

主要乾魚製品중의 Malonaldehyde(MA) 함량에 대하여

金 京 任 · 崔 弘 植 · 權 泰 完

한국과학기술연구소 식량자원연구실

(1974년 7월 31일 수리)

Malonaldehyde(MA) in Dried Fishery Products(note)

by

Kyung-Im Kim, Hong-Sik Cheigh and Tai-Wan Kwon

Food Resources Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received July 31, 1974)

Abstract

Total malonaldehyde(MA) in several dried fishery products (Alaska pollack, anchovy, white bait and squid) was determined by distillation and TBA reaction. In particular, MA in a water extract of dried anchovy was fractionated into bound and free MA on a Sephadex G-10 column. Among the three elution peaks, two peaks were found to be bound MA representing 94.5% of the total MA in the water extract and free MA constituted only a minor peak.

서 론

食品中에 含有되어 있는 不飽和脂肪酸이 酸化되어 生成되는 malonaldehyde(MA)는, 酸化의 初期단계에서는 食品의 脂肪酸化도와 平行하므로서, 脂肪酸化樣相을 究明하기 위한 좋은 尺度가 되고 있다. 生成된 MA는 食品중 다른 化合物 특히 蛋白質과 쉽게 反應한다고 하며, (1-5) tuna red muscle, cooked pork 등에서의 MA生成과 그 變化에 對하여는 이미 자세히 報告된 바 있다. (2,3)

本研究에서는 市販 主要乾魚製品의 總 MA 含量과 遊離型 및 結合狀態로 存在하는 MA를 分割하므로서, 이들 食品중에서 生成된 MA의 變化樣相을 살펴 보았다.

재료 및 방법

1. 실험재료

서울시내 남대문, 중앙 및 월곡등 3箇 시장의 수산식품점(7箇所)에서 판매되고 있는 (1974년 5월현재) 여러 가지 乾魚物 중 대표적인 商品인 黃太, 黑太, 대살멸치, 중살멸치, 소살멸치, 뱀어포 및 오징어를 각각 몇종씩 購入하여 試料로 하였다.

그리고 實驗에 사용된 순수 MA는 tetramethoxypropane을 權등(6)의 방법에 따라 酸分解하여 調製 하였다.

2. 실험방법

가. 시료의 調製: 黃太和 黑太는 두들겨서 肉質을 부풀게 한 후 껍질을 벗기고 머리 바로 밑부분의 부위를 시료로 채취하였고, 각 멸치는 내장을 제거한 후, 그리고 오징어의 뱀어포는 전량 시료로서 사용토록 하였다. 다음, 전시료 공히 10g씩 秤量하고 여기에 증류수 50 ml를 加하여 2분간 waring blender로 마쇄하여 總 MA를 정량토록 하였다.

나. 總 MA의 定量: Tarladgis등의 증류법(7)에 의하여 정량하였으며 TBA number (mg MA/1,000 g of sample)로 환산 표시하였다.

다. 대살멸치의 結合 및 遊離 MA의 分割: Bidlack등의 방법(8)에 따라 분획하였다. 즉, 대살멸치 10 g을 50 ml의 증류수와함께 마쇄하고 3°C에서 15분간 교반한 후 16,000 rpm (41,780G)에서 45분간 원심분리하여 얻은 상등액을 다시 Whatman No. 2 여지로 여과하여 추출 액을 얻었다. 동 추출액 3 ml를 Sephadex G-10 column (1.6×100 cm, 75 cm 총전) 上部에 注入 流出시켰고, 이때 流出溶媒는 phosphate buffer (0.1 M, pH 6.9+0.1 M NaCl)를 사용하였으며 2 ml/3 min의 속도로 流出. 2 ml 씩의 劃分 70개를 얻었다. 同 획분중 적수 획분에 2-thiobarbituric acid (TBA) 試藥 2 ml씩을 加하여 室溫에서 20시간 放置하여 發色시켰고, 이를 532 nm에서 그

Table 1. TBA number of commercial dried fishery products^(a)

Sample	Organoleptic observation	Fat ^(b) (%)	TBA number ^(c)
Dried Alaska pollack			
Hwang-tae	yellowish, high quality and soft product	2.0	1.62 ± 0.55
Heug-tae	dark and hard product	2.0	0.66 ± 0.16
Cooked and dried anchovy			
Dae-sal-myeal-chi(large)	rancid order	30.8	42.25 ± 13.00
Joong-sal-myeal-chi(medium)	rancid order	13.2	17.22 ± 3.49
So-sal-myeal-chi(small)	fair	7.2	13.67 ± 4.05
Dried white-bait	yellowish	8.2	7.91 ± 1.45
Dried squid	hard product	4.7	0.96 ± 0.26

(a) Purchased from seven fishery food product stores at several market in Seoul area

(b) Quoted from "Food Composition Table," Office of Rural Development⁽¹⁰⁾

(c) mg MA/1,000 g of sample

吸光度를 측정하였다. 그리고 column의 void volume (Vo)은 blue dextran으로, elution volume (Ve)은 순수 MA에 의하여 각각 標定하였다.

결과 및 고찰

1. 乾魚製品중의 總 MA 含量

食品중에 存在하는 結合 및 遊離 MA를 망라한 總MA의 定量分析은 몇가지 方法이 있으나, 酸性의 조건에서 加熱 및 증류조작에 의하여 얻어진 MA를 TBA와 反應시켜 定量하는 Tarladgis등의 本實驗 方法⁽⁷⁾이 가장 合理的이라고 알려져 있으며 通常 TBA number로 表示되고 있다.

黃太, 黑太, 大살멸치, 中살멸치, 小살멸치, 뱅어포 및 오징어등 市販 主要乾魚製品의 TBA number를 측정해 본 바, Table 1.과 같이 乾멸치류는 대단히 높았고 다음이 뱅어포이었으며 乾명태류 및 오징어는 비교적 낮은 함량을 보였다. 특히 乾멸치류의 TBA number는 대살멸치가 42.3, 中살멸치 17.2, 小살멸치는 13.7로서 멸치종류에 따라서 生成 MA량에 현저한 差異가 있음을 注目할 수 있었고, 脂肪含量이 많을수록 TBA number는 높은 傾向을 보였으며 酸敗臭도 높았다.

또한 같은 명태제품에 있어서도 黃太의 TBA number가 1.62, 黑太는 0.66으로서 黃太가 黑太보다 2.5배나 높았다. 이는 두제품의 乾燥工程上의 差異에서 비롯되는 듯하며, 특히 凍結 및 解凍工程을 반복하면서 製造하는 黃太의 경우가 더높다는 것은 注目한만한 事實이라고 하겠다. 그리고 멸치류, 명태류의 뱅어포 및 오징어도 각각 7.9 및 1.0으로서, 오징어는 비교적 낮은 TBA number를 보이고 있다.

2. 大살멸치의 結合 및 遊離 MA

本實驗에서 TBA number가 가장 높은 試料인 大살멸

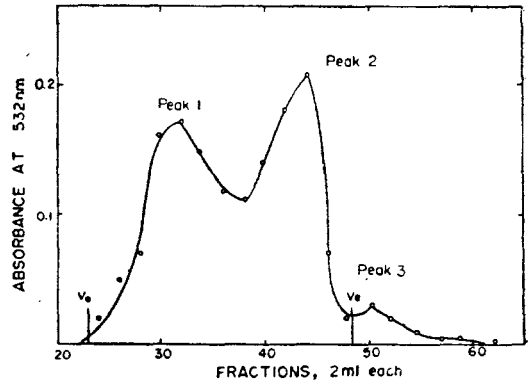


Fig. 1. Fractionation of the water extract of dried anchovy on Sephadex G-10 column.

Vo: void volume; Ve: elution volume of pure MA; Peak 1 & 2: bound MA; Peak 3: free MA.

치에 대하여, 水溶性劃分중의 結合 및 遊離 MA를 Sephadex G-10 column으로 分劃하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. Sephadex column을 利用한 이와같은 MA의 分劃方法은 權 등^(4,8)에 의하여 널리 活用, 發展된 것으로 結合 및 遊離狀態의 MA를 잘 分劃할 수 있는 方法이다.

Fig. 1에서와 같이 Vo와 Ve사이에 나타난 peak 1, peak 2의 結合 MA와 Ve이후에 나타난 peak 3의 遊離 MA를 얻었으며, 이때 結合 MA와 遊離 MA의 比率는 94.5 : 5.5로서 대부분이 結合 MA狀態로 存在하고 있었다.

食品內에서 일어나는 脂肪의 酸化過程中 總 MA량은 酸化初期에 급격히 증가하며, 이중 結合 MA는 酸化가 進行됨에 따라 점점 증가하는 반면에 遊離MA는 점차적으로 減少되었다고 한다.⁽³⁾ 이는 生成된 MA가 蛋白質, 아미노酸 그리고 여러가지 食品성분과 反應하며 때로는

縮合 혹은揮發하기 때문이라고報告하고 있다.^(2,3,5) 그리고 특히 MA는 essential amino acid인 ϵ -amino lysine 과 쉽게反應하므로서食品中の available lysine의 損失을 초래한다고함은⁽⁹⁾ 대단히注目한만한 일이라고 하겠다.

대살멸치의 MA역시 大部分이 結合 MA로서 酸化生成物인 MA가 이미 他化合物과 結合하고 있으므로서, 酸化過程中 後期の 現象이라고 推論한 수 있다. 그리고 peak 1은 MA가 分子量이 比較的 큰 水溶性化合物과 結合된 것으로 보이며, peak 2는 이보다 分子量이 적은 다른 未知의 化合物과 反應한 것이라 생각된다.

食品中の 脂肪酸化는 結果의 으로 불포화지방산의 손실, 風味의 惡變 등의 문제의에도, 酸化生成物이 다른 식품영양성분과의 反應결과 초래되는 有效營養 성분의 손실도 간과한 수 없다. 그러므로 乾魚製品의 脂肪酸化 억제를 위한 生産 및 流通과정중의 品質管理가 더욱 요망된다.

요 약

市販 主要 乾魚製品의 總 MA含量 및 同 MA의 遊離 및 結合狀態를 分劃해 본 결과 다음과 같았다.

1. 總 MA의 含量을 TBA number로 表示해본 바, 乾 멸치류가 比較的 높았고 다음이 뱅어포이었으며, 오징 어 및 명태류는 대체로 낮았다. 특히 멸치류는 종류에 따라 MA함량이 크게 달랐으며, 대살멸치(42.3)가 가장 높았고, 소살멸치(13.7)가 가장 낮았다. 그리고 명 태도 건조공정이 相異한 제품 즉, 黃太(1.62) 및 黑太

(0.66)등 종류에 따라 總 MA함량이 서로 차이가 있었다.

2. 總 MA함량이 가장 높은 대살멸치의 水溶性 分劃에 있어서의 結合 및 遊離 MA를 Sephadex G-10 column 으로 分劃해 본 결과, 2個의 結合 MA 및 1個의 遊離 MA가 chromatogram上에 나타났고, 結合 및 遊離 MA 의 比率은 94.5 : 5.5로서 大部分이 結合狀態로 存在하고 있었다.

참 고 문 헌

- (1) Crawford, D.L., Yu, T.C. and Sinnhuber, R.O.: *J. Agr. Food Chem.*, 14, 182(1966).
- (2) Kwon, T.W., Menzel, D.B. and Olcott, H.S.: *J. Food Sci.*, 30, 808(1965).
- (3) Bidlack, W.R., Kwon, T.W. and Snyder, H.E.: *J. Food Sci.*, 37, 664(1972).
- (4) Kwon, T.W. and Olcott, H.S.: *J. Food Sci.*, 31, 552(1966).
- (5) Buttkus, H.: *J. Food Sci.*, 32, 432(1967).
- (6) Kwon, T.W. and Watts, B.M.: *J. Food Sci.*, 28, 627(1963).
- (7) Tarladgis, B.G., Watts, B.M. and Younathan, M.T.: *J. Am. Oil Chemists' Society*; 37, 44(1960).
- (8) Kwon, T.W.: *J. Chromatography*, 24, 193(1966).
- (9) Crawford, D.L., Yu, T.C. and Sinnhuber, R.O.: *J. Food Sci.*, 32, 332(1967).
- (10) Office of Rural Development: Food composition Table, Korea (1970).