

## 보리새우(*Penaeus japonicus*)의 얼음과 냉동저장시 품질변화 측정

이영춘 · 엄영수

중앙대학교 식품가공학과

### Quality Determination of Shrimp(*Penaeus japonicus*) during Iced and Frozen Storage

Young Chun Lee and Young Soo Um

Department of Food Science & Technology, Chung-Ang University

#### Abstract

ATP related compounds, ammonia, VBN, pH and sensory quality of shrimps were determined to evaluate quality changes during iced and frozen storage. ATP related compounds were determined by HPLC, ammonia by ammonia ion specific electrode, VBN by micro-diffusion method, pH by pH-meter, sensory quality by multiple comparison test with 30 panelists. K value of ice stored shrimps gradually increased to 20% for 8 days, and then increased more rapidly, whereas that of frozen stored shrimps increased slowly for 7 months. Ammonia contents in ice stored shrimps increased slowly for 6 days and then rapidly after 8 days storage, whereas that in frozen stored shrimps increased slowly for 8 months. VBN contents in ice stored shrimps increased slowly for 10 days and then rapidly after 12 days. VBN contents in frozen stored shrimps slightly increased for 6 months. Sensory scores of taste and color of shrimps marked lowered values after 6 days storage in ice, and after 6 and 7 months frozen storage, respectively. Sensory flavor scores of stored shrimps had significant correlations with K value, ammonia, pH and VBN. These results indicated that ammonia contents in stored shrimps, rapidly determined by an ammonia electrode, could be used as a quality index of shrimps.

Key words: Shrimp(*Penaeus japonicus*), quality determination, ammonia electrode

## 서 론

어류의 품질측정을 위하여 사후 근육내 화학적 변화와 신선도와와의 관계에 관한 연구가 이루어졌다<sup>1, 2)</sup>. VBN (volatile basic nitrogen), TMA(trimethylamines), lactic acid, pH의 변화 등은 사후 어패류의 품질측정을 위하여 연구되어 왔으며<sup>3)</sup>, 최근에는 ATP 분해산물의 근육내 축적을 기초로한 K value가 어패류의 사후 초기 신선도 측정에 이용되고 있다.

어패류의 사후 ATP 관련물질 축적은 어패류의 신선도에 중요한 영향을 미치는데, 사후 근육내 ATP는 궁극적으로 inosine과 hypoxanthine으로 분해된다<sup>4)</sup>.

ATP→ADP→AMP→inosine-5'-monophosphate(IMP)→inosine(HxR)→hypoxanthine(Hx)→xanthine(X)→uric acid

IMP는 신선한 어패류의 맛에 관여하며, 일단 생성된

IMP가 inosine으로 분해되는 속도는 비교적 느리고 근육육에 축적된다<sup>5)</sup>. 일반적으로 IMP가 분해되면 어류의 신선도와 향미가 저하되는데, 이런 IMP의 분해속도는 어종, 신선도 및 저장조건에 따라 달라진다<sup>6)</sup>. 그리고 HxR과 Hx의 축적은 이미-이취를 유발한다. ATP 관련 물질의 분해정도는 초기 사후 변화와 신선도의 지표로 연구되어 왔으며, 많은 연구자가 어패류의 신선도와 K value의 관계를 밝힌 바 있다<sup>7)</sup>. 그러나 HPLC를 이용한 ATP 분해물질의 측정은 장시간이 소요되는 어려움이 있다.

$$K = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx}$$

새우 조직의 암모니아 함량은 새우의 조직 손상과 이미-이취에 관련이 있다<sup>8)</sup>. 암모니아는 endogenous urease에 의해 생성되고, 새우의 경우 암모니아 생성속도가 빠르며, Cobb 등<sup>9)</sup>은 새우 조직내 암모니아 함량이 품질손실을 측정할 수 있는 지표로 사용될 수 있다고 보고하였다.

본 연구의 목적은 새우 품질을 측정하기 위하여 암모니아 ion-specific electrode를 사용하여 저장중 새우

Corresponding author: Young Chun Lee, Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University, Nae-Ri, Daeduck-Myun, An Sung, Kyung Gi-Do, Korea

조직중의 암모니아 함량을 측정하고, 이 결과와 각 품질 측정방법간의 상관관계를 평가하여 암모니아 ion-specific electrode로 새우의 품질을 간편하고 신속하게 평가할 수 있는 방법을 확립하는데 있다. 이런 연구 결과는 새우 뿐만 아니라 post mortem중 암모니아를 많이 발생하는 다른 어종의 신선도 측정에도 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

**재료 및 방법**

**실험재료**

살아있는 보리새우(*Penaeus japonicus*)는 충남 서산에 위치한 진로양식장에서 구입한 것을, 톱밥을 넣고 포장하여 실험실로 수송하였다. 얼음저장을 할 경우에는 새우를 세척한 다음 그대로 사용하였고, 냉동저장의 경우에는 새우의 머리와 껍질을 제거한 다음 소금물로 깨끗이 세척하여 비닐 주머니에 포장하여 사용하였다. 실험에 사용한 새우의 평균 길이는 13.4 cm, 평균무게는 17g이었다.

실험에 사용한 AMP, IMP, inosine, hypoxanthine은 Sigma Co.(USA) 제품을 사용하였으며, 기타 시약은 특급을 사용하였다.

**저장방법**

비닐 주머니에 밀봉된 보리새우는 얼음이 채워진 ice box에 넣어 0℃ 냉장실에 저장하면서 2일간격으로 2주일간 시료를 채취하였고, 채취된 시료는 밀봉 후 -75℃에서 보관하여 품질측정에 사용하였다. 머리와 껍질을 제거한 보리새우는 50g씩 비닐 pouch에 포장하여 -75℃에서 냉동한 다음 -18℃에서 저장하면서 1개월 간격으로 시료를 채취하여 품질을 측정하였다.

**새우의 품질측정**

보리새우 5g과 4% perchloric acid 50 ml을 균질기 (Polytron homogenizer, model PT 10-35, Kinematica

Gmbh, Switzerland)에서 고속으로 2분간 분쇄한 후, 27,000g로 10분간 원심분리하여 얻은 상등액을 2N-NaOH로 pH 7로 중화하였다. 상등액 중의 AMP, IMP, inosine, hypoxanthine은 HPLC 방법<sup>(10)</sup>(Gilson HPLC system model 302, flow rate 1.7 ml/min.)으로 254 nm에서 측정하였다.

보리새우 조직중의 암모니아 함량은 ammonia electrode(Orion Co. USA)를 사용하여 측정하였다. 보리새우 50g과 증류수 100 ml을 비커에 넣고 고속으로 균질하고 (Polytron homogenizer, model PT 10-35), 12,000 rpm에서 12분간 원심분리하여 상등액을 취했다. 상등액에 10 N-NaOH를 첨가하여 pH를 12로 맞추고, ammonia electrode를 pH-meter(Suntex, model SP-7)에 연결하여 milivolt를 측정하여 표준곡선으로부터 암모니아 함량을 계산하였다.

VBN은 Conway<sup>(11)</sup>의 miro-diffusion 방법으로 측정하였다. 보리새우 5g을 삼각 flak(100 ml)에 넣고 4% TCA (trichloroacetic acid) 20 ml과 함께 균질(300 rpm, 5 min.)한 후 단백질이 침전되도록 3분간 방치하였다. 이것을 Whatman No.1 여지로 여과하여 여액 1ml를 공시액으로 하여 Conway unit를 사용하여 측정하였다.

**관능검사**

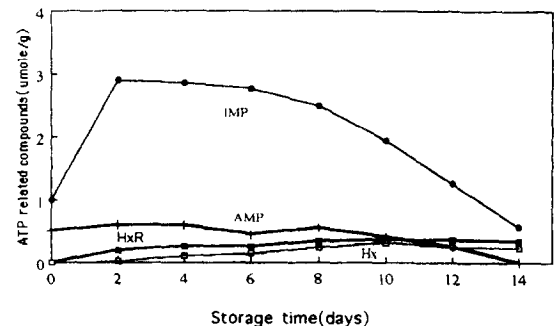
저장된 보리새우의 관능검사는 다 시료 검사법으로 맛과 외관에 대하여 평가하였다. 즉, 훈련된 패널요원 15명에게 신선한 새우(R)와 저장된 검사물 4가지를 차례로 제공하여, R과의 차이정도를 6단계로 표시하였다. 이 때 사용한 검사표는 Table 1과 같았다. 검사물의 맛은 전자오븐에서 6분 가열한 다음 제시하였고, 외관은 가열처리 없이 제시하였다.

**화학적 품질측정치와 관능적 측정치와의 관계**

K value, VBN, 암모니아, 관능검사 결과들간에 상관관계를 Minitab program으로 통계분석하였다. 상관관계의 유의성은 F test로 검정하였다.

**Table 1. Questionnaire for sensory evaluation of stored shrimps**

Name:	Date:
You have received a sample marked R and samples that have gone through different storage periods. Compare test samples with R and evaluate flavor of stored shrimps, according to the following scale:	
Sample No.:	_____
Like over R	_____
Like same as R	_____
Dislike slightly over R	_____
Dislike over R	_____
Dislike very much over R	_____
Dislike extremely over R	_____



**Fig. 1. Changes in ATP related compounds in shrimp during iced storage for 14 days**

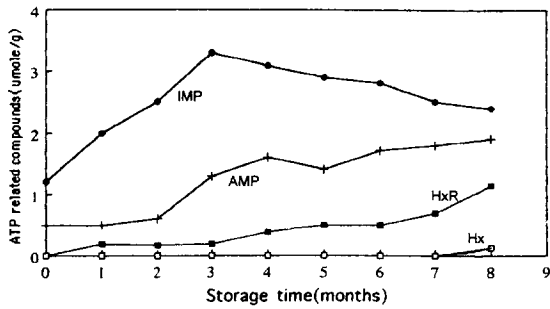


Fig. 2. Changes in ATP related compounds in shrimp muscle during storage at  $-18^{\circ}\text{C}$  for 8 months

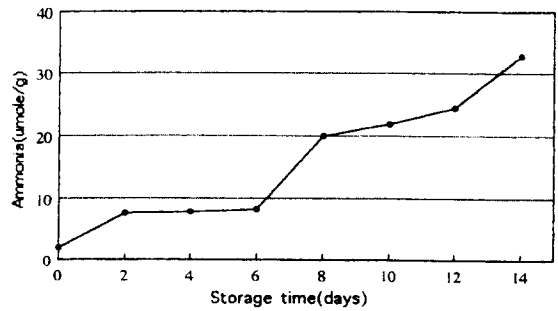


Fig. 4. Changes in ammonia of shrimp during iced storage for 14 days

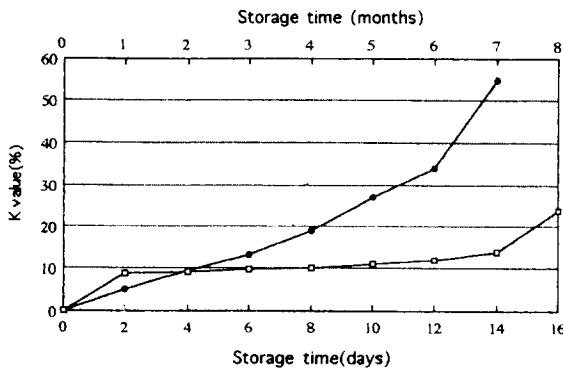


Fig. 3. Changes in K value of shrimps during iced storage for 14 days (●—●) and frozen storages at  $-18^{\circ}\text{C}$  for 8 months (□—□)

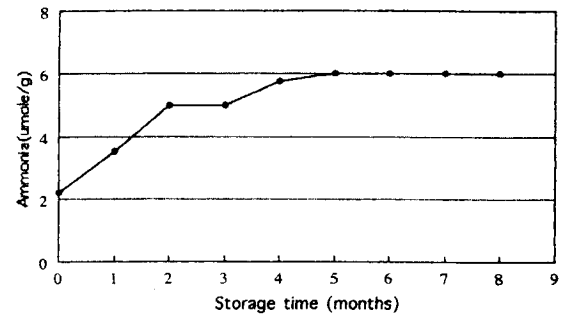


Fig. 5. Changes in ammonia of shrimp muscle during storage at  $-18^{\circ}\text{C}$  for 8 months

결과 및 고찰

ATP 관련물질 및 K value의 변화

보리새우를 얼음에 2주간 저장하는 동안에 ATP 관련물질의 함량변화를 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. AMP는 저장기간이 지남에 따라 서서히 감소하다가 14일 후에 없어졌고, IMP는 초기 4일간 증가하다가 감소하였다. 반면에 inosine과 hypoxanthine은 저장기간동안 서서히 증가하였다.

보리새우를 8개월간 냉동저장하는 동안에 AMP는 완만하게 증가하였으며, IMP는 처음 3개월간 증가하다가 서서히 감소하였다(Fig. 2). 그리고 inosine과 hypoxanthine은 저장 7개월 후에 약간의 증가추세를 보였다. 이들 결과로 보아 보리새우는 사후 inosine과 hypoxanthine을 함께 축적하는 어종으로 생각되며, 이는 Nakamura 등<sup>1)</sup>이 보고한 결과와 일치하였다. Fig. 1과 2는 새우 근육 중의 ATP 분해가 저장온도에 따라 다르게 진행된 결과를 보여주고 있는데, 0°C 부근에서는 AMP가 급속히 분해되는 반면  $-18^{\circ}\text{C}$ 에서는 ADP 또는 ATP가 서서히 AMP로 분해된 것을 볼 수 있었다.

저장중 보리새우의 ATP 관련물질 함량변화를 기초로 하여 다음과 같은 수식으로 K값을 계산하여, 경시적인 K값의 변화를 표시하면 Fig. 3과 같았다.

$$K = (\text{HxR} + \text{Hx}) / (\text{AMP} + \text{IMP} + \text{HxR} + \text{Hx})$$

얼음저장시 보리새우의 K값은 사후 서서히 증가하여 8일 후 20% 정도를 나타내다가 12일 이후부터 급속히 증가하였다(Fig. 3). K값은 낮을수록 선도가 좋은 것을 나타내는데, 일반적으로 즉살어의 K값은 10% 이하이고 35%가 넘으면 선도가 좋지 않다. 보리새우를 얼음저장할 때 저장 12일 이후 K값이 30% 이상으로 급속히 증가한 것으로 보아 12일 이후에 선도가 상당히 떨어진 것으로 평가되었다.

보리새우를 냉동저장했을 경우 K값은 저장 7개월까지 서서히 증가하였으며, 그후 상당한 증가추세를 보였다(Fig. 3). 그러나 저장 8개월 후에도 K값은 25% 이하여서 냉동저장으로 품질이 장기간 잘 보존됨을 알 수 있었다.

암모니아와 VBN

보리새우의 저장중 암모니아 함량변화는 Fig. 4~5와 같았다. 얼음저장시 보리새우 조직중의 암모니아 함량은 6일까지 10 μmole/g 이하를 유지하다가 그 후에 상당한

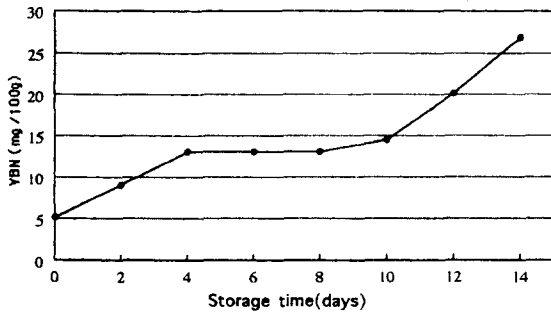


Fig. 6. Changes in VBN of shrimp during iced storage for 14 days

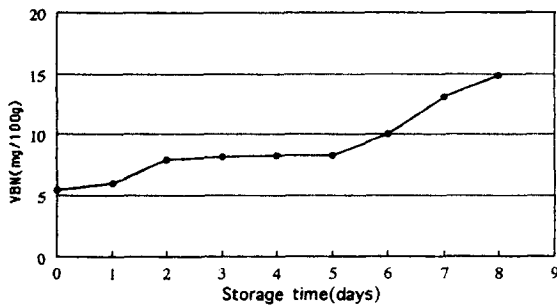


Fig. 7. Changes in VBN of shrimp muscle during storage at -18°C for 8 months

속도로 증가하였다(Fig. 4). 보리새우를 냉동저장 했을 경우조직중 암모니아 함량은 6개월간 서서히 증가하다가 그 후에는 별 변화가 없었다(Fig. 5). 이는 냉동저장 온도에서는 세균의 증식이나 암모니아 생성에 관여하는 효소의 활성이 아주 낮은 때문으로 생각되었다.

보리새우를 얼음에 저장할 경우에 경시적으로 조직중 암모니아의 함량변화가 커서 품질평가를 위한 척도로 사용할 수 있을 것으로 평가되었으며, 이는 Cobb 등<sup>(9)</sup>의 결과와 일치하였다. Jacober와 Rand<sup>(8)</sup>에 의하면 암모니아는 endogenous urease에 의하여 생성되며, winter flounder나 새우에서 생성속도가 빠르다고 보고하였다.

휘발성 염기질소는 얼음저장 10일 후에 13 mg/100g 이었다가 비교적 빠른 속도로 증가하였다(Fig. 6). 그리고 냉동저장시에는 6개월까지 완만하게 증가하다가 8개월에는 14.8 mg/100g에 도달하였다(Fig. 7).

관능평가

얼음저장한 보리새우의 맛과 외관에 관한 관능검사 결과는 Table 2와 같았다. 즉, 새우의 맛은 저장 6일부터 현저하게 저하되었고, 10일이 지나면 대조구보다 아주 나쁜 것으로 평가되었다. 또한 외관도 6일 이후부터 상당히 나빠졌다. 이런 결과는 특히 암모니아 함량의 변

Table 2. Sensory scores of shrimps stored in ice for 14 days, evaluated by a modified hedonic scale

Quality attributes	Storage time in ice(days)							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Flavor	5.0 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>	4.6 <sup>a</sup>	3.8 <sup>b</sup>	3.1 <sup>c</sup>	2.5 <sup>cd</sup>	1.9 <sup>d</sup>	1.1 <sup>d</sup>
Appearance	5.0 <sup>f</sup>	4.6 <sup>fk</sup>	4.3 <sup>k</sup>	3.3 <sup>h</sup>	2.9 <sup>h</sup>	2.5 <sup>h</sup>	1.8 <sup>i</sup>	1.2 <sup>j</sup>

Notes: (1) n=30  
 (2) Range of score; 6 (like over R) to 1 (dislike extremely over R)  
 (3) Mean scores with the same letter were not significantly different(p<0.05) from each other.

Table 3. Sensory scores of shrimps stored at -18°C for 8 months, evaluated by a modified hedonic scale

Quality attributes	Storage time at -18°C(months)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Flavor	5.0 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>	4.3 <sup>b</sup>	4.3 <sup>b</sup>	4.2 <sup>b</sup>	4.3 <sup>b</sup>	4.3 <sup>b</sup>	3.9 <sup>c</sup>	3.9 <sup>c</sup>
Appearance	5.0 <sup>d</sup>	5.0 <sup>d</sup>	4.6 <sup>e</sup>	4.7 <sup>e</sup>	4.6 <sup>e</sup>	4.7 <sup>e</sup>	4.0 <sup>f</sup>	3.4 <sup>g</sup>	2.3 <sup>h</sup>

Notes: (1) n=30  
 (2) Range of scores; 6 (like over R) to 1(dislike extremely over R)  
 (3) Mean scores with the same letter were not significantly different(p<0.05) from each other.

Table 4. Correlation coefficients among quality indices of shrimps stored in ice

	K value	VBN	Ammonia	Sensory flavor
VBN	0.950**			
Ammonia	0.962**	0.882*		
Sensory flavor	-0.959**	-0.893*	-0.977**	
Sensory appearance	-0.951**	-0.910*	-0.963**	-0.994**

Note: \*indicated significance level at p=0.05, and \*\*at p=0.01.

화와 일치하며, K값이나 VBN의 경시적 변화와도 유사하였다. 새우의 풍미는 ATP 분해물질인 IMP가 영향을 주며, VBN이나 암모니아는 이취를 내게한다. 얼음에 저장한 새우의 IMP는 4일 후부터 점차 감소했으며(Fig. 1), 암모니아나 VBN은 6일 또는 8일 후부터 현저히 증가했는데, 이런 변화가 새우의 맛에 영향을 준 것으로 평가되었다.

냉동저장한 새우의 맛과 외관에 관한 관능평가 결과는 Table 3과 같았다. 즉, 맛은 저장 1개월 후까지는 대조구와 같았으나 그 후 약간 열화되어 저장 7개월까지 별 차이가 없었다. 외관은 저장 1개월 후까지 대조구와 차이가 없다가 약간 열화되어 저장 5개월 까지 현저한

**Table 5. Correlation coefficients among quality indices of shrimp muscle stored at  $-18^{\circ}\text{C}$** 

	K value	VBN	Ammonia	Sensory flavor
VBN	0.777			
Ammonia	0.650	0.707		
Sensory flavor	-0.740	-0.864*	-0.920**	
Sensory appearance	-0.847*	-0.918**	-0.572	-0.757

Notes: \*indicated significance level at  $p=0.05$ , and \*\*at  $p=0.01$ .

차이가 없었다.

#### 화학적 품질측정과 관능평가와의 상관관계

얼음저장한 보리새우의 화학적 품질측정방법과 관능검사간의 상관관계는 Table 4와 같았다. 즉, 각 품질측정방법 간의 상관계수는 1% 수준에서 유의성이 있었다. 그중에서 관능적으로 측정된 맛은 관능적 외관과 가장 높은 유의성을 보였으며, 다음으로 암모니아 함량과 높은 유의성을 보였다. 이것으로 보아 새우에 침입한 세균에 의하여 생성된 암모니아가 새우의 관능적인 맛에 영향을 준 것으로 평가되었다.

Ion specific ammonia electrode를 이용한 암모니아 함량측정은 다른 화학적 품질측정방법 보다 간편하고 단시간에 완료될 수 있으므로 앞으로 보리새우의 품질 평가에 이용될 수 있을 것으로 생각되었다.

냉동저장한 보리새우의 품질측정 방법들간의 상관계수는 Table 5와 같았다. 품질측정 방법들 간에 5% 수준에서 유의성이 있는 것은 관능적 향미와 VBN 및 암모니아, 그리고 관능적 외관과 K value 및 VBN이었으며 그외의 상관계수들은 통계적인 유의성이 없었다. 특히 관능적 향미와 암모니아 함량간의 상관계수는 가장 높아 냉동저장한 보리새우의 품질도 ion specific ammonia electrode를 이용하여 측정할 수 있음을 보여주었다.

#### 요 약

보리새우를 얼음저장과 냉동저장시 새우의 품질을 측정하기 위하여 ATP 관련물질, K value, 암모니아, 휘발성 염기질소, 관능검사를 실시하였으며, 각 품질지표간의 상관관계를 알아보았다.

얼음저장시 AMP와 IMP는 초기에 증가하다가 감소하였고, HxR 및 Hx는 증가하는 경향을 보였다. 냉동저장의 경우 AMP와 IMP는 8개월간 계속 증가하였고, HxR과 Hx는 7개월 후 약간 증가하였다. K value는 얼음저장의 경우 8일까지 초기 조직손상 단계인 20% 이하를 유지하다가 급속히 증가하였고, 냉동저장의 경우 7개월까지 서서히 증가하였다.

암모니아는 얼음저장 6일까지 완만히 증가하다가 8일부터 급속히 증가하였고, 냉동저장의 경우 8개월까지 서서히 증가하였다. VBN은 얼음저장 10일까지 조금씩 증가하다가 그 후 급속히 증가하였고, 냉동저장 6개월까지 별로 큰 변화가 없었다.

관능검사 결과 얼음저장 새우의 맛과 외관은 6일부터 나빠지기 시작하였고, 냉동저장한 경우 6~7개월이 지나면서 맛과 외관이 나빠졌다. K value, 암모니아, VBN 및 관능평가간의 상관관계는 얼음저장의 경우 모두 유의성이 있었고, 냉동저장의 경우는 관능검사와 암모니아 및 VBN과 유의성있는 상관관계가 있었다. 그리고 암모니아와 관능검사 결과간에 높은 상관관계가 있는 것으로 보아 ion-specific ammonia electrode를 사용하여 간편하고 단시간에 새우의 품질을 측정할 수 있을 것으로 평가되었다.

#### 문 헌

1. Nakamura, S., Ishikawa, K. and Mizuno, Y.: Changes in freshness of Japanese common squid during cold storage. *Bull. Takai Reg. Fish Res. Lab.*, 118, 45 (1985)
2. Yamanaka, H.: Changes in polyamines and amino acids in scallop adductor muscle during storage. *J. Food Sci.*, 54, 1133 (1989)
3. Konsu, S. and Yamaguchi, K.: Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products. AVI Publishing Co., p.367 (1982)
4. Mulchandani, A., Luong, J.H.T. and Male, K.B.: Development and application of a biosensor for hypoxanthine in fish extract. *Anal. Chim. Acta.*, 221, 215 (1989)
5. Haard, N.F.: Biochemical reactions in fish muscle during frozen storage. In *Seafood 2000* (1991)
6. Ehira, S. and Uchiyama, H.: Freshness lowering rates of cod and sea breams viewed from changes in bacterial counts, total volatile base and trimethylamine-nitrogen and ATP related compounds. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 40, 479 (1974)
7. Saito, T., Arai, K. and Matsuyoshi, M.: A new method for estimating the freshness of fish. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 24, 749 (1959)
8. Jacober, L.F. and Rand, A.G.: Biochemical evaluation of seafood. In *Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products*, AVI Publishing Co., p.347 (1982)
9. Cobb, B.F., Alaniz, I. and Thompson, C. Jr.: Biochemistry and microbial studies on shrimp-volatile nitrogen and amino nitrogen analysis. *J. Food Sci.*, 38, 431 (1973)
10. Woyewoda, A.D., Shaw, S.J., Ke, P.J. and Burns, B.G.: Recommended laboratory methods for assessment of fish quality. In *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, No.1448, p.106 (1986)
11. Conway, E.J.: *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error*. 3rd ed., Crosby Lockwood and Sons Ltd, p.87 (1950)