

반응표면분석을 이용한 고등어 절임용 흑마늘 추출액 절임조건의 최적화

신정혜¹ · 강민정¹ · 김라정² · 윤환식¹ · 성낙주^{3†}

¹(재)남해마늘연구소, ²경상대학교 병원 근골격계연구센터, ³경상대학교 식품영양학과

Optimization of Black Garlic Extract Curing Conditions for Mackerel Using Response Surface Methodology

Jung-Hye Shin¹, Min-Jung Kang¹, Ra-Jeong Kim², Hwan-Sik Yoon¹ and Nak-Ju Sung^{3†}

¹Namhae Garlic Research Institute, Namhae 668-812, Korea,

²Musculoskeletal Research Center, Gyeongsang National University Hospital,
Jinju, Gyeongnam 660-702, Korea

³Department of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Abstract

We examined the quality characteristics of obtaining the optimal curing conditions for black garlic extract (BGE) added mackerel by using response surface methodology (RSM). The condition of RSM was included in 13 experimental points using two dependent variables: concentration of BGE (2.6~12.5 brix, X1) and curing time of BGE (17.58~102.42 min, X2). An assessment was conducted with four replicates on three independent variables: volatile basic amine (VBN, Y1), thiobarbituric acid (TBA, Y2), and shear force (Y3). The minimum content of VBN was 1.625 mg% at 3.17 brix, for 80.5 min. This was obtained when the BGE concentration was lower and the curing time was longer. The content of the TBA was 3.13~12.24 MA mg/kg at experiment range and the stationary point was at saddle point. Therefore, by using ridge analysis, the minimum point of TBA was 2.414 MA mg/kg at 3.5 brix for 84.4 min. The truth coefficient of the BGE concentration and curing time were 2.9 brix and 75.1 min, respectively, with a shear force (120.764 cm/kg²) shown at maximum point. The optimum Hunter color range was estimated from the lowest TBA value. The optimum range of the L color was 39.16~40.26, a and b color were 4.40~4.88 and 12.35~13.20, respectively.

Key words : black garlic extract, response surface methodology, mackerel, TBA

[†]Corresponding author : Nak-Ju Sung, Department of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University
Tel: +82-55-772-1431
Fax: +82-55-772-1439
E-mail: snakju@gnu.ac.kr

I. 서론

고등어(Mackerel; *Scomber japonicus*)는 정어리, 전갱이, 꽁치와 함께 4대 등 푸른 생선으로 우리나라 해역은 물론 전세계의 아열대 및 온대 해역에서 연안수의 영향을 강하게 받는 대륙붕 해역에서 주로 서식한다(Hong JY 등 2005, Moon SK 등 2009). 저렴한 가격으로 인해 국민 식탁의 대표적인 생선으로 자리 잡고 있으며, EPA(eicosapentaenoic acid) 및 DHA(docosahexaenoic acid) 등의 고도 불포화 지방산과 곡류 제한아미노산인 lysine, threonine, taurine 및 핵산 등의 미량성분을 함유하고 있고 영양학적으로도 매우 우수한 수산 자원이다(Lee JS 등 1994). 그러나 고등어는 일시적으로 대량 어획되므로, 일정한 시간 내에 전처리를 거치지 않으면 육 단백질이 분해되어 육질이 연화됨으로써 자가산화 및 오염 미생물에 의해 변질과 더불어 EPA 및 DHA와 같은 고도불포화 지방산이 쉽게 산화되어 비린내를 야기하는 등 문제점을 가지고 있다(Shin SR 등 2006, Jung BM 등 2004).

따라서 일부만이 선어로 이용되고 남은 양은 염장품으로 가공되는데 가공품으로는 통조림이 주종을 이루고 있고(Shin SU 등 2004), 최근에는 고등어자반으로 가공되어 날로 그 생산량이 늘어나고 있는 실정이다(Hong JY 등 2005). 한편으로 자반고등어는 제조시 선도유지를 위하여 다량의 식염이 사용됨에 따라 건강지향적인 현대인으로부터 외면되는 원인이 되고 있다. 이러한 소비자의 성향을 반영하여 저농도 염장 고등어가 판매되고 있으나 이에 선행하여 낮은 식염농도에 따른 부패의 방지, 비린내와 산패취의 제어, 지질성분의 산화억제를 위한 방안을 모색하여야 한다. 품질저하를 억제하기 위해 질소, 탄산가스치환포장 또는 진공포장과 같이 물리적으로 산소와의 접촉을 방지하는 방법과 산화방지제 및 합성보존료를 첨가하는 방법이 이용되고 있는데 제품의 조직감이나 성상을 변화시키지 않고, 안전성이 확보된 천연첨가물을 선호하는 소비자의 성향을 반영한 제품의 개발이 동시에 요구되고 있다(Ha JH 등 2007). 이와 관련한 연구로 고등어 절임시 다양한 천연 항산화제를 활용하는 방법이 모색되고 있는데 Jung BM(2004)은 유자 착즙액과 자숙액을 고등어 염장에 이용하였고, Yoon KY 등(2007)이 초피, 감잎, 광향 추출물을 간고등어 제조에 이용하였다. Lee YK

와 Lee HS(1990)는 양파와 생강즙을 처리함으로써 냉동 고등어의 선도를 유지하고자 하였으며 Shin SR 등(2006)은 키토산, 올리고당, 녹차, 허브, 생강 추출물 및 이들의 혼합물을 저염 고등어 fillet 제조에 이용하여 산화가 억제됨을 확인하였다.

흑마늘은 생마늘을 열처리하여 가공하는 동안 생마늘의 불안정하고 냄새나는 성분들이 보다 안정하고 냄새가 없는 수용성 물질로 변화하여 S-allylcysteine(SAC), S-allylmercapto-cysteine(SAMC), tetrahydro- β -carboline과 같은 유기 황화합물과(Nagae S 등 1994), diallyl sulfide(DAS), triallyl sulfide, diallyl disulfide(DADS), diallyl polysulfides 등의 지용성 물질이 함유하게 된다(Awazu S와 Horie T 1997, Amagase H 등 2001). 또, 폴리페놀류 및 플라보노이드의 함량이 증가하여 이러한 성분들에 의해 일반적인 생마늘보다 월등히 항산화력이 상승하며, 암 예방, 콜레스테롤 저하, 동맥경화 개선, 심장질환의 예방 효과 등의 생리활성을 지니고 있다(Shin JH 등 2008).

본 연구에서는 흑마늘을 간고등어 제조에 활용하기 위한 연구의 일환으로 고등어의 산화를 억제하고, 주요 품질지표를 유지할 수 있도록 흑마늘 추출물을 이용함에 있어 최적의 농도와 절임시간을 설정하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

실험을 위한 고등어는 부산 인근 남해안에서 어획된 체장 25~30 cm의 신선한 고등어를 빙장한 상태로 실험실로 운반한 후 두부를 절단한 다음 등뼈를 중심으로 3장 뜨기 하여 육편만으로 fillet을 제조하였다. 고등어 fillet은 혈액과 이물질의 제거를 위하여 가볍게 수세한 후 껍질부를 위로 향하게 담아 1시간 동안 자연 상태에서 탈수하여 시료로 사용하였다.

흑마늘과 추출은 직접 제조하여 사용하였다. 흑마늘은 통마늘을 항온습습기(JSRH-500, JSR, Korea)에서 80~90℃에서 72시간, 70℃에서 5일간 후 숙성 및 건조과정을 거친 후 5일간 자연건조 제조하였다. 흑마늘 추출물은 껍질을 제거한 흑마늘 1 kg에 물 10 L를 가하여 추출기(Cosmos 660,

Table 1. Experimental data on VBN, TBA, shear force and color value of different salted conditions based on central composite design for response surface analysis

Exp. No ¹⁾	Salted condition		VBN (mg%)	TBA (MA mg/kg)	Shear force	Hunter's color value		
	Concentration (Brix)	Time (min)				L	a	b
1	7.5 (0)	60 (0)	1.75±0.01 ^{bc}	5.79±0.45 ^c	101.36±2.25 ^b	36.63±2.21 ^b	5.22±0.42 ^c	13.56±0.27 ^b
2	7.5 (0)	60 (0)	1.74±0.04 ^{bc}	5.70±0.19 ^c	101.23±4.47 ^b	36.92±3.74 ^b	5.29±0.24 ^c	13.38±0.18 ^b
3	7.5 (0)	60 (0)	1.76±0.02 ^c	5.78±0.28 ^c	100.85±2.13 ^b	36.02±1.86 ^{ab}	5.24±0.44 ^c	13.93±0.19 ^{bc}
4	7.5 (0)	60 (0)	1.76±0.03 ^c	5.64±0.44 ^c	101.33±3.97 ^b	36.86±1.69 ^b	5.30±0.39 ^c	13.93±0.19 ^{bc}
5	7.5 (0)	60 (0)	1.77±0.08 ^c	5.38±0.48 ^c	101.84±5.29 ^b	36.75±0.54 ^b	5.27±0.45 ^c	13.48±0.50 ^b
6	11.0 (1)	90 (1)	1.87±0.13 ^d	12.24±0.28 ^g	102.12±4.95 ^b	34.51±1.65 ^{ab}	9.76±0.20 ^g	15.09±0.97 ^d
7	11.0 (1)	30 (-1)	1.49±0.01 ^a	7.66±0.24 ^{de}	101.87±2.74 ^b	35.18±1.38 ^{ab}	7.58±0.22 ^f	14.46±0.28 ^{cd}
8	4.0 (-1)	30 (-1)	1.68±0.01 ^b	7.96±0.82 ^e	102.78±3.75 ^b	41.22±2.63 ^{cd}	3.34±0.25 ^b	11.69±0.11 ^a
9	4.0 (-1)	90 (1)	1.68±0.01 ^b	3.81±0.53 ^b	121.00±14.12 ^d	41.22±0.91 ^{cd}	4.68±0.18 ^d	12.05±0.57 ^a
10	12.5 (1.414)	60 (0)	1.85±0.03 ^d	9.80±0.09 ^f	120.61±10.23 ^c	33.40±1.02 ^a	15.70±0.47 ⁱ	16.43±1.15 ^e
11	2.6 (-1.414)	60 (0)	1.68±0.01 ^b	3.13±0.17 ^a	109.40±7.26 ^c	43.18±1.74 ^d	2.36±0.33 ^a	11.85±0.60 ^a
12	7.5 (0)	102.42 (1.414)	1.77±0.01 ^c	5.64±0.17 ^c	104.30±2.34 ^b	35.55±0.77 ^{ab}	14.07±0.19 ^b	15.96±0.30 ^e
13	7.5 (0)	17.58 (-1.414)	1.87±0.03 ^d	7.18±0.73 ^d	79.93±5.82 ^{ab}	40.06±1.10 ^c	4.00±0.65 ^c	12.39±0.17 ^a

^{a-i} Mean±SD in the same column with different superscripts are significantly different at p<0.05.

¹⁾ The number of experimental conditions by central composite design.

Kyungseo Co. Korea)로 80℃에서 5시간 추출한 후 60 brix로 농축한 것을 정제수를 가해 적당한 농도로 희석하여 사용하였다.

2. 시료의 제조

흑마늘 추출액의 농도는 1~15 brix 범위에서 실시한 1차 예비실험 결과에 기초하여 반응표면분석에 적합한 범위인 4~11 brix로 설정하였으며, 동일한 절차를 거쳐 절임시간의 범위는 30~90분으로 설정하였다. 흑마늘 추출액의 농도 및 시간의 최적화를 위하여 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 이용하였다(Lee GD 등 2000). 절임조건에 중요한 독립변수(Xi)로 고려되는 인자 즉, 흑마늘 추출물의 농도(X1, 2.6~12.5 brix)와 절임시간(X2, 17.58~102.42 분)에 대한 실험범위를 설정하여 각각 5단계로 부호화하였고, 13군으로 구분하였다(Table 1). 자연 탈수한 고등어 fillet 각각 10조각씩을 등쪽이 위로 향하도록 일정한 방향으로 담은 후 고등어가 충분히 잠길 수 있도록 조건별 흑마늘 추출액을 고등어 부피의 약 3배 정도 가하여 8~10℃의 냉장온도

에서 절임하였다. 정해진 시간이 경과하면 고등어를 건져 등쪽을 위로 향하게 하여 30분간 유지해 흑마늘 추출액을 제거한 후 실험용 시료로 사용하였다.

이들 독립변수에 의해 영향을 받는 종속변수(Yn) 즉, 간 고등어의 품질 인자로서 VBN(Y1), TBA(Y2), 전단가(Y3)를 측정하여 그 값을 회귀분석에 사용하였다. 모든 실험은 4회 반복하여 실시하였으며, VBN, TBA 및 전단가는 중심합성계획을 실시하였다.

3. 휘발성염기태 질소화합물(Volatile basic nitrogen, VBN) 함량 측정

휘발성염기태 질소화합물은 conway 용기를 이용하여 미량확산법으로 측정하였다(Shin JH 등 2001). 마쇄한 고등어 시료 10 g에 증류수 10 mL, 10% TCA 20 mL를 혼합하여 한 시간 방치한 후 증류수를 가해 50 mL로 정용하고 여과(Whatman No. 2) 한 여액을 사용하였다. 여액 1 mL를 conway 용기 외실에 투입하고, 0.01 N 붕산용액 1 mL를 conway 용기 내실에 투입하였다. 탄산칼륨용액 1 mL를 다

시 외실에 투입한 후 37℃ 배양기에서 1시간 동안 반응시키고 표준화된 0.01 N 황산용액으로 적정하여 휘발성염기태 질소화합물의 양(mg%)을 구하였다.

4. TBA 측정

마쇄한 고등어 5 g을 취하여 7.2% BHT 용액 50 μ L를 가한 후 초순수로 50 mL로 정용한 후 3,000 rpm에서 15분간 균질화 한 후 여과지(Whatman No. 2)로 여과하여 여액 1 mL에 20 mM TBA 1 mL와 15% TCA용액 1 mL를 가하여 95℃ 끓는 물에서 15분간 가열한 다음 냉각하여 4℃, 3,000 rpm으로 10분간 원심분리 하였다. 원심 분리한 상층액을 spectrophotometer(Libra S 35, Biochrome Ltd., England)로 531 nm에서 흡광도를 측정하였고 TEP 표준용액을 이용하여 검량선을 작성 후 계산하였다.

5. 전단가 측정

고등어 등쪽의 막껍질을 제거하고, 두부와 꼬리부분을 각각 전체 길이에서 1/4에 해당하는 부분은 제거한 다음 가운데 부분만을 취하여 4×5×1.2 cm가 되도록 썰어 물성측정기 texture analyzer(Model TAXT express, Stable Micro Systems, England)를 이용하여 각 시료 군별로 10개 이상 시료의 중심부 전단가를 측정하였으며, 이때 texture analyzer의 조건은 ϕ 4 cm cutting probe를 이용하였고, pre-test speed 0.5 mm/s, trigger force 5.0 g, test speed 2.0 mm/s, return speed 5.0 mm/s, test distance 5.0 mm, test cycle 1.0 이었다.

6. 색도측정

흑마늘 추출액에 절임 처리한 고등어의 색도는 TBA 값이 최소가 되는 조건을 찾아 L, a 및 b에 대해 반응표면분석을 실시하여 산출된 반응표면식에 대입하여 L, a 및 b를 구하였다. 흑마늘 절임고등어 육의 색도는 5.0×5.0×1.5 cm의 크기로 자른 것을 시료로 하였으며, 색차계(Ultrascan VIS, Hunter Lab, USA)를 이용하여 L(명도), a(적색도) 및 b(황색

도) 값을 측정하였으며, 이때 사용된 표준 백판의 L값은 99.38, a값은 -0.13 및 b값은 0.03이었다.

7. 통계처리

실험으로부터 얻은 결과는 SAS package 9.1을 사용하여 분석하였다. 결과치는 실험군당 평균±표준편차로 표시하였고, 통계적 유의성 검정은 일원배치 분산분석(one-way analysis of variance)을 한 후 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test를 시행하였다. 반응표면분석 실험은 중심합성계획(central composite design)에 따라 분석하였으며, 분석결과 정상점이 안장점일 경우에는 능선분석(ridge analysis)을 통하여 원래 설정된 실험영역보다 좁아진 제한된 실험영역에서 원하는 최대값 및 최소값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. VBN 함량 변화

어패류의 선도 평가에 활용되는 대표적 지표인 휘발성염기질소는 어육 중에 존재하는 환원계 효소나 세균의 작용에 의해 TMAO(trimethylamineoxide)가 환원, 단백질의 분해, 인지질과 같은 지질 성분의 산화로 인하여 생성되는 암모니아 질소 등의 저급 염기성 물질이 주를 이루며 선도가 낮아질수록 그 함량은 증가한다(Lim CY 등 1997). 신선한 어육의 경우 VBN 함량이 일반적 기준으로 5~10 mg%는 극히 신선한 어육, 15~25 mg%는 보통 선도의 어육, 30~40 mg%는 부패 초기의 어육, 50 mg% 이상인 경우 부패 정도가 심한 어육으로 판정한다(Song HN 등 2005).

중심합성계획에 의해 흑마늘 절임조건에 따른 VBN 함량의 변화를 분석한 결과는 Table 1과 같으며, Table 2에서와 같은 반응표면 회귀식을 얻었다. VBN의 함량 변화는 흑마늘 농도와 절임시간에 따라 1.47~1.89 mg%의 범위였으며, 절임시간이 길수록 유의적으로 VBN 함량이 증가하였다. 회귀식의 유의성은 결정계수가 44.02%로 비교적 낮았으나 적합결여검증(lack of fit) 결과 유의확률은 0.0349로 유의수준 0.01에서는 모형이 적합하다고 판단할 수 있고(Table 2) 정

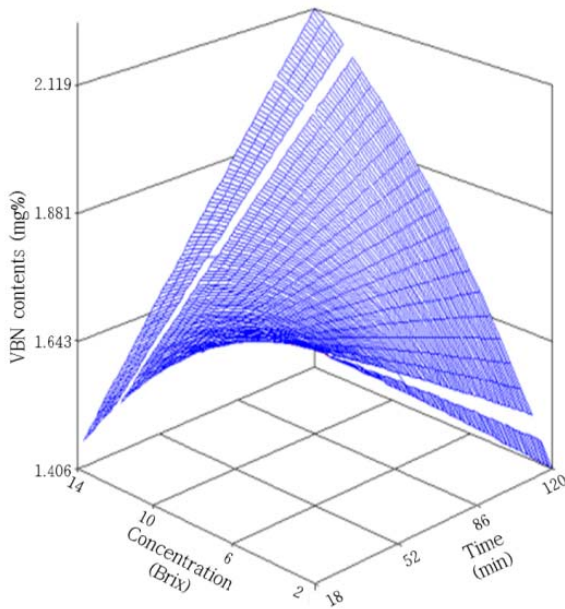


Fig. 1. Response surface for the effects of salted conditions on VBN contents of salted mackerel.

상점은 안장점이므로 능선분석을 통하여 적당한 반응에 있는 반응표면 값으로부터 흑마늘 추출물의 농도는 낮추고 시간을 높이는 경우 최소값을 얻을 수 있었는데(Fig. 1) 이에 따른 실제변수의 농도와 시간은 각각 3.17 brix, 80.5분이었고, 이 조건에서 VBN의 최소값은 1.625 mg%를 얻었다.

시판 간고등어의 휘발성염기질소 함량은 냉장품은 15.6~29.7 mg%, 냉동품은 6.3~10.4 mg%인데(Yoon MS 등 2009a), Song EJ 등(2009)은 5, 10 및 15% 커피박 추출물에 침지하여 제조한 간고등어의 VBN 함량을 측정된 결과 10일 까지는 시험구간에 차이를 보이지 않다가 급격한 산화가 시작된 저장 15일에 유의적인 변화를 나타내었으며, 15% 추출물의 처리는 고등어의 급격한 부패를 지연시키고 선도유지에 효과를 나타낸다고 보고하였다. 유자액을 처리하였을 때 도 육중에 존재하는 효소나 세균의 작용을 억제하는 효과를 나타내어 대조군에 비해 휘발성염기질소의 함량 증가는 완만하다는 보고(Jung BM 2004)도 있다. 본 연구에 사용된 생 고등어의 휘발성염기질소 함량은 1.75 ± 0.01 mg%였는데 흑마늘 추출액에 침지 후에도 유사한 범위를 유지하였으며, 어육의 삼투압을 상대적으로 높이는 효과를 나타내어 흑마늘 추출물의 처리는 고등어의 급격한 부패를 지연하는 효과가 있을 것으로 기대된다.

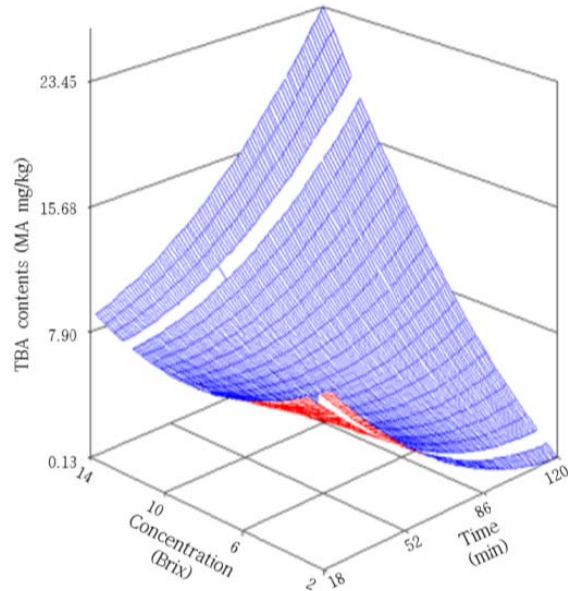


Fig. 2. Response surface for the effects of salted conditions on TBA contents of salted mackerel.

2. TBA 함량 변화

식품에 존재하는 불포화지방산은 공기 중에서 쉽게 산화되어 다량의 과산화물을 생성하여 식품의 품질을 저하시킨다. 고등어의 경우 불포화지방산 함량이 매우 높은 식품으로 어획 후 빠르게 산패되며, 이로 인한 비린내 때문에 가공이나 조리 시 많은 제한점을 가지고 있다. 따라서 고등어 가공품의 경우 지질 산화에 대한 안정성을 유지하는 것이 제품의 품질을 유지시키는데 매우 중요한 요인이다(Song EJ 등 2009).

Yoon MS 등(2009a)은 간고등어의 지질 산화는 원료 고등어의 지질산화 정도, 제조 및 유통 조건 이외에도 항산화 물질의 처리에 의하여도 어느 정도의 억제는 가능하다고 보고한바 있다.

고등어 절임을 위한 흑마늘 추출액의 농도 및 절임시간에 따른 TBA 함량변화는 Table 1에 나타내었다. TBA의 함량 변화는 13단계의 흑마늘 농도와 절임시간에 따라 3.13~12.24 MA mg/kg 범위였다. 정상점은 안장점으로 능선분석을 통해 농도는 낮추고 절임시간을 높이는 경우 TBA의 최소값을 얻을 수 있었다(Fig. 2). 이 때 농도는 3.5 brix, 시간은 84.4분

Table 2. Polynomial equations calculated by RSM program on VBN, TBA and shear force of salted mackerel

Response	Polynomial equations	R ²	Si
VBN	$Y = 1.765 + 0.030X_1 + 0.028X_2 - 0.028X_1^2 + 0.0931X_1X_2 - 0.0017X_2^2$	0.4402	0.6914
TBA	$Y = 5.510 + 2.196X_1 - 0.220X_2 + 0.849X_1^2 + 2.183X_1X_2 + 0.819X_2^2$	0.9191	0.0997
Shear force	$Y = 101.580 - 0.491X_1 + 6.619X_2 + 7.560X_1^2 - 4.493X_1X_2 - 3.890X_2^2$	0.8207	0.0312

Table 3. Polynomial equations calculated by RSM program on color value of salted mackerel

Response	Polynomial equations	Concentration	Time	Value
L	$Y = 36.894082 - 3.085346X_1 - 1.189415X_2 + 0.033502X_1X_1 - 1.227500X_1X_2 + 0.848748X_2X_2$	-0.871972	0.489555	39.75501
	$Y = 36.509925 - 3.462243X_1 - 1.225798X_2 + 1.641018X_1X_1 + 0.125000X_1X_2 + 0.528182X_2X_2$	-0.872860	0.487970	40.25662
	$Y = 35.614185 - 3.744990X_1 - 0.160577X_2 + 1.426251X_1X_1 - 0.970000X_1X_2 + 0.628510X_2X_2$	-0.801254	0.598324	40.12449
	$Y = 37.515815 - 2.999923X_1 - 0.946543X_2 + 0.194670X_1X_1 + 1.402500X_1X_2 + 0.327210X_2X_2$	-0.847411	0.530937	39.15644
a	$Y = 5.268351 + 3.618191X_1 + 2.144584X_2 + 1.295296X_1X_1 + 0.062500X_1X_2 + 1.155254X_2X_2$	-0.871972	0.489555	4.398334
	$Y = 5.288309 + 3.502116X_1 + 2.227979X_2 + 1.393484X_1X_1 + 0.360000X_1X_2 + 1.068385X_2X_2$	-0.872860	0.487970	4.481376
	$Y = 5.450342 + 3.551009X_1 + 2.125911X_2 + 0.950460X_1X_1 + 0.205000X_1X_2 + 1.358083X_2X_2$	-0.801254	0.598324	4.875172
	$Y = 5.050300 + 3.427495X_1 + 2.385893X_2 + 1.196807X_1X_1 + 0.197500X_1X_2 + 1.266828X_2X_2$	-0.847411	0.530937	4.540247
b	$Y = 13.713992 + 1.504935X_1 + 0.897726X_2 - 0.207674X_1X_1 + 0.320000X_1X_2 + 0.119924X_2X_2$	-0.871972	0.489555	12.57546
	$Y = 13.714163 + 1.688287X_1 + 0.885319X_2 + 0.368574X_1X_1 + 0.210000X_1X_2 + 0.030972X_2X_2$	-0.872860	0.487970	12.87127
	$Y = 13.504140 + 1.241152X_1 + 0.730248X_2 + 0.153543X_1X_1 - 0.300000X_1X_2 + 0.036008X_2X_2$	-0.801254	0.598324	13.20188
	$Y = 13.714163 + 1.711596X_1 + 0.498868X_2 - 0.178504X_1X_1 + 0.047500X_1X_2 + 0.021556X_2X_2$	-0.847411	0.530937	12.34907

에서 TBA의 최소값은 2.414 MA mg/kg이었다. TBA 함량에 대한 회귀식의 R²은 0.9191이며, 적합결여검증결과 유의확률은 0.0997로 유의수준 0.05내에서 모형의 적합성이 인정되었다(Table 2).

원두의 가열에 의해 생성된 수용성 갈색물질은 항산화 활성을 가지므로 커피박 열수추출물을 처리한 간고등어는 저장동안 지질산화가 억제되어 저장성이 증가한다고 보고되어 있다(Song EJ 등 2009). 녹차, dill weed, 키토산, 올리고당 및 키토산 혼합액을 고등어 fillet에 처리한 경우 이들 중 일부를 첨가한 혼합액을 처리할 때와 식염만을 처리한 대조구에 비해 산화가 더 억제되었다는 보고가 있으며(Shin SR 등 2006), 유자 착즙액과 자숙액을 처리한 고등어의 산화억제는 유자로부터 기인하는 ascorbic acid의 영향이라고 추정한다 Jung BM 등(2004)의 보고도 있다. 본 연구의 결과에서는 흑마늘에는 제조과정 중에서 생성된 갈변물질을 비롯하여 마

늘 자체의 성분에서 기인하는 페놀성 화합물과 함황화합물 같은 항산화성물질이 존재하므로 흑마늘 추출액에 고등어를 침지시키는 과정을 통하여 산화를 억제하는 것으로 판단된다.

3. 전단가의 변화

흑마늘 조미고등어 제조 조건 설정을 위한 독립변수인 흑마늘 추출물 농도와 절임 시간에 따른 전단가의 변화는 Table 1과 같다. 전단가는 79.93~121.00 cm/kg²의 범위였고, 실제변수인 농도 2.9 brix, 시간 75.1분에서 전단가는 최대값인 120.764041 cm/kg²이었다(Fig. 3). 회귀식의 결정계수는 0.8207이며, 유의확률 0.0312로 유의수준 0.01에서 모형이 적합하다고 할 수 있었다.

Hong JY 등(2005)은 감잎, 광향 및 초피 추출물을 처리하여 4℃에서 저장한 간고등어는 저장기간이 길어질수록 전단가가 낮아졌고, 광향 추출물에 절인 고등어가 다른 군에 비

해 정도가 더 낮았다고 하였다. 이는 저온삼투압탈수법에 의한 저염고등어의 저장안정성에 대한 연구에서 저장일수가 경과함에 따라 정도는 제품에 관계없이 감소하며, 응집력은 거의 변화가 없거나 다소 증가하는 경향이라는 Lee JS 등(1994)의 보고 및 본 연구의 결과와 유사한 경향이었다. Yoon MS 등(2009b)은 감태효소 가수 분해물을 이용한 고품질 간고등어의 지질산화 정도는 감태효소 가수 분해물 처리 간고등어가 무처리 간고등어에 비하여 적게 진행되었는데, 이러한 결과는 간고등어의 제조시 감태효소 가수분해물이 천연 항산화제로 이용 가능하다는 것을 시사한다고 보고하였다.

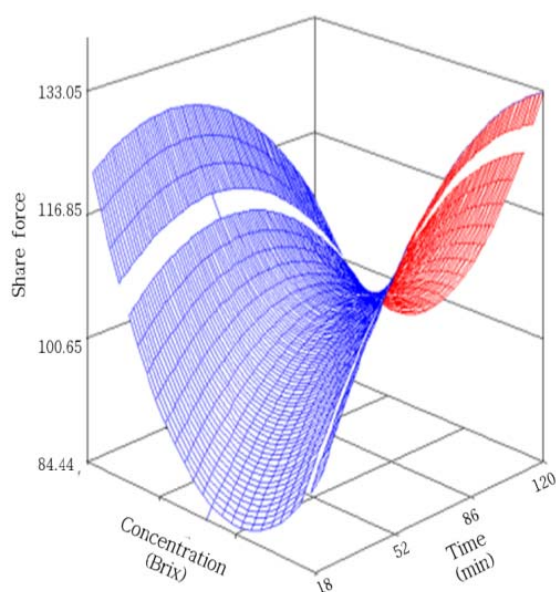


Fig. 3. Response surface for the effects of salted conditions on shear force of salted mackerel.

4. 색도 변화

흑마늘 추출액의 농도 및 절임 온도가 고등어의 주요 품질지표가 되는 VBN, TBA 함량 및 전단가의 변화에 미치는 영향을 분석하고, 이 때 고등어의 색에 대한 품질기준을 설정하고자 하였다. 품질지표 중 가장 중요한 지표로 판단되는 TBA 함량을 기준으로 색도의 범위를 산출하였으며, 실험은 4회 반복 실시되었으므로 TBA 값이 최소가 되는 4개의 값을 구하여 각각의 Hunter color의 L, a 및 b값을 반응표면식에 대입하여 최적 범위를 구하였다(Table 3). L값의 최적

범위는 39.16~40.26, a값의 최적 범위는 4.40~4.88이고, b값의 최적 범위는 12.35~13.20이었다.

실제 분석을 통하여 얻은 색도값 중(Table 1) 명도를 나타내는 L값은 $33.40\sim43.18\pm 1.74$ 였고, 적색도를 나타내는 a값은 2.36~15.70으로 범위가 매우 넓었으며, b값은 11.69~16.43의 범위였고 흑마늘 추출물의 농도와 절임시간에 유의적으로 증가하였다.

Hong JY 등(2005)은 감잎, 광향 및 초피 추출물을 처리하여 4℃에서 저장한 간고등어의 색도를 측정된 결과 고등어 배의 안쪽 부분은 저장기간이 길어질수록 명도(L) 값은 증가하지만 적색도(a) 값은 큰 차이가 없고, 25℃에서는 L, a 및 b값 모두 증가하는 경향을 나타내는데 이러한 경향은 처리된 추출물에 따라서 다소 상이하여 감잎과 초피 추출물에 절였을 때보다 광향 추출물에 절인 고등어군에서 적색도가 더 높았다고 보고한 바 있다. 어육은 저장 중 아미노카르보닐 반응 외에 지질 산화로 생성된 카르보닐 화합물과 선도 지하 과정에서 생성된 염기질소 등이 반응하여 점차 갈변화되는데, 항산화활성을 가진 생강추출물을 첨가함으로써 갈변화가 유의적으로 억제되었다는 보고(Lee KH 등 1998)로 미루어 볼 때 항산화활성이 있는 흑마늘 추출물은 고등어의 색에 대한 품질저하를 방지하는데 기여할 것으로 추정된다.

IV. 결론

고등어의 산화를 억제하고, 주요 품질지표를 유지할 수 있도록 흑마늘 추출물을 이용함에 있어 절임조건을 최적화하고자 중심합성계획에 따라 흑마늘 추출물의 농도(X_1)와 절임시간(X_2)을 독립변수로 하고, 휘발성염기질소(VBN, Y_1), 지질과산화물(TBA, Y_2) 및 전단가(Y_3)를 종속변수로 하여 반응표면분석을 실시하였다. VBN의 함량 변화는 흑마늘 추출물의 농도는 낮추고 시간을 높이는 경우 최소값을 얻을 수 있었는데 이에 따른 실제변수의 농도는 3.17 brix, 시간은 80.5분이었다. 이 조건에서 VBN의 최소값은 1.625 mg%였다. TBA의 함량 변화는 3.13~12.24 MA mg/kg 범위였는데 정상점은 안장점으로 능선분석을 통해 농도는 낮추고 절임시간을 높이는 경우 얻어진 TBA의 최소값은 2.414 MA mg/kg이었다. 이 때 농도는 3.5 brix, 시간은 84.4분이었다. 전단가

는 79.93~121.00 cm/kg² 범위였는데, 최대값인 120.764041 cm/kg²을 나타내는 농도의 실제변수는 2.9 brix, 시간은 75.1 분이였다. 최종 설정된 흑마늘 추출액의 농도 및 절임 시간에 따라 제조된 흑마늘 추출액 절임 고등어의 색에 대한 품질기준을 설정하고자 하였다. 품질지표 중 가장 중요한 지표로 판단되는 TBA 함량을 기준으로 색도의 범위를 산출하였으며, L값의 최적 범위는 39.16~40.26, a값의 최적 범위는 4.40~4.88이고, b값의 최적 범위는 12.35~13.20이였다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부 지자채연구소육성사업의 연구개발 성과 활용의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

Amagase H, Petesch BL, Matsuura H, Kasuga S, Itakura Y. 2001. Intake of garlic and its bioactive components. *J Nutr* 131(3): 955S-962S

Awazu S, Horie T. 1997. Antioxidants in garlic II. Protection of heart mitochondria by garlic extract and diallyl polysulfide from the doxorubicin-induced lipid peroxidation. In: *Nutraceuticals designer foods III garlic, soy and licorice*. Lanchance PA, ed. Food & Nutrition Press, Trumbull, CT. pp. 131-138

Ha JH, Lee YS, Heo SK, Bae DH, Park SK, Hwang SS, Ha SD. 2007. Combined effects of antibacterial film and storage temperature on self-life and microbiological safety of mackerel. *J Fd Hyg Safety* 22(4):317-322

Hong JY, Nam HS, Huh SM, Shin SR. 2005. Changes on the rheology of salted mackerel by treatment of Korean herbal extracts and methods of storage. *Korean J Food Preserv* 12(6):578-582

Jung BM, Chang GH, Jang MS, Shin SU. 2004. Quality characteristics of citron treated mackerel oil and fillet during refrigerated storage. *Korean J Food Sci Technol* 36(4):574-579

Lee GD, Lee JE, Kwon JH. 2000. Application of response surface

methodology in food industry. *Food and Industry* 33(1):33-45

Lee JS, Joo DS, Kim JS, Cho SY, Lee EH. 1994. The quality of salted and semi-dried mackerel processed by cold osmotic dehydration during storage. *Korean J Food Sci Technol* 26(4):422-427

Lee KH, Hong BI, Jung BC. 1998. Processing of low salt mackerel fillet and quality changes during storage. *Korean J Food Sci Technol* 30(5):1070-1076

Lee YK, Lee HS. 1990. Effects of onion and ginger on the lipid peroxidation and fatty acid composition of mackerel during frozen storage. *J Korean Soc Food Nutr* 19(4):321-329

Lim CY, Lee SJ, Lee IS, Kim JG, Sung NJ. 1997. The formation of N-nitrosamine during storage of salted mackerel, *Scomber japonicus*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26(1):45-53

Moon SK, Hong SN, Kim IS, Jeong BY. 2009. Comparative analysis of proximate compositions and lipid component in cultured and wild mackerel *Scomber japonicus* muscles. *Kor J Fish Aquat Sci* 42(5):411-416

Nagae S, Ushijima M, Hatono S, Imai J, Kasuga S, Matsuura H, Itakura Y, Higashi Y. 1994. Pharmacokinetics of the garlic compound S-allylcysteine. *Planta Medica* 60(3):214-217

Shin JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Sung NJ. 2008. Antioxidant activity of black garlic (*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37(8):965-971

Shin JH, Chung MJ, Kim HS, Kim HJ, Sung NJ. 2001. The effect of soybean and herbs on formation of N-nitrosamine during the fermentation of low salted anchovy. *Korean J Food Nutr* 14(3):204-210

Shin SR, Hong JY, Nam HS, Huh SM, Kim KS. 2006. Chemical changes of salted mackerel by Korean herbal extracts treatment and storage methods. *Korean J Food Preserv* 13(1): 18-23

Shin SU, Jang MS, Kwon MA, Seo HJ. 2004. Processing of functional mackerel fillet and quality changes during storage. *Kor J Food Preserv* 11(1):22-27

Song EJ, Kim JY, Lee SY, Kim KBWR, Kim SJ, Yoon SY, Lee SJ, Lee CH, Ah DH. 2009. Effect of roasted ground coffee residue extract on shelf-life and quality of salted mackerel. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38(6):780-786

Song HN, Lee DG, Han SW, Yoon HK, Hwang IK. 2005. Quality changes of salted and semi-dried mackerel fillets by UV treatment during refrigerated storage. *Korean J Food Cookery*

Sci 21(5):662-668

Yoon KY, Hong JY, Kim MH, Sho YS, Shin SR, 2007. Changes on the characteristics of salted mackerel treated extracts of edible plants during storage. *Korean J Food Preserv* 14(5):439-444

Yoon MS, Kim HJ, Park KH, Park JY, Lee JS, Jeon YJ, Son HJ, Heu MS, Kim JS. 2009a. Food quality characterizations of commercial salted mackerel. *J Kor Fish Soc* 42(2):123-130

Yoon MS, Kim HJ, Park KH, Shin JH, Lee JS, Jeon YJ, Son HJ, Heu MS, Kim JS. 2009b. Development and characterization of high quality salted mackerel using enzyme hydrolysates of *Ecklonia cava*. *Kor J Fish Aquat Sci* 42(6):545-554