식품 미생물 제어를 위한 천연 항균제의 현황과 전망

Trends and Perspectives in Natural Antimicrobials for Control of Food Microorganisms

한동엽
Dongyup Hahn

경북대학교 농업생명과학대학 식품공학부
School of Food Science and Biotechnology, College of Agriculture and Life Sciences, Kyungpook National University

서론

식품산업에서 미생물은 식품의 가공과 유통에서 크게 두 가지 문제를 일으킨다. 첫 째는 식중독으로 인한 공중 보건에 대한 위협이고, 둘 째는 식품의 부패로 인한 경제적 손실이다. 식중독은 주로 식중독균으로 알려진 *Clostridium botulinum*, *Staphylococcus aureus*, *Campylobacter jejuni*, *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Cryptosporidium*, *Escherichia coli* O157:H7 등과 노로바이러스가 주원인이다. 식품의약품통계연보(2018)에 따르면, 우리 나라 식중독 발생(건)과 식중독 발병 환자(명)는 2013년 235건 4,958명, 2014년 349건 7,466명, 2015년 330건 5,981명, 2016년 399건 7,162명, 2017년 336건 5,649명으로, 2000년도의 104건 7,269명과 비교하여 근래에 보고된 식중독 사고 건수가 15-20년 사이에 2-3배 증가하고 식중독 발병 환자 수는 비슷한 수준인 것으로 파악된다. 식품 제조 및 유통 과정에서의 위해 요소 제거 노력과 소비자의 식품 위생에 관한 인식의 제고가 많이 이루어졌음에도 불구하고 식품의 미생물로 인한 소비자의 공중 보건 위협이 여전한 것으로 보인다. 세계식량기구(FAO)의 자료에 따르면, 전 세계 식품 생산 중 1/3가량이 손실되거나 버려지고 있는 것으로 추정되며,[1] 식품의 생산, 유통, 소비의 단계 중에서 생산에 가까운 단계에서 일어나는 손실은 개발도상국일수록 더 큰 것으로 나타났다. UN총회에서도 이를 중요한 글로벌 어젠다 의제로서 받아들여, 2015년 9월 채택한 17개의 지속가능개발목표 중 12번째, "지속가능한 소비 및 생산 양식 보장"의 하위 목표로(12.3) 2030년까지 유통 및 소비 과정에서 발생하는 식량 폐기물을 1인당 절반으로 감소 시키는 것을 명시하고 있다.[2] 식품의 부패와 관련된 미생물은 각종 세균 및 곰팡이와 효모까지 식품의 종류, 가공 및 유통과정에 따라 식중독균보다 다양하다. 이에 따라 식품 산업계에서는 식품의 안전성 확보를 통한 공중 보건의 확립과 저장성 증대를 통한 경제적 손실 억제

* Corresponding author : Dongyup Hahn
School of Food Science and Biotechnology, College of Agriculture and Life Sciences, Kyungpook National University,
80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea
Tel: +82-53-950-5756 Fax: +82-53-950-6750 E-mail: dohahn@knu.ac.kr

를 위해 식품 가공 및 유통 과정에서는 가열 처리, 고압 처리, 무균 공정, 고전압 펄스 전기장 처리, 방사선 조사, 초음파 처리, 냉장 및 냉동 처리 및 보관 기술 등을 발전시켜 왔으며, 항균제를 병행 처리하여 병원성 및 부패 미생물의 발현을 억제하고자 노력해왔다. 소비자들의 식품 소비 패턴은 과거보다 안전 지향적이고 건강 기능성을 염두에 두면서도, 가정대체식(home meal replacement, HMR)의 소비 신장에서 보듯, 간편성 또한 중시하고 있다. 이에 따라, 식품의 유통 과정에서 식품을 변질시킬 수 있는 미생물을 억제하는 항균제의 사용이 증가하는 추세이며, 범용성, 비용적 측면 및 대량 생산에 유리한 화학적 합성 항균제의 사용이 큰 비중을 차지한다. 합성 항균제들은 모두 독성이 검증되어 있고 보건 당국에서 정한 명확한 기준에 의해 사용되고 있으나, 대부분의 소비자들은 어떤 종류의 항균제를 얼마나 섭취하는지 정확히 알기 어려우므로 다량의 합성 항균제를 장기간 섭취할 때 나타날 수 있는 부작용에 대한 막연한 염려를 가지고 있다.[2] 소비자들은 비용적 측면에서 부담이 가중되더라도 되도록 항균제를 사용하지 않는 제품을 선택하거나, 천연 유래 항균제를 사용한 제품을 더 선호하는 경향이 강해지고 있으며, 이에 따라 산업계와 학계에서 식품에 적용 가능하면서 안전성이 검증된 소재를 이용한 천연 항균제의 발굴과 개발이 중대한 관심사가 되었다.[3] 본고에서는 식품에 적용 가능한 천연 항균제의 국내외 현황 및 주요 천연 항균제의 작용 기작 등을 짚어보고 국내의 학계와 산업계가 이에 대응하고 발전할 수 있는 방향에 대해 고찰해보고자 한다.

주요 천연 항균제의 종류와 작용 기작

유기산(organic acids)

식품 미생물 제어를 목적으로 사용하는 유기산 중 천연 자원에서 먼저 발견되어 사용 중인 것은 초산(acetic acid), 소브산(sorbic acid), 프로피온산(propionic acid), 안식향산(benzoic acid), 구연산(citric acid), 젖산(lactic acid) 등이 있다 (Figure 1). 이들은 모두 약산으로서, 강

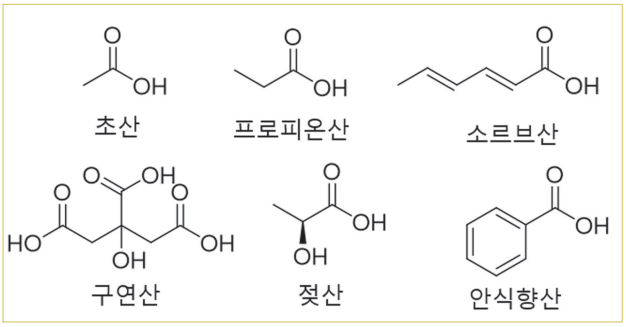

Figure 1. 유기산 계열 천연 항균제

한 알칼리성 환경이 아닌 pH 조건에서 해리되지 않고 미생물 세포막을 투과하여 세포질 내부로 들어갈 수 있다. 중성 pH 상태인 미생물 세포질 내부로 들어온 약산은 해리되어 수소 양이온(H^+)을 내놓아 세포질의 pH를 떨어뜨리며 음전하를 띄게 된 유기산은 강한 극성을 띄게 되어 지방질에 불용성을 나타내고 세포질 내부에 축적되어 미생물의 대사를 저해한다.[4] 유기산의 항균 작용의 핵심은 해리되지 않은 분자 형태의 미생물 세포막 투과성이므로 높은 pH에서 유기산이 해리된 형태가 되면 효과가 나타나지 않는다. 이들의 pK_a값은 4–5 범위이며 유기산 분자에서 해리된 이온 형태가 우세한 pH 4 이상의 조건에서 항균력이 급격하게 떨어지는 단점이 있다. 비해리 상태의 유기산 중 일부는 수용성이 좋지 않아서, 수용성을 높이기 위해 나트륨, 칼륨, 칼슘 등의 금속 이온과 염을 이룬 형태로 사용되기도 한다.

식품에 사용하는 유기산 계열 항균제는 대개 인류가 오랫동안 섭취해온 식품 소재에서 유래한 것들이 많으므로 물질 자체의 안전성에 논란의 여지는 거의 없다. 초산은 수천년 간 인류가 섭취해온 발효 산물의 성분으로 잘 알려진 것이고, 구연산은 귤, 오렌지, 레몬 등 귤속(genus *Citrus*) 식물의 신 맛과 관련된 성분이며, 젖산도 발효유, 김치 등을 통해 인류가 오랫동안 섭취해온 발효 산물이다. 안식향산은 사과 등의 과일류와 계피, 정향 등의 향신료에 함유된 화합물로서 인체에 축적되지 않으며 대부분의 효모와 곰팡이를 저해할 수 있는 항균 활성이 있다.

유기산의 안전성과 항균성은 검증되었지만, 생산 단가

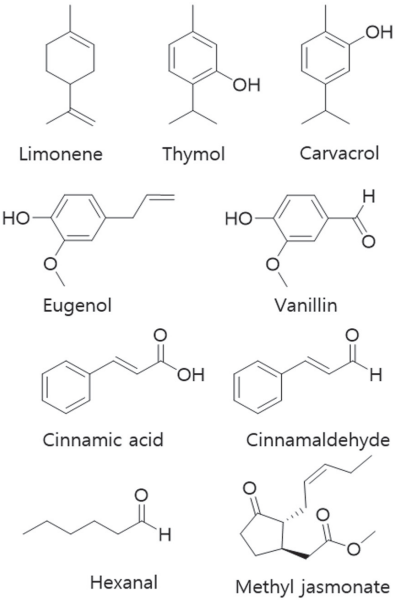

Figure 2. 정유에 포함된 주요 항균 물질

측면에서 화학적 합성을 이용한 공정이 천연 소재를 이용한 생산보다 훨씬 단가가 낮으므로 대개는 합성을 통해 생산되어 식품용 항균제로 사용된다. 항균 활성 자체는 범용성이 있으나, 적용할 수 있는 pH 범위가 산성 조건에 국한되며, 신 맛 혹은 독특한 향을 나타내는 것들이 많아 식품의 관능성을 해칠 수 있을 경우 사용이 제한될 수 있다.

식물 정유 성분(plant essential oils)

정유란 식물로부터 추출한 휘발성이 있는 방향 화합물이 포함된 농축액을 뜻하며[5], 주로 분자량이 작고 극성이 작은 이차대사산물들의 혼합물로서 증류와 응축 과정을 통해 얻을 수 있다. 끓는점이 대체로 낮은 화합물들로 이루어져 있어서 식품에 액체 혹은 기체 상태로 처리할 수 있다. 식물의 종류에 따라 정유의 구성성분이 다르지만, 정유를 구성하는 화합물은 주로 모노터핀(monoterpene) 계열, 분자량 150 Da 내외의 저분자량 페놀성 화합물(phenolics), 지방산 에스터 화합물(fatty acid esters) 중 하나에 속하며 대체로 그람 양성 혹은 음성 세균을 가리지 않고 생육을 억제하는 편이다.[6] 모노터핀 계열에 속하는 정유 성분은 메발론산(mevalonic acid) 생합성 경로에 의해 만들어지며, 귤속 식물에 많이 함유된 limonene을 비롯하여, thymol, carvacrol 등이 있으며, 정유 성분 중 페놀성 화합물은 주로 시킴산(shikimic acid) 생합성 경로를 통해 합성되며, eugenol, cinnamic acid, cinnamaldehyde, vanillin 등이 항미생물 활성이 있음이 알려졌다(Figure 2). 이 중 thymol은 페놀의 구조를 가지고 있으면서도 모노터핀의 생합성 경로로 만들어진다. 그 외에 지방산 생합성 경로를 통해 만들어지는 hexanal과 methyl jasmonate 등의 항미생물 효과가 규명되었으며 마늘 정유에 함유된 황화합물인 allicin도 항미생물 효과가 규명되었다. 식품에 적용 가능한 미생물 억제 활성을 갖는 정유에 관한 연구는 거의 대부분 오랫동안 인류가 섭취해오면서 특별히 독성을 나타내지 않아 안전하다고 여겨지는 GRAS (generally recognized as safe) 소재, 특히 향신료와 식품 원료 부산물에 집중되어 있다.[7, 8] 초기에는 계피, 백리향, 정향, 고수, 오레가노, 로즈마리, 생강, 울금, 레몬그라스, 귤속 식물 껍질, 바질 등 원료 중심의 항미생물 효과에 대한 연구가 많이 진행되었고, 추후에는 혼합물 속의 독립적인 화합물의 성분에 관한 연구로도 이어졌다.[9] 개별적인 화합물의 항미생물 활성도 중요하지만 여러 종류의 정유의 주요 성분의 항미생물 활성에 상승효과 혹은 감쇄 효과를 나타내는 소량 성분과의 상호 작용도 매우 크다는 사실도 밝혀지고 있다.[10] 정유 성분의 항미생물 활성에 대해 정확한 기작이 규명된 바는 없다. 각기 다른 생합성 경로로 합성된 화합물들 간에 구조적 공통점이 적지만, 비극성의 저분자 화합물이라는 물리적 특성을 공유하며, 이러한 점은 미생물의 세포막을 쉽게 투과하고 미생물의 세포 내 성분의 유출 현상을 유발하고 효소 시스템을 교란하는 것으로 추측된다.[11]

정유는 인류가 오랜 시간 동안 육류, 생선, 채소 등의 특정 분류의 식물의 조미와 보존을 위해 사용해왔다는 점 때문에 보존성과 안전성이 검증되어 있으나, 관능적 특징으로 인해 관습적 사용 용도 이외의 활용에는 확장성이 떨어지며, 대량 생산 체제에 적용하기에는 제조 단가와 원료

수급이 어려워 한계점 또한 뚜렷하다.

동물 유래 항미생물 물질

동물도 식물과 마찬가지로 체내에 침투하는 미생물로부터 스스로를 보호하는 선천적 항균 능력을 보유하고 있는데 면역 체계와 함께 항균 펩타이드(antimicrobial peptides, AMP)를 그 수단으로 한다.[12] 이를 식품 산업에 유의미하게 이용하고 있는 사례는 락토페린(lactoferrin), 리소짐(lysozyme), 락토퍼옥시데이스(lactoperoxidase)가 있으며, 포유류 혹은 달걀 단백질에서 발견되었다. 항균 펩타이드 이외에 다당체의 일종인 키토산(chitosan)도 항미생물 활성을 띄며 식품 산업에 이용되고 있다. 락토페린은 모유, 우유 등에 존재하고, 침, 눈물, 혈액 등의 체액에도 소량 함유되어 있는 당단백질로서 미생물 생육에 필수적인 철이온과 결합하는 특성이 있어 미생물의 생장을 억제하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.[13] *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella*균 등 병원균의 초기 생육을 억제하는 효과에 비해 유익균으로 알려져 있는 *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus salivarius* 등의 생육에 영향을 끼치지 않는 것으로 않는다고 보고 되었다.[14] 분유, 단백질 보충제, 발효유, 아이스크림 등 유가공품에 첨가되어 항균제로서 활용되며, 구강 세척제와 치약 등에도 일부 활용되기도 한다.[15] 리소짐은 우유와 계란 등 비교적 흔한 동물성 식품 소재 뿐 아니라 거의 모든 포유류에서 발견되는 단백질로서, 특히 그람 양성균에 강한 항균작용을 보인다. 세균 세포벽의 주성분인 peptidoglycan 성분에서 *N*-acetylglucosamic acid와 *N*-acetylglucosamine의 β-1,4 결합을 가수분해하여 생육을 억제한다.[16] 리소짐은 채소, 과일, 해산물, 식육, 유가공품 등의 항균제로서 폭넓게 활용된다.[17] 고압 균질화 과정과 리소짐 처리를 병행하여 우유에 존재하는 *Listeria monocytogenes*균을 더 효과적으로 제어하기도 한다.[18] 락토퍼옥시데이스는 우유에서 발견되며, 헴(heme)을 포함하는 당단백질로서 과산화수소를 이용한 산화를 촉진하는 효소이다. 락토퍼옥시데이스는 활성화된 상태에서 원유(原乳, raw milk)에서의 미생물 생장을 억제하여 냉장하지 않고 채유 지점에서 가공 공장까지 이동할 수 있는 시간을 벌게 해준다. 키토산은 앞서 언급한 포유류의 항균 펩타이드들과 달리 아미노 다당체의 속하는 물질로서, 갑각류의 외골격을 이루는 키틴(chitin)을 탈아세틸화 반응으로 처리하여 얻는 아미노 다당체이다. *B. cereus*, *E. coli*, *S. aureus*, *S. typhimurium* 등의 세균과 곰팡이, 효모 등에 항균 활성을 보이는 것으로 알려져 있으며,[19] 식품 원료 뿐만 아니라, 천연 농약, 화장품 소재, 의료용 소재 등으로의 활용도 활발하다.[20] 수용성이 매우 떨어지고 쓴 맛을 내기 때문에 식품에 혼합하여 사용할 수 있는 범위는 매우 좁으나 필름을 만들기에 적당한 물성을 갖고 있고 필름 포장재로 사용 시에도 항균력을 나타내어 식품 포장 필름 형태로 활용성이 뛰어나다.[21, 22]

미생물 유래 항미생물 물질

식품에 활용하는 항균 물질은 니신(nisin), ε-폴리리신(ε-polylysine), 나타마이신(natamycin) 등이 있으며, 이 외에도 세균이 생산하는 항균 펩타이드(박테리오신, bacteriocin)들이 다수 발굴되고 활용되고 있다. 니신은 가장 대표적인 박테리오신으로서, *Lactococcus lactis*가 생산하는 펩타이드로서 비표준 아미노산도 다수 분포하며 리보솜으로부터 합성되지 않는 NRP (non-ribisomal peptide) 펩타이드이다. 박테리오신은 인체에 섭취되면

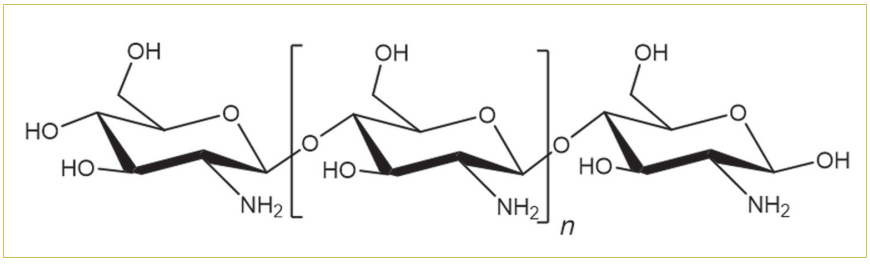

Figure 3. 키토산의 구조

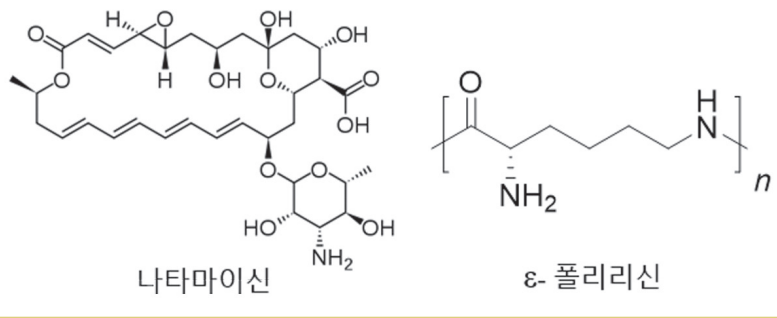

Figure 4. 나타마이신과 ε-폴리리신의 구조

소화기관이 분비하는 단백질 가수분해 효소에 의해 분해되므로 독성과 인체 축적 위험이 적다. 또한 오랫동안 인간이 섭취해온 발효 식품에 포함된 미생물이라면 독성 검증 문제에서 비교적 자유로운 장점도 있다. 니신의 항균력은 그람 양성균에는 저해 활성이 어느 정도 있으나, 그람 음성균에는 항균 활성이 미미한 것으로 알려져 있으며,[23] 주로 가공치즈의 변패 억제를 위해 사용한다. ε-폴리리신은 방선균 *Streptomyces albulus*에서 얻어지는 펩타이드이다. 명명된 바와 같이 아미노산 리신(lysine)으로 이루어져 있고 일반적인 펩타이드 결합처럼 α- 위치의 아민이 아니라 ε- 위치의 아민기를 통해 펩타이드 결합을 이루며, 보통 리신 25-30개 정도가 중합되어 있다.[24] 세균의 세포막에 정전기적으로 흡착되어 세포막의 투과성에 영향을 주는 방식으로 세균의 생육을 억제하는 것으로 알려져 있다.[25] 다른 항균제에 비해 열에 비교적 안정하며 적용 가능한 pH 범위가 넓고 수용성도 좋은 장점이 있어 여러 종류의 식품에 폭넓게 사용 가능하다.[26] 나타마이신은 여러 종류의 *Streptomyces*속 세균으로부터 발견되는 항진균 활성을 갖는 마크로라이드(macrolide) 계열 화합물로서 폴리케타이드 생합성 경로를 통해 만들어진다. 물에는 잘 녹지 않는 소수성이지만 넓은 pH 범위에서 항진균 활성을 띄는 장점이 있고 주로 가공 치즈 표면에 처리하는 용도로 사용된다.[27]

천연 항균제의 국내외 현황 및 전망

우리나라 식품 첨가물 분류 체계에 '항균제(antimicrobial)'라는 항목은 없으나, '보존료(preservative)' 항목이 이에 해당한다고 볼 수 있다. 흔히 '방부제' 라는 표현을 많이 사용하지만, 이는 정확한 표현이 아니며 식품에 적용하여 미생물에 의한 품질 저하를 방지하는 항균제를 표현하는 단어로서는 식품 보존료라는 표현이 정확하다. 우리 나라의 식품첨가물 분류 체계는 과거에 화학적합성품과 천연첨가물 및 혼합제제류, 살균 소독제 등으로 분류하였으나 2016년 고시를 통해 2018년 1월 1일부로 국제 기준인 CODEX와 주요 선진국의 기준에 맞춰 식품첨가물의 사용 목적에 따라 분류 체계를 31종의 용도에 따라 개편하였다. 보존료는 미생물에 의한 품질 저하를 방지하여 식품의 보존 기간을 연장시키는 식품첨가물로서, 국내에서 허가된 보존료는 소브산 및 그 염류, 안식향산 그 염류, 파라옥시안식향산(p-hydroxybenzoic acid) 유도체, 프로피온산, 데히드로초산나트륨(sodium dehydroacetate), 리소짐, 자몽종자추출물, 나타마이신, 니신, ε-폴리리신이다. 보존제로 분류되지 않지만, 발색제로 분류되어 있는 아질산염류와 표백제로 분류되어 있는 아황산염류는 각각 식육가공품과 과실류가공품에서 미생물 생육을 억제하여 보존료로서의 효과가 있으며, 산도조절제로 분류되어 있는 유기산 종류인 구연산, 빙초산 등도 식품과 미생물 세포 내부의 pH를 낮추어 미생물의 생육을 억제할 수 있다. 이 중에서 천연 소재에서 추출하는 보존료는 리소짐, 자몽종자추출물, 나타마이신, 니신, ε-폴리리신으로 비교적 소수라고 할 수 있다. 식품 가공 및 유통 과정에서 미생물로 인한 식품의 손실과 식중독을 막기 위한 항균제를 포함한 식품 보존료 시장은 전 세계적으로 연평균 2.5% 가량의 성장이 예상되어 2021년에는 30억 달러 규모를 상회할 것으로 예상된다.[28] 소비자들이 식품 보존료의 사용 자체에 막연한 거부감이 있으나, 산업계 입장에서도 소비자의 건강을 담보로 무리하게 항균제를 비롯한 보존료 사용을 줄이기보다 적재적소에 효율적으로 사용하는 법을 모색하고 있다. 소비자들이 인공적으

로 합성한 보존료보다 천연 보존료를 이용하여 가공 및 유통한 식품을 더 선호하는 경향을 보이므로, 천연 보존료의 시장 규모가 인공 보존료 시장 규모의 15% 수준임에도 불구하고 전체 시장 규모의 성장을 주도하는 역할을 할 것으로 기대한다. 이에 따라 세계 식품 보존료 시장을 좌우하는 미국, 네덜란드, 덴마크 등 식품 산업 선진국들의 주요 기업들이 기존의 천연 보존료의 단점을 보완한 새로운 천연 보존료의 개발과 판매를 위해 역량을 집중하고 있다. 뿐만 아니라 정부 차원에서도 소비자의 요구에 맞추어 기업과 연구기관에서 자율적으로 새로운 천연 보존제를 개발할 수 있는 자율성을 보장하고 있다. 미국은 GRAS로 지정된 원료에 대해 제품 개발과 승인 절차를 간소화할 수 있도록 보장하고 있으며, 새로운 식품용 항균제 및 보존제의 활용과 개발이 활성화되어 있다. 최근에는 새로운 소재나 화합물을 찾는 연구와 더하여 고온, 고압, 냉장 및 냉동, 방사선 조사 등 기존에 물리적으로 수행되던 식품 미생물 저해 공정과 연계하여 기존의 천연 항균제들이 이러한 공정들과 상승효과를 일으킬 수 있는지에 관한 연구와 공정 개발이 활발하게 진행 중에 있다. 또한 엔캡슐레이션(encapsulation)기술을 이용해 식품이라는 매트릭스 안에서 항균력이 떨어지는 것으로 평가되었던 항균제들의 활성을 높이는 새로운 방법론이 제시되고 있으며, 식품에 직접 처리하는 방식이 아닌 식품 포장재에 혼합하거나 도포하는 방식의 활용 방법도 개발되고 있는 추세이다. 국내에서도 자생 식물이나 미생물 추출물을 이용한 새로운 식품 미생물 제어 연구들이 수행되고 있으나, 새로운 천연 보존료를 받아들이고 정부 차원에서 승인하고 산업계에서 적용하는 성향이 매우 보수적이다. 그러나 우수한 완제품 식품을 제조하고 유통하는 것 못지않게 크게 성장하는 식품 미생물 제어용 항균제 부문에서 선도적 위치를 점유하기 위해 학계와 산업계 및 정부 당국의 유연한 사고와 관심이 필요하다.

참고 문헌

1. Gustavsson, J.; Cederberg, C.; Sonesson, U.; Van Otterdijk, R.; Meybeck, A., *Global food losses and food waste*. FAO Rome: 2011.

2. Govaris, A.; Solomakos, N.; Pexara, A.; Chatzopoulou, P., The antimicrobial effect of oregano essential oil, nisin and their combination against Salmonella Enteritidis in minced sheep meat during refrigerated storage. *International journal of food microbiology* **2010,** *137* (2-3), 175-180.

3. Thielmann, J.; Kohnen, S.; Hauser, C., Antimicrobial activity of Olea europaea Linné extracts and their applicability as natural food preservative agents. *International journal of food microbiology* **2017,** *251*, 48-66.

4. Ricke, S., Perspectives on the use of organic acids and short chain fatty acids as antimicrobials. *Poultry science* **2003,** *82* (4), 632-639.

5. Burt, S., Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International journal of food microbiology* **2004,** *94* (3), 223-253.

6. Svoboda, K.; Greenaway, R., Lemon scented plants. *International Journal of Aromatherapy* **2003,** *13* (1), 23-32.

7. Shan, B.; Cai, Y.-Z.; Brooks, J. D.; Corke, H., The in vitro antibacterial activity of dietary spice and medicinal herb extracts. *International Journal of food microbiology* **2007,** *117* (1), 112-119.

8. Tiwari, B. K.; Valdramidis, V. P.; O'Donnell, C. P.; Muthukumarappan, K.; Bourke, P.; Cullen, P., Application of natural antimicrobials for food preservation. *Journal of agricultural and food chemistry* **2009,** *57* (14), 5987-6000.

9. Taylor, M., *Handbook of natural antimicrobials for food safety and quality*. Elsevier: 2014.

10. Settanni, L.; Randazzo, W.; Palazzolo, E.; Moschetti, M.; Aleo, A.; Guarrasi, V.; Mammina, C.; San Biagio, P.; Marra, F.; Moschetti, G., Seasonal variations of antimicrobial activity and chemical composition of essential oils extracted from three Citrus limon L. Burm. cultivars. *Natural product research* **2014,** *28* (6), 383-391.

11. Campêlo, M.; Medeiros, J.; Silva, J., Natural products in food preservation. *International Food Research Journal* **2019,** *26* (1).

12. Board, R., Natural antimicrobials from animals. In *New methods of food preservation*, Springer: 1995; pp 40-57.

13. Legrand, D.; Pierce, A.; Elass, E.; Carpentier, M.; Mariller, C.; Mazurier, J., Lactoferrin structure and functions. In *Bioactive components of milk*, Springer: 2008; pp 163-194.

14. Adlerova, L.; Bartoskova, A.; Faldyna, M., Lactoferrin: a review. *Veterinarni Medicina* **2008,** *53* (9), 457-468.

15. Wakabayashi, H.; Yamauchi, K.; Takase, M., Lactoferrin research, technology and applications. *International Dairy Journal* **2006,** *16* (11), 1241-1251.

16. Benkerroum, N., Antimicrobial activity of lysozyme with special relevance to milk. *African Journal of Biotechnology* **2008,** *7* (25).

17. Liburdi, K.; Benucci, I.; Esti, M., Lysozyme in wine: an overview of current and future applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2014,** *13* (5), 1062-1073.

18. Vannini, L.; Lanciotti, R.; Baldi, D.; Guerzoni, M., Interactions between high pressure homogenization and antimicrobial activity of lysozyme and lactoperoxidase. *International Journal of Food Microbiology* **2004,** *94* (2), 123-135.

19. Sagoo, S.; Board, R.; Roller, S., Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products. *Food microbiology* **2002,** *19* (2-3), 175-182.

20. Hajji, S.; Chaker, A.; Jridi, M.; Maalej, H.; Jellouli, K.; Boufi, S.; Nasri, M., Structural analysis, and antioxidant and antibacterial properties of chitosan-poly (vinyl alcohol) biodegradable films. *Environmental Science and Pollution Research* **2016,** *23* (15), 15310-15320.

21. Gómez-Estaca, J.; De Lacey, A. L.; López-Caballero, M.; Gómez-Guillén, M.; Montero, P., Biodegradable gelatin–chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food microbiology* **2010,** *27* (7), 889-896.

22. Jiang, Y.; Li, Y., Effects of chitosan coating on postharvest life and quality of longan fruit. *Food Chemistry* **2001,** *73* (2), 139-143.

23. Branen, J. K.; Davidson, P. M., Enhancement of nisin, lysozyme, and monolaurin antimicrobial activities by ethylenediaminetetraacetic acid and lactoferrin. *International journal of food microbiology* **2004,** *90* (1), 63-74.

24. Kahar, P.; Iwata, T.; Hiraki, J.; Park, E. Y.; Okabe, M., Enhancement of ε-polylysine production by Streptomyces albulus strain 410 using pH control. *Journal of bioscience and bioengineering* **2001,** *91* (2), 190-194.

25. Kito, M.; Takimoto, R.; Yoshida, T.; Nagasawa, T., Purification and characterization of an ε-poly-L-lysine-degrading enzyme from an ε-poly-L-lysine-producing strain of Streptomyces albulus. *Archives of microbiology* **2002,** *178* (5), 325-330.

26. An, B., The material of natural antibacterial agents for the food preservative. *Food Industry and Nutrition* **1999,** *4* (2), 5-16.

27. Türe, H.; Eroğlu, E.; Soyer, F.; Özen, B., Antifungal activity of biopolymers containing natamycin and rosemary extract against Aspergillus niger and Penicillium roquefortii. *International journal of food science & technology* **2008,** *43* (11), 2026-2032.

28. Matharu, A. S.; de Melo, E. M.; Houghton, J. A., Opportunity for high value-added chemicals from food supply chain wastes. *Bioresource Technology* **2016,** *215*, 123-130.