



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

저장 유통 조건에 따른
고등어 (*Scomber japonicus*)
선도 변화의 통계적 해석



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

성 재 응

공학석사 학위논문

저장 유통 조건에 따른
고등어 (*Scomber janponicus*)
선도 변화의 통계적 해석

지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

성 재 응

성재웅의 공학석사 학위논문을 인준함

2011년 2월



주 심 농학박사 양지영 (인)

위 원 약학박사 김영목 (인)

위 원 농학박사 김선봉 (인)

목 차

Abstract	1
I. 서 론	3
II. 재료 및 방법	7
1. 실험 재료	7
1.1. 시료	7
1.2. 시약	7
2. 실험방법	8
2.1. Biogenic amines의 분석	8
2.1.1. Biogenic amines 표준용액 제조	8
2.1.2. Biogenic amines의 추출	8
2.1.3. Biogenic amines의 유도체화	9
2.1.4. HPLC 분석 조건	9
2.2. 휘발성염기질소(VBN)의 분석	9
2.3. 산가(Acid Value)의 측정	10
2.4. 관능검사	10
2.4.1. 시료의 준비	10
2.4.2. 설문지의 작성	11
2.4.3. 패널의 구성	13
2.5. 통계분석	13

III. 결과 및 고찰	14
1. Biogenic amines의 함량 변화	14
1.1. Biogenic amines의 회수율	16
1.2. Steady 조건에서의 Biogenic amines의 변화	18
2. 휘발성염기질소(VBN)의 변화	29
3. 산가(Acid Value)의 변화	31
4. 관능 평가	33
5. 통계적 분석	40
5.1. 선도 지표에 대한 온도 영향 해석	40
5.2. 선도 지표에 대한 회귀분석	44
6. 선도 지표의 선정	65
IV. 결 론	69
V. 참고문헌	71

Statistical Analysis of Mackerel Freshness

Depending on

Distribution Condition

Jae-Ung Sung

*Department of Food Science and Technology, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Mackerel(*Scomber japonicus*) is the most consumed fish species preferred by the consumer mainly. However, the consumption of mackerel can often cause scombroid fish poisoning (SFP) due to growth of microflora causing the formation of biogenic amines (BA) during storage at inappropriate temperature. Of among BA formed in the mackerel body, histamine has been known a main substances causing allergies. Therefore, to prevent a food poisoning caused by the consumption of mackerel, main attention has been focused on the preservation and control of histamine in scombridae species. However, there is no objective quality criteria to judge the proper freshness of mackerel. Also, no obvious research has been performed on the quality deterioration of

mackerel depending on temperature-time history. This study was performed to predict mackerel freshness depending on distribution condition. For the purpose, temperature and time-varying changes of the BA, VBN, and sensory index are measured. Then, a correlation between BA, VBN and sensory index and the changes of freshness depending on storage and distribution condition has been statistically analyzed. Considering these results, the predictable freshness index for mackerel was elicited.

The sample mackerel was bought in good freshness, and kept in a constant temperature, respectively. The determination of BA was carried out according to HPLC method using dansyl chloride derivatives. The data obtained in this study was statistically analyzed by SPSS software and statistical differences between temperature and BA were analyzed using ANOVA. And then, if there is the significant differences, post-hoc test (Tukey) was conducted. Finally, multiple regression was conducted to find out effects on the BA content and the freshness depending on temperature-time varying.

The results obtained in this study suggested that the content of histamine, the most sensitive substance causing SFP, increased temperature and time-dependent manner. Also, the results indicated that the results of VBN, which has been traditionally used as a freshness criteria in fish and shellfish, were not suitable for index of mackerel. These results strongly suggested the idea that histamine is more suitable for freshness index of mackerel than VBN.

I. 서 론

고등어는 우리나라 남해안 일대를 비롯하여 동중국해, 일본 전 연안, 태평양, 대서양, 인도양 등 대부분의 대양에 서식하며(Lee, 2009), 특히 열대·온대 해역에 주로 분포한다. 고등어는 달걀, 돼지고기, 쇠고기, 닭고기에 이어 섭취빈도가 높은 동물성 단백질의 주요 공급원이다(보건복지부, 2008). 고등어에는 동맥경화, 뇌졸중 등을 예방하는 것으로 알려져 있는 decosahexaenoic acid(DHA) 및 eicosapentaenoic acid(EPA)와 같은 ω -3계 지방산이 많이 함유되어 있으며(Park, 2009), 간고등어 및 고등어 통조림 등 수산 가공식품 산업에서도 중요한 식품 소재로 이용되고 있다.

그러나 이처럼 대표적 다소비 어종인 고등어는 어획 후 선도저하가 비교적 빠르며, 바람직하지 못한 유통·저장 과정에서 생성되는 histamine에 의해 Scombroid fish poisoning(scombroid poisoning)과 같은 알러지성 식중독을 일으킬 가능성이 높다(Carelli et al., 2007; Mackie et al., 1997; Tsai et al., 2005).

Scombroid fish poisoning은 선도가 저하되거나 미생물에 오염되었을 때 발생하며, 특히 감염·오염된 어류의 외관이나 냄새가 정상적인 상태에서도 독성을 나타낼 수 있기 때문에 더욱 주의가 요망된다(Lehane et al, 2000). 초기 부패시 주로 발생하는 histamine은 부패가 상당 수준 진행된 이후에는 histaminase의 작용으로 다시 분해가 되기 때문에, 식품의 초기 부패 단계에서 식중독을 일으킬 가능성이 높다(Kang et al., 1984). Scombroid fish poisoning의 주요 증상은

발진, 부종, 국부염증, 경련, 구역질, 두통, 현기증 등 일반적인 식중독 증상과 유사한 증상을 동반한다(Sergio et al., 2007; Shalaby, 1997). Scombroid fish poisoning으로 인한 증상은 일반적인 식중독 증상과 구별되지 않기 때문에 이에 대한 발생빈도나 현황에 대해 잘 알려지지 않았다(Cho, 2008).

Histamine은 생리작용 조절 및 신경전달물질로서 생체조직에 널리 분포하고 있고(Nowak, 1994) 조직 내에서는 조직단백질과 결합하여 비활성 상태로 존재함으로써 일상적으로는 알러지 반응을 나타내지 않는다. 그러나 알러지 유발 물질이 체내에 침입하게 되면, 비만세포(mast cell)의 항원항체반응에 의해 활성화되어 혈액으로 방출되며, 혈류를 증가시키고 면역 반응에 기여하는 것으로 알려져 있다(Maintz, 2007). 한편, 소량의 histamine을 섭취했을 경우 큰 영향을 미치지 않지만, 다량으로 섭취했을 때 독성을 나타낸다(Brinker et al, 1995).

Biogenic amines은 일반적으로 생물체 내에 존재하는 아미노산의 효소적 탈탄산 반응에 의해 생성되는 저분자량의 아민 화합물을 말하는데(Yildirim et el, 2006), Scombroid fish poisoning을 유발하며 전구물질인 histidine에 의해 생성되는 histamine은 대표적인 biogenic amines 중 하나이다. Biogenic amines의 종류는 다양한데, histidine, tyrosine, tryptophan, 그리고 phenylalanine은 미생물의 영향을 받아 탈탄산 반응을 거쳐 각각 monoamine인 histamine, tyramine, tryptamine, 그리고 2-phenylethylamine을 생성하며, ornithine과 lysine은 각각 putrescine과 cadaverine을 생성하며, 특히

putrescine은 polyamine인 spermidine과 spermine의 전구물질이 된다고 알려져 있다(Smela, 2003).

Biogenic amines는 식품의 부패뿐만 아니라, 발효·숙성과정에서도 쉽게 생성되며, 채소나 과일, 또는 와인과 같은 발효식품에서도 부패 지표 물질(Herbert et al., 2005), 혹은 부적절한 생성물로서 다루어지고 있으며, 우유에서도 역시 검출이 되고 있다(Cho, 2008). 한편, 일반적으로 어육의 부패 과정 중에 histamine, putrescine, cadaverine과 같은 biogenic amines은 증가하고, spermine과 spermidine과 같은 biogenic amines은 감소하는 경향이 있다(Santos, 1996).

그런데, 식품에 존재하는 biogenic amines를 분석하는 데에는 가장 큰 두 가지 어려움이 존재하는데, 그 첫 번째가 식품조직이 매우 복잡하게 이루어져 있다는 것이다. 두 번째는 각 식품 검체에 매우 낮은 농도로 존재하고 있다는 것이다(Önal, 2007). 이 두 가지 이유 때문에 식품에서 biogenic amines을 추출하기도 매우 어렵고, 또 추출한 이후에도 미량을 검출하기 힘들었다. 현재까지 Thin-layer chromatography (TLC), gas chromatography, capillary electrophoretic method (CE) 등 많은 방법들이 제시 되었지만, high performance liquid chromatography (HPLC) 방법이 우수하다고 알려져있다(Cho, 2008; Hwang et al., 1997; Lehane, 2000; Önal, 2007; Santos, 1996).

따라서 본 연구에서는 다양한 식품의 부패 지표 물질로 이용되고 있는 biogenic amines을 고등어의 선도 지표물질로 가정하여 HPLC를 이용한 방법으로 검출한 후, 선도 저하에 따른 각종 biogenic

amines의 생성이 고등어의 선도저하와 어떤 관계가 있는지 고찰하며, 일반적인 수산물의 선도 지표로 사용되는 VBN(volatile basic nitrogen)과 비교하여 분석하였다. 한편, 온도와 시간 경과에 따라 각 biogenic amines 생성량과 VBN 수치와 관능적 지표 간의 유의미한 관계를 도출하여, 각 선도 지표가 온도와 저장 시간에 따라 어떤 정도로 영향을 받고 있는지 분석하여, 선도저하의 정도를 보다 신속하고 정확하게 예측하고 판단하기 위한 기준을 제시하고자 하였다.



II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

1.1. 시료

부산공동어시장에서 당일 하역한 선도가 양호한 고등어(*Scomber japonicus*)를 빙장 이송하여 외관 이상 여부를 판단하여 최상 품질의 고등어를 선별하여 실험 재료로 사용하였다. 선별된 고등어는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 개별 포장하여, 각각 5℃, 10℃, 15℃, 그리고 20℃의 인큐베이터에 저장하여 시료로 사용하였다. 이후 해당 시료를 12시간 마다 꺼내어 해당 온도의 고등어가 관능적으로 완전히 부패한 시점까지 주기적으로 추출하였다.

실험에 사용할 검체 채취 시, 고등어의 전 어체 중 장내 균총에 의한 개체 간 부패 정도의 차이를 최소화하기 위해 미생물의 영향이 비교적 적은 등육(dorsal meat)을 취하여 균질화하여 사용하였다.

1.2. 시약

Biogenic amines의 표준품인 agmatine (AGM) sulfate, tryptamine (TRY), 2-phenylethylamine (PHE) hydrochloride, putrescine (PUT), cadaverine (CAD), histamine (HIS) dihydrochloride, serotonin (SER) hydrochloride, tyramine (TYR) hydrochloride, spermidine (SPD), noradrenaline (NOR)

hydrochloride, dopamine (DOP) hydrochloride, spermine (SPM)과 내부표준물질로서 사용되는 1,7-diaminoheptane (Internal Standard) 및 유도체시약 dansyl chloride는 모두 Sigma 社(Steinheim, Germany)에서 구입하였다. 이동상인 acetonitrile과 water는 HPLC 급을 사용하였으며 0.1 N HCl, ether 등 기타 시약은 실험용 특급 시약을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. Biogenic amines의 분석

2.1.1. Biogenic amines 표준용액 제조

사용된 표준품과 내부표준물질을 0.1 N HCl에 녹여 약 1,000 ppm이 되도록 한 것을 표준 원액으로 사용하였고, 각 표준품의 농도가 10 ppm으로 희석한 것을 혼합 표준용액으로 하였다.

2.1.2. Biogenic amines의 추출

Biogenic amines의 추출은 Cho(2008)의 방법을 변경하여 사용하였다. 추출을 위해 시료를 약 5 g을 취하여 0.1 N HCl 25 mL을 가한 후 균질화시키고, 이것을 원심분리(3000 rpm, 15 min)한 후 여과하여 상층액을 취하고, 잔사에 다시 0.1 N HCl 25 mL을 가하여 위의 조작을 반복하여 얻은 상층액을 합쳐 100 mL로 한 것을 추출용액으로 하였다.

2.1.3. Biogenic amines의 유도체화

혼합 표준용액 및 추출용액을 시험관에 각각 1 mL 씩 취하여 내부표준용액 100 μ L, 포화탄산나트륨용액 500 μ L, 그리고 1% dansyl chloride 아세톤 용액 800 μ L를 가하여 혼합한 후 마개를 하여 45°C에서 1시간 동안 유도체화하였다. 유도체화 시킨 표준용액 및 시험용액에 10% proline 용액 0.5 mL와 ether 5 mL을 가하여 약 10분간 진탕하고 상층액을 취하여 질소 농축한 뒤 무수황산나트륨으로 수분을 제거하고 0.20 μ m로 여과하여 acetonitrile을 가해 10 mL로 한 것을 HPLC로 분석하였다.

2.1.4. HPLC 분석 조건

HPLC는 diode array 검출기(L-2455)가 부착된 HITACHI L-2000 system을 사용하였고, 분리칼럼으로는 Waters C18 (3.9×300 mm, 10 μ m particle size)을 사용하였다. 유속은 1 mL/min로 일정하게 하였다. 이동상은 acetonitrile과 HPLC용 water를 사용하였다. 이동상의 조건은 55% acetonitrile을 최초 10분 간 유지하고, 15분까지 65%로 한 후 20분까지 80%로 하여 5분 간 유지하고, 30분까지 90%로 하여 5분간 유지시켰다. 검출파장은 UV 254 nm로 하였다.

2.2. 휘발성염기질소(VBN)의 분석

휘발성 염기질소의 함량은 conway unit을 이용한 미량확산법(micro-diffusion)(Ishizaka, 1969)으로 분석하였다. 즉, 시료를 마쇄

하여 균질화시킨 후 10 g을 취해 원심 분리(4,000 rpm, 25 min)하여 상층액을 100 mL로 하여 시험용액으로 사용하였다. Conway unit에 검액 1 mL와 0.01 N-H₂SO₄ 1 mL을 넣고 K₂CO₃포화용액 1 mL을 넣은 후 25℃ 인큐베이터에서 1시간동안 반응을 시킨 뒤 0.1 N NaOH로 적정을 하여 결과 값을 도출하였다. 실험 시기와 기간은 biogenic amines 분석 실험과 동일하게 하였다.

2.3. 산가(Acid value)의 측정

시료를 5 g 칭량하여 250 mL 삼각 flask에 취하고, ether-ethanol (2:1) 혼합액을 100 mL를 가하여 시료를 완전히 용해시킨 후, 1% phenolphthalein 지시약을 2~3방울 떨어뜨려서 0.1 N KOH-ethanol 용액으로 적정하여 구하였다.

2.4. 관능검사

2.4.1. 시료의 준비

최초 선도가 양호한 고등어 전어체를 5℃, 10℃, 15℃, 그리고 20℃ 인큐베이터에 각각 보관한 뒤, 시료를 12시간 간격으로 관능검사를 실시하였다. 각 온도 당 3개체, 총 12개체를 사용하였으며, 본 실험의 종결시점은 관능검사의 총평 점수가 최하점을 기록하는 시점으로 선정하였다.

2.4.2. 설문지의 작성

관능검사는 5점 척도를 사용한 설문지를 준비한 뒤, 각 개체별로 안구투명도, 아가미 조직, 내장위치, 부패취, 탄력 등 5가지 항목을 중심으로 실시하였다. 또한 5가지 항목 평가 후 종합적인 견해를 5점 척도로 다시 총평하였다. 응답지는 복수응답을 허용치 않는 서열 척도를 사용하였다. 이에 대한 설문지 예를 Table. 1에 표시하였다.



Table 1. Survey sheet for sensory evaluation of freshness of mackerel

Items	Sensory scores				
	1	2	3	4	5
Eyeball transparency	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent
Gills tissue	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent
Hernia	Too much	Much	Somewhat	Little	Nothing
Putrified odor	Too much	Much	Somewhat	Little	Nothing
Elasticity	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent
Overall acceptance	Very poor	Poor	Fair	Good	Excellent

2.4.3. 패널의 구성

소정의 훈련 과정을 거친 대학생 남녀 패널 9명을 동원하여 각 문항에 대해 패널 간 논의 없이 독립적으로 소견을 제시하는 방법으로 진행하였다. 각 1개 문항에 대한 응답은 1개로써 복수응답은 허용하지 않았다. 무응답은 평균값으로 처리하였다.

2.5. 통계분석

최종 데이터의 통계 처리를 위해 SPSS 통계 소프트웨어를 사용하였다. 온도에 따른 biogenic amines의 차이는 ANOVA를 이용하여 분석하였으며, 유의한 차이가 있는 경우, 사후검정(Post-Hoc test) 중 Tukey 방법을 이용하여 사후검정을 실시하였다. 온도와 시간이 biogenic amines에 미치는 영향을 multiple regression을 이용하여 분석하였다. 관능검사의 결과 또한 온도에 따른 차이는 ANOVA, 온도와 시간이 미치는 영향은 multiple regression을 사용하여 분석하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. Biogenic amines의 함량 변화

Biogenic amines을 이용한 여러 선행 연구 중, dansyl chloride에 의해 유도체화 된 biogenic amines이 분리도가 우수하고 유도체화로서도 안정된 상태를 유지한다고 알려져 있다(Cho, 2008). 특히 이 방법은 본 실험에 사용된 12가지 biogenic amines 표준물질을 동시 분석을 가능하게 함으로써 매우 탁월하다고 판단되었다. 따라서 dansyl chloride 유도체를 이용한 HPLC 분석법이 타당할 것으로 판단되어 이 방법으로 본 연구를 진행하였다. Fig. 1은 12가지 biogenic amines 표준물질과 내부표준물질의 dansyl chloride 유도체를 분석하여 나타낸 것이다.

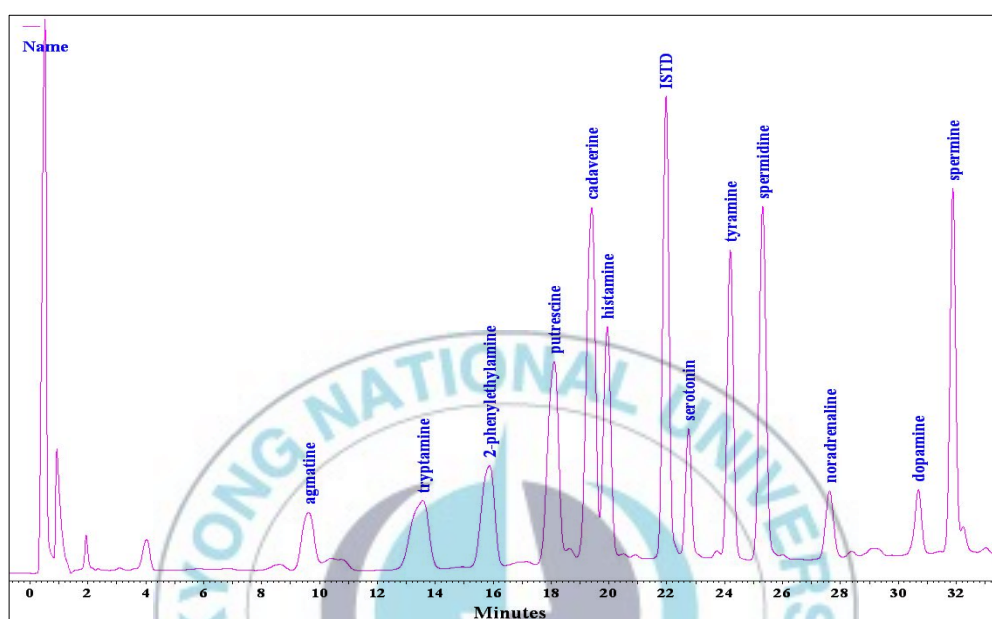


Fig. 1. Chromatogram of dansyl derivatives of biogenic amines.

1.1. Biogenic amines의 회수율

Biogenic amines의 회수율을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 tryptamine(TRY) 99.40%, 2-phenylethylamine(PHE) 96.10%, putrescine(PUT) 88.67%, cadaverine(CAD) 87.45%, histamine(HIS) 97.37%, tyramine(TYR) 36.48%, spermidine(SPD) 49.04%, noradrenaline(NOR) 58.37%, dopamine(DOP) 119.79%, spermine(SPM) 35.24%로 각각 측정되었다.



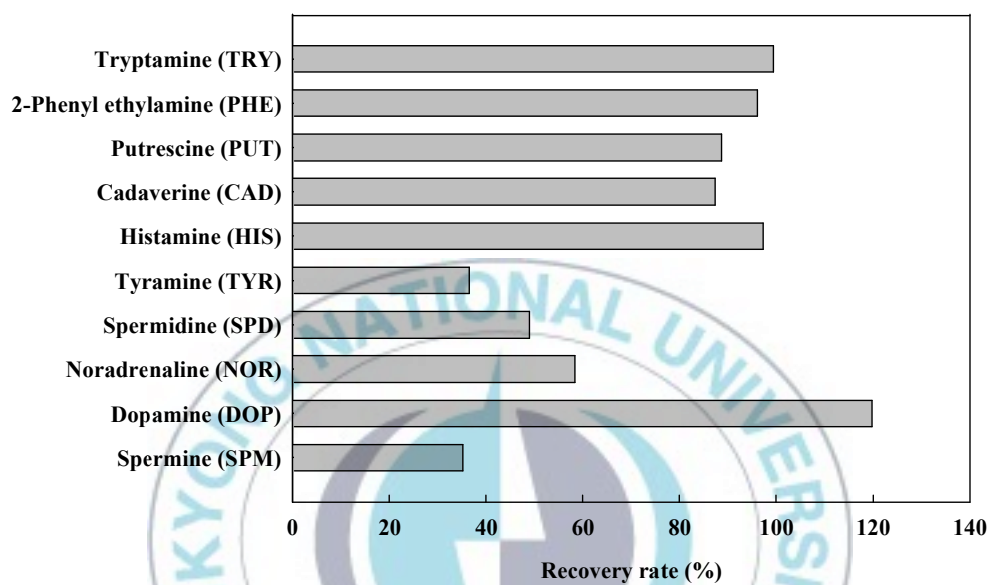


Fig. 2. Recovery rate of biogenic amines in mackerel dorsal meat.

1.2. Steady 조건에서의 biogenic amines의 변화

최초 12가지 표준물질의 검량선을 작성한 후, 5℃, 10℃, 15℃, 그리고 20℃의 온도에서 저장된 어체가 관능적으로 완전히 부패할 때까지 실험을 지속하였다. 그 결과 5℃의 경우 156시간, 10℃의 경우 96시간, 15℃의 경우 72시간, 그리고 20℃의 경우 60시간이 경과한 시점이 최종 부패시점으로 판단되어 각 해당온도에 해당되는 검체의 부패시점까지 측정을 하였다. 온도·시간에 따라 추세·경향이 현저하게 떨어지거나 검출량이 극히 미미한 것은 최종 데이터 분석에서 제외하도록 하였다. 주요 biogenic amines의 함량을 Fig. 3~10에 나타내었다.

Agmatine은 선도가 저하되기 시작하는 시점부터 일시적으로 증가하다가 감소하는 경향이 나타났다. 많은 구간에서 큰 변동폭으로 검출량이 오르내리는 것을 관찰할 수 있었으며 비교적 고온에서는 편차가 적고 감소추세가 뚜렷하였으나, 비교적 저온에서는 편차가 크고 추세도 미미하였다. 최대 검출량은 5℃, 10℃의 경우 60시간 경과 시점에서 각각 1,939 ppm, 3,813 ppm이었으며, 최대 검출량 이후의 시간대에서는 감소하는 경향을 보였다. 15℃, 20℃의 경우 12시간 경과 후 각각 2,041 ppm, 1,174 ppm이었으며 거의 모든 구간에서 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다.

Tryptamine은 대부분의 구간에서 30 ppm 미만으로 검출되었으며 뚜렷한 추세를 관찰하기 힘들었다. 그러나 20℃의 대부분의 구간에서 검출량이 증가하여 최종 부패시점에서 82 ppm까지 검출량이 상승하였다.

2-Phenylethylamine은 대부분의 구간에서 소량 검출되었으며 특히 5℃의 경우 72시간 이후에는 관찰할 수 없었다. 그러나 부패가 진행되자 10℃와 15℃, 그리고 20℃에서 증가하여 10℃에서 최종 19 ppm, 15℃에서 10 ppm, 그리고 20℃에서 29 ppm까지 상승하였다.

Cadaverine의 경우 5℃를 제외한 대부분의 조건에서 온도 및 시간 의존적으로 증가하는 추세가 관찰되었다. 5℃의 경우 다소 오르내림이 관찰되었지만 검출량이 비교적 적어 편차는 크지 않았다. 최종부패시점까지 전체적인 거동은 시간에 따라 점차 검출량이 증가되면서 10℃는 85 ppm, 15℃는 83 ppm, 그리고 20℃는 581 ppm까지 검출되었으며, 특히 20℃의 경우 최종부패시점이 임박함에 따라 급격하게 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

Histamine 또한 온도 및 시간 의존적으로 증가하는 추세가 관찰되었다. 이 경우 5℃와 같이 저온에서는 전구간에서 10 ppm 미만으로 검출되는 등 저온 구간에서는 검출량이 미미한 것을 관찰할 수 있었고, 온도의 상승에 따라 매우 급격히 증가하는 경향을 보였다. 최종부패시점에서 5℃는 7ppm, 10℃는 3,845 ppm, 15℃는 3,933 ppm, 그리고 20℃는 9,343 ppm이 검출되었다.

Tyramine은 모든 조건에서 30 ppm 미만으로 검출되었으며, 다소 편차가 심하여 뚜렷한 추세를 파악하기는 힘들었지만 시간 경과에 따라 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

Spermidine의 경우 tyramine의 거동과 매우 유사한 경향을 관찰할 수 있었다. 최대 검출량도 30 ppm 미만 수준이며, 구간별 오르내림 패턴도 매우 유사한 것을 관찰할 수 있었다.

Dopamine의 경우 부패시점 이전까지 뚜렷한 검출량의 차이를 관찰하지 못하였으나, 최종부패시점이 임박함에 따라 상승하는 경향을 보여, 10℃에서 222 ppm, 15℃에서 149 ppm, 20℃에서 361 ppm까지 상승하였다. 한편 5℃의 경우 뚜렷한 검출량의 변화를 관찰할 수 없었고, 특히 120시간 이후부터 최종부패시점까지 검출되지 않았다.



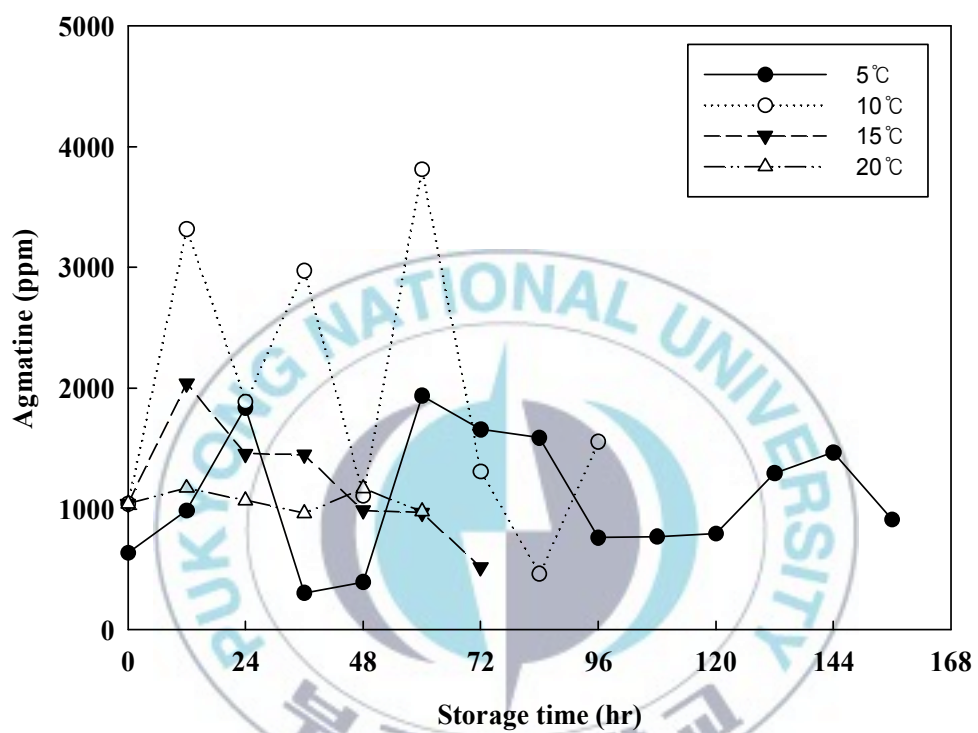


Fig. 3. Changes of agmatine in raw mackerel during storage.

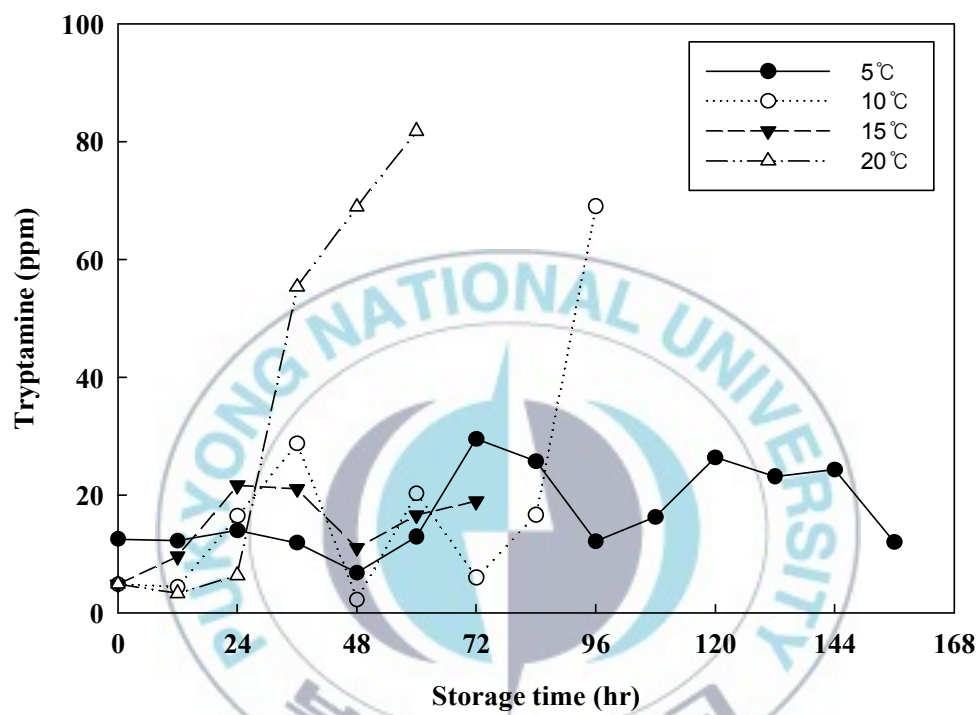


Fig. 4. Changes of tryptamine in raw mackerel during storage.

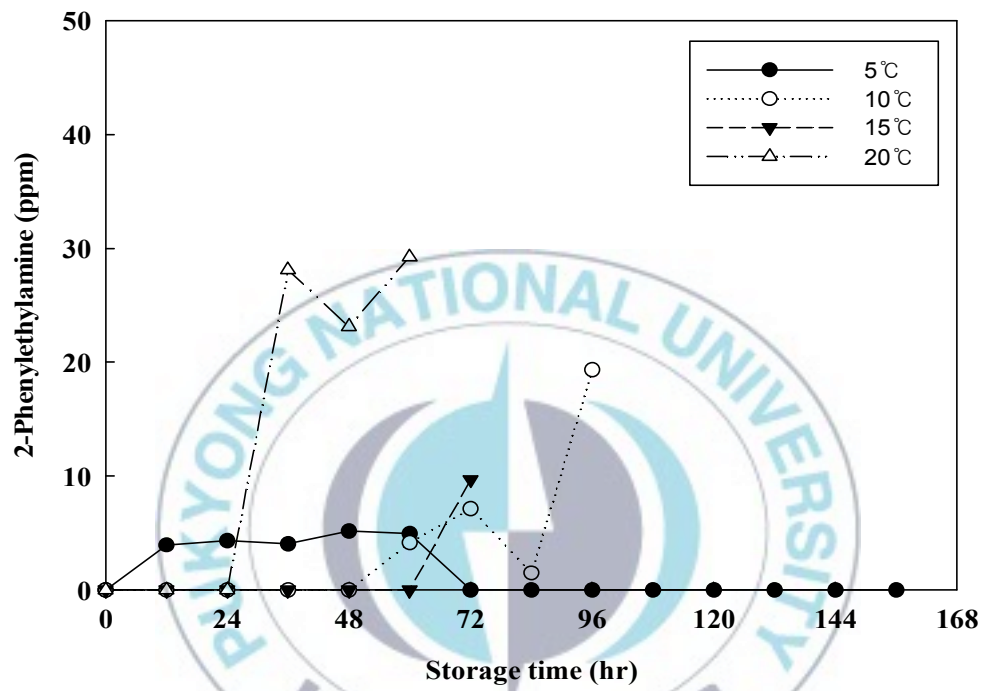


Fig. 5. Changes of 2-phenylethylamine in raw mackerel during storage.

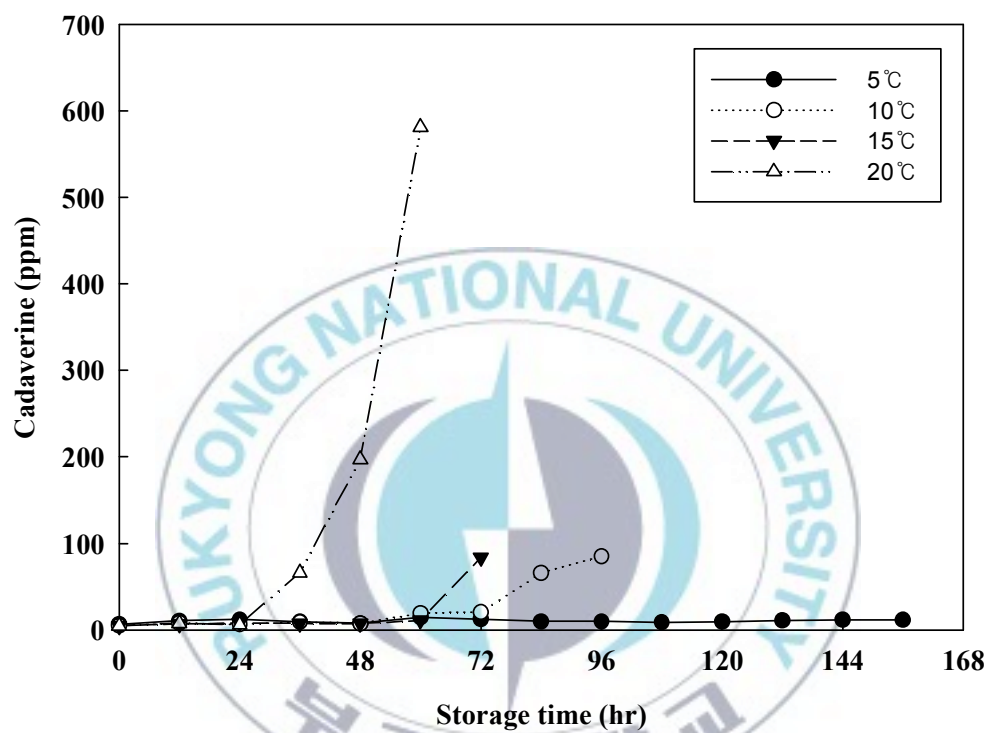


Fig. 6. Changes of cadaverine in raw mackerel during storage.

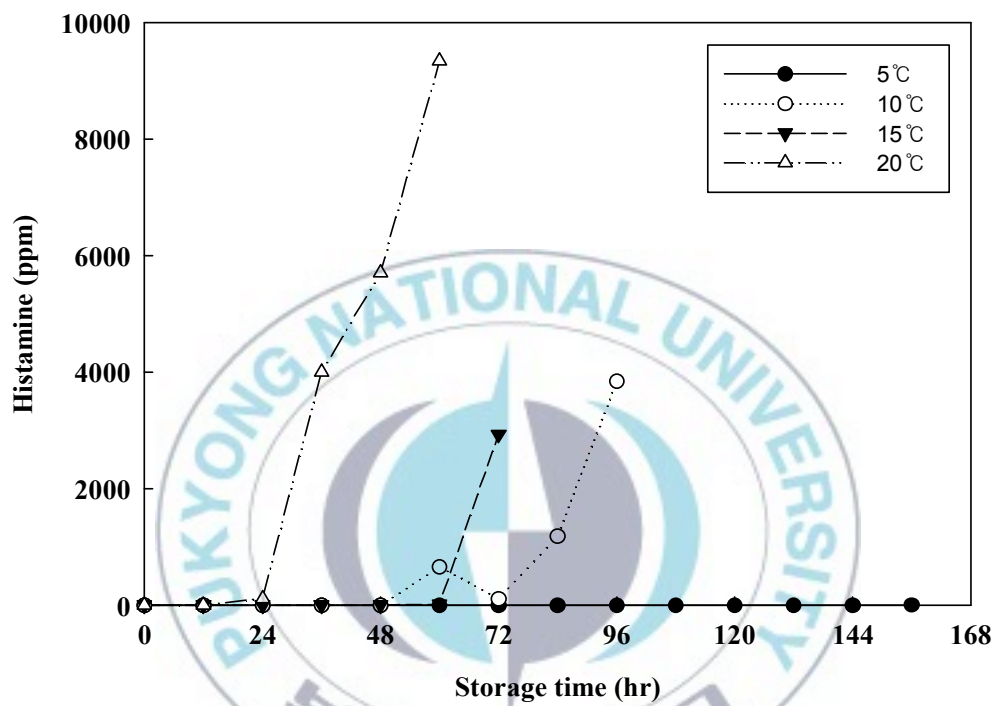


Fig. 7. Changes of histamine in raw mackerel during storage.

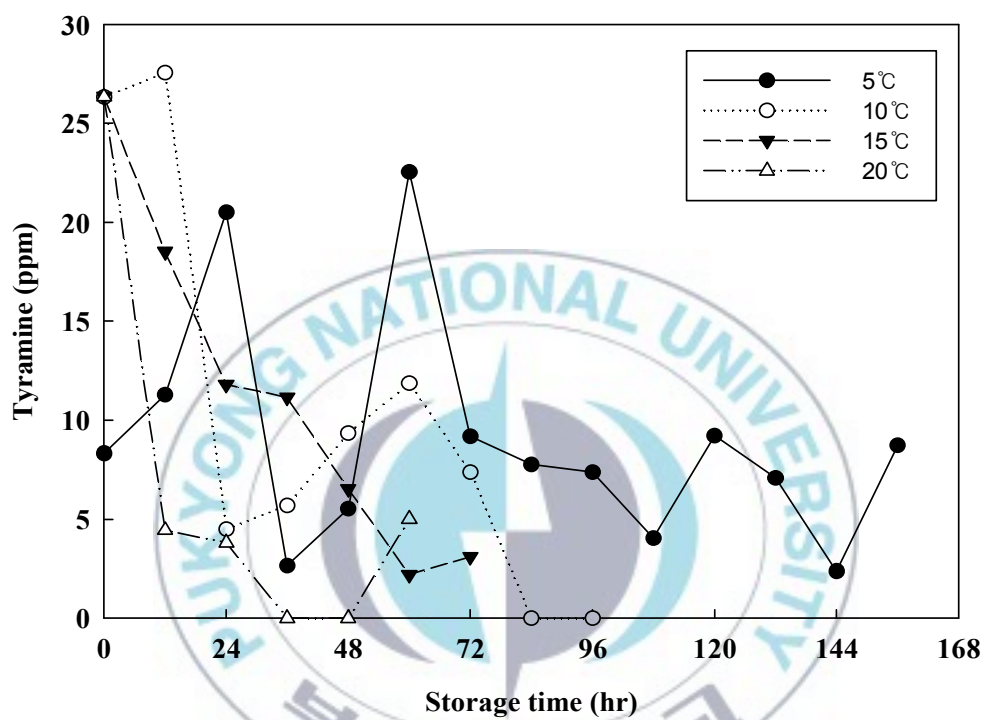


Fig. 8. Changes of tyramine in raw mackerel during storage.

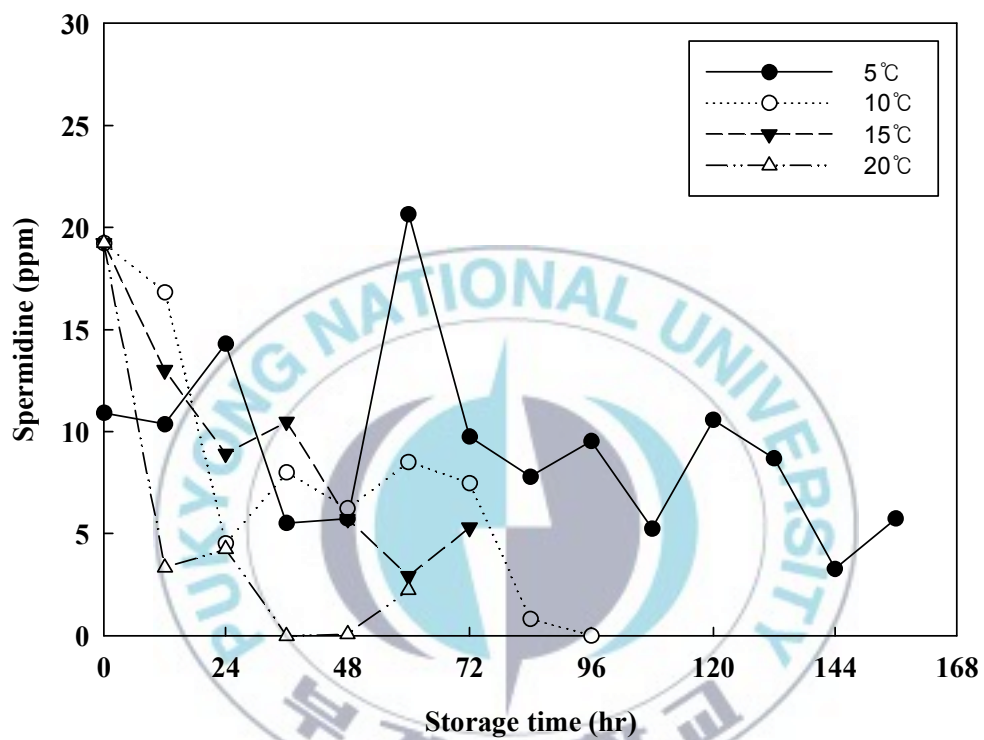


Fig. 9. Changes of spermidine in raw mackerel during storage.

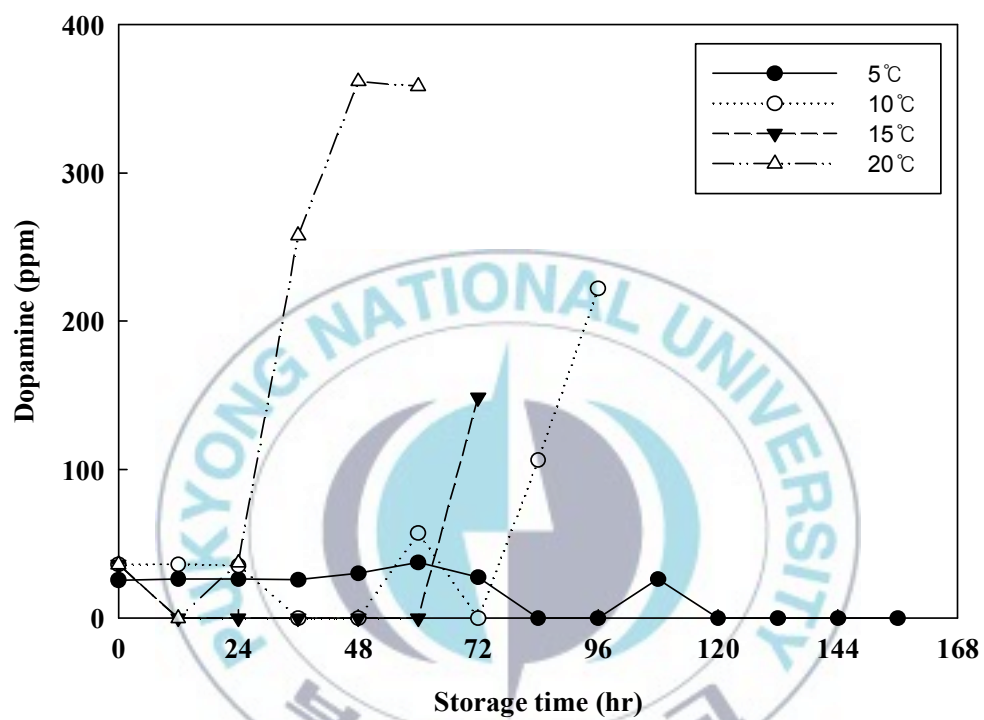


Fig. 10. Changes of dopamine in raw mackerel during storage.

2. 휘발성염기질소(VBN)의 변화

저장 조건에 따른 휘발성염기질소(VBN)의 함량 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 전 구간에서 시간 및 온도 의존적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 5℃와 10℃의 경우 최종 부패시점인 156시간과 96시간 경과시 각각 20.38 mg/100g, 23.85 mg/100g으로 일반적인 초기부패수치는 아니나 어류의 원료선도 한계점인 20 mg/100g을 초과하는 수치임을 알 수 있다. 15℃의 경우 최종 72시간 경과 후 33.80 mg/100g, 20℃의 경우 35.43 mg/100g으로 나타나 초기부패 수준의 VBN이 측정되었다.



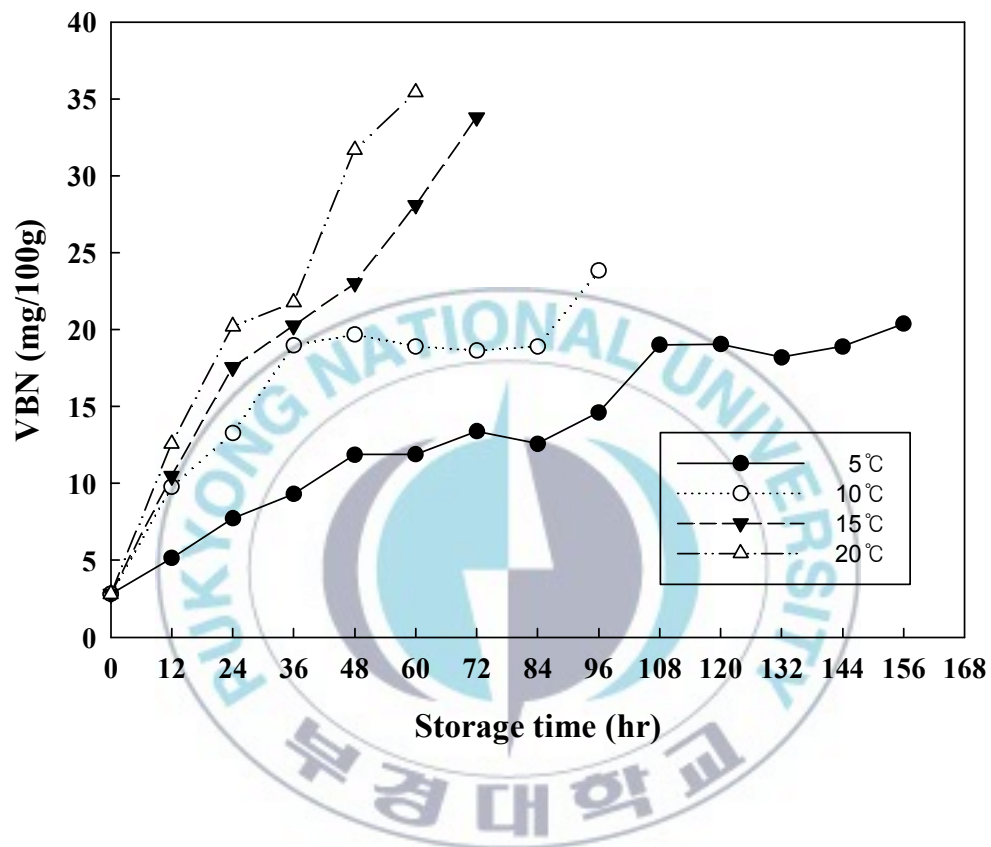


Fig. 11. Changes of VBN in raw mackerel during storage.

3. 산가(Acid Value)의 변화

산가를 저장 온도 및 저장시간 별로 측정한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 온도가 높을수록 산도 저하가 빠르게 진행되면서 온도의 준적으로 산가가 증가하였다. 최종부패시점에서 5℃, 10℃, 15℃, 그리고 20℃에서 각각 13.00 mg-KOH/g, 8.07 mg-KOH/g, 8.08 mg-KOH/g, 그리고 8.04 mg-KOH/g 로 측정되었다.



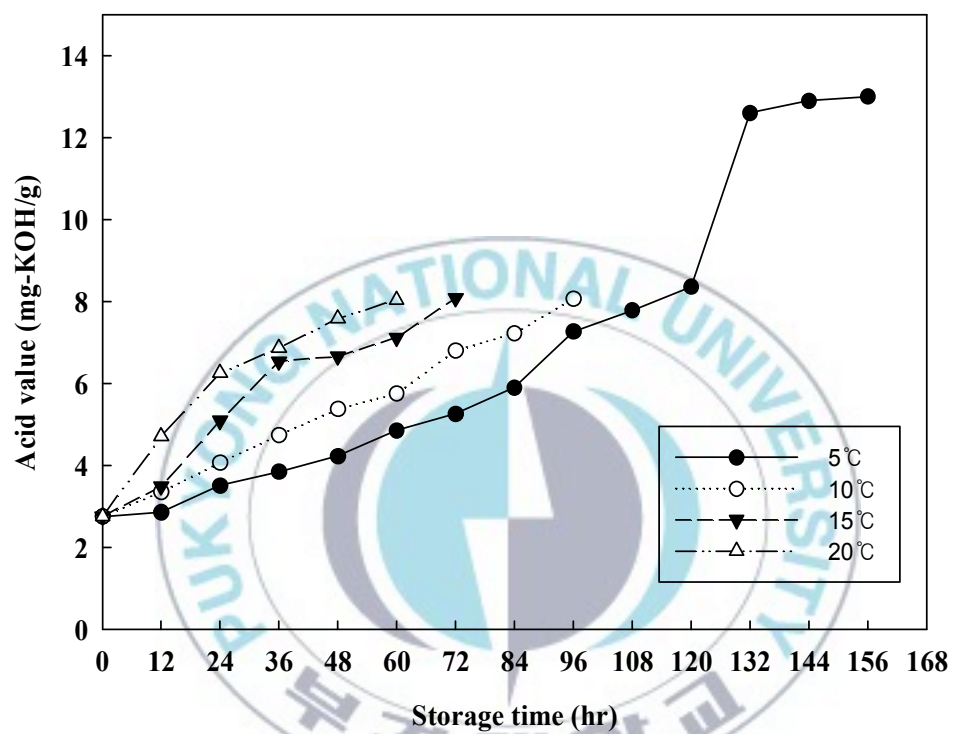


Fig. 12. Changes of acid value in raw mackerel during storage.

4. 관능 평가

관능검사 결과를 각 항목별 그래프로 나타내어 선도 저하 추이를 관찰하였다. 고등어는 선도가 저하되면서 초기에 안구가 희게 변하게 되며 과도하게 부패하게 되면 건조하게 되며 윤택이 사라지고 옅은 적황색으로 변하게 된다. 아가미는 초기에는 민무늬가 가지런하고 섹택도 양호하나 부패가 진행되면서 조직이 분해되어 형태가 유지되지 못하며 섹택도 어두운 색으로 변하게 된다. 또한 내장 및 기타 어체 내의 조직이나 세포의 저분자화가 진행됨에 따라서 부패 진행에 따라 저분자 침출물이 어체의 특정부위에서 발견되기도 한다. 또한 저분자화가 진행되고 근육조직이 붕괴되면 탄력도 현저하게 줄어들게 된다. 탄력의 경우 측면 중앙 측선을 중심으로 측정하였다. 이러한 여러 가지 관능적 특징을 이용하여 관능검사를 실시하였으며, 선도가 매우 양호한 수준을 5점, 보통수준의 경우 3점, 부패가 상당히 진행되어 유통 및 가식이 불가하다고 판단되는 경우 1점 등으로 표시하여 Fig. 13~18에 각각 나타내었다.

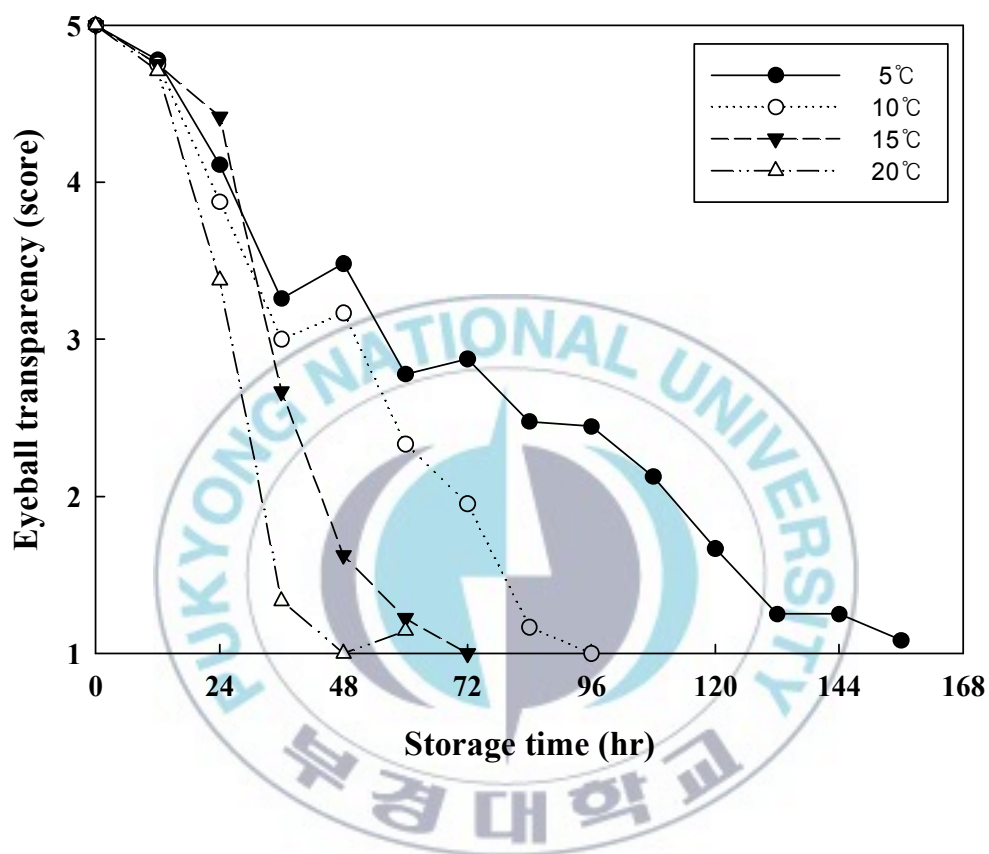


Fig. 13. Changes of eyeball transparency in sensory evaluation of raw mackerel during storage.

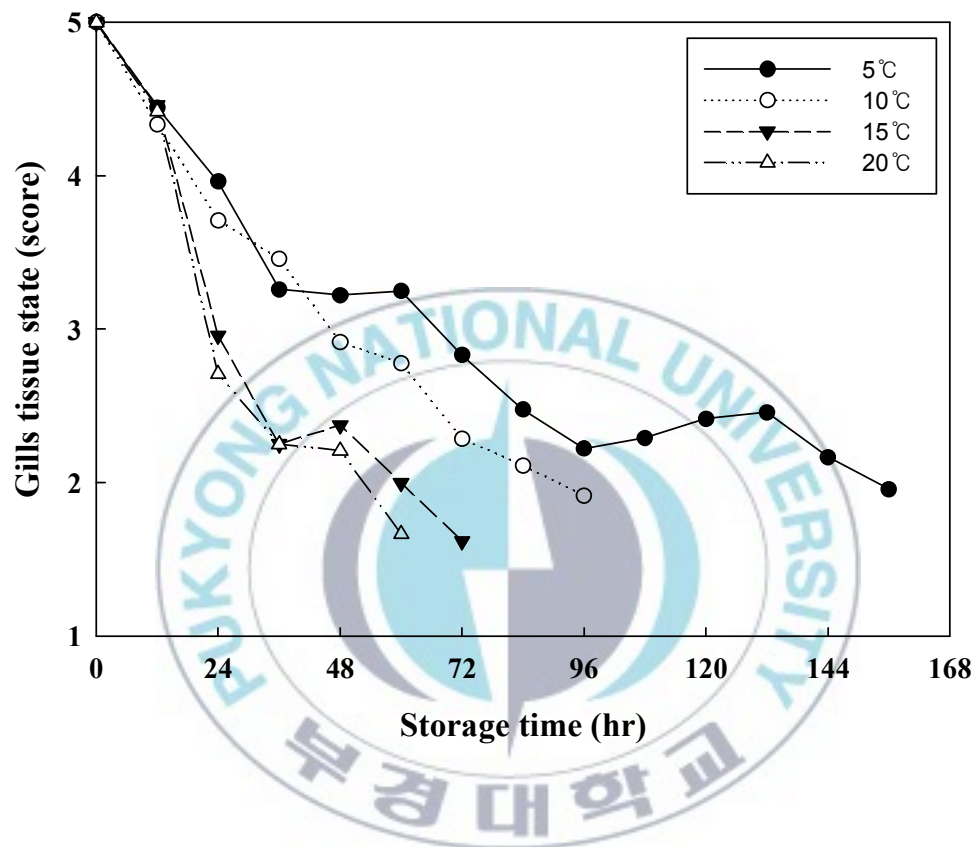


Fig. 14. Changes of gills tissue state in sensory evaluation of raw mackerel during storage.

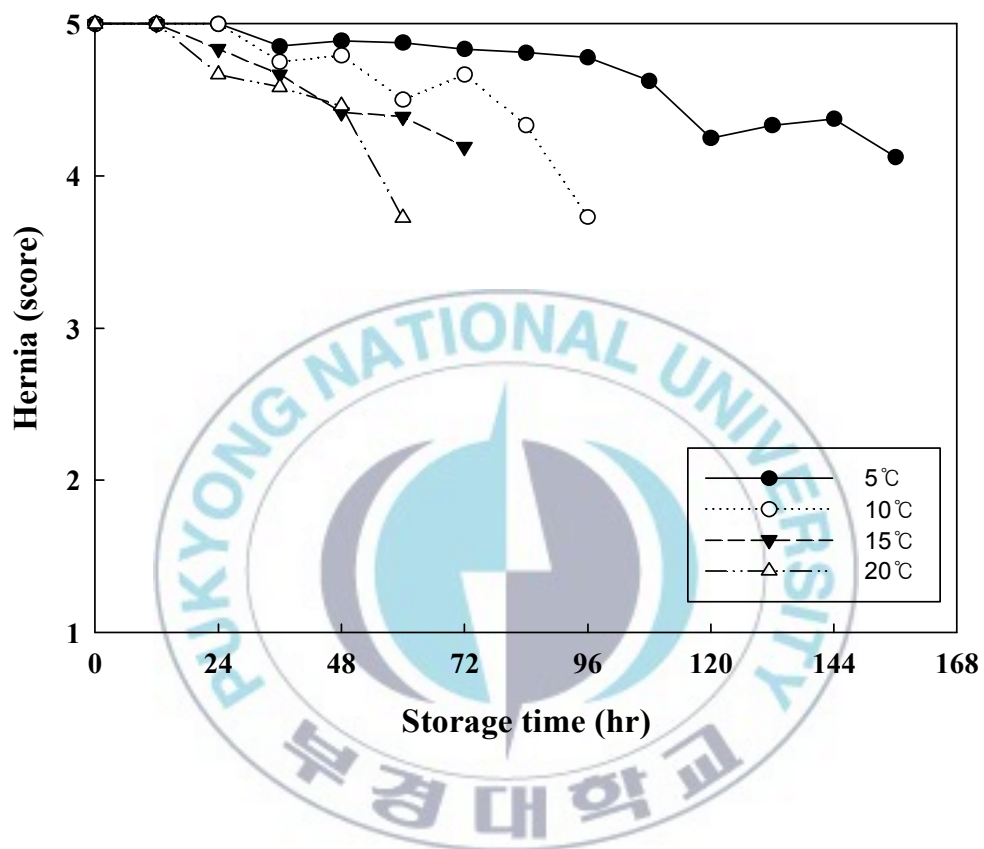


Fig. 15. Changes of hernia in sensory evaluation of raw mackerel during storage.

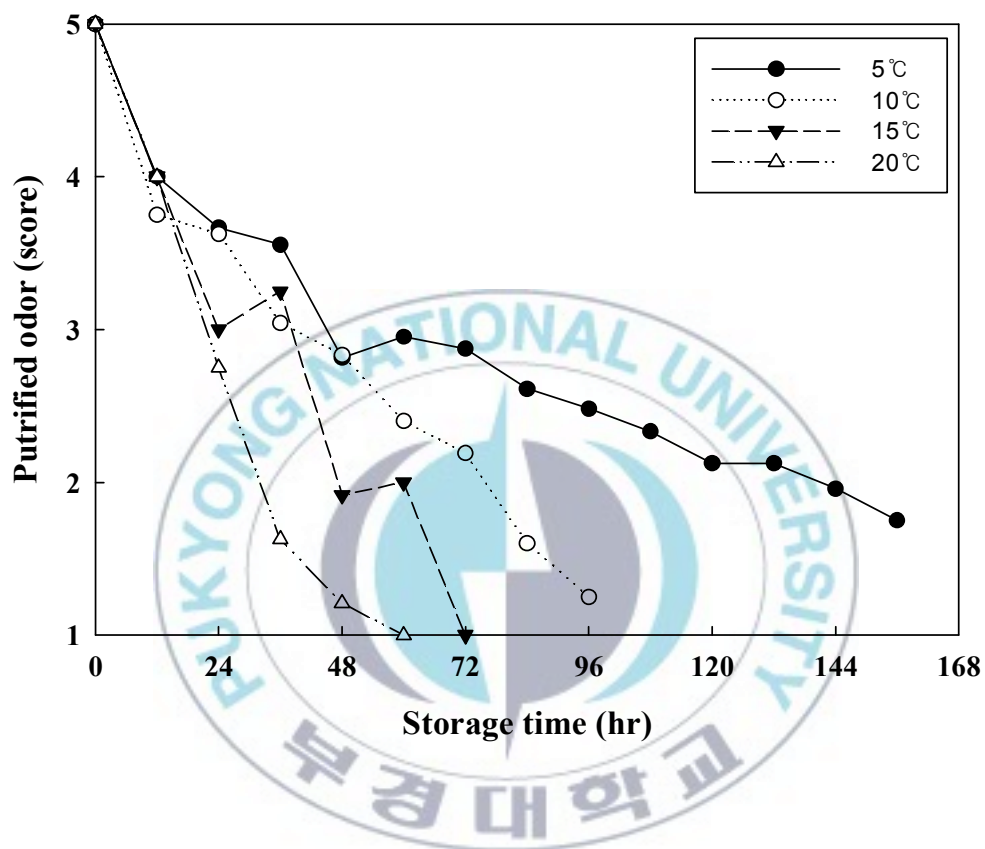


Fig. 16. Changes of putrified odor in sensory evaluation of raw mackerel during storage.

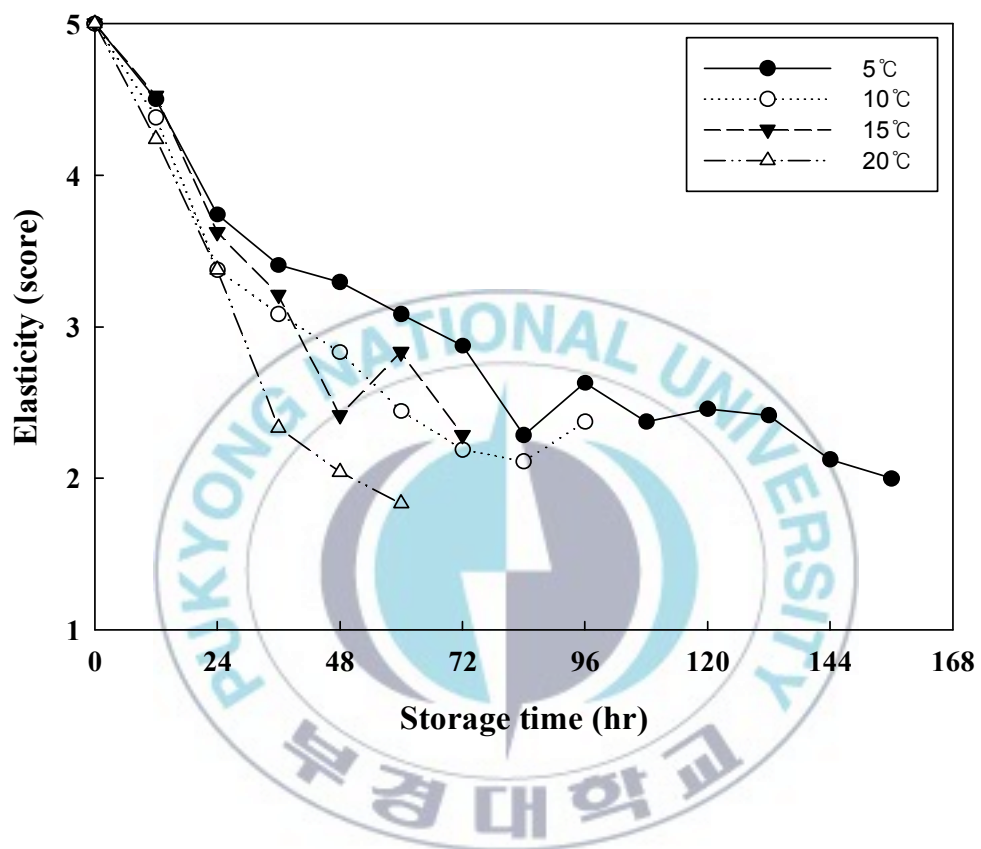


Fig. 17. Changes of elasticity in sensory evaluation of raw mackerel during storage.

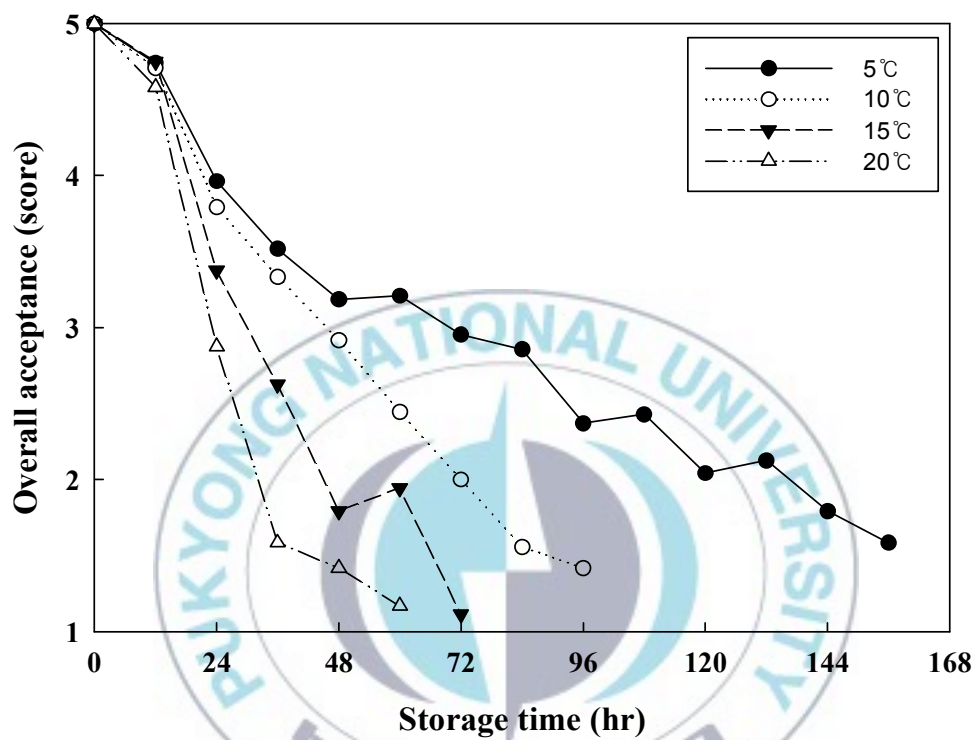


Fig. 18. Changes of overall acceptance in sensory evaluation of raw mackerel during storage.

5. 통계적 분석

5.1. 선도 지표에 대한 온도 영향 해석

Biogenic amines과 VBN, 산가, 관능검사 결과가 온도에 따라 차이가 존재하는지 알아보기 위해 ANOVA 분석을 실시하여 값을 Table 2~4에 나타내었다. 그 결과 agmatine, 2-phenylethylamine, cadaverine, histamine, dopamine의 유의 확률이 각각 0.039, 0.012, 0.034, 0.006, 0.003으로 나타나 온도에 따라 유의한 차이($p < 0.05$)가 있는 것으로 나타났다. 그러나 VBN($p = 0.203 > 0.05$)과 산가($p = 0.642 > 0.05$)는 온도에 따른 유의한 차이가 나지 않았다. 또한 관능검사 결과는 모든 항목이 온도에 따라 유의한 차이가 없음을 알 수 있었다. 한편, 유의한 차이가 있는 항목에 대해 구체적인 차이를 알아보기 위해 사후검정(Post-Hoc test) 중 Tukey 방법을 이용하여 사후검정을 실시하였다. 그 결과 2-phenylethylamine의 경우 20℃가 가장 높은 차이를 나타냈다. Cadaverine은 20℃가 15℃, 5℃보다 높게 나타났다. Histamine과 dopamine은 20℃가 가장 높게 나타났다.

Table 2. Analysis of variance (ANOVA) for biogenic amines of mackerel during storage

Biogenic amines	Temp.(°C)	m	SD	F-value	p-value
Agmatine	5	1097.1179	532.07769	3.127	.039
	10	1941.7120	1155.99918		
	15	1209.3348	487.65860		
	20	1066.9487	90.38862		
	Total	1325.0582	764.98355		
Tryptamine	5	17.1988	7.11048	1.962	.140
	10	18.8010	20.82428		
	15	14.8522	6.39833		
	20	36.7791	35.93690		
	Total	20.4064	19.13932		
2-Phenyl-ethylamine	5	1.6003	2.24859	4.289	.012
	10	3.4533	6.50049		
	15	1.3829	3.65872		
	20	13.2642	14.98601		
	Total	3.9653	8.02348		
Cadaverine	5	10.6229	2.02333	3.251	.034
	10	25.3447	29.45929		
	15	18.5131	28.68829		
	20	143.8275	226.46704		
	Total	38.0383	100.02286		
Histamine	5	4.0367	1.15096	5.004	.006
	10	646.8513	1268.41691		
	15	424.0030	1106.17697		
	20	3196.5145	3864.36344		
	Total	778.4801	1995.65879		
Tyramine	5	9.0429	5.88481	.617	.609
	10	9.9890	10.57495		
	15	11.3784	8.67378		
	20	5.0669	11.32580		
	Total	9.0709	8.58350		
Spermidine	5	9.1519	4.42016	1.009	.402
	10	7.8020	6.70466		
	15	9.3648	5.52869		
	20	4.5780	7.49400		
	Total	8.0935	5.80572		
Dopamine	5	16.1260	14.78961	5.865	.003
	10	54.9021	71.39785		
	15	26.3884	55.56292		
	20	175.1082	169.78266		
	Total	54.3125	95.57419		

Table 3. Analysis of variance (ANOVA) for VBN and acid value of mackerel during storage

Items	Temp.(°C)	m	SD	F-value	p-value
VBN	5	13.2061	5.55542	1.623	.203
	10	16.0974	6.40653		
	15	19.4312	10.45584		
	20	20.7447	12.04804		
	Total	16.3958	8.33667		
Acid Value	5	6.80	3.699	.565	.642
	10	5.35	1.799		
	15	5.68	1.967		
	20	6.04	1.983		
	Total	6.09	2.724		

Table 4. Analysis of variance (ANOVA) result for sensory evaluation of mackerel during storage

	Temp.(°C)	m	SD	F-value	p-value
Eyeball transparency	5	2.7556	1.26636	.041	.989
	10	2.9160	1.44462		
	15	2.9544	1.74246		
	20	2.7599	1.84065		
	Total	2.8351	1.44401		
Gills tissue state	5	2.9973	.92048	.062	.979
	10	3.1675	1.04685		
	15	2.9515	1.28920		
	20	3.0417	1.34526		
	Total	3.0384	1.05599		
Hemia	5	4.6961	.30049	.169	.917
	10	4.6412	.41350		
	15	4.6423	.31944		
	20	4.5718	.47127		
	Total	4.6512	.35181		
Putrified odor	5	2.8749	.90424	.088	.966
	10	2.8545	1.16350		
	15	2.8810	1.36241		
	20	2.5972	1.62418		
	Total	2.8247	1.14844		
Elasticity	5	3.0138	.89913	.245	.864
	10	3.0882	1.00977		
	15	3.4133	1.03592		
	20	3.1369	1.28725		
	Total	3.1306	.98789		
Overall acceptance	5	2.9833	1.04502	.048	.986
	10	3.0185	1.30202		
	15	2.9425	1.49793		
	20	2.7708	1.67824		
	Total	2.9487	1.25987		

5.2. 선도 지표에 대한 회귀분석

앞서 ANOVA 분석을 통해 특정 선도 지표가 온도에 따라 유의한 차이가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그 후 biogenic amines와 VBN, 산가, 관능검사 결과가 온도와 시간에 의해 영향을 받는 정도를 알아보기 위하여 ANOVA의 유의한 차이를 전제로 하여 multiple regression을 실시하였다. 분석 결과는 아래의 Table 5~20과 같았으며, Multiple Regression의 결과에 따라 비표준화 계수를 이용한 선형 모델을 도출할 수 있었으며, 이를 이용하여 선형 방정식(Linear equation)을 구할 수 있었다.

Multiple Regression을 실시한 결과, 온도($p = 0.517 > 0.05$)와 저장시간($p = 0.329 > 0.05$)은 agmatine에 유의한 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 또한 온도와 저장기간이 tryptamine에 미치는 영향을 알아보기 위해 multiple regression을 실시한 결과, 온도($p = 0.008 < 0.01$)와 시간($p = 0.010 < 0.05$)은 tryptamine에 유의한 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도가 높을수록($B = 1.629$), 저장기간($B = 0.211$)이 길수록 증가하는 것으로 나타났으며, 온도($\beta = 0.479$)가 저장기간($\beta = 0.464$)보다 tryptamine 생성에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 시간이 tryptamine의 검출량을 설명하는 설명력(R^2)은 24.3%이다.

온도, 저장기간이 2-phenylethylamine에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.005 < 0.01$)가 유의한 영향을 주는 것으로 나타났으며, 저장기간($p = 0.137 > 0.05$)은 유의하지 않은 것으로 나타났다. 온도가 높을수록($B = 0.742$) 검출량이 많아지며 설명력(R^2)은 21.6%로 나타났다.

Cadaverine에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.005 < 0.01$)는 cadaverine에 유의한 영향을 주는 것으로 나타났고, 저장기간($p = 0.091 > 0.05$)은 유의하지 않은 것으로 나타났다. 온도가 높을수록($B = 9.263$) cadaverine이 많아지며, 설명력(R^2)은 22.0%로 드러났다.

Histamine에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.034 < 0.05$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = 225.662$), 저장기간이 오래될수록($B = 16.870$) histamine이 많아지며, 온도($\beta = .636$)가 저장기간($\beta = .354$)보다 histamine에 더 많은 영향을 주며, 온도와 저장기간이 histamine을 설명하는 설명력(R^2)은 32.6%로 드러났다.

Tyramine에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.034 < 0.05$)와 저장기간($p = 0.001 < 0.01$)은 유의한 영향이 있는 것으로 나타났다. 그러나 histamine과는 달리, tyramine과 온도와 저장기간은 음의 영향력이 있는 것으로 나타났다. 즉, 온도가 낮을수록($B = -0.556$), 저장기간이 짧을수록($B = -0.122$) 검출량이 많았다. 따라서 고온보다 저온에서 비교적 검출량이 많았으며 시간 경과에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 또 시간($\beta = -0.598$)이 온도($\beta = -0.364$)보다 tyramine의 생성에 더 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 시간이 tyramine을 설명하는 설명력(R^2)은 29.3%로 나타났다.

Spermidine에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.004 < 0.01$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의미한 영향이 있는 것으로 나타났다. 그리고 tyramine과 같이, spermidine과 온도와 저장기간은 음의 영향력이 있는 것으로 나타났다. 즉, 온도가 낮을수록($B = -0.504$), 저장기간이 짧을수록($B = -0.084$) 검출량이 많았다. 따라서

고온보다 저온에서 비교적 검출량이 많았으며 시간 경과에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 또 시간($\beta = -0.612$)이 온도($\beta = -0.488$)보다 spermidine의 생성에 더 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 시간이 spermidine을 설명하는 설명력(R^2)은 34.2%로 나타났다.

Dopamine에 대한 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.001 < 0.01$)가 유의미한 영향이 있는 것으로 나타났으나, 저장기간($p = 0.124 > 0.05$)은 유의한 영향이 나타나지 않았다. 온도가 높을수록($B = 10.087$) dopamine의 검출량이 증가하였으며, 설명력(R^2)은 28.0%로 나타났다.

VBN에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = 1.074$), 저장기간이 오래될수록($B = 0.159$) VBN이 많아지며, 저장기간($\beta = 0.805$)이 온도($\beta = 0.725$)보다 VBN에 더 많은 영향을 주며, 온도와 저장기간이 VBN을 설명하는 설명력(R^2)은 64.4%로 드러났다.

AV에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = 0.173$), 저장기간이 오래될수록($B = 0.069$) AV가 많아지며, 저장기간($\beta = 1.062$)이 온도($\beta = 0.356$)보다 AV에 더 많은 영향을 주며, 온도와 저장기간이 AV를 설명하는 설명력(R^2)은 91.2%로 드러났다.

관능검사에서 온도와 시간이 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)이 안구투명도에 유의한 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도가 높을수록($B = -0.113$),

저장기간이 오래될수록($B = -0.034$) 안구투명도가 낮게 나타나며, 저장기간($\beta = -0.971$)이 온도($\beta = -0.431$)보다 안구투명도에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 저장기간이 안구투명도를 설명하는 설명력(R^2)은 74.9%로 드러났다.

아가미조직의 변화에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = -0.071$), 저장기간이 오래될수록($B = -0.023$) 아가미조직의 상태가 좋지 않게 나타나며, 저장기간($\beta = -0.927$)이 온도($\beta = -0.380$)보다 아가미조직에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 저장기간이 아가미조직을 설명하는 설명력(R^2)은 68.5%로 드러났다.

내장 상태에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = -0.034$), 저장기간이 오래될수록($B = -0.008$) 내장의 상태가 저분자화 되어 침출되는 것으로 나타나며, 저장기간($\beta = -0.813$)이 온도($\beta = -0.478$)보다 아가미조직에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 저장기간이 내장 상태를 설명하는 설명력(R^2)은 53.7%로 드러났다.

부패취에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = -0.095$), 저장기간이 오래될수록($B = -0.025$) 부패취가 심하게 나타나며, 저장기간($\beta = -0.939$)이 온도($\beta = -0.469$)보다 부패취에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 저장기간이 부패취를 설명하는 설명력(R^2)은 70.3%로 드러났다.

탄력에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = -0.052$), 저장기간이 오래될수록($B = -0.022$) 탄력이 떨어지며, 저장기간($\beta = -0.933$)이 온도($\beta = -0.295$)보다 탄력에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 저장기간이 탄력을 설명하는 설명력(R^2)은 70.9%로 드러났다.

총평에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도($p = 0.000 < 0.001$)와 저장기간($p = 0.000 < 0.001$)은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났다. 온도가 높을수록($B = -0.109$), 저장기간이 오래될수록($B = -0.029$) 종합적 수용도가 떨어지며, 저장기간($\beta = -0.957$)이 온도($\beta = -0.484$)보다 총평에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 온도와 저장기간이 총평을 설명하는 설명력(R^2)은 73.1%로 드러났다.

Table 5. Multiple regression result for agmatine content of mackerel during storage

Coefficients of agmatine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	1673.679	423.386		3.953***	0.000
Temp	-14.992	26.163	-0.110	-0.573	0.571
Time	-3.465	3.495	-0.191	-0.991	0.329
R ²			0.029		
F(p)			0.501 (0.610)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Agmatine} = 1673.679 - 14.992 \times T - 3.465 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 6. Multiple regression result for tryptamine content of mackerel during storage

Coefficients of tryptamine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	-8.474	9.354		-.906	0.372
Temp	1.629	0.578	0.479	2.819**	0.008
Time	0.211	0.077	0.464	2.730*	0.010
R ²	0.243				
F(p)	5.300* (0.010)				

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Tryptamine} = -8.474 + 1.629 \times T + 0.211 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 7. Multiple regression result for 2-phenylethylamine content of mackerel during storage

Coefficients of 2-phenylethylamine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	-6.702	3.991		-1.679	0.103
Temp	0.742	0.247	0.520	3.009**	0.005
Time	0.050	0.033	0.264	1.525	0.137
R ²			0.216		
F(p)			4.543* (0.018)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$2 - \text{Phenylethylamine} = -6.702 + 0.742 \times T + 0.050 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 8. Multiple regression result for cadaverine content of mackerel during storage

Coefficients of cadaverine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	-99.731	49.637		-2.009	0.053
Temp	9.263	3.067	0.521	3.020**	0.005
Time	0.712	0.410	0.300	1.738	0.091
R ²	0.220				
F(p)	4.646* (0.017)				

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Cadaverine} = -99.731 + 9.263 \times T + 0.712 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 9. Multiple regression result for histamine content of mackerel during storage

Coefficients of histamine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	-2546.572	920.571		-2.766**	0.009
Temp	225.662	56.886	0.636	3.967***	0.000
Time	16.780	7.600	0.354	2.208*	0.034
R ²			0.326		
F(p)			7.974** (0.001)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression
 ※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Histamine} = -2546.572 + 225.662 \times T + 16.780 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 10. Multiple regression result for tyramine content of mackerel during storage

Coefficients of tyramine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	21.632	4.056		5.333***	0.000
Temp	-0.556	0.251	-0.364	-2.217*	0.034
Time	-0.122	0.033	-0.598	-3.638**	0.001
R ²	0.293				
F(p)	6.822** (0.003)				

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Tyramine} = 21.632 - 0.556 \times T - 0.122 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 11. Multiple regression result for spermidine content of mackerel during storage

Coefficients of spermidine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	18.066	2.645		6.829***	0.000
Temp	-0.504	0.163	-0.488	-3.081**	0.004
Time	-0.084	0.022	-0.612	-3.866***	0.000
R ²	0.342				
F(p)	8.583** (0.001)				

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Spermidine} = 18.066 - 0.504 \times T - 0.084 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 12. Multiple regression result for dopamine content of mackerel during storage

Coefficients of dopamine					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	-85.793	45.556		-1.883	0.069
Temp	10.087	2.815	0.594	3.583**	0.001
Time	0.593	0.376	0.261	1.577	0.124
R ²	0.280				
F(p)	6.421** (0.004)				

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Dopamine} = -85.793 + 10.087 \times T + 0.593 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 13. Multiple regression result for VBN content of mackerel during storage

Coefficients of VBN					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	-3.745	2.794		-1.340	0.189
Temp	1.074	0.173	0.725	6.219***	0.000
Time	0.159	0.023	0.805	6.908***	0.000
R ²	0.644				
F(p)	29.857*** (0.000)				

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{VBN} = -3.745 + 1.074 \times T + 0.159 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 14. Multiple regression result for acid value of mackerel during storage

Coefficients of acid value					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	0.513	0.453		1.131	0.266
Temp	0.173	0.028	0.356	6.158***	0.000
Time	0.069	0.004	1.062	18.357***	0.000
R ²	0.912				
F(p)	171.444*** (0.000)				

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Acid value} = 0.513 + 0.173 \times T + 0.069 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 15. Multiple regression result for eyeball transparency in sensory evaluation of mackerel during storage

Coefficients of eyeball transparency					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	5.832	0.394		14.818***	0.000
Temp	-1.09	0.024	-0.426	-4.498***	0.000
Time	-0.034	0.003	-0.981	-10.351***	0.000
R ²			0.765		
F(p)		53.592***	(0.000)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Eyeball transparency} = 5.832 - 0.109 \times T - 0.034 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 16. Multiple regression result for gills tissue state in sensory evaluation of mackerel during storage

Coefficients of gills tissue state					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	5.176	0.323		16.022***	0.000
Temp	-0.080	0.020	-0.426	-4.009***	0.000
Time	-0.024	0.003	-0.941	-8.847***	0.000
R ²			0.703		
F(p)			39.138*** (0.000)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Gills tissue state} = 5.176 - 0.080 \times T - 0.024 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 17. Multiple regression result for hernia in sensory evaluation of mackerel during storage

Coefficients of hernia					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	5.417	0.114		47.559***	0.000
Temp	-0.033	0.007	-0.530	-4.707***	0.000
Time	-0.008	0.001	-0.907	-8.059***	0.000
R ²			0.668		
F(p)		33.176***	(0.000)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Hernia} = 5.417 - 0.033 \times T - 0.008 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 18. Multiple regression result for putrified odor in sensory evaluation of mackerel during storage

Coefficients of putrified odor					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	5.266	0.360		14.636***	0.000
Temp	-0.100	0.022	-0.488	-4.481***	0.000
Time	-0.025	0.003	-0.928	-8.523***	0.000
R ²			0.689		
F(p)		36.564***	(0.000)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Putrified odor} = 5.266 - 0.100 \times T - 0.025 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 19. Multiple regression result for elasticity in sensory evaluation of mackerel during storage

Coefficients of elasticity					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	4.955	0.297		16.697***	0.000
Temp	-0.058	0.018	-0.332	-3.181***	0.000
Time	-0.022	0.002	-0.942	-9.021***	0.000
R ²			0.714		
F(p)		41.205***	(0.000)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Elasticity} = 4.955 - 0.058 \times T - 0.022 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

Table 20. Multiple regression result for overall acceptance in sensory evaluation of mackerel during storage

Coefficients of overall acceptance					
Model	Unstandardized coefficients		Standardized coefficients	t	p-value
	B	SE	beta		
Constant	5.681	0.364		15.617***	0.000
Temp	-0.110	0.022	-.489	-4.872***	0.000
Time	-0.029	0.003	-.960	-9.568***	0.000
R ²			0.736		
F(p)		45.958***	(0.000)		

※ SE : standard error, F(p) : F-value(p-value) of ANOVA for multiple regression

※ * : p < 0.05, ** : p < 0.01, *** : p < 0.001

Linear equation

$$\text{Overall acceptance} = 5.681 - 0.110 \times T - 0.029 \times t$$

(※ T : temperature, t : time)

6. 선도 지표의 선정

앞서 다루었던 여러 지표물질들의 분석결과를 요약하여 Table 21에 나타내었다. 추세나 경향성이 현저하게 떨어져 데이터분석에 언급되지 않은 항목은 가로줄(-)로 표시하였다. 관능검사의 결과는 본 연구에서 탐구하고자 하는 지표물질이 아니므로, 오로지 목표하는 지표물질의 거동이 관능적인 판단과 괴리되지 않음을 확인할 수 있는 보조적인 지표로서 검토되도록 이용하였다. Significance는 ANOVA 분석 결과 중 p-value를 나타내었고, 유의 수준($\alpha = 0.05$)에서 유의하지 않은 것은 NS(Not Significant)로 표시하였다. Influence는 각 물질에 온도와 저장기간이 영향을 미치는 형태를 표시하였다. 양의 영향력은 우상향의 화살표($\nearrow$)로 나타내었고, 음의 영향력은 우하향의 화살표($\searrow$)로 나타내었으며, 영향력이 나타나지 않은 것은 X로 표시하였다. 또한 각 물질의 회수율도 함께 표시하였는데, VBN과 AV는 회수율을 요구하지 않는 항목으로써 표시하지 않았다. 그 결과, 그 중 ANOVA 분석을 통하여 온도에 대한 차이가 통계적으로 유의하다고 판단할 수 있는 지표는 agmatine, 2-phenylethylamine, cadaverine, histamine, dopamine으로 드러났다. 그리고 multiple regression을 통하여, 온도에만 영향을 받는 물질은 2-phenylethylamine, cadaverine, dopamine 이었고, 시간에만 영향을 받는 물질은 없었으며, 온도 및 시간에 동시에 영향을 받는 물질은 tryptamine, histamine, tyramine, spermidine, VBN, AV로 나타났다.

이상적인 선도 지표 물질은 온도 및 시간에 동시에 영향을 받으며, 실제 분석 시에도 높은 회수율을 보여 실험적 데이터로서 타당하며, 통계적 처리 후에도 유의성이 확보되며, 안전성 면에서도 검출 정도

가 안전성에 영향을 미치는 물질이어야 한다. 따라서 이와 같은 조건을 종합적으로 검토하였을 때, 가장 부합하는 물질은 histamine인 것으로 판단된다. 특히 VBN의 경우, histamine이 급격하게 증가하는 구간에서 국내 histamine 검출 기준인 200 ppm이 초과하여 검출되고 있음에도 불구하고 여전히 초기부패 수치인 30~40 mg/100g 미만으로 검출되고 있어, histamine 수치와 반드시 함께 해석되어야 할 필요가 있다고 판단된다. 한편, 국내 기준보다 훨씬 강화되어 있는 미국 FDA(Food and Drug Administration, 1998)의 histamine 안전 검출 기준이 50 ppm, 그리고 EU(European Union)의 검출 기준이 100 ppm인 것(Guizani, 2005)을 감안한다면 기존의 선도 지표로 사용되고 있던 VBN 수치와 histamine의 검출량 간에 존재하는 선도 지표로서 적합성 차이에 대한 검토가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

한편, 다른 지표 물질의 경우는 영향력이나 통계적 유의성이 상대적으로 낮을 뿐, 전혀 선도 지표 물질로서 타당하지 않다고 말할 수 없다. 특히 cadaverine도 어류의 Scombrotoxic fish poisoning에 관여하는 독성 물질로서(Yeh et al, 2006) histamine과 같은 맥락에서 해석되어야 할 것이다. 요컨대, 보다 정확한 선도의 측정을 위해 다양한 선도 지표 물질 각각의 거동과 영향력 유형을 보다 정밀하게 추적하여 많은 선도 지표 물질의 영향력을 모두 수렴할 수 있는 단일 지표가 도출되면 이상적일 것으로 판단된다. 본 연구에서는 multiple regression 중 선형분석을 중심으로 하여 선형 방정식(linear equation)을 도출하였으나, 비선형 분석을 이용하여 분석한다면 선형 분석에서 나타나지 않은 고유한 거동이 나타날 가능성이 있다고 사

료된다.



Table 21. Summary of freshness index result of mackerel

No.	Freshness index	Significance	Influence		Recovery rate (%)
			Temp.	Time	
1	Agmatine	.039	X	X	-
2	Tryptamine	NS	↗	↗	99.40
3	2-Phenyl-ethylamine	.012	↗	X	96.10
4	Putrescine	-	-	-	88.67
5	Cadaverine	.034	↗	X	87.45
6	Histamine	.006	↗	↗	97.37
7	Serotonin	-	-	-	-
8	Tyramine	NS	↘	↘	36.48
9	Spermidine	NS	↘	↘	49.04
10	Noradrenaline	-	-	-	58.37
11	Dopamine	.003	↗	X	119.79
12	Spermine	-	-	-	35.24
13	VBN	NS	↗	↗	NR
14	Acid value	NS	↗	↗	NR

※ NS : not significant (p > 0.05), NR : not required

IV. 결 론

본 연구에서는 고등어의 선도 저하에 따른 선도 지표의 변화를 구명하고 온도와 시간에 따른 영향을 연구하기 위해 각종 biogenic amines과 VBN, 산가 등의 실험을 실시 한 후 통계적 처리로 ANOVA, multiple regression을 실시한 결과, agmatine, 2-phenylethylamine, cadaverine, histamine, dopamine에서 온도에 따라 유의한 차이가 있었다. Tukey의 사후검정 결과, 2-phenylethylamine은 20℃에서 가장 높게 나타났고, cadaverine은 20℃가 15℃, 5℃보다 높게 나타났으며, histamine과 dopamine은 20℃가 10℃, 15℃, 5℃보다 높아 가장 높게 나타났다. 그러나 multiple regression을 실시한 결과, 온도와 시간은 agmatine에 유의한 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 한편 온도와 시간은 tryptamine에 유의한 영향을 주는 것으로 나타났고, 온도가 높을수록, 저장기간이 길수록 증가하는 것으로 나타났으며, 온도가 저장기간보다 tryptamine에 더 높은 영향을 주는 것으로 나타났다. 시간, 온도가 2-phenylethylamine에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도가 유의한 영향을 주는 것으로 나타났다. Cadaverine에 미치는 영향을 분석한 결과 온도는 cadaverine에 유의한 영향을 주는 것으로 나타났다. Histamine에 미치는 영향을 분석한 결과, 온도와 시간은 유의한 영향을 주는 것으로 드러났고, 온도가 저장기간에 비해 더 많은 영향을 주는 것으로 드러났다. Spermidine의 경우, 온도가 낮을수록, 저장시간이 짧을수록 많았으며, 저장시간이 온도보다 더 높은 영향

을 주는 것으로 나타났다.

위와 같은 결과로 각 물질은 온도와 시간에 따라 받는 영향의 정도나 경향성이 상이한 사실을 알 수 있었고, 이에 따라 선형 방정식(linear equation)을 구하여 구체적인 영향의 정도를 수식으로 도출할 수 있었다. 그 결과 histamine은 시간과 온도 의존적으로 증가하는 것을 알 수 있었으며, 기존의 어패류의 선도판정법에 사용되었던 VBN은 고등어의 지표로서 적합하지 않다고 판단되었다.

또한 본 연구결과로서 도출된 일련의 모델을 이용하여 고등어의 선도저하에 따른 각종 부패지표들을 예측할 수 있도록 하고, 유통 과정에 따르는 위생 검사나 HACCP 등의 기준에 도입하게 된다면 보다 안전하고 합리적으로 위해요소를 관리할 수 있는 기초 연구가 될 것으로 기대된다.

V. 참고문헌

- AOAC. 1990. Official methods of analysis, 15th ed., *Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.*, p.703.
- Brinker, D.C., Kerr, M. and Rayner, C. 1995. Investigation of biogenic amines in fish and fish products. Australia. *Victorian Government Department of Human Services*.
- Carelli, D., Centonze, D., Palermo, C., Quinto, M. and Rotunno, T. 2007. An interference free amperometric biosensor for the detection of biogenic amines in food products. *Biosensors and Bioelectronics*, 23: 640-647.
- Cho, T.Y., Han, G.H., Bahn, K.N., Son, Y.W., Jang, M.R., Lee, C.H., Kim, S.H., Kim, D.B. and Kim, S.B. 2006. Evaluation of Biogenic Amines in Korean Commercial Fermented Foods. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 38(6): 730-737.
- Cho, Y.J., Son, M.J., Kim, S.M., Park, H.K., Yeo, H.K. and Shim, K.B. 2008. Biogenic Amine Contents in Fish Products. *Jour. Fish. Mar. Sci. Edu.*, 20(1): 127-134.
- Cho, Y.J., Son, M.J., Kim, S.M., Park, H.K., Yeo, H.K. and Shim, K.B. 2008. Effect of Storage Conditions on Biogenic Amine Levels in Dark-Fleshed Fishes. *Jour. Fish. Mar. Sci. Edu.*, 20(1): 135-145.

- Gómez-Alonso, S., Hermosín-Gutiérrez, I. and García-Romero, E. 2007. Simultaneous HPLC analysis of biogenic amines, amion acids, and ammonium ion as aminoenone derivatives in wine and beer samples. *J. Agric. Food Chem.*, 55: 608-613.
- Guizani, N., Al-Busaidy, M.A., Al-Belushi, I.M., Mothershaw, A. and Rahman, M.S. 2005. The effect of storage temperature on histamine production and the freshness of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*). *Food Research International*, 38: 215-222.
- Herbert, P., Cabrita, M.J., Ratola, N., Laureano, O. and Alves, A. 2005. Free amino acids and biogenic amines in wines and musts from the Alentejo region. Evolution of amines during alcoholic fermentation and relationship with variety, sub-region and vintage. *Journal of Food Engineering*, 66: 315-322.
- Hwang, D.F., Chang, S.H., Shiua, C.Y. and Chai, T. 1997. High-performance liquid chromatographic determination of biogenic amines in fish implicated in food poisoning. *Journal of Chromatography B*, 693: 23-30.
- Ishizaka, O. 1969. Experimental methods of microdiffusion analysis. *Nankodo Company Ltd., Tokyo. Japan.*
- Kang, J.H., Park, Y.H. 1984. Effect of Food Additives on the Histamine Formation during Processing and Storage of Mackerel (1)Effect of Salt, Acidulants and Sweetenings. *Bull. Korean Fish. Soc.* 17(5) :383-390.

- Kang, J.H., Park, Y.H. 1984. Effect of Food Additives on the Histamine Formation during Processing and Storage of Mackerel (2)Effect of Glucose, Glycine, Sucrose and Sorbic Acid. *Bull. Korean Fish. Soc.* 17(6) :485-491.
- Kent, M., Oehlenschläger, J., Mierke-Klemeyer, S., Manthey-Karl, M., Knöchel, R., Daschner, F. and Schimmer, O. 2004. A new multivariate approach to the problem of fish quality estimation. *Food Chemistry*, 87: 531-535.
- Lee, H.N. 2009. Catch and oceanographic characteristics for large purse seine fisheries. Korea. *Pukyong National University*.
- Lee, J.O., Kim, M.C., Kim, I.B., Park, H.K., Kim, O.H., Kim, Y.K., Lee, O.M., Lim S.A., Kang, J.Y. and Chun, S.J. 1995. Studies on the standardization and HACCP of fish and fish products. *The Report of National Institute of Health*, 32(2): 516-528.
- Lee, Y.S. 1997. A review on omega-3 fatty acid and its source foodstuffs. Korea. *Dept. of Food and Nutrition College of Industrial Science*.
- Lehane, L., Olley, J. 2000. Histamine fish poisoning revisited. *International Journal of Food Microbiology*. 58: 1-37.
- Mackie, I.M., Pirie, L. and Yamanaka, H. 1997. Biogenic amine composition of the gonads of herring(*Clupea harengus*), mackerel(*Scomber scombrus*) and scallop(*Pecten maximus*). in foods. *Food Chemistry*, 103: 1475-1486.

- Maintz, L., Novak, N. 2007. Histamine and histamine intolerance. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 85: 1185-1196.
- Nowak, J.Z. 1994. Histamine in the central nervous system: its role in circadian rhythmicity. *Acta Neurobiol. Exp.*, 54: 65-82.
- Önal, A. 2007. A review: Current analytical methods for the determination of biogenic amines in foods. *Food Chemistry*, 103: 1475-1486.
- Park, S.Y. 2009. Food quality evaluation of raw salted mackerel collected at market in Busan, Korea. *Pukyong National University*.
- Park, Y.H., Kim, D.S., Kim, S.S. and Kim, S.B. 1980. I. Changes in Histamine Content in the Muscle of Common Mackerel, Gizzard-Shad and Small Sardine. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 13(1): 15-22.
- Santos, M.H.S. 1996. Biogenic amines: their importance in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 29: 213-231.
- Shakila, R.J., Vijayalakshmi, K. and Jeyasekaran, G. 2003. Changes in histamine and volatile amines in six commercially important species of fish of the Thoothukkudi coast of Tamil Nadu, India stored at ambient temperature. *Food Chemistry*, 82: 347-352.
- Shalaby, A.R. 1997. Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Research International*, 29(7): 675-690.

Smělá, D., Pechová, P., Komprda, T., Klejdus, B. and Kubáň, V. 2003. Liquid chromatographic determination of biogenic amines in a meat product during fermentation and long-term storage. *Czech J. Food Sci.*, 21(5): 167-175.

Tsai, Y.H., Lin, C.Y., Chang, S.C., Chen, H.C., Kung, H.F., Wei, C.I., Hwang, D.F. 2005. Occurrence of histamine and histamine-forming bacteria in salted mackerel in Taiwan. *Food Microbiology*, 22: 461-467.

Tsai, Y.H., Lin, C.Y., Chien, L.T., Lee, T.M., Wei, C.I., Hwang, D.F. 2005. Histamine contents of fermented fish products in Taiwan and isolation of histamine-forming bacteria. *Food Chemistry*, 98(1): 64-70.

Yeh, C.Y., Lin, S.J., Hwang, D.F. 2006. Biogenic amines, histamine and label of dressed fried fish meat products in Taiwan. *Food Control*, 17: 423-428.

Yildirim, H.K., Üren, A. and Yücel, U. 2006. Evaluation of biogenic amines in organic and non-organic wines by HPLC OPA derivation. *Food Technol. Biotechnol*, 45(1): 62-68.

보건복지부. 2008. 국민건강영양조사. 보건복지부.

식품의약품안전청. 2009. 식품공전. 식품의약품안전청.