

재첩의 脂質에 關한 研究

趙鏞桂 · 朴秀鎭 · 安哲佑
東亞大學校 食品營養學科 · 盛智工專大食品工業科

Lipids of Fresh-Water Cockle, *Corbicula elatior*

Yong-Goe JOH and Soo-Jin PARK

Dept. of Food & Nutrition Science, Dong-A University, Seogu, Busan, 600-02 Korea

Cheol-Woo AHN

Dept. of Food Technology, Sungji Institute of Technology, Namgu, Busan, 608 Korea

Present investigation was carried out to clarify chemical characteristics, lipid composition, fatty acid components and the sterol composition of the lipids from the fresh-water cockle, *Corbicula elatior*.

The results obtained are as follows :

- 1) The oil content, iodine value and unsaponifiable matter of the total lipids were 2.17, 119 and 16.6 % respectively.
- 2) The main components of the total lipids were phospholipids (about 43 %), triglyceride and sterol.
- 3) The main fatty acids of the total lipids were C_{16:0} (48.4 %), C_{14:0} (10.0 %), C_{18:3} (8.3 %), C_{14:1} (5.4 %) and C_{18:1} (5.3 %).
- 4) Sterols found were 24-methylenecholesterol (14.1%), β -sitosterol(22.5 %), fucosterol (14.9 %), isofucosterol (?) (14.0 %), Δ^7 -avenasterol (?) (5.2 %) and cholesterol (2.3 %).

緒 論

재첩은 洛東江 下流로 부터 漢江以南까지 棲息하는 汽水産, 二枚貝로 참재첩과 漢江재첩이 있다(柳, 1976). 재첩은 釜山地方과 慶南一部 地域에서 오래전 부터 別味로 즐겨 먹는 大衆의인 食品인데도 이것에 關한 研究는 許(1978)의 재첩 風味成分에 關한 研究와 松本 등(1943), 外山 등(1954)의 재첩의 sterol에 關한 報告가 있을 뿐, 극히 드물다. 五島(1977)는 松本 등(1943), 外山 등(1954)의 研究 結果를 引用하면서 재첩에는 cholesterol의 含量이 많아서 高血壓의 患者에게 권장할 食品이 되지 못한다고 주장하고 있으나 一般的으로 鹹水産 二枚貝에는 sterol 組成이 多樣할 뿐만 아니라 cholesterol 含量이 적

은 것으로 알려져 있다. 그러므로 著者들은 松本 등(1943), 外山 등(1954)의 sterol 分析方法을 再檢討함과 同時에 재첩은 汽水産이므로 sterol 組成을 비롯한 脂質成分을 再調査할 必要가 있다고 생각되어 몇가지 實驗을 하여 다음과 같은 結果를 얻었기에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材 料

1980年 8月 22日 釜山 자갈치 魚市場에서 살아 있는 洛東江 下流産 재첩 (*Corbicula elatior*)을 購入 하였고 供試재첩의 무게와 크기는 Table 1과 같다.

Table 1. The characteristics of fresh-water cockle, *Corbicula elatior*

Sampling		Shell(cm)		
Site	Date	Height	Length	Thickness
Estuary of Nakdong river	Aug. 22, 1980	1.6-2.0	1.8-2.1	1.1-1.3

實驗室에 바로 운반된 試料는 수도물로 잘 씻은 후, 1시간 동안 바구니에서 물을 댄다음, 供試하였다.

2. 實驗方法

(1) 粗脂質의 抽出

粗脂質은 Bligh and Dyer (1959) 方法에 따라 다음과 같이 하였다. 試料는 waring blender로 blending 한 다음 여기에 chloroform MeOH (2:1, v/v)의 混合液을 加하여 다시 blending 한 후, filter paper (東洋濾紙 No.1)로 filtering 하였으며 殘査는 waring blender에 옮겨서 殘査의 2倍量의 chloroform을 加한 후 blending 하여 그 濾液을 모았다. 이런 操作을 2~3回 하여 全濾液을 分液깔대기에 모으고 여기에 1% NaCl 溶液을 加하여 20分間 浸漬하여 放置하였으며 下層만을 모아서 chloroform을 除去하고 粗脂質을 얻었다.

(2) 脂質의 分離 및 定量

Thin layer chromatography (TLC)에 의하여 脂質相互를 分離 확인하였다.

즉 glass plate (20 X 20 cm)에 Kieselgel 60 G

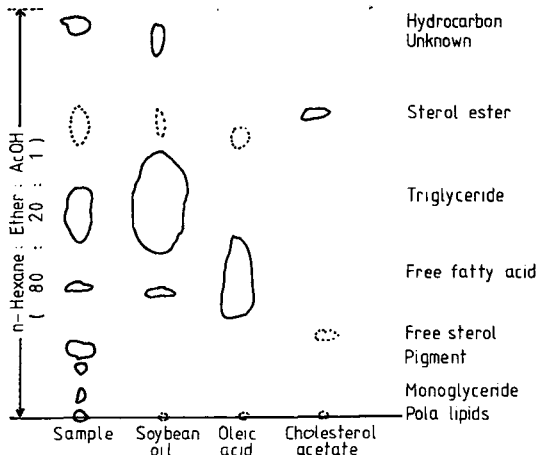


Fig. 1. TLC-gram of the total lipids from fresh-water cockle, *Corbicula elatior*. (Adsorbent; Kieselgel 60 G)

(Merck 社製)로 0.2 mm의 두께로 얇은 막을 입혔으며 110 °C에서 活性化시킨 後 試料 脂質을 spotting 하여 n-hexane : diethylether : acetic acid (80 : 20 : 1, v/v/v)의 전개용매 (Mangold, 1969)로 상승전개법으로 전개시켰고 50 % H₂SO₄를 분무한 다음, 120 °C에서 炭化시켜 각 spot를 확인하였다. 活性化된 silicic acid : celite 545 (2 : 1, v/v)의 混合物 200 g을 46 X 3.5 cm (i. d)인 column에 diethylether 과 함께 충전시켜 n-hexane : ether의 順次的인 比率로 column을 活性化한 다음 n-hexane을 충분히 溶出시킨 後 粗脂質을 1.674 mg을 column에 吸着시켰고 여기에 n-hexane, 3% diethylether : n-hexane, 7% diethylether : n-hexane, 15% diethylether : n-hexane 및 30% diethylether : n-hexane을 各各 通過시킨 後 diethylether, chloroform, 25% chloroform-methanol, methanol 順으로 展開하여 脂肪成分을 相互 分離하였다.

(3) 脂肪酸의 組成

total lipids를 5N NaOH-EtOH로 80 °C의 water bath에서 加水分解시켜 放置한 後 분액깔대기에 옮겨 4倍量의 ether와 2倍量의 증류수를 加하고 잘 흔들어 放置, diethylether 層과 水層으로 分離시켰다. 水層에 있는 脂肪酸 Na 鹽을 回收하여 여기에 1N-NaCl을 加하여 酸性으로 한 다음 diethylether로 脂肪酸을 回收하여 rotary vacuum evaporator로 감압농축하였다. 이 脂肪酸을 少量取하여 diazomethane을 加하고 脂肪酸을 methyl ester로 전환시킨 다음 GLC에서 分析하였다. 分析條件은 Table 4에 表示한 바와 같으며 各 脂肪酸의 chromatogram의 面積은 半幅值法으로 計算하여 定量하였다.

(4) sterol 組成

total lipid를 加水分解하여 얻은 不鹼化合物을 MeOH 再結晶法으로 比較的 純粹한 sterol 成分을 얻어, 無水 食 초산-피리딘(1:1, v/v) 溶液을 試料의 5倍量을 加하여 24時間 冷藏庫에서 acetylation하였다. 이렇게 만들어진 sterol-acetate를 n-hexane으로 回收하여 rotary vacuum evaporator로 농축하여 GLC에서 分析하였다. 이때의 分析條件을 보면 內徑 3 mm, 길이 2 mm의 stainless column에 1.5%의 OV-17을 coating한 chromosorb W (80~100 mesh)를 충전한 것을 使用하였으며 이때 使用된 檢出器는 FID였다. 또한 column 溫度는 250 °C이고 FID의 溫度는 280 °C였다. 그리고 carrier gas로 窒素를 1分間 38 ml 흘려보였다.

chromatogram의 面積은 半幅值法으로 計算하여 定量하였으며 各 sterol peak의 同定은 標準物質과 Idler 등 (1971) 및 Teshima 등 (1971)의 相對保持 時間値와 比較하여 行하였다.

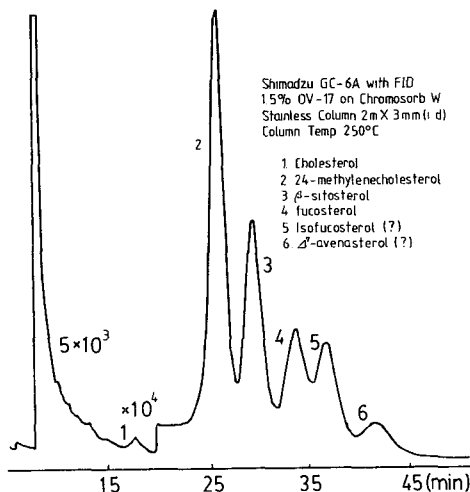


Fig. 2. Gas liquid chromatogram of sterol acetates from fresh-water cockle, *Corbicula elatior*.

結果 및 考察

Table 2에서 볼수 있는 바와 같이 粗脂質의 含量은 2.17% 였고 요드價는 119로 북방조개 155.8(趙 등, 1976), 전북의 141.3(Hayashi 등, 972) 보다

훨씬 낮았다.

Table 2. The properties of total lipids from fresh-water cockle, *Corbicula elatior*

Fresh Wt. (g)	Oil content		Iodine value (Wijs' method)	Unsaponifiable (%)
	Wt. (g)	%		
427.6	9.30	2.17	119	16.6

또한 Table 3에 나타난 것과 같이 脂質組成은 磷脂質이 43.3% 로 제일 많았고 다음이 triglyceride, sterol 順이 였다. 북방조개에 磷脂質이 43.1% 含有되어 있다는 趙 등(1976)의 報告와 마찬가지로 제첩에도 磷脂質이 많이 含有되어 있다는 것은 매우 흥미있는 사실이라고 생각된다. 그리고 遊離 sterol 含量(約 11%)이 sterol ester(約 2%)에 比較하여 많은 傾向을 나타 내었는데 이것은 水産食品 全般에 보여지는 傾向과 같다(Kritchevsky, 1961)고 하겠다.

Hayashi 등 (1972)은 전북의 脂肪酸組成에서 C_{16:0} (24.1%), C_{18:1}(19.3%) 및 C_{14:0}(14.0%)가 主要 脂肪酸이라고 하였고 C_{20:5}가 5.9% 그리고 C_{22:6}이 微量 含有되어 있다고 하였으며 趙 등(1972)도 전북 筋肉에 磷脂質이 大部分인 極性脂質이 67.4% 였다고 報告하였고 이들 脂肪酸에도 C_{20:5}가 5.3% 存在 한다고 하였다. 本 實驗에서는 C_{16:0}가 48.4% 로 제일 많았고 C_{14:0}, C_{18:3} 및 C_{18:1}이 各各 10.0%, 8.3% 및 5.3% 로서 一般 動植物에 널리 分布되는

Table 3. The lipid composition of fresh-water cockle, *Corbicula elatior* by column chromatography

Eluent	Volume(ml)	Fractions eluted	Wt. eluted(mg)	%
n-Hexane	300	Hydrocarbon	3.6	0.3
3% Ether—n-Hexane	200	Unknown	17.4	1.5
7% Ether—n-Hexane	300	Sterol esters	14.2	1.2
15% Ether—n-Hexane	300	Sterols esters, Triglyceride	44.5	3.7
30% Ether—n-Hexane	300	Triglyceride	338.4	28.4
Ether	300	Triglyceride, Sterol	130.7	11.0
Chloroform	220	Sterol, Pigment, Phospholipids	127.0	10.6
25% Chloroform-MeOH	300	Phospholipids	29.0	2.4
MeOH	300	Phospholipids	488.0	40.9
Total Wt			1,196.8	100.0

Total lipids 1,694 mg loaded on 200 g of silicic acid (for column chromatography, Merck), activated at 120°C for 5 hours. Recovery 71%.

C_{18:1} 이 매우 적었으며 動物脂質에 少量 含有되어 있는 C_{18:3} 이 상당량 含有되어 있다는 것은 매우 흥미로울 뿐만 아니라 C_{20:5} 와 C_{22:6} 과 같은 高度不飽和脂肪酸이 全然 檢出되지 않았다는 것은 매우 特異한 현상이라고 생각된다.

Table 4. Fatty acid distribution in fresh-water cockle, *Corbicula elatior* (as percent of methylester)

Fatty acid	%
C14:0	10.0
1	5.4
C15:0	2.9
C16:0	48.4
1	4.0
C17:0 ?	1.4
1 ?	2.2
C18:0	4.1
1	5.3
2	1.6
3	8.3
C19:0 ?	6.4

Instrument : Shimadzu GC-6 A
 Column : 15 % DEGS on chromosorb W, 3 mm x 3 mm (i. d.) stainless column
 Temperature : Column, 190 °C
 Detector & injection, 250 °C
 Detector : FID, Carrier gas; nitrogen, 40 ml/min

이와같은 特異한 사실은 卷貝와 二枚貝의 脂肪酸組成이 그들의 먹이인 海藻類와 plankton의 脂肪酸組成과 밀접한 關係가 있다고한 Shimma 등(1964)의 報告와 같이 재첩도 서식환경에 따르는 먹이의 差異 때문인 것으로 생각되며 이것에 關하여는 food chain의 觀點에서 앞으로 계속 研究되어야 할 課題라고 생각된다.

貝類의 sterol 組成은 卷貝의 경우 大部分 cholesterol 인데 反하여 二枚貝의 경우는 매우 복잡한 것같다(Idler, 1972).

Idler 등 (1971)은 scallop에서 8種의 sterol, 진주 담치에서 9種의 sterol, 그리고 oyster에서 13種의 sterol을 分離하였으며 또한 趙 등 (1976)은 卷貝인 진북과 소라의 sterol을 調査한 結果, cholesterol이 各各 98.0 %, 97.5 %로 제일 많았고 微量成分으로 22-dehydrocholesterol 外에 4種이 存在한다고 하였고 二枚貝인 改良조개에서는 8種의 sterol을 分離하였는데 cholesterol이 39.6 %, 24-methylene-

cholesterol이 19.4 %, brassicasterol이 10.5 %, 그 外에도 fucosterol, stigmasterol, 22-dihydrocholesterol 및 C₂₆-sterol이 상당량 存在한다고 밝혔다.

本 實驗에서는 6種의 sterol을 分離하였는데 24-methylenecholesterol이 41.1 %로 제일 많았고 β-sitosterol 22.5 %, fucosterol 14.9 %의 順이었고 isofucosterol과 Δ⁷-avenasterol로 생각되는 것이 各各 14.0 %, 5.2 %였으며 cholesterol은 2.3 %로 가장 含量이 적었다. 이와 같이 재첩이 다른 貝類에 比하여 多量 含有되어 있는 反面에 cholesterol 含量이 적은 것은 매우 재밌는 현상이라고 하겠다.

Table 5. The composition of the sterols isolated from *C. elatior* (as % of acetates)

Peak	Rt*	Rrt**	Sterol	%
1	18.4	1.00	Cholesterol	2.3
2	24.6	1.34	24-Methylenecholesterol	41.1
3	28.1	1.52	β-Sitosterol	22.5
4	32.4	1.75	Fucosterol	14.9
5	35.4	1.92	Isofucosterol(?)	14.0
6	40.4	2.17	Δ ⁷ -Avenasterol(?)	5.2

* minutes ** to cholesterol

外山 등 (1954)은 *Corbicula leana*에서 Corbisterol을 비롯한 poriferasterol, clionasterol 및 cholesterol을 分離하였다. 그런데 松本 등 (1943), 外山 등 (1954), Matsumoto and Tamura(1955, 1956)은 corbisterol이 7-dehydrostigmasterol과 同一物質로 判明하였다. 그러나 그後로는 아직 이에 對한 研究報告가 없어 속단할수는 없으나 이러한 結果는 이들의 實驗方法이 未洽하고 또 實驗中 sterol의 구조상에 많은 化學變化를 받았기 때문인 것으로 추측된다.

五島 (1977)는 재첩中에는 cholesterol이 多量含有되어 있어 高血壓患者에 害롭다고 主張하고 있으나 本 實驗의 結果에서는 全般의인 二枚貝에서 볼수 있는 바와 같이 cholesterol 含量이 매우 적으며 더욱이 C₂₈, C₂₉의 植物性 sterol이 많았으며 특히 이들은 小腸에서의 吸收가 어려울 뿐만 아니라 다른 食品에서 由來되는 cholesterol이 腸에서 吸收되는 것을 阻害하기 때문에 (舟橋 等, 1972) 재첩은 外因性 動脈硬化症患者에게 더 없이 좋은 食品이라고 생각된다.

要 約

洛東江 下流産 재첩 (*Corbicula elatior*)에 含有되

어 있는 脂質의 理化學的 性質, 組成 그리고 이 脂質의 脂肪酸과 sterol 組成을 밝히기 위하여 實驗한 結果는 다음과 같다.

(1) 粗脂質과 不鹼化物 含量은 各各 2.17%, 16.6% 였으며 요-드價는 119 였다.

(2) 粗脂質의 組成은 磷脂質이 約 43% 로 가장 많았고 triglyceride (約 40%), 遊離 sterol (11%) 의 順이었다.

(3) 脂肪酸組成은 C_{16:0} 가 48.4% 로 가장 많았고 C_{14:0} 10.0%, C_{14:1} 5.4%, C_{18:1} 5.3% 의 順이었으며 C_{19:0} 으로 생각되는 脂肪酸이 6.4% 였다.

(4) 6 種의 sterol 이 檢出되었는데 24-methylene-cholesterol 이 41% 로 가장 많았고 β-sitosterol 이 22.5%, fucosterol 이 14.9% 였으며 isofucosterol 과 Δ⁷-avenasterol 로 생각되는 것이 各各 14.0%, 5.2% 였고 cholesterol 은 2.3% 로 가장 적었다

文 献

- Bligh, E. G. and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipids extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911-917.
- Hayashi, K. and M. Yamada. 1972. studies on the lipids of shell-fish(I), on the visceral lipid composition of abalone, *Haliotis discus hannai* (INO). *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.* 38(3), 255-263.
- 舟橋三郎·原一郎·山川民夫. 1972. 脂質2. p.376, 共立出版社, 東京.
- 許 遇德. 1978. 제철의 呈味成分에 관한 研究. 釜山 水大大學院 碩士學位取得論文.
- Idler, D. R. and P. Wiseman. 1971. Sterol of mollusc. *Int. J. Biochem.* 2, 516-528.
- Idler, D. R. and P. Wiseman. 1972. Molluscan sterols; A review. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 29(4), 385-398.
- 趙 鏞桂, 秦滿夫. 1976. 북방조개의 脂質에 관한 研究. 韓水誌 9 (3), 195-202.
- 趙 鏞桂, 金 容崑. 1976. 연체동물의 sterol 기원에 관하여 (1), 二枚貝와 卷貝의 스테롤 組成의 差異. 韓水誌 9(3), 185-193.
- 趙 鏞桂, 佐藤美和, 土屋靖彦. 1972. アワ의 脂質에 關する研究(I), 脂質組成およびその脂肪酸 알코올および스테롤組成について. 日本水産學會東北支部會報 23, 1-7.
- Kritchevsky, D. and S. A. Tepper. 1961. The free and ester sterol content of various 'food stuffs. *J. Nutrition* 74, 441-444.
- 松本太郎·外山修之. 1943. シジミの脂質について. 日本化學雜誌 64, 326-330.
- Mangold, H. K. 1969. Thin layer chromatography (ed. by E. Stahl). Springer-Verlog, New York. p.382.
- Matsumoto, T. and T. Tamura. 1955. A Δ^{5,7}-sterol from the fat of *Cristaria spatiosa*. *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* 76, 1413-1416.
- Matsumoto, T. and T. Tamura. 1956. Structure of corbisterol and its isolation from pullets. *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* 77, 376-378.
- 五島雄一郎. 1977. 高血壓と動脈硬化. p.170. 主婦の友社. 東京.
- Shimma, Y. and H. Taguchi. 1964. A comparative study on fatty acid composition of shellfish. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.* 30, 153-160.
- 外山修之·田中立夫. 1954. シジミ의 corbisterol 以外の不鹼化物について. 日本化學雜誌 27, 264-267.
- Teshima, S., A. Kanazawa and A. Ando. 1971. Occurrence of desmosterol and other sterol in the clam. *Mem. Fac. Fish. Kagoshima Univ.* 20 (1), 131-139.
- 柳 鍾生. 1976. 韓國原色貝類圖鑑. 一志社, 서울. p. 125.