

# 冷凍고기풀의 凍結-解凍 反復에 의한 物理·化學的 性質 및 物性變化

崔賢美·金武男·全順實·李根泰\*

釜山女子大學 食品營養學科

\*釜山水產大學 食品工學科

## Changes in Physicochemical and Rheological Properties of Fish Meat Paste during Repeated Freezing and Thawing Process

Hyeon-Mee CHOI, Mu-Nam KIM, Soon-Sil CHUN, Keun-Tai LEE\*

*Department of Food and Nutrition, Pusan Women's University,*

*Pusan 607-737, Korea*

*\*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,*

*Pusan 608-737, Korea*

Physicochemical changes were investigated during repeated freezing and thawing processes using fish meat paste of alaska pollack (*Theragra chalcogramma*). During repeated thawing process, the solubility of myofibrillar protein,  $Ca^{++}$ -ATPase activity, water holding capacity (WHC), electrophoretic patterns and rheological properties were evaluated at various thawing temperatures. Solubility of myofibrillar protein and  $Ca^{++}$ -ATPase activity were decreased with increasing thawing temperatures. Thawing temperatures and the frequency of freezing and thawing processes did not affect WHC significantly. Upon repeated freezing and thawing cycles, electrophoretic patterns showed that only the amount of myosin heavy chain was decreased, whereas the amount of actin remained constant. Young's modulus for viscoelasticity of fish meat pastes increased with increasing thawing temperatures and the value showed maximum at third cycle and decreased thereafter.

### 서 론

식량 자원의 효과적인 이용과 식생활의 변천에 따라 일시 다핵성이며 선도저하가 빨라 상품가치가 떨어지는 정어리, 쥐치, 고등어, 명태 등의 어육을 원료로 하여 이용 가치를 높이는 방법으로서 냉동고기풀을 제조하고 있다.

특히, 우리나라와 일본의 경우 냉동고기풀을 원료로 한 연제품이나 가공식품은 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며 최근에는 미국, 캐나다 등지에서도 냉동고기풀을 원료로 한 高次 가공제품을 개

발함으로써 종래 냉동고기풀 제품의 기능성, 저장성, 물성 및 화학적인 기초자료 등에 관한 재검토가 이루어지고 있다.

Yamashita 등(1986)은 저온저장중 어육 연제품의 물성에 미치는 각종 첨가물의 영향에 대하여 보고하였다. 최근에 이르러서야 냉동고기풀 자체에 대한 연구가 시작되었으며 특히, Iso 등(1983)은 가열에 의한 냉동고기풀의 물성변화에 관하여 보고하였고 Yasui 등(1987)은 동결저장중의 물리화학적 변화를 조사하였다.

또한 船上에서 제조한 냉동고기풀은 수송 및 보

판을 위하여 동결시키기 때문에 이를 원료로 하여 새로운 제품을 제조하는 경우에는 解凍과정을 거쳐야 하므로 凍結-解凍 과정에서 물리화학적 변화가 품질저하의 문제점으로 대두된다. 凍結식품의 解凍에 관한 연구로는 凍結-解凍 반복조작에 의한 점도와 성질에 관한 연구(Kim 등, 1986)와 동결어의 공기해동에 따른 변화(Nishimoto and Aoki, 1971), 동결어의 최적해동조건에 관한 연구(Miki 등, 1984, Kozima 등, 1977) 등이 있다. 따라서 본 연구에서는 최종 제품인 연제품의 물성을 개량하기 위한 기초자료를 얻기 위해 연제품의 원료로 많이 사용되고 있는 冷凍고기풀 자체의 변화들을 검토하였다. 즉, 冷凍고기풀을 解凍방법(냉장고: 5℃, 유수: 15℃, 실온: 25℃)을 달리하여 凍結-解凍 조작의 반복에 의한 연용성단백질, Ca<sup>2+</sup>-ATPase 활성, 전기영동분석 등 화학적인 변화와 冷凍고기풀의 물성변화를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

본 실험에 사용한 시료는 北洋에서 어획한 명태 (*Theragra chalcogramma*)를 원료로 한 船上冷凍고기풀 block(중합인산염; 0.2%, sorbitol; 4%, sugar; 4%) 20kg을 4×4×4(cm)의 정육면체로 잘라 polyethylene vinyl막으로 2겹 씩 다음 -35℃의 동결고에 저장하였다.

### 2. 실험방법

1) 일반성분; 일반성분은 상법에 따라 측정하였다.

2) 해동; 5℃해동은 냉장고에서, 15℃해동은 流水로써, 또한 25℃해동은 실온에서 자연해동시켰으며 이 때 해동의 종결은 정육면체 冷凍고기풀의 중심온도가 0℃에 달하는 시간으로 하였으며 온도는 Digital Thermometer(FLUKE)로 측정하였다.

3) 근원섬유 단백질의 추출 및 정량: 근원섬유 단백질의 추출방법은 Noboru 등(1979)의 방법으로 추출하였으며 단백질의 정량은 Umemoto(1966)가 개량한 biuret법으로 측정하였다.

4) 근원섬유 단백질의 용해도: 용해도는 근원섬유 단백질을 추출한 다음 이것을 5mg/ml로 농도를 조절한 후 1.0M KCl-40mM Borate(pH 7.5)를 동량 넣어서 60분 동안 ice bath에서 단백질을 추출하고 15분간 원심분리한 다음 그 상청액을 Umemoto가 개량한 biuret법으로 측정하였다.

5) Ca<sup>2+</sup>-ATPase활성: Ca<sup>2+</sup>-ATPase활성은 高士 등(1970)의 방법으로 측정하였다. 유리된 무기인산은 Fisk-Subbarow의 변법(Arai 등, 1973a, 1973b)으로 비색정량하였다.

6) 보수력(Water Holding Capacity): Kim 등(1978)의 방법을 개량하여 polyallomer재질로 만들어진 원심판 속에 여과지를 넣고 그 위에 구멍이 여러개 뚫린 판을 얹은 다음 sieve에 싼 시료를 12,000rpm으로 1시간 동안 원심분리시켜 감소된 시료의 중량으로부터 분리된 수분량을 계산하였으며 보수력은 시료에 대한 분리된 수분량의 백분율로서 표시하였다.

7) 단백질의 전기영동: 전기영동용 시료는 Numakura 등(1985)의 방법으로 전단 단백질을 추출한 후 농도를 1.444mg/ml로 조절하였다. 전기영동은 Laemmli법으로 행하였으며 band의 intensity는 spectrophotometer gel scanner로 측정하였다.

8) 물성변화: 동결고(-35℃)에 보관한 冷凍고기풀을 5℃, 15℃, 25℃ 온도별로 해동시킨 후 30℃에서 1시간 setting시킨 것을 물성 측정용 시료로 하였다. Universal testing machine(Instron, Model 1000)을 이용하여 Table 1과 같은 물성 측정조건으로 crosshead piston을 천천히 하강시켜 시료의 표면에 밀착시킨후 Boussinesq(1975)의 A식에 의하여 Young계수로 나타냈다. 또한 Poisson's ratio (r)는 Montejano(1982, 1983)의 연구 결과 어육 gel에 대하여 제시한 값인 0.484로 하였다. 그리고 시료는 15% 변형율을 사용하였으며, 또한 剪斷速度에 따른 Young계수의 변화는 Fig. 1에 나타난 것처럼 전단속도가 4mm/min이하의 범위에서는 전단속도가 증가함에 따라 Young계수는 감소하였고, 4~11mm/min구간에서는 영향이 없었으나 11mm/min이상에서는 다소 감소하는 경향이 있었다. 따라서 본 실험에서는 전단속도의 영향이 없는 범위에서 비교적 빠른 속도인 10mm/min을 실험조건으로 사용하였다.

$$E = \frac{F}{d} \cdot \frac{1-r^2}{2R} \dots\dots\dots (A)$$

- 여기서, E: Young's Modulus [Pa]  
 F: Force [N]  
 d: Deformation distance [m]  
 r: Poisson's ratio [-]  
 R: Radius [m]

Table 1. Operational condition for Universal testing machine.

Sample size(cm)	2.0×2.0×2.0
% deformation	15
Crosshead speed(cm/min)	10
Chart speed(cm/min)	10
Weight of load cell(kg)	5

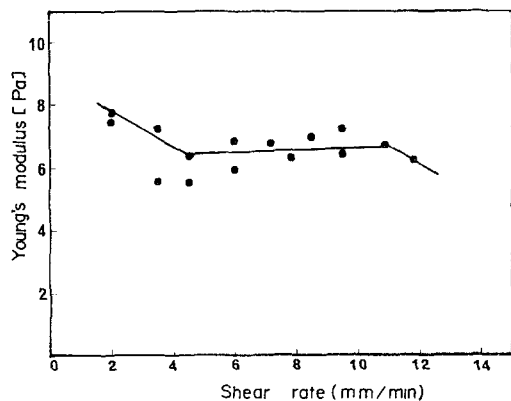


Fig. 1. Variation of Young's modulus with different shear rates.

### 결과 및 고찰

#### 1. 냉동고기질의 일반성분

시료 냉동고기질의 일반성분은 Table 2와 같다.

Table 2. Approximate composition of fish meat paste (unit: %)

Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude ash
74.44	17.60	0.29	0.37

#### 2. 0.1M KCl용액에 대한 용해도

Fig. 2는 0.1M KCl용액에 대한 단백질의 용해도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 염용성 단백질의 용해도는 해동온도가 높을수록 감소폭이 크게 나타났다. 이 용해도의 감소는 Light Mero Myosin의 응집에 기인하는 것으로 추측된다. 이 결과는 단백질의 상호 반응속도는 온도가 높을수록 빨라진다는 Deng 등(1976)의 보고와 유사하였다. 그리고 단백질의 변화를 Fig. 3에 나타냈는데 이것은 염용성 단백질의 용해도와 비슷한 경향이였다.

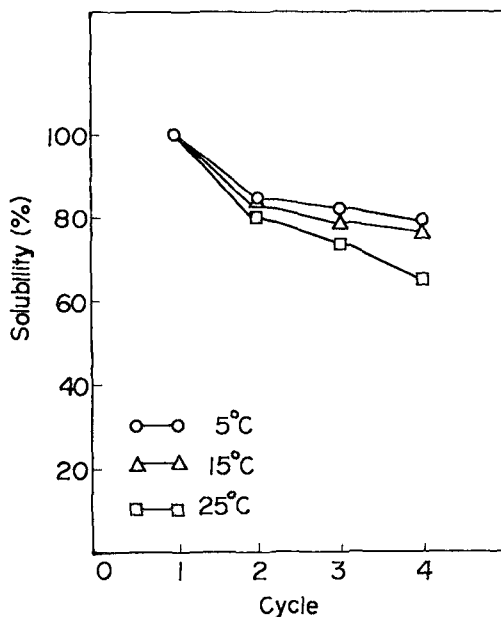


Fig. 2. Changes in solubility of salt soluble protein upon repeated freezing and thawing.

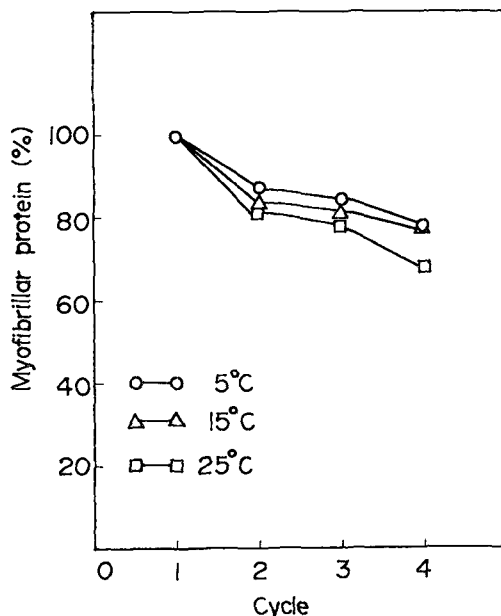


Fig. 3. Changes in the amount of myofibrillar protein upon repeated freezing and thawing.

#### 3. Ca<sup>2+</sup>-ATPase활성변화

단백질 변성 지표중의 하나인 ATPase활성에 있어서 해동방법에 따른 변화를 Fig. 4에 나타냈다.

이 결과에 의하면 凍結-解凍 반복조작을 4회 행하였을 경우에 잔존활성은 단백질의 용해도 변화 보다는 다소 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 특히, 25℃해동 시료에서 가장 감소폭이 큰 것은 Myosin의 고온에 의한 Myosin head부분의 응집에 의해 ATPase활성부위가 변화기 때문이라고 생각된다. 또한 비교적 저온에서 실험을 하였는데도 불구하고 전체적으로 감소가 다소 큰 것은 시료로 사용한 명태에 있어서 ATPase활성의 안정성이 낮기 때문으로 생각된다(川島 등, 1973, 加藤 등, 1977).

4. 보수력(Water Holding Capacity)

일반적으로 연제품에 있어서 탄력과 압출수분과는 밀접한 상관관계가 있다. 각 해동 조건별로 凍結-解凍 반복조작에 따른 보수력의 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 凍結-解凍 조작을 4회 반복한 결과 해동온도별로 현저한 차이는 없었다. 그러나 전체적으로 약간 감소하는 것은 단백질의 변성에 기인하는 것으로 생각되며 이것은 첨가된 중합인산염(0.2%)으로 인한 수화력향상의 영향도 하나의 원인으로 추정된다. 또한 본 실험에서 큰 차이가 나지 않는 것은 각 해동조건에서 단백질의 망상구조가 그다지 형성되지 않은 것에도 한 원인이 있는 것으로 생각된다.

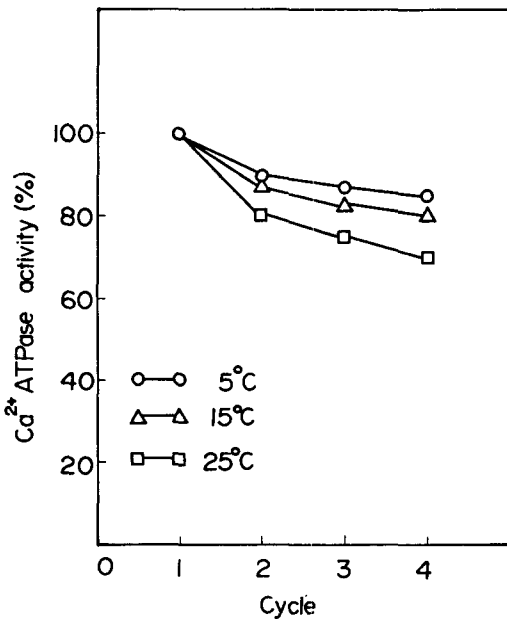


Fig. 4. Changes in Ca<sup>2+</sup>-ATPase activity of myofibrils upon freezing and thawing.

5. 단백질의 전기영동

5℃에서 해동한 시료를 단백질 양이 gel당 80μg 되게 하여 전기영동한 후 scanning한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 이 그림에서 나타난 바와같이 actin양은 거의 일정하나 다른 성분들 특히, Myosin heavy chain양의 감소는 cycle이 거듭됨에 따라 현저하였다. 따라서 actin을 내부 기준물질로 하여 Myosin head부분에 존재하는 ATPase활성 부위의 변화보다 Myosin heavy chain(rod)의 회합으로 인한 용해도의 감소가 먼저 일어났다고 생각된다.

6. 물성변화

일반적으로 식품의 물리적 성질을 나타내는 방법으로서 hardness, elasticity, cohesiveness 등과 같은 상대값 또는 비교값으로 표현되므로 절대적 성질을 해석하기에는 많은 문제점이 있다. 따라서 본 실험에서는 시료의 절대적인 물성을 표현하는 방법으로서 Young계수를 측정하였다. 해동조건에 따른 Force-deformation curve를 토대로 한 해동온도별 Young's modulus의 변화를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 시료간의 차이는 그다지 크지 않으나 전체적으로 증가하는 경향을 나타내다가 4번째 cycle에서 25℃해동 시료는 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 5℃ 및 15℃시료는 3번째 cycle에서 거의

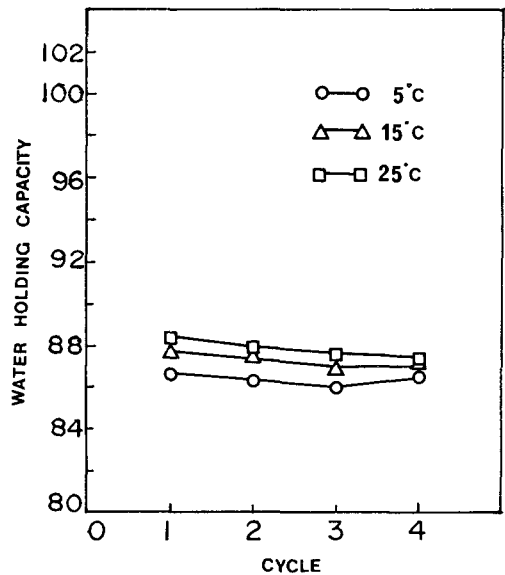


Fig. 5. Changes in water holding capacity of fish meat paste upon repeated freezing and thawing.

setting이 완료되었음을 알 수 있다. 그런데 보수력 측정결과와 관련하여 보면 보수력이 그다지 변하지 않았는데도 불구하고 Young계수는 증가하는 경향이였다. Young계수 측정시 사용된 시료는 매 cycle마다 30℃에서 1시간씩 setting시킨 것으로 직접적인 비교는 다소 어려우나 보수력이 큰 시료가 Young계수도 크므로 보수력과 Young계수와는 상

관관계가 있다고 생각된다. 또한 두번째 cycle부터 5℃해동 시료가 15℃해동 시료보다 Young계수가 다소 높았다. 이것은 단백질의 열에 대한 변성 즉, gel화와는 다른 mechanism으로, Wu(1985)가 보고한 저온 setting의 효과로 생각되며 그 mechanism은 차후의 흥미있는 연구가 될 것으로 생각된다.

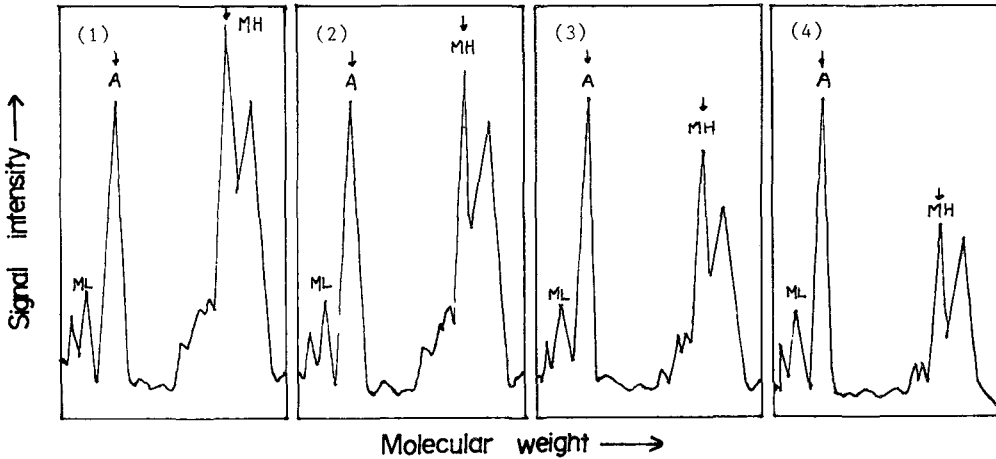


Fig. 6. Electrophoretic patterns of fish meat paste thawed at 5°C.  
 : (1) first thawing, (2) second thawing, (3) third thawing, (4) fourth thawing.  
 A : Actin  
 ML: Myosin light chain  
 MH: Myosin heavy chain

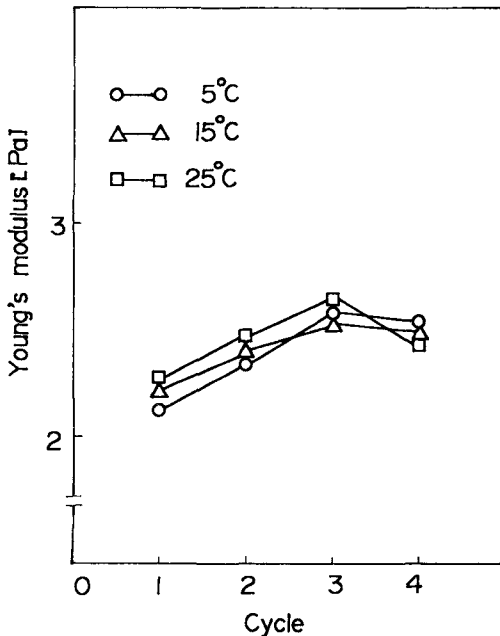


Fig. 7. Changes in Young's modulus of fish meat paste upon repeated freezing and thawing.

### 결론 및 요약

명태를 원료로 한 냉동고기풀을 -35℃에서 동결시킨 다음 해동, 동결과정을 4회 반복하면서 매 해동시마다 온도별로 측정된 결과, 염용성단백질의 경우 첫번째 凍結-解凍시의 값에 비해 5℃해동의 경우 22%, 15℃는 23%, 25℃는 32%의 감소율을 보임으로서 해동온도가 증가할수록 감소율이 증가하였다. Ca<sup>2+</sup>-ATPase활성 또한 5℃는 90%, 15℃는 86%, 25℃는 80%로 해동온도가 증가함에 따라 활성이 감소하였다. 보수력은 해동온도가 높을수록 다소 높은 값을 보였으나 凍結-解凍을 반복하는 과정에서는 거의 변화가 없었다. 전기영동한 단백질을 scanning한 결과 actin의 양은 거의 일정하나 凍結-解凍이 반복함에 따라 Myosin heavy chain이 다소 감소하였으며 Myosin light chain은 그다지 큰 변화가 없었다. Young계수는 해동온도가 높을수록 높은 값을 보였고 凍結-解凍 반복과정에서는 3회까지는 증가하였으나 그 이후에는 다소 감소하는 경향이였다.

참 고 문 헌

- Arai, K. and R. Takashi. (1973a). Studies on muscular proteins of fish XI; Effect of freezing on denaturation of actomyosin ATPase carp muscle. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 39(5), 553~511.
- Arai, K. and M. Fukuda. (1973b). Studies on muscular proteins of fish XII; Effects of temperature on denaturation of actomyosin ATPase from carp muscle. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 39 (6), 625~631.
- Boussinesq, J. (1975). Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastique. Paris.
- Deng, J., R. T. Toledo and D. A. Lillard. (1976). Effect of temperature and pH on protein-protein interaction in actomyosin. J. Food Sci. 41, 273~277.
- Iso, N., H. Mizuno, T. Saito, F. Ohzeki and N. Kurihara. (1983). The changes of the rheological properties of surimi (Minced fish meat) by heating. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 50(6), 1045~1049.
- Kim, B. Y., D. D. Hamann, T. C. Lanier and M. C. Wu. (1986). Effects of freeze-thaw abuse on the viscosity and gel forming properties of surimi from two species. J. Food Sci. 51, 951~956.
- Kim, M. N., S. J. Jo, K. H. Lee and J. H. Choi. (1978). A study on water holding capacity of fish meat paste products. J. Korean Soc. Food & Nutr. 7(1), 43~52.
- Kozima, T. and T. Murazi. (1977). Thawing time and quality of some frozen foodstuff after vacuum-, water-, and air-thawing. 52, 39~47.
- Laemmlli, U. K. (1975). Nature(London 70), 277p, 680p.
- Miki, H. (1984). Studies on the optimum thawing conditions for frozen fish. Fac, Fish Kagoshima Univ. 32(2), 155~266.
- Montezano, J. G., D. D. Hamann and H. R. Ball. (1982). Jr. Mechanical failure characteristics of native and modified egg white gels( $r=0.49$ ). Poultry Sci. Assoc. 71st. Annul Meeting, Univ. of California, Davis, August.
- Montezano, J. G., D. D. Hamann and T. C. Lanier. (1983). Final strength and rheological changes during processing of thermally induced fish muscle gels( $r=0.478\sim0.484$ ). J. Rheology. 27(6), 557~579.
- Nishimoto, J. and N. Aoki. (1971). Freshness-degradation in fish muscle after thawing in the air at various temperature. Mem. Fac. Fish Kogoshima Univ. 20, 163~167.
- Noboru, K. N. Nozaki, K. Konintsu and K. Arai. (1979). A new method for evaluation of the quality of frozen surimi from Alaska pollack, Relationship between myofibrillar ATPase activity and kamaboko forming ability of frozen surimi. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 45(8), 1027~1032.
- Numakura, T., N. Seki, I. Kimura, K. Toyoda, T. Fujita, K. Takama and K. Arai. (1985). Cross linking reaction of myosin in the fish paste during setting(Suwari). Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 51(9), 1559~1565.
- Umemoto, S. (1966). A modified method for estimation of fish muscle protein by biuret method. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 32(5), 427~435.
- Wu, M. C., T. Akahane, T. C. Lanier and D. D. Hamann. (1985). Thermal transitions of actomyosin and surimi prepared from atlantic croaker as studied by differential scanning calorimetry. J. Food Sci. 50, 13~15.
- Yamashita, T. and T. Yoneda. (1986). Influence of additives on changes in physical properties of kamaboko during chilled storage. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 33, 708~712.
- Yashi, A. and P. Y. Lim. (1987). In chemical and physical properties of Lizard fish meat during ice and frozen storage. Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 34, 54~60.
- 加藤登 · 内山均 · 塚本志明 · 新井健一(1977). 漁類筋原纖維 ATPaseの生化学的研究. 43, 207~214.
- 用鳥考省 · 新井健一 · 育藤恒行. (1973). 漁類筋肉構成たんぱく質に關する研究. 日本誌. 39, 207~214.

1989년 4월 18일 접수

1989년 6월 14일 수리