

감마선 조사 건멸치의 저장수명 예측

권중호 · 변명우* · 서재수**

경북대학교 식품공학과, *한국원자력연구소, **고신대학교 식품영양학과

Shelf-life Prediction of γ -Irradiated Boiled-Dried Anchovies

Joong-Ho Kwon, Myung-Woo Byun* and Jae-Soo Suh**

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University,

*Korea Atomic Energy Research Institute, **Department of Food and Nutrition, Kosin University

Abstract

As a series of studies on the preservation methods for boiled-dried anchovies, determination of sorption properties and shelf-life prediction were made for the samples. Dried anchovies, which were gamma-irradiated at pre-established dose (5 kGy) after packaging in both a polyethylene film (PE, 0.1 mm) and a laminated film (nylon 15 μm /polyethylene 100 μm , NY/PE), were subjected to a quality evaluation during 4 months at different storage conditions, such as 15°C/68% RH, 25°C/75% RH, and 35°C/84% RH. The sample showed 5.47% of BET monomolecular layer moisture content and the corresponding water activity, 0.15. The velocity constants of browning reaction and organoleptic changes in the sample were in proportion to storage temperature, and Q_{10} values were ranged from 2.17 to 2.40 in a given packaging and irradiation conditions. In the shelf-life prediction of the stored sample at 25°C, non-irradiated groups packaged in PE and NY/PE were 84 days and 125 days. While 5 kGy-irradiated groups in the same packaging were 126 days and 138 days, respectively. This finding proved the efficacy of laminated-film packaging and irradiation treatment in preserving the quality of dried anchovies.

Key words : boiled-dried anchovies, sorption properties, shelf-life prediction

서 론

우리 나라 수산물의 최근 수급동향⁽¹⁾을 보면 수산물 총 공급량은 1997년 486만 톤으로 전년도와 거의 유사한 수준이었고, 같은 해 수산가공품의 총 생산량은 165만3천 톤으로 전년도에 비해 약 4.3%가 감소하였다. 그러나 수산간제품 중 자간품의 생산량은 멸치, 굴 등의 호조로 3.6%의 증가 실적을 보이고 있다. 건멸치는 대표적인 수산자간품으로서 군납을 포함한 내수용과 수출용으로 소비되고 있다.

지금까지 건멸치의 품질 및 저장과 관련된 연구로서는 정미성분⁽²⁾, 지방산 및 휘발성 성분⁽³⁾ 수분활성 및 갈변반응⁽⁴⁾, 미생물오염 및 살균⁽⁵⁾, 포장법^(6,7), 저장 온·습도^(8,10), 감마선 조사에 따른 품질안정성^(11,12) 등에 관한 보고가 있으며, 외국에서는 방사선을 이용한 전어류 저장연구는 다수 있으나⁽¹³⁾ 멸치에 대한 연구는 거

의 수행된 바 없다.

본 연구는 건멸치 저장법 연구를 위한 일련의 실험으로써, 감마선 조사된 건멸치의 흡습특성을 조사하고 선택된 포장조건에서 저장성 예측시험을 수행하였다.

재료 및 방법

시료

본 실험에 사용된 건멸치(*Engraulis japonica*)는 1997년산 도매용 건멸치를 시장에서 구입하였으며, 평균 체장은 63 mm, 체중은 960 mg 내외였고 수분함량은 20% 수준이었다.

포장방법, 감마선 조사 및 저장

건멸치 시료의 포장법은 전보^(9,10)에서 현행 골판지 포장법의 대체포장법으로 효과가 인정된 접합포장재(nylon 15 μm /polyethylene 100 μm ; 투습도, 4.7 g/m²·24hrs; 산소투과도, 22.5 cc/m²/24 hr; NY/PE)와 주요 전어물의 포장재로 권장⁽¹³⁾된 폴리에틸렌필름(0.1 mm

Corresponding Author : Joong-Ho Kwon, 702-701, Department of Food Sci. & Technol. Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

thickness, PE)을 사용하였다. 감마선 조사는 적정선량^(2,3,12)으로 확인된 5 kGy을 처리하여 여러 온·습도에 저장하면서 품질변화와 저장기간 예측 시험을 실시하였다.

흡습특성 조사

전멸치의 흡습특성 조사는 데시케이터법을 이용하여 포화염용액으로 조제된⁽¹⁴⁾ 여러 상대습도 조건(11%~96% RH) 하에서 시료의 탈습 및 흡습특성을 조사하였다. 그리하여 등온흡습곡선을 구하고 Brunauer-Emmet-Teller theory⁽¹⁵⁾에서 유도된 아래 BET 변형식(1)에 의해 시료의 단분자층 수분함량을 산출하여 이론적인 안전수분 활성 범위를 확인하였다.

$$\frac{a}{m(1-a)} = \frac{1}{m_1 c} + \frac{c-1}{m_1 c} a \quad (1)$$

여기서

a = 수분활성도, % ERH/100

m = 평형수분함량(dry basis, %)

c = 상수

m_1 = 단분자층 수분함량(dry basis, %)

저장수명 예측시험

전멸치의 품질변화에 대한 온도계수(Q_{10})를 구하기 위하여 PE 및 NY/PE로 포장된 시료를 대조군과 감마선 조사군(5 kGy)으로 구분하여 15°C, 25°C 및 35°C에 각각 저장하면서 품질지표성분으로 확인된 바 있는 변색현상^(3,10,16)과 관능적 품질변화^(9,12,16)를 조사하였다. 이상의 실험결과를 이용하여 저장 중 전멸치의 외관적, 관능적 품질변화의 속도상수(기울기)와 아래식 (2)에 의한 Q_{10} 값 산출 및 각 처리군의 온도 별 저장성을 예측하였다. 여기에서 Q_s 는 일정 온도에서의 저장수명이다.

$$Q_{10}^{s/10} = \frac{Q_s T_1}{Q_s T_2} \quad (2)$$

색도 및 관능적 특성 측정

저장 중 전멸치의 품질변화는 이상에서 언급된 바와 같이 색도와 관능적 품질로 구분하여 측정하였다. 전멸치의 색도 변화를 측정하기 위하여 30 mesh로 분쇄된 시료를 사용하여 color & color difference meter (ND-1001 DP, Nippon Denshoku Kogyo Co., Japan)에 의해 Hunter 색체계의 L값(lightness, 명도)과 a값(redness, 적색도)을 각각 반복 측정하여 4개월간 저장 중 변색(퇴색과 적변)에 대한 반응속도상수와 상관계

수(r) 산출에 이용하였다. 이때 사용된 표준백판(standard plate)의 L, a, b 값은 각각 90.6, 0.4 및 3.3 이었다.

저장 중 전멸치에 대한 관능적 품질평가는 감마선 조사 직후와 여러 온도에서 4개월 저장기간 중 포장방법별 전반적 기호도(palatability)를 -18°C에 저장된 동일시료를 기준(가장 좋다)으로 하여 6점 채점시험(scoring difference test ; 6: 가장 좋다, 5: 매우 좋다, 4: 좋다, 3: 보통이다, 2: 나쁘다, 1: 아주 나쁘다)⁽¹⁷⁾에 의하여 1개월 간격으로 실시하였다. 검사요원은 관능검사에 경험이 있는 8명(남4, 여4)의 선발된 연구원을 대상으로 하여 전멸치 그대로의 전반적 기호도(외관, 변색, 냄새 등)를 관능평점으로 평가하였다. 이상의 검사결과를 이용하여 저장 중 전멸치의 관능적 품질저하 속도상수와 상관계수를 산출하였다.

결과 및 고찰

흡습특성

본 실험에서는 포장 및 저장조건에 따른 품질변화 속도를 측정하기에 앞서 전멸치의 흡습특성을 알아보았다. 측정된 등온흡습곡선에서 수분활성의 변화에 따른 평형수분의 증가는 비교적 완만한 것으로 나타났다(Fig. 1). 이 등온흡습곡선으로부터 구한 BET 단분자층 수분함량은 5.47%, 이에 해당되는 수분활성은 0.15였으며(Fig. 2), 이는 한 등⁽⁴⁾의 멸치의 단분자층 값과 유사하나 전명태⁽¹⁸⁾의 단분자층 함량보다는 낮은 값을 보였다. 이와 같이 전조 수산식품의 흡습특성과 안

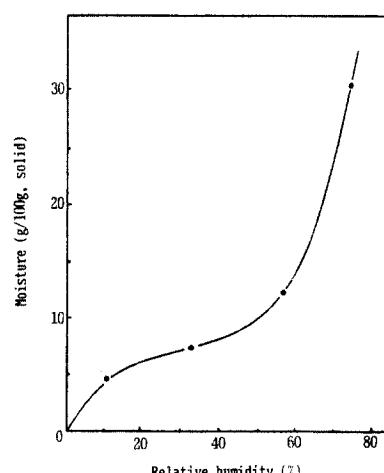


Fig. 1. Sorption isotherm curve of boiled-dried anchovies at 25°C.

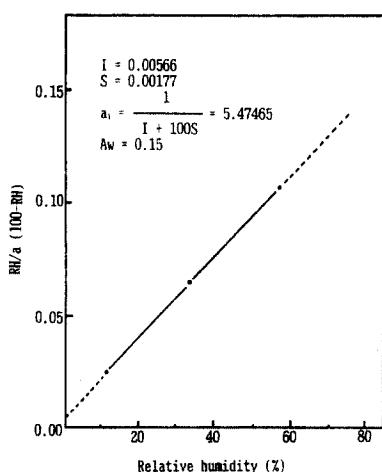


Fig. 2. BET plot for determination of monolayer value of boiled-dried anchovies at 25°C.

정 수분활성 범위는 육조직에 따라 차이를 나타내며, 저장 중 품질안정성 향상을 위해서는 낮은 수분활성의 유지와 흡습을 막을 수 있는 포장법이 요구된다 하겠다.

건멸치의 저장 중 대표적인 악변반응은 갈변현상이라고 볼 수 있으며^(3,4,6-12), 이같은 반응은 온도, 습도, pH 등의 변화에 따른 지방질 산화와 비효소적 갈변반응에 기인되는 것으로 생각된다. 이 중 수분은 품질변화에 직접적인 영향을 미치게 되며, Salwin^(19,20)은 단분자층수분량을 나타내는 수분활성은 식품의 품질안정화를 나타내는 최적 조건이라 하였다. 그러나 Karel & Nickerson⁽²¹⁾, Martinez & Labuza⁽²²⁾ 및 Labuza 등⁽²³⁾은 Salwin이 지적한 수분활성 효과는 인정하였으나 그 수분활성이 품질안정화에 필요한 최저 수분이지 최적 조건은 아니며, 최적 수분활성은 그 보다 다소 높은 수분량이고, 또한 식품의 특성에 따라 다르게 나타날 수

있다고 밝혔다.

저장수명 예측

멸치의 상온 유통시 품질저하가 급속히 일어나는 것은 지방질의 산화를 줄일 수 있는 포장법에 대한 고려가 부족한 것이 큰 요인이라고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 저장·유통 중 건멸치의 품질저하를 줄일 수 있는 포장재의 선택을 위하여, 두 가지 포장재, 즉 본 일련의 연구에 사용된 NY/PE film과 문헌⁽¹³⁾에서 권장된 PE film을 각각 사용하여 시료를 1kg 단위로 포장하고 15°C, 25°C 및 35°C에 각각 저장하면서 변색 및 관능적 품질저하를 측정하여 포장재, 온도 및 감마선 조사에 따른 품질저하와 shelf-life를 예측하였다.

먼저 4개월간 저장하면서 시료의 변색을 Hunter's L 값의 변화로써 측정해 본 결과, 저장기간의 경과로 L 값은 전반적으로 감소되었고, 저장온도가 높을수록 L 값의 기울기는 증가되었다. 그리고 시료의 변색에 있어서 감마선 조사군(5kGy)은 대조군에 비해 낮은 속도상수를 나타내었으며, PE film에 비해 NY/PE film이 변색방지에 다소 효과적이었다(Table 1). 저장멸치의 갈변현상을 Hunter's a값으로 측정해 본 결과, 저장기간의 경과에 따라 a값은 증가되어 높은 정의 상관을 보였다. 갈변반응속도는 저장온도가 높을수록, 그리고 대조군에 비해 감마선 처리군에서 크게 나타났으며, NY/PE film 포장은 PE film 보다 저장시료의 갈변을 다소 방지할 수 있는 것으로 나타났다(Table 2).

한편 4개월간 저장된 시료의 관능적 품질변화를 측정해 보았을 때 시료의 퇴색 및 적변반응에서도 나타난 바와 같이 0차반응을 나타내었다. 또한 저장기간의 경과에 따라 품질은 저하되었으며 저장온도가 높을수록 반응속도가 증가되었다. 낮은 저장온도(15°C)에서는 감마선 조사의 효과가 거의 나타나지 않았으나 방습 및 가스투과를 방지할 수 있는 포장조건에서는 감마

Table 1. Rate constant and correlation coefficient for discoloration (Hunter's "L" value/month) of boiled-dried anchovies during 4 months of storage

Packaging material	Storage condition	Control		5 kGy-irradiated	
		Rate constant	Correlation coefficient (r)	Rate constant	Correlation coefficient (r)
PE ¹⁾	15°C/68% RH	-1.660	-0.8955	-1.471	-0.9840
	25°C/75% RH	-2.210	-0.9320	-1.580	-0.7726
	35°C/84% RH	-3.631	-0.9341	-3.081	-0.9300
NY/PE ²⁾	15°C/68% RH	-1.523	-0.8872	-1.446	-0.9495
	25°C/75% RH	-2.336	-0.9788	-1.192	-0.6915
	35°C/84% RH	-3.846	-0.9658	-3.340	-0.9344

¹⁾Polyethylene film (0.1 mm).

²⁾Nylon (15 μm)-polyethylene (100 μm) laminated film.

Table 2. Rate constant and correlation coefficient for browning (Hunter's "a" value/ month) of boiled-dried anchovies during 4 months of storage

Packaging material	Storage condition	Control		5 kGy-irradiated	
		Rate constant	Correlation coefficient (r)	Rate constant	Correlation coefficient (r)
PE ¹⁾	15°C/68% RH	0.412	0.7543	0.791	0.9617
	25°C/75% RH	0.736	0.9002	1.064	0.9783
	35°C/84% RH	1.742	0.9272	1.956	0.9550
NY/PE ²⁾	15°C/68% RH	0.581	0.9419	0.584	0.9577
	25°C/75% RH	1.036	0.9686	1.024	0.9907
	35°C/84% RH	1.614	0.9478	1.702	0.9327

¹⁾Polyethylene film (0.1 mm).²⁾Nylon (15 μm)-polyethylene (100 μm) laminated film.**Table 3. Rate constant and correlation coefficient for organoleptic quality loss (sensory score, 6 to 1/month) of boiled-dried anchovies during 4 months of storage**

Packaging material	Storage condition	Control		5 kGy-irradiated	
		Rate constant	Correlation coefficient (r)	Rate constant	Correlation coefficient (r)
PE ¹⁾	15°C/68% RH	-0.574	-0.8545	-0.700	-0.9745
	25°C/75% RH	-0.847	-0.9581	-0.832	-0.8795
	35°C/84% RH	-0.984	-0.8989	-1.075	-0.8481
NY/PE ²⁾	15°C/68% RH	-0.552	-0.9756	-0.536	-0.9670
	25°C/75% RH	-0.644	-0.9198	-0.703	-0.9358
	35°C/84% RH	-1.092	-0.8664	-0.907	-0.8441

¹⁾Polyethylene film (0.1 mm).²⁾Nylon (15 μm)-polyethylene (100 μm) laminated film.**Table 4. Shelf-life prediction of boiled-dried anchovies under the different conditions¹⁾**

Storage temp.	Control		5 kGy - Irradiated	
	PE ²⁾	NY/PE ³⁾	PE ²⁾	NY/PE ³⁾
10	312	428	406	481
15	201	283	273	317
20	130	188	186	209
25	84	125	126	138
30	54	83	86	91
35	35	55	58	60
40	23	37	39	40
Q ₁₀	2.40	2.27	2.17	2.30

¹⁾Shelf-life(day) was based on organoleptic qualities and its prediction was made according to the equation,

$$Q_{10} = \frac{Q_s(T_1)}{Q_s(T+10)} \text{ or } Q_{10}^{(x10)} = \frac{Q_s(T_1)}{Q_s(T_2)}$$

²⁾Polyethylene film(0.1 mm)³⁾Nylon(15 μm)-polyethylene(100 μm) laminated film

선 조사효과가 인정되었다(Table 3).

이상과 같은 변색 및 관능적 품질 변화를 근거로 포장된 전멸치의 온도계수(Q_{10})와 shelf-life를 측정하여 본 결과, 온도계수는 2.17~2.40 범위였으며, 25°C에서의 shelf-life는 대조시료의 PE film 포장이 84일, NY/

PE film 포장이 125일, 4 kGy 조사시료의 PE film 포장이 126일, NY/PE film 포장이 138일로 각각 나타나 PE에 비해 접합포장재인 NY/PE 포장재의 사용과 감마선 조사의 효과가 확인되었다(Table 4, Fig. 3). 이와 같이 전멸치의 저장·유통 중에 일어날 수 있는 품질 저하는 Mizrahi 등⁽²⁴⁾의 보고와 같이 온도 및 수분함량이 반응속도상수에 영향을 미친다는 내용과, Labuza⁽²⁵⁾의 보고에서 식품과 같은 복합적 성분이 함유된 composite system에서는 여러 가지 저해요인에 의해 0 차반응을 나타낸다는 보고와 잘 일치하였다.

요 약

전멸치의 저장법 개발을 위한 일련의 연구로써 전멸치의 흡습특성을 조사하고, 선택된 포장조건에서 위생화에 필요한 5 kGy의 감마선을 처리한 다음 저장성 예측시험을 수행하였다. 전멸치의 등온흡습곡선으로부터 구한 BET 단분자층 수분함량은 5.47%, 이에 해당되는 수분활성은 0.15로써 품질안정성을 유지하기 위해서는 낮은 수분활성의 유지와 방습 포장이 필요한 것으로 나타났다. 폴리에틸렌필름(0.1 mm)과 접합필름(nylon/polyethylene, NY/PE)으로 포장된 전멸치에 5

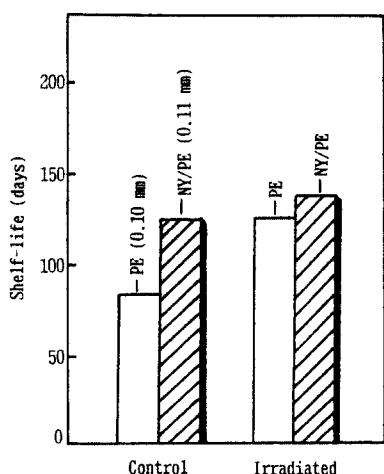


Fig. 3. Effects of packaging and irradiation (5 kGy) on shelf-life of boiled-dried anchovies at 25°C/75% RH. Shelf-life prediction was made depending on organoleptic qualities.

kGy의 감마선을 조사한 다음 15°C/68% RH, 25°C/75% RH 및 35°C/84% RH의 조건에 각각 저장하면서 품질 변화를 측정하였다. 전멸치 품질지표성분으로 확인된 갈변반응과 관능적 기호도 변화의 속도상수는 저장온도에 비례하여 포장재와 감마선 조사에 따라 2.17~2.40 범위의 온도계수(Q_{10})를 나타내었다. 그리고 25°C에서의 shelf-life는 비조사구의 PE와 NY/PE 포장이 각각 84일과 125일, 감마선 조사구(5 kGy)의 PE와 NY/PE 포장은 각각 126일과 138일로 나타나, 적정선량의 감마선 조사와 접합포장재의 사용은 전멸치의 위생적 품질개선은 물론 저장성 향상에도 효과적으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부 원자력연구개발과제의 일부이며 지원에 감사드립니다.

문 현

1. The Republic of Korea. A Statistical Year Book, The Ministry of Marine Affairs and Fisheries, Seoul (1996-1998)
2. Kwon, J.H. and Byun, M.W. Effects of γ -irradiation and subsequent storage on amino acids and ribonucleotides of boiled anchovies. *J. Food Sci. Nutr.* 1: 16-22 (1996)
3. Kwon, J.H., Byun, M.W. and Kim, Y.H. Physicochemical quality of boiled-dried anchovies during post-irradiation period. *J. Korean Soc. food Nutr.* 26: 484-490

- (1996)
4. Han, S.B., Lee, J.H. and Lee, K.H. Non-enzymatic browning reactions in dried anchovy when stored at different water activities. *Bull. Korean Fish. Soc.* 6: 37-42 (1973)
 5. Chang, D.S. and Choe, W.K. Bacteriological studies on market sea foods. 1. Sanitary indicative bacteria in sun-dried sea foods. *Bull. Korean Fish. Soc.* 6: 87-95 (1973)
 6. Lee, K.H., Kim, C.Y., You, B.J. and Jea, Y.G. Effect of packaging on the quality stability and shelf-life of dried anchovy. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 14: 229-234 (1985)
 7. Jo, K.S., Kim, Y.M., Kim, H.K. and Kang, T.S. Effect of packaging method on the storage stability of boiled-dried anchovy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 19: 195-199 (1987)
 8. Jo, K.S. and Kim, Y.M. Effect of temperature relative humidity on the storage stability of boiled-dried anchovy. *Korean J. Food Sci. Technol.* 19: 188-194 (1987)
 9. Kwon, J.H., Lee, K.D., Byun, M.W. and Cho, H.O. Effect of storage temperature and packaging methods on the microbiological and organoleptic qualities of boiled-dried anchovies. *J. Fd. Hyg. Safety.* 10: 103-109 (1995)
 10. Kwon, J.H., Jung, H.W., Byun, M.W. and Kim, J.S. Effects of storage temperature and packaging methods on the physicochemical quality of boiled-dried anchovies. *J. Fd. Hyg. Safety.* 10: 97-102 (1995)
 11. Kwon, J.H., Byun, M.W., Warrier, A.S., Kamat, M.D., Alur, M.D. and Nair, P.M. Quality changes in irradiated and nonirradiated boiled-dried anchovies after intercountry transportation and storage at 25°C. *J. Food Sci. Technol.* 30: 256-260 (1993)
 12. Kwon, J.H. and Byun, M.W. Gamma irradiation combined with improved packaging for preserving and improving the quality of dried fish (*Engraulis encrasicolus*). *Radiat. Phys. Chem.* 46: 725-729 (1995)
 13. IAEA. Radiation Preservation of Fish and Fishery Products. Final Results of a Co-ordinated Research Programme of the Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, Vienna, p.139 (1989)
 14. Rockland, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity 5°C and 40°C. *Anal. Chem.*, 32(10): 1375-1376 (1960)
 15. Brunauer, S., Emmet, P.E. and Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309-319 (1938)
 16. Kwon, J.H., Cho, H.O., Byun, M.W., Kim, S.W. and Yang, J.S. Application of irradiation techniques to foods and foodstuffs. KAERI/RR-976/90, p.1-162 (1990)
 17. Larmond, E. Methods for Sensory Evaluation of Food, Canada Department of Agriculture, Publication 1284, p. 27-29 (1970)
 18. Kim, M.N., Choi, H.Y. and Lee, K.H. Non-enzymatic browning reactions in dried alask pollak stored at dif-

- ferent water activities. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 2(1): 41-47 (1973)
19. Salwin, H. Defining minimum moisture content for dehydrated foods. *Food Technol.* 13: 594-595 (1959)
20. Salwin, H. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. *Food Technol.* 17: 1114-1123 (1963)
21. Karel, M. and Nickerson, T.R. Effects of relative humidity; air and vacuum on browning of dehydrated orange juice. *Food Technol.* 18: 1214-1218 (1964)
22. Martinetz, F. and Labuza, T.P. Rate of deterioration of freeze-dried salmon as function of relative humidity. *J. Food Sci.* 33: 241-247 (1968)
23. Labuza, T.P., McNally, L., Gallagher, D., Hawkes, J. and Hurtado, F. Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *J. Food Sci.* 37: 154-159 (1972)
24. Mizrahi, S., Labuza, T.P. and Karel, M. Computer aided prediction on extent of browning in dehydration cabbage. *J. Food Sci.* 35: 799-803 (1970)
25. Labuza, T.P. A theoretical comparison of losses in food under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.* 44: 1162-1168 (1979)

(1999년 7월 30일 접수)