

고등어의 加工 및 貯藏中의 히스타민 生成에 미치는 添加物의 영향

(1) 食鹽, 酸味料 및 甘味料의 영향

姜 珍 燾 · 朴 榮 浩
釜山水產大學 食品工學科

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

(1) Effect of Salt, Acidulants and Sweetenings

Jin-Hoon KANG and Yeung-Ho PARK

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

The present paper was carried out to elucidate the effect of salt-treatment and the addition of some food additives on the histamine formation and histidine decarboxylase activity in mackerel muscle during storage under different conditions.

The histamine formation was inhibited by salting and histamine was hardly formed regardless of the brine concentration during storage at 5°C. While, during storage at 25°C, the inhibitory effect upon the histamine formation and histidine decarboxylase activity was in proportion to the increase of the brine concentration. The addition of acidulants such as citric acid, malic acid and succinic acid inhibited the histamine formation and histidine decarboxylase activity. Especially, the histamine contents in the muscle added 10% of citric acid and malic acid was below the critical concentration of poisoning for histamine during storage at 25°C for 10 days. The histamine formation and histidine decarboxylase activity were inhibited by the 10% addition of D-sorbitol, while there was no significant effect in the case of 5% addition. Generally, the histamine content was increased with histidine decarboxylase activity, but didn't reveal the quantitative relationship with the enzyme activity.

緒 論

고등어는 쥐치, 멸치, 명태 및 갈치 등과 더불어 우리 나라 沿近海에서 어획되는 5大主要魚種의 하나로 중요한 동물성단백질 공급원의 하나가 되고 있다.

그러나 고등어는 어획후 鮮度低下가 빠르고 히스타민으로 인한 알레르기性食中毒을 일으키기 쉬우며, 또한 어육形成能이 떨어지는 등의 결점을 지니고 있어서 利用面에서 많은 制約을 받고 있다.

특히, 히스타민은 魚肉中の 遊離히스타민이 鮮度

低下와 더불어 *Proteus morgani*와 같은 細菌의 作用으로 脫炭酸反應을 일으켜 生成되는 것으로, 일단 生成된 히스타민은 쉽게 分解되지 않아 부패초기에 魚肉中에 多量 蓄積되는 수가 많다. 부패가 더욱 진행되면 히스타민은 histaminase의 作用으로 다시 低分子物質로 分解된다고 한다.

따라서, 魚肉이 심히 부패된 단계에서는 히스타민 含量이 오히려 감소할 뿐만 아니라, 그 부패취 때문에 이것을 섭취하는 일은 거의 없으므로 食中毒을 일으키는 일은 거의 없으나, 초기부패 단계에서는

多量으로 蓄積되는 일이 많으므로 이러한 것에 의하여 알레르기性食中毒을 일으키는 수가 많다.

따라서, 알레르기性食中毒을 일으키기 쉬운 赤色肉魚類의 유통 과정중의 히스타민含量的 消長을 밝히고, 더 나아가서 히스타민의 生成을 効果적으로 억제할 수 있는 방안을 강구한다는 것은 加工貯藏面에서 뿐만 아니라 食品衛生的인 면에서도 극히 重要な 課題라 할 수 있다.

히스타민의 生成抑制에 대한 研究로는 Ota 및 Kaneko(1958)의 凍結處理가 히스타민生成에 미치는 영향, Okitsu(1960), Inamasu(1966) 및 Tomiyama(1955, 1956) 등의 食品保存劑 첨가가 미치는 영향, Simidu 및 Hibiki(1955)의 glycine 및 尿素를 첨가하였을 때의 영향, Hibiki 및 Simidu(1959)의 glucose, sucrose, glycogen 및 澱粉 등의 첨가에 의한 영향, Ota 및 Haeno(1957)의 glucose, sucrose 및 食鹽 등의 첨가에 의한 영향, 그리고 Ota (1972)의 glucose 의 첨가에 의한 영향 등의 報告가 있다.

그러나 우리 나라에 있어서는 히스타민中毒의 가능성이 많은 赤色肉魚類를 多量 섭취하고 있음에도 불구하고 이들 魚類의 유통과정중의 히스타민의 消長에 대한 研究報告는 극히 적어 朴 등(1980, 1981)과 高 및 朴(1982) 등의 報告가 있는데 지나지 않는다.

그래서 本 研究에서는 赤色肉魚類의 加工 및 貯藏中の 히스타민生成을 억제하기 위한 研究의 一環으로 各種 食品添加物의 영향에 대하여 研究檢討하였다. 本報에서는 고등어를 試料로 하여 이에 食鹽, citric acid, malic acid, succinic acid 및 D-sorbitol 을 一定量씩 첨가하여, 各種 온도에 저장하였을 때 히스타민生成에 미치는 영향을 조사 검토하고 아울러 이러한 處理에 따른 히스타민脫炭酸酵素의 活性도 조사 검토하였다.

材料 및 方法

1. 試料魚

本 實驗에 사용한 고등어(*Scomber japonicus*)는 1983年 6月 2日과 1983年 7月 21日에 釜山共同魚市場에서 鮮도가 良好한 것을 購入하였으며, 體長은 30~42 cm, 體重은 265~730 g 이었다. 魚體크기가 비슷한 것을 選別하여 生試料, 鹽藏試料 및 添加物 添加試料 등으로 나누어 處理하였다.

2. 鹽藏試料

內臟을 除去한 試料魚를 각각 5%, 10%, 15%, 20% 및 25% 농도의 2~3°C의 食鹽水에 3日 동안 凍藏한 후 5°C와 25°C에 凍藏농도별로 각각 10마리씩 貯藏하여 두고 經時的으로 히스타민含量的 變化를 調査하였다. 對照區로서는 內臟을 除去한 試料魚를 5°C와 25°C로 나누어 貯藏하여 두고 比較하였다.

3. 添加物 添加試料

添加物 添加試料는 試料魚의 肉部를 취하여 細切한 후 막자사발에서 磨碎하면서 citric acid, malic acid, succinic acid 및 D-sorbitol 등을 肉重量에 대하여 각각 5% 및 10%씩을 첨가하여 混合하고 一定量을 polyethylene film 에 包裝한 다음 25°C에 貯藏하여 두고 히스타민含量的 變化를 調査하였다. 對照區는 試料魚의 磨碎肉에 첨가물을 첨가하지 않고 위와 같은 條件下에 貯藏하여 두고 比較하였다.

4. 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 精量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 精量하였고, 또한 amino-N은 Spies와 Chamber(1951)의 方法으로 精量하였다.

5. 히스타민의 定量

河端(1974)의 方法에 準하여 Amberlite CG-50 樹脂를 사용하는 ion exchange chromatography 法으로 精量하였다.

6. 히스티딘脫炭酸酵素活性의 測定

山中(1982)의 方法에 準하여 다음과 같이 測定하였다.

즉, 試料肉 5g을 精秤하여 0.05 M 磷酸緩衝液(pH 6.0)을 가하고 均質化시킨 다음 50 ml로 하였다. 遠心分離(15,000 rpm, 20分)시켜 上澄液을 cellulose tube에 옮겨 0.05 M 磷酸緩衝液(pH 5.5)을 外液으로 하여 2°C에서 하룻밤 透析시킨 다음 그 內液을 다시 遠心分離하여 그 上澄液을 粗酵素로 사용하였다. 미리 0.2 M 醋酸緩衝液 1 ml와 0.2% histidine monohydrochloride 1 ml를 넣어 둔 시험관에 粗酵素液

Table 1. Chemical composition of raw and salted mackerel

	Raw sample	Salted samples					Raw sample*
		5%	10%	15%	20%	25%	
Moisture (%)	73.5	70.6	63.2	59.7	55.0	50.8	71.8
Crude lipid (%)	2.3	3.2	6.9	5.8	6.3	6.7	5.2
Crude protein (%)	21.0	21.5	23.0	25.3	27.0	29.3	19.8
Crude ash (%)	1.8	2.6	3.7	5.1	6.4	7.4	1.4
Salinity (%)	1.4	2.1	3.2	4.1	5.3	5.8	1.8
Amino-N(mg/100g)	26.4	13.8	23.4	15.3	22.1	22.3	28.5
VBN (mg/100g)	14.6	14.8	12.7	13.5	13.2	15.5	16.0
pH	5.9	6.0	6.1	5.9	5.9	5.9	6.1

* The raw sample was submitted to the food additives treated samples

1 ml 를 가한 후 35°C 의 恒溫器에서 15分間 脫炭酸反應을 시켰다. 이어서 10% TCA 溶液을 가하여 反應을 停止시키고 生成된 히스타민量을 히스타민檢量曲線으로 부터 구하였다. 酵素活性的 單位는 單位時間當 生成되는 히스타민量을 蛋白質量(mg)으로 나누어 算出하고 μ/mg protein 으로 表示하였다.

또한, 本實驗에서 사용한 히스티딘脫炭酸酵素의 最適 pH 를 알기 위하여 pH 가 3.8에서 5.0까지인 醋酸緩衝液을 사용하여 35°C 에서 15分間 反應시키고 그 때 生成한 히스타민量을 測定한 결과 最適 pH 가 4.6이었으므로 本實驗에서는 pH 4.6의 醋酸緩衝液을 使用하였다.

結果 및 考察

本實驗에 사용한 生試料 및 鹽藏試料의 一般成分을 分析한 결과는 Table 1과 같다.

試料고등어를 각각, 5%, 10%, 15%, 20% 및 25%의 食鹽水에 浸漬하여 이것을 5°C 및 25°C 에 貯藏하여 두고 貯藏기간에 따른 pH, VBN, 히스타민含量, 히스티딘脫炭酸酵素活性 등의 變化를 測定하였는데 그 결과를 Fig. 1~Fig. 6에 나타내었다.

우선 對照區인 浸漬을 하지 않은 試料고등어의 變化를 나타낸 것이 Fig. 1인데, 5°C 貯藏의 경우 貯藏기간에 따른 pH 및 VBN의 變化는 거의 없었고, 히스타민含量 및 히스티딘脫炭酸酵素의 活性의 증가도 크게 억제되었다. 그러나 25°C 貯藏에 있어서는 變化가 커서 貯藏 8日 후에 pH는 7.8, VBN은 680 mg/100 g 을 나타내었으며, 히스티딘脫炭酸酵素의 活性 및 히스타민含量은 초기에 급속히 증가하였는데, 酵素의 活性은 히스타민의 증가에 先行하여 貯藏 36時間 만에 最高值(5.3 μ/mg protein)를 나타내었으며, 히스타민含量은 貯藏 2日 째 最高值(394 mg

/100 g)에 達하였다가 이후 감소하였다. 이러한 경향은 Edmunds 및 Eitenmuller(1975), 朴 등(1980) 및 森田 등(1982) 등의 研究結果와 거의 一致하였다.

한편, 鹽藏試料에 있어서는 5°C 貯藏의 경우 pH, VBN 및 히스타민含量은 浸漬농도에 관계없이 貯藏기간중 거의 증가하지 않았으나, 히스티딘脫炭酸酵素의 活性은 대체로 貯藏초기(2~3日)에 最高值를 나타내었다.

반면에, 25°C 貯藏의 경우에는 浸漬농도가 높음에 따라 히스타민의 生成 및 히스티딘脫炭酸酵素의 活性은 점차 억제되었는데 5% 食鹽水에 浸漬한 것은

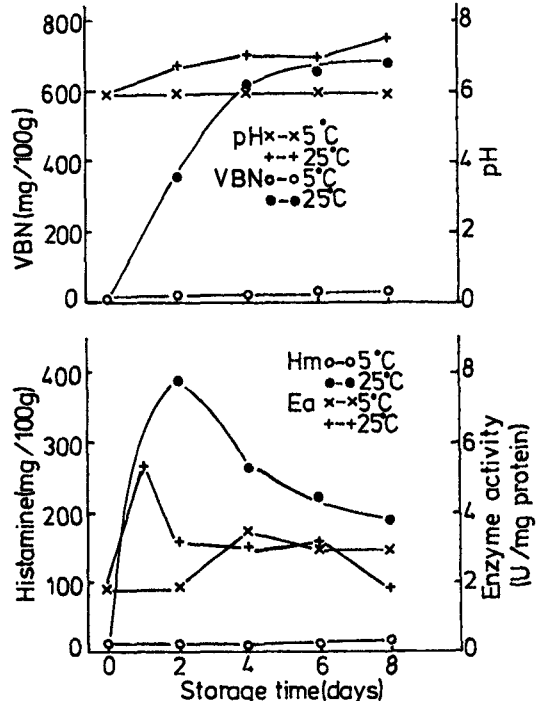


Fig. 1. Changes in freshness of raw mackerel during storage

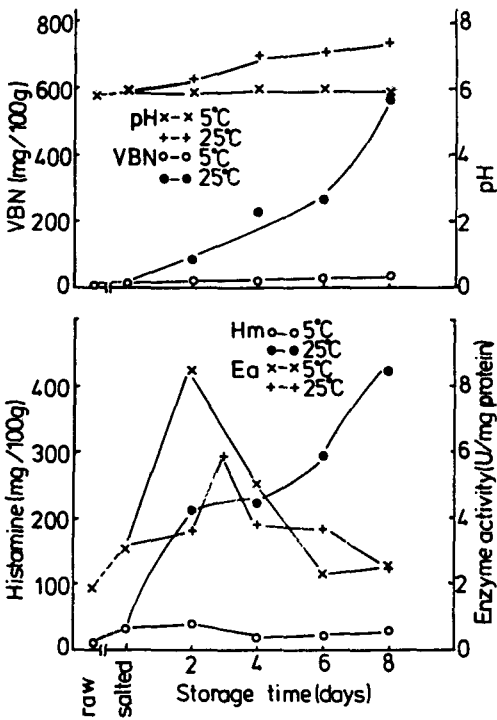


Fig. 2. Changes in freshness of salted mackerel in 5% brine during storage

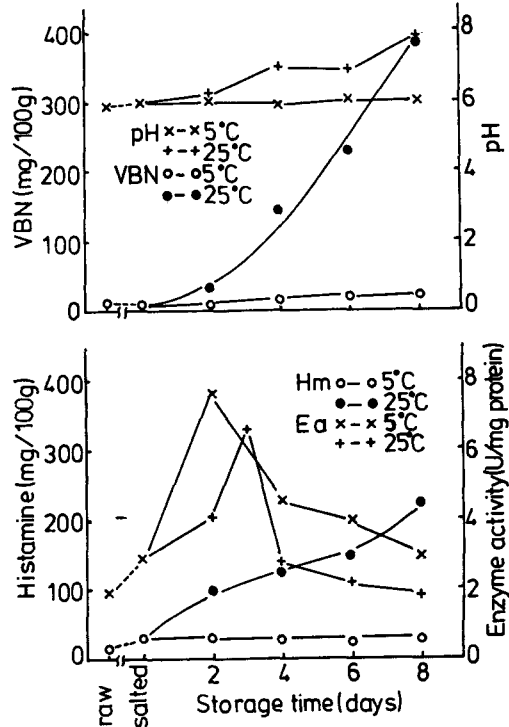


Fig. 3. Changes in freshness of salted mackerel in 10% brine during storage

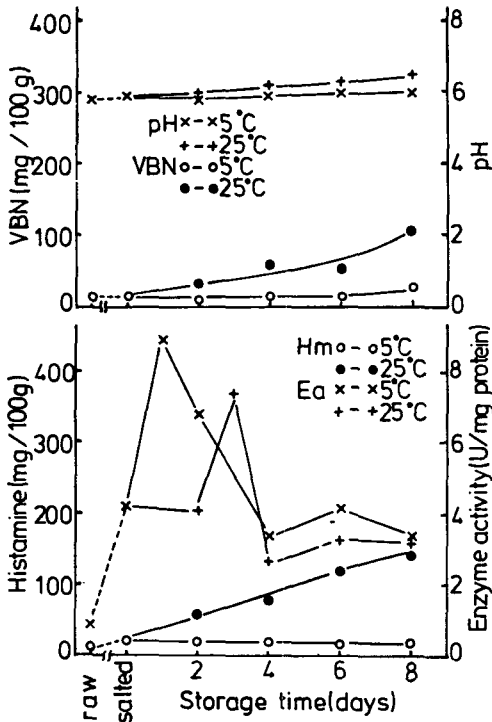


Fig. 4. Changes in freshness of salted mackerel in 15% brine during storage

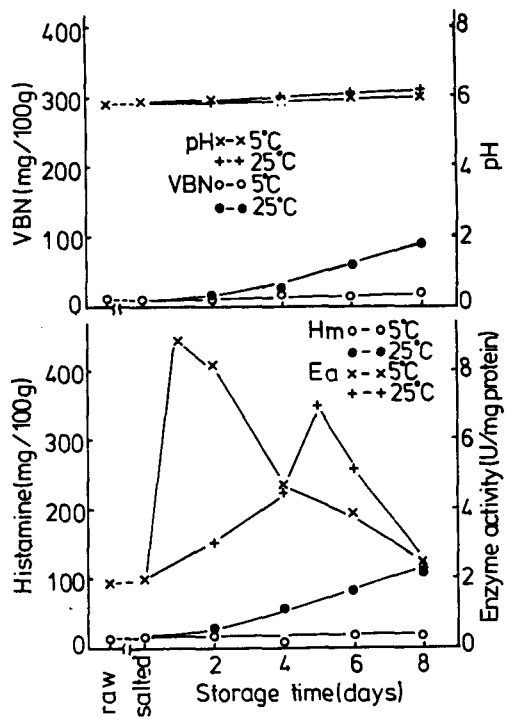


Fig. 5. Changes in freshness of salted mackerel in 20% brine during storage

고등어의 加工 및 貯藏中의 히스타민 生成에 미치는 添加物의 영향

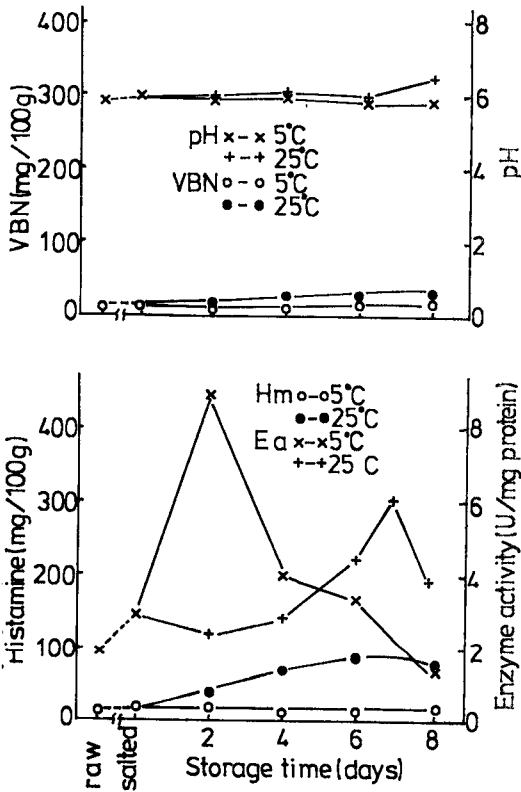


Fig. 6. Changes in freshness of salted mackerel in 25% brine during storage

히스타민含量이 Fig. 2와 같이 저장 2日 째에 210 mg/100 g, 저장 8日 째에 424 mg/100 g을 나타내어 生試料(저장 2日 째에 394 mg/100 g)에 비하여 상당히 그 生成이 억제되는 것을 알 수 있었으며, 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性도 저장 3日 째에 最高值(5.8 μ/mg protein)를 나타내어 그 活性이 상당히 억제되는 것을 알 수 있었다.

10% 食鹽水에 염장한 것의 히스타민含量은 저장 2日 째에 100 mg/100 g을 나타내었으며, 저장 8日 째에는 225 mg/100 g을 나타내었다. 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性은 저장 3日 째에 最高值(6.6 μ/mg protein)를 나타내었다. (Fig. 3)

Fig. 4 및 Fig. 5에서는 15% 및 20% 食鹽水에 염장한 경우를 나타내었는데, 히스타민含量은 前者의 경우는 저장 4日 째까지, 後者의 경우는 저장 6日 째까지 히스타민 中毒限界濃度인 100 mg/100 g에 達하지 않아 그 生成이 크게 억제되는 것을 알 수 있었다.

한편, 25% 食鹽水에 염장한 것의 히스타민含量은 Fig. 6과 같이 저장 8日 후에도 그 中毒限界濃度에

未達하였으며 酵素의 活性은 저장 7日 만에 最高值인 6.2 μ/mg protein에 達하여 염장농도가 높을수록 히스타민 生成에 대한 억제효과가 큰 것을 알 수 있다.

試料고등어의 磨碎肉에 citric acid, malic acid, succinic acid 및 D-sorbitol을 각각 5% 및 10%씩 첨가하여 25°C에 貯藏하여 두고 貯藏기간에 따른 pH, VBN, 히스타민含量 및 히스티딘 脫炭酸酵素活性 등의 變化를 調査한 것의 결과를 Fig. 7~Fig. 11에 나타내었다.

對照區의 無添加試料에 있어서의 變化를 나타낸 것이 Fig. 7인데, 히스타민 含量 및 히스티딘 脫炭酸酵素活性은 모두 저장 2日 째에 最高值(432.5 mg/100 g, 7.5 μ/mg protein)를 나타내었다.

citric acid를 첨가한 경우의 결과가 Fig. 8인데, pH는 모두 貯藏하여 저장 2日 째에 각각 3.8 및 3.2를 나타내었다가 이후 거의 일정한 값을 나타내었으며 VBN은 對照區에 비하여 완만하게 증가하였다. 히스타민의 生成과 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性은 모두 억제되어 5% 첨가한 것은 저장 5日까지, 10% 첨가한 것은 저장 10日까지, 中毒限界濃度以下였으

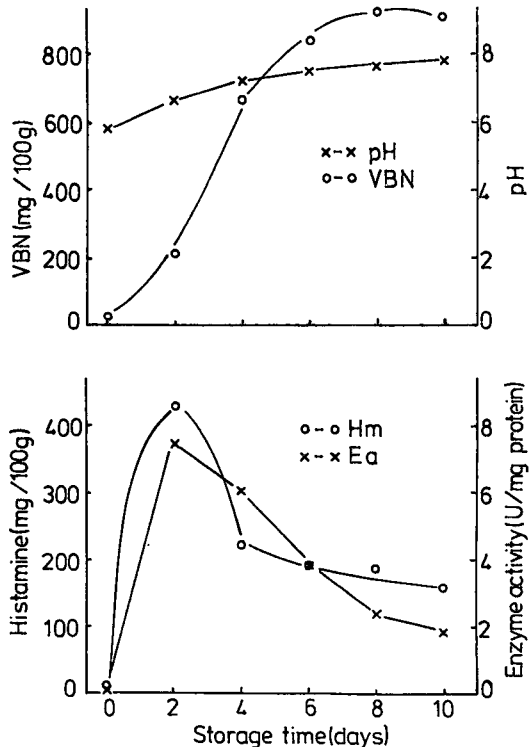


Fig. 7. Changes in freshness of raw mackerel during storage at 25°C

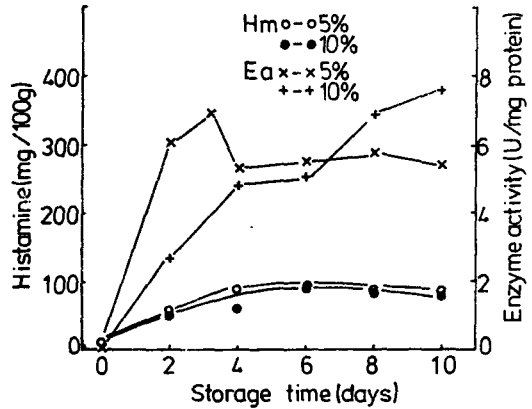
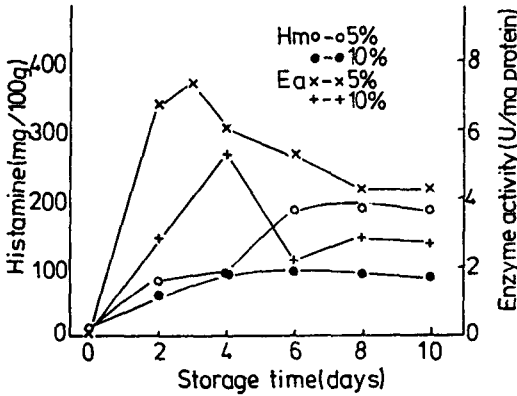
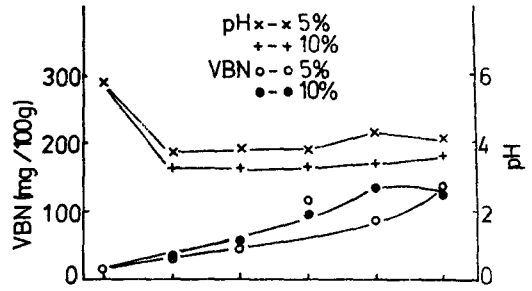
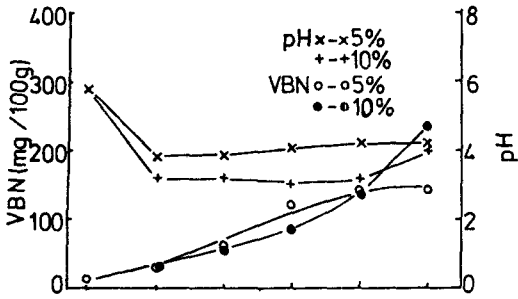


Fig. 8. Changes in freshness of mackerel muscle added citric acid during storage at 25°C

Fig. 9. Changes in freshness of mackerel muscle added malic acid during storage at 25°C

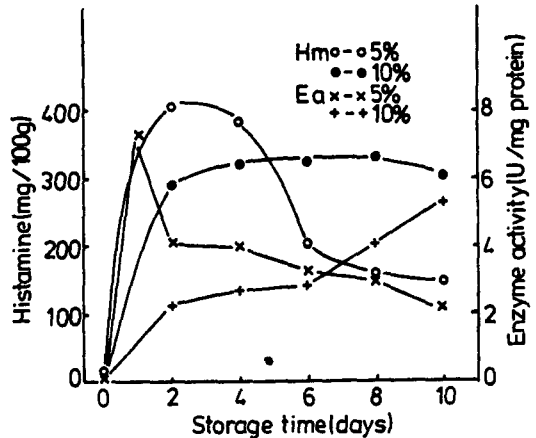
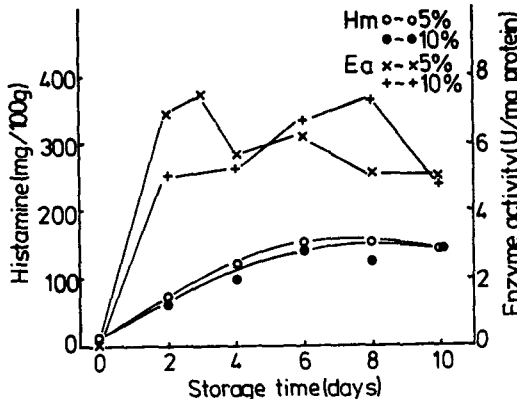
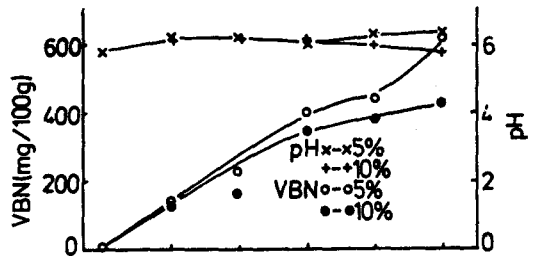
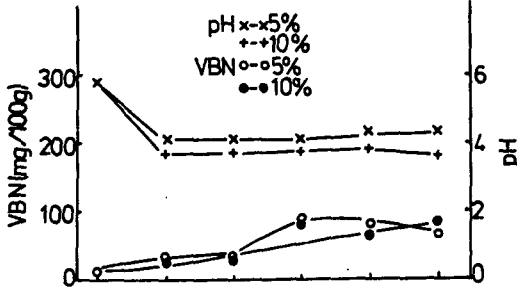


Fig. 10. Changes in freshness of mackerel muscle added succinic acid during storage at 25°C

Fig. 11. Changes in freshness of mackerel muscle added D-sorbitol during storage at 25°C

며, 酵素의 活性은 5% 첨가한 것은 저장 3日 째에 最高值(7.3 μ /mg protein)를, 10% 첨가한 것은 저장 4日 째에 最高值(5.3 μ /mg protein)를 나타내었다.

또한, malic acid 를 첨가한 것의 變化는 Fig.9와 같은데, 증가가 크게 억제되어 저장 10일 후에도 히스타민 中毒限界濃度에 未達하였으며, 10% 첨가한 것이 5% 첨가한 것보다 그 含量이 낮았다.

succinic acid 를 첨가한 경우의 결과가 Fig.10인데, 전반적으로 보아 citric acid, malic acid 를 첨가한 경우보다 히스타민 生成억제효과가 적었으나, 對照區에 비하면 상당히 억제효과가 있어 저장 2日 째에 68.8 mg/100 g, 저장 8日 째에 128 mg/100 g 을 나타내었다. 酵素의 活性은 5% 첨가한 것은 저장 3日 째에 最高值(7.4 μ /mg protein)를, 10% 첨가한 것은 저장 8日 째에 最高值(7.3 μ /mg protein)를 나타내었다.

D-sorbitol 을 첨가한 경우의 결과를 Fig.11에 나타내었는데, 10% 첨가한 것은 히스타민 含量이 저장 2日 째에 297 mg/100 g 을 나타내었다가. 이후 거의 비슷한 수준을 維持하였으며, 酵素의 活性은 저장 10日 째에 5.3 μ /mg protein 을 나타내어 히스타민 生成 및 酵素活性의 억제효과가 큰 데 비하여 5% 첨가한 것은 히스타민 含量이 저장 2日 째에 最高值(406.3 mg/100 g)를 나타내고, 酵素의 活性은 저장 1日 만에 最高值(7.3 μ /mg protein)를 나타내어 對照區와 비슷한 결과를 나타내어, 그다지 뚜렷한 영향을 보이지 않았다.

전반적으로 볼 때, 食鹽, citric acid, malic acid, succinic acid 및 D-sorbitol 등을 첨가하였을 때 히스타민 生成에 미치는 영향은 정도의 차이는 있었지만 히스타민 生成을 억제하였으며, 특히 식염농도가 높을 때와 malic acid 를 첨가하였을 때의 억제효과가 컸다. 또한, 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性도 전반적으로 첨가물의 농도가 클수록 억제되는 경향을 나타내었으나, 히스타민의 生成量과 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性은 반드시 一致하지는 않았다.

要 約

赤色肉魚類의 加工 및 저장중의 히스타민 生成을 억제하기 위한 研究의 一環으로 고등어를 試料로 하여 食鹽, citric acid, malic acid, succinic acid 및 D-sorbitol 을 첨가하여 저장하였을 때, 이들 첨가물의 농도별, 저장온도별로 저장기간에 따른 히스타민

含量과 히스티딘 脫炭酸酵素活性의 變化를 조사 검토하였다.

1. 鹽藏處理에 의하여 전반적으로 히스타민 生成은 억제되었는데, 5°C 저장의 경우는 염장농도에 관계없이 큰 變化가 없었고 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性은 저장 2~3日 만에 最高值를 나타내었는데 비하여 25°C 저장의 경우는 염장농도에 따라 히스타민 生成抑制効果에 많은 차이가 있었으며, 염장농도가 높을수록 히스타민 含量 및 히스티딘 脫炭酸酵素活性은 낮았다.

2. citric acid, malic acid 및 succinic acid 를 첨가하였을 경우 히스타민 生成 및 히스티딘 脫炭酸酵素活性을 억제하는 效果를 나타내었는데, 특히 citric acid 및 malic acid 를 10% 첨가한 것은 25°C 에서 10日 간 저장하여도 히스타민 中毒限界濃度인 100 mg/100 g 에 達하지 않았다.

3. D-sorbitol 을 첨가한 것은 히스타민 含量 및 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性이 10% 첨가한 것에서는 다소 억제적인 效果를 나타내었으나, 5% 첨가한 것에서는 큰 영향을 볼 수가 없었다.

4. 전반적으로 보아 히스타민 含量은 히스티딘 脫炭酸酵素의 活性이 커지는데 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, 양자는 반드시 정비례적인 상관관계를 나타내지는 않았다.

文 獻

- Edmunds, W. J. and R. R. Eitenmuller. 1975. Effect of storage time and temperature on histamine content and histidine decarboxylase activity of aquatic species. J. Food Sci. 40(3), 516-519.
- Hibiki, S. and W. Simidu. 1959. Studies on putrefaction of aquatic products -26. Spoilage of fish in the presence of carbohydrates. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 24(11), 913-915.
- Inamasu, Y. 1966. Studies on quality improvement of salted fish-3. Inhibitory effect of some preservatives substances upon the formation of histamine in raw fish, part 1. Cont. Shimonoseki Univ. Fish. 14(3), 185-191.
- 河端 俊治. 1974 히스타민의 이온交換 크로마토그래피. 水産物化学食品學實驗書(齊藤恒行, 内山均, 梅本滋, 河端俊治 編), pp.300~

- 305, 厚生閣, 東京.
- 高光倍・朴榮浩. 1982. 赤色肉魚類 통조림의 histamine 含量에 관한 研究, 韓水誌 15(3), 191-198.
- 森田千歌・増田寛行・森光國. 1982, サバ原料におけるヒスタミン脱炭酸酵素活性および揮發性成分の擧動. 罐詰時報 61(7), 79-84.
- 日本厚生閣, 1960. 食品衛生検査指針 I. pp.13-16, 日本厚生省, 東京,
- Okitsu, T. 1960. Studies on food preservatives-2. A possibility to prevent the allergy-like food poisoning by the aid of food preservatives or antibiotics. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 26 (8), 843-850.
- 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.
- Ota, F. and K. Kaneko. 1958. On the formation of amine in fish muscle-7. Effect of freezing on the histamine formation in the thawed fish muscle. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 24 (2), 140-143.
- 朴榮浩・金東洙・金順先・金善奉. 1980. 赤色肉魚類의 貯藏 및 加工中の histamine 含量의 變化 I. 고등어, 전어 및 정어리에 있어서의 變化. 韓水誌, 13(1), 15-22.
- 朴榮浩・金善奉・鄭惠敬・高光倍・金東洙. 1981. 赤色肉魚類의 貯藏 및 加工中の histamine 含量의 變化. 꽁치에 있어서의 變化, 韓水誌 14 (3), 122-129.
- 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. 20(9), 808-810.
- Takagi, M., A. Iida, H. Murayama and S. Soma. 1969. On the formation of histamine during loss of freshness and putrefaction of various marine products. Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ. 20(3), 227-234.
- Tomiyama, T., S. Kuroki, D. Maeda, M. Hamada and A. Honda. 1956. Effectiveness of chlorotetracycline (Aureomycin) on keeping quality of pacific round herring, *Etruments micropus*. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 22(2), 120-127.
- Tomiyama, T., S. Kuroki and M. Nomura. 1955. Keeping quality of mackerel, *Scomber japonicus*, by using Aureomycin. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 21(8), 958-961.