

# 어육의 배소에 의한 지질산화에 관한 연구

## I. 적색육어의 배소 및 재가열에 의한 지질의 산패

이강호 · 조호성 · 이종호\* · 심기환\*\* · 하영래\*\*\*

부경대학교 식품공학과, \*경상대학교 식품영양학과, \*\*식품공학과, \*\*\*농화학과

### Lipid Oxidation in Roasted Fish Meat

#### I. Rancidity in Roasted and/or Reheated Dark Muscled Fish

Kang-Ho LEE, Ho-Sung CHO, Jong-Ho LEE\*, Ki-Hwan SHIM\*\* and Yeoung-Lae HA\*\*\*

Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

\*Department of Food Science and Nutrient, \*\*Department of Food Science and Technology,

\*\*\*Department of Agricultural Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

Various chemical indices were analyzed to clarify the tendency of rancidity during the repeats of heating, so called roasting, heating and/or reheating in dark muscled fish (mackerel and pacific saury). The total lipid contents of fresh mackerel and pacific saury were 36.7% and 28.4% in saturated fatty acid, 33.0% and 20.2% in monoenoic acid, and 29.9% and 49.7% in polyenoic acid, respectively. The ratios of unsaturated fatty acid (UFA)/Saturated fatty acid (SFA) were 1.7, 2.5 and content of total lipid was 16.5% and 13.7%, respectively. Peroxide content gradually increased after roasting, heating and reheating in mackerel while it decreased after reheating in pacific saury. Thiobarbituric acid value also increased during roasting and heating in all the samples but decreased after reheating. Acid value increased after roasting, heating and reheating in all samples, particularly it was high in pacific saury which have a high composition of UFA. More conjugated dienes were formed when the meat was roasted at 180°C than at 200°C or 220°C, and in the fillet with skin than the skinless.

**Key words :** mackerel, pacific saury, roasting, heating, reheating, rancidity

## 서 론

어패류의 지질 특히 n-3계열의 고도불포화지방산은 수산물을 가공하거나 저장할 때 쉽게 산화·분해되어 유지산화 변색, 저급카르보닐화합물의 생성으로 인한 off-flavor 발생 및 단백질 변성을 촉진시키는 등 품질저하의 요인이 되기도 한다 (Min and Smouse, 1985). 더욱이 건조나 가열과정을 거친 가공식품을 저장할 경우에는 지질의 가열산화와 자동산화가 함께 진행되어 단백질, 비타민 등의 손상을 수반하는 영양가의 저하 (Gardner, 1979)는 물론 색, 냄새, 맛 등의 변화에 따라 기호성이 저하되며 (Pearson and Gray, 1983), 과산화물의 2차적 분해에 의해 생성된 각종 유해성 카르보닐화합물 중 특히 탄소수 5~9개의 hydroperoxyalkenal은 강력한 독성을 나타내는 것으로 밝혀졌다 (Tovar G and Kaneda, 1977). 이와 같은 가공식품의 품질변화에 미치는 지질산화의 영향은 지금까지는 주로 실온저장이나 완전한 열처리 조건으로 가공했을 때의 변화에 대한 연구가 주였으나, 실제 어류가공품의 제조·조리 및 조리 후의 소비과정에서는 이보다

더 다양하고 극심한 열처리가 행해지고 있다. 더구나 어류의 경우에는 종류가 다양하고 지질의 성분조성 및 어종에 따른 가공·저장조건이 상이함으로 예측할 수 없는 지질산화로 인한 수산식품의 안전성에 관한 문제가 야기된다.

따라서 본 실험에서는 어육의 배소 산화에 대한 체계적인 자료를 얻기 위하여 대표적인 적색육 어류인 고등어와 꽁치를 온도와 시간을 달리하여 배소한 것과 배소한 시료를 저온 (5°C ± 2°C)에서 저장한 후 가열하거나 재가열했을 때의 지질 산패도에 대해서 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

#### (1) 시료어

1993년 2월 부산 공동어시장에서 구입한 고등어 (*Scomber japonicus*, 체중 400~450 g, 체장 30~40 cm)와 꽁치 (*Cololabis saira*, 체중 150~170 g, 체장 35~40 cm)를

시료로 사용하였으며, 이 때 수분의 함량은 고등어가 64.7%, 꽁치는 63.2%였으며 지방은 16.5%와 13.7%였고, 단백질은 17.1%와 19.4%로 분석되었다. 또한 휘발성 염기질소는 약 11 mg/100 g으로 시료어의 선도는 양호한 편이었다.

(2) 시료의 열처리

고등어와 꽁치를 머리와 내장을 제거하고 크기 5 cm, 두께 1 cm의 fillet으로 하되, 어피있는 것과 어피없는 것으로 구분하였다. 배소조건은 dry oven (Jeio Tech, FOG-2)에서 가열시 관능적으로 가장 기호성이 좋다고 판단된 220°C, 200°C, 180°C에서 각각 10분 (육의 중심온도 : 82°C), 15분 (육의 중심온도 : 86°C), 20분간 가열 (육의 중심온도 : 91°C)하였으며, 배소한 시료를 5°C 냉장고에서 1일간 두었다가 200°C에서 5분간 가열한 것을 가열 (heated) 시료로 하였다. 그리고 배소·가열한 시료를 5°C 냉장고에서 1일간 둔 다음 200°C에서 5분간 재가열한 것을 재가열 (reheated) 시료로 하였다.

2. 방 법

(1) 시료유의 조제 및 지방산 분석

배소, 가열 및 재가열 시료를 Folch et al. (1957)의 방법에 따라 총지질을 추출하여 시료유로 사용하였으며, 지방산 분석은 Lee et al. (1988)의 방법으로 행하였다.

(2) 유지특가

과산화물가는 포화 KI 용액을 사용하는 AOAC법 (1982)에 의해, TBA가의 측정은 Tarladgis et al. (1960)의 수증기 증류법, 산가는 N/10 KOH/methanol 용액을 사용하는 日本油化學學會 (1984)의 방법에 따라 측정하였다. 그리고 공역 diene의 측정은 Yoon et al. (1985)의 방법에 따라 hexane에 유지의 최종농도가 0.1%가 되도록 희석한 후 232 nm에서 흡광도를 측정하여 나타내었으며, 이들 유지특가의 값들은 3회 측정하여 그 평균값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 시료어 총지질의 지방산 조성

시료어 총지질의 지방산 조성 중 (Table 1), 고등어의 경우 포화산이 36.7%, monoene산은 33.0% 그리고 polyene산이 29.9%였으며 특히 포화산 중에서는 C<sub>16:0</sub>이 23.5%로 가장 높았고, monoene산의 경우는 C<sub>18:1</sub>이 19.8%, polyene산 중에서는 C<sub>20:5</sub>가 6.3%, C<sub>22:6</sub>은 15.3%로 가장 높았다.

꽁치의 경우 포화산이 28.4%, monoene산은 20.2%로

Table 1. Fatty acid composition of total lipid of the fresh mackerel and pacific saury (%)

Fatty acid	Mackerel	Pacific saury
Saturates		
12:0	0.2	1.0
14:0	4.0	4.3
15:0	1.5	0.7
16:0	23.5	16.2
17:0	1.6	1.0
18:0	5.5	4.3
20:0	0.4	0.9
Total	36.7	28.4
Monoenes		
16:1	6.4	4.8
18:1	19.8	10.7
20:1	4.6	3.5
22:1	2.2	1.2
Total	33.0	20.2
Polyenes		
18:2	2.0	2.4
18:3	0.9	0.7
20:2	0.3	0.5
20:4	2.3	3.5
20:5	6.3	12.7
22:3	0.5	1.3
22:4	0.3	2.1
22:5	2.0	2.5
22:6	15.3	24.0
Total	29.9	49.7
UFA/SFA	1.7	2.5
PFA/SFA	0.8	1.8
Crude fat content (%)	16.5	13.7

같은 적색육어인 고등어에 비해 낮은 반면 polyene산은 49.7%로 고등어에 비해 약 1.7배 정도 높은 것으로 나타났다. 포화산 중에서는 C<sub>16:0</sub>이 16.2%, monoene산에서는 C<sub>18:1</sub>이 10.7%로 가장 높았으며, polyene산 중에서는 C<sub>20:5</sub>가 12.7%, C<sub>22:6</sub>이 24.0%로 고등어에 비해 각각 2.0배와 1.6배 정도 높았다.

고등어와 꽁치의 불포화지방산대 포화지방산의 비율 (UFA/SFA)은 1.7과 2.5였으며 특히 고등어는 총지질 함량이 16.5%로 꽁치보다 높지만 UFA/SFA는 오히려 낮은 지방산 조성상의 특징을 나타내고 있다.

2. 과산화물가의 변화

배소, 가열 및 재가열에 의한 과산화물가의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 고등어는 180°C에서 20분 배소한 경우가

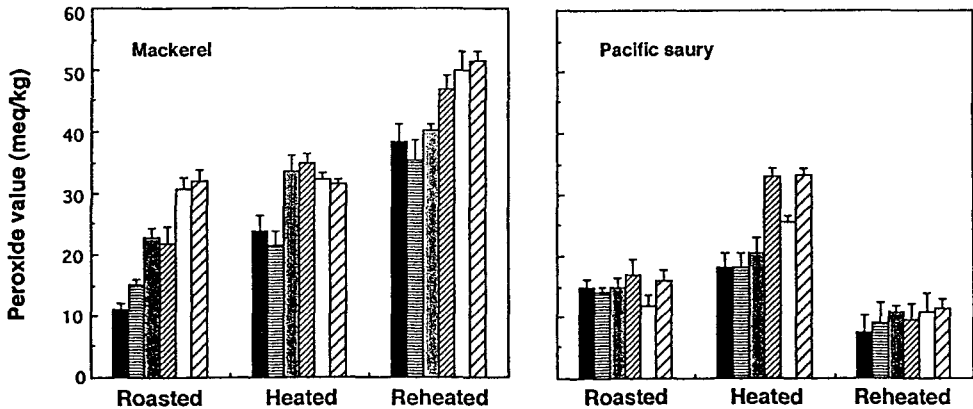


Fig. 1. Changes in peroxide value of the roasted mackerel and pacific saury fillets during additional heat processing. Heated samples were prepared by heating for 5 min at 200°C the fillets previously roasted and stored for 24 hrs at 5°C. Reheated samples were prepared by heating for 5 min at 200°C the fillets previously heated and stored for 24 hrs at 5°C ■; Roasted fillet at 220°C for 10 min, ▨; Roasted skinless fillet at 220°C for 10 min, ▩; Roasted fillet at 200°C for 15 min, ▪; Roasted skinless fillet at 200°C for 15 min, □; Roasted fillet at 180°C for 20 min, ▧; Roasted skinless fillet at 180°C for 20 min

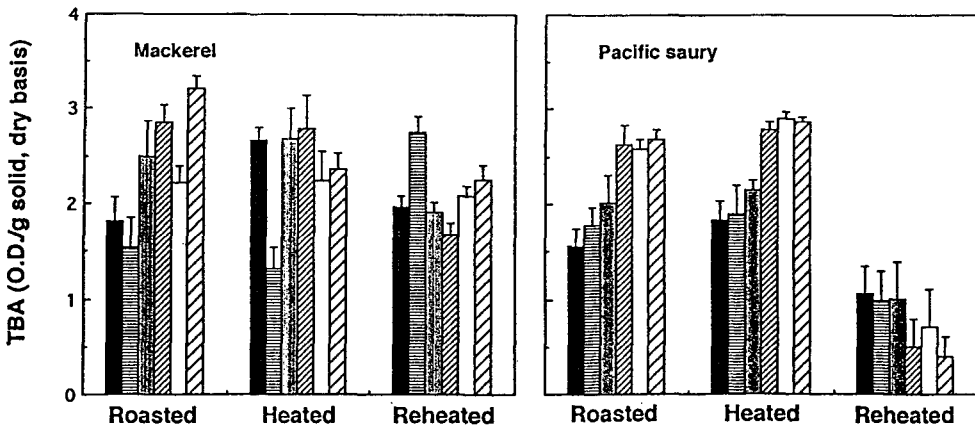


Fig. 2. Changes in TBA of the roasted mackerel and pacific saury fillets during additional heat processing. Symbols and additional heat processing conditions are the same as explained in Fig. 1.

220°C에서 10분 배소한 것보다 과산화물의 생성이 많았다. 그리고 가열 및 재가열 중에는 과산화물가는 증가하였으나, 어피유무에 따른 차이는 두드러지게 나타나지 않았다. 풍치의 경우 배소 및 가열 후 과산화물가가 급격히 증가하였는데 특히 180°C와 200°C에서는 어피제거육에서 더 높은 값을 나타내었다. 그러나 재가열 후에는 크게 감소하여, 배소에 의해 생성된 과산화물이 재가열 후 분해된 것으로 생각된다. 이러한 결과는 고등어와 비교할 때 풍치 (49.7%)가 고등어 (29.9%)보다 고도불포화 지방산의 비율이 훨씬 높고, UFA/SFA값도 풍치가 2.5(고등어, 1.7)로 월등히 높아 초기 산화의 진행이 고도불포화 지방산의 다가에 좌우된다고 생각된다. 또한 고등어와 풍치 모두 220°C에서 10분간 배소처리한 것보다는 180°C

에서 20분간 배소처리한 시료에서 과산화물의 생성이 많았던 것은 가열시 어육의 중심온도 (91°C)가 높았기 때문으로 생각되며, 어피유무에 따른 과산화물의 생성은 고등어의 경우 큰 차이가 없었으나, 풍치의 경우에는 어피잔존육이 어피제거육보다 과산화물의 생성량이 적어, 어피가 열을 차단하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

### 3. TBA의 변화

TBA의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 고등어의 경우 180°C에서 20분간 배소처리한 시료에서 높은 TBA가를 나타내었으며, 가열에 의해 더욱 증가하였다. 그러나 재가열 후에는 크게 감소하였으며, 배소 및 가열 후에는 어피제거육이 어피잔존육보다 TBA가가 다소 높았다.

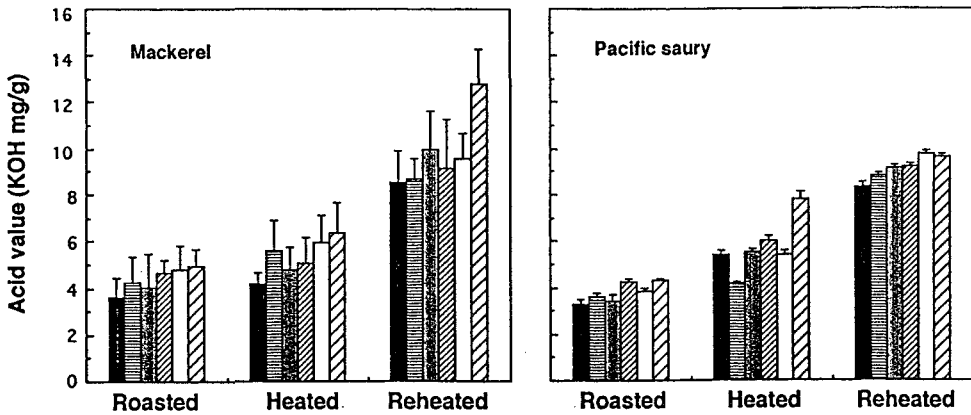


Fig. 3. Changes in acid value of the roasted mackerel and pacific saury fillets during additional heat processing. Symbols and additional heat processing conditions are the same as explained in Fig. 1.

퐁치의 경우 고등어보다는 TBA가 낮았으나, 고등어와 유사한 결과를 나타내었다. 어육제품이나 동결건조육 (Seo, 1976) 또는 조리육 (Igene et al., 1979)에 있어서 TBA는, 저장 중 최고값을 나타낸 후 갈변이나 형광물질을 생성하는 단백질이나 아미노산 그리고 질소를 함유한 인지질이 aldehyde같은 지질산화생성물과 반응하기 때문에 TBA가 감소한다고 한다 (Karel, 1973; Gardner, 1979; Leake and Karel, 1985). 본 실험의 경우에도 배소 및 가열 후 생성된 카르보닐화합물이 재가열함에 따라서 중합하거나 단백질, 아미노산 또는 인지질의 아미노기와 반응하여 형광을 나타내는 R-N=CH-CH-NH-R 구조를 가진 schiff base화합물이 만들어졌을 것으로 추정된다 (MacDonald et al., 1980; Nolan et al., 1989). 또한 180°C에서 20분간 배소한 것이 200°C에서 15분이나 220°C에서 10분간 배소한 것보다 TBA가 높았으며, 어피제거육이 어피잔존육보다 TBA가 높아 과산화물가의 경우와 같이 어피가 열을 차단하는 역할을 TBA가에서도 알 수 있었다.

#### 4. 산가의 변화

배소 산화에 의해 생성되는 유리지방산의 양을 Fig. 3에 나타내었다. 고등어나 퐁치 모두 어피제거육이 어피잔존육보다 유리지방산이 많이 생성되었으며 재가열 후에는 180°C에서 20분, 어피제거육의 상태로 배소한 경우가 가장 많이 생성되었다. 가열 및 재가열의 경우에도 대체적으로 220°C에서 10분간 배소한 경우보다는 180°C에서 20분간 배소한 시료에서 생성된 유리지방산이 많았다. Shono and Toyomizu (1973)는 고등어를 저온저장 (5°C ~ -25°C)하여도 지질의 산화와 가수분해에 의해 유리지방산이 상당히 증가한다고 하였다. 본 실험에서도 단

계적 가열처리에 의한 지질산화 및 배소 후 저장과 가열 후 저장시에도 지질의 산화가 상당히 진행된 것을 알 수 있었다. 특히 배소 및 가열 후에는 총지질 함량은 낮지만 불포화지방산의 비율이 높은 퐁치가 고등어에 비해 생성된 유리지방산의 양이 많아 초기 산화의 진행이 총지질 함량보다는 고도불포화지방산에 영향을 받는 것으로 생각된다.

#### 5. 공역 diene의 변화

유지는 일반적으로 고온에서 가열하면 많은 변화가 생기는데, 그 중 산가의 변화, 공역이중결합의 형성, 중합물의 형성 등은 높은 상관관계를 가지며 또한 불포화지방산은 활발하게 공역이중결합을 형성한다고 알려져 있다 (Plessis et al., 1981; Yoon et al., 1985). 배소에 의한 산화과정 중 생성되는 공역이중결합을 흡광도 232 nm에서 측정된 결과 (Fig. 4), 고등어나 퐁치 모두 배소, 가열 및 재가열과정을 거치면서 지속적으로 증가하는 경향이 있었다. 특히 220°C에서 10분간 배소한 경우보다는 180°C에서 20분간 배소한 시료에서 공역이중결합의 생성이 많았으며 또한 배소 후보다는 가열 및 재가열 후에 더욱 높게 나타났다. 그리고 어피제거육이 어피잔존육보다 공역이중결합의 생성이 많아, 앞의 실험 결과와 마찬가지로 어피가 열을 차단하는 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 또한 고등어보다는 불포화지방산의 비율이 높은 퐁치가 공역이중결합의 생성이 다소 많았다.

## 요 약

어류의 배소 산화에 대한 체계적인 기초자료를 얻기

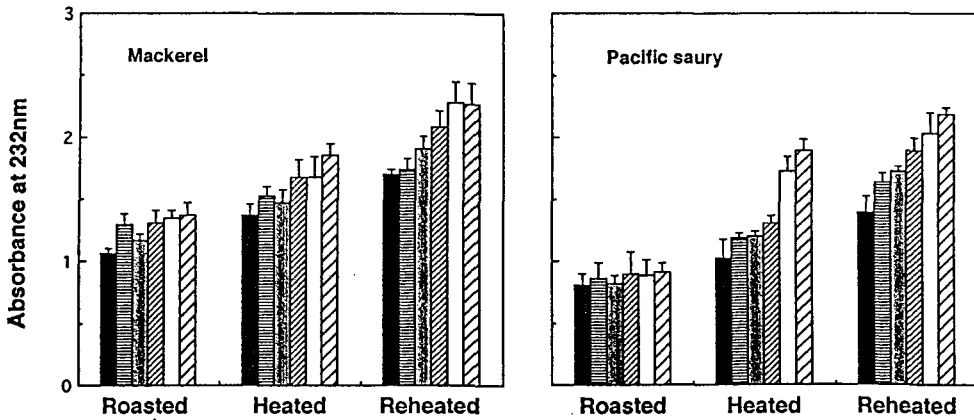


Fig. 4. Advances of conjugated dienes\* in the roasted mackerel and pacific saury fillets through the additional heat processing. Symbols and additional heat processing conditions are the same as explained in Fig. 1. \*: Oxidized lipids which is expressed diene bonds as the absorbance at 232 nm of 0.1% lipids solubilized in hexane.

위해 적색육어인 고등어와 꽁치를 온도와 시간을 달리하여 배소한 것과 배소한 시료를 저온 ( $5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ )에서 저장한 후 가열 및 재가열 했을 때의 지질 산패도를 조사하였다.

총지질의 지방산 조성은 포화산의 경우 고등어가 36.7%, 꽁치가 28.4%였으며, monoene산은 33.0%와 20.2%였다. 또한 polyene산에서는 고등어가 29.9%인 반면 꽁치는 49.7%였다. 고등어와 꽁치의 불포화지방산대 포화지방산(UFA/SFA)의 비는 1.7과 2.5였으며, 특히 고등어는 총지질 함량이 16.5%로 꽁치보다는 높지만 UFA/SFA는 오히려 낮은 지방산 조성상의 특징을 나타내었다. 과산화물가는 고등어에 있어서는 배소, 가열 및 재가열 후 계속 증가하였으며, 최고값은 51 meq/kg였다. 꽁치는 가열 후 까지 증가하였으나, 재가열 후 감소하였다. 카르보닐가의 경우 적색육어인 고등어나 꽁치 모두 배소에 의해 생성된 카르보닐화합물이 가열, 재가열 후에도 계속 증가하였으며, TBA가는 배소 및 가열 후 증가하였으나 재가열 후 크게 감소하였다. 배소, 가열 및 재가열 후 유리지방산의 생성은 지속적으로 증가하는 경향이였으며 특히 불포화지방산의 비율이 높은 꽁치가 고등어보다 생성된 유리지방산이 많았다. 공역이중결합은 배소, 가열 및 재가열 후 지속적으로 증가하였으며 특히  $180^{\circ}\text{C}$ 에서 배소한 것이  $200^{\circ}\text{C}$ 나  $220^{\circ}\text{C}$ 에서 배소한 것보다 많이 생성되었다.

따라서 같은 적색육어라도 배소에 의한 산화의 경우 지질 함량보다는 고도불포화지방산이 더 큰 영향을 받았으며 또한 어피가 열을 차단하는 역할을 하여, 초기 산화를 억제하는 효과를 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 (KOSEF-92-2400-02-01-3) 연구조성에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- A. O. A. C. 1982. Official Method of Analysis. 14th ed., Assoc. of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., 489pp.
- Folch, J., M. Lee and G. H. Sloane Stanly. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. *J. Biol. Chem.*, 226, 497~501.
- Gardner, H. 1979. Lipid hydroperoxide reactivity with proteins and amino acids: A review. *J. Agric. Food Chem.*, 27, 220~229.
- Igene, J. O., A. M. Pearson, R. A. Merkel and T. H. Coleman. 1979. Effects of frozen storage time cooking and holding temperature upon extractable lipids and TBA value of beef and chicken. *J. Anim. Sci.*, 49, 701~704.
- Karel, M. 1973. Symposium : Protein interactions in biosystems. Protein-lipid interactions. *J. Food Sci.*, 38, 756~763.
- Leake, L. and M. Karel. 1985. Nature of fluorescent compounds generated by exposure of protein to oxidizing lipids. *J. Food Biochem.*, 9, 117~136.
- Lee, K. H., I. H. Jeong, J. S. Suh, W. J. Jung and J. H. Ryuk. 1988. Utilization of polyunsaturated lipids in red muscled fishes 3. The conditions of refining, decoloring and deodorization for processing of refined sardine oil. *J. Korean Fish. Soc.*, 21, 225~231 (in Korean).

- MacDonald, B., J. I. Gray, Y. Kakuda and M. L. Lee. 1980. Role of nitrite cured meat flavor: Chemical analysis. *J. Food Sci.*, 45, 889~892.
- Min, D. B. and T. H. Smouse. 1985. Flavor chemistry of fat and oils. *American Oil Chemists' Society*, 39pp.
- Nolan, N. L., J. A. Bowers and D. H. Kropf. 1989. Lipid oxidation and sensory analysis of cooked pork and turkey stored under modified atmospheres. *J. Food Sci.*, 54, 846~849.
- Pearson, A. M. and J. I. Gray. 1983. The maillard reaction in food and nutrition. *Symp. Series 215, Am. Chem. Soc., Washington D.C.*, 287pp.
- Plessis, L. M., P. Twisk, P. J. Niekerk and M. Steyn. 1981. Evaluation of peanut and cotton seed oils for deep frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 575~578.
- Seo, C. W. 1976. Hydrocarbon production from freeze-dried meats. *J. Food Sci.*, 41, 594~597.
- Shono, T. and M. Toyomizu. 1973. Lipid alteration in fish muscle during cold storage-II. Lipid alteration pattern in jack mackerel muscle. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 39, 417~421 (in Japanese).
- Tarladgis, B. G., B. M. Watts and M. T. Younathan. 1960. A distillation method for the quantitative determination on malonaldehyde in rancid foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 44~47.
- Tovar G, L. R. and T. Kaneda. 1977. Studies on the toxicity of the autoxidized oils. VI. Comparative toxicity of secondary oxidation products in autoxidized methyl linoleate. *Yukagaku*, 26, 169~172.
- Yoon, S. H., S. K. Kim, M. G. Shin and K. H. Kim. 1985. Comparative study of physical methods for lipid oxidation measurement in oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62, 1487~1489.
- 日本油化學學會. 1984. 基準油脂分析試驗法. 2.4.1, 83pp.

---

1997년 3월 29일 접수

1997년 9월 2일 수리