

발 간 등 록 번 호

11-1541000-001234-01

식품보존 및 유통기한의

획기적 연장을 위한 천연칼슘 개발

(Development of natural calcium for epochal
extension of food preservation & circulation)

에코바이오텍(주)

농 림 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “식품보존 및 유통기한의 획기적 연장을 위한 천연칼슘 개발”과
제의 최종보고서로 제출합니다.

2012년 2월 28일

주관연구기관명: 에코바이오텍(주)

주관연구책임자 : 구 자 준

세부연구책임자 : 구 자 준

연 구 원 : 이 규 현

연 구 원 : 박 성 기

연 구 원 : 조 현 호

연 구 원 : 남 준 호

연 구 원 : 김 현 수

연 구 원 : 박 종 길

연 구 원 : 김 복 례

연 구 원 : 안 경 자

연 구 원 : 김 경 엽

연 구 원 : 김 만 곤

협동연구기관명 : 한국식품연구원

협동연구책임자 : 김 윤 숙

연 구 원 : 박 용 곤

연 구 원 : 최 인 옥

연 구 원 : 최 희 돈

연 구 원 : 박 호 영

연 구 원 : 이 호 준

연 구 원 : 문 지 혜

연 구 원 : 성 지 혜

요 약 문

I. 제 목

식품보존 및 유통기한의 획기적 연장을 위한 천연칼슘 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

화학처리를 하지 않은 천연물질인 패각을 이용하여 생산한 천연산화칼슘 (High activated calcium: 이하 HAC로 표기)은 식품의 대량생산과 편의성부여를 통한 식품의 안전성 확보에 매우 효율적인 수단이다. 천연산화칼슘은 식품에서 세균증식억제, 추출효과 향상 및 저장중의 가스발생억제 효과를 가지고 있다. 그러나 효과적인 B2B 제품의 개발을 위하여 목적에 맞는 실증 시험을 통한 효능 검증이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 천연산화칼슘의 제조방법 개선 및 실제 식품 계에서의 효능 검증을 통한 활용성 확대를 목적으로 한다.

III. 연구개발 내용 및 범위

- 천연산화칼슘의 제조상 장해요인과 문제점 해결
- 천연산화칼슘의 품질균일성과 패각과 유사한 다양한 천연원료의 개발
- 식품류에서 발생되는 세균의 종류와 균 증식억제물질 개발과 안전성 검토
- 양파/과즙/차의 유효성분 추출향상물질 개발과 안전성 검토
- 신선야채와 장류의 가스발생 억제효과 확인
- 기존 처리방법과 천연산화칼슘 처리군의 경제성 분석

IV. 연구개발 결과

1. 화학처리를 하지 않은 천연물질인 패각을 이용한 식품의 세균증식억제/추출 효과향상/천연산화칼슘(HAC)개발

가. 천연산화칼슘 개발 조건 : 여러 가지 천연물질 원료 중 패각원료를 1,420°C 이상의 온도에서 11.5시간 소성하였을 때, 개발목표로 하는 천연산화칼슘의 순도 99.4% 이상의 개발소재가 생산되며, 이 조건에서 가장 경제적인 양산이 가능하였다.

나. 천연산화칼슘 측정항목 : 상기의 소성조건과 117,000Volt에서 40분간 전기분해하는 조건에서, Conductivity는 7,400 μ s/cm이상, pH(1g/Liter수용액)는 12.7이상, ORP는 -600mV를 나타내었으며, 이때 원료투입 대비 수율은 98%를 나타내었다.

다. 안전성 : 연구개발 대상으로 하는 품목에서의 시험결과 모든 품목에서 안전성이 충분히 확인되었다.

라. 천연산화칼슘과 화학제제와의 비교 : 기존의 화학적 물질의 처리방법과 비교분석할 때, 첨가 또는 세척에 따른 효과적인 측면은 월등하게 우수 또는 비교적 우월한 결과를 나타내었으며, 효과를 발휘하는 투여량을 처리할 경우 비용적인 측면에서도 거의 대등하거나 조금 높은 정도이나, 화학물질 사용에 대한 불안감 증폭으로 인한 신뢰도 저하 등 소비자들의 인식전환과 시장요구에 따른 식품 생산자의 천연원료로의 대체 수요 등의 현실적인 추세를 감안할 때, 천연산화칼슘은 현재 식품처리에 사용되어지고 있는 다른 어떤 화학물질보다 우수한 경쟁력을 보유하는 개발물질로 평가될 수 있을 것이다.

2. 천연산화칼슘의 식품 보존 및 추출 향상 효과 구명

가. 천연산화칼슘(HAC)의 두부, 면류, 어묵제품 유통기한 증대 효과

o. 천연산화칼슘의 미생물 생육 저해효과

천연산화칼슘의 병원성 미생물에 대한 항균효과를 조사하였을 때 항균활성이 가장 크게 나타난 균주는 *B. subtilis*로 천연산화칼슘 0.1%의 농도에서 성장을 보이지 않았다. *B. cereus*, *S. typhimurium*, *E. coli* O157:H7은 배양 12시간 후 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 각 균주의 생육이 서서히 진행되었으나 배양 24시간 후에는 대조구와 뚜렷한 큰 차이는 보이지 않을 정도였으나 중식 억제효과는 어느 정도 인정되었다. *S. aureus*는 1 log cycle, *B. subtilis*는 3 log cycle의 감소효과를 보였고 *L. monocytogenes*에 대해서는 6 log cycle의 가장 높은 항균활성을 나타내었다. *E. coli*에 대한 천연산화칼슘의 살균소독력 평가 결과 8 log CFU/g 이상의 감소효과를 보이며 살균제로서의 효력이 있는 것으로 나타났다. 그러나 *S. aureus*는 3.71-4.10 log CFU/g의 감소율을 보이며 식품접촉표면살균제로서의 효과는 비교적 미비하였다.

o. 천연산화칼슘 첨가가 식품(면류, 두부, 어묵)의 저장성에 미치는 영향

천연산화칼슘(HAC, high activated calcium)을 생면, 두부 및 어묵에 첨가하여 저장 중 품질특성 변화를 관찰하였다. 생면의 경우 주정과 천연산화칼슘을 함께 첨가한 실험구는 저장기간 동안 pH가 유지되었다. 또한 생면의 색도는 0.1%의 천연산화칼슘을 첨가 시 황색도가 높게 나타났다. 0.1%의 천연산화칼슘을 첨가한 생면의 조직감은 대조구의 조직감과 유의적 차이가 나타나지 않았다. 천연산화칼슘 0.1%와 주정을 5% 첨가하여 생면을 제조할 때 대조구보다 미생물 생육을 억제하여 저장성이

2.5배 이상 향상되었고, 관능적 특성에 더 좋은 영향을 주는 것으로 나타났다. 천연산화칼슘을 첨가한 침지수에 두부를 저장했을 때 침지수의 pH는 저장기간이 길어짐에 따라 감소하였으며 침지수의 pH가 낮아져 산성화 되면서 두부는 짙은 황색을 나타내었다. 천연산화칼슘 첨가율이 높을수록 두부의 경도와 탄성, 겹성, 씹힘성이 낮아졌다. 천연산화칼슘을 첨가한 침지수에 저장한 두부는 10°C 냉장조건에서 미생물의 생육을 9일 동안 억제하여 28%이상 연장되었다. 관능검사결과, 천연산화칼슘을 첨가한 침지수의 두부는 저장 8일째까지도 부패취가 나지 않았으나 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 색, 맛 및 전체적 기호도가 감소하였다. 천연산화칼슘을 첨가하여 제조한 어묵의 pH는 저장기간 동안 서서히 감소하였으며 어묵의 황색도는 천연산화칼슘 첨가구가 더 높게 나타났다. 천연산화칼슘 첨가시 어묵의 조직감 중 경도와 부착성, 겹성, 씹힘성이 낮아졌으며 저장기간 동안 TBA가는 1이하의 범위의 수치에서만 변화를 나타내어 저장기간에 따른 유의적 차이를 보이지 않았다. 어묵의 천연산화칼슘 첨가구의 일반세균수 및 대장균군이 나타나지 않아 저장 18일까지 위생학적으로 안전하여 14일인 대조군보다 28%이상 저장기간이 길어졌다. 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 어묵의 보존기간이 길어지며 미생물의 생육이 저해되는 효과는 얻을 수 있으나 관능적 특성이 크게 저하되므로 천연산화칼슘은 0.05% 수준으로 첨가하는 것이 가장 적합할 것으로 판단된다.

나. 천연산화칼슘(HAC)의 식품 추출효율 증대효과

o. 천연산화칼슘 첨가 시 양파의 추출조건 최적화

양파즙의 최적 추출조건을 선정하기 위하여 중심합성계획에 의해 추출한 양파즙의 항산화적 특성을 모니터링 하였다. 이때 얻어진 양파 추출물에 대하여 수율, 총 폴리페놀 함량, 총 항산화력, 전자공여능 및 quercetin 함량의 결과를 이용하여 반응표면 회귀분석을 실시하였다. 종속변수 회귀식의 결정계수(R^2)는 각각 0.9079, 0.9337, 0.9296, 0.4415, 0.2030로 나타났다. 양파즙의 최적 추출조건은 양파즙 추출에 사용되었던 천연산화칼슘의 농도(X_1)는 25.53ppm, 추출 시간(X_2)는 300분 이였다. 그 결과 예측된 수율은 7.12%, 총 polyphenol 함량은 40.40 mg gallic acid equiv./100g extract, 총 항산화력은 110.69 mM AEAC/100g extract이며, 이때의 만족도는 0.987이었다.

o. 천연산화칼슘 첨가 시 포도의 추출조건 최적화

포도즙의 최적 추출조건을 선정하기 위하여 중심합성계획에 의해 추출한 포도즙의 항산화적 특성을 모니터링 하였다. 이때 얻어진 추출물에 대하여 수율, 총 폴리페놀 함량, 총 항산화력, 전자공여능 및 quercetin 함량의 결과를 이용하여 반응표면 회귀분석을 실시하였다. 종속변수 회귀식의 결정계수(R^2)는 각각 0.9079, 0.9337, 0.9296, 0.4415, 0.2030로 나타났다. 포도즙의 최적 추출조건은 포도즙 추출에 사용되었던 천연산화칼슘의 농도(X_1)는 25.53ppm, 추출 시간(X_2)는 300분 이였다. 그 결과 예측된 수율은 7.12%, 총 polyphenol 함량은 40.40 mg gallic acid equiv./100g extract, 총 항산화력은 110.69 mM AEAC/100g extract이며, 이때의 만족도는 0.987이었다.

리페놀 함량, 총 플라보노이드 함량, 총 항산화력, 전자공여능 및 *trans*-resveratrol 함량의 결과를 이용하여 반응표면 회귀분석을 실시하였다. 종속변수 회귀식의 결정 계수(R^2)는 각각 0.7732, 0.8879, 0.9098, 0.8537, 0.9367, 0.5967 이었다. 목적 값을 최대로 설정하고 최적 조건을 산출한 결과, 포도즙 추출에 사용되었던 천연산화칼슘의 농도(X_1)는 69.5ppm, 추출 시간(X_2)는 215분이었다. 그 결과 예측된 수율은 16.38%, 총 polyphenol 함량은 3.32 mg gallic acid equiv./g grape juice, 총 flavonoid 함량은 890.27 μ g catechin equiv./g of grape juice, 총 항산화력은 10.99 mM AEAC/g grape juice, 전자공여능은 4.99 mM AEAC/g grape juice이며, 이때의 만족도는 0.959 이었다.

o. 천연산화칼슘 첨가 시 녹차의 추출조건 최적화

녹차의 최적 추출조건을 선정하기 위하여 중심합성계획에 의해 추출한 녹차의 항산화적 특성을 모니터링 하였다. 이때 얻어진 추출물에 대하여 수율, 총 polyphenol 함량, 총 flavonoid 함량, 총 항산화력 및 전자공여능, 녹차의 주요 catechin 화합물(gallic acid, catechin, EGCG, epicatechin) 함량의 결과를 이용하여 반응표면 회귀분석을 실시하였다. 반응 표면 회귀식은 R^2 은 각각 0.9090, 0.8541, 0.6063, 0.6892, 0.7884, 0.2436, 0.7507, 0.6035, 0.5572이었다. 목적 값을 최대로 설정하고 최적 조건을 산출한 결과, 녹차 추출에 사용되었던 천연산화칼슘의 농도(X_1)는 14.5 ppm, 추출시간(X_2)은 30분이었다. 그 결과 예측된 수율은 1.30%, 총 polyphenol 함량은 2.28 mg gallic acid equiv./g extract, 총 flavonoid 함량은 690.81 μ g catechin equiv./g extract였고 총 항산화력은 18.36 mM AEAC/g extract, 전자공여능은 8.34 mM AEAC/g extract였다. 녹차의 주요 catechin 중 gallic acid는 137.02 μ g/g extract, catechin은 147.21 μ g/g extract, EGCG는 636.82 μ g/g extract, epicatechin은 233.82 μ g/g extract이며, 이때의 만족도는 0.997이었다.

다. 천연산화칼슘 처리에 의한 신선 과채류의 저장성 연장 효과

o. 천연산화칼슘 처리에 의한 고구마의 저장성 연장 효과

천연산화칼슘 처리가 고구마의 저장성에 미치는 영향에 대한 실험으로 NaOH, CaOH₂ 처리, 무처리구, 증류수 처리구와 천연산화칼슘 3개 농도구(0.06%, 0.12%, 0.18%)를 대상으로 1분간 침지처리한 후 10°C, 25°C에서 저장 중 고구마의 이화학적 특성을 조사하였다. 10°C 저장 중 이산화탄소와 산소의 변화는 무처리구가 가장 적었으며 25°C 저장 시 무처리구와 NaOH 처리구의 이산화탄소와 산소의 함량 변화가 가장 컸으며 각 처리구간 중량감소율의 차이는 매우 적었다. 저장온도별 곰팡이

수는 저장초기에는 천연산화칼슘 처리구는 검출되지 않았으며 저장기간이 지남에 따라 다른 실험구에 비하여 10^1 적게 검출되었으나 10°C 는 저장 18일에 이후부터, 25°C 는 저장 9일부터 타 처리구와 유사한 곰팡이수를 나타내었다. 전해질 누출변화는 10°C 에 저장한 고구마는 저장기간 동안 감소하는 경향을 나타냈으나 25°C 에 저장한 고구마는 초기 전해질 누출량과 거의 변화가 없었다. 천연산화칼슘 처리에 따른 외관, 색, 부패, 발아율 등 저장온도에 따른 저장 중 관능검사 결과는 10 및 25°C 저장의 경우, 표면색은 NaOH 와 CaOH_2 처리구에 낮은 관능치를 나타내었으며 24일 후부터의 전반적인 관능적 기호도는 천연산화칼슘 처리구가 전반적으로 타처리구에 비하여 30% 이상 높게 유지되었다. 고구마 부패 곰팡이균에 대한 천연산화칼슘의 농도별 성장 저해 효과는 조금 미미하였다.

o. 천연산화칼슘 처리가 양상추, 감자, 사과, 양파의 저장성에 미치는 영향

천연산화칼슘 처리 후 10°C 저장 중 양상추의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화는 30시간까지 천연산화칼슘 2% 처리구의 이산화탄소 농도변화가 가장 적었으며 에틸렌 농도도 천연산화칼슘 2% 처리구가 가장 적었다. 천연산화칼슘 처리에 따른 미생물 억제효과는 나타나지 않았다. 천연산화칼슘을 0.5% 처리한 양파의 이산화탄소 및 산소의 농도변화가 타 처리구에 비하여 매우 적게 나타났으며 모든 처리구의 에틸렌 농도의 처리구간별 차이는 미미하였다. 양파의 저장기간 중 미생물 변화는 천연산화칼슘 1%이상의 처리가 양파의 세균억제에 효과적인 것으로 나타났다. 양파의 표면두께는 천연산화칼슘 처리에 따라 개체간의 차이는 있었으나 저장기간에 따라 감소하였다.

천연산화칼슘 처리 후 20°C 저장 중 사과의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화는 천연산화칼슘 2% 처리구에서 이산화탄소 증가량이 가장 적었으며 에틸렌 농도변화는 대조구를 제외한 모든 처리구에서 저장 70시간 이후 급격히 증가하였다. 또한 천연산화칼슘 처리에 따른 미생물 억제효과는 유의차가 인정될 정도는 아니었다. 또한 저장기간에 따라 사과의 표면두께가 감소하는 경향을 나타내었다. 천연산화칼슘 처리 후 20°C 저장 중 감자의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화를 살펴본 결과 천연산화칼슘 1.5% 처리구에서 가장 낮게 나타났으며 미생물 억제효과에서는 대조구와 유의차가 없는 것으로 나타났다. 모든 처리구의 표면두께는 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 경도 역시 모든 처리구에서 저장기간에 따라 감소하였으며 각 처리 간에 비슷한 비율로 감소하였다.

o. 천연산화칼슘 처리에 따른 저장 중 고추장의 품질특성 조사

저장 중 고추장의 Hunter Color Value(ΔE)는 천연산화칼슘을 2%, 1.5% 농도 혼입처리구가 7일후부터 저장기간에 따라 타 처리구에 비해 50% 이상 높게 나타났다. 천연산화칼슘 처리에 따른 pH와 산도의 변화는 천연산화칼슘 1% 이상의 농도 혼입처리구의 초기 pH가 9-11로 타 처리구의 초기 pH 4-5에 비하여 현저히 높은 pH를 보였으며 저장기간에 따라 서서히 감소하였다. 산도의 경우 천연산화칼슘 1% 이상의 농도 혼입처리구의 초기산도가 0.6-0.7로 타 처리구에 비하여 현저히 낮게 나타났으며 저장기간에 따라 서서히 증가하는 경향이었다. 천연산화칼슘 처리에 따른 저장기간 중 아미노태 질소함량은 천연산화칼슘 2% 혼입처리구를 제외한 모든 처리구에서 저장기간에 따라 서서히 감소하였다. 저장기간에 따라 모든 처리구의 총균수 및 효모는 증가하였으나 처리구간의 총균수 차이는 없었으며 효모·곰팡이의 경우는 천연산화칼슘 혼입처리구가 전반적으로 낮게 나타났다. 고추장에 천연산화칼슘 1%이상 혼입처리구는 저장기간 중 가스가 발생하지 않았다. 천연산화칼슘 1% 이상의 혼입처리구가 타 처리구에 비하여 어느 정도의 효모·곰팡이 억제능을 발현한 것으로 생각된다. 고추장의 곰팡이 및 산막효모를 대상으로 천연산화칼슘의 농도에 따른 고추장 미생물 생육 억제 효과 실험을 실시한 결과는 1.2% 농도 이상의 천연산화칼슘 처리가 고추장의 유통 중 가스 생성을 유발하는 곰팡이 및 내염성 효모에 대하여 미생물 억제 효과가 있는 것으로 판단된다.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

본 연구의 결과 천연산화칼슘의 보존력 향상 및 추출효과에 대한 data 확보 및 이에 대한 논문 1건 게재, 3건을 투고 완료하였으며 천연산화칼슘의 유효성에 관한 특허를 3건 출원 완료하였다. 본 연구에서 개발 된 모든 기술은 에코바이오텍(주)에서 생산하는 천연산화칼슘의 산업화 적용에 적극 사용하여 관련 제품의 생산 및 보급에 적극 활용할 계획이다.

SUMMARY

(영문 요약문)

I . Title

Development of natural calcium for epochal extension of food preservation & circulation

II. Purpose and Necessities

High activated calcium(HAC), which is produced from natural sources like sea shell, is very efficient solution for securing food safety with its convenience and mass production. HAC has potential for antimicrobial activity and can improve extraction yield of food material and also can control gas formation in some food systems. To develop B2B items with HAC, scientific evidence for specific case study is needed through verifying claimed efficacy of HAC.

III. Content and Scope

- Problem solution on HAC manufacturing
- Development of new natural resources of HAC which has similar quality with HAC from sea shell
- Antimicrobial activity against food born pathogen
- Improving the shelf life of tofu, noodles, and fish cake products with HAC
- Improving extractability of onion, fruit juice and green tea with HAC
- The effect of HAC treatment on the shelf life of fresh fruits and vegetables, especially on gas control
- Economical efficacy of HAC on Food

IV. Results

Issue 1: The development of a HAC product, made with the natural ingredient (that does not contain any chemical additives) Shellfish, enhances anti-bacterial-growth, increased extraction rate, and reduction of gas production in food items.

1. Conditions for HAC Developing : Given the numerous resources of natural raw materials available, shellfish has been proven to be the most cost effective in the following condition- when heated for 11.5 hours in temperatures above

1,420°C, our target goal of 99.4% or more pure calcium oxide production is met.

2. Measuring Factors of HAC : Under above conditions, electrolysis for 40 minutes in 117,000Volt resulted in conductivity rates of 7400 $\mu\text{s}/\text{cm}$ and above, 12.7 and above in pH values (1g/Liter), -600mv in ORP, and 98% in compared transference number with insertion of raw material

3. Safety : All products that we are currently developing are thoroughly tested to ensure its safeness

4. Comparison between HAC and other Chemical compounds : According to the comparative analysis on additives or cleansing with previous processing methods of chemical materials, the former showed superior results. While in terms of expenses, the processing of effective natural doses may be similar or slightly more costly than the previous model, with the increased mistrust of chemical additives in food products by the consumer market, natural raw material, such as HAC has promising hopes to rise as one of the most competitive product than any other developing products of its kind.

Issue 2: The effects of high activated calcium (HAC) on improving the shelf life of tofu, noodles, and fish cake products

1. The effect of high activated calcium oxide on microbial growth

According to an investigation on the anti-bacterial effects of high activated calcium oxide on pathogenic microorganisms, the results showed that the strain with the highest anti-bacterial activity was *B. subtilis*, and no microbial growth was detected at 0.1% high activated calcium oxide. In the case of *B. cereus*, *S. typhimurium*, and *E. coli* O157:H7, after 12 hours of cultivation, each strain continued to grow gradually as high activated calcium oxide was increased, but no obvious growth inhibition effects were found. *S. aureus* was reduced by 1 log cycle; *B. subtilis*, by 3 log cycles; and *L. monocytogenes* showed the highest reduction of anti-bacterial activity by 6 log cycles. The anti-bacterial

effect of high activated calcium oxide on *E. coli* showed a reduction effect of more than 8 log CFU/g, which confirmed the anti-bacterial effects. However, *S. aureus* was reduced by 3.71–4.10 log CFU/g, so the effect of high activated calcium oxide as a surface sanitizer was minimal.

2. The influence of an HAC addition on the storage stability of foods (noodles, tofu, fish cake)

After adding high activated calcium (HAC) to uncooked noodles, tofu, and fish cakes, the change of product characteristics was observed during storage. In the case of noodles, with the addition of 0.1% HAC, the structure of noodles did not show any significant change compared to that of the control group. With the addition of 0.1% HAC and 5% alcohol, the storage stability of noodles was improved, and their sensory characteristics were excellent. In the case of tofu after adding HAC, when tofu was soaked in water, the hardness, springiness, gumminess, and chewiness of tofu decreased as more HAC was added. In the case of tofu, which was treated by HAC and soaked in water, the growth of microorganisms was controlled for nine days under the refrigeration condition of 10°C. However, in terms of sensory characteristics, as more HAC was added, the color, taste, and overall desirability were decreased. In the case of fish cakes, when fish cakes were produced after adding HAC, the rancidity of the fish cakes was stable during storage, and both general bacteria and coliform bacteria were not detected, so the storage of the fish cakes was safe for 18 days in terms of microorganisms. As more high activated calcium oxide was added, the storage stability of fish cakes was improved, and the growth of microorganisms was decreased, but the sensory characteristics were greatly decreased, so adding 0.05% high activated calcium oxide seemed to be the most appropriate thing.

Issue 3: The effect of high activated calcium (HAC) on the extractability of food

1. Optimal extraction conditions of onion when HAC is added

To select the most optimal extraction condition for onion extract, the

anti-oxidant characteristics of onion juice, were monitored according to the Central Composite Design (CCD). Regarding the obtained onion extract, a regression analysis of the response surface was conducted by using the results of the yield, the total polyphenols, the total antioxidative activity, the radical scavenging activity, and the quercetin content as dependent variables. The coefficient of the determination (R^2) of the regression equation for dependent variables were: 0.9079, 0.9337, 0.9296, 0.4415, and 0.2030, respectively. The most optimal extraction conditions for onion extract were: 25.53 ppm of HAC concentration (X_1); and 300 min of extraction time (X_2). As a result, the predicted yield was 7.12%; the total polyphenol content was 40.40 mg gallic acid equiv./100g extract; the total antioxidative activity was 110.69 mM AEAC/100g extract; and the satisfaction level was 0.987.

2. Optimal extraction conditions of grape when HAC is added

To select the most optimal extraction conditions for grape juice, the antioxidative characteristics of grape juice, were monitored according to the Central Composite Design (CCD). Regarding the obtained grape extract, a regression analysis of the response surface was conducted by using the results of the yield, the total polyphenols, the total flavonoids, the total antioxidative activity, the electron donation ability, and the trans-resveratrol content as dependent variables. After setting a target value maximum, the most optimal conditions for grape extract were: 69.5 ppm of HAC concentration (X_1); and 215 min of extraction time (X_2). As a result, the predicted yield was 16.38%; the total polyphenol content was 3.32 mg gallic acid equiv./g grape juice; the total flavonoid was 890.27 μ g catechin equiv./g of grape juice; the total antioxidative activity was 10.99 mM AEAC/g grape juice; the electron donating ability was 4.99 mM AEAC/g grape juice; and the satisfaction level was 0.959.

3. Optimal extraction conditions of green tea when HAC is added

To select the most optimal extraction conditions for green tea, the antioxidative characteristics of green tea, were monitored according to the Central Composite Design (CCD). Regarding the obtained green tea extract, a regression analysis of the response surface was conducted by using the results

of the yield, the total polyphenol, the total flavonoids, the total antioxidative activity, the electron donation ability, and the major catechin compounds (gallic acid, catechin, EGCG, and epicatechin) as dependent variables. After setting a target value maximum, the most optimal conditions for green tea extract were: 14.5 ppm of HAC concentration (X1); and 30 min of extraction time (X2). As a result, the predicted yield was 1.30%; the total polyphenol content was 2.28 mg gallic acid equiv./g extract; the total flavonoid was 690.81 µg catechin equiv./g extract; the total anti-oxidant ability was 18.36 mM AEAC/g extract; and the electron donation ability was 8.34 mM AEAC/g extract. Among the major catechin of green tea, gallic acid was 137.02 µg/g extract; catechin was 147.21 µg/g extract; EGCG was 636.82 µg/g extract; epicatechin was 233.82 µg/g extract; and the satisfaction level was 0.997.

Issue 4: The effect of HAC treatment on the shelf life of fresh fruits and vegetables

1. The effect of HAC treatment on the shelf life of sweet potatoes

To investigate the effect of HAC treatment on the storage stability of sweet potatoes with NaOH treatment, the CaOH₂ treatment group, no treatment group, the distilled water treatment group, and three HAC concentration groups (0.06%, 0.12%, 0.18%), the physicochemical characteristics of sweet potatoes during storage at 10°C and 25°C after soaking treatments for one minute. In terms of sensory characteristics, the HAC-treated group showed better characteristics when compared to those of other treatment groups, but the effect of various HAC concentration levels on the control of decaying fungi was minimal.

2. The effect of HAC treatment on the shelf life of lettuce, potatoes, apples, and onions

After HAC treatment and storing lettuce at 10°C, in terms of the change of oxygen level, carbon dioxide and ethylene concentration levels, the change of carbon dioxide in the 2% HAC treatment group was smallest for up to 30 hours, and the ethylene concentration level of the 2% HAC treatment group was lowest, as well. The effect of HAC treatment on the control of microorganisms

was not discovered. During the storage of onions, the treatment of more than 1% of HAC was found to be most effective in controlling bacteria.

After HAC treatment, while storing apples at 20°C, among the changes in the oxygen, carbon dioxide, and ethylene concentration of apples, which were treated with 2% HAC, an increase of carbon dioxide was the smallest. In terms of the change in ethylene concentration, all treatment groups showed a drastic increase after storage for 70 hours. In addition, after HAC treatment, there was no microorganism control effect. After HAC treatment, while storing potatoes at 20°C, the changes in the oxygen, carbon dioxide, and ethylene concentration of potatoes, which were treated with 1.5% HAC, were smallest. No microorganism control effects were found.

3. An investigation of the qualitative characteristics of *Gochujang* (fermented red pepper paste) during storage after HAC treatment

After HAC treatment, in terms of the pH of *Gochujang*, the pH of the group that was treated with more than 1% HAC was 9–11, which was much higher than those of other treatment groups (pH 4–5). The pH level was gradually decreased depending on the storage period. In terms of the content of amino-type nitrogen, all treatment groups, except for the 2% HAC treatment group, showed a gradual decrease depending on the length of the storage period. All treatment groups showed an increase in the total number of bacteria and yeast, depending on the length of the storage period, but the HAC mixture treatment group showed a decrease in the number of yeast and fungi. The *Gochujang* treated with more than 1% HAC did not produce gas during storage. This result implies that HAC has the effect of controlling the growth of yeast and fungi. Accordingly, the effect of HAC on controlling the growth of microorganisms in *Gochujang*, particularly on fungi and film yeast, was monitored. The result showed that more than a 1.2% HAC treatment had the effect of controlling the growth of microorganisms, particularly fungi and salt-tolerant yeast, which generates gas during the distribution of *Gochujang* products.

V. Outcome and Future Applications

From the outcomes of this study, data concerning the preservative effect and extraction properties of active calcium have been obtained, and one paper on this topic has been published while others have been submitted for publication. All the technologies developed in this study have been planned for active use in the production and distribution of developed products through technology adaptation.

CONTENTS (영문목차)

Cover letter	1
SUMMARY (Korean)	2
SUMMARY (English)	8
TABLE OF CONTENTS (English)	15
TABLE OF CONTENTS (Korean)	17
 Chapter 1. Summary of study	19
 Chaper II. Present State of Research and Development at Home and Abroad	25
Chapter III. Contents and Results	29
Part I : The development of a HAC product, made with the natural ingredient (that does not contain any chemical additives) Shellfish, enhances anti-bacterial-growth, increased extraction rate, and reduction of gas production in food items.	
 Part II : Improving the shelf life of tofu, noodles, and fish cake products	
I. Materials and methods	
II. Results and discussions	
 Part III : The effect of high activated calcium (HAC) on the extractability of food	
I. Materials and methods	
II. Results and discussions	
 Part IV : The effect of HAC treatment on the shelf life of fresh fruits and vegetables	
I. Materials and methods	
II. Results and discussions	

Chapter IV. Accomplishment and subsequent contributions	178
Chapter V. Application of the results	180
Chapter VI. Overseas information obtained during performing this project	183
Chapter VII References	185

목 차

요 약 문	2
SUMMARY(영문요약문)	8
TABLE OF CONTENTS	15
목 차	17
제 1 장 연구개발 과제의 개요	20
제 1 절 연구의 목적	21
제 2 절 연구개발의 필요성	21
제 3 절 연구범위	25
제 2 장 국내외 기술개발 현황	26
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	27
제 1 절 화학처리를 하지 않은 천연물질인 패각을 이용한 식품의 세균증식억제/추출효과향상/천연산화칼슘(HAC)개발	29
1. 연구개발을 위한 사전조사(소성패각 제조법에 관련된 특허)	29
2. 천연산화칼슘(HAC) 개발 및 제조방법 확정과 항목비교	30
가. 천연산화칼슘 제조법 확정 및 조사항목과 분석방법	30
나. 패각원료를 가공 처리한 천연산화칼슘의 함량분석	31
다. 소성원료 종류별 칼슘의 순도	33
라. 활성칼슘 시료의 항목별 수치	34
마. 용해도 측정	35
바. 타사의 천연패각 소성칼슘과의 항목 비교실험(CD/ORP 등 비교)	37
3. 연구대상 식품류에 있어서의 천연산화칼슘 처리방법 도출	38
가. 생면/포장두부/튀김어묵에서의 천연산화칼슘 직접 첨가량 및 처리방법	38
나. 양파/포도/녹차에서의 추출을 위한 천연산화칼슘 농도 및 처리방법	39
다. 양파 등 과채류 세척과 고추장 첨가에서의 천연산화칼슘 처리농도 및 효과	41
라. 천연산화칼슘 사용에 따른 경제성 검토	43

다. 천연산화칼슘 처리에 따른 저장 중 고추장의 품질특성 조사	165
제 4 장 목표달성을 및 관련분야에의 기여도	178
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	180
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	183
제 7 장 참고문헌	185

제 1 장 연구개발 과제의 개요

- 칼슘(Calcium)은 각종 생명체의 구성과 활동에 필수적인 미네랄 성분 중 하나이다. 동물의 경우 뼈와 혈액의 조성 및 생성에 필요한 성분일 뿐만 아니라, 심장이나 뇌의 정보전달 기능을 담당한다.
- 식물에 있어 칼슘은 분열 조직의 생장 및 뿌리 발육에 중요한 요소인데, 신진대사의 결과로 생기는 유기산을 중화하는 역할뿐만 아니라 마그네슘, 칼륨 및 나트륨의 과잉흡수를 억제하는 길항작용도 하며, 칼슘이 부족한 경우 여러 종류의 병에 대한 저항력이 떨어지며, 이상 현상이 나타난다. 이와 같이 칼슘은 동·식물의 생명체 활성 유지에 중요한 역할을 하는 원소로서, 건강기능식품이나 식품첨가물 등 다양한 용도로 개발되고 있다.
- 식품첨가물은 세균증식을 방지하고 가스발생을 억제하여 식품의 장기 보존용으로 사용된다. 몇몇 천연 식품첨가물이 상품화되어 있으나 화학적 합성품이 주로 사용되고 있는데, 이는 인체에 미치는 부작용으로 인해 향후 사용이 제한적일 수밖에 없다.
- 반면 외국에서 개발된 자몽추출물, 유카추출물 등 천연 식품첨가물은 값이 비싸고 식품의 맛이 변질될 가능성 등의 단점이 있다. 그러므로 화학적 합성품이 아니면서 세균증식과 가스발생 억제효과가 탁월하고 식품의 맛을 유지하는 저가의 식품첨가물 개발이 요구된다.
- 이에, 국내 원료가 풍부하고 안전한 천연 식품첨가물 개발이 확대되고 있는데, 이러한 천연 식품첨가물 중에서 주목받고 있는 물질이 각종 생명체의 구성과 활동에 있어서 필수 성분인 칼슘이라고 할 수 있다.
- 칼슘은 여러 가지 대사과정을 거쳐 체내에서 약 20~30%가 흡수되며 나머지는 대·소변으로 배설되며, 식품이나 제재로 섭취한 칼슘이 체내로 흡수되기 위해서는 위장에서 먼저 용해되어 칼슘이온(Ca^{2+})으로 전리되어야 한다. 즉, 칼슘의 용해 속도가 빠르고 그 이온화도가 높을수록 칼슘의 흡수율과 이용률이 높으며, 따라서 칼슘이 적용되는 건강식품 및 식품첨가물 개발의 경우, 칼슘의 형태에 따라 체내 흡수율이 크게 달라질 수 있는데, 이러한 이유로 칼슘제품 제조 기술에 있어 체내 흡수율 및 이용률을 높일 수 있는 기술이 핵심기술로 여겨지고 있다.
- 천연자원인 패각류를 이용하여 식품첨가물인 천연산화칼슘을 본 연구개발을 통하여 개발 완료하였으며, 천연산화칼슘의 각 식품종류별 용도개발을 진행하였으며, 세계화하는 소재로 개발해 나갈 것이다.

○ 천연산화칼슘은 식품산업에서의 대량생산과 저장성, 편리성, 안전성의 과제를 해결해 줄 수 있는 기반기술이 될 것으로 기대된다.

제 1 절 연구의 목적

- 천연폐각(새꼬막)을 고온소성하고 전기분해하여 제조하는 천연산화칼슘은 식품첨가물로 탁월한 효과를 가지는데, 수용액 상태에서 Ca^{++} 이온과 OH^- 기의 작용과 강한 pH로 세균증식억제/추출물의 농도향상과 맛 향상/신선야채와 장류에서의 가스제어 등의 효과를 나타낸다.
- 이에, 천연산화칼슘의 양산공정개발과 각 식품에의 실증시험을 통하여 B2B제품과 소비자제품을 개발하고, 식품 품목별 처리방법을 확인하여 식품유통기간 연장에 크게 기여하고자 한다.

○ 화학처리를 하지 않은 천연물질인 폐각을 이용한 식품의 세균증식억제/추출효과 향상/천연산화칼슘(산화칼슘 식품첨가물 : 이하 HAC로 표기) 개발

○ 천연산화칼슘을 이용한 식품(두부/면류/어묵 등)의 유통기간증대 효과검증과 실용화 기술개발 및 Mechanism구명

○ 양파/과즙/차의 추출액 유효성분 향상에 대한 효과검증과 실용화 기술개발 및 Mechanism구명

○ 신선야채와 장류에서 천연산화칼슘의 가스제어 효과검증과 기술개발 및 Mechanism구명

제 2 절 연구개발의 필요성

- 천연산화칼슘(HAC)의 두부/면류/어묵제품 유통기한 증대 효과
 - 두부는 고단백식품으로 소화율이 높고 고유의 담백한 맛 때문에 최근에는 서양에서도 그 소비가 점차 확대되어가는 가장 대중적인 전통 가공품이다.
 - 두부는 pH가 6.0근처로 비교적 높고 수분함량이 80%이상으로 미생물의 번식이 잘 일어나고 지방산패가 용이하여 저장과 유통에 많은 어려움이 있다.
 - 두부의 저장성향상을 위하여 다양한 연구들이 수행되어 왔으나 최근에는 다양한 생리활성성분을 함유하고 있는 천연소재를 첨가하거나, 첨지액에 보존성을 향상시킬 수 있는 물질을 첨가하는 방법을 통하여 두부의 건강기능성 보완과 저장성 향상을 동시에 추구하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.
 - 두부에는 칼슘과 반응하여 불용성의 칼슘염을 만드는 수산이 함유되어 있어 칼슘의 이용성을 저하시키며, 또한 두부 제조 시에 사용하고 있는 황산칼슘은 수율 면

에서는 우수하나 해리도가 매우 낮아 칼슘의 체내이용성을 저하시킨다.

- 따라서 두부에 부족한 칼슘의 체내 흡수와 보존성을 증진시킬 수 있는 첨가물에 관한 연구가 요망되며 본 연구과제에서 도출되는 천연 천연산화칼슘은 이러한 요구에 적합할 것으로 판단된다.
 - 어묵은 최근 소비자의 식생활 패턴의 다양화에 따른 간편 식품으로 그 이용이 확대되고 있는 냉장식품이다.
 - 어묵은 어육에 식염 및 부재료를 가하여 성형하여 열처리한 젤 상태의 가공식품을 말한다.
 - 어묵은 제조과정에서 살균되지 않은 잔존 유해 미생물이나 포장 및 유통과정에서의 오염 등으로 인해 쉽게 변질되며, 진공 포장된 어묵의 경우에도 저온저장 시 유통기한은 10일 내외에 지나지 않는다.
 - 어묵의 위생적인 품질보전을 위하여 감마선 조사, 천연 항균물질, 산 처리 등에 대한 연구가 보고되고 있다.
 - 어묵의 품질 및 저장성 증대를 위한 화학적 처리방법은 가열처리를 대신하여 식품의 미생물학적 안전성을 확보해 줄 수 있는 방법으로 과도한 열처리를 할 수 없는 식품의 가공에 적절하며 특히 최근 단체 급식 등에서 식중독 발생사고가 빈번함에 따라 보다 안전한 식품 세척 및 살균처리의 필요성이 강조된다.
 - 본 연구에서 개발되는 천연산화칼슘은 이러한 어묵제품의 안정성 향상에 크게 기여할 것으로 기대된다.
-
- 면류는 경제발전에 따른 외식산업의 비중의 증대되면서 그 편리성이나 경제적인 이점 때문에 꾸준히 성장해 가고 있는 식품이다.
 - 특히 최근 건조 상태의 제품보다 수분을 함유한 저칼로리 생면제품에 대한 관심이 고조되면서 대량생산 및 유통되고 있다.
 - 생면은 수분함량이 높은 제품으로 유통 중 저장성이 낮아 많은 문제점이 발생하고 있다.
 - 생면 비 살균제품의 권장 유통기한은 실온에서는 4-10월은 2일, 11-3월은 5일, 냉장조건에서는 7일로 규정하고 있으며 살균제품은 일반적인 살균방식에서 1개월로 유통기간이 제한적이다.
 - 따라서 제조업체들에서는 이들 제품의 저장성을 연장시키기 위하여 여러 가지 방법을 사용하고 있는 데 이중 가장 일반적으로 사용하고 있는 방법인 주정 침지법은 저장성이 크게 연장되지 않는 문제점이 있다.

- 생면의 품질에서 미생물학적 인자로는 주로 총 균수와 대장균 군 또는 대장균이며 현행 식품공전에 의하면 일반세균수가 1.0×10^6 cfu/g이하이고 대장균은 음성으로 되어 있다.
- 생면의 저장성 연장을 위해서는 미생물의 생육을 저해할 수 있는 처리가 필요하며, 식품의 부패와 변질을 방지하고 식품의 저장과 유통기한을 연장할 수 있는 식품보존제의 사용이 권장되나 대부분의 보존제는 인공 합성품으로 그 안정성이 문제가 되고 있어 천연물로 부터의 식품 보전제의 개발 및 적용이 필요하다.
- 본 연구개발에서 개발하는 천연산화칼슘은 천연의 보존제로 예비실험의 결과 생면의 저장성을 증대할 수 있는 특성이 우수할 것으로 기대되어 체계적인 입증을 필요로 하고 있다.

○ 천연산화칼슘(HAC)의 식품 추출효율 증대효과

- 추출물의 생산에 있어 그 분리 정제 하는 비용은 상업적으로 매우 중요한 의미를 가진다.
- 이러한 분리 및 정제비용을 낮추기 위하여 사용되는 Steffen법은 원래 당밀에서 설탕을 회수하기 위하여 사용되는 방법으로 정확한 Mechanism은 아직 밝혀져 있지 않지만 당액에 천연산화칼슘분말을 첨가하였을 때 당이 이 분말의 표면에 흡착되어 Ca-saccharate라고 하는 형태로 존재하여 이를 여과, 회수하면 당을 우수한 회수율로 분리할 수 있다. 이때 온도, 무기물의 함량과 함께 천연산화칼슘의 입자 크기가 수율에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.
- 본 과제에서 개발하는 천연산화칼슘은 양파즙, 과실즙 및 녹차의 추출에 적용 할 경우 우수한 효과를 나타낼 것을 기대하고 있다.

○ 천연산화칼슘(HAC)의 식품 가스제거 효과

- 한국의 고추장은 오랜 기간 동안 우리의 삶과 함께 해온 전통 발효식품이다.
- 대량 생산되는 고추장은 고춧가루와 메주에 존재하는 효소 및 미생물의 작용에 의하여 대두단백질과 전분이 각각 구성 아미노산과 유리당으로 분해됨에 따라 된장의 구수한 맛을 나타내게 된다.
- 그러나 일정기간 아무런 처리 없이 상온에서 유통시키게 되면 일부 발효과정이 진행되어 가스를 생성되고 상품적 가치가 저하되게 된다.
- 이는 주로 내삼투압성과 가스를 발생시키는 특성을 지닌 *Saccharomyces cerevisiae*와 *Zygosaccharomyces rouxii*등에 의한 것으로 알려져 있다.
- 고추장의 유통 중 부풀림을 억제하기 위해서 발효와 품질에는 영향을 주지 않으

면서 이들 효모의 증식을 억제할 필요가 있다.

- 고추의 저장성을 향상시키기 위하여 가열살균법이 사용되나 고점도의 페이스크상인 고추장을 살균하기 위해서는 장시간의 가열이 요구되어 갈변화 등의 문제점이 대두되고 있어 방사선 처리와 같은 새로운 살균 방법이 시도되고 있다.
- 항균성이 우수한 천연산화칼슘을 개발할 경우 미생물에 의한 가스 생성이 효과적으로 억제될 수 있을 것으로 예상된다.
- 생체 과·채류(fresh fruit and vegetable)는 수확 후에도 생명유지에 필요한 원동력으로서 energy를 필요로 하며 이러한 에너지는 호흡을 통해서 얻게 되며, 보통 호흡작용이라는 현상은 생물이 산소를 취하여 체내에서 효소적 산화를 통해 저장성분을 분해하여 에너지를 유리시키고 체외에 CO₂와 물을 배출시키는 반응이다. 보통 호흡은 위와 같은 유기호흡(aerobic respiration)을 의미하나 이에 반하여 산소가 존재하지 않은 상태에서는 acetaldehyde, ethanol등의 중간생성물이 생성되고 이것이 점차 축적되어 이상생리가 발생함으로써 변질, 부패에 이르게 하는 무기호흡(anaerobic respiration)이 일어난다.
- 과일이나 채소에서 발견되는 세균군은 매우 다양한데, 신선 야채류의 주요 오염 미생물은 Pseudomonas와 Erwinia 속으로 초기 균수는 대략 g당 105 cfu 정도로서, 채소의 변질에 관여하는 병원미생물은 150종류 이상이라 알려져 있으며, 이들 중에서 포장에서 생육하는 동안 채소의 병원성을 나타내는 사상균인 Fusarium속, Botrytis속, Phytophthora속, Alternaria속과 수확 후의 채소를 부패하게 하는 Rhizopus속과 변태성 세균이 특히 중요하다.
- 특히 채소류의 경우, 대부분 저 산성(pH 5.8-6.0) 식품으로 분류되고 높은 수분 함량을 지니며 단면의 수가 많아서 미생물 생육에 이상적인 조건이 될 수 있는 있으며, 또한 채소류의 조직이 과실류와 달리 엽부가 매끄럽지 못한 요철형구조로 되어있거나 적층구조로 되어 있으며 또한 상추, 깻잎 등과 같이 세척 시 엽부간의 결착으로 인하여 세척작업이 용이하지 않아 항상 소비자의 위생안전성에 유해한 영향을 미칠 위험성을 안고 있다.
- 농산물의 세척은 건조 전 원료산물에 부착된 이물질 즉, 흙, 먼지, 미생물 및 농약 등의 오염물질을 물 또는 압축공기 증기 등으로 제거하기 위한 공정으로, 침지식, 유수식 및 분사식으로 구분되며, 세척효과를 높이기 위하여 와류 및 공기분사 등의 물리력을 높이거나 염소수, 전해산화수, 오존수 등의 살균수를 활용하는 등의 방식을 혼합하여 사용하고 있다.
- 살균수의 종류로는 염소수, 암모니아수, Sod. hypochlorites, 오존수, 전해산화수

등 화학합성품에서 천연물에 이르기까지 매우 다양한 종류가 보고·시판되고 있으며, 이중에서도 염소수가 가장 일반적으로 이용되고 있다.

- 그러나 염소수는 과량으로 사용 시 제품품질에 미치는 악영향과, 유기물을 산화하여 클로로포름(chloroform, CHCl₃), 트리할로메탄(trihalomethane)과 같은 바람직하지 못한 부산물을 생성하기도 하며, 강알칼리 조건에서는 유기질소화합물과 반응하여 클로라민(chloramine)과 같은 유독물질을 발생시킬 우려가 있으므로 사용에 항상 주의를 하여야 하며, 보통 200ppm이하의 농도를 권장하고 있어 기대되는 살균 효과가 높지 않다.
- 본 연구개발에서 개발하고자 하는 기술은 세척이 곤란한 신선 과채류의 위생안전성을 확보하기 위한 세척 방법의 하나로서 천연산화칼슘이 함유된 세척수를 사용함으로서 소비자에게 보다 안전한 신선야채를 공급함과 아울러 페틴 분해능이 있는 Pseudomonas spp.가 유발하는 세균성 연부종(bacterial soft rot)을 억제하고 또한 칼슘염에 의한 과채류의 경도 증진효과를 기대할 수 있어 보다 신선한 과채류의 장기유통에 유익한 기술이다.

제 3 절 연구범위

- 천연산화칼슘의 제조상 장해요인과 문제점 해결(Purity, pH, Conductivity, DO, ORP, Solubility 등)
- 천연산화칼슘의 품질균일성과 패각과 유사한 다양한 천연원료의 개발(해조/난각/산호 등)
- 식품류(면류, 두부, 어묵 등)에서 발생되는 세균의 종류와 균 증식억제물질 개발과 안전성 검토
- 양파/과즙/차의 유효성분 추출향상물질 개발과 안전성 검토
- 신선과채와 장류의 가스발생 억제효과 확인(실험실 시험과 유통현장에서의 실험)
- 각종 식품에서의 천연산화칼슘의 균 증식억제와 가스발생억제 및 유효성분의 추출 Mechanism 규명
- 기존 처리방법과 천연산화칼슘 처리군의 경제성 분석
- 식품에 따른 처리농도, 처리시기를 확립

제 2 장 국내외 기술개발 현황

[국내]

- 천연산화칼슘(HAC)의 국내·외 기술 현황
 - 새로운 특허물질로써 현재는 유일하게 주관기관에서만 양산 가능하다.
 - 국내에서 패각류를 사용하여 천연산화칼슘을 제조하는 회사들은 많으나 고 순도의 천연산화칼슘(98% 이상)을 제조하는 회사도 드물며 이온화된 천연산화칼슘을 생산하는 기술력은 없으며, 품질이 저급하여 전량을 토양비료로만 만들어 사용하고 있는 현실(지식경제부 홈페이지 참조)이다.
 - 칼슘제품 중에서 천연산화칼슘은 수용화시키기가 극히 어려운 물질로 알려져 있으나, 자연계에서 추출하는 천연산화칼슘은 비교적 물에 잘 녹으며, 이 용액을 활용하면 각종 농산물 및 식품 처리소재로서의 적용범위가 대단히 넓다고 할 수 있다.
 - 또한, 응용물질을 양산할 수 있는 생산기술과 각종 식품에 대한 필드에서의 적용실험이 필요하며, 식품과 농산물별 특성에 맞는 적정농도와 처리방법을 탐색해내는 연구가 조속히 이루어져야 될 것이다.
 - 고도로 활성화된 칼슘만이 나타내는 특이적인 효과를 바탕으로, 무독성으로 안전하게 사용할 수 있는 식품첨가물로 개발이 된다면, 이의 수요는 대단히 많을 것이라 할 수 있을 것이다.
 - 원료 등이 매우 저렴하며 높은 부가가치를 창출할 수 있음
- 천연산화칼슘과 그 용액의 제조에 관한 사항: 국내·외를 막론하고 동일한 물질은 현재까지는 존재하지 않는 것으로 조사되어 있고, 분말상태의 물질은 순도에서 매우 차이가 나는 제품들이 상용화되어 있으나, 이온화가 되어있는 정도가 떨어져 효과나 기능면에서 큰 차이를 보인다.

[국외]

- 가장 개발이 활발한 일본의 패각 소성천연산화칼슘 순도 98.0%이상의 제품이 국내로 많이 수입되고 있는 실정이나, 천연산화칼슘과 같은 천연산화칼슘의 순도가 99%이상이 되는 제품은 거의 없고 이온화된 천연산화칼슘이 아니며, 이온화 정도의 차이와 전도도/체내흡수력/pH 등에서도 현격한 차이가 나는 제품만 개발되어 시판되고 있다.

[연구현황과 이용현황]

○ 일본에서의 활성칼슘 이용현황

- 현재, 일본에서는 기존의 고 순도 천연산화칼슘을 용액에 희석하여 식품보존제로 사용하거나, 어린이성장촉진 제품에 사용하며, 국내의 다수 제약회사와 건강보조식품회사도 이를 수입해서 사용 중이다.
- 전 세계적으로, 한국 특허물질인 천연산화칼슘(HAC)과 관련하여 연구한 기관이나 단체는 많지 않으나, 일본 감귤농장에서 Feel good test로 천연산화칼슘(HAC)-용액을 10-20배 희석 첨가하여 감귤의 수확 후 처리에 사용한 결과, 곰팡이 등 잡균 억제와 저장성증대에 유의적 효과를 얻었고, 유통기간증대에 매우 효과적인 결과를 얻었다.
- 앞으로, 식품 및 농산물 처리에 있어서 Ca^{++} 이온과 미네랄이 식품내부와 조직체 및 세포 등에 어떠한 영향을 발휘하는 것인가에 대한 세부적이고 광범위한 연구개발이 반드시 필요하다고 판단되고, 천연산화칼슘에 의한 식품 및 농/수/축산물 처리 방법은 국내는 물론 선진국에서도 각광을 받을 수 있는 아이템이라고 확신할 수 있다.

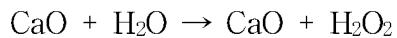
○ 천연산화칼슘의 생산공정 현황

시설 및 제품사진						
처리공정	원료선별	고온소성	전기분해	분말천연산 화칼슘	액상제조	Filtering

○ 천연산화칼슘의 항균 메커니즘

지금까지 연구된 천연 산화칼슘의 항균 메커니즘의 관한 연구는 다음과 같다.

- Sawai 등(2001)은 CaO 가 hydration 작용을 하면서 알칼리 상태의 수용액으로 만들어 항균활성을 나타낸다고 보고하였다.



또한 산화칼슘 수용액과 같은 pH 농도의 NaOH 수용액에서 항균활성을 비교해 본 결과 산화칼슘의 항균활성이 더 뛰어난 것으로 나타났다. 이러한 산화칼슘의 항균

활성은 알칼리 상태에서의 항균활성 작용과 더불어 산화칼슘의 활성산소의 작용이 부가되어 더 높은 항균활성을 나타내는 것으로 보고하였다.

(Sawai J, Shiga H, Kojima H. Kinetic analysis of the bactericidal action of heated scallop-shell powder. International Journal of Food Microbiology 71: 211-218(2001))

- 이 외에도 Peterson과 Scarrah (1984)는 산화칼슘은 KOH보다 다루기 쉽고 뛰어난 항균활성과 낮은 수용성을 내포하고 있으며 저가로도 이용할 수 있는 불균일 촉매제 중 하나라고 보고하고 있다. (Peterson GR, Scarrah WP. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. Journal of American Oil Chemistry Society 61: 1593-1597(1984))
- 산화칼슘 수용액은 산화칼슘 항균활성의 주요 메커니즘인 알칼리 효과로 인해 그 란 양성균과 음성균 모두 항균활성을 나타내며, 항진균성 효과도 잠재하고 있다고 보고된다. (Sawai 등, 1995; Sawai, 2003). (Sawai J., Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. Journal of Microbiological Methods 54: 177-182 (2003))
- 지금까지 산화칼슘의 항균활성에 대해 보고되어진 균주는 *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus subtilis* 등이며 효모 및 곰팡이로는 *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus stolonifer* 등이다. 이들의 항균메커니즘은 알칼리 상태의 항균활성 증가에 기인하는 것으로 보고하고 있다. (Sawai J, Shiga H, Kojima H. Kinetic analysis of death of bacteria in CaO powder slurry. International Biodeterioration & Biodegradation. 47: 23-26(2001); Sawai J, Igarashi H, Hashimoto A, Kokugan T, Shimizu M. Effect of ceramic powder slurry on spores of *Bacillus subtilis*. Journal of Chemical Engineering of Japan. 28:556-561 (1995 b); Sawai J, Yoshikawa T. Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powder (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay. Journal of Applied Microbiology. 96: 803-809 (2004))

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1절 화학처리를 하지 않은 천연물질인 패각을 이용한 식품의 세균증식억제/추출효과향상/천연산화칼슘(HAC)개발

1. 연구개발을 위한 사전조사(소성패각 제조법에 관련된 특허)

번호	특허 출원번호	특허 내용	특징 분석
1	2000-0000091	내화연와로 된 소성로 속에 총총이 로스터를 놓고 그 각각의 로스터 위에 코크스를 낀 후 그 위에 미세한 산호 석회암 입자를 올려놓고 코크스를 점화한 다음 운모창을 통하여 내부 상태를 관찰하면서 연소온도 조절용 팬(FAN)에 의해 내부온도를 700~900°C 범위가 되도록 조절하면서 48~50시간 소성시킨 다음 냉각하여 경량의 산호석회암 크링카를 얻고 다시 상기 크링카에 활성탄소를 1:1로 혼합하여 4,000킬로 헬츠~6,500킬로 헬츠의 고주파로에서 700~900°C의 온도로 36~40시간동안 가열 소성한 후 자연 냉각한 다음, 세척 및 건조하여 미세분말기에서 분말화 함을 특징으로 하는 수용성 천연산화칼슘의 제조법	- 제조원가 과다 - 생산량이 아주 적음
2	1996-0043934 (에코바이 오텍)	패각류를 고온소성 전기분해(70,000Volt 이상)하여 고순도의 천연산화칼슘을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 제조 방법으로 제조된 천연산화칼슘은 이온 활성이 매우 높으므로, 생체 내 흡수율이 매우 빠르며, 사람뿐만 아니라 동식물의 성장 촉진 및 병충해 내성 효과가 있으며, 소량을 사용하여도 식품의 알칼리화 및 수분과 접촉하였을 때 천연산화칼슘에서 생성되는 칼슘이온과 OH ⁻ 기에 의한 보존성의 향상, 균 억제, 멸균 처리, 산성 토양의 알칼리화, 폐수의 정화 등 광범위한 용도에서 효과적으로 사용될 수 있음	- 99% 이상 순도의 천연산화칼슘 생산 가능 - 고전압 전기분해 공법은 유일함
3	1987-0008787	패각류를 상압하에서 500 내지 1600°C로 소성하여 천연산화칼슘을 제조하는 통상의 방법에 있어서, 패각류를 담은 내열성 용기를 요 또는 로 속에 넣어 예정된 온도까지 예열시킨 후, 본소(本燒) 온도에서 약 5분 내지 10분동안 간접소성시킴으로써, 필요로 하는 천연산화칼슘의 수소이온 농도로 조절하는 천연산화칼슘의 제조방법	- 간접소성 방식으로 제품순도가 아주 낮음
4	1983-0004155	패각류를 소성하여 천연산화칼슘을 제조함에 있어서, 출입구 온도가 500°C이며, 속으로 들어갈수록 온도가 높아져서 1500~2300°C가 되도록 된 "로" 또는 "요"속에 패각류를 담은 내열성 용기를 통과시켜 간접 소성하는 것을 특징으로 하는 천연산화칼슘의 제법	- 간접소성 방식 - 제품 균일성 미 확보

2. 천연산화칼슘(HAC) 개발 및 제조방법 확정과 항목비교

가. 천연산화칼슘 제조법 확정 및 조사항목과 분석방법

O 연구시험에 적용할 천연산화칼슘 분말 개발

- 공시재료 : 패각 분말(여러 종류의 패각원료 중 남해안 새꼬막껍질로 확정) (패각, 난각, 해조, 산호석 등에서 선발된 패각 원료 중)
- 천연산화칼슘 : High Activated Calcium(高活性 칼슘)의 줄임말로 천연 패각(주로 새꼬막껍질)을 1,350°C 이상의 고온으로 소성한 천연산화칼슘을 고전압(70,000Volt 이상)으로 전기분해한 이온화된 칼슘분말을 Naming한 것이다.
- 제조방법 : 기존의 연소법으로는 순도향상에 한계가 있으므로 전기로 소성방법을 선택한 후 주관기관에서 고안한 전기분해 장치를 이용하여 분말을 실험을 통해 도출된 전압세기와 시간으로 전기 분해한다.
- 조사내용 : 천연산화칼슘의 수율, 칼슘함량 분석, 미네랄 및 유해물질 분석, 추출력 향상효과 간이시험, pH, 부작용 조사, 제조공정도 작성, 제조원가 분석 등

O 조사 및 분석방법

- 수산기(OH⁻) 작용 검증과 천연산화칼슘과의 반응여부 확인 후 시험시료로 확정
- ORP : 액상에서 나타나는 산화환원전위, 산화환원전위(Oxidation-Reduction Potential)의 약어이며, 어떤 물질이 전자를 잃고 산화되거나 또는 전자를 받고 환원되려는 경향의 강도를 나타내는 것으로, 이 수치가 높을수록 용액이 탁하다고 판단하며, 또한 ORP가 낮을수록 물 Cluster가 작다고 할 수 있다.
- 수율(Yield) : 원료 투입량 대비 칼슘의 함량과 불순물을 제외한 천연산화칼슘 제조량
- 순도(Purity) : 제조된 천연산화칼슘의 순도(100% 기준), 보건환경연구원 등 외부기관에서 분석시료의 순도를 측정한다.
- 전기 전도도(Conductivity, $\mu\text{s}/\text{cm}$) : 전기장이 가해졌을 때 전류를 흐르게 할 수 있는 물질의 능력으로, 저항의 역수이고, 단위는 S(Siemens)/m 또는 $1/\Omega\text{m}$ 를 사용함, 본 보고서에서는 Ca^{++} 이온을 포함한 양이온들의 양을 측정하는 지표로 사용 단위 면적당 전기가 통할 수 있는 힘을 말하며, 이 수치가 높을수록 칼슘이온의 양이 많은 것으로 측정되며, 천연산화칼슘이 함유된 식품을 섭취할 경우 인체조직내로의 칼슘흡수율과 밀접한 관계가 있을 것이며, 주관기관 보유의 전도도 측정기로 측정한다.
- pH : 알칼리도를 나타내는 수치로 용액의 산성도를 가늠하는 척도로서 수소이온농도의 역수에 상용로그를 취한 값, 또는 수소이온농도의 상용로그 값에 마이너스

를 붙여서 구할 수도 있음, $pH = \log_{10}(1/[H_+]) = -\log_{10}[H_+]$, 주관기관의 pH측정기로 측정 후 필요에 따라 외부기관에서 측정한 수치를 사용한다.

- 전압 : 전기의 압력으로, 주관기관이 보유하고 있는 고전압 발생기를 이용하여, 고전압을 발생시켜 선발된 시료를 전기분해하는 과정을 거친 후 시험시료인 고활성 칼슘을 제조한다.
- 용해도(mg/Liter) : 순수수 제조기에서 제조된 다른 성분이 일절 함유되지 않은 순수한 물 1Liter에, 선발된 시료가 녹는 정도를 나타낸다.(연구대상 식품 속의 수분과 접촉을 통하여 Ca^{++} 이온과 OH^- 이온을 발생시킴)

나. 패각원료를 가공 처리한 천연산화칼슘의 함량분석

[표 1: 소성시간과 온도에 따른 패각유래 칼슘의 함량분석 : 소형로(2kg 전기로)]
(단위: %)

	6시간	8시간	10시간	12시간
900°C	67	69	72	74
1,100°C	78	82	84	85
1,200°C	80	85	90	92
1,250°C	90	92	94	95
1,300°C	94	95	96	97
1,350°C	96	97	98	98
1,400°C	97	98	99이상	99이상
1,450°C	97	99이상	99이상	99이상

* 패각원료인 경우, 1,400°C 이상의 온도에서 10시간 이상을 소성하여야만, 본 연구개발에서 목표로 하고 있는 천연산화칼슘 순도 99%이상의 소재가 만들어 질

* 최종 제조된 원료에서, 칼슘 함량이 떨어지는 경우는 불순물이 잔류하게 되기에, 상기의 조건을 최선의 조건으로 선택함

* 소성온도가 높아짐에 따라 원료 제조원가가 기하급수적으로 상승하므로, 최적의 소성온도 조건을 찾으나가는 것이 매우 중요함

O 1차 고성능의 소형 미세전기로(2kg 용량)에서 실시한 소성조건과 대형 전기로(400kg 이상의 용량)에서도 동일한 조건(온도/시간)에서 소성할 것인가를 실험하기 위하여 시간 Factor 4조건, 온도 Factor 8조건으로 3회 반복 총 96회 소성시험을 한 평균 결과 같다.

O 소성횟수는 $4*8*3=96$ 회 시험을 실시하였다.

[표 2: 소성시간과 온도에 따른 패각유래 활성칼슘의 칼슘함량 분석 : 대형로 1차]
(단위: %)

	6시간	8시간	10시간	12시간
900°C	63	67	69	72
1,100°C	73	77	79	82
1,200°C	80	82	84	85
1,250°C	88	89	92	94
1,300°C	92	92	95	96
1,350°C	94	95	96	95
1,400°C	95	96	99.1	98.9
1,450°C	95	98	99.2	99.0

- * 1,400~1,450°C의 범위에서 12시간을 소성한 경우, 천연산화칼슘이 얻어지는 것보다 탄화되는 시료(탄산칼슘)의 양이 많아짐을 알 수 있었음
- * 1,400°C와 1,450°C에서도 12시간 이상을 소성하였을 때, 순도가 오히려 떨어지는 것을 알 수 있었고 이는 경제적인 면이나 품질을 고려할 때, 소성온도와 소성시간을 1,400~1,450°C 와 10~12시간으로 하는 조건으로 Fix

- O 대형 전기로 (400kg 이상의 용량)에서 상기 표1, 2에서 도출된 결론으로 소성 조건을 좀 더 세분화하여 시간 Factor 4조건, 온도 Factor 6조건으로 2회 반복 총 48회 소성시험을 한 평균 결과 값이다.
- O 소성횟수는 $4*6*2=48$ 회 시험을 실시하였다.

[표 3: 소성시간과 온도에 따른 패각유래 활성칼슘의 칼슘함량 분석 : 대형로 2차]
(단위: %)

	10시간	11시간	11.5시간	12시간
1,400°C	95	96	98.8	98.6
1,410°C	98.4	98.6	99.0	98.8
1,420°C	98.5	98.6	99.4	99.0
1,430°C	98.5	98.7	99.2	98.9
1,440°C	98.6	99.2	99.1	98.6
1,450°C	98.8	99.1	99.0	98.4

- * 1,400~1,450°C의 범위에서 10~12시간을 소성시험한 결과, 1,420°C에서 11시간 30분을 소성하여 얻어지는 천연산화칼슘의 순도가 99.4로서 이 소성조건을 최적의 조건으로 검증하고 이를 최고순도의 천연산화칼슘을 제조하는 기본 조건으로 적용함
- * 1,400°C 이상의 소성온도에서는 11.5시간이 최고 순도의 수득조건으로 확인되었으며, 이 소성시간을 초과할 경우 표 2와 같은 시험결과를 나타내어 탄화량이 증가해 나감을 검증함

다. 소성원료 종류별 칼슘의 순도

[표 4: 소성 원료와 소성 온도에 따른 천연산화칼슘의 순도 : 소형로]

(단위: %)

	파각	난각	해조	산호석
800°C	70	82	77	80
900°C	72	88	79	82
1,000°C	82	91	83	84
1,100°C	84	-	88	92
1,200°C	93	-	93	96
1,300°C	95	-	96	94
1,350°C	97	-	93	93
1,400°C	99이상	-	92	93
1,450°C	99이상	-	91	91

* 각 원료별로 원료 고유의 맛이 남아 있고, 난각의 경우는 계란 고유의 구린내가 나며 1,000°C 이상에서 소성하였을 때 녹는 현상이 있음

* 각 원료의 고유의 맛을 고려하고, 천연산화칼슘의 순도를 높여서 불순물이 없는 상태의 천연산화칼슘 분말 및 액상소재를 개발하고자 할 때, 패각원료를 사용하는 것이 가장 바람직하다는 실험결과를 도출함

* 소성시간은 표 3에서 1차 검증된 11.5시간을 기준으로 설정함

O 각 칼슘 원료별로 실시한 소형 전기로 1차 시험에서의 결과는 패각이 가장 우수하였으나, 이를 대형로에서 재검증하기 위하여 동일한 조건(온도/시간)을 주어 원료별로 표 3에서 제시된 11.5시간 소성을 기준으로 하여 3회 반복 소성시험을 한 평균 결과 값이다.

O 이 소성시험 결과, 기존 소형소성로에서의 순도와 거의 동일한 수준의 결과 값이 얻어졌다.

[표 5: 소성 원료와 소성 온도에 따른 활성칼슘의 순도 : 대형로]

(단위: %)

소성온도	파각	난각	해조	산호석
800°C	68	80	76	78
900°C	71	86	78	80
1,000°C	80	90	81	83
1,100°C	83	-	86	91
1,200°C	92	-	93	96
1,300°C	95	-	95	96
1,350°C	97	-	95	94
1,400°C	99이상	-	93	93
1,450°C	99이상	-	91	91

- * 소성시간은 표 3에서 검증된 11.5시간을 기준으로 설정함
- * 원료별 생산지 및 구매처 (폐각: 남해안 여수 앞바다, 국내회사) (난각: 국내산 계란껍질) (해조: 아일랜드 Celtic사의 해조칼슘) (산호석: 뉴질랜드산 산호유래 칼슘)
- * 각 원료별로 원료 고유의 맛이 남아 있고, 난각의 경우는 계란 고유의 구린내가 나며 1,000°C 이상에서 소성하였을 때 녹는 현상이 있고, 해조나 산호의 경우 1,400°C 이상에서 오히려 순도가 저하하는 경향을 보임
- * 각 원료의 고유의 맛을 고려하고, 천연산화칼슘의 순도를 높여서 불순물이 없는 상태의 천연산화칼슘 분말 및 용액의 원료를 개발하고자 할 때, 폐각원료를 사용하는 것이 가장 적정하다는 실험결과를 도출함

라. 활성칼슘 시료의 항목별 수치

[표 6: 각 조건의 천연산화칼슘의 비교항목 조사]

소성온도	천연산화칼슘의 순도 (%)	전도도 (Conductivity, $\mu\text{s}/\text{cm}$)	pH (1g/Liter수용액)	수율 (%)
800°C	70	500	11.0	55
900°C	72	830	11.3	61
1,000°C	82	1,540	11.7	72
1,100°C	84	2,870	12.0	75
1,200°C	93	4,750	12.2	85
1,300°C	95	5,970	12.3	91
1,350°C	97	6,650	12.5	94
1,400°C	99이상	7,200	12.7	98
1,450°C	99이상	7,380	12.7	98

* 800°C 이상에서 소성한 폐각원료에 한하여, 117,000Volt의 전기로 전기분해 처리함

* 표에서 나타내는 바와 같이 1,400°C~1,450°C에서 11.5시간을 소성하여 제조된 천연산화칼슘의 원료를 물에 용해했을 때의 경우가 가장 바람직한 조건임

O 소형 전기로에서의 소성조건과 동일한 조건으로 대형 전기로에서 제조한 천연산화칼슘분말을 117,000Volt의 전압으로 전기분해하여 전도도/pH/생산수율 등을 3회 시험한 평균 결과 값이다.

O 수율은 폐각원료 투입량에서 이상적으로 제조할 수 있는 천연산화칼슘의 양과 대비하여 최종 천연산화칼슘이 제조되는 비율이다. (탄화되거나 완전 반 소성되어 폐기되는 소성폐각을 제외한 수치)

[표 7: 각 조건의 활성칼슘의 비교항목 조사]

소성온도	천연산화칼슘의 순도(%)	전도도 (Conductivity, $\mu\text{s}/\text{cm}$)	pH (1g/Liter수용액)	수율 (%)
1,300°C	92	6,500	12.1	90
1,350°C	95	7,150	12.3	93

1,400°C	96	7,200	12.5	97
1,420°C	99.4	7,400	12.7이상	98
1,450°C	99.2	7,380	12.7이상	97

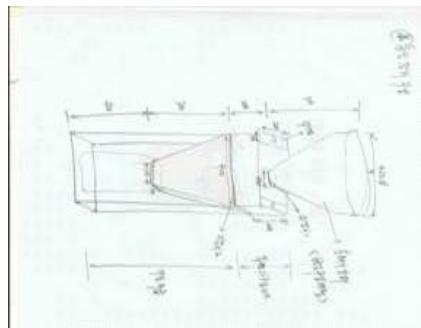
* 1,300°C 이상에서 소성한 패각원료에 한하여, 117,000Volt로 40분간 전기분해 처리함

* 표에서 나타내는 바와 같이 1,420°C에서 10시간 소성하여 제조된 활성칼슘의 원료를 물에 용해했을 때의 경우가 가장 바람직한 조건임

[전기분해 장치 고안]

O 기존의 기계장치가 존재하지 않으므로, 주관기관에서 고안하여 고전압을 견딜 수 있으며 대량으로 생산이 가능한 전기분해 장치를 3차례 고안하여 제작하였고, 처음에는 2kg/1회 용량으로 제작하였으나 현재 평균 8kg/1회 용량의 전기분해 장치를 가동하고 있으며, 연구개발 결과와도 일치하는 성공적인 기계장치 제작이었다.

O 1회 전기분해 가능한 Capa.는 2-10kg으로 고안되어 있다.



<전기분해 장치 제작 제안 설계도면>



<신규로 고안한 전기분해 장치>

마. 용해도 측정

O 액상으로 제조할 경우, 천연산화칼슘 순도 95%이상이 되는 원료만을 사용할 수 있는 제약조건이 있으므로 이 이상의 순도로 제조된 시료만 선택하여 용해도를 측정하였다.

O 용해도가 높은 것은 Ca⁺⁺이온이 용액 속에 많이 함유되는 것을 의미하며 액상의 효과발현에 지대하게 작용하는 핵심요소 중의 하나이다.

[표 8: 선발된 천연산화칼슘 원료함량에 따른 용해도]

천연산화칼슘의 순도(%)	용해도(mg/순수수 1Liter)
95.7	850
97.6	940
98.5	1,030
99.4	1,230

* 1,420°C에서 11.5시간 소성하여 제조된 천연산화칼슘은, 1리터의 물에 1,200ppm 이상이 용해되는 사

실을 시험적으로 검증하였다.

- * 이에, 투명한 상태의 천연산화칼슘 용액(각종 식품에의 액상첨가와 포장두부 충진용 등의 목적)의 제조에는, 1리터의 순수수에 1.2g의 천연산화칼슘 분말을 용해한 용액으로 최종 확정하였다.
- * 천연산화칼슘의 경우, 순도가 95%이상의 제품만이 식품첨가물로 사용이 허용되기에, 그 이하의 순도의 소재들은 정식으로 사용하는데 큰 제한이 있다.
- * 전압처리의 차이에 따른 칼슘함량 및 분석항목 값의 변동은 특별한 수치 차이를 보이지 않았다.
- * 미세한 Ca입자가 Filtering을 할 때는 발견되지 않으나, 액상제조 후 용기에 담아 두고 일정시간이 경과하면 미세 Ca입자들끼리 혹은 물속의 일정성분과 반응하여 결합된 부유물이나 침전물(거의 CaCO_3 혹은 Ca(OH)_2 형태임)이 발생하는 문제점은, 용액제조 시 정제수의 온도를 25°C로 일정하게 유지하고, 천연산화칼슘분말과 정제수를 100rpm의 교반기로 30분간 교반한 후 4시간 후부터 규조토 필터기 1차 통과 후 0.45μm 필터링망이 장착된 신규 도입 필터기로 액상을 제조하는 공법으로 완벽하게 해결하였다.

[표 9: 타사 소성칼슘과의 용해도 비교]

천연산화칼슘의 순도(%)	용해도(mg/순수수 1Liter)
92.2(국내산 패각 천연산화칼슘)	580
96.5(미국산 패각 천연산화칼슘)	860
98.5(일본 Surfcerca사의 패각(가리비)천연산화칼슘)	920
99.4(주관기관의 천연산화칼슘, 1,420°C 소성)	1,230
99.2(주관기관의 천연산화칼슘, 1,450°C 소성)	1,030

* 1,420°C에서 11.5시간을 소성하여 제조된 천연산화칼슘이 용해도가 가장 높았다.

* 이에, 투명한 상태의 식품원료 추출용 천연산화칼슘 용액의 제조에는, 1리터의 순수수에 1.2g의 활성칼슘 분말을 용해하여 3차례 Filtering한 용액으로 확정하였다.

바. 타사의 천연폐각 소성칼슘과의 항목 비교실험(pH/CD/ORP 등 비교)

[표 10: 일본산 이온화칼슘 용액 및 천연산화칼슘 희석액의 pH/CD/ORP 등]

[천연산화칼슘과의 항목비교]					
O 시료 및 시험방법 :					
액상 천연산화칼슘(분말 HAC 0.1%용액)과 일본산 칼슘용액의 pH/CD/ORP 측정					
시료	항목	pH	CD(전도도)	ORP(m Volt)	비교
일본제품	12.08	4.48 mS/cm	28	Sample 원액(용액상태)	
일본제품	12.22	5.87 mS/cm	-219	일본 이온화칼슘 분말(1g/1L)용해	
천연산화칼슘 용액	12.82	7.40 mS/cm	-612	천연산화칼슘 Powder(1g/1L) 용해	
10배액	11.78	1.21 mS/cm	227	원액을 10배로 희석	
50배액	10.85	265.2 $\mu\text{s}/\text{cm}$	689	원액을 50배로 희석	
100배액	10.73	147.6 $\mu\text{s}/\text{cm}$	890	원액을 100배로 희석	

500배 액	9.45	18.7 $\mu\text{s}/\text{cm}$	1,487	원 액을 500배로 희석
1000배 액	8.52	12.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$	1,765	원 액을 1,000배로 희석
정제수	7.00	5.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$	2,420	RO정수기에서 제조한 물

* 일본산 수입제품 등은 수치상의 차이 외에도 분말 및 액상의 맛에 관련하여서도 주관기관의 천연산화칼슘과는 많은 차이가 있다.
(입 끝에 닿는 맛에서 톡 쏘는 맛이 나지 않고 환원정도(액상의 막 형성)도 느림)

[표 11: 천연산화칼슘과 일본 천연 가리비칼슘과 투여량에 따른 pH/전도도 비교실험]

1	정제수	pH	7.12	
		전도도	3.05 μs	
			일본 소성칼슘	천연산화칼슘
			(천연산화칼슘 98.5%이상)	(천연산화칼슘 99.0%이상)
2	천연산화칼슘1g/정제수L	pH	11.61	12.71
		전도도 (ms/cm)	2.65	8.24
3	천연산화칼슘2g/정제수L	pH	11.98	12.82
		전도도 (ms/cm)	5.28	9.52
4	천연산화칼슘3g/정제수L	pH	12.11	12.83
		전도도 (ms/cm)	7.88	9.78
5	천연산화칼슘4g/정제수L	pH	12.15	12.84
		전도도 (ms/cm)	8.76	10.08

[실험 결과]

1. pH: 초기는 큰 차이가 나지 않았으나, 시간경과에 따른 용해도 차이로 인한 pH값 차이가 확대
2. 전도도: 작은 양을 투여할 때는 차이가 많이 나나, 첨가량이 증가할수록 차이가 축소

[표 12: 천연산화칼슘 용액의 온도별 pH변화]

- 측정방법: 천연산화칼슘 용액의 온도를 올리면서 pH측정		
No	온도(°C)	pH 값
1	20	12.8
2	30	12.7
3	40	12.4
4	50	11.9
5	60	11.7
6	75	11.6

* 연구결과: 온도가 상승하면 pH값은 하강

3. 연구대상 식품류에 있어서의 천연산화칼슘 처리방법 도출

가. 생면/포장두부/튀김어묵에서의 천연산화칼슘 직접 첨가량 및 처리방법

가-1. 생면에서의 천연산화칼슘 처리방법

- Control군, 알콜 5%, 천연산화칼슘 0.1%+알콜 5%, 천연산화칼슘 0.2%+알콜 5%, 천연산화칼슘 0.2% 등 5군을 비교해 보았을 때, 보존기간 향상과 총괄적인 관능적 특성(색, 맛, 향, 전체적 기호도, 강도(씹힘성,/경도/탄력성/이물감))을 비교해 보았을 때, HAC 0.1%+알콜 5% 군의 보존기간은 Control과 알콜 5%는 각각 6일, 14일이었으나 HAC 0.1%+알콜 5%에서 35 일로 Control대비 5.8배, 알콜 5%대비 2.5배 증가하였으며, 저장 7일 후 씹힘성은 64%, 18% 향상되었고 탄력성은 74%, 25% 우수하였으며 총괄 관능평가는 82%, 19% 향상되었다.
- 상기의 양은 생면 제조시의 원료의 양에 대비한 투입량이며, 밀가루 1kg기준으로 (천연산화칼슘분말 1g+알콜 50cc)가 가장 적절한 사용량으로 나타난다.

가-2. 포장두부에서의 천연산화칼슘 처리방법

- Control군, 1Liter의 물에 천연산화칼슘분말을 0.05g/1g/1.5g 각각 첨가한 3군 중 관능적인 거부감 없이 제품의 보존기간 연장효과를 명확하게 나타내면서 가장 경제적인 사용 용량은 1g첨가군이었으며, 대조군의 10°C에서의 저장기간은 7일이었으며 1g첨가군은 9일로 나타나 28.6%의 연장효과를 나타내었으며 6일까지는 대조군의 관능치가 10%정도 높았으나 7일째부터 1g첨가군이 2배 이상 높게 나타났다.
- 천연산화칼슘분말 1g을 1Liter의 순수수에 용해(0.1% 용액)하여, 그 용액을 포장두부 충진 수로 사용하는 것이 가장 바람직한 사용법이다.

가-3. 튀김어묵에서의 천연산화칼슘 처리방법

- Control군, 1kg의 어묵원료에 천연산화칼슘분말을 0.5g/1g/1.5g을 각각 첨가한 3군 중 관능적인 거부감 없이 제품 보존기간 연장효과를 나타내는 사용 용량은 0.5g첨가군이었으며 유통 할 수 있는 허용 총균수 범위의 저장기간은 대조군은 14일 0.5g첨가군은 18일로 나타나 저장 기간이 28.6% 향상됨을 알 수 있었다.
- 1g군과 1.5g군은 경도/부착성/검성/씹힘성 등에서 대조구보다 낮은 평가를 받았으나 응집 성은 향상되었고, 관능적인 면을 고려할 때 0.5g군 적용이 가장 적정한 것으로 분석된다.
- 상기의 현장 실험에서 천연산화칼슘의 투여량이 늘어나면 늘어날수록, 외관상의 색도 등에 는 영향을 거의 주지 않으면서 일반세균 및 효모와 곰팡이의 증식이 크게 억제된다는 결론은 아주 고무적이라 할 수 있다.
- 연구개발에서의 시료는 생선살 90%, 전분 8%, 식염 2% 만을 원료로 한 어묵이었으나, 어묵 제조회사들에서는 원료조성이 많이 다를 수 있으며, 또한 첨가제를 다양으로 사용하므로

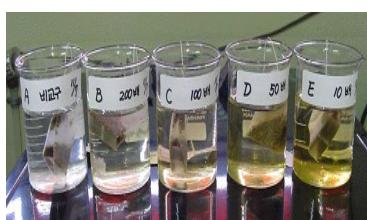
일반적인 어묵 원료조성에 적합한 회사별 천연산화칼슘 응용제품개발이 필요하다.

- 튀김어묵 제조에 사용하고 있는 원료들은 단맛을 내는 사카린나트륨, 조미료로 글루타민산나트륨, 부드러움과 끈기를 주기 위해 인산염, 방부제로 솔빈산, 표백제로 과산화수소, 강화제로 강피로인산나트륨, 산화방지제로 BHA나 BHT, 쟁색료, 쟁향료가 사용되며, 여기에 더해져서 돼지고기(지육, 지방), 냉동감자, 그린빈, 어육액기스, 가쓰오액기스, 소맥전분, 밀가루, 분리대두단백, 소르빈산칼륨, 정제염, 제채염, 정백당, 자일리톨, 글리신조미액, 스위트콘, 각종 야채, L-글루타민산나트륨, 혼합조미료, 대두유, 곤약파우더, 탄산칼슘, DHA칼슘분말, 해조칼슘, 글루코노델타락톤, 인산염, 찹쌀가루 등이 원료로 각각 사용되어지고 있다.

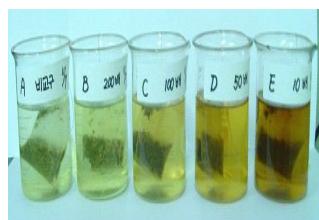
나. 양파/포도/녹차에서의 추출을 위한 천연산화칼슘 농도 및 처리방법

나-1. 녹차 추출 예비시험

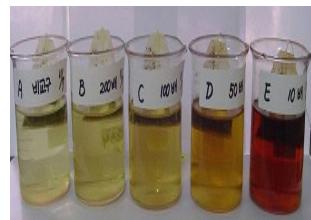
- 실험개요 : (주)동서의 현미녹차 티백을 비교군과 천연산화칼슘액상(0.1% 천연산화칼슘분말 용액)으로 10배액/50배액/100배액/200배액으로 희석한 시험군을 시간경과에 따른 추출 정도/기기 측정과 색상 변화와 맛에 대한 관능검사를 실시하였다.
- 물의 온도는 따뜻한 물로 할 경우, 각 군의 차이를 정확하게 파악하는 것이 어렵기에 12°C 온도의 물로 시험하였다.
- 시험 결과 : 천연산화칼슘액상을 50~100배로 할 때, 추출력이 아주 향상되며 색상은 100% 이상 진해지면서 관능적인 맛도 훨씬 우수함을 측정할 수 있었다.



<실험시작 후 5분 경과>



<실험시작 후 1시간 경과>



<실험시작 후 2시간 경과>

나-2. 마늘 추출 예비시험

- 실험개요 : 시중 마트에서 구매한 간 마늘 각각 135g과 물 1,000ml을 비교군과 천연산화칼슘액상(0.1% 천연산화칼슘분말 용액)으로 50배액으로 희석한 시험군을 시험용기에서 전체 중량의 20%가 될 때까지 약한 화력에서 끓인 후 추출 정도/기기 측정과 색상 변화와 맛에 대한 관능검사를 실시하였다.
- 시험 결과 : 천연산화칼슘액상을 적정량(사용용도에 따라 50배~100배정도) 첨가하여 마늘진액 추출 시 마늘 특유의 매운 맛과 냄새를 없애고 훨씬 부드럽고 깊은 맛을

낼 수 있었다.

- 식재료와 약재 등이나 이와 유사한 진액 추출 시 천연산화칼슘액을 적정량 첨가할 경우, 내용물의 추출량이 17.9% 증대되고 맛이 향상됨을 알 수 있었다.

	A (대조구)	B (처리구)	비고
농도	14%	16.5%	농도측정은 Hand Refractor Meter 사용
냄새	마늘 특유의 진한 냄새가 남	마늘냄새 거의 제거됨	관능검사
맛	마늘의 매운 맛	부드럽고 깊은 맛	관능검사
색상	-	A보다 조금 짙음	관능검사



<마늘 추출시험 사진>

나-3. 대추액 추출 예비시험

- 실험개요 : 시중 마트에서 구매한 갈릴리 유통(주)의 국내산 대추 각각 50g과 물 1,000ml 을 비교군과 천연산화칼슘액상(0.1% 천연산화칼슘분말 용액)으로 50배액으로 희석한 시험군을 시험용기에서 전체 중량의 20%가 될 때까지 약한 화력에서 끓인 후 농도/냄새/맛/색상 등을 비교하고 추출 정도를 기기 측정을 통하여 비교 실시하였다.
- 시험 결과 : 천연산화칼슘액상을 적정량(사용용도에 따라 50배-100배정도) 첨가하여 대추액 추출 시 진하면서 훨씬 부드럽고 깊은 맛을 낼 수 있다.
- 식재료와 약재 등이나 이와 유사한 진액 추출 시 천연산화칼슘액을 적정량 첨가할 경우, 내용물의 추출량이 54.7% 증대되고 맛이 향상됨을 알 수 있었다.
- 고유의 향을 보존함에 중점을 둘 경우, 첨가량을 용도에 맞게 적절하게 조절할 필요가 있을 것이다.

	A (대조구)	B (처리구)	비고
농도	4.2%	6.5%	농도측정: Refractor Meter
냄새	대추 고유냄새가 진하게 남	대추 고유냄새 일부 제거됨	관능검사
맛	-	A보다 부드럽고 깊은 맛	관능검사
색상	-	A보다 조금 짙음	관능검사

<추출액 농도(색상) 비교>



나-4. 예비시험 결과 및 처리농도 제시

- 예비시험에서 적용한 원료들의 경우, 천연산화칼슘액상을 10~100배액으로 첨가하여 추출할 대상물질을 추출할 때, 동일한 조건하에서 추출농도가 15~100% 향상될 것이며 관능적으로 평가할 때도 우수한 요소가 대다수이므로, 추출원료에 함유된 유기물의 함유량과 소비자의 기호에 가장 적합한 관능적인 요인을 충족하기 위하여 액상기준으로 할 때는 10~100배액 즉 물 양의 1.0~10.0%의 천연산화칼슘액상 투입범위의 농도에서 추출하는 것이 가장 바람직할 것이다.
- 천연산화칼슘의 농도는 양파/포도/녹차 각 시료별로 비교군을 포함하여 5개의 군(분말 기준 0, 15ppm, 50ppm, 85ppm, 100ppm)으로 추출에 대한 수율측정을 선행한 후 상세한 분석시험을 수행하였다.

다. 양파 등 과채류 세척과 고추장 첨가에서의 천연산화칼슘 처리농도 및 효과

다-1. 천연산화칼슘 처리에 의한 고구마의 저장성 연장 효과

- NaOH, CaOH₂ 처리, 무처리구, 중류수 처리구와 천연산화칼슘 3개 농도구(0.06%, 0.12%, 0.18%)를 대상으로 1분간 침지처리한 후 10°C, 25°C에서 저장 중 고구마의 이화학적 특성을 조사하였다.
- 각 처리구간 중량감소율의 차이는 매우 적었으며, 곰팡이는 저장초기(9일까지)에는 천연산화칼슘 처리구는 검출되지 않았으며 저장기간이 지남에 따라 다른 실험구에 비하여 10¹ 적게 검출되었다.
- 전반적인 관능적 기호도는 천연산화칼슘 처리구가 타 처리구 비하여 높게 유지되었으며, 24일후 0.12% 천연산화칼슘 처리구가 6.67로 무처리구, CaOH₂ 처리구 등의 5.00보다 30%이상 높았다.

다-2. 천연산화칼슘 처리가 양상추, 감자, 사과, 양파의 저장성에 미치는 영향

- 양상추 : 천연산화칼슘 처리 후 10°C 저장 중 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화는 30시간까지 2 % 처리구가 가장 적었다.
- 양파 : 천연산화칼슘을 0.5% 처리했을 때 이산화탄소 및 산소의 농도변화가 타 처리구에 비하여 매우 적게 나타났으며, 저장기간 중 미생물 변화는 천연산화칼슘 1 %이상의 처리가 양파의 세균억제에 효과적인 것으로 나타났다.
- 사과 : 천연산화칼슘 처리 후 20°C 저장 중 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도 변화는 천연산화칼슘 2% 처리구에서 이산화탄소 증가량이 가장 적었으며 에틸렌 농도변화는 대조구를 제외한 모든 처리구에서 저장 70시간 이후 급격히 증가하였고, 천연산화칼슘 처리에 따른 미생물 억제효과는 유의차가 인정될 정도는 아니었

다.

- O 감자 : 천연산화칼슘 처리 후 20°C 저장 중 감자의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화는 1.5% 처리구에서 가장 낮았다.

다-3. 천연산화칼슘 처리에 따른 저장 중 고추장의 품질특성

- O 고추장의 Hunter Color Value(ΔE)는 천연산화칼슘을 2%, 1.5% 농도 혼입처리구가 7일후부터 저장기간에 따라 타 처리구에 비해 50% 이상 높게 나타났다.
- O 저장기간에 따라 모든 처리구의 총균수 및 효모는 증가하였으나 처리구간의 총균수 차이는 없었으며 효모·곰팡이의 경우는 천연산화칼슘 혼입처리구가 전반적으로 낮게 나타났다.
- O 1.2% 농도 이상의 천연산화칼슘 처리가 고추장의 유통 중 가스 생성을 유발하는 곰팡이 및 내염성 효모에 대하여 미생물 억제 효과가 있는 것으로 판단된다.

라. 천연산화칼슘 사용에 따른 경제성 검토

- O 생면/포장두부/튀김어묵에서의 적정 처리농도에 따른 경제적 이익은 맛 향상, 유통기간 증대, 반품 감소 등 여러 가지의 요인이 복합적으로 발생할 수 있다.
- 화학적 방부제를 제외하고, 상기 3품목에 현재 사용하고 있는 천연물 유래의 제품도 [(알콜+자동추출액), (키토산+자동추출액), 천연 아스코르빈산 유래제품] 등 소수의 제제가 개발되어 있으나 식품 맛의 변질과 인체에의 부작용 우려 등 많은 문제점을 가지고 있다.
 - 가격적인 측면에서도 타 제품들의 침가량은 식품원료 양의 2-3%첨가를 권장하고 있기에(1Liter당 6,000원 정도), 예를 들어 생면제품 1kg에 30cc(*6원=18원)의 추가비용이 발생한다.
 - 이에 반해, 아주 안전하게 사용할 수 있으며 인체에 반드시 필요한 필수미네랄의 하나이기도 한 천연산화칼슘(1kg에 20,000원 예정)는 생면제품 1kg에 1g(*20원=20원)의 추가비용이 발생하지만, 맛과 투여효과(저장 및 유통기간 증대로 인한 경제적 이익)와 체내 칼슘보강 효과 등을 직접 비교해 보면, 천연산화칼슘이 월등한 경쟁력을 보유하고 있다고 할 수 있다.
- O 양파/포도/녹차에서의 적정 처리농도에 따른 경제적 이익은 맛 향상, 유통기간 증대, 반품 감소 등 여러 가지의 요인이 복합적으로 발생할 수 있으나, 연구결과 양파의 경우 천연산화칼슘분말을 25ppm, 포도즙의 경우 70ppm, 녹차의 경우 12.5ppm의 농도가 가장 적정한 농도인 정도로 소량 침가이고 제조시간이 단축되는 부가적인 이익도 주어지기에 원가상승의 여지는 아주 작다.

- 예로 양파 1톤에서 즙을 낼 때의 천연산화칼슘분말은 0.025kg이 소요되므로, 천연산화칼슘 1kg의 구입단가가 20,000원일 때 양파 1톤에의 가공단가는 500원에 불과하다.
- O 양파 등 과채류와 고추장에서의 저장성 증대 목적으로 사용할 때 0.5%-1.2%를 첨가할 때 직접적인 효과를 나타내기에, 기준의 처리방법인 NaOH나 CaOH₂ 등 화학물질로의 처리비용보다는 더 발생할 수 있으나, 친환경적인 천연물로 화학물질을 대체할 수 있다 는 Merit를 고려할 때 추가비용 지출에 대한 가치는 충분하다고 할 수 있다.
- 고추장에 대한 처리는 관능적인 문제점은 있으나 이미와 이취를 좀 더 해소할 수 있는 추가 기술개발이 수행된다면 더욱 유용하게 이용되어질 수 있다.
- 특히, 과채류의 장기저장보다는 빠른 시간 안에 소비되는 과채류를 중심으로 세척수로 사용할 때는 0.12% 농도 전후에서 양상추, 양파, 사과, 고구마 등에 잔류하는 위해미생물을 억제하는 효과가 충분히 인정되므로, 소비자들이 직접 사용하는 세척수로 사용되어지는 것은 아주 바람직할 것이다.

제 2 절 천연산화칼슘(HAC)의 두부, 면류, 어묵제품 유통 기한 증대 효과

1. 재료 및 방법

가. 천연산화칼슘의 미생물 생육 저해효과

(1) 실험재료

본 실험에 사용된 천연산화칼슘(HAC, High activated calcium)은 에코바이오텍(주)에서 공급받아 사용하였다.

(2) 사용균주 및 배지

천연산화칼슘의 항균성 실험을 위해 *Listeria monocytogenes* KCTC 3569, *Staphylococcus aureus* KCTC 1621, 토양에서 분리한 *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus* KCTC 1013의 Gram 양성균 4종과 *Salmonella typhimurium* KCTC 2514, *Escherichia coli* O157:H7 ATCC 43895의 Gram 음성균 2종을 사용하였다. 배지는 BHIA(Brain Heart Infusion Agar, Difco Laboratories, Detroit, MI, USA)와 TSA(Tryptic Soy Agar, Difco Laboratories, Detroit, MI, USA)를 사용하였으며 각 균주는 최적 성장조건 및 배지에서 배양한 후 실험에 사용하였다(Table 1).

Table 1. The growth conditions of various strains

	Strains	Media	Temp.(°C)
Gram(+)	<i>Listeria monocytogene</i> KCTC 3569	BHIA	37°C
	<i>Staphylococcus aureus</i> KCTC 1621	TSA	37°C
	<i>Bacillus subtilis</i>	TSA	30°C
	<i>Bacillus cereus</i> KCTC 1013	TSA	30°C
Gram(-)	<i>Salmonella typhimurium</i> KCTC 2514	TSA	37°C
	<i>Escherichia coli</i> O157:H7 ATCC 43895	TSA	37°C

(3) 최소성장억제농도(MIC) 측정

천연산화칼슘함량을 0.05, 0.1, 0.15, 0.2% 첨가한 TSA와 BHIA에 적정온도에서 24시간 배양한 균주를 접종하여 각각 37°C와 30°C에서 72시간 배양하여 colony형성을 관찰하였으며 colony가 생성되지 않는 농도를 최소성장억제농도(MIC)로 하였다.

(4) 농도별 성장 저해 효과

농도별 성장 저해 효과는 천연산화칼슘을 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2% 첨가한 TSB 와 BHI 배지를 사용하여 24시간 배양한 균주를 10^5 CFU/mL 또는 10^2 CFU/mL의 농도로 접종하여 적합한 배양조건에서 24시간 배양하면서 12시간 간격으로 생균수를 측정하였다.

(5) 살균소독력 평가

살균소독제의 유효성 평가는 AOAC(1) 시험방법으로 측정하였다. 시험용액은 0.1, 0.2% 천연산화칼슘용액을 사용하였고, 균주는 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538과 *Escherichia coli* ATCC 10536이 사용되었다.

나. 천연산화칼슘 첨가가 식품(면류, 두부, 어묵)의 저장성에 미치는 영향

(1) 시료 제조 및 저장

(가) 생면의 제조 및 저장

생면을 제조하기 위한 제면용 중력 1등급 밀가루(CJ, Seoul, Korea)와 식염(천일염, 소금사랑)은 시중에서 구입하여 사용하였다. 주정처리는 알코올 함량 95%인 밸효주정(Korea Ethanol Supplies Company, Seoul, Korea)을 사용하였다. 생면은 Table 2와 같은 배합비율로 제조하여 반죽한 후 반죽을 비닐 백에 넣어 상온에서 1시간 동안 숙성시켰다. 완성된 반죽은 제면기(YW874AS, YAMATO Mfg. Co. LTD., Kagawa, Japan)를 사용하여 5단계의 롤러를 통과시켜 약 3 mm 두께의 면대를 형성하고 두께 3 mm의 면가닥을 뽑아 시료로 사용하였다. 제조된 생면은 80 g 단위로 PP소재의 tray($11 \times 14 \times 5$ cm)에 담아 NY/PE 포장재에 넣어 heat sealing 하여 10°C 의 온도에서 저장하였다.

Table 2. Formula for the manufacturing of noodles containing HAC

Treatments	wheat flour(g)	HAC(g)	fermented alcohol(mL)	salt(g)	water(mL)
Control	2,000	-	-	80	800
Alcohol 5%	2,000	-	40	80	800
HAC 0.1%, Alcohol 5%	2,000	2.8	40	80	800
HAC 0.2%, Alcohol 5%	2,000	5.6	40	80	800
HAC 0.2%	2,000	5.6	-	80	800

(나) 두부의 제조 및 저장

$9 \times 10 \times 5$ cm의 크기의 성형 직후의 두부를 $13 \times 17 \times 5$ cm의 plastic tray용기에 넣

고 증류수, 0.05% 천연산화칼슘 용액, 0.1% 천연산화칼슘 용액, 0.15% 천연산화칼슘 용액을 침지수로 채워 PE film으로 heat sealing하여 10°C에서 9일간 저장하였다.

(다) 어묵의 제조 및 저장

어묵은 생선살 90%, 전분 8%, 식염 2%의 fish paste에 천연산화칼슘을 0.05, 0.10, 0.15%가 되도록 첨가하여 혼합하고 약 80 g을 취하여 길이 12 cm, 직경 3 cm로 성형하여 160°C의 기름에서 1분 45초간 튀겨 제조하였다. 제조된 어묵은 PE 포장재에 넣어 heat sealing하여 10°C의 온도에서 저장하였다.

(2) 식품(면류, 두부, 어묵)의 저장기간에 따른 품질특성 측정

(가) pH 및 탁도 측정

생면 및 어묵 시료는 10 g을 멸균 생리식염수 90 mL에 혼합 분쇄한 후 filter 한 여액의 pH를 pH meter(720 A, Orion Research Inc., Boston, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 두부 침지수의 pH는 pH meter (720 A, Orion Research Inc., Boston, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 두부 침지수의 탁도는 침지액을 여과지(Whatman paper No.2)를 이용하여 여과하여 UV spectrophotometer (DU650 spectrophotometer, Beckman, Fullerton, CA, USA)로 600 nm에서 측정하였다.

(나) 색도 측정

생면, 두부 및 어묵의 표면색도는 색차계(Color QUEST II, Hunter Associates Laboratory Inc., Cambridge, MA, USA)를 이용하여 명도(L, lightness), 적색도(a, redness/greenness), 황색도(b, yellowness/blueness)로 나타내었다. 이 때 표준 백색판의 L, a, b값은 100, 0, 0 이었다.

(다) 조직감 측정

Texture는 texture analyzer(TA.XTplus, Stable Micro Systems Ltd., England)로 견고성(hardness), 응집성(cohesiveness), 부착성(adhesiveness), 탄성(springiness), 검성(gumminess), 씹힘성(chewiness), 부서짐성(brittleness)을 5회 측정하여 평균값으로 나타내었다. 생면은 3분간 조리하고 냉각한 조리면의 한가닥을 platform에 올려놓은 다음 직경 2 cm의 원형 probe를 사용하여 측정하였다. 두부는 중심부를 일정한 크기($1.5 \times 1.5 \times 1.5$ cm)로 절단하여 측정하였다. 어묵은 1 cm의 두께로 잘라 platform에 올려놓은 다음 직경 2 cm의 원형 probe를 사용하여 측정하였

다. 측정조건은 test type; mastication, table speed; 60 mm/min, adaptor type; 20 mm circle으로 setting하였다.

(라) 저장 중 총균수의 변화

생면, 두부 및 어묵 시료를 각각 10 g과 멸균된 생리식염수(0.85% NaCl, w/v) 90 mL를 여과지가 달린 무균백에 넣었다. 이 무균백을 stomacher(400 Circulator, Seward Ltd., West Sussex, England)를 사용하여 230~260 rpm으로 1분~1분 30초 간 균질화하여 여과지를 통과한 액을 미생물 시험을 위한 시험액으로 사용하였다. 시험액 1 mL를 10배 단계로 적절하게 희석하여 호기성 생균수는 plate count agar(Difco Laboratories, Detroit, MI, USA) 배지에 각각의 희석액 100 µL를 접종하고 37°C에서 2일간 배양하여 형성된 colony를 계수하였다. 같은 방법으로 효모와 곰팡이는 YM agar(Difco Laboratories, Detroit, MI, USA)로 25°C에서 2~5일간 배양한 후 형성된 colony를 계수하였다. 미생물 수는 log CFU(colony forming unit)/g로 나타내었다.

(마) 유지의 산화 측정

어묵의 TBA가는 Witte 등(2)의 방법에 따라 측정하였다. 시료 10 g에 20% trichloroacetic acid(in 2 M phosphoric acid) 25 mL를 가하여 homogenizer(T25 basic Ultra-turrax homogenizer, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany)를 이용하여 14000 rpm에서 5분간 균질화한 후, 종류수를 가하여 50 mL로 정용한 다음 Whatman No. 1 여과지를 이용하여 여과하였다. 여액 5 mL에 5 mM 2-thiobarbituric acid(TBA) 용액 5 mL를 가하여 혼합한 후 암소에서 15시간 방치한 다음, 분광광도계(DU650 spectrophotometer, Beckman, Fulletron, CA, USA)를 이용하여 530 nm에서 흡광도를 측정하였다.

(바) 관능검사

천연산화칼슘을 첨가하여 저장한 생면과 어묵의 관능검사는 색, 맛, 향 및 전체적 기호도를 평가하였으며, 씹힘성, 경도, 탄력성 및 이물감은 강도로 평가하였다. 천연산화칼슘을 혼합한 침지수에 저장한 두부는 색, 맛, 향 및 전체적 기호도를 평가하였으며 씹힘성, 경도, 이물감 및 침지수의 정도는 강도로 평가하였다. 시료의 유통기한 특성에 맞추어 생면은 3~4일 간격으로, 두부는 1일, 어묵은 2~3일 간격으로 샘플을 채취하여 관능검사를 실시하였다. 기호도는 9점 척도법(매우 좋다9점),

좋다(7점), 보통이다(5점), 싫다(3점), 매우 싫다(1점))으로 평가하였으며, 강도는 아주 강하다(9점), 강하다(8점), 보통 강하다(7점), 약간 강하다(6점), 강하지도 약하지도 않다(5점), 약간 약하다(4점), 보통 약하다(3점), 아주 약하다(2점), 전혀 없다(1점)의 9점 scale법으로 평가하였다. 관능검사요원은 10명을 선발하여 훈련하였으며 관능검사의 오류를 제거하기 위해서 시료의 순서는 무작위로 정하였다.

(3) 통계 분석

자료의 통계처리는 SAS program(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)을 이용하였다. ANOVA 검정과 Duncan's multiple range test 방법을 이용하여 실험군의 평균 간에 유의수준 $p<0.05$ 에서 유의성을 검정하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 천연산화칼슘의 미생물 생육 저해효과

(1) 천연산화칼슘의 최소성장억제 농도

천연산화칼슘을 0.05, 0.1, 0.15, 0.2%의 농도로 물에 용해시켜 각 농도별 천연산화칼슘의 병원성 미생물에 대한 항균효과를 조사하여 Table 3에 나타내었다. 본 실험에서 사용된 천연산화칼슘은 0.2% 이상의 농도에서는 용해성이 낮아져 실험에 사용할 수 없으므로 0.05~0.2%까지 농도를 정하였다. *L. monocytogenes*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *B. cereus*, *S. typhimurium* 및 *E. coli* O157:H7의 균주 중 천연산화칼슘의 항균활성이 가장 크게 나타난 균주는 *B. subtilis*로 천연산화칼슘0.1%의 농도에서 성장을 보이지 않았다. *L. monocytogenes*는 0.2%의 농도 처리된 배지에서 성장이 나타나지 않았다. *S. aureus*, *B. cereus*, *S. typhimurium*, *E. coli* O157:H7은 천연산화칼슘0.2%의 농도에서도 균의 성장이 관찰되며 천연산화칼슘이 성장을 억제하지 못하는 것으로 나타났다.

Table 3. Minimum inhibitory concentration of HAC against various pathogens

strains	concentration of HAC(%)			
	0.05	0.1	0.15	0.2
<i>Listeria monocytogenes</i> KCTC 3569	+ ¹⁾	+	+	- ²⁾
<i>Staphylococcus aureus</i> KCTC 1621	+	+	+	+
<i>Bacillus subtilis</i>	+	-	-	-
<i>Bacillus cereus</i> KCTC 1013	+	+	+	+
<i>Salmonella typhimurium</i> KCTC 2514	+	+	+	+
<i>Escherichia coli</i> O157:H7 ATCC 43895	+	+	+	+

¹⁾growth, ²⁾no growth

(2) 천연산화칼슘의 농도별 생육 저해 효과

천연산화칼슘이 *L. monocytogenes*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *B. cereus*, *S. typhimurium*, *E. coli* O157:H7에 대한 항균효과를 알아보고자 각 균주를 0-0.2%의 천연산화칼슘이 포함된 배지에 초기균수를 10^5 CFU/mL가 되도록 접종한 후 12시간 간격으로 미생물의 생육추이를 관찰하였다(Table 4). 그 결과 *S. aureus*, *B. cereus*, *S. typhimurium*, *E. coli* O157:H7은 천연산화칼슘0.2%의 농도에서도 대조구와 유사한 결과를 나타내며 생육 저해 효과를 보이지 않았다. 천연산화칼슘0.2% 첨가구에서 *L. monocytogenes*는 배양 24시간 후 4.74 ± 0.03 log No. CFU/mL으로 대조구에 비해 약 5 log cycle의 감소 효과를 보였고 *B. subtilis*는 약 1 log cycle의 감소 현상을 보이며 이 균주에 대해서는 중식 억제 효과가 있는 것으로 나타났다.

각 균주의 초기균수를 낮추어 10^2 CFU/mL가 되도록 접종한 후 천연산화칼슘이 농도별로 포함된 배지에서 배양하며 12시간 간격으로 미생물의 생육추이를 관찰하였다(Table 5). *B. cereus*, *S. typhimurium*, *E. coli* O157:H7은 배양 12시간 후 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 각 균주의 생육이 서서히 진행되었으나 배양 24시간 후에는 대조구와 큰 차이를 보이지 않으며 뚜렷한 중식 억제효과가 나타나지 않았다. *S. aureus*는 1 log cycle, *B. subtilis*는 3 log cycle의 감소효과를 보였고 *L. monocytogenes*에 대해서는 6 log cycle의 가장 높은 항균활성을 나타내었다.

Table 4. Growth of various pathogens(initial population = 10^5 CFU/mL) containing various concentrations of HAC

(log No. CFU/mL)

strains	concentration of HAC (%)	Incubation time (hr)		
		0	12	24
<i>Listeria</i> <i>monocytogene</i>	0	$5.32 \pm 0.01^{1)}$	8.48 ± 0.11	9.39 ± 0.05
	0.05	5.36 ± 0.01	8.62 ± 0.20	9.49 ± 0.02
	0.1	5.34 ± 0.02	7.74 ± 0.11	9.37 ± 0.01
	0.15	5.48 ± 0.01	6.94 ± 0.07	9.43 ± 0.02
	0.2	5.17 ± 0.22	4.95 ± 0.32	4.74 ± 0.03
<i>Staphylococcus</i> <i>aureus</i>	0	5.00 ± 0.01	8.50 ± 0.17	9.32 ± 0.07
	0.05	5.08 ± 0.01	8.70 ± 0.08	9.30 ± 0.09
	0.1	5.00 ± 0.08	8.38 ± 0.01	9.12 ± 0.03
	0.15	5.18 ± 0.04	7.31 ± 0.44	8.99 ± 0.09
	0.2	4.87 ± 0.03	7.17 ± 0.24	9.17 ± 0.05
<i>Bacillus subtilis</i>	0	5.24 ± 0.18	7.06 ± 0.10	7.52 ± 0.06
	0.05	5.44 ± 0.03	6.81 ± 0.08	7.25 ± 0.07

	0.1	5.42±0.05	6.69±0.09	6.92±0.08
	0.15	5.29±0.23	6.63±0.06	6.68±0.07
	0.2	5.48±0.01	6.45±0.01	6.52±0.12
<i>Bacillus cereus</i> KCTC 1013	0	5.04±0.03	8.05±0.05	7.04±0.11
	0.05	5.09±0.01	8.21±0.03	8.06±0.09
	0.1	5.11±0.05	8.14±0.02	8.01±0.09
	0.15	5.17±0.12	8.04±0.05	7.88±0.06
	0.2	5.08±0.01	7.66±0.08	7.79±0.03
	0	5.04±0.06	8.74±0.01	9.06±0.02
<i>Salmonella</i> <i>typhimurium</i> KCTC 2514	0.05	4.93±0.04	8.91±0.01	9.15±0.01
	0.1	4.91±0.19	8.74±0.26	9.14±0.01
	0.15	4.98±0.03	8.99±0.01	9.09±0.03
	0.2	5.02±0.03	8.80±0.03	8.91±0.21
	0	5.33±0.04	9.08±0.07	9.01±0.05
	0.05	5.11±0.05	9.15±0.01	9.09±0.12
<i>Escherichia coli</i> O157:H7 ATCC 43895	0.1	5.21±0.07	9.11±0.09	9.18±0.07
	0.15	5.17±0.07	8.72±0.24	9.01±0.07
	0.2	5.18±0.06	8.93±0.06	9.01±0.04

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

Table 5. Growth of various pathogens(initial population = 10²CFU/mL) containing various concentrations of HAC

(log No. CFU/mL)

strains	concentration of HAC (%)	Incubation time (hr)		
		0	12	24
<i>Listeria</i> <i>monocytogene</i> KCTC 3569	0	2.44±0.03 ¹⁾	6.45±0.05	9.52±0.08
	0.05	2.35±0.01	6.11±0.01	8.10±0.14
	0.1	2.51±0.09	4.10±0.02	6.71±0.05
	0.15	2.32±0.06	3.84±0.07	6.43±0.06
	0.2	2.41±0.04	3.03±0.01	3.81±0.07
	0	1.74±0.06	5.85±0.01	9.14±0.04
<i>Staphylococcus</i> <i>aureus</i> KCTC 1621	0.05	1.60±0.01	5.92±0.11	9.14±0.01
	0.1	1.89±0.16	5.39±0.04	9.12±0.06
	0.15	1.78±0.01	4.52±0.45	8.94±0.20
	0.2	1.89±0.41	3.57±0.11	8.09±0.24
<i>Bacillus subtilis</i>	0	2.00±0.06	4.99±0.13	6.33±0.14
	0.05	2.11±0.01	4.75±0.63	6.43±0.19
	0.1	2.62±0.24	4.50±0.38	6.32±0.01
	0.15	2.00±0.01	4.17±0.24	6.13±0.01

	0.2	2.22±0.06	3.24±0.28	3.14±0.14
	0	2.18±0.14	6.95±0.05	8.17±0.08
<i>Bacillus cereus</i> KCTC 1013	0.05	2.10±0.14	6.94±0.05	8.24±0.06
	0.1	2.00±0.01	6.80±0.12	8.18±0.04
	0.15	2.26±0.08	6.33±0.04	8.10±0.11
	0.2	2.04±0.01	5.43±0.09	7.98±0.07
	0	2.04±0.06	8.77±0.01	8.90±0.11
<i>Salmonella</i> <i>typhimurium</i> KCTC 2514	0.05	1.95±0.07	8.79±0.02	9.14±0.07
	0.1	1.93±0.04	8.89±0.07	9.11±0.04
	0.15	1.95±0.01	9.00±0.05	9.06±0.01
	0.2	2.06±0.08	8.80±0.05	8.91±0.07
	0	2.51±0.11	9.07±0.23	9.29±0.12
<i>Escherichia coli</i> O157:H7 ATCC 43895	0.05	2.52±0.01	9.10±0.02	9.25±0.10
	0.1	2.47±0.21	9.33±0.01	9.17±0.05
	0.15	2.43±0.01	9.21±0.09	9.15±0.03
	0.2	2.46±0.15	8.88±0.07	8.98±0.03

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

(3) *Staphylococcus aureus*와 *Escherichia coli*의 살균 소독제 처리 효과

식품접촉표면살균제는 *S. aureus*와 *E. coli*의 2종의 표준 미생물에 대한 5 log의 살균효과(99.999%)를 가진 화학제제로 규정하고 있다. 미생물 억제를 통한 식중독 예방을 위해 0.1%와 0.2%의 천연산화칼슘용액으로 *S. aureus*와 *E. coli*의 살균소독력을 평가하였다(Table 6). *E. coli*는 분변오염의 지표세균으로 발견 시 수인성 병원균이 존재 가능하다고 판단한다(3). *E. coli*에 대한 천연산화칼슘의 살균소독력 평가 결과 8 log CFU/g 이상의 감소효과를 보이며 살균제로서의 효력이 있는 것으로 나타났다. 그러나 *S. aureus*는 3.71-4.10 log CFU/g의 감소율을 보이며 식품접촉표면살균제로서의 효과는 미비하였다.

Table 6. Efficacy of HAC with *S. aureus* and *E. coli*

concentration of HAC	Reduction (log CFU/g)	
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536
0.1%	3.71±0.10 ¹⁾	>8.00
0.2%	4.10±0.11	>8.00

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

나. 천연산화칼슘 첨가가 식품(면류, 두부, 어묵)의 저장성에 미치는 영향

(1) 천연산화칼슘 첨가가 생면의 저장성에 미치는 영향

(가) 생면의 저장 중 pH 변화

천연산화칼슘(HAC, high activated calcium)과 주정을 첨가하여 제조한 생면의 저장 중 pH의 변화를 측정하였다(Fig. 1). 초기 pH는 대조구와 주정 처리구는 5.9, 6.0, 천연산화칼슘 0.1% 처리구는 8.9, 천연산화칼슘 0.2% 처리구는 10.4, 10.2로 천연산화칼슘의 첨가량이 증가할수록 pH가 높았으나 저장 기간이 길어질수록 모든 처리구에서 pH가 감소하는 경향을 나타내었다. 대조구는 저장 24일 후 pH가 5.2까지 감소하였고 주정처리구도 5.3까지 낮아졌다. 천연산화칼슘 0.1% 첨가구는 저장 10일 후 pH 9.2로 약간 증가하였다가 다시 서서히 감소하여 저장 42일 후에는 pH 7.9를 나타내었다. 천연산화칼슘 0.2% 첨가구도 pH가 저장 10일째에 증가하였다가 점차 감소하여 저장 42일 후 pH 9.1로 감소하였다. 이는 천연산화칼슘의 pH가 높아서 살균작용에 효과가 있다는 Sawai 등(4)의 보고와 유사한 경향이었다. 주정을 첨가하지 않고 천연산화칼슘만 0.2% 첨가한 실험구가 저장 42일째에 pH가 급격히 감소하는 것으로 보아 주정과 천연산화칼슘을 함께 첨가할 때 저장안정성에 더 큰 기여를 하는 것으로 생각된다.

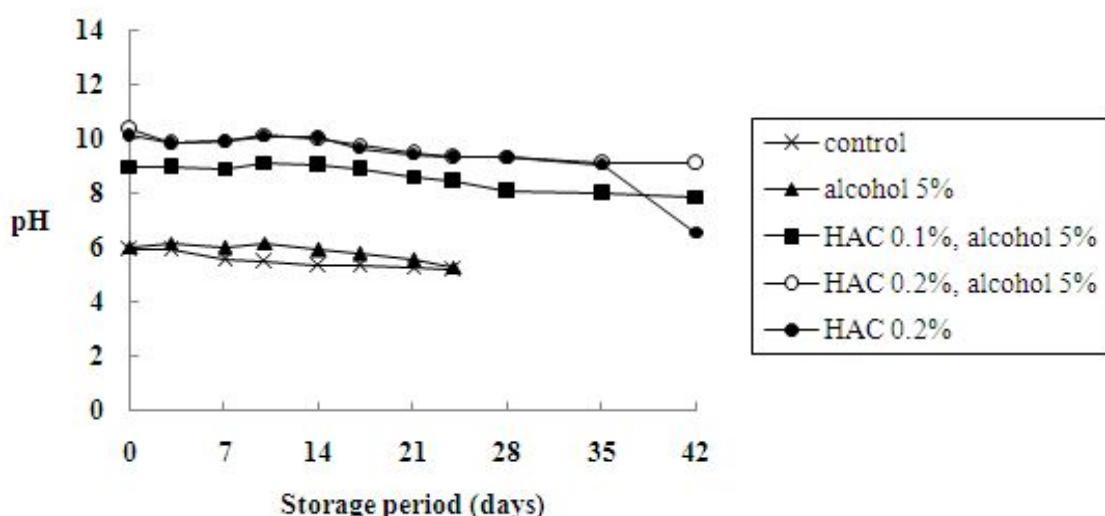


Fig. 1. Changes in pH of noodle added with HAC during storage at 10°C.

(나) 생면의 색도

천연산화칼슘과 주정을 첨가하여 제조한 생면의 색도를 측정한 결과는 Table 7과 같았다. L_a(명도)은 0.1%의 천연산화칼슘을 첨가하였을 때 70.49로 가장 낮게 나타났다. a_{bc}(적색도)은 천연산화칼슘 첨가구가 천연산화칼슘을 첨가하지 않은 생

면보다 더 낮았고, b₃(황색도)은 천연산화칼슘 첨가구가 더 높았으며 알코올을 첨가 시 황색도가 조금 증가하였다. 천연산화칼슘의 첨가에 의한 밀가루 반죽의 알칼리화가 밀가루의 플라보노이드 계열의 색소에 영향을 주어 황색을 나타내는 것으로 보여진다. 이와 같은 결과는 Lee(5) 등의 키토산을 첨가하여 생면 제조 시 키토산 첨가율이 높을수록 L₃은 낮아지고 b₃은 높아지는 경향과 유사하였다.

Table 7. Hunter's color values of noodle added with HAC

	Color		
	L value	a value	b value
Control	74.72±0.71 ¹⁾	-0.68±0.03	17.22±0.08
Alcohol 5%	75.32±0.48	-0.56±0.01	17.64±0.09
HAC 0.1%, Alcohol 5%	70.49±0.56	-1.86±0.02	22.16±0.08
HAC 0.2%, Alcohol 5%	74.45±0.25	-1.36±0.02	25.18±0.11
HAC 0.2%	73.03±1.02	-1.62±0.01	23.41±0.06

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

(다) 생면의 조직감

천연산화칼슘과 주정을 첨가하여 제조한 생면을 조리한 후 texture analyzer를 사용하여 경도(hardness), 부착성(adhesiveness), 탄성(springiness), 응집성(cohesiveness), 검성(gumminess), 씹힘성(chewiness)을 측정하였다(Table 8). 경도는 천연산화칼슘을 0.2% 첨가한 생면이 대조구 및 다른 처리구에 비하여 유의적으로 높게 나타나며 0.1%의 천연산화칼슘을 첨가한 생면은 대조구와 유의적 차이를 보이지 않았다. 이는 난각칼슘분을 밀가루 반죽에 그대로 첨가할 경우 반죽의 경도를 높인다는 연구와 유사한 경향을 나타내었다(6). 검성과 씹힘성은 0.2%의 천연산화칼슘과 주정을 함께 첨가한 생면이 가장 높았고 주정만 첨가한 생면이 가장 낮았다. 부착성과 탄성, 응집성은 천연산화칼슘이나 주정을 첨가한 생면이 대조구보다 약간 높게 나타났으나 시료간에 유의적 차이를 보이진 않았다. 따라서 0.1%의 천연산화칼슘 첨가한 생면의 조직감은 대조구의 조직감과 유의적 차이가 나타나지 않으며 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

Table 8. Instrument textural profiles of noodle added with HAC

Hardness	Adhesiveness	Springiness	Cohesiveness	Gumminess	Chewiness

Control	502.21±70.07 ^{1)c2)}	-33.45±22.42 ^b	0.97±0.01 ^b	0.70±0.04 ^b	350.35±52.75 ^c	340.48±51.40 ^c
Alcohol 5%	354.29±53.62 ^d	-10.27±6.68 ^a	0.99±0.02 ^a	0.75±0.02 ^a	264.92±43.57 ^d	261.69±40.05 ^d
HAC 0.1%, Alcohol 5%	479.83±9.78 ^c	-19.32±15.15 ^{ab}	0.98±0.01 ^{ab}	0.75±0.02 ^a	376.79±44.25 ^c	368.26±42.35 ^c
HAC 0.2%, Alcohol 5%	983.49±43.18 ^a	-28.16±12.89 ^{ab}	0.97±0.02 ^{ab}	0.76±0.01 ^a	742.75±31.82 ^a	723.10±29.77 ^a
HAC 0.2%	847.07±70.13 ^b	-22.07±8.57 ^{ab}	0.97±0.02 ^b	0.76±0.02 ^a	640.28±47.33 ^b	621.11±53.04 ^b

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

²⁾Values with the same letter in the same column are not significantly different($p<0.05$)

(라) 생면의 저장 중 미생물의 변화

천연산화칼슘과 주정을 첨가하여 제조한 생면의 저장 중 일반세균수의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 식품공전에 의한 생면 제품의 성분규격은 주정첨지 제품의 경우 일반세균수가 6.00 log CFU/g 이하로 규정되어 있다. 대조구의 일반세균수는 초기에 2.31 log CFU/g에서 저장 7일 후에는 6.96 log CFU/g까지 증가하며 기준치를 가장 빠른 속도로 초과하였으며, 저장 6일에서 균수가 6.00 log CFU/g 이상이었다는 Lee와 No의(7) 보고는 본 연구와 비슷한 결과를 보였다. 주정만 첨가한 생면은 저장 14일 후 6.01 log CFU/g을 나타내며 대조구보다 일반세균이 서서히 증가하였다. 천연산화칼슘 첨가구의 일반세균수는 저장 24일까지도 2.09–2.45 log CFU/g로 낮게 나타나 천연산화칼슘의 첨가가 주정첨가보다 생면의 저장성을 크게 증대시키는 것으로 나타났다. 저장 기간이 길어짐에 따라 천연산화칼슘 0.1%와 주정을 첨가한 생면은 저장 35일 후 6.25 log CFU/g까지 증가하였으며 천연산화칼슘만 0.2%를 첨가한 생면은 저장 42일 후가 되어서야 5.58 log CFU/g에 도달하였다. 천연산화칼슘 0.2%와 주정을 함께 첨가한 생면은 저장 42일 후에도 2.48 log CFU/g에 머물러 현행 식품공전에서 설정한 규격을 충분히 만족시켰다. 이상의 결과에 의하면 천연산화칼슘 0.2%와 주정을 함께 첨가시 미생물의 생육이 억제되어 생면의 저장성이 크게 증가하는 것으로 나타났으나 천연산화칼슘만 0.2% 첨가 또는 0.1% 및 주정첨가도 일반세균 증식을 효과적으로 억제함을 알 수 있었다.

생면의 저장기간에 따른 효모와 곰팡이 수의 변화를 관찰하였다(Fig. 3). 본 연

구 결과에서는 저장 초기 효모와 곰팡이가 검출되지 않았으나 저장 7일 후 대조구의 효모와 곰팡이가 6.80 log CFU/g에 이르며 급격히 증가하였다. 주정 처리구는 대조구보다 서서히 증가하였으나 저장 14일 후 6.03 log CFU/g로 증가하여 저장성 연장에 뚜렷한 효과는 보이지 않았다. 천연산화칼슘 첨가구에서는 저장 24일까지 1.94-2.25 log CFU/g로 낮은 수준을 보였으나 이후 점차 증가하여 천연산화칼슘 0.1% 첨가구는 저장 35일 후 6.33 log CFU/g에 도달했다. 천연산화칼슘 0.2% 첨가구는 주정과 천연산화칼슘 0.1% 첨가구보다 효모와 곰팡이가 서서히 증가하며 저장 42일 후 5.35 log CFU/g을 나타냈고, 천연산화칼슘 0.2%와 주정을 함께 첨가한 생면은 저장 42일 후에도 효모와 곰팡이 수가 2.46 log CFU/g의 균수를 보였다. Oh 와 Choi(8)는 자건톳 분말을 첨가한 국수를 5°C에서 저장할 때 저장 21일 이후 곰팡이가 기준치 이상으로 발견되었다고 보고하였으며 본 연구 결과와 유사한 결과를 보였다. Lee와 No(7)는 키토산을 첨가한 생면을 18°C에서 저장하였을 때 저장 6일 째 기준치를 초과하여 대조구와 비교했을 시 2일 이상 저장 기간을 연장시켰다고 보고하였으며, 본 연구와의 차이는 저장 온도에 기인한 것으로 여겨진다. 일반적으로 시중에 유통되는 생면은 저장기간을 연장하기 위해 주정을 첨가하는데, 본 연구 결과 주정과 천연산화칼슘을 동시에 처리한 생면의 미생물의 증식이 가장 미비하게 나타났으므로 활성칼슘은 생면의 저장성 연장에 효과적일 것으로 사료된다.

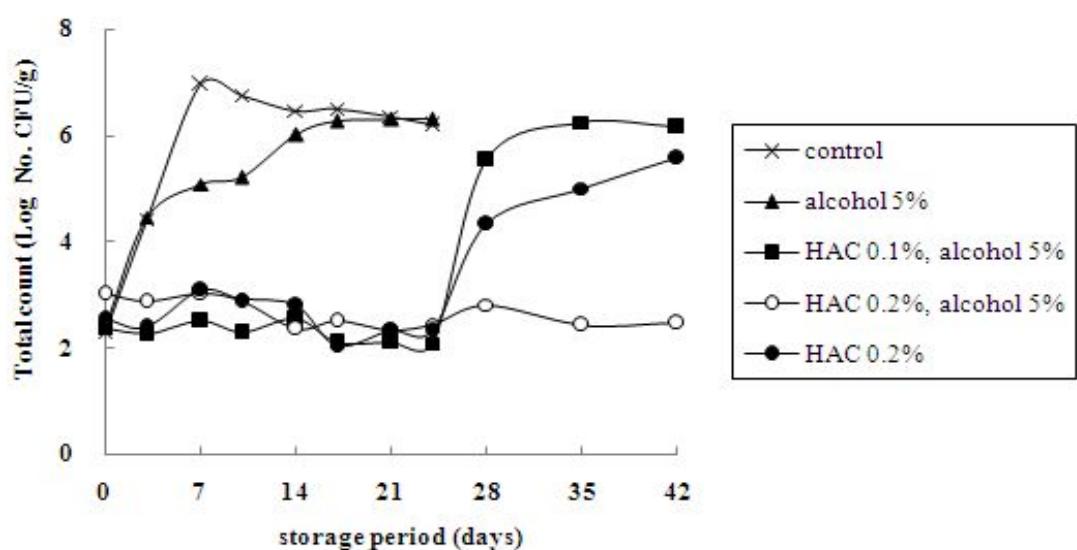


Fig. 2. Changes in aerobic bacterial counts of noodle added with HAC during storage at 10°C.

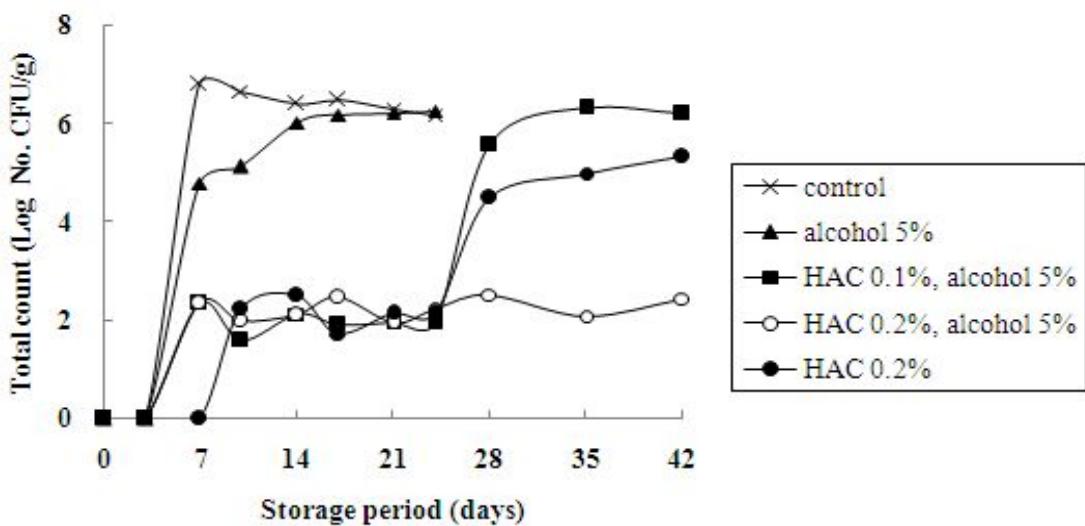


Fig. 3. Changes in yeast and mold counts of noodle added with HAC during storage at 10°C.

(마) 관능적 특성

천연산화칼슘을 첨가한 생면의 저장 중 색, 맛, 향, 전체적 기호도와 강도(씹힘성, 경도, 탄력성, 이물감)의 항목에 대한 관능검사를 실시하여 그 결과를 Table 9, 10에 나타내었다. 저장 초기 천연산화칼슘의 첨가에 따른 색과 맛, 향에 대한 기호도는 유의적 차이를 보이지 않았다. 그러나 저장 7일 후 대조구는 부패로 인한 품질저하로 기호도가 급격히 감소하였고 저장 10일 후에는 주정처리구도 기호도가 매우 낮아졌다. 천연산화칼슘을 처리한 생면은 관능적 특성을 더 오래 유지하였으나 천연산화칼슘의 첨가율에 따른 유의적인 차이는 보이지 않았다. 천연산화칼슘 첨가율이 높을수록 맛과 향에 대한 전체적 기호도는 감소하였다. 전체적 기호도는 천연산화칼슘 0.1%와 주정을 함께 가한 생면이 가장 높게 나타났고 천연산화칼슘 0.2%와 주정을 첨가한 생면, 천연산화칼슘 0.2%만 첨가한 생면 순으로 전체적 기호도가 낮아졌다. 조직감 중 경도는 천연산화칼슘을 첨가한 생면이 높아 대조구, 주정처리구와 유의적 차이를 나타내었다. Shin 등(6)에 의하면 생면에 유기산 난각 칼슘염 (calcium citrate)을 0.6% 이상 처리하였을 때 텍스쳐 측정과 관능검사 결과 대조구와 유의적인 차이가 있다고 보고하였다. 반면 본 연구 결과는 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 경도가 증가함으로써 유의적인 차이가 있었으나, 경도가 높을수록 조리한 생면의 전체적 기호도는 감소하는 경향을 나타내었다. 씹힘성과 탄력성은 천연산화칼슘을 첨가한 생면이 첨가하지 않은 생면보다 더 크게 나타났다. 이물감에 대한 강도는 모든 시료에서 매우 낮게 나타났고 시료 간에 유의적 차이를 보이지 않으며 천연

산화칼슘의 첨가는 생면에 이물감을 조성하지 않는 것으로 보인다. 결론적으로 천연산화칼슘 0.1%와 주정을 5% 첨가하여 생면을 제조할 때 대조구보다 저장성이 향상되었고, 주정만 처리하거나 천연산화칼슘을 0.2% 첨가한 처리구보다 관능적 특성에 더 좋은 영향을 주는 것으로 나타났다.

Table 9. Change in sensory evaluation of noodles added with HAC during storage at 10°C

Treatment Days \	control	alcohol 5%	HAC 0.1%, alcohol 5%	HAC 0.2%, alcohol 5%	HAC 0.2%
Color	0	6.57±1.72 ^{1)a2)}	6.29±1.60 ^{ab}	5.14±0.38 ^b	7.50±0.55 ^a
	3	6.00±1.93 ^{ab}	5.88±1.89 ^{ab}	5.25±1.04 ^b	7.13±0.64 ^a
	7	4.14±1.21 ^c	4.88±1.13 ^c	6.13±1.13 ^b	7.86±0.90 ^a
	10	2.60±1.14 ^b	2.88±0.99 ^b	5.50±1.41 ^a	6.63±1.30 ^a
	14	-	3.00±1.10 ^b	5.33±1.37 ^a	6.33±1.21 ^a
	17	-	-	6.00±1.79 ^a	6.00±0.63 ^a
	21	-	-	5.50±2.26 ^a	6.17±1.47 ^a
					6.00±1.26 ^a
Taste	0	6.29±2.06 ^a	6.29±1.60 ^a	5.57±1.13 ^a	6.67±1.37 ^a
	3	5.63±1.51 ^a	5.75±1.04 ^a	5.75±1.04 ^a	5.75±0.89 ^a
	7	3.43±1.62 ^b	4.88±1.46 ^a	5.88±1.73 ^a	6.00±0.01 ^a
	10	2.00±0.71 ^c	3.88±1.81 ^b	6.38±1.30 ^a	5.00±0.93 ^{ab}
	14	-	3.83±1.72 ^a	4.00±1.79 ^a	3.17±1.47 ^a
	17	-	-	5.33±1.37 ^a	3.50±1.05 ^b
	21	-	-	5.17±1.17 ^a	3.50±1.38 ^a
					3.83±1.47 ^a
Flavor	0	6.29±2.06 ^a	6.14±1.95 ^a	5.14±1.07 ^a	5.83±1.33 ^a
	3	5.75±1.39 ^a	5.25±1.04 ^a	5.13±1.13 ^a	5.00±1.07 ^a
	7	3.71±1.80 ^b	4.75±1.28 ^{ab}	5.75±1.67 ^a	5.43±0.53 ^a
	10	3.00±1.22 ^b	4.00±0.93 ^{ab}	5.38±1.60 ^a	3.88±1.46 ^{ab}
	14	-	3.50±1.87 ^a	4.17±1.94 ^a	3.83±1.60 ^a
	17	-	-	5.50±1.05 ^a	4.50±1.76 ^a
	21	-	-	4.67±1.37 ^a	4.00±0.89 ^a
					4.17±0.75 ^a
Overall acceptability	0	5.71±2.36 ^a	5.43±1.90 ^a	5.86±1.35 ^a	7.00±1.41 ^a
	3	5.50±1.60 ^a	5.88±1.13 ^a	5.63±0.92 ^a	5.75±1.58 ^a
	7	3.43±1.40 ^b	5.25±1.28 ^a	6.25±1.75 ^a	5.71±1.11 ^a
	10	2.60±0.55 ^c	4.00±1.20 ^b	6.13±0.99 ^a	5.13±0.83 ^{ab}
	14	-	3.83±1.47 ^a	5.33±1.37 ^a	3.83±1.33 ^a
	17	-	-	5.17±1.47 ^a	3.50±1.38 ^a
	21	-	-	5.33±1.21 ^a	3.83±0.98 ^a
					4.00±1.55 ^a

¹⁾ Values represent the mean±SD of three replication

²⁾ Values with the same letter in the same raw are not significantly different($p<0.05$)

Table 10. Textural changes in sensory evaluation of noodles added with HAC during storage at 10°C

	Treatment Days	control	alcohol 5%	HAC 0.1%, alcohol 5%	HAC 0.2%, alcohol 5%	HAC 0.2%
Chewiness	0	5.43±2.44 ^{1)ab²⁾}	5.00±2.08 ^b	6.43±1.51 ^{ab}	7.00±1.63 ^{ab}	7.57±1.27 ^a
	3	3.75±1.39 ^b	4.63±1.41 ^b	6.13±1.46 ^a	6.38±0.92 ^a	7.00±1.20 ^a
	7	3.50±1.20 ^c	4.86±0.69 ^b	5.75±0.89 ^b	6.88±0.64 ^a	7.25±1.28 ^a
	10	2.20±0.45 ^d	3.63±0.92 ^c	5.75±1.71 ^b	7.00±0.76 ^a	7.25±1.67 ^a
	14	-	3.33±1.03 ^b	5.50±1.38 ^a	6.00±2.00 ^a	6.33±2.07 ^a
	17	-	-	5.33±1.21 ^b	6.50±1.87 ^{ab}	7.17±0.98 ^a
	21	-	-	5.00±0.89 ^a	6.33±1.37 ^a	6.33±1.51 ^a
Texture (intensity)	0	4.14±1.77 ^b	3.86±1.21 ^b	6.14±1.21 ^a	6.43±1.27 ^a	7.43±1.13 ^a
	3	3.63±1.19 ^b	4.50±1.31 ^b	6.13±1.13 ^a	6.63±0.74 ^a	7.25±1.67 ^a
	7	3.50±1.20 ^d	4.71±0.95 ^c	6.00±0.76 ^b	6.63±1.06 ^{ab}	7.25±1.28 ^a
	10	2.00±0.01 ^d	3.25±1.04 ^c	5.75±0.46 ^b	6.75±1.04 ^{ab}	7.13±1.64 ^a
	14	-	3.33±1.51 ^a	5.17±2.14 ^a	5.67±2.42 ^a	6.17±2.86 ^a
	17	-	-	4.67±1.63 ^a	6.33±1.75 ^a	6.67±1.37 ^a
	21	-	-	5.33±0.52 ^a	6.83±1.72 ^a	6.67±1.51 ^a
Springiness	0	4.86±2.04 ^{bc}	4.57±1.51 ^c	6.29±1.11 ^{ab}	7.00±1.15 ^a	7.29±0.76 ^a
	3	3.75±1.39 ^c	4.50±1.41 ^{bc}	5.75±0.89 ^{ab}	6.00±1.51 ^{ab}	6.13±1.89 ^a
	7	3.38±1.19 ^c	4.71±0.95 ^{bc}	5.88±1.25 ^{ab}	6.25±1.39 ^a	6.63±1.77 ^a
	10	2.00±0.71 ^b	3.25±1.28 ^b	5.88±0.64 ^a	6.50±1.20 ^a	6.50±1.85 ^a
	14	-	3.17±2.14 ^a	4.50±1.38 ^a	4.17±1.60 ^a	4.33±1.63 ^a
	17	-	-	4.50±1.87 ^a	5.67±1.63 ^a	5.67±1.86 ^a
	21	-	-	5.33±1.37 ^a	4.50±1.87 ^a	5.00±2.19 ^a
Feeling for foreign substance	0	2.57±1.07 ^a	2.71±1.25 ^a	3.43±1.90 ^a	3.14±1.68 ^a	3.57±1.62 ^a
	3	2.38±0.92 ^a	2.63±1.19 ^a	3.25±1.58 ^a	3.50±2.00 ^a	4.00±2.20 ^a
	7	2.63±1.41 ^a	2.57±0.98 ^a	2.88±1.64 ^a	2.63±1.60 ^a	2.75±1.75 ^a
	10	2.00±1.00 ^a	2.00±0.93 ^a	2.38±1.06 ^a	2.75±1.39 ^a	2.75±1.39 ^a
	14	-	2.17±0.98 ^a	2.50±1.38 ^a	2.83±1.60 ^a	3.00±1.67 ^a
	17	-	-	2.00±1.10 ^a	2.00±0.89 ^a	2.00±0.89 ^a
	21	-	-	2.00±1.55 ^a	1.83±1.17 ^a	1.83±1.17 ^a

¹⁾ Values represent the mean±SD of three replications

²⁾ Values with the same letter in the same raw are not significantly different($p<0.05$)

(2) 천연산화칼슘 첨가가 두부의 저장성에 미치는 영향

(가) 두부의 저장 중 침지수의 pH 및 탁도 변화

천연산화칼슘을 첨가한 두부의 침지수의 저장 중 pH와 탁도의 변화를 측정하였다(Fig. 4, 5). 대조구의 초기 pH는 6.452, 천연산화칼슘을 0.05%, 0.10%, 0.15% 첨가한 처리구의 초기 pH는 9.79, 11.47, 11.50로 천연산화칼슘 처리 시 pH가 높게 나타났다. 대조구의 초기 pH는 김 등이 보고했던 저장 초기(pH 6.63)와 일치하였다(9). 천연산화칼슘 첨가 시 초기에 pH가 높아지는 이유는 천연산화칼슘이 pH 12.20로 알칼리성이 높은 물질이라서 영향을 미치는 것으로 생각된다. 김과 이가 보고한 바와 같이 저장 초기에는 다량 생산되는 저분자량의 peptide와 amino acid, amine 등과 같은 양성 전해질의 유기산에 대한 완충작용으로 거의 변화를 나타내지 않았으나 저장기간이 길어질수록 더욱더 분해되면서 decarboxylation 및 deamination 등에 의해 완충능이 저하되어 유기산의 다량 생성으로 pH가 감소함을 보였다(10). 즉, 침지수의 pH가 점차 낮아지는 경향을 보이며 대조구와 천연산화칼슘 0.05% 처리구는 저장 9일째 pH가 4.90, 4.99으로 감소하였으며 천연산화칼슘을 0.10% 첨가한 처리구는 저장 9일째 pH 5.33과 5.25으로 나타났다. 또한 두부 저장 시 세균의 성장과 부패 중 점질물의 생성에 의해 탁도는 점차 높아졌으며 대조구에서 저장 4일째부터 탁도가 서서히 증가하며 가장 빠른 증가율을 보였고, 천연산화칼슘 0.10% 이상 첨가 시에는 저장 8일까지 탁도가 0.1 수준을 유지하다가 저장 9일째에 급격히 증가하는 것으로 보아 두부의 저장 시 침지수에 천연산화칼슘을 함께 첨가할 때 저장 안정성이 더 좋은 것으로 생각된다.

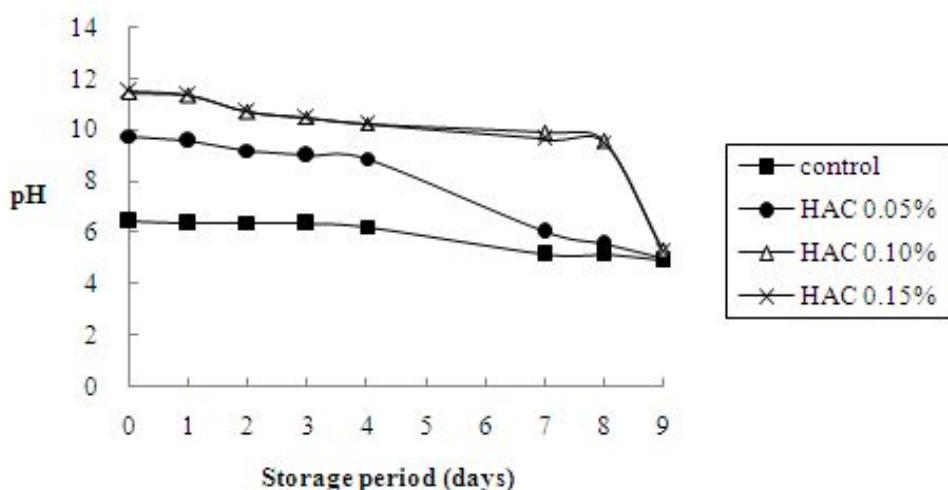


Fig. 4. Changes in pH of soybean curd added with HAC during storage at 10°C.

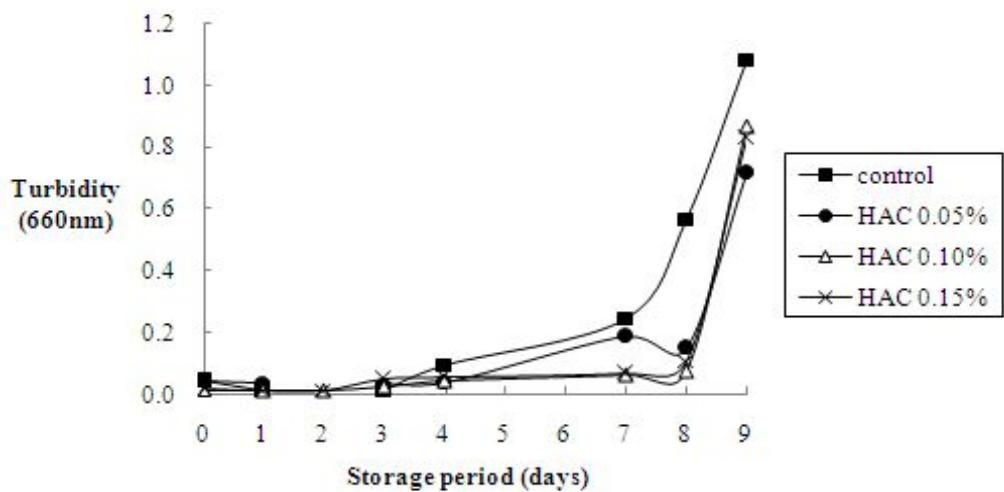


Fig. 5. Changes in turbidity of immersion solutions of soybean curd added with HAC during storage at 10°C.

(나) 두부의 표면색도

천연산화칼슘을 0.05, 0.10, 0.15% 첨가한 침지수에서 저장 중 두부의 표면 색도를 측정한 결과는 Table 11과 같았다. L_값(명도)은 초기 89.39에서 저장 2일째에 약간 감소하여 큰 변화를 보이지 않았고 천연산화칼슘 첨가의 농도에도 큰 영향을 받지 않았다. 이와 마찬가지로 a_값(적색도)도 저장 2일째에 감소하였으나 이후 큰 변화가 없었으며 b_값(황색도)은 천연산화칼슘을 0.10%와 0.15% 첨가한 침지수에 저장한 두부가 초기 값 15.09에서 저장 2일째에 20.30, 19.75로 다른 처리구에 비해 증가하였다. 이는 대두에 많이 포함되어 있는 flavonoid는 수용성이며 알칼리와 반응 시 불안정해져 구조가 변하기 때문에 짙은 황색을 띠게 되는데 본 실험에서는 천연산화칼슘을 0.10% 이상 첨가한 침지수의 초기 pH가 11을 초과하는 알칼리성이기 때문에 b_값이 높아졌을 것으로 생각된다. 이 후 저장이 진행될수록 b_값이 다시 감소하였는데 이는 가역적으로 일어난 반응에 pH가 산성을 띠며 짙은 황색을 나타내므로 본 실험에서 저장이 진행될수록 침지수의 pH가 낮아져 산성화되면서 짙은 황색을 나타내는 것으로 보여진다.

Table 11. Hunter's color values of soybean curd added with HAC

Storage period (Days)		0	2	4	7	8
L value	control	89.39	86.09	84.85	86.42	85.94
	HAC 0.05%	89.39	85.18	85.50	85.48	85.00
	HAC 0.10%	89.39	86.49	87.44	86.29	87.09
	HAC 0.15%	89.39	84.91	86.28	85.97	86.22
a value	control	0.47	-0.46	-0.16	-0.32	-0.27
	HAC 0.05%	0.47	-1.05	-0.87	-0.39	-0.48
	HAC 0.10%	0.47	-2.51	-2.46	-1.77	0.11
	HAC 0.15%	0.47	-2.18	-1.78	-1.52	-1.82
b value	control	15.09	14.07	13.99	13.75	14.05
	HAC 0.05%	15.09	13.99	14.98	13.11	14.10
	HAC 0.10%	15.09	20.30	17.58	16.49	16.15
	HAC 0.15%	15.09	19.75	17.26	17.65	16.69

(다) 두부의 조직감

천연산화칼슘을 첨가한 침지수에 두부를 저장하며 저장 전과 부패 후의 두부의 경도(hardness), 부착성(adhesiveness), 탄성(springiness), 응집성(cohesiveness), 겹성(gumminess), 씹힘성(chewiness)을 texture analyzer로 측정하였다(Table 12). 천연산화칼슘을 첨가하지 않은 침지수의 두부는 7일 후, 천연산화칼슘을 첨가한 침지수의 두부는 8일과 9일 후 부패가 확인되었다. 부패 후 대조구와 0.05% 천연산화칼슘 처리구의 경도는 초기 값보다 더 높아졌으나, 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 경도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 부착성은 시료간 유의적 차이를 보이지 않았고, 탄성은 부패 후 대조구에서 더 높게 나타났다. 응집성도 부패 후 다른 처리구에 비해 대조구에서 유의적으로 높은 값을 보였다. 대조구는 부패 후 겹성이 증가하여 가장 높은 값을 나타내었으며 천연산화칼슘 처리구는 부패 후 겹성이 더 낮아졌고 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 겹성의 감소율은 더 커졌다. 씹힘성도 마찬가지로 대조구는 부패 후 크게 증가하였으나 천연산화칼슘 첨가구는 첨가율이 높아질수록 점차 감소하였다. 이는 침지수에 들어있는 칼슘이온의 항균작용으로 인하여 부패에 관여하는 미생물을 억제함으로써 천연산화칼슘을 처리한 두부의 부패가 억제됨에 따라 조직감에 영향을 미친 것으로 판단된다. 이와 같이 천연산화칼슘을 첨가하지 않은 침지수에 침지한 두부는 부패 후 경도와 탄성, 응집성, 겹성, 씹힘성이 높아지며, 천연산화칼슘 처리구에서는 천연산화칼슘 첨가율이 높을수록 경도와

탄성, 겹성, 씹힘성이 낮아지는 것으로 나타났다.

Table 12. Changes in texture of soybean curd added with HAC during storage at 10°C

	Initial	After 7 days	After 8 days	After 9 days storage	
		storage	storage	HAC 0.05%	HAC 0.10%
		Control			HAC 0.15%
Hardness	520.31±63.41 ^{1)ab2)}	547.42±97.22 ^a	555.11±32.54 ^a	523.64±42.24 ^{ab}	432.79±65.35 ^b
Adhesiveness	-25.90±5.60 ^a	-31.26±3.94 ^a	-36.43±15.36 ^a	-25.05±10.28 ^a	-33.67±8.14 ^a
Springiness	0.92±0.01 ^b	0.94±0.01 ^a	0.93±0.01 ^{ab}	0.92±0.01 ^b	0.91±0.02 ^b
Cohesiveness	0.59±0.02 ^b	0.67±0.01 ^a	0.54±0.05 ^c	0.56±0.03 ^{bc}	0.55±0.04 ^{bc}
Gumminess	304.81±31.69 ^b	379.87±66.80 ^a	277.45±29.47 ^b	265.85±43.97 ^b	242.07±49.81 ^b
Chewiness	261.05±31.61 ^b	357.82±61.50 ^a	259.68±29.11 ^b	245.66±41.26 ^b	219.12±50.79 ^b

(라) 저장 중 총균수의 변화

천연산화칼슘을 첨가한 침지수에 두부를 저장 중 호기성세균의 변화를 측정한 결과(Fig. 6), 저장 3일까지는 처리구간에 큰 차이 없이 3.93-4.18 log CFU/g까지 증가하였다. 저장기간이 길어질수록 대조구의 호기성 세균수가 가장 빠르게 증가하였고 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 호기성세균의 증식이 억제되는 것으로 나타났다. 이것은 저장기간이 연장될수록 두부 침지액의 pH는 낮아지고 탁도가 증가하는 현상을 억제해 주는 본 실험 결과와 잘 일치하였다. 점질물을 생성하는 두부 변패의 주된 원인균은 호기성의 gram음성 구균인 *Acinetobacter*속이라는 이전의 보고와 같이 본 실험에서의 두부의 부패도 *Acinetobacter*속의 영향이 클 것으로 생각된다(11). 대조구는 저장 7일째에 6.06 log CFU/g으로 가장 빠른 속도로 증식하였고, 천연산화칼슘을 0.05% 첨가한 처리구는 저장 8일째에 6.20 log CFU/g으로 나타났다. 천연산화칼슘 0.10%와 0.15% 첨가한 처리구는 저장 9일째에 6.51 log CFU/g, 6.31 log CFU/g로 가장 늦게 6 log CFU/g를 초과하며 대조구보다 호기성 세균의 증식이 약 2일 늦는 것으로 나타났다. 효모와 곰팡이의 경우도(Fig. 7) 호기성 세균과 비슷한 양상으로 대조구에서 가장 빠른 생장률을 나타내며 저장 7일째에 6.78 log CFU/g을 나타내었으며, 천연산화칼슘 처리구는 저장 8일까지 서서히 증가하다가 저장 9일째에 7.00-7.19 log CFU/g를 나타내었다.

한편, 두부의 저장성 증대에 관한 연구는 많이 진행되어 오고 있으나 응고제를 이용하거나 4°C의 낮은 농도에서 측정한 연구가 대부분이다(12, 13-15). 실제로 포장두부의 경우 10°C 냉장조건에서 유통기한이 3일로 제한되어 있고, 유통기한 4일 경과시 두부내의 미생물이 7.00 log CFU/g에 이른다고 보고되어지고 있다(16). 본 논문은 10°C 냉장조건에서 침지수에 천연산화칼슘의 첨가하여 저장성을 측정하였고 실험 결과 미생물의 생육을 9일 동안 억제하며 두부의 저장성 증대에 기여하는 것으로 나타났으며 두부의 유통기한 연장에 큰 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단되었다.

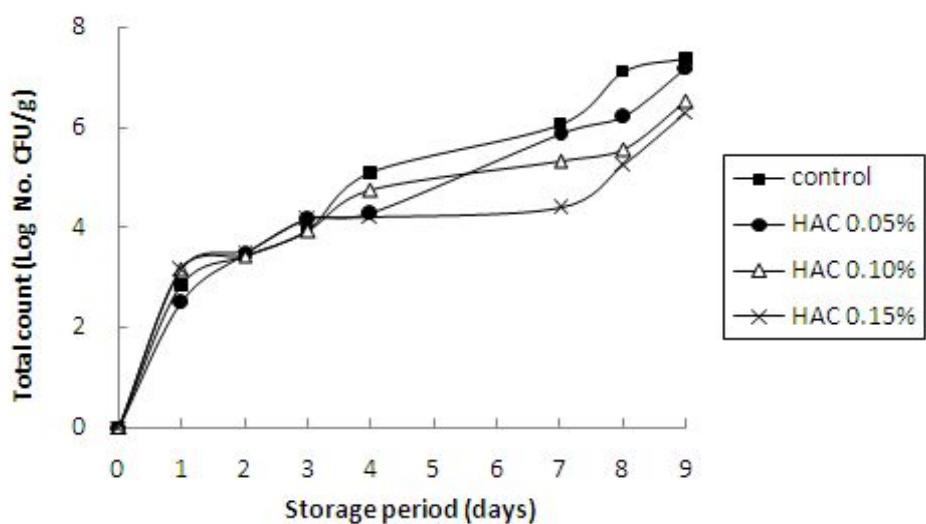


Fig. 6. Changes in aerobic bacterial counts of soybean curd added with HAC during storage at 10°C.

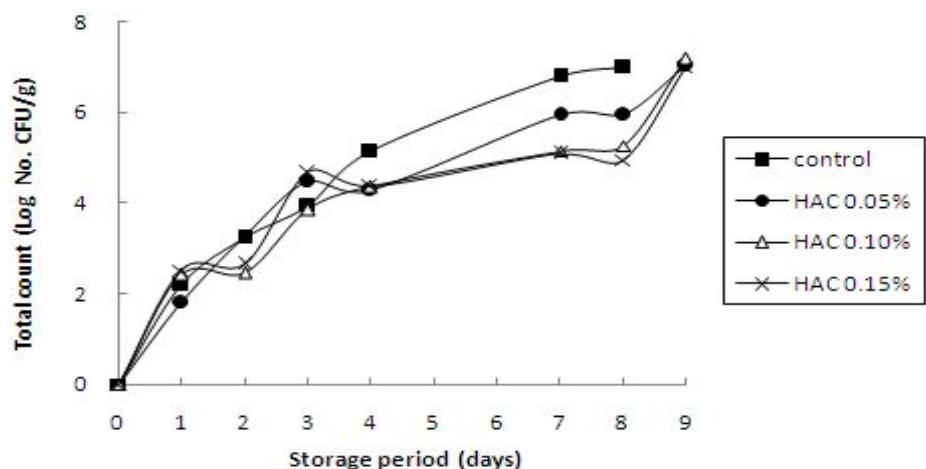


Fig. 7. Changes in yeast and mold counts of soybean curd added with HAC during storage at 10°C.

(마) 관능적 특성

천연산화칼슘을 첨가한 침지수에 두부를 저장하며 저장 중 색, 맛, 향, 전체적 기호도와 강도(씹힘성, 경도, 이물감, 침지수의 점도)의 항목에 대한 관능검사를 실시하여 그 결과를 Table 13, 14에 나타내었다. 저장기간이 길어짐에 따라 두부의 색에 대한 기호도는 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 천연산화칼슘을 0.10%, 0.15% 첨가한 침지수가 0.05% 첨가한 침지수보다 짙은 노란색을 띠며 저장 초기에 두부 표면에 색이 침착되어 표면색도의 b^* (황색도)이 높게 나타났고 이에 의해 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 색에 대한 기호도가 약간 감소하는 경향이 나타났다. 천연산화칼슘을 첨가하지 않은 침지수에서 저장한 두부(대조구)는 저장 7일째에 부패취가 나며 맛에 대한 기호도가 급격히 저하되어 섭취하지 못할 정도에 이르렀다. 이에 반해 천연산화칼슘을 첨가한 침지수의 두부는 저장 8일째까지도 부폐취가 나지 않았으나 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 색에 대한 기호도가 떨어지고 맛에도 영향을 미쳐 고소한 콩맛을 미비하게 만들며 전체적 기호도가 낮아졌다. 조직감 중 씹힘성(Cheawiness)은 두부의 저장 초기에는 유의적 차이를 보이지 않았으나 대체적으로 천연산화칼슘을 첨가한 침지수에서 저장한 두부가 더 낮은 g^* 을 나타내었고 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 씹힘성이 더 낮아졌다. 대조구의 경도(Hardness)는 부폐 전까지 저장기간이 길어질수록 증가하였으며 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 경도가 낮아졌다. 이물감은 대조구와 처리구간에 유의적 차이를 나타내지 않으며 침지수에 천연산화칼슘 첨가는 두부에 이물감 조성에 영향을 주지 않았고 침지수의 점도도 천연산화칼슘의 첨가에 의해 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Table 13. Changes in sensory evaluation of soybean curd added with HAC during storage at 10°C

Treatment Days \		Control	HAC 0.05%	HAC 0.10%	HAC 0.15%
Color	0	6.00±1.55 ^{1)a}	6.00±1.55	6.00±1.55	6.00±1.55
	1	6.86±1.07 ^{a2)}	6.14±1.07 ^{ab}	6.00±1.10 ^{ab}	5.00±0.89 ^b
	2	6.14±1.35 ^a	6.29±1.11 ^a	6.29±0.76 ^a	6.14±0.69 ^a
	3	6.75±1.28 ^a	6.63±1.30 ^a	6.63±1.41 ^a	6.67±0.82 ^a
	4	6.29±1.70 ^a	6.14±1.57 ^a	6.14±1.35 ^a	6.00±1.29 ^a
	7	6.17±1.17 ^a	6.33±0.82 ^a	5.86±1.35 ^a	6.33±0.82 ^a
	8	-	6.00±0.89 ^a	6.00±1.00 ^a	5.50±1.52 ^a
Taste	0	6.17±1.47	6.17±1.47	6.17±1.47	6.17±1.47
	1	6.71±1.38 ^a	6.43±1.27 ^a	6.17±0.75 ^a	6.67±1.51 ^a
	2	6.14±1.07 ^a	6.29±1.11 ^a	6.00±1.00 ^a	6.14±1.07 ^a
	3	6.38±1.41 ^a	6.38±0.74 ^a	6.50±1.20 ^a	6.00±1.41 ^a
	4	6.57±1.13 ^a	6.43±1.27 ^a	5.86±1.21 ^a	5.43±1.51 ^a
	7	2.50±1.38 ^b	4.83±1.17 ^a	5.00±0.82 ^a	5.83±0.41 ^a
	8	-	5.83±1.47 ^a	5.60±0.89 ^{ab}	4.67±1.21 ^b
Flavor	0	6.00±1.55	6.00±1.55	6.00±1.55	6.00±1.55
	1	7.00±0.82 ^a	6.43±1.27 ^a	6.00±0.89 ^a	6.17±1.33 ^a
	2	6.14±1.21 ^a	6.14±1.21 ^a	6.00±1.29 ^a	5.71±1.11 ^a
	3	6.25±1.39 ^a	6.50±1.31 ^a	6.25±1.28 ^a	6.00±0.63 ^a
	4	6.57±1.51 ^a	6.71±1.25 ^a	6.00±1.29 ^a	6.29±1.70 ^a
	7	4.00±1.90 ^a	5.00±1.26 ^a	5.43±1.40 ^a	5.67±1.21 ^a
	8	-	5.50±1.38 ^a	5.60±0.55 ^a	5.00±1.41 ^a
Overall acceptability	0	6.00±1.55	6.00±1.55	6.00±1.55	6.00±1.55
	1	6.71±1.25 ^a	6.00±0.82 ^{ab}	6.00±0.63 ^{ab}	5.17±1.47 ^b
	2	6.43±1.13 ^a	6.00±0.82 ^a	6.14±0.90 ^a	5.86±0.90 ^a
	3	6.25±1.39 ^a	6.50±0.76 ^a	6.13±1.55 ^a	6.00±1.41 ^a
	4	6.71±0.95 ^a	6.29±1.11 ^a	5.43±1.40 ^a	5.43±1.13 ^a
	7	2.50±1.38 ^b	4.83±1.17 ^a	5.29±1.25 ^a	6.00±0.63 ^a
	8	-	5.67±1.37 ^a	5.00±0.01 ^{ab}	4.33±0.82 ^b

¹⁾ Values represent the mean±SD of three replications

²⁾ Values with the same letter in the same raw are not significantly different($p<0.05$)

Table 14. Textural changes in sensory evaluation of soybean curd added with HAC during storage at 10°C

	Treatment Days	Control	HAC 0.05%	HAC 0.10%	HAC 0.15%
Chewiness	0	4.67±0.82	4.67±0.82	4.67±0.82	4.67±0.82
	1	4.14±0.69 ^a	4.14±1.07 ^a	4.29±1.11 ^a	4.14±1.35 ^a
	2	5.29±1.11 ^a	4.71±1.11 ^a	4.57±1.13 ^a	4.57±1.96 ^a
	3	5.63±1.30 ^a	4.50±1.31 ^a	5.00±2.00 ^a	4.88±1.96 ^a
	4	5.43±1.62 ^a	5.00±1.00 ^{ab}	3.71±1.25 ^{bc}	3.43±1.13 ^c
	7	3.86±1.21 ^a	4.00±1.15 ^a	3.14±0.69 ^a	3.57±1.51 ^a
	8	–	4.57±2.15 ^a	3.86±0.69 ^a	3.86±0.90 ^a
Hardness	0	4.67±0.52	4.67±0.52	4.67±0.52	4.67±0.52
	1	3.86±0.90 ^a	4.14±1.21 ^a	3.86±1.35 ^a	4.57±1.90 ^a
	2	5.14±1.35 ^a	4.29±1.11 ^a	4.14±1.35 ^a	4.14±1.57 ^a
	3	5.25±1.58 ^a	4.25±1.28 ^a	4.50±1.77 ^a	4.38±1.77 ^a
	4	5.29±1.80 ^a	4.86±1.07 ^a	3.43±0.98 ^b	3.14±0.69 ^b
	7	3.29±1.25 ^a	3.86±0.90 ^a	2.86±1.21 ^a	3.14±1.57 ^a
	8	–	4.29±1.38 ^a	3.71±1.11 ^a	4.00±1.63 ^a
Texture (intensitiy)	0	4.17±1.33	4.17±1.33	4.17±1.33	4.17±1.33
	1	3.29±1.60 ^a	3.57±1.40 ^a	3.71±1.60 ^a	3.57±1.40 ^a
	2	3.43±1.72 ^a	3.14±1.77 ^a	3.00±1.63 ^a	3.00±1.63 ^a
	3	3.63±1.92 ^a	3.38±1.85 ^a	3.75±2.12 ^a	3.63±2.20 ^a
	4	3.00±1.91 ^a	3.00±1.91 ^a	2.57±1.72 ^a	2.43±1.13 ^a
	7	3.57±1.51 ^a	3.71±1.38 ^a	4.29±2.14 ^a	4.57±2.23 ^a
	8	–	2.57±1.40 ^a	3.14±1.86 ^a	3.00±1.15 ^a
Viscosity of immersion solution	0	4.33±1.63	4.33±1.63	4.33±1.63	4.33±1.63
	1	4.00±1.83 ^a	4.43±2.07 ^a	4.14±1.57 ^a	4.71±2.14 ^a
	2	3.29±1.80 ^a	3.71±2.56 ^a	3.29±2.14 ^a	3.71±2.56 ^a
	3	4.00±1.69 ^a	4.50±2.07 ^a	4.63±2.13 ^a	4.88±2.42 ^a
	4	3.57±1.51 ^a	4.14±1.95 ^a	4.86±2.41 ^a	5.43±2.70 ^a
	7	5.43±2.30 ^a	5.29±2.21 ^a	4.43±1.40 ^a	4.14±1.46 ^a
	8	–	3.43±2.15 ^a	4.29±2.69 ^a	3.71±2.29 ^a

¹⁾ Values represent the mean±SD of three replications

²⁾ Values with the same letter in the same raw are not significantly different($p<0.05$)

(3) 천연산화칼슘 첨가가 어묵의 저장성에 미치는 영향

(가) 어묵의 저장 중 pH 변화

천연산화칼슘을 첨가하여 제조한 어묵의 저장 중 pH 변화를 측정한 결과는 Fig. 8과 같았다. 저장 초기 천연산화칼슘첨가에 따른 pH는 대조구가 7.27로 가장 낮게 나타났으며 천연산화칼슘을 각각 0.05, 0.10, 0.15%로 첨가하였을 때 7.88, 8.58, 8.85로 첨가농도가 높아질수록 pH가 높게 나타났다. 저장 기간이 길어질수록 모든 처리구에서 pH가 감소하는 경향을 나타내며 대조구는 저장 3일째부터 서서히 감소하여 저장 18일에는 6.58로 가장 낮은 pH를 나타내었다. 천연산화칼슘을 0.05%로 첨가한 어묵은 pH가 저장기간에 따라 서서히 감소하다가 저장 9일차에 7.98로 증가하였으나 그 후로 다시 감소하여 저장 18일 후에는 7.34를 나타내었다. 천연산화칼슘을 0.10%로 첨가한 어묵은 저장기간에 따라 감소하다가 저장 11일차에 7.55로 가장 낮은 pH를 보이다가 그 후로 증가하였으며 저장 18일 후 pH 8.00이었다. 0.15% 첨가구에서도 pH가 서서히 감소하는 듯 하였으나 저장 14일에 9.14로 증가하다가 다시 감소하여 저장 18일 후에는 pH가 8.40로 나타났다.

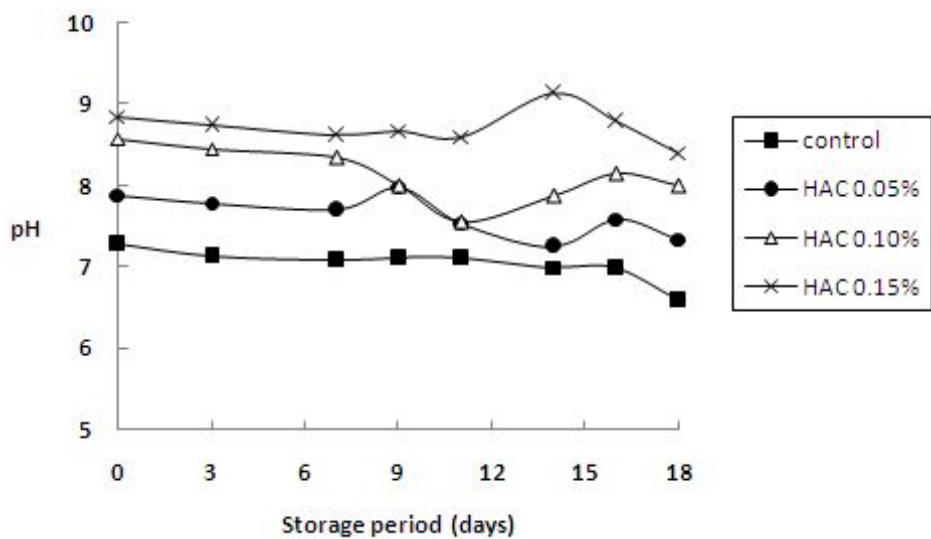


Fig. 8. Changes in pH of fish paste added with HAC during storage at 10°C.

(나) 어묵의 색도

천연산화칼슘을 각각 0.05, 0.10, 0.15%로 첨가하여 어묵을 제조 후, 10°C에서 저장하며 색도를 측정하였다(Table 15). 명도 L값은 대조구에서 74.60으로 가장 높았고, 천연산화칼슘을 0.15% 첨가한 어묵이 71.27로 가장 낮게 나타났다. a값(적색도)은 천연산화칼슘첨가구가 더 낮게 나타났으나 큰 차이를 보이지 않았다. b값(황색도)은 대조구(6.50)에 비해 천연산화칼슘첨가구가 더 높게 나타났으며 특히, 천연산화칼슘을 0.15% 첨가한 어묵이 7.16으로 가장 높게 나타났다.

Table 15. Hunter's color values of fish paste added with HAC

	Color		
	L value	a value	b value
control	74.60±0.07 ¹⁾	-2.41±0.25	6.50±0.28
HAC 0.05%	73.06±0.83	-2.49±0.23	7.13±0.06
HAC 0.10%	74.05±0.13	-2.27±0.14	6.68±0.58
HAC 0.15%	71.27±0.20	-2.90±0.01	7.16±0.40

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

(다) 어묵의 조직감

천연산화칼슘을 첨가하여 제조한 어묵을 texture analyzer를 사용하여 경도(hardness), 부착성(adhesiveness), 탄성(springiness), 응집성(cohesiveness), 겹성(gumminess), 씹힘성(chewiness)을 측정하였다(Table 16). 경도는 대조구가 1837.71로 가장 높게 나타났으며 천연산화칼슘을 첨가한 어묵은 1632.31-1655.63으로 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 이와 마찬가지로 부착성도 대조구에서 가장 큰 값을 나타나며 천연산화칼슘을 첨가한 어묵과 유의적 차이를 보였다. 탄성은 0.90-0.95의 범위로 나타났으며 응집성은 천연산화칼슘을 첨가한 처리구가 대조구보다 더 높게 나타났고 유의적 차이를 나타냈다. 겹성은 대조구에서 높게 나타났으며 씹힘성은 처리구간에 큰 차이를 보이지 않았다. 이에 따라 천연산화칼슘의 첨가는 어묵의 조직감 중 경도와 부착성, 겹성, 씹힘성이 낮아지는 영향을 주었다.

Table 16. Texture profiles of fish paste added with HAC

	Hardness	Adhesiveness	Springiness	Cohesiveness	Gumminess	Chewiness
control	1837.71±86.03 ^{1)a2)}	-91.74±14.07 ^a	0.93±0.04 ^{ab}	0.74±0.02 ^b	1356.34±49.49 ^a	1261.72±82.78 ^a
HAC 0.05%	1657.48±50.79 ^b	-146.50±10.36 ^b	0.95±0.03 ^a	0.76±0.01 ^a	1259.20±25.36 ^b	1191.08±60.83 ^a
HAC 0.10%	1618.50±38.75 ^b	-132.75±20.02 ^b	0.90±0.03 ^b	0.77±0.01 ^a	1240.72±22.37 ^b	1111.38±42.96 ^b
HAC 0.15%	1645.01±51.76 ^b	-132.04±32.35 ^b	0.94±0.02 ^a	0.78±0.01 ^a	1276.32±42.62 ^b	1205.20±34.80 ^a

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

²⁾Values with the same letter in the same column are not significantly different($p<0.05$)

(라) 어묵의 저장 중 TBA가(유지 산패도) 측정

천연산화칼슘을 첨가한 어묵의 저장기간에 따른 TBA가의 변화를 측정한 결과는 Table 17과 같다. 어묵의 저장 초기 TBA가는 대조구가 0.77로 나타났으며 천연산화칼슘을 0.05, 0.10%로 첨가한 어묵은 각각 0.67, 0.76으로 대조구와 큰 차이를 보이지 않았으나 천연산화칼슘을 0.15%로 첨가한 어묵은 0.95로 다른 시료에 비해 높게 나타났다. 저장 3일째와 7일째까지는 초기 TBA가에 비해 급격히 감소하는 경향을 보이다가 저장기간이 증가할수록 지방 산패도가 증가하면서 서서히 TBA가는 증가하는 경향을 나타내었다. 이에 따라서 저장 18일차에 대조구는 0.84로 가장 높게 나타되었으며, 천연산화칼슘각각 0.05, 0.10, 0.15% 첨가한 어묵은 0.44, 0.65, 0.63으로 나타났다. 저장기간 중 TBA가가 증가하는 이유는 지방이 산화되어 1차 생성물질인 hydroperoxide가 2차 산화생성물로 분해되어 유기산, 알데하이드, 케톤, 카르보닐기 및 중합체 등이 계속 생성되고 또한 미생물대사와 지방분해효소에 의해 생성되는 분해산물에 의한 것으로 저장기간이 경과함에 따라 TBA가가 증가하며 저장 후기에는 이미 변패가 많이 진행된 상태이므로 농도별로 유의적 차이가 보이지 않는다는 보고와 유사하게 나타났다(17). 그러나 저장기간 동안 TBA가는 1이하의 범위의 수치에서만 변화를 나타내어 저장기간에 따른 유의적 차이를 보이지 않는 것으로 판단되었다.

Table 17. Changes in TBA value of fried fish paste containing HAC

Days \ Samples	Control	HAC 0.05%	HAC 0.10%	HAC 0.15%
0	0.77±0.09 ¹⁾	0.67±0.01	0.76±0.07	0.95±0.05
3	0.27±0.08	0.58±0.02	0.32±0.02	0.43±0.06
7	0.22±0.04	0.28±0.04	0.32±0.02	0.65±0.16
9	0.45±0.06	0.35±0.03	0.41±0.11	0.80±0.16
11	0.43±0.07	0.36±0.01	0.50±0.17	0.78±0.30
14	0.58±0.02	0.58±0.12	0.56±0.01	0.79±0.03
16	0.73±0.03	0.60±0.28	0.71±0.37	0.70±0.17
18	0.84±0.09	0.44±0.04	0.65±0.09	0.63±0.17

¹⁾Values represent the mean±SD of three replications

(마) 어묵의 저장 중 미생물의 변화

어묵에 천연산화칼슘을 첨가 시 미생물의 생육에 미치는 영향을 알아보기 위하여 저장 중 일반세균수, 효모와 곰팡이, 대장균군의 변화를 측정하였다. 일반적으로 어육 1 g 중의 세균수가 5 log CFU/g 미만이면 신선하고, 5-6 log CFU/g이면 점질물의 생성과 부패취가 감지되기 시작하므로 이때를 초기 부폐가 시작되는 시기로 판단한다(18). 어묵의 저장기간 동안 세균수가 5 log CFU/g 미만을 기준으로 하여 부폐정도를 판단할 때 대조구는 저장 초기에 일반세균이 검출되지 않았으나, 저장 14일째에 6.29 log CFU/g로 부폐 초기 단계에 도달하였으며 저장 18일째에는 7.51 log CFU/g로 일반세균수가 빠른 속도로 증가하였다(Fig. 9). 천연산화칼슘첨가구의 일반세균수는 초기에는 일반세균이 검출되지 않았으나 저장기간이 길어짐에 따라 서서히 증가하여 저장 18일째에는 천연산화칼슘의 첨가농도가 각각 0.05, 0.10, 0.15%일 때 5.62, 5.40, 4.60 log CFU/g로 나타나 천연산화칼슘의 첨가농도가 높을 수록 일반세균의 증식이 억제되었다. 또한 천연산화칼슘을 0.15%로 첨가한 어묵은 대조구에 비해 2.91 log CFU/g이 더 감소하였으며 천연산화칼슘을 첨가한 어묵은 저장 18일까지 위생학적으로 안전하여 보존기간이 연장되는 효과를 얻을 수 있었다. 어묵의 저장기간에 따른 효모와 곰팡이 수의 변화는 Fig. 10과 같다. 초기에 효모와 곰팡이가 검출되지 않았으며 저장 14일 후 대조구의 효모와 곰팡이가 6.14 log CFU/g로 급격하게 증가하였다. 천연산화칼슘을 첨가한 어묵은 서서히 증가하였으며 저장 18일째에 4.47-5.83 log CFU/g을 나타내어 낮은 수준을 보여 어묵의 저장 성 증대에 효과가 있는 것으로 판단되었다. 식품공전에 따르면 어묵의 식품규격에 대장균군은 음성이어야 한다. 제조한 어묵을 18일 동안 저장하며 대장균군을 조사

한 결과 모든 처리구에서 대장균군이 나타나지 않았으며 식품공전의 기준 및 규격을 충족시켰다.

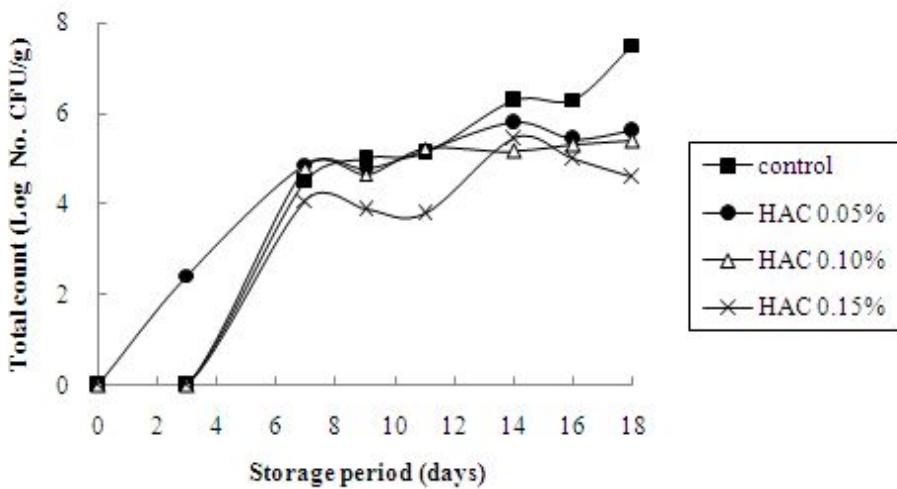


Fig. 9. Changes in aerobic bacterial counts of fish paste added with HAC during storage at 10°C.

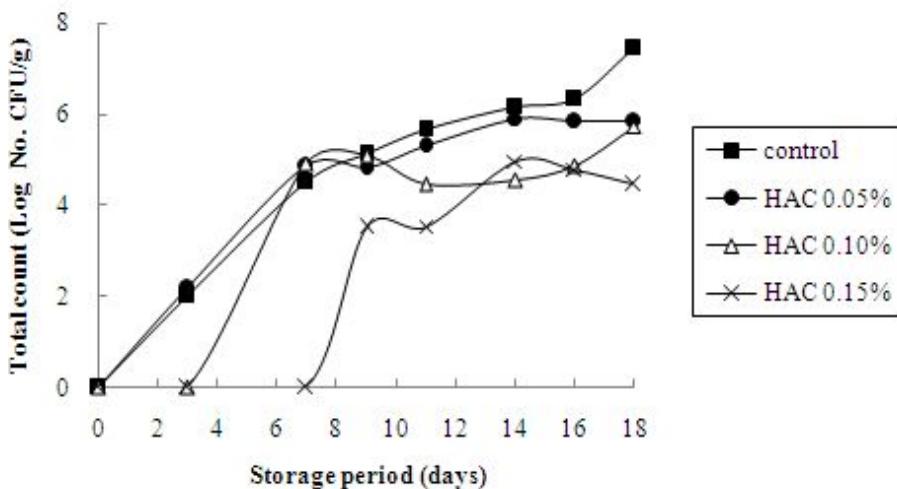


Fig. 10. Changes in yeast and mold counts of fish paste added with HAC during storage at 10°C.

(바) 관능적 특성

천연산화칼슘을 첨가한 어묵의 색, 맛, 향 및 전체적인 기호도에 대해 관능검사를 실시하였다(Table 18). 어묵의 색에 대한 기호도는 모든 처리구에서 저장기간이 길어질수록 낮아지며 대조구와 처리구간에 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 어묵의 맛과 향에 대한 기호도는 색에 대한 기호도와 마찬가지로 저장기간이 길어질수록 감소하였으며 대조구는 저장 16일에 부패가 감지되어 식용에 거부감을 느꼈고

기호도가 급격히 낮아졌다. 천연산화칼슘을 첨가한 어묵은 대조구에 비해 부패가 서서히 진행되었으나 천연산화칼슘에 의한 계란 비린내와 어육의 부분적인 응고로 인해 어육 고유의 맛과 향에 대하여 부정적인 영향을 주었다. 이에 따라 어묵의 전체적인 기호도는 천연산화칼슘을 0.05% 첨가한 어묵은 저장 16일까지 높게 나타났고, 천연산화칼슘 0.10%를 첨가한 어묵은 9일, 천연산화칼슘을 0.15% 첨가한 어묵은 저장 7일까지 관능적 특성이 유지되었다. 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 어묵의 품질특성은 저하되고 관능적 특성이 낮아지는 것으로 나타났다.

천연산화칼슘을 첨가한 어묵의 저장 중 씹힘성, 경도, 탄성, 이물감의 항목에 대한 강도의 관능검사를 실시한 결과는 Table 19와 같다. 조직감 중 경도와 씹힘성의 경우, 대조구와 천연산화칼슘을 첨가한 어묵이 저장기간에 따라 유의적 차이를 나타내지 않았다. 탄성의 경우 대조구는 부패로 인하여 저장 14일후부터 급격하게 감소하였으나 이에 비해 천연산화칼슘을 첨가한 처리구는 탄성이 더 높게 나타났다. 이물감의 강도 또한 모든 시료에서 낮은 수준으로 나타났으며 시료 간에 유의적 차이를 보이지 않았다.

결론적으로 천연산화칼슘의 첨가율이 높을수록 어묵의 보존기간이 길어지며 미생물의 생육이 저해되는 효과는 얻을 수 있으나 관능적 특성이 크게 저하되므로 천연산화칼슘은 0.05% 수준에서의 첨가가 가장 적합할 것으로 판단된다.

Table 18. Changes in sensory evaluation of fish paste added with HAC during storage at 10°C

	Treatment Days	control	HAC 0.05%	HAC 0.10%	HAC 0.15%
Color	0	6.86±0.69 ^{1)a}	7.00±0.58 ^a	6.71±0.49 ^a	6.57±0.53 ^a
	3	7.00±1.00 ^a	7.00±0.01 ^a	6.14±0.69 ^b	5.86±0.69 ^b
	7	7.00±0.01 ^a	6.50±0.84 ^a	6.50±0.84 ^a	6.00±1.10 ^a
	9	6.71±0.95 ^a	6.57±0.98 ^a	6.14±0.90 ^a	5.71±0.76 ^a
	11	6.50±0.84 ^a	6.00±0.89 ^a	5.83±0.98 ^a	5.50±1.38 ^a
	14	6.14±1.07 ^a	6.14±1.21 ^a	5.86±0.90 ^a	5.43±0.53 ^a
	16	6.50±1.05 ^a	5.67±1.21 ^{ab}	5.17±1.17 ^{ab}	4.33±1.37 ^b
	18	5.71±1.11 ^a	5.43±0.79 ^a	5.43±0.53 ^a	4.86±0.69 ^a
Taste	0	7.43±0.53 ^a	7.43±0.53 ^a	6.86±1.07 ^{ab}	6.14±1.35 ^b
	3	6.71±0.49 ^a	6.86±1.07 ^a	6.14±0.90 ^a	5.71±1.25 ^a
	7	6.17±0.98 ^a	7.00±0.63 ^a	6.33±1.37 ^a	6.00±1.55 ^a
	9	6.71±0.49 ^a	6.14±1.35 ^a	5.86±0.90 ^a	4.57±1.13 ^b
	11	5.50±1.05 ^a	5.33±1.21 ^a	5.00±1.10 ^a	4.33±1.03 ^a
	14	6.00±1.00 ^a	6.14±1.35 ^a	5.71±0.95 ^a	4.86±1.57 ^a
	16	5.17±0.75 ^{ab}	5.50±0.55 ^a	5.17±0.75 ^{ab}	4.17±1.47 ^b
	18	3.86±0.69 ^b	4.43±1.27 ^{ab}	5.14±0.69 ^a	3.86±1.21 ^b
Flavor	0	7.00±0.82 ^a	7.00±0.58 ^a	6.14±0.69 ^b	5.43±0.79 ^b
	3	6.14±1.07 ^a	6.43±0.79 ^a	5.86±0.90 ^a	5.43±0.53 ^a
	7	5.83±0.98 ^a	6.50±1.05 ^a	6.17±1.17 ^a	6.17±1.17 ^a
	9	5.86±0.69 ^a	6.00±1.29 ^a	5.43±1.13 ^a	4.86±1.57 ^a
	11	5.50±0.84 ^a	5.33±1.03 ^{ab}	5.00±1.26 ^{ab}	4.00±1.10 ^b
	14	5.57±1.27 ^{ab}	6.14±1.35 ^a	4.71±0.95 ^b	4.57±1.13 ^b
	16	5.17±0.75 ^{ab}	5.50±1.05 ^a	5.17±0.75 ^{ab}	4.00±1.41 ^b
	18	4.14±0.90 ^a	4.43±1.27 ^a	4.71±0.76 ^a	4.00±1.15 ^a
Overall acceptability	0	7.14±0.90 ^a	7.00±0.82 ^a	6.57±0.79 ^{ab}	5.71±1.11 ^b
	3	6.57±0.98 ^{ab}	7.00±1.00 ^a	6.00±0.82 ^{bc}	5.14±0.38 ^c
	7	5.83±0.75 ^{ab}	6.83±0.98 ^a	6.00±1.26 ^{ab}	5.33±1.37 ^b
	9	6.14±1.35 ^a	6.14±1.57 ^a	5.14±1.07 ^{ab}	4.43±1.51 ^b
	11	5.50±1.22 ^a	5.33±1.21 ^{ab}	4.83±1.17 ^{ab}	3.83±1.17 ^b
	14	5.57±0.98 ^a	5.86±1.46 ^a	5.29±0.49 ^a	4.57±1.51 ^a
	16	4.67±1.03 ^{ab}	5.17±0.41 ^a	4.83±1.33 ^{ab}	3.67±1.37 ^b
	18	3.71±0.95 ^b	4.57±1.27 ^{ab}	5.14±0.69 ^a	3.86±1.21 ^b

¹⁾ Values represent the mean±SD of three replications

²⁾ Values with the same letter in the same column are not significantly different($p<0.05$)

Table 19. Changes in sensory evaluation of fish paste added with HAC during storage at 10°C

	Treatment Days	control	HAC 0.05%	HAC 0.10%	HAC 0.15%
Chewiness	0	5.71±1.50 ^a	5.86±1.35 ^a	6.00±1.29 ^a	5.86±1.35 ^a
	3	5.14±1.21 ^b	5.43±1.40 ^{ab}	5.71±1.11 ^{ab}	6.57±0.98 ^a
	7	6.00±1.10 ^a	6.67±1.03 ^a	6.33±0.82 ^a	5.83±1.60 ^a
	9	5.86±1.07 ^a	5.86±1.07 ^a	5.57±0.79 ^a	5.57±0.79 ^a
	11	5.00±1.26 ^a	5.00±1.10 ^a	4.83±0.98 ^a	5.33±1.03 ^a
	14	4.57±0.98 ^a	5.00±1.00 ^a	5.14±1.46 ^a	5.57±1.62 ^a
	16	4.50±0.55 ^a	5.17±4.83 ^a	5.33±0.82 ^a	5.67±1.37 ^a
	18	4.71±0.49 ^a	5.14±1.46 ^a	5.43±0.98 ^a	5.43±0.98 ^a
Hardness (강도)	0	4.71±1.80 ^a	4.57±1.81 ^a	5.00±2.24 ^a	4.86±2.41 ^a
	3	5.00±1.73 ^a	5.00±1.41 ^a	5.14±0.90 ^a	6.14±0.35 ^a
	7	5.00±1.79 ^a	5.33±1.63 ^a	5.33±1.21 ^a	5.17±1.33 ^a
	9	3.57±1.40 ^a	3.71±1.50 ^a	4.00±1.29 ^a	5.00±1.63 ^a
	11	5.17±1.17 ^a	5.33±1.21 ^a	5.83±1.33 ^a	6.17±1.33 ^a
	14	4.71±0.95 ^a	5.00±1.00 ^a	5.14±1.77 ^a	5.57±1.72 ^a
	16	4.17±0.98 ^a	4.83±1.17 ^a	5.33±0.82 ^a	5.50±1.22 ^a
	18	4.29±0.95 ^a	4.86±1.35 ^a	5.43±0.79 ^a	5.43±1.40 ^a
Texture (장도)	0	6.57±1.13 ^a	6.00±1.15 ^a	5.57±1.27 ^a	5.29±1.80 ^a
	3	5.14±1.07 ^a	5.00±1.00 ^a	4.86±1.21 ^a	5.71±1.89 ^a
	7	5.50±0.84 ^a	6.17±0.41 ^a	5.67±1.03 ^a	5.17±1.17 ^a
	9	5.14±1.07 ^a	5.00±1.29 ^a	5.14±0.90 ^a	5.14±1.46 ^a
	11	5.33±1.21 ^a	5.17±0.98 ^a	4.83±0.75 ^a	4.50±1.38 ^a
	14	4.86±1.07 ^a	5.14±0.69 ^a	4.71±1.25 ^a	5.00±1.73 ^a
	16	4.00±1.10 ^a	4.67±0.82 ^a	4.83±0.75 ^a	5.17±1.33 ^a
	18	4.14±0.90 ^b	4.71±1.25 ^{ab}	5.43±0.53 ^a	4.43±1.27 ^{ab}
Feeling for foreign substance	0	2.14±1.35 ^a	2.43±1.27 ^a	2.86±1.68 ^a	5.71±1.11 ^a
	3	2.14±0.90 ^a	2.29±1.38 ^a	2.71±1.11 ^a	3.14±1.07 ^a
	7	1.83±0.75 ^a	2.33±1.03 ^a	2.67±1.37 ^a	3.00±1.79 ^a
	9	2.43±1.27 ^a	2.14±0.90 ^a	2.57±0.98 ^a	3.29±1.11 ^a
	11	2.17±0.75 ^a	2.17±0.41 ^a	3.00±1.55 ^a	3.83±1.17 ^a
	14	3.00±1.41 ^a	2.71±1.11 ^a	3.14±0.90 ^a	3.86±1.35 ^a
	16	2.67±1.51 ^a	2.83±1.47 ^a	2.83±1.17 ^a	3.00±0.89 ^a
	18	3.14±1.35 ^a	3.00±0.82 ^a	2.86±0.90 ^a	3.00±0.82 ^a

¹⁾ Values represent the mean±SD of three replications

²⁾ Values with the same letter in the same column are not significantly different($p<0.05$)

제 3 절 천연산화칼슘(HAC)의 식품 추출효율 증대효과

1. 재료 및 방법

가. 실험재료

(1) 양파

본 실험에 사용된 양파는 2010년 3월 일신상회에서 구입하여 사용하였다. 시료는 이물을 제거하고 깨끗이 세척한 후 슬라이스하여 사용하였고, 양파에 가수비율을 1:1로 하여 전기 약탕기(OC-7700R, (주)헬스쿠킹하이텍)로 양파즙을 제조하였다. 추출된 양파즙은 Whatman No. 2으로 여과한 다음 동결 건조하여 -20℃에서 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

(2) 포도

시료 제조에 사용한 포도는 Campbell, Sheridan, Muscat Bailey A(MBA)포도이며 2010년 3월 충북 청원군 북이면의 신여울 포도 작목반으로부터 구입하여 사용하였다. 제경 및 수세한 포도에 가수비율을 1:1로 하여 전기 약탕기(OC-7700R, (주)헬스쿠킹하이텍)로 포도즙을 제조하였고 추출된 포도즙은 Whatman No. 2으로 여과한 다음 동결 건조하여 -20℃에서 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

(3) 녹차

본 실험에 사용된 녹차는 2010년 3월 일신상회에서 구입하였으며, 80℃로 미리 가열한 중류수 1 L에 건조 녹차 잎 50 g을 첨가 한 후 열수 추출하여 녹차를 제조하였다. 열수 추출물은 Whatman No. 2로 여과한 다음 동결 건조하여 -20℃에서 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

(4) 시약

본 실험에 사용된 천연산화칼슘(HAC, High activated calcium)은 에코바이오텍(주)에서 공급받아 사용하였으며 항산화 성분 분석과 활성 측정에 사용된 Folin-Ciocalteu's(FC)reagent, ABTS(2,2-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)), DPPH(1,1-di-phenyl-2-picrylhydrazil), L-ascorbic acid, quercetin, trans-resveratrol, gallic acid, (+)-catechin, (-)-epigallocatechin gallate(EGCG), (-)-epicatechin 등을 모두 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. Sodium carbonate, sodium nitrite, aluminum chloride, hydrogen

peroxide 등은 Junsei chemical Co. Ltd. (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였으며 그 밖에 사용된 시약은 analytical 및 HPLC 등급을 사용하였다.

나. 천연산화칼슘 침가에 따른 소재의 최적 추출 조건 설정

(1) 양파의 추출조건 최적화를 위한 실험계획

천연산화칼슘 침가 시 양파즙 추출효율에 대한 최적 조건을 설정하기 위하여 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 적용하였다. 추출공정에서 중요한 변수는 시료를 추출하는데 사용하는 물과 시료 전체 무게에 대한 천연산화칼슘 농도 비율(ppm, X₁)과 추출시간(min, X₂)을 독립변수(independent variables)로 설정하였으며, 수율(%, Y₁), 총 폴리페놀 함량(mg/100g, Y₂), ABTS 라디칼 제거능(mM AEAC/100g onion extract, Y₃), DPPH 라디칼 제거능(mM L-ascorbic acid equivalent antioxidant capacity(AEAC)/100g onion extract, Y₄) 및 quercetin(Y₅)을 각각 종속변수(dependent variable)로 설정하였다(Table 20). 이를 각각 5단계(-1.414, -1, 0, 1, 1.414)로 부호화하여 중심합성계획(central composite design, OCD)에 따라 실험을 진행하였다.

Table 20. Experimental range and values of the independent variables in the central composite design for optimization of extraction conditions of onion extracts

Independent variables	symbol	levels				
		-1.41 4	-1	0	1	1.414
HAC concentration (ppm)	X ₁	0	15	50	85	100
Extraction time (min)	X ₂	100	140	200	260	300

(2) 포도의 추출조건 최적화를 위한 실험계획

천연산화칼슘 침가 시 포도즙 추출효율에 대한 최적 조건을 설정하기 위하여 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 적용하였다. 추출공정에서 중요한 변수는 시료를 추출하는데 사용하는 물과 시료 전체 무게에 대한 천연산화칼슘 농도 비율(ppm, X₁)과 추출시간(min, X₂)을 독립변수(independent variables)로 설정하였으며, 수율(%, Y₁), 총 폴리페놀 함량(mg gallic acid equiv./g of grape extract, Y₂), 총 플라보노이드 함량(mg catechin equiv./g of grape extract, Y₃), ABTS 라디칼 제거능(mM L-ascorbic acid equivalent antioxidant capacity(AEAC)/g grape extract, Y₄), DPPH 라디칼 제거능(mM AEAC/g grape

extract, Y₅) 및 resveratrol(Y₆)을 각각 종속변수(dependent variable)로 설정하였다 (Table 21). 이를 각각 5단계(-1.414, -1, 0, 1, 1.414)로 부호화하여 중심합성계획 (central composite design, CCD)에 따라 실험을 진행하였다.

Table 21. Experimental range and values of the independent variables in the central composite design for optimization of extraction conditions of grape juice

Independent variables	symbol	levels				
		-1.41 4	-1	0	1	1.414
HAC concentration (ppm)	X ₁	0	15	50	85	100
Extraction time (min)	X ₂	100	140	200	260	300

(3) 녹차의 추출조건 최적화를 위한 실험계획

천연산화칼슘 첨가 시 포도즙 추출효율에 대한 최적 조건을 설정하기 위하여 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 적용하였다. 추출공정에서 중요한 변수로 고려되는 시료를 추출하는데 사용하는 물에 대한 천연산화칼슘 농도비율(ppm, X₁)과 추출시간(min, X₂)을 독립변수(independent variables)로 설정하였으며, 수율(%, Y₁), 총 polyphenol 함량(mg gallic acid equiv./g of green tea extract, Y₂), 총 flavonoid 함량(mg catechin equiv./g of green tea extract, Y₃), ABTS 라디칼 제거능(mM L-ascorbic acid equivalent antioxidant capacity(AEAC)/g green tea extract, Y₄), DPPH 라디칼 제거능(mM AEAC/g green tea extract, Y₅)과 녹차의 주요 catechin 화합물로 알려진 gallic acid(μg /g of green tea extract, Y₆), (+)-catechin(μg /g of green tea extract, Y₇), (-)-epigallocatechin gallate(EGCG)(μg /g of green tea extract, Y₈), (-)-epicatechin(μg /g of green tea extract, Y₉)의 함량을 각각 종속변수 (dependent variable)로 설정하였다(Table 22). 이를 각각 5단계(-1.414, -1, 0, 1, 1.414)로 부호화하여 중심합성계획 (central composite design, OCD)에 따라 실험을 진행하였다.

Table 22. Experimental range and values of the independent variables in the central composite design for optimization of extraction conditions of green tea

Independent variables	symbol	levels				
		-1.41 4	-1	0	1	1.414
HAC concentration (ppm)	X ₁	0	15	50	85	100
Extraction time (min)	X ₂	10	26	65	104	120

다. 천연산화칼슘 첨가에 따른 소재의 특성 측정

(1) 수율 측정

수율(yield)은 추출액을 동결건조한 후, 추출액 조제에 사용한 원료 총 건물량에 대한 총 추출액의 수율(%)로 나타내었다.

(2) 색도 측정

색도계(Color QUEST II Hunter Associates Laboratory Inc., Cambridge, MA, USA)를 이용하여 명도(L, lightness), 적색도(a, redness /greenness), 황색도(b, yellowness/blueness)로 나타내었다. 이 때 표준 백색판의 L, a, b값은 100, 0, 0 이었다.

(3) ABTS radical을 이용한 총 항산화력의 측정

총 항산화력은 ABTS 라디칼 제거능을 측정하였다(19). ABTS(Sigma Chemical Co., USA) 7.4mM과 potassium persulphate 2.6 mM을 하루 동안 암소에 방치하여 ABTS 양이온을 형성시킨 후 이 용액을 734 nm에서 흡광도 값이 1.0이 되도록 몰 흡광계수($\epsilon=1.6\times10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)를 이용하여 중류수로 희석하였다. 희석된 ABTS⁺용액 1 mL에 추출물 20 μL를 가하여 흡광도의 변화를 정확히 30분 후에 측정하였으며 표준물질로 ascorbic acid를 동량 첨가하였다. ascorbic acid를 이용하여 표준곡선을 작성한 후 시료의 항산화력(ascorbic acid equivalent antioxidant capacity, AEAC)을 계산하였다.

(4) DPPH radical 제거능

DPPH radical 제거능은 Cheung 등(20)의 방법을 변형하여 측정하였다. 0.075 mM DPPH 용액 1 mL에 시료 20 μL를 가하여 흡광도 변화를 520 nm에서 정확히 15분 후에 측정하였으며, 표준 물질로 동량의 ascorbic acid를 이용하여 표준곡선을

작성 후 시료의 항산화 능력(AEAC)을 측정하였다.

(5) 총 polyphenol 함량 측정

총 polyphenol 함량은 Folin-Ciocalteau방법을 변형하여 측정하였다. 각 추출액 100 μ L에 2% Na_2CO_3 용액 2 mL을 가하고 3분 방치한 후 50% Folin-Ciocalteu reagent 100 μ L를 가하였다. 30분 후 반응액의 흡광도 값을 750 nm에서 측정하였고 표준물질로 0.1% gallic acid를 사용하였다(21).

(6) 총 flavonoid 함량 측정

총 flavonoid의 함량은 각 추출액 250 μ L에 중류수 1.25 mL을 가하고 5% NaNO_2 용액 75 μ L를 가하였다. 6분 방치 후 10% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액을 150 μ L 가하고 5분 방치하였다. 위의 반응액에 1N NaOH 500 μ L과 중류수 275 μ L 가한 후 흡광도 값을 510 nm에서 측정하였다. 표준물질로는 (+)-catechin을 사용하였다 (22).

(7) HPLC를 이용한 각 시료의 유효물질 분석

(가) 양파즙의 Quercetin 분석

Quercetin은 양파에서 가장 풍부한 flavonoid중의 하나이며 식물체 내에서 배당 체로 존재한다. 배당체에서 quercetin을 분리하기 위해 양파를 가수분해 시키는 방법이 가장 많이 사용되고 있으며 Zu 등의 방법을 변형하여 측정하였다(23). 동결건조된 건물량 0.25 g을 수기에 취하여 20 mM butylated hydroxyanisole(BHA)이 함유된 60% MeOH용액 20 mL과 6 M HCl용액 5 mL을 가한 후 90°C에서 2시간 동안 환류 냉각하였다. 추출 용매 1 mL을 질소 농축하여 이동상 500 μ L로 녹여 PVDF syringe filter(0.45 μ m)를 이용하여 여과하고 Waters HPLC system(Waters Co., Milford MA, US)을 사용하여 분석하였다.

HPLC의 분석 조건은 다음과 같다. 분석컬럼은 SunFineTM C18(5 μ m, 4.6 150 mm column; Waters, Milford MA, US)를 사용하였다. 이동상으로는 1.0% acetic acid를 함유한 methanol-acetonitrile-water(40:15:45,v/v/v)를 isocratic 조건 하에서 흘려주었다. 유속은 1.0 mL/min으로 하고 최종 주입되는 양은 20 μ L로 하였다. 검출기는 UV detector를 사용하여 370 nm의 파장에서 측정하였다. 분석을 위한 표준물질인 quercetin은 Sigma Co.(USA)제품을 사용하였으며, 표준곡선 $y=82083x-7132$ ($R^2=0.995$)에서 검량하였다. HPLC에 주입되는 모든 시료는 0.45 μ m syringe filter (Advantec MFS, INC., Dublin, CA, USA)를 이용하여 여과하여 사용하였다.

(나) HPLC를 이용한 포도의 *trans*-resveratrol 분석

포도의 *trans*-resveratrol 분석은 Jasco HPLC system(JASCO International Corp., Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였다. 분석컬럼은 Eclipse XDB-C18(5 μ m \times 4.6 mm \times 250 mm; Agilent, USA)를 사용하였다. 이동상으로는 0.1% H_3PO_4 와 NaCl($c = 5$ mmol/l)를 함유한 25% acetonitrile으로 유속은 1.0 mL/min이었으며 시료 주입량은 20 μ L였다. 검출기는 UV detector를 사용하여 306 nm의 파장에서 측정하였다. 분석을 위한 표준 물질인 *trans*-resveratrol은 Sigma Co.(USA)제품을 사용하였으며, 표준곡선 $y=1454x-13013$ ($R^2=0.999$)에서 검량하였다. HPLC에 주입되는 모든 시료는 0.45 μ m syringe filter (Advantec MFS, INC., Dublin, CA, USA)를 이용하여 여과하여 사용하였다(24).

(다) HPLC를 이용한 녹차의 catechin 분석

녹차의 폐놀 화합물의 분석은 Jasco HPLC system(JASCO International Corp., Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였다. 분석컬럼은 Eclipse XDB-C18(5 μ m \times 4.6 mm \times 250 mm; Agilent, USA)를 사용하였다. 이동상의 용매구배(solvent gradient) 조성은 A용매로 0.1% phosphoric acid-증류수와 B용매로 100% MeOH를 사용하였고, 이동상 programing 조건은 0분: A용매 80%, 25분: A용매 80%, 50분: A용매 70%, 51분: A용매 80%, 55분: A용매 80% 으로 실시하였다. UV detector의 파장은 280 nm를 이용하였으며 이동상의 유속은 1.0 mL/min이었으며 시료 주입량은 20 μ L였다. HPLC 분석 시 gallic acid, (+)-catechin, (-)-EGCG, (-)-epicatechin을 표준 물질로 사용하였으며 외부표준법(external standard method)을 이용하여 각 표준물질의 검량선을 통해 녹차의 주요 catechin 화합물을 정량하였다. HPLC에 주입되는 모든 시료는 0.45 μ m syringe filter (Advantec MFS, INC., Dublin, CA, USA)를 이용하여 여과하여 사용하였다.

(8) 관능평가

추출조건에 따라 추출한 양파즙은 색, 향, 맛 및 전체적 기호도를 평가하였다. 포도즙은 색, 향, 맛 및 전체적기호도를 평가하였으며 강도평가는 맵은맛 및 신맛을 평가하였다. 녹차추출물은 색, 향, 맛 및 전체적 기호도로 평가하였고 맵은맛을 강도로 평가하였다. 이때 강도는 9점 scale법(매우 강하다(9점), 강하다(7점), 딱좋다(5점), 약하다(3점), 매우 약하다(1점))의 9점 scale법으로 평가하였다. 기호도는 매우 좋다(9점), 좋다(7점), 보통이다(5점), 싫다(3점), 매우 싫다(1점)의 9점 척도법으로

평가하였다. 관능검사요원은 10명을 선발하여 훈련하였으며 시료는 적당량을 종이컵에 담아 제공하였으며 관능검사의 오류를 제거하기 위해서 시료의 순서는 무작위로 정하였다. 자료의 통계처리는 SAS program(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)을 이용하였다(25). ANOVA 검정과 Duncan's multiple range test 방법을 이용하여 실험군의 평균값 간에 유의수준 $p<0.05$ 에서 유의성을 검정하였다.

라. 천연산화칼슘첨가에 따른 소재의 최적 추출 조건 최적화

(1) 통계 분석

천연산화칼슘 첨가 시 추출조건에 따른 시료의 특성은 Minitab program을 사용하여 반응표면회귀분석으로 통계처리 하였다. 이 때, 독립변수 X_1 과 X_2 에 대한 종속변수로 Y 는 수율, 총 polyphenol 함량, 총 flavonoid 함량, ABTS 라디칼 제거능, DPPH 라디칼 제거능과 각 시료의 주요 유효 성분들로 정하였다. 즉, 양파는 quercetin, 포도는 *trans*-resveratrol, 녹차는 catechin(gallic acid, (+)-catechin, (-)-EGCG, (-)-epicatechin)함량을 측정하였다. 종속변수는 다음과 같은 2차 회귀식으로 나타내었으며, β_0 는 상수이고, β_i , β_{ii} , β_{ij} 는 회귀계수이다.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j$$

추출 조건의 최적화는 Minitab program을 이용하여 각각의 반응변수에 대한 목표값을 설정하여 그 범위를 만족시키면서 합성된 만족도(D)를 최대화하는 인자의 최적조합으로 결정하였으며, 반응표면그래프는 Maple software(Maple 7, Waterloo Maple Inc., Canada)를 사용하여 나타내었다.

2. 결과 및 고찰

가. 천연산화칼슘 첨가시 양파의 추출조건 최적화

(1) 양파즙의 특성

(가) 수율

양파즙의 최적 추출조건을 선정하기 위하여 중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 양파즙의 수율 결과를 Table 23에 나타내었다. 수율은 50ppm의 농도로 300분간 추출하였을 때 7.12 %로 가장 높았다. 추출시간이 증가함에 따라 양파즙의 수율이 약간 증가하였고 천연산화칼슘을 첨가 하였을 경우 천연산화칼슘 85ppm 미만까지는 천연산화칼슘 농도별로 양파즙의 수율이 증가하는 경향을 보였지만 천연산화칼슘을 고농도로 처리하였을 때는 오히려 수율이 낮아졌다.

Table 23. Extraction yield of onion juice

HAC(ppm)	Time(min)	수율 (%)
0	200	5.42
15	140	5.59
	260	6.72
50	100	6.49
	200	7.11
	300	7.12
85	140	5.88
	260	6.53
100	200	4.52

(나) 색도

중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 양파즙의 색도는 Table 24와 같다. L_a값을 보면 천연산화칼슘첨가량에 따라서 양파즙의 명도가 밝아지며 추출시간이 늘어남에 따라 색이 탁해지는 결과를 보였고, b_a값의 결과추출시간에 따라서 황색도가 진하게 나타나며 천연산화칼슘 50 ppm첨가구를 제외한 다른 실험구에서 천연산화칼슘 첨가량에 따라 b_a값이 증가하였다. 따라서 전반적으로 천연산화칼슘의 첨가는 양파즙을 추출할 경우 천연산화칼슘을 첨가하지 않은 양파즙 보다 양파즙 특유의 황색을 더 선명하게 하며 맑은 양파즙을 추출 할 수 있다.

(다) 관능적 특성

중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 양파즙의 색, 맛, 향의 강도와 전체적 기호도의 항목에 대한 관능검사를 실시하여 그 결과를 Table 25에 나타내었다. 색의 관능적 특성은 앞선 색도 b_a값의 결과와 비슷한 경향을 보였으며 추출조건

에 따라 육안으로 쉽게 구별이 가능해 칼슘 첨가와 시간이 증가함에 따라 진한 황색을 띠는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다. 맛과 향의 관능적 특성 또한 천연산화칼슘첨가량과 시간을 늘려서 추출함에 따라 맛이 진해지는 결과를 보였으며 맛은 시간의 영향을 향은 천연산화칼슘의 첨가량 영향을 더 받았다. 추출조건에 따른 결과를 살펴보면 천연산화칼슘 50 ppm첨가와 함께 100분 추출하였을 때 기호도가 가장 높았고 같은 농도에서 300분 추출하였을 때 기호도가 가장 낮았으며 추출시간이 증가함에 따라 기호도가 낮아졌다. 따라서 양파즙 추출 시 적당량의 천연산화칼슘 첨가와 추출 시간의 조절은 양파즙의 외관을 좋게 하며 기호도를 높이는데 효과적이라고 결론되었다.

Table 24. Hunter's color values of onion juice

HAC(ppm)	Time(min)	Hunter's color values		
		L*	a*	b*
0	200	38.91±0.18	-4.69±0.04	10.27±0.11
15	140	40.68±0.01	-4.15±0.01	1.39±0.01
	260	36.84±0.08	-4.72±0.01	13.87±0.01
50	100	43.70±0.06	-4.43±0.01	-0.34±0.03
	200	38.19±0.08	-4.75±0.01	8.82±0.01
	300	34.54±0.10	-4.47±0.01	19.89±0.09
85	140	42.64±0.25	-4.49±0.02	3.45±0.08
	260	36.40±0.04	-4.76±0.01	15.63±0.02
	100	43.20±1.91	-4.71±0.37	14.00±1.32

Values are means±SD, n=3.

Table 25. Sensory characteristics of onion juice

HAC (ppm)	Time (min)	색	맛	향	종합적 기호도
0	200	5.33±0.52 ^e	4.83±0.41 ^b	6.17±0.75 ^{ab}	5.67±1.21 ^{ab}
15	140	4.00±0.89 ^{ef}	4.83±1.60 ^b	5.33±1.36 ^b	6.17±0.75 ^{ab}
	260	6.50±0.84 ^c	6.83±0.41 ^a	6.17±0.98 ^{ab}	6.00±1.79 ^{ab}
50	100	3.33±0.52 ^f	4.83±1.47 ^b	5.17±1.60 ^b	7.00±1.55 ^a
	200	7.67±0.82 ^{ab}	6.17±1.33 ^{ab}	5.67±1.97 ^b	5.33±1.03 ^b
	300	7.83±0.98 ^a	7.67±0.51 ^a	6.50±0.84 ^{ab}	4.67±0.52 ^b
85	140	4.33±0.82 ^e	4.67±0.82 ^b	5.33±1.63 ^b	5.83±0.75 ^{ab}
	260	6.83±0.41 ^{bc}	7.00±1.41 ^a	7.83±1.47 ^a	5.83±0.98 ^{ab}
100	200	6.00±1.20 ^{cd}	4.67±1.37 ^b	5.83±1.72 ^b	4.83±1.17 ^b

Values are means±SD, n=10

(2) 양파즙의 유효성분 함량

(가) 총 polyphenol 함량

양파는 가장 광범위하게 소비되고 있는 야채 중 하나로써 항산화 활성을 갖는 물질인 폴리페놀을 다량 함유하고 있다(25). 각 추출조건에 맞추어 양파즙을 제조한 후 양파즙에 대한 총 polyphenol 함량을 측정한 결과를 Table 26에 나타내었다. 천연산화칼슘을 50ppm 처리 후 300분 추출 시에 총 polyphenol 함량이 40.68 ± 0.63 mg/100 g onion extract 으로 가장 높았고, 천연산화칼슘을 50 ppm 처리 후 100분 동안 추출하였을 경우 23.34 ± 0.41 mg/100 g onion extract 으로 가장 낮았다. 본 실험 결과 천연산화칼슘을 농도별로 처리해 보았을 경우 양파즙의 총 polyphenol 함량에는 영향을 미치지 않았지만 양파즙 추출 시 시간이 증가함에 따라 총 polyphenol 함량이 크게 증가하였다. 따라서, 양파즙 추출 시 긴 추출시간에 따라 양파즙의 총 polyphenol 추출이 용이하게 할 수 있다.

(나) 총 flavonoid 함량

Flavonoid는 식물성 polyphenol로써 aglycon이나 배당체 형태로 식물조직에 다량 함유되어 있으며 flavonol, flavanol, flavanone, flavone, anthocyanin, isoflavone 으로써 분류되어 있다(26). 양파즙 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량과 추출 시간의 영향에 대한 결과는 Table 26에 나타내었다. 천연산화칼슘 85ppm 첨가 후 260분 동안 추출한 양파즙의 총 flavonoid 함량이 194.54 ± 15.74 $\mu\text{g}/100\text{g}$ onion extract 으로 가장 높았고 같은 시간에 천연산화칼슘을 15ppm 처리한 구(23.85 ± 0.77 $\mu\text{g}/100\text{g}$ onion extract)에 비해서도 높은 수치를 나타냈다. 따라서 천연산화칼슘을 첨가하여 양파즙을 추출할 때 천연산화칼슘의 농도가 높아질수록 총 flavonoid의 함량이 증가하는 것으로 보아 천연산화칼슘의 첨가는 양파의 유효성분 중 총 flavonoid가 추출되는데 영향을 미치는 것으로 판단된다. 전반적으로 천연산화칼슘을 같은 농도로 처리했을 경우 시간이 증가함에 따라 총 flavonoid 함량도 증가하였으며 추출 시간도 양파즙 제조 시 총 flavonoid 추출에 영향을 주는 인자가 될 수 있다.

(다) Quercetin 함량

양파는 다른 야채에 비해서 quercetin(3,3',4'5,7-pentahydroxyflavone)을 5-10 배정도 높게 함유하고 있다(27). 양파의 quercetin은 aglycon으로 주로 배당체 형태로 존재하고 있으므로 본 실험에서는 산 가수분해 방법을 사용하여 양파즙의 quercetin 함량을 측정하였다(28). 양파의 quercetin 함량은(Table 27) 천연산화칼슘 50ppm을 첨가하여 300분 추출한 실험구에서 501.75 ± 1.17 $\mu\text{g}/100\text{g}$ onion extract

로 가장 높았고 천연산화칼슘 15ppm 첨가시 260분 추출한 실험구에서 $132.89 \pm 0.18 \mu\text{g}/100\text{g}$ onion extract 으로 가장 낮은 함량이 측정되었으며 전반적으로 양파즙 추출 시 quercetin 함량은 천연산화칼슘첨가량과 추출 시간에 영향을 받지 않았다. Crozier 등(29)에 의하면 삶은 양파에서 quercetin 함량은 $87 \mu\text{g/g}$ fresh weight 으로 본 연구보다 상당히 높은 수치를 보고하였는데, 본 실험에서는 양파를 조리한 후 양파즙에 대한 quercetin 함량을 측정하였기 때문에 quercetin이 물에 희석되어 차이를 보이게 된 것으로 생각된다.

Table 26. Total polyphenol and flavonoid contents of onion juice

HAC (ppm)	Time (min)	Polyphenol ¹⁾	Flavonoid ²⁾
0	200	29.67 ± 0.87	11.10 ± 10.15
15	140	23.79 ± 0.87	nd ³⁾
	260	34.84 ± 0.68	23.85 ± 0.77
50	100	23.34 ± 0.41	8.23 ± 0.01
	200	30.55 ± 0.34	42.00 ± 2.10
	300	40.68 ± 0.63	158.16 ± 7.17
85	140	27.19 ± 0.55	nd
	260	32.87 ± 0.49	194.54 ± 15.74
100	200	27.27 ± 0.68	42.00 ± 2.10

¹⁾Mean of triplicate determinations expressed as mg per 100g onion juice

²⁾Mean of triplicate determinations expressed as μg per 100g onion juice

³⁾'nd' means not detected

Table 27. Quercetin contents of onion juice

($\mu\text{g}/100\text{g}$ onion juice)

HAC(ppm)	Time(min)	Quercetin
0	200	370.54 ± 0.59
15	140	473.19 ± 0.53
	260	132.89 ± 0.18
50	100	210.44 ± 0.18
	200	429.91 ± 0.35
	300	501.75 ± 1.17
85	140	373.36 ± 0.24
	260	250.93 ± 0.36
100	200	203.74 ± 0.38

Values are means \pm SD, n=3

(3) 양파즙의 항산화 활성

(가) ABTS 라디칼을 이용한 총 항산화력의 측정

산화는 살아있는 조직에서 에너지를 생산하기 위해 꼭 필요한 생물학적인 반응이나, 이 과정에서 발생한 자유라디칼은 세포를 손상시키고 이러한 반응이 연쇄반응을 일으켜 단백질, 조직완화, 유전적 손상, 질병 및 노화의 촉진 등에 관여하여 반응을 촉진 시키는 것으로 알려져 있다(30). 이러한 라디칼의 제거능을 측정하기 위해서 ABTS 라디칼을 이용하여 총 항산화력을 측정하였다. 측정 결과(Table 28) 천연산화칼슘 500 ppm의 농도에서 300분 추출한 양파즙이 100 g당 ascorbic acid 110.91 ± 3.14 mM에 해당하는 가장 높은 항산화력을 지녔으며, 50 ppm의 농도에서 100분 추출한 양파즙에서는 60.02 ± 1.70 mM AEAC로 다양한 추출 조건들 중 항산화력이 가장 낮았다. 85 ppm의 농도까지는 천연산화칼슘을 첨가량과 추출시간이 증가함에 따라 각각의 추출조건에 대한 실험구에서 항산화력이 높게 측정되었으나 고농도인 천연산화칼슘 100 ppm을 처리하였을 경우 오히려 항산화력이 낮았다. Polyphenol 화합물과 ABTS 라디칼 제거활성과의 높은 연관성을 보고한 연구(31)에서와 같이 본 실험에서 또한 많은 양의 총 polyphenol 화합물과 quercetin이 추출됐던 실험구에서 높은 항산화력이 나타났다.

(나) DPPH 라디칼을 이용한 전자공여능 측정

전자공여능의 작용은 자유라디칼에 전자를 공여하여 식품의 지방 산화를 억제하고 인체내에서는 자유 라디칼에 의한 노화를 억제시키는 작용으로 주로 이용되며, 이러한 라디칼 소거작용은 인체의 질병과 노화방지에 대단히 중요한 역할을 한다. 추출조건에 따른 양파즙의 DPPH 라디칼 소거활성에 대한 결과는 Table 28에 나타내었다. DPPH 라디칼 제거능은 천연산화칼슘 15ppm 을 처리한 후 260분 추출하였을 때 74.76 ± 4.22 mM AEAC로 가장 높은 전자공여능을 나타냈다. 추출조건에 따른 양파즙의 전자공여능은 앞선 실험들과의 상관성을 찾아볼 수 없었으며, 천연산화칼슘의 첨가량과 추출시간도 영향을 미치지 않았다.

Table 28. Antioxidant activities of onion juice

AEAC(mM ascorbic acid eq./100g onion juice)

HAC(ppm)	Time(min)	ABTS	DPPH
0	200	82.63±3.37	51.95±1.32
	140	62.31±2.76	54.55±2.99
	260	90.52±1.85	74.76±4.22
50	100	60.02±1.70	37.83±2.80
	200	62.93±3.59	48.56±2.37
	300	110.91±3.14	47.61±0.24
85	140	68.15±2.04	54.78±3.08
	260	98.92±1.60	68.25±3.01
	100	67.58±2.79	48.72±1.32

Values are means±SD, n=3.

(4) 추출조건 최적화

(가) 추출 조건에 따른 양파즙 항산화적 특성 모니터링

중심합성계획법에 의한 11구간의 추출조건에 따른 추출실험을 실시하고, 이때 얻어진 추출물에 대하여 수율, 총 폴리페놀 함량, quercetin 함량, 총 항산화력 및 전자공여능은 Table 29에 나타내었다. 각각의 결과를 이용하여 반응표면 회귀분석을 실시하고 각 종속변수에 대한 회귀식을 얻었다(Table 30).

(나) 양파즙 수율에 대한 추출조건의 영향

양파즙 추출 시 요인변수에 영향을 받는 종속변수인(Y_1)의 값은 Table 29에 나타냈다. 이에 대한 반응표면 회귀식은 $R^2=0.9079$ 로 나타냈으며 통계적으로 매우 유의성이 큰 것으로 나타났다($p<0.05$). 이 결과를 t-statistic에 근거해 종속변수 Y_1 (yield, %)의 상수, 일차항(X_1 , X_2), 이차항(X_1^2 , X_2^2), 상호항(X_{12})의 계수와 유의성에 대해 Table 31과 같이 나타내었다. 상수항과 A_{11} 항은 유의성이 인정되었으나($p<0.01$), 상호항과 이차항은 모두 유의하지 않았다. 종속변수 Y_1 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 32), 이차항은 p -value가 0.004로 매우 유의적인 수준을 보였으나 상호항은 통계적으로 유의하지 않았다($p>0.05$). 양파즙 추출시 시료에 대한 천연산화칼슘 첨가농도(X_1 , HAC concentration)와 추출시간(X_2 , min)이 수율에 미치는 영향을 알아보기 위해 Maple software를 사용하여 그래프로 나타내었다(Fig. 11). 각 추출조건에 따른 수율변화의 반응표면 분석 결과는 천연산화칼슘 첨가 농도가 증가함에 따라 수율이 감소하다가 최적 천연산화칼슘 첨가 농도를 지나면서 수율이 증가하는 경향을 나타내었으나 추출 시간에 대한 영향을 볼 수 없었다.

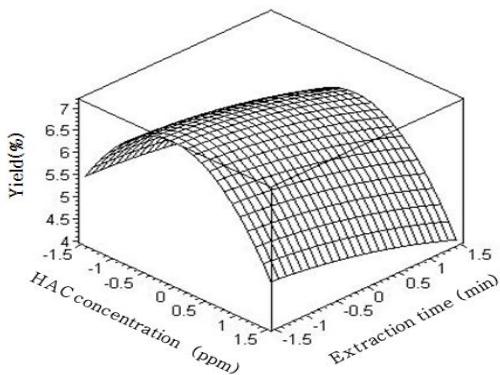


Fig. 11. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on yield of onion juice

(다) 양파즙의 총 polyphenol 함량에 대한 추출 조건의 영향

추출조건에 따른 양파즙의 총 polyphenol 함량은 Table 29에 나타내었으며, 이에 대한 반응표면 회귀식에 관한 계수는 Table 30에 나타내었다. 총 polyphenol 함량에 대한 회귀식의 결정계수 R^2 은 0.9337로 반응모형이 적합하였으며 통계적으로 매우 유의성이 큰 것으로 나타났다($p<0.01$). 종속변수 Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./100g extract)의 상수, 일차항(X_1 , X_2), 이차항(X_1^2 , X_2^2), 상호항(X_{12}) 중에서 상수($p<0.01$)와 A_2 ($p<0.01$)항이 유의성이 있었다(Table 31). Y_2 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 32), 이차항과 상호항은 유의성이 인정되지 않았고 ($p>0.1$), 일차항만의 유의성이 인정되었다($p<0.01$). 추출물의 총 polyphenol 함량에 대한 반응 표면 분석 결과는 Fig. 12에 나타냈다. 천연산화칼슘의 처리 농도가 높아짐에 따라 총 폴리페놀 함량이 증가하다가 최적 천연산화칼슘 첨가량을 지나면서 다시 감소하는 경향을 보였으나 추출시간에 따른 변화는 미미하였다.

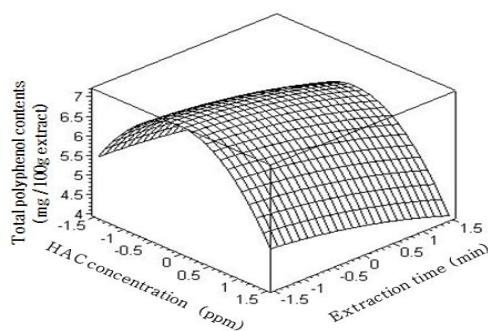


Fig. 12. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on total polyphenol contents of onion juice

(라) 양파즙의 총 항산화력에 대한 추출 조건의 영향

각각의 추출조건으로 추출한 양파즙의 ABTS 라디칼에 의한 총 항산화력을 측정한 결과는 Table 29에 나타냈으며 반응표면 회귀식의 계수는 Table 30에 나타냈다. ABTS 라디칼 제거능에 대한 회귀식의 결정계수 R^2 은 0.9296로 반응 모형이 적합하였으며, 통계적으로 매우 유의성이 큰 것으로 나타났다($p<0.01$). 종속변수 Y_3 (ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/100g extract)의 상수와 X_2 항이 1%이내의 유의성이 인정되었고, X_{22} 항도 5% 이내의 유의성이 인정되었으나 나머지 항은 유의성이 인정되지 않았다(Table 31). Y_3 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 32), 일차항이 고도의 유의성이 인정되었고($p<0.01$), 이차항은 $p=0.042$ 으로 5%이내의 유의성이 인정 되었으며 상호항은 유의성이 인정되지 않았다. 반응표면 분석 결과(Fig. 13), 양파즙의 ABTS 라디칼 소거활성은 추출시간에는 거의 영향을 받지 않고, 천연산화칼슘 첨가 농도에 크게 영향을 받아 천연산화칼슘 첨가량이 늘어남에 따라 증가하다가 천연산화칼슘 최적 첨가량을 지나면서 다시 감소하였다. Polyphenol 화합물과 ABTS 라디칼 제거활성과의 높은 연관성을 보고한 연구(32)에서와 같이 본 실험에서도 총 polyphenol과 총 항산화력 결과와 비슷한 경향을 확인할 수 있었다.

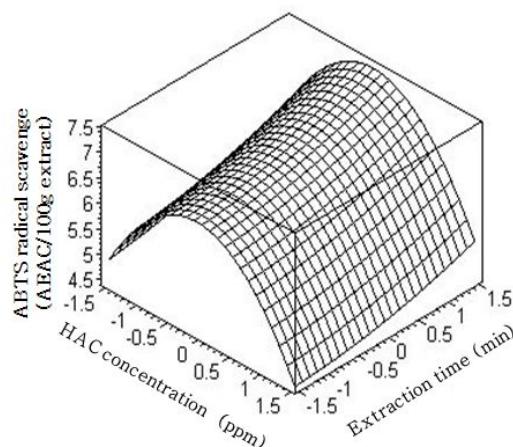


Fig. 13. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on ABTS radical scavenging activity of onion juice

(마) 양파즙의 전자공여능에 대한 추출 조건의 영향

추출조건에 따른 양파즙의 DPPH 라디칼 소거활성에 대한 결과는 Table 29에 나타내었으며 반응표면 회귀식에 대한 계수는 Table 30에 나타내었다. DPPH 라디

칼 제거능에 대한 회귀식의 결정계수는 0.4415로 반응 모형에 적합하지 않았으며, 통계적으로도 유의성이 나타나지 않았다($p>0.5$). 종속변수 Y_4 (DPPH radical scavenging activity, mM AEAC/100g extract)의 상수항만 1%의 유의성이 인정되었고 나머지 일차항, 이차항 및 교차항은 유의성이 인정되지 않았다(Table 31). 종속변수 Y_4 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 32), 상수항, 일차항 및 이차항의 유의성이 인정되지 않았다. 반응표면 분석결과(Fig. 14), 양파즙 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량이 늘어날수록 DPPH 라디칼 제거능이 감소하였으나 일정 농도를 지나면서 DPPH 라디칼 제거능이 증가하였고, 추출시간이 늘어남에 따라 DPPH 라디칼 제거능이 다소 증가하였다.

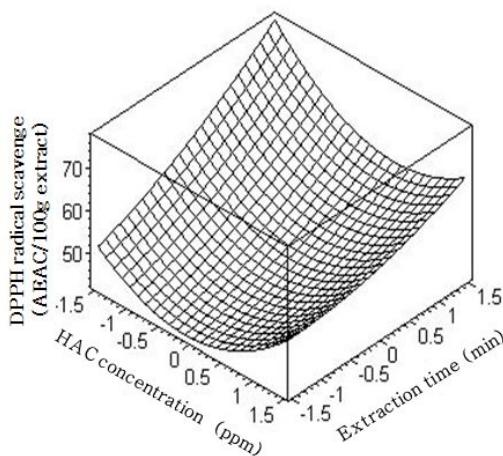


Fig. 14. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on DPPH radical scavenging activity of onion juice

(바) 양파즙의 quercetin 함량에 대한 추출 조건의 영향

양파 중의 대표적인 지표물질인 quercetin을 중심합성계획에 의한 추출 실험에서 얻어진 각 추출물로 측정해 보았고, 그 결과는 Table 29에 나타내었으며 반응표면 회귀식에 대한 계수는 Table 30에 나타내었다. 양파즙 quercetin 함량에 대한 회귀식의 결정계수는 0.2030로 반응 모형에 적합하지 않았으며 통계적으로 유의성이 인정되지 않았다. t-statistic에 근거한 독립변수에 따른 종속변수의 각항의 계수와의 유의성은 Y_5 (Quercetin, $\mu\text{g}/100\text{g}$ extract)의 상수항만 1%의 유의성이 인정되었고 나머지 일차항, 이차항 및 교차항은 유의성이 인정되지 않았다(Table 31). 종속변수 Y_5 의 분산분석(ANOVA) 결과 또한 상수항, 일차항 및 이차항의 유의성이 인정되지 않았다(Table 32). 반응표면 분석결과(Fig. 15), 양파즙

추출 시 천연산화칼슘의 첨가량이 quercetin 함량이 감소하였으며 추출시간이 지날수록 quercetin 함량이 증가하였다.

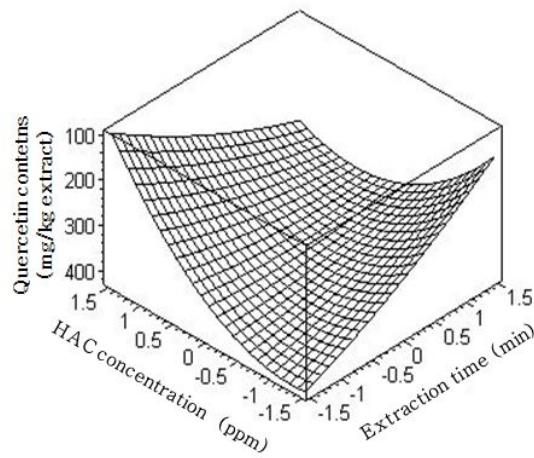


Fig. 15. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on quercetin contents of onion juice

Table 29. Central composite design and responses of dependent variables for extraction conditions of onion to independent variables

Exp. No.	Coded levels of variable		Responses				
	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
1	-1	-1	5.96	23.79	62.31	54.55	473.19
2	1	-1	5.88	27.19	68.15	54.78	373.36
3	-1	1	6.72	34.84	90.52	74.76	132.89
4	1	1	6.53	32.87	98.92	68.25	250.93
5	-1.414	0	5.42	29.67	82.63	51.95	370.54
6	1.414	0	4.52	27.27	67.68	48.72	203.74
7	0	-1.414	6.49	23.34	60.02	37.83	210.44
8	0	1.414	7.12	40.68	110.91	48.61	501.75
9	0	0	7.11	30.55	62.93	48.56	301.84
10	0	0	6.62	27.21	69.89	49.29	429.91
11	0	0	6.87	28.88	66.41	48.93	365.88

X₁(HAC conc., ppm), X₂(time, min), Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./100g extract), Y₃(ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/100g extract), Y₄(DPPH radical scavenging activity, mM AEAC/100g extract), Y₅(Quercetin, µg/100g extract).

Table 30. Polynomial equations calculated by response surface analysis program for extraction conditions of onion

Respon se	Quadratic polynomial model	R^2
Y_1	$Y_1=6.86667-0.19285X_1+0.28762X_2-0.85208X_1^2+0.06542X_2^2-0.02750X_1X_2$	0.9079
Y_2	$Y_2=28.88000-0.24551X_1+5.15666X_2-0.34688X_1^2+1.42312X_2^2-1.34250X_1X_2$	0.9337
Y_3	$Y_3=66.41000-0.86281X_1+16.36870X_2+4.28875X_1^2+9.44375X_2^2+0.64000X_1X_2$	0.9296
Y_4	$Y_4=48.92670-1.35599X_1+6.11565X_2+4.78104X_1^2+1.22354X_2^2-1.68500X_1X_2$	0.4415
Y_5	$Y_5=365.87700-27.21010X_1-6.34443X_2-42.87460X_1^2-8.39708X_2^2+54.46750X_1X_2$	0.2030

X_1 (HAC conc., ppm), X_2 (time, min), Y_1 (yield, %), Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./100g extract), Y_3 (ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/100g extract), Y_4 (DPPH radical scavenging activity, mM AEAC./100g extract), Y_5 (Quercetin, μ g/100g extract).

Table 31. Estimated coefficients of the fitted quadratic polynomial equation for different response based on t-statistic

	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
Intercept					
A_0	35.154**	27.377**	18.045**	7.748**	4.228**
Linear					
A_1	-1.612	-0.381	-0.391	-0.351	-0.514
A_2	2.395	7.981**	7.263**	1.536	-0.120
Quadratic					
A_{11}	-5.986**	-0.451	1.591	1.053	-0.680
A_{22}	0.461	1.851	3.523*	0.226	-0.133
Cross product					
A_{12}	-0.158	-1.469	0.200	-0.308	0.727

*Significant at 5% level

**Significant at 1% level

Model on which X_1 =HAC concentration (ppm), X_2 = extraction time (min) is $Y=A_0+A_1X_1+A_2X_2+A_{11}X_1^2+A_{22}X_2^2+A_{12}X_1X_2$.

X_1 (HAC conc., ppm), X_2 (time, min), Y_1 (yield, %), Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./100g extract), Y_3 (ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/100g extract), Y_4 (DPPH radical scavenging activity, mM AEAC./100g extract), Y_5 (Quercetin, μ g/100g extract).

Table 32. Analysis of variance (ANOVA) for response of dependent variables

Responses 1)	Sources	DF	SS	MS	F-value	P-value
Y ₁	Model	5	5.680	1.136	9.86	0.013
	Linear	2	0.959	0.480	4.16	0.086
	Quadratic	2	4.717	2.359	20.48	0.004
	Cross-product	1	0.003	0.003	0.03	0.878
	Residual	5	0.576	0.115	-	-
	Lack of fit	3	0.456	0.152	2.53	0.296
	Pure error	2	0.120	0.060	-	-
	Total	10	6.256		-	-
	Model	5	235.471	47.094	14.08	0.006
	Linear	2	213.203	106.601	31.08	0.001
Y ₂	Quadratic	2	15.059	7.529	2.25	0.201
	Cross-product	1	7.209	7.209	2.16	0.202
	Residual	5	16.721	3.344	-	-
	Lack of fit	3	11.143	3.714	1.33	0.456
	Pure error	2	5.578	2.789	-	-
	Total	10	252.192	-	-	-
	Model	5	2668.81	533.76	13.21	0.004
	Linear	2	2149.42	1074.71	26.60	0.002
	Quadratic	2	517.75	258.87	6.41	0.042
	Cross-product	1	1.64	1.64	0.04	0.848
Y ₃	Residual	5	202.03	40.41	-	-
	Lack of fit	3	177.80	59.27	4.89	0.174
	Pure error	2	24.22	12.11	-	-
	Total	10	2870.83	-	-	-
	Model	5	454.56	90.913	0.79	0.599
	Linear	2	313.92	156.960	1.36	0.337
	Quadratic	2	129.29	64.644	0.56	0.602
	Cross-product	1	11.36	11.357	0.10	0.766
	Residual	5	574.98	114.996	-	-
Y ₄	Lack of fit	3	574.72	191.572	1437.87	0.001
	Pure error	2	0.72	0.133	-	-
	Total	10	1029.55	-	-	-
	Model	5	28602	5720	0.25	0.920
	Linear	2	6245	3123	0.14	0.873

Quadratic	2	10490	5245	0.23	0.800
Cross-product	1	11867	11867	0.53	0.500
Residual	5	112304	22461	-	-
Lack of fit	3	104103	34701	8.46	0.108
Pure error	2	8201	4100	-	-
Total	10	140906	-	-	-

¹⁾Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./100g extract), Y₃(ABTS radical scavengen activity, mM AEAC/100g extract), Y₄(DPPH radical scavengen activity, mM AEAC/100g extract), Y₅(Quercetin, µg/100g extract).

(사) 양파즙의 최적 추출조건 예측

본 연구에서는 양파즙의 최적 추출조건을 구하기 위하여 Minitab software의 Multiple Response Optimizer를 사용하였다(Table 33). 종속변수 Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./100g) 및 Y₃(ABTS radical scavengen activity, AEAC/100g)의 목적 값을 최대로 설정하고 최적 조건을 산출한 결과, 양파즙 추출에 사용되었던 천연산화칼슘의 농도(X₁)는 25.53ppm, 추출 시간(X₂)는 300분 이였다. 그 결과 예측된 수율은 7.12%, 총 polyphenol 함량은 40.40 mg gallic acid equiv./100g extract, 총 항산화력은 110.69 mM AEAC/100g extract이며, 이 때의 만족도는 0.987이었다(Table 34).

Table 33. Optimal conditions of onion extracts

Independent variables	Critical value	
	Coded	Uncoded
X ₁	-0.730	25.53
X ₂	1.414	300.0

X₁(HAC conc., ppm), X₂(time, min)

Table 34. Predicted value of response variables

Response variables	Predicted values
Y ₁	7.12
Y ₂	40.40
Y ₃	110.69
Y ₄	65.30
Y ₅	280.92

Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./100g extract), Y₃(ABTS radical scavengen activity, AEAC/100g extract), Y₄(DPPH radical scavengen activity, AEAC/100g extract), Y₅(Quercetin, µg/100g extract).

나. 천연산화칼슘 첨가 시 포도의 추출조건 최적화

(1) 포도즙의 특성

(가) 수율

포도즙의 최적 추출조건을 선정하기 위하여 중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 포도즙의 수율 결과를 Table 35에 나타내었으며 14-17%의 범위 내에서 수율이 측정되었다. 수율은 천연산화칼슘 85ppm의 농도로 260분간 추출하였을 때 17.20 %로 가장 높은 수율을 나타냈다. 천연산화칼슘 50ppm의 농도로 300분간 추출한 실험구를 제외한 나머지 실험구들에서 추출시간이 증가함에 따라 포도즙의 수율이 약간 증가하였고 천연산화칼슘을 첨가하였을 경우 140분 동안 추출한 포도즙을 제외한 나머지 실험구에서 천연산화칼슘의 첨가량에 따라 수율이 증가하였다.

Table 35. Extraction yield of the grape extracts

HAC(ppm)	Time(min)	수율 (%)
0	200	14.74
15	140	15.50
	260	15.84
50	100	14.83
	200	16.17
	300	15.94
85	140	15.99
	260	17.20
100	200	16.24

(나) 색도

중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 포도즙의 색도는 Table 36과 같다. L_a값을 보면 천연산화칼슘첨가량에 따른 명도의 변화는 미미한 것으로 나타났으나 추출시간이 증가함에 따라 명도가 낮아져 색이 탁해졌다. a₁값을 보아도 천연산화칼슘 첨가량에 따른 적색을 띠는 정도의 차이는 없었으며 추출시간이 증가함에 따라 포도즙 특유의 적색이 낮아졌다. b₁값의 결과 천연산화칼슘 50 ppm처리 후 200분 추출한 실험구를 제외한 나머지 실험구에서 추출시간이 늘어날수록 황색도가 더 낮아졌다. 따라서 전반적으로 기호도에 우수한 포도즙을 제조하기 위하여 천연산화칼슘의 첨가는 포도즙의 색도에 영향을 미치지 않으며, 추출 시간을 조절하면 더 선명하고 맑은 포도즙을 추출할 수 있다.

Table 36. Hunter's color values of the grape extracts

HAC(ppm)	Time(min)	Hunter's color values		
		L*	a*	b*
0	200	13.37±0.01	32.88±0.02	20.85±0.01
15	140	28.23±0.13	36.17±0.09	28.00±2.06
	260	7.11±0.06	29.17±0.08	11.49±0.07
50	100	25.94±0.05	47.75±0.04	26.25±0.04
	200	12.03±0.01	33.69±0.01	36.64±0.05
	300	10.62±0.16	30.04±0.23	16.62±0.18
85	140	27.95±0.06	43.91±0.08	25.51±0.43
	260	13.48±0.26	32.83±0.35	21.80±0.38
	100	18.12±0.12	33.79±0.10	28.07±0.13

Values are means±SD, n=3

(다) 관능적 특성

중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 포도즙의 색, 맛, 향 및 전체적 기호도와, 떫은맛 및 신맛의 강도 항목에 대한 관능검사를 실시하여 그 결과를 Table 37에 나타내었다. 색과 맛의 기호도에 있어서 천연산화칼슘을 첨가 시 기호도가 증가하였고, 추출시간이 늘어날수록 기호도가 감소하였다. 반면, 향의 기호도에 있어서는 천연산화칼슘의 첨가량과 추출시간에 따른 유의적인 차이가 없었다. 떫은맛과 신맛의 강도에 있어서도 두 가지 변수에 따른 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 전체적인 기호도는 색과 맛의 기호도에 영향을 받아 천연산화칼슘 50 ppm 첨가 후 100분 동안 추출한 포도즙이 높은 점수를 얻었다. 따라서, 포도즙 추출 시 적당량의 천연산화칼슘 첨가와 추출시간의 조절은 포도즙의 외관을 좋게 하며 기호도를 높이는데 효과적이다.

Table 37. Sensory characteristics of the grape extracts

HAC (ppm)	Time (min)	색 (기호도)	맛 (기호도)	향 (기호도)	깻은맛 (강도)	신맛 (강도)	전체적 기호도
0	200	5.83±1.33 ^{cd}	6.17±1.33 ^{abc}	6.00±0.89 ^a	6.17±0.98 ^a	6.00±1.10 ^a	6.33±1.03 ^{bc}
15	140	6.83±1.60 ^{bc}	7.33±1.37 ^{ab}	7.00±0.89 ^a	5.67±1.21 ^a	6.67±1.51 ^a	7.17±1.17 ^{ab}
	260	5.17±0.98 ^d	5.67±1.21 ^c	5.50±1.05 ^a	6.25±1.78 ^a	5.00±1.26 ^a	5.67±1.2 ^c
50	100	8.17±0.75 ^a	7.50±1.52 ^a	7.33±1.21 ^a	6.00±1.10 ^a	5.50±1.87 ^a	7.83±1.17 ^a
	200	5.67±1.21 ^{cd}	5.50±1.52 ^c	5.67±0.82 ^a	5.75±2.19 ^a	5.00±0.89 ^a	5.50±1.05 ^c
	300	5.67±0.52 ^{cd}	5.83±1.47 ^{bc}	5.67±0.52 ^a	6.50±1.38 ^a	5.33±1.51 ^a	5.67±1.03 ^c
85	140	8.00±0.89 ^{ab}	7.50±0.84 ^a	7.50±0.74 ^a	6.50±1.05 ^a	5.67±1.75 ^a	7.50±0.55 ^{ab}
	260	5.33±0.82 ^d	5.50±1.05 ^{abc}	5.67±0.82 ^a	6.50±1.38 ^a	4.83±1.17 ^a	5.50±1.05 ^{bc}
100	200	6.33±1.21 ^{cd}	6.33±1.03 ^{abc}	6.50±1.05 ^a	4.92±1.50 ^a	4.92±1.50 ^a	6.50±1.05 ^{bc}

Values are means±SD, n=10

(2) 포도즙의 유효성분 함량

(가) 총 polyphenol 함량

포도는 당, 유기산 및 독특한 향기를 함유하고 있을 뿐만 아니라 다량의 폐놀화합물을 함유하고 있어 항산화, 항암, 콜레스테롤 저하, 노화방지 등 다양한 생리활성을 갖는 것으로 알려져 있다(32, 33). 각 추출조건에 맞추어 포도즙을 제조한 후 포도즙에 대한 총 polyphenol 함량을 측정한 결과를 Table 38에 나타내었다. 천연산화칼슘을 100 ppm 처리 후 200분 추출 시 포도즙에서 총 polyphenol 함량이 3.30 ± 0.06 mg/1g grape extract 으로 가장 높았고, 천연산화칼슘을 50 ppm 처리 후 100분 동안 추출한 포도즙에서 2.25 ± 0.05 mg/1g grape extract 으로 가장 낮았다. 본 실험 결과 천연산화칼슘 를 농도별로 처리해 보았을 경우 포도즙의 총 polyphenol 함량 증가에는 영향을 미치지 않았지만 포도즙 추출 시 추출시간이 과도하게 넘지 않는 시간 내에서 추출 시간이 증가함에 따라 총 polyphenol 함량이 증가 하는 것으로 보아 적당한 시간을 조절하여 추출함에 따라 포도즙의 총 polyphenol 추출이 용이 할 것이다.

Table 38. Total polyphenol and flavonoid contents of the grape extracts

HAC(ppm)	Time(min)	Polyphenol ¹⁾	Flavonoid ²⁾
0	200	3.02 ± 0.07	847.27 ± 14.98
15	140	2.77 ± 0.09	704.84 ± 20.46
	260	3.19 ± 0.07	907.11 ± 11.71
50	100	2.25 ± 0.05	556.48 ± 13.35
	200	3.27 ± 0.03	887.10 ± 16.67
	300	2.85 ± 0.04	721.70 ± 20.57
	140	2.75 ± 0.03	720.71 ± 29.20
85	260	3.22 ± 0.07	847.87 ± 32.13
	200	3.30 ± 0.06	907.40 ± 33.66

¹⁾Mean of triplicate determinations expressed as mg per 1g grape extract

²⁾Mean of triplicate determinations expressed as μg per 1g grape extract

(나) 총 flavonoid 함량

포도즙 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량과 추출 시간의 영향에 대한 결과는 Table 38에 나타내었다. 천연산화칼슘 100ppm 첨가 후 200분 동안 추출한 포도즙의 총 flavonoid 함량이 907.40 ± 33.66 $\mu\text{g}/1\text{g}$ grape extract으로 가장 높았고 같은 시간에 천연산화칼슘을 50ppm 처리한 구(887.10 ± 16.67 $\mu\text{g}/1\text{g}$ grape extract)에 비해서도 높았다. 천연산화칼슘을 같은 농도로 처리하였을 경우 시간이 증가함에 따라 총

flavonoid 함량도 증가하였으며 추출 시간이 포도즙 제조 시 총 flavonoid 추출에 영향을 주는 인자가 될 수 있다. 따라서 포도즙을 추출 할 때 천연산화칼슘을 첨가한 후 적당한 시간을 조절하여 추출함에 따라 포도즙의 총 flavonoid의 추출 증가에 유용하였다.

(다) *Trans*-resveratrol 함량

포도의 지표성분으로 알려진 *trans*-resveratrol은 포도 과피와 포도 가공품에 존재하는 주요 폐놀화합물로 UV조사, 금속이온 혹은 *Borytis cinerea*나 *Plasmopara viticola*같은 미생물 감염에 의한 생물학적 또는 비생물학적 스트레스에 반응하여 생산되는 방어물질 중의 하나이다(34, 35). 포도즙의 *trans*-resveratrol 함량은(Table 39) 천연산화칼슘 85 ppm을 첨가하여 140분 동안 추출한 실험구에서 $463.84 \pm 4.00 \mu\text{g}/\text{lg}$ grape extract로 가장 높았다. 전반적으로 천연산화칼슘의 첨가 농도를 높여 처리함에 따라 추출되는 *trans*-resveratrol의 함량도 증가하였으나 추출 시간과 *trans*-resveratrol의 함량에 대한 연관성을 찾아 볼 수 없었다.

Table 39. *Trans*-resveratrol contents of the grape extracts

HAC(ppm)	Time(min)	<i>trans</i> -resveratrol (μg per 1g grape extract)
0	200	243.07 ± 0.44
15	140	330.47 ± 13.26
	260	196.02 ± 1.02
50	100	200.62 ± 5.59
	200	296.51 ± 7.59
85	300	226.58 ± 2.05
	140	463.84 ± 4.00
100	260	183.01 ± 2.10
	200	362.18 ± 8.54

Values are means \pm SD, n=3.

(3) 포도즙의 항산화 활성

(가) ABTS 라디칼을 이용한 총 항산화력의 측정

산화는 살아있는 조직에서 에너지를 생산하기 위해 꼭 필요한 생물학적인 반응이나, 이 과정에서 발생한 자유라디칼은 세포를 손상시키고 이러한 반응이 연쇄반응을 일으켜 단백질, 조직완화, 유전적 손상, 질병 및 노화의 촉진 등에 관여하여 반응을 촉진 시키는 것으로 알려져 있다(36). 이러한 라디칼의 제거능을 측정하기 위해서 ABTS 라디칼을 이용하여 총 항산화력을 측정한 결과는 Table 40에 나타났다. 천연산화칼슘 50 ppm의 농도에서 200분 추출한 포도즙이 1g 당 ascorbic acid

11.06±0.64 mM에 해당되어 가장 높았으며, 천연산화칼슘 첨가량이 같은 농도에서 100분 추출한 포도즙에서는 7.78±0.14 mM AEAC로 다양한 추출 조건 들 중 가장 낮았다. 천연산화칼슘을 첨가하지 않은 실험구와 첨가한 실험구를 비교해 보았을 때 항산화력에서 별다른 차이를 보이지 않았으나 추출 시간에는 다소 영향을 받았다.

(나) DPPH 라디칼을 이용한 전자공여능 측정

추출조건에 따른 포도즙의 DPPH 라디칼 소거활성에 대한 결과는 Table 40에 나타내었다. DPPH 라디칼 소거활성은 천연산화칼슘을 50 ppm 처리 후 200분 추출한 실험구에서 5.10±0.12 mM AEAC로 전자공여능 활성이 가장 높았으며 천연산화칼슘 50 ppm 처리 후 100분 동안 추출한 포도즙에서 전자공여능 활성이 가장 낮았다. 전반적으로 다양한 실험구의 전자공여능 활성은 앞서 측정한 총 항산화력 결과와 경향이 거의 일치하였다.

Table 40. Antioxidant activities of the grape extracts

AEAC (mM ascorbic acid eq./1g grape extract)

HAC(ppm)	Time(min)	ABTS	DPPH
0	200	9.74±0.48	4.22±0.08
15	140	9.40±0.15	3.94±0.12
	260	10.00±0.29	4.32±0.10
50	100	7.78±0.14	3.36±0.13
	200	11.06±0.64	5.10±0.12
	300	8.76±0.13	3.60±0.06
	140	9.08±0.27	4.18±0.07
85	260	10.53±0.45	4.44±0.17
	200	10.35±0.26	4.50±0.30

Values are means±SD, n=3.

(4) 추출조건 최적화

(가) 추출 조건에 따른 포도즙 항산화적 특성 모니터링

중심합성계획법에 의한 11구간의 추출조건에 따른 추출실험을 실시하고, 이때 얻어진 추출물에 대한 수율, 총 polyphenol 함량, 총 flavonoid 함량, *trans*-resveratrol 함량, 총 항산화력 및 전자공여능의 결과는 Table 41에 나타내었다. 각각의 결과를 이용하여 반응표면 회귀분석을 실시하고 각 종속변수에 대한 회귀식을 얻었다 (Table 42).

(나) 포도즙 수율에 대한 추출조건의 영향

포도즙 추출 시 요인변수에 영향을 받는 종속변수인 수율(Y_1)의 값은 Table 41과 같이 나타냈으며 14~17%의 범위 내에서 수율이 측정되었다. 이에 대한 반응표면 회귀식은 Table 42에 나타냈으며 결정계수(R^2)가 0.7732였다. 이 결과를 t -statistic에 근거해 종속변수 Y_1 의 상수, 일차항(X_1, X_2), 이차항(X_1^2, X_2^2), 상호항(X_{12})의 계수와 유의성에 대하여 Table 43과 같이 나타내었다. 상수항과 A_1 항은 유의성이 인정되었으나($p<0.01$), 상호항과 이차항은 모두 유의하지 않았다. 종속변수 Y_1 의 분산분석(ANOVA, analysis of variance) 결과(Table 44), 일차항, 이차항, 상호항의 p -value가 통계적으로 유의하지 않았다($p>0.05$). 포도즙 추출 시 시료에 대한 천연산화칼슘 첨가농도(X_1 , HAC concentration)와 추출시간(X_2 , min)이 수율에 미치는 영향을 알아보기 위해 Maple software를 사용하여 그래프로 나타내었다 (Fig. 16). 각 추출조건에 따른 수율변화의 반응표면 분석 결과는 추출시간이 증가함에 따라 수율이 증가하는 경향을 나타내었으나 천연산화칼슘 처리 농도에 대한 영향은 볼 수 없었다. Lee 등(37)의 바나나즙 열수추출 조건의 최적화와 Kim 등(38)의 열처리 조건이 포도즙의 착즙 수율 및 품질에 미치는 영향 연구에서 수율의 변화는 추출시간이 증가함에 따라 비례한다는 경향과 유사하게 나타났다.

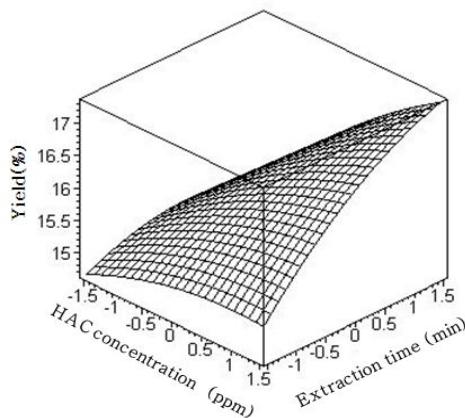


Fig. 16. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on yield of grape juice

(다) 포도즙의 총 polyphenol 함량에 대한 추출 조건의 영향

중심합성계획에 의한 추출 실험에서 얻어진 각 추출물의 총 폴리페놀 함량은 Table 41에 나타내었으며, 이에 대한 반응표면 회귀식에 관한 계수는 Table 42에 나타내었다. 총 polyphenol 함량에 대한 회귀식의 결정계수 R^2 은 0.8879로 반응모형이 적합하였으며 통계적으로 유의성이 큰 것으로 나타났다($p<0.05$). t -statistic에 근

거해서 독립변수에 따른 종속변수 Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./g grape juice)의 각 항의 계수와 유의성을 나타내 보면 상수($p<0.01$), A_2 ($p<0.05$) 및 A_{22} ($p<0.01$)항이 유의성이 인정되었다(Table 43). Y_2 의 ANOVA 결과(Table 44), 상호항은 유의성이 인정되지 않았고 ($p>0.1$), 일차항 및 이차항은 유의성이 인정되었다($p<0.05$). 추출물의 총 polyphenol 함량에 대한 반응 표면 분석 결과는 Fig. 17에 나타내었다. 추출시간이 증가함에 따라 총 polyphenol 함량이 증가하다가 최적 추출 시간을 지나면서 다시 감소하는 경향을 보였으나 천연산화칼슘 처리 농도에 따른 변화는 미비하였다. Dávalos 등(39)에 의하면 일반 적 포도즙의 총 polyphenol 함량은 0.7-1.18 mg gallic acid equiv./ml grape juice라고 보고하였지만 본 논문에서 측정한 포도즙의 총 polyphenol 함량은 2.25-3.30 mg gallic acid equiv./ml grape juice 으로 나타났다. 이는 과일을 열처리 시 항산화 활성이 증진된다는 보고와 같이 본 실험에서 포도를 고온고압처리 하여 추출하였기 때문에 전체적인 포도즙의 총 polyphenol 함량이 높게 측정된 것으로 생각된다(40).

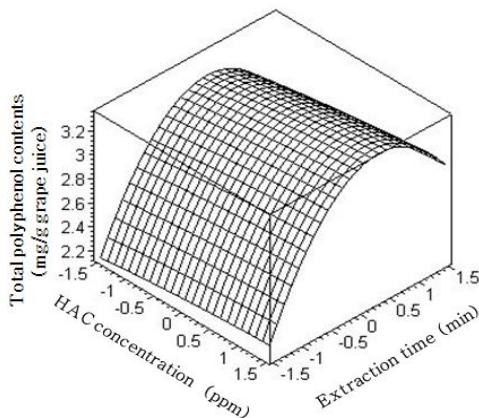


Fig. 17. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on total polyphenol contents of grape juice

(라) 포도즙의 총 flavonoid 함량에 대한 추출 조건의 영향

추출 조건에 따른 포도즙의 총 flavonoid 함량을 Table 41에 나타내었다. Table 42는 종속변수 Y_3 (total flavonoid, μg catechin equiv./g of grape juice)에 대한 반응표면 모델식을 나타낸 것으로 R^2 은 0.9098이고 유의성은 5%이내에서 인정되었다. t -statistic에 근거한 종속변수 Y_3 의 일차항, 이차항, 상호항의 계수와 유의성을 나타낸 결과(Table 43), 일차항 중에서는 A_2 , 이차항 중에서는 A_{22} , 상수항이 유의성이 인정되었다($p<0.01$). 또한 종속변수 Y_3 의 ANOVA의 결과에 의하면 일차항($p<0.05$)과 이차항($p<0.01$)은 유의성이 인정되었으나 상호항은 유의성이 인정되지 않았다.

(Table 44). Fig. 18은 포도즙 추출 시 각 독립변수가 총 flavonoid 함량에 미치는 영향에 대한 것으로 천연산화칼슘 처리 농도가 증가할수록 총 flavonoid 함량이 약간 증가하였고, 추출시간이 증가함에 따라 총 flavonoid 함량이 증가하다가 최적 추출 시간을 지나면서 다시 감소하는 경향을 보였다.

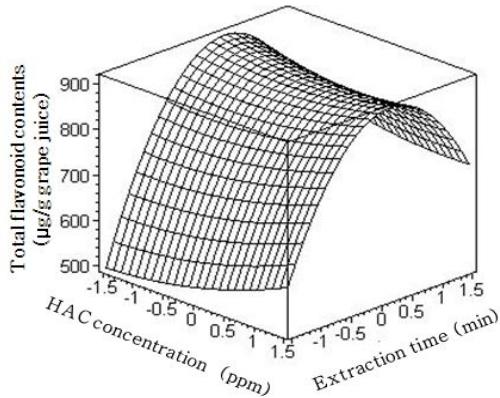


Fig. 18. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on total flavonoid contents of grape juice

(마) 포도즙의 총 항산화력에 대한 추출 조건의 영향

ABTS 라디칼을 이용하여 총 항산화력을 측정한 결과는 Table 41에 나타냈으며 반응표면 회귀식의 계수는 Table 42에 나타내었다. ABTS 라디칼 제거능에 대한 회귀식의 결정계수 R^2 은 0.8537로 반응 모형이 적합하였으며, 통계적으로 유의성이 큰 것으로 나타났다($p<0.05$). 종속변수 Y_4 (ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/g grape juice)의 상수와 A_{22} 항이 1%이내의 유의성이 인정되었으나 나머지 항은 유의성이 인정되지 않았다(Table 43). Y_4 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 44), 이차항은 $p=0.013$ 으로 유의성이 인정되었으나($p<0.05$) 일차항과 상호항은 유의성이 인정되지 않았다. 반응표면 분석 결과(Fig. 19), 포도즙의 ABTS 라디칼 소거 활성은 천연산화칼슘 첨가 농도와 추출시간에 영향을 받아 천연산화칼슘 첨가량과 추출시간이 늘어남에 따라 증가하다가 최적 천연산화칼슘 첨가량과 추출시간을 지나면서 다시 감소하였으며 천연산화칼슘의 첨가량보다는 추출시간이 더 큰 영향을 미쳤다. 이는 추출 시간이 증가함에 따라서 ABTS 라디칼 제거 시 항산화제로 작용 할 수 있는 총 polyphenol 및 flavonoid의 추출효율이 늘어남에 따라 영향을 받게 된다.

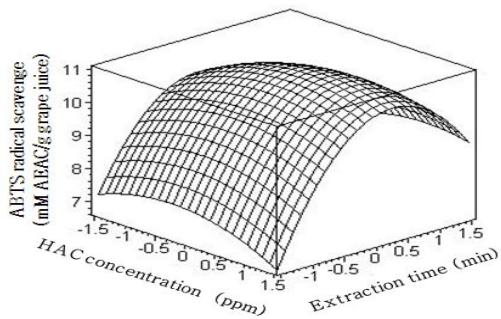


Fig. 19. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on ABTS radical scavenging of grape juice

(바) 포도즙의 전자공여능에 대한 추출 조건의 영향

추출조건에 따른 포도즙의 DPPH 라디칼 소거활성에 대한 결과는 Table 41에 나타내었으며 반응표면 회귀식에 대한 계수는 Table 42에 나타내었다. DPPH 라디칼 제거능에 대한 회귀식의 결정계수는 0.9367로 반응 모형에 적합하였으며, 통계적으로 $p=0.005$ 로 유의성이 높았다($p>0.01$). 종속변수 Y_5 (DPPH radical scavenging activity, mM AEAC/g grape juice)의 상수항과 A_{22} 는 1%의 유의성이 인정되었고 A_{11} 은 5%의 유의성이 인정되었으나 일차항 및 교차항은 유의성이 인정되지 않았다 (Table 43). 종속변수 Y_5 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 44), 이차항만 유의성이 인정되었고, 일차항 및 교차항의 유의성이 인정되지 않았다. 반응표면 분석결과(Fig. 20), ABTS 라디칼 소거활성과 마찬가지로 포도즙 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량과 추출시간이 늘어날수록 DPPH 라디칼 제거능이 증가하였으나 일정 농도와 추출 시간을 지나면서 감소하였고, 추출시간이 천연산화칼슘처리 농도보다 포도즙 추출에 더 큰 영향을 미쳤다. 이는 ABTS 라디칼 제거능에 의한 총 항산화력과 유사한 이유에 의해 기인한 것으로 생각된다.

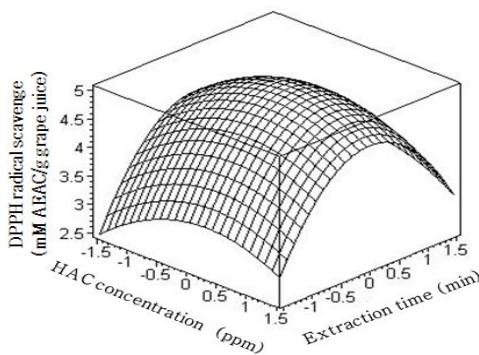


Fig. 20. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on DPPH radical scavenging of grape juice

(사) 포도즙의 *trans*-resveratrol 함량에 대한 추출 조건의 영향

포도 중의 대표적인 지표물질인 *trans*-resveratrol을 중심합성계획에 의한 추출 실험에서 얻어진 각 추출물로 측정하였고, 그 결과는 Table 41에 나타내었으며 반응표면 회귀식에 대한 계수는 Table 42에 나타내었다. 포도즙 *trans*-resveratrol 함량에 대한 회귀식의 결정계수는 0.5967로 반응 모형에 적합하지 않았으며 통계적으로 유의성이 나타나지 않았다. *t*-statistic에 근거한 독립변수에 따른 종속변수의 각 항의 계수와의 유의성은 Y_6 (*trans*-resveratrol, $\mu\text{g/g}$ grape juice)의 상수항만 1%의 유의성이 인정되었고 나머지 일차항, 이차항 및 교차항은 유의성이 인정되지 않았다(Table 43). 종속변수 Y_6 의 분산분석(ANOVA) 결과 또한 상수항, 일차항 및 이차항의 유의성이 인정되지 않았다(Table 44). 반응표면 분석결과(Fig. 21), 포도즙 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량에 따라 *trans*-resveratrol 함량이 증가하였으며 추출 시간이 지날수록 *trans*-resveratrol 함량이 감소하였다.

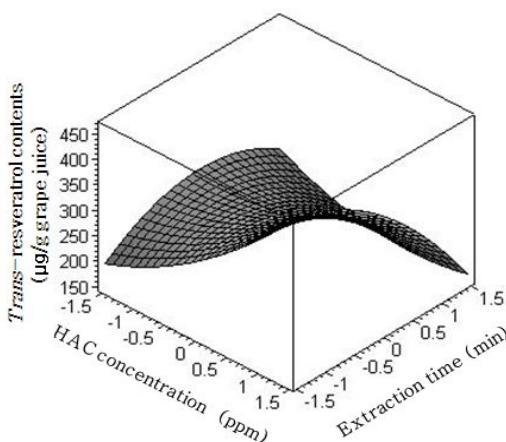


Fig. 21. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on *trans*-resveratrol contents of grape juice

Table 41. Central composite design and responses of dependent variables for extraction conditions of grape juice to independent variables

Exp. No.	Coded levels of variable		Responses					
	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
1	-1	-1	15.50	2.77	704.84	9.40	3.94	330.47
2	1	-1	15.99	2.75	720.71	9.08	4.18	463.84
3	-1	1	15.84	3.19	907.11	10.00	4.32	196.02
4	1	1	17.20	3.22	847.87	10.53	4.44	183.01
5	-1.414	0	14.74	3.02	847.27	9.74	4.22	243.07
6	1.414	0	16.24	3.30	907.40	10.35	4.50	362.18
7	0	-1.414	14.83	2.25	556.48	7.78	3.36	200.62
8	0	1.414	15.94	2.85	721.70	8.76	3.60	226.58
9	0	0	16.01	3.41	924.40	11.53	5.03	282.88
10	0	0	16.17	3.27	887.10	11.06	5.10	296.51
11	0	0	15.85	3.03	817.20	10.24	4.96	284.77

X₁(HAC conc., ppm), X₂(time, min), Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./g grape juice), Y₃(total flavonoid, µg catechin equiv./g of grape juice), Y₄(ABTS radical scaveng activity, mM AEAC/g grape juice), Y₅(DPPH radical scaveng activity, mM AEAC/g grape juice), Y₆(*trans*-resveratrol, µg/g grape juice)

Table 42. Polynomial equations calculated by response surface analysis program for extraction conditions of grape juice

Respo nse	Quadratic polynomial model	R ²
Y ₁	Y ₁ =16.01000+0.49642X ₁ +0.38997X ₂ -0.08625X ₁ ² -0.13875X ₂ ² +0.21750X ₁ X ₂	0.7732
Y ₂	Y ₂ =3.23684+0.05259X ₁ +0.21739X ₂ -0.00640X ₁ ² -0.31165X ₂ ² +0.01169X ₁ X ₂	0.8879
Y ₃	Y ₃ =876.2310+5.2103X ₁ +70.3842X ₂ +9.7816X ₁ ² -109.3400X ₂ ² -18.7785X ₁ X ₂	0.9098
Y ₄	Y ₄ =10.94540+0.13490X ₁ +0.42838X ₂ -0.30092X ₁ ² -1.19025X ₂ ² +0.21003X ₁ X ₂	0.8537
Y ₅	Y ₅ =5.02924+0.09656X ₁ +0.12209X ₂ -0.26003X ₁ ² -0.69902X ₂ ² -0.03206X ₁ X ₂	0.9367
Y ₆	Y ₆ =288.0540+36.1018X ₁ -47.3202X ₂ +16.0924X ₁ ² -28.4200X ₂ ² -36.5957X ₁ X ₂	0.5962

Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./g grape juice), Y₃(total flavonoid, µg catechin equiv./g of grape juice), Y₄(ABTS radical scaveng activity, mM AEAC/g grape juice), Y₅(DPPH radical scaveng activity, mM AEAC/g grape juice), Y₆(*trans*-resveratrol, µg/g grape juice)

Table 43. Estimated coefficients of the fitted quadratic polynomial equation for different response based on t-statistic

	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
Intercept						
A ₀	61.201**	35.381**	31.167**	32.696**	43.442**	6.618**
Linear						
A ₁	3.099*	0.939	0.303	0.658	1.362	1.354
A ₂	2.434	3.880*	4.088**	2.090	1.722	-1.775
Quadratic						
A ₁₁	-0.452	-0.096	0.477	-1.233	-3.082*	0.507
A ₂₂	-0.728	-4.674**	-5.336**	-4.878**	-8.284**	-0.896
Cross product						
A ₁₂	0.960	0.147	0.475	0.724	-0.320	-0.971

*Significant at 5% level

**Significant at 1% level

Model on which X₁=AC concentration (ppm), X₂= extraction time (min) is Y=A₀+A₁X₁+A₂X₂+A₁₁X₁²+A₂₂X₂²+A₁₂X₁X₂.

X₁(HAC conc., ppm), X₂(time, min), Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./g grape juice), Y₃(total flavonoid, µg catechin equiv./g of grape juice), Y₄(ABTS radical scavenge activity, mM AEAC/g grape juice), Y₅(DPPH radical scavenge activity, mM AEAC/g grape juice), Y₆(*trans*-resveratrol, µg/g grape juice).

Table 44. Analysis of variance (ANOVA) for response of dependent variables

Responses ¹⁾	Sources	DF	SS	MS	F-value	P-value
Y ₁	Model	5	4.250	0.850	2.12	0.214
	Linear	2	3.188	1.594	3.98	0.092
	Quadratic	2	0.872	0.436	1.09	0.405
	Cross-product	1	0.189	0.189	0.47	0.522
	Residual	5	2.003	0.401	-	-
	Lack of fit	3	0.975	0.325	0.63	0.660
	Pure error	2	1.027	0.514	-	-
Y ₂	Total	10	6.252	-	-	-
	Model	5	0.994	0.199	7.92	0.020
	Linear	2	0.400	0.200	7.97	0.028
	Quadratic	2	0.593	0.297	11.82	0.013
	Cross-product	1	0.000	0.001	0.02	0.889
	Residual	5	0.126	0.025	-	-
	Lack of fit	3	0.053	0.018	0.49	0.725
	Pure error	2	0.072	0.036	-	-
	Total	10	1.120	-	-	-

	Model	5	119645	23929	10.09	0.012
Y ₃	Linear	2	39849	19924	8.40	0.025
	Quadratic	2	78386	39193	16.53	0.006
	Cross-product	1	1411	1411	0.59	0.475
	Residual	5	11856	2371	-	-
	Lack of fit	3	5933	1978	0.67	0.646
	Pure error	2	5923	2961	-	-
	Total	10	131502	-	-	-
Y ₄	Model	5	9.805	1.961	5.83	0.038
	Linear	2	1.614	0.807	2.40	0.186
	Quadratic	2	8.015	4.008	11.92	0.013
	Cross-product	1	0.177	0.177	0.52	0.501
	Residual	5	1.681	0.336	-	-
	Lack of fit	3	0.827	0.276	0.64	0.655
	Pure error	2	0.854	0.427	-	-
	Total	10	11.486	-	-	-
Y ₅	Model	5	2.976	20.595	14.80	0.005
	Linear	2	0.194	0.097	2.41	0.185
	Quadratic	2	2.778	1.389	34.54	0.001
	Cross-product	1	0.004	0.004	0.10	0.762
	Residual	5	0.201	0.040	-	-
	Lack of fit	3	0.190	0.063	11.88	0.079
	Pure error	2	0.011	0.005	-	-
	Total	10	3.177	-	-	-
Y ₆	Model	5	41954	8391	1.48	0.340
	Linear	2	28340	14170	2.49	0.177
	Quadratic	2	8257	4129	0.73	0.529
	Cross-product	1	5357	5357	0.94	0.376
	Residual	5	28417	5683	-	-
	Lack of fit	3	28308	9436	172.92	0.006
	Pure error	2	109	55	-	-
	Total	10	70371	-	-	-

¹⁾Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./g grape juice), Y₃(total flavonoid, µg catechin equiv./g of grape juice), Y₄(ABTS radical scaveng activity, mM AEAC/g grape juice), Y₅(DPPH radical scaveng activity, mM AEAC/g grape juice), Y₆(*trans*-resveratrol, µg/g grape juice).

(아) 포도즙의 최적 추출조건 예측

본 연구에서는 포도즙의 최적 추출조건을 구하기 위하여 Minitab software의 Multiple Response Optimizer를 사용하였다. 종속변수 Y_1 (yield, %), Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./g grape juice), Y_3 (total flavonoid, μg catechin equiv./g of grape juice), Y_4 (ABTS radical scavengen activity, mM AEAC/g grape juice) 및 Y_5 (DPPH radical scavengen activity, mM AEAC/g grape juice)의 목적 값을 최대로 설정하고 최적 조건을 산출한 결과, 포도즙 추출에 사용되었던 천연산화칼슘의 농도(X_1)는 69.5ppm, 추출 시간(X_2)는 215분 이였다(Table 45). 그 결과 예측된 수율은 16.38%, 총 polyphenol 함량은 3.32 mg gallic acid equiv./g grape juice, 총 flavonoid 함량은 890.27 μg catechin equiv./g of grape juice, 총 항산화력은 10.99 mM AEAC/g grape juice, 전자공여능은 4.99 mM AEAC/g grape juice이며, 이 때의 만족도는 0.959이었다(Table 46).

Table 45. Optimal conditions of grape juice

Independent variables	Critical value	
	Coded	Uncoded
X_1	0.5571	69.5
X_2	0.2428	215.0

X_1 (HAC conc., ppm), X_2 (time, min)

Table 46. Predicted value of response variables

Response variables	Predicted values
Y_1	16.38
Y_2	3.32
Y_3	890.27
Y_4	10.99
Y_5	4.99
Y_6	295.05

Y_1 (yield, %), Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./g grape juice), Y_3 (total flavonoid, μg catechin equiv./g of grape juice), Y_4 (ABTS radical scavengen activity, mM AEAC/g grape juice), Y_5 (DPPH radical scavengen activity, mM AEAC/g grape juice), Y_6 (*trans*-resveratrol, $\mu\text{g}/\text{g}$ grape juice).

다. 천연산화칼슘 첨가 시 녹차의 추출조건 최적화

(1) 녹차의 특성

(가) 수율

녹차의 최적 추출조건을 선정하기 위하여 중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 포도즙의 수율 결과를 Table 47에 나타내었다. 수율은 천연산화칼슘 첨가량과 추출시간에 의하여 큰 영향을 받지 않았으나 천연산화칼슘 15 ppm 처리 후 104분 동안 추출한 녹차와 천연산화칼슘 50 ppm 처리 후 65분 동안 추출한 녹차의 수율이 1.31%로 수율이 가장 높았다.

Table 47. Extraction yield of green tea extracts

HAC(ppm)	Time(min)	수율 (%)
0	65	1.27
15	26	1.23
	104	1.31
50	10	1.13
	65	1.31
85	120	1.30
	26	1.14
100	104	1.27
	65	1.20

(나) 색도

중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 녹차의 색도는 Table 48과 같다. 명도를 나타내는 L값을 보면 천연산화칼슘을 첨가할수록 L값이 낮아짐에 따라 색이 탁해지는 결과를 보였으나 추출 시간에 따른 L값의 변화는 거의 없었다. 적색도를 나타내는 a값과 황색도를 나타내는 b값의 결과 또한 천연산화칼슘의 첨가 농도가 증가함에 따라 a값이 높은 값을 나타냈으나 추출시간에 따른 색도 변화는 미미하였다. 따라서 녹차 추출 시 두 가지 인자 즉, 천연산화칼슘의 첨가량 및 추출시간 중 천연산화칼슘이 녹차를 추출하는데 더 큰 영향을 끼쳤다.

Table 48. Hunter's color values of green tea extracts

HAC(ppm)	Time(min)	Hunter's color values		
		L*	a*	b*
0	65	35.92±0.28	0.02±0.02	46.73±0.23
15	26	43.05±0.88	1.06±0.13	54.21±0.88
	104	48.95±0.23	6.21±0.08	65.63±0.31
	10	49.78±0.03	8.33±0.06	66.78±0.14
50	65	42.06±0.06	3.82±0.01	57.99±0.01
	120	49.17±0.38	8.61±0.57	68.41±0.54
	26	50.64±0.09	12.96±0.04	71.52±0.06
85	104	49.45±0.08	12.07±0.01	71.10±0.08
	65	48.87±0.04	11.10±0.02	69.18±0.06

Values are means±SD, n=3

(다) 관능적 특성

중심합성계획에 의한 추출조건에 따라 추출한 녹차의 떫은맛의 강도와 색, 맛, 향 및 전체적 기호도의 항목에 대한 관능검사를 실시하여 그 결과를 Table 49에 나타내었다. 천연산화칼슘을 침가하여 녹차를 추출하였을 때 떫은맛이 높게 측정되었으나 추출시간에 대한 영향은 없었다. 색, 맛, 향 및 전체적 기호도는 천연산화칼슘 50 ppm 처리 후 10분 추출한 녹차의 기호도가 가장 높았고, 천연산화칼슘 침가 후 추출 시간이 가장 긴 실험구에서 가장 낮았다. 따라서 양파즙 추출 시 적당량의 천연산화칼슘은 녹차의 외관을 좋게 하며 기호도를 높이는데 효과적이다.

Table 49. Sensory characteristic of green tea extracts

HAC (ppm)	Time (min)	색 (기호도)	맛 (기호도)	향 (기호도)	떫은맛 (강도)	전체적 기호도
0	65	5.83±0.98 ^{ab}	5.33±1.03 ^{ab}	6.33±1.67 ^a	4.67±1.86 ^d	5.67±1.21 ^{ab}
15	26	6.67±1.03 ^{ab}	6.00±1.26 ^{ab}	5.33±1.03 ^a	5.17±0.41 ^{cd}	6.17±0.98 ^{ab}
	104	6.67±1.21 ^{ab}	5.67±0.82 ^{ab}	6.33±1.03 ^a	7.00±0.63 ^{ab}	5.83±0.75 ^{ab}
	10	7.00±1.10 ^a	6.33±1.21 ^a	6.83±0.98 ^a	5.50±2.17 ^{bcd}	7.00±1.41 ^a
50	65	6.33±1.03 ^{ab}	5.67±1.21 ^{ab}	6.17±1.47 ^a	5.50±1.64 ^{bcd}	6.00±1.64 ^{ab}
	120	6.67±1.63 ^{ab}	5.67±1.21 ^{ab}	6.33±1.21 ^a	4.92±1.02 ^{cd}	6.17±1.72 ^{ab}
	26	5.67±1.37 ^{ab}	6.00±1.41 ^{ab}	6.00±0.89 ^a	6.50±1.38 ^{abc}	5.67±1.37 ^{ab}
85	104	5.17±0.85 ^b	4.67±0.82 ^b	6.33±1.21 ^a	7.50±0.55 ^a	5.17±0.75 ^b
	65	6.33±1.21 ^{ab}	6.33±1.03 ^a	6.50±1.05 ^a	4.92±1.50 ^{cd}	6.50±1.05 ^{ab}

Values are means±SD, n=10

(2) 녹차의 유효성분 함량

(가) 총 polyphenol 함량'

녹차는 다른 기호음료에 비해 질소화합물, 폴리페놀, 당, 유기산, 비타민 및 무기질 등을 많이 함유하고 있는 것이 특징이며, 이들 중 특히 폴리페놀류를 많이 함유하고 있는데, 차에 함유된 폴리페놀류는 catechin화합물로 알려진 flavonol류가 대부분이다(41). 녹차에 들어 있는 catechin 화합물은 혈중 콜레스테롤을 저하시키고, 항산화 작용, 항균작용 및 미백효과가 보고되고 있다(42-45). 각 추출조건에 맞추어 녹차를 제조 한 후 녹차에 대한 총 polyphenol함량을 측정한 결과를 Table 50에 나타내었다. 천연산화칼슘을 15 ppm 처리 후 104분 동안 추출한 녹차에서 총 polyphenol함량이 2.28 ± 0.05 mg/1g green tea extracts로 가장 높았으나 천연산화칼슘을 처리하지 않고 6분 동안 추출한 녹차의 총 polyphenol함량 또한 2.27 ± 0.06 mg/1 g green tea extracts으로 높았다. 전반적으로 같은 추출시간에 천연산화칼슘을 처리 전과 후를 비교해 보았을 경우 처리 후의 총 polyphenol이 녹차에서 더 적게 추출되었다.

반면, 추출시간이 증가함에 따라서 추출되는 총 polyphenol함량이 높았다.

(나) 총 flavonoid 함량

녹차 추출 시 천연산화칼슘의 처리와 추출 시간의 영향에 대한 결과는 Table 50에 나타내었다. 각 추출조건별로 추출한 녹차들 중 천연산화칼슘을 15 ppm 처리 후 104분 동안 추출한 녹차에서 총 flavonoid함량이 763.59 ± 21.66 $\mu\text{g}/1\text{ g}$ green tea extract로 가장 높았고 천연산화칼슘을 처리 하지 않고 65분 동안 추출한 녹차에서 총 flavonoid 함량이 538.09 ± 25.90 $\mu\text{g}/1\text{ g}$ green tea extract으로 가장 낮았다. 추출 후의 녹차에서 천연산화칼슘을 처리하지 않은 실험구보다 처리 후의 실험구에서 총 flavonoid함량이 높게 측정되었으나 천연산화칼슘의 첨가 농도에 따른 경향을 볼 수 없었으며, 천연산화칼슘의 처리 농도 보다는 추출 시간에 더 큰 영향을 받았다.

Table 50. Total polyphenol and flavonoid contents of green tea extracts

HAC(ppm)	Time(min)	Polyphenol ¹⁾	Flavonoid ²⁾
0	65	2.27±0.06	538.09±25.90
15	26	2.06±0.07	687.58±33.59
	104	2.28±0.05	763.59±21.66
50	10	1.81±0.04	629.09±29.95
	65	2.24±0.04	721.60±20.22
	120	2.12±0.02	732.75±23.37
85	26	1.97±0.02	663.71±11.37
	104	2.19±0.04	752.41±15.65
100	65	1.95±0.04	697.49±35.88

¹⁾Mean of triplicate determinations expressed as mg per 1g green tea extract²⁾Mean of triplicate determinations expressed as µg per 1g green tea extract

(다) 녹차의 주요 catechin 화합물 함량

녹차의 주요 catechin 화합물은 (+)-catechin, (-)-gallocatechin, (-)-epigallocatechin, (-)-epigallocatechin gallate, (-)-epicatechin, (-)-gallocatechin gallate 및 (-)-epicatechin gallate 등이 있으며, 녹차에 들어있는 catechin 화합물은 체내에서 이로운 다양한 생리활성 효과를 나타낸다(46). 각 추출조건에 대한 녹차의 주요 catechin 함량에 대한 측정 결과는 Table 51에 나타냈으며, 녹차의 catechin 중 가장 많은 양을 차지하는 것은 EGCG였고 총 catechin함량 대비 42% 이상을 차지하였다. 녹차의 catechin 함량은 천연산화칼슘을 첨가하지 않고 65분 동안 추출한 녹차에서 1.16 mg/1 g of green tea extract로 가장 높았고 천연산화칼슘을 100 ppm 첨가한 후 65분 동안 추출한 녹차에서 884.49 µg/1 g of green tea extract로 가장 낮게 추출되었다. 전반적으로 녹차 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량이 증가할수록 추출되는 catechin의 양은 줄어들었으나 추출시간에 의해 추출되는 catechin의 함량은 뚜렷한 경향이 없었다.

Table 51. Catechin compounds contents of green tea extracts

(μg/1g of green tea extract)

HAC(ppm)	Time(min)	Gallic acid	Catechin	EGCG	Epicatechin
0	65	107.75±9.74	146.66±12.97	688.45±17.37	214.02±2.23
15	26	211.04±1.79	173.17±3.53	462.83±10.74	246.97±4.31
	104	163.47±22.29	157.88±5.40	657.53±7.47	255.32±3.01
50	10	95.84±9.03	115.04±7.85	565.34±20.83	178.21±1.91
	65	107.23±15.47	122.61±13.90	550.12±7.59	201.77±11.87
	120	114.96±16.93	123.04±8.74	555.91±20.20	192.03±9.47
	26	175.23±13.88	110.93±0.48	383.52±4.19	206.57±4.01
85	104	113.25±4.43	119.61±6.13	577.09±2.14	189.19±3.76
	65	111.19±0.17	117.01±0.66	481.34±4.33	174.95±22.96

Values are means±SD, n=3.

(3) 녹차의 항산화 활성

(가) ABTS 라디칼을 이용한 총 항산화력의 측정

총 항산화력을 측정하기 위하여 ABTS 라디칼을 이용하여 총 항산화력을 측정한 결과를 Table 52에 나타내었다. 천연산화칼슘을 15ppm 처리 후 104분 동안 추출한 녹차에서 18.55 ± 0.49 mM AEAC로 라디칼 제거능이 가장 높았고, 천연산화칼슘 100 ppm 처리 후 65분 동안 추출한 녹차에서 항산화력이 15.35 ± 0.23 mM AEAC으로 가장 낮았다. 본 실험 결과는 전반적으로 총 polyphenol함량의 결과 값과 비슷하였고 두 상관성을 분석한 결과 R^2 값이 0.845로 높았다. 따라서 천연산화칼슘을 첨가하여 녹차를 추출 하였을 경우의 총 항산화력이 천연산화칼슘을 첨가하지 않았을 경우보다 낮아지는 것으로 보아, 녹차 추출 시 천연산화칼슘의 첨가는 추출물의 유효성분 및 활성에 이로운 영향을 끼치지 않았다.

(나) DPPH 라디칼을 이용한 전자공여능 측정

각 추출조건에 따른 녹차의 DPPH 라디칼 소거활성에 대한 결과는 Table 52에 나타내었다. DPPH 라디칼 제거율은 천연산화칼슘을 15 ppm 처리 후 26분 추출한 녹차에서 9.07 ± 0.53 mM AEAC로 가장 높았으며, 천연산화칼슘을 50 ppm 처리 후 120분 추출 한 녹차에서 7.71 ± 0.40 mM AEAC로 가장 낮았다. 추출조건에 따른 녹차의 전자공여율은 앞선 실험들과의 상관성을 찾아볼 수 없었으며, 천연산화칼슘의 첨가량과 추출시간에 대한 영향도 받지 않았다.

Table 52. Antioxidant activities of green tea extracts

(mM ascorbic acid eq./1g green tea extract)

HAC(ppm)	Time(min)	ABTS	DPPH
0	65	18.45±1.17	8.58±0.33
15	26	17.32±0.18	9.07±0.53
	104	18.55±0.49	8.78±0.30
50	10	14.10±0.19	7.93±0.24
	65	17.12±0.30	7.46±0.20
	120	16.52±0.31	7.71±0.40
85	26	16.55±0.48	8.14±0.16
	104	17.65±0.48	8.37±0.30
	100	15.35±0.23	7.77±0.23

Values are means±SD, n=3.

(4) 추출조건 최적화

(가) 추출조건에 따른 녹차의 항산화적 특성 모니터링

중심합성계획법에 의한 11구간의 추출조건에 따른 추출실험을 실시하고, 이때 얻어진 추출물에 대한 수율, 총 polyphenol 함량, 총 flavonoid 함량, 녹차의 주요 catechin 화합물(gallic acid, catechin, EGCG, epicatechin) 함량, 총 항산화력 및 전자공여능은 Table 53에 나타내었다. 각각의 결과를 이용하여 반응표면회귀분석을 실시하고 각 종속변수에 대한 회귀식을 얻었다(Table 54)

(나) 녹차의 수율에 대한 추출조건의 영향

녹차 추출 시 요인변수에 영향을 받는 종속변수(Y_1)의 값은 Table 53에 나타났다. 이에 대한 반응 표면 회귀식은 R^2 이 0.9090으로 나타났으며 통계적으로 매우 유의성이 큰 것으로 나타났다($p<0.05$). 이 결과를 t -statistic에 근거해 종속변수 Y_1 (yield, %)의 상수, 일차항(X_1 , X_2), 이차항(X_1^2 , X_2^2), 상호항(X_{12})의 계수와 유의성에 대해 Table 55와 같이 나타내었다. 상수항과 A_2 항은 $p<0.01$ 로 고도의 유의성이 인정되었으며 A_1 항도 $p<0.05$ 로 유의성이 인정되었으나, 상호항과 이차항은 모두 유의하지 않았다. 종속변수 Y_1 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 56), 일차항은 p -value가 0.003으로 매우 유의적인 수준을 보였으나 이차항과 상호항은 통계적으로 유의하지 않았다($p>0.05$). 녹차 추출 시 시료에 대한 천연산화칼슘 첨가농도(X_1 , 천연산화칼슘 concnetration)와 추출시간(X_2 , min)이 수율에 미치는 영향을 알아보기 위해 그래프로 나타내었다(Fig. 22). 각 추출조건에 따른 수율변화의 반응표면 분석 결과는 천연산화칼슘의 첨가량이 증감함에 따라서 수율이 감소하고, 추출시간

이 늘어나면서 수율이 증가였다.

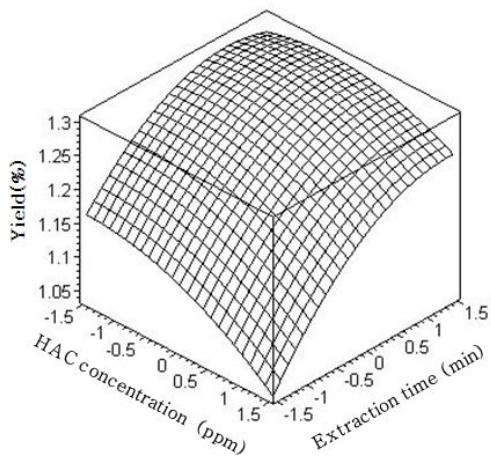


Fig. 22. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on yield of green tea extracts

(다) 녹차의 총 polyphenol 함량에 대한 추출 조건의 영향

추출조건에 따른 녹차의 총 polyphenol 함량은 Table 53에 나타냈으며, 이에 대한 반응표면 회귀식에 관한 계수는 Table 54에 나타냈다. 총 polyphenol 함량에 대한 회귀식의 결정계수 R^2 은 0.8541로 반응모형이 적합하였으며 통계적으로 유의성이 큰 것으로 나타났다($p<0.05$). 종속변수 Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./g green tea extract)의 상수, 일차항(X_1 , X_2), 이차항(X_1^2 , X_2^2), 상호항(X_{12}) 중에서 상수항은 유의성이 매우 높았으며($p<0.01$), 일차항(A_1 , A_2) 및 이차항(A_{22})이 유의성이 인정되었다($p<0.05$)(Table 55). Y_2 의 분산분석(ANOVA)의 결과(Table 56), 이차항과 상호항은 유의성이 인정되지 않았고($p>0.1$), 일차항만의 유의성이 인정되었다($p<0.05$). 추출물의 총 polyphenol 함량에 대한 반응표면 분석 결과는 Fig 23에 나타냈다. 천연산화칼슘의 처리 농도가 높아짐에 따라 총 polyphenol 함량이 감소하였으며, 추출시간이 증가함에 따라 총 polyphenol 함량이 증가하다가 최적 추출시간을 지나면서 다시 감소하였다.

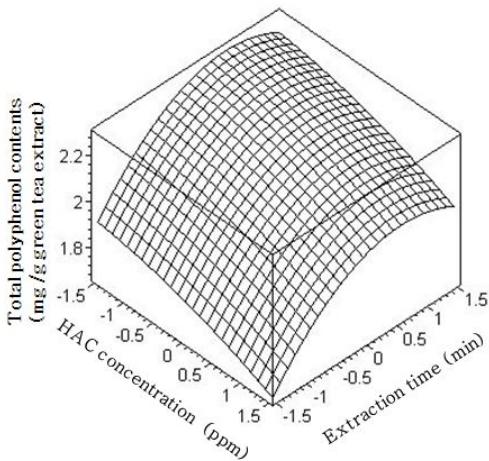


Fig. 23. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on total polyphenol contents of green tea extract.

(라) 녹차의 총 flavonoid에 대한 추출 조건의 영향

추출 조건에 따른 녹차의 총 flavonoid 함량을 Table 53에 나타내었다. Table 54는 종속변수 Y_3 (total flavonoid, μg catechin equiv./g of green tea extract)에 대한 반응표면 모델식을 나타낸 것으로 R^2 은 0.6063으로 반응모형이 적합하지 않았으며, 통계적으로도 유의성이 매우 낮았다($p>0.1$). t -statistic에 근거한 종속변수 Y_3 의 일차항, 이차항, 상호항의 계수와 유의성을 나타낸 결과(Table 55), 상수, X_2 및 X_{22} 항이 1%이내의 유의성이 인정되었으나 나머지 항은 유의성이 인정되지 않았다. 또한 종속변수 Y_3 의 ANOVA의 결과에 의하면 일차항, 이차항 및 상호항 모든 변수에 대해서 유의성이 인정되지 않았다(Table 56). Fig. 24는 녹차 추출 시 각 독립변수가 총 flavonoid 함량에 미치는 영향에 대한 것으로 녹차 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량이 늘어날수록 총 flavonoid 함량이 증가하다가 최적 천연산화칼슘첨가량을 지나면서 다시 감소하는 경향을 보였으나 추출시간에 따른 영향은 추출시간이 늘어날수록 총 flavonoid가 높게 추출되었다.

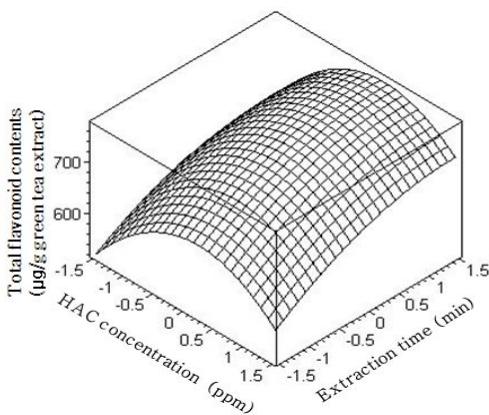


Fig. 24. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on total flavonoid contents of green tea extract.

(마) 녹차의 총 항산화력에 대한 추출조건의 영향

각각의 추출조건으로 추출한 녹차의 ABTS 라디칼에 의한 총 항산화력을 측정한 결과는 Table 53에 나타냈으며 반응표면 회귀식의 계수는 Table 54에 나타냈다. ABTS 라디칼 제거능에 대한 회귀식의 결정계수 R^2 은 0.6892로 반응모형이 적합하지 않았고, 통계적으로도 유의성이 나타나지 않았다($p>0.05$). t -statistic 결과 종속변수 Y_4 (ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/g green tea extract)의 상수만이 1%이내의 유의성이 인정되었고 나머지 항은 유의성이 인정되지 않았다(Table 55). Y_4 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 56), 일차항, 이차항 및 상호항 모두 유의성이 인정되지 않았다. 반응표면 분석 결과(Fig. 25), 녹차의 ABTS 라디칼 소거활성은 천연산화칼슘의 첨가량이 늘어날수록 감소하고, 추출시간이 늘어날수록 증가하였다.

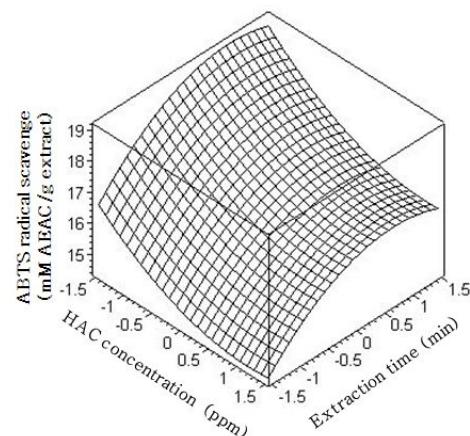


Fig. 25. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on ABTS radical scavenging activity of green tea extracts.

(바) 녹차의 전자공여능에 대한 추출 조건의 영향

추출조건에 따른 녹차의 DPPH 라디칼 소거활성에 대한 결과는 Table 53에 나타냈으며 반응표면 회귀식에 대한 계수는 Table 54에 나타냈다. DPPH 라디칼 제거 능에 대한 회귀식의 결정계수는 0.7884로 반응모형은 적합하지 않았으며 통계적으로 유의성이 나타나지 않았다($p>0.05$). t -statistic의 결과 종속변수 Y_5 (DPPH radical scavenging activity, mM AEAC/g green tea extract)의 상수항($p<0.01$)과 A_{22} ($p<0.05$)만 유의성이 인정되었고 나머지 항들은 유의성이 인정되지 않았다 (Table 55). 종속 변수 Y_4 의 분산분석(ANOVA) 결과(Table 56), 상호항만 유의성이 인정되었고($p<0.05$) 나머지 항에서는 유의성이 인정되지 않았다. 반응표면 분석 결과(Fig. 26), 녹차 추출 시 천연산화칼슘의 첨가량이 늘어날수록 DPPH 라디칼 제거 능이 감소하다가 일정농도를 지나서 다시 증가하였고, 추출시간 또한 증가함에 따라 라디칼 제거능이 감소하였다가 일정 농도를 지나서는 다시 증가하는 경향을 보였으며 앞서 실험한 유효성분 및 총 항산화력과 연관성을 찾아볼 수 없었다.

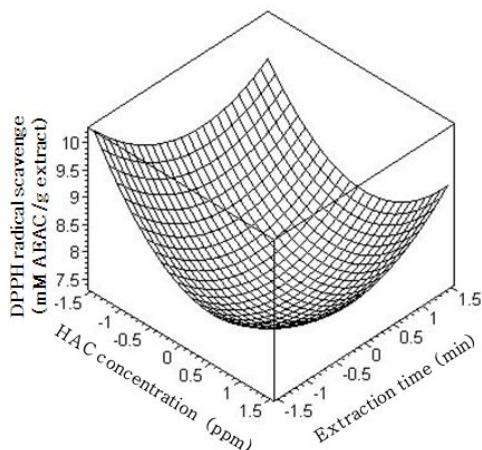


Fig. 26. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on DPPH radical scavenging activity of green tea extracts.

(사) 녹차의 주요 catechin 화합물에 대한 추출 조건의 영향

녹차의 주요 catechin 화합물을 중심합성계획에 의한 추출 실험에서 얻어진 각 추출물로 측정해 보았고, 그 결과는 Table 53에 나타내었으며 반응표면 회귀식에 대한 계수는 Table 54에 나타냈다. 녹차 gallic acid 함량에 대한 회귀식의 결정 계수는 0.2436, catechin 함량에 대한 회귀식의 결정계수는 0.7507, EGCG 함량에 대한 회귀식의 결정계수는 0.6035, epicatechin 함량에 대한 회귀식의 결정계수는 0.5572로 주요 catechin 화합물 모두 반응 모형에 적합하지 않았으며 통계적으로도

유의성이 없었다. *t-statistic*에 근거한 독립변수에 따른 종속변수의 각 항의 계수와 유의성은 Y_6 (gallic acid, $\mu\text{g/g}$ green tea extract), Y_7 (catechin, $\mu\text{g/g}$ green tea extract), Y_8 (EGCG, $\mu\text{g/g}$ green tea extract), 및 Y_9 (epicatechin, $\mu\text{g/g}$ green tea extract) 모두 상수항만 1%의 유의성이 인정되었고 나머지 일차항, 이차항 및 교차항은 유의성이 인정되지 않았다(Table 55). 각 종속변수들의 분산분석(ANOVA) 결과는 Y_7 의 일차항만 유의성이 인정되었고 나머지 이차항 및 상수항의 유의성이 인정되지 않았으며 그 외에 다른 변수들(Y_6 , Y_8 , Y_9)은 모든 항에서 유의성이 인정되지 않았다(Table 56). 반응표면 분석 결과(Fig. 27), 전반적으로 천연산화칼슘을 처리 시 첨가농도가 증가함에 따라서 추출되는 화합물의 함량은 감소하는 것으로 나타났으며 유효성분 추출 시 추출시간에 대한 영향은 미미하였다.

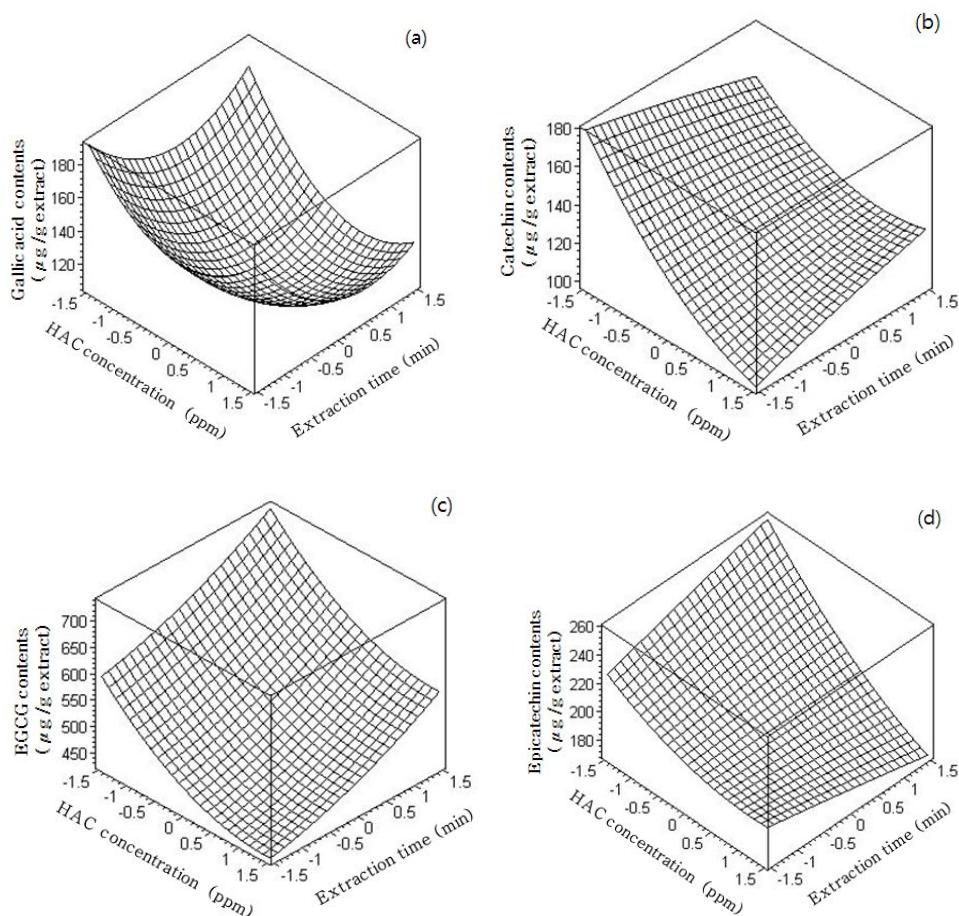


Fig. 27. Response surface for the effects of HAC concentration and extraction time on major compounds of catechin in green tea extracts.

Table 53. Central composite design and responses of dependent variables for extraction conditions of green tea to independent variables

Exp. No.	Coded levels of variable		Responses								
	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈	Y ₉
1	-1	-1	1.23	2.06	687.58	9.07	17.32	211.04	173.17	462.83	246.97
2	1	-1	1.14	1.97	663.71	8.14	16.55	175.23	110.93	383.52	206.57
3	-1	1	1.31	2.28	763.59	8.78	18.55	163.47	157.88	657.53	255.32
4	1	1	1.27	2.19	752.41	8.37	17.65	113.25	119.61	577.09	189.19
5	-1.414	0	1.27	2.27	538.29	8.58	18.45	107.78	146.66	688.45	214.02
6	1.414	0	1.20	1.95	697.49	7.77	15.35	111.19	117.01	481.34	174.95
7	0	-1.414	1.13	1.81	629.09	7.93	14.10	95.84	115.04	565.34	178.21
8	0	1.414	1.30	2.12	732.75	7.71	16.52	114.96	123.04	555.91	192.03
9	0	0	1.31	2.13	765.29	7.37	16.83	112.91	132.53	487.33	203.99
10	0	0	1.23	2.24	921.60	7.46	17.12	107.23	122.61	550.12	201.77
11	0	0	1.27	2.18	743.44	7.42	16.97	110.07	127.57	518.73	202.88

X₁(HAC conc., ppm), X₂(time, min), Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./g green tea extract), Y₃(total flavonoid, µg catechin equiv./g of green tea extract), Y₄(ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/g green tea extract), Y₅(DPPH radical scavenging activity, mM AEAC/g green tea extract), Y₆(gallic acid, µg/g green tea extract), Y₇(catechin, µg/g green tea extract), Y₈(EGCG, µg/g green tea extract), Y₉(epicatechin, µg/g green tea extract).

Table 54. Polynomial equations calculated by response surface analysis program for extraction conditions of green tea

Response	Quadratic polynomial model	R ²
Y ₁	Y ₁ =1.26797-0.02680X ₁ +0.05486X ₂ -0.01321X ₁ ² -0.02462X ₂ ² +0.00970X ₁ X ₂	0.9090
Y ₂	Y ₁ =2.18335-0.07968X ₁ +0.10821X ₂ -0.01616X ₁ ² -0.08670X ₂ ² +0.00079X ₁ X ₂	0.8541
Y ₃	Y ₂ =743.4440+23.7965X ₁ +38.9153X ₂ -45.9606X ₁ ² -14.3960X ₂ ² +3.1732X ₁ X ₂	0.6063
Y ₄	Y ₃ =16.97260-0.75749X ₁ +0.71878X ₂ +0.31621X ₁ ² -0.47795X ₂ ² -0.03302X ₁ X ₂	0.6892
Y ₅	Y ₄ =7.41742-0.31130X ₁ -0.04714X ₂ +0.52771X ₁ ² +0.34925X ₂ ² +0.13023X ₁ X ₂	0.7884
Y ₆	Y ₅ =110.0680-10.1469X ₁ -10.3136X ₂ +14.2793X ₁ ² +12.2447X ₂ ² -3.6033X ₁ X ₂	0.2436
Y ₇	Y ₆ =127.5720-17.8046X ₁ +0.5866X ₂ +5.8717X ₁ ² -0.5261X ₂ ² +5.9945X ₁ X ₂	0.7507
Y ₈	Y ₇ =518.7260-56.5815X ₁ +46.8668X ₂ +19.9569X ₁ ² +7.8206X ₂ ² -0.2841X ₁ X ₂	0.6035
Y ₉	Y ₈ =202.8810-20.2230X ₁ +1.3144X ₂ +4.4793X ₁ ² -0.2028X ₂ ² -6.4318X ₁ X ₂	0.5572

X_1 (HAC conc., ppm), X_2 (time, min), Y_1 (yield, %), Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./g green tea extract), Y_3 (total flavonoid, μg catechin equiv./g of green tea extract), Y_4 (ABTS radical scavengen activity, mM AEAC/g green tea extract), Y_5 (DPPH radical scavengen activity, mM AEAC/g green tea extract), Y_6 (gallic acid, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_7 (catechin, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_8 (EGCG, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_9 (epicatechin, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract).

Table 55. Estimated coefficients of the fitted quadratic polynomial equation for different response based on t-statistic

	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8	Y_9
Intercept									
A_0	84.364**	47.263**	21.124**	29.109**	3.957**	4.225**	15.896**	11.626**	14.736**
Linear									
A_1	-2.912*	-2.816*	1.104	-2.121	-2.327	-0.636	-3.623*	-2.071	-2.399
A_2	5.960**	3.825*	1.806**	2.013	-0.352	-0.646	0.119	1.715	0.156
Quadratic									
A_{11}	-1.206	-0.480	-1.792	0.744	3.315*	0.752	1.004	0.614	0.446
A_{22}	-2.248	-2.575*	-5.336**	-1.125	2.194	0.645	-0.090	0.240	-0.020
Cross product									
A_{12}	0.745	0.020	0.475	-0.065	0.688	-0.160	0.862	-0.007	-0.539

*Significant at 5% level

**Significant at 1% level

Model on which X_1 =AC concentration (ppm), X_2 = extraction time (min) is $Y=A_0+A_1X_1+A_2X_2+A_{11}X_1^2+A_{22}X_2^2+A_{12}X_1X_2$.

X_1 (HAC conc., ppm), X_2 (time, min), Y_1 (yield, %), Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./g green tea extract), Y_3 (total flavonoid, μg catechin equiv./g of green tea extract), Y_4 (ABTS radical scavengen activity, mM AEAC/g green tea extract), Y_5 (DPPH radical scavengen activity, mM AEAC/g green tea extract), Y_6 (gallic acid, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_7 (catechin, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_8 (EGCG, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_9 (epicatechin, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract).

Table 56. Analysis of variance (ANOVA) for response of dependent variables

Responses ¹⁾	Sources	DF	SS	MS	F-value	P-value
Y_1	Model	5	0.034	0.007	9.99	0.012
	Linear	2	0.030	0.015	22.00	0.003
	Quadratic	2	0.004	0.002	2.69	0.161

	Cross-product	1	0.000	0.000	0.56	0.490
	Residual	5	0.003	0.001	-	-
	Lack of fit	3	0.000	0.000	0.11	0.945
	Pure error	2	0.003	0.001	-	-
	Total	10	0.037	-	-	-
Y_2	Model	5	0.187	0.037	5.86	0.037
	Linear	2	0.144	0.072	11.28	0.014
	Quadratic	2	0.043	0.021	3.36	0.119
	Cross-product	1	0.000	0.000	0.00	0.985
	Residual	5	0.032	0.006	-	-
	Lack of fit	3	0.025	0.008	2.54	0.295
	Pure error	2	0.007	0.003	-	-
	Total	10	0.219	-	-	-
Y_3	Model	5	28619.2	5723.83	1.54	0.324
	Linear	2	16645.4	8322.71	2.24	0.202
	Quadratic	2	11933.5	5966.73	1.61	0.289
	Cross-product	1	40.3	40.28	0.01	0.921
	Residual	5	18580.4	3716.07	-	-
	Lack of fit	3	17625.9	5875.31	12.31	0.076
	Pure error	2	954.4	477.22	-	-
	Total	10	47199.5	-	-	-
Y_4	Model	5	11.308	2.262	2.22	0.201
	Linear	2	8.724	4.362	4.28	0.083
	Quadratic	2	2.580	1.290	1.26	0.359
	Cross-product	1	0.004	0.004	0.00	0.950
	Residual	5	5.100	1.020	-	-
	Lack of fit	3	5.057	1.685	78.11	0.013
	Pure error	2	0.043	0.022	-	-
	Total	10	16.407	-	-	-
Y_5	Model	5	2.666	0.533	3.73	0.088
	Linear	2	0.793	0.397	2.77	0.155
	Quadratic	2	1.805	0.903	6.31	0.043
	Cross-product	1	0.068	0.068	0.47	0.522
	Residual	5	0.716	0.143	-	-
	Lack of fit	3	0.712	0.237	114.96	0.009
	Pure error	2	0.004	0.002	-	-
	Total	10	3.382	-	-	-
Y_6	Model	5	3278.1	655.62	0.32	0.880
	Linear	2	1674.6	837.32	0.41	0.683
	Quadratic	2	1551.5	775.76	0.38	0.701
	Cross-product	1	51.9	51.94	0.03	0.879

	Residual	5	10180.9	2036.18	-	-
	Lack of fit	3	10164.8	3388.27	420.74	0.002
	Pure error	2	16.1	8.05	-	-
	Total	10	13459.01	-	-	-
Y ₇	Model	5	2908.58	581.72	3.01	0.126
	Linear	2	2538.77	1269.39	6.57	0.040
	Quadratic	2	226.07	113.04	0.59	0.591
	Cross-product	1	143.73	143.73	0.74	0.428
	Residual	5	966.09	193.22	-	-
	Lack of fit	3	916.84	605.61	12.41	0.075
	Pure error	2	49.25	24.62	-	-
	Total	10	3874.67	-	-	-
	Model	5	45456.7	9091.3	1.52	0.328
	Linear	2	43183.7	21591.9	3.62	0.107
Y ₈	Quadratic	2	2272.6	1136.3	0.19	0.832
	Cross-product	1	0.3	0.3	0.00	0.994
	Residual	5	29862.4	5972.5	-	-
	Lack of fit	3	27891.2	9297.1	9.43	0.097
	Pure error	2	1971.2	985.6	-	-
	Total	10	75319.1	-	-	-
	Model	5	3578.63	715.73	1.26	0.403
	Linear	2	3285.57	1642.78	2.89	0.147
	Quadratic	2	127.59	63.79	0.11	0.896
	Cross-product	1	165.47	165.47	0.29	0.613
Y ₉	Residual	5	2843.33	568.67	-	-
	Lack of fit	3	2840.86	946.95	766.74	0.001
	Pure error	2	2.47	1.24	-	-
	Total	10	6421.96	-	-	-

¹⁾Y₁(yield, %), Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./g green tea extract), Y₃(total flavonoid, µg catechin equiv./g of green tea extract), Y₄(ABTS radical scaveng activity, mM AEAC/g green tea extract), Y₅(DPPH radical scaveng activity, mM AEAC/g green tea extract), Y₆(gallic acid, µg/g green tea extract), Y₇(catechin, µg/g green tea extract), Y₈(EGCG, µg/g green tea extract), Y₉(epicatechin, µg/g green tea extract).

(아) 녹차의 최적 추출조건 예측

본 연구에서는 녹차의 최적 추출조건을 구하기 위하여 Minitab software의 Multiple Response Optimizer를 사용하였다(Table 57). 종속변수 Y₁(yield, %) 및 Y₂(total polyphenol, mg gallic acid equiv./g green tea extract)의 목적 값을 최대로 설정하고 최적 조건을 산출한 결과, 녹차 추출에 사용되었던

천연산화칼슘의 농도(X_1)는 14.5 ppm, 추출 시간(X_2)은 30분 이였다. 그 결과 예측된 수율은 1.30%, 총 polyphenol 함량은 2.28 mg gallic acid equiv./g extract, 총 flavonoid 함량은 690.81 μg catechin equiv./g extract이였고 총 항산화력은 18.36 mM AEAC/g extract, 전자공여능은 8.34 mM AEAC/g extract이였다. 녹차의 주요 catechin 중 gallic acid는 137.02 $\mu\text{g}/\text{g}$ extract, catechin은 147.21 $\mu\text{g}/\text{g}$ extract, EGCG는 636.82 $\mu\text{g}/\text{g}$ extract, epicatechin은 233.82 $\mu\text{g}/\text{g}$ extract이며, 이 때의 만족도는 0.997이였다(Table 58).

Table 57. Optimal conditions of extraction of green tea

Independent variables	Critical value	
	Coded	Uncoded
X_1	-1.0142	14.5
X_2	0.7571	30.0

X_1 (HAC conc., ppm), X_2 (time, min)

Table 58. Predicted value of response variables

Response variables	Predicted values
Y_1	1.30
Y_2	2.28
Y_3	690.81
Y_4	18.36
Y_5	8.34
Y_6	137.02
Y_7	147.21
Y_8	636.82
Y_9	233.82

Y_1 (yield, %), Y_2 (total polyphenol, mg gallic acid equiv./g green tea extract), Y_3 (total flavonoid, μg catechin equiv./g of green tea extract), Y_4 (ABTS radical scavenging activity, mM AEAC/g green tea extract), Y_5 (DPPH radical scavenging activity, mM AEAC/g green tea extract), Y_6 (gallic acid, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_7 (catechin, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_8 (EGCG, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract), Y_9 (epicatechin, $\mu\text{g}/\text{g}$ green tea extract).

제 4 절 천연산화칼슘 처리에 의한 신선 과채류 및 고추장의 저장성 연장 효과

1. 재료 및 방법

가. 천연산화칼슘 처리에 의한 고구마의 저장성 연장 효과

(1) 고구마의 천연산화칼슘 처리조건 확립을 위한 예비실험

(가) 실험재료

본 실험에 사용된 고구마는 경기도 여주에서 수확한 고구마를 당일 구입하여 사용하였으며 천연산화칼슘분말(HAC, 99%)은 에코바이오텍(주)에서 공급받아 사용하였다.

(나) 처리 및 저장

천연산화칼슘의 고구마의 처리조건 설정을 위한 예비실험으로 세척수로 층류수와 활성칼슘분말을 수용화하여 농도별(0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%) 및 침지시간별(1min, 3min, 5min)로 처리한 후 LDPE 필름으로 포장하여, $20\pm1^{\circ}\text{C}$ 저장 중 3일 간격으로 포장 내 고구마의 품질특성을 분석하였다.

(다) 품질특성 측정

1) 중량감소율

중량감소율은 전자저울을 사용하여 초기중량에서 측정시 중량을 뺀 초기 중량에 대한 백분율(%)로 나타내었다.

2) 부패율

곰팡이 및 연부병 발생을 부패로 보고 포장 단위당 백분율(%)로 나타내었다.

(2) 천연산화칼슘 처리가 고구마의 저장성에 미치는 영향

(가) 실험 재료

본 실험에 사용된 고구마는 경기도 여주에서 수확한 고구마를 당일 구입하여 사용하였으며 천연산화칼슘분말(HAC, 99%)은 에코바이오텍(주)에서 공급받아 사용하였다.

(나) 처리 및 저장

세척수로 NaOH pH 13 조정구, CaOH₂ 처리구, 활성 칼슘 농도별(0.06%, 0.12%, 0.18%)로 조정하여 LDPE 필름으로 포장한 후 10±1°C에서 3일 간격, 25±1°C에서 3일 간격으로 포장 내 기체농도 및 고구마의 품질특성을 분석하였다.

(다) 품질특성 측정

1) 가스조성 변화

저장 중 포장 내부의 산소와 이산화탄소 농도는 Gas chromatography(Model GC-14A, Shimadzu, Japan)에 포장 필름내의 기체를 200μl 취하여 주입하여 측정하였다. 분석 조건은 column: CRT-1(Altech Associates Inc., USA), detector : TCD, column temp.: 35°C, detector temp.:60°C, carrier gas: He(50ml/min)이었다.

2) 중량감소율

중량감소율은 전자저울을 사용하여 초기중량에서 측정 시 중량을 뺀 초기 중량에 대한 백분율(%)로 나타내었다.

3) 조직감

고구마의 경도는 Texture analyzer(TA-XT2, Stable Micro System Ltd, UK)를 이용하여 시료의 위, 아래를 편편하게 절단한 후(1cm×1cm) 지름 3mm의 끝이 편편한 probe를 사용하여 시료의 표피로부터 관통속도 50mm/min 조건에서 수직 관통법으로 측정하였다.

4) 색도

고구마의 색도는 표준 백색판(Y: 93.60, x: 0.3131, y: 0.3191)으로 보정된 Colorimeter(CR-400, Konica. Japan)를 이용하여 고구마의 표면과 절단면의 명도(L, lightness), 적색도(a, redness), 황색도(b, yellowness)를 10회씩 측정하였으며 색차는 ΔE값으로 나타내었다.

5) 곰팡이

곰팡이 측정은 무균적으로 시료 10g을 채취한 뒤 중량의 9배에 해당하는 멸균된 0.85% Saline 용액을 가하여 stomacher (Bagmixer ®400, Interscience, France)로 1분간 균질화 시킨 후의 시료액을 1 ml 취하여 9ml의 멸균된 0.85% Saline 용액에

액으로 단계 희석(10¹~10⁷) 하였다. 곰팡이는 Yeast and Mold Count Plate (3M PetrifilmTM, St. Paul, USA)에서 25°C에서 3일 배양하여 colony forming unit (CFU/ml)로 계수하여 나타내고 미생물 측정은 3반복의 평균치로 나타내었다.

6) 전해질 누출(electrolyte leakage)

각각의 처리구의 고구마 시료를 일정하게 슬라이스하여 2g 채취 후 0.4M Mannitol 용액 40ml을 넣고 37°C에서 3시간 배양하여 EC meter(MODEL H8633, HANNA Instrument)을 이용하여 초기 이온누출을 측정한 후 -40°C에서 24시간 배양한 다음 37°C에서 해동 후 이온 유출량을 측정하였다. 처리구당 4반복씩 측정하였다.

7) 관능특성

관능검사는 외관, 색, 곰팡이(부패) 및 연부병 발생, 발아율의 기호도 및 종합평가를 특성항목으로 하였다. 기호도는 9점 평점법에 의하여 관능검사요원 10명을 대상으로 실시하였으며 관능검사의 오류를 제거하기 위하여 시료의 순서는 무작위로 정하였다.

(라) 통계처리

실험결과 얻어진 자료에 대한 통계처리는 SPSS(Statistical Package for the Social Science) version 17.0 프로그램을 이용하여 ANOVA 검정과 Duncan's multiple range test로 실험군의 평균값 간의 유의수준 $p<0.05$ 에서 유의성을 검정하였다.

(3) 고구마 미생물 생육 억제 효과

(가) 실험 재료

본 실험에 사용된 고구마는 경기도 여주에서 수확한 고구마를 당일 구입하여 사용하였으며 천연산화칼슘분말(HAC, 95%)은 에코바이오텍(주)에서 공급받아 사용하였다.

(나) 농도별 성장 저해 효과

천연산화칼슘의 곰팡이 억제 효과 실험을 위하여 부패한 고구마의 곰팡이를 PDA배지에 도말하여 25°C에서 배양하여 사용하였으며, bead ball이 든 시험관에 곰팡이의 포자를 회수하여 넣고 교반하였다. 포자를 균질화 하기 위하여 멀균수로 적

신 탈지면을 주사기에 넣고 압축하여 포자를 거른 후 회수한 포자를 배지에 4% 접종하여 배양한 후 실험에 사용하였다. Paper disc에 다양한 천연산화칼슘 농도별로 50 μ L loading하여 배지에 놓고, 25°C에서 72hr 동안 배양하여 활 형성을 관찰하였다.

나. 천연산화칼슘 처리가 양상추, 감자, 사과, 양파의 저장성에 미치는 영향

(1) 실험 재료

실험용 재료인 양상추, 감자, 사과, 양파는 경기도 분당 소재의 대형마트에서 구입하였으며 천연산화칼슘분말(HAC, 95%)은 에코바이오텍(주)에서 공급받아 사용하였다.

(2) 처리 및 저장

세척수로는 대조구로 종류수를 사용하였으며 활성 칼슘 농도별(0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%)로 조정하여 LDPE 필름으로 포장한 후 양상추와 양파는 10±1°C에서 3일 간격, 사과와 감자는 20±1°C에서 3일 간격으로 품질특성을 분석하였다.

(3) 품질특성 측정

(가) 가스조성 변화

저장 중 포장 내부의 산소와 이산화탄소 농도는 Gas chromatography(Model GC-14A, Shimadzu, Japan)에 포장 필름내의 기체를 200 μ l 취하여 주입하여 측정하였다. 분석 조건은 column: CRT-1(Altech Associates Inc., USA), detector : TCD, column temp.: 35°C, detector temp.: 60°C, carrier gas: He(50ml/min)이었다.

(나) Ethylene 농도 측정

처리 후 저장 중 포장내의 ethylene 농도는 분석조건은 Injector 150°C, oven 100°C, detector 250°C, column flow 0.9ml/min, line velocity 18.7cm/sec의 조건에서 Gas chromatography(GC-450, Varian, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다.

(다) 총균수

무균적으로 시료 10g을 채취한 뒤 중량의 9배에 해당하는 멸균된 0.85% Saline 용액을 가하여 stomacher (Bagmixer ®400, Interscience, France)로 1분간 균질화 시킨 후의 시료액을 1ml 취하여 9ml의 멸균된 0.85% Saline 용액으로 단계 흐석

(101~107) 하였다. Aerobic Count Plate (3M PetrifilmTM, St. Paul, USA)에서 37°C에서 2일 동안 배양하여 colony forming unit (CFU/g)로 계수하여 나타내고 미생물 측정은 3반복의 평균치로 나타내었다.

(라) 표면두께 측정

시료를 가로세로 1cm로 자른 후 칼로 얇게 저며 현미경(Sometech, Korea)을 이용하여 시료의 표면두께를 160배 배율로 측정하여 15반복 평균치로 나타내었다.

(4) 통계처리

실험결과 얻어진 자료에 대한 통계처리는 SPSS(Statistical Package for the Social Science) version 17.0 프로그램을 이용하여 ANOVA 검정과 Duncan's multiple range test로 실험군의 평균값 간의 유의수준 $p<0.05$ 에서 유의성을 검정하였다.

다. 천연산화칼슘 처리에 따른 저장 중 고추장의 품질특성 조사

(1) 고추장 저장 중 품질 특성

(가) 재료

본 실험에 사용된 고추장은 강원도 양양군의 오색전통장에서 1년 숙성된 찹쌀고추장을 구입하여 사용하였다.

(나) 처리 및 저장

천연산화칼슘 처리를 통한 고추장의 저장성 및 저장 중 가스 발생 억제 효과를 조사하기 위하여 99% 천연산화칼슘 분말을 고추장 농도별(1.0%, 1.5%, 2.0%)로 spray 처리한 spray 처리구와 농도별(0.1%, 0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%)로 mix 처리한 혼입처리구로 제조하여 플라스틱 용기에 포장한 후 25±1°C에서 7일 간격으로 고추장의 이화학적 품질특성을 분석하였다.

(다) 품질특성 측정

1) 색도

색도는 일정량의 시료를 취하여 표준 백색판(Y: 93.60, x: 0.3131, y: 0.3191)으로 보정된 Colorimeter(CR-400, Konica. Japan)를 이용하여 10회씩 측정하여 명도(L, lightness), 적색도(a, redness), 황색도(b, yellowness)를 측정하였으며 색차는 ΔE 값으로 나타내었다.

2) pH

시료 5g에 중류수 45 ml 첨가하여 균질화한 다음 whatman No.1로 여과 후 pH meter(DKK-TOA, TA-70, Japan)로 3반복 측정하였다.

3) 산도

pH 측정을 마친 시료를 pH 8.2가 될 때까지 0.1N-NaOH 용액으로 중화 적정하고 소비된 0.1N-NaOH의 양을 acetic acid로 환산하여 나타내었다.

4) 아미노태 질소

아미노태 질소 함량 측정은 formol 적정법에 준하여 측정하였다. 시료 5g에 중류수 45 ml 첨가하여 균질화한 다음 whatman No.1로 여과 후 20ml 취한다. 취한 액을 0.1N-NaOH를 이용하여 pH 8.4로 조정한 다음 10 ml의 (36%)중성 포름알데히드액을 가하고 pH 8.4가 될 때까지 0.1N-NaOH로 적정한 후 다음식으로 계산하였다.

$$\text{아미노성 질소(mg\%)} = (V_1 - V_0) \times 1.4 \times D \times f \times 100/s$$

V_1 : 본시험의 0.1N-NaOH용액의 적정소비량(ml)

V_0 : 공시험에 0.1N-NaOH용액의 적정소비량(ml)

D: 희석배수

f: 0.1N-NaOH용액의 역가

s: 시료 채취량

5) 수분함량

고추장의 수분함량은 상압가열건조법을 이용하여 시료 2-3g을 취하여 수기에 넣고 105°C 건조기에서 건조 후 측정하였다.

6) 총균수 및 곰팡이

총균수 및 곰팡이 측정은 무균적으로 시료 10 g을 채취한 뒤 중량의 9배에 해당하는 멸균된 0.85% Saline 용액을 가하여 stomacher (Bagmixer[®]400, Interscience, France)로 1분간 균질화 시킨 후의 시료액을 1 ml 취하여 9ml의 멸균된 0.85% Saline 용액으로 단계 희석하였다. 총균수는 Aerobic Count Plate (3M PetrifilmTM, St. Paul, USA)에서 37°C에서 2일 동안 배양하였고, 곰팡이는 Yeast

and Mold Count Plate (3M PetrifilmTM, St. Paul, USA)에서 25°C에서 3일 배양하여 colony forming unit (log CFU/g)로 계수하여 나타내고 미생물 측정은 3반복의 평균치로 나타내었다.

7) 관능특성

관능검사는 처리한 고추장 시료의 윤기, 점도, 색, 구수한 향, 이취, 짠맛, 쓴맛, 종합적 기호도를 특성항목으로 9점 평점법(매우 좋다(9점), 좋다(7점), 보통이다(5점), 싫다(3점), 매우 싫다(1점))으로 기호도를 측정하였다. 기호도는 관능검사요원 10명을 대상으로 실시하였으며 관능검사의 오류를 제거하기 위하여 시료의 순서는 무작위로 정하였다.

(라) 통계처리

실험결과 얻어진 자료에 대한 통계처리는 SPSS (Statistical Package for the Social Science) version 17.0 프로그램을 이용하여 상관분석 ($p<0.05$)을 실시하였다.

(2) 천연산화칼슘 처리에 따른 고추장의 가스 발생 제어효과 조사

(가) 재료

본 실험에 사용된 고추장은 강원도 양양군의 오색전통장에서 1년 숙성된 찹쌀고추장을 구입하여 사용하였다.

(나) 저장 중 가스 발생 측정

천연산화칼슘 처리에 의한 고추장의 저장 중 가스발생을 조사하기 위하여 500mL media bottle에 대조구와 처리방법 및 농도별로 천연산화칼슘 처리한 고추장 500g씩을 넣어 고추장 표면을 평평하게 하였다. 압력계(P440(max: 5kpa), WISE, Korea)가 부착된 뚜껑을 닫고 parafilm으로 감싸 air tight 한 상태를 조성하였다. $25\pm1^{\circ}\text{C}$ 에서 저장하며 1-2일 간격으로 압력을 측정하였다.

(3) 고추장 미생물 생육 억제 효과

(가) 실험 재료

본 실험에 사용된 산막효모 및 곰팡이는 강원도 양양군 오색전통장의 1년 숙성된 찹쌀고추장의 표면에서 채취하여 사용하였다.

(나) 농도별 성장 저해 효과

천연산화칼슘의 곰팡이 억제 효과 실험을 위하여 채취한 고추장의 산막효모 및 곰팡이를 1백금이 따서 bead ball이 든 시험관에 곰팡이의 포자를 회수하여 넣고 교반하였다. 포자를 균질화 하기 위하여 멸균수로 적신 탈지면을 주사기에 넣고 압축하여 포자를 거른 후 회수한 포자를 배지에 4% 접종하였다. Paper disc에 다양한 천연산화칼슘 농도별(0.1%-1.5%)로 50 μ L loading하여 배지에 놓고 25°C에서 72hr 동안 배양하여 환형성을 관찰하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 천연산화칼슘 처리에 의한 고구마의 저장성 연장 효과

(1) 고구마의 천연산화칼슘 처리조건 확립을 위한 예비실험

고구마의 천연산화칼슘 처리 조건 확립을 위한 예비실험으로 천연산화칼슘 농도별, 침지시간별로 20°C에 저장하면서 중량감소율 및 곰팡이 발생으로 인한 부패율을 측정하였다. 천연산화칼슘 처리농도는 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08% 침지시간은 1분, 3분, 5분을 사용하였으며 대조구로서 무처리구와 중류수 세척구를 사용하였다.

농도별, 침지시간별로 고구마에 천연산화칼슘을 처리한 후 20°C에서 저장하면서 3일 간격으로 중량감소율 및 곰팡이 발생으로 인한 부패율을 확인하였으며 그 결과는 Fig. 28과 같다. 중류수 처리구와 천연산화칼슘 0.02% 5분 처리구를 제외한 모든 처리구의 중량감소율은 저장 14일후에 2% 미만으로 처리구간의 차이는 미미한 것으로 나타났다.

저장 3일째 무처리구, 중류수 세척구, 천연산화칼슘 0.02% 1분, 3분, 0.04% 1분, 0.04% 3분, 0.08% 3분 처리구에서 곰팡이가 발생하였으며 저장 6일째 0.06% 3분, 5분, 0.08% 1분 처리구를 제외한 모든 처리구에서 곰팡이가 발생하였다.

저장 9일째 모든 처리구에서 곰팡이가 발생하였으며 천연산화칼슘 0.06%, 0.08% 처리구에서 가장 낮게 발생하였다. 따라서 고구마의 선도연장을 위한 천연산화칼슘 최소농도는 0.06% 이상이 필요할 것으로 판단되어 예비실험 결과를 바탕으로 본 실험을 수행하였다.

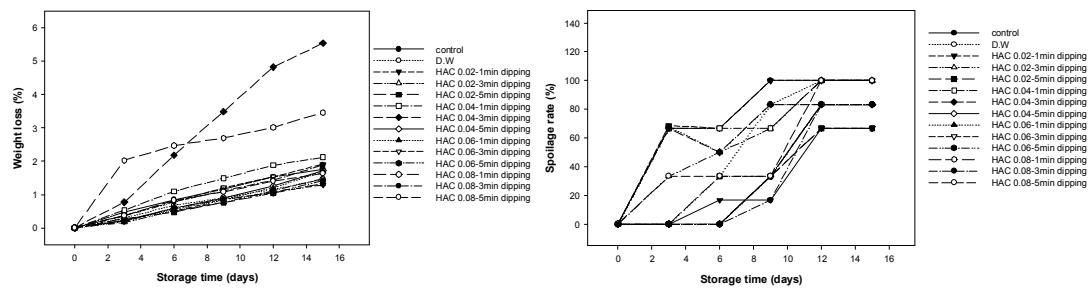


Fig. 28. Changes in weight loss rate and spoilage rate of sweet potato during storage at 10°C after HAC treatments

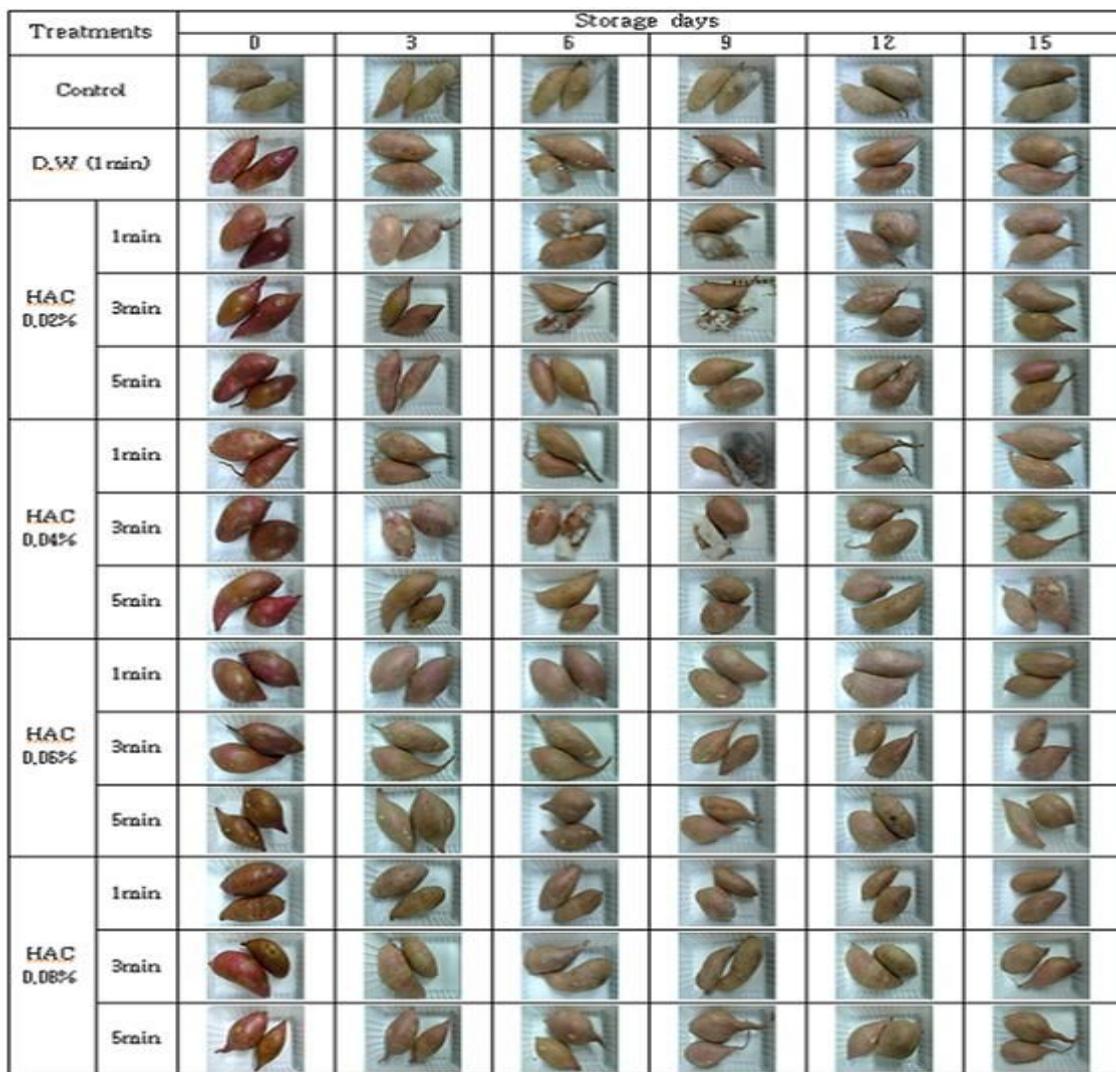


Fig. 29. Changes in shape of sweet potato during storage at 10°C after HAC treatments

(2) 천연산화칼슘 처리가 고구마의 저장성에 미치는 영향

예비실험에서 나타난 천연산화칼슘 최소농도를 바탕으로 천연산화칼슘 처리가 고구마의 저장성에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였다. 타 처리구와의 비교를 위하여 NaOH, CaOH₂ 처리, 무처리구, 종류수 처리구와 천연산화칼슘 3개 농도구 (0.06%, 0.12%, 0.18%)를 대상으로 1분간 침지처리한 후 10°C, 25°C에서 저장 중 고구마의 이화학적 특성을 조사하였다.

(가) 가스조성 및 중량감소율 변화

천연산화칼슘 처리 후 온도별 저장 중 가스조성 및 중량감소율 변화는 Fig. 30, 31과 같다. 10°C 저장 중 이산화탄소와 산소의 변화는 무처리구가 가장 적게 나타났으며 중량감소율은 무처리가 저장 6일후 6.5%의 감소율을 나타낸데 비하여 모든 처리구는 저장기간 중 1% 내의 매우 낮은 중량감소율을 나타냈다. 25°C 저장의 경우는 무처리구와 NaOH 처리구의 이산화탄소와 산소의 함량 변화가 가장 크게 나타났으며, 각 처리구간 중량감소율의 차이는 매우 적게 나타났다.

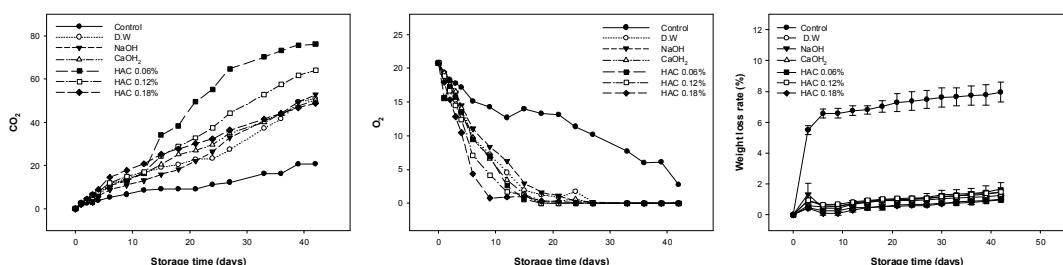


Fig. 30. Changes in CO₂, O₂ concentrations and weight loss rate of sweet potato during storage at 10°C after HAC treatments

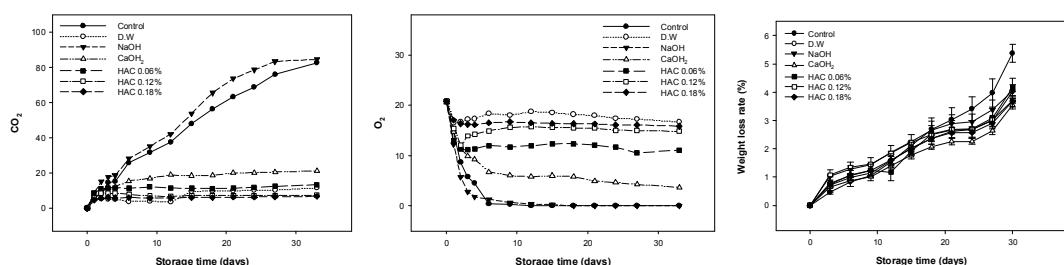


Fig. 31. Changes in CO₂, O₂ concentrations and weight loss rate of sweet potato during storage at 25°C after HAC treatments

(나) 경도 변화

칼슘 처리는 경도유지 및 강화를 위한 방법으로 알려져 (47) 있으며 저장기간 중 고구마의 조직감에 영향을 주는 대표인자로, 천연산화칼슘 농도별 처리에 따른 저장 중 고구마의 경도 변화는 Table 59, 60과 같다. 10°C에 저장한 고구마는 저장기간이 길어질수록 처리구간의 차이가 줄어드는 경향을 보였고 저장온도에 관계없이 모든 처리구의 경도는 저장기간에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었으나 처리구간의 경도 차이는 농산물의 개체 차이를 고려할 때 미미한 것으로 나타났다. 각 처리구간 유의성 검증을 실시한 결과 각 처리구간 유의적인 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 25°C에 저장된 고구마의 경우 천연산화칼슘 0.12%, 천연산화칼슘 0.18%에서는 감소하지 않았으며 나머지 처리구에서는 소폭 감소하였다.

Table 59. Changes in firmness of sweet potato during storage at 10 °C after HAC treatments

Storage days	Firmness (kgf)						
	Treatments						
	Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
0	2646.77±227.21 ^d	2436.63±239.34 ^{ab}	2950.95±348.56 ^c	3642.98±257.24 ^a	3237.94±389.76 ^b	2268.67±159.50 ^e	2657.48±483.17 ^d
3	2660.38±98.62 ^{ab}	2349.51±253.91 ^b	2522.48±120.36 ^{ab}	2407.34±468.82 ^b	2597.93±302.76 ^{ab}	2761.28±392.03 ^a	2655.78±194.85 ^{ab}
6	2744.56±274.39 ^a	2434.84±243.78 ^{ab}	2343.74±234.62 ^b	2742.11±300.85 ^a	2753.25±248.80 ^a	2555.13±369.62 ^{ab}	1679.39±122.45 ^e
9	2382.31±251.17 ^b	2209.80±323.80 ^{bc}	2373.92±279.62 ^{bc}	2225.81±224.97 ^b	2440.08±152.01 ^b	1991.95±126.60 ^c	2875.39±64.27 ^a
12	2182.68±406.05 ^b	2314.33±304.35 ^{ab}	2329.03±505.18 ^{ab}	2152.18±512.63 ^b	2173.76±328.95 ^b	2432.02±171.63 ^{ab}	2685.50±220.46 ^a
15	2293.87±105.07 ^{bc}	2329.76±222.79 ^{bc}	1994.17±185.93 ^c	2355.75±144.87 ^{bc}	2559.70±976.97 ^b	2450.32±250.82 ^{ab}	2768.45±269.54 ^a
18	2387.88±222.44 ^{bc}	2295.47±190.01 ^b	2442.29±156.17 ^{bc}	3092.08±470.61 ^a	2189.63±276.45 ^c	3146.28±238.94 ^a	2575.55±259.70 ^b
21	2295.47±190.01 ^c	2843.20±437.56 ^a	2761.36±241.32 ^{ab}	1963.91±200.42 ^d	2682.45±302.67 ^{ab}	2848.75±223.24 ^a	2535.44±194.53 ^b
24	2347.03±168.65 ^d	2579.20±251.57 ^c	2324.85±312.36 ^d	2642.78±148.87 ^{bc}	2862.61±214.16 ^{ab}	2980.25±207.68 ^a	2927.89±394.74 ^a
27	2544.83±499.11 ^{bc}	2409.84±159.91 ^c	2513.26±323.95 ^{bc}	2945.94±297.75 ^a	2734.93±485.54 ^{abc}	2951.61±366.26 ^{ab}	2851.60±186.17 ^b
30	2354.64±375.54 ^c	2622.36±312.62 ^{bc}	2718.83±438.54 ^b	2841.74±559.24 ^b	2775.33±279.80 ^b	3278.34±148.96 ^a	2771.72±418.36 ^b
33	2568.41±533.15 ^d	2442.31±335.57 ^d	2688.56±256.97 ^{bcd}	2890.40±432.83 ^{bc}	3004.29±270.16 ^{ab}	2692.58±272.64 ^{bcd}	3175.37±332.37 ^a
36	2354.90±266.23 ^c	2588.60±378.83 ^{bc}	2314.82±153.32 ^c	2851.78±311.27 ^b	2556.06±233.34 ^{bc}	2789.74±241.17 ^{ab}	2976.40±557.88 ^a
39	2753.82±405.52 ^{ab}	2472.22±315.32 ^b	2301.21±162.52 ^b	2712.46±302.41 ^{ab}	2830.17±215.44 ^a	2656.41±381.93 ^{ab}	2643.68±394.80 ^{ab}
42	2476.84±255.25 ^{ab}	2465.94±224.97 ^{ab}	2251.94±202.58 ^b	2582.62±234.16 ^a	2359.38±460.08 ^{ab}	2634.94±477.45 ^a	2621.81±322.68 ^a

Table 60. Changes in firmness of sweet potato during storage at 25 °C after HAC treatments

Storage days	Firmness(kgf)						
	Treatments						
	Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
0	2616.77±234.28 ^d	2436.63±239.34 ^{ab}	2950.95±348.56 ^c	3642.98±257.24 ^a	3237.94±389.76 ^b	2268.67±159.50 ^e	2568.18±465.87 ^d
3	2494.39±159.14 ^{cd}	2292.04±104.15 ^d	2408.82±145.33 ^d	2310.92±150.50 ^d	2781.24±228.52 ^b	2546.10±314.26 ^c	3056.18±181.13 ^a
6	2327.20±185.37 ^{bc}	2401.20±331.63 ^{bc}	2192.39±307.94 ^c	2258.88±149.09 ^{bc}	2457.60±148.21 ^b	2421.68±228.60 ^{bc}	2921.93±277.03 ^a
9	2590.18±286.24 ^b	2236.44±268.04 ^{bc}	2262.28±287.49 ^b	2506.46±296.48 ^{bc}	2183.34±163.45 ^b	2828.60±154.88 ^c	2713.82±382.21 ^a
12	2413.38±767.10 ^{ab}	2488.72±446.09 ^{ab}	2250.48±376.23 ^b	2245.33±297.38 ^b	2320.39±175.65 ^{ab}	2750.36±379.86 ^a	2077.38±204.22 ^b
15	1642.14±399.98 ^d	2357.11±419.65 ^{abc}	2454.82±302.56 ^b	2157.42±476.83 ^{bc}	2018.26±346.09 ^f	2188.14±328.18 ^{bc}	2648.51±261.80 ^a
18	2033.40±464.75 ^c	1821.58±435.29 ^c	3030.60±516.02 ^a	2032.86±255.27 ^c	2007.54±357.72 ^c	2598.76±339.58 ^b	2482.77±224.34 ^b
21	2695.15±501.52 ^a	2270.97±362.41 ^{abc}	2630.87±463.53 ^a	1978.55±365.29 ^c	2072.10±610.91 ^{bc}	2363.97±401.48 ^{abc}	2498.49±364.37 ^b
24	2598.19±401.41 ^a	2389.53±428.15 ^a	2290.19±613.10 ^a	1683.07±434.37 ^b	2256.54±376.79 ^a	2178.70±299.25 ^a	2625.83±600.50 ^a
27	1885.69±314.06 ^b	2515.03±359.00 ^a	2256.77±408.02 ^a	2328.25±341.86 ^a	2453.06±359.16 ^a	2350.79±214.93 ^a	2494.22±345.87 ^a
30	2603.58±372.77 ^{bc}	2571.23±759.07 ^{abc}	2457.78±576.64 ^{bc}	2257.87±647.94 ^{bc}	2138.12±355.6 ^c	2869.27±646.32 ^a	2749.89±589.05 ^{ab}

이러한 결과는 Sun 등(48) 절단된 감자, 고구마, 당근, 호박의 경우 저장하는 동안 물러짐에 의해 경도가 감소되는 현상을 나타낸다는 보고와 일치하는 경향을 보였으며, Park 등(49) 물성이 다른 전기분해수를 이용하여 깐밥을 침지한 후 조직감을 측정한 결과 조직감에 차이가 있었다는 보고와 유사한 경향을 보였다. 이러한 저장 중 일어나는 과실 경도 저하의 주원인은 수확 후 계속되는 호흡작용에 의한 세포벽 분해효소인 polygalacturonase의 작용과 β -galactosidase의 분해에 따른 세포벽 구성성분들의 변화 및 세포벽 파괴에 따른 것으로 알려져 있다(48).

(다) 색도 변화

고구마의 색은 첫 인상이며 모양, 크기와 같이 초기 구매 욕구를 충동하는 매우 중요한 품질특성으로(50) 천연산화칼슘 처리에 따른 고구마의 표면 색도변화의 결과는 Table 61, 62와 같다. 10°C 저장 중 표면 색도는 각 처리구간 많은 차이를 보이지 않았으나 NaOH 처리구는 L값과 b값이 낮게 나타났다. 표면색도의 변화를 나타내는 ΔE 값은 중류수처리구와 NaOH 처리구의 초기 색도 변화가 타 처리구에 비하여 높게 나타났다. 25°C 저장 중 표면 색도는 처리구간에 차이가 나타나지 않았다. 각 처리구간의 유의성을 검정한 결과 유의성이 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$).

또한 고구마 절단면의 색도변화는 Table 63, 64와 같다. 절단면의 L, a, b 값은 각 온도 모든 처리구에서 저장기간에 따른 변화가 매우 적게 나타났으며 처리구간의 차이를 나타내지 않았다. 이는 천연산화칼슘 처리가 고구마의 내부에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

다양한 침지액에 보관한 박피 감자와 고구마의 5°C에 저장 중 색도변화는 고구마의 경우 색변화가 전반적으로 그다지 크지 않은 것으로 나타났다는 Park 등(49)의 보고와 유사한 결과를 나타내었다. 반면 Sun 등(48)의 선행연구에서는 본 연구와 다른 연구 결과를 보여주고 있으며 세척 절단된 감자와 고구마의 L값은 4°C, 10°C 저장기간에 따라 유의적으로 감소하였다고 보고하였다.

Table 61. Changes in surface color of sweet potato during storage at 10 °C after HAC treatments

		Surface color						
Hunter's color value	Storage days	Treatments						
		Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
L	0	48.40±4.54 ^a	45.72±1.49 ^b	38.94±1.75 ^d	48.80±1.89 ^a	38.67±2.56 ^d	42.23±1.52 ^c	41.53±1.34 ^c
	3	48.61±1.93 ^a	39.89±2.96 ^b	31.24±2.80 ^c	45.27±4.77 ^a	38.28±3.64 ^b	39.29±3.26 ^b	40.72±2.57 ^b
	6	47.82±3.20 ^a	39.12±4.19 ^{bc}	36.52±2.49 ^c	46.71±1.57 ^a	46.12±2.36 ^a	41.62±4.58 ^b	39.32±1.81 ^{bc}
	9	45.46±2.16 ^a	38.24±3.02 ^c	33.34±4.50 ^d	43.50±3.13 ^{ab}	42.28±1.32 ^b	42.08±1.37 ^b	41.00±0.57 ^b
	12	44.25±3.77 ^a	36.15±3.07 ^c	27.75±2.68 ^d	42.53±2.86 ^{ab}	39.68±4.74 ^b	40.07±2.11 ^b	40.52±1.10 ^b
	15	41.55±5.44 ^{ab}	39.34±3.11 ^b	33.21±2.38 ^c	43.92±2.76 ^a	39.60±3.32 ^b	43.23±2.30 ^a	40.59±2.30 ^{ab}
	18	44.18±4.88 ^{ab}	40.89±1.69 ^b	35.47±3.77 ^c	43.39±2.70 ^{ab}	40.02±2.86 ^b	45.79±9.87 ^a	43.44±3.50 ^{ab}
	21	50.35±3.67 ^a	47.04±2.60 ^b	43.54±2.12 ^c	50.25±3.67 ^a	46.44±1.99 ^b	46.71±1.95 ^b	46.12±3.09 ^b
	24	54.51±2.96 ^a	48.75±1.78 ^b	48.14±1.96 ^b	50.15±2.67 ^b	49.06±1.46 ^b	49.06±2.26 ^b	49.17±1.76 ^b
	27	58.42±1.83 ^a	53.60±0.69 ^b	50.37±2.71 ^c	53.54±1.91 ^b	50.59±1.17 ^c	50.35±1.24 ^c	53.57±2.34 ^b
	30	39.36±4.79 ^{bc}	36.96±3.28 ^{cd}	35.51±2.70 ^d	39.96±2.65 ^b	35.65±1.68 ^d	38.65±3.46 ^{bc}	42.73±1.84 ^a
	33	49.18±4.85 ^a	41.37±1.57 ^c	35.82±1.64 ^d	42.18±1.09 ^{bc}	43.45±1.08 ^b	40.55±1.11 ^c	41.23±1.03 ^c
	36	43.14±3.76 ^a	38.38±2.09 ^{bc}	36.29±3.56 ^c	39.94±1.83 ^b	36.31±2.26 ^c	38.28±3.05 ^{bc}	38.56±3.26 ^{bc}
	39	45.51±4.12 ^a	45.51±1.18 ^c	36.81±2.13 ^d	41.46±2.92 ^{bc}	43.08±1.12 ^b	36.86±1.69 ^d	41.93±2.24 ^b
	42	43.97±3.91 ^b	36.92±4.99 ^{cd}	37.10±1.55 ^{cd}	52.82±4.73 ^a	39.34±1.78 ^c	39.75±2.08 ^c	35.82±2.01 ^d
a	0	8.71±1.78 ^d	9.12±1.76 ^{cd}	10.66±2.18 ^{bc}	6.19±1.46 ^e	13.37±3.26 ^a	7.69±0.91 ^{de}	11.87±2.12 ^{ab}
	3	7.76±1.88 ^b	13.81±2.01 ^a	10.66±3.04 ^d	9.01±2.07 ^b	12.87±4.28 ^a	12.63±3.66 ^a	13.68±3.08 ^a
	6	7.00±1.75 ^d	13.62±4.14 ^a	7.05±0.85 ^d	8.90±1.56 ^{cd}	10.93±1.90 ^{bc}	12.15±3.43 ^{ab}	12.34±1.98 ^{ab}
	9	9.59±2.64 ^c	15.55±2.30 ^a	9.67±2.40 ^c	9.19±1.94 ^c	11.13±2.57 ^{bc}	11.03±1.33 ^{bc}	12.59±1.55 ^b
	12	10.23±3.29 ^d	18.45±2.61 ^a	10.60±3.77 ^{cd}	9.31±1.60 ^d	13.38±2.88 ^{bc}	13.86±2.51 ^b	14.64±4.29 ^b
	15	9.56±2.08 ^c	15.50±2.88 ^a	8.62±3.95 ^c	8.90±3.11 ^c	11.17±2.56 ^{bc}	11.28±0.80 ^{bc}	12.32±1.37 ^b
	18	8.50±3.07 ^a	10.09±1.46 ^a	8.35±1.57 ^a	11.34±1.57 ^a	12.04±2.58 ^a	9.18±2.27 ^a	10.29±2.61 ^a
	21	4.99±0.69 ^b	9.29±2.51 ^{ab}	4.66±1.30 ^b	6.77±0.79 ^{ab}	8.28±1.38 ^{ab}	7.69±1.83 ^g	8.63±2.50 ^{ab}
	24	5.03±1.20 ^c	9.26±3.64 ^a	4.60±0.81 ^c	7.74±1.69 ^{ab}	8.47±1.57 ^{ab}	7.41±1.45 ^b	8.10±1.11 ^{ab}
	27	3.97±0.87 ^c	6.78±1.84 ^b	4.24±0.98 ^c	7.00±1.05 ^{ab}	6.72±0.43 ^b	8.03±1.55 ^a	5.95±1.07 ^b
	30	9.45±3.07 ^c	14.98±1.75 ^a	7.44±1.92 ^d	13.08±1.29 ^a	13.09±2.15 ^a	11.24±1.09 ^b	8.57±1.69 ^{cd}
	33	5.38±1.68 ^c	12.51±3.29 ^a	8.61±1.11 ^b	11.59±2.13 ^a	10.72±1.74 ^a	11.26±2.47 ^a	10.88±1.55 ^a
	36	6.90±1.65 ^d	18.37±2.64 ^a	7.08±1.10 ^d	12.87±1.42 ^c	13.24±2.10 ^c	15.15±2.08 ^b	12.71±2.65 ^c
	39	6.51±1.61 ^d	13.26±2.21 ^a	6.98±1.26 ^d	11.16±2.13 ^b	8.99±0.68 ^c	13.30±0.89 ^a	11.24±1.90 ^b
	42	7.00±1.57 ^c	14.48±2.59 ^{ab}	7.51±1.34 ^c	4.95±0.42 ^d	15.55±2.21 ^a	13.39±3.13 ^b	15.48±1.75 ^a
b	0	13.15±1.23 ^a	12.03±0.99 ^b	8.24±0.89 ^d	9.50±0.64 ^c	7.15±1.05 ^e	9.08±0.41 ^{cd}	8.62±1.46 ^{cd}
	3	13.77±1.39 ^a	9.48±1.32 ^{bc}	7.56±0.89 ^d	8.75±1.64 ^{cd}	10.84±1.87 ^b	9.13±1.30 ^{bc}	9.49±2.33 ^{bc}
	6	11.61±1.15 ^a	9.22±2.18 ^{bc}	7.60±0.35 ^d	10.71±1.35 ^{abc}	10.93±1.15 ^{ab}	10.58±2.99 ^{abc}	9.10±0.86 ^{cd}
	9	11.46±1.47 ^a	8.45±0.58 ^b	7.46±1.08 ^b	10.96±0.60 ^a	10.27±1.05 ^a	10.75±2.19 ^a	10.73±1.15 ^a
	12	12.22±0.60 ^a	9.19±0.83 ^{bc}	7.28±1.59 ^d	10.81±1.69 ^{ab}	9.87±1.46 ^{bc}	9.10±2.27 ^c	9.91±1.24 ^{bc}
	15	11.86±0.99 ^a	9.88±1.13 ^{bc}	8.45±1.37 ^c	9.83±0.69 ^{bc}	9.61±1.46 ^{bc}	10.05±1.83 ^b	9.23±1.85 ^{bc}
	18	12.54±2.34 ^a	10.09±1.46 ^b	8.73±1.61 ^b	8.42±0.83 ^b	9.55±2.42 ^b	11.78±1.48 ^a	9.77±1.97 ^b
	21	8.63±1.09 ^a	6.31±1.43 ^{bc}	4.81±0.82 ^d	6.77±0.95 ^b	5.90±1.22 ^{bc}	6.75±0.96 ^b	5.29±1.30 ^{cd}
	24	8.91±1.33 ^a	5.54±0.72 ^b	5.94±1.15 ^b	6.29±1.51 ^b	5.83±1.32 ^b	5.67±1.18 ^b	5.93±1.02 ^b
	27	8.58±0.87 ^c	6.82±1.47 ^b	3.65±1.35 ^e	4.62±0.80 ^{de}	5.43±0.45 ^{cd}	5.37±0.60 ^{cd}	5.84±1.64 ^{de}
	30	12.92±2.33 ^a	9.97±1.87 ^{bc}	10.03±1.34 ^{bc}	8.27±1.18 ^d	8.72±1.28 ^{cd}	9.56±1.54 ^{bc}	10.41±0.78 ^b
	33	13.33±1.83 ^a	10.21±0.92 ^{bc}	8.86±0.92 ^d	8.77±1.06 ^d	11.04±0.58 ^b	9.69±0.83 ^{cd}	9.39±0.88 ^{cd}
	36	12.78±0.86 ^a	10.45±1.18 ^{cd}	11.61±0.99 ^{abc}	11.30±1.06 ^{bcd}	10.15±0.70 ^d	12.35±2.56 ^{ab}	11.08±1.50 ^{cd}
	39	11.79±1.11 ^a	8.92±0.56 ^{cd}	11.60±0.72 ^a	9.77±1.35 ^{bc}	12.30±0.50 ^a	8.34±1.12 ^d	10.33±0.99 ^b
	42	14.11±1.16 ^a	10.51±1.42 ^c	11.81±0.62 ^b	8.94±2.36 ^d	10.21±0.82 ^{cd}	10.18±1.02 ^{cd}	9.81±1.18 ^{cd}
ΔE	3	1.15	7.90	7.73	4.58	3.74	5.75	2.17
	6	2.38	8.47	4.40	3.64	8.71	4.74	2.31
	9	3.51	10.49	5.74	6.27	5.28	3.74	2.29
	12	4.52	13.67	11.23	7.13	2.91	6.54	3.22
	15	7.03	9.28	6.09	5.60	3.43	3.85	1.21
	18	4.28	5.30	4.20	7.55	3.07	4.740	2.47
	21	6.17	5.87	8.30	3.14	9.37	5.05	6.53
	24	8.29	7.16	11.26	3.82	11.57	7.64	8.93
	27	11.98	9.72	13.89	6.85	14.64	8.93	13.70
	30	9.08	10.59	5.04	11.28	3.42	5.07	3.94
	33	3.42	5.81	3.78	8.58	6.71	4.00	1.29
	36	5.58	11.92	5.58	11.25	3.82	9.05	3.94
	39	3.88	5.19	5.91	8.87	8.08	7.81	1.86
	42	4.85	10.42	5.11	4.24	3.82	6.31	6.87

Table 62. Changes in surface color of sweet potato during storage at 25 °C after HAC treatments

Hunter's color value	Storage days	Surface color						
		Treatments						
		Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
L	0	48.40±4.54 ^a	45.72±1.49 ^b	38.94±1.75 ^d	48.80±1.89 ^a	38.30±2.68 ^d	42.23±1.52 ^c	41.53±1.34 ^c
	3	48.82±3.96 ^a	41.57±2.08 ^b	37.89±1.56 ^c	43.09±4.36 ^b	41.20±2.33 ^b	38.35±2.99 ^c	43.49±3.20 ^b
	6	49.24±2.45 ^a	44.16±1.72 ^{bc}	39.50±1.37 ^d	45.20±2.46 ^b	40.65±2.53 ^d	42.78±2.04 ^c	45.46±1.10 ^b
	9	49.16±3.94 ^a	39.60±3.12 ^{de}	38.45±1.49 ^e	39.30±1.58 ^{de}	41.37±1.31 ^{cd}	42.69±1.73 ^c	45.16±2.71 ^b
	12	51.66±3.45 ^a	42.09±4.56 ^{bc}	40.31±1.37 ^c	43.09±2.57 ^{bc}	42.72±2.03 ^{bc}	43.64±1.03 ^b	42.86±2.62 ^{bc}
	15	48.87±6.71 ^a	40.09±4.30 ^d	39.86±1.80 ^d	47.36±1.59 ^{ab}	42.87±1.64 ^{cd}	42.06±2.61 ^{cd}	44.99±2.23 ^{bc}
	18	51.37±2.20 ^a	44.92±2.41 ^{bc}	41.16±2.22 ^d	46.35±2.35 ^b	42.95±1.69 ^{cd}	42.86±4.15 ^{cd}	45.52±2.70 ^b
	21	51.14±4.37 ^{ab}	49.21±0.73 ^{bc}	48.98±1.50 ^{bc}	52.15±2.44 ^a	48.30±2.48 ^c	47.32±1.42 ^c	48.56±2.00 ^c
	24	55.58±3.34 ^a	50.20±0.69 ^{bcd}	49.07±1.62 ^d	51.95±1.82 ^b	51.04±1.37 ^{bc}	49.35±1.68 ^{cd}	51.34±1.21 ^b
	27	57.43±2.60 ^a	52.85±1.61 ^{bc}	51.43±1.32 ^c	56.17±1.77 ^a	53.46±1.69 ^b	53.68±1.98 ^b	53.30±1.26 ^b
	30	51.36±1.44 ^a	40.07±2.26 ^c	42.02±1.89 ^{bc}	50.01±3.28 ^a	42.79±2.53 ^b	41.54±2.15 ^{bc}	42.93±2.89 ^b
a	0	8.71±1.78 ^b	9.12±1.76 ^b	11.67±2.88 ^a	6.19±1.46 ^c	13.37±3.26 ^a	7.69±0.91 ^{bc}	11.87±2.12 ^a
	3	8.05±1.58 ^b	12.13±1.84 ^a	7.68±1.75 ^b	6.96±3.78 ^{ab}	10.49±1.66 ^a	11.51±1.13 ^a	11.54±3.86 ^a
	6	6.77±0.86 ^c	11.69±1.22 ^a	6.77±2.06 ^c	7.93±2.11 ^b	10.60±2.28 ^a	8.67±1.63 ^b	11.01±1.24 ^a
	9	6.69±2.54 ^b	13.17±1.35 ^a	5.70±1.47 ^b	6.68±2.66 ^b	12.93±4.93 ^a	11.42±2.21 ^a	7.18±1.46 ^b
	12	6.06±2.30 ^d	11.15±2.87 ^a	6.60±1.44 ^{cd}	8.37±2.92 ^{bc}	10.21±3.12 ^{ab}	10.46±1.22 ^{ab}	9.22±1.32 ^{ab}
	15	6.36±2.25 ^e	13.53±2.66 ^a	7.00±1.42 ^{de}	8.59±1.76 ^{cd}	9.51±1.47 ^c	11.89±2.08 ^{ab}	10.34±2.94 ^{bc}
	18	5.24±1.13 ^c	10.70±2.20 ^a	6.72±0.69 ^{bc}	9.89±2.06 ^a	10.75±1.25 ^a	7.10±1.99 ^b	6.68±1.11 ^{bc}
	21	4.03±0.74 ^d	8.34±1.33 ^a	5.24±1.60 ^c	5.67±1.15 ^c	5.77±1.02 ^c	6.90±0.76 ^b	7.83±1.56 ^{ab}
	24	4.12±0.68 ^c	6.91±0.90 ^a	5.56±0.57 ^b	5.45±0.99 ^b	6.54±1.05 ^a	7.35±0.99 ^a	6.63±1.05 ^a
	27	4.61±0.58 ^c	10.32±1.62 ^a	4.41±0.98 ^c	5.50±0.90 ^b	5.60±0.63 ^b	5.81±0.88 ^b	5.74±0.87 ^b
	30	5.61±1.18 ^d	11.20±1.11 ^a	6.98±0.59 ^c	5.35±1.47 ^d	10.24±1.71 ^{ab}	10.21±1.73 ^{ab}	9.04±2.07 ^b
b	0	12.52±1.72 ^a	12.03±0.99 ^a	8.24±0.89 ^c	9.50±0.64 ^b	7.15±1.05 ^d	9.08±0.41 ^{bc}	8.62±1.46 ^{bc}
	3	12.11±1.89 ^a	10.34±0.75 ^b	8.73±1.20 ^{cd}	7.53±0.71 ^d	10.28±1.01 ^b	9.14±1.37 ^{bc}	10.17±2.30 ^b
	6	12.72±0.80 ^a	12.05±0.55 ^a	10.08±1.22 ^{bc}	7.76±0.92 ^d	9.21±1.09 ^c	9.72±1.42 ^{bc}	10.39±0.83 ^b
	9	10.29±4.31 ^{ab}	9.76±1.72 ^b	10.14±1.14 ^{ab}	9.02±3.04 ^b	9.83±1.04 ^b	9.56±0.50 ^b	12.11±1.62 ^a
	12	13.26±1.60 ^a	9.66±1.90 ^{bc}	10.70±3.35 ^b	8.22±1.32 ^c	10.97±1.44 ^b	10.02±3.03 ^{bc}	10.27±0.76 ^{bc}
	15	12.96±2.68 ^a	9.29±1.73 ^c	10.41±1.37 ^{bc}	10.00±1.26 ^{bc}	11.42±1.47 ^{ab}	10.72±1.56 ^{bc}	11.68±1.42 ^{ab}
	18	12.20±0.78 ^a	10.19±1.27 ^b	10.74±1.38 ^b	9.65±0.82 ^b	10.31±1.44 ^b	12.35±1.69 ^a	12.38±1.28 ^a
	21	7.90±1.63 ^a	6.14±0.45 ^c	7.53±0.75 ^{ab}	7.37±1.07 ^{ab}	6.57±1.34 ^{bc}	5.57±0.48 ^c	6.31±1.03 ^c
	24	9.53±1.70 ^a	6.06±0.54 ^d	7.06±1.16 ^{bcd}	6.38±1.00 ^{cd}	7.36±0.70 ^{bc}	6.36±1.03 ^{cd}	7.60±0.65 ^b
	27	7.56±0.93 ^a	5.81±0.92 ^b	6.35±1.04 ^b	6.61±0.91 ^b	6.50±0.57 ^b	6.25±0.87 ^b	5.94±0.87 ^b
	30	13.33±0.96 ^a	10.11±0.73 ^c	12.51±0.94 ^a	9.03±1.16 ^d	10.11±0.59 ^c	9.81±1.09 ^{cd}	11.19±0.91 ^b
ΔE	3	0.89	5.40	4.16	6.98	5.15	5.45	2.52
	6	2.12	3.01	5.26	4.36	4.18	1.29	4.39
	9	3.10	7.69	6.28	9.53	4.10	3.79	6.88
	12	4.27	4.79	5.79	6.25	6.65	3.25	3.39
	15	2.44	7.66	5.23	2.85	7.35	4.51	4.86
	18	4.58	2.56	5.97	4.45	6.21	3.38	7.54
	21	7.13	6.89	11.94	4.00	12.58	6.24	8.43
	24	9.03	7.79	11.88	4.49	14.46	7.63	11.17
	27	11.08	9.54	14.57	7.94	17.05	11.94	13.54
	30	4.36	6.32	1.05	1.54	6.23	2.27	4.07

Table 63. Changes in cutting plane color of sweet potato during storage at 10°C after HAC treatments

Hunter's color value	Storage days	Cutting plane color						
		Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
L	0	83.44±1.68 ^c	86.44±0.28 ^a	85.85±0.49 ^{ab}	86.27±0.47 ^{ab}	85.45±1.21 ^b	86.59±0.45 ^a	85.71±1.29 ^{ab}
	3	85.79±0.98 ^a	85.96±1.52 ^a	84.89±2.84 ^{ab}	84.20±1.43 ^b	85.02±0.65 ^{ab}	85.75±0.66 ^a	85.93±0.97 ^a
	6	83.68±1.29 ^{bc}	84.44±0.42 ^{ab}	85.06±1.84 ^a	84.19±0.48 ^{ab}	84.72±0.56 ^{ab}	82.66±0.49 ^c	84.52±1.20 ^{ab}
	9	84.40±1.25 ^a	85.25±2.50 ^a	85.54±0.51 ^a	84.11±1.13 ^a	84.26±1.89 ^a	84.93±0.52 ^a	84.23±1.74 ^a
	12	86.20±0.88 ^a	85.40±0.93 ^{ab}	84.98±1.61 ^{ab}	85.27±1.28 ^{ab}	85.28±1.28 ^{ab}	84.65±1.04 ^b	84.51±1.40 ^b
	15	83.97±1.47 ^{ab}	84.56±1.81 ^a	82.55±1.76 ^b	83.52±2.21 ^{ab}	83.87±1.24 ^{ab}	84.83±0.96 ^a	82.94±1.20 ^b
	18	84.81±1.24 ^b	85.25±1.81 ^b	86.58±0.89 ^a	85.33±2.11 ^b	85.96±0.96 ^{ab}	85.37±0.45 ^b	86.35±1.14 ^a
	21	81.35±0.47 ^{ab}	81.01±0.75 ^{ab}	82.34±0.78 ^a	81.27±4.12 ^{ab}	79.93±1.15 ^b	81.81±0.29 ^a	81.92±0.40 ^a
	24	86.55±0.97 ^a	83.99±1.04 ^d	84.68±2.80 ^{bcd}	85.95±0.76 ^{ab}	84.34±1.02 ^{cd}	85.71±0.52 ^{ab}	85.57±1.03 ^{abc}
	27	82.74±1.39 ^a	83.90±1.47 ^a	84.01±1.51 ^a	83.38±1.15 ^a	82.45±3.13 ^a	83.00±0.67 ^a	82.32±1.08 ^a
	30	86.14±0.84 ^a	85.29±1.81 ^a	86.05±0.63 ^a	84.86±1.47 ^a	85.93±0.48 ^a	85.28±1.69 ^a	86.11±1.25 ^a
	33	85.35±0.77 ^{ab}	85.13±1.50 ^{ab}	84.75±1.53 ^b	85.32±1.24 ^{ab}	86.22±0.68 ^a	85.15±1.09 ^{ab}	84.95±0.87 ^b
	36	85.92±1.53 ^{abc}	86.79±0.70 ^a	86.35±1.04 ^{ab}	85.21±1.95 ^{bc}	85.79±0.72 ^{abc}	85.41±0.74 ^{bc}	85.00±0.84 ^c
	39	85.01±1.83 ^c	86.74±0.33 ^{ab}	86.85±1.08 ^{ab}	86.05±1.15 ^b	87.58±0.41 ^a	86.27±0.58 ^b	86.46±1.16 ^b
	42	86.07±0.96 ^{bc}	86.75±0.55 ^{ab}	85.92±1.14 ^{bc}	86.94±0.73 ^a	86.99±0.78 ^a	85.32±0.98 ^c	86.08±0.83 ^{bc}
a	0	-3.91±0.61 ^a	-4.91±0.19 ^c	-5.07±0.22 ^c	-4.40±0.11 ^b	-4.16±0.52 ^{ab}	-4.19±0.15 ^{ab}	-4.06±0.28 ^{ab}
	3	-4.39±0.22 ^b	-4.38±0.37 ^b	-3.55±0.82 ^a	-3.50±0.91 ^a	-3.88±0.48 ^{ab}	-4.00±0.39 ^b	-3.89±0.39 ^{ab}
	6	-4.56±0.37 ^e	-4.17±0.12 ^c	-3.37±0.28 ^a	-4.47±0.20 ^{de}	-4.18±0.14 ^c	-3.69±0.40 ^b	-4.30±0.24 ^{cd}
	9	-3.80±0.23 ^a	-3.37±0.33 ^a	-4.48±0.21 ^{bc}	-4.54±0.31 ^{bc}	-4.61±0.49 ^c	-4.65±0.69 ^c	-4.21±0.38 ^b
	12	-4.00±0.19 ^a	-4.08±0.25 ^a	-4.25±0.23 ^{ab}	-4.57±0.38 ^{bc}	-5.04±0.59 ^d	-4.66±0.58 ^c	-4.34±0.33 ^{abc}
	15	4.02±0.47 ^a	-4.13±0.57 ^{ab}	-3.77±0.33 ^a	-3.93±0.42 ^a	-4.46±0.39 ^b	-4.12±0.37 ^{ab}	-4.02±0.43 ^a
	18	4.51±0.38 ^b	-4.66±0.50 ^b	-3.94±0.36 ^a	-4.22±0.56 ^{ab}	-4.42±0.60 ^b	-4.34±0.40 ^{ab}	-4.22±0.21 ^{ab}
	21	-2.88±0.34 ^c	-2.67±0.36 ^{bc}	-2.43±0.27 ^{ab}	-2.68±0.25 ^{bc}	-2.30±0.44 ^a	-2.79±0.16 ^c	-2.92±0.47 ^c
	24	-3.16±0.20 ^b	-3.25±0.49 ^b	-2.24±0.89 ^a	-3.36±0.21 ^b	-3.42±0.31 ^b	-3.37±0.34 ^b	-3.24±0.46 ^b
	27	-1.66±0.58 ^a	-2.52±0.41 ^c	-1.82±0.65 ^{ab}	2.99±0.30 ^{cd}	-2.43±0.49 ^{bc}	-3.46±0.21 ^d	-2.87±0.22 ^{cd}
	30	-3.47±0.42 ^a	-3.81±0.53 ^{ab}	-3.75±0.39 ^a	-3.46±0.70 ^a	-3.81±0.61 ^{ab}	-4.37±0.52 ^b	-3.95±0.92 ^{ab}
	33	-3.02±0.76 ^a	-3.97±0.30 ^{bc}	-3.77±0.79 ^{bc}	-3.56±0.58 ^b	-3.54±0.50 ^b	-3.92±0.56 ^{bc}	-4.14±0.49 ^c
	36	-3.58±0.62 ^a	-3.87±0.37 ^{ab}	-3.97±0.45 ^{ab}	-4.09±0.40 ^{bc}	-3.77±0.21 ^{ab}	-4.07±0.18 ^{bc}	-4.42±0.61 ^c
	39	-3.84±0.44 ^{ab}	-4.04±0.41 ^{bc}	-4.05±0.31 ^{bc}	-4.18±0.42 ^{bc}	-3.67±0.20 ^a	-4.13±0.30 ^{bc}	-4.22±0.22 ^c
	42	-4.15±0.54 ^a	-4.01±0.58 ^a	-4.27±0.86 ^a	-4.26±0.32 ^a	-4.22±0.52 ^a	-4.16±0.46 ^a	-3.96±0.62 ^a
b	0	22.22±1.00 ^{ab}	22.68±0.59 ^a	22.57±0.48 ^a	21.57±0.45 ^{bc}	21.01±0.96 ^{cd}	19.98±0.63 ^e	20.50±1.28 ^{de}
	3	22.73±1.42 ^a	21.93±1.51 ^{ab}	19.74±1.01 ^c	20.55±2.19 ^{bc}	21.29±3.00 ^{abc}	21.08±0.86 ^{abc}	20.16±0.77 ^c
	6	22.72±0.92 ^b	22.72±1.16 ^b	18.27±0.85 ^d	23.69±0.80 ^a	20.80±0.84 ^c	23.79±1.10 ^a	23.13±0.99 ^{ab}
	9	21.39±0.76 ^{abc}	19.66±1.13 ^{cd}	21.66±0.62 ^a	23.29±0.99 ^a	22.10±1.41 ^{ab}	20.92±1.40 ^{bcd}	21.48±2.69 ^d
	12	16.86±0.57 ^d	18.52±3.51 ^{cd}	21.97±2.14 ^{ab}	20.89±1.44 ^{abc}	23.67±1.62 ^a	21.70±3.97 ^{bc}	21.60±1.74 ^{ab}
	15	21.34±1.08 ^{ab}	21.07±2.22 ^b	21.57±1.30 ^{ab}	21.13±2.89 ^b	22.79±3.05 ^{ab}	21.28±1.12 ^{ab}	23.22±1.51 ^a
	18	21.96±1.07 ^{ab}	21.59±1.18 ^{bc}	19.74±0.95 ^c	23.37±2.36 ^a	20.15±2.40 ^{bc}	20.88±2.41 ^{bc}	20.11±2.01 ^{bc}
	21	20.03±1.05 ^a	19.36±3.45 ^a	16.29±0.56 ^b	19.51±1.19 ^a	20.27±0.70 ^a	19.29±0.87 ^a	19.58±1.75 ^a
	24	16.21±1.56 ^c	19.45±1.22 ^{ab}	16.37±2.98 ^c	18.39±1.51 ^b	20.30±1.38 ^a	18.62±1.13 ^b	18.09±1.96 ^b
	27	13.40±1.74 ^d	14.93±0.73 ^c	14.97±1.87 ^c	17.43±0.59 ^b	17.02±1.82 ^b	20.33±2.19 ^a	18.18±0.85 ^b
	30	19.76±1.56 ^b	22.09±3.63 ^{ab}	20.68±1.71 ^b	21.22±3.74 ^b	21.63±1.34 ^{ab}	24.22±3.25 ^a	20.76±4.22 ^b
	33	20.99±2.52 ^{bc}	22.74±3.63 ^{ab}	22.45±1.66 ^b	21.45±2.62 ^{bc}	19.85±1.35 ^c	22.44±1.70 ^b	24.67±1.44 ^a
	36	18.75±2.93 ^b	19.83±0.96 ^b	19.87±1.88 ^b	23.27±2.97 ^a	20.51±2.36 ^b	22.69±1.88 ^a	23.87±1.58 ^a
	39	21.44±2.60 ^a	19.30±1.36 ^{bc}	21.50±2.18 ^a	21.66±3.32 ^a	18.18±1.71 ^c	21.02±1.98 ^{ab}	21.04±1.30 ^{ab}
	42	21.36±2.44 ^{ab}	20.08±1.68 ^b	22.29±2.71 ^a	19.90±1.91 ^b	20.27±2.14 ^b	20.82±1.24 ^{ab}	19.90±1.98 ^b
ΔE	3	2.45	1.03	3.35	2.48	0.58	1.35	0.44
	6	0.87	2.13	4.69	2.94	0.76	5.50	2.90
	9	1.28	3.45	1.13	2.77	1.68	1.96	1.78
	12	6.02	4.37	1.34	1.21	2.81	2.64	1.65
	15	1.03	2.59	3.69	2.82	2.40	2.19	3.89
	18	1.52	1.63	3.13	2.05	1.03	1.52	0.76
	21	3.20	6.74	7.66	5.67	5.88	5.03	4.07
	24	6.80	4.38	6.92	3.35	1.51	1.81	2.55
	27	9.13	8.49	8.47	5.24	5.29	3.68	4.28
	30	3.67	1.69	2.31	1.73	0.85	4.44	0.48
	33	2.44	1.61	1.71	1.27	1.53	2.87	4.24
	36	4.27	3.05	2.95	2.03	0.72	2.96	3.47
	39	1.75	3.50	2.16	0.33	3.57	1.09	0.94
	42	2.77	2.77	0.84	1.80	1.70	1.52	0.71

Table 64. Changes in cutting plane color of sweet potato during storage at 25°C after HAC treatments

		Cutting plane color						
Hunter's color value	Storage days	Treatments						
		Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
L	0	83.99±1.47 ^c	86.44±0.28 ^a	85.85±0.49 ^{ab}	86.27±0.47 ^{ab}	85.45±1.21 ^b	86.59±0.45 ^a	85.71±1.29 ^{ab}
	3	86.16±1.18 ^a	84.79±2.23 ^{ab}	85.67±1.50 ^{ab}	84.74±2.14 ^{ab}	85.53±0.77 ^{ab}	84.43±1.66 ^b	85.66±0.97 ^{ab}
	6	85.91±0.52 ^a	84.62±0.94 ^{bc}	85.42±0.59 ^{ab}	84.93±1.04 ^b	82.56±1.15 ^d	83.87±1.06 ^c	84.88±0.77 ^b
	9	84.45±1.95 ^{ab}	85.61±0.73 ^a	84.34±1.14 ^{ab}	83.73±0.72 ^b	85.19±1.83 ^b	83.71±1.81 ^b	85.17±0.78 ^b
	12	83.94±3.11 ^{bc}	84.21±1.08 ^{bc}	83.38±0.59 ^c	85.36±1.06 ^{ab}	85.34±0.69 ^{ab}	85.92±1.16 ^a	85.05±0.93 ^{ab}
	15	85.02±1.00 ^a	84.53±1.05 ^{ab}	84.19±1.77 ^{ab}	81.84±2.10 ^c	84.53±1.32 ^{ab}	83.55±1.73 ^b	84.29±0.63 ^{ab}
	18	87.02±1.35 ^a	87.01±0.97 ^a	85.30±1.44 ^b	86.73±0.92 ^a	86.43±1.05 ^a	85.98±1.00 ^{ab}	83.55±1.46 ^c
	21	78.41±2.97 ^c	82.03±0.81 ^{ab}	81.65±1.21 ^b	81.22±0.96 ^b	81.72±0.81 ^b	83.09±0.39 ^a	81.33±1.12 ^b
	24	86.40±0.82 ^a	85.64±1.25 ^a	85.92±1.18 ^a	85.42±1.12 ^a	85.93±1.28 ^a	86.15±0.63 ^a	85.98±1.73 ^a
	27	84.62±0.88 ^a	64.04±1.49 ^a	82.46±2.68 ^b	84.29±0.93 ^a	84.43±1.19 ^a	84.63±0.94 ^a	83.59±1.10 ^{ab}
	30	85.62±3.04 ^a	85.86±0.85 ^a	84.16±3.82 ^a	86.15±0.73 ^a	84.77±1.48 ^a	85.71±1.39 ^a	83.94±2.98 ^a
a	0	-5.07±0.22 ^a	-4.40±0.11 ^c	-4.16±0.52 ^c	-4.40±0.11 ^b	-4.16±0.52 ^{ab}	-4.19±0.15 ^{ab}	-4.06±0.28 ^{ab}
	3	-4.45±0.45 ^b	-4.30±0.61 ^a	-4.71±0.23 ^b	-4.30±0.61 ^b	-4.71±0.23 ^b	-4.50±0.95 ^b	-4.69±0.20 ^b
	6	-4.20±0.12 ^e	-4.45±0.30 ^a	-3.64±0.32 ^c	-4.45±0.30 ^d	-3.64±0.32 ^b	-4.15±0.27 ^c	-3.74±0.27 ^b
	9	-3.94±0.25 ^{cd}	-3.75±0.37 ^a	-4.42±0.89 ^{ab}	-3.75±0.37 ^a	-4.42±0.89 ^{cd}	-4.84±0.24 ^d	-4.35±0.50 ^{bc}
	12	-4.91±0.24 ^a	-4.03±0.61 ^b	-3.72±0.25 ^c	-4.03±0.61 ^b	-3.72±0.25 ^b	-4.79±0.2 ^c	-4.58±0.28 ^c
	15	-2.89±0.50 ^{ab}	-3.27±0.67 ^c	-3.44±0.43 ^a	-3.27±0.67 ^{ab}	-3.44±0.43 ^b	-3.36±0.67 ^{ab}	-4.23±0.25 ^c
	18	-4.70±0.36 ^b	-3.80±0.39 ^b	-4.50±0.83 ^c	-3.80±0.39 ^b	-4.50±0.83 ^c	-3.05±0.80 ^a	-3.43±0.52 ^{ab}
	21	-2.44±0.39 ^a	-2.30±0.17 ^b	-2.31±0.41 ^b	-2.30±0.17 ^b	-2.31±0.41 ^b	-2.17±0.26 ^b	-2.09±0.43 ^b
	24	-2.96±0.23 ^{bc}	-2.19±0.35 ^{bc}	-2.77±0.41 ^{bc}	-2.19±0.35 ^a	-2.77±0.41 ^b	-3.18±0.51 ^c	-3.17±0.48 ^c
	27	-2.49±0.30 ^c	-1.87±0.36 ^c	-2.09±0.65 ^c	-1.87±0.36 ^a	-2.09±0.65 ^a	-2.38±0.28 ^{bc}	-2.39±0.31 ^{bc}
	30	-2.92±0.70 ^a	-3.61±0.58 ^a	-2.91±0.89 ^a	-3.61±0.58 ^a	-2.91±0.89 ^a	-3.36±0.90 ^a	-3.33±0.96 ^a
b	0	22.22±1.00 ^{ab}	22.68±0.59 ^a	22.57±0.48 ^a	21.57±0.45 ^{bc}	21.01±0.96 ^{cd}	19.98±0.63 ^e	20.50±1.28 ^{de}
	3	20.51±1.76 ^{bc}	18.98±2.01 ^c	22.85±2.93 ^{ab}	21.36±2.62 ^{bc}	22.36±0.87 ^{ab}	24.74±4.92 ^a	23.05±1.14 ^{ab}
	6	21.61±0.67 ^{bc}	17.48±1.27 ^e	19.14±0.74 ^d	20.51±1.07 ^c	23.58±1.99 ^e	22.62±1.41 ^{ab}	18.39±0.96 ^{de}
	9	20.59±2.02 ^{bc}	18.73±1.44 ^c	20.73±2.44 ^{bc}	19.27±2.87 ^c	25.94±4.60 ^a	23.50±4.34 ^{ab}	22.55±2.49 ^b
	12	17.65±2.75 ^c	22.10±0.71 ^b	25.06±0.76 ^a	19.41±4.42 ^c	18.13±1.10 ^c	21.64±1.04 ^b	21.69±2.12 ^b
	15	17.91±0.99 ^c	22.80±1.57 ^a	22.27±1.68 ^a	18.04±2.77 ^c	20.28±3.47 ^b	21.91±1.49 ^{ab}	22.59±1.38 ^a
	18	18.91±4.15 ^{cd}	20.74±3.70 ^{bc}	23.16±2.91 ^{ab}	17.70±1.93 ^d	20.96±2.98 ^{bc}	17.50±1.99 ^d	23.80±1.52 ^a
	21	20.41±2.67 ^a	15.32±2.06 ^c	17.36±2.51 ^{bc}	18.08±0.75 ^b	17.00±1.93 ^{bc}	17.00±1.32 ^b	16.83±2.91 ^{bc}
	24	16.08±1.52 ^{ab}	17.80±2.49 ^a	16.37±2.07 ^{ab}	14.96±2.30 ^b	15.12±2.44 ^b	15.85±2.52 ^{ab}	18.10±3.14 ^a
	27	15.01±1.58 ^b	16.31±2.60 ^{ab}	17.33±2.13 ^a	12.74±1.36 ^c	13.26±1.63 ^c	16.28±1.56 ^{ab}	16.67±1.28 ^{ab}
	30	19.25±2.88 ^a	18.52±3.68 ^a	17.61±3.57 ^a	19.59±2.82 ^a	18.52±2.93 ^a	19.24±3.38 ^a	20.28±3.88 ^a
ΔE	3	2.79	4.22	0.71	1.55	1.46	5.23	2.63
	6	2.23	5.76	3.56	1.71	3.94	3.79	2.29
	9	1.84	4.21	2.63	3.485	4.94	4.59	2.14
	12	4.73	2.49	3.52	2.3	2.92	1.89	1.46
	15	448	1.99	2.76	5.77	1.38	3.70	2.54
	18	4.49	2.28	0.89	3.94	1.03	2.80	3.99
	21	6.33	9.06	7.19	6.49	5.79	5.02	6.04
	24	6.68	5.25	6.54	7.02	6.07	4.27	2.57
	27	7.37	7.18	6.75	9.40	8.09	4.56	4.69
	30	3.44	4.54	5.66	2.13	2.87	1.42	1.93

(라) 곰팡이

저장온도별 곰팡이 수의 변화는 Table 65, 66과 같이 나타났으며 고구마 처리 직후인 저장 초기에 대조구, 중류수 처리구, NaOH 처리구, CaOH₂ 처리구의 곰팡이는 각각 4.98×10^2 , 1.85×10^2 , 2.49×10^2 , 2.34×10^2 로 나타났으나 천연산화칼슘 처리구는 검출되지 않았다. 저장기간이 지남에 따라 천연산화칼슘 농도별 처리구들의 곰팡이수가 다른 실험구에 비하여 10^1 적게 검출되었으나 10°C는 저장 18일 이후부터, 25°C는 저장 9일부터 타 처리구와 유사한 곰팡이수를 나타내었다.

Table 65. Changes in mold count of sweet potato during storage at 10 °C after HAC treatments

Storage Days	Mold count (CFU/g)							
	Treatments							
	Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%	
0	4.98×10^2	1.85×10^2	2.49×10^2	2.34×10^2	0	0	0	
3	6.42×10^3	1.65×10^2	2.49×10^2	2.67×10^2	0	7.20×10^2	6.17×10^2	
6	2.99×10^3	4.18×10^2	4.07×10^2	3.10×10^2	2.14×10^2	2.90×10^2	3.39×10^2	
9	5.05×10^3	1.04×10^3	4.12×10^2	1.10×10^2	2.22×10^2	2.02×10^2	1.60×10^2	
12	1.09×10^4	1.14×10^3	9.32×10^2	1.42×10^3	8.90×10^2	3.23×10^2	1.92×10^2	
15	1.07×10^4	6.64×10^3	8.02×10^3	1.03×10^3	3.90×10^3	1.16×10^4	8.34×10^3	
18	1.49×10^4	4.03×10^4	1.13×10^4	1.37×10^4	2.06×10^4	7.26×10^4	1.76×10^4	
21	1.54×10^4	5.88×10^4	1.46×10^4	6.58×10^4	2.70×10^4	1.02×10^5	2.00×10^4	
24	6.60×10^4	1.92×10^5	3.37×10^4	1.38×10^5	5.18×10^4	6.80×10^4	3.29×10^4	
27	6.68×10^4	2.62×10^5	4.04×10^5	1.31×10^5	9.91×10^4	1.34×10^5	1.25×10^5	
30	3.95×10^5	6.09×10^5	6.02×10^5	6.90×10^5	1.99×10^5	4.94×10^5	8.18×10^5	
33	5.12×10^5	6.35×10^5	6.24×10^5	3.95×10^5	4.89×10^5	7.11×10^5	8.20×10^5	
36	6.33×10^5	6.88×10^5	6.57×10^5	6.23×10^5	8.50×10^5	1.60×10^6	7.10×10^5	
39	8.13×10^5	7.34×10^5	7.81×10^5	6.90×10^5	1.17×10^6	3.48×10^6	1.06×10^6	
42	2.17×10^6	9.48×10^5	8.39×10^5	7.15×10^5	3.27×10^6	7.00×10^6	2.87×10^6	

Table 66. Changes in mold count of sweet potato during storage at 25 °C after HAC treatments

Storage Days	Mold count (CFU/g)							
	Treatments							
	Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%	
0	4.98×10^2	1.85×10^2	2.49×10^2	2.34×10^2	0	0	0	
3	4.78×10^3	5.17×10^3	6.19×10^2	6.05×10^2	8.82×10^2	8.34×10^2	1.40×10^3	
6	2.97×10^3	4.30×10^3	7.70×10^3	8.84×10^2	8.00×10^2	1.00×10^3	2.17×10^3	
9	9.72×10^3	1.26×10^4	1.14×10^4	2.74×10^4	5.50×10^3	6.34×10^3	1.17×10^4	
12	2.67×10^3	1.67×10^4	7.95×10^3	2.22×10^4	3.75×10^3	9.15×10^3	1.88×10^4	
15	2.18×10^4	1.70×10^4	1.73×10^4	2.25×10^4	3.67×10^4	3.62×10^4	4.05×10^5	
18	1.99×10^4	2.48×10^4	1.75×10^4	4.49×10^4	3.23×10^4	4.13×10^4	4.32×10^5	
21	2.09×10^4	6.05×10^4	6.42×10^4	4.77×10^4	7.25×10^4	1.50×10^5	5.80×10^5	
24	1.06×10^4	1.39×10^5	7.58×10^4	1.23×10^5	1.38×10^5	1.14×10^5	9.42×10^5	
27	3.70×10^5	6.42×10^5	2.57×10^5	5.12×10^5	7.10×10^5	3.62×10^5	1.18×10^6	
30	1.17×10^6	2.32×10^6	8.12×10^5	1.13×10^6	7.65×10^5	7.22×10^5	1.35×10^5	

Sun 등(48)의 세척 절단된 고구마는 저장 2일째 일반세균수가 $4.92 \log \text{CFU/g}$ 에서

저장기간에 따라 급격히 증가하였다는 보고와 유사한 경향을 보였다.

(마) 전해질 누출(electrolyte leakage)

전해질 누출변화는 막의 투과성을 나타내는 지표로서 일반적으로 과채류 조직에서 전해물질 유출량은 세포막 구조의 변화를 나타내는 척도로 사용되고 있다(51). 천연산화칼슘 처리 후 저장기간 중 고구마의 전해질 누출 변화는 Table 67, 68과 같다. 10°C에 저장한 고구마는 저장기간 동안 감소하는 경향을 나타냈으나 25°C에 저장한 고구마는 초기 전해질 누출량과 비슷하였으며 거의 변화가 나타나지 않았다.

Table 67. Changes in electrolyte leakage of sweet potato during storage at 10°C after HAC treatments

Storage Days	Electrolyte leakage						
	Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
0	74.53±16.34 ^{bc}	64.89±9.01 ^c	63.12±5.71 ^c	94.85±18.18 ^a	92.57±10.46 ^a	91.40±4.36 ^{ab}	79.42±7.00 ^{abc}
3	99.95±15.52 ^a	109.96±8.21 ^a	104.31±18.36 ^a	105.09±20.52 ^a	101.01±13.89 ^a	95.99±14.51 ^a	104.74±18.80 ^a
6	81.45±9.64 ^{ab}	68.14±7.90 ^b	95.62±11.74 ^a	85.58±8.70 ^a	86.43±6.83 ^a	86.859±9.48 ^a	80.87±9.07 ^{ab}
9	75.54±17.55 ^a	74.69±9.41 ^a	77.97±3.41 ^a	71.49±17.68 ^a	71.02±22.03 ^a	72.56±13.15 ^a	84.40±16.75 ^a
12	93.98±10.28 ^a	82.94±9.78 ^{ab}	83.84±5.42 ^{ab}	80.52±12.9 ^{ab}	85.59±6.50 ^a	70.33±11.24 ^b	47.75±5.02 ^c
15	99.54±2.29 ^a	93.53±5.95 ^{ab}	95.38±9.62 ^{ab}	85.79±9.48 ^b	71.16±0.80 ^c	84.93±9.76 ^b	97.96±6.58 ^a
18	87.63±5.80 ^{bc}	76.43±8.26 ^c	91.38±15.42 ^b	89.24±9.90 ^{bc}	83.31±5.21 ^{bc}	89.05±2.08 ^{bc}	107.89±5.74 ^a
21	97.49±2.40 ^a	64.05±5.19 ^c	95.70±4.24 ^a	87.95±6.05 ^b	92.69±3.57 ^{ab}	67.79±1.57 ^c	97.51±0.67 ^a
24	86.30±3.49 ^{ab}	59.68±7.34 ^d	76.81±9.06 ^{bc}	67.58±5.30 ^{cd}	88.08±2.74 ^a	76.96±11.99 ^{bc}	77.78±1.57 ^{bc}
27	82.14±2.99 ^{ab}	72.88±6.16 ^{bc}	62.78±6.07 ^c	86.48±9.51 ^a	85.81±10.13 ^a	75.85±6.89 ^{ab}	83.20±6.17 ^{ab}
30	85.12±4.56 ^a	63.90±4.97 ^c	71.93±0.91 ^b	71.91±3.83 ^b	73.72±1.17 ^b	69.44±1.84 ^b	80.62±2.03 ^a
33	82.97±1.30 ^a	64.41±0.37 ^c	67.09±2.88 ^d	69.20±1.14 ^{cd}	71.00±0.63 ^c	68.85±0.48 ^d	77.04±1.16 ^b
36	64.38±2.75 ^{bc}	50.78±1.44 ^d	59.94±6.00 ^c	66.91±1.15 ^b	60.49±0.78 ^c	62.47±5.89 ^{bc}	75.51±2.49 ^a
39	62.75±5.16 ^a	48.13±2.81 ^b	55.69±4.19 ^b	50.78±3.64 ^b	49.11±7.36 ^b	50.98±1.67 ^b	64.59±8.56 ^a
42	45.13±24.19 ^b	56.66±13.38 ^{ab}	51.81±17.77 ^{ab}	48.12±7.42 ^{ab}	58.89±1.67 ^{ab}	68.32±2.33 ^a	61.15±4.23 ^{ab}

Table 68. Changes in electrolyte leakage of sweet potato during storage at 25°C after HAC treatments

Storage Days	Electrolyte leakage						
	Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
0	74.53±16.34 ^{bc}	64.89±9.01 ^c	63.12±5.71 ^c	94.85±18.18 ^a	92.57±10.46 ^a	91.40±4.36 ^{ab}	79.42±7.00 ^{abc}
3	103.98±2.60 ^a	97.48±8.38 ^a	113.44±9.81 ^a	104.49±12.41 ^a	105.73±29.94 ^a	109.64±9.06 ^a	98.38±8.68 ^a
6	73.58±15.20 ^b	105.19±9.12 ^a	107.45±24.22 ^a	70.30±16.44 ^b	106.73±26.39 ^a	89.82±7.51 ^{ab}	88.74±14.49 ^{ab}
9	84.92±13.30 ^b	48.34±4.04 ^c	64.27±11.54 ^c	86.71±12.10 ^b	120.25±25.33 ^a	103.18±1.58 ^{ab}	59.21±11.34 ^c
12	59.40±6.17 ^b	55.99±8.56 ^b	52.16±6.50 ^{bc}	50.25±2.69 ^{bc}	81.88±12.73 ^a	28.66±1.39 ^d	40.49±7.99 ^c
15	75.43±6.07 ^{bc}	77.50±7.74 ^{bc}	73.24±6.43 ^c	78.11±10.23 ^{bc}	85.20±7.09 ^b	82.33±3.71 ^{bc}	111.21±6.88 ^a
18	73.23±10.11 ^{cd}	68.20±7.16 ^d	127.45±19.58 ^a	116.61±11.02 ^a	76.53±2.24 ^b	57.43±4.83 ^d	88.35±8.06 ^{bc}
21	53.63±1.33 ^d	84.99±5.00 ^a	51.77±5.95 ^d	70.76±3.25 ^c	86.28±1.94 ^a	81.03±4.76 ^{ab}	74.89±6.35 ^{bc}
24	67.62±2.74 ^{ab}	77.34±8.04 ^a	75.21±8.21 ^a	65.56±2.06 ^{abc}	54.81±8.31 ^c	75.02±12.42 ^a	61.70±2.27 ^{bc}
27	68.68±7.39 ^{bc}	67.14±7.22 ^{bc}	65.83±7.25 ^{bc}	72.47±12.67 ^{ab}	80.73±3.35 ^a	71.79±3.52 ^{abc}	60.51±3.91 ^c
30	64.78±4.37 ^{abc}	68.73±4.41 ^{ab}	52.59±3.93 ^{bc}	50.83±1.20 ^c	68.90±23.07 ^{ab}	80.18±14.58 ^a	79.66±2.48 ^a

Shin 등(52)의 20°C와 30°C에 저장한 파프리카는 저장하는 동안 증가하는 경향을 나타냈다는 보고와 차이를 보였다. 또한 Makersie와 Yaacov 등(53)은 저온 장해를 받는 과채류는 세포막의 유동상에 변화를 일으켜 이로 인해 세포막의 인지질 구조막의 상변화로 세포질로 부터 물질의 유출이 증가된다고 보고하였다. 본 실험 결과 저장기간 동안 연부현상(짓무름)으로 인한 세포조직의 손상이 미미하여 전해질 유출의 변화가 미미한 것이라 판단된다.

(바) 관능평가

천연산화칼슘 처리에 따른 외관, 색, 부패, 발아율 등 저장온도에 따른 저장 중 관능검사 결과는 Table 69, 70과 같다. 저장온도 모두 외관은 천연산화칼슘 처리구와 중류수 처리구가 전반적으로 저장기간 중 타 처리구에 비하여 좋은 관능치를 나타내었으며, 표면색은 10°C 저장의 경우, NaOH 처리구가 저장기간에 따라 어둡고 푸른색으로 변하여 저장 15일 후에 5점 이하로 나타나 상품성이 없는 것으로 나타났으며 CaOH₂ 처리구도 저장기간에 따른 표면색의 백화현상으로 낮은 관능치를 나타냈다.

Table 69. Changes in sensory evaluation of sweet potato during storage at 10°C after HAC treatments

Factor	Storage Days	Sensory evaluation						
		Treatments						
		Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
Appearance	0	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	3	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	6	8.33±0.58 ^b	9.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	9	7.33±0.33 ^c	9.00±0.00 ^a	7.33±0.33 ^c	8.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	12	6.00±0.58 ^b	8.00±0.00 ^a	5.67±0.33 ^b	7.67±0.33 ^a	8.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^a
	15	5.33±0.88 ^b	7.67±0.33 ^a	5.00±0.58 ^b	5.33±0.67 ^b	7.67±0.33 ^a	7.67±0.33 ^a	6.67±0.88 ^{ab}
	18	5.33±0.67 ^{bc}	7.00±0.00 ^{ab}	5.00±0.00 ^c	6.00±0.00 ^{abc}	6.67±1.33 ^{abc}	7.67±0.33 ^a	7.67±0.33 ^a
	21	6.00±0.00 ^{bc}	6.67±0.33 ^{ab}	5.00±0.00 ^d	5.67±0.33 ^{cd}	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a
	24	5.67±0.33 ^{bc}	6.33±0.33 ^{ab}	4.67±0.33 ^c	5.67±0.33 ^{bc}	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a
	27	5.50±0.29 ^{bc}	6.00±0.00 ^b	4.67±0.33 ^d	5.33±0.33 ^c	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	30	5.17±0.17 ^c	6.00±0.00 ^b	4.33±0.33 ^d	5.00±0.00 ^c	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	33	5.00±0.00 ^{bc}	5.33±0.33 ^b	4.33±0.33 ^c	5.00±0.00 ^{bc}	6.33±0.33 ^a	6.33±0.33 ^a	6.33±0.33 ^a
	36	4.67±0.33 ^{bc}	5.00±0.00 ^b	4.00±0.00 ^c	5.00±0.00 ^b	6.67±0.33 ^a	6.67±0.33 ^a	6.67±0.33 ^a
	39	4.33±0.33 ^b	4.67±0.33 ^b	4.00±0.00 ^b	4.67±0.33 ^b	6.00±0.00 ^a	6.00±0.00 ^a	6.00±0.00 ^a
	42	4.33±0.33 ^b	4.67±0.33 ^{ab}	4.00±0.00 ^b	4.67±0.33 ^{ab}	5.67±0.33 ^a	5.67±0.33 ^a	5.67±0.33 ^a
Color	0	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	3	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	6	8.33±0.33 ^b	9.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	9	7.67±0.33 ^{bc}	9.00±0.00 ^a	7.33±0.58 ^c	8.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	12	7.33±0.33 ^a	7.67±0.33 ^a	5.67±0.33 ^b	7.33±0.33 ^a	8.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^a
	15	7.17±0.17 ^a	7.67±0.33 ^a	4.67±0.33 ^c	7.00±0.00 ^b	8.00±0.00 ^a	7.67±0.33 ^a	7.67±0.33 ^a
	18	7.00±0.00 ^{ab}	7.00±0.00 ^{ab}	4.67±0.33 ^c	6.67±0.33 ^b	7.67±0.33 ^a	7.67±0.33 ^a	7.67±0.33 ^a
	21	7.00±0.00 ^{ab}	7.00±0.00 ^{ab}	4.00±0.00 ^c	6.33±0.33 ^b	7.67±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a
	24	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	4.00±0.00 ^c	6.00±0.00 ^b	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a
	27	7.00±0.00 ^{ab}	7.00±1.00 ^{ab}	4.00±0.00 ^c	5.67±0.33 ^b	7.33±0.33 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	30	7.00±0.00 ^a	6.33±0.33 ^b	4.00±0.00 ^d	5.33±0.33 ^c	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	33	6.83±0.17 ^a	6.00±0.58 ^b	4.00±0.58 ^c	5.33±0.33 ^b	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	36	6.67±0.17 ^a	5.67±0.67 ^b	3.67±0.33 ^c	5.00±0.00 ^b	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	39	6.00±0.00 ^{ab}	5.33±0.33 ^b	3.33±0.33 ^d	5.00±0.00 ^c	6.67±0.33 ^a	6.67±0.33 ^a	6.67±0.33 ^a
	42	6.00±0.00 ^{ab}	5.33±0.33 ^{bc}	3.33±0.33 ^d	4.67±0.33 ^c	6.67±0.33 ^a	6.67±0.33 ^a	6.67±0.33 ^a
Brusing	0	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	3	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	6	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	9	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	12	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	15	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	18	33.33±57.74 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	21	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	24	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	33.33±57.74 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	27	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	30	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	33	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	36	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	39	33.33±57.74 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	42	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	33.33±57.74 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a

	0	0.00±0.00 ^a						
	3	0.00±0.00 ^a						
	6	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	9	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a
Spoilage	12	50.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^{ab}	16.67±28.87 ^{ab}	16.67±28.87 ^{ab}	33.33±28.87 ^{ab}	0.00±0.00 ^b	16.67±28.87 ^{ab}
	15	66.67±28.87 ^{ab}	50.00±0.00 ^{abc}	16.67±28.87 ^c	83.33±28.87 ^a	50.00±0.00 ^{abc}	33.33±28.87 ^{bc}	66.67±28.87 ^{ab}
	18	66.67±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a
	21	66.67±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	50.00±0.00 ^a	50.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a
	24	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a
	27	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a
	30	83.33±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a
	33	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a
	36	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a
	39	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a
	42	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a
Sprouting	0	0.00±0.00 ^a						
	3	0.00±0.00 ^a						
	6	0.00±0.00 ^a						
	9	0.00±0.00 ^a						
	12	33.33±57.74 ^a	33.33±57.74 ^a	0.00±0.00 ^a	33.33±57.74 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	33.33±57.74 ^a
	15	0.00±0.00 ^a						
	18	0.00±0.00 ^a						
	21	0.00±0.00 ^a						
	24	0.00±0.00 ^a						
	27	0.00±0.00 ^a						
Overall prefere nce	30	0.00±0.00 ^a						
	33	0.00±0.00 ^a						
	36	0.00±0.00 ^a						
	39	0.00±0.00 ^a						
	42	0.00±0.00 ^a						

Table 70. Changes in sensory evaluation of sweet potato during storage at 25°C after HAC treatments

Factor	Storage Days	Sensory evaluation						
		Treatments						
		Control	D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0.06%	HAC 0.12%	HAC 0.18%
Appearance	0	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	3	9.00±0.00 ^b	8.67±0.33 ^b	8.67±0.33 ^b	8.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^b
	6	8.33±0.33 ^b	8.67±0.33 ^{ab}	7.33±0.33 ^c	8.00±0.00 ^{bc}	9.00±0.00 ^a	8.67±0.33 ^{ab}	8.67±0.33 ^{ab}
	9	7.33±0.33 ^d	8.67±0.33 ^{ab}	6.67±0.33 ^d	8.00±0.00 ^{bc}	9.00±0.00 ^a	8.67±0.33 ^{ab}	8.67±0.33 ^{ab}
	12	6.00±1.58 ^c	7.67±0.33 ^a	6.33±0.67 ^{bc}	7.33±0.33 ^{ab}	8.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^a	8.00±0.00 ^a
	15	6.00±1.58 ^{bc}	6.33±0.33 ^{abc}	5.67±0.33 ^c	7.00±0.58 ^{abc}	7.67±0.33 ^a	7.33±0.67 ^{ab}	7.00±0.00 ^{abc}
	18	5.00±0.00 ^b	5.33±0.33 ^b	5.00±1.00 ^b	5.00±0.00 ^b	7.00±0.00 ^a	6.67±0.33 ^a	6.33±0.33 ^a
	21	4.33±0.33 ^c	5.00±0.00 ^{bc}	4.00±0.00 ^d	5.00±0.00 ^{bc}	6.00±0.00 ^a	5.67±0.33 ^{ab}	5.33±0.33 ^{ab}
	24	4.00±0.00 ^b	4.00±0.00 ^b	3.00±0.00 ^c	4.00±0.00 ^b	5.00±0.00 ^a	4.67±0.33 ^a	4.67±0.33 ^a
	27	3.00±0.00 ^b	3.00±0.00 ^b	3.00±0.00 ^b	3.00±0.00 ^b	4.33±0.33 ^a	4.00±0.00 ^a	4.00±0.00 ^a
	30	3.00±0.00 ^c	3.00±0.00 ^c	3.00±0.00 ^c	3.00±0.00 ^c	4.00±0.00 ^a	3.67±0.33 ^{ab}	3.33±0.33 ^{bc}
Color	0	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	3	9.00±0.00 ^a	8.67±0.33 ^a	8.67±0.33 ^a	8.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	6	8.33±0.33 ^b	8.67±0.33 ^{ab}	7.33±0.33 ^c	8.00±0.00 ^{bc}	9.00±0.00 ^a	8.67±0.33 ^{ab}	8.67±0.33 ^{ab}
	9	7.33±0.33 ^d	8.67±0.33 ^{ab}	6.67±0.33 ^d	8.00±0.00 ^{bc}	9.00±0.00 ^a	8.67±0.33 ^{ab}	8.67±0.33 ^{ab}
	12	7.33±0.33 ^c	8.00±0.00 ^{bc}	5.33±0.33 ^d	7.33±0.33 ^c	9.00±0.00 ^a	8.67±0.33 ^{ab}	8.67±0.33 ^{ab}
	15	6.67±0.33 ^c	7.67±0.33 ^{ab}	5.00±0.00 ^d	7.00±0.00 ^{bc}	8.00±0.00 ^a	7.67±0.33 ^{ab}	8.00±0.00 ^a
	18	6.00±0.00 ^b	7.00±0.00 ^a	5.00±0.00 ^c	7.00±0.00 ^a	7.67±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a	7.33±0.33 ^a
	21	6.00±0.00 ^b	6.00±0.00 ^b	4.00±0.00 ^c	6.00±0.00 ^b	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	24	5.00±0.00 ^b	5.33±0.33 ^b	4.00±0.00 ^c	5.33±0.33 ^b	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a	7.00±0.00 ^a
	27	5.00±0.00 ^b	5.00±0.00 ^b	3.00±0.00 ^c	5.00±0.00 ^b	6.00±0.00 ^a	6.00±0.00 ^a	6.00±0.00 ^a
	30	5.00±0.00 ^b	5.00±0.00 ^b	3.00±0.00 ^c	5.00±0.00 ^b	6.00±0.00 ^a	6.00±0.00 ^a	6.00±0.00 ^a
Brusing	3	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	6	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	9	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	12	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	15	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	18	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	21	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	24	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	27	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	30	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
Spoilage	0	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	3	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	6	16.67±28.87 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	9	33.33±57.74 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a
	12	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	33.33±28.87 ^b	0.00±0.00 ^b	66.67±28.87 ^b
	15	66.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^b	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	50.00±0.00 ^a	33.33±28.87 ^{ab}
	18	83.33±28.87 ^a	50.00±50.00 ^a	66.67±28.87 ^a	50.00±50.00 ^a	50.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a
	21	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a
	24	50.00±0.00 ^b	66.67±28.87 ^{ab}	66.67±28.87 ^{ab}	83.33±28.87 ^{ab}	100.00±0.00 ^b	66.67±28.87 ^{ab}	66.67±28.87 ^{ab}
	27	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a
	30	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a
Sprouting	0	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	3	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	6	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	9	0.00±0.00 ^a	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
	12	33.33±28.87 ^b	16.67±28.87 ^a	0.00±0.00 ^c	0.00±0.00 ^c	0.00±0.00 ^c	0.00±0.00 ^c	0.00±0.00 ^f
	15	0.00±0.00 ^c	83.33±28.87 ^a	66.67±57.75 ^b	50.00±0.00 ^{abc}	33.33±28.87 ^{ab}	50.00±0.00 ^{abc}	16.67±28.87 ^{bc}
	18	66.67±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	50.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	66.67±28.87 ^a
	21	50.00±50.00 ^a	83.33±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a
	24	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	66.67±28.87 ^a
	27	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	83.33±28.87 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a
	30	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a	100.00±0.00 ^a
Overall preference	0	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	3	9.00±0.00 ^a	8.67±0.33 ^a	8.67±0.33 ^a	8.00±0.00 ^b	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a
	6	8.33±0.33 ^a	8.67±0.33 ^a	7.33±0.33 ^b	8.00±0.00 ^{ab}	8.67±0.33 ^a	8.67±0.33 ^a	8.67±0.33 ^a
	9	7.00±0.00 ^{ab}	7.67±0.33 ^a	6.67±0.33 ^c	7.00±0.00 ^{ab}	7.67±0.33 ^a	7.00±0.00 ^{ab}	7.00±0.00 ^b
	12	6.00±0.58 ^b	7.00±0.00 ^a	5.67±0.33 ^b	6.67±0.33 ^{ab}	6.67±0.33 ^{ab}	6.00±0.00 ^{ab}	6.00±0.00 ^b
	15	5.33±0.33 ^a	5.00±0.00 ^a	5.00±0.00 ^a	5.33±0.33 ^a	5.33±0.53 ^a	5.00±0.00 ^a	5.00±0.00 ^a
	18	5.00±0.00 ^b	4.67±0.33 ^a	4.00±0.00 ^b	5.00±0.00 ^a	5.00±0.00 ^a	4.00±0.00 ^b	4.00±0.00 ^b
	21	4.00±0.00 ^a	4.00±0.00 ^a	3.00±0.00 ^b	4.00±0.00 ^a	4.33±0.33 ^a	4.00±0.00 ^a	4.00±0.00 ^a
	24	3.00±0.00	3.00±0.00	3.00±0.00	3.00±0.00	4.00±0.00	3.00±0.00	3.00±0.00
	27	3.00±0.00 ^a	3.00±0.00 ^a	2.00±0.00 ^b	3.00±0.00 ^a	3.00±0.00 ^a	2.67±0.33 ^a	2.67±0.33 ^a
	30	2.00±0.00	2.00±0.00	2.00±0.00	2.00±0.00	2.00±0.00	2.00±0.00	2.00±0.00

25°C 저장의 경우도 유사하게 NaOH 처리구와 CaOH₂ 처리구의 색 관련 관능점수가 가장 낮게 나타났다. 10°C 저장에서는 연부발생과 발아율은 처리구간에 차이가 없는 것으로 나타났으며 곰팡이 발생으로 인한 부폐율은 발생시점과 발생빈도가 처리구별로 다르게 나타나 저장말기에 CaOH₂ 처리구, 천연산화칼슘 0.06%와 0.12%가 가장 적은 부폐율을 나타내었지만 개체차이를 고려할 때 전반적으로 유사한 것으로 판단된다. 따라서 전반적인 관능적 기호도는 천연산화칼슘 처리구가 전반적으로 타 처리구에 비하여 약간 높게 유지되었다.

25°C 저장의 경우 연부발생은 저장기간 중 모든 처리구에서 발생하지 않아 처리구간 차이를 나타내지 않았다. 곰팡이 발생으로 인한 부폐율도 각 처리구간에 유사한 결과를 나타내었으며 발아율은 저장온도가 상승함에 따라 저장기간에 따라 모든 처리구에서 발생하여 가장 중요한 관능적 품질지표로 작용하였다. 전반적인 기호도는 NaOH 처리구와 CaOH₂ 처리구가 가장 낮게 나타났다. 연부현상, 발아율을 제외한 항목에서 종류수 처리구, NaOH 처리구, CaOH₂ 처리구와 천연산화칼슘 처리구간의 유의적 차이가 나타났다($p<0.05$).

		sweet potato						
Storage days	Control	Treatments						
		D.W	NaOH	CaOH ₂	HAC 0,06%	HAC 0,12%	HAC 0,18%	
0								
3								
6								
9								
12								
15								
18								
21								
24								
27								
30								
33								
36								
39								
42								

Fig. 32. Changes in shape of sweet potato during storage at 10°C after HAC treatments

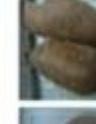
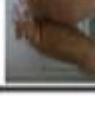
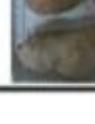
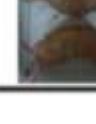
		sweet potato						
Storage days		Treatments						
		Control	D.W.	NaOH	CaOH ₂	HAC 0,06%	HAC 0,12%	HAC 0,18%
0								
3								
6								
9								
12								
15								
18								
21								
24								
27								
30								

Fig. 33. Changes in shape of sweet potato during storage at 25°C after HAC treatments

(3) 고구마 미생물 생육 억제 효과

고구마 부패 곰팡이균에 대한 천연산화칼슘의 농도별 성장 저해 효과 실험 결과는 Fig. 34-36과 같다. 1차로 천연산화칼슘 농도 0.7-1.0%의 곰팡이균에 대한 성장 저해 효과 실험을 실시한 결과 천연산화칼슘 농도 1%에서 환이 생성되었다. 실험 결과의 확증을 위하여 2차와 3차로 천연산화칼슘 농도 0.1-5.0%를 대상으로 실험을 실시하였으나 모든 천연산화칼슘 농도구에서 환이 발생하지 않았으며 천연산화칼슘 농도 2.0 이상의 경우는 완전히 용해되지 않았다. 따라서 고구마 곰팡이균에 대한 천연산화칼슘의 성장 저해 효과는 미미한 것으로 판단된다.

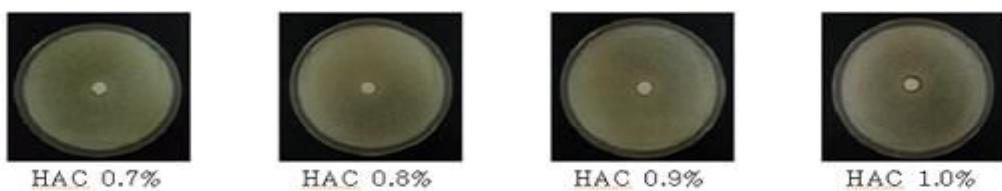


Fig. 34. Anti-mold effect of various concentrations of HAC by paper disk methods(1st)

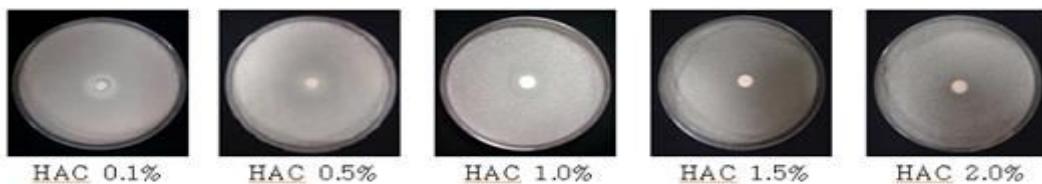


Fig. 35. Anti-mold effect of various concentrations of HAC by paper disk methods(2nd)

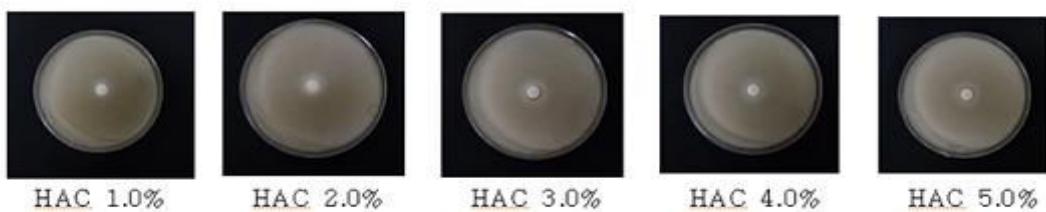


Fig. 36. Anti-mold effect of various concentrations of HAC by paper disk methods(3rd)

10종의 미생물을 대상으로 한 고구마 추출물의 미생물 억제 활성을 측정한 결과 모든 고구마 추출물이 효모와 곰팡이에 대해서는 항균성을 나타내지 않았으며, 주로 박테리아에 대해 항균성을 나타냈다는 Lee 등(54)의 보고와 유사한 경향을 보였다.

나. 천연산화칼슘 처리가 양상추, 감자, 사과, 양파의 저장성에 미치는 영향

(1) 양상추

(가) 가스조성 및 ethylene 변화

천연산화칼슘 처리 후 10°C 저장 중 양상추의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화는 Fig 37, 38과 같이 나타났다. 저장 후 4시간까지 무처리구의 이산화탄소의 농도가 급격히 증가하였으나 천연산화칼슘 2%는 저장 12시간까지 변화를 보이지 않았다. 저장 30시간까지 조사하여본 결과 천연산화칼슘 2% 처리구의 이산화탄소 농도변화가 가장 적게 나타났으며 대조구가 가장 크게 나타났다. 또 과채류 호흡의 부산물인 에틸렌 농도변화는 천연산화칼슘 2% 처리구가 가장 적게 나타났으나 모든 처리구의 농도변화폭은 0.1-1.2%로 처리구간의 차이는 크지 않았다.

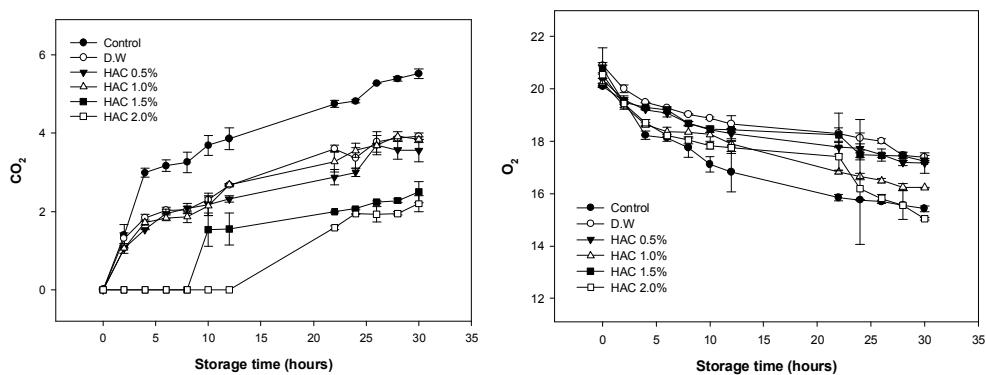


Fig. 37. Changes in CO_2 , O_2 concentrations of lettuce during storage at 10°C after HAC treatments

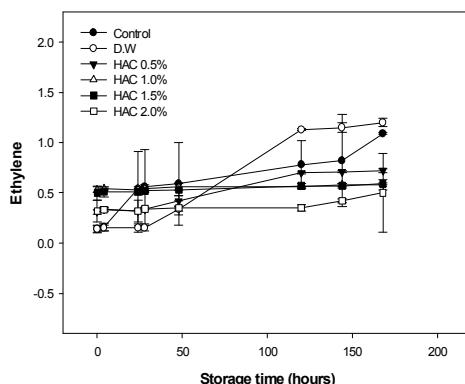


Fig. 38. Changes in ethylene concentrations of lettuce during storage at 10°C after HAC treatments

(나) 총균수 변화

양상추의 저장기간 중 미생물 변화를 살펴본 결과 Table 71과 같다. 10°C 저장 초기의 총균수는 대조구, 증류수 처리구, 천연산화칼슘 0.5%, 천연산화칼슘 1%, 천연산화칼슘 1.5%, 천연산화칼슘 2% 처리구가 각각 1.98×10^6 , 3.54×10^6 , 1.50×10^5 , 1.33×10^4 , 1.60×10^5 , 1.00×10^4 으로 나타났으며 저장 9일후에는 각각 4.83×10^6 , 5.17×10^6 , 5.87×10^6 , 4.87×10^6 , 5.33×10^5 , 8.33×10^5 으로 천연산화칼슘 2%가 다른 처리구들보다 적게 나타났으나 그 차이가 작아서 천연산화칼슘 처리에 따른 미생물 억제효과는 미미한 것으로 판단된다.

Table 71. Changes in total microbial count of lettuce during storage at 10°C after HAC treatments

Storage days	Microorganism (CFU/g)				
	Control	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0	1.98×10^6	3.54×10^6	1.50×10^5	1.33×10^4	1.60×10^5
3	1.60×10^6	2.17×10^6	2.27×10^5	3.67×10^4	2.30×10^5
6	2.10×10^6	3.56×10^6	3.62×10^6	2.07×10^5	3.15×10^5
9	4.38×10^6	5.17×10^6	5.87×10^6	4.87×10^6	5.33×10^5

(2) 양파

(가) 가스조성 및 ethylene 변화

천연산화칼슘 처리 후 10°C 저장 중 양파의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화는 Fig. 39, 40과 같다. 천연산화칼슘 0.5% 처리구의 이산화탄소 및 산소의 농도변화가 타 처리구에 비하여 매우 적게 나타났으며 과채류 호흡의 부산물인 에틸렌 농도변화는 모든 처리구에서 저장기간에 따라 약간 증가하였다. 천연산화칼슘 1.5% 처리구의 저장 중 에틸렌 농도변화가 가장 적게 나타났으나 모든 처리구의 에틸렌 농도 변화가 0.2-0.6% 범위로 나타나 처리구간의 차이는 미미한 것으로 나타났다.

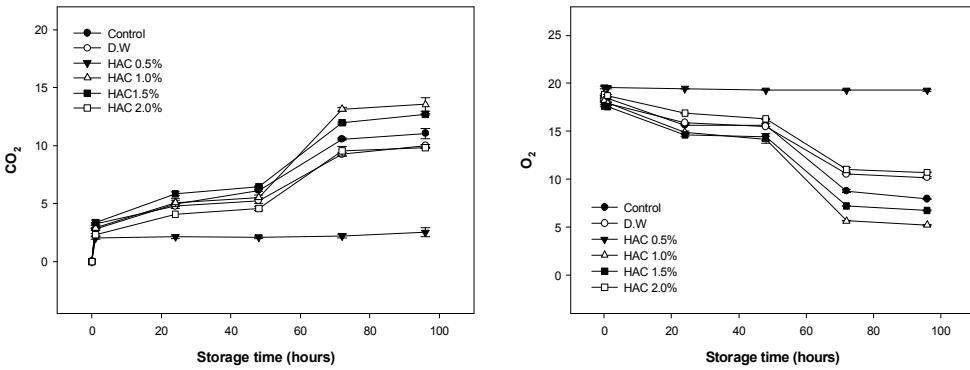


Fig. 39. Changes in CO₂, O₂ concentrations of onion during storage at 10 °C after HAC treatments

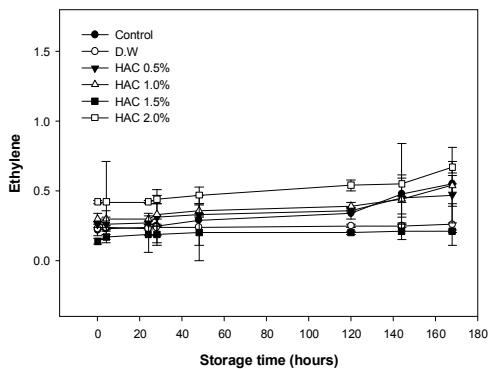


Fig. 40. Changes in ethylene concentrations of onion during storage at 10°C after HAC treatments

(나) 총균수 변화

양파의 저장기간 중 미생물 변화를 살펴본 결과 Table 72와 같다. 저장 초기 세균은 검출되지 않았으나 저장 9일후 양파의 총균수는 대조구, 증류수 처리구, 천연산화칼슘 0.5%, 천연산화칼슘 1%, 천연산화칼슘 1.5%, 천연산화칼슘 2% 처리구가 각각 3.16×10^5 , 2.35×10^5 , 3.02×10^5 , 6.00×10^2 , 2.67×10^2 , 3.33×10^2 으로 나타나 천연산화칼슘 1 %이상의 처리가 양파의 세균억제에 효과적인 것으로 나타났다.

Table 72. Changes in total microbial count of onion during storage at 10 °C after HAC treatments

Storage days	Microorganism (CFU/g)					
	Control	D.W	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	6.30×10^3	1.30×10^3	2.23×10^3	3.30×10	3.30×10	3.30×10
6	1.05×10^4	4.20×10^3	3.70×10^3	2.67×10^2	2.00×10^2	2.00×10^2
9	3.16×10^5	2.35×10^5	3.02×10^5	6.00×10^2	2.67×10^2	3.33×10^2

양파의 유통기간 연장연구에 관한 선행연구 중 Lee등(55)은 HAC로 처리한 PWO의 저장기간 중 총균수의 경우 침지시간이 길수록, 차아염소산 농도가 증가할 수록, 저장온도가 낮을수록 적은 폭으로 증가하였다고 보고와 유사한 경향을 보였으며 Kim등(56)의 양파에 오존농도 10 ppm을 6시간 처리 시 무처리구에 비해 약 10^1 CFU/g 정도의 살균효과를 나타냈다는 보고와도 유사한 경향을 보였다.

(다) 표면두께

현미경으로 저장 중 양파의 표면 두께를 관찰한 결과 Table 73, Fig. 4과 같이 나타났다. 양파의 두께는 각 처리구간에 유의적인 차이가 나타났으며 ($p < 0.05$) 천연산화칼슘 처리에 따른 표면두께는 처리구간의 차이는 있었으나 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 각 처리구간 유의성검증을 실시한 결과 각 처리구간에 유의성이 있는 것으로 나타났으며 ($p < 0.05$) 저장기간 동안 무처리구의 표면두께가 가장 적게 감소하였다.

Table 73. Changes in thickness of onion skin during storage at 10 °C after HAC treatments

Storage days	Surface thickness					
	Treatments					
Control	D.W	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%	
0	283.28 ± 18.83^{ab}	193.48 ± 8.64^c	316.77 ± 24.27^a	260.12 ± 15.32^b	202.03 ± 13.69^c	281.85 ± 11.20^{ab}
3	241.14 ± 8.11^b	250.22 ± 8.68^b	302.77 ± 21.29^a	245.10 ± 11.92^b	194.03 ± 16.44^c	231.13 ± 8.44^b
6	207.02 ± 6.42^a	204.89 ± 14.19^a	177.45 ± 7.42^b	223.77 ± 15.33^a	167.83 ± 7.02^b	172.46 ± 14.10^b
9	250.49 ± 9.23^a	157.85 ± 10.51^c	194.91 ± 8.94^b	182.44 ± 4.69^{bc}	129.70 ± 9.10^d	231.97 ± 9.64^a

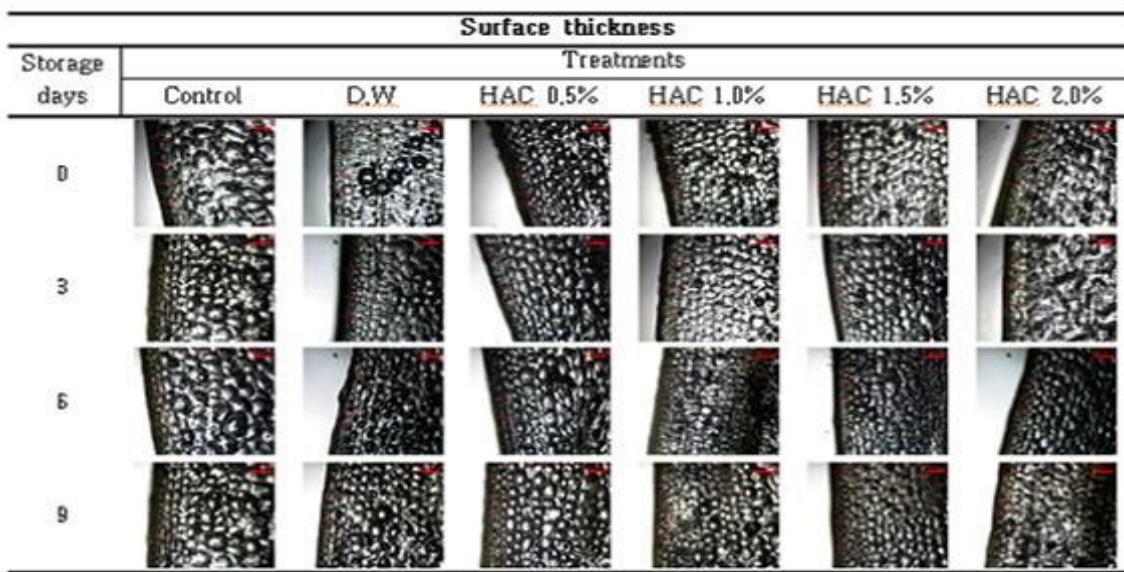


Fig. 41. Changes in microscopic shape of onion skin during storage at 10°C after HAC treatments

(3) 사과

(가) 가스조성 및 ethylene 변화

천연산화칼슘 처리 후 20°C 저장 중 사과의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도변화는 Fig. 42, 43과 같다. 천연산화칼슘 0.5% 처리구의 이산화탄소 및 산소의 농도변화가 타 처리구에 비하여 매우 크게 나타났으며 천연산화칼슘 2%의 이산화탄소 증가량이 가장 적게 나타났다. 호흡의 부산물인 에틸렌 농도변화는 대조구를 제외한 모든 처리구에서 저장 70시간 이후 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

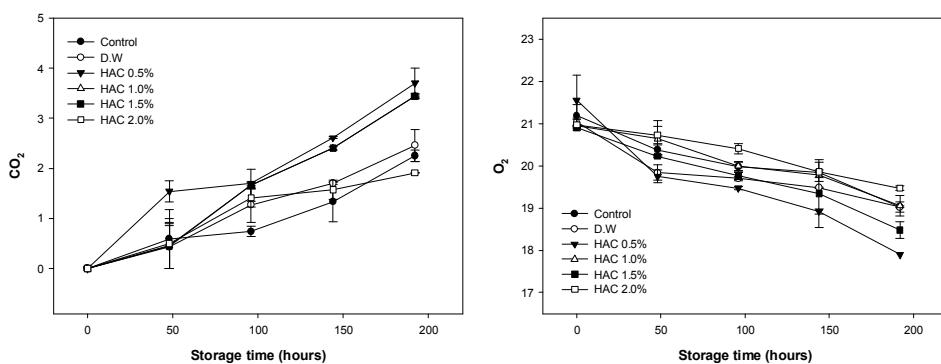


Fig. 42. Changes in CO₂, O₂ concentrations of apple during storage at 20°C after HAC treatments

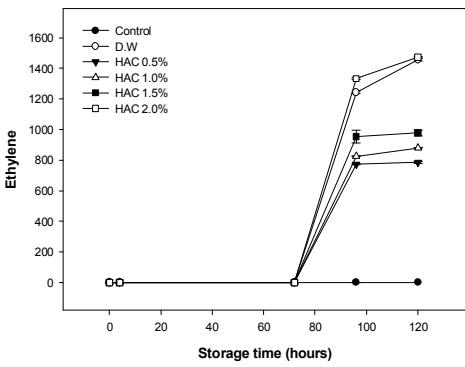


Fig. 43. Changes in ethylene concentrations of apple during storage at 20°C after HAC treatments

(나) 총균수

천연산화칼슘 처리 후 20°C에 저장하며 미생물에 실험결과 Table 74와 같다. 저장 시작시 총균수는 대조구, 증류수 처리구, 천연산화칼슘 0.5%, 천연산화칼슘 1%, 천연산화칼슘 1.5%, 천연산화칼슘 2% 처리구가 각각 7.00×10^2 , 2.13×10^2 , 1.00×10^2 , 2.30×10^4 , 3.30×10^2 , 1.00×10^2 으로 나타났으며 저장 9일후에는 각각 1.45×10^4 , 3.37×10^4 , 4.13×10^4 , 4.03×10^5 , 3.50×10^4 , 1.80×10^4 으로 천연산화칼슘 처리에 따른 미생물 억제효과는 약한 것으로 나타났다. Seo 등의(57) 사과에 식초를 희석하여 pH 4로 조정한 액을 사용해 침지 세척 시켰을 때는 각 양제의 제거율이 물보다도 오히려 낮거나 별 차이가 없었다는 보고와 유사한 경향을 보였으며 Lee 등의(58) 사과를 오존 세척한 결과 대장균수가 세척전의 평균 98%이상의 살균율을 나타냈고 일반세균의 경우 94%정도의 살균율을 나타냈다고 보고한 결과와는 차이가 나타났다.

Table 74. Changes in total microbial count of apple during storage at 20 °C after HAC treatments

Storage days	Microorganism (CFU/g) 20°C				
	Control	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0	7.00×10^2	2.13×10^3	1.00×10^2	2.30×10^4	3.30×10
3	1.27×10^3	2.80×10^3	3.67×10^2	2.80×10^4	2.67×10^2
6	4.25×10^3	1.12×10^4	1.45×10^3	5.15×10^4	2.10×10^3
9	1.45×10^4	3.37×10^4	4.13×10^4	4.03×10^5	3.50×10^4

(다) 표면두께

현미경으로 저장 중 사과의 표면 두께를 관찰한 결과 Table 75, Fig. 44와 같이 나타났다. 모든 처리구는 저장기간에 따라 표면두께가 감소하는 경향을 나타내었으나 천연산화칼슘 1% 처리구는 증가하였다. 또한 천연산화칼슘 농도가 높을수록 무처리구, 종류수처리구보다 감소하는 경향을 보였으며 이러한 결과는 위의 양파의 결과와 일치하였다. 저장 9일째 천연산화칼슘 0.5% 처리구의 시료가 너무 부패하여 두께 특성을 할 수 없었으며 유의성 검증을 실시한 결과 천연산화칼슘 처리구간에 유의성이 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$).

Table 75. Changes in thickness of apple skin during storage at 10 °C after HAC treatments

Storage days	Surface thickness					
	Treatments					
	Control	D.W	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0	337.08±8305 ^a	248.36±11.11 ^d	324.61±7.80 ^{ab}	224.44±11.70 ^d	302.87±18.89 ^{bc}	281.49±7.43 ^c
3	327.28±9.12 ^a	265.83±14.82 ^c	273.28±7.05 ^{bc}	328.35±14.86 ^a	298.87±10.86 ^b	252.40±8.01 ^c
6	368.08±58.05 ^a	291.83±17.35 ^b	252.63±10.29 ^b	305.01±12.88 ^{ab}	263.68±15.71 ^b	290.40±18.74 ^b
9	282.92±9.92 ^a	223.41±8.13 ^b	-	303.59±17.43 ^a	290.40±11.27 ^a	220.21±10.72 ^b

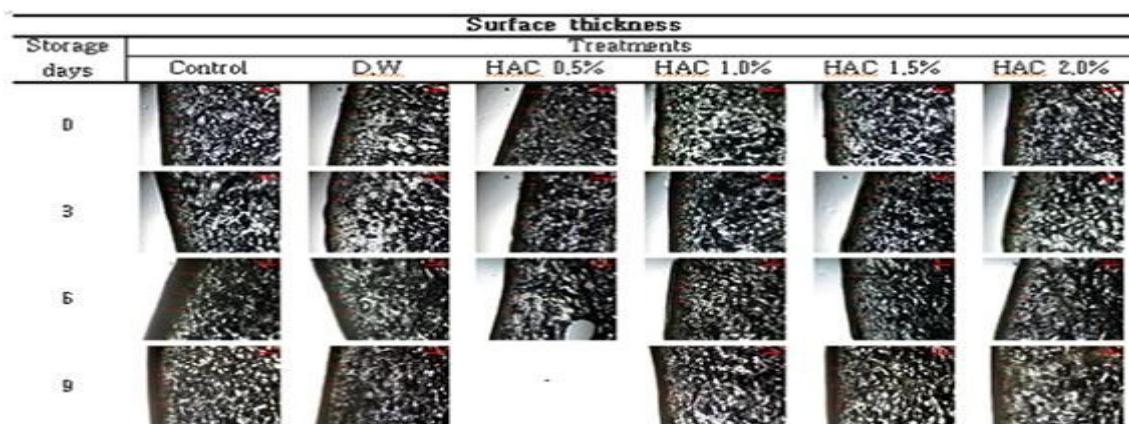


Fig. 44. Changes in microscopic shape of apple skin during storage at 10°C after HAC treatments

(4) 감자

(가) 가스조성 및 ethylene 변화

감자의 이산화탄소의 농도의 증가는 호흡량 증가에 의한 것으로, 호흡률이 증가 할 경우 조직 내 영양성분이 분해되어 품질저하에 영향을 준다(59)고 알려져 있어 천연산화칼슘 처리 후 20°C 저장 중 감자의 산소, 이산화탄소 및 에틸렌의 농도 변화를 살펴본 결과 Fig. 45, 46과 같이 나타났다. 천연산화칼슘 1.5% 처리구의 이산화탄소 및 산소의 농도변화가 타 처리구에 비하여 가장 적게 나타났으며 호흡의 부산물인 에틸렌 농도변화는 대조구가 가장 높게 천연산화칼슘 1.5% 처리구가 가장 낮게 나타났다.

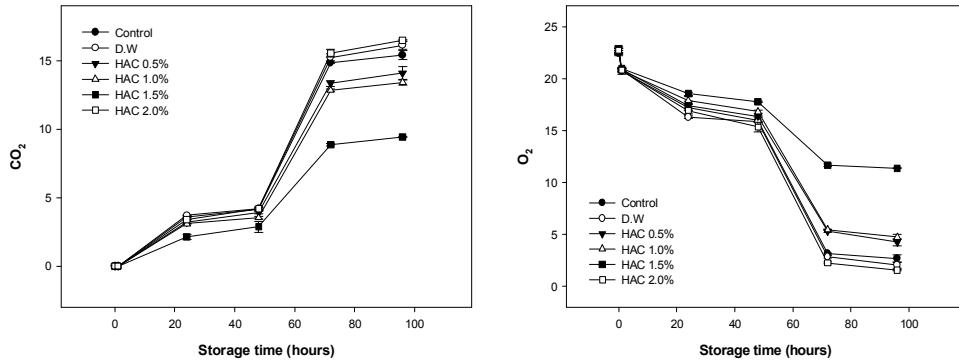


Fig. 45. Changes in CO₂, O₂ concentrations of potato during storage at 20°C after HAC treatments

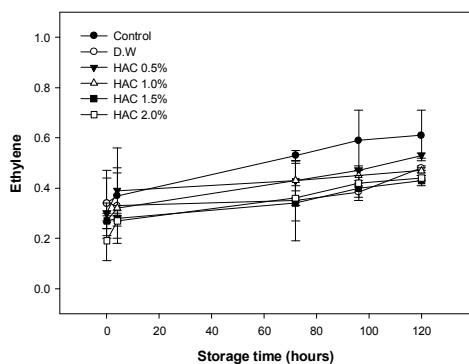


Fig. 46. Changes in ethylene concentrations of potato during storage at 20°C after HAC treatments

또한 저장 기간중 모든 처리구의 산소의 농도는 감소하였고 이산화탄소량은 증가하였으며 저장 48시간 후 이산화탄소의 농도가 급격히 증가하는 것으로 나타났으며 48-72시간동안 호흡이 가장 활발히 진행되는 것을 알 수 있다.

(나) 총균수

천연산화칼슘 처리후 20℃에 저장하며 미생물 실험을 진행한 결과는 Table 76과 같다. 저장 9일후 감자의 총균수는 대조구, 증류수 처리구, 천연산화칼슘 0.5%, 천연산화칼슘 1%, 천연산화칼슘 1.5%, 천연산화칼슘 2% 처리구가 각각 9.80×10^5 , 4.23×10^5 , 2.87×10^5 , 1.27×10^5 , 2.27×10^5 , 1.33×10^5 으로 나타나 천연산화칼슘에 의한 미생물 억제효과는 약한 것으로 나타났다. Koh등의 (60) 감자, 당근, 케일, 신선초를 물과 HOCl 용액에 5분간 침지하여 총균수를 살펴본 결과물보다 HOCl용액에 침지하는 것이 살균효과가 더 좋았다는 보고와는 차이를 보였다.

Table 76. Changes in total microbial count of potato during storage at 20℃ after HAC treatments

Storage days	Microorganism (CFU/g)					
	Control	D.W	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0	1.33×10^5	5.67×10^4	4.67×10^4	8.00×10^4	9.33×10^4	4.00×10^4
3	3.40×10^5	1.73×10^5	1.33×10^5	5.67×10^4	1.17×10^5	4.00×10^4
6	6.83×10^5	3.00×10^5	2.30×10^5	8.00×10^4	1.93×10^5	3.33×10^4
9	9.80×10^5	4.23×10^5	2.87×10^5	1.27×10^5	2.27×10^5	1.33×10^5

(다) 표면두께

저장 중 감자의 표면 두께를 관찰한 결과 Table 77, Fig. 47과 같이 나타났다. 모든 처리구의 표면두께는 저장기간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 무처리구 가 가장 적은 표면두께 감소율을 나타냈으며 다른 처리구들은 유사한 비율로 감소하여 위의 양파, 사과와 유사한 경향을 보였다. 또한 유의성검증을 실시한 결과 천연산화칼슘 처리농도에 따라 유의적인 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$).

Table 77. Changes in thickness of potato skin during storage at 20 °C after HAC treatments

Storage days	Surface thickness					
	Treatments					
	Control	D.W.	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0	253.35±5.39 ^b	295.39±7.64 ^a	251.21±10.43 ^b	235.17±11.16 ^b	251.56±14.61 ^b	182.44±7.79 ^c
3	220.68±4.42 ^c	263.60±7.41 ^a	241.87±8.70 ^{abc}	233.61±7.11 ^c	236.23±15.07 ^{bc}	260.18±13.96 ^{ab}
6	181.72±6.26 ^c	246.93±13.02 ^{ab}	220.92±9.83 ^b	231.61±8.05 ^{ab}	194.55±7.84 ^c	205.85±17.86 ^a
9	232.68±8.52 ^a	177.09±9.94 ^c	168.54±9.98 ^c	193.13±9.95 ^{bc}	208.45±8.16 ^{ab}	185.64±11.49 ^{bc}

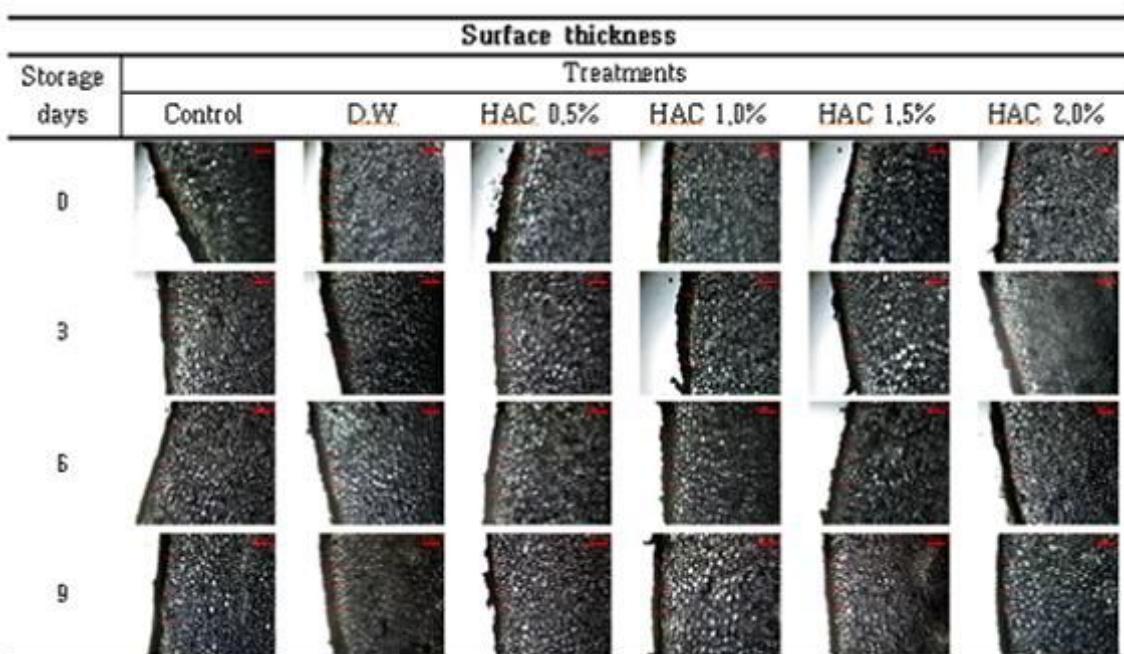


Fig. 47. Changes in microscopic shape of potato skin during storage at 20°C after HAC treatments

(라) 경도

천연산화칼슘 처리에 따른 감자의 경도변화는 Table 78과 같이 나타났으며 모든 처리구에서 저장기간에 따라 감소하였으며 각 처리간에 비슷한 비율로 감소하였다. 저장 초기에는 각 처리구간의 유의적인 차이가 나타났다가 저장 9일째 모든 처리구간에 유의적 차이는 나타나지 않았다($p < 0.05$).

Table 78. Changes in firmness of potato during storage at 10 °C after HAC treatments

Storage days	Firmness (kgf)					
	Treatments					
	Control	D.W.	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0	1838.66±27.97 ^b	1918.66±29.77 ^{ab}	1978.66±29.23 ^{ab}	1921.66±25.58 ^{ab}	1918.66±30.18 ^{ab}	1968.66±31.18 ^{ab}
3	1803.70±37.27 ^b	1853.70±31.17 ^b	1961.70±25.54 ^a	1853.70±34.68 ^b	1803.70±15.26 ^b	1943.70±29.38 ^a
6	1789.90±47.57 ^{ab}	1848.81±28.97 ^{ab}	1949.97±25.54 ^a	1831.85±25.16 ^{ab}	1761.76±102.08 ^b	1919.96±28.83 ^{ab}
9	1757.99±53.03 ^a	1846.30±23.62 ^a	1854.90±30.51 ^a	1885.54±20.85 ^a	1745.11±28.03 ^a	1889.06±19.30 ^a

Suh 등(57)의 절단된 감자, 고구마, 당근, 호박의 경우 저장하는 동안 물러짐에 의해 경도가 감소되는 현상을 나타낸다는 보고와도 일치하는 경향을 보였다.

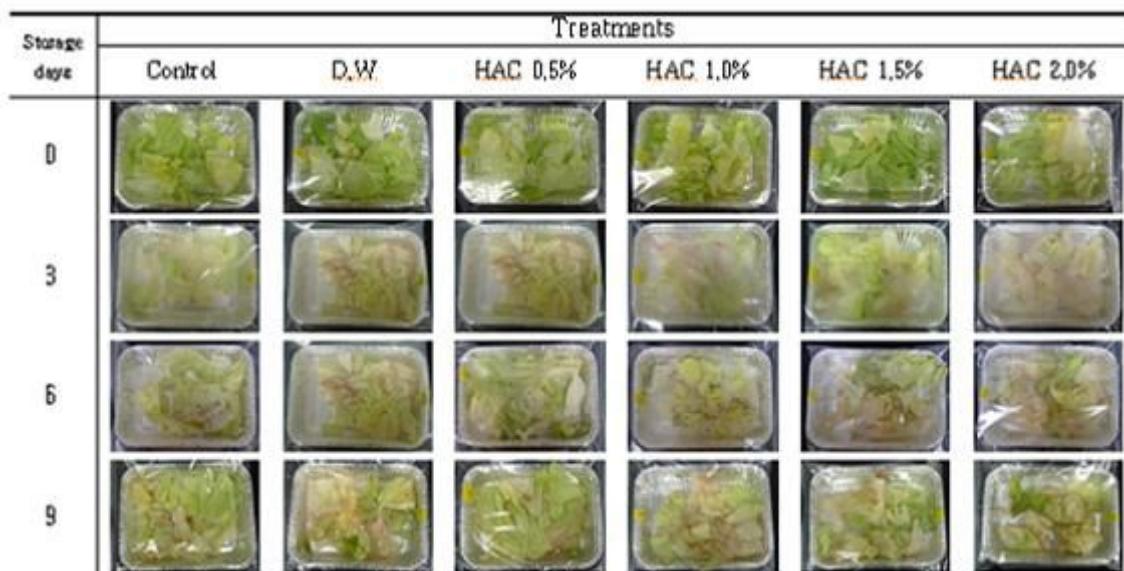


Fig. 48. Changes in shape of lettuce during storage at 10°C after HAC treatments

Storage days	Treatments					
	Control	D.W.	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0						
3						
6						
9						

Fig. 49. Changes in shape of onion during storage at 10°C after HAC treatments

Storage days	Treatments					
	Control	D.W.	HAC 0.5%	HAC 1.0%	HAC 1.5%	HAC 2.0%
0						
3						
6						
9						

Fig. 50. Changes in shape of apple during storage at 20°C after HAC treatments

Storage days	Treatments					
	Control	D.W.	HAC 0,5%	HAC 1,0%	HAC 1,5%	HAC 2,0%
0						
3						
6						
9						

Fig. 51. Changes in shape of potato during storage at 20°C after HAC treatments

다. 천연산화칼슘 처리에 따른 저장 중 고추장의 품질특성 조사

(1) 고추장 저장 중 품질 특성

(가) 색도

저장 중 고추장의 색도변화는 Fig. 52에 나타난 바와 같이 대조구와 공기흡입대조구, 천연산화칼슘 spray 처리구간의 차이는 나타나지 않았으며, 천연산화칼슘 혼입처리구가 L, a, b값 모두 전반적으로 낮은 값을 나타내어 어두운 색을 보였으며 이에 따라 색차값은 천연산화칼슘 혼입구 2%, 1.5%가 저장기간에 따라 타 처리구에 비하여 급격히 증가하였다.

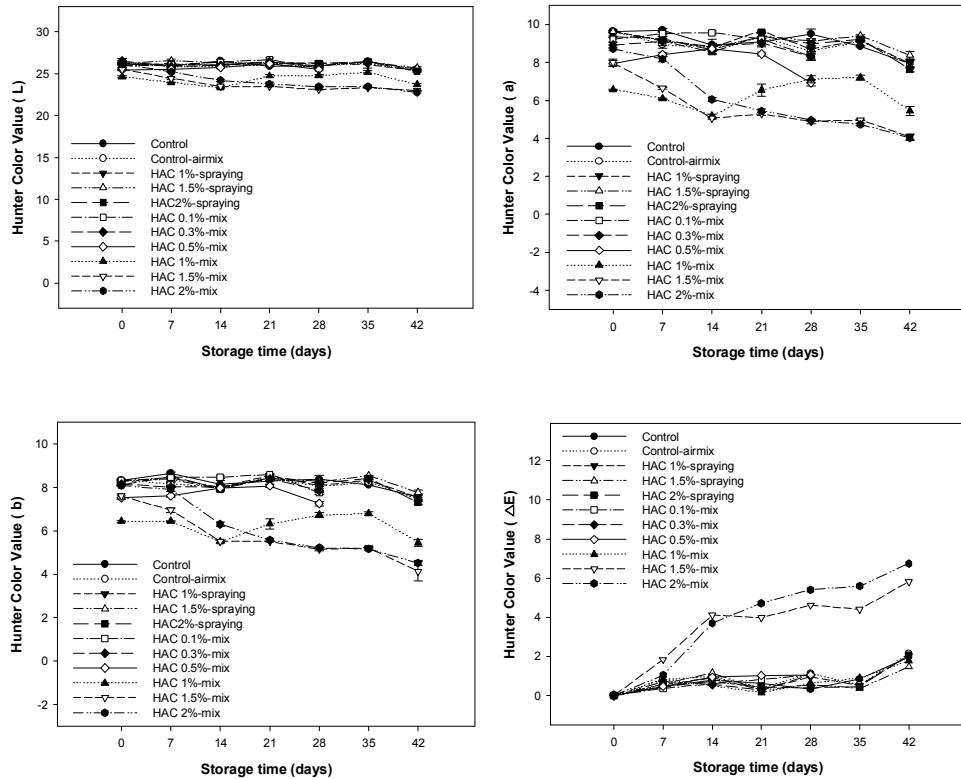


Fig. 52. Changes in Hunter color value of Gochujang during storage at 25°C after HAC treatments

(나) pH 및 산도

천연산화칼슘 처리에 따른 pH와 산도의 변화는 Fig. 53과 같다. 일반적으로 pH는 미생물의 생육 및 효소생성량에 영향을 미치므로 미생물이 분비하는 효소에 의하여 숙성시켜 식용하는 전통장류의 경우 품질에 중요한 영향을 미친다. 또 pH의 변화에 따라 미생물군도 변화하므로 장류의 경우 pH 변화는 숙성상태의 간접적인 지표가 될수 있다. 천연산화칼슘 1% 이상의 농도 혼입처리구의 초기 pH가 9-11로 타 처리구의 초기 pH 4-5에 비하여 현저히 높은 pH를 보였으며 저장기간에 따라 서서히 감소하였다. 이와는 달리 타 처리구는 저장기간에 따른 뚜렷한 pH 변화는 나타나지 않았다. 이는 천연산화칼슘 혼입구를 제외한 결과는 Kwon 등(61)의 고추장이 저장기간에 따른 pH 변화가 없었다는 보고와 일치하는 경향이었다. 하지만 천연산화칼슘 1% 이상의 농도 혼입처리구의 경우는 pH 12이상의 천연산화칼슘 수용액의 직접 혼입으로 인하여 초기농도가 높아진 것으로 판단된다.

산도의 경우 천연산화칼슘 1% 이상의 농도 혼입처리구의 초기산도가 0.6-0.7로 타 처리구에 비하여 현저히 낮게 나타났으며 저장기간에 따라 서서히 증가하는 경향이었다. 이는 Kwon 등(61)의 고추장의 저장 중 산도의 뚜렷한 변화가 없었다는 보고와 약간의 차이를 나타내었다. 이는 높은 pH의 천연산화칼슘 혼입으로 인하여 pH의 변화가 있었으며 높은 저장조건에서 실험하였기에 pH는 물론 산도에도 변화가 나타난 것으로 판단된다.

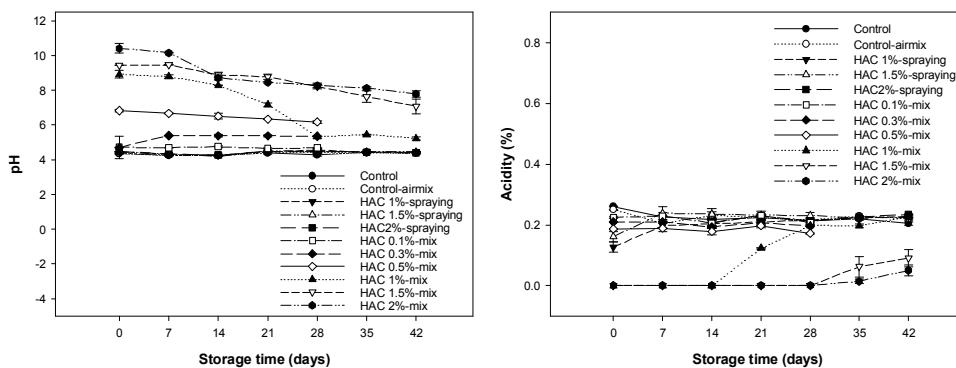


Fig. 53. Changes in pH and acidity of Kochujang during storage at 25 °C after HAC treatments

(다) 아미노태질소 및 수분함량

천연산화칼슘 처리에 따른 저장기간 중 아미노태 질소함량과 수분함량 변화는 Fig. 54와 같다. 숙성과정 중 단백질이 유리아미노산 형태로 분해되어 생성되는 아미노태 질소 함량은 유리아미노산의 변화를 간접 측정하는 지표로 인정된다고 보고하였다(62). 구수한 맛을 발생하는 아미노태 질소 함량은 천연산화칼슘 2% 혼입처리구를 제외한 모든 처리구에서 저장 초기 1.7-2.0mg%에서 저장 말기에는 1.2-1.3mg%로 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 다른 처리와는 달리 천연산화칼슘 2% 처리구는 저장 초기 1.6mg%에서 저장기간 중 약간 증가하여 저장말기 2.0mg%를 나타내었다. 이는 천연산화칼슘 2% 혼입처리에 의하여 미생물 작용 억제에 일정부분 작용하여 아미노태 질소 감소에 영향을 미친 것으로 생각된다.

고추장 저장중의 미생물 생육과 밀접한 관계가 있는 수분함량의 변화는 Fig. 54와 같이 모든 처리구에서 저장 기간 중 변화 없이 일정한 수준을 유지하였다. 처리구의 수분은 저장 초기에 대조구에 비하여 낮게 나타났으며 혼입처리구가 전반적으로 저장기간 중에 낮은 수준을 유지하였다.

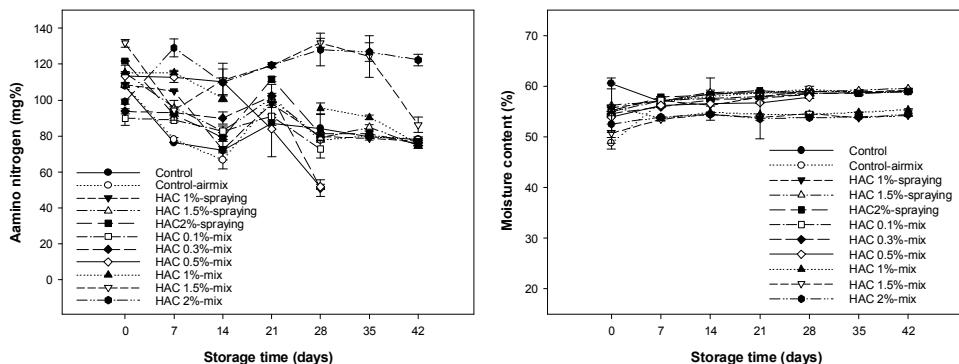


Fig. 54. Changes in amino nitrogen and moisture content of Kochujang during storage at 25°C after HAC treatments

(라) 총균수 및 곰팡이

천연산화칼슘 처리에 따른 저장기간 중 총균수 및 효모·곰팡이수의 변화는 Fig. 55와 같다. 저장기간에 따라 모든 처리구의 총균수 및 효모는 증가하는 경향이 있다. 처리구간의 총균수 차이는 미미한 것으로 나타났으며 효모·곰팡이의 경우는 천연산화칼슘 혼입처리구가 전반적으로 낮은 결과를 나타내었다. Kim 등(56)과 Kim과 Han(63)은 고추장의 미생물 수는 저장기간에 따라 뚜렷한 변화가 없다고 보고한 바 있으며, Lee(64) 등은 고추장의 저장기간에 경과함에 따라 미생물 수는 감

소하였다고 보고한 바 있다. 고추장의 발효기간 중 총균수의 증감에 대한 결과는 연구자마다 다른 결과를 보고하고 있다. 이는 원부재료 차이와 분석 시 균일한 시료를 얻기가 어려운 고추장의 특성과 관계있을 것으로 판단된다. 모든 처리구에서 저장 중 천연산화칼슘의 미생물 억제효과로 인한 생균수의 감소가 예상되었으나 저장기간이 경과함에 따라 총균수 및 효모·곰팡이수는 증가하였으며 이는 처리구의 pH 및 산도(Fig. 53)의 변화가 뚜렷하지 않아 이 같은 미생물 대사에 의한 유기산 생성 및 천연산화칼슘 처리로 인한 미생물의 감소 효과가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

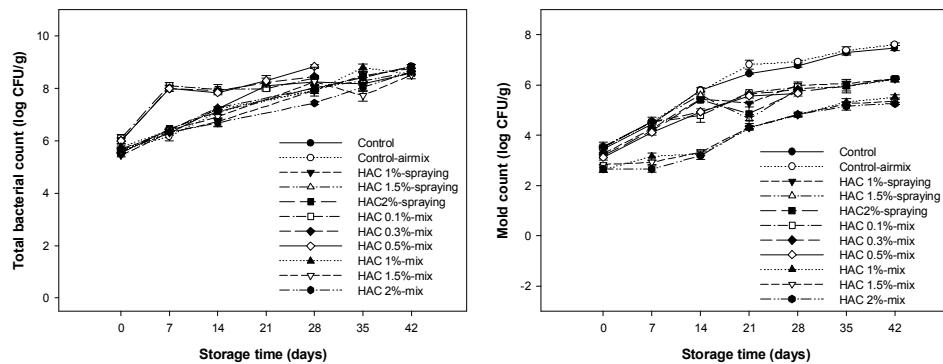


Fig. 55. Changes in total microbial and mold count of Kochujang during storage at 25°C after HAC treatments

(마) 관능평가

고추장의 저장 중 천연산화칼슘 처리방법과 농도에 따른 고추장의 윤기, 점도, 색, 구수한 향, 이취, 짠맛, 쓴맛에 대한 기호도 평가를 9점 척도의 기호도 검사로 실시하였다. 관능검사 결과는 Table 79에 나타난 바와 같이 천연산화칼슘 혼입처리구가 색, 이취, 쓴맛에서 기호도가 낮게 나타났으며 대조구와 천연산화칼슘 spray 처리구에 비하여 짠맛이 감소되는 경향을 나타내었다. 종합적 기호도는 천연산화칼슘 0.5% 이상의 혼입구는 저장 14일 이후에 5점 이하의 결과를 나타내어 상품적 가치가 하강한 것으로 나타났다. 특히 천연산화칼슘 1% 이상의 혼입구의 경우 저장 21일 이후에는 강한 이취와 쓴맛으로 인하여 관능검사를 실시하지 않았다. 관능검사 결과를 SPSS 프로그램을 사용하여 처리구간의 상관분석을 실시한 결과는 Table 80과 같이 대조구는 이취, 천연산화칼슘 처리구는 쓴맛, 이취, 색이 기호도 검사에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 나타났다($p < 0.05$).

Table 79. Changes in sensory evaluation of Gochujang during storage at 25°C after HAC treatments

Factor	Storage Days	Sensory evaluation											
		Treatments											
		Control	HAC control-airmix	HAC 1%-spraying	HAC 1.5%-spraying	HAC 2%-spraying	HAC 0.1%-mix	HAC 0.3%-mix	HAC 0.5%-mix	HAC 1%-mix	HAC 1.5%-mix	HAC 2%-mix	
Gloss	0	8.00±0.45	8.00±0.32	7.80±0.37	8.00±0.45	8.20±0.37	7.40±0.24	7.20±0.20	7.00±0.32	6.20±0.49	6.60±0.40	6.40±0.24	
	7	7.60±0.24	8.40±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	6.40±0.40	6.20±0.20	6.80±0.37	
	14	7.20±0.37	7.40±0.40	7.00±0.32	7.40±0.40	7.10±0.46	8.20±0.20	8.20±0.20	8.20±0.20	6.20±0.37	5.80±0.49	5.40±0.40	
	21	7.20±0.20	7.60±0.24	6.80±0.37	7.00±0.45	6.60±0.40	8.00±0.00	8.00±0.00	7.80±0.00	5.00±0.55	5.00±0.55	5.20±0.58	
	28	7.40±0.40	7.60±0.24	7.10±0.10	7.10±0.10	7.10±0.10	7.10±0.10	7.10±0.10	7.10±0.10	-	-	-	
	35	7.00±0.45	7.40±0.24	7.40±0.24	7.60±0.24	7.10±0.10	7.10±0.10	7.10±0.10	7.10±0.10	-	-	-	
	42	7.00±0.00	7.00±0.00	6.80±0.20	6.80±0.20	6.80±0.20	-	-	-	-	-	-	
viscosity	0	8.00±0.45	8.20±0.37	8.00±0.00	7.80±0.20	7.96±0.29	7.50±0.22	7.80±0.20	7.20±0.37	7.00±0.63	7.00±0.63	6.60±0.40	
	7	7.60±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.80±0.20	7.80±0.20	7.80±0.20	8.00±0.00	7.80±0.20	6.20±0.20	6.20±0.20	6.30±0.20	
	14	7.40±0.24	7.60±0.24	7.40±0.24	7.30±0.37	7.30±0.37	7.40±0.24	7.20±0.37	7.20±0.37	5.80±0.37	5.20±0.58	5.20±0.49	
	21	7.60±0.24	8.00±0.00	7.80±0.20	7.80±0.20	7.60±0.40	7.40±0.24	7.40±0.24	7.40±0.24	4.60±0.68	4.80±0.80	4.60±0.81	
	28	7.60±0.40	7.80±0.20	7.60±0.24	7.60±0.24	7.40±0.24	6.20±0.20	6.20±0.20	6.20±0.20	-	-	-	
	35	7.20±0.49	7.60±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.40±0.24	6.20±0.20	6.20±0.20	6.20±0.20	-	-	-	
	42	6.80±0.02	6.80±0.20	6.80±0.20	6.60±0.24	6.80±0.20	-	-	-	-	-	-	
Color	0	8.20±0.37	7.80±0.37	8.00±0.45	8.00±0.45	8.00±0.45	7.90±0.24	7.60±0.24	6.80±0.37	6.20±0.49	6.60±0.40	6.80±0.37	
	7	8.20±0.37	8.40±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.60±0.24	7.80±0.20	7.80±0.20	7.60±0.24	6.30±0.49	6.10±0.33	6.80±0.20	
	14	7.40±0.40	7.40±0.40	7.40±0.40	7.40±0.40	7.30±0.49	8.30±0.37	8.30±0.37	8.00±0.32	4.80±0.58	4.90±0.64	5.40±0.24	
	21	7.00±0.32	7.20±0.37	7.00±0.45	7.00±0.45	7.00±0.45	7.40±0.24	7.40±0.24	7.40±0.24	4.00±0.55	4.20±0.73	4.40±0.75	
	28	7.00±0.55	7.40±0.40	7.00±0.32	7.00±0.32	7.00±0.32	7.00±0.00	7.00±0.00	7.00±0.00	-	-	-	
	35	6.20±0.49	7.00±0.45	7.00±0.00	7.00±0.00	7.20±0.20	7.00±0.00	7.00±0.00	7.00±0.00	-	-	-	
	42	6.00±0.00	6.60±0.24	6.20±0.20	6.00±0.00	6.00±0.00	-	-	-	-	-	-	
Savory flavor	0	8.40±0.24	8.20±0.37	8.20±0.24	8.40±0.24	8.20±0.37	7.20±0.37	7.20±0.37	6.74±0.37	5.20±0.73	5.40±0.60	5.40±0.60	
	7	8.20±0.37	8.20±0.37	8.00±0.45	8.00±0.45	7.60±0.24	7.60±0.40	7.60±0.40	7.60±0.40	6.10±0.33	5.90±0.51	6.00±0.55	
	14	7.20±0.49	7.20±0.37	6.40±0.51	6.40±0.51	6.00±0.45	6.40±0.24	6.40±0.24	6.20±0.37	5.00±0.55	5.20±0.66	5.20±0.66	
	21	7.00±0.00	7.00±0.00	6.20±0.37	6.40±0.40	6.00±0.42	6.40±0.24	6.40±0.24	6.00±0.45	4.20±0.80	4.20±0.80	4.20±0.80	
	28	7.20±0.49	7.20±0.37	7.20±0.37	7.00±0.45	7.00±0.45	6.00±0.32	5.80±0.37	5.60±0.40	-	-	-	
	35	6.60±0.24	6.80±0.20	6.40±0.24	6.40±0.24	6.40±0.24	6.00±0.32	5.80±0.37	5.60±0.40	-	-	-	
	42	5.80±0.37	6.00±0.32	5.60±0.40	5.60±0.40	5.40±0.40	-	-	-	-	-	-	
Off flavor	0	8.80±0.20	8.80±0.20	8.80±0.20	8.80±0.20	8.80±0.20	7.40±0.40	7.70±0.55	6.94±0.55	5.20±0.73	5.40±0.60	5.40±0.60	
	7	8.40±0.24	8.40±0.24	8.20±0.24	8.20±0.37	7.80±0.20	7.60±0.40	7.40±0.40	7.60±0.40	6.20±0.37	6.00±0.55	6.00±0.55	
	14	7.40±0.51	7.40±0.51	6.20±0.66	6.20±0.66	5.00±0.58	6.40±0.24	6.20±0.20	6.00±0.32	5.00±0.63	5.00±0.84	4.80±0.80	
	21	7.20±0.20	7.20±0.20	6.20±0.58	6.20±0.58	5.80±0.56	6.40±0.24	6.20±0.37	5.80±0.20	4.40±0.68	4.00±0.55	4.20±0.73	
	28	7.20±0.37	7.40±0.24	7.40±0.24	7.20±0.37	7.20±0.37	5.00±0.32	4.60±0.24	4.60±0.24	-	-	-	
	35	6.40±0.24	6.80±0.20	6.00±0.45	6.40±0.24	6.60±0.24	5.00±0.32	4.60±0.24	4.60±0.24	-	-	-	
	42	5.40±0.24	5.40±0.24	5.40±0.24	5.20±0.20	-	-	-	-	-	-	-	
Saltiness	0	8.00±0.55	8.10±0.56	7.90±0.51	7.80±0.49	7.40±0.50	7.00±0.32	7.00±0.32	6.60±0.24	8.00±0.55	7.80±0.49	8.20±0.37	
	7	8.30±0.30	7.30±0.37	6.80±0.20	6.70±0.30	6.30±0.20	6.10±0.40	6.20±0.49	6.20±0.58	7.20±0.49	7.30±0.44	7.10±0.40	
	14	7.00±0.55	6.20±0.58	6.00±0.77	6.00±0.32	5.60±0.68	6.80±0.73	6.40±0.75	6.40±0.75	5.80±0.97	5.60±0.60	5.40±0.68	
	21	7.20±0.20	6.00±0.00	6.60±0.24	5.40±0.40	5.60±0.40	6.40±0.75	6.40±0.75	6.40±0.75	4.20±0.37	4.20±0.37	3.60±0.24	
	28	6.80±0.20	6.80±0.20	6.60±0.75	6.60±0.60	6.20±0.58	4.60±0.24	4.20±0.20	4.00±0.00	-	-	-	
	35	6.00±0.00	6.00±0.00	6.40±0.37	6.20±0.37	5.60±0.40	4.60±0.24	4.20±0.20	4.00±0.00	-	-	-	
	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Bitter taste	0	8.40±0.40	8.20±0.37	8.00±0.32	7.80±0.49	7.60±0.51	7.40±0.40	6.80±0.20	6.40±0.87	7.60±0.51	6.80±1.07	6.80±0.97	
	7	8.00±0.45	7.00±0.55	6.60±0.40	6.40±0.40	6.20±0.20	6.40±0.68	6.20±0.59	6.00±0.63	6.20±0.20	5.20±0.49	5.00±0.55	
	14	7.20±0.58	7.40±0.60	7.00±0.55	6.40±0.68	6.00±0.84	4.40±0.40	4.60±0.40	4.60±0.40	5.00±0.55	4.40±0.40	3.60±1.03	
	21	7.00±0.32	6.20±0.49	5.80±0.58	4.80±0.58	5.20±0.49	5.20±0.37	4.80±0.20	3.40±0.24	3.40±0.24	3.40±0.24	2.80±0.37	
	28	6.40±0.40	6.20±0.58	5.20±0.49	4.60±0.40	4.60±0.40	4.00±0.55	3.60±0.40	3.40±0.40	-	-	-	
	35	5.80±0.20	5.60±0.40	4.90±0.24	4.50±0.32	4.40±0.24	4.00±0.55	3.60±0.40	3.40±0.40	-	-	-	
	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Overall preference	0	8.30±0.37	8.20±0.20	8.10±0.10	7.78±0.36	7.78±0.36	7.40±0.24	6.90±0.10	6.70±0.80	6.00±0.70	6.20±0.58	5.80±0.86	
	7	7.70±0.20	7.50±0.32	6.80±0.12	6.26±0.17	6.36±0.22	6.60±0.51	6.40±0.40	6.20±0.49	6.00±0.32	5.80±0.37	5.20±0.49	
	14	7.90±0.33	7.40±0.51	7.20±0.58	6.60±0.68	6.20±0.80	5.40±0.40	5.30±0.30	5.10±0.40	4.80±0.37	4.50±0.59	3.80±1.02	
	21	7.00±0.00	6.20±0.20	6.40±0.24	5.20±0.37	5.20±0.49	5.70±0.20	5.50±0.22	4.80±0.20	4.00±0.32	3.80±0.37	3.40±0.60	
	28	6.30±0.20	6.80±0.20	6.10±0.33	5.90±0.33	5.80±0.34	5.30±0.44	5.00±0.32	4.80±0.20	-	-	-	
	35	6.10±0.10	6.50±0.33	5.80±0.12	5.70±0.30	5.30±0.20	5.30±0.44	5.00±0.32	4.80±0.20	-	-	-	
	42	6.10±0.10	6.10±0.10	5.90±0.24	5.50±0.32	5.50±0.32	-	-	-	-	-	-	

Table 80. Correlation analysis of Gochujang

control

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.397*	-.527**	-.732**	-.779**	-.888**	-.667**	-.730**	-.894**
Gloss		1	.817**	.814**	.572**	.560**	.573**	.533**	.407**
Viscosity			1	.793**	.657**	.641**	.432*	.318	.556**
Color				1	.847**	.839**	.759**	.668**	.674**
Savory flavor					1	.853**	.757**	.646**	.667**
Off flavor						1	.742**	.724**	.752**
Saltiness							1	.877**	.576**
Bitter taste								1	.648**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

control-air mix

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.594**	-.594**	-.558**	-.777**	-.876**	-.556**	-.607**	-.808**
Gloss		1	.599**	.814**	.683**	.741**	.544**	.299	.470**
Viscosity			1	.499**	.650**	.717**	.368*	.166	.498**
Color				1	.621**	.640**	.573**	.332	.347*
Savory flavor					1	.856**	.681**	.445*	.713**
Off flavor						1	.750**	.487**	.767**
Saltiness							1	.412*	.401*
Bitter taste								1	.618**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

1% spray

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.395*	-.582**	-.688**	-.677**	-.727**	-.304	-.731**	-.816**
Gloss		1	.531**	.730**	.607**	.525**	.405*	-.022	.258
Viscosity			1	.569**	.631**	.565**	.304	-.051	.466**
Color				1	.538**	.464**	.381*	.227	.485**
Savory flavor					1	.861**	.434*	.340	.603**
Off flavor						1	.380*	.384*	.627**
Saltiness							1	.276	.149
Bitter taste								1	.872**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

1.5% spray

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.493**	-.569**	-.718**	-.725**	-.697**	-.385*	-.733**	-.693**
Gloss		1	.571**	.819**	.533**	.440**	.485**	.088	.270
Viscosity			1	.659**	.575**	.494**	.372*	-.284	.234
Color				1	.602**	.499**	.393*	.230	.456**
Savory flavor					1	.898**	.615**	.399*	.573**
Off flavor						1	.577**	.408*	.545**
Saltiness							1	.423*	.341
Bitter taste								1	.822**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

2% spray

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.482**	-.610**	-.696**	-.696**	-.704**	-.389*	-.718**	-.688**
Gloss		1	.666**	.778**	.617**	.672**	.578**	.197	.411**
Viscosity			1	.700**	.653**	.609**	.747**	.111	.396*
Color				1	.623**	.591**	.389*	.110	.392*
Savory flavor					1	.882**	.501**	.423*	.675**
Off flavor						1	.524**	.391*	.670**
Saltiness							1	.315	.315
Bitter taste								1	.899**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

0.1% mix

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.287	-.711**	-.581**	-.599**	-.795**	-.620**	-.702**	-.622**
Gloss		1	.441*	.456*	.056	.197	.375*	.001	-.091
Viscosity			1	.678**	.538**	.486**	.662**	.288	.199
Color				1	.538**	.457*	.620**	.283	.246
Savory flavor					1	.611**	.611**	.531**	.528**
Off flavor						1	.515**	.757**	.706**
Saltiness							1	.588**	.494**
Bitter taste								1	.859**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

0.3% mix

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.196	-.761**	-.481**	-.632**	-.771**	-.649**	-.775**	-.711**
Gloss		1	.351	.500**	.157	.236	.335	.042	-.127
Viscosity			1	.674**	.777**	.610**	.788**	.621**	.564**
Color				1	.585**	.485**	.664**	.196	.220
Savory flavor					1	.675**	.701**	.596**	.529**
Off flavor						1	.635**	.760**	.669**
Saltiness							1	.622**	.549**
Bitter taste								1	.912**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

0.5% mix

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.113	-.574**	-.107	-.546**	-.780**	-.630**	-.705**	-.586**
Gloss		1	.405*	.499**	.101	.256	.276	-.096	-.289
Viscosity			1	.510**	.756**	.646**	.753**	.418*	.263
Color				1	.362*	.306	.398*	-.163	-.273
Savory flavor					1	.627**	.505**	.441*	.419*
Off flavor						1	.605**	.627**	.514**
Saltiness							1	.564**	.411*
Bitter taste								1	.902**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

1% mix

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.397	-.635**	-.631**	-.320	-.287	-.743**	-.884**	-.645**
Gloss		1	.624**	.824**	.820**	.707**	.347	.362	.643**
Viscosity			1	.668**	.451*	.278	.536*	.644**	.431
Color				1	.839**	.814**	.508*	.618**	.815**
Savory flavor					1	.936**	.349	.363	.755**
Off flavor						1	.312	.323	.749**
Saltiness							1	.813**	.432
Bitter taste								1	.683**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

1.5% mix

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines s	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.557*	-.578**	-.645**	-.333	-.393	-.812**	-.693**	-.688**
Gloss		1	.899**	.851**	.642**	.460*	.541*	.429	.560*
Viscosity			1	.859**	.559*	.354	.591**	.341	.500*
Color				1	.753**	.721**	.593**	.531*	.766**
Savory flavor					1	.858**	.241	.443	.608**
Off flavor						1	.286	.421	.718**
Saltiness							1	.585**	.614**
Bitter taste								1	.767**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

2% mix

	Day	Gloss	Viscosity	Color	Savory flavor	Off flavor	Saltines	Bitter taste	Overall preference
Day	1	-.522*	-.599**	-.711**	-.335	-.355	-.882**	-.688**	-.526*
Gloss		1	.887**	.823**	.673**	.527*	.370	.569**	.524*
Viscosity			1	.880**	.701**	.515*	.475*	.547*	.476*
Color				1	.745**	.667**	.654**	.673**	.620**
Savory flavor					1	.890**	.411	.621**	.721**
Off flavor						1	.536*	.711**	.865**
Saltiness							1	.680**	.608**
Bitter taste								1	.928**
Overall preference									1

*. Correlation coefficient is relevant in 0.05(2-tailed)

**. Correlation coefficient is relevant in 0.01(2-tailed)

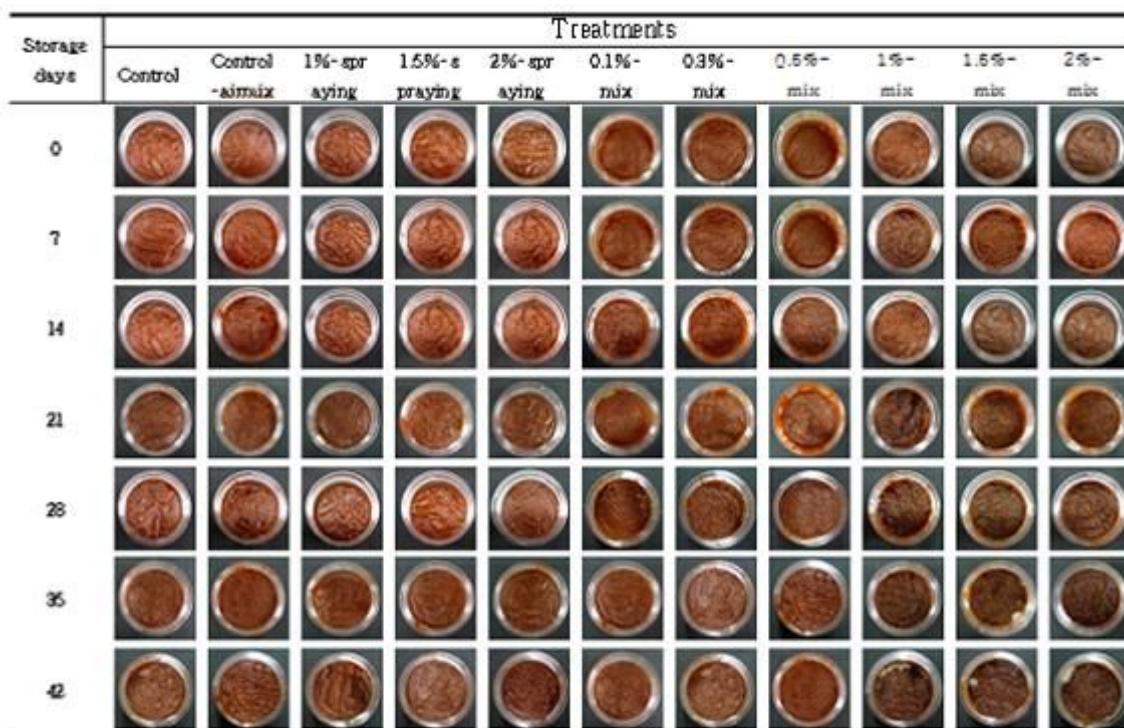


Fig. 56. Changes in shape of Gochujang during storage at 25°C after HAC treatments

(2) 천연산화칼슘 처리에 따른 고추장의 가스 발생 제어효과 조사

저장 중 천연산화칼슘처리에 따른 고추장의 가스 발생은 Fig. 57과 같다. 대부분의 처리구가 저장초기부터 가스가 발생하여 저장 20일경 5 kpa 까지 상승한 후 감소하는 경향을 나타내었으나 천연산화칼슘 1%이상 혼입처리구는 저장기간 중 가스가 발생하지 않았다. 이는 대상 고추장이 이미 1년 이상 숙성된 것으로 고추장에 존재하는 효모가 대부분 알콜발효능이 미약한 효모인 것으로 판단되며, 또한 Fig. 58에 나타난 바와 같이 천연산화칼슘 1% 이상의 혼입처리구가 타 처리구에 비하여 어느 정도의 효모·곰팡이 억제능을 발현한 것으로 생각된다. Lee 등(65)은 고추장의 가스 형성에 관여하는 효모는 70°C에서 10분 정도의 처리로 대부분 사멸하나 균주에 따라 차이가 있다고 보고한 바 있으며, 장류에서의 CO₂ 생성은 주로 *Zygosaccharomyces rouxii*, *Sacharomyces cerevisiae*, *Candida versatilis*, *C. etchellsii*와 같은 내염성 효모의 성장에 기인하며 숙성 후기에는 감소하지만 배합이나 충전, 포장공정에서의 공기의 유입 등 새로운 환경에서는 다시 증식하는 것으로 보고되고 있다(56). 본 실험에서는 처리방법 중 천연산화칼슘 spray 처리구와 낮은 농도의 천연산화칼슘 처리구에서는 처리과정중의 공기유입 등이 효모의 재증식을 유도하여 가스가 발생한 것으로 판단된다.

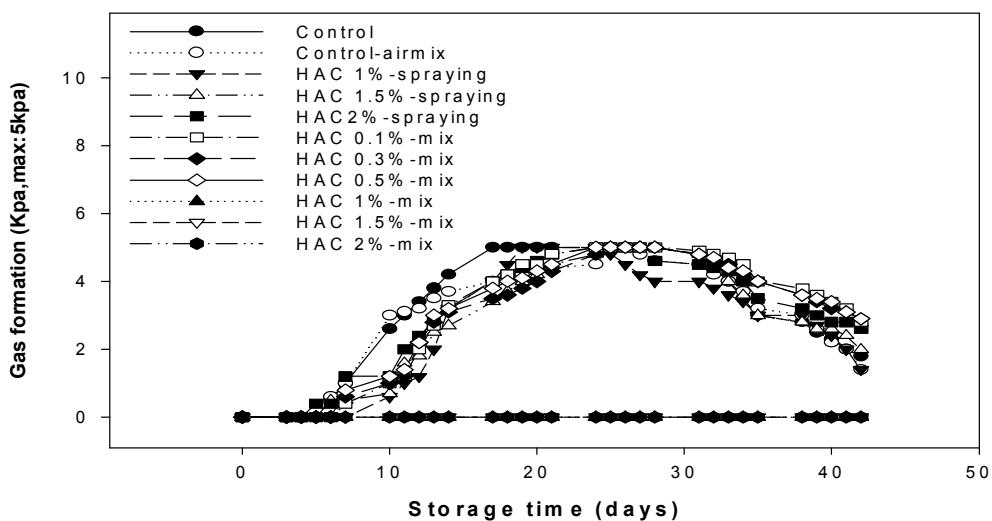


Fig. 57. Changes in gas formation of Gochujang during storage at 25 °C after HAC treatments

(3) 고추장 미생물 생육 억제 효과

고추장 발효용기에서 채취한 고추장의 곰팡이 및 산막효모를 대상으로 천연산화칼슘의 농도에 따른 고추장 미생물 생육 억제 효과 실험을 실시한 결과는 Fig. 58과 같다. 1차로 천연산화칼슘 농도 0.1-1.5%의 곰팡이 및 효모에 대한 생육 억제 효과 실험을 실시한 결과 천연산화칼슘 1.2% 이상의 농도에서 환이 생성되었다. 따라서 1.2% 농도 이상의 천연산화칼슘 처리가 고추장의 유통 중 가스 생성을 유발하는 곰팡이 및 내염성 효모에 대하여 미생물 억제 효과가 있는 것으로 판단된다.

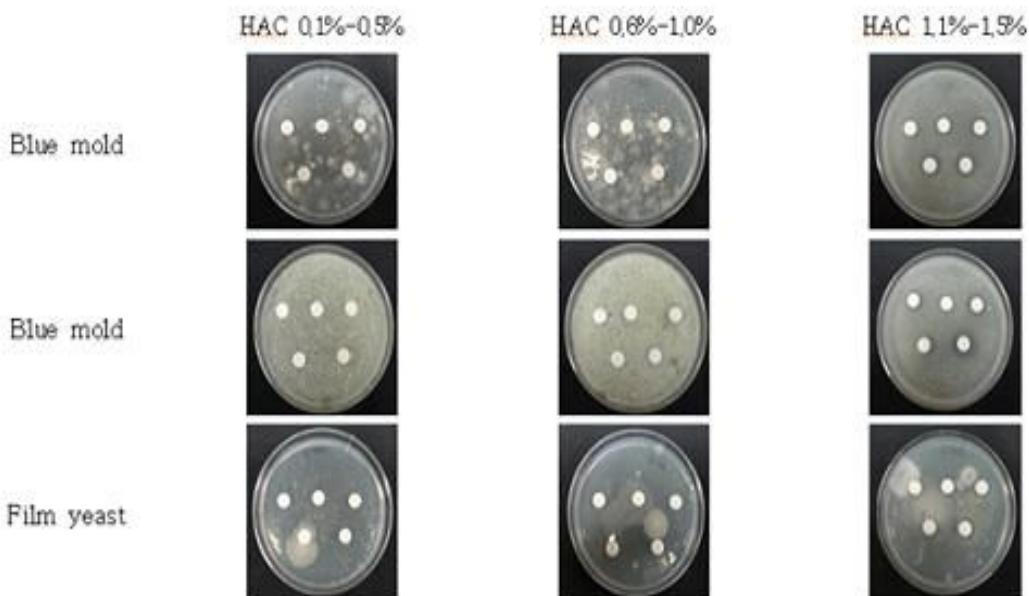


Fig. 58. Anti-microbial effect of various concentrations of HAC by paper disk methods

제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

구분	연도	세부연구개발 목표	달성도	관련분야의 기술 발전 기여도
1 차 년 도	2 0 0 8	O 화학처리를 하지 않은 천연물질인 패각을 이용한 식품의 세균증식억제 물질(HAC)개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 천연산화칼슘(HAC)의 안전성 검토 및 제조상 장해요인과 문제점 해결 - 천연 양 이온들을 열을 이용하여 추출하기 위한 효율적 제조방법 원천기술 확보 - 천연산화칼슘의 품질균일성과 다양한 천연원료 개발 - 1차 개발된 천연산화칼슘의 pH와 산화·환원 전위력(ORP) 등 비교연구 - 제조환경의 변화(온도, 시간, 전압 등)에 따른 천연산화칼슘의 제조기술 확보
		O 천연산화칼슘의 미생물억제 활성 구명	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 대표적 병원균에 대한 천연산화칼슘의 항균활성을 조사하여 학술 논문 게재
		O 식품류(면류, 두부, 어묵제품 등)에 있어서의 유통기간증대 효과 연구	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 면류, 두부, 어묵의 유통기간 증대효과 연구를 통하여 해당식품에 제품을 적용하기 위한 과학적 기반 마련 및 결과의 학술발표
2 차 년 도	2 0 0 9	O 화학처리를 하지 않은 천연물질인 패각을 이용한 추출효과 향상 물질(HAC)개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 천연산화칼슘 품질균일성과 다양한 천연원료의 개발 - 2차 개발된 천연산화칼슘의 pH와 산화·환원 전위력(ORP) 등 비교연구 - 천연산화칼슘 제조환경의 변화(온도, 시간, 전압 등)에 따른 QC방법 설정과 미네랄 추출기술 향상 - 칼슘과 미네랄들의 작용 기전 이해와 천연산화칼슘 양산기술 확정 및 양산체계 완비 - 양파/포도즙 추출에 대한 처리공정 확립 - 연구개발 완료한 기술에 대한 특허출원
		O 양파/포도즙 추출에 대한 예비시험 및 처리 농도제시와 실용화 기술 개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 통계적 기법을 이용하여 최적 추출조건 설정하고 추출액의 유효성분 농도 변화와 관능적 품질에 미치는 영향을 구명하여 결과의 학술 논문 게재
		O 양파, 포도즙, 녹차의 추출효율 향상효과 연구	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 통계적 기법을 이용하여 최적 추출조건 설정하고 추출액의 유효성분 농도 변화와 관능적 품질에 미치는 영향을 구명하여 결과의 학술 논문 게재

구분	연도	세부연구개발 목표	달성도	관련분야의 기술 발전 기여도
3 차 년 도	2 0 1 0	O 화학처리를 하지 않은 천연물질인 폐각을 이용한 천연산화칼슘(HAC)개발 O 신선야채/장류에 대한 예비시험 및 처리농도 제시와 실용화 기술개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 천연산화칼슘 제조 시 품질균일성 확보 과 다양한 천연원료(난각, 산호, 해조 등)의 소성기술 개발 완료 - 3차 개발된 천연산화칼슘의 pH와 산화·환원 전위력(ORP) 등 연구 - 고전압 전기분해장치의 제작기술 확보 - 제조환경의 변화(온도, 시간, 전압 등)에 따른 천연산화칼슘의 순도변화 기술획득 - 천연산화칼슘 양산기술 확정에 따른 타 원료 가공기술 확보 - 전기분해 공법 시 전압과 흡수력의 관계성 정립 - 특허출원 및 전문 전시회 참가로 개발기술 홍보
		O 신선야채와 장류의 가스발생 제어효과연구	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 신선채소와 장류에서 천연산화칼슘 가스제어 효과를 조사하고 가스제어 mechanism을 구명하여 저장 품질에 미치는 영향을 연구하여 해당식품에 제품의 적용하기위한 과학적인 기초 마련
최 종		O 화학처리를 하지 않은 천연물질인 폐각을 이용한 세균증식 억제, 추출 효과 향상, 가스발생 억제 물질(HAC) 개발 O 식품 및 농산물별 예비시험 및 처리농도 제시와 실용화기술 개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 천연산화칼슘(HAC)의 안전성 검토 및 제조상 장해요인과 문제점 해결 - 천연 양 이온들을 열을 이용하여 추출하기 위한 효율적 제조방법 원천기술 확보 - 천연산화칼슘의 품질균일성과 다양한 천연원료 개발 - 1차 개발된 천연산화칼슘의 pH와 산화·환원 전위력(ORP) 등 비교연구 - 제조환경의 변화(온도, 시간, 전압 등)에 따른 천연산화칼슘의 제조기술 확보 - 천연산화칼슘 제조 시 품질균일성 확보 과 다양한 천연원료(난각, 산호, 해조 등)의 소성기술 개발 완료 - 고전압 전기분해장치의 제작기술 확보 - 개발기술의 특허출원과 기술교류
		O 식품류 유통기간증대 효과 연구	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 천연산화칼슘 적용 면류, 두부, 어묵제품의 제조 기술 확립 및 기술 특허화와 학술논문 게재
		O 양파, 포도즙, 녹차의 추출 효율 향상효과 연구	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 천연산화칼슘 적용 추출물 제조 시 조건 최적화 및 학술논문 게재
		O 신선야채와 장류의 가스발생 제어효과연구	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 천연산화칼슘 적용 저장 조건 설정 기술 확립 및 학술논문 발표

제5장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1. 실용화·산업화 계획(기술실시 등)

O 천연산화칼슘을 이용한 식품저장성 증대, 추출증대, 농산물처리 기능의 천연 식품첨가물 개발과 현장 실용화기술 개발이 효과규명을 통하여 성공리에 완료되었기에, 식품제조회사와 국내 APC 및 농산물 유통회사 등과 연계하여 시장접목을 해 나갈 것임

O 일반 소비자 대상의 천연산화칼슘 채소/과일 세정제 개발을 완료하고 출시하였기에 적극적인 마케팅을 전개해 나갈 것임 (1.5g의 천연산화칼슘 분말 소포장을 20개씩 넣어, 소비자가 3리터의 물에 직접 희석하여 사용하는 제품을 개발완료, 제품명 : Eco Clean) (소비자가격: 8.800원/20개들이 포장, 100g/200g/500g의 덕용포장 제품 출시예정)

O 식품 및 유기농 관련 국제전시회에 부스 전시하여 신선 농산물 및 식품안전에 아주 민감한 세계인들의 건강유지에 일조할 수 있도록 해외 마케팅 전개

O 식품회사와 건강기능식품 및 농산물 유통회사 등 대량소비처에 적극 마케팅

- 현재, 식품에 사용하는 화학적 첨가물은 인체에 미치는 부작용으로 인하여 향후 사용이 제한적일 수밖에 없을 것이며, 외국에서 개발된 천연물들은 값이 비싸고 식품의 맛이 변질되어 사용에 많은 제약이 있는데, 무독성의 천연산화칼슘(HAC)을 각종 식품에 적용하는 기술을 개발함에 따라, 식품 생산자와 소비자의 안전성과 안심도를 제고할 수 있으며, 식품 제조회사와 유통회사에는 경제적인 이익을 부여할 수 있음

- 효과규명 및 공정 개발에 의한 양산으로 식품제조회사와 농산물 유통회사 등의 이윤 극대화

[가격구성과 허가사항]

제품명	용도	출하가(원/kg)	제품허가
액티칼 FOS(분말)	식품첨가물	60,000	식품첨가물
액티칼 FOD(분말)	식품첨가물	20,000	식품첨가물
액티칼 F(액상)	식품	5,000	식품
Eco Clean(에코 크린)	채소/과일세정제	8,800(20EA)	식품첨가물

O 해외시장, 특히 식품 및 신선 농산물의 가격이 높은 일본/중동시장에 우선 진출

- 국내 식품회사와 APC 및 유통회사 등과 연계하여 시장접목을 해 나갈 것임

- 건강 지향성이 아주 강한 일본/중동지방을 중심으로 수출 상담 중



<천연산화칼슘 분말 원료>



<천연산화칼슘 액상제품>



<칼슘 세정제: 에코크린>

2. 교육 · 지도 · 홍보 등 기술 확산 계획 등

- 본 연구를 통하여 2011년 12월에 중동 두바이에서 개최된 “중동 유기농식품 전시회”에 부스전시를 성황리에 마쳤음
- 연속 6회 째 부스전시하고 있는 킨텍스 개최의 “서울국제식품대전”과 일본 동경에서 개최되는 “국제식품소재전” 등에서 부스를 전시하고 세계적인 소재가 될 수 있도록 적극적으로 홍보할 예정임
- 현재 인도네시아와 두바이 그리고 일본과 사우디아라비아 등지 세계 여러 국가들의 바이어들이 천연산화칼슘으로 시험을 전개하고 있기에, 이 시험을 확대하여 국제적인 천연산화칼슘연구회를 구성하여 천연물 항균제의 파워를 교육, 지도와 아울러 홍보를 해 나가며 국내에서 축적된 기술을 세계적으로 확산시켜 나갈 계획임

3. 특허, 논문 등 지식재산권 확보계획 등

- 본 연구를 통하여 ‘저장성이 우수한 면의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 면’을 비롯한 특허출원이 2건이 완료되었고 1건은 출원 준비 중에 있으며, 논문실적으로는 ‘칼슘첨가가 생면의 저장성에 미치는 영향’으로 학술논문 1건이 게재되었으며 ‘Optimization of Extraction Conditions of Grape Juice according to the Addition of Activated Calcium’ 등 3건이 투고되었음

4. 추가연구, 타 연구에 활용 계획 등

- 최근 젊은 층을 중심으로 급속하게 생활화된 간편 식사 중 가장 선호도가 높은 삼각김밥과 샌드위치 등의 신선편이 식품은 많은 인기를 누리며 그 시장을 확대해 가고 있음
- 우리나라에 국한되지 않고, 샌드위치는 전 세계적으로 널리 먹고 있는 대표적인 간편 식사 중의 하나이며, 삼각김밥류도 일본/중국 등을 중심으로 많은 사랑을 받고

있음

- 샌드위치나 삼각김밥 등은 주요 원재료인 빵이나 밥에서 위해세균의 문제가 발생하는 것이 아니라, 주로 그 속에 넣는 여러 가지 재료들에 세균증식 등의 문제점이 발생하여, 오염사고가 나거나 제조회사나 유통회사에서 유통기간을 짧게 가져가야만 하는 큰 단점이 있음
- 이런 점에서 샌드위치와 삼각김밥의 속 재료(토핑)를 어떻게 맛 변화가 없이 세균증식을 억제하여, 안전사고를 예방하고 유통기간 증대에 따른 경제적인 효과를 부여할 수 있을까가 아주 중요한 문제일 것임
- 천연물 유래물질로 채소/과일을 원료로 하는 샐러드 및 Cut Fresh용 친환경 세정제로 안전성/저장성/편리성을 부여하고 샌드위치 및 삼각김밥을 제조할 때 토핑에 소량 첨가로 안전성 확보와 유통기간 증대를 통한 큰 경제적 이익을 부여할 수 있는 소재로 될 것임

제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보

1. 외국의 친환경 채소/과일 세정제 개발현황

- 프랑스: 정책적으로 환경친화적인 Fresh-cut 세척제를 찾기 위하여 INRA를 중심으로 산업체와 공동으로 집중적인 연구가 이루어져 천연물질로 구성된 Catalix(단백질과 무기질 혼합물)를 개발하여 그동안 여러 신선과일, 채소 세척 시 염소보다 미생물 제어효과가 뛰어나고 품질에서도 우수한 시험 결과를 얻었다고 한다.
- 독일: Fresh-cut 세척과정에서 염소 사용을 금지하고 있다.
- 영국, 프랑스, 네덜란드: Fresh-cut 세척에 염소를 사용하여 세척하고 있으며 염소를 대체할 세척제를 찾고 있는 중이다.

2. 특허 현황

- 세계적으로 활성칼슘과 관련되어 출원된 특허는 1977년 최초 출원을 시작으로 꾸준한 성장을 보이고 있으며, 한국이 전체의 약 75%를 차지하며 기술개발을 선도하고 있다. 2006년 이후 출원율의 감소경향은 공개제도에 따른 미공개 특허의 영향으로 실제 출원 건수보다 적게 조사되기 때문인 것으로 사료된다.
- 국내는 전체 특허 출원수의 약 75%를 차지하며 패각류로부터 추출하는 천연산화칼슘 분야의 기술 개발을 선도하고 있으며, 1995년을 기점으로 꾸준한 성장을 보이고 있다.
- 국내 주요 특허기술

- 특허 제10-2004-0007133호는 섭취가 가능한 고농축 칼슘수용액의 제조방법 및 이를 원료로 한 칼슘이온음료에 관한 것이다. 직접섭취가 가능하고 칼슘의 체내흡수율이 높은 고농축의 칼슘수용액 제공을 목적으로 독성제거를 위한 800°C~1300°C 까지의 멸균단계, 잔류 독성이 소멸된 순수한 천연산화칼슘을 분쇄하는 단계, 천연산화칼슘분말과 물 비율을 맞추어 혼합하는 단계, 이온칼슘(Ca²⁺)으로 전환하기 위한 고주파를 주사단계, 양(+)극판과 음(-)극판으로 구성되는 전해조장치 설치단계, 양(+)극판과 음(-)극판사이의 가해지는 전압을 조절하여 pH 농도가 중성을 떠도록 함으로써 직접 섭취가 가능한 칼슘수용액을 제조하는 단계를 포함하고 있다.
- 특허 제10-2005-0003749호는 특허 제10-2004-0007133호의 개량특허로서 기존 특허의 제조공정 과정에 아세트산을 첨가하는 단계를 추가함으로서 칼슘수용액 제조공정 및 칼슘수용액의 중성화 공정을 간소화하는 것을 특징으로 한다.

- 해외 특허동향 : 미국은 1977년에 출원이 시작되어 1995년부터 2003년까지 활발한 특허활동을 보이다가 최근 감소하는 경향을 나타내고 있다. 일본은 증가율은 낮으나 꾸준한 출원이 이어지고 있다. 주요 출원인으로는 Zengen가 최다 출원하였으

며 다음 순으로, Epitopix, Guign, UBE 등이 있다.

O 해외 주요 특허기술

- 주요 특허를 살펴보면, 일본 특허 제1994-300216호 “천연 패각으로부터 건강음용 칼슘분말을 제조하는 방법”은 순도가 높은 건강 음용제를 위한 칼슘분말 제공을 목적으로 한다. 각종 패각을 900~1400°C에서 약 30분간 소성, 냉각 후 수증 방치, 석회유 조제, 탄산가스 유입, 침강성 탄산칼슘 건조단계에 관한 내용을 포함하고 있다. 일본 특허 제1997-219713호 “패각류를 이용한 살균제, 항균제의 제조법”은 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 철, 아연 등의 금속원소를 이온화하여 항균제 및 살균제 제조에 활용할 수 있는 기술이다. 패각류를 10mm 전후로 파쇄하고, 350°C에서 30분, 500°C에서 15분, 850°C~1200°C에서 60분 동안 가열 소성한 후, 분체를 전기로에 투입하는 것을 특징으로 한다.
- 이와 같이 대부분의 특허는 패각을 고온 가열하여 칼슘함유물을 획득하는 방법에 관한 것으로 전기분해방법을 적용한 사례는 없으며, 용해도, 전도도, 반응속도에 있어 본 기술개발의 기술과 동일한 구성을 포함하는 특허는 검색되지 않았다.

제7장 참고문헌

1. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Intl. 16th ed. Method 960.09. Association of Official Chemists, Arlington,VA,USA(1995)
2. Witte VC, Krause GF and Bailey ME. A new extraction for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. J. Food Sci. 34: 482-485 (1970)
3. Lee MJ, Kim YS, Cho YH, Park HK, Park BK, Lee KH, Kang KJ, Jeon DH, Park KH, Ha SD. Evaluation of Efficacy of sanitizers and disinfectants marketed in Korea. Korean J. Food Sci. Technol. 37: 671-677 (2005)
4. Sawai J, Shiga H, Kojima H. Kinetic analysis of death of bacteria in CaO powder slurry. Int Biodete Biodegr 47: 23-26 (2001)
5. Lee HA, Nam ES, Park SI. Effect of Maesil(*Prunus mume*) juice on antimicrobial activity and shelf-life of wet noodle. Korean J. Food Culture 18: 428-436 (2003)
6. Shin HS, Kim KH, Yoon JR. Rheological properties of cooked noodle fortified with organic acids-eggshell calcium salts. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1197-1202 (1998)
7. Lee MH and No HK. Effect of chitosan on shelf-life and quality of wet noodle. J. Chitin Chitosan 7: 14-17 (2002)
8. Oh and Choi. Effects of Steam-Dried *Hizikia fusiformis* Powder on the quality characteristics in wet noodles. Korean J. Food Cookery Sci. 12: 206-221 (2006)
9. Kim JS, Cho ML, Heu MS. Improvement on storage stability of soybean curd using cuttle bone powder treated with acetic acid. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol 46: 183-188 (2003)
10. Kim SK, Lee KS. Effects of coagulant on storage of packed tofu. J Korean Soc Food Sci Nutr 28: 161-166 (1992)
11. Shirakawa T. On the slimy spoilage of tofu (soybean curd). Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi 32: 1-5 (1985)
12. Kim SS, Park MK, Oh NS, Kim DC, Han MS, In MJ. Studies on quality characteristics and shelf-life of chlorella soybean curd (Tofu). J. Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol. 46: 12-15 (2003)
13. Kim JY, Park GS. Quality characteristics and shelf-life of tofu coagulated by

- fruie juice of pomegranate. Korean J. Food Culture 21: 644–652 (2006)
14. Kim SY, Choi YM, Noh DO, Cho SY, Suh YJ. The effect of oyster shell powder on the extension of the shelf life of tofu. Food Chem. 103: 155–160(2007)
15. Han MR, Kim MH. Effects of alkaline ionic water and grapefruit seed extract added immersion solutions on storage characteristics of mulberry leaf soybean curd. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 49: 108–113 (2006)
16. Lee YB, Kim TB, Yeo IH. Study on the change of quality index of packed tofu. Korean Soybean Digest 12: 56–60 (1995)
17. Shin HY, Lee YJ, Park IY, Kim JY, Oh SJ, Song KB. Effect of chloride dioxide treatment on microbial growth and qualities of fish paste during storage. J. Korean Soc. Appl. Biol Chem. 50: 42–47(2007)
18. Park YK, Kim HJ, Kim MH. Quality characteristics of fried fish paste added with ethanol extract of onion. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 33: 049–1055 (2004)
19. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Bio. Med. 26: 1231–1237 (1999)
20. Cheung LM, Cheung PCK, Ooi VEC. Antioxidant activity and total polyphenolics of edible mushroom extracts. Food Chem. 81: 249–255 (2003)
21. Singleton VL, Rossi JA Jr. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. Am. J. Enol. Vitic. 16: 144–158 (1965)
22. Eberhardt MV, Lee CY, Liu RH. Antioxidant activity of fresh apples. Nature 405: 903–904 (2000)
23. Zu Y, Li C, Fu Y, Zhao C. Simultaneous determination of catechin, rutin, quercetin, kaempferol and isohamnetin in the extract of sea buckthorn(Hippophae rhamnoides L.) leaves by RP-HPLC with DAD. J. Pharmaceut Biomed. 41: 714–719 (2006)
24. Kolouchová-Hanzlíková I, Melzoch K, Filip V, Šmidrka J. Rapid method for resveratrol determination by HPLC with electrochemical and UV detections in wines. Food Chem. 87: 151–158 (2004)
25. Sellappan S, Akon CC. Flavonoids and antioxidant capacity of georgia-grown vidalia onions. J. Agric. Food Chem. 50: 5338–5342 (2002)

26. Wach A, Pyrzyńska K, Biesaga M. Quercetin content in some food and herbal samples. *Food Chem.* 100: 699–704 (2007)
27. Lachman J, Proněk D, Hejtáneková A, Dudjak J, Pivec V, Faitonvá K. Total polyphenol and main flavonoid antioxidants in different onion (*Allium cepa* L.) varieties. *Host Sic. (Prague)* 30: 142–147 (2003)
28. Nuutila AM, Kammiovirta K, Oksman-Caldentey K-M. Comparison of methods for the hydrolysis of flavonoids and phenolic acids from onion and sainach for HPLC analysis. *Food Chem.* 76: 519–525 (2002)
29. Crozier A, Lean MEJ, McDonald MS, Black C. Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce, and celery. *J Agric Food Chem.* 45: 590–595 (1997)
30. Kong S, Choi Y, Lee S-M, Lee J. Antioxidant compounds and antioxidant activities of the methanolic extracts from milling fractions of black rice. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 815–819 (2008)
31. Lee SH, Park HJ, Cho SY, Han GJ, Chun HK, Hwang HC, Choe HC. Supplementary effect of the high dietary fiber rice on lipid metabolism in diabetic KK mice. *Korean J. Nutr.* 37: 81–87 (2004)
32. Lee HR, Jung BR, Park JY, Hwang IW, Kim SK, Choi JU, Lee SH, Chung SK. Antioxidant activity and total phenolic contents of grape juice products in the korean market. *Korean J. Food Preserv.* 15: 445–449 (2008)
33. Demrow HS, Slane PR, Folts JD. Administration of wine and grape juice inhibits in vivo platelet activity and thrombosis in stenosed canine coronary arteries. *Circulation* 91: 1182–1188 (1995)
34. Romero-Pérez AI, Lamula-Raventós RM, Andrés-Lacueva C, Torre-Boronat MC. Method for the qualitative extraction of resveratrol and piceid isomers in grape berry skins. Effect of powdery mildew on the stilbene content. *J Agric Food Chem.* 49: 210–215 (2001)
35. Kim KS, Ghim SY, Seu YB, Song BH. High level of trans-resveratrol, a natural anti-cancer agent, found in Korean Noul red wine. *J. Microbiol. Biotechnol.* 9: 691–693 (1999)
36. Li JW, Ding SD, Ding XL. Comparison of antioxidant capacities of extracts from five cultivars of Chinese jujube. *Process Biochem.* 40: 3607–3613 (2005)
37. Lee WC, Yusof S, Hamid NSA, Baharin BS. Optimizing conditions for hot

- water extraction of banana juice using response surface methodology(RSM). *J Food Eng.* 75: 473–479 (2006)
38. Kim J-S, Kim S-H, Lee W-K, Pyun J-Y, Yook C. Effects of heat treatment on yield and quality of grape juice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1397–1400 (1999)
39. Dávalos A, Bartolomé B, Gómez-Cordovés C. Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars. *Food Chem.* 93: 325–330 (2005)
40. Nicoli MC, Anese M, Parpinel M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends Food Sci. Tech.* 10: 94–100 (1999)
41. Park YE, Won EK, Son DJ. Effect of pH on the stability of green tea catechins. *J. Food Hygiene and safety* 17: 117–123 (2002)
42. Matsuzaki T, Hara Y. Antioxidant activity of tea leaf catechins. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 59: 129–134 (1985)
43. Asai HK, Ogawa K, Hara Y, Nakamura K. Effect of alumina–tea catechin complex on the blood sugar in spontaneous diabetic mice. *Clin. Report* 21: 163–166 (1987)
44. Cho YJ, An BJ, Choi C. Inhibition effect of against angiotensin converting enzyme of flavan-3-ols isolated Korean green tea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 238–242 (1993)
45. Kim JK, Cha WS, Par JK, Oh SY, Cho YJ, Chum SS, Choi C. Inhibition effect against tyrosinase of condensed tannins from Korean green tea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 173–174 (1997)
46. Graham HN. Green tea composition, consumption, and polyphenol chemistry. *Prev. Med.* 21: 334–350 (1992)
47. Lim JH, Choi JH, Hong SI, Jeong MC, Kim DM. Mild heat treatments for quality improvement of fresh-cut potatoes. *Korean J. Food preserv.* 12: 522–557 (2005)
48. Sun SH, Kim SJ, Kim GC, Kim HR, Yoon KS. Changes in quality characteristics of fresh-cut produce during refrigerated storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 43: 495–503 (2011)
49. Park KJ, Jeong JW, Kim DS, Jeong SW. Quality changes of peeled potato and sweet potato stored in various immersed liquids. *Korean J. Food preserv.* 14: 8–17 (2007)

50. Jeong BC, Ahn YS, Chung MN, Lee JS, Oh YH. Current status and prospect of quality evaluation in sweet potato. Korean J. Crop sci. 47: 124-134 (2002)
51. Toivonen PMA. The reduction of browning in parsnips. J. Hort. Sci. 67:547-551 (1992)
52. Shin SH, Choi JH, Lee HJ, Lee WO, Jeong MC. Changes in quality characteristics of paprika at different keeping time and temperatures at harvest field. Korean J. Food preserv. 134-134 (2009)
53. Makersie DB, Yaacov YL. Stress and stress coping in cultivated plants. Kluwer Academic publishers. Dordrecht, Netherlands. 81-83 (1994)
54. Lee HH, Kang SG, Rhim JH. Characteristics of antioxidative and activities of various cultivars of sweet potato. Koran J. Food Sci. Technol. 31: 1090-1095 (1999)
55. Lee KH, Kim DHA. study on the shelf-life extension of fresh- cut onion (*Allium cepa L.*). J. Fd Hyg. Safety. 24: 324-331 (2009)
56. Kim GT, Hwang YI, Lim SI, Lee DS. Carbon dioxide production and changes in korean fermented soybean paste and hot pepper-soybean paste. J. Korean Soc. Food sci. Nutr. 29: 807-813 (2000)
57. 서정미, 서용택. 사과와 오이의 세척방법에 따른 잔류농약의 제거효과. 한국토양비료학회. 98 춘계총회 및 학술대회 논문초록집 (1998)
58. Lee WO, Yun HS, Lee HD, Chung H, Cho KH. Effect of ozone water on clean washed in apple. J. Biosystems Eng. (2004)
59. Hwang TY, Jang JH, Moon KD. Quality changes in fresh-cut potato (*Solanum tuberosum* var. *romano*) after low-temperature blanching and treatment with anti-browning agents. Korean J. Food preserv. 16: 499-505 (2009)
60. Koh SM, Kim JM. Effect of hypochlorous acid to reduce microbial populations in dipping procedure of fresh produce as saengshik raw materials. J Korean Soc Food Sci Nutr. 39: 637-642 (2010)
61. Kwon DJ, Lee S, Kim YJ, Yoo JY, Kim HK, Chung KS. Quality changes in hot sauce with red pepper powder and Kochujang during storage. Korean J. Food sci. Technol. 31: 433-440 (1999)
62. Kim YS, Shin DB, Koo MS, Oh H.I. Changes in nitrogen compounds of traditional Kochujang during fermentation. Korean J. Food sci. Technol. 26: 389 (1994)

- 63.Kim JS, Han O. Changes in physicochemical properties of Kochujang and Doenjang prepared with extruded wheat flour during fermentation. *J. Korean Soc. Food sci. Nutr.* 26: 601-605 (1997)
64. Lee KY, Kim HS, Lee HG, Han O, Chang UJ. Studies on the prediction of the shelf-life of Kochujang through the physicochemical and sensory analyses during storage. *J .Korean Soc. Food sci. Nutr.* 26: 588-594 (1997)
65. Lee JS, Choi YJ, Kwon SJ, Yoo JY, Chung DH. Screening and characterization of osmotolerant and gas-producing yeasts from traditional Doenjang and Kochujang. *Foods and Biotechnol.* 5: 54-58 (1996)

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.