

## 감태와 대항 에탄올 추출물 처리에 의한 저장 중 고등어 내의 히스타민 생성 억제 효과

김보람<sup>1</sup>, 김꽃봉우리<sup>2</sup>, 김민지<sup>2</sup>, 김동현<sup>3</sup>, 정슬아<sup>1</sup>, 강보경<sup>1</sup>, 박시우<sup>1</sup>, 박원민<sup>1</sup>, 박흥민<sup>1</sup>, 임성미<sup>4</sup>, 조영제<sup>5</sup>, 안동현<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 식품공학과/식품연구소

<sup>2</sup>부경대학교 수산과학연구소

<sup>3</sup>MSC 식품연구소

<sup>4</sup>동명대학교 식품영양학과

<sup>5</sup>경북대학교 식품공학부

Received: October 31, 2013 / Revised: December 17, 2013 / Accepted: February 26, 2014

### The Inhibitory Effect of *Ecklonia cava* and *Eisenia bicyclis* Ethanol Extract on Histamine in Mackerel

Bo-Ram Kim<sup>1</sup>, Koth-Bong-Woo-Ri Kim<sup>2</sup>, Min-Ji Kim<sup>2</sup>, Dong-Hyun Kim<sup>3</sup>, Seul-A Jung<sup>1</sup>, Bo-Kyeong Kang<sup>1</sup>, Si-Woo Bark<sup>1</sup>, Won-Min Pak<sup>1</sup>, Hong-Min Park<sup>1</sup>, Sung-Mee Lim<sup>4</sup>, Young-Je Cho<sup>5</sup>, and Dong-Hyun Ahn<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Science & Technology/Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan 608-737, Republic of Korea

<sup>2</sup>Institute of Fisheries Sciences, Pukyong National University, Busan 619-911, Republic of Korea

<sup>3</sup>Hydro Colloid Division, MSC Co., Ltd., Gyeongnam 626-280, Republic of Korea

<sup>4</sup>Department of Food Nutrition and Science, Tongmyong University, Busan 608-711, Republic of Korea

<sup>5</sup>School of Food Science of Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Republic of Korea

This study was conducted to investigate the inhibitory effect of *Ecklonia cava* (EC) and *Eisenia bicyclis* (EB) ethanol extract on histamine production in mackerel. Changes in viable cell counts, histamine contents, pH and VBN of mackerel fillet treated with ethanol extracts during 25 days at 4 were measured. Treatments of EC and EB ethanol extract had reduced growth of viable cells by 2 log cycles during storage. Production of histamine was decreased by EC and EB extracts (115 and 96 ppm) when compared to the control at 5 days (384 ppm). The pH of mackerels treated with EC and EB extracts were no different, while the pH of the control increased during storage. Furthermore, the VBN of mackerels treated with EC and EB extracts were significantly decreased when compared to the control. In conclusion, EC and EB extract may reduce scombroid fish poisoning by decreasing histamine production in mackerel during refrigerated storage.

**Keywords:** Histamine, mackerel, *Ecklonia cava*, *Eisenia bicyclis*

고등어(*Scomber japonicus*)는 경골어류 농어목 고등어과에 속하며 등쪽 암청색, 중앙에서부터 배쪽은 은백색을 띠고 우리나라 남해안 일대를 비롯하여 동중국해, 일본 전 연안, 태평양, 대서양 및 인도양 등 대부분의 대양에 서식하며 주로 열대 및 온대 해역에 분포하는 난류성 외유성 어종이다[19]. 고등어는 정어리, 전갱이 및 꽂치와 함께 4대 등푸른 생선으로 그 중에서도 지질함량이 가장 높으며 특히, EPA

(Eicosapentaenoic acid) 및 DHA (Docosahexaenoic acid)와 같은 고도불포화지방산(Polyunsaturated fatty acid, PUFA)이 풍부하여 동맥경화, 뇌혈전 및 심근경색 등에 효과가 있다[9]. 또한, 혈압강하 및 뇌졸중의 예방효과가 있는 taurine, 필수 무기질로서 강한 항산화력을 가지는 selenium 및 세포 분열과 복제에 관여하는 핵산 등을 다량 함유하고 있어 영양 및 생리적 기능이 매우 우수한 어류이다[16].

고등어는 훌륭한 단백질원 식품이지만, 근육 내에 비단백태 질소가 다량 함유되어 있는데, 특히 free histidine 함량이 단백질 중 약 47%로 가장 많은 비율을 차지하고 있다[29]. 근육 내에 존재한 free histidine은 미생물이 분비하는 효소

#### \*Corresponding author

Tel: +82-51-629-5831, Fax: +82-51-629-5824

E-mail: dhahn@pknu.ac.kr

© 2014, The Korean Society for Microbiology and Biotechnology

에 의한 탈탄산 작용에 의해 histamine으로 전환된다[21,22]. Histamine은 인체 내에서 mast cell, enterochromaffin-like cell 및 neuron에서 분비되어 널리 분포되어 있으며, 생리 작용 및 신경전달물질로서의 역할을 한다[10]. 그러나 미생물에 의해 부패된 어류에서 생성된 histamine은 소비자가 섭취했을 때 scombroid poisoning을 일으키는 가장 직접적인 원인물질로 여겨지고 있다.

Scombroid poisoning 또는 histamine fish poisoning은 “Scombroid”라는 용어에서부터 유래되었으며, scombroid poisoning을 유발하는 생선들의 특징은 근육 내에 histidine 함량이 매우 높아 부적절한 생선의 취급에 의해 미생물이 증식하여 histidine이 그 유래 효소인 histidine decarboxylase의 기질로 작용해서 탈탄산작용에 의해 histamine이 생성된다[22]. 어류를 어획하고 난 후, 부적절한 처리과정에 의해 미생물에 노출되어 오염이 되는데, 살아있는 어류 표면에 약 1%의 미생물이 존재할지라도 histamine을 생성하는 균은 매우 빠른 속도로 증식하게 된다. Taylor 등[36]은 4°C보다 더 높은 온도에서 저장한 생선에서 장내 미생물 특히 *Morganella morganii*, *Klebsiell pneumoniae*, *Hafnia alvei* 균들이 가장 많은 histamine을 생성하는 균이라고 보고하였다. Histamine은 생리전달물질로서 인체 내에 널리 분포하고 있으며 조직 내에서는 단백질과 결합하여 비활성의 상태로 존재함으로써 알러지 반응을 일으키지 않는다[10, 25]. 그러나 어육의 부패시 미생물에 의해 생성된 histamine은 allergy성 식중독의 주원인이며 다량으로 섭취 시 독성을 나타내는 것으로 알려져 있으며 주요 증상으로서 발진, 부종, 현기증, 두통 및 구역질 등을 일으키게 되며 알러지 증상과 같은 두드러기가 발생하게 된다[32]. 따라서 histamine 생성의 원인 물질인 부패세균 또는 부패세균이 생성하는 histamine decarboxylase를 제어하여 안전성을 확보하는 것이 매우 중요하다. Histidine decarboxylase는 열처리로 불활성화 시키는 것이 어렵기 때문에 근본적으로 해결하는 방법이 절실하다. 현재까지 histamine 생성 억제에 관한 연구로는 spice를 첨가함으로써 histidine decarboxylase활성 및 biogenic amine형성 억제[31, 38], histamine 분해균에 대한 연구[5, 22, 24], histamine 생성 균에 대한 항신료의 항균작용[23, 37]이 대부분이며 매우 미흡한 실정이다. 따라서 다양한 생리기능성을 가진 천연물이나 미생물 및 효소의 활성을 제어할 수 있는 물질의 처리방법에 대한 연구가 필요하다. 웰빙(well-being)과 로하스(LOHAS) 문화로 건강에 대한 관심이 증가하게 되면서 천연 식품의 다양한 생리활성 작용에 대한 연구가 진행되고 있으며 그 중에서도 해양식물인 해조류는 오랜 기간 식용으로 사용되어 안전성이 입증되었을 뿐만 아니라 각종 미네랄과 비타민, 섬유소 및 alginic acid, laminaran 등 수용성 다당류 등이 풍부하게 함유되어 있어

다양한 생리활성을 가진다. 그 중 감태(*Ecklonia cava*)는 갈조식품 다시마목(Laminariales) 미역과에 속하는 식물로, 항산화성, 항암성[11] 등 여러 가지 기능성이 보고되어 있다. 특히, 감태의 주요성분인 phlorotannin은 phloroglucinol을 기본 구성단위로 하는 polyphenol 화합물로, 자연계에서는 해양식물 중에서도 주로 갈조류에서 발견된다. 해조류 phlorotannin의 활성에 관한 연구로는 혈전생성 저해활성[8], 항산화 활성[14, 27], 심혈관 보호효과[15], 항바이러스[1], 효소저해제[20, 41] 등이 보고되어 있으며 감태에서 여러 가지 phlorotannin의 존재가 분리되어 보고되어 있다[3]. 또한 대항은 다시마목(Laminariales) 미역과(Alariaceae)에 속하는 다년생 식물로 주로 한국과 일본의 태평양 연안에서 널리 식하고 있다. 대항은 다른 갈조류의 알긴산이나 fucoidan과 달리 함황당류인 laminaran을 함유하고 있으며 주된 이차대사산물인 phlorotannin derivatives는 항산화[4], 항알러지[35],  $\alpha$ -glucosidase 저해활성[26], 항고지혈증[17] 및 항바이러스[39] 등 여러 가지 생리활성을 가지는 것으로 알려져 있어 새로운 기능성 소재로서 충분한 가치가 있다.

따라서 본 연구에서는, 고등어 육을 감태와 대항 에탄올 추출물에 침지를 통하여 histamine 생성을 억제해 고등어의 새로운 가공법에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

본 연구에 사용된 해조류로 감태(*Ecklonia cava*)와 대항(*Eisenia bicyclis*)은 경북 동해안에서 채취하여 담수로 깨끗이 수세하고 자연건조 후 동결 건조하여 분쇄기(Deasung atron, Seoul, Korea)로 분쇄한 후, -20°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

실험에 사용된 생고등어(*Scomber japonicus*)는 부산광역시 남구 대연동 소재의 메가마트에서 구입하여 실험에 사용하였다.

건조 분쇄된 해조류에 94% ethanol을 10배(w/v) 가하여 실온에서 24시간 교반하며 추출하였다. 추출 후 원심분리기(UNION 32R, Hanil Co., Korea)로 3,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상층액만 취하였다. 이 과정을 3회 반복하여 얻은 상층액을 모아 여과지(Advantec 5A, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Tokyo, Japan)로 여과한 후 rotary evaporator(RE 200, Yamato Co., Tokyo, Japan)로 감압 농축하였다. 이 농축액을 37°C에서 건조시킨 후 -20°C에서 보관하며 일정농도로 희석하여 실험에 사용하였다. 또한 열수 추출은 시료에 물을 10배(w/v) 가하여 80°C에서 8시간 교반하여 추출하였으며, 후처리 과정은 위와 동일하다.

천연물 침지의 경우 생고등어의 머리와 내장을 제거하여 필렛의 형태로 제조한 후 감태와 대항 에탄올 추출물의 농도 0.5% 침지액에 고등어 필렛을 4°C에서 2시간 침지시킨 후, 경사각을 주어 머리가 위로 가도록 하여 1시간 동안 탈수시켰다. 이를 각각 진공 포장하여 4°C에서 5일 간격으로 25일 동안 저장하면서 실험을 진행하였다.

생균수는 고등어 육을 무균적으로 2 g 취한 후, 멸균 PBS (Phosphate buffered saline, pH 7.4)를 10배(w/v) 가하여 1000 rpm에서 1분간 균질화(Ace Homogenizer, AM-7, Nihonseiki, Tokyo, Japan) 한 다음 10배 희석법으로 희석하였다. 시료 희석액을 plate count agar (PCA, Difco, Sparks, MD, USA)에 도말하여 37°C incubator (DW-M I-250, Dongwon Science Co., Busan, Korea)에서 24-48시간 배양한 후, 생성된 colony를 계수하였다.

어육 내 histamine 생성량 측정은 Kanki 등[13]의 방법으로 분쇄한 고등어 육 1 g에 0.1 M EDTA (pH 8.0)를 24 ml 첨가하여 vortex하고 100°C에서 20분간 가열한 후, 10분간 얼음물에 냉각시켰다. 이를 여과지로 여과한 다음, 여과액은 histamine assay kit를 사용하여 UV/visible spectrophotometer로 470 nm에서 흡광도를 측정하여 histamine 함량을 정량하였다.

pH 측정은 세절한 고등어 5 g에 10배량의 증류수 50 ml 과 혼합하여 균질기(Ace Homogenizer, AM-7, Nihonseiki, Japan)로 10,000 rpm에서 2분간 균질화 한 다음, pH meter (HM-30V, TOA, Kobe, Japan)로 측정하였다.

Volatile basic nitrogen (VBN) 측정은 식품공전상[18]의 Conway법을 이용하였다. 세절한 고등어 10 g에 증류수를 50 ml 첨가하여 10분간 교반, 5분간 정지를 두 번 반복하여 30분간 침출한 후 여과액을, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 pH 4.0으로 보정하고 100 ml로 정용 하였다. Conway unit 내실에 처리한 시료 및 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를, 외실에는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 포화용액을 각각 1 ml씩 첨가하고 혼합하여 클립을 채워 25°C에서 1시간 반응시킨 후, 내실에 brunswick 시약을 한 방울 첨가하고 미량 수평 뷰렛을 사용하여 0.01 N NaOH로 적정하였다.

고등어 내 histamine의 생성은 부패세균이 생성하는 histidine decarboxylase라는 효소에 의한 것이므로 부패세균의 생육을 억제하는 것이 가장 중요하다. 따라서 천연물 침지를 통해 고등어의 일반 생균수의 변화를 측정하여 미생물 생육 억제효과를 알아보았다. 감태 및 대황 에탄올 추출물에 침지한 고등어 필렛을 4°C에서 5일 간격으로 25일간 저장하면서 일반 생균수를 측정하였다. 그 결과(Fig. 1), 처리직후에는 무처리와 처리구 간의 차이가 없이 10<sup>4</sup> CFU/g의 균수를 나타내었으나, 저장기간이 지남에 따라 대황 및 감태 에탄올 추출물을 침지한 처리구가 무처리와 비교 시 생균수가 감소한 결과를 나타내었다. 저장 10일차에, 무처리는 10<sup>6</sup> CFU/g을 보였으나 대황 및 감태 침지 처리구는 각각 10<sup>4</sup> 및 10<sup>5</sup> CFU/g을 보여 균의 성장이 억제되었다. 무처리와 처리구 모두, 시간이 지남에 따라 생균수는 지속적으로 증가하였으나 25일차까지 대황 및 감태 침지 처리구는 무처리보다 약 2 log cycle 정도 가량 균의 생육이 억제되는 것을 확인할 수 있었고 대황보다 감태 침지 처리구가 좀 더 높은 생육 억

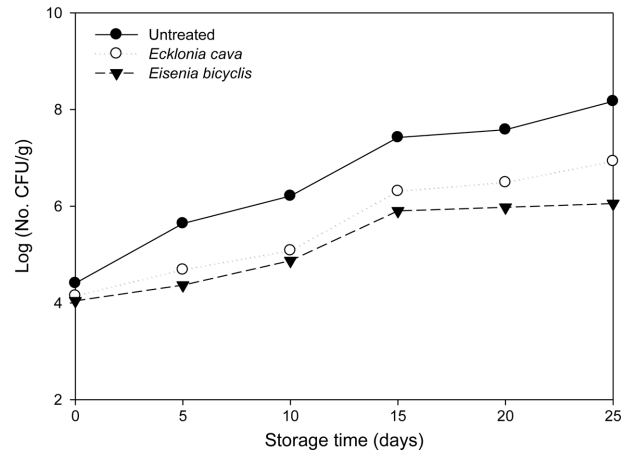


Fig. 1. Changes in total bacteria viable cell counts of mackerel fillet treated with ethanol extracts of *Ecklonia cava* and *Eisenia bicyclis* at 4°C.

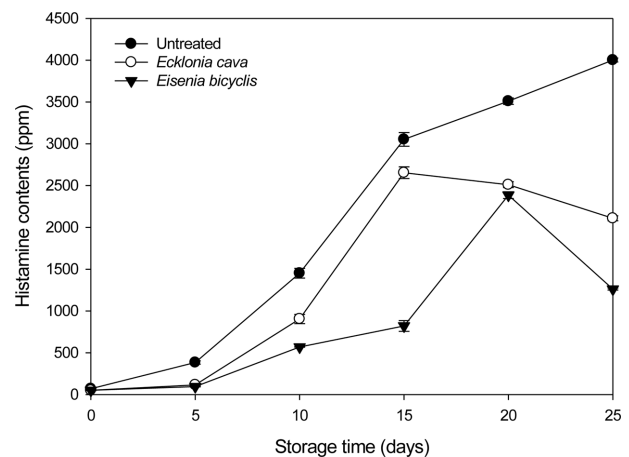


Fig. 2. Changes in histamine contents of mackerel fillet treated with ethanol extracts of *Ecklonia cava* and *Eisenia bicyclis* at 4°C.

제효과를 보였다. Lee [20]는 감태 에탄올 추출물이 *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua*, *Clostridium perfringens*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, *Candida tropicalis* 등에 대해 강한 항균효과를 보인다고 하였으며 대황 역시, epiphytic bacteria [31], *S. aureus* [6] 등에 항균 활성을 나타내었다. 따라서 해조류 추출물이 고등어의 부패에 관여하는 미생물의 생육도 억제하는 것으로 사료된다.

고등어 내의 histamine 생성 억제는 미생물을 제어하거나 미생물에 의해 생성된 효소를 제어하는 방법이 있다. 천연물 침지에 의한 고등어 내의 histamine 생성 억제 효과를 측정하기 위하여 감태 및 대황 천연물을 침지한 고등어를 4°C에서 5일 간격으로 25일간 저장하면서 histamine의 함량을 측

정하였다. 그 결과(Fig. 2), 무처리의 경우 histamine의 함량이 처리직후에 70.12 ppm이었지만 감태 및 대황 침지 처리구는 각각 51.67 및 51.28 ppm을 나타내었다. 5일차에 무처리구는 384.62 ppm, 감태 및 대황 침지 처리구는 115.83 및 96.41 ppm을 나타내어 histamine의 생성이 억제되는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 10일차의 경우, 무처리구는 1452.31 ppm, 감태 및 대황 침지 처리구는 각각 904.64 및 570.28 ppm을 나타내었으며 15일차에는 무처리, 감태 및 대황 침지 처리구가 3052.31, 2654.36, 820.51 ppm으로 histamine이 상당히 억제되었다. 그 후, 무처리구는 지속적으로 높은 함량을 보여 저장 20일차에 무처리구는 3059.74 ppm, 감태 및 대황 침지 처리구는 2510.77 및 2385.64 ppm의 histamine 생성량을 보였다. 이러한 결과를 통해 감태와 대황 에탄올 추출물 침지로 인해 초기단계에서부터 histamine의 생성을 억제하여 저장기간 동안에도 지속적으로 낮은 histamine의 생성을 억제하는 것으로 나타났다. Scombroid poisoning을 일으키는 생선내의 histamine 수치는 200 ppm 이상일 때 발생하는 것으로 보고되고 있는데[7], 위의 결과에서 저장 5일차에 무처리의 경우 histamine의 함량이 200 ppm을 훨씬 넘는 수치를 보였으나 천연물 침지구는 200 ppm 이하로 상당한 억제 효과를 보였다. 이러한 결과는 clove, cinnamon, cardamom, turmeric 및 pepper와 같은 향신료를 고등어에 처리하여 30°C에서 24시간 동안 저장하면서 biogenic amine의 생성 정도를 측정된 결과, histamine이 감소함을 보여 본 연구와 유사한 결과를 보였다[31].

식품은 그 원료 및 가공의 목적에 의해 다양한 pH 영역을 지니고 있으며, 이는 그 식품의 품질 및 고유의 특성을 나타낸다. 또한 미생물의 생육조건에 영향을 미치므로 식품에서 pH 측정은 중요한 요소이다[12]. 살아있는 어육의 일반적인 pH는 보통 7.2-7.4 정도이나 사후 해당과정이 진행됨에 따라 젖산의 생성으로 인해 pH가 저하되어 신선육의 pH는 5.5-6.5 정도의 약산성을 나타낸다. 그러나 선도가 저하하기 시작하면 염기성 물질의 축적으로 근육의 pH가 다시 상승하므로 이러한 pH의 변화를 통해 선도를 판정할 수 있으며[2] pH 6.5 이상은 식용이 곤란한 정도로 부패가 진행된 것으로 판단한다[30]. 이에 본 연구에서는 감태 및 대황 에탄올 추출물을 침지한 고등어를 4°C에서 5일 간격으로 25일간 저장하면서 pH를 측정하였다. 그 결과(Fig. 3), 저장 초기 무처리와 천연물 침지 처리구의 pH는 6.01-6.10으로 실험구간의 유의적인 차이를 보이지 않았고 저장 10일차까지도 큰 변화가 없었다. 그 이후, 저장기간이 증가할수록 pH가 증가하였으며 저장 15일차에 무처리구는 pH 6.66, 감태 및 대황 침지 처리구는 각각 pH 6.57, 6.21으로 무처리의 pH가 가장 높게 나타나 부패가 진행된 것으로 판단되었으며 감태 침지 처리구 역시 무처리보다 약간 낮기는 하지만 높은 pH를 보였다. 그

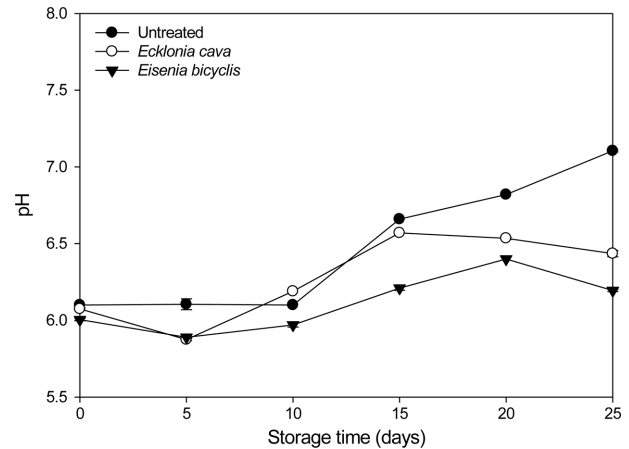


Fig. 3. Changes in pH of mackerel fillet treated with ethanol extracts of *Ecklonia cava* and *Eisenia bicyclis* at 4°C.

러나 대황 침지 처리구의 경우 낮은 pH 수치를 보여 무처리에 비해 선도 저하가 느리게 진행된 것으로 사료된다. 저장 25일차에 무처리구는 pH 7.11으로 매우 높은 수치를 나타내었으나 감태 및 대황 침지 처리구는 각각 pH 6.44, 6.20을 나타내었다. 어육 중의 pH는 사후에 해당반응의 진행에 따라 생성되는 젖산과 상관관계가 높는데 선도가 저하되면 암모니아, trimethylamine (TMA), dimethylamine (DMA), 기타 유기염기와 같은 염기성물질의 축적으로 근육의 pH가 상승하게 되며 이러한 pH 값의 변화로 선도를 판정할 수 있다[28]. 따라서 감태 및 대황 에탄올 추출물에 침지한 처리구가 저장기간이 증가함에 따라 무처리에 비해 pH가 크게 증가하지 않았고 이는 천연물 침지로 인해 고등어의 부패가 천천히 진행된 것으로 판단된다. 이는 생균수 결과(Fig. 1)와도 일치한다. 따라서 추출물이 부패미생물의 생육을 억제하여 pH의 안정화를 가져온 것으로 사료된다.

대부분의 수산물은 어획 후 선도가 저하되면 어육 중에 존재하는 환원계 효소나 세균의 작용에 의해 TMAO (trimethylamineoxid)가 환원되어 생성되는 TMA 등의 저급 염기성 물질의 생성 및 세균의 증식에 의해 단백질이 분해되어 생성되는 암모니아 질소 등에 의해 휘발성 염기질소(VBN)의 함량이 증가하게 된다[40]. 이에 본 연구에서는, VBN 측정을 통해 천연물을 침지한 고등어가 선도에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. 그 결과(Fig. 4), 저장 초기에 무처리구와 천연물 침지 처리구 모두, 18 mg/100 g으로 큰 차이가 없었으며 저장 5일차에 무처리구는 28 mg/100 g의 VBN 함량을 나타내었고 감태 및 대황 침지 처리구는 21-22 mg/100 g로 가장 크게 증가하였고, 저장 10일차에는 감태 및 대황 침지 처리구는 각각 42, 41 mg/100 g의 함량을 나타내어 무처리 (50 mg/100 g)에 비해 유의적으로 감소하였다. 일반적으로 VBN의 함량이 5-10 mg/100 g은 극히 신선한 어육, 15-25 mg/

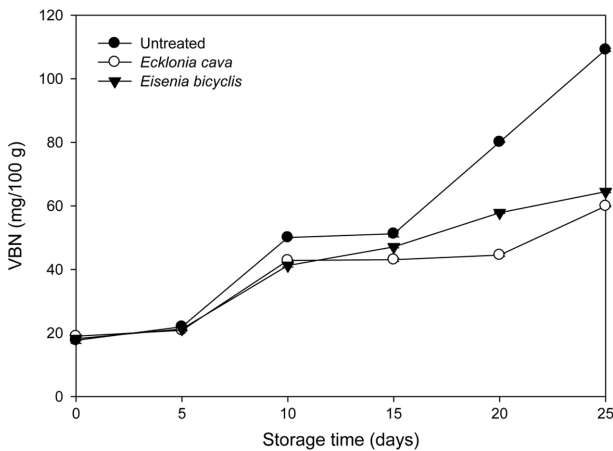


Fig. 4. Changes in VBN of mackerel fillet treated with ethanol extracts of *Ecklonia cava* and *Eisenia bicyclis* at 4°C.

100 g은 보통 선도의 어육, 30-40 mg/100 g은 부패 초기의 어육, 50 mg/100 g 이상인 경우 부패 정도가 심한 어육으로 판정한다[34]. 따라서 무처리구의 경우, 저장 5일차에 이미 부패 초기 단계를 나타내었고 저장 10일차에는 상당한 부패가 진행된 것으로 사료된다. 그러나, 감태 및 대황침지 처리구는 저장 10일차에 부패 초기 단계를 보여 천연물 침지가 고등어의 급격한 부패를 다소 지연시켜 선도 유지에도 효과를 보인 것으로 사료된다. 이러한 결과는 각종 한방 추출물[33]과 녹차 및 연잎 열수추출물[28]을 고등어에 침지하여 저장하면서 VBN의 함량을 측정할 결과, 대조구와 비교 시 유의적으로 낮은 VBN의 함량을 나타낸 결과와 유사하다. 이는 Fig. 2의 감태와 대황 에탄올 추출물 침지로 인해 초기 단계에서부터 histamine의 생성을 억제하여 저장기간 동안에도 histamine의 생성을 억제하는 것과 같은 결과이다. 또한 단백질이 분해되면서 생성되는 암모니아나 질소 등에 의해 VBN의 함량이 증가하는 것으로 알려져 있으므로 감태와 대황 추출물이 미생물의 생육을 억제하여 감소시킨 것으로 사료되어 고등어의 품질보존에 효과가 있을 것으로 판단된다.

## 요약

본 연구에서는, 고등어 육을 감태와 대황 에탄올 추출물에 침지를 통하여 histamine 생성을 억제하는 것을 알아보았다. 에탄올 추출물을 처리한 고등어 필렛을 4°C에서 25일 동안 저장하면서 생균수, histamine 함량, pH, VBN 함량을 측정하였다. 무처리구와 처리구 모두, 시간이 지남에 따라 생균수는 지속적으로 증가하였으나, 25일차까지 대황 및 감태 침지 처리구는 무처리 보다 약 2 log cycle 정도 균의 생육이 억제되었다. Histamine 함량의 경우 감태 및 대황 침지 처리구는 5일차에 115 및 96 ppm을 나타내어 무처리구 384 ppm

에 비해 histamine 생성이 억제되는 것을 확인하였다. pH의 경우 감태 및 대황 에탄올 추출물에 침지한 처리구가 저장기간이 증가함에 따라 무처리구에 비해 pH가 크게 증가하지 않았다. VBN 함량은 저장 10일차에, 모든 처리구에서 크게 증가하였고, 특히 무처리구가 50 mg/100 g로 가장 크게 증가하였고 감태 및 대황 침지 처리구는 각각 42, 41 mg/100 g의 함량을 나타내어 무처리구에 비해 유의적으로 감소하였다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때, 감태 및 대황 에탄올 추출물이 저장기간 동안 고등어육내의 histamine 생성량을 감소시켜 고등어의 품질보존에 효과가 있을 것으로 사료된다.

## Acknowledgments

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the by the Ministry of Education, Science and Technology (No. 2013R1A1A2009906).

## References

- Ahn MJ, Yoon KD, Min SY, Lee JS, Kim JH, Kim TG, et al. 2004. Inhibition of HIV-1 reverse transcriptase and protease by phlorotannins from the brown alga *Ecklonia cava*. *Biol. Pharm. Bull.* **27**: 544-547.
- Arnold H, Brown D. 1978. Histamine toxicity from fish products. *Adv. Food Res.* **24**: 113-154.
- Bu HJ, Ham YM, Kim JM, Lee SJ, Hyun JW, Lee NH. 2006. Elastase and hyaluronidase inhibition activities of phlorotannins isolated from *Ecklonia cava*. *Korean J. Pharmacogn.* **37**: 92-96.
- Cahyana AH, Shuto Y, Kinoshita Y. 1992. Pyropheophytin a as an antioxidative substance from the marine alga, Arame (*Eisenia bicyclis*). *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **56**: 1533-1535.
- Dapkevicius MLNE, Nout MJR, Rombouts FM, Houben JH, Wymenga W. 2000. Biogenic amine formation and degradation by potential fish silage starter microorganisms. *Int. J. Food Microbiol.* **57**: 107-114.
- Eom SH, Park JH, Yu DU, Choi JI, Choi JD, Lee MS, et al. 2011. Antimicrobial activity of brown alga *Eisenia bicyclis* against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Fish Aquat. Sci.* **14**: 215-256.
- FDA. 2011. Potential species-related and process-related hazards. In fish and fishery products hazards and controls guidance, 4th Ed. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, Office of Seafood, Washington, DC.
- Fukuyama Y, Nakayama Y, Takahashi M. 1989. Structure of an anti-plasmin inhibitor, eckol, isolated from the brown alga *Ecklonia kurome* Okamura and inhibitory activities of its deriv-

- atives on plasma plasmin inhibitors. *Chem. Pharm. Bull.* **37**: 349-353.
9. Garcia DJ. 1998. Omega-3 long-chain PUFA nutraceuticals. *Food Technol.* **52**: 44-49.
  10. Hungerford JM. 2010. Scombroid poisoning: a review. *Toxicon* **56**: 231-243.
  11. Jimenez-Escring A, Goni CI. 1999. Nutritional evaluation and physiological effects of edible seaweeds. *Arch. Latinoam. Nutr.* **49**: 114-120.
  12. Jin SK, Kim IS, Hah KH, Park KH, Kim IJ, Lee JR. 2006. Changes of pH, acidity, protease activity and microorganism on sauces using a Korean traditional seasoning during cold storage. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **26**: 159-165.
  13. Kanki M, Yoda T, Tsukamoto T, Baba E. 2007. Histidine decarboxylase and their role in accumulation of histamine in tuna and dried saury. *Appl. Environ. Microbiol.* **73**: 1467-1473.
  14. Kang HS, Chung HY, Kim JY, Son BW, Jung HA, Choi JS. 2004. Inhibitory phlorotannins from the edible brown alga *Ecklonia stolonifera* on total reactive oxygen species (ROS) generation. *Arch. Pharm. Res.* **27**: 194-198.
  15. Kang K, Park Y, Hwang HJ, Kim SH, Lee JG, Shin HC. 2003. Antioxidative properties of brown algae polyphenolics and their perspectives as chemopreventive agents against vascular risk factors. *Arch. Pharm. Res.* **26**: 286-293.
  16. Kim JS, Yeum DM, Kang HG, Kim IS, Kong CS, Lee TG, et al. 2002. *Fundamentals and applications for canned foods*, pp. 32-36. Hyoil Publishing Co, Seoul.
  17. Kim YM, Han CK, Bang SJ, Park JH. 2006. Effect of laminaran from *Eisenia bicyclis* on serum lipids in rats fed high cholesterol diet. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **36**: 841-846.
  18. KFDA. 2002. *Official Book for Food*, pp. 221-222. Korean Food and Drug Administration, Seoul, Korea.
  19. Lee HN. 2009. Catch and oceanographic characteristics for large purse seine fisheries. *MS Thesis*. Pukyong National University, Busan, Korea.
  20. Lee SY. 2010. Identification and mechanism of action of antimicrobial substance from brown algae. *MS Thesis*. Pukyong National University, Busan, Korea.
  21. Lehane L, Olley J. 2000. Histamine fish poisoning revisited. *Int. J. Food Microbiol.* **58**: 1-37.
  22. Leuschner RG, Heidel M, Hammes WP. 1998. Histamine and tyramine degradation by food fermenting microorganisms. *Int. J. Food Microbiol.* **39**: 1-10.
  23. Mah JH, Kim YJ, Hwang HJ. 2009. Inhibitory effects of garlic and other spices on biogenic amine production in *Myeolchi-jeot*, Korean salted and fermented anchovy product. *Food Control* **20**: 449-454.
  24. Mah JH, Hwang HJ. 2009. Inhibition of biogenic amine formation in a salted and fermented anchovy by *Staphylococcus xylosum* as a protective culture. *Food Control* **20**: 796-801.
  25. Maintz L, Novak N. 2007. Histamine and histamine intolerance. *Am. J. Clin. Nutr.* **85**: 1185-7796.
  26. Moon HE, Islam MN, Ahn BR, Chowdhury SS, Sohn HS, Jung HA, et al. 2011. Protein tyrosine phosphatase 1B and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory phlorotannins from edible brown algae, *Ecklonia stolonifera* and *Eisenia bicyclis*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **75**: 1472-1480.
  27. Nakamura T, Nagayama K, Uchida K, Tanaka R. 1996. Antioxidant activity of phlorotannins isolated from the brown alga *Eisenia bicyclis*. *Fisheries Sci.* **62**: 923-926.
  28. Nam KH, Jang MS, Lee DS, Yoon HD, Park HY. 2011. Effect of green tea and lotus leaf boiled water extracts treatment on quality characteristics in salted mackerel during storage. *Korean J. Food Preserv.* **18**: 643-650.
  29. Park SY. 2009. Food quality evaluation of raw and salted mackerel collected at market in Busan. *MS Thesis*. Pukyong National University, Busan, Korea.
  30. Park YH, Jang DS, Kim ST. 1997. *Processing and using of fishery science*. pp. 73. Hyungseol Press, Seoul, Korea.
  31. Shakila RS, Vasundhara TS, Vijaya Rao D. 1996. Inhibitory effect of spices on in vitro histamine production and histidine decarboxylase activity of *Morganella morgani* and on the biogenic amine formation in mackerel stored at 30°C. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **203**: 71-76.
  32. Shalaby AR. 1996. Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Res. Int.* **29**: 675-690.
  33. Shin SR, Hong JY, Nam HS, Huh SM, Kim KS. 2006. Chemical changes of salted mackerel by Korean herbal extracts treatment and storage methods. *Korean J. Food Preserv.* **13**: 18-23.
  34. Song HN, Lee DG, Han SW, Yoon HK, Hwang IK. 2005. Quality changes of salted and semi-dried mackerel fillets by UV treatment during refrigerated storage. *Korean J. Food Cookery Sci.* **21**: 662-668.
  35. Sugiura Y, Matsuda K, Yamada Y, Nishikawa M, Shioya K, Katsuzaki H, et al. 2006. Isolation of a new anti-allergic phlorotannin, phlorofucofuroeckol-B, from and edible brown alga, *Eisenia arborea*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **70**: 2807-2811.
  36. Taylor SL. 1986. Histamine food poisoning: toxicology and clinical aspects. *Crit. Rev. Toxicol.* **17**: 91-128.
  37. Wendakoon CN, Sakaguchi M. 1993. Combined effect of sodium chloride and clove on growth and biogenic amine formation of *Enterobacter aerogenes* in mackerel muscle extract. *J. Food Protect.* **56**: 410-413.
  38. Wendakoon CN, Sakaguchi M. 1995. Inhibition of amino acid decarboxylase activity of *Enterobacter aerogenes* by active component in spices. *J. Food Protect.* **58**: 280-283.
  39. Witvrouw M, De Clercq E. 1997. Sulfated polysaccharides extracted from sea algae as potential antiviral drugs. *Gen. Pharmacol.* **29**: 497-511.
  40. Yamagata M, Horimoto K, Nagaok C. 1968. On the distribution of trimethylamine oxide in the muscle of yellowfin tuna. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.* **34**: 344.
  41. Yoon NY, Eom TK, Kim MM, Kim SK. 2009. Inhibitory effect of phlorotannins isolated from *Ecklonia cava* on mushroom tyrosinase activity and melanin formation in mouse B16F10 melanoma cells. *J. Agric. Food Chem.* **57**: 4124-4129.