

쥐포의 脂肪酸 造成과 Malonaldehyde 含量에 關한 研究

A Study on the Fatty acid Composition and Malonaldehyde of Dried File Fish

淑明女子大學校 家政大學 食品營養學科

廉 楚 愛

Dept. of Food & Nutrition

College of Home Economics,

Sook Myung Woman's University

Cho Ae Yum

<目 次>

- I. 서 론
- II. 실험
 - 1. 시 료
 - 2. 시 약
 - 3. 기 구
 - 4. 실험방법

- III. 결과 및 고찰
 - 1. 쥐포의 유지성분의 일반물성
 - 2. 쥐포의 지방산 조성
 - 3. 쥐포에서의 malonaldehyde 변화
- IV. 결 론
- 참고문헌

<Abstract>

To study the rancidity of dried file fish oil by Oxidation during the storage period, general properties of the oil and composition of its fatty acids were analysed qumtitatively with gas-chromatography.

The results indicated that;

- 1) The dried file fish oil was involved in drying oil of heigh degree of unsaturation with IV 158, and consisted of higher-fatty acid with SV 190.
- 2) The composition of the fatty acids were compossed of 18 fatty acids involving 6 unknown fatty acids, and polyunsaturated fatty acid with docosapentaenoic acid(20 weight%).
- 3) Changes of malonaldehyde content during the storage of dried file fish were about 5.0 mg/kg after 10day, 3.4mg/kg after 40 days,

I. 서 론

근래 쥐포는 우리 식품중 건어물로서 점차 알려져 많이 먹게 되었다. 그러나 이것이 노점에서 거래되고 있고 또한 제조과정에서 위생적으로 처리되지 못하여 많은 문제점을 갖고 있다. 저자는 쥐포가 건어물로 거래되는 기간에 쥐포중에 함유된 기름이 산화되어 산패가 쉽게 일어날 것을 생각하여 우선 쥐포기름의 일반성상과 그 지방산조성 그리고 고도불포화지방산의 산화생성물인 malonald-

ehyde의 함량을 조사하였다. malonaldehyde는 최근 쥐피부의 발암인자가 된다고 하며¹⁾ 또한 산패된 기름은 여러가지 발암요인이 된다고 발표하고 있다²⁾. 따라서 malonaldehyde 함량시험은 식품의 신선도시험에 많이 이용되고 있어 산패된 식품에서는 일반적으로 많은 양을 함유하고 있다. malonaldehyde 함량에 대하여는 생선³⁾, 어유⁴⁾, 산패된 호두⁵⁾, 오랜지즙⁶⁾, 우유⁷⁾ 및 소고기⁸⁾ 등에서 측정하고 있다. malonaldehyde의 검출은 malonaldehyde와 thiobalturic acid를 산성용액 중에서 화합물을 형성시켜 535nm에서 적색으로

측정하고 있다. 그러나 이 방법 즉 정색반응에 의한 방법은 여러 가지점에서 malonaldehyde로 단정할 수 없어서 TLC 및 Gas-chromatography에 의하여 일치됨을 발표⁹⁾하고 있어 thiobabuturic acid에 의한 정색물질이 malonaldehyde임이 확인되어 가고 있어, TBA 법에 의한 malonaldehyde를 정량하였다. 본 연구에서는 지금까지 발표된바 없는 쥐포기름의 일반물성과 지방산조성 및 malonaldehyde의 함량을 조사한 결과를 보고한다.

II. 실험

1. 시 료

신선한 쥐포를 물에 삶아 상등액을 Ethyl ether로 유지만 채취하여 일반물성과 지방산조성을 위한 시료로 하였고 쥐포는 쥐포제조업체(웅성산업)에서 신선한 것을 직접 구입하여 시료로 하였다.

2. 시 약

표준 malonaldehyde는 1,1,3,3-tetramethoxypropane(Aldrich chemical Co제)를 산 존재하에서 가수분해하여 표준물로 사용하였다. thiobabuturic acid(TBA) 및 trichloroacetic acid(TCA) 등 본 연구에서 사용한 모든 약품은 화학용을 사용하였다.

3. 기 구

Gas-Chromatography는 varian model 3700이며 조작조건은 다음과 같이 하였다.

Column; 200m×6.35mm×2mm glass column

Detector; FID

Column Temp; 190°C

Inlet Temp; 240°C

Detector Temp; 240°C

Chart Speed; 10mm/min

Packing material; Cromosob-w 80~100 mesh cyanosilicon nesin

4. 실험방법

시료의 기름성상항목은 유지의 일반시험방법에 따라 실험하였고 지방산조성은 기름을 methylester화한 후 Gas-Chromatography의 시료로 하였다.

malonaldehyde의 정량은 Tariladgis 증류방법¹⁰⁾의 변법으로서 sample 5g을 정평하여 0.9%식염수 50ml를 가하여 homogenier로 3분간 잘 갈아준 후 증류수 50ml를 가하여 250ml round bottom flask에 옮기고 여기에 HCl 50ml를 가하여 산성화시킨 후 가열하여 10분 동안에 50ml의 증류분이 나오도록 가열을 조절하면서 시험관에 이 증류분 5ml에 10%-trichloroacetic acid(TCA) 4ml와 1%(w/v) thiobarbituric acid(TBA) 1ml를 넣고 15분간 물중탕에서 끓이고, 이것을 spectrophotometer로 파장 535nm에서 흡광도를 측정하고 이 측정치와 표준물의 표준곡선으로부터 TBA number(mg/kg sample)를 계산하여 이를 malonaldehyde로 표시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 쥐포의 유지성분의 일반물성

쥐포로부터 유지를 추출하여 일반시험법에 따라 실험한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에서 쥐포기름은 다른 어유와 같이 고도불포화지방산함량이 많이 함유하고 있음은 IV가 158을 나타냄으로 알 수 있으며 또한 SV가 190을 나타냈는데 이는 탄소수가 많은 고급지방산으로

Table 1. Properties of file fish oil

Item	Specific Gravity	Refractive Index	AV	SV	IV
Sample	0.9252	1.4758	5.2	190.6	158

AV(Acid Value) 산 값

SV(Saponification Value) 겹화 값

IV(Iodine Value) 요오드 값

이루어져 있음을 알 수 있다. 따라서 쥐포기름은 쉽게 산화를 일으킬 수 있는 기름임을 알 수 있었다. AV가 다른 기름에 비하여 정제하지 않는 것으로서는 비교적 낮은 값을 나타냈다. 이는 시료를 비교적 신선한 것을 사용했기 때문이라고 생각된다.

2. 쥐포의 지방산조성

Gas-Chromatography에 의한 쥐포의 유지조성 지방산을 분석하기 위하여 일반법에 의한 methyl ester화 시킨 것을 Gas-chromalography로 실험

방법에서 기술한 조건으로 실험한 결과는 Fig. 1과 Table 2와 같다. 18개의 지방산으로 분리되었으며 일반 어유와 같이 탄소수 18개 이상인 것이 많고 또한 불포화지방산의 함량도 많았다. 그러나 일반어유보다도 함량에 있어서 고도불포화지방산이 많고 특히 docosapentaenoic acid가 약 20%나 함량되어 있어 특이한 지방산조성을 표시하고 있으며, 또한 linoleic acid나 linolenic acid가 다른 어유에 비하여 적은 함량을 나타냄도 특이하다고 볼 수 있다. 이와같이 고도불포화지방산함량이 많이 함유되어 있기 때문에 자동산화를 쉽게 받

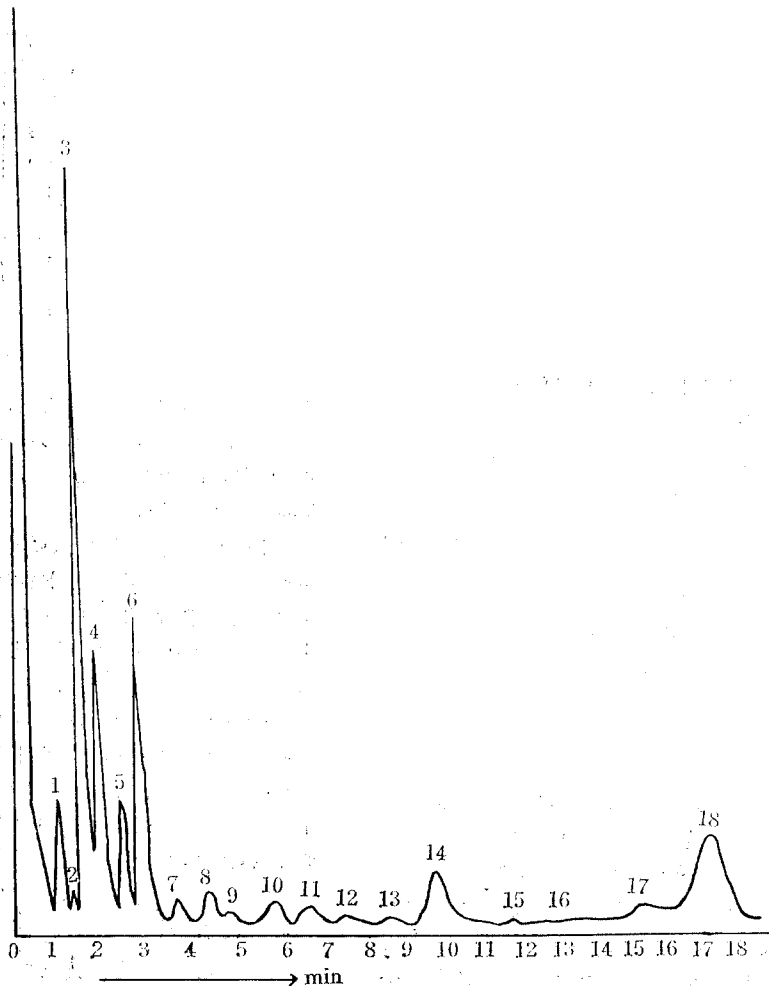


Fig. 1. Gas-chromatogram of methylesters of fatty acids from the fish oil

Table 2. Composition of fatty acids of file fish oil

Peak No.	carbon No.	fatty acid wt(%)
1	C14	2.41
2	C15	0.67
3	C16	22.57
4	C16 : 1	10.78
5	C18	4.95
6	C18 : 1	15.38
7	C18 : 2	1.45
8	C18 : 3	2.86
9	C20	0.31
10	C20 : 1	2.39
11	※	2.01
12	※	1.57
13	※	0.98
14	C22 : 1	8.49
15	※	
16	※	0.42
17	※	3.18
18	C22 : 5	19.57

(※표는 표준물질이 없어 지방산의 종류를 확인하지 못한 것임.)

Table 3. Saturated fatty acid composition of dried file fish

Peak No.	Fatty acid	Content(w%)
1	Myriscic	2.41
2	Pentadecanoic	0.67
3	Palmitic	22.57
5	Stearic	4.95
9	Arachidic	0.31

아 malonaldehyde 를 생성할 것으로 추측된다.

쥐포중에 함유된 18개의 지방산중 표준물질이 없어 미확인된 지방산은 peak No. 11, 12, 13, 15, 16, 17이며, No.17의 3.18%와 No.11의 1.57%은 상당량을 함유하고 있어 앞으로 확인시험을 할 작정이며, 또한 palmitoleic acid 이 10.78%나 함유하고 있는것은 어유 또는 동식물유중에서는 처음

Table 4. Unsaturated fatty acid composition of dried file fish

Peak No.	Fatty acid	Content(w%)
4	Palmitoleic	10.78
6	Oleic	15.38
7	linoleic	1.45
8	linolenic	2.86
10	Eicosenoic	2.39
14	Docosenoic	8.49
18	Docosapentaenoic	19.57

Table 5. Unknown fatty acid composition of dried file fish

Peak No.	Fatty acid	Content(w%)
11	Unknown	2.01
12	Unknown	1.57
13	Unknown	0.98
15	Unknown	Trace
16	Unknown	0.42
17	Unknown	3.18

보는 특이한 유지라고 생각된다.

이들 지방산을 포화지방산과 불포화지방산 그리고 미확인지방산으로 구분하여 그 함량을 보면 Table 3, 4, 5와 같다.

포화지방산함량은 Table 3에서 palmitic acid 가 가장 많아 약 22.6%를 나타냈으며 이는 포화지방산 함량의 75%에 해당되는 함량을 나타냈다. 포화지방산은 전체 지방산 함량의 약 30%를 나타냈다.

불포화지방산은 전체지방산의 약 60%로 나타냈으며 docosapentaenoic acid의 함량이 가장 많이 특이하게 함유되어 있음을 Table 4에서 볼 수 있으며 표준물질이 없어서 미확인된 지방산은 Table 5에 정리하였으며 약 8%의 함량이었다.

3. 쥐포에서의 malonaldehyde 변화

표준물질인 1, 1, 3, 3 tetramethoxypropane 을 가수분해하여 얻은 malonaldehyde 와 TBA 를

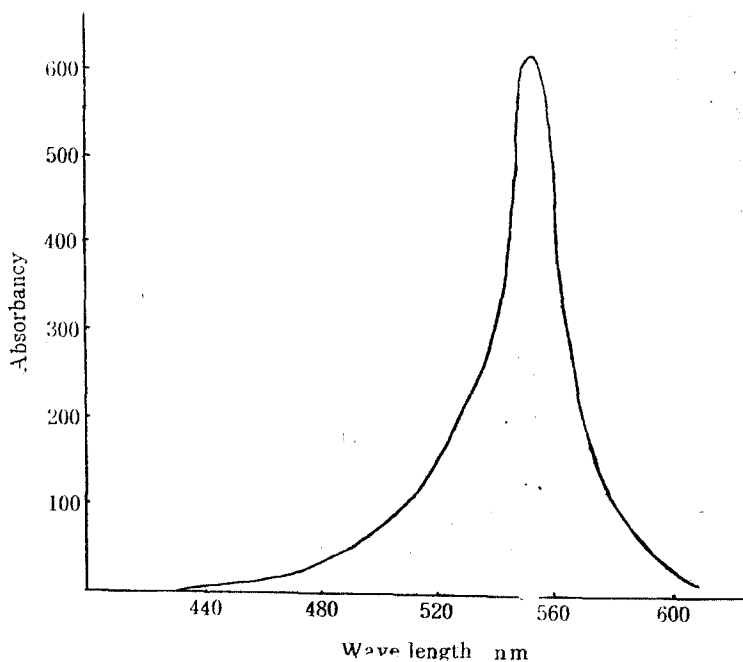


Fig. 2. The absorption of colored Complex proceeded with TBA and malon aldehyde

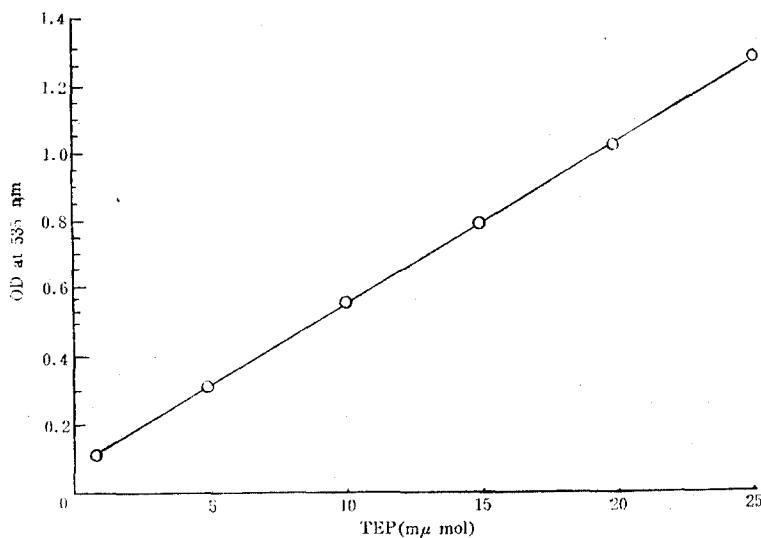


Fig. 3. TEP : 1,1,3,3-Tetraethoxypropane Relationship of absorbance of the hydrolysis product of TEP with TBA

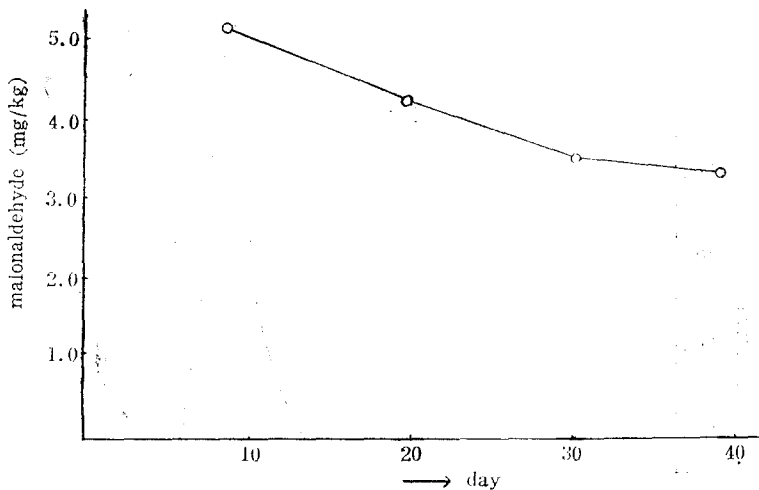


Fig. 4. Changes of malonaldehyde content during storage of dried file fish

trichloroacetic acid와 불중 탕에서 끓인 것은 spectrophotometer에서 측정 한 흡광도는 다음 Fig. 2와 같다.

malonaldehyde 표준 물질의 각 농도에서의 흡광도를 측정 한 결과는 Fig. 3.와 같으며 이 Fig. 3.를 사용하여 malonaldehyde의 농도를 측정 하였다.

TBA와 malonaldehyde와의 반응으로 나타난 물질은 535nm에서 가장 optical density가 높기 때문에 본 실험에서는 파장 535nm에서의 optical density를 측정하여 실험하였다.

malonaldehyde의 함량은 첫 시료에서 10일 간격으로 같은 조건으로 저장해 놓은 것을 실험한 결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 30일간에서는 큰 변화는 없었으나 약간 감소하였으며, 다음부터는 거의 변화없는 일정한 값을 나타낸다. 그러나 쥐포제조과정에서 이미 쥐포중에 함유되어 있는 불포화지방산이 제조과정에서 자동산화되어 malonaldehyde가 5.0으로 증가되어 있음을 알 수 있다. 또한 저장과정에서 일정한 값을 나타내는 것은 쥐포중에서 생성되는 malonaldehyde가 불안정하기 때문에 다른 물질로 변화되기 때문이며 또한 최근 발표된 문헌⁹⁾에 의하면 malonaldehyde가 amino acid와 쉽게 반응한다는 설도 있어 쥐포의 amino acid와 반응하여 다른 물질로 변화함으

로서 약간 감소하는 경향을 나타내 것은 같다.

IV. 결 론

우리가 먹고 있는 쥐포중에 함유하고 있는 기름의 일반물성과 지방산조성 및 malonaldehyde 함량을 분석하였다.

일반물성에서 쥐포기름의 IV는 다른 어유에 비하여 높은 158이었으며, 탄소수 18개의 불포화지방산함량은 비교적 적은 양인데 비하여 특이하게 docosapentaenoic acid의 고도불포화지방산이 약 20%나 함유되어 있었다. 신선한 쥐포라고 할 수 있는 것에서도 malonaldehyde 함량은 5.0mg/kg이나 되어 이미 제조과정에서 자동산화가 심히 일어나고 있음을 알 수 있고 저장기간에서는 약간 감소하는 경향을 쥐포가 수분이 적고 얇기 때문에 malonaldehyde가 일단 생성하더라도 불안정하여 감소하는 것으로 생각된다. 쥐포는 고도불포화지방산 함량이 많기 때문에 malonaldehyde의 생성을 억제하기 위하여 조리과정에서 많은 연구가 있어야 하겠다.

참 고 문 헌

1. Shamberger, R.J.: J. Nat. Cancer Inst. 53, 1771(1974)

2. Chio, K.S.: Biochemistry. 8, 2821(1969) (1971)
3. Kurkhanova, V.M.: Issled Technol Ryb. 73(1971)
4. Sinnhuber, R.O.: Food Technol. 12, 9~12 (1958)
5. Arya S.S.: J. Food Sci. Technol. 8, 144~180(1971)
6. Braddock, R.J.: J. Food. Sci. 36, 1095~1077 (1971)
7. Downey, W.K.: J. Soc. Dairy Technol 22, 154(1969)
8. Tarladgis, B.G.: J. Am. Oil chemist Soc. 37, 44(1960)
9. Raymond, J.: J. Nutr. 107, 1404~1409(1977)
10. Chio, K.S.: Biochemistry 8, 2821~2827(1969)