

들깨 오메가 脂肪酸의 機能과 含量變異 및 利用

柳守魯* · 李承宅* · 李正日* · 李在學*

Industrial Utilization and Function of Omega Fatty Acid and Their Content Variation in Perilla

Su Noh Ryu*, Seung Tack Lee*, Jung Il Lee* and Jae Hak Lee*

目 次

1. 오메가 脂肪酸의 種類와 機能 및 給源	n-6 /n-3 組成比
2. 들깨 오메가-3 脂肪酸의 抽出 · 分離	4. 맺는 말
3. 들깨의 오메가 脂肪酸含量과	參考文獻

ABSTRACT: The n-3 family fatty acids containing α -linolenic acid(18:3, ALA) have been known as physiological activation materials such as inhibitory effects on the incidence of hypertension, coronary heart disease and cancers as well as the control of senile dementia.

Although a lot of ALA(about 63%) are contained in perilla oil, it has not been commercialized yet because the purification technique of the ALA has not been well established.

The procedure of purification of ALA from perilla oil was saponified with 1 N-KOH /ethanol and then saturated and low level unsaturated fatty acids were removed by low-temperature crystallization method. The concentrated unsaturated fatty acids(containing about 75% ALA) went down through the silver nitrate-impregnated silica column chromatography for separation of high purity of ALA.

The results obtained are Fraction B, C and D contained ALA more than 85.5%(recovery, >88.9%, 95.4%(recovery, >54.4%) and 99.9%(recovery, >31.5%) in purity, respectively.

Seed oil content of the tested varieties were ranged from 34.8 to 54.1% with 45.3% of varietal means.

The major omega fatty acids contained in the oil were oleic acid(n-9) 15.2%, linoleic acid(n-6) 13.9% and linolenic acid(n-3) 63.1% in the mean value. Varietal variation of n-9, 6 and 3 fatty acids ranged of 9.5~21.4%, 9.1~20.4% and 50.6~70.5% respectively. Unsaturated fatty acid were averaged 92.2% of seed oil in fatty acid composition.

The ratios of n-6 to n-3 ranged of 0.13~0.34%(0.22% in mean value). The highest n-3 fatty acid variety was Yecheonjong being 70.5%. The lowest variety in ratios of n-6 to n-3 was

* 作物試驗場 (National Crop Experiment Station, RDA, Suwon 441-100, Korea)

Goseongjong being 0.13%.

Oil content showed positive correlation with stearic acid and linolenic acid, while the negative correlation with oil content and linoleic acid. On the other hand, A significant negative correlation were showed between linolenic acid and the ratios n-6/n-3 fatty acid, saturated fatty acid.

Saturated fatty acid was highly correlated with unsaturated fatty acid negatively being $r = -0.723^{**}$.

Key words : Perilla, Omega fatty acid, α -Linolenic acid, Purification

食生活가 서구화되고 多様化됨에 따라서 生理的 機能의 측면에서 오메가 脂肪酸의 역할은 새롭게 평가받게 되었으며, 최근 食品의 生體調節에 관한 3차 機能性(tertiary function)이 강조되면서 오메가 脂肪酸의 生理活性 效果 등이 입증되고 있다¹⁹⁾.

오메가 脂肪酸은 必須脂肪酸 및 에너지 공급 등의 營養學的 重要性 이외에 새롭게 프로스타그란딘(prostaglandin, PG) 및 트롬복산(thromboxanes) 합성, 혈액 콜레스테롤 저하 등과 같은 다양한 生理作用을 發現하면서 면역기능을 비롯한 生體방어의 活性化 機能도 갖고 있다^{14,15,23,24,25)}.

알파리놀렌산 유래의 에이코사펜타엔산(eicosapentaenoic acid, EPA), 도코사헥사엔산(docosapentaenoic acid, DHA)이 뇌, 신경, 망막 등의 構成成分이라는 것이 밝혀짐에 따라 이들 조직의 기능에 알파리놀렌산(α -linolenic acid)이 必須的이라고 여겨져왔다. 어류 및 해산물에 많이 함유되어 있는 EPA, DHA의 연구와 더불어 같은 오메가-3계열(n-3系) 脂肪酸인 알파리놀렌산에 관한 연구가 행해지면서 들기름 식이를 이용한 動物實驗을 통해 알파리놀렌산이 血清脂質의 변화, 癌 및 癌轉移의 抑制, 알레르기 體質의 개선, 學習能力 向上, 망막의 발달, 壽命延長 등과 깊은 관련이 있는 것으로 발표되어 새롭게 주목되고 있다^{15,17,19,21)}.

지금까지의 많은 研究結果에서 成人病과 관련된 오메가 脂肪酸의 生體生理活性 效果 등이 입증되었고 醫學, 營養學, 生化學, 畜產學 分野에서 가장 중요한 學術研究 대상의 하나가 되고 있다. 특히 오메가-3 脂肪酸은 사람의 건강과 관련하여 生體活性이 뛰어난 것으로 알려져 있고 외국에서는

이미 “Omega-3 fatty acid in health and disease”라는 저서가 나와 있으나 국내에서의 이 분야 관련연구는 매우 미흡한 실정이다.

알파리놀렌산의 生理機能과 관련하여 알파리놀렌산의 寶庫라 할 수 있는 들깨(63% 정도 함유)에 대한 研究內容은 많지 않다^{9,10)}.

따라서 들깨의 알파리놀렌산의 생리기능과 관련하여 산업적 이용을 위한 추출분리방법과 들깨의 品質을 개선하는데 있어 育種的인 시각에서 改良이 가능한 오메가 脂肪酸 組成의 品種의 特性에 대한 國內의 研究結果에 대해 考察하고자 한다.

1. 오메가 脂肪酸의 種類와 機能 및 給源

1) 오메가 脂肪酸의 種類와 機能

일반적으로 널리 알려진 脂肪酸의 일반이름(common name)과 계통이름(systemic name)은 표 1에서 보는 바와 같다. 脂肪酸은 飽和脂肪酸과 不飽和脂肪酸으로 크게 구분되며 不飽和脂肪酸은 一價 또는 單一 不飽和脂肪酸과 多價, 多重 또는 高度 不飽和脂肪酸으로 구분된다. 一價 不飽和脂肪酸은 脂肪酸의 알킬사슬(alkyl chain) 구조 중 二重結合이 1개가 있는 것으로써 오메가-9(n-9)와 오메가-7(n-7) 脂肪酸이 있다. 多價 不飽和脂肪酸은 脂肪酸의 알킬사슬구조 중 二重結合이 2개 이상 존재하는 것으로서 오메가-3(n-3)과 오메가-6(n-6)이 포함되는데 이와 같은 오메가 脂肪酸의 分類는 말단메틸기(-CH₃)로부터 탄소수를 세었을 때 최초 이중결합의 위치에 따라서 구분된다^{19,23,24,25)}.

Table 1. Classification of omega fatty acid

Classification	Structure	Fatty acid		
		Common name	Systemic name	
Saturated fatty acid	12:0	Lauric	Dodecanoic	
	14:0	Myristic	Tetradecanoic	
	15:0	—	Pentadecanoic	
	16:0	Palmitic	Hexadecanoic	
	17:0	Margaric	Heptadecanoic	
	18:0	Stearic	Octadecanoic	
Unsaturated fatty acid	Mono	14:1 n9	Myristoleic	Δ^9 -Tetradecenoic
		16:1 n7	Plamitoleic	Δ^9 -Hexadecenoic
		17:1	Magaroleic	—
		18:1 n9	Oleic	Δ^9 -Octadecenoic
	Poly	18:2 n6	Linoleic	$\Delta^{9,12}$ -Octadecadienoic
		18:3 n6	γ -Linolenic	$\Delta^{6,9,12}$ -Octadecatrienoic
		18:3 n3	α -Linolenic	$\Delta^{9,12,15}$ -Octadecatrienoic
		18:4 n3	—	$\Delta^{6,9,12,15}$ -Octadecatetraenoic
		20:3 n6	Dihomo- γ -linoleic	$\Delta^{8,11,14}$ -Eicosatrienoic
		20:4 n6	Archidonic	$\Delta^{5,8,11,14}$ -Eicosatetraenoic
		20:4 n3	Eicosatetraenoic	$\Delta^{8,11,14,17}$ -Eicosatetraenoic
		20:5 n3	Eicosapentaenoic (EPA)	$\Delta^{5,8,11,14,17}$ -Eicosapentaenoic
		22:4 n6	Docosatetraenoic	$\Delta^{7,10,13,16}$ -Docosatetraenoci
		22:5 n3	Docosapentaenoic (DPA)	$\Delta^{4,8,12,15,19}$ -Docosapentaenoci
22:6 n3	Docosahexaenoic (DHA)	$\Delta^{4,7,10,13,16,19}$ -Docosahexaenoci		

The tables adapted from the reference 19 in this paper.

(1) 오메가-3系列 脂肪酸

오메가-3系列의 脂肪酸(omega-3 fatty acid, ω_3 , n-3)은 脂肪酸의 알킬사슬구조 가운데 메틸기로부터 탄소원자 번호를 부여하였을 때 3번째 炭素位置 즉 3번과 4번 사이에 최초의 이중결합을 가지며 리놀렌산(18:3, n-3)과 EPA(20:5, n-3), 그리고 DHA(22:6, n-3)가 대표적으로 중요한 脂肪酸이다¹⁹⁾.

리놀렌산은 脂肪酸의 알킬사슬구조 가운데 炭素가 18개이며 맨끝 메틸기로부터 시작하여 3번째 炭素와 4번째 炭素사이에 최초 이중결합이 존재하고 6번과 7번, 9번과 10번 炭素사이에 각각 2번째, 3번째의 二重結合을 형성하고 있다(그림 1).

EPA는 탄소수가 20개이고 맨끝 메틸기에서부터 炭素原子 번호를 부여하였을 때 3번째 炭素, 즉 3번째와 4번째 炭素사이에서 최초 二重結合이

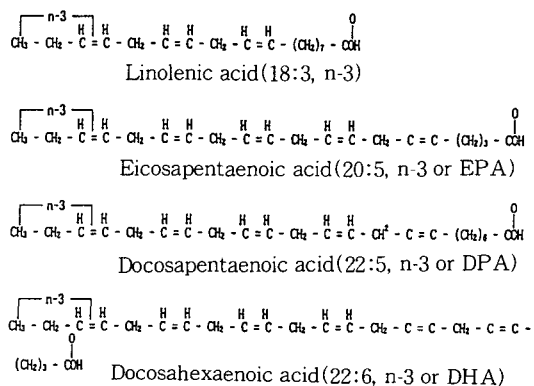


Fig. 1. Structure of omega-3 family fatty acid.

존재하며 모두 5개의 二重結合을 형성하고 있다. DHA는 炭素數가 22개이고 모두 6개의 二重結合을 가지며 DPA는 二重結合이 5개로 구성된 총

炭素數 22개의 오메가-3 脂肪酸이다.

지금까지 알려진 n-3系列 脂肪酸의 生理機能으로는 혈액콜레스테롤 低下效果를 통한 각종 심장혈관계 질환의 豫防效果, 抗腫瘍效果, 記憶學習能力的 低下, 豫防效果 등이 알려져 있고 動物實驗에서도 그 효과가 인정되고 있다^{16,17,20,21}). 또 눈의 기능향상, 알레르기질환의 豫防, 糖尿病의 치료, 피부를 윤기있게 하는 등 여러가지의 生理效果가 기대되고 있지만 아직은 그 研究의 역사가 짧은 탓인지 사람을 대상으로 한 자료가 충분하지 못한 실정이다.

(2) 오메가-6系列 脂肪酸

오메가 6系列의 脂肪酸(omega-6 fatty acid, ω 6, n-6)은 脂肪酸의 알킬사슬구조 가운데 맨끝 메틸기로부터 炭素原子 번호를 부여하였을 때 6번째 탄소위치, 즉 6번째와 7번째 탄소 사이에 최초 이중결합을 갖는 것으로써, 리놀레산(18:2, n-6), 감마 리놀렌산(γ -18:3, n-6), 아라키돈산(20:4, n-6)등이 주로 연구되고 있다(그림 2).

리놀레산은 脂肪酸의 알킬사슬구조 중 炭素數가 18개이고 맨끝 메틸 기로부터 시작하여 6번째 탄소 위치, 즉 6번째와 7번째 탄소 사이에 최초 二重結合이 존재하고, 9번째와 10번째 탄소사이에 두번째의 二重結合을 형성하고 있어 모두 2개의 이중결합을 갖는 多價 不飽和脂肪酸이다¹⁹).

감마 리놀렌산(γ -18:3, n-6, GLA)은 리놀레산의 1차 대사산물로써 탄소수가 18개이고 이중결합이 3개인 오메가 6系列의 脂肪酸을 말한다. 여기서 최초의 이중결합은 맨끝 메틸기로부터 6번째 탄소 위치, 즉 6번째와 7번째 탄소 사이에 있으며 9

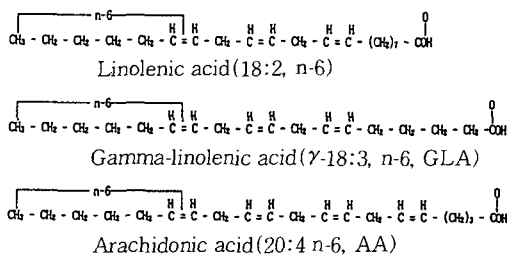


Fig. 2. Structure of omega-6 family fatty acid.

번째와 10번째 사이에 2번째 이중결합, 그리고 12번째와 13번째의 탄소사이에 3번째 이중결합이 존재하고 있다.

아라키돈산(AA, 20:4, n-6)은 炭素數가 20개이고 이중결합이 4개인 多價 不飽和脂肪酸으로써 리놀레산으로부터 合成되기 때문에 리놀레산이 풍부한 식물성 기름은 이것의 供給源이 된다¹⁹).

지금까지 알려진 n-6系列 脂肪酸의 生理機能으로는 콜레스테롤 降低작용, 血壓降低작용, 항알레르기 효과, 알코올에 대한 脂肪肝의 抑制, 생리통의 경감 등이 있다. 이 가운데 혈중 콜레스테롤 降低와 항알레르기 효과에 대한 보고가 가장 잘 알려져 있다^{5,19,21}).

(3) 오메가-9系列 脂肪酸

올레산(oleic acid, 18:1, n-9)은 自然界에서 가장 豊富한 오메가 9系列의 脂肪酸으로써 炭素數가 18개이고 맨끝 메틸기로부터 셈하여 9번째 탄소위치, 즉 9번째와 10번째 탄소 사이에 하나의 二重結合을 갖는 一價 不飽和脂肪酸(MUFA)이다(그림 3).

지금까지 오메가-9系列 脂肪酸의 生理的 機能은 오메가-3, 6 脂肪酸에 비해 크게 알려져 있지 않다.

2) 오메가 脂肪酸의 給源과 生體代謝

(1) 오메가-3系列 脂肪酸

리놀렌산은 오메가-3系列의 모지방산(parent

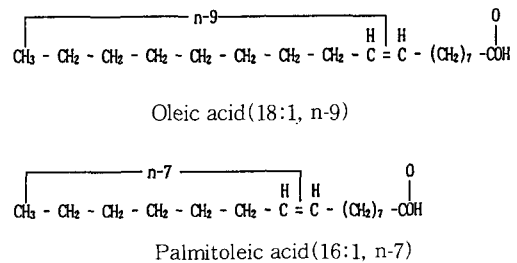


Fig. 3. Structure of omega-9, 7 family fatty acid.

fatty acid)으로서 들기름은 總 脂肪酸의 63% 정도가 알파리놀렌산이며 아마인유는 53% 채종유는 11%정도가 알파리놀렌산이다. 이와 함께 건조 및 푸른청초에도 31%의 알파리놀렌산이 함유되어 있음이 보고되었다¹¹⁾.

따라서 들깨는 栽培植物中 가장 많은 오메가-3 脂肪酸을 함유한 作物로 보고되어 있다.

한편, EPA와 DHA는 魚油 및 기타 바다식물(sea foods)에 豊富히 함유되어 있는 리놀렌산의 최종 대사산물이다(그림 4).

(2) 오메가-6系列 脂肪酸

리놀레산(LA)은 오메가-6系列의 모지방산(parent fatty acid)으로서 옥수수유, 대두유를 포함한 모든 식물성 기름에 풍부하게 들어있다. 특히 紅花油 또는 잇꽃油라 불리는 safflower seed oil에서는 LA가 總 脂肪酸의 72~78%로 가

장 많이 함유되어 있으며 해바라기씨유는 67%, 면실유 50~60%, 옥수수유 53~56%, 대두유 52~54%, 들기름 14~16% 그리고 참기름에는 40~45%의 LA가 함유되어 있다(그림 5).

감마 리놀렌산(GLA)은 리놀렌산의 1차 대사산물에서 서양자초 씨앗(borage seed)은 28~38%의 總 脂質을 함유하며 全體 脂肪酸 가운데 GLA는 17~25%로서 가장 풍부한 給源이다. 붉은 까치밥나무系統의 종자(ribes seed)는 18~30.5%의 脂質을 함유하며 19%가 GLA이다. 달맞이 종자(evening primrose seed)는 25%의 脂質을 함유하며 總 脂肪酸의 8%가 GLA이고 spirulina powder에는 3~6%의 GLA가 포함되어 있다. 특히 spirulina의 糖脂質에는 40%까지 GLA를 함유하는 것으로 보고되어 있다. 한편, 컴프리의 잎은 1~2%, 줄기와 뿌리는 각각 12~16%의 GLA를 함유하고 있다.

(3) 오메가-9系列 脂肪酸

올리브유는 72~79%가 올레酸으로 가장 풍부한 오메가-9系列의 脂肪酸 供給源이 된다. 채종유는 50%로써 두번째로 많이 함유되어 있다. 돼지기름 45%, 미강유 40%, 팜유 39% 그리고 참기름에는 38% 정도가 함유되어 있으며 우지에는 36~38%가 함유되어 있다. 이와 함께 옥수수기름에는 21~25%, 버터 30%, 그리고 대두유에는 24% 정도 함유되어 있다(그림 6).

(4) 오메가 脂肪酸의 生體代謝

지금까지 알려진 오메가 脂肪酸의 生體代謝기전을 정리하면 표 2와 같다.

n-3과 n-6 脂肪酸의 生體代謝 경로 및 기능은 서로 다르고 상호전환이 불가능하며 또한 서로 競爭的 制御作用을 갖는 효소체계와 연관되어 있다. 따라서 生體內에서 n-6系列의 유도체는 LA의 공급으로부터 합성되며, n-3系列의 유도체인 EPA, DHA 등은 LNA의 공급으로부터 합성되는 것으로 알려지고 있다.

必須脂肪酸의 供給이 不足할 경우 18:0으로부터 n-9系列의 脂肪酸 유도체 합성이 증가하게 되며 生體代謝에서 아직까지 그 중요성이 인정된

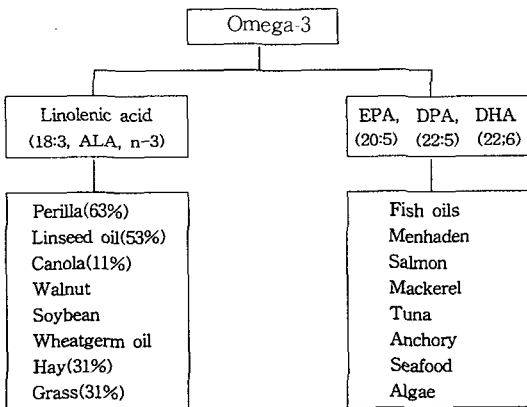


Fig. 4. Source of omega-3 family fatty acid.

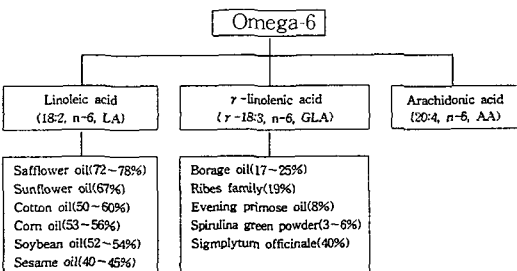


Fig. 5. Source of omega-6 family fatty acid.

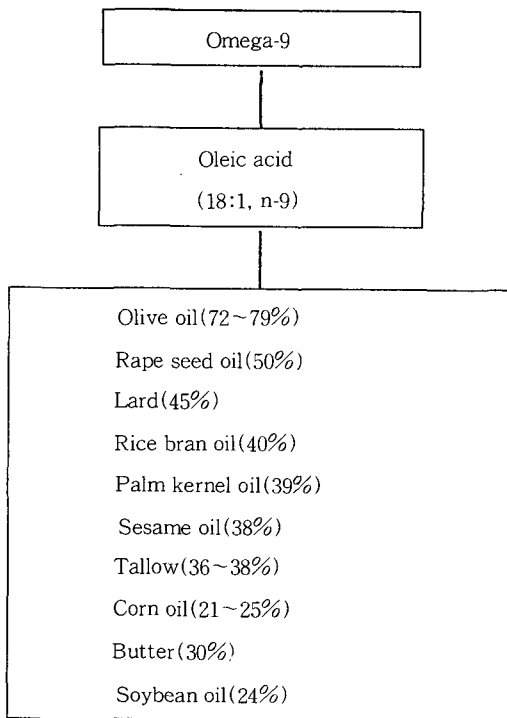


Fig. 6. Source of omega-9 family fatty acid.

바는 없으나 n-7계열 및 n-11계열의 지방산도 보고되었다. 이러한 대사기전에서 중요한 것은 de-

saturation과 chain elongation과정으로 이때 작용하는 desaturase와 elongase activity는 지방산 합성경로를 결정하게 되며 이는 식이지방 및 대사적 요인에 의해서 달라질 수 있다. 특히 LNA는 Δ^6 -desaturase activity를 억제하며 어유내 EPA는 마이크로솜에서 Δ^6 -와 Δ^9 -desaturase activity를 낮춘다. 쥐에서 LNA는 酸化速度가 oleic acid(18:1, n-9) 또는 lauric acid(12:0) 만큼 빠르고 desaturation도 빠르다. n-6 지방산 중 LA는 그 대사물보다 훨씬 빠른 비율로 酸化되며 AA는 가장 느린 속도로 酸化된다. Desaturation 및 chain elongation의 증가는 지방산 酸化率의 점진적 감소를 수반하는데 지방산의 酸化速度는 linolenic acid, oleic acid, linoleic acid, arachidonic acid 순으로 빠르다.

n-6과 n-3系列 지방산의 생합성 과정에서 각 단계별로 동일한 micro somal chain elongation 및 desaturase효소가 관여하게 되고, n-6 혹은 n-3 지방산 중 어느 지방산 함량이 많고 적음에 따라서 각각 합성단계별 desaturase activity 및 親和力이 競爭的으로 결정되는 것으로 보고되었다. 따라서 간장에서의 지방산 生合成 과정은 맨 처음 Δ^6 -desaturase가 관여하는 단계가 비율 제한단계(rate limiting step)가 되며, 그 결과 n-3 지방산인 알파리놀렌산(18:3, n-3)을 급여하면 간장 마

Table 2. EFA metabolism desaturation and elongation of omega-6 and omega-3

Linoleate series	Linolenate series
C 18:2, n-6 Linoleic acid	C 18:3, n-3 Alpha-linolenic acid
Δ^6 desaturase	Δ^6 desaturase
↓	↓
C 18:3, n-6 Gamma-linolenic acid	C 18:4, n-3
Δ^5 desaturase	↓
↓	C 20:4, n-3
C 20:3, n-6 Cihomo-gamma-Linolenic acid	Δ^5 desaturase
↓	↓
C 22:4, n-6	C 20:5, n-3 Eicosapentaenoic acid
Δ^4 desaturase	↓
↓	C 22:5, n-3 Docosapentaenoic acid
C 22:5, n-6 Docosapentaenoic acid	Δ^4 desaturase
	↓
	C 22:6, n-3 Docosahexaenoic acid

The tables adapted from the reference 21 in this paper.

이크로숨내 AA가 감소하게 되는데 이는 AA의 합성에서 비율 제한단계인 LA→18:3 n-6로의 전환이 방해되기 때문이며 이때 알파리놀렌산은 Δ^6 -desaturase에 대해서 LA보다 親和力이 높은 기질로써 작용하게 된다. 즉, 알파리놀렌산이 더 효과적으로 desaturation되고 elongation되어 EPA와 DHA로 생合成된다. 또한 Δ^6 -desaturase는 20:3 n-6를 AA로, 그리고 20:4 n-3을 EPA로 전환시키는데 *in vitro*에서 알파리놀렌산을 크게 높이면 보통 20:4 n-3은 간장에서 축적되지 않는다. 이것은 알파리놀렌산이 EPA로 전환될 때 20:4 n-3가 아주 짧은 중간단계이기 때문이다. 따라서 Δ^5 -desaturase 역시 알파리놀렌산이 풍부하면 n-3 脂肪酸의 생合成 쪽으로 活性化된다.

한편 모수지방에서 유도되는 脂肪酸의 生成에 관여하는 不飽和 단계는 항상 적정비율로 진행되지 않으며 이는 식이지방 및 대사적 요인에 의해서 상대적으로 쉽게 抑制된다. 따라서 식이지방내 LA가 많더라도 血液과 組織등 생체내에서 이들의 誘導體인 20:2 n-6 및 AA가 소량 존재할 수 있으며 이는 chain elongation 및 desaturation에 관계하는 효소 활성도가 낮기 때문이다. 또한 식이내 20:2 n-6가 없음에도 불구하고 생체내에서 이들이 소량이 발견되는 것은 chain elongation이 일어났기 때문이다²¹⁾.

2. 들깨 오메가-3 脂肪酸의 抽出 · 分離

들깨유의 지질 class를 TLC에 의해 確認한 결과 약 90% 이상이 triglyceride였으며, 오메가-3 脂肪酸인 알파리놀렌산을 高純度로 抽出 分離하여 産業的으로 이용하고자 요소 결정法, 질산은 수용액法, 저온 분별결정法, 질산은합침 실리카칼럼 크로마토그래피法에 의하여 수행한 結果를 보면 다음과 같다¹⁸⁾.

1) 요소결정법에 의한 分離

들깨유의 脂肪酸 混合物을 요소결정법에 의해 알파리놀렌산을 분리한 결과 순도 88~89%의 알파리놀렌산을 얻을 수 있었으나, 회수율은 2.9~

3.3%에 불과하였다.

2) 질산은 수용액법에 의한 分離

질산은 수용액법에 의한 알파리놀렌산의 純粹分離結果 92~97% 순도의 알파리놀렌산을 얻을 수 있었으나, 회수율이 2.3% 수준이었다. 이 方法은 조작이 간단한 장점이 있으나, 회수율이 너무 낮아 알파리놀렌산의 分離에는 부적당한 것으로 판단되었다.

3) 저온분별 결정법에 의한 알파리놀렌산의 농축

일정량의 脂肪酸에 약 7배량의 acetone을 가하여 -80℃에서 1시간 동결시켜 濾過하여 얻은 여액의 지방산 조성을 표 3에 나타냈다. 이 方法에 의해 농축된 알파리놀렌산은 75.8%로써 원료유의 것보다 12.7%의 濃縮效果를 나타냈으며, 이때 알파리놀렌산의 회수율은 약 83%였다. 한편, 원료유중 18:0 및 16:0는 저온 분별결정에 의해 완전히 혹은 거의 제거되었으며, 18:1 n-9는 약 52%가 제거되었으나, 18:1 n-7 및 18:2 n-6는 약간 증가되었다. 이 현상은 저온에서 용매에 대한 용해도가 유리지방산의 극성이 높을수록 낮아지기 때문으로 생각된다.

최근 정(1993)은 가다랭이 안와유(DHA, 23.7% : EPA 5.24%)를 본 연구의 경우와 같은 조건에서 저온 분별 결정법에 적용시켰더니, 원료유에 비해 DHA 및 EPA가 약 2배이상 농축되었다고 보고하였다¹⁸⁾.

따라서, 들깨유중의 알파리놀렌산의 농축도와 가다랭이 안와유의 DHA의 농축도 사이에는 약

Table 3. The compositions of the fatty acid methyl esters concentrated from the perilla oil by low-temperature crystallization method

Fatty acid	Area(%)
16:0	0.31
18:1(n-9)	6.73
18:1(n-7)	1.05
18:2(n-6)	16.1
18:3(n-3)	75.8

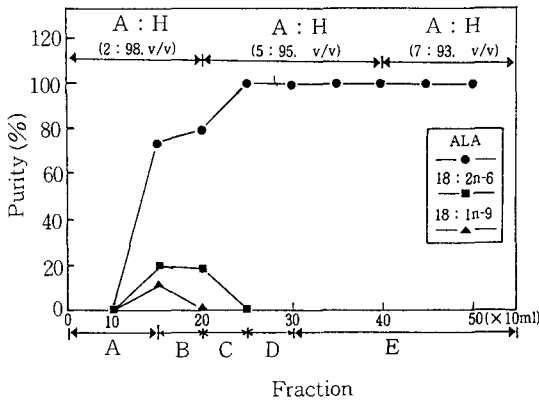


Fig. 7. The Purity of ALA fraction during purification from the perilla oil by silver nitrate-impregnated silica column chromatography.

A : H, Acetone : Hexane.

간의 차이가 인정되지만, 이것은 원료유중 두 지방산의 함량 및 극성의 차이 때문으로 생각된다.

4) 질산은 함침 실리카 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제법

이 방법은 silicic acid에 Ag^+ 이온을 침착시켜 이것이 지방산과 반응하여 극성 복합체를 형성하게 한 다음 순상 칼럼크로마토그래피에 의해 특정지방산을 순수분리·정제하는 기술로써 들깨유의 알파리놀렌산 정제에 이용하였다.

그림 7은 들깨유 지방산 methyl ester혼합물을 1단계로 정제한 결과를 나타낸 것이다. 분획 B에서는 순도 79.4% 이상의 알파리놀렌산 회수율이 90.2%, 분획 C에서는 순도 88.2% 이상의 알파리놀렌산의 회수율 52.8%, 분획 D에서는 순도 99.6% 이상의 알파리놀렌산이 회수율 36.8%, 분획 E에서는 순도 99.9% 이상의 알파리놀렌산이 회수율 16.4%로 각각 얻어졌다. 따라서, 보통 임상시험에 요구되는 순도인 90%이상의 알파리놀렌산의 회수율은 53.2%였다.

한편, 들깨유 지방산을 저온분별결정법에 의해 1차 농축하여 지방산 메틸에스테르화한 혼합물(알파리놀렌산, 75.8%)을 원료로 하여 2단계로 정제한 결과를 그림 8에 나타냈으며, 이때 각 분획의 GC chromatograms을 그림 9에 나타냈다.

그림 8의 분획 B에서는 순도가 85.5%이상의 경우 알파리놀렌산의 회수율이 88.9%, 분획 C에서 순도 95.4% 이상의 경우 알파리놀렌산 회수율이 54.4%, 분획 D에서 순도 99.9%이상인 경우 알파리놀렌산 회수율이 31.5% 얻어졌다. 따라서 순도 90%이상의 알파리놀렌산 회수율은 약 86%였다.

따라서, 정제시에 사용된 원료유의 알파리놀렌산 함량에 따라 정제율이 크게 달라짐을 알 수 있고, 특히 순도 99.9%이상의 알파리놀렌산의 회수율은 1단계 정제법에 비해 2단계 정제를 행한 경우 약 2배의 회수율 증가를 가져왔다. 이 결과는 Jeong(1993)이 보고한 가다랭이 안와유 유래의 DHA 정제의 경우와도 유사하였다.

한편 질산은 함침 실리카 크로마토그래피에 사용된 용리액의 조성은 2, 5 및 7%의 acetone/hexane혼합용매를 사용하여 알파리놀렌산을 분리·정제한 결과 silicic acid에 침착된 Ag^+ 이온은 전혀 유출되지 않았다. 그러나, 가다랭이 안와유로부터 DHA를 추출한 경우에는 60% acetone/hexane혼합용매를 사용함으로써 극성이 높은 acetone의 비율이 높아 DHA와 함께 Ag^+ 이온이 유출 손실되는 결과를 초래한다 하지만 알파리놀렌산 정제의 경우는 질산은 함침 실리카 겔이 광선을 차단한 상태에서는 거의 반 영구적 사용이 가능한 것으로 나타났다.

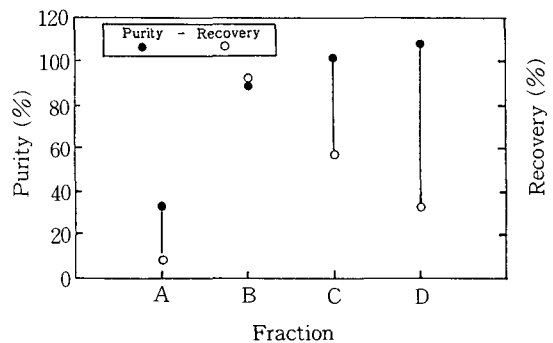


Fig. 8. The purity of ALA each fraction during purifying purification from the perilla oil by silver nitrate-impregnated silica column chromatography with low-temperature crystallization (Two step purification method).

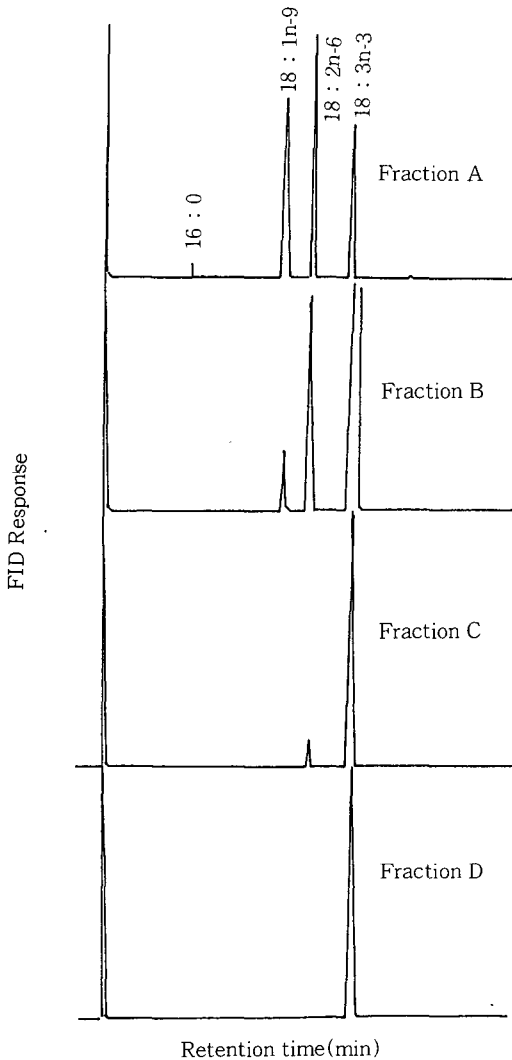


Fig. 9. GC chromatograms of fatty acid methyl esters in each fraction during purification from the perilla oil by silver nitrate-impregnated silica column chromatography with low-temperature crystallization(Two step purification method).

3. 들깨의 오메가 지방산含量과 n-6 / n-3 組成比

1) 들깨 種實의 기름含量

들깨 遺傳資源의 기름含量 差異는 最低 34.8%에서 最高 54.1%의 범위에 분포하였으며 熟期에 따라 中晚熟種이 多少 높은 경향이며, 種皮色은 褐色種 品種이, 1,000粒重은 小粒種일수록 그 油量이 높은 것으로 보고되어 있다¹⁰⁾.

2) 들깨 기름의 脂肪酸組成과 n-6/ n-3 組成比

우리나라 전국에서 수집된 들깨 遺傳資源(317 品種)의 脂肪酸 組成을 보면 표 4에서와 같이 飽和脂肪酸인 palmitic acid와 stearic acid는 각각 6.5, 1.75%로써 平均 8.2%이며 不飽和脂肪酸 含量은 92%로 나타났다. 不飽和脂肪酸이면서 n-9 脂肪酸系統인 올레酸은 平均 15.2%, 最高 21.4%, 最低 9.5%로 11.9%의 변이폭을 보였다. n-6 脂肪酸系인 리놀레酸은 平均 14%, 最高 20.4%, 最低 9.1%로 11.3%의 變異폭을 보였다. 한편 n-3 脂肪酸系인 α-리놀렌酸은 平均 63.1%, 最高 70.5%, 最低 50.6%로 變異의 정도가 19.9%로 매우 컸다²³⁾.

오메가-3 脂肪酸의 含量分布를 보면 그림 10에서와 같이 대체로 平均치 63.1%를 중심으로 正規分布하는 것을 알 수 있으며 66%이상의 高오메가-3 脂肪酸 含有 品種도 39점이 分類되었다. 또한 오메가-6 脂肪酸인 리놀레酸에 대한 오메가-3 脂肪酸인 리놀렌酸의 比率는 표 4에서와 같이 0.13~0.34%로 品種間 差異가 컸다. 특히 경북 예천 종은 오메가-3 脂肪酸 含量이 70.5%이며 n-6 / n-3 脂肪酸의 比率도 0.18%로 낮아서 良質의 油質條件을 가진 들깨 品種으로 나타났으며 경남 고성종은 오메가-3 脂肪酸은 68.7%로 다소 낮으나 n-6 / n-3 脂肪酸의 比率이 0.13으로 가장 낮은 품종중의 하나였다¹⁸⁾.

들깨기름의 오메가-3脂肪酸이 成人病, 癌 등을 비롯한 각종 질병을 豫防, 抑制하고 學習能力 向上과 壽命延長에 탁월한 效果와 生理的 機能性이 알려지면서 오메가-3脂肪酸 資源으로서 들깨, 아마, 자소에 대한 관심이 높아지는 시점에서 高含有 오메가-3 脂肪酸含有 品種의 育成은 切實하다고 생각된다.

들깨의 熟期別 오메가-3 脂肪酸 含有 差異를 調査한 바 표 5에서 보는 바와 같이 早熟種 37品種

Table 4. The fatty acid composition in perilla of tested 317 varieties of germplasms

Fatty acid	Mean±SD (%)	CV(%)	Max	Min
Palmitic acid	6.5±0.68	10.3	9.98	4.06
Stearic acid	1.7±0.46	26.1	4.13	0.63
Oleic acid(n-9)	15.2±2.23	14.8	21.37	9.50
Linoleic acid(n-6)	13.9±1.43	10.3	20.39	9.11
Linolenic acid(n-3)	63.1±2.95	4.71	70.5 ¹	50.6
n-6/n-3	0.22±0.03	13	0.34 ²	0.13 ³

1) Yecheonjong, 2) Hadongjong, 3) Goseongjong

Table 5. Frequency distribution of linolenic acid content by maturity group of 317 perilla varieties

Variety group	n-3 fatty acid(%)						No. of vars	Mean (%)	Min (%)	Max (%)
	50.1~54	54.1~58	58.1~62	62.1~66	66.1~70	70.1~74				
Early	2	6	10	48	11		37	62.9	53.4	67.2
Medium		6	44	112	23	2	187	63.2	54.3	70.5
Late		9	43	38	3		93	64.5	54.1	69.5
Total	2	21	97	158	37	2	317	63.1	54.3	67.3

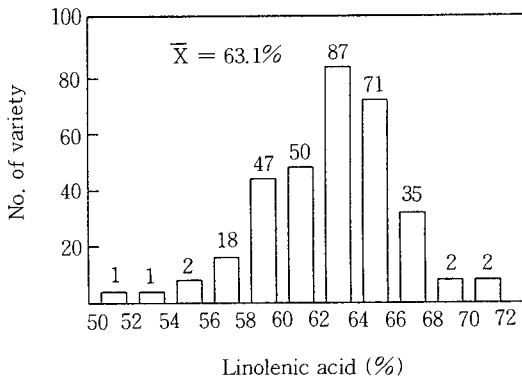


Fig. 10. Variety distribution of linolenic acid content in perilla.

의 평균은 62.9%로 最低 53.4%, 最高 67.2%로 13.8%의 變異幅을 보였다. 반면에 晩熟種 93品種의 평균은 64.5%로 最低 54.1%, 最高 69.5%로 15.4%의 變異幅을 보였다. 따라서 早熟에서 晩熟으로 갈수록 그 含量은 다소 增加하였다¹⁰⁾.

供試된 317品種의 千粒重을 5個群으로 分類하여 linolenic acid을 調査한 結果 표 6과 같이 千粒重의 差異에 따라서 오메가-3 脂肪酸의 變異는 크지 않았으나 극대립종(6.01g 이상)에서 다소 낮았다. 한편 3.00g이하의 小粒品種群에서 오메가-3 脂肪酸含量이 가장 높았다.

대립종에서 스테아린酸과 올레酸은 낮고, 팔미트酸은 대립종에서 낮고 극대립종에서 가장 높았

Table 6. Frequency distribution of omega-3 fatty acid(n-3) in 1,000 seed weight of perilla varieties

1,000 seed wt(g)	n-3 fatty acid(%)						No. of vars	Mean (%)	Min (%)	Max (%)
	50.1~54	54.1~58	58.1~62	62.1~66	66.1~70	70.1~74				
<3.00		10	37	47	13		107	63.4	54.2	68.5
3.01~4.00	2	5	33	78	8	2	128	63.3	50.6	70.5
4.01~5.00			23	25	12		60	63.1	58.0	69.5
5.01~6.00		5	4	8	3		20	63.4	54.6	68.4
6.01<		1				1	2	61.9	54.2	69.6
Total	2	21	97	158	37	2	317	63.1	50.6	70.5

Table 7. Correlation coefficients among oil content, five fatty acids, n-6/n-3 fatty acid ratio, saturate and unsaturate fatty acids in perilla varieties

Variable	Oil content	Palmitic acid	Stearic acid	Oleic acid (n-9)	Linoleic acid (n-6)	Linolenic acid (n-3)	n-6/n-3 ratio	SFA
Palmitic acid	-0.0249							
Stearic acid	0.1942*	0.2018*						
Oleic acid(n-9)	0.0427	0.0901	0.3325**					
Linoleic acid(n-6)	-0.2142*	0.2645**	0.1056	-0.0279				
Linolenic acid(n-3)	0.2472*	-0.4185**	-0.5018**	-0.7303**	-0.5084**			
n-6/n-3 ratio	0.1998	0.3545**	0.2648**	0.2324**	0.9524**	-0.7425**		
SFA	0.567	0.8612**	0.6714**	0.2406**	0.2549**	-0.5770**	-0.2056**	
UFA	-0.0942	-0.6743**	-0.1768	0.0943	0.9427	0.6143**	0.7142**	-0.7234**

SFA : Saturated fatty acid, UFA : Unsaturated fatty acid,
 n-6/n-3 ratio : n-6 fatty acid/n-3 fatty acid ratio,
 *, ** : significant 5% and 1% level, respectively.

으며 리놀렌산은 중립종에서 다소 낮을 뿐 큰 차이 없다 보고^{9,10)}한 바 있다. 오메가-3 지방산 함량은 극대립종보다는 중립, 소립종에서 다소 높은 것으로 알려져 있다.

3) 기름소량과 지방산 및 n-6/n-3 지방산 비율의 상호관계

들깨의 지방산 조성改良育種의 목표는 기름소량과 들깨기름을 특징지어 주는 오메가-3 지방산 함량이 많고 n-6/n-3 지방산 비율이 낮은 지방산을 가진 품종을育成하는 것이 중요한 연구課題의 하나이다¹¹⁾.

기름소량과 지방산 및 n-6/n-3 지방산 비율간의 상호관계는 표 7에서와 같다. 오메가-6 지방산은 오메가-3 지방산과 高度로 유의한 負關係를 보였고, n-6/n-3 지방산 비율과는 高度로 유의한 正의 相關을 보였다.

한편, 오메가-3 지방산은 n-6/n-3 지방산 비율 및 飽和脂肪酸과 高度로 유의한 負의 相關을 나타내고 不飽和脂肪酸과는 高度로 유의한 正의 相關을 나타내었다. 따라서 良質脂肪酸인 不飽和脂肪酸中 오메가-3 지방산이 增加하면 飽和脂肪酸이 減少되는 關係를 볼 수 있다. 이 같이 良質脂肪酸은 대부분의 油料作物에서 飽和脂肪酸과 負의 相關이 있음이 밝혀졌고 今後 들깨 高오메가-3 지방산含有 들깨품종 育成은 n-6/n-3 지방산의 비율이 낮은 품종을 遺傳資源으로 積極活用하여야 할

것으로 思料된다.

品質育種의 성공적인 예로는 erucic acid의 함량이 현저히 낮은 평지씨기름의 生産, 리놀렌산 대신 올레산의 含量을 높인 해바라기유와 잇꽃기름의 生産, 리놀레산의 含量을 낮춘 아마인유, 리놀렌산 含量을 낮추고 飽和脂肪酸의 含量을 높인 대두유 生産 種子의 育種 등을 들 수 있다. 따라서 새로운 機能의 오메가-3 지방산 高함유 들깨품종 育成의 기대도 가능할 것으로 보인다.

4. 맺는 말

들깨에 含有되어 있는 오메가-3系列 지방산은 알파리놀렌산으로 抗癌作用, 血壓上昇 抑制作用, 혈전성 질환 억제作用, 기억學習能力의 向上作用등 다양한 生理活性作用을 지니고 있는 것으로 報告되고 있다.

들깨의 오메가-3 지방산의 産業的 利用面을 보면 지금까지는 추출과정이 일반화 되어 있지 않아 商品開發이나 産業的으로 實用化 되지 못하고 있는 실정이었다.

그러나 저온분별결정법에 의해 1차 濃縮된 지방산 混合物을 methyl ester 유도체로 만든 다음 이중 일정량을 취해 질산은함침칼럼 크로마토그래피에 의해 알파리놀렌산을 정제한 결과 처음 획분에서는 알파리놀렌산의 peak가 낮았으나 다음

획분으로 갈수록 알파리놀렌산 peak만 나타났다. 또한 알파리놀렌산의 순도와 회수율을 보면 순도가 85.5%이상의 경우 회수율이 88.9%, 순도 95.4%이상인 경우 회수율 54.4%, 그리고 순도 99.9%이상인 경우 회수율이 31.5%로 效率的인 分離方法으로 나타났다.

따라서 질산은 합침 실리카칼럼 크로마토그래피법에 의한 알파리놀렌산 분리정제법은 산업적으로 이용될 수 있을 것으로 보이며 고순도로 분리된 알파리놀렌산을 이용한 기능성 제품의 개발이나 표준물질로도 이용될 수 있을 것이다.

들깨 遺傳資源의 기름함량은 最低 34.8%에서 最高 54.1%의 범위에 분포되었다. 脂肪酸 組成을 보면 n-9脂肪酸(oleic acid) 含量差異는 9.5~21.37%(平均 15.2%), n-6脂肪酸(linoleic acid) 含量變異는 9.1~20.4%(平均 13.9%)이었으며 n-3脂肪酸(linolenic acid)은 50.6~70.5%(平均 63.1%)의 變異를 보였다. n-3系 脂肪酸含量은 경북 예천종이 70.5%로 가장 높았으며 n-6/n-3脂肪酸의 比率이 0.18%로 낮아 가장 品種이 우수한 것으로 생각되었다. 경남 고성종은 n-6/n-3脂肪酸의 比率이 0.13%으로 그 含量差異가 가장 큰 것으로 보고되어 있다. 기름함량과 스테아린산 및 n-3系 脂肪酸과는 유의적인 正相關이었으며 n-6系 脂肪酸과는 高度의 유의한 負의 相關을 보여주었다.

n-3系 脂肪酸은 n-6/n-3脂肪酸의 比率 및 飽和脂肪酸과 高度로 有意한 負의 相關을 보였으며 飽和脂肪酸과 不飽和脂肪酸間에도 高度의 有意的인 負의 相關이 認定되었다.

參考文獻

- Bang, H. O., J. Dyerberg and H. M. Sinclair. 1980. The composition of the Eskimo food in north western Greenland. *Am. J. Clin. Nutr.* 33:2657-2661.
- Bell, M. V., R. J. Henderson and J. R. Sargent. 1986. The role of polyunsaturated fatty acids in fish. *comp. Biochem. Physiol.* 83B. :711-719.
- Bligh, E. C. and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37 :911-917.
- 平野二郎, 磯田好弘, 西澤幸雄. 1991. Utilization of n-3 plant oils perilla and flaxseed oils. *油化學.* 40(10):942-950.
- 五十風. 1992. n-6系列 脂肪酸의 生理機能. *食品と開發* 8:2-5.
- 磯田好弘, 西泥幸雄. 1991. 癌豫防と アレルギー-體質改善 - n-3系 脂肪酸で シン油に 注目-油脂. 44(6):49-54.
- Johnson, A. R. and G. M. Ali. 1961. The preparation of pure methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 38:453-454.
- 鬼頭誠. 1992. 必須脂肪酸と 健康. *油脂* 45(3):51
- 李正日. 1974. 우리나라 食用油脂 資源作物의 油脂含量과 脂肪酸組成에 關한 研究. *農試研報.* 16(C):53-64.
- _____, 方鎮淇, 李奉鎬, 金光鎬. 1991. 들깨의 成分改良研究 1. 들깨 種實의 기름含量과 脂肪酸 組成의 品種間 差異. *韓作誌.* 36(別호):48-61.
- _____, 柳守魯. 1994. 國內生産 可能한 오메가-3脂肪酸 含有資源作物. *韓育誌* 26(1):89-96.
- 이남형. 1993. 오메가 돼지고기. *食品技術* 6(3):31-35.
- 이양자. 1990. 油脂營養의 問題點과 改善方向. *食品科學과 産業.* 23(2):13-30.
- 中村治雄. 1992. 成人病豫防と植物油. *油脂* 45(3):53.
- 成澤富雄, 高政弘, 目下尙志, 山崎好日兒. 1990. ω -3多價不飽和脂肪酸 α -리놀렌酸高度含有植物油脂, 시소油によるラツ(Rat)ト大腸發癌の抑制. *醫學のあゆみ.* 153:103.
- Neuringer, M., W. E. Conner., C. V. Petten and L. Bastard, 1984. Dietary omega-3 fatty acid deficiency and visual

- loss in infant Rhesus Monkeys. J. Clin. Invest., 73, 272.
17. 野口泰久. 1990. シン油と α -リルン酸の生理機能. 油脂. 43(5):44.-49.
 18. 農村振興廳. 1995. 들깨와 참깨 生理活性物質 産業化 利用 研究. 農振廳 特定研究報告書. 1-47.
 19. 박병성, 황보중, 이상진, 이영철. 1994. 오메가지방산. 효일문화사.
 20. 박현서, 한선화. 1988. 사람에서 n-3系 不飽和 지방산인 Serum Lipoprotein과 脂質組成에 미치는 影響. 韓國營養學會誌. 21, 61.
 21. Robert S. Lee, Marcus Karel, 1990. Omega-3 fatty acids in health and disease. Marcel dekker, INC.
 22. 生體機能調節 天然素材심포지엄. 1995. 11. 30. 生體機能調節 天然素材研究會 發表資料.
 23. 鈴木平光. 1992. n-3脂肪酸の生理機能. 食品と開發 8:6-9.
 24. 安田耕作. 1989. 油脂と營養. 油脂 42(10):64-71.
 25. _____. 1989. 油脂と營養. 油脂 42(11):64-69.