

멸치를 이용한 식품가공용 중간소재의 동결저장안정성

박희열 · 오광수* · 이응호**

국립수산기술훈련소

*통영수산전문대학 수산가공과, **부산수산대학 식품공학과

Frozen Storage Stability of the Frozen Seasoned Anchovy Meat Products

Hee-Yeol Park, Kwang-Soo Oh* and Eung-Ho Lee***

National Fisheries Technical Training Centre, Pusan

*Dept. of Fisheries Processing, National Tong-Yeong Fisheries Technical College, Chungmu

**Dept. of Food Science & Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan

Abstract

In present paper, we investigated the quality stability of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$. The pH and VBN contents of the products revealed a tendency to increase slightly during frozen storage 150 days. Viable cell counts and histamine contents of products are $0.8\text{-}2.6 \times 10^5/\text{g}$, $70.6\text{-}76.7 \text{ mg}/100 \text{ g}$, respectively. In changes of fatty acid composition, percentage of polyenes such as eicosapentaenoic, docosahexaenoic acid slightly decreased, while that of saturates and monoenes increased during frozen storage. The results of changes in POV, TBA values, color values, drips and salt extractable nitrogen contents during frozen storage showed that lipid oxidation and freeze denaturation of products could be retarded, and flavor could be enhanced by adding 0.2% sodium erythorbate and 12.8% emulsion curd.

Key word: frozen storage stability, seasoned anchovy meat

서 론

멸치를 보다 효율적으로 이용하기 위한 일련의 연구로서 저자 등은 전보⁽¹⁾에서 각종 조리재료 및 식품가공용 중간소재로서 이용할 수 있는 냉동멸치조미육의 가공조건 및 각 식품성분에 관해서 보고하였다. 본 보에서는 냉동멸치조미육제품의 저장안정성을 살펴보기 위해서 본 시제품을 동결저장하면서 저장 중 품질안정성에 대하여 실험하였다.

재료 및 방법

시료

실험에 사용된 냉동멸치조미육제품(C) 및 (A)의 가공조건은 전보⁽¹⁾와 같다. 제품(A)는 대조구인 제품

(C)에 비해 성분조정 및 풍미를 향상시키고 지방산화를 억제시키기 위해 유헤커어드, sodium erythorbate를 첨가한 것으로 이들의 첨가가 $-25 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 동결저장 중 품질안정성에 미치는 효과를 비교, 검토하였다. 제품(C) 및 (A)의 각 첨가물 조성은 Table 1에 나타내었다.

실험방법

pH는 시료에 약 10배량의 순수물을 가한 후 균질화시켜 pH meter (Fisher 630)로써 측정하였고, 휘발성염기질소는 Conway unit를 사용하는 미량확산법⁽²⁾으로 측정하였다.

생균수는 A.P.H.A 방법⁽³⁾에 따라 10진 희석법으로 희석하고 표준한천평판배지를 사용하여 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24~48시간 배양하여 나타난 집락수를 계측하였다. Histamine 함량은 河端의 방법⁽⁴⁾에 준하여 이온교환컬럼 크로마토그래피법으로 정량하였다.

과산화물값은 A.O.A.C.법⁽⁵⁾에 따라, TBA 값은 Tarladgis 등⁽⁶⁾의 수증기 증류법으로 측정하였고, 시

Corresponding author: Kwang-Soo Oh, Department of Fisheries Processing, National Tong-Yeong Fisheries Technical College, 445 Inpyung-dong, Chungmu, 650-160

Table 1. Recipes for frozen seasoned anchovy meat products (%)^{a)}

	Product(C)	Product(A)
Table salt	0.5	0.5
Sugar	2.0	2.0
Monosodium glutamate	0.2	0.2
Sodium bicarbonate	0.4	0.4
Polyphosphate	0.2	0.2
Soybean protein	3.0	3.0
Onion powder	0.3	0.3
Garlic powder	0.1	0.1
Ginger powder	0.1	0.1
Emulsion curd ^{b)}	—	12.8
Sodium erythorbate	—	0.2

a) % to anchovy meat

b) soybean protein : water : soybean oil = 1:5:2, w/w

료의 갈변도는 Hirano 등의 방법⁽⁷⁾에 따라 시료에 2배량의 66% 에탄올 용액을 가하여 균질화시켜 추출액을 조제한 후 430 nm에서 흡광도를 측정하였다. 지방산 조성은 Bligh와 Dyer 법⁽⁸⁾에 따라 총지방질을 추출하여 Metcalfe와 Schmist의 방법⁽⁹⁾으로 검화, 메틸화시켜 지방산 메틸에스테르를 조제한 후 GLC(Shimadzu GC-7AG)로써 분석하였다. 분석조건 및 각 지방산의 동정법은 전보⁽¹⁰⁾와 같다. 제품 저장 중 고도불포화 지방산의 산화분해 정도는 Takiguchi의 방법⁽¹¹⁾에 따라 palmitic acid(16:0)에 대한 eicosapentaenoic acid(20:5) 및 docosahexaenoic acid(22:6)의 비율로 표시하였다.

시료의 색조변화는 직시색차계(日本電色, ND-1001DP)를 사용하여 제품표면의 색조에 대한 L 값(명도), a 값(적색도), b 값(황색도) 및 ΔE 값(색차, 갈변도)을 측정하여 표시하였다.

시료의 염용성질소량은 石川의 방법⁽¹²⁾, 보수력 및 유리드립, 가압드립은 田中の 방법⁽¹³⁾에 따라 측정하였다.

결과 및 고찰

동결저장 중 냉동멸치조미육제품(C), (A)의 pH 및 휘발성염기질소량의 변화는 Table 2와 같다. pH는 제품(C), (A) 모두 저장 150일 동안 약간씩 증가하였고, 휘발성염기질소 역시 동결저장 중 증가하는 경향이었으나 대체로 큰 변화는 없었다. 휘발성염기질소량의

Table 2. Changes in pH and volatile basic nitrogen (VBN) contents of frozen seasoned anchovy meat products during storage at -25±2°C

Storage days	pH		VBN(mg/100g)	
	Product(C)	Product(A)	Product(C)	Product(A)
0	7.43	7.37	28.5	26.2
30	7.44	7.36	29.2	26.6
60	7.46	7.36	30.2	27.3
90	7.50	7.38	29.6	27.1
150	7.50	7.40	31.9	27.7

Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1.

Table 3. Changes in viable cell counts and histamine contents of frozen seasoned anchovy meat products during storage at -25±2°C

Storage days	Viable cells(x 10 ⁵ /g)		Histamine(mg/100g)	
	Product(C)	Product(A)	Product(C)	Product(A)
0	1.9-2.6	1.5-1.6	74.1	70.6
30	1.3-1.9	1.0-1.3	74.5	73.0
60	1.3-1.9	1.1-1.4	75.3	72.2
90	1.1-1.5	0.8-1.5	76.7	74.8
150	1.2-1.3	0.8-1.0	76.2	73.9

Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1.

증가는 동결저장 중 제품 중의 인지지방질의 산화나 TMAO의 환원에 의해 생성되는 저급염기성 물질에 기인되는 것으로 추정되며⁽¹⁴⁾, 이에 따라 pH도 약간씩 상승하는 것 같다.

냉동멸치조미육제품의 식품위생학적 안전성을 살펴보기 위하여 동결저장 중 각 제품의 생균수와 histamine 함량의 변화를 측정하였다. Table 3에서와 같이 생균수는 제품제조 직후 1.5~2.6×10⁵/g 이었고, 제품(C) 및 (A) 모두 동결저장 중 약간씩 감소하는 경향이였다. 이는 동결로 인하여 미생물이 사멸 또는 발육이 억제되었기 때문이다. 알레르기성 식중독 원인물질인 histamine의 경우 동결저장 중 제품(C) 및 (A) 모두 약간씩 증가하였으나 큰 변화는 없었다.

냉동멸치조미육제품은 지방함량이 비교적 많고 고도 불포화지방산을 많이 함유하고 있으므로 동결저장 중 지방질의 산패가 문제가 될 것으로 보아 동결저장 중 TBA 값 및 과산화물값의 변화를 측정하였다. Fig.1에서와 같이 TBA 값의 경우 동결저장 30일째까지 증가하다가 그 후 감소하는 경향을 나타내었으며 대조제품(C)에 비해 제품(A)의 변화폭이 적었다. 과산화물

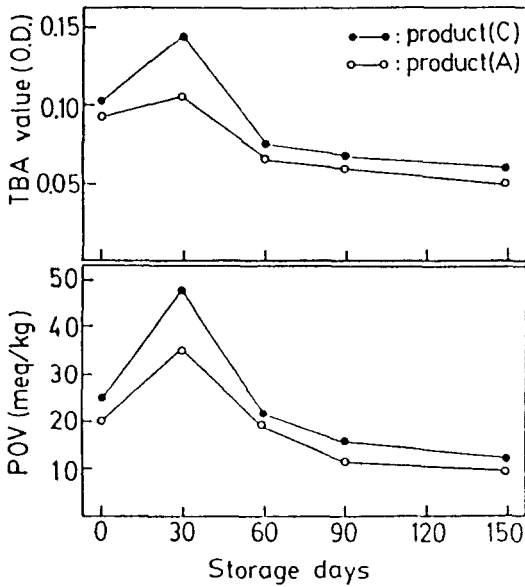


Fig. 1. Changes in TBA and peroxide value of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$. Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1.

값 역시 제품 (C), (A) 모두 저장 30일째 각각 48.5 meq/kg, 35.2 meq/kg 으로 최고값을 나타내었으나 그 후 급속히 감소하여 동결저장 150일째에는 9.1~12.0 meq/kg 정도의 값을 나타내었다. Fig.1에서 알 수 있듯이 동결저장 중에도 제품의 지방질 산패가 서서히 일어나고 있었으며⁽¹⁴⁾, 항산화제로서 sodium erythorbate를 첨가함으로써 본 시제품의 지방질산패를 어느 정도 억제시킬 수 있었다.

동결저장 중 냉동멸치조미육제품의 갈변 정도를 측정 한 결과는 Fig.2와 같다. 제품 (C), (A) 모두 저장 150일 동안 갈변도가 증가하는 경향이였으며 대조제품 (C)가 제품 (A)에 비해 증가폭이 컸다. 上野⁽¹⁵⁾는 1%의 sodium erythorbate 용액에 어육을 침지한 다음 동결저장하면 지방산패 및 변색방지에 탁월한 효과가 있으며, tocopherol 과 병용하면 상승효과가 있다고 하였다.

동결저장 중 냉동멸치조미육제품의 표면에서의 L 값 (명도), a 값 (적색도), b 값 (황색도) 및 ΔE 값 (갈변도)의 변화는 Table 4 와 같다. 저장기간이 경과함에 따라 제품 모두 L 값은 감소하고 a 값, b 값 및 ΔE 값은 약간씩 증가하는 경향이었고, 전반적으로 제품 (A)의 색조가 대조제품 (C)에 비해 안정하였다. 이같은 제

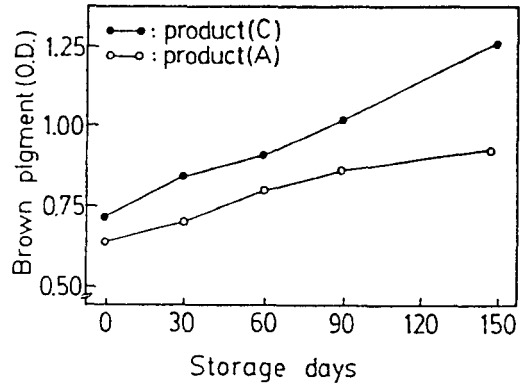


Fig. 2. Changes in brown pigment formation of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$. Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1.

Table 4. Changes in color value of surface of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$

Color value	Sample	Storage days			
		0	50	100	150
L	Product(C)	36.0	36.0	36.4	34.0
	Product(A)	38.1	37.8	38.0	36.6
a	Product(C)	0.0	0.7	0.4	1.2
	Product(A)	-0.1	0.4	0.4	0.8
b	Product(C)	4.5	5.6	5.9	6.5
	Product(A)	4.7	5.4	5.3	5.9
ΔE	Product(C)	60.5	60.6	60.9	61.8
	Product(A)	57.0	58.6	58.5	59.2

Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1.

품의 색조 및 갈변도의 변화는 근육색소인 myoglobin 이나 hemoglobin 같은 색소의 산화변색, 지방질의 산화에 따른 갈변물질의 생성 등에 기인한 것으로 생각된다.

동결저장 중 각 제품의 지방산조성의 변화는 Table 5와 같다. 저장 150일 동안 제품의 지방산조성의 변화는 22:6, 20:5 등 고도불포화지방산의 조성비는 약간씩 감소하는 반면 16:0 및 18:1을 주체로하는 포화산 및 모노엔산은 상대적으로 약간씩 증가하는 경향이었고 그 변화폭은 대조제품 (C)가 제품 (A)에 비해 다소 컸다. 한편 저장 중 고도불포화지방산의 산화안정성을 보기 위해 Takiguchi의 방법⁽¹¹⁾에 따라 16:0에 대한 20:5 및 22:6의 비율(22:5+22:6/16:0)을 검토해 본 결과 대조제품 (C)의 경우는 동결저장 120일

Table 5. Changes in fatty acid composition of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$ (area %)

Fatty acid	0 day		60 day		120 day	
	(C)	(A)	(C)	(A)	(C)	(A)
12:0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
14:0	5.7	3.2	6.2	3.4	6.4	3.4
15:0	0.5	0.3	0.6	0.3	0.6	0.3
16:0	17.9	15.1	20.4	15.1	20.6	15.5
17:0	1.6	0.8	1.2	0.7	1.1	0.6
18:0	4.7	4.5	4.7	4.3	4.7	4.7
20:0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.2	1.1
22:0	0.8	0.3	0.5	0.3	0.6	0.2
Saturates	32.8	25.3	34.7	25.2	35.3	25.8
16:1	9.7	5.4	9.4	5.7	9.3	5.7
18:1	13.3	17.2	15.0	17.2	14.4	17.5
20:1	2.5	1.3	1.9	1.5	2.7	1.7
22:1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3
Monoenes	25.6	24.0	26.5	24.6	26.5	25.2
18:2	5.1	26.5	4.8	26.9	5.9	26.6
18:3	4.6	6.1	3.9	5.9	3.9	5.5
18:4	0.5	0.3	0.1	0.2	0.4	0.8
20:4	5.2	2.5	5.2	2.8	5.0	2.4
20:5	9.1	5.9	9.2	5.4	8.5	5.2
22:2	2.3	0.9	1.4	0.8	1.1	0.5
22:4	0.6	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
22:5	1.2	0.5	0.9	0.5	1.0	0.6
22:6	13.0	7.8	13.0	7.6	12.3	7.3
Polyenes	41.6	50.6	38.7	50.2	38.3	49.0
20:5+22:6/16:0	1.24	0.91	1.09	0.86	1.01	0.81

Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1

동안 약 19%가 감소한 반면, 제품(A)는 11% 정도 감소하였다. 이상의 결과에서 하산화제로서 sodium erythorbate를 첨가함으로써 제품의 색조변화 및 고도불포화지방산의 산화를 억제시킬 수 있음을 알 수 있었다.

어육을 동결저장하면 저장기간이 경과할수록 냉동변성이 일어나 염용성단백질의 불용화 및 육의 보수력이 점차 저하되어 가공적성이 현저히 떨어지므로 이를 되도록 억제시켜야 한다. 멸치조미육제품의 동결저장 중 유리드립과 가압드립량의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 드립량은 동결저장기간이 경과함에 따라 점차 증가하는 경향이었고, 유리 및 가압드립 모두 대조제품(C)가 제품(A)에 비해 많았다. 드립량은 동결온도의 영향을 크게 받으며, 염용성단백질의 용해도와 밀접한 상관관계가 있다고 田元 등⁽¹⁶⁾은 보고한 바 있다.

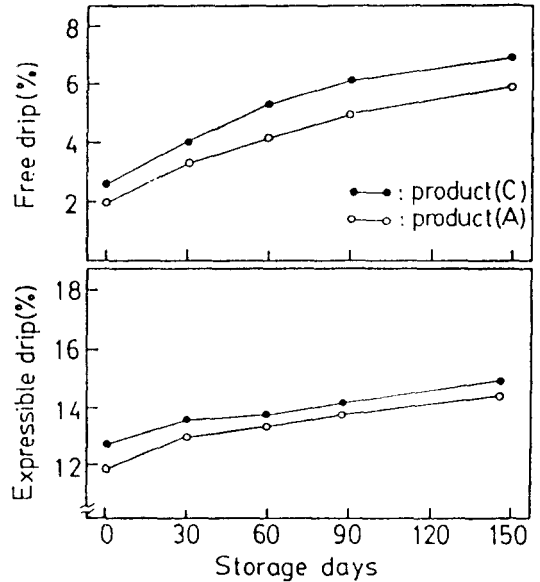


Fig. 3. Changes in free and expressible drip of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1.

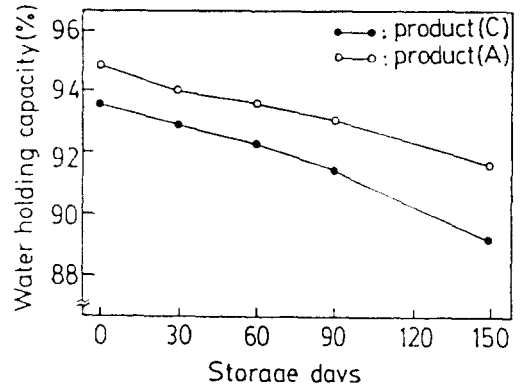


Fig. 4. Changes in water holding capacity of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Product(C), (A) : refer to the comment in Table 1.

동결저장 중 각 제품의 보수력의 변화는 Fig.4와 같이 동결저장기간이 경과할수록 보수력이 감소하고 있었고, 역시 대조제품(C)에 비해 제품(A)의 변화폭이 적었다.

동결저장 중 멸치조미육제품의 염용성질소량의 변화는 Fig.5와 같다. 제품 모두 염용성질소량은 감소하는 경향으로 동결저장 150일 동안 제품(A)는 염용성질소의 약 31%가 불용화된 반면, 대조제품(C)의 경우는 약

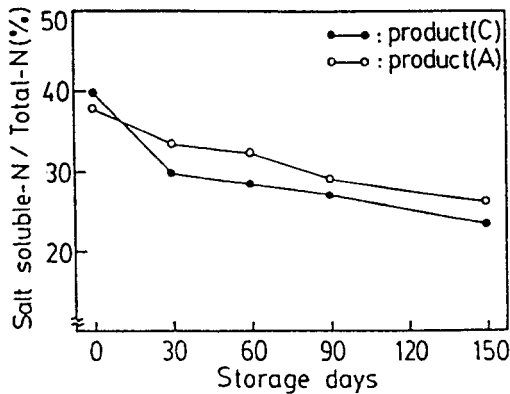


Fig. 5. Changes in salt soluble-N/total-N of frozen seasoned anchovy meat products during storage at $-25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Product (C), (A) : refer to the comment in Table 1.

40%가 불용화되어 제품(A)의 변성율이 다소 낮음을 알 수 있었다. 이는 저장 중 단백질변성을 촉진하는 변성촉진인자⁽¹⁷⁾의 생성이 제품(A)에서 다소 억제되었기 때문으로 추정된다.

이상 냉동멸치조미육제품의 가공조건 및 저장안정성에 관하여 살펴본 결과 본 시제품(A)는 멸치햄버거, 스테이크 등과 같은 조리재료 및 식품가공용 중간소재로서 충분히 이용할 수 있으며 저장안정성이 있는 제품이라고 판단되며, 특히 경제성이 떨어지는 대멸을 효율적으로 소비할 수 있을 것으로 보인다.

요 약

냉동멸치조미육제품의 저장안정성을 살펴보기 위해 본 시제품을 동결저장하면서 저장 중 품질안정성에 대하여 실험하였다. 동결저장 중 멸치조미육제품의 pH 및 휘발성염기질소량은 점차 약간씩 증가하는 반면, 생균수는 $0.8 \sim 2.6 \times 10^5/\text{g}$ 범위로 저장 중 감소하는 경향이였다. Histamine 함량은 $70.6 \sim 76.7 \text{ mg}/100\text{g}$ 범위로 식품위생학적 면에서 안전하였다. 동결저장 중 고도불포화지방산의 조성비는 점차 감소하는 반면 포화산, 모노엔산은 상대적으로 약간씩 증가하였다. 고도불포화지방산의 산화분해 정도, 유지특가, 색조의 변화 및 단백질의 냉동변성 정도를 측정된 결과 유헤커어드 및 sodium erythorbate를 첨가함으로써 제품의 지방산패, 단백질변성을 다소 억제시킬 수 있었다. 이상의 결과에서 본 시제품(A)는 동결저장 150일 동안 품질이

안정하게 유지되었으며 식품가공용 중간소재로서 충분히 이용가능하다는 결론을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1988년 충무 기선권현망수협 의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. 오광수·노락현·이용호·박희열 : 멸치를 이용한 식품가공용 중간소재의 가공. 한국식품과학회지, 21(4), 498 (1989)
2. 日本厚生省編 : 食品衛生指針 - I. 揮發性鹽氣窒素. p. 30(1960)
3. A.P.H.A. : Recommended procedures for the bacteriological examination of sea water and shellfish. 3rd ed., A.P.H.A. Inc., New York, p.17(1970)
4. 河端俊治 : 히스타민의 이온교환 크로마토그래피 - 水産生物化學·食品學實驗書. 恒星社厚生閣, 東京, p. 300(1974)
5. A.O.A.C. : Official method of analysis. 12th ed., Assoc. of offic. Agr-Chemist., Washington D.C., p. 487(1975)
6. Tarladgis, B.G., Watts, B.M. and Younathan, M.T. : A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid food. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 44(1960)
7. Hirano, T., Suzuki, T. and Suyama, M. : Changes in extractive components of bigeye tuna and pacific halibut meats by thermal processing at high temperature of Fo values of 8 to 21. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 53(8), 1457(1987)
8. Bligh, E.G. and Dyer, W.J. : A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911(1959)
9. Metcalfe, L.D. and Schmist, A.A. : Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, 38, 514(1966)
10. 오광수·노락현·김정균·이용호 : 천연 및 양식산 넙치의 지방질성분. 한국식품과학회지, 20(6), 878(1988)
11. Takiguchi, A. : Lipid oxidation and hydrolysis in dried anchovy products during drying and storage. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 53(8), 1463(1987)
12. 石川宣次 : 마이ワシのねり製品化および冷凍すり身化試

- 驗 - II. 東海水研報, 94,37(1978)
13. 田中武夫: 北洋産冷凍スケトウダラの鮮度と品質との關係 - I. 東海水研報, 60, 143(1969)
14. 이응호: 수산가공학. 선진문화사, 서울, p.68(1985)
15. 上野浩哉: 水産物に對するエリソルビン酸ナトリウムの酸化防止作用, *New Food Industry*, 24(9), 58(1982)
16. 田元馨, 木田健浩, 季理尊壽: スケトウダラの鮮度と冷凍フィッシュブロックの品質. 北水試月報, 30(10), 32(1973)
17. 庄野彦, 豊水正道: 魚肉 低温貯藏中における脂質構成脂肪酸の變化. 日水誌, 37(9), 912(1971)
(1989년 5월 18일 접수)