냉동 저장기간에 따른 개구리 다리의 지질변화

朴秀卿 · 曺貞淳 · 丁承台

명지대학교 이과대학 식품영양학과

Change of the Lipid in Frog Legs during Frozen storage

Park, Su-Kyung · Cho, Jeong-Soon · Jeong, Seung-Tai

Dept. of Food and Nutrition, Nyoung Jiuniversity

(Received May. 20, 1991)

ABSTRACT

Frog legs were stored before and after 30, 60, 90, 120 days at −30℃ and −70℃. The amounts of triglycerides, glycolipids and phospholipids by TLC and composition of fatty acids by GC were shown in this experiment, there fore, I have got these following results.

1. The amount of PL in frog legs consisted of 80% of the total lipids before storage. As the days of storage was longer, the amount of TG was increased, while PL and GL were decreased.
2. TG and ES & HC were composed of 66% to 77% of the neutral lipids composition before storage. As the days of storage was longer, the amount of MG, DG, FFA and ES & HC were increased, while FS and TG were decreased.
3. PE and PC were composed of 78% to 81% of the phospholipids composition before storage. As the days of storage was longer, the amount of FA and PS were increased, while PC and PE were decreased.
4. The composition of fatty acids in neutral lipids of frozen frog legs at −30℃, 120 days was studied, Capric acid, Stearic acid, Behnic acid, Oleic acid and Linoleic acid were increased as compared with initial neutral lipids.

Ⅰ. 서 론

황소개구리(석 개구리과, *Rana catesblana* Shaw)는 우리나라에서 식용보다는 주로 약용으로 4계절 이용되고 있다. 체색은 갈색바탕에 흑점이 있고, 복부는 백색으로 되어 있으며, 두부는 선명한 녹색으로 되어 있다. 식성은 거의 동물성인 어류, 갑각류, 수서곤충들을 생식하기 좋아한다.[2]

식용개구리의 영양가를 알아보면 육고기에 비해 P(인)과 K(칼륨)이 풍부하고 약 87kcal/100g의 열량을 내며 단백질은 19.9g/100g이다.[3]

지방성분은 인지질이 80~90%로 대부분을 차지하고 있으며, 특히 lecithin이 많이 함유되어 병후 신체 회복기에 필요한 식품으로 널리 알려져 있다.[1]

Pathak[4] 등은 Rana tigrina개구리의 여러 부분으로부터 지방의 지방산구성을 보고했다. 이들을 분석한 모든 조직에서 탄소가 18개인 불포화지방산의 높은 비를

지적하였다.

McMullin[5]등은 지방산의 불포화도 정도가 생쥐와 메추라기와 같이 육생류에서 보다 식용개구리인 Rana Clamitus에서 더 높았다고 보고하였다.

Kaitaranta[6]는 냉동저장 기간 동안 생선알 제품에서 지질의 가수분해는 적당한 공정법과 저장조건에 의해 감소시킬 수 있으며 유리지방산의 대부분이 triglyceride로 부터 만들어졌다고 하였다.

Olley[7]등은 지질의 가수분해는 생선조직 자체의 효소에 의해 영향을 받고 미생물효소에 의해서는 영향을 받지 않으며 냉동상태에서는 비효소적 화학반응에 의한 가수분해가 일어나지 않는다고 보고하였다.

Bligh[9]등은 대구를 시료를 했을 때 −12℃에서 9달동안 냉동저장시에 유리지방산의 함량이 크게 증가했으며 이것은 Phosphatidyl ethanolamine과 Phosphatidyl choline이 가수분해했기 때문이라고 하였다.

Sarvadeva[10] 등은 개구리 다리의 인지질 함량이 총 지질의 90%로 되어 있으며 개구리 다리의 주요 지방산으로 Palmitic acid, Stearic acid, Behenic acid, Linoleic acid 등이 있다고 하였으며 short chain지방산은 약 10%로 보고 하였다.

Ingmar[11]등은 청어를 −15℃에서 12주 동안 냉동저장했을 때 유리지방산의 함량이 크게 증가했으며 증가요인은 lecithin과 cephalin의 가수분해에 의한 것이라고 하였다. 또한 lecithin의 가수분해가 cephalin의 가수분해보다 훨씬 빨랐다고 보고하였다.

Hanson[12]등은 단백질 변성에 영향을 주는 다량의 유리지방산이 TG에 의해 분해된다고 보고하였다.

수출시에는 보통 냉동저장 상태로 보관하는데 냉동저장 기간 동안 다른 동물고기에서 관찰된 것처럼 단백질과 지질성분에 영향을 받기 쉽다.[12,14~16]

현재 육어류, 가금류에서 냉동저장 기간중의 변화에 대한 보고서는 있으나 식용개구리에 대한 보고서는 거의 없는 실정이다.

그러므로 본 실험에서는 냉동저장에 따른 지질의 변화를 알아보기 위하여 개구리 다리를 저장 전과 저장 후 30, 60, 90, 120일간 −30℃와 −70℃로 저장하여 silicic acid column chromatography, thin layer chromatography 등의 방법을 사용하여 유리, 결합지질의 변화 및 중성, 당, 인지질의 함량과 그 구성지방산의 성분 변화를 분석하였기에 보고하는 바이다.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1989년 12월 23일 부산에서 인공채묘로 양식한 식용개구리를 구입하였다. 크기는 체중이 250±50g, 체장이 15~20cm로 부화한 지 3년이 지난 것으로 50마리를 시료로 사용하였다.

시료 채취는 50마리의 개구리 다리를 절단하여 껍질을 벗긴 후 즉시 100g을 여러 부위에서 무작위로 골고루 취한 후 나머지 시료는 주기적인 분석을 위해 −30℃와 −70℃에서 보관하였다.

2. 방 법

1) 지질정량

(1) 총 유리지질 정량

Soxhlet추출법으로[17] 정량하였다.

(2) 총 결합지질 정량

총 유리지질을 추출하고 난 시료에 chloroform-methanol-water(10:9:1, v/v) 혼합용매를 시료용량의 20배를 가하여 shaking water bath(80℃)에서 3시간 추출 후 농축시키고 다시 잔사에 위의 혼합용매를 10배 가한 후 반복 추출하여 총 결합지질의 함량을 구하였다.

2) 지질의 분획 및 조성

정제된 유리지질과 결합지질을 Rouser[18] 등의 방법으로 지질을 분획하였다. 즉 silicic acid(100mesh, sigma제) column chromatography에 의해 중성지질, 인지질 및 당지질로 분획하고 중량비로 이들의 양을 구하였으며 인지질과 중성지질을 조성하는 각 획분의 동정과 정량은 TLC에 의하였으며, 각 획분의 정량은 shimazu dual-wave length TLC scanner에 의하였다.

3) 지방산의 분석

지방산 조성은 Aocs방법에 따라[8] methylester화시켜 gas chromatography로 분석하였다. GC의 조건은 Table 1과 같다.

4) 통계처리 분석

Data는 General Linear Model Program(SAS, 1982)을 이용하여 분석하였다. 평균분리는 Duncan's multiple range test(Dtt, 1984)를 이용하였다. 통계분석은 각 Sample을 3번 반복 실험한 평균값이다.

Table 1. Conditions for GC analysis of fatty acid

Instrument	: Shimadzu GC-7AG Shimadzu recorder C-RIB
Column length	: 3mm × 2mm galss column
Column support	: 15% DEGS on 80~100mesh chromosorb G
Flow rate (Carrier gas)	: N_2 : 50ml/min H_2 : 0.6kg/cm² Air : 0.5kg/cm²
Column temp.	: 190℃
Detector temp.	: FID at 190℃
Injector temp	: 230℃

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 지질성분의 변화

개구리 다리를 저장 전과 저장 후 30, 60, 90, 120일간 −30℃와 −70℃에서 냉동저장 기간에 따른 유리지질과 결합지질 각각의 중성지질, 인지질 및 당지질의 함량변화를 나타낸 결과는 Table 2와 3이 같다.

1) 총지질 함량변화

저장 전 개구리의 총지질 함량은 0.562±0.0004 g/100g으로 Sarvadeva[10] 등이 측정한 0.59g/100g보다 약간 낮았다.

Hardy[19] 등은 −10℃에서 200일간 저장했을 때 30%의 지질이 손실된다고 했는데 본 실험에서는 120일 후에 −30℃에서는 17.6%, −70℃에서는 9.4%의 손실로 감소되는 경향은 같았다.

또한 −30℃보다 −70℃에서 총지질의 감소량이 적었는데 이것은 Lovern[20]과 박[13] 등의 결과와 같은 경향이었으며 이런 결과는 저온에서 지질의 산화와 가수 분해가 지연되었기 때문이라고 사료된다.

2) 유리지질과 결합지질의 함량 변화

저장 전 개구리의 유리지질은 0.126±0.002g/100g이었으나 −30℃에서 저장기간이 오래될수록 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 90일에는 0.110±0.003 g/100g으로 저장 전의 것보다 유의하게($p<0.05$) 감소했으나 120일에는 0.112±0.002g/100g으로 약간 증가되었다. 결합지질에서도 저장기간이 오래됨에 따라 감소되었는데 저장 전 개구리의 결합지질은 0.437±0.002g/100g이었고 저장 전보다 저장기간이 오래될수록 유의하게 감소하였다($p<0.05$).

−30℃에서 유리지질과 결합지질의 비를 보면 저장 전 개구리의 결합지질은 유리지질보다 3.5배 많았고, 저장기간 동안에 거의 비슷한 수준이었으나 약간 감소하는 경향을 보였다.

−70℃에서 저장한 개구리의 유리지질은 90일에서 0.116±0.001g/100g, 120일에서 0.115±0.003g\100g으

Table 2. Lipid contents of neutral lipid, glycolipid and phospholipid of free and bound lipids of frog leg meat during storage at −30℃ (g/100g)

Lipids \ Days		0	30	60	90	120
Free lipids	NL[1]	0.025± 0.001^{D}	0.029 ± 0.001^{B}	0.034 ± 0.001^{B}	0.033 ± 0.003^{B}	0.042 ± 0.001^{A}
	GL[2]	0.053 ± 0.001^{A}	0.051 ± 0.001^{B}	0.044 ± 0.002^{C}	0.042 ± 0.000^{C}	0.039 ± 0.001^{D}
	PL[3]	0.047 ± 0.003^{A}	0.037 ± 0.004^{B}	0.035 ± 0.002^{BC}	0.035 ± 0.001^{BC}	0.031 ± 0.001^{C}
	TL[4]	0.126 ± 0.002^{A}	0.119 ± 0.005^{AB}	0.115 ± 0.014^{AB}	0.110 ± 0.003^{B}	0.112 ± 0.002^{B}
Bound lipids	NL	0.015 ± 0.004^{C}	0.027 ± 0.007^{B}	0.026 ± 0.002^{B}	0.028 ± 0.002^{AB}	0.034 ± 0.001^{A}
	GL	0.031 ± 0.000^{A}	0.030 ± 0.000^{A}	0.030 ± 0.001^{A}	0.029 ± 0.001^{A}	0.025 ± 0.003^{B}
	PL	0.391 ± 0.005^{A}	0.378 ± 0.009^{A}	0.326 ± 0.013^{B}	0.304 ± 0.006^{C}	0.286 ± 0.003^{D}
	TL	0.437 ± 0.002^{A}	0.428 ± 0.007^{A}	0.381 ± 0.011^{B}	0.360 ± 0.004^{C}	0.346 ± 0.008^{D}
Total lipids		0.562 ± 0.004^{A}	0.547 ± 0.003^{B}	0.491 ± 0.009^{C}	0.470 ± 0.003^{D}	0.458 ± 0.010^{E}
Bound/Free		3.5	3.6	3.3	3.3	3.1

1) NL : Neutral lipid　　2) GL : Glycolipid
3) PL : Phospholipid　　4) TL : Total lipid
A~E : Significantly different from days($p<0.05$)

Table 3. Lipid contents of neutral lipid, glycolipid and phospholipid of free and bound lipids of frog leg meat during storage at −70℃ (g/100g)

Lipids \ Days		0	30	60	90	120
Free lipids	NL[1]	0.025±0.001^{D}	0.030±0.001^{C}	0.032±0.001^{BC}	0.033±0.001^{B}	0.041±0.002^{A}
	GL[2]	0.053±0.001^{A}	0.050±0.002^{B}	0.048±0.002^{BC}	0.046±0.002^{C}	0.042±0.000^{D}
	PL[3]	0.047±0.003^{A}	0.042±0.001^{B}	0.039±0.001^{BC}	0.037±0.000^{CD}	0.035±0.001^{D}
	TL[4]	0.126±0.002^{A}	0.123±0.001^{A}	0.122±0.005^{A}	0.116±0.001^{B}	0.115±0.003^{B}
Bound lipids	NL	0.015±0.004^{C}	0.023±0.003^{C}	0.025±0.002^{BC}	0.029±0.001^{AB}	0.032±0.001^{A}
	GL	0.031±0.000^{A}	0.037±0.008^{A}	0.031±0.001^{AB}	0.029±0.001^{AB}	0.029±0.001^{B}
	PL	0.391±0.005^{A}	0.360±0.015^{B}	0.336±0.008^{BC}	0.325±0.017^{C}	0.315±0.017^{C}
	TL	0.437±0.002^{A}	0.419±0.017^{AB}	0.391±0.012^{BC}	0.377±0.023^{C}	0.366±0.020^{C}
Total lipids		0.562±0.004^{A}	0.541±0.018^{A}	0.510±0.013^{B}	0.499±0.019^{B}	0.493±0.020^{B}
Bound/Free		3.5	3.4	3.2	3.3	3.2

1) NL ; Neutral lipid 2) GL ; Glycolipid
3) PL ; Phospholipid 4) TL ; Total lipid
A~D ; Significantly different from days($p<0.05$)

로 저장 전의 것보다 유의하게 낮았다($p<0.05$). 이 결과는 −30℃에서 처럼 저장기간이 오래될수록 감소했으나, −30℃에서 보관한 개구리보다는 감소율이 낮았다. 결합지질 역시 저장기간에 따라 유의하게 감소되었으며 −30℃에 비해 −70℃에서 감소율도 상당히 적었다.

−70℃에서 유리지질과 결합지질의 비를 보면 60일에 3.2배, 90일에 3.3배로 약간 증가하는 듯 했으나 120일에는 3.2배로 약간 감소하였다.

이로써 냉동저장 기간 동안에 유리지질과 결합지질의 비는 거의 일정한 수준을 유지했다.

3) 저장기간중에 중성, 당, 인지질의 함량 변화

저장기간중에 중성지질, 당지질, 인지질의 함량변화는 다음과 같다.

중성지질 함량은 −30℃의 유리지질중에는 90일에 잠시 감소하는 듯했으나 120일에는 0.042±0.001g/100g으로 저장 초기와 중기에 비해 상당히 유의하게 증가($p<0.05$)함을 보였다. 결합지질에서는 120일에 0.034±0.001g/100g으로 저장 전에 비해 유의한 증가를 보였다. 이러한 증가현상은 −70℃ 역시 마찬가지로 30일에서 0.023±0.003g/100g으로 유의하게 큰 폭으로 증가하다가 60, 90, 120일에 각각 일정하게 증가함을 보여주었다.

당지질의 함량변화는 −30℃보다 −70℃ 역시 낮은 감소율을 보였으나 전체적으로 저장기간이 오래될수록 점차 낮아지는 경향을 나타냈다.

인지질의 함량변화를 보면 유리지질은 저장온도에 관계없이 비슷한 수준으로 저장기간이 오래될수록 감소되었으나 결합지질중의 인지질은 120일에 −30℃에서 0.286±0.003g/100g, −70℃에서는 0.315±0.017g/100g으로 −30℃에서 상당히 유의한 감소를 보였다($p<0.05$).

Olley[24] 등은 75%의 인지질이 가수분해된 후에야 인지질의 감소속도가 급격하게 줄어든다고 보고했으며 Bligh[9] 등은 −12℃의 냉동상태에서 인지질의 60%가 가수분해되어야 감소속도가 늦추어진다고 했다. 즉 1, 2, 4, 7개월은 24%, 49%, 60%, 65%가 감소되고 9개월째에 70%의 인지질 함량이 감소된다고 보고하였다.

본 실험에서는 120일까지 일정하게 28.5%의 인지질 감소를 나타냈다. 이런 결과는 저장조건과 저장기간에 따른 차이에서 오는 것이라 사료된다.

Table 2와 3에서 보여주듯이 냉동저장 기간 동안 인지질이 감소하는 반면에 중성지질이 증가했는데 중성지질의 증가는 유리지방산의 증가인 것으로 나타났다. 확실히 지방산이 유리됨으로써 인지질이 분해된다[10]는 것이 지적되었다.

이 결과는 Olley[7] 등의 대구 실험에서, Davidkova[25]

등의 닭고기 실험에서, Awad[26]등의 숭어 조직에서 지질변화와 일치하였는데 다른 Phospholipase와 함께 동물 조직에 존재하는 Phospholipase A와 B는 인지질로부터 유리지방산을 유리시키기 위한 것으로 알려져 있다.

2. 중성지질 성분함량

Table 4와 5는 중성지질을 저장 전과 저장 후 30, 60, 90, 120일간 −30℃와 −70℃에서 TLC scanner에 의해

Table 4. Composition of netural lipid in free and bound lipids seperated of frog leg meat during storage at −30℃

(%)

Lipids \ Days		0	30	60	90	120
Free lipid	MG[1]	2.66 ± 0.11^{C}	2.39 ± 0.38^{C}	2.87 ± 0.30^{C}	3.70 ± 0.59^{B}	4.58 ± 0.11^{A}
	FS[2]	6.52 ± 0.17^{A}	6.55 ± 0.64^{A}	5.53 ± 0.45^{B}	3.47 ± 0.41^{C}	3.20 ± 0.35^{C}
	DG[3]	8.86 ± 0.63^{C}	10.04 ± 0.75^{BC}	10.35 ± 0.50^{BC}	11.48 ± 0.89^{B}	13.72 ± 1.20^{A}
	FFA[4]	3.92 ± 0.22^{C}	4.10 ± 0.22^{C}	4.49 ± 0.25^{C}	6.89 ± 0.84^{B}	8.26 ± 0.59^{A}
	TG[5]	70.22 ± 1.40^{A}	68.05 ± 0.54^{AB}	67.47 ± 0.16^{B}	64.49 ± 1.22^{C}	60.01 ± 2.42^{D}
	ES & HC[6]	7.82 ± 1.77^{B}	8.86 ± 0.35^{AB}	9.29 ± 0.39^{AB}	9.98 ± 1.16^{AB}	10.24 ± 1.31^{A}
Bound lipid	MG	8.81 ± 0.79^{C}	9.70 ± 0.66^{BC}	9.90 ± 0.45^{B}	11.10 ± 0.38^{A}	11.69 ± 0.22^{A}
	FS	10.94 ± 1.47^{C}	9.94 ± 1.13^{AB}	8.60 ± 0.50^{BC}	7.37 ± 0.93^{CD}	6.59 ± 0.50^{D}
	DG	8.42 ± 0.26^{AB}	8.56 ± 1.22^{AB}	7.88 ± 1.24^{B}	9.70 ± 0.97^{AB}	10.02 ± 1.03^{A}
	FFA	5.76 ± 0.36^{C}	6.35 ± 0.11^{CD}	7.36 ± 0.16^{BC}	8.08 ± 0.19^{B}	9.66 ± 1.37^{A}
	TG	43.21 ± 2.02^{A}	42.41 ± 0.17^{AB}	40.74 ± 1.37^{B}	37.77 ± 0.79^{C}	32.00 ± 0.76^{D}
	ES & HC	22.86 ± 2.17^{B}	24.04 ± 1.68^{B}	25.62 ± 1.68^{B}	25.97 ± 2.02^{B}	30.04 ± 1.15^{A}

1) MG ; Monoglyceride　2) FS ; Free Steal　3) DG ; Diglyceride
4) FFA ; Free fatty acid　5) TG ; Triglyceride　6) ES & HC ; Esterified sterol & hydrocarbon
A~D ; Significantly different from days($p < 0.05$)

Table 5. Compositions of neutral lipid in free and bound lipids seperated of frog leg meat during storage at −70℃

(%)

Lipids \ Days		0	30	60	90	120
Free lipid	MG[1]	2.66 ± 0.11^{C}	2.49 ± 0.30^{B}	2.65 ± 0.24^{AB}	2.57 ± 0.17^{AB}	3.01 ± 0.28^{A}
	FS[2]	6.52 ± 0.17^{A}	6.62 ± 0.69^{A}	6.10 ± 0.82^{A}	5.64 ± 0.45^{AB}	4.67 ± 0.44^{B}
	DG[3]	8.86 ± 0.63^{C}	9.22 ± 0.63^{C}	9.92 ± 0.54^{BC}	11.00 ± 0.64^{B}	12.19 ± 0.75^{A}
	FFA[4]	3.92 ± 0.22^{C}	4.34 ± 0.36^{C}	4.40 ± 0.40^{C}	5.52 ± 0.14^{B}	7.44 ± 0.75^{A}
	TG[5]	70.22 ± 1.40^{A}	69.52 ± 1.72^{AB}	68.37 ± 1.03^{AB}	67.18 ± 1.34^{B}	64.27 ± 1.64^{C}
	ES & HC[6]	7.82 ± 1.77^{B}	7.81 ± 2.03^{A}	8.54 ± 0.88^{AB}	8.07 ± 1.63^{B}	8.42 ± 2.27^{B}
Bound lipid	MG	8.81 ± 0.79^{C}	9.24 ± 0.35^{B}	9.62 ± 0.49^{B}	10.90 ± 0.16^{A}	11.63 ± 0.44^{A}
	FS	10.94 ± 1.47^{C}	10.07 ± 0.99^{A}	9.15 ± 0.75^{AB}	7.32 ± 0.48^{C}	6.68 ± 0.37^{D}
	DG	8.42 ± 0.26^{AB}	8.83 ± 0.52^{B}	9.00 ± 0.54^{B}	10.53 ± 0.58^{A}	11.35 ± 0.90^{A}
	FFA	5.76 ± 0.36^{C}	6.42 ± 0.60^{CD}	7.30 ± 0.80^{BC}	8.20 ± 0.07^{AB}	8.49 ± 0.88^{A}
	TG	43.21 ± 2.02^{A}	41.83 ± 1.44^{A}	40.62 ± 0.61^{A}	37.77 ± 1.16^{B}	35.15 ± 0.89^{B}
	ES & HC	22.86 ± 2.17^{B}	23.62 ± 1.96^{B}	24.30 ± 2.23^{B}	25.27 ± 1.75^{AB}	26.69 ± 2.06^{B}

1) MG ; Monoglyceride　2) FS ; Free Steal　3) DG ; Diglyceride
4) FFA ; Free fatty acid　5) TG ; Triglyceride　6) ES & HC ; Esterified sterol & hydrocarbon
A~D ; Significantly different from days($p < 0.05$)

정량한 결과이다.

MG는 결합지질에서 모두 온도에 관계없이 저장 전에 비해 유의적으로 증가하였으나 −30℃와 −70℃의 유리지질에서는 약간 감소하는듯 했고 −30℃의 유리지질중 저장 전에서 60일까지 유의적인 차이를 보이지 않았다.

FS는 유리지질에서 저장전에 비해 −30℃가 −70℃보다 유의적으로 낮게 감소했으나 결합지질에서는 온도차에 관계없이 감소하였다.

DG는 저장 전에 비해 60일까지 온도차에 관계없이 유리지질, 결합지질 모두 유의적인 차이를 보이지 않다가 그 이후에 유의적으로 높게 증가하였다.

FFA도 DG와 같은 경향을 나타냈으며 120일 까지 유리지질과 결합지질에서 2~2.6배로 중성지질중 가장 높은 증가율을 보였으며 −70℃에서도 거의 같은 수준을 나타냈다.

TG는 유리지질, 결합지질 모두 −30℃에서는 30일까지, −70℃에서는 60일까지 유의적인 차를 보이지 않았으며 −70℃보다 −30℃에서 유의적으로 감소하였다.

ES & HC는 −70℃의 결합지질에서 유의적인 차를 보이지 않았으나 −30℃의 결합지질에서는 저장전에서 90일까지 유의적인 차를 보이지 않다가 120일에 유의적인 차로 증가하였다. TG와 FS는 감소하고 MG, DG, FFA, ES & HC는 증가했다.

유리지질중 중성지질은 다른 어육류와 마찬가지로 TG가 주류를 이루었으나 결합지질에서는 주로 ES & HC와 FS 등 sterol류가 많았다는 보고와[27,28] 다소 차이가 있었다.

중성지질 중의 TG도 유리지방산 형성과 관련이 있는 것으로 보고되었는데 Olley[7] 등은 청어의 비늘에서 TG의 가수분해가 일어난다고 했으며 계절에 따라 변한다고 하였다.

Kaitaranta[31] 등은 송어알에서 TG의 가수분해로 많은 양의 유리지방산이 방출된다고 하였다.

Kinsella[32]등은 TG와 인지질 함량의 손실과 유리지방산이 방출되는 양이 부합된다고 하였으며 유리지방산의 2/3가 TG로 부터 나온 것이고 1/3이 인지질로부터 생성된 것이라고 하였다.

3. 인지질 성분함량

Table 6과 7은 인지질을 저장전과 저장후 30, 60, 90, 120일간 −30℃와 −70℃에서 TLC scanner에 의해 정량한 결과이다.

PC는 유리지질에서 −30℃와 −70℃ 모두 유의한 감소율을 보였으나 결합지질에서는 −30℃에서보다 −70℃에서 감소율이 현저하게 낮았다.

FA는 인지질 중 가장 높은 증가율을 보였는데 −30℃에서 유리지질이 120일에 15.57 ± 1.54%로 3.5배, 결합지질은 39.86 ± 0.62%로 3.4배 증가하였으며 −70℃에서는 유리지질에서 3.2배, 결합지질에서 2.4배 증가하였다.

Table 6. Compositions of phospholipid in free and bound lipids seperated of frog leg meat during storage at −30℃

(%)

Lipids \ Days		0	30	60	90	120
Free lipid	PC[1]	26.52 ± 1.23^{A}	17.63 ± 3.83^{B}	16.80 ± 1.19^{B}	12.84 ± 1.45^{C}	10.35 ± 1.05^{C}
	FA[2]	4.48 ± 0.66^{C}	7.52 ± 0.76^{B}	14.35 ± 1.12^{A}	14.98 ± 0.52^{A}	15.57 ± 1.54^{A}
	PE[3]	49.43 ± 1.90^{A}	46.92 ± 5.88^{A}	43.05 ± 5.38^{AB}	37.77 ± 1.26^{B}	37.46 ± 2.09^{B}
	PS[4]	19.57 ± 0.02^{C}	27.93 ± 4.08^{B}	25.80 ± 5.27^{B}	34.41 ± 1.07^{A}	36.62 ± 1.84^{A}
Bound lipid	PC	29.76 ± 1.76^{A}	26.89 ± 2.09^{B}	26.01 ± 1.70^{BC}	23.62 ± 0.59^{CD}	22.46 ± 0.66^{D}
	FA	11.73 ± 1.10^{D}	14.51 ± 0.53^{D}	30.14 ± 3.26^{C}	35.09 ± 0.58^{B}	39.86 ± 0.62^{A}
	PE	51.10 ± 1.40^{A}	48.66 ± 0.53^{B}	28.94 ± 1.97^{C}	24.87 ± 1.88^{D}	18.83 ± 1.30^{E}
	PS	7.40 ± 0.91^{D}	10.30 ± 0.97^{C}	14.91 ± 1.84^{B}	16.42 ± 0.71^{D}	18.85 ± 0.66^{A}

1) PC ; Phosphatidyl choline 2) FA ; Fatty acid
3) PE ; Phosphatidyl ethanolamine 4) PS ; Phosphatidyl serine
A~E ; Significantly different from days ($p < 0.05$)

Table 7. Compositions of phospholipid in free and bound lipids seperated of frog leg meat during storage at −70℃ (%)

Lipids \ Days		0	30	60	90	120
Free lipid	PC[1]	26.52 ± 1.23^{A}	23.42 ± 3.21^{AB}	19.02 ± 1.63^{B}	16.37 ± 1.84^{BC}	10.01 ± 6.69^{C}
	FA[2]	4.48 ± 0.66^{C}	8.08 ± 0.80^{BC}	10.41 ± 3.20^{AB}	12.19 ± 3.54^{AB}	14.19 ± 1.85^{A}
	PE[3]	49.43 ± 1.90^{A}	40.42 ± 1.99^{B}	41.74 ± 0.94^{B}	42.35 ± 4.30^{B}	41.20 ± 4.83^{B}
	PS[4]	19.57 ± 0.02^{C}	28.07 ± 3.38^{A}	28.82 ± 4.91^{A}	29.09 ± 2.66^{A}	31.27 ± 2.66^{A}
Bound lipid	PC	29.76 ± 1.76^{A}	24.96 ± 1.45^{B}	21.63 ± 0.77^{C}	16.73 ± 1.37^{D}	13.97 ± 0.93^{E}
	FA	11.73 ± 1.10^{D}	21.02 ± 2.74^{B}	23.09 ± 1.46^{B}	27.68 ± 0.56^{A}	28.21 ± 1.21^{A}
	PE	51.10 ± 1.40^{A}	41.27 ± 0.45^{B}	39.93 ± 0.87^{B}	39.48 ± 1.22^{B}	39.14 ± 3.02^{B}
	PS	7.40 ± 0.91^{D}	12.74 ± 1.09^{C}	15.34 ± 1.76^{B}	16.15 ± 0.22^{B}	18.68 ± 1.91^{A}

1) PC ; Phosphatidyl choline 2) FA ; Fatty acid
3) PE ; Phosphatidyl ethanolamine 4) PS ; Phosphatidyl serine
A~E ; Significantly different from days($p<0.05$)

PE는 −30℃의 유리지질에서 60일까지 유의적인 차를 보이지 않았고 결합지질에서는 유의적으로 크게 감소했다. −70℃에서는 유리지질, 결합지질 모두 저장전에서 30일까지 유의적으로 감소하다가 30일에서 120일까지 유의적인 차를 보이지 않았다.

PS는 온도차에 관계없이 유리지질, 결합지질 모두 유의적인 차가 심했으나 −70℃의 유리지질에서 30일부터 120일까지는 유의적인 차를 보이지 않았다.

인지질도 다른 어육류와 마찬가지로 PE와 PC가[21~23,33,34] 주류를 이루었으며 대개의 어류는 PC가 23~75%로[21~23,33,34] 가장 높았으나 본 실험에서 PE가 가장 높았다.

Wood[35] 등에 의하면 rockfish의 냉동저장동안 PE가 PC보다 가수분해 속도가 빨랐으며 이와는 반대로 Bosund[36] 등의 청어와 Braddock[30] 등의 연어실험에서는 PC가 PE보다 가수분해 속도가 빨랐다. 본 실험에서는 −30℃에서 PE가 PC보다 빠르게 감소되었고 −70℃에서는 PC가 PE보다 감소율이 빨랐다. 이와같은 감소율의 차이는 앞에서도 설명되었듯이 저장조건과 육어류의 종에 따라 다른 것이라 사료된다.

4. 총 지질의 지방산 조성

Table 8은 총지질의 구성지방산함량을 나타낸 것이다. McMullin[5] 등은 황소 개구리에서 불포화지방산보다 포화지방산의 함량이 더 적다고 했으나, Sarvadeva[10] 등은 포화지방산이 불포화지방산보다 1.5배 많다고 했다.

Table 8. Fatty acid composition of total lipids of fresh frog leg meat

Acids		%
Saturated acids		
Capric acid	10 : 0	2.5
Lauric acid	12 : 0	3.0
Pridecanoic acid	13 : 0	2.2
Myristic acid	14 : 0	4.1
Pentadecanoic acid	15 : 0	4.6
Palmitic acid	16 : 0	23.2
Stearic acid	18 : 0	5.7
Behenic acid	22 : 0	11.5
Total		58.6
Monounsaturated acids		
Undecylenic acid	10 : 1	4.7
Myristoleic acid	14 : 1	2.6
Palmitoleic acid	16 : 1	5.1
Oleic acid	18 : 1	12.3
Total		24.7
Polyunsaturated acids		
Linoleic acid	18 : 2	8.9
Unidentified acid		9.6

본 실험에서도 포화지방산 58.6%, 불포화지방산이 33.6%로 포화지방산이 1.8배 많았다.

중요 구성지방산으로는 Palmitic acid(16:0) 23.2%, Stearic acid(18:0) 5.7%, Behenic acid(22:0) 11.5%, Oleic acid(18:1) 12.3%, Linoleic acid(18:2) 8.9%로 전체지방산의 61.6%를 차지하며 Sarvadeva[10] 등의 실험 결과와 비슷한 수준을 보였다.

5. 중성지질의 지방산 조성

Table 9는 저장전의 개구리와 −30℃에서 120일이 지난 개구리의 중성지질의 지방산 조성을 비교하여 나타낸 것이다.

저장전 개구리의 중요 지방산은 Palmitic acid 18.3%, Palmitoleic acid 13.2%, Oleic acid 12.2%, linoleic acid 9.2%로 전체 중성지질 조성의 52.9%를 차지했다.

120일간 냉동저장한 개구리의 중요지방산은 Palmitic acid 15.9%, Stearic acid 8.4%, Behenic acid 8.0%, Oleic acid 16.1%, Linoleic acid 15.4%로 전체 중성지질의 63.8%로 나타났다.

저장전 개구리의 중성지질중 포화지방산과 불포화지방산은 각각 49.2%, 48.9%로 포화지방산이 많았으나 120일 후에는 43.5%, 46.2%로 불포화지방산이 더 높았다.

이것은 Sarvadeva[10] 등에서 보고한 저장전이나 저장후에 모두 불포화지방산의 함량이 높았다는 것과 다소 차이가 있었다.

Sarvadeva[10] 등은 Capric acid가 저장전의 개구리에서는 나타나지 않았으나 본 실험에서는 1.3%가 관찰되었다.

120일간 냉동저정된 개구리의 중성지질은 저장전 개구리의 지방산 조성과 약간 다른 것을 알 수 있는데 Capric acid, Stearic acid, Behenic acid, Oleic acid, linoleic acid가 증가하였다. 이것은 지방산들이 지질의 가수분해에 의해 방출되어 증가한 것으로 생각된다. 이미 앞에서 언급했듯이 이 지방산들은 인지질의 급원으로 부터 유래된 것이다. 저장후에 단쇄지방산이 증가하는 것은 인지질의 가수분해로 인한 것이다.

Wierzchowski[29]에 의하면 Butyric acid와 같은 단쇄지방산들의 존재는 생선에서 변질품의 지표로 사용되고 있다고 햇다.

이것은 여기에서 다음과 같은 사실을 증명하는 데 잘 적용하고 있다. 즉, 지질의 가수분해에 의해 방출되어 나가는 단쇄지방산들은 Wierzchowski[29]가 제안한 것처럼 변질품의 지표가 된다.

Table 9. Fatty acid composition of neutral lipids frog leg meat

		0 days (%)	After 120 days storage at −30℃ (%)
Saturated acids			
Capric acid	10:0	1.3	3.5
Lauric acid	12:0	5.8	3.7
Pridecanoic acid	13:0	1.5	1.2
Myristic acid	14:0	6.6	3.1
Pentadecanoic acid	15:0	4.9	−
Palmitic acid	16:0	18.3	15.9
Stearic acid	18:0	1.8	8.4
Arachidic acid	20:0	2.1	1.7
Behenic acid	22:0	6.9	8.0
Total		49.2	43.5
Monounsaturated acids			
Undecylenic acid	10:1	9.2	5.8
Myristoleic acid	14:1	5.1	2.4
Palmitoleic acid	16:1	13.2	6.5
Oleic acid	18:1	12.2	16.1
Total		39.7	30.8
Polyunsaturated acids			
Linoleic acid	18:2	9.2	15.4
Unidentified acid		2.3	10.3

Ⅳ. 결 론

개구리 다리를 저장전과 저장후 30, 60, 90, 120일간 −30℃와 −70℃에서 저장하여 TLC법으로 중성지질, 당지질, 인지질의 함량변화와 GC로 구성지방산 함량을 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저장전 개구리의 인지질 함량은 총 지질의 약 80%를 차지했으며 저장기간이 오래될수록 중성지질은 증가하는 동시에 인지질과 당지질은 감소하였다.

2. 저장전 개구리의 중성지질 조성을 보면 TG와 ES & HC의 함량이 총 중성지질의 66~77%를 차지했으며 시일이 지남에 따라 MG, DG, FFA, ES & HC는 증가했고 FS와 TG는 감소하였다.

3. 인지질 조성 중 PE와 PC가 78~81%를 차지했고 시일이 지남에 따라 FA와 PS는 증가했으며 PC와 PE는 감소하였다.

4. 120일간 −30℃에서 냉동 저장된 개구리의 중성지질 지방산 조성은 초기의 신선한 상태에 비해 Capric acid, Stearic acid, Behnic acid, Oleic acid, Linoleic acid가 증가하였다.

문　　헌

1. 최신양어전서, 오성출판사, 250~267(1989)
2. 세계백과대사전, 학원사, 12, 303(1975)
3. 이양희 ; 식생활 핸드북, 도서출판 지혜, 325~332(1989)
4. Pathak, S.P. & Agrawal, B.C.L. ; Indian J. Exp. Biol., 4, 248(1966)
5. McMullin, G.F., Smith, S.C. & Wright, P.A., Comp. Biochem., Physiol. 26, 211(1968)
6. J.K. Kaitaranta, JH. Fd Technol., 17, 87~98 (1982)
7. Olley, J. & Lovern, J.A., J.Sci. Fd. Agric. 11, 644(1960)
8. American Oil Chemists Society, A.O.C.S. offical Method CE 2-66
9. Bligh, E.G. and Margaret A. Scott. ; Journal fisheries research board of canada, 23, 7(1966)
10. A. Sarvadeva and L.N. Srikar, J. Fd Technol, 17, 79~85(1982)
11. Ingmar Bosund and Bertil Ganrot, Journal of food science, Vol. 34, 13~17(1960)
12. Hanson, S.W.F. and Olley, J. ; Observations on the relationship between lipids and protein deterioration. The technology of fish utiliztion-Int. Symp., Husum, 111(1964)
13. 박찬성, 최경호, 점고등어의 초기 선도가 동결저장에 미치는 영향. J. Korean Soc. Food Nutr. 15(3) 213~221(1986)
14. Andrews, F., Bjorksten, J. and Trenk, F.B., The reaction of autoxidized lipid with proteins J. Am. Oil Chem. Soc. 42 ; 799(1965)
15. Olley, June, and W.R.H. Puncan., Lipids and Protein denaturation in fish muscle. J. Sic. Food Agric., 16, 99~104(1965)
16. R.M. Love ; Protein denaturation if frozen fish J. Sci. Fd. Agric. 17(1966)
17. 정동효, 장현기 ; 제4장 지방 4−2 Soxhlet추출법, 141, 진로연구소(1979)
18. Roser, G., Kritchevsky G and Nelso G.J., Guantitative analysis of brain and spinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetones for elution of glycolipids, Lipids, 2, 37(1967)
19. Hardy, R., McGill, A.S. & Gunstone, F.D. J. Sci. Fd. Agric. 30, 999, (1979)
20. Lovern, J.A. ; Fish in Nutrition, 86, Fishing News(Books) Ltd., Lodon(1962)
21. 노재일, 최진호, 변재형, 장진규, 담수어의 지질에 관한 연구, Korean, Fish. Soc. 17(5), 405~413 (1984)
22. 최진호, 배태진, 변대석, 윤태헌, 천연 및 양식 가물치의 지질성분의 비교, Korean, Fish. Soc. 18 (4) 309~315(1985)
23. 최진호, 노재일, 변대석, 변재형 ; 잉어의 부위별 지질성분의 분포, Korean, Fish. Soc. 18(2) 149~156(1985)
24. June Olley and Lovern, J.A., Inhibition and promotion of post-moterm lipid hydrolysis in the flesh of fish. J. Food Sci., 27, 551~559 (1962)
25. David Kova, E. & Khan, A.W., J. Fd. Sci. 32, 35(1967)
26. Awad, A., Powrie, W.D. & Fennemma, O., J. Fd. Sci. 34, 1(1969)
27. 上田正, アサリ脂肪酸組成と環境温度との關係, 日本誌, 40(9), 949~957(1974)
28. 森幹南, 齊藤俊夫, 渡邊糧子 まつこうのワツクスヒグリセライドの脂肪酸組成. 日本誌, 31(6), 448~451(1965)
29. Wierzchowski, J., Frozen and canned fish some problems connected with conference on fish inspection and quality control, Halifax, FE, FIC/69/145, Topic 6(1969)

30. Braddock, R.J. & Dugan, L.R., Jr., J. Fd Sci. 37, 426(1972)
31. Kaitaranta, J.K. & Ackman, R.G., Comp. Brochem. Physiol. 69B, 725(1981)
32. Kinsella, J.E., Posati, L., Weihrauch, J. & Anderson, B., CRC Crit. Fd. Technol. 5(1975)
33. 강진훈, 박영호, 고등어의 가공 및 저장중의 하스타민 생성에 미치는 첨가물의 영향, Korean Fish. Soc. 17(6), 485~491(1984)
34. 최진호, 임채환, 배태진, 변대석, 윤태헌, 천연 및 양식뱀장어와 붕장어의 지질성분비교, Korean, Fish. Soc., 18(5), 439~446(1985)
35. Wood, G. & Hintz, L., J. Assoc off. Anal. Chem. 54, 1019(1971)
36. Bosund, I & Ganrot, N., J. Fd Sci. 34, 13 (1969)