

까치복 알의 지질 조성에 관한 연구

이민경 · 조용계

동아대학교 식품영양학과

Studies on Lipid Composition of Egg from *Fugu xanthopterus*

Min-Kyung Lee and Yong-Goe Cho

Department of Food and Nutrition, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

Abstract

Total lipid were extracted from the eggs of *Fugu xanthopterus* and were then resolved into lipid subclasses by silica gel column chromatography. The fatty acid composition of total lipid, triacylglycerols, phospholipids and wax esters of these oils were analyzed by gas-liquid chromatography. Proximate percentage of total lipid from the samples was 12.63%. The lipid classes of eggs of *Fugu xanthopterus* fractionated by silica gel column chromatography were 59.37% of triacylglycerols, 15.46% of phospholipids, 6.9% of wax esters. The egg lipid obtained from *Fugu xanthopterus* was enriched with DHA in every class. In particular, the phospholipid contained the highest level of DHA(19.3%) than the other. The sum of polyenoic acids including DHA was 37.3%, followed by saturated fatty acids(35.3%) and then by monoenoic acids(27.4%). The fatty alcohols were mainly composed of saturated alcohols such as C_{16:0} alcohol(62.6%), C_{14:0}(7.9%) and C_{18:0}(5.8%), while the level of polyene alcohols was strikingly low compared with that of saturated alcohols.

Key words : *Fugu xanthopterus*, egg, DHA

서론

어유에는 EPA(eicosapentaenoic acid, C_{20:5(n-3)})나 DHA(docosahexaenoic acid, C_{22:6(n-3)})와 같은 n-3계의 장쇄 고도 불포화 지방산(n-3 poly unsaturated fatty acid : n-3 PUFA)이 많이 함유되어 있다는 것이 알려져 있다¹⁾.

Dyerberg 등^{2, 3)}이 Greenland 에스키모인들에 대한 광범위한 역학조사를 실시한 결과, 이들에게는 순환계통의 질환이 거의 없다는 사실을 확인하고, 이는 이들이 다량 섭취하고 있는 어유 성분 중 EPA 및 DHA와 같은 n-3계 지방산 때문이라고 결론을 지었다. 이 보고를 시작으로 하여 n-3계 고도 불포화 지방산에 대한 다각적인 연구가 활발하게 이루어지게 되어 n-3 PUFA는 인체내에서 여러 가지 생리적 작용을 하고 있음이 판명

되었다³⁾.

Harris 등^{4, 5)}은 어유에 함유되어 있는 EPA와 DHA는 n-6계 PUFA에 비해 혈청 cholesterol이나 triacylglycerol을 보다 효과적으로 감소시켜 주며 혈관 수축과 혈액응고 작용을 억제해 노화를 예방하고 혈전증, 동맥경화증 등 순환기 계통의 질환 방지 및 특정한 종양의 발육 억제 효과가 있다고 한다.

한편 모유 속에는 소량의 DHA가 함유되어 있다고 하나⁶⁾, 인체는 체내의 EPA나 DHA의 생리적 기능을 수행하기 위해 n-3 PUFA를 식품으로 섭취해야 하는데 DHA가 많은 식품 재료로는 참치, 정어리, 대구, 고등어 등의 등푸른 생선이 있다⁷⁾. 어유를 어체에서 추출할 때 고도 불포화 지방산의 산화 내지는 이성화가 일어나기 쉽고 단백질이 변성되어 그 이용율이 저하되어 결과적으로 정제 비용이 높아지므로 보다 비용이 적게 드

는 어유원을 발굴해야 한다.

현재, DHA는 EPA와 혼합물로서 ethyl ester화 시켜 캡슐로 된 제품이 시판되고 있으나⁸⁾ Lawson과 Hughes⁹⁾는 DHA나 EPA가 혈중으로 흡수되는 비율은 ethyl ester로 섭취한 경우보다 TG로 섭취한 경우가 약 3~4배 높다고 보고하고 있어 DHA나 EPA를 TG형으로 섭취함이 바람직하다고 생각된다.

본 연구는 그 담백한 맛 때문에 우리가 흔히 먹는 복어를 시료로 채택하여 독성으로 인해 먹지 못하고 폐기하는 알에 DHA 함량이 높음을 알리고 공업적으로나 의학, 식용으로 활용할 수 있는 방안을 모색코자 하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용한 까치복(*Fugu xanthopterus*)알은 부산 자갈치 시장에서 구입하여 냉동실에서 보관하였다가 실험에 사용하였다.

2. 총지질 추출

냉동된 시료를 해동하여 Bligh & Dyer 법¹⁰⁾에 따라 추출하였다. 즉 시료를 마쇄하여 CHCl₃:methanol (2:1, v/v) 혼합용액으로 추출하고 다음에 CHCl₃ 용매로 3회 반복추출, 여과한 후 여기에 1% NaCl 용액을 가하여 수용성 물질을 제거하고 CHCl₃ 층만을 모아 rotary vacuum evaporator에서 용매를 제거하여 총지질을 얻었다.

3. 알 지질의 조성 확인

추출한 총지질의 조성을 TLC로 확인하였다. 즉, 시료지질을 TLC plate(20cm×20cm, thickness 0.2 mm, Merck, Darmstadt, Germany)에 표준물질과 함께 spotting하여 n-hexane:diethyl ether:acetic acid(80:20:1, v/v/v)의 전개용매로 상승법으로 전개시킨 후 발색제로서 50% H₂SO₄를 분무한 다음 탄화시켜, 지질 조성을 확인하였다.

4. 지방산의 조성별 분획

까치복 알(0.674g)의 지질을 silica gel column chromatography로 지방산 조성별 분획하였다. 즉 120℃에서 5시간 동안 활성화 시킨 50g의 silica gel 60(70~230 mesh, Merck 社製)으로 충전시킨 column에 흡착시킨 후 100% hexane, 3, 5, 7%의 ether-hexane 순으로 용출시키고 다음으로 100% ether,

100% methanol을 용출시켜 시료지질을 조성별로 분획하였다. 분획한 지질은 N₂ 기류하에서 용매를 완전히 제거한 후 무게를 측정하여 그 함량을 구하였다.

5. Fatty acid methyl ester (FAME) 조제 및 wax ester의 FAME와 free fatty alcohol의 상호분리

시료에서 얻은 총지질과 각각의 지질분획한 지방산은 sodium methoxide법으로 methyl ester화 하여 GC로 분석하였고 silica gel column chromatography에 의해 얻은 wax ester 분획은 Fig. 1에서와 같은 방법으로 하여 FAME와 FFAL을 각각 분리하였다.

6. GC에 의한 지방산 분석^{11, 12)}

시료의 총 지질과 분획별 FAME는 GC로 분석하였다. 즉 carbowax 20M이 coating된 fused silica column(25m×0.20mm, i.d.)을 사용한 Hewlett Packard 5890 capillary gas chromatography로 분석하였다. Column 온도는 175℃에서 3분간 유지 후 205℃까지 4℃/min로 승온하여 30분간 유지토록 하였으며

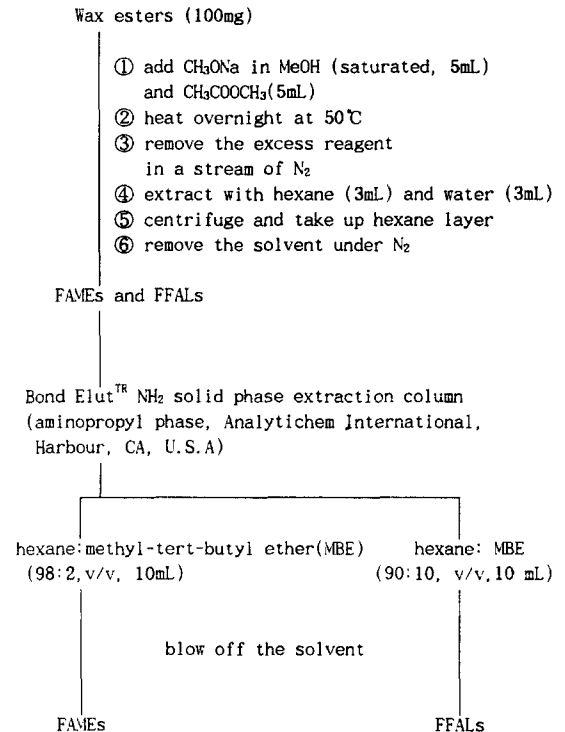


Fig. 1. Wax ester transmethylation and separation of fatty acid methyl ester(FAME) from free fatty alcohols(FFAL).

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

Instrument	: Hewlett Packard 5890 Capillary Gas Chromatography
Column	: A fused silica column(25m×0.20mm, 0.5 μ m) coated with Carbowax 20M(Hewlett Packard, Avondale, PA, USA)
Column temp	: Held at 175 $^{\circ}$ C for 3min., then temperature programmed at 4 $^{\circ}$ C /min to 205 $^{\circ}$ 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)

Table 2. Lipid content of the eggs from *Fugu xanthopterus*

Sample wt. (gr)	Moisture (%)	Lipids	
		(g)	(%)
12.4	62.5	1.6	12.6

carrier gas로는 H₂를 사용하였다(Table 1).

결과 및 고찰

1. 알의 총지질 함량

Table 2에서와 같이 까치복 알의 총 지질 함량은 12.6%였으며 수분은 62.5%로 나타났다. 李¹³⁾는 등줄송어 알의 경우 지질함량이 18.5%, 丁¹⁴⁾은 대구알에 5.9%의 지질이 들어 있다고 보고한 바가 있다.

2. 알 지질의 TLC 확인

까치복 알의 지질 조성을 확인하기 위하여 근육, 내장, 알, 그리고 송어알을 TLC 한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 까치복 알 지질에 주된 성분은 TG였으며 free fatty acid와 sterol도 검출되었다. 또 wax ester가 소량 존재하고 있었으나 근육이나 내장에는 이 wax ester가 검출되지 않았다.

3. 알 지질의 분획별 함량

까치복 알의 지질을 column chromatography에 의해 분획하여 지질성분과 그 함량비를 알아본 결과 TG가 59.37%로 가장 많았으며 인지질이 15.46%였고, wax ester는 6.9%였다.

일반적으로 어난유에는 wax ester가 존재한다고 알려져 있는데 예로서 송어과에 속하는 등줄송어의¹³⁾ 난유에는 wax ester가 50.9%, TG가 24.6%, 인지질이 18.2%로 wax ester가 TG함량보다 높은 것으로 보아 wax ester가 등줄 송어알의 발생과 깊은 관계가 있는 것으로 판단된다.

수산동물은 서식환경이 급격히 변하기 쉬우므로 여기

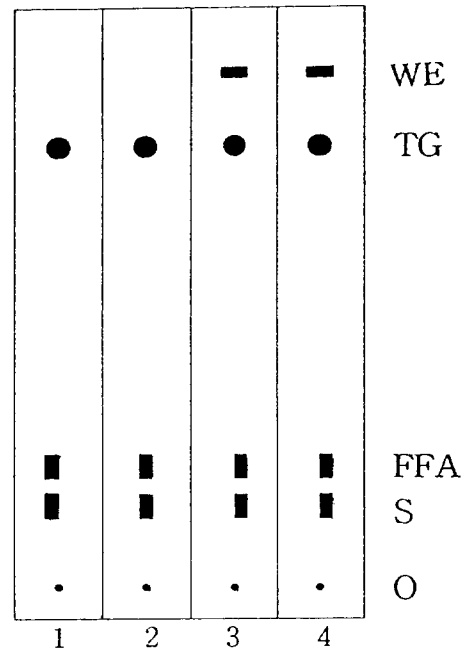


Fig. 2. TLC gram of the oils from the tissues of *Fugu xanthopterus*. 1. Muscle 2. Intestine 3. Egg 4. Egg of *Liza carinata* WE : wax ester TG : triglyceride FFA : free fatty acid O : origin S : sterol

에 대비한 에너지원으로 TG대신 소모량이 매우 효율적인 wax ester를 저장하고 있는 예도 많다. 심해산 어류인 *Hoplostethus atlanticus*^{15,16)}, *Ruvettus pretiosus*^{17,18)}, *Stenobranchius laucopsarus*¹⁹⁾, 그리고 *Alloctytus verrucosus*²⁰⁾ 등에도 이들의 wax ester함량은 각각 94.9, 5, 91.4, 76%로써 상당히 높다고 보고된 바 있다.

wax ester를 가지는 수산동물들은 그 종류에 따라 난소, 근육, 또는 간 등 wax ester를 축적하는 조직이 상이한 경우가 허다한데 이것은 식물연쇄에 의하여 얻어지는 wax ester가 동물들의 각 조직의 생화학적 대사의 차이로 인해 각기 다른 부위에 축적되는 것으로 판

Table 3. The fatty acid composition of eggs from *Fugu xanthopterus*

Fatty acid	Egg				
	Total	WE		TG	PL
	FA	FA	AL	FA	FA
14:0	3.2	0.5	7.9	2.1	1.5
14:1					
14:1(n-5)	1.2				
15:0	0.1	0.1	4.2	0.5	0.4
16:0	21.0	4.5	62.6	23.5	21.3
16:1(n-7)	7.6	7.9	5.1	10.6	5.7
16:1(n-5)	1.6		0.2		
16:2(n-4)	1.0	0.5		0.7	0.6
16:3(n-3)	0.1	0.8		0.8	0.5
16:4(n-3)	0.3	0.2		0.2	0.1
15 Me 16:0	0.1	0.5	1.9	0.3	0.5
14 Me 16:0	0.2		0.7		
17:0	1.0	0.2	2.1	0.5	0.4
17:1(n-8)			0.5		
18:0	8.9		5.8	5.9	5.5
18:1(n-9)	11.3	36.4	3.7	30.8	17.2
18:1(n-7)	3.5		1.3		
18:1(n-5)	0.2				
18:2(n-6)	1.1	2.7	0.3	1.9	1.2
18:2(n-4)	0.3		0.3		
18:3(n-6)	0.1				
18:3(n-3)	0.7	1.2		0.8	0.5
18:4(n-3)	0.4	0.8		0.6	0.4
19:0	0.4		0.3		
20:0	0.3		0.8		
20:1(n-9)	1.1	2.7	0.8	2.4	1.3
20:1(n-7)	0.5		0.4		
20:2(n-9)					
20:2(n-6)	0.2	0.7	0.1	0.4	0.4
20:3(n-9)	0.1				
20:3(n-6)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
20:3(n-3)	0.2				
20:4(n-6)	3.7	6.4		2.2	11.3
20:4(n-3)	0.5	1.3		0.4	0.2
20:5(n-3)	2.8	13.1	0.3	2.3	2.8
21:5(n-3)	0.3				
22:0	0.1		tr		
22:1(n-11)	0.2		0.5		
22:1(n-9)					
22:4(n-6)	1.2	2.2		0.6	1.3
22:4(n-3)	0.5				
22:5(n-6)	1.9	0.4		0.6	2.2
22:5(n-3)	6.0	5.3		3.7	5.0
22:6(n-3)	15.7	11.5		7.9	19.3
24:1(n-9)	0.2				
ΣSaturated	35.3	5.8	86.3	32.8	29.6
ΣMonoenes	27.4	47.0	12.5	43.8	24.2
ΣPolyenes	37.3	47.4	1.2	23.3	46.0

단된다

4. 알지질의 지방산 조성과 각 분획별 함량

Table 3에는 까치복 알의 각 분획별 지방산 조성과 wax ester의 alcohol 조성을 나타내었다. 각 분획마다 고도 불포화 지방산 중 DHA(C_{22:6(n-3)})의 함량이 높게 나타났는데 인지질 분획에서 19.3%로 가장 높게 나타났으며 wax ester의 지방산 부분에는 11.5%, 그리고 TG에는 7.9%로 가장 낮았다. DPA(C_{22:5(n-3)})가 생체 내에서 DHA로 쉽게 전환된다고 가정하면, DHA의 함량(11.6~24.3%)은 어느 수산물의 유지에서보다 높다고 하겠다. EPA(C_{20:5(n-3)})의 경우는 wax ester의 지방산에서 13.1%로 가장 많았고 인지질과 TG에는 각각 2.8, 2.3%로 비슷하게 나타났다.

위에서 본 바와 같이 각 분획마다 고도 불포화 지방산의 함량이 높았는데 총 지질의 지방산 조성을 살펴보면 포화 지방산이 35.3%, 모노 불포화 지방산은 27.4%였고, 고도 불포화 지방산이 37.3%로 나타났는데 다른 해산 어류인 정어리, 꽂치, 멸치, 명태²¹⁾ 등에서도 각각 39.7, 52.4, 42.1, 35.9%로 많은 양의 고도 불포화 지방산이 들어 있음을 알 수 있다.

Wax ester의 분획에 있어서 지방산 조성은 모노 불포화 지방산과 고도 불포화 지방산이 47.0, 47.4%로 비슷하게 나타났으며 포화 지방산은 5.8%에 지나지 않아 어느 분획보다 그 함량이 낮았다. Wax ester는 어란의 여러 생리적 역할을 수행하는데 있어서 낮은 온도에서도 액상을 유지할 수 있는 모노 불포화 또는 고도 불포화 지방산을 필요로 하는 것 같다. 이와 같은 사실은 등줄송어의 난유¹³⁾에서도 볼 수 있다.

한편 wax ester의 알코올 분획에서는 고도 불포화 알코올이 1.2%로 매우 적은 양이 존재하고 있음이 특징적이었는데 이는 지방산에서 알코올로 전환시키는 환원요소가 불포화 지방산에는 거의 친화성이 없음을 나타내고 있다고 볼 수 있다. 포화 알코올은 C_{16:0}가 62.6%로 가장 많이 검출되었고, C_{18:1(n-9)}이 주성분인 모노 불포화 알코올은 12.5%였다. 또한 Fig. 3에는 까치복 알의 총지질의 GLC chromatogram을, Fig. 4에는 wax ester의 free fatty alcohol의 GLC chromatogram을 나타내었다.

요 약

까치복 (*Fugu xanthopterus*) 알을 총지질 함량과 silica gel column chromatography로 조성별 분획하여 얻은 TG, 인지질, wax ester의 지방산과 wax ester의

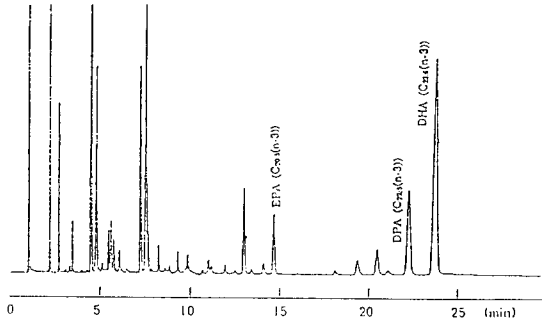


Fig. 3. GLC chromatograms of fatty acid methyl esters of total lipids from *Fugu xanthopterus* eggs.

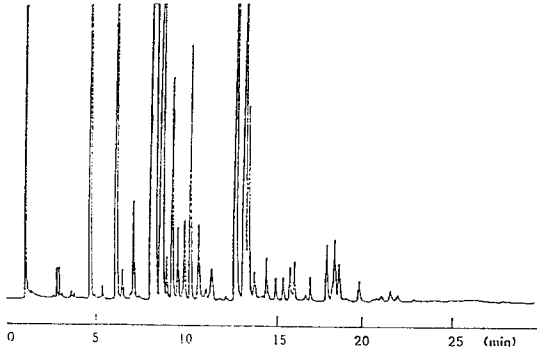


Fig. 4. GLC chromatograms of free fatty alcohols of wax esters from *Fugu xanthopterus* eggs.

알코올 조성을 GC로 분석하였다. 까치복 알의 총지질 함량은 12.6%였고 알 지질의 분획별 함량에서는 TG가 59.37%로 가장 많았고 인지질이 15.46%였으며 wax ester가 6.9%로 나타났다. 까치복 알의 지방산 조성은 각 분획마다 DHA의 함량이 높게 나타났으며 DPA, EPA의 함량도 높았음을 알 수 있었고 인지질 분획에서는 DHA가 19.3%로 가장 높게 나타났다. 포화 지방산, 모노 불포화 지방산, 고도 불포화 지방산의 함량은 각각 35.3, 27.4, 37.3%로 고도 불포화 지방산의 함량이 높게 나타났음을 알 수 있었다. 한편 까치복 알의 wax ester의 지방산 분획에서는 포화 지방산, 모노 불포화 지방산, 고도 불포화 지방산이 5.8, 47.0, 47.4%로 나타났다는데, 알코올 분획에서는 C_{16:0}가 62.6%로 높은 함

량을 나타내어 포화 알코올이 86.3%로 가장 많았음을 알 수 있었으며 고도 불포화 알코올은 1.2%의 아주 낮은 함량을 보인 것이 특징적이었다.

참고문헌

1. Koshio, S. Ackman, R. G. and Lall S. P. : *J. Agric. Food Chem.*, 42(5), (1994).
2. Bang, H. O. and Dyerberg : *J. Acta Med. Scand.*, 192, 85-94 (1972).
3. Bang, H. O. and Dyerberg : *J. Advances in Nutrition Research* (Draper, H. H., ed.) vol. 3, 1-22, Plenum, New York, NY (1980).
4. Harris, W. S., Dujovne, C. A., Zucker, M. and Johnson, B. : *Animals of Internal Medicine*, 109, 465-470 (1988).
5. Harris, W. S. : *J. Lipid Res.*, 30, 785-807 (1989).
6. Colin, F. Mffat, Alister S. McGill, Roy Hardy and Robert S. Anderson : *JAOCS*, 70(2), (1993).
7. Tsuneo Yamane, Tomomasa Suzuki, Youko Sahashi, Line Vikersveen and Tamotsu Hoshino : *JAOCS*, Vol. 69, no.11 (November 1992).
8. Douglas, G. Hayes and Robert Kleiman : *JAOCS*, Vol. 70, no. 6 (June 1993).
9. Lawson, L. D. and Hughes, B. G. : *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 152, 3287 (1988).
10. Bligh E. G. and Dyer, W. J. : *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911 (1959).
11. 趙鍊柱, 李玉景, 林永周 : *韓國油化學會誌*, 5, 13 (1988).
12. Christie, W. W., Brenchany, E. Y. and Stefanov, K. : *Chem. Phys. Lipids*, 46, 127 (1988).
13. 李慶姬 : 등줄승어 卵油의 脂質組成, 東亞大學校 碩士學位 請求論文, p. 12 (1988).
14. 丁淑姬 : 東亞大學校 碩士學位 請求論文 (1982).
15. Hayashi, K. and Takagi, T. : *Bull. Japan Soc. Sci. Fish*, 46(4), 459 (1980).
16. Buisson, D. H., Body, D. R., Dougherty, G. J., Eyres, L. and Vlieg P. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59 (9), 390 (1982).
17. Mori, M., Saito, T., Nakanishi, Y., Miyazawa, K. and Hashimoto, Y. : *Bull. Japan Soc. Sci. Fish*, 32(2), 137 (1966).
18. Nevenzel, J. C., Rodegker W. and Mead, J. F. : *Biochem.*, 4(8), 1589 (1965).
19. Nevenzel, J. C., Rodegker, W., Robinson, J. S. and Kayama, M. : *Comp. Biochem. Physiol.*, 31, 25 (1969).
20. Mori, M., Saito, T. and Nakanish, Y. : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish*, 32(8), 668 (1966).
21. Ahn, B. H. and Shin, H. K. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, 19, 181 (1987).

(1997년 5월 29일 접수)