

패류 건제품의 저장 중 지질산화

조호성 · 조태용 · 이강호 · 이남걸* · 주동식 · 김경업** · 이종호**
부경대학교 식품공학과, *동명대학 식품가공과, **경상대학교 식품영양학과

Lipid Oxidation in Dried Shellfish during the Storage

Ho-Sung CHO, Tae-Yong CHO, Kang-Ho LEE, Nahm-Gull LEE*,
Dong-Sik JOO, Gyeong-Eup KIM** and Jong-Ho LEE**

Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

*Department of Food Technology, Tong Myong College, Pusan 608-740, Korea

**Department of Food Science and Nutrient, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

In this study, oxidative deterioration of dried sea mussel and baby clam stored at $4 \pm 2^\circ\text{C}$ and $25 \pm 2^\circ\text{C}$ were investigated. Acid value of samples were higher at 25°C than those at 4°C throughout the storage period. And it was higher in dried baby clam than in sea mussel regardless of storage temperatures. Peroxide value of dried sea mussel and baby clam stored at 25°C tended to decrease after 30 and 60 days, respectively. Thiobarbituric acid and carbonyl value of samples stored at 4°C were higher than those stored at 25°C throughout the storage period. In case of sea mussel, however they were lower stored at 4°C than at 25°C in 30 days. Amino nitrogen increased until 60 days and then decreased in all samples. Fluorescence intensity associated with interaction between carbonyl compound and amino compound was increased with storage temperature and time but it decreased slowly after 60 days.

Key words: dried sea mussel and baby clam, amino nitrogen, storage, oxidative deterioration

서 론

어류 건제품에 발생하는 지질산화는 고도불포화지방산의 산화에 따른 반응생성물이 단백질 등의 amino 화합물과 반응하여 변색, 이미, 영양가 손실 등을 일으킬 뿐 만 아니라, hydroperoxide나 불포화 aldehyde 등과 같은 독성 물질을 생성하여 품질을 저하시킨다(Gardner, 1979; Nielsen, 1981). 이러한 산화반응은 인지질이 중성지질보다 불포화지방산 함량이 높고, 질소염기를 함유하고 있기 때문에 더욱 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(座間, 1970). 또한 지질과 단백질의 상호반응에 의해 갈변과 형광물질이 생성되는데, 수산가공품의 갈변은 당-amino 반응보다는 주로 지질의 산화로 인한 carbonyl 화합물과 여러가지 amino 화합물간의 반응이 주 역할을 한다(Fujimoto et al., 1971; Fujimoto and Kaneda, 1973).

본 연구에서는 전보(Lee et al., 1998)에 이어 패류 건제품의 저장 ($4 \pm 2^\circ\text{C}$ 및 $25 \pm 2^\circ\text{C}$) 중 지질의 산화에 의한 품질저하의 양상에 관해서 지질과 단백질의 상호반응을 중심으로 검토하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

(1) 재 료

전보(Lee et al., 1998)와 동일한 시료를 사용하였다.

(2) 건제품 제조 및 저장

시료를 수돗물로 잘 씻은 다음 100°C 의 물에 약 10분간 자숙하여 탈각한 후, 육의 건조 중 발생하는 표면경화를 방지하기 위해 육의 중심을 +자형으로 칼집을 내었다. 이것을 상자형 열풍건조기(삼화공사, 한국, 풍속: 1.8 m/sec)로 50°C 에서 10시간 건조하여 최종 수분함량이 10% 정도가 되도록 건제품을 제조하였다. 이것을 폴리에틸렌 필름으로 합기포장하여 저온($4 \pm 2^\circ\text{C}$)과 실온($25 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 각각 120일간 저장하면서 30일 마다 시료를 취하여 실험하였다.

2. 방 법

(1) 일반성분 및 수분활성의 측정

일반성분은 상법, 수분활성은 Koizumi et al. (1980)의 방법에 따라 대형 Conway unit (87 mm i.d.)를 사용한 개량 간이 수분활성 측정법으로 측정하였다.

(2) 시료유의 조제 및 지질특가

저장 중의 시료를 Folch et al. (1957)의 방법에 따라 추출하여 시료유로 사용하였으며, 산가는 N/10 KOH/methanol 용액을 사용하는 日本油化學學會(1984)의 방법에 따라 측정하였다. 그리고 과산화물가는 포화 KI 용액을 사용하는 AOAC법(1982), TBA가는 Tarladgis et al. (1960)의 수증기 증류법 그리고 카르보닐가는

2.4 DNPH/benzene 용액을 사용하는 Henick법 (1954)에 의해 측정하였다.

(3) 아미노질소의 측정

Spies and Chamber (1951)의 동염법에 의해 비색 정량하였다.

(4) 형광물질의 측정

전보 (Lee et al., 1998)와 동일한 방법으로 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 저장시료의 일반성분

열풍건조기에 의하여 건조된 시료의 일반성분을 Table. 1에 나타내었다. 홍합과 바지락의 수분함량은 11.6%, 12.7%였고 이때의 수분활성은 0.59와 0.61이었다. 조지방은 생시료의 경우 홍합, 바지락이 각각 1.2%와 1.1%로 아주 낮았으나 건조 후에는 8.7%와 9.5%로 그 함량이 상대적으로 높아졌으며, 조단백질의 경우도 71.4%와 70.1%로 증가하여 이들 두 성분간의 반응이 클 것으로 생각된다. 한편 환원당은 건조 후 홍합, 바지락이 각각 1.2%와 1.0%로 비교적 낮은 값을 나타내었다.

2. 지질의 산패도 변화

패류 건제품의 저장 중 산가의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 홍합과 바지락 모두 25°C 저장구가 4°C 저장구보다 높은 값을 유지했으며, 저장온도에 관계없이 바지락이 홍합보다 생성된 유리지방산의 양이 많았다. 또한 산가는 두 종 모두 저장 초기인 30일까지 급격히 증가한 다음 저장 120일까지 완만한 증가 현상을 보였다. 과산화물가의 변화는 (Fig. 2), 25°C 저장구의 경우 홍합은 저장 60일까지, 바지락은 저장 30일까지 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었으나, 4°C 저장구에서는 저장 중 과산화물이 지속적으로 축적되었다. TBA는 (Fig. 3), 홍합의 경우 4°C 저장구가 저장 30일경에만 25°C 저장구보다 낮은 값을 나타내었을 뿐, 그 이후는 25°C 저장구보다 높은 값을 유지하며 증가하였다. 바지락도 4°C 저장구가 25°C 저장구보다 다소 높은 값을 유지하였으며, 25°C 저장구는

Table 1. Chemical composition of dried sea mussel and baby clam

Composition (%)	Sea mussel	Baby clam
Moisture	11.6	12.7
Crude lipid	8.7	9.5
Crude protein	71.4	70.1
Crude ash	6.6	6.7
Reducing sugar	1.2	1.0
Water activity	0.59	0.61

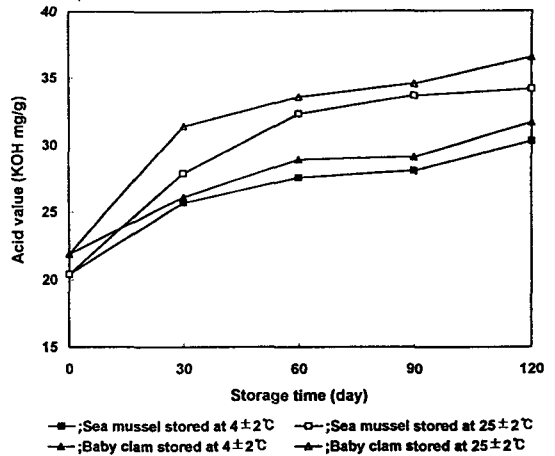


Fig. 1. Changes in acid value during the storage of dried sea mussel and baby clam at 4 ± 2°C and 25 ± 2°C.

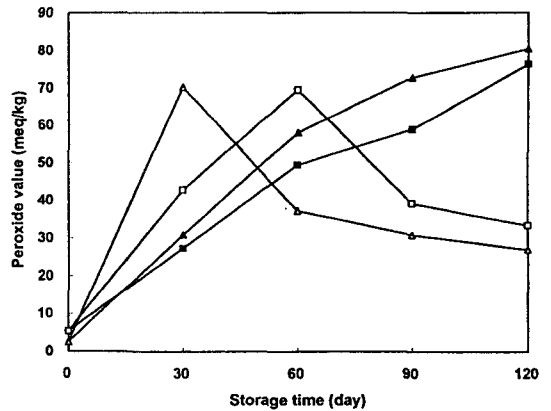


Fig. 2. Changes in peroxide value during the storage of dried sea mussel and baby clam at 4 ± 2°C and 25 ± 2°C. Symbols in this figure are the same as in Fig. 1.

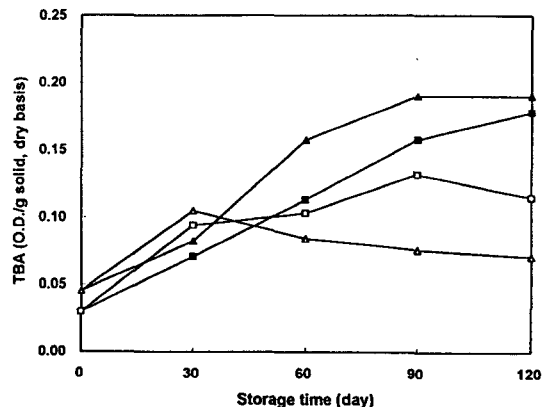


Fig. 3. Changes in thiobarbituric acid during the storage of dried sea mussel and baby clam at 4 ± 2°C and 25 ± 2°C. Symbols in this figure are the same as in Fig. 1.

저장 30일 이후에는 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 카르보닐가도 (Fig. 4), 다소의 차이는 있었으나 TBA와 비슷한 경향이였다. 이러한 결과는 산가와는 상반된 경향을 나타내는 것으로 지질의 산화가 25°C 저장구가 보다 많이 일어났음에도 불구하고, carbonyl 화합물의 양이 오히려 4°C 저장구가 많은 것은 Sinnhuber and Yu (1958)가 제안한 것처럼 지질산화 2차 생성물인 aldehyde가 단백질 혹은 그 밖의 성분과 반응하여 소실된 것으로 보이며 또한 이와 같은 반응이 4°C 저장구보다 25°C 저장구에서 더욱 활발히 일어난 것으로 생각된다. Takiguchi (1992)도 자건멸치를 -30°C, -20°C, 0°C, 20°C 및 30°C에서 각각 240일 동안 저장하였을 때 저장 초기에는 높은 온도에서 저장한 것일수록 카르보닐가가 높았으나 저장 60일 이후에는 0°C 이하 저장구는 그 값이 저장온도에 비례하여 증가하였으나, 이에 비해 20°C와 30°C 저장구는 감소하였다고 보고하여 본 실험과 유사한 경향을 나타내었다.

이와 같이 지질의 2차 산화생성물인 malonaldehyde와 같은 carbonyl 화합물은 장기저장시 산화가 진행됨에 따라 단백질, 아미노산, 아미노기를 함유한 인지질 등과 반응하여 서서히 감소하며 저장온도가 높을수록 그 반응이 활발하게 일어나는 것으로 생각된다.

3. 아미노질소 함량의 변화

저장 중 아미노질소 함량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 두 종 모두 저장 60일까지는 아미노질소 함량이 크게 증가하다가 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 저장 60일까지는 단백질이 분해되어 유리아미노산 함량이 증가하였으나, 그 이후에는 생성된 유리 아미노산이 다른

물질과 결합하거나 분해된 것으로 생각된다. Byun et al. (1978)은 상당량의 carbonyl 화합물과의 반응에 의해 아미노질소 함량이 감소된다고 하였으며, Takiguchi (1987)는 자건멸치 저장 중 유리아미노산의 함량이 저장온도가 높을수록 크게 감소하였다고 보고하였다. 본 실험의 결과에서도 25°C 저장구가 4°C 저장구보다 더욱 크게 감소하는 경향이였다. 따라서 저장 30일까지는 25°C 저장구가 4°C 저장구보다 유리아미노산의 함량이 높아 단백질의 분해가 25°C 저장구가 더 빠르게 일어났으나, 이후에는 4°C 저장구보다 빠른 감소를 나타낸 것은 유리아미노산이 지질 2차 생성물과 활발히 반응을 일으켰기 때문이라 생각된다.

4. 형광강도의 변화

지질산화생성물과 단백질, 아미노산, 인지질의 amino기 등과의 반응성을 살펴보기 위하여 측정된 형광강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 전반적으로 바지락이 홍합보다 형광강도가 높았고, 25°C 저장구가 4°C 저장구보다 큰 값을 나타내어 전술한 carbonyl 화합물과 아미노질소의 변화와 깊은 연관이 있었다. 저장 60일까지는 형광강도가 전체적으로 증가하였으나 그 후는 서서히 감소하였다. 이것은 저장 초기에는 지질산화생성물인 malondialdehyde 등과 같은 carbonyl 화합물들이 서로 중합하거나 단백질, 아미노산, 인지질의 amino기와 반응하여 형광을 나타내는 R-N=CH-CH-NH-R 구조를 가진 schiff base 화합물들이 많이 생겼으나, 60일 이후에는 carbonyl-amino 화합물이 aldol 축합 등으로 고분자화되어 형광을 나타내는 구조를 가진 화합물이 점차 감소된 것으로 추정된다 (MacDonald et al., 1980; Nolan et al., 1989; Hasegawa et al., 1992).

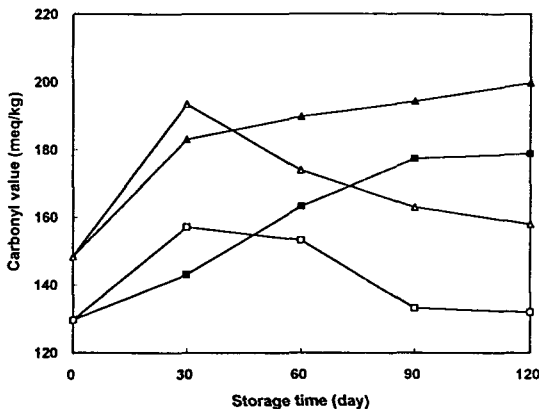


Fig. 4. Changes in carbonyl value during the storage of dried sea mussel and baby clam at $4 \pm 2^\circ\text{C}$ and $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Symbols in this figure are the same as in Fig. 1.

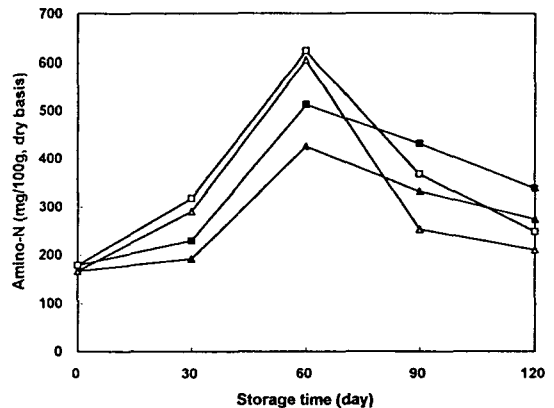


Fig. 5. Changes in amino nitrogen during the storage of dried sea mussel and baby clam at $4 \pm 2^\circ\text{C}$ and $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Symbols in this figure are the same as in Fig. 1.

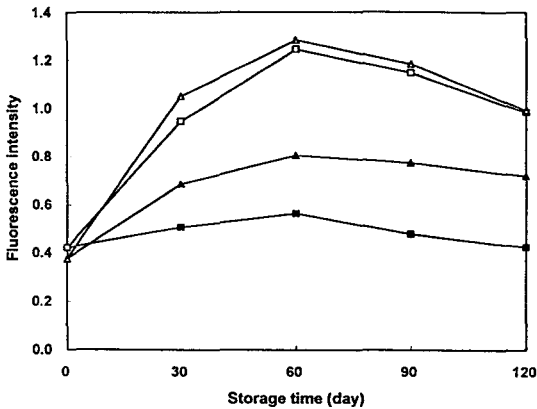


Fig. 6. Changes in fluorescence intensity during the storage of dried sea mussel and baby clam at $4 \pm 2^\circ\text{C}$ and $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Symbols in this figure are the same as in Fig. 1.

요 약

패류 건제품의 지질산화는 주로 단백질과의 상호반응에 의해 변색, 산패취 등을 일으키며 또한 산화로 인해 hydroperoxide나 불포화 aldehyde 등과 같은 독성물질을 생성한다고 알려져 있다. 특히 건제품의 저장 중에 발생하는 지질과 단백질의 반응에 의한 품질저하는 상품가치의 저하는 물론 영양가 손실 등을 야기한다. 본 실험에서는 이들 패류 건제품의 저장온도 ($4 \pm 2^\circ\text{C}$ 및 $25 \pm 2^\circ\text{C}$)에 따른 지질산화 경향을 지질산화생성물과 단백질 등의 amino 화합물과의 반응정도를 조사하였다.

산가의 변화는 홍합이나 바지락 모두 25°C 에서 저장한 것이 4°C 에서 저장한 것보다 높았으며 또한 저장온도에 관계없이 바지락이 홍합보다 다소 높았다. 그러나 생성된 유리지방산은 저장 60일까지 증가한 후 거의 변화가 없었다. 과산화물가는 25°C 저장구의 경우 홍합 및 바지락이 각각 저장 60일과 30일까지 증가한 후 감소하였으나, 4°C 저장구에서는 120일간의 저장기간 중 과산화물이 분해되지 않고 지속적으로 축적되었다. TBA가와 카르보닐가는 홍합의 경우 4°C 저장구가 저장 30일경에만 25°C 저장구보다 낮은 값을 나타내었을 뿐 그 이후는 25°C 저장구보다 높은 값을 나타내며 증가하는 경향이였다. 또한 바지락도 4°C 저장구가 25°C 저장구보다 다소 높은 값을 유지하였다. 아미노질소의 함량은 두 제품 모두 저장 60일까지 증가한 후 감소하였으며, 25°C 저장시료가 4°C 저장시료보다 감소폭이 컸다. 형광강도는 25°C 저장시료가 4°C 저장시료보다 그리고 바지락이 홍합보다 높았으며, 저장 60일 이후 감소하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 (KOSEF-92-2400-02-01-3) 연구조성에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

A. O. A. C. 1982. Official Method of Analysis. 14th ed., Assoc. of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., 489 pp.

Byun, D. S., Y. O. Song and J. H. Pyeun. 1978. Changes in available lysine and lipid oxidized products during the storage of dried Sea Eel, *Muraesox cinereus*. Korean J. Food Sci. Technol., 10, 387~393 (in Korean).

Folch, J., M. Lee and G. H. Sloane Stanly. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. J. Biol. Chem., 226, 497~501.

Fujimoto, K., I. Abe and T. Kaneda. 1971. Studies on the brown discoloration of fish products-II. Effect of several aldehydes especially azelaaldehyde acid, in the autoxidized oil on discoloration. Nippon Suisan Gakkaishi, 37, 40~43 (in Japanese).

Fujimoto, K. and T. Kaneda. 1973. Studies on the brown discoloration of fish products-IV. Nitrogen content of the browning substances. Nippon Suisan Gakkaishi, 39, 179~183 (in Japanese).

Gardner, H. W. 1979. Lipid hydroperoxide reactivity with proteins and amino acids: A review. J. Agric. Food Chem., 27, 220~229.

Hasegawa, K., Y. Endo and K. Fujimoto. 1992. Oxidative deterioration in dried fish model systems assessed by solid sample fluorescence spectrophotometry. J. Food Sci., 57, 1123~1126.

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., 31, 88~91.

Koizumi, C., S. Wada and J. Nonaka. 1980. A modified graphic interpolation method for measurements of water activity and effect of ingredient on water activity of food. J. Tokyo Univ. Fish., 67, 29~34 (in Japanese).

Lee, K. H., T. Y. Cho, H. S. Cho, J. H. Lee and K. H. Shim. 1998. Lipid oxidation in shellfish under the different conditions of drying. J. Korean Fish. Soc., 31, 143~148 (in Korean).

MacDonald, B., J. I. Gray, Y. Kakuda and M. L. Lee. 1980. Role of nitrite cured meat flavor: Chemical analysis. J. Food Sci., 45, 889~892.

Nielsen, H. 1981. Covalent binding of peroxidized phospholipid to protein-III. Reaction of individual phospholipids with different proteins. Lipids, 16, 215~219.

- Nolan, N. L., J. A. Bowers and D. H. Kropf. 1989. Lipid oxidation and sensory analysis of cooked pork and turkey stored under modified atmospheres. *J. Food Sci.*, 54, 846~849.
- Sinnhuber, R. O. and T. C. Yu. 1958. 2-Thiobarbituric acid and method for the measurements of rancidity in fishery products II. The quantitative determination of malonaldehyde. *Food Technol.* 12, 9~13.
- Spies, J. R. and D. C. Chamber. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acids and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.*, 191, 787~797.
- Takiguchi. 1987. Lipid oxidation and hydrolysis in dried anchovy during drying and storage. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 53, 1463~1469.
- Takiguchi. 1992. Lipid oxidation and brown discoloration in *Niboshi* during storage at ambient and low temperatures. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 58, 489~494.
- Tarladgis, B. G., B. M. Watts and M. T. Younathan. 1960. A distillation method for the quantitative determination on malonaldehyde in rancid food. *J. Am. Oil Chem.*, 37, 44~48.
- 日本油化学學會. 1984. 基準油脂分析試験法. 2. 4. 1, 83 pp.
- 座間安一. 1970. 水産動物リン脂質の酸化. *日本誌*, 36, 826~831.

1998년 3월 13일 접수

1998년 7월 11일 수리