Bull. Korean Fish. Soc., 8(1), 31–36, 1975 韓水誌 8(1), 31–36, 1975

탄닌酸處理에 依한 김色素 固定効果

河 奉 錫*

(1975年 2月 20日 接受)

COLOR FIXING EFFECT OF TANNIC ACID IN LAVER

Bong-Seuk HA*

A combination of two specifically different pigments, phycoerythrine and chlorophyll, gives the laver shining black color. This shining black color is the dominant factor in deciding the quality of the dried product of laver (dried laver). Therefore, this experiment was carried out to know the effect of tannic acid as a pigment fixing agent. Raw laver, *Porphyra spp.*, was treated with tannic acid solutions to prevent dissolution of biliproteins especially phycoerythrine in to the fresh water. This danger is mostly revealed when the chopped and shredded lavers are suspended in fresh water before the laver sheets are finally made. The influence of mechanical damage with different diameters of chopper plate on dissolution of the pigment was also mentioned.

The results obtained are as follows:

1. When the raw laver not yet chopped was stored for 3 days at 1~5℃ in a dark place, the contents of chlorophyll and phycoerythrine decreased.
2. In the organoleptic test (Table 2, 3, 4), the dried laver with a good coloration and surface gloss was obtained from a chopper plate with 4 *mm* diameter than with 7 *mm* or 3 *mm*.
3. A tannic acid solution of 0.02% and 0.004% appeared effective in preventing dissolution of phycoerythrine.

序 言

乾海苔(*Porphyra spp.*)의 商品價値를 支配하는것은 보통 食品의 共通性인 味, 香 보다 그 色澤이 決定的인 要因이 되기 때문에, 市販 海苔의 優秀品이 갖는 黑光澤은 大端히 重要하며, 焙乾하면 아름다운 綠色으로 變한다고 小幡 및 山內(1949) 等이 발하였다. 富士川 및 柏田(1933) 그리고 富士川(1936)는 乾海苔의 黑光澤은 chlorophyll의 含量이 많을수록 그 色澤이 良好하며 貯藏中에 있어서의 變色도 chlorophyll 含量의 減少와 密接한 關係를 가지고 있다고 하였다. 또한 田宮 및 渡邊(1965a)等은 白熱灯과 같이 長波長의 빛을 많이 가지고 있는 光線으로 海苔를 培養하면 藻体中에 生成되는 phycocyanin에 依하여 色은 靑綠色으로 되나 螢光灯과 같이 長波長이 缺乏된 光線으로 培養하면 phycoerythrine이 보다 많이 生成되어 藻体가 黑紫色을 나타내게 된다고 한것은 chlorophyll과 phycoerythrine의 結合으로 乾海苔의 黑光澤이 나타난다고 볼 수 있는 것이다.

그래서 著者는 過去 海苔 採取의 最適期 選擇(富士川 및 柏田, 1933; 山川, 1953)과 乾海苔의 低溫貯藏(土屋 및 鈴木, 1961)等에 依한 色澤向上 硏究를 企圖해

*濟州大學, Cheju College

았던것과는 달리 乾海苔의 色澤向上(李, 1969)을 위하여 製造過程 中에서 水溶性 色素蛋白인 phycoerythrine의 流失을 막기 위하여 탄닌酸處理의 色素固定効果를 實驗하는 同時에 切斷時 chopper plate의 mesh 크기가 어떠한 影響을 주는가를 試驗해본 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 試 料

全南 高興郡 錦上面 新坪里 地先의 指定된 養殖場(養殖者, 權基哲)에서 午後 늦게 採取한 海苔를 氷藏하여 翌日 實驗室까지 運搬하였으며, 試供된 海苔는 姜(1964); 殖田 (1964)의 분류방법에 의하여 다음과 같은 종류로 동정하였다.

1) 방사무늬돌김, *Porphyra yezoensis* UEDA,
2) 둥근돌김, *Porphyra tenera* KJELLM,
3) 긴잎돌김, *Porphyra suborbiculata* KJELLM,
4) 숨도리나김, *Porphyra pseudolinearis* UEDA

2. 處理方法

氷藏하여 運搬한 生海苔 1.5*kg*을 나무箱子에 가—제로 싸서 넣고 그 위에 무겁운 덮은 다음 0.3*kg*의 錘를 얹어서 30分間 排水하였다. 이것에서 一部를 取해서 生海苔에 對한 色素定量用 試料로 供試했으며, 나머지는 다음과 같이 탄닌酸으로 處理한 후 常法에 따라 chopper plate mesh의 크기 別로 抄製 製品化하고 또 原藻를 貯藏했다가 製品化하는데 各各 나누어 供試했다. 그리고 製作한 chopper mesh의 規格은 다음과 같다.

Mesh No. 1→diameter of mesh; 6 *mm*; mesh No. 1 product (M_1P)

Mesh No. 3→diameter of mesh 4 *mm*; mesh No. 3 product (M_3P)

Mesh No. 4→diameter of mesh 3 *mm*; mesh No. 4 product(M_4P)

3. 實驗方法

1) 水溶性色素蛋白인 phycoerythrine의 溶出防止試驗

化學用 탄닌酸을 海水에 녹여 0.1% 0.02%, 0.004%의 溶液을 만들어서, 原藻를 各 濃度別 탄닌酸液에 浸漬하였으며 浸漬時間은 5分間으로 統一하였다. 그리고 原藻貯藏日數別, 抄製用 chopper plate의 mesh 크기別, 乾燥方法別로 各各 乾海苔로 製品化하여 익숙한 水產檢査所 海苔檢査員에 依해 製品에 對한 官能檢査를 받았다.

2) 脂溶性色素

A. O. A. C 및 海藻實驗法(田宮 및 渡邊, 1965b; 堀澤 1956)에 기재된 方法에 따랐다. 即 chlorophyll은 試料 1*g*을 正確히 秤取하여 恒溫槽(80℃에서 3 min)에서 加熱乾燥하고 아세톤을 써서 dish-grinder로 磨碎하고 遠心分離器로 殘渣를 分離했으며, 그 殘渣를 同一溶媒로 再 抽出하여 殘渣에 chlorophyll이 남지 않을때까지 抽出을 되풀이 하였다. 그리고 抽出한 아세톤液을 分液漏斗에 옮기고 에에텔을 加하여 chlorophyll을 에에텔 層으로 轉溶시킨 것을 100 *ml*로 定容한 後 spectrophotometer(Unicam sp 600 type)를 使用하여 吸光度를 測定하였다. carotene은 위와 같이 正確히 1g되는 試料를 아세톤을 써서 dish-grinder로 磨碎 抽出한 것을 250*ml*容 beaker에 옮기고 60% KOH soln 2*ml*을 加해서 50℃內外에서 5分間 鹼化하였다가 遠心分離器로 殘渣를 分離했으며, 그 殘渣를 同一溶媒로 再 抽出하는 以下 操作은 chlorophyll때와 같이하여 에에텔로써 100*ml*로 定容하고 spectrophoto-meter (Unica msp 600 type)로 吸光度를 測定하였다.

3) 水溶性色素

田宮 및 渡邊(1965c)의 方法에 準했다. 即 正確히 1*g* 되는 乾燥試料를 適當히 細切한 後 褐色瓶에 넣고 同一試料에 對하여 蒸溜水와 燐酸緩衝液(Na_2HPO_4: K_2HPO_4=7:3, pH=6.4) 30*ml*씩과 2방울의 토루엔을 같이 넣어, 密栓하고 5℃內外의 暗所에서 貯藏하였다가 正確히 15日째 되는 날에 各各, 濾過하여 濾液을 定容하여 spectrophotometer(Unicam sp 600 type)로 吸光度를 測定하였다.

結果 및 考察

實驗結果는 Table 1, 2, 3, 4와 같다.

養殖場에서 採取한 原藻 生海苔의 色素含量(大谷 1932; 小幡 및 山西, 1949; 佐野 1955; 木下 및 寺本, 1958)을 貯藏日數別로 定量한 結果는 Table 1 및 Fig. 1.과 같으며 藻体의 貯藏을 冷暗所에서 하더래도 貯藏日数가 길어질수록 比例하여 chlorophyll은 緩慢하게 그리고 phycoerythrine은 急激하게 減退하였다. 이 事實은

Table 1. Pigment loss in raw laver and dried product of laver made with different sizes of chopper mesh during storage

Storage period (days)		1				2				3			
Pigment	Sample	Raw laver	M_1P	M_3P	M_4P	Raw laver	M_1P	M_3P	M_4P	Raw laver	M_1P	M_3P	M_4P
Chlorophyll (%)		0.166	0.130	0.136	0.139	0.148	0.127	0.142	0.134	0.149	0.118	0.136	0.130
Carotene (%)		0.049	0.025	0.024	0.025	0.028	0.022	0.022	0.022	0.026	0.023	0.025	0.025
Phycoerythrine (%)		0.335	0.148	0.150	0.083	0.272	0.148	0.173	0.156	0.261	0.136	0.149	0.126

Table 2. Effect of tannic acid treatment for fixing pigment (a product made immediately after raw laver has been transferred to the laboratory=a product made after storing raw laver for 1 day)

No.	Method of drying laver	Concn. of tannic acid in sea water (%)	pH	Soaking time (*min*)	Estimation of quality	Ranking of product quality
		0.1	7.4	5	worse	3
1	D.D.H.T.	0.02	6.9	5	good	1
		0.004	6.4	5	good	1
		0.1	7.4	5	bad	3
2	D.D.	0.02	6.9	5	bad	2
		0.004	6.4	5	bad	2
		0.1	7.4	5	bad	3
3	D.T.	0.02	6.9	5	good	2
		0.004	6.4	5	good	2
		0.1	7.4	5	bad	3
4	D.D.H.	0.02	6.9	5	good	1
		0.004	6.4	5	good	1
5	Control		7.6	5	good	2

Remark: Method of producing dried laver; by the ordinary method.

Note : D.D.H.T; Drain off excess water→Dry upside down→Half dry→Turn over the mat and dry
D.D.; Drain off excess water→Dry upside down continously.
D.T.; Drain off excess water→Turn over the mat and dry continously.
D.D.H; Drain off excess water→Dry in a hot air dryer.

The ordinary processing method of dried laver; the laver after spurious algae like green laver and other defects have been eliminated, were cut into shreds by chopper, and rinsed and suspended in water.

The suspension was poured into a wooden frame under which a mat of thin bamboo strips, slightly larger than the frame, was placed in order to provide a thin laver as a film of laver after the draining off of excess water.

The step of the processing requires a certain skill for yielding a uniform thickness of the laver. The thin layer on the bamboo mat is air dried upside down in the shade, or in the sun until the film of laver has separated itself from the mat.

Table 3. Effect of tannic acid treatment for fixing pigment (a product made after storing raw laver for 2 days)

No.	Method of preserving & treating raw laver	Concn. of tannic acid in sea water (%)	pH	Quant. of raw laver (g)	Number of dried laver sheets	Estimation of quality	Ranking of product quality
1	S. C. D	0. 02	6. 4	84	3	good	1
2	〃	0. 004	7. 2	〃	〃	〃	1
3	S. C. C. D	0. 02	6. 4	〃	〃	〃	2
4	〃	0. 004	7. 2	〃	〃	〃	2
5	S. S. C. D	0. 02	6. 4	〃	〃	〃	3
6	〃	0. 004	7. 2	〃	〃	〃	3
7	Control		7. 6	〃	〃	bad	4

Remark: Method of producing dried laver; by the ordinary method
Drying condition (by the hot air dryer); at 34℃ and 12% humidity for 4 *hrs.*

Note : S. C. D; Store in sea water affer soaking raw laver in tannic acid solution for 5 *mins* and squeezing it by gauze→Chop the raw laver→Dry

S. C. C. D; Store in dark and cold place after soaking raw laver in tannic acid solution for 5 *mins* and squeezing it by gauze→Chop the raw laver→Dry

S. S. C. D; Soak raw laver in tannic acid solution just before chopping, after stored raw laver as it is→Squeeze the raw laver by gauze→Chop the raw laver→Dry.

Table 4. Effect of tannic acid treatment for fixing pigment (a product made after storing raw laver for 3 days)

No	Method of preserving & treating raw laver	Concn. of tannic acid in sea water (%)	pH	Quant. of raw laver (g)	Number of dried laver sheets	Estimation fo quality	Ranking of product quality
1	S. C. D	0. 02	6. 5	84	3	good	1
2	〃	0. 004	7. 5	〃	〃	〃	1
3	S. C. C. D	0. 02	6. 5	〃	〃	〃	2
4	〃	0. 004	7. 5	〃	〃	〃	2
5	S. S. C. D	0. 02	6. 5	〃	〃	bad	3
6	〃	0. 004	7. 5	〃	〃	〃	3
7	Control		7. 6	〃		worse	4

Remark: Method of producing dried laver; by the ordinary method
Drying condition (by the hot air dryer); at 34℃ and 12% humidity for 4 *hrs.*

Note : Same as described in note of table 3.

富士川 및 柏田(1933)의 硏究에서, 乾海苔가 貯藏中에도 chlorophyll含量이 減少된다고 報告한것과 一致되는 것이다. 또한 採藻場에서 採取한 生海苔를 本實驗의 Table 3, 4에서와 같이 그냥 海水에 浸漬 保藏(control)한 方法처럼 生海苔가 生活할 수 있는 環境을 最少의 經費로 最少限度 助長하여 준다면 露天으로 乾燥할 수 없는 境遇에도 製品의 色澤低下를 多少 막을 수 있다고 生覺된다.

一般的으로 原藻를 貯藏할때나 抄製作業에서 現하게 溶出되는 色素蛋白의 損失로 因하여 생긴다고 보아지는 乾海苔의 色澤低下를 考察하기 爲하여 生海苔를 탄닌酸液에 處理한 後 貯藏日数別로, chopper의

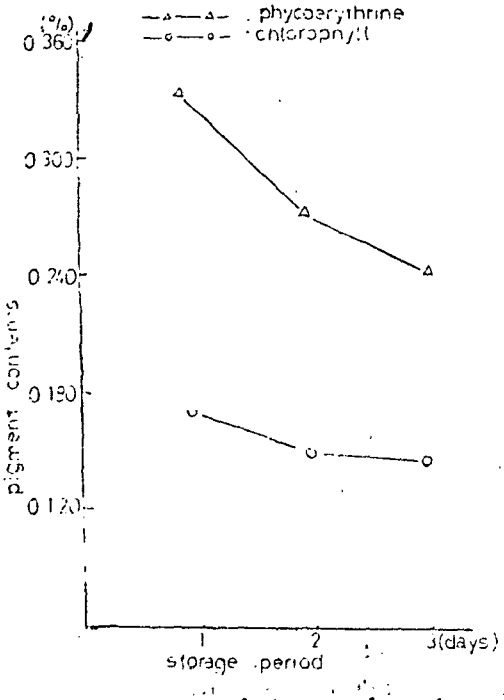

Fig. 1. Variation of pigment of raw laver according to storage period.

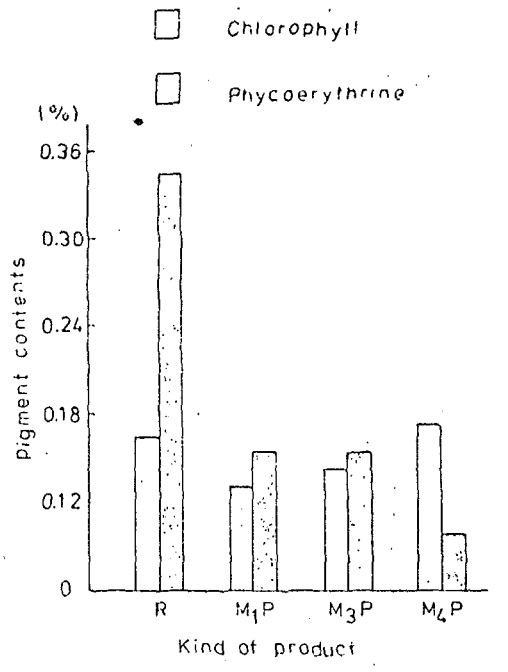

Fig. 2. Effect of tannic acid for fixing pigment in accordance with the product made with different sizes of chopper mesh (a product made immediately after the raw laver has been transferred to the laboratory=a product made after storing raw laver for 1 day.).

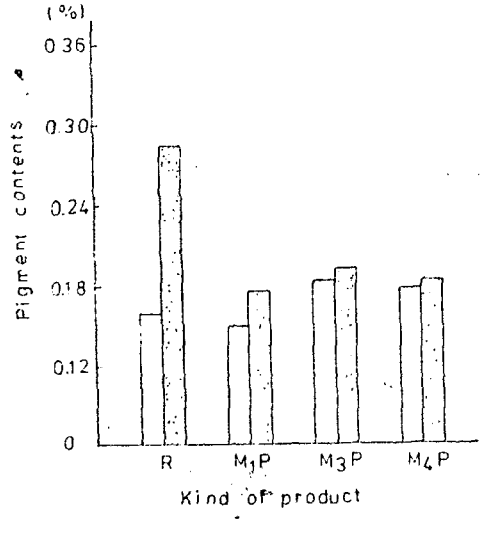

Fig. 3. Effect of tannic acid for fixing pigment in accordance with the product made with different sizes of chopper mesh (a product made after storing for 2 days).

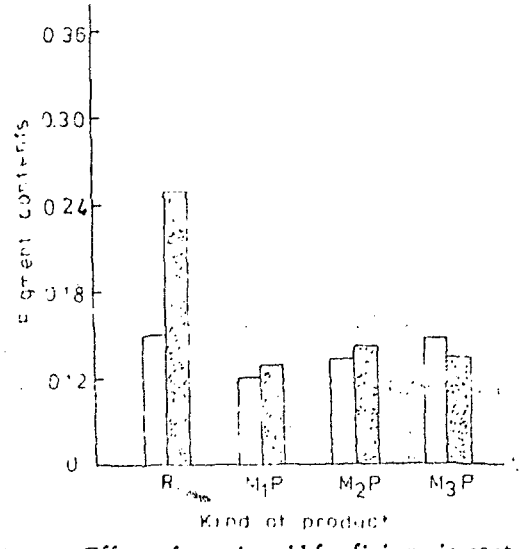

Fig. 4. Effect of tannic acid for fixing pigment in accordance with the product made with different sizes of chopper mesh (a product made after storing raw layer for 3 days).

mesh 크기別로 製品化 하여 보았다. 그 結果 Fig. 2, 3, 4에서와 같이 Mesh No. 3製品(M_3P)에서 色素含量이 가장 많았다. 이것은 製品化된 乾海苔의 組織이 粗密한 것(Mesh No. 1 製品; M_1P)과 緻密한 것(Mesh No. 4 製品; M_4P)의 黑光澤이 官能檢査에서도 서로 相異하였든 것과 一致되는 結果이며 너무 緻密한 組織을 갖는 것은 抄製時에 細胞破壞가 甚하여 色素蛋白의 溶出이 많았든 것으로 看做되고, 이는 色素含量이 最高値를 갖는 때는 生海苔의 黑紫色을 最高로 나타내는 時期와 一致했다는 山川(1953)의 硏究와도 잘 일치되는 것으로 生覺된다.

溶出色素蛋白 phycoerythrine의 溶出防止試驗을 한 結果는 Table 2, 3, 4와 같다. 化學用 탄닌酸의 0.02%, 0.004%溶液에 原藻를 5分間 浸漬했을 때가 顯微鏡檢査에서 藻体의 細胞 모양이 0.1% 탄닌酸溶液에 浸漬했을때와 比較하여 가장 圓形에 가깝도록 3角 또는 4角形으로 알맞게 收縮된 것을 볼 수 있었으며, 뜨물은 色素蛋白의 溶出이 全혀 肉眼으로 볼 수 없었다. 그리고 無處理의 原藻生海苔로 만든 control 製品과 比較하여 色澤(Table 2, 3, 4의 製品品質의 順位)이 좋았다.

끝으로 原藻 그대로의 無處理 生海苔를 放置貯藏했을때 그 貯藏日数에 比例하여 色素減退가 甚했으나, 放置貯藏했든 原藻 그대로의 無處理 生海苔로 乾海苔를 만든 것은 그 製品間에 貯藏日数에 크게 關係없이 色素含量의 減退가 甚하지 않았다(Table 1). 이것은 原藻貯藏과 抄製作業에 더 많은 硏究課題를 던져주는 것이다.

要　約

乾海苔의 色澤向上試驗으로써, 抄製作業에서 chopper plate의 mesh크기別로 製品化하여 그 色素含量을 定量하고 原藻貯藏中의 色素蛋白 溶出防止試驗을 하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 生海苔를 冷暗所에 貯藏하더래도 chlorophyll, phycoerythrine의 含量은 減少하였다.

2) 抄製作業에서 chopper plate의 mesh의 눈금直徑이 7mm, 3mm보다 4mm의 것으로 만든 乾海苔의 色澤이 좋았다.

3) phycoerythrine의 溶出防止에 0.02% 및 0.004% 탄닌酸 溶液이 가장 效果的이었다.

本 實驗에 積極的인 指導와 協助를 하여주신 國立水產振興院 利用加工科 여러 職員에게 感謝드린다.

文　獻

富士川瀅. 柏田研一(1933)：乾海苔の色とchlorophyl の量との關係. 日水誌, 2(4), 159.

富士川瀅(1936)：海苔の生長條件と chlorophyll の變化. 朝鮮水產試驗場, 事業報告, 7, 128～145.

猪田三郎・岩本康三(1963)：水產植物學. 恒星社厚生閣, 東京, 552～560.

姜錦源(1964)：水產植物學(種의 檢査表).

小幡淵太郎・山西貞(1949)：淺草海苔の顯色について. 日水誌, 15(4), 199.

木下祝郎・寺本賢一郎(1958)：アサクサノリの生長に對する光及び水溫の影響. 日水誌, 24(5), 326

大谷武夫(1932)：藻類の色素. 日水誌, 1(3), 143.

李康鎬(1969)：Pigment stability of laver *Porphyra tenera* Kjellman during processing and storage. 韓水誌, 2(2), 105.

佐野孝(1955)：養殖海苔の色澤變化に關する硏究, 第1報. 水溶性色素の變化について. 日本東北區水研報告, 4, 243.

田宮博・渡邊篤(1965a)：藻類實驗法, 南江堂, 東京, 50.

田宮博・渡邊篤(1965b)：藻類實驗法, 南江堂, 東京. 284.

田宮博・渡邊篤(1965c)：藻類實驗法. 南江堂, 東京. 298.

土屋靖彥・鈴木芳夫, 佐佐木功(1961)：低溫による乾海苔の貯藏試驗. 日水誌, 27(10), 919.

柳澤文正(1956)：光電比色計の實際. 共立出版社, 東京, 21.

山川健重(1953)：海藻の化學的硏究(1), 各種アサクサノリの成分. 日水誌, 18(10), 478.