

이산화염소 처리가 저장 중 양송이버섯(*Agaricus bisporus* Sing)의 품질 및 미생물학적 변화에 미치는 영향

- 연구노트 -

구경주 · 마유현 · 신희영 · 이승환 · 박재현 · 김란희 · 송경빈*

충남대학교 식품공학과

Effects of Chlorine Dioxide Treatment on Quality and Microbial Change of *Agaricus bisporus* Sing during Storage

Kyoungju Ku, Yuhyun Ma, Heeyoung Shin, Seunghwan Lee,
Jaehyun Park, Lanhee Kim and Kyung Bin Song*

Dept. of Food Science & Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract

Effects of chlorine dioxide (ClO_2) on weight loss, polyphenol oxidase activity, and microbial change of fresh mushrooms (*Agaricus bisporus* Sing) were investigated. Mushrooms were treated with 5, 10, and 50 ppm of ClO_2 solution. Mushrooms were stored at room temperature and 4°C . Weight loss for ClO_2 treated mushrooms was smaller than that of the control group. Polyphenol oxidase activity of the ClO_2 -treated samples stored at room temperature increased until day 2 of storage and then decreased, and the activity of the samples stored at 4°C decreased with increase of ClO_2 concentration. Mushrooms treated with ClO_2 solution had lower aerobic bacteria, yeast and mold counts than the control during storage. Aerobic bacterial counts for 50 ppm of ClO_2 treatment at 4°C increased from 1.62×10^2 CFU/g to 1.66×10^7 CFU/g at day 10 of storage, while control groups were from 1.00×10^3 CFU/g to 3.72×10^8 CFU/g. These results indicate that ClO_2 treatment could be useful in improving the quality and microbial safety of mushrooms.

Key words: mushroom, chlorine dioxide, storage, polyphenol oxidase, microbial growth

서 론

양송이버섯은 독특한 맛과 향을 지니고 있고, 영양소가 골고루 함유되어 있어 식용으로 널리 이용되어 왔는데 최근 생리활성 효과가 밝혀지면서 건강식품으로 각광받고 있다(1-4). 또한, 버섯은 외식산업의 발전과 더불어 다양한 식품 재료로 사용되고 있어 신선편이 식품으로서의 수요가 증가하고 있다(5). 그러나 버섯은 수확 후 호흡과 대사작용이 일 반과실이나 채소보다 왕성하여, 중량감소가 빠르고 변색 및 미생물의 번식 등 품질저하가 짧은시간 내에 발생한다(6). 버섯의 갈변은 주로 polyphenol oxidase(PPO)에 의해 페놀 화합물이 산화되고 o-quinone과 같은 화합물이 만들어져 이들이 중합되어 멜라닌을 생성하여 일어난다(7). 따라서 버섯의 품질저하를 감소시키기 위해서는 polyphenol oxidase 활성을 저하시키는 방법이 필요하다. 또한 미생물의 번식은 품질저하를 일으킬 뿐만 아니라 식중독을 일으키기 때문에 식품재료의 위생적인 안전성을 확보하기 위하여 미생물의 불활성화는 필수적이다(8).

이산화염소(ClO_2)처리, modified-atmosphere(MA) 저장, controlled atmosphere(CA) 저장 및 감마선처리 기술이 식품의 저장기간 연장 및 품질향상을 위한 연구로 시도되고 있다. 유럽이나 미국에서는 식품의 품질저하를 막기 위해 이산화염소를 널리 이용하고 있는데 반해 국내에서는 아직 식품산업에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있지 않다(9). 이산화염소는 높은 온도와 압력에서 폭발성이 있기 때문에 통상적인 저장방법대로 저장할 수 없어서 필요할 때 직접 만들어서 사용해야 되는 단점이 있으나(10), 식품산업에서 표면소독에 실용적으로 적용할 수 있는 산화·소독제이다. Benarde 등(11)의 보고에 의하면 염소보다 산화능력이 3.5배 높다고 하였다. 또한 이산화염소는 염소와 같은 산화제이지만 수용액에서 염소보다 redox potential 값이 낮아 수용액에서 유기물질과의 반응성이 약하고 또한 반응부산물도 적어서, 미국 Food and Drug Administration(FDA)에서는 과일과 야채에 직접 사용이 허가된 이산화염소의 농도를 5~450 ppm으로 허용하고 있다(9).

이산화염소를 식품에 적용하기 위한 연구들로서 상추, 오

*Corresponding author. E-mail: kbsong@cnu.ac.kr
Phone: 82-42-821-6723. Fax: 82-42-825-2664

이와 같은 야채류(12), 쇠고기(13), 수산물(14) 등의 처리에 있어 저장기간 중 미생물 억제효과 등의 결과가 보고되었다(15-18).

따라서 본 연구에서는 이산화염소 처리를 통한 양송이버섯의 품질변화 및 미생물학적 안전성에 미치는 영양에 대해 연구함으로써 양송이버섯의 저장기간 중 품질을 향상시키고 저장성을 증대시키고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용된 양송이버섯(*Agaricus bisporus* Sing)은 대전에서 구입하여 사용하였다.

이산화염소 처리와 저장조건

이산화염소 용액은 chlorine dioxide generator system (CH₂O Inc, Olympia, USA)을 이용하여 제조를 하였으며, 그 농도는 iodometry standard method(19)의 방법에 따라 0, 5, 10, 50 ppm이 되게 제조하였다. 시료는 농도별로 제조된 이산화염소 용액에 2분간 침지한 후 polystyrene(PS) 용기에 처리별로 각각 담아 low density polyethylene(LDPE) film으로 단일포장하여 4±1°C와 실온에서 저장하면서 0, 1, 2, 4, 6, 9일 간격으로 실온의 경우 10일간, -4°C의 경우 15일간 저장하면서 실험을 수행하였다.

중량의 변화

중량의 변화는 시료의 초기중량을 측정후 실온의 경우 10일간, -4°C의 경우 15일간 저장하면서 저장기간 중 중량의 차이를 초기중량에 대한 백분율로 나타내었다.

PPO(Polyphenol oxidase)의 활성

Polyphenol oxidase의 활성측정은 Youm 등(20)의 방법을 응용하여 측정하였다. 각각 처리된 시료를 pH 6.8 인산 완충액 20 mL에 넣고 마쇄하였다. 이렇게 마쇄된 액을 여과

후, 효소액 50 µL에 0.1 M catechol용액 0.3 mL와 인산 완충액 1 mL를 가하여 반응을 진행시키면서 UV-visible spectrophotometer(GENESYS 5, MILTON ROY Co, USA)를 사용하여 420 nm에서 흡광도의 변화를 3분동안 30초 간격으로 측정하였다. 효소의 활성은 420 nm, pH 6.8, 25°C에서 1분간에 0.001의 흡광도를 증가시킨 것을 1 unit로 표시하였다.

생육미생물 측정

이산화염소 처리된 시료 5 g과 0.1% peptone water 45 mL를 첨가하고 stomacher(MIX 2, AES Laboratoire, France)를 이용하여 균질화한 후, cheese cloth로 걸러서 crude extract를 이용하여 peptone water로 희석한 후 효모 및 곰팡이는 Potato Dextrose Agar(PDA, Difco Co., Detroit, MI, USA), 호기성 균수는 Plate Count Agar(PCA, Difco Co., Detroit, MI, USA)에 분주하여 37°C에서 48시간동안 배양 후 형성된 colony수를 계수하여 colony forming unit(CFU)/g으로 나타내었다.

결과 및 고찰

중량의 변화

이산화염소 처리한 시료의 저장 중 중량의 변화는 Fig. 1과 같다. 저장초기에는 이산화염소처리 농도에 따른 차이가 없으나 저장기간이 경과할수록 대부분의 시료에서 이산화염소 처리농도가 증가함에 따라 중량감모율이 감소하는 것으로 나타났다. 특히 50 ppm의 경우 대조구에 비해 낮은 감모율을 보였다(Fig. 1). 4°C의 경우, 10일까지는 모든 시료에 대해 10% 내외의 낮은 감모율을 보였으나 10일 이후 현저히 감소하여, 15일째 대조구는 3%, 이산화염소 처리농도 50 ppm은 20% 이상의 감모율을 보였다(Fig. 1-B). 실온저장 시 4°C 저장보다 큰 중량감소를 보였는데 실온저장의 경우 10일 이후 식용이 불가능하여 폐기 처리하였으나 4°C의 경우 20일까지도 저장이 가능하였다. 이러한 차이는 저장온

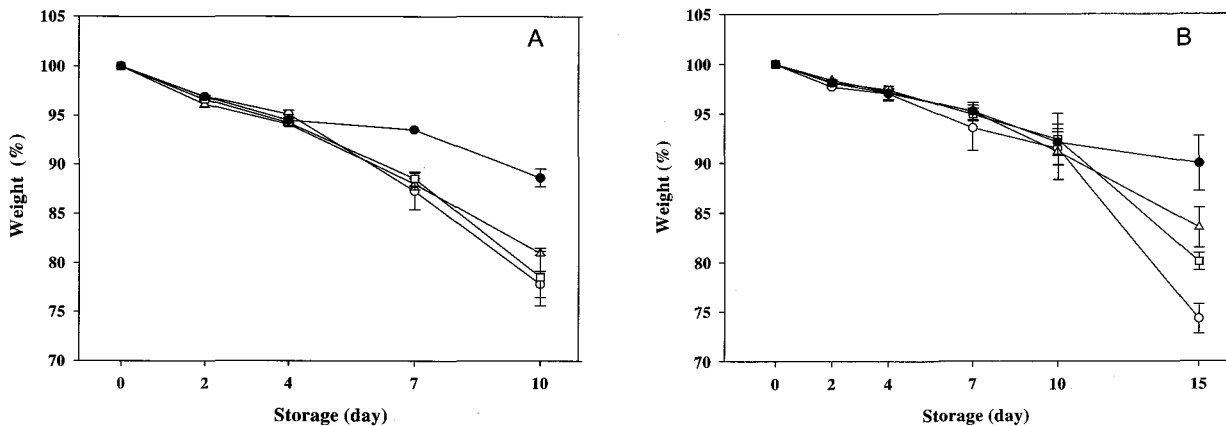


Fig. 1. Effect of ClO₂ concentration on weight loss in mushroom during storage at room temperature (A) and 4°C (B). ○: control, △: 5 ppm ClO₂ treatment, □: 10 ppm ClO₂ treatment, ●: 50 ppm ClO₂ treatment.

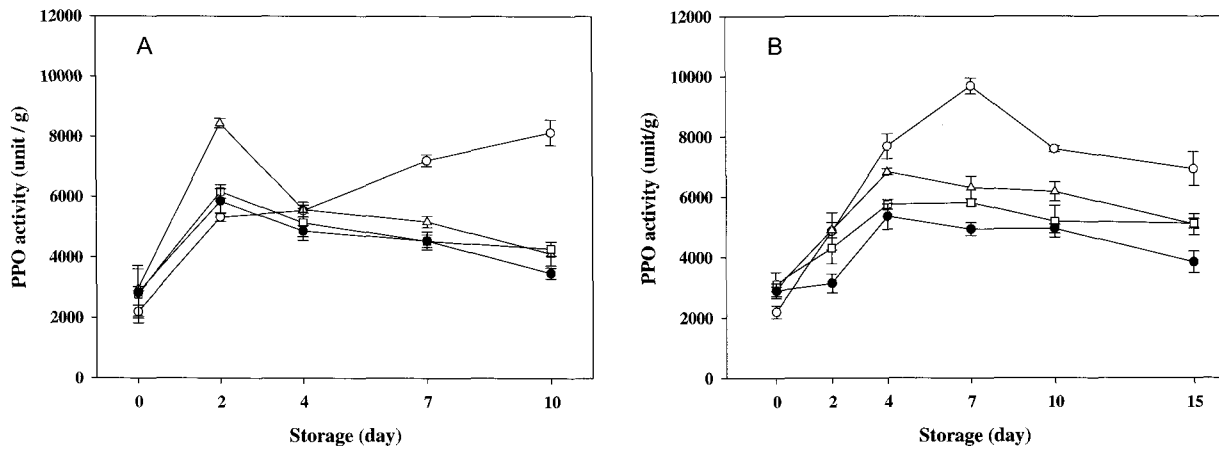


Fig. 2. Effect of ClO₂ concentration on polyphenol oxidase activity in mushroom during storage at room temperature (A) and 4°C (B). ○: control, △: 5 ppm ClO₂ treatment, □: 10 ppm ClO₂ treatment, ●: 50 ppm ClO₂ treatment.

도 차이에 따른 버섯표면으로부터 수분의 증산속도가 다르기 때문인 것으로 판단된다.

PPO(Polyphenol oxidase)의 활성 측정

Polyphenol oxidase 활성은 저장 중 과일, 채소류 등의 품질의 변화를 나타내는 중요한 척도로써 색도와 함께 많이 사용된다(21). Polyphenol oxidase에 의해 페놀성화합물은 공기 중의 산소와 결합하여 quinone 또는 quinone 유도체 등과 같은 산화물질을 형성하여 melanin 또는 흑색의 색소를 형성한다(22). 이산화염소 처리를 한 시료의 polyphenol oxidase 활성결과는 Fig. 2와 같다. 이산화염소 처리한 시료의 경우 4°C에서는 4일까지, 실온에서는 2일까지 모두 polyphenol oxidase 활성이 증가하여 최고치에 이르렀다가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 저장초기에 polyphenol oxidase 활성이 증가한 것은 양송이버섯 조직의 특성상, 처리한 이산화염소가 양송이버섯 표면에만 작용하였기 때문으로 보인다. 실온에서 저장 시, 대조구에 비해 이산화염소 처리한 시료들에 있어서 저장 2일째까지 polyphenol oxidase의

활성이 높게 측정된 것은 이산화염소 처리에 의한 활성 촉진으로 생각되나, 구체적인 이유에 관해서는 보다 더 깊은 연구가 필요하다. 그러나 저장 4일째에는 이산화염소 처리 시료들의 polyphenol oxidase 활성이 대조구에 비해 감소한 것으로 미루어 이러한 저장초기의 polyphenol oxidase 활성 증가는 일시적인 현상으로 판단된다. 또한 이산화염소 처리 농도에 따른 변화는 실온의 경우 농도에 따른 차이는 크지 않지만 10 ppm 경우 3,269.9 Unit/g으로 감소하여 대조구보다 polyphenol oxidase 활성이 2.6배 낮아졌으며 4°C의 경우 이산화염소의 농도가 증가할수록 polyphenol oxidase 활성이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Youm 등 (20)의 결과와 일치한다.

생육미생물 측정

이산화염소 처리된 버섯의 호기성 미생물수 측정은 Fig. 3에 나타나 있다. 저장기간이 경과함에 따라 이산화염소 처리한 경우 대조구와 비교하여 호기성 미생물수가 감소함을 확인할 수 있었다. 실온에서 4일째 대조구는 1.26×10^7 CFU/g,

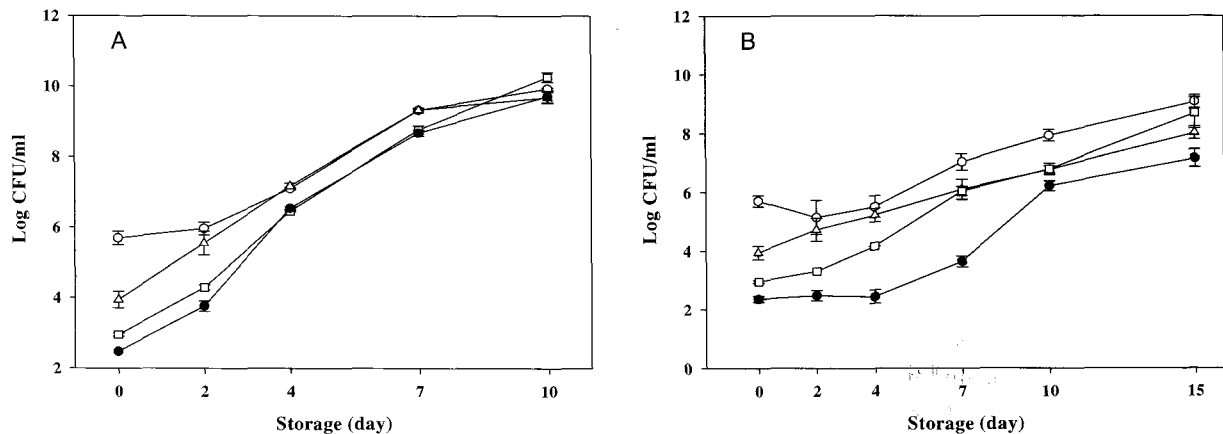


Fig. 3 Effect of ClO₂ concentration on total aerobic bacterial change of mushroom during storage room temperature (A) and 4°C (B). ○: control, △: 5 ppm ClO₂ treatment, □: 10 ppm ClO₂ treatment, ●: 50 ppm ClO₂ treatment.

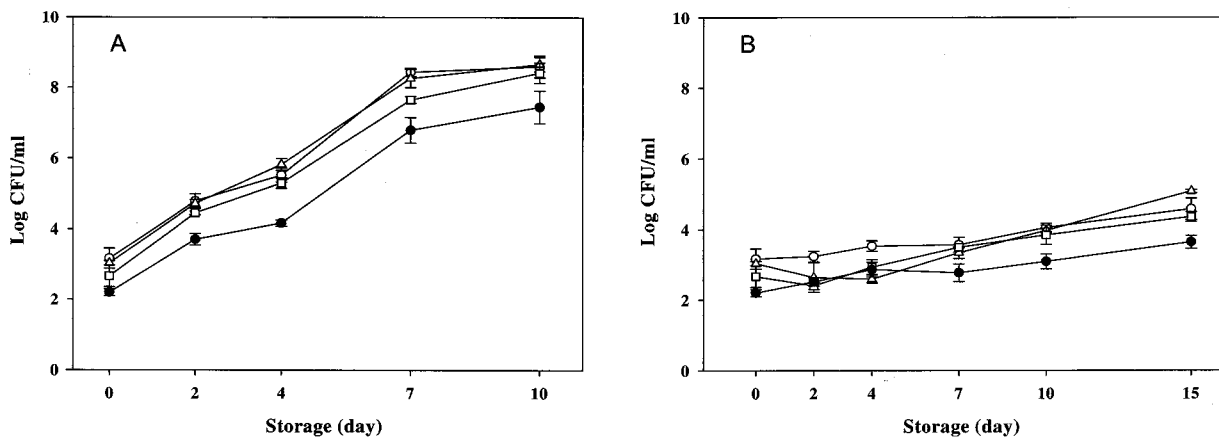


Fig. 4 Effect of ClO₂ concentration on molds and yeast change of mushroom during storage room temperature (A) and 4°C (B). ○: control, △: 5 ppm ClO₂ treatment, □: 10 ppm ClO₂ treatment, ●: 50 ppm ClO₂ treatment.

10 ppm의 경우 2.95×10^6 CFU/g으로 차이를 보였다(Fig. 3-A). 4일 이후에는 이산화염소 농도에 따라서는 큰 차이가 없었으나 이산화염소 처리군은 대조구와 비교하여 미생물균수가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 4°C의 경우 10일째 이산화염소 농도 50 ppm의 경우 1.32×10^6 CFU/g, 대조구 8.91×10^7 CFU/g으로 호기성 미생물균수가 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3-B). 이산화염소는 단백질의 아미노산 중 cysteine, tyrosine, tryptophan 등과 반응하여 단백질을 변성시키고(23), mRNA의 불활성화로 인한 단백질 합성 등에 영향을 끼치며(24), 단백질, 지방산 등과의 반응에 의한 cell membrane의 변화(9)로 인해 미생물을 사멸한다고 보고되었다. 따라서 버섯의 미생물학적 변패는 표면에 미생물 성장으로 인한 버섯조직의 용해로 인한 것으로 미생물이 버섯조직에 쉽게 침투할 수 있음을 보여준다(25). 또한 호기성 미생물균수가 실온의 경우 10일째, 50 ppm 처리의 경우, 4.37×10^9 CFU/g인데 비하여 4°C의 경우는 1.32×10^6 CFU/g으로 4°C에서의 저장이 매우 효과적으로, 온도가 가장 중요한 인자로 판단된다.

효모와 곰팡이의 경우, 호기성균의 경우와 마찬가지로 이산화염소 처리했을 때 대조구와 비교하여 효모와 곰팡이수가 크게 감소한 것을 알 수 있었다(Fig. 4). 실온의 경우 대조구는 1.00×10^3 log CFU/g에서 저장 10일째 3.72×10^8 CFU/g, 50 ppm처리 시료는 저장초기 1.62×10^2 CFU/g에서 저장 10일째 1.66×10^7 CFU/g으로, 이산화염소 처리농도에 따라 많은 차이를 보였다(Fig. 4-A). 4°C 경우도, 이산화염소 처리농도 50 ppm의 경우 저장초기에 7.94×10^2 CFU/g, 대조구는 1.48×10^4 CFU/g으로 효모 및 곰팡이수가 많이 감소한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4-B). 따라서 실온보다는 4°C에서, 이산화염소 처리군 중 50 ppm에서 미생물 사멸률이 가장 큰 것을 알 수 있으며, 이산화염소 처리는 미생물 증식을 억제함으로써 양송이버섯의 저장 유통기간을 증대시킬 수 있다고 판단된다.

요 약

양송이버섯을 5, 10, 50 ppm 이산화염소 용액 처리하여 실온과 4°C 각 저장기간 중 중량변화, polyphenol oxidase 활성, 미생물에 대한 살균효과를 측정하였다. 중량감모율의 경우 저장기간이 경과할수록, 이산화염소 처리농도가 증가함에 따라 대조구에 비하여 중량감모율이 감소하였다. Polyphenol oxidase 활성은 실온의 경우 이산화염소 처리에 의해 저장 2일까지 일시적으로 증가하다 다시 감소하였는데, 4°C의 경우 이산화염소의 농도가 증가할수록 polyphenol oxidase 활성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 호기성균수는 이산화염소 처리농도에 따른 큰 차이는 없었으나 4°C의 경우 10일째 대조구는 3.72×10^8 CFU/g, 50 ppm의 경우 1.66×10^7 CFU/g으로 차이를 보였다. 효모 및 곰팡이의 경우, 이산화염소 처리농도가 증가할수록 대조구에 비해 효모 및 곰팡이수가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이산화염소 처리는 양송이버섯의 미생물학적 안전성을 증가시키며, 품질을 유지함으로써 shelf life 증대에 도움을 준다고 판단된다.

문 헌

- Hong JS, Kim YH, Kim MK, Kim YS, Sohn HS. 1989. Contents of free amino acids and total amino acids in agaricus. *Korean J Food Sci Technol* 21: 58-62.
- Kim TY, Hong JS, Lee TK, Kim MK, Oh KC. 1989. Change in the contents of general compositions and free sugars of oyster mushroom. *J Korean Agric Chem Soc* 32: 14-22.
- Kim HJ, Lee IS. 2004. Antimutagenic and cytotoxic effects of Korean wild mushrooms extracts. *Korean J Food Sci Technol* 36: 662-668.
- Song JH, Lee HS, Hwang JK, Chung TY, Hong SR, Park KM. 2003. Physiological activities of phellinus ribis extracts. *Korean J Food Sci Technol* 35: 690-695.
- Lim JH, Chang JH, Jeong MC, Jeong MC, Kim DN. 2004. Browning of minimally processed mushrooms as affected by

- picking and postharvest holding time. *Korean J Food Preserv* 3: 313-318.
6. Choi MH, Kim GH. 2003. Quality changes in oyster mushrooms during modified atmosphere storage as affected by temperatures and packaging materials. *Korean J Food Sci Technol* 35: 1079-1085.
 7. Ahn SC, Lee GC. 2005. Effects of antibrowning agents on browning of apple slices during cold storage. *Korean J Food Sci Technol* 2: 24-32.
 8. Chaudry MA, Bibi N, Khan M, Khart M, Badshah A, Qureshi MJ. 2004. Irradiation treatment of minimally processed carrots for ensuring microbiological safety. *Radiat Phys Chem* 71: 169-173.
 9. Kim JM. 2001. Use of chlorine dioxide as abioside as abiotic in the food industry. *Food Ind Nutr* 6: 33-39.
 10. Gordon G, Kieffer RG, Robenblatt DH. 1972. The chemistry of chlorine dioxide. In *Progress in Inorganic Chemistry*. Lippard SJ, ed. John Wiley and Sons Inc, New York, USA. Vol 15, p 202-286.
 11. Benarde MA, Israel BM, Olivieri VP, Granstrom ML. 1965. Efficiency of chlorine dioxide as a bactericide. *Appl Microbiol* 13: 776-780.
 12. Han Y, Linton RH, Nielsen SS, Nelson PE. 2000. Inactivation of *Esheria coli* O157:H7 on surface-uninjured and -injured green pepper (*Capsicum annuum* L.) by chlorine dioxide gas as demonstrated by confocal laser scanning microscopy. *Food Microbiol* 17: 643-655.
 13. Jimenez-Villarreal JR, Pohlman FW, Johnson ZB, Brown AH Jr. 2003. Effect of chlorine dioxide, cetylpyridinium chloride, lactic acid and trisodium phosphate on physical and sensory properties of ground beef. *Meat Sci* 65: 1055-1062.
 14. Kim JM, Huang TS, Marshall MR, Wei CI. 1999. Chlorine dioxide treatment of seafoods to reduce bacterial loads. *J Food Sci* 64: 1089-1093.
 15. Zhang S, Farber JM. 1996. The effects of various disinfectants against *Listeria monocytogenes* on fresh-cut vegetables. *Food Microbiol* 13: 311-321.
 16. Rhina LD, Fleming HP, Humphries EG. 1995. Microbiological control of cucumber hydrocooling water with chlorine dioxide. *J Food Prot* 58: 541-546.
 17. Cutter CN, Dorsa WJ. 1995. Chlorine dioxide spray washes for reducing fecal contamination of beef. *J Food Prot* 58: 1294-1296.
 18. Tsai LS, Wilson R, Randall V. 1997. Mutagenicity of poultry chiller water treated with either chlorine dioxide or chlorine. *J Agric Food Chem* 45: 2267-2272.
 19. Lee CH. 1999. Correlations between spectrophotometry and Bradford dye-binding assay for protein quantitation. *J Ins Ind Technol* 6: 169-175.
 20. Youm HJ, Ko JK, Kim MR, Cho YS, Chun HK, Song KB. 2005. Effect of aqueous chlorine dioxide and citric acid treatment on microbial safety and quality control of minimally processed and refrigerated (MPR) salad. *Korean J Food Sci Technol* 37: 129-133.
 21. Ryn JM, Park YJ, Choi SY, Hwang TY, Oh DH, Moon KD. 2003. Browning inhibition and quality characteristics of minimally processed mushroom using extracts from natural materials during storage. *Korean J Food Preserv* 1: 11-15.
 22. Chung HM, Lee GJ. 1995. Changes in polyphenol oxidase activity, phenol concentration and browning degree of potato slices with different cultivars during cold storage. *Korean J Dietary Culture* 10: 89-95.
 23. Noss CI, Hauchman FS, Olivieri VP. 1986. Chlorine dioxide reactivity with proteins. *Water Res* 20: 351-356.
 24. Bernade MA, Snow WB, Olivieri VO, Davidson B. 1967. Kinetics and mechanism of bacterial disinfection by chlorine dioxide. *Appl Microbiol* 15: 257-265.
 25. Byun MW, Kwon JH, Cho HO, Cho BS, Kang SS, Kim JM. 1989. Effect of ionizing radiation of physiological characteristics of fresh mushrooms. *Korean J Food Sci Technol* 21: 669-675.

(2006년 5월 10일 접수; 2006년 8월 2일 채택)