

양파와 생강즙의 처리가 냉동 고등어의 지질산화와 지방산 조성에 미치는 영향

이연경 · 이혜성

경북대학교 가정교육과

Effects of Onion and Ginger on the Lipid Peroxidation and Fatty Acid Composition of Mackerel during Frozen Storage

Yeun-Kyung Lee and Hye-Sung Lee

Dept. of Home Economics, Kyungpook National University Taegu, 702-701, Korea.

Abstract

The present study was carried out to investigate the antioxidant effects of onion and ginger on the lipid peroxidation of mackerel during frozen storage. Mackerels were treated with onion juice, ginger juice, tocopherol and BHA and stored at -18°C for 6 weeks. Lipid peroxidation in samples was estimated by the periodical measurements of acid value, iodine value, peroxide value, carbonyl value, 2-thiobarbituric acid value and fatty acid composition. The treatments with ginger and onion were effective on the suppression of acid value and carbonyl value of mackerel oil during 4 to 6 weeks of frozen storage. The iodine value was not affected by the treatments with various antioxidants. The production of peroxides was delayed by ginger or onion treatment. The TBA value of the sample muscles was not lowered by the treatments. The treatment with onion resulted in less changes in the contents of ω -3 polyunsaturated fatty acids and in the P/S ratio of fish oil than the control did. Results indicate that the application of ginger or onion juice on the surface of fishes may be useful to lower the degree of rancidity of fish during the frozen storage.

서론

지질산화를 억제하기 위한 방법의 하나로서 항산화제를 사용하고 있다. 천연물 중에는 유지에 대해 강한 항산화 효과를 나타내는 것들이 많이 존재하며 이들의 항산화 효과는 주로 flavonoid계, phenol계 및 방향족 amine 등의 물질에 의한 것으로 알려져 있다¹⁻³⁾. 그 예로서 가정에서 흔히 사용되는 야채와 향신조미료 중 양파는 quercitrin, quercetin, rutin 등의 flavonoid계 항산화 물질을

함유함이 보고⁴⁾ 되었으며 생강은 휘발성분인 allylsulfide, allyldisulfide, zingerone 및 shogaol 등에 의해 항산화성을 가지는 것으로 보고⁵⁾된 바 있다. 그러나 이들을 유지를 포함한 식품에 직접 처리했을 때의 항산화 효과의 정도에 대해서는 보고된 바가 없다. 어유(fish oil)는 육상동물의 유지에 비해 불포화지방산, 특히 ω -3계 eicosapentaenoic acid(EPA) 및 docosahexaenoic acid(DHA)와 같은 polyunsaturated fatty acid(PUFA)를 많이 함유하고 있다는 것이 특징이다. 이들 ω -3계 PUFA는 혈소판 응집억제, 혈관확장, 혈액 중 콜레스테롤

농도의 저하, 혈액 중 중성지방 저하작용등의 생리효과를 가진다는 것이 밝혀져⁶⁻¹¹⁾ 각종 순환기계 질병의 예방과 치료에 그 효과가 입증됨에 따라 이들 지방산을 다량 함유하고 있는 어류의 건강식품으로서의 가치에 새로운 관심이 집중되고 있다. 이처럼 어유가 약리적 생리적 면에서 우수한 점이 인정되고 있는 반면 고도의 불포화도로 인해 어유는 산패를 일으키기 쉽다¹²⁾.

본 연구에서는 높은 지방함량과 불포화도로 인해 유지산패의 가능성이 높은 고등어에 가정에서 손쉽게 구할 수 있는 생강즙과 양파즙을 처리했을 때 냉동저장동안 어육지질의 산화와 지방산조성의 변화에 미치는 영향을 관찰하고 그 결과를 α -tocopherol 및 합성 항산화제 BHA의 항산화 효과와 비교하여 봄으로써 생강, 양파의 가정의 유지식품 저장시 천연 항산화제로서의 효용성을 알아보려고 한다.

재료 및 방법

재 료

항산화제로서 사용된 양파(Onion, *Allium cepa*)즙과 생강(Ginger, *Zingiber officinale*)즙은 각각 30g씩을 증류수 100ml에 조리용 블렌더로 완전히 마쇄하여 사용하였고 α -tocopherol(Fluka Chemical Co.)과 BHA(3-tert-butyl-4-hydroxyanisole, Sigma Chemical Co.)는 에탄올을 사용하여 일정용액으로 만들어 사용하였다. Tocopherol과 BHA 용액은 가장 항산화효과가 좋은 것으로 보고¹³⁾된 농도를 참고로해서 조제하였다. 시료어로 사용된 고등어(Mackerel, *Scomber japonicus*)는 선도가 높은 것을 수산시장에서 당일 구입한 즉시 내장을 제거한 후 시료로 사용하였다.

시료의 처리 및 저장

총45마리의 시료어를 5군으로 나누어 다음과 같이 항산화제를 처리하였다.

- ① 무처리군(Control, C) : 항산화제 처리하지 않은 대조군

- ② 양파처리군(Onion, O) : 양파즙을 시료어 150g당 3ml씩을 껍질과 근육부위에 고루 도포하였다(2%, v/w).

- ③ 생강처리군(Ginger, G) : 생강즙을 시료어 150g당 3ml씩을 도포하였다(2%, v/w).

- ④ Tocopherol 처리군(T) : Tocopherol에탄올액을 시료어 150g당 3ml씩 도포하였다(0.5%, w/w).

- ⑤ BHA 처리군(B) : BHA에탄올액을 시료어 150g당 3ml씩 도포하였다(0.02%, w/w).

항산화제 처리 후 가정용 polyethylene포장지로 한마리씩 개별 포장하여 -18°C 에서 6주동안 냉동저장 하였다. 저장 2, 4, 6주제에 각군으로부터 3마리씩의 시료어에서 각각 유지를 추출하여 산가(acid value), 요오드가(iodine value), 과산화물가(peroxide value), 카르보닐가(carbonyl value) 및 지방산조성의 경시적인 변화를 관찰하였으며 어육의 일부를 그대로 TBA가(thiobarbituric acid value)의 시료로 하였다. 항산화제를 처리하지 않은 별도의 신선시료어 3마리에 대한 분석치를 냉동저장 전 기준치로 사용하였다. 모든 측정은 시료당 2회 반복하였다.

어유의 추출

시료어의 총지질의 추출은 Folch법¹⁴⁾의 수정에 의하였다. 즉 어육 75g을 취하여 1.5배량의 chloroform : methanol(2 : 1, v/v) 혼합용액을 가하여 homogenizer(Virtis 45, U.S.A)로 마쇄한 후 흡인 여과기로 여과하여 여과액과 잔사를 분리하고 잔사에 다시 1.5배량의 용매를 가하여 추출하였다. 이와같은 조작을 3회 반복하여 얻은 여과액을 모두 합하여 분별깔때기에 넣고 1/4량의 증류수를 가하여 격렬히 흔들어 혼합하고 냉장온도에서 하룻밤 방치한 후 chloroform층을 분리하여 무수 sodium sulfate로 탈수시킨 후 여과하였다. 여과액을 rotary evaporator로 40°C 에서 감압농축한 후 잔류한 용매는 질소가스하에서 완전히 휘발시켜 총지질을 얻었다.

지방산 분석

위의 방법에 의해 추출된 어유의 지방산조성 분석은 gas chromatography(GC)에 의해 행하였다¹⁵⁾. 유지 시료를 0.05g씩 취하여 sulfuric acid : benzene : methanol(1 : 30 : 90, v/v/v)혼액 10ml에 용해시켜 밀봉한 후 항온수조에서 2.5시간 비등시켜 methylation시켰다. methylation후 시료는 petroleum ether로 추출하고 증류수로 수세하여 세액이 리트머스종이에 산성을 나타내지 않을때 까지 반복하였다. 수세한 후 무수 sodium sulfate로 탈수시키고 40°C에서 rotary evaporater로 농축시킨 후 hexane에 용해시켜 GC분석용 시료로 사용하였다.

GC분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Instrument and operation condition for gas chromatographic analysis of mackerel lipid

Items	Conditions
Instrument	Pye-Unicam series 304 chromatograph with PU 4810 computing integrator
Column	1.5m×4mm(I.D.) glass column, Alltech CS-10
Detector	Flame ionization detector(F.I.D.)
Column temp.	Initial 180°C, final 210°C, programmed rate : 1.5°C/min.
Injection temp.	240°C
Detector temp.	240°C
Carrier gas	N ₂ (30ml/min.)
Chart speed	0.25cm/min.
Attenuation	10 ² x128

유지의 화학적 성상의 측정

시료유의 산가는 상법¹⁶⁾에 의해 측정하였고 요오드가의 측정은 Wijs법¹⁷⁾에 의하였다. 과산화물가는 요오드 적정법인 Lea법의 개량법¹⁸⁾으로 측정하였고 카르보닐가는 2,4-dinitrophenyl hydrazine(DNPH)을 이용한 熊澤의 방법¹⁹⁾에 의하였고 TBA가는 Uchiyama와 Mihara의 방법²⁰⁾에 의해 측정하였다.

자료의 통계처리

모든 data는 one way ANOVA(analysis of variance)로 분석하였고, 각 평균간의 차이에 대한 유의성은 Tukey's multiple comparison test로 α = 0.05수준에서 검정하였다.

결 과

산가의 변화

고등어의 냉동저장에 따른 지질의 산가 변화는 Table 2와 같다.

저장 전 산가는 1.79였으며 2주 후 항산화물질을 처리한 모든 군의 평균산가는 대조군에 비하여 낮았으며, 특히 BHA처리가 고등어 지질의 산가 억제에 효과적이었으며 대조군에 비해 유의적인 차이가 있었다. 저장시간의 경과에 따른 변화를 보면, 무처리군은 2,4주 때 점차 증가하여 6주 때는 유의성있게 증가하였으며 양파, 생강군은 2주 때 약간 증가하였고 그 후로는 거의 변화가 없었다. Tocopherol, BHA군은 저장초기에 비해 4,6주 때 각각 유의적으로 증가하였다. 6주 때의

Table 2. Changes in acid value of the mackerel oil during frozen storage

Periods (wehneks)	Control	Onion	Ginger	Tocopherol	BHA
0	1.79 ± 0.21 ^{A.a***}	1.79 ± 0.21 ^{A.a}	1.79 ± 0.21 ^{A.a}	1.79 ± 0.21 ^{A.a}	1.79 ± 0.21 ^{A.a}
2	2.96 ± 0.39 ^{AB.a}	2.58 ± 0.41 ^{A.ab}	2.07 ± 0.62 ^{A.ab}	2.17 ± 0.13 ^{AB.ab}	1.87 ± 0.22 ^{AB.b}
4	3.37 ± 0.42 ^{AB.ab}	2.59 ± 0.63 ^{A.a}	2.52 ± 0.62 ^{A.a}	2.75 ± 0.96 ^{B.a}	2.46 ± 0.19 ^{BC.a}
6	5.48 ± 0.83 ^{B.b}	2.82 ± 0.90 ^{A.a}	2.69 ± 0.52 ^{A.a}	3.41 ± 0.64 ^{C.a}	2.58 ± 0.35 ^{C.a}

* Mean ± S.D.

** Capital letter superscripts in the same column and small letter superscripts in the same line that are different indicate significant differences(p < 0.05) between groups by Tukey's multiple comparison.

산가를 각 군별로 비교해 보면, 무처리군이 가장 높았으며, 다음이 tocopherol군이었고 그 다음은 양파, 생강, BHA군의 순이었다.

요오드가의 변화

Table 3은 고등어 저장 중의 요오드가의 변화를 측정 한 결과로서 저장기간이 경과함에 따라 모든 군에서 완만한 감소를 보였으나 각 군간의 유의적인 차이는 없었다. 저장시간의 경과에 따른 변화를 보면 무처리군이 저장초기에 비해 4, 6주 때 유의적으로 감소하였고, 양파, 생강군은 저장기간 동안 거의 변화가 없었으며 tocopherol군은 2, 4주 때 약간씩 감소하여 6주 때는 유의적으로 감소하였다. 또한 BHA군은 6주 때 약간 감소하였다.

과산화물가

유지 산화의 초기단계에서의 산패도의 지표가 되는 과산화물가의 변화는 Table 4와 같다.

모든 처리군이 2주까지는 변화가 적었으나 무

처리군은 4주째 약간 증가하였다가 6주째는 오히려 감소하였고, 양파, 생강군은 6주째 증가하여 유의적인 차이를 나타냈고, tocopherol군은 6주째 8.67로 크게 증가하여 타군과 유의적인 차이를 보였으며 BHA군은 4, 6주 각각 유의적인 차이를 보였다. 6주째 각 군간을 비교해 보면, 무처리군과 항산화제 처리군들 간에 각각 차이가 있었으며 양파, 생강군이 tocopherol군보다 유의하게 낮은 과산화물가를 나타냈다.

카르보닐가의 변화

카르보닐가의 변화는 Table 5에 나타난 바와 같다. 저장초기의 카르보닐가는 2.11이었으며 전체적으로는 4주째 크게 증가하였다. 무처리군, BHA군, 생강군은 4주째 저장초기에 비해 유의적인 변화를 보였으며 양파군은 6주째 약간 증가하였다. 4주째 양파군, BHA군은 타군에 비해 증가율이 유의적으로 낮았으며, 그 다음으로는 생강군, tocopherol군이 무처리군에 비해 유의적으로 변화가 적었다. 무처리군은 타군에 비해

Table 3. Changes in iodine value of the mackerel during frozen storage

Periods (weeks)	Control	Onion	Ginger	Tocopherol	BHA
0	135.51± 0.76 ^{A.a***}	135.51± 0.76 ^{A.a}	135.51± 0.76 ^{A.a}	135.51± 0.76 ^{A.a}	135.51± 0.76 ^{A.a}
2	123.72± 3.68 ^{AB.a}	134.94± 9.76 ^{A.a}	134.45± 9.22 ^{A.a}	127.61± 4.27 ^{AB.a}	131.05± 8.91 ^{A.a}
4	120.64± 6.68 ^{B.a}	134.90± 3.34 ^{A.a}	129.68± 9.25 ^{A.a}	125.20± 7.09 ^{AB.a}	129.79± 5.64 ^{AB.a}
6	117.13± 5.87 ^{B.a}	127.66± 6.04 ^{A.a}	126.97± 5.92 ^{A.a}	117.43± 8.49 ^{B.a}	126.41± 2.40 ^{B.a}

* Mean± S.D.

** Capital letter superscripts in the same column and small letter superscripts in the same line that are different indicate significant differences(p<0.05) between groups by Tukey's multiple comparison.

Table 4. Changes in peroxide value of the mackerel oil during frozen storage

Periods (weeks)	Control	Onion	Ginger	Tocopherol	BHA
0	1.79± 0.33 ^{A.a***}	1.79± 0.33 ^{A.a}	1.79± 0.33 ^{A.a}	1.79± 0.33 ^{A.a}	0.79± 0.33 ^{A.a}
2	1.98± 0.67 ^{A.a}	2.16± 1.87 ^{AB.a}	1.43± 0.61 ^{A.a}	1.85± 0.75 ^{A.a}	1.05± 0.05 ^{A.a}
4	3.89± 1.62 ^{A.a}	2.99± 1.07 ^{AB.a}	2.98± 1.12 ^{AB.a}	2.51± 0.64 ^{A.a}	2.65± 0.50 ^{B.a}
6	2.19± 0.67 ^{A.a}	5.35± 1.29 ^{B.b}	4.50± 0.61 ^{B.ab}	8.67± 1.71 ^{B.c}	7.77± 0.83 ^{C.bc}

* Mean± S.D.

** Capital letter superscripts in the same column and small letter superscripts in the same line that are different indicate significant differences(p<0.05) between groups by Tukey's multiple comparison.

현저한 증가를 나타냈다.

TBA의 변화

고등어 저장 중 2차 산화생성물인 malonaldehyde와 2-thiobarbituric acid와의 반응에 의한 TBA의 변화는 Table 6에서 보는 바와 같다. 저장초기 TBA는 0.16이었으며 각 군간의 차이에 대한 유의성을 검토한 결과 생강, 양파군은 무처리군과 함께 2, 6주째 각각 항산화제 처리군에 비해 유의적으로 증가하였으며 tocopherol군은 2, 4주 때 약간 감소하였으나 BHA군과 함께 6주 저장기간 동안 유의적인 변화없이 안정한 값을 유지하였다.

지방산 조성의 변화

Table 7은 각종 항산화제 처리 후 냉동기간에 따른 고등어유의 지방산 조성을 나타낸 것이다. 신선 고등어에서 추출한 지질의 주요 지방산은

oleic acid(18 : 1)가 21.08%, palmitic acid(16 : 0)가 19.02%로 전체의 40.1%를 차지하였고, 그 다음 docosahexaenoic acid(22 : 6)가 18.31%, eicosahexaenoic acid(20 : 5)가 7.6%, stearic acid(18 : 0)가 6.36%, palmitoleic acid(16 : 1)가 6.24% 순으로 함량이 많았다. ω-3계 PUFA의 함량은 총 지방산의 32.39%, 전체 PUFA의 약 75.7%를 차지하고 있었으며 그 중 docosahexaenoic acid와 eicosapentaenoic acid가 전체의 25.9%였고 P/S ratio는 1.43이었다.

냉동저장 중 고등어유의 지방산 조성의 변화를 살펴보면, 저장 2주째 무처리군은 PUFA함량이 초기에 42.78%이던 것이 38.78%로 감소하였으며, 반면에 포화산과 모노엔산의 상대적 비율은 각각 1.66%, 2.33%씩 증가하였다. P/S ratio도 1.43에서 1.23으로 감소하였다. 양파, 생강군은 무처리군에 비해 ω-3계 PUFA함량이 4주까지 더욱 서서히 감소하였으며 포화산과 모노엔산의 상대

Table 5. Changes in carbonyl value of the mackerel oil during frozen storage

Periods (weeks)	Control	Onion	Ginger	Tocopherol	BHA
0	2.11±0.05 ^{A.a***}	2.11±0.05 ^{A.a}	2.11±0.05 ^{A.a}	2.11±0.05 ^{A.a}	2.11±0.05 ^{A.a}
2	4.98±2.11 ^{A.a}	4.37±0.49 ^{A.a}	3.91±0.43 ^{A.a}	3.04±0.55 ^{A.a}	2.88±0.11 ^{A.a}
4	20.33±0.97 ^{B.a}	8.70±2.49 ^{A.c}	10.27±1.45 ^{B.bc}	12.97±2.71 ^{B.b}	7.64±1.00 ^{B.c}
6	21.22±5.20 ^{B.ab}	12.43±11.82 ^{B.ab}	13.52±1.67 ^{B.b}	13.85±7.99 ^{B.ab}	12.51±1.35 ^{C.b}

* Mean±S.D.

** Capital letter superscripts in the same column and small letter superscripts in the same line that are different indicate significant differences(p<0.05) between groups by Tukey's multiple comparison.

Table 6. Changes in TBA value in the muscle of mackerel during frozen storage

Periods (weeks)	Control	Onion	Ginger	Tocopherol	BHA
0	0.16±0.01 ^{A.a***}	0.16±0.01 ^{A.a}	0.16±0.01 ^{A.a}	0.16±0.01 ^{A.a}	0.16±0.01 ^{A.a}
2	0.36±0.07 ^{AB.a}	0.31±0.02 ^{B.ab}	0.32±0.03 ^{B.ab}	0.06±0.02 ^{A.c}	0.19±0.10 ^{A.bc}
4	0.47±0.14 ^{BC.a}	0.32±0.03 ^{B.ab}	0.26±0.02 ^{AB.ab}	0.01±0.05 ^{A.b}	0.30±0.10 ^{A.ab}
6	0.59±0.05 ^{C.a}	0.49±0.05 ^{C.ab}	0.43±0.06 ^{C.ab}	0.17±0.14 ^{A.c}	0.31±0.04 ^{A.bc}

* Mean±S.D.

** Capital letter superscripts in the same column and small letter superscripts in the same line that are different indicate significant differences(p<0.05) between groups by Tukey's multiple comparison.

Table 7. Fatty acid composition changes of total lipids of frozen stored mackerel treated with various antioxidants

Fatty Acids	Time of storage(wk)															
	0			2			4			6						
	C**	O	B	C	O	B	C	O	B	C	O	B				
14 : 0	4.51*	4.09	4.17	4.34	4.25	4.04	3.89	3.98	4.76	4.10	4.04	4.43	4.87	3.79	4.23	3.45
16 : 0	19.02	20.62	19.28	19.34	19.59	19.67	20.70	19.96	20.14	20.14	21.27	20.52	20.56	20.01	20.13	20.42
: 1	6.24	6.09	6.38	5.31	5.79	6.96	5.69	5.56	5.67	5.81	5.50	5.69	6.09	5.71	5.87	5.58
18 : 0	6.36	6.84	6.46	6.06	6.76	6.38	6.36	6.70	6.57	6.76	7.35	6.94	6.50	6.47	6.81	6.87
: 1	21.03	23.56	21.39	21.02	21.27	22.02	25.25	22.52	22.41	21.95	25.14	23.68	20.92	25.64	22.73	25.63
: 2ω6	2.33	2.26	2.31	2.80	2.78	2.60	2.45	2.73	3.05	2.74	1.74	1.77	2.50	2.47	2.41	2.17
20 : 1+18 : 3	5.07	4.00	4.59	5.42	4.35	4.53	4.48	4.83	4.61	4.40	3.95	4.08	4.22	4.89	4.89	4.74
: 2ω6	2.46	2.32	2.54	2.80	2.42	1.94	2.22	2.54	2.76	2.43	2.25	2.73	2.83	2.42	2.33	1.87
: 3ω3	5.33	3.14	3.64	5.31	3.56	4.09	3.62	3.77	3.63	3.44	3.87	2.92	3.24	2.95	4.17	3.85
: 4ω6	0.53	0.53	0.54	0.61	0.50	0.48	0.44	0.53	0.58	0.49	0.47	0.47	0.51	0.46	0.54	0.39
: 5ω3	7.60	7.61	7.48	7.53	7.60	8.18	7.17	7.12	7.78	7.96	7.25	7.19	7.84	7.25	6.91	6.39
22 : 5ω3	1.15	1.45	0.90	1.15	1.36	1.32	1.27	1.12	1.19	1.32	1.32	1.39	1.08	1.13	1.10	1.25
: 6ω3	18.31	17.47	20.29	17.90	20.33	17.83	16.47	18.59	16.84	18.51	17.83	16.41	18.88	16.81	17.37	17.37
Sat***	29.89	31.55	29.91	29.77	30.22	30.04	30.95	30.64	30.57	31.00	30.66	31.39	31.93	30.27	31.17	30.74
Mono.	27.32	29.65	27.77	26.83	28.06	28.98	30.94	28.08	28.08	27.76	30.64	29.37	27.01	31.35	28.60	31.26
Poly.	42.78	38.78	42.02	43.52	42.72	40.97	38.12	41.27	40.44	41.20	38.68	37.96	41.11	38.38	40.22	38.13
P/S	1.43	1.23	1.41	1.46	1.41	1.36	1.23	1.35	1.32	1.33	1.22	1.19	1.29	1.27	1.29	1.24
ω3-poly	32.39	29.67	32.31	31.89	31.85	31.42	28.53	30.64	29.44	31.23	28.27	27.91	31.04	28.14	30.05	28.86

* Mean of three samples

** C : Control, O : Onion, G : Ginger, T : Tocopherol, B : BHA treated mackerel

*** Sat : Saturated fatty acid, Mono : Monoenoic fatty acid, Poly : Polyenoic fatty acid,

ω3-poly : ω3-polyenoic fatty acid, ω indicates location of the first double bond from the methyl end.

적인 증가율도 적었다. Tocopherol군과 BHA군은 2주까지 변화가 없었으며 4주째 BHA군의 ω -3계 PUFA함량이 4.12% 감소하였다. 6주째 무처리군은 PUFA함량이 4.82% 감소하였다. 6주째 P/S ratio를 각 군별로 비교해 보면, 무처리군이 저장 초기 1.43에서 1.19로 가장 낮았고 양파군은 1.29로 tocopherol군과 같았으며 다음이 생강군 1.27이었고 BHA군은 1.24였다.

고 찰

최근 ω -3계 지방산의 여러가지 유익한 생리효과에 대한 관심이 집중되면서 건강식품으로서 이들 지방산을 다량 포함하고 있는 어류의 섭취가 늘어나고 있으나 냉동저장 중 이들 PUFA의 산화로 인한 품질 저하가 우려된다. 본 연구에서는 가정에서 쉽게 이용할 수 있고 또한 천연적 항산화력이 있는 것으로 알려진 양파와 생강즙의 처리가 냉동저장 동안 고등어의 지질성상에 미치는 영향을 관찰하고자 이미 그 효과가 잘 알려져 있는 tocopherol과 BHA의 처리효과와 비교하였다. 냉동저장 중 고등어의 산가의 증가는 보고²¹⁾된 바 있으나 본 실험에서는 저장 중 어류의 산가 변화는 심하지 않았으며 특히 양파와 생강 처리군은 6주동안의 저장기간에 따른 산가의 변화에 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 저장 전기간 동안 항산화 처리군들은 모두 무처리군에 비해 낮은 산가를 나타냈으나 4주까지는 그 차이가 유의적이지 않았으며 6주째에는 유의하게 낮은 산가를 보였다. 이와같은 결과는 항산화물질의 처리가 고등어 냉동저장동안 중성지방의 ester결합의 가수분해로 인한 유리지방산의 생성을 억제하는데 효과적임을 나타내며 생강과 양파의 억제효과는 tocopherol 및 BHA와 같은 수준이었다. 요오드가는 무처리군과 tocopherol, BHA처리군에 있어서 4~6주째에 유의적인 감소를 보였으나 양파와 생강 처리군은 저장 전기간동안 유의적인 감소는 보이지 않았다. 항산화제의 처리는 요오드가의 변화에 아무런 영향도 미치지 않았다. 이는 지방의 자동산화 과정에서 산소가 지질분자의 이중결합에 직접 결합되는 것이 아니고 소위

allyl position으로 알려진 위치에 선택적으로 결합되기 때문에 실제적으로 이중결합의 수가 급격하게 감소하지 않을 것이라고 한 보고²²⁾에 의해 뒷받침 될 수 있다. 과산화물가는 무처리군의 경우 저장 4주에 최고치를 나타내었다가 6주째 오히려 감소하였으며 생강, 양파군을 포함한 항산화제 처리군들은 저장 6주째에 최고치를 나타냈고 이 시기에 양파, 생강군은 tocopherol처리군보다도 유의적으로 낮은 과산화물가를 나타내었다. 과산화물가는 지질산화에서 1차 생성물인 hydroperoxide의 형성을 측정하는 것이며 hydroperoxide는 불안정한 물질이어서 자동산화의 진행에 따라 일단 최고치에 도달한 후 쉽게 2차 산화생성물들로 분해됨에 따라 감소한다. 따라서 과산화물가는 지질산화의 초기단계의 산패도와 관련이 있고 산화의 속도를 비교하는데 유리한 지표가 된다. 본 실험에서 나타난 과산화물가의 양상에서 볼때 무처리군에서는 산화의 속도가 항산화 처리군들에 비해 빠름을 알 수 있고 4주 후에는 감소를 보이는 현상은 민 등²³⁾의 보고와 같이 저장기간이 길어짐에 따라 과산화물가가 저하됨은 과산화물의 생성속도보다 분해속도가 빨라진다는 사실에 기인하거나 또한 Awad 등²⁴⁾의 설명에서와 같이 과산화물가의 감소가 peroxide의 분해나 단백질과의 상호작용에 기인할 수도 있는 것으로 볼 수 있다. 항산화제 처리군들이 무처리군에 비해 늦게 6주째에 최고치를 나타낸것은 이들 항산화제들이 생선유의 초기 산화 속도를 늦추는데 효과적인 것으로 볼 수 있으며 또한 이 군들의 과산화물량이 무처리군의 최고치보다 높다는 사실은 항산화제들이 생성된 hydroperoxide의 분해를 지연시킴으로써 이들이 축적된 것으로 볼 수도 있다. 생강과 양파의 처리는 tocopherol에 비해 과산화물 생성을 억제하는데 효과적인 것으로 나타났으며 tocopherol이 6주째 예상외로 높은 과산화물가를 나타낸 원인으로는 폐놀성 항산화제, 특히 tocopherol이 고농도에서는 그 자체가 자유 라디칼을 생성함으로써 처음에는 산화억제 작용을 하나 일정기간이 지나면 오히려 산화촉진제(pro-oxidant)의 작용을 초래한다²⁵⁾는 점에서 본 실험에서 사용된 tocopherol의

농도가 다소 높았던 것이 원인이 되지 않았을까 사료된다. 생강군과 BHA군의 경우 2주째에 과산화물가의 약간의 감소가 일어났으나 유의적인 차이는 아니었으며 그 원인에 대해서는 현재로선 불명이다. 카르보닐가는 1차 산화생성물인 hydroperoxide의 분해산물로서 생긴 알데히드, 케톤 등의 2차 산화생성물의 양을 나타낸다. 저장 4주 후에 양파 처리군을 제외한 모든군에서 카르보닐가의 급격한 상승을 나타냈으며 항산화제처리군들은 무처리군에 비해 유의하게 낮은 카르보닐가를 보였으나 6주 후에는 군간의 유의한 차이가 인정되지 않았다. 2차 산화생성물 중 특히 malonaldehyde의 생성정도를 나타내는 TBA가는 시료어의 껍질부위와 근육부위로 나누어 측정된 결과(껍질부위 data 생략) 껍질부위의 TBA가 근육부위에 비해 높았으며 이는 Toyomizu²⁶⁾나 Ke²⁷⁾ 등의 보고와 일치했다. 식용부위에 해당하는 근육의 TBA가는 tocopherol과 BHA를 제외한 모든군에서 2주째부터 차츰 증가하는 경향을 보였으며 tocopherol은 저장 전기간을 통해 시료의 TBA가 억제에 가장 효과적이었다. 양파와 생강의 처리는 무처리군에 비해 저장동안 더 낮은 TBA가를 보였으나 그 차이는 유의적인 것은 아니었다. 저장 4주 후 양파 처리군을 제외한 모든군에서 카르보닐가가 크게 상승한데도 불구하고 저장기간에 따른 TBA가의 증가율이 낮은 것은 malonaldehyde가 반응성이 커서 단백질, 핵산 등의 아미노기와 쉽게 결합한다²⁸⁾는 사실에 그 원인이 있을 수도 있다. 이는 냉동저장 기간이 길수록 식품의 TBA가가 감소한다는 보고²⁹⁾ 등에 의해서도 뒷받침된다. 냉동저장 중 고등어의 지방산 조성의 전반적인 변화는 PUFA의 비율이 저장기간에 따라 점차적으로 감소하고 포화지방산과 모노엔산의 비율이 상대적으로 증가하는 경향을 보임으로써 불포화 지질의 산화가 진행되고 있었음을 시사한다. Shono³⁰⁾ 등은 저장 중 PUFA의 감소는 산화에 의해서 뿐만 아니라 효소적 가수분해에 의해서도 일어난다고 하였으며 포화지방산(palmitic acid)에 대한 불포화지방산(docosahexaenoic acid) 비율의 감소를 저질산패의 척도로 사용하였다. 본 실험에서는 전체 P/S ratio의 변

화와 ω -3계 PUFA함량의 변화를 관찰한 결과 양파와 생강 처리군은 저장 전기간에 걸쳐 tocopherol과 BHA군과 같이 무처리군에 비해 높은 P/S ratio를 유지하였으며, 양파군의 경우 ω -3계 PUFA함량이 tocopherol군과 같은 수준을 유지함으로써 지방산 조성의 변화를 억제하는 효과가 인정된다.

요 약

고등어의 저질산패에 미치는 양파 및 생강의 항산화 효과를 조사하기 위해 고등어를 무처리군, 양파군, 생강군 및 천연 항산화제 tocopherol군, 합성 항산화제 BHA군으로 나누어 냉동저장(-18℃) 하면서 저장 2, 4, 6주 후에 지질의 산화, 요오드가, 과산화물가, 카르보닐가 및 TBA가와 지방산 조성의 변화를 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

생강과 양파의 처리는 4~6주간의 고등어 냉동저장 시 고등어유의 산가와 카르보닐가를 억제하는데 효과적이었으며, 요오드가에는 영향을 미치지 않았다. 또한 양파와 생강의 처리는 tocopherol이나 BHA에 비해 과산화물가의 생성속도를 낮추는 효과를 보였고, 시료어유의 TBA가의 억제에는 그 효과가 인정되지 않았다. 고등어 냉동저장 중 어유의 지방산 조성의 변화는 전체적으로 eicosapentaenoic acid와 docosahexaenoic acid의 비율이 감소한 반면 oleic acid와 palmitic acid의 비율이 상대적으로 증가하였으며, 양파와 생강의 처리 시 tocopherol이나 BHA의 처리와 마찬가지로 P/S ratio의 변화를 적게하는 경향을 보였으며 또한 양파의 처리는 ω -3계 PUFA의 비율을 저장 전기간동안 tocopherol처리와 비슷한 수준으로 유지하였다. 결론적으로 양파와 생강즙의 처리는 고도불포화지방산을 다량 포함하고 있는 고등어의 4~6주간의 냉동저장 중 저질산패의 진행을 어느 정도 억제하고 지방산 조성의 변화를 감소시키는데 효과적임이 밝혀졌다.

문헌

1. Pratt, D. E. and Watts, B. W. : The antioxidant activity of vegetable extracts, I. Flavone aglycones. *J. Food Sci.*, **29**, 27(1964)
2. Chang, S. S., Ostric-Matijasevice, B., Hsieh Oliver, A. I. and Hyung C. L. : Natural antioxidants from rosmary and sage. *J. Food Sci.*, **42**, 1102(1977)
3. Hammerschmidt, P. A. and Pratt, D. E. : Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.*, **43**, 556(1978)
4. Pratt, D. E. : Lipid antioxidants in plant tissue. *J. Food Sci.*, **30**, 737(1965)
5. 藤尾秀治 : 凍結 乾燥食品における香辛料と野菜抗酸化性について. *新食品産業*, **11**, 25 (1969)
6. Lossoncy, T. V., Ruiter, A., Bronsgeest-Svhoute, H. C., Van Gent, C. M. and Hermus, R. J. J. : The effect of a fish diet on serum lipids in healthy human subjects. *Am. J. Clin. Nutr.*, **31**, 1340(1978)
7. Brongeeest-Schoute, H. C., Van Cent, C. M., Luten, J. B. and Ruiter, A. : The effect of various intakes of ω -3 fatty acids on the blood lipid composition in healthy human subjects. *Am. J. Clin. Nutr.*, **34**, 1572(1981)
8. Herold, P. M. and Kinsella, J. E. : Fish oil consumption and decreased risk of cardiovascular disease : a comparison of findings from animal and human feeding trails. *Am. J. Clin. Nutr.*, **43**, 566(1986)
9. Hirai, A., Hamazak, T., Nishikawa, T., Tamura, Y., Kumagel, A. and Sajik, J. : Eicosapentaenoic acid and platelet function in Japanese. *Lancet*, **2**, 1132(1980)
10. Nestel, P. J. : Fish oil attenuates the cholesterol induced rise in lipoprotein cholesterol. *Am. J. Clin. Nutr.*, **43**, 752(1986)
11. Dyerberg, J. : Linolenate-derived polyunsaturated fatty acids and prevention of atherosclerosis. *Nutrition Reviews*, **44**, 125(1986)
12. Khayat, A. and Schwall, D. : Lipid oxidation in seafood. *Food Technol.*, **130**(1983)
13. 佃信天 : アイワシ脂質の酸化安定性ならびに冷凍アイワシに対する各種抗酸化剤の効果. *日本食品工業學會誌*, **27**, 388(1980)
14. Folch, J. M., Lees, M. and Stanley, G. H. S. : A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. *J. Biol. Chem.*, **226**, 497(1957)
15. 山下太郎 : 油脂および油脂製品試験法部分, *油化學*, **19**, 337(1970)
16. 藤野安彦 : 脂質分析法入門. 學會出版 センター. **50**(1978)
17. 藤野安彦 : 脂質分析法入門. 學會出版 センター. **53**(1978)
18. 小原哲二郎, 鈴木降雄, 岩尾裕之 : 食品分析ハンドブック(建帛社, 東京), 146(1975)
19. 態澤恒, 大山保 : フライ油の油脂의 變化, *油化學*, **14**, 167(1965)
20. Uchiyama, M. and Mihara, M. : Determination of malonaldehyde precursor in tissues by thiobarbituric acid test. *Anal. Biochem.*, **86**, 271(1978)
21. Ann, M. S., Chung, T. S. : Chemical changes in the lipids of frozen mackerel ordinary muscle during low temperature storage. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**, 203(1978)
22. 김동훈 : 식품화학(담구당, 서울), 435(1981)
23. Min, B. A., Lee, J. H. : Effects of frying oils storage conditions on the rancidity of Yackwa. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 114(1985)
24. Awad, A., Powrie, W. D. and Fennema, O. : Chemical deterioration of bovine muscle at -4°C . *J. Food Sci.*, **33**, 227(1968)
25. Cillard, J., Cillard, P., Cormier, M. and Girrie, L. : α -Tocopherol prooxidant effect in aqueous media : increased antioxidation rate of linoleic acid. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **57**, 252 (1980)
26. Caporaso, F. and Sink, J. D. : Lipid-soluble carbonyl components of bovine adipose tissue. *J. Food Sci.*, **43**, 1379(1978)
27. Ke, P. J., Actman, R. G., Lindke, B. A. and Nash, D. M. : Differential lipid oxidation in various parts of frozen mackerel. *J. Food Tech.*, **12**, 37(1977)
28. Buttkus, H. A. : The reaction of myosine with malonaldehyde. *J. Food Sci.*, **32**, 432(1967)
29. Tuner, E. W., Paynter, W. D., Montie, E. J., Bessert, M. W. and Seruck, G. W. : Use of the 2-thiobarbituric acid reagent to measure rancidity in frozen pork. *Food Technol.*, **8**, 32 (1954)
30. Shono, T. and Toyomizu, M. : Changes in fatty constituent of lipid in food muscle during storage at low temperature(5°C). Decreased rate of $\text{C}_{22:6}$ acid as a criterion for the oxidation deterioration of lipids. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **37**, 912(1972)

(1990년 3월 8일 접수)