

어육의 배소에 의한 지질산화에 관한 연구

II. 백색육어의 배소 및 재가열에 의한 지질의 산패

이강호 · 조호성 · 이종호* · 심기환** · 류흥수***

부경대학교 식품공학과, ***식품생명과학과, *경상대학교 식품영양학과, **식품공학과

Lipid Oxidation in Roasted Fish Meat

II. Rancidity in Roasted and/or Reheated White Musled Fish

Kang-Ho LEE, Ho-Sung CHO, Jong-Ho LEE*, Ki-Hwan SHIM** and Hong-Soo RYU***

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

*Department of Food and Nutrient, **Department of Food Science and Technology,
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

The tendency of rancidity in roasted and/or reheated yellowfin sole and yellow croaker was investigated as typical white muscled fish. In fatty acid composition of the total lipid, saturated fatty acid was 27.4%, 33.4%; monoenoic acid, 36.5%, 38.7% and polyenoic acid, 34.5%, 26.5% in yellowfin sole and yellow croaker, respectively. The ratio of unsaturated fatty acid (UFA)/Saturated fatty acid (SFA) were 2.6, 2.0 and content of total lipid was 1.4%, 0.8%, respectively. Peroxide content decreased after heating in yellowfin sole while decreased after heating and tended to increase after reheating in yellow croaker. Thiobarbituric acid value 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 higher in yellowfin sole which have a high content of UFA. Conjugated dienes continuously increased during the repeats of heating, showing more increase in the fillet with skin than the skinless.

Key words : yellowfin sole, yellow croaker, rancidity, fillet, skinless

서 론

어패류의 지질은 일반식품과는 달리 구성지방산의 조성이 다양하며 eicosapentaenoic acid (EPA), docosahexaenoic acid (DHA) 등의 고도불포화지방산의 함량이 높기 때문에 산화속도가 빨라 가공 및 저장 중에 지질의 산화에 의한 품질저하가 문제된다. 또한 어육이나 축육을 생육상태로 저온저장하여도 지질의 자동산화(Koizumi et al., 1980)와 효소적 과산화(Decker and Sehanus, 1986; German and Kinsella, 1985)가 진행되지만, 고도불포화지방산의 함량이 높은 membrane의 인지질에 의해 가열육은 비가열육보다 지질의 산화를 받기 쉽다고 알려져 있다(Pearson and Gray, 1983). 따라서 어류가공(열풍건조, 훈연)이나 조리(broiling 또는 baking) 저장식품의 재가열과 같은 실제의 식생활에서는 다양하고도 극심한 배소과정이 필히 수반될 것이므로 이들 조건에 의한 어류 지질산화를 철저히 연구해야 할 것이다. 본 실험에서는 전보(Lee et al., 1997)에 이어 어류의 배소 산

화에 대한 체계적인 기초자료를 얻기 위해 백색육어인 각시가자미와 조기를 온도과 시간을 달리하여 배소한 것과 배소한 시료를 저온(5°C ± 2°C)에서 저장한 후 가열 및 재가열했을 때의 지질 산패도에 대해서 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

(1) 시료어

1993년 2월 부산 공동어시장에서 구입한 각시가자미(*Limanda herzensteini*, 체중 110~130 g, 체장 20~25 cm)와 조기(*Pseudosciaena manchurica*, 체중 44~70 g, 체장 14~18 cm)를 시료로 사용하였으며, 이 때 수분의 함량은 77.7%와 76.1%였으며 지방은 1.4%와 1.6%였고, 단백질은 17.7%와 21.6%로 분석되었다. 또한 휘발성 염기질소는 약 11 mg/100 g이었다.

(2) 시료의 열처리

전보(Lee et al., 1997)와 동일한 방법으로 처리하였다.

Table 1. Fatty acid composition of total lipid of the fresh yellowfin sole and yellow croaker (%)

Fatty acid	Yellowfin sole	Yellow croaker
Saturates		
12:0	0.3	0.2
14:0	4.6	3.7
15:0	1.2	0.7
16:0	16.5	22.6
17:0	0.8	1.3
18:0	3.7	4.2
20:0	0.3	0.7
Total	27.4	33.4
Monoenes		
16:1	16.4	14.7
18:1	15.3	20.9
20:1	3.3	2.0
22:1	1.5	1.1
Total	36.5	38.7
Polyenes		
18:2	0.8	2.0
18:3	1.6	0.3
20:2	0.1	0.8
20:4	2.3	2.5
20:5	13.5	5.3
22:3	0.3	0.4
22:4	0.6	0.3
22:5	8.2	1.8
22:6	7.1	12.5
Total	34.5	26.5
UFA/SFA	2.6	2.0
PFA/SFA	1.3	0.8
Crude fat content (%)	1.4	0.8

2. 방법

(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 평균값을 표기하였다.

결과 및 고찰

1. 시료어 총지질의 지방산 조성

시료어 총지질의 지방산 조성 중 (Table 1), 각시가자의 경우에는 포화산, monoene산이 각각 27.4%와 36.5%였으며 polyene산은 34.5%였다. 포화산 중에서는 C_{16:0}이 16.5%로 가장 높았고, monoene산에서는 적색육어나 조기와는 달리 C_{16:1}이 16.4%로 가장 높았다. 한편 polyene산 중에서는 C_{20:5}가 13.5%로 가장 높게 나타났으며, C_{22:6}은 7.1%였다. 조기의 경우 포화산이 33.4%, monoene산은 38.7% 그리고 polyene산이 26.5%였다. 포화산 중에서는 C_{16:0}이 22.6%, monoene산에서는 C_{18:1}이 20.9%로 가장 높았으며, polyene산 중에서는 C_{20:5}가 5.3%, C_{22:6}이 12.5%였다. 각시가자미와 조기의 불포화지방산 대 포화지방산의 비율 (UFA/SFA)은 각각 2.6과 2.0으로 각시가자미가 총지질 함량은 낮지만 (1.4%), 불포화지방산의 비율은 적색육어인 쫄치나 고등어보다 오히려 높은 지방산 조성상의 특징을 나타내고 있다.

2. 과산화물가의 변화

배소, 가열 및 재가열에 의한 과산화물가의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 각시가자미의 경우 배소 후에 비교적 높은 과산화물가를 나타내었으나, 가열 및 재가열 후에는 크게 감소하였다. 따라서 배소에 의해 생성된 과산화물이 가열과정을 거치면서 분해되는 특이한 경향을 보였는데, 이는 각시가자미의 불포화지방산 비율이 높기 때문에 배소에 의해 생성된 과산화물이 가열, 재가열과정을 거치면서 분해된 것으로 생각된다. 조기의 경우는 배소에 의해 생성된 과산화물이 가열 후 분해되어 감소하였으나, 재가열 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 같은 백색육어인 각시가자미에 비해 포화산과 monoene산의 비율이 높고, 다불포화지방산에 대한 포화지방산의 비 (PFA/SFA)의 차이 (각시가자미, 1.3; 조기, 0.8)에서 오는 결과라고 생각된다. 또한 각시가자미와 마찬가지로 비교적 낮은 값의 과산화물가를 나타내었고, 180°C보다 200°C나 220°C의 배소처리에서 과산화물의 생성량이 다소 많은 것으로 나타났다.

3. TBA가의 변화

TBA가의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 백색육어인 각시가자미의 경우 적색육어에 비해 상당히 낮은 값을 나타내었으며, 가열 후 최고 0.35정도였으나 재가열 후 크게 감소하였으며, 조기의 경우도 재가열 후에 TBA가가 크게 감소하였다. TBA가는 적색육어와 같이 배소 및

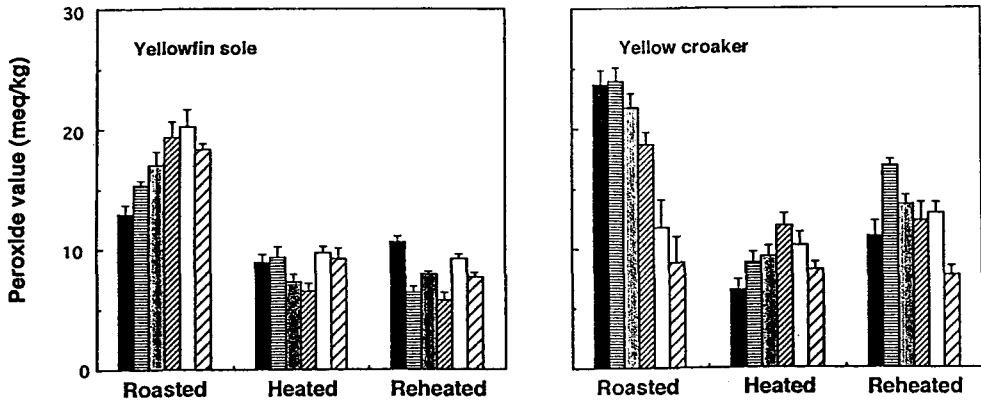


Fig. 1. Changes in peroxide value of the roasted yellowfin sole and yellow croaker fillets during additional heat processing. Heated samples were prepared by heating for 5 min at 200°C the fillets previously roasted and stored for 24 hrs at 5°C. Reheated samples were prepared by heating for 5 min at 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 fillet at 200°C for 15 min, ▫; Roasted fillet at 180°C for 20 min, ▬; Roasted skinless fillet at 180°C for 20 min

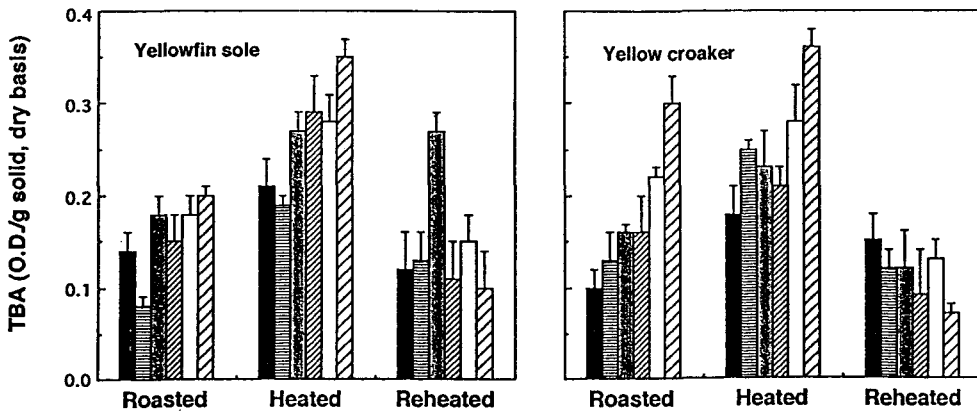


Fig. 2. Changes in TBA of the roasted yellowfin sole and yellow croaker fillets during additional heat processing. Symbols and additional heat processing conditions are the same as explained in Fig. 1.

가열에 의해 증가하였으나, 그 증가폭은 적색육어에 비해 상당히 낮았으며 재가열에 의해 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 적색육어의 경우와 같이 백색육어도 배소 및 가열에 의해 생성된 카르보닐화합물이 단백질이나 아미노산과 반응하여 갈변이나 형광물질을 형성한 것으로 생각된다 (Gutteridge et al., 1982; Fujimoto and Kaneda, 1973). 또한 배소온도에 의한 영향은 220°C에서 10분간 배소보다는 180°C에서 20분간 배소한 것이 TBA가 높아 과산화물의 경우와 같이 배소온도는 낮지만 배소시간이 길수록 초기 산화에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 산가의 변화

배소 산화에 의해 생성되는 유리지방산의 양을 Fig. 3에 나타내었다. 각시가자미의 경우는 적색육어보다는 유

리지지방산의 증가폭이 적었지만, 어피잔존육보다는 어피 제거육의 유리지방산 생성이 대체적으로 많았다. 조기의 경우 배소 후에는 각시가자미와 비슷하게 유리지방산이 생성되었으나, 재가열 후에는 각시가자미보다 유리지방산의 증가폭은 상당히 낮았지만 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 따라서 같은 백색육어라도 불포화지방산의 비율이 높은 각시가자미가 조기보다 배소에 의한 초기 산화에 불안정한 것으로 생각된다.

5. 공역 diene의 변화

배소에 의한 산화과정 중 생성된 공역이중결합을 측정 한 결과 (Fig. 4), 각시가자미나 조기 모두 배소, 가열 및 재가열과정을 거치면서 지속적으로 증가하는 양상을 나타내었다. 백색육어의 경우 배소처리 후에는 온도에 따

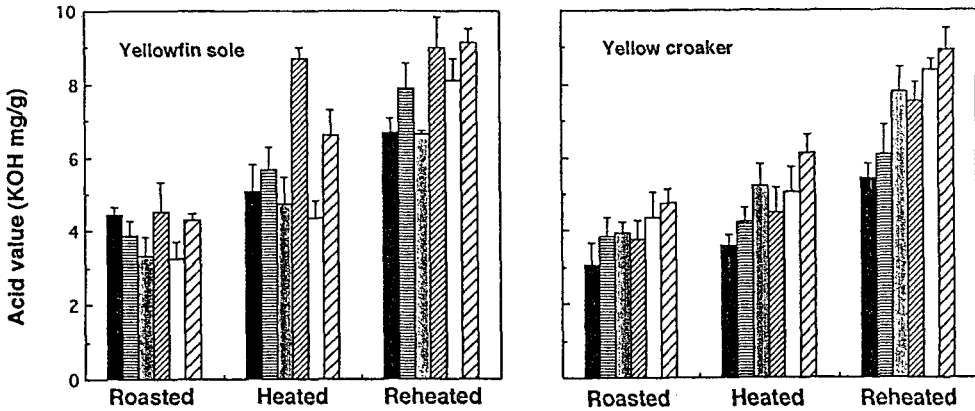


Fig. 3. Changes in acid value of the roasted yellowfin sole and yellow croaker fillets during additional heat processing. Symbols and additional heat processing conditions are the same as explained in Fig. 1.

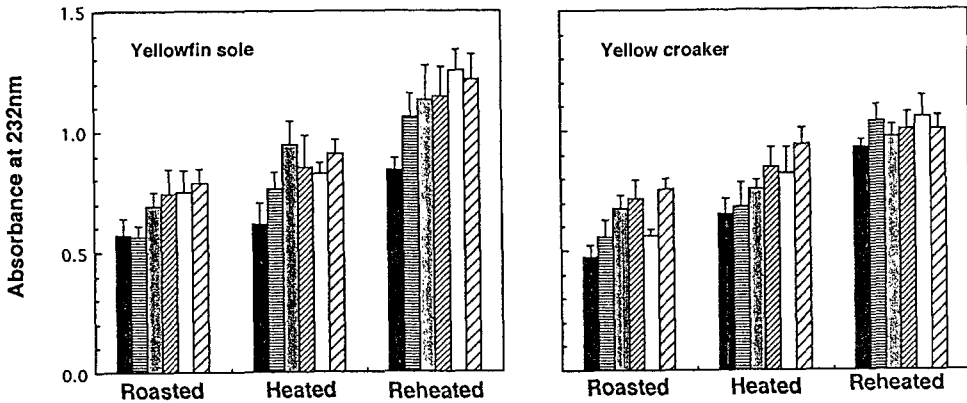


Fig. 4. Advances of conjugated dienes* in the roasted yellowfin sole and yellow croaker fillets through the additional heat processing. Symbols and additional heat processing conditions are the same as explained in Fig. 1. *:Oxidized lipids which is expressed diene bonds as the absorbance at 232 nm of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

른 산화경향은 그다지 큰 차이가 없었으나 가열, 재가열 과정에 의해 산화가 상당히 진행되는 것을 알 수 있었다. 또한 지질 함량은 1%내외로 상당히 적었지만 불포화지방산의 비율이 높은 각시가자미가 조기보다 공역이중결합의 생성량이 많아, 적색육어와 마찬가지로 백색육어의 경우도 초기 산화에 있어서는 지질 함량보다는 불포화지방산이 더 큰 역할을 하였다.

요 약

수산물 열처리과정이나 식생활에서 행해지는 배소, 가열 및 재가열 등 연속적으로 또는 시차를 두고 되풀이되는 가열에 따른 지질산화 경향을 검토하기 위하여 백색육어인 각시가자미와 조기를 단계적으로 가열처리한 후 지질 산패도에 대해서 조사하였다.

총지질의 지방산 조성은 포화산의 경우 각시가자미가 27.4%, 조기가 33.4%였으며 monoene산은 36.5%와 38.7%였다. 또한 polyene산에서는 각시가자미가 34.5%인 반면 조기는 26.5%였다. 각시가자미와 조기의 불포화지방산 대 포화지방산 (UFA/SFA)의 비는 2.6과 2.0이었으며, 총지질함량은 1.4%와 0.8%였다.

과산화물가는 각시가자미의 경우 배소 후 과산화물가가 증가하였으나, 가열 후부터 감소하였다. 조기의 경우는 배소에 의해 생성된 과산화물이 가열 후 분해되어 감소하였으나 재가열 후에는 다시 증가하였다. 따라서 초기 산화의 진행은 총지질 함량과 polyene산의 조성비에 따라 다른 것을 알 수 있었다. TBA는 배소 및 가열 후 증가하였으나 재가열 후 크게 감소하였다. 배소, 가열 및 재가열 후 유리지방산의 생성은 지속적으로 증가하는 경향이었으며 특히 불포화지방산의 비율이 높은 각시가자

미가 조기보다 생성된 유리지방산이 많았다.

공역이중결합은 배소처리 후에는 온도에 따른 산화양상은 그다지 큰 차이가 없었으나 가열, 재가열처리에 의해 초기 산화가 상당히 진행된 것을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- A.O.A.C. 1982. Official Method of Analysis. 14th ed., Assoc. of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 489 pp.
- Decker, E. A. and E. G. Schanus. 1986. Catalysis of linoleate oxidation by soluble chicken muscle protein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 101~104.
- 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.
- Fujimoto, K. and T. Kaneda. 1973. Studies on the brown discoloration of fish products-IV. Nitrogen content of the browning substances. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 39, 179~183 (in Japanese).
- German, J. B. and J. E. Kinsella. 1985. Lipid oxidation in fish tissue. Enzymatic initiation via lipoxigenase. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 680~683.
- Gutteridge, J. M. C., P. J. Kerry and D. Armstrong. 1982. Autoxidized and lipoxidase-treated polyunsaturated fatty acids autofluorescence associated with the decomposition of lipid peroxides. *Biochem. Biophys. Acta.*, 711, 460~467.
- Koizumi, C., H. Terashima, S. Wada and J. Nonaka. 1980. Lipid oxidation of salted freeze-dried fish meats at different equilibrium relative humidities. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 46, 871~877 (in Japanese).
- Lee, K. H., H. S. Cho, J. H. Lee, K. H. Shim and Y. L. Ha. 1997. Lipid oxidation in roasted fish meat. I. Rancidity in roasted and/or reheated dark muscled fish. *J. Korean Fish. Soc.*, 30 (5), 708~713 (in Korean).
- 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).
- 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.
- 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.
- 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