

저온저장기간에 따른 고등어(*Scomber japonicus*)의 이화학적 지표 변화

김영민¹ · 최정욱¹ · 이민경² · 김초롱² · 정재훈² · 박주현² · 김꽃봉우리³ · 안동현³ · 홍창욱⁴ · 이주운⁴
최재혁⁴ · 장명기⁴ · 남택정^{1,2*}

¹부경대학교 수산과학연구소, ²부경대학교 식품영양학과, ³부경대학교 식품공학과, ⁴(주)디바이스넷 연구소

Changes in Physicochemical Indicators in Mackerel *Scomber japonicus* Muscle according to Refrigerated Storage Duration

Young-Min Kim¹, Jeong-Wook Choi¹, Min-Kyeong Lee², Cho-Rong Kim², Jae-Hun Jung²,
Joo-Hyun Park², Koth-Bong-Woo-Ri Kim³, Dong-Hyun Ahn³, Chang-Wook Hong⁴, Ju-Woon Lee⁴,
Jae-Hyuk Choi⁴, Myung-Kee Jang⁴ and Taek-Jeong Nam^{1,2*}

¹Institute of Fisheries Sciences, Pukyong National University, Busan 46041, Korea

²Department of Food Science and Nutrition, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

³Department of Food Science and Technology/Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

⁴Devicenet Research Institute, Anyang 14056, Korea

This study examined changes in physicochemical indicators [K-value, lipid peroxide, and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS)] in mackerel muscle during refrigerated storage at 4°C. Analyses were conducted every 3 days for 15 days. First, we visually observed changes in the mackerel. After 3 days, there were rapid changes in color and a rotten smell developed. The K-value of mackerel muscle was 4.21, 19.00, 42.13, 51.71, 71.19, and 80.34% on days 0, 3, 6, 9, 12, and 15, respectively; lipid peroxide level also increased, to 5.34, 5.44, 6.59, 7.29, 8.32, and 8.71 nmol/mL, respectively. TBARS increased from day 0 to 6, but did not change significantly after day 6 (0.98, 1.74, 2.73, 2.09, 1.86, and 1.93 mg Eq. malondialdehyde (MDA)/kg, respectively). The changes in K-value and lipid peroxide level demonstrated a loss of value as fresh food after day 6. The freshness of the stored mackerel had decreased by day 6 and mackerel stored for 9 days was less marketable.

Key words: Mackerel, Refrigerated storage, K-value, Lipid peroxide, TBARS

서론

고등어는 흔히 우리나라에서 즐겨 섭취하는 붉은살 생선으로 정어리, 꽁치, 전갱이와 함께 4대 등푸른 생선이며 일시적으로 대량 어획되는 어종이다. 농어목 고등어과 고등어속에 속하는 어류로 한국, 중국, 일본 연해 및 미국 캘리포니아 연안에 걸쳐 태평양에 분포하고 있으며 세계적으로는 15속 49종, 그 중 우리나라에는 8속 17종이 분포한다(Bae et al., 2010). 영양학적으로는 양질의 아미노산, 핵산 및 docosahexaenoic acid (DHA), eicosapentaenoic (EPA)와 같은 고도불포화지방산이 다량 함유하여 생리적 기능이 우수하다고 보고되어 있으며(Garcia, 1998), 이 중 DHA, EPA는 생체 조절 기능성 지질성분으로서

혈전 예방, 면역기능증진, 혈중 콜레스테롤 감소 등과 같은 다양한 생리 조절 작용을 하는 것으로 알려져 있다(Nordy et al., 1993; Simopoulou, 1991). 하지만, 불포화지방산이 많은 특징 때문에 어획 후 빠르게 산패되며 이취가 발생하기 때문에 저장 기간에 따른 문제점이 많아 변질을 예방하기 위해 소금에 절이는 등의 방법으로 가공하여 보관하는 경우가 많다(Sin et al., 2004). 즉, 고등어의 구성성분인 고도불포화지방산은 쉽게 산화 분해 되어 변색, 유리지방산 생성에 의한 단백질 변성 및 영양 성분 저하, carbonyl 화합물 생성에 의한 이취생성 등의 이유로 식품으로 이용시 저장기간에 상당한 문제가 있어 상품으로서 보관 및 조건에 큰 제한이 있다(Lingnert and Eriksson, 1980). 이러한 문제점 때문에 어획 후 일부만 구이 및 조림용

<http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2016.0737>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 49(6) 737-742, December 2016

Received 6 October 2016; Revised 26 October 2016; Accepted 17 November 2016

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 629. 5846 Fax: +82. 51. 629. 5842

E-mail address: namtj@pknu.ac.kr

으로 사용하며 장기간 보존을 위해서 앞서 기술한 염장법으로 보관하거나 가공품으로 소비되는 형태가 많은 실정이다(Hong et al., 2008). 생선의 맛 성분으로 볼 수 있는 inosine monophosphate (IMP)는 adenosine triphosphate (ATP)의 분해 산물로 사후에 생성되며, 이러한 IMP는 시간의 경과에 따라 감소하여 inosine, hypoxanthine (Hx)의 생성이 증가되어, 신선도 및 관능적 측면에서의 문제로 인해 식품으로서의 가치가 손상된다(Hong et al., 2004). 본 연구에서는 ATP, IMP의 함량 변화에 따른 inosine, Hx의 증가율을 확인하였고, 어류의 신선도를 판별함에 있어 주요 이화학적 지표로 사용되는 K-value 및 지질 산화 측정 지표인 lipid peroxide (LPO), Thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) 등을 측정하여, 어획 직후 저온 보관 상태에서 시간 경과에 따른 식품으로서의 가치를 판별할 수 있는 기간을 확인하였다. 본 연구의 목적은 당일 어획된 고등어를 소비자가 구매 후 일반적으로 식용하기 위해 보관하는 온도인 저온에서 염장처리를 하지 않을 경우 식품으로서의 가치를 나타내는 저장 기간을 평가 및 측정하기 위하는 것에 그 목표를 두었으며 위에서 언급한 지표 항목의 수치적 변화를 확인하였다.

재료 및 방법

고등어의 저장 및 해부

당일 어획된 고등어를 대량으로 구입하여 4°C에 저장 후 사용하였다(대양어업, 부산). 크기는 대, 중, 소로 구분을 하였으며 각 체장범위와 무게범위를 다음과 같이 설정하였다(대의 경우 체장 40 cm 이상 및 750 g 초과, 중의 경우 35-40 cm 및 500-750 g, 소의 경우 35 cm 미만 및 500 g 미만). 그 외 개체의 경우 번외로 분류 하였으며, 실험에 사용한 고등어의 크기는 대부분 중 범위로 적용되는 크기를 무작위로 선별하여 실험을 진행하였다. 구입 첫날을 Day-0으로 하여 3일 간격으로 총 15일까지를 저장기간으로 고등어 껍질을 벗긴 후, 전체 근육을 채취하여 사용하였으며, 어육은 각 측정 항목에 맞추어 전처리하여 사용하였다. 본 실험을 진행하기 전의 예비실험에서 3일 이후 부패가 시작되는 것을 확인하였으며, 따라서 본 실험에서는 3일 간격으로 하여 총 15일간 저온에서의 장기 보관을 통해 이화학적 지표 수치 변화를 확인하였다. 실험에 사용된 고등어의 수는 군당 4마리씩 총 24마리로 진행하였다.

K-value 측정

K-value의 값을 측정하기 위해 시료 전처리는 다음과 같이 실시하였다. 시료 10 g을 냉장 보존된 10% perchloric acid 용액을 첨가하여 분쇄한 후 30분 방냉한 것을 원심분리하여 상등액을 취하고 잔류물을 동일하게 처리하여 상등액에 합하였다. 이를 냉장 보존된 5 M KOH용액으로 pH 6.5로 맞춘 후 증류수로 100 mL로 정용하였다. 이것을 30분 방치 후 원심분리하여 얻은 상등액을 K-value 분석용 시료로 하였으며, 시료 주입량은

10 µL였다. 분석에 사용된 HPLC는 Agilent 1100 series를 사용하였으며(Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), 이 때 254 nm에서의 흡광도 변화를 측정하였고 흡광도범위(AUFs)는 0.5로 하였다. 칼럼은 µBondapak C₁₈ (3.9mmi.d.×300 mm; Waters, Milford, MA, USA)을 사용하였고 분석시 40°C로 유지하였다. 유속은 분당 2.0 mL로 하였고 이동상으로는 1% tri-ethylamine (H₃PO₄로 pH 6.5 조절)을 사용하였다. 표준 ADP, AMP, IMP, inosine의 HPLC에서의 검출 시간은 18.7분, 3.53분, 6.80분, 0.50분이었고, 이 때의 면적을 표준으로 시료의 회색배수를 곱하여 계산하여 K-value의 값을 구하였다.

$$K(\%) = \frac{(HxR+Hx)}{ATP+ADP+AMP+IMP+HxR+Hx} \times 100$$

LPO 측정

어육 0.1 g을 1 mL PBS 첨가하여 균질화하고 원심분리(1,500 g, 15분, 4°C)하였다. 원심분리된 상층액을 회수하여 Mybio-source사의 fish lipid peroxide kit (cat. MBS013426; San Diego, CA, USA)를 사용하여 kit protocol에 따라 실험하였다. 실험과정 중에 사용한 시약은 kit 구성품을 사용하였으며 protocol은 다음과 같다.

Standard, sample, blank/control well에 각 50 µL씩 분주한 후 horseradish peroxidase (HPR)-conjugated reagent solution을 100 µL씩 혼합하였다. 37°C, 60분 incubation 반응 후, washing buffer로 4회 반복하였으며 dark room에서 빛을 차단하여 chromogen solution A, B를 각 50 µL씩 분주해 37°C, 15분 incubation 하였다. 각 well에 stop solution을 50 µL씩 첨가하여 반응을 중지시키고 ELISA plate reader (Benchmark Plus, BIO-Rad, Hercules, CA, USA)로 450 nm 흡광도에서 5분 이내에 측정하였다.

TBARS 측정

어육 5 g을 5 mL D.W에 첨가하여 균질화하고 10 mL로 정용하였다. Oxford Biomedical Research사의 food TBARS assay kit (cat. FS50; Oxford, MI, USA)를 사용하여 제조사의 protocol에 따라 실험하였다. 실험과정 중에 사용한 시약은 kit 구성품으로 사용하였으며 protocol은 다음과 같다. 샘플 균질화 전에 구성품인 indicator solution을 준비한 뒤 sample에 1:1 비율로 하여 혼합하였다. 1분간 vortex하여 원심분리(15,000 g, 5분, 25°C)를 하고 상층액을 회수하여 96-well에 분주한 뒤 ELISA plate reader (Benchmark Plus, BIO-Rad)로 532 nm 흡광도에서 5분 이내에 측정하였다.

통계 처리

모든 실험의 분석 결과는 각각의 군별로 평균과 표준편차(mean ± S.D.)로 나타내었으며 각 실험군 간의 유의성은 SPSS

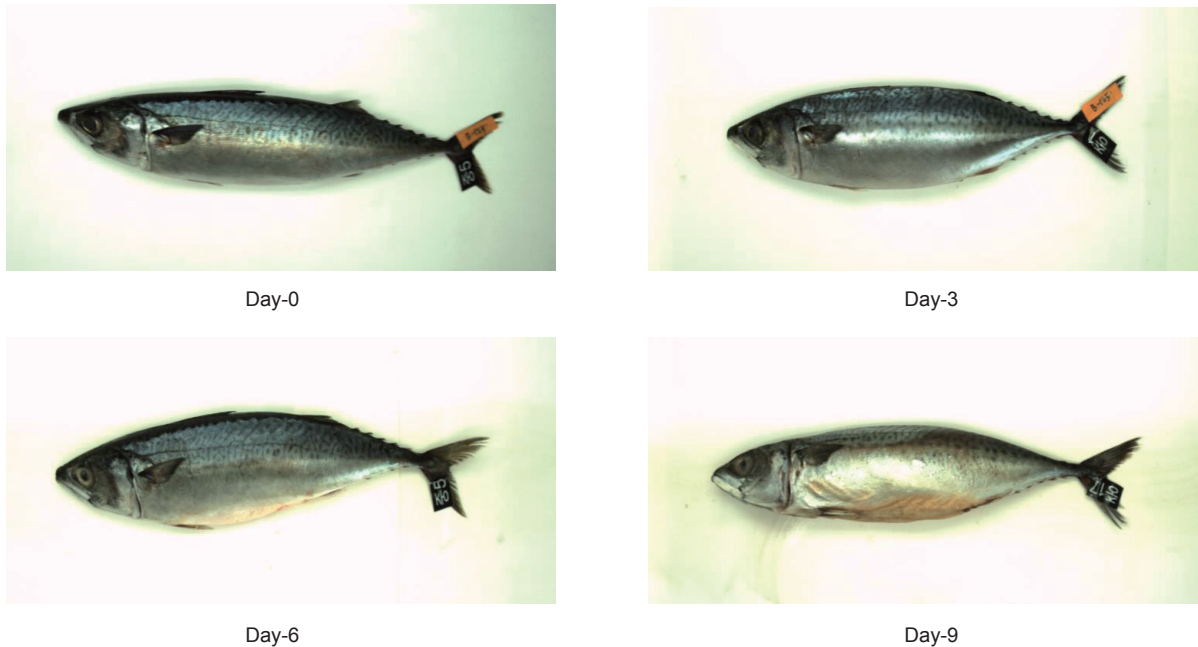


Fig. 1. Sensory evaluation (visual and smell assessment) of mackerel *Scomber japonicus*.

10.0 프로그램(Statistical Package for Social Science; SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 나타내었다. 반복 측정에 의한 ANOVA Test로 검증한 후, Duncan's multiple range test를 통하여 $P < 0.05$ 수준에서 유의성을 비교하였다.

결과 및 고찰

고등어 부패의 육안 및 냄새에 의한 관능적 평가

저온보관에서 고등어의 부패에 의한 육안 및 냄새의 관능적 변화에 대해 관찰하기 위하여 고등어를 해부하는 당일 평가를 실시하였다. 어획 직후의 고등어 및 저온 보관 3일까지의 고등어는 육안상 큰 변화는 없었으며, 사후 경직 후 시간의 경과에 따라 발생하는 이취의 발생 역시 크지 않았지만, 저온 보관 6일 이후의 고등어에서는 표면의 건조 등으로 인한 색도의 변화가 나타났으며, 고등어의 특징인 등 푸른 부위의 건조로 인한 주름 등 육안상 변화가 확연히 발생하였다(Fig. 1).

저장 일수에 따른 inosine, Hx, IMP의 함량과 K-value 변화

저온 저장 기간에 따른 IMP의 값은 급격히 감소하였으며, 반대로 inosine의 값과 Hx의 값은 증가하였다(Fig. 2A, 2B, 2C). 이는 고등어의 근육 효소 작용에 의하여 사후경직 후 시간이 증가함에 따라 IMP가 Hx와 inosine으로 분해되는 과정의 결과로써 기존 연구 결과에서 어류의 사후경직 후 IMP가 최대치로 증가하였다가 급격히 감소하며 inosine과 Hx이 증가한다는 내용

과 동일하였다(Woo and Endo, 1996).

K-value는 어류의 신선도를 평가할 수 있는 이화학적 지표로 일반적으로 각각 활어(0-10%), 횡감(10-20%), 일반어육(20-50%), 가공원료(35-60%)의 범위에 있으며, K-value가 60%를 넘을 경우 1단계 부패상태라고 보고된다(Usui, 1979). 본 실험에서 어획 직후(Day-0) K-value를 측정하였을 때 4.21% 값으로 매우 신선한 상태임을 확인하였다. 저온에서 보관하여 3일 후 측정값은 19.00%로 식품으로 사용가능한 상태로서의 K-value를 확인하였으며, 6, 9, 12, 15일 시점에 측정한 K-value는 각 42.13, 51.71, 71.19 및 80.34%로 증가하였으며, 9일 이후부터는 부패상태로 판단되었다(Fig. 2D).

이러한 K-value, IMP, Hx, inosine의 변화는 저온에서 저장기간 동안 ATP 분해가 시작되어 IMP를 거쳐 Hx과 inosine으로 분해된 것으로 보여지며, 이 과정에서 신선한 생선향에 중요한 역할을 하는 IMP의 함량과 신선도를 나타내는 K-value가 급격히 감소하였고, 반대로 분해산물인 Hx와 inosine의 함량은 증가된 것으로 나타났다. 고등어는 일반적인 생선과는 달리 지방의 함량이 높아 K-value, IMP, Hx, inosine만을 이용하여 신선도를 판단하기에는 부적합하며 지방의 과산화와 관련된 지표를 복합적으로 반영하여 활용하는 것이 더 적합할 것으로 생각되어 저장 일수에 따른 지질의 산화도를 측정하였다.

저장 일수에 따른 Lipid peroxide (LPO) 변화

고등어는 지방의 함량이 높은 특징을 가지며 따라서, 지질 산화도는 고등어의 신선도를 나타내는 중요한 이화학적 지표중

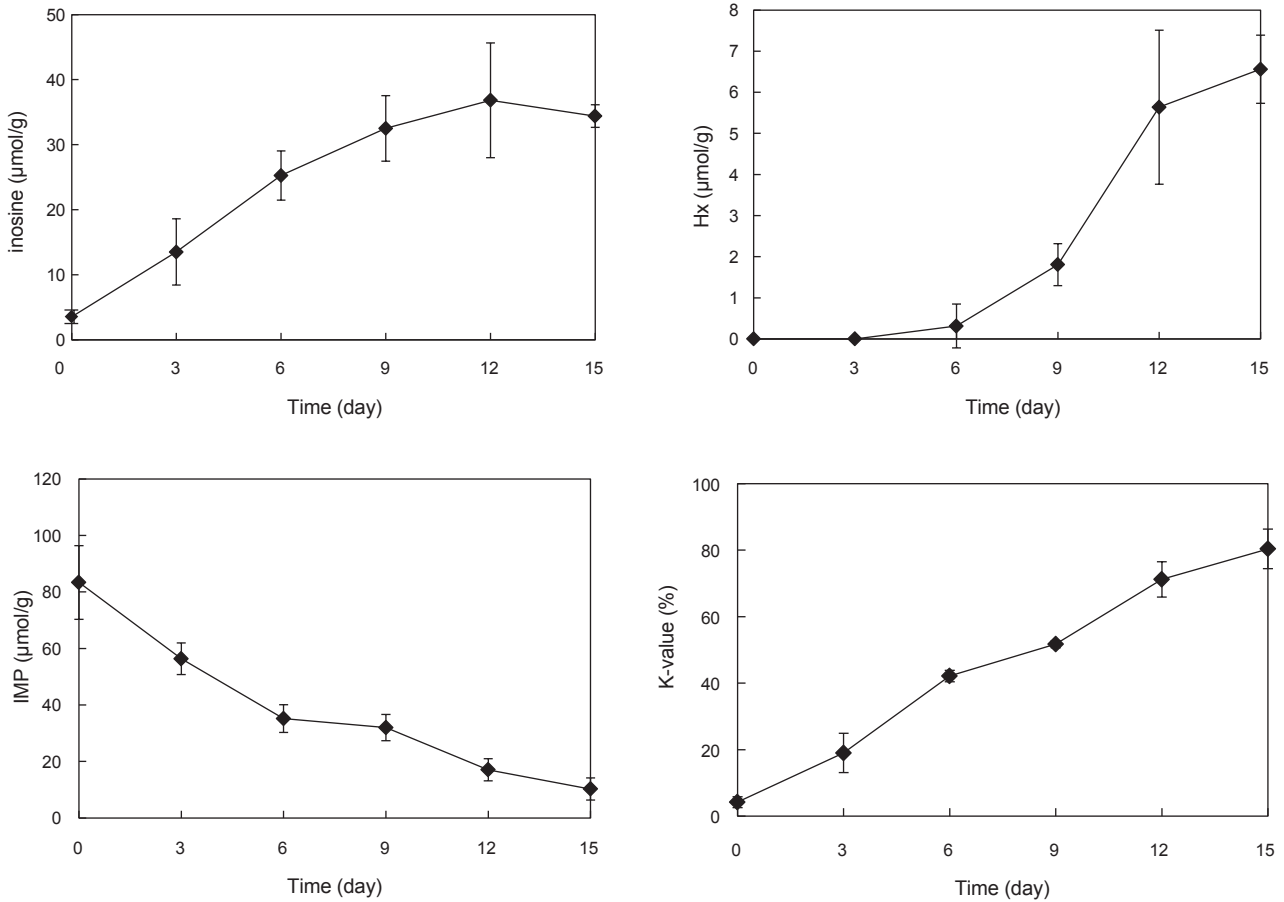


Fig. 2. Changes of inosine (A), Hx (B), IMP (C) and K-value (D) in mackerel *Scomber japonicus* muscle during refrigerated storage.

하나로 사용되고 있다. 이러한 고등어 지방의 산화를 막기 위한 산화억제 및 이취감소에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 고등어의 신선도 유지 및 저장기간의 증가, 산화 지질 생성 억제에 효능을 보이는 다양한 첨가물이 보고되고 있다(Jung et al., 2004; Lee and Lee, 1990; Shin SR et al., 2006). 본 연구에서는 지질의 과산화도를 나타내는 LPO 함량의 변화를 확인해 보았는데 그 결과, 0일의 경우 5.34 nmol/mL인 반면 저장 기간이 증가함에 따라 3, 6, 9, 12일 및 15일에서 각 5.44, 6.59, 7.29, 8.32 및 8.71 nmol/mL로 3일과 6일 사이 시점부터 유의적으로 증가하기 시작하여 최종 15일차까지 유의적으로 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 3).

저장 일수에 따른 TBARS의 변화

TBARS는 지방의 산패도를 의미하며, 사후 경직 후 시간의 경과에 따라 지속적인 공기과 어체 표면의 접촉으로 인하여 산화 및 중합체가 생성되는데 이로 인해 지질의 산화를 촉진시켜 산패도가 증가된다고 보고되어 있다(Shin et al., 2006). 본 연구에서 어획 직후 고등어 어육의 TBARS는 0.98 mg Eq. MDA/kg

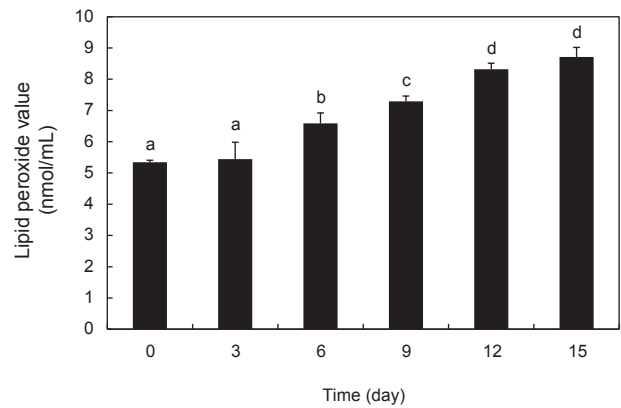


Fig. 3. Changes of lipid peroxide in mackerel *Scomber japonicus* muscle during refrigerated storage (3, 6, 9, 12 and 15 day). Data are presented as the mean±SD and were calculated using SPSS version 10.0. Data were validated by analysis of variance (ANOVA). $P < 0.05$ was considered to indicate a statistically significant difference and was determined by Duncan's multiple range test for group comparisons.

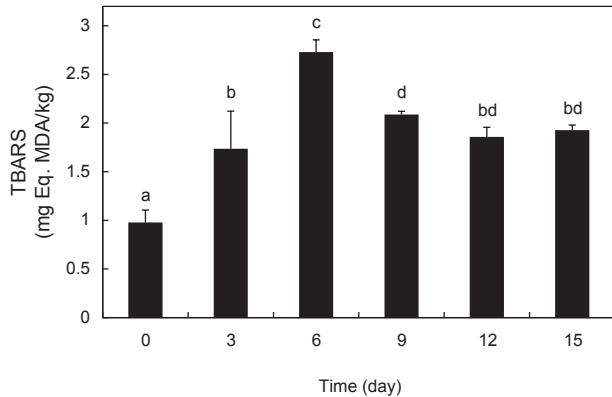


Fig. 4. Changes of TBARS in mackerel *Scomber japonicus* muscle during refrigerated storage (3, 6, 9, 12 and 15 day). Data are presented as the mean±SD and were calculated using SPSS version 10.0. Data were validated by analysis of variance (ANOVA). $P < 0.05$ was considered to indicate a statistically significant difference and was determined by Duncan's multiple range test for group comparisons.

이었으나 저온 보관 후 3일 간격으로 측정된 결과 3, 6, 9, 12 및 15일에서 각 1.74, 2.73, 2.09, 1.86, 1.93 mg Eq. MDA/kg으로 확인하였다(Fig. 4). TBARS는 6일차에서 최대 값을 나타내었으며, 그 이후는 시간이 경과하여도 약간의 감소를 한 뒤 일정 수준을 유지하였다. 이는 기존에 보고된 고등어의 저장기간에 따른 TBARS 수치 변화 연구 결과와 유사하며, 과산화지질이 부패 시작과 동시에 최대치를 나타내다 일정 발현 이후 유지되는 것과 일치한다(Oucif et al., 2012).

저온에서 저장되는 고등어에 대한 보관기간 설정을 위하여 고등어 어육의 육안 관찰 및 이화학적 지표 측정을 실시하였다. 고등어 어육을 육안으로 관찰한 결과 저온 보관 3일까지 변화는 없었으나 서서히 표면의 건조 현상이 관찰되었으며, 보관 6일 이후부터 등 표면의 완전한 건조로 인하여 불투명해지고 주름의 생성이 관찰되었으며, 신선도를 나타내는 K-value, IMP, inosine, Hx를 측정된 결과 IMP의 경우 시간이 경과할수록 값이 감소하였고, 반대로 K-value, inosine, Hx는 저장기간이 길어질수록 큰 폭으로 증가하였다. 지질의 산패도를 나타내는 LPO와 TBARS 측정 결과 LPO의 경우 3일차부터 유의적인 증가가 관찰되었으며, TBARS 역시 6일차까지 증가한 후 부패가 활발히 진행되는 6일차 이후부터는 크게 변화하지 않는 것으로 확인되었다. 결론적으로 고등어를 저온에서 보관할 경우, 3일차까지는 신선도를 유지하였으며, 6일차의 경우 지질산패도의 증가로 상품성이 하락하지만 K-value 값을 참고하였을 때 일반 어육 또는 가공원료로의 사용은 가능할 것이라 판단된다. 이후 저온저장 9일부터는 식품으로의 상품성을 완전히 상실하는 것으로 확인되었다.

사 사

이 논문은 2015년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지능형 수산물 품질판정시스템 기술개발)

References

- Bae JH, Yoon SH and Lim SY. 2010. A comparison of the biochemical characteristics of different anatomical regions of chub (*Scomber japonicus*) and blue mackerel (*Scomber australasicus*) muscles. Korea J Aquat Sci 43, 6-11. <http://dx.doi.org/10.5657/kfas.2010.43.1.006>.
- Garcia DJ. 1998. Omega-3 long-chain PUFA nutraceuticals. Food Technol 52, 44-49. <http://dx.doi.org/10.1038/srep21892>.
- Hong CH, Lee JM and Kim KS. 2004. Changes of nucleotides in the raw fishes during the aquarium storage. Korean J Food Sci Technol 36, 379-384.
- Hong JY, Nam HS, Huh SM and Shin SR. 2008. Changes on the Rheology of salted mackerel by treatment of Korean herbal extracts and method of storage. Korean J Food Preserv 12, 578-582.
- Jung BM, Chung GH, Jang MS and Shin SU. 2004. Quality characteristics of citron treated mackerel oil and fillet during refrigerated storage. Korean J Food Sci Technol 36, 574-579.
- Lee YK and Lee HS. 1990. Effects of onion and ginger on the lipid peroxidation and fatty acid composition of mackerel during frozen storage. J Korean Soc Food Nutr 19, 321-329.
- Lingnert H and Eriksson CE. 1980. Antioxidative maillard reaction products I. Products from sugars and free amino acids. J Food Proc Preserv 4, 161-172. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4549.1980.tb00602.x>
- Nordy A, Hatcher LF, Ullman DL and Conner WE. 1993. Individual effects of dietary saturated fatty acid and fish oil on plasma lipids and lipoproteins in normal men. Am J Clin Nutr 57, 634-639.
- Oucif H, Ali-Mehidi S and Abi-Ayad SE. 2012. Lipid oxidation and histamine production in Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) versus time and mode of conservation. J Life Sci 6, 713-720.
- Shin JH, Kwon OC, Kang MJ, Choi SY and Lee SJ. 2006. The changes of malonaldehyde and fatty acids composition of yellow corvenia during gulbi processing and storage. Korean J Food Sci Technol 19, 374-380.
- Shin SR, Hong JY, Nam HS, Huh SM and Kim KS. 2006. Chemical changes of salted mackerel by Korean herbal extracts treatment and storage methods. Korean J Food Preserv 13, 18-23.
- Simopoulou AP. 1991. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. Am J Clin Nutr 54,

438-463.

Sin SU, Jang MS, Kwon MA and Seo HJ. 2004. Processing of functional mackerel fillet and quality changes during storage. *Korean J Food Preserv* 11, 22-27.

Usui K. 1979. Changes of ATP derivatives in quail meat during storage. *Bull Fac Agric* 45, 53-56.

Woo KJ and Endo K. 1996. The effects of salt and temperature on changes of adenosine triphosphate related compounds and free amino acids in mackerel muscle during storage. *J East Asian Soc Diet Life* 6, 93-103.