

고등어의 加工 및 貯藏中의 히스타민 生成에 미치는 添加物의 영향

(2) Glucose, Glycine, Sucrose 및 Sorbic Acid의 영향

姜 珍 燦 · 朴 榮 浩

釜山水産大學 食品工學科

Effect of Food Additives on the Histamine Formation during Processing and Storage of Mackerel

(2) Effect of Glucose, Glycine, Sucrose and Sorbic Acid

Jin-Hoon KANG and Yeung-Ho PARK

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Namgu, Pusan, 608 Korea

In succession to the previous paper, the effect of the addition of food additives, such as glucose, glycine, sucrose and sorbic acid on the histamine formation and histidine decarboxylase activity in mackerel muscle during storage at 25°C was studied.

Additionally, the effect of different rasping condition of mackerel muscle on the histamine formation was also studied.

It was estimated that the rasping condition of mackerel muscle also affected to the histamine formation, by showing that much histamine was detected in homogenized muscle than in ground muscle when glucose and sucrose were added. The addition of glycine was inhibitory upon the histamine formation and histidine decarboxylase activity, which, in the muscle added 10% of glycine, the histamine content was below the critical concentration of poisoning for histamine during storage for 5 days at 25°C. The addition of sorbic acid was also inhibited the histamine formation and histidine decarboxylase activity, and the inhibitory effect of 0.2% addition was greater than 0.1% addition.

緒 論

著者들은 前報(姜 및 朴, 1984)에서 食鹽, citric acid, malic acid, succinic acid 및 D-sorbitol 등의 첨가물이 히스타민의 生成에 미치는 영향을 檢討하고 전반적으로 이들 첨가물이 히스타민의 生成을 억제한다는 결과를 報告한 바 있다.

本報에서는 前報에 이어 glucose, sucrose, glycine 및 sorbic acid 등의 첨가물이 히스타민 生成에 미치는 영향에 대하여 調査, 檢討하였다.

각종 첨가물이 魚肉內의 히스타민 生成에 미치는 영향에 대한 研究報告는 많지 않다.

Simidu 및 Hibiki(1955)는 glycine, urea 및 TMAO(trimethylamine oxide) 등을 고등어肉에 첨가하여 히스타민 生成에 미치는 영향을 調査한 결과 이들 첨가물이 히스타민 生成을 억제하는 效果가 있었다고 하였으며, Ota 및 Haeno(1975)는 食鹽, glucose 및 sucrose 등을 고등어肉에 첨가한 결과 히스타민 生成에 대하여 食鹽은 억제적인 效果를 나타내었으나 glucose 및 sucrose는 억제적이거나 또는 뚜렷한 영

향을 나타내지 않았다고 報告하였다.

또한, Hibiki 및 Simidu(1959)는 glucose, sucrose, glycogen 및 전분 등을 고등어에 첨가하였을 때 전분은 뚜렷한 영향을 나타내지 않았으나 glucose, sucrose 및 glycogen은 억제적인 경향을 나타내었으며, 특히 sucrose는 첨가농도에 비례하여 억제효과가 컸다고 한다.

한편, Ota(1972)는 고등어육과 물의 현탁액 및 磨碎肉에 glucose를 첨가하고 히스타민生成에 미치는 영향을 調査한 결과 磨碎肉에 첨가한 것은 히스타민生成이 억제되는 反面, 肉과 물의 현탁액에서는 오히려 生成이 촉진되었다고 한다.

이상의 報告에 의하면, 魚肉에 glucose, sucrose 등을 첨가하였을 경우 전반적으로 히스타민生成이 억제되기는 하나, 모든 魚肉에 있어서 반드시 동일한 경향을 나타내지는 않고 試料肉의 磨碎程度에 따라서 히스타민生成에 미치는 영향이 달라진다는 것을 알 수 있다.

그래서 本報에서는 赤色肉魚類의 히스타민生成에 미치는 각종 식품첨가물의 영향을 調査하는 한편, 試料肉의 性状이 히스타민生成에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 調査, 檢討하였다. 즉, 고등어를 試料로 하여 이에 glucose, sucrose, glycine 및 sorbic acid 등을 일정량씩 첨가하여 25°C에 저장하여 두고 저장기간에 따른 히스타민含量的 變化와 히스티딘脫炭酸酵素의 活性를 調査하는 한편, 試料肉의 磨碎程度를 달리 하였을 때의 히스타민含量的 變化를 比較 檢討하였다.

材料 및 方法

1. 試料魚

本 實驗에서 사용한 고등어(*Scomber japonicus*)는 1983年 7月 7日과 1983年 8月 13日에 釜山共同魚市場에서 鮮度 良好한 것을 구입하였으며, 體重은 290~510 g 이었고 體長은 30~37 cm 이었다. 魚體크기가 비슷한 것을 선별하여 實驗에 사용하였다.

2. 添加物 添加試料

本 實驗에서 試料肉에 첨가한 물질은 glucose, glycine, sucrose 및 sorbic acid이다. 즉, homogenizer로 均質化한 試料肉에 glucose, sucrose 및 glycine은 肉重量에 대하여 각각 5% 및 10%씩 첨가하고 sorbic acid는 0.1% 및 0.2%씩 첨가하여 polyethylene

film으로써 포장하여 25°C에 저장하여 두고 經時的으로 히스타민生成의 動態를 比較, 檢討하였다.

한편 試料肉의 磨碎程度가 히스타민의 生成에 미치는 영향을 調査하기 위하여 試料肉을 homogenizer로 磨碎한 경우와 막자사발에서 磨碎한 경우로 나누어 glucose 및 sucrose를 각각 5% 및 10%씩 첨가하여 25°C에 저장하여 두고 히스타민含量的 變化를 比較, 檢討하였다.

한편 對照區는 첨가물을 첨가하지 않고 試料肉을 均質化하여 같은 조건으로 저장하여 두고 比較하였다.

3. 一般成分의 分析

水分, 粗脂肪, 粗蛋白質, 粗灰分 및 鹽分 등은 常法으로 定量하였으며, 揮發性鹽基窒素(volatile basic nitrogen, VBN)는 Conway unit를 사용하는 微量擴散法(日本 厚生省, 1960)으로 定量하였고, 또한 amino-N은 Spies 및 Chamber(1951)의 方法으로 定量하였다.

4. 히스타민의 定量

前報(姜 및 朴, 1984)와 같이 河端(1974)의 ion exchange chromatography法으로 定量하였다.

5. 히스티딘脫炭酸 酵素活性의 測定

前報(姜 및 朴, 1984)와 같이 山中(1982)의 方法에 준하여 측정하였다.

結果 및 考察

本 實驗에 사용한 生試料의 一般成分은 Table 1과 같다.

또한 試料고등어의 肉을 homogenizer로써 均質化하고 glucose, glycine 및 sucrose 등을 각각 5% 및 10%씩 첨가한 후 25°C에 저장하여 두고 經時的으로 pH, VBN, 히스타민 含量 및 히스티딘脫炭酸酵素 活性의 變化를 調査한 결과를 Fig. 1~Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 1은 첨가물을 첨가하지 않은 對照區의 變化를 나타내었는데, pH 및 VBN은 저장기간에 따라 점차 증가하여 저장 8日 째에 pH는 7.9, VBN은 863.8 mg/100 g을 나타내었으며, 히스티딘脫炭酸酵素의 活性 및 히스타민含量은 저장초기에 급속히 증가하여 酵素의 活性은 저장 36時間 만에 最高值인

Table 1. Chemical composition of raw mackerel submitted to the food additives treated samples

| Chemical composition | Sample 1 | Sample 2 |
|----------------------|----------|----------|
| Moisture (%) | 72.5 | 67.2 |
| Crude lipid (%) | 3.5 | 9.5 |
| Crude protein (%) | 21.1 | 20.3 |
| Crude ash (%) | 1.6 | 1.7 |
| Salinity (%) | 1.3 | 1.3 |
| Amino-N(mg/100 g) | 21.4 | 16.4 |
| VBN (mg/100 g) | 12.8 | 12.8 |
| pH | 5.9 | 5.9 |

6.9 μ /mg protein을, 히스타민함량은 저장 2일째에 最高値인 468.8 mg/100g을 나타내었다. 이러한 결과로부터 酵素活性的의 증가가 히스타민함량의 증가에 先行하는 것을 알 수 있으며, 이러한 경향은 前報의 結果와 거의 一致하였다.

Fig. 2는 glucose를 첨가한 경우의 變化를 나타내었는데, pH의 變化에 있어서 glucose를 5% 첨가한 것은 저장초기에 pH가 약간 감소하였다가 이후 증가하였으나, 10% 첨가한 것은 저장기간에 따라 점차 저하하여 生試料에 있어서 5.9이던 것이 저장 8일 후에 5.6을 나타내었다. VBN은 對照區에 비하여 훨씬 완만하게 증가하였는데, 10% 첨가한 것이 5% 첨가한 것보다 그 증가가 더욱 완만하였다. 한편, 히스타민함량은 對照區와 거의 비슷한 경향을 나타내었으며, 5% 첨가한 것은 저장 3일째에, 10% 첨가한 것은 저장 2일째에 最高値(각각 437.5 mg/100 g, 441 mg/100 g)를 나타내어 10% 첨가한 것이 5% 첨가한 것보다 最高含量에 達하는 時間이 약간 빠른 경향을 나타내었다. 히스티딘脫炭酸酵素의 活性을 보면, 5% 첨가한 것은 저장 2일째에 最高値(6.9 μ /mg protein)를 나타내었고, 10% 첨가한 것은 저장 3일째에 最高値(7.5 μ /mg protein)를 나타내었다.

Fig. 3은 glycine을 첨가한 경우의 결과인데, pH 및 VBN은 저장기간에 따라 점차 증가하는 變化를 보였으나 對照區에 비하여는 그 증가가 크게 억제되어 저장 8일에 5% 첨가한 것은 pH 및 VBN이 각각, 7.2, 309.1 mg/100 g이었으며, 10% 첨가한 것은 각각 7.1 및 206.5 mg/100 g이었다. 히스타민함량은 對照區의 경우 저장 2일에 最高値(468.8 mg/100 g)를 나타내는데 비하여, glycine을 5% 첨가한 것은 저장 6일에 最高値(351 mg/100 g)를 나타냈으며, 특

히 10% 첨가한 것은 저장 5일 후에도 히스타민中毒限界濃度에 達하지 않아 glycine이 히스타민 生成을 상당히 억제한다는 것을 알 수 있다. 한편 히스티딘脫炭酸酵素活性도 억제되어 對照區의 경우 저장 36時間 만에 最高値(6.9 μ /mg protein)를 나타내는데 비하여 5% 및 10% 첨가한 것은 모두 저장 4일째 最高値(각각, 9.8 μ /mg protein, 8.2 μ /mg protein)를 나타내었다. 이러한 glycine의 히스타민生成抑制効果는 Simidu 및 Hibiki(1955)의 報告와도 一致하였다.

또한, Fig. 4는 sucrose를 첨가한 경우의 變化를 나타내었는데, 히스타민함량의 變化는 5% 첨가한 것은 저장 36時間에 最高値(487.5 mg/100 g)를 나타내었고, 10% 첨가한 것은 저장 2일에 最高値(542 mg/100 g)를 나타내어 對照區(저장 2일에 最高値 468.8 mg/100 g)와 비교할 때 히스타민함량의 증가가 다소 빠른 경향을 나타내었다. 히스티딘脫炭酸酵素의 活性은 5% 및 10% 첨가한 것 모두 저장 4일째 最高値(각각 9.8 μ /mg protein, 8.2 μ /mg protein)를 나타내었다.

이상과 같이 試料고등어肉을 均質化하고 이에 glucose, glycine 및 sucrose를 첨가한 결과 glycine은 히스타민 生成을 억제하는 效果를 나타내었으나, glucose 및 sucrose는 오히려 히스타민生成을 다소 촉진하는 경향을 나타내어 이들 醱酵性炭水化合物인 glucose 및 sucrose의 첨가가 히스타민生成을 억제한다는 從來의 報告(Ota 및 Haeno, 1957; Simidu 및 Hibiki, 1955, 1959)와는 相異하는 결과를 나타내었다.

Ota(1972)는 히스타민의 生成은 모든 魚肉에 있어서 반드시 동일한 경향을 나타내는 것은 아니고 試料肉의 性状에 따라 달라진다고 하였다.

그래서 本 研究에서는 試料고등어肉을 homogenizer로써 均質化하였을 때와 막자사발에서 磨碎하였을 때를 比較 檢討하였다. 즉, homogenizer로써 均質化한 肉에 glucose 및 sucrose를 각각 5% 및 10%씩 첨가하였을 때의 결과가 Fig. 2 및 Fig. 4이고 막자사발에서 磨碎한 肉에 역시 glucose 및 sucrose를 각각 5% 및 10%씩 첨가한 경우의 결과가 Fig. 6 및 Fig. 7이다.

Fig. 5는 試料肉을 막자사발에서 磨碎한 후 첨가물을 첨가하지 않은 對照區의 變化를 나타낸 것인데, pH 및 VBN은 저장 8일째에 각각 7.1 및 783.5 mg/100 g을 나타내어 homogenizer로써 均質化한 肉(저장 8일째 각각 7.9 및 863.8 mg/100 g)에 비하여

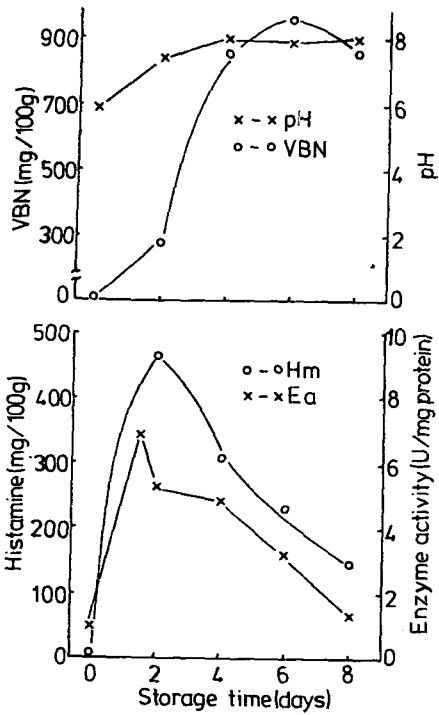


Fig. 1. Changes in freshness of raw mackerel during storage at 25°C

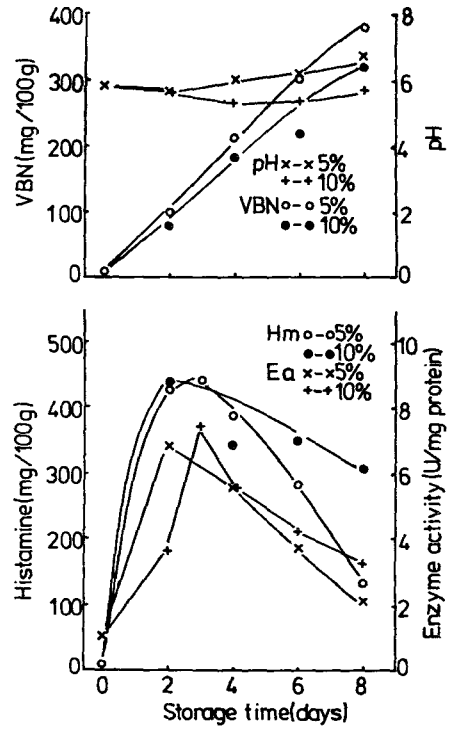


Fig. 2. Changes in freshness of homogenized mackerel muscle added glucose during storage at 25°C

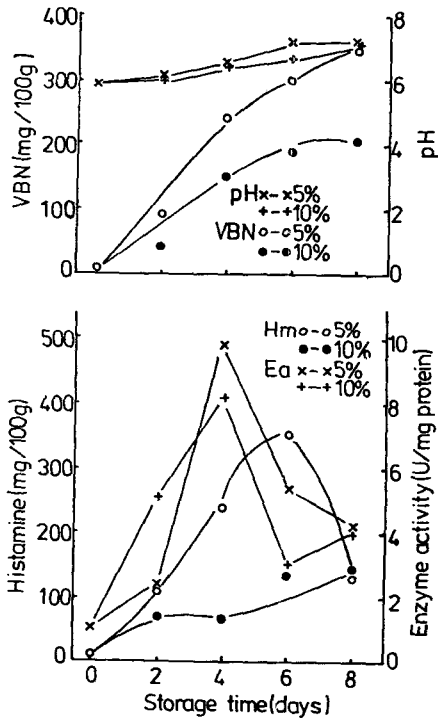


Fig. 3. Changes in freshness of homogenized mackerel muscle added glycine during storage at 25°C

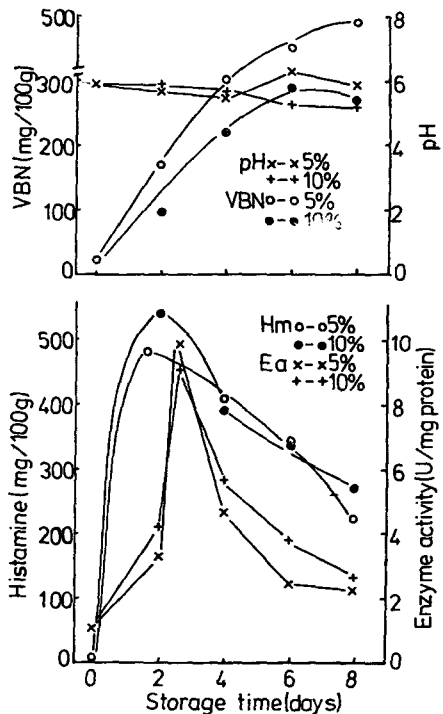


Fig. 4. Changes in freshness of homogenized mackerel muscle added sucrose during storage at 25°C

고등어의 가공 및 貯藏中の 히스타민 生成에 미치는 添加物의 영향

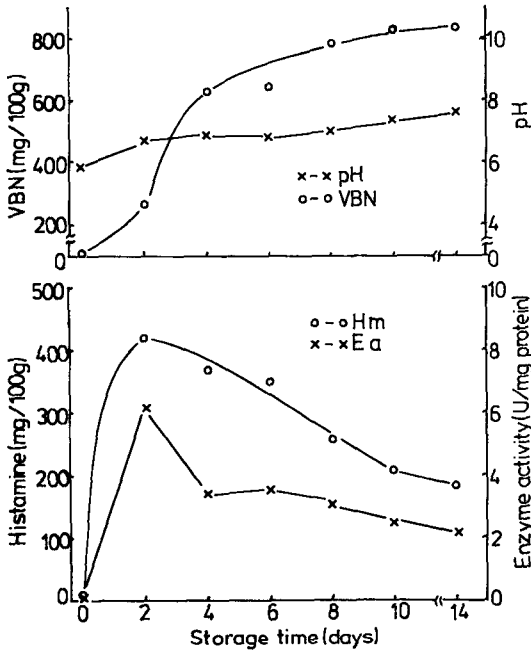


Fig. 5. Changes in freshness of raw mackerel during storage at 25°C

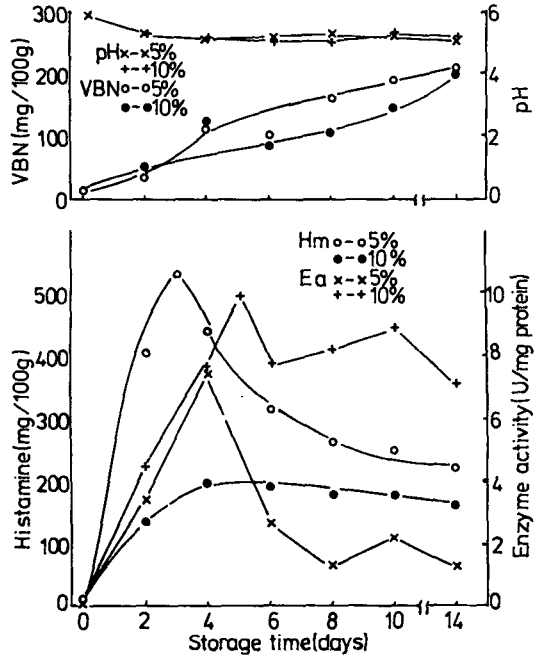


Fig. 6. Changes in freshness of ground mackerel muscle added glucose during storage at 25°C

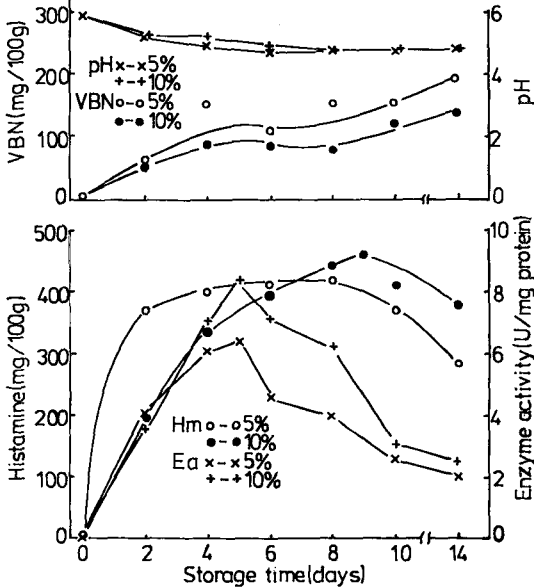


Fig. 7. Changes in freshness of ground mackerel muscle added sucrose during storage at 25°C

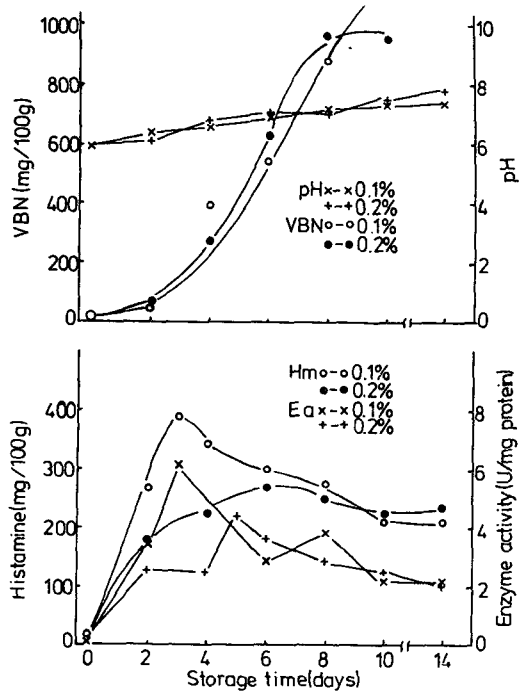


Fig. 8. Changes in freshness of ground mackerel muscle added sorbic acid during storage at 25°C

상당히 완만하게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 히스타민含量 및 히스티딘脫炭酸酵素의 活性은 저장 초기에 급속히 증가하여 모두 저장 2日 째 最高值(각각, 422 mg/100 g, 6.2 μ /mg protein)를 나타내어, 均質化한 試料肉의 경우(히스타민含量은 저장 2日 째 最高值인 468.8 mg/100 g, 히스티딘脫炭酸酵素의 活性은 저장 36時間 째 最高值인 6.9 μ /mg protein)와 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

또한 試料肉을 막자사발에서 磨碎하면서 glucose를 5% 및 10% 첨가한 것의 變化를 Fig. 6에 나타내었는데 pH는 모두 저장기간에 따라 점차 저하하였으며, VBN은 5% 첨가의 경우 저장 8日 째 162.1 mg/100 g을 나타내었고 10% 첨가의 경우는 저장 8日 째 87.3 mg/100 g을 나타내어, 均質化한 試料肉(저장 8日 째에 각각 381.9 mg/100 g 및 322.1 mg/100 g)에 비하여 완만하게 증가하였다. 히스타민含量은 5% 첨가한 것은 저장 3日 째에 最高值(530 mg/100 g)에 達하여 均質化한 肉(저장 3日 째 最高值인 437.5 mg/100 g)과 비슷한 경향을 나타내었으나 10% 첨가한 것은 저장 4日 째 202.5 mg/100 g을 나타내었다가 이후 거의 일정한 값을 維持하여 均質化肉(저장 2日 째에 最高值인 441 mg/100 g)에 비하여 히스타민生成의 억제효과가 상당히 큰 것을 알 수 있었다. 또한, 히스티딘脫炭酸酵素의 活性도 막자사발에서 磨碎하였을 때 homogenizer로써 均質化하였을 때에 비하여 많이 억제되었다. 즉, 前者의 경우 5% 첨가한 것은 저장 4日 째에, 10% 첨가한 것은 저장 5日 째에 最高值(각각 7.5 μ /mg protein, 9.9 μ /mg protein)를 나타낸 反面, 後者의 경우에는 5% 첨가한 것은 저장 2日 째에, 10% 첨가한 것은 저장 3日 째에 각각, 最高值인 6.9 μ /mg protein, 7.5 μ /mg protein을 나타내었다.

한편, 막자사발에서 磨碎한 肉에 sucrose를 첨가한 것의 變化를 Fig. 7에 나타내었는데, 히스타민含量은 homogenizer로써 均質化한 肉의 경우 5% 첨가한 것은 저장 36時間에 最高值인 487.5 mg/100 g을 나타낸 反面, 막자사발에서 磨碎한 肉의 경우는 5% 첨가한 것은 저장 7日 째에 最高值(422.5 mg/100 g)를, 10% 첨가한 것은 저장 9日 째에 最高值(460 mg/100 g)를 나타내어 막자사발에서 磨碎한 肉이 均質化한 肉에 비하여 히스타민 生成이 상당히 억제되는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로 보아 고등어肉을 磨碎하여 저장할 때 磨碎程度가 큰 것이 히스타민의 生成量이 많다는

것을 알 수 있다.

Ota(1972)는 이러한 사실에 대하여 glucose와 같은 炭水化合物의 첨가에 의하여 生成된 揮發酸, ketonic acid 등의 代謝產物의 차이에 의하여 磨碎肉에 있어서의 히스타민 生成이 억제된다고 추정하였다.

한편 sorbic acid를 첨가한 경우의 變化를 Fig. 8에 나타내었는데, 0.1% 첨가한 것의 히스타민含量은 저장 3日 째에 最高值(397.5 mg/100 g)를 나타내었으며, 0.2% 첨가한 것은 저장 6日 째에 275 mg/100 g을 나타내었다가 이후 거의 비슷한 量을 維持하여 sorbic acid의 첨가가 히스타민生成을 크게 억제하는 효과가 있음을 알 수 있었다.

要 約

赤色肉魚類의 히스타민生成에 미치는 첨가물의 영향을 檢討하기 위하여 고등어를 試料로 하여 이에 glucose, sucrose, glycine 및 sorbic acid 등을 첨가하여 저장하여 두고 저장기간에 따른 히스타민含量 및 히스티딘脫炭酸酵素活性의 變化를 測定하였으며, 아울러 試料肉의 性狀이 히스타민生成에 미치는 영향을 調査하기 위하여 試料肉의 磨碎程度를 달리 하였을 때의 히스타민含量의 變化를 比較, 檢討하였다.

1. 均質化한 試料肉에 glucose, sucrose 및 glycine을 각각 5% 및 10%씩 첨가하여 25°C에 저장하였을 때 glucose 및 sucrose를 첨가한 것은 히스타민 生成을 다소 촉진하는 경향을 나타낸 反面, glycine을 첨가한 것은 히스타민 生成 및 히스티딘脫炭酸酵素活性을 크게 억제하는 효과를 나타내어, 10% 첨가한 것은 저장 5日 후에도 히스타민中毒限界濃도에 달하지 않았다.

2. 磨碎程度가 다른 試料肉에 glucose 및 sucrose를 첨가하여 히스타민 生成에 미치는 영향을 調査한 결과 磨碎程度가 큰 것이 히스타민 生成을 촉진하는 경향을 나타내었다.

3. 試料肉에 sorbic acid를 0.1% 및 0.2% 첨가하였을 때 히스타민 生成 및 히스티딘脫炭酸酵素活性은 크게 억제되었으며, 0.2% 첨가한 것은 저장 6日 째에 히스타민 含量이 最高值(275 mg/100 g)를 나타내었다.

文 獻

Hibiki, S. and W. Simidu. 1959. Studies on putrefaction of aquatic products-26. Spoilage of

고등어의 加工 및 貯藏中の 히스타민 生成에 미치는 添加物の 영향

- fish in the presence of carbohydrates. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 24(11), 913-915.
- 姜珍燾·朴榮浩. 1984. 고등어의 加工 및 貯藏中の 히스타민 生成에 미치는 添加物の 영향. (1). 食鹽, 酸味料 및 甘味料的 영향. 韓水誌 17(5), 383-390.
- 河端俊治. 1974. 히스타민의 이온交換 크로마토그래피. 水産生物化學. 食品學實驗書(齊藤恒行·内山均·梅本滋·河端俊治編), pp.300-305. 厚生閣, 東京.
- 森田千歌·増田寛行·森光國. 1982. サバ原料における 히스타민 脫炭酸酵素活性 および揮發性成分의 舉動. 罐詰時報 61(7), 79-84.
- 日本厚生省. 1960. 食品衛生檢査指針 I. pp.13-16. 日本 厚生省, 東京.
- Ota, F. 1972. Inhibition effect of added glucose on the amine formation in fish muscle. Mem. Fac. Fish. Kagoshima Univ. 21(1), 113-118.
- Ota, F. and T. Haeno. 1957. On the formation of amine in fish muscle-6. Influence of seasonings on the formation of histamine in fish muscle. Mem. Fac. Fish. Kagoshima Univ. 6, 139-142.
- Simidu, W. and S. Hibiki. 1955. Studies on putrefaction of aquatic products-19. Influence of certain substances upon histamine formation. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 21(5), 365-367.