

굴 통조림의 變色과 그 防止*

李 康 鎬** • 崔 渭 卿** • 卞 在 亨** • 金 武 男***

(1976年 5月 6日 接受)

DISCOLORATION OF CANNED BOILED OYSTER*

Kang-Ho LEE**, Wi-Kyung CHOE, Jae-Hyeung PYEUN** and Mu-Nam KIM***

Discoloration of canned boiled oyster namely greening, yellowing and browning often occur separately or associatively in the storage of the product. Greening is mainly caused by the appearance of chlorophyll and its derivatives on the surface around the digestive diverticula of the oyster and yellowing by dispersion of carotenoid. Browning reactions by sugar amino condensation or enzymatic action, tyrosinase, also cause an undesirable color development.

In this paper, the stability and the changes in distributional or partitional ratio of chlorophyll and carotenoid pigment of meat vs viscera in raw and canned oyster during six month storage in order to measure the dispersion rate of both pigments between meat and viscera, and to evaluate the feasibility of discoloration of oyster meat. The development of brownish pigment and the loss of free tyrosine in oyster were also determined to compare the readiness of color development. In addition the influence of processing and storage conditions to the dispersion rate and the tendency of discoloration, and finally the effect of inhibitor were discussed.

The results showed that greening or yellowing was initiated by the dispersion of chlorophyll or carotenoids from viscera to the meat of oyster, and the dispersion rate of carotenoid was much higher than the chlorophyll's, so that, yellowing appeared a leading reaction of discoloration. The dispersion rate was obviously fastened by raising the temperature in the process of sterilization and storage. Consequently, the low temperature storage could largely retard the occurrence of yellowing or greening of oyster meat.

The pH control of canned oyster did not seem to affect the dispersion of pigment but significantly did on the stability of the pigments.

Browning by the reaction of sugar-amino condensation and enzymatic oxidation of tyrosine was positively detected in canned oyster meat. The development of brownish color was influenced rather by the storage temperature than the heating process.

Addition of sodium sulfite in can or treating the boiled oyster with sulfite solution prior to filling seemed possibly inhibit the color development particularly in cold-stored oyster meat.

緒 論

最近 양식업의 擴張과 養殖技術의 向上으로 1970年 代에 들어와서는 年間 생굴(着殼) 生産量이 5~8萬%

에 이르고(韓銀, 1975), 冷凍品, 乾燥品, 통조림 등 굴 加工品 輸出 또한 伸張하여, 74年の 경우, 1,160% (알굴)의 實績을 거두고 있다(1975, 水産廳). 이 중 굴 水煮 통조림이 半 以上을 占하고 있는데, 통조림의 加工 또는 貯藏中에 貝肉의 綠變, 黃變, 또는 褐變 등

* 본 연구는 1975년도 産學協同財團 研究費로 이루어 졌음.

** 釜山水産大學, National Fisheries University of Busan.

*** 釜山女子大學, Busan Women's College.

의 變色이 일어나 品質의 低下는 물론 商品市場에 있어서의 醜 騰조림의 聲價를 결정짓는 커다란 問題點이 되고 있다.

생굴 內臟 色素의 綠色 또는 綠變굴 肉의 色素는 주로 chlorophyll系 色素(木村, 1969) 및 그 誘導體(長田等, 1969, 1970a)이고, 이는 餌料 플랑크톤에서 來源하고 誘導體로서는 化學的 分解物인 pheophorbide (長田, 1970b. c) 및 銅 誘導體(山田, 1954)가 主된 것으로 報告되고 있다. 굴 騰조림 貯藏中에 일어나는 變色에 對하여 井山 등(1965), 山崎 등(1965)은 굴 內臟과 肉質部의 色素를 分離하고 吸光特性을 比較하여 그들이 同一한 것임을 밝혔고, 長田(1970a. b)도 생굴과 騰조림 굴 色素의 理化學的 性質을 검토하여 綠變굴의 色素가 chlorophyll의 誘導本임을 再確認하였고, 李 등(1974) 및 崔(1974) 등도 內臟과 肉色素의 分布를 定性的으로 比較하여 chlorophyll 및 carotenoid임을 밝혔으며, 이들이 貯藏中에 內臟에서 肉으로 移行되는 것이 綠變 또는 黃變의 原因이라고 하였다. 또한 이들 色素가 餌料에서 오는 것임으로 해서, 綠變出現의 時期的인 影響을 檢討한 결과 1, 2월에 採取한 굴에서 綠變이 다소 심하게 일어남을 보았고(長田, 1970, d) 生殖巢의 發達 또한 變色の 한 影響 因子가 되고 있음을 報告하고 있다(木村, 1969). 굴 騰조림 變色の 다른 原因에 對하여 井山 등(1965)과 山崎 등(1965)은 maillard 反應에 依한 褐變物質이 貝肉의 變色에 影響을 미친다고 指摘하였고, 藤井 등(1965)은 굴 肉中의 tyrosinase에 依한 酵素的 褐變이 變色の 한 要因이 된다고 報告하였다.

이와 같이 多樣한 要因에 의하여 일어나고 있는 굴의 變色防止에 對하여 木村(1969)는 굴의 색소가 餌料에서 온다는 것에 着眼하여 여과 海水中에서 굴을 飼育하여, 굴 內臟 色素量을 減少시킬 수 있음을 보았

고, 長田(1974)는 酸化劑, 還元劑 또는 chelate劑로서 色소를 固定함으로써, 變色防止에 效果가 인정됨을 보았으며, 한편 褐變에 依한 變色을 막고자 山崎 등(1965, a)은 重亞黃酸 소오다와 같은 防止劑를 添加하여 效果가 있다고 報告하였고, 重合磷酸鹽과 抗酸化劑에 依한 效果도 檢討하였다(山崎, 1965, b). 한편 藤井 등(1965)은 亞黃酸 소오다의 處理 또는 添加로서 tyrosinase에 依한 褐變防止에 效果가 있었다고 報告하였다.

本 研究에서는 變色 原因別로 變色 出現의 難易度를 고찰하고, 加工條件이 變色과 色素의 安定度에 미치는 影響을 檢討하는 한편, 貯藏條件과 變色の 抑制 및 防止劑의 效果에 對하여 實驗하였다.

材料 및 方法

1. 試料 騰조림의 加工과 貯藏

1) 試料

慶南 統營郡 閑山面 동좌리 수하식 굴 養殖場의 一年生 굴을 1975년 4월 21일 採取하여 着殼 그대로 운반하여 4월 22일 釜山 所在 太陽實業(株) 工場에서 加工하였다.

2) 試料 騰조림의 加工

着殼 굴을 수도물로 씻은 다음, 105°C, 13分間 증기 殺菌하여 脫殼하고, 알굴은 다시 세척, 上·下品으로 選別하여, 85°C, 5分間 二次 殺菌한 다음, 秤量(固形物 170g)하여 과일 7호판에 充填하고 加汁(2% 食鹽水)하여 眞空密封(眞空度 400mmHg) 殺菌하였다. 殺菌條件은 試料에 따라 달리 하였고, 對照試料은 通常의 殺菌條件으로 생각되는 116°C, 60分間으로 하였다.

Table 1. Preparation of samples, canned boiled-oyster

Code	Sterilization		Other treatments
	Temp(°C)	Time(min.)	
C	116	60	
4	116	60	pH was adjusted to 4, 7, 9 respectively with citric phosphate buffer
7	116	60	
9	116	60	
10	110	70	
12	112	70	
16	116	30	
23	123	60	
S	116	60	M/30 Na ₂ SO ₃ soln. added Treated with M/50 Na ₂ SO ₃ soln. for 30 min. before filling
I	116	60	

亞黃酸 소오다 溶液 處理 試料에 있어서는 煮熱 脫殼한 後 選別된 굴을 M/50 亞黃酸 소오다 液에 30分間 室溫에서 浸漬한 다음, 물로서 30分間 洗滌한 후, 물기를 除去하여 위의 같은 工程으로 製品하였다. 각 試料 통조림의 加工條件은 Table 1과 같다.

3) 試料의 貯藏

위의 試料를 3分하여 2°C의 냉장고, 55°C 부란기 및 室溫(18~25°C)에서 各各 貯藏하였다.

2. 實驗方法

1) 遊離 還元糖의 定量

Somogyi 變法(A. O. A. C. 1970)에 의하였는데, 마쇄한 試料(내장과 육) 5g을 取하여 물 25ml로서 抽出하여 원심분리(2,500r. p. m.) 한 다음 上澄液 5ml를 分取하여, 5ml 銅試液을 加하고 水浴上에서 15分間 끓인 다음 流水中에서 急冷시키고, KI-K₂C₂O₄ 試藥 2ml와 2N 황산 3ml를 加하고 水浴上에서 다시 5分間 冷却한 다음 0.005N 티오황산소오다 溶液으로 測定하였다.

2) Tyrosine의 定量

1)에서 얻은 遠心分離上澄液中 1ml를 分取하여 30% TCA용액 1ml와 물 3ml를 加하고 10分間 抽出하여 다시 遠心分離하고 그 上澄液 2ml를 取하여 nitrosonaphthol용액 1ml와 구연산 1ml를 加하고 水浴上에서 55°C 30分間 加熱한 후, 空冷시켜 ethylene dichloride용액 10ml를 加하고, 잘 저어 다시 원심분리(3,000r. p. m.) 하고, 上澄液을 取하여 Beckman 分光光度計 450nm에서 吸光度를 測定하였다.

3) 遊離 아미노態 窒素의 定量¹⁾

Copper salt method(Spies, 1951)에 의하였는데 마쇄시료(내장과 육) 5g를 取하고 75% 에탄올 25ml로서 추출, 遠心分離하여 上澄液 5ml를 分取하고, 거기에 Cu₃(PO₄)₂ 용액 5ml를 加하여 다시 원심분리 上澄液을 620nm에서 吸光度를 測定하였다.

4) 褐變度의 測定

마쇄한 통조림 굴의 肉과 內臟 3g을 各各 取하고, 0.6M 염화가리溶液 5ml를 加하고 50ml 물로서 0~2°C에서 48時間 透析하여 420nm에서 液의 吸光度를 測定하여 褐變度を 檢討하였다. 透析에는 Visking社 製 cellulose tubing 透析膜 36/32를 사용하였다.

5) 色素의 分析

① 통조림 굴의 色素分析

통조림을 開術하여 固形物 表面에 묻은 液汁을 여과 증이로 흡인 除去한 다음 스테인레스 Spatula를 사용하여 內臟과 肉을 精選 分離하고, 內臟은 2g, 肉은 5g을 各各 取한 뒤, 메탄올 50ml를 加하여 -10°C에서 24時間 抽出하였다. 色素抽出液은 Hyflosuper Cel을 여과 助劑로 하여 유리 여과기에서 여과한 다음 殘渣는 다시 아세톤 30ml로서 -10°C에서 4時間 抽出하여 앞의 메탄올 抽出液과 混合하여 메탄올을 加하여 120ml로 定容하였다.

Chlorophyll의 分析 120ml로 定容한 色素抽出液中에서 50ml를 分取하여 分液濾斗에 넣고, 同量의 에틸에테일을 加하여 色素를 에에틸 層으로 옮긴 다음, 10% 소금溶液으로 씻고, 다시 증류수로서 反復 洗淨하였다. 洗淨한 色素液은 충분한 量의 黃酸 소오다를 加하여 脫水시킨 뒤 回轉真空濃縮器에서 濃縮, 에틸에테일로서 10ml로 定容하여 Beckmann DU 分光光度計 662nm에서 吸光度를 測定하였다.

Carotenoid의 分析 120ml 定容液의 50ml를 分取 7.5g의 가성카리를 加하고 磁氣攪拌器에서 40分間 攪 奪시킨 뒤, 分液濾斗에 옮겨 同量의 에틸에테일을 加하여 色素層을 分離시킨 다음 chlorophyll 分析 때와 같이 洗淨 脫水, 濃縮하여 아세톤으로 10ml로 定容하여 450nm에서 吸光度를 測定, 總 carotenoid量을 計算하였다.

② 생굴의 色素分析

採取한 생굴을 수도물로 씻은 뒤 증류수를 加하여 30~50分間 煮熱시켜, 脫殼하고, 여과지로서 表面에 묻은 물을 除去한 다음 肉과 內臟을 分離하여 ①)과 같은 操作과 要領으로 chlorophyll 및 carotenoid를 分析하였다.

結果 및 考察

1. 생굴 中の 色素分布

생굴의 肉과 內臟의 總 chlorophyll 및 carotenoid 分布를 보면 Table 2의 結果와 같다. 表에서 보는 바와 같이 試料採取時期에 따라 多少의 差異를 볼 수 있으나 이들의 平均値를 取함으로써 생굴 色素分布의 한 基準値를 삼고자 하였다. 즉 생굴의 肉과 內臟과의 色素의 量的 比를 算出함으로써 저장중에 일어나는 色素의 移行에 對한 基準이 될 수 있도록 한 것이다.

육과 내장의 色素含量比가 chlorophyll은 1:49, carotenoid는 1:58로 나타났는데, 餌料에서 由來하

Table 2. Total chlorophyll and carotenoid distribution in muscle and viscera of raw oyster and the ratio of muscle vs viscera

Code	Chlorophyll($\mu\text{g/g}$)			Carotenoid($\mu\text{g/g}$)		
	Muscle	Viscera	Ratio(M:V)	Muscle	Viscera	Ratio(M:V)
75-12-21	19	584	1 : 31	20	1,516	1 : 76
75-12-31	15	480	1 : 33	13	998	1 : 75
76- 2-19	10	580	1 : 58	12	515	1 : 46
76- 4-15	13	860	1 : 65	12	478	1 : 44
Average	14	653	1 : 49	14	805	1 : 58

는 색소라 하더라도 생굴일 경우에는 거의 다 內藏 속 에 分布하였고, 肉에는 극히 少量 分布함을 나타내고 있으며, 적어도 肉 中의 天然色소에 의한 變色 可能生 은 없다고 볼 수 있다. 다만 豫備實驗 結果에 의하면 試料調製時 內藏과 肉의 分繼조각, 생굴의 蒸熟條件에 따라 多少의 차이가 생겨남을 볼 수 있었다.

2. 굴통조림 貯藏中の Chlorophyll의 變化

Table 1에서 같은 殺菌조건과 內容物의 pH를 달리 하여 만든 굴 통조림을 室溫, 2°C, 55°C에서 각각 6個月間 貯藏하여 肉과 內藏中の chlorophyll 色素의 殘存量을 測定하고, 肉과 內藏中の 分配比를 計算하여 (Table 3) 굴 통조림 貯藏中の chlorophyll 色素의 安定度 및 加工과 貯藏條件의 變色에 對한 影響을 檢討하였다.

(1) 菌殺條件의 影響

Table 3에서 살균조건을 달리한 室溫貯藏 試料의 分析結果를 보면 생굴의 그것과 比較할 때 內藏 中の chlorophyll은 살균 溫度에 따라 多少의 差는 있으나 모두 約 10%가 減少한 反面 肉의 chlorophyll은 約 2倍로 增加함을 볼 수 있다. 이것은 加熱과 貯藏中에 色素가 分解되고 部分的으로는 肉으로 移行되고 있음을 뜻한다. 肉 中の 色素의 增加는 110°C 70分, 116°C 40分, 殺菌 時 보다 123°C 60分의 살균 조건에 있어서 훨씬 높은 것은 高溫에 의한 組織의 軟化가 심하고 軟化된 組織을 통한 脂肪의 移動이 貯藏中에 심하게 일어남으로써 內藏 色素가 肉으로 쉽게 移行될 수 있는 結果라고 보아진다.

Table 3. Stability of chlorophyll in canned boiled oyster during storage at different conditions for six months

Code	Storage Temp(°C)	Chlorophyll retention($\mu\text{g/g}$)		Ratio Muscle vs Viscera
		Viscera	Muscle	
10	Rm. Temp.	24	612	1 : 26
16	Rm. Temp.	22	600	1 : 28
23	Rm. Temp.	33	595	1 : 16
4	Rm. Temp.	15	411	1 : 24
7	Rm. Temp.	20	560	1 : 28
9	Rm. Temp.	20	632	1 : 31
12	2°C	15	637	1 : 44
23	2°C	16	616	1 : 40
16	55°C	44	568	1 : 13
23	55°C	38	560	1 : 15

貯藏中の chlorophyll의 安定度는 상당히 높다고 볼 수 있으나 肉中의 色素量이 增加하는 것이 문제이다. 肉과 內藏 色素의 分配比를 보면, 생굴의 1 : 49에 比하여, 110°C 70分의 경우 1 : 26, 123°C 60分의 경우는 1 : 16으로 低下함을 알 수 있다. 內藏 色素가 貯藏中에 比較的 安定한 反面 含量比가 低下하는 것은 殺

菌溫度가 높을수록 또 加熱時間이 길수록 貯藏中에 色素가 肉으로 移行되는 速度가 증가함을 의미한다. 이 로 미루어 볼 때, 굴 통조림 加工에 있어서 變色에 對한 影響을 考慮한 殺菌條件의 選定이 매우 重要하다고 보아진다. 長田(1971, c)는 굴 통조림의 綠變에 對한 製造條件의 影響에 있어서, 굴을 90°C 20分 또는 110

°C 10分間 加熱할 때 綠變하나 殺菌溫度, 殺菌時間 및 眞空度의 影響은 볼 수 없었다고 보고하였다. 그러나 그는 殺菌條件이 굴의 綠變에 對한 直接的인 影響을 檢討하였다. 本實驗에 있어서는 殺菌 即時 굴에 綠變하는 現象은 없었고, 6個月 貯藏期間을 지난 後에 色素의 分布를 볼 때, 內臟 色素의 移行이 살균조건에 따라 매우 다르게 나타남을 보아 變色의 間接的인 要因으로 重要視된다.

(2) pH의 影響

長田(1971, c)도 굴 綠變에 미치는 pH의 影響에 對하여 酸性일 때는 綠變, 알칼리성일 때는 褐變한다고 하였으나, 本實驗의 결과에서는 pH에 따라 굴 色調의 變化는 없었고, Table 4에서 보듯이 酸性(pH 4)에 있어 chlorophyll의 減少가 현저하고 알칼리성 pH 9에 있어서는 安定함을 나타내고 있다.

Table 4. Degradation of chlorophyll in canned boiled oyster during storage for six months. Absorbance at 652 and 667 nm were measured as converted products of chlorophyll

Code	Storage Temp. (°C)	Absorbance X 1,000					
		Muscle(nm)			Viscera(nm)		
		652	662	667	652	662	667
10	Rm. Temp.	14	27	24	66	148	160
16	Rm. Temp.	17	27	29	38	87	95
23	Rm. Temp.	21	32	37	59	82	86
4	Rm. Temp.	8	14	19	24	52	64
7	Rm. Temp.	8	23	25	25	55	62
9	Rm. Temp.	9	14	16	32	74	80
12	2°C	7	12	14	36	75	78
23	2°C	7	13	16	42	72	76
16	55°C	21	40	62	25	56	61
23	55°C	17	35	47	27	55	60

酸에 의한 chlorophyll의 減少는 Table 4에서 보는 바와 같이 主로 pheophytin으로 分解함을 알 수 있고, 그外 652nm에 吸光 極大値를 갖는 分解物로 變해감을 볼 수 있다. 이것은 長田의 결과와는 反對로 산에 의한 pheophytin의 生成으로 色調가 褐變과 類似하게 惡化됨을 볼 수 있다.

(3) 貯藏溫度의 影響

세가지 다른 저장조건 即 室溫, 低溫(2°C), 그리고 高溫(55°C)에서 貯藏한 굴 통조림의 內臟 및 肉中의 chlorophyll의 變化를 살펴보면 (Table 3) 우선 同一한 貯藏條件에 있어서 통조림의 加工條件의 影響으로는 chlorophyll의 移行에 다소 差가 생기나 그보다도 貯藏溫度에 따른 chlorophyll의 安定도와 移行 정도는 顯저한 差가 있음을 알 수 있다. 室溫貯藏보다 高溫貯藏일 경우가 肉中의 色素 增加가 현저하고, 低溫貯藏의 경우와 比較하면 約 3倍의 色素의 移動을 볼 수 있다. 低溫貯藏의 경우는 肉과 內臟中의 色素의 含量 또는 兩者間의 分配比를 보아도 생굴의 경우와 大差가 없다. 앞에서 보았듯이 高溫處理인 수록 貯藏中에 色素의 移行이 심하고, 또 貯藏溫度가 높을수록 현저히 그 速度가 增加함을 알 수 있고, 組織中의 色

素의 安定度 또한 pH의 影響 다음으로는 溫度 影響을 받는다는 것을 알 수 있다. 官能的 檢査결과도 그랬지만 低溫貯藏 試料에 있어서는 典型的인 綠變이나 黃變 굴은 없었고, 55°C 貯藏의 경우는 黃變 굴이 나타났는데, 이는 主로 內臟 色素의 移行 때문이었다. 그 관계를 보기 위하여 Fig. 1과 Fig. 2에 總 chlorophyll의 減少와 肉中 色素의 增加, 그리고 肉과 內臟 色素의 分布比를 貯藏溫度別로 對比시켜 보았다. 內臟과 肉中 色素의 增減은 매우 잘 相關하고 있으며,

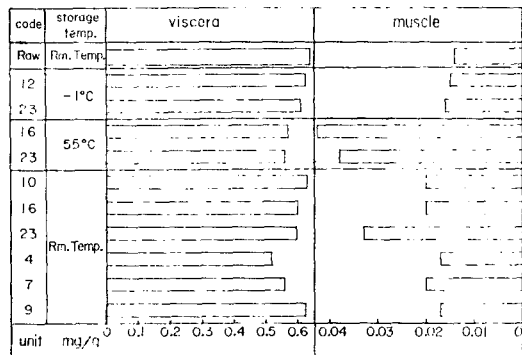


Fig. 1. Changes in chlorophyll distribution of muscle and viscera during storage for 6 months.

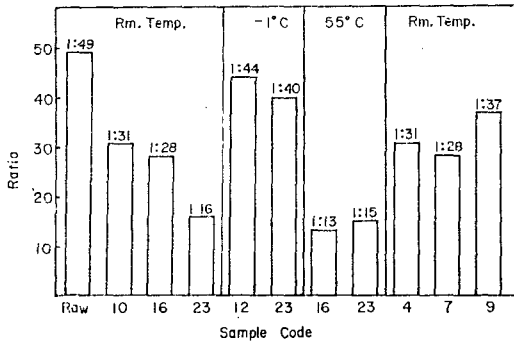


Fig. 2. Changes in partial ratio of chlorophyll in muscle and viscera during storage.

굴의 변색은 색소의移行이 主要原因을 示變하고 있다. 그러므로 굴 변색의 一次的인 抑制은, 低溫短時間 殺菌條件의 設定과 製品의 低溫貯藏에 있다고 볼 수 있다.

3. 굴통조림 貯藏中の Carotenoid 變化

前項에서와 같이 殺菌條件, 內容物의 pH 및 貯藏溫

도를 달리한 굴통조림의 內臟과 肉 中の carotenoid의 貯藏中の 變化를 보면 Table 5의 결과와 같다.

(1) 殺菌條件의 影響

Table 5에서 보는 바와 같이, carotenoid는 chlorophyll 보다 훨씬 不安定함을 알 수 있다. 생굴의 경우와 비교하여 殺菌溫度別로 多少의 差는 있으나 6個月 貯藏中에 모두 30% 이상 減少를 나타내고 있다. 貯藏中の 移行 또한 chlorophyll의 경우보다 빨라, 생 시료에서는 肉과 內臟中の 分布비가 1:59였던 것이 모두의 경우 1:10 이하를 보이고 있다. 앞에서도指摘하였지만 綠變보다 黃變굴이 나타나는 것은 carotenoid의 移行速度가 chlorophyll의 그것보다 빠르고, 내장中の 含量 또한 chlorophyll 보다 높는데 原因이 있다고 보아진다. 熱에 對한 安定度는 chlorophyll 보다 훨씬 약하며 많은 量이 加工中에 파괴된 것으로 생각된다.

Table 5. Stability of carotenoid pigment in canned boiled oyster during storage at different conditions for six months

Code	Storage temp(°C)	Carotenoid retention(μg/g)		Ratio
		Muscle	Viscera	Muscle vs Viscera
10	Rm. temp.	48	441	1 : 9
16	Rm. temp.	48	416	1 : 8
23	Rm. temp.	50	363	1 : 7
4	Rm. temp.	51	333	1 : 8
7	Rm. temp.	37	412	1 : 11
9	Rm. temp.	50	426	1 : 9
12	2°C	24	544	1 : 23
23	2°C	30	464	1 : 16
16	55°C	64	181	1 : 4
23	55°C	32	130	1 : 4

(2) pH의 影響

pH의 영향은 chlorophyll의 경우와 같이 뚜렷하게 나타나지 않으나 알칼리일 때가 酸性인 경우보다 다소 더 安定함을 나타내고 있는데 역시 pH의 영향 보다는 熱에 의한 영향이 훨씬 큰 것으로 보아진다.

(3) 貯藏 溫度의 影響

전반적으로 貯藏中에 chlorophyll 보다 內臟에서 擴散, 移行되는 速度가 빠르며 高溫의 貯藏 溫度는 이를 촉진하는 결과로 나타나고 있어 製品의 低溫貯藏 効果를 강조하고 있다. 長田(1971, a, b, c)가 지적하였듯이 굴의 綠變 色素는 굴의 內臟 色素가 加熱에 의하여 綠變하고, 이것이 外部로 移行됨에 따라 變色이 나타나

는 것이므로 內臟 色素의 擴散移行 速度는 變色 出現의 관련이 된다고 볼 수 있으며 高溫의 加熱은 이를 촉진하고 低溫貯藏은 이의 抑制에 상당한 效果를 보여 주고 있다. 그 中에서도 chlorophyll 보다 carotenoid의 移行速度가 빨라 主로 黃變굴이 생겨나는 理由를 알 수 있다.

內臟 色素의 減少와 肉中 色素의 增加와의 相關關係는 Fig. 3과 Fig. 4에서 나타내었다. 長田(1972)는 綠變出現을 豫知하는 方法으로써 생굴의 綠色色素 含量의 範圍를 정하고 있으나 위에서 說明한 것과 같이 綠變보다는 carotenoid의 擴散移行에 의한 黃變이 先行될 뿐 아니라, 綠變이 나타나리라고 認定되는 色素의 含量 범위에 있어서도 色素의 擴散移行의 速度와

굴 통조림의 變色과 그 防止

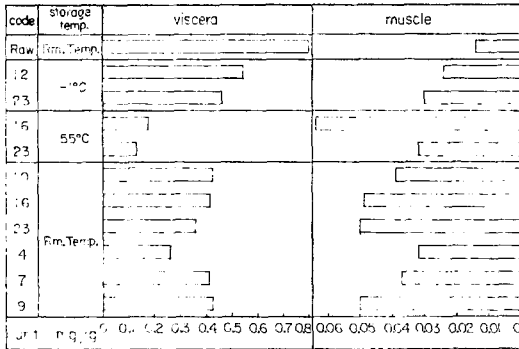


Fig. 3. Changes in carotenoid distribution of muscle and viscera during storage for 6 months.

경도가 變色을 과우함으로 생굴의 色素含量을 測定하는 것은 큰 의미가 없다고 본다.

4. 굴통조림의 褐變과 抑制效果

통조림 굴의 變色에 前記한 黃變과 綠變 外에도 褐變을 들 수 있다. 山崎 등(1965)은 굴의 褐變 원인에

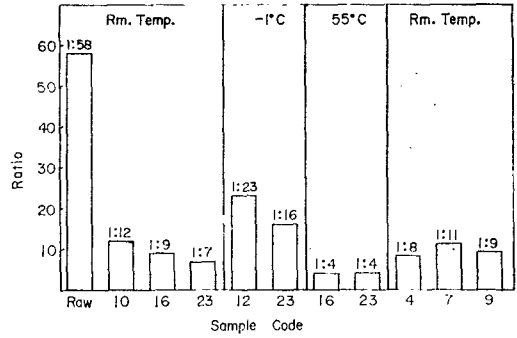


Fig. 4. Changes in partitional ratio of carotenoid in muscle and viscera during storage.

대하여 糖—아미노 反應이라고 지적하여 各種의 糖과 아미노산 添加에 의한 모멘시험을 행한 바 있고, 한편 藤井 등(1965)은 tyrosinase에 의한 褐變을 보고하여 亞黃酸 소오다가 이를 抑制하는 효과가 있다고 지적하였다. Table 6의 결과는 생굴과 통조림굴의 6個月 貯藏 후의 褐變度를 測定한 것이다.

Table 6. Loss of free tyrosine and development of brown pigment by sugar-amino reactions in canned boiled oyster during storage

Code	Free tyrosine(mg%)		Brown pigment (OD at 420nm)	
	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera
Raw oyster	5.58	6.47	0.810	1.020
pH controlled, stored at room tempaure				
4	4.08	3.93	1.094	1.143
7	5.07	4.48	1.290	1.307
9	5.20	4.98	1.111	1.284
Sterilized, stored at room temperature				
110°C	4.15	4.22	1.333	1.129
112°C	3.86	3.06	1.583	1.215
116°C	3.23	2.82	1.178	1.103
123°C	4.24	4.48	1.094	1.176
Inhitor, Na ₂ SO ₃ soln, used, stored at room temperature				
Added in can	6.02	5.00	0.922	0.882
Treated before filling	5.11	4.95	1.020	0.964
Sterilized, stored at 55°C				
116°C	2.30	2.10	1.960	1.887
123°C	2.52	2.37	1.127	1.299

糖—아미노 反應에 의한 褐變에 있어서 생굴에서 보다는 貯藏 後의 굴이 褐變度가 다소 높고 殺菌溫度의 영향은 뚜렷하지 않으나, pH의 영향은 一般的인 추세와 같이 中性과 알칼리성에서 다소 높게 나타났다. 高溫(55°C)에 貯藏한 試料에서 褐變은 현저하게 나타났

고. 저해제로서 첨가한 亞黃酸 소오다의 効果는 煮熟한 굴을 充塡하기 전에 亞黃酸 소오다液으로 處理한 것에서는 抑制效果가 낮고, 통조림의 液汁中에 添加한 경우는 다소 褐變度가 낮게 나타났다. 井山 등(1965)은 抽出한 굴기름의 色調는 貯藏 6個月 以後부터 현저

히 농후해진다고 보고하였다. 굴통조림 液汁의 色調는 6個月 貯藏 後 상당히 탁하고 진해지나, 透析液의 色은 그렇게 진하지 않았다.

이는 變色에 의한 色調의 濃厚라기 보다는 水溶成分의 溶出로 인하여, 液이 濁해진 결과라고 생각된다. Maillard 反應에 의한 褐變은 糖과 아미노化合物의 反應에 의하여 일어나는 것임으로 굴통조림 貯藏中에 일어나는 유리아미노窒素 및 糖의 變化를 보면 Table 7에서 보는 바와 같이 생굴의 含量보다 통조림굴의 含量이 매우 減少되어 있음을 알 수 있고 肉에서보다는 內臟에서 약간 減少가 빠른 傾向을 엿볼 수 있으며 殺菌溫度別에 있어서는 差異가 거의 없다. pH의 影響 또한 두드러지지 않으나, 酸性쪽이 약간 減少가 적은 것

을 볼 수 있다. 貯藏溫度의 影響은 還元糖의 減少에 있어서는 다소 확실한 것을 볼 수 있으나, 아미노窒素의 量에 있어서는 오히려 增加 추세에 있음을 지적할 수 있다. 이것은 생굴의 환원당이나 遊離아미노산이 減少해 가는 추세로 보아 部分的으로 褐變에 의한 이들 成分의 消費도 있겠지만 大部分이 貯藏中에 서서히 液汁으로 용출되어 나온다고 볼 수 있으며, 貯藏溫度의 影響이 이들 成分의 溶出速度에 미친 결과라고 밖에 볼 수 없다. 褐變에 對한 저해제의 影響은 液汁中에 亞黃酸 소오다를 添加하였을 때가 煮熟굴을 處理하였을 때 보다는 다소 肯定的인 效果가 있음을 지적할 수 있는 것은 褐變色素의 分析결과와 부합된다.

Table 7. Changes in free reducing sugar and amino acid nitrogen of canned boiled oyster during storage at room temperature and 55°C

Code	Free reducing sugar (mg%)		Free amino nitrogen (mg%)	
	Muscle	Viscera	Muscle	Viscera
Raw oyster	136.0	155.0	224.0	298.0
pH controlled, stored at room temperature				
4	91.0	88.0	44.5	48.5
7	101.0	91.0	44.5	46.0
9	93.5	85.0	40.5	44.5
Sterilized, stored at room temperature				
110°C	101.0	95.0	41.0	43.5
112°C	108.0	91.0	41.5	43.5
116°C	107.0	93.0	42.0	49.0
123°C	105.0	94.0	44.0	49.5
Inhibitor, Na ₂ SO ₃ soln, used, stored at room temperature				
Added in can	114.0	98.0	44.5	46.0
Treated before filling	111.0	94.0	45.2	46.3
Sterilized, stored at 55°C				
116°C	113.0	79.0	54.5	53.0
123°C	95.0	54.0	60.5	52.0

한편 tyrosinase에 의한 褐變을 보면, Table 6의 遊離 tyrosine量의 變化로 미루어 볼 때 pH가 낮을수록 저장온도가 높을수록 현저한 差를 보이면서 減少하고 있다. 藤井 등(1965)은 굴의 tyrosinase의 耐熱性에 對하여 110°C, 40分の 加熱로서도 완전히 억제하지 못하였다고 보고하였는데, 本 實驗의 加熱條件 範圍에서도 溫度差에 따라 큰 차는 없으나 tyrosine의 減少가 일어나고 있음을 알 수 있고 亞黃酸 소오다와 같은 저해제의 添加가 效果가 있는 것으로 나타났다. 이것은 tyrosinase에 依한 褐變防止는 熱에 의한 酵素의 不活性보다는 저해제의 添加가 더 효과적임을 알 수

있고 동시에 高溫處理에 의한 組織의 軟化와 파괴, 脂質의 移動, 色素의 擴散 등을 考慮함에 있어서도 阻害劑의 처리가 바람직하다고 생각된다.

結論 및 要約

굴 水煮熟조림의 綠變, 黃變 및 褐變 등의 變色에 對하여 主役이 되는 變色原因을 규명하고, 加工條件, 貯藏條件 또는 防止劑의 添加 등이 變色에 어떤 影響을 주는가를 檢討하였다. 그 結果를 要約하면 다음과 같다

1. 통조림굴의 綠變은 內臟中の chlorophyll色素 또는 그 誘導體에 基因하고 黃變은 carotenoid色素에 의한 것으로 통조림 굴 肉의 變色은 이들 色素가 貯藏中에 內臟에서 肉으로 擴散 移行되는 것이 主要原因이었다. 그 中 carotenoid의 移行에 따른 굴 肉의 黃變이 變色の 主導的 役割을 한다고 보아진다.

2. 色素의 移行을 肉과 內臟 中の 色素의 含量比로서 表示하면 chlorophyll은 생굴이 1:49인데 反하여 室溫에서 6個月 貯藏 後에는 加工條件에 따라 1:22~31의 범위에 있었고, carotenoid는 생것이 1:58, 室溫 貯藏한 것이 1:6~1:8로서 chlorophyll 보다는 carotenoid가 加工中の 消失이 많고 擴散, 移行速度도 훨씬 빨랐다.

3. 加工條件에 따른 色素의 安定도와 擴散, 移行速度의 차이는 pH의 조절은 크게 影響을 주지 않으나, 殺菌조건에 있어서 110°C~123°C 범위에서 高溫일수록, 長時間일수록 加工中の 分解도 크고 貯藏中の 移行速度로 빨라 黃變굴의 出現을 보였다.

4. 貯藏條件의 變色에 對한 影響은 가장 현저하여 室溫과 55°C의 高溫貯藏에 있어서, 두드러진 溫度의 影響을 나타내어, chlorophyll의 含量比로서 1:13~1:15, carotenoid는 1:4로서 變色굴의 出現을 보인 反面, 2°C의 低溫貯藏은 chlorophyll이 1:38, carotenoid가 1:17 정도로서 굴통조림의 變色이 加工條件의 影響보다 貯藏條件의 影響이 큼을 나타내고 있다.

5. 糖-아미노反應에 의한 褐變, 그리고 tyrosinase에 의한 褐變 양자 모두 貯藏中에 상당히 일어나고, 이 역시 加工條件보다 貯藏條件에 따라 정도의 차를 볼 수 있었고 亞硫酸 소오다의 添加는 防止效果가 있었다.

이상의 결과를 綜合하면 굴통조림 變色の 主役은 一次的으로 擴散, 移行이 빠른 carotenoid에 의한 黃變이고 移行의 速度는 加熱에 의한 組織의 變化와 貯藏 온도에 크게 影響을 받으며, 綠變뿐 아니라 褐變 또한 變色の 重要原因이 됨을 알 수 있었다.

文 獻

A. O. A. C. (1970): Shaffer-somogyi method. 536.
 崔春彦(1974): 굴 보일드 통조림의 變色에 關한 研究.
 釜山水産大學 學位論文.
 韓國銀行(1975): 韓國銀行 統計年鑑. p. 117.

藤井 實・藤村 清三(1965): カキの褐變防止に關する 研究. 缶詰時報, 44(2), 50~55.

井山 滿雄・山崎 潤・砂川 滿男・前堀 健治・今井 寬 (1965): かきボイルド缶詰における變色現象に關する 研究(第1報). 缶詰時報, 44(2), 1~3.

木村 知博(1969): 綠變缶詰カキ의 研究. 日本誌, 35 (1), 67~76.

李泰寧(1974): 굴통조림 貯藏中の 變色機構에 關한 研究. I. 褐變 굴통조림 色素의 分離 및 吸光特性. 韓食科會誌, 6(4), 209~215.

長田 博光・大塚 滋・志賀 岩雄(1969): 貝類缶詰の綠變に關する 研究, 第1報, 缶詰かきの綠色色素の分離と物理化學的性質. 日食工會誌, 16(5), 11~15.

長田 博光(1970, a): 貝類缶詰の綠變に關する 研究, 第2報. 缶詰かきの綠色色素の分離と物理化學的性質. 日食工會誌, 17(6), 237~241.

長田 博光(1970, b): 上同研究. 第3報. 生かきと缶詰かきの綠色色素の物理化學的性質の比較. 日食工會誌, 17(6), 286~291.

長田 博光(1970, c): 上同研究. 第4報. アサオと缶詰かきの綠色色素の物理化學的性質の比較. 日食工會誌, 17(7), 292~297.

長田 博光(1970, d): 上同研究. 第5報. かきの綠色色素の季節變化並びに金屬含量との關係について. 日食工會誌, 17(12), 565~569.

長田 博光(1974): 上同研究. 第10報. 缶詰かきの綠變に對する酸化劑還元劑およびキレート劑の影響. 東洋食品工業短期大學研究報告, 第11號, 99~103.

水産廳(1975): 水産統計年鑑, 124.

山田 敏郎・河野 正清・江上 不二夫(1954): 綠變かきの銅について. 生化學, 26, 462~466.

山崎 潤・井山 滿雄・砂川 滿男・今井 寬(1965, a): かきボイルド缶詰における變色現象に關する 研究(第2報), 抽出油の變色および糖アミノ酸の影響について. 缶詰時報, 44(3), 392~44.

山崎 潤・井山 滿雄(1965, b): 上同研究(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.

Sidney Udenfriend(1957): Methods in Enzymology. 610~613. Academic Press Inc., New York.

Spies, J. R. (1951): Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their salts, J. Biol. Chem., 191, 787.