하면, 주성분에서는 일치하였으나 함량비에서 약간의 차이를 나타냈으며, 대두유²³⁾와 비교하면 지방산의 함량비는 거의 유사하였으며 미강유(米糠油)²⁰⁾에서는 주된 성분은 같았으나 함량비에서 다소 차이가 있었다.

Triglyceride의 지방산 조성

성장과정에 따른 triglyceride의 지방산 조성은 Table 4와 같이 주요 지방산 조성은 linoleic acid(57.2~63.9%)가 가장 높은 함량을 보였고, 성장함에 따라 약간 증가하였으며, oleic acid(28.6~23.1%)는 약간 감소를 보였고 palmitic acid(10.4~9.3%)는 별 차이가 없었다. 이는 Weber²⁴⁾, Masao와 Yoshihiro²⁵⁾의 옥수수유의 TG의 지방산 조성에 관한 연구와 일치하였으며, 땅콩^{21,26,27)}, 쌀겨²⁰⁾, 귀리²⁸⁾ 등 타곡류의 주된 성분은 oleic acid, linoleic acid, palmitic acid의 순으로 옥수수유와 비교하면 함량순에는 다소 차이를 보이나 대두유²²⁾와는 유사하게 나타났다.

이와 같이 주된 지방산 조성은 free fatty acid와의 비

교에서는 포화 지방산인 palmitic acid가 현저히 낮은 수치를 보였다. 따라서 성장과정에 따른 불포화지방산과 포화지방산의 비는 중성지질 중 가장 높은 7.01%에서 7.84%이었다.

Table 3. Fatty acid compositions of free fatty acid in non-polar lipid in flint corn seeds during development peak area (%)

Fatty acids	Composition (%)			
	A	B	C	D
14 : 0	1.40	1.60	1.50	1.40
14 : 1	-	-	0.04	0.05
16 : 0	25.40	24.80	24.20	24.10
16 : 1	0.60	0.60	0.90	0.60
17 : 0	0.89	0.95	0.95	0.96
18 : 0	4.90	5.10	5.70	5.70
18 : 1	16.50	16.30	14.70	14.30
18 : 2	46.40	46.30	46.70	47.20
18 : 3	3.40	4.10	4.20	4.40
TSFA ^{a)}	32.59	32.45	32.35	32.16
TUFA ^{b)}	66.90	67.30	66.54	66.55
TUFA/TSFA ^{c)}	2.05	2.07	2.05	2.06

^{a)} 15 days flint corn seeds ^{b)} 20 days flint corn seeds
^{c)} 25 days flint corn seeds ^{d)} 30 days flint corn seeds
^{a)} TSFA : Total saturated fatty acid
^{b)} TUFA : Total unsaturated fatty acid
^{c)} TUFA/TSFA : Total unsaturated fatty acid/Total saturated fatty acid

Table 4. Fatty acid composition of triglyceride in non-polar lipid in flint corn seeds during development peak area (%)

Fatty acids	Composition (%)			
	A	B	C	D
14 : 0	-	0.10	0.20	0.20
14 : 1	-	-	-	-
16 : 0	10.40	9.60	9.30	9.30
16 : 1	0.20	0.40	0.40	0.30
17 : 0	0.18	0.15	0.14	0.14
18 : 0	1.80	1.70	1.80	1.60
18 : 1	28.60	28.20	25.30	23.10
18 : 2	57.20	58.50	61.30	63.80
18 : 3	0.90	0.90	1.10	1.00
TSFA ^{a)}	12.38	11.55	11.44	11.24
TUFA ^{b)}	86.90	88.00	88.10	88.20
TUFA/TSFA ^{c)}	7.01	7.61	7.70	7.84

^{a)} 15 days flint corn seeds ^{b)} 20 days flint corn seeds
^{c)} 25 days flint corn seeds ^{d)} 30 days flint corn seeds
^{a)} TSFA : Total saturated fatty acid
^{b)} TUFA : Total unsaturated fatty acid
^{c)} TUFA/TSFA : Total unsaturated fatty acid/Total saturated fatty acid

Cholesteryl ester의 지방산 조성

밀의 배 뿐 아니라 옥수수기름 및 기타 식물성유에 널리 분포되어 있는 식물성 sterol인 cholesteryl ester의 지방산 조성은 Table 5와 같다. 중성지질의 5개 종류 중 불포화지방산(oleic, linoleic acid) 함량비가 가장 낮은 반면 포화지방산(palmitic, stearic acid)의 함량비가 높아 불포화지방산과 포화지방산의 비는 중성지질 중 가장 낮은 1.03~1.06이었다. 옥수수가 성장함에 따라 palmitic acid와 oleic acid의 함량이 약간 증가하였고 stearic acid와 linoleic acid의 함량이 약간 감소하였다.

요 약

경립종 옥수수의 성장과정 중 비극성 지질을 chloroform methanol (2 : 1, v/v)을 가하여 추출하고, SACC법에 의하여 분획한 후 GC로 포화, 불포화지방산의 조성 및 비율을 조사, 검토한 결과, 중성지질은 monoglyceride(MG), 1,3-diglyceride(1,3-DG), free fatty acid(FFA), triglyceride(TG), cholesteryl ester(CE)로 분리, 동정되었으며, 지방산의 조성에서 linoleic, oleic, palmitic acid가 주성분을 이루었다. Linoleic acid는 성장과정 중 MG와 CE에서는 감소하였으나, TE(57.2~63.8%)에서는 증가하였으며, oleic acid는 MG(25.7~29.3%), 1,3-DG(27.4~28.9%), CE(16.7~19.9%)에서는 증가한 반면 TG(28.

6~23.1%)에서는 감소하였다. Palmitic acid는 MG(12.8~11.5%), FFA(25.4~24.1%), TG(10.4~9.3%)에서 감소하였으나 CE(26.4~31.5%)에서는 성장과정 중 증가하였으며, 불포화비는 TG가 7.01~7.84로 가장 높았으며 1,3-DG(4.61~4.16%)에서는 성장과정 중 감소하였고, MG(5.06~5.6%), TG(7.01~7.84%)에서는 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 1992학년도 대구대학교 학술연구조성비에 의해 이루어진 결과로서 심심한 감사를 드립니다.

문 헌

1. Widstrom, N. W. and Jellum, M. D. : Inheritance of kernel fatty acid composition among six maize inbreds. *Crop Sci.*, **15**, 44 (1975)
2. Price, P. B. and Parsons, J. G. : Lipids of seven cereal grains. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 490 (1975)
3. Weber, E. J. and Alexander, D. E. : Breeding for lipid composition in corn. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 370 (1975)
4. Tan, S. L. and Morrison, W. R. : The distribution of lipids in the germ, endosperm, pericarp and tip cap of amylo maize, LG-11 hybrid maize and waxy maize. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 531 (1979)
5. Tan, S. L. and Morrison, W. R. : Lipids in the germ, endosperm and pericarp of the developing maize kernel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 756 (1979)
6. Diepenbrock, W. and Stamp, P. : The fatty acid composition in leaves of maize seedlings in relation to genotype and temperature changes. *Angew. Bot.*, **56**, 25 (1982)
7. 김덕진, 전영민 : 경립종 옥수수의 성장과정에 따른 지질변화. 비극성지질에 대한 연구. *한국영양식량학회지*, **20**, 467 (1991)
8. 김덕진, 전영민 : 경립종 옥수수의 성장과정에 따른 지질변화, 비극성 지질에 대한 연구. *한국영양식량학회지*, **20**, 473 (1991)
9. 김덕진, 전영민 : 옥수수 배의 중성지질의 추출을 위한 5종 용매의 비교 연구. *한국영양식량학회지*, **20**, 590 (1991)
10. 김덕진, 전영민 : 옥수수 배의 중성지질의 추출을 위한 7종 용매의 비교 연구. *한국영양식량학회지*, **20**, 596 (1991)
11. 안두희, 하봉석 : 마지종 옥수수의 품종별 지질조성의 비교. *한국영양식량학회지*, **16**, 350 (1987)
12. 최수안, 박영호 : 옥수수유의 triglyceride 조성. *한국식품과학회지*, **14**, 226 (1982)
13. Boggess, T. S. : Changes in lipid composition of sweet potatoes as affected by controlled storage. *J. Food Sci.*, **32**, 554 (1967)

Table 5. Fatty acid compositions of cholesteryl ester in non-polar lipid in flint corn seeds during development peak area (%)

Fatty acids	Composition (%)			
	A	B	C	D
14 : 0	1.70	1.60	1.70	1.70
14 : 1	—	0.01	0.01	0.01
16 : 0	26.40	27.90	28.80	31.50
16 : 1	0.08	0.07	0.07	0.04
17 : 1	0.02	0.02	—	0.02
18 : 0	20.20	18.50	18.20	14.80
18 : 1	16.70	18.10	18.60	19.90
18 : 2	31.30	29.80	29.70	28.90
18 : 3	2.10	1.60	1.80	2.40
TSFA ^a	48.32	48.02	48.70	48.02
TUFA ^b	50.18	49.58	50.18	51.25
TUFA/TSFA ^c	1.03	1.03	1.03	1.06

^a 15 days flint corn seeds ^b 20 days flint corn seeds

^c 25 days flint corn seeds ^d 30 days flint corn seeds

^a TSFA : Total saturated fatty acid

^b TUFA : Total unsaturated fatty acid

^c TUFA/TSFA : Total unsaturated fatty acid/Total saturated fatty acid

14. Folch, J., Lee, M. and Sloane-stanley, G. H. : A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, **226**, 497 (1975)
15. Rouser, G., Kritchevsky, G. and Simon, G. : Quantitative analysis of brain and spinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetone for elution of glycolipids. *Lipids*, **2**, 37 (1969)
16. Marnetti, G. V. : *Lipid chromatography analysis*. Marcel Dekker, Inc., New York, p.118 (1967)
17. Stahl, E. : *Thin layer chromatography*. Academic Press, New York, p.105 (1969)
18. Amenta, J. S. : A rapid chemical method for quantification of lipids separated by thin layer chromatography. *J. Lipid Research*, **5**, 270 (1964)
19. Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A. and Palka, J. R. : Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, **38**, 514 (1966)
20. Hemavathy, J. and Prabhakar, J. V. : Lipid composition of rice bran. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 1016 (1987)
21. Sanders, T. H. : Fatty acid composition of lipid classes in oils from peanuts differing in variety and maturity. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 12 (1980)
22. Weber, E. J. : Composition of commercial corn and soybean lecithins. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 898 (1981)
23. Champman, G. W. : Gas chromatographic determination of free fatty acids in vegetable oils by a modified esterification procedure. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 77 (1979)
24. Weber, E. J. : Corn lipids. *Cereal Chem.*, **55**, 572 (1978)
25. Masao, O. and Yoshihiro, Y. : Fatty acid distribution and characterization of 1,2-diacylglycerol residues in alvsornlinids from maize seeds. *Aric. Biol. Chem.*, **53**, 565 (1989)
26. Saha, S. and Dutta, J. : Studies on methanolysis of triglycerides on thin layer chromatography plate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 153 (1977)
27. Pee, W. V., Hee, J. V. and Hendriks, A. : Positional distribution of the fatty acids in the triglycerides of the oil of some african peanut varieties. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 901 (1979)
28. Sahasrabudhe, M. R. : Lipid composition of oats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 80 (1979)

(1994년 6월 21일 접수)