

김의 加工 및 貯藏中の 品質變化

1. 産地別 等級別 品質評價 및 貯藏中の 變化

李康鎬·宋承虎·鄭寅鶴

釜山水産大學 食品工學科
(1987년 7월 8일 수리)

Quality Changes of Dried Lavers during Processing and Storage

1. Quality Evaluation of Different Grades of Dried Lavers and Its Changes during Storage

Kang-Ho LEE, Seung-Ho SONG, and In-Hak JEONG

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan, 608 Korea

(Accepted July 8, 1987)

The quality of different grades of dried lavers obtained from three culture areas was evaluated and its changes during the storage at different levels of water activity were measured.

Not much differences in general chemical composition between the locality was detected except some in the content of lipid and pigments. But the quality grades of dried lavers were mainly depended upon the content of protein and pigments including chlorophyll a, carotenoids, and biliproteins although there was little difference in amino acid composition of the proteins, and glutamic acid, aspartic acid and alanine were high in general. The lipid of dried lavers was composed of a high level of polyunsaturated fatty acids, particularly, of eicosapentaenoic acid which amounted to as much as a half of the total lipid, and of palmitic acid that reached a quarter depending on grades.

The quality of dried lavers was significantly changed by equilibrium moisture level when stored for three months at different water activities in range of 0.1 to 0.6. The loss of chlorophyll a, carotenoid, biliproteins, ascorbic acid, and browning were markedly retarded at aw 0.1 to 0.2. Oxidation of polyunsaturated fatty acids and the loss of free amino acids were also minimized at aw 0.2. Glutamic acid and methionine were reduced very fast during the storage.

緒 論

近年에 들어 김양殖技術의 發達에 힘입어 耐病性 多收穫品種의 普及과 養殖水面의 擴張으로 年間 四千五百萬束 以上을 生産하게 이르렀고, 또 熱處理條件, 低溫貯藏 및 包裝方法 등의 改善으로 保藏性이 向上됨으로서 調味焙擻김과 같은 加工品の 消費가 날로 增加되어 도시락찬, 레저食品,嗜好食品 등으

로 大量 消費가 定着되어 가고 있다. 그러나 새 품종 제품의 品質과 12월에서 3월에 이르는 短期間의 生産時期로부터 年間消費를 위한 품질의 長期保藏, 특히 6~8月の 高溫多濕한 時期에서의 品質의 安定化가 문제이다.

김貯藏中の 成分과 品質變化에 對한 研究을 살펴 보면 품질과 一般成分과의 關係^{1)~4)}, 貯藏中 水分含量과 色素^{5)~8)}, ascorbic acid^{9)~11)}, 褐變^{12),13)}, 脂質

本 研究의 一部는 1986年度 訥園文化財團의 學術研究費支援에 의하여 遂行되었음을 밝히며 支援에 대하여 謝意를 표합니다.

김의 加工 및 貯藏中의 品質特化

14), 15), 有機酸¹⁶⁾ 등의 變化에 대한 研究들이 있으나 同一試料에 대하여 綜合的으로 檢討한 것은 적고, 또한 調味맛김이나 배소김 등 加工品의 貯藏中에 일어나는 품질변화에 관한 보고는 드물다. 따라서 本 研究에서는 마른김과 배소김의 품질특성 및 가공저장 중의 품질변화에 대하여 실험하였다. 그 第1報로서 마른김의 生産地別, 品質等級別 成分組成을 分析하여 原料김의 品質特性을 고찰하는 동시에 이들을 貯藏할 때 일어나는 色素, 脂肪酸組成, ascorbic acid, 遊離 및 構成아미노산등 成分의 變化를 측정하여 저장조건에 따른 品質의 變化와 저장 안정성을 검토하였다.

材料 및 方法

1. 試料김

본 실험에 사용한 김은 釜山 南浦洞 乾魚物都販市場에서 구입한 것으로 洛東, 영광, 莞島 등 産地別로 구분하고 品質을 官能的評價에 의하여 각각 1~4 等級으로 나누었다. 저장실험용 시료로는 낙동산 2 등급을 사용하였다.

저장시료는 약 1 cm² 크기로 절단하여 여러가지 飽和鹽溶液으로 수분활성(aw 0.1~0.6)⁵⁾을 조절한 용기에 넣고 밀봉한 다음 外部電源으로 연결된 fan 을 작동하여 수분활성의 평형화를 촉진하였다.

2. 實驗方法

1) 一般成分의 分析

常法에 따라 水分은 常壓加熱乾燥法, 단백질은 semimicro kjeldahl 법, 지방은 soxhlet 추출법 및 Bligh & Dyer 법, 회분은 건식 灰化法으로 정량하였다.

2) 色素의 分析

乾燥試料 0.2 g 을 5 ml 증류수로 10分間 膨潤시켜 海砂 1 g 과 함께 마쇄하여 acetone : methanol(1 : 1) 용액 80 ml 로 냉장고에서 48시간 추출한 후 glass filter 3G-4로 잔사가 무색이 될 때까지 여과하여 100 ml 로 定容하였다. Chlorophyll a 의 경우에는 윗 시료용액 50 ml 를 分液깔대기에 넣고 10% 소금용액 50 ml, 증류수 50 ml, 에틸 50 ml 를 차례로 넣고 잘 흔들어 색소를 에틸층으로 옮긴 다음 다시 증류수 50 ml 로 4회 반복하여 세척하고 무수황산나트륨으로 脫水하여 50 ml 로 定容한 후 663 nm 에서 흡광도

를 측정하고 $E_{663nm}^{1\%}(\lambda_{max}) = 84.0^{17)}$ (ether)를 사용하여 정량하였다.

總 carotenoid 의 경우에는 위의 색소추출액 50 ml 에 7.5 g 의 KOH 를 가하여 磁氣교반기상에서 30분간 비누화시킨 후 chlorophyll a 의 분석때와 같이 소금용액과 증류수로 씻은 다음 에틸에 轉溶한 후 447 nm 에서 흡광도를 측정하여 β -carotene 의 흡광계수 2,080¹⁸⁾으로 계산하였다. Carotene 과 xanthophyll 의 분획은 1.5 × 15 cm 의 칼럼에 Microcel-C : MgO(2 : 1)를 乾式 充填하고 carotenoid 에틸용액 50 ml 을 질소감압하에 농축시킨후 재증류 석유에틸(b.p. 40~45°C)로 5 ml 로 정용하고 그중 2 ml 를 칼럼에 흡착시키고 25% 아세톤-석유에틸로 展開한 후 carotene 은 25% 아세톤-석유에틸로 용출하고 농축하여 carotene 은 451 nm(석유에틸)에서 β -carotene 함량으로, xanthophyll 은 456 nm(chloroform)에서 lutein 함량으로 각각 계산하였다.

Biliprotein 은 Hirata¹⁹⁾ 등의 방법에 따라 100 mg 의 시료를 인산완충용액(pH 6.5)으로 추출한 후 7,000 × g 에서 30분간 원심분리후 상층액의 흡광도를 650 nm, 615 nm, 563 nm 에서 측정하여 각각 allophycocyan, phycocyanin, phycoerythrin 의 량으로 하였다.

3) 脂肪酸組成의 分析

試料 0.8 g 을 methanol-chloroform(1 : 2) 용액으로 추출한후 藤野²⁰⁾에 의한 methanol 性 5% 염산으로 메틸화한 지방산에스테를 GLC 로 다음과 같은 조건으로 분석하였다.

Instrument	Pye Unicam Series 304 Chromatography
Column	stainless steel column 2.0 m × 3.0 mm i.d. 10% DEGS on 100-120 mesh chromosorb W
Carrier gas	35 ml/min Nitrogen
Column temp.	195°C
Injector temp.	250°C
Detector temp.	FID at 250°C
Chart speed	0.25 cm/min

4) 아미노酸의 分析

試料 30 mg 을 6 N-HCl 로 110°C 의 恒溫乾燥器에서 48時間 分解시킨 후 glass filter 3G-4로 濾過하여 HCl 이 없어질 때까지 眞空濃縮하여 pH 2.2 sodium

citrate buffer 로서 25 ml 로 定容한 후 Amino acid Analyzer(LKB 製 4150- α 型)로 分析하였다.

5) 遊離아미노酸의 分析

試料 2 g 에 75% ethanol 을 가하여 室溫에서 24時間 震盪시킨 후 50 ml 로 定容하여 그중 15 ml 를 IR-120(H⁺ form)이온교환수지 칼럼에 吸着시킨 후 蒸溜水로 洗淨하고, ethanol 로 蛋白質, 페놀화합물, 糖, 色素 등을 除去한 후 2 N-NH₄OH 150 ml 로 溶出한 후 眞空濃縮하여 NH₃를 除去하고 pH 2.2 sodium citrate buffer 로서 10 ml 로 定容한 후 Amino acid Analyzer(LKB 製 4150- α 型)로 分析하였다.

6) Ascorbic acid의 精량

2, 4-DNPH 法²¹⁾에 따라 200-400 mg 의 試料를 5% HPO₃ 溶液으로 海砂와 함께 마쇄추출한 후 50 ml 로 定容하여 20,000×g 에서 30分間 遠心分離하여 그 上層液 2 ml 를 DNP 와 反應시켰다. 反應條件은 37±0.5°C, 180分이며 反應靜止 후 85% 황산으로 變色시켜 523.5 nm 에서 吸光度를 測定한 후 ascorbic acid 를 定量하였다.

結果 및 考察

1. 마른김의 產地別 等級別 成分組成

1) 一般成分 및 色素含量

마른김의 產地別 等級別 시료의 一般成分 및 色素含量의 分析結果는 Table 1 과 같다. 단백질함량은 27.20~49.37%, 지방은 0.68~1.14%, 회분은 8.78~14.26%였다. 產地別 시료에서 알 수 있는 것은

等級이 높을수록 단백질함량이 높은 반면 탄수화물이 적었으며 洛東産이 다른것에 비하여 높은함량을 보였다. 각 산지별 등급별 시료의 chlorophyll a, carotenoid 및 biliprotein 의 함량을 살펴보면 chlorophyll a 의 경우 낙동산이 가장 높았고 등급이 높을수록 즉 품질이 좋을수록 색소함량이 높은 것을 알 수 있다. 한편 낙동 4등급과 완도 3등급이 단백질과 chlorophyll a, carotenoid 의 함량이 등급에 비하여 다소 높은 것으로 나타났으나 phycobilin 함량이 오히려 낮은것으로 미루어 下等品에서 볼 수 있는 파래의 混入에 의한 것으로 생각된다.

2) 아미노酸組成

產地別, 等級別試料의 蛋白質의 構成아미노酸의 分析結果는 Table 2와 같이 等級이 높을수록 總아미노酸의 含量이 높다. 그러나 總아미노에 대한 각 아미노酸을 百分率로 計算한 結果, 產地別, 等級別 試料간에는 큰 차가 없었다. 그중 다소 含量이 높은 것은 Glu(11.24~13.03%), Ala(9.98~12.66%), Asp(8.91~9.52%)였고, 다음으로 Leu, Val, Gly 등이었다. 總窒素에 대한 아미노酸 比率는 60.64~84.55%의 分布를 보였고 Trp 을 除外한 必須아미노酸의 總아미노酸에 대한 比率는 36.26~38.91%였다.

3) 脂肪酸組成

각 產地別, 等級別 試料의 脂肪酸組成의 分析結果는 Table 3과 같다. 主要脂肪酸으로는 C_{20:5}(43.23~55.14%), C_{16:0}(25.16~33.64%)이 있으며 다음으로 C_{16:1}, C_{18:1}, C_{18:3}, C_{20:4} 등의 含量이 다소 높았다. 飽和酸은 全體의 27.41~35.51%, monoene酸은 6.11

Table 1. Chemical composition of dried lavers (on dry basis)

Grade	Protein (g/100g)	Carbohydrate (g/100g)	Fat (g/100g)	Ash (g/100g)	Chlorophyll (mg/100g)	Carotenoids (mg/100g)	Biliproteins(mg/100g)		
							PE	PC	APC
Nak Dong									
1 st	48.00	40.33	0.76	10.88	710.59	228.64	2536	1210	1100
2 nd	44.99	42.89	0.80	11.32	663.71	192.80	2352	1190	990
3 rd	40.65	49.75	0.82	8.78	646.94	194.38	1975	762	1107
4 th	49.37	38.60	0.68	11.21	785.29	212.37	2042	978	1105
Young Kwang									
1 st	44.05	44.68	1.01	10.26	621.02	212.58	1725	857	810
2 nd	37.44	47.12	1.18	14.26	600.94	190.61	1435	509	794
3 rd	27.20	60.45	1.14	11.21	548.78	146.20	1283	605	1121
Wan Do									
1 st	43.48	42.34	0.87	13.31	555.29	183.97	2495	1179	1010
2 nd	37.02	51.15	1.11	10.72	471.31	164.98	1796	624	882
3 rd	37.40	50.68	1.02	10.69	515.90	178.48	1347	826	806

*PE; Phycocerythrin, PC; Phycocyanin, APC; Allophycocyanin.

김의 加工 및 貯藏中の 品質變化

Table 2. Amino acid composition of dried lavers (g/100g on dry basis)

Amino acids	Nak Dong				Young Kwang			Wan Do		
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd
Asp	3.45	3.28	3.14	2.89	2.46	2.28	2.06	2.93	2.39	2.53
Thr	1.83	1.95	1.97	1.76	1.53	1.50	1.28	1.92	1.43	1.50
Ser	1.64	1.78	1.77	1.61	1.32	1.22	1.12	1.69	1.31	1.35
Glu	4.75	4.77	4.41	3.69	3.19	2.86	2.48	4.14	3.40	3.47
Pro	1.57	1.60	1.63	1.40	1.16	1.07	0.98	1.62	1.13	1.14
Gly	2.40	2.44	2.29	2.17	1.82	1.88	1.59	2.38	1.82	1.93
Ala	4.57	4.64	4.06	3.63	2.88	2.97	2.16	3.91	3.03	3.52
Cys	0.15	0.22	0.20	0.23	0.15	0.09	0.14	0.22	0.12	0.13
Val	2.36	2.56	2.31	2.07	1.82	1.68	1.57	2.27	1.70	1.87
Met	1.26	0.86	0.95	0.86	0.77	0.59	0.72	0.74	0.81	0.71
Ileu	1.84	1.58	1.56	1.43	1.23	1.13	1.03	1.38	1.23	1.21
Leu	2.95	2.91	2.72	2.44	2.16	2.12	1.77	2.58	2.06	2.30
Tyr	1.36	1.22	1.30	1.40	0.96	0.88	0.73	1.07	0.81	1.03
Phe	1.58	1.54	1.50	1.72	1.16	1.15	0.93	1.39	1.08	1.22
His	1.07	1.04	0.92	0.97	0.72	0.87	0.70	1.06	0.78	0.83
Lys	2.00	1.89	1.70	1.52	1.37	1.36	1.12	1.64	1.26	1.56
Arg	2.45	2.37	1.94	2.00	2.01	1.80	1.26	1.93	1.74	2.00
Total	37.23	36.65	34.37	31.79	26.71	25.45	21.64	32.87	26.10	28.24

Table 3. Fatty acid composition of dried lavers

Fatty acids	Nak Dong				Young Kwang			Wan Do		
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd
14 : 0	1.28	1.05	1.38	1.41	1.76	1.47	1.26	1.29	0.90	2.44
16 : 0	27.04	27.02	79.77	31.52	25.16	30.06	33.64	27.75	25.87	25.86
18 : 0	0.76	0.82	0.87	0.62	0.28	0.63	0.29	0.51	0.82	1.87
20 : 0	0.40	0.48	0.34	0.23	0.21	0.76	0.32	0.29	0.37	0.50
Saturated	29.48	29.42	32.36	33.78	27.41	32.92	35.51	29.84	27.97	30.67
16 : 1	4.55	4.20	3.45	7.25	5.68	5.92	5.17	5.56	3.34	6.40
18 : 1	2.98	3.45	2.66	2.63	2.24	5.17	3.50	4.17	4.10	4.86
Monoenoic	7.53	7.65	6.11	9.88	7.92	11.09	8.76	9.68	7.44	11.26
18 : 2	1.78	1.81	2.42	1.74	1.62	1.89	2.32	2.20	2.46	2.62
18 : 3	3.44	4.04	3.83	3.76	2.67	2.72	3.36	3.66	4.84	3.40
18 : 4	0.33	0.36	0.69	0.32	0	0.61	0	0.13	1.21	1.14
20 : 2	1.04	1.09	0.99	0.88	1.84	1.32	1.47	0.73	1.14	0.91
20 : 3	2.34	1.31	2.16	1.96	1.66	1.45	3.19	1.36	2.13	2.43
20 : 4	3.79	3.51	5.70	3.58	1.75	2.06	2.17	3.58	4.85	3.14
20 : 5	50.27	50.81	45.74	44.11	55.14	45.93	43.23	48.81	47.97	44.42
Polyenoic	62.99	62.93	61.53	56.35	64.68	55.98	55.74	60.47	64.6	58.06
Total	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.99	100.01	99.99	100.00	99.99

~12.26% 그리고 polyene 酸은 55.74~64.68% 로 polyene 酸의 含量이 두드러지게 높은 것이 特徵이었으며 그중 EPA 가 40~55%인 것이 특기할만한 事實이었다. 한편, 각 產地別 試料에서 等級이 높을수록 EPA 및 polyene 酸의 含量비가 높고 相對的으로 飽和 酸 및 monoene 酸의 含量비가 낮은 것을 알수 있다.

2. 마른김 貯藏中の 成分의 變化

1) 色素의 變化

Chlorophyll a 의 變化 마른김을 水分活性 0.1 ~0.6, 室溫에서 100日間 貯藏하여 chlorophyll a 의 變化를 분석한 결과는 Fig.1과 같다. 100일 후 α_w

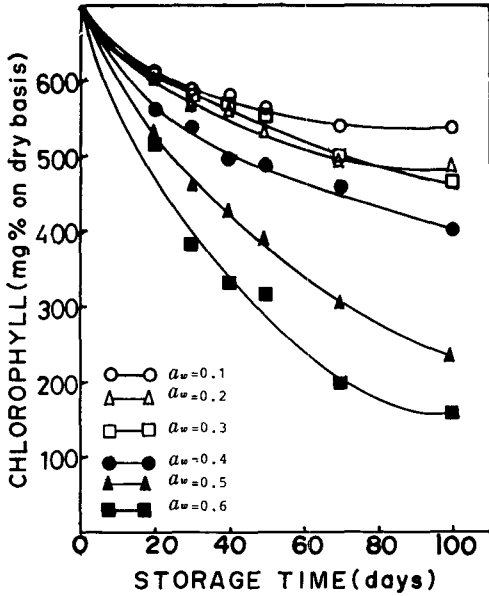


Fig 1. Degradation of chlorophyll a in dried laver during the storage at different water activities.

0.1에 저장한 시료에서는 83.36%가 殘存한 反面 높은 水分活性에서는 變化가 심하여 a_w 0.5에서는 35.25, a_w 0.6에서는 24.11%가 殘存하였다. 한편 이러한 마른김의 貯藏中の chlorophyll의 變化에 대해 Hirata⁷⁾ 등은 水分 및 溫度의 影響을 檢討한 結果, 溫度가 높을수록 그 變化가 심하며, 또한 마른김의 chlorophyll을 安定하게 하기 위해서는 貯藏溫度에 따라 다르지만 水分 5~7%를 넘지 않게 하는 것이 必要하다고 報告하였다. 貯藏中の chlorophyll a는 Lee^{5), 22)} 등에 의하면 有機酸, 遊離脂肪酸 등의 影響으로 pheophytin a로 轉換하는 것으로 알려져 있고 특히 水分活性이 높을 때는 chlorophyll a의 大部分이 pheophytin a로 轉換됨을 指摘하였다. 또한 chlorophyllase 등에 의한 分解도 考慮되나 마른김의 貯藏條件下에서 그 活性이 持續하는 지는 아직 明確하지 않다. Araki²³⁾ 등은 마른김의 chlorophyll a 分解生成物을 음이온교환수지(DEAE-TOYOPEARL 650 M)로 分離한 結果 pheophytin a, chlorophyllide a, pheophorbide a 등을 同定하였다. 그러나 Lee 등의 報告에서도 chlorophyllide a의 存在를 指摘하였으나 貯藏中 生成에 대해서는 不確實하다. 그러므로 마른김 中の chlorophyllide a의 存在는 原料김의 處理過程에서 생겨난 것이라고 推測할 수도 있다.

Carotenoid의 變化 마른김의 carotenoid 성분으

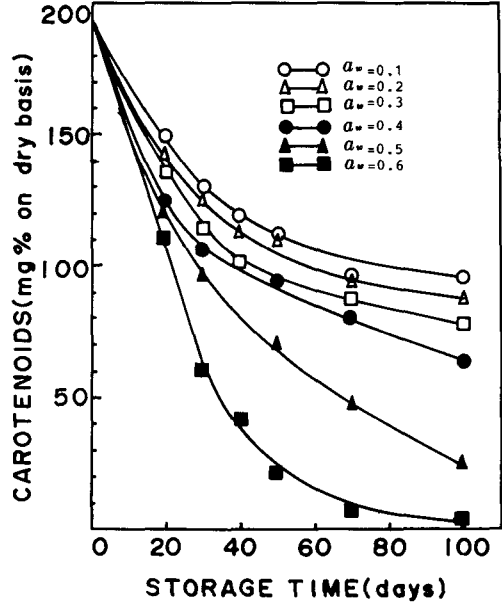


Fig. 2. Changes in total carotenoids of dried laver during the storage at different water activities.

로서는 Lee²²⁾와 Katayama²⁴⁾ 등에 의하면, α , β -carotene, lutein, zeaxanthin 등으로 밝혀져 있다. 이러한 carotenoid는 저장 중에 cis異性化나 epoxidation 그리고 linoleate-lipoxygenase에 의한 β -carotene의 동시 산화에 의한 carbonyl 화합물의 생성등이 알려져 있다²⁵⁾. carotene은 β -ionone 環이 酸化되어 oxy, epoxy, hydroxy기를 갖는 xanthophyll을 거쳐 酸化된다고 하며, carotene이 貯藏中에 xanthophyll에 비해 酸化가 빠른 것으로 알려져 있다.²⁶⁾ 이러한 carotenoid의 分解에 의한 色調의 變化 뿐만 아니라 vitamin A의 전구체인 β -carotene 등의 分解는 營養的 價值的 損失이 된다. 한편 마른김의 貯藏中の 總 carotenoid의 變化는 Fig. 2와 같다. chlorophyll a와 같이 低水分領域에서 變化가 적어 a_w 0.1에서는 100日후 50.31%가 殘存한 반면 a_w 0.6에서는 불과 2.07%만이 殘存하여 chlorophyll a에 비해 貯藏中 安定度가 낮음을 알 수 있고 貯藏中 變色의 主要한 要因이 된다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 貯藏中 carotene의 變化를 나타낸 것으로 最初量은 59 mg/100 g으로 總 carotenoid의 30.6%였다. 그 變化를 보면 100日후 a_w 0.1에서는 49.15%가 殘存하였으나 a_w 0.5 以上에서는 그 變化가 매우 심했다. 한편, 貯藏中 xanthophyll의 變化를 나타낸 Fig. 4를 보면 a_w 0.1에서 100日후 53.77%로 carotene에 비

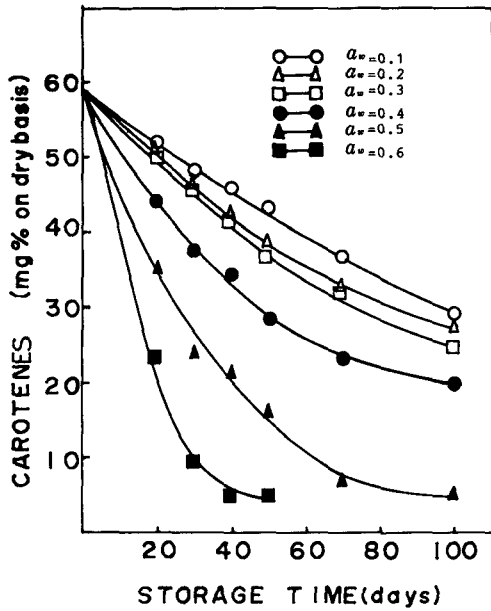


Fig. 3. Changes in carotenes level of dried laver during the storage at different water activities.

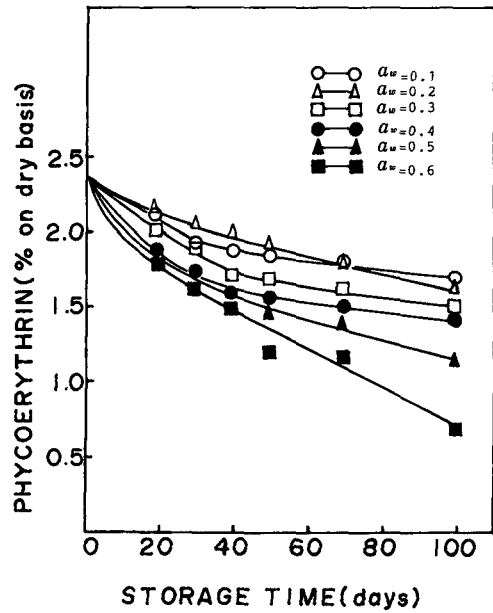


Fig. 5. Degradation of phycoerythrin in dried laver during the storage at different water activities.

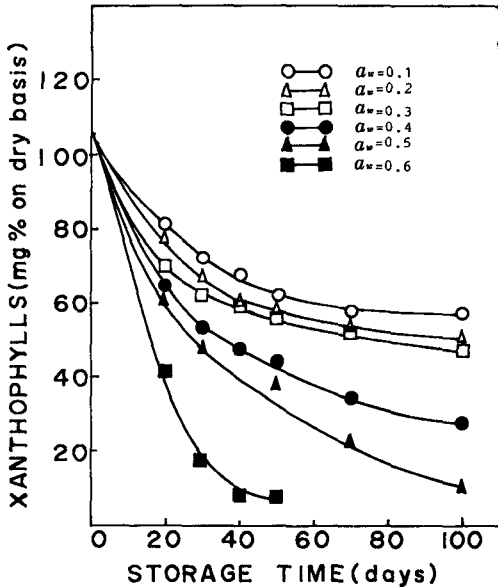


Fig. 4. Changes in xanthophylls level of dried laver during the storage at different water activities.

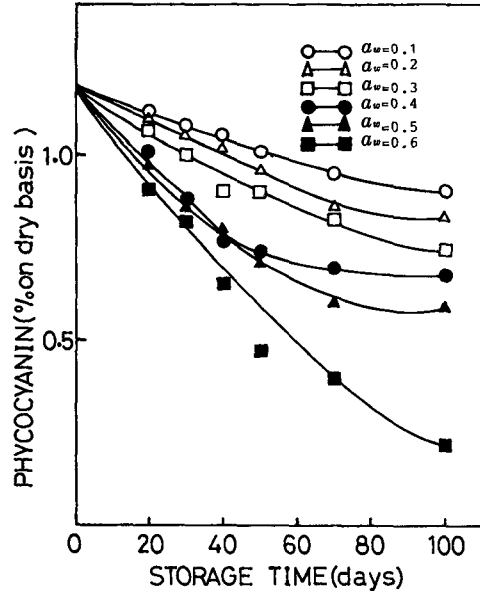


Fig. 6. Degradation of phycocyanin in dried laver during the storage at different water activities.

해 다소 安定한 것으로 나타났고 a_w 0.4 以上에서 다소 그 變化가 심했다.

Biliprotein의 變化 마른김의 水溶性色素成分으로 phycoerythrin, phycocyanin, allophycocyanin 등이 색소단백질로 존재하고 있으며 저장중에는 chlo-

rophyll a, carotenoid에 비해 변화가 적어 마른김은 저장중에 점차 변색되어 적색을 띄게 된다. Fig. 5와 6은 저장중의 phycoerythrin과 phycocyanin의 변화를 나타낸 것이다. Chlorophyll a나 carotenoid와 마찬가지로 低수분활성 領域에서 변화가 적었으며 색

Table 4. Changes in fatty acid composition of dried laver during the storage at water activity, 0.1 and room temperature

Fatty acids	Storage Time(days)				
	0	20	30	50	100
14:0	1.05	1.51	1.49	1.45	1.42
16:0	27.07	27.13	27.23	28.09	28.18
18:0	0.82	0.81	0.80	0.88	0.44
20:0	1.48	0.40	0.64	0.27	0.65
Saturated	29.42	29.86	30.16	30.69	30.69
16:1	4.20	4.41	4.48	5.16	5.45
18:1	3.45	3.23	3.92	3.26	2.73
Monoenoic	7.65	7.64	8.40	8.42	8.18
18:2	1.81	1.58	2.06	1.79	1.68
18:3	4.04	4.25	3.55	4.12	3.38
18:4	0.36	0	0.42	0	0
20:2	1.09	0.89	0.67	1.01	1.14
20:3	1.31	1.61	1.79	2.35	2.35
20:4	3.51	3.38	3.46	3.07	3.01
2:5	50.81	50.79	49.48	48.55	48.57
Polyenoic	62.93	62.50	61.43	60.89	60.13
Total	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00

Table 5. Changes in fatty acid composition of dried laver during the storage at water activity, 0.2 and room temperature

Fatty acids	Storage Time(days)				
	0	20	30	50	100
14:0	1.05	1.51	1.54	1.11	0.97
16:0	27.07	27.08	27.34	27.44	28.31
18:0	0.82	0.89	0.89	1.26	1.54
20:0	0.48	0.37	0.24	0.54	0.18
Saturated	29.42	29.85	30.01	30.35	31.00
16:1	4.20	4.50	4.49	4.55	4.86
18:1	3.45	3.42	3.90	3.90	3.70
Monoenoic	7.65	7.92	8.39	8.45	8.55
18:2	1.81	1.60	1.67	1.90	1.66
18:3	4.04	4.05	3.30	3.48	3.59
18:4	0.36	0	0	0	0
20:2	1.09	0.97	0.96	1.07	0.56
20:3	1.31	1.92	2.15	2.06	2.20
20:4	3.51	3.08	3.12	2.96	2.78
20:5	50.81	50.61	50.40	49.72	49.65
Polyenoic	62.93	62.23	61.60	61.19	60.44
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Table 6. Changes in fatty acid composition of dried laver during the storage at water activity, 0.4 and room temperature

Fatty acids	Storage Time(days)				
	0	20	30	50	100
14:0	1.05	1.08	2.14	2.04	0.89
16:0	27.07	27.08	27.38	28.20	30.92
18:0	0.82	1.05	1.18	0.72	0.62
20:0	0.48	0.39	0.27	0.23	0.23
Saturated	29.42	29.60	30.97	31.19	32.66
16:1	4.20	5.24	5.46	5.34	5.30
18:1	3.45	3.65	3.57	3.25	3.80
Monoenoic	7.65	8.89	9.03	8.59	9.10
18:2	1.81	2.04	1.97	1.63	1.76
18:3	4.04	4.19	4.06	4.27	3.62
18:4	0.36	0.50	0.16	0	0
20:2	1.09	1.06	0.93	0.83	1.00
20:3	1.31	1.71	1.81	2.21	2.04
20:4	3.51	3.25	3.95	4.24	3.78
20:5	50.81	48.75	48.10	47.04	46.03
Polyenoic	62.93	61.50	61.01	60.21	58.23
Total	100.00	99.99	100.00	99.99	99.99

Table 7. Changes in fatty acid composition of dried laver during the storage at water activity, 0.6 and room temperature

Fatty acids	Storage Time(days)				
	0	20	30	50	100
14:0	1.05	2.02	1.50	2.25	1.46
16:0	27.07	28.62	28.67	29.72	38.68
18:0	0.82	0.47	1.27	1.30	1.05
20:0	0.48	0.17	0.33	0.24	0
Saturated	29.42	31.28	31.77	33.51	41.19
16:1	4.20	5.46	5.50	5.92	10.25
18:1	3.45	3.39	3.39	3.86	4.25
Monoenoic	7.65	8.85	8.89	9.78	14.50
18:2	1.81	1.32	1.97	1.96	1.85
18:3	4.04	4.42	4.10	4.16	6.92
18:4	0.36	0	0.20	0	0
20:2	1.09	0.89	0.92	0.73	1.16
20:3	1.31	1.56	1.90	1.83	2.42
20:4	3.51	3.40	3.04	2.37	4.10
20:5	50.81	48.18	47.22	45.67	27.86
Polyenoic	62.93	59.87	59.35	56.72	44.31
Total	100.00	100.00	100.00	100.01	100.00

소 중에서는 안정성이 높은 것으로 나타났고 phyco-cyanin 이 phycoerythrin 보다 변화가 컸다.

2) 脂肪酸組成的 變化

마른김 貯藏中の 자 水分活性下에서의 脂肪酸組成的 變化를 살펴 본 結果는 Table4~7에서 보는 바와 같다. 貯藏中에 C_{20:5}와 더불어 C_{18:3}, C_{18:4}, C_{20:2}, C_{20:4} 등의 高度不飽和酸의 減少를 招來하여 相對的으로 飽和酸과 monoene 酸의 含量比의 增加를 가져 왔다. 한편, 脂肪酸은 不飽和度가 높을수록 酸化가 빠른 것으로 알려져 있어 C_{20:5} 酸의 貯藏中 變化를 살펴 보면 100日후 a_w 0.1에서는 全脂質中 含量比가 48.57%(殘存率 95.59%), a_w 0.2에서는 49.65%(97.72%), 그리고 a_w 0.3에서 48.06%(94.59%), a_w 0.4에서 43.77%(86.14%), a_w 0.6에서 27.86%(54.83%)였다. 水分活性이 높을수록 脂肪의 損失이 심함을 보이니 극히 낮은 水分活性 즉, a_w 0.1에서는 오히려 a_w 0.2에서 보다 산화가 促進되는 것을 알 수가 있다. 이러한 結果는 Lee 등⁵⁾에 의한 김의 carotenoid 의 安定性에 관한 實驗結果와 Kayama¹⁵⁾ 등에 의한 結果에서도 나타나 있다. 또한, 마른김의 貯藏中 脂質成分의 安定性에 대하여 Ando와 Kaneda¹⁴⁾는 김의 脂質組成 및 抗酸化性에 대한 研究에서 마른김은 製造過程에서 組織의 탄수화물 및 蛋白質의 破損이 적어 김의 主要脂質成分인 phospholipid 와 triglyceride 등의 酸化가 抑制된다고 하였다. 그리고 Heidelbaugh²⁷⁾ 등에 의하면 單分子層 水分領域에서의 脂質酸化抑制는 低水分에 의한 金屬觸媒作用의 低下, hydroperoxide 의 安定化에 起因하며, 高水分領域에서의 脂質酸化의 促進은 金屬觸媒의 移動과 擴散에 의한 것으로 말하고 있다. 그러나 本 實驗의 結果에서도 나타난듯이 a_w 0.1~0.3 범위에서의 脂肪은 매우 安定하며 100日 貯藏後에도 95%의 殘存率을 보이고 있다. 이것은 손상없는 組織內에서의 carotenoid 등 脂溶性成分의 抗酸化의 作用에 의한 保護効果에 힘입은 것으로 보아진다. 그것은 長期貯藏에 있어서 polyene 酸의 減少가 시작되는 時期는 carotenoid 의 分解가 심한 時期와 거의 같다는 것으로 미루어 알 수 있다.

3) Ascorbic acid 의 變化 및 褐變

마른김의 貯藏中 ascorbic acid 의 變化는 Fig.7과 같다. 貯藏中の 變化를 보면 100日後 a_w 0.1에서는 약 70%가 殘存하였으나 a_w 0.6에서는 貯藏 20日에 25%, 그리고 100日後 약 5%만이 殘存하였다. 그리

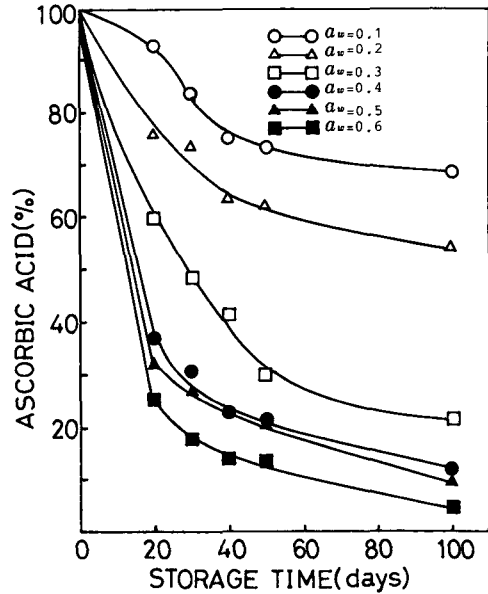


Fig.7. The loss of ascorbic acid in dried laver during the storage at different water activities.

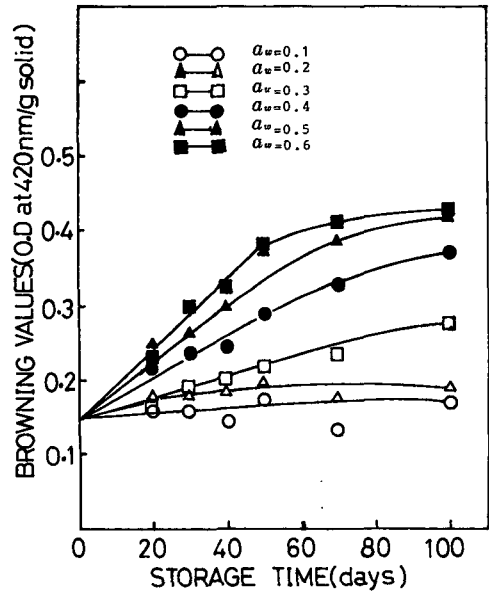


Fig.8. Changes in browning values of dried laver during the storage at different water activities.

고 高水分活性 領域일수록 貯藏初期에 급격한 變化가 일어남을 알 수가 있다. 한편, 이러한 마른김의 ascorbic acid 의 分解原因에 대해서는 Ogawa^{10),11)} 등에 의하면 酵素的酸化, 化學的酸化 反應 등을 들 수가 있으나 酵素活性이 顯著하게 抑制되는 低水分

領域에서는 ascorbic acid의 分解를 酵素作用으로 說明할 수 없고 또 熱處理後에도 일어나는 分解原因을 酵素에 의한 酸化의 可能性이 없는 것으로 說明하였고, 脫酸素劑, 眞空 등의 處理에 의해 그 分解를 현저하게 減少시킬 수가 있었다고 하여 ascorbic acid는 산소를 必要로 하는 단독의 化學變轉에 의한 것이라고 하였다. Araki⁹⁾ 등도 保存期間中 水分을 a_w 0.1에서 a_w 0.2 程度로 保存하면 마른김의 ascorbic acid의 分解를 抑制할 수가 있다고 하였다. 한편, 마른김의 貯藏中에 일어나는 褐變에 대해서는 Lee¹²⁾와 Ogawa¹³⁾ 등에 의하면 還元糖에 의한 糖-아미노反應에 의한 褐變을 示唆하였다. 本實驗의 褐變의 分析結果는 Fig.8과 같다. a_w 0.1, a_w 0.2에서는 그 變化가 적었으나 a_w 0.3 以上에서는 점차 貯藏中에 褐變이 增加되는 것을 알 수 있다.

4) 遊離아미노酸의 變化

貯藏中의 遊離아미노酸의 變化는 Table 8과 같다. 最初의 總遊離아미노산量은 925.16 mg/100 g 였고 그 중 Ala(27.58%), Glu(20.97%), Pro(13.89%)의 含量이 높았다. 甘味成分인 Pro, Gly, Ala 등이 全體의 47.40%, 苦味成分인 Val, Met, Ileu, Leu, Phe, His 등은 9.24%를 차지하였다. 貯藏 100일 후의 總遊離아미노산의 含量은 a_w 0.2에서 579.85 mg/100 g

으로 약 62.8%, a_w 0.6에서는 583.08 mg/100 g 으로 약 63%가 殘存하여 큰 차이가 없는 듯이 보이나 貯藏初明 30, 50일경에서는 a_w 0.6일 때의 감소가 현저하게 빠름을 알 수 있고 a_w 0.2의 경우에는 비교적 안정하여 Ser, Ala, Val, Lys 등이 약 80% 이상의 잔존율을 보였고 다음으로 Met(42.8%), His(45.9%) 등이었고 가장 변화가 심한 것은 Glu으로 잔존율이 25.7%에 불과하였다. a_w 0.6에서는 Ala 만이 80% 이상의 존율을 보였고 Met(13.8%), Phe(32.9%), Glu(40.9%)의 순으로 감소가 심하였다.

要 約

마른김의 產地別 等級과 一般成分, 色素, 아미노산組成, 지방산組成 등 성분과의 關係를 살펴보고, 또한 水分活性을 달리한 貯藏條件下에서의 김의 品質要因이 되는 色素, 지방산, 遊離아미노산 및 ascorbic acid 등의 變化를 실험하여 品質의 安定성을 고찰한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 마른김의 品質은 產地別, 等級別로 差異가 있었다. 等級이 높을수록 蛋白質 및 chlorophyll a, carotenoid, biliprotein 등 色素含量이 높았다. 脂肪酸組成의 경우 高度不飽和酸의 含量이 높았고 그 중 C_{20:5} 酸이 50%에 達하였고 C_{20:5} 酸과 C_{16:0} 酸의 含量

Table 8. Changes in free amino acid content of dried laver during the storage at water activities, 0.2 and 0.6 and room temperature (mg/100g on dry basis)

Amino acids	Aw=0.2				Aw=0.6		
	Storage time(days)				Storage time(days)		
	0	30	50	100	30	50	100
Asp	72.94	64.98	59.37	40.87	59.90	57.81	49.35
Thr	68.63	55.85	42.91	38.45	44.74	42.41	41.38
Ser	40.13	39.97	37.25	36.36	30.48	29.12	31.72
Gln	193.98	169.28	67.04	49.90	157.33	55.12	79.48
Pro	129.55	107.53	101.37	94.13	92.95	85.80	65.78
Gly	54.95	46.27	31.05	34.31	43.61	40.90	40.89
Ala	255.12	240.08	231.82	210.10	220.04	222.89	217.87
Cys	2.65	3.25	2.33	2.31	2.84	3.02	2.86
Val	11.63	11.01	10.84	10.38	12.99	9.80	9.02
Met	10.29	8.94	4.71	4.41	11.39	8.32	1.42
Met	10.29	8.94	4.71	4.41	11.39	8.32	1.42
Ile	13.96	11.19	8.78	7.73	10.90	11.99	6.63
Leu	15.47	14.41	11.06	9.35	14.94	14.72	7.16
Tyr	6.68	9.09	6.78	4.21	5.53	9.39	2.65
Phe	6.62	11.90	5.78	4.28	5.33	5.32	2.18
His	29.17	19.92	9.87	13.39	17.17	16.88	14.62
Lys	4.57	2.80	4.06	4.15	2.68	3.27	3.47
Arg	9.81	6.67	8.14	6.52	4.77	7.88	6.60
Total	925.16	823.14	643.16	579.85	737.59	624.44	583.08

이 全脂質의 약 70%를 차지하였다. 産地別 脂肪酸 組成에는 큰 차가 없었고, 等級이 높을수록 C_{20:5} 酸의 含量비가 높았다. 아미노酸組成에 있어서는 각 試料 간에 큰 차가 없었고 構成아미노酸中에서는 Asp, Glu, Ala 등의 含量이 높았다.

2. 마른김의 貯藏中 成分의 變化에 있어서는 chlorophyll a, carotenoid, biliprotein, ascorbic acid 는 低水分活性 즉 a_w 0.1~0.3에서 變化가 적었으며 그 중 biliprotein이 가장 安定하였고 carotenoid의 變化가 심했다. ascorbic acid의 경우 高水分活性에서 貯藏할수록 貯藏初明부터 급격히 酸化되었으며, 褐變도 低水分活性에서 抑制되었다. 貯藏中 脂肪酸組成의 變化는 a_w 0.2에서 가장 安定하였고 a_w 0.1에서는 오히려 酸化가 促進되는 結果를 얻었다. 遊離아미노酸의 경우에서는 대조시료에서 Glu, Pro, Ala 등이 全體의 62.4%로 높은 含量을 나타냈으며, 甘味成分인 Pro, Gly, Ala 이 全體의 47.4% 차지하였다. 貯藏中에 遊離아미노酸의 變化를 살펴보면 a_w 0.2에서 貯藏한 경우 100日後 Ser, Ala, Val, Lys 등이 80% 이상으로 殘存한 반면 Glu 는 불과 25%만이 殘存하였다. a_w 0.6 貯藏에서는 Ala만이 80% 이상으로 殘存하였고 Met 이 가장 變化가 커 13.8%의 殘存率에 불과하였다.

文 獻

1) Noda, H. 1971. Biochemical studies on marine algae-II. Relation between quality and chemical composition of "Asakusanori". Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 37(1), 30-34.
 2) Noda, H. 1971. Biochemical studies on marine algae-III. Relation between quality and inorganic constituents of "Asakusanori". Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 37(1), 35-39.
 3) Saitoh, M., S. Araki, T. Sakurai and T. Oohusa. 1975. Variations in contents of photosynthetic pigments, total nitrogen, total amino acids and total free sugars in dried lavers obtained at different culture grounds and harvesting times. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 41(3), 365-370.
 4) Lee, J. H., S. B. Han and K. H. Lee. 1974. The relation between quality and content of zinc and magnesium in dried laver, *Porphyra tenera* Kjellman. Bull. Korean Fish. Soc. 7(2),

63-68.
 5) Lee, K. H. and H. Y. Choi. 1973. Water activity and pigment degradation in dried lavers stored at room temperature. J. Kor. Fish. Soc. 6(1,2), 27-35.
 6) Park, Y. H., C. Koizumi and J. Nonaka. 1973. Effects of a humid atmosphere upon the chemical constitution of "Nori"-I. Chlorophyll, carotenoid, and phycobilin. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 39(10), 1045-1049.
 7) Hirata, T., T. Ishitani and T. Yamada. 1981. Influences of moisture and temperature on the quality change in dried laver, *Porphyra yezoensis*, during storage. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 47(1), 89-93.
 8) Iwaki, M., N. Fukuda, K. Matsui, H. Noda and H. Ameno. 1983. Storage of dried laver "Nori". Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 49(6), 933-938.
 9) Araki, S., H. Ogawa, T. Oohusa, M. Saito, J. Ueno and M. Kayama. 1982. Degradation of ascorbic acid in dried laver "Nori" during storage at different water activities. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 48(5), 643-646.
 10) Ogawa, H., S. Araki, T. Oohusa and M. Kayama. 1983. The relation between water and ascorbic acid in a dried laver "Nori" during the storage. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 49(7), 1143-1147.
 11) Ogawa, H., S. Araki, T. Oohusa and M. Kayama. 1984. The cause of ascorbic acid destruction in hoshi-nori(dried laver) during storage. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 50(12), 2085-2089.
 12) Kim, S. O., K. H. Lee and J. H. Lee. 1975. Browning reaction in the storage of dried lavers. Bull. Nat. Fish. Univ. Busan 14(2), 51-59.
 13) Ogawa, H., S. Araki, T. Oohusa and M. Kayama. 1985. Browning of dried laver "Hoshinori". Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 51(3), 433-438.
 14) Ando, H. and T. Kaneda. 1968. Component lipids of purple laver and their antioxygenic activity. J. Japan Soc. Food and Nutr 21(4),

- 19—22.
- 15) Kayama, M., J. Imayoshi, S. Araki, H. Ogawa, T. Oohusa, T. Uneo and M. Saito. 1983. Changes in the lipids of dried laver "Nori" at different water activities. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 49(5), 787—793.
 - 16) Park, Y.H., C. Koizumi and J. Nonaka. 1973. Effect of a humid atmosphere upon the chemical constitution of "Nori"-Ⅱ. Composition of organic acids. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 39(10), 1051—1054.
 - 17) J. C. Meeks. 1974. In "Algal physiology and Biochemistry" (ed. by W.D.P. Stewart), botanical monographs, Vol 10, 161—166. Blackwell scientific Publications. Oxford.
 - 18) 小原哲二郎・岩尾裕之・鈴木隆雄. 1969. 食品分析ハンドブック. p.348. 建帛社. 東京.
 - 19) Hirata, T., T. Ishitani, E. Takeyama, M. Hyodo and M. Fruki. 1978. Quantitative determination method of biliproteins in dried laver. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi Vol. 33, No.6, 36—38.
 - 20) 藤野安彦. 1980. 脂質分析法入門. 155—156. 學會出版センター. 東京.
 - 21) 小原哲二郎・岩尾裕之・鈴木隆雄. 1969. 食品分析ハンドブック. 303—305.
 - 22) Lee, K. H. 1969. Pigment stability of lavers, *Porphyra tenera* Kjellman during processing and storage. Bull. Korean Fish. Soc. 2(2), 105—133.
 - 23) Araki, S., H. Ogawa, T. Oohusa, M. Kayama and N. Murata. 1984. A simple and practical method for separation and determination of chlorophyll a and its derivatives in dried laver, "Nori", *Porphyra yezoensis*. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 50(11), 1925—1928.
 - 24) Katayama, T. 1964. Comparative biochemistry of carotenoids in algae-I. On carotenoids in porphyra K. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 30(5), 436—439.
 - 25) Ouyang, J. M., H. Daun, S. S. Chang and C-T. Ho. 1980. Formation of carbonyl compounds from-carotene during palm oil deodorization. J. Food Sci. 45, 1214—1217.
 - 26) C. O. Chichester and T. O. M. Nakayama. 1965. Pigment changes in senescent and stored tissue, chemistry and biochemistry of plant pigments. 439—457. Academic Press Inc. New York.
 - 27) Heidelbaugh, N. D., C. P. Yeh and M. Karel. 1971. Effects of model system composition on autoxidation of methyl linoleate. J. Agric. Food Chem. 19, 140—142.