

갑각류부산물을 이용한 키틴의 제조 및 이용에 관한 연구

2. 키틴산필름포장이 반염건(半鹽乾)전갱이의 가공 및 저장중 품질에 미치는 효과

안창범 · 이응호

부산수산대학교 식품공학과

Utilization of Chitin Prepared from the Shellfish Crust

2. Effect of Chitosan Film Packing on Quality of Lightly-Salted and Dried Horse Mackerel

Chang-Bum AHN and Eung-Ho LEE

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

The preservative effect of chitosan film packing on quality of lightly-salted and dried horse mackerel was studied. In preparation of chitosan film, blue crab shell chitosan was dissolved in dilute acetic acid(1.0%, v/v), filtered, and spreaded on plastic plate and dried at $50\pm 2^{\circ}\text{C}$. The chitosan film thus obtained was neutralized with 1.0N NaOH for 2 hrs and dried at room temperature after washing several times with distilled water. The lightly-salted and dried horse mackerel product was prepared by drying for 4 hrs at $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ in hot air dryer after packing with the chitosan film. During storage at $5.0\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, moisture content of the product was higher than that of the reference, but contents of VBN(volatile basic nitrogen), amino nitrogen, and TMA of the product on dry basis were lower than those of the reference. Viable cell count, TBA value, and peroxide value of the product were also lower than those of the reference. Judging from the result of sensory evaluation, the chitosan film packing in the storage of lightly-salted and dried horse mackerel was remarkably elongated shelf-life of the product. From the results of chemical and sensory evaluation, it was concluded that chitosan film packing was an effective method for retaining the quality of lightly-salted and dried horse mackerel.

서 론

최근 생활수준의 향상, 생활환경의 변화 등으로 인해 수산물에 대한 사람들의 기호도 크게 변해 보다 손쉽고 간편하게 조리할 수 있는 수산가공품이 많이 생산되고 있다. 그중에서 반염건(半鹽乾) 전갱이 또는 고등어 제품이 있다. 이들 제품은 제

래식 염건품에 비해 식염함량이 적고 수분함량이 많아 조직이 유연하고 그대로 조리하여 먹을 수 있는 장점이 있지만 저장성은 재래식보다 떨어진 다. 본 연구에서는 반염건전갱이제품의 저장성의 향상과 수산부산물의 이용효율을 높이기 위한 목적으로 키틴산필름을 제조하여 그 효과를 검토하였다. 즉, 반염건전갱이를 제조할 때 염지처리 후

본 연구는 1987년도 한국과학재단 연구비지원에 의해 수행되었음.

건조하기 전에 먼저 키토산필름으로 포장한 다음 건조함으로써 제품의 제조 및 저장중 품질에 미치는 효과에 대해 실험하였다.

재료 및 방법

재료: 키토산필름을 제조하기 위한 원료 키토산은 Hackman의 방법(Muzzarelli, 1977)에 따라 꽃게(*Portunus trituberculatus*)의 껍질을 이용해 제조된 키토산에 47% (w/v) NaOH로 100~110℃에서 2시간 처리하여 탈아세틸화한 후 충분히 수세, 건조하여 제조하였다. 반염건전갱이 제품을 제조하기 위한 원료전갱이, *Trachurus japonicus*(체장, 20~22cm; 체중, 80~88g)는 부산 공동어시장에서 선도 좋은 것을 구입하여 사용하였다.

키토산필름의 제조 및 물리적 특성 측정: 1.0% (v/v) 아세트산용액 1.0l에 키토산 6.0g을 용해하여 여과하였다. 여과된 용액 120ml를 테두리가 있는 480cm²의 플라스틱판에 부어 50±2℃에서 건조하였다. 완전히 건조시킨 후 1.0N NaOH로 2시간 처리하여 중화하였다. 이를 증류수로 충분히 수세한 후 실온에서 건조하여 키토산필름으로 하였다. 제조된 키토산필름의 인장강도와 신장율은 시험편의 모양을 아령형 1호로 하여, 인열강도는 시험편형을 인열 B형으로 하여 Instron(No. 4302)으로 KSM(Korean Standard Method) 3509-86에 준하여 측정하였다. 두께와 투습도도 KSM 3509-86에 준하여 측정하였으며 각 특성값은 3회 측정된 평균값으로 나타내었다.

반염건전갱이의 제조 및 저장: 전갱이의 두부와 내장을 제거한 후 필레(fillet)로 하여 물로 씻은 다음 물기를 빼고 15% (w/v) 식염수에 30분간 침지하였다. 이를 끄집어 내어 소금물기를 뺀 후 키토산필름으로 포장하였다. 포장 즉시 상자형 열풍 건조기(온도, 40±2℃; 습도, 65%; 풍속, 1.8m/sec)에서 3시간 건조하여 반염건전갱이 제품으로 하였다. 이 때 키토산필름으로 포장하지 않고 건조한 것을 반염건전갱이제품(C)로 하였고, 포장하여 건조한 것을 반염건전갱이제품(P)로 하였으며(이하 제품 C, P로 표기함), 제품의 제조공정도는 Fig. 1과 같다. 제조된 각 제품은 5.0±0.5℃의 냉장고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다.

일반성분, pH, 염도, 휘발성염기질소(VBN, volatile basic nitrogen), 아미노질소(NH₂-N) 및 생균수의 측정: 일반성분은 상법에 따라 측정하였고,

pH는 pH meter(Fisher model 630)로, 염도는 Mohr법(日本藥學會編, 1980), VBN은 conway unit를 사용하는 미량화산분석법(日本厚生省編, 1960), 아미노질소는 Spies와 Chamber(1951)의 동염법에 따라 비색정량하였다. 생균수는 A. P. H. A(1970)의 방법에 따라 표준한천평판배지법으로 20℃에서 배양하여 측정하였다.

TMAO(trimethylamine oxide), TMA(trimethylamine), histamine, TBA값(thiobarbituric acid value), POV(peroxide value) 및 핵산관련물질의 정량: TMAO와 TMA는 Dyer(1945)법에 기초를 둔 Sasaki 등(1963) 및 Hashimoto와 Okaichi(1957)의 방법에 따라 정량하였고, histamine은 이온교환칼럼크로마토그래피법(齊藤 등, 1974)으로 정량하였으며 TBA값은 Tarladgis 등(1960)의 수증기증류법, POV는 A. O. A. C(1975)법에 따라 측정하였다. 핵산관련물질은 이 등(1984)의 방법과 Ryder(1985)의 방법을 병용하여 HPLC로써 정량하였으며 각 시료용액의 핵산관련물질은 표준품(Sigma 제)과의 retention time을 비교하고 검량선을 이용하여 피크면적으로 환산하였다. 이 때의 HPLC분석조건은 전보(이 등, 1987)와 같다.

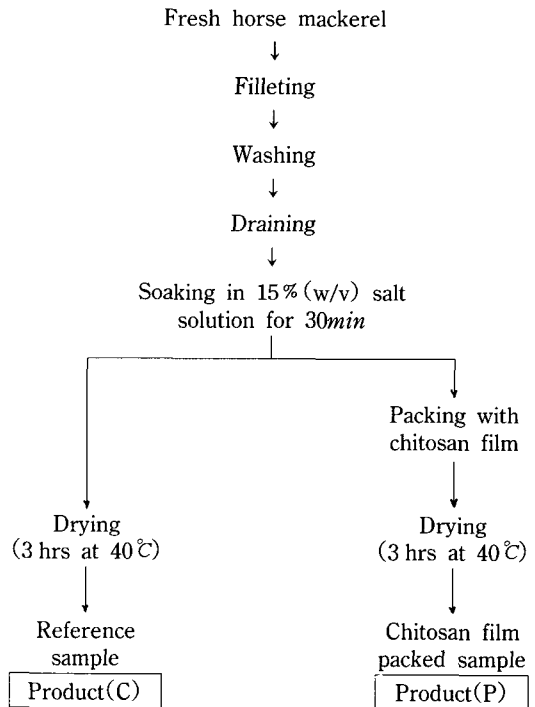


Fig. 1. Flow sheet of processing of lightly-salted and dried horse mackerel.

관능검사: 숙련된 10인의 panel member를 구성하여 저장중 제품의 냄새, 색깔, 텍스처 및 종합평가를 5단계 평점법으로 평가한 후 최소유의자 검정(中山, 1979)하였다.

결과 및 고찰

키토산필름의 물리적 특성: 필름의 두께는 $0.015 \pm 0.002mm$ 였고, 인장강도(가로, $745.5 \pm 8.7kg/cm^2$; 세로, $746.3 \pm 10.1kg/cm^2$)와 신장율(가로, $12.3 \pm 0.5\%$; 세로, $10.5 \pm 0.3\%$)은 가로, 세로 모두 비슷하였다. 인장강도에 비해 인열강도는 $15.4 \pm 1.2kg/cm$ 로 매우 낮았다. 투습도는 $17.3 \pm 1.5g/m^2 \cdot 24hr$ 이었고, heat seal성이 없는 점은 보통셀로판필름과 비슷하였다.

일반성분 및 수분함량의 변화: 원료전갱이와 제조 직후 반염건전갱이 제품의 일반성분을 보면 (Table 1) 원료전갱이의 수분함량은 74.3%였고 제조 직후 제품(C)과 (P)의 수분함량은 각각 60.6%, 65.0%로 제품(P)의 수분함량이 4.4% 많았다. 이로 미루어 보아 제품(P)의 경우 키토산필름으로 포장하여 건조시켜도 제품(C)보다는 못하지만 건조가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이는 키토산필름이 공기투과성이나 투습성이 있기 때문이라 생각된다. 한편, 제품(C)과 (P)의 조단백질, 조지방 및 회분의 함량은 제조중 수분함량의 감소로 인해 상대적으로 증가하였다.

제조중 제품(C)과 (P)의 수분함량은 모두 감소하는 경향을 나타내어 저장 20일째에는 제품(P)가 52.8%, 제품(C)가 50.9%로 제품(P)의 수분함량이 (C)보다 높았다(Fig. 2). 저장초기에 수분의 감소율이 제품(P)가 (C)보다 약간 컸는데 이는 제품(P)의 경우 제조중 키토산필름에 의해 완전히 증발하지 못하고 표면에 고여 있던 수분이 저장중 점차 투습되어 제품 (C)보다 증발하는 수분량이

많기 때문이라 생각된다.

pH, 휘발성염기질소(VBN) 및 아미노질소(NH_2-N)의 변화: 저장중 pH, 휘발성염기질소 및 아미노질소의 변화는 Table 2와 같다. pH는 제품 (C), (P) 모두 저장중 약간 증가하는 경향이었고 증가 폭은 제품 (P)가 낮았다. pH의 증가 원인은 저장중 세균의 증식에 따라 단백질이 분해되어 생성되는 암모니아질소(Jaye 등, 1962)가 주된 원인이라 생각된다. 휘발성염기질소와 아미노질소도 제품 (C), (P) 모두 저장중 증가하였다. 제조 직후에는 제품 (C)와 (P)의 휘발성염기질소함량과 아미노질소함량은 건물량 기준으로 거의 차가 없었으나 저장기간이 지남에 따라 제품 (C)의 함량이 (P)보다 높았다. 일반적으로 어류에 있어서 휘발성염기질소의 함량이 $30 \sim 40mg/100g$ 이 되면 초기부패에 해당된다고 알려져 있는데, 제품 (C)는 저장 14일째에 $35.6mg/100g$, 제품 (P)는 저장 20일째에 $35.1mg/100g$ 으로 이러한 초기부패의 영역에 도달하였다.

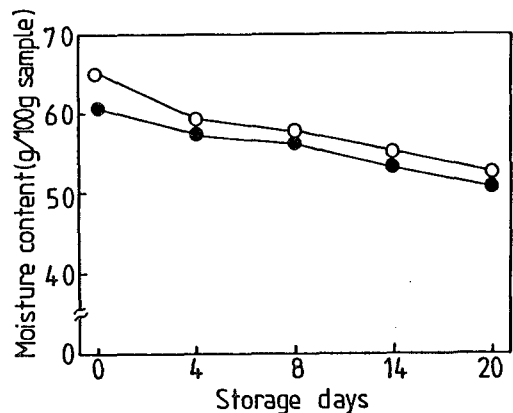


Fig. 2. Changes of moisture contents in lightly-salted and dried horse mackerel products during storage at $5.0 \pm 0.5^\circ C$. The symbols represent: -●-, reference sample(product C); -○-, chitosan film packed sample(product P).

Table 1. Proximate composition, salinity, pH, and volatile basic nitrogen(VBN) of raw horse mackerel and lightly-salted and dried horse mackerel products (g/100g sample)

	Moisture	Crude protein	Crude lipid	Ash	Salinity	pH	VBN (mg/100g)
Raw horse mackerel	74.3	18.5	5.7	1.1	0.3	6.20	15.6
C*	60.6	26.4	7.8	4.5	2.8	6.38	19.7
P*	65.0	23.2	7.2	4.1	2.6	6.31	17.4

* Legends are the same as shown in Fig. 1(C, reference sample; P, chitosan film packed sample).

Table 2. Changes of pH, volatile basic nitrogen(VBN), and amino nitrogen(NH₂-N) in lightly-salted and dried horse mackerel products during storage at 5.0±0.5℃.

Storage days	pH		VBN(mg/100g sample)		NH ₂ -N(mg/100g sample)	
	C*	P*	C	P	C	P
0	6.38	6.31	19.7(50.0)	17.4(49.7)	20.6(52.3)	18.3(51.4)
4	6.36	6.30	22.7(53.3)	21.6(53.1)	25.4(59.6)	21.3(52.3)
8	6.40	6.33	28.8(65.6)	23.5(55.6)	32.6(74.3)	28.5(67.4)
14	6.43	6.35	35.6(76.2)	28.2(63.2)	44.2(94.6)	37.7(84.5)
20	6.48	6.44	45.5(92.7)	35.1(74.4)	59.1(120.4)	51.3(108.7)

*Legends are the same as shown in Fig. 1(C, reference sample; P, chitosan film packed sample). Numbers in parentheses are dry basis.

생균수의 변화: 생균수는 제조 직후 제품 (C)는 9.0×10⁴/g, 제품 (P)는 4.0×10⁴/g으로 제품 (C)의 생균수가 많았다(Fig. 3). 이는 제품 제조과정중 건조공정에서 제품 (C)의 오염도가 (P)보다 컸기 때문이라 생각된다. 저장초기에 제품 (C)와 (P)의 생균수가 감소한 것은 제조 직후 바로 5.0±0.5℃에서 저장함에 따라 내성이 강한 일부 중은세균과 저온세균만 증식하고 나머지의 세균은 발육억제 및 사멸되었기 때문으로 추정된다. 그리고 저장기간이 길어짐에 따라 생균수는 계속 증가하여 제품 (C)는 저장 14일째에 8.0×10⁵/g이었으나 제품 (P)는 저장 20일째에도 7.0×10⁵/g이었다. Laleye 등 (1984)은 진공포장이나 질소치환포장의 경우 서로 약간의 차이는 있지만 변패미생물의 성장억제 및 호기성 미생물의 발육을 저해시켜 저장기간을 연장한다고 보고하였는데 본 실험의 경우도 키토산 필름에 의해 산소가 어느 정도 차단되고 저장중 오염도가 적어 제품 (P)의 경우가 (C)보다 저장중 생균수의 증가율이 낮았다고 생각된다.

TMAO(trimethylamine oxide), TMA(trimethylamine) 및 histamine의 변화: 제조 직후 제품 (C)의 TMAO와 TMA함량은 각각 22.6mg/100g, 4.8mg/100g 이었고, 제품 (P)는 각각 21.0mg/100g, 4.4mg/100g 이었다(Fig. 4). 저장중 제품 (C), (P) 모두 TMAO는 감소한 반면에 TMA는 증가하였으며 그 감소의 폭은 제품 (P)가 작았다. 이는 TMAO에서 TMA를 생성하게 하는 TMAO 환원계 효소 및 세균의 작용이 제품 (P)에서 어느 정도 억제되었기 때문이라 생각된다(池田 등, 1980).

histamine함량은 그림이나 표로 나타내지 않았지만 저장중 약간씩 증가하였으나 저장 20일째에도 제품 (C), (P) 모두 20mg/100g이하로서 일반적으로 알려져있는 histamine중독한계점인 100mg/100g

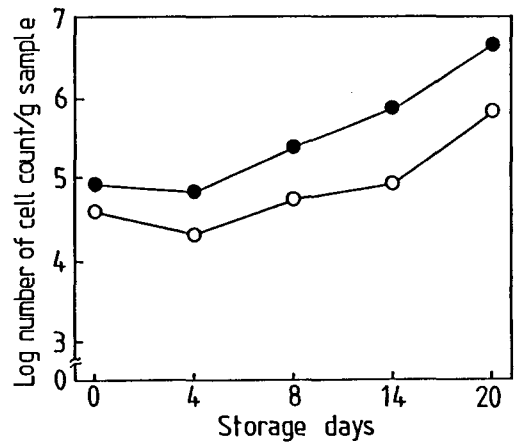


Fig. 3. Changes of viable cell counts in lightly-salted and dried horse mackerel products during storage at 5.0±0.5℃. The symbols are the same as described in legend to Fig. 2.

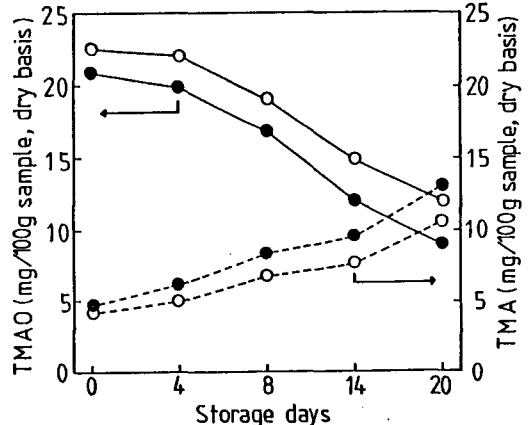


Fig. 4. Changes of TMAO and TMA in lightly-salted and dried horse mackerel products during storage at 5.0±0.5℃. The symbols are the same as described in legend to Fig. 2.

에 훨씬 못미치는 함량이었다. histamine은 고등어와 정어리 같은 적색육어류에 많이 함유되어 있는 histidine이 세균이 생성하는 탈탄산효소의 작용에 의해 생성되는 것으로 5℃정도의 저온에서는 거의 증가하지 않는다고 보고되어 있다(Edmunas와 Eitenmuller, 1975).

핵산관련물질의 변화: 제품의 제조 및 저장중 핵산관련물질의 변화는 Table 3과 같다. 원료 전갱이의 경우 IMP함량이 10.52μmole/g으로 가장 높았다. 제품의 제조나 저장중 ATP, ADP, AMP 및 IMP는 분해되어 감소하였고 inosine과 hypoxanthine은 증가하였으며 그 정도는 제품 (P)가 (C)보다 약간 적었다. 저장 8일째에는 inosine의 함량이 가장 높았으나 14일째에는 hypoxanthine이 많이 축적되어

제품 (C)는 15.67μmole/g, 제품 (P)는 13.24μmole/g으로 그 함량이 가장 많았다.

과산화물값(POV) 및 TBA(thiobarbituric acid)값의 변화: 저장중 제품의 지질산화정도를 알아보기 위해 TBA값 및 과산화물값에 대해 실험하였다 (Fig. 5). TBA값은 제품 (C), (P) 모두 저장중 증가하여 저장 14일째에 최고값에 도달한 다음 그 이후로 감소하는 경향이었고 과산화물값도 TBA값과 비슷한 경향이였다. 제품 (P)가 (C)보다 제조 직후 TBA값이나 과산화물값이 낮았고 저장중 증가폭도 적었다. 이같은 결과로 부터 제품 (P)는 (C)보다 제조 및 저장중 지질산화가 억제됨을 알 수 있었다.

Table 3. Changes of nucleotides and their related compounds in lightly-salted and dried horse mackerel products during storage at 5.0±0.5℃. (μmole/g sample, moisture and salt free basis)

Nucleotides and their related compounds	Raw horse mackerel	Storage days					
		0		8		14	
		C*	P*	C	P	C	P
ATP	0.35	trace	trace	-	-	-	-
ADP	1.22	0.73	0.73	0.15	0.20	-	-
AMP	2.48	1.00	1.02	0.35	0.42	0.01	0.02
IMP	10.52	4.21	4.52	2.98	3.21	1.67	1.85
Inosine	3.03	12.50	11.94	18.48	15.18	9.46	9.09
Hypoxanthine	2.06	3.87	3.02	5.04	4.13	15.67	13.24

*Legends are the same as shown in Fig. 1(C, reference sample; P, chitosan film packed sample).

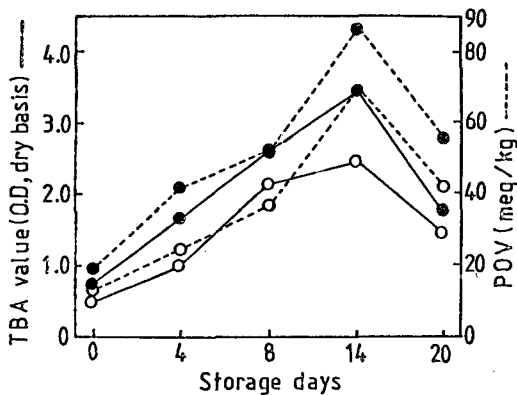


Fig. 5. Changes of thiobarbituric acid(TBA) and peroxide values in lightly-salted and dried horse mackerel products during storage at 5.0±0.5℃. The symbols are the same as described in legend to Fig. 2.

관능검사: 10인의 panel member를 구성하여 저장중 제품의 냄새, 색깔, texture 및 종합평가한 결과는 Table 4와 같다. 제조 직후는 제품 (C)와 (P)는 관능적으로 거의 차이가 없었지만 저장 14일째에는 제품 (C)는 (P)에 비해 모든 면에서 현저하게 품질이 떨어졌음을 알 수 있었고 제품 (P)는 저장 14일째에도 식용가능하였다. 이화학적 및 관능적 평가로 미루어 볼 때 키토산필름포장 후 건조하여 만든 반염건전갱이제품 (P)는 제품 (C)에 비해 품질유지효과가 우수하다는 결론을 얻었다.

요 약

폐기되고 있는 꽃게껍질로 만든 키토산필름의 포장에 의한 반염건전갱이제품의 제조 및 저장중 품질유지에 미치는 영향에 대해 실험하였다.

Table 4. Sensory evaluation of lightly-salted and dried horse mackerel products during storage at 5.0±0.5°C.

Sensory attributes	Mean score*					
	Storage days					
	0		8		14	
	C**	P**	C	P	C	P
Color	4.5	4.5	3.6	3.9	(2.7)	(3.2)
Flavor	4.5	4.5	(3.3)	(3.8)	(2.2)	(3.5)
Texture	4.5	4.6	3.8	4.1	(2.5)	(3.0)
Overall acceptance	4.5	4.5	3.6	4.0	(2.5)	(3.4)

* 1~5 scale: 5, very good; 4, good; 3, acceptable; 2, poor; 1, very poor.

** Legends are the same as shown in Fig. 1(C, reference sample; P, chitosan film packed sample). The significances were 1% of numericals in the parentheses.

대조제품과 키토산필름포장제품의 수분함량은 각각 60.6%, 65.0%로서 키토산필름포장제품의 수분함량이 4.4% 높았다. 저장중 pH, 휘발성염기질소 및 아미노질소의 증가폭은 키토산필름포장제품이 적었다. 생균수는 저장초기에 약간 감소하다가 그 이후로 계속 증가하여 대조제품은 14일째에 $8.0 \times 10^5/g$ 이었으나 키토산필름포장제품은 저장 20일째에도 $7.0 \times 10^5/g$ 이었다. TMAO는 저장중 감소하고 TMA는 증가하는 경향이었고 그 증감의 폭은 키토산필름포장제품이 적었다. TBA값과 과산화물값은 저장중 증가하다가 저장 14일 이후로 감소하였고 증가폭은 키토산필름포장제품이 적었다. 관능검사 결과 저장 14일째에 대조제품은 키토산필름포장제품에 비해 현저히 품질이 떨어졌고 키토산필름포장제품은 저장 14일째에도 식용가능하였다. 이화학적 및 관능적평가로 미루어 보아 키토산필름포장제품은 대조제품에 비해 품질유지면에서 우수하다는 결론을 얻었다.

참 고 문 헌

A. O. A. C. 1975. Official method of analysis, 12ed., Association of official analytical chemist., Washington, D. C., p. 489.
 A. P. H. A. 1970. Recommended procedures for the bacteriological examination of sea water and shellfish, 3rd ed., Am. Pub. Health Assoc. Inc., pp. 17~24.
 Dyer, W. J. 1945. Amines in fish tissue. 1. Colorimetric determination of TMA as the picrate salt. J. Fish. Res. Bd. Canada 6, 351~358.

Edmunas, W. J. and R. R. Eitenmiller. 1975. Effect of storage time and temperature on histamine content and histidine decarboxylase activity of aquatic species. J. Food Sci. 40, 516~519.
 Hashimoto, Y. and T. Okaichi. 1957. On the determination of trimethylamine oxide. A modification of the Dyer method. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 23, 269~272.
 Jaye, M., R. S. Kittaka and Z. T. Ordal. 1962. The effect of temperature and packaging material on the storage life and bacterial flora of ground beef. Food Technol. 16, 95~100.
 Laleye, L. C., B. H. Lee, R. E. Simard, L. Carmichael and R. A. Holley. 1984. Shelf life of vacuum or nitrogen-packed pastrami: Effects of packaging atmospheres, temperature and duration of storage on microflora changes. J. Food. Sci. 49, 827~831.
 Muzzarelli, R. A. A. 1977. Chitin. Pergamon Press, Oxford, pp. 89~94.
 Ryder, J. M. 1985. Determination of ATP and its breakdown in fish muscle by HPLC. J. Agri. Food Chem. 33, 678~680.
 Sasaki, R., M. Fujimaki and S. Odagri. 1953. Chemical studies on TMA in meats- II. On TMA produced from heating of meat. J. Agri. Soc. Japan. 27(7), 424~428.
 Spies, T. R. and D. C. Chamber. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. J. Biol. Chem. 191, 787~797.
 Tarladgis, B. G., B. M. Watts and M. T. Younathan.

1960. A distillation for the quantitative determination on malonaldehyde in rancid foods. J. Am. Oil. Chem. Soc. 37, 44~48.
- 日本藥學會編. 1980. 衛生試驗法注解. 金原出版株式會社, 東京, p. 62.
- 日本厚生省編. 1960. 食品衛生指針 I. 揮發性鹽氣窒素, pp. 30~32.
- 齊藤恒行・内山 均・梅本 滋・河端俊治. 1974. 水産生物化學・食品學實驗書, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 300~305.
- 이응호・구재근・안창범・차용준・오광수. 1984. HPLC에 의한 시판수산건제품의 ATP분해생성물의 신속정량법. 한국수산학회지 17, 368~372.
- 이응호・오광수・안창범・정부길・배유경・하진환. 1987. 고등어 분말수우프의 제조 및 정미성분에 관한 연구. 한국수산학회지 20, 41~51.
- 中山照雄. 1979. 食品の味と香りの尺度. 化學と生物 17, 131~136.
- 池田靜徳・川合眞一郎・坂口守彦・佐藤 守・牧之段保夫・吉中禮二・山本義和. 1980. 魚介類の微量成分. 恒星社厚生閣, pp. 13~17.
-
- 1991년 12월 5일 접수
1992년 1월 18일 수리