

Sensor Gas Chromatography 시스템을 이용한 고등어(*Scomber japonicus*)의 신속한 신선도 평가 방법

최정욱¹ · 이민경² · 홍창욱³ · 최재혁³ · 장명기³ · 김꽃봉우리¹ · 김고은⁴ · 박가령⁴ · 안동현⁴ · 남택정^{1,2*}

¹부경대학교 수산과학연구소, ²부경대학교 식품영양학과, ³디바이스넷, ⁴부경대학교 식품공학과/식품연구소

Rapid Freshness Evaluation of Mackerel *Scomber japonicus* Using Sensor Gas Chromatography System

Jeong-Wook Choi¹, Min-Kyeong Lee², Chang-Wook Hong³, Jae-Hyuk Choi³, Myung-Kee Jang³, Koth-Bong-Woo-Ri Kim¹, Go-Eun Kim⁴, Ga-Ryeong Park⁴, Dong-Hyun Ahn⁴ and Taek-Jeong Nam^{1,2*}

¹Institute of Fisheries Sciences, Pukyong National University, Busan 46041, Korea

²Department of Food Science and Nutrition, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

³Devicenet Research Institute, Devicenet, Anyang 14056, Korea

⁴Department of Food Science and Technology/Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

We developed a method to rapidly evaluate the freshness of fish using a sensor gas chromatography (SGC) system. Mackerel *Scomber japonicus* was stored at 4°C for 12 days to create an environment similar to the natural decomposition process. Trimethylamine (TMA) content in mackerel muscle was measured at 3-day intervals using a spectrophotometer. The gas-phase concentration of TMA in whole mackerel was also determined using an SGC system. The muscle TMA content increased over time during storage, as did the gas-phase concentration of TMA. Therefore, this study demonstrated that an SGC system can be used to rapidly measure the gas-phase concentration of TMA in fish during processing.

Key words: Sensor gas chromatography system, Nondestructive, Fish freshness, Trimethylamine

서 론

신선도는 소비자들이 식품재료를 선택하는데 있어 가장 중요하게 생각하는 기준으로서 식품의 맛과 질감에 직접적인 연관성을 지니고 있으며 특히, 신선도의 영향을 많이 받는 어류의 경우 식품가공업에서도 원재료로서의 구매 선택과 품질관리를 위한 가장 중요한 측면 중 하나이다. 따라서 가공단계와 유통기간 중 어류의 신선도를 파악하기 위한 신속한 평가방법에 대한 요구가 날로 증대되고 있다. 현재까지 어류의 신선도 평가를 위하여 색과 냄새, 외관 등을 확인하는 관능평가와 총 세균수, 미생물, pH, trimethylamine (TMA), volatile basic nitrogen (VBN), K-value 등을 측정하는 이화학적 측정방법 등이 사용되고 있다(Park et al., 2016). 하지만 관능평가의 경우 시험자의 주관에 의한 편견이 개입할 여지가 존재하고, 이화학적 분석방법은 조작이 복잡해 작업자의 숙련도에 따라 오차의 발생

가능성이 크다는 문제점이 발생할 수 있으며(Shin et al., 2006; Dainty, 1996), 어류를 대량으로 취급할 경우 분석 표본 취득의 한계로 인해 전체적인 신선도를 파악하는데 어려움이 있다. 그러므로 대량의 어류 신선도를 파악하기 위한 비파괴적이며 신속한 기술의 개발이 필요하다.

어류에서 흔히 관찰되는 TMA는 trimethylamine N-oxide (TMAO)가 세균 또는 어패류 중에 존재하는 효소 등에 의하여 환원되는 반응에 의해 생성된다(Kim et al., 2009; Benjakul et al., 2004). 일반적으로 신선한 수산물에는 거의 포함되어 있지 않지만 어류의 사망 이후에 급격히 증가하는 특징을 가지고 있으며 휘발성을 가지고 있어 생선 특유의 냄새를 유발하는 원인이 된다(Nonaka et al., 1967). 어류에서 TMA를 측정할 경우 신선도에 따라 TMA의 함량이 달라지는데 부패가 진행될수록 높은 함량을 나타내는 것으로 확인되었으며(Park et al., 2016) 이러한 특성을 이용하여 어육에 포함된 TMA의 함량에 따라 어류

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2017.0837>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 50(6) 837-840, December 2017

Received 15 November 2017; Revised 20 November 2017; Accepted 7 December 2017

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 629. 5846 Fax: +82. 51. 629. 5842

E-mail address: namtj@pknu.ac.kr

의 신선도를 평가할 수 있는 지수로서 활용 가능하다고 보고되어진다(Zhang and Zhang, 2008).

따라서 본 연구에서는 대량의 어류 신선도를 신속하게 판정할 수 있는 비파괴 검사방법을 개발하기 위하여 4℃에서 12일 동안 냉장 저장하면서 생성되는 고등어의 TMA 함량을 기준에 널리 사용되고 있는 spectrophotometer와 초고감도의 반도체 가스센서가 장착된 sensor gas chromatography (SGC)를 이용하여 측정하였다. 이 결과를 바탕으로 수산가공공장에서 고등어의 신선도를 신속하게 판별하는데 있어 SGC가 적용이 가능한지 여부를 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

Sensor gas chromatograph (SGC) 분석 시스템

실험에 사용한 SGC 분석 시스템(ODNA-P2, FIS Inc., Japan)은 GC원리를 이용한 것으로 기체를 자동으로 포집하여 기체상태의 TMA 농도만을 특정적으로 측정하는 장비이다. SGC 분석 시스템의 구조는 Fig. 1과 같으며 TMA 농도 측정은 다음과 같은 단계에 의하여 이루어진다. 먼저 carrier gas pump를 이용

하여 기체를 포집하게 되고 포집된 기체는 silica gel과 charcoal filter를 통과시켜 기체내의 수분과 불순물을 제거한다. 불순물이 제거된 기체는 25% β, β' -oxydipropionitrile이 충전된 온도 조절이 가능한 column을 통과하게 되며 column을 통과하여 분리된 기체는 semiconductor gas sensor를 통해 TMA를 검출하여 8분 안에 TMA 농도와 관련된 chromatograph를 얻을 수 있다(Hanada et al., 2003).

고등어 저장 조건

고등어(*Scomber japonicus*)는 당일 어획한 것을 얼음이 든 스티로폼에 담아와 -30℃에서 8개월동안 저장되어 보관 중인 고등어를 냉장 저장 실험에 이용하였다. 냉장 조건은 4℃였으며, 3일간격으로 12일동안 TMA 함량을 측정하였다.

SGC를 이용한 TMA 측정

고등어 신선도 변화에 따른 기체내의 TMA 농도변화를 분석하기 위하여 10마리의 고등어 시료를 아크릴재질의 밀폐된 공간(60×45×50 cm)에 넣고 아크릴 상자 뒷면의 중앙부에 휘발성 TMA를 포집할 수 있는 지름 3 mm의 호수를 장착하여 기기

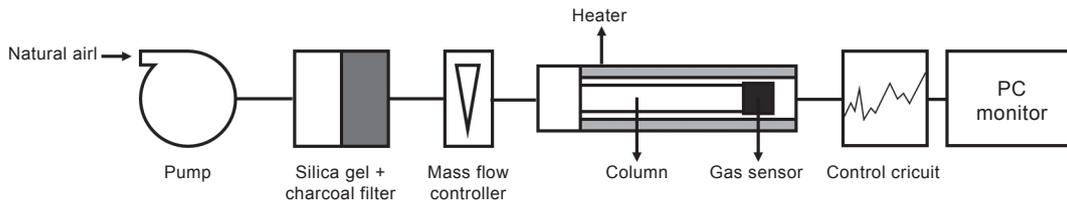


Fig. 1. Schematic diagram of sensor gas chromatography system.

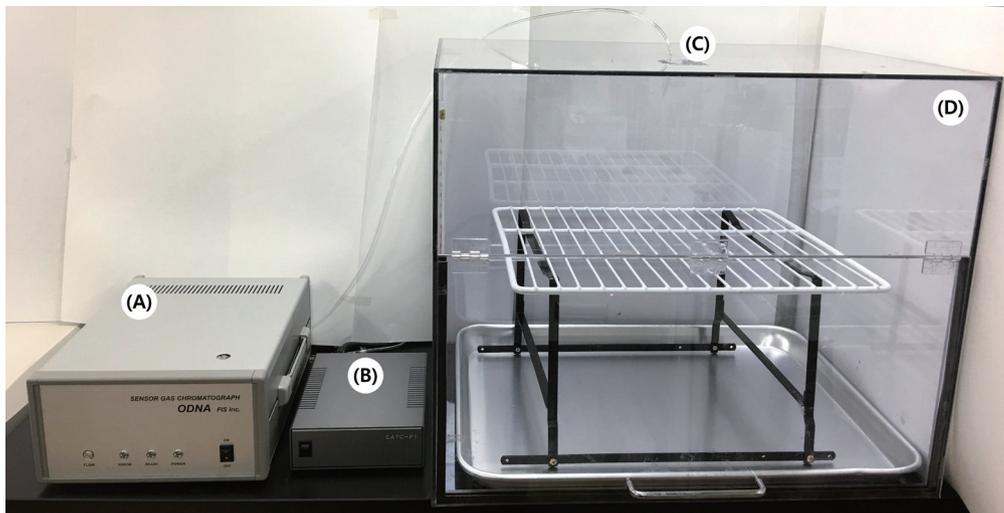


Fig. 2. Sensor gas chromatography system and sealed space for measurement. A, Sensor gas chromatography; B, Air purifier; C, Air collection nozzle; D, Sealed space.

와 연결한 뒤 SGC분석 시스템을 이용하여 상온에서 기체상태의 TMA의 함량을 측정하였다(Fig. 2).

고등어 근육의 TMA 측정

TMA 함량 측정은 Park et al. (2016)이 실험한 방법을 참고하여, 고등어 육 10 g에 대해 0.02% picric acid를 이용하여 410 nm에서 흡광도를 측정하였다.

통계 처리

모든 실험의 분석 결과는 각각의 군별로 평균과 표준편차(mean \pm SD)로 나타내었으며 각 실험군 간의 유의성은 SPSS 프로그램(Statistical Package for Social Science, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 나타내었다. 반복 측정에 의한 ANOVA test로 검증한 후, Duncan's multiple range test를 통하여 $P < 0.05$ 수준에서 유의성을 비교하였다.

결과 및 고찰

어패류에서의 TMAO는 사후에 부패가 진행되게 되면 세균이 분비하는 TMAO reductase에 의해 TMA로 환원되어 어패류 특유의 비린내를 생성하게 된다(Benjukul et al., 2004; Kim et al., 2009). 이러한 TMA의 분석 방법은 head space (HS) 또는 SPME 방법 등을 적용한 gas chromatography를 주로 이용하고 있다. 그 외에도 LC/UV detector, spectrophotometry 방법이 많이 이용된다(Chien et al., 2000; Adhoum et al., 2003; Consuelo et al., 2004). 하지만 이러한 분석방법들은 시료의 전처리와 분석 시간이 상당히 소요되기 때문에 실험실 상에서는 적용이 되지만, 어패류의 신선도를 판별하기 위한 기법으로 실제 수산가공공장에 적용이 될 수는 없다. 따라서, 신속하게 측정하기 위해 시료를 전처리 하지 않고 whole body 그대로 밀폐된 공간상에 놔둔 다음 휘발된 TMA 함량을 측정할 수 있는 SGC 분석시스템을 적용하여 고등어내의 TMA 함량 분석이 가능한지 알아보았다. 또한 기존의 TMA 함량 측정 방법인 spectrophotometry 시스템을 이용하여 TMA 함량 증가와 유사한 경향을 나타내는지 비교하였다.

고등어 육에 대해 TMA 함량을 측정한 결과(Fig. 3), 0일차에는 3.62 ± 1.91 mg/100 g을 나타내었으며, 3일차에는 6.14 ± 0.62 mg/100 g, 6일차에는 7.68 ± 0.69 mg/100 g으로 점점 증가하는 추세를 보였다. 9일차에는 7.18 ± 0.68 mg/100 g으로 약간 감소하였으나 12일 차에 9.01 ± 0.70 mg/100 g으로 증가하는 경향을 나타내었다.

신선한 어패류의 경우, 비린내 원인 물질인 휘발성 TMA가 낮은 농도로 존재하고 있지만, 부패가 진행되게 되면 TMA 함량이 증가하게 된다. 따라서, 휘발성 TMA 농도를 밀폐된 공간에서 SGC 분석시스템을 이용하여 측정하였다(Fig. 4). 4°C에서 저장된 10마리의 고등어를 밀폐된 공간에 넣고 휘발된 TMA 농도를 SGC 분석시스템을 이용하여 측정한 결과, 0일차에는

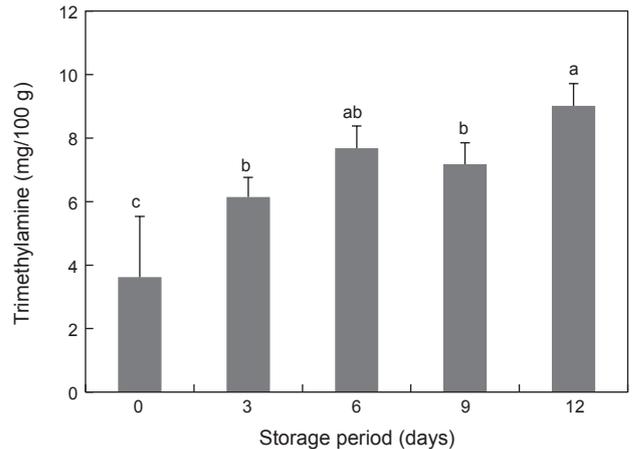


Fig. 3. Changes in trimethylamine contents in mackerel *Scomber japonicus* for 12 days during storage at 4°C. ^{a-c}Means with superscripts above same color bars are significantly different ($P < 0.05$).

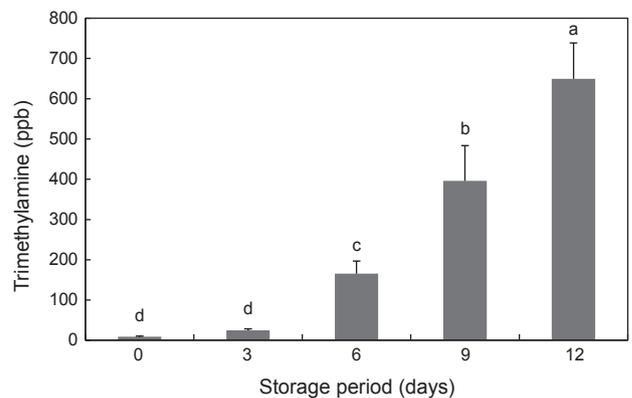


Fig. 4. Changes in gas state of trimethylamine concentration in sealed space (10 mackerels *Scomber japonicus* for 12 days during storage at 4°C). ^{a-d}Means with superscripts above same color bars are significantly different ($P < 0.05$).

8.9 \pm 1.7 ppb를 나타내었으며, 3일차에는 24.8 \pm 3.8 ppb, 6일차에는 165.6 \pm 31.2 ppb, 9일차에는 396.1 \pm 87.8 ppb로 확인되었으며, 최종 12일차에서는 649.5 \pm 89.1 ppb로 저장기간 동안 부패가 진행될수록 유의하게 증가하는 것이 확인되었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, SGC 시스템을 이용한 고등어에서의 TMA 함량 분석은 짧은 시간 안에 측정이 가능하여 신속하게 휘발성 TMA 농도를 측정가능하기 때문에 기존의 분석 방법을 대체할 수 있으며, 이는 실제 수산가공공정에 적용하여 고등어의 신선도 판별법의 하나로 이용이 가능함을 확인하였다.

사 사

이 논문은 2017년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥

홍원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제명, 지능형 수산물 품질 판정시스템 기술개발).

134, 403-408. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.05.015>.

References

- Adhoum N, Monser L, Sadok S, El-Abed A, Greenway GM and Uglow RF. 2003. Flow injection potentiometric detection of trimethylamine in seafood using tungsten oxide electrode. *Anal Chim Acta* 478, 53-58. [https://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01431-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01431-9).
- Benjakul S, Visessanguan W and Tanaka M. 2004. Induced formation of dimethylamine and formaldehyde by lizard fish (*Saurida micropectoralis*) kidney trimethylamine-N-oxide demethylase. *Food Chem* 84, 297-305. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00214-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00214-0).
- Chien YC, Uang SN, Kuo CT, Shih TS and Jen JF. 2000. Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. *Anal Chim Acta* 419, 73-79. [https://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00973-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00973-9)Get rights and content.
- Consuelo CP, Rosa HH and Pilar CF. 2004. Selective determination of trimethylamine in air by liquid chromatography. *J Chromatogr A* 1042, 219-223. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.05.042>.
- Dainty R. 1996. Chemical/biochemical detection of spoilage. *Int J Food Microbiol* 33, 19-33.
- Hanada M, Koda H, Onaga K, Tanaka K, Okabayashi T, Itoh T and Miyazaki H. 2003. Portable oral malodor analyzer using highly sensitive In₂O₃ gassensor combined with a simple gas chromatography system. *Anal Chim Acta* 475, 27-35. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(02\)01038-3](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(02)01038-3).
- Kim MK, Mah JH and Hwang HJ. 2009. Biogenic amine formation and bacterial contribution in fish, squid and shellfish. *Food Chem* 116, 87-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.010>.
- Nonaka J, Mitani H and Koizumi C. 1967. Determination of volatile amines in fish muscle by gas liquid chromatography. *Bull Jap Soc Sci Fish* 33, 753-757.
- Park SH, Kim MJ, Kim GU, Choi HD, Park SY, Kim MJ, Kim KBWR, Kim YM, Nam TJ, Hong CW, Choi JH, Jang MK, Lee JW and Ahn DH. 2016. Assessment of quality changes in mackerel *Scomber japonicus* during refrigerated storage: development of a freshness indicator. *Korean J Fish Aquat Sci* 49, 731-736. <https://doi.org/10.5657/kfas.2016.0731>.
- Shin HY, Ku KJ, Park SK and Song KB. 2006. Use of freshness indicator for determination of freshness and quality change of chicken during storage. *Korean J Food Sci Technol* 35, 761-767. <https://doi.org/10.3746/jkfn.2006.35.6.761>.
- Zhang WH and Zhang WD. 2008. Fabrication of SnO₂-ZnO nanocomposite sensor for selective sensing of trimethylamine and the freshness of fishes. *Sens Actuators B Chem*