

보존제 첨가에 의한 자숙가리비의 보존 효과

김상무 · 조순영*

강릉대학교 해양생명공학부

*강릉대학교 식품과학과

The Effects of Preservatives on the Shelf-life of Boiled Scallop [*Patinopecten yessoensis*(Jay)]

Sang-Moo Kim[†] and Soon-Yeong Cho*

Faculty of Marine Bioscience & Technology, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

*Dept. of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

Abstract

Scallop, *Patinopecten yessoensis*(Jay), cultivated in the cold east coast of Kangwon region in Korea, is expected to be produced to about 50,000 tons in 2000 year. First of all, scallop should be exuviated to process for new goods. In this study, preservatives such as sorbate, lactate, benzoic acid, and lysozyme were to extend the shelf-life of exuviated scallop boiled with steam for 10 min. The addition of preservatives retarded the decrease in pH, and inhibited the productions of VBN, TMA, and TBA of exuviated scallop stored at 5°C in the latter period of storage. They also inhibited the microbial growth, especially in the first period of storage. The estimated values of shelf-life of boiled and exuviated scallops for control, sorbate, lactate, benzoic acid, and lysozyme were about 22, 26, 29, 25, and 27 days, respectively.

Key words: scallop, shelf-life, sorbate, lactate, benzoic acid, lysozyme

서 론

원양어업의 어획량 감소 및 연안오염에 의한 연안 수산자원의 감소가 가속화되는 가운데 동해중부 이북 지역, 즉 강원도에서만 서식 및 양식되고 있는 큰가리비는 1991년 강원도 주문진 연안에서 최초로 양식이 성공된 이후로 꾸준한 생산 증가를 보이고 있다. 1996년도에 약 1,586톤 정도 생산되던 가리비는 꾸준한 증·양식 기술의 축적과 수하양식장 증가 및 1994년부터 시도된 대량 살포 양식의 결과로 2000년 경에는 약 50,000톤 정도로 급격한 생산량 증가가 예상된다. 그러나 아직 활태상태 유통이 위주여서 선도 확보 기술의 미비 및 대량 생산되었을 때의 처리 등의 큰 문제점을 안고 있다. 따라서, 가리비의 효과적인 유통 및 대량소비를 위해선 소비자가 직접 간단하게 조리할 수 있는 품목 또는 가공품으로 개발하는 방법 외에는 뚜렷한 해결 방법이 없다. 가리비를 가공품 및 간단한 조리품으로 개발하려면 우선 탈각 후 가리비의 효과적인 저장 및 유통 방법이 모색되어야 한다. 가리비를 저장하는 방법에

는 열처리(1), sorbate 첨가(2), 진공 및 질소가스포장(3) 및 동결저장(4) 방법 외에는 찾아 보기 힘들며 아직까지 효과적인 유통 및 저장방법이 마련되어 있지 않다.

식품보존제 첨가에 의한 수산식품의 유통기간 연장 연구에는 대구 fillet에 대한 bicarbonate의 영향(5), 식품첨가제 및 보존제에 의한 명란젓의 보존효과(6,7), sorbate 첨가(2) 및 erythorbic acid 첨가(8) 방법 외에는 찾아보기 힘들다.

따라서, 본 연구에서는 자숙가리비의 shelf-life를 연장 할 목적으로 식품보존제 중 효과가 뛰어나다고 보고되어 있는 sorbate, lactate, benzoic acid 및 lysozyme을 첨가하여 자숙가리비의 보존효과를 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

원료

실험에 사용된 큰가리비 [*Patinopecten yessoensis*(Jay)]는 2년 6개월 정도 양식된 직경 6~8cm 크기로

*To whom all correspondence should be addressed

인근 양식장에서 바로 구입하여 사용하였으며, 10분간 증기 자숙하여 탈각한 다음 실온으로 냉각하였다. 여기에 보존제를 첨가한 다음 5°C에 저장하였다.

보존제 첨가방법

자숙가리비의 shelf-life를 연장하기 위하여 현재 일반적으로 널리 사용 중인 보존제를 선택하여 다음과 같이 첨가하였다. 즉, potassium sorbate 및 sodium lactate는 2% 수용액, lysozyme은 1% 수용액 500ml에 자숙가리비 1kg을 10분간 침지한 후 건져내어 10분간 탈수한 다음 사용하였으며, benzoic acid는 원료 중량당 2%을 자숙가리비에 첨가하였다.

pH 측정

시료 10g에 중류수 100ml를 넣고 homogenizer로 15,000 rpm에서 10분간 마쇄한 다음 그 상층액을 pH meter(동우 메디칼센터)로 pH를 측정하였다.

Trimethylamine(TMA)

Bystedt 등(9)의 방법에 의해 측정하였다.

Volatile basic nitrogen(VBN)

휘발성 염기질소는 가리비 10g과 7% TCA-용액 90ml를 3분간 균질화한 후 여과하여 단백질을 제거한 다음 여과액 1ml를 취해 conway unit 내에서 포화 K_2CO_3 와 반응시켜 발생되는 질소를 0.01N HCl로 적정하여 측정하였다.

Thiobarbituric acid(TBA)

Tarladgis 등(10)의 방법에 의하여 측정하였다.

생균수(Viable cell)측정

저장 중 생균수 측정은 standard plate agar를 사용하여 32°C에서 48시간 배양한 다음 colony forming unit(CFU)를 측정하였으며 균수 측정은 dilution pour method를 이용하여 1g 중의 CFU/g로 산출하였다.

통계분석

실험 결과는 최소유의 차이법(10% 수준)에 의하여 분석하였으며, 회귀분석은 단순회귀모델(11)에 따라 분석하였다.

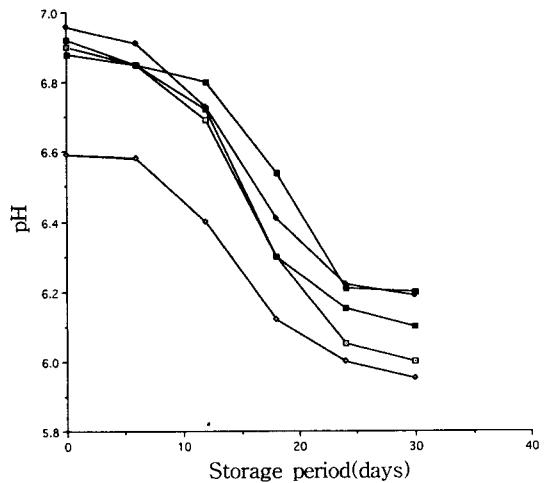


Fig. 1. Changes of pH during the storage of boiled scallop at 5°C with different preservatives.

—□—: Control, —◆—: Potassium sorbate, —□—: Sodium lactate, —◇—: Benzoic acid, —■—: Lysozyme.

결과 및 고찰

pH 변화

보존제 첨가에 따른 pH의 변화는 Fig. 1에 나타내었다. Benzoic acid 첨가 저장체의 pH는 6.58이었으며, 나머지 저장체들의 pH는 6.85~6.96이었다. 저장 30일 후의 대조군은 pH 6.00, sodium lactate 및 potassium sorbate 첨가군은 6.21, lysozyme 첨가군은 6.10, benzoic acid 첨가군은 5.88 정도까지 감소하였다. 저장 중의 pH 감소는 미생물이 분비하는 산 때문이라고 보여지며, Hollingworth 등(12)은 4°C에 저장된 진공포장 계육의 총 휘발산량은 저장 8일 이후로는 10°C에서 저장된 것보다 많이 생성되었다고 하였다. 또한 0°C에 저장된 도미의 pH는 6.4에서 저장 11일에 6.31로 감소하였다가 그 후 다시 6.43으로 증가하였으며(13), 그 원인은 부패육에 생존하는 알칼리성 세균이 분비하는 대사산물에 기인한다고 하였다(14). 또한, 진공 및 질소 가스포장에 의한 자숙가리비 저장 중의 pH도 본 실험의 경우와 같이 저장기간이 증가할수록 지속적으로 감소하였다고 하였다(3). 본 실험에서 pH는 저장기간이 증가할수록 지속적으로 감소하였는데 이는 자숙시 부패성 알칼리성 세균이 대부분 사멸되었고, 오히려 산생성 세균에 의한 발효 및 부폐가 진행되었다고 보여진다. 그리고 benzoic acid 첨가군은 저장 초기부터 pH가 제일 낮았는데, 이는 benzoic acid 자체가 산이기 때문에 이로 인하여 pH가 낮게 나온 것으로 보여진다.

Trimethylamine(TMA)량 변화

TMA 생성량 변화는 Fig. 2와 같이 lysozyme 및 benzoic acid 첨가군을 제외하고는 저장 12일까지 다소 완만하게 감소하였다가, 그 후 모든 첨가군에 있어서 급격한 증가경향을 나타내었다. 저장 30일에 있어서 TMA 생성량은 대조군 및 benzoic acid 첨가군이 제일 높았으며, lactate 및 lysozyme 첨가군이 제일 낮았다. TMA는 신선한 육에서는 산화된 형태인 TMAO로 있다가 육질이 분해되면 TMA로 환원이 되며, TMA는 다시 amine이나 NH₃ 등의 휘발성 물질로 빠른 속도로 분해된다. TMA는 숙성 기간 및 온도가 증가할수록 증가하는 경향이 있으며(15,16), 본 실험에서도 저장 초기를 제외하면 이와 비슷한 결과를 나타내었다. 저장 초기 TMA의 완만한 감소는 자숙 중에 많이 생성된 TMA가 휘발되어진 것이라고 보여진다. 진공 및 질소 포장한 자숙가리비인 경우(3), 본 실험에서와 마찬가지로 저장 초기에는 TMA 생성량이 다소 감소하였다가 저장기간이 증가할수록 증가하였다.

휘발성 염기질소(VBN)량 변화

VBN 변화는 Fig. 3과 같이 저장기간이 증가함에 따라 지속적으로 증가하였으며, 저장 30일에는 대조군의 VBN 생성량이 제일 높았으며 lactate 첨가군이 제일 낮았다. 0.1% potassium sorbate가 첨가된 가리비를 진공포장하여 4°C에 저장했을 경우 가리비의 shelf-life는 상당하게 연장되었다고 한다(2). Hollingworth 등(12)

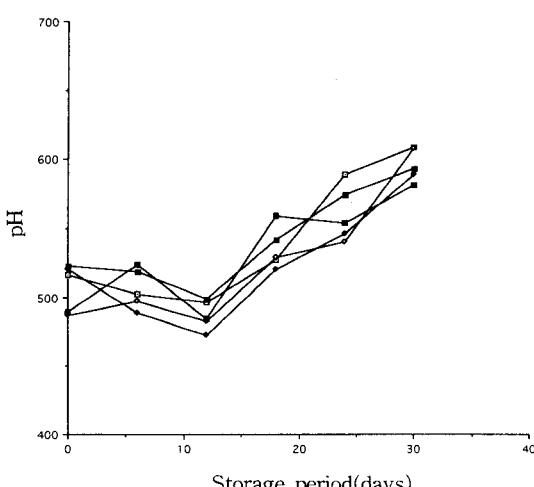


Fig. 2. Changes of TMA content during the storage of boiled scallop at 5°C with different preservatives.
—□—: Control, —◆—: Potassium sorbate, —□—: Sodium lactate, —◇—: Benzoic acid, —■—: Lysozyme.

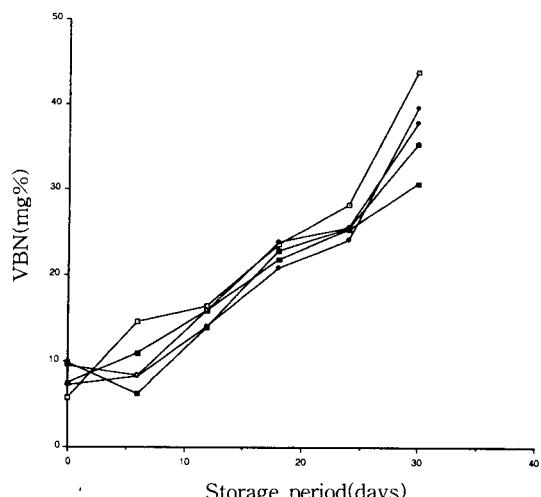


Fig. 3. Changes of VBN content during the storage of boiled scallop at 5°C with different preservatives.
—□—: Control, —◆—: Potassium sorbate, —□—: Sodium lactate, —◇—: Benzoic acid, —■—: Lysozyme.

은 멸균된 계육을 진공포장하여 4°C에 저장했을 때, 휘발성 염기물질의 변화는 저장 초기에 약간 증가한 다음 저장 36일까지 거의 일정한 값을 나타내었다고 하였다. 또한, 식염 8% 농도의 오징어 젓갈의 숙성 중 VBN은 저장온도 및 기간이 증가할수록 증가하였으며, 10°C에서 저장 36일까지는 일정 수준으로 유지되거나 또는 완만하게 증가하였다가 그 후 급격하게 증가하였다(17). 진공 및 질소가스 포장에 의한 자숙가리비의 저장실험(3)에서 진공 및 질소가스포장은 저장 24일 까지 VBN 생성을 억제하였으나, 본 실험에서는 모든 보존제 첨가군에 있어서 생성량의 차이는 있어도 VBN 생성을 완전하게 억제하는 효과는 나타나지 않았으며 VBN은 저장기간이 증가할수록 지속적으로 증가하였다.

Thiobarbituric acid(TBA)값의 변화

저장 중 자숙가리비의 산패 경향을 TBA값으로 나타내 보았을 때 Fig. 4와 같이 potassium sorbate 및 benzoic acid 첨가군을 제외한 전 시료는 저장 6일에 큰 폭으로 감소하였다가 그 후 급격한 증가경향을 나타내었으며, potassium sorbate 첨가군은 저장기간이 늘어남에 따라 TBA값은 지속적으로 증가하였고 benzoic acid 첨가군은 저장 6일에 TBA생성량이 크게 증가하였다가 12일에는 약간 감소한 다음 18일에 다시 증가한 다음 거의 일정 수준을 유지하였다. 그리고 lactate 첨가군은 저장 12일까지 TBA 생성은 억제되었다. 도미육을 0°C에 저장했을 경우 TBA값은 저장 11일에 최고값을 나타낸 다음 감소하였으며 Na₂CO₃ 및 ethanol로 살균 처

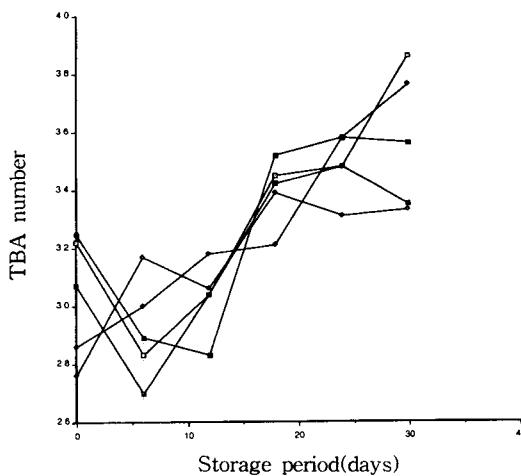


Fig. 4. Changes of TBA number during the storage of boiled scallop at 5°C with different preservatives.
—□—: Control, —◆—: Potassium sorbate, —□—: Sodium lactate, —◇—: Benzoic acid, —■—: Lysozyme.

리된 시료는 정상육보다 TBA값이 높았다고 하며(13), blanching은 코끼리조개의 인자질 함량을 약 40% 감소시켰으며 지방산화를 늦추는데 효과가 있다는 보고(18)가 있다. 진공 및 질소가스 포장된 자숙가리비를 5°C에 저장했을 경우, 저장 초기에 높은 TBA값을 나타낸 것을 제외하고는 지방질 산폐가 크게 억제되었다고 보고되고 있다(3). 또한 lactate는 숙성 초기에 저염 명란젓의 지방산화를 억제하였다고 보고되고 있는데(7), 이는 본 실험의 결과와 일치하고 있다. 본 실험에서도 lactate 첨가군은 저장 초기에 지방산화를 억제하였으며, benzoic acid 첨가군 및 lysozyme 첨가군은 저장 후기의 지방산화억제에 효과가 있었다.

미생물생육의 변화

보존제를 첨가하여 5°C에 저장한 자숙가리비의 생균수의 변화는 Table 1에 나타내었다. 생균수는 대조군인 경우 저장기간이 증가함에 따라 증가하여 저장 30일에는 2.62×10^6 을 나타내었다. 보존제 첨가군들은 저장 24일까지 미생물의 성장을 효과적으로 억제하였으며, 저장 30일에도 sorbate 첨가군을 제외한 모든 첨가군들

은 여전히 미생물의 성장을 억제하였다. Sorbate 첨가군은 저장 30일에 대조군과 거의 같은 균수를 나타내어 저장기간이 증가함에 따라 미생물 성장 억제작용은 약해진다고 볼 수 있겠다. 0.1% potassium sorbate가 첨가된 가리비를 진공포장하여 4°C에 저장했을 경우 가리비의 shelf-life는 상당기간 연장되었으나(2), *Clostridium botulinum* 독소 생성은 potassium sorbate 첨가시 오히려 촉진되었다는 보고(19)가 있다. 그리고 lysozyme 첨가군은 저장 12일까지 다소 강력한 미생물 성장 억제를 가져왔지만 그 후로는 미생물의 성장 억제효과는 거의 나타나지 않았다. Lysozyme은 세포벽을 분해하여 항균력을 가지지만(20), 김치의 숙성 실험에서도 lysozyme은 본 실험의 결과와 비슷하게 뚜렷한 미생물의 성장 억제현상을 나타내지 않았다(21). Lactate는 정균작용이 있으며(22), 10°C에 저장한 저염 명란젓인 경우 숙성 초기에 생균수, 단백분해균, 및 fungi의 성장 억제 효과를 나타내었다(7). 진공 및 질소가스 포장한 자숙가리비인 경우 저장 12일(진공포장) 및 18일(질소가스포장)까지 생균수는 상당히 억제되었다고 보고되고 있다(3). 또 Hollingworth(12)는 멸균된 계육을 진공포장하여 4°C 및 10°C에 저장하였을 경우에도 저장 64일까지 뚜렷한 미생물의 성장은 없었다고 하였으며, CO₂ 포장은 메기육 미생물의 성장을 현저하게 억제하여 shelf-life를 연장하였다고 하였다. 본 실험에서의 증기자숙 조건은 가리비의 살균이 목적이 아니고 탈각을 하기 위한 조건이었기 때문에 완전 살균이 되지 않아 저장 중 미생물의 성장은 피할 수 없었으나, 보존제 첨가는 미생물의 성장을 다소 억제하는 것으로 나타났다.

자숙가리비의 shelf-life

수산식품의 선도 판정에 사용되는 VBN 분석치를 이용하여 계산한 자숙가리비의 저온 저장 중의 shelf-life를 계산해 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 VBN값이 30~40mg%가 초기 부패를 나타내며 50mg%가 넘으면 부패되었다고 보고있다(23). Table 2와 같이 대조군, sorbate, lactate, benzoic acid 및 lysozyme 첨가군 자숙가리비의 저온온도 5°C에서의 shelf-life는 각각 약 22, 26, 29, 25, 및 27일로 보존제 첨가는 자숙가리비

Table 1. Changes in the number of viable cell during the storage of boiled scallop at 5°C with different preservatives

Preservatives	Storage days					
	0	6	12	18	24	30
Control	1.4×10^3	1.2×10^3	2.7×10^4	3.0×10^5	4.3×10^6	2.7×10^6
Potassium sorbate	1.4×10^3	1.1×10^3	3.9×10^2	2.9×10^3	2.0×10^4	3.0×10^6
Sodium lactate	1.0×10^3	4.2×10^2	6.3×10^3	5.3×10^3	6.0×10^4	2.1×10^5
Benzoic acid	2.4×10^3	9.3×10^2	1.2×10^3	2.0×10^4	1.2×10^5	2.4×10^5
Lysozyme	2.7×10^3	4.1×10^2	4.5×10^3	2.6×10^5	1.5×10^6	2.5×10^6

Table 2. Estimated shelf-life of boiled scallop with preservatives stored at 5°C on the basis of VBN 30mg%

Preservatives	Regression equation	Estimated shelf-life	
		Days	Extension, %
Control	$Y=5.08+1.14X$	21.9 ^a	100.0
Potassium sorbate	$Y=3.62+1.03X$	25.7 ^b	117.4
Sodium lactate	$Y=6.97+0.79X$	29.3 ^c	133.8
Benzoic acid	$Y=5.80+0.96X$	25.2 ^b	115.1
Lysozyme	$Y=5.08+0.93X$	26.9 ^b	122.8

^{a,b,c}Means in the same column with different superscripts are significantly different($p<0.1$)

의 shelf-life를 3~7일 정도 연장하였다. Sorbate는 항균류활성(antimycotic acitivity)을 지니고 있으며, 이의 활성을 pH가 감소할수록 증가하며 해리형이 비해리형보다 강한 활성을 지니고 있으며, 그 원인은 곰팡이는 sorbate의 방향족사슬의 α -unsaturated diene system을 대사하지 못하는데 있다(24). Benzoic acid는 효모와 세균에 대하여 강한 억제작용을 가지고 있으나 곰팡이에는 다소 약한 항균작용을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, lysozyme은 세균의 세포벽을 용해하여 항균작용을 하는 것으로 알려져 있다(25). Lactic acid 및 lactate 염은 정균작용(bacteriostatic action)을 가지고 있으며, sodium lactate는 lactic acid 보다 4°C에서 저장된 소시지의 미생물 성장 억제 효과(22) 및 진공포장된 꽈지고기 소시지의 shelf-life 연장 효과(26)가 있는 것으로 알려져 있으나 김 및 이(7)는 생균수, 단백분해균 및 fungi에 있어서 숙성 초기에만 다소의 성장억제효과를 나타내었다고 하였다.

요 약

자숙가리비의 shelf-life를 연장하기 위하여 열처리하여 탈각한 가리비에 보존제를 첨가한 다음 5°C에 저장하면서 여러 가지 화학적 및 미생물적 변화를 분석하였다. pH는 저장기간이 증가할수록 감소하였으며, 보존제 첨가군들은 저장 후반에 급격한 pH 감소를 억제하였다. 보존제 첨가는 저장 후반에 있어서 TMA, VBN, 및 TBA 생성을 억제하였으며, 전반적으로 숙성 초기에 있어서 미생물의 성장을 억제하였다. 보존제 첨가는 자숙가리비의 shelf-life를 약 3~7일 정도 연장하였다.

감사의 글

이 연구는 농림수산부에서 1994년 시행한 농림수산

특정사업(현장애로사업)의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

- Murakami, E. G. : Thermal processing affects properties of commercial shrimp and scallops. *J. Food Sci.*, **59**, 237(1994)
- Bremner, H. A. and Statham, J. A. : Effects of potassium sorbate on refrigerated storage of vacuum packed scallops. *J. Food Sci.*, **48**, 1042(1983)
- 김상무 : 진공 및 질소가스 포장에 의한 자숙가리비의 보존효과. *한국식품영양과학회지*, **25**, 932(1996)
- 김상무 : 가정용 냉장고에서 동결저장 중의 가리비의 품질 변화. *한국식품영양과학회지*, **26**, 450(1997)
- Curran, D. M., Tepper, B. J. and Montville, T. J. : Use of bicarbonates for the microbial control and improved water-binding capacity in cod fillets. *J. Food Sci.*, **55**, 1564(1990)
- 김상무 : 식품첨가제에 의한 저염 명란젓의 보존효과. *한국식품영양과학회지*, **25**, 937(1996)
- 김상무, 이근태 : 저염 명란젓의 shelf-life 연장방안 2. 보존제 첨가에 의한 연장 효과. *한국식품영양과학회지*, **26**, 456(1997)
- Santos, E. E. M. and Regenstein, J. M. : Effects of vacuum packaging, glazing, and erythorbic acid on the shelf-life of frozen white hake and mackerel. *J. Food Sci.*, **55**, 64(1990)
- Bystedt, J., Swenne, L. and Ass, H. W. : Determination of trimethylamine oxide in fish muscle. *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 301(1959)
- Tarladgis, B. G., Pearson, A. M. and Dugan, L. R. : The chemistry of the 2-thiobarbituric acid test for the determination of oxidative rancidity in foods. I. Some important side reactions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 34(1962)
- Steel, R. G. D. and Torrie, J. H. : *Principles and procedures of statistics*. 2nd ed., McGraw-Hill Book Co. Inc., New York(1980)
- Hollingworth, T. A., Kaysner, C. A., Colburn, K. G., Sullivan, J. J., Abeyta, C., Walker, K. D., Torkenson, J. D., Throm, H. R. and Wekell, M. M. : Chemical microbiological analysis of vacuum-packed, pasteurized flaked imitation crabmeat. *J. Food Sci.*, **56**, 164(1991)
- Fletcher, G. C. and Hodgson, J. A. : Shelf-life of sterile snapper(*Chrysophrys auratus*). *J. Food Sci.*, **53**, 1327 (1988)
- Scott, D. N., Fletcher, G. C. and Hogg, M. G. : Storage of snapper fillets in modified atmospheres at -1°C. *Food Technol.*, **38**, 234(1986)
- 오상룡 : 수산발효식품의 품질개선을 위한 기초연구. *한국식품개발연구원*(1990)
- 김상무, 정인학, 조영제 : 장통지방의 오징어 식해 개발에 관한 연구. 1. 숙성 온도 및 기간에 따른 성분 변화. *한국수산학회지*, **27**, 215(1994)
- 김동수, 김영명, 구재근, 이영철, 도정룡 : 오징어 조미 젓갈의 품질유지기한에 관한 연구. *한국수산학회지*, **26**, 13(1993)
- 유병진, 최홍길, 정인학, 이강호 : 코끼리 조개의 동결저

- 장중 지질의 변화에 미치는 전처리의 효과. 한국수산학회지, 26, 296(1993)
19. Fletcher, G. C., Murrell, W. G., Statham, J. A., Stewart, B. J. and Btemner, H. A. : Packaging of scallops with sorbate: An assessment of the hazard from *Clostridium botulinum*. *J. Food Sci.*, 53, 349(1988)
 20. VanDemark, P. J. and Batzing, B. L. : *The Microbes. An introduction to their nature and importance*. Benjamin/Cummings Publ. Co., Menlo Park, Calif., USA(1987)
 21. 문광덕, 변정아, 김석중, 한대석 : 김치의 선도유지를 위한 천연보존제의 탐색. 한국식품과학회지, 27, 257(1995)
 22. Lamkey, J. W., Leak, F. W., Tuley, W. B., Johnson, D. D. and West, R. L. : Assessment of sodium lactate addition to fresh pork sausage. *J. Food Sci.*, 56, 220 (1991)
 23. 김우준 : 수산화학. 세진사, p.188(1992)
 24. Chichester, D. F. and Tanner, F. W. : Antimicrobial food additives. In "Handbook of food additives" Furia, T. E.(ed.), CRC Press, Cleveland, Ohio, p.115(1972)
 25. Lindsay, R. C. : Food additives. In "Food chemistry" Fennema, O. R.(ed.), Marker Dekker, Inc., N. Y., p.632, 646(1985)
 26. Brewer, M. S., McKeith , F., Martin, S. E., Dallmier, A. W. and Meyer, T. : Sodium lactate effects on shelf-life, sensory, and physical characteristics of fresh pork sausage. *J. Food Sci.*, 56, 1186(1991)

(1997년 9월 20일 접수)