

解凍方法에 따른 冷凍太의 組成아미노산 含量의 變化에 關한 研究

The Effects of Various Defrosting Methods on the
Amount of the Amino Acids in the Frozen Alaska Pollack

誠信女子師範大學 家政教育科
助教授 安 明 秀
講師 安 德 順
장안실업전문대학 가정학과
助教授 金 良 喜
Dept. of Home Economics Education
Sungshin Women's Teachers College
Assistant Prof. Myoung Soo Ahn
Lecturer Duck Soon Ahn
Dept. of Home Economics
Chang An Business Junior College
Assistant Prof. Yang Hee Kim

<目 次>	
I. 緒論	2. 測定方法
II. 實驗材料 및 實驗方法	III. 結果 및 考察
1. 試料 製造	IV. 結論

<Abstract>

Three different defrosting methods were employed in order to investigate the changes in the amount of the total proteins and the amino acids in the frozen Alaska Pollack.

The samples were defrosted (1) in the air of $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ (2) in the air at the temperature of $4 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (3) in the flowing water of $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ respectively. The samples were quick-freezed at -23°C and stored for 1 month, 2 months, and 3 months keeping the temperature at -15°C .

The results includes the follow;

1. Defrosting the sample in the low temperated air was found to be the most recommendable method. Whereas defrosting in the air of the room temperature was the worst.
2. The long freezing period induces severe loss in the amount of the protein and amino acid. The loss is especially remarkable during the 3rd month of the storage period.
3. There were increase in the amount of alanine, valine, hydroxyproline, glutamic acid+lysine during the storage period. On the other hand, the amount of serine and threonine were sharply reduced.

I. 緒論

冷凍太는 保管溫度, 冷凍速度, 冷凍貯藏期間과 原料肉의 性狀등에 의하여 變化를 일으킨다고 Love¹⁾, Bank²⁾, Dyer³⁾, Seagram⁴⁾등이 報告한 바 있으며 Love⁵⁾는 대구筋肉을 試料로 하여 -16°C로 冷凍하여 蛋白質의 溶解度, 合成 등에 대한 報告를 하였으며 Partmann⁶⁾은 低溫貯藏 中의 蛋白質의 變化에 대하여, Maccaalum⁷⁾과 Ellis⁸⁾ 및 Hewitt⁹⁾는 一般家庭에서 별리 利用되고 있는 水中解凍法에 대하여, Baddar¹⁰⁾는 撒水解凍法에 대하여 報告하였다. 또한 魚類의 amino酸含量에 關하여는 李¹¹⁾등의 北洋명태 乾燥中의 遊離아미노산의 變化, 李¹²⁾등의 굴비 乾燥 時의 遊離아미노산의 變化에 대한 研究報告가 있다. 그러나 冷凍貯藏期間과 解凍方法을 달리한 경우의 蛋白質과 아미노산의 含量變化를 測定한 研究報告는 매우 드물다.

이에 筆者들은 冷凍太(Frozen Alaska Pollack)를 저장기간과 해동방법을 달리하여 단백질과 아미노산 함량을 측정 비교하였다.

단백질 함량은 Spectrophotometer를 사용하였으며, 아미노산 함량은 Gas Liquid

Chromatography(GLC)를 사용하여 측정하였다.

II. 實驗材料 및 實驗方法

1. 供試料 製造

1) 供試材料

동해안에서 어획하여 氷藏한 生太(體長 45~50cm, 體重 500~600g) 3마리를 同一群으로 하였다.

魚體의 內藏, 지느러미등을 제거하여 각각 중량을 측정한 후 polyethylene 袋으로 포장하여 冷凍機(美, Subzero)中에서 -23°C로 급속동결시켜 -15°C에서 1個月~3個月間 冷凍貯藏시켰다.

2) 解凍方法

본 실험에서 採한 解凍방법은 일반 가정에서 가장 많이 利用되고 있는 緩慢解凍方法中에서 空氣解凍, 低溫空氣解凍, 流水解凍方法으로 解凍하되 解凍終溫度는 0°C^{13, 14)}로 하였다.

① 空氣解凍方法

Polyethylene 袋에 포장한 채로 室溫(25±3°C)에서 自然放置하여 170分間 解凍시켰다.

② 低溫空氣解凍方法

①과 같이 하되 冷藏庫(4±1°C)에서 18時

間 解凍시켰다.

③ 流水解凍方法

①과 같이 하되 流水中($22 \pm 3^{\circ}\text{C}$)에서 85分間 解凍시켰다.

2. 測定方法

1) Protein 測定方法

Folin-Lowery¹⁵⁾ 法에 의하여 分光光度計 (Multi-purpose Recording Spectrophotometer, 50L Shimazu)로 測定하였다.

試料溶液(試料 100mg에 0.9% NaCl 50cc를 가하여 1시간 搪拌) 1ml에 Na_2CO_3 - CuSO_4 溶液 5ml를 혼합하여 上온에서 10분이 상 搪拌한 후 Folin-ciocalteau 시약 0.5ml을 가하여 혼합하였다. 그 후 30분후에 파장 $750\text{m}\mu$ 에서 protein 표준용액 (albumin; 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 400 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$)의 吸光度를 測定하고 이에서 얻은 標準曲線에 의하여 試料溶液中의 總蛋白質量을 測定하였다.

2) Amino 酸量 測定

Gerke¹⁶⁾등의 方法에 따라 Gas Liquid Chromatography (Varian aerograph model 1800, recoder; varian aerograph model 20)로 아미노산량을 측정하였다. 이때에 사용한 GLC의 조건은 다음 Table 1과 같다.

Table 1. GLC(Varian aerograph model 1800) conditions for the analysis of amino acids

Column	6W/W% OV-17 80/100mesh chromosorb G 5'×1/8"
Colum Temp.	120~300°C
Program rate	4°C/min.
Detector Temp.	300°C
Sensitivity	4×10^{-10}
Carriior flow rate	N_2 , 6.7ml/min.
chart speed	$10^4/\text{hr.}$

① $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 전조시킨 시료 0.5g을 定秤하여 유리판에서 6N-HCl 30ml을 가하여 밀봉한 다음 $145 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 가수 분해한 후 glass filter로 여과하였다.

② Amino acids mixture에 CH_2Cl_2 10ml을 가하여 60°C 에서 질소기류하에 감압증류하여 수분을 완전히 제거하였다.

③ MeOH·HCl 10ml을 가하여 culture tube에 넣어 실온에서 30분간 ester화 시킨 다음 60°C 의 질소기류하에서 감압증류하여 완전 전조시켰다.

④ n-Butanol·HCl 10ml을 가하여 150°C 에서 5분간 가열한 후 100°C 에서 1시간 ester화시키고 감압증류하여 완전 전조시켰다.

⑤ CH_2Cl_2 7ml와 trifluoroacetic anhydride(TFAA) 5ml을 가하여 잘 혼들어 준 후 100°C 에서 1시간 acylation 시킨 다음 질소기류하에서 감압증류하여 amino 산의 N-TFAA n-butyl ester을 합성하였고 이를 acetone으로 0.5cc가 되게 한 후 2 μl 을 GLC에 注入하였다. 이 때에 同定된 名 peak 면적은 적분기(Disc Type)의 판독법으로 구하였고 이를 합계치에 대한 면적비로 부터 각각의 중량 %을 구하였다.

III. 結果 및 考察

1. 總蛋白質 含量變化

Protein 標準曲線(Fig. 1)에 의해 환산한 生太中의 蛋白質含量은 13.9%이었으며 (本 실험에서 比較區는 生太임) 濕潤저장기간과 해동방법을 달리함에 따른 蛋白質의 殘存率은 다음 Table. 2와 같다.

저온공기해동시에는 저저장기간이 1, 2, 3개 월이 경과함에 따라 잔존율이 76.3%, 72.7%, 79.1%로 평균 76%정도가 잔존되어 저

Table 2. The amount of the total proteins in each sample

Samples	Freezing period (month)	control*	1		2		3	
		contents (mg)	contents (mg)	%	contents (mg)	%	contents (mg)	%
defrosting in the air (4±1°C)		13.9	10.6	76.3	10.1	72.7	11	79.1
defrosting in the flowing water (22±3°C)		13.9	10.4	74.8	10.6	76.3	8.8	63.3
defrosting in the air (25±3°C)		13.9	10.3	74.1	8.95	64.4	5.5	39.6

* control; Raw Alaska Pollack

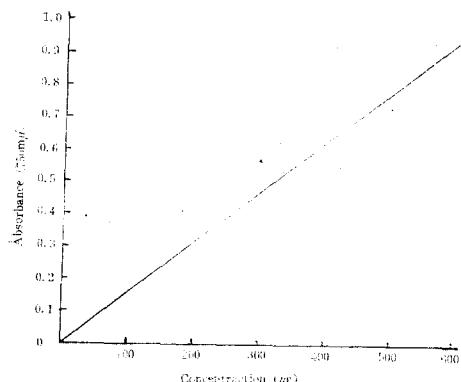


Fig. 1. Calibration curve of the total Protein contents

장기간에 의한 잔존율의 변화는 크지 않다.

유수해동시에는 저장기간이 1, 2개월인 경우는 저온공기해동과 유사한 76%가 잔존되나 3개월이 경과하면 63%가 잔존되어 감소율이 크다.

공기해동시의 잔존율은 1개월인 때는 74%, 2개월인 때에 64%이며 3개월인 때에는 불과 39%만이 잔존되어 가장 많은 감소현상을 보인다.

이와 같은 사실은 저장기간이 길수록, 해동온도가 높을수록 free drip 량이 증가한다고 보고한 Miyauchi¹⁷⁾의 이론과 같이 유수해동이나 공기해동은 저온공기해동에 비하

여 해동온도가 높고 급속히 해동됨으로써 free drip 량이 많이 유출됨에 기인한다고 생각된다.

2. Amino 酸量의 變化

各試料에 함유된 Amino 산함량을 Gas Liquid chromatogram에 의하여 환산, 측정한 량은 다음 Table 3과 같다.

1) Total Amino 산의 함량변화

해동방법이 다른 각시료의 Total Amino 산함량은 Table 3에서 보는 바와 같이 각각 다르다. Total Amino 산의 감소경향은 해동방법과 저장기간에 따라 다르며 그중에서 저장기간이 길수록 감소율이 급증하는 것은 공기해동방법으로 해동시킨 것으로 잔존율은 20%에 불과하다. 이와 같은 것은 단백질의 경우에는 저온공기해동온도가 높고 해동소요시간이 짧을수록 free drip 량이 많기 때문이다.

2) 저온공기해동시 아미노산량 변화

저온에서 완만해동시킨 경우의 저장기간 동안 그 함량이 증가되는 아미노산으로는 alanine, valine, hydroxyproline, glutamic acid+lysine이다.

leucine±isoleucine, threonine, serine 등의 아미노산들은 저장기간 1개월인 때에는 그 함량이 증가되나 2개월에서는 급격히

Table 3.

Amino acids contents in each sample

Samples Freezing Period month	control	0 defrosting in the air (4±1°C)			defrosting in the flowing water (22±3°C)			defrosting in the air (25±3°C)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Amino acids	0	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Alanine	0.9	1.72	1.8	1	1.6	1.8	0.8	1.52	1.32	0.007
Glycine	3	2.28	0.92	2	2.12	2.24	1.4	2.5	1.64	0.003
Valine	0.8	1.32	0.16	1.19	2.28	2	0.6	1.6	1.8	0.0006
Leusine + Isoleusine	1.4	2.24	0.92	1.2	1.68	3.52	0.8	1.6	2.72	0.0005
Threonine	1.6	0.88	0.76	0.05	0.32	0.32	0.2	0.3	0.32	0.0003
Serine	1.7	0.68	0.4	0.04	0.44	0.32	0.13	0.4	0.24	0.0002
Hydroxypro- line	0.03	0.08	1.28	0.7	0.04	0.16	—	0.04	0.04	—
Proline	0.7	0.44	0.04	0.7	0.32	0.12	0.3	0.6	0.84	0.114
Methionine	1.45	0.88	1.88	0.8	0.64	0.16	0.3	0.6	0.76	0.08
Aspartic acid	3.8	2.76	1.28	2.9	1.28	0.44	1.03	1.24	0.96	0.14
Phenyl alanine	1.36	0.76	0.9	0.8	0.36	0.32	0.3	0.6	0.44	0.7
Glutamic acid + Lysine	4.8	6.08	8.34	8.2	6.08	5.96	4.26	6.24	3.6	3.51
Tyrosine	1	1.64	1.24	0.36	0.92	0.04	0.1	0.64	7.6	0.1
Total	22.54	21.76	19.92	19.85	18.08	17.40	10.22	17.88	16.44	4.66

감소되어 threonine과 serine은 trace로 있다. tyrosine은 1, 2개월의 저장기간중에는 증가되나 그 이후 급격히 감소되어 hydroxyproline의 경우 저장기간중 계속 증가하는데 그것은 proline이 산화되기 때문으로 생각한다. 그외의 아미노산들은 대부분 저장기간이 걸어질수록 감소율이 커진다.

3) 유수해동시의 아미노산량 변화

유수중에서 해동된 경우에도 alanine, valine, leucine+isoleucine, hydroxyproline, glutamic acid+lysine은 저장기간 2개월 동안은 증가되나, 3개월에는 모든 amino 산이 급격히 감소된다. 그러나 이들 중 alanine과 glutamic acid+lysine은 3개월 저장중에는 모든 아미노산이 급격히 감소된다. 그러나 이들 중 alanine과 glutamic acid+lysine은 3개월 저장 중 그 감소율이 약 11

%로 流水中에서 해동한 경우 아미노산들은 비교적 안전하다는 것을 알 수 있다. 이에 비하여 threonine과 serine은 1개월 저장한 것은 각각 80%, 74.1%의 감소율을 나타내며 3개월 저장된 것은 87.5%, 92.4%나 감소되어 가장 큰 감소율을 보인다.

4) 공기해동시의 아미노산량 변화

상온의 공기중에서 해동시킨 시료들 중 2개월간 저장시에는 alamine, valine, leucine+isoleucine, hydroxyproline 등과 같은 아미노산들은 증가되나 3개월 후에는 급격히 감소하여 trace 만이 남는다.

glutamic acid+lysine은 1개월 저장된 경우에는 증가되나 2개월 후에는 급격히 감소되어 상온에서 해동하면 빨리 분해됨을 보여 주었다. threonine과 serine은 1개월 저장시에는 81.2%, 76.5%나 감소되어 2개월 저장된 경우는 80%, 85.9%나 감소되었

으며 3개월 후에는 trace로 나타남으로써 가장 심한 분해가 일어남을 볼 수 있었다.

IV. 結論

1) 冷凍魚의 해동방법은 단백질 및 아미노산의 보존에 큰 영향을 준다. 단백질과 아미노산의 보존상 가장 좋은 방법은 저온해동방법이며 그 다음이 유수해동방법, 공기해동방법이다.

2) 同一한 해동방법에서는 아미노산의 경우 저장기간이 1개월에는 4~12%, 2개월에 12~27%, 3개월에 12~80%가 감소하며 단백질은 1개월에 24~26%, 2개월에 27~35%, 3개월에 20~60%가 감소된다. 따라서 저장 기간이 길수록 단백질과 아미노산의 감소율이 증가한다. 그러나 2개월까지는 감소율이 크게 변하지 않지만 3개월 또는 그 이상이면 저온해동방법인 경우를 제외하고는 대부분의 아미노산함량이 감소된다.

3) 아미노산들 중에서 alamine, valine, hydroxyproline, glutamic acid+lysine들은 해동방법에 따른 차이는 있으나 저장기간중 증가하는 경향인 반면, serine과 threonine은 어떤 해동방법으로 해동하든 모든 아미노산중 가장 크게 감소되며, 특히 상온에서 공기해동인 경우에 그 감소가 극심하다.

<参考文献>

- Love, R.M.; J. Sci. Food Agri., 6, 30, 19

- 55.
2. Bank, A., J. Soi. Food Agri., 6, 584, 1955.
3. Cyer, W.J., J. Fish Res. Bd. Canada, 13, 569, 1956.
4. Seagram, H.L., Food Res., 22, 143, 1958.
5. Love, R.M., J. Sci. Food Agri., 15, 800-809, 1966.
6. Partmann, W., Kaltetechnik, 21, 39-43, 1966.
7. Maccaulum, W.E., I. Sci. Food Agri., 719-726, 1964.
8. Ellin, D.G., J. Fish Res. Bd. Canada, 21(1) 115-131, 1964.
9. Hewitt, M.R., Bull International Institute of Refrigeration Li(1)120-121, 1971
10. Badder, Fishing News Interational 6(1) 74-75, 1967.
11. 李應昊 韓鳳活 金用根 金散三, 金山水大研報, 12(1), 25 (1959)
12. 李應昊 成落珠 河璫桓 鄭萬鏞; Kroean J. Food Sci. Technol., 8(4) 1976.
13. 田中武夫, New Food Industry 11(6), 1969.
14. 安明秀·尹瑞石, 誠信女師大 研究論文集 第10輯p.133 (1977)
15. Folin-Lowery 法, Ricel chem., 7, 469, 1914.
- 16) Gerke, C.W., Don Reach, J. Chromatogr., 53, 171, 1970.
- 17) Miyauchi, D.T., Fish Industrial Res, 2(2), 13-20, 1963.