

천연항산화제가 분쇄돈육의 지질산화에 미치는 효과

신태순 · 문점동* · 김용곤** · 김영직*** · 박태선*** · 이정일*** · 박구부***
밀양산업대학교 축산학과, *진주산업대학교 낙농자원학과
축산기술연구소, *경상대학교 축산학과

Effects of Natural Antioxidants on Lipid Oxidation of Ground Pork

Teak-Soon Shin, Jeom-Dong Moon*, Yong-Kon Kim**, Young-Jik Kim***,
Tea-Seon Park***, Jeong-Ill Lee*** and Gu-Boo Park***

Department of Animal Science, Miryang National University

*Department of Dairy Science and Technology, Chinju National Industry University

**National Livestock Research Institute

***Department of Animal Science, Gyeongsang National University

Abstract

This study was conducted to investigate the effects of antioxidants on lipid oxidation in uncooked ground pork which was treated with α -tocopherol, GFSE (grapefruit seed extract), carnosine and rosemary, respectively. The ground pork samples were uncooked and cooked during 10 days of storage at $4 \pm 1^\circ\text{C}$, respectively. The lipid oxidation and fatty acids composition were analyzed for over a periods of storage day. From the results mentioned above, antioxidative activity on lipid oxidation of uncooked ground pork appeared to be in order of carnosine > rosemary > α -tocopherol > GFSE. It would not be problem that addition of carnosine in uncooked ground of resulted in an increase of pH because the high pH could be advantageous on processing of meat. Antioxidative activity on lipid oxidation of cooked ground pork appeared to be in order of carnosine > rosemary > α -tocopherol > GFSE. Although the antioxidants were not lost their antioxidative activities after cooking, their antioxidative activities in cooked ground pork were not higher than that of uncooked ground pork. That addition of carnosine increased the pH of cooked ground pork, too.

Key words: antioxidant, α -tocopherol, GFSE, carnosine, rosemary

서 론

가축의 생체는 도살 후 방혈과 동시에 대사의 질서가 깨어지면서 도체내에서 산소, 무기물 및 기타 효소가 지방산화를 촉진하는데 관여하게 된다. 지방산화에는 효소적 산화와 가수분해적 산화가 있으며, 식육 중에서는 두가지 형태의 산화가 모두 발생하게 되고, 또한 가공중의 열처리로 인한 가열산화도 함께 발생한다.

지방의 산화는 육제품의 육색, 풍미, 조직감 및 영양적 가치 등을 저하시키는 주된 원인이 된다. 또한 지방산화시 많은 산화 생성물이 발생하는데 알데하이드, 과산화물, 과산화수소, 그리고 지방알콜 등은 사람

과 동물에게 잠재적인 독성물질이 된다.

최근 안전성에 대한 소비자의 욕구가 증가함에 따라 육가공업계에서도 효과적인 천연항산화제를 요구하고 있고, 천연항산화제에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. 완전한 '자연식품'을 요구하는 경향이 강한 소비자의 욕구를 만족시키기 위해서는 천연 첨가물의 사용이 필수적이지만, 천연 첨가물인 천연항산화제의 항산화 효과에 대해서는 인공항산화제와 비교 고찰되었을 뿐, 천연항산화제간의 항산화력의 우열과 육제품의 가공시 열처리로 인한 항산화력의 변화 및 천연항산화제 상호간의 상승효과는 규명되어 있지 않다.

본 연구는 천연항산화제의 실용화를 위한 기초자료를 제시코자 분쇄돈육에 α -tocopherol, GFSE, carnosine, rosemary 등을 각각 첨가하여 냉장기간중 생육 및 가열육 상태에서의 각 항산화제의 항산화력을 규명하고

Corresponding author: Teak-Soon Shin, Department of Animal Science, Miryang National University, 1025-1 Nae-2-Dong, Miryang, Gyeongnam 627-130, Korea

저 시행하였다.

재료 및 방법

실험구

실험구는 2% 가염한 분쇄돈육을 대조구로 설정하고 분쇄돈육에 첨가되는 천연항산화제의 종류에 따라 4개의 시험구를 배치하였다. 즉, 처리구 1은 α -tocopherol을 Hahn 등⁽¹⁾의 기준치에 의거 분쇄돈육의 지방함량에 대하여 0.02% 첨가하였고, 분쇄돈육의 중량을 기준으로 하여 처리구 2는 생산회사인 Brookside Agar (주)의 추천량에 의거 GFSE를 0.1%, 처리구 3은 Decker와 Crum^(2,3)의 보고에 의거 carnosine을 0.5%, 처리구 4는 Barbut 등⁽⁴⁾의 실험결과에 의거 rosemary를 0.02% 첨가하였다. 가염후 대조구 및 각 처리구를 임의로 두개의 군으로 나누어 각각 비가열 및 가열의 상태로 2, 4, 6, 8 및 10일 동안 냉장저장하면서 실험의 공시재료로 이용하였다.

실험재료

100 kg 내외의 Landrace 교잡종인 암퇘지를 도축장에서 도살하여 1-2시간 이내에 국립경상대학교 축산가공연구실로 운반하여 Fig. 1과 같이 15±2 °C에서 분쇄돈육의 원료로 이용할 대퇴부위의 지방과 결체조직을 제거하여 2회 분쇄(7 mm plate)하였고, 등지방을 동일한 방법으로 분쇄하여 원료육 중량의 10% 수준으로 첨가하였다. 소금 및 천연항산화제의 혼합은 냉장온도(4±1°C)에서 실시하였으며, 혐기적인 조건이 유지되도록 wrap으로 1차 포장한 후 2차로 Nylon 3박(50 µm) film에 100 g단위로 진공포장하여 냉장온도

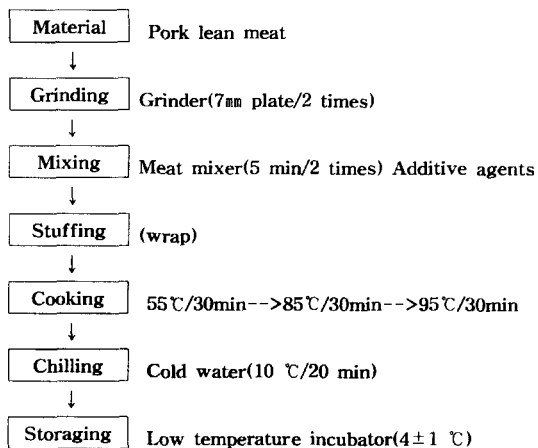


Fig. 1. The manufacturing process of ground pork.

(4±1°C)에서 저장하였다.

pH의 측정

시료 10 g에 증류수 90 ml를 가하여 homogenizer (MSE, U.S.A)로 14,000 rpm에서 1분간 균질화한 다음 pH-meter (Metrohm 602, Swiss)로 측정하였다.

과산화물(peroxide value)의 측정

이와 성⁽⁵⁾의 방법(AOSC변법)에 따라 시료와 용매(chloroform과 acetic acid를 2:3으로 혼합) 35 ml를 가하고 흔들어 섞어 지방을 녹인 후 KI 포화용액을 0.5 mL 가하고 1분후 증류수를 30 ml 가한후 여기에 0.1 N sodium thiosulfate를 적정한다.

Thiobarbituric acid reactive substances (TBARS)의 측정

Witte 등⁽⁶⁾의 방법으로 시료를 처리하여 흡광도를 측정, 계산하였고, 분쇄돈육에서 항산화제의 항산화제 활성도는 Chan 등⁽⁷⁾의 계산식을 이용하여 산출하였다.

지방산 조성의 분석

Morrison 등의 방법⁽⁸⁾에 준하여 수행하였으며, 이때 Gas chromatography (GC)의 조건은 Table 1와 같다.

통계분석

이상의 실험에서 얻어진 성적은 SAS PC+ system을 이용하여 분산분석 및 Duncan의 다중검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

분쇄돈육 저장중 pH의 변화

각각의 천연항산화제를 첨가한 분쇄돈육의 냉장중 pH의 경시적인 변화는 Table 2와 같다.

Table 1. GC (Shimadzu GC-14A) conditions for analysis of fatty acids composition

Item	Condition
Column	Allech AT-Silar capillary column 30 m×0.32 mm×0.25 L Initial temp.: 140°C, Final temp.: 230°C, Injector temp.: 240°C Detector temp.: 250°C, Programming rate: 2°C/min.
Detector	Flame Ionization Detector
Carrier gas	He
flow rate	50 mL/min
Split ratio	100:1

Table 2. Changes in pH of uncooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ¹⁾	Storage (days)				
	2	4	6	8	10
Control	5.70 ^{Ba}	5.71 ^{Ca}	5.68 ^{Bb}	5.58 ^{Bc}	5.37 ^{Dd}
T-1	5.71 ^{Ba}	5.72 ^{Ca}	5.68 ^{Ba}	5.62 ^{Ba}	5.42 ^{Ch}
T-2	5.70 ^{Bab}	5.72 ^{Bca}	5.69 ^{Bb}	5.56 ^{Bc}	5.53 ^{Bd}
T-3	6.15 ^{Aa}	6.16 ^{Aa}	6.06 ^{Ab}	5.89 ^{Ac}	5.78 ^{Ad}
T-4	5.69 ^{Bb}	5.73 ^{Ba}	5.69 ^{Bb}	5.56 ^{Bc}	5.39 ^{CDd}

^{ABCD}: Means with different superscript in the same column are significantly different (P<0.05).

^{abcd}: Means with different superscript in the same row are significantly different (P<0.05).

¹⁾Control: no antioxidant; T-1: 0.02% α -tocopherol added on fat content basis; T-2: 0.1% GFSE added on ground pork weight basis; T-3: 0.5% carnosine added on ground pork weight basis; T-4: 0.02% rosemary added on ground pork weight basis.

pH는 carnosine을 첨가한 T-3구가 전 저장기간동안 대조구와 다른 처리구에 비하여 유의적으로 높았으며 (P<0.05), 다른 처리구들은 대조구와 비교하여 유의적 차이를 나타내지 않았다. 또한, 저장기간이 경과함에 따라서 pH는 서서히 감소하였다.

대조구와 T-3 구를 제외한 처리구들이 pH에서 유의적 차이를 나타내지 않은 점은 항산화제로 사용되어도 육제품의 pH에는 영향을 주지 않는다는 것으로 첨가물의 기본 조건에 부합되는 것이라고 판단되며, 항산화제로서 사용된 carnosine의 첨가로 인한 pH의 상승이 발생한 점은 항산화제로써는 결점이 될 수도 있으나 육제품에서의 높은 pH는 단백질의 추출성과 관계있는 것으로서 육가공의 측면에서는 유리한 성질로 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 본 실험에서 모든 처리구가 저장기간의 경과에 따라 pH가 서서히 감소하였는데 Paneras와 Bloukas⁹⁾는 저장기간의 경과에 따른 pH의 감소를 보고하면서 이러한 저장기간중의 pH의 강하는 *Lactobacilli*의 작용과 근육조직으로 부터의 CO₂의 해리로 인한 것이라고 보고하였다.

각각의 천연항산화제를 첨가하여 열처리된 분쇄돈육의 냉장저장중 경시적인 pH의 변화를 비교한 결과는 Table 3과 같다.

pH는 carnosine을 첨가한 T-3구가 전 저장기간 동안 대조구와 다른 처리구보다 유의적으로 높았으며, 처리구들은 대조구와 유사한 pH를 나타내었다. 전 처리구들의 pH는 저장기간이 경과함에 따라서 약간 증가하였다가 10일째 감소하였다.

모든 처리구들의 pH는 전 저장기간동안 본 연구의 비가열 분쇄돈육의 경우(Table 2)보다 높은 pH를 나

Table 3. Changes in pH of cooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ¹⁾	Storage (days)				
	2	4	6	8	10
Control	5.99 ^{Bc}	5.98 ^{Bc}	6.01 ^{BCb}	6.03 ^{Ca}	5.95 ^{Cd}
T-1	5.96 ^{Cd}	5.98 ^{Bc}	6.02 ^{Bb}	6.04 ^{BCa}	5.96 ^{Bd}
T-2	5.97 ^{BCd}	5.99 ^{Bc}	6.00 ^{Ch}	6.03 ^{Ca}	5.97 ^{Bd}
T-3	6.31 ^{Aab}	6.29 ^{Abc}	6.33 ^{Aa}	6.32 ^{Aa}	6.27 ^{Ac}
T-4	5.99 ^{Bb}	5.99 ^{Bb}	6.00 ^{BCb}	6.05 ^{Ba}	5.96 ^{BCc}

^{ABC}: Means with different superscript in the same column are significantly different (P<0.05).

^{abcd}: Means with different superscript in the same row are significantly different (P<0.05).

¹⁾Treatments are the same as Table 2.

타내었는데, 이에 대하여 Fogg와 Harrison¹¹⁾이 조리육의 pH는 약 0.3단위 높아 진다고 보고한 바 있고, 그 이유는 근원섬유 단백질의 변성에 의하여 아미노산 중 histidine에 있는 imidazolium과 염기성 활성기가 밖으로 노출되기 때문¹¹⁾이라고 하였다.

비가열 분쇄돈육에서의 경우(Table 2)와 달리 가열 분쇄돈육에서는 저장 8일 까지는 모든 처리구의 pH가 유의적으로 증가하였으나 10일에 pH가 강하하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 아미노산의 분해로 인해 염기성기가 노출¹²⁾되어 저장기간이 경과하면 pH가 상승된다는 보고와는 유사한 결과였으나, 저장 10일경에 pH의 감소는 설명되지 않았다.

분쇄돈육 저장중 POV의 변화

천연항산화제가 처리된 비가열 분쇄돈육의 냉장저장 중 POV의 변화를 비교한 결과는 Table 4와 같다.

저장기간이 경과함에 따라 모든 실험구의 POV는 유의적으로 증가하였다(P<0.05). 저장기간 동안 carnosine이 첨가된 T-3구가 다른 처리구에 비하여 유

Table 4. Changes in peroxide value of uncooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ¹⁾	Storage (days)				
	2	4	6	8	10
	mM/kg				
Control	16.37 ^{ABd}	22.33 ^{Ac}	33.70 ^{Ab}	47.03 ^{Aa}	44.03 ^{ABa}
T-1	15.33 ^{ABk}	17.03 ^{Bc}	17.97 ^{Cc}	34.00 ^{Bb}	43.00 ^{ABa}
T-2	17.00 ^{Ac}	17.33 ^{Bc}	25.33 ^{Bb}	42.37 ^{Aa}	45.70 ^{Aa}
T-3	12.70 ^{Bc}	13.33 ^{Bc}	14.70 ^{Cc}	20.33 ^{Bb}	29.97 ^{Ca}
T-4	14.00 ^{ABk}	14.03 ^{Dc}	17.37 ^{Cc}	28.33 ^{Cb}	40.37 ^{Ba}

^{ABCD}: Means with different superscript in the same column are significantly different (P<0.05).

^{abcd}: Means with different superscript in the same row are significantly different (P<0.05).

¹⁾Treatments are the same as Table 2.

의적으로 낮은 POV를 나타내었고, 대조구가 가장 높은 POV를 나타내었다. 또한, 대조구는 8~10일째 POV가 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 볼 때 POV는 T-3 < T-4 < T-1 < T-2 < Control 순으로 낮았다.

본 실험에서 저장기간의 경과에 따라 모든 처리구들의 POV가 서서히 증가하는 경향이었으며, 저장 8~10일경 대조구에서 POV의 감소가 나타났는데 이는 지방의 산화로 인하여 생성된 과산화물이 2차 산화물로 분해되었기 때문⁽¹³⁾으로 생각되었다.

T-4구는 실험 전기간에 걸쳐 T-2구 보다 POV가 낮았는데 이 결과는 Frankel 등⁽¹⁴⁾이 rosemary의 각 성분인 carnosic acid, carnosol, rosmarinic acid를 첨가한 유허물에서 POV의 변화를 α -tocopherol과 비교한 결과와 일치하였다. T-1구도 대조구에 비하여 낮은 POV를 나타내었는데 이러한 결과는 Huang 등⁽¹⁵⁾과 Jung과 Min⁽¹⁶⁾이 α -tocopherol은 100 ppm의 농도에서 유지의 peroxide의 생성을 효과적으로 방지한다고 한 보고와 유사한 결과였다.

천연항산화제가 처리된 가열 분쇄돈육의 냉장저장 중 POV의 변화를 비교한 결과는 Table 5와 같다.

저장기간이 경과함에 따라 모든 처리구의 POV는 증가하였으며, 저장기간 동안 carnosine을 첨가한 T-3구의 POV가 다른 처리구에 비하여 유의적으로 낮았다. 대조구의 POV는 처리구들에 비해 저장기간 동안 높았으나, 10일째에 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 볼 때 POV는 T-3 < T-4 < T-1=T-2 < control 순으로 낮았다.

본 실험에서도 저장기간의 경과에 따라 모든 처리구들의 POV가 서서히 증가하는 경향이었으며, 저장 8~10일경 대조구에서의 POV의 감소가 나타났는데 이는 비가열 분쇄돈육(Table 4)에서와 같이 Gunstone과

Norris⁽¹³⁾의 보고로 설명될 수 있으리라고 사료된다.

가열 분쇄돈육의 POV는 비가열 분쇄돈육의 POV (Table 4)보다 각 처리구 모두 높은 수준을 유지하였는데, 이러한 결과는 가열육 또는 육추출물에서 비 heme철분 함유량이 증가하며, heme철분 함유량은 감소하고^(17,18), 조리중의 수분손실과 수분의 농축, 다즙성의 감소가 조리 후 산패도의 증가^(19,20)에 기인한다고 생각되었다.

가열 분쇄돈육의 각 천연항산화제 처리구들의 POV는 비가열 분쇄돈육의 경우(Table 4)에서와 마찬가지로 대조구에 비하여 낮은 POV를 나타내었는데, Decker와 Crum⁽²⁾이 carnosine을 첨가함으로써 POV를 75% 정도 낮출 수 있었다는 보고와 Decker와 Faraji⁽²¹⁾가 100°C에서 15분간 가열하여도 carnosine의 항산화력의 차이는 없었다는 보고와 일치하는 결과였다. 이는 열처리로 인한 각 천연항산화제의 활력이 영향받지 않았다는 것을 의미하는 것으로 사료된다.

분쇄돈육의 저장중 TBARS의 변화

각각의 천연항산화제를 첨가하여 열처리하지 않고 냉장온도에 저장된 분쇄돈육의 경시적인 TBARS의 변화를 비교한 결과는 Table 6와 같다.

전 처리구의 TBARS는 저장기간이 경과하면서 유의적으로 증가하였고, 대조구는 저장 8일 경부터, 처리구들은 저장 10일 경부터 급격한 증가를 나타내었다. 저장기간의 경과에 따라 전 처리구의 TBARS는 증가하였는데 이는 항산화제의 첨가여부에 관계없이 지방의 산화가 일어났음을 의미하나 항산화제 처리구들이 대조구에 비해서는 지방의 산화가 지연되었다고 생각된다. 또한, 대조구와 처리구들에서의 급격한 TBARS의 증가는 peroxide 생성후 2차 지방산화 생성

Table 5. Changes in peroxide value of cooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ¹⁾	Storage (days)				
	2	4	6	8	10
	mM/kg				
Control	20.03 ^{Ad}	27.73 ^{Ac}	46.63 ^{Ab}	53.30 ^{Aa}	51.03 ^{ABab}
T-1	20.37 ^{Ac}	24.70 ^{ABd}	36.63 ^{Bc}	48.63 ^{Ab}	54.00 ^{Aa}
T-2	16.97 ^{Bd}	25.63 ^{Ac}	34.63 ^{BCh}	51.33 ^{Aa}	54.63 ^{Aa}
T-3	15.67 ^{Bc}	19.33 ^{Bc}	23.67 ^{Dh}	27.30 ^{Ch}	33.67 ^{Ca}
T-4	21.10 ^{Ac}	20.70 ^{BCc}	30.03 ^{Ch}	36.27 ^{Bh}	46.60 ^{Ba}

^{ABCD}: Means with different superscript in the same column are significantly different (P<0.05).

^{abcde}: Means with different superscript in the same row are significantly different (P<0.05).

¹⁾Treatments are the same as Table 2.

Table 6. Changes in TBARS of uncooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ¹⁾	Storage (days)				
	2	4	6	8	10
	MA mg/kg				
Control	0.070 ^f	0.100 ^{Ad}	0.116 ^{Ac}	0.162 ^{Ab}	0.296 ^{Aa}
T-1	0.078 ^d	0.091 ^{ABc}	0.109 ^{Ab}	0.105 ^{Ch}	0.233 ^{Ca}
T-2	0.074 ^d	0.091 ^{ABc}	0.106 ^{Ac}	0.123 ^{Bh}	0.256 ^{Ba}
T-3	0.064 ^d	0.080 ^{BCb}	0.070 ^{Cc}	0.076 ^{Dh}	0.133 ^{Ea}
T-4	0.075 ^{cd}	0.070 ^{Cd}	0.091 ^{Bh}	0.086 ^{Dhc}	0.210 ^{Da}

^{ABCD}: Means with different superscript in the same column are significantly different (P<0.05).

^{abcde}: Means with different superscript in the same row are significantly different (P<0.05).

¹⁾Treatments are the same as Table 2.

물인 malonaldehydes로 다시 분해되어 나타난 현상으로 사료된다.

각 천연항산화제의 항산화제 활성도는 carnosine의 경우 저장기간이 경과함에 따라 꾸준히 증가하여 저장 10일에 55%로 최고치를 나타내었으나, α -tocopherol, GFSE, rosemary 등은 저장 8일에 35%, 24%, 47%로 최고치를 나타낸 후 10일에는 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 볼 때 TBARS는 T-3 < T-4 < T-1 < T-2 < Control 순으로 낮았다.

저장 초기에는 처리구간에 유의적인 차이가 나타나지 않았으나, 저장기간이 경과함에 따라 carnosine을 첨가한 T-3구가 다른 처리구에 비하여 유의적으로 낮은 TBARS를 나타내었다($P < 0.05$). Decker와 Crum⁽²⁾은 carnosine에 의해서 지방산화와 육색변화의 억제에는 STP, BHT, α -tocopherol 등보다 좋았다고 본 실험과 유사한 결과를 보고하였다. Decker와 Crum⁽³⁾도 carnosine은 무염처리한 가열돈육을 4°C에서 저장하였을 때 TBARS의 형성을 감소시켰고, carnosine의 항산화력은 지용성의 자유기 제거제인 BHT와 tocopherol보다 컸으며, STP보다는 적었다고 보고한 바 있다.

Rosemary를 첨가한 T-4구도 T-3구 보다는 높았으나 다른 처리구에 비해서 유의적으로 낮은 TBARS를 나타내었으며($P < 0.05$), 대조구의 TBARS가 가장 높았다. T-2구는 본 실험에서는 높은 TBARS를 나타내었으나 김과 유⁽²²⁾는 GFSE를 이용하여 신선돈육을 dipping하였을 때 저장 30일 경과 후에도 다른 보존료와 비교하여 TBARS가 유의적 차이가 없었다고 보고하며 이번결과와는 상이하였다.

각각의 천연항산화제를 첨가하여 냉장온도에 저장된 가열 분쇄돈육의 경시적인 TBARS의 변화를 비교한 결과는 Table 7과 같다.

Table 7. Changes in TBARS of cooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ¹⁾	Storage (days)				
	2	4	6	8	10
	MA mg/kg				
Control	0.078 ^{BCc}	0.159 ^{Ad}	0.198 ^{Ac}	0.208 ^{Ab}	0.331 ^{Aa}
T-1	0.072 ^{Cc}	0.117 ^{Cd}	0.154 ^{Cc}	0.163 ^{Ch}	0.234 ^{Da}
T-2	0.082 ^{Be}	0.142 ^{Bd}	0.179 ^{Bc}	0.192 ^{Bb}	0.308 ^{Ba}
T-3	0.072 ^{Cd}	0.097 ^{Dc}	0.102 ^{Dc}	0.124 ^{Dh}	0.151 ^{Ea}
T-4	0.099 ^{Ac}	0.127 ^{Cd}	0.156 ^{Cc}	0.162 ^{Ch}	0.273 ^{Ca}

^{ABCDE}: Means with different superscript in the same column are significantly different ($P < 0.05$).

^{abcde}: Means with different superscript in the same row are significantly different ($P < 0.05$).

¹⁾Treatments are the same as Table 2.

TBARS는 전 처리구가 저장기간이 경과하면서 증가하였으며, 저장 8일 이후 급격한 증가를 나타내었다. 저장기간 동안 carnosine을 첨가한 T-3구의 TBARS가 다른 처리구에 비하여 유의적으로 낮았다. 대조구의 TBARS는 저장기간 동안 처리구들에 비해 유의적으로 높았다.

각 천연항산화제의 항산화제 활성도는 α -tocopherol과 carnosine이 저장기간의 경과에 따라 서서히 증가하여 저장 10일에 29%와 55%로 최고치를 나타내었으나, GFSE와 rosemary는 저장 4일과 8일에 11%와 22%로 최고치를 나타낸 후 10일에는 감소하는 경향을 나타내었다. 비가열 분쇄돈육(Table 6)에서의 각 천연항산화제들의 평균 항산화제 활성도를 비교하면 α -tocopherol과 carnosine은 열처리 후에 증가하였으나, GFSE와 rosemary는 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 α -tocopherol과 carnosine이 열처리후에 항산화 능력을 그대로 보유하고 있다는 것을 의미하는 것일 수도 있으나, 분쇄돈육의 지방이 열처리로 인해서 산화가 촉진됨에 따라 각 항산화제의 항산화 능력의 차이에서 기인될 수도 있는 결과라 사료된다. 전체적으로 볼 때 TBARS는 T-3 < T-4 = T-1 < T-2 < Control 순으로 낮았다.

모든 처리구에 있어서 저장기간중 TBARS는 증가하였는데, Lyon 등⁽²³⁾도 가열후 냉장기간의 경과에 있어서 TBARS는 증가하며, 재 가열과 저장간의 상호작용은 TBARS를 더욱 빨리 상승시키게 된다고 한 보고들과 같은 경향이였다.

저장기간이 길어짐에 따라 대조구의 TBARS의 양은 처리구들에 비해 현저하게 증가하였다. 가열하지 않은 경우(Table 6)에 비해서도 전 저장기간동안 높은 경향이었는데, 이 결과는 조리 계육의 TBARS는 생육의 TBARS가 보다 10배 높다고 한 Igene 등⁽²⁴⁾의 결과와는 유사하였으나, 정도의 차이가 컸다.

본 실험에서 저장기간의 경과에 따라 전 처리구의 TBARS는 증가하였는데 이는 항산화제의 첨가여부에 관계없이 지방의 산화가 일어났음을 의미하나 항산화제 처리구들이 대조구에 비해서는 지방의 산화가 현저하게 지연되었다고 사료된다. 또한 본 실험에서 carnosine의 효과적인 항산화제 활성도는 전 실험구의 pH가 저장기간 동안 5.9~6.4 수준을 벗어나지는 않아서 carnosine이 활력을 충분히 발휘할 수 있는 상태가 유지되었다고 생각되었다.

지금까지의 연구보고들이 유지에서 지방산화 방지 효과를 보고한 경우가 많으나 육의 경우 유지와 달리 물과 기타 물질들이 얽혀 있으므로 지용성의 항산

화제는 광범위하게 효력을 나타내는데 제약을 받는 반면에 수용성의 항산화제인 carnosine은 넓게 분포되기가 쉽고, 대표적인 산화촉진물질들인 금속이온, 산소, 수소이성체등이 물속에 존재하므로 이들을 효과적으로 불활성화시킬 수 있었을 것으로 사료된다.

분쇄돈육 저장중 함유유지의 지방산 조성변화

천연항산화제를 첨가한 비가열 분쇄돈육의 냉장저장 중 지방산 조성의 변화를 비교한 결과는 Table 8과 같다.

저장초기 대조구와 처리구간의 지방산 조성의 차이는 없었으나 저장기간이 경과함에 따라 대조구의 불포화 지방산의 함량은 감소하였고, 천연항산화제를 첨가한 처리구들에서는 불포화 지방산이 약간 감소하

거나 변화가 없었다.

대조구에 있어서 저장중의 지방산 조성의 이러한 결과는 박 등^(25,26)이 저장기간이 경과함에 따라 지질 함량이 감소된다고 한 결과와 유사하였다.

특히 대조구가 천연항산화제 처리구에 비하여 저장 8일째부터 지방산의 불포화도가 크게 저하되는데, Jiang 등⁽²⁷⁾이 oleic acid 등의 함유 비율이 낮아지는 것이 주요 변패의 요인중의 하나라고 한 보고와 같은 경향이었다. 또한 Pearson과 Gray⁽²⁸⁾와 Pikul 등⁽²⁹⁾은 동물 조직에서의 다중불포화 지방산의 함량이 높으면 산화의 가능성이 높다고 보고한 바 있다.

저장초기 대조구와 처리구간의 S : U (saturated : unsaturated), S : M : P (saturated : monounsaturated : polyunsaturated) 비율은 차이가 없었으나 저장기간이 경과함

Table 8. Changes in fatty acids composition¹⁾ of uncooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ²⁾	Storage days	Fatty acids composition												
		14:0	15:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:3	20:4
%														
Control	2	1.59	tr ³⁾	23.56	2.54	0.47	0.35	11.39	42.37	15.25	0.68	0.65	0.53	0.62
	4	1.60	tr	23.55	2.60	0.49	0.35	11.39	42.34	15.20	0.67	0.64	0.55	0.62
	6	1.61	tr	23.56	2.57	0.50	0.34	11.42	42.38	15.22	0.65	0.68	0.55	0.52
	8	1.70	tr	25.42	2.47	0.50	0.30	11.50	41.82	14.42	0.52	0.72	0.32	0.31
	10	1.77	tr	25.89	2.40	0.53	0.30	11.68	41.55	14.25	0.41	0.80	0.21	0.21
T-1	2	1.73	tr	24.60	2.60	0.44	0.39	10.84	42.41	15.19	0.64	0.63	0.53	0.59
	4	1.67	tr	24.14	2.48	0.47	0.35	11.11	42.38	14.98	0.68	0.67	0.52	0.55
	6	1.63	tr	23.61	2.44	0.47	0.37	10.99	42.77	15.24	0.67	0.70	0.53	0.58
	8	1.69	tr	23.88	2.50	0.46	0.34	10.96	42.61	15.04	0.67	0.72	0.53	0.59
	10	1.71	tr	23.93	2.45	0.47	0.34	11.12	42.39	15.12	0.66	0.70	0.55	0.56
T-2	2	1.72	tr	24.00	2.51	0.46	0.34	10.96	42.41	15.19	0.66	0.69	0.53	0.60
	4	1.76	tr	23.86	2.52	0.47	0.36	10.79	42.88	14.94	0.64	0.70	0.54	0.56
	6	1.63	tr	23.66	2.42	0.47	0.35	11.41	42.65	14.93	0.65	0.71	0.55	0.57
	8	1.63	tr	23.59	2.42	0.47	0.34	11.24	42.70	15.10	0.65	0.71	0.55	0.59
	10	1.67	tr	23.56	2.41	0.46	0.34	11.32	42.57	15.10	0.65	0.73	0.57	0.62
T - 3	2	1.66	tr	23.71	2.46	0.46	0.33	10.94	42.67	15.26	0.68	0.71	0.51	0.58
	4	1.70	tr	24.33	2.51	0.46	0.35	10.99	42.29	14.98	0.65	0.65	0.50	0.59
	6	1.62	tr	23.73	2.44	0.52	0.35	11.16	42.27	15.34	0.68	0.70	0.60	0.60
	8	1.63	tr	22.80	2.46	0.45	0.36	10.65	43.58	15.38	0.67	0.74	0.55	0.73
	10	1.70	tr	23.77	2.45	0.46	0.33	10.98	42.56	15.28	0.65	0.72	0.54	0.57
T-4	2	1.73	tr	24.00	2.49	0.47	0.35	10.84	42.41	15.22	0.66	0.69	0.53	0.60
	4	1.68	tr	24.05	2.48	0.49	0.35	10.94	42.14	15.38	0.67	0.68	0.53	0.61
	6	1.79	tr	23.81	2.44	0.47	0.35	11.25	42.38	15.07	0.65	0.68	0.54	0.57
	8	1.63	tr	23.13	2.43	0.46	0.35	11.00	43.08	15.34	0.65	0.74	0.58	0.61
	10	1.61	tr	23.49	2.43	0.47	0.35	11.54	42.42	15.17	0.65	0.71	0.53	0.61

¹⁾Fatty acids composition was determined by gas-liquid chromatography and expressed as mean average weight percent compositions on a fatty acid basis. Trace acids (less than 0.1 %) are excluded.

²⁾Treatments are the same as Table 2.

³⁾tr: trace.

Table 9. Changes in fatty acids composition¹⁾ of cooked ground pork treated with natural antioxidants during 10 days storage at 4°C

Treatment ²⁾	Storage days	Fatty acids composition												
		14:0	15:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:3	20:4
		%												
Control	2	1.63	tr ³⁾	23.40	2.58	0.47	0.34	10.79	42.39	15.87	0.69	0.68	0.53	0.63
	4	1.64	tr	23.45	2.58	0.48	0.34	10.86	42.33	15.87	0.65	0.70	0.50	0.60
	6	1.73	tr	24.73	2.44	0.52	0.31	11.45	41.56	14.97	0.59	0.71	0.47	0.52
	8	1.80	tr	25.55	2.31	0.59	0.26	11.56	41.50	14.22	0.52	0.82	0.39	0.48
	10	1.83	tr	26.14	2.25	0.62	0.26	12.97	40.20	13.84	0.48	0.85	0.25	0.31
T-1	2	1.63	tr	23.84	2.48	0.47	0.34	11.06	43.01	15.38	0.68	0.69	0.55	0.64
	4	1.69	tr	24.00	2.50	0.47	0.35	10.90	42.39	15.21	0.67	0.68	0.53	0.60
	6	1.65	tr	23.70	2.46	0.47	0.35	11.08	42.75	15.07	0.66	0.70	0.53	0.61
	8	1.63	tr	23.51	2.44	0.47	0.36	11.17	42.67	15.22	0.66	0.70	0.55	0.62
	10	1.73	tr	24.08	2.52	0.47	0.35	10.92	42.45	15.08	0.64	0.69	0.54	0.55
T-2	2	1.67	tr	23.84	2.49	0.48	0.35	10.93	42.73	15.01	0.65	0.69	0.53	0.62
	4	1.67	tr	23.83	2.49	0.47	0.34	10.97	42.52	15.16	0.68	0.71	0.53	0.64
	6	1.77	tr	24.09	2.51	0.47	0.35	10.84	42.20	15.19	0.66	0.71	0.56	0.64
	8	1.64	tr	23.59	2.47	0.47	0.35	10.98	42.83	15.15	0.66	0.71	0.54	0.65
	10	1.67	tr	23.74	2.46	0.47	0.35	10.89	42.75	15.19	0.67	0.71	0.53	0.57
T-3	2	1.66	tr	24.27	2.52	0.48	0.35	10.79	42.14	15.10	0.71	0.64	0.53	0.63
	4	1.67	tr	23.87	2.49	0.47	0.35	11.05	42.53	15.12	0.65	0.70	0.52	0.57
	6	1.65	tr	23.64	2.46	0.47	0.36	11.05	42.77	15.09	0.66	0.70	0.57	0.60
	8	1.68	tr	23.62	2.46	0.46	0.35	10.94	42.88	15.10	0.66	0.72	0.53	0.59
	10	1.64	tr	23.48	2.45	0.46	0.34	11.00	43.07	15.09	0.66	0.72	0.54	0.54
T-4	2	1.69	tr	24.13	2.51	0.48	0.34	10.84	42.29	15.25	0.65	0.67	0.79	0.54
	4	1.73	tr	24.28	2.53	0.47	0.33	10.94	42.16	15.20	0.66	0.66	0.47	0.57
	6	1.64	tr	23.51	2.44	0.47	0.34	10.99	42.67	15.39	0.66	0.70	0.54	0.65
	8	1.68	tr	23.82	2.48	0.47	0.33	10.91	42.60	15.25	0.65	0.71	0.53	0.62
	10	1.64	tr	23.45	2.43	0.46	0.35	11.09	43.00	15.12	0.64	0.72	0.53	0.57

¹⁾Fatty acids composition was determined by gas-liquid chromatography and expressed as mean average weight percent compositions on a fatty acid basis. Trace acids (less than 0.1 %) are excluded.

²⁾Treatments are the same as Table 2.

³⁾tr: trace.

에 따라 대조구의 S:U, S:M:P 비율은 감소하여 저장 10일경에는 각각 1:1.46 및 1:1.09:0.37로 낮아졌고, 천연항산화제 첨가구인 처리구들에서는 S:U, S:M:P 비율이 약간 감소하거나 변화가 없었다. 이러한 결과는 닭고기 nugget에 rosemary 등을 첨가하여 냉동보관하면서 지방산의 변화를 조사한 결과 저장기간의 경과에 따라 대조구의 경우 S:U는 28.1:71.8에서 31.7:68.2로, S:M:P는 28.1:27.4:44.2에서 31.7:41.1:27.1로 변하였으나, STPP와 rosemary를 첨가한 구는 28.2:71.7에서 30.9:69.0으로, 28.2:27.5:44.1에서 30.9:31.5:37.3으로 항산화제를 처리한 처리구들의 지방산의 조성차이는 거의 없었다고한 Lai 등⁽⁶⁰⁾의 결과와 유사하였다.

천연항산화제를 첨가한 가열 분쇄돈육의 냉장저장 중 지방산 조성의 변화를 비교한 결과는 Table 9와 같다. 저장초기 대조구와 처리구간의 지방산 조성의 차이는 없었으나 저장기간이 경과함에 따라 대조구의 불포화 지방산의 함량은 감소하였고, 천연항산화제를

첨가한 처리구들에서는 불포화 지방산이 약간 감소하거나 변화가 없었다.

본 실험에서는 가열 분쇄돈육의 지방산 조성의 변화는 비가열 분쇄돈육의 경우(Table 8)와 유사한 결과로써 항산화제를 첨가한 처리구들은 저장기간동안 지방산의 조성이 거의 변화가 없었다. α -tocopherol, GFSE, carnosine, rosemary 등 천연항산화제들은 육가공에 필요한 열처리에 의해서는 항산화력의 활력이 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다고 사료된다. 지⁽⁶¹⁾는 α -tocopherol이 200°C까지는 안정하다고 하였고, Decker와 Faraji⁽⁶²⁾는 육제품의 제조과정중의 조건과 유사한 100°C에서 15분간 가열하여도 carnosine의 금속촉매역제 기능의 활력은 영향받지 않았다고 보고한 바 있다.

저장초기 대조구와 처리구간의 S:U, S:M:P의 비율은 차이가 없었으나 저장기간이 경과함에 따라 대조구의 S:U, S:M:P 비율은 감소하였고, 천연항산화제 첨가구인 처리구들에서는 S:U, S:M:P의 비율이 약간 감소하거나 변화가 없었다. 이러한 결과는 Lai

등³⁰⁾이 닭고기 nugget의 지방산 변화는 대조구의 지방산 비율이 처리구들에 비하여 빠르게 감소하였고, 항산화제를 처리한 처리구들의 지방산의 조성차이는 거의 없었다는 보고와 유사한 경향이었다.

요 약

천연항산화제의 실용화를 위한 기초자료로서 천연항산화제 상호간의 항산화력 차이를 구명하고자 분쇄돈육에 α -tocopherol, GFSE, carnosine, rosemary 등 천연항산화제를 첨가하여 비가열 또는 가열처리하여 4°C에서 10일간 저장하였다. 저장기간에 따른 지질의 산화 및 지방산 조성의 변화에 대한 연구결과를 요약하면 비가열 분쇄돈육을 냉장온도에서 저장할 때 육중의 지질 산화에 대해 carnosine > rosemary > α -tocopherol > GFSE의 순으로 강력한 항산화력을 나타내었다. Carnosine은 육의 pH를 상승시키는 결과를 가져왔으나, 이는 육의 가공시 유리한 성질로 작용할 수도 있어 큰 문제점은 되지 않으리라 사료된다. 또한, 가열 분쇄돈육을 냉장온도에서 저장할 때는 carnosine > rosemary > α -tocopherol > GFSE의 순으로 강력한 항산화력을 나타내었고, 열처리로 인해서 항산화력을 상실하지는 않았으나 생육에서 보다는 지방산화를 효과적으로 방지하지는 못하였다. Carnosine은 가열육에서도 pH를 상승시키는 결과를 가져왔다.

문 헌

- Hahm, T.S., King, D.L. and Min, D.B.: Food antioxidants. *Foods and Biotechnology*, **2**, 1-18 (1993)
- Decker, E.A. and Crum, A.D.: Inhibit of oxidative rancidity in salted ground pork by carnosine. *J. Food Sci.*, **56**, 1179-1181 (1991)
- Decker, E.A. and Crum, A.D.: Antioxidant activity of carnosine in cooked ground pork. *Meat Sci.*, **34**, 245-254 (1993)
- Barbut, S., Josephson, D.B. and Maurer, A.J.: Antioxidant properties of rosemary oleoresin in turkey sausage. *J. Food Sci.*, **50**, 1356-1359 (1985)
- 이유방, 성삼경 : 식육과 육제품의 분석실험. 선진문화사. p.136-138 (1983)
- Witte, V.C., Krause, G.F. and Bailey, M.E.: A New extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.*, **35**, 582-585 (1970)
- Chan, K.M., Decker, E.A. and Means, W.J.: Extraction and activity of carnosine, a naturally occurring antioxidant in beef muscle. *J. Food Sci.*, **58**, 1-4 (1993)
- Morrison W.R. and Smith L.M.: Preparation of fatty acid methylesters and dimethylacetals from lipid with boron fluridemethanol. *J. Lipid Res.*, **5**, 600-604 (1964)
- Paneras, E.D. and Bloukas, J.G.: A study of quality characteristics of frankfurters during processing and storage. *Proceedings of 2nd Hellenic Congress in Food Science and Technology*. March 1989, Athens, Greece. 411 (1988)
- Fogg, N.E. and Harrison, D.L.: Relationships of electrophoretic patterns and selected characteristics of bovine skeletal muscle and internal temperature. *J. Food Sci.*, **40**, 28-34 (1975)
- Roberts, P.C.B. and Lawrie, R.A.: Effects of bovine l. dorsi muscle of conventional and microwave heating. *J. Food Technol.*, **9**, 345-356 (1974)
- Batholmew, D.T. and Blumer, J.N.: Microbial interactions in country-style ground porks. *J. Food Sci.*, **42**, 498-502 (1977)
- Gunston, F.D. and Norris, F.A.: Lipids in foods chemistry, biochemistry and technology. Pergamon Press Inc. p.58 (1983)
- Frankel, E.N., Huang, S., Aeschbach, R. and Prior, E.: Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosemarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 131-135 (1996)
- Huang, S., Frankel, E.N. and German, J.B.: Antioxidant activity of α - and γ -tocopherols in bulk oils and in oil-in-water emulsions. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2108-2114 (1994)
- Jung, M.Y. and Min, D.B.: Effect of alpha-, gamma-, and delta-tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, **55**, 1464-1465 (1990)
- Chen, C.C., Pearson, A.M., Gary, J.L., Fooladi, M.H. and Ku, P.K.: Some factors influencing the nonheme iron content of meat and its implications in oxidation. *J. Food Sci.*, **49**, 581-584 (1984)
- Buchowski, M.S., Mahoney, A.W., Carpenter, C.E. and Cornforth, D.P.: Heating and the distribution of total and heme iron between meat and broth. *J. Food Sci.*, **53**, 43-45 (1988)
- Pikul, J., Leszczynski, D.E., Bechtel, P.Z. and Kummerow, F.A.: Effect of frozen storage and cooking on lipid oxidation in chicken meat. *J. Food Sci.*, **49**, 838-843 (1984)
- Pikul, J., Leszczynski D.E. and Kummerow F.A.: Improved determination of lipid oxidation in chicken breast and leg meat after frozen storage and cooking. *Fleischwirtschaft*, **68**, 869-872 (1988)
- Decker, E.A. and Faraji, H.: Inhibition of lipid oxidation by carnosine. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 650-652 (1990)
- Kim, Y.S., You, I.J. : Effects of sanitary treatment of pork cut surface on shelf-life of chilled pork(in Korean). *Korean J. Anim. Sci.*, **36**(4), 403-404 (1994)
- Lyon, B.G., Lyon, C.E., Ang, C.Y.W. and Young, L.L.: Sensory analysis and thiobarbituric acid values of pre-cooked chicken patties up to three days and reheated by two method. *Poult. Sci.*, **67**, 736-742 (1988)
- Igene, J.O., King, J.A., Pearson, A.M. and Fray, J.I.: Influence of heme pigments, nitrite, and non-heme iron in development of warmed-over flavor (WOF) in cooked meat. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 838-842 (1979)
- Park G.B., Lee J.S., Lee H.G., and Song D.J.: Changes in fatty acid composition of korean Native Cattle and

- porcine muscles during postmortem storage (in Korean). *Korean J. Anim. Sci.*, **31**(4) 254-260 (1989)
26. Park G.B., Lee J.S., Lee H.G., and Song D.J.: Change in fatty acid composition of Korean Native Goat and Chicken Meats during postmortem storage(in Korean). *Korean J. Anim. Sci.*, **32**(2) 83-91 (1990)
27. Jiang, S.T., Tsao, C.Y. and Lee, T.C.: Effect of free amino acid on the denaturation of mackerel myofibrillar proteins *in vitro* during frozen storage at -20°C. *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 28-33 (1987)
28. Pearson, A.M. and Gray, J.I.: Mechanism responsible for warmed-over flavor in cooked meat. *In The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*, Waller, G. R. and Feather, M. S.(Ed.), ACS Symposium Series 215, American Chemical Society, Washington, D.C. (1983)
29. Pikul, J., Leszczynski, D.E. and Kummerow, F.A.: Elimination of sample autoxidation by butylated hydroxytoluene additions before thiobarbituric acid assay for malonaldehyde in fat from chicken meat. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1338-1342 (1983)
30. Lai, S., Gray, J.I., Smith, D.M., Booren, A.M., Crackel, R.L. and Buckley, D.J.: Effects of oleoresin rosemary, tertiary butylhydroquinone, and sodium tripolyphosphate on the development of oxidative rancidity in restructured chicken nuggets. *J. Food Sci.*, **56**, 616-620 (1991)
31. 지성규 : 식품첨가물. 도서출판 밝음. p.343 (1989)

(1998년 1월 9일 접수)