

소금과 간장 양념이 고등어 구이의 지질산화 안정성에 미치는 영향

류승희 · 이영순¹ · 문갑순*

인제대학교 바이오헬스 소재 연구센터 및 인제대학교 식품과학부, ¹경희대학교 식품영양학과

Effects of Salt and Soysauce Condiment on Lipid Oxidation in Broiled Mackerel (*Scomber japonicus*)

Seung-Hee Ryu, Young-Soon Lee¹ and Gap-Soon Moon*

Biohealth Product Research Center and School of Food Science, Inje University

¹Department of Food and Nutrition, Kyunghee University

Despite health benefits derived from fish oil, polyunsaturated fatty acids (PUFAs) contained in fish oil are susceptible to lipid oxidation. To determine the optimum condition for maintaining good quality cooked fish during storage, mackerels were broiled with salt or soysauce condiments, and the lipid oxidation during 12 days of storage at refrigerated condition was measured. Peroxide value of broiled mackerel group with salt significantly increased after immediate cooking and maintained higher value throughout the storage period compare to the soysauce-added group, but showed similar value to the control group. Conjugated diene content in the soysauce-group was lower than the control and salt-added groups. Malondialdehyde content of broiled mackerel increased twofold and showed similar values in soysauce-added and the control groups during storage, whereas increased in the salt-added group significantly. Fatty acid compositions of the three mackerel groups changed after cooking, whereas that of the control group was almost stable during storage. In comparison with raw mackerel, the ratio of PUFA and saturated fatty acids decreased significantly, and the content of n-3 family fatty acid decreased from 25.53 to 20.63% in salted broiled mackerel. Soysauce group showed no reduction of PUFA with increasing storage time and showed the highest ratio of n-3/n-6 among the three groups at 10 days storage. Results reveal soysauce condiment protects against lipid peroxidation of broiled mackerel. Maillard reaction products (MRPs) found in soysauce might be responsible for the inhibitory effect and is a good condiment for extending storage life of cooked fish containing high amount of PUFA.

Key words: mackerel, PUFA, lipid oxidation, MRPs, soy sauce

서 론

고등어를 위시한 등푸른 생선에는 n-3와 n-6 계열의 고도 불포화지방산들(polyunsaturated fatty acids) 뿐만 아니라 양질의 아미노산과 핵산이 풍부하게 함유되어 있어 생리적으로 중요한 식품으로 여겨지고 있다⁽¹⁾. 생선 속의 고도불포화지방산인 eicosapentaenoic acid(EPA)나 docosahexaenoic acid(DHA)의 생리기능성은 많은 학자들에 의해 연구되고 있는데 그 중에서도 대표적인 것이 혈중 콜레스테롤 저하효과, 혈전 예방효과 및 두뇌작용을 활성화시키는 진뇌효과 등이다⁽²⁻⁴⁾.

이러한 이점에도 불구하고 등푸른 생선에 다량 함유된 고

도불포화지방산들은 산패되기 쉽고 따라서 생선 가공제품 및 요리 이용 시 제한 요인이 되고 있다⁽⁵⁾. 그런데 아미노카르보닐반응 최종 생성물인 멜라노이딘은 강력한 항산화 효과를 나타내는 것으로 밝혀지고 있고⁽⁵⁻⁸⁾ 식품 제조·가공 중에 생성되는 Maillard 반응생성물(MRPs)을 이용하여 식품의 저장안정성을 높이려는 시도가 이루어지고 있다. 즉 Griffith 와 Johnson⁽⁹⁾은 쿠키의 제조 과정 중 생성되는 갈색 물질이 쿠키의 저장 안정성을 높였다고 보고한 바 있고 Lingnert와 Lundgren⁽¹⁰⁾은 소시지의 저장성을 높이기 위해 MRPs를 첨가하여 상당한 효과를 얻었다. 한편 간장이 가열우육 및 리놀레산에 대하여 강력한 항산화효과를 나타냄이 Cheigh 등⁽¹¹⁻¹³⁾에 의해 보고되었고 간장의 색소물질인 멜라노이딘이 가장 중요한 원인물질로 밝혀진 바 있다^(14,15). MRPs의 항산화 효과의 메커니즘은 여러 가지로 생각되어지고 있으나 Maillard 초기 반응에서 생성되는 reductone 구조로 인한 환원작용과 금속 칼레이트작용 등이 중요한 원인으로 지적되고 있다⁽¹⁶⁾. 또한 이것은 BHT나 BHA 등의 기존 페놀계 항산화제에 비

*Corresponding author : Gap-Soon Moon, School of Food Science, Inje University, 607 Obang-Dong, Kimhae, Kyungnam 621-749, Korea
Tel: 82-55-320-3234
Fax: 82-55-321-0691
E-mail: fdsnmoon@ijnc.inje.ac.kr

하여 안전성이 높고 열 등에도 안정한 특성을 가지고 있다⁽⁵⁾. 우리나라의 고등어 요리는 주로 소금구이 형태가 많은데 소금은 지질의 산폐를 촉진하므로 고도불포화 지방산의 함량이 높은 등푸른 생선은 도시락 반찬 등과 같이 배송시간이 길어질 경우 산폐하여 품질이 열화될 우려가 있다. 일본에서는 간장과 설탕으로 만든 테리야끼 소스에 고등어를 굽는 고등어 테리야끼구이 형태로 많이 섭취하고 있고 이는 MRPs의 항산화 효과로 인해 소금구이보다 지방질 산화 안정성이 높을 것으로 여겨진다. 그러므로 본 실험에서는 MRPs에 의한 항산화효과를 이용하여 생선의 저장 안정성을 높이는 방안을 제시하기 위하여 고도 불포화지방산 함량이 높은 고등어를 소금구이와 간장구이로 구이방법을 달리하여 조리하고 저장하면서 지방의 산화정도 및 지방산 조성의 변화를 비교하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 고등어(*Scomber japonicus*)는 부산 자갈치 시장에서 구입하여 머리와 내장을 제거한 뒤 필렛의 형태로 사용하였다. 간장은 이전 실험에서 항산화효과가 가장 높게 나타난 일본 K사의 농구간장⁽¹⁷⁾을, 소금은 한주 소금, 설탕은 J사의 백설탕을 각각 이용하였다.

고등어 조리방법

고등어 구이는 Yoon⁽¹⁸⁾의 조리서에 기재된 방법을 따르되 이를 약간 단순화하여 사용하였다. 어떠한 양념도 첨가하지 않고 필렛 상태인 고등어를 타지 않게 구운 것을 대조군으로 사용하였고 고등어 소금구이군은 필렛 상태의 고등어에 2%의 소금을 뿌려서 20~30분 재워둔 다음 별도의 기름을 첨가하지 않고 뜨겁게 달군 테프론 코팅 프라이팬에서 타지 않게 익혔다. 고등어 간장구이는 고등어 600g에 간장 2Ts, 설탕 1Ts을 섞어 20~30분간 재워둔 뒤 구웠고, 조리된 고등어는 식힌 뒤 접시에 담아 6~8°C의 냉장온도에 12일간 저장하면서 경시적으로 취해 -70°C에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

지방의 추출 및 지질산화의 측정

고등어지방은 Folch 등⁽¹⁹⁾의 방법을 수정하여 각 군당 3장의 고등어 필렛으로부터 추출한 뒤 감압농축하여 시료유로 사용하였다. 추출된 고등어 지방에서 과산화물가는 A.O.A.C. 방법⁽²⁰⁾에 따라 측정하였고 conjugated diene(CDA) 함량은 이소옥탄 10 mL에 클로로포름 추출액 0.2 mL를 첨가하여 혼합한 뒤 234 nm에서 흡광도를 측정하여 계산하였다⁽²¹⁾. 고등어 어육의 MDA 함량은 Ohkawa 등⁽²²⁾의 방법에 따라 thiobarbituric acid(TBA)를 사용하여 측정하였고 이때 표준품으로는 1,1,3,3-tetramethoxypropane(TMP)를 사용하였으며 모든 실험은 3장의 고등어 필렛당 3회씩 반복실험 하였다.

지방산 조성 분석

고등어의 조리방법 및 저장에 따른 지방산 조성의 변화를 알기 위하여 0일, 5일, 10일째에 지방을 추출한 후 Metcalfe

와 Schmitz의 방법⁽²³⁾에 따라 14% BF_3 -메탄을 용액으로 메틸화시켜 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 이때 사용한 기기는 Perkin-Elmer 8700 GC(Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA)였고, Ultra 2 cross linked 5% diphenyl, 95% dimethyl-polysiloxa(25 m × 0.32 mm × 0.52 μm; Hewlett-Packard, USA) column을 사용하여 FID 검출기에서 분석하였다. Column 온도는 200°C, 주입구 및 검출기의 온도는 각각 230°C와 250°C로 하였으며 N_2 를 이동가스로 사용하였다. 분석된 각 지방산은 표준지방산과 검출 시간을 비교하여 확인하고 각 피크 면적을 상대적인 백분율(%)로 표시하였다.

통계처리

지방산 분석을 제외한 모든 실험결과는 평균±표준편차(n=9)로 표시하였고 각 군사이의 유의성은 SPSS package를 이용하여 one way ANOVA로 분석한 뒤, 차이가 있을 경우 $\alpha=0.05$ 에서 Tukey's multiple comparison test로 검정하였다.

결과 및 고찰

고등어 구이 방법에 따른 지질 산화패턴의 변화

과산화물가의 변화: 대조군, 소금구이 및 간장구이 고등어를 냉장저장하면서 지방을 추출하여 과산화물가를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 생고등어의 과산화물가는 7.20 ± 1.10 meq/kg lipid였으며 조리 직후 대조군은 8.25 ± 2.56 , 간장구이 군은 9.89 ± 3.11 , 소금구이군은 11.76 ± 2.06 meq/kg lipid로 소금구이군에서 과산화물의 함량이 대조군에 비해 유의적으로 높았다. 특히 냉장고에서 12일간 저장하는 동안 소금구이 군은 대조군과 유사하게 과산화물의 함량이 급격히 증가하였으며 저장 9일째에 최고치에 도달했다가 12일째에는 약간

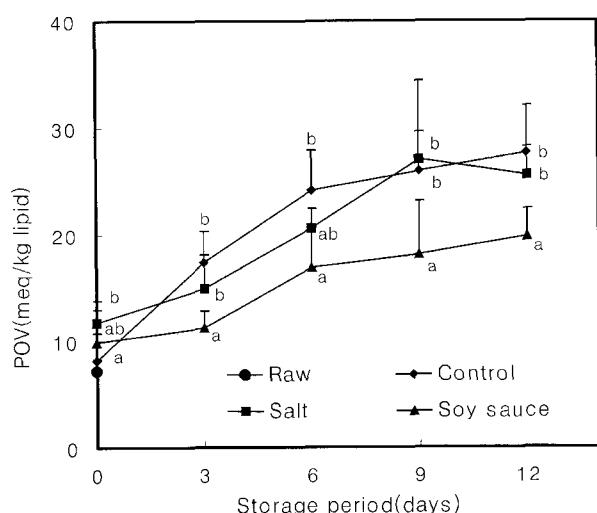


Fig. 1. Change of peroxide value in broiled mackerel with different recipe during storage at refrigerator.

Control, salt or soy sauce group mean the broiled mackerels without condiment, with salt or with soy sauce respectively. Values are mean \pm S.D. (n=9). Different alphabets in the same day are significantly different analyzed by one-way ANOVA followed Turkey's test at the level of 0.05. Peroxide value of raw mackerel was 7.20 ± 1.10 meq/kg lipid.

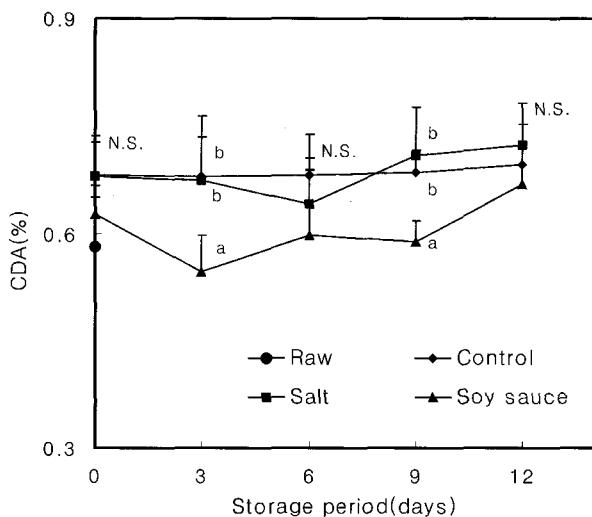


Fig. 2. Change of conjugated diene content in broiled mackerel with different recipe during storage at refrigerator.

Control, salt or soy sauce group mean the broiled mackerels without condiment, with salt or with soy sauce respectively. Values are mean \pm S.D. ($n=9$). Different alphabets in the same day are significantly different analyzed by one-way ANOVA followed Turkey's test at the level of 0.05. CDA value of raw mackerel was 0.58 ± 0.07 .

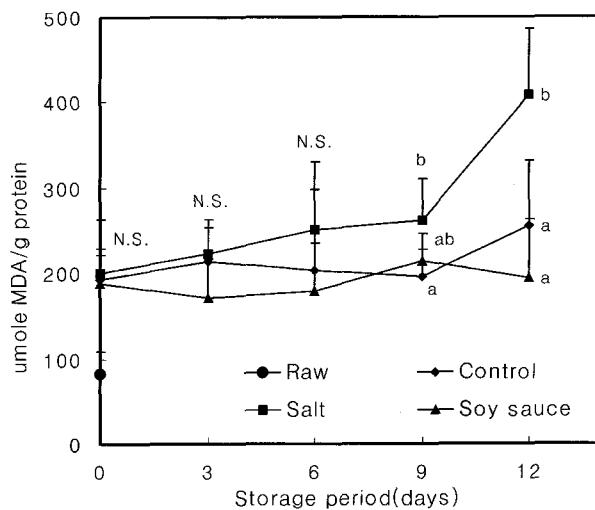


Fig. 3. Change of TBARs in the muscle of broiled mackerel with different recipe during storage at refrigerator.

Control, salt or soy sauce group mean the broiled mackerels without condiment, with salt or with soy sauce respectively. Values are mean \pm S.D. ($n=9$). Different alphabets in the same day are significantly different analyzed by one-way ANOVA followed Turkey's test at the level of 0.05. TBARS value of raw mackerel was $81.9 \pm 26.8 \mu\text{mole/g protein}$.

감소하는 경향을 나타내었다. 이와는 반대로 간장구이군의 경우 저장기간동안 대조군에 비해 유의적으로 과산화물기가 낮았고 저장 12일째에서 간장구이군의 과산화물기는 대조군에 비해 28% 억제되었다. 또한 과산화물 생성 속도도 완만하여 간장구이군에서 효과적으로 지질과산화가 억제된 것으로 나타났다. 이는 우육 및 리놀레산 emulsion계에서 간장 또는 MRPs가 지질의 산화를 억제하였던 전보의 결과⁽¹¹⁻¹³⁾와 마찬가지로 불포화지방 함량이 높아 산화되기 쉬운 고등어에서도 간장 또는 간장 속에 함유되어 있는 MRPs가 산화를 억제하는 항산화활성을 나타낸 것으로 여겨진다.

Conjugated diene(CDA) 함량 변화: 과산화물생성과 마찬가지로 지질의 초기 산화 정도를 나타내는 CDA 함량⁽²⁴⁾은 Fig. 2에 나타내었다. 생고등어에서 추출한 유지의 CDA함량은 $0.58 \pm 0.07\%$ 였고, 대조군의 경우 조리과정에 의해 $0.68 \pm 0.06\%$ 로 그 함량이 증가하였다. 그러나 저장 12일 동안 대조군의 CDA 함량은 변화가 거의 없어 매우 안정하였던 것으로 나타났다. 소금구이군의 경우 조리 직후 $0.68 \pm 0.05\%$ 로 대조군과 차이가 없었으며 저장동안 CDA 함량이 $0.72 \pm 0.03\%$ 로 증가하였으나 대조군과 비교해 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 간장을 첨가하여 구웠을 때 초기 CDA 함량은 $0.63 \pm 0.15\%$ 로 대조군과 비교해 유의적이지는 않았으나 낮았고 저장 3일, 9일째에는 대조군 및 소금구이군에 비해 유의적으로 CDA 함량이 낮아졌다. 그러나 저장 12일째에는 $0.67 \pm 0.05\%$ 로 상승하는 경향을 나타내었다. 본 실험의 결과 소금구이는 간장구이보다 CDA 함량이 높아 소금이 지질의 산화를 촉진시키며, 이와는 반대로 간장은 지질의 초기 산화를 효과적으로 지연시켰음을 알 수 있었다. 그러나 CDA는 산화과정 중 파괴되거나 다른 성분과 상호결합 할 수 있으므로 어유의 질을 판정함에 있어 항상 정확한 방법은 아니

며⁽²⁵⁾, 따라서 과산화물기, TBA가 및 지방산 조성의 변화를 측정하여 비교하는 것이 바람직하다 하겠다.

Malonaldehyde(MDA) 함량 변화: 각 시료의 MDA 함량을 측정한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 생고등어의 MDA 함량은 $81.9 \pm 26.8 \mu\text{mole/g protein}$ 이였고 조리과정동안 2배 이상 증가하여 대조군의 경우 193.1 ± 70.5 , 소금구이군 200.4 ± 28.3 , 간장구이군 $187.9 \pm 33.6 \mu\text{mole MDA/g protein}$ 으로 측정되었으며 조리방법에 따른 차이는 나타나지 않았다. 저장 기간에 따른 MDA 함량은 대조군과 간장구이군의 경우 저장동안 큰 변화가 나타나지 않았으며 유의적인 차이도 없었다. 그러나 소금구이군의 경우 저장기간 동안 MDA 함량이 증가하였고 저장 9일과 12일째에는 대조군 및 간장구이군과 비교하였을 때 각각 261.3 ± 48.9 , $407.5 \pm 79.3 \mu\text{mole}$ 로 유의적으로 높은 MDA 함량을 나타내어 산화가 진행되었음을 알 수 있었다. 대조군에서 과산화물기의 증가는 소금구이군과 유사하였으나 MDA 함량은 소금구이군에 비해 증가율이 낮았다. 이는 반응성이 큰 MDA가 단백질, 혼산 등의 아미노기와 쉽게 반응하므로⁽²⁶⁾ 단백질 및 아미노기가 존재하지 않는 지질을 추출하여 측정한 과산화물기보다는 천천히 증가하였을 것으로 여겨진다. 특히 과산화물기나 카르보닐기는 산화의 초기 단계에서의 평가에서는 유효하지만 비교적 산화가 진행된 단계에서는 MDA 함량을 측정하는 것이 더 좋은 지표가 될 수 있다.

양조간장이 지질에 대해 강력한 항산화 효과를 나타낸다는 것은 여러 연구에서 밝혀져 있다. 이 중에서도 Sephadex gel filtration 및 ion exchange resin에 의해 양조간장성분을 분획하여 항산화 효과가 가장 큰 획분을 검토한 결과 멜라노이딘 및 페놀 성분, 질소 함량이 가장 중요하게 관련된다고 하였다^(14,15). Cheigh 등⁽¹²⁾의 결과에 따르면 양조간장의 발

효 숙성기간이 길수록 가열우육에 대한 항산화성이 높았다. 그리고 항산화 관련 주요 아미노산들의 함량은 숙성에 따라 감소했고, 총페놀함량도 계속적으로 증가하지 않았으나 갈색도와 환원력은 계속 증가하였으므로, 양조간장의 항산화성은 Maillard 반응 생성물인 멜라노이딘 물질과 높은 상관관계가 있다^(12,13)고 하였다. 따라서 본 연구에서 고등어를 조리하는 데 간장을 사용하여 조리하고 이것을 냉장 저장하면서 지질산화와 관련된 실험을 수행한 결과 간장이 효과적으로 지질과산화를 막아준 것은 간장 속에 함유되어 있는 Maillard 반응 생성물이 크게 기여하였음을 나타내준다.

고등어 구이 방법에 따른 지방산 조성의 변화

고등어 구이 방법을 달리하여 조리된 고등어 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 생고등어에서 추출한 지질의 주요 지방산은 oleic acid(C_{18:1})가 22.59%, palmitic acid(C_{16:0})가 21.74%로 전체의 44.33%를 차지하였고 docosahexaenoic acid(C_{22:6})가 14.99%, eicosapentaenoic acid(C_{20:5})가 6.45%로 n-3계 지방산의 함량이 높음을 알 수 있었다. 이는 신선한 고등어 지방산 조성이 oleic acid(C_{18:1})가 23.5%, palmitic acid(C_{16:0})가 19.8%, docosahexaenoic acid(C_{22:6})가 15.3%, eicosapentaenoic acid(C_{20:5})가 6.3%라고 보고한 Lee 등⁽²⁷⁾의 결과와 일치하였다. Kim 등⁽²⁸⁾도 고등어 각 부위별 지질의 지방산 조성 분포에 있어 C_{14:0}이 4.61~6.84%, C_{16:0}이

21.98~25.86%, C_{16:1}이 4.44~8.64%, C_{18:0}이 5.64~9.98%, C_{18:1}이 22.26~26.67%, C_{20:5}이 8.22~9.82%, C_{22:6}이 9.57~13.40%라고 보고하여 비슷한 결과를 나타내었다. 생고등어의 포화지방산(SFA), 단일불포화지방산(MUFA), 고도불포화지방산(PUFA)의 비율은 각각 32.09%, 38.08%, 29.83%였고 PUFA/SFA 조성비는 0.93으로 비교적 바람직한 지방산 조성을 나타내고 있다. 역학조사에서 n-3 PUFA의 섭취는 관상심장질환이나 순환기계 질환으로 인한 사망률과 역의 관계를 가지며 특히 n-3/n-6 조성비가 높으면 암으로 인한 사망률은 감소한다는 보고가 있다⁽²⁹⁾. 고등어의 경우 n-3/n-6 조성비가 5.94로 n-3계열 PUFA의 주요 공급원이 될 수 있음을 시사해 준다.

고등어에 열을 가해 익혔을 때 세 군 모두에서 지방산 조성이 변화하였으며 대조군의 경우 SFA, MUFA, PUFA가 37.54%, 29.55%, 32.9%로 MUFA가 과고되었음을 알 수 있었다. 소금구이군의 경우 PUFA의 함량은 27.45%로 생고등어와 비교하여 감소하였고 SFA는 41.69%로 증가하였다. 저장 10일째에는 PUFA/SFA가 0.57으로 급격하게 감소되었고 n-3계 지방산의 함량도 20.63%로 초기의 25.53%와 비교해 상당량 분해되었음을 알 수 있었다. 간장구이군의 경우 저장기간에 따른 PUFA의 감소가 나타나지 않았으며 특히 저장 10일째 PUFA 함량이 세 군 중 가장 높았고 PUFA/SFA의 비율도 높았으며 n-3/n-6 비율도 가장 높아 간장이 고등어 지

Table 1. Changes of fatty acid compositions in broiled mackerel with different recipe

Fatty acids	Group	Raw	Period of Storage (days)								
			0		5		10				
			Control	Salt	Soy sauce	Control	Salt	Soy sauce	Control	Salt	Soy sauce
14:0		4.99	4.48	4.52	4.04	4.43	5.26	4.64	4.08	5.33	4.85
14:1		0.52	0.50	0.39	0.38	0.54	0.19	0.44	0.42	0.35	0.48
16:0		21.74	26.29	18.31	22.98	22.98	19.28	23.72	22.22	25.60	21.37
16:1		5.68	3.79	3.68	4.18	4.33	4.09	3.21	3.87	4.23	4.30
18:0		1.21	3.47	3.51	6.22	6.76	4.58	6.95	4.68	6.06	3.13
18:1		22.59	20.92	18.26	18.15	20.24	16.27	18.41	21.15	18.62	19.49
18:2(n-6)		2.11	1.67	1.91	1.68	1.79	2.07	1.74	1.85	1.73	1.83
18:3(n-3)		1.53	0.92	1.19	0.93	1.18	1.41	1.04	1.14	1.23	1.12
18:4(n-3)		2.57	1.08	2.58	1.85	1.70	3.07	1.83	1.59	1.91	2.43
20:0		0.30	0.86	0.60	0.79	0.70	0.60	0.70	0.64	0.72	0.73
20:1		7.16	3.54	7.66	6.56	5.09	6.08	6.90	5.79	4.24	5.57
20:2(n-6)		0.41	2.64	0.35	0.33	0.60	1.48	0.51	0.41	1.97	0.42
20:3(n-6)		0.37	1.21	0.64	0.69	0.82	0.73	0.75	0.42	0.68	0.73
20:4(n-6)		1.40	1.63	0.83	0.80	1.63	1.01	1.70	1.63	1.16	1.14
20:5(n-3)		6.45	5.53	6.10	4.73	5.11	6.21	4.43	4.80	5.53	6.30
22:0		3.11	1.63	13.71	8.82	5.60	11.00	4.89	6.20	7.08	8.23
22:1		1.65	0.29	0.36	0.24	0.32	0.41	0.26	0.37	0.86	0.34
22:6(n-3)		14.99	18.22	13.84	14.76	14.93	14.73	16.64	17.19	11.97	16.21
24:0		0.73	0.81	1.04	1.21	0.77	1.22	0.91	0.96	0.75	1.01
24:1		0.49	0.51	0.50	0.67	0.48	0.31	0.15	0.57	0.00	0.31
SFA(%)		32.09	37.54	41.69	44.05	41.25	41.93	41.80	38.79	45.54	39.32
MUFA(%)		38.08	29.55	30.85	30.18	30.99	27.35	29.36	32.18	28.29	30.50
PUFA(%)		29.83	32.90	27.45	25.76	27.76	30.72	28.84	29.04	26.17	30.18
P/S		0.93	0.88	0.66	0.58	0.67	0.73	0.69	0.75	0.57	0.77
n-3/n-6		5.94	3.60	6.34	6.37	4.74	4.81	5.15	5.74	3.72	6.33

방의 산화를 효과적으로 막았음을 알 수 있었다. 지질의 산화를 억제하기 위한 부재료 첨가에 관한 연구가 다양하게 이루어지고 있으며 Lee 등⁽³⁰⁾은 생강과 양파를 첨가하여 고등어의 지질산화 억제를 측정한 결과 토코페롤과 유사한 정도로 산화가 억제되었음을 보고한바 있다. 또 고등어와 마찬가지로 고도불포화지방산이 많은 꽁치육에 생강 에탄올 추출물을 첨가하였을 때 농도에 비례하여 지질 산화가 감소하였다는 결과⁽³¹⁾와 꽁치에 5% 마늘즙을 첨가한 것이 지질의 산화를 막았다는 보고⁽³²⁾가 있다. 정제 정어리유에 향신료를 첨가하여 항산화 작용을 조사한 Ji 등⁽³³⁾의 연구에서는 향초계 향신료인 로즈메리와 세이지의 항산화효과가 우수하게 나타났으며 유지의 산화억제 뿐만 아니라 어취 감소에도 효과가 있었다고 보고하였다. 이와 유사한 실험으로 Ryu 등⁽³⁴⁾은 정어리 및 옥수수유에 양조간장을 첨가하여 40°C에서 10일간 저장하면서 지방산의 조성 변화를 조사한 결과 옥수수유의 지방산 조성 변화는 거의 없었고 정어리유의 경우 PUFA의 감소가 현저하였으며 양조간장의 첨가가 저장 10일 동안 강력한 항산화효과를 나타내었다고 보고한 바 있다. 신선한 생선을 구입하여 최대한 빠르게 조리하여 섭취하는 것이 영양적으로나 위생적으로 바람직하겠지만 그럴 수 없는 상황에서 저장기간을 늘리기 위해서는 산화를 촉진시키는 소금으로 염건하는 종래의 방법⁽³⁵⁾보다는 항산화효과가 큰 간장에 마늘, 생강 등의 부재료가 더해진 양념을 첨가하여 저장하는 것이 바람직할 것이다. 또한 최근 대두되고 있는 쿠클시스템(cook/chill system)에서는 급식 전에 음식을 미리 조리하고 이를 급속 냉각시켜 3°C 온도대로 냉장보관하여 급식전 재가열하여 배식하게 되는데⁽³⁶⁾ 이때 불포화지방산이 풍부한 생선의 경우 영양성분 뿐만 아니라 기호적인 측면에서도 지방의 산화를 막는 간장과 같은 부재료의 사용이 권장되어진다 하겠다.

요 약

MRPs에 의한 생선의 저장 안정성을 확인하기 위하여 고도불포화지방산의 함량이 높은 고등어를 대조군, 소금구이군, 간장구이군으로 나누어 조리한 뒤 냉장온도에서 12일간 저장하면서 과산화물, conjugated diene 함량, malonaldehyde 함량 및 지방산 조성의 변화를 측정하였다. 생고등어의 과산화물기는 7.20 ± 1.10 meq/kg lipid였으며 조리 직후 소금구이군에서 과산화물의 함량이 대조군에 비해 유의적으로 높았고 저장 기간동안에도 대조군과 유사하게 과산화물의 함량이 급격히 증가하였다. 이에 반해 간장구이군의 경우 대조군에 비해 유의적으로 과산화물기가 낮아 항산화효과가 인정되었다. Conjugated diene함량은 대조군의 경우 저장 12일 동안 거의 변화 없이 매우 안정하였고 소금구이군의 경우 저장동안 CDA가 증가하였으나 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 간장구이군의 경우 저장 3일, 9일째에는 대조군 및 소금구이군에 비해 유의적으로 conjugated diene 함량이 낮아졌다. 생고등어의 malonaldehyde 함량은 조리과정동안 2배 이상 증가하였으며 조리방법에 따른 차이는 나타나지 않았다. 저장 기간에 따른 malonaldehyde 함량은 대조군과 간장구이군의 경우 저장동안 큰 변화가 나타나지 않았으며 유의적인

차이도 없었다. 그러나 소금구이군의 경우 저장기간 동안 TBARs 값이 증가하였고 저장 9일과 12일째에는 대조군 및 간장구이군과 비교하였을 때 유의적으로 산화가 진행되었다. 고등어를 조리한 뒤 세 군 모두에서 지방산 조성의 변화가 일어났으며 대조군의 경우 SFA, MUFA, PUFA가 37.54%, 29.55%, 32.9%로 단일불포화지방산이 파괴되었으나 저장 10일동안 지방산 조성 변화는 크지 않았다. 소금구이군의 경우 PUFA의 함량은 27.45%로 생고등어와 비교하여 감소하였고 SFA는 41.69%로 증가하였다. 저장 10일째에는 PUFA/SFA가 0.57으로 급격하게 감소되었고 n-3계 지방산의 함량도 20.63%로 초기의 25.53%와 비교해 상당량 분해되었음을 나타내었다. 간장구이군의 경우 저장기간에 따른 PUPA의 감소가 나타나지 않았으며 특히 저장 10일째 PUFA 함량이 실험군 중 가장 높았고 PUFA/SFA의 비율도 높았으며 n-3/n-6 비율도 가장 높아 간장이 고등어 지방의 산화를 효과적으로 막았음을 알 수 있었다. 결론적으로, 조리방법에 따른 고등어 저장 성에 있어서 소금구이는 산화를 촉진시키는 것에 반해 간장구이는 산화를 억제하는 결과를 나타내어 우수한 조리방법으로 여겨진다.

문 헌

- Garcia, D.J. Omega-3 long-chain PUFA nutraceuticals. *Food Technol.* 52: 44-49 (1998)
- Simopoulos, A.P. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.* 54: 438-463 (1991)
- Nordoy, A., Hatcher, L.F., Ullman, D.L. and Connor, W.E. Individual effects of dietary saturated fatty acids and fish oil on plasma lipids and lipoproteins in normal men. *Am. J. Clin. Nutr.* 57: 634-639 (1993)
- Medina, A.R., Gimenez, A.G., Camacho, F.G., Perez, J.A.S., Grima, E.M. and Gomez, A.C. Concentration and purification of stearidonic, eicosapentaenoic, and docosahexaenoic acids from cod liver oil and the marine microalga *Isochrysis galbana*. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72: 575-583 (1996)
- Namiki, M. Chemistry of Maillard reaction: recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. *Adv. Food Res.* 32: 115-184 (1988)
- Tomita, Y. Studies on antioxidant activity of amino-carbonyl reaction products I. Antioxidant activity of amino acids and browning solutions of amino acid with glucose. *Kagoshima Daigaku Nogakuk Gakujutsu Hokoku* 21: 153-160 (1971)
- Lingnert, H. and Eriksson, C.E. Antioxidative Maillard reaction products. I. Products from sugars and free amino acids. *J. Food Proc. Preserv.* 4: 161-172 (1980)
- Lingnert, H. and Eriksson, C.E. Antioxidative Maillard reaction products. II. Products from sugars and peptides or protein hydrolysates. *J. Food Proc. Preserv.* 4: 173-181 (1980)
- Griffith, T. and Johnson, J.A. Relation of the browning reaction to storage stability of sugar cookies. *Cereal Chem.* 34: 159-169 (1957)
- Lingnert, H. and Lundgren, B. Antioxidative Maillard reaction products. IV. Applications in sausage. *J. Food Proc. Preserv.* 4: 235-246 (1980)
- Cheigh, H.S. and Moon, G.S. Antioxidative effect of soybean sauce on the lipid oxidation of cooked meat. *Korean J. Food Sci. Technol.* 18: 313-318 (1986)
- Cheigh, H.S. and Moon, G.S. Antioxidative characteristics of soybean sauce in lipid oxidation process. *Korean J. Food Sci. Technol.* 19: 537-541 (1987)

13. Cheigh, H.S., Lee, J.S., Moon, G.S. and Park, K.Y. Antioxidative activity of browning products fractionated from fermented soybean sauce. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 22: 565-569 (1993)
14. Moon, G.S. Separation of antioxidative substances in fermented soybean sauce using ion exchange resin. *Inje J. Inje Univ. Korea* 5: 119-127 (1989)
15. Cheigh, H.S. and Moon, G.S. Separation and characteristics of antioxidative substances in fermented soybean sauce. *Korean J. Food Sci. Technol.* 22: 461-465 (1990)
16. Bailey, M.E. and Um, K.W. Maillard reaction products and lipid oxidation, pp. 122. In: *Lipid Oxidation in Food*, Angelo, A.J.St.(ed.), ACS Symposium Series 500. Am. Chem. Soc., Washington, DC, USA (1992)
17. Moon, G.S. Comparison of various kinds of soybean sauces in their antioxidative activities. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 20: 582-589 (1991)
18. Yoon S.S. *Korean Food History and Cooking Methods*. pp. 271-272, Souhak-sa, Korea (1996)
19. Folch, J., Lees, M. and Sloane-Stanley, G.H.S. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 226: 497-509 (1957)
20. AOAC. *Official Method of Analysis*. 14th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1982)
21. AOCS. *Official and Tentative Methods*. 2nd ed. Method Ti la-64. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, USA (1980)
22. Ohkawa, H., Ohishi, N. and Yagi, K. Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction. *Anal. Biochem.* 95: 351-358 (1979)
23. Metcalfe, L.D. and Schmitz, A.A. and Pelka, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.* 38: 514-515 (1966)
24. Aubourg, S.P. Lipid damage detection during the frozen storage of an underutilized fish species. *Food Res. Int.* 32: 497-502 (1999)
25. Cho, S.Y., Endo, Y., Fujimoto, K. and Kaneda, T. Autoxidation of ethyl eicosapentaenoate in a defatted fish dry model system. *Nippon Suisan Gakkaish* 55: 545-552 (1989)
26. Choi, K.S. and Tappel, A.L. Inactivation of ribonuclease and other enzymes by peroxidizing lipids and by malonaldehyde. *Biochem. J.* 8: 2827-2832 (1969)
27. Lee, K.H., Cho, H.S., Lee, J.H., Shim, K.H. and Ha, Y.L. Lipid oxidation in roasted fish meat. 1. Rancidity in roasted and/or reheated dark muscled fish. *J. Korean Fish. Soc.* 30: 708-713 (1997)
28. Kim, I.S. and Park, Y.H. Studies on the oxidative stabilities of mackerel lipids. *Bull. Korean Fish. Soc.* 17: 313-320 (1984)
29. Adams, P.B., Lawson, S., Sanigorski, A. and Sinclair, A.J. Arachidonic acid to eicosapentaenoic acid ratio in blood correlates positively with clinical symptoms of depression. *Lipids* 31: S157-S161 (1996)
30. Lee, Y.K. and Lee, H.S. Effects of onion and ginger on the lipid peroxidation and fatty acid composition of mackerel during frozen storage. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 19: 321-329 (1990)
31. Cook, C.Y. Antioxidative effect of ethanol extract of ginger on mackerel pike (*Cololabis saira*) flesh. *J. Korean Oil Chem. Soc.* 12: 43-46 (1995)
32. Kim, K.H. and Kim, K.S. Effect of treatment with garlic or lemon juice on lipid oxidation and color difference during the storage of mackerel pike. *Korean J. Soc. Food Sci.* 9: 94-98 (1993)
33. Ji, C.I., Kang, J.H., Park, Y.B., Lee, T.G., Kim, S.B. and Park, Y.H. Antioxidative activities of spices extracts on peroxidation of refined sardine oil. *Bull. Korean Fish. Soc.* 25: 325-330 (1992)
34. Ryu, S.H., Chei, K.M. and Moon, G.S. Effect of soybean sauce and glucose-lysine model melanoidin on fatty acid oxidation. *Inje J. Inje Univ. Korea* 12: 535-548 (1996)
35. Lee, K.H., Hong, B.I. and Jung, B.J. Processing of low salt mackerel fillet and quality changes during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 1070-1076 (1998)
36. Kwak, T.K., Lee, K.E., Park, H.W., Rye, K., Hong, W.S., Choi, E.J., Jang, H.J. and Kim, S.H. The development of HACCP-based standardized recipe and the quality assessment of cook/chilled soy sauce glazed mackerel. *Korean J. Soc. Food Sci.* 13: 592-601 (1997)

(2002년 7월 22일 접수, 2002년 10월 10일 채택)