

碩士學位論文
指導教授 許宗和

오존(Ozone)처리가 어묵의 오염미생물
제거 및 저장성에 미치는 영향

Effects of Ozone Treatment on the Microbial Decontamination
and the Shelf Life of Surimi

慶尙大學校大學院

食品工學科

文 俊 植

1998. 2.

文俊植의

碩士學位論文을 認准함

審 查 委 員

委 員 長

委 員

委 員

慶尙大學校大學院

1998年 2月 日

Summary

The result of ozone water and gas treatment for the storage elevation of the surimi in the market is as the below :

1. The sterilization rate under the condition of the treatment at 4°C, 10°C and 25°C with ozone density 0.9 ppm has shown 2.1×10^3 CFU/ml, 2.4×10^3 CFU/ml and 2.6×10^3 CFU/ml respectively. In case of the treatment at 4°C rather than 25°C showed the sterilization rate higher when treated by ozone.
2. In case of the treatment for 30 minutes and 15 minutes with the ozone density 0.9 ppm, the changed quantity of saturation fat acid was 18.66% by non-treatment, 18.22% by 15-minute treatment and 19.02% by 30-minute treatment, the little increase trends. The changed quantity of non-saturation fat acid has shown 81.69% by non-treatment, 81.15% by 15-minute treatment and 80.76% by 30-minute treatment, the little decrease trends.
3. In case of the low temperature storage of 4°C after ozone treatment, the periods to arrive at 10^6 CFU/ml of the number of the germs in the early stage of change by the microbe has shown about 7-day under non-treatment, about 21 days under ozone treatment and it proved that ozone treatment can extend the periods for arrival at the change standard about

- 14 days more than non-treatment.
4. The periods for arrival at 10^6 CFU/ml of the number of germs which corresponds to the early stage of change showed about 3-day by the treatment of 0 ppm, 6-day in case of PE packing with vacuum 80% after 0.9 ppm treatment and 19-day in case of PE vacuum packing after ozone treatment and it proved that about 16 days can be extended in case of PE vacuum packing after ozone treatment rather than non-treatment.
 5. When treated by the surimi washing liquid in density of 1, 3 and 5 ppm for 60 minutes, COD was 170 ppm just before the treatment while treated in 1, 2 and 5 ppm, COD was 168, 162 and 141 ppm respectively.

When we observe the above results, the storage periods could be extended by storing in the low temperature in vacuum packing of PE and ozone liquid treatment for the storage quality elevation of surimi in the market.

목 차

Summary	3
I. 서론	5
II. 재료 및 방법	5
1. 재료	5
2. 분석법	5
2.1. 일반성분 분석	6
2.2. 아미노산 분석	6
2.3. 지방산 분석	6
2.4. 생균수 측정	6
2.5. 오존 농도 측정	7
2.6. 산화도의 측정	7
2.7. 포장 및 저장	8
2.8. COD분석	8
2.9. 투광도 측정	9
3. 실험장치 및 처리조건	10
3.1. 오존예상처리장치	10
3.2. 오존기상처리장치	11

III. 실험결과	14
1. 온도 및 농도에 따른 오존처리 효과	14
2. 오존처리에 의한 일반성분의 변화	15
3. 오존처리에 의한 아미노산의 변화	19
4. 오존처리에 의한 지방산의 변화	21
5. 오존처리에 의한 TBA가의 변화	22
6. 오존처리 후의 저장 효과	24
7. 포장에 따른 저온저장 효과	25
8. 어묵세척수의 오존처리 효과	28
IV. 결론	30
V. 참고문헌	32

I. 서 론

소비자 의식수준향상으로 인해 식품안전성에 대한 욕구가 증가되고 있으며, 건강 지향적인 식품 선호되고 있다. 이러한 경향에 맞추어 품질관리 측면에서 충분한 열처리가 미흡한 식품에 대한 미생물제어의 중요성은 날로 높아지고 있는 실정이다^{1,2)}. 농수산물의 안전성과 품질을 유지하면서 공장설비, 실내의 환경, 작업자의 위생 및 환경오염방지를 위해 미생물제어가 필요하며, 식품의 가공, 저장, 포장, 유통방법 등의 개선으로 저장성을 높이고 위생과 품질을 확보함으로써 고부가가치를 얻을 수 있는 방안이 요구되고 있다. 또한 주변환경에 유독한 화학물질이 증가함에 따라 살충제, 소독제 등에 대한 안전성과 규제에 대한 관심이 높아지고 있다. 따라서 본 실험에서는 미생물 제어를 위한 방법들 중의 하나로 오존으로 어묵을 처리하여 그 효과를 조사하였다.

오존(Ozone, O₃)은 1840년 Schonbein에 의해 발견되었으며, 1893년 네덜란드에서 상수처리의 소독목적으로 처음 사용되었고, 그의 식품과 의료분야에 널리 사용되고 있다^{3,4,5)}. 오존생성방법은 방전반응을 이용하여 산소에 고전압의 에너지를 가한 뒤 오존을 발생시킬 수 있다. 1902년 Siemens와 Halske는 독일에서 정수처리를 위한 공장규모의 오존 발생 장치를 제작하였으며, 1906년에 오존을 이용한 음용수의 상업적 살균처리가 프랑스에서 시작되어, 유럽, 미국 등에서도 음용수처리에 오존을 이용하게 되었다.

오존은 미생물의 세포벽과 DNA를 파괴하며, 효소의 변성을 일으켜 대사 및 합성을 불가능하게 하는⁶⁾ 살균기작을 지닌다. 상수처리에서 살균, 탈취 등의 목적으로 사용되고 있고, 또한 산소를 이용하여 쉽게

오존을 얻을 수 있으며, 20~30분의 짧은 반감기로 비교적 빠른 시간내에 산소로 환원되기 때문에 2차 오염물을 남기지 않는 장점⁷⁾을 지니고 있어 식품성분에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 오존의 응용연구가 진행되고 있다.

오존은 염소보다 7배의 강력한 살균력을 갖는 소독제로서 내성이 있는 균들을 포함한 많은 수의 미생물들에 효과적이다. 유럽과 일본에서 식품산업에 오존이 응용되어 왔으며, 식품의 저장기간을 연장시키기 위하여 오존가스를 이용하였으며, 야채과일 등 미생물 살균을 위하여 오존을 물에 용해 시킨 뒤 사용하여 왔다.

식품에 오존처리한 연구로 Baranovskaya는 감자와 채소류의 저장성 향상을 위하여, Ewell은 육류, 계란, 야채에 대한 오존처리 결과를 보고하였으며⁸⁾, 미생물에 대한 살균효과^{9,10,11)}, 탈색과 탈취^{9,12)}에 관한 연구가 계속 보고 되고 있다.

농수산물의 신선도 유지를 위하여 식품의 외관, 품질, 물성과 맛에 영향을 주지 않는 범위내에서 세균과 이물질 및 농약 등을 제거시키는 방법으로 오존을 이용하는 다양한 연구가 진행되고 있다.

본 실험에서 1994년에 68,058ton, 1995년 70,719ton (농림수산통계연보, 1996)으로 소득의 증가와 함께 소비가 증가할 것으로 보이는 수산가공식품의 하나인 어묵에 대한 오존처리 효과를 검토하였다. 시판어묵의 저장성 향상 및 선도유지와 외관, 품질, 물성에 손상을 주지 않는 범위내에서 오존처리의 살균효과, 조건 선정, 포장과 저장실험, 오존처리 후 배출되는 폐수의 정화효과에 대하여 검토를 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용된 재료는 진주중앙시장에서 시판되는 어묵을 구입한 후, 5℃의 저온을 유지하면서 무균적으로 실험장소로 옮겼다. 이를 화염멸균시킨 칼로 3x3cm의 크기로 절단한 뒤 멸균병에 넣어 4℃에서 저온저장하면서 48hr내에 실험재료로 사용하였다.

2. 분석법

실험에 사용된 시료의 분석은 미국 공중보건협회(APHA) 표준시험법¹³⁾을 기준으로 행하였으며 측정방법과 기기는 Table 1과 같다.

Table 1. Major Instruments or Method Used for Analyzing Surimi

Item	Method or Instruments
Moisture	상압가열건조법
Crude Protein	Semimicro-Kjeldahl Method
Crude Lipid	Soxhlet Extraction Method
Ash	직접회화법
Amino Acid	Amino Acid Analyzer, LKB Biochrom 20
Fatty Acid	Shimadzu GC-14A
TBA	분광광도계, 530nm에서 흡광도 측정
COD	Closed Reflux, Titrimetric Method

2.1 일반성분 분석

실험재료의 일반성분은 수분은 105℃에서 상압가열건조법, 조단백질은 Semimicro-Kjeldahl 분해법, 조지방은 ethyl ether를 이용한 Soxhlet 추출법, 조회분은 600℃에서의 직접회화법으로 정량하였다.

2.2 아미노산 분석

시료 50 mg에 6N-HCl 3 ml를 가하고 110℃에서 24 hr동안 가열한 뒤 Whatman paper No.6으로 거른다음 Cl_2 gas로 휘산시킨후 0.2 M Na-citrate buffer(pH2.2) 2ml를 가하고 membrane filter(0.2 μ m)를 이용하여 거른뒤에 아미노산 자동분석기(amino acid analyzer, LKB, Biochrom 20)를 사용하여 분석을 하였다.

2.3 지방산 분석

Ethyl ether를 이용하여 soxhlet추출법으로 조지방을 추출한 뒤 약 0.1ml를 취하여 Metcalfe 등¹⁴⁾의 방법에 의하여 0.5N-NaOH-Methanol용액으로 가수분해 한 뒤 BF_3 -Methanol로 methylester로 전환시킨 다음 GC(Shimaduz GC-14A)로 분석하였다. 이때의 column은 supeko, omegawax 10(length 30m, ID 0.25mm, film thickness 0.25 μ m), injection port는 210℃, detection port는 210℃로 하여 지방산조성을 분석하였다.

2.4 생균수 측정

무균실에 화염멸균칼로 시료를 절단하여 homogenizer로

균질화시킨 검체 1 ml를 2개의 petridish에 가하고 한천배지(약 43~45℃ 유지) 15 ml와 섞어 plating하였다. 냉각응고되면 확산집락 발생억제를 위해 한천배지 3~5 ml를 증층(20min.이내)하였다. 이를 35±1℃의 incubator에서 24~48hr시간 배양하였다. 집락계산기(colony counter)를 이용하여 집락수를 계산하였다.

2.5 오존 농도 측정

100 ml 용량플라스크에 indigo시약 10 ml를 투입하고 malonic acid 1 ml 넣어 오존수로 100 ml 정량하였다. 이를 600 nm에서 흡광도를 측정하여, 오존농도를 다음 계산식에 의하여 산출하였다.

$$O_3 \text{ mg/ l} = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times v}$$

ΔA : Difference in absorbance between sample and blank

b : Path length of cell, cm

v : Volum of sample, ml

f : Absorption coefficient for aqueous ozone, 0.42

2.6 산화도의 측정

식품재료의 오존처리에 의한 유지의 산패정도를 알아보기 위하여 TBA가(thiobarbituric acid value)를 측정하였다. 시료를 waring blender에서 마쇄하여 3.0 g을 삼각 플라스크에 취하였다. 여기에 벤젠 10 ml를 가하여 유지를 용해한 다음, TBA시액(0.69 g의 2-thiobarbituric acid를 증류수 100 ml로 용해한 TBA용액과

빙초산을 1 : 1(v/v)로 혼합한 것) 10 ml를 가하고, 정치하여 층을 분리시킨 후 아래층을 screw cap 시험관에 넣어 밀봉하여 끓는 물에서 가열한 다음, 분광 광도계(UV-spectrophotometer, UV-210)를 이용하여 530 nm에서 시료의 흡광도를 측정하여 평균치를 구한 값을 TBA가로 표시하였다.

2.7 포장 및 저장

포장재는 Table 2와 같이 크기 10×16cm, 두께 85 μm, 재질은 polyethylene film(PE)을 사용하였으며, 진공포장기(TURBOVAC SB-320, Germany)를 사용하여 무포장, 80%의 진공도로 PE 일반포장, PE 진공포장 하여 4℃에서 저온저장하였다. 오존 처리에 의한 각 식품원료를 저장기간 별로 채취하여 미생물 변화를 측정하여 보존효과를 비교 검토하였다.

Table 2. Major Instruments or Method Used for Packing

Item	Structure
Packing	Polyethylene Film(P.E.)
Size	10×16cm
Thickness	85μm,
Vacuummachines	Turbovac SB-320, Germany

2.8 COD 분석

어묵을 오존액상 처리한 후 얻어지는 폐수를 다시 오존기상 농도 0, 1, 3, 5 ppm으로 폭기한 뒤 cap tube에 2.5 ml 씩 취하여

digestion sol. 1.5 ml와 sulfuric acid 3.5 ml씩 투입하고 heating block에서 150℃에서 2시간 가열 후 30분 정도 방냉시킨다. 적정하기에 앞서 cap tube에 ferroin indicator를 1~2 방울 넣은 후 0.1M FAS sol.으로 적정하면서 용액의 색이 적색으로 변하는 순간을 포착하여 FAS sol.양을 측정하여 COD를 다음식에 의하여 산출하였다.

$$\text{COD (mg O}_2/\ell) = \frac{(A-B) \times M \times 8,000 \times \text{희석배수}}{\text{ml sample}}$$

A : Volume FAS used for blank, ml

B : Volume FAS used for sample, ml

M : Normality of FAS

2.9 투광도 측정

어묵을 오존처리한 후 얻어지는 폐수를 다시 오존기상 농도 0, 1, 3, 5 ppm으로 60분동안 폭기 한 뒤 분광도계를 이용하여 500 nm에서 투과율(%)을 측정하여 폐수처리효과를 실험하였다.

3. 실험장치 및 처리조건

3.1 오존액상처리장치

오존액상처리 장치는 acryl수지를 사용하여 뚜껑과 몸체 사이에 기밀이 되도록 Fig. 1과 같이 제작하였으며, 처리조건은 Table 3, Table 4에 나타내었다. 오존수 침지탱크의 용적은 18 l로써 일정한 온도유지를 위하여 chamber 내에서 오존처리를 하였다. 항온기에서 일정 온도로 조절된 물을 ozonizer내에 투입시켜 오존액상을 만들었으며, digital 온도센서를 설치하여 오존수 온도를 측정하였다. 식품원재료는 원료 바구니에 넣어 오존수침전조에서 4℃, 10℃, 25℃에서 30분간 오존액상처리 하였다. 이러한 조건에서 처리된 원료들의 살균효과 및 성분변화를 측정하였으며, PE진공포장 처리한 것과 무포장한 것을 4℃저온저장하면서 미생물변화 및 TBA가를 측정하였다.

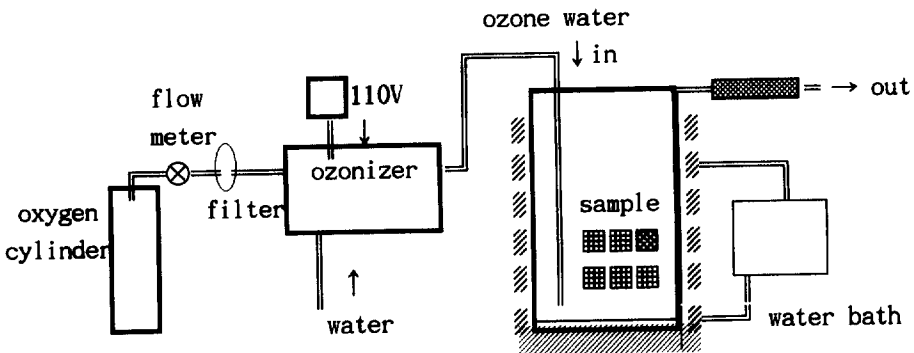


Fig. 1. Schematic Diagram for Ozone Water Treatment

Table 3. Quality Control Criteria for Ozone Water Treatment

Item	Structure
Volt	110V
Oxygen Stream	2 ℓ /min.(0.5kg _l /m ³)
Water Stream	2.5 ℓ /min
Treatment Tank	Quality of Lumber : acryl Volume : 18 ℓ Inside Diameter : 33cm Height : 36cm

Table 4. Ranges of the Experimental Variables for Ozone Water Treatment

Item	Unit	Operating Range
Concentration	ppm	0.1, 0.3, 0.6, 0.9
Temperature	℃	4, 25
Time	min.	30

3.2 오존기상처리장치

오존기상처리장치는 Fig. 2와 같이 제작하였으며, 처리조건은 Table 5, Table 6에 나타내었다. 산소를 ozonizer에 투입하여 오존기상을 발생시켰으며, 오존농도의 조절은 산소유입량을 1~ 5 ℓ/min.으로 조절하면서 적정농도를 유지하였다. 오존처리탱크 500

ml용 플라스크에 시료를 넣은 뒤 4℃, 10℃와 25℃에서 30분동안 오존처리하였으며, 처리된 식품원료의 미생물살균효과를 측정하여 오존액상처리와 비교 분석 하였다.

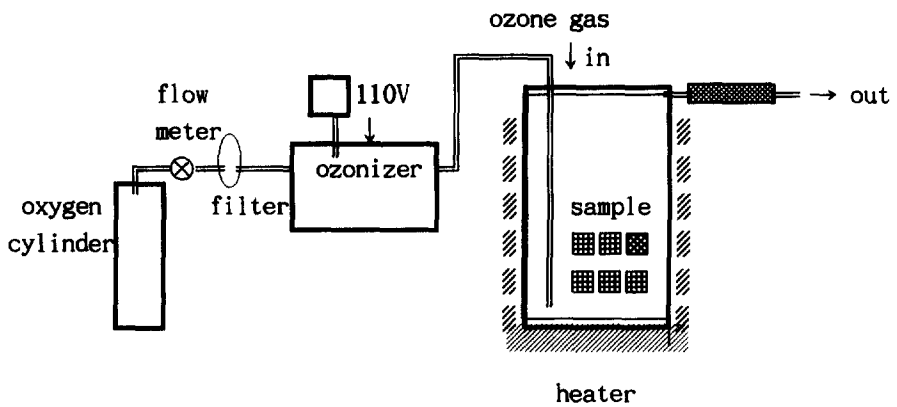


Fig. 2. Schematic Diagram for Ozone Gas Treatment

Table 5. Quality Control Criteria for Ozone Gas Treatment

Item	Structure
Volt	110V
Oxygen Stream	1-6 ℓ /min.(0.5kg _t /m ³)
Treatment Tank	Quality of Lumber : Glass Volume : 0.5 ℓ Inside Diameter : 10cm Height : 40cm

Table 6. Ranges of the Experimental Variables for Ozone Gas Treatment

Item	Unit	Operating Range
Concentration	ppm	1, 2, 3, 5
Temperature	℃	4, 25
Time	min.	30

Ⅲ. 실험결과

1. 온도 및 농도에 따른 오존처리 효과

어묵의 미생물을 살균하는데 미치는 오존처리 농도와 온도의 영향을 조사한 결과는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 어묵의 처리온도가 4℃일때 농도를 0, 1, 3, 5 ppm로 하였을 경우 미생물 균수가 3.46×10^3 CFU/ml, 3.43×10^3 CFU/ml, 3.35×10^3 CFU/ml, 3.25×10^3 CFU/ml로 감소하였다. 0, 1, 3 ppm까지는 미생물의 균수가 완만한 감소치를 보인 반면, 최고농도인 5 ppm 처리시 살균율이 약간 높은 미생물수의 감소율을 보였다.

오존처리농도 5 ppm일때 4℃, 10℃, 25℃에서의 살균효과는 3.25×10^3 CFU/ml, 3.27×10^3 CFU/ml, 3.28×10^3 CFU/ml로 나타났으며, 25℃보다 4℃에서 오존처리에 의한 미생물 살균율이 6.61% 높은 것으로 나타났다.

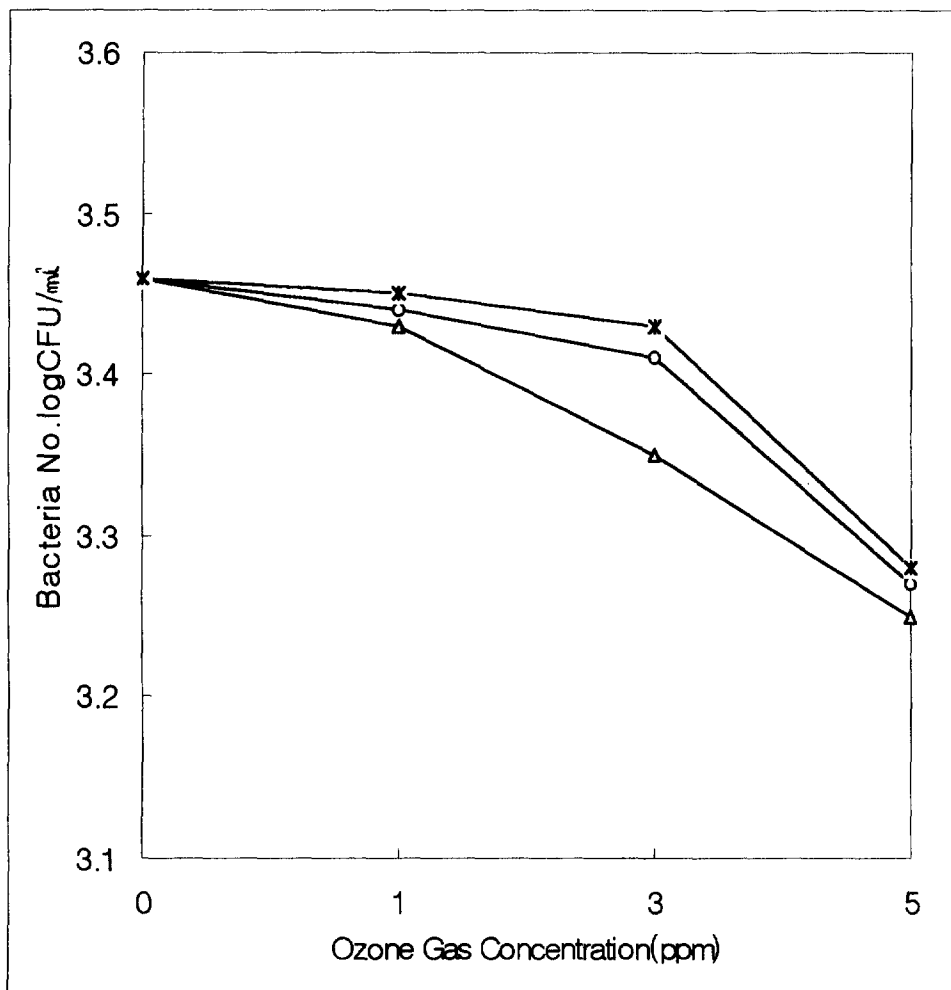


Fig. 3. Changes in Total Microbial Counts by Ozone Gas Treatment(30min.)

-x- 25°C, -o- 10°C, -Δ- 4°C

Fig. 4는 어묵을 0, 0.3, 0.6, 0.9 ppm의 농도로 오존액상에 노출시켰으며, 이때의 처리온도가 4℃일때 각 농도에 따라 미생물 균수가 4.5×10^3 CFU/ml, 4.3×10^3 CFU/ml, 3.3×10^3 CFU/ml, 2.1×10^3 CFU/ml(53.3%↓)로 감소하여, 0 ppm처리보다 0.9 ppm 처리시 미생물 균수 감소율이 53.3%로서 가장 높게 나타났다.

오존농도 0.9 ppm일때 4℃, 10℃, 25℃의 처리조건하에서 살균율이 각각 2.1×10^3 CFU/ml, 2.4×10^3 CFU/ml, 2.6×10^3 CFU/ml로 나타났다. 각 온도에 따른 미생물의 균수는 25℃에서 처리하는 것보다 4℃에서 오존처리 할 경우 살균율이 11.11% 높은 것을 알 수 있었다.

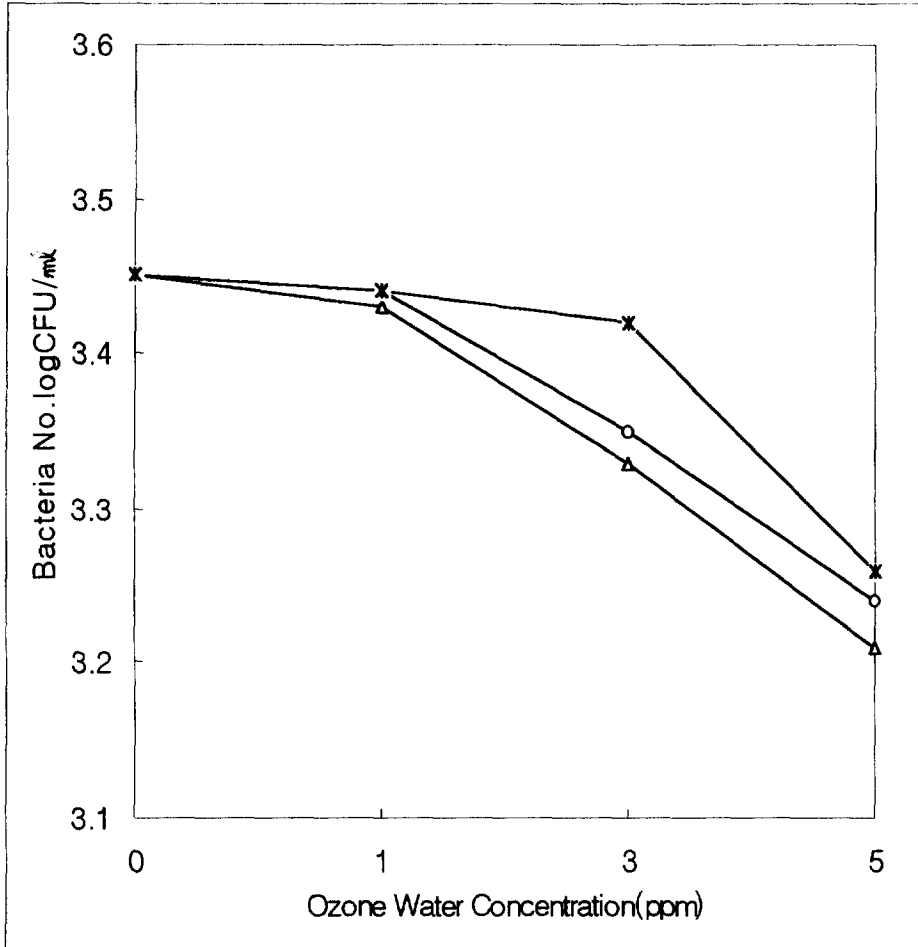


Fig. 4. Changes in Total Microbial Counts by Ozone Water Treatment(30min.)

-x- 25°C, -o- 10°C, -Δ- 4°C

Fig. 3과 Fig. 4의 결과는 오존처리온도가 낮을수록 살균율이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 P. P. W. Yang 등¹⁴⁾의 연구결과에서와 같이 온도가 낮을수록 오존용해도가 높고 용존오존으로 장시간 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

또한, 오존농도 및 처리시간이 길어질수록 증가하였는데, H. C. Chen 등¹⁵⁾ 도 새우에 오존처리시간을 길게 할수록 균수의 감소율이 높다고 보고하였다. 따라서 살균효과는 오존의 농도와 온도에 따른 용해도⁵⁾의 차이 때문인 것으로 생각되며, 살균효과가 높게 나타난 오존액상 농도 0.9 ppm, 처리온도 4℃에서 오존처리 실험을 행하였다.

2. 오존처리에 의한 일반성분변화

어묵에서 대조구와 오존액상 0.9 ppm 처리구의 일반성분 함량은 Table 7과 같이 나타났다. 0 ppm처리시 수분, 조단백질, 조지방, 회분은 각각 56.42%, 16.22%, 7.56%, 2.74%로 나타났으며, 0.9ppm처리시 56.48%, 16.27%, 7.34%, 2.57%로 나타나 0.9 ppm 오존처리에 의해서는 수분, 조단백질, 조지방, 회분의 변화는 없는 것으로 나타났다.

Table 7. General Compositions of Surimi after Ozone Water Treatment(30min.) at 4℃ (Unit : %)

Concentration (ppm)	Moisture	Crude protein	Crude fat	Ash
0	56.42	16.22	7.56	2.74
0.9	56.48	16.27	7.34	2.57

3. 오존처리에 의한 아미노산의 변화

오존액상처리(0.9 ppm)에 의한 아미노산 변화를 알아본 결과는 Table 8에 나타내었다. 어묵에서 필수아미노산은 7종, 구성 아미노산 9종으로 전체 16종이 확인 되었으며, 오존액상농도 0 ppm처리구의 아미노산 총합량은 193.62 mg/g, 0.9 ppm 처리구의 아미노산 총합량은 194.79 mg/g으로 나타나 거의 변화가 없었으며, 각각의 구성성분에서도 성분차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

Table 8. Amino Acid Composition of Surimi after Ozone Water Treatment (0.9 ppm, 30 min) at 4°C

Amino acid	Contents (mg/g)	
	0 ppm	0.9 ppm
Aspartic acid	18.94	19.63
Threonine	8.72	8.88
Serine	8.47	8.16
Glutamic acid	47.97	48.48
Glycine	10.03	9.96
Alanine	11.22	11.09
Cystine	17.14	17.04
Valine	9.98	10.26
Methionine	5.05	4.99
Isoleucine	9.11	9.11
Leucine	6.94	6.94
Tyrosine	4.77	4.70
Phenylalanine	9.58	9.47
Histidine	0.45	0.48
Lysine	15.17	15.51
Arginine	10.08	10.09
Total	193.62	194.79

4. 오존처리에 의한 지방산의 변화

오존 농도 0.9 ppm에서 15분, 30분간 처리하였을 경우 어묵지방산의 변화를 알아본 결과는 Table 9와 같다. 5종의 지방산이 확인되었으며, 포화지방산의 함량은 오존처리전 18.66%, 15분 처리 후 18.22%, 30분 처리 후 19.02%로 나타나 약간 증가하는 경향을 보였다. 불포화지방산은 오존처리전 81.69%, 15분 처리 후 81.15%, 30분 처리 후 80.76%로 나타나 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 오존의 산화력 때문에 어묵에 함유된 이중결합수가 많은 불포화지방산을 감소시킨 반면 포화지방산은 산화에 안정하여 감소가 적었기 때문에 상대적으로 증가치를 보인 것으로 판단되며, 이 결과에 대한 자세한 연구가 필요하다고 여겨진다. 곽 등¹⁶⁾, 변 등¹⁷⁾이 인삼 및 다시마분말에 오존처리한 후 지방산 분석결과에서 보면 포화지방산 증가와 불포화지방산의 감소경향을 보였는데, 어묵에서도 비슷한 경향으로 나타났다.

Table 9. Fatty Acid Compositions of Surimi Treated with 0.9 ppm ozone Water (Unit : %)

Fatty Acid	Treatment Time(min.)		
	0	15	30
Palmitic(16:1)	13.76	13.42	13.25
Stearic(18:0)	5.35	5.40	5.77
Total Saturated	18.66	18.22	19.02
Oleic(18:1)	25.53	25.00	24.90
Linoleic(18:2)	50.79	50.78	50.59
Linolenic(18:3)	5.37	5.37	5.27
Total Unsaturated	81.69	81.15	80.76

5. 오존처리에 의한 TBA가의 변화

오존농도 0ppm과 0.9ppm에서 처리하였을 경우에 산패가 일어나는 경향을 알아보기 위하여 TBA 가를 측정 한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 오존처리 후 저장기간이 경과함에 따라 TBA가는 전반적으로 증가하였으며, 0 ppm처리구는 10일 후 최대치 0.26에 도달한 반면, 0.9 ppm 처리구는 15일 후 최대치 0.29에 도달하여, 오존처리구가 최대치에 도달하는 기간이 5일 정도 늦게 나타났다. 15일 이후부터는 무처리구보다 오존처리구의 TBA가가 높은 수준을

유지하였다. 오존처리시의 초기 TBA가 무처리구보다 낮은 것은 오존에 의한 미생물이 살균되었기 때문에 산패가 지연된 것으로 생각되며, 이에 대한 좀더 정확한 연구가 필요하다고 여겨진다.

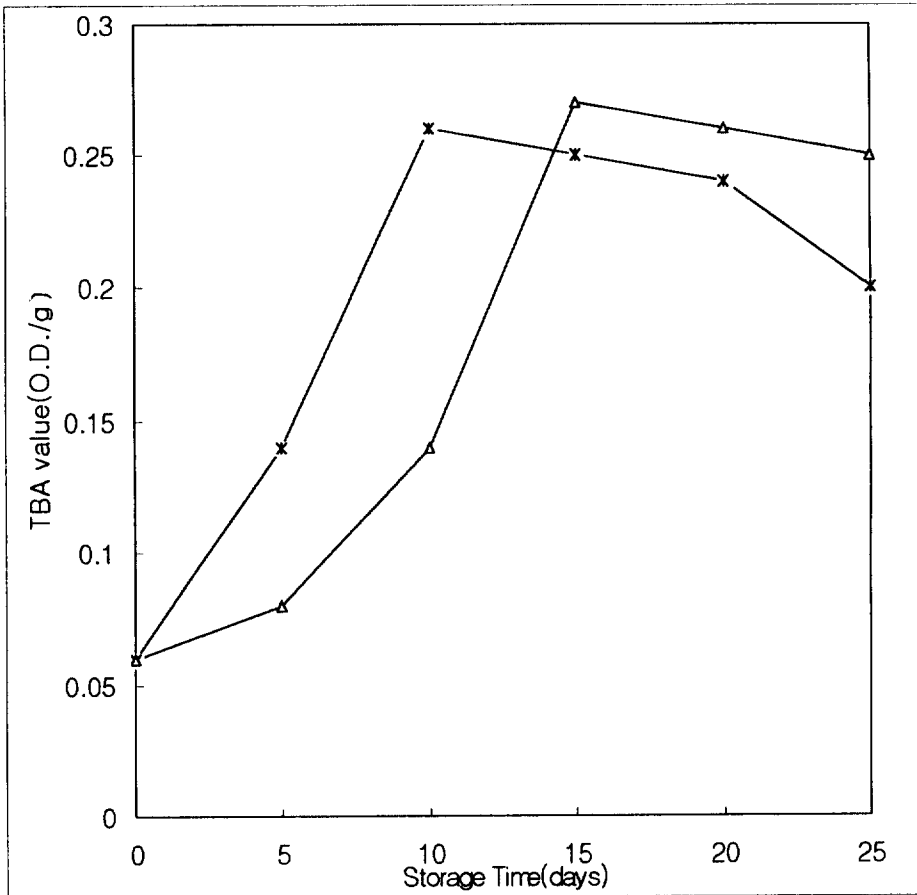


Fig. 5. TBA Values of Surimi after Ozone Treatment at 4°C

-x- Control

-Δ- 0.9ppm, Ozone Water

6. 오존처리 후의 저장효과

저장기간 향상을 위한 목적으로 어묵을 0.9ppm의 오존농도로 처리한 후 25℃에서 상온저장하였을 경우 미생물수 측정 결과를 Table 10에 나타내었다. 0 ppm처리구는 0, 1, 2, 3, 4일동안 각각 3.1×10^3 , 3.4×10^4 , 4.9×10^6 , 1.6×10^8 , 8.9×10^8 CFU/ml로 증가하였으며, 이취 및 색의 변화가 나타나기 시작하는 미생물 초기변패균수 10^6 CFU/ml에 도달하는 기간은 2일로 나타났다.

0.9 ppm처리구는 0, 1, 2, 3, 4일동안 각각 3.0×10^3 , 2.8×10^4 , 3.3×10^6 , 7.7×10^7 , 7.8×10^8 CFU/ml로 증가하였으며, 초기변패균수는 10^6 CFU/ml에 도달하는 기간은 2일로 나타났다. 위의 두처리구의 2일 후 균수를 비교하면 0 ppm처리구보다 0.9 ppm처리시 32.65%적은 것으로 나타났다.

저장 4일 후에 무처리구와 오존처리구간의 생균수에서 거의 차이가 없어, 오존처리가 초기균수 증식률을 억제시켰지만 시간이 흐를수록 균수의 살균율은 낮게 나타났다.

Table 10. Changes in Total Microbial Counts by Ozone Water Treatment(30min) on the Surimi During Storage at 25℃ (CFU/ml)

Concentration (ppm)	Storage time (day)				
	0	1	2	3	4
0	3.1×10^3	3.4×10^4	4.9×10^6	1.6×10^8	8.9×10^8
0.9	3.0×10^3	2.8×10^4	3.3×10^6	7.7×10^7	7.8×10^8

Table 11은 오존처리한 후 4℃에서 저온저장하였을 경우 미생물수의 변화를 나타낸 것이다. 미생물에 의한 변패초기 균수 10^6 CFU/ml에 도달하는 기간은 무처리시 약 7일, 오존처리시 약 21일로 나타나, 무처리구보다 오존처리시 14일정도 변패기준에 도달하는 시간을 연장할 수 있었다.

Table 11. Changes in Total Microbial Counts by Ozone Water Treatment(30min) on the Surimi During Storage at 4℃ (CFU/ml)

Concentration (ppm)	Storage time (day)			
	0	7	14	21
0	2.5×10^4	2.4×10^6	6.4×10^6	7.3×10^7
0.9	2.1×10^3	2.9×10^3	3.1×10^4	2.1×10^6

Table 10과 Table 11의 결과에서 상온저장 25℃보다 저온저장 4℃에서 미생물의 증식율이 낮았으며, 이는 4℃에서 오존 용해도가 높고 용존 오존으로 장시간 유지되기 때문인 것으로 생각된다.

7. 포장에 따른 저온저장효과

어묵은 비교적 변패하기 쉬운 가공품으로 변패의 원인이 되는 미생물의 살균에 따라 저장성을 향상시킬 수 있으며, PE 진공포장을 함으로 제품의 표면에 2차 오염되는 세균을 최소화 하여 저장기간을 연장시킬 수 있다. Fig. 6은 오존처리 후 무포장, 80%의 진공도인

PE 일반포장, PE 진공포장하여 4℃저온저장하면서 미생물의 변화를 측정하였다. 변패의 초기단계에 해당하는 균수 10^6 CFU/ml에 도달하는 시기가 0 ppm처리구는 약 3일, 0.9 ppm처리후 80%의 진공도로 PE 포장한 경우는 약 6일, 0.9 ppm처리한 후 PE 진공포장하였을 경우는 약 19일로 나타나, 무처리구보다 오존처리 후 PE 진공포장하였을 경우 16일 정도 연장되었다. 2차 오염물증식을 억제하기 위한 진공포장과 오존처리를 병용할 경우 저장기간을 더욱 연장할 수 있는 것으로 나타났다.

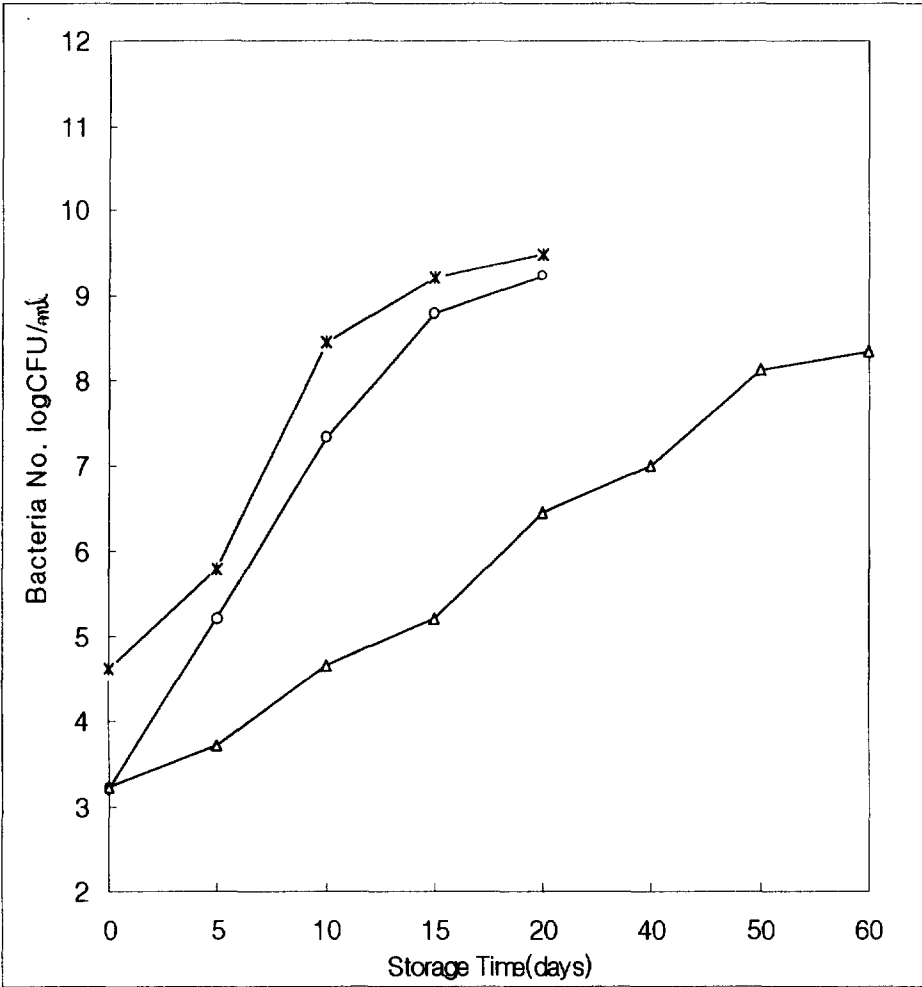


Fig. 6. Changes in Total Microbial Counts by Ozone Water Treatment on the Surimi During Storage at 4°C

- x- Control
- O- 0.9ppm, Ozone Water (air-included packing)
- Δ- 0.9ppm, Ozone Water (vac. packing)

8. 어묵세척수의 오존처리 효과

어묵에 오존처리 한 후 발생하는 폐액을 다시 오존기상으로 폭기하였을 경우의 정화효과를 검토하였다. 어묵세척수인 폐액의 기상농도 1, 3, 5ppm에서 60분간 폭기한 결과는 Fig. 7과 같이 나타났다. 처리직전의 COD는 170ppm이었으며 1, 2, 5ppm처리시 각각 168, 162, 141ppm(18.23%↓)으로 나타났다. 0~3ppm처리시는 완만산 수치로 COD감소율을 보였지만, 5ppm처리시 감소폭이 다소 높은 수치로 증가하여 오존의 농도를 높여줄수록 폐수처리 효과는 높아지는 경향을 보였다.

빛의 파장 500nm에서 투광도를 알아본 결과이며, 오존처리직전의 투광도는 82.01%, 오존처리농도가 1, 3, 5ppm일때 82.12%, 82.45%, 83.60%로 나타났다. 0ppm처리구보다 0.9ppm처리구의 투광도가 1.93%로 약간 증가하였다. COD 감소⁵⁾와 투광도 증가는 Knight¹⁸⁾과 Srisanker¹⁹⁾등이 보고한 바와 같이 지방, 단백질 같은 혼탁물질이 ozone에 의하여 산화 분해 되어 용해도가 증가하였기 때문인 것으로 생각되며, 김 등²⁰⁾의 연구논문에서 계속 오존처리 후 발생하는 폐액에 오존폭기하였을 경우와 비슷한 경향을 보였다.

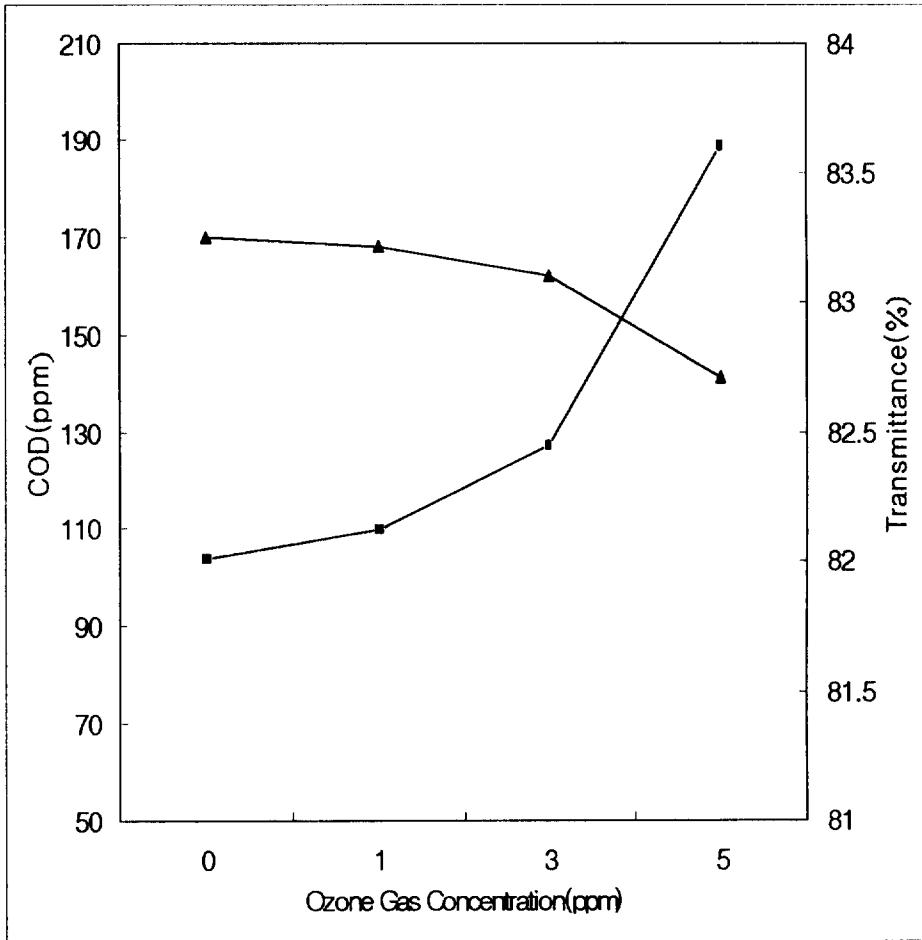


Fig. 7. Changes of Transmittance 500nm and COD of Surimi Water During Ozone Treatment (Ozone was bubbled for 60min at 4°C).

- ▲ - COD, - ■ - Transmittance

IV. 결 론

시판어묵의 저장성을 향상시키기 위하여 오존액상과 기상처리한 결과는 다음과 같다

1. 오존농도 0.9 ppm일때 4℃, 10℃, 25℃의 처리조건하에서 살균율이 각각 2.1×10^3 CFU/ml, 2.4×10^3 CFU/ml, 2.6×10^3 CFU/ml로 나타났다. 25℃에서 처리하는 것보다 4℃에서 오존처리 할 경우 살균율이 11.11% 높은 것을 알 수 있었다.

2. 오존 농도 0.9 ppm으로 15분, 30분간 처리하였을 경우 포화지방산의 변화량은 무처리구가 18.66%, 15분 처리 후 18.22%, 30분 처리 후 19.02%로 나타나 약간 증가하는 경향을 보였다. 불포화지방산의 변화량은 무처리구가 81.69%, 15분 처리 후 81.15%, 30분 처리 후 80.76%로 나타나 약간 감소하는 경향을 보였다.

3. 오존처리한 후 4℃에서 저온저장하였을 경우, 미생물에 의한 변패초기균수 10^6 CFU/ml에 도달하는 기간은 무처리시 약 7일, 오존처리시 약 21 일로 나타나, 무처리구보다 오존처리시 14일정도 변패기준에 도달하는 시간을 연장할 수 있었다.

4. 변패의 초기단계에 해당하는 균수 10^6 CFU/ml에 도달하는 시기가 0 ppm 처리구는 약 3일, 0.9 ppm처리 후 80%의 진공도로 PE 포장한 경우는 6일, 0.9 ppm처리한 후 PE 진공포장하였을 경우는 19일로 나타나, 무처리구 보다 오존처리 후 PE 진공포장

하였을 경우 약 16일 정도 연장되었다.

5. 이목세척수인 폐액을 기상농도 1, 3, 5 ppm에서 60분간 폭기한 결과 처리직전의 COD는 170 ppm이었으며 1, 2, 5 ppm처리시 각각 168, 162, 141 ppm으로 나타났다.

이상의 결과, 시판어묵의 저장성 향상을 위하여 오존액상처리와 PE 진공포장하여 저온저장 함으로써 저장기간을 더 연장 할 수 있었다.

V. 참고 문헌

1. Sofos, J. n. and F. F. Busta, 1989, Antimicrobial activity of sorbate, *J. Food prot.*, 44, 614-622.
2. Shin, A. L. and N. D. Harris, 1977, Antimicrobial activity of selected antioxidants, *J. Food prot.*, 40, 520-522.
3. Singer P. C., 1990, Assessing ozonation research needs in water treatment, *J. Am. Water Works Assoc.*, 82, 78-88.
4. Eweell, A. W, 1950, Ozone and its application in food preservation, *Refring. Eng.*, 58, 873-975.
5. 杉光英俊, 1996, 오존의基礎と應用, 光琳.
6. 김광연, 1993, 식품산업에의 오존이용(I), *식품기술*, 6, 84-92
7. Naito S., Okada Y., Sakai T., 1988, Studies on utilisation of ozone in food presvation. V. Changes in microflora of ozone-treated cereals, grains, peas, beans and spices during storage, *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.*, 35, 69-77.
8. Ewell, A. W, 1995, Ozone and its applications in food preservation. *Am. Soc. Refrigeration Engrs., Refeigeration Engrg. Applic. Data Sept.*
9. 堀江政治, 1970, 오존에上る水處理技術. *食品工業*, 10, 63.
10. Cotruvo, J. A., 1977, Investigation of mutagenic effect of products of ozonation reactions in water. *Annals N. Y. Academy of Sciencenes*, 298, 124.
11. Burleson, G. R. and Caulfield, M. J. and Morris, P., 1979, Ozonation of mutagenic and carcinogenic polyaromatic amines

- and polyaromatic hydrocarbons in water. *Cancer Reserch.*, 39, 2149.
12. kim, B. B., Hayase, F. and Hiromichi, K., 1985, Decolorization and dgradation products of melanoidins on ozonolysis. *Agric. Biol. Chem.*, 49, 3, 785.
 13. APHA, 1985, Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed., Amer. Publ. Health Assn.
 14. P. P. W. Yong and T. C. Chen, 1979, Stability of ozone and its germicidal properties on poultry meat microorganisms in liquid phase, *J. Food Sci.*, 44, 2, 501-504
 15. Chen, H.C., Huang, S. H., Michael, W. M., and Jiang, S. T., 1992, Bacteriocidal and Mutagenic Effects of ozone on shrimp (*penaeus monodon*) meat, *J. Food Sci.*, 57, 4, 923-927
 16. 광이성, 최강주, 최나미, 1996. 오존처리가 인삼분말의 지방산과 유기산 함량 및 향미 특성에 미치는 영향, *한국식품위생·안전성 학회지*, 11, 1, 51-55.
 17. 변병우, 육홍선, 권오진, 조성기, 이성희, 1997, 오존처리와 감마선 조사가 스피루리나와 다시마 분말의 품질특성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 29, 4, 764-770.
 18. Knight, K. L. and Mudd, J. B., 1984, The reaction of ozone with glyceraldehyde-3 phosphate dehydrogenase, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 229, 1, 259.
 19. Srisanker, E. V. and Patterson, L. K., 1979, Reaction of ozone with fatty acid monolayers, A model system for disruption of

liquid molecular assemblies by ozone, *Archiv. Environ. Health*,
9, 10, 346,

20. 김일두, 김순동, 1991, 신선계육의 유통을 위한 ozone 처리효과,
한국영양식량학회지, 20, 5, 483-487

감 사 의 글

학위과정 동안 학문의 길을 깨우쳐주시고 지도하여 주신 허종화 박사님께 진심으로 감사를 드립니다. 논문심사를 맡아 지도하여 주신 조성환 박사님, 김정환 박사님께 감사를 드리며, 학교생활동안 항상 따뜻한 격려를 아끼지 않으셨던 김명찬 박사님, 평소 따뜻한 격려와 도움을 주셨던 정덕화 박사님, 심기환 박사님께 감사를 드립니다. 그리고 학위과정 동안 많은 관심으로 염려하여 주셨던 정계환 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

식품공학연구실에서 동고동락하며 연구를 도와주셨던 박광식 선생님, 김재욱 과장님, 김봉섭 박사님께 감사를 드리며, 함께 실험하면서 밤을 지새웠던 강수태 실장님과 후배들에게도 고마움을 전합니다.

또한 오늘의 제가 있기까지 사랑과 정성으로 보살피 주신 존경하는 어머니, 아버지께 깊은 감사를 드리며, 사랑하는 동생들에게도 고마움을 전합니다.

1998년 2월

문 준 식