패류의 건조조건에 따른 지질산화

이강호 · 조태용 · 조호성 · 이종호* · 심기환**
부경대학교 식품공학과, *경상대학교 식품영양학과, **경상대학교 식품공학과

Lipid Oxidation in Shellfish under the Different Conditions of Drying

Kang-Ho LEE, Tae-Yong CHO, Ho-Sung CHO, Jong-Ho LEE* and Ki-Hwan SHIM**
Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
**Department of Food Science and Nutrient, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*
***Department of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*

This study was carried out in order to investigate oxidative deterioration during dehydration at 40℃, 50℃ and 60℃ of sea mussel and baby clam.

Moisture content was decreased with drying temperature and time. Sea mussel was dehydrated more rapidly than baby clam that had harder muscle tissue. Both samples were not reached to Aw 0.62 in case of 10 hrs drying at 40℃. But it reached within 8 hrs in sea mussel and 10 hrs in baby clam at 50℃, respectively. Even if 60℃ could speed up drying, it caused to form more free fatty acid, peroxide, thiobarbituric acid and brown pigments. Lipophilic brown pigment was 10 times higher than hydrophilic and actively increased in all samples. Fluorescence intensity was also increased with drying temperature and time. Particularly, it was higher sea mussel than baby clam more or less.

Key words: sea mussel, baby clam, oxidative deterioration, drying, fluorescence intensity

서 론

우리나라에서 생산되는 패류 중 굴에 이어 생산량이 최다인 홍합과 바지락은 (水產年鑑, 1993), 거의 대부분이 단순 건제품으로 가공되고 있으며 그 중 일부만이 조미가공품, 훈제품, 통조림 등의 가공원료로 이용되고 있는 실정이다. 한편 수산물 가공에 있어서 건조법은 가공공정이 비교적 간편하고, 구성성분의 농축으로 인한 정미효과와 저장성을 높일 수 있기 때문에 많은 수산물들이 건제품으로 가공되고 있다. 그러나 수산 건제품은 수분의 증발에 의해 단백질과 지질의 함량이 상대적으로 높으며 특히 고도불포화지방산의 함량이 높기 때문에 이들의 산화 및 성분 상호간의 반응에 따라 품질의 저하가 일어나기 쉬운 단점을 가지고 있다 (豊水, 1970).

지금까지 홍합과 바지락에 관한 연구로는 패류의 가공적성 (Lee et al., 1975), 정미성분 및 유기산 조성의 분석 (Ryu and Lee, 1978; Jo and Park, 1985), 지질 조성 (Yoon et al., 1986), 중간수분식품 (Cho et al., 1988) 및 단백질분해 효소에 의한 홍합 단백질의 분해 (Choi et al., 1992) 등이 있으나, 이들 패류의 건조 중 품질저하의 원인이 되는 지질산화에 관한 구체적인 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 홍합과 바지락의 건조 중 발생하는 지질산화에 의한 품질저하의 양상을 밝히고자 열풍건조시 온도 (40℃, 50℃ 및 60℃)에 따른 건조과정 중의 지질산화에 관해서 검토하였다.

재료 및 방법

1. 재료

(1) 재료

본 실험에 사용한 홍합 (*Mytilus edulis*, 평균체중: 22.3 g, 평균각고: 7.8 cm) 및 바지락 (*Tapes japonica*, 평균체중: 17.8 g, 평균각장: 5.0 cm)은 1994년 5월 부산 남천동 소재 해변시장에서 구입하여 사용하였다.

(2) 시료의 건조

시료를 수돗물로 잘 씻은 다음 100℃의 물에 약 10분간 자숙하여 탈각한 후, 육의 건조 중 발생하는 표면경화를 방지하기 위해 육의 중심을 +자형으로 절단하였다. 상자형 열풍건조기 (삼화공사, 한국, 풍속: 1.8 m/sec)에서 40℃, 50℃ 및 60℃로 각각 10시간 건조하면서 2시간 간격으로 시료를 채취하여 실험하였으며, 불균일한 건조를 억제하기 위해 2시간 마다 시료를 뒤집어 주었다.

2. 방법

(1) 일반성분 및 수분활성의 측정

일반성분은 상법, 수분활성은 Koizumi et al. (1980)의 방법에 따라 대형 conway unit (87 mm i.d.)를 사용한

개량 간이 수분활성 측정법으로 측정하였다.

(2) 시료유의 조제 및 지질특가

건조 중의 시료를 Folch et al. (1957)의 방법에 따라 추출하여 시료유로 사용하였으며, 산가는 N/10 KOH/methanol 용액을 사용하는 日本油化學學會(1984)의 방법에 따라 측정하였다. 그리고 과산화물가는 포화 KI 용액을 사용하는 AOAC법 (1982), TBA가는 Tarladgis et al. (1960)의 수증기 증류법에 따라 수행하였다.

(3) 갈변도의 측정

갈변도는 Chung and Toyomizu (1976)의 방법에 따라 측정하였다.

(4) 형광물질의 측정

형광물질의 측정은 Nolan et al. (1989)의 방법에 따라 측정하였다. 즉 시료 5 g에 증류수 10 mℓ를 가하여 10초간 균질화한 후, chloroform/methanol (2 : 1, v/v) 혼액 25 mℓ을 가하여 15초간 균질화하였다. 이것을 여과한 후 여액을 Ex. 360 nm, Em. 440 nm의 형광분광광도계 (JASCO, Model FP-777, Japan)로 측정하였으며, 이 때 표준용액은 quinine sulfate (μg/mℓ 0.1 N H_2SO_4)를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 원료의 일반성분 및 지질특가

홍합 및 바지락 생시료의 일반성분 및 지질특가를 Table 1에 나타내었다. 일반성분 중 수분함량은 홍합과 바지락이 78.3%와 79.7%, 조지방 함량은 1.2%와 1.1% 그리고 단백질 함량은 11.5%와 11.7%로 시료간 성분상의 큰 차이는 없었다. 그러나 산가 등의 지질특가는 홍합이 바지락보다 다소 높은 경향을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of raw sea mussel and baby clam

Composition (%)	Sea mussel	Baby clam
Moisture	78.3	79.7
Crude lipid	1.2	1.1
Crude protein	11.5	11.7
Crude ash	1.9	1.7
Reducing sugar	0.5	0.3
Acid value (KOH mg/g)	0.8	0.2
Peroxide value (meq/kg)	6.2	3.1
TBA value (O.D./g, dry basis)	0.019	0.012

Table 2. Changes in moisture content and water activity of sea mussel and baby clam during drying at 40℃, 50℃ and 60℃

Drying temp. (℃)	Drying time (hr)	Sea mussel		Baby clam	
		Moisture	Aw	Moisture	Aw
40	0	71.9	1.00	75.4	1.00
	2	49.2	0.99	57.2	0.99
	4	36.0	0.87	40.2	0.90
	6	22.8	0.81	26.2	0.83
	8	19.6	0.78	22.1	0.81
	10	16.5	0.76	17.8	0.79
50	0	71.9	1.00	75.4	1.00
	2	47.3	0.97	54.4	0.99
	4	25.2	0.80	24.5	0.86
	6	14.2	0.65	20.0	0.71
	8	11.1	0.61	13.3	0.65
	10	9.3	0.59	11.2	0.61
60	0	71.9	1.00	75.4	1.00
	2	34.1	0.84	52.2	0.98
	4	13.2	0.69	19.6	0.84
	6	9.4	0.46	15.7	0.68
	8	8.1	0.43	12.1	0.62
	10	7.8	0.41	10.2	0.58

2. 수분 및 수분활성의 변화

홍합과 바지락의 건조과정 중 수분함량 및 수분활성의 변화를 Table 2에 나타내었다. 홍합과 바지락 생시료의 수분함량은 각각 78.3%와 79.7%였으나 자숙과정 중 홍합은 약 7%, 바지락은 약 4% 정도 감소했다. 건조온도에 관계없이 홍합이 바지락보다 건조속도가 빨랐는데, 이는 홍합의 육조직이 바지락에 비해 치밀하지 못하여 육속의 수분이 보다 쉽게 확산 및 증발하였기 때문으로 생각된다. 또한 건조초기에는 수분함량이 크게 감소하였으나, 수분함량 20% 정도 이하에서는 완만한 감소를 보였으며, 건조온도가 높을수록 건조속도가 빨랐다. 40℃ 건조구의 경우 홍합이나 바지락 모두 10시간의 건조에 의해서도 보장성을 목표로 하는 수분활성 0.62에는 도달하지 못하였다. 그러나 50℃에서는 홍합의 경우 8시간, 바지락의 경우 10시간 건조 후에 Aw 0.61에 도달하였으며, 그 때의 평형수분은 11%였다. 한편 60℃에서 건조시 홍합은 6시간만에 Aw 0.46 (수분함량 9.4%), 바지락은 8시간만에 Aw 0.62 (수분함량 12.1%)에 도달하였다.

3. 지질의 산패도 변화

건조 중 산가의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 홍합, 바지락 모두 건조온도가 높을수록 유리지방산의 증가폭이 컸다. 산가는 지질의 산화뿐 만 아니라 효소에 의한 지질의 가수분해로 인해 증가하지만 (Shono and Toyomizu, 1973), 본 시료는 자숙한 것으로 산가의 증가는 지질의 산화때문으로 생각된다. 바지락은 홍합보다 산가의 증가가 완만하고 건조온도에 따른 변화폭이 적었으나, 홍합

은 60℃ 건조구가 다른 두 건조구에 비해 큰 폭으로 증가하였다. 과산화물가의 변화는 (Fig. 2), 홍합의 경우 40℃나 50℃의 경우 10시간의 건조 중 큰 변화는 없었으나, 60℃에서 건조한 경우 건조 중 지속적으로 증가하여 약 20 meq/kg에 도달하였다. 그러나 바지락의 경우 전체적으로 과산화물가의 값이 홍합에 비해 높지 않았으나, 60℃의 경우는 40℃나 50℃의 경우보다 높게 나타나 산화진행이 건조시간뿐 만 아니라 건조온도에도 상당한 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 홍합에 비해 바지락의 초기산화 속도가 상대적으로 느린 것은 바지락은 육조직이 치밀하여 건조속도가 느리며, 공기와의 접촉도 홍합에 비해 많지 않기 때문으로 생각된다. 그러나 두 시료 모두 10시간의 건조과정 중 과산화물의 생성속도가 분해속도보다 빨라 지속적으로 증가하는 경향이었다. TBA가의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. TBA가는 건조온도에 비례하여 증가하였으며, 60℃ 건조구의 경우 두 종 모두 건조 6시간 이후에는 조금 감소하였다. 이것은 비교적 높은 온도로 인해 malondialdehyde가 휘산하였기 때문으로 추정된다.

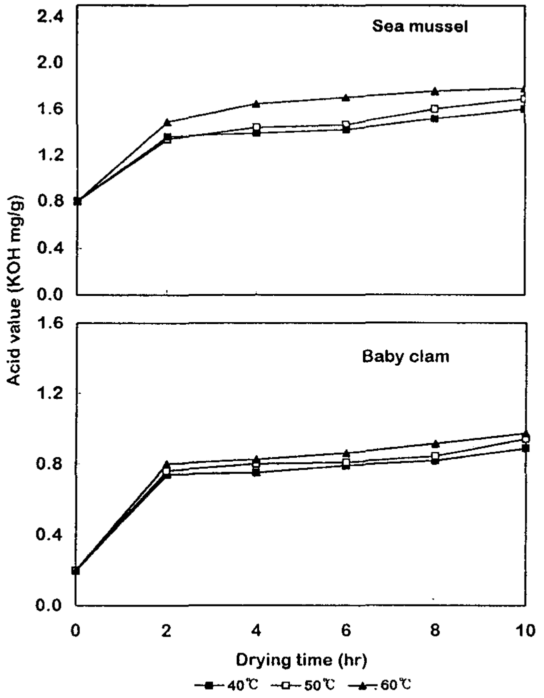

Fig. 1. Changes in acid value of sea mussel and baby clam during drying at various temperatures.

4. 갈변도의 변화

홍합 및 바지락의 건조 중 생성되는 갈변물질을 지용

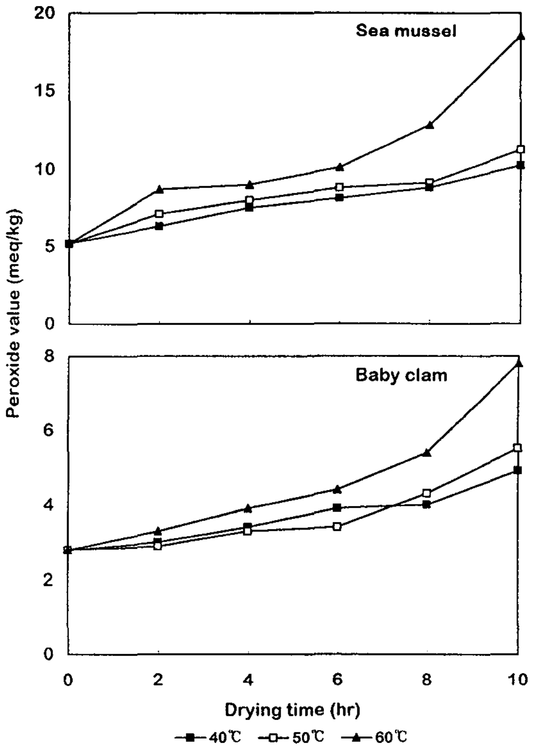

Fig. 2. Changes in peroxide value of sea mussel and baby clam during drying at various temperatures.

성갈변과 수용성갈변으로 구분하여 측정한 결과를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. 지용성갈변의 경우 홍합은 온도에 관계없이 건조 2시간까지 급격히 증가하였으며, 6시간의 건조과정 중 온도에 따른 차가 큰 것으로 나타났다. 그러나 바지락의 경우는 건조 4시간 후 부터 온도에 따른 차가 나타났으며, 홍합과 마찬가지로 60℃에서 건조한 것이 지용성 갈변물질의 생성이 가장 많았다. 수용성갈변은 10시간의 건조과정 중 지용성갈변에 비해서는 상당히 낮았으나, 홍합이나 바지락 모두 40℃나 50℃보다는 60℃에서 건조한 것이 다소 높게 나타났다. 한편 수용성갈변은 유기산 존재하의 당이 수분에 의해 가수분해되어 생성된 유리환원당이 아미노산과 결합하여 melanoidin색소를 형성함으로서 갈변을 일으키는 것으로 알려져 있는데 (Schoebel et al., 1969), 홍합과 바지락에는 환원당의 함량이 매우 낮기 때문에 이러한 반응에 큰 영향을 받지 않은 것으로 생각된다.

5. 형광강도의 변화

과산화지질에 의해 생성된 형광물질은 과산화지질의 2차 분해산물 그 자신이 축합해서 polymer를 형성하거나

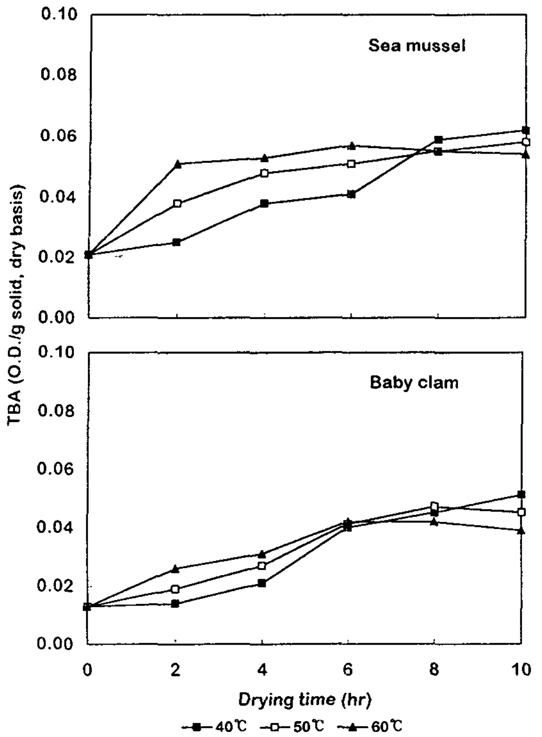

Fig. 3. Changes in thiobarbituric acid of sea mussel and baby clam during drying at various temperatures.

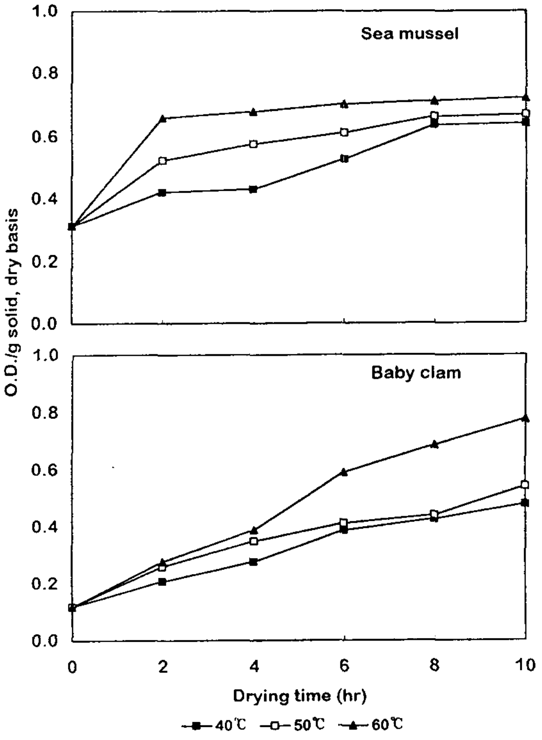

Fig. 4. Changes in lipophilic brown pigment of sea mussel and baby clam during drying at various temperatures.

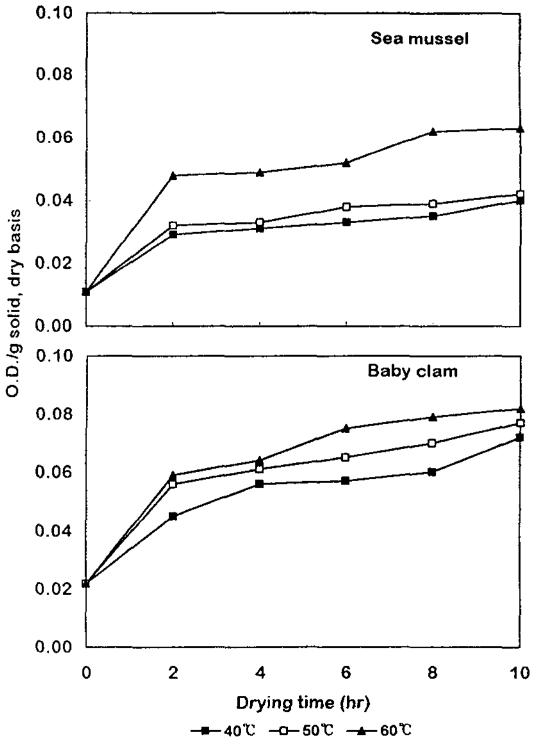

Fig. 5. Changes in hydrophilic brown pigment of sea mussel and baby clam during drying at various temperatures.

단백질, 지질, 핵산, 당질 등과 반응하여 형광물질을 생성한다(櫻井과 島崎, 1992). 홍합 및 바지락의 건조 중 지질산화생성물과 단백질, 아미노산, 인지질의 amino기와 반응하여 생성된 형광물질을 Fig. 6에 나타내었다. 건조온도가 높을수록 형광강도의 증가폭이 컸으며, 홍합이 바지락보다 비교적 높은 값을 나타내었다. 또한 두 시료 모두 60℃ 건조구가 40℃나 50℃의 건조구에 비해 큰 폭으로 증가하였다. 따라서 이러한 결과는 과산화지질의 분해산물인 aldehyde 등의 생성정도를 나타내는 TBA가와 이들과 단백질, 아미노산 등의 상호반응 정도를 나타내는 갈변도의 결과가 형광강도와 좋은 상관관계를 나타내었다.

요 약

홍합, 바지락 등의 건제품은 주로 지질의 산화생성물과 단백질의 상호반응에 의해 변색, 산패취 등의 품질저하를 일으키며 특히 시판 건제품은 상온에서 포장하지 않은 상태로 유통되고 있어 이들 반응에 의한 품질저하가 클 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 이들 패류의 열풍 건조온도(40℃, 50℃, 60℃)에 따른 지질산화 경향과 갈변

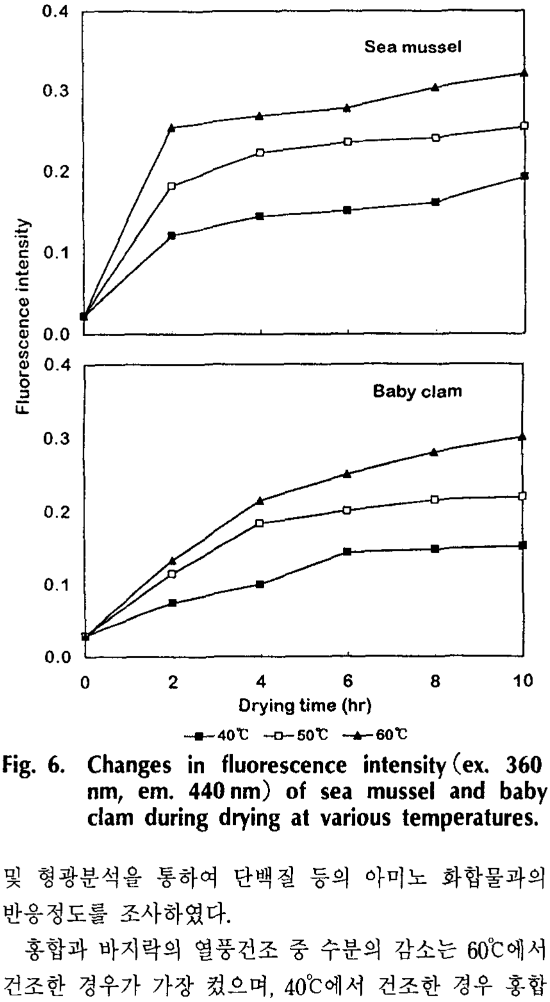

Fig. 6. Changes in fluorescence intensity (ex. 360 nm, em. 440 nm) of sea mussel and baby clam during drying at various temperatures.

및 형광분석을 통하여 단백질 등의 아미노 화합물과의 반응정도를 조사하였다.

홍합과 바지락의 열풍건조 중 수분의 감소는 60℃에서 건조한 경우가 가장 컸으며, 40℃에서 건조한 경우 홍합이나 바지락은 10시간의 건조에 의해서도 곰팡이의 생육이 억제되는 수분활성 0.62에는 도달하지 못했다. 그러나 50℃의 경우 홍합은 8시간, 바지락은 10시간의 건조에 의해 Aw 0.61을 나타내었으며, 60℃ 건조구에서는 홍합은 6시간, 바지락은 8시간의 건조만으로도 수분함량 10% 정도로 건조되었다. 지질의 산패는 홍합이나 바지락 모두 건조온도가 높을수록 증가폭이 컸으며, 바지락이 홍합에 비해 육조직이 치밀하여 건조속도가 느리며 공기와의 접촉도 홍합에 비해 많지 않아 초기산화 속도가 상대적으로 느렸다. 갈변도와 형광강도의 경우도 건조온도가 높을수록 그리고 건조시간이 길수록 증가폭이 컸으며 또한 홍합이 바지락보다도 형광물질의 생성량이 많아 지질의 산패도나 갈변도와 좋은 상관관계를 나타내었다.

이상의 결과를 종합해 보면 40℃의 경우 10시간의 건조에 의해서도 보장성이 인정되는 수분활성 0.62까지는 도달하지 못했으며, 60℃는 건조속도는 촉진시키나 산화에 따른 산가, 과산화물가, 갈변색소 등을 생성하는 경향을 나타내었다. 그러나 50℃의 경우 8~10시간의 건조시 보장성이 있는 수분 (Aw 0.61, 수분함량 11.1%) 한계치에 도달했으며 또한 산화속도도 다소 완만하게 진행되어 건조 중 산화를 최소화 할 수 있는 조건이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 (KOSEF-92-2400-02-01-3) 연구조성에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

A. O. A. C. 1982. Official Method of Analysis. 14th ed., Assoc. of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., 489 pp.

Cho, K. S., H. K. Kim, T. S. Kang and D. H. Shin. 1988. Preparation and keeping quality of intermediate moisture food from oyster and sea mussel. J. Food Sci. Technol., 20, 363~370 (in Korean).

Choi, I. J., H. S. Nam, Z. I. Shin and B. H. Lee. 1992. A study on the proteolysis of mussel protein by a commercial enzyme preparation. Korean J. Food Sci. Technol., 24, 519~523 (in Korean).

Folch, J., M. Lee and G. H. Sloane Stanly. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. J. Biol. Chem., 226, 497~501.

Jo, K. S. and Y. H. Park. 1985. Studies on the organic acids composition in shellfishes. 1. Nonvolatile organic acids composition of top shell, hard clam, abalone and their boiled-dried products. J. Korean Fish. Soc., 18, 227~234 (in Korean).

Koizumi, C., S. Wada and J. Nonaka. 1980. A modified graphic interpolation method for measurements of water activity and effect of ingradient on water activity of food. J. Tokyo Univ. Fish., 67, 29~34 (in Japanease).

Lee, E. H., J. H. Pyeun, S. H. Kim and S. Y. Chung. 1975. Suitability of shellfishes for processing. 1. Suitability of baby clam for processing. J. Korean Fish. Soc., 8, 20~30 (in Korean).

Mossel, D. A. A. 1955. A new and simple technique for the direct determination of the equilibrium relative humidity of food. Food Research, 20, 415~423.

Nolan, N. L., J. A. Bowers and D. H. Kropf. 1989. Lipid oxidation and sensory analysis of cooked pork and turkey stored under modified atmospheres. J. Food Sci., 54, 846~849.

Ryu, B. H. and E. H. Lee. 1978. The taste compounds of

broiled dried sea mussels. J. Korean Fish. Soc., 11, 65~83 (in Korean).

Schoebel, T., S. T. Tannebaum and T. P. Labuza. 1969. Reaction at lited water concentration. 1. Sucrose hydrolysis. J. Food Sci., 34, 324~329.

Shono, T. and M. Toyomizu. 1973. Lipid alteration in fish muscle during cold storage-II. Lipid alteration pattern in jack mackerel muscle. Nippon Suisan Gakkaishi, 39, 417~421 (in Japanease).

Tarladgis, B. G., B. M. Watts and M. T. Younathan. 1960. A distillation method for the quantitative determination on malonaldehyde in rancid foods. J. Am. Oil Chem. Soc., 37, 44~47.

Yoon, H. D., H. S. Byun, S. J. Chun, S. B. Kim and Y. H. Park. 1986. Lipid composition of oyster, arkshell and sea-mussel. J. Korean Fish. Soc., 19, 321~326 (in Korean).

韓國水產會. 1993. 水產年鑑. 進明社, pp. 385~388.

豊水正道. 1970. 7-1. 水產食品中の脂質酸化と油燒け. 日水誌, 36, 847~849.

日本油化學學會. 1984. 基準油脂分析試驗法. 2.4.1, 83 pp.

櫻井民子, 島崎弘幸. 1992. 生體內過酸化脂質の測定 (1). 1) TBA法, 螢光法. 化學と生物, 30, 604~607.

1997년 8월 23일 접수
1998년 3월 2일 수리