

# 可食魚貝肉의 保存과 變質

— 신선한 어육을 소비자에게 공급하기 위해서 —

허 강 준\*

## 1. 어패류의 성분

어육의 성분은 물고기의 종류, 연령, 계절 등에 좌우되지만, 주성분으로는 수분이 67~81%, 단백질이 17.5%~22.5%, 지방이 0.3~9.0%이며, 이 외에 회분도 0.8~1.7% 정도 포함한다. 이들중 지방량은 동일개체에서도 부위에 따라 다른데 참치가 좋은 예로서 등쪽 근육에는 1~2%를 넘지 않지만 배쪽 근육에는 2% 이상이 되는 일도 있다. 보통 지방분의 증가기에는 수분이 감소하고 수분이 증가할 때에는 지방분이 감소하여 양쪽의 합이 대략 80%가 되는 경우가 많다고 한다. 더우기 어체를 동결시킬 때에는 수분의 80%가 0~-5°C에서, 나머지 20%가 -5°C 이하에서 동결하며 전부 동결되는 것은 -30°C 이하를 필요로 한다고 한다.

살아있는 물고기 근육의 pH는 6.8~7.2이고, 어육은 주로 횡문근이고 여기에 약간의 평활근이 들어간다. 어육의 먹을 수 있는 부분은 어종에 따라 다르지만 통상 체중의 30~60%이다. 더우기 어육의 경도를 유지하기 위해 결체적이 있고 이 주성분은 albuminoid에 속하는 elastin과 collagen이다. 어육을 90°C로 가열하면 collagen의 대부분이 gelatin으로 변화되어 용출된다.

### 1) 단백질

어육의 단백질은 포유동물처럼 근원섬유단백질, 근장단백질, 기질단백질로 되어 있다. 근원섬유단백질은 70~80%를 점유하며 이 비율은 포유류보다 많으며 근장단백질은 17~25%이고 기질단백질은 3~5%로 포유동물보다 비율이 적는데 이는 어육이 포유류의 근육보다 연약한 원인 중의 하나이다. 또한 어육단백질의 주된 구성성분인 근원섬유단백질은 포유동물과 비교하면 양적으로는 많지만 불안정하므로 가열, 동결에 의해 변성이 쉽게 일어난다. 근장단백질은 어종에 따라 다르므로 전기영동에 의해 어종의 파악이 가능하다.

어육단백질의 아미노산구성은 어종에 따라 큰 차이는 없으며 영양에 필요한 필수아미노산을 충분히 포함하고 있다. 수산동물의 근육추출물 성분(extractives)은 넓은 의미로는 어육을 끓는 물로 추출해내서 얻어진 성분을 말하지만, 통상적으로는 좁은 의미로 말하는 경우가 많다. 즉, 어육을 끓여서 우려낸 액체 중에서 단백질을 제거한 나머지 유기물, 무기물을 포함하는 물질을 말하며 신선한 어육의 2~5%에 해당된다. 주된 성분은 질소화합물이며 그 추출물의 질소성분에는 taurine, asparagic acid, glutamic acid, proline glycine, alanine, valine, leucine, tyrosine, lysine, histidine, arginine, anserine, carnosine 등이 있으며 그리고 trimethylamine oxide는 상어, 오징어, 크릴새우, 가자미류에, creatine는 상어류, 가자미류, 참돔, 복어, 참고등어, 가다랭이, 다랑어, 방어에 있으며 요소는 특히 상어류에(상어

\* 충북대학교 수의과대학 수의학과 어류질병학 연구실

고기가 사후에 바로 암모니아 냄새가 나는 원인이다) 많으며 inosinic acid는 참돔, 참고등어, 넙치, 참복에 많다.

Trimethylamine oxide(TMAO)는 담수어에서는 볼 수 없다. 해수어에 있는 TMAO는 해수의 침투압에 대해 완충작용을 하는 것으로 생각되지만 해수어의 신선도 저하와 함께 물고기의 독특한 휘발성의 비린내를 내는 것은 이 물질이 이른바 부패세균에 의해 분해되어 trimethylamine으로 변하기 때문이다.

신선한 오징어, 문어, 가리비, 전복, 잉어 등에 많은 adenosine triphosphate(ATP)는 어패류의 사후에, 그 체내에 있는 분해효소의 작용을 받아 ADP, AMP, IMP로 순차적으로 분해되지만 이들 변화는 또한 가역적이다.

이 inosine산은 glutamic acid와 함께 어육의 풍미를 이루는 주성분이다. 그러나 inosine산은 어육내에서 분해되어 inosine 및 hypoxanthine으로 변하기 때문에 선도저하에 의해 어육의 풍미가 소실될 뿐만 아니라 hypoxanthine의 축적에 의해 쓴맛을 나타내게 된다.

또한 이 일련의 변화를 분석해 보면 특히 inosine 이하의 분해과정이 비가역적이기 때문에 이를 이용하여 물고기의 선도를 과학적으로 측정하는 것이 가능하다. 이에 의한 선도판정법은 어패류의 근육에 나오는 휘발성 염기질소를 측정하는 방법에 비해 육질이 변화하는 과정에 미생물에 의한 부패의 결과로서 휘발성 염기질소의 발생 이전의 단계에 나오는 물질을 측정하여 판정하는 것이 되기 때문에 선도판정법으로서 보다 뛰어난 방법이라 할 수 있다.

더구나 상어, 가오리는 근육추출물에 다량의 요소와 trimethyl-amine을 포함하며 이때문에 선도저하시 분해되어 강한 암모니아냄새, 비린내를 풍긴다.

가다랭이, 다랑어, 고등어, 방어 등의 회유어에는 추출물성분의 함량이 많으며 동시에 다량의 histidine이 함유되어 있는데 비해 저생어에는 추출물 성분이 낮으며 glycine, alanine 등의 아미노산 성분이 많다.

## 2) 지방

어육의 지방함량은 낮으며 성질도 포유류와 달라서 불포화지방산이 많아 대개 실온에서 액상이며 또한 산화되기 쉽다. 물고기의 불포화지방산에는 myristoleic acid, palmitoleic acid, gadoleic acid, nervonic acid, arachidonic acid, clupanodonic acid, nishinic acid 등이 있다. 어체에는 중성지방층이 작기 때문에 미생물의 침입이 쉽다. 특히 말항고래에는 뇌 아랫부분에 wax성분이 액상으로 존재하며 상어의 간장내에도 wax성분이 있다. 또한 심해어의 지질중에 wax성분이 다량 포함되어 있으며 이를 사람이 많이 먹으면 설사의 원인이 된다.

물고기의 유지는 쉽게 산화되어 산패취를 내기 쉽기 때문에 수산가공에 있어서 지질의 산화방지가 중요하다. 예를 들어 물고기의 표면에 얼음막을 만들어 효소를 차단하는 grazing도 어체보존방법 중의 하나이다. 과산화물은 독성이 있을 뿐 아니라 갈색 또는 적갈색으로 변색되어 소위 rusting을 일으킨다. 또한 어분의 유지의 과산화물은 악취를 내며 발화성이 있으므로 제조시에 어육으로 부터 될 수 있는 대로 유지분을 제거하는 것이 필요하다.

## 3) 혈합육

어육에는 포유류에서 볼 수 없는 독특한 혈합육이라는 것이 존재한다. 혈합육은 적갈색을 나타내며 대부분의 물고기에 있지만 바다 표면을 활발하게 운동하는 회유어종에 많은 반면, 움직임이 그다지 활발하지 않은 저생어에는 적다. 같은 회유어라도 연어, 송어류에는 그렇게 많지 않지만 정어리, 고등어, 가다랭이, 방어 등에는 특히 많다. 혈합육은 이처럼 어종에 의해서도 연령에 의해서도 변화하며 또한 같은 어종의 경우에도 기류이 오르는 시기에는 많아진다. 일반적으로 혈합육과 보통육의 비율은 혈합육을 100으로 하면 보통육은 정어리에서 135~322, 고등어에서 382~552, 가다랭이는 450~830, 방어가 610, 다랑어가 978 등이며 별상어는 1449나 된

다. 특히 썩치의 근육에 있는 혈합육은 23.3%, 청어는 19.5%이다.

혈합육은 보통육과 비교해서 pH는 보다 산성쪽이며 수분은 약간 적고 조지방이 많다. 또한 비단백체 질소가 적다. 질소의 분포도 일부 달라서 혈합육에는 histidine이 많고 lysine이 적은 경향이 있다. 무기질에 있어서도 혈합육에는 칼륨, 철 등이 많다. 철이 많은 것은 hemoglobin이나 cytochrome C가 많기 때문으로 생각된다. cytochrome은 세포색소이며 세포내 heme 단백질으로서 heme철의 가수(2가, 3가)의 가역적 변화에 의해 산화환원의 기능을 행하며 특히 cytochrome C는 미토콘드리아에 존재하여 세포호흡을 담당하며 헤모글로빈(Hb)과 같이 효소의 운반에 관여하고 있다. 활동성인 어종이 심한 운동을 할 때는 이들이 혈액에 의지하는 산소의 부족을 보충한다고 생각된다. 또한 혈합육에는 비타민 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 등이 많아 가다랭이의 혈합육에 있는 비타민 B<sub>1</sub>의 양은 보통 어육의 10배에 이른다. 혈합육은 연제품 제조시 등의 어육가공을 위해 제거되는 경우가 있다.

#### 4) 약물로서 이용되는 성분

대구의 간유, 채장에서 얻는 인슐린 및 소화효소, 연체동물의 근육으로부터 얻은 taurine, 난소의 여성호르몬, 정소의 남성호르몬, 유문수에서 얻는 가죽제품 제조시의 인공탈회제 원료, 가죽의 젤라틴, 아교, 헤초의 요오드, 요오드칼륨, 복어에서 tetrodotoxin 을 얻을 수 있다. 한편 독성물질로서 복어의 tetrodotoxin, ciguatera에 있는 ciguatoxin, aluterin, ciguaterin, 마비성 조개독인 saxitoxin, 모시조개독인 venerupin, 이 외에 지용성 조개독, nitrosamines, histamine, 난소독(lipoprotein), saurine 등이 알려져 있다.

## 2. 어패류의 변질

살아있을 때의 어획법 및 그후의 취급에 의해 이

후의 선도유지, 어체의 변질이 크게 영향을 받는다. 어획물은 신속하게 죽여 아가미, 내장을 제거하고 냉각, 냉장 혹은 냉동을 하는 것이 원칙이다. 자망(刺網)이나 줄낙시의 경우에 물고기는 그물눈에 머리를 쳐박고 있거나 혹은 낙시바늘을 삼켜버리고 그 후 일정시간 그 상태 그대로 방치된 채로 날뛰어 체력을 소모한 상태로 사망하기 때문에 이러한 방법에 의해 잡히는 물고기들은 어쨌든 선도가 불량하게 되어, 따라서 그후의 보존도 그다지 유효하지 않다. 그러므로 이러한 방법으로 잡는 물고기 혹은 오징어들은 끝까지 살아남는 것이 선도가 좋은 것인 셈이다. 또한 정치망(定置網)에 들어가는 연어, 송어류들은 동시에 끌어올려 배안에서 바로 즉살시키는 것도 선도가 좋은 물고기를 얻을 수 있는 방법이 된다. 또한 대형어는 포획후 배안에서 즉시 해체하여 아가미, 내장을 제거한 후 먹을 수 있는 부위를 얼음덩어리와 함께 보관하거나 염장 혹은 냉장하여 항구에 까지 가지고 가는 것도 어획물의 선도유지에 바람직하다. 또한 선도유지를 위해 항생물질을 사용하는 나라도 있지만 선진국에서는 허락되어 있지 않다. 일본의 경우는 대상어장과 어획방법, 대상어종(어육함, 어육소세지를 포함하는 어육연제품의 원료가 되는 것)을 정하여 이들을 냉장할 때 쓰이는 얼음안에 Chlortetracycline(CTC)을 5ppm 이하 정도 넣는 것은 허락하고 있다. 또한 이 얼음은 붉게 착색하여 다른 얼음과 구별하여 쓰여진다. 하지만 CTC는 어체에 0.1ppm 이하로 남아 있어야 하며 제품에 있어서는 허용되지 않는 등 엄격한 기준이 있다.

어패류의 사후변화는 축육(畜肉)과 같아서 조직중의 여러 효소에 의한 자가소화의 경우와 미생물의 효소작용에 의한 경우가 있다. 그러나 이들은 단독적으로 일어나지 않고 양쪽의 작용이 동시에 일어나 어패류의 변질을 진행시킨다. 특히 어패류가 축육에 비해 부패가 빠른 것은 어패류의 함수량이 많고 조직이 알칼리성이 되기 쉽기 때문이다.

### 1) 경직(Rigor mortis)

어패류의 선도유지의 원리는 축육과 똑같지만 사후강직을 가능한 한 빨리 발현시키고 발현정도를 가능한 한 높게하여 오랫동안 유지하는 것이다. 사후강직은 붉은 살을 가진 생선보다 흰살을 가진 생선에서 신속하며 기아상태에 있던 것이 영양상태가 좋은 것보다 빠르며 따뜻한 곳에 방치된 것이 차가운 곳에 방치한 것보다 빨리 일어난다. 낚시로 잡은 물고기와 트롤어선으로 잡은 물고기를 비교해 보면 후자의 것이 강직이 빨리 일어나며 또한 빨리 소실된다.

체내 글리코겐의 분해는 사후에 바로 시작되며 환경온도가 0°C 이상이 되면 될수록 빨라진다. 강직을 한마디로 말하면 단백질인 actin과 myosin의 작용에 ATP가 관련된 근수축으로 볼 수 있지만 한편 글리코겐의 해당반응(解糖反應)의 결과로 생기는 lactic acid 등에 의한 pH의 저하도 관여한다. 또한 ATP의 분해에 의한 무기인산의 생성도 pH를 저하시키는 한 원인이 된다. 물고기 근육의 살아있을 때의 pH는 7.0±이지만 사후에는 6.2에서 6.5로 내려간다. 사후강직시 pH가 가장 낮을 때의 pH를 최종 pH라고 하며 이것이 낮을수록 어육과 축육의 보존성은 길어진다. 이 pH를 낮추기 위해서는 죽기 직전에 동물체내에 글리코겐을 충분히 보유시켜 두지 않으면 안된다. pH가 내려가면 수분보유성은 떨어지며 근육섬유가 흡수하고 있던 수분을 배출한다. 또한 pH 5.0에서 actomyosin의 응고도 일어난다. 최종 pH가 5.6정도로 떨어지면 근육에 부착해 있던 세균의 발육억제가 일어나며 한편 영양분이 많은 육즙도 잘 나오기 때문에 역으로 미생물의 번식에 좋은 조건이 된다고 할 수 있다. 수산물 중에서 이러한 변화는 회유성 어종인 붉은살 생선이 정착성인 흰살 생선보다 잘 일어나며 조개, 갑각류, 연체동물에서도 변화가 빠르기 때문에 선도가 급격히 떨어지게 된다.

## 2) 자기소화(Autolysis)

사후강직에 뒤이어 일어나는 주요한 변화는 자기

소화이다. 이는 육조직내의 제효소에 의한 분해이며 단백질에 있어서는 protease가 관여하여 근육을 연화시키는 것이다. 근육에 포함된 단백질분해효소는 총괄하여 cathepsin이라고 불리지만 적정 pH가 다른 (pH 5, 7~8, 10) 3종류의 효소가 있다. endopeptidase의 일종으로 분해하는 peptide쇄에 대한 특이성에 따라 cathepsin A, B, C로 세분되며 peptides를 가수분해하여 아미노산을 생성한다. 그래서 이 과정에 근육조직에 부착하고 있던 미생물이 호기적, 혐기적으로 이를 분해한 결과, 근육조직에서 소위 부패현상을 볼 수 있게 되는 것이다.

근육조직중의 지방에는 예를 들어 lipase, phpspholipase 등이 triglyceride, phospholipid 등을 분해한다.

어패류의 사후에서의 근육중의 ATP는 순차적으로 ADP, AMP로 분해되며 특히 어육내에서는 inosinic acid, inosine이 된다. 한편 조기의 근육내에서는 adenosine, inosine-adenine이 된다. 그리고 inosine의 가인산분해, adenine의 탈아미노에 의해 hypoxanthine이 되며 뒤이어 xanthine-oxydase의 작용에 의해 xanthine을 거쳐 요산으로 산화된다.

식육에는 상기과정에서 자기소화를 하여 근육조직이 연화되고 단백질이 각 아미노산으로 분해되는 단계에서, nucleoside는 inosine산, inosine의 단계에서 독특한 풍미를 나타낸다. 즉, 포유류의 근육의 경우에 있어서 소위 성숙단계에 들어가는 것이다. 그러나 어육의 경우에는 다량어와 같은 붉은살 생선을 제외하고 일반적으로 날것으로 먹는 데에는 경직상태가 유지되고 육질이 투명하여 아직 혼탁현상이 일어나지 않은 상태가 가장 좋다. 더우기 근육조직내의 효소작용이 계속되면 nucleoside는 hypoxanthine으로 분해가 계속되어 쓴 맛을 나타내며, 아미노산에는 미생물의 탈탄산효소에 의해 탄산가스과 함께 각 아미노산이 혹은 탈아미노 효소작용에 의해 암모니아와 함께 각 지방산, 페놀, 알코올 등이 그리고 황성분과 결합함으로써 mercaptan, 유화수소 등이 발생한다. 또한 tryptophan의 탈탄산, 탈아미노 반응의 결과 indole, scatol이 발생된다. 즉, 부패

의 단계에 들어가는 것이다.

### 3) 부패

어패류의 변질, 부패에 관여하는 세균류로서 우선 해양세균류를 들 수 있다. 즉, *Vibrio*, *Aeromonas*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Flavobacteria*, *Bacilli*, *Micrococci*, *Coryneforms*, *Photobacteria* 등이 있다. 더우기 각종 아미노산으로부터 아미노산 탈탄산 효소 작용에 의해 아민류를 형성하는 세균은 통상 동물의 소화관 내에 상재하는 *Morganella*(*Proteus morganii*), *Escherichiae*, *Proteae*(*Pro. mirabilis*, *Pro. vulgaris*), *Aerobacter*, *Micrococci*, *Streptococci*, *Lactobacilli*, *Clostridia* 등이 있고 이 외에 병원성을 갖고 있는 *Staphylococcus*, *Shigella*, *Salmonella* 등도 탈탄산효소를 가지고 있다. 해양세균의 대부분은 그 적정발육온도가 저온이기 때문에 저온세균이라고도 불린다. 이에 대해 장내세균총은 중온세균군에 속하는 것이 많다. 그래서 이들 각종 세균류는 각각의 적정발육온도에서 활성이 높다. 예를 들어 *Escherichia coli*는 glutamic acid로부터  $\gamma$ -aminobutyric acid를, histidine에서 histamine을, arginic acid에서 agmatine을, lysine에서 cadaverine을, tyrosine에서 tyramine을 화학적으로 합성한다.

이상의 경우처럼 각 아미노산으로부터 생성되는 각 아민류는 세균의 amine-oxydase의 작용에 의해 소실되지만, 이 효소를 강력하게 생성하는 세균류는 *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Serratia*, *Pseudomonas*, *Micrococci* 등이 있으며 산화하는 amine의 종류가 한정된 세균으로서는 *E. coli*, *Aerobacter*, *Proteus* 등이 알려져 있다. 그리고 또 amine이 있는 세균, 예를 들어 *Achromobacter*에 의한 분해에 대해서 동시에 존재하는 타종의 amine류가 저해효과를 보이는 것도 알려져 있으며 자연계에서의 분해, 생성 및 그 결과로 나오는 물질의 작용은 지극히 복잡하다. 이러한 예의 하나로서 Braekkan과 Boge에 의하면 각종의 다른 물고기(청어, 고등어)의 정소의 추출물 중의 intact protamines이 정소 중의 비타민 B<sub>6</sub>에 대한 생물학적

검정에 이용되는 지표균인 *Saccharomyces carlsbergensis*의 발육을 억제한다고 한다. 또한 배지에 첨가되는 소량의 clupeine sulphate가 *Sac. carlsbergensis* (0.7~0.8  $\mu$ g/ml) 뿐만 아니라 *Lactobacillus. lichmannii*, *Lactobacillus. plantarum*, *Lactobacillus. casei* (5.5 및 10  $\mu$ g)의 발육을 억제한다고 한다. 그러나 본 물질이 1ml당 160  $\mu$ g의 첨가에 의해 *Streptococcus faecalis*는 약간 부분적으로만 발육이 억제되는데 지나지 않으며 *Aspergillus niger*에 대해서는 도리어 발육을 촉진하는 효과를 나타낸다고 한다. 후자의 현상은 protamine이 혹은 어떤 효소적인 작용에 의해 유리아미노산으로 분해되어 일어나는 것이라고 추측되고 있다.

후자에 의해 인식되는 amine은 휘발성 아민이며 ammonia, trimethylamine, putrescine, cadaverine, agmatine 등을 감지하거나 hydrogen sulfide, mercaptan, dimethyldisulfide 등을 감지한다.

해산어류에 들어있는 특유한 성분인 TMAO는 어류의 사후 *Vibrio*, *Achromobacter* 등의 부패세균의 작용에 의해 환원되어 TMA가 된다. 이는 제3 amine 중의 하나이며 어류 특유의 악취인 비린내를 발생시킨다. 이 환원은 빠르게 일어나며 부패초기에 있어서 ammonia보다도 발생속도가 빠르다.

또한 가다랭이, 방어, 참치, 전갱이, 꽂치, 정어리 등에 특히 많이 포함된 histidine은 *Proteus morganii*, *Achromobacter* 등의 부패세균의 탈탄산효소의 작용에 의해 histamine이 된다. 특히 마른 꽂치, 정어리, 전갱이 등을 먹게 되면 자주 발생하는 알레르기성 식중독은 제품내에 비정상적으로 많이 포함된 histamine에 의해 발생한다. 이에 따라 시료 1g 중에 1mg이상 포함된 것은 식품위생상 폐기처분시킨다 (3000ppm 이상이면 식중독을 일으킨다고 한다). 특히 이 경우에는 다른 amine 즉, trimethylamine, agmatine, choline, tyramine 등이 협동하여 이 작용을 증강시킨다고 생각된다. Ienistea에 의하면 사람이 한끼에 섭취하는 histamine 내성의 상한은 70kg 체중의 사람에서 5~6mg이며, 8~40mg이 되면 경미한 중독, 70~1000mg으로 중등도의 장애를,

15004000mg으로 위독하게 된다고 한다.

Histamine은 우리들이 주위에서 일상적으로 섭취하고 있는 통상의 식품중에도 정도의 차는 있지만 인체에 무해한 양을 포함하고 있다. 어류의 껍질, 특히 참치의 껍질이나 살에는 100g 당 1000~4000  $\mu$ g 이나 포함되어 있다. 이는 전술한 것처럼 참치, 청어, 고등어, 전갱이, 정어리, 꽂치 등의 즉, 등푸른 생선은 본래 전구물질인 histidine을 다른 물고기에 비해 다량 가지고 있는 것에 유래한다. 그래서 이 물고기들이 미약한 불쾌한 냄새를 풍길 때 histamine의 양은 체중 100g 중에 적어도 3000  $\mu$ g 이상을 함유하며 특히 이 악취가 자극적이 될 때는 250000  $\mu$ g 에 달한다고 한다. 햇볕에 말린 청어는 그다지 악취를 풍기지 않지만 이것이 입에 들어갈 때 소위 텅은 맛을 내는 것은 꽤 많은 양의 histamine이 생성되어 있다는 증거다.

멸균시킨 통조림의 어육에 histamine이 존재할 가능성도 있지만 histamine은 250g 짜리 통조림일 경우 102°C에서 30분, 116°C에서 90분동안 가열하면 파괴된다고 하므로 살균시의 온도가 amine을 파괴하는데 너무 낮을 경우에는 파괴되지 않고 그대로 남아있게 된다.

Histamine은 histaminase에 의해 파괴되지만 이 효소는 동물의 조직내에 특히 신장과 소장내에 존재한다. 또한 이러한 효소활성은 수종의 그람 음성간균에, 특히 *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Serratia marcescens*, *Preteus vulgaris* 등에, 한편 그람 양성균으로는 *Sarcina flava*, *Clostridium fesseri* 등에서 볼 수 있다. 이와같이 세균은 식품내의 histamine의 생성 혹은 파괴에 관여한다.

다음으로 amine의 독성에 관해서 nitrosamine을 잊어서는 안된다. nitrite와 제2급 혹은 3급 amine은 식품내에서 결합하여 잠재적 발암원 혹은 돌연변이 원성을 가지는 nitrosamine, nitrosomides를 형성할 가능성이 있다. Liener에 의하면  $\text{NaNO}_2$ 를 첨가하여 보존하고 있는 청어어분을 준 포피검송, 소, 양 등에 있어서 1960년대 이후 간의 이상이 인정되었으며, 1964년에는 어분중의 DMNA(dimethylnitrosami-

ne)이 그 원인물질임이 증명되었다. 그리고 그후 이 어분에 존재하는 DMNA은  $\text{NaNO}_2$ 와 어육내에서 자연적으로 발생하는 수종의 methylamines를 주로 하여 dimethylamine, trimethylamine 등과의 결합에 의해 생성되는 것이 확인되었다. 또한 DMNA의 잔존량(5~40ppb)이 혼제한 청어, 고등어 및 소금에 절여 훈연한 청어, 연어, 송어에서 검출되었다. 날것 그대로의 비가공품에서 기껏해야 4ppb 밖에 검출되지 않은 것에 비해 혼제 혹은 질산염 또는 아질산염으로 처리훈연시킨 제품에는 14ppb 이상을 함유하고 있다는 것이다. 특히 훈연처리에는 훈연중의 질소산화물에 의해 아질산염 첨가가 동일한 결과를 가져온다고 한다. 특히 아민과 아질산염을 풍부하게 함유하는 음식물 중에는 DMNA 혹은 다른 nitrosamine 들이 소량 존재할 가능성이 있으며, 이 아질산염이 사람의 위내의 산성환경에서 식품중의 제2, 제3 amine류와 nitrosamines를 형성하는 반응을 할지도 모른다는 사실이 중요한 점이다. 어쨌든 아질산염, 질산염과 아민이 nitrosamines를 형성하는 열쇠가 되는 역할을 하는 것이다.

특히 nitrosamines는 단지 어육제품 내에만 포함되어 있는 것이 아니라 육제품, 유제품 내에도 포함되어 있다. 일본의 경우 식품제품에 발색제로서 질산칼륨, 질산소다, 아질산칼륨 및 아질산소다의 사용을 허가하고 있지만 최종제품에서의 아질산 농도가 1kg당 70mg 이상 존재해서는 안된다. 또한 어육소제지, 햄에도 사용되고 있지만 아질산으로서 잔존량은 1kg당 50g 이하로 억제하며 특히 연어, 송어류의 알젖에 있어서는 1kg당 50mg 이하로 억제하고 있다. 그러나 명란젖에는 사용을 허락하고 있지 않다. 명란젖에는 amine류가 많이 존재하며 nitrosamine도 보다 형성되기 쉽기 때문이다. 또한 해산어류 특히 소금에 절여 말린 생선, 어란에는 제2급 amine으로서 dimethylamine이 매우 많이 포함되어 있다. 더욱이 이들을 먹기 위해 구우면 어육의 종류에 따라서는 DMNA가 10배 이상이나 증가하는 경우도 있다. 구워서 DMNA를 생성되는 전구물질 중 하나는 tri-methylamine oxide라는 것이 확인되었지만 이 이

외의 전구물질도 있다고 한다.

식육제품에 질산염, 아질산염의 첨가를 허락하고 있는 것은 제품에 살아있을 때와 같은 신선한 색조(날고기의 적색은 myoglobin, hemoglobin에 의하며 이들은 소금에 절여 가열하면 갈색으로 변화한다. 이에 대해 notrosomyoglobin은 가열되어도 적색을 유지한다)를 유지함과 동시에 치명률이 높은 보툴리누스균이 식육중에 발육하지 못하도록 하는 효과 때문이다.

DMNA(dimethylnitrosamine)은 이 물질을 취급하는 사람에게도 급성 및 아급성중독과 간경변을 일으킨다고 생각되고 있다. 그래서 랫트, 마우스, 토끼, 기니피크, 개에 있어서 체중 1kg당 20~40mg의 양으로 중대한 간손상을 일으키며 이들 모두를 치사시킨다. 랫트에 있어서 체중 1kg당 25mg을 1회 경구적으로 혹은 복강내로 투여하면 동일한 증후군을 보이며 마우스 및 토끼에는 보다 감수성이 높다. 부검소견에는 간에서 출혈성 소엽중심괴사, 심한 위장출혈, 복강내의 출혈이 인정된다.

DMNA, DENA(diethylnitrosamine), 이외의 다른 nitroso화합물은 앞서 기술한 급성 및 아급성 독성 이외에 발암성이 있으며 이는 마우스, 랫트, 기니피크, 햄스터, 토끼, 원숭이, 송어 등에 있어서 실험적으로 증명되었다.

어떤 세균, 예를 들어 *Streptococcus*, *E. coli*의 어떤 균주는 제2급 아민으로 질산염 혹은 아질산염으로부터 nitrosamines를 합성할 수 있다고 한다. 따라서 어육, 수육(獸肉), 치즈는 많은 amine을 함유하며 여기에 첨가된 초산염 혹은 아질산염으로부터 이들 미생물이 제품내에서 nitrosamine을 형성할 가능성이 있다. nitrosamines은 빛에 매우 민감하므로 자외선에 폭로되거나 특히 강산의 존재하에서 폭로될 경우 쉽게 파괴된다. 지방의 과산화물도 또한 독성이 있다.

이상과 같이 균육의 강직, 자기소화로 시작하는 변질의 종류는 농여진 환경온도가 높으면 높을수록 그 진행속도는 빨라지며 한편 동시에 미생물의 작용도 활발해지며 독성의 출현이나 부패가 빨라진다.

그러므로 자기소화과정 혹은 부패과정을 포착함으로써 고기의 신선도판정, 부패판정 혹은 독성판정을 할 수 있다.

### 3. 어육의 보존과 선도검사

#### 1) 선도의 보존

진행에서 선도보존에 관해서는 조금 언급하였듯이 사후강직을 가능한 한 늦추어 발현시킬 것, 사후강직시의 산성도가 최고도에 달했을 때의 pH를 가능한 한 낮게 할 것 그리고 강직시간을 가능한 한 길게 보전하는 것이 원칙이다. 이를 위해서는 물고기를 어획후 즉시 도살하여 대형어는 아기미와 내장을 제거하고 취급시에는 가능한 한 무균적으로 청결하게 하는 것이 제일이고 다음으로 즉시 냉장·냉동하는 것이다. 특히 어체내의 각 효소의 활성, 부착미생물의 활동을 가능한 한 억제한다. 소위 grazing도 선도보존방법 중의 하나이다. 어체표면의 얼음막이 형성되면 효소를 차단하기 때문에 어체표면에 부착한 호기성 세균의 증식을 억제한다.

냉동시에도 보존되는 중에 어체내의 효소활성, 어체내외의 미생물 특히 저온세균군(*Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, 저온성 *Vibrio* 등), 중온세균군이라도 10°C 이하에서도 발육이 가능한 대장균, 장내구균 등의 발육, 증식이 진행된다.

결국 어체의 선도보존은 냉동이 가장 효과가 있다. 냉동은 신선한 어체를 가능한 한 단시간내에 즉, 냉동속도를 빠르게 함과 동시에 결합수가 결정을 형성하지 않는 최소온도로 냉각하는 것이다. 통상 동결대상물은 팬에 넣어 필요한 물을 공급한 후에 먼저 contact freezer로 -35°C±로 급속완전냉동시킨다. 그후 팬에서 꺼내어 -20°C±의 저장실에서 보존하여 출하를 기다린다. -20°C± 이하의 냉동은 물고기의 지질의 분해후 완전히 정지시킨다. Birdseye는 이미 1929년에 어육에 있어서 근육조직 중에 물이 결정을 형성하기 시작하는 것이 -0.55°C에서 -3.89°C까지 내려가는 온도범위를 최대빙결정생성대라

고 하고 동결에 있어서 이 생성대를 빨리 통과시키는 것이 생성되는 빙결정을 작게 하는 것이라고 보고하였다. 조직중의 빙결정이 크면 클수록 이에 의한 조직의 물리적 손상이 커지고 그 결과 해동후의 육조직의 씹히는 감촉, 탄력성, 맛 등이 관계할 뿐만 아니라 조직구조의 변화에 있어서도 표층에 부착하고 있던 세균의 침입을 용이하게 하기 때문에 결과적으로 부패가 촉진된다. 해동시 나오는 drip의 양이 많아지므로 그 껍질도 맛이 없어지며 역으로 세균에 알맞는 발육증식배지를 제공해주는 셈이 된다. 즉, 해동육에 있어서 선도저하가 비교적 빠르며 동시에 근육조직의 자기소화에 의한 화학적 분해산물과 동결에 의한 근육조직의 물리적 손상은 세균증식의 조장원인이 된다.

냉동에 의해 병원균과 다른 세균들은 발육이 억제된다. 그러나 저온세균군 중에서는  $-8^{\circ}\text{C}$  정도에서도 발육하는 것이 있다.  $-10^{\circ}\text{C}$  이하에서 증식가능한 미생물(세균, 곰팡이)가 있으며  $-34^{\circ}\text{C}$ 에서 발육한 효모나  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 발육한 세균,  $-12^{\circ}\text{C}$ 에서 발육한 곰팡이도 있다고 한다. 그렇다고는 하지만 저온에서 미생물이 발육하는 데에는 그 기질의 구성성분, pH, 수분활성 등이 관계하며 낮은 pH나 낮은 수분활성은 저온에서 발육하는 미생물의 능력을 감소시킨다.

미생물세포를 동결시키면 미생물자체가 완전히 동결될 뿐 아니라 자유수를 빼앗겨 건조상태가 되어 생존한다고 한다. 미생물을 장기보존하기 위해 동결보존을 행하는 것은 이러한 원리를 이용한 것이다. 그러나 실제로 각 식품류를 동결보존할 때 이에 부착되어 있는 세균류는 냉동중에 각각의 저항성에 차이가 있으며 특히 병원성 세균의 저항성은 약해서 수가 감소한다. 냉동작용에 의한 세균의 사멸은 초저온에 의한 세포내의 결합수의 이상에 의한 것 뿐만 아니라 동결에 의한 세포구조의 기계적 파괴, 그 외에 의한 것이 아닌가 하고 보는 시각도 있다.

한편 세포의 'cold shock'이라고 불리는 현상은 *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium*, *Aerobacter aerogenes*, *Serratia marcescens* 등 그람

음성균에 대해 보고되어 있다. 'cold shock'이라고 하는 것은 세균의 발육기중 log phase에 이들 세균류가 급속히 냉각되면 이들 대부분이 사멸(소수만이 생존)하는 현상이다. 그람양성균은 cold shock에 대해 감수성이 없다고 생각되지만 이유는 확실하지 않다. 또한 같은 *E. coli*에서도 정상기의 세포는 영향을 받지 않는다는 사실이 확실히 밝혀져 있다.

특히 동결에 의한 세균의 cold shock은 저온세균군에 있어서보다 고온세균군이나 증온세균군에 있어서 현저하다고 생각되며 또한 급속동결이 완만동결과 비교해서 보다 많은 세균이 사멸하며  $-2^{\circ}\text{C}$ 와  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 동결상태는 세균사멸속도가  $-2^{\circ}\text{C}$  쪽이 훨씬 빠르다고 한다. 최근 그람양성균인 *Bacillus subtilis*에도 이러한 cold shock에 의한 사멸이 보고되고 있다.

동결상태에 있어서 세균의 저항성(생존성)은 균의 종류나 균주에 의해서도 다르다. 그람양성간균류는 음성세균류에 비해 동결에 저항성이 강하고 오래 생존한다(따라서 냉동식품류의 세균오염지표균으로서 대장균군보다도 장구균군 쪽이 좋다). 식중독 원인균으로서 항상 수위를 차지하는 *Vibrio parahaemolyticus*는 냉동식품 중에서 빨리 사멸되는 경우가 많고 *Salmonella*, *Staphylococcus*나 식물형 *Clostridia*보다 동결에 대해서 저항력이 약하다. 특히 동력후에도 생존한 세균류는 동결상태에서 저장이 계속되면 점차 사멸한다. 그러나 아포 혹은 생산되는 독소, 예를 들어 *Staphylococcus*, *Clostridium*의 enterotoxin, botulinus toxin 등은 저온에서 그다지 사멸하지 않고 불활화되는 일도 없다.

저온에 의해 세균도 볼 수 없고 육조직내에 효소들의 활성도 소실된다. 동결에 이르지 않아도  $0^{\circ}\text{C}$  가까이 저온에 노출되면 활성을 잃는다. 소위 cold inactivation 라고 불리우는 현상을 보이는 효소가 몇가지 알려져 있는데 이에 ATPase, pyruvate carboxylase, argi-nosuccinase 등이 있다. 이들은 저온에 의해 분리, 활성소실 등이 인정되고 있으며 ATPase의 분리는 가온에 의해 활성이 회복된다. 또한 glycogen phosphorylase,  $17\beta$ -hydroxysteroid de-



hydrogenase는 저온에 의한 활성소실과 함께 분자가 서로 합쳐져서 회합체가 형성된다고 한다. 또한 glutamic acid dehydrogenase는 활성저하와 함께 pyridoxal phosphate를 포함하는 보효소가 유리되는 것 같다.

이와같이 저온에 의한 불활화의 경우 어느 경우에도 크건 작건 단백질의 고차구조의 변화가 일어난다. 그러나 이런 경우 가장 특징적인 것은 대개 모든 경우에 수분 또는 수습분 20~40°C에 방치함으로써 구조, 기능을 회복한다. 즉 가역적 변성인 것이다.

이상과 같은 사실로부터 세균학적으로도 물론이지만 냉동식품에는 이미 선도가 떨어진 것 혹은 심하게 세균오염이 일어난 것은 아무리 냉동해도 진정한 냉동보존의 목적을 달성할 수 없을 뿐 아니라 또한 냉동식품을 해동한 후에 다시 냉동하거나 특히 이러한 일을 반복하는 것은 절대로 금물이다. 해동한 냉동식품류는 같은 종류의 동결하지 않은 신선한 식품과 비교하여 선도저하가 보다 빠르며 또한 보다 부패되기 쉽기 때문이다.

마지막으로 한마디 덧붙이고 싶은 것은 냉동보존실의 위생관리에 있어서 냉동식품 특히 대형의 포유동물의 지육(枝肉)을 겹쳐 쌓아서 장기간 보존하는 것은 바람직하지 않다. 보존중의 육조직의 효소작용이 진행되어 이 때문에 조직내 온도가 높아지고 그 결과 점차 효소작용이 활발해진다. 또한 만일 혐기성균이 포함되어 있으면 이들의 작용을 유발시키는 결과를 낳기 때문이다.

다음으로 효모, 곰팡이류에 저온에 강한 것이 있으며 이들이 냉동식품에는 물론이고 냉동실 천정, 벽 등에도 많이 있는 예를 볼 수 있다. 이 냉동실보다 온도, 습도가 높은 예비실에 있어서 특히 곰팡이류의 발육이 현저하다 이에 따라 입수한 식품류의 품질관리 및 보관실 내부의 천정에 항상 신경을 써야 한다.

## 2) 선도검사

어육의 선도를 판정하는 방법으로서 관능검사(organoleptic inspection, 사람의 오감에 의한 검사), 이학적 판정법, 세균학적 판정법, 화학적 판정법, 조직학적 판정법 등이 있다.

### ① 관능검사

강직의 유무, 두부, 아가미, 표피, 구간(軀幹), 복부 등의 상태를 조사한다. 선도가 좋은 것은 전체가 편처럼 강직되어 있고 눈이 맑고 동공과 각막의 흑백의 한계가 명료하며 contrast가 뚜렷하다. 이와는 반대로 각막이 백탁되어 있거나 충혈되어 있거나 한 것은 선도불량이다.

아가미는 선홍색을 보이며 악취를 풍기지 않으며 표피는 광택이 있어 신선해 보이며 비늘의 탈락, 점액의 부착도 없으며 불쾌한 냄새가 없는 것, 구간이 단단하며 손끝으로 눌러보아 탄력성이 있는 것, 복부는 팽만되어 있지 않고 항문에서 내용물 유출이 없는 것 등은 선도가 좋다고 판정해도 좋다.

이 방법에는 검사자에 따라 차이가 약간 있지만 간단하고 쉽기 때문에 도매시장 등의 현장에서 신속하게 대량처리를 하는데에 현재에도 큰 역할을 담당하고 있다. 그러나 지금의 유통과정에서 볼 수 있는 것처럼 한마리 통째로 뿐만 아니라 토막낸 상태로 또한 팩통조림으로서 또한 냉동상태로 진열되는 상황에서는 약간의 문제가 있다.

### ② 이학적 검사

근육조직 구조의 경도, 탄력성, 전기저항 외에 근육침출액에 있어서 표면장력, 굴절율, 점도 등의 측정이다.

### ③ 세균학적 검사

이 방법은 선도검사라기 보다는 오히려 오염지표로서 활용된다. 직접 세균을 취급하는 것에는 균수 특히 저온세균균수의 측정, 대장균균수, 장구균수의 측정, 대장균 유무검사 등이 있다.

다음으로 세균의 직접증명이 아닌 간접적 증명법으로서 세균활성에 의한 검사가 있다. 세균의 cata-

lase, peroxidase 등 효소의 분해력의 검사에 의한 것, methylene blue, resazurin, tetrazolinum chloride(TTC) 등의 색소의 환원력에 의한 것이 있다. 이외에 초산염(NO<sub>3</sub>, nitrate)에 대한 환원력의 측정이 있다.

#### ④ 화학적 검사

##### 가) K측정치

각종 선도검사중, 또한 종래부터 행해져 온 화학적 검사중 이미 사후강직중에 일어나고 있는 nucleoside의 변화를 기본으로 한 어류선도판정항수 K치의 산출이 가장 조기의 판정법이다.

K치는 다음 식에 의해 산출된다.

$$K\text{치}(\%) = \frac{HxR+Hx}{ATP+ADP+AMP+IMP+HxR+Hx} \times 100$$

ATP부터 IMP까지 nucleoside가 어육중의 주성분인 동안에는 선도가 좋지만 HxR(inosine) 혹은 Hx(hypoxanthine)의 증가와 더불어 선도가 저하한다. 즉, 이 K치는 낮으면 낮을수록 선도가 양호하다는 것을 의미한다. 죽은 직후의 어육은 K치가 5% 전후이다. 50%까지가 한계이고 60~80%까지도 증대할 것은 선도불량이며 부패도 시작된다. 특히 어종에 따라서 선도저하속도가 차이가 있다. 도미, 넙치, 방어는 느리며 대구, 가다랭이는 빠르다. 또한 냉동어에는 냉동중 K치의 변화가 일어나지 않는다.

ATP → ADP → AMP(adenisine monophosphate, adenylic acid) → IMP(inosine monophosphate, inosinic acid) → HxR → Hx → 의 변화는 해수어, 담수어 모두에서 또한 어떠한 어육(새, 포유류 등의 척추동물에 있어서도 동일하다)에서도 동일한 패턴이다. 특히 무척추동물인 오징어, 문어, 조개에도 ATP → ADP → AMP → A<sub>D</sub>R(adenosine) → HxR → Hx → 의 패턴이다. hypoxanthine은 생체중에서 adenine의 탈아미노나 inosine의 인산첨가분해에 의해 생성되며 특히 xathineoxydase의 작용에 의해 xanthine을 거쳐 요산(uric acid)까지 산화된다.

##### 나) pH 측정치

종래에 폭넓게 쓰이던 방법이다. 현재에는 유리전극을 직접 피검체내에 삽입하여 측정할 수 있는 pH meter가 개발되어 있다. 어육의 pH치는 흰살생선과 붉은살 생선에서도 차이가 있으며 각각 신선한 흰살생선의 근육이 6.5±, 붉은살 생선의 근육이 6.0±으로 후자가 낮게 나온다. 또한 어종간에서도 차이가 있어서 상어고기와 같이 원래 요소가 많은 것은 보통 물고기보다 측정치가 높다. 선도정도에 따른 차이가 명료하지 않는 경우도 있으며 어획직후의 tiger black shrimp의 머리와 내장을 떼어낸 껍질 채로의 근육에 있어서 28~29°C의 실온에 방치해서 경시적으로 그 pH를 측정하지만 새우껍질에 갈색, 흑색의 반점이 있고 관능검사서 식용부적합으로 판정된 단계에서도 pH치에는 명확한 변동을 인정할 수 없는 경우도 있다.

특히 어육의 pH는 사후 차차 낮아지며 극단적으로 산성이 된후에 다시 상승하는 것을 미리 알고 있을 필요가 있다. pH는 냉동어에서도 큰 차이가 없지만 가공품의 경우에 가열에 의해 단백질의 pH치가 중성에 가까워지는 경향이 있다. 또한 연계품에도 선도저하에 의해 pH차가 낮아지며 4.5까지 도달하는 경우도 있다. 그리고 부패의 진행과 함께 알칼리성이 된다.

##### 다) 휘발성 염기질소 측정과 그밖의 방법

Nucleoside의 변화가 가역적인 단계를 마친 이후부터 생산되는 많은 생성물을 얻어내어 선도판정의 단서로 하려는 방법중에 휘발성 염기질소 측정이 있다. 정량법으로서 실험적으로 증류법, 통기법이 있지만 현장에서 간단하고 신속한 방법으로서 Conway의 미량확산법이 있다. 이에 따르면 신선육에서 5~10mg%, 보통선도의 어육에서 15~25mg%, 부패초기에 30~40mg%, 부패어육에서 50mg% (50mg N/100g) 이상 발견된다. 단 어종, 어획법에 따라서도 상이하며 상어고기에는 요소분해에 의해 50mg%가 보통이다. 저인망, 트롤망법으로는 물고기의 행동이 난폭해지므로 사후 경과시간이 짧아지며 암모니아도 증식하게 된다.

이외에 ammonia-N, TMA(trimethylamine)의 단독 측정이나, histamine, indole, H<sub>2</sub>S 등의 측정에 의한 방법도 있다. 또한 승홍침전반응도 시험되고 있다.

㉔ 조직학적 검사

어육의 조직절편표본을 만들고 이를 여러 종류의 염색법으로 염색한 후 그 조직소견의 변화에 의해 선도를 판정한다.

“Veterinarian Oath”



“따뜻한 가슴을 가진 수의사”

살아있음을 느낍니다  
따뜻한 체온으로,  
힘찬 심장의 박동으로...

그리고 나는 쓰러진 가축을 일으켜 세우는  
수의사임으로 서칼세를 처방합니다.  
함께 일어서서 푸른 미래를 향하고자...



수의사의 권위와 품위를 존중하는  
주식회사 과학축산  
수신자부담 080-023-2361  
전화서비스

