

명태 천일건조 중 지방질성분의 변화

오 광 수

통영수산전문대학 수산가공과

Changes in Lipid Components of Pollack During Sun-Drying

Kwang-Soo Oh

Department of Fisheries Processing, National Tong-Yeong Fisheries Technical College, Chungmu

Abstract

Changes in lipid components of pollack meat during sun-drying and effects of NaCl on lipid oxidation were examined. TBA values and peroxide values of sun dried pollack(SD), salted and sun dried pollack(SS) were 0.142 and 14.8 meq/kg, 0.226 and 20.0 meq/kg after sun-drying, respectively. Raw pollack contained 6.12% total lipid consisted of 2.42% neutral lipid(NL) and 3.70% phospholipid(PL) as dry basis, and there were 47~65% decrease in PL content during sun-drying. The NL class of raw pollack mainly consisted of triglyceride(TG), sterol(ST)+diglyceride(DG), hydrocarbon(HC)+sterol ester(SE), and main components in PL class were phosphatidylcholine(PC), phosphatidylethanolamine(PE) and phosphatidylserine(PS). The contents of TG, ST+DG, PC and PE decreased, while those of free fatty acid, HC+SE, sphingomyelin and lysophosphatidylcholine increased markedly during sun-drying. The major fatty acids of TL in raw pollack, PD and SD samples were generally 22:6, 16:0, 20:5, 18:1 and 18:3; 20:5 decreased markedly during sun-drying, while saturates and monoenes such as 16:0, 18:0 and 18:1 increased slightly. And remaining ratios of polyunsaturated fatty acids of TL, NL and PL in SD and SS samples were 81.1%, 92.5%, 73.3%, and 74.6%, 74.1%, 45.4%, respectively. The results of changes in lipid components during sun-drying showed that sodium chloride catalyzed the lipid oxidation of pollack meat during drying processing.

Key words: lipid components, pollack, sun-drying

서 론

수산물의 지방질은 농·축산물과는 달리 구성지방산의 조성이 다양할 뿐 아니라 불포화지방산을 다량 함유하고 있는데, 이 중 EPA(20:5), DHA(22:6) 등과 같은 고도불포화 지방산은 수산식품의 가공 및 저장중 쉽게 산화분해되어 유지산화 변색, 산패취, 단백질의 변성축진 및 영양가의 저하 등 품질저하의 원인이 되며, 또한 지방질산화의 중간생성물인 과산화물을 섭취하였을 때는 세포의 돌연변이 유발 및 세포의 노화(老化)를 야기시키기도 한다⁽¹⁾. 명태는 산화되기 쉬운 인지지방질의 함량이 대단히 많은 어종으로, 이를 원료로 한 전통수산건제품인 동건명태(北魚), 마른 명태 등은 가공 및 저장 중에 일어나는 지방질의 산화가 산패취나 갈변 등 품질저하에 직접 영향을 미칠 것으로 생각된다⁽²⁾. 본 연구는 우리나라 전통수산식품의 하나인 마른명태의 천일건조 중에 일어나는 지방질성분의 변화를 살펴보고, 아울러 명태 염건품

(鹽乾品)도 함께 가공하여 건조 중 식염의 첨가가 지방질성분의 변화에 미치는 영향에 대하여 밝히고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 건조방법

시료로 사용한 명태, *Theragra chalcogramma*(체장 47~52 cm, 체중 750~980 g)는 1992년 5월 동해안에서 어획된 선도가 양호한 것으로 구입하여 실험에 사용하였다. 시료는 내장을 제거한 후 10일간 천일건조법으로 건조하였고, 건조 중 야간에는 염증을 실시하여 표면경화현상을 방지하였다. 염건품의 경우는 시료에 대해 20%의 식염을 첨가하여 1일간 마른간을 한 후 10일간 천일건조법으로 건조하였다.

일반성분, TBA값 및 과산화물값의 측정

일반성분은 상법에 따라 측정하였고, TBA값은 Tarladgis 등의 수증기 증류법⁽³⁾, 과산화물값은 A.O.A.C 법⁽⁴⁾에 따라 측정하였다.

지방질의 추출 및 분석

Corresponding author: Kwang-Soo Oh, Department of Fisheries Processing, National Tong-Yeong Fisheries Technical College, 445 Inpyung-dong, Chungmu 650-160, Korea

시료의 총지방질(total lipid, TL)은 Bligh and Dyer의 방법⁽⁶⁾에 따라 추출하였고, TL의 함량은 증량법으로 정량하였다. 추출한 TL은 Sep-Pak Silica 미니컬럼(25 mm × 10 mm i.d., Waters제)를 사용하는 Juaneda and Rocquelin의 방법⁽⁶⁾에 의해 중성지방질(neutral lipid, NL)과 인지지방질(phospholipid, PL)로 분획하였고, TLC plate (Kieselgel 60F254)를 이용하여 분획의 정도를 확인하였다. 이때 전개용매는 NL의 경우 petroleum ether : ether : acetic acid(80 : 20 : 1, v/v), PL은 chloroform : methanol : acetic acid : water(65 : 45 : 1 : 2, v/v)의 혼합용매를 이용하였고⁽⁷⁾, 황산-중크롬산 시약을 발색제로 분무하고, 130°C에서 5분간 탄화시켜 티획분의 혼합여부를 확인하였다. PL의 함량은 TL 중의 총무기인을 Bartlett의 방법⁽⁸⁾에 의해 측정하였고, NL의 함량은 TL과 PL의 함량 차이로 구하였다.

지방질의 class성분 및 지방산 조성의 분석

분획된 NL 및 PL의 class성분은 TLC 및 TLC scanner (Smimadzu CS-900)에 의하여 분리, 동정하고 상대함량을 계산하였다. 전개용매는 NL의 경우 petroleum ether : ether : acetic acid(80 : 20 : 1, v/v), PL은 chloroform : acetone : methanol : acetic acid : water(65 : 20 : 10 : 10 : 3, v/v) 혼합용매⁽⁷⁾를 이용하였으며, 황산-중크롬산용액을 발색제로 분무하여 탄화시켰고, 동정은 표준품의 R_f값과 비교하였다. 지방산 조성은 각 지방질을 1.0 N KOH/95% ethanol용액으로 검화한 다음 14% BF₃-methanol용액을 3 ml 가하여 95°C에서 30분간 환류가 열하여 지방산 메틸에스테르를 조제한 후 GLC로써 분석하였고, 고도불포화 지방산의 산화분해 정도는 Takiguchi의 방법⁽⁹⁾에 따라 16 : 0에 대한 20 : 5 및 22 : 6의 비율로 나타내었다. GLC 기종은 Shimadzu GC-14A, 컬럼은 Supelcowax-10(fused silica wall-coated open tubular column, 30 m × 0.25 mm i.d.) capillary column을 사용하였으며, 컬럼온도는 210°C, 검출기(FID) 온도는 250°C, He-gas의 유량은 1.5 kg/cm², split ratio는 1 : 50으로 하였다. 각 지방산의 동정은 표준품의 retention time과 비교 및 equivalent chain length법⁽¹⁰⁾에 의하여 행하였다.

결과 및 고찰

다른 명태 가공 중 일반성분, TBA값 및 과산화물값의 변화는 Table 1과 같다. 수분함량은 소건(素乾)시료 17.2% 및 염건(鹽乾)시료는 22.8%로서 염건시료의 수분함량이 다소 많았는데, 이는 첨가된 식염의 수분유지 효과 때문인 것으로 생각된다. 상대적으로 조지방 및 조단백질의 함량은 소건시료가 4.1%, 72.1%로서 염건시료의 3.1%, 52.0%에 비하여 많았다. 명태 건조 후 TBA값 및 과산화물값은 소건시료가 0.142 및 14.8 meq/kg, 염건시료가 0.226 및 20.0 meq/kg으로써, 염건시료 쪽이 지방

Table 1. Changes in proximate composition, TBA and peroxide value of pollack meat during sun-drying

	Raw	Sun-dried	Salt-dried*
Moisture(g/100 g)	80.4	17.2	22.8
Crude lipid(g/100 g)	1.4	4.1	3.1
Crude protein(g/100 g)	15.7	72.1	52.0
Crude ash(g/100 g)	1.3	5.4	21.4
TBA value(O.D.)	0.096	0.142	0.226
Peroxide value(meq/kg)	6.2	14.8	20.0

*: Salted and sun dried, adding 20.0% NaCl to the raw pollack.

Table 2. Changes in lipid contents of pollack meat during sun-drying

	TL*	NL	PL
Raw	6.12**	2.42	3.70
Sun-dried	4.61	2.66	1.95
Salt-dried	3.73	2.32	1.41

*: extracted by Bligh and Dyer method,

TL: total lipid, NL: neutral lipid, PL: phospholipid

** : g/100 g, dry basis

질의 산화가 더 진행된 것으로 나타났는데, 식염의 첨가는 일반적으로 어육의 지방질성분의 산화를 촉진시키거나 무관하며, 이는 어종에 따라 차이가 있다는 것이 보고되어 있다⁽¹¹⁾.

명태 건조 중 각 시료의 TL을 NL 및 PL로 분획하여 함량의 변화를 측정된 결과는 Table 2와 같다. Bligh와 Dyer의 방법⁽⁶⁾으로 추출한 각 시료의 TL 함량은 건물량으로 원료어가 6.12 g/100 g, 소건시료 4.61 g/100 g, 염건시료는 3.73 g/100 g으로서, 건조 중 TL이 상당량 감소하였는데, 이는 PL 중의 PC 및 PE가 가수분해되어 glycerylphosphorylcholine과 같은 수용성인지지방질이 생성되었기 때문이라고 보아진다⁽¹⁰⁾. 10일간의 천일건조 중 소건, 염건시료의 NL함량은 각각 2.66 g/100 g(57.6%), 2.32 g/100 g(62.2%)이었고, PL의 함량은 1.95 g/100 g(42.4%), 1.41 g/100 g(37.8%)으로 건조 중 소건시료는 약 47%, 염건시료는 약 62% 정도 분해되는 것으로 나타났다. 소건시료의 경우 NL함량이 증가하는 것은 구성지방산의 불포화도가 높은 PL 구분의 PC 및 PE 등이 분해되어 생성된 유리지방산이 NL 구분으로 분획되는 양이 건조 중 NL의 감소량보다 많기 때문이라고 추정된다.

명태건조 중 각 시료 NL의 class 성분변화를 TLC 및 densitometry에 의하여 측정된 결과는 Table 3과 같다. 명태 NL의 class로서 HC + SE, TG, ST + DG, FFA 및 미동정물질의 5개의 class로 분리되었으나, HC와 SE, ST와 DG의 분리는 불충분하였다. 원료 명태의 NL에는 TG가 38.9%, ST과 DG가 22.9%, HC + SE가 22.1%, 이외에 FFA, 미동정물질 등이 소량 함유되어 있었다. TLC상에서 HC와 SE, ST와 DG의 분리가 불충분하였지만 건조를 통하여 소건, 염건 시료 모두 TG, ST와

DG가 감소한 반면, FFA 및 HC+SE의 증가가 뚜렷하였고, 소건에 비해 염건 시료의 변화폭이 약간 컸다. TG는 lipase에 의한 가수분해 및 자동산화에 의해 분해되어 감소하였고, FFA의 증가는 TG의 분해 및 PL구분의 가수분해에 대응하여 생성 축적되었기 때문이라고 생각된다⁽¹²⁾. 생성된 유리지방산들은 그대로 혹은 더 분해되어 제품의 갈변에 관여하거나, 휘발성성분의 지용성 전구체로 작용할 것으로 추정된다⁽¹³⁾. 한편, HC와 SE의 증가는 주로 SE의 증가에 기인한 것으로, 이는 가수분해에 의해서 생성된 FFA의 일부가 ST에 에스테르 결합을 하여 생성되었다고 볼 수 있다⁽¹²⁾.

명태 건조 중 각 시료 PL의 class 성분의 변화를 측정한

Table 3. Changes in NL class of pollack meat during sun-drying

	HC+SE*	UK	TG	FFA	ST+DG
Raw	22.1	4.1	38.9	12.0	22.9
Sun-dried	25.0	2.5	34.2	21.3	17.0
Salt-dried	25.9	2.7	31.3	24.1	16.0

*: HC:hydrocarbon, SE: sterol ester, UK: unknown material, TG: triglyceride, FFA: free fatty acid, ST: sterol, DG: diglyceride

** : NL class: %

결과는 Table 4와 같다. TLC상에서 LPC, SPM, PC+LPE, PS, PE 등의 성분이 5개의 spot로 분리되었으나, LPC 및 LPE 등 lyso형 지방질은 일반적으로 어육중에는 거의 축적되지 않기 때문에⁽¹⁴⁾, (PC+LPE) spot의 경우 대부분이 PC 성분이라고 생각하여도 무방하다고 생각된다. 원료 명태의 PL은 PC가 전체의 절반 이상을 차지하고 있었고 다음이 PE, PS 순이었고, SPM 및 LPC가 미량 함유되어 있었다. 건조 중(PC+LPE)가 61.9%에서 소건시료 53.6%, 염건 시료 52.1%로, PE는 25.3%에서 각각 19.6% 및 18.9%로 감소하였고, 상대적으로 SPM 및 LPC의 조성비는 급증하였다. PS의 경우는 변

Table 4. Changes in PL class of pollack meat during sun-drying

	LPC*	SPM	PC+LPE	PS	PE
Raw	1.7**	3.5	61.9	7.6	25.3
Sun-dried	8.9	9.1	53.6	9.8	19.6
Salt-dried	8.7	10.0	52.1	10.3	18.9

*: LPC: lysophosphatidylcholine, SPM: sphingomyelin, PC: phosphatidyl-choline, LPE: lysophosphatidylethanolamine, PS: phosphatidylserine, PE: phosphatidylethanolamine

** : PL class: %

Table 5. Changes in fatty acid composition of total lipid, neutral lipid and phospholipid of pollack meat during sun-drying

Fatty acids	Raw			Sun-dried			Salt-dried		
	TL	NL	PL	TL	NL	PL	TL	NL	PL
14:0	2.6*	2.5	1.7	2.4	2.2	1.5	2.0	2.2	1.5
15:0	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3
16:0	20.8	18.8	20.2	22.8	19.1	21.9	23.8	22.9	28.6
17:0	0.2	0.4	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.5
18:0	3.0	2.3	3.0	4.5	3.9	4.4	4.0	2.9	5.4
20:0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	tr	0.1	0.1	tr
22:0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.5	0.3	0.4	0.4
Saturates	27.4	25.0	26.3	30.9	27.0	28.9	30.8	29.4	36.5
16:1	3.1	4.0	3.6	3.6	3.8	4.2	3.6	4.1	3.9
18:1	9.9	8.5	8.8	9.9	9.1	12.4	12.7	10.8	14.6
20:1	0.8	1.1	0.6	0.8	1.3	0.9	0.5	0.6	0.6
22:1	0.9	0.1	0.1	0.4	0.4	0.1	0.6	0.2	0.1
Monoenes	14.7	13.7	13.1	14.7	14.6	17.6	17.4	15.7	19.2
18:2	1.0	1.3	0.9	1.2	1.7	1.1	1.1	1.3	0.9
18:3	5.0	4.4	4.1	5.7	5.2	6.1	5.4	3.9	5.7
18:4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
20:4	2.9	2.1	1.6	2.8	2.4	2.2	2.8	2.1	2.0
20:5	23.4	26.8	18.4	18.7	21.5	11.9	18.5	21.3	11.3
22:2	0.8	0.5	0.7	1.6	0.7	1.7	1.4	0.5	1.4
22:4	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2
22:5	1.8	2.0	2.1	1.5	1.7	1.4	1.6	1.6	1.3
22:6	22.8	24.0	32.4	22.3	24.3	28.6	20.6	23.9	21.4
Polyenes	57.7	61.3	60.5	54.4	58.3	53.4	51.8	54.9	44.3
R.P**	2.22	2.66	2.51	1.80	2.46	1.84	1.64	1.97	1.14

*: Fatty acid composition: area %

** : Remaining ratio of PUFA; 20:5+22:6/16:0

화가 거의 없었다. 염건시료 쪽이 소건시료에 비하여 NL과 마찬가지로 변화폭이 커서 식염의 첨가가 PL의 산화를 어느 정도 촉진시키는 것으로 나타났다. PC 및 PE는 $-4 \sim -5^{\circ}\text{C}$ 부근에서 가장 빠르게 분해되며 70~80%가 가수분해되면 그 작용이 정지되고, PC의 분해속도가 PE보다 빠르다는 것이 알려져 있다⁽¹⁵⁾.

명태건조 중 각 시료의 TL, NL 및 PL의 구성지방산 조성의 변화는 Table 5와 같다. 원료 명태의 TL의 지방산조성은 20 : 5(23.4%), 22 : 6(22.8%) 등을 주로 한 폴리엔산의 조성비가 57.7%, 포화산 27.4% 및 모노엔산 14.7%로 이루어져 있었고, 특히 20 : 5 및 22 : 6의 비율이 높았다. 건조에 따른 지방산조성의 변화는 소건, 염건시료 모두 20 : 5의 특이적인 감소가 인지되었으나, 22 : 6은 약간의 감소를 보였다. 상대적으로 16 : 0, 18 : 0 및 18 : 1의 비율은 증가하였다. 여기서 시료의 유분(油分)이나 수분의 변화, 또한 methylester화의 정도가 다르기 때문에 20 : 5 및 22 : 6의 절대량의 변동을 정확히 판단하기란 어려우므로 Takiguchi의 방법⁽⁶⁾에 따라 고도불포화 지방산의 잔존율을 살펴본 결과, 원료어는 2.22, 소건시료 1.80, 염건시료는 1.64로서 건조 중 고도불포화 지방산의 상당량이 분해되었고, 식염의 첨가가 분해를 촉진시킴을 알 수 있었다.

NL의 지방산조성은 TL과 비교하여 20 : 5와 22 : 6의 비율이 약간 높는데 비하여, 16 : 0, 18 : 0 및 18 : 1 등은 비율이 낮았다. 원료 명태 NL은 폴리엔산 61.3%, 포화산 25.0% 및 모노엔산 13.7%로 구성되어 있었고, 건조 중에 20 : 5가 감소한 반면 16 : 0, 18 : 0 및 18 : 1 등의 조성비는 약간씩 증가하였으나 22 : 6은 거의 변화가 없었다. NL에 있어서 고도불포화 지방산의 잔존율은 원료어가 2.66, 소건시료 2.46, 염건시료가 1.97로서 염건시료는 건조 중 불포화지방산의 상당량이 산화 분해됨을 알 수 있었다.

원료 명태의 PL의 지방산조성은 TL이나 NL에 비하여 22 : 6의 비율이 월등히 높는데 비해 20 : 5의 비율이 낮은 점이 특이하였으며, 16 : 0, 18 : 0 및 18 : 1 등의 비율은 비슷하였다. 원료 명태의 PL은 22 : 6(32.4%)을 주로 한 폴리엔산이 60.5%, 포화산 26.3%, 모노엔산 13.1%로 구성되어 있었고 건조 중 20 : 5 및 22 : 6이 상당량 감소한 반면, 16 : 0, 18 : 0 및 18 : 1은 증가하였는데, 소건시료에 비해 염건시료의 변화폭이 훨씬 컸다. PL의 고도불포화 지방산의 잔존율은 원료어가 2.51인데 비하여 소건시료는 1.84, 염건시료는 1.14로서 변화폭이 TL이나 NL보다 훨씬 컸으며, 염건시료의 경우는 건조 중 고도불포화지방산의 절반 이상이 산화 분해되는 것으로 나타났다.

요 약

명태의 천일건조 중 일어나는 지방질성분의 변화 및 식염의 첨가가 지방질성분의 산화에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 10일간의 천일건조 중 소건시료에 비해

염건시료쪽이 지방질의 산화가 더 진행되었으며, 인지지방질성분(PL)은 소건시료가 약 47%, 염건시료는 약 62% 정도 분해되는 것으로 나타났다. 중성지방질(NL)성분의 천일건조 중 변화는 소건, 염건시 모두 TG, ST와 DG가 감소한 반면, FFA 및 HC와 SE의 증가가 뚜렷하였다. PL성분은 PC 및 PE는 감소하였고 상대적으로 SPM 및 LPC는 급증하였다. 지방산조성의 변화에서는 20 : 5의 특이적인 감소가 인지되었고, 22 : 6은 약간의 감소를 보였다. NL성분은 건조 중 20 : 5가 상당량 감소한 반면 16 : 0, 18 : 0 및 18 : 1 등의 지방산 조성비는 약간씩 증가하였으며, 22 : 6은 거의 변화가 없었다. PL성분은 20 : 5 및 22 : 6이 상당량 감소한 반면, 16 : 0, 18 : 0 및 18 : 1은 증가하였으며, 총지방질(TL), NL 및 PL의 고도불포화 지방산 잔존율의 변화도 소건시료에 비해 염건시료쪽의 변화폭이 훨씬 컸다.

문 헌

1. 日本營養食糧學會: 過酸化脂質と營養. 學會出版センタ. 東京, p.143(1986)
2. 日本水産學會: 水産動物の筋肉脂質. 恒星社厚生閣. 東京, p.117(1985).
3. Tarladgies, B.G., Watts, M.M. and Younathan, M.T.: A distillation method for quantitative determination of malonaldehyde in rancid food. *J. Am. Oils Chem. Soc.*, 37, 44(1960)
4. A.O.A.C.: Official methods of analysis. 15th., *Assoc. of Offic. Agr. Chem.*, p.956(1990)
5. Bligh, E.G. and Dyer, W.J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911(1959)
6. Juaneda, P. and Rocquelin, G.: Rapid and convenient separation of phospholipid and non-phosphorous lipids from rat heart using silica cartridges. *Lipids*, 20, 40 (1985)
7. 藤野安彦: 脂質分析法入門. 學會出版センタ. 東京, p.68 (1980)
8. Bartlett, G.R.: Phosphorus assay in column chromatography. *J. Biol. Chem.*, 234, 466(1959)
9. Takiguchi, A.: Lipid oxidation and hydrolysis in dried anchovy during drying and storage. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 53, 1463(1987)
10. Ackman, R.G.: Marine biogenic lipids CRC Press. Inc., Boca Raton, FL. p.3(1989)
11. Koizumi, C., Ohshima, T. and Wada, S.: Effect of fish muscle extract on sodium chloride-catalyzed oxidation of linoleate. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 47(11), 1485 (1981)
12. Ohshima, T., Wada, S. and Koizumi, C.: Enzymatic hydrolysis of phospholipids in cod flesh during cold storage. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 49(9), 1397(1983)
13. Nishibori, K.: Fish Odors. *J. Fish Sausage*, 205, 11 (1976).
14. 豊水正道: 魚の品質. 恒星社厚生閣. 東京, p.123(1974)
15. 花岡研一・豊水正道: 魚肉の凍結によるリン脂質分解促進. *日本水産學會誌*, 45(3), 465(1979)