

乾燥된 貯藏中の 褐變防止

1. 防止劑의 効果와 處理條件

李 康 鎬* · 崔 鎮 浩**

INHIBITION OF BROWNING REACTIONS OCCURRING IN THE STORAGE OF DRIED OYSTER

1. Inhibitors and Treating Conditions

Kang-Ho LEE* and Jin-Ho CHOI**

Brownish discoloration develops very rapidly in the storage of dried oyster. This undesirable browning is mainly caused by the series of reactions of sugar-amino condensation, enzymatic oxidation of tyrosine and/or the oxidative rancidity of lipids in the tissue of oyster. Sulfites are commonly used as inhibitors for Maillard type browning reactions in agricultural products. The inhibitory effect of sulfite treatment on canned oysters was also confirmed in some investigations. The results suggested that sulfites not only work on blocking the amadori rearrangement but also on the reduction of free tyrosine which retards the progress of enzymatic oxidation of tyrosine by tyrosinase.

In this paper, the effect of sodium sulfite treatment on the reduction of reducing sugar and free tyrosine as a function of browning inhibition in oyster was tested and other treatment with glucose-oxidase and yeast were also applied.

In preparation of samples, fresh oysters were soaked in sodium sulfite solution by various concentration for different treating times, washed in running water to remove the sulfite residue, and finally dried in the shade.

In the result, the treatment of sodium sulfite was certainly effective on the reduction of both free tyrosine and reducing sugars in fresh oyster. The best results were obtained by the treatment of 0.5M sodium sulfite solution for 60 minutes each for soaking and washing. Treatment with glucose-oxidase and yeast solutions, however, did appear somewhat effective but it required so much time for a certain effect that it seemed not practically applicable.

緒 言

一般的으로 食品의 褐變은: 糖-Amino 反應에 依

한 간편, tyrosine의 酵素的 산화에 依한 褐變, 또는 脂肪의 酸化生成物에 依한 褐變 등으로 大別되는데 該의 加工 貯藏 中에도 이들 原因에 依한 褐變이 일어나 고있다. 昆蟲조류의 褐變에 對하여 藤井와 藤村(1965)

*釜山水産大學, 食品工學科, Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries Univ. of Busan
**테레사女子高等學校, Theresa Girls' High School

는 tyrosinase에 의한褐變을, 井山等(1965)과 山崎等(1965, a)은 糖-amino反應에 의한褐變을報告하였고, 李等(1976)은 糖-amino反應 및 tyrosine의酸化에 의한褐變, 兩者 모두貯藏中에 상당히 일어난다고報告하였다. 山崎等(1965, b)은 糶貯藏中の褐變의主要因은 脂肪酸化라고하였고, 野中(1949) 및 高槻(1955)等도 糶肉部에는 많은不飽和脂肪酸과 金屬 등이 있어, 이들이 chlorophyll, carotenoid 등의色素와 함께 脂肪酸化를促進한다고하였다. 糶동조림의褐變防止에對해서 藤井와 藤村(1965)는 sodium sulfite處理로 tyrosine의酸化를防止하여褐變을 막을 수 있다고하였고 山崎等(1965, a, b)은 Maillard反應에 의한褐變防止를爲하여 sodium bisulfite 및 hydroxylamine 등을使用하여 효과가있었다고報告하고 있으며 또 抗酸化劑 및 重合磷酸鹽等에 의한變色實驗結果 一價 phenol系 抗酸化劑(BHA, BHT等)에 助劑를加하여 界面活性劑로 乳化處理하면褐色防止 효과가 있다고報告하였다. 佐藤(1963)은 糶乾製品의褐變防止를爲한 皮膜劑와 抗酸化性を 부여한 食用油를 撒布하는方法이 효과가 있다고하였으며, 李等(1976)은 tyrosine의酸化 및 Maillard反應에 의한褐變을防止하기爲해 sodium sulfite處理를 한結果, 多少의抑制效果를認定하는 한편 pH 및貯藏條件도 큰影響因子가 된다고報告하고 있다. 事實에 있어서 동조림糶에서 보다는 乾燥糶製品의加工이나貯藏中에褐變은 더 극심하게 일어나며 脂肪의酸化에 의한變色の誘發은 乾燥製品의 가장 큰品質低下要因이 되고 있다. 따라서 本研究에서는 乾燥糶의褐變原因으로 여겨지는 tyrosine酸化 및 Maillard反應의影響을檢討하고 또 이를防止하기 위하여 sodium sulfite處理에 의한 tyrosine 및 遊離還元糖의變化와 glucose oxidase 및 yeast處理에 의한褐變防止效果의如否를 우선檢討하였다.

材料 및 方法

1. 試料 乾燥糶의 加工과 貯藏

(1) 試料

慶南 巨濟島産 垂下式 養殖糶을 釜山市 南浦洞 販賣場에서 購入하여 1976年 4月 5日 乾燥糶의 加工에 使用하였다.

(2) 試料 乾燥糶의 加工

脫殼한 생糶을 처리제의 농도, 時間等 條件別로 處理한 後 110°C에서 15분간 煮熟한 다음 半그늘에서 風

乾하였다.

2. 實驗方法

(1) 水分含量의 測定

常壓乾燥法(105°C)에 依하여 測定하였다.

(2) 遊離還元糖의 定量

Somogyi法(A. O. A. C., 1975)에 依하였는데 煮熟한 試料 10g을 秤量하여 磨碎한 後 증류수 50ml로 抽出하여 원심분리(3,500 r. p. m. 10분)한 다음 上層液 5ml를 分取하여 거기에 5ml 銅試液을 加하고 水浴上에 15分間 끓인 다음 流水 中에서 4分間 흔들지 않고 急冷시키고 KI-K₂C₂O₄試液 2ml와 2N-黃酸 3ml를 加한 다음 다시 5分間 冷却시켜 1% 澱粉指示藥으로써 N/200-Na₂S₂O₃ 溶液으로 滴定하였다.

(3) Tyrosine의 定量

Udenfriend(1957) 方法에 依하였는데 (2)에서 얻은 上層液中에서 1ml을 分取하여 30%TCA 溶液 1ml와 증류수 3ml를 加하고 10分間 抽出하여 다시 원심분리(3,500 r. p. m., 10分)하고 그 上層液 2ml를 取하여 0.1% α -nitroso- β -naphtol 溶液 1ml와 窒酸 1ml를 加하여 水浴上에서 55°C, 30分間 靜置한 後, 室溫에서 冷却시킨 다음 ethylene dichloride 溶液 10ml를 加하고 잘 저어 다시 원심분리(3,000 r. p. m., 10분)하고 上層液을 取하여 Beckman DU分光光度計로 450 nm에서 吸光度를 測定하였다.

(4) 遊離亞黃酸의 定量

A. O. A. C. (1975)法에 依하였는데, (2)와 같은 方法으로 얻은 원심분리 上層液(50ml)을 200ml들이 플라스크에 넣고 약 5ml의 黃酸(1+3)을 넣어 플라스크속의 공기를 除去하기 위하여 Na₂CO₃ 0.5g을 넣은 다음 1% 靑분지시약을 사용하여 0.02N 요오드용액으로 적정하였다.

結果 및 考察

1. 褐變防止劑의 選定

酵素의褐變反應의 基質이 되는 tyrosin을 除去하기 위한 亞黃酸鹽의 處理效果와 糶肉中の 還元糖을 除去하기 위한 glucose oxidase 및 yeast의 處理效果를 比較하였다.

(1) 亞黃酸鹽의 處理效果

세가지 亞黃酸鹽에 대한 tyrosine 還元力을 比較한 結果는 Fig. 1과 같다. 脫殼한 생糶을 실온에서 아황산용액에 60분간 浸漬하였다가 60분간 水洗한 후

110°C에서 15분간 煮熱한 다음 tyrosine의 減少를 測定하였다. 그림에서 보는 바와 같이 對照值가 다소 차

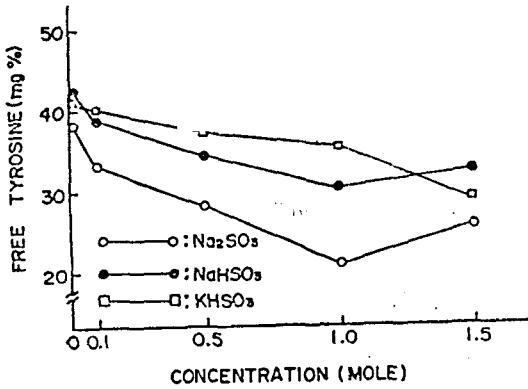


Fig. 1. Reduction of free tyrosine in oyster by the addition of sulfites.

이가 나는 것은 굴의 개체차에 의한 것이라고 생각되며, 그 중 tyrosine 환원력이 가장 큰 것은 sodium sulfite이다. 이런 事實은 藤井等(1965) 및 山崎等(1965, a)이 굴통조림의 褐變防止劑로서 sodium sulfite를 사용한 理由를 수용할만 한다.

(2) Glucose oxidase의 처리효과

濃도가 다른 glucose oxidase(*Aspergillus Nigar*, SIGMA Co) 용액에 脫殼한 생굴을 浸漬하여 24時間 冷蔵庫(2°C)에 저장한 후 110°C, 15분간 煮熱한 다음 유리환원당의 감소를 측정하였다. Table 1의 結果에 따르면 0.05~0.1% glucose oxidase 용액의 처리가 약 20%의 환원당의 減少를 보여 多小 効果的인 것으로 보이나 處理時間의 延長으로 인한 굴의 鮮度低下, 조직의 軟化等 品質의 低下가 심하여 건조굴의 販賣방지를 위한 處理方法으로는 實用性이 낮았다.

Table 1. Effect of glucose oxidase treatment on the change of free reducing sugar

Concentration of glucose oxidase (%)	Free reducing sugar (mg%)
Control	148.01
0.0025	150.20
0.005	148.60
0.01	135.78
0.05	120.60
0.1	118.41
0.5	124.22

(3) Yeast의 處理效果

各濃度別 yeast(朝光化學製) 용액에 脫殼한 생굴을 60分間 浸漬한 후 煮熱하여 유리환원당의 減少를 측정하였는데 Table 2에서 보는바와 같이 1.0~3.0% 용액의 경우가 多小 効果的인 것으로 보인다. 그러나 glucose oxidase의 경우와 같이 환원당의 減少로 인한 褐變防止效果의 利点보다는 處理時間이 길어짐에 따른 部分的인 醱酵로 인한 異臭의 發生, 呈味成分의 流失 등 實際上的 應用에는 問題點이 있으며 處理時間中의 鮮度의 低下는 큰 缺點이 있다.

Table 2. Effect of yeast treatment on the change of free reducing sugar

Concentration of yeast (%)	Free reducing sugar (mg %)
Control	155.60
0.5	156.19
1.0	135.02
2.0	136.61
3.0	128.00
5.0	132.62

以上の 褐變防止處理劑의 效果를 比較해 볼 때 一般의 他食品에 많이 利用되는 glucose oxidase나 yeast의 處理는 굴中의 환원당의 量이 많아 大部分을 除去하기 어렵고 處理中의 鮮度의 低下 등 實用性이 낮았고 反面 亞黃酸鹽의 處理效果는 防止處理劑로서 利用할만 하다고 보아 처리의 適條件을 검토하였다.

2. 亞黃酸소오다의 處理條件

乾燥굴의 原料處理過程인 세척, 자숙에 앞서 아황산소오다로써 처리하여 갈변에 대한 效果를 검토하고 처리의 最適條件을 얻기 위하여 농도별, 처리시간별 및 pH의 영향 등을 실험하였다.

(1) 浸漬濃度의 影響

sodium sulfite 溶液에 浸漬한 때 어떤 濃도가 가장 效果的인가를 檢討하기 爲하여 脫殼 생굴 約 100g 씩은 各 濃度別 溶液 500ml에 60分間 浸漬한 後 60分間 水洗하여 110°C에서 15分間 煮熱한 다음 浸漬濃度別로 tyrosine의 定量과 遊離還元糖 및 亞黃酸의 殘留量을 測定하였다. Fig. 2의 結果를 보면 가장 效果的인 것은 1.0M 溶液處理로 보이나, 遊離亞黃酸의 殘留量을 감안하면 0.5M이 가장 적당하다고 생각된다. 한편 sodium sulfite 處理로 遊離還元糖이 多小 減少

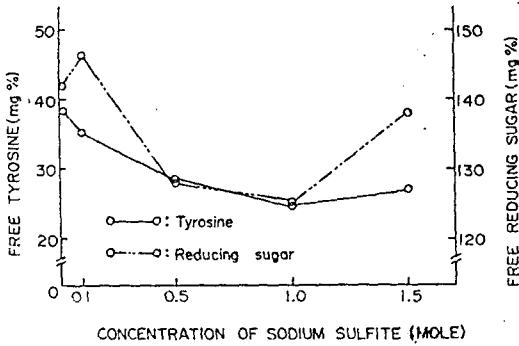


Fig. 2. Effect of sodium sulfite concentration on the reduction of free tyrosine and reducing sugar in oyster.

되는 것은 흥미있는 사실로서 glucose가還元되어糖알코올인 sorbitol로變化되기 때문이 아닌가 생각된다.

(2) 浸漬時間의 影響

(1)에서와 같이 脫殼 생굴을 0.5M-sodium sulfite溶液에 各 時間別로 浸漬하여 tyrosine, 遊離還元糖의 變化 및 遊離還元糖의 殘留量을 測定하였다. 遊離亞黃酸 殘留量은 溶液 處理 後 60分間 水洗하여 煮熱(110°C, 15分)한 後 測定하였다. 藤井와 藤村(1965)는 통조림굴의 褐變을 防止하기 爲하여 통조림하기 前에 生굴의 貝肉에 1/25, 1/50M sodium sulfite 溶液 等에 30分間 浸漬한 後 맑은 물로서 30分間 水洗한 後 통조림하여 3個月 後 褐變度를 官能檢査에 依해 調査한 結果 効果가 있었다고 報告하였다. Fig.3의 結果에서 보면 tyrosine은 浸漬時間의 延長에 따라 현저히 減少하지

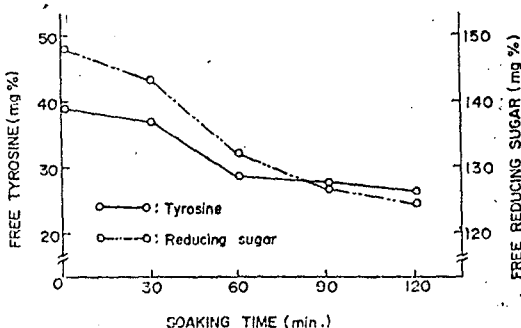


Fig. 3. Effect of soaking time on the change of free tyrosine and reducing sugar in oyster.

만 60分 以上에서는 큰 차이가 없으며 長時間 處理에

依한 鮮度의 低下 및 風味性分의 流失 等이 우려된다. 또한 遊離亞黃酸의 殘留量을 堪案한다면 60分 浸漬가 가장 適當하다고 생각된다.

遊離還元糖의 減少 역시 浸漬時間에 따라 多少 차이가 있으므로 이것이 山崎等(1965, a)이 報告한 것과 같이 Maillard 反應에 關係한다고 추측되고 있다.

(3) 水洗時間의 影響

藤井와 藤村(1965)는 통조림굴의 褐變防止를 爲한 還元劑로서 sodium sulfite 溶液(1/25, 1/50M)에 貝肉을 30分間 浸漬한 後 30分 水洗로서 遊離亞黃酸이 거의 完全히 除去된다고 報告하였는데 脫殼 生굴을 0.5M sodium sulfite 溶液에 60分間 浸漬한 後 水洗 時間(30, 60, 90, 120分)에 따른 굴 속의 遊離亞黃酸 殘留量을 調査한 結果는 Fig.4와 같다. 이에 따르면

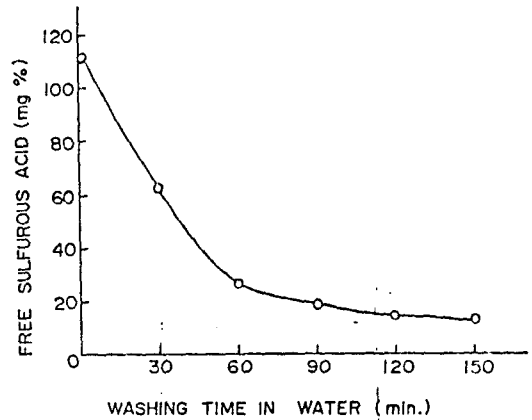


Fig. 4. Washing effect on sodium sulfite residue in oyster.

tyrosine 및 遊離還元糖의 量에는 큰 影響이 없고 遊離亞黃酸 殘留量에는 큰 차이가 있으나 長時間 處理한 것은 煮熱 後 굴의 破損이 많았다. 따라서 60分 以上의 水洗는 品質에 나쁜 影響을 미친다고 할 수 있다

(4) pH의 영향

Tyrosine 및 遊離還元糖 減少에 對한 pH의 影響을 比較하기 爲하여 處理溶液의 pH를 4.0, 5.0, 7.0, 9.0으로 調節하여 脫殼 生굴을 60分 浸漬한 後 60分 水洗하여 tyrosine 및 遊離還元糖을 測定하였다. Fig.5의 結果를 보면 sodium sulfite를 處理한 것이 對照와 比較하여 tyrosine의 量이 낮다. 藤井와 藤村(1965)는 굴 tyrosinase는 110°C, 40分間 정도의 加熱로서는 完全히 不活化되지 않으므로 酵素阻害劑로서 處理하는 편이 有利하다고 示唆하였고, 李等(1976)도 아황산입의 지미가 褐變抑制에 有效하다고 지적하였다. tyrosine 減少에 對한 pH의 效果를 보면 酸性

處理일 때 보다 알칼리 處理의 경우가 減少가 많았다.

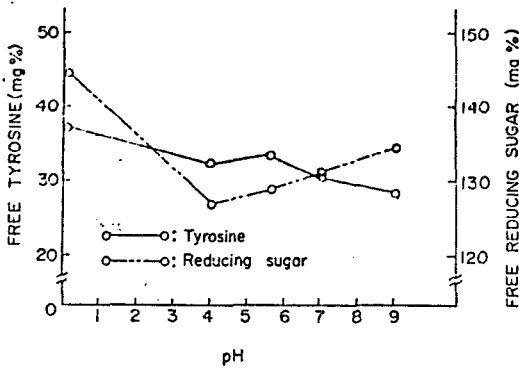


Fig. 5. Effect of pH on the change of free tyrosine and reducing sugar in oyster.

또한 遊離환원당의 變化를 보면 pH=4.0 부근에서 最低이고 그보다 酸性에서는 낮고 pH>4.0에서 알칼리 측으로 갈수록 減少가 적었다. 이와같은 결과는 tyrosine의 酸化의 褐變이 알칼리에서 잘 進行되고 당 아미노反應에 의한 褐變이 酸性側에서 阻害되는 것과 關聯이 있는 것으로 보이며 아황산소오다 처리에 의한 tyrosine이나 환원당의 減少는 pH=4.0에서 効果적인 것으로 볼 수 있다.

結論 및 要約

乾燥굴의 變色原因이 되는 tyrosine의 酸化, 糖과 아미노化合物間의 反應 또는 脂肪의 酸化등에 의한 褐變反應을 抑制하기 위하여 反應의 基質이 되는 유리 tyrosine과 還元糖을 除去하기 위하여 原料굴의 前處理過程에서 亞黃酸鹽, glucose-oxidase 및 yeast 등으로 處理하여 그 効果와 處理適條件을 검토한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. Tyrosine 및 유리 환원당의 減少에는 亞黃酸소오다의 處理效果가 가장 좋았고 glucose-oxidase 및 yeast의 處理는 환원당의 減少效果는 있으나 處理時間이 길어져서 部分的인 糖質, 呈味成分의 流失 또는

處理中の 鮮度の 低下, 조리의 軟化등을 招來하여 實効性이 낮았다.

2. 亞黃酸소오다 處理의 浸漬時間, 浸漬濃度 및 水洗時間에 따른 效果를 검토하면 tyrosine 및 환원당의 減少와 유리아황산의 殘留量을 고려할 때 0.5M, 60分 浸漬後, 60分 水洗處理한 것이 가장 좋았다.

3. Tyrosine 및 還元糖減少에 대한 pH의 影響은 pH 4.0 附近에서의 處理效果가 多少 좋았다.

文 獻

- A. O. A. C. (1975): Methods of Analysis of A. O. A. C. 12ed. 20.109 (pp.368), 31.052(pp.574) A. O. A. C. Washington, D. C.
- 藤井實・藤村清三(1965): カキ의 褐變防止に 關する 研究. 缶詰時報, 44(2), 50—55.
- 李康鎭・崔潤卿・卞在亨・金武男(1976): 굴통조림의 變色과 防止, 韓水誌, 9(2), 111—119.
- 野中順三九(1949): 魚油의 油澆에 關する 研究. 第3報, 日本水誌, 15, 805.
- Udenfriend, S. (1957): Methods in Enzymology. pp.610—613. Academic Press Inc. New York.
- 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, 1973,12712.
- 高槻 俊一(1955): 牡蠣, pp.48, 技報堂.
- 井山滿雄・山崎 潤・砂川滿男・今井 寬(1965): カキ ボイル드缶詰に おける 貝肉의 變色現象に 關する 研究(第1報) 貝肉色素의 分離について. 缶詰時報, 44(2), 55—55.
- 山崎 潤・井山滿雄・砂川滿男・今井 寬(1965, a): 同上研究(第2報) 抽出油의 變色および 糖アミノ酸의 影響について. 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 變色防止效果について. 缶詰時報, 44(3), 44—49.