

## 전복의 동결에 관한 연구

### 1. 동결속도가 전복품질에 미치는 영향

송 대 진

### STUDIES ON FREEZING OF ABALONE

(1) Effects of Freezing Rate on the Quality of Frozen Abalone

Dae-Jin SONG\*

To study the effect of freezing rate on the quality of frozen abalone (*Haliotis gigantea*, GMELIN) liquid nitrogen spray freezing, air blast freezing, semi-air blast freezing, and still air freezing were carried out.

The rheological change, protein denaturation, and free water content of frozen and thawed abalone were examined at the period of 0, 1, 2, and 3 month during cold storage at -20°C.

The results are summarized as follows:

1. The onset and duration of rigor mortis of fresh abalone was faster and shorter as compared to that of fishes.
2. There was no difference in compression value and shear value between freezing methods but they varied with a slight decrease in storage period.
3. Gradual decrease in extractability of salt soluble protein was observed in all samples except those frozen with liquid nitrogen.
4. The free water of the foot muscle remained constant during the storage while that of the adductor muscle tended to increase.
5. A significant correlation was observed among the changes of panel texture and free water ( $P < 0.01$ ), protein denaturation ( $P < 0.05$ ), and compression value ( $P < 0.01$ ).

### 서 언

제주도 전 연안에 걸쳐 봄에서 가을까지 널리 어획되는 전복은 生(生)으로, 전제품, 또는 훈제품으로 소비되어 왔으며, 특히 생전복은 특징있는 Texture가 즐겨 찾는 要因이 되고 있다.

전복의 생물학적 또는 화학적인 기초연구로서 猪野<sup>1)</sup> Migita et al.<sup>2)</sup> Wood and Pont<sup>3)</sup>, 그리고 卜等<sup>4)</sup>의 보고 등이 있으나 전복의 동결저장시에 일어나는 Texture의 變化 等 여러가지 변화에 關한 연구는 거의 없는 것 같다.

본 연구의 목적은 탈각 전복을 동결시켜 저장하는 경우 동결속도에 따른 전복의 Texture 및 근육 단백질의 변화를 검토하고자 하였다. Texture의 측정에는 탄력성을 수치로 나타내기 위하여 간단한 압축시험기를 제작하여 사용하였다.

\* 제주대학 수산학부, Faculty of Fisheries, Cheju College

# 송 대 진

## 1. 시료 및 실험방법

### 1. 시료

산란전의 밀 전복(*Haliotis gigantea*)을 10월초 구입하여 폐자과 내장을 제거하고 가식부 단을 실험에 사용하였다.

전복 전체중량은 400~450g였고 각 부위별 중량 조성은 폐자 30%, 내장 20%, 육질부가 50%였다.

시료의 동결 및 저장 액체질소동결(시료의 중심온도  $-30^{\circ}\text{C}$ ), 송풍동결(Air blast, 풍속 3m/sec, 공기온도  $-30^{\circ}\text{C}$ ), 반송풍동결(Semi-air blast, 풍속 m/sec, 공기온도  $-30^{\circ}\text{C}$ ) 등 네가지 방법으로 실시하여 시료육의 중심온도가  $-25\sim -30^{\circ}\text{C}$  될 때까지 동결하였다.

동결곡선은 Fig. 1과 같다.

동결된 시료는 glazing을 하지 않고 0.05 mm의 Polyethylene 주머니에 넣어 진공포장(5mmHg의 감압하에 30초간 탈기후 Heat seal)하여  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 냉장고에 3개월간 저장하였다.

해동  $5^{\circ}\text{C}$ 의 냉장고 안에서 중심온도가  $2\sim 3^{\circ}\text{C}$  될 때까지 자연 해동하였다.

### 2. 압축시험(Compressing Test)

cork borer를 사용하여 폐자근(貝殼筋)으로부터 쇠경 1.27cm, 길이 1cm의 원통형의 시료를 뽑아내어 압축시험기의 Plunger를 1mm 내려 눌렀을 때 시료육이 위축됨에 따라 나타나는 저울의 중량표시(g)로 측정하였다.

### 3. 전단(剪斷)시험(Shear Test)

위와 같은 방법으로 길이 2.5cm의 시료를 뽑아내어 剪斷시험기<sup>5)</sup>에 의하여 끊어지는 剪斷값을 측정하였다.

### 4. ATP의 정량

추출 시료육(전복 폐자근) 1g을 정평하여 냉 10% PCA 2ml을 가하여 빙냉하면서 막자사발에서 石英砂와 함께 마쇄한 후 3000 r.p.m. 3분간 냉각원심하여 상동액을 분취하였다. 잔사는 5%PCA를 가하여 교반하여 3000 r.p.m., 3분간 냉각원심하였다.

위의 추출조작을 2회 반복하고 분취한 상동액을 합하여 냉 10N 가성 카리옹액으로 중화(pH6.8)하였다. 그리고 이 액을 3000 r.p.m., 3분간 냉각원침하여 생성된  $\text{KClO}_4$ 의 침전을 중화된 냉 PCA(pH6.8)로 세척하여, 상동액과 세척액을 합한 후 빙냉중화된 PCA로 10ml로 정용하여 실험에 사용하였다.

이온교환 Column Chromatography<sup>6)7)</sup> 이온교환수지는 Dowex 1×4, Cl (200~400 mesh)을 내경 6mm의 Column에 6cm 높이로 넣어 충진시키고 추출시료액 2ml를 0.5M 암모니아수로 pH 9.0~9.4로 조절하여 Column에 흡착시킨 후 소량의 물로서 2회 세척하고 분획은 농도구배법(濃度勾配法)<sup>8)9)</sup>에 의하여 농도구배조용액(A액 0.0005N HCl, B액 0.3M NaCl)을 함유한 0.01N HCl을 사용하였다.

용출속도는 1 ml/min. 되도록 조절하여 6ml씩 Fraction Collector로 분취하여 260nm에 있어서의 흡광도를

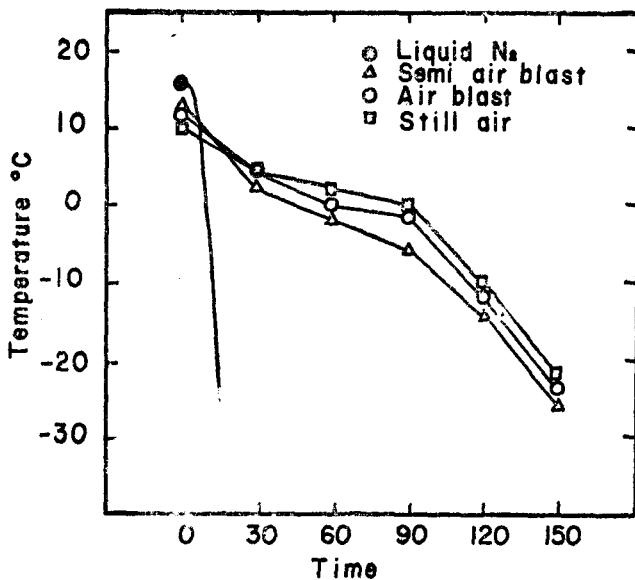


Fig. 1. Freezing curves of abalone by various freezing method.

Hitachi 139형 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 표준 Nucleotide를 사용하여 얻어진 chromatogram은 Fig. 2와 같고 전복 패각근 중의 산가용성 Nucleotide의 연속농도구매법에 의한 분획도는 Fig. 3과 같다.

#### 분획성분의 동정

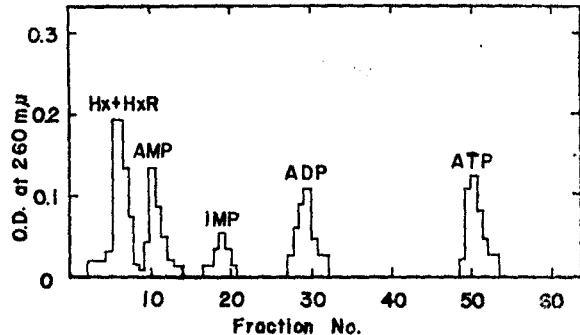


Fig. 2. Separation of Authentic Hx, HxR, IMP, AMP, ADP, and ATP. Compounds was separated on Dowex 1×4 (cl) column by concave gradient elution at a flow rate of 1 ml per min.

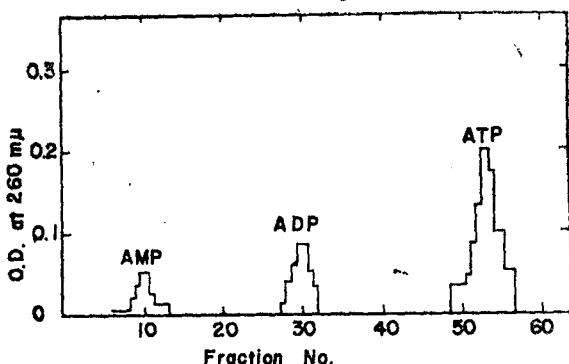


Fig. 3. Separation patterns of nucleotides in PCA extract from adductor muscle of abalone.

지질의 제거 침전에 3ml의 Ethanol: Ether(1:1 v/v 혼합용액)을 가하여 재현탁시켜 Aluminium foil을 덮어씌워 45~50°C의 水浴中에서 15분간 방치한 후, 10분간 냉장하여 원심하였다. 침전은 다시 Ethanol: Ether 혼합용액 3ml로 혼탁, 방치, 냉장 원침하였다.

열산(熱酸)에 의한 핵산의 추출 지질을 제거한 침전부분을 5% PCA 2ml로 재현탁시켜 Aluminium foil을 덮어 비등 水浴중에서 15분간 가열하고, 다시 15분간 냉장한 후 원심분리하여 상동액을 취하고, 침전은 한 번 더 혼탁, 원심하였다. 상동액을 합하여 5% PCA로 10ml로 정용하여 분광광도계로 260nm에서의 흡광도를 측정하였다.

#### 6. 유리수의 측정

시료육의 보수성(保水性)의 시표로서 Wierbiki와 Deatherage의 방법<sup>14)</sup>에 의하여 패각근과 다리부분에서 400~600mg의 육원을 정평하여 東洋濾紙 No. 7의 위에 놓고 유리板 사이에 끼워 유압식 압출수분계로서 35kg/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 1분간 가압후 여지위에 침출한 육즙 및 육면적을 planimeter로 계측하여 전수분량에 대한 %로서 산출하였다.

a) 용출위치의 비교 Column에서의 용출위치를 표준물질의 그것과 비교하였다.

b) 흡광도의 비교 260nm에서의 흡광도와 250nm, 280nm의 흡광도의 비 즉 E250/E260을 문헌치<sup>10)</sup>와 비교하였다.

단백질의 추출 및 정량 전질소를 상법에 따라 정량하였다.

염가용성질소분 시료육 20g을 Chopper와 막자사발에서 갈아 미리 냉장한 5% 염화나트륨 용액(pH7.2~7.3)<sup>11)12)</sup> 400ml을 가하여 포지판(泡止板)이 붙은 blender로 1분간 추출한 후 냉각원침(0°C 6000 r. p. m., 20분)하여 그 상동액을 염가용성 질소구분으로 하여 미량 Kjeldahl법에 의하여 질소를 정량하였다. 그리고 전 질소에 대한 염가용성질소의 비(%)를 계산하여 그 용해성의 변화를 보았다.

#### 5. 핵산의 정량

S. T. S. (Schmidt, Thanhauser, Schneider)법<sup>13)</sup>의 개량법<sup>14)</sup>으로 RNA, DNA를 동시에 추출하여 정량하는 방법을 사용하였다.

냉간가용성분의 제거 시료육을 Chopper와 막자사발로 갈아 그 20배 용(容)의 냉각한 증류수를 가하여 혼탁시켜, 그 중 1ml을 미리 냉장한 10%PCA 1ml을 가하여 가볍게 비등시켜 20분간 냉장한 3000 r. p. m. 10분간 냉각원침하였다. 상동액은 제거하고 침전을 다시 한번 냉장 5% PCA 2ml을 가하여 교반하고 15분간 냉각원침하여 상동액을 다시 제거하였다.

10분간 냉각원침하였다. 상동액은 제거하고 침전을 다시 한번 냉장 5% PCA 2ml을 가하여 교반하고 15분간 냉각원침하여 상동액을 다시 제거하였다.

침전은 다시 Ethanol: Ether 혼합용액 3ml로 혼탁, 방치, 냉장 원침하였다.

열산(熱酸)에 의한 핵산의 추출 지질을 제거한 침전부분을 5% PCA 2ml로 재현탁시켜 Aluminium foil

을 덮어 비등 水浴중에서 15분간 가열하고, 다시 15분간 냉장한 후 원심분리하여 상동액을 취하고, 침전은 한 번 더 혼탁, 원심하였다.

상동액을 합하여 5% PCA로 10ml로 정용하여 분광광도계로 260nm에서의 흡광도를

측정하였다.

시료육의 보수성(保水性)의 시표로서 Wierbiki와 Deatherage의 방법<sup>14)</sup>에 의하여 패각근과 다리부분에서

400~600mg의 육원을 정평하여 東洋濾紙 No. 7의 위에 놓고 유리板 사이에 끼워 유압식 압출수분계로서

35kg/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 1분간 가압후 여지위에 침출한 육즙 및 육면적을 planimeter로 계측하여 전수분량에

대한 %로서 산출하였다.

## 7. pH의 측정

pH meter (Beckman zero type)의 glass 전극을 직접 시료육에 접착시켜 측정하였다.

## 8. 관능검사

해동이 끝난 시료육을 기호척도법(Hedonic rating score)에 의하여 Texture와 Taste를 5점 체점법으로 체점하였다. 즉 충분히 연습한 검사원에 시료를 주고 각자의 기호에 따라 1점의 대단히 연하다 혹은 대단히 맛없다에서 5점의 대단히 단단하다 혹은 대단히 맛있다 까지의 5점 비율로 하였다.

## 9. 압축시험기의 제작(Compression Tester)

**개요 :** 본장치는 한천 Jelly강도 측정기에 1kg 용량의 정밀저울을 조합시킨 수동식 계기이다. 다시 말하면 이전 Thread Forming tester<sup>16, 17)</sup>로서 사용한 것을 개조한 것이다. 즉受器상의 시료에 plunger(cm<sup>2</sup>)를 접착시켜 그 점으로부터 plunger를 1mm 눌러내렸(압축)을 때에 저울위에 나타나는 중량(g)으로서 시료의 압축치(탄력성)가 읽어질 수 있도록 되어져 있다. 본기의 전체도는 사진과 같다.

**압축시험기의 精度검정** 제작한 압축시험기의 정도를 검정하기 위하여 규질물질로서 직경 1.27cm, 길이 1cm와 2cm의 어육소시지를 사용하여 압축변위는 1mm와 2mm로 나누어 30회씩 반복 시험을 행하여 얻어진 결과는 Table 1과 같다. 어육 소시지를 사용하여 시료의 높이를 1cm와 2cm로 하여 그 압축변위를

Table 1. Testing accuracy of the compression tester using fish sausage

Sample	Size	Displace- ment	Ex. No.	Av. $\pm$ Dev.	Cv.
Fish sausage	1cm	1mm	30	147 $\pm$ 7.56	5.15
		2mm	30	348 $\pm$ 34.1	9.82
〃	2cm	1mm	30	99.5 $\pm$ 9.9	10.00
		2mm	30	157 $\pm$ 12.8	8.23

1mm와 2mm로 하였을 때 각자의 변동계수는 1cm 시료에 1mm의 변위에서는 5.15%, 2mm의 변위에서는 9.82%, 2cm 시료에 1mm의 변위에서는 10%, 2mm의 변위에서는 8.23%이었다.

이 결과로 부터, 시료의 크기와 압축변위가 적을수록(크기 1cm, 변위 1mm) 시험치의 변동이 적음을 알 수 있고, 동시에 본기는 압축시험기로서 충분히 사용할 수 있음을 알았다.

## 10. Texture의 측정

Texture의 측정에는 飯尾의 전기 Rheometer를 사용하여 Hardness, Springiness, Cohesiveness 등을 측정

하였다. 일반적인 측정조건은 다음과 같다.

시료의 크기 : 10×12.7mm

plunger : 10φ lucite 혹은 Tooth type

platform : 30×50mm의 aluminum 통

clearance : 2mm

전압 : 1 volt

bite speed : 12bite/min.

chart speed : 1500mm/min.

전형적인 texturometer의 curve는 Fig. 4와 같다.

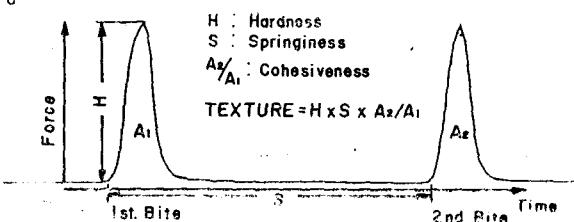


Fig. 4. Typical texturometer curve of fresh abalone by Iio rheolo meter.

## 결과 및 고찰

## 1. 동결전 생전복의 관찰

탈각한 생전복을 그대로  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 실온에 48시간 방치하면서 그 사이 pH의 변화; Weep의 변화, ATP량, 그리고 Texture등의 변화를 측정하였다.

pH와 ATP의 변화는 사후경직과 밀접한 관계<sup>18)19)</sup>가 있고 Weep량은 그후의 동결, 저장, 해동에 의하여 생기는 Drip량과 밀접한 관계가 있는 것이다. 결과는 Table. 2 및 Fig. 5와 같다,

생전복(어획후 수조안에서 3일정도 산 상태로 경과한 것)의 탈각직후의 근육의 pH는 6.7이었으나 그후 2시간째 부터 급격한 하강을 보여 최저 pH에 도달하는데 까지 대개 22시간에서 24시간 걸리고 있다. 그후는 완만한 상승 경향으로 48시간째 pH는 5.83이 되었다. Weep량은 2시간째 부터 급격히 많아져 12시간째 까지 계속되나 12시간째의 12.02%가 되면 그후는 거의 증가하지 않고 일정하게 된다. 전복이 생것일 경우 훌리는 Weep량은 12~3%가 그 한계인것 같다.

사후경직과의 관계를 보기 위하여 조사한 ATP함량의 변화는 처음(0시간)  $2.37\mu\text{M/g}$ 이었으나 2시간째에는  $0.47\mu\text{M}$ 로 처음 함량의 약 80%가 없어지고 다시 4시간째와 6시간째에는 조금씩 증가하여 8시간째에는  $1.07\mu\text{M}$ 이 되었다. 그러나 그후 10시간째부터는 거의 없어지고 그후는 겨우 혼적이 남을 정도였다. Texture의 변화는 방치후 2시간째에 48 Tu로서 최고치를 나타내고 8째시간 까지는 비교적 높은 값을 나타내나 8째시간을 경계로 그 이후로는 계속 감소하여 48시간째는 3 Tu 정도였다. Texture 역시 사후경직기간 동안 높은 값을 나타내고 있다.

이 관찰에서 전복의 사후변화의 경과는 전복근육을 패각에서 떼어 낼 때 일어나는 근육의 수축상태가 그대로 계속되어 대개 2시간째(pH 6.3)부터 사후경직에 들어 가는 것 같고 그때 대부분의 ATP가 소실하게 된다.

ATP의 소실과 관련시켜 볼때 전복의 사후경직은 ATP의 급격한 소실과 함께 시작되나 ATP가 소실된 후에도 12시간째 까지는 계속되는 것 같다.

전복 근육에 대한 핵산관련물질의 변화는(ATP의 분해와 함께 AMP의 증가, HxR, Hx의 생성) 新井<sup>20)21)</sup>關<sup>22)</sup> 등에 의하여 확실하게 되어져 있다. 新井 등의 참전복의 경우에는 근육 ATP가 약 20시간( $17^{\circ}\text{C}$ )까지 거의 변화하지 않고 그대로 보유하고 있었다 함은, 본 실험과는 다른 결과이나, 어패류의 종류<sup>23)</sup>, 비고도<sup>24)</sup>, 방온<sup>25)</sup> 등의 차에서 오는 것이 아님が 생각되어진다.

전복의 방치중 pH의 변화는 2시간째에 6.3이 되고 pH가 최저치에 달하기 이전에 사후경직은 완료되는 것 같다. 방치후 22~23시간째에 최저의 pH(5.40)를 나타내며, 그대로 충분히 먹을 수 있는 상태이나 그후 점차 pH가 상승하기 시작하면 먹을 수 없는 상태가 되어, pH 5.50을 넘어서는 부쾌취를 느끼게 되었다. 전복의 pH변화

Table 2. The variation of ph, weep, ATP, and texture during storage ( $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) fo fresh abalone

Time hr.	pH	Weep %	ATP $\mu\text{M/g}$	Texture Tu
0	6.70	0	2.37	28
2	6.30	4.50	0.47	46
4	6.13	9.79	0.56	36.6
6	6.00	10.0	0.77	34.9
8	5.95	10.07	1.07	31
10	5.78	11.35		25
12	5.75	12.02		13
14	5.69			10
20	5.49			6.1
24	5.41			3.2
48	5.83			2.7

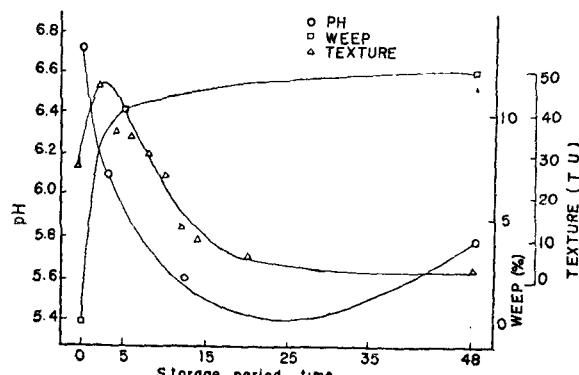


Fig. 5. The variation of pH, weep, and texture during storage( $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ )of fresh abalone

와 부패와의關係에 있어서 특히 한 점으로는 부패상태에 들어가도 pH는 Alkali쪽으로 변화하지 않고 산성쪽에 남아 있었다. Weep량은 근육의 해당작용에 의한 pH의 저하가 근육의 보수력을 약화시키고 있는 것도 원인이 되어 탈각할 때 일어나는 수축과 사후경직중에 가장 많이 유출하며, 22~24시간째가 되면 Weep의 유출은 볼 수 없었다.

## 2. 압축시험치의 변화

동결 및 저장중에 있어서 압축시험치의 변화는 Fig. 6 및 Table 3과 같다.

생선상태에서 동결을 실시함과 동시에 압축시험치가 저하하는 것은 전단(剪斷, Shear value)시험치의 변화와 비슷한 경향을 나타내고 있으나, 압축시험치 변화의 전체적 경향으로서는 동결을 실시함과 동시에 전복이 생겼 이었을때 가지고 있던 탄력성이 없어지기 시작해서 그후 저장기간이 걸어짐에 따라 점차 저하되는 것 같이 생각되어진다.

동결방법의 차에 따른 압축시험치의 변화에 있어서 액체질소 동결한 것이 다른 동결방법을 실시한것 보다 저장기간중에도 높은 값을 나타낸다. 그러나 다른 동결방법들 사이에는 별로 차가 없고 모두 「저장기간이 걸어짐에 따라 점차 감소하는 곡선을 그리고 있다.

田中<sup>26)</sup>는 북양명태의 동결저장중 근육의 연(軟)함이 갑자기 없어지는 반면, 근육이 점차 젤겨지게 되어 12개월 후에는 상당히 Sponge화 된 경화(硬化)가 느껴졌다고 말하고 있다. 결국 판능검사에 의한 Sponge화와 단백변성진행의 정도와는 일치하며, 또 광학현미경과 전자현미경을 이용한 조직학적 관찰<sup>27)</sup>에 있어서, 동결저장중에 근세포 내부구조의 전자현미경에 의하여 포착되어지는 정도의 미세한 변화(Myofibrill 더 나아가서는 Myofilament로 부터의 탈수, 응집 또는 섬유화)의 표임이, 입안에서 씹었을 때 Sponge화 된 혹은 섬유화된 느낌을 나타낸다고 보고하고 있다.

전복의 경우 동결방법에 의한 조직 변화의 차(빙결정의 크기, 또는 근세포의 파괴 등)가 광학현미경의 관찰에서는 볼 수 없었으나, 전자현미경을 사용한 Microlevel의 관찰<sup>28)</sup>에서는 Filament의 탄력성의 소실, 해동 후의 수분의 복원, 불충분에 의한 빙결정의 혼적, 또는 Filament의 응집등이 보여지며, 이와 같은 미세한 변화의 집합이 해동후의 전복 근육의 압축 시험치에도 나타나 지는 것이 아닌가 생각 되어 진다.

## 3. 전단(剪斷)시험치의 변화

동결 및 저장중에 있어서 전단시험치의 변화는 Fig. 7 및 Table 4와 같다.

전복을 동결함과 동시에 모든 전단시험치는 급 저하하여 그후 2개월째 까지는 비교적 완만하게 변화하며 3개 월째가 되면 2개월 때 보다 약간 증가하였다.

동결 직후의 전단시험치의 급격한 저하에 있어서 농설방법에 의한 차이는 없는 것 같으나 액체질소 동결을 실시한 것이 다른 동결방법을 실시한것 보다 전단시험치의 저하가 적은 것은 전복의 경우 사후경직의 지속에 의한 영향이 아닌가 생각된다. 즉 전복에 있어서 사후경직은 다른 어류 보다도 빨리 일어 나므로 이와같은 것이 동결의 지속에 따라 그대로 나타나는 것이 아닌가 생각된다. 그러나 동결방법에 따른 전단시험치의 변화의 차이도

Table 3. The variation of compression value\* during cold storage at 20°C

Method Month	Liq. Nit.	Air Bla.	Semi Air B.	Still Air
0	394±12.8	284±11.3	320±14.1	350±12.8
1	330±10.8	270±8.66	280±20.5	250±8.53
2	315±8.74	267±9.57	260±4.79	250±8.54
3	310±7.62	257±8.53	250±4.79	236±4.78

\*Fresh Comp. value (gr)  
384±4.79(Av. ± Dev.)

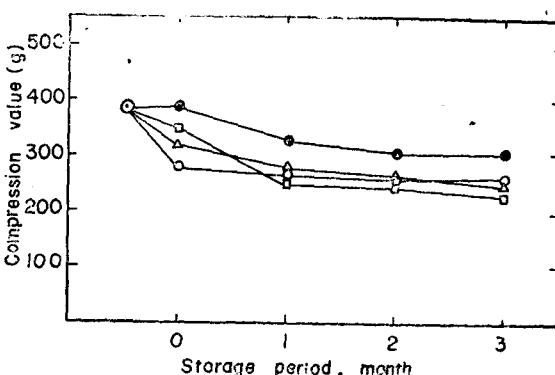


Fig. 6. The variation of compression value during cold storage

Table 4. The variation of shear value\* during cold storage at -20°C

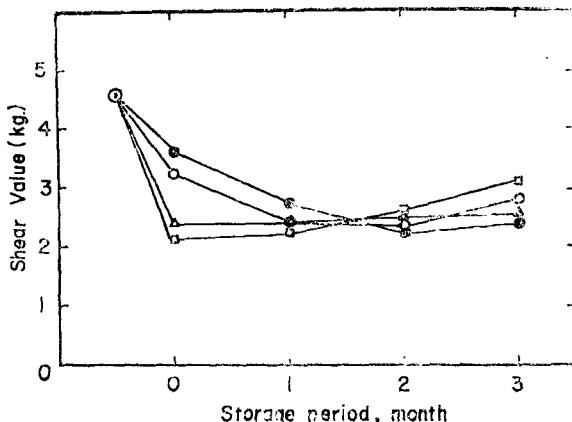


Fig. 7. The variation of shear value during cold storage

Tenderness가 증가하는 사실은 이미 알려져 있는 것으로 Miller 등<sup>29</sup>은 Broiler의 동결저장에 의한 Tenderness의 변화에 있어서 동결 후는 동결전 보다도 증가가하여, 단기간의 저장에서는 더 증기하나, 저장기간이 길어 점에 따라 감소하며, 더욱 저장온도가 높을수록 감소도가 크다고 보고하고 있다. Birkner<sup>30</sup>는 동결직후 Tenderness와 Juciness가 증가하는 것은 실시한 동결온도차에 따라 생길 수 있는 것으로 그것에 따른 빙결정의 크기, 위치 및 세포의 파괴등에 기인하는 것이라 보고하고 있다. 그 반면 Smith<sup>31</sup> 등은 양육(loin)의 실험에서 동결 후 혼탁한 전단시험치의 증가와 육의 기호성 및 Tenderness의 감소가 있음을 보고하고 있다. 전복에 있어서 앞에 이야기 한것처럼 동결에 의한 조직적인 변화 단백질의 변성 나아가서는 보수성의 감소등이 원인이 되어 저장 중에 전단시험치의 변화가 일어나는 것이라 생각되어 진다.

#### 4. 단백용해도의 변화

동결 및 저장중의 단백질 용해도의 변화(변성도의 변화)는 Fig. 8과 같다.

동결방법에 따른 단백 용해도의 차는 액체질소 동결 이외에는 거의 볼 수 없으며 모두 동결하여 저장함에 따라, 즉 저장일수가 길어짐에 따라 아주 적은 차이나 용해성이 감소하여 점을 볼 수 있다.

액체질소동결의 경우는 다른 동결방법과 달리 2개 월째 까지 용해도의 변화가 거의 없고, 3개월째가 되면 약간 멀어지는 경향이다. 이와 같은 결과는 鈴木 등<sup>32)33)</sup>의 잉어를 액체질소동결하여 -20°C에 3주간 저장한 경우에 용해성의 변화가 없었다고 하는

결과, 그리고 어육을 구서온(-160°C)에서 동결하여 저장하면 9개월째에 아주 적은 단백용해성의 감소가 있었다고 하는 Heen<sup>34</sup>의 보고등과 비슷한 경향이다. 동결방법에 따른 용해성의 차이라고 하는 것은 Fig. 1의 동결구선에서 볼 수 있는 것처럼 0~-5°C의 소위 빙결정 최대 생성대를 통과하는 속도, 즉 동결속도 쪽이 동결최종온도 보다 근육단백에 미치는 영향이 더 큰 것 같다.

Reay<sup>35</sup>는 고기의 동결저장중에 인화리큐르으로 추출하여 용출되는 단백량이 동결전에 비교하여 감소하는 것을 보고 이것이 Myosin계 단백의 불용화에 기인한다는 것을 확실히 하였다. 그후 어류의 동결 저장중 Textural deterioration(관능적 혹은 물리적으로 평가되어지는 육 경도의 변화)은 동결변성한 단백이 원래의 고질 특성을

Method Month	Liq. Nit.	Air Bla.	Semi AirB.	Still Air
0	3.62±0.34	3.25±0.41	2.45±0.43	2.15±0.46
1	2.74±0.22	2.4±0.32	2.47±0.25	2.25±0.34
2	2.2±0.16	2.3±0.15	2.52±0.15	2.57±0.25
3	2.42±0.36	2.85±0.36	2.54±0.13	3.15±0.34

\*Fresh Shear value(kg)  
4.57±0.34 (Av. ± Dev.)

2개 월째를 경계로 하여 3개월째가 되면 거의 볼 수 있게 되었다.

축육의 경우, 동결에 의한 전단시험치의 감소, 수

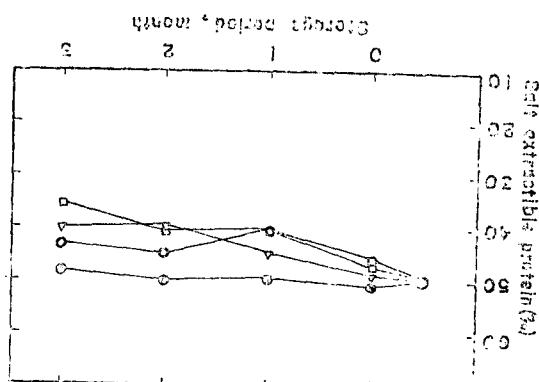


Fig. 8. The variation of salt extractable protein during cold storage.

소실하여, 수화성이 저하 함과 함께 서로가 회합하여 새로운 구조로서 응집하는 Myofibrillar protein의 변성과 관계가 있음도 알았지 되었다.<sup>36)37)38)</sup>

전복의 동결저장 중 단백의 변성 즉 염가용성구질소의 용출량의 변화와 암축시험치의 변화와의 상관관계를 검정한 결과  $r=0.779(P<0.01, N=16)$ 의 상관관계가 있었다.

### 5. 유리수함량의 변화

동결 및 저장 중 유리수 함량의 변화는 Fig.9. 및 Fig.10. 과 같다. 유리수 함량이 배주(貝柱)부분과 다리(足)부분에서 26%와 62%로서 상당한 차가 있음과 동시에 동결 및 저장 중의 유리수의 유출량에 있어서도 다른 경향을 나타낸다. 즉 다리 부분은 동결함과 동시에 생선 상태에서 함유하던 수분량보다 10~40%까지 감소하여 그 후 저장 중에는 거의 변화하지 않음에 반하여, 배주 부분은 동결직후 5~10% 증가하여 그 후 저장 기간이 길어짐에 따라 증가하는 경향으로, 유리수 함량이 전복 근육의 부위에 따라, 동결에 따라 상당히 다른 결과를 나타내고 있다.

배주의 동결저장에 의한 유리수의 유출량이 증가하는 것은 Law<sup>39)</sup>, Hankins<sup>40)</sup> 등의 동결저장 축육에 있어서 저장기간이 짧아짐에 따라 보수성이 저하한다는 것과 일치한다.

전복의 경우 동결방법에 의한 유리수의 유출량의 차는 배주에서는 거의 찾아 볼 수 없었으나, 다리는 액체질소동결한 것이 다른 동결을 실시한 것보다 적으며 저장기간 중에도 변화가 거의 없었다.

이와 같은 것은 다리부분의 근육구조를 보면 근섬유보다, Collagen섬유가 많다는 것과 관계가 있는 것 아닌가 생각되어 진다.

배주의 유리수 함량의 변화와 염가용성구질소의 용출성의 변화는  $r=0.4576(P<0.05, N=16)$ 의 상관관계가 있었다.

### 6. 핵산의 변화

핵산의 동결 및 저장 중의 변화는 Fig.11과 같다.

전복의 동결 및 저장 중에 일어나는 핵산 함량의 변화는 동결직후부터 저장 3개월째 까지 거의 볼 수 없었다.

Tomlinson<sup>41)42)</sup>은 빙장 명태의 경우 산가용성 핵산 관련물질(Nucleotide)의 함량은 감소하나, DNA-P, RNA-P는 같이 3주간의 저장에서 변화가 없었음을 보고하고 있다.

그러나 Love<sup>43)44)45)</sup>는 명태를 사용한 실험에서 동결 속도에 의한 세포손상의 정도로서 암출액 중의 DNA

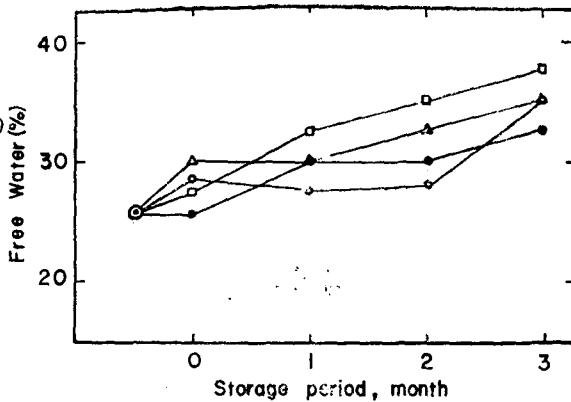


Fig. 9. The variation of free water content during cold storage (Adductor)

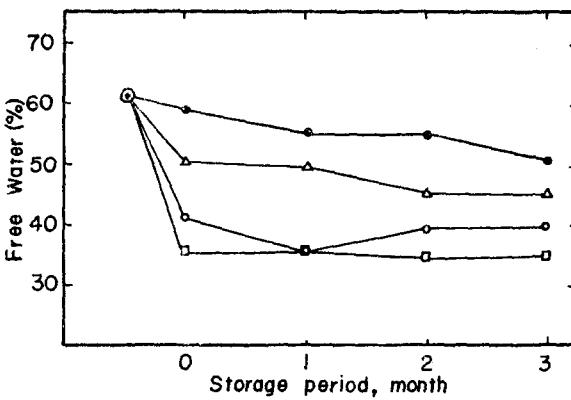


Fig. 10. The variation of free water content during cold storage (Epipode)

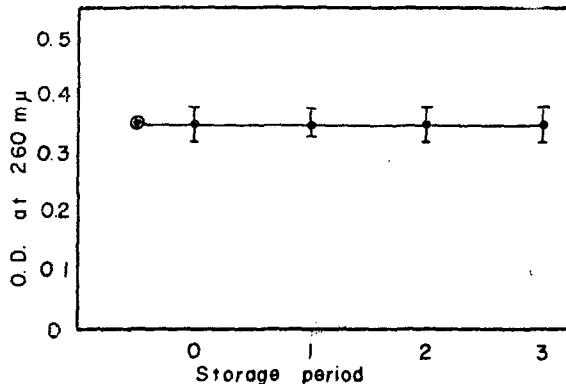


Fig. 11. The variation of nucleic acid during cold storage

-P를 점화하여 동결속도가 빠울 수록 암출액액상의 DNA-P량이 많았음을 보고 있다.

전부의 경우 동결방법의 차에 따른 혼란의 흡광도의 차는 거의 볼 수 없고 저장중에 있어서도 변화는 찾아 볼 수 없었다.

## 7. 관능검사

기호점도법(嗜好尺度法, Hedonic rating score)<sup>48)</sup>에 의한 전부의 관능검사의 결과는 Fig. 13와 같다.

본 실험에서의 Panel texture는 주로 전부을 씹었을 때 느껴지는 감촉을 중심으로 해주근육의 경도(硬度)와 단백질의 변화를 본것이라 말할 수 있다.

동결 및 저장중의 Panel texture의 변화는 저장 1개월에 부터 변화하기 시작하여 저장기간이 걸어짐에 따라 점점 열어졌다.

관능검사의 결과를 종합해 보면, 모두 생선상태의 경도가 느껴지지 않은과 함께 보다 쟁기워운 상태로 되었다. 그 만큼 맛맛이, 입안에 남는 듯한 감으로서 약간 Sponge화 된것 같았다.

동결 및 저장기간을 통하여서 맛은 오히려 동결직후가 생선상태보다 좋은 경향으로 대개 2개월까지는 계속되고 있다.

Panel texture가 저장기간이 걸어짐에 따라 변화하는 것과 다른 변화를 과의 상관관계를 검정하여 본 결과,

Panel texture와 유리수합량의 변화  $r = -0.8157$   
( $P < 0.01, N=16$ )

Panel texture와 단백질의 변화  $r = 0.4623$   
( $P < 0.05, N=16$ )

Panel texture와 암축시험치의 변화는  
 $r = 0.5086$  ( $P < 0.05, N=16$ )의 상관관계가 있었다.

위의 결과는 Texture의 변화는 보수성의 저하, 단백질의 변성 등과 관계가 있음을 이야기 해 주고 있다.

단백질의 Peptide chain은 Cross linkage에 의하여 차실히 그 형태가 보유되어 있으나 동결에 의하여

그 형태가 허트리지게 되어 즉 Peptide chain의 unfolding 된 단백분자끼리의 응집 등으로 근육의 보수성이 저하하게 되고, 더욱 단백질의 변성은 진행되는 것이다.

Love<sup>49)50)</sup>는 어류의 동결저장중의 Texture의 변화를 보다 신속, 정확하게 측정할 수 있는 Cell fragility의 방법을 이용한 Toughness의 측정 실험에서 얻어진 Toughness value는 다른 제 요인에 따라 다른 경우도 있으나 Toughness의 변화와 Myosin계단백의 용해성의 감소와 잘 일치 함을 보고 하였다.

Hamm<sup>48)</sup>은 죽육에 있어서 수분의 결합과 탈수는 정미(呈味), Tenderness 및 색조와 밀접한 관계가 있고, 기호성과도 밀접한 관계가 있음을 강조하고 있다.

이와 같이 단백질의 변성과 보수성의 감소와 Texture의 변화와는 밀접한 관계가 있고, 변성의 정도가 큰 만큼 보수성은 저하하여 물성적인 변화인 암축시험치 및 천단시험치가 저장기간이 걸어짐에 따라 변화하게 되는 것이라고 생각 되어졌다.

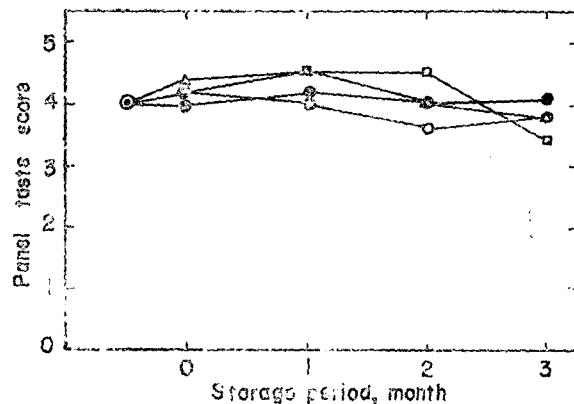


Fig. 12. The variation of panel texture during cold storage.

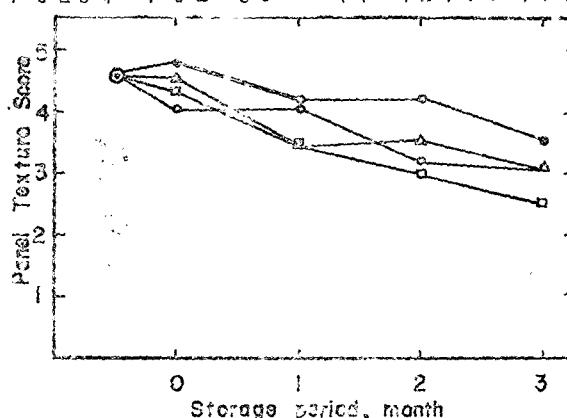


Fig. 13. The variation of panel taste score during cold storage.

## 요 약

생 전복을 액체질소동결, 송풍동결, 반송풍동결, 정지공기동결의 네가지 동결방법으로 동결하여  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 3개월간 저장하여 동결방법에 의한 전복근육의 물성적 변화, 단백질의 변성 등을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 생전복의 사후경직은 다른 어류보다 빨랐다.
- 2) 압축시험치, 전단시험치는 액체질소동결을 제외하고는 동결방법에 의한 차는 없었고, 저장기간이 길어짐에 따라 약간 감소하였다.
- 3) 염가용성질소는 동결저장기간중 용출량이 완만하게 감소하였다.
- 4) 유리수의 유출량은 배주와 다리 사이에는 차가 있었고, 저장기간중 배주는 유리수가 증가하는 경향이었다.
- 5) Texture의 Panel test 결과 저장기간을 통하여 Texture가 감소하는 경향이었으며, Texture의 변화는 유리수의 변화( $P<0.01$ ), 단백질의 변성( $P<0.05$ ), 압축시험치의 변화( $P<0.05$ )와 유의의 상관관계가 있었다.

본 논문을 지도하여 주신 東京水產大學 教授 田中 和夫 박사 그리고 논문의 작성에 조언해 주신 부산 수산대학 식품공학과 이웅호 박사님께 감사의 뜻을 표한다.

## 문 현

- 1) 猪野峻(1952) : 東海區水研報告, 5, 1~50.
- 2) Migita, M., J. Matsumoto, and N. Aoe. (1959) : A comparative study on the extractibility of muscle proteins of some animals. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 24, 751~759.
- 3) Wood, E.F. and M. J. Pont (1971) : Characterization of some invertebrate tropomyosin. Biochemistry, 10, 270~276.
- 4) Pyun, J. H., K. Hashimoto, and F. Matsuura (1973) : Isolation and characterization of abalone paramyosin. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 39, 395~402.
- 5) 磯貝宰(1972) : 冷凍, 47, 435.
- 6) Arai, K. and T. Saito (1963) : Determination of adenine, hypoxanthine, adenosine, and inosine by ion exchange chromatography. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 29, 168~173.
- 7) Nakajima, N. and K. Ichikawa (1961) : Food chemical studies on 5' ribonucleotides. J. Agr. Chem. Soc. Jap. 35, 795~803.
- 8) Ehira, S. and H. Uchiyama (1970) : A Rapid method for determination of the acid soluble nucleotides in fish muscle by concave gradient elution. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 36, 491~496.
- 9) 江平重男, (1971) : 連速濃度勾配法による ATP関連物質の 定配. 魚肉ソーセージ, 183, 31~39.
- 10) Cohn, W. E. (1959) : Method in enzymology 3, 724 Academic press.
- 11) Dyer, W. J., H. V. French and J. M. Snow (1950) : Proteins in fish muscle. I. J. Fish. Res. Bd. Can., 7, 585~593.
- 12) 右田正男, 松本重一郎, (1956) : 乾燥による魚肉蛋白質の 變性. 日水誌, 22, 433~439
- 13) Schneider, W. C. (1946) : J. Biol. Chem., 164, 747.
- 14) 渡邊格, 三浦謹郎, (1957) : 實驗化學講座, 23, 281~291, 丸善.
- 15) Wierbiki, E. and F. E. Deatherage (1958) : Determination of water holding capacity of fresh meat. J. Agr. Food Chem., 6, 387~392.
- 16) Song, D. J. and O. Isogai (1972) : Influence of pretreatment and freezing rate on the quality of lyophilized wakame-Mekabu. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 38, 613~619.
- 17) Song, D. T. and O. Isogai (1972) : Influence of platen temperature of freeze-drying on the quality of lyophilized wakame-mekabu. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 38, 707~710.

- 18) Bate-Smith, E.C. (1948): The Physiology and chemistry of rigor mortis with special reference to the aging of beef. *Advances in Food Research*, 1, 138.
- 19) Benda, J. R. (1951): The shortening of rabbit muscles during rigor mortis. *J. Physiol.* (London) 114, 71.
- 20) Arai, K. (1961): Acid soluble nucleotides in muscle of marine invertebrates II. *Mem. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, 11, 225~229.
- 21) Arai, K. and T. Furukawa (1961): Acid soluble nucleotides in muscle of marine invertebrates III. *Mem. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, 12, 66~70.
- 22) Seki, N. (1971): AMP deaminase from abalone muscle. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 37, 871~876.
- 23) 新井建一, (1966): 海産無脊椎動物筋肉のスクレオチド. 日水誌, 32, 174~179
- 24) Jones, N. R. and J. Murry (1957) *Biochem. J.*, 66, 5~6.
- 25) Saito, T. and K. Arai (1957): Studies on the organic phosphates in muscle of aquatic animals. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 22, 569~573
- 26) 田中武夫, (1965): 冷凍タラ肉のスピミジ化に關する研究. 冷凍, 40, 3~13.
- 27) 田中武夫, (1969): 冷凍タラ肉の硬化に關する電子顕微鏡的研究. 冷凍, 15, 59~69.
- 28) 宋大鉄: 未記載
- 29) Miller, W.O. and R.L. Saffle(1968) : Factors which influence the water-holding capacity of various types of meat. *Food Technol.*, 22, 1139~1142.
- 30) Birkner, M. L. and E. L. Auerbach (1958): The science of meat and meat product. 258.
- 31) Smith, G.G et al (1968) : The effects of freezing, frozen storage conditions and degree of lamb palatability characteristics. *J. Food Sci.*, 33, 19~24.
- 32) Suzuki, T., K. Kanna, and T. Tanaka (1965) : Protein denaturation of fish frozen in liquid nitrogen. *The Technology of fish utilization*, 118~121 (London).
- 33) 鈴木たね子, 神名孝一, 田中武夫 (1964): 魚肉蛋白冷凍變性に關する研究. 日水誌, 30, 1022~1037.
- 34) Heen, E. (1953) : Proc. symp. on cured and frozen tech. swed. Inst. Food Preser Res., XV, 19.
- 35) Reay, G. A., and C.C. Kuchel (1937) : Food inv. Bd. Britain 36, 93.
- 36) Dyer, W.J., and M.L. Morton (1956) : J. Fish. Res. Bd. Can., 13, 129.
- 37) Connell, J.J. (1960) : Changes in the ATP-ase activity and sulphydryl groups of cod flesh during frozen storage. *J. Sci. Food Agri.* 11, 245~249.
- 38) Love, R.M (1958) : Studies on protein denaturation in frozen, fish J. Sci. Food Agri. 9, 609~617.
- 39) Law, H. M. et al (1967) : J. Food Sci., 32, 637.
- 40) Hankins, O. G. and R. L. Hiner(1940) : Freezing makes beef tender. Food ind., 12, 49.
- 41) Tomlinson et al (1960) : The phosphorus containing fractions of sterile lingcod muscle during storage 0°C. J. Fish. Res. Bd. Can., 17, 371-376.
- 42) Love, R. M. and S. B. Haraldson (1961) : The expressible fluid of fish fillets. XI. J. Sci. Food Agri., 12, 442~449.
- 43) Love, R. M. (1955) : The expressible fluid of fish fillets. I. J. Sci. Food. Agri., 6, 3037.
- 44) Love, R. M. (1958) : The expressible fluid of fish fillets. IX. J. Sci. Food. Agri., 9, 262~268
- 45) Love, R. M. and Mackay(1962) : Protein denaturation in frozen fish. V. J. Sci. Food Agri., 13, 200~212.
- 46) Love, R. M. and Mackay (1962) : Protein denaturation in frozen fish. VI. J. Sci. Food Agri., 14, 221~230.
- 47) Hamm, R. (1959) : Advances in Food Research 10, 355.
- 48) 吉川誠次, (1967) : 食品官能検査法, 102p, 光琳書院.