

소건 대멸치 지질의 산화억제에 미치는 항산화제와 포장의 병행효과

조영제 · 김태진* · 심길보 · 최영준**

부경대학교 식품생명공학부, *국립수산진흥원, **경상대학교 해양생물이용학부

Effects of Antioxidants and Packaging Methods on the repression of Lipid Oxidation in Plain Dried Large Anchovy

Young-Je CHO, Tae-Jin KIM*, Kil-Bo SHIM and Young-Jun CHOI**

Faculty of Food Science and Biotechnology, Food Science and Technology major, PuKyong National Univ., Pusan 608-737, Korea

*National Fisheries Research and Development Institute, Pusan 619-900, Korea

**Division of Marine Bioscience/Institute of Marine Industry, GyeongSang National Univ., Tong-Yeong 650-160, Korea

The antioxidants and packaging methods affecting on lipid oxidation of the plain dried large anchovy were investigated. Antioxidants resulted in decrease of lipid oxidation of dried large anchovy. The addition of BHT remarkably repressed lipid oxidation during storage of the dried large anchovy at 37°C, followed by α -tocopherol, rosemary extract and sage extract. The addition of rosemary extract mixed with 0.1% α -tocopherol showed similar effect to BHT during storage at 25°C in 0.1% rosemary extract mixed with 0.1% α -tocopherol. When the dried anchovy were packed in polyethylene film after treatment with antioxidants, the vacuum package increased the antioxidative effect in repression of lipid oxidation during storage of dried large anchovy.

Key words: Antioxidants, Package, Anchovy, Tocopherol, Rosemary extract.

서 론

건멸치는 우리 나라의 수산식품 가운데 예로부터 즐겨 식용하여 온 대표적인 건조식품이다. 특히 멸치는 칼슘, 아미노산, 비타민 및 고도불포화지방산 등을 다량 함유하고 있어 영양적인 면이나 기능성이 풍부한 식량자원이다 (Lee et al., 1977). 그러나 대멸치의 적절한 가공방법이 개발되어 있지 않아 젓갈 및 횡감 등으로만 이용되므로 용도가 제한적이고, 생산량에 부응하는 탄력적인 소비패턴을 유지하기 위해서는 새로운 가공품의 개발이 요망되고 있다. 멸치는 육조직이 연약하고 자가소화효소의 활성이 강력하여 선도저하가 빠르게 일어나며 (Pyeun et al., 1995), 또한 고도 불포화지방산의 함량이 높아 가공·저장 중 지질의 산화로 인한 품질의 저하를 야기하게 된다 (Labuza et al., 1970; Min and Smouse., 1985; Lee et al., 1989). 따라서 멸치를 건제품으로 소비하고자 할 때에는 대부분이 선상에서 지속하여 자건제품으로 가공되고 있지만, 기장산 대멸치는 자건제품이 아닌 젓갈이나 횡감으로 대부분 사용되므로 본 연구자들은 전 보 (Cho et al., 2000a)에서 대멸치를 냉풍건조하여 소건제품으로 제조하는 방법을 시도하였다. 건조된 대멸치는 저온저장 및 진공포장에 의하여 지질의 산화가 상당히 억제되었으나 (Cho et al., 2000b), 상온저장 중에는 과산화물가가 증가하고 EPA와 DHA가 감소되어 지질의 산화가 빠르게 진행되는 것으로 나타나, 대멸치 소건제품의 상온유통을 위해서는 지질의 산화를 억제하는 항산화제의 처리가 반드시 필요하리라고 여겨진다.

본 연구에서는 소건 대멸치의 저장 중 항산화제와 포장조건이 지질산화에 미치는 영향을 검토함으로써 대멸치를 이용한 소건제품의 가공, 저장시 지질산화를 억제하는 적정 처리조건을 선정하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 : 본 실험에 사용한 멸치 (*Engraulis japonica*)는 부산시 기장 근해에서 정치망으로 어획한 대멸치 (체장 평균 12.5 cm, 체중 평균 14.9 g)로서 어획 직후 얼음을 채워 냉각한 상태로 실험실로 운반하여 시료로 사용하였다. 항산화제 중 butylated hydroxy toluene (BHT)와 α -tocopherol은 Sigma사에서, rosemary와 sage는 MSC에서 각각 구입하여 사용하였다.

항산화제 처리 : Ethyl alcohol에 항산화제 0.1%, 0.2% 및 0.5% 해당량을 각각 용해하여 조제한 rosemary 추출물, sage 추출물, α -tocopherol 및 BHT의 각 용액에 대멸치를 2시간씩 침지하였다.

건조 및 포장 : 항산화제를 처리한 대멸치는 물빼기 한 후 전 보 (Cho et al., 2000a)와 같이 20°C에서 냉풍건조한 다음 polyethylene film에 멸치 150g 씩 담아 각각 일반포장, 진공포장 및 탈산소제동봉포장 하여 37°C와 25°C 항온기에 저장하면서 유지특가를 측정하였다.

분석방법 : 대멸치의 산가는 기준유지분석시험법 (日本油化學協會, 1984), 과산화물가는 AOAC법 (1982), 카르보닐가는 Henick et al. (1954)의 방법으로 측정하였다.

결과 및 고찰

항산화제의 산화억제효과

현재 유지산화를 막기 위한 항산화제로서 많이 사용되는 BHT는 체내흡수물질의 일부가 독성화되거나 발암성물질화 한다고 알려져 있기 때문에 (Brannen, 1975), 소건 대멸치의 저장, 유통 중 저장 안정성을 부여하기 위하여 본 연구에서는 천연 항산화제로 알려진 α -tocopherol과 향신료 추출물을 사용하여 지질의 산화를 억제하고자 하였다. Fig. 1은 대멸치를 각각 항산화제로 처리하여 건조한 후 37°C에 저장하면서 과산화물가의 변화를 나타낸 것이다. 대멸치를 0.05~2.0%의 BHT로 처리하였을 때 건조 직후의 과산화물가는 4.0 meq/kg으로 전 보 (Cho et al., 2000a)에서 항산화제를 처리하지 않은 대멸치의 과산화물가에 비하여 낮아 BHT를 처리함으로써 건조 중에도 지질산화가 억제됨을 알 수 있었다. 37°C에 5일간 저장해도 BHT를 처리함으로써 13.4 meq/kg 이하를 나타내었으며, 첨가농도에 따른 차이는 별로 없어 0.05%의 농도에서도 강한 산화억제효과를 나타내었다 (Fig. 1A). α -tocopherol을 각각 0.05%, 0.1%, 0.2% 처리하여 건조하였을 때 과산화물가의 변화는 BHT와 거의 유사한 경향을 보였으며, 5일간 저장 후의 과산화물가가 16.4~16.7 meq/kg으로 농도에 따른 차이는 보이지 않았다 (Fig. 1B). 또한 천연 항산화제로 사용되는 rosemary 추출물 (Fig. 1C)과 sage 추출물 (Fig. 1D)을 각각 0.1~0.5% 처리하였을 때 건조 직후의 대멸치의 과산화물가는 rosemary 추출물이 11.8 meq/kg, sage 추출물이 13.0 meq/kg이었으며, 저장 중에는 BHT나 α -tocopherol에 비하여 높은 과산화물가를 나타내었다. Rosemary 추출물을 처리한 것은 저장 5일째 78.6~93.6 meq/kg으로 0.5% 처리한 것이 가장 낮았으며 0.2%와 0.1%는 농도에 따른 차이가 분명하지 않았다. Sage 추출물은 0.2%와 0.5%의 농도에서 과산화물가는 별 차이가 없었으며, 같은 저장기간에 rosemary 추출물에 비해서는 높은 과산화물가를 나타내어 rosemary 추출물이 sage 추출물에 비하여 다소 강한 항산화력을 지닌 것으로 판단되었다. 실험에 사용한 항산화제 중 BHT의 항산화력이 가장 강하고 그 다음으로 α -tocopherol, rosemary 추출물, sage 추출물의 순으로 확인되었다. Ji et al. (1992)은 정제정어리유에 대한 향신료추출물의 항산화시험 결과, rosemary가 sage에 비하여 다소 강한 항산화력을 나타내었다고 하였는데, 본 연구에서도 비슷한 결과를 보였다.

지질산화에 미치는 항산화제 및 포장방법의 병행효과

Fig. 2는 앞에서 살펴본 α -tocopherol과 rosemary 추출물을 혼합한 용액 중에 처리하여 건조한 다음 포장하여 25°C에 저장하면서 대멸치의 산가의 변화를 나타낸 것이다. 일반포장의 경우, rosemary 추출물 0.1%, rosemary 추출물 0.1%와 tocopherol 0.1%의 혼합액, BHT 0.05%를 각각 처리한 것은 항산화제를 처리하지 않은 대조구에 비하여 건조 직후의 산가가 낮았으며, 대조구의 산가는 저장 20일까지 liner하게 증가하였으나 항산화제를 처리한 것은 서서히 증가하는 경향을 보였다. 항산화제를 처리한 것도 저장 중 다소 차이를 나타내어 5일이 경과하면서 rosemary 추출물 0.1%가 타 시험구에 비하여 산가의 증가폭이 다소 크게 나타났다. 저장 30일째 산가는 rosemary 추출물이 51.4, rosemary 추출물과 tocopherol 혼합처리구가 33.8, BHT가 30.4로 BHT가 가장 낮았고 그 다음에 rosemary 추출물과 tocopherol 혼합처리구였다 (Fig. 2A).

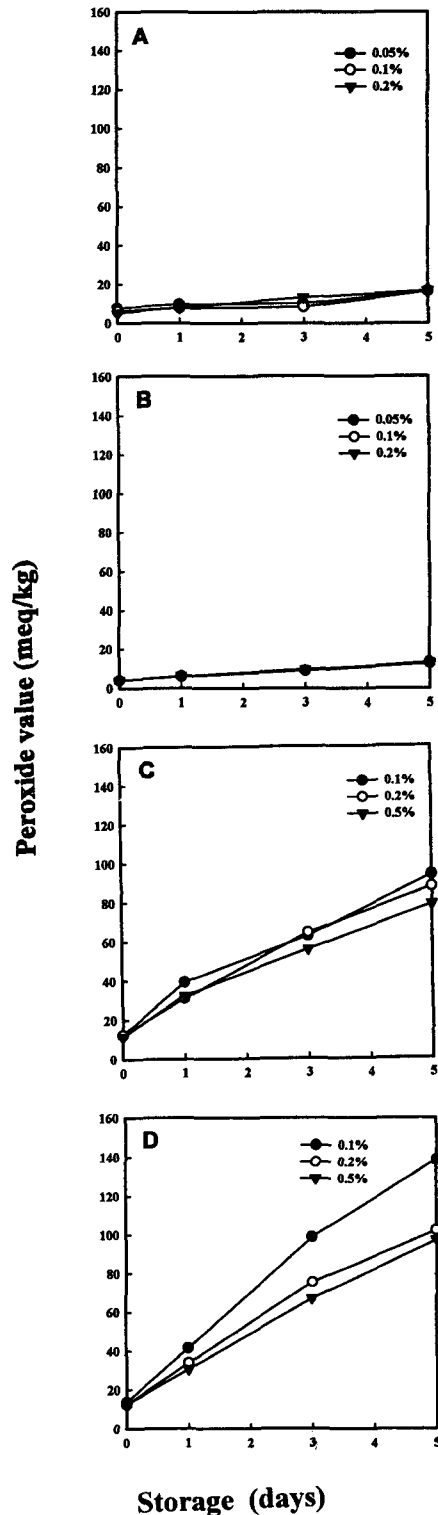


Fig. 1. Effects of antioxidants on peroxide value of dried anchovy during storage at 37°C.
 A: tocopherol
 B: BHT
 C: rosemary extract
 D: sage extract

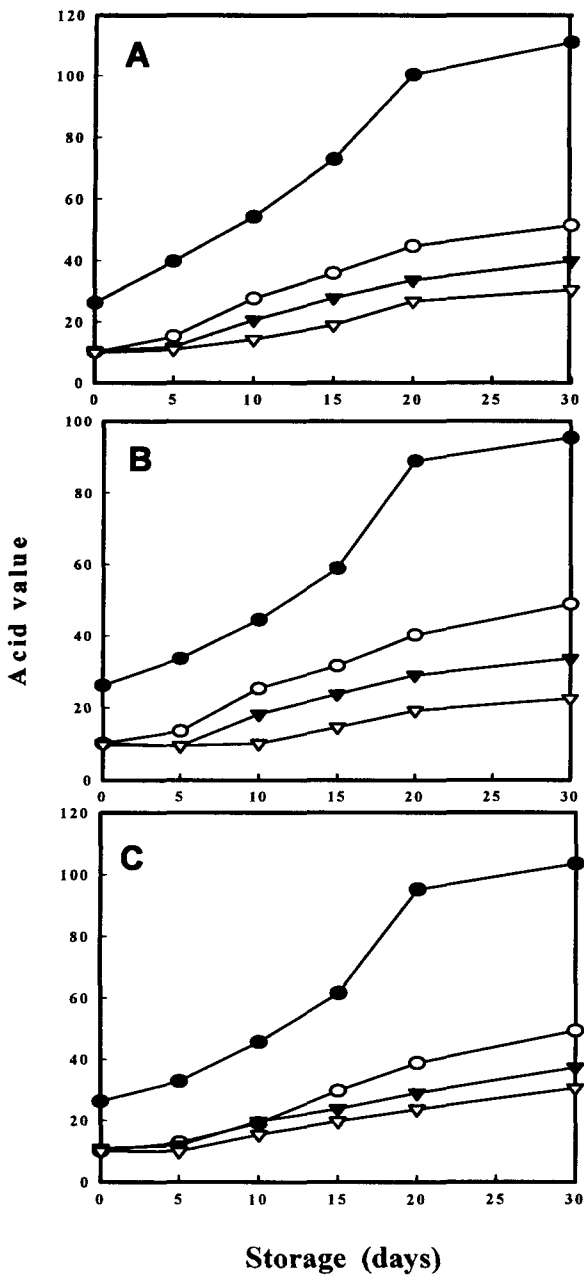


Fig. 2. Effects of antioxidants and package on the changes of acid value of dried anchovy during storage at 25°C.
Figures by packing methods
 A: packed in polyethylene film
 B: packed in vacuum
 C: packed with oxygen absorber
Symbols by use by antioxidants
 ●—; control
 ○—; rosemary extract 0.1%
 ▲—; rosemary extract 0.1% + tocopherol 0.1%
 ▽—; BHT 0.05%

진공포장에 있어서도 산가의 증가속도는 일반포장에서와 마찬가지로 거의 비슷하게 나타났으며 항산화제 처리한 것 중 rosemary

추출물, rosemary 추출물과 tocopherol, BHT의 순으로 빠르게 증가하였다 (Fig. 2B). 탈산소제동봉포장의 경우, 저장 30일째 rosemary 추출물은 49.2, rosemary 추출물과 tocopherol은 37.2, BHT는 30.5로 전 저장기간을 통하여 대조구에 비해 낮은 산가를 보였다 (Fig. 2C). 25°C 저장 중 포장방법에 따라서 대조구의 산가는 진공포장한 것이 탈산소제동봉포장이거나 일반포장에 비하여 다소 낮았으며 항산화제를 처리하였을때도 약간 저하되는 것으로 보아 진공포장이 항산화제의 산화억제효과를 증대시키는 것으로 판단된다.

항산화제와 포장을 병행사용하였을 때 대멸치의 과산화물가의 변화는 Fig. 3과 같다. 일반포장의 경우 (Fig. 3A), 대조구는 저장 5일째 60.3 meq/kg으로 최대를 나타내었으며 그 이후로 급격하게 감소되었다. 그러나 항산화제를 처리한 것은 저장 30일까지 서서히 증가하는 경향을 나타내었으며, 그 증가속도는 rosemary 추출물이 rosemary 추출물과 tocopherol이나 BHT에 비하여 높았다. 저장 10일까지는 rosemary 추출물과 tocopherol은 BHT와 거의 비슷하였으나, 그 이후에는 BHT가 다소 낮은 과산화물가를 나타내었다. 진공포장에 있어서는 대조구가 저장 10일째 최대를 나타낸 후 감소하였으나, 항산화제 처리구는 10일 이후에 급격한 증가를 나타내었으며 저장 30일째 rosemary 추출물은 58.4 meq/kg, rosemary 추출물과 tocopherol은 36.4 meq/kg, BHT는 34.2 meq/kg으로 tocopherol 혼합첨가구와 BHT는 거의 비슷하였다 (Fig. 3B). 탈산소제동봉포장은 대조구의 경우 진공포장과 거의 비슷하였으며 항산화제를 처리한 것은 저장 10일부터 빠르게 증가하였고 그 변화 정도는 진공포장과 거의 비슷하였다 (Fig. 3C). 포장방법에 따른 과산화물가의 차이는 항산화제를 처리한 것은 별 차이가 없었으나, 대조구에 있어서는 과산화물가가 최대에 이르는 기간이나 그 수치가 진공포장한 것이 낮은 것으로 보아 산소를 차단하는 포장이 지질산화억제에 상승효과가 있는 것으로 생각된다. 항산화제와 포장의 병행사용에 의한 대멸치의 저장 중 카르보닐가의 변화는 Fig. 4와 같다. 일반포장의 경우, 카르보닐가는 저장 20일까지 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 증가폭은 rosemary 추출물이 가장 크고 그 다음으로 rosemary 추출물과 tocopherol, BHT로 나타났다 (Fig. 4A). 진공포장에 있어서 rosemary 추출물과 tocopherol, BHT는 저장 중 큰 변화를 나타내지 않았으나, rosemary 추출물은 저장 5일부터 20일 사이에 다소 증가하였으며, 대조구는 현저하게 증가하는 경향을 보여 혼합첨가구의 항산화효과가 우수한 것으로 나타났다 (Fig. 4B). 탈산소제동봉포장은 대조구에 있어 저장 5일부터 20일까지 급속하게 증가하여 그 이후 큰 변화를 보이지 않았으나, 항산화제를 처리한 것은 30일 까지 서서히 증가하였으며 그 증가수준은 rosemary 추출물, rosemary 추출물과 tocopherol, BHT의 순으로 나타났다 (Fig. 4C).

이와 같이 항산화제를 처리한 대멸치를 25°C에 저장하면서 저장 중 유지특가의 변화로부터 항산화제를 처리한 것이 처리하지 않은 것에 비하여 과산화물가가 최대에 이르는 저장기간이 길어지는 것은 항산화제를 처리함으로써 유지산화 유도기를 연장시키기 때문으로 판단된다. 항산화제의 효과 시험은 주로 정제유에 대하여 많이 행해졌으며 (Ji et al., 1992; Jung et al., 1994), 육제품에 사

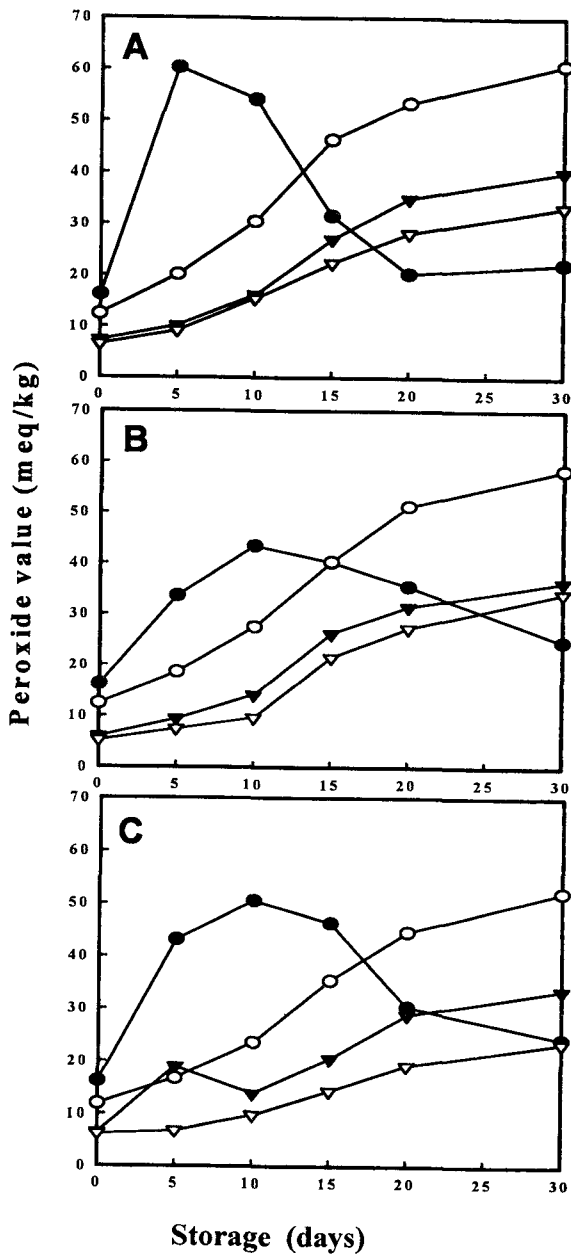


Fig. 3. Effects of antioxidants and package on the changes of peroxide value of dried anchovy during storage at 25°C. Figures and symbols are refer to Fig. 2.

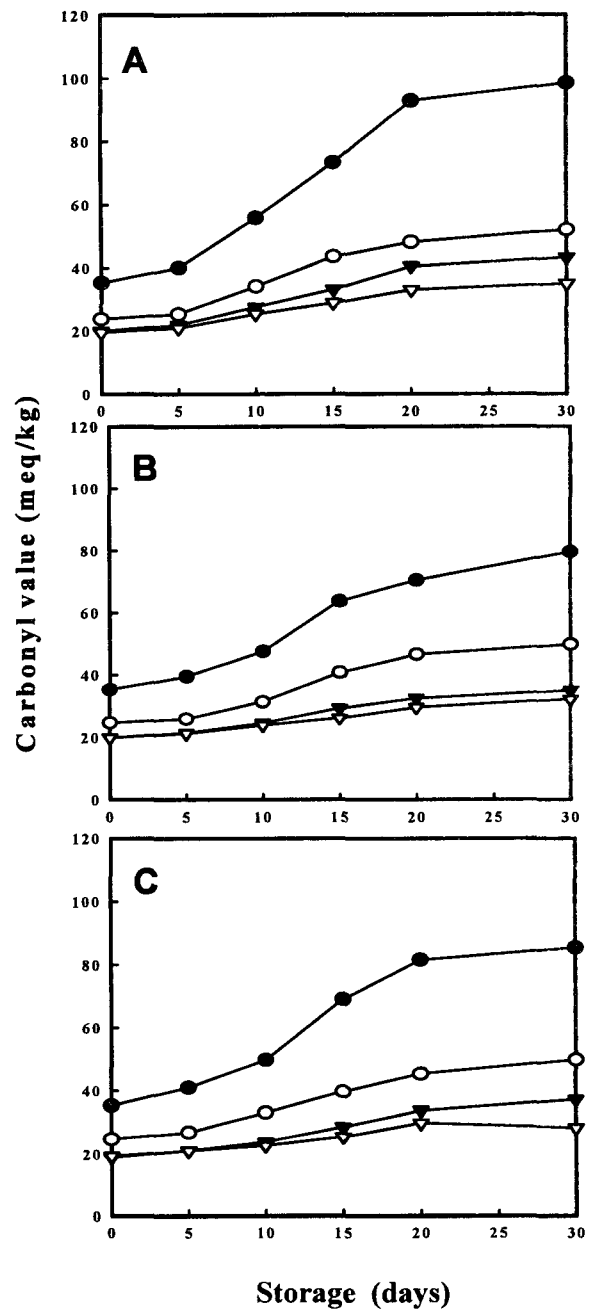


Fig. 4. Effects of antioxidants and package on the changes of carbonyl value of dried anchovy during storage at 25°C. Figures and symbols are refer to Fig. 2.

용되는 항산화제는 nitrates나 phosphates (Gray and Pearson, 1984; Igene et al., 1985), phytic acid (Graf and Panter, 1991; Empson et al., 1991) 등으로, 이외에 citric acid나 EDTA도 육제품에 있어서 지질산화를 억제한다고 알려져 있다. 또한 BHA, BHT, TBHQ 및 propyl gallate 등도 육제품에 강한 항산화효과를 나타낸다고 알려져 있지만 (Ladikos and Lougovois, 1990), 현재 합성항산화제는 안전성이나 소비자의 인식을 고려 사용이 규제되고 있다. Rosemary는 향신제 향료로서 천연항산화제로 효과가 있는

것이 알려져 있으며 (Eun et al., 1993; Ji et al., 1992; Guntensperger et al., 1998), 또한 본 시험의 결과에서는 rosemary 추출물과 tocopherol을 혼합사용함으로써 BHT와 거의 대등한 효과를 나타내었다. 이것은 rosemary 추출물 중에 함유되어 있는 phenol 성분이 활성 radical의 봉쇄 및 산소의 흡수속도를 저해하고 α -tocopherol이 유리 radical을 저하시키는 항산화효소의 공급원 및 생

성된 과산화지질을 봉쇄함으로써 항산화력을 증대시키기 때문으로 생각된다. 또한 항산화제 처리후 포장방법에 따른 시험의 결과로부터 진공포장이나 탈산소제를 첨가하여 건조 대멸치를 포장하는 것이 지질산화 억제에 대한 부가효과를 부여할 수 있다고 여겨진다. 전보 (Cho et al., 2000b)의 결과에서 저장 중 건조 대멸치의 포장방법에 따른 지질산화 억제시험의 결과에서는 25°C에 저장할 경우, 진공포장으로는 지질산화를 억제하기 어려웠으나, 항산화제를 처리함으로써 25°C에서도 지질산화를 상당히 억제할 수 있었고, 또한 진공포장이나 탈산소제를 동봉하여 건조 대멸치를 포장함으로써 지질산화를 억제하여 상온에서도 유통이 가능할 것으로 생각된다.

요 약

소건 대멸치의 저장·유통 중 저장안정성을 부여하고자 건조 전 항산화제를 처리하여 37°C에 저장하였을 때 대멸치의 지질산화는 BHT를 첨가한 것이 현저하게 억제되었으며, 그 다음으로 α -tocopherol, rosemary 추출물, sage 추출물의 순이었다. 대멸치에 있어서 α -tocopherol과 rosemary 추출물을 혼합처리한 항산화제의 항산화력은 BHT의 산화억제효과와 거의 비슷하였으며, 그 적정농도는 rosemary 추출물 0.1%와 tocopherol 0.1%를 혼합한 수준이었다. 건조한 대멸치를 25°C에 저장하였을 때 진공포장한 것이 항산화제의 산화방지 효과를 증대시키는 효과가 있었다.

감사의 글

이 논문은 해양수산부에서 시행한 1999~2001년 수산특정연구사업 (현장애로; 1198014) 지원에 의해 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- A.O.A.C. 1982. Official method of analysis. 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p. 489.
- Branen, A.E. 1975. Toxicological and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *JAOCS*, 52, 59~63.
- Cho, Y.J., T.J. Kim, K.B. Shim, S.T. Kang, H.S. Lee and Y.J. Choi. 2000a. Effects of drying conditions on lipid oxidation and fatty acid compositions of large anchovy. *J. Fish. Sci. Tech.*, submitted (in Korean).
- Cho, Y.J., T.J. Kim, K.B. Shim, Y.S. Lim, S.T. Kang and Y.J. Choi. 2000b. Effects of storage temperature and packaging methods on lipid oxidation and fatty acid composition of dried large anchovy. *J. Fish. Sci. Tech.*, submitted (in Korean).
- Empson, K.I., T.P. Labuza and E. Graf. 1991. Phytic acid as a food antioxidant. *J. Food Sci.*, 56, 560~563.
- Eun, J.B., J.O. Hearnberger and J.M. Kim. 1993. Antioxidants, activators and inhibitors affect the enzymatic lipid peroxidation system of catfish muscle microsomes. *J. Food Sci.*, 58, 71~74.
- Graf, E. and S.S. Panter. 1991. Inhibition of warmed-over flavor development by polyvalent cations. *J. Food Sci.*, 56, 1055~1058.
- Gray, J.I. and A.M. Pearson. 1984. Cured meat flavor. In *Advances in food research*, Vol 29, C.O. Chichester, E.M. Mraak and B.S. Schweigert (Ed.), Academic Press, London, pp. 1~86.
- Guntensperger, B., D.E. Hammerli-Meier and F.E. Escher. 1998. Rosemary extract and precooking effects on lipid oxidation in heat-sterilized meat. *J. Food Sci.*, 63, 955~957.
- Hayes, R.E., G.N. Bookwalter and E.B. Bayley. 1977. Antioxidant activity of soybean flour and derivatives. *J. Food Sci.*, 42(6), 1527~1532.
- Henick, A.S., M.F. Benca and J.H. Mitchell Jr. 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51, 928.
- Igene, J.O., K. Yamaguchi, A.M. Pearson and J.I. Gray. 1985. Mechanism by which nitrate inhibits the development of warmed-over flavor in cured meat. *Food Chem.*, 18, 1~8.
- Ji, C.I., J.H. Kang, Y.B. Park, T.G. Lee, S.B. Kim and Y.H. Park. 1992. Antioxidative activities of spices extracts on peroxidation of refined sardine oil. *Bull. Korean Fish. Soc.* 25(5), 325~330 (in Korean).
- Jung, D.Y., M.N. Kwon, J.H. Hong and D.S. Byun. 1994. Effects of flavonoids and α -tocopherol on the oxidation of n-3 polyunsaturated fatty acids. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 27(2), 155~165 (in Korean).
- Labuza, T.P., S.E. Tannenbaum and M. Karel. 1970. Water content and stability of intermediate moisture foods. *Food Tech.*, 24, 543~549.
- Lee, E.H., S.K. Kim and G.D. Cho. 1977. Nutritional component and health in the fishery resources of the coastal and offshore waters in Korea. Youil Publishing Co., Pusan, pp. 43~46.
- Min, D.B. and T. H. Smouse. 1985. Flavor chemistry of fat and oils. *American Oil Chemists Society*, p. 39.
- Pyeun, J.H., M.S. Heu, D.S. Cho and H.R. Kim. 1995. Proteolytic properties of cathepsin L, chymotrypsin, and trypsin from the muscle and viscera of anchovy. *J. Korean Fish. Soc.*, 28, 557~568 (in Korean).
- 日本油化学協会. 1984. 基準油脂分析試験法. 2.4.1, 83.

2000년 3월 3일 접수

2000년 5월 15일 수리