

## Fluorescence spectrum test를 이용한 분말상의 대두의 저장 중 산패도 측정법 개발

엄주태<sup>1</sup> · 윤원병<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>강원대학교 바이오산업공학부 식품생명공학전공

<sup>2</sup>강원대학교 생명공학연구소

### Development of Direct Evaluation of the Rancidity of Soybean in Powder Form during Storage Using Fluorescence Spectrum Test

Joo-Tae Uhm<sup>1</sup> and Won-Byong Yoon<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Science and Biotechnology, Kangwon National University

<sup>2</sup>Research Institute of Bioscience and Biotechnology, Kangwon National University

#### Abstract

The rancidity of soybean (*Glycine max L.*) in powder forms was evaluated by fluorescence spectrum test (FST). The results from the FST were validated by comparing those of 2-thiobarbituric acid (TBA) value and acid value. The storage temperature and time of soybean powders were at the room temperature, 50, and 90°C for 20 days. The maximum excitation and the maximum emission of fluorescent compounds generated from the soybean powder during storage were observed at the wave length of 360 nm and 430 to 440 nm, respectively. The mean particle size of soybean powder was controlled to be 40 μm. The FST results showed that the lipid oxidation during storage at room temperature and 50°C was not progressed actively ( $p < 0.05$ ), but dramatically progressed at 90°C. All the values at room temperature and 50°C showed a similar pattern during storage. But, at 90°C, the FI (fluorescence intensity) values and the acid values showed similar pattern. The results demonstrated that FST might be useful to measure the rancidity of soybean powder because FST did not require oil extraction to measure the rancidity.

**Key words:** fluorescence, TBA value, acid value, oxidation, soybean powder

#### Introduction

콩은 우수한 단백질과 불포화지방산 함량이 높은 지방, 탄수화물 및 비타민, 미네랄 등 미량 영양성분을 갖춘 식품일 뿐 아니라 여러 가지 생리활성을 가져 식품소재로서 많이 사용되고 있다(Kim, 2006). 대두는 청국장, 된장, 간장, 두부, 식용유 등 다양하게 가공에 이용되고 있으며 대두 분말 또한 식품산업에서 가공제품의 영양적 가치를 높이기 위해서 첨가물로 광범위하게 사용되고 있다(Kim et al., 1992; Lígia et al., 2005). 대두의 분말화 공정에서 분쇄는 식품의 물리적 형태를 바꾸는 것뿐만 아니라 분말화하여 원료에 비하여 표면적을 증가시키고, 조직 세포를 파

괴하여 세포 속에 있는 성분이 노출되게 하여 건조, 추출, 용해와 같은 조작을 촉진하는 효과로 제품의 생산성에 영향을 줄 수 있고 또한 맛, 향기, 식감 등을 향상시킬 수 있다(Chun et al., 2003; Shu et al., 2004).

대두의 분말화로 인해 산소와의 접촉면적이 증가하여 지질 산화가 빠르게 진행되어 품질저하의 원인이 될 수 있다(Lee et al., 2011). 산패로 이어지는 고도 불포화지방의 산화는 지질 함량이 매우 작은 경우에도 식품의 품질을 저하시키는 주요 형태 중 하나이다. 산화 과정은 여러 복잡한 반응을 포함하고, 단백질, phospholipids, 핵산과 함께 보조산화 물질의 상호 작용으로 인해 특유의 형광 스펙트럼을 보여주는 발색단을 생산할 수 있다(Fors, 1972; Mottram, 1987; Frankel, 1998). 이러한 형광 스펙트럼은 산화물질에 뿐만 아니라 다양한 아미노산과 고분자 aldehydes 반응으로 형성된 청색 영역의 스펙트럼을 형성하는 형광화합물을 만들어 내는 것으로 알려져 있다(Kikugawa et al., 1985). 산패도를 측정하는 방법은 peroxide value와 2-thiobarbituric acid(TBA) value와 같은 측정방법이 있는데 이러한 측정방

\*Corresponding author: Won-Byong Yoon, Department of Food Science and Biotechnology, School of Biotechnology and Bioengineering, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon-do, 200-701, Korea

Tel: +82-33-250-6459; Fax: +82-33-241-0508

E-mail: wbyoon@kangwon.ac.kr

Received December 22, 2011; revised February 9, 2012; accepted February 9, 2012

법은 분말상태로부터 유지를 추출하는 공정이 사용되며 이에 따라 추출 시 소요되는 시료의 양과 추출시간 및 추출 공정 중에서 실험 오차를 유발하는 단점이 있다(Liang, 2000). 예를 들어, peroxide value는 물질의 초기 자동산화의 peroxide 형성에 대해서만 적용이 가능하다(Frankel, 1993). 산화 과정 동안 peroxide value는 최고값에 도달한 후 감소 할 수 있다(Liang, 2000). 이와 같은 단점을 보완하기 위해 형광 분광법을 이용하여 유지 추출 공정을 최소화하여 분말 상태의 대두의 산패도를 측정하는 방법을 개발하고자 한다. 형광 분광법은 빠르고, 비파괴적이고, 매우 민감성이 좋은 측정방법이다(Veberg et al., 2006). 동물 조직에서 노화와 관련된 형광 lipofuscin 색소는 아미노 화합물과 peroxides의 반응에서 나온 것으로 가정 하여 산화 지질과 단백질의 상호작용으로부터 나온 형광물질을 이용하여 형광분광법은 식품에서 산화 변패의 평가에도 시도된 적이 있다(Kikugawa, 1986).

대두분말은 산업적으로 응용되어 지기 위하여 장시간 유통이 필요하며 이에 따라 유통 중 산화에 의하여 변화될 확률이 높다. 대두유의 산패에 의한 품질 변화는 많은 연구가 되어 있지만, 대두분말의 산패도 측정에 관한 연구는 미미하다. 본 연구에서는 대두 분말을 상온, 50°C 그리고 90°C에서 20 일 동안 저장하면서 형광분광을 이용하여 산화에 영향을 미치는 변수를 조사하고, 형광광도계를 이용하여 대두 분말 저장중의 산패도를 측정하는 방법을 확립하는 것이 목적이다.

## Materials & Methods

### 대두분말 제조

본 연구에 사용한 대두((주)월드그린, Goesan, Korea)를 구입하였으며, 대두 200 g을 다기능분쇄기(KSP-35, Korea medi Co., LTD, Daegu, Korea)를 이용하여 1 분간 분쇄하여 평균입자크기 40  $\mu$ m로 만들어 실험을 진행하였다.

### 시약 제조

FST에 사용되는 CM solution은 chloroform(Daejung) : methanol(Merck)의 비율을 2:1(v/v)로 하여 각각 600 mL, 300 mL를 혼합하여 만들었다. TBA test에 사용되는 시약 TCA solution은 2M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 만들어 200 g의 TCA시약과 2M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액을 혼합하여 만들었다. 0.01M 2-thiobarbituric acid(Sigma-Aldrich) solution(TBA)은 시약 1.4709 g을 증류수에 넣어 1 L를 만들었다. Isoamyl alcohol(Junsei)과 pyridine(Sigma-Aldrich) solution은 각각 400 mL, 200 mL을 혼합(2:1, v/v)하여 만들었다. 모든 시약은 빛에 노출을 막기 위해 갈색 병에 넣어 어두운 곳에 보관하였다.

### 시료의 저장

시료는 상온, 50°C, 90°C의 3 가지 온도로 저장하였으며, 50°C, 90°C dry oven(J-NCS, JISICO, Seoul, Korea)에 각각 넣어 고르게 펼쳐 산소와 접촉하는 면적을 같게 한 후 20 일 동안 저장하며 관찰하였다.

### Fluorescence spectrum test(FST)

시료를 0.5 g 넣은 15 mL test tube에 CM solution을 10 mL 가해 시약과 시료가 충분히 섞일 정도로 섞어준 후 10 분간 반응 시켰다. 10 분 후 syringe와 syringe filter를 이용하여 용액을 모두 거른 후 걸러진 용액 6 mL와 증류수 2 mL를 가하여 섞어주었다. 섞인 용액을 원심분리기(UNION 32R Plus, Hanil science Industrial, Incheon, Korea)에 넣고 1000 xg의 속도로 10 분간 원심분리를 하였다. 원심분리 한 시료의 상층액 2 mL을 cuvet에 넣어 fluorescence spectrometer(Perkin Elmer LS-55B, Perkin Elmer, Massachusetts, USA)로 emission 400-500 nm, excitation: 360 nm, slit 5.0 mm, 측정간격 600 ms로 하여 측정하였다.

### 입자크기에 의한 fluorescence intensity(FI)의 측정

분쇄기를 이용하여 대두 300 g을 15 초 분쇄하여 입자 크기별로 나눌 수 있도록 체를 이용하여 20 mesh 이하, 20-40 mesh, 40-60 mesh, 60-100 mesh, 100 mesh 이상으로 분리하였다. 분리한 시료를 FST를 이용하여 측정하였다.

### TBA test

시료를 2 g 넣은 50 mL test tube에 TCA solution 2 mL, TBA solution 4 mL을 가한 후 섞은 후 90°C water bath(BW-05G, JEIO TECH, Daejeon, Korea)에서 15 분간 중탕하고 ice bath에서 15 분간 식혔다. Isoamyl alcohol과 pyridine solution 혼합 용액을 6 mL 가한 후 교반하고 원심 분리(2,400 rpm, 15 분) 한 후 상층액을 96-well plate에 200  $\mu$ L를 취해 iMark Microplate Reader(Bio-Rad laboratories, Inc., California, USA)를 이용해 파장 550 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 산가 측정

산가(acid value)를 측정하기 위해 각 저장기간 별 시료 150 g을 취해 2 L의 hexane에 24 시간 동안 방치시킨 후 농축하는 과정을 통해 기름을 추출하였다. 산가 측정은 추출한 기름을 소량 정량하여 95% ethanol, diethyl ether 혼합용액에 녹인 후, 1% 페놀프탈레인 지시 약을 첨가한 뒤 0.1 N KOH 용액으로 붉은색을 떨 때까지 적정하여 식 (1)을 이용해 산가를 계산하였다.

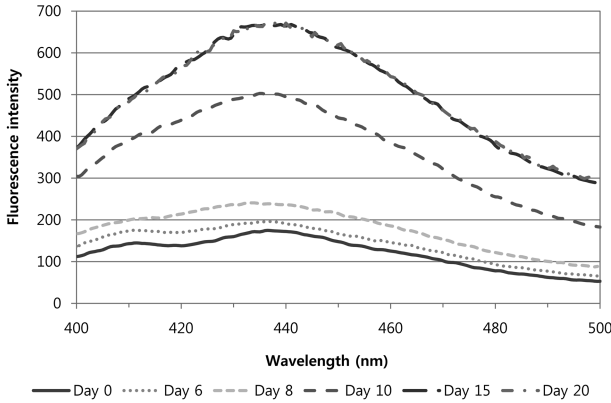


Fig. 1. Fluorescence spectra ( $\lambda$  excitation = 360 nm) in organic phase of chloroform/methanol extractions.

$$\text{Acid Value} = \frac{\text{정정량} \times 5.611 \times \text{KOH역가}}{\text{시료의 양}(g)} \quad (1)$$

측정 및 통계분석

모든 실험값은 3 번의 결과값을 평균한 수치를 이용하였으며, 모든 저장 실험에 사용된 시료는 일괄 구매 후 혼합하여 저장실험 시에 사용한 시료는 random하게 표본을 수집하여 사용하였다. 본 연구의 실험은 저장기간 동안의 변화를 2 회 반복하여 수행한 값들의 평균치를 표현하였으며, 데이터들 간의 유의성이 나타난 자료에는 ANOVA(분산 분석)에 의한 유의성 검정(MS-Excel 2007)을 이용하여 통계 분석을 실시하였다.

Results & Discussion

Fluorescence spectra

Fluorescence의 감도를 알아보기 위해 360 nm으로 excitation 시켜 400-500 nm사이의 파장대를 스캔하여 fluorescence intensity(FI)를 측정하였다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 emission spectra에서 430-440 nm의 값이 최고값으로 파장의 크기가 크고 구분이 잘되는 것을 알 수 있었다. 이 같은 스펙트럼은 Estévez et al.(2008)의 고기의 근섬유단백질의 oil-in-water 이멸전에서 발생한 산화정도를 측정하기 위하여 fluorescence 측정법을 사용하여 얻은 스펙트럼과 유사한 경향을 보여주었다. 본 연구에서는 산패도의 비교를 위해 이 파장대를 기준으로 하여 최고값을 선택하여 값을 비교하였다.

입자크기에 의한 fluorescence intensity(FI)

입자크기에 의한 대두 분말의 FI의 크기를 상대적으로 Fig. 2에 나타내었다. 입자의 크기가 작아질수록 유의미하게 intensity가 높아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 같은 시간을 반응 시켰을 때 입자의 크기가 작으면 반응할 수

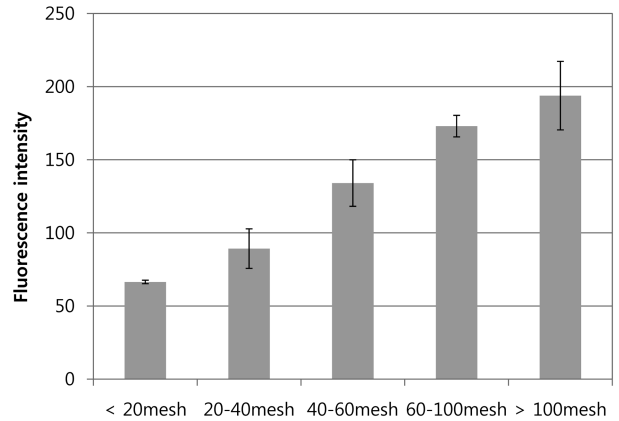


Fig. 2. Fluorescence intensity upon the particle size of soybean powder.

있는 면적이 넓어져 같은 시간 동안 용출되어 나오는 산화 물질이 더 많다고 할 수 있다. 본 실험에서는 시료의 입자 크기를 평균적으로 40  $\mu\text{m}$ 로 하여 실험하여 입자크기에 의해 실험값에 영향을 없게 하였다.

Fluorescence spectrum test(FST)

본 실험에서는 저장온도를 상온, 50°C, 90°C로 저장하여 측정된 산패도는 다음과 같다. 저장기간 중에 상온에서는 FI가 큰 변화 없이 거의 동일하게 이어지는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 상온의 온도가 자동산화에 미치는 영향이 적어 산패도 변화에 영향을 주지 않는 것이라고 할 수 있다. Lee et al.(2001)은 25°C의 저장에서 산패가 진행되지 않는 경향을 보였으며, Lee et al.(2003)에서도 20°C의 저장온도에서 증가하지 않아 이는 본 연구결과와 일치한다. 50°C에서도 변화 없이 20 일 동안 비슷한 값으로 진행되어 가는 것을 볼 수 있다. 이것 또한 50°C까지는 온도에 크게 영향을 받지 않고 자동산화에 미치는 영향이 미비하다고 할 수 있다. Shin et al.(1998)에서 40°C에서 증가하지 않은 것과 Lee et al.(2003)에서 관찰한 50°C에서 3 주까지의 데이터에서 증가되지 않는 경향을 보인 것과 일치함을 보였다. 90°C에서는 10 일부터 유의차 있게 값이 증가하다가 15 일에 크게 값이 증가하는 경향을 보여주었다. Fig. 3의 90°C 저장 기간 중 10 일차부터 13 일차까지의 FI 값은 표준편차가  $\pm 179$ 에서  $\pm 195$ 로 비교적 높은 값을 보여 주었다. 이는 1 차 실험 수행 후 얻어진 값 (평균값 159-227, 표준편차  $\pm 1.59 \pm 10.68$ )과 2 차 실험 수행 후 얻어진 값(평균값 502.91-573.33, 표준편차  $\pm 6.07 \pm 8.58$ )로 이는 시료의 준비 과정에서 발생한 편차에서 기인함을 알 수 있다. 이 경우는 Shin et al.(1998)과 Liang et al.(2000)과 Liang(2000)의 연구에서 나타난 온도에 의해 급격하게 올라가는 경향과 일치 한다고 할 수 있다. 온도가 산화의 진행에 영향을 주어 상온, 50°C 보다 더 빠른 산화 진행 속도를 보여주었다.

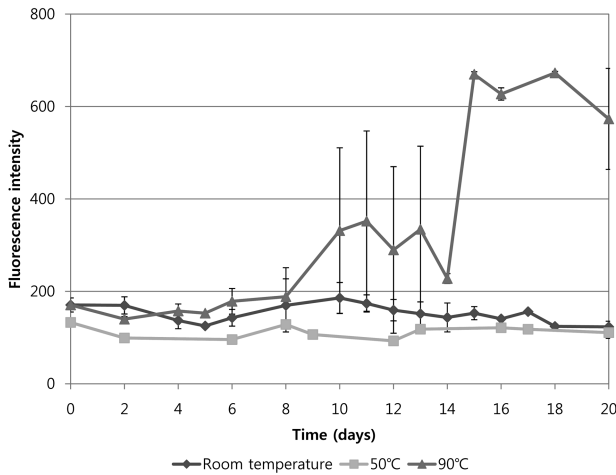


Fig. 3. Changes of fluorescence intensity during the storage of the soybean powder at room temperature, 50°C, and 90°C.

또한 50°C에서의 FI의 값이 상온에서보다 낮지만 이것은 초기 0일차에서 보았듯이 시료의 산패 시작점이 달라 이 부분이 영향을 주었다고 사료된다. Liang et al.(2000)의 결과에서도 시작점에 의해 값이 차이가 날 수 있음을 보여 주었다.

#### TBA test

Fluorescence와 마찬가지로 상온, 50°C, 90°C를 저장온도로 하여 20 일 동안 저장하며 측정하였다. 상온은 FST와 비교하여 보면 유사한 경향이라고 할 수 있다. 초기 산패값과 유사한 값으로 진행되는 경향을 볼 수 있다. 50°C도 마찬가지로 20 일 동안 변화 없이 진행되는 것을 알 수 있다. 이 또한 FST와 유사한 경향으로 50°C까지는 초기 산패에 영향이 크게 없는 것을 알 수 있었다. 90°C에서는 0 일차에서부터 꾸준히 증가하는 경향을 보이다 10 일을 기준으로 유의차( $p < 0.05$ ) 증가하였다 감소하는 경향을 보였다. 후반부에 감소하는 경향은 FST와의 차이를 보였으나 Liang (2000)은 TBA value는 산패의 최고점에 도달한 후 oleic acid와 linoleic acid의 영향으로 인해 감소할 수 있음을 보여주었다. 이는 TBA 측정법에서 나오는 현상으로 일반적인 경우 산화가 진행된 후에 산패도의 크기가 줄어들 수 없다. 대두분말의 경우와 같이 원산지에서 분말화하여 수입을 하는 경우 장기간의 유통기간 중의 산패도를 정확하게 측정하는 방법이 필요하나, TBA나 POV의 경우 이와 같이 산패의 진행 후 일정 시간 경과 후 저감되는 현상이 발견되므로 장기간의 수송을 통하여 산업적으로 사용되는 대두분말의 경우 사용에 어려움이 있을 것으로 판단된다.

#### 산가 측정

산가는 적정값을 식 (1)에 대입하여 구하였고, 50°C는 FST와 TBA test를 통하여 상온과 50°C간의 유의미한 차이

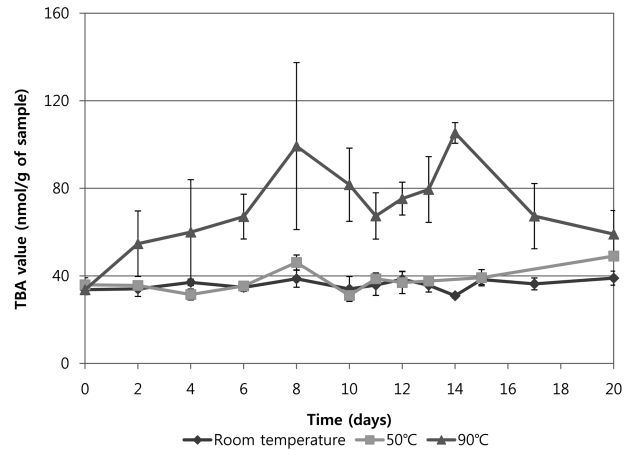


Fig. 4. Change of TBA values during storage of soybean powders at room temperature, 50°C, and 90°C.

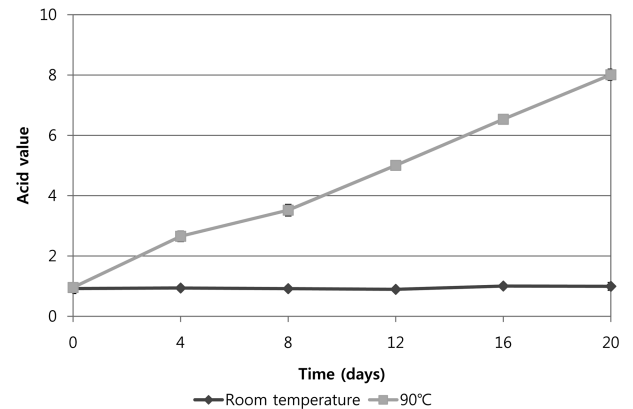


Fig. 5. Changes of acid value during storage of soybean powders at room temperature and 90°C.

가 없으므로 상온과 90°C의 실험만을 진행하였다. 상온 저장에서는 다른 실험방법과 같이 증가하거나 감소하지 않고 초기값과 유의차 없이 진행되는 모습을 볼 수 있었다. 이것은 FST와 TBA value의 경향과 일치하고 Lee et al.(2001)이 실험한 유과를 25°C에서 저장한 실험과 같은 경향을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이것은 상온에서 20 일 저장한 대두는 산패가 진행되지 않은 것을 알 수 있다. 90°C에서는 0 일차에서부터 20 일차까지 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 초기 값에서 8 배가 증가하는 모습을 보였다. 이 또한 경향이 FST와 일치하며 TBA value의 중간상승 구간까지의 경향과 일치한다고 할 수 있다. 또한 Lee et al.(2003)과 Shin et al.(1998), Liang(2000)에서 보고된 논문에서 변화되는 경향과 유사한 모습을 볼 수 있다. 이것은 온도가 90°C 일 때 산패 속도가 급격히 증가됨을 알 수 있다. 전체적인 경향은 Liang et al.(2000)의 연구에서 나온 결과와 FST, TBA test와 같은 경향을 형성하는 것을 볼 수 있다.

**Table 1. Correlation coefficient (r) between FI value and the TBA value and the acid value at 50 and 90°C.**

	Temperature		
	Room temperature	50°C	90°C
TBA value	0.24	0.32	0.04
Acid value	0.77	-	0.90

### 각 측정치들간의 상관관계

Fluorescence intensity와 TBA value, acid value간의 상관관계를 Table 1에 나타내었다. TBA value와의 상관관계를 나타내는 상관계수(r)가 상온 0.24, 50°C 0.33, 90°C 0.04으로 매우 낮게 나오는 것을 알 수 있는데, 이 것은 대두에 함유되어있는 성분에 의한 TBA value의 감소로 인해 실제 산화가 진행됨에도 불구하고 TBA값이 낮게 나타나는 구간이 존재함에 기인한 것으로 판단된다. Fluorescence와 산가와의 관계는 상온에서 0.77, 90°C에서 0.90으로 비교적 높은 상관관계를 갖고 있는 것으로 나타났다. 산가는 대두분말에서 실제적으로 유지를 추출하여 측정하는 결과로서 대두분말이 응용되는 대두유에서의 산화를 측정하는 방법으로 추출과정(용매추출과정)에 의한 변화를 고려할 시 위의 상관계수는 분말상의 산패도 측정에 fluorescence intensity가 사용이 가능함을 시사한다.

### Conclusion

본 실험은 fluorescence spectrum test를 이용하여 분말화된 대두의 산패도를 유지의 추출과정 없이 직접 측정하는 방법을 확립하기 위해 실시하였다. FST와 TBA value, 산가 측정법을 이용하여 상온, 50°C, 90°C에서 20 일 동안 저장하면서 산패도에 따라 값을 비교하였다. 상온과 50°C를 비교하였을 때 저장 기간 중의 산패도의 변화과정은 유사하게 진행 됨을 알 수 있었다. 모든 측정치들은 초기값에 비해 20 일 후의 값이 크게 차이 없이 일정한 것을 알 수 있었다. 반면 90°C에서는 FST의 경우 10 일부터 증가해 15 일에 크게 값이 증가하는 것을 볼 수 있었는데 TBA value에서는 0 일에서 꾸준히 증가하던 값이 다시 감소하는 것을 보였으며 oleic acid와 linoleic acid의 함량이 높은 대두의 특징이라 할 수 있다. 본 연구에 사료된 시료의 경우 산가는 FST와 같은 경향을 보여주었다. 본 연구결과를 바탕으로 fluorescence spectrum test가 TBA value에 비해 더 민감하고 정확하게 측정할 수 있고 산가 보다는 빠르게 측정하는데 적합하다고 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부, 강원도, 강릉시, 강릉과학산

업진흥원의 연구개발사업으로 수행된 연구결과입니다.

### 참고문헌

- Kim SO. 2006. Research and industrial trend of the functional components of soybean, *Food Sci. Ind.* 39(1): 2-10.
- Lee SB, Uhm BH, Yoon WB. 2011. Effect of high pressure processing on the rancidity of yeonhaeju soybean (Bazaz) powder during storage. *Food Eng. Prog.* 15(3): 209-213.
- Forss DA. 1972. Odor and flavor compounds from lipids. *Prog. Chem. Fats Other Lipids* 3: 181-258.
- Mottram D. 1987. Lipid oxidation and flavor in meat and meat products. *Food Sci. Technol. Today* 1: 159-162.
- Frankel EN. 1998. Lipid oxidation. Dundee: The oily press LTD.
- Kikugawa K, Takayanagi K, Watanabe S. 1985. Polylysines modified with malonaldehyde, hydroperoxylinoleic acid and monofunctional aldehydes. *Chem. Pharm. Bull.* 33(12): 5437-5444.
- Liang JH. 2000. Kinetics of fluorescence formation in whole milk powders during oxidation. *Food Chem.* 71: 459-463.
- Frankel EN. 1993. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends Food Sci. Technol.* 4: 220-225.
- Veberg A, Vogt G, Wold JP. 2006. Fluorescence in aldehyde model systems related to lipid oxidation. *Swiss Soc. Food Sci. Technol.* 39: 562-570.
- Kikugawa K. 1986. Fluorescent products derived from the reaction of primary amines and components in peroxidized lipids. *Free Radical Bio. Med.* 2: 389-417.
- Liang JH. 1999. Fluorescence due to interactions of oxidizing soybean oil and soy proteins. *Food Chem.* 66: 103-108.
- Liang JH, Lin CC. 2000. Fluorescence kinetics of soybean flour oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77: 709-713.
- Lee YH, Kum JS, Ahn YS, Kim WJ. 2001. Effect of packaging material and oxygen absorbant on quality properties of *Yukwa*. *Korean J. Food Sci. Tech.* 33(6): 728-736.
- Lee YS, Jung HO, Lee CO. 2003. Quality characteristics of *Yukwa* fried with palm oil during storage. *Korean J. Soc. Food Cookery Sci.* 19(1): 60-64.
- Kim ND, Choi SG, Joo HK. 1992. Changes of chemical composition and enzyme activity of soybean by processing method. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 35(4): 232-236.
- Ligia PB, Susana AB, João AL, José CM. 2005. Multi block PLS as an approach to compare and combine NIR and MIR spectra in calibrations of soybean flour. *Chemometr. Intell. Lab.* 75: 91-99.
- Shu TS, Lee G, Seo YK, Lee KP, Kim DJ. 2004. Micro particle technology in food science. *Food Sci. Ind.* 37(4): 17-21.
- Chun JK, Kim KH, Mok CK, Lee SJ, Kwon YA. 2003. Food engineering. McGraw-Hill Korea, Inc., Seoul, Korea. pp. 283-286, 321.
- Shin DH, Chung CK. 1998. Chemical composition of the rice germ from rice milling and its oil stability during storage. *Korean J. Food Sci. Tech.* 30(1): 241-243.
- Estévez M, Kylli P, Puolanne E, Kivikari R, Heinonen M. 2008. Fluorescence spectroscopy as a novel approach for the assessment of myofibrillar protein oxidation in oil-in-water emulsions. *Meat Sci.* 80: 1290-1296.