

Propolis 첨가가 한방양념돼지고기의 품질특성에 미치는 영향

한귀정* · 신동선 · 김진숙 · 조용식 · 정경순¹

농업과학기술원 농촌자원개발연구소 농산물가공이용과, ¹심뵤다식품

Effects of Propolis Addition on Quality Characteristics of Oriental Medicinal Seasoning Pork

Gwi-Jeong Han*, Doung-Sun Shin, Jin-Sook Kim, Yong-Sik Cho, and Kyoung-Soon Jeong¹

Agriproduct Science Divison, National Rural Resources Development Institute, NIAST, RDA
¹Simbwatda Food Co., Ltd.

Abstract Effects of medicinal herbs and bee propolis on pork quality were assessed using formulae A (control), B (boiling water extraction with propolis), and C (boiling water extraction without propolis). Seasoning sauce was made with medicinal herb, spices, total flavonoid, and soy sauce with/without 0.4% propolis (21.8 mg/g), mixed with pork, and stored at low temperature (4 ± 1°C) for 20 days. In formula B peroxide value and thiobarbituric acid content increased with increasing storage period. Formula B showed highest Volatile Basic Nitrogen (VBN) and lowest microbial counts, followed by formulae C and A, receiving higher scores for taste and fragrance.

Key words: propolis, pork, seasoning sauce, quality characteristics

서 론

천연 물질인 propolis는 오랜 세월을 지나는 동안 많은 사람들에게 의해 생리활성과 효능 등 그 진가가 충분히 입증되었고 그 만큼 외국의 연구 성과와 이용이 방대한데 비하여 국내에서의 연구는 미미한 형편이고 특히 이용 범위도 매우 제한적이다. Propolis라는 단어는 방어를 뜻하는 그리스어의 pro와 도시라는 뜻을 지닌 polis에서 유래된 것으로 벌집 내부를 보강하기도 하고 강력한 살균력을 가지고 있어 유해한 미생물의 침입을 방지하는 물질이다(1). 이러한 propolis는 꿀벌이 식물에서 채집한 수액에 봉납이나 타액을 혼합하여 만든 점착성이 있는 수액상의 지용성 복합체인 천연물질이다(2). Propolis의 주요 활성성분은 2가의 phenyl기와 pyran환을 기본으로 하는 식물색소인 flavonoids이며, 이외에 유기산류, 페놀산류, 알데히드류, 구마린류, 방향족 알콜, 비타민류, 미네랄류 등과 같은 160여종의 다양한 성분들로 구성되어 있다(3). 지금까지 알려진 생리활성과 효능으로는 항균작용, 항바이러스작용, 혈관계 조절작용, 항염증 및 항알러지작용, 항암작용, 항산화작용 등이 밝혀졌으며, 그에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(4,5).

오늘날 생활수준이 향상됨에 따라 국내 식육 소비량은 계속 증가하고 있으며 식육을 이용한 가공제품 생산도 매년 증가하고 있다(6). 이러한 육제품을 저장하는데 미치는 화학적 보존제의 피

해는 날로 심각해짐을 느끼게 된다. 육제품은 저장기간에 따라 변질, 변패되고 미생물이 발육하기 때문에 이를 방지하기 위하여 식품에 보존제를 첨가하여 변질을 지연시키고 있으나, 화학제품이 식품보존제로 이용되어져 저장 기간을 연장하고 있어서 인체에 대한 유해성 문제에 대한 논란이 야기되고 있다. 따라서 인간의 건강증진을 위해서는 자연적으로부터 얻어지는 천연물들과 질병을 치료할 수 있는 물질을 찾는 것은 매우 중요한 과제이다. 그리고 천연물들의 기능성 검토와 가공적성 검토를 통해서 유해성 논란이 되고 있는 식품 첨가물의 피해를 최소로 줄이는 것이 기능성 육제품의 개발 방향이 될 것이며 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 한다.

본 연구의 목적은 최근 국내에서 건강에 대한 관심의 증가 및 중요성 인식으로 다양한 형태의 건강보조식품들이 많이 출시되고 있으나 직접 음식으로 이용한 실례는 전무한 실정이다. 그러므로 현재 이용되고 있는 돼지고기와 어울리는 한약재와 천연 propolis를 이용하여 재료배합 과학화 및 저장성 향상을 통하여 돼지고기용 기능성 한방양념소스 개발을 위한 기초 자료로서 품질특성을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

표준화를 위해 제공되는 한약재 추출물의 재료는 다음과 같다. 본 실험에 적합한 한약재는 Lee 등(7)에서 서술된 효능을 기초로 고기와 궁합이 잘 맞고 맛과 영양이 우수한 것으로서 황기, 당귀, 표고, 감초, 구기자, 오미자, 산수유, 녹각, 진피, 갈근, 오가피, 계피, 상황, 천궁, 백출, 팔각, 대추를 들 수 있으며, 상기 열거된 모든 성분을 일정량 계량하여 이로부터 얻어지는 추출물을 이용되었다. 돼지고기는 농협하나로 마트에서 유통되는 목삼겹부위를 7mm 두께로 썰어 구입하여 시료로 사용하였다.

*Corresponding author: Gwi-Jeong Han, Agriproduct Science Division, National Rural Resources Development Institute, NIAST, RDA, 88-2 Seodun-dong, Suwon 441-853, Korea
Tel: 82-31-299-0570
Fax: 82-31-299-0553
E-mail: hangj@rda.go.kr
Received August 3, 2005; accepted November 13, 2005

한약재 추출물 제조 및 표준화

본 실험에서 이용된 한약재 추출물의 제조 방법은 다음과 같다. 먼저 황기 100 g, 당귀 100 g, 표고 100 g, 감초 100 g, 구기자 100 g, 오미자 100 g, 산수유 100 g, 녹각 100 g, 진피 100 g, 갈근 100 g, 오가피 100 g, 계피 100 g, 상황 50 g, 천궁 50 g, 백출 50 g, 팔각 50 g, 대추 200 g를 각각 정량하여 이물질을 제거한 후 초탕은 물을 38 L 첨가하고 98°C에서 150분 동안 35 L 추출하여 여과하며 재탕은 물 30 L에 98°C에서 150분 동안 27 L 추출물을 제조하였다. 상기 조건에서 우수한 추출물을 얻을 수 있었으며, 여러 차례의 예비실험 및 관능평가를 통하여 각각 비율을 산출, 배합하여 양념소스로 표준화하였다. 본 실험에서 사용되는 기본적인 육류양념소스는 향신료 및 조미액으로서 마늘, 생강, 후추, 산초, 양파, 파, 배즙(생강 2중량%: 배 97중량%: 도라지 1중량%), 매실청, 카라멜 소스, 간장, 설탕, 참기름, 통깨 등의 천연 재료를 포함하는 각종 양념을 적당량 혼합하여 표준화 및 과학화 하였다.

양념소스 제조 및 저장

기존 양념소스 제조방법은 일반적인 육류소스 제조공정으로 가열용기에 진간장 25중량%, 양파즙 23중량%, 생강즙 8중량%, 다진마늘 8중량%, 물엿 15중량%, 설탕 15중량%, 후추 2중량%, 참기름 2중량%, 화학조미료 2중량%를 넣고 60분 동안 가열하여 약 15중량% 증발 시킨 다음 여과하여 액상의 소스를 만들었다 (formula A). 표준화 양념소스 제조방법은 한약재 추출조건 및 특성에 따라 98°C에서 150분 동안 2회 진탕 추출하고 propolis (0.4%(w/w), total flavonoid: 21.8 mg/g)를 첨가한 것(formula B), formula B와 동일한 방법으로 추출하고 propolis를 첨가하지 않는 것(formula C)으로 하였다. 양념소스 제조는 표준화된 한약재 추출액에 향신료 및 간장 조미액을 혼합하여 냉장고(4±2°C)에서 3일간 숙성 여과한 후 각 formula별로 60일 동안 냉장(4±2°C) 저장하면서 5일 간격으로 sampling하여 품질특성을 조사하였다. 양념소스 사용량에 있어서는 소스의 총 고형분 함량이 10.2%이고 예비관능평가를 통하여 가장 우수한 최적 조건을 돼지고기 1 kg 당 500 g으로 결정하여 실험에 적용하였다. 한방양념돼지고기의 품질특성을 조사하기 위하여 밀폐 용기에 양념돼지고기를 500 g 씩 담은 후 냉장고(4±1°C)에서 20일 동안 저장하면서 2일 간격으로 시료를 채취하여 품질변화를 측정하였다.

pH 측정

저장기간에 따른 한방양념돼지고기의 pH 측정은 시료 10 g에 증류수 90 mL를 첨가하고 homogenizer(14,000 rpm, 3 min)로 균질화 한 다음 여과하여 pH meter(Coming Pinnacle, 540, USA)로 측정하였다.

총균수 및 대장균군수 측정

시제품의 뚜껑을 개봉하여 용기 내 식육을 골고루 무균 핀셋으로 잘 섞은 후 멸균 칼을 이용하여 표면에서 약 0.5 cm 두께로 10 g를 절취한 다음 Lee 등(8)의 방법에 따라 총균수(3M petrifilm aerobic, USA)와 대장균군수(3M petrifilm coliform, USA)를 측정하였다.

POV(Peroxide value) 측정

분쇄육에 혼합 유기용매 A(chloroform : methanol = 2 : 1)를 이용하여 조지방을 추출하여 0.5 g를 취하고 혼합 유기용매 B(acetic acid : chloroform = 3 : 2) 10 mL를 가하여 지방을 완전히 녹인 후

KI포화용액(potassium iodine) 1 mL를 넣어 마개를 닫고 2 min 동안 심하게 진탕하면서 반응 시킨 후 5 min간 암소에서 방치하였다. 방치 후 증류수 40 mL를 가하여 심하게 진탕한 다음 1% starch 0.25 mL를 첨가하여 1 min간 반응시켜 자색으로 변하면 0.01 N sodium thiosulfate로 적정하였다. 전 과정은 자연광이 없는 곳에서 실시하였으며 실험은 3번 반복 측정하여 평균값으로 하였다.

TBA(Thiobarbituric acid)가 측정

저장기간별 한방양념 돼지고기의 TBA 측정은 Witte 등(9)의 방법에 따라 측정하였다. 즉 분쇄육 20 g에 20% trichloroacetic acid (in 2 M phosphoric acid) 50 mL를 첨가하여 homogenizer(14,000 rpm, 3 min)로 균질화 한 후 증류수 100 mL로 정용하여 여과(Whatman No. 2 filter paper)하였다. 이 여액 중 5 mL와 5 mM 2-thiobarbituric acid 5 mL를 취해서 시험관에 넣어 잘 혼합하여 암소에서 15시간 동안 방치한 후 UV-spectrophotometer로 530 nm에서 흡광도를 측정하였다. 동일한 방법으로 식육을 여러 곳에서 채취하여 3회 반복 실험한 후 평균값을 나타내었다.

$$TBA(MA \text{ mg/kg}) = \text{흡광도} \times 5.2$$

VBN(Volatile basic nitrogen) 측정

VBN 측정은 Koshaka(10)의 방법에 따라 conway 미량 확산법으로 측정하였다. 식육은 부분적으로 품질이나 조성이 다르기 때문에 부위를 달리하여 가능한 한 육질 부분을 여러 곳에서 추하여 잘게 썰어 잘 섞은 후 10 g씩을 mass flask에 넣고 증류수 90 mL를 가하여 homogenizer로 14,000 rpm에서 3 min동안 균질화 한 후 여과하였다. 이 여액을 conway unit의 외실의 아래쪽에 시험용액 1 mL를 넣은 0.01 N BrO₃ 용액 1 mL와 Brunswik 지시약 한 두 방울을 내실에 넣은 다음 뚜껑을 닫았다. 외실에는 포화 K₂CO₃ 1 mL를 주입 한 후 즉시 덮개를 덮어 클립으로 고정하고 확산기를 전 후 좌우로 기울이면서 잘 혼합한 다음 25°C에서 2 시간 incubation에서 정치 한 후 덮개를 조심스럽게 열고 내실의 0.01 N BrO₃를 0.02 N-H₂SO₄ 용액으로 적정하였다. 위 실험한 동일한 방법으로 3회 반복 실험하여 평균치를 구하였다.

관능검사

관능검사는 A, B, C 3종류의 formula별로 색(color), 한약냄새(medicinal flavor), 돼지고기 냄새(pork flavor), 질감(texture), 맛(taste), 기호도(overall quality)에 대해 9점 기호척도법으로 하였는데 패널요원은 반복으로 훈련된 20명을 선정하였고 시료번호에서 선입견을 없애기 위하여 시료의 배열은 난수표를 이용하여 얻은 3자리 숫자를 표시하여 주는 방법으로 실시하였다. 관능검사는 2일 간격으로 14일 동안 저장(4±1°C)하면서 실시하였는데, 시료는 모든 formula별로 같은 조건으로 전자센서가 부착된 팬(electric grill, CG-131M, cuckoo)을 미리 160°C로 예열한 후 양념 돼지고기를 넣고 앞면을 3분간 구운 후 뒤집어서 뒷면을 2분간을 더 구웠다. 구운 시료를 1분간 실온에서 냉각시킨 후 약 2×3 cm로 잘라 시료로 제시하였으며, 입안을 정수기물로 깨끗이 행군 다음 평가하도록 하였다.

통계처리

실험결과에 대한 통계 분석은 SAS program(2001)을 이용하여 분산분석을 실시하였으며, 유의성 검정(p < 0.05)은 Duncan의 다중검정법(multiple range test)을 이용하였다.

결과 및 고찰

pH 변화

한방양념소스를 이용하여 각 formula 별로 제조한 양념돼지고기를 저장기간에 따라 pH의 변화를 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. 일반적으로 식품이 미생물의 공격을 받아 부패하게 되면 산이 생성되어 pH가 감소하는 경향을 나타내는데, 산의 축적으로 pH가 감소하여 산취와 같은 이취가 일어나면서 저장수명이 단축되는 결과를 초래하는 것으로 판단된다. pH는 저장 기간이 경과함에 따라 각 formula에 상관없이 초기에는 약간 상승하거나 변화가 거의 없다가 말기에는 감소하는 현상이 나타났다. 즉 pH는 저장 기간이 경과함에 따라 formula A의 경우 초기에는 약 pH 6.0정도에서 시작하여 약간 상승하다가 저장 16일 이후에는 pH 5.3이다가 말기에는 pH 5.2로 감소하는 현상이 나타났다. 그리고 formula B는 초기에 pH 6.0에서 조금 상승하다가 서서히 감소하기 시작하여 저장 20일에 5.4로 감소하였으며, formula C는 초기에는 pH 6.0에서 크게 변화가 없다가 감소하기 시작하여 10일째에 pH 5.3으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 Song 등(11)의 보고에 의하면 pH를 조절한 분쇄 돈육에 propolis를 첨가하여 냉장저장하면서 pH의 변화를 비교한 결과 pH 5.5 수준 이하가 되면 육제품의 품질이 저하되었다는 내용과 미루어 보면 formula A는 저장 14일 이후부터 formula B는 18일 이후 그리고 formula C는 10일 이후에 pH 5.5 이하로 감소하였으므로 각각의 formula를 비교해 볼 때 formula B가 품질수명을 연장하는데 우수한 것으로 판단되었다.

총균수 및 대장균수의 변화

저장기간의 경과에 따른 각 formula별 양념돼지고기의 총균수 변화는 Fig. 2와 같다. 저장 초기에 한방양념돼지고기 내 총균수는 모든 formula에서 3-4 log CFU/g 범위로 나타났으며 저장기간이 증가함에 따라 점차적으로 증가하여 저장 8일에는 formula A와 C는 약 7 log CFU/g인 반면, propolis를 첨가한 formula B의 경우 약 5 log CFU/g이었으나 저장 14일에 formula B가 7 log CFU/g를 나타내어 다른 formula에 비해 낮은 수준을 보였다. 이는 Grzybowski 등(12)의 보고에 의하면 propolis가 소시지의 부패

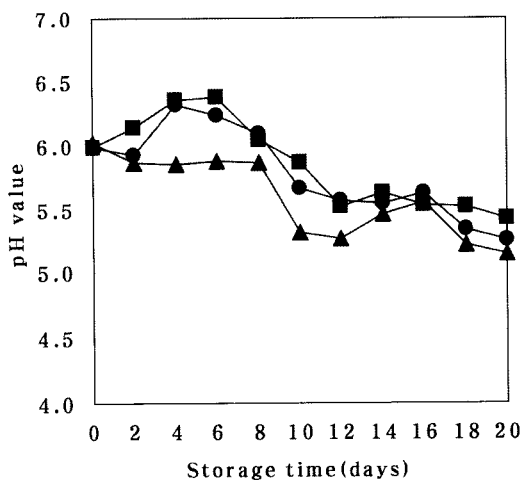


Fig 1. Changes in pH values of pork by medicinal seasoning sauce during the storage at 4°C for 20 days. ●: formula A (control sauce), ■: formula B (standardization sauce, add propolis 0.4% (w/w)), ▲: formula C (standardization sauce).

에 관여하는 미생물을 효과적으로 억제시켰다고 한 결과와 유사하였다.

Fig. 3은 각 formula별로 제조된 양념돼지고기의 대장균군수를 나타낸 것이다. 저장 초기의 대장균군수는 모든 formula에서 약 1.5 log CFU/g를 보였으며 저장기간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. Formula A와 C의 경우에는 증가하기 시작하여 저장 20일에는 3 log CFU/g를 나타냈으며 propolis를 첨가한 formula B의 경우 A와 C에 비해 서서히 증가하여 20일에는 2 log CFU/g를 약간 넘는 수준으로 낮게 검출되었다. Lee 등(13)이 배이컨 저장 실험에서 저장기간에 따라 대장균군이 증가하는 경향을 보여서 25일에는 3.46-3.92 log CFU/g의 대장균군이 검출되었다고 보고한 내용과 일치하였다. 물론 양념육은 일반 육제품과 달리 비가열 제품으로 대장균군의 검출이 인정(14)되는 식품이지만 그 검출량은 위생 및 안전상 매우 중요한 의미를 지닌다고 할 수 있다. 본 실험에서 대장균군은 한방양념돼지고기를 제조하기 전 원료육, 향신료 및 양념재료에서 오염되었을 것으로 추측되었다.

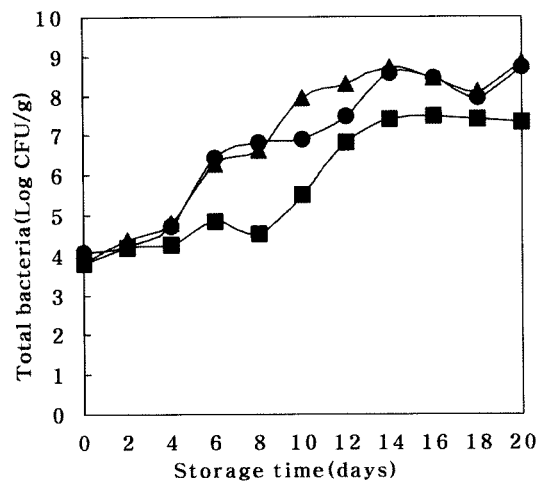


Fig 2. Changes in total bacteria of pork by medicinal seasoning sauce during the storage at 4°C for 20 days. ●: formula A (control sauce), ■: formula B (standardization sauce, add propolis 0.4% (w/w)), ▲: formula C (standardization sauce).

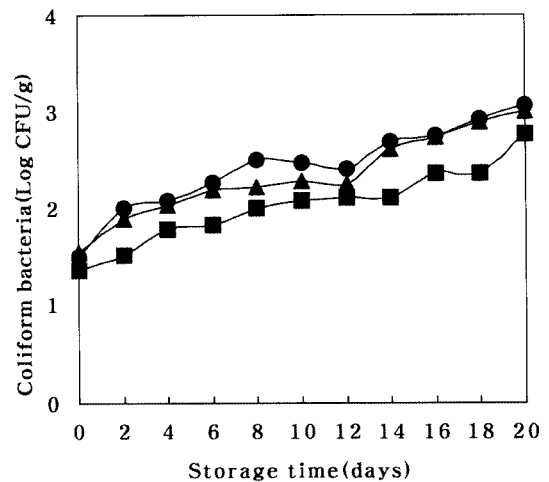


Fig 3. Changes in coliform bacteria of pork by medicinal seasoning sauce during the storage at 4°C for 20 days. ●: formula A (control sauce), ■: formula B (standardization sauce, add propolis 0.4% (w/w)), ▲: formula C (standardization sauce).

Table 1. Sensory characteristics of pork after roasted by medicinal seasoning sauce during the storage at 4°C for 20 days

Formula	Sensory properties	Storage time (days)						
		0	2	4	6	10	12	14
A ¹⁾	Color	5.5 ^{Aa}	6.8 ^{Ab}	5.5 ^{Aab}	6.7 ^{ABab}	6.1 ^{Aab}	6.0 ^{Aab}	5.6 ^{Aat}
	Medicinal flavor	5.5 ^{Aab}	5.7 ^{Aab}	5.4 ^{Aab}	5.9 ^{Ab}	5.5 ^{Aab}	5.0 ^{Aab}	4.6 ^{Aa}
	Pork flavor	5.6 ^{Aa}	5.2 ^{Aa}	5.2 ^{Aa}	5.5 ^{Aa}	5.0 ^{Aa}	5.9 ^{Aa}	5.3 ^{Aa}
	Texture	6.4 ^{Aa}	5.8 ^{Aa}	6.8 ^{Aa}	5.9 ^{Aa}	6.1 ^{Aa}	6.5 ^{Aa}	5.7 ^{Aa}
	Taste	5.5 ^{Aa}	6.3 ^{Aa}	5.6 ^{Aa}	6.1 ^{Aa}	5.8 ^{Aa}	6.3 ^{Aa}	6.0 ^{Aa}
	Overall quality	5.5 ^{Aa}	6.5 ^{Aa}	5.9 ^{Aa}	5.8 ^{Aa}	5.8 ^{Aa}	6.2 ^{Aa}	5.8 ^{Aa}
B ²⁾	Color	6.3 ^{Aa}	6.4 ^{Aa}	6.7 ^{Aa}	5.7 ^{Aa}	6.8 ^{Aa}	6.3 ^{Aa}	6.7 ^{Ba}
	Medicinal flavor	5.3 ^{Aa}	5.6 ^{Aa}	5.7 ^{Aa}	5.4 ^{Aa}	4.7 ^{Aa}	4.9 ^{Aa}	5.3 ^{Aa}
	Pork flavor	5.8 ^{Aa}	5.7 ^{Aa}	5.3 ^{Aa}	5.7 ^{Aa}	4.9 ^{Aa}	5.5 ^{Aa}	5.5 ^{Aa}
	Texture	5.9 ^{Aab}	6.5 ^{Ab}	6.0 ^{Aab}	6.2 ^{Aab}	5.4 ^{Aa}	5.5 ^{Aab}	6.4 ^{Aab}
	Taste	5.7 ^{Aa}	6.3 ^{Aa}	6.4 ^{Aa}	5.7 ^{Aa}	5.5 ^{Aa}	5.9 ^{Aa}	6.2 ^{Aa}
	Overall quality	5.8 ^{Aa}	6.5 ^{Aa}	6.3 ^{Aa}	6.1 ^{Aa}	5.5 ^{Aa}	5.8 ^{Aa}	6.4 ^{Aa}
C ³⁾	Color	6.8 ^{Aa}	7.2 ^{Aa}	7.0 ^{Aa}	7.0 ^{Ba}	6.6 ^{Aa}	6.7 ^{Aa}	6.9 ^{Ba}
	Medicinal flavor	6.2 ^{Ab}	5.5 ^{Aab}	5.8 ^{Aab}	5.5 ^{Aab}	5.1 ^{Aab}	5.9 ^{Aab}	5.5 ^{Aa}
	Pork flavor	5.9 ^{Aa}	5.3 ^{Aa}	5.5 ^{Aa}	5.2 ^{Aa}	4.7 ^{Aa}	5.7 ^{Aa}	5.6 ^{Aa}
	Texture	5.5 ^{Aa}	6.2 ^{Aa}	6.6 ^{Aa}	6.6 ^{Aa}	5.5 ^{Aa}	6.0 ^{Aa}	6.2 ^{Aa}
	Taste	6.6 ^{Ab}	6.2 ^{Aab}	6.3 ^{Aab}	6.2 ^{Aab}	5.3 ^{Aa}	6.5 ^{Aab}	6.3 ^{Aab}
	Overall quality	6.0 ^{Aa}	6.7 ^{Aa}	6.3 ^{Aa}	6.4 ^{Aa}	5.6 ^{Aa}	6.5 ^{Aa}	6.4 ^{Aa}

¹⁾Control sauce.

²⁾Standardization sauce, add propolis 0.4% (w/w).

³⁾Standardization sauce.

^{a-b}means with different letter superscripts in the same row are significantly different ($p < 0.05$).

^{A-B}means with different letter superscripts in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

Propolis 첨가에 의하여 미생물의 생육이 억제된 이상의 결과는 Son 등(15)의 실험 결과에서 propolis 추출물이 미생물의 생육에 영향을 미치는 각종 효소의 활성을 억제하여 그람 양성균과 곰팡이류에 대해 높은 항균활성을 가지고 있다고 하였으며, Lee 등(7)이 보고한 내용에 따르면 한약재 중 감초, 구기자, 계피 등이 항균작용을 한다고 보고한 것을 미루어보면, 한약재 및 propolis 첨가는 생균수 및 대장균군의 생육에 직접적인 영향을 미친다고 생각된다.

POV(Peroxide value) 변화

각 formula별로 제조된 양념 돼지고기의 20일 동안의 냉장 ($4 \pm 1^\circ\text{C}$)저장 중 POV의 변화를 비교한 결과는 Table 2와 같다. 저장기간이 증가함에 따라 모든 formula에서 POV가 계속 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 POV는 기름의 자동산화 초기에 생성되는 hydroperoxide 또는 과산화물의 함유량을 측정하여 그 기름의 초기단계에서의 산패도를 나타내는 것으로 동물성 유지의 경우 POV는 35-40 meq/kg이 되면 신선하지 못한 식품으로 판정한다. Formula A와 C의 경우 거의 비슷한 경향을 보여 12일에 POV가 38 meq/kg과 39 meq/kg를 나타냈지만 formula B는 저장 16일에 36 meq/kg로 나타났다($p < 0.05$). 전체적으로 볼 때 POV는 formula B < formula A < formula C 순으로 낮게 나타났다. 저장 기간 동안 propolis를 첨가한 formula B의 POV가 다른 두 formula에 비하여 낮게 나타났으며, 저장 8-10일경에는 formula B에서 POV가 약간 감소하는 경향이 나타났다. 이는 저장기간 동안 과산화물가의 변화는 불포화 지방산의 산화가 진행됨에 따라 증가하게 되며 일정기간이 지나면 과산화물이 지방의 2차 대사산물로 분해되었기 때문(16)으로 생각되었다.

Drerup 등(17)은 저장 기간 동안에 단백질의 부패, 변성 및 pH

에 따라 지질 함량이 변하며, 특히 지질의 산화는 등전점에서 최대로 나타나고 pH가 높을수록 지질의 산화가 감소한다는 보고에 따르면 지질의 산화는 pH에도 영향을 받는 것으로 판단할 수 있다. 또 감초 등의 한약재들이 천연 항산화제인 토코페롤보다 과산화물 형성이 효과적으로 저해하는 기능을 가지는 것으로 확인되었다(18). Drogovoz 등(19)의 결과에 따르면 propolis의 주요 성분인 플라보노이드는 항산화 활성 및 간장보호 특성이 있고 과산화물 생성억제 작용이 있어 인간의 노화나 암 발생을 방지하는 효과를 가져오는 기능도 있다고 하였다(20). 이런 결과를 종합해 보면 한약재 및 propolis를 첨가한 formula B가 다른 처리구보다 낮게 나타난 것은 과산화물 생성억제 효과일 것으로 생각된다.

TBA(Thiobarbituric acid)가 변화

TBA는 육제품의 관능시험과 밀접한 상관관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있는데 그 원리는 육제품 중의 지방이 산패되면 malonaldehyde가 생성되어 산패취를 발생하기 때문에 신선도 판정 기준에 이용(21)되고 있다. 저장 기간 중 양념돼지고기의 TBA에 대한 변화를 측정하여 Table 3에서 나타내었다. 돼지고기의 산패정도를 보여주는 TBA에서도 저장기간이 증가함에 따라 모든 formula에서 계속 증가하는 경향을 보였으며 propolis를 첨가한 formula B에서는 첨가하지 않는 formula C보다 약 0.05 MA mg/kg 정도 적은 값으로 낮은 수준을 보였고, formula A보다는 0.1 MA mg/kg 정도로 더 낮은 값을 나타내는 경향을 보였다($p < 0.05$). Turner 등(22)은 TBA값이 0.46 MA mg/kg 이하까지는 가식권으로 보고 1.2 MA mg/kg 이상일 때 완전히 부패된 것으로 보았으며, Brewer 등(23)은 TBA값이 0.2 MA mg/kg 이하에서는 신선한 상태이고 0.4 MA mg/kg 이상은 완전히 산패된 것

Table 2. Changes in POV of pork by medicinal seasoning sauce during the storage at 4°C for 20 days

(unit: meq/kg)

Storage time (days)	Formula		
	A ¹⁾	B ²⁾	C ³⁾
0	18.94 ± 0.721 ^{4)A^r}	14.95 ± 4.218 ^{A^g}	15.51 ± 2.289 ^{A^g}
2	24.75 ± 1.089 ^{A^e}	19.45 ± 1.081 ^{B^r}	22.84 ± 0.690 ^{A^f}
4	30.07 ± 0.500 ^{A^d}	21.13 ± 0.701 ^{B^r}	29.52 ± 0.870 ^{A^cf}
6	32.88 ± 0.525 ^{A^d}	24.46 ± 0.703 ^{C^r}	29.17 ± 0.871 ^{B^ef}
8	31.69 ± 4.546 ^{A^d}	26.48 ± 0.502 ^{A^c}	33.46 ± 7.125 ^{A^de}
10	34.71 ± 2.874 ^{A^dc}	25.10 ± 2.450 ^{B^e}	32.66 ± 0.285 ^{A^de}
12	37.98 ± 1.734 ^{A^Bb^c}	30.21 ± 1.089 ^{B^d}	39.29 ± 6.168 ^{A^cd}
14	40.73 ± 0.418 ^{A^ab}	33.63 ± 0.352 ^{B^c}	41.48 ± 0.109 ^{A^bc}
16	41.28 ± 1.756 ^{A^ab}	36.01 ± 0.989 ^{B^bc}	43.70 ± 0.065 ^{A^bc}
18	41.97 ± 0.719 ^{B^ab}	36.64 ± 0.399 ^{C^b}	48.17 ± 3.266 ^{A^ab}
20	45.19 ± 6.318 ^{A^a}	40.99 ± 1.845 ^{A^a}	54.24 ± 7.761 ^{A^a}

¹⁾Control sauce.²⁾Standardization sauce, add propolis 0.4% (w/w).³⁾Standardization sauce.⁴⁾Values are means ± SD of one sample in triplicate; n = 3.^{a-g}means with different letter superscripts in the same row are significantly different ($p < 0.05$).^{A-C}means with different letter superscripts in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

으로 평가하였다. 본 실험에서는 TBA가 0.4 MA mg/kg를 기준으로 산패정도를 평가할 때 formula A와 C는 14일, formula B의 경우는 16일까지는 저온상태에서 안정적인 품질을 유지할 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 POV와 TBA가 일치하지 않는 이유는 고도의 불포화 지방산이 산화되면 malonaldehyde가 생성되지만 불포화도가 낮은 지방산으로부터는 거의 malonaldehyde가 생성되지 않는다(24). 그러므로 유지 종류에 따라 TBA가도 변동하고, POV와의 상관관계도 확실치 않으며, 산화유지의 경우 malonaldehyde의 생성량과 TBA가와의 상관성도 낮다고 한다(25).

그러므로, 위에서 열거한 TBA의 문제점에 기인하여 결과에 영향을 준 것으로 보인다. 또한 한약재 중 계피, 오미자, 황기, 산초, 생강 등(18)이 항산화 효과를 가지고 있으며, Kim 등(26)이 보고한 결과에 의하면 국내산 propolis를 돈육에 첨가했을 때 식물성 유지에 비해 동물성 지방에 훨씬 효과적인 항산화 효과를 보였다. 일반적으로 항산화제는 단독 이용시보다 다른 물질과 공

동으로 작용하여 그 항산화 효과가 더욱 상승하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 TBA가 낮게 유지된 formula B의 결과는 지질의 산화 가능성이 한약재 및 propolis 첨가에 의한 상승 효과로 상쇄되고 또한 propolis의 강력한 항산화작용이 반영되었기 때문으로 생각된다.

VBN(Volatile basic nitrogen) 변화

Table 4는 저장기간에 따른 양념돼지고기의 VBN 함량의 변화를 나타낸 결과이다. 육류의 신선도를 평가하는데 많이 사용되는 VBN 값의 변화도 저장일수에 따라 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 저장 당일 양념돼지고기의 VBN값은 각 formula 별로 약 8.2-8.5 mg%에서 점차 증가하기 시작하여 formula A와 C는 각각 16-18일에 약 21 mg%과 20 mg%를 나타내었고, formula B의 경우는 다른 두 formula 보다 낮은 경향을 보여 20일에 22 mg%의 VBN값을 나타내었다. 이런 결과는 Park 등(27)의 보고에 의하면

Table 3. Changes in TBA values of pork by medicinal sauce during the storage at 4°C for 20 day

(unit: MA mg/kg)

Storage time (days)	Formula		
	A ¹⁾	B ²⁾	C ³⁾
0	0.137 ± 0.008 ^{4)Aⁱ}	0.131 ± 0.001 ^{Aⁱ}	0.123 ± 0.021 ^{A^k}
2	0.153 ± 0.006 ^{B^j}	0.154 ± 0.007 ^{B^h}	0.175 ± 0.008 ^{A^j}
4	0.196 ± 0.008 ^{Aⁱ}	0.179 ± 0.006 ^{B^g}	0.201 ± 0.003 ^{Aⁱ}
6	0.220 ± 0.003 ^{A^h}	0.201 ± 0.003 ^{A^f}	0.218 ± 0.031 ^{A^h}
8	0.262 ± 0.011 ^{A^g}	0.227 ± 0.003 ^{B^e}	0.239 ± 0.005 ^{B^e}
10	0.324 ± 0.003 ^{A^f}	0.272 ± 0.003 ^{B^d}	0.326 ± 0.003 ^{A^f}
12	0.369 ± 0.005 ^{A^e}	0.314 ± 0.011 ^{B^c}	0.366 ± 0.006 ^{A^e}
14	0.388 ± 0.003 ^{A^d}	0.359 ± 0.005 ^{B^b}	0.396 ± 0.001 ^{A^d}
16	0.432 ± 0.005 ^{A^c}	0.369 ± 0.009 ^{C^b}	0.413 ± 0.003 ^{B^c}
18	0.447 ± 0.005 ^{A^b}	0.402 ± 0.012 ^{C^a}	0.425 ± 0.003 ^{B^b}
20	0.489 ± 0.018 ^{A^a}	0.413 ± 0.012 ^{C^a}	0.466 ± 0.012 ^{B^a}

¹⁾Control sauce.²⁾Standardization sauce, add propolis 0.4% (w/w).³⁾Standardization sauce.⁴⁾Values are means ± SD of one sample in triplicate; n = 3.^{a-k}means with different letter superscripts in the same row are significantly different ($p < 0.05$).^{A-C}means with different letter superscripts in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

Table 4. Changes in VBN of pork by medicinal seasoning sauce during the storage at 4°C for 20 days

(unit: mg%)

Storage time (days)	Formula		
	A ¹⁾	B ²⁾	C ³⁾
0	8.50 ± 0.081 ^{4)Ah}	8.17 ± 0.214 ^{Ag}	8.17 ± 0.214 ^{Ai}
2	10.18 ± 0.353 ^{Ag}	9.48 ± 2.765 ^{Ag}	10.98 ± 0.612 ^{Ah}
4	13.36 ± 0.292 ^{Af}	10.04 ± 0.809 ^{Bf}	12.24 ± 0.353 ^{Ag}
6	14.67 ± 0.662 ^{Ac}	11.82 ± 0.612 ^{Ce}	13.03 ± 0.420 ^{Bf}
8	15.65 ± 0.162 ^{Adc}	12.01 ± 0.531 ^{Ce}	13.59 ± 0.371 ^{Bf}
10	16.58 ± 0.647 ^{AcD}	12.75 ± 0.981 ^{Bdc}	15.32 ± 0.292 ^{Ac}
12	16.82 ± 1.246 ^{Ac}	13.92 ± 0.214 ^{Bcd}	17.38 ± 0.243 ^{Ad}
14	17.10 ± 0.780 ^{Ac}	14.29 ± 0.243 ^{Bcd}	17.56 ± 0.531 ^{Ad}
16	17.52 ± 0.485 ^{Bc}	15.14 ± 0.371 ^{Cc}	18.59 ± 0.081 ^{Ac}
18	20.97 ± 0.492 ^{Ab}	18.45 ± 0.705 ^{Bb}	20.55 ± 0.492 ^{A¹b}
20	25.18 ± 0.912 ^{Aa}	21.96 ± 0.492 ^{Ba}	24.76 ± 0.492 ^{Aa}

¹⁾Control sauce.²⁾Standardization sauce, add propolis 0.4% (w/w).³⁾Standardization sauce.⁴⁾Values are means ± S.D of one sample in triplicate; n = 3.^{a)}means with different letter superscripts in the same row are significantly different ($p < 0.05$).^{A-C)}means with different letter superscripts in the same column are significantly different ($p < 0.05$).

저장 중에 근육단백질이 아미노산과 그 외에 여러 가지 무기태 질소를 분해하는데 이는 단백질의 가수분해에 따른 아미노산과 펩타이드의 증가에 의해서 VBN이 증가하고, adenosyl monophosphate(AMP)의 분해에 따른 암모니아 생성과 nucleotide의 증가에 의해서도 영향을 받는다고 보고(28)한 결과와 일치하였다.

일반적으로 육제품의 변패가 진행되면 육단백질이 저분자의 무기태질소로 분해되므로 이와 같은 무기태질소량의 변화는 육제품의 신선도를 반영하는 것이 된다. 이러한 VBN의 생성과 식품가식 한계와의 관계는 5-10 mg%일 때 신선한 상태이고, 30-40 mg%이면 초기 부패단계(9)라고 하였다. 식품공전(13)에서 명시한 가식 가능한 수치는 최대 30 mg%으로 제한하고 있으며, 원료육 및 가공 포장육의 경우에는 20 mg%로 제한하고 있다. 본 실험에서는 VBN값이 전반적으로 낮은 경향을 나타내었다. 이는 한약재 및 propolis 첨가로 인하여 저장기간을 연장하기 때문에 formula B가 다른 formula 보다 우수한 결과를 나타낸 것이며 또한 저온에서도 ATPase의 활성이 완전히 정지되는 것은 아니므로 ATP 등의 분해가 서서히 진행되면서 VBN 발생에 기여했기 때문이라고 생각된다.

관능검사

한방양념돼지고기를 저장기간에 따른 각 formula 별 관능검사 결과를 Table 1에 나타내었다. 양념돼지고기의 색(color), 한약냄새(medicinal flavor), 돼지고기 냄새(pork flavor), 질감(texture), 맛(taste), 기호도(overall quality)의 기호성 평가에서 전반적으로 모든 formula에서 저장기간에 따른 유의적인 관계를 보이지는 않았으나 비교적 높은 평가를 받았다. 즉 색의 경우 표준화된 양념으로 제조한 formula C는 저장기간이 증가함에 따라 유의성이 없었으나 약 6.6-7.2로 다른 formula에 비해 가장 높은 점수를 받았으며, 그 다음으로 표준화된 양념에 propolis를 첨가한 formula B의 경우에는 약 5.7-6.7 정도를 받았고 기존 양념으로 제조된 formula A는 약 5.5-6.1로 가장 낮은 평가를 받았다. 한약냄새와 돼지고기냄새도 모든 formula별 저장기간에 따라 거의 비슷한 경향으로 나타났는데, 이는 propolis의 고유한 향이 잔존하여 관능검사 시 강하게 감지됨에도 불구하고 높은 평가를 받은 것은 향신료 등의 영향으로 다소간 masking 되었을 것으로 추측할 수 있

고 개개인마다 기호성이 다르기 때문으로 생각된다. 질감의 경우는 formula B가 formula A와 C 보다 다소 높게 평가 되었으며, 맛과 기호도는 기존양념으로 제조된 formula A에 비해 표준화된 양념으로 제조된 formula B, C에서 비슷한 경향으로 높은 평가를 나타내었다. 그리고 모든 formula에서 저장기간에 따른 유의성이 없는 것으로 판명 되었다.

Kim 등(29)에 의하면 propolis가 열에 매우 안정하여 유효성분의 손실이나 파괴를 우려하지 않고 사용할 수 있다고 하는 결과를 보면 propolis를 첨가한 한방양념돼지고기를 구운 후 시식하여도 기능성 유효성분을 그대로 유지할 수 있어 효과적이고 무엇보다도 저장성 향상에 효과적으로 작용하여 품질 수명을 연장할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

한약재 및 천연 propolis를 직접 음식으로 이용하여 재료과학화 및 저장성 향상을 통하여 돼지고기용 기능성 한방양념소스 개발을 위한 기초 자료로서 품질특성을 규명 하고자 하였다. 한약재 추출조건 및 특성에 따라 기존 양념소스(formula A), 표준화된 양념소스로 propolis를 첨가한 것(formula B), propolis를 첨가하지 않는 것(formula C)으로 제조하였으며, 저장조건은 20일 동안 4 ± 1°C에서 실시하였다. 저장기간이 증가함에 따라 한방양념 돼지고기의 pH의 변화는 대체로 비슷한 경향으로 증가하였으나 formula B가 약간 우수하였으며 각 formula 간의 큰 변화는 보이지 않았다. 저장기간별 품질을 평가하는데 pH 보다는 총균수 및 대장균군수 변화가 보다 예민한 지표로서 작용하였다. 육제품의 신선도를 평가하는데 지표가 되고 있는 POV와 TBA는 저장기간이 증가할수록 증가하는 경향을 보여 propolis를 첨가한 formula B에서 다른 formula 보다 현저하게 감소하여 지질산화 효과를 나타냈다. VBN값도 formula B가 formula A와 C 보다 낮은 수준으로 증가하여 propolis의 단백질 분해억제 효과를 나타냈다. 관능적 특성을 조사한 결과 각 formula별로 유의성은 없었으나 formula B군에서 특유의 향이 어우러져 부드러운 질감과 독특한 향취가 느껴졌다는 의견이 관능평가표 참고란을 통해 알 수 있었다. 이상의 결과를 종합해 보면, 한방양념돼지고기의 품질특성은 전체

적으로 formula B > formula C > formula A 순으로 나타났다. 그러므로 한약재 및 propolis 첨가가 저장기간을 연장하고 식품의 보존제로서의 가치를 부여해 줄 수 있는 가능성을 보여주었다.

문 헌

- Ghisalbert EL. Propolis: a review. *Bee World* 30: 59-84 (1979)
- Kim HJ, Hwangbo S, Lee SW. Studies on the anti oxidant effect of Korean propolis. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 22: 77-80 (2002)
- Greenaway W, May J, Scaysbrook T, Whatley FR. Identification by gas-chromatography mass spectrometry of 150 compounds in propolis. *Z. Naturforsch* 15: 111-121 (1990)
- Grange JM. Antibacterial properties of propolis (bee glue). *J. Royal Soc. Med.* 83: 159-160 (1990)
- Invanovsca ND, Dimov VD, Pavlova S, Bankova VS, Popove SS. Immunomodulatory action of propolis. V. Anti complementary activity of a water soluble derivative. *J. Ethnopharmacol.* 47: 135-143 (1995)
- Kim SM. Natural resources and functional meat products. *Food Ind. Nutr.* 6: 46-53 (2001)
- Lee JM, Lee SH, Kim HM. Use of oriental herbs as medicinal food. *Food Ind. Nutr.* 5: 50-56 (2000)
- Lee KT, Lee KJ, Yoon CS. Quality changes of Hanwoo beef packaged in modified atmosphere. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 19: 27-35 (1999)
- Witte VC, Krause GF, Bailey ME. A new extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.* 35: 582-588 (1970)
- Koshaka K. Freshness preservation of food and measurement. *Food Ind.* 18: 105-111 (1975)
- Song DJ, Jeong TC, Moon JD, Kim YG, Shin TS, Lee JI, Park TS, Park GB. Influence of ethanol extracted propolis on lipids oxidation with modified pH of ground pork. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 17: 131-139 (1997)
- Grzybowski R, Szewczyk A. Effect of propolis on growth of some kinds of microorganisms. *Biotechnol. Bioeng.* 41: 15-18 (1987)
- Bhattacharys M, Hanna MA, Mandigo RW. Lipid oxidation in ground beef patties as affected by time-temperature and product packaging parameters. *J. Food Sci.* 53: 714-717 (1988)
- Korean Food and Drug Administration. Report of Korea Food and Drug Administration. KFDA, Seoul, Korea. pp. 225-229 (1997)
- Son YR. Studies on the antimicrobial effect of extracts of propolis. *J. Food Hyg. Safety* 18: 189-194 (2003)
- Gunston FD, Norris FA. *Lipids in Foods Chemistry, Biochemistry and Technology.* Pergamon Press Inc, New York, USA pp. 58-63 (1983)
- Drerup DL, Judge MD, Aberle ED. Sensory properties and lipid oxidation in prerigor processed fresh pork sausage. *J. Food Sci.* 46: 1659-1665 (1981)
- Lee SE, Seong NS, Park CG, Seong JS. Screening for antioxidativity of oriental medicinal plant materials. *Korean J. Med. Crop Sci.* 10: 171-176 (2002)
- Drogovoz SM. The liver-protective properties of the pediatric drug form of propolis in animals of different age groups. *Eksp. Klin. Farmakol.* 57: 39-42 (1994)
- Matsuno T. Isolation and characterization of the tumoricidal substances from brazilian propolis. *Honey Bee Sci.* 13: 49-54 (1992)
- Swain T. Secondary compounds as protective agents. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 28: 479-501 (1977)
- Tuner EW, Paynter WD, Montie EJ, Basserkt MW, Struck GM, Olson FC. Use of 2-thiobarbituric acid reagent to measure rancidity of frozen pork. *Food Technol.* 8: 326-330 (1954)
- Brewer MS, Ikins WG, Harbers CAZ. TBA values, sensory characteristics, and volatiles in ground pork during long-tem frozen storage: Effects of packaging. *J. Food Sci.* 57: 558-563 (1992)
- Dahle LK, Hill EG, Holman RT. The thiobarbituric acid reaction and the autoxidations of polyunsaturated fatty acid methyl esters. *Arch. Biochem. Biophys.* 98: 253-264 (1962)
- Frankel EN. Lipid oxidation: Mechanisms products and biological significance. *J. Oil Chem. Soc.* 61: 1902-1909 (1984)
- Kim HJ, Hwangbo S, Lee SW. Studies on the antioxidant effect of Korean propolis. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 22: 77-80 (2002)
- Park GB, Kim YJ, Lee HG, Kim JS, Kim YH. Changes in freshness of meats during postmortem storage. I. Changes in freshness of pork. *Korean J. Ani. Sci.* 30: 561-566 (1988)
- Kim IS, Min JS, Lee SO, Shin D K, Lee JI, Lee M. Physico-chemical and sensory characteristics of domestic vacuum package pork loins for export during chilled storage. *Korean J. Ani. Sci.* 40: 401-412 (1998)
- Kim CT, Lee SJ, Hwang JK, Kim CJ, Ahn BH. Effect of propolis addition on the shelf-life and staling of white bread. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 982-986 (1997)