

냉장 및 냉동어육의 화학적 선도지표 측정

김동경 · 박인선 · 김남수
한국식품개발연구원

Determination of Chemical Freshness Indices for Chilled and Frozen Fish

Dong-Kyung Kim, In-Seon Park and Namsoo Kim
Korea Food Research Institute

Abstract

Aquatic raw materials easily undergo deteriorative changes, and thus it is very important to keep fish meats fresh during transport and processing. The K_i value, biogenic amines, trimethylamine (TMA) and volatile basic nitrogen (VBN), which are reported fish freshness indices, were measured for 20 samples. The K_i values were normally in the range of 7.8~43.6%, except those for some fish including squid. The contents of biogenic amines were negligible, and a correlation ($r=0.894$) was found between the contents of TMA and VBN.

Key words: chemical freshness indices, K_i value, biogenic amines, TMA, VBN

서 론

수산물의 품질은 신선도에 의하여 크게 좌우되므로 선도 분석은 어육의 품질평가 검사에 있어 중요한 항목 중의 하나이다. 어육의 신선도를 나타내는 여러 지표 중 하나인 화학적 선도지표로는 사후의 경과 시간에 따라 K값^(1,3), biogenic amines (polyamines)^(4,5), 휘발성 염기질소(volatile basic nitrogen, VBN)⁽⁶⁾, trimethylamine (TMA)⁽¹⁾ 함량이 유효하다고 보고되고 있다. 이 중 K값은 어류의 정미성분으로 중요한 ATP 분해산물 함량의 상대적 비율을 나타내는 것으로 어패류의 선도를 판정하는 주요한 지표⁽⁷⁾로서 보고되고 있다.

$$K\text{값}(\%) = \frac{H_xR + H_x}{ATP + ADP + AMP + IMP + H_xR + H_x} \times 100$$

실제로 ATP와 ADP는 사후 24시간 내에 급격히 분해되며 AMP도 같은 시간 내에 1 μmol/g 이하로 감소하게 된다. 반면 IMP는 사후 5~24시간 내에 현저히 증가한 후 서서히 감소하며 inosine (H_xR)과 hypoxanthine (H_x)은 IMP가 감소하는 시점부터 서서히 증가한다. 그리하여, 해동 초기에는 K값이 증가하지 않으나 시간이 경과함에 따라 효소작용에 의해 inosine과

hypoxanthine이 생성되므로 K값이 증가하게 된다⁽³⁾. 보통 시판되는 어육은 사후 24시간 안팎의 것이므로 상기의 선도지표 K값은 다음과 같이 단순화시킬 수 있다.

$$K\text{값}(\%) = \frac{H_xR + H_x}{IMP + H_xR + H_x} \times 100$$

선도지표 K값은 측정변수가 작으면서도 신뢰성이 있어 이를 이용하면 선도 계측을 간편하고 용이하게 할 수 있다. 현재, ATP 분해산물의 정량방법으로서 K값을 nucleoside phosphorylase와 alkaline phosphatase 반응을 이용하여 비색법에 의하여 측정하거나⁽⁸⁾, 이온 교환칼럼 크로마토그래피를 이용하여 분획한 후 260 nm에서 흡광도를 측정하는 방법이 주로 사용되고 있으나 그 조작이 복잡하고 시간이 오래 걸리는 단점이 있다⁽⁹⁾. 한편, ATP 관련화합물의 분해속도는 어육의 종류에 따라 다를 수 있으므로 K값 이외의 여러가지 다른 선도지표를 함께 사용하는 것이 바람직하다. 어육 중의 TMA 농도가 관능검사 결과와 높은 상관성이 있어 어육의 선도지표로서 이용될 수 있으며⁽¹⁰⁾, 오징어의 경우에서 polyamine류가 유용한 선도지표가 될 수 있다는 보고도 있다⁽⁵⁾.

본 연구에서는 냉장 및 냉동어육의 선도 측정을 위해 고속액체 크로마토그래피를 이용하여 ATP 분해산물을 단시간 내에 분석하여 K값을 구하였으며, 이와

함께 어류의 저장 중에 생성되는 성분으로서 biogenic amines, VBN, TMA 함량을 측정한 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

시료로 사용된 어류 20종은 5월 하순에서 7월 상순 사이에 활어를 바로 잡거나 시장에서 구입한 냉장·냉동어로 운송 중의 온도를 4°C 안팎으로 유지하여 실험실로 이송한 후 24시간 내에 -70°C로 급속동결하여 보관한 것을 사용하였다.

시약

K_f 측정을 위한 ATP, ADP, AMP, IMP, inosine, hypoxanthine의 표준품과 biogenic amines의 표준품은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입한 것을 사용하였으며, 시료처리를 위한 $HClO_4$, KOH 등의 기타 다른 시약은 특급시약을 사용하였다.

어체 온도 및 pH 측정

냉장어의 경우 어체의 중심 온도를 측정하였으나, 냉동어에 대해서는 표면 온도를 측정하였다. pH 측정은 어육 10 g에 동량의 물을 취하여 분쇄기 (HR 1385, Philips, Austria)로 약 3분간 균일하게 분쇄한 후 pH meter(Corning 240, USA)로 측정하였다⁽⁹⁾.

HPLC를 이용한 K_f 측정

어육 10 g을 냉장 보존된 10% perchloric acid와 함께 분쇄한 후 30분 방냉한 것을 원심분리하여 상등액을 취하고 잔류물을 동일하게 처리하여 상등액에 합하였다. 이를 냉장 보존된 5 M KOH용액으로 pH 6.5로 맞춘 후 10% $HClO_4$ 용액으로 100 mL로 정용하였다. 이것을 30분 방치 후 원심분리하여 얻은 상등액을 K_f 분석용 시료로 하였으며, 시료 주입량은 10 μ L였다. 분석에 사용된 HPLC는 Waters 501 (Waters사, Milford, MA, USA)이고 검출기는 484 Tunable Absorbance Detector (Waters사)였으며, 이 때 254 nm에서의 흡광도변화를 측정하였고 흡광도범위(AUFS)는 0.5로 하였다. 칼럼은 μ Bondapak C₁₈ (3.9 mm i.d. \times 300 mm, Waters사)을 사용하였고 분석시 40°C로 유지하였다. 유속은 분당 2.0 mL로 하였고 이동상으로는 1% triethylamine (H_3PO_4 로 pH 6.5 조절)을 사용하였다.

HPLC를 이용한 biogenic amines의 측정

어육 2 g을 0.4 M $HClO_4$ 10 mL에 넣어 균질화시킨 후 3,000×g에서 10분간 원심분리하여 상등액을 취하였다. 잔류물을 동일하게 처리한 후 상등액을 모으고 0.4 M $HClO_4$ 용액으로 25 mL로 정용하였다. Biogenic amine류의 표준품으로 β -phenylethylamine, histamine, serotonin, cadaverine, spermine, spermidine, putrescine, tryptamine, tyramine을 각각 70, 80, 60, 90, 130, 120, 90, 60, 60 mg씩 취하여 중류수에 단독 혹은 혼합하여 용해시켰다. 각각의 시료 및 표준품 1 mL에 2 M NaOH 200 μ L와 포화 sodium bicarbonate 300 μ L씩 가한 후 acetone에 1% 농도로 용해된 dansyl chloride 용액을 2 mL 첨가하였다. 40°C에서 45분간 유도화 반응을 진행시킨 후, 100 μ L의 ammonia용액을 가하여 30분간 정착하였다. Acetonitrile 5 mL를 첨가하고 2,500×g에서 5분간 원심분리하여 상등액을 취하고 이것을 HPLC 분석용 시료로 하였다. Biogenic amines의 측정에 사용된 검출기는 칼럼, 분석온도는 K_f 분석 시와 동일하였다. Gradient elution을 행한 기준의 보고⁽¹⁰⁾ 와는 달리, 본 실험에서는 0.1 M ammonium acetate와 acetonitrile 혼합 용매를 사용하여 용매 조성을 바꿔가며 실험한 결과, 0.1 M ammonium acetate와 acetonitrile이 40:60 (v/v)의 비율일 때 분리능이 가장 양호하여 이를 이동상으로 사용하였다. 유속은 1.0 mL/min였으며 시료 및 표준품의 주입량은 10 μ L였고, 254 nm에서의 흡광도변화를 측정하였다.

TMA 및 VBN 측정

휘발성염기물질 중 TMA와 VBN의 측정은 Conway unit를 이용한 미량화산(micro-diffusion) 측정법⁽¹¹⁾을 이용하였다.

결과 및 고찰

어체 온도 및 pH 측정

실험에 사용된 어류 20종의 어체 온도는 3~4°C 범위내에 있었으며, 대부분 어류의 pH는 5.98~6.88로 나타났다(Table 1). Kitada 등⁽¹²⁾은 pH는 어종마다 고유하며 다른 어종의 pH와 동일시할 수 없다고 보고하였는데, 냉동참치와 굴의 pH가 가장 낮게 나타났으며, 동일 어종이라도 채취 장소에 따라 약간의 차이를 보여주었다.

화학적 선도지표 측정

ATP 관련화합물을 분석하는 방법으로 HPLC를 이용하는 경우 Zobax ODS 칼럼을 사용한 방법⁽¹²⁾과

Table 1. Determinations of pH and temperature for various fish. All fish except tuna were chilled ones

| Samples | Scientific name | English name | pH | Temp. (°C) |
|---------|--|--------------------------------|------|------------|
| 1 | <i>Trichiurus lepturus</i> | Hairtail | 6.85 | 4 |
| 2 | <i>Scomber japonicus</i> ¹⁾ | Mackerel ¹⁾ | 6.80 | 4 |
| 3 | <i>Scomber japonicus</i> ²⁾ | Mackerel ²⁾ | 6.52 | 3 |
| 4 | <i>Limanda herzensteini</i> | Flatfish | 6.34 | 4 |
| 5 | <i>Ostrea denselamellosa</i> | Oyster | 5.99 | 4 |
| 6 | <i>Cololabis saira</i> | Pacific saury | 6.10 | 4 |
| 7 | <i>Thunnus thynnus</i> ¹⁾ | Tuna ¹⁾ | 6.15 | 4 |
| 8 | <i>Thunnus thynnus</i> ²⁾ | Tuna ²⁾ | 5.98 | 3 |
| 9 | <i>Gadus macrocephalus</i> | Pacific cod | 6.64 | 3 |
| 10 | <i>Pleuronichthys</i> | Frog flounder | 6.32 | 4 |
| 11 | <i>Oplegnathus fasciatus</i> | Rock bream | 6.40 | 4 |
| 12 | <i>Anago anago</i> | Conger eel | 6.36 | 4 |
| 13 | <i>Scomberomorus niphonius</i> ¹⁾ | Spanish mackerel ¹⁾ | 6.58 | 4 |
| 14 | <i>Scomberomorus niphonius</i> ²⁾ | Spanish mackerel ²⁾ | 6.25 | 3 |
| 15 | <i>Nibea albiflara</i> | Yellow drum | 6.88 | 4 |
| 16 | <i>Todarodes pacificus</i> ¹⁾ | Common squid ¹⁾ | 6.08 | 4 |
| 17 | <i>Todarodes pacificus</i> ²⁾ | Common squid ²⁾ | 6.71 | 3 |
| 18 | <i>Epinephelus tauvina</i> | Black-spotted grouper | 6.61 | 4 |
| 19 | <i>Pagrus major</i> | Red sea-bream | 6.02 | 4 |
| 20 | <i>Larimichthys polyactis</i> | Yellow croaker | 6.87 | 4 |

^{1,2)}Fish brought from different places.

μ Bondapak C₁₈ 칼럼을 사용하여 정량하는 방법^{(13)○}을 보고되고 있으나, Zobax ODS 칼럼을 사용하는 경우 농도구배를 해야하는 어려움이 있고, μ Bondapak C₁₈ 칼럼을 사용하는 방법은 ATP, ADP, AMP가 잘 분리되지 않고 머무름 시간이 길어지는 단점이 있었다. 본

실험에서는 μ Bondapak C₁₈ 칼럼을 사용하고 단일 용매로 비교적 높은 온도인 40°C에서 분리를 행하여⁽⁷⁾ 시료 중의 ATP 분해산물을 분석하고 K_i값을 구하였다. Fig. 1은 ATP 관련화합물의 표준품과 고등어 추출액에 대한 HPLC 크로마토그램을 보여 준다. 표준품

Table 2. Determination of ATP-related compounds for various fish extract and the resulting K_i and H values

| Sample | Scientific name | English name | H _r (μ mol/g) | H _R (μ mol/g) | IMP (μ mol/g) | AMP (μ mol/g) | ADP (μ mol/g) | K _i (%) | H (%) |
|--------|--|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| 1 | <i>Trichiurus lepturus</i> | Hairtail | 1.535 | 0.078 | 2.794 | 0.050 | - | 36.6 | 34.8 |
| 2 | <i>Scomber japonicus</i> ¹⁾ | Mackerel ¹⁾ | 0.356 | 1.780 | 4.473 | - | - | 32.3 | 7.9 |
| 3 | <i>Scomber japonicus</i> ²⁾ | Mackerel ²⁾ | 0.400 | 2.500 | 6.900 | 0.260 | 0.400 | 29.6 | 4.1 |
| 4 | <i>Limanda herzensteini</i> | Flatfish | 0.539 | - ³⁾ | 6.338 | 0.057 | 0.180 | 7.8 | 7.8 |
| 5 | <i>Ostrea denselamellosa</i> | Oyster | 0.078 | 0.345 | 0.117 | 0.256 | 0.160 | 78.4 | 14.2 |
| 6 | <i>Cololabis saira</i> | Pacific saury | 0.881 | 0.862 | 4.298 | 0.081 | 4.298 | 28.9 | 14.6 |
| 7 | <i>Thunnus thynnus</i> ¹⁾ | Tuna ¹⁾ | 0.161 | 0.529 | - | 0.172 | - | 7.8 | 23.3 |
| 8 | <i>Thunnus thynnus</i> ²⁾ | Tuna ²⁾ | 0.180 | 0.650 | 6.900 | 0.373 | 0.376 | 10.7 | 2.3 |
| 9 | <i>Gadus macrocephalus</i> | Pacific cod | 0.650 | 2.030 | 0.045 | 0.149 | 0.397 | 98.5 | 23.8 |
| 10 | <i>Pleuronichthys</i> | Frog flounder | 1.780 | 0.186 | 2.857 | 0.074 | 0.220 | 40.8 | 36.9 |
| 11 | <i>Oplegnathus fasciatus</i> | Rock bream | 0.653 | 0.266 | 6.888 | 0.135 | 0.222 | 11.8 | 8.4 |
| 12 | <i>Anago anago</i> | Conger eel | 0.240 | 0.370 | 2.300 | 0.231 | 0.880 | 20.9 | 8.2 |
| 13 | <i>Scomberomorus niphonius</i> ¹⁾ | Spanish mackerel ¹⁾ | 0.324 | 0.837 | 3.926 | 0.079 | - | 22.7 | 6.4 |
| 14 | <i>Scomberomorus niphonius</i> ²⁾ | Spanish mackerel ²⁾ | 0.130 | 0.850 | 6.200 | 0.179 | 0.390 | 13.6 | 1.8 |
| 15 | <i>Nibea albiflara</i> | Yellow drum | 4.883 | - | 0.270 | 0.044 | 0.200 | 94.8 | 94.8 |
| 16 | <i>Todarodes pacificus</i> ¹⁾ | Common squid ¹⁾ | 1.729 | - | 0.168 | 0.284 | - | 91.9 | 91.1 |
| 17 | <i>Todarodes pacificus</i> ²⁾ | Common squid ²⁾ | 2.500 | 0.220 | 0.230 | 0.337 | 0.360 | 92.2 | 84.7 |
| 18 | <i>Epinephelus tauvina</i> | Black-spotted grouper | 1.720 | 1.935 | 0.364 | 0.029 | 0.138 | 90.9 | 42.8 |
| 19 | <i>Pagrus major</i> | Red sea-bream | 0.220 | 0.210 | 1.930 | 0.196 | - | 18.2 | 9.3 |
| 20 | <i>Larimichthys polyactis</i> | Yellow croaker | 0.860 | 1.770 | 3.400 | 0.170 | 0.530 | 43.6 | 14.3 |

^{1,2)}Fish brought from different places.³⁾Not detected.

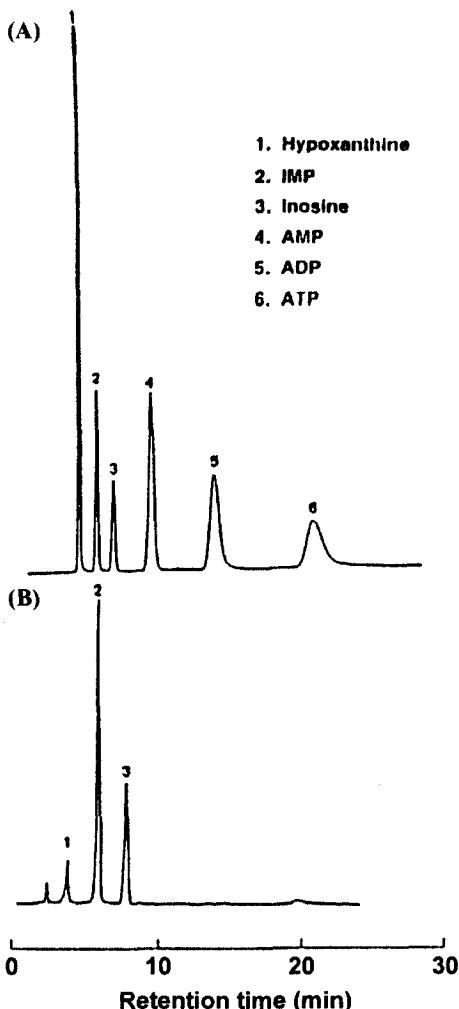


Fig. 1. HPLC chromatograms of ATP-related compounds.
A. Standard samples, B. Extract of mackerel.

을 사용하여 측정 시, ATP 분해산물인 hypoxanthine, IMP, inosine, AMP, ADP, ATP의 머무름 시간은 각각 3.19, 4.34, 5.43, 7.84, 11.82, 18.38분으로 나타났다. 고등어 추출액에서는 IMP, inosine 및 hypoxanthine이 각각 4.47, 1.78, 0.36 $\mu\text{mol/g}$ 함유된 것으로 나타났으며, 각각 측정된 이들의 값으로 구하여진 K_i 값은 32.3 %였다. Bergann과 Kleemann⁽¹⁴⁾은 별도의 strip을 사용하여 hypoxanthine과 inosine, AMP와 IMP를 각각 측정한 후 도표로 부터 K_i 값을 구하여 이를 선도지표로 하고 돼지고기 및 쇠고기에 적용시켜 양호한 결과를 얻은 바 있다. Table 2는 실험에 사용된 어류 20종의 추출액을 HPLC로 분석하여 얻은 ATP 관련화합물의 함량과 이들로부터 구하여진 K_i 값을 보여주고 있다.

Table 2에서 볼 수 있는 것처럼, ATP 분해산물 중 IMP가 가장 많이 함유되어 있었고 이것의 분해로 생성되는 inosine이나 hypoxanthine의 함량은 각각 0.078~2.500 $\mu\text{mol/g}$, 0.078~4.883 $\mu\text{mol/g}$ 으로 IMP에 비해 낮았다. 이것은 사후 24시간 내의 신선한 시료에서는 IMP가 현저히 증가한다는 기존의 보고⁽¹⁵⁾와도 일치하고 있다. 활어, 횟감, 일반어육, 가공원료의 경우의 K_i 값은 각각 0~10, 10~20, 20~50, 35~60% 범위 내에 있으며, K_i 값이 60%를 넘으면 1단계 부패상태라고 보고되고 있다⁽¹⁵⁾. 본 연구에서 사용된 시료들의 일반적인 K_i 값은 7.8~43.6% 범위내에서 측정되었다. 그러나, 오징어나 굴의 경우 IMP 함량이 다른 어종에 비하여 현저히 낮기 때문에 상대적으로 K_i 값이 90% 이상으로 높게 측정되었는데, 이러한 결과는 오징어나 굴의 신선도가 떨어지는 것을 의미하는 것이 아니라 이들 어류의 경우 ATP 분해과정의 대사활성이 매우 활발한 것을 의미하며, 또한 오징어나 문어와 같은 연체어류의 경우 ATP 분해경로에서 IMP가 거의 축적되지 않는다는 기존의 보고⁽¹⁶⁾와도 일치하고 있다. 이들의 경우에는 ATP 분해산물 이외의 것으로부터 도출 가능한 것을 선도지표로 삼는 것이 타당할 것으로 여겨진다. 또한, 일반적인 ATP 분해과정에서의 분해산물의 생성경향과는 달리 ATP가 분해되는 동안 특히 inosine이 축적되는 H_R 형성 어종이 있는데⁽¹⁶⁾, 여기에 속하는 어종에는 대구, 고등어, snapper, skipjack 등이 있다. 따라서, 이런 어종들은 K_i 값보다는 다른 지표로서 신선도를 나타내는 것이 적합하다. H값(%)은 $[H/(IMP+H_R+H)] \times 100$ 으로 나타내는데 이런 어종의 경우에서 선도지표로서 활용될 수 있다⁽¹⁶⁾. 실제로 대구의 K_i 값을 측정한 결과 98.5%로 매우 높게 나타났으나 H값은 23.8%에 불과하였다. 이와 같은 사실은 대구의 H_R의 몰비가 74.5%이며 따라서 다른 어종에 비하여 inosine 함량이 매우 높은데 기인하는 것이다. 굴의 경우도 H_R의 몰비가 63.9%로 다른 어종에 비하여 비교적 H_R 함량이 높은 것으로 나타났다.

Biogenic amine류는 신선육에서 미생물 오염의 지표로서 이용할 수 있으며, 특히, cadaverine은 돈육, 우육, 칠면조육에서 좋은 지표가 될 수 있다는 보고가 있다⁽¹⁷⁾. 또한, Sayem El Daher 등⁽¹⁸⁾은 우육에 있어 선도지표로 여러 종류의 amine류를 검토한 결과 putrescine, cadaverine, spermidine과 총균수사이에는 유의적인 상관관계가 존재한다고 보고하였다. 본 연구에서 시료로 사용된 어류의 선도지표로서 biogenic amine류를 측정할 때 HPLC분석을 위해 표준품으로 사용한 것은 tryptamine, β -phenylethylamine, putrescine, cadaverine,

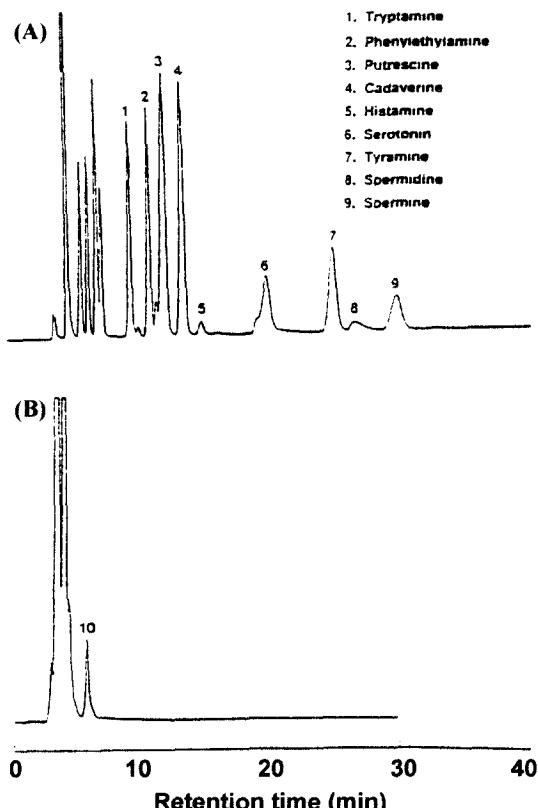


Fig. 2. HPLC chromatograms of biogenic amines. A. Standard samples. B. Extract of squid. Peak 10 indicates a solvent peak.

histamine, serotonin, tyramine, spermidine, spermine^①] 었으며, 이들의 머무름 시간은 각각 7.26, 8.40, 9.40, 10.47, 11.55, 15.64, 19.66, 23.65, 25.73분으로 나타났다(Fig. 2). Biogenic amine류는 저장시작 후부터 일반적으로 서서히 증가하기 시작하며, 고등어와 정어리와 같은 적색육어류에서 histamine은 20 mg/100 g^②면 중독한계수치라고 할 수 있으나⁽¹⁸⁾ 본 실험에서 사용된 어육 추출액에 대하여 HPLC 분석을 행한 결과 biogenic amine류는 측정되지 않는 것으로 나타났다.

어류 20종에서 측정된 TMA 및 VBN의 함량은 Table 3에서 보는 바와 같다. 일반적으로, VBN지표가 5~10 mg%이하이면 아주 신선하고 20 mg%이하에서는 신선하며 50 mg%이상이면 부패가 된 상태라고 보고되고 있다⁽¹⁹⁾. 본 실험에서 TMA 함량은 0.15~6.74 mg%이었고, VBN 함량은 4.42~32.00 mg%범위로 나타났다. 굴과 붕장어는 TMA, VBN 함량 모두 적은 수치를 나타냈으며, 대개의 시료에서 TMA 함량이 높으면 VBN 함량도 높은 것으로 나타나 두 수치 사이에 일정수준의 상관관계가 있음을 알 수 있었다(Fig. 3). 실제로 Malle과 Poumeyrol⁽¹⁹⁾은 대구, 소대구(whiting), 고등어와 같은 어종에서 저장기간에 따라 TMA와 TVBN을 측정한 결과 일정한 상관관계가 있어 이들의 상대적 비율(TMA/TVBN × 100, %)을 P값으로 정의하고 선도지표 측정에 활용하였다. 이 때, TVBN은 저장초기에는 거의 생성되지 않았으며, 어종에 따라

Table 3. Determination of trimethylamine and volatile basic nitrogen for various fish extract

| Sample | Scientific name | English name | TMA (mg%) | VBN (mg%) | P ^③ (%) |
|--------|---|-------------------------------|-----------|-----------|--------------------|
| 1 | <i>Trichiurus lepturus</i> | Hairtail | 0.82 | 20.81 | 3.94 |
| 2 | <i>Scomber japonicus</i> ^① | Mackerel ^① | 3.72 | 24.58 | 15.13 |
| 3 | <i>Scomber japonicus</i> ^② | Mackerel ^② | 1.36 | 18.71 | 7.27 |
| 4 | <i>Limanda herzensteini</i> | Flatfish | 1.34 | 30.63 | 4.37 |
| 5 | <i>Ostrea denselamellosa</i> | Oyster | 0.15 | 4.42 | 3.39 |
| 6 | <i>Cololabis saira</i> | Pacific saury | 1.79 | 23.34 | 7.67 |
| 7 | <i>Thunnus thynnus</i> ^① | Tuna ^① | 1.38 | 21.96 | 6.28 |
| 8 | <i>Thunnus thynnus</i> ^② | Tuna ^② | 4.10 | 21.63 | 18.96 |
| 9 | <i>Gadus macrocephalus</i> | Pacific cod | 4.24 | 18.41 | 23.03 |
| 10 | <i>Pleuronichthys</i> | Frog flounder | 5.51 | 27.77 | 19.84 |
| 11 | <i>Oplegnathus fasciatus</i> | Rock bream | 4.03 | 23.41 | 17.21 |
| 12 | <i>Anago anago</i> | Conger eel | 2.64 | 6.35 | 41.57 |
| 13 | <i>Scomberomorus niphonius</i> ^① | Spanish mackerel ^① | 3.89 | 18.29 | 21.27 |
| 14 | <i>Scomberomorus niphonius</i> ^② | Spanish mackerel ^② | 6.74 | 8.78 | 76.77 |
| 15 | <i>Nibea albiflara</i> | Yellow drum | 5.31 | 24.36 | 21.80 |
| 16 | <i>Todarodes pacificus</i> ^① | Common squid ^① | 4.02 | 14.54 | 27.65 |
| 17 | <i>Todarodes pacificus</i> ^② | Common squid ^② | 1.43 | 15.94 | 8.97 |
| 18 | <i>Epinephelus tauvina</i> | Black-spotted grouper | 6.47 | 32.00 | 20.22 |
| 19 | <i>Pagrus major</i> | Red sea-bream | 1.47 | 18.36 | 8.01 |
| 20 | <i>Larimichthys polyactis</i> | Yellow croaker | 2.85 | 16.43 | 17.35 |

^{①,②}Fish brought from different places.

^③TMA/TVBN × 100, %.

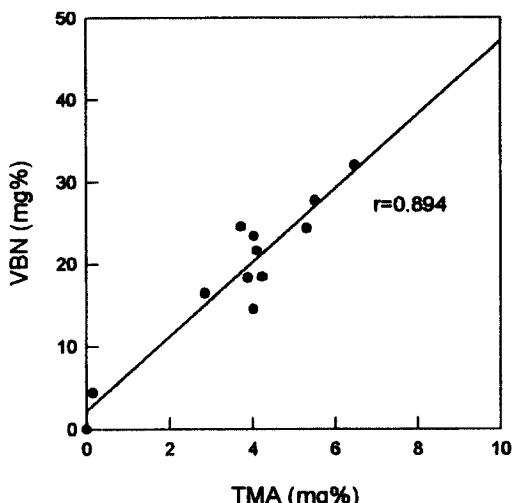


Fig. 3. Correlation between trimethylamine and volatile basic nitrogen contents for various fish.

TVBN의 변화가 뚜렷하지 않은 것이 있는데 이런 어종은 일반적으로 고지질을 함유한 어종이라는 보고가 있다⁽²⁰⁾. 또한, 저지방어류의 경우 TVBN값이 좋은 선도지표라고 보고된 바 있다⁽¹⁹⁾. 채취한 여러가지 시료에 대하여 저장을 행하지 않으면서 측정한 본 실험에서도 꽁치와 같은 일부 고지질어류를 제외하면 이들 값간에는 직선의 상관관계($r=0.894$)가 존재하였다.

요 약

어육의 화학적 선도지표로는 사후의 경과 시간에 따라 K_i 값과 biogenic amines, trimethylamine (TMA), 휘발성 염기질소(VBN) 등의 함량이 이용되고 있다. 이 중 K_i 값은 초기 선도지표로 활용가능하며 신뢰성이 우수하여 어육 등의 선도측정에 간편하게 사용할 수 있다. 본 실험에서는 20종의 냉장 및 냉동어육에 대하여 K_i 값과 biogenic amines, TMA 및 VBN 함량을 측정하였다. 대개의 시료에서 K_i 값은 7.8~43.6%범위에 있었으며, 오징어, 굴, 대구, 수조기, 우럭은 K_i 값이 높은 어종으로 나타났다. 한편 putrescine 등의 biogenic amines은 시료 중에서 검출되지 않았고, TMA 함량과 휘발성 염기질소 함량 사이에는 양의 상관관계($r=0.894$)가 인정되었다.

감사의 글

이 논문은 농림부에서 시행한 농림특정연구사업의

연구결과입니다.

문 헌

- Ng., C.S., Chin, Y.N., Lim, P.Y., Tan, C.E., Yeap, S.E., Nikkuni, S. and Bito, M.: Changes in quality of white pomfret, Chinese pomfret and grouper during ice-storage. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **49**(5), 769-775 (1983)
- Udagawa, M., Ishikawa, S., Nakamura, K., Kariyama, M. and Kudo, S.: The change in K value during processing and storage of fish and fish products. *Bull. Tokai Regional Fisheries Research Laboratory*, No. 127, 89-92 (1989)
- Kim, J.P., Kim, J.B. and Park, I.W.: K -value and nucleotide-degrading enzymes in fish muscles (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutrit.*, **17**(1), 33-41 (1988)
- Sayem El Daher, N., Simard, R.E., Fillion, J. and Roberge, A.G.: Extraction and determination of biogenic amine in ground beef and their relation to microbial quality. *Lebens. Wiss. Technol.*, **17**(1), 20-23 (1984)
- Yamanaka, H.: Polyamines as potential indexes for freshness of fish and squid. *Food Rev. Internat.*, **6**(4), 591-602 (1990)
- Queiroz, M.I., Treptow, R.O and Queiroz, E.G.: Sensory scale for evaluation of freshness of fish stored in ice. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, **11**(2), 91-102 (1993)
- Lee, E.H., Koo, J.K., Ahn, C.B., Cha, Y.J. and Oh, K.S.: A rapid method for determination of ATP and its related compounds in dried fish and shellfish products using HPLC (in Korean). *Bull. Korean Fish. Soc.*, **17**(5), 368-372 (1984)
- Elias, L. and Krzymien, M.E.: Method for testing the freshness of fish. *US Patent 4, 980 294* (1990)
- Lee, E.H. and Park, Y.H.: Degradation of acid soluble nucleotides and their related compounds in sea foods during processing and storage. 1. changes of nucleotides during drying process of the anchovy, *Engraulis japonica* (in Korean). *Bull. Korean Fish. Soc.*, **4**(1), 31-41 (1971)
- Eerola, S., Hinkkanen, R., Lindgors, E. and Hirvi, T.: Liquid chromatographic determination of biogenic amines in dry sausage. *J. AOAC International*, **76**(3), 575-577 (1993)
- Japanese Ministry of Hygiene: Food Sanitation Indices I. Volatile basic nitrogens (in Japanese), p.30-32 (1973)
- Kitada, Y., Sasaki, M., Tanigawa, K., Naoi, Y., Fukuda, T., Katoh, Y. and Okamoto, I.: Analysis of ATP-related compounds in fish by reversed-phase liquid chromatography and investigation of freshness of commercial fish (in Japanese). *J. Food Hygien. Soc. Japan*, **24**(2), 225-229 (1983)
- Lee, E.H., Ohsima T. and Koizumi C.: High performance liquid chromatographic dermination of K -value as an index of freshness of fish. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **48**(2), 255 (1982)
- Bergann, T. and Kleemann, J.: The Fresh-Tester. A rapid method for determination of freshness or age of meat. *Fleischwirtschaft*, **74**(5), 488-490 (1994)

15. Usui, K.: Changes of ATP derivatives in quail meat during storage. *Bull. Fac. Agric.*, **45**, 53-56 (1979)
16. Luong, J.H.T., Male, K.B., Masson, C. and Nguyen, A. L.: Hypoxanthine ratio determination in fish extract using capillary electrophoresis and immobilized enzymes. *J. Food Sci.*, **57**(1), 77-81 (1992)
17. Lebron, C.I.: Rapid method for detection of muramic acid and cadaverine as indicators of microbial load in fresh meats. *Dissert. Abst. Internat.*, **54**(7), 3412 (1994)
18. Ahn, C.B., Kim, B.G., Lee, C.H., Lee, H.Y. and Lee, E. H.: The effect of cellophane film packing on quality of semi-salted and dried mackerel during processing and storage (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **20**, 139-147 (1991)
19. Malle, P. and Poumeyrol, M.: A new chemical criterion for the quality control of fish. Trimethylamine/total volatile basic nitrogen. *J. Food Protect.*, **52**(6), 419-423 (1989)
20. Malle, P. and Pezennec, I.L.: Rapid determination of fish freshness by evaluation of ATP degradation reflected in K value. *Sciences des Aliments*, **12**, 257-269 (1992)

(1998년 1월 9일 접수)