

천연 염지제를 첨가한 오리훈제의 항산화 활성과 영양적 특성

박연옥[†]

완도군어린이급식관리지원센터

Antioxidant activities and nutritional characteristics of smoked duck marinated in natural curing agent

Bark, Yeon Ok[†]

Wando Center for Children's Foodservice Management, Wando, Jeonnam 537-800, Korea

ABSTRACT

Purpose: This study investigated the question of whether the addition of natural ingredients (pear fermented solution, celery powder, vitamin C) in curing agents may influence antioxidant activities and nutritional characteristics of smoked duck. **Methods:** Smoked duck samples with general or natural curing agent containing three additive ingredients were examined to determine total polyphenol contents, antioxidant activities, pH, TBARS, and food additives residue (nitrite ion, antioxidant, sodium glutamate). **Results:** Smoked duck with natural curing agent showed a higher level of total polyphenol content and antioxidant activities than smoked duck using general curing agent ($p < 0.05$). The pH and TBARS of smoked duck were significantly decreased by the addition of natural curing ingredients compared to those of smoked duck using general curing agent ($p < 0.05$). The residues of food additives were not detected in smoked duck using natural curing agent. **Conclusion:** Findings suggest that the addition of pear fermented solution, celery powder, and vitamin C in natural duck curing agent may improve the antioxidant activities and nutritional characteristics of smoked duck and provides health benefits.

KEY WORDS: natural, antioxidant, polyphenol, smoked duck, TBARS

서 론

최근 소비자들의 건강에 대한 관심이 증가하면서 양질의 단백질과 불포화 지방산을 함유한 오리고기가 웰빙 식품으로 각광을 받아 그 소비량이 매년 증가하고 있다.¹ 다양한 오리고기 섭취 방법 중 오리훈제 고기는 가정에서의 조리 용이성으로 인해 소비자들의 구매율이 높아지고 있으며² 이에 따른 훈제에 이용되는 염지제에 대한 관심도 증가하고 있다.

기존 오리훈제 가공 방법에서는 아질산나트륨이나 산화방지제, 글루타민산나트륨 (MSG) 등을 주성분으로 한 염지제를 이용하고 있다. 이러한 식품첨가물들에 대한 전반적 안전성은 알려져 있으나, 순도나 사용법 등에 따라 개개인에서 이러한 식품첨가물에 의한 두드러기나 혈관부종,

접촉성피부염, 아토피피부염과 천식 등 다양한 과민반응에 대한 보고들이 있어왔다.³ 따라서 합성 식품첨가물을 대신하여 다시마,⁴ 울금,⁵ 산야초 발효액,⁶ 오디⁷ 등 천연 기능성 소재를 사용하는 3무 오리훈제 제품들이 시도되고 있으며, 더욱 더 안전하고 위생적인 천연 염지제의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 일반 염지제에서 발색제, 산화방지제, 글루타민산나트륨을 빼고 천연 염지제 성분으로 배 발효액과 셀러리파우더, 비타민 C를 사용하여 오리훈제를 가공하고 일반 식품첨가물을 첨가한 오리훈제와 비교 분석함으로써 천연 염지제를 첨가한 오리훈제의 총 폴리페놀함량과 항산화활성 및 영양적 특성을 알아보고자 하였다.

Received: August 28, 2014 / Revised: September 15, 2014 / Accepted: November 21, 2014

[†]To whom correspondence should be addressed.

tel: +82-61-552-0042, e-mail: pyosmilegem@hanmail.net

© 2014 The Korean Nutrition Society

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구방법

실험 재료

오리는 나주에 위치한 도축장에서 매입하였으며 일반 염지제는 전문 판매 업체 (e-Food. Co. Chungju, Korea)를 통하여 구입하였다. 본 연구에서 사용한 염지제와 염지 농도 및 훈연과정은 실제 오리훈제 전문 업체의 제조과정을 기본으로 하여 실시하였다. 염지는 원료육에 식염, 질산염, 아질산염, 향신료, 설탕 및 조미료를 넣어서 처리하는 방법⁸으로 일반 염지제는 발색연육제, 에르솔빈산, 글루탐산나트륨 등 식품첨가물이 들어있는 염지제를 사용하였다. 그리고 천연염지제는 “천연물이란 육상 및 해양에 생존하는 동·식물 등의 생물과 생물의 세포 또는 조직배양산물 등 생물을 기원으로 하는 산물을 말한다⁹”라는 천연물신약연구개발촉진법의 정의에 따라 발색제, 산화방지제, 글루타민산나트륨을 빼고 배발효액과 셀러리파우더, 비타민 C를 추가로 더 첨가하였다. 따라서 본 연구에서는 일반 염지제 오리훈제는 일반 오리훈제 (S.D.G: smoked duck with general curing agent), 천연 염지제 오리훈제는 천연 오리훈제 (S.D.N: smoked duck with natural curing agent)로 명명하였다.

본 연구에서는 우리나라에서 재배되는 주품종인 신고를¹⁰ 이용하여 배발효액을 제조하였다. 배의 과심만 제거하고 껍질째 이용해 황설탕과 설탕을 1:0.7의 비율로 섞어 당침, 밀봉 하여 25°C 실온에 3개월 저장하였다. 초기 1개월간은 1주마다 당침액이 균질해지도록 섞어 주었다. 셀러리 파우더와 비타민 C는 염지제 전문업체 (e-Food. Co. Chungju, Korea)에서 구입하여 사용하였다.

오리는 오리뼈를 발골 한 후 천연염지제 및 일반 염지제와 각각 함께 진공 텀블러 (Micro 2000, Suhner, Switzerland)에서 24시간 혼합 (12시간/2 ± 2°C)을 실시하였다. 이후 훈연 오리고기는 훈연기 (IT-90404, Intertek, Korea)에서 훈연 (15분/50°C, 습도 40%)하고 다시 훈연 (30분/60°C, 습도 0%) 후 가열 (심부온도 75°C, 습도 99%)를 거쳐 제조되어 15°C 냉장고에서 냉장 보관하였다.

총폴리페놀 함량 측정

배발효액과 셀러리파우더는 증류수에 희석하여 사용하였고 오리훈제는 에탄올로 추출하여 시료로 사용하였다, 오리훈제 10 g에 에탄올 40 mL를 넣어 실온에서 48시간 추출한 후 3000 rpm으로 10분간 원심 분리하여 상층액을 시료로 사용하였다. 오리 훈제 시료의 총폴리페놀 함량은 AOAC의 Folin-Denis법¹¹을 일부 수정하여 Folin-reagent가 추출물의 페놀성 화합물에 의해 환원되어 몰리브덴청

색으로 발색되는 원리를 이용하여 정량하였다. 즉 각 시료 100 µL에 2% Na₂CO₃ 2 mL를 넣어 30분간 방치한 후 50% folin-ciocalteu 시약 100 µL 넣은 후 혼합하여 30분간 방치하고 spectrometer (Gene Spec III, JP/U-3010, Hitachi, Ibaraki, Japan)를 이용하여 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 gallic acid를 사용하였으며, gallic acid 검량선과 비교하여 총폴리페놀 함량 (mg/100g)을 구했다. 실험은 반복 수행하여 평균값을 사용하였다.

항산화활성 측정

두 가지 다른 염지제를 이용한 완성 오리훈제 제품의 항산화 활성 중 전자공여능은 안전한 라디칼인 DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl)에 대한 환원력을 측정된 것으로 Bliobip¹²을 변형하여 측정하였다. 양성 대조물질로는 BHT (Butylated hydroxy toluene) 100을 사용하였다. ABTS (2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)) 양이온 (ABTS⁺) 소거능 측정은 Shiddhuraju 등¹³의 방법을 변형하여 측정하였다. ABTS⁺ 양이온 소거능은 시료 첨가구와 무첨가구의 흡광도를 이용하여 백분율로 나타내었다.

pH와 TBARS (thiobarbituric acid reactive substance) 측정

각 일반 염지제와 천연염지제를 이용한 완성 오리 훈제 육의 pH와 TBARS도 측정 되었다. 시료 10 g을 증류수 90 mL에 희석시키고 pH meter (pH-200L, Schwarzenbach, Switzerland)로 5회 반복 측정하여 평균값을 구하였다. TBARS는 Witte 등¹⁴의 방법에 따라 측정하였다. TBARS 함량은 측정된 흡광도 수치에 5.88의 상수를 곱하여 구하였다.

식품첨가물 함량 측정

아질산염 잔존량은 AOAC의 colorimetric 방법¹⁵에 따라 분석하였다. 산화방지제 함량에 대한 분석은 Tanimura 등의 방법¹⁶을 참고하여 시험용액을 조제하여 사용하였다. 표준용액과 시험용액은 고속액체크로마토그래프에 주입하여 동일하게 실험하였으며, 컬럼은 역상계 컬럼인 Nova-PaK C₁₈ (Water Co., 3.9 mm × 150 mm, 4 µm)으로, 이동상의 유속은 분당 1 mL로서 이동상 A는 아세토니트릴·메탄올, 이동상 B는 5% 초산을 사용하여 기울기용리 (A:B = 40:60 → 90:10 (15분))로 UV 280 nm (WatersTM 486)에서 흡광도를 측정하였다. 글루타민산나트륨 함량은 액체 크로마토그래피에 의해 glutamic acid (GA)로서 정량하고 monosodium glutamic acid (MSG)의 양은 glutamic acid에 분자량비를 곱해서 환산하였다.

통계분석

실험에서 얻어진 성적은 SPSS/PC 18.0을 이용하여 두 실험군 (일반 염지제와 천연 염지제) 간의 유의성은 Independent 2 t-test를 이용하여 유의성을 검증한 후 $p < 0.05$ 수준에서 분석하였다.

결과 및 고찰

총 폴리페놀 함량 및 항산화활성

총폴리페놀 함량

일반 염지제와 배발효액, 셀러리 파우더, vitamin C를 첨가한 천연 염지제를 이용한 오리 훈제의 총 폴리페놀 함량은 Table 1에 제시하였다. 일반 염지제를 이용한 오리훈제의 총 폴리페놀 함량보다 (55 ± 3.5 mg/100g), 천연염지제를 이용한 오리훈제의 총 폴리페놀 함량이 유의적으로 높았다 (107 ± 2.4 mg/100g, $p < 0.05$). 이는 배발효액의 재료인 신고의 과피에 존재하는 다수의 폴리 페놀 성분인 arbutin, catechin, epicatechin, chlorogenic acid와¹⁷ 셀러리 파우더의 폴리페놀들에 의한 것으로 여겨지며¹⁸ 같이 첨가된 vitamin

Table 1. Total polyphenol contents (mg/100g) of two smoked duck, pear fermented solution and celery powder 10

Inspection item	Value (mg/100g)
S.D.G	55 ± 3.5
S.D.N	$107 \pm 2.4^*$
Pear fermented solution	71.2 ± 5.0
Celery powder 10	120.9 ± 2.0

*Asterisks present the significant differences between two independent groups as determined by Mann-Whitney test at a confidence level of 95% ※S.D.G: smoked duck with general curing agent, S.D.N: smoked duck with natural curing agent, Celery powder 10: decuple dilution of celery powder

Table 2. Antioxidant activities(%) of two smoked duck, pear fermented solution and celery powder 10

Inspection item	DPPH radical scavage (%)	ABTS ⁺ radical scavage (%)
S.D.G	50.8 ± 6.0^b	49.4 ± 10.6^b
S.D.N	85.2 ± 5.0^a	99.0 ± 12.0^a
S.D.G 10		3.0 ± 1.1
S.D.N 10		51.3 ± 6.0^b
BHT 100	20.6 ± 3.0^b	24.1 ± 4.0^c
Pear fermented solution	9.7 ± 3.7	14.2 ± 7.5
Celery powder 10	21.9 ± 0.3	56.1 ± 2.1

a-d Means with different superscripts significantly differ by ANOVA with Duncan's multiple range test at a confidence level of 95%. ※S.D.G : smoked duck with general curing agent, S.D.G 10 : decuple dilution of smoked duck with general curing agent, S.D.N : smoked duck with natural curing agent, S.D.N 10 : decuple dilution of smoked duck with natural curing agent, BHT 100 : centuple dilution of BHT

C가 폴리페놀의 안정성을 높인 것으로 사료된다.¹⁹

항산화 활성

2종 오리훈제의 항산화활성을 측정한 결과는 Table 2에 제시하였다. DPPH 라디칼 소거능은 일반 오리훈제 $50.8 \pm 5.0\%$, 천연 오리훈제 $85.2 \pm 6.0\%$ 로 천연 오리훈제의 라디칼 소거능이 유의적으로 높았다 ($p < 0.05$). 이는 대조군으로 사용한 BHT 100의 라디칼 소거능인 $20.6 \pm 3.0\%$ 보다 약 4배 정도 라디칼 소거능이 우수하였다. ABTS⁺ 양이온 소거능은 천연 염지제를 첨가한 오리 훈제 원액의 소거능이 강하여 10배로 희석하여 측정된 천연 오리훈제 10의 소거능이 $51.3 \pm 6.0\%$ 로 일반오리훈제 원액의 $49.4 \pm 10.6\%$ 보다 높았으며, 일반 오리훈제 10배 희석액 보다는 약 17 배 정도로 유의적으로 더 높았다 ($p < 0.05$). 또한 대조군으로 사용한 BHT 100의 소거능인 24.1% 보다 약 2배 더 높은 것으로 나타났으며 이 또한 같이 첨가된 vitamin C가 항산화 활성에 영향을 준 것으로 사료된다.¹⁹ 이러한 결과들을

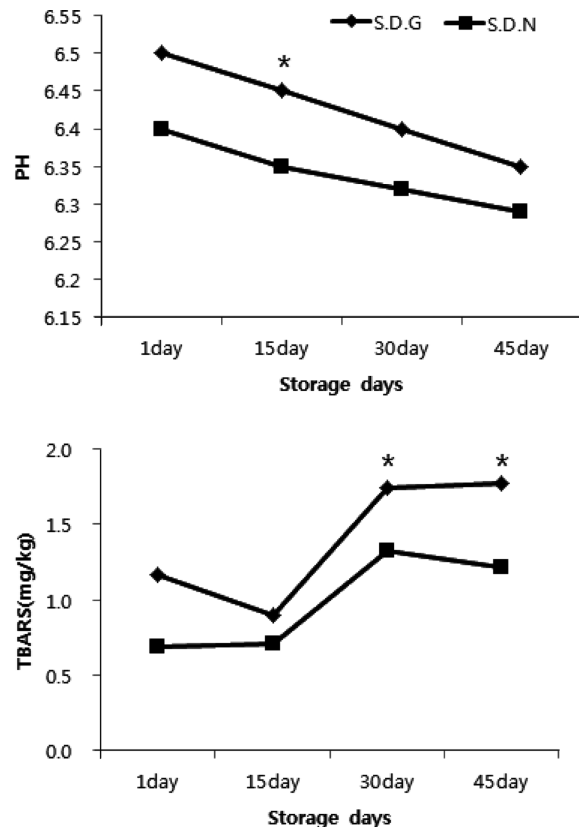


Fig. 1. Comparison of the pH and TBARS change in the S.D.G and S.D.N during the storage days
*Asterisks present the significant differences between two independent groups as determined by Mann-Whitney test at a confidence level of 95%. ※S.D.G : smoked duck with general curing agent, S.D.N : smoked duck with natural curing agent

Table 3. The food additives residue content of smoked duck marinated with natural curing ingredient

Inspection item	Result
Nitrite ion (g/kg)	0.00
Antioxidant (g/kg)	Non-detection
Sodium glutamate (g/kg)	Non-detection

통해 천연 오리훈제의 항산화 활성이 우수함을 확인하였다.

pH 및 TBARS 변화

가공한 오리훈제를 45일 동안 냉장보관하면서 실시한 pH와 TBARS 변화를 측정한 결과는 Fig. 1에 제시하였다. 두 실험군에서 모두 오리 훈제의 pH는 저장 기간이 길어지면서 전반적으로 서서히 감소하는 경향을 보였는데 천연 오리훈제가 일반 오리훈제 보다 더 낮은 경향이나 유의적인 차이는 거의 없었다.

오리 훈제육의 지방산패를 나타내는 TBARS는 두 군 모두 저장기간 동안 유의적으로 증가하였으나 천연 오리훈제가 일반 오리훈제보다 TBARS 값이 낮았다 ($p < 0.05$). 이러한 TBARS값의 변화는 식육의 지방산조성, pH, 시료의 크기, 온도에 의해 영향을 받으며 플라보노이드 색소들이 천연항산화제로 자동산화의 연쇄 반응을 억제하는 라디칼 저해제로 작용하므로²⁰ 본 연구에서 천연염지제로 이용된 배발효액, 셀러리 파우더, vitamin C 등의 폴리페놀 성분과 플라보노이드로 인하여 지방의 산패가 억제되어 천연염지제를 이용한 오리육의 산패가 일반 염지제를 이용한 오리육 보다 더딘 것으로 사료된다.

식품첨가물 잔류량

천연 염지제를 첨가한 오리훈제의 식품첨가물 잔류량은 Table 3에 제시하였다. 일반 오리훈제의 발색제로 사용하는 아질산염은 검출되지 않았으며, 산화방지제와 글루타민산나트륨 또한 검출되지 않아 합성첨가물을 사용하지 않음을 확인하였다. 특히 vitamin C는 훈연육 염지 시 아질산염에서 산화질소로 진행되는 것을 감소시키고 염지반응을 촉진시키기 위하여 부가적으로 사용되어 왔음을 생각해 볼 때²¹ 이는 오리훈제 제조 시 붉은 육색 발현에 직접적인 영향을 미치는 화학첨가제인 아질산염 또는 오리시즈닝을 사용하는 것보다는 vitamin C와 같이 붉은색 발현에 간접적으로 도움을 주는 재료를 사용하는 것이 소비자에게 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

본 연구에서 배발효액, 셀러리파우더, 비타민 C를 이용한 오리 훈연염지제는 기존의 일반 염지제에 비해 높은 총 폴리페놀을 함유하였고 항산화활성도 우수하였으며 지방산패가 억제되었다. 따라서 아질산염, 산화방지제 및 글루

탐산나트륨 등 식품첨가물이 미 첨가된 천연염지제는 기존 일반 오리훈제보다 영양학적으로 안전하다고 검토되었다. 이러한 다양한 천연물 소재를 이용한 천연 오리 염지제 개발은 소비자에게 다양한 선택의 기회와 영양학적 이점을 줄 것으로 생각된다.

References

- Kang GH, Jeong TC, Yang HS, Kim SH, Jang BG, Kang HS, Lee DS, Lee SJ, Joo ST, Park GB. Effects of packaging methods on color and lipid oxidation of duck meat during cold storage. *Korean J Poult Sci* 2006; 33(1): 7-14.
- Kang G, Cho S, Seong PN, Park K, Kang SM, Park BY. Effect of curing additives on color property of smoked duck meat. *Korean J Poult Sci* 2013; 40(3): 179-185.
- Oh JW. Allergic diseases in childhood and food additives. *Pediatr Allergy Respir Dis* 2010; 20(4): 212-218.
- Kim YW, inventor; Kim JI, assignee. Producing method of smoked duck containing a sea tangle extract. Republic of Korea patent 10-1139514. 2012 Apr 17.
- Shinchojayeondock Co., Ltd., inventors; Park YM, assignee. Method for manufacturing smoked duck containing curcuma longa using a curing agent and pyrolygneous liquid. Republic of Korea patent 10-0948262. 2010 Mar 11.
- Shim JH, Shim JH, Kim CH, Shim JR, Kim HJ, inventors; Choi KW, assignee. Method for manufacturing smoked sulfur-containing duck using fermented liquid of wild grass. Republic of Korea patent 10-0988138. 2010 Oct 8.
- Hansung Food Co. Ltd., inventors; Kim JI, assignee. Producing method of smoked duck containing mulberry leaves and mulberry components. Republic of Korea patent 10-1291242. 2013 Jul 24.
- Lo BS, Kim SS, Jang PS, Lee HK, Bark OJ, Song KB, Lee HS, Lee SB, Hwang KT. *Food processing & preservation*. Seoul: Suhaksa; 2009.
- Natural drug research and development promotion 1 of Article 2.
- National Institute of Horticultural & Herbal Science, Pear Research Station. Industrial condition and activation plan of pear. Suwon: National Institute of Horticultural & Herbal Science; 2010.
- Swain T, Hillis WE. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I-The quantitative analysis of phenolic constituents. *J Sci Food Agric* 1959; 10(1): 63-68.
- Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 1958; 181(4617): 1199-1120.
- Siddhuraju P, Mohan PS, Becker K. Studies on the antioxidant activity of Indian Laburnum (*Cassia fistula* L.): a preliminary assessment of crude extracts from stem bark, leaves, flowers and fruit pulp. *Food Chem* 2002; 79(1): 61-67.
- 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* 1970; 35(5): 582-585.
- Cunniff P; AOAC International. *Official methods of analysis*, 16th edition. Washington, D.C.: Association of Official Analytical Chemist; 1995.

16. Tanimura A, Fujii M, Yoshihira K, Ito Y, Shiro T. Analytical methods for additives in foodstuff. Tokyo: Kodan Scientific Co.; 1992.
17. Kang HK, Yoo YK, Lee SK. Effects of prestorage heat treatment on changes of phenolic compound contents and incidence of skin blackening in 'Niiitaka' pear fruits during cold storage. Korean J Hort Sci Technol 2003; 44(2): 197-200.
18. National Korean Medicine Laboratory. Private oriental medicine. Hongcheon: National Korean Medicine Laboratory; 2006.
19. Koo JO, Lim HS, Yoon JS, Lee AR, Seo JS, Lee JH, Sohn CM. Advanced nutrition. Goyang: Powerbook; 2013.
20. Keskinel A, Ayres JC, Hnyer HE. Determination of oxidative changes of meats by the 2-thiobarbituric acid method. J Food Technol 1964; 18: 223-228.
21. Shahidi F, Janitha PK, Wanasundara PD. Phenolic antioxidants. Crit Rev Food Sci Nutr 1992; 32(1): 67-103.