

# 굴비의 지방산조성과 Malonaldehyde 함량변화에 관한 연구

염 초 애

숙명여자대학교 가정대학 식품영양학과

## A Study on the Fatty Acid Composition and Malonaldehyde of Dried Yellow Carbina

Cho Ae Yum

*Dept. of Foods and Nutrition, College of Home Economics, Sook Myung Women's University*

### = ABSTRACT =

To study the rancidity of dried yellow carbina oil by oxidation during the storage period general properties of the oil and composition of its fatty acid were analysed quantitatively with gas chromatography

The results indicated that

- 1) The dried yellow carbina oil was involved in drying oil of high degree of unsaturation with IV 138 and consisted of higher-fatty acid with SV 194.
- 2) The composition of the fatty acids were composed of 18 fatty acids involving 6 unknown fatty acids and comprised poly-unsaturated fatty acid with  $C_{18}^{13}$  and  $C_{22}^{15}$ .
- 3) After three months storage of dried yellow carbina the content of malonaldehyde was about 12mg/kg in its exterior part, but 6mg/kg in interior part, which indicateing that the degree of rancidity of poly unsaturated glycerides in exterior part of carbina were two times as much as that of interior part.

### 緒 論

굴비는 옛적부터 우리 食卓에서 乾魚物로서 많이 愛用하여온 食品中 하나이다.

굴비는 生鮮조기를 自然乾燥하여 굴비를 만들어 自  
접수일자 : 1980년 8월 13일

然貯藏하면서 食用으로 하기 때문에 長期保管中 굴비 중에 含有된 油脂內의 酸化작용으로 因한 脂肪의 變化는 必然的으로 發生할 것으로 생각된다. 特히 굴비에 는 高度不飽和脂肪酸으로 構成된 脂肪이 많기 때문에 이들이 쉽게 酸化되어 過酸化물이 되고 더욱산화가 進行되면 aldehyde가 될 것이다. 高度不飽和脂肪酸으

로 구성된 脂肪은 酸化되어 aldehyde를 生成할때 malonaldehyde가 生成된다는 最近發表가 있고<sup>1)</sup> 또한 食品의 新鮮度測定試驗에 malonaldehyde 含量試驗을 하고 있다 malonaldehyde 含量에 對하여는 生鮮<sup>2)</sup> 魚油<sup>3)</sup> 酸敗된 호두<sup>4)</sup>, 오렌지주스<sup>5)</sup>, 牛乳 및 소고기<sup>6)</sup> 등이 있고 malonaldehyde가 發癌因子가 된다고하는 여러報告<sup>7)11)12)</sup>도 있다. 食品中에서의 malonaldehyde 含量測定法으로 thiobarbituric acid와 酸性溶液中에서 malonaldehyde를 反應시켜 파장 535nm에서 呈色試驗하고 있다. 이 thiobarbituric acid (TBA)법에 의한 malonaldehyde 測定法에 對하여는 여러가지 異議가 있으나 最近 thin-layer chromatography 및 gas-chromatography에 依하여 TBA法으로 測定한 값과 一致됨을 發表<sup>8)</sup>하고 있어 本實驗에서도 TBA法에 依한 malonaldehyde를 定量하였으며 굴비의 長期貯藏過程에서의 malonaldehyde 含量變化를 測定한 結果와 굴비의 脂肪酸組成 分析結果를 報告한다.

### 實驗材料 및 方法

1. 試料: 試料인 굴비는 一般家庭에서 만드는 方法에 따라 4月下旬에 조기를 씻어 日光下에 自然乾燥시켜 잘건조된 後에는 그늘에서 濕氣차지않게 獨안에 넣고 뚜껑을 덮고 잘 保管하면서 15日 經時別로 굴비表皮部分과 굴비살部分으로 區分試料採取하여 malonaldehyde 含量變化試料로 使用하였으며 一般特性和 脂肪酸組成 試料로는 新鮮한 조기를 물에 끓여서 상등액을 ethyl ether로 油脂만을 採油하여 試料로 하였다.

2. 試藥: 標準 malonaldehyde는 1,1,3,3-tetrahydroxypropane (TEP) (Aldrich Chemical Co.) 2.46g와 2ml의 1N HCl 증류수를 0.5ml의 용액에 넣어 40°C에서 한시간 加水分解하여 標準物로 使用하였다. thiobarbituric acid (TBA) 및 Trichloroacetic acid (TCA) 등 본연구에서 사용한 모든 시약은 試藥급을 사용하였다.

3. 器具: 脂肪酸組成分析에 使用한 gas-chromatography는 Varian model 3700이며 操作條件은 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 80~100mesh  
cyams silicon resin

4. 實驗方法: 굴비의 油脂一般特性項目은 油脂의 一般試驗方法에 따라 A.O.A.C法<sup>9)</sup>에 準하여 實驗하였으며 脂肪酸組成은 ether抽出한 기름을 mathylester 化하여<sup>10)</sup> gas-chromatography를 使用하여 各 peak의 面積比를 重量比로 換算表示하여 分析하였으며 malonaldehyde 定量은 TBA法에 依한 呈色反應으로 吸光度를 Spectronics 20에 依하여 測定하였다. malonaldehyde의 定量은 Tarladgis 蒸溜<sup>9)</sup>의 變法으로서 試料 5g을 精確히 秤량하여 0.9% 식염수 50ml를 가하여 homogenizer로 3分間 試料를 잘갈아서 증류수 50ml를 가하고 250ml round bottom flask에 옮기고 여기에 50ml의 HCl을 가하여 酸性化시킨후 加熱하여 10분동안에 50ml의 증류분이 나오도록 가열을 조절하면서 증류분을 받아 試驗管에 이증류분 5ml 10%-trichloroacetic acid (TCA) 4ml, 1% (W/V)-thiobarbituric acid (TBA) 1ml를 넣고 15분간 물 증탕에서 끓이고 이것을 Spectronics 20에 依하여 535nm에서 吸光度를 測定하고 이 測定值와 標準物의 標準曲線으로부터 TBA 값(mg/kg 試料)을 計算하였다.

### 結果 및 考察

#### 1. 굴비의 油脂成分의 一般特性

굴비의 油脂成分을 油脂의 一般實驗法에 따라 實驗한 結果는 Table 1과 같다.

굴비의 油脂成分은 Table 1에서와 같이 一般魚油의 特性和 큰差異는 없으나 貯藏食品으로서의 油脂成分으로는 不飽和도가 높은 요오드값 138를 나타내었다. 따라서 空氣中에서 長期貯藏하게 되면 自動酸化를 할 수 있는 油脂임을 알 수 있다. 또한 精화값이 다른 油脂(일반적으로 200)에 比하여 낮은 값을 나타내고 있는 데 이는 炭素數가 많은 脂肪酸으로 이루어져 있음을

Table 1. Properties of yellow carbina oil

Item	Specific gravity	Refractive index	Acid value	Saponification value	Iodine value
Sample	0.9173	1.4678	5.2	190	138

알 수 있다.

### 2. 굴비의 脂肪酸組成分析

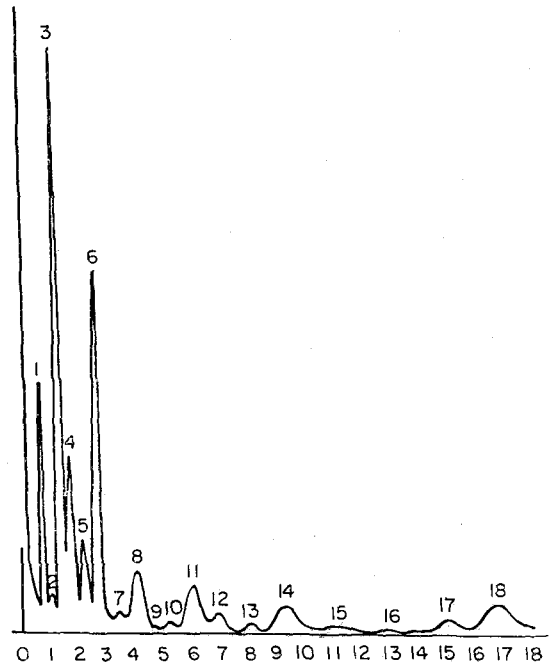
굴비의 油脂을 實驗方法에서 記述한 方法으로 抽出한 것을 methylester 化시켜 gas-chromatography 에 依하여 그 脂肪酸組成을 分析한 結果는 Fig. 1 과 같은 結果이며, 이를 重量 %로 各脂肪酸含量에 對하여 表示한 것이 Table 2 와 같다.

**Table 2.** Fatty acid composition of the yellow carбина oil

Peak No.	Fatty acid	wt %
1	C <sub>14</sub>	7.29
2	C <sub>15</sub>	0.77
3	C <sub>16</sub>	24.22
4	C <sub>15:1</sub>	9.52
5	C <sub>18</sub>	4.86
6	C <sub>18:1</sub>	24.1
7	C <sub>18:2</sub>	0.87
8	C <sub>18:3</sub>	5.37
9	C <sub>20</sub>	trace
10	C <sub>20:1</sub>	0.95
11	※	7.81
12	※	0.52
13	※	0.28
14	C <sub>22:1</sub>	5.24
15	※	0.09
16	※	trace
17	※	1.66
18	C <sub>22:5</sub>	6.47

※ 標準脂肪酸이 없어 確認 못한 脂肪酸임.

Table 2 에서 C<sub>16</sub> 의 palmitic acid 의 含量이 24%이고 oleic acid 의 含量도 24%을 含有하고 있어 이들이 約 50%를 차지하고 있는 油脂로서는 特異한 것은 C<sub>22</sub> 의 高度不飽和脂肪酸을 6.5%나 含有하고 있는 것과 C<sub>18:3</sub> 의 linolenic acid 를 5.3%含有하고 있어 前記한 요오드값 138 를 나타내는 原因이 될을 알 수가 있다. 이를 高度不飽和脂肪酸 때문에 自動酸化를 받아 過酸化 物과 Carbonyl 化合物을 生成할 可能性이 높을 것을 생각할 수 있다. 또한 Table 2 의 分析結果에서 peak No. 11~13 과 15~17 은 標準物質이 없어서 未確認脂肪酸으로 約 15%나 나타났다. 앞으로 確認해야 할 것 이라고 생각된다.



**Fig. 1.** Chromatogram of fatty acid composition of yellow carбина.

### 3. 굴비의 malonaldehyde 含量變化

굴비에는 前記한 바와같이 IV 도 높고 또한 gas-chromatography 에 依한 脂肪酸組成分析結果로도 高度不飽和脂肪酸을 많이 含有하고 있기 때문에 이들은 自動酸化를 받아 carbonyl 化合物을 形成하게 됨으로 malonaldehyde 를 生成하게 될 것으로 굴비의 貯藏기간에 있어서의 malonaldehyde 含量變化를 TBA 法에 依하여 測定한 結果는 다음 Table 3 과 같다. 이때 貯藏기간에 있어서 굴비는 表皮部分에 黃色으로 變色하면서 油脂가 이 部分으로 스며나오는 現象을 나타내는 것 같아 이 表皮部分과 굴비의 內部살部分으로 區分하여 malonaldehyde 含量 變化를 測定하였다 malonaldehyde 標準物質의 各濃度에서의 吸光度를 測定한 結果는 Fig 2 와 같으며 이 Fig. 2 를 使用하여 malonaldehyde 의 濃度を 測定하였다.

Table 3 에서 굴비의 表皮部分은 內部살部分에 比하여 malonaldehyde 含量이 2 倍에達하는 含量을 나타냈으며, 또한 增加率도 急激히 貯藏初期부터 일어남을 알 수 있었다. 이는 역시 表皮部分은 空氣中の 酸素와 接觸하여 自動酸化가 容易하게 일어남을 나타내고 있

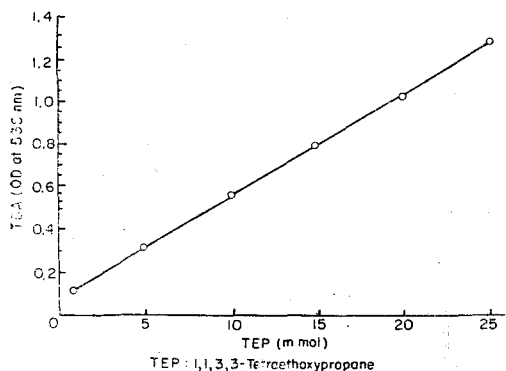


Fig. 2. Relationship of absorbance of the hydrolysis product of TEP with TBA

Table 3. Changes of malonaldehyde during the storage of the dried yellow caribina

Storage time (day)	Malonaldehyde content (mg/kg)	
	Exterior part	Interior part
0	3.8	1.0
15	3.4	3.5
30	8.1	4.2
45	12.8	4.4
60	10.3	4.8
75	12.4	4.7
90	10.8	6.2

고 内部살의 경우는 이와 反對로 酸素와 接觸이 적기 때문에 徐徐히 酸化되어 表皮部分보다는 적은 malonaldehyde 含量을 表示하였다. 貯藏條件이 常溫이기 때문에 酸化되는 傾向은 튀김과정에서 이어나는 튀김기름의 酸化傾向보다는 완만한 傾向이며 또한 malonaldehyde 含量도 적게 나타났다. 그러나 乾魚物로서 malonaldehyde 含量에 있어서 本研究과 同時에 實驗한 쥐포, 갈치, 오징어등의 含量에 比하여 많은 量을 表示하였다. 특히 表皮部分에서 빨리이러나며 많은 量을 나타냈다. Malonaldehyde가 緒論에서 言及한바와 같이 人體에 有害하다는 說이 있어 이와같이 鱈비의 貯藏기간에 malonaldehyde가 많이 生成된다는點에서 앞으로 鱈비의 貯藏방법과 제조방법등에 對하여 많은 研究가 있어야 하겠다.

## 結 論

一般家庭에서 많이 먹고있는 鱈비의 油脂成分에 對하여 調査하였고, 鱈비中에 含有된 油脂를 採油하여 그 油脂의 一般의 特性을 測定하고 그 油脂의 脂肪酸組成을 gas-chromatography에 依하여 分析하고 鱈비를 約 3個月 貯藏하면서 15日간격으로 油脂中에서의 malonaldehyde 含量變化를 測定한 結果는 다음과 같다.

1) 鱈비의 油脂成分은 IV가 138인 乾性油에 屬하는 不飽和도가 높은 油脂이며 SV가 194인 比較的炭素數가 많은 脂肪酸으로 構成되어 있음을 알 수 있었다.

2) 鱈비의 多不飽和 脂肪酸組成은 주로  $C_{18}^{-3}$ 과  $C_{22}^{-5}$ 의 高度不飽脂肪酸으로 이루어져 있고, 未確認된 6개의 脂肪酸을 포함하여 18개의 脂肪酸으로 構成되어 있으며 그 各脂肪酸含量에 對하여 gas-chromatography로 測定하였다.

3) 鱈비의 貯藏과정에서의 malonaldehyde 含量變化는 鱈비의 表皮部分이 内部살部分에 比하여 2倍以上이나 生成하여 表皮部分에서 malonaldehyde 含量이 가장 많이 일어날때에는 12 mg/kg 까지 生成하였으며 内部에서는 約 6mg/kg 生成하였다.

## 參 考 文 獻

- 1) Mukai, F.H. & Goldstein, B.D.: *Mutagenicity of malonaldehyde, a decomposition product of polyunsaturated fatty acids.* Science 191: 869~869, 1976.
- 2) Kurkhamova, V.M. & Onekhova, N.V.: *Determination of thiobarbituric acid number in fish meat.* Issled Technvl. Ryb: 73~78, 1971.
- 3) SimnhuFer, R.O. & Yu, T.C.: *Characterization of the red pigment in the 2-thiobarbituric acid determination of oxidative rancidity.* Food Res. 23: 626~633, 1968.
- 4) Arya, S.S. & Nirmala, N.: *Determination of free malonaldehyde in Vegetable oils.* J. Food Sci. Technol. 8: 144~180 1971.
- 5) Braddock, R.J. & Petrus, D.R.: *Malonaldehyde in aqueous orange juice essences.* J. Food Sci. 36: 1095~1097, 1971.

- 6) Downey, W.K.: *Lipid oxidation as a source of off-flavor development during the storage of dairy products*. *J. Soc. Dairy Technol.* 22 : 154~162, 1969.
- 7) Shamforger, R.J., Andreone, T.L., & Willis, C.E. *Antioxidants and Cancer, IV. Malonaldehyde has initiatig activity as a circinagen*. *J. Nat. Cancer Inst.* 53 : 1771~1773, 1974.
- 8) *Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Oil & Fat Analytical method part. 13th Edition, 1980.*
- 9) Tarladgis' B.G., Watts, B.M., Younathan, M. T. & Dugan, L. Jr.: *A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid food*. *J. Am. Oil Chemists Soc.* 37 : 44~48, 1960.
- 10) 日本油化學協會制定基準油脂分析試驗法 ; *Preparation of methyl esters of fatty acids for gas-chromatography. No. 2, 4, 20~71*
- 11) Culter, M.G. & Schneider, R.: *Malformations produced in mice and rats by oxidized linolates*. *Fd. Cosmet, Toxicol.* 11 : 935~942, 1973.
- 12) Kaunitz, H. & Johnson, R.E.: *Exacerbation of heart and liver lesions in rats by feeding of various mildly oxidijzed fats*, *Lipids* 8 : 329~336, 1973.