J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.
26(3), 450~455(1997)

한국식품영양과학회지

가정용 냉장고에서 동결저장 중의 가리비의 품질 변화

김 상 무
강릉대학교 해양생명공학부

Quality Changes of Frozen Scallop[*Patinopecten yessonensis*(Jay)] Stored in the Domestic Refrigerator

Sang-Moo Kim

Faculty of Marine Bioscience & Technology, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

Abstract

Scallop, *Pectinopecten yessoensis*(Jay), cultivated in the cold east coast of Kwangwon region, Korea, is expected to be produced to about 50,000 tons in 2000 year. Freezing is one of the most effective methods applied for storaging seafoods. But, the domestic refrigerator with an automatic defrost system shows the temperature fluctuation during defrosting, thus might result in the deterioration of the frozen foods. In this study, the domestic refrigerator with an automatic defrost system, temperature fluctuation from −18 to −5±1°C and fluctuation intervals from 16 to 20 hr, was used for storing scallop. pH was decreased rapidly after 3 month storage, while the content of amino nitrogen was increased continuously. The TMA content of open state was increased very rapidly on 3 month storage and then increased slowly, whereas that of vinyl package increased slowly. The VBN content was increased almost constantly with no significant differences between storage methods. The TBA content was increased up to 3 month storage with the higher value in open state than vinyl package in the beginning periods of storage, and then decreased very rapidly. The number of total viable cell was increased continuously during storage with higher number in open state than vinyl package. The estimated shelf-lives of frozen scallop with open state and vinyl package stored at −18°C in the domestic refrigerator with an automatic defrost system were 3.55 and 3.78 months, respectively.

Key words: scallop, freezing storage, domestic refrigerator, shelf-life

서 론

일반적으로 통용되고 있는 -18°C 이하의 동결에 의한 식품의 저장은 식품의 품질 및 영양가의 손실이 장기간에 걸쳐 거의 없는 효과적인 저장 방법 중의 하나로 야채류에서 어패류에 까지 다양한 식품에 적용되고 있는 저장 방법이다. 그러나, -18°C 이하로 저장한 식품이라도 모든 성분이 불활성화상태에 있는 것이 아니기 때문에 냉동저장 동안에 품질의 변화는 피할 수 없다. 즉, 냉동저장 중 얼음의 재결정화 및 승화에 의한 조직의 손상, 식품 표면의 건조 및 갈색반점이 생성되는 "freezer burn" 현상, 색소의 파괴, 단백질 변성, 지방의 산화 및 해동 침출액의 증가 등의 변화가 일어난다(1).

가정용 냉장고의 최근 모델의 대부분은 자동 제상장치가 장착되어 주기적으로 온도가 상승하고, 제상주기가 잦아 냉동식품의 2차적인 품질변화의 요인으로 대두되고 있다. 일반냉장고의 제상주기는 회사에 따라 약간 다르나, 대개 제상주기는 10~20시간, 냉장실의 평상시 온도는 -18°C, 제상시 최고 온도는 -5~+2°C 정도이며 이 냉장고에서 냉동저장한 식품은 크게 품질이 저하되었다고 한다(2). 시판되는 동결식품의 생산, 유통, 관리 차원에서는 많은 연구가 이루어졌으나(3-5), 제상기가 장착된 가정용 냉장고에서 저장 중인 동결식품의 품질 변화에 관한 연구는 강 등(2)의 보고 외에는 찾기 힘들다.

우리나라 동해 중부 이북 지역, 즉 강원도에서만 서식 및 양식되고 있는 참가리비는 1991년 최초로 양식이 성공된 이래로 꾸준한 생산증가를 보이고 있으며, 꾸준한 증양식 기술의 축적과 수하양식장 증가 및 1994년 부터 시도된 대량 살포 양식의 결과로 2000년 경에는 약 50,000톤 정도로 급격한 생산량 증가가 예상된다. 그러나, 가리비가 대량 생산되었을 때의 효과적인

유통 및 대량 소비를 위해서는 소비자가 직접 간단하게 조리할 수 있는 품목 또는 가공품으로 개발하는 방법 외에는 뚜렷한 해결 방안이 없다. 가리비를 장기간 저장하는 방법의 연구에는 열처리(6) 및 sorbate 첨가 방법(7) 외의 연구는 찾아 보기 힘들며 아직까지 효과적인 유통 및 저장방법이 마련되어 있지 않다.

동결에 의한 식품의 저장방법은 수산물의 장기간 저장에 널리 이용되고 있는 방법(2,4,5,8)으로 가리비인 경우 shelf-life는 -18℃에서 5~9개월 정도(9)이나, 제상기 달린 일반 가정용 냉장고에서는 이 보다 shelf-life가 훨씬 단축되리라고 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 자동 제상기가 장착된 일반 가정용 냉장고에서 가리비를 -18℃에 저장했을 때의 품질 변화를 연구하였다.

재료 및 방법

재료 및 기구

실험에 사용된 참가리비[*Patinopecten yessoensis* (Jay)]는 2년 6개월 정도 양식된 직경 6~8cm 크기로 인근 양식장에서 바로 구입하여, 일부는 가정에서 많이 사용하는 공기 및 수분의 통과가 차단되는 vinyl 포장에 밀봉하여 운반 및 동결저장하였으며, 일부는 그대로 운반하여 동결저장하였다. 실험에 사용된 냉장고는 제상주기가 16~20시간 정도이며 제상시 최고 온도는 -5±1℃까지 올라가는 Bio형 냉장고를 사용하였으며, 냉동실 온도의 기록은 thermocouple을 연결하여 측정하였다.

pH 측정

시료 10g에 증류수 100ml를 넣고 homogenizer로 15,000 rpm에서 10분간 마쇄한 다음 그 상층액을 pH meter(동우 메디칼센터)로 pH를 측정하였다.

아미노태질소(NH_2-N)

아미노태질소(NH_2-N)는 Spies 및 Chamber(10)의 동염법으로 측정하였다.

Trimethylamine(TMA)

Bystedt 등(11)의 방법에 의해 측정하였다.

Volatile basic nitrogen(VBN)

Conway unit방법에 의한 미량확산법(12)에 의해 측정하였다.

Thiobarbituric acid(TBA)

Tarladgis 등(13)의 방법에 의하여 측정하였다.

생균수(Viable cell)측정

김(14)의 방법에 따라 측정하였다.

통계분석

실험 결과는 최소 유의차이법(10% 수준)에 의하여 분석하였으며, 회귀분석은 단순회귀모델(15)에 따라 분석하였다.

결과 및 고찰

pH 변화

가리비[*Patinopecten yessoensis*(Jay)]의 pH의 변화는 Fig. 1에 나타내었다. 저장체의 pH는 6.80~6.83이었으며 open 상태군의 pH는 저장 3개월 까지 서서히 감소하다가 그 후 급격하게 감소하였으며, 반면에 vinyl 포장군의 pH는 저장 3개월 까지 서서히 증가한 다음 급격하게 감소하였다. 그리고 vinyl 포장 보다는 open 상태로 냉동한 가리비의 pH 값이 더 낮게 나타났다. -20℃에 저장한 냉동새우인 경우, 저장 100일 까지 pH의

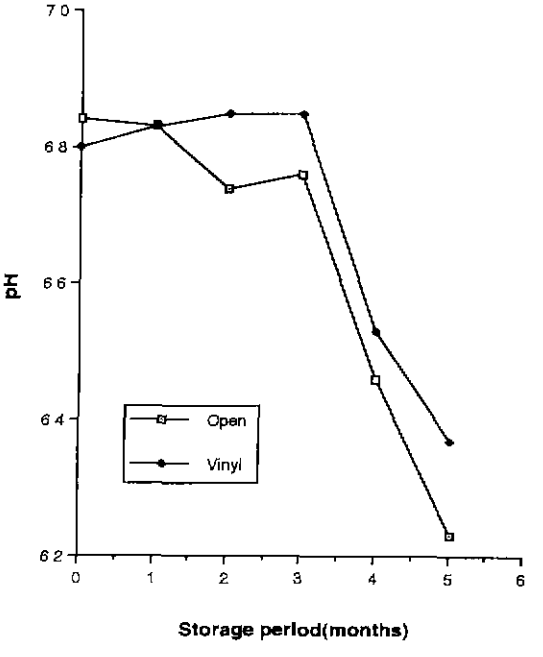

Fig. 1. pH changes of frozen scallop stored at -18℃ in the domestic refrigerator with open stage and vinyl package.

의 변화가 거의 없는 안정적인 경향을 나타낸 반면에 -20°C로 저장하다가 온도를 올려 -5°C로 저장한 경우에는 온도상승 후 즉시 pH 값이 크게 떨어졌다고 한다(4). 또한, -3°C에서 부분 동결 중의 보리새우의 pH는 저장 중에 일률적으로 증가하였으나 저장 10일째에 다소 감소하였다가 다시 상승하는 경향을 나타내었으며(16), Cobb III(17)은 새우(*Penaeus setiferus*)를 빙장한 결과, 빙장 초기에 일시 총 휘발성 염기 질소량이 감소하였다가 다시 상승한다고 하면서 이는 pH가 나타낸 경향과 비슷하다고 하였다.

일반적으로 -18°C에서는 미생물의 성장이 억제되는 것으로 알려져 있으나 제상기가 달린 일반냉장고에서는 어느정도의 미생물의 성장이 가능하여 즉, 부패성 알칼리성 세균은 활동이 미미한 반면(18), 오히려 산생성세균 및 자가소화효소에 의한 발효 및 부패가 진행되어진 것이 본 실험의 결과에서 나타난 저장 3개월 후의 급격한 pH 감소의 원인이라고 보여진다.

아미노태 질소량의 변화

아미노태 질소량 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 냉동저장 중의 가리비의 아미노태 질소량은 저장 3개월째의 급격하게 증가한 것을 제외하고는 저장 동안에 거의 일정한 증가경향을 나타내었으며, open 상태 및 vinyl 포장간에 뚜렷한 차이는 없었다. -20°C에 저장한 코끼리조개의 아미노태 질소 변화는 저장기간이 증가함에 따라 다소 급격하게 증가하였으며, 그 원인은 자가소화 및 단백분해효소에 의해 단백질의 분해가 지속적으로 이루어지는데 있다고 하였다(5). 또한, 냉동 도미의 단백질 변성정도를 Differential Scanning Calorimeter (DSC)로 측정했을 때, 저장 온도의 편차와 제상주기가 냉동어육의 단백질 변성에 크게 영향을 미친다고 하였다(2).

따라서, 본 실험에서도 아미노태 질소가 저장동안 꾸준하게 증가하는 것은 자가소화 및 미생물이 분비하는 단백분해 효소의 작용에 의해 단백질의 분해가 지속적으로 이루어졌기 때문으로 볼 수 있겠다.

Trimethylamine(TMA)량 변화

동결저장 중의 가리비의 TMA 함량 변화는 Fig. 3에 나타내었다. Open 상태군의 TMA량은 저장 2개월째에 다소 감소하였다가 저장 3개월째에는 급격하게 증가한 반면에, vinyl 포장군은 저장 초기에 약간 감소하였다가 그 후 서서히 증가하였으며 저장 4개월 이후에는 다소 급격하게 증가하였다. TMA는 신선한 육에서는 산화된 형태인 TMAO로 있다가 육질이 분해되면 TMA로 환원이 되며, TMA는 다시 amine이나 NH_3 등의 휘발성 물질로 빠른 속도로 분해되어지는데, 숙성 기간 및 온도가 증가할수록 TMA량은 증가하는 경향이 있다(19,20). -7°C에 저장한 냉동 조미와 고등어인 경우, DMA(dimethyl amine)량은 저장동안에 지속적으로 증가하였으며, 산소를 제거한 진공 포장한 시료 및 공기와의 접촉을 차단한 빙의를 입힌 시료는 TMAO의 분해를 촉진하여 DMA의 생성을 촉진하였다고 하였다(8). 또한, -20°C에 저장한 코끼리 조개의 TMA량도 저장 40일 까지 완만하게 증가한 다음 그 후 급격하게 증가하였다고 하였다(5). 본 실험에서도 저장 초기를 제외한 나머지 저장기간 동안의 TMA 함량의 변화는 상기의 내용과 비슷한 결과를 나타내었다.

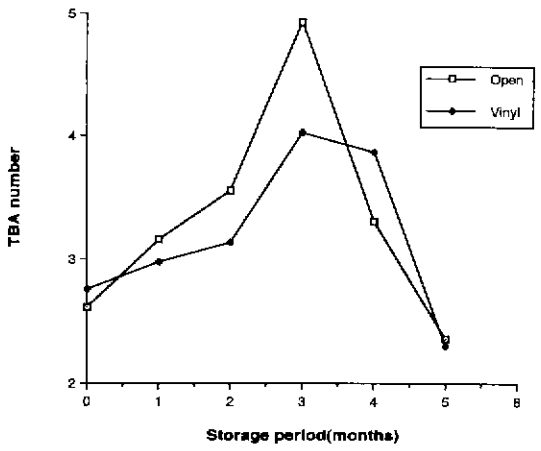

Fig. 2. Changes in the amino-N content of frozen scallop stored at -18°C in the domestic refrigerator with open stage and vinyl package.

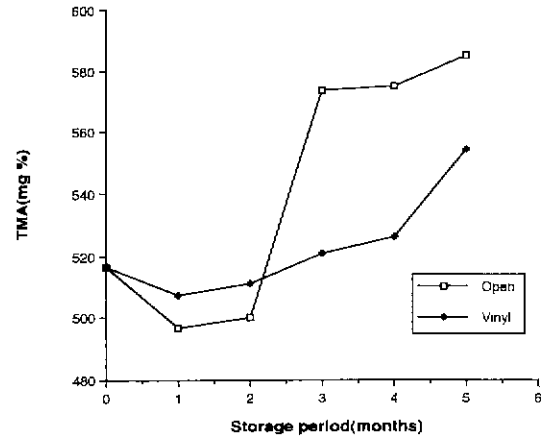

Fig. 3. Changes in the TMA content of frozen scallop stored at -18°C in the domestic refrigerator with open stage and vinyl package.

휘발성 염기질소(VBN)량 변화

동결저장 중의 가리비의 VBN 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 저장기간이 증가함에 따라 VBN량은 거의 일정하게 증가하였으며, open 상태군이 vinyl 포장군 보다 다소 높은 값을 나타내었지만 뚜렷한 차이는 없었다. -20°C에 저장한 냉동새우의 VBN량은 저장 동안에 큰 변화가 없었으나 저장온도를 -5°C로 온도를 상승했을 경우 VBN 함량은 즉각적으로 증가하였으며(4), -20°C에 냉동저장한 코끼리조개의 VBN 함량도 저장 동안에 지속적으로 증가하였다고 하였다(5). 또한, -3°C에 부분동결한 보리새우는 저장 21일 동안은 비교적 신선한 상태를 유지하였으나, 26일이 경과하였을 때의 VBN 함량은 부패 초기에 해당하는 30mg%에 육박하는 양을 나타내었는데, 비단백질소는 극히 미미한 감소를 나타내었고 단백질소에 있어서는 근형질 단백질은 미미한 증가 변화를 나타낸 반면에 근원섬유 단백질은 두드러지게 감소하고 세포내 잔사 단백질이 대폭 증가하는 경향을 나타내었다고 하였다(16).

따라서, 일반적으로 가리비는 -18°C 또는 그 이하의 온도에서는 최소한 5~9개월까지에는 품질의 변화가 거의 없으나(9), 본 실험에서의 자동 제상장치가 장착된 가정용 냉장고에서는 저장 3~4개월에 초기 부패를 나타내는 VBN 함량인 30mg% 정도가 생성되었다.

Thiobarbituric acid(TBA)값의 변화

동결저장중의 가리비의 TBA 변화는 Fig. 5에 나타내었다. TBA 함량은 저장 3개월째 다소 급격하게 증가하였다가, 그 후 감소 경향을 나타내었다. Open 상태군의 TBA 함량은 vinyl 포장군 보다 높은 함량을 나타내었다. -7°C에 냉동저장한 고등어의 TBA 함량은 저장 6주까지는 다소 급격하게 증가하였다가 그 후 약간 감소하였으며(8), -20°C에 저장한 냉동새우의 TBA 값은 저장 40일째에 초기치의 2배, 저장 80일째에는 초기치의 5배로 증가하였으며, 저장온도를 -5°C로 상승했을 경우 TBA 값은 온도 상승 즉시 급격하게 증가하였다고 하였다(4). 도미육을 0°C에 저장했을 경우 TBA값은 저장 11일에 최고값을 나타낸 다음 감소하였으며, Na_2CO_3 및 ethanol로 살균 처리된 시료는 정상육 보다 TBA값이 높았다고 하며(21), -20°C에 냉동저장한 blanching한 코끼리조개의 인지질 함량을 약 40% 감소시켰으며 지방산화를 늦추는데 효과가 있다는 보고(22)가 있다. 또한, 제상주기가 길고 온도 상승의 폭이 적은 냉장고는 지방의 산패 정도가 낮아 식품의 저장에 유리하다고 하였다(2). 본 실험의 결과에서도 비록 -18°C에 가리비를 저장했더라도 제상장치가 장착된 가정용 냉장고에서는 제상동안의 온도상승 때문에 지방산화가 촉진되었으며, 특히 open 상태군이 vinyl 포장군 보다 TBA 값이 저장 초기에 다소 높은 것은 공기(산소)와의 접촉이 자유롭기 때문인 것으로 사료된다.

미생물생육의 변화

냉동저장한 가리비의 저장 중 생균수의 변화는 Table 1에 나타내었다. 냉동저장 중에도 생균수는 저장 1개월에 약간 감소한 것을 제외하고는 저장기간이 증가함에 따라 증가하여 저장 5개월에는 $3.0\sim3.2\times10^4$을 나타내었다. 그리고, 저장 초기를 제외하고는 open 상태군이 vinyl 포장군 보다 전 저장기간에 걸쳐 약간 높은

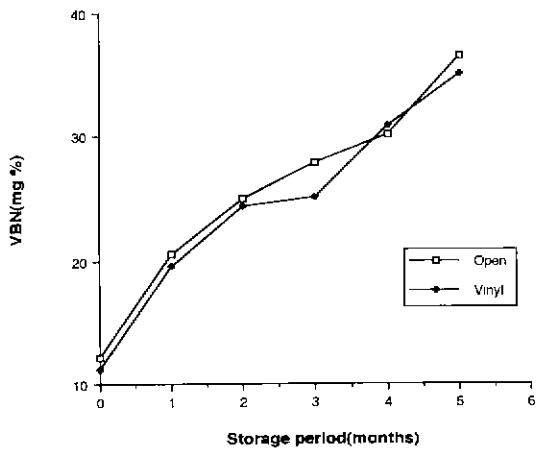

Fig. 4. Changes in the VBN content of frozen scallop stored at -18°C in the domestic refrigerator with open stage and vinyl package.

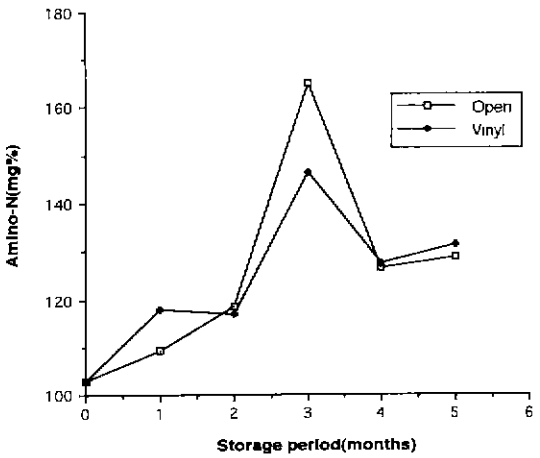

Fig. 5. Changes in the TBA number of frozen scallop stored at -18°C in the domestic refrigerator with open stage and vinyl package.

Table 1. Changes in the number of viable cell of scallop stored at -18°C in the domestic refrigerator with open state and vinyl package (CFU/g)

Packages	Storage month					
	0	1	2	3	4	5
Open state	8.6×10^2	3.6×10^2	1.4×10^3	3.3×10^3	1.7×10^4	3.2×10^4
Vinyl package	8.0×10^2	4.5×10^2	1.2×10^3	3.1×10^3	1.4×10^4	3.0×10^4

생균수를 나타내었는데, 이는 제상시의 송풍에 따라 미생물의 외부 오염 및 산소 공급이 원활함에 의하여 미생물의 성장이 open 상태군에 보다 유리해졌기 때문이라고 보여진다. -7°C에서는 세균의 성장은 완만히 진행되며, -18°C 또는 그 이하의 온도에서는 세균 및 균류의 성장은 정지하고 일부의 효소만이 활성을 가지며, -12°C에서는 일부 세균과 곰팡이가 성장하지만 일반적으로 동결에 의해 미생물 부패는 정지된다고 한다(23). 또한, -20°C에 저장한 냉동새우인 경우에도 생균수는 장기간 거의 변화없이 일정수준을 유지하다가, 저장온도를 -20°C에서 -5°C로 상승했을 경우 미생물의 성장은 현저하게 증가하였다고 한다(4).

따라서, 자동 제상장치가 장착된 가정용 냉장고에서는 비록 미생물의 성장이 정지되는 온도인 -18°C 또는 그 이하의 온도에 식품을 냉동저장하더라도 제상동안에 온도가 올라가기 때문에 완만하나마 미생물의 성장은 피할 수 없으며, 본 실험에서도 정 등(4)의 연구결과와 같이 냉동저장 동안에 미생물의 성장은 꾸준하게 진행되었다.

냉동가리비의 shelf-life

수산식품의 선도 판정에 사용되는 VBN 분석치를 이용하여 냉동 저장 중의 가리비의 shelf-life를 계산해 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 VBN값은 30~40mg%가 초기 부패를 나타내며 50mg%가 넘으면 부패되었다고 보고있다(24). Table 2와 같이 자동 제상장치가 장착된 가정용 냉장고에서 open 상태 및 vinyl 포장된 가리비를 동결저장했을 때의 냉동저장온도 -18°C에서의 shelf-life는 각각 약 3.55 및 3.78개월이었다. 이는 온도변화가 없는 같은 온도에서의 가리비의 shelf-life인 5~9개월(9) 보다 훨씬 단축되었다.

Table 2. Estimated shelf-life of frozen scallop stored at -18°C in the domestic refrigerator on the basis of VBN 30mg%

Packages	Regression equation	Estimated shelf-life	
		Months	Extension, %
Open state	Y=14.413+4.3889X	3.55[a]	100.0
Vinyl package	Y=13.370+4.4029X	3.78[a]	106.5

[a]Means in the same column with same superscripts are not significantly different($p<0.1$)

요 약

자동 제상장치가 장착된 가정용 냉장고에서 동결저장 중인 가리비의 품질 변화를 여러 가지 화학적 및 미생물 검사를 통하여 분석하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다. pH는 저장 3개월까지, open 상태군인 경우 완만하게 감소한 다음 그 후 급격하게 감소하였으며, 반면에 vinyl 포장군인 경우 완만하게 증가한 다음 급격하게 감소하였다. 아미노태 질소 함량은 전 저장 동안에 지속적으로 증가하였으며, 특히 저장 3개월째에는 급격하게 증가하였다. TMA 함량은 저장 초기에 약간 감소하였다가, open 상태군은 저장 3개월째에 급격하게 증가한 다음 완만한 증가 경향을 나타낸 반면에, vinyl 포장군은 서서히 증가하다가 저장 5개월째에 급격한 증가 경향을 나타내었다. VBN 함량은 저장동안에 지속적으로 증가하였으며, 두 포장 방법간에는 뚜렷한 차이는 없었다. TBA 함량은 저장 3개월까지 급격하게 증가한 다음 그 후 감소하였으며, 저장 초기에 open 상태군의 함량이 vinyl 포장군 보다 높았다. 생균수는 저장 초기를 제외하고 전 저장기간에 걸쳐 지속적으로 증가하였으며, open 상태군이 vinyl 포장군 보다 높은 균수를 나타내었다. 제상장치가 장착된 가정용 냉장고의 -18°C에 저장한 냉동가리비의 shelf-life는 약 3.55~3.78개월이었다.

감사의 글

이 연구는 농림수산부에서 1994년 시행한 농림수산특정사업(현장애로사업)의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Fennema, O. R., Karel, M. and Lund, D. B. : Physical principles of food preservation. Marcel Dekker, Inc., N.Y., p.133(1975)
2. 강길진, 어중혁, 김묘정, 조광연, 최영훈, 정동선, 국승욱, 박관화 : 가정용 냉장고의 제상 주기와 온도 변화가 저장 식품의 품질에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **28**, 624(1996)

3. Guadagni, D. G. and Nimmo, C. C. : Time-temperature tolerance of forzen foods. *Food Technology*, **12**, 306 (1958)
4. 정진웅, 주진호, 임상동, 강통삼 · 빵가루 입힌 냉동새우의 동결저장 중 온도변동에 의한 품질 변화. 한국식품과학회지, **23**, 532(1991)
5. You, B., Jeong, I., and Lee, K. : Quality and storage stability of frozen geoduck(*Panope japonica A. Adams*). *Bull. Korean Fish. Soc.*, **26**, 549(1993)
6. Murakami, E. G. : Thermal processing affects properties of commercial shrimp and scallops. *J. Food Sci.*, **59**, 237 (1994)
7. Fletcher, G. C., Murrell, W. G., Statham, J. A., Stewart, B. J. and Btemner, H. A. : Packaging of scallops with sorbate: An assessment of the from *Clostidium botulinum*. *J. Food Sci.*, **53**, 349(1988)
8. Santos, E. E. M. and Regenstein, J. M. : Effects of vacuum packaging, glazing, and erythorbic acid on the shelf-life of frozen white hake and mackerel. *J. Food Sci.*, **55**, 64(1990)
9. 냉동물제조수산업협동조합 : 냉동 식품의 이론과 실제. 유림문화사, p.161(1994)
10. Spies, T. R. and Chamber, D. C. : Spectrophotometric analysis of amino acids and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.*, **191**, 789(1951)
11. Bystedt, J., Swenne, L. and Ass, H. W. : Determination of trimethylamine oxide in fish muscle. *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 301(1959)
12. 日本厚生省 · 食品衛生檢查指針 1. 日本厚生省, p.12(1960)
13. Tarladgis, B. G., Pearson, A. M. and Dugan, L. R : The chemistry of the 2-thiobarbituric acid test for the determination of oxidative rancidity in foods. I. Some important side reactions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 34(1962)
14. 김상무 : 진공 및 질소 가스 포장에 의한 자숙 가리비의 보존 효과. 한국식품영양과학회지, **25**, 932(1996)
15. Steel, R. G. D. and Torrie, J. H. : Principles and Procedures of Statistics. 2nd ed., Mcgraw-Hill Book Co. Inc., New York(1980)
16. 변재형, 최영준, 김정한, 조권옥 : 보리새우육의 부분동결저장중 단백질 및 아미노산의 조성변화. 한국수산학회지, **17**, 280(1984)
17. Cobb III, B. F., Alaniz, I. and Thompson, C. A. : Biochemical and microbial studies on shrimp: Volatile nitrogen and amino nitrogen analysis. *J. Food Sci.*, **38**. 431(1973)
18. Scott, D. N., Fletcher, G. C. and Hogg, M. G. : Storage of snapper fillets in modified atmospheres at -1°C. *Food Technol.*, **38**. 234(1986)
19. 오상룡 : 수산발효식품의 품질개선을 위한 기초연구. 한국식품개발연구원(1990)
20. 김상무, 정인학, 조영제 : 강통지방의 오징어 식해 개발에 관한 연구. 1. 숙성온도 및 기간에 따른 성분 변화. 한국수산학회지, **27**, 215(1994)
21. Fletcher, G. C. and Hodgson, J. A. : Shelf-life of sterile sanpper(*Chrysophrys auratus*). *J. Food Sci.*, **53**, 1327 (1988)
22. 유병진, 최홍길, 정인학, 이강호 · 코끼리 조개의 동결저장중 지질의 변화에 미치는 전처리의 효과. 한국수산학회지, **26**, 296(1993)
23. Simmonds. C. K. and Lamprecht, E. C. : Microbiology of frozen foods. In "*Microbiology of frozen fish and related products*" Robinson, R. K.(ed.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., N.Y., p.169(1985)
24. 김우준 : 수산화학 세진사, p.188(1992)

(1997년 3월 20일 접수)