

동면 어류의 지방질과 중성 및 인지질 조성의 시기적 변화(I) — 미꾸라지 근육 지질 조성의 변화 —

홍재식 · 최선남* · 박일웅**

전북대학교 식품공학과, *군산대학교 수산가공학과, **전북산업대학교 식품공학과

Seasonal Variation in Lipids and Fatty Acid Composition of Neutral and Phospholipids of Hibernant Fishes(I) — Variation of Muscle Lipid Compositions of Loach (*Misgurnus mizolepis*) —

Jai-Sik Hong, Sun-Nam Choe* and Il-Woong Park**

Dept. of Food Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-320, Chonbuk, Korea

*Dept. of Sea-Food Science and Technology, Kunsan National University, Kunsan 573-400, Chonbuk, Korea

**Dept. of Food Science and Technology, Chonbuk Sanup University, Kunsan 573-400, Chonbuk, Korea

Abstract

The seasonal variation in lipids, and fatty acid composition of neutral lipid(NL) and phospholipid(PL) contained in the muscles of hibernant fish(loach) were investigated. In the investigation, four groups of wild loaches were used; those caught May, 1993(before spawning period), August, 1993(after spawning period), November, 1993(just before hibernation) and March, 1994(just after hibernation). The NL was the most abundant in muscle lipid, followed by PL and glycolipid(GL), and also the composition and variation patterns were almost similar between female and male throughout all the periods. NL content began to increase gradually after March and came to the maximum in August(under 90%) ; hereafter got to decrease gradually again and came to the minimum in March of the next year(under 60%). While the variation-pattern of GL and PL was in inverse proportion with that of NL and their content came to the maximum in March of the next year. The NL and PL fractions were mainly consisted of triglyceride and phosphatidyl choline respectively, and both of the contents showed the highest value in August, the lowest in March of the next year. The major fatty acids in NL fraction were 16:0, 16:1, 18:1, 18:2 and 18:3(ω 3). In particular, the ratio of 16:1 was much higher than that in PL, while those of highly unsaturated fatty acids (HUFAs) such as 20:4(ω 6), 20:5(ω 3)and 22:6(ω 3) were much lower. The ratio of 16:0 in NL was almost constant through the year, however those of 16:1, 18:1, 18:2 and 18:3(ω 3) showed a tendency to increase after March and were about 2~4% higher in May, compared with that in March, while those of HUFAs were about 2~4% lower. In particular, the ratio of 16:1 in NL continuously decreased after May and markedly decreased in March of the next year, but those of 18:1, 18:2 were almost constant until November. In August, saturates and monoenes were higher levels due to the slight increase of 18:0, 14:1 and 17:1 than in the other periods, while those of HUFAs decreased and the unsaturation(TUFA / TSFA) of NL showed the lowest value in August. On the contrary, saturates and monoenes gradually decreased after November and the most of them including 18:0, 16:1, 18:1 and 18:2 rapidly decreased in March of the next year, while 20:1, 20:4(ω 6), 20:5(ω 3), and 22:6(ω 3) were in inverse proportion. PL consisted mainly of 16:0, 16:1, 18:1, 18:2, 20:4(ω 6), and 20:5(ω 3). Saturates and monoenes-composition showed almost no difference in March and May, while polyene acids ratio showed similar changes with that of NL. In August, the ratio of saturates(16:0, 18:0) were high but that of HUFAs were low, and after November 16:0, 18:0, 18:1, 18:2 and 18:3(ω 3) began to decrease, while most of HUFAs increased in their composition-ratio until the marking increase of their unsaturation and the big changes of 18:2, 18:3(ω 3), 20:4(ω 6), 22:6(ω 3) in March of the next year.

Key words : seasonal variation in lipids and fatty acid composition, neutral-and phospholipids, spawning and hibernation period, loach

서 론

어체 성분 중 지방함량은 다른 성분보다 높이나 수온, 서식환경, 성장을 등과 관련이 깊고 어종이나 생식주기에 의해서도 영향을 크게 받는다. 또 어류가 활동을 하는 기간에 먹이를 절식하면 글리코겐과 단백질 및 지방질 등 체성분이 감소되지만¹⁾ 대부분 어류의 주 에너지원은 지방질로서 주로 피하조직이나 장간 막부에 축적된 지방질을 이용하며 세포 속 조직지방은 생명유지에 관여하기 때문에 기아상태에서도 소비가 되지 않는 것으로 알려져 있다²⁾. 어류가 이처럼 생육에 필요한 에너지원으로 지방질을 이용하는데는 지방함량과 지방산 조성이 크게 영향을 미칠 것으로 추정되는데 예컨대 같은 어종에서도 서식환경이나 생리상태에 따라 장상피 세포에서의 지방산 에스테르화 기능이 다르고³⁾ β -산화속도도 지방산 종류별로 차이가 있으며^{4, 5)} 에너지원으로 이용되는 지방산 종류가 어종에 따라 상당히 다양하다^{6, 7)}. 는 점에서 이를 짐작할 수 있다. 지금까지 각종 어류에 대하여 시기나 부위 그리고 절식조건에 따른 지방질 조성을 검토한 연구는 많으나 겨울철 땅속에서 동면을 하면서 월동을 하는 어류의 에너지 대사에 관한 자료는 드문 편이다. 전보⁸⁾에서는 이에 대한 기초자료를 얻고자 미꾸라지를 시료로 하여 산란기 전과 후, 동면 직전과 직후에 있어 자·웅 각각의 성상과 주요 육성분 분포의 변화를 조직학적 측면에서 검토한 바 있다. 본 연구에서는 주에너지원으로 추정되는 지방질 조성의 변화를 알아보기 위하여 근육지질을 시기별로 분석, 검토하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

시료, 미꾸라지(*Loach, Misgurnus mizolepis*)는 전보⁸⁾와 같이 1993년 5월에서 1994년 3월 사이에 전북 옥구군 옥산면 소재의 논과 농수로 3곳에서 채집한 자연산으로 시료성상을 수시 검토하여 산란기전: 1993. 5. 14~5.16, 산란기후: 1993. 8. 26~8. 28, 동면직전: 1993. 11. 7, 동면직후: 1994. 3. 11~3. 13로 나누어 채집지별, 자웅별 유사 크기의 것 150마리씩(시기별 평균체장: 자성 12.6~17.2cm, 웅성 11.4~15.3cm, 평균체중: 자성 13.8~26.1g, 웅성 9.8~18.1g)을 취하여 수세, 즉살하고 두부와 표피를 제거한 다음, 전육을 취하여 마쇄, 균질화해서 polyethylene 겹주머니에 넣어 -30°C의 동결고에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

2. 실험방법

1) 지질의 추출 및 정제

시료 육 중의 지질은 Bligh & Dyer 방법⁹⁾에 따라 chloroform : methanol : water (1 : 2 : 0.8, v/v, 이 중 0.8은 시료 내의 수분함량 포함) 혼합용매를 사용하여 조지질을 추출한 다음 추출된 조지질을 다시 Folch법¹⁰⁾에 따라 chloroform : methanol : 0.9% NaCl (2 : 1 : 0.6, v/v) 혼합용매를 사용하여 정제하고 질소 기류 하에서 감압 농축함으로써 그 양을 중량법으로 측정하였으며 이를 다시 chloroform에 용해시켜 질소 gas로 충전하여 냉동실에 보관하면서 모든 지질의 분석용 시료로 사용하였다. 한편, 조지방 함량을 Soxhlet법으로 측정한 결과, 5월은 자·웅이 각각 3.6, 3.5%, 8월은 4.0, 3.8%, 11월은 2.9, 2.8%, 3월은 1.5, 1.7%였다.

2) 중성지질과 당지질, 인지질의 분리

Rouser 등의 방법¹¹⁾에 따라 정제한 지질을 silicic acid column chromatography (SCC)에 의하여 chloroform, acetone, methanol의 순으로 용출시켜 중성지질, 당지질 및 인지질 획분으로 분획하고 각 용출획분을 질소 기류 하에서 감압 농축한 다음 중량법으로 그 함량을 구하였다. 한편, 각 획분 중에 다른 지질성분이 혼입되어 있는지의 여부는 thin-layer chromatography에 의해 확인하였다.

3) 구성 지질의 동정 및 정량

SCC에 의하여 분획한 지질획분 중 함량이 많은 중성지질과 인지질의 획분에 대한 구성지질의 조성을 thin layer chromatography (TLC)에 의하여 분리, 동정하였다. TLC plate는 Kieselgel 60 F₂₅₄ (20 × 20 cm, 0.2 mm precoated, Merck Co.)를 사용하였으며, 전개용매는 중성지질의 경우 petroleum ether-diethyl ether-acetic acid (90 : 10 : 1, v/v)을, 인지질은 chloroform-acetone-methanol-acetic acid-water (65 : 20 : 10 : 3, v/v)의 혼합용매를 사용하여 일차원 상승법으로 전개시켰다. 그리고 발색은 중성지질의 경우 40% 황산용액을, 인지질은 20% perchloric acid를 균일하게 분무시켜 110°C에서 15분간 가온, 발색시키고 표준지질의 Rf값 및 문헌의 Rf값과 비교 확인하였다. 한편, 인지질은 ninhydrin을 확인용 시약으로 사용하였으며, 이상과 같이 TLC에 의하여 분리 확인된 각 지질은 HPTLC scanner로 350 nm에서

scanning하여 각각의 함량을 상대함량(%)으로 계산, 정량하였다.

4) 지방산 분석

정제된 총지질과 SCC에 의해 분리된 각 지질의 지방산 분석은 Firestone과 Horwitz의 방법¹²⁾에 따라 14% BF₃ methanol 용액을 사용하여 methyl ester화 시킨 다음 GLC로 분석하였다. 기기는 검출기로서 FID 가 부착된 Hewlett Packard 5880A terminal을 사용하였다. Column은 SP 2340 fused silica capillary (30m × 0.32mm ID)를 사용하였고 오븐의 온도는 140°C에서 5분간 유지한 후 230°C까지 4/min 속도로 승온한 다음, 230°C에서 20분간 유지하였다. Injector 및 detector 온도는 250°C로 하였고, carrier gas는 N₂ gas를 1.2ml /min로 하였으며, split ratio는 30 : 1로 하였다. 각 지방산의 동정은 표준지방산 methyl ester (Nucheck사와 Sigma제 standard mixture)와의 머무름 시간의 비교에 의하여 동정하였고, 이를 다시 HP 5890 GC와 HP 5970 mass selective detector로 확인하였으며, 함량은 integrator로 분리된 각 peak의 면적을 계산하여 상대적인 면적비로 계산하였다.

결과 및 고찰

1. 지방질의 조성

육질부의 총 지질성분을 분리, 정량한 결과는 Table 1과 같다. 자·옹의 조성을 비교해 보면 중성지질은 5월에, 당지질은 5월과 3월에서, 인지질은 3월에 각각 유의성이 인정되었으나($p<0.01$) 평균조성이 중성지질은 75.5, 73.6%, 인지질은 20.6, 22.1%, 당지질은 4.0, 4.3%로 대체로 비슷한 경향이었다. 이들 조성의 변화를 보면 월동후 수온이 높아지면서 중성지질의 함량이 많아졌으나 그 증가 추세가 산란기전인 5월까지는 비교적 완만하다가 8월 말경에는 90% 가까이 증가하였다. 이 결과는 산란이 8월 훈련전인 5월에서 7월 사이(수온 20°C 이상)에 이루어져¹³⁾ 먹이 섭취량이 그 만큼 많아진 반면, 급격한 수온상승으로 인하여 운동량이 그 만큼 감소되었기 때문으로 판단된다. 그러나 수온이 급격히 떨어진 11월부터는 그 조성이 점차 감소하기 시작해서 이듬해 3월에는 60% 이하로 떨어졌으며 그 대신 조직지질인 당, 인지질 함량은 3월이 가장 높게 나타났다. 박¹⁴⁾은 미꾸라지의 육단백 조성을 검토한 결과, 고 에너지원으로 근육활동에 긴요한 arginine 함량이 동면초기인 11월에 급격히 증가하기 시작해서 동면이 끝난 이듬해 3월에는 5월과 8월보다 각각 2배 이상 높아졌다고

하였고, 이는 월동시 땅속 서식공 내에 물이 없기 때문에 대사과정에서 생성된 암모니아를 체외 수중에 직접 배설하지 못하고 요소전환으로 바뀌어 나타난 결과로 추정하였다. 이러한 측면에서 본다면 이 결과가 5개월 여의 긴 동면기간 중 기초대사 유지와 에너지원인 지방질 및 기타 체성분 변화에 어떠한 영향을 미칠지 검토가 필요할 것으로 생각된다.

2. 중성지질의 조성

육 중 중성지질 성분을 분리, 동정한 결과는 Table 2와 같다. 자·옹 모두에서 TG 함량이 42.4~66.0%를 차지하여 가장 많았고, sterol과 FFA는 10.2~18.0%, 5.3~14.5%, 그 밖은 미량으로 MG, DG, HC, SE 순이었다. 이 중 DG와 SE 함량은 5월과 11월에서, FFA는 5월과 3월에서 각각 유의성이 인정되었으나($p<0.01$) 전반적으로 자·옹 조성이 비슷한 경향을 나타내었다. 한편, 이들 조성의 변화를 보면 주성분인 TG 조성이 중성지질 함량에 비례하여 8월에 65% 수준으로 가장 많았으나 이후 점차 감소하여 이듬해 3월에는 45% 정도로 크게 줄어든 반면, FFA 비율은 오히려 높아지는 경향으로 동면시 지방질 소비를 뚜렷이 반영해 주고 있는데 이러한 경향은 잉어¹⁵⁾와 *Tilapia nilotica*¹⁵⁾를 절식한 가운데서도 확인되고 있다. 또한 Holub¹⁶⁾ 등은 무지개 송어에서 CDP-choline과 DG로부터 PC가 합성되는 경로를 밝힌 바 있는데 MG와 DG 함량의 증·감 pattern이 대체로 TG와 반대 관계이고 또 DG 함량이 가장 낮은 때에 인지질에서 PC 조성이 가장 높게 나타난 것으로 보아, 미꾸라지도 이와 유사한 합성경로를 가진 것으로 추측된다. 그리고 성소형성에 필요한 sterol과 SE이 함량이 산란기 후인 8월과 11월 사이에 다소 낮게 조성됨을 알 수 있었다.

3. 인지질의 조성

육질부의 인지질 성분을 분리 동정한 결과는 Table 3과 같다. 전체적으로 PC구성비가 절반 이상인 50.2~73.9%로 가장 많았고 다음은 PS로 21.9~44.3%를 차지하였으나 PE는 3.1~6.7%에 불과하였다. 또, 자·옹 조성을 비교해 보면 PS와 PE 조성은 대부분이 유의적으로 차이가 있으나($p<0.01$) 전체적으로 볼 때, 인지질 조성 역시 자·옹에 대체로 비슷한 경향을 나타내고 있다. 豊水¹⁷⁾는 어류 근육의 인지질은 75% 이상이 PC와 PE로 절반 이상이 PC라 하였고 하 등¹⁸⁾은 쏘가리와 누치육의 인지질 조성을 PC가 44.2~45.3%, PS는 37.0~49.8%, PE는 미량으로 보고하였다. 이처럼 인지질 조성도 어종에 따라 차이가 크고 또 분석결과에

Table 1. Seasonal variation of neutral lipid, glycolipid and phospholipid compositions in total lipid separated from the muscles of wild loach

Sampling months ^a	Female			Male		
	May(B.S)	Aug.(A.S)	Nov.(B.H)	Mar.(A.H)	May(B.S)	Aug.(A.S)
Neutral lipid	72.5 ^b ±4.5 ^a	89.6±5.5 ^a	80.8±5.0 ^b	59.0±4.0 ^d	68.8±4.0 ^f	88.3±5.4 ^{ab}
Glycolipid	4.7±0.3 ^a	1.3±0.2 ^x	1.9±0.2 ^x	7.9±0.4 ^a	7.1±0.4 ^b	1.5±0.2 ^x
Phospholipid	22.8±3.2 ^c	9.1±2.0 ^f	17.3±3.0 ^f	33.1±4.0 ^f	24.1±0.3 ^c	10.2±0.2 ^x

* B.S : Before spawning period (sampling date : 1993. 5. 14~5. 16)

A.S : After spawning period (sampling date : 1993. 8. 26~8. 28)

B.H : Just before hibernation (sampling date : 1993. 11. 7)

A.H : Just after hibernation (sampling date : 1994. 3. 11~3. 13)

** Results are represented as % distribution of lipid fraction to total lipid.

Mean±SD of triplicate experiments and values with different letters in the same row's significantly different ($p<0.01$) by Duncan's multiple range test(DMRT).**Table 2. Seasonal variation of lipid class composition of neutral lipids in the muscles of wild loach**

Sampling months ^a	Female			Male		
	May(B.S)	Aug.(A.S)	Nov.(B.H)	Mar.(A.H)	May(B.S)	Aug.(A.S)
MG	6.3±0.6 ^b	2.8±0.4 ^f	5.8±0.6 ^b	6.5±0.6 ^{ab}	6.8±0.6 ^b	3.6±0.4 ^c
Sterol	14.2±1.2 ^b	10.2±1.1 ^d	12.5±1.1 ^{bc}	17.1±1.5 ^a	13.7±1.2 ^c	11.8±1.0 ^d
DG	5.7±0.6 ^a	2.3±0.3 ^d	4.4±0.4 ^b	6.0±0.6 ^a	2.9±0.3 ^x	1.4±1.2 ^d
FFA	8.5±1.0 ^c	5.3±0.6 ^d	6.5±0.6 ^d	14.5±1.2 ^a	6.6±0.6 ^d	6.8±0.7 ^d
TG	54.6±4.0 ^c	66.0±5.0 ^a	58.3±4.5 ^{bc}	42.4±3.0 ^d	57.2±4.5 ^c	63.3±5.0 ^{ab}
UK	3.8±0.4 ^e	3.3±0.4 ^{ab}	3.8±0.4 ^a	3.7±0.4 ^a	3.1±0.3 ^{ab}	3.0±0.5 ^b
SE	4.2±0.4 ^{bc}	3.1±0.3 ^x	4.9±0.5 ^b	3.8±0.4 ^{cd}	6.0±0.6 ^b	3.9±0.4 ^{cd}
HC & other	2.7±0.5 ^c	7.0±0.6 ^a	3.8±0.4 ^{cd}	5.9±0.6 ^{ab}	3.1±0.3 ^x	6.1±0.6 ^{ab}

* Refer to the footnote in Table 1 of * symbol

MG : monoglyceride, DG : Diglyceride, FFA : Free fatty acid,

TG : Triglyceride, UK : Unknown, SE : Sterol ester, HC : Hydrocarbon.

Mean±SD of triplicate experiments and with the same lettered superscripts in a row's significantly different ($p<0.01$) by DMRT.

Table 3. Seasonal variation of lipid class composition of phospholipids in the muscles of wild loach

Sampling months*	(area %)					
	Female			Male		
May(B.S)	Aug.(A.S)	Nov.(B.H)	Mar.(A.H)	May(B.S)	Aug.(A.S)	Mar.(A.H)
PS	34.4±3.0 ^b	27.7±2.5 ^c	35.2±3.2 ^b	41.1±3.5 ^a	28.5±2.5 ^d	21.9±2.0 ^d
PC	61.3±5.0 ^c	69.3±5.5 ^b	60.1±5.0 ^c	54.9±4.8	64.8±5.5 ^c	73.9±6.0 ^a
PE	4.3±0.2 ^d	3.1±0.2	4.7±0.2	4.0±0.2 ^d	6.7±0.3	4.2±0.2 ^d

* Refer to footnote in Table 1. of * symbol.

PS : Phosphatidyl serine, PC : Phosphatidyl choline,

PE : phosphatidyl ethanolamine

Mean±SD of triplicate experiments and with the same lettered superscripts in a row's significantly different ($p<0.01$) by DMRT.

서 PC함량이 8월에 70% 수준으로 가장 많으나 3월에 50% 정도로 크게 감소한 점 등, 그 변화가 대체로 TG의 변화 pattern과 비슷한 관계에 있음을 알 수 있다. 이 결과는 환경온도에 따라 생체막의 주성분인 인지질의 합성기능과 조성이 달라지고 생체막에 분포한 효소계 활성도 변한다는 Smith 등¹⁹⁾, Thomson 등²⁰⁾의 보고를 미루어 볼 때, glyceride 운반과 생체산화 효소계 작용에 주로 PC가 관여함을 반영하는 것으로 판단되며 따라서 중성지질 함량의 변화에 따라 그 조성이 달라질 것으로 생각된다.

4. 중성지질의 지방산 조성

미꾸라지 전육질부 중성지질의 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 미꾸라지는 생후 1년 후면, 체장과 체중 등 성장속도가 크게 달라져 자성의 크기가 훨씬 큰데도 자·옹의 지방산 조성을 비교해 보면 대부분이 유의성이 있으나($p<0.01$) 시기별로 거의가 비슷한 경향을 나타내고 있다. 따라서 지방산 조성은 성이나 성장률보다는 연령 및 시기와 관련이 클 것으로 생각되는데 이러한 경향은 은어의 지방산 조성을 조사한 平野 등²¹⁾의 보고와 월동 전후 잉어의 지방산 조성을 조사한 Takeuchi 등²²⁾의 보고에서도 나타나 있다. 주요 지방산은 16:0, 16:1, 18:1, 18:2와 18:3(ω 3) 등이었으며 특히 16:1과 18:1을 주체로 한 monoene산의 구성비가 41.3~48.1%로 가장 많았고 polyene산과 포화산은 각각 23.7~35.2%와 23.5~28.2%로 비슷하였다. 중성지질의 지방산 조성을 인지질과 비교해 보면 일반적으로 어류의 중성지질에는 16:1, 18:1이 많고, 인지질에는 20:5, 22:6이 많다고 알려져 있는데 미꾸라지도 16:1 함량은 중성지질이 훨씬 많으나 20:4(ω 6), 20:5(ω 3), 22:6(ω 3) 등은 훨씬 적어 이와 대체로 비슷한 경향이었다. Table 4를 보면 포화산과 monoene산 조성이 TG 함량이 높은 8월이 높고, 반대인 3월에는 polyene산 조성이 높지만 그 차가 미미한 것은 지방함량과 그 변화가 비교적 작기 때문이라고 생각된다. 그러나 변동폭이 다소 큰 지방산은 16:1, 18:0, 18:1, 18:2와 20:4(ω 6), 20:5(ω 3) 및 22:6(ω 3) 등으로 일반적으로 탄소수 20 이상인 고도 polyene산이 β 산화가 어려운 것으로 알려져 있는 것⁵⁾과 같이 16:0 조성도 계절과 동면에 관계없이 연중 거의 변화가 없는 점이 특징적이었다. 한편, 이들 지방산 조성의 변화를 보면, 월동 후 점차 성소 발달이 예상되는 5월에는 포식으로 인해 피하지방층에 축적지질이 많아지므로 포화 및 monoene산 비율이 높아지고 polyene산 조성은 그만큼 낮아지는 경향을 보이고 있다. 특히 16:1, 18:1 조성이 3~4%씩 가장 큰 폭으

Table 4. Seasonal variation of fatty acid composition of neutral lipids in the muscles of wild loach

Fatty acids	Female						Male		
	May(B,S)	Aug.(A.S)	Nov.(B.H)	Mar.(A.H)	May(B,S)	Aug.(A.S)	Nov.(B.H)	Mar.(A.H)	
14:0	2.6±0.10 ^g	2.4±0.10 ^f	2.3±0.10 ^d	1.4±0.08 ^f	2.8±0.10 ^e	2.0±0.10 ^f	2.2±0.10 ⁱ	1.6±0.06 ^f	
15:0	1.2±0.05 ^f	1.8±0.06 ^a	1.5±0.06 ^c	1.6±0.06 ^b	1.1±0.05 ^e	1.4±0.06 ^c	1.5±0.06 ^x	1.4±0.06 ^f	
16:0	16.7±2.50 ^f	15.6±2.00 ^f	15.6±2.00 ^f	17.0±3.00 ^a	16.3±2.50 ^f	16.8±2.00 ^a	15.9±2.00 ^a	16.5±2.50 ^f	
17:0	1.6±0.06 ^f	2.4±0.10 ^f	2.3±0.10 ^f	2.0±0.10 ^d	2.1±0.10 ^f	2.6±0.10 ^f	1.6±0.06 ^f	1.9±0.10 ^f	
18:0	3.5±0.10 ^f	5.0±0.20 ^f	4.7±0.20 ^f	4.7±0.20 ^f	2.4±0.10 ^f	2.8±0.10 ^f	4.6±0.20 ^f	2.1±0.10 ^f	
Σ saturates	25.6	27.2	26.4	24.4	25.1	28.2	25.8	23.5	
14:1	2.0±0.10 ^x	2.7±0.20 ^a	1.8±0.10 ^f	1.9±0.10 ^f	2.2±0.12 ^b	2.6±0.20 ^a	2.5±0.20 ^a	2.2±0.12 ^b	
15:1	0.6±0.02 ^x	1.2±0.05 ^d	1.2±0.05 ^d	1.6±0.05 ^d	0.8±0.03 ^f	1.3±0.05 ^c	1.5±0.10 ^b	1.1±0.05 ^b	
16:1	17.2±1.00 ^b	16.7±1.00 ^b	15.6±1.00 ^c	13.8±0.80 ^d	16.7±1.00 ^b	16.1±1.00 ^{bc}	15.2±1.00 ^c	12.3±0.70 ^f	
17:1	1.2±0.05 ^x	2.2±0.10 ^b	2.2±0.10 ^b	1.8±0.10 ^c	0.9±0.05 ^f	2.3±0.10 ^a	2.1±0.10 ^b	1.5±0.05 ^d	
18:1	20.4±2.00 ^a	20.3±2.00 ^a	19.9±2.00 ^a	16.6±0.50 ^b	19.7±2.00 ^a	21.2±2.00 ^a	20.8±1.00 ^a	17.1±1.60 ^b	
19:1	0.2±0.01 ^d	0.5±0.02 ^b	0.6±0.05 ^b	0.2±0.01 ^d	0.3±0.01 ^c	0.6±0.02 ^a	0.6±0.05 ^a	0.3±0.01 ^c	
20:1	3.3±0.15 ^c	2.8±0.10 ^d	2.6±0.10 ^d	4.4±0.20 ^b	3.2±0.15 ^c	2.7±0.10 ^d	2.8±0.10 ^d	5.3±0.30 ^a	
22:1	0.5±0.02 ^b	0.6±0.02 ^a	0.5±0.02 ^b	0.6±0.02 ^a	0.5±0.02 ^b	0.5±0.05 ^b	0.3±0.01 ^c	0.6±0.02 ^a	
24:1(^a 9)	0.7±0.02 ^x	0.9±0.03 ^x	1.4±0.25 ^x	1.2±0.05 ^b	0.6±0.02 ^x	0.8±0.03 ^x	0.8±0.03 ^x	0.9±0.03 ^x	
Σ monoenes	46.1	47.9	45.8	42.1	44.9	48.1	46.6	41.3	
18:2	7.7±0.30 ^x	8.5±0.30 ^x	7.7±0.30 ^x	5.3±0.3 ^x	8.2±0.40 ^b	7.8±0.30 ^x	7.4±0.30 ^x	5.8±0.20 ^d	
18:3(^a 6)	0.6±0.02 ^x	0.4±0.02 ^x	0.6±0.02 ^x	0.6±0.02 ^x	0.7±0.02 ^b	0.6±0.02 ^x	0.5±0.02 ^x	0.8±0.04 ^a	
18:3(^a 3)	6.9±0.30 ^a	5.6±0.30 ^a	4.7±0.30 ^{de}	4.4±0.20 ^f	7.3±0.30 ^a	5.2±0.30 ^{xc}	4.3±0.20 ^b	5.1±0.30 ^a	
20:2(^a 6)	0.2±0.01 ^e	0.4±0.02 ^x	0.6±0.02 ^b	0.6±0.02 ^b	0.3±0.01 ^d	0.3±0.01 ^d	0.6±0.02 ^b	0.7±0.02 ^a	
20:3(^a 6)	0.6±0.01 ^e	0.7±0.03 ^x	1.2±0.10 ^c	1.8±0.10 ^c	0.9±0.06 ^d	0.9±0.01 ^d	1.5±0.12 ^b	1.7±0.12 ^b	
20:4(^a 6)	3.8±0.20 ^d	3.1±0.20 ^f	5.2±0.30 ^a	7.5±0.40 ^a	4.0±0.20 ^b	2.8±0.10 ^c	6.9±0.20 ^b	4.8±0.20 ^b	
20:4(^a 3)	0.3±6.01 ^c	0.3±0.01 ^c	0.4±0.01 ^b	0.5±0.02 ^b	0.2±0.01 ^d	0.3±0.01 ^c	0.4±0.01 ^b	0.3±0.01 ^c	
20:5(^a 3)	3.7±0.20 ^d	2.8±0.15 ^g	3.3±0.20 ^f	5.0±0.30 ^b	4.1±0.25 ^c	2.7±0.15 ^f	3.1±0.20 ^f	5.8±0.30 ^a	
22:4(^a 6)	0.4±0.02 ^x	0.3±0.02 ^x	0.6±0.03 ^x	1.1±0.10 ^c	0.3±0.02 ^x	0.4±0.02 ^x	0.7±0.04 ^c	0.9±0.10 ^b	
22:5(^a 3)	2.2±0.10 ^f	1.8±0.10 ^f	1.08±0.10 ^f	3.4±0.20 ^a	2.3±0.01 ^c	1.4±0.05 ^e	2.4±0.10 ^f	2.9±0.15 ^b	
22:6(^a 3)	1.9±0.10 ^d	1.0±1.05 ^f	1.7±0.10 ^f	3.3±0.20 ^f	1.7±0.10 ^f	1.3±0.01 ^e	2.0±0.10 ^f	4.2±0.20 ^f	
Σ polyenes	28.3	24.9	27.8	33.5	30.0	23.7	27.6	35.2	
TEFA(%)	18.4	17.2	17.6	17.2	19.5	15.8	16.5	17.8	
TUFA/TSFA	2.9	2.7	2.8	3.1	2.5	2.9	3.3	3.3	
TPEA/TMFA	0.6	0.5	0.6	0.8	0.5	0.6	0.6	0.9	

* Refer to the footnote in Table 1 of * symbol

Mean±SD of triplicate experiments and with the same lettered superscripts in a row's significantly different ($p<0.01$) by DMRT.

TEFA : total essential fatty acid, TUFA : total unsaturated fatty acid, TPEA : total polyenoic fatty acid,

TMFA : total monoenoic fatty acid.

로 높아지고 polyene산 중에서도 18:2와 담수어에서 필수지방산^{23, 24)}으로 알려진 18:3(ω 3) 조성이 각각 2~3%씩 높아져 이들 성분이 이 기간에 집중, 축적될 것으로 추정되며 20:4(ω 6), 20:5(ω 3), 22:6(ω 3)과 같은 고도 polyene산 대부분은 감소 경향으로 그 종 함량이 높은 20:4(ω 6)은 4% 정도가 줄어들어 감소폭이 가장 컸다. 이중 18:1과 18:2 등은 5월 이후 동면직전인 11월까지 거의 같은 비율로 조성되고 있어 이때까지는 그 함량이 거의 일정할 것으로 여겨지나 16:1과 18:3(ω 3) 조성은 3월 또는 11월까지 감소 경향이 계속되어 다른 경향을 나타내고 있다. 이밖에 산란기 후인 8월에는 18:0, 14:1, 17:1 등이 소폭 증가함에 따라 포화 및 monoene산 조성비가 그만큼 더 높아지고 고도 polyene산은 그 반대로 감소하여 불포화도 (TUFA / TSFA, TPEA / TMEA)가 최소로 낮아졌으나 수온이 급격히 떨어진 11월부터는 이들 고도 polyene산 조성이 다시 높아져서 불포화도도 점차 증가하기 시작하였다. 어류는 산란기가 되면 먹이를 거의 먹지 않거나 성소 형성 때문에 체지방이 감소할 것으로 생각되는데 냉수성인 은어²¹⁾의 경우도 7, 8월 경 성숙기 이후부터 포화 및 monoene산 함량이 대체로 감소 경향을 보인 반면 20:5, 22:6 등 고도 polyene산은 점차 증가하기 시작해서 산란기인 10~11월에 그 변화가 현저하다고 하였다. 이에 비해 상기 결과에서는 TG와 포화 및 monoene산 조성비가 5월 이후 8월까지 점진적으로 높아지고 있어 산란이 육질부 지방함량이나 지방산 조성에 별다른 영향을 미치지 않을 것으로 생각되는데 이는 미꾸라지가 온수성으로 최대생육기가 7, 8월경이기 때문이라고 생각된다. 이처럼 지방산 조성의 시기적 변화는 어종에 따라 성장정도나 산란 등 여러 가지 요인이 있겠으나 먹이와 수온 등 주로 서식조건과 관련이 클 것으로 생각되며 특히, 생리적 특성과 운동에너지 소비 pattern도 매우 큰 영향요인일 것으로 생각된다. 이 점과 관련하여 佐藤 등¹⁵⁾은 절식으로 인해 극한 상태에 이른 *Tilapia nilotica*에서 에너지원으로 18:2(ω 6)의 이용률을 시사한 바 있고 竹内 등⁶⁾도 잉어(25°C)를 절식한 결과, 18:2(ω 6) 가 대폭 감소한데서 같은 결과를 시사하였으나 이에 반해 옥새송어(10~15°C)는 절식결과 18:2(ω 6) 조성이 오히려 현저히 증가함을 근거로 에너지원으로서의 지방산 이용 pattern이 잉어와 다르다고 하였다. 이에 비해 Takeuchi 등²²⁾의 보고에서는 같은 어종인 잉어(2.2~11.5°C)를 11월에서 이듬해 3월까지 절식시킨 결과, 16:0, 20:1, 22:1, 20:5(ω 3), 22:6(ω 3) 비율은 소폭 높아졌으나 16:1, 18:1, 18:2(ω 6)와 18:3(ω 3) 등은 소폭 감소한 것으로 되어있어 竹内 등⁶⁾의 보고와 다소 다

른 양상을 보이고 있는데 특히, 16:0, 20:1, 18:3(ω 3)의 증·감 pattern이 역으로 변하고 있고 지방산 조성비의 변화폭도 크게 차이가 있음을 알 수 있다. 한편 미꾸라지는 서식온도가 급격히 떨어지면서 동면이 자연적으로 이루어지고 더욱이 평소 아가미나 장호흡을 하던 형태에서 피부호흡¹³⁾만으로 월동을 하기 때문에 산소소요량이 극히 적어져 세포내 대사회전이 크게 약해질 것으로 추측된다. 이 점을 감안하여 동면에 따른 지방산 조성의 변화를 살펴보면, 농면 직후 20:1, 20:4(ω 6), 20:5(ω 3), 22:6(ω 3) 조성이 11월보다 소폭 높아지고 있는데 이는 미미하게 나마 16:1, 18:0, 18:1과 18:2 등이 소폭 감소함에 따라 전체 지질에 대한 이들 비율이 그 만큼 더 높아진 것으로 판단되며 또, 이 결과는 Takeuchi 등²²⁾의 보고와도 대체로 유사한 경향임을 알 수 있었다. 따라서 이 결과를 근거로 16:0, 20:1을 제외하고 18:0, 16:1, 18:1 등을 주체로 한 대부분의 포화 및 monoene산과 18:2이 동면시 거의 균일하게 에너지원로 되고 특히 5월 이후 감소 경향을 계속해 보인 16:1이 이용이 가장 용이한 지방산일 것으로 생각된다. 그러나 어종에 따라 지방질을 주로 피하조직 또는 간장에 축적하는 등 차이가 있고²⁾ 방어와 같이 기아 초기에는 간췌장의 지방질이 소비되고 다음에 근육이나 장기의 지방질이 간췌장 부위로 이동이 된다는 坂口 등²⁵⁾의 보고를 감안하면 추후 간장부위의 지방질 조성이 아울러 검토되어야겠으나 육질부에서 18:2이 감소 경향을 보인 점과 동면기간이 무려 5개월여에 상당하는데도 월동 전후의 지방함량이나 TG 그리고 기타 대부분의 지방산 조성의 변화가 그다지 현저하지 않은 점을 감안하면 미꾸라지도 동면시 상당기간 극한 상태에 이르러 대사회전을 최소한 억제, 조절하는 어떤 기능²⁶⁾이 있을 것으로 추측된다.

5. 인지질의 지방산 조성

미꾸라지 전육질부 인지질의 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 5와 같다. 인지질에서도 16:0과 18:1 조성은 자·옹이 거의 같고 또, 기타 대부분도 유의적으로 차이가 있기는 하지만($p<0.01$) 매 시기별 자·옹 조성이 대체로 비슷한 경향을 나타내고 있다. 주요 지방산은 16:0, 16:1, 18:1, 18:2와 20:4(ω 6), 20:5(ω 3) 등이었으며, 중성지질(monoene산>polyene산>포화산)과 달리 polyene산 구성비(33.6~44.1%)가 가장 커졌고 다음은 monoene산(31.1~34.6%), 포화산(24.2~31.8%) 순이었다. Table 5를 보면, PC함량에 비례하여 monoene산 비율이 8월(산란기후)이 다소 높고, 반대인 3월(동면직후)에 다소 낮아져 중성지질과 대체

Table 5. Seasonal variation of fatty acid composition of phospholipids in the muscles of wild loach

Fatty acids	Female						Male		
	May(B.S)	Aug.(A.S)	Nov.(B.H)	Mar.(A.H)	May(B.S)	Aug.(A.S)	Nov.(B.H)	Mar.(A.H)	
14:0	1.5±0.06 ^a	0.9±0.03 ^b	1.0±0.03 ^c	1.2±0.04 ^c	1.3±0.05 ^b	1.5±0.06 ^a	1.3±0.05 ^b	0.9±0.03 ^a	
15:0	0.8±0.03 ^a	1.2±0.04 ^c	1.2±0.04 ^c	1.0±0.03 ^a	1.0±0.03 ^a	1.3±0.05 ^b	1.5±0.06 ^a	1.2±0.04 ^c	
16:0	19.2±2.00 ^{ns}	21.7±2.20 ^{ns}	19.6±2.00 ^{ns}	18.2±1.90 ^{ns}	18.9±1.90 ^{ns}	20.4±2.10 ^{ns}	19.2±2.00 ^{ns}	18.4±1.90 ^{ns}	
17:0	1.3±0.03 ^a	2.7±0.15 ^b	1.8±0.10 ^c	0.8±0.03 ^a	1.2±0.04 ^e	3.2±0.20 ^a	2.4±0.15 ^c	1.4±0.04 ^e	
18:0	3.1±0.20 ^f	4.9±0.30 ^b	4.2±0.30 ^f	3.6±0.25 ^c	2.9±0.20 ^f	5.4±0.40 ^a	3.9±0.25 ^d	2.3±0.20 ^f	
Σsaturates	25.9	31.4	27.8	24.8	25.3	31.8	28.3	24.2	
14:1	0.4±0.02 ^d	0.6±0.03 ^b	0.4±0.02 ^c	0.6±0.03 ^b	0.6±0.03 ^c	0.6±0.03 ^c	0.4±0.02 ^d	0.8±0.04 ^a	
15:1	0.5±0.03 ^d	0.4±0.02 ^c	0.8±0.04 ^b	0.7±0.04 ^c	0.8±0.04 ^c	0.6±0.03 ^c	0.8±0.04 ^a	0.6±0.03 ^c	
16:1	8.2±0.50 ^{ab}	7.7±0.40 ^{bc}	7.8±0.40 ^{bc}	6.9±0.40 ^b	7.6±0.40 ^b	8.2±0.50 ^{ab}	8.9±0.50 ^a	7.3±0.40 ^d	
17:1	1.6±0.06 ^c	1.7±0.06 ^c	2.1±0.07 ^c	1.9±0.07 ^c	2.0±0.07 ^b	2.3±0.07 ^b	2.1±0.07 ^c	2.5±0.08 ^b	
18:1	18.7±1.90 ^{ns}	19.6±2.00 ^{ns}	18.2±1.90 ^{ns}	17.3±1.80 ^{ns}	19.4±1.80 ^{ns}	19.8±1.90 ^{ns}	17.9±1.80 ^{ns}	17.2±1.80 ^{ns}	
19:1	0.1±0.01 ^b	0.2±0.02 ^a	0.2±0.02 ^a	0.1±0.01 ^b	0.1±0.01 ^a	0.2±0.02 ^a	0.1±0.01 ^b	0.1±0.01 ^b	
20:1	1.0±0.05 ^c	1.1±0.05 ^d	0.7±0.04 ^c	0.8±0.04 ^e	0.8±0.04 ^e	1.3±0.06 ^a	1.1±0.05 ^b	0.9±0.05 ^c	
22:1	0.4±0.02 ^c	0.3±0.02 ^c	0.3±0.02 ^c	0.2±0.01 ^c	0.2±0.01 ^c	0.3±0.01 ^c	0.6±0.03 ^a	0.2±0.01 ^d	
24:1(ω9)	1.3±0.06 ^f	1.5±0.06 ^{fe}	1.6±0.07 ^f	2.6±0.10 ^f	2.0±0.09 ^b	1.4±0.06 ^{ef}	1.8±0.07 ^f	2.7±0.10 ^f	
Σmonoenes	32.2	33.1	32.1	31.1	33.4	34.6	33.8	32.3	
18:2	5.1±0.30 ^{cd}	5.4±0.30 ^{bc}	6.1±0.30 ^b	2.6±0.20 ^f	4.8±0.30 ⁱ	5.0±0.30 ^d	5.7±0.30 ^a	3.2±0.30 ^f	
18:3(ω6)	0.2±0.01 ^{bc}	0.2±0.01 ^{bc}	0.3±0.01 ^{ab}	0.1±0.01 ^c	0.1±0.01 ^c	0.1±0.01 ^c	0.4±0.20 ^f	0.2±0.01 ^{bc}	
18:3(ω3)	4.8±0.30 ^b	3.9±0.30 ^b	2.8±0.20 ^d	1.9±0.20 ^f	4.0±0.30 ^b	3.0±0.30 ^b	2.4±0.20 ^f	1.4±0.20 ^f	
20:2(ω6)	0.5±0.05 ^a	0.8±0.05 ^a	0.7±0.05 ^b	0.3±0.05 ^c	0.5±0.05 ^d	0.6±0.05 ^e	0.6±0.05 ^f	0.3±0.03 ^c	
20:3(ω6)	0.5±0.05 ^c	1.4±0.20 ^b	1.2±0.20 ^b	0.7±0.07 ^c	0.7±0.07 ^c	0.7±0.07 ^c	0.5±0.05 ^f	0.6±0.05 ^c	
20:4(ω6)	13.5±0.15 ^c	10.6±0.10 ^c	12.2±0.15 ^c	16.7±0.20 ^b	12.9±0.15 ^d	10.3±0.10 ^b	11.7±0.10 ^c	18.0±0.20 ^b	
20:4(ω3)	0.1±0.01 ^d	0.3±0.03 ^b	0.3±0.03 ^b	0.2±0.02 ^c	0.2±0.02 ^c	0.3±0.03 ^b	0.4±0.04 ^a	0.2±0.02 ^c	
20:5(ω3)	7.8±0.30 ^{bc}	6.2±0.30 ^{bc}	7.7±0.30 ^{cd}	8.4±0.30 ^{de}	7.3±0.30 ^{de}	7.1±0.30 ^{de}	7.2±0.30 ^{de}	7.9±0.30 ^b	
22:4(ω6)	1.9±0.10 ^b	0.6±0.06 ^c	1.2±0.10 ^c	1.7±0.10 ^c	2.0±0.10 ^b	1.0±0.10 ^c	1.0±0.10 ^c	2.3±0.10 ^b	
22:5(ω3)	3.8±0.20 ^b	3.2±0.10 ^b	3.7±0.10 ^b	4.1±0.20 ^b	4.2±0.20 ^b	3.4±0.10 ^b	3.5±0.10 ^d	3.6±0.10 ^d	
22:6(ω3)	3.7±0.20 ^f	2.9±0.10 ^f	3.9±0.20 ^f	6.5±0.50 ^f	4.6±0.30 ^f	2.6±0.10 ^f	4.5±0.30 ^f	5.8±0.40 ^f	
Σpolyenes	41.9	35.5	40.1	44.1	41.3	33.6	37.9	43.5	
TEFA(%)	23.4	19.9	21.1	22.1	21.7	18.3	19.8	22.6	
TUFA/TSFA	2.9	2.2	2.6	3.0	2.1	2.5	3.1	3.1	
TPEA/TMFA	1.3	1.1	1.2	1.4	1.2	1.0	1.1	1.3	

* Refer to the footnote in Table 1 of * symbol
 Mean±SD of triplicate experiments and with the same lettered superscripts in a row's significantly different($p<0.01$) by DMRT.
 TEFA : total essential fatty acid, TUFA : total unsaturated fatty acid, TPEA : total polyenoic fatty acid,
 TMFA : total monoenoic fatty acid.

로 비슷한 경향이나 전반적으로 그 변화가 미미한 반면, 포화산은 중성지질에 비해 상당히 큰 폭으로 변하고 있는데 8월에 32% 수준으로 가장 많았으나 이후 점차 감소하여 3월에는 25% 정도로 떨어지고 그 대신 polyene산 조성은 8월, 35%이던 것이 3월에는 44% 정도로 높아지고 있어 PC의 지방산 조성도 시기에 따라 크게 달라짐을 알 수 있다. 한편 지방산 조성의 시기별 변화를 보면, 월동 이후 5월(산란기전)에는 16:0, 18:1을 주체로 한 포화산과 monoene산 조성이 3월(동면직후) 보다 소폭 증가하고 반대로 polyene산은 감소 경향이나 그 차가 크게 미미한 반면 고도 polyene산 조성은 중성지질과 매우 유사하게 변하고 있는데 즉, 18:2와 18:3(ω 3) 조성비가 2~3%정도씩 높아진 대신 고도 polyene산 대부분은 감소 경향으로 특히 20:4(ω 6)은 5% 가까이 줄어들어 감소폭이 가장 큰 것으로 되어 있다. 竹内 등²⁶⁾과 佐藤 등²⁷⁾은 담수어인 잉어와 *Tilapia nilotica*에서 먹이를 통하여 18:2와 18:3이 체내에 흡수되면 인지질중에 20:4(ω 6)과 22:6(ω 3) 조성이 증가하지만 축적지질인 TG에서는 18:2와 18:3만 증가하는 것으로 보고한바 있다. 본 연구결과에서도 18:2와 18:3(ω 3) 함량이 전반적으로 중성지질에 비해 절대적으로 적은 반면 20:4(ω 6), 22:6(ω 3)등은 훨씬 많이 이와 같은 경향이고 더욱이 온도가 낮아지면 어류는 육상동물과 달리 불포화도가 증가한다는 사실을 감안하면²⁸⁾ 겨울철에 인지질의 지방산 중 18:2와 18:3(ω 3)이 각각 20:4(ω 6) 또는 22:5(ω 6)와 22:6(ω 3)로 전환되어져^{26), 27)} 그 함량이 낮아졌다가 월동 후 수온이 높아지고 색이 활동이 재개되면서 먹이를 통해 이들 성분이 흡수되거나 역반응을 통하여 증가한 것으로 추측된다. 하지만 8월에는 16:0, 18:0 등 포화산 구성비가 소량 높아진 반면, 18:3(ω 3) 등을 포함한 고도 polyene산 대부분은 상대적으로 감소 경향을 보이고 있어 불포화도가 그 만큼 낮아지고 있는데 이는 서식 수온이 급격히 높아짐에 따라 세포내 유동성을 완화하기 위하여 용점이 보다 높은 포화산을 선택적으로 흡수하거나 흡수된 monoene 산 등을 포화산으로 전환한데서 비롯된 것으로 생각된다. 이에 반해 11월부터는 16:0, 18:0의 포화산과 18:1, 18:2, 18:3(ω 3) 조성이 다시 감소 경향인 반면 20:4(ω 6), 20:5(ω 3), 22:5(ω 3), 22:6(ω 3) 조성은 점차 증가하기 시작해서 동면이 끝난 이듬해 3월에는 불포화도가 더 큰 폭으로 높아졌으며 특히 20:4(ω 6)와 22:6(ω 3)의 증가폭이 두드러져 필수지방산 조성비도 높아지는 경향을 보이고 있다. 이 결과를 유사조인인 竹内 등⁶⁾의 보고와 비교해 보면 잉어를 86일간 절식한 결과, 어체에 함유된 극성지질 함량은 별다른 변화가 없는

데도 지방산 조성에 있어서는 TG획분과 마찬가지로 16:0, 18:2, 18:3 조성의 소폭 감소에 반하여 20:4(ω 6)와 22:6(ω 3) 조성은 그 만큼 증가한 것으로 되어 있어 대체로 비슷한 경향이나 절식 42일째인 옥새송어에서는 16:0과 22:6(ω 3)의 증가에 반하여 18:1 조성이 대폭 감소한 것으로 되어 있어 서로 다른 경향을 보이고 있고 그밖에 Kayama 등²⁸⁾의 보고에서 *porphyra*를 통하여 18:1이 18:3으로 18:3이, EPA로 전환이 시사되고 있어 인지질 조성의 변화형태도 어종이나 서식조건에 따라 상당히 다양하리라 생각된다. 그러나 상기 결과에서 18:2에 비해 18:3(ω 3) 조성의 감소시점이 빠르고 전반적으로 20:5(ω 3)함량이 22:5(ω 3)와 22:6(ω 3)보다도 훨씬 많이 분포되어 있음을 감안하면 이 결과는 Kanazawa 등²⁹⁾이 지적한 담수어가 해산어에 비해 18:3(ω 3)을 고도 polyene산으로 전환하는 기능이 훨씬 강하다는 보고와 특히 그 기능이 18:3(ω 3)을 20:5(ω 3)로 전환하는 속도가 20:5(ω 3)을 22:5(ω 3) 또는 22:6(ω 3)로 전환하는 속도보다 훨씬 빠르다는 Wat-anabe의 보고²⁴⁾와 부합될 것으로 보인다. 따라서 월동 시 불포화도가 높아진 것은 오랜 절식에도 불구하고 온도가 급격히 떨어짐에 따라 세포내 유동성 조절을 위한 일환으로 고도 polyene산 함량이 점차 많아지고 이들이 인지질에 이행되어진 때문으로 판단되나 *Tilapia nilotica*를 절식한 결과, 절식 초기에는 인지질이 감소하고 이후에는 중성지질이 감소한다는 佐藤 등¹⁵⁾의 보고를 미루어 에너지원으로서 소비와 축적에는 중성지질, 특히 TG가 관계되지만 인지질에서도 월동 전후 16:0, 18:0 조성비가 다소의 감소 경향을 보이고 있어 이 역시 에너지원으로서의 소비나 고도 polyene산으로의 전환과 어느 정도 관련이 있을 것으로 생각된다.

요 약

동면어류인 미꾸라지를 일정시기(산란기전:5월, 산란기후:8월, 동면직전:11월, 동면직후:3월) 별로 채취한 다음 자·웅별 전육질부를 시료로 취하여 지방질과 중성 및 인지질 조성을 분석, 검토하였다. 중성지질이 구성지질의 대부분을 이루었고 다음은 인지질, 당지질 순이었으며 그 조성과 변화 pattern이 자·웅이 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 3월 이후 중성지질의 조성비가 점차 많아져 8월에는 90% 가까이 증가하였고 이후 점차 감소하여 이듬해 3월에는 60% 이하로 떨어졌으나 당·인지질은 역으로 3월이 가장 많았다. 중성지질과 인지질 중에는 각각 triglyceride와 phosphatidyl choline 조성이 가장 많았으며 그 함량은 8월에 최

고치를, 3월에 최소치를 나타내었다. 중성지질의 주요 지방산은 16:0, 16:1, 18:1, 18:2, 18:3($\omega 3$) 등으로 이 중 16:1 조성은 인지질보다 월등히 많았고 20:4($\omega 6$), 20:5($\omega 3$), 22:6($\omega 3$) 등 고도 polyene산은 훨씬 적게 분포되었다. 중성지질의 지방산중 16:0 조성은 연중 거의 변화가 없었으나 16:1, 18:1, 18:2, 18:3($\omega 3$)은 3월보다 5월이 2~4% 정도 높았고 고도 polyene산 조성은 그만큼 적었다. 이중 16:1 조성은 5월 이후 계속 줄어든 반면, 18:1, 18:2 조성은 11월까지 거의 비슷하였다. 또, 8월에는 18:0, 14:1, 17:1 조성의 증가로 포화 및 monoene산 조성이 다소 높아지고 고도 polyene 산 조성은 더욱 줄어들어 불포화도가 최소치를 나타내었다. 11월부터는 그 반대로 포화 및 monoene산 조성이 점차 줄어들어 동면 직후인 3월에는 18:0, 16:1, 18:1, 등 대부분의 포화산과 monoene산 및 18:2 조성이 더 큰 폭으로 떨어졌고 20:1, 20:4($\omega 6$), 20:5($\omega 3$), 22:6($\omega 3$) 조성비는 그 만큼 더 높아지는 경향이었다. 인지질은 16:0, 16:1, 18:1, 18:2, 20:4($\omega 6$), 20:5($\omega 3$)이 주요 지방산이었고 3월과 5월 사이에 포화산과 monoene산 조성은 거의 차이가 없었으나 polyene산 조성은 중성지질과 비슷하게 변하였다. 8월에는 16:0, 18:0 등 주로 포화산 조성이 높아지고 고도 polyene산 조성은 그만큼 줄었으나 11월부터는 16:0, 18:0과 18:1, 18:2, 18:3($\omega 3$) 조성이 다시 줄고 대부분의 고도 polyene산 조성은 점차 많아져 이듬해 3월에는 중성지질과 마찬가지로 불포화도가 더 큰 폭으로 커지고 특히 18:2, 18:3($\omega 3$)와 20:4($\omega 6$)와 22:6($\omega 3$)의 변화가 두드러졌다.

참고문헌

- Shimeno, D., Kheyali, S. and Takeda, M.: Metabolic adaptation to prolonged starvation in carp. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 56(1), 35-41 (1990)
- 土屋謙彥: 改訂 水産化學, p8-266. 恒星社 厚生閣, 東京 (1962)
- Robinson, J. S. and Mead, J. F.: Lipid absorption and deposition in rainbow trout (*Salmo gairdnerii*). *Can. J. Biochem.*, 51, 1050-1058 (1973)
- Brown, W. D. and Tappel, A. L.: Fatty acid oxidation by carp liver mitochondria. *Arch. Biochem. Biophys.*, 85, 149-158 (1959)
- 村田壽, 東敏春: 魚類の脂肪酸代謝に関する研究 IV. コイ血合肉ミトコンドリアにおける酸化に基づく脂肪酸の減少率. 日水誌., 45, 211-217 (1979)
- 竹内俊郎, 渡邊武: コイおよびニジマスの體組成および脂肪酸組成に及ぼす絶食および水温の影響. 日水誌., 48(9), 1307-1316 (1982)
- Nakagawa, H. and Kasahara, S.: Effect of Ulva meal supplement to diet on the lipid metabolism of Red Sea Bream. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 52(11), 1887-1893 (1986)
- 박일웅, 홍재식, 이근광, 김명곤, 김종배, 강귀환: 동면어류의 시기별 근육성분분포에 관한 조직학적 관찰. 1. 미꾸라지 (*Misgurnus mizolepis*) 근육조직중 탄수화물, 단백질 및 지방질 분포의 변화. 韓國魚類學會誌., 7(2), 187-194 (1995)
- Bligh, E. G. and Dyer, W. J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917 (1959)
- Folch, J., Lees, M. and Sloane-Stanley, G. H.: A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. *J. Biol. Chem.*, 226, 497 (1957)
- Rouser, G., Kritchevsky, G. and Nelson, G. J.: Quantitative analysis of brain and spinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetone for elution of glycolipids. *Lipids*, 2, 37 (1967)
- Firestone, D. and Horwitz, W.: IUPAC gas chromatographic method for determination of fatty acid composition. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 62, 709 (1979)
- 姜景來: 미꾸리 養殖의 實際. 新亞出版社, p49~63 (1984)
- 朴一雄: 미꾸라지(*Misgurnus mizolepis*)와 꽁뚱어(*Boleophthalmus pectinirostris*)의 時期別營養成分 및 組織의 變化, 全北大學校大學院, 博士學位論文 (1995)
- 佐藤秀一, 竹内俊郎, 渡邊武: *Tilapia nilotica*の體組成および脂肪酸組成に及ぼす絶食および水温の影響. 日水誌., 50(1), 79-84 (1984)
- Holub, B. J., Nilsson, K., Piekarski, J. and Slinger, S. J.: Biosynthesis of lecithin by the CDP-choline pathway in liver microsomes of rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *J. Fish. Res. Board Can.*, 32, 1633-1637 (1975)
- 豊木正道: 魚類の脂質加水分解、酸化、油焼、魚の品質、水産學シリズ (4), 恒星社 厚生閣, 東京, p921~925. (1974)
- 하봉석, 강동수: 수산물의 지질에 관한 연구(제 5보). 쏘가리, 엮지, 누치 및 메기의 근육 지질 조성의 비교. 韓國營養食糧學會誌., 19(4), 291-300 (1990)
- Smith, M. W. and Ellory, J. C.: Temperature-induced changes in sodium transport and Na^+/K^+ adenosine triphosphatase activity in the intestine of goldfish (*Carassius auratus L.*). *Comp. Biochem. Physiol.*, 39(A), 209-218 (1971)
- Thomson, A. J., Sargent, J. R. and Owen, J. M.: Influence of acclimatization temperature and salinity on ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) dependent adenosine triphosphatase and fatty acid composition in the gills of the eel (*Anguilla anguilla*). *Comp. Biochem. Physiol.*, 56(B), 223-228 (1977)
- 平野敏行, 須山三千三: 天然および養殖アユの脂質の脂肪酸組成とその季節變化. 日水誌., 49(9), 1459-1464 (1983)
- Takeuchi, T., Watanabe, T., Satoh, S., Ida, T. and Yaguchi, M.: Changes in proximate and fatty acid compositions of carp fed low protein-high energy diets due to starvation during winter, *Nippon Suisan Gakkaishi*, 53(8), 1425-1429 (1987)
- Yamada, K., Kobayashi, K. and Yone, Y.: Conversion of linolenic acid to $\omega 3$ -highly unsaturated fatty

- acid in marine fishes and rainbow trout. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **46**(10), 1231-1233 (1980)
24. Watanabe, T., Oowa, F., Kitajima, C. and Fujita S.: Relationship between dietary value of brine shrimp *Artemia salina* and their content of $\omega 3$ highly unsaturated fatty acids. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **46**(1), 35-41 (1980)
25. 坂口宏海: 絶食時におけるハマチの血液、肝すい臓の化學成分などの變化について。日本誌., **42**(11), 1267-1272 (1976)
26. 竹内俊郎, 渡邊 武: コイの必須脂肪酸要求量。日本誌., **43**(4), 541-551 (1977)
27. 佐藤秀一, 竹内俊郎, 渡邊 武: *Tilapia nilotica*の必須脂肪酸要求。日本誌., **49**(7), 1127-1134 (1983)
28. Kayama, M., Tsuchiya, Y. and Mead, J. F.: A model experiment of aquatic food chain with special significance in fatty acid conversion, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **29**, 452-458 (1963)
29. Kanazawa, A., Teshima, S. and Ono, K.: Relationship between essential fatty acid requirements of aquatic animals and the capacity for bioconversion of linolenic acid to highly unsaturated fatty acids, *Comp. Biochem. Physiol.*, **63(B)**, 295-298 (1979)

(1997년 2월 13일 접수)

Purge와 Trap Headspace Sampler를 이용한 녹차의 휘발성 성분

이재곤 · 권영주 · 장희진 · 곽재진 · 김옥찬 · 최영현

한국인삼연초연구원 화학부

Volatile Components of Green Tea(*Camellia sinensis* L. var. *Yabukita*) by Purge and Trap Headspace Sampler

Jae-Gon Lee, Young-Ju Kwon, Hee-Jin Chang, Jae-Jin Kwag,
Ok-Chan Kim and Young-Hyun Choi

Div. of Chemistry, Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

Abstract

Volatile components of green tea were isolated by purge and trap headspace method and were analyzed by GC and GC/MSD. And then headspace volatiles were compared with volatiles isolated by simultaneous distillation-extraction(SDE) method. A total of 99 components were identified in the green tea volatile components, from which 88 components were identified in the headspace volatiles, contained 20 alcohols, 30 hydrocarbons, 21 aldehydes, 10 ketones, 2 acids and 5 miscellaneous components. The major components were low boiling components, such as methyl butanal(3.1%), 1-penten-3-ol(5.48%), 2-penten-1-ol(2.89%), hexanal(5.77%), heptanal(1.90%), and were 2,4-heptadienal(4.28%), linalool(2.27%), 2,6-dimethyl cyclohexanol(2.57%), α -pinene(1.52%), caryophyllene(1.70%), and carbonyl compounds, such as α -ionone(2.62%), β -ionone(2.98%), β -cyclocitral(2.0%). On the other hand SDE volatiles, from which 64 components were identified, contained 16 alcohols, 16 hydrocarbons, 15 aldehydes, 10 ketones, 3 acids and 4 miscellaneous components. The major components were alcohols, such as, benzyl alcohol(3.79%), linalool(9.52%), terpineol(2.16%), geraniol(2.75%), nerolidol(6.50%), ketones, such as α -ionone(1.77%), β -ionone(4.80%), geranyl acetone(1.82%) and acids, such as hexanoic acid(1.45%), nonanoic acid(1.11%).

Key words : green tea, headspace volatiles

서 론

식품에서 향기는 맛, 색깔, 조직감 등과 함께 품질을 평가하는데 매우 중요한 요소 중의 하나인데 향에 대한 연구는 사람의 감각에 의한 관능적 특성에 관한 연구와 함께 향기의 특성을 좌우하는 휘발성 성분의 조성을 분석하는 분석기술적인 면이 중요한 의미를 갖는다.

Headspace 분석법은 휘발성 성분을 실온에서 불활성 기체를 이용하여 휘발시켜 Tenax GC, active carbon, silica gel 같은 흡착제에 흡착시킨 후 추출 및 농축 단계를 거치지 않고 바로 GC에 주입시키는 방법^{1, 2)}으로 식품 등의 휘발성 성분 분리에 비교적 많이 쓰이는 방법들인 수증기증류법³⁾, 용매추출법^{4, 5)}, 동시증류추출(simultaneous distillation-extraction, SDE)법^{6, 7)} 등에 비해 미량 성분 및 저비점 성분의 분석이 용이하고 열에 의한 내용성분의 변화가 없으며 용매를 사용하지

않아 용매와의 2차 반응이 일어나지 않는 장점이 있는 것으로 알려져 있어^{8, 9)} 특히 쌀¹⁰⁾과 같은 곡물류, 잎담배^{11~13)}, 과일류^{14, 15)}, 육류¹⁶⁾, 생선류¹⁷⁾, 유제품^{18, 19)}, 진과류²⁰⁾ 등 가열하면 성분의 변화가 일어날 수 있는 물질들의 향기성분 연구에 많이 이용되어져 왔다. Headspace 분석법은 휘발성 성분을 포집하는 방법에 따라 크게 세 가지로 분류되는데²¹⁾ 밀폐된 용기안에 정지상태로 놓여있는 시료에서 운동을 하지 않은 자연상태로 휘발된 성분들을 분리하는 static headspace법, 시료를 교반기로 교반시켜 휘발된 성분들을 질소 등의 기체로 밀어내어 흡착제에 흡착시키는 dynamic headspace법과 가장 최근에 개발된, 시료를 기체로 purging시켜 휘발되는 성분들을 흡착제에 흡착시키는 purge와 trap headspace법이 있다.

녹차(*Camellia sinensis* L. var. *Yabukita*)는 최근 들어 소비가 급격히 늘어나고 있는 기호유료 중의 하나