

乾燥굴 貯藏中の 褐變防止

2. 亞黃酸소오다 處理 및 抗酸化劑의 效果

崔鎮浩* · 李康鎬** · 金武男***

INHIBITION OF BROWNING REACTIONS OCCURRING IN THE STORAGE OF DRIED OYSTER

2. Inhibitory Effect of Sodium Sulfite Treatment and the Addition of Antioxidants

Jin-Ho CHOI*, Kang-Ho LEE** and Mu-Nam KIM***

In the present paper, the effect of sodium sulfite treatment on the inhibition of browning reactions occurring in the storage of dried oyster was tested and the supplementary effect of antioxidants added was also mentioned.

Dried oysters treated with sodium sulfite solutions as described in the previous paper (Lee and Choi, 1977) were stored in the bottles with silica gel bags at room temperature with or without the application of antioxidants. The ethanol solution of an antioxidant mixture (BHA, BHT, plus synergists) was sprayed on the surface of cooked oyster before drying.

The density of brown pigment was determined spectrophotometrically by measuring the absorbance at 420 and 440 nm of both fractions of pigment extract, namely chloroform-methanol and water soluble fractions, which represent the brown color developed by fat oxidation and Maillard reactions respectively. TBA value was also measured for the oxidative rancidity in oysters during the storage.

It appeared from the results that the 0.5 M sodium sulfite-60minute treated samples showed better effect after 150 day storage at room temperature. Controlling the pH of treating solutions, did not reveal so much different in inhibitory effect in the aspect of color but a more reduction of tyrosine and reducing sugar was resulted with acidic solution than with alkaline solution.

The development of brown color in dried oyster seemed to be leaded rather by the oxidative rancidity of lipids than sugar-amino reactions particularly in a long-term storage since the browning of chloroform-methanol fraction progressed more rapidly than of water soluble fraction. The application of antioxidant, therefore, could largely retard the browning of the product as appeared in the results that sodium sulfite treated oyster with addition of antioxidant kept the best color during the storage.

* 데레사女子高等學校, Theresa Girls' High School

** 釜山水產大學 食品工學科, Dept. Food Science and Tech., National Fisheries University of Busan

*** 釜山女子大學 食品營養學科, Dept. Food and Nutrition, Busan Women's College

緒 言

褐變防止를 위하여 藤井와 藤村(1965)는 통조림을 soduim sulfite로서 處理하였고 山崎 等(1965, a, b)도 soduim bisulfite 및 hydroxylamine 등으로 處理하였고 抗酸化劑 및 重合磷酸鹽을 併用한 效果를 指摘하였다. 土屋 等(1961)은 冷凍가리비 貝柱의 黃變防止에 亞黃酸소오다, NDGA, BHA, BHT 또는 ascorbic acid로 處理하여 效果가 있었다고 하였고 佐藤(1963)은 굴건제품의 갈변방지에 皮膜劑와 抗酸化성을 부여한 食用油을 撒布하였다.

前報(李와 崇, 1977)에서 생굴의 洗滌 · 煮熟 등 處理 과정에서 황산염, glucose-oxidase 등의 褐變阻害劑의 處理가 갈변반응의 基質이 되는 환원당과 tyrosine의 除去에 어떻게 影響하는가를 실험하여 아황산소오다의 處理效果가 증았음을 指摘하였고 처리조건으로는 0.5M 아황산소오다 용액에 60分間 浸漬한 後 60分間 水洗處理한 것이 가장 效果의 이었음을 報告하였다.

本報에서는 아황산소오다 처리굴의 건조 · 저장중의 褐變抑制效果를 검토하였다. 褐變色素는 水溶性과 chloroform-methanol 可溶性分劃으로 區分하여 測定하였고 後者의 結果로써 저장중의 脂肪酸化生成物에 의한 褐變을 검토하였다. 同時에 酸敗도를 보기 위하여 TBA시험을 併行하였고 脂肪의 酸化의 褐變의 抑制를 위한 抗酸化劑의 添加效果도 比較검토하였다.

材料 및 方法

1. 試料乾燥굴의 加工과 貯藏

慶南 巨濟島産 垂下式 養殖굴을 釜山南浦洞 販賣場에서 구입하여 1976년 6월 5일 건조굴의 加工에 使用하였다.

굴은 脫殼하여 아황산소오다 용액에 濃度別, 處理時間別로 浸漬하고 水洗하여 110°C에서 15分間 煮熟한다음 半그늘에서 風乾하여 silica gel 봉지와 함께 유리병에 넣어 室溫(18~25°C)에 貯藏하였다. 抗酸化劑 處理試料는 煮熟한 굴에 混合抗酸化劑 (0.01% BHA+0.01% BHT+0.005% citric acid+0.005% ascorbic acid)를 에탄올에 녹여 噴霧器로 굴의 表面에 고루 撒布한 다음 건조하여 위와 같은 요령으로 貯藏하였다.

2. 實驗方法

1) TBA Test

저장중인 건조굴을 30 mesh의 磨碎粉末로 하여 試

料로 사용하였다. TBA값은 Turner(1954)의 方法에 따라 試料 0.5g을 취하여 20% TCA(2M H₃PO₄에 용해) 5ml와 0.01M thiobarbituric acid용액 10ml를 加하여 100°C 水浴上에서 30分間 가열하여 發色시킨 다음 10分間 냉장고에서 冷却시킨후 isoamyl alcohol-pyridine(2:1)용액 15ml를 넣어 잘흔들어 원심분리(2,400r.p.n. 15分)하며 그 上層液을 취하여 Beckman DU 分光光度計로써 538nm에서 吸光度를 측정하였다.

2) 褐變色素의 分劃 및 定量

1)에서 사용한 試料를 Fig. 1의 조작에 따라

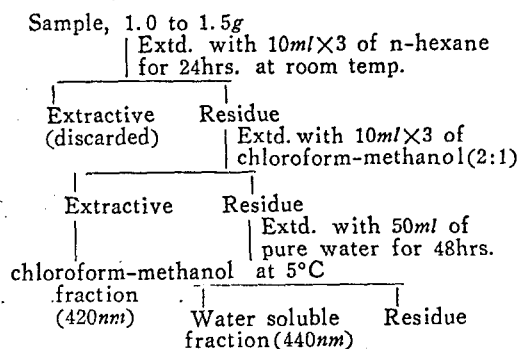


Fig. 1. Fractionation procedure of brown pigments.

chloroform-methanol 劃分과 水溶性劃分으로 區分하였다. 脂肪酸化에 의한 褐變色素의 劃分으로 chloroform-methanol(2:1)용액 10ml로써 3回 抽出한 全液을 합하여 420nm에서 吸光度를 측정하였고 Maillard 反應에 의한 갈변색소劃分으로는 水溶性劃分을 440nm에서 吸光度를 측정하여 건물량으로 계산하였다.

結果 및 考察

1. 亞黃酸소오다의 處理效果

굴의 갈변은 醣素에 의한 tyrosine의 酸化, 糖-amino 反應에 의한 Maillard型 褐變 및 지방의 酸化分解에 의한 褐變등이 그 要因이다. 前報의 結果에서 지적되었듯이 아황산소오다의 處理는 還元糖과 遊離 tyrosine을 동시에 減少시킴으로서 갈변억제의 效果가 클것으로 지적되었다. 건조굴 加工의 前處理과정 중 생굴을 아황산소오다 용액으로 處理하고 煮熟 · 乾燥한 굴의 貯藏중에 일어나는 갈변도를 측정하여 갈변억제의 效果를 검토하였는데 糖-amino 反應에 의한 갈변과 지방산화에 의하여 招來된 갈변을 區別하기

위하여 갈변색소 抽出液을 水溶性 劃分과 chloroform-methanol 可溶性 劃分으로 區分하였다. 前者는 당 amino 反應에 의한 갈변, 後者는 脂肪酸化의 갈변을 나타낸다.

(1) 浸漬濃度の 影響

脫殼한 굴을 0.1M, 0.5M, 1.0M 및 1.5M 아황산소오다 용액에 각각 60分間 浸漬한후 60分間 水洗하고 煮熟·乾燥後 150日間 貯藏하였을때의 갈변도의 변화는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.

Fig. 2에 나타난 脂肪酸化의 褐變의 추세를 보면 貯藏 30日頃부터 비교적 急速히 시작하여 以後 계속 진행됨을 볼 수 있고 貯藏 初期에는 아황산소오다의 농

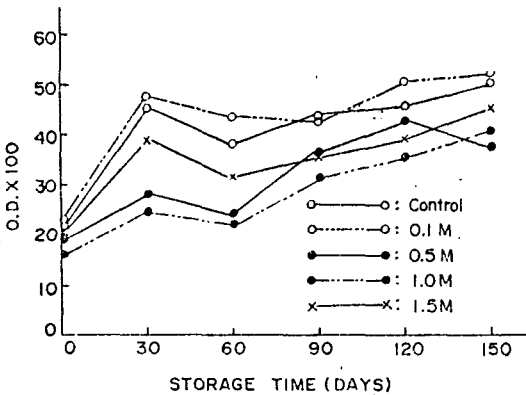


Fig. 2. Effect of sodium sulfite concentration on the development of chloroform-methanol soluble brown pigment in the storage of dried oyster.

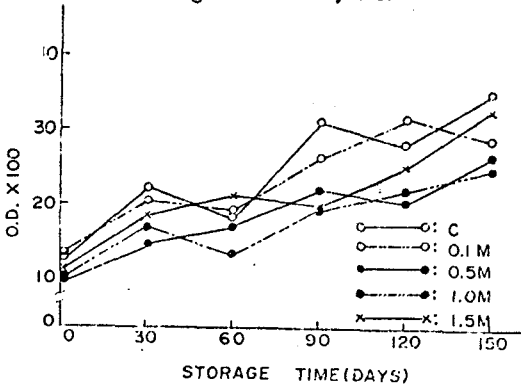


Fig. 3. Effect of sodium sulfite concentration on the progress of water soluble brown pigment in the storage of dried oyster.

도에 따라 다소 명확한 증가보이나 貯藏일수가 경과함에 따라 漸次 그 差가 줄어들고 있다. 이것은 Fig. 4에서 보는바와 같이 건조굴 貯藏中の 脂肪酸化

의 進行과 同一한 추세를 보여 貯藏초기 부터 繼續的으로 進行되는 脂肪의 酸化에 따라 脂肪의 酸化의 褐變이 持續的으로 일어나고 있음을 나타내고 있다.

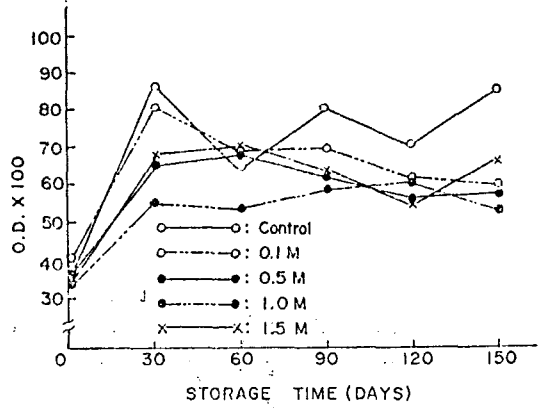


Fig. 4. Changes of TBA value in dried oyster treated with different concentration of sodium sulfite.

한편 Fig. 3에서와 같이 水溶性色素劃分の 着色도로 나타난 糖아미노反應에 의한 褐變의 進行을 보면 貯藏기간에 따라 脂肪酸化의 褐變의 경우보다 着色도는 多少 낮으나 계속적으로 완만하게 增加하고 있으며 아황산소오다의 處理效果는 初期에서 보다 貯藏에 따라 濃度別로 多少 뚜렷한 差를 보이고 있다.

두 結果를 종합하면 건조굴 貯藏中の 褐變은 貯藏초기 부터 迅速히 유발되는 지방의 酸化에 의하여 추진되는 한편 糖아미노反應에 의한 褐變도 漸次的으로 進行되는데 이들 억제를 위한 處理濃度別 效果는 兩者의 경우 모두 0.5M과 1.0M때가 좋은편이 었다. 그러나 酸化의 褐變에 대한 영향은 貯藏 初期에 比較的 뚜렷하나 長期貯藏에서 그 差가 줄어들는 한편 당-아미노 反應에 대한 영향은 初期보다는 貯藏後期에 그 效果가 뚜렷함을 볼 수 있다. 褐變의 정도는 脂肪酸化의 褐變의 경우가 우세함을 보았다.

(2) 浸漬時間의 影響

脫殼한 굴을 0.5M 아황산소오다 용액에서 30, 60, 90, 120分으로 浸漬時間을 달리하여 處理한 다음 60分間 水洗·煮熟·乾燥하여 貯藏하였을때의 處理效果를 比較한 결과는 Fig. 5와 Fig. 6에서와 같다.

貯藏中の 갈변진행의 추세는 前項의 結果와 같이 脂肪酸化에 따른 褐變의 추진이 우세하고 당-아미노 反應에 의한 褐變이 同時에 漸次的으로 進行됨을 나타내고 있는데 處理時間에 따른 差異는 60, 90, 120分處理가 效果의인 것으로 나타났다. 그러나 90, 120分間의 處理는 水洗後의 아황산소오다의 殘留량이

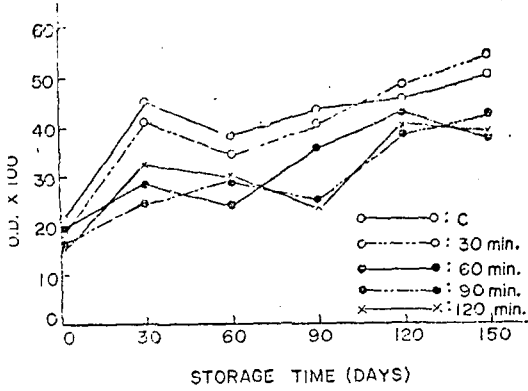


Fig. 5. Effect of treating time with sodium sulfite on the development of chloroform-methanol soluble brown pigment in the storage of dried oyster.

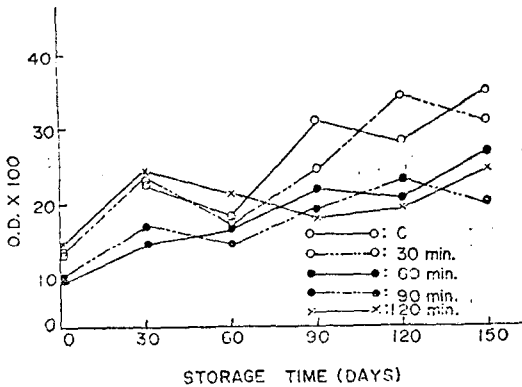


Fig. 6. Effect of treating time with sodium sulfite on the progress of water soluble brown pigment in the storage of dried oyster.

높고 또한 生試料의 長時間 浸漬로 인한 조직의 軟化·膨潤·鮮度低下는 勿論 건조제품의 形狀과 色澤이 60分間의 浸漬에 보다 오히려 좋지못한 편이어서 60分間의 浸漬時間이 적당하였다.

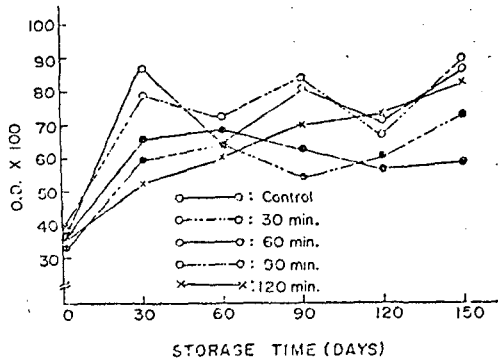


Fig. 7. Effect of treating time with sodium sulfite solution on the oxidation of fat in the storage of dried oyster.

Fig. 7은 처리 時間別로 測定한 酸敗度를 나타내었는데 酸化의 진행과 酸化의 褐變이 잘 相關하고 있음을 보아 역시 저장 이후 따른 褐變은 脂肪의 酸化가 主導하고 있음을 알 수 있다.

(3) pH의 影響

칼 처리액의 pH를 염산으로 조절하여 0.5M 아황산소다 용액에서 60分間침지, 60分間 水洗하고 煮然 건조하여 저장 90日 및 180日에 水溶性色素測定의 440 nm에서의 吸光度를 측정한 결과는 Table. 1과 같다.

표의 결과에 따르면 아황산소다 處理效果가 pH

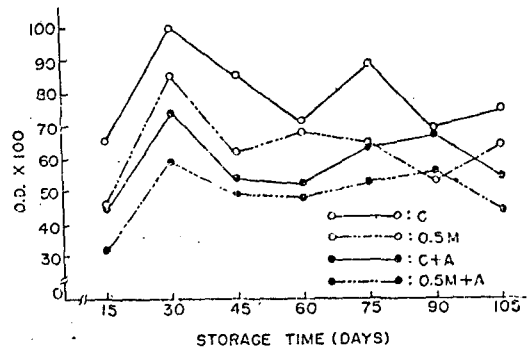
Table 1. Effect of pH on brownish color development(O. D. x 100, 440nm) in dried oyster

pH	Storage time(days)	
	90	180
Control	0.312	0.478
4.0	0.186	0.356
5.5	0.276	0.432
7.0	0.247	0.419
9.0	0.264	0.450

가 낮을수록 클은 알 수 있다. 즉 pH4.5~7.0에서의 처리가 아황산소다 처리에 의한 건조물 저장중의 褐變抑制에 效果를 더할 수 있다고 지적된다.

2. 抗酸化劑의 添加效果

脫殼물을 0.5M 아황산소다 용액에 60分間 浸漬, 60分間 水洗後 煮然하고 乾燥前에 混合抗酸化劑 알콜 용액을 表面에 撒布, 乾燥하여 저장하고 脂肪의 酸化와 抗酸化劑의 褐變抑制 效果를 검토한 결과는 Fig. 8, 9 및 10에서와 같다.



C: Control A: Antioxidant added 0.5M: 0.5M Na₂SO₃ treated

Fig. 8. Changes in TBA value and the effect of antioxidant on the oxidation of dried oyster.

위하여 갈변색소 抽出液을 水溶性 劃分과 chloroform-methanol 可溶性 劃分으로 區分하였다. 前者는 당 amino 反應에 의한 갈변, 後者는 脂肪酸化에 의한 갈변을 나타낸다.

(1) 浸漬濃度の 影響

脫殼한 굴을 0.1M, 0.5M, 1.0M 및 1.5M 아황산소오다 용액에 각각 60分間 浸漬한후 60分間 水洗하고 煮熟·乾燥後 150日間 貯藏하였을때의 갈변도의 변화는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.

Fig. 2에 나타난 脂肪酸化의 褐變의 추세를 보면 저장 30日頃부터 비교적 急速히 시작하여 以後 계속 진행됨을 볼 수 있고 저장 初期에는 아황산소오다의 농

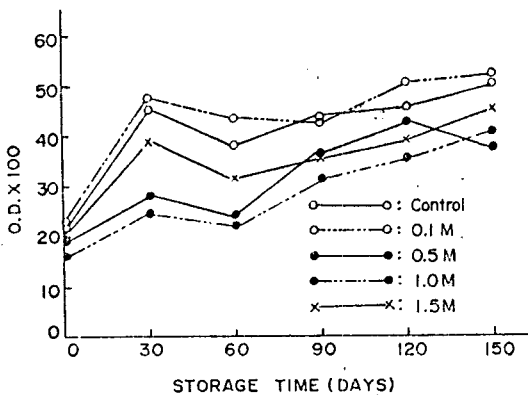


Fig. 2. Effect of sodium sulfite concentration on the development of chloroform-methanol soluble brown pigment in the storage of dried oyster.

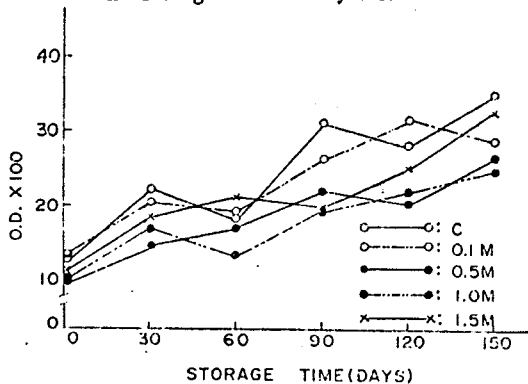


Fig. 3. Effect of sodium sulfite concentration on the progress of water soluble brown pigment in the storage of dried oyster.

도에 따라 다소 명확한 증가보이나 저장일수가 경과함에 따라 漸次 그 差가 줄어들고 있다. 이것은 Fig. 4에서 보는바와 같이 건조굴 저장중의 脂肪酸化

의 進行과 同一한 추세를 보여 저장초기 부터 繼續的으로 進行되는 脂肪의 酸化에 따라 脂肪의 酸化의 褐變이 持續的으로 일어나고 있음을 나타내고 있다.

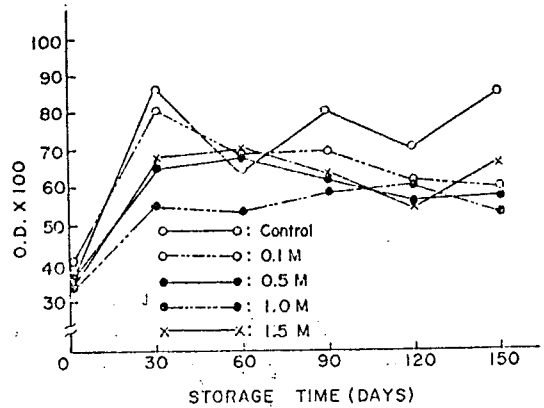


Fig. 4. Changes of TBA value in dried oyster treated with different concentration of sodium sulfite.

한편 Fig. 3에서와 같이 水溶性色素劃分の 着色도 나타낸 糖아미노反應에 의한 褐變의 進行을 보면 저장기간에 따라 脂肪酸化의 褐變의 경우보다 着色도는 多少 낮으나 계속적으로 완만하게 增加하고 있으며 아황산소오다의 處理效果는 初期에서 보다 貯藏에 따라 濃度別로 多少 뚜렷한 差를 보이고 있다.

두 結果를 종합하면 건조굴 저장중의 褐變은 저장 초기 부터 迅速히 유발되는 지방의 酸化에 의하여 추진되는 한편 糖아미노反應에 의한 褐變도 漸次的으로 進行되는데 이들 억제를 위한 處理濃度別 效果는 兩者의 경우 모두 0.5M과 1.0M때가 좋은편이 었다. 그러나 酸化의 褐變에 대한 영향은 저장 初期에 比較的 뚜렷하나 長期貯藏에서 그 差가 줄어들어 한편 당-아미노 反應에 대한 영향은 初期보다는 저장後期에 그 效果가 뚜렷함을 볼 수 있다. 褐變의 정도는 脂肪酸化의 褐變의 경우가 우세함을 보였다.

(2) 浸漬時間의 影響

脫殼한 굴을 0.5M 아황산소오다 용액에서 30, 60, 90, 120分으로 浸漬時間을 달리하여 處理한 다음 60分間 水洗·煮熟·乾燥하여 貯藏하였을때의 處理效果를 검토한 결과는 Fig. 5와 Fig. 6에서와 같다.

貯藏중의 갈변진행의 추세를 前項의 결과와 같이 脂肪酸化에 따른 褐變의 추진이 우세하고 당-아미노 反應에 의한 褐變이 同時에 漸次的으로 進行됨을 나타내고 있는데 處理時間에 따른 差異는 60, 90, 120分處理가 效果의인 것으로 나타났다. 그러나 90, 120分間의 處理는 水洗後의 아황산소오다의 殘留량이

理를 併行하였을 때 効果는 相乘的으로 나타나 0.5M 아황산소오다 처리와 抗酸化劑를 併用했을 때가 가장 効果가 좋았다.

文 献

藤井實·藤村清三(1965) : 카키의 褐變防止에 關する 研究·缶詰時報, 44(2), 50—55.

李 康鎬·崔 鎮浩(1977) : 乾燥品 貯藏中の 褐變防止 1. 防止劑의 効果와 處理條件. 韓水誌, 10 (1), 11—15.

佐藤正觀(1963) : 牡蠣その他 これに類する 貝類의 加工法. 日本特許, 1973—12713.

土屋 靖彦·鹿山光·佐口木召·工藤英郎(1961) : 貝類의 黃變 特に 冷凍ホタテ 貝柱의 黃變防止 について. 冷凍, 409, 50—56.

Turner. E. W. (1954) : 小原哲二郎·鈴木隆雄 岩尾裕之著, 食品分析ハンドブック. 建帛社, pp. 153.

山崎潤·井山滿雄·砂川滿男·今井寬(1965. a) : かきボイル드缶詰에 する 貝肉의 變色現像에 關する 研究(第2報), 抽出油의 變色および糖アシノ酸의 影響에 について. 缶詰時報, 44(3), 39—44.

山崎潤·井山滿雄·砂川滿男·今井寬(1965. b) : 同上 研究(第3報) 抗酸化劑 および 重合磷酸鹽等 による 變色防止 効果에 について. 缶詰時報, 44 (3), 44—49.

山崎潤·砂川滿男·今井寬(1966) : 凍結乾燥食品의 貯藏에 關する 研究(第5報) 酸化防止劑および貯藏方法が かきの 品質에 及ぼす 影響. 日食工會誌, 13(2), 522—527.