J. Fd Hyg. Safety 14(2), 134–139 (1999)

포장지에 따른 건조, 구이, 조미김의 저장 안전성과 Chlorophyll 함량에 관한 연구

이숙경
단국대학교 식품공학과

Effects of Packaging on Storage Stability and Chlorophyll Contents of Dried, Roasted and Roasted-Seasoned Laver during Storage

Sook Kyung Lee
Department of Food Engineering Dan Kook University, Chonan 330-714, Korea

ABSTRACT – The relationships between storage stability and chlorophyll contents of dried laver(DL), roasted laver(RL) and roasted seasoned laver(RSL) according to packaging during storage at 20 ± 0.5°C were investigated by measuring the acid value(AV) and the peroxide value(POV). The results are as follows; 1.The storage stability was decreased in the rank of 0 < 3 < 6 < 9 months by storage term, RL < DL < RSL by the kind of laver products and PP/PE/AL/PE/LLDPE(Al) < PP/PE(PP) by packaging. 2.When the silica gel was added to RSL, the storage stability was improved. The more the addition level of silica gel was increased, the more the storage stability was improved. The rank order was 2g < 4g in RSL. 3. Reduction of the total chlorophyll content in RSL were deacreased to 10% when packed with Al and 24% when packed with PP.

Key words □ Storage stability, Chlorophyll. Laver, Packaging,

김(lavers)은 홍조류 보리털과에 속하는*Porphyra seriata*[1]로 vitamim A 함량이 14000 IU 이며 이는 쇠고기의 1400배, 돼지고기의 70배, 당근(4100 IU)의 3.5배에 달하며 vitamin A의 항암력이 새삼 크게 부각되어짐에 따라 김의 가치 또한 크게 부각되고 있다.[2] 칼슘(Ca)함량은 390 mg으로 쇠고기의 100배, 돼지고기의 80배, 우유(100 mg)의 4배에 달하는 알칼리성 식품이다.[3,5] 또한 고도 불포화 지방산인 EPA(Eisosa Pentaenoic Acid) 함량은 591 mg으로 전체 지방질중 54.1%이상을 차지하며 PGI_3의 생성을 촉진하여 혈전을 방지하는 등 여러 생리기능이 있어[6,7] 김을 이용한 고품질의 제품 개발이 요구된다.

건조김으로는 구이김과 조미김이 있으며 김의 가공기술과 포장의 발달로 조미김의 권장유통기간은 6개월[8]이나, AV 4.0, POV 60.0 이하이어야 한다. 특히, 조미김은 년 중 생산, 소비되고 있어 저장 유통중 품질 저하의 우려가 높다.

이러한 품질저하의 주 요인은 지방질 산화이며 더욱이 조미김은 약 10%정도 식용유를 도포하여 약 6초간 200°C이상의 고온에서 가열처리 되므로 여러 화학반응이 수반되어 산화가 더욱 촉진된다.[9,12] 이러한 산화화합물의 섭취는 동맥경화의 발현[13] 간의 손상[14] 장내 종양의 증식 등[15]과 관련이 있다하여 관심의 대상이 되고 있다. 또한 건조김에 400~700 mg% 함유되어 있는 chlorophyll은 공기중 산소에 의하여 갈색인 pheophorbide로 변하여[16,18] 품질저하를 일으키는 등의 외적인 요인이 영양과 기호에 영향을 줄 것으로 생각된다.

그러나 지금까지의 연구는 건조김의 산화와 저장 유통 중 온도와의 관계, 수분량,[19,20] 포장방법, 광원,[21,22] 지방산 분석, 산화안정성에 대한 보고[23] 및 구이김과 조미김의 저장조건에 관한 연구[24]가 있을 뿐 건조김과 구이김의 포장종류에 의한 영향과 조미김의 포장종류와 silica gel에 의한 영향을 비교한 연구가 없었다.

따라서 본 연구에서는 건조김, 구이김, 조미김을 온도, 광원, 수분 활성도를 동일한 조건에서 포장과 silica gel을 달리하여 저장기간에 따른 안전성과 색도의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용한 재료는 1998년 11월에 전남 신안군

연안에서 채취.건조하여 신안군 수산업협동조합에서 보관한 김을 12월에 구입하였다.

실험방법

시료의 전처리 – 김을 자연 건조시켜 수분함량을 8.0 ± 0.4%로 조절한 후 건조김으로 하였으며, 구이김은 건조김을 6초동안 200 ± 5℃로 가열, 조미김은 신선한 식용유(대두유 /참기름 : 95 : 5 w/w%) 와 소금을 사용, 6초동안 200 ± 5℃에서 가열하였다.

산패도 측정 – 포장용지의 특성에 의한 지방질 산화정도를 조사하기 위하여 시중에서 널리 사용되고 있는 PP/PE (polypropylene/polyethylene, 20/18 μm,투명) 필림포장과 PP/PE/Al/PE/LLDPE (polypropylene/polyethylene/aluminium/polyethylene/linear low density polyethylene, 20/18/12/18/20 μm, 불투명)포장을 선정하였다. 건조김과 구이김은 PP와 Al로 포장하여 1속 (100장, 19×21 cm/장)단위로, 조미김은 PP와 Al포장에 silica gel을 소포장으로 2 g 또는 4 g/10장 (35±1 g)첨가하여 20℃ 항온기에 저장하면서 재료로 사용하였다.

조미김은 20℃에서 권장 유통기간이 6개월이므로[8] 본 시험은 9개월간 저장하면서 매 1개월 단위로 일정량씩 취하여 지방의 산패도를 측정하였다.

시료의 유지추출은 diethyl ether 침지법을 이용, 각 시료 약 40.0 g에 diethyl ether(GR grade)를 가하여 3시간 방치시켜 추출하고, 그 상등액을 sodium sulfate anhydrous로 탈수시켰다. 여액은 감압.농축하여 diethyl ether를 완전히 제거한 후 분석용 시료로 하였으며 acid value(AV, 산가)는 식품공전[25]에, peroxide value(POV, 과산화물가)는 AOAC법[26]에 따라 측정하였다.

Chlorophyll 측정 – 시료를 acetone과 methanol(1 : 1, v/v)의 용액에 48시간 침지하여 chlorophyll을 추출, diethyl ether로 재 추출하여 정제시킨 후 spectrophotometer(UV-160A, Japan, SHIMADZU)로 663nm에서 Fig.1과 같이 측정하였다. chlorophyll 함량은 (μg/ml)=A663×119로 계산하였다.

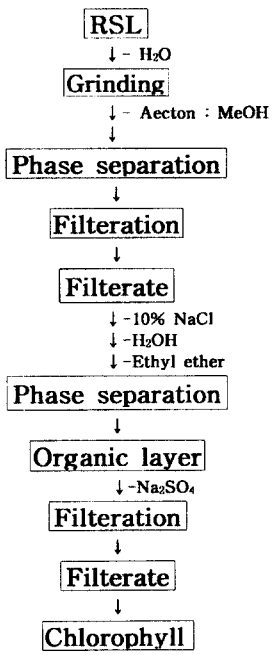

Fig. 1. Extraction of chlorophyll from RSL.

결과 및 고찰

저장중 AV변화

유지함유식품의 안전성 결정은 산패가 관건이 되는데 이의 척도로 AV가 주로 이용되고 있다. 저장기간 중 각 시료구의 AV변화는 Fig. 2와 같다.

시료의 종류에 따른 AV변화는 20 ± 0.5℃에서 저장 9개

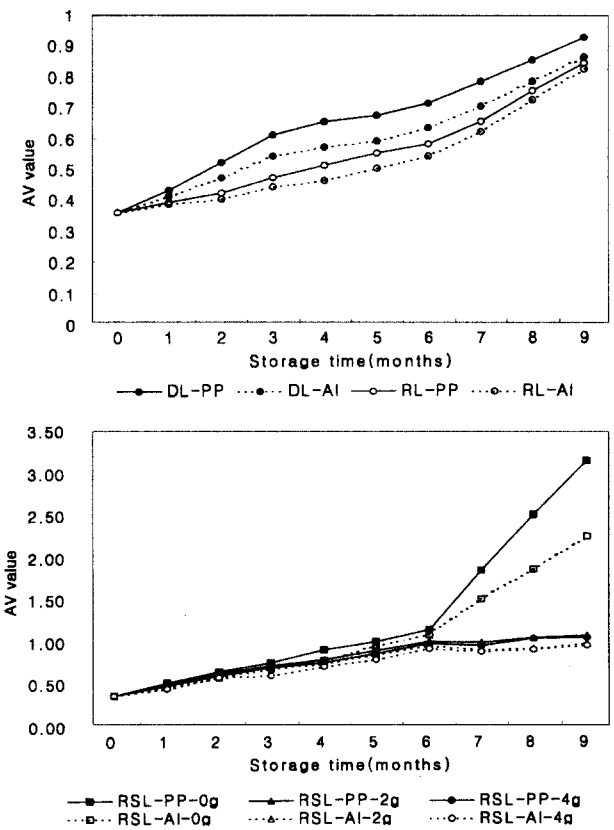

Fig. 2. Effect of packaging on the AV of laver products during storage.

월을 1개월 단위로 측정한 결과, 구이김 〈건조김 〈조미김의 순으로 증가한 것으로 보아 식용유를 도포한 조미김의 산화가 빨리 일어났다는 신[24]의 보고와 일치하였다.

김 가공품의 산패는 식용유의 사용량과 가열시간에 영향을 크게 받는 것으로 가열 후에 극성 화합물의 함량이 증가했기 때문이라는 Arroyo 등[27]의 보고와도 일치하였다.

저장기간에 따른 AV변화는 건조김과 구이김의 저장 6개월까지 AV는 매우 완만하게 증가하였으나 그 이후부터 급격하게 증가하여 저장 9개월의 AV는 값이 0.82~0.92에 달하였으나 모두 기준치 4.0 이하이었다. 저장 6개월의 조미김은 건조김, 구이김과 마찬가지로 서서히 증가하였으나 저장 9개월에는 AV가 silica gel의 사용에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. silica gel을 2 g 또는 4 g 사용하였을 때 저장 6개월의 AV는 아주 미미하게 증가하였으나 저장 9개월은 silica gel을 사용하지 않는 두 포장 모두에서 아주 급속히 산화가 진행되어 AV가 2.24~3.14에 달하였다. 이로써 포장의 종류와 김 가공 형태가 권장유통기간 내에는 커다란 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

저장 9개월은 지방질 산화가 급격히 증가하였으나 조미김의 경우 silica gel을 사용하므로 PP 포장시 AV 1.04~1.07, Al포장 시 0.95~0.98로 저장 6개월에 비하여 지방질 산화가 매우 미미하여 권장유통기간을 9개월로 연장하여도 안전성이 있을 것으로 추정된다. 포장에 따른 AV변화는 건조김을 포함하여 모든 시료에서 Al포장이 PP포장보다 산패의 진행속도가 억제된 것으로 보아 Al포장이 PP포장보다 수증기와 산소의 차단성이 강하고, 광선을 차단하므로서 산패를 효과적으로 억제한다는 보고[22]와 일치하였다.

본 실험결과는 포장의 종류에 따라 산패의 억제효과에 차이가 있어 품질의 신선도에는 영향을 주나 권장유통기간에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

건조김과 구이김의 경우 PP포장은 Al포장에 비해 저장 9개월간 AV가 증가하는 경향을 보였으나 모두 완만하게 증가, 큰 차이가 없는 것으로 보아 이 기간 중 포장에 의한 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

조미김은 저장 6개월에 AV 0.36에서 1.08~1.14로 완만하게 증가하여 포장에 의한 영향은 크지 않은 것으로 나타났다. 그 후부터는Al포장이 PP포장보다 28.7% 산패가 억제된 것으로 나타나 저장 9개월의 Al포장은 AV 2.24로 시료 초기의 AV 0.36임을 감안하면 품질관리에 따라 권장유통기간을 9개월로 연장하여도 품질의 안전성을 기대할 수 있을 것 같다.

저장 6개월에 silica gel이 조미김에 미치는 영향은 PP 포장시 silica gel을 사용하지 않았을 때 보다 저장 6개월에 2 g 사용시 7.9%, 4g 사용시 21.8% 산패의 억제효과가 있었다. Al포장시는 silica gel을 사용하지 않았을 때 보다 2 g 사용시 18.1%, 4 g 사용시 22.2% 산패의 억제효과가 있었다. 그러나 저장 9개월에는 silica gel 사용시 산화가 크게 억제되는 효과가 있었으며, silica gel 사용량은 0<2<4 g의 순으로 안전성이 증가하였으나 4 g과 2 g을 비교 시 커다란 차이가 없는 것으로 나타났다.

이로서 두 포장 모두에서 김 10장 당 silica gel을 2 g 사용하게 되면 품질의 안전성을 높일 수 있을 것으로 생각된다. 이는 김[21]의 silica gel이 산화과정 생성물의 흡착 작용이 있음이 확인되었다. 동일한 저장조건과 동일한 포장에서 조미김이 구이김에 비해 AV가 높은 것은 식용유를 도포하였기 때문으로 유지의 변질은 가열온도, 가열시간, 가열용기, 식품의 종류 등과 같은 조건에 의해 영향을 받으나 유지의 종류와 특성에 따라 크게 달라진다는 정[28]의 보고에서와 같이 식용유의 사용과 신선도가 산패를 결정하는 중요 대상임이 확인되었다. 이로서 조미김에 사용되는 식용유의 상태와 사용량이 유통기간에 영향을 주는 것으로 나타났으며 저장 6개월은 포장의 종류와 silica gel의 사용에 의한 차이가 크지 않다. 그러나 저장 9개월에는 silica gel에 의한 산패의 억제효과가 크게 나타나 Al로 포장하여 silica gel을 2 g 사용하게 되면 권장유통기간을 3개월 더 연장(9개월) 하여도 품질의 우수성과 안전성을 동시에 기대할 수 있을 것 같다.

저장 중 POV 변화

저장중 대조구와 각 시료구의 POV변화는 Fig. 3과 같다. 시료의 종류에 따른 POV변화는 20 ± 0.5℃ 에서 저장 9개월을 1개월 단위로 측정한 결과 구이김<건조김<조미김의 순으로 증가한 것으로 나타나 AV와 일치된 결과로 지방함량이 많을수록 산패가 촉진된다는 Arroyo등[27]의 보고와 일치하였으며 이는 가열 산화적 변형에 의한 산패라고 생각된다.

저장기간에 따른 POV변화 건조김과 구이김의 저장 3개월의 POV는 미미한 증가, 6개월은 서서히 증가, 그 이후부터 좀더 급격하게 증가하여 저장 9개월은 POV 16.29~24.49 meq/kg(초기 4.00 meq/kg)에 달하였다. 조미김은 저장 3개월에 POV 4.00에서 5.61~14.22로 변화하였으며 저장 6개월은 건조김, 구이김과 같이 서서히 증가하여 32.97~47.51를 나타냈고 그 후부터는 silica gel의 사용에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

저장 6개월은 silica gel을 사용하지 않을 때와 사용하였을 때 (2 g 또는 4 g) POV는 아주 미미한 차이를 보였으나 그 후 저장 9개월은 silica gel을 사용하지 않은 두 포장 모두에서 아주 급속히 산화가 진행되어 POV 104.0~171.8

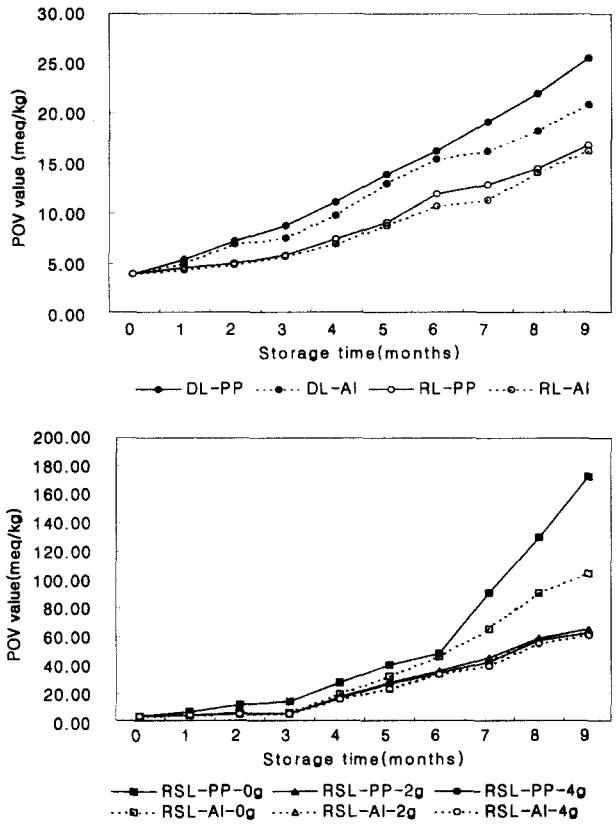

Fig. 3. Effect of packaging on the POV of laver products during storage.

meq/kg으로 기준치 이상이었다. 이는 저장기간이 길어질수록 산패가 진행되었다는 AV결과와 일치하였으며 저장 6개월은 모두 기준치 이하로 안전성이 인정되었다. 그러나 저장 9개월은 포장에 의한 영향보다는 silica gel의 사용에 따른 영향이 큰 것으로 나타나 AV에서와 같이 silica gel을 2~4 g 사용하여 권장유통기간을 9개월로 연장하여도 안전성이 있을 것으로 추정된다. 저장 9개월에 silica gel을 사용하지 않은 PP 포장 RSL은 POV 171.8로, Al포장 RSL은 POV 104.0으로 기준치 60.0을 초과하였다.

포장에 따른 POV변화는 Al 포장이 PP 포장보다 산패의 진행 속도가 모든 시료에서 억제되어 AV와 유사한 결과를 보였다.

건조김과 구이김의 PP와 Al 두 포장에서 저장 9개월간 POV가 증가하는 경향을 보였으나 모두 완만하게 증가 큰 차이가 없는 것으로 보아 저장기간 중 포장에 의한 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

저장 6개월에 silica gel이 조미김에 미치는 영향은 PP포장시 silica gel을 사용하지 않았을 때 보다 2 g 사용시 27.6%, 4 g 사용시 30.8% 산패 억제 효과가 있었다. Al포장시 silica gel 사용하지 않았을 때 보다 2 g 사용시 27.9%, 4 g 사용 시 30.5% 산패 억제 효과가 있었다.

저장 9개월은 silica gel을 사용하지 않았을 때는 두 포장 모두에서 기준치를 초과하였으나 silica gel을 2 g 사용시 62.55~64.99, 4 g 사용 시 60.31~62.21로 나타나 조미김의 경우 저장기간에 미치는 영향은 포장의 종류보다는 silica gel의 사용이 커다란 영향을 주는 것으로 나타났다. 사용량에 의한 영향은 4 g과 2 g을 비교시 차이가 미미한 것으로 보아 이는 AV와 일치된 결과로서 2 g 사용시 권장유통기간을 9개월로 연장하여도 안전성을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

조미김이 구이김에 비해 저장 6개월에 POV가 5.5~6.2배 높게 나타난 것은 식용유를 도포하였기 때문으로 유지의 변질은 지질의 함량에 영향을 크게 받는 것으로 확인되었다.

저장중 Chlorophyll의 변화

저장 중 조미김을 fig.1에서와 같이 측정[29,30] 후 chlorophyll 변화는 Fig. 4와 같다.

저장 6개월에 Al포장은 10%, PP포장은 24% 수직감소를 보였으나 그 후에는 거의 변화가 없었다. 1998년 최[17]의 조미김 6개월 저장시 23% 수직 감소한 후 12개월까지는 거의 변화가 없었다는 보고와는 유사하였으나 1995년 조[24]는 저장 2개월 후 38% 감소되어 본 실험결과(20°C 보관)보다 2배 정도 높게 나타난 것으로 보관온도(30°C)에 의한 차이로 chlorophyll은 pH, 온도, 산소 등에 의해 영향을 받기 때문[19]이라는 보고와 일치하였다.

저장시 조미김의 chloropyll 색소의 변색 방지를 위해서는 Al포장이 효율적인 것으로 나타났다. 이는 Al 포장이 흡습을 방지하여 Chlorophyll의 분해를 억제하기 때문으로

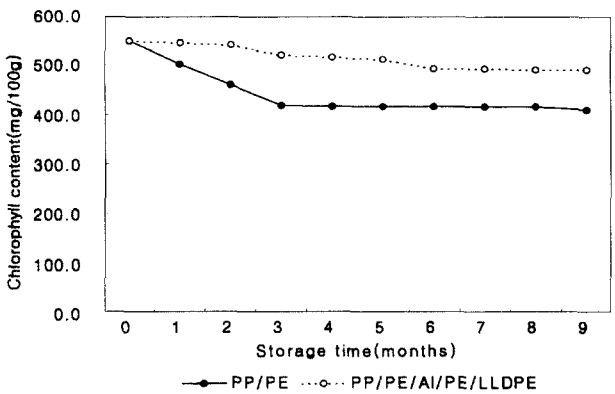

Fig. 4. Effect of packaging on the total chlorophyll contents of RSL during storage.

보이나 그 효과가 크지 않기 때문에 장기간 보관시에는 제습제를 병용해야 할 것으로 생각된다

국문요약

김을 이용한 식품의 품질을 향상시키기 위해 건조김, 구이김, 조미김을포장에 따라 AV와 POV를 측정하여 저장 안전성과 chlorophyll의 변화에 관하여 조사하였다.

1. 저장 안전성은 저장기간에 의하면 0 〈3 〈6 〈9 개월로, 김의 종류에 의하면 RL 〈DL 〈RSL, 포장의 종류에 의하면 PP/PE/Al/PE/LLDPE 〈PP/PE의 순으로 감소하였다.
2. Silica gel의 사용은 조미김의 저장 안전성을 향상시켰으며 사용량이 많을수록 0 〈2 〈4 g의 순으로 안전성이 증가하였다.
3. 조미김의 chlorophyll 변화는 저장 6개월에 PP/PE/Al/PE/LLDPE 포장은 10% 감소, PP/PE 포장은 24% 감소하였다.

참고문헌

1. 강제원: 한국동식물도감. 제8권 식물편, 삼화출판사, 서울, pp.185 (1968).
2. 최진호: 건강100세 김·미역을 즐겨라. (주)협동문화사, 서울, pp.59 (1997).
3. Owen,R.F: Food chemistry. Marcel dekker, inc., New York, pp. 640-642 (1996).
4. Maurice, E. S. et al.: Mordern nutrition in health and disease Vol. 1, 8th ed., Lea & Febiger Inc., Philadelpia 營養學, 健康産業新聞社, 東京, pp.54-93(1996).
5. 渡忍正雄: 新 Mineral 營養學, 健康産業新聞社, 東京, pp.54-93(1994).
6. Kayamna, M. et al.: Champes in the lipids of dried laver `nori' at different activites, *Japan Soc. Sci. Fish*, **49**, 787-792(1983).
7. Cha,Y.J., Lee, E. H; Oh,K.S. and Lee, T.H.: Lipid components of dried laver(cultured porphyra tenera and wild porphyra sorbiculata) producted at Wando in Korea. *Bull. Korean Fish*, **49**, 1717-1722(1983).
8. 보건복지부: 식품공전. 한국식품공업협회, pp.591 (1994).
9. Hahm, T.S, Denise, L.K. and David, B.M.: Food antioxidants. Korea *J. Food Sci. and Technol.*, **2**, 1-18(1993).
10. Christopoulou, C.N and Perkins, E.G.: Isolation and characterization of dimer formed in used soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1360-1370 (1989).
11. Clark, W.L and Serbia, G.W.: Safety aspect of frying fats and oils. *J. Food Technical.*, **42**, 84-89 (1991).
12. Alexanken N.G: Oxgen radicals in biological systems. Academic Press, Inc., San Diego, pp.89-132 (1993).
13. Kubow, S.: Lipid oxidation products in food and atherogenesis. *Nutr. Rev*, **51**, 33-40 (1993).
14. Bull, A,W. and Bronstein, J.C.: Production of unsaturated carbonyl compounds during metabolisa of hydroperoxy fatty acids by colonic homogenates. *Carcinogenesis*, **11**, 1699-1704 (1990).
15. Kanagawa, K. and Ashida, H.: Target engymes on hepatic dysfunction caused bydietary products of lipid peroxidation. *Arch. Biochem. Biophys.*, **288**, 71-78(1991).
16. Usuki, R.: Oxidative deterioration of commercial fried foods containg chlorophylls. *Japan. Soc. Food Tech.*, **36**, 475-481 (1989).
17. Choe, E.O and Cha, J.H: Lipid oxidative stability of dried, oiledand toasted laver as affected by β-carotene and chlorophyll. Korean *J. Food Sci. and Technol.*, **7**, 60-65 (1998).
18. Francisca, G. and Isabel,M.: Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 866-879 (1992).
19. Araki,S.,Ogawa, H.,Saito,M.and Kayama,M.: Changes of the pigments in dried laver 'nori' at different water activitie, *Japan. Soc, Sci. Fish*, 48, 647-651 (1982).
20. Gunston, F.D.and Norris, F.A.: Lipids in foods chemistry,biochemistry and technology. Pergamon press inc., pp.58-61 (1983).
21. 김동훈: 식용유지의 산패. 고려대학교 출판부,서울, pp.282-312 (1994)
22. Jung,M.Y,and Min,D,B.: Effect of alpha-,gamma-,and delta-tocopherols on oxidativestability of soybean oi. *J. Food, Sci.*, **55**, 1464-1465 (1990).
23. Lee, K.H. and Choi, H.Y.: Water activity and pigment degradation in dried lavers stored at room temperature. *Korean Fish. Soc.*, **6**, 27-32 (1973).
24. Jo, K,S., Kim, J.H. and Shin, H.S.: Effect of storage conditions on the oxidativestability of lipid in roasted

and roasted-seasoned laver(porphyra terena). *Korean J. Food Sci. Technol*, **27**, 902-908 (1995).
25. 보건복지부: 식품공전. 식품공업협회, 서울, pp.661-664 (1994).
26. AOAC: Official Method of Analysis, 16th. ed., Association of Official Analytical Chemist, Washington. D.C., Ch.3, pp.26-28 (1998).
27. Arroyo, F., *et. al.*: High performance size exclusion chromatographic studies on polarcomponents formed in sunflower oil used for frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 557-563 (1992).
28. 정순규: 튀김과정중 극성화합물 및 변형지방산 조성의 변화. 동국대학교 대학원 석사학 위논문 (1998).
29. Yeshajahu, P. and Clifton, E.M.: Food analysis theory and practice. Avi Pub. co., inc., Westport. pp.72-83 (1977).
30. Leonard, W.A and Marion, R.W: Food composition and analysis. van nostrand reinhold co., New York. pp.481-492 (1987).