

## 동결속도에 따른 쇠고기의 냉동저장중 이화학적 변화

김영호 · 양승용 · 이무하  
한국식품개발연구원 식품공학연구소

### The Effect of Freezing Rates on the Physico-Chemical Changes of Beef during Frozen Storage at $-20^{\circ}\text{C}$

Young-Ho Kim, Seung-Yong Yang and Moo-Ha Lee  
*Food Science and Technology Lab., Korea Food Research Institute, Seoul*

#### Abstract

In order to study effect of freezing rates on the quality changes such as pH, TBA value, free fatty acids and protein extractability, cylindrical chopped beef logs with 10cm of diameter and 10cm of height were frozen at three freezing rates(0.97cm/hr, 2.05cm/hr, 3.71cm/hr)using air blast freezer. Physico-chemical changes of frozen meat were investigated during forzen storage at  $-20^{\circ}\text{C}$  for 16weeks. Results on pH change showed 0.1~0.2unit increase at the 16th week of the frozen storage and the change was smaller with the increasing freezing rates. Free fatty acids content and TBA value also were increased during forzen storage, but they were minimal at 3.71cm/hr freezing rate. Correlation coefficient between TBA value and free fatty acids content were highly significant( $r=0.804$ ). After 16weeks of storage, extractibilities of salt soluble protein were decreased by 17.7%, 6.1% and 1.6% at freezing rates of 0.97, 2.05 and 3.71cm/hr, respectively. On the other hand, extractabilities of water soluble protein were decreased by 26.0%, 21.2% and 18.5%, respectively. The effect of freezing rates on the protein extractability appeared to be greater in salt soluble protein than in water soluble protein, but freezing denaturation was more rapid in water soluble protein.

Key words: freezing rates, frozen storage, physico-chemical change, beef

#### 서 론

식육을 장기간 저장하기 위해서는 빙결점 이하의 온도에서 냉동저장하는 방법이 널리 이용되고 있으나, 냉동저장을 하게 되면 단백질, 지방 등의 물리화학적 변화가 일어나게 되어 식육 자체의 품질 및 이를 원료로 생산되는 가공육 제품의 품질에 중대한 영향을 미치게 된다<sup>(1)</sup>.

냉동육의 연구는 동결조건과 drip 양과의 관계<sup>(2)</sup>, 고기의 연화도에 대한 동결속도의 영향<sup>(3)</sup>, 냉동저장 기간에 따른 육질변화<sup>(4)</sup> 등 물리적, 화학적 변화에 관심을 보여 왔으며 ultrastructure, microstructure 등 미세구조 변화에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있다<sup>(5,6)</sup>.

국내의 경우, 동결속도 및 냉동저장 기간에 따른 냉동육의 이화학적 변화에 대한 연구가 미흡한 실정이며 냉동고에 저장하여 동결시키는 경우가 대부분이다. 본 실험은 송풍동결기를 이용하여 동결속도를 다르게 한 후 동결시킨 쇠고기의 냉동저장중 육질변화를 조사하므로써 쇠고기의 최적동결 방법에 대한 기초자료를 제공하는데 의의를 두고자 시행하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

사후 24~32시간 경과된 소정육 대퇴부위육을 구입하여 피하지방을 제거한 후,  $4^{\circ}\text{C}$  냉장온도에서 5시간동안 예비냉각시켜 동결시켰다.

Corresponding author: Moo-Ha Lee, Korea Food Research Institute, KAIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791

**동결방법**

4°C로 예냉된 쇠고기를 세절하여 ribbon mixer에서 1분간 혼합한 다음 직경 10cm, 높이 10cm의 원통형 틀에 넣어 1,000psi 압력으로 압착 정형시켰다. 압착정형된 쇠고기는 동결중 수분감소와 동결소를 방지하기 위하여 알루미늄 포장지로 포장하여 동결시켰으며 -20~-40°C의 동결온도와 2~4m/sec의 송풍속도를 변화시킨 동결조건으로 육심부 온도가 -20°C에 도달될 때 동결을 완료하였다. 동결된 쇠고기를 곧 바로 polyethylene 포장지를 사용하여 진공포장한 다음 -20°C 냉동고에서 4개월간 저장하였다. 이때 동결육의 동결온도 측정에는 육괴의 기하학적 중심에 thermocouple을 주입하여 동결 완료시까지의 온도변화를 1분 간격으로 측정하였으며, 동결속도는 빙결정선이 진행되는 속도의 평균치인 0~-5°C까지 내려가기 위해 소요되는 시간으로, 표면에서 중심점까지의 거리를 나눈 값으로 표시하였다.

**해동방법**

냉동육의 해동은 4°C 냉장고 안에서 행하여졌으며 육심부 온도가 2~3°C에 도달될 때 해동완료 시켰다.

**분석방법**

냉동저장중의 pH 변화는 쇠고기 10g에 증류수 100ml를 첨가하여 2분간 균질화시킨 다음 유리전극 pH meter로 측정하였으며, TBA가(thiobarbituric acid value)는 Witte 등(1970)의 방법<sup>(11)</sup>을 이용하여 530nm의 흡광도로 나타냈고 유리지방산 함량은 AOAC 방법을 약간 변형한 이(1984)의 방법<sup>(8)</sup>으로 측정하여 총지방 부체에 대한 유리지방산함량 %로 표시하였다. 염용성단백질 및 수용성단백질은 Acton 과 Saffle(1969)의 방법<sup>(9)</sup>을 이용하여 조제하였으며, 조제된 추출성 단백질의 농도는 Umemoto(1966)의 방법<sup>(10)</sup>에 따라 545nm에서의 흡광도로 측정하였다. 이때 작성된 표준곡선은 bovine serum albumin으로 작성되었으며 Micro-Kjeldahl법으로 검정하였다.

**결과 및 고찰**

**동결조건에 따른 쇠고기의 동결속도**

Table 1에 송풍동결기의 동결조건에 따른 쇠고기의 동결속도를 나타냈다. -20°C : 2m/sec, -20°C : 4m/sec, -30°C : 2m/sec의 동결조건에서는 동결속도가

Table 1 Freezing rates of beef depending on the freezing conditions

Freezing conditions (°C:m/sec)	Freezing rates (cm/hr)	Average freezing rates
-20 : 2	0.89 (0.09) <sup>a</sup>	
-20 : 4	1.08 (0.10) <sup>a</sup>	0.97 (0.08) <sup>a</sup>
-30 : 2	0.95 (0.11) <sup>a</sup>	
-30 : 4	1.82 (0.18) <sup>b</sup>	2.05 (0.23) <sup>b</sup>
-40 : 2	2.28 (0.08) <sup>b</sup>	
-40 : 4	3.71 (0.21) <sup>c</sup>	3.71 (0.21) <sup>c</sup>

abc: Values with the different superscript in each column are significantly different at the 5% level.

\* Values in parenthesis are standard deviations.

각각 0.89cm/hr, 1.08cm/hr, 0.95cm/hr로 나타나 서로간의 유의성이 없었으며 -30°C : 4m/sec, -40°C : 2m/sec의 동결조건에서도 역시 동결속도간의 유의적 차이를 보여주지 않고 있다. 그러나 -40°C : 4m/sec의 동결조건에서는 3.71cm/hr의 동결속도를 나타내어 다른 동결조건과는 뚜렷한 유의성을 보여주고 있다. 이와같은 동결속도 값들은 Ciobanu(1976)<sup>(11)</sup>의 분류에 따른 급속동결(5-10cm/hr)을 보이진 않고 있으나 동결조건에 따라 유의적 차이를 지닌 3가지 동결속도를 나타내고 있어, 송풍동결기의 동결조건을 변화시켜 쇠고기를 동결시켰을 경우, 냉동쇠고기의 품질에 미치는 영향이 서로 다를 것으로 예상되었기에 동결속도의 차이에 따른 냉동쇠고기의 저장중 육질변화를 조사하였다.

**동결속도에 따른 냉동쇠고기의 육질변화**

pH : Fig. 1은 냉동저장중 pH 변화를 나타낸 것으로 냉동전 쇠고기의 pH가 5.50으로 나타나고 있어, 동결직 후에는 pH의 변화가 적었으나 저장기간이 길어짐에 따라 pH는 서서히 증가하여 16주 저장육에서는 신선육에 비해 0.1~0.2unit pH 상승을 보여주고 있다. 이러한 양상은 동결속도에 관계없이 진행되고 있으나 동결속도가 빠를수록 pH 변화량이 적은 것으로 나타나고 있다. Jacobs와 Sebranek(1980)<sup>(12)</sup>이 보고한 바에 의하면 냉동저장 초기에 고기의 pH가 증가했다가 감소하는 경향은 동결과정 및 냉동저장중 eutectic point가 높은 산성염과 알칼리성염이 석출되고, 단백질과 이온물질과의 반응등에 기인되는 것으로 해석할 수 있으나<sup>(13)</sup> 동결속도에 따라 그 영향이 달리 나타나고 있음을 알 수 있었다.

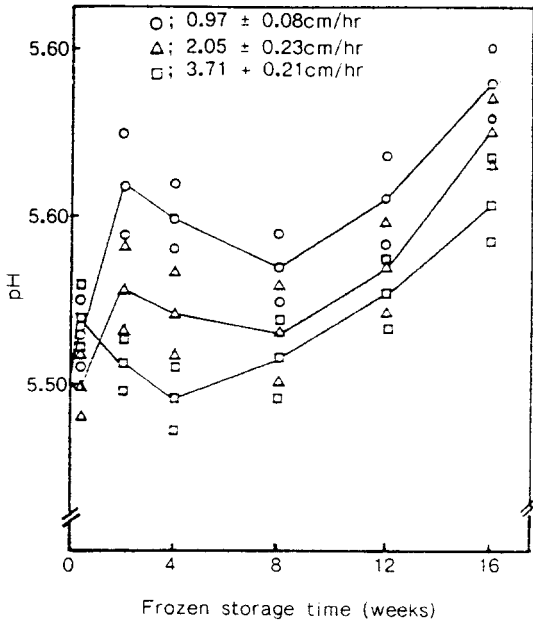


Fig. 1. Effect of freezing rates on the pH change of beef during frozen storage. Standard error is indicated with the appropriate symbol above and below the mean.

**추출성단백질**

냉동저장중 동결속도에 따른 염용성단백질 및 수용성단백질의 추출성 변화는 Fig. 2, 3에 나타낸 바와 같다. 염용성단백질의 추출성 변화(Fig. 2)를 살펴보면 저장기간이 길어질 수록 동결속도에 미치는 영향이 더욱 커져 동결속도의 차이에 따른 추출성의 차이가 뚜렷하게 나타나고 있다. 즉, 동결직후부터 8주 저장까지는 동결속도에 따라 유의적 차이를 나타내지 않고 있으나(P>0.05), 12주 저장육 및 16주 저장육에서는 동결속도에 따른 뚜렷한 유의적 차이를 나타내었고(P<0.05), 저장 16주 후에는 0.97cm/hr, 2.05cm/hr, 3.71cm/hr의 동결속도에서 각각 17.7%, 6.1%, 1.6%의 추출성 감소를 보여주고 있어, 동결속도가 빠를수록 동결변성이 지연되고 있음을 알 수 있었다. Awad 등(1968)<sup>(14)</sup>은 -4°C에서 8주간 쇠고기를 저장할 경우, 저장기간이 길어짐에 따라 염용성단백질의 추출성은 계속 감소하는 것으로 보고하고 있으나, 본 실험의 결과에서는 동결속도에 관계없이 전반적으로 8주 저장까지 추출성의 증감현상이 나타나고 있으며, 이러한 결과는 동결전 숙성기간의 차이 및 동결조건의 차이에 따른 actin-myosin 상호작용의 변화와 z-line의

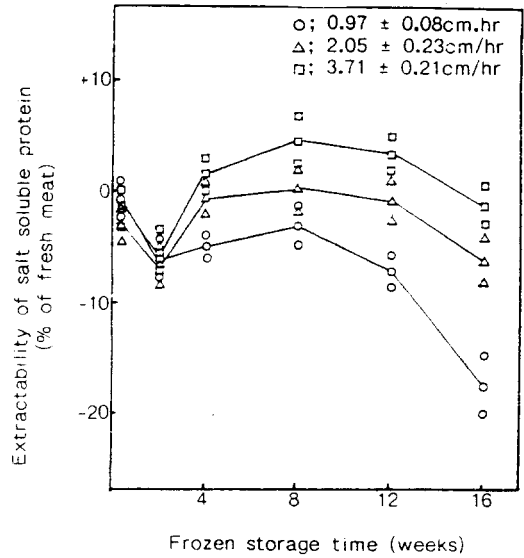


Fig. 2. Effect of freezing rates on the salt soluble protein extractability of beef during frozen storage. Standard error is indicated with the appropriate symbol above and below the mean.

공과정도에 기인하는 것으로 예상할 수 있었다.

수용성단백질의 추출성 변화(Fig. 3)를 살펴보면 염용성단백질의 추출성 변화와는 달리 저장기간이 길어짐에 따라 추출성은 계속 감소하고 있으며, 저장 16주 후에는 0.97cm/hr, 2.05cm/hr, 3.71cm/hr의 동결속도에서 각각 26.0%, 21.2%, 18.5%의 추출성 감소를 가져오고 있다.

Fukuda 등(1981)<sup>(15)</sup>은 어육을 냉동저장할 때 수용성단백질의 추출성은 변화하지 않는 것으로 보고하고 있으며, Tomlinson 등(1965)<sup>(16)</sup>은 어육의 수용성단백질은 pH가 6이하로 될때 추출성이 급격히 저하되고 Connell (1968)<sup>(17)</sup>은 pH변화가 적으면 수용성단백질의 추출성 역시 변화가 적은 것으로 보고하고 있다. 어육 단백질과는 달리 쇠고기의 수용성단백질은 염용성단백질보다 냉동저장중 추출성 감소가 빨리 진행되고 있었으며 pH변화에 따른 수용성단백질의 추출성 변화에 대한 상관계수가 -0.79로 나타나고 있어 쇠고기의 수용성단백질 추출성에서도 어육단백질의 경우와 마찬가지로 pH 영향을 무시할 수 없는 것으로 해석되었다.

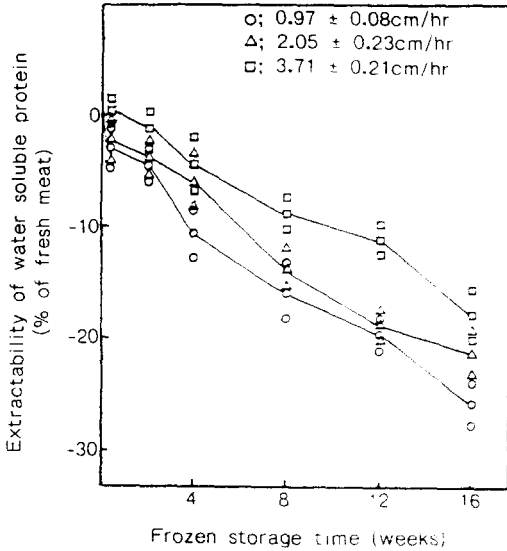


Fig. 3. Effect of freezing rates on the water soluble protein extractability of beef during frozen storage. Standard error is indicated with the appropriate symbol above and below the mean.

지방산화

냉동저장중 tissue lipids는 안정한 것으로 보고되고 있으나(17,18), 동결근육 조직에서도 lipase에 의하여 triglycerides나 phospholipids가 분해되며(19), phospholipids의 산화 및 분해되는 냄새, 색등의 관능적 품질에 미치는 영향이 큰 것으로 알려져 있다(20).

냉동저장중 유리지방산 함량 변화와 TBA 가에 대하여 동결속도의 영향을 살펴본 결과를 Table 2, 3에 나타냈다.

동결전 쇠고기의 유리지방산 함량은 1.91%로 나타났으며, 이러한 유리지방산 함량은 저장기간이 길어짐에 따라 동결속도의 영향을 달리 받고 있는 것으로 나타났다 (Table 2). 즉, 저장 2주까지는 2.05cm/hr, 3.71 cm/hr의 동결속도에서 유의성이 나타나지 않은 반면에 (P>0.05), 4주 저장육 이후 16주 저장육에서는 오히려 0.97cm/hr, 2.05cm/hr의 동결속도에서 유의성이 나타나지 않았다(P>0.05). 그러나 저장기간이 길어짐에 따라 유리지방산 함량은 계속 증가하고 있으며 16주 저장후에는 0.97cm/hr, 3.71cm/hr의 동결속도에서 각각 5.46%, 3.09%의 유리지방산 함량을 나타내어 완만동결

Table 2. Effect of freezing rates on the free fatty acids content of beef during frozen storage (unit=% of total lipid content)

Freezing rates Frozen storage	0.97 (cm/hr)	2.05 (cm/hr)	3.71 (cm/hr)
Raw	1.91(0.02)*	1.91(0.02)*	1.91(0.02)*
1 day	2.75(0.39) <sup>a</sup>	2.05(0.14) <sup>b</sup>	1.91(0.20) <sup>b</sup>
2 week	3.41(0.38) <sup>a</sup>	2.20(0.10) <sup>b</sup>	2.00(0.15) <sup>b</sup>
4 week	3.79(0.41) <sup>a</sup>	3.48(0.33) <sup>a</sup>	2.33(0.35) <sup>b</sup>
8 week	4.00(0.40) <sup>a</sup>	3.89(0.33) <sup>a</sup>	2.60(0.33) <sup>b</sup>
12 week	4.54(0.36) <sup>a</sup>	4.05(0.34) <sup>a</sup>	2.71(0.26) <sup>b</sup>
16 week	5.46(0.45) <sup>a</sup>	4.60(0.55) <sup>a</sup>	3.09(0.38) <sup>b</sup>

abc Values with the different superscript in the same frozen storage time are significantly different at the 5% level.  
\* Values in parenthesis are standard deviations.

Table 3. Effect of freezing rates on the TBA value of beef during frozen storage (unit=0.D at 530nm)

Freezing rates Frozen storage	0.97 (cm/hr)	2.05 (cm/hr)	3.71 (cm/hr)
Raw	0.040(0.008)*	0.040(0.008)*	0.040(0.008)*
1 day	0.060(0.008) <sup>a</sup>	0.050(0.005) <sup>ab</sup>	0.048(0.005) <sup>b</sup>
2 week	0.085(0.010) <sup>a</sup>	0.083(0.009) <sup>a</sup>	0.050(0.010) <sup>b</sup>
4 week	0.130(0.020) <sup>a</sup>	0.107(0.010) <sup>ab</sup>	0.071(0.010) <sup>b</sup>
8 week	0.163(0.038) <sup>a</sup>	0.120(0.026) <sup>ab</sup>	0.093(0.015) <sup>b</sup>
12 week	0.255(0.036) <sup>a</sup>	0.238(0.030) <sup>ab</sup>	0.208(0.020) <sup>b</sup>
16 week	0.389(0.050) <sup>a</sup>	0.367(0.045) <sup>ab</sup>	0.304(0.025) <sup>b</sup>

abc Values with the different superscript in the same frozen storage time are significantly different at the 5% level.  
\* Values in parenthesis are standard deviations.

시 lysosome 으로부터 acid lipase 가 많이 유리되어 지방 가수분해를 촉진한다는 결과(21)를 뒷받침해 주고 있었으며, 동결저장중 추출성 단백질과의 상관계수를 비교할 때 유리지방산에 의한 단백질 변성 가능성을 예상할 수 있었다 (Table 4). 냉동저장중 TBA 가에 대한 동결속도의 영향 (Table 3) 역시 저장기간이 길어질 수록 증가하고 있으나 동결속도가 빨라질 수록 산패가 지연되고 있음을 알 수 있었으며 유리지방산 함량과의 상관계수가 0.804로 나타나 유리지방산 함량 변화와 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 나타났다.

Table 4. Correlation coefficients for selected paired variates

paired variates	correlation coefficient
pH versus salt soluble protein extractability	- 0.693**
pH versus water soluble protein extractability	- 0.794**
free fatty acids content versus salt soluble protein extractability	- 0.559*
free fatty acids content versus water soluble protein extractability	- 0.905**
TBA value versus free fatty acids content	0.804**

\*: Value is significantly different at the 5% level.  
 \*\*: Value are significantly different at the 1% level.

## 요 약

냉동육에 대한 동결속도의 영향을 살펴보고자 송풍동결기를 이용하여 직경 10cm, 높이 10cm 규격의 세절된 원통형 쇠고기를 0.97cm/hr, 2.05cm/hr, 3.71cm/hr의 속도로 동결시켰으며 -20°C 냉동고에서 16주간 저장하여 저장중 쇠고기의 이화학적 성질을 조사하였다.

저장기간이 길어짐에 따라 pH는 다소 증가하여 16주 저장육에서 0.1~0.2 unit의 pH 상승을 보여주고 있으며, 동결속도가 빠를수록 pH 변화는 적었다. 유리지방산 함량 및 TBA가 역시 저장기간이 길어질 수록 계속 증가하고 있으나 3.71cm/hr의 동결속도에서 가장 낮은 값을 유지하고 있었으며, TBA가와 유리지방산 함량과의 상관계수가 0.804로 나타나 지방산패에 유리지방산이 관여하는 것으로 나타났다. 0.97cm/hr, 2.05cm/hr, 3.71cm/hr의 동결속도에서 16주 저장육의 염용성단백질 추출성은 각각 17.7%, 6.1%, 1.6% 감소를 보여준 반면 수용성단백질 추출성은 26.0%, 21.2%, 18.5%의 감소를 나타내고 있어 동결속도의 영향이 염용성단백질 추출성에 더욱 크게 나타났으나 동결변성은 오히려 수용성단백질이 더욱 빨리 진행되는 것으로 나타났다.

## 사 의

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구 과제에 지원으로 이루어졌으며, 지면을 통해 심심한 사의를 표합니다.

## 문 헌

1. Miller, A.J., Ackerman, S.A. and Palumbo, S.A. : Effects of frozen storage on functionality of meat for processing. *J. Food Sci.*, **45**, 1466(1980)
2. Jeremiah, L.E. : Effect of frozen storage and protective wrap upon the cooking losses, palatability and rancidity of fresh and cured pork cuts. *J. Food Sci.*, **45**, 187(1980)
3. Winger, R.J. and Fennema, O. : Tenderness and water-holding properties of beef muscle as influenced by freezing and subsequent storage at -3 or 15°C. *J. Food Sci.*, **41**, 1433(1976)
4. Pikul, J., Leszczynski, D.E., Bechtel, P.J. and Kummerow, F.A. : Effects of frozen storage and cooking on lipid oxidation in chicken meat. *J. Food Sci.*, **49**, 838(1984)
5. Bevilacqua, A., Zaritzky, N.E. and Calvelo, A. : Histological measurements of ice in frozen beef. *J. Food Technol.*, **14**, 237(1979)
6. Carroll, R.J., Cavanaugh, J.R. and Rorer, F.P. : Effects of frozen storage on the ultrastructure of bovine muscle. *J. Food Sci.*, **46**, 1091(1981)
7. Witte, V.C., Krause, G.F. and Bailey, M.E. : A new extraction method for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.*, **35**, 582(1970)
8. 이유팡, 성삼경 : 식육과 육제품의 분석실험. 선진문화사, p. 136(1984)
9. Acton, J.C. and Saffle, R.L. : Preblended and prerigor meat in sausage emulsions. *Food Technol.*, **23**, 367(1969)
10. Umemoto, S. : A modified method for estimation of fish muscle protein by biuret method. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **32**(5) 427(1966)
11. Ciobanu, A. : Freezing, in *Cooling Technology in the Food Industry*, Ciobanu, A. ed., Abacus, Turn-bridge wells, Kent(1976)
12. Jacobs, D.K. and Sebranek, J.E. : Use of prerigor beef for frozen ground beef patties. *J. Food Sci.*, **45**, 648(1980)
13. Van den Berg, L. : Changes in pH of some frozen foods during storage. *Food Technol.*, **15**, 434(1961)
14. Awas, A., Powrie, W.D. and Fennema, O. : Chemical deterioration of frozen bovine muscle at -40°C. *J.*

- Food Sci.*, **33**, 227(1968)
15. Fukuda, Y., Kakehata, K. and Arai, K. : Denaturation of myofibrillar protein in deep-sea fish by freezing and storage. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **47**(5), 663(1981)
  16. Tomlinson, N., Geigar, S.E. and Dollinger, E. : *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **22**, 653(1965)
  17. Connell, J.J. : In low temperature biology of food stuffs, Hawthorn, J. and Rolfe, E.J., ed., pergman. Oxford, p.333~358(1968)
  18. Evans, R.J., Bandemer, S.L. and Davidson, J.A. *Poul. Sci.*, **46**, 151(1967)
  19. Bosund, I. and Ganrot, B. : Lipid hydrolysis in frozen baltic herring. *J. Food Sci.*, **34**, 14(1969)
  20. Chipault, J.R. and Hawkins, J.M. : Lipid auto-oxidation in freeze-dried meats. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 495(1971)
  21. Geromel, E.J. and Montgomery, M.W. : Lipase release from liposomes of rainbow trout muscle subjected to low temperatures. *J. Food Sci.*, **45**, 412(1980)
- (1988년 3월 14일 접수)