

## 乾海苔(김) 貯藏時의 水分活性과 色素分解反應

李 康 鎬\*。崔 浩 然\*

WATER ACTIVITY AND PIGMENT DEGRADATION IN DRIED  
LAVERS STORED AT ROOM TEMPERATURE

Kang-Ho LEE and Ho-Yeon CHOI\*

The effect of water activity on degradation of pigments in dried lavers, *Porphyra tenera* Kjellm, was examined when stored at room temperature for fifty days. Chlorophyll pigment was extracted with methanol-petroleum ether mixture solvent(2:1 v/v), partitioned in ether, and analysed spectrophotometrically at 662 nm as chlorophyll a. The degradation products of chlorophyll were isolated on sugar-starch column(85:15 w/w) with n-propanol-petroleum ether solution(1:200 v/v) as a developing solvent. The isolated green colored zones were analysed individually at the wavelengths of 650, 662, and 667 nm as allomerized product, chlorophyll a retained, and pheophytin formed respectively. Carotenoids were also extracted with the methanol mixture solvent, partitioned in ether, and finally redissolved in acetone after the evaporation of ether in a rotary vacuum evaporator. The total carotenoid content was measured as lutein at 450 nm.

From the results, it is noted that the rate of chlorophyll degradation reached a minimum at 0.11 to 0.22 water activity while progressively increased at higher moisture levels resulting in rapid conversion of chlorophyll to pheophytin. At lower activity, autocatalysed oxidizing reaction like allomerization seemed prevailing the acid catalysed conversion reaction.

The loss of carotenoid pigment was also greatly reduced at the range of 0.22 to 0.34 water activity with much faster oxidative degradation at both higher and extremely lower moisture levels. These two moisture levels indicated above at which the both pigments exhibited maximum stability are considerably higher than the BET monolayer moisture which appeared 7.91 percent on dry basis at  $A_w=0.10$  calculated from the adsorption isothermal data of the sample at 20°C.

The rate of pigment loss in heat treated samples at 60 and 100°C for 2 hours prior to storage somewhat decreased, particularly at higher moisture levels although the final pigment retention was not much stabilized.

## 緒 論

著者は 前報(Lee, 1969)에서 김의 加工 및 貯藏中에 있어서 chlorophyll, carotenoid 및 phycobilin 등 色素의 安定度에 관하여 報告하였는데, 이들 色素의 安定度는 製品의 最終水分의 含量에 따라 매우 다르고, 貯藏前의 熱處理는 化學的活性物質의 不活性化 効果보다는 오히려 製品의 水分量 低下로 인한 色素의 安定化에 主된 效果가 있다함을 示唆하였다. 또 chlorophyll과 carotenoid는 安定化 水分量에 있어서 相反의인 關係에 있으므로

\* 釜山水産大學 食品工學科, Dept. Food Sci. &amp; Tech., Pusan Fisheries College

해서 熱處理溫度의 選定이 60°C와 같은 中間溫度였고 實驗條件 範圍內에 있어서 다른 김을 貯藏하기 위한 適正水分이 6% 內外라고 指摘한 바 있다.

本實驗에서는 貯藏中인 김의 水分含量을 一定하게 維持할 수 있는 條件 即 貯藏室의 水分活性 (water activity, Aw)을 調節하여 水分이 色素의 安定化에 미치는 影響에 對하여 檢討하고 Aw=0.065~0.76의 범위에 있어서 chlorophyll 色素의 分解樣相을 究明코자 하였다.

乾燥食品의 品質安定化와 水分活性과의 關係에 對하여 最近에 많은 研究가 있으나 그중 特히 酸化의 變敗에 對한 水分의 役割에 關하여 Salwin(1959)의 業績을 들지 않을 수 없고, Maloney등(1966), Labuza등(1966, 1969; 1970) 및 Karel등 (1967)의, 水分이 關여하는 反應의 機構를 究명한 報告를 擧놓을 수 없다. 또 乾燥食品中의 酵素活性和 水分活性과의 關係에는 Acker등 (1965, 1969)의 研究가 있고 水分活性和 非酵素의 褐變反應에 對하여는 Karel과 Labuza(1968), Schobell등 (1969)의 研究가 代表的이라고 하겠다. 김의 色素의 安定化는 곧 김의 品質의 安定化이므로 김의 貯藏適條件의 구명이 本연구의 目的이다. 乾燥食品의 加工이나 貯藏中의 chlorophyll 및 carotenoid 色素의 消失과 水分의 影響에 對하여는 많은 研究가 있으나 水分活性和의 關係를 다룬 것은 LaJolla (1970)등의 凍結乾燥시금치 저장중의 chlorophyll의 分解, Martinez와 Labuza(1968)의 凍乾연어肉의 carotenoid 變化, Chou와 Breene(1972)의 低水分 model system에 있어서의  $\beta$ -carotene의 酸化의 變化, Chen과 Gutmanis(1968)의 고추 색소의 分解 등이 있다.

## 材料 및 方法

### 1. 試料

試料의 調製 洛東江 下流 長林洞 海苔養殖場에서 6回潮製品 上等品 다른 김 800枚를 約 1cm<sup>2</sup>의 크기로 細斷하여 고무 섞은 다음 一定量씩 取하여 日乾無處理試料로서 各 貯藏槽에 넣고, 一部는 強制送風에 依한 空氣流通이 잘 되는 乾燥器內에서 60°C 및 100°C에 2시간동안 加熱處理하여 熱處理試料로서 各各의 貯藏槽內에 넣었다.

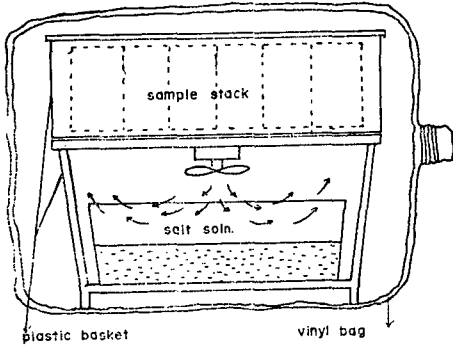


Fig 1. Schematic structure of the humidistat chamber.

Table 1. Salt for Controlling Water Activity

Salts	Water activity	
	Reported	Measured
76% Sulfuric acid(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	—	0.065
Lithium Chloride(LiCl)	0.11	0.11
Potassium Acetate(CH <sub>3</sub> COOK)	0.23	0.22
Magnesium Chloride(MgCl <sub>2</sub> )	0.33	0.34
Potassium Nitrite(KNO <sub>2</sub> )	0.48	0.45
Sodium Bromide(NaBr)	0.58	0.54
Sodium Chloride(NaCl)	0.75	0.76

Rockland, 1960

試料의 貯藏 各試料는 Fig.1과 같은 構造의 恒濕槽內에 바람의 流通이 잘 되도록 나이론그물을 사이에 끼어 형성하게 上段의 프라스틱그릇에 넣고 下段의 프라스틱그릇(30×45×12cm)에는 約 1.5 l의 鹽溶液을 넣었다. 上下段의 그릇이 連結되는 中央部에 電池用 小形 fan을 달고 氣密을 갖기 위하여 두께 0.05mm의 비닐주머니를 二重으로 씌워 密封하였다. 各 水分活性을 얻기 위하여 Table 1에 적은 바와 같은 飽和鹽溶液 (Rockland, 1960)을 使用하였고 平衡時間은 fan을 30分間씩 間歇的으로 作動시킴으로써 56時間으로 短縮시켰고 貯藏初期의 5日間과 試料 採取때 마다 24時間 fan을 作動시켜 平衡維持의 完壁을 期하였다. 貯藏槽內의 濕度는 Honeywell 社製 電子濕度計 Y477A型 Humidity & Temperature meter로서 測定하였고 貯藏期間동안 恒濕槽는 黑布로서 遮光하였으며 50日 저장 기간의 室溫의 變動은 18~22°C였다.

### 2. 水分含量 및 等溫吸濕曲線

試料의 貯藏槽와는 별도로 各水分活性으로 調節한 恒濕瓶(容量 1l, 小形 fan附設)에 미리 五酸化磷데시케 에나 內에서 充分히 乾燥시킨 김 2g씩을 取하여 30分間씩 間歇的으로 fan을 作動시키면서 平衡시킨 다음

2週間 20°C의 恒濕器內에 放置하였다가 常壓乾燥法(100°C)에 의하여 水分量을 測定하여 等溫吸濕曲線을 作成하였다.

### 3. 色素의 分析

色素의 抽出 前報(Lee, 1969)의 方法과 같이 methanol-petroleum ether(2:1 v/v)의 混合溶媒로서 抽出하여 300l로 定容한 다음 이를 分取하여 chlorophyll과 carotenoid 色素分析에 使用하였다.

Chlorophyll a의 定量 위에서 얻은 抽出液 50ml를 取하여 分液漏斗에서 同量의 에에틸과 10% 소금용액을 加하여 徐徐히 흔들어 色素를 完全히 에에틸層으로 옮긴 다음, 다시 50ml의 증류수로서 5回 反復 充分히 洗滌하고 적당량의 無水硫酸소오다 粉末을 加하여 脫水 乾燥시켜 rotary vacuum evaporater에서 濃縮시킨 다음 再蒸溜에에틸로서 10ml로 定容하고 이를 다시 5倍희석하여 Beckman分光光度計, 波長 662nm에서 吸光度를 測定,

Smith와 Benitez(1955)의 吸光係數를 採用하여 chlorophyll a量을 計算하고 同時에 波長 667nm에서의 吸光度를 測定하여 662/667의 吸光比를 산출하였다.

Chlorophyll a 分解物의 分析 위에서 얻은 에에틸 색소용액을 증발기로서 濃縮시켜 石油에에틸에 다시 녹여 10ml로 定容한 다음 前報(Lee, 1969)에서의와 같은 操作으로 sugar-starch(85: 15 w/w) column 上에서 n-propanol petroleum ether(1: 200 v/v)를 展開溶媒로 하여 色素를 分離하였다. Fig.2는 chromatogram의 一例인데 分離된 各 zone은 一定量의 에에틸로서 溶出시켜 zone A, B, C는 波長 652nm, D는 662 nm에서 吸光度를 測定하여 chlorophyll a로서 계산하였고 zone E는 波長 667nm에서의 吸光值로서 pheophytin a로 계산하였다(Smith와 Benitez, 1955).

Carotenoid의 定量 Methanol色素抽出液 50ml을 취하여 粒狀 水酸化加里 7.5g을 가하고 magnetic stirrer 上에서 20분간 鹼化한 다음 50ml의 에에틸과 同量의 10%소금용액을 가하여 色素를 에에틸層으로 옮긴 다음 同量의 물로서 5回 反復 洗滌하고 粉末 유산소오다로서 乾燥시킨 다음 증발기에서 농축, 재증류 아세톤에 녹여 10ml로 정용, 이를 다시 5倍로 희석하여 波長 450nm에서의 吸光值로서 總 carotenoid量을 lutein으로 計算하였다(Yamamoto등, 1962). 상세한 조작은 前報에 적었다.

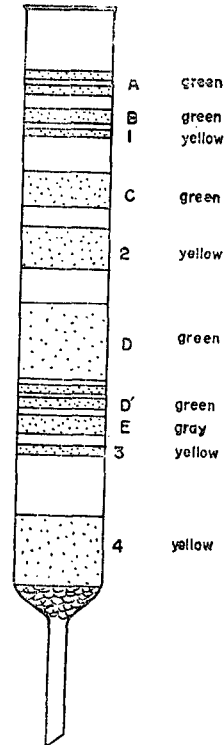


Fig 2. A chromatogram of the pigments in lavers, Column: sugar-starch (85:15 w/w), Solvent: n-propanol-petroleum ether(1:200v/v).

## 結果 및 考察

### 1. 等溫吸濕曲線 및 單分子層水分量

20°C의 恒濕器內에서 二週間平衡시켜 各水分活性에 따른 吸濕量을 乾物 100g에 對한 水分의 g로 作成한 等溫吸濕曲線은 Fig.3과 같다. 單分子層의 水分量을 求하기 위하여 各 Aw에 있어서의 平衡水分量을 變形 BET式(Brunauer 등, 1938)에서 計算하여 Fig.4와 같은 linear adsorption isotherm을 얻고 直線의 절편과 기울기를 求하여 單分子層水分量을 算出하였는데 熱處理하지 않은 마른김과 60°C 및 100°C에서 熱處理한 것에서 各 7.91%, 6.32% 및 9.06%의 값을 얻었고, 이때의 平衡濕度는 Aw=0.10, 0.097 및 0.133이었다. 김의 單分子層水分量이 他植物性食品에 비하여 多少 높은 것은 김의 높은 蛋白含量과 紅藻多糖質의 抱水能力에 基因한다고

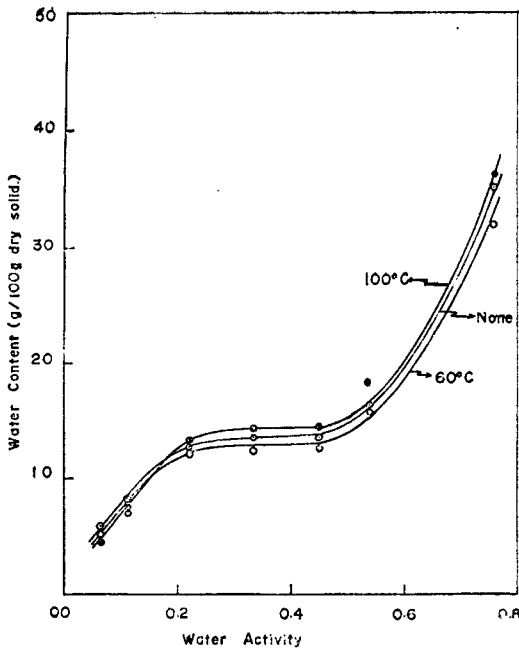


Fig 3. Adsorption isotherms (20°C) of sun dried and heat treated layers at 60° and 100°C for 2 hours.

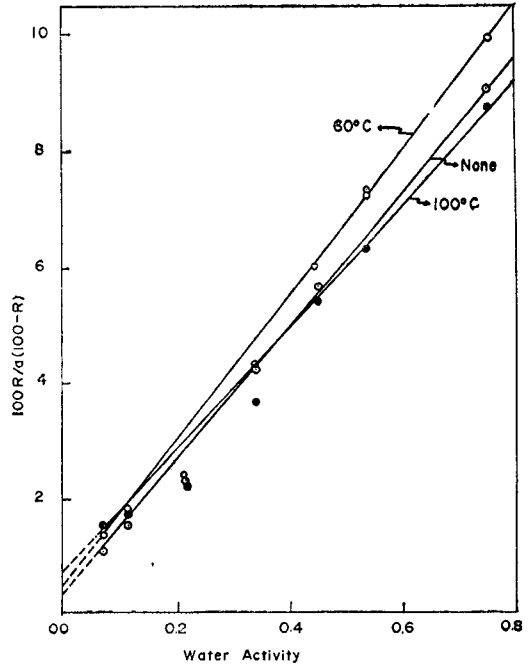


Fig 4. Linear adsorption isotherm at 20°C plotted by modified BET equation.

브아 진다. 熱處理에 의한 吸濕曲線上的 差異나 單分子層水分量的 變動에 대하여 상세한 考察의 資料는 不足하나 熱에 의한 蛋白質, 多糖質 또는 藻體多糖質의 水和力에 變化가 일어난 것이라 여겨 진다.

## 2. 貯藏中の Chlorophyll a의 分解

各 水分活性下에 50日間 貯藏하는 동안에 생긴 chlorophyll a의 分解를 貯藏기간중의 殘存率로서 나타내었다. 殘存率은 貯藏기간후의 chlorophyll a의 量을 貯藏최초의 量에 對한 百分率로 表示하였고 熱處理한 試料에 대해서는 熱處理中에 일어난 色素의 消失量을 減한 값을 貯藏 최초의 色素含量으로 하였다. 熱處理中의 Chlorophyll a의 消失量은 60°C의 경우 7.7%, 100°C의 경우 20.4%에 達하였다.

貯藏기간중의 變化를 나타낸 Fig.5와 Fig.6에서 보던 chlorophyll a는  $A_w=0.065\sim 0.22$ 의 低水分活性범위에 있어서는 거의 直線的으로 減少되고 있으나 減少率은 매우 낮아 50日 貯藏 후에도 약 60~65%의 殘存率을 나타내고 있다. 60°C로 處理한 試料에 있어서는 低水分活性間의 差는 거의 없고 오히려 가장 낮은 水分活性  $A_w=0.065$ 의 경우가  $A_w=0.11\sim 0.22$ 의 경우에서 보다 減少가 심한 傾向을 보이고 있다. 실제로  $A_w=0.065$ 는 위에서 測定한 單分子層水分量에 對한 平衡濕度인  $A_w=0.10$  보다 훨씬 낮은 水分活性이고 Salwin(1959)이 指摘한 바, 單分子層水分이 건조식품의 품질안정을 위한 水分의 最低限界라고 본다면  $A_w=0.065$ 의 水分活性은 水分에 의한 色素의 酸化의 分解의 保護域을 넘었다고도 볼 수 있으며 이와같은 事實을 Rockland(1969)는 Local isotherm概念의 說明에서 低水分活性 범위에 있어서는 酸化反應의 促進은 빛의 照射나 酸素의 吸收로 因하여 勵起된 free radical의 活性에 의한 것이라 하였고 이때의 水分에 의한 保護效果는 水分이 食品의 表面에서 free radical反應으로 生成된 hydrogen-peroxide와 水素結合하거나 脂質層에 침투하여 過氧化物와 結合하는 抗酸化인 效果和 酸化反應의 觸媒인 金屬과 水和하여 觸媒의 機能을 喪失케 하는 結果라고 Maloney등(1966), Labuza 등(1966) 및 Karel 등(1967)은 說明하고 있다.

貯藏중의 chlorophyll a의 分解는 水分活性이 높아 질수록 一次反應을 쫓아 急速히 進行되고 있다. 특히  $A_w=0.76$ 에 있어서는 50日후의 殘存率이 30%前後에 不週한만큼 水分活性의 影響을 크게 받고 있음을 알 수 있다. Chlorophyll a의 安定度에 미치는 水分活性의 影響에 관한 LaJolla등(1970)의 結果를 보면 凍結乾燥한 시금치

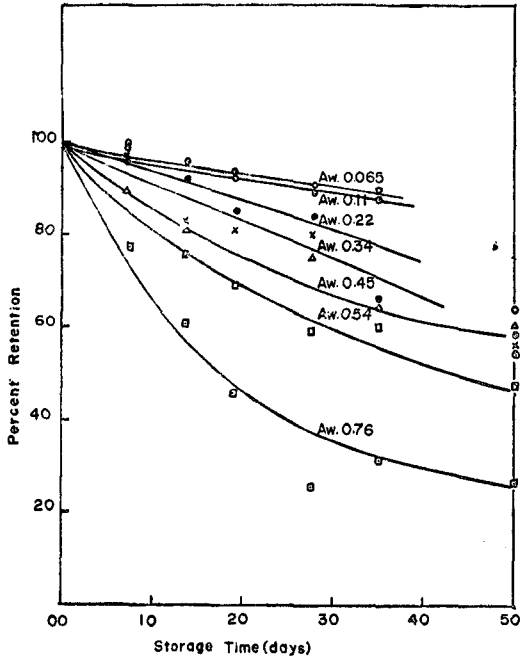


Fig 5. Effect of water activity on chlorophyll a retention in sun dried lavers.

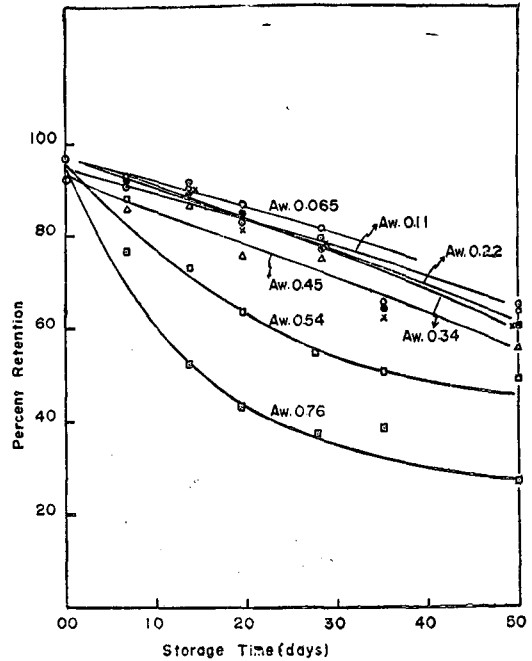


Fig 6. Effect of water activity on chlorophyll a retention in heat treated lavers at 60°C for 2 hours.

의 chlorophyll a는 低水分活性에 있어서는 125日間の 저장후에도 80%以上이 殘存하는가 하면  $Aw=0.75$ 에 있어서는 25日以前에 20%以下로 急激히 減少하고 있다. 이와같이 chlorophyll 色素의 高濕度에 있어서는 급격한 分解는 酸化反應뿐만 아니라 酵素反應의 增進과 酸에 의한 pheophytin a에의 轉換에 의한 分解反應에 基因하고 있다.

以上の 結果에서 보면 김 저장중 chlorophyll 色素의 安定化를 위한 適正水分을 維持할 수 있는 平衡濕度는  $Aw=0.11\sim 0.22$ 의 범위에 있다고 하겠으며 이는 品質 安定化의 尺度로 삼는 單分子層水分을 多小 上廻하는 水分量에 該當하고 水分의 酸化抑制 効果가 酸化分解反應의 活性을 비겨내는 領域이다. 이와같은 結果는 Martinez 등(1968)의 凍乾연어肉의 色素 安定化 水分活性에 대한 報告에서도 나타나 있다.

### 3. Chlorophyll의 分解物

水分活性에 따른 chlorophyll 色素의 分解反應을 살피기 위하여 前項에서 적은 바와 같이 sugar-starch column 上에 分離된 (Fig. 2 참조) 分解物을 定量하였는데, 저장 기간 35日 및 50日間の 試料에 對한 分析結果는 Table 2에서 보는 바와 같다.

分離된 靑綠色帶中 D는 chlorophyll a 인데 이의 殘存量이 波長 662nm에서의 吸光值로서 測定한 값보다 낮은 것은 分解物인 A, B, C, E帶 모두가 波長 662nm에서 吸光을 나타냄으로써 이들의 量을 包含한 總量이 되기 때문이며 表에서 보는 바와 같이 分解物의 量을 含한 값은 兩者間에 근소한 차이 밖에 없다. 그러므로 眞正한 chlorophyll a의 殘存量을 測定하는데는 chromatography에 의한 色素의 分離가 必要함을 알수 있다. 表의  $Aw=0.76$ 에 5日間 저장한 試料의 경우와 같이 色素의 抽出液이 靑色이고 波長 662nm에서 吸光值가 나타남으로 해서 chlorophyll a의 量이 計算되어 나오나 事實에 있어서는 pheophytin과 같은 分解物外에 chlorophyll a는 全無하다는 것은 그것의 좋은 예이다. 靑色帶 D'는 chlorophyll a'로서 column上에서는 分離되나 吸光스펙트럼은 同一 함으로 해서 chlorophyll a 即 D帶와 合하였다.

이들 分解物中 A, B, C帶는 前報에서도 指摘한 바와 같이 吸光極大波長의 短波長側(約 10~12nm) 移動과 分離帶의 位置로 보아 自動酸化的 allomerization에 의한 分解生成物로 해석하였다(Goodwin, 1958; Strain,

Table 2. Changes in the Ratio of Optical Density(662/667) at the Wavelength of 662 and 667 nm

Water activity	Storage time (days)						
	0	7	13	19	28	35	50
In sun dried materials							
0.065	1.84	1.81	1.76	1.76	1.76	1.55	1.77
0.11	↗	1.67	1.65	1.78	1.56	1.55	1.62
0.22	↗	1.66	1.70	1.65	1.53	1.46	1.75
0.34	↗	1.77	1.58	1.57	1.49	1.43	1.59
0.45	↗	1.58	1.58	1.50	1.47	1.44	1.38
0.54	↗	1.47	1.49	1.47	1.44	1.42	1.38
0.76	↗	1.43	1.26	1.28	1.29	1.17	1.09
In sun dried and heat treated at 60°C							
0.065	1.86	1.81	1.68	1.78	1.63	1.47	1.70
0.11	↗	1.71	1.63	1.64	1.56	1.54	1.38
0.22	↗	1.77	1.64	1.54	1.54	1.50	1.50
0.34	↗	1.58	—	1.46	1.46	1.44	1.38
0.45	↗	1.49	1.59	1.43	1.39	1.38	1.33
0.54	↗	1.46	1.49	1.42	1.37	1.38	1.16
0.76	↗	1.37	1.24	1.24	1.20	1.18	1.21
In sun dried and heat treated at 100°C							
0.065	1.84	1.75	1.59	1.59	1.57	1.45	1.43
0.76	↗	1.30	1.15	1.32	1.37	1.22	1.23

1958). Johnston과 Watson(1956)은 allomerization 反應의 進行에 따른 chlorophyll a의 吸光스펙트럼 變化를 測定하여 吸光極大波長의 移動은 勿論, Mg等の 陽이온의 觸媒作用을 指摘하여 觸媒의 酸化機構를 提議하면서 反應系의 色素의 濃度, 溶媒 및 共存하는 鹽의 種類에 따라서 分解生成物이 多樣하게 나타난다고 報告하였다. Table 2의 結果를 보면 低水分活性 범위에서는 A, B, C帶와 같은 酸化反應에 의한 分解生成物이 多樣하게 分量

Table 3. Degradation Products of Chlorophyll a Isolated on Sugar Column

Unit:  $\mu\text{g/g}$  on dry basis

Water activity	Zones isolated						Zones isolated					
	A	B	C	D	E	Total	A	B	C	D	E	Total
On 35 day storage						On 50 day storage						
In sun dried materials												
0.065	121	—	222	1,010	—	1,354	165	—	—	823	—	988
0.11	136	—	210	893	—	1,239	75	—	—	744	—	814
0.22	—	206	194	799	—	1,199	59	—	—	752	99	910
0.34	—	150	221	656	—	1,027	62	49	—	541	197	849
0.45	—	—	203	542	153	908	65	61	—	486	194	806
0.54	—	70	203	737	161	1,148	—	40	—	493	158	691
0.76	—	—	94	236	150	480	—	—	—	56	46	102
In sun dried and heat treated at 60°C												
0.065	—	—	—	1,020	144	1,164	Trace	—	—	874	173	1,047
0.11	—	—	—	955	260	1,215	Trace	—	—	698	269	967
0.22	—	—	—	889	226	1,115	—	Trace	—	611	279	890
0.34	—	—	—	746	306	1,052	—	—	—	393	539	930
0.45	—	42	—	597	410	1,007	—	—	—	215	525	740
0.54	—	—	—	539	497	1,036	—	—	—	143	586	729
0.76	—	—	—	176	385	561	—	—	—	—	121	121

의므로 많이分離되는 反面 水分活性이 높아 질수록 E帶 即 pheophytin의 出現이 支配的이고 量的으로 보아도  $A_w=0.54\sim 0.76$ 의 경우에는 chlorophyll a의 殘存量을 증가하고 있다. 이와 같은 事實은 LaJolla 등 (1970)의 結果에서도 나타나 있고 水分活성에 따른 色素分解의 pattern이 다르다 함을 示唆하고 있다. Chlorophyll a→pheophytin a에의 轉換反應은 酸加水分解에 의한 것으로 높은 水分活性에서 主導的으로 일어나는 理由는 高水分量에 의한 植物酸의 溶解와 擴散이 增進되기 때문이다. 이런 경우 水分은 溶媒의 役割을 나타내어 反應系를 形成하고 그속에 反應物質을 擴散시킨다. 높은 水分活性에서 酵素 특히 加水分解酵素의 活性이 부활되고 (Acker 등 1965; 1969), 酸化反應이 再活되는 것도 같은 理由이다. Duckworth 등(1963)은 水分이 溶媒로서 또는 水系로서의 性質을 잃게 되는 水分活성은  $A_w=0.2\sim 0.3$ 이라 하였고 이는 大概의 경우 單分子水分領域에 가까우며 乾燥食品의 低水分活성에 있어서의 品質保護의 效果를 認定하는 범위와 같다.

本實驗의 結果에서 熱處理한 試料에서 pheophytin에의 轉換이 多少 심하게 나타난 것은 日乾한 김(水分13%)을 熱處理하는 동안 組織內的 有機酸의 擴散을 증대시켰거나 酵素反應에 의한 酸의 生成이 加重된 結果가 아닌가 생각된다. 이러한 傾向은 Table 3에 적은 波長 662와 667nm에서의 吸光比의 추세에서도 分解物分析의 結果와 부합하고 있다.

#### 4. 貯藏中の Carotenoid의 分解

水分活성에 따른 저장중의 carotenoid色素의 殘存率을 Fig. 7과 Fig. 8에 表示하였다. 結果에 의하면 chlorophyll 때와는 달리  $A_w=0.065\sim 0.11$ 의 低水分活性 범위에서는  $A_w=0.22\sim 0.34$ 의 범위에서 보다 오히려 심한 減少가 일어나고 水分活性이 더 높아 질수록, 특히  $A_w=0.76$ 에 있어서는 가장 심한 減少를 보이고 있다. 이와 같은 水分活性間의 差異는 熱處理한 試料에서 더 뚜렷이 나타나 있다. 그러나 全般的으로 볼때 高水分活性에서보다 低水分活性의 경우가 carotenoid 安定化에 効果적인 것이다. 이러한 傾向은 Martinez와 Labuza (1968)의 凍乾연어 肉中の astaxene의 分解에 대한 結果에서 指摘되었다. 即 單分子層水分보다 낮은 水分活性에서는 가장 심한 分解가 招來되었고, 이를 上廻하는  $A_w=0.32$ 와  $0.41$ 에 있어 높은 安定度를 나타내고 있다. 또 Labuza(1970)의 건조 당근중의 carotenoid 색소의 安定度실험에 있어서  $A_w=0.75$ 때가  $A_w=0.32$ 때에 비해 일

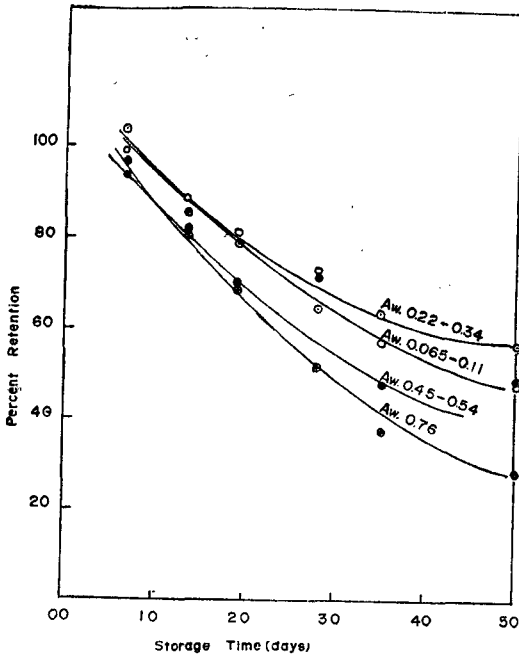


Fig 7. Effect of water activity on carotenoid retention in sun dried lavers.

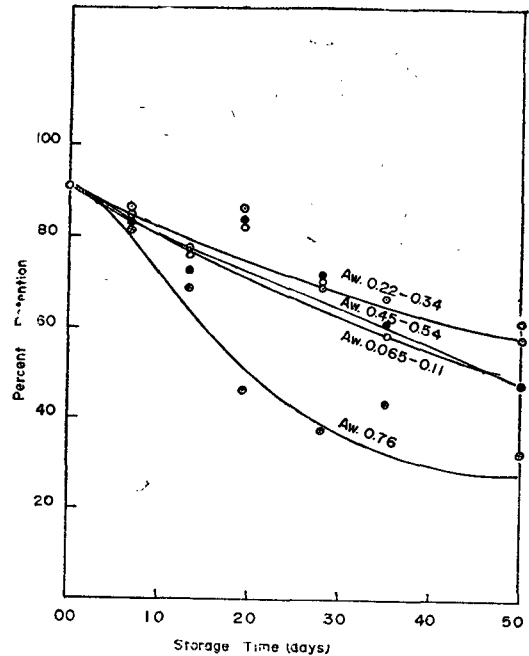


Fig 8. Effect of water activity on carotenoid retention in heat treated lavers at 60°C.

등하게 많은 減少量을 나타내었고, Smith(1969)의 凍乾 새우의 carotenoid損失에 있어  $A_w=0.75$ 때의 것은 低水分活性 때의 것보다 훨씬 많은 것을 볼수 있다. 이러한 事實은 carotenoid의 分解가 脂質酸化와 똑같은 反應의 pattern을 나타낸다는 것을 關聯시키면 쉽게 說明이 된다. 즉 앞서도 적은 바와 같이 低水分活性에 있어서의 水分의 抗酸化的 効果와 高水分活性에 있어서의 反應物質의 擴散役割이 酸化反應을 促進시키는 結果에서 오는 것이나, 色素의 最大 安定을 위한 適正水分에 있어서는 chlorophyll과 carotenoid는 多少 다르다는 것이다. Smith(1969)는 carotenoid의 酸化分解에 있어 酸素의 영향에 言及하여 1%의 산소농도에 있어서 앞의 結果와는 正反對의 結果를 가져움을 報告하고 있다. 우리의 結果에서 미뤄 보더라도 carotenoid의 安定水分은  $A_w=0.22\sim 0.34$  이거나 그보다 上廻하는 水分活性에 있다함을 지적할 수 있다.

### 5. 色素分解와 熱處理效果

김의 熱處理는 野菜貯藏을 위한 blanching의 目的과 다를 것이 없다. 그러나  $60^{\circ}\text{C}$ 는 酵素와 같은 化學的 活性物質을 不活性化하기에는 多少 낮은 溫度이고  $100^{\circ}\text{C}$ 는 알맞은 溫度이나 熱處理中의 色素의 損失이 極甚함을 감안하지 않을 수 없다. 그러나 Fig.9와 Fig. 10에서 보듯이 最終殘存量에 있어서 큰 差異는 볼 수 없으나 色素分解反應의 速度를 低下시킨다는 것은 注目할만 하고, 그것이 高濕도에 저장한 試料에서 보다 잘 나타나고 있다. 이에 關聯하여 熱處理에 의한 等溫吸濕曲線上的 差異에 대한 앞으로의 研究가 있어야 될 것으로 본다.

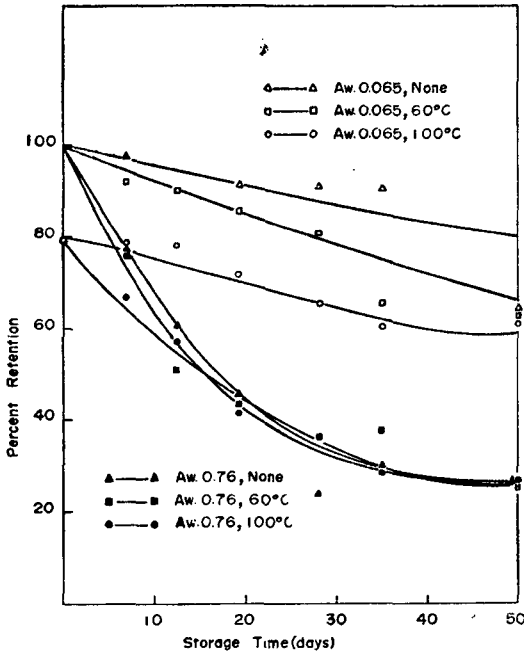


Fig 9. The effect of heat treatment on degradation of chlorophyll.

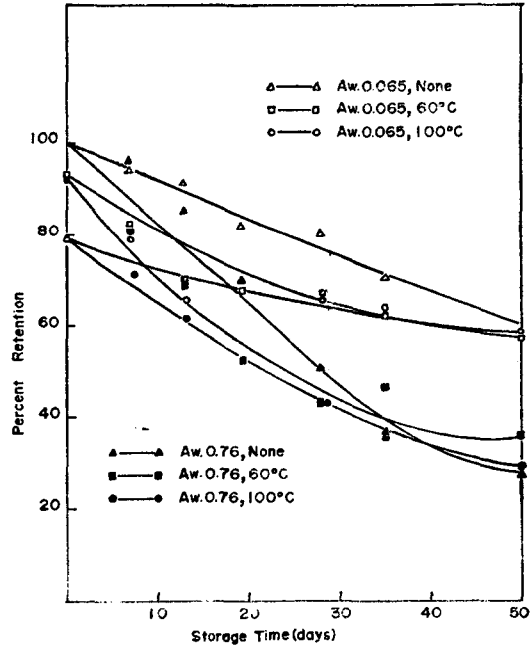


Fig 10. The effect of heat treatment on degradation of carotenoid.

### 結論 및 要約

日乾한 김과  $60^{\circ}\text{C}$  및  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 2時間 熱處理한 김을 水分活性  $A_w=0.065, 0.11, 0.22, 0.34, 0.45, 0.54,$  및  $0.76$ 으로 調節한 恒濕曹內에 50日間 貯藏하여 期間中의 chlorophyll 및 carotenoid色素의 分解 및 分解反應을 檢討한 結果를 要約하면 :

(1)  $20^{\circ}\text{C}$ 에서 김의 等溫吸濕曲線을 作成하고 이를 變形 BET式에서 單分子層水分量을 求하였는데 日乾김,  $60^{\circ}\text{C}$  및  $100^{\circ}\text{C}$  熱處理 김에서 各各 7.91%, 6.32% 및 9.06%의 값을 얻었고 이때의 平衡濕度는 各各  $A_w=0.10, 0.037$  및  $0.133$ 이었다.



## 乾海苔 貯藏時의 水分活性和 色素分解反應

(2) 貯藏中 chlorophyll 色素의 殘存率은  $A_w=0.34$ 이하의 낮은 水分活性 범위에서 높았고 水分活性이 증가할수록 低下하였는데 chlorophyll 安定化를 위한 適正水分은 單分子層水分을 若干 上廻하는  $A_w=0.11\sim 0.22$ 의 범위였다.

(3) Chlorophyll a의 分解物分析에서 低水分活性 범위에 있어서는 觸媒의 酸化反應에 依한 分解反應이 우선하였고 높은 水分活性 범위에 있어서는 酸加水分解反應에 의한 chlorophyll a→pheophytin a의 轉換反應이 主導的이었다.

(4) 貯藏中 carotenoid色素의 殘存率에 있어서  $A_w=0.22\sim 0.34$  범위의 것이 높았고 이보다 낮거나 높은 水分活性에 있어서는 低下하였다.

(5) 色素分解에 對한 熱處理效果는 현저하게 나타나지 않았으나 分解反應速度를 多少 低下시켰다.

以上の 結果를 綜合하면 長 貯藏시의 色素를 爲主로한 品質安定을 위한 適正水分은 水分活性  $A_w=0.11\sim 0.34$ 의 범위에서 얻을 수 있다는 結論을 얻었다.

## 文 献

- Acker, L. W. and H. Beutler(1965): Uber den enzymatische Fettspaltung in wasserarmen Lebensmitteln. Fette. Seifen, Anstrichm. 67, 430.
- Acker, L. W.(1969): Water activity and enzyme activity. Food Tech. 23, 1257.
- Brunauer, S., P.H. Emmet, and E. Teller(1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309.
- Chen, S.L. and F. Gutmanis(1968): Auto-oxidation of extractable pigments in chili pepper with reference to ethoxyquin treatment. J. Food Sci. 33, 274.
- Chou, H.E. and W.H. Breene(1972): Oxidative decoloration of  $\beta$ -carotene in low-moisture model system. J. Food Sci. 37, 66.
- Duckworth, R.B. and G. Smith(1963): The environment for chemical changes in dried and frozen foods. Proc. Nutr. Soc. 22, 182.
- Goodwin, T. W.(1958): Studies in carotenogenesis; 24. The changes in carotenoid and chlorophyll pigments in the leaves of deciduous trees during autumn necrosis. Biochem. J. 68, 503.
- Johnston, L. G. and W.F. Watson(1956): According to SOS/70 proceedings. J. Chem. Soc. 1203.
- Karel, M., T.P. Labuza, and J.F. Maloney (1967): Chemical changes in freeze dried foods and model systems. Cryobiol. 3, 1288.
- Karel, M. and T.P. Labuza(1958): Nonenzymatic browning in model systems containing sucrose. J. Agr. Food Chem. 16, 717.
- Labuza, T.P., J.F. Maloney, and M. Karel.(1966): Effect of water on cobalt catalysed oxidation. J. Food Sci. 31, 885.
- Labuza, T.P., H. Tstyuki, and M. Karel(1969): Kinetics of linoleate oxidation in model systems. J. A. O. C. S. 46, 509.
- Labuza, T.P., S.R. Tannenbøum, and M. Karel(1970); Water content and stability of low moisture and intermediate moisture foods. Food Tech. 24, 543.
- LaJolla, F., T.P. Labuza, and S.R. Tannenbaum(1970): Reactions at limited water concentration. 2. Chlorophyll degradation. SOS/70 Proceedings, p.624.
- Lee, K.H.(1969): Pigment stability of lavers, *Porphyra tenera* Kjellm. during processing and storage. Bull. Korean Fish. Soc. 2, 105.
- Maloney, J.P., T.P. Labuza, D.H. Wallace, and M. Karel(1966): Autoxidation of methyl linoleate

- in freeze dried model systems. I. Effect of water on autocatalysed oxidation. *J. Food Sci.* 31, 878.
- Martinez, F. and T.P.Labuza(1968): Rate of deterioration of freeze dried salmon as a function of relative humidity. *J. Food Sci.* 33,241.
- Rockland, L.B.(1960): Saturated salt solutions static control of relative humidity between 5°C and 40°C. *Anal. Chem.* 32,1375.
- Rockand, L.B.(1969): Water activity and storage stability. *Food Tech.* 23,1241.
- Salwin, H.(1959): Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. *Food Tech.*13, 594.
- Schobell, T.S., S.R. Tannenbaum and T.P. Labuza(1969): Reaction at limited water concentration. 1. Sucrose hydrolysis. I. *Food Sci.* 34,324.
- Smith, J.H.C. and A. Benitez(1955): Chlorophylls; Analysis in plant materials, In "Modern methods of plant pigment analysis "(K.peach and M.V. Tracey eds.), Vol. IV, P. 142—196, Springer, Berlin.
- Strain, H.H.(1958): Chloroplast pigments and chromatographic analysrs, Thirty-second annual priestley lectures, Pennsylvania State University. Univ. Park. Penn.
- Yamamoto, H.Y., C.O. Cheichester, and T.O.M. Nakayama(1962): Xanthophylls and the Hill reaction. *Photochem. and Photobiol.* 1, 53.