

## κ-Carrageenan 필름을 사용하여 포장한 고등어육의 수분 손실 및 지방 산화

황금택 · 임종환\* · 박현진\*\*

전북대학교 식품영양학과, \*목포대학교 식품공학과,

\*\*고려대학교 생명공학원

### Effects of κ-Carrageenan-Based Film Packaging on Moisture Loss and Lipid Oxidation of Mackerel Mince

Keum Taek Hwang, Jong Whan Rhim\* and Hyun Jin Park\*\*

Department of Food Science and Human Nutrition, Chonbuk National University

\*Department of Food Engineering, Mokpo National University

\*\*Graduate School of Biotechnology, Korea University

#### Abstract

κ-Carrageenan-based film prepared by mixing 2% κ-carrageenan, 0.1% KCl, 0.75% polyethylene glycol, and 0.75% glycerol was examined to be used as a potential packaging material for mackerel mince for preventing moisture loss and lipid oxidation. Mackerel mince patties were vacuum-packaged with the film and stored at 20°C, 10°C, 0°C, and -15°C; nonpackaged patties were also stored at 0°C. Weight reduction, peroxide value (PV), and thiobarbituric acid (TBA) value were measured during storage. The packaged or nonpackaged samples stored at 20°C, 10°C, and 0°C showed a 60% weight reduction between 2 and 15 days of storage, while the weight reduction of the samples stored at -15°C was about 3% after 25 days. The nonpackaged samples stored at 0°C showed a steady increase in lipid oxidation with the PV reaching 23 mequivalent peroxide (PO)/kg on day 20 and with the TBA value at 0.4 mole malonaldehyde (MA)/g on day 5. The PV and TBA values of the samples vacuum-packaged with the carrageenan-based film were below 2 mequivalent PO/kg and below 0.1 mole MA/g, respectively, regardless of storage temperature throughout the storage of 28 days.

Key words: κ-carrageenan-based film, mackerel, moisture loss, lipid oxidation

#### 서 론

최근 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 식품의 포장재를 플라스틱재에서 생분해성 또는 가식성으로의 대체가 시도되고 있다. 생분해성 또는 가식성 필름 또는 코팅 재료로는 gelatin, casein, 유청단백질, acetylated monoglycerides (AMG), alginate, carrageenan 등을 들 수 있다. 이러한 재료들은 대체적으로 플라스틱재보다 물리적 특성상의 단점이 있으며, 특히 산소의 투과도는 비교적 낮으나 수분의 투과도는 높다<sup>(1,2)</sup>. 생선을 대상으로 실험을 할 경우에 수분 손실 및 산소

접촉에 의한 지방의 산화는 문제가 될 수 있다. 생선을 대상으로 생분해성 또는 가식성 포장 재료를 사용한 연구는 매우 제한적이다. 연어에 AMG 단일 또는 다른 재료와 병용하여 코팅을 할 경우에 수분의 손실과 지방의 산화를 줄일 수 있음이 밝혀졌다<sup>(3)</sup>. 바닷말이 원료인 carrageenan은 그 기원 특성상 수산 식품의 포장 재료로 이용 가치가 있으나 이러한 식품의 필름 포장이나 코팅 재료로 시도된 바가 없다.

생선의 지방 산화에 관하여 살펴보면, 생선은 불포화도가 높은 지방을 다량 함유하고 있다. 이러한 특성 때문에 생선, 특히 고등어와 같은 지방을 많이 함유하고 있는 생선을 공기 중에 노출했을 때 산화가 급속히 진행된다. 지방의 산화는 생선의 맛, 냄새, 색깔 등을 변화시켜 생선의 품질을 저하시킨다. 지방 산화 방지 방법은 저온 저장, 진공포장, MA 또는 CA 포장, 빙

Corresponding author: Keum Taek Hwang, Department of Food Science and Human Nutrition, College of Home Economics, Chonbuk National University, Dukjin-dong, Chonju, Chonbuk 561-756, Korea

의, 항산화제 첨가 등의 방법을 제안하고 있으며, 대부분의 경우에 단일 방법보다는 여러 가지 방법을 병용함으로써 항산화 효과를 높일 수 있다고 보고하고 있다<sup>(4,5)</sup>. 생선 지방의 산화를 방지하기 위하여 개발된 방법 중에서 그 동안 가장 보편적인 방법은 항산화제의 첨가에 의한 것이었으며, 그 중에서도 ascorbic acid의 첨가는 생선의 지방 산화 방지제로 매우 효과적임이 밝혀졌다<sup>(6)</sup>. 그러나, 공기, 즉 산소가 생선에 접촉하는 이상 저장 온도가 -20°C 이하가 아니면 첨가물에 의한 지방산화를 완전히 저지하기는 어려운 실정이다<sup>(6)</sup>. 공기의 완전 차단은 산소 투과도가 낮은 플라스틱 포장재를 사용한 진공 포장에 의해서만 가능하다. 플라스틱재를 carrageenan 필름으로 대체하여 생선을 포장하였을 때 수분 손실 방지와 더불어 지방 산화 방지에 주는 효과를 연구해 볼 가치가 있다.

Carrageenan 자체만으로는 필름이나 코팅이 잘 형성되지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구는 κ-carrageenan에 KCl, polyethylene glycol, glycerine을 첨가하여 물리적 실험 결과 식품 포장재로써 적절한 것으로 나타난 필름<sup>(7)</sup>을 제조하여, 그 필름으로 다진 고등어를 포장하여 서로 다른 온도에 저장하면서 수분의 손실과 지방의 산화를 측정하여 이 필름이 생선 포장재로써 적절한지를 검토하였다.

**재료 및 방법**

**κ-Carrageenan 필름의 제조**

κ-Carrageenan은 전남 순천 소재 한국 카라겐 (주)에서 구입하여 사용하였으며, 필름은 박 등<sup>(7)</sup>의 방법을 사용하여 제조하였다. 즉, 2% κ-carrageenan, 0.1% KCl, 0.75% polyethylene glycol 400 (PEG; Aldrich Chem., USA), 0.75% glycerol (GLY; Aldrich Chem.)을 온수에 혼합하여 40 cm × 40 cm 수평한 유리판에 400 mL씩 부어, 80°C drying oven에서 6시간 동안 건조하여 만들었다.

**다진 고등어육의 제조**

목포에 소재한 부식 공급업자를 통하여 신선한 고등어를 구입하였다. 고등어를 포를 떼서 껍질을 제거하고 얻은 어육을 chopper를 사용하여 1분간 다졌다. 10 g이 되는 patty를 만들어 -40°C 냉동고에서 약 2시간 동안 냉동시켰다.

**Carrageenan 필름 포장**

상기 방법으로 제조한 carrageenan 필름 bag에 냉동

한 고등어육 patty를 넣고 필름의 바인더로써 가열한 carrageenan 용액을 bag 입구를 약 0.5 cm 넓이로 칠하여 진공포장기(Lecpak M-22, 한국전자)로 진공 포장하여, -15°C, 0°C, 10°C, 20°C에 저장하고, 비교 시료로 포장하지 않은 어육을 0°C에 저장하였다.

**측정방법**

저장 중에 무게 변화를 측정하여 초기 어육 무게에 대한 무게 감소량을 나타냈다. 과산화물가 (PV)는 Hwang & Regenstein 방법<sup>(8)</sup>, thiobarbituric acid (TBA) value는 Lemon 방법<sup>(9)</sup>에 따라 측정하였다. 무게는 quadruplicate, PV와 TBA는 duplicate으로 측정하여 평균치를 취하였다.

**결과 및 고찰**

실험에 사용한 고등어육의 초기 수분 및 지방 함량은 각각 72.8% 및 3.1%이었다. 고등어의 지방은 계절에 따라 2~25%에 이르는 큰 차이를 보이며<sup>(10,11)</sup>, 실험에 사용한 고등어는 비교적 지방 함량이 낮은 편이었다.

본보와 유사한 방법으로 제조한 carrageenan 필름의 투습 특성을 조사한 전보<sup>(11)</sup>에 의하면, carrageenan 필름의 수증기 투과율은 polyethylene (PE) 필름보다 2배 이상으로 나타났으며, 투습계수는 PE 필름보다 45~230배 정도 높은 것으로 나타났다. 따라서 수분을 함유하고 있는 식품을 carrageenan 필름으로 포장하여 건조한 저장 조건하에서 저장할 때 수분의 손실이 예측된다.

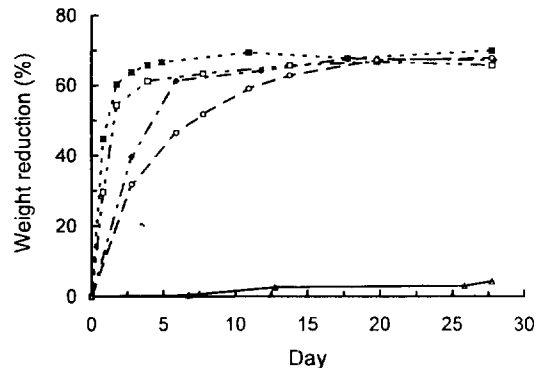


Fig. 1. Weight reduction of mackerel minces vacuum-packaged with κ-carrageenan-based film during storage at different temperatures. ■—■: packaged and stored at 20°C, □—□: packaged and stored at 10°C, ◆—◆: packaged and stored at 0°C, ○—○: nonpackaged and stored at 0°C, △—△: packaged and stored at -15°C.

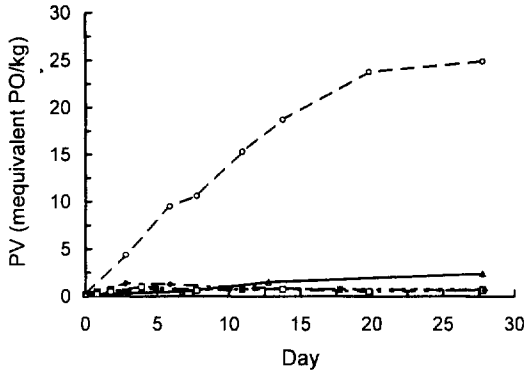


Fig. 2. Peroxide values of mackerel minces vacuum-packaged with  $\kappa$ -carrageenan-based film during storage at different temperatures. PO: peroxide, ■—■: packaged and stored at 20°C, □—□: packaged and stored at 10°C, ◆—◆: packaged and stored at 0°C, ○—○: non-packaged and stored at 0°C, △—△: packaged and stored at -15°C.

수분의 손실 정도를 관찰하기 위하여 다진 고등어를 carrageenan 필름으로 진공 포장하여 서로 다른 온도에서 저장하면서 무게의 감소량을 측정된 결과는 Fig. 1과 같았다. 다진 고등어를 carrageenan 필름으로 진공 포장하여 0°C 이상에서 저장할 때 무게 감소, 즉 수분의 감소가 급격히 일어남을 관찰할 수 있었으며, 온도가 20°C인 경우에 그 정도가 더욱 심했다. 10°C와 20°C에 저장한 시료는 5일 이내에 60% 이상의 무게 감소 현상을 보였으며, 그 이후에는 수분 손실이 거의 없었다. 0°C에 저장한 경우도 10일 이내에 60% 이상의 무게 감소를 보였다. 고등어 시료를 carrageenan 필름을 사용하여 진공 포장한 경우와 포장하지 않은 채 0°C에 저장한 경우를 비교할 때, 포장하지 않은 경우에 무게 감소가 약간 더 완만히 일어나 20일 이후에 60%의 무게 감소를 보였다. 시료를 진공 포장하여 -15°C에서 냉동 저장하였을 때, 수분의 감소는 미미하여, 25일간 저장시 무게 감소는 3% 정도였다.

Carrageenan 필름으로 고등어육을 포장하여 0°C 이상에 저장할 때 무게의 감소는 수분의 손실에 의한 것이 대부분으로 사료되며, 이와 같이 carrageenan 필름으로 포장한 어육의 수분 손실이 급격한 것은 carrageenan이 흡습성이 매우 강한 물질로써 수분의 투과도가 매우 높음을 입증해 준다. 0°C 실험 결과에서와 같이 carrageenan으로 포장한 시료의 무게 감소 비율이 높은 것으로 보아, 밀착 진공 포장한 carrageenan이 고등어 육의 수분을 흡수하여 수분의 외부로의 이동을 촉진시켜 준 것으로 사료된다. -15°C에서는 수분이 얼어 있어서 수분의 감소가 둔화된 것으로 보인다. 이

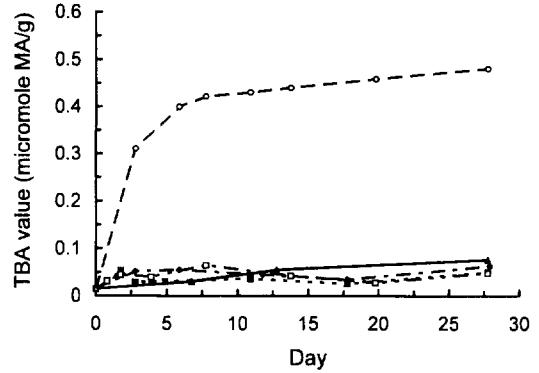


Fig. 3. TBA values of mackerel minces vacuum-packaged with  $\kappa$ -carrageenan-based film during storage at different temperatures. MA: malonaldehyde, ■—■: packaged and stored at 20°C, □—□: packaged and stored at 10°C, ◆—◆: packaged and stored at 0°C, ○—○: non-packaged and stored at 0°C, △—△: packaged and stored at -15°C.

실험에 사용한 carrageenan 필름은 수분의 손실이 식품의 품질에 나쁜 영향을 미치는 식품을 냉장 온도 또는 그 이상의 온도에 저장할 때는 부적합하지만, 냉동 온도에 저장할 때는 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

고등어와 같이 지방의 함유량이 높고 불포화도가 매우 높은 지방을 함유하고 있는 식품에 있어서는 산소 투과도가 낮은 포장재를 선택함으로써 지방의 산화를 방지함으로써 식품의 품질을 유지할 수 있다. 같은 방법으로 제조한 carrageenan 필름의 산소투과도는  $0.0037 \text{ fl} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로써<sup>(12)</sup>, PE의 8.3, 저밀도 PE의 22.5, corn-zein의  $0.36 \text{ fl} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ <sup>(2,13)</sup>에 비하여 매우 낮은 값을 나타내어 산소의 접촉으로 인한 생선의 지방 산화 방지에 효과적인 것으로 예측된다.

Carrageenan 필름으로 진공 포장한 다진 고등어 육을 서로 다른 온도에서 저장하면서 고등어육의 지방의 산화 정도를 조사하기 위하여 측정된 PV와 TBA value를 Fig. 2와 3에 나타내었는데, 이들은 단순하지만 매우 중요한 결과를 제시하고 있다. 즉, carrageenan 필름으로 진공 포장하여 저장하는 중에 고등어육에 존재하는 지방의 산화는 저장 온도에 상관없이 저지된 반면에, 포장하지 않은 채 0°C에 저장한 고등어육은 지방의 산화가 급격히 계속 증가하는 추세를 보였다. 포장하여 -15°C에 저장한 시료의 경우에 초기에는 다른 온도에 저장한 경우보다 산화가 더디게 일어났으나 저장 최종일에는 다른 것에 비하여 산화가 다소 높게 일어난 것으로 나타났는데, 이는 0°C 이상에서 저장한 시료는 저장 중 수분을 잃으면서 딱

딱해져 같은 시간 동안 시료를 마쇄할 때에 완전한 마쇄가 이루어지지 않은 반면, 냉동 시료는 마쇄가 용이하여 발생한 결과라고 사료되나 유의할 만한 차이라고 보기는 어렵다. Carrageenan 필름을 통하여 수분의 이동은 매우 심하였으나, 이 필름이 생선에 공기, 즉 산소의 접촉을 거의 완전히 차단하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 제조한 carrageenan 필름은 생선의 지방 산화 저지에 관한 한 효과적이라고 결론지을 수 있으며, 생선의 냉동 저장시에 수분의 손실 없이 지방의 산화를 저지할 수 있는 좋은 방안이 될 것으로 사료된다.

본 연구에서 제조하여 사용한 carrageenan 필름은 지방 산화에 효과적인 성능을 보였으나, 수분의 손실을 전혀 막지 못하여, 이것을 생선의 포장에 사용하기에 적합하다고 하기에는 이르다고 판단된다. 그러나 다진 고등어를 제품으로 개발하여 장기간 저장하고자 하면 냉동 저장이 현실적이며, 본 실험에서 냉동 온도에서 고등어육을 carrageenan 필름을 사용하여 포장하였을 때 수분의 손실이 거의 없으므로 어육을 냉동 보관하는 데는 이 필름을 활용할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 carrageenan이 수분 흡수 및 투과성이 크기 때문에 현재 상태로는 생선과 같이 수분을 많이 함유하고 있는 식품에 활용하기는 이르다고 사료되므로, 소수성 단백질이나 지방을 첨가하여 필름이나 코팅 재료를 소수성을 갖도록 할 필요가 있다.

## 요 약

2%  $\kappa$ -carrageenan, 0.1% KCl, 0.75% PEG, 및 0.75% glycerol을 사용하여 제조한 필름을 고등어육의 포장 재료로 사용 가능성을 시험하기 위하여 포장 후 수분 손실 및 지방 산화의 정도를 측정하였다. 고등어육을 carrageenan 필름으로 포장하여 20°C, 10°C, 0°C, 및 -15°C에 저장하였으며, 포장하지 않은 시료도 0°C에 저장하면서, 무게 감소, PV, TBA가 등을 측정하였다. 20°C, 10°C, 및 0°C에 저장한 포장 또는 비포장 시료는 저장 후 15일 이내에 60%의 무게 감소 현상을 보였으나, -15°C에 저장한 시료는 25일 후에도 약 3% 정도만의 무게 감소가 있었다. 포장하지 않은 채 0°C에 저장한 시료는 지방 산화가 꾸준히 증가하는 현상을 보였는데, PV는 20일만에 23 mequivalent peroxide (PO)/kg, TBA는 5일만에 0.4  $\mu$ mole malonaldehyde (MA)/g에 도달한 반면, carrageenan 필름으로 진공 포장한 어육은 28일간의 저장 기간동안 저장 온도에 관계없이 PV 및 TBA가 각각 2 mequivalent PO/kg 및 0.1

$\mu$ mole MA/g 이하를 나타냈다.

## 감사의 글

본 연구는 1994년 한국과학재단의 특정연구 목적기초 (3년) 사업인 "바닷말을 원료로 한 100% 생분해성 필름제조와 응용에 관한 연구" (과제번호: 94-0402-04-02-3)의 제2세부과제 연구결과의 일부이며, 연구비를 지원하여 준 한국과학재단에 깊이 감사를 드립니다.

## 문 헌

1. Park, H.J. and Weller, C.L., Vergann, P.J., and Testin, R.F.: Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food Sci.*, **58**, 1993 (1994)
2. Park, H.J. and Chinnan, M.S.: Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *J. Food Eng.*, **25**, 497 (1995)
3. Stuchell, Y.M. and Krochta, J.M.: Edible coatings on frozen king salmon: effect of whey protein isolate and acetylated monoglycerides on moisture loss and lipid oxidation. *J. Food Sci.*, **60**, 28 (1995)
4. Licciadello, J.J., Ravesi, E.M., and Allsup, M.G.: Stabilization of the flavor of frozen minced whiting: I. Effect of various antioxidants. *Marine Fish. Review* **44**(8): 15 (1982)
5. Deng, J.C. Mathews, R.F., and Watts, C.M.: Effect of chemical and physical treatments on rancidity development of frozen mullet fillets. *J. Food Sci.*, **42**, 344 (1977)
6. Hwang, K.T. and Regenstein, J.M.: Protection of menhaden mince lipids from rancidity during frozen storage. *J. Food Sci.*, **54**, 1120 (1989)
7. 박현진, 임종환, 정순택, 강성국, 황금택, 박양균: 카라기난 생코분자 필름의 기계적 물성에 관한 연구. 한국포장학회지, **1**, 38 (1995)
8. Lemon, D.W.: An improved TBA test for rancidity. New Series Circular Number 51. Fisheries and Marine Services Canada, Halifax, Nova Scotia (1975)
9. Ackman, R.G. and Eaton, C.A.: Mackerel lipids and fatty acids. *Can. Technol. J.*, **4**, 169 (1971)
10. Leu, S.-S., Jhaveri, S.N., Karakoltsidis, P.A., and Constantinides, S.M.: Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*, L): seasonal variation in proximate composition and distribution of chemical nutrients. *J. Food Sci.*, **46**, 1635 (1981)
11. 임종환, 황금택, 박현진, 정순택: 카라기난 필름의 투습 특성. 한국식품과학회지, **28**, 545 (1996)
12. 박현진: 바닷말을 원료로 한 100% 생분해성 필름제조와 응용에 관한 연구. 한국과학재단 특정연구 보고서, 94-0402-04-02-3, p.38 (1996)
13. Modern Plastic Encyclopedia. McGraw-Hill Inc., Heightstown, NJ, p.547 (1987)

(1996년 12월 19일 접수)