

## 복어 통조림 제조 및 저장 안정성

김동수 · 조미라 · 안 홍\* · 김현대\*\*

경성대학교 식품공학과, \*대구보건대학 보건식품조리과, \*\*동부산대학 동남식품개발(주)

### The Preparation of Canned Pufferfish and Its Keeping Stability

Dong-Soo Kim, Mi-Ra Cho, Hong Ahn\* and Hyun-Dae Kim\*\*

Dept. of Food Science & Technology, Kyungsung University, Pusan 608-736, Korea

\* Dept. of Health Food, Daegu Health College, Daegu 702-722, Korea

\*\* Dong Nam Food Develop. Co., Dong Pusan College, Pusan 612-084, Korea

#### Abstract

This study was designed to investigate the preparation of canned pufferfish and its quality during storage at  $4^{\circ}\text{C} \pm 0.5$  and  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ . The proximate compositions of the raw pufferfish were moisture 77.8%, protein 17.1% and lipid 3.7%, and those of the canned pufferfish were moisture 77.0%, protein 18.4% and lipid 3.3%. After the preparation of canned pufferfish there were no significant changes. During storage at  $4^{\circ}\text{C} \pm 0.5$  and  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ , the amino nitrogen( $\text{NH}_2\text{-N}$ ) contents and acid value(AV) in both the raw and canned pufferfish revealed little difference. The volatile basic nitrogen(VBN) contents in the raw and canned pufferfish were in the range of 10.7mg/100g~19.2mg/100g, and had no change during storage. Viable cell counts of the canned pufferfish had no change during storage at  $4^{\circ}\text{C} \pm 0.5$  and  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ . The toxicity was below 2MU/g in the raw pufferfish, and it was also nontoxic in the canned pufferfish during storage.

Key words : canned pufferfish, storage, toxicity.

#### 서 론

현재 국내 통조림 시장은 그 수요가 해마다 감소함에 따라 새로운 제품의 개발을 통한 통조림 산업의 활성화가 시급히 요구되고 있다. 전통적으로 우리의 생활에 큰 비중을 차지하고 있는 수산물도 여러 형태로 가공되어 시판되고 있는데 이 가운데 가장 대표적인 것이 통조림 가공품으로, 이는 일반적으로 보존성, 편의성, 위생성 및 제품의 풍미성 등 많은 장점을 지니고 있다. 이러한 통조림은 '60년대에 이미 미국, 유럽, 일본 등지에서 대중화 되어 오던 가공식품이었으나, 그 당시 우리 나라에서는 통조림 제품의 소비자 가격이 높아 활발히 산업화되지는 못하였고, 1980년대 초 이후가 되어서야 국민소득이 증가되고 건강, 영양학적면에 소비자의 관심이 증대되어 비로소 가다랑

어를 이용한 참치 통조림이 시판되었다. 그 후 생산량이 1988년에서 1991년까지 연평균 62%라는 고속 성장을 이루어 절정기를 맞았으나, 1993년부터는 수요 감소로 돌아섰다. 현재까지 수산물 통조림<sup>1)</sup>으로는 고등어, 정어리, 꽂치, 굴, 홍합, 참치 등을 원료로 한 것이 주종을 이루고 있는데, 이들 통조림 제조에 대한 저장조건 및 저장 안정성, 그 밖의 연구 자료들은 많이 보고<sup>2~6)</sup>되어 있는 편이다. 즉, 이들 연구로는 고등어<sup>2)</sup>, 정어리<sup>3)</sup>, 꽂치통조림<sup>4)</sup>의 가공 및 저장 안정성, 통조림 저장 중의 histamine 함량에 관한 보고 등이 있고, 굴<sup>5,6)</sup>, 홍합<sup>7)</sup>과 같은 패육(貝肉)통조림의 경우도 저장처리조건, 변색 방지 및 살균처리 조건에 관하여 연구된 바가 있으며, 참치 통조림 역시 향미물질 분석<sup>8)</sup> 및 저장 온도에 따른 품질안정성<sup>9)</sup> 등에 관하여 보고되어 있다. 또한, 현재 시판되고 있는 통조림의

\* Corresponding author : Dong-Soo Kim

가공형태<sup>1)</sup>는 정제염과 물이 첨가된 보일드(水煮) 통조림, 간장과 설탕을 가미한 가미(加味) 통조림, 훈제 후 캔에 살재입한 훈제(燻製) 통조림, 식물유와 함께 넣은 유청(油淸) 통조림, 어묵 및 어단(fish ball) 등의 연제품을 이용한 연제품(煉製品) 통조림 등이 있다. 그런데 이러한 수산물 통조림 가운데 복어를 원료어로 이용한 통조림에 대하여는 아직 연구되어 있지 않다. 한편, 통조림의 원료어로서 이용되고 있지 않은 어종 중의 하나인 복어류는 우리나라 연근해에 약 30여 종이 서식하고 있는 것으로 알려져 있으며<sup>10)</sup>, 단일 어종으로는 보기 드물게 최근 그 수요가 1년에 3,800M/T 이상이나 되어 약 일억불 가량의 시장이 형성<sup>11,12)</sup>되어 있는 인기 있는 어종으로서 그 위치를 확보하고 있다. 조 등<sup>13)</sup>의 보고에 의하면, 까치복의 경우 IMP (inosine monophosphate)가 전 핵산관련물질에 대하여 39.6%를 차지할 정도로 식미가 우수하며, 복어 열수추출물은 숙취해독에 효과가 있으며<sup>14,15)</sup> 고도 불포화 지방산인 복어의 지질성분에는 EPA(eicosapentaenoic acid)와 DHA (docosahexaenoic acid)가 비교적 많이 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다. 이와 같이 복어는 그 맛이 독특하며 영양학적으로 뛰어난 어종임에도 불구하고, 대부분 복국, 복어회 등과 같이 단순한 조리 식품으로만 이용되고 있어 복어를 이용한 다양한 가공품의 개발은 소비자들의 새로운 요구에 크게 부합된 것으로 생각된다.

복어는 강력한 자연독의 하나인 복어독(tetrodotoxin)<sup>16)</sup>을 지니고 있어 대량 생산을 위한 산업화는 위생적으로 안전성을 확립하는 문제가 중요하다. 현재 식용복어로 분류되어 있는 은복의 경우 근육과 껍질이 무독한 것으로 알려져 있다. Tsubone 등<sup>17)</sup>의 보고에 의하면 생복어의 경우 그 독력이 1,270 MU/g이었으나, 100~104°C에서 120분간 가열하였을 경우에는 그 독력이 5 MU/g 이하로 떨어졌다. 이와 같이 가열처리 중 독력이 감소하는 요인은 TTX가 anh-TTX (비독성, TTX의 1/500) 및 TDA 등으로 변화하기 때문인 것<sup>18)</sup>으로 알려져 있다. 따라서 이러한 연구 결과로 미루어 보아, 복어통조림 제조 중 감독현상은 뚜렷하게 나타나며, 특히 무독 복어의 경우는 그 안전성이 매우 높을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 새로운 수산물 통조림을 개발하기 위한 목적으로 인기 어종인 복어류 가운데 은복을 시료로 하여 통조림을 제조하였고, 저장 중의 품질 안정성 및 독성의 잔존여부를 조사하였다. 또한 복어의 맛에 관련된 주요 정미성분을 밝히기 위하여 핵산관련 물질 및 유리 아미노산 조성을 분석 검토하였

다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

시료어로 사용한 복어는 부산 자갈치 신동아 시장에서 선도가 양호한 냉동 은복(*Lagocephalus wheeleri*, 체장 : 25~32cm, 체중 : 200~420g) 30개체를 구입하여 실험에 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 복어통조림의 제조 및 저장

시료어를 흐르는 물에서 해동하고, 근육만 채취하여 10°C 이하로 유지시킨 3% 염수에 20분간 침지시켰다. 담수에 씻은 후, 10cm 크기로 토막내어 430~440g으로 하여 7호관 통조림 용기에 담고, 2% 식염수를 넣은 다음 통조림을 95°C에서 10분간 가열 탈기하여 밀봉하였다. 가열살균은 열수순환식 레토르트를 사용하여 121°C에서 20분간 하였고, 제조된 복어 통조림 제품은 각각 상온(25±0.5°C)과 냉장(4±0.5°C)에서 120일간 저장하면서 한 개씩 개봉하여 액즙과 육을 혼합 마쇄하여 실험에 사용하였다.

#### 2) 일반성분의 측정

생시료와 통조림을 식품공전<sup>19)</sup>에 따라 수분은 105°C 상압가열건조법, 조단백질은 Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 건식회화법으로 측정하였다.

#### 3) 휘발성 염기질소(VBN, volatile basic nitrogen) 측정

VBN은 Conway unit를 사용하는 미량확산법<sup>20)</sup> 및 山形<sup>21)</sup>의 방법을 일부 개량한 安 등<sup>22)</sup>의 방법으로 측정하였다. 즉, 시료 10 g에 증류수 50 ml를 가하여 침출시킨 다음, 20% TCA 10 ml를 가하여 방치한 후 동양여지(NO.5A)로 여과하였다. 다시 그 잔사를 모아 원심 분리시킨 후 그 상등액을 합쳐 공시액으로 사용하였다. Conway unit에 넣고 방치 후 N/70-Ba(OH)<sub>2</sub>로서 적정하였다. 이 때 공시대조구도 같은 방법으로 실시하였다.

#### 4) 아미노 질소(NH<sub>2</sub>-N)의 정량

Spies와 Chamber의 방법<sup>23)</sup>으로 정량하였다. 즉, 시료 5 g을 충분히 마쇄 균질화한 다음, 75% 에틸알콜을 가하여 교반하고 총량을 25 ml로 정용하였다. 이

중 5 ml를 취하여 원심분리시켜 상층액을 얻은 다음 620 nm에서 흡광도를 측정하고, 표준곡선으로부터 NH<sub>2</sub>-N량을 산출하여 mg/100g을 나타내었다.

5) 산가(AV, acid value)의 측정

산가는 A.O.A.C.법<sup>24)</sup>에 따라 실험하였다. 즉, 시료 5 g을 평취하여 중성의 에탄올과 에테르(1:2, v/v) 혼합액 100 ml을 가하여 녹인 후, 이를 phenolphthalein 액을 지시약으로 하여 엷은 홍색이 30초간 지속될 때까지 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨 용액으로 적정하였다.

6) 생균수 측정 및 가온검사

생균수는 표준한천평판배양법<sup>25)</sup>으로 측정하였다. 또한, 가온검사는 안 등<sup>3)</sup>과 같이 실시하였는데 제조된 복어통조림 제품을 55±1°C의 incubator 속에 3주간 저장하면서 외관 및 개관검사를 행하였다.

7) 독성검사

독성 검사는 일본후생성지정법<sup>26)</sup>에 의하여 실시하였다. 즉, 시료 1 g에 0.1 N acetic acid를 4 ml 취하여 교반한 후 ICR계 mouse(18~20 g)의 복강에 1 ml 주사하여 독력을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 복어 생시료와 통조림 시료의 일반성분

원료복어와 통조림 제품의 일반성분은 Table 1과 같다. 원료복어의 수분함량은 77.8%, 조단백질은 17.1%이었으며, 조지방은 3.7%로 나타났다. 통조림 제품을 개관하여 내용물의 일반조성을 조사한 결과 복어의 수분함량은 77.0%, 조단백질은 18.4%, 조지방은 3.3%로서 생시료와 통조림 시료의 일반성분은 차이가 거의 없는 것으로 보이며, 또한 안 등<sup>3)</sup>이 보고한 정어리의 지방함량이 14.4%라는 것에 비교하여 볼 때, 복어는 저지방 어류의 하나인 것으로 생각된다.

2. 복어 통조림의 저장 안정성

1) 저장 중 휘발성 염기질소(VBN)의 변화

복어 원료어 및 통조림 제조, 저장 중의 휘발성 염기질소의 변화는 Fig. 1에 나타내었다. 휘발성 염기질소는 생시료 10.7 mg/100g에서 제조 직후 19.3 mg/100g으로 다소 증가하였다. 그러나, 저장 30일, 60일, 90일 및 120일째 VBN함량은 상온저장의 경우 각각 21.6 mg/100g, 22.0 mg/100g, 22.0 mg/100g 및 23.3 mg/100g으로서 나타났고, 냉장저장은 20.9 mg/100g, 20.9 mg/100g, 21.5 mg/100g 및 21.9 mg/100g으로 저장 중 큰 변화는 나타나지 않았다. 저장 중에 휘발성 염기질소가 증가하는 것은 저장 중, 제품 중의 인지질 산화에 의해 생성되는 트리메틸아민이나 제조시 생성된 암모니아가 저장기간 동안 조금씩 제품의 액즙에 녹아 들어가기 때문인 것<sup>29)</sup>으로 알려져 있다. 그러나, 본 시료의 상온 및 냉장 저장기간 중에는 이러한 요인에 의한 VBN함량 변화는 그 영향이 크지 않은 것으로 생각된다.

2) 아미노 질소(NH<sub>2</sub>-N)

복어 통조림 제조 및 저장 중의 아미노 질소의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 아미노질소 함량은 생시료일 때 14.0 mg/100g이었고, 제조 직후는 15.2 mg/100g으로 다소 증가하였다. 저장 30일, 60일, 90일 및 120일째

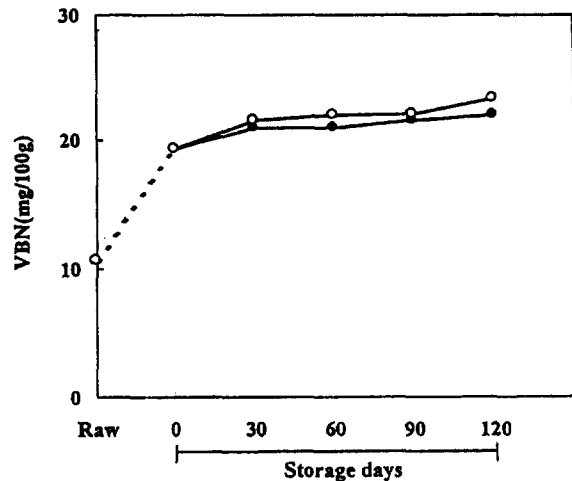


Fig. 1. Changes in the VBN content of canned pufferfish during storage. ○ : 25±0.5°C, ● : 4±0.5°C.

Table 1. Proximate compositions of the raw and canned pufferfish

(g/100g)

	Moisture	Crude Protein	Crude lipid	Crude ash
Raw fish	77.8	17.1	3.7	1.1
Canned fish	77.0	18.4	3.3	1.1

아미노질소 함량은 냉장저장의 경우 각각 16.3 mg/100g, 16.6 mg/100g, 17.2 mg/100g 및 17.4 mg/100g 이며, 상온저장의 경우 각각 16.9 mg/100g, 17.2 mg/100g, 17.6 mg/100g 및 18.1 mg/100g으로 나타났는데, 이들 모두 매우 적은 양으로 조금씩 증가하는 경향이었으나, 큰 차이는 없었다.

3) 산가(Acid value)

통조림 제조 및 저장 중 산가의 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 생시료의 산가는 1.4 KOH mg/g이었고, 제조 직후는 1.5 KOH mg/g이었다. 또한 저장 30일, 60

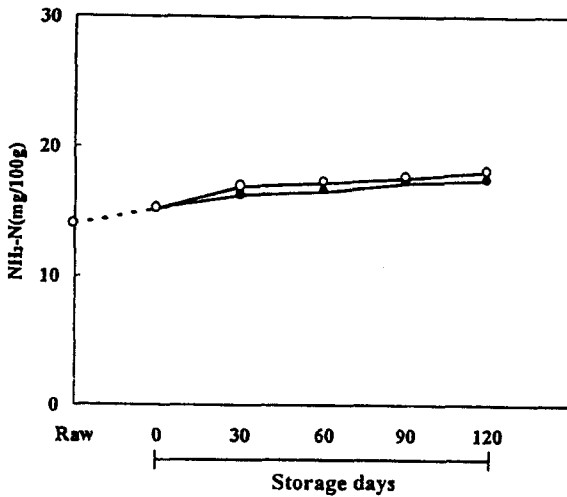


Fig. 2. Changes in the amino nitrogen contents of canned pufferfish during storage. ○ : 25±0.5°C, ● : 4±0.5°C.

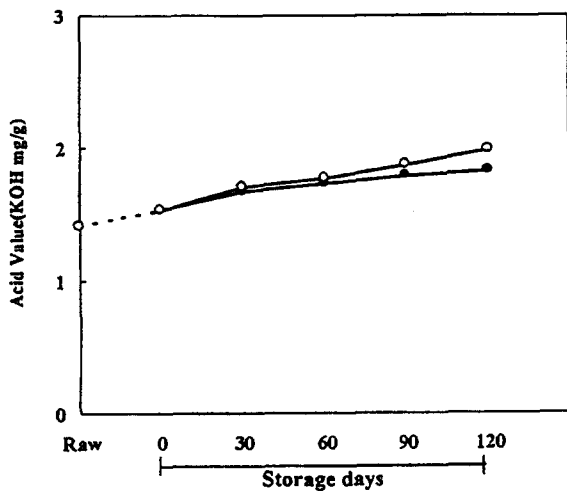


Fig. 3. Changes in the acid value of the canned pufferfish during storage. ○ : 25±0.5°C, ● : 4±0.5°C.

일, 90일 및 120일째 산가의 함량은 냉장저장의 경우 각각 1.7 KOH mg/g, 1.7 KOH mg/g, 1.8 KOH mg/g 및 1.8 KOH mg/g이었고, 상온저장은 각각 1.7 KOH mg/g, 1.8 KOH mg/g, 1.9 KOH mg/g 및 2.0 KOH mg/g으로서 서서히 증가하는 경향을 나타내었다.

4) 가온검사와 저장 중 생균수의 변화

제조된 북어 통조림 제품을 55±1°C의 incubator 속에서 3주간 저장하면서 생균수를 측정하고 동시에 외관 및 개관검사를 실시한 결과 Table 2와 같이 생균수는 음성이었으며, 외관이나 개관검사에서도 아무런 이상이 없었다. 그리고 Table 3에 나타난 바와 같이 상온 및 냉장에서 120일까지 저장하는 동안 제품 중의 생균수는 음성이었다. 한편, 안 등<sup>3)</sup>은 정어리 통조림 및 레트로토파우치 제품에서 저장 중 생균수와 가온검사를 실시한 결과 모두 음성으로 나타났다고 보고했고, 이 등<sup>5)</sup>의 굴 통조림의 품질개선에 관한 연구와 조 등<sup>9)</sup>의 면실유 첨가 참치통조림에 대한 보고에서도 저장 중 생균수와 가온검사 역시, 음성으로 나타났다고 보고한 바 있다. 본 실험에서도 이들과 비슷한 살균 조건(121°C, 20분)에서 살균하여 모두 음성으로 나타났다.

5) 독성검사

은복을 원료로 통조림을 제조하여 120일간 저장하면서 mouse assay 한 결과를 Table 4에 나타내었다. 생시료의 근육에서는 2 MU/g이하이었으나, 통조림 제조 및 저장 중에는 독력이 검출되지 않았다. 한편,

Table 2. Viable cell counts of canned pufferfish during storage at 55±1°C

Storage temp.(°C)	Storage days			
	0	7	14	21
55±1	N*	N	N	N

\* : Negative

Table 3. Viable cell counts of canned pufferfish during storage

Storage temp.(°C)	Storage days				
	0	30	60	90	120
25±0.5	N*	N	N	N	N
4±0.5	N	N	N	N	N

\* : Negative

**Table 4. Toxicity of the canned pufferfish during storage** (unit: MU/g)

Storage temp.(°C)	Storage days		
	0	60	120
25±0.5	ND	ND	ND
4±0.5	ND	ND	ND

\* : Not detected by the method of mouse assay.

測 등<sup>18)</sup>은 복어 통조림의 가열살균과정 중 복어독의 검출하는 현상은 TTX가 anh-TTX 및 TDA형태로 순차적으로 구조변화를 일으켜 약독 또는 무독한 것으로 전환된다고 보고한 바 있다. 본 시료 통조림의 경우에도 제조과정 중 그 독력이 감소한 것으로 생각된다.

**요 약**

은복의 일반성분 조성비는 수분함량 77.8%, 조단백질 17.1% 및 조지방 3.7% 이고 복어통조림 제품의 수분함량 77.0%, 조단백질 18.4% 및 조지방 3.3%로 생시료와 통조림시료의 일반성분비는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 복어 원료어와 통조림 제조 저장 중의 휘발성 염기질소, 아미노질소 및 산가의 변화는 매우 적은 변화가 나타났을 뿐 큰 차이는 없었다. 즉, 휘발성염기질소는 생시료 10.7mg/100g에서 통조림 제조 직후 19.3 mg/100g으로 다소 증가하였으나 저장기간이 증가함에 따라 큰 변화는 없었다. 아미노질소 함량은 생시료일 때 14.0 mg/100g이었고, 제조 직후는 15.2mg/100g으로 다소 증가하였지만, 이것 역시 저장기간이 증가함에 따라 매우 조금씩 증가하는 것으로 나타났다. 생시료의 산가는 1.4mg/KOHmg/g이었고, 제조 직후는 1.5 KOHmg/g으로 서서히 증가하는 경향을 보였다. 또한 상온 및 냉장저장 동안 제품 중 생균수는 음성으로 나타났고, mouse에 대한 독성검사 결과 생시료의 근육에서 2 MU/g 이하로 통조림 제조 및 저장 중에는 독력이 검출되지 않았다.

**참고문헌**

1. 朴榮浩 : 통조림제조법, 형성출판사, p.357 (1996).
2. 姜珍璵, 朴榮浩 : 고등어의 加工 및 貯藏中の 히스타민 생성에 미치는 添加物の 영향, 韓水誌, 17(5), 383 (1984).
3. 安昌範·李應昊·李泰憲·吳光秀 : 정어리 통조림 및 레토르트파우치 제품의 품질 비교, 韓水誌, 19(3), 187

- (1986).
4. 高光倍 : 赤色肉魚類 통조림의 histamine 含量에 關한 연구, 釜山水產大學 碩士學位論文 (1982).
5. 李應昊, 趙舜榮, 鄭秀烈, 車庸準 : 燻液處理에 의한 굴 통조림의 品質改善에 關한 研究, 韓水誌, 16(1), 1 (1983).
6. 盧洛鉉, 成大煥, 梁漢燮, 卞大錫 : 前處理와 貯藏條件이 굴 통조림의 品質에 미치는 影響, 韓水誌, 14(3), 130 (1981).
7. 朴榮浩 : 水產物 통조림의 殺菌條件에 關한 研究, 韓水誌, 17(3), 159 (1984).
8. Kim, M. N. and Lindsay, C. : Origin of flavor compounds in canned tuna and their relation to quality, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 21(6), 731 (1992).
9. Cho, H. D. , Kim, S. H., Lim, J. Y., Han, B. H., Jung, C. G. and Ryu, H. S. : Quality changes of canned tuna in cottonseed oil during storage, *J. Korean Fish. Soc.*, 29(3), 287 (1996).
10. 鄭文基 : 韓國魚圖譜, 一志社, p.604 (1977).
11. Agriculture & Fisheries Statistics Bureau : Statistical yearbook of agriculture forestry and fisheries, 45 (1988).
12. 통계청 : 어업생산량통계, <http://www.nso.go.kr/book/Ka8.htm> (1998).
13. Cho, S. Y., Jeon, J. K., Chung, S. Y., Cha, Y. J. and Lee, E. H. : The taste compounds of yellowfin puffer, *Fugu xarhapterus*, *Bull. Nat. Fish. Univ. Busan*, 22(1), 46 (1983)(in Korean).
14. 김동훈, 김동수, 최종원 : 흰쥐에서 acetaldehyde대사에 미치는 복어 추출물의 영향, *한국영양식량학회지*, 23(2), 187 (1994).
15. 김동훈, 김동수, 최종원 : Alcohol 섭취 쥐에서 alcohol 대사효소계에 미치는 복어추출물의 효과, *한국영양식량학회지*, 23(2), 181 (1994).
16. Fuchi, Y., Morisaki, S., Nagata, T., Shimazaki, K., Noguchi, T., Ohtomo, N. and Hashimoto, K. : Determination of tetrodotoxin in puffer fish and shellfish by high performance liquid chromatography, *J. Food. Hyg.*, 29(5), 306 (1988).
17. Tsubone, N., Fuchi, Y., Morisaki, S., Mizokoshi, T., Shuto, M., Fuhii, M., Yamada, K. and Hayashi, K. : Mechanisms involved in the detoxification of pufferfish liver during the traditional cooking, *J. Food. Hyg.*, 29(5), 561 (1988).
18. 泷祐一, 野口玉雄, 齊藤俊郎, 森崎燈江, 嶋崎晃次, 林 熏, 大友信也, 橋本周久 : フグ肝臟の傳統的調理における減毒機構, *食衛誌*, 29(5), 320 (1988).
19. 韓國食品工業協會: 一般試驗法, 食品公典, p.661(1994).
20. 日本厚生省編 : 揮發性鹽基窒素, 食品衛生指針 I. p.30 (1960).
21. 山形 誠 : 魚肉トリメチルアミノキサイド, トリメチ

- ルミンの微量擴散法による定量, 水産生物化學・食品學實驗書, 恒星社厚生閣, p.282 (1975).
22. Ahn, C. W., Choi, S. A. and Park, Y. H. : Changes in contents of amines in the dark-fleshed fish meat during processing and storage, *Bull. Korean Fish. Soc.*, 12(4), 245 (1979).
23. Spies, T. R. and Chamber, D. C. : Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt, *J. Biol. Chem.*, 191, 787 (1951).
24. A. O. A. C. : Official method of analysis. 16th ed., Assoc. of Offic. Analy. Chem., Washington D.C., p.35 (1995).
25. A. P. H. A. : Recommended procedures for the bacteriological examination of sea water and shellfish. 3rd ed., Am. Pub. Health Assoc. Inc., Broadway, New York, p.19 (1970).
26. 日本食品衛生協會 : フク 毒, 食品衛生検査指針, p.296 (1991).
- 

(2000년 4월 15일 접수)