

赤色肉魚類의 貯藏 및 加工中の histamine含量的 變化

I. 고등어, 전어 및 정어리에 있어서의 變化

朴榮浩* · 金東洙* · 金順先** · 金善奉*

CHANGES IN HISTAMINE CONTENT IN THE MUSCLE OF DARK-FLESHED FISHES DURING STORAGE AND PROCESSING

I. Changes in Histamine Content in the Muscle of Common Mackerel, Gizzard-Shad and Small Sardine

Yeung-Ho PARK*, Dong-Soo KIM*, Soon-Seun KIM** and Seun-Bong KIM*

It has been well known that histamine is presumably the causative material of an outbreak of allergy-like food poisoning from eating of the meat of dark-fleshed fishes.

The present paper was conducted to elucidate the changes in histamine content in the muscle of the dark-fleshed fishes, such as, common mackerel, *Scomber japonicus*, gizzard-shad, *Konosirus punctatus* and small sardine, *Sardinops melanosticta*, under different condition of storage and process. In general, the formation of histamine was markedly different depending upon the kind of fish and the storage temperature.

The highest value of the amount of histamine was observed in common mackerel showing thirty folds of gizzard-shad, and gizzard-shad showed the lowest value.

Referring to temperature, the formation of histamine at 10°C was observed more rapid than that of at 25°C.

According to the each products, the higher value observed in the sample of sun dried, and those of salted and hot-air dried were similar and boiled-dried of small sardine was observed the lower value.

緒 論

Histamine은 赤色肉魚類를 攝取하였을 때 發生하기 쉬운 allergy性 食中毒의 原因物質의 하나로 널리 알려져 있다.

Histamine의 生成母體는 histidine으로 赤色肉魚類에 있어서는 遊離狀態로 엑스分中에 多量 含有되

어 있고, 그 量은 約 1%程度에 達한다고 한다 (Hibiki & Simidu, 1959). 이것이 鮮度低下와 더불어 *Proteus morgani* 등이 産生한 histidine decarboxylase에 依하여 脫炭酸反應을 받아서 有毒한 histamine으로 變化한다고 한다 (Kimata & Kawai, 1958, 1959; Kawabata & Suzuki 1959). Kimata (1953a, b)와 Geiger등(1945)에 의하면 筋肉組織 속에 存在하는 酵素의 作用으로는 거의 histamine

* 釜山水産大學 食品工學科, Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Busan, Namgu, Busan, 601-01 Korea.

** 慶南大學併設工業專門大學 食品工業科, Dept. of Food Science and Technology, Kyung-nam Industrial Junior College, Masan, 610-11 Korea

이 생성되지 않는다고 한다. *Proteus morganii*와 같은 histamine 形成細菌은 魚種에 關係없이 鮮魚 表面에 附着하여 있으며, 寸적으로는 水中 全体 細菌의 1%程度가 된다고 한다(Kimata & Tanaka, 1954). Histamine이 体内에 多量 遊離狀態로 存在하면 中毒을 일으키게 되는데, 그 증상은 보통 顔面 및 上半身紅潮, 心悸昇進, 頭痛, 嘔吐, 설사 등이고 잠복기는 대개 30分~2.5時間으로 報告되고 있다(河端等, 1955). Suzuki등(1912)은 다랑어의 抽出物에 histamine이 含有되었다고 報告하였고, Igarashi(1938)은 鮮도가 떨어진 魚肉이 나타내는 쓴맛 혹은 자극성 맛은 histamine과 關係가 있다고 하였으며, 河端等(1955)은 水産食品에 많이 發生하는 allergy性 食中毒의 研究를 하여 檢体로부터 多量の histamine을 檢出하여서 中毒原因物質로 推定하였고 또 檢体에서 *Proteus morganii*를 分離하고 毒物의 生成能을 確認하였다.

河端等(1956)은 *Proteus morganii*에 l-histidine 脫炭酸能이 存在한다고 確認하였다. 그러나 우리나라에 있어서는 고등어, 전갱이, 다랑어 등 histamine이 生成되기 쉬운 것으로 알려져 있는 赤色肉魚類를 많이 攝取하고 있는데도 불구하고 이의 流通過程에 있어서의 histamine의 生成動態에 대하여는 아직 研究報告된 것이 없으므로 이에 대한 研究는 生鮮食品의 食品衛生的인 面에서도 극히 重要한 것이라고 생각된다. 本 研究는 이러한 目的에서 生鮮食品으로 인한 allergy性 食中毒의 原因究明을 위한 基礎資料를 얻기 위하여 魚種別, 鮮度別 및 그 製品別로 histamine의 生成動向을 實驗檢討하기로 하였다. 1次的으로 고등어, 전어 및 정어리에 대하여 實驗하였으므로 그 結果를 報告한다.

材料 및 實驗方法

1. 試料

本 實驗에 供試한 魚種은 고등어(*Scomber japonicus*), 전어(*Konosirus punctatus*), 정어리稚魚(*Sardinops melanosticta*, 乾燥하여 마른멸치로 利用하고 있음)이다. 고등어는 1979년 7월 21일 부산공동어시장에서 양육 직후의 鮮도가 양호한 것을 購入하였으며, 정어리는 1979년 8월 13일 해운대에서, 전어는 同 22일에 광안리에서 各各 活魚狀態로 購入하여 供試하였다. 供試한 고등어는 體長 30~37cm, 體重 235~480g였고, 전어는 體長 17~21cm, 體重 40~67g

였으며, 정어리稚魚는 體長 9~13cm, 體重 6~18g였다. 魚體 크기가 비슷한 것을 고등어의 경우는 各 4尾씩, 전어는 各 7尾씩, 정어리는 各 40尾씩 골라서 生試料, 貯藏試料(溫度別, 期間別), 製品別試料(日乾品, 熱風乾燥品, 鹽藏品, 煮熟乾燥品)등으로 나누어 다음과 같이 하였다.

(1) 生試料

水藏 운반된 3種의 試料를 一定部位의 背肉部를 各各 같은 크기, 길이로 切取하여 細切한 후 막자사발에서 잘 磨碎混合하여 供試하였다. 供試時의 水分含量은 고등어가 73.3%, 전어가 73.2%, 정어리가 73.6%였다.

(2) 貯藏試料

고등어와 전어는 內臟을 除去하고, 정어리稚魚는 그대로 貯藏溫度 10℃와 25℃로 나누어 貯藏하고 1日 간격으로 一定量씩 取하여 供試하였다.

(3) 日乾試料

內臟을 除去한 試料魚(단, 정어리稚魚는 그대로)를 28~30℃의 室外에서 3日間 乾燥한 후 供試하였는데 水分含量은 고등어가 22.7%, 전어가 20.5%, 정어리稚魚가 21.1%였다.

(4) 熱風試料

內臟을 除去한 試料魚(단, 정어리稚魚는 그대로)를 箱型熱風乾燥機內에 매달아 熱風溫度 52℃, 風速 3m/sec로 고등어는 42時間, 전어는 16時間, 정어리는 12時間 乾燥하여 供試하였는데, 水分含量은 고등어가 27.9%, 전어가 21.5%, 정어리가 22.9%였다.

(5) 鹽藏試料

內臟을 除去한 試料魚(단, 정어리는 그대로)에 30% 重量의 食鹽을 添加하여 96時間 마른간 한 후 가볍게 水洗하여 表面의 食鹽을 除去한 후 生試料과 같은 方法으로 하였다. 供試時의 水分含量은 고등어가 53.3%, 전어가 54.5%, 정어리가 53.6%였다.

(6) 煮熟乾燥試料

정어리稚魚를 10%의 끓는 鹽水에 5分間 煮熟한 후 28~30℃의 室外에서 3日間 乾燥한 후 供試하였는데 水分含量은 17.3%였다.

2. 實驗方法

(1) 一般成分의 分析

水分, 粗蛋白質, 粗脂肪 및 粗灰分은 各各 常法으로 定量하였다.

(2) 揮發性 鹽基窒素(volatile basic nitrogen, VBN)의 定量

赤色肉魚類의 貯藏 및 加工中の histamine含量的 變化

Conway unit를 使用하는 微量擴散法(日本 厚生省, 1960)에 依하였다.

(3) 遊離아미노窒素의 定量

Spies등(1951)의 方法에 따라 다음과 같이 하였다. 試料를 막자사발에서 충분히 磨碎한 후, 約 5g을 精秤하여 75% 에탄알코올을 加하고 2時間 교반하면서 遊離아미노酸을 浸出시킨 다음 總量을 50ml로 定容하여 遠沈하였다(3,000rpm, 10分). 上澄液 5ml와 $Cu_3(PO_4)_2$ 懸濁液 5ml를 遠沈管에 取하여 混合한 후 遠沈(3,000rpm, 10分)하고 透明한 靑色の 上澄液을 取하여 620nm에서 吸光度를 分光光度計(Shimadzu UV-140-02)로 測定하여 檢量曲線으로 부터 아미노窒素量을 算出하였다.

(4) Histamine의 定量

河端(1974)의 方法에 따라 다음과 같이 하였다. 細切混合한 魚肉 10g을 精秤하여 막자사발 中에서 少量의 石英砂를 加하여 磨碎한다. 蒸留水 20ml를 加하여 다시 한번 잘 교반한다. 10分間 放置後 濾過(No. 5A)하여 濾液을 50ml로 한다. 이 中 10ml를 取해 10% NaOH로 pH를 4.5~4.7로 한 뒤, 여기에 0.4-N 酢酸緩衝液[2-N 酢酸緩衝液(氷酢酸(特級) 120g과 NaOH(特級) 40g을 溶解하여 1ℓ로 함. 이때

pH는 4.6이 됨)을 5倍로 稀釋한 것]을 10ml 加하여 混合하고 Amberlite CG-50 樹脂 column(100~200 mesh, $\phi 8mm \times 55mm$)에 注入하고 이어서 80ml의 0.2-N 酢酸緩衝液(2-N 酢酸緩衝液을 10倍로 稀釋한 것, pH 4.6)을 column에 통과시킨다. 樹脂에 吸着된 histamine을 8ml의 0.2-N 鹽酸으로 溶出시킨다. 溶離液은 1.5-N Na_2CO_3 로서 pH 7로 하여 10ml로 한다. 1.1-N Na_2CO_3 5ml를 加한 시험관에 diazo試液(氷浴中에서 0.9% sulfanilic acid와 5% $NaNO_2$ 를 同量 混合한 것, 20~30分 후에 사용) 2ml를 조용히 注加하고 1分후에 10ml로 定容한 column 溶離液 2ml를 加하여 격렬히 흔들어서 5分 후에 510nm에서 吸光度를 分光光度計(Shimadzu UV-140-02)로 測定하여 檢量曲線으로 부터 histamine量을 算出하였다.

結果 및 考察

고등어, 전어, 정어리를 試料로 하여 生試料 및 各製品(日乾品, 熱風乾燥品, 鹽藏品, 煮熟乾燥品)의 一般成分은 Table 1~3과 같다.

貯藏溫度·貯藏期間에 따른 各成分의 變化에 있

Table 1. Chemical composition of raw, salted, sun dried and hot-air dried samples of common mackerel

	Raw	Salted	Sun dried	Hot-air dried
Moisture (%)	73.3	53.3	22.7	27.9
Crude protein (%)	21.9	24.2	52.8	48.4
Crude fat (%)	3.3	11.8	20.8	20.7
Crude ash (%)	1.5	12.3	3.7	3.0
VBN (mg/100g)	16.7	74.7	799.4	124.7
Amino nitrogen (mg/100g)	134.0	332.4	2,215.7	411.4
pH	5.8	5.9	6.7	6.1
Salinity (%)		14.0		

Table 2. Chemical composition of raw, salted, sun dried and hot-air dried samples of gizzard-shad

	Raw	Salted	Sun dried	Hot-air dried
Moisture (%)	73.2	54.5	20.5	21.5
Crude protein (%)	21.1	19.8	60.0	55.2
Crude fat (%)	4.3	4.9	14.3	18.2
Crude ash (%)	1.4	17.5	5.2	5.3
VBN (mg/100g)	18.9	64.7	108.4	64.5
Amino nitrogen (mg/100g)	66.8	95.5	162.3	217.4
pH	6.2	6.6	6.4	6.5
Salinity (%)		20.8		

Table 3. Chemical composition of raw, salted, sun dried, hot-air dried and boiled-dried samples of small sardine

	Raw	Salted	Sun dried	Hot-air dried	Boiled-dried
Moisture (%)	73.6	53.6	21.1	22.9	17.3
Crude protein (%)	20.0	24.6	62.9	59.6	62.2
Crude fat (%)	3.5	5.0	10.4	12.4	11.1
Crude ash (%)	1.9	16.6	5.6	5.1	9.4
VBN (mg/100g)	20.6	19.6	294.6	84.1	32.6
Amino nitrogen (mg/100g)	119.2	203.6	908.5	710.2	268.4
pH	5.7	5.7	6.3	6.2	6.2
Salinity (%)		16.8			

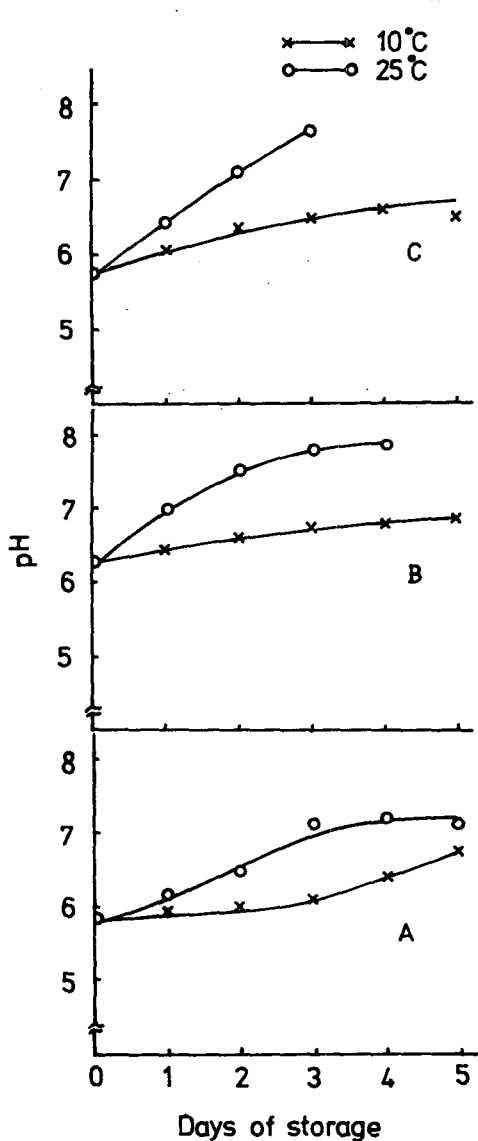


Fig. 1. Changes in pH values during the storage of common mackerel(A), gizzard-shad (B) and small sardine(C).

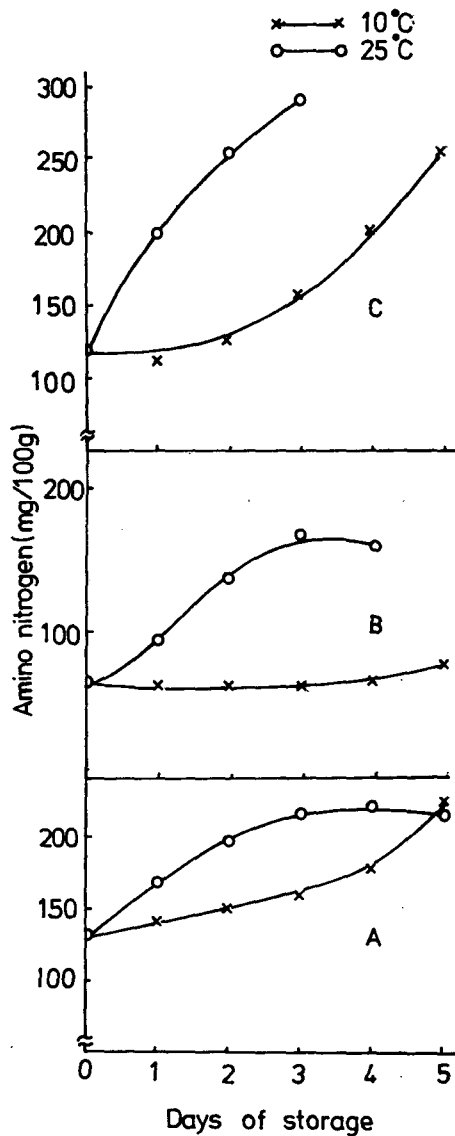


Fig. 2. Changes in free amino nitrogen during the storage of common mackerel(A), gizzard-shad(B) and small sardine(C).

赤色肉魚類의 貯藏 및 加工中の histamine含量的 變化

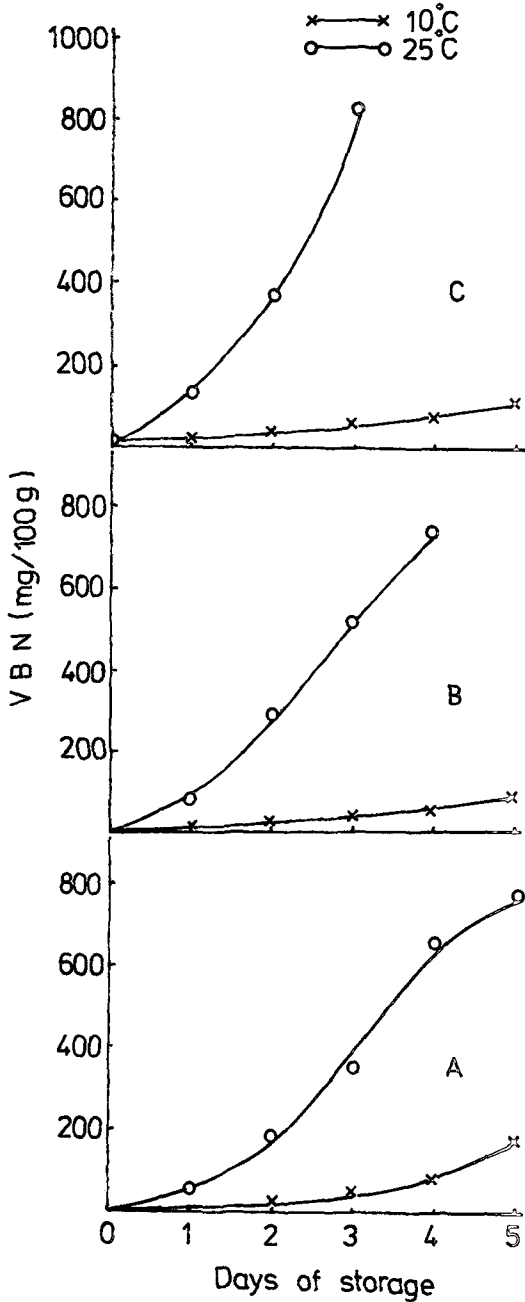


Fig. 3. Changes in VBN contents during the storage of common mackerel(A), gizzard-shad(B) and small sardine(C).

어 pH는 Fig. 1, 遊離아미노窒素는 Fig. 2, VBN은 Fig. 3, histamine은 Fig. 4에 各各 나타내었다.

pH는 고등어, 정어리, 전어 모두 大體的으로 貯藏期間에 따라 10°C에서는 完만한 증가를 보였으나,

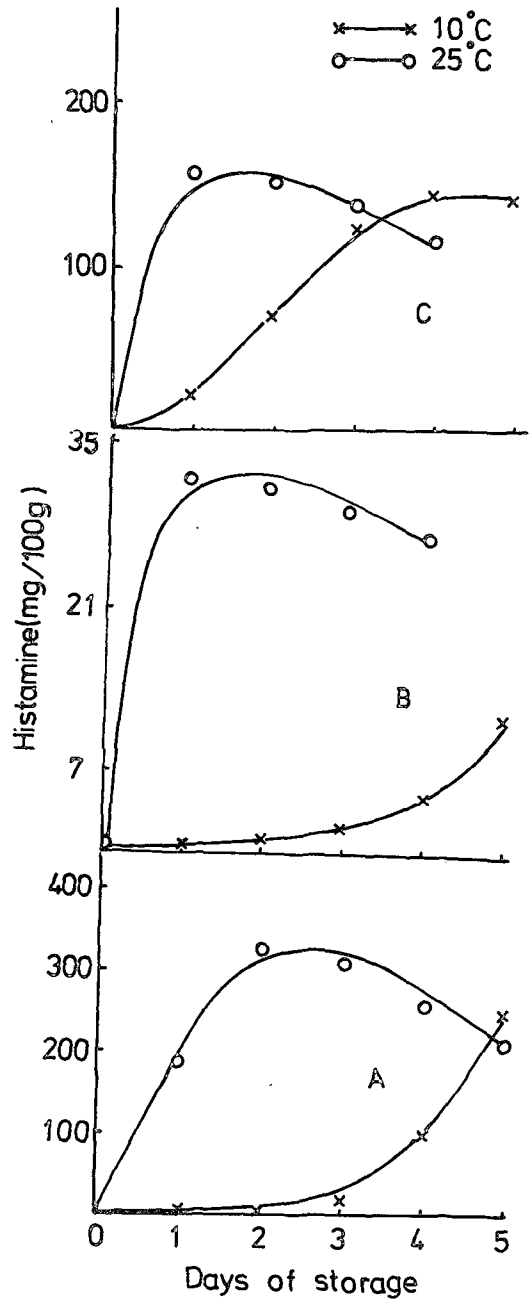


Fig. 4. Changes in histamine contents during the storage of common mackerel(A), gizzard-shad(B) and small sardine(C).

25°C에서는 10°C에서 보다 증가폭이 커서 鮮度가 빨리 저하함을 볼 수 있었다.

遊離아미노窒素의 變化를 보면, 고등어와 정어리는 貯藏期間의 經過에 따라 비슷한 증가 경향을 보

이고 있고, 10℃보다 25℃에서 급격한 증가를 보이고 있으며, 전어는 10℃에서는 극히 완만하게 증가하였으며, 25℃에서는 급격한 증가를 보여 貯藏 3일에 最高量에 達하였다. 이와같이 3魚種에 있어서 遊離아미노산량이 10℃에 비하여 25℃에 있어서 상당히 높은 값을 나타내어 肉蛋白質의 分解가 많이 일어났음을 推定할 수 있다.

VBN含量 變化는 貯藏溫度에 따라 크게 나타났으며, 10℃에서는 時間이 經過함에 따라 3種의 試料 모두가 완만한 증가를 나타내어서 고등어는 貯藏 3일에 35.3mg/100g, 정어리는 72.9mg/100g, 전어는 32.9mg/100g였고, 25℃에서는 급격한 증가를 보여서 고등어는 貯藏 1일에 35.8mg/100g, 저장 2일에 189.0mg/100g였고, 정어리는 저장 1일에 138.0mg/100g, 저장 2일에 370.0mg/100g였고, 전어는 저장 1일에 62.8mg/100g, 저장 2일에 318.5mg/100g였다. 이와같이 정어리는 고등어와 전어에 비해서 貯藏에 따른 鮮度 저하가 빨리 일어나서 貯藏性이 좋지 않음을 알 수 있었다.

Histamine含量的 變化를 보면, VBN含量 變化와 마찬가지로 貯藏溫度의 상승과 貯藏時間의 經過와 더불어 증가하는 경향을 나타내었고, 10℃에서는 고등어, 전어, 정어리 모두 貯藏時間의 經過와 더불어 서서히 증가를 하다가, 고등어는 저장 3일 이후에 급격한 증가를 보여서 貯藏 4일에는 100mg/100g을 넘고 있었고, 정어리는 고등어보다 빠른 증가를 보여서 貯藏 3일에 130mg/100g에 達하였고, 貯藏 4일에 最高量에 이르렀다.

25℃에서는 고등어는 시간의 경과와 더불어 급격한 증가를 보여서 貯藏 1일에 처음의 150배, 貯藏 2일에는 303배로 最高量(332.5mg/100g)에 達하였으며, 그 이후는 점차 감소하는 경향을 나타내었고, 정어리는 급격히 증가하여 貯藏 1일에 最高量에 達하였으며, 그 生成程度는 처음의 約 170배인 165mg/100g에 達하였다.

전어의 경우 10℃와 25℃에서 histamine의 生成은 고등어, 정어리와 비슷한 경향을 보이고 있으나, 그 量은 극히 적어서 完全부패시에도 最高量이 30mg/100g에 지나지 않아 100mg/100g에는 훨씬 미치지 못하고 있었다.

이와같이 histamine의 生成은 고등어가 가장 많아서 전어의 경우의 約 30배에 達하였고, 다음이 정어리이고 전어가 가장 적게 나타났으며 정어리가 고등어보다 貯藏時에 선도저하가 빨랐으며 histamine의

生成도 빠르게 나타났다. 鮮度가 低下함에 따라 VBN 生成量보다 histamine의 生成量이 다소 빨라서 VBN 상으로 초기부패(VBN 35mg/100g)에 達할 때 histamine은 清水 등(1954)이 報告하는 中毒量인 100mg/100g에 達하는 경향을 나타내고 있으므로 外觀상으로는 鮮度가 좋게 보이더라도 histamine은 中毒量에 達해 있는 경우가 있으므로 食中毒의 原因이 되므로 해서 赤色肉魚類에 있어서는 VBN으로 鮮度を 測定하는 것은 不當하므로 histamine도 고려를 해야 할 것으로 推定한다.

Fig. 5~7은 고등어, 전어, 정어리를 日乾, 熱風乾燥, 鹽藏, 煮熟乾燥하였을 때 生成된 histamine量을 나타낸 것인데, histamine 生成量은 고등어, 전어, 정어리 모두 日乾品이 가장 많이 나타났는데 이는 histamine形成細菌이 정상적으로 發育한 때문이라 생각되며, 鹽藏品이 熱風乾燥品 보다 多少 많이 나타났는데 이는 histamine形成細菌은 2~3% 食鹽下

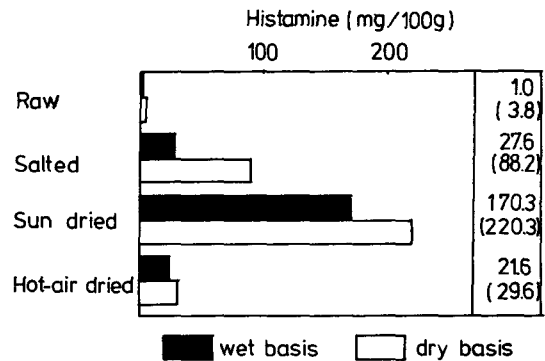


Fig. 5. Histamine contents in the muscle of raw, salted, sun dried and hot-air dried samples of common mackerel.

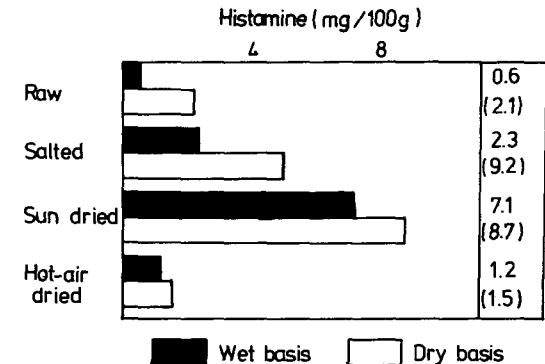


Fig. 6. Histamine contents in the muscle of raw, salted, sun dried and hot-air dried samples of gizzard-shad.

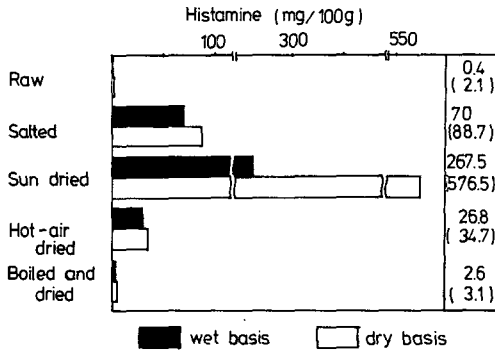


Fig. 7. Histamine contents in the muscle of raw, salted, sun dried, hot-air dried and boiled-dried samples of small sardine.

에서 histamine을 多量生成하므로 鹽藏초기에 生成된 것으로 推定되며 熱風乾燥品이 적은 것은 30℃ 이상에서 histamine의 生成은 거의 없고(Igarashi, 1939), 60℃ 정도의 熱處理로 쉽게 사멸하므로(Hibiki & Simidu, 1959) 52℃에서 장시간 熱處理로 因해서 histamine形成細菌의 發育이 억제되고 또 점차로 사멸한 때문이라 생각된다. 정어리의 煮熟乾燥品이 가장 적게 나타났는데, 이는 끓는 鹽水에서의 煮熟處理로 因해서 histamine形成細菌이 사멸한 때문이라고 생각된다.

要 約

赤色肉魚類인 고등어, 전어, 정어리稚魚를 試料로 하여 鮮度別에 따라 또 日乾品 熱風乾燥品, 鹽藏品 및 煮熟乾燥品등의 製品別에 따라 histamine含量的의 消長에 대하여 實驗檢討하였으며, 그 結果는 다음과 같다.

① 3種의 試料中 histamine의 生成은 고등어가 가장 많았고(전어의 경우의 約 30배), 다음이 정어리이고 전어가 가장 적었다.

② Histamine의 含量이 100mg/100g에 達하는 시간은 25℃에서는 고등어와 정어리는 비슷한 경향을 보였고, 10℃에서는 정어리가 고등어보다 다소 빠른 경향을 보였다. 전어는 완전부패시에도 100mg/100g 이하의 量이었다.

③ 고등어와 정어리는 초기부패점(VBN 約 35mg/100g)에 達할 때 histamine도 約 100mg/100g에 達하는 경향을 보였다.

④ 製品別로 보면 고등어, 전어, 정어리 모두 日乾品이 histamine量이 가장 많았고, 鹽藏品이 熱風乾燥品보다 다소 많은 경향을 보였으며, 정어리의

煮熟乾燥品이 제일 적었다. 전어의 histamine量은 다른 魚種에 비하여 거의 무시될 정도로 적었다.

文 獻

- 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), 913-919. (In Japanese with English summary)
- Igarashi, H. (1938): The pungent principles of fishes produced by decrease in freshness, Part -1. J. Chem. Soc. Japan 59, 1258-1259.
- Igarashi, H. (1939): The pungent principles of fishes produced by decrease in freshness, Part -2. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 8, 158-160.
- 河端俊治・石坂公成・三浦利之(1955): 水産食品の腐敗中毒に關する 研究-1. サンマ櫻干しとサバ味付罐詰による中毒. 日水誌 21(5), 336.
- 河端俊治・石坂公成・三浦利之・佐々木忠尚(1956): 水産食品の腐敗中毒に關する 研究-Ⅶ. メバチ刺身によるアレルギー様食中毒とその原因細菌の檢出. 日水誌 22(1), 41.
- Kawabata, T. and S. Suzuki(1959): Studies on the food poisoning associated with putrefaction of marine products-8. Distribution of 1-(-)-histidine decarboxylase among *Proteus* organisms and the specificity of decarboxylating activity with washed cell suspension. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 25(6), 473-480. (In Japanese)
- 河端俊治(1974): ヒスタミンの イオン交換クロマトグラフィ-。水産生物化學, 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.
- Kimata, M. and A. Kawai(1953a): The freshness of fish and the amount of histamine present in the meat. 1. Mem. Research Inst. Food Sci. Kyoto Univ. 6, 3-11.
- Kimata, M. and A. Kawai(1953b): The freshness of fish and the amount of histamine present in the meat. 2. Mem. Research Inst. Food Sci. Kyoto Univ. 6, 12-22.
- Kimata, M. and A. Kawai(1958): Studies on the histamine formation of *Proteus morganii*.

- Mem. College Agr. Kyoto Univ., Fish. Ser. Special Issue, 92—99.
- Kimata, M. and A. Kawai(1959): Studies on the histamine formation of *Proteus morganii* (cont.). Mem. Research Inst. Food Sci. Kyoto Univ. 18, 1—7.
- Kimata, M. and M. Tanaka(1954): A study whether the bacteria having an activity which can produce a large amount of histamine, so-called histamine-former, are present or not, on the surface of fresh fish. Mem. Research Inst. Food Sci. Kyoto Univ. 8, 7—16.
- 日本厚生省(1960): 食品衛生検査指針. I. pp.13—16, 日本厚生省, 東京.
- 清水亘・日引重幸(1954): 水産物の腐敗に関する研究—XII. 血合肉の腐敗. 日水誌 20(3), 208.
- Spies, J. R. and D. C. Chamber(1951): Spectrophotometric analysis of amino acids and peptides with their copper salts. J. Biol. Chem. 191, 787—797.
- Suzuki, U., C. Yoneyama and S. Okada(1912): Composition of "bonito" salt past. J. Coll. Agr. Tokyo Imp. Univ. 5, 33—41. (In Japanese)