

## 牛肉脂肪質의 酸化에 미치는 간장의 抗酸化作用에 관한 研究

문갑순 · 최홍식\*

인제대학 식품영양학과 · \*부산대학교 식품영양학과

### Antioxidative Effect of Soybean Sauce on the Lipid Oxidation of Cooked Meat

Gab-Soon Moon and Hong-Sik Cheigh\*

Department of Foods and Nutrition, Inje College, Kimhae

\*Department of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan

#### Abstract

Four model systems of ground cooked meat (GCM), GCM-water (W), GCM-brine (B) and GCM-soybean sauce (S) were prepared and stored at 6°C for 5 weeks. The oxidative behavior of lipids in the systems and the antioxidative effects of soybean sauce on the lipid oxidation were studied during the period of storage. Tiobarbituric acid values and peroxide values of the systems of GCM, GCM-B and GCM-W were increased significantly with the storage time, however, those values of GCM-S were hardly changed during the time of 5 weeks storage. The decreases in the contents of dienoic/polyenoic fatty acids of neutral or phospholipid fraction in GCM-S system were found to be the lowest among the systems during the 5 weeks storage. And also the least development of rancid flavor evaluated by sensory score during storage were observed in GCM-S system. These results are suggested that soybean sauce in the systems plays an important role as an antioxidative material on the lipid oxidation.

#### 서 론

肉類의 근육 조직에 함유된 지방질은 불포화지방산의 함량이 높고 또 상당량의 인지질을 함유하고 있으므로 쉽게 지방질의 산화가 일어나며 이러한 현상은 산패취 발생과 품질 저하의 원인이 되고 있다. 지방질의 산화 방지를 위하여 여러 종류의 抗酸化劑들을 사용하고 있으나, 오늘날 合成抗酸化劑의 안전성에 관한 의문이 제기되면서 天然抗酸化劑 또는 天然抗酸化物質에 대한 관심은 더욱 높아지고 있다. 天然抗酸化劑 또는 天然抗酸化物質로는 ascorbic acid, tocopherol 류 외에 flavonoids와 그 유도체, (1,2) 갈변반응 물질, (3,4) 아미노산들, (5,6) 펩티드들, (7,8) 단백질 (9,10) 등이 알려져 있다.

한편 간장은 대두, 소맥등을 원료로 하여 만들어진 발효산물로서 대두 중의 flavon 물질, 각종 아미노산류, 펩티드들, 그리고 단백질 등이 함유되어 있고 또 간장의 흑갈색 색소는 melanoidine 물질로 밝혀져 있다. (11-13) 따라서 이와 같은 성분들을 함유하고 있는 간장은 脂肪質의 산화에 대한 抗酸化効력이 잠재되어 있을 것으로 사료된다. 지금까지 대두나 대두 제품의 항

산화작용에 관한 논문은 다수 보고되어 있으나, (1,2,14,15) 간장의 항산화작용에 관한 연구는 거의 없었다.

본 연구는 오랫동안 조미료로서 사용되어온 발효식품인 간장의 抗酸化作用을 살펴보기 위하여, 장조림 식품에서와 같은 牛肉과 간장 調理食品을 모델로 하되, 牛肉脂肪質의 산화 양상과 이때 牛肉脂肪質의 酸化에 미치는 간장의 영향을 검토하였으므로 그 결과를 보고코자 한다.

#### 재료 및 방법

##### 재료의 처리 및 model system의 조제

재료의 처리 및 model system의 조제 방법은 Fig. 1과 같다. 도살직후의 韓牛 우둔육 약6kg을 구입하여 -25°C에서 3일간 냉동하였다가 6°C에서 24시간 냉장하여 原料肉의 일반적인 전처리를 행하였다. 다음 지방층을 제거한 살코기 부분만을 초피에서 2회 세절하되 처음에는 6.8mm plate를, 나중에는 3.5mm plate를 이용하였다. 이와 같이 처리한 牛肉의 수분 함량은 74.8%, 조지방질은 2.0%, 조단백질은 20.4%였다.

이때 사용한 간장은 (株)미원(釜山)에서 常法(16)에

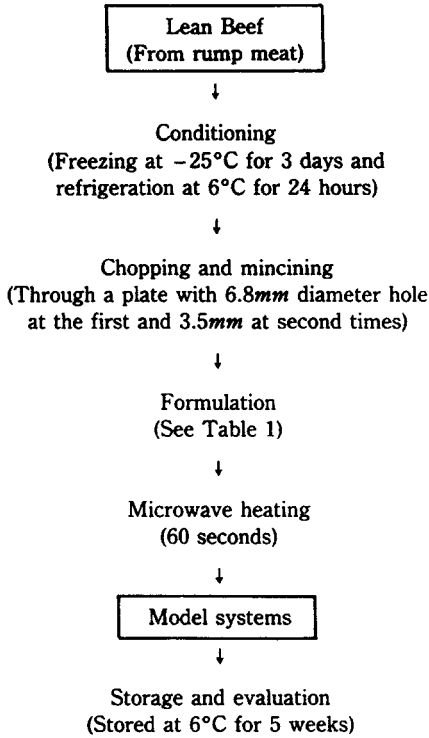


Fig. 1. Experimental flow diagram for preparation and analysis

따라 제조한 양조간장으로서 조단백질 7.13%, 조지방질 0.003%, 염농도 20%, 그리고 총 고형물 30.04%였다. Table 1과 같이, 처리 牛肉 10g 과 간장액 10 ml (또는 기타 용액 10ml)를 50ml 용 petri dish 에 담은 다음 60초간 microwave heating 을 행하여 4종의 시료를 만들었다. 즉 GCM(ground and cooked meat; 이하 GCM 으로 표기), GCM-water 와 GCM-brine 그리고 GCM-soybean sauce 등이며 이때 GCM-brine 및 GCM-soybean sauce 의 염농도는 Tabel 1에서와 같이 모두 같은 수준으로 조정하였다.

조제된 각 시료를 6°C에서 5주간 저장하면서 함유 지방질의 산화 양상을 TBA 값, 과산화물값, 지방산

조성 그리고 관능검사 등을 경시적으로 살펴보았다.

#### 저장중 지방질 산화 양상 측정 방법

TBA 값은 Tarladqis 등<sup>(17)</sup>의 방법으로 측정하였으며, 과산화물값은 먼저 Bligh 와 Dyer 법<sup>(18)</sup>으로 지방질을 추출하여 AOCS 常法<sup>(19)</sup>으로 측정하였다. 이때 petri dish 한개의 시료 분석을 1반복으로 하되, 3반복을 행하였다.

관능검사는 잘 훈련된 검사요원 10명에 의하여 저장 기간별로 향미에 대해서만 6점법으로 행하였다. 이때 1점은 산패취가 없는 것, 6점은 산패취가 심한 것으로 하였으며 유의성 검정에는 분산분석(ANOVA)과 Duncan 의 multiple range test<sup>(20)</sup>를 이용하였다.

한편 지방산의 조성은 저장 첫날의 GCM 과 6°C에서 5주 저장한 후의 각 시료들의 지방산 조성을 비교하였다. 이때 지방질의 추출은 Floch 등<sup>(21)</sup>의 방법을 따랐고 Sephadex G-25 column으로 지방질을 정제한 후 silicic acid column chromatography 로 각 지방질을 분획하여 중성, 당 및 인지지방질로 각각 분리하였다.<sup>(22)</sup>

다음 중성지방질과 인지지방질을 5% methanol 性 염산으로 methylation 시켜 gas chromatography 로 구성 지방산을 분석하였다.<sup>(22)</sup> 이때 기기는 Pye Unicam Series 304였고 flame ionization detector 를 사용하였으며, column 은 1.5m×4mm 의 stainless steel 이었고 carrier gas 는 질소 가스였으며 온도는 column 195°C, injector 250°C, detector 250°C 였다. 그리고 본 실험에서 사용한 sephadex G-25, 지방산 표준물질 등은 Sigma Chemical Co.(Saint Louis, USA)제품이었다.

#### 결과 및 고찰

##### TBA 값 및 과산화물값

각 시료들을 6°C, 5주 동안 저장하면서 저장 기간별 TBA 값 및 과산화물값의 변화를 살펴보면 Fig. 2 및

Table 1. Formulation of model systems with ground cooked meat and soybean sauce (or others)

Model system	Formulation of model system <sup>a)</sup>
GCM	Ground cooked meat (GCM) 10g only
GCM-Water (GCM-W)	GCM 10g + distilled water 10ml
GCM-Brine (GCM-B)	GCM 10g + salt solution 10ml <sup>b)</sup>
GCM-Soybean sauce (GCM-S)	GCM 10g + soybean sauce 10ml <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Sample of each system were weighed into 50ml glass petri dish, mixed and microwave heated for 60 seconds.

<sup>b)</sup> Salt solution was prepared as 2 parts of 20% NaCl solution and 3 parts of distilled water.

<sup>c)</sup> Soybean sauce was used after diluting as 2 parts of original soybean sauce (20% NaCl content) and 3 parts of distilled water.

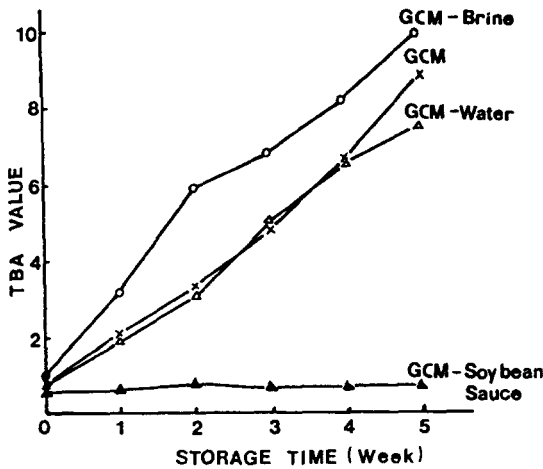


Fig. 2. Comparison of TBA value between model systems

Table 2. Peroxide value of model systems during the storage period (at 6°C)

Model system <sup>a)</sup>	Peroxide value (meq/kg)	
	Initial	Final (5 weeks)
GCM	5.93 ± 3.94 <sup>b)</sup>	84.3 ± 5.82
GCM-Water	4.61 ± 0.29	34.6 ± 11.34
GCM-Brine	3.83 ± 3.14	98.2 ± 11.26
GCM-Soybean sauce	3.81 ± 3.22	13.0 ± 2.31

<sup>a)</sup> See preparation and formulation condition of model system in Fig. 1 and Table 1.

<sup>b)</sup> Mean ± standard deviation

Table 2와 같다.

牛肉과 간장을 조합한 GCM-soybean sauce system의 TBA 값은 저장 기간 중 거의 增加하지 않았고 저장 初日의 값을 거의 그대로 유지하고 있었다. 그러나 GCM-brine, GCM, GCM-water 등의 system 들은 저장 기간 중 계속 산화가 진행되어 5주 경과 후에는 7.0 이상의 TBA 값을 보였으며, 그중에서도 GCM-brine system 에서 가장 높은 값을 보였다. 한편 저장 初日의 과산화물값은 모두 3.5~6.0의 값을 보였으나 6°C 5주 저장 후에는 GCM-soybean sauce system 의 13.0을 제외하고는 모두 높은 값을 보여 34.6(GCM-water system), 84.3(GCM system), 그리고 98.2(GCM-brine)를 나타내었다. 이와 같은 TBA 값 및 과산화물값의 변화는 간장을 조합한 GCM-soybean sauce system 에서 가장 높은 酸化安定性을 보였고, 따라서 간장 성분이 牛肉 지방질에 대하여 상당한 抗酸化作用을 하고 있음을 알 수 있었다.

냉장 온도로 저장한 新鮮肉에서도 급속히 지방질의 산화가 진행되고<sup>(23)</sup>, 냉동 조건에서도 서서히 산화 현상이 일어나며<sup>(24)</sup>, 열처리를 받은 食肉 지방질의 산화는 크게 가속화된다고 한다.<sup>(25-27)</sup> 따라서 간장이 조합되지 않은 기타 system에서의 높은 산화 현상은 이와 같은 이전의 보고와 일치하고 있다. 또한 식염이 조합된 GCM-brine system 은 특히 TBA 값 및 과산화물값이 높아서, 식염 첨가로 산화가 촉진되었다는 보고들<sup>(28-30)</sup>과 일치 하였다. 특히, GCM-soybean sauce system 에도 이와 동일한 수준의 식염이 함유되었음에도 상대적으로 거의 산화가 진행되지 않은 것은, 간장 성분의 抗酸化作用이 대단히 높기 때문으로 판단된다.

지방산 조성

저장 初日의 GCM system 과 6°C에서 5주 저장한 후의 GCM-soybean sauce, GCM-brine, GCM-water 그리고 GCM system 들의 중성지방질 및 인지지방질의 지방산 조성을 살펴본 결과 Table 3 및 Table 4와 같다. 저장 초의 중성지방질에는 올레산(47%), 팔미트산(24.3%), 스테아르산(15.0%) 등의 지방산이 많았고, 포화지방산은 42.6%, 그리고 모노엔 지방산은 52.1%였으며, 디엔 지방산(3.9%)과 폴리엔 지방산(0.4%)은 소량이었다. 이와 같은 저장 初日에서의 GCM 의 지방산 조성은 加熱牛肉 또는 原料牛肉에서 보인 以前의 연구 보고들과 대단히 유사한 결과였다.<sup>(31,32)</sup> 이러한 결과와 비교할 때 5주 저장 후의 이들 system 모두는 모노엔 지방산인 올레산, 팔미트산의 함유 비율이 상대적으로 낮아지고 반대로 팔미트산은 높아진 결과를 나타냈다. 그리고 포화지방산 및 불포화지방산들의 조성비도 이와 함께 변화하였음을 알 수 있었다. 그러나 이들 system 들 가운데서도 GCM-soybean sauce system 은 다른 system 들에 비하여 그 변화 폭이 가장 적었으며 따라서 비교적 안정한 상태를 유지하였다고 생각되었다. 일반적으로 牛肉 脂肪質의 酸化가 진행될 때 함유 총불포화지방산/총포화지방산의 비가 低下한다고 하였고 특히 올레산등의 지방산의 함유 비율이 낮아진다고 하였다.<sup>(33)</sup>

한편 인지지방질 획분은 비록 그 함량은 牛肉의 0.5~1.0%에 지나지 않으나 불포화지방산의 함량이 상대적으로 많기 때문에 牛肉製品의 주요 변패 원인이 된다는 보고가 있다.<sup>(34,35)</sup> 인지지방질 획분의 지방산은 저장 初日의 GCM system 의 경우 올레산(27.9%), 팔미트산(19.8%), 리놀레산(18.9%), 스테아르산(14.4%) 등이 주성분을 이루고 있었으며 牛肉 인지지방질 조성에서의 특성이라고 할 수 있는 아라키돈산은 6.3%를 함유하고 있었다. 이들 결과는 以前에 발표된

**Table 3. Fatty acid composition of neutrallipid fractions from model systems at initial and final storage days<sup>a)</sup>**  
(Area %)

Fatty acid	Initial	Final (5 weeks storage at 6°C)			
	GCM	GCM-S	GCM-B	GCM	GCM-W
14:0	2.4	2.5	2.0	2.5	2.5
16:0	24.3	25.2	26.1	27.0	25.9
16:1	5.1	5.1	4.6	4.8	4.6
16:2	0.9	0.8	0.9	1.2	1.0
17:0	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9
18:0	15.0	16.2	18.3	19.6	18.5
18:1	47.0	45.3	43.1	40.1	42.8
18:2	3.0	2.5	2.3	2.3	2.2
18:3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
20:0	trace	trace	trace	trace	trace
20:4	trace	0.1	trace	0.1	0.1
Unknown (UK) 1	0.7	0.2	trace	0.2	0.3
Unknown (UK) 2	0.1	0.4	0.5	0.6	0.6
Unknown (UK) 3	0.1	0.4	0.5	0.3	0.2
Saturated acid	42.6	44.7	45.3	49.9	47.8
Monoenoic	52.1	50.4	47.7	44.9	47.4
Dienoic	3.9	3.3	3.2	3.5	3.2
Polyenoic	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6

<sup>a)</sup> Conditions of model system are described in Fig. 1 and Table 1.

결과들과 대체로 유사한 조성을 보였다.<sup>(31,33)</sup> 그러나 각 system 들을 5주 동안 저장하였을 때 불포화지방산의 조성 변화가 역시 주목되었고 특히 아라키돈산 함량의 감소 및 디엔지방산의 감소 현상이 있었다. 전반적으로 저장 결과, 폴리엔지방산의 감소 경향이 현저하였으며, 이러한 경향은 GCM-soybean sauce system에서 보다 GCM-brine, GCM, GCM-water system 들에서 더 심하였다. 따라서 폴리엔지방산의 감소 현상과 산화 그리고 산패취 생성과의 관련이 서로 있을 것으로 판단되며, GCM-soybean sauce system에서 이러한 현상이 가장 낮을 것으로 사려된다.

#### 변패취에 대한 관능검사

각 system 들을 6°C 에서 저장하면서 저장 기간(2, 4, 5주)에 따른 변패취 생성에 대한 관능검사 결과 Table 5와 같이 저장중 서서히 가열 牛肉의 신선한 향취가 줄어들고 있었다. 그리고 2주 저장 후에는 GCM 및 GCM-water system에서, 5주 후에는 system 들 모두에서 변패취를 느낄 수 있었으며 GCM-water, GCM-brine, GCM, GCM-soybean sauce system의 順으로 변패취의 생성 정도가 낮아지고 있었다. 이미 가

공 우육의 향미에 대한 관능검사 결과는 同試料의 TBA 값과 높은 상관관계를 나타낸다고 하며, 변패취는 지방질의 산패 현상에 의한다고 보고되어 있다.<sup>(25,35)</sup> 이러한 사실은 본 연구에서도 일치하는 것으로, GCM-soybean sauce system에서 거의 TBA 값이 증가하지 않았고 관능검사 결과에서도 가장 변패취 발생이 낮았다.

#### 요 약

牛肉 지방질의 산화에 미치는 간장의 抗酸化作用을 살펴보기 위하여 GCM(ground and cooked meat), GCM-water, GCM-brine, GCM-soybean sauce system 들을 6°C에서 5주간 저장하면서 TBA 값, 과산화물값, 지방산 조성 및 관능검사를 행하였다.

저장 기간 중 TBA 값 및 과산화물값의 경우 GCM-soybean sauce system에서는 거의 변화가 없이 낮았으나 기타 system 들에서는 현저한 증가 현상이 있었으며 특히 GCM-brine system에서 심하였다. 각 system 들의 지방산 조성에서는 모노엔지방산 및 폴리엔 지방산의 함량이 변화하였으며, 저장 후 중성지방

**Table 4. Fatty acid composition of phospholipid fractions from model systems at initial and final storage days<sup>a)</sup>**  
(Area %)

Fatty acid	Initial	Final (5 weeks storage at 6°C)			
	GCM	GCM-S	GCM-B	GCM	GCM-W
14:0	2.7	2.9	2.3	2.5	3.1
16:0	19.8	20.4	20.6	21.3	20.5
16:1	2.7	3.8	3.3	5.7	5.3
16:2	trace	0.9	1.0	0.4	0.4
17:0	1.8	2.5	4.4	2.6	1.9
18:0	13.3	14.0	15.4	14.5	13.6
18:1	29.0	29.1	27.0	27.6	25.3
18:2	18.9	16.3	15.1	15.7	16.0
18:3	0.9	0.8	0.6	0.7	0.9
20:0	trace	trace	trace	trace	trace
20:4	6.3	5.0	3.1	3.3	4.5
Unknown (UK) 1	2.7	2.9	1.6	1.5	2.4
Unknown (UK) 2	trace	0.5	4.6	3.1	4.3
Unknown (UK) 3	0.9	0.5	0.4	0.4	0.5
Unknown (UK) 4	0.9	0.4	0.6	0.7	0.9
Saturated acids	37.6	39.8	42.7	40.9	39.1
Monoenoic	31.7	32.9	30.3	33.3	30.6
Dienoic	18.9	17.2	16.1	16.1	16.4
Polyenoic	7.2	5.8	3.7	4.0	5.4

<sup>a)</sup> Conditions of model system are described in Fig. 1 and Table 1.

**Table 5. Sensory score of flavor on the model systems during the period of storage (at 6°C)**

Storage period (week)	Sensory score of model system <sup>a),b)</sup>				Remarks <sup>d)</sup>
	GCM(A)	GCM-W(B)	GCM-B(C)	GCM-S(D)	
2	3.8±0.42 <sup>c)</sup>	3.4±0.52	3.1±0.88	2.9±0.74	<u>A,B,C,D</u> ,*
4	4.7±0.78	5.1±0.67	4.1±0.57	3.8±0.42	<u>A,B,C,D</u> ,*
5	4.8±0.63	6.0±0.00	5.0±0.94	4.3±1.25	<u>A,D,B,C</u> ,*

<sup>a)</sup> See preparation and formulation condition of model systems in Fig. 1 and Table 1.

<sup>b)</sup> Based on a 6 point scale (1; excellent fresh flavor, 6; very strong rancid flavor).

<sup>c)</sup> Mean ± Standard deviation

<sup>d)</sup> The systems underscored by a common line are not different at 0.5% level (\*).

질 획분에서는 리놀레산이, 또한 인지지방질 획분에서는 아라키돈산의 함량이 상대적으로 감소하여 저장 중 산패가 상당히 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 GCM-soybean sauce system에서 가장 그 변화가 적었다. 그리고 관능검사에서 나타난 변패취는 GCM-water 및 GCM system에서 2주 후에 각각 나타났으며 5주 후에는 systme 모두에서 나타났으나 GCM-soybean sauce system에서 가장 낮은 변패취 생성 결과를 보였다. 그러므로 이와 같은 결과들을 종합해 볼 때 간장

은 牛肉 지방질의 산화 억제 효과가 현저한 것으로 판단되었다.

#### 감사의 말

본 연구는 농원문화재단의 연구비 지원으로 일부 이루어 졌으며, 이에 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. Pratt, D.E. and Watts, B.M.: *J. Food Sci.*, **29**, 27 (1964)
2. Pratt, D.E.: *J. Food Sci.*, **37**, 322 (1972)
3. Kirigaya, N., Kato, H. and Fujimaki, M.: *Agric. Chem. Soc. (Japan)*, **43**, 484 (1968)
4. Yamaguchi, N. and Koyama, Y.: *J. Food Sci. & Technol.*, (Japan), **14**, 106 (1967)
5. Marcuse, R.: *Nature*, **183**, 836 (1960)
6. Karel, M., Tannenbaum, S.R., Wallace, D.H. and Maloney, H.: *J. Food Sci.*, **31**, 892 (1966)
7. Bishov, S.J., Masuoka, Y., and Kapsalis, J.G.: *J. Food Processing and Preservation*, **1**, 153 (1977)
8. Lim, D. and Shipe, W.F.: *J. Dairy Science*, **55**, 753 (1972)
9. Pokony, J., Janicek, G. and Vasakova, M.: *Sb. Vysoke Scoly Chem Technol. Praze. Potravinarska Technol.*, **5**, 161 (1961)
10. Kajimoto, G. and Kamo, K.: *Etyo To Shokryo*, **16**, 510 (1964)
11. Kurono, K. and Katsume, E.: *Agric. Chem. Soc. (Japan)*, **3**, 594 (1927)
12. Kato, H., Yamada, Y., Izaka, K., Sakurai, Y.: *Agric. Chem. Soc. (Japan)*, **35**, 412 (1961)
13. Okuhara, A.: *Kagaku to Seibutsu*, **10**, 383 (1972)
14. Hammerschmidt, P.A. and Pratt, D.E.: *J. Food Sci.*, **43**, 556 (1978)
15. Gyorgy, R., Murata, K. and Ikehata, H.: *Nature*, **203**, 870 (1964)
16. 佐藤信: 食品の熟成, 光琳, 東京, 237 (1984)
17. Tarladgis, B.G., Watts, B.M. and Younathan, M.T.: *J. Ame. Oil Chem. Soc.*, **37**, 44 (1960)
18. Bligh, E.G., and Dyer, W.J.: *Canadian J. Biochem. and Physiology*, **37**, 911 (1959)
19. Am. Oil Chem. Soc.: *Official and Tentative Method*, Illinois (1980)
20. Larmond E.: *Methods for Sensory Evaluation*, Canada department of Agriculture. (1970)
21. Folch, J., Lees, M. and Sloane Stanley, G.H.: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497 (1957).
22. Christie W.W.: *Lipid Analysis*, 2nd Edi., Pergamon Press (1982)
23. Green, B.E.: *J. Food Sci.*, **34**, 110 (1969)
24. Kesinkel, A., Ayres, J.C. and Synder, H.E.: *Food Technol.*, **18**, 223 (1964)
25. Tims, M.J. and Watts, B.M.: *Food Technol.*, **12**, 240 (1958)
26. Sato, K. and Hegarty, G.R.: *J. Food Sci.*, **36**, 1098 (1971)
27. Yamaguchi, K.: *Bull. Fac. Agric., Miyazaki Univ.*, **19**, 147 (1972)
28. Chang, I. and Watts, B.M.: *Food Res.*, **15**, 313 (1950)
29. Lea, C.H.: 'Rancidity in Edible Fats.', Chemical Publishing Company, New York, 214 (1939)
30. Ellis, R., Currie, G.T., Thornton, F.E., Bollinger, N.C. and Gaddis, A.M.: *J. Food Sci.*, **33**, 555 (1968)
31. Gocalp, H.Y., Ockerman, H.W., Plimpton, R.F. and Harper, W.J.: *J. Food Sci.*, **48**, 829 (1983)
32. Lawrie, R.A.: 'Meat Science', Pergamon Press, 3rd Ed., 117 (1979)
33. Jiang Q., Ohshima, T., Wada, S. and Koizumi, C.: *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **32**, 349 (1985)
34. Younathan, M.T. and Watts, B.M.: *Food Res.*, **25**, 538 (1960)
35. Wilson, B.R., Pearson, A.M. and Shorland, F.B.: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 7 (1976)

---

(1986년 7월 14일 접수)