

조피볼락 필렛의 변형기체포장에서 품질보존에 미치는 기체조성의 영향

박어진 · 김수찬 · 안덕순*

경남대학교 제약공학과

Effect of Modified Atmosphere Packaging Gas Composition on Quality Preservation of Korean Rockfish Fillets

Eu Jin Park, Su Chan Kim, and Duck Soon An*

Department of Pharmaceutical Engineering, Kyungnam University, Changwon 51767, Korea

Abstract In order to extend shelf life for rockfish fillets by modified atmosphere packaging (MAP), different package atmospheres were compared in the product quality preservation. Firstly, CO₂ solubility was measured at 0, 5, 10, and 15°C to be incorporated into the mathematical model to predict the volume and CO₂ concentration of the package at expected storage temperature. The CO₂ solubility given in Henry's constant decreased with temperature to be fitted with a linear equation. Then air packaging as control and four MAP conditions of 100 g fillets were prepared and stored for duration of 5 days at 10°C to compare them in the quality preservation effect. Four MAP conditions employed were CO₂(60):O₂(30):N₂(10), CO₂(60):O₂(0):N₂(40), CO₂(30):O₂(30):N₂(40) and CO₂(30):O₂(0):N₂(70). MAP conditions with high CO₂ concentration inhibited total aerobic bacteria, and the conditions containing O₂ led to low TVB-N. MAP of CO₂(60):O₂(30):N₂(10) was found to be the best condition for rockfish fillet preservation considering total aerobic bacteria growth and nitrogenous volatiles production.

Keywords: Korean rockfish, CO₂ solubility, MAP, total aerobic bacteria, total volatile basic nitrogen

서 론

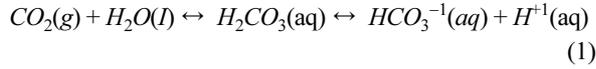
조피볼락(*Sebastes schlegelii*, Korean rockfish)은 국내에서 소비되는 대표적인 횡감용 백색어종으로 방언인 '우럭'으로 통용되고 있으며, 국립수산물품질관리원 보고서에 따르면 서해, 남해, 동해 등 우리나라 전 연안에서 서식한다. KOSIS 국가통계포털 자료에 의하면 2015년부터 2022년까지 평균적으로 약 2만톤이 생산되어 전체 어종 생산량의 약 23%를 차지한다. 조피볼락은 수입·수출이 거의 이루어지지 않아 국내 생산량과 거의 동일하게 소비되고 있으며 소비자의 선호도가 높아 품질관리 측면에서 신선도 유지가 중요하다. 조피볼락을 포함한 대부분 어류의 경우 단백질과 지질 등의 영양성분이 풍부하고, 수분함량이 높아 품질열화가 빠른 편이다. 신선 어류의 부패는 주로 미생물적 요인이 크

게 작용하고, 지질의 자동산화 또는 효소적 가수분해에 의한 이취가 발생한다. 어류의 신선도를 유지하기 위해 위생적인 전처리 공정, 냉장온도에서의 보관과 배송 시 저온유지, 포장 방법 개선 등을 고려해볼 수 있다. 높은 수분활성도와 중성 부근의 pH 범위로 미생물적인 부패가 촉진되는 바, 위생적인 전처리 공정을 통해 미생물적 오염 요인을 제거하고 저온 저장을 통해 신선도를 유지할 수 있다. 포장 방법 개선 시 일반 공기 조성으로 포장하면 포장 내 높은 O₂ 농도로 호기적 미생물의 생육이 촉진될 수 있어서 포장 내 기체조성을 변형시킨 변형기체포장(MAP, modified atmosphere packaging)을 고려해볼 수 있다.

MAP는 포장 내 기체조성과 비율을 조절하는 것으로 O₂와 N₂로 구성된 일반 공기 조성을 CO₂, O₂, N₂의 적절한 비율로 조절하는 포장이다. MA(modified atmosphere) 포장 내 CO₂ 기체는 호기적 미생물 특히 그람음성균의 성장을 억제하여 항균제 역할을 하지만, 고농도에서 장기간 저장 시 혐기적 균의 성장이 우려된다. CO₂는 수분 또는 지질성 식품에 녹는 특성이 있으며, 온도가 낮을수록 용해성은 증가한다¹⁾. CO₂의 미생물 증식 억제는 높은 용해도에

*Corresponding Author: Duck Soon An
Department of Pharmaceutical Engineering, Kyungnam University,
7 Kyungnamdaehak-ro, Changwon 51767, South Korea
Tel: +82-55-249-2360
E-mail: ads2004@kyungnam.ac.kr

기인하는 것으로 알려져 있으며, 식품 중 수분에 용해되어 중탄산이온을 생성(식 (1))하여 식품의 pH 감소를 동반하게 되며, 식품의 수분함량과 지질성분 비율, 온도에 의해 용해도는 달라진다.



O₂ 기체는 호기적 미생물의 성장과 산화를 일으킬 수 있지만, 고농도로 사용 시 혐기적 균 성장 억제와 붉은 색 유지에 도움을 주어 변색을 방지한다. N₂ 기체는 식품과 반응하지 않는 불활성 가스로써 식품 내 수분이나 지질 성분에 대한 낮은 용해도로 제품의 포장 형태 유지에 도움을 준다. MA 포장 내 N₂ 기체는 포장 식품의 지질 산화를 감소시키고, 호기성 미생물 성장을 감소시킨다. MA 포장에 사용되는 각 기체의 특성에 따른 장단점이 있어 포장되는 제품의 품질유지에 도움을 주기 위해 MA 포장에 적용할 CO₂, O₂, N₂의 기체농도 비율 조절이 중요하다. 보통 30% 이상의 CO₂ MA 조건이 부패성 미생물 성장을 저해하고, 품질열화를 지연시킨다. MA 처리하지 않고 통째로 0°C에서 저장된 가지미보다 70%CO₂:10%O₂:20%N₂의 MA 포장 조건으로 저장된 가지미 필렛(4°C)에서 저온성 세균, 호기성 세균, H₂S 생성 세균 성장이 억제되었다²⁾. 이는 포장 내 존재하는 CO₂가 미생물 성장에 있어 유도기를 연장시키고, 대수증식기에서의 증식속도를 감소시켜 전체적으로 균 성장 억제에 기여한 것이다. 백색어종의 대표 어류인 대구 필렛에 대해 MAP 적용된 연구 결과를 보면, CO₂ 40% 이상의 조건에서 미생물 성장 억제와 이취를 유발하는 휘발성 물질의 감소 효과를 보였다³⁻⁵⁾. 또한 CO₂ 40% 이상과 O₂ 20% 이상의 MA 조건은 대구 필렛에서 품질 보존과 유통기한 연장 효과가 있음을 보여주었다⁶⁾. 포장에서의 CO₂, O₂, N₂의 적절한 기체농도조건의 유지는 백색어종의 우수한 품질 유지에 도움이 된다.

본 연구에서는 국내 대표적인 횡감용 백색어종인 조피볼락 필렛에 대해서 저온 유통온도 조건에서 신선도 유지에 도움이 되는 MA 포장 기체 조성 비율을 제시하고자 한다. 최적 MA 조성 비율을 제시하기 위해 조피볼락 필렛 제품에 녹는 CO₂의 용해특성을 파악하고, 적절한 기체 조성으로 포장 시 CO₂ 물질수지 모델식을 활용하여 포장 내 CO₂ 분압과 포장 부피를 예측해본다.

재료 및 방법

1. 실험재료

연구에 사용된 조피볼락은 평균 30 cm 길이의 살아있는 생물로 실험 당일 머리, 꼬리, 내장과 껍질을 제거하고 위

생적으로 세척한 후 8~10 cm의 일정한 크기로 절단된 필렛을 인근 횡집으로부터 구입하여 사용하였다.

2. 조피볼락 필렛의 CO₂ 용해성 평가

조피볼락 필렛 제품의 MAP 설계를 위한 기본정보로서 CO₂ 용해 특성을 나타내는 Henry의 상수인 H_{CO_2} 는 Wang 등⁷⁾의 방법을 변형하여 일정용적법에 의하여 측정하였다. 조피볼락 필렛 200 g을 실리콘 샘플링 포트가 장착된 1 L 밀폐 유리용기에 넣고, 밀봉 후 기밀성 syringe를 사용하여 CO₂ 200 mL를 주입하였다. 0, 5, 10, 그리고 15°C의 온도에 보관하면서 시간에 따른 CO₂ 농도변화를 확인하기 위해 기체 시료 1 mL를 기밀성 syringe로 취하여 CTR I column (Alltech Associates, Deerfield, IL, USA)과 TCD가 장착된 기체크로마토그래피(Varian CP 3800, Varian Inc, Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 분석 조건은 column 온도 40°C, injection 온도 80°C, detector 온도 90°C 조건을 유지하고 carrier gas는 30 mL/min의 He를 사용하였다. 평형 상태에서 조피볼락 필렛에 의하여 흡수된 CO₂의 양(m_{ab} , mg)은 초기 주입량(m_{in} , mg)에서 헤드스페이스에 존재하는 양(m_{hp} , mg)을 차감하여 구한 다음, Henry의 법칙(식 (2))을 적용하여 H_{CO_2} 를 구하였다.

$$H_{CO_2} = \frac{m_{ab}/W}{P_{CO_2}} \quad (2)$$

여기서 W 는 제품의 무게(kg), P_{CO_2} 는 기체크로마토그래피로 측정된 평형 CO₂ 분압(atm), H_{CO_2} 는 CO₂ 용해성을 나타내는 Henry의 상수(mg kg⁻¹ atm⁻¹)이다.

3. MA 포장 내 CO₂ 농도와 포장 부피의 예측

Park 등⁸⁾이 확립한 CO₂ 물질수지 모델방정식인 식 (3)에 의하여 유연 포장 내 평형 CO₂ 농도(분압)와 포장 부피를 예측하였다.

$$\frac{P_{CO_2,i} V_{h,i}}{R_g T} = \frac{P_{CO_2} V_h}{R_g T} + H_{CO_2} W P_{CO_2} \quad (3)$$

여기서 $P_{CO_2,i}$ 는 초기 자유용적의 CO₂ 분압(atm), $V_{h,i}$ 는 초기 포장의 자유용적(mL), R_g 는 기체상수(82.06 mL atm mol⁻¹ K⁻¹), T 는 실험 온도(K), P_{CO_2} 는 평형 형성 후 CO₂ 분압(atm), V_h 는 평형 형성 후 포장의 자유용적(mL), H_{CO_2} 는 Henry의 상수(mg kg⁻¹ atm⁻¹), W 는 수산물 무게(kg)이다. 유연 포장의 내부 압력은 외부 대기압과 평형을 이루어서 전체 압력은 1 atm으로 가정하였다.

조피볼락 필렛을 여러 MA 조건에 포장하여 평형에 이른 후 포장 내 CO₂ 분압과 포장 부피를 측정하고 식 (3)을 사용하여 얻은 CO₂ 분압과 포장 부피의 예측값과 비교하였다. 즉, 트레이(10.5 × 13.5 × 3.0 cm, KI-12153, Unapack

Corporation, Busan, Korea)에 조피볼락 필렛 200 g을 담고, 다층 EVOH (90 μm , PP/PE/Nylon/EVOH/Nylon/PE/LLDPE, Cryovac Division, Sealed Air Corporation, Ducan, SC, USA) 재질의 필름을 사용하여 4면 접착 파우치 형태(15.0 × 18.0 cm)로 포장하였다. 포장에 사용된 MAP 기체조성은 CO₂(70):O₂(0):N₂(30)와 CO₂(50):O₂(0):N₂(50)이며, 조피볼락 필렛 포장 내 주어진 기체조성으로 치환하고, 5°C에서 24시간 저장 후 포장 내 기체농도를 확인하였다. 여기서 괄호 안의 숫자는 CO₂, O₂, 그리고 N₂ 혼합가스의 백분율이다. 포장 내 기체 농도는 헤드스페이스 1 mL를 기밀성 syringe로 샘플링하여 가스크로마토그래피로 분석하였다. 필렛이 들어있는 포장 내부 자유용적은 필렛 포장 전체 부피에서 필렛 200 g이 차지하는 부피, 파우치와 트레이 포장재의 부피를 빼서 계산하였다. 부피 측정은 저장온도와 동일하게 유지되는 온도의 물을 담은 눈금 실린더에 담아서 부피를 측정하였다. 필렛 200 g이 차지하는 부피를 위해 75.8% 수분 조건의 필렛 밀도 값인 973.4 kg/m³을 적용하였다.

4. 조피볼락 필렛 제품의 MAP 기체 조성에 따른 품질 변화

100 g 조피볼락 필렛을 트레이(9.0 × 13.5 × 1.8 cm, D-001, Unapack Corporation, Busan, Korea)에 담고, 4면 접착 파우치 형태(14.0 × 18.0 cm, 90 μm , PP/PE/Nylon/EVOH/Nylon/PE/LLDPE, Cryovac Division, Sealed Air Corporation, Ducan, SC, USA)로 포장하여 10°C에서 5일간 저장하였다. Air 조건인 합기포장을 대조구로 하고 MAP는 4조건을 선정하였는데, CO₂(60):O₂(30):N₂(10), CO₂(60):O₂(0):N₂(40), CO₂(30):O₂(30):N₂(40), CO₂(30):O₂(0):N₂(70)이다. 여기서 괄호 안의 숫자는 CO₂, O₂, 그리고 N₂ 혼합가스의 백분율이다. 포장 내 MA 조성은 가스치환 포장기(M-6TM, Lee pack, Incheon, Korea)로 진공 후 제시된 MA 조건으로 치환하였으며, G/P (gas volume/product volume) ratio는 2.5~3.5 범위이다.

10°C에서 100 g 포장에 대해 품질유지효과를 검토한 4가지 MAP 조건에 대해서도 식 (3)과 식 (5)를 적용하여 CO₂ 분압과 포장 부피를 예측하였다.

포장 내 기체농도는 헤드스페이스 1 mL를 기밀성 syringe로 샘플링하여 가스크로마토그래피로 분석하였다. 조피볼락 필렛의 수분함량은 식품공전에 제시된 상압가열건조법으로 측정된 후 건조 전후 무게 변화로 계산하였다. pH 측정은 생선 표면의 pH와 분쇄된 어육의 pH로 나누어서 측정하였는데, 생선 표면의 pH는 표면측정용 전극(927005MD, Thermofisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)이 장착된 pH meter (Orion Star A211, Thermofisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. 분쇄된

어육의 pH는 시료 10 g에 증류수 40 mL를 넣고, 균질화한 후 8102BN pH 전극이 장착된 pH meter를 사용하여 측정하였다. 식품 내에 포함되어 있는 식품의 오염도를 평가할 수 있는 호기성 총균수는 시료 10 g을 멸균 백에 채취하여 0.05% 멸균 펩톤수 90 mL를 첨가하고 stomacher (Stomacher 400 circulator, Seward Limited, The UK)를 이용하여 300 rpm에서 4분 균질화하여 시료 원액으로 이용하였다. 시료 원액을 단계별로 10배씩 희석하여 plate count agar (PCA, Difco Laboratories, Detroit, USA)에서 30°C, 1~2일간 배양하여 콜로니 수(CFU, colony forming unit)를 계수하였다. 총 휘발성염기질소(TVB-N, Total Volatile Basic Nitrogen)는 Conway micro-diffusion 방법⁹⁾에 의하여 필렛 제품의 선도지표로 측정하였다. 시료 10 g에 4% TCA 용액 40 mL를 넣고 10초 동안 분쇄 및 균질화 한 후에 Whatman No.41 여과지로 여과하고, 30분 동안 상온에 방치하였다. 확산기의 내실에는 혼합지시약(bromocresol green 0.01 g + methyl red 0.02 g + 10 mL ethanol) 1 mL, 외실에는 여액 1 mL와 포화 K₂CO₃ 용액 1 mL를 분주하였다. 그리고 확산기의 테두리에 기밀제를 바른 후 비스듬하게 덮개를 닫고 클립으로 고정된 후 잘 섞어주고 37°C에 60분 동안 반응시켰다. 0.02 N HCl 용액으로 적정하여 mg N/100 g으로 계산하여 제시하였다(식 (4)).

$$\text{TVB-N} = (A-B) \times (N_{\text{HCl}} \times A_N) \times \frac{[(W \times M/100) + V_E] \times 100}{W} \quad (4)$$

여기서 A 는 시료 적정량 (mL), B 는 blank 적정량 (mL), N_{HCl} 은 HCl 농도 × 역가, A_N 는 질소 원자량, W 는 시료 무게 (g), M 은 시료의 수분함량, V_E 는 실험에 사용된 TCA 용액의 부피(mL)이다.

결과 및 고찰

1. 조피볼락 필렛의 CO₂ 용해도 및 이의 MAP 적용

Henry 상수로 표현된 CO₂ 용해도 측정값은 Fig. 1에 제시되었으며 0.030~0.071 mol kg⁻¹ atm⁻¹ 범위에 있었다. 이

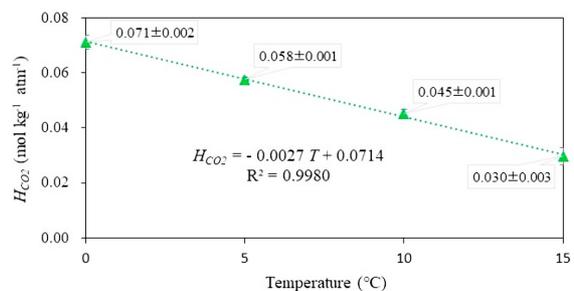


Fig. 1. H_{CO_2} (CO₂ solubility) of rockfish fillet as function of temperature. Vertical bars are standard deviations

는 0~4°C의 온도 범위에서 대구 어종에서 Sivertsvil 등¹⁰⁾이 보고한 0.042~0.055 mol kg⁻¹ atm⁻¹과 Park 등⁸⁾이 보고한 광어 필렛에서의 0~15°C에서의 0.043~0.093 mol kg⁻¹ atm⁻¹ 범위와 비교적 유사한 것으로 보인다. 다만, 어류의 종류, 어종의 육질, 각 영양성분의 함량에 의하여 Henry의 상수 값은 영향을 받는 것으로 이해된다. 또한 0~15°C의 범위에서 온도가 낮을수록 CO₂ 용해도가 높았으며, 이는 일반적인 식품에서의 경향과 일치한다^{11,12)}. Fig. 1의 CO₂ 용해도의 온도의존성은 식 (5)로 표현할 수 있었다.

$$H_{CO_2} = -0.0027 T_c + 0.0714 \quad (5)$$

여기서 T_c 는 온도(°C)이다.

식품내 CO₂ 용해도는 저장 온도, 그리고 식품의 수분 및 지질 함량 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 온도에 따른 CO₂ 용해성을 나타내는 식 (5)는 MAP 설계 시 저장온도 및 초기 기체치환 조건에 따라서 얻어지는 평형 CO₂ 분압 및 포장 부피 예측에 사용하였다.

식 (5)에 의해 구해진 H_{CO_2} 를 식 (3)에 적용하여 먼저 5°C에서의 포장 내 CO₂ 분압과 포장 부피를 예측하였고 이를 실험치와 비교하였다. 두가지 MAP 기체조성[CO₂(70):O₂(0):N₂(30), CO₂(50):O₂(0):N₂(50)]과 부피 조건에 따라 포장하여 포장 내 가스농도를 확인한 실험치와 비교한 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 포장 내 CO₂ 분압은 실험치에 비해 예측치가 전체적으로 다소 낮게 예측되었으며, 포장 부피 변화는 실험치와 예측치가 잘 일치하였다. 포장 내 CO₂ 분압과 포장 부피 예측의 평가를 위해서 평균제곱근오차(RMSE, root-mean-square error)를 계산하여 Fig. 2에 점선으로 상한범위와 하한범위를 표기한 바⁸⁾, 예측치 대비 실험치가 평균제곱근오차 범위내로 확인되어 식 (5)의 관계는 식 (3)을 사용한 MAP 설계에서 기체농도 조성을 선정하는데 사용될 수 있는 것으로 판단된다.

2. 조피블락 필렛 제품의 MAP 기체 조성에 따른 품질 변화

10°C에서 저장 1일에 4가지 조건의 MAP 기체 조성에

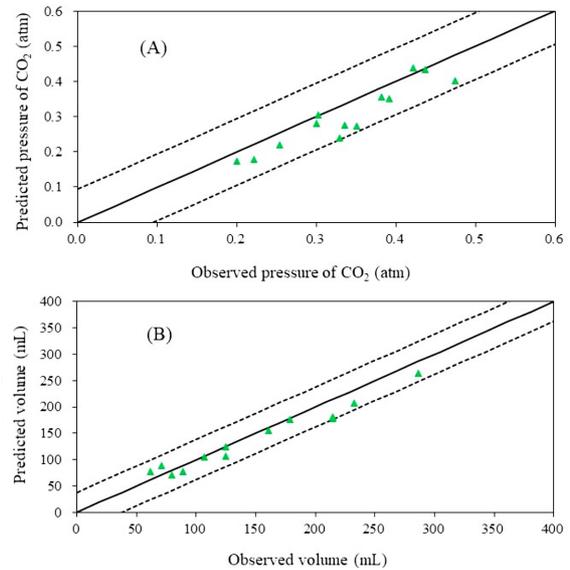


Fig. 2. Comparison between the observed and predicted values of (A) the partial pressure of CO₂ and (B) void volume of the rockfish fillet packages at 5°C. The dashed lines represent 95% prediction interval given as ±2RMSE from the complete agreement.

따른 포장 내 CO₂ 분압과 자유용적을 측정된 실험치와 식 (3)을 사용하여 예측한 결과를 Table 1에 제시하였다. 4가지 MA 처리구에서 포장 내 예측치 대비 실험치의 평균제곱근오차(RMSE) 값은 CO₂ 분압의 경우 0.022 atm, 자유용적의 경우 12.25 mL로 계산되었다. 각 처리구별 CO₂ 분압과 자유용적의 오차는 CO₂(60):O₂(30):N₂(10)에서 0.024 atm과 9.4 mL, CO₂(60):O₂(0):N₂(40)에서 0.013 atm과 7.1 mL, CO₂(30):O₂(30):N₂(40)에서 0.026 atm과 4.1 mL, 그리고 CO₂(30):O₂(0):N₂(70)에서 0.013 atm과 10.5 mL로 평균제곱근오차 범위내이다. 10°C의 온도조건에서도 예측치와 실험치의 차이가 편차 범위 이내에 있어서 다시 한번 식 (5)로 정립된 CO₂ 용해도와 포장조건 예측모델인 식 (3)은 MAP 설계 시 활용도가 높을 것으로 예상된다.

Fig. 3에서는 10°C에서 5일 저장동안 조피블락 필렛 포장 내 형성된 기체농도 변화를 제시하였다. 대조구인 합기 포장에서 CO₂농도가 저장 2일에 12.7%로 증가하기 시작하여 저장 5일에 22.8%까지 증가하였으며, O₂농도는 21.0%

Table 1. The predicted and observed values of the partial pressure of CO₂ and void volume of the rockfish fillet packages in different MAPs at 10°C

Treatment	Partial pressure of CO ₂ (atm)		Void volume (mL)	
	Predicted values	Observed values	Predicted values	Observed values
CO ₂ (60):O ₂ (30):N ₂ (10)	0.509±0.001	0.533±0.018	235.4±1.2	226.0±13.6
CO ₂ (60):O ₂ (0):N ₂ (40)	0.508±0.007	0.495±0.015	230.5±18.3	223.4±16.3
CO ₂ (30):O ₂ (30):N ₂ (40)	0.235±0.004	0.261±0.007	267.1±18.1	271.2±32.3
CO ₂ (30):O ₂ (0):N ₂ (70)	0.236±0.004	0.223±0.004	272.3±16.1	282.8±14.9

Values are means±standard deviations.

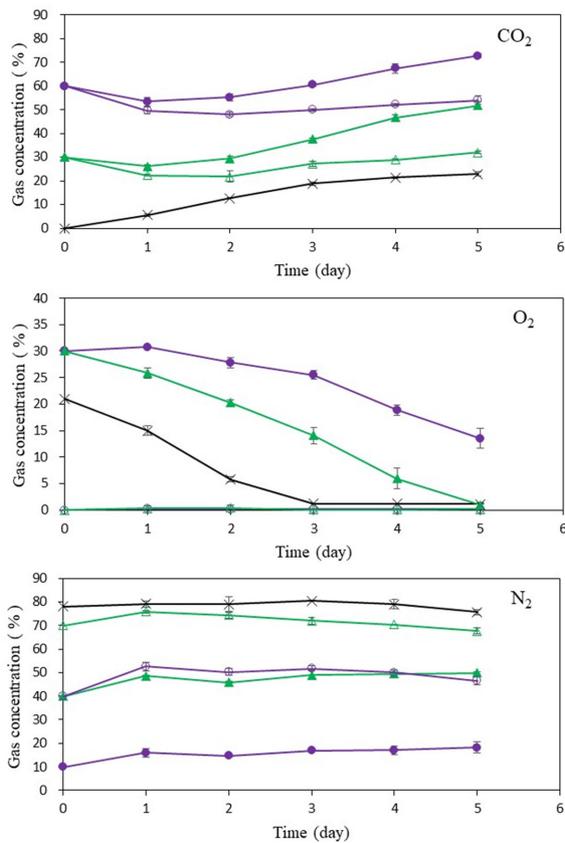


Fig. 3. Gas concentration of rockfish fillet packages flushed with different atmospheres and stored at 10°C for 5 days. ×: Control, ●: CO₂(60):O₂(30):N₂(10), ○: CO₂(60):O₂(0):N₂(40), ▲: CO₂(30):O₂(30):N₂(40), △: CO₂(30):O₂(0):N₂(70). Vertical bars are standard deviations.

에서 저장 2일에 5.8%로 급격하게 감소한 이후 저장기간 동안 1%대로 유지되었다. 합기포장 내에서 저장기간동안 증가된 CO₂와 감소된 O₂의 농도변화는 호기적인 미생물의 성장으로 기인되며, Fig. 4에서 저장 2일에 총 호기성균의 증가폭이 처리구 중 가장 높은 것으로 확인되었다. CO₂(60):O₂(30):N₂(10) 포장 처리구에서 CO₂농도는 포장 후 저장 1일에 CO₂의 용해로 인하여 53.3%로 감소 후 유지되다가 저장 4일 이후 67.3%이상으로 증가하였으며, O₂농도는 초기 30%에서 지속적으로 감소하기 시작하여 저장 4일 이후 18.9% 이하로 감소하였다. CO₂(30):O₂(30):N₂(40) 포장 처리구에서 저장 1일에 CO₂ 농도는 26.1%로 감소 후 저장 4일 이후 46.6% 이상으로 증가하였으며, O₂농도는 초기 30%에서 저장 4일 이후 6.0% 이하로 감소하였다. 이러한 농도 변화는 포장 내 초기 30% 수준의 O₂ 농도로 인한 총 호기성 균의 증식에 따른 것으로 생각된다. CO₂(60):O₂(30):N₂(10) 포장 처리구와 CO₂(30):O₂(30):N₂(40) 포장 처리구에서 초기 O₂농도가 30%로 동일인데, CO₂(30):O₂(30):N₂(40) 포장 처리구보다 CO₂(60):O₂(30):N₂(10) 포장 처리

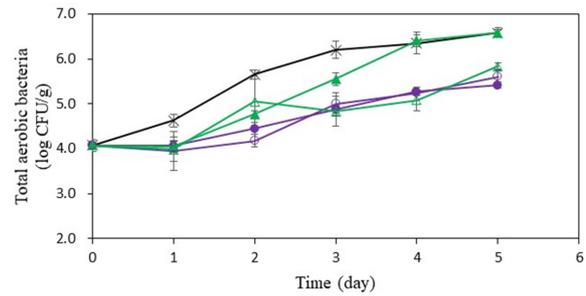


Fig. 4. Total aerobic bacteria of rockfish fillet packaged in different treatments and stored at 10°C for 5 days. ×: Control, ●: CO₂(60):O₂(30):N₂(10), ○: CO₂(60):O₂(0):N₂(40), ▲: CO₂(30):O₂(30):N₂(40), △: CO₂(30):O₂(0):N₂(70). Vertical bars are standard deviations.

구에서 O₂ 농도 변화 감소 폭이 적은 것으로 보아 고CO₂ 농도 조건으로 미생물 성장이 억제된 것으로 보인다⁴⁾. 이에 반해 CO₂(60):O₂(0):N₂(40)와 CO₂(30):O₂(0):N₂(70) 포장 처리구는 초기 CO₂ 용해로 CO₂농도가 저장 1일에 각각 49.5%와 22.3%로 감소된 이후 저장 동안 거의 비슷한 수준으로 유지되고 있다. 정리하면, 포장 내 초기 O₂농도는 증식된 총 호기성균의 호흡에 관여하여 저장동안 CO₂ 농도 증가와 O₂ 농도 감소의 결과를 나타내었다. 각 포장 내 N₂ 농도는 초기 농도 수준으로 일정하게 유지되고 있다.

pH는 어육의 신선도를 나타내는 지표로서 저장 중에 부패가 진행되면 알칼리성 대사산물이 생성되고, 휘발성염기 물질이 증가하여 pH가 증가한다¹³⁾. 조피볼락의 필렛에서 낮은 pH는 미생물 증식의 억제와 함께 부패 지연으로 조피볼락의 품질 유지에 도움을 준다. 5일 저장 중 조피볼락 필렛의 pH는 어육 자체의 표면과 분쇄된 어육에 대해 각각 구분하여 측정하였다. 합기포장에서 저장 3일부터 표면 어육의 pH와 분쇄된 어육의 pH가 증가하여 저장기간 동안 다른 MA 포장 처리구에 비해 비교적 높게 유지되었다 (Table 2). MA 포장 처리구에 비해 상대적으로 높은 미생물 성장에 의해 생산된 총 휘발성염기물질이 pH 값을 높인 것으로 추정된다. 특히 CO₂(60):O₂(30):N₂(10) 포장 처리구의 분쇄 어육의 pH가 저장기간 동안 다른 처리구에 비해 상대적으로 낮게 유지되었다. 저장 전반부에는 포장 내 치환된 60% CO₂가 필렛 조직내로 용해됨과 아울러 근육에서의 혐기적 호흡의 진행에 따른 젖산 생산으로 pH의 감소가 얻어지며, 저장 후반부에도 고CO₂ 농도로 미생물 성장 억제로 인하여 총 휘발성염기물질 생성이 적어서 비교적 낮은 pH가 유지된 것으로 생각된다.

Fig. 4는 저장기간 동안 조피볼락 필렛 포장의 총 호기성 미생물 증식 변화 결과이다. 합기포장은 포장 초기부터 포장 내 21% O₂ 농도로 인해 초기 4.07 log CFU/g에서 6.59 log CFU/g으로 호기성균 증식이 높았다. 합기포장에서 저장 1일에 포장 내 O₂농도가 15.0%로 감소하고, CO₂가

Table 2. Change in pH of rockfish fillet packaged in different treatments and stored at 10°C for 5 days

Time (days)	Control	CO ₂ (60):O ₂ (30):N ₂ (10)	CO ₂ (60):O ₂ (0):N ₂ (40)	CO ₂ (30):O ₂ (30):N ₂ (40)	CO ₂ (30):O ₂ (0):N ₂ (70)
Surface pH					
0	7.21±0.09	7.21±0.09	7.21±0.09	7.21±0.09	7.21±0.09
1	7.11±0.03 ^b	7.09±0.06 ^b	6.95±0.03 ^a	7.31±0.08 ^c	6.96±0.10 ^a
2	7.21±0.03 ^b	7.17±0.06 ^b	7.11±0.05 ^b	7.16±0.12 ^b	6.92±0.04 ^a
3	7.40±0.13 ^b	7.01±0.06 ^a	7.05±0.05 ^a	7.13±0.08 ^a	7.14±0.05 ^a
4	7.42±0.14 ^c	6.90±0.06 ^a	7.23±0.03 ^b	6.99±0.02 ^a	7.19±0.06 ^b
5	7.40±0.08 ^c	6.99±0.17 ^a	7.19±0.04 ^b	7.13±0.03 ^{ab}	7.21±0.11 ^b
Ground pH					
0	6.94±0.03	6.94±0.03	6.94±0.03	6.94±0.03	6.94±0.03
1	6.93±0.04 ^a	6.91±0.07 ^a	6.86±0.04 ^a	6.93±0.07 ^a	6.88±0.09 ^a
2	6.97±0.03 ^c	6.84±0.05 ^a	6.94±0.03 ^{bc}	6.87±0.07 ^{ab}	6.91±0.06 ^{abc}
3	7.24±0.03 ^d	6.75±0.02 ^a	7.06±0.05 ^c	6.91±0.07 ^b	7.03±0.06 ^c
4	7.33±0.09 ^c	6.92±0.11 ^a	7.21±0.10 ^{bc}	6.93±0.12 ^a	7.09±0.03 ^{ab}
5	7.29±0.09 ^{bc}	6.87±0.08 ^a	7.32±0.06 ^c	7.24±0.01 ^{bc}	7.18±0.06 ^b

Values are means±standard deviations. Different alphabetical superscript within a row means significant difference at $\alpha = 0.05$ among treatments for same storage time.

5.5%가 증가하는 것으로 보아 호기성균의 증식이 이루어진 것으로 보인다. 저장 3일에 포장 내 O₂농도가 1.2%로 감소하고, CO₂ 농도가 18.8%가 증가하였으며 이 시점에 총 호기성 균농도가 6.20 log CFU/g로 증가하여 포장 내 기체 농도 변화에 크게 영향을 주었다. CO₂(60):O₂(30):N₂(10)과 CO₂(60):O₂(0):N₂(40)의 MA 조건은 포장 내 높은 CO₂ 농도로 저장기간 동안 초기 4.07 log CFU/g에서 5.42~5.61 log CFU/g으로 합기포장에 대비하여 균 증식이 억제되었으며 이는 저장기간 동안 10% 이상의 균 증식 억제효과로 해석된다. CO₂(30):O₂(0):N₂(70)의 MA 조건에서 낮은 CO₂농도이지만 O₂가 없는 혐기조건으로서 저장 5일에 5.84 log CFU/g으로 호기성 균 증식의 억제가 이루어졌다. CO₂(30):O₂(30):N₂(40)와 CO₂(60):O₂(30):N₂(10)의 MA 조건에서 30% CO₂ 농도는 60% CO₂ 농도 보다 낮아서 호기성균의 증식이 상대적으로 높았으며, 저장 4일 이후 합기포장과 비슷한 균 증식 범위를 확인하였다. 저장 4일에 합기포장의 CO₂농도가 21.4%에 이르고, CO₂(30):O₂(30):N₂(40)의 MA 처리구 포장의 CO₂ 농도가 46.6%로 증가한 것은 호기성 균 증식의 호흡에 의한 CO₂ 생산에 기인한 것으로 생각된다.

어류 조직 내 총 휘발성 염기물질(TVB-N)은 주로 암모니아, 트리메틸아민(TMA, trimethylamine), 그리고 디메틸아민(DMA, dimethylamine)으로 구성된다. 신선 어류 근육 내 존재하는 트리메틸아민 옥사이드(TMAO, trimethylamine oxide)가 내인성 효소와 세균성 효소에 의해 분해되어 TMA, DMA, formaldehyde를 생성하여 비린내와 같은 이취를 발생하므로 TVB-N 함량이 증가된다¹⁴⁾. 조피볼락 필

렛의 TVB-N 함량을 보면(Fig. 5), 저장 2일에 합기포장, CO₂(60):O₂(0):N₂(40) MA 처리구, CO₂(30):O₂(0):N₂(70) MA 처리구는 TVB-N 선도한계점인 20 mg/100 g을 벗어났으며, CO₂(30):O₂(30):N₂(40) MA 처리구는 저장 3일에 선도한계점을 벗어났다. CO₂(60):O₂(30):N₂(10) MA 처리구는 저장 3일까지 선도한계점 이하로 유지되고 있다. 합기포장과 CO₂(30):O₂(30):N₂(40) MA 처리구는 호기성 총균수의 성장으로 부패되어 TVB-N 함량이 높았다. O₂가 없는 조건인 CO₂(60):O₂(0):N₂(40) MA 처리구와 CO₂(30):O₂(0):N₂(70) MA 처리구는 합기포장 대비 총균수가 높지 않은데 비해 TVB-N 함량이 높았는데, 이는 무산소 조건에서 부패성 세균이 TMAO 말단 수용체를 분해¹⁴⁾하여 TMA를 생성하는 것에 기인한 것으로 이해된다. CO₂(60):O₂(30):N₂(10) MA 처리구는 부패성 세균 성장이 억제되고, 함유

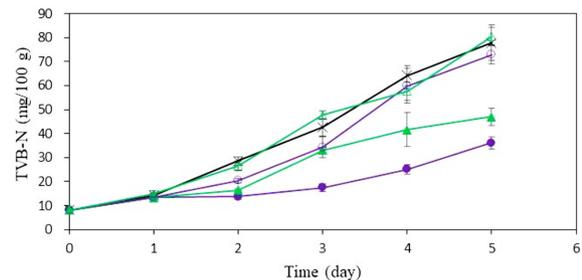


Fig. 5. Total volatile basic nitrogen (TVB-N) of rockfish fillet packaged in different treatments and stored at 10°C for 5 days. ×: Control, ●: CO₂(60):O₂(30):N₂(10), ○: CO₂(60):O₂(0):N₂(40), ▲: CO₂(30):O₂(30):N₂(40), △: CO₂(30):O₂(0):N₂(70). Vertical bars are standard deviations.

된 O₂가 TMAO 감소를 저해⁴⁾하므로 TVB-N 함량이 낮게 유지되었다. 4°C에서 70% CO₂로 적용된 가자미 필렛의 저온성 세균, 호기성 세균, H₂S 생성 세균 성장이 억제되었다고 보고하였다²⁾. 대구 필렛의 경우 CO₂ 40% 이상의 농도에서 미생물 성장 억제와 이취를 유발하는 휘발성 물질의 감소효과를 보고하였다³⁻⁵⁾. 이는 본 연구와 비슷한 결과로 CO₂ 농도가 높은 조건에서 미생물 증식 억제 및 이취 생성 억제에 도움이 된다.

요 약

조피볼락 필렛 제품의 온도에 따른 CO₂ 용해도 측정 결과 온도가 낮을수록 용해 정도가 증가하는 것으로 확인하고, 온도에 따른 Henry의 상수 값을 직선방정식으로 정립하였다. 얻어진 CO₂ 용해특성과 CO₂ 물질수지식을 활용하여 여러 조건의 유연 포장 내 평형 형성 후 얻어지는 CO₂ 분압과 포장 부피를 예측할 수 있었다. 조피볼락 필렛의 신선도 유지를 위해 MAP(변형기체포장)를 적용하여 10°C에서 5일 동안 저장하면서 포장 내 MA 조성에 따른 품질변화를 확인하였다. MA 조성에 따른 품질을 확인해 본 결과 호기성 총균수와 총 휘발성염기질소의 수치가 MA 기체조성별로 유의한 차이가 있음을 확인할 수 있었다. CO₂농도가 높은 MA 조건에서는 호기성 총균수의 증식이 억제되었으며, O₂가 포함되는 MA 조건에서 휘발성염기질소 함량이 낮았다. 조피볼락 필렛에 대해 호기성균 증식을 억제하면서 휘발성염기질소 함량이 낮은 MA 조건을 선택한다면 CO₂(60):O₂(30):N₂(10)의 조건이 좋은 품질을 유지하는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 수산물 신선유통 스마트 기술개발 사업에 의하여 이루어졌으며 연구비 지원에 감사드립니다 (#1525012196).

참고문헌

- Lee, D.S. (2021) Modified atmosphere packaging of foods: Principles and Applications. Hobokon, NJ, USA: John Wiley and Sons. pp. 1-18.
- Tsoukalas, D., Kendler, S., Lerfall, J. and Jakobsen, A.N. (2022) The effect of fishing season and storage conditions on the quality of European plaice (*Pleuronectes platessa*). *Food Sci. Technol.* 170, 114083.
- Sørensen, J.S., Ørnfeld-Jensen, O., Bøknæs, N., Mejlholm, O., Jessen, F. and Dalgaard, P. (2020) Thawed and chilled Atlantic cod (*Gadus morhua* L.) from Greenland-Options for improved distribution. *Food Sci. Technol.* 131, 109473.
- Kuuliala, L., Al Hage, Y., Ioannidis, A.-G., Sader, M., Kerckhof, F.-M., Vanderroost, M., Boon, N., De Baets, B., De Meulenaer, B., Ragaert, P. and Devlieghere, F. (2018) Microbiological, chemical and sensory spoilage analysis of raw Atlantic cod (*Gadus morhua*) stored under modified atmospheres. *Food Microbiol.* 70, 232-244.
- Dalgaard, P., Gram, L. and Huss, H.H. (1993) Spoilage and shelf-life of cod fillets packed in vacuum or modified atmosphere. *Int. J. Food Microbiol.* 19, 283-294.
- Dhananjaya, S. and Stroud, G.D. (1994) Chemical and sensory changes in haddock and herring stored under modified atmosphere. *Int. J. Food Sci. Tech.* 29, 575-583.
- Wang, H. J., An, D. S. and Lee, D. S. (2017) A model to tune modified atmosphere conditions of powdered infant formula packaging. *J. Food Process Eng.* 40, e12380.
- Park, A.J., Jung, S.Y., Kim, S.C., Lee, D.S. and An, D.S. (2023) Modified atmosphere packaging of flounder fillet: Modeling of package conditions and comparison of different flushing atmospheres in quality preservation. *Int. Food Res. J.* Accepted for publication.
- Conway, E.J. and Byrne, A. (1933) An absorption apparatus for the micro-determination of certain volatile substances. I. The micro-determination of ammonia. *J. Biochem.* 27, 419-429.
- Sivertsvil, M., Rosners, J.T. and Jeksrud, W.K. (2004) Solubility and absorption rate of carbon dioxide into non-respiring foods. part 2: raw fish fillets. *J. Food Process Eng.* 63, 451-458.
- Jakobsen, M., Jensen, P. N. and Risbo, J. (2009) Assessment of carbon dioxide solubility coefficients for semihard cheeses: the effect of temperature and fat content. *Eur. Food Res. Technol.* 229, 287-294.
- Chaix, E., Guillaume, C. and Guillard, V. (2014) Oxygen and carbon dioxide solubility and diffusivity in solid food matrices: a review of past and current knowledge. *Comp. Food Sci. Food Saf.* 13, 261-286.
- Abbas, K.A., Mohamed, A., Jamilah, B. and Ebrahimian, M. (2008) A review on correlations between fish freshness and pH during cold storage. *American J. Biochem. Biotech.* 4(4), 416-421.
- Ashie, I.N.A., Smith, J.P. and Simpson, B.K. (1996) Spoilage and shelf-life extension of fresh fish and shellfish. *Food Sci. Nutr.* 36(1&2), 87-121.