

## 벼메뚜기 건조식품중의 지질열화에 함유색소성분이 미치는 영향

이종호 · 김태수\* · 최병대 · 김경업 · 이강호\*\*

경상대학교 식품영양학과  
\*동의공업전문대학 식품공학과  
\*\*부산수산대학 식품공학과  
(1987년 8월 25일 접수)

## Effects of Contaning Pigments of Dried Grasshopper on the Lipid Deterioration

Jong-Ho Lee, Tae-Soo Kim\*, Byeong-Dae Choi,  
Gyeong-Eup Kim, Kang-Ho Lee\*\*

*Dept. of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University*

*\*Dept. of Food Technology, Donggeui Technical Junior College*

*\*\*Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan*

(Received August, 25. 1987)

### Abstract

Changes in pigments of freeze dried grasshopper in refrigerator were determined to asses the storage stability.

In storage at 5°C, chlorophyll contents were drastically decreased but pheopytins were increased. The degradation of chlorophylls get under controlled with vaccum package.

The pigments extracted from 98 days stored samples were fractionated by sillicic acid column and obtained 3 portions (3a, 3b and 3d). These portions were compared Rf values (0.75, 0.56, 0.50, respectively) and absorption spectra (408, 666nm; 419, 651nm; 433, 655 nm, respectively) with that of standard and were identified pheophytin a and b and "changed" chlorophyll a. Especially, pheophytins a and b were great strength accelerated to lipid oxidation.

### 서 론

벼메뚜기는 단백질과 지질 그리고 비타민 등의 함량이 높은 무공해 영양식품으로 판정되었으나 다른 동물성 식품과는 달리 함유지질의 불포화지

방산 함량이 높고 chlorophyll, carotenoid 등의 색소가 다량으로 함유되어 있어 색소성분이나 가공저장중의 분해 생성물들이 photosensitizer 로써 작용하게 됨으로서 함유 지질의 산화를 촉진 시켜 품질열화의 큰 요인이 될 것으로 예상된다.

“이 논문은 1986년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구되었음”

지질의 열화에 색소성분이 미치는 영향에 대하여는 Coe<sup>23)</sup>가 유지중의 chlorophyll 함량과 유지의 산패도간에 밀접한 관계가 있음을 보고한 이래 유지의 산화 촉진물로서의 chlorophyll의 작용에 대한 연구<sup>3~5)</sup>가 진행되어 왔다.

특히, Usuki 등은 정제 식용유중에는 chlorophyll보다 pheophytin이 더 많이 함유되어 있고<sup>6)</sup> pheophytin은 지질의 광산화에 대하여 chlorophyll보다 더 강한 촉매활성이 있는 것으로 밝혔다.<sup>7)</sup> 또 Walker<sup>8)</sup>에 의하면 chlorophyll은 지질 산화의 중간 생성물이나 과산화물과 반응하는 것으로 보고되어 있으나 그 반응기구에 대해서는 명확히 밝혀져 있지 않다. 그러나 이상의 실험결과들은 색소의 함유량이 극히 미량인 식용유를 대상으로 한 것으로서 지질과 색소성분을 비교적 다량으로 함유한 식품에 대한 연구보고는 찾아 볼 수 없다.

따라서, 본 연구에서는 지질함량이 높고 다량의 Chlorophyll과 carotenoid를 함유하고 있는 것으로 보이는 벼메뚜기의 색소성분을 분석하고 가공 저장중의 변화와 지질의 산화에 미치는 영향 등을 검토하여 품질안정을 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료 및 저장조건

전보<sup>9)</sup>와 동일한 조건으로 처리된 동결건조시료를 진공포장(laminate film, 0.2mm)한 것과 포장하지 않은 것으로 나누어 5℃의 냉장고 저장중의 색소성분의 변화를 측정하였다.

### 2. 실험방법

- 1) 과산화물가의 측정  
AOAC(1980) 공정법<sup>10)</sup>에 준하여 측정하였다.
- 2) 카아보닐가의 측정  
2, 4-Dinitrophenylhydrazine법에 준하여 측정하였다.
- 3) 색소성분의 정량  
AOAC(1980) 공정법<sup>12)</sup>에 준하여 추출한 색소 용액의 흡광도(660.0, 642.5, 667.5, 472.0 및 447.0nm)를 측정하고 Comar와 Zscheile(1942),

Zscheile 등(1942)<sup>14)</sup>의 식에 의하여 각 색소의 함량을 구하였다.

### 4) 색소성분의 분리

색소성분은 acetone/methanol(1:1, v/v) 혼합액으로 추출하여 silicic acid(wakogel C-100)의 column상에서 hexane/ether 혼합액으로 용출 분획하였고, hexane/ether(70:30) 용출구분은 silicic acid(Mallinckrodt 사제 100mesh)의 column상에서 hexane/ether(70:30) 혼합액으로 재 분획하였다.

### 5) 색소 표준품의 조제

Chlorophyll a와 b는 Omata와 Murata<sup>15)</sup>의 방법에 준하여 신선한 시금치의 acetone 추출 용액으로부터 DEAE-Sephrose CL 6B 및 Sephrose CL 6B column에 의하여 정제 분획하였고 pheophytin a와 b는 Tan과 Fransis<sup>16)</sup>의 방법에 준하여 sucrose/corn starch(7:3) column에 의하여 정제 분획하였다.

### 6) 색소성분의 동정

Column상에서 분획된 각 색소구분을 Avicel SF의 박층상에서 petroleum ether/acetone/n-propanol(90:10:0.45)의 전개용매로서 전개하여 단일성분임을 확인하고 Beckman DU-7 분광 광도계를 이용하여 측정된 색소구분의 흡수 spectra를 표준품의 것과 비교하여 동정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 저장중 색소의 변화

동결건조한 벼메뚜기의 저장성을 검토하기 위한 일단으로 5℃ 냉장중의 색소의 변화를 측정하였다. Table 1에 나타난 결과를 보면, 저장중 chlorophyll의 함량이 크게 감소한 반면 pheophytin의 함량이 증가하였는데 chlorophyll a의 감소폭이 크게 나타났다. Lutein과 carotene의 함량도 두드러지게 감소하였다.

Table 2는 진공포장 시료의 저장중의 색소변화를 나타낸 것인데, Table 1의 비포장 시료의 경우와 동일한 경향을 나타내고 있으나 chlorophyll의 감소폭이 상당히 좁아졌음을 알 수 있다. Lutein과 carotene은 큰 차이가 없었다.

**Table 1. Changes in chlorophylls, pheophytins, lutein and carotene of freeze dried grasshopper during storage at 5°C. (mg/1)**

Storage days	Chlorophyll			Pheophytin		Lutein	Carotene
	Total	a	b	a	b		
0	3.4188*	2.5210	0.9017	0.0240	0.0130	3.9647	4.8643
7	2.1620	1.3478	0.8167	0.4019	0.1207	3.4578	4.6159
14	0.9751	0.5555	0.4207	0.5280	0.3079	2.7715	3.6475
28	0.7601	0.3969	0.3643	0.7297	0.4921	2.0146	2.5583
42	0.3296	0.1429	0.1867	0.8326	0.5263	1.4474	2.3315
70	0.2946	0.0980	0.0979	0.9680	0.7930	0.4620	1.1765
98	0.0691	0.0421	0.0273	1.0327	0.8635	0.4168	0.8931

\* The calculations for chlorophylls a and b, pheophytins a and b, lutein and beta-carotene were based on the equations of Comar and Zscheile(1942).

**Table 2. Changes in chlorophylls, pheophytins, lutein and carotene of freeze dried and vaccum packaged grasshopper during storage at 5°C. (mg/ℓ)**

Storage days	Chlorophyll			Pheophytin		Lutein	Carotene
	Total	a	b	a	b		
0	3.4188*	2.5210	0.9017	0.0240	0.0130	3.9647	4.8643
7	2.1527	1.2754	0.8798	0.3623	0.1021	3.4078	4.6800
14	1.3526	0.6691	0.6852	0.4877	0.3024	2.4320	3.4165
28	0.8969	0.4730	0.4279	0.6413	0.4679	1.4951	2.3791
42	0.5073	0.2340	0.2739	0.7423	0.4814	1.3761	2.2135
70	0.2484	0.1053	0.1434	0.8812	0.6972	0.5765	0.9505
98	0.1944	0.0678	0.1271	0.9724	0.7643	0.4327	0.8461

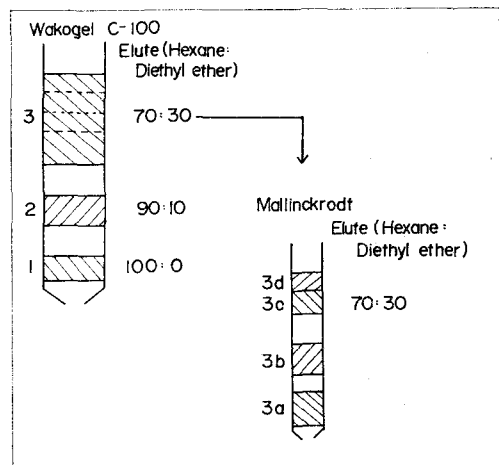
\* Same as table 1.

## 2. 색소성분의 분리 및 동정

저장중에 변화된 색소를 분리 동정하기 위하여 저장 98일째의 동결 건조 시료로부터 추출한 색소 성분을 silicic acid column상에서 분획한 결과 (Fig. 1) hexane/ether(70:30) 용출 구분에서 4개(3a, 3b, 3c 및 3d)의 분획분을 얻을 수 있었는데 3a는 회녹색, 3b는 청록색, 3c는 황녹색을 띄웠으나 3c는 오렌지색으로 분위치로 보아 zeaxanthin으로 생각되었다.

Column상에서 서분획 한 색소구분(3a, 3b 및 3d)을 Avicel SF의 박층상에 전개시킨 결과(Fig. 2) 각 색소의 Rf치는 0.75, 0.56 및 0.50으로 표준품의 Rf치로부터 3a는 pheophytin a, 3d는 pheophytin b로 동정되었으나 3b는 동정되지 않았다.

Fig. 3은 신선한 시금치로부터 분리정제한 색소 표준품들의 흡수스펙트럼인데 그림에 표시한 바와 같은 각 색소 특유의 흡수극대 (absorption maxima) 파장을 나타내었다.



**Fig. 1. Chromatographic separation of chlorophylls from freeze dried grasshopper on columns(Wakogel C-100 and Mallinckrodt). Fractions eluted with diethyl ether in hexane. 3a was grey-green, 3b was blue-green, 3c was orange and 3d was yellow-green.**

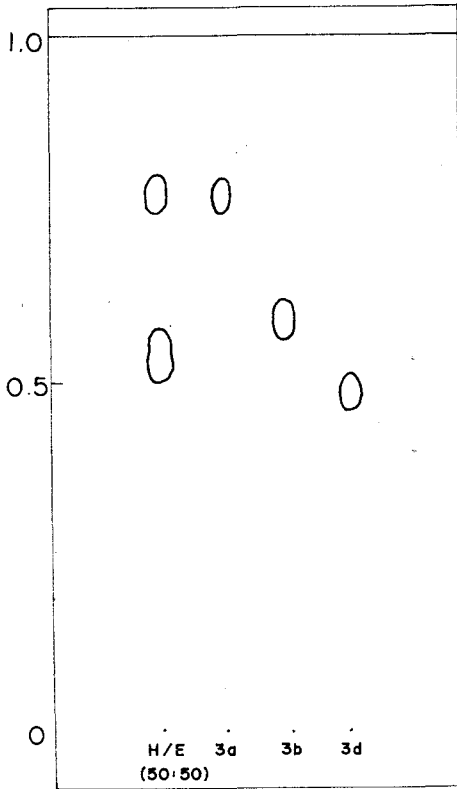


Fig. 2. Thin-layer chromatogram of the chlorophyll fractions separated from freeze dried grasshopper by silicic acid column chromatography.

plate, Avicel SF; development, petroleum ether/acetone/n-propanol(90:10:0.45).

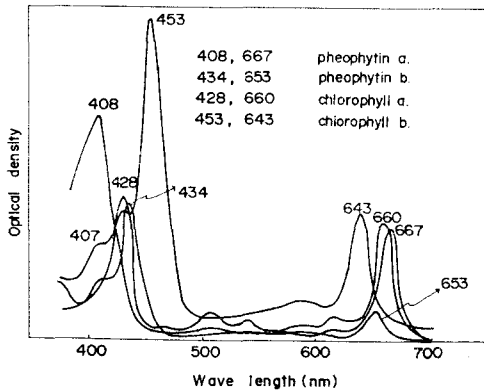


Fig. 3. Standard spectra of chlorophylls and their derivatives from spinach.

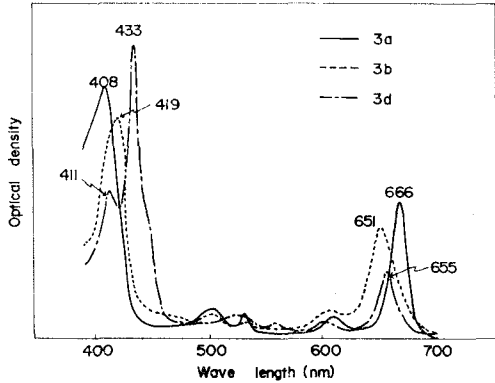


Fig. 4. Absorption spectra for chlorophyll derivatives from freeze dried grasshopper on columns of silicic acid.

Fig. 4는 Silicic acid column상에서 분획한 각 색소구분의 흡수스펙트럼을 측정된 것인데, 3a는 408, 666nm에서, 3d는 433, 655nm에서 흡수극대를 나타내어 표준품의 흡수스펙트럼으로부터 pheophytin a와 pheophytin b로 동정되었다. 그러나 3b는 419와 651nm에서 흡수극대를 나타내고 있으므로 표준품의 흡수스펙트럼 중에서 유사한 것을 발견할 수 없었고 TLC의 결과와 종합하여 볼 때에 chlorophyll a의 분해물인 것으로 생각된다.

### 3. 색소성분이 지질산화에 미치는 영향

이상의 실험결과에서 동결건조한 벼베뚜기를 냉장고에서 약 3개월간 저장하였을 때 chlorophyll은 거의 소실되고 다량의 pheophytin이 생성되었음을 알 수 있었다.

Pheophytin의 유지의 산화촉진작용에 대하여는 명확히 밝혀져 있으나, 본 실험에서 분리한 색소구분에도 동일한 효력이 있는지를 조사한 결과는 Fig. 5 및 6과 같다. 즉 Safflower oil에 각 색소구분을 2%씩 첨가하고 40℃ 보존중의 POV와 COV의 변화를 측정된 것인데 Fig. 5에서 보면, 3a와 3d의 pheophytin a 및 b 첨가구에서는 POV가 대조구보다 크게 증가하여 강력한 산화촉진작용을 나타내고 있음을 알 수 있다. Endo 등<sup>17)</sup>에 의하면 chlorophyll 및 peophytin은 밝은 곳에서는 지질의 산화를 촉진시키나 어두운 곳에서는 항산화작용을 하는 것으로 보고되고 있으나 본 실험

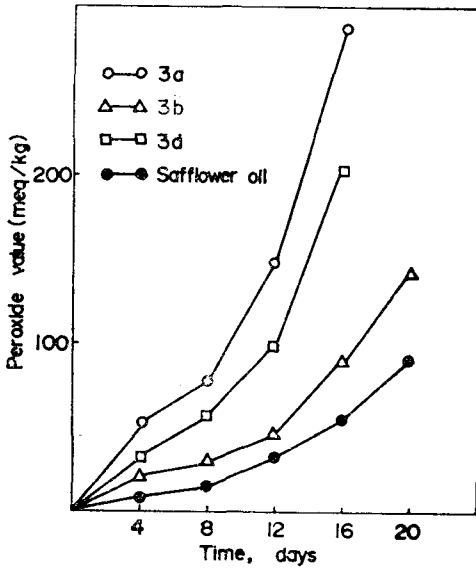


Fig. 5. Effect of "changed" chlorophyll a(3b) and pheophytins a(3a) and b(3d) on peroxide values of safflower oil kept at 40°C.

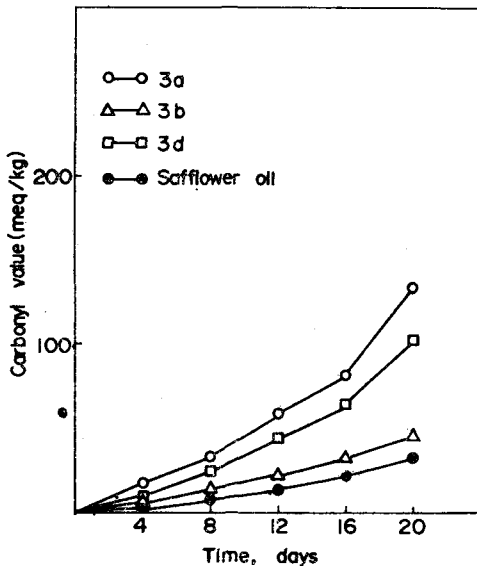


Fig. 6. Effect of "changed" chlorophyll a(3b) and pheophytins a(3a) and b(3d) on carbonyl values of safflower oil kept at 40°C.

형의 조건과 같은 냉장고 보존상태에서 chlorophyll과 pheophytin은 친산화작용을 하는 것으로 판명되었다.

Fig. 6의 카아보닐가의 변화도 반응속도가 낮고 생성량은 적으나 Fig. 5의 과산화물과의 경우와 동일한 양상을 나타내었다.

요 약

동결건조한 벼메뚜기의 저장성을 검토하기 위하여 5°C 냉장중의 색소의 변화를 측정하고 색소 성분을 분리동정하여 이들이 지질의 산화에 미치는 영향을 조사하였다.

저장중 chlorophyll 함량은 크게 감소하고 pheophytin 함량이 증가하였는데, 진공포장은 chlorophyll의 분해를 어느 정도 억제하였다.

98일간 저장한 시료로부터 추출한 색소를 Silicic acid column으로 분획하여 chlorophyll류로 보이는 3구분(3a, 3b 및 3d)을 분취하고 TLC상에서의 Rf치(0.75, 0.50)와 흡수스펙트라에서의 흡수극대파장(408, 666nm; 419, 651nm; 433, 655nm)을 표준품의 것과 비교하여 pheophytin a와 b 그리고 chlorophyll a의 분해물을 동정하였다. 이들 구분중 pheophytin a와 b 구분은 지질의 산화에 강력한 촉진작용을 하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Kim, T.S., J.H. Lee, B.D. Choi and H.S. Ryu; *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **16**(2), 98(1987).
2. Coe, M.; *Oil & Soap*, **9**, 230(1938).
3. Lundberg, W.O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 523(1954).
4. Lea, F.A.; *Nature*, **176**, 463(1955).
5. Rawls, H.A. and P.J. Van Santan; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 121(1970).
6. Usuki, R., T. Suzuki and T. Kaneda; *Yukagaku*, **32**, 321(1983).
7. Usuki, R., Y. Endo and T. kaneda; *Agric. Biol.Chem.*, **48**, 991(1984).
8. Walker, G.C.; *J. Food Sci.*, **29**, 383 (1964).

9. Lee, J.H., T.S. Kim, B.D. Choi, G.E. Kim and K.H. Lee; *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 게재중(1987).
10. A.O.A.C.; Official Methods of Analysis, 13th Ed., A.O.A.C., Washington, D.C. (1980).
11. Kumazawa, H. and T. Oyama; *Yukagaku*, **14**, 167(1965).
12. A.O.A.C; Official Methods Analysis, 9th Ed., A.O.A.C., Washington, D.C.(1960).
13. Comar, C.L. and F.P. Zscheile; *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **14**, 877(1942).
14. Zscheile, F.P., J.W. White Jr., B.W. Beadle and J.R. Roach; *Plant Physiol.* **17**, 331(1942).
15. Omata, T. and N. Murata; *Photochem Photobiol.*, **31**, 183(1980).
16. Tan, C.T., F.J. Francis; *J. Food Sci.* **27**, 232(1962).
17. Endo, Y., R. Usuki and T. Kaneda; *JAACS*, **62**, 1375 (1985).