

최 종  
연구보고서

## 고품질 채소류의 가공기술의 개발

Development of Processing Technology  
for High Quality

연구기관 : 서울대학교  
서원대학교

농 립 부



# 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “고품질 채소류의 가공기술의 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2000 년 12 월 일

주관연구기관명 : 서울대학교  
총괄연구책임자 : 박 관 화  
연 구 원 : 이 현 규  
협동연구기관명 : 서원대학교  
협동연구책임자 : 이 상 화  
연 구 원 : 최 은 욱  
참 여 기 업 : 태평선식(주)

# 여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

고품질 채소류의 가공기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

고품질 채소류 가공기술을 개발하여 채소류 가공공정을 개선하고 채소류의 안정적 공급으로 농산물의 국제적 경쟁력을 제고하기 위하여 다음과 같은 연구개발을 목적으로 한다.

- 채소류 품질저하 요인 규명
- 채소류 품질저하 효소의 특성 및 품질저하 메카니즘 연구
- 채소류 가공공정별 처리조건 및 품질저하 방지 연구
- 채소류 가공공정별 저장 연구
- 채소류 가공공정 최적화 및 산업화

## III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 고품질 채소류의 가공기술을 개발하기 위하여 다음의 연구를 수행하였다.

- 채소류 품질저하 요인 규명
  - 인지질 및 당지질 분해효소의 분리, 정제 및 특성
  - 지질 및 색소 분해산물의 분석
- 채소류 가공공정별 처리조건 및 품질저하 방지 연구
  - 동결건조시 품질저하방지 조건 확립
  - 열처리 및 살균처리 공정시 품질저하방지 조건 확립
- 채소류 가공공정별 저장 연구
  - 저장 조건에 따른 효소작용
  - 저장 중 지방산화물의 생성 및 색소의 변화
- 채소류 가공공정 최적화 및 산업화
  - 지질 및 색소의 분해안정성 향상
  - 블렌칭 지시 효소 선정

이를 위하여 산, 학 공동으로 산업화될 수 있는 목적지향적 연구를 수행하였으며 각 분야별로 전문성있게 상호협동 연구를 수행하여 기준효소의 선정, 분리, 정제 및 품질과의 관련연구와 산화물의 분석, 정량 및 산화메카니즘 연구, 생산공정 및 이용기술개발에 관한 연구를 수행하였다.

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

##### ○ 연구개발 결과

고품질 채소류 가공기술의 개발 및 새로운 채소류 가공제품의 창출로 채소류 기능성을 규명하고 건강식품으로 개발할 목적으로 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 채소류 품질저하 기작의 규명 및 가공시 야채류의 조직감, 색상 개선에 따른 고품질 채소류의 가공기술개발
- 2) 채소류 품질관련 지질분해 및 산화의 연구, 색소 분해 메카니즘 규명
- 3) 가공시 효과적인 품질개선법 개발로 고품질 채소류 가공 가능
- 4) 저장, 유통시 품질저하 최소화 방법 개발로 채소류 가공식품의 상품력 향상
- 5) 가열살균시 효과적인 조직연화 방지법 개발로 열처리 채소류의 고품질화
- 6) 전처리법 개발로 열풍, 진공, 동결건조 채소류의 고품질화
- 7) 가공 채소류 퇴색방지법 개발로 상품력 향상

○ 활용방안

- 1) 채소류 품질 향상을 위한 공정개발의 기초 연구자료 제공
- 2) 고품질화 전처리 기술 개발로 가공채소류 상품력 강화
- 3) 관련 기술 및 기술 노하우의 산업체 이전

여 백



## SUMMARY

It was presumed that free off-flavors of the vegetables were resulted from the oxidation products created by the action of lipid hydrolyzing enzymes(LHAsases). Spinach contained a large portion of galactolipids (52.2%) and phospholipids(20.2%) among the fat soluble components, which are used as substrate for LAHases. Therefore, phospholipases and galactolipase might play a critical role for quality deterioration of vegetables during storage. To prevent the quality loss of vegetables caused by LAHases and to optimize the blanching process, thermal inactivation experiments of LAHases in spinach and carrot were carried out. Galactolipase from spinach exhibited D-value of 3400s at 80°C and z-value of 8.2°C. While phospholipase C from spinach showed D-value of 1720s with z-value of 9.3°C. In case LAHases from carrot, D<sub>65</sub> and z-value of galactolipase were 6700s and 8.7°C, respectively, whereas phospholipase C displayed D<sub>85</sub> of 3120s and z-value of 15.8°C. Phospholipase C from both spinach and carrot showed the greatest thermostability and galactolipase from spinach was also significantly thermostable. Hence, PLC and GL among LAHases could be used as suitable indicator enzymes for optimizing the blanching process of various vegetables.

Blanching prior to drying retarded the softening and browning of the carrots and held the cell structures. Blanching at 55°C for 60 min in pH 7.0 with 0.05M NaCl was determined to be an optimum condition from enzymatic experiments and hardness measurement. However, it had no

effect on carotene contents and color changes.

However, the change of texture occurred by the chemical change of middle lameller component, during the heating of vegetables (onion, chinese cabbage etc.). To protect texture softening by a heat processing, vegetables are preheated at 60°C~75°C. A moderate heat treatment can prevent softening of vegetable tissue through heat activation of the pectin methyl esterase, which demethylates the pectin molecules allowing crosslinking with calcium ions.

To improve the pigment and flavor stabilities in vegetables such as spinach and carrot. The pigments such as chlorophyll and carotenoid of vegetables were extracted using organic solvents, and the components of pigments were determined quantitatively and qualitatively using HPLS-Mass. The flavor components in spinach and carrot were extracted by purging and trap method and simultaneous distillation solvent method, and analyzed by GC-Mass. The effects of environmental factors (temperature, pH, gaseous phase, light intensity) on the stabilities of pigment and flavor in vegetables were studied by factorial design. The processing technology for the enhancement of pigment and flavor stability was examined by addition of antidiscolorants and antioxidants, optimization of blanching and packaging processing and storage. The amounts of chlorophyll a and chlorophyll b in spinach were 710.54(mg/100g dry weight) and 280.15(mg/100g dry weight), respectively. The contents of lutein and  $\beta$ -carotene in spinach were 129.57 (mg/100g dry weight) and 58.36(mg/100g dry weight), respectively. The amounts of neoxanthin, violaxanthin, zeaxanthin, lutein,  $\alpha$ -carotene

and  $\beta$ -carotene in carrot were 6 ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), 10 ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), 65 ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), 295 ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), 4,560 ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) and 10,500 ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), respectively. The degradation rate of chlorophyll a in spinach during thermal processing was 5-8 times larger than that of chlorophyll b. The decomposition rates of  $\beta$ -carotene, lutein, violaxanthin and neoxanthin during dark processing were 0.066, 0.036, 0.025 and 0.016 ( $\text{hr}^{-1}$ ). The enhancement of temperature during processing and storage decreased the stabilities of chlorophyll and carotenoid in spinach and carrot. The pigment stabilities of spinach and carrot at pH 7.0 were greater than those at pH 6.0 or pH 7.5. The stabilities of pigment in spinach packed with nitrogen were larger than those in spinach and carrot packed with oxygen, regardless of other factors. The stabilities of chlorophyll and carotenoid in spinach and carrot processed and stored in light conditions were less than those in samples placed in dark conditions. The stabilities of pigments in spinach and carrot were increased by addition of antidiscolorants such as catechin, quercetin, rutin, p-coumaric acid and ferulic acid during processing and storage. The chlorophyll stability of spinach was also increased by zinc compounds of chlorophyll derivatives, and alkaline agent such as magnesium carbonate. The carotenoid stability increased by the addition of flavonoid and phenolic acid due to the inactivation of lipoxygenase. The degradation of carotenoid in spinach was most effectively minimized by steam blanching compared to water or microwave blanching. The use of polythene bag for blanched spinach increased the pigment stability. The 26 flavor components in spinach were detected. The major flavor

compounds were methional(fish-like), (Z)-1,5-octadiene-3-one (fish-like) and 3-methyl-2,4-nonaedione(hay-like). The carrot contained 15 flavor compounds such as pinene, sabinene, myrcene, terpinene, limonene, terpinene and farnesene.

The flavor stabilities of spinach and carrot were affected by environmental factors such as temperature, pH, gaseous phase and light in the same way as pigment flavor. The flavor stability of spinach and carrot was improved by antioxidant such as catechin, quercetin, rutin, chlorogenic acid, caffeic acid and ethoxyquin. The optimization of blanching and packaging conditions increased the flavor stability of spinach and carrot. The scientific and practical results of this study could be helpful for the manufacturers and users of pigments and flavors in vegetables.

Development of processing technology of high quality vegetables by inhibition of lipid oxidation was pursued by studying the separation and analyses of vegetable lipids, lipid changes by various kinds of oxidation and pretreatment, lipid oxidation during storage, and oxidative stability of lipids from fried products with vegetables. Vegetable lipids consisted of neutral lipid (NL), glycolipid (GL), and phospholipid (PL) and major fatty acids were unsaturated fatty acids of linoleic and linolenic acids. There were triacylglycerol and esterified sterols in NL, monogalactosyldiglycerides and digalactosyldiglycerides in GL, phosphatidylglycerol, phosphatidylinositol, phosphatidylcholine, phosphatidylserine, phosphatidylethanolamine, phosphatidic acid in PL. NL was the most sensitive to autoxidation; while GL

was sensitive to photooxidation. C<sub>16</sub> fatty acids were more stable to the oxidation than C<sub>18</sub> fatty acids and total lipid was more stable than the separated forms in NL, GL, and PL. Treatments prior to drying affected the spinach lipids and blanching for 2 min decreased the lipid oxidation and gave best color. Spinach lipid was changed during storage and increase in storage temperature and the presence of light accelerated the lipid oxidation even though there was not a big difference. Addition of dried vegetables to flour dough for the fried products affected the oxidation of the frying oil and the products. Carrot powder resulted in higher oxidation in frying oil and the fried products during frying; however, it improved the oxidative stability of the fried products during storage at 65C under dark. Spinach powder decelerated lipid oxidation of frying oil and the fried products during frying and during storage at 65°C under dark. The results clearly indicate that utilization of vegetables which contain essential fatty acids can be expanded by manufacturing fried products like snacks with high oxidative stability.

여 백

## CONTENTS

Chap 1. Intoduction .....	19
Chap 2. Development of processing technololgy for high quality vegetables by inactivation of enzyme .....	25
Section 1. Introduction .....	27
Section 2. Investigation of factors on quality decrease in vegetables .....	29
Section 3. Biochemical characteristics of enzymes related with quality in vegetables .....	42
Section 4. Enzymatic effect on each vegetable processing .....	60
Section 5. Development of high quality vegetables by enzyme inactivation .....	75
Section 6. Optimization of blanching process and determination of blanching indicator enzyme .....	99
Chap 3. Development of optimum processing technology through a study of processing properties of vegetables .....	147
Section 1. Introduction .....	149
Section 2. Investigation of factors and related mechanism on quality decrease in vegetables during processing .....	151
Section 3. Improvement of texture and color in vegetables during processing .....	156

Section 4. Development of optimum processing technology through a study of processing properties of vegetables .....	164
Chap 4. Development of processing technology for high quality vegetables by pigment and flavor stability .....	177
Section 1. Introduction .....	179
Section 2. Improvement of pigment stability in Vegetables (spinach, carrot) .....	180
Section 3. Improvement of Flavor stability in vegetables (spinach, carrot) .....	237
Chap 5. Development of processing technology for high quality vegetables by inhibition of lipid oxidation .....	285
Section 1. Introduction .....	287
Section 2. Analyses oxidation of spinach lipid .....	288
Section 3. Changes in spinach lipid by heat pretreatment .....	303
Section 4. Changes in spinach lipid during storage .....	314
Section 5. Oxidative stability of oil during frying spinach powder added dough and the lipid oxidation of the fried products during storage .....	326
Section 6. Oxidative stability of oil during frying carrot powder added dough and the lipid oxidation of the fried products during storage .....	348



# 목 차

제 출 문 .....	1
요 약 문 .....	3
SUMMARY .....	7
CONTENTS .....	13
목 차 .....	15
제1장 서론 .....	19
제2장 효소 불활성화에 의한 고품질 <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">채소류</span> 의 <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">가공기술</span>	
개발 .....	25
제1절 서설 .....	27
제2절 <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">야채류</span> 품질저하요인 규명 .....	29
1. 시료의 구입 및 처리 .....	29
2. 인지질, 당지질 및 중성 지질의 정량방법 .....	29
3. 인지질, 당지질 분해효소의 정량 .....	29
4. 시금치에서 phospholipase C와 phospholipase D의 분리 및	
정제 .....	31
5. Phosphatidyl inositol specific phospholipase C 정제 .....	35
제3절 야채류 품질관련 효소의 생화학적 특성 .....	42
1. LAHase의 작용에 의한 품질저하 .....	42
2. Phospholipase C의 생화학적 특성 .....	47
3. Phospholipase D의 생화학적 특성 .....	51

제4절 야채류 가공공정별 효소의 작용 .....	60
1. 시금치와 당근에 들어있는 LAHase의 열안성 .....	60
2. 동결 건조가 효소의 미치는 영향 .....	65
제5절 효소불활성화에 의한 고품질 채소류의 가공기술 개발 .....	75
1. 채소류(당근) 품질관련 효소특성 .....	75
2. 채소류(당근) 가공공정(열처리) 중 효소의 작용 .....	84
3. 채소류(당근)의 조직감 개선 .....	91
제6절 블렌칭 공정의 최적화 및 블렌칭 indicator enzyme 선정 .....	99
1. 시금치의 Intact cell에 존재하는 인지질 및 당지질 분해효소의 열안정성 측정 .....	99
2. 살균공정 후 냉동과정에서의 품질변화 .....	101
3. 건조당근의 예비열처리 유·무에 따른 저장 중 품질변화 .....	109
4. 동결건조 당근의 저장 .....	126
제3장 채소류의 가공적성연구에 따른 최적공정 기술 개발 .....	147
제1절 서설 .....	147
제2절 가공시 야채류 품질 저하 요인규명 및 관련 기작 연구 .....	151
1. 양파 조직의 가열연화의 속도론적 연구 .....	151
2. 고펙틴질 채소류의 동결건조 texture에 관한 연구 .....	152
3. 가열처리시 채소류 퇴색방지 .....	153
제3절 가공시 야채류의 조직감, 색상 개선 관련 연구 .....	156
1. 가열시 조직연화 방지법 .....	156
2. 양파의 예비 열처리시 칼슘이온의 adsorption에 관한 연구 .....	158
3. 동결건조채소류 조직감 개선 .....	162

제4절 채소류의 가공적성 연구에 따른 최적공정 기술 개발 .....	164
1. 가열살균시 조직연화 방지법 .....	164
2. 동결건조채소류 조직감 개선 .....	172
제4장 색소와 풍미 안정성에 따른 고품질 채소류의 가공 기술	
개발 .....	177
제1절 서설 .....	179
제2절 채소류(시금치, 당근)의 색소 안정성 증진 연구 .....	180
1. 시료의 구입 및 처리 .....	180
2. 채소류의 색소 성분 추출 및 분석 .....	180
3. 가공공정 및 저장조건 별 채소류 색소성분의 변화 .....	187
4. 채소류의 색소 안정성 증진을 위한 시료제조와 반응 조건 및 영향 .....	204
제3절 채소류(시금치, 당근)의 풍미 안정성 증진 연구 .....	237
1. 시료의 구입 및 처리 .....	237
2. 채소류의 풍미 성분 추출 및 분석 .....	237
3. 가공 공정 및 저장 조건별 채소류 풍미 성분의 변화 .....	246
4. 채소류의 풍미 안정성 증진을 위한 시료의 제조 .....	266
제5장 지질 산화 억제에 의한 고품질 채소류의 가공 기술	
개발 .....	285
제1절 서설 .....	287
제2절 시금치 지질 분석 및 지질 산화 .....	288
1. 시금치 지질의 추출 및 분리 .....	288
2. 지질의 분석 .....	288

제3절 시금치 전처리 과정에 따른 지질 변화 .....	303
1. 수분 함량과 건조 수율 .....	303
2. 지질의 조성 .....	303
3. 지방산 조성 .....	307
제4절 저장에 따른 시금치 분말의 지질 변화 .....	314
1. 시료의 준비 및 저장 조건 .....	314
2. 시금치 지질의 분석 .....	314
3. 지질의 조성 .....	314
4. 지질의 지방산 조성 .....	318
제5절 시금치 분말을 첨가한 밀가루 반죽을 튀길 때 기름의 산화 및 튀김제품의 저장성 .....	326
1. 시료의 준비, 튀김 및 저장 조건 .....	326
2. 튀김 중 튀김유의 화학적 변화 .....	326
3. 튀김유의 가열 시간에 따른 튀김제품의 유지산화 .....	337
4. 저장 중 튀김시료의 유지산화안정성 .....	340
제6절 당근 분말을 첨가한 밀가루 반죽을 튀길 때 기름의 산화 및 튀김 제품의 저장성 .....	348
1. 시료의 준비, 튀김 및 저장 조건 .....	348
2. 튀김 중 튀김유의 산화 .....	348
3. 튀김유의 가열정도에 따른 튀김제품의 산화 .....	348
4. 튀김제품의 저장 중 유지산화안정성 .....	358

## 제1장 서론

여 백

## 제1장 서론

우리나라의 농산물 중에서 채소류의 비중은 점점 높아지고 있다. 채소류의 수요는 국민 소득수준의 향상으로 식생활이 고급화 내지 다양화됨에 따라 늘어나는 추세이며 이에 맞추어 온실 등을 이용한促成재배, 抑制재배의 개발로 공급도 증가하고 있다. 그러나 채소류는 생산자로 부터 소비자에게 도달될 때까지는 보통 2-3배의 값이 오르는데 이는 채소류의 저장이 어렵고 저장을 할 수 있더라도 저장능력에 한계가 있어서 집중 출하의 현상을 방지하기 어렵고 유통저장 중 쉽게 물리적 손상을 입기 때문이다. 채소류는 수확 후에도 증산작용과 호흡작용을 왕성하게 하므로 쉽게 품질이 저하되며 자체 내에 있는 효소(enzyme)의 작용으로 영양소와 색소 및 향미성분의 파괴를 가져와 소비자의 구매력을 떨어뜨린다. 채소류는 수분함량이 많고, 연한 섬유질과 Pectin질을 함유하여 부드러운 감촉을 가지며, 整腸작용 등의 體機能調節에 필요한 식품이다. 신선한 채소는 Ca, K, Mg, Fe 등의 무기질을 비롯하여 vitamin A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C 등의 비타민류가 많아서 다른 식품의 영양적 缺乏을 補充한다. 우리의 주식인 곡류, 육류 및 어류의 대부분은 산성식품으로서 이들을 과다하게 섭취하면 산중독증(acidosis)을 일으켜 여러가지 질병을 유발하는 원인이 된다. 반면, 대부분의 채소는 알칼리성 원소를 함유하고 있어 혈액의 산성화를 방지하는 구실을 한다. 또한 사계절을 통하여 다양한 채소류가 流通되며, chlorophyll, carotenoid, flavonoid, anthocyan 등의 색소가 풍부하고 특유한 풍미성분(flavor compound)을 가지는 채소류가 많아 향신료로도 쓰인다. 생산자로부터 소비자에 이르는 유통과정 동안에 품질의 변화와 영양소의 파괴가 일어나는데 주로 과채류에 존재하는 효소의 작용 때문이며 따라서 신선한 채로 소비자에게 공급하는 데에는 한계가 있다. 따라서 저온으로 냉장하여 신선한 형태로 유통시키거나 냉동상태로 -20°C에서 장기

간 저장하거나 또는 천일건조 또는 냉동건조하여 유통되고 있다. 우리나라에서는 대부분 상온에서 유통시키는 경우가 많고 최근들어 슈퍼마켓에서는 10°C 이하의 저온에서 유통시키고 있다. 또한 햇볕에 말리어 건조채소로 저장한다. 채소류나 과일류를 건조하거나 냉동하거나 통조림하는 경우에는 블렌칭(blanching)이라는 열처리 공정이 선행되는데 이는 채소류나 과일류에 존재하는 효소를 불활성화시켜 품질의 변화를 방지하는 데 목적이 있다. 따라서 블렌칭은 효소가 불활성화될 때까지 충분히 가열해야 하는 데 현재는 peroxidase를 기준으로 하여 이 효소가 완전히 불활성화될 때까지 가열하고 있다. 그러나 이 방법은 블렌칭의 정도를 판정하는 데 여러가지 문제를 야기시키고 있다. 즉 peroxidase는 과채류의 품질 변화에 직접 관여하지 않을 것으로 추정하고 있다. 또한 이 효소는 식물체에 존재하는 효소 중에서 가장 내열성이 강한 것으로 알려져 이를 기준으로 갈 때 과다하게 열처리가 되어 채소류의 조직이 물러지고 기타 부작용이 큰 것으로 추측하고 있다. 따라서 블렌칭 공정에 기준효소로 사용되는 효소를 별도로 선정하는 것은 고품질 과채류의 저장에 매우 의미있는 일이라 생각된다. 채소류의 지질은 주로 인지질(phospholipid)과 당지질(galactolipid)과 같은 극성지질(polar lipid)로 불포화도가 높아 가공(processing)과 저장(storage) 중에 분해 및 산화가 일어나기 쉽다. 지질의 산화는 제품의 풍미성(flavor quality)저하와 영양성(nutritional quality)파괴를 일으키며 이로 인하여 소비자의 구매력을 떨어뜨리고 아울러 경제적 손실(economic losses)을 가져온다. 그러므로 가공과 저장 중에 일어나는 지질산화 및 색소, 풍미성분의 분해연구와 산화억제 기술로 고품질(high quality)의 채소류를 개발하는 것이 필요하다. 소득증대, 생활의 간편화 추구 등으로 점점 그 수요가 증대되고 있는 각종 가공식품 중 편의성, 저장성, 메뉴 다양성 등의 면에서 타 가공식품에 비해 우수하여 앞으로의 발전가능성이 높은 분야가 데토르트, 동결건조, 냉동식품



등의 즉석편의식품 분야이다. 이러한 제품의 제조에 있어서 식감, 외관 등의 관능적 요소에 중대한 영향을 미치는 재료가 각종 채소원료이다. 채소류는 열에 약한 펙틴질의 다량 함유라는 조직 구조상의 특성으로 인해 가열, 동결, 건조 등의 가공시 조직 손상이 급격해지는 단점이 있어 중요도, 필요도에 비해 다양하고 폭넓게 활용되지 못하고 있는 실정이다. 더우기 엽록소(chlorophyll)을 다량 함유하고 있는 녹색채소류는 고온, 고압 가열살균 시 chlorophyll이 갈색의 pheophytin으로 전환되어 레토르트 제품에서는 전혀 소재로 이용되지 못하고 있다. 따라서 값싼 외국산 농산물과 가공식품의 수입에 대응하고, 고품질의 채소류 가공식품들을 개발하기 위해서는 상기의 문제점을 효과적으로 해결할 수 있는 기술의 개발이 무엇보다 선행되어야 한다는 사실을 본 연구의 목적으로 하고있다.

여 백

## 제2장 호소 불활성화에 의한 고품질 채소류의 가공기술 개발

# 여 백

## 제2장 효소 불활성화에 의한 고품질 채소류의 가공기술 개발

### 제1절 서설

채소류는 비타민류 및 미네랄 영양소가 풍부하고 섬유소가 다량 함유되어 건강에 필수적인 식품으로 알려져 있다. 그러나 채소류의 잎에는 인체 건강에 중요한 풍부한 인지질 (레스틴) 및 필수지방산이 다량 함유되어 있는 것은 간과되어 왔다. 채소류에 함유된 인지질, 당지질 및 필수지방산은 표와 같으며 시금치의 경우 전체 건물 중의 약 8%가 지용성 물질이며 이중 89% 이상이 인지질 및 당지질이어서 함량이 매우 높은 것을 알 수 있다. 이 중에서 기능성 불포화지방산(리놀레인산 등)은 80%가 넘고 있다. 이와 같이 건강에 유효한 기능성 성분이 다량 함유되어 있으나 건강에 유효한 이를 잘못 가공 처리 하거나 저장방법이 적절하지 못할 때에는 파괴되어 손실되거나 산화되어 ketone, aldehyde, alcohol 또는 trimethylamine등이 생성되며 오히려 불쾌한 냄새의 원인이 되거나 인체에 해로운 산화물질이 생성되기도 한다. 따라서 채소류의 가공공정을 개선하여 채소류가 함유하고 있는 영양소와 기능성 물질을 최대한으로 이용할 수 있는 방법을 개발하고 고품질의 채소류를 생산 및 유통시킴으로써 국민 건강 증진, 채소류 가격의 안정화 등으로 국제적 경쟁력을 높이고자 한다.

한편, 채소류에 가장 다량으로 함유된 인지질 및 당지질 다가필수 불포화 지방산의 손실을 최소화하고 이들의 산화 방지를 목적으로 블렌칭을 하고 있으나 공정의 최적 조건을 설정하기 위하여는 기준이 되는 효소 (indicator

enzyme)의 선정이 중요하다. 지금까지는 peroxidase, catalase등이 이용되었으나 이들은 채소류의 중요 성분인 지질과는 무관한 효소이며 내열성이 너무 강하여 기준효소를 사용하여 블렌칭하는 경우 과도한 열처리를 하게 되어 오히려 채소류의 품질이 저하될 우려가 있다. 따라서 본 연구에서는 인지질 및 당지질 분해효소, Lipid Acyl Hydrolase (LAHase)의 생화학적 특성 및 작용 메커니즘을 연구하여 기준 효소로서의 적합성을 검토하며 새로운 indicator enzyme으로 선정하고자 한다. 또한 인지질의 분해 효소 중의 하나인 phospholipase C 및 phospholipase D는 인지질을 분해하여 trimethyl- amine 을 생성하는데 이들은 채소류에 어류의 비린내를 유발하게 된다. 따라서 이들 효소는 채소류의 품질 저하에 큰 영향을 미치므로 새로운 indicator enzyme으로 고려해야 할 것으로 판단된다.

## 제2절 야채류 품질저하요인 규명

### 1. 시료의 구입 및 처리

이 실험에서는 시료로서 시금치를 이용하였다. 시금치는 (주)홍농종묘에서 구입, 냉동건조하여 사용하였다. 시금치 1.5 ton을 세척한 후에 8시간 동안 동결시킨 후 (초기온도 :  $-10^{\circ}\text{C}$ , 말기온도 :  $-28^{\circ}\text{C}$ ) 16시간 동안 냉동건조하였다. 냉동건조된 시금치는 grinding하여 사용하였다.

### 2. 인지질, 당지질 및 중성 지질의 정량방법

시금치에는 인지질(phospholipids), 당지질(glycolipids) 및 중성지질(neutral lipids)이 다량 함유되어 있고 이들을 분해하는 효소를 동정하기 위해서는 이들의 정량방법을 확립해야 한다. 시료 5g에 chloroform과 methanol (2:1)의 혼합액 100mL를 넣어 지질을 추출한 후 vacuum evaporator로 농축을 하여 Thin layer chromatography (TLC) 방법으로 지질 분석을 하였다. Keisegel 60 (20x20cm, Merck) plate를 120에서 1시간 동안 방치하여 수분을 제거한 후 분석시료 10 $\mu\text{L}$ 를 spotting하여 적절한 전개용매에서 전개시켰다. 인지질과 당지질 용 전개용매로는 chloroform : methanol :  $\text{H}_2\text{O}$  가 65 : 25 : 4 인 것을 사용하였고 중성지질 용 전개용매로는 hexane : diethyl ether : glacial acetic acid 가 80 : 20 : 2 인 것을 사용하였다. 발색 시약으로 50%(v/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 을 사용하였고 120에서 20분간 발색시켰다. 인지질의 선택적인 발색을 위하여 molybdenum blue reagent를 사용하였다.

### 3. 인지질, 당지질 분해효소의 정량

#### 가. Phospholipase C (PLC)

Phospholipase C는 시금치에 다량 존재하고 phosphatidyl choline 의 glycerol과 phosphoryl choline의 ester 결합을 끊어 diglyceride와 phosphocholine을 생성한다. 또한, 생성된 diglyceride는 이 효소에 의해 galactose 등과 결합하여 galactolipid와 같은 당지질을 생성하기도 한다.

PLC의 역가를 측정하기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. pH 9.0 universal buffer 140 $\mu$ L와 50mM *p*-nitrophenyl phosphocholine (PNPC, Sigma) 60 $\mu$ L 가 들어있는 기질용액에 100 $\mu$ L의 효소액을 첨가한 후 37에서 30분간 반응시켰다. 반응이 끝나면 800 $\mu$ L의 ethanol과 200 $\mu$ L의 2M Tris 용액을 넣고 400nm에서 흡광도를 측정하여 그 역가를 계산하였다. 효소역가 1 unit는 1분 동안 PNPC로부터 1 $\mu$ mol의 *p*-nitrophenol을 생성하는 효소의 양으로 하였다.

#### 나. Phospholipase D (PLD)

Phospholipase D는 phosphatidyl choline을 분해하여 phosphatidic acid와 choline을 생성하게 되는데 이 때 생긴 choline은 비린내 성분인 trimethylamine (TMA)로 전환될 확률이 높다.

PLD의 역가를 측정하기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. 기질용액 (soya lecithin emulsion 100 $\mu$ L + 100mM pH 6.0 sodium citrate buffer 100 $\mu$ L + 100mM CaCl<sub>2</sub> 용액 50 $\mu$ L + 7.5% (w/v) Triton X-100 용액 150 $\mu$ L) 100 $\mu$ L에 효소액 25 $\mu$ L를 첨가하여 37에서 30분간 반응시킨 후 1M pH 8.0 Tris buffer (50mM EDTA 함유) 50 $\mu$ L를 넣고 끓는 물에서 5분간 방치하여 반응을 중지시켰다. 생성된 choline의 양을 측정하기 위하여 발색시약 (40units choline oxidase + 40units peroxidase + 20mg 4-aminoantipyrine + 10mg phenol + 200mg Triton X-100 in pH8.0 10mM Tris buffer) 1mL를 반응액에 첨가하여 37에서 20분동안 발색시킨 후 500nm에서 흡광도를 측정하여 역가를 측정하였다. 효소역가 1 unit는 1분 동안 phosphatidyl choline으로부터 1 $\mu$ mol의 choline



을 생성하는 효소의 양으로 하였다.

#### 4. 시금치에서 phospholipase C와 phospholipase D의 분리 및 정제

냉동건조된 시금치 500g에 10L의 50mM pH7.0 Tris buffer를 첨가하여 4℃에서 천천히 저어주면서 효소를 용출시켰다. 원심분리 (10,000rpm, 10min)를 하여 그 상등액을 모은 후 15 - 60% 까지 ammonium sulfate fractionation을 하여 조효소액을 만들었다.

##### 가. Gel permeation chromatography (Fig. 1-1)

Superose 6 (Pharmacia, co.) 에 조효소액 200 $\mu$ L를 loading하고 0.5mL/min의 유속으로 흘려주어 정제하였다. 그러나, PLC와 PLD는 서로 분리가 되지 않았다.

##### 나. Anion exchange chromatography (Fig. 1-2)

Superose 6 column을 통과한 조효소액을 음이온교환 수지인 Q-Sepharose (Sigma, co.) column (1.5 x 10cm)를 이용하여 2차 정제를 하였다. Eluent로는 pH7.5 20mM Tris buffer 를 이용하였고 0 - 50% 1M NaCl gradient를 걸어주었다. 유속은 2mL/min, loading 양은 500 $\mu$ L로 하였다. 그러나, 음이온교환 수지로도 PLC와 PLD는 분리되지 않고 동일한 peak에서 용출되었다.

##### 다. Cation exchange chromatography (Fig. 1-3)

양이온교환수지인 S-Sepharose (Sigma, co.) column (1.5 x 10cm)을 이용하여 PLC와 PLD의 분리를 시도하였다. pH5.0 20mM acetate buffer를 eluent로 하였고 0.5M NaCl gradient를 이용하였다. 유속은 2mL/min, loading 양은 800 $\mu$ L로 하였다. 그 결과 PLC와 PLD가 완전히 분리되는 것을 확인할 수 있었

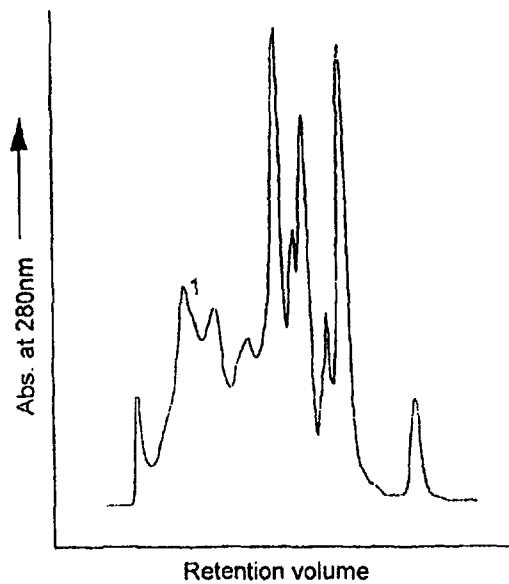


Fig. 1-1. Superose 6 column chromatography using FPLC. Applied enzyme solution was fractionated by ammonium sulfate from 15% to 60%. pH7.5 20mM Tris buffer was used for eluent, and flow rate was 0.5mL/min. PLC and PLD were active at peak #1.

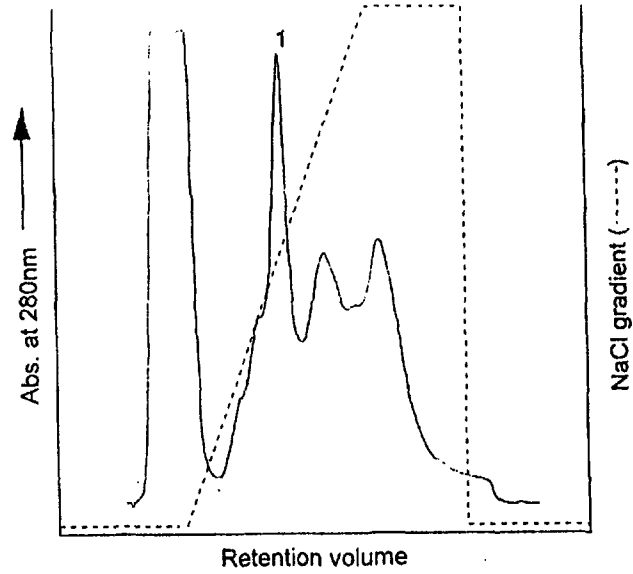


Fig. 1-2. Q-Sepharose column chromatography using FPLC. Fractions of peak #1 in Fig. 1-1 were applied. pH7.5 20mM Tris buffer was used for eluent and 1M NaCl gradient was applied. Flow rate was 2.0mL /min. PLC and PLD were active at peak #1.

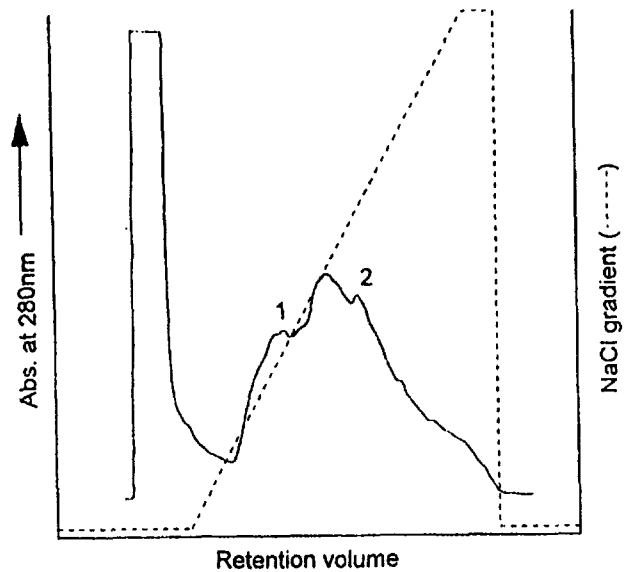


Fig. 1-3. S-Sepharose column chromatography using FPLC. Fractions of peak #1 in Fig. 1-2 were applied. pH5.0 20mM acetate buffer was used for eluent and 0.5M NaCl gradient was applied. Flow rate was 2mL/min. PLC and PLD were active at peak #1 and #2, respectively.

다. 각각의 peak들을 phosphatidyl choline과 반응시킨 후 TLC로 분석한 결과 PLC는 diglyceride를 (Fig. 1-9) PLD는 phosphatidic acid를 (Fig. 1-10) 생성함을 확인할 수 있었다.

#### 5. Phosphatidyl inositol specific phospholipase C 정제

##### 가. DEAE-52 column (pH 7.5)

조효소액을 ÄCTA FPLC system (pharmacia)에 20mM Tris-HCl buffer (pH 7.5)로 평형된 DEAE-52 column (3.0 x 15 cm)을 장착한 anion exchange chromatography법에 적용시켰다. 7mL/min의 유속으로 buffer를 흘려주었으며 gradient는 1M NaCl이 가해진 동일 buffer를 이용하여 0M부터 1M까지 linear하게 걸어 주었다. 280nm에서 UV detector로 단백질양을 측정하고 그 curve의 peak에 따라 fraction을 나누어 받아 PI와 PC에 효소 역가가 있는 부분을 각각 나누어 모아 YM-10 membrane (amicon co.)을 이용하여 질소gas를 이용한 ultrafiltration으로 농축하여, 4°C에서 동일 buffer로 투석하였다 (Fig. 1-4).

##### 나. Q sepharose column (pH 7.5)

PI에 효소 역가를 가진 농축된 DEAE-52 fraction은 20mM Tris-HCl buffer (pH 7.5)로 평형된 Q-sepharose column (1.5 x 12 cm)을 이용한 anion exchange chromatography법에 적용시켰다. 1mL/min의 유속으로 buffer를 흘려주었으며 gradient는 1M NaCl이 가해진 동일 buffer를 이용하여 linear하게 걸어 주었다. peak에 따라 fraction을 나누어 받아 PI에 효소 역가가 있는 부분을 모아 ultrafiltration으로 농축하여 4°C에서 50mM Tris-HCl buffer (pH 8.5)로 투석하였다 (Fig. 1-5).

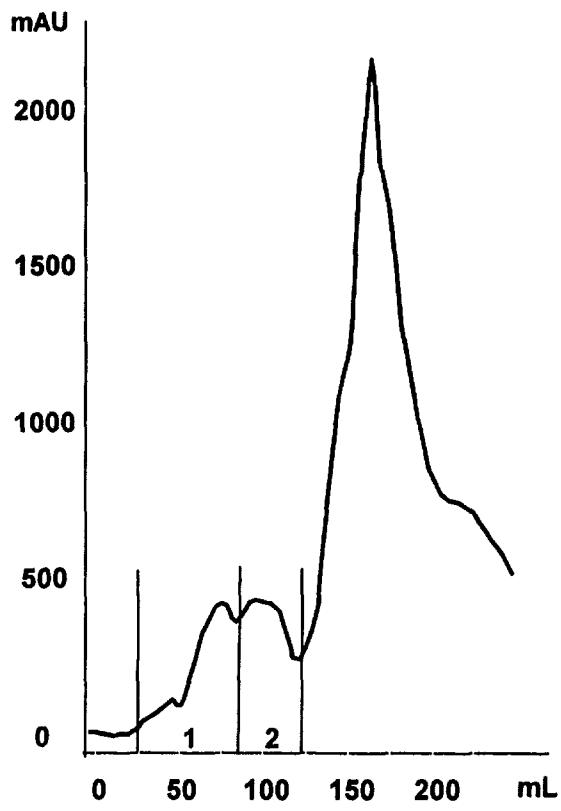


Fig. 1-4. Chromatogram of DEAE 52 column(pH7.5)

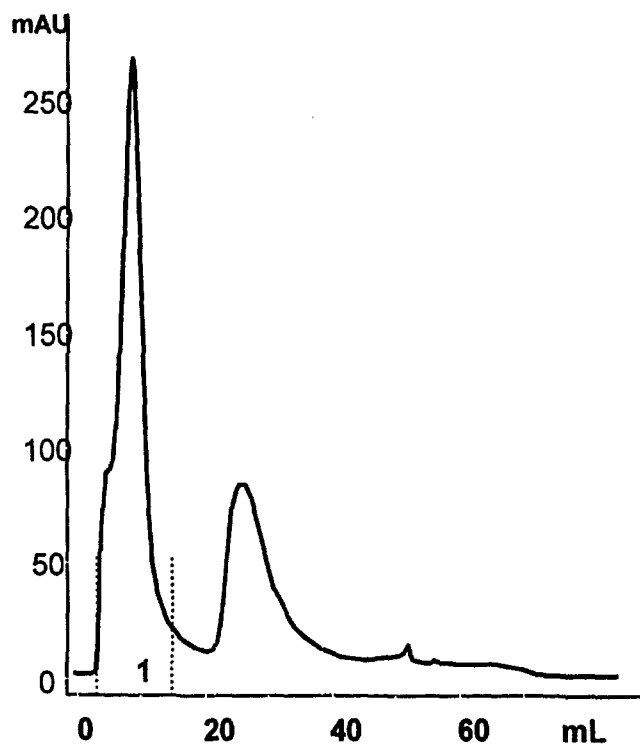


Fig. 1-5. Chromatogram of Q-sepharose column(pH7.5)

다. DEAE 8HR column (pH 8.5)

농축된 PI에 효소 역가를 가진 Q-sephrose fraction을 HPLC system (waters 600E, millipore)에 50mM Tris-HCl buffer (pH 8.5)로 평형된 protein-pak DEAE 8HR column (millipore)을 장착한 anion exchange chromatography법에 적용시켰다. 1mL/min의 유속으로 buffer를 흘려주었으며 gradient는 1M NaCl이 가해진 동일 buffer를 이용하여 linear하게 걸어 주었다. peak에 따라 fraction을 나누어 받아 PI에 효소 역가가 있는 부분을 모아 ultrafiltration으로 농축하여 4℃에서 20mM Tris-HCl buffer (pH 7.5)로 투석하였다 (Fig. 1-6).

라. Superose 12 column

농축된 PI에 효소 역가를 가진 DEAE 8HR fraction을 FPLC system에 20mM Tris-HCl buffer (pH7.5)로 평형된 Superose 12 column (pharmacia)을 장착한 gel permeation chromatography법에 적용시켰다. 0.2mL/min의 유속으로 buffer를 흘려주었으며 peak에 따라 fraction을 나누어 받아 PI에 효소 역가가 있는 부분을 모아 ultrafiltration으로 농축하여 4℃에서 20mM Tris-HCl buffer (pH 7.5)로 투석하였다 (Fig. 1-7).

SDS-PAGE 결과 23kD 정도에서 PI-PLC의 밴드를 얻어낼 수 있었다 (Fig. 1-8).



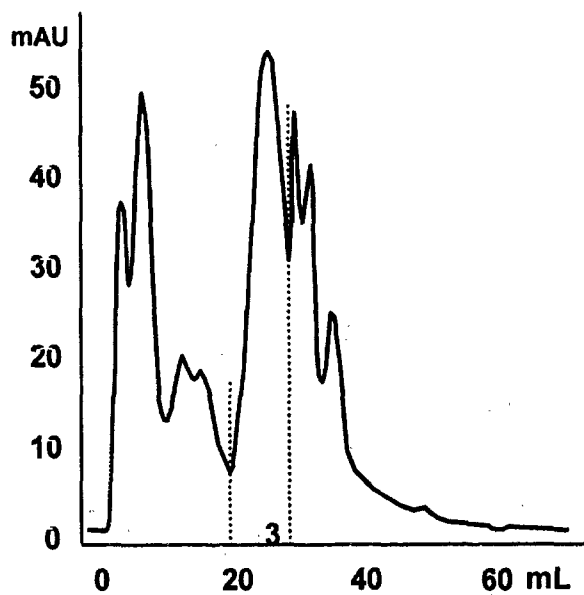


Fig. 1-6. Chromatogram of DEAE 8HR column(pH8.5)

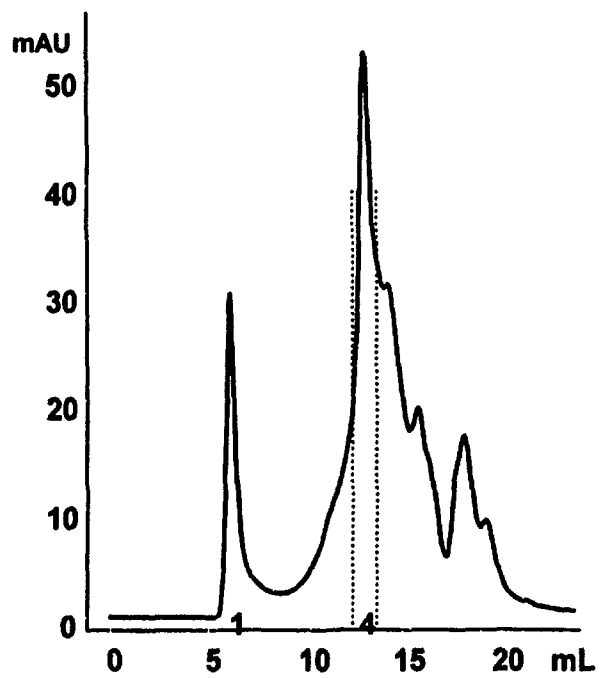


Fig. 1-7. Chromatogram of superose12 column(pH7.5)

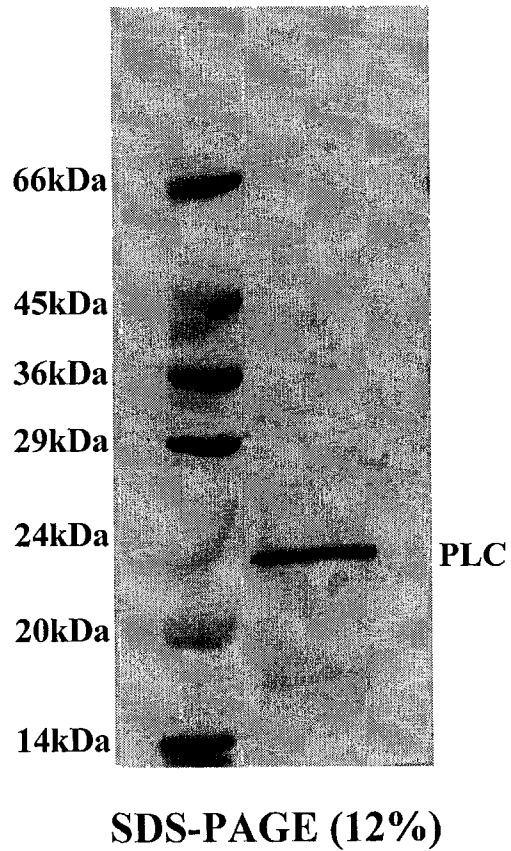


Fig. 1-8. SDS-PAGE of PI-PLC after superose12 column(pH7.5)

### 제3절 야채류 품질관련 효소의 생화학적 특성

#### 1. LAHase의 작용에 의한 품질저하

##### 가. phospholipase C에 의한 작용

LAHase의 작용에 의한 phospholipid의 분해산물을 알아보기 위하여 동결 건조 시금치로부터 추출한 phospholipase C를 여러가지 phospholipid 기질에 반응시킨 후 TLC를 이용하여 분석을 하였다. 100mM pH 7.0 Tris buffer 10 $\mu$ l, 100mM CaCl<sub>2</sub> solution 5 $\mu$ l, 7.5% Triton X-100 solution 15 $\mu$ l에 soy lecithin, phosphatidyl choline, phosphatidyl inositol emulsion을 각각 10 $\mu$ l 씩 첨가한 후 시금치에서 분리한 phospholipase C 10 $\mu$ l를 섞어 37°C water bath에서 6시간 반응시켰다. 반응 후 200 $\mu$ l chloroform+methane (2:1, v/v) 용액으로 지질을 추출하여, thin-layer chromatography를 통해 diacyl glyceride가 생성됨을 확인했다 (Fig. 1-9). 전개용매로는 hexane : diethyl ether : glacial acetic acid 가 80 : 20 : 2 인 것을 사용하였고 발색시약으로는 50%(v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 사용하여 110°C에서 20분간 발색시켰다. 이 실험을 통해 시금치내에 존재하는 phospholipase C, phosphatidyl inositol specific phospholipase C 등의 효소에 의해 유용산물인 인지질이 분해됨을 확인할 수 있었고 분해산물인 phosphorylcholine, phosphorylinositol 등은 또 다른 2차 반응으로 전개되어 시금치 품질에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다.

##### 나. phospholipase D에 의한 작용

100mM pH 7.0 Tris buffer 10 $\mu$ l, 100mM CaCl<sub>2</sub> solution 5 $\mu$ l, 7.5% Triton X-100 solution 15 $\mu$ l에 crude lecithin ( phosphatidyl choline 20-23%, phosphatidyl ethanolamine 21-24%, phosphatidyl inositol 18-22% 함유 )을

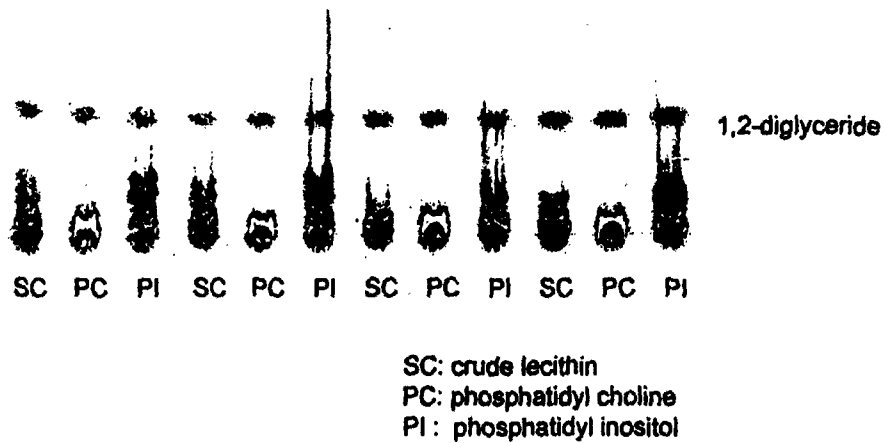


Fig. 1-9. Thin layer chromatogram of phospholipids hydrolyzates by phospholipase C. Solvent system: hexane:ethyl ether:glacial acetic acid = 80:20:2 (v/v/v).

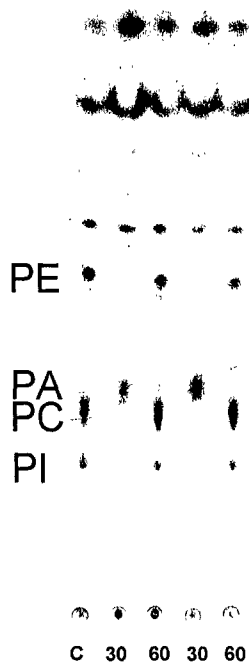
10 $\mu$ l 첨가 시킨 후 시금치에서 추출한 phospholipase D 10 $\mu$ l를 섞어 30 $^{\circ}$ C와 60 $^{\circ}$ C에서 각각 6시간동안 반응 시켰다. 반응 후 200 $\mu$ l chloroform+mthane (2:1, v/v) 용액으로 지질을 추출하여, thin-layer chromatography를 통해 phospholipids가 분해되어 phosphatic acid가 생성됨을 확인 했다 (Fig. 1-10). 전개용매로는 chloroform : methanol : water 가 65 : 25 : 4인 것을 사용하였고 발색시약으로는 50%(v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 사용하여 110 $^{\circ}$ C에서 20분간 발색시켰다.

이 실험을 통해 시금치에 존재하는 phospholipase D에 의해 인지질인 phosphatidyl choline, phosphatidyl ethanolamine, phosphatidyl inositol 등이 30 $^{\circ}$ C에서는 phosphatic acid로 분해되지만 60 $^{\circ}$ C에서는 분해되지 않음을 알 수 있었다. 즉 phospholipase D는 60 $^{\circ}$ C에서 활성이 없어짐을 알 수 있었다.

#### 다. phospholipase A의 작용

100mM pH 7.0 Tris buffer 10 $\mu$ l, 100mM CaCl<sub>2</sub> solution 5 $\mu$ l, 7.5% Triton X-100 solution 15 $\mu$ l에 crude lecithin ( phosphatidyl choline 20-23%, phosphatidyl ethanolamine 21-24%, phosphatidyl inositol 18-22% 함유 )을 10 $\mu$ l 첨가 시킨 후 시금치에서 추출한 조효소액 10 $\mu$ l를 섞어 37 $^{\circ}$ C water bath에서 각각 3시간, 6시간 반응시켰다. 반응 후 200 $\mu$ l chloroform+mthane (2:1, v/v) 용액으로 지질을 추출하여, thin-layer chromatography를 통해 lysolecithin이 생성됨을 확인했다 (Fig. 1-11). 전개용매로는 chloroform : methanol : water 가 65 : 25 : 4인 것을 사용하였고 발색시약으로는 50%(v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 사용하여 110 $^{\circ}$ C에서 20분간 발색시켰다.

이 실험결과 시금치내에 phospholipase A가 존재한다고 생각되며, 효소에 의해 인지질이 분해되어 유리지방산과 lysolecithin이 생성됨을 알 수 있



PE : Phosphatidyl ethanolamon  
 PA : Phosphatic acid  
 PC : Phosphatidyl choline  
 PI : Phosphatidyl inositol

Fig. 1-10. The action pattern of phospholipase D.

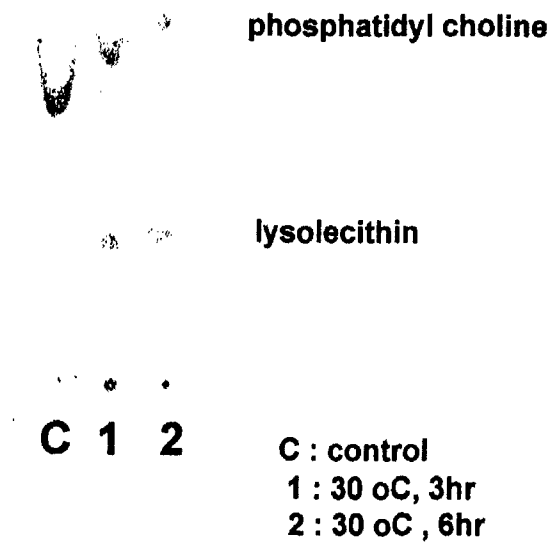


Fig. 1-11. The action pattern of phospholipase A



었다.

## 2. Phospholipase C의 생화학적 특성

### 가. Phosphatidyl inositol specific phospholipase C

#### 1) Effect of pH on the activity of PI-phospholipase C

50mM sodium acetate-acetic acid buffer (pH 4.0 ~ 5.0)와 50mM Tris-malate-NaOH buffer (pH 6.0 ~ 9.0)에서 효소작용 속도를 측정한 결과 효소반응 적정 pH는 pH 5.0이었다 (Fig. 1-12). 그러나 상대적으로 높은 pH에서도 70%이상의 높은 역가 수준을 갖고있어, 비교적 넓은 범위의 pH안정성을 보여주었다.

#### 2) Effect of temperature on the activity of PI-phospholipase C

30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80℃ 온도에서 효소반응 속도를 측정한 결과 효소반응 적정 온도는 50℃이었다 (Fig. 1-13). 그러나 60℃에 이르러서는 역가가 20% 수준으로 급격히 감소하는 상대적으로 낮은 내열성을 보였다.

#### 3) Effect of CaCl<sub>2</sub> on the activity of PI-phospholipase C

CaCl<sub>2</sub> 농도를 달리하여 Ca<sup>2+</sup> 이온이 효소의 작용에 미치는 영향을 조사한 결과 CaCl<sub>2</sub>가 존재하지 않을 때에 비하여 1mM CaCl<sub>2</sub>가 존재할 때 그 농도의 증가에 따라 급격히 역가가 증가하여 약 2배정도까지 증가하였고, 1mM이상의 농도에서는 상대적으로 매우 작은 역가 증가를 보였다 (Fig. 1-14).

### 나. Phosphatidyl choline specific phospholipase C

#### 1) Effect of pH on the activity of PC-phospholipase C

50mM sodium acetate-acetic acid buffer (pH 4.0 ~ 5.0)와 50mM Tris-

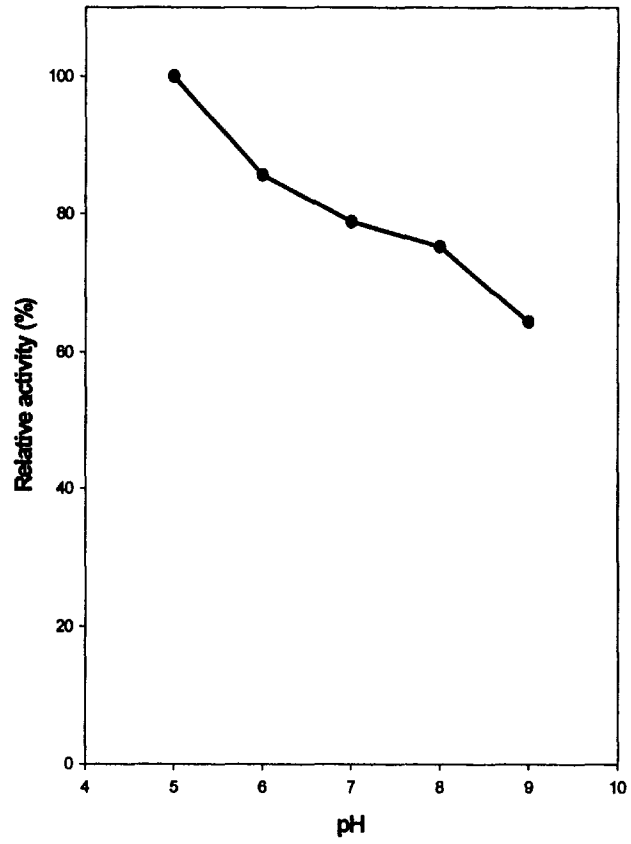


Fig. 1-12. Effect of pH on activities of PI-PLC

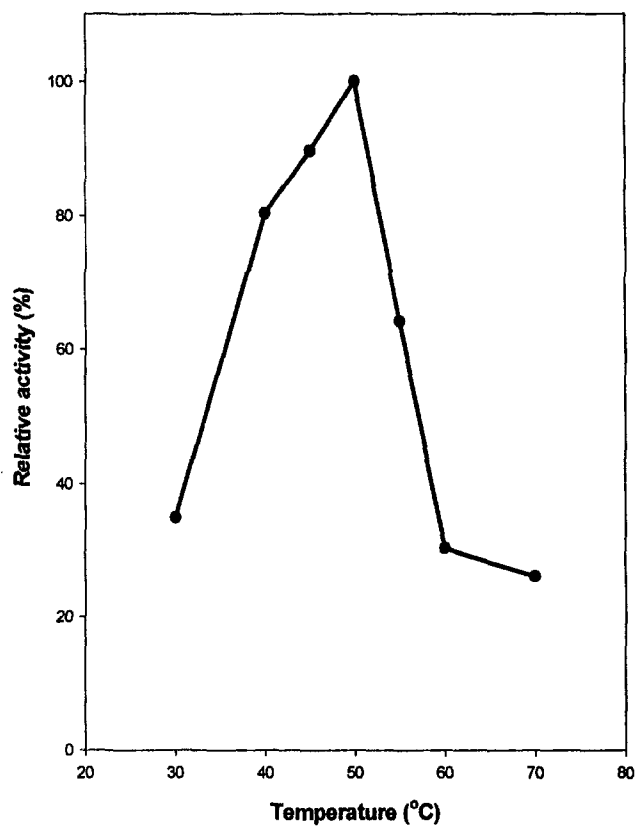


Fig. 1-13. Effect of temperature on activities of PI-PLC

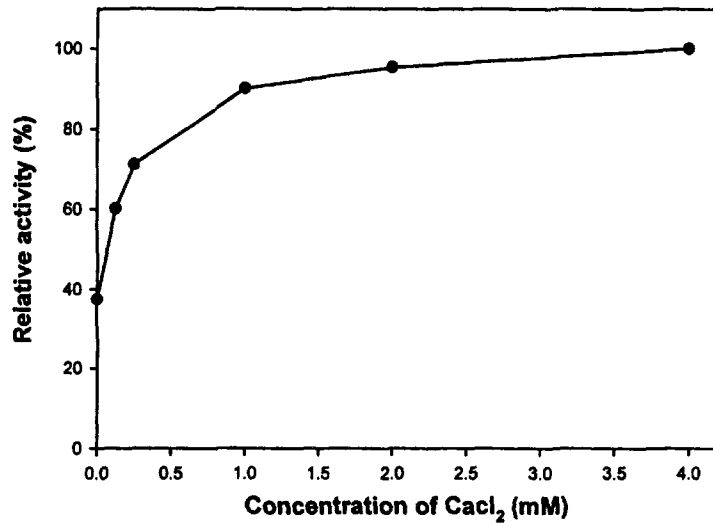


Fig. 1-14. Effect of CaCl<sub>2</sub> on activities of PI-PLC.

malate-NaOH buffer (pH 6.0 ~ 9.0)에서 효소작용 속도를 측정한 결과 효소 반응 적정pH는 pH 5.0이었다 (Fig. 1-15). pH 4.0에서는 약 85%정도의 역가로 PI-phospholipase C (약 60%)보다 낮은 pH에서의 안정성을 보였으나, 높은 pH에서는 PI-phospholipase C에 비해서 더욱 급격한 역가의 감소를 보였다.

## 2) Effect of temperature on the activity of PC-phospholipase C

30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80℃ 온도에서 효소반응 속도를 측정한 결과 효소반응 적정 온도는 60℃이었다 (Fig. 1-16). PC-phospholipase C는 넓은 범위의 온도에서 70% 이상의 역가를 나타내어 PI-phospholipase C에 비하여 상대적으로 우수한 열안정성을 보였다.

## 3) Effect of CaCl<sub>2</sub> on the activity of PC-phospholipase C

CaCl<sub>2</sub> 농도를 달리하여 Ca<sup>2+</sup> 이온이 효소의 작용에 미치는 영향을 조사한 결과 CaCl<sub>2</sub>농도가 0.5mM까지는 효소의 역가가 증가하다가, 그 이상의 농도의 CaCl<sub>2</sub>가 존재할 때는 그 농도의 증가에 따라 역가가 감소하여 CaCl<sub>2</sub>농도가 4mM일때는 40% 이하의 역가만이 남아있었다 (Fig. 1-17).

## 3. Phospholipase D의 생화학적 특성

### 가. Effect of pH on the activity of phospholipase D

PLD의 작용 최적 pH를 알아보기 위하여 여러 pH에서 역가를 조사하였다. Buffer로 universal buffer를 이용하였고 pH를 3 ~ 12 까지 변화시켜 역가를 측정하였다 (Fig. 1-18). 그 결과 pH 5 에서 높은 역가를 확인할 수 있었다.

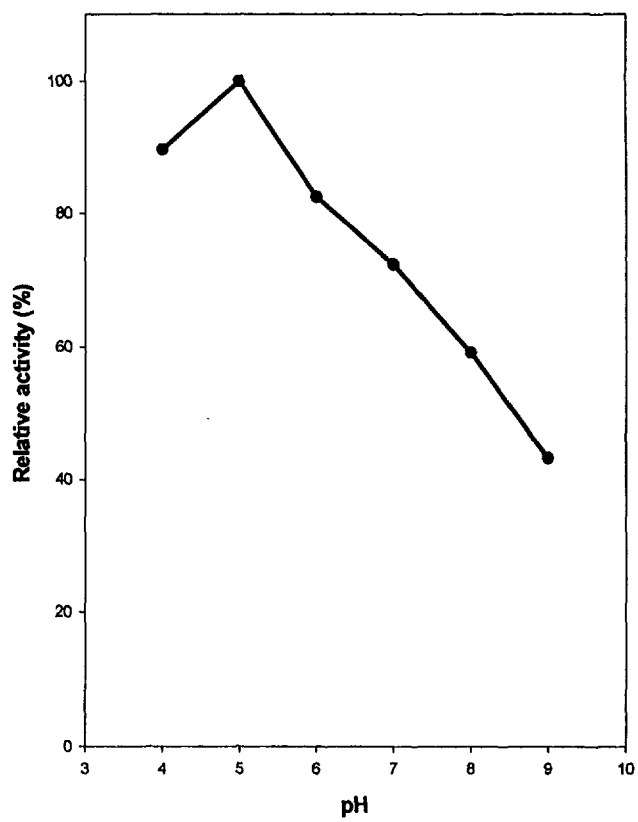


Fig. 1-15. Effect of pH on activities PC-PLC.

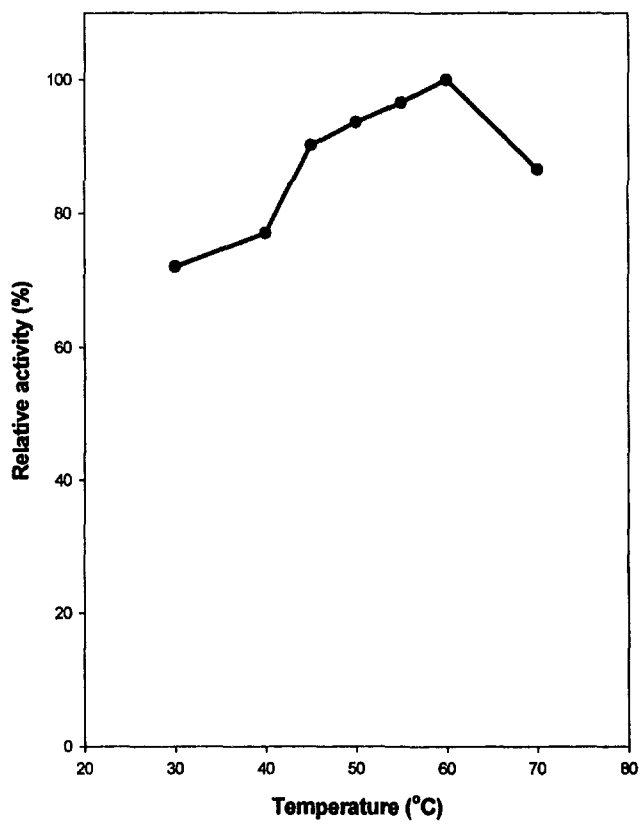


Fig. 1-16. Effect of temperature on activities PC-PLC

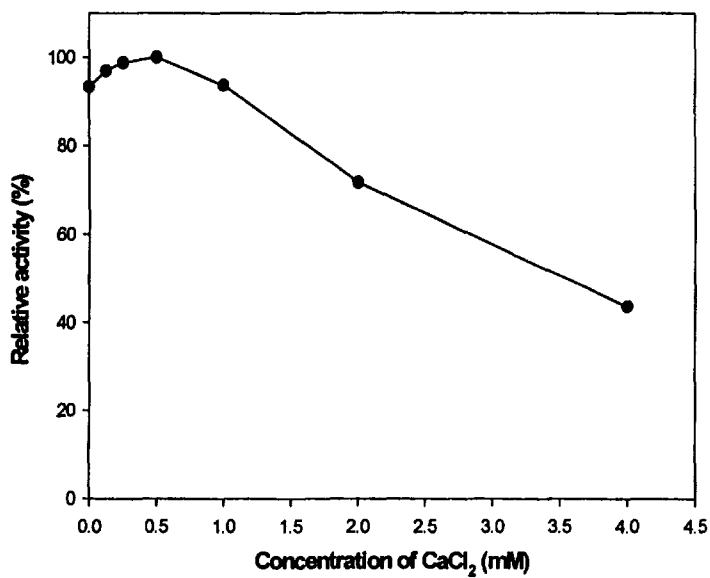


Fig. 1-17. Effect of CaCl<sub>2</sub> on the activity of PC-PLC.



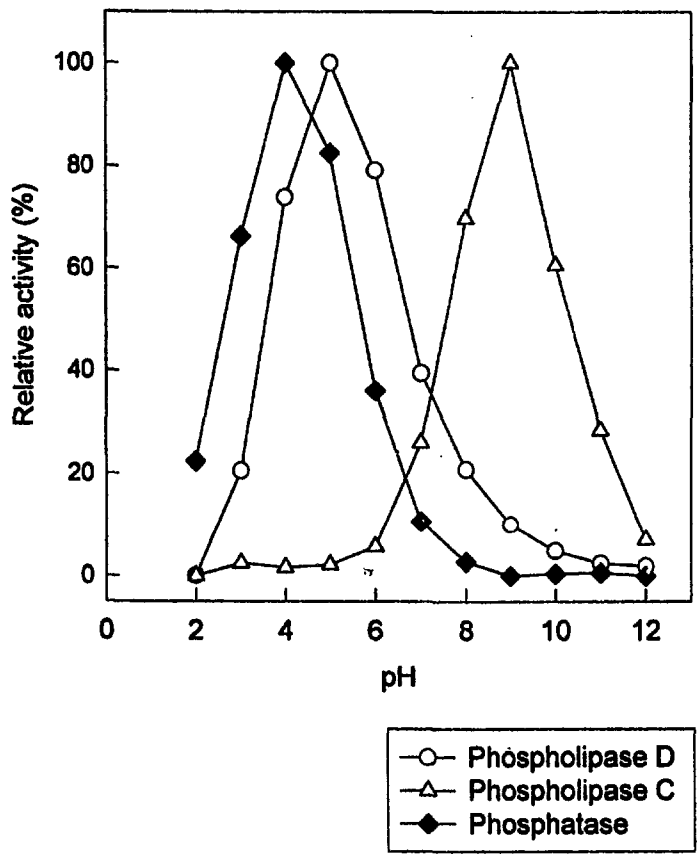


Fig. 1-18. pH activity profiles of the enzymes in spinach

#### 나. Effect of Temperature on the Activity of Phospholipase D

각각 20℃, 25℃, 30℃, 35℃, 40℃, 45℃, 50℃의 water bath에서 30분간 반응시킨 후 역가를 측정하였다. 그 결과 PLD의 최적 반응 온도는 30℃로 확인되었다 (Fig. 1-19).

#### 다. Ca<sup>2+</sup> 이온이 phospholipase D에 미치는 영향

Ca<sup>2+</sup> 이온이 열처리시 pectin esterase의 역가에 영향을 주며 채소류의 조직감에 영향을 준다는 연구가 보고되었다. 데치기 공정에서 채소류의 조직감을 유지하는 방안으로 사용되는 Ca<sup>2+</sup> 이온이 phospholipase D의 역가에 미치는 영향을 살펴보았다.

##### 1) Effect of CaCl<sub>2</sub> on the activity of phospholipase D

CaCl<sub>2</sub>의 농도를 0, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100mM로 달리 첨가하여 37℃에서 효소의 역가를 측정하였다. 10mM을 첨가했을 때를 기준으로하면, CaCl<sub>2</sub>을 첨가하지 않았을 경우에는 효소역가를 확인 할 수 없었으며, 20mM을 첨가했을 경우 2배이상의 높은 역가를 보였다. CaCl<sub>2</sub>의 증가에 따라 20mM에서 최고의 역가를 보였고, 20mM을 넘어서면서 감소함을 알 수 있었다. (Fig. 1-20)

##### 2) Effect of Temperature on the activity of phospholipase D

10mM CaCl<sub>2</sub>를 첨가했을 때와 20mM CaCl<sub>2</sub>를 첨가했을 때의 역가를 반응온도를 달리하여 측정하였다(Fig. 1-21).

10mM CaCl<sub>2</sub>를 첨가했을 경우 30℃에서 최고의 역가를 보였으며, 20mM CaCl<sub>2</sub>를 첨가했을 경우 35℃에서 최고의 역가를 보였다. 또한 20mM CaCl<sub>2</sub>를 첨가했을 경우 10mM CaCl<sub>2</sub>를 첨가했을 때에 비해 각 온도에서 2-3배 정도의 높은 역가를 보였다.

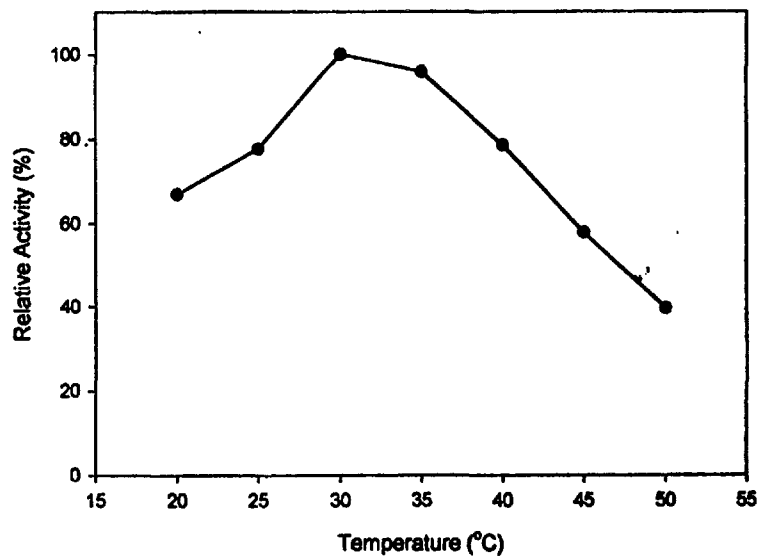


Fig. 1-19. Effect of temperature on the activity of phospholipase D

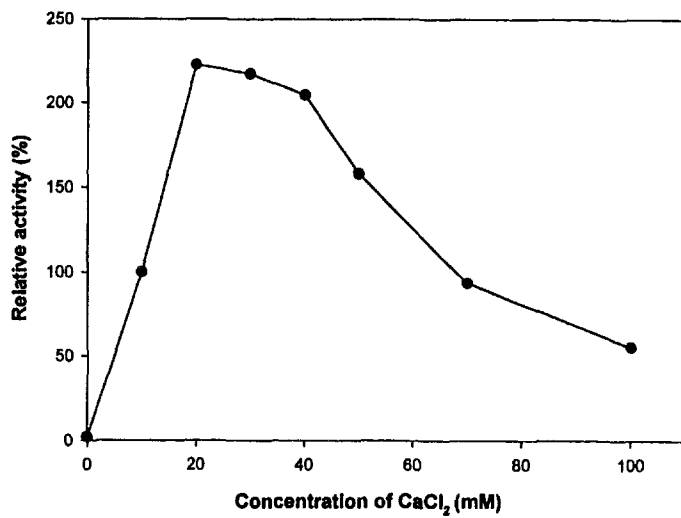


Fig. 1-20. Effect of CaCl<sub>2</sub> on the activity of phospholipase D

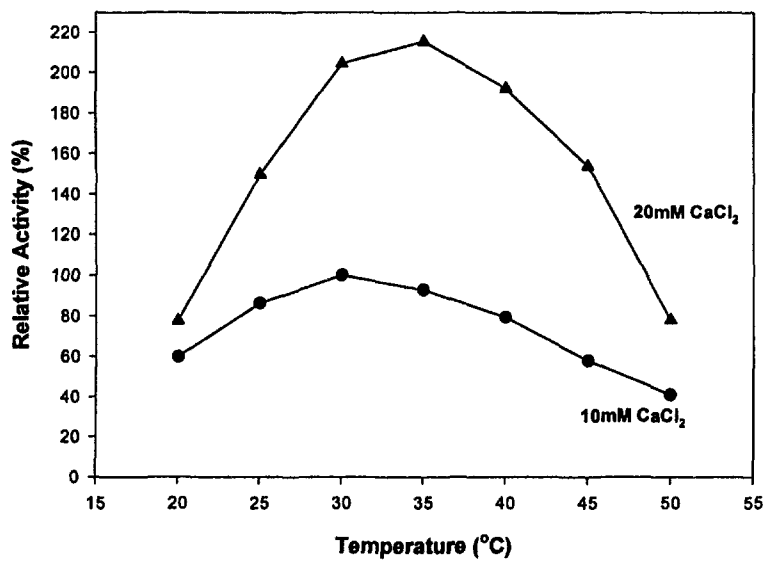


Fig. 1-21. Effect of Temperature on the activity of phospholipase D

## 제4절 야채류 가공공정별 효소의 작용

### 1. 시금치와 당근에 들어있는 LAHase의 열안성

#### 가. 실험방법

##### 1) Phospholipase A

냉동건조된 시금치에서 분리한 Enzyme을 40℃, 45℃, 50℃, 55℃에서 각각 0분, 1분, 2분, 3분, 4분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분 열처리한 sample들을 가지고 실험을 하였다.

실험 방법은 autotitrator을 사용하였는데, 기질은 lecithin 1%, Triton X-100 1% 40ml에 enzyme 1ml를 섞고 37℃에서 10분간 반응시킨 후 소모된 NaOH의 양을 시간으로 나눈 값을 가지고 activity를 측정하였다.

당근의 경우, 시료는 생당근을 사용하였고 역가 측정방법은 시금치의 경우와 동일한 방법을 사용하였다. 단, 45℃, 50℃, 55℃에서 열처리를 하였다.

##### 2) Phospholipase C

냉동건조된 시금치에서 분리한 Enzyme을 70℃, 75℃, 80℃, 85℃에서 각각 0분, 1분, 2분, 3분, 4분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분 열처리한 sample들을 가지고 실험을 하였다.

실험 방법은 pH 9.0 glycine-NaOH buffer 140 $\mu$ l, p-nitrophenyl phosphoryl choline 60 $\mu$ l와 각 시간에서 얻은 enzyme 100 $\mu$ l를 섞어 37℃ water bath에서 30분간 반응시킨 후 800 $\mu$ l의 ethanol과 200 $\mu$ l의 2M Tris buffer를 첨가하고 400nm에서 흡광도를 측정하여 activity를 계산하였다.

당근의 경우, 시료는 생당근을 사용하였고 역가 측정방법은 시금치의 경우와 동일한 방법을 사용하였다. 단, 70℃, 75℃, 80℃, 85℃에서 열처리를

하였다.

### 3) Phospholipase D

냉동건조된 시금치에서 분리한 Enzyme을 40℃, 50℃, 55℃에서 각각 0분, 1분, 2분, 3분, 4분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분 열처리한 sample들을 가지고 실험을 하였다.

실험 방법은 PC emulsion 100 $\mu$ l, pH6.0 sodium citrate buffer(100mM) 100 $\mu$ l CaCl<sub>2</sub> sol'n(100mM) 50 $\mu$ l, Triton X-100 150 $\mu$ l로 만들어 100 $\mu$ l를 취해 ependorff tube에 넣고 각 시간에서 얻은 enzyme 25 $\mu$ l를 섞어 37℃ water bath에서 30분간 반응시킨다. 반응이 끝남과 동시에 EDTA(50mM) in pH8.0 Tris buffer(1M) 50 $\mu$ l를 가하고 끓는 물에서 5분간 방치 한다. cooling후 발색 기질(20mg of aminoantipyrine, 10mg of phenol, 200mg of Triton X-100) 0.5ml과 enzyme(40 units of choline oxidase, 40 units of peroxidase를 pH 8.0에서 10mM Tris buffer(20mL)에 녹인다.) 0.5ml을 넣고 37℃에서 20분간 반응시킨 후 500nm에서 Abs측정하였다.

당근의 경우, 시료는 생당근을 사용하였고 역가 측정방법은 시금치의 경우와 동일한 방법을 사용하였다. 단, 50℃, 55℃, 60℃, 65℃에서 열처리를 하였다.

### 4) Phosphatase

냉동건조된 시금치에서 분리한 Enzyme을 45℃, 50℃, 55℃, 60℃에서 각각 0분, 1분, 2분, 3분, 4분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분 열처리한 sample들을 가지고 실험을 하였다.

실험 방법은 pH 4.0 sodium citrate buffer(0.1M) 140 $\mu$ l, p-nitrophenyl phosphate 60 $\mu$ l와 각 시간에서 얻은 enzyme 100 $\mu$ l를 섞어 37℃ water bath에

서 30분간 반응시킨 후 800 $\mu$ l의 ethanol과 200 $\mu$ l의 2M Tris buffer를 첨가하고 400nm에서 흡광도를 측정하여 activity를 계산하였다.

당근의 경우, 시료는 생당근을 사용하였고 역가 측정방법은 시금치의 경우와 동일한 방법을 사용하였다. 단, 55 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C, 65 $^{\circ}$ C, 70 $^{\circ}$ C에서 열처리를 하였다.

#### 5) Galactolipase

생 시금치에서 분리한 enzyme을 70 $^{\circ}$ C, 75 $^{\circ}$ C, 80 $^{\circ}$ C에서 각각 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20분 열처리한 sample들을 가지고 시험을 하였다.

실험 방법은 0.1M potassium phosphate buffer(pH5.6) 25 $\mu$ l, 0.4%(W/V) Triton X-100 25 $\mu$ l, 0.25%(W/V) Digalactosyl diglyceride 50 $\mu$ l와 각 시간별로 열처리된 enzyme sol'n 50 $\mu$ l를 섞어 30 $^{\circ}$ C water bath에서 30분간 반응시킨 후 반응이 끝남과 동시에 끓는 물에서 5분간 방치시킨다. 그리고 나서 dencitometer를 이용하여 TLC 분석을 한다. 이때 잘라진 기질의 양을 상대적으로 비교하여 thermal stability를 측정하였다.

당근의 경우, 시료는 생당근을 사용하였고 역가 측정방법은 시금치의 경우와 동일한 방법을 사용하였다. 단, 55 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C, 65 $^{\circ}$ C, 70 $^{\circ}$ C에서 열처리를 하였다.

시금치, 당근 각각의 phospholipases와 galactolipase의 D-value와 D-value를 Table 1-1과 Table 1-2에 정리하였다.

시금치의 경우 phospholipase C와 galactolipase는 다른 효소들보다 열안정성이 뛰어났고, 블렌칭 시 고려해야 할 효소임을 알 수 있었다. 당근의 경우에는 phospholipase C는 시금치와 마찬가지로 열안정성이 상당히 좋았으나, galactolipase의 경우에는 70 $^{\circ}$ C를 시점으로 해서 다른 효소들보다 열안



Table 1-1. D-values and z-values of phospholipases and galactolipase from spinach.

spinach	D-values (sec)										z (°C)	
	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C		
Phospholipase A	4610	1200	508	204								11.4
Phospholipase C							3650	1160	172	720		9.26
Phospholipase D	16200		2040	90								7.06
Phosphatase		1440	564	213	146							14.7
Galactolipase							5600	2280	339			8.21

Table 1-2. D-values and z-values of phospholipases and galactolipase from carrot.

carrot	D-values (sec)										z (°C)	
	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C		
Phospholipase A		1920	906	270								11.7
Phospholipase C								2510	828	468	312	15.8
Phospholipase D			1180	774	316	122						15.0
Phosphatase				1940	660	263	155					13.5
Galactolipase				9420	2100	666						8.69

정성이 떨어지는 경향을 보였다(Fig. 1-22, Fig. 1-23).

Nomograph의 경우에도, 시금치에서는 phospholipase C와 galactolipase가 전반적으로 다른 효소들보다 안정함을 알 수 있었다. 그리고 당근의 경우에는 phospholipase C는 시금치와 마찬가지로 전반적인 온도에서 내열성이 높았으나 galactolipase는 70°C 이후로는 다소 열안정이 다른 효소들보다는 떨어지는 것을 볼 수 있었다(Fig. 1-24, 1-25, 1-26, 1-27).

## 2. 동결 건조가 효소의 미치는 영향

### 가. 동결 건조 중에 효소의 역가 변화.

동일한 무게의 시금치 시료를 10개 준비하여, 5개는 바로 추출하여 phospholipase C와 D의 역가를 측정하고, 나머지 5개는 -50°C deep-freezer에서 5시간동안 동결 시킨 후 동결 건조하였다. 그 후 완충용액으로 추출하고, 효소의 역가를 측정하였다.

동결 건조 전후의 효소역가를 비교해 보면 동결 건조 후 효소역가가 평균적으로 약 20% 감소됨을 알 수 있다(Fig. 1-28).

### 나. 동결 건조 중의 효소작용

시금치에서 효소를 완충용액으로 추출하여 조효소액을 얻은 후, lecithin을 첨가하여 동결 건조 하였다. 대조구로는 100°C에서 30초간 데치기한 시금치에서 조효소액을 얻은 후 동일하게 lecithin을 첨가하여 동결 건조 하였다. 동결 건조 공정은 -50°C에서 5시간 동안 냉동시킨 후, 5시간동안 동결 건조기로 동결 건조하였다. 동결 건조 후 chloroform+methane (2:1, v/v) 용액으로 지질을 추출하여, thin-layer chromatography를 통해 phospholipase C의 작용 생성물인 1,2-diacyl glyceride를 분석하였다(Fig. 1-29). 전개용매로는 hexane : diethyl ether : glacial acetic acid 가 80 : 20 : 2 인 것을 사

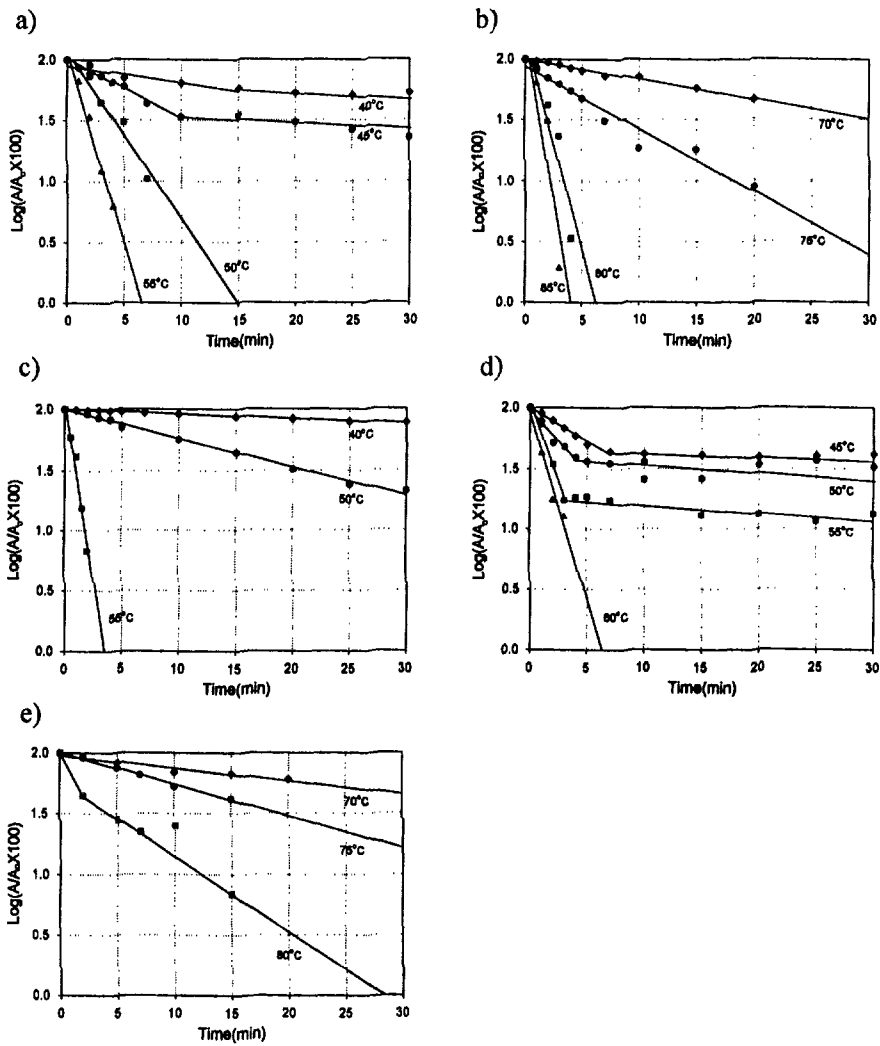


Fig. 1-22. D-value curves of PLA (a), PLC (b), PLD (c), Phosphatase (d), and Galactolipase (e) from spinach.

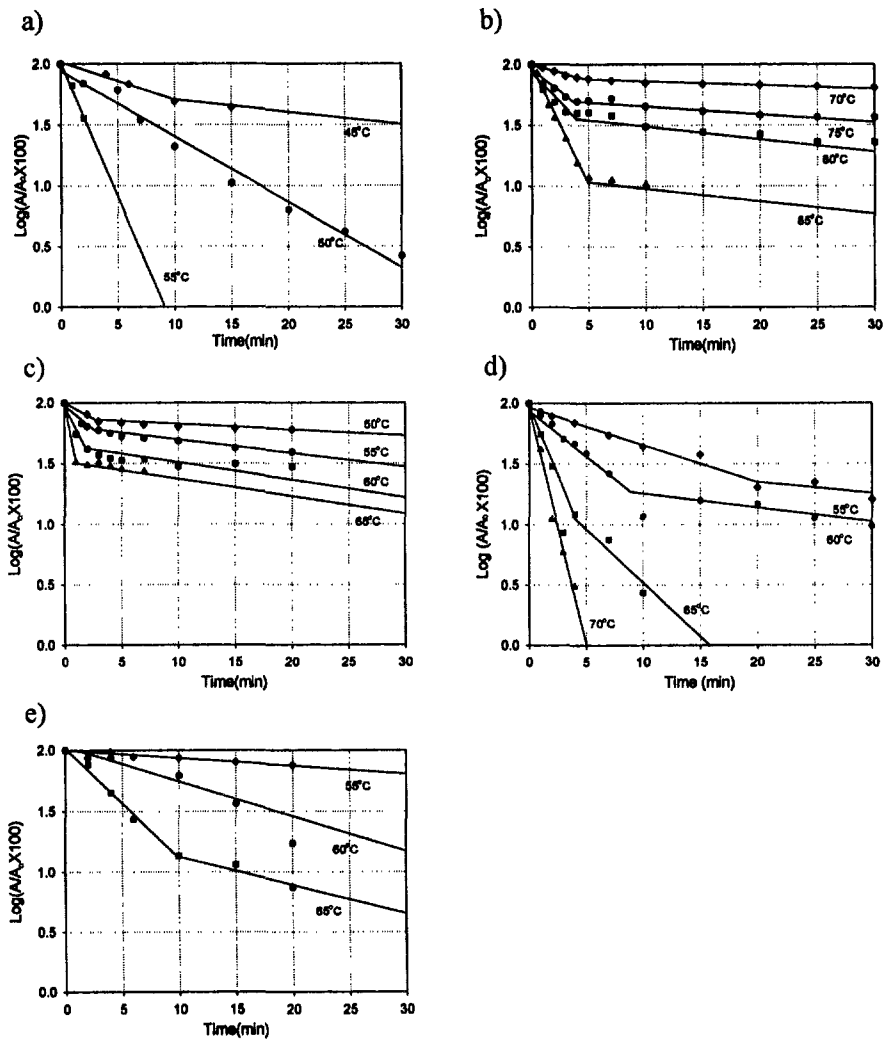


Fig. 1-23. D-value curves of PLA (a), PLC (b), PLD (c), Phosphatase (d), and Galactolipase (e) from carrot.

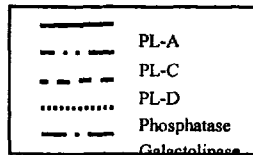
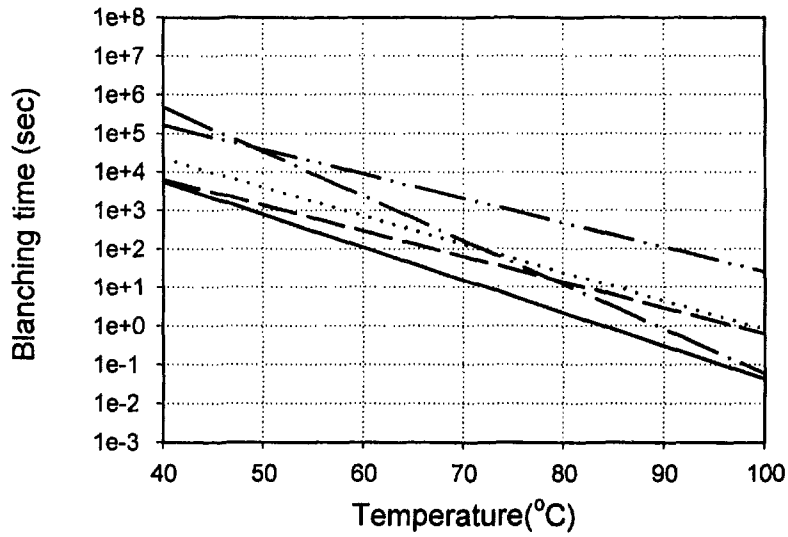


Fig. 1-24. nomograph for determination 10%(up) residual activities phospholipases and galactolipase from carrot.

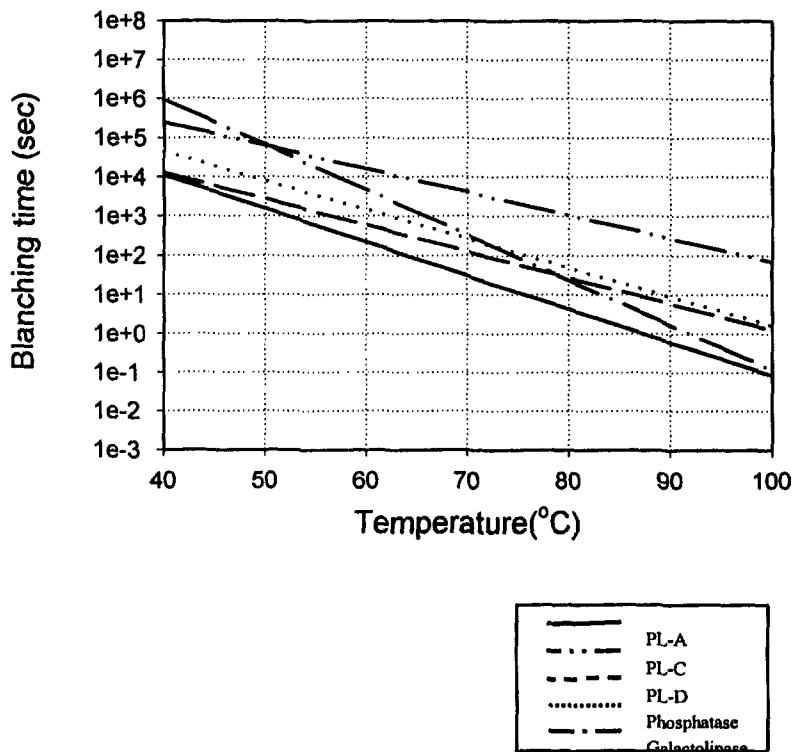


Fig. 1-25. Nomograph for determination 1% residual activities phospholipases and galactolipase from carrot.

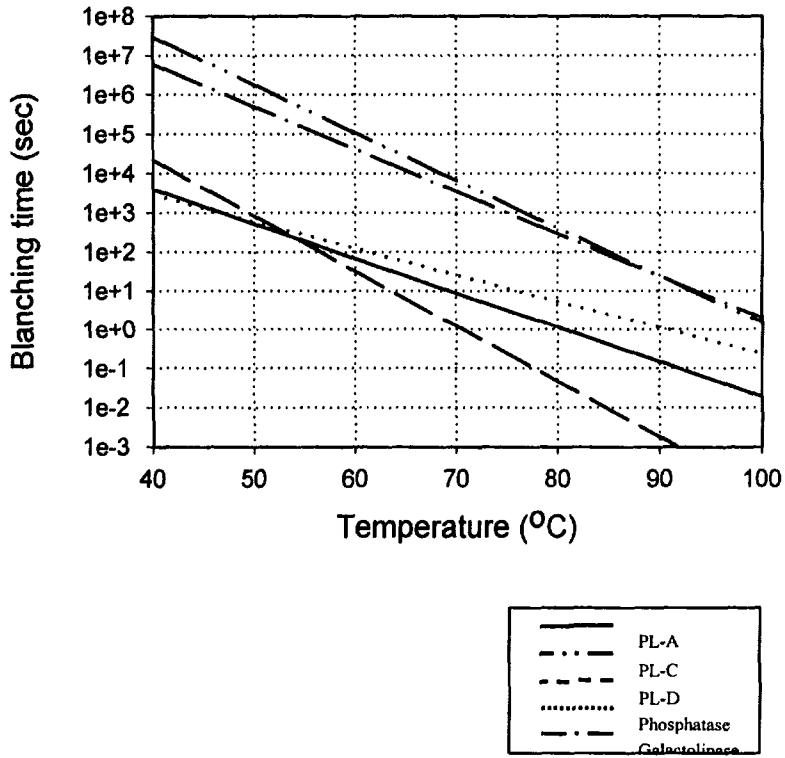


Fig. 1-26. Nomograph for determination 10% residual activities phospholipases and galactolipase from spinach.



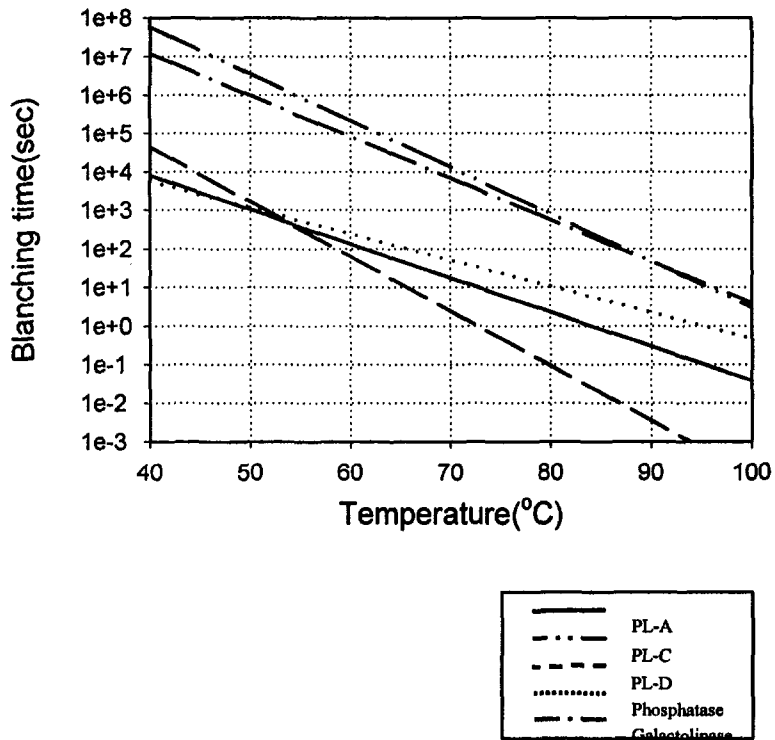


Fig. 1-27. Nomograph for determination 1% residual activities phospholipases and galactolipase from spinach.

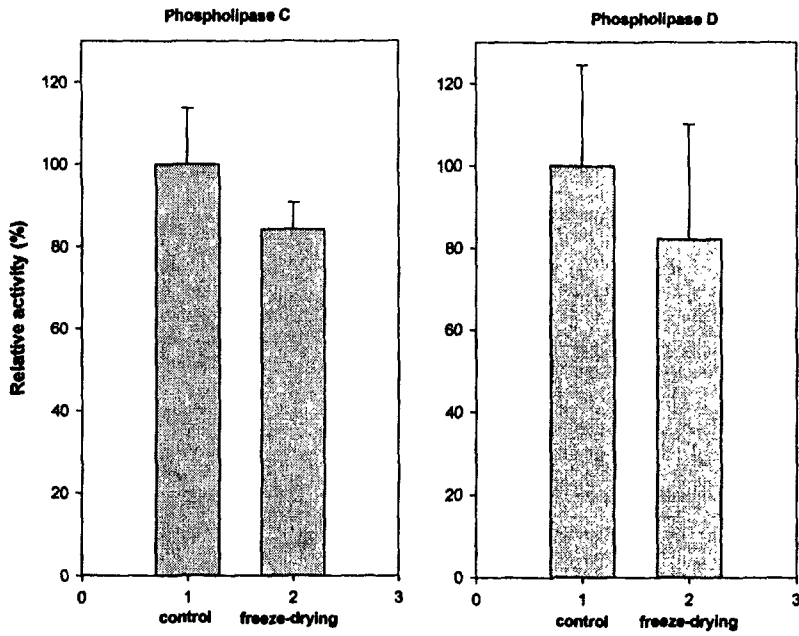


Fig. 1-28. Effect of freeze-drying on enzyme activity.

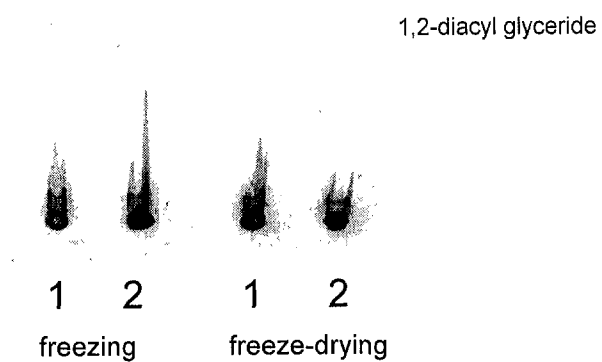


Fig. 1-29. Enzyme reaction during freeze-drying

용하였고 발색시약으로는 50%(v/v)  $H_2SO_4$  를 사용하여 110℃에서 20분간 발색 시켰다.

데치기 공정을 하지 않은 시료의 경우, 5시간동안 냉동과정과 그 후 동결 건조 공정에서 소량의 1,2-diacyl glyceride가 생성 됨을 확인 했다. 데치기를 한 시료의 경우에는 효소반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이를 통해 냉동과 동결건조 중에 효소 반응이 계속일어남을 알 수 있으며, 품질변화를 막기 위해서는 냉동과 동결건조 공정전에 데치기공정이 필요함을 알 수 있다.

## 제5절 효소 불활성화에 의한 고품질 채소류의 가공기술 개발

### 1. 채소류(당근) 품질관련 효소특성

#### 가. 실험 재료

본 실험에서 사용된 당근은 농수산물 시장에서 시판품을 구입하여 사용하였으며 효소의 여가 측정을 위한 시약은 실험용 등급을 사용하였다.

#### 나. 효소액의 추출

고동의 방법을 기본으로 변형시켜 이용하였다. 준비한 당근을 갈아 두 배 부피의 0.1M phosphate buffer(pH 8.0)에 넣어 마쇄기(Waring blender, Eberbach, s/p 8355-1)를 이용하여 20-30 min 동안 마쇄 후 24시간 동안 침출 시킨다. 침출 후 cheese cloth로 짠다. 9,000 x g에서 15분간 원심분리하여 얻은 상등액에 황산암모늄을 70% 포화시킨다. 4℃에서 하룻밤 방치 후 원심분리하여 침전물을 증류수로 녹인다. 0.01M phosphate buffer(pH 7.5)에서 24시간 투석 후 원심분리하여 상등액을 효소액으로 사용한다.

#### 다. Pectinesterase 활성

0.2 M NaCl 용액에 감귤류 펙틴(Sigma) 0.45%를 서서히 가하고 교반하여 NaOH용액으로 pH 7.0으로 조정하여 기질로 사용하였다. 효소활성을 측정하기 위해 auto-titrator(Mettler Toledo)를 사용하였으며 50 mL의 기질을 50℃로 가온하여 희석된 효소액 0.5 mL과 반응시켰다. 0.01N NaOH를 사용하여 pH 7.0으로 중화적정하여 소모된 NaOH용액으로부터 효소활성을 계산하였다.

#### 라. Polygalacturonase 활성

Polygalacturonic acid를 기질로 하여 효소활성에 의해 생성된 환원당을 Somogyi-Nelson 방법으로 측정하였다. 즉, 0.1M NaCl을 포함한 0.03M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  완충용액(pH5.5)에 polygalacturonic acid 0.45%를 용해시켜 이를 기질로 사용한다. 기질 5mL에 희석된 효소액 1mL을 가하여 70°C에서 4시간 반응시킨 후, 2N HCl 용액 0.9mL을 가하여 반응을 정지시킨다. 반응정지 후 2,500x g에서 8분동안 원심분리하여 상등액을 취한다. 상등액 0.5mL에 증류수 0.5mL, 0.1N NaOH용액 1mL을 함께 넣은 다음 copper reagent 1mL을 가하여 20분간 끓이고 다시 상온으로 식힌 후 arsenomolybdate color reagent 1mL을 넣어 520nm에서 흡광도를 측정하였다. Blank는 2N HCl을 0.9mL을 가하여 반응을 중지시킨 후, 효소액을 넣어 위의 방법에 의해 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은  $\alpha$ -D-galacturonic acid를 사용하여 작성하였다.

Somogyi-Nelson 방법에서 사용하는 copper reagent의 제조 방법은 다음과 같다. Copper reagent (A)는 25g의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (anhydrous), 25g의 Rochelle salt, 20g의  $\text{NaHCO}_3$  그리고 200g의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (anhydrous)를 1L의 물에 녹여 20°C 이하로 내려가지 않도록 보관하여 사용한다. Copper reagent (B)는 15%의  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 에 Sulfuric acid를 1-2방울을 포함시켜 최종 volume 100mL로 맞추어 냉장보관 한다. 제조한 Copper reagent (A)와 (B)의 비율을 25 : 1로, 사용하기 바로 전에 혼합하여 copper reagent로 사용한다. Arsenomolybdate color reagent의 제조방법은 450mL의 DDW에 25g의 ammonium molybdate를 녹인 후  $\text{H}_2\text{SO}_4$  21mL을 혼합한다. 25mL의 DDW에  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  3g을 녹인 후 먼저 제조한 시약과 혼합하여 37°C에서 24-48시간동안 방치한 후 냉장보관하며 사용한다.

#### 마. 당근의 PE와 PG에 대한 pH 효과

당근 PE와 PG에 미치는 pH의 영향은 Fig. 1-30, Fig. 1-31에서와 같다. PE는 pH 7.0에서 최대의 역가를 나타냈으며, pH 9.0이상에서는 역가가 30% 이하로 현저하게 떨어졌다. 반면에 PG는 pH 4.0에서 역가가 거의 나타나지 않다가 pH 5.0에서 최대의 역가를 나타냈다. Markovic의 당근 보고에 의하면 PE 활성의 최적 pH가 7.8-8.0으로 나타났으나 이는 당근의 품종에 따른 차이로 사료되며, Konno등의 보고에서는 당근 PG의 최적 pH가 4.6으로 본 실험 결과인 pH 5.0과 유사했다. 당근을 포함한 대부분의 과채류에서 PE는 중성에서 약알칼리사이인 pH 7.0-8.0, PG는 약산성인 pH5.0 정도가 최적 pH로 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다.

#### 바. NaCl 영향

효소 역가를 높이기 위해 NaCl을 기질에 첨가하였다. NaCl을 농도별로 첨가하여 그 효과를 본 결과 Fig. 1-32, Fig. 1-33와 같다. PE의 최적 NaCl 농도는 0.15M로 나타났으며 NaCl을 첨가하지 않았을 때 보다 약 5배 가량 높은 역가를 보였다. 그러나 0.05M이상의 농도에서도 NaCl을 첨가하지 않았을 때 보다 약 4배 이상의 효과가 나타났다. 당근 PG의 최대 역가를 나타내는 NaCl 농도는 0.1M로 나타났으며 첨가하지 않았을 때는 거의 역가가 나타나지 않았다.

#### 사. Temperature 영향

온도에 따른 PE의 역가 변화는 Fig. 1-34과 같다. 당근 PE의 최적 온도는 50℃로 나타났으며 55℃이상의 온도로 높아질수록 PE의 활성도가 급격하게 떨어져 60℃에서는 최대 역가의 20%정도를 나타냈다. 반면, 당근 PG의 경우 (Fig. 1-35), 70℃에서 최대의 역가를 나타냈으며 그 이상의 온도에서 PG의

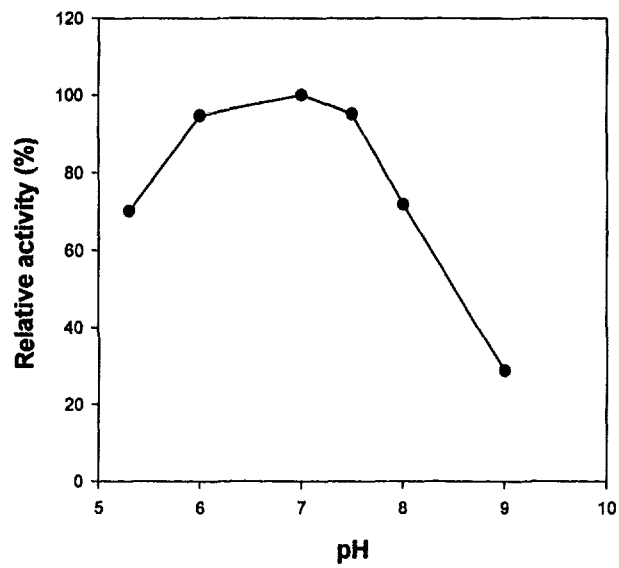


Fig. 1-30. Effect of pH on the activity of PE



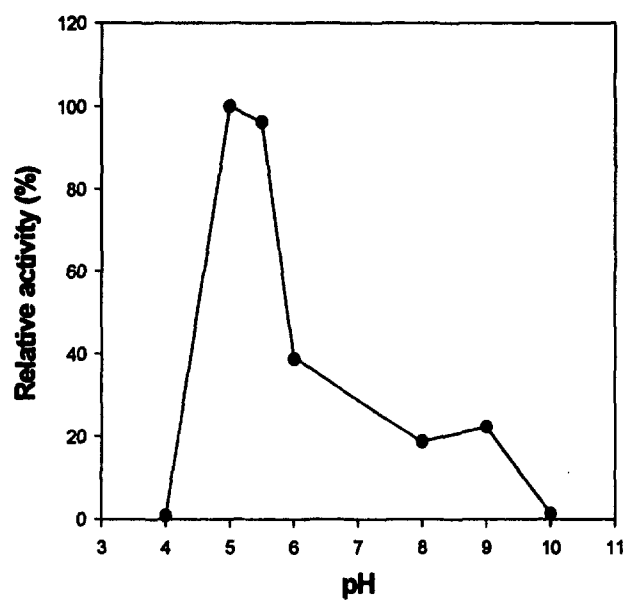


Fig. 1-31. Effect of pH on the activity of PG

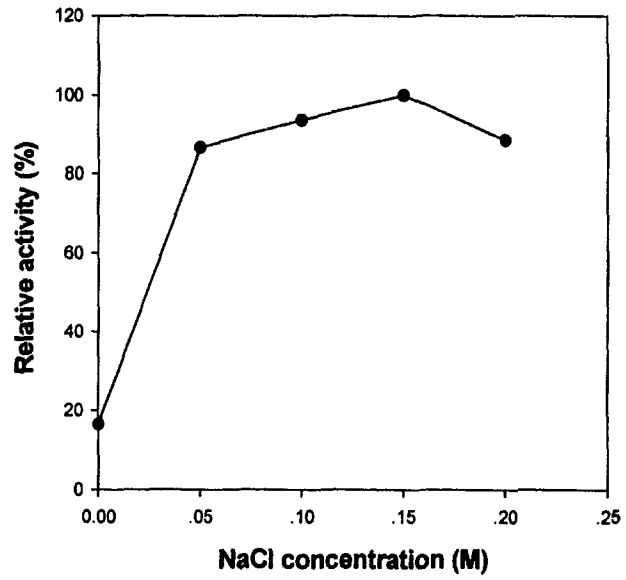


Fig. 1-32. Effect of NaCl concentration on the activity of pectin esterase.

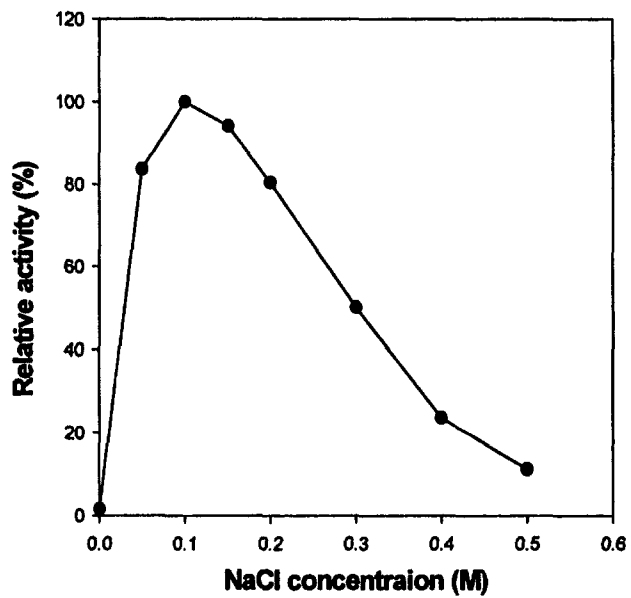


Fig. 1-33. Effect of NaCl concentration on the activity of polygalacturonase.

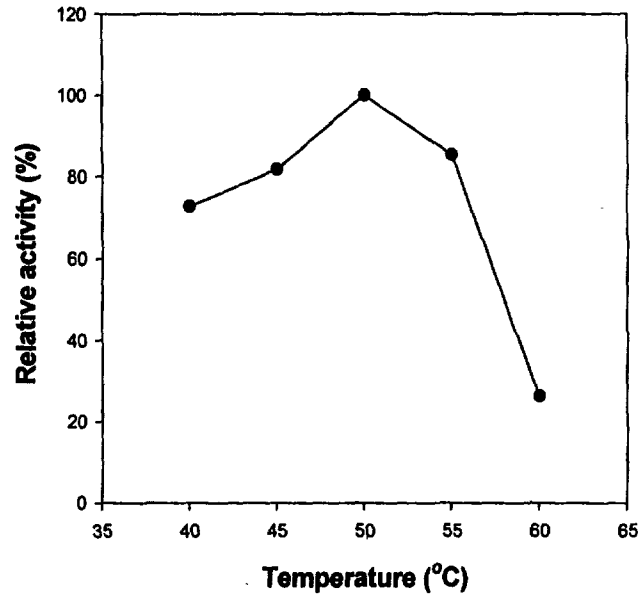


Fig. 1-34. Effect of temperature on the activity of pectinesterase

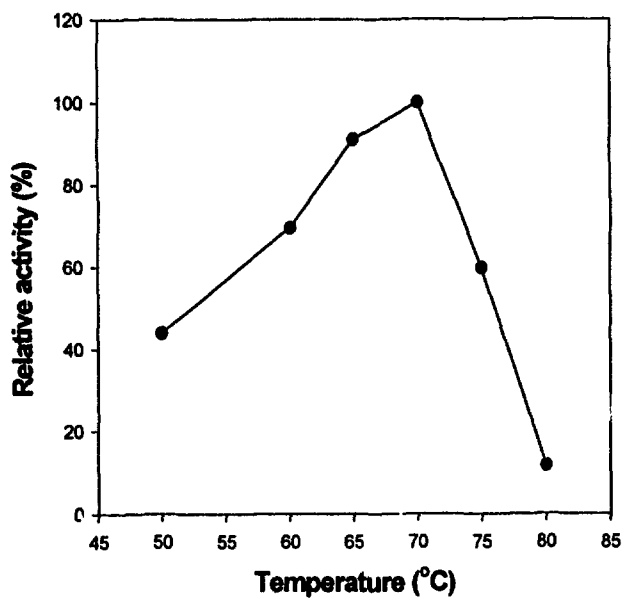


Fig. 1-35. Effect of temperature on the activity of polygalactronase

활성도가 급격히 떨어져 80℃에서는 최대 역가의 15%미만을 나타냈다. 망고의 경우 PE 및 PG의 최적 온도는 각각 55℃와 30-35℃로 PE의 최적 온도가 PG보다 높다고 보고되어 당근 PE, PG와는 상이한 결과라 할 수 있으며 PG의 최적온도가 당근에 비해 상당히 낮음을 알 수 있는데, 이는 망고가 당근보다 쉽게 물러지는 이유라고 사료된다. Lee등의 보고에 의하면 당근 PE의 활성 최적온도가 76℃로 나타나있으나 이는 당근에서 PE를 직접 추출하여 실험한 결과가 아니라 당근을 10 min동안 blanching 후 firmness를 측정한 결과 76℃에서 blanching한 당근의 firmness가 최대로 나타난 결과이므로 당근에서 효소를 추출하여 얻은 실험결과인 50℃가 당근 PE의 최적 활성 온도라 사료된다.

## 2. 채소류(당근) 가공공정(열처리) 중 효소의 작용

### 가. PE와 PG의 열안정성

열에 대한 안정성을 보기 위해 당근 PE와 PG의 열 불활성화를 온도 별로 실험한 결과를 이용하여 D-value를 구하고 그 값을 온도에 따라 표시하였으며(Fig. 1-36, 1-37, 1-38, 1-39), 이로부터 Z-value를 구하였다 (Table 1-3, 1-4). 당근 PE의 Z value는 8.76℃이며 PG는 6.67℃로 나타났다. Konno 등의 당근 PG의 보고에 의하면 55℃ 열처리 30분 후 효소의 변성이 거의 발생하지 않으며, 70℃에서 열처리 후 최대 역가의 50% 만이 나타나고 80℃ 열처리 후 효소의 활성이 거의 나타나지 않았다고 한다. 본 실험에서는 65℃에서 열처리한 후 효소 변성이 거의 발생하지 않았으며, 70℃ 열처리 후 급격하게 역가가 떨어져 80℃ 열처리 후 효소 활성이 거의 나타나지 않아 유사한 결과라 할 수 있다. 망고의 경우 PE와 PG의 z-value는 18.5℃와 12.25℃로 당근의 PE, PG보다 열에 대한 안정성이 매우 크게 나타났다.

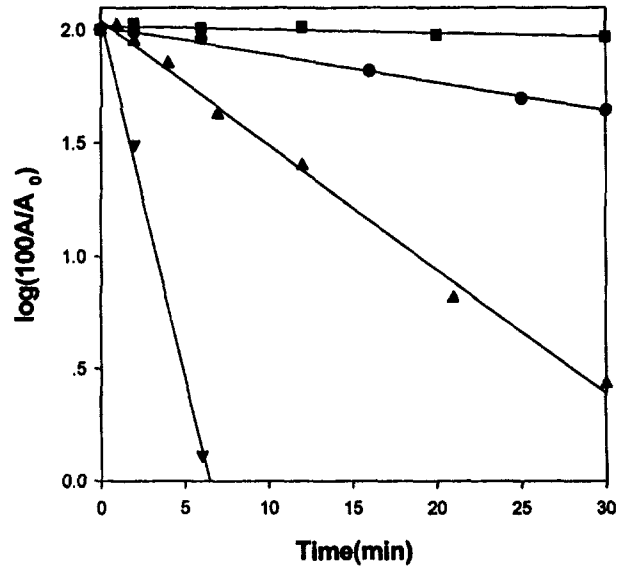


Fig. 1-36. Thermal inactivation of pectinesterase in 0.01M phosphate buffer(pH7.5).

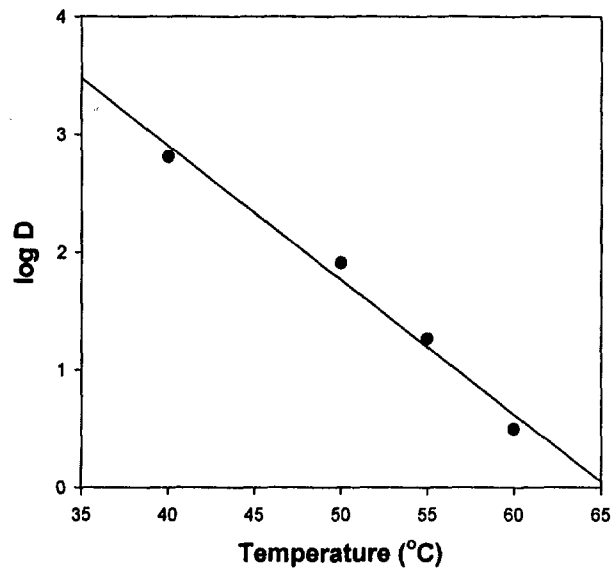


Fig. 1-37. thermal death curve for pectinesterase



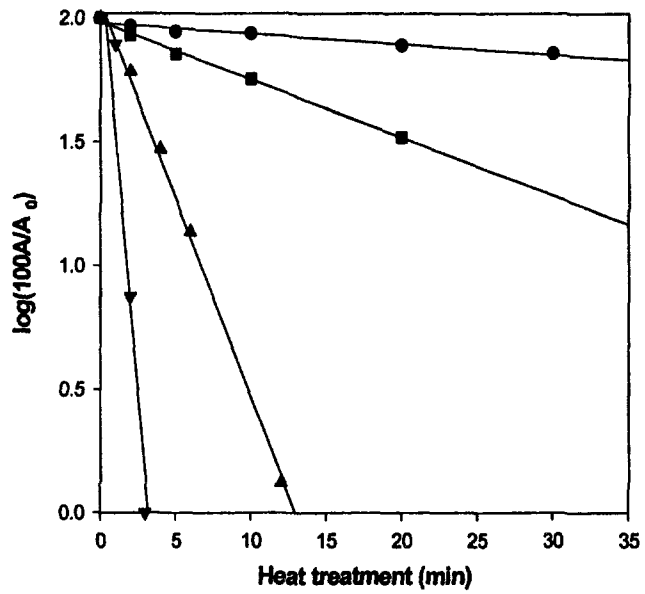


Fig. 1-38. Thermal inactivation of polygalacturonase in 0.05M acetate buffer(pH5.0).

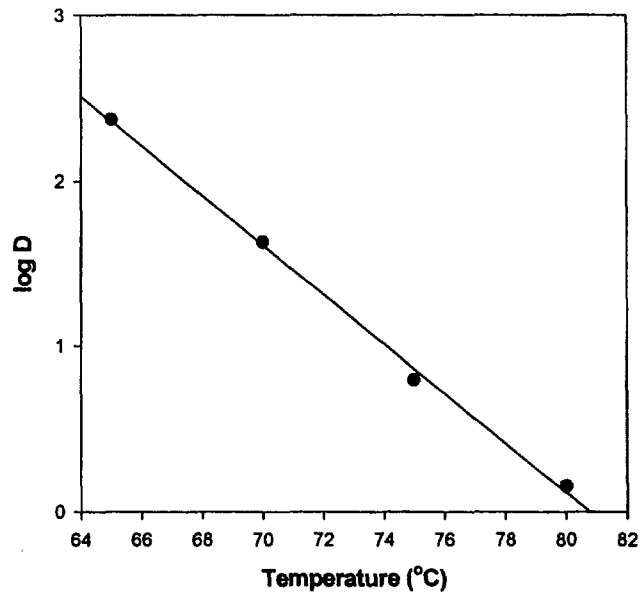


Fig. 1-39. thermal death curve for polygalacturonase

Table 1-3. D-value and Z-value for inactivation of pectinesterase

Heating temperature (°C)	D-value (min)	Z-value (°C)
40	650.36	8.76
50	80.65	
55	18.18	
60	3.14	

Table 1-4. D-value and Z-value for inactivation of polygalacturonase

Heating temperature (°C)	D-value (min)	Z-value (°C)
65	236.663	6.67
70	42.811	
75	6.262	
80	1.424	

## 나. PE와 PG의 nomograph

당근의 PE와 PG의 nomograph는 Fig. 1-40에 나타내었다.

### 3. 채소류(당근)의 조직감 개선

#### 가. 데치기 온도에 따른 당근 firmness의 변화

Prestamo등에 의하면 당근을 냉동저장 후 생당근에 비해 firmness가 50% 이상 감소한다고 한다. 그러나 blanching 후 냉동저장 하면 약 20% 만이 감소된다고 한다. 즉, 당근의 가공처리 시 firmness 유지를 위한 blanching의 필요성을 잘 알 수 있다. 준비된 당근 sample을 50, 55, 60, 70℃에서 시간 별로 blanching 한 후 10min 동안 boiling한 결과 Fig. 1-41과 같다. 50℃에서 blanching 한 경우 firmness의 증가가 크지 않았으며 서서히 증가하였다. 55℃에서 blanching한 sample은 30분까지는 완만한 증가경향을 보였으나 40분에서부터 급격히 firmness가 증가하여 60분 blanching한 sample은 가장 높은 firmness를 나타냈으며 계속적으로 firmness가 증가하는 경향을 보였다. 반면, 60℃에서 blanching한 sample은 firmness가 급격히 증가하다 30, 40, 50min에서 증가폭이 떨어져 완만한 경향을 보였고 70℃에서 blanching 한 sample은 처음부터 15분까지 급격히 firmness가 증가하다 20분 이상 blanching한 sample에서부터 firmness가 급격히 떨어졌다. 본 실험결과, 55℃에서 1시간 동안 blanching한 sample이 가장 높은 firmness를 보였으나 blanching 시간을 줄이기 위해 가장 유사한 효과를 보인 70℃에서 15 min 동안 blanching하는 것을 선택하였다. Lee등은 당근을 10 min 동안 blanching한 결과, 54℃에서 76℃까지 firmness가 계속 증가하였으며, 그 이 후부터 100℃까지 감소하였다고 한다. Fig. 1-41에서 10 min blanching의 경우 70℃에서 가장 높은 firmness를 보여 유사한 결과라 보여진다.

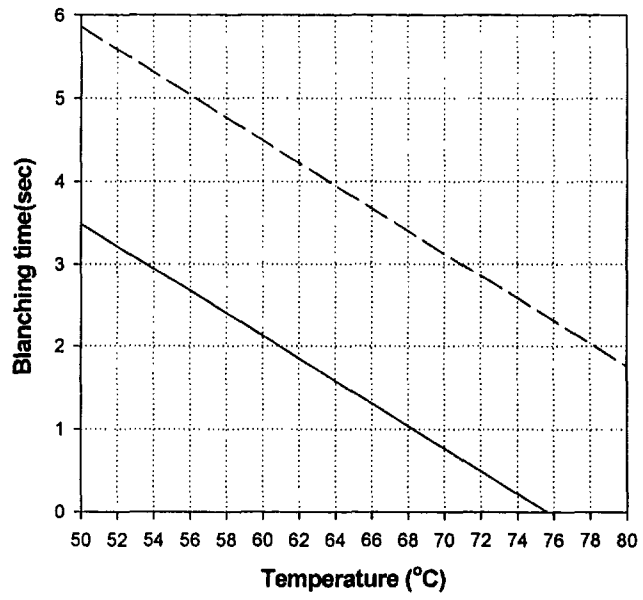


Fig. 1-40. Nomograph of pectinesterase and polygalactronase

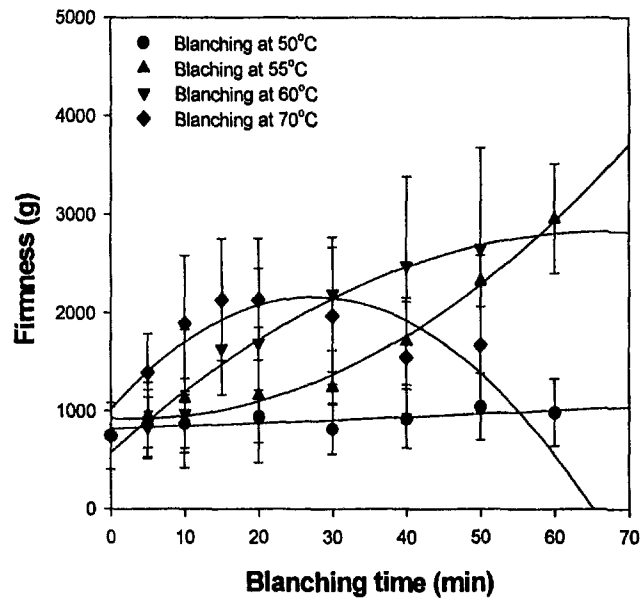


Fig. 1-41. Firmness on various blanching condition

#### 나. Firmness에 미치는 $\text{CaCl}_2$ 의 효과

Ca 처리는 과채류의 품질을 유지하는데 매우 중요한 인자로 Na과 같은 염류와 같이 쓰여지기도 하는데, 세포벽이나 세포구조를 유지시켜 firmness를 증가시키기도 하며, 저장수명을 연장시키고 생화학적 변화를 감소시킨다고 한다.  $\text{CaCl}_2$ 의 당근 firmness에 대한 효과를 알아본 결과, Fig. 1-41와 같이 0.03M 까지 firmness가 증가하였으나, 그 이상의 농도에서 firmness의 증가가 크게 나타나지 않았다. 이는 Baek등의 연구에서 배추의 잎은  $\text{CaCl}_2$ 가 0.03M 일 때 최대의 firmness를 나타냈으며, 그 이상의 농도에서 오히려 떨어지는 경향으로 당근과 유사한 결과라 할 수 있다 (Fig. 1-42).

#### 다. Firmness에 미치는 NaCl의 효과

대부분의 연구에서 NaCl의 첨가에 의해 firmness가 증가된다고 알려져 있다. 그러나 Van Buran의 snap bean pods의 실험에서 제시된 NaCl의 두가지 효과는 1)가열에 의한 조직의 연화와 2)염에 침지 시킴으로 인한 firmness의 저하였다. 당근의 firmness에 대한 NaCl의 영향을 알아본 결과 0.1M에서 가장 높은 firmness를 나타냈으며, 0.1M 이하의 농도에서 오히려 firmness가 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 1-43). Fleming등의 연구에서 2.6% NaCl은 오이의 firmness를 효과적으로 저해했지만 그 이상의 농도에서 firmness의 상승이 나타나지 않았으며, Mcfeeters등의 연구에서는 NaCl의 첨가로 인해 오이의 연화가 가속되었다. 따라서 과채류의 종류와 blanching 방법 및 조건 등에 따라 NaCl이 오히려 firmness를 감소시키는 작용을 하는 것으로 사료된다.

#### 라. Firmness에 미치는 pH의 효과

당근의 firmness에 미치는 pH의 효과는 다음의 Fig. 1-44와 같다. 이전의



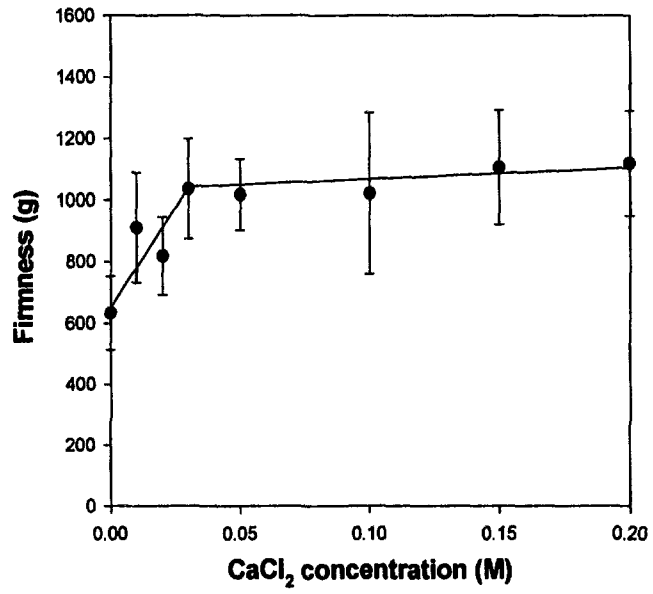


Fig. 1-42. CaCl<sub>2</sub> effect on firmness.

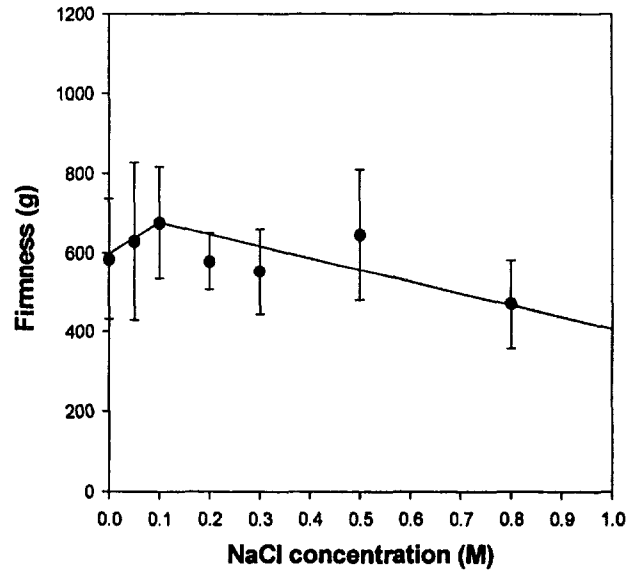


Fig. 1-43. NaCl effect on firmness.

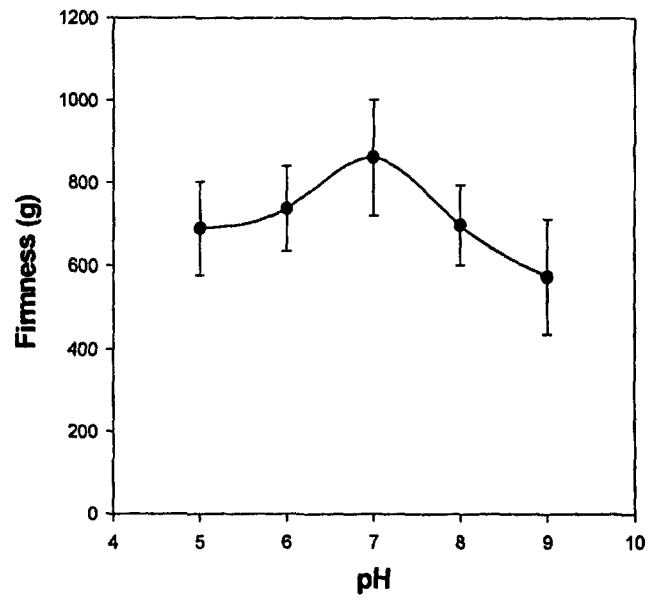


Fig. 1-44. pH effect on firmness.

효소실험에서 PE는 pH 7.0에서 최대의 역가를 나타낸 바 있어 pH 7.0에서 firmness가 가장 높을 것이라는 예상과 같은 결과이다. 그러나 Lee등의 연구에서 당근의 blanching 시 약 pH 5.0부근에서 가장 높은 firmness를 나타내어 본 실험결과와 일치하지 않는다. Buren에 의하면 pH 4.0 정도에서 pectin이 demethylation되어 PE의 활성을 유발해 firmness가 높아진다고 하였으나 본 실험의 효소특성에 의하면 PG가 pH 5.0에서 최대 활성을 나타내기 때문에 오히려 PE의 활성이 저해되어 pH 7.0에서 가장 높은 firmness가 나온 것으로 추정된다. 또한 알칼리 조건에서 blanching 하였을 때 당근 표면이 매우 물러진 것을 관찰 할 수 있었는데, 이는 효소에 의한 작용이라기 보다는 당근 조직 cell의 알칼리에 의한 연화현상이라고 보여진다.

## 제6절 블렌칭 공정의 최적화 및 블렌칭 indicator enzyme 선정

1. 시금치의 Intact cell에 존재하는 인지질 및 당지질 분해효소의 열안정성 측정

가. 실험방법

### 1) Phospholipase A

생 시금치를 동일한 무게로 나눈 후, 각 시료를 일정한 온도의 water bath에서 데치기를 실시하였다. 0-30분 사이에서 sampling하였다. 그리고 이 sample들을 50mM Tris-HCl buffer(pH7.5)과 함께 homogenization을 하였다. Centrifugation을 통해 상층액을 얻어낸 뒤 65%까지 ammonium sulfate 침전을 시켰다. 이렇게 얻어진 sample들을 가지고 phospholipase A의 내열성 측정을 하였다.

### 2) Phospholipase C

생 시금치를 동일한 무게로 나눈 후, 각 시료를 일정한 온도의 water bath에서 데치기를 실시하였다. 0-30분 사이에서 sampling하였다. 그리고 이 sample들을 50mM Tris-HCl buffer(pH7.0)과 함께 homogenization을 하였다. Centrifugation을 통해 상층액을 얻어낸 뒤 65%까지 ammonium sulfate 침전을 시켰다. 이렇게 얻어진 sample들을 가지고 phospholipase C의 내열성 측정을 하였다.

### 3) Phospholipase D

생 시금치를 동일한 무게로 나눈 후, 각 시료를 일정한 온도의 water bath에서 데치기를 실시하였다. 0-30분 사이에서 sampling하였다. 그리고 이

sample들을 50mM Tris-HCl buffer(pH7.5)과 함께 homogenization을 하였다. Centrifugation을 통해 상중액을 얻어낸 뒤 65%까지 ammonium sulfate 침전을 시켰다. 이렇게 얻어진 sample들을 가지고 phospholipase D의 내열성 측정을 하였다.

#### 4) Phosphatase

생 시금치를 동일한 무게로 나눈 후, 각 시료를 일정한 온도의 water bath에서 데치기를 실시하였다. 0-30분 사이에서 sampling하였다. 그리고 이 sample들을 50mM Tris-HCl buffer(pH7.5)과 함께 homogenization을 하였다. Centrifugation을 통해 상중액을 얻어낸 뒤 65%까지 ammonium sulfate 침전을 시켰다. 이렇게 얻어진 sample들을 가지고 phospholipase D의 내열성 측정을 하였다.

#### 5) Galactolipase

생 시금치를 동일한 무게로 나눈 후, 각 시료를 일정한 온도의 water bath에서 데치기를 실시하였다. 0-30분 사이에서 sampling하였다. 그리고 이 sample들을 50mM Potassium phosphate buffer(pH5.6)과 함께 homogenization을 하였다. Centrifugation을 통해 상중액을 얻어낸 뒤 65%까지 ammonium sulfate 침전을 시켰다. 이렇게 얻어진 sample들을 가지고 galactolipase의 내열성 측정을 하였다.

각각의 효소에 관한 역가측정 방법들은 앞서 언급했었던 방법들과 동일하다.

#### 나. 실험결과

시금치를 먼저 열처리를 한 후 효소를 추출하여 각각의 phospholipases와

galactolipase의 D-value와 D-value를 Table 1-5에 정리하였다.

열안정성은 효소를 추출한 후 블렌칭을 가한 것보다 약간 높은 것으로 나왔으나, 마찬가지로 phospholipase C와 galactolipase의 열안정성이 매우 높게 나왔고, 나머지 각각 효소들에 대한 전체적인 유형은 비슷하게 나왔다. (Fig. 1-45)

Nomograph의 경우에도, 효소를 추출한 후 열처리를 한 것과 비교하여 보았을 때, 마찬가지로 phospholipase C와 galactolipase가 전반적으로 다른 효소들보다 안정함을 알 수 있었다. (Fig. 1-46, 1-47)

## 2. 살균공정 후 냉동과정에서의 품질변화

### 가. 시금치를 블렌칭한 후 품질변화 추이확인

#### 1) 실험방법

시금치에 있는 총 지질 중에서 인지질과 당지질은 거의 70%를 차지하고 이것을 분해하는 phospholipase 중 phospholipase C와 galactolipase는 열안정성이 다른 효소들보다는 강하므로 이 효소들을 중심으로 저장성을 측정하였다.

시금치의 잎만을 따서 10g씩 여러 개의 시료를 준비하였다. 그리고 각각의 시료들을 증류수로 씻은 다음 이들 시료 중 반을 95℃에서 30초간 blanching을 하였다. 그리고 나서 -20℃에서 저장한 후 blanching한 것과 하지 않은 것을 6주 후 sampling을 하여 DGDG, MGDG, and PC의 양의 변화를 측정하였다. 측정 시에 우선 각각의 시료를 100℃ 끓는 물에서 효소를 모두 불활성화 시키고 나서 시료를 100ml의 증류수에 넣고 homogenization을 시킨다. 이어서 유기용매(chloroform:methanol = 2:1) 100ml를 첨가 한 후 1시간 동안 stirring을 시킨다. 그리고 유기용매 층에서 각각 300 $\mu$ l을 따서 TLC plate에 loading을 한다. 전개용매로는 chloroform:methanol:DDW = 65:25:4

Table 1-5. D-values and z-values of phospholipases and galactolipase from preheating spinach.

preheating spinach	D-values (min)										z (°C)	
	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C		
Phospholipase A	4812	2412	492.6	225								10.7
Phospholipase C							2568	1944	509	356		15.8
Phospholipase D	17400	8020	2440	150								7.45
Phosphatase			5166	1494	511							9.95
Galactolipase							5826	2928	348			8.18



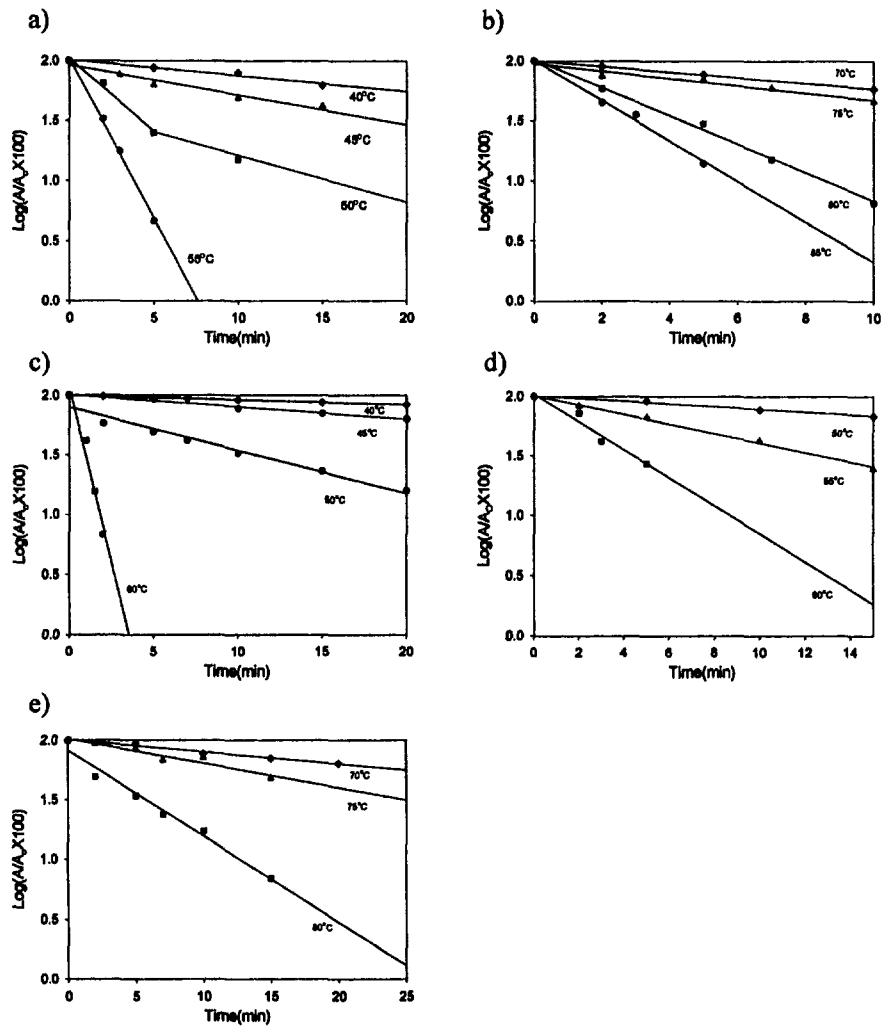


Fig. 1-45. D-value curves of phospholipases and galactolipase preheating spinach.

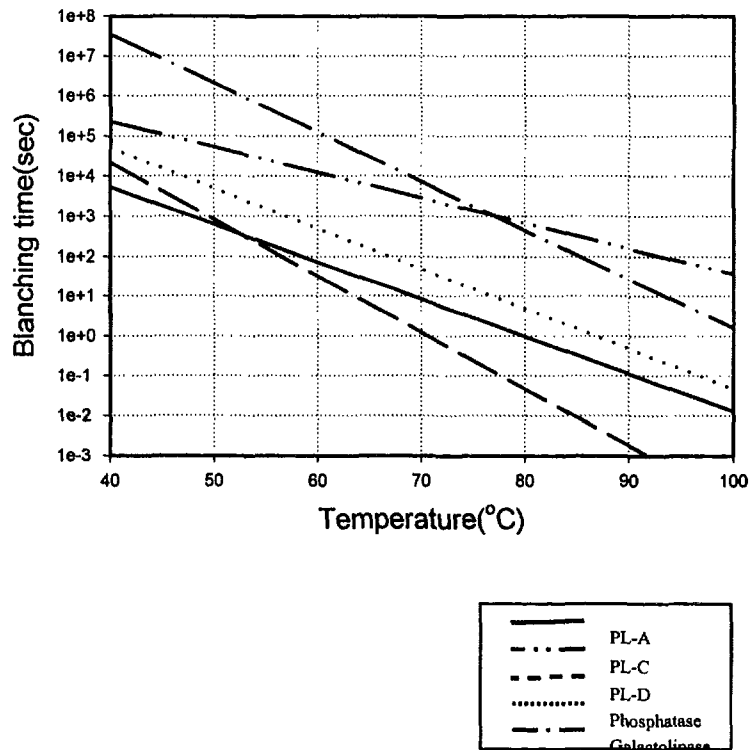


Fig. 1-46. Nomograph for determination 10% residual activities phospholipases and galactolipase from preheating spinach.

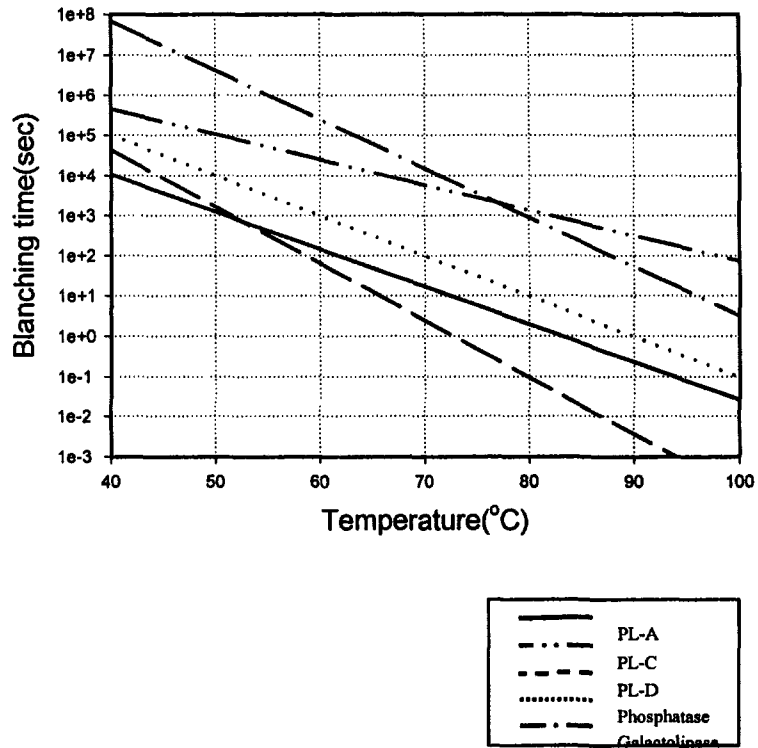


Fig. 1-47. Nomograph for determination 1% residual activities phospho lipases and galactolipase from preheating spinach.

를 이용한다. 그리고 densitometer를 이용하여 DGDG, MGDG and PC의 양의 변화를 측정하였다.

## 2) 실험결과

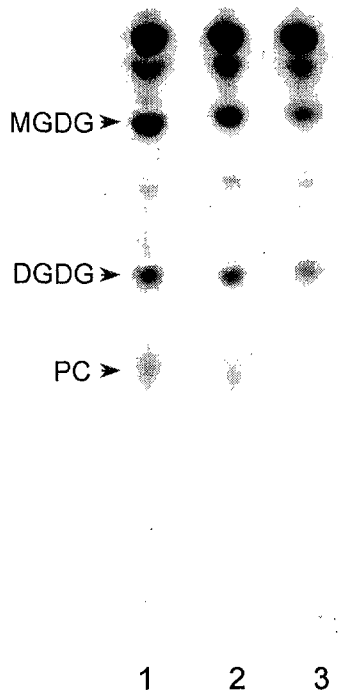
6주 후 블랜칭을 하지 않은 sample의 경우 monogalactosyl diglyceride (MGDG) and digalactosyl diglyceride(DGDG)의 양이 저장 바로 직전의 sample에 비해 각각 40 %, 36 % 줄었고, phosphatidyl choline(PC)의 양은 70 %가 줄어들었다. 반면 블랜칭을 한 것은 MGDG, DGDG 그리고 PC가 각각 16 %, 13 % 그리고 39 %가 줄어들어 든 것으로 보아 블랜칭을 할 경우 품질 손상이 훨씬 적어졌다. 6주 후 블랜칭을 하지 않은 sample의 경우 monogalactosyl diglyceride(MGDG) and digalactosyl diglyceride(DGDG)의 양이 저장 바로 직전의 sample에 비해 각각 40 %, 36 % 줄었고, phosphatidyl choline(PC)의 양은 70 %가 줄어들었다. 반면 블랜칭을 한 것은 MGDG, DGDG 그리고 PC가 각각 16 %, 13 % 그리고 39 %가 줄어들어 든 것으로 보아 블랜칭을 할 경우 품질 손상이 훨씬 적어졌다 (Fig. 1-48).

## 나. 당근을 블랜칭한 후 품질변화 추이확인

### 1) 실험 방법

#### 가) Carotene 측정

준비된 당근을 분쇄하여 3g을 취하고 hexane과 acetone 혼합액(6:4)을 가하여 추출을 반복조작한다. Methanol을 가해 glass filter로 여과하여 색소를 추출한다. 증류수를 가해 추출액을 분리한 다음 상징액을 취하여 spectrophotometer를 이용하여 436nm에서 흡광도를 측정하였다.



Lane 1 : Extract of spinach in 0 week  
 Lane 2 : Extract of blanched spinach after 6 week  
 Lane 3 : Extract of nonblanched spinach after 6 week

Fig. 1-48. Effect on preservation after blanching.

#### 나) Color 측정

색차계를 사용하여 L, a, b 값과 전반적인 색차  $\Delta E$ 는 처리전 시료를 기준으로 하여 아래의 식으로 나타낸다.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

#### 다) Firmness 측정

준비된 당근은  $\text{CaCl}_2$  0.03M, NaCl 0.1M을 포함하며 pH 7.0으로 맞추어진 용액에서 blanching하였다 (55°C for 1hr). Control은 blanching을 하지 않고 냉동저장을 하였으며 실험구는 blanching 후 냉동저장 하였다. Firmness는 texture analyser(SMS, Co.)를 이용하여 5mm diameter probe를 이용하여 0.1mm/sec의 속도로 75% deformation으로 firmness를 측정하였다.

#### 라) Thermal stability of PE and PG

원통형으로 준비된 당근 일정량을 각각 50, 55, 60, 70, 80°C로 blanching 후 효소를 추출하여 PE와 PG의 역가측정하여 nomograph를 작성하였다.

### 2) 저장 중 특성실험 결과

#### 가) Carotene 함량 변화

Blanching 하지 않은 당근은 냉동저장 전에 평균 0.505의  $\Delta$ -abs를 나타내었으나 저장 후 평균 0.492로 크게 떨어지지 않았다. 그러나 blanching 한 당근은 저장 전 0.414로 blanching 하지 않은 당근에 비해 다소 떨어지는 경향을 나타내었으며 저장 후 현저하게 떨어져 0.352를 나타내었다. 이는 blanching 중 carotene의 용출이 있었음을 추측 할 수 있으며 저장 중의

drip 발생에 의한 carotene의 감소라고 여겨진다 (Fig. 1-49).

#### 나) Color 변화

Color는 blanching 한 군과 하지 않은 군으로 나누어 저장 전과 저장 후에 측정하여 변화를 관찰하였다. L, a, b value를 측정한 후  $\Delta E$ 로 계산하였다. 전체적으로 큰 변화는 관찰되지 않았으나 blanching 하지 않은 군의 저장 후 L 값이 blanching 한 군에 비해 다소 떨어졌다. 결과는 Table 1-6과 1-7에 나타내었다.

#### 다) Firmness 변화

Blanching 한 군은 blanching 하지 않은 군에 비해 높은 firmness를 나타내었다. Blanching 한 군은 저장 전부터 비교적 높은 firmness를 나타내었으며, 저장 후 blanching 하지 않은 군의 firmness가 크게 떨어진 결과에 비해 높은 firmness를 나타내었다. 따라서 blanching에 의한 연화를 감소시킬 수 있음을 확인하였다 (Fig. 1-50).

당근의 냉동저장 중 blanching 의 유무에 따른 변화와 저장에 따른 변화를 살펴본 결과 blanching한 군이 blanching 하지 않은 군에 비해 carotene의 함량은 다소 떨어졌으나 color와 firmness를 더욱 잘 유지하는 결과를 얻을 수 있었다.

### 3. 건조당근의 예비열처리 유·무에 따른 저장 중 품질변화

#### 가. 재료 및 방법

##### 1) 실험 재료 및 건조

본 실험에서 사용된 당근은 농수산물 시장에서 시판품을 구입하여 사용하였으며 시약은 실험용 등급을 사용하였다.

Table 1-6. Color changes during the storage.

	not blanched carrot			blanched carrot		
	L	a	b	L	a	b
Before storage	47.19±3.21	15.25±4.95	29.00±6.37	50.84±2.47	14.46±2.93	28.67±3.51
After storage	42.05±2.73	10.80±4.13	27.10±5.63	48.60±1.47	11.70±2.05	30.82±2.75



Table 1-7.  $\Delta E$  changes.

	not blanched	blanched
Before storage	$57.74 \pm 2.52$	$56.65 \pm 1.48$
After storage	$60.26 \pm 1.00$	$56.00 \pm 0.95$

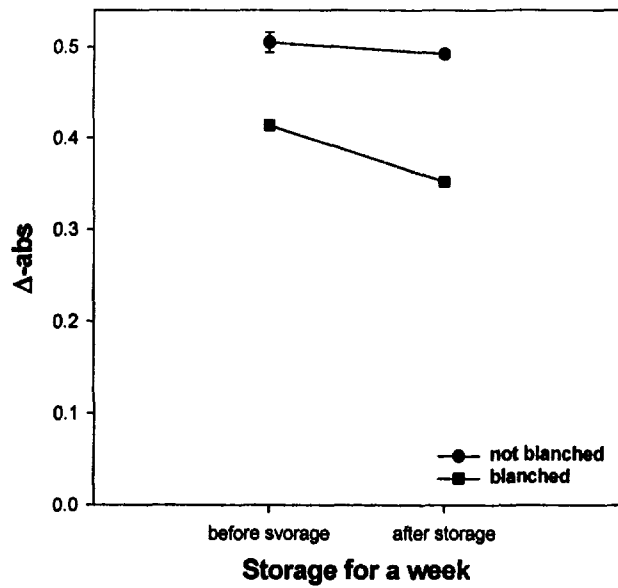


Fig. 1-49. Comparison of carotene contents.

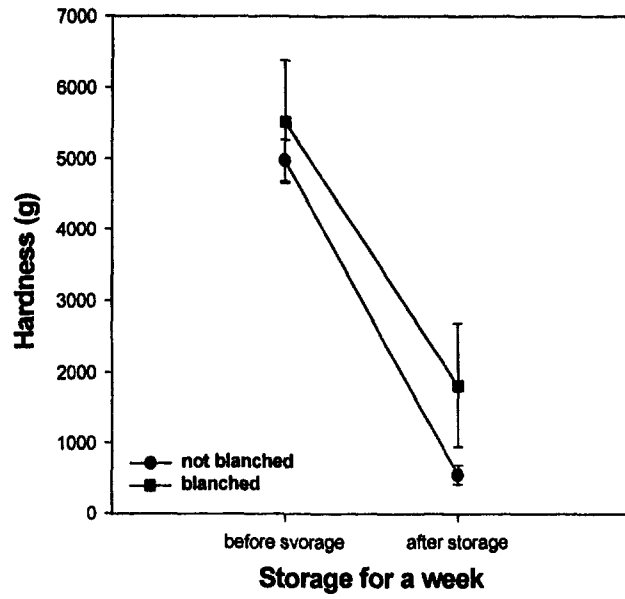


Fig. 1-50. Comparison of the hardness.

당근은 위, 중간, 아랫부분으로 나누어 중간부분만을 사용하였다. 당근 sample은 cylindrical cutter를 이용하여 지름 1.5cm로 자른 후 1.5cm 높이의 원통형으로 준비하였다. 예비실험을 통해 55℃에서 1시간동안 예비열처리 하는 것이 가장 효과적이었으며 따라서 본 실험에서 준비한 당근 sample을 두 군으로 나누어 BC(blanched carrot) 군은 예비열처리 하였고 RC(raw carrot) 군은 열처리하지 않은 상태에서 열풍건조 또는 감압건조 후 저장하였다. 열풍건조는 65℃로 맞춰진 실험실 규모의 열풍건조기를 이용하였으며 감압건조는 65℃로 맞춘 후 대기압을 기준으로 1% 감압하였으며 수분함량변화가 없을 때까지 건조하였다.

## 2) 당근의 동결건조

준비된 당근을 예비열처리하지 않은 군과 예비열처리 한 군으로 나누어 -60℃로 동결시킨 뒤 동결건조기에서 건조시켰다.

## 3) 당근의 복원력

건조한 당근 일정량을 100℃의 물에 넣어 시간별로 꺼내어 1분 동안 drain 후 증가한 질량을 건조당근 1g당으로 나타내었다.

## 4) 당근의 hardness 측정

Hardness는 texture analyser(SMS, co.)를 이용하여 5mm diameter probe으로 0.1mm/sec의 속도로 75% deformation하였다.

## 5) 갈변도 측정

건조 당근을 마쇄하여 1g 에 증류수 40 mL을 가하고 10% trichloroacetic acid 용액 10 mL을 가하여 상온에서 2시간 방치한 후 여과하여 spectro-

photometer로 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

#### 6) Carotene 측정

준비된 당근을 분쇄하여 3g을 취하고 hexane과 acetone 혼합액(6:4)을 가하여 추출을 반복조작한다. Methanol을 가해 glass filter로 여과하여 색소를 추출한다. 증류수를 가해 추출액을 분리한 다음 상정액을 취하여 spectrophotometer를 이용하여 436nm에서 흡광도를 측정하였다.

#### 7) 색 측정

색차계를 사용하여 L, a, b 값과 전반적인 색차  $\Delta E$ 로 나타내었다.  $\Delta E$ 는 처리전 시료를 기준으로 하여 아래의 식으로 나타내었다.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

#### 8) Cell structures of carrots

건조 직후 당근의 세포조직을 광학현미경(Universal Research photomicroscope: Zeiss Germany)으로 관찰하였다. 당근 시료를 작은 조각(2mm x 2mm x 1mm)으로 자른 후 0.1 mM of pH 7.0 phosphate buffer에 녹인 2.5% glutaraldehyde에 4°C에서 2시간 고정시킨다. 그리고 buffer로 씻은 후 다시 1% OsO<sub>4</sub> solution에서 2시간이상 고정시킨다. Buffer로 15분간 2회 다시 씻은 후 농도가 다른 ethanol(30, 50, 75, 90, 95, 100%)에 넣어 각각 15분씩 탈수한다. sample은 다시 100% ethanol로 15분간 2회 연속해서 씻은 후 propylene oxides (PO)로 15분간 2회 연속해서 씻는다. 처리된 sample은 농도가 다른(50, 66, 100%) Spurr (Sigma, St. Louis, MO)에 각각 2시간씩 고정시킨 후 embedding dish에서 70°C에서 8시간동안 유지시킨다. 준비된 시료

를 microtome을 이용해 자른 후 slide glass에 고정하여 methylene blue로 염색 후 세포구조를 관찰하였다.

#### 나. 결과 및 고찰

##### 1) 열풍건조 및 감압건조 당근

###### 가) 당근의 건조과정

건조 13시간 후부터 질량변화를 측정한 결과 예비열처리한 당근에서는 이미 충분히 건조되어 열풍건조와 감압건조의 차이가 나타나지 않았으나 예비열처리하지 않은 당근에서는 감압건조가 열풍건조보다 빨리 건조되었다. 이는 Ko 등의 표고버섯건조 연구에서 열풍건조와 감압건조를 비교한 결과와 유사한 경향으로 열풍건조에 의한 건조가 비교적 느리게 발생하였으며 감압건조한 시료는 열풍건조보다 초기 건조 속도가 빠르기 때문에 수축현상이 적게 일어난다고 한다. 또한 두 건조방법에서 예비열처리한 당근(BR: 예비열처리한 감압건조당근, BH: 예비열처리한 열풍건조당근)이 예비열처리하지 않은 당근(RC: 예비열처리하지 않은 감압건조당근, HC: 예비열처리하지 않은 열풍건조당근)에 비해 빠르게 건조되었다 (Fig. 1-51, 1-52).

###### 나) 당근의 복원력

90분간 복원력을 측정한 결과 열풍건조 와 감압건조한 당근은 유사한 경향으로 완만한 복원곡선을 나타내었다. 또한 두 가지 건조방법에서 예비열처리한 당근이 열처리하지 않은 당근보다 낮은 복원력을 나타냈다 (Fig. 1-53, 1-54, 1-55, 1-56).

###### 다) 당근의 hardness 측정

건조 후 hardness가 급격히 감소하였다. 열풍건조한 당근과 감압건조한

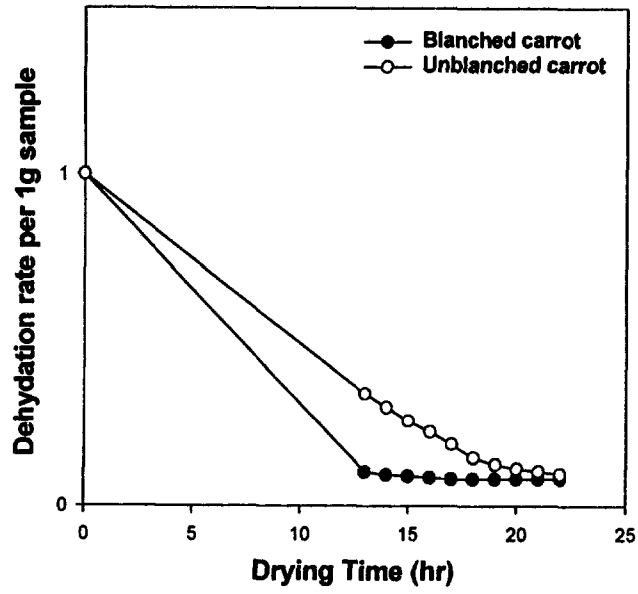


Fig. 1-51. Dehydration with hot air.

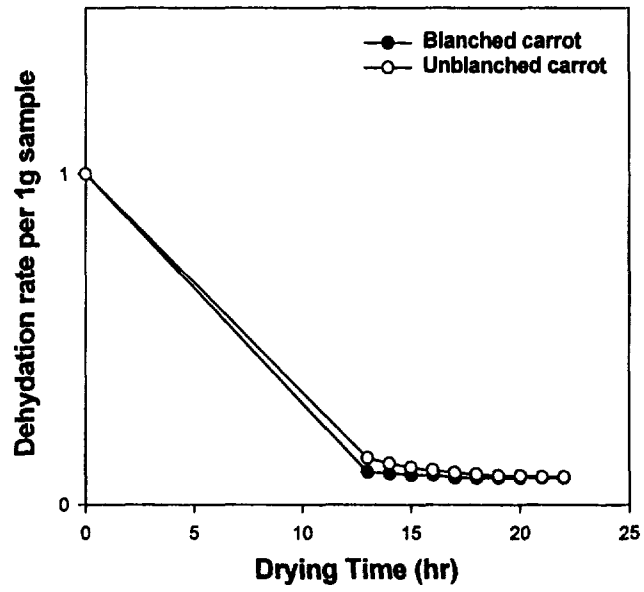


Fig. 1-52. Dehydration under reduced pressure.



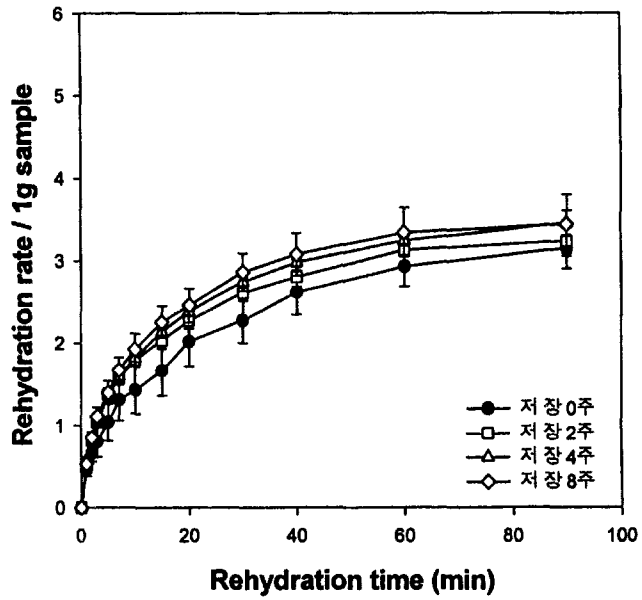


Fig. 1-53. Rehydration of blanched and hot air dried carrots

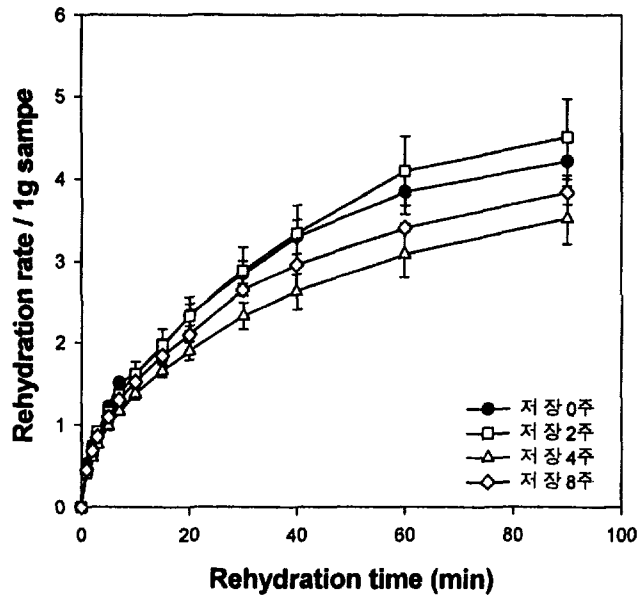


Fig. 1-54. Rehydration of unblanched and hot air dried carrots

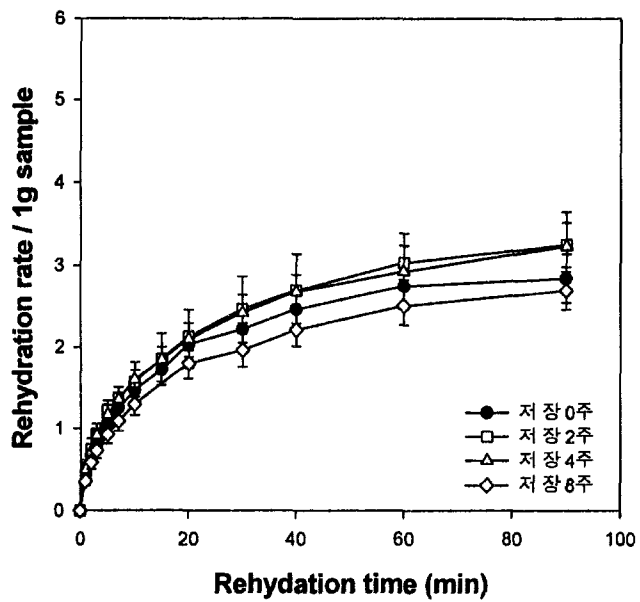


Fig. 1-55. Rehydratio of blanched and reduced pressure dried carrots

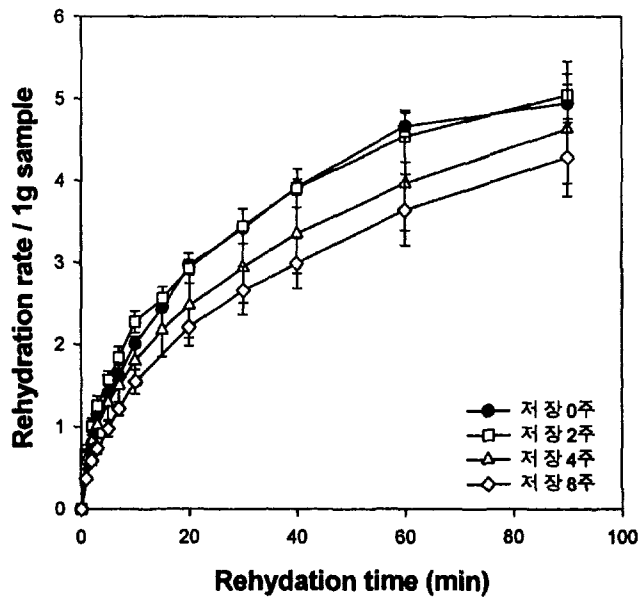


Fig. 1-56. Rehydration of unblanched and reduced pressure dried carrots

당근은 유사한 경향으로 hardness가 감소하였는데 저장 0주에 예비열처리 후 열풍건조한 당근은 약 2644g의 hardness를 나타냈으며 예비열처리하지 않고 열풍건조한 당근은 약 275g의 hardness를 나타내었다. 또한 감압건조한 당근은 예비열처리한 당근이 2265g을 열처리하지 않은 당근은 246g을 나타냈다. 그러나 저장기간이 길어짐에 따라 모든 군에서 유사한 경향으로 hardness가 다소 증가되어 저장 8주에는 예비열처리 후 열풍건조한 당근은 약 3447g, 열처리 하지 않은 당근은 514g, 예비열처리 후 감압건조한 당근은 2889g, 열처리하지 않은 당근은 358g의 hardness를 나타냈다(Table 1-8).

#### 라) 갈변도 변화

각각의 당근을 열풍건조 및 감압건조 후 저장중의 갈변도를 420 nm에서 흡광도로 측정한 결과 모든 군에서 계속적으로 갈변도가 증가하는 경향이 있었다. 저장 0주에 BH(예비열처리 후 열풍건조)는 0.185, HC(예비열처리 하지 않은 열풍건조)는 0.195, BR(예비열처리 후 감압건조)는 0.134, RC(예비열처리 하지 않은 감압건조)는 0.155의 흡광도를 나타내어 전반적으로 열풍건조한 당근이 감압건조한 당근보다 갈변정도가 높았으며 예비열처리 하지 않은 당근이 높은 갈변도를 나타내었다. 저장 중 당근의 갈변도는 계속적으로 높아져 저장 8주에는 BH가 0.335, HC는 0.368, BR은 0.318, RC는 0.354의 흡광도를 나타내었다. 식품의 갈변은 온도 및 수분함량에 따라서 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 건조를 마친 후 수분 함유율을 비교해 보면 BH는 1.16%, HC는 2.70%, BR은 0.24%, RC는 1.34%로 BT한 시료가 비교적 많은 수분을 함유하기 때문에 NB 시료보다 갈변도가 높게 나타난 것이며 열풍건조한 시료가 감압건조한 시료보다 많은 수분을 함유하기 때문에 높은 갈변도가 나타난 것으로 사료된다. 또한 이는 Ko 등의 표고버섯을 이용한 실험과도 유사한 결과이다 (Table 1-9).

Table 1-8. Hardness change of dried and stored carrots.

저장기간	열풍건조		감압건조	
	Blanched	Unblanched	Blanched	Unblanched
건조전	5763.35 ± 634.49	4926.17 ± 288.08	5763.35 ± 634.49	4926.17 ± 288.08
저장 0주	2644.36 ± 1254.80	285.15 ± 103.19	2265.58 ± 798.68	246.60 ± 56.28
저장 2주	2775.58 ± 1763.56	319.92 ± 157.70	2569.50 ± 1091.50	248.48 ± 151.02
저장 4주	3009.33 ± 747.11	407.53 ± 220.59	2745.80 ± 798.93	259.52 ± 75.50
저장 8주	3447.43 ± 1041.82	514.95 ± 186.46	2889.23 ± 1069.32	358.03 ± 296.04

Table 1-9. The degree of browning on blanching and drying methods.

저장기간	열풍건조		감압건조	
	Blanched carrot	Unblanched carrot	Blanched carrot	Unblanched carrot
저장 0주	0.185±0.002	0.195±0.002	0.134±0.001	0.155±0.004
저장 2주	0.322±0.006	0.363±0.003	0.314±0.008	0.326±0.007
저장 4주	0.328±0.012	0.365±0.002	0.314±0.008	0.341±0.022
저장 8주	0.335±0.008	0.368±0.007	0.318±0.009	0.354±0.011

#### 마) Carotene 측정

당근의 건조에 따른 carotene 함량을 463nm에서 흡광도로 측정한 결과 저장 0주에는 BH가 0.376, HC가 0.414로 나타났으며 BR은 0.407, RC는 0.441로 감압건조한 당근의 carotene 함량이 높게 나타났고 예비열처리 하지 않은 당근이 예비열처리한 당근보다 높은 함량을 나타냈다. 그러나 저장 중 carotene 함량은 계속적으로 감소하여 저장 8주에는 BH가 0.310, HC가 0.258을 나타냈으며 BR은 0.303, RC는 0.237로 예비열처리한 당근의 carotene 함량이 예비열처리 하지 않은 당근보다 높게 유지되었고 열풍건조한 당근이 감압건조한 당근보다 다소 높게 나타났다 (Table 1-10).

#### 바) 색 변화

당근의 건조 후 저장 중의 뚜렷한 색 변화는 관찰되지 않았다 (Table 1-11, 1-12, 1-13, 1-14).

#### 사) 세포구조

광학현미경(Universal Research photomicroscope: Zeiss Germany)으로 당근의 세포구조를 분석한 결과, 예비열처리하지 않은 당근은 세포벽의 파괴를 뚜렷이 관찰할 수 있었으며 세포조직은 열풍건조보다 감압건조에 의해 더욱 수축되었다 (Fig. 1-57, 1-58, 1-59, 1-60, 1-61).

### 4. 동결건조 당근의 저장

#### 가. 당근의 복원력

저장 전 예비열처리 한 당근의 복원력이 예비열처리 하지 않은 당근에 비해 더 높은 복원력을 나타내었으며 저장 기간이 길어짐에 따라 예비열처리에 따른 차이가 적어졌다(Fig. 1-62, 1-63).



Table 1-10. Carotene contents of the carrots depending on blanching or drying methods.

저장기간	열풍건조		감압건조	
	Blanched carrot	Unblanched carrot	Blanched carrot	Unblanched carrot
저장 0주	0.376±0.003	0.414±0.003	0.407±0.013	0.441±0.004
저장 2주	0.371±0.005	0.385±0.003	0.358±0.003	0.320±0.003
저장 4주	0.365±0.006	0.362±0.002	0.356±0.003	0.293±0.003
저장 8주	0.310±0.006	0.258±0.036	0.303±0.004	0.237±0.005

Table 1-11. Color changes depending on blanching or drying methods (L value).

저장기간	열풍건조		감압건조	
	Blanched	Unblanched	Blanched	Unblanched
건조전	57.54±2.919	58.72±3.043	57.54±2.919	58.72±3.043
저장 0주	57.12±0.609	54.80±0.767	59.12±0.287	54.28±0.314
저장 2주	58.40±0.614	54.38±1.270	56.36±0.567	57.21±1.223
저장 4주	55.89±0.864	53.53±1.483	53.65±1.609	54.02±0.617
저장 8주	54.50±0.595	53.08±0.597	56.06±0.558	52.22±0.783

Table 1-12. Color changes depending on blanching or drying methods (a value).

저장기간	열풍건조		감압건조	
	Blanched	Unblanched	Blanched	Unblanched
건조전	14.73±4.957	16.62±4.495	14.73±4.957	16.62±4.495
저장 0주	16.68±0.619	16.01±0.617	16.38±0.360	17.47±0.396
저장 2주	20.78±0.502	15.12±0.710	17.27±0.672	21.24±1.206
저장 4주	15.93±0.728	15.19±0.525	16.79±0.904	17.82±0.533
저장 8주	16.71±0.958	14.06±0.821	20.08±0.744	16.40±0.639

Table 1-13. Color changes depending on blanching or drying methods (b value).

저장기간	열풍건조		감압건조	
	Blanched	Unblanched	Blanched	Unblanched
건조전	34.51 ± 7.585	34.86 ± 7.356	34.51 ± 7.585	34.86 ± 7.356
저장 0주	46.21 ± 0.795	42.33 ± 1.338	52.23 ± 0.195	46.05 ± 0.414
저장 2주	40.40 ± 0.369	35.46 ± 1.228	41.76 ± 0.645	37.73 ± 1.329
저장 4주	42.14 ± 0.620	37.84 ± 0.698	39.01 ± 2.469	41.08 ± 1.207
저장 8주	36.90 ± 1.691	35.78 ± 0.609	40.89 ± 0.439	38.39 ± 0.322

Table 1-14. Color changes depending on blanching or drying methods ( $\Delta E$  value).

저장기간	열풍건조		감압건조	
	Blanched	Unblanched	Blanched	Unblanched
건조전	50.76 ± 4.606	50.06 ± 4.933	50.76 ± 4.606	50.06 ± 4.933
저장 0주	62.64 ± 1.543	61.30 ± 0.533	67.99 ± 0.364	68.14 ± 0.546
저장 2주	56.06 ± 0.893	54.80 ± 2.056	58.79 ± 1.302	55.59 ± 1.342
저장 4주	59.33 ± 1.751	58.13 ± 2.349	60.01 ± 3.952	62.03 ± 1.303
저장 8주	56.53 ± 1.460	56.42 ± 0.927	59.77 ± 0.547	61.14 ± 0.977

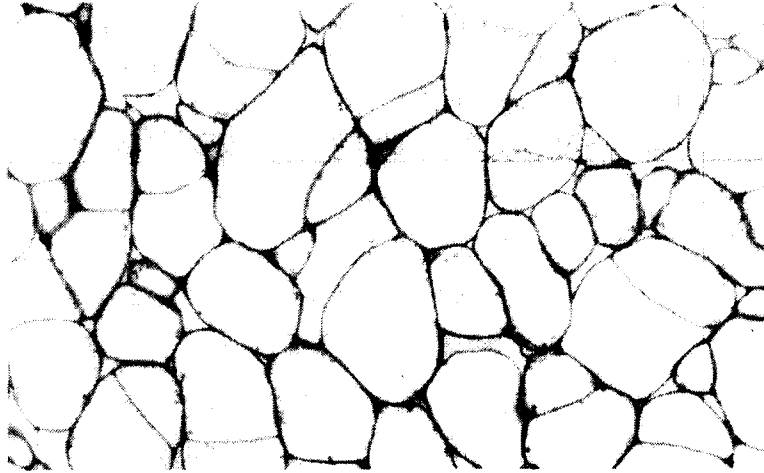


Fig. 1-57. Cell structure of raw carrot( x 400).

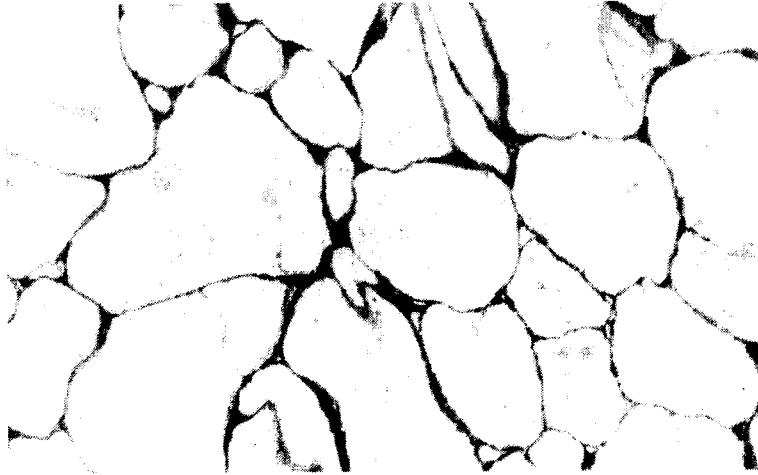


Fig. 1-58. Cell structure of hot air dried carrot( x 400). : drying after blanching.

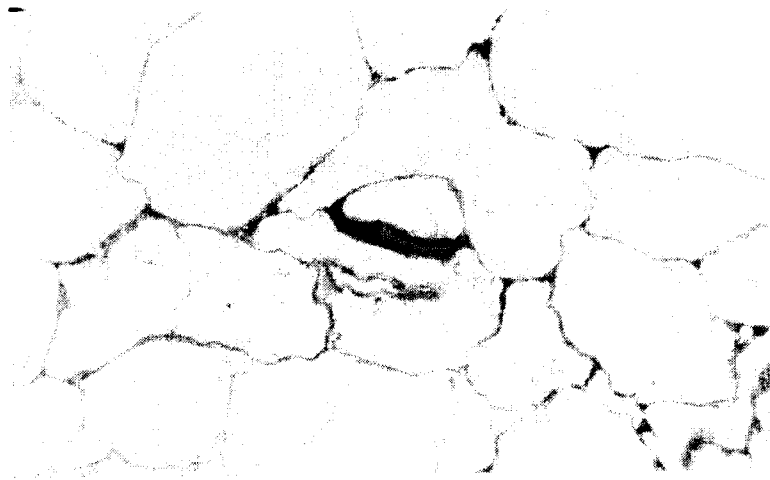


Fig. 1-59. Cell structure of hot air dried carrot( x 400). : no blanching.



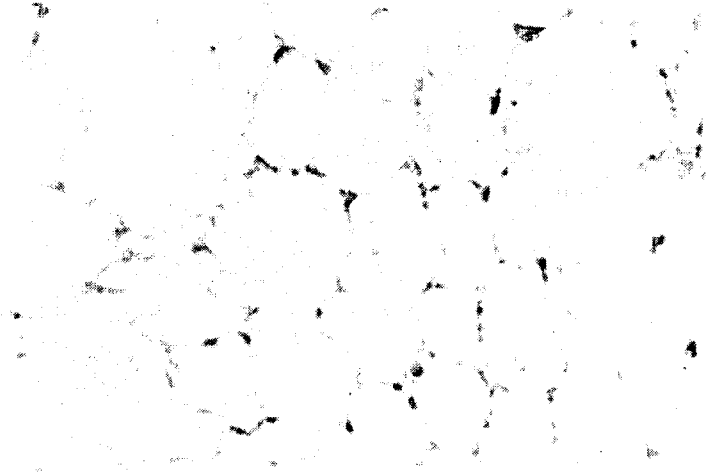


Fig. 1-60. Cell structure of reduced pressure dried carrot( x 400)  
drying after blanching.

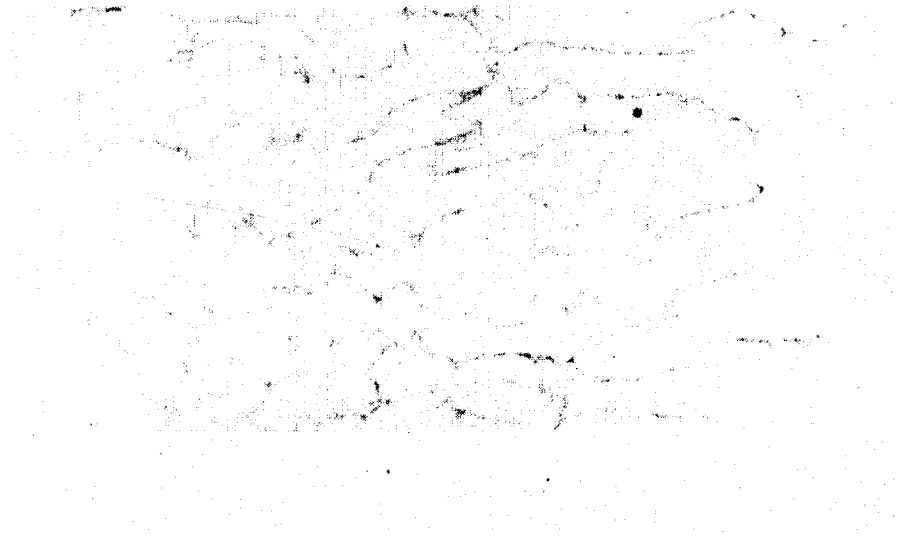


Fig. 1-61. Cell structure of reduced pressure dried carrot( x 400) drying after no blanching.

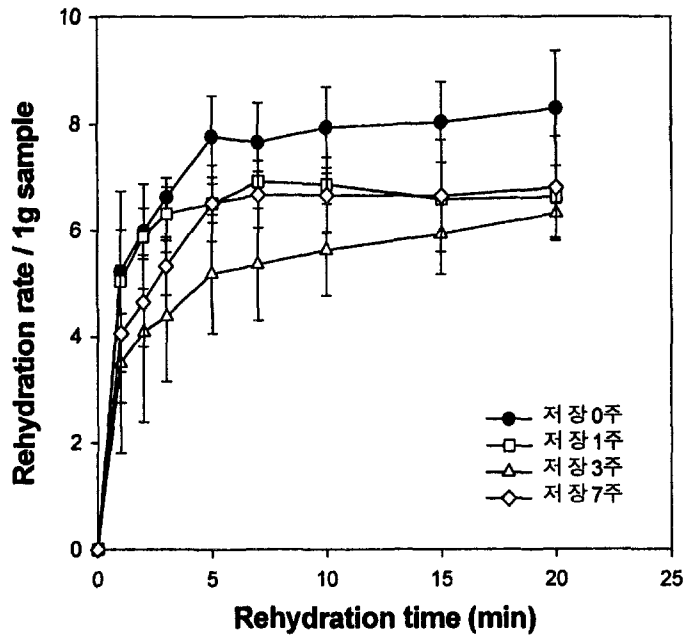


Fig. 1-62. Rehydration of freeze-dried carrots : blanched carrots

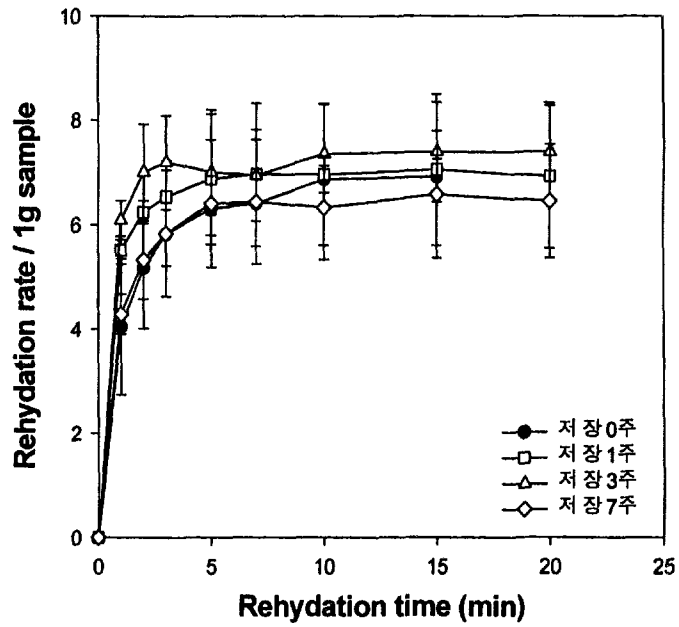


Fig. 1-63. Rehydration of freeze-dried carrots : unblanched carrot

#### 나. 당근의 hardness 측정

건조 후 hardness가 크게 떨어졌으나 저장에 따른 변화는 크게 나타나지 않았다. 저장 전(건조 직후) 예비열처리군은 열처리 하지 않은 군에 비해 높은 hardness를 나타내었으며 이는 저장 중 계속적으로 유지되었다 (Table 1-15).

#### 다. 갈변도 변화

예비열처리 한 당근과 열처리 하지 않은 당근의 차이가 저장 기간이 길어짐에 따라 뚜렷이 관찰되었다. 예비열처리 한 당근은 계속적으로 유지되었지만 열처리하지 않은 당근은 계속적으로 갈변되었다 (Table 1-16).

#### 라. Carotene 변화

예비열처리한 당근이 건조 직후 carotene 함량이 예비열처리하지 않은 당근보다 비교적 낮게 나타났으나 저장 기간 중 감소율이 유사하게 증가됨을 알 수 있었다 (Table 1-17).

#### 마. 색 변화

저장 중 뚜렷한 색 변화는 관찰되지 않았다 (Table 1-18).

#### 사. 세포구조

예비열처리한 당근과 예비열처리 하지 않은 당근의 차이가 뚜렷이 구분되었다. 예비열처리한 당근은 비교적 세포의 구조가 유지되었으나 예비열처리 하지 않은 동결건조 당근은 세포의 구조가 많이 파괴되어 형태가 일정치 않고 수축이 많이 일어났다(Fig. 1-64, 1-65).

Table 1-15. Hardness change of freeze-dried carrots.

Storage time (week)	Blanched	Unblanched
Before storage	5763.35 ± 634.4947	4926.17 ± 288.0753
0	254.85 ± 109.3010	127.73 ± 11.5736
1	248.73 ± 103.9500	124.80 ± 14.6281
3	280.26 ± 71.2404	128.93 ± 43.5227
7	266.85 ± 21.0011	125.38 ± 35.4914

Table 1-16. Browning degree of freeze-dried carrots.

Storage time (week)	Blanched carrot	Unblanched carrot
0	$0.148 \pm 0.002$	$0.134 \pm 0.002$
1	$0.155 \pm 0.001$	$0.153 \pm 0.002$
3	$0.141 \pm 0.003$	$0.186 \pm 0.004$
7	$0.150 \pm 0.002$	$0.187 \pm 0.002$

Table 1-17. Carotene contents of freeze-dried carrots.

Storage time (week)	Blanched carrot	Unblanched carrot
0	$0.4660 \pm 0.0020$	$0.5320 \pm 0.0025$
1	$0.252 \pm 0.002$	$0.553 \pm 0.002$
3	$0.2753 \pm 0.0040$	$0.3397 \pm 0.0006$
7	$0.1377 \pm 0.0021$	$0.2020 \pm 0.0010$



Table 1-18. Color changes of freeze-dried carrots.

Storage time (week)	Blanched carrots				Unblanched carrots			
	L	a	b	$\Delta E$	L	a	b	$\Delta E$
0	71.36	15.97	37.67	46.33	75.37	17.70	42.28	48.63
	$\pm 0.845$	$\pm 1.043$	$\pm 1.353$	$\pm 1.702$	$\pm 0.740$	$\pm 0.653$	$\pm 0.778$	$\pm 1.114$
1	71.71	16.11	35.21	44.34	70.77	19.94	37.99	48.44
	$\pm 0.908$	$\pm 0.812$	$\pm 0.786$	$\pm 0.998$	$\pm 1.792$	$\pm 0.670$	$\pm 1.248$	$\pm 1.032$
3	73.67	14.74	37.82	44.80	74.02	18.66	37.80	46.06
	$\pm 0.331$	$\pm 0.638$	$\pm 0.999$	$\pm 1.019$	$\pm 0.479$	$\pm 0.415$	$\pm 0.985$	$\pm 1.004$
7	74.33	13.16	36.21	42.68	74.13	17.00	39.94	47.05
	$\pm 0.898$	$\pm 0.921$	$\pm 1.837$	$\pm 2.089$	$\pm 0.294$	$\pm 0.554$	$\pm 0.685$	$\pm 0.700$

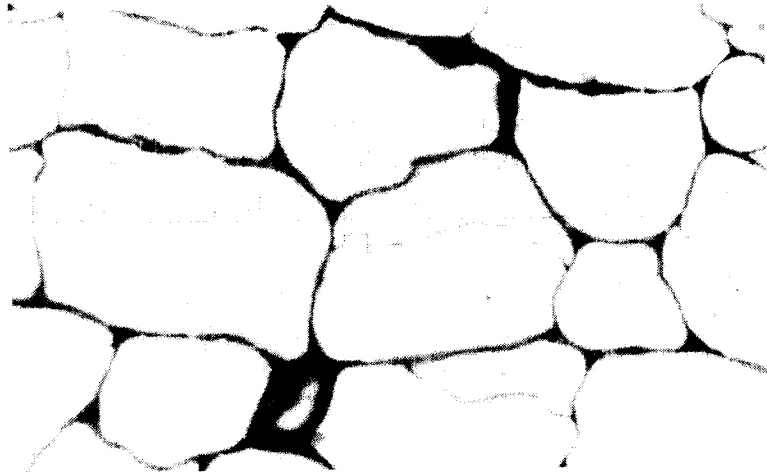


Fig. 1-64. Cell structure of freeze-dried carrots: drying after blanching.

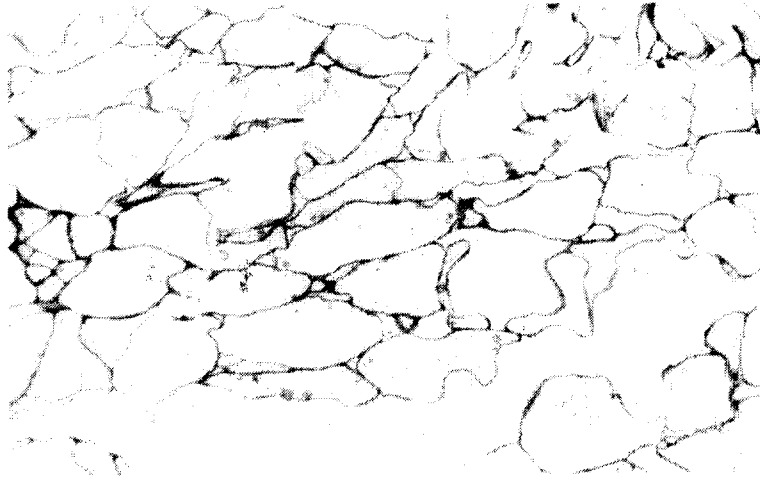


Fig. 1-65. Cell structure of freeze-dried carrots : drying after no blanching.

여 백

### 제3장 채소류의 가공적성연구에 따른 최적공정 기술 개발

여 백

## 제3장 채소류의 가공적성연구에 따른 최적공정 기술 개발

### 제1절 서설

국내에서 현재 채소류 가공시 조직감, 색상 개선 관련 기술을 생산 현장에 적용하고 있는 예는 거의 없다. 이는 배추, 무우 등 극소수의 고섬유질 채소류의 고온 가열시 조직감 개선에 관한 연구 결과만 일부 나와있고, 다양한 채소류를 생산현장에 바로 적용할 수 있는 채소가공 적성별의 최적 조직감, 색상 개선 전처리 방법이 정립되어 있지 않았기 때문이다. 반면, 미국, 유럽, 일본 등의 선진국에서는 관련 기술에 대한 연구가 70-80년대 활발히 진행되어 많은 연구결과가 발표하였고, 이를 산업적으로 이용하였다. 예를 들면, 가열에 의한 조직 연화를 방지하는 방법으로 국외에서 현재 공업적으로 사용되고 있는 방법이 펙틴질의 분해에 관여하는 효소인 펙틴에스테라제(pectinesterase, PE)와 폴리갈락투로나제(polygalacturonase, PG)의 작용을 인위적으로 조작하는 것이다. 즉 각종 칼슘용액에서 예비 열처리를 통해 펙틴의  $\alpha$ -1,4 결합을 불규칙적으로 가수분해하는 polygalacturonase의 활성을 억제시키고 pectinesterase를 활성화시켜 펙틴이 칼슘이온과 가교 결합(cross-linkage)을 형성하게 하여주어 조직의 연화를 방지하는 방법이다. 부연적으로 설명하면 그 주요 메카니즘은 70℃ 근방에서 30분에서 2시간 정도 브랜칭하여 메톡실기(methoxyl groups)를 분해시키는 펙틴에스테라제의 활성을 최대로 만들어 분해된 메톡실기 부분에 세포액내에 존재하고 있는 칼슘, 마그네슘 등의 다가 미네랄 이온 또는 인위적으로 첨가한 칼슘 등의 2가 이

온이 결합하여 조직의 경화 즉 퍼엄니스(firmness) 증가를 가져온다는 원리에 있다. 이 방법을 이용하여 국외에서는 당근을 77℃에서 5~10분정도 정도 브랜칭하여 조직감(firmness)을 최대한 유지시킨 연구결과가 발표되어 있으며, 그 외에도 감자, 콩, 오이피클, 일본 무우, 버섯, 아스파라거스 등의 채소에 있어서 예비 열처리를 통한 조직감의 최적화 연구 데이터가 나와있다. 외국에서는 이러한 기술들이 국내에 비해 실제 제품 생산에 많이 적용되어 여러 공업화 사례가 알려져 있다. 따라서 가공시 채소류의 조직감, 색상의 최적화에 따른 연구를 수행하여, 국내에서도 이를 산업적으로 응용하고자 하였다.



## 제2절 채소류 조직감, 색상 저하요인 규명 및 관련기작 연구

### 1. 양파 조직의 가열연화의 속도론적 연구

#### 가. 양파 조직의 가열연화 현상

가열 중 양파 조직의 firmness 변화는 60-80°C의 저온에서 firmness 증가와 고온에서의 two 기질에 의한 가열연화를 감안한 3-mechanism model로서 설명이 가능하여 전형적인 PE system 채소류로 판명되었다. 60-80°C의 온도에서 초기에는 가열시간 증가에 비례하여 firmness가 감소하다가 15-20분 이후로는 다시 증가하는 양상을 보여 양파 내의 PE system의 최적 활성온도는 60-80°C 사이에 있음을 알 수 있었다. 121°C의 고온, 고압에서 가열하는 레토르트트의 경우  $F_0=3-20$ 까지 모두 일정한 값을 보여 가열시간에 관계없이 3분 정도 가열하면 거의 모든 세포벽 구성물질이 파괴되어 조직감 손상이 매우 큰 것으로 나타나 처리 시간보다는 온도의 영향이 매우 큰 것으로 판명되었다.

#### 나. 양파조직의 연화속도

채소를 cooking하는 동안에 불용성 protopectin이 감소하고 수용성 펙틴은 증가하여 총 펙틴질이 손실되는 interlamella layer의 화학적 성질의 변화가 가열에 의한 조직연화의 주원인이다. 이러한 화학적 변화를 동력학적 관점에서 분석하기 위해서 PE system의 특성을 잘 나타내는 3-mechanism 모델식 (식 1,2)과 연화속도 상수의 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius식 (식 3)을 적용하였다.

식 1.  $H_f = H_{f0} \cdot \exp(-k_f \cdot t)$ ,  $H_s = H_{s0} \cdot \exp(-k_s \cdot t)$ ,  $H_p = H_{pf} \cdot (1 - \exp(-k_p \cdot t))$

식 2.  $H = H_f + H_s + H_p$

( $H_f$  : pectin질의 성분 연화,  $H_s$  : cellulose 계통의 연화,  $H_p$  : PE system  
 관여 성분연화)

식 3.  $K_H = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

( $K_H$  : 연화 속도상수( $\text{min}^{-1}$ ),  $A$  : 빈도인자,  $R$  : 기체상수,  $E_a$  : 활성화에  
 너지( $\text{kcal/mol} \cdot \text{K}$ ),  $T$  : 절대온도 (K))

$H_f$ ,  $H_s$ ,  $H_p$ 에 대한 각각의 연화속도 상수를 구한 결과 80℃ 이하의 저온에  
 서의 PE system 관여 성분의 빈도인자  $K_{op}$ 는  $4.54 \times 10^{11}$ , 활성화에너지는  
 23.48 kcal/mol · K로서 배추의 경우의  $4.72 \times 10^{11}$ , 22.56 kcal/mol · K가 거의  
 유사한 값을 보여 양파 PE의 동력학적 특성이 배추와 유사한 것으로 나타났  
 다. 한편 80℃ 이상의 온도에서의  $H_f$ 의  $K_{of}$ 와  $E_{af}$ 의 값은  $3.84 \times 10^6$ , 17.01이  
 었으며,  $H_s$ 의  $K_{os}$ ,  $E_{as}$ 는 각각  $1.29 \times 10^7$ , 16.84였다. 배추류 채소의 일반적인  
 $E_a$ 의 값이 19-23kcal/mol · K라는 것과 비교해볼 때 낮은 값을 보여 온도변화  
 에 더 민감하게 반응하여 빠른 시간에 조직 손상이 일어남을 알 수 있었다.

## 2. 고펙틴질 채소류의 동결건조 texture에 관한 연구

고펙틴질 채소류의 동결건조시 조직의 수축과 질감성을 가져오는 가장 큰  
 요인은 세포액의 동결에 의해 발생하는 팽압이었다. 얼음의 결정화로 세포  
 벽 구성물질인 pectin, lignin, cellulose, hemicellulose 등의 섬유질이 팽  
 압을 받게 되어 치밀한 망상구조를 1차적으로 이루게 되며, 망상구조의 섬유  
 질들은 승화열에 의한 건조로 수분이 증발됨에 따라 점점 더 치밀하고 질긴  
 texture를 갖게되어 관능적 품질이 저하되었다. 조직감 개선법으로 삼투압

증가법, 세포벽 연화법, 젤이용법, 당침지법, 빙핵결정단백질 이용법이 현재 적용가능한 방법으로 탐색 결과 나타났다.

상기 방법 중 젤이용법을 F/D후 조직의 손상이 심한 콩나물에 적용한 결과, 생콩나물을 100℃의 1.0% NaCl 용액에서 2분간 블렌칭 후 0.5% alginate 용액과 1.0% sucrose 용액에서 20분간 침지하여 F/D한 다음 복원하였을 경우 최적 가식상태의 firmness인 0.26 Kgf에 가까운 0.22-0.27 Kgf의 값을 나타내 무처리구의 0.07 Kgf에 비해 향상된 texture를 보였다. Texture개선에 젤을 이용한 전처리법이 효과적인 것은 alginate의 동결시 얼음결정의 미세화와 조직내부에서의 젤형성 작용에 sucrose의 삼투압 조절기능이 어우러져 질기고 복원력이 불량한 texture의 생성을 최소화시켰기 때문이다.

### 3. 가열처리시 채소류 퇴색방지

열처리시 chlorophyll의 가열온도에 따른 손실률을 속도반응식을 이용하여 구한 결과 Fig. 2-1과 같이 고온으로 갈수록 급격해지는데 이는 chlorophyll이 열에 분해 되거나 액포막의 보호 단백질이 파괴되어 chlorophyll이 acid와 반응하게 됨에 따라  $Mg^{2+}$ 의  $2H^+$ 로의 치환작용이 일어나 녹색을 띠게하는 갈색의 pheophytin이 점차적으로 생성되기 때문이다.

가장 큰 퇴색 요인인 클로로필과 유기산과의 접촉을 효과적으로 최소화할 수 있는 방법을 기초실험을 통해 탐색한 결과 알칼리제인  $NaHCO_3$ 로 선명한 녹색의 안정된 chlorophylline a의 Na염을 형성시킨 다음 내열성 젤 형성 물질로 채소류의 외부를 코팅한 젤 이용법이 효과적임을 알 수 있었다. 100℃의 0.3%의  $NaHCO_3$  용액에서 30초간 블렌칭한 후 1.0%의 상온의 gellan gel 용액에서 1시간 침지시킨 후 감압건조 하여 표면에 내열성 피막을 형성한 대파, 미나리, 피망 등의 채소류를 100℃에서 30분 가열하여 색상을 비교한 결과(Fig. 2-2), 무처리구에 비해 pheophytin전환률(-b/a)이 40-50% 감소하여 녹색 유지에 효과적이었다.

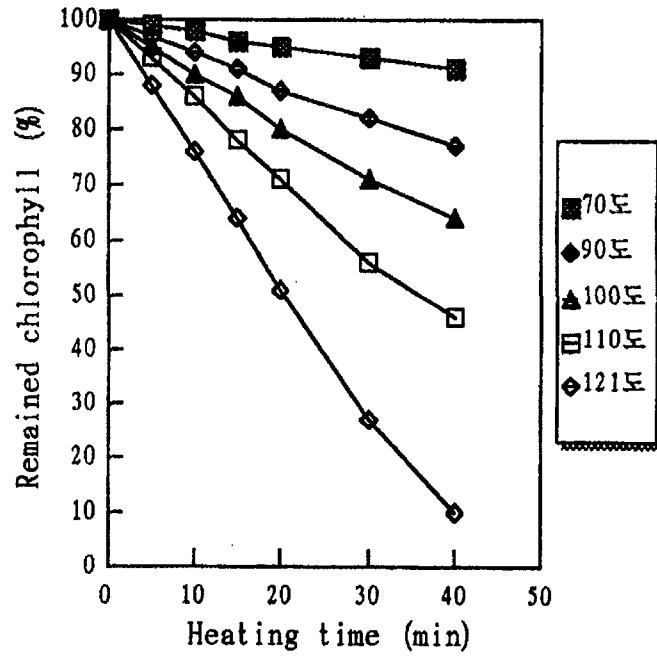


Fig. 2-1. The amount of remained chlorophyll with temperature and time during heating.

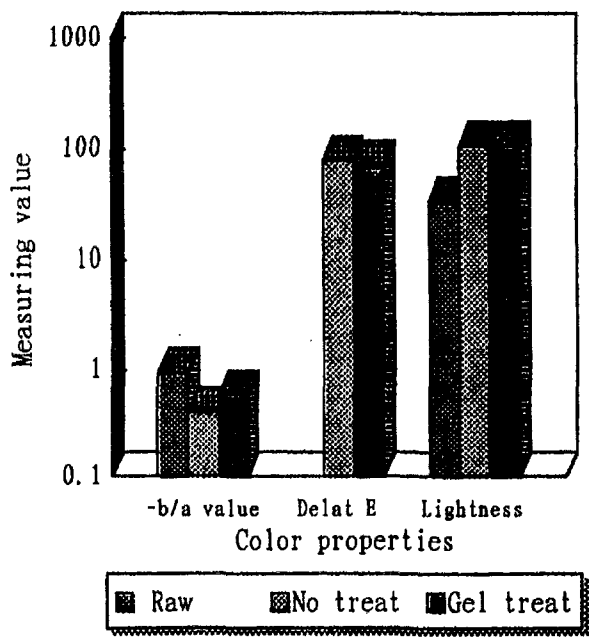


Fig. 2-2. The comparison of effect of color retention with pre-treatment during heating

### 제3절 가공시 채소류 조직감, 색상 개선 연구

#### 1. 가열시 조직연화 방지법

일반적으로 양파, 배추와 같은 채소류의 가열 중 texture 변화는 pectin, hemicellulose, cellulose 등과 같은 세포벽의 middle lamella 성분의 화학적 변화 및 손실에 따른 cell wall의 turgor force의 감소로 일어난다. 이러한 가열에 따른 조직연화를 효과적으로 방지하기 위해 공업적으로 사용하고 있는 방법이 pectinesterase (PE)에 의한 펙틴성분의 demethoxylation 효과를 이용한 것으로 Hoogzand와 Doesburg의 채소류를 60 ~ 75℃의 비교적 낮은 온도에서 장시간 예비 열처리하면 가열 살균 후 무처리구에 비해 조직이 경화되는 사실의 발견에 기초하고 있다. 국내외의 관련 연구로는 배추, 무우, 당근, 감자, 아스파라거스, 콩 등의 PE 최적활성을 위한 예비 열처리 조건에 관한 것이 있다. 그러나 연구의 대부분이 100℃ 내외에서 가열살균하여 그 효과를 알아본 경우로 조직 손상이 급격한 레토르트 조건인 121.1℃의 고온, 고압 가열에서의 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 121.1℃의 고온, 고압 가열하에서 채소류 조직감을 최대한 유지시킬 수 있는 전처리 조건의 확립을 위해 최적 예비열처리 조건의 설정, 칼슘, 펙틴 등의 각종 조직경화제 첨가 영향에 대한 연구를 수행하였다.

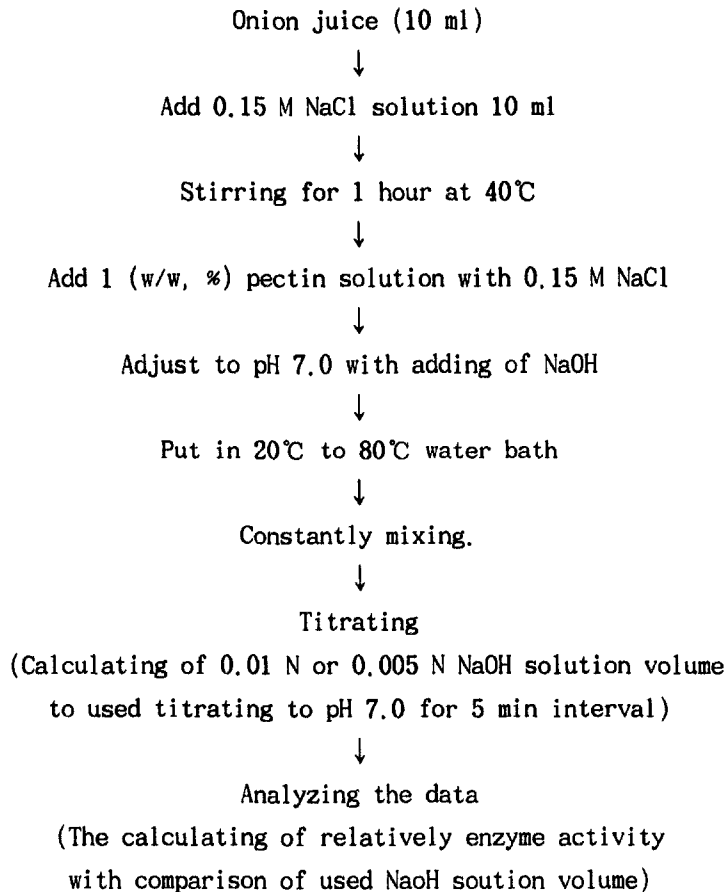
#### 가. 연구방법

##### 1) 가열처리시 texture 변화

가열에 의한 firmness 변화는 rheometer (FUDOH RHEO METER NRM-3005D, 부동산공업주식회사, Japan)로 knife를 이용한 절단응력 test를 실시하여 측정하였다. 각 측정치는 20회 이상 반복 측정한 것이며, 정확도를 기하기 위해 Chauvent 이상치 판정법에 의해 이상치를 제외한 평균값을 측정치로 하였다.

## 2) PE 활성 측정법

양파내 PE 활성의 온도에 따른 영향을 알아보기 위해 Atkins 등의 방법을 적용하였다. 양파 40 g에 증류수 100 ml를 첨가하여 미세하게 마쇄시킨후 여과액을 다음과 같은 순서로 분석하였다.



### 나. 연구결과

조직 경화제가 첨가되지 않은 물에서 양파를 65 ~ 75°C, 60 ~ 120분 에

비 열처리하면 레토르트시 0.328 Kgf의 firmness를 보여 무처리구의 0.045 Kgf 에 비해 8 ~ 10배의 조직감 증가를 가져왔다. 따라서 이 조건이 양파내 PE의 최적활성화 조건으로 여겨진다.

CaCl<sub>2</sub> 용액에서 양파 조직감 증가를 위한 최적 열처리 조건은 0.3 ~ 0.5 % 농도하에서 65 ~ 70℃의 온도로 20 ~ 120 분간 가열하는 것으로 나타났으며, 무처리구에 비해 12 ~ 15배 정도의 향상된 결과를 보였다. 각종 조직 경화제 중 패각칼슘, 인산칼슘, 구연산칼슘, 유산칼슘 등의 칼슘계 계통이 가장 큰 효과를 나타내었다. 특히 Ca<sup>2+</sup> 이외에도 Mg<sup>2+</sup> 등과 같은 2가 미네랄이 풍부하게 함유되어 있고 효소 활성 없이도 메톡실기의 가수분해 효과를 일으킬 수 있는 강알칼리 계통의 패각칼슘이 가장 우수하였다.

## 2. 양파의 예비 열처리시 칼슘이온의 adsorption에 관한 연구

채소류를 가열하게 되면 세포벽의 middle lamella층의 불용성 protopectin이 가용성의 colloid pectin으로 가수분해되어 세포간 결합의 약화로 조직의 와해가 일어난다. 여기에 열과 수분의 침투에 의한 세포막 파괴 및 세포 팽창이 더해져 조직손상 현상이 급격해 진다.

가열에 의한 조직 연화를 효과적으로 방지하기 위해 pectinesterase (PE)에 의한 pectin 성분의 demethoxylation 효과를 이용한 LTLT (Low temperature long time) 블렌칭법이 현재 상업적으로 활용되고 있다. 65 ~ 75℃에서 예비열처리 (blanching)하면 pectin 내의 methoxyl groups을 분해시키는 PE의 활성이 최대가 되어 carboxyl기를 형성시키고 여기에 블렌칭 용액 및 세포액 내의 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등의 2가 이온이 결합하여 조직간에 견고한 cross-linkage network를 만들어 가열에 의한 연화를 어느정도 둔화시킬 수 있는 것이다.

이러한 조직경화 mechanism에 있어 중요 factor의 하나인 칼슘의 확산,



흡착 등에 관한 물리화학적 특성을 파악하기 위해 본 연구에서는 대표적인 고펙틴질 야채류인 양파를 시료로 하여 예비 열처리시 칼슘용액 농도, 가열 시간, 온도 등에 따른 조직내로의 칼슘 이동량을 측정, 분석하여 칼슘이온의 거동을 PE의 활성이 낮은 20 ~ 30℃의 상온에서는 단순 삼투압차에 의한 확산모델로, PE의 활성이 촉진되는 50 ~ 80℃에서는 결합반응의 흡착모델로 해석하는 동력학적 접근을 시도하였다. 본 연구를 통해 확립되는 동력학적 모델은 채소류의 조직연화 방지를 위한 예비 열처리 조건의 최적화에 있어 유효한 기초 데이터로 활용가능하다.

## 가. 연구방법

### 1) 칼슘이온 농도 측정법

1.5 x 3.5 cm로 절단한 양파를 0.1 ~ 3.0 (% w/w)의 CaCl<sub>2</sub> 용액에서 시간, 온도별로 가열처리하여 분석시료로 사용하였다. CaCl<sub>2</sub> 용액은 water bath에서 순환펌프를 이용하여 계속적으로 강제 대류시켜 외부에서의 농도구배 없이 칼슘의 양파로의 고른 확산이 일어날 수 있도록 하였다. 25℃~90℃의 칼슘용액에서 시간별로 침지한 양파는 먼저 마른천으로 표면의 물기를 완전히 제거한 후 시료 40 g에 증류수 100 ml을 가한 후 homogenizer로 2분 동안 완전히 마쇄시킨다. 마쇄액을 여과지(Whatman filter paper 5C)로 10분 동안 filtration시켜 얻은 여과액을 칼슘농도 측정시료로 이용한다. 배추의 염절임시 침투 소금농도의 전기전도도를 측정하여 구한 연구사례와 이온농도와 기전력 사이에는 비례관계가 성립한다는 원리에 착안하여 양파내의 칼슘량을 pH meter (HM-35V, 東亞電波工業(주), Japan)로 기전력을 측정하여 미리 작성한 standard curve로 환산해냈다. Standard curve는 염화칼슘을 증류수에 용해시켜 농도별로 조제한 용액의 기전력을 측정하여 직선 상관관계(R = 0.99)가 잘 나타나는 구간을 plot 하여 이용하였다. 한편 최대로 침투되는

칼슘량은 24시간 침지시킨 후 측정한 값으로 하였다.

## 2) Diffusion 계수의 계산

식품의 확산 모델 및 확산 계수는 multi-dimensional diffusion system의 식품을 one-dimensional system으로 전환한 다음 구조가 균일하고 비등방성이며, 표면 저항은 무시한다는 등의 몇 가지 가정을 설정하여 구한다. 즉 확산 시스템의 단순화와 이론식 (식4)의 수치해석식 (식5)으로의 전환으로 apparent diffusivity를 계산하여 확산모델의 해석에 이용한다.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = Da \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad (\text{식4})$$

여기서

C = average calcium concentration in the onion moisture (g CaCl<sub>2</sub>/100 g H<sub>2</sub>O)

C<sub>e</sub> = equilibrium calcium concentration in the onion moisture (g CaCl<sub>2</sub>/100 g H<sub>2</sub>O)

Da = apparent calcium diffusivity (m<sup>2</sup>/s)

L = thickness of the onion (m)

t = times (s)

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp[-Da(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2] \quad (\text{식5})$$

여기서 M(t) = total uptake of calcium at time t (g)

M(∞) = total uptake of calcium after infinite time (g)

### 3) 흡착계수의 계산

흡착이론에 바탕을 둔 수학적 모델을 이용하여 온도 상승에 따른 칼슘량 증가현상을 설명하기 위하여 Langmuir-Hinshelwood 식을 이용하였다.

$$Y_{app} = \frac{ka_{app} \cdot C_o}{1 + (K_{app} + C_o)} \quad (\text{식6})$$

$Y_{app}$  = adsorption rate (mg/g · min)

$ka_{app}$  = apparent adsorption rate constant (1/g · min)

$K_{app}$  = apparent adsorption constant (1/mg)

$C_o$  = initial calcium concentration (mg/L)

#### 나. 연구결과

예비 열처리(blanching)를 통해 펙틴의 메톡실기(methoxyl groups) 분해 효소인 펙틴에스터라제 (PE)의 활성을 촉진시켜 생성된 유리 카르복실기(carboxyl groups)에 인위적으로 첨가한  $Ca^{++}$ 이 결합하여 cross-linkage를 형성하는 양파의 조직경화 기작을  $Ca^{2+}$ 의 확산(diffusion), 흡착(adsorption) 현상으로 해석하였다.

20℃의 0.1 ~ 3.0 (w/w, %)의  $CaCl_2$  용액에 침지시 초기 5 ~ 10분이내에 급격한 확산 현상이 일어나고 그 이후는 완만히 증가하였다. 20℃의 상온에서는 삼투압차에 따른 자연 확산현상으로 칼슘이동의 해석이 가능하며, Fick의 비정상 상태(unsteady state)의 확산모델이 유효하였으며, 칼슘의 겉보기 확산계수는  $3.83 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  이었다.

50 ~ 90℃에서의 칼슘 확산을 살펴본 결과 단순 삼투압차에 PE의 활성촉진에 의한 칼슘의 지속적인 adsorption으로 삼투압 등장상태로의 지연효과가

더해져 20℃에서보다 많은 칼슘이 조직내에 존재하였다. 내부 칼슘량은 온도 증가에 따라 점차적으로 증가하여, 70℃에서 최대가 되어 20℃ 보다 5.5배의 증가치를 보였다. 80 ~ 90℃의 온도에서는 칼슘량이 감소하는 것으로 나타났는데 이는 PE의 열에 의한 단백질 변성으로 불활성화되어 칼슘이 결합할 수 있는 유리 carboxyl기를 생성시키지 못하기 때문이다. 따라서 그 이상의 온도에서는 조직내외의 칼슘 농도차에 의한 삼투압차와 열에 의한 interlamella 층의 손상에 따른 Ca<sup>++</sup> 이온의 이동저항 감소, 이온의 운동 활발성 등의 요소가 칼슘 이온의 확산 현상에 영향 주는 것으로 여겨진다.

50 ~ 90℃에서의 칼슘이온의 겔보기 흡착계수는  $2.9 \times 10^{-7} \sim 8.2 \times 10^{-7}$  (1/(g·min))의 값을 나타내었으며 70℃에서 가장 높은값을 보여 활발한 펙틴분자와의 adsorption이 일어남을 알 수 있었다. 칼슘의 흡착반응 활성화 에너지는 6.44 Kcal/mol로서 배추조직의 염절임 시 나트륨의 확산반응 활성화 에너지 16.0 Kcal/mol보다 2.5배 작은 값을 보여 단순 삼투압 차에 의한 확산반응보다 활발하게 반응이 일어남을 알 수 있었다.

예비 열처리 온도별 PE 활성화 및 내부 칼슘량과 121℃의 고온에서 20분 가열 후의 조직감(firmness) 사이의 상관성을 살펴 본 결과 칼슘량의 변화가 PE 활성화보다 firmness 변화 경향과 잘 일치하여 조직연화 방지 기작에 있어 중요한 인자임을 보여주었다.

### 3. 동결건조채소류 조직감 개선

동결건조 후 조직감, 색상의 손실이 심한 고사리, 숙주, 대파를 대상시료로 하여 물성개선을 위한 전처리법 연구를 진행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

가. 숙주나물의 경우 동결건조시 세포액의 동결에 의한 팽압으로 cellulose 계통의 cell wall 성분이 치밀한 망상구조를 이루게 되어 재수화시 질긴 조직감과 외관의 불량을 가져오게 된다. 이를 개선하기 위해 얼음결정의 미세화로 세포벽 성분의 급격한 수축 방지와 많은 미세한 다공성 구조의 형성으로 복원성 향상 효과를 가져오는 탄수화물 계통의 첨가제를 이용하였다. 실험결과 Glucose, maltose, sucrose, sorbitol, mannitol, Na-alginate 등의 상온의 0.2 ~ 3.0 (w/w, %) solution에서 30 ~ 60분 침지한 후 F/D 한 경우 무처리구에 비해 복원 후 조직감, 외관이 향상되었다.

나. 건고사리와 같이 세포벽내의 많은 cellulose로 인한 질긴 조직감이 문제시 되는 채소류는 먼저 조직연화를 위한 전처리를 거친 다음 당침지를 하는 2단 전처리법이 효과적이었다. 조직 연화를 위한 방법으로는 95 ~ 100℃의 0.5 (w/w, %) NaCl, 0.1 ~ 0.3 (w/w, %) NaHCO<sub>3</sub> 용액에서 20 ~ 40분간 열처리하는 자숙방법을 사용하였는데 무처리구에 비해 30 %의 조직연화 효과가 발생하였다.

다. 장시간의 가열, 건조 등의 가공공정을 거친 대파의 경우 엽록소의 보호 단백질이 파괴되어 chlorophyll이 세포액의 유기산과 접촉함에 따라 Mg<sup>2+</sup>의 2H<sup>+</sup> 로의 치환작용이 일어나 갈색의 pheophytin이 형성되어 퇴색된다. NaHCO<sub>3</sub> 과 같은 알카리 계통의 첨가물은 녹색의 안정된 chlorophylline a의 Na염을 형성시킬 수 있어 효과적인 퇴색방지 방법이 되었다.

## 제4절 채소류의 가공적성 연구에 따른 최적공정 기술 개발

### 1. 가열살균시 조직연화 방지법

#### 가. 예비 열처리 조건

채소조직의 가열에 따른 연화 현상은 식물세포벽 구성물질인 펙틴질의 분해에 기인하는 것으로 조리, 가열 살균되는 동안에 총 펙틴질이 손실되고, 불용성 protopectin이 감소하는데 반해 수용성 펙틴이 증가하는 것이다. 이와 같은 interlamella layer의 화학적 성질의 변화가 가열에 의한 조직 연화의 주 원인으로 밝혀져 있다.

이를 방지하는 방법으로 현재 공업적으로 사용되고 있는 방법이 펙틴질의 분해에 관여하는 pectinesterase (PE)와 polygalacturonase (PG)의 작용을 인위적으로 조작하는 것이다. 즉 칼슘 용액에서 예비 열처리를 통해 펙틴의  $\alpha$ -1,4 결합을 불규칙으로 가수분해하는 PG의 활성을 억제시키고 PE를 활성화시켜 펙틴이 칼슘이온과 cross-linkage를 형성하게 하여주어 조직의 연화를 방지하는 방법이다.

따라서 본 연구에서는 먼저 양파내의 pectinesterase의 최대 활성이 이루어지는 예비 열처리 조건을 알아보기 위해 예비 열처리 온도별, 시간별 레토르트시의 조직감 변화 양상을 살펴보았다. Fig. 2-3의 결과에서 양파의 firmness는 60°C에서부터 PE의 급격한 활성 증가로 현저한 상승을 보였으며, 70°C 에서 0.328 Kg로서 최대치를 보였다. 70°C의 조직감은 무처리 경우의 0.047 Kg 보다 무려 7배 이상의 증가값으로 외관이 가정 조리시의 품질과 큰 차이가 없었다. 70°C 이후로는 효과가 급격히 떨어져 80°C 이상의 온도에서는 pectinesterase가 열에 의해 변성 되어 그 효과를 볼 수 없었다. 따라서 양파에서의 레토르트 전의 적정 예비 열처리 온도는 60 ~ 75°C 사이라고 할

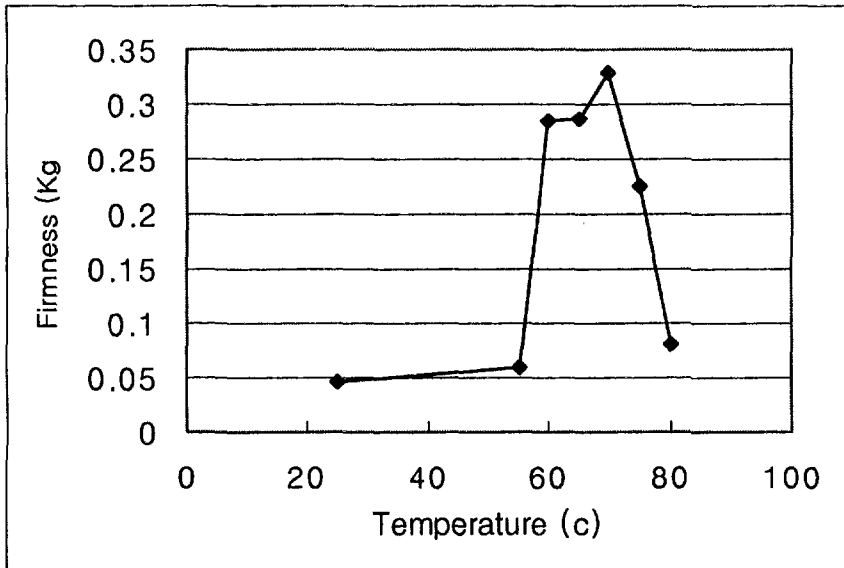


Fig. 2-3. The firmness (Kg) after retort of onion treated by pre-heating with various temperature. (Pre-heating : 60 min, retort condition :  $F_0 = 10$  in water)

수 있으며, 이는 대부분의 고펙틴 채소류의 pectinesterase의 활성이 최대로 되는 온도가 70°C 근방이라는 연구결과와 유사한 결과를 보였다.

한편 예비 열처리 시간에 따른 레토르트 후의 조직감 변화를 알아본 결과 (Fig. 2-4) 예비 열처리 시간이 2시간일때 가장 높은 firmness를 나타내었다. 2시간 이후로는 firmness가 오히려 낮아졌는데 이는 누적된 열에 의해 PE가 열분해되기 때문이다. 예비열처리 2시간 근방이 최대 조직감을 나타내는 조건이나 Fig. 2-4에서와 같이 20 ~ 30분 처리때부터 그 효과가 급격하고 그 이후로는 비교적 완만히 증가함으로 열전달이 빠른 시간내에 이루어질 수 있는 블렌칭 시스템을 갖추고 있는 상업화 공정에서는 20~ 30분의 처리도 유효한 결과를 나타낼 것으로 여겨진다.

#### 1) 칼슘의 조직경화 효과

예비 열처리 없이 0.3 ~ 3.0 (% w/w) 의 CaCl<sub>2</sub> 용액에서 30분에서 2시간 동안 침지시킨 결과 레토르트 전, 후 무처리 시료와 거의 유사한 조직감을 보여 칼슘제 첨가만으로는 조직감 증가를 거의 볼 수 없었다. 이는 조직감 증가 기작이 예비 열처리에 의해 PE의 활성이 최대로 되어 메톡실기가 분해되고 유리 카르복실기가 생성되어 그 위치에 칼슘이 결합하는데 있는 것이므로 예비 열처리하지 않은 상태에서는 칼슘이온과 펙틴질사이에 cross-linkage를 형성하게 해주는 결합부분이 거의 존재하지 않으므로 칼슘제를 첨가하여도 조직 강화 효과를 크게 볼 수 없는 것이다.

예비 열처리시 칼슘제의 종류 및 농도에 따른 레토르트 후의 양과 조직감을 살펴본 결과 Fig. 2-5와 같이 칼슘 이외에 마그네슘, 철 등 각종 2가 미네랄 이온을 다량 함유하고 있는 강알카리 계통의 패각칼슘이 가장 큰 조직감 향상 효과를 보였으며, 인산칼슘, 유산칼슘 등도 조직 경화제로서 공업적으로 사용되고 있는 구연산, 염화칼슘 보다 우수한 조직감 향상 효과를 보였



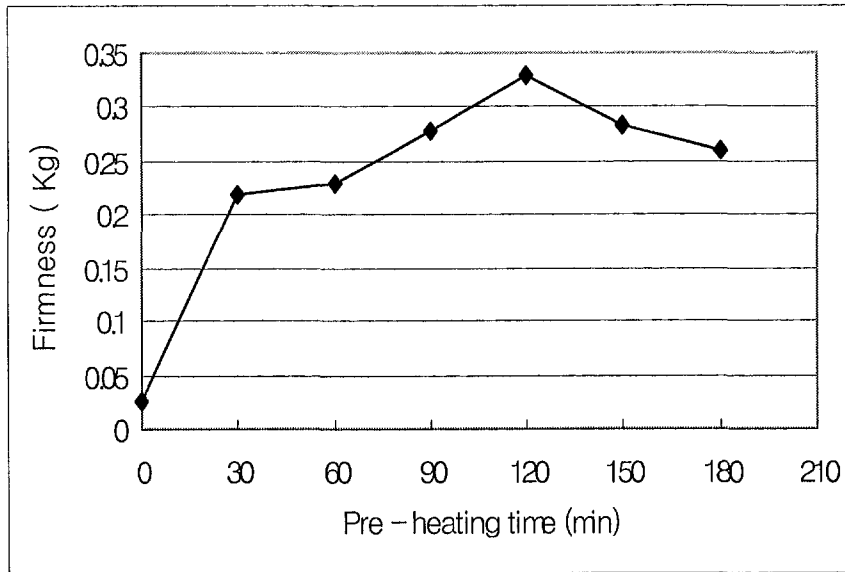


Fig. 2-4. The firmness after retort of onion treated by pre-heating with various heating time (min). (Pre-heating : 70°C, retort condition : Fo = 10 in water)

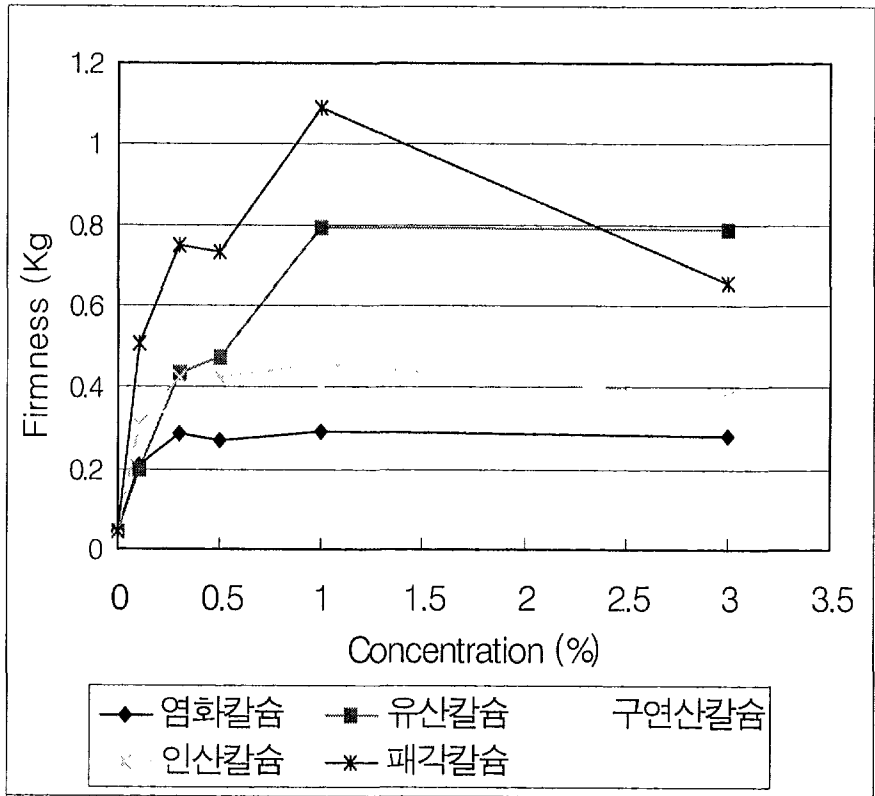


Fig. 2-5. The comparison of firmness (Kg) after retort ( $F_0 = 10$  in seasoning solution) of onion pre-heated in various calcium solution with various concentration. (Pre-heated condition : 70°C, 2 hour)

다. 특히 폐각칼슘의 경우 1 % (w/w) 용액에서 70℃, 2시간 동안 예비 열처리한 경우 레토르트 후에도 생양파의 경도와 거의 유사한 1.0 ~ 2.0 Kg의 값을 보여 대단히 우수한 조직감 유지 효과를 보였다. 이는 폐각칼슘이 pH 12 이상의 강 알칼리성 칼슘제이므로 조직 경화 작용과 밀접한 관계가 있는 유리 카르복실기의 생성을 가져올 수 있는 펙틴의 메톡실기의 가수분해가 효소작용과 더불어 일어나고 칼슘이외에 다량의 2가 미네랄 이온이 풍부하여 많은 이온들이 조직경화 결합에 참여할 수 있기 때문이다. 각 칼슘제 용액에서 최대 조직감을 보이는 농도는 대체적으로 0.3 ~ 1.0 % 사이이나 쓴맛, 색상 변화 등의 관능적 품질을 감안해볼때 0.3 ~ 0.5 % 의 농도가 적당한 것으로 판명되었다.

각종 칼슘제 이외에 조직감 경화 현상을 볼 수 있을 것으로 기대되는 펙틴, 알지네이트, 셀룰로오스등의 세포 구조 물질을 0.1 ~ 3.0 % (w/w) 첨가한 용액에 침지하여 예비 열처리한 경우의 조직감 향상 효과를 살펴보았다. 실험 결과인 Table 2-1을 살펴보면 펙틴 용액에 침지한 후 70℃에서 2시간 예비 열처리한 경우 0.220 Kg의 firmness를 보여 무처리 대조구에 보다 5배 정도의 향상을 보였다. 그러나 칼슘제 첨가의 8 ~ 20배 증가 효과에 비해서는 그 효과가 비교적 약하므로 조직 경화 기작이 다른 것으로 여겨진다. 펙틴 첨가시의 조직 경화기작은 예비 열처리에 의해 일부 파괴되거나 느슨해진 세포벽 구조 사이로 펙틴분자가 침투하여 세포액 내의 칼슘이온과 젤을 형성하고, 형성된 젤이 세포내나 세포사이의 공극을 채우게 되므로서 고온, 고압 가열 후에도 일부 조직이 온전히 유지되는 것으로 생각된다. 그와 동시에 인위적으로 첨가한 펙틴 분자가 세포벽사이에 존재하고 있는 펙틴분자와 세포액내의 칼슘을 매개체로 가교결합을 형성할 수 있으므로 그 효과에 의해서도 조직경화가 일부 일어난다고 할 수 있다. 한편 세포내부로 침투하지 못한 일부 거대 분자 펙틴이 양파 외부에서 얇은 피막을 형성하여 압력이 세포벽 및

Table 2-1. The comparison of firmness after retort ( $F_0 = 10$  in seasoning solution) of onion treated by pre-heating (blanching) in various texture hardening solution. (pre-heating condition : 70°C, 120 min)

Data Concentration		Firmness of after retort (Kg)
CaCl <sub>2</sub>	0 % (No treatment)	0.046 (± 0.0047)
	0 % (Pre-heating)	0.143 (± 0.053)
	0.1 %	0.222 (± 0.072)
	0.3 %	0.285 (± 0.092)
	0.5 %	0.367 (± 0.136)
	1.0 %	0.343 (± 0.161)
	3.0 %	0.300 (± 0.109)
Pectin	0 % (NO treatment)	0.046 (± 0.0047)
	0 % (Pre-heating)	0.143 (± 0.053)
	0.1 %	0.181 (± 0.067)
	0.3 %	0.156 (± 0.046)
	0.5 %	0.143 (± 0.033)
	1.0 %	0.210 (± 0.084)
	3.0 %	0.176 (± 0.070)
CMC (Carboxymethyl Cellulose)	0 % (NO treatment)	0.046 (± 0.0047)
	0 % (Pre-heating)	0.143 (± 0.053)
	0.1 %	0.074 (± 0.034)
	0.3 %	0.063 (± 0.026)
	0.5 %	0.056 (± 0.037)
	1.0 %	0.129 (± 0.083)
	3.0 %	0.155 (± 0.047)
Sodium alginate	0 % (NO treatment)	0.046 (± 0.0047)
	0 % (Pre-heating)	0.143 (± 0.053)
	0.1 %	0.103 (± 0.042)
	0.3 %	0.070 (± 0.023)
	0.5 %	0.114 (± 0.042)
	1.0 %	0.090 (± 0.047)
	3.0 %	0.131 (± 0.039)

막에 전달되는 분자 압착 효과가 발생하여 가열중의 내부 세포액의 유출을 억제시킴에 따라 조직의 연화가 방지되는 기작도 일부 일어날 것으로 생각된다.

## 2) 기타 인자들의 영향

소량의 염첨가를 통한 펙틴에스터라제의 활성 촉진, sucrose 첨가에 의한 삼투압 조절로 가열시 일어나는 급격한 탈수방지, pH 조절을 통한 펙틴질의 가수 분해 지연 등의 효과가 조직감 증가를 얼마나 가져오는지에 대한 고찰을 목적으로 각 성분의 농도별 효과를 알아보았다. 0.5 (% w/w) CaCl<sub>2</sub> 용액에 0.01 ~ 0.3 (% w/w)의 citric acid를 첨가하여 pH를 3.0 ~ 3.5로 조절하여 70°C, 2시간 예비열처리한 경우 무첨가 대조구에 비해 1.5 ~ 2배의 조직 견고성 증가를 보여 pH 조절이 가장 중요한 인자 중의 하나라는 사실을 알 수 있었다. PE 작용외에 pH 저하에 따른 메톡실기의 산가수분해로 조직 경화를 가져올 수 있는 유리 카르복실기의 많은 생성과 펙틴질의 용출이 가장 적은 pH 범위가 4 근방이란 사실이 상기와 같은 효과를 가져온 것으로 추정된다

## 3) 블렌칭 시간에 따른 영향

0.5 (% w/w) CaCl<sub>2</sub> 용액에서 예비 열처리 시간별로 조직감 증가효과를 살펴본 결과 30분간 예비 열처리시 레토르트전의 firmness가 1.8 Kg로 가장 높은 값을 보였지만 예비열처리하지 않은 생시료의 1.3Kg에 비해 큰 차이가 없었다. 그러나 레토르트 후 조직감은 무처리구에 비해 현저한 향상을 보여, 예비 열처리를 2시간 실시한 경우 0.49 Kg로 대조구에 비해 10배의 증가를 가져왔다. 조직감 향상을 가져오는 최대 예비 열처리 시간은 60 ~ 120분이거나 10 ~ 20분 정도 예비 열처리하여도 8배 정도의 증가를 가져오므로 CaCl<sub>2</sub>

용액에서의 예비 열처리시도 순수한 물에서의 예비 열처리시와 거의 동일한 결과를 보였다.

## 2. 동결건조채소류 조직감 개선.

숙주나물의 경우 동결건조시 세포액의 동결에 의한 팽압으로 cellulose 계통의 cell wall 성분이 치밀한 망상구조를 이루게 되어 재수화시 질긴 조직감과 외관의 불량을 가져오게 되는데 이를 개선하기 위해 상온의 maltose 3.0 (w/w, %), sorbitol 0.5 (w/w, %), trehalose 0.5 (w/w, %) solution에서 60분 침지하는 전처리 방법을 적용하였다. 전처리구의 경우 물에서 재수화 후 무처리에 비해 8 %의 firmness 연화와 줄기 부분의 size 증대 효과가 있었다. 이러한 개선효과는 당성분의 내부 침투로 얼음결정의 미세화에 따른 세포벽 성분의 급격한 수축 방지와 미세 다공성 구조의 다량 형성으로 복원성 향상 효과를 가져오기 때문이다. (Fig. 2-6) 세포벽내의 cellulose 함량이 높아 다른 채소류보다 건조시 질긴 조직감이 문제시되는 고사리 계통의 채소류는 조직연화를 위한 전처리를 거친 다음 당침지를 하는 2단 전처리법이 효과적이었다. 조직 연화를 위해 먼저 100℃의 0.5 (w/w, %) NaCl, 0.1 ~ 0.3 (w/w, %) NaHCO<sub>3</sub> 용액에서 20 ~ 40분간 가열처리한 후 maltose 3.0 (w/w, %), trehalose 0.5 (w/w, %) solution에서 60분 침지하여 F/D한 결과 무처리구에 비해 30 %의 조직연화 효과가 발생하였다. (Fig. 2-7) 조리, 살균 등의 열처리 공정을 거친 후 장기간 저장하게 되면 대파와 같은 녹색채소류는 액포막의 보호 단백질이 파괴되어 chlorophyll이 세포액의 유기산과 접촉함에 따라 Mg<sup>2+</sup>의 2H<sup>+</sup>로의 치환작용이 일어나 갈색의 pheophytin이 형성되어 퇴색된다. 이러한 퇴색 현상을 최소화시키기 위해 NaHCO<sub>3</sub>와 같은 알카리 계통 용액에서 블렌칭한 결과 녹색의 안정된 chlorophylline a의 Na염이 형성되어 녹색도(-b)가 향상 되었다. (Fig. 2-8)

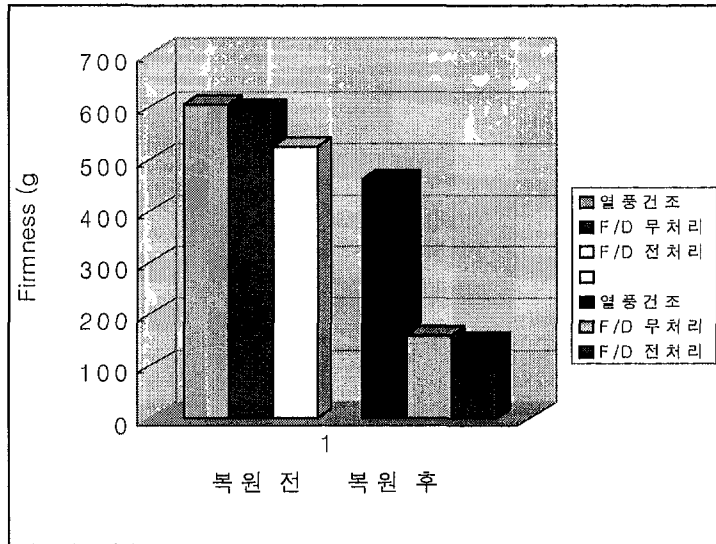


Fig. 2-6. The comparison of firmness of green bean sprouts dried by various drying method with and without pretreatment.

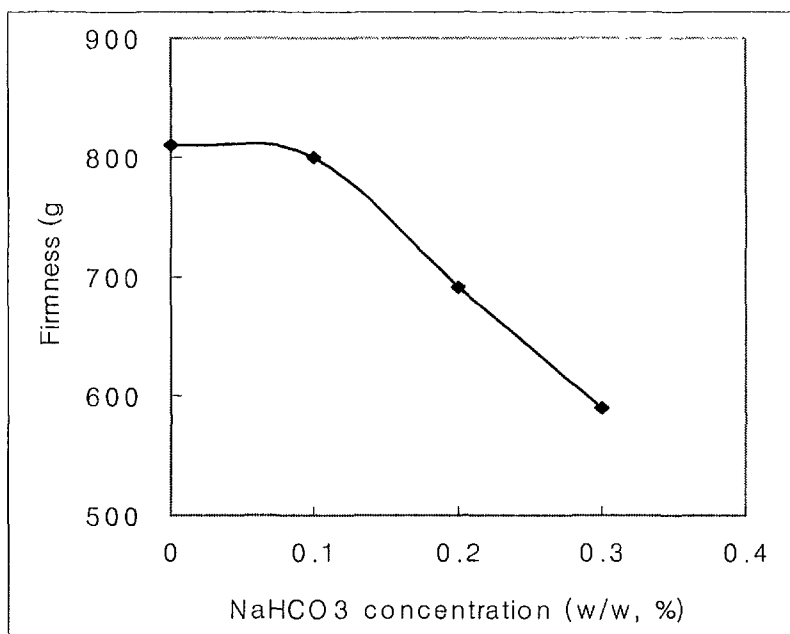


Fig. 2-7. The change of firmness of F/D fernbrake blanching in NaHCO<sub>3</sub> solution with various concentration (Blanching condition : NaHCO<sub>3</sub> solution at 100°C).



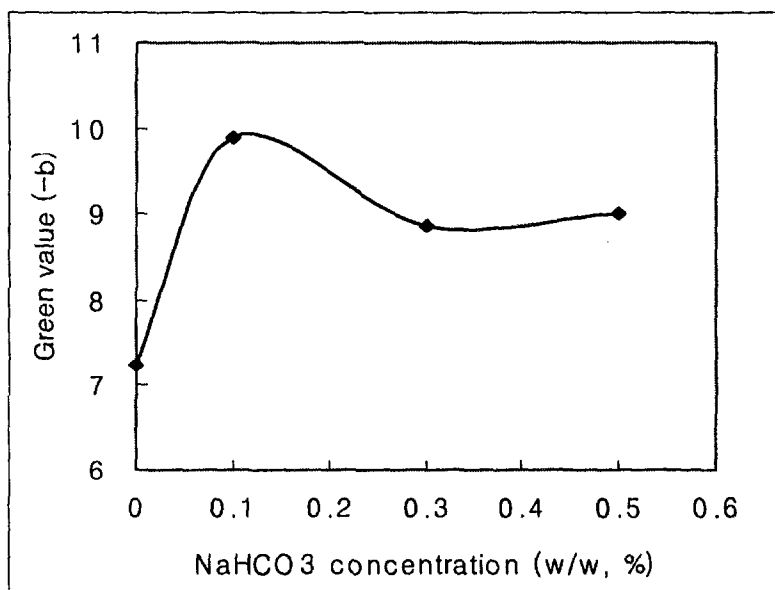


Fig. 2-8. The change of green value (-b) of F/D welsh onion blanched by NaHCO<sub>3</sub> solution with various concentration (Blanching condition : NaHCO<sub>3</sub> solution at 100°C).

# 여 백

## 제4장 색소와 풍미 안정성에 따른 고품질 채소류의 가공기술 개발

여 백

## 제4장 색소와 풍미 안정성에 따른 고품질 채소류의 가공기술 개발

### 제1절 서설

국민의 소득증대, 생활의 간편화 추구 등으로 점점 그 수요가 증대하고 있는 가공식품 분야 중 편의성, 저장성, 다양성 등에서 다른 가공식품에 비해서 우수하여 앞으로의 발전 가능성이 높은 분야가 즉석편의 식품 분야이며 이러한 제품의 제조에 있어서 식감 및 외감 등의 관능적 요소에 증대한 영향을 미치는 재료가 시금치나 당근과 같은 각종 채소원료이다

채소류는 사계절을 통하여 가공 및 유통되며 클로로필 및 카로테노이드 등의 색소가 풍부하고 특유한 풍미 성분을 가지고 있어 향신료로도 쓰이나, 수확 후에도 증산작용과 호흡작용을 왕성하게 하므로 쉽게 품질이 저하되며 자체 내에 있는 효소의 작용으로 색소 및 풍미 성분의 파괴를 가져와 소비자의 구매력을 떨어뜨린다. 특히 가공 및 유통 중에 발생하는 지질의 산화는 채소류의 지용성 색소인 클로로필과 카로테노이드 등의 파괴와 특유한 풍미성분의 분해를 일으키며 이로 인하여 소비자의 구매력을 떨어뜨리고 아울러 경제적 손실을 가져온다. 그러므로 채소류의 가공 및 유통 중 저장 중에 일어나는 지질산화, 색소 및 풍미 성분의 분해 연구와 산화 억제 기술의 개발로 색소, 풍미 등과 같은 관능적 품질 특성을 증진시키는 고품질 채소류의 개발이 필요하다. 따라서 이 연구의 목적은 시금치 및 당근의 지질성분, 색소 및 풍미 성분의 분석 및 가공 및 저장 중에 일어나는 지질 산화, 색소 및 풍미 분해의 연구, 그리고 바람직하지 못한 품질 열화를 억제하는 방법을 찾아 고품질 채소류를 개발하는데 있다.

## 제2절 채소류 (시금치, 당근)의 색소안정성 증진 연구

### 1. 시료의 구입 및 처리

이 실험에서는 시료로서 시금치 및 당근을 이용하였다. 시금치와 당근은 (주)홍농종묘와 (주)태평선식에서 각각 얻어, 물로 세척한 후 시금치는 1.5 ton을 8시간 동안 동결시킨 후 (초기온도 :  $-10^{\circ}\text{C}$ , 말기온도 :  $-28^{\circ}\text{C}$ ) 16시간 동안 냉동 건조하여 시료로 하였고, 당근은 세로로 쪼갠 후 마쇄하여 시료로 사용하였다.

### 2. 채소류의 색소 성분 추출 및 분석

#### 가. 클로로필 색소 성분 및 그 유도체의 추출 및 분석

##### 1) 클로로필 성분의 추출 및 분석

동결 건조한 시금치 분말 5g을 cold acetone 20ml 와 2분간 혼합한 후 celite를 첨가한 후 Buchner funnel에서 Whatman No.1과 No.42 여과지를 통하여 여과한 후 여과액을 volumetric flask 50ml에 넣은 후 membrane filter ( $0.45\mu\text{m}$  pore size)로 여과시킨 뒤에 아세톤/물(80:20v/v) 혼합액으로 희석하였다. 클로로필을 분석하기 위하여  $10\mu\text{l}$ 의 시료를 HPLC에 주입하였다. 모든 시료는 반복적으로 분석되었다.

##### 2) Pheophytin의 추출 및 분석

Pheophytin는 위에서 제조한 클로로필 추출액을 분액깔대기에 넣은 후 에틸에테르 (100mL)와 증류수 (100mL)를 첨가하여 두 층으로 분리한 다음 에테르 층을 acidification화 하여 만들었다. 수용성 염산(1:3 염산/물) 5mL를 test tube에 있는 에테르 층에 한 방울씩 첨가한 후 저어 주었다. Pheophytin으로의 전환 (약 10분)은 추출액의 색이 초록색에서 갈색으로 완

전히 변하면 끝나는 것으로 하였다. 생성된 pheophytin을 물로 수차례 세척한 후 에테르 층은 anhydrous sodium sulfate로 건조한 다음, 에틸에테르는 질소의 흐름하에 완전히 제거하였다. Pheophytin을 12 mL의 아세톤에 녹이고 -15°C에서 0.2 $\mu$ m 여과지로 여과시켜 분석 시료로 하였다.

### 3) Pyropheophytin의 추출 및 분석

시금치 분말을 완충용액에 녹인 후 chlorophyllase의 활성을 최소화 하기 위하여 100°C에서 5분간 데치기 하였다. 데치기한 시료를 baby-food jar에 넣어 autoclave에서 121°C로 4시간 동안 살균하였다. Pyropheophytin은 살균한 시료를 아세톤으로 추출한 다음 수분과 수용성 물질을 제거하기 위하여 에테르층으로 분리한 후 pheophytin의 추출과 같은 과정을 거쳐 12mL의 아세톤에 녹여 HPLC 분석 시료로 하였다.

### 4) Pheophorbide의 추출 및 분석

분말 건조 시금치를 아세톤으로 추출한 후 chlorophyllase로 처리하였다. Chlorophyllide로의 전환은 petroleum ether의 불용성에 의하여 확인하였고, chlorophyllase로 처리된 색소는 에테르 용액을 염산으로 산성화 시킨 다음 HPLC로 분석하였다.

### 5) Pyropheophorbide의 추출 및 분석

시금치 분말을 완충용액에 녹인 후 chlorophyllase의 활성을 최소화 하기 위하여 70°C에서 30분간 데치기 하였다. 데치기한 시료를 baby-food jar에 넣어 autoclave에서 121°C로 4시간 동안 살균하였다. Pyropheophorbide는 살균한 시료를 아세톤으로 추출한 다음 수분과 수용성 물질을 제거하기 위하여 에테르 층으로 분리한 후 pheophytin의 추출과 같은 과정을 거쳐 12mL의 아

세론에 녹여 HPLC 분석 시료로 하였다

6) Chlorophyllide의 추출 및 분석

클로로필라이드(chlorophyllide)를 분석하기 위하여 시금치 분말 5g을 70℃에서 3분간 데친후, 냉각수에서 식힌 다음 25℃의 수조에 10분간 방치하였다. 색소는 10분후에 아세톤으로 즉시 추출하였다. 클로로필과 클로로필라이드는 수용성 아세톤과 petroleum의 두 분획으로 분리하였다. 클로로필라이드를 분석하기 위하여 아세톤층이 HPLC분석용 시료로 이용되었다.

7) Zinc pheophytin a and zinc pyropheophytin a의 추출 및 분석

Zinc chloride (0.3g)를 4.0mL의 pheophytin과 pyropheophytin에 각각 첨가하여 반응을 충분히 일으킨 다음 HPLC 분석을 위하여 hexane에 용해하였다.

8) HPLC에 의한 chlorophyll 및 그 유도체들의 분석 조건

---

Column	Nova-Pak C <sub>18</sub> Reversed-Phase Column (150 x 3.9 mm)
Pumps A and B	Waters Model 510 Pumps
Solvent A	MeOH (20) : Water (5) : Ethyl Acetate (1)
Solvent B	MeOH (37.5) : Water (12.5) : Ethyl Acetate(50)
Initial Conditions	100 % Solvent A
Final Conditions	100 % Solvent B
Gradient	Curve 7 for a Duration of 7 Min. (Automated Gradient Controller)



Flow Rate	1.5 ml / min.
Detector	Waters 490 E Programmable Multiwave-length Detector
Injector	Rheodyne Injector
Injection Volume	10 uL
Detection Wavelength	658 nm

---

#### 9) 색도계를 이용한 색도 측정

동결건조 시금치 5g을 넣은 플라스틱 접시 (지름5cm, 깊이2cm 미만)를 Hunter Lab Model D25A-9 색도계의 light port에 놓았다. 색도계를 하얀판으로 표준화 시킨 후 정확도는 표준 노란색으로 측정하였다 (Y = 43.2 X = 36.4, Z = 44.1). 시료 접시는 빛을 차단하기 위해 덮었다. L, a, b 값들을 구한 다음 다음의 식에 의하여 hue(h), saturation(C), total color difference (E)의 값이 결정되었다.

$$h = \arctan (b/a), \quad C = (a^2 + b^2)^{1/2}, \quad E = [(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]^{1/2}$$

#### 10) 클로로필 색소 성분의 조성

시금치에 함유된 chlorophyll a와 b의 chromatogram은 Fig. 3-1과 같다. 시금치에 있는 chlorophyll a, chlorophyll b의 함량은 각각 710.54 (mg/100g dry weight), 280.15 (mg/100g dry weight)이었다.

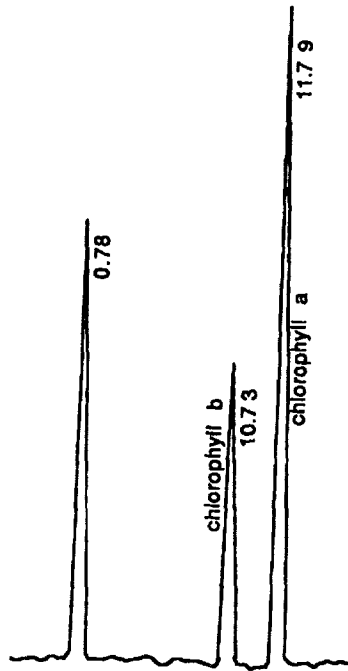


Fig. 3-1. HPLC chromatogram of chlorophyll in freeze-dried spinach

나. 카로테노이드 성분의 추출 및 분석

동결건조 처리한 시금치 시료 1g과 당근시료 10g을 70ml의 tetrahydrofuran (THF)과 Waring blender로 1분동안 혼합하였다. 시료를 Whatman #42여과지로 Buchner funnel을 이용하여 여과하였으며 filter cake 와 여과지는 THF 70ml 로 다시 추출한 다음 2분 동안 혼합하였다. 여과액을 200ml로 희석하고 membrane filter (0.45 $\mu$ m)로 여과한 후 40 $^{\circ}$ C에서 회전증발기로 건조하고 THF 10ml에 시료를 녹였다.

HPLC를 이용하여 시금치 및 당근에 함유된 카로테노이드 색소를 분석하기 위한 기구 및 분석조건은 다음과 같다.

---

Column	Nova-Pak C <sub>18</sub> Reversed-Phase Column (150 x 3.9 mm)
Pumps A and B	Waters Model 510 Pumps
Solvent	Acetonitrile (40) : MeOH (56) : THF (4)
Flow Rate	1 mL/min.
Detector	Waters 490 E UV/Vis. Detector
Injector	Waters Rheodyne Injector
Injection volume	10 $\mu$ L
Detection Wavelength	470 nm

---

시금치에 있는 lutein 및  $\beta$ -carotene을 표준물질로 정량 분석한 결과 각각 129.57 (mg/100g dry weight), 58.36(mg/100g dry weight)이었다.

당근에 함유된 카로테노이드의 chromatogram은 Fig. 3-2와 같다. 당근의 카로테노이드 함량을 측정하기 위하여 내부 표준물질을 이용하였으며, 그 결

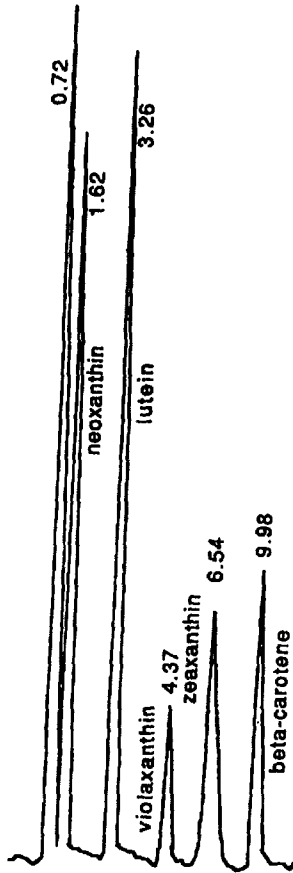


Fig. 3-2. HPLC chromatogram of carotenoid in carrot

과 neoxanthin, violaxanthin, zeaxanthin, lutein,  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene의 함량은 각각  $6(\mu\text{g}/100\text{g})$ ,  $10(\mu\text{g}/100\text{g})$ ,  $65(\mu\text{g}/100\text{g})$ ,  $295(\mu\text{g}/100\text{g})$ ,  $4,560(\mu\text{g}/100\text{g})$  및  $10,500(\mu\text{g}/100\text{g})$  이었다. 이들 카로테노이드 성분 중에서 당근에 함량이 가장 많고 중요한 역할을 하는  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene의 변화를 연구하였다.

### 3. 가공공정 및 저장조건 별 채소류 색소성분의 변화

가. Environmental factor (온도, pH, 기체조성, 광도)가 채소류 색소 성분의 변화에 주는 영향을 연구하기 위한 시료처리

#### 1) 클로로필 성분 변화에 주는 영향을 연구하기 위한 시료처리

냉동 건조 시금치 5g을 100ml 시료병(serum bottle)에 넣은 후 pH 6.0, 7.0 및 7.5의 완충용액(citric acid +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )을 pH 조건별로 각각 50ml씩 첨가하였다. 기체조성이 시금치의 클로로필 함량에 주는 영향을 연구하기 위하여 완충용액을 첨가한 시료병에 질소를 purging한 시료와 질소처리를 하지 않은 대조시료를 준비한 다음 시료병을 Teflon septa와 aluminum cap으로 밀봉(air-tight sealing)하였다. 저장온도가 시금치의 클로로필 함량에 주는 영향을 알아보기 위하여 위의 방법으로 만들어진 시료를  $5^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$  및  $25^\circ\text{C}$ 의 조건에서 8일 동안 저장하였다. 광도가 시금치 클로로필 성분 함량에 주는 영향을 연구하기 위하여 사용되는 빛 저장상자(Fig. 3-3)는 나무상자( $80\text{cm} \times 60\text{cm} \times 60\text{cm}$ )를 이용하였다. 나무상자의 내부는 가능한 한 균일한 광도를 시료에 조사하기 위해 흰 종이를 포장하였다. 시료는 나무상자의 하단에 위치한 광원(fluorescence light)으로부터 10cm 상단에 위치한 철선으로 만들어진 그물망(wire netting)위에 놓았다. 각각의 시료는 될 수 있는 한 균일한 조도를 받도록 매시간 마다 놓인 위치를 재배열하였다. 모든 시료는 8일간 저장하였으며 2일 간격으로 채취하여 시료로 하였고, 각각의 저장 조

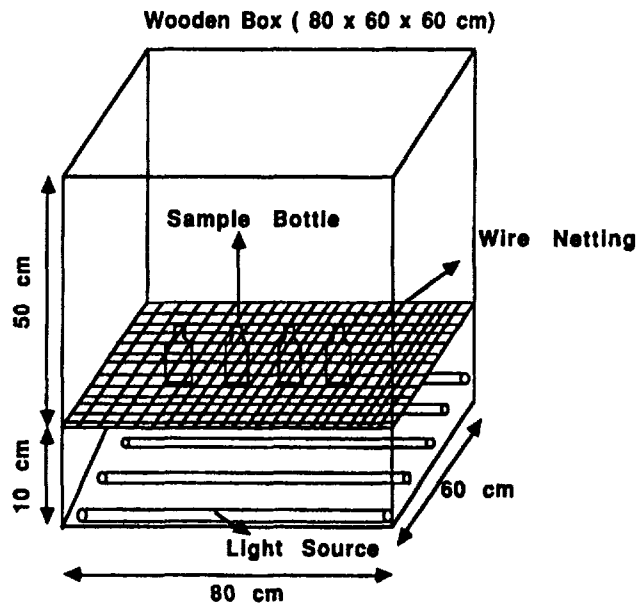


Fig. 3-3. Light storage box.

건별로 만들어진 시료는 동결건조하여 사용하였다.

#### 가) 온도에 의한 클로로필 색소의 변화

시금치(pH, 6.0)를 질소 purging을 하여 8일간 빛이 없는 조건에서 가공 및 저장했을때 온도를 5℃에서 15℃ 및 25℃로 올리면 시금치의 클로로필 a의 함량은 307.30(mg/100g)에서 99.65(mg/100g) 및 0.81(mg/100g)으로 감소하였다 (Table 3-1).

pH가 7.0인 시금치를 질소처리 하지 않은 상태에서 8일간 빛(5,000 lux)의 존재하에 가공 및 저장했을 때 온도를 5℃에서 15℃ 및 25℃로 올리면 시금치의 클로로필 b 함량은 165.30(mg/100g)에서 119.74(mg/100g) 및 19.18(mg/100g)으로 감소하였다 (Table 3-2).

Table 3-1, 3-2에서 보듯이 pH, 기체조성, 광도 등의 조건에 관계없이 가공 및 저장 중에 온도를 올리면 시금치의 클로로필 a, b의 함량은 감소함을 알 수 있다.

#### 나) pH에 의한 클로로필 색소의 변화

시금치를 5℃에서 질소처리를 하지 않은 조건에서 8일간 빛이 없는 조건에서 가공 및 저장했을때 pH를 6.0에서 7.0 및 7.5로 변화시키면 클로로필 a의 함량은 287.74(mg/100g)에서 325.34(mg/100g) 및 310.07(mg/100g)으로 변화하였다 (Table 3-1).

시금치를 15℃에서 질소 purging을 하며 8일간 빛이 있는 조건에서 가공 및 저장(5,000 lux)했을 때 pH를 6.0에서 7.0 및 7.5로 변화시키면 클로로필 b의 함량은 57.92(mg/100g)에서 145.11(mg/100g) 및 109.87(mg/100g)으로 변화하였다 (Table 3-2).

즉, 산성의 조건에서 시금치의 클로로필 a, b는 제일 많이 파괴되며, 알

Table 3-1. Effects of processing and storage conditions on the chlorophyll a content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				Chlorophyll a content ( mg/100g )				
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day	8 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	710.54	456.74	491.50	279.99	287.74
		N <sub>2</sub>	0	710.54	513.60	495.75	382.39	307.30
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	364.35	372.63	337.69	227.97
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	384.92	372.49	344.53	242.92
5	7.0	O <sub>2</sub>	0	710.54	575.03	521.70	474.21	325.34
		N <sub>2</sub>	0	710.54	584.87	526.65	478.53	347.78
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	538.45	371.71	409.55	315.13
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	543.67	387.60	421.96	328.99
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	710.54	565.12	522.98	413.36	310.07
		N <sub>2</sub>	0	710.54	571.21	525.91	457.18	332.28
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	495.53	315.77	399.64	328.26
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	525.01	320.21	443.80	328.26
15	6.0	O <sub>2</sub>	0	710.54	273.12	159.64	142.33	72.08
		N <sub>2</sub>	0	710.54	276.82	162.51	155.67	99.65
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	213.99	127.97	85.39	44.53
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	254.03	136.44	108.48	47.00
15	7.0	O <sub>2</sub>	0	710.54	375.79	317.84	234.42	190.98
		N <sub>2</sub>	0	710.54	458.41	367.61	241.55	274.41
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	358.28	260.76	170.63	135.56
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	373.32	289.12	178.85	155.91
15	7.5	O <sub>2</sub>	0	710.54	296.85	214.91	173.03	107.42
		N <sub>2</sub>	0	710.54	378.04	238.04	187.66	123.96
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	326.83	210.06	106.66	86.32
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	359.54	234.43	137.06	118.48
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	710.54	33.79	25.39	1.27	0.61
		N <sub>2</sub>	0	710.54	56.52	24.40	2.09	0.81
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	48.92	9.18	1.24	0.34
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	60.39	8.72	1.36	0.41
25	7.0	O <sub>2</sub>	0	710.54	207.14	75.99	27.49	9.98
		N <sub>2</sub>	0	710.54	221.28	82.71	30.56	12.60
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	173.09	73.82	24.41	6.28
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	172.24	73.87	26.20	6.97
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	710.54	93.11	36.48	13.41	0.75
		N <sub>2</sub>	0	710.54	107.11	36.90	12.78	0.83
		O <sub>2</sub>	5,000	710.54	64.06	24.00	6.59	0.46
		N <sub>2</sub>	5,000	710.54	92.77	39.28	6.03	0.51



Table 3-2. Effects of processing and storage conditions on the chlorophyll b content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				Chlorophyll b content ( mg/100g )				
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day	8 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	280.15	219.47	191.12	181.21	124.30
		N <sub>2</sub>	0	280.15	221.83	192.51	184.65	164.33
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	151.39	167.18	160.91	124.43
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	183.24	167.34	162.55	124.98
5	7.0	O <sub>2</sub>	0	280.15	233.80	222.19	218.81	169.75
		N <sub>2</sub>	0	280.15	238.78	223.49	222.02	178.75
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	201.24	161.18	193.90	165.30
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	207.95	167.82	191.68	169.23
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	280.15	232.33	222.42	200.93	157.33
		N <sub>2</sub>	0	280.15	232.70	223.85	226.11	167.12
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	193.91	138.02	187.75	141.31
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	204.72	142.34	215.12	145.11
15	6.0	O <sub>2</sub>	0	280.15	145.15	134.67	116.84	83.52
		N <sub>2</sub>	0	280.15	156.15	169.88	125.93	113.75
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	140.86	120.84	103.22	68.20
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	148.08	123.94	120.38	57.92
15	7.0	O <sub>2</sub>	0	280.15	202.23	192.73	172.79	163.40
		N <sub>2</sub>	0	280.15	247.78	210.51	325.04	171.10
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	195.51	175.74	149.40	119.74
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	199.25	195.38	153.00	145.11
15	7.5	O <sub>2</sub>	0	280.15	181.57	149.99	129.17	115.73
		N <sub>2</sub>	0	280.15	192.95	198.96	134.67	117.09
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	182.79	155.59	114.00	96.32
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	198.85	156.00	128.23	109.87
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	280.15	71.68	43.16	3.00	1.58
		N <sub>2</sub>	0	280.15	79.57	46.83	3.60	1.80
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	60.57	17.27	1.81	0.91
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	81.07	30.63	2.10	1.08
25	7.0	O <sub>2</sub>	0	280.15	188.51	126.03	72.48	24.60
		N <sub>2</sub>	0	280.15	201.77	157.09	80.50	26.68
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	179.15	122.34	64.94	19.18
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	182.40	126.82	66.46	21.34
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	280.15	120.09	62.99	31.97	2.40
		N <sub>2</sub>	0	280.15	122.04	67.52	33.19	3.41
		O <sub>2</sub>	5,000	280.15	87.08	50.30	16.37	1.37
		N <sub>2</sub>	5,000	280.15	107.52	61.95	19.25	1.25

칼리 조건에서 두번째로 많이 감소하였고, 중성 조건에서 가장 안정된 상태를 유지하였다.

다) 기체조성에 의한 클로로필 색소의 변화

15℃에서 pH 7.0의 시금치를 8일간 빛이 있는 조건에서 가공 및 저장했을 때 질소 purging을 했을 때와 안했을 때 클로로필 a의 함량은 각각 118.46(mg/100g) 및 86.32(mg/100g)이었다(Table 3-1).

5℃에서 pH 7.5의 시금치를 8일간 빛이 없는 조건에서 가공 및 저장했을 때 질소 purging을 했을 때와 안했을 때 클로로필 b의 함량은 각각 167.12(mg/100g) 및 157.33(mg/100g)이었다(Table 3-2).

질소 purging을 하여 산소를 제거하면 저장온도, pH 및 광도의 조건에 관계없이 시금치의 클로로필 a, b의 함량 파괴는 억제되었다.

즉 시금치의 지용성 색소 성분인 클로로필은 산소의 존재 유무에 따라 그 안전성이 변화되는 것을 알 수 있다.

라) 빛에 의한 클로로필 색소의 변화

시금치 (pH 7.0)를 15℃에서 질소 purging을 하며 8일간 빛이 없는 조건 및 빛이 있는 조건(5,000 lux)에서 가공 및 저장 할 때 클로로필 a의 함량은 각각 274.41(mg/100g) 및 155.91(mg/100g)이었다(Table 3-1).

pH 6.0의 시금치를 25℃에서 질소처리를 하지 않고 8일간 빛이 없는 조건 및 빛이 있는 조건(5,000 lux)에서 가공 및 저장 할 때 클로로필 b의 함량은 각각 1.58(mg/100g) 및 0.91(mg/100g)이었다(Table 3-2).

저장온도, pH 및 기체조성에 관계없이 시금치를 빛의 존재 하에서 가공 및 저장하면 빛의 존재 하에서 가공 및 저장했을 경우와 비교해서 클로로필 a, b는 현저히 파괴된다.

즉, 채소류의 클로로필 성분은 빛에 의하여 분해가 일어남을 알 수 있다.

## 2) 카로테노이드 성분의 변화에 주는 영향을 연구하기 위한 시료처리

냉동건조 시금치 1g 및 당근 10g을 100ml 시료병에 넣은 후 앞의 클로로필 성분 변색의 연구에서 처리한 방법대로 시료를 만들었다. 다만, 저장온도 조건만 5℃, 25℃ 및 50℃로 하였다.

### 가) 온도에 의한 카로테노이드 색소의 변화

시금치(pH 7.0)를 질소로 purging하면서 8일간 빛의 존재 하에서 가공 및 저장하면서 온도를 5℃에서 25℃ 및 50℃로 올리면 루테인의 함량은 34.38(mg/100g)에서 14.74(mg/100g) 및 14.79(mg/100g)으로 감소하였다 (Table 3-3).

pH 6.0인 시금치를 질소처리 하지 않은 상태에서 8일간 빛이 없는 조건에서 가공 및 저장하면서 온도를 5℃에서 25℃ 및 50℃로 올리면  $\beta$ -carotene의 함량은 19.52(mg/100g)에서 5.47(mg/100g) 및 5.45(mg/100g)으로 감소하였다 (Table 3-4).

즉 저장온도가 5℃에서 25℃ 및 50℃로 올라가면 pH, 가스조성, 광도에 관계없이 루테인 및  $\beta$ -carotene은 현저히 감소하였다.

pH 7.0인 가공 조건에서 당근 시료를 질소 purging하면서 8일간 빛 가공 및 저장(5,000 lux)하면서 온도를 5℃에서 25℃ 및 50℃로 올리면  $\alpha$ -carotene의 함량은 1,256( $\mu$ g/100g)에서 539( $\mu$ g/100g) 및 540( $\mu$ g/100g)으로 감소하였고,  $\beta$ -carotene의 함량은 5,536( $\mu$ g/100g)에서 1,934( $\mu$ g/100g) 및 1,466( $\mu$ g/100g)으로 감소하였다. (Table 3-5, 3-6).

pH 6.0의 가공조건에서 당근을 질소 처리하지 않은 상태에서 8일간 암 가공 및 저장하면서 온도를 5℃에서 25℃ 및 50℃로 올리면  $\alpha$ -carotene의 함량

Table 3-3. Effects of processing and storage conditions on the lutein content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				Lutein content ( mg/100g )				
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day	8 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	129.57	64.79	64.89	39.71	60.72
		N <sub>2</sub>	0	129.57	65.90	51.19	42.46	35.13
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	56.75	33.65	27.14	22.29
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	61.94	40.23	32.63	24.12
5	7.0	O <sub>2</sub>	0	129.57	74.82	49.68	38.93	36.76
		N <sub>2</sub>	0	129.57	80.46	55.28	39.92	38.25
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	68.13	42.06	33.07	31.87
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	73.21	45.77	37.60	34.38
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	129.57	67.91	50.22	36.19	30.06
		N <sub>2</sub>	0	129.57	75.05	52.80	38.41	34.00
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	60.10	38.73	33.19	25.65
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	67.69	41.88	37.37	28.71
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	129.57	29.95	25.75	20.61	15.36
		N <sub>2</sub>	0	129.57	32.76	26.14	23.44	15.63
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	26.01	21.35	18.65	13.40
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	26.69	23.41	19.79	13.20
25	7.0	O <sub>2</sub>	0	129.57	35.52	29.80	20.82	15.30
		N <sub>2</sub>	0	129.57	37.84	31.37	23.33	19.91
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	31.78	23.82	21.64	10.06
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	33.19	24.01	23.94	14.74
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	129.57	30.72	19.92	15.82	12.74
		N <sub>2</sub>	0	129.57	34.82	21.77	18.14	14.56
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	25.43	16.24	11.02	10.00
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	29.97	17.00	11.30	10.52
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	129.57	17.49	13.06	12.84	10.17
		N <sub>2</sub>	0	129.57	18.82	15.57	12.25	12.40
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	19.33	11.14	8.68	7.02
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	19.59	15.29	12.12	7.04
50	7.0	O <sub>2</sub>	0	129.57	24.27	19.55	17.86	13.87
		N <sub>2</sub>	0	129.57	25.05	21.25	19.51	13.72
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	19.39	17.92	14.79	12.87
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	22.38	19.49	16.04	14.79
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	129.57	18.08	14.66	11.13	9.04
		N <sub>2</sub>	0	129.57	16.70	15.85	12.72	11.13
		O <sub>2</sub>	5,000	129.57	14.85	12.90	8.89	7.73
		N <sub>2</sub>	5,000	129.57	17.53	14.01	10.31	9.32

Table 3-4. Effects of processing and storage conditions on the  $\beta$ -carotein content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				$\beta$ -Carotein content ( mg/100g )				
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day	8 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	58.36	40.06	28.57	24.50	19.52
		N <sub>2</sub>	0	58.36	42.99	31.44	25.98	20.58
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	33.86	27.88	24.51	20.04
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	34.34	30.17	24.70	23.31
5	7.0	O <sub>2</sub>	0	58.36	47.72	41.10	36.57	26.95
		N <sub>2</sub>	0	58.36	52.63	45.58	39.70	33.45
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	45.49	34.26	29.72	25.22
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	47.07	38.00	32.17	28.78
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	58.36	46.05	33.53	29.21	26.78
		N <sub>2</sub>	0	58.36	46.70	36.44	31.74	26.83
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	39.35	32.08	26.03	23.96
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	40.58	33.65	26.84	25.55
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	58.36	16.26	12.10	8.06	5.47
		N <sub>2</sub>	0	58.36	16.26	12.17	8.12	6.08
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	14.39	9.40	6.46	3.79
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	17.19	9.67	6.46	4.22
25	7.0	O <sub>2</sub>	0	58.36	24.81	19.82	14.66	10.23
		N <sub>2</sub>	0	58.36	25.41	20.16	17.39	12.85
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	18.39	11.57	12.26	9.60
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	19.07	13.74	12.72	10.06
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	58.36	12.52	10.16	8.36	5.11
		N <sub>2</sub>	0	58.36	18.03	11.87	9.23	5.72
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	10.85	9.30	6.19	3.50
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	14.40	10.56	7.03	3.27
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	58.36	7.16	6.52	5.83	5.45
		N <sub>2</sub>	0	58.36	8.14	7.71	6.99	5.66
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	4.07	3.84	2.72	1.82
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	6.17	4.41	3.85	2.74
50	7.0	O <sub>2</sub>	0	58.36	15.41	12.16	10.11	9.06
		N <sub>2</sub>	0	58.36	16.24	12.31	10.55	9.78
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	11.54	9.81	7.97	7.23
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	15.49	10.66	8.95	7.62
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	58.36	8.28	7.99	6.53	5.61
		N <sub>2</sub>	0	58.36	12.32	9.68	7.25	6.42
		O <sub>2</sub>	5,000	58.36	8.48	7.20	3.74	2.62
		N <sub>2</sub>	5,000	58.36	8.08	8.89	4.27	3.89

Table 3-5. Effects of processing and storage conditions on the  $\alpha$ -carotene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				$\alpha$ -carotene content ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )				
Temp( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day	8 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	4,560	2,370	1,767	1,451	1,109
		N <sub>2</sub>	0	4,560	2,408	1,870	1,551	1,284
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	2,074	1,230	992	815
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	2,263	1,470	1,192	881
5	7.0	O <sub>2</sub>	0	4,560	2,734	1,815	1,422	1,343
		N <sub>2</sub>	0	4,560	2,940	2,020	1,459	1,398
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	2,489	1,537	1,208	1,165
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	2,675	1,672	1,374	1,256
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	4,560	2,482	1,835	1,322	1,098
		N <sub>2</sub>	0	4,560	2,743	1,929	1,404	1,242
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	2,196	1,415	1,213	937
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	2,474	1,530	1,366	1,049
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	4,560	1,094	941	753	561
		N <sub>2</sub>	0	4,560	1,197	955	856	571
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	950	780	681	453
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	975	855	723	482
25	7.0	O <sub>2</sub>	0	4,560	1,298	1,089	761	559
		N <sub>2</sub>	0	4,560	1,383	1,146	852	728
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	1,161	870	791	367
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	1,213	877	831	539
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	4,560	1,122	728	578	465
		N <sub>2</sub>	0	4,560	1,272	796	663	532
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	929	593	403	365
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	1,095	621	413	384
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	4,560	639	477	469	371
		N <sub>2</sub>	0	4,560	688	551	448	453
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	706	407	317	256
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	716	559	443	259
50	7.0	O <sub>2</sub>	0	4,560	887	714	652	507
		N <sub>2</sub>	0	4,560	915	777	713	501
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	708	655	540	470
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	818	712	586	540
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	4,560	661	536	407	330
		N <sub>2</sub>	0	4,560	610	579	465	407
		O <sub>2</sub>	5,000	4,560	542	471	325	282
		N <sub>2</sub>	5,000	4,560	641	512	377	341

Table 3-6. Effects of processing and storage conditions on the  $\beta$ -carotene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				$\beta$ -carotene content ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )				
Temp( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day	8 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	10,500	7,709	5,495	4,713	3,755
		N <sub>2</sub>	0	10,500	8,269	6,048	4,998	3,958
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	6,514	5,363	4,715	3,855
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	3,691	5,803	4,757	4,483
5	7.0	O <sub>2</sub>	0	10,500	9,180	7,907	7,035	5,185
		N <sub>2</sub>	0	10,500	10,124	8,769	7,636	6,435
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	8,751	6,591	5,717	4,851
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	9,055	7,310	6,188	5,536
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	10,500	8,858	6,449	5,619	5,152
		N <sub>2</sub>	0	10,500	8,984	7,009	6,106	5,160
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	7,570	6,166	5,008	4,608
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	7,807	6,472	5,163	4,914
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	10,500	3,127	2,328	1,551	1,052
		N <sub>2</sub>	0	10,500	3,126	2,341	1,561	1,169
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	2,768	1,808	1,242	729
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	3,307	1,860	1,249	811
25	7.0	O <sub>2</sub>	0	10,500	4,773	3,812	2,818	1,967
		N <sub>2</sub>	0	10,500	4,888	3,878	3,345	2,471
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	3,538	2,225	2,358	1,847
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	3,669	2,643	2,446	1,934
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	10,500	2,408	1,954	1,607	983
		N <sub>2</sub>	0	10,500	3,469	2,283	1,774	1,099
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	2,086	1,789	1,191	673
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	2,769	2,031	1,351	629
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	10,500	1,377	1,254	1,122	1,048
		N <sub>2</sub>	0	10,500	1,566	1,482	1,344	1,089
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	782	739	523	349
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	1,186	848	740	527
50	7.0	O <sub>2</sub>	0	10,500	2,963	2,338	1,944	1,742
		N <sub>2</sub>	0	10,500	3,123	2,367	2,029	1,881
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	2,219	1,886	1,533	1,391
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	2,980	2,051	1,722	1,466
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	10,500	1,592	1,537	1,256	1,078
		N <sub>2</sub>	0	10,500	2,370	1,862	1,395	1,235
		O <sub>2</sub>	5,000	10,500	1,630	1,385	720	504
		N <sub>2</sub>	5,000	10,500	1,553	1,709	820	747

은 1,109( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )에서 561( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 371( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )으로 감소하였고,  $\beta$ -carotene의 함량은 3,755( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )에서 1,052( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 1,048( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )으로 감소하였다. (Table 3-5, 3-6).

즉 당근의 가공과정 중 처리온도가 5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 25 $^{\circ}\text{C}$  및 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 올라가면 pH, 가스조성, 광도등의 가공 조건에 관계없이 당근에 존재하는  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene은 현저히 파괴되었다.

이상의 결과로 채소류의 가공 및 저장 중 온도 조건을 올려주면 카로테노이드 함량은  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene 및 lutein 모두 분해가 진행되었다.

#### 나) pH에 의한 카로테노이드 색소의 변화

시금치를 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질소처리를 하지 않은 상태에서 8일간 암 가공 및 저장을 하면서 pH를 6.0, 7.0 및 7.5로 변화시키면 루테인 함량은 10.17(mg/100g), 13.87(mg/100g) 및 9.04(mg/100g)으로 변화하였다 (Table 3-3).

시금치를 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질소 purging을 하며 4일간 광 가공 및 저장(5,000 lux)을 하면서 pH를 6.0, 7.0 및 7.5로 변화시키면  $\beta$ -carotene의 함량은 4.22(mg/100g), 10.06(mg/100g) 및 3.27(mg/100g)으로 변화하였다 (Table 3-4).

시금치의 루테인 및  $\beta$ -carotene의 함량은 pH 조건에 의하여 크게 영향을 받지는 않았으나 산성 및 알칼리 조건에서 약간 감소하는 경향을 보였다.

당근 시료를 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 가공 조건으로 질소 처리하지 않은 상태에서 8일간 빛 가공 및 저장하면서 pH를 6.0, 7.0 및 7.5로 변화시키면  $\alpha$ -carotene의 함량은 256( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )에서 470( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 282( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )으로 변화하였고,  $\beta$ -carotene의 함량은 349( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )에서 1,391( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 504( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )으로



변화하였다. (Table 3-5, 3-6).

당근을 25℃에서 질소 purging을 하며 8일간 압 가공 및 저장(5,000 lux)을 하면서 pH를 6.0, 7.0 및 7.5로 변화시키면  $\alpha$ -carotene의 함량은 571( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )에서 728( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 532( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )으로 감소하였고,  $\beta$ -carotene의 함량은 1,169( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )에서 2,471( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 1,099( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )으로 감소하였다. (Table 3-5, 3-6).

가공 중 당근의 주요 카로테노이드 인  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene의 함량은 pH 조건에 의하여 크게 영향을 받지 않는으나 산성 및 알칼리 조건에서 약간 감소하는 경향을 보였다.

즉, 채소류의 가공 및 저장 중 산성 및 알칼리 조건은 카로테노이드의 안정성에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

#### 다) 기체조성에 의한 카로테노이드 색소의 변화

시금치(pH 6.0)를 25℃에서 8일간 빛 가공 및 저장을 하면서 질소처리를 하지 않은 시료와 질소 purging을 한 시료의 루테인 함량은 각각 3.79(mg/100g) 및 4.22(mg/100g)이었다(Table 3-3).

pH 7.0의 시금치를 50℃에서 8일간 빛 가공 및 저장을 하면서 질소처리를 하지 않은 시료와 질소 purging을 한 시료의  $\beta$ -carotene 함량은 각각 13.40(mg/100g) 및 13.20(mg/100g)이었다(Table 3-4).

즉 질소 purging은 시금치의 루테인 및  $\beta$ -carotene 함량의 파괴를 억제하였다.

pH 6.0의 가공 조건에서 당근을 25℃로 8일간 압 가공 및 저장했을 경우 질소처리를 하지 않은 시료와 질소 purging을 한 시료의  $\alpha$ -carotene 함량은 각각 561( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 571( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )이었다 (Table 3-5).

pH 7.0의 공정에서 당근을 50℃로 4일간 빛 가공 및 저장하면서 질소처리

를 하지 않은 시료와 질소 purging을 한 시료의  $\beta$ -carotene 함량은 각각 470( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) 및 540( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )이었다(Table 3-6).

즉 당근의 가공 및 저장에 있어서 산소를 질소로 치환하면 당근의  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene 함량의 파괴를 억제하였다.

이상의 결과로 채소류의 카로테노이드 색소의 안정성을 증진시키기 위해서는 산소의 치환이 필요함을 알 수 있다.

#### 라) 광도에 의한 카로테노이드 색소의 변화

시금치(pH 6.0)를 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질소처리를 하지 않은 상태에서 8일간 암 가공 및 저장

(0lux)할 때와 빛 가공 및 저장(5,000lux)할 때 루테인 함량은 각각 15.36(mg/100g)과 13.40(mg/100g)이었다 (Table 3-3).

pH 7.0의 시금치를 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질소 purging한 상태에서 8일간 암 가공 및 저장(0 lux)할 때와 광 가공 및 저장(5,000 lux)할 때  $\beta$ -carotene 함량은 각각 9.87(mg/100g)과 7.62(mg/100g)이었다 (Table 3-4).

즉 5,000 lux의 광도는 시금치의 루테인 및  $\beta$ -carotene 함량의 급격한 감소를 가져왔다.

pH 6.0의 조건에서 당근을 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 질소처리를 하지 않은 상태에서 8일간 암 가공 및 저장(0 lux)할 때와 빛 가공 및 저장(5,000 lux)할 때  $\alpha$ -carotene 함량은 각각 561( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )과 453( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )이었다 (Table 3-5).

가공 공정 중 pH 7.0의 당근을 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질소 purging한 상태에서 8일간 암 가공 및 저장(0 lux)할 때와 광 가공 및 저장(5,000 lux)할 때  $\beta$ -carotene 함량은 각각 1,881( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )과 1,466( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )이었다 (Table 3-6).

즉 가공 공정 중 형광등에서 나오는 광도는 sensitizer인 클로로필에 작

용하여 activated oxygen species를 생성하며 이로 인하여  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene 함량의 급격한 감소를 가져온다.

이상의 결과로 빛은 채소류의 가공 및 저장 중에 카로테노이드 성분을 현저히 분해함을 알 수 있다.

나. 가공공정 및 저장 중 색소의 분해 속도를 측정하기 위한 시료 제조

1) 열처리에 의한 클로로필의 분해 속도 측정 시료 처리

열처리 조건에 따른 클로로필의 분해 속도를 측정하기 위하여 20mL의 citrate 완충용액 (0.2M, pH7.0)에 동결건조 시금치 (5g)를 첨가하였다. 열처리에 의한 클로로필 a, b의 분해 속도를 측정하기 위하여 분석 시료를 baby-food jar에 넣은 뒤 autoclave에서 다음과 같은 온도와 시간의 조건에서 열처리를 하였다.

클로로필 a: 100℃ (100, 200, 300, 400, 500, 600 sec); 110℃ (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 sec); 120℃ (50, 75, 100, 125, 150, 200 sec); 130℃ (50, 60, 70, 80, 90, 100 sec)

클로로필 b: 100℃ 및 110℃ (250, 500, 750, 1,000, 1,250, 1,500 sec); 120℃ (100, 250, 350, 500, 750, 1,000 sec); 130℃ (50, 60, 70, 80, 90, 100 sec)

시료(100  $\mu$ L)는 아세톤(400  $\mu$ L)과 혼합한 후 HPLC로 분석하였다.

2) 조도에 의한 카로테노이드의 분해 속도 측정을 위한 시료 제조

조도에 의한 카로테노이드의 분해 속도에 주는 영향을 연구하기 위하여 모델 시스템 (0.2M citrate 완충용액, pH 7.0) 20mL에 동결건조 시금치 (1g) 및 당근 (5g)을 첨가하였다. 시료는 30 mL serum bottle에 담아 septa로 밀봉 후 빛 저장 상자에 넣어 5,000 lux의 조건에서 25℃로 0, 2, 4, 6 및 8시

간 동안 반응시켜 제조되었다. 시료(100  $\mu$ L)는 아세톤(400  $\mu$ L)과 혼합한 후 HPLC로 분석하였다.

### 3) 빛저장 및 암저장 중 카로테노이드 안정성 측정

암저장과 빛저장 (5,000 lux) 조건에서의 카로테노이드 안정성을 측정하기 위하여 20mL의 citrate 완충용액 (0.2M, pH7.0)에 동결건조 시금치 (1g) 및 당근 (5g)을 첨가하였다. 분석 시료를 30mL의 serum bottle에 넣어 밀봉한 뒤 25 $^{\circ}$ C에서 2, 4, 6, 8일 동안 반응시켰다. 카로테노이드의 잔존 함량을 HPLC로 분석하였다.

### 4) 열처리에 의한 클로로필의 분해속도

온도 (100, 110, 120 및 130 $^{\circ}$ C) 및 시간의 조건별로 시금치를 열처리한 다음 클로로필 a, b의 잔존량 (%)을 semilog 그래프를 이용하여 구했다. 그래프의 경사 (slope)로부터 각각의 열처리 조건에 대한 직선회귀선을 이용하여 반응속도상수 (k)를 구하였다. 그래프는 직선으로 표시되었는데 이는 클로로필 a, b의 분해 반응이 1차 반응식 (first-order reaction kinetics)을 따른다는 것을 의미한다. 즉  $\ln (C) = kt + \ln (C_0)$ 의 등식이 적용되는 것이다.

열처리한 시금치의 클로로필 분해 속도상수 (k), 반감기 값 (half-life value) 및 활성화 에너지 값 (activation energy value)이 Table 3-7에 표기되었다. 열처리 온도 조건에 따라서 클로로필 a는 클로로필 b 보다 5-8배 빠르게 분해가 진행되었다.

$\ln (k)$ 와  $1/T(^{\circ}K)$  에 의한 그래프를 얻은 후 직선회귀선의 경사로부터 Arrhenius식을 이용하여 활성화에너지 값 ( $E_a$ )을 구하였는데, 클로로필 a, b의 활성화에너지 값은 각각 20.2 및 16.6 (Kcal/mol)로 클로로필 a의  $E_a$  값이 클

Table 3-7. Apparent first order reaction rate constants(K), half-life values( $t_{1/2}$ ) and activation energy values(Ea) of chlorophylls a and b in heat processed spinach.

pigment	temp.(°C)	K( $\times 10^{-3}$ )	$t_{1/2}$ (sec) ( $\text{sec}^{-1}$ )	Ea(Kcal/mol)
chlorophyll a	100	2.1	330	20.2
	110	4.3	161	
	120	8.9	78	
	130	16.4	42	
chlorophyll b	100	0.4	1,733	16.6
	110	0.7	990	
	120	1.3	533	
	130	2.1	330	

로로필 b의  $E_a$  값 보다 높았다.

#### 5) 가공 및 저장 중 카로테노이드의 분해속도 및 상대적 안정성 비교

시금치와 당근의 가공 및 저장 중 카로테노이드의 분해 속도는 Table 3-8과 같다. 온도 및 시간의 조건별로 시금치 및 당근을 열처리한 다음 카로테노이드의 잔존량 (%)을 semilog 그래프를 이용하여 구했다. 그래프의 경사 (slope)로부터 각각의 열처리 조건에 대한 직선회귀선을 이용하여 반응속도 상수 (k)를 구하였다. 그래프는 직선으로 표시되었는데 이는 카로테노이드의 분해 반응이 1차 반응식 (first-order reaction kinetics)을 따른다는 것을 의미한다. 빛이 없는 가공 및 저장 조건에서는  $\beta$ -carotene > lutein > violaxanthin > neoxanthin의 순서로 분해 속도가 증가하였으며, 빛이 존재하는 가공 및 저장 조건에서는 빛이 없는 가공 및 저장 조건에서와 비슷한 순서를 보였으나 neoxanthin의 분해속도가 매우 빠르게 일어났다. 시금치에 있는 주요 카로테노이드인 lutein 및  $\beta$ -carotene은 빛 저장을 했을 경우의 분해 속도가 암 저장시의 분해속도 보다 5배 가량 빠르게 나타났다.

시금치 및 당근의 카로테노이드 색소의 상대적인 안정성은 Table 3-9와 같다. 빛의 존재 유무와 관계없이 lutein이  $\beta$ -carotene 보다 높은 안정성을 나타내었다. Lutein과  $\beta$ -carotene은 빛이 존재할 경우 안정도가 빛이 없는 경우의 안정도 보다 낮게 나타났다.

이 결과는 앞의 environmental factor 영향의 실험 결과와 일치하는 경향을 보여준다.

#### 4. 채소류의 색소 안정성 증진을 위한 시료제조와 반응 조건 및 영향

가. 항변색제 (antidiscolorants)의 첨가에 의한 색소 안정성 증진 연구를 위한 시료의 제조와 반응조건 및 영향

Table 3-8. Rate constants of carotenoid degradation in spinach during storage at 25°C.

Carotenoid	k(hr <sup>-1</sup> )
<b>Dark storage</b>	
<i>β</i> -carotene	0.066
lutein	0.036
violaxanthin	0.025
neoxanthin	0.016
<b>Light storage (5,000 lux)</b>	
<i>β</i> -carotene	0.360
lutein	0.178
violaxanthin	0.162
neoxanthin	0.379

Table 3-9. Relative stabilities of carotenoids in spinach (% retention).

period(day)	$\beta$ -carotene		lutein	
	dark	light	dark	light
0	100	100	100	100
2	93	74	96	90
4	90	63	94	79
6	88	55	92	72
8	87	51	92	68



## 1) 암저장시 항변색제에 의한 색소 안정성 향상 연구

### 가) 시료의 제조와 반응조건

암저장시 항변색제가 클로로필 및 카로테노이드의 색소 안정성에 주는 영향을 연구하기 위하여 불포화지방산 (linoleic acid, 0.40mM)과 산화 효소 (lipoxygenase 31,000 units; peroxidase, 1.05 units)와 천연 항변색제 ( $\alpha$ -tocopherol, ascorbic acid, catechin, epicatechin, quercetin, rutin, p-coumaric acid 및 ferulic acid)를 15mM 첨가한 모델 시스템 (0.2M citrate 완충용액, pH 6.8)에 클로로필 및  $\beta$ -carotene을 첨가하여 농도가  $32 \mu\text{M}$ 이 되게 시료를 준비하였다. Linoleic acid와  $\alpha$ -tocopherol은 Tween 80 ( $800 \mu\text{g}/\text{mL}$ )과 혼합한 후 완충용액에 첨가하였다. 모든 분석 시료는 30 mL serum bottle에 담아 septa로 밀봉한 후  $25^\circ\text{C}$ 에서 5, 10, 15분 동안 반응시켜 제조되었다. 시료( $100 \mu\text{L}$ )는 아세톤( $400 \mu\text{L}$ )과 혼합한 후 HPLC로 분석하였다.

### 나) 항변색제가 클로로필 안정성에 주는 영향

시금치의 암 가공 및 저장 중 항변색제가 클로로필 a의 안정성에 주는 영향은 Table 3-10과 같다. 암저장 중 클로로필 a 단독으로 있을 때의 분해속도 보다는 linoleic acid와 함께 존재할 때의 분해속도가 빨랐으며, 특히 lipoxygenase 및 peroxidase와 같은 산화 효소가 첨가 되었을 경우에는 분해가 시작된 후 15분이 지나면 클로로필 a가 더 이상 존재하지 않았다. 즉 lipoxygenase와 peroxidase는 시금치의 클로로필 a의 분해를 빠르게 진행시켰다. 한편, 시금치에도 존재하며 천연 항산화제로 알려진 알파-토코페롤과 ascorbic acid의 첨가는 클로로필 a의 잔존량을 크게 증가시켰는데, 이는 알파-토코페롤과 ascorbic acid가 클로로필의 분해를 촉진시키는 역할을 하는 활성 산소를 소거함으로써, 그리고 lipoxygenase 및 peroxidase 같은 산화

Table 3-10. Effects of antidiscolorants on the chlorophyll a stability of spinach in model system during dark storage at 25°C.

components in model system	chlorophyll a remaining(%)		
	5min	10min	15min
chlorophyll a	96	89	83
chlorophyll a + linoleic acid	39	27	14
chlorophyll a + linoleic acid + lipoxygenase	9	6	0
chlorophyll a + linoleic acid + peroxidase	7	3	0
chlorophyll a + linoleic acid + lipoxygenase + peroxidase	5	2	0
chlorophyll a + linoleic acid + $\alpha$ -tocopherol	49	34	20
chlorophyll a + linoleic acid + ascorbic acid	52	39	23
chlorophyll a + linoleic acid + BHT	58	42	31
chlorophyll a + linoleic acid + catechin	56	37	26
chlorophyll a + linoleic acid + epicatechin	60	44	30
chlorophyll a + linoleic acid + quercetin	54	38	21
chlorophyll a + linoleic acid + rutin	51	34	20
chlorophyll a + linoleic acid + p-coumaric acid	46	29	18
chlorophyll a + linoleic acid + ferulic acid	47	31	16

효소의 활성을, 산소를 억제함으로써, 감소시키기 때문이라 생각된다. 이 결과로부터 클로로필 a의 변색 과정에서 산소가 중요한 역할을 한다는 사실을 알 수 있다. Flavonoid류인 catechin, epicatechin, quercetin 및 rutin과 시금치에도 존재하는 phenolic acid인 p-coumaric acid 및 ferulic acid도 시금치의 클로로필 분해를 억제하였는데 이들의 항변색력 (antidiscoloring activity)은 epicatechin > catechin > quercetin > rutin > p-coumaric acid > ferulic acid 순으로 클로로필 a의 잔존량을 증가시켰으며, 특히 catechin과 epicatechin은 합성 항산화제인 BHT와 비슷한 효과를 보였다.

#### 다) 항변색제가 카로티노이드 안정성에 주는 영향

당근의 압 가공 및 저장 중 항변색제가  $\beta$ -carotene의 안정성에 주는 영향은 Table 3-11과 같다. 압저장 중  $\beta$ -carotene 단독으로 있을 때의 분해속도 보다는 linoleic acid와 함께 존재할 때의 분해속도가 빨랐으며, 특히 lipoxigenase 및 peroxidase와 같은 산화 효소가 첨가 되었을 경우에는 분해가 시작된 후 15분이 지나면  $\beta$ -carotene이 거의 존재하지 않았다. 즉 lipoxigenase와 peroxidase는 당근의  $\beta$ -carotene 분해를 빠르게 진행시켰다. 한편, 당근에도 존재하며 천연 항산화제로 알려진 알파-토코페롤과 ascorbic acid의 첨가는  $\beta$ -carotene의 잔존량을 크게 증가시켰는데, 이 결과로부터  $\beta$ -carotene의 변색 과정에서 산소가 중요한 역할을 한다는 사실을 알 수 있다. Flavonoid류인 catechin, epicatechin, quercetin 및 rutin과 phenolic acid인 p-coumaric acid 및 ferulic acid의 항변색력 (antidiscoloring activity)은 epicatechin > catechin > quercetin > rutin > p-coumaric acid > ferulic acid 순으로  $\beta$ -carotene의 잔존량을 증가시켰으며, 특히 catechin과 epicatechin은 합성 항산화제인 BHT와 비슷한 효과를

Table 3-11. Effects of antidiscolorants on the  $\beta$ -carotene stability of carrot in model system during dark storage at 25°C.

components in model system	$\beta$ -carotene remaining(%)		
	5min	10min	15min
$\beta$ -carotene	98	93	88
$\beta$ -carotene + linoleic acid	51	35	18
$\beta$ -carotene + linoleic acid + lipoxygenase	12	8	1
$\beta$ -carotene + linoleic acid + peroxidase	9	4	0
$\beta$ -carotene + linoleic acid + lipoxygenase + peroxidase	7	3	0
$\beta$ -carotene + linoleic acid + $\alpha$ -tocopherol	64	44	26
$\beta$ -carotene + linoleic acid + ascorbic acid	68	51	30
$\beta$ -carotene + linoleic acid + BHT	75	55	40
$\beta$ -carotene + linoleic acid + catechin	73	48	34
$\beta$ -carotene + linoleic acid + epicatechin	78	57	39
$\beta$ -carotene + linoleic acid + quercetin	70	49	27
$\beta$ -carotene + linoleic acid + rutin	66	44	26
$\beta$ -carotene + linoleic acid + p-coumaric acid	60	38	23
$\beta$ -carotene + linoleic acid + ferulic acid	61	40	21

보였다.

이것은 이들 성분이 채소류 시스템에 존재하는 산소를 소거함으로써 지용성 색소인 클로로필의 산화를 억제한 것으로 생각되며, 또한 이들로 인해 lipoxygenase와 peroxidase 같은 산화 효소의 작용을 억제한 때문이라 사료된다.

## 2) 빛 저장시 항변색제에 의한 색소 안정성 향상 연구

### 가) 시료의 제조 및 반응조건

빛 저장시 항변색제가 클로로필 및 카로테노이드의 색소 안정성에 주는 영향을 연구하기 위하여 불포화지방산 (linoleic acid, 0.40mM)과 효소 (superoxide dismutase 40 units + catalase 250 units)와 항산화제 ( $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene, ascorbic acid, BHT, catechin, quercetin, rutin)가 15mM 함유된 모델 시스템 (0.2M citrate 완충용액, pH 6.8)에 클로로필과  $\beta$ -carotene을 첨가하여 농도가 32  $\mu$ M이 되게 하였다. Linoleic acid,  $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene은 Tween 80 (800  $\mu$ g/mL)과 혼합한 후 완충용액에 첨가하였다. 분석 시료는 30mL serum bottle에 담아 septa로 밀봉한 다음 빛 저장 상자에 넣어 5,000 lux의 조건에서 5 $^{\circ}$ C로 2, 4, 6분 동안 반응시켜 제조되었다. 시료(100  $\mu$ L)는 아세톤(400  $\mu$ L)과 혼합한 후 HPLC로 분석하였다.

### 나) 항변색제가 클로로필 안정성에 주는 영향

시금치의 빛 가공 및 저장 중 항변색제가 시금치의 클로로필 a 안정성에 주는 영향은 Table 3-12와 같다. 클로로필 a와 linoleic acid가 동시에 존재할 때의 클로로필 a 분해 속도가 시료를 암저장했을 때 보다 현저히 빨랐는데, 이는 클로로필 a가 빛 (5,000 lux)의 존재하에서 삼중항 산소 ( $^3O_2$ )와 반

Table 3-12. Effects of antidiscolorants on the chlorophyll photostability of spinach in model system during light storage (5,000 lux) at 5°C.

components in model system	chlorophyll a remaining(%)		
	2min	4min	6min
chlorophyll a	90	83	71
chlorophyll a + linoleic acid	35	20	9
chlorophyll a + linoleic acid + $\alpha$ -tocopherol	50	30	17
chlorophyll a + linoleic acid + $\beta$ -carotene	58	37	19
chlorophyll a + linoleic acid + ascorbic acid	46	28	15
chlorophyll a + linoleic acid + BHT	36	21	8
chlorophyll a + linoleic acid + catechin	48	30	16
chlorophyll a + linoleic acid + quercetin	44	26	13
chlorophyll a + linoleic acid + rutin	42	23	11

용하여 일중항 산소 ( $^1O_2$ )를 생성하는데, 일중항 산소와 linoleic acid의 반응속도가 삼중항 산소와의 반응속도 보다 1,500배 정도 빠르기 때문이다. Superoxide anion을 소거하는 산화효소로 알려진 superoxide dismutase와 catalase를 첨가하였으나 변색 방지 효과를 보이지 못했는데, 그 이유는 클로로필에 의한 산화반응은 superoxide anion 보다는 일중항 산소에 의한 것이기 때문이다.

알파-토코페롤,  $\beta$ -carotene 및 ascorbic acid는 빛에 의한 클로로필의 변색을 효과적으로 방지하였으나 BHT는 효과를 보이지 못했다. Flavonoid류의 일종인 catechin, quercetin 및 rutin도 알파-토코페롤과 ascorbic acid와 비슷한 변색 방지 효과를 나타내는 것으로 보아 이들도 일중항 산소를 소거하는 기작을 갖는 것으로 생각된다.

#### 다) 항변색제가 카로티노이드 안정성에 주는 영향

당근의 빛 저장 중 항산화제가 당근의  $\beta$ -carotene 안정성에 주는 영향은 Table 3-13과 같다.  $\beta$ -carotene과 linoleic acid가 동시에 존재할 때의  $\beta$ -carotene 분해 속도가 시료를 암저장 했을 때 보다 현저히 빨랐는데, 이는 클로로필이 빛 (5,000 lux)의 존재하에서 삼중항 산소 ( $^3O_2$ )와 반응하여 일중항 산소 ( $^1O_2$ )를 생성하는데, 일중항 산소와 linoleic acid의 반응속도가 삼중항 산소와의 반응속도 보다 1,500배 정도 빠르기 때문이다. Superoxide anion을 소거하는 산화효소로 알려진 superoxide dismutase와 catalase를 첨가하였으나 변색 방지 효과를 보이지 못했는데, 그 이유는 클로로필에 의한 산화반응은 superoxide anion 보다는 일중항 산소에 의한 것이기 때문이다.

알파-토코페롤과 ascorbic acid는 빛에 의한  $\beta$ -carotene의 변색을 효과적으로 방지하였으나 BHT는 효과를 보이지 못했다. Flavonoid류의 일종인 catechin, quercetin 및 rutin도 알파-토코페롤과 ascorbic acid와 비슷한

Table 3-13. Effects of antidiscolorants on the  $\beta$ -carotene photostability of carrot in model system during light storage (5,000 lux) at 5°C.

components in model system	$\beta$ -carotene remaining(%)		
	2min	4min	6min
$\beta$ -carotene	90	83	71
$\beta$ -carotene + linoleic acid	35	20	9
$\beta$ -carotene + linoleic acid + $\alpha$ -tocopherol	50	30	17
$\beta$ -carotene + linoleic acid + ascorbic acid	46	28	15
$\beta$ -carotene + linoleic acid + BHT	36	21	8
$\beta$ -carotene + linoleic acid + catechin	48	30	16
$\beta$ -carotene + linoleic acid + quercetin	44	26	13
$\beta$ -carotene + linoleic acid + rutin	42	23	11



변색 방지 효과를 나타내는 것으로 보아 이들도 일중항 산소를 소거하는 기작을 갖는 것으로 생각된다.

결과적으로 채소류의 가공 및 저장에 있어서 색소 성분의 분해를 최소화하기 위해서는 산소를 소거해 주어야 하며, 이를 위해 산소 소거 작용을 갖는 항변색제를 사용하는 것이 효과적인 방안이 된다.

나. 항변색성 페놀성분(phenolics)이 카로테노이드 색소의 안전성을 증진효과

#### 1) 시료제조

페놀성분(phenolics)이 카로테노이드 색소의 변색에 주는 억제 효과를 연구하기 위하여 (+)-catechin, (-)-epicatechin, epigallocatechin, rutin, quercetin, chlorogenic acid, caffeic acid, p-coumaric acid, ferulic acid 및 ethoxyquin을 각각 McIlvain 완충용액 (pH 7)에 2, 4, 6 mM의 농도가 되도록 첨가하였다.  $\beta$ -Carotene(840 $\mu$ g/mL)과 lutein(840 $\mu$ g/mL)은 McIlvain 완충용액 (pH 7)에 용해하였으며, linoleic acid(1.2mg/mL)도 Tween 80 (800 $\mu$ g/mL)과 혼합한 후 앞에서의 완충용액에 첨가하였다. Lipoxygenase 용액 (126,500/mL)은 증류수에 녹여 만들었다.

각각의 페놀성분(1mL)을 0.5mL  $\beta$ -carotene, lutein 및 0.5mL linoleic acid 용액과 혼합하였다. Lipoxygenase 용액 (15mL)를 혼합 용액에 첨가한 후 카로테노이드의 변색 정도를 UV spectrophotometer를 이용하여 460 nm에서 측정하였다.

#### 2) 항산화성 플라보노이드 및 페놀 성분(phenolics)을 이용한 카로테노이드 색소 성분의 안전성 증진

시금치를 비롯한 채소류에 존재하는 페놀 성분과 플라보노이드

(flavonoid) 성분이 carotene의 변색에 주는 억제 효과는 Table 3-14와 같다. Epigallocatechin, (-)-epicatechin 및 (+)-catechin은 가장 강력한 변색 방지 효과를 보였으며, 5mM의 농도에서 모두 97% 이상의 변색 억제 효과를 나타내었다. 항산화제인 ethoxyquin도 위의 세 가지 항변색제와 비슷한 변색 방지 효과를 보였으나, 산성 페놀 성분 (chlorogenic acid, caffeic acid, p-coumaric acid 및 ferulic acid)은 약한 억제 효과를 나타내었다.

이와같이 항산화성 플라보노이드 및 페놀성분이 카로테노이드의 변색을 억제하는 이유는 이들 성분이 산소의 소거를, 특히 클로로필과 삼중항 산소에 의해 생성되는 일중항 산소를 소거하여 지용성 색소인 카로테노이드의 산화를 억제하고 또한 산화 효소의 활성을 최소화하기 때문이라 생각된다.

다. Lipoxxygenase의 불활성화를 통한 카로테노이드 색소의 안정성 향상을 위한 시료제조 및 안정성 증진

Lipoxxygenase (LOX)는 채소류에 있는 색소인 카로테노이드의 변색을 일으키는 주요 효소이며, 따라서 가공과 저장중 색소의 안정성을 향상시키기 위하여 불활성화 시켜야한다.

1) 항산화제를 이용한 LOX의 활성 억제 효과를 위한 시료 준비

가) Lipoxxygenase의 제조

Lipoxxygenase (850,00units/mg protein)를 0.2M sodium phosphate buffer (pH 6.5)로 희석하였다.

나) 항산화제의 첨가

Kaempferol, quercetin, rutin, chlorogenic acid, caffeic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, daidzein, genistein을 에탄올에 2.5 mg/mL

Table 3-14. Inhibitory effects of phenolics and flavonoids on carotene bleaching.

phenolics	concentration		
	2mM	4mM	6mM
(+)-catechin	47.3	81.2	97.4
(-)-epicatechin	35.1	66.5	98.0
epigallocatechin	50.2	84.6	98.5
quercetin	13.8	26.4	40.1
rutin	12.5	21.2	33.7
chlorogenic acid	9.2	15.2	23.4
caffeic acid	9.7	17.2	28.9
p-coumaric acid	4.2	9.6	13.5
ferulic acid	3.9	9.2	11.5
ethoxyquin	46.5	80.1	96.4

의 농도로 녹여 시료로 하였다.

## 2) 분광광도계를 이용한 lipoxygenase (LOX)의 활성 측정

LOX의 활성도는 호기적 조건 (25°C, pH 9)하에서 spectrophotometer를 이용하여 234nm에서 conjugated diene의 생성 속도를 측정함에 의하여 연구되었다. 기질로는 linoleic acid를 사용하였는데, sodium borate 완충용액 (0.2M, pH9.0)에 linoleic acid를 녹여 농도가 0.357mM가 되도록 하였다. 기질 (2mL)을 cuvette에 넣은 후 10 $\mu$ L의 항산화제를 각각 첨가하였다. 반응은 10 $\mu$ L (0.04mg/mL) LOX를 첨가하면서 시작되었다.

## 3) Lipoxygenase의 불활성화를 통한 색소의 안정성 증진

Lipoxygenase (LOX)는 채소류에 있는 색소인 카로테노이드의 변색을 일으키는 주요 효소이며, 따라서 가공과 저장 중 색소의 안정성을 향상시키기 위하여 불활성화 시켜야한다.

Table 3-15는 여러 종류의 플라보노이드와 페놀 화합물이 lipoxygenase의 활성도를 억제하는 효과를 보여주고 있다. 첨가한 모든 화합물은 공액 이중 결합 (conjugated dienes)의 생성을 억제하였다. (+)-Catechin과 (-)-epi-catechin이 가장 높은 억제 효과를 나타냈으며, 두류에 존재하는 중요한 생리 활성 물질인 daidzein과 genistein도 50% 정도의 높은 억제 효과를 보였다. 이는 이들 항산화성 물질이 활성화 산소를 소거함으로써 lipoxygenase의 활성을 억제하였기 때문에 채소류의 클로로필 및 카로테노이드 성분의 분해를 억제하는 것으로 나타났다.

Table 3-15. Inhibition(%) of lipoxygenase activity by flavonoids and phenolics.

compound	inhibition(%)
(+)-catechin	72
(-)-epicatechin	65
genistein	52
daidzein	49
quercetin	42
rutin	40
kaempferol	38
caffeic acid	31
chlorogenic acid	28

라. 열처리 가공 시금치의 클로로필 색소 안정성을 증진시키기 위한 클로로필 유도체의 아연 화합물 제조

### 1) 시료의 제조와 반응조건

시금치 모델 시스템을 만들기 위하여 동결 건조된 시금치 (5g)를 0.2M citrate 완충용액에 넣어 교반 한 후 적절한 농도의  $ZnCl_2$ 용액 (225, 450 및 900 ppm of  $Zn^{2+}$ )을 혼합하여 (2:1 w/v) 최종  $Zn^{2+}$ 의 농도가 각각 75, 150 및 300 ppm이 되게 하였다. 모델 시스템의 pH는 1 M HCl과 NaOH를 첨가하여 4, 6, 8, 10으로 조절하였으며 첨가량은 전체 부피의 1%가 넘지 않게 하였다. 각각의 처리 조건에서 15mL의 시료를 취하여 25mL can에 넣은 후 121°C에서 15, 30, 45, 60분간 살균하였다. 살균한 시료는 수냉한 후 -15°C에서 냉동 보관하였다.

### 2) 클로로필 a 유도체와 아연 이온과의 반응 속도 측정 방법

클로로필 a 유도체와 아연 이온과의 반응 속도를 측정하기 위하여 클로로필 a ( $2.67 \times 10^{-5}M$ ), 아연(II) 이온 ( $6.56 \times 10^{-2}M$ ), BHA (0.3%, w/v), Tween 80 (0.8%, w/v)을 아세톤/물 (80/20, v/v)에 넣고 15, 30, 40, 50°C에서 혼합하여 반응시켰다. 반응은 온도가 조절되는 수욕조에서 알루미늄호일을 이용하여 빛을 차단시키면서 등근 플라스크에 시료를 넣어 일으켰다. 클로로필 a (4mL)와 아연이온 (5mL)를 10분간 방치하여 평형 상태가 되도록 하였다. 아연이온 용액 (2mL)을 색소가 들어있는 플라스크에 첨가한 후 혼합하였다. 시료 (2  $\mu$ L)를 채취하여 HPLC로 분석하였다.

### 3) Solute가 클로로필 유도체와 아연이온의 화합물 생성에 주는 영향

1)에서 기술한 시료의 제조와 반응조건에서 기술한 내용과 같으며 solute는 solute 용액의 부피와  $ZnCl_2$ 용액의 부피에 따라 제조된 후 모델시스템에

첨가하여 최종농도가 0.1M이 되게 하였다.

#### 4) Solute가 클로로필-아연 화합물 생성에 주는 영향

여러 종류의 solute 가 아연 이온 75 ppm을 함유하는 시금치의 클로로필-아연 화합물 생성에 주는 영향은 Table 3-16과 같다. Sodium dodecyl sulfate, sodium thiocyanate, sodium benzoate, sodium caprylate 및 sodium oleate는 모두 아연 화합물의 생성을 증가시켰는데 이는 이들 표면 활성 음이온 화합물들이 표면의 음전하를 증가시켰기 때문이라 생각된다.

#### 5) 클로로필 유도체와 아연 이온과의 반응속도

시금치의 열처리 과정에서 생성되는 클로로필 a 유도체와 아연이온과의 반응속도, 반감기 및 활성화 에너지 값을 Table 3-17에 나타내었다. 아연 이온과의 반응 속도는 phyropheophorbide a > pheophorbide a > pyropheophytin a > pheophytin a의 순으로 빠르게 진행되었는데, 이는 7번 위치의 탄소 원소에서 에스테르화 한 알칼 chain의 길이가 증가할수록 아연이 tetrapyrrole에 진입하는 속도는 떨어지기 때문이다. Phyropheophorbide a, pheophorbide a, pyropheophytin a 및 pheophytin a의 활성화 에너지 값은 각각 20.98, 20.43, 21.47 및 20.98 (Kcal/mol)이었다.

#### 6) 클로로필 유도체와 아연 이온과의 반응에 영향을 주는 요인

Pheophytin과 아연과의 화합물인 zinc pheophytin을 생성할 때 아연 이온의 농도가 zinc pheophytin에 주는 영향은 Table 3-18과 같다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 클로로필의 분해물인 pheophytin 생성이 증가하였으며, 따라서 zinc pheophytin의 생성량도 함께 증가하였고, 아연 이온의 농도가 75ppm에서 150 및 300ppm으로 증가할수록 zinc pheophytin의 생성량도 함께

Table 3-16. Effects of solutes on zinc complex formation containing 75 ppm of Zn<sup>2+</sup> after heating at 121°C for 30min.

solute	zinc pheophytin a (nmol/g)
control	80.6
sodium dodecyl sulfate (0.1M)	196.8
sodium thiocyanate(0.1M)	105.9
sodium benzoate(0.1M)	107.5
sodium caprylate(0.1M)	242.3
sodium oleate(0.1M)	218.0



Table 3-17. Reaction rate constants(k), half-life values( $t_{1/2}$ ) and activation energy values (Ea) for reaction of chlorophyll a derivatives with zinc(II) ions at 15, 30, 40 and 50°C.

pigment	temp.	$k(\text{min}^{-1}\text{M}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	Ea(Kcal/mol)
pheophytin	15	0.036	298	20.98
	30	0.065	160	
	40	0.13	85	
	50	0.21	46	
pyropheophytin	15	0.057	173	21.47
	30	0.117	88	
	40	0.22	48	
	50	0.41	25	
pheophorbide	15	0.119	89	20.43
	30	0.19	54	
	40	0.35	30	
	50	0.74	14.5	
pyropheophorbide	15	0.21	53	20.98
	30	0.37	29	
	40	0.68	15.5	
	50	1.26	8.5	

Table 3-18. Formation of zinc pheophytin a in spinach containing 75, 150, 300 ppm of Zn<sup>2+</sup> ion at pH 6.0 and heated at 121°C.

Zn <sup>2+</sup> conc.	zinc pheophytin a conc.(nmole/g)			
	Heating time (min)			
	15	30	45	60
75ppm	42	80	115	130
150ppm	119	228	328	370
300ppm	352	670	963	1,088

증가하였다.

Zinc pheophytin을 생성할 때 시료의 pH가 zinc pheophytin에 주는 영향은 Table 3-19와 같다. pH가 4에서 8로 증가하면 zinc pheophytin의 생성량이 10배 가량 증가하였다.

Zinc pheophytin을 생성할 때 시료의 pH가 색도에 주는 영향은 Table 3-20과 같다. Hunter -a값이 증가하면 시료의 초록색이 증가하는데, 아연 이온을 첨가하여 121℃로 가열하면 시금치의 -a값이 증가하고 따라서 시금치의 초록색이 증가하였다. pH가 4에서 8로 증가하면 -a값이 4배 가량 증가하였다.

마. 알칼리제에 의한 클로로필 변색 방지를 위한 반응 및 최소화 조건

알칼리제 ( $MgCO_3$ ) 첨가에 의한 클로로필의 변색 방지를 연구하기 위하여 모델 시스템 (0.2M citrate 완충용액, pH 6.8)에 클로로필을 첨가하여 준비한 시료를 i) 70℃에서 10분간 데치기 ii) 70℃에서  $MgCO_3$ (0.4%)를 첨가하여 10분간 데치기 iii) 70℃에서  $MgCO_3$ (0.4%)를 첨가하여 30분간 데치기를 하였다. 각각의 조건에서 시료를 채취하여 클로로필 및 클로로필라이드(chlorophyllide)는 HPLC로, 색도는 색도계로 측정하였다.

알칼리제인  $MgCO_3$ 가 시금치의 데치기 과정에서 chlorophyll의 chlorophyllide로 전환 및 색도와 pH에 주는 영향은 Table 3-21과 같다. 알칼리제를 첨가하면 시료의 pH가 증가하였으며 chlorophyll이 chlorophyllide로 전환 하는 속도도 증가하였다. 알칼리제를 첨가하면 또한 시료의 -a값이 증가하였으며 이는 시금치의 녹색이 증가하였음을 의미한다.

바. 클로로필의 안정성을 증진시키기 위한 열처리 살균 조건 (HTST) 개발

고온 단시간 가열처리 (HTST)에 의한 클로로필 변색을 최소화하기 위한

Table 3-19. Effects of pH on the formation of zinc-pheophytin a in spinach containing 75ppm  $Zn^{2+}$  ion at pH 4, 6, 8 and heated at 121°C.

pH	zinc pheophytin a conc. (nmole/g)			
	15(min)	30(min)	45(min)	60(min)
4	12	18	25	35
6	42	80	115	130
8	140	220	260	280

Table 3-20. Changes in the color of spinach containing 75ppm Zn<sup>2+</sup> ion at pH 4, 6, 8 and heated at 121°C.

heating time (min)	color value (-a)		
	pH 4	pH 6	pH 8
15	0.7	2.3	4.2
30	0.9	3.2	4.6
45	1.1	3.5	4.8
60	1.3	3.7	5.0

Table 3-21. Effects of alkaline agent on the conversion of chlorophyll to chlorophyllide, pH and color of spinach.

sample	conversion(%)		pH	color		
	chl. a	chl. b		L	a	b
blanched spinach (10min at 70°C)	14.5	9.1	6.66	26.07	-0.10	1.63
blanched spinach (10min at 70°C with 0.4% MgCO <sub>3</sub> )	62.4	34.5	8.48	25.47	-0.32	1.01
blanched spinach (30min at 70°C with 0.4% MgCO <sub>3</sub> )	54.7	26.3	8.38	25.59	-1.94	1.11

연구를 하기 위하여 20mL의 citrate 완충용액 (0.2M, pH7.0)에 동결건조 시금치 (5g)를 첨가한 후 시료를 baby-food jar에 넣어 밀봉한 다음 i) 55℃, 130초; ii) 140℃, 20초; iii) 140℃, 7초; iv) 135℃, 20초; v) 135℃, 15초의 조건으로 autoclave에서 열처리 하였다. 각각의 열처리 조건에서 처리한 시료를 serum bottle에 담아 클로로필 및 그 유도체의 함량을 HPLC로 측정하였다.

열처리 가공 조건이 시금치의 클로로필 및 그 유도체의 잔존 함량에 주는 영향은 Table 3-22와 같다. 살균 조건 중에서는 140℃로 7초간 처리했을 경우 시금치의 클로로필 a 및 b 함량이 가장 많이 보존되었다. 시금치를 열처리 할 경우에는 최적 조건의 고온단시간 가열 살균 (HTST)이 클로로필의 분해를 최소화하는데 가장 적합한 것으로 나타났다.

#### 사. 카로테노이드 변색을 최소화하기 위한 데치기 가공 및 저장 조건

##### 1) 카로테노이드 변색을 최소화하기 위한 데치기 조건

시료에 존재하는 효소를 불활성화 하기 위하여 충분한 시간 동안 시금치 및 당근을 증기 (steam), 수분 (water), 마이크로웨이브 (microwave) 데치기를 하였다. 수분 데치기를 하기 위하여 시금치 (5g) 및 당근 (50g)을 cloth에 넣은 후 100℃의 수조에서 2분 동안 침지하였다. 증기 데치기를 하기 위하여 시료를 스테인레스 스틸 쟁반에 펼친 후 autoclave에서 2분 동안 스팀 처리를 하였다. 수분과 증기 데치기를 마친 직후에 시료를 빙수에 침지시켰다. 마이크로웨이브 데치기를 하기 위하여 시금치와 당근을 유리접시에 넣은 후 마이크로웨이브에서 처리하였다. 효소를 불활성화 시키기 위하여 마이크로웨이브 오븐(650 watts)에서 2분 동안 열처리를 하였다. 시료를 빙수에 침지 시켜서 데치기를 끝마친 후 동결건조기로 건조시켜 폴리에틸렌백에 넣어 -40℃로 밀봉하였다. HPLC에 의하여 카로테노이드의 양이 측정되었으며, 색

Table 3-22. Effects of thermal processing on the chlorophyll and derivatives in spinach.

thermal processing	chlorophyll (mg/100g)		pheophytin (mg/100g)		pyropheophytin (mg/100g)	
	a	b	a	b	a	b
55°C (130sec)	448	237	1	0	0	0
140°C (20sec)	123	191	288	63	24	0
140°C (7sec)	243	225	227	41	0	0
135°C (20sec)	215	209	227	29	0	0
135°C (15sec)	145	195	263	47	0	0



도계를 이용하여 색도는 결정되었다.

데치기 조건이 동결건조 시금치 및 당근의 색도와 카로테노이드 함량에 주는 영향은 각각 Table 3-23 과 같다. 수분으로 데치기 한 시료가 가장 낮은 a, b 값을 나타냈으며 이는 클로로필의 분해가 적게 일어났음을 의미한다. 증기 데치기를 한 시금치의 lutein 및  $\beta$ -carotene 함량이 수분이나 마이크로웨이브 데치기를 한 시금치의 함량에 비해서 높았다. 시금치의 열처리 에 있어서 수분 데치기 조건 (100℃, 2분)이 다른 조건인 증기데치기 (autoclave, 2분) 및 마이크로웨이브 (650watt, 2분) 보다 효과적인 것으로 나타났다.

동결건조 당근의 색도와 카로테노이드 함량에 주는 데치기 조건의 영향은 Table 3-24와 같다. 수분으로 데치기 한 시료가 가장 낮은 a, b 값을 나타냈 으며 이는  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene의 분해가 적게 일어났음을 의미한다. 증기 데치기를 한 당근의  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene 함량이 수분이나 마이크로웨이브 데치기를 한 시금치의 함량에 비해서 높았다.

결과적으로 당근의 데치기에 있어서 증기데치기 (autoclave, 2분) 조건이 다른 조건인 수분 데치기 조건 (100℃, 2분) 및 마이크로웨이브 (650watt, 2 분) 보다 효과적인 것으로 나타났다.

## 2) 카로테노이드 변색을 최소화하는 데치기 저장조건

시금치 및 당근의 카로테노이드 변색을 최소화하는 데치기 저장조건을 연구하기 위하여 시금치와 당근을 i) 포장하지 않은 상태에서 30℃로, ii) polythene 포장에서 30℃로, iii) polythene 포장에서 5℃로 2, 4 일 동안 저장한 다음 카로테노이드의 함량을 HPLC로 측정하였다.

저장조건이 시금치의 카로테노이드 함량에 주는 영향은 Table 3-25와 같다. Polythene bag을 이용하여 데치기를 한 시금치를 저장했을 때의 lutein

Table 3-23. Effects of various blanching treatments on the carotenoid contents and color value of freeze-dried spinach.

blanching treatment	carotenoid content (mg/100gD.W.)		color		
	lutein	$\beta$ -carotene	L	a	b
steam	33.17	15.31	24.6	-6.1	13.5
water	31.01	14.30	21.9	-7.5	12.1
microwave	24.67	11.38	23.5	-6.7	13.2

Table 3-24. Effects of various blanching treatments on the carotenoid contents and color value of freeze-dried carrot.

blanching treatment	carotenoid content (mg/100gD.W.)		color		
	$\alpha$ -carotene	$\beta$ -carotene	L	a	b
steam	32.83	74.15	23.4	-5.8	12.8
water	30.69	70.39	20.8	-7.1	11.5
microwave	24.42	56.58	22.3	-6.4	12.5

Table 3-25. Effects of storage conditions on the carotenoid content (mg/100g D.W.) of spinach.

storage conditions	lutein	$\beta$ -carotene
fresh	129.6	58.4
stored at 30°C without packaging		
2 days	118.7	53.5
4 days	115.9	52.2
stored at 30°C in polythene bag		
2 days	127.7	57.5
4 days	125.5	56.5
refrigerated at 5°C in polythene bag		
2 days	126.9	57.2
4 days	124.5	56.1

및  $\beta$ -carotene 함량은 비포장의 경우와 비교하면 상대적으로 적게 줄었다. 포장을 했을 때에 카로테노이드 변색에 주는 저장 온도의 영향은 별로 크지 않았다. 이는 데치기 처리한 시금치에 있는 lutein 및  $\beta$ -carotene의 변색이 산소와 빛에 기인하기 때문이라 생각한다.

저장조건이 당근의 카로테노이드 함량에 주는 영향은 Table 3-26과 같다. Polythene bag을 이용하여 데치기를 한 당근을 저장했을 때의  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene 함량은 비포장의 경우와 비교하면 상대적으로 적게 줄었다. 포장을 했을 때에 카로테노이드 변색에 주는 저장 온도의 영향은 별로 크지 않았다. 이는 데치기 처리한 당근에 있는  $\alpha$ -carotene 및  $\beta$ -carotene의 변색이 산소와 빛에 기인하기 때문이라 생각한다.

Table 3-26. Effects of storage conditions on the carotenoid content (mg/100g D.W.) of carrot.

storage conditions	$\alpha$ -carotene	$\beta$ -carotene
fresh	4.56	10.50
stored at 30°C without packaging		
2 days	3.97	9.18
4 days	3.88	8.99
stored at 30°C in polythene bag		
2 days	4.30	9.97
4 days	4.22	9.78
refrigerated at 5°C in polythene bag		
2 days	4.27	9.85
4 days	4.18	9.61

### 3절 채소류 (시금치, 당근)의 풍미 안정성 증진 연구

#### 1. 시료의 구입 및 처리

본 실험에서는 시료로서 시금치 및 당근을 이용하였다. 시금치와 당근은 (주)홍농종묘와 (주)태평선식에서 각각 얻어, 물로 세척한 후 시금치는 1.5 ton을 8시간 동안 동결시킨 후 (초기온도 :  $-10^{\circ}\text{C}$ , 말기온도 :  $-28^{\circ}\text{C}$ ) 16시간 동안 냉동 건조하여 시료로 하였고, 당근은 세로로 쪼갠 후 마쇄하여 시료로 사용하였다.

#### 2. 채소류의 풍미 성분 추출 및 분석

##### 가. 채소류의 풍미성분 추출

##### 1) 시료처리 및 purging and trap 방법에 의한 풍미 성분의 추출

동결건조된 시금치 분말 10g과 당근 100g을 450ml의 증류수와 함께 혼합한 후 시료를 Fig. 3-4와 같이 purging and trap flask에 넣었다. Flask(1 L)에 질소를 350ml/min의 속도로 20시간동안 purging하였으며 system의 온도는  $37^{\circ}\text{C}$ 로 유지되었다. Purging하는동안 magnetic stirrer로 시료를 stirring 하였으며 purging이 끝난후 휘발성 풍미성분이 포집된 Tenax-TA를 diethyl ether로 추출하였다. 추출된 휘발성성분은 원심분리기 (2,000 rpm, 2-3min)에서 분리한 후 농축 tube에 옮겨 30 $\mu\text{l}$ 로 농축하였다.

##### 2) Simultaneous distillation and solvent (SDE) 방법에 의한 풍미성분의 추출

시금치의 풍미성분을 추출하는데 Likens-Nickerson 유형의 SDE apparatus (cat. no. K-523010 -0000, Kontes, Vineland, NJ, USA)를 이용하였다. 동결건조된 시금치 분말 (10g)과 당근 (100g)을 증류수 (1L), 내부표준물질

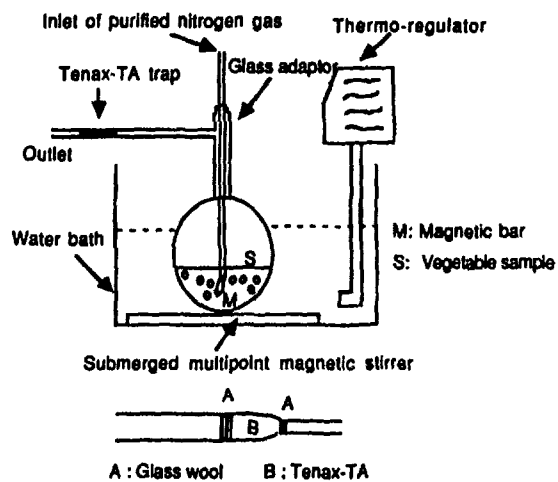


Fig. 3-4. Purging and trap apparatus.



[2,4,6-trimethylpyridine 72.6 $\mu$ g]과 함께 round bottom flask (5L)에 넣은 후 SDE head의 solvent arm에 연결된 round bottom flask (125mL)에 넣은 재 증류된 dichloromethane (75mL)으로 감압하에서 2시간 동안 증류 및 추출하였다. 시료의 비등점은 45-60 $^{\circ}$ C로 유지되었다. SDE-추출물의 수분층은 추출물을 -20 $^{\circ}$ C에서 하룻밤 동안 동결시킨 후 얼음의 형태로 제거하였다. 용매를 질소의 흐름으로 증발시켜 추출물의 양을 10mL로 하였으며, 추출물에 남아있는 수분도 추출물을 anhydrous sodium sulfate(3g)로 건조시킴으로써 제거하였다. 추출물을 농축 tube에 옮겨 질소의 흐름으로 더욱 농축하여 100 $\mu$ L로 하였다.

#### 나. 풍미성분의 GC-MS 분석

시금치 및 당근에 있는 휘발성 풍미성분을 분석하기 위한 GC-MS의 조건은 다음과 같다.

---

GC	HP - 5890 Series II with FID
Column	DB-WAX Column (60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu$ m)
Carrier gas	Helium
Column head pressure	23psi
Column flow rate	1.5mL/min
Split ratio	30/1
Injector temp.	200 $^{\circ}$ C
Detector temp.	250 $^{\circ}$ C
Oven temp.	200 $^{\circ}$ C(10min) 100 $^{\circ}$ C(1min) (15min) 40 $^{\circ}$ C(3min) (10min)
MS	JMS - A $\times$ 505 WA

EI ionization voltage	70 eV
Ion Source temp.	200℃
Library	NIST
분자량	35-500

---

다. GC/olfactometry 분석 (GC/O) : -Sniffing Test-

GC/O system은 Flame Ionization Detector (FID)와 sniffing port가 부착된 HP 5890A GC로 구성되었다. GC column의 끝에서 나오는 effluent는 FID와 sniffing port 사이의 split 1:1 이었다. 오븐의 온도는 40℃에서 200℃로 분당 6℃의 비율로 상승하였으며, 초기와 말기의 holding time은 각각 5분 및 20분 이었다. GC/O는 세 명의 훈련된 panelist에 의하여 수행되었다.

라. 시금치의 풍미 성분 조성

시금치의 풍미성분을 SDE (simultaneous distillation extraction)방법 및 purging and trap 방법에 의하여 추출하고 GC-MS에 의하여 검출 및 확인한 chromatogram은 Fig. 3-5와 같으며 총 26 종류의 성분이 정성 및 정량 분석되었다(Table 3-27). 이들 풍미 성분에 의한 시금치의 odor description을 GC/Olfacometry에 의하여 표현하였다. 시금치의 풍미 성분은 8종류의 aldehyde 성분과 5종류의 alcohol 성분, 2종류의 alkane 성분, 3종류의 ketone 성분, 1종류의 acid 성분, 2종류의 sulphide 성분, 4종류의 pyrazine 성분 및 1종류의 pyrroline으로 구성되었으며 각각의 성분에 대한 설명은 다음과 같다.

1) Aldehydes

Propanal, methylpropanal, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal, (Z)-3-

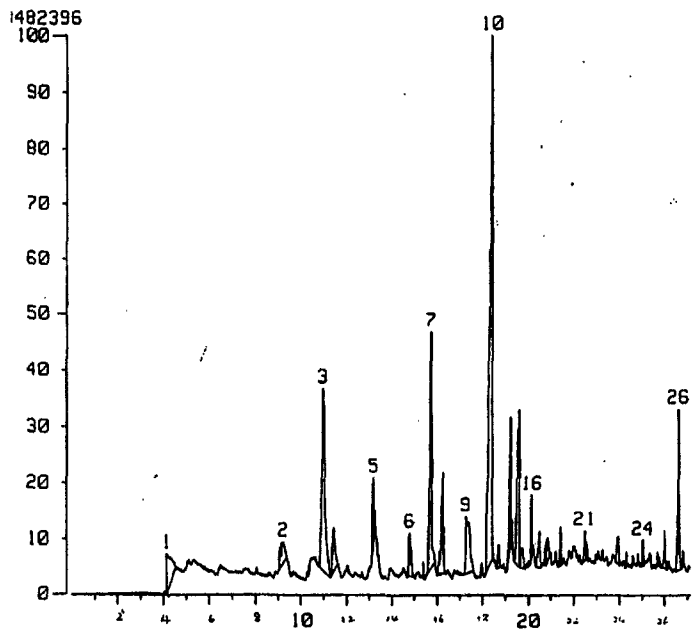


Fig. 3-5. GC-MS chromatogram of flavor components in freeze-dried spinach.

Table 3-27. Volatile flavor compounds identified from spinach by SDE (simultaneous distillation and extraction) method, their concentrations and odor description with GC/O (GC/Olfactometry) test.

Compound name	Spinach	Concentration (ppb)	Odor Description
<b>Aldehydes</b>			
Propanal	F.D. <sup>1)</sup>	96.15	
Methylpropanal	F.D.	84.14	
2-Methylbutanal	F.D.	74.73	
3-Methylbutanal	F.D.	64.92	
(Z)-3-Hexenal	Raw	127.42	Green, Putty
(E)-2-Hexenal	Raw	76.93	
Octanal	Raw	103.54	Cardboards, Sharp, Pungent
Methional	F.D.	582.65	Fish-like
<b>Alcohols</b>			
3-Methyl-1-butanol	F.D.	419.23	Bitter chocolate
1-Hexanol	F.D.	41.10	Oxidized, Grass-like
(Z)-3-Hexen-1-ol	F.D.	76.26	
2-Ethyl-1-hexanol	F.D.	250.83	
Methaethiol	Raw, F.D.	26.50	
<b>Alkanes</b>			
Hexadecane	F.D.	39.30	
Hepatadecane	F.D.	30.99	
<b>Ketones</b>			
3-Hydroxy-2-butanone	F.D.	61.32	
(Z)-1,5-Octadien-3-one	Raw, F.D.	5.27	Fish-like, Musty, Fungal
3-Methyl-2,4-nonanedione	F.D.	43.16	Hay-like

(Continued)

Compound name	Spinach	Concentration (ppb)	Odor Description
<b>Acid</b>			
Acetic acid	F.D.	128.97	Acidic, Vinegar
<b>Sulphides</b>			
Dimethyl sulphide	F.D.	6.27	
Dimethyl trisulphide	Raw, F.D.	9.64	
<b>Pyrazines</b>			
2-Isopropyl-methoxy-pyrazine	Raw, F.D.	4.69	Earthy, Nutty
3-Isopropyl-2-methoxy pyrazine	Raw, F.D.	3.42	Potato-like
2-sec-Butyl-3-methoxy pyrazine	Raw, F.D.	3.21	
3-Isobutyl-2-methoxy pyrazine	Raw, F.D.	2.87	
<b>Pyrroline</b>			
2-Acetyl-1-pyrroline	F.D	6.56	

<sup>1</sup>Freeze dried

hexenal, (E)-2-hexenal, octanal 및 methional 성분으로 시금치의 aldehyde는 구성되어 있으며, 이들 성분 중 (Z)-3-hexenal은 GC/Olfactometry에 의하여 green과 putty한 것으로 표현되었으며, octanal은 cardboard, sharp, pungent로, methional은 fish-like로 풍미가 묘사되었다.

이들 성분 중 특히 methional은 건조 시금치에서 나타나는 비린내를 설명하는데 중요한 풍미 성분이다.

## 2) Alcohols

시금치의 alcohol 성분은 3-methyl-1-butanol, 1-hexanol, (Z)-3-hexen-1-ol, 2-ethyl-1-hexanol, methanethiol의 성분으로 구성되어 있으며, 이중 3-methyl-1-butanol은 bitter chocolate으로, 1-hexanol은 oxidized, grass-like로 표현되었다.

## 3) Alkanes

Hexadecane과 heptadecane으로 시금치의 alkane 성분은 구성되어 있으며 그들의 농도는 각각 39.30 및 30.99 ppb로 나타났다.

## 4) Ketones

3-Hydroxy-2-butanone, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonanedione으로 시금치의 ketone성분은 구성되어 있으며, 이중 (Z)-1,5-octadien-3-one은 fish-like, musty, fungal로 표시되었으며, 3-methyl-2,4-nonanedione은 hay-like로 표시되었다.

(Z)-1,5-octadien-3-one와 3-methyl-2,4-nonanedione은 각각 가공 시금치의 비린내 및 건조 냄새를 내는 주요 off-flavor 성분이다.

5) Acid

Acetic acid가 128.97 ppb의 농도로 시금치에 존재하며 시큼한 식초의 풍미를 내는 것으로 나타났다.

6) Sulphides

Dimethyl sulphide와 dimethyl trisulphide로 구성되어 있으며 그들의 양은 6.27 및 9.64 ppb 이었다.

7) Pyrazines

네 가지 종류의 pyrazine 가운데, 2-isopropyl-methoxy pyrazine은 earthy 및 nutty로, 3-isopropyl-2-methoxy pyrazine은 potato-like로 표시되었다.

8) Pyrroline

시금치의 2-acetyl-1-pyrroline 농도는 6.56 ppb로 나타났다.

이들 총 26가지의 풍미성분 중 시금치의 가장 특징적인 풍미로 표현될 수 있는 비린내(fish-like)와 건초냄새(hay-like)의 원인성분인 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonanedione등이 중요한 풍미 및 이상취 (off-flavor) 성분으로 밝혀졌다.

따라서 이들 성분에 대한 가공공정별 변화에 대한 연구가 진행되었으며 채소류의 풍미 안정성 증진도 이들 성분의 생성을 억제하는 방안을 찾는 것으로 진행되었다.

#### 마. 당근의 풍미 성분 조성

신선한 당근(fresh carrot)에 있는 풍미성분을 SDE (simultaneous distillation extraction) 및 purging and trap 방법에 의하여 추출하고 GC-MS에 의하여 검출 및 확인한 chromatogram은 Fig. 3-6과 같으며 총 15 종류의 성분이 정성 및 정량 분석되었다 (Table 3-28). 당근의 풍미 성분에 있어서 특징적인 것은 terpenoid류에 속하는  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol의 함량이 전체 풍미 성분 중 가장 중요한 역할을 하는 것으로 나타나 당근에 존재하는 풍미 성분으로 밝혀진  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, 8-methyl-1,8-nonanediol, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol, bornyl acetate, *trans*-caryophyllene, bisabolene 및  $\alpha$ -farnesene 중에서 가장 함량이 많고 중요한 역할을 하는 terpenoid류에 속하는  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol의 가공공정별 변화를 연구하였다.

### 3. 가공 공정 및 저장 조건별 채소류 풍미 성분의 변화

시금치의 풍미에 있어서 가장 중요한 것은 시금치 특유의 비린내와 건초 냄새로 나타나, 이들 성분이 어류의 비린내 성분인 trimethylamine(TMA)류의 생성이 있지 않나 하였으나, 실험 결과 TMA 성분은 검출되지 않았고 비린내의 주성분은 methional과 (Z)-1,5-octadien-3-one으로 밝혀졌고, 건초 냄새의 주성분은 3-methyl-2,4-nonadion으로 나타났다.

따라서 가공 공정 및 저장에 대한 연구도 이들 성분의 변화로 좁혀졌다. 당근에 존재하는 풍미 성분으로 밝혀진  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, 8-



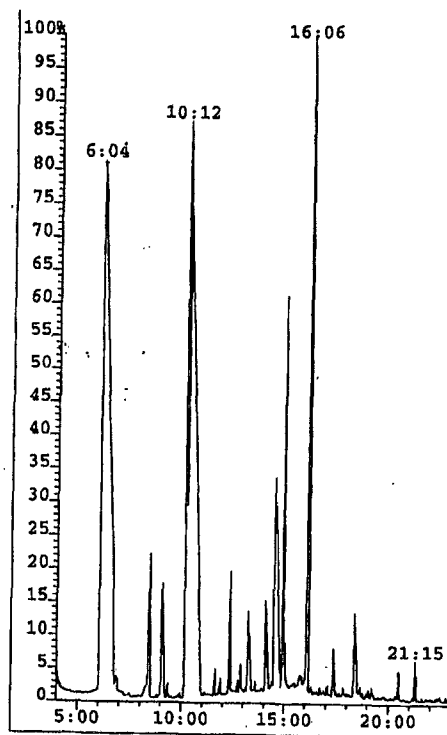


Fig. 3-6. GC-MS chromatogram of flavor components in raw carrot

Table 3-28. Volatile flavor compounds extracted by SDE (simultaneous distillation and extraction) method, and identified by GC/MS from fresh carrots.

Flavor compound	Concentration (ppm)
$\alpha$ -pinene	7.10
sabinene	10.56
$\beta$ -pinene	4.19
$\beta$ -myrcene	8.38
$\alpha$ -phellandrene	2.77
$\alpha$ -terpinene	9.11
limonene	5.38
$\gamma$ -terpinene	10.16
8-methyl-1,8-nonanediol	16.41
terpinolene	38.63
$\alpha$ -terpineol	35.07
bornyl acetate	3.93
<i>trans</i> -caryophyllene	34.73
bisabolene	15.46
$\alpha$ -farnesene	20.87

methyl-1,8-nonanediol, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol, bornyl acetate, *trans*-caryophyllene, bisabolene 및  $\alpha$ -farnesene 중에서 가장 함량이 많고 중요한 역할을 하는 terpenoid류에 속하는  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol의 가공공정별 변화를 연구하였다.

가. Environmental factor (온도, pH, 기체조성, 광도)가 채소류 풍미 성분에 주는 영향을 연구하기 위한 시료제조

냉동 건조 시금치 5g을 100ml 시료병(serum bottle)에 그리고 당근 50g을 500ml 시료병에 각각 넣은 후 pH 6.0 및 7.5의 완충용액(citric acid +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )에 pH 조건별로 각각 50ml씩 첨가하였다. 기체조성이 시금치 및 당근의 풍미성분 함량에 주는 영향을 연구하기 위하여 완충용액을 첨가한 시료병에 질소를 purging한 시료와 질소처리를 하지 않은 대조시료를 준비한 다음 시료병을 Teflon septa와 aluminum cap으로 밀봉(air-tight sealing)하였다. 온도가 시금치 및 당근의 풍미성분 함량에 주는 영향을 알아보기 위하여 위의 방법으로 만들어진 시료를 5 $^{\circ}\text{C}$ , 25 $^{\circ}\text{C}$  및 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 6일 동안 저장하였다. 광도가 시금치 및 당근의 풍미 성분 함량에 주는 영향을 연구하기 위하여 빛 저장상자를 이용하였다. 모든 시료는 6일간 저장하였으며 2일 간격으로 채취하여 시료로 하였고, 각각의 가공, 저장 조건별로 만들어진 시료는 동결건조 하여 사용하였다.

나. Environmental factor (온도, pH, 기체조성, 광도)에 의한 시금치 풍미 성분의 변화

#### 1) 온도에 의한 풍미 성분의 변화

시금치의 저장 온도를 5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 25 $^{\circ}\text{C}$  및 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 올리면 다른 조건(pH, 기

체조성 및 광도)이 일 정할 때, 풍미성분인 3-methyl-1-butanol의 함량은 감소하였으나 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonadione, acetic acid의 함량은 증가하였다 (Table 3-29~3-33). 이는 가공 및 저장 중 온도를 올리면 시금치의 지질 성분이 변화하여 과산화물이 되고, 이들 과산화물이 분해효소에 의하여 aldehyde, alcohol, alkane, ketone 및 acid와 같은풍미 성분이 생성되기 때문으로 이때 생성량이 증가하는 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonadione, acetic acid 성분은 시금치의 가공 및 저장 중 중요한 지표가 된다.

## 2) pH에 의한 풍미 성분의 변화

다른 가공 조건(온도, 기체조성 및 광도)이 일정할 때 시금치의 pH를 7.5에서 6.0으로 낮추면 풍미성분인 3-methyl-1-butanol, methional, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonadione 및 acetic acid의 함량은 증가하였다 (Table 3-29~3-33). 이때 함량이 증가하는 acetic acid 성분은 시금치의 저장성을 감소시키는 주된 성분이 된다. 즉 낮은 pH에서는 지질 산화가 더 진행되어 휘발성 풍미 물질의 생성량이 증가되는 것으로 보인다.

## 3) 기체조성에 의한 풍미 성분의 변화

시금치를 질소로 purging하여 가공 및 저장했을 경우 질소 치환하지 않은 시료보다, 다른 조건(온도, pH 및 광도)이 일정할 때, 풍미 성분인 3-methyl-1-butanol, methional, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonadione 및 acetic acid의 함량은 증가하였다 (Table 3-29~3-33).

## 4) 광도에 의한 풍미 성분의 변화

시금치를 5,000lux의 빛에서 가공 및 저장했을 경우, 빛이 없는 조건에서

Table 3-29. Effects of processing and storage conditions on the methional content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				methional ( ng/g )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	582.65	705.32	828.02	950.75
		N <sub>2</sub>	0	582.65	644.29	745.93	827.57
		O <sub>2</sub>	5,000	582.65	1136.71	1690.56	2800.51
		N <sub>2</sub>	5,000	582.65	1282.27	1981.89	2681.54
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	582.65	692.68	802.73	912.78
		N <sub>2</sub>	0	582.65	655.23	727.81	800.38
		O <sub>2</sub>	5,000	582.65	1311.27	2039.89	2768.51
		N <sub>2</sub>	5,000	582.65	1225.23	1867.81	2510.39
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	582.65	1257.91	1933.15	2608.42
		N <sub>2</sub>	0	582.65	1123.54	1664.43	2205.33
		O <sub>2</sub>	5,000	582.65	1789.52	2996.39	4203.26
		N <sub>2</sub>	5,000	582.65	1629.82	2676.97	3724.12
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	582.65	1227.51	1872.37	2517.23
		N <sub>2</sub>	0	582.65	1096.48	1610.31	2124.15
		O <sub>2</sub>	5,000	582.65	1768.36	2954.04	4139.78
		N <sub>2</sub>	5,000	582.65	1621.21	2659.77	3698.35
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	582.65	1722.04	2861.43	4000.84
		N <sub>2</sub>	0	582.65	1602.42	2622.19	3641.96
		O <sub>2</sub>	5,000	582.65	2227.84	3873.03	5518.24
		N <sub>2</sub>	5,000	582.65	2095.74	3608.83	5121.91
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	582.65	1688.81	2794.97	3901.12
		N <sub>2</sub>	0	582.65	1570.17	2557.69	3518.23
		O <sub>2</sub>	5,000	582.65	2209.53	3836.41	5463.28
		N <sub>2</sub>	5,000	582.65	2074.56	3566.47	5058.34

Table 3-30. Effects of processing and storage conditions on the 3-methyl-1-butanol content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				3-methyl-1-butanol content ( ng/g )			
Temp(°C )	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	419.23	352.73	297.10	252.31
		N <sub>2</sub>	0	419.23	384.56	353.75	273.81
		O <sub>2</sub>	5,000	419.23	201.81	166.32	112.68
		N <sub>2</sub>	5,000	419.23	298.23	222.11	185.39
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	419.23	396.19	324.82	282.44
		N <sub>2</sub>	0	419.23	413.95	365.09	311.25
		O <sub>2</sub>	5,000	419.23	265.59	237.11	162.60
		N <sub>2</sub>	5,000	419.23	301.86	283.65	200.72
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	419.23	197.44	168.36	116.87
		N <sub>2</sub>	0	419.23	255.68	202.05	178.26
		O <sub>2</sub>	5,000	419.23	98.56	61.78	33.15
		N <sub>2</sub>	5,000	419.23	124.33	97.62	55.31
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	419.23	248.76	186.22	149.44
		N <sub>2</sub>	0	419.23	272.65	241.31	211.92
		O <sub>2</sub>	5,000	419.23	136.09	98.96	46.84
		N <sub>2</sub>	5,000	419.23	167.28	125.42	78.93
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	419.23	112.93	72.38	26.42
		N <sub>2</sub>	0	419.23	178.65	105.35	62.39
		O <sub>2</sub>	5,000	419.23	74.66	38.07	8.11
		N <sub>2</sub>	5,000	419.23	83.88	54.94	18.94
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	419.23	152.79	98.79	55.32
		N <sub>2</sub>	0	419.23	200.57	171.65	87.96
		O <sub>2</sub>	5,000	419.23	91.51	48.04	22.12
		N <sub>2</sub>	5,000	419.23	103.36	78.10	37.80

Table 3-31. Effects of processing and storage conditions on the (Z)-1,5-octadien-3-one content of freeze-dried spinach.

Storage conditions			(Z)-1,5-octadien-3-one ( ng/g )				
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	5.27	6.37	7.49	8.58
		N <sub>2</sub>	0	5.27	5.82	6.74	7.45
		O <sub>2</sub>	5,000	5.27	10.21	15.28	25.31
		N <sub>2</sub>	5,000	5.27	11.59	17.92	24.23
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	5.27	6.26	7.25	8.24
		N <sub>2</sub>	0	5.27	5.92	6.58	7.23
		O <sub>2</sub>	5,000	5.27	11.85	18.43	25.02
		N <sub>2</sub>	5,000	5.27	11.08	16.89	22.68
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	5.27	11.36	17.47	23.58
		N <sub>2</sub>	0	5.27	10.15	10.52	19.73
		O <sub>2</sub>	5,000	5.27	10.17	27.08	37.99
		N <sub>2</sub>	5,000	5.27	11.10	24.12	33.66
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	5.27	11.09	16.92	22.75
		N <sub>2</sub>	0	5.27	9.91	14.55	19.20
		O <sub>2</sub>	5,000	5.27	15.98	26.71	37.42
		N <sub>2</sub>	5,000	5.27	14.65	24.04	33.43
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	5.27	15.57	25.86	36.16
		N <sub>2</sub>	0	5.27	14.48	23.70	32.96
		O <sub>2</sub>	5,000	5.27	20.13	35.01	49.88
		N <sub>2</sub>	5,000	5.27	18.93	32.62	46.29
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	5.27	15.26	25.26	35.26
		N <sub>2</sub>	0	5.27	14.19	23.12	31.81
		O <sub>2</sub>	5,000	5.27	19.97	34.68	49.39
		N <sub>2</sub>	5,000	5.27	18.75	32.24	45.72

Table 3-32. Effects of processing and storage conditions on the 3-methyl-2,4-nonanedione content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				3-methyl-2,4-nonanedione content ( ng/g )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	43.16	52.88	62.11	71.25
		N <sub>2</sub>	0	43.16	48.32	55.87	62.03
		O <sub>2</sub>	5,000	43.16	85.24	126.83	210.04
		N <sub>2</sub>	5,000	43.16	95.15	148.58	201.08
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	43.16	51.92	60.15	68.42
		N <sub>2</sub>	0	43.16	49.13	54.54	60.07
		O <sub>2</sub>	5,000	43.16	98.35	152.93	207.61
		N <sub>2</sub>	5,000	43.16	91.88	140.04	188.26
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	43.16	94.27	144.78	195.67
		N <sub>2</sub>	0	43.16	84.26	123.49	165.38
		O <sub>2</sub>	5,000	43.16	134.18	224.78	315.24
		N <sub>2</sub>	5,000	43.16	122.15	200.19	281.58
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	43.16	92.03	140.45	188.79
		N <sub>2</sub>	0	43.16	82.27	120.76	159.30
		O <sub>2</sub>	5,000	43.16	132.66	221.55	310.47
		N <sub>2</sub>	5,000	43.16	121.58	199.44	277.36
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	43.16	129.15	214.58	300.08
		N <sub>2</sub>	0	43.16	120.15	196.68	237.07
		O <sub>2</sub>	5,000	43.16	167.04	290.41	413.89
		N <sub>2</sub>	5,000	43.16	157.13	271.03	384.06
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	43.16	126.62	209.51	292.55
		N <sub>2</sub>	0	43.16	117.71	191.78	263.84
		O <sub>2</sub>	5,000	43.16	156.51	287.70	409.72
		N <sub>2</sub>	5,000	43.16	155.53	267.41	379.34



Table 3-33. Effects of processing and storage conditions on the acetic acid content of freeze-dried spinach.

Storage conditions				acetic acid content ( ng/g )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	128.97	147.19	155.99	176.87
		N <sub>2</sub>	0	128.97	133.97	148.26	164.11
		O <sub>2</sub>	5,000	128.97	171.46	188.95	204.43
		N <sub>2</sub>	5,000	128.97	158.06	167.13	187.05
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	128.97	136.29	147.55	150.65
		N <sub>2</sub>	0	128.97	129.30	134.63	156.45
		O <sub>2</sub>	5,000	128.97	150.42	163.05	185.09
		N <sub>2</sub>	5,000	128.97	142.60	154.86	164.72
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	128.97	184.51	202.23	240.51
		N <sub>2</sub>	0	128.97	163.20	196.04	227.96
		O <sub>2</sub>	5,000	128.97	224.36	254.06	274.30
		N <sub>2</sub>	5,000	128.97	200.78	233.75	251.74
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	128.97	160.68	183.65	202.18
		N <sub>2</sub>	0	128.97	157.21	184.07	199.96
		O <sub>2</sub>	5,000	128.97	196.52	235.18	256.05
		N <sub>2</sub>	5,000	128.97	174.87	197.62	224.77
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	128.97	217.28	235.08	278.31
		N <sub>2</sub>	0	128.97	198.42	223.11	263.21
		O <sub>2</sub>	5,000	128.97	287.95	301.65	312.31
		N <sub>2</sub>	5,000	128.97	252.63	281.67	299.18
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	128.97	199.21	225.16	250.72
		N <sub>2</sub>	0	128.97	180.38	210.00	235.37
		O <sub>2</sub>	5,000	128.97	253.95	286.89	310.97
		N <sub>2</sub>	5,000	128.97	219.14	250.37	274.23

의 가공 및 저장했을 때 보다 풍미 성분인 3-methyl-1-butanol, methional, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonadione 및 acetic acid의 함량은 증가하였다 (Table 3-29~3-33). 이는 산소를 빛이 클로로필을 sensitizer로 하여 일중항산소를 생성하기 때문에 이들 활성산소에 의하여 채소류에 있는 지질 성분이 산화하여 off-림팩 성분을 생성하기 때문이다.

다. Environmental factor (온도, pH, 기체조성, 광도)에 의한 당근 풍미 성분의 변화

당근에 존재하는 풍미 성분으로 밝혀진  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, 8-methyl-1,8-nonanediol, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol, bornyl acetate, *trans*-caryophyllene, bisabolene 및  $\alpha$ -farnesene 중에서 가장 함량이 많고 중요한 역할을 하는 terpenoid류에 속하는  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol의 가공공정별 변화를 연구하였다.

#### 1) 온도가 당근 풍미 성분에 주는 영향

당근의 가공 온도를 5℃에서 25℃ 및 50℃로 올리면 다른 조건(pH, 기체 조성 및 광도)이 일정할 때, 당근의 주요 풍미성분인  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol의 함량이 감소하였다 (Table 3-34~3-41). 이는 당근의 지질 성분이 가공 중 변화하여 과산화물이 되고, 이들 과산화물이 분해효소에 의하여 풍미성분이 생성되기 때문에 가공 및 저장 온도를 올려 주면 작용 효소의 활성도가 낮아지는데 기인하는 것으로 사료된다.

Table 3-34. Effects of processing and storage conditions on the  $\alpha$ -pinene content of fresh raw carrot.

Processing conditions			$\alpha$ -pinene content ( ppm )			
Temp(°C)	pH	Gas Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub> 0	7.10	5.99	5.05	4.29
		N <sub>2</sub> 0	7.10	6.54	6.01	4.65
		O <sub>2</sub> 5,000	7.10	3.43	2.83	1.92
		N <sub>2</sub> 5,000	7.10	5.07	3.78	3.15
5	7.5	O <sub>2</sub> 0	7.10	6.74	5.52	4.80
		N <sub>2</sub> 0	7.10	7.04	6.21	5.29
		O <sub>2</sub> 5,000	7.10	4.52	4.03	2.76
		N <sub>2</sub> 5,000	7.10	5.13	4.82	3.41
25	6.0	O <sub>2</sub> 0	7.10	3.36	2.86	1.99
		N <sub>2</sub> 0	7.10	4.35	3.43	3.03
		O <sub>2</sub> 5,000	7.10	1.68	1.05	0.56
		N <sub>2</sub> 5,000	7.10	2.11	1.66	0.94
25	7.5	O <sub>2</sub> 0	7.10	4.23	3.17	2.54
		N <sub>2</sub> 0	7.10	4.64	4.10	3.60
		O <sub>2</sub> 5,000	7.10	2.31	1.68	0.80
		N <sub>2</sub> 5,000	7.10	2.84	2.13	1.34
50	6.0	O <sub>2</sub> 0	7.10	1.92	1.23	0.45
		N <sub>2</sub> 0	7.10	3.04	1.79	1.06
		O <sub>2</sub> 5,000	7.10	1.27	0.65	0.14
		N <sub>2</sub> 5,000	7.10	1.43	0.93	0.32
50	7.5	O <sub>2</sub> 0	7.10	2.60	1.68	0.94
		N <sub>2</sub> 0	7.10	3.41	2.92	1.50
		O <sub>2</sub> 5,000	7.10	1.56	0.82	0.38
		N <sub>2</sub> 5,000	7.10	1.76	1.33	0.64

Table 3-35. Effects of processing and storage conditions on the sabinene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				sabinene content ( ppm )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	10.56	9.57	9.31	8.47
		N <sub>2</sub>	0	10.56	9.72	9.50	8.66
		O <sub>2</sub>	5,000	10.56	9.39	8.73	8.41
		N <sub>2</sub>	5,000	10.56	9.46	8.98	8.45
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	10.56	10.13	9.76	9.16
		N <sub>2</sub>	0	10.56	10.46	10.15	10.03
		O <sub>2</sub>	5,000	10.56	9.39	9.24	8.76
		N <sub>2</sub>	5,000	10.56	9.91	9.35	8.79
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	10.56	8.83	8.09	7.82
		N <sub>2</sub>	0	10.56	9.06	8.71	8.40
		O <sub>2</sub>	5,000	10.56	8.61	7.62	7.48
		N <sub>2</sub>	5,000	10.56	8.74	7.82	7.59
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	10.56	9.35	9.13	8.95
		N <sub>2</sub>	0	10.56	9.44	9.20	8.99
		O <sub>2</sub>	5,000	10.56	9.16	9.11	8.79
		N <sub>2</sub>	5,000	10.56	9.27	9.14	8.92
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	10.56	4.69	4.02	1.61
		N <sub>2</sub>	0	10.56	5.62	4.79	2.73
		O <sub>2</sub>	5,000	10.56	2.82	2.21	1.15
		N <sub>2</sub>	5,000	10.56	3.59	3.10	1.25
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	10.56	7.51	6.48	4.60
		N <sub>2</sub>	0	10.56	8.19	7.21	6.62
		O <sub>2</sub>	5,000	10.56	6.69	5.23	3.60
		N <sub>2</sub>	5,000	10.56	6.88	6.04	4.09

Table 3-36. Effects of processing and storage conditions on the  $\beta$ -myrcene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				$\beta$ -myrcene content ( ppm )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	8.38	6.26	4.95	4.02
		N <sub>2</sub>	0	8.38	7.46	6.39	5.22
		O <sub>2</sub>	5,000	8.38	4.05	3.12	2.37
		N <sub>2</sub>	5,000	8.38	5.52	4.42	3.67
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	8.38	7.89	6.54	5.01
		N <sub>2</sub>	0	8.38	8.18	7.32	5.91
		O <sub>2</sub>	5,000	8.38	5.43	4.38	3.51
		N <sub>2</sub>	5,000	8.38	6.79	5.24	4.56
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	8.38	3.87	3.31	2.25
		N <sub>2</sub>	0	8.38	5.18	4.11	3.79
		O <sub>2</sub>	5,000	8.38	1.93	1.46	1.35
		N <sub>2</sub>	5,000	8.38	2.53	1.95	1.69
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	8.38	5.12	3.69	2.95
		N <sub>2</sub>	0	8.38	6.26	4.95	4.37
		O <sub>2</sub>	5,000	8.38	2.78	1.93	1.62
		N <sub>2</sub>	5,000	8.38	3.47	2.42	2.01
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	8.38	1.75	1.08	0.70
		N <sub>2</sub>	0	8.38	2.25	1.73	1.27
		O <sub>2</sub>	5,000	8.38	0.96	0.69	0.21
		N <sub>2</sub>	5,000	8.38	1.24	0.81	0.53
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	8.38	2.36	1.86	1.10
		N <sub>2</sub>	0	8.38	3.79	2.99	1.93
		O <sub>2</sub>	5,000	8.38	1.46	1.15	0.59
		N <sub>2</sub>	5,000	8.38	1.73	1.34	0.92

Table 3-37. Effects of processing and storage conditions on the  $\alpha$ -terpinene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				$\alpha$ -terpinene content ( ppm )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	9.11	6.33	5.97	4.20
		N <sub>2</sub>	0	9.11	7.80	6.89	5.12
		O <sub>2</sub>	5,000	9.11	3.92	3.44	2.89
		N <sub>2</sub>	5,000	9.11	9.72	8.36	3.91
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	9.11	7.43	6.50	5.68
		N <sub>2</sub>	0	9.11	8.72	7.96	6.24
		O <sub>2</sub>	5,000	9.11	5.37	4.59	3.86
		N <sub>2</sub>	5,000	9.11	7.18	6.18	5.31
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	9.11	4.35	3.51	2.66
		N <sub>2</sub>	0	9.11	6.09	5.25	4.71
		O <sub>2</sub>	5,000	9.11	2.21	1.61	1.09
		N <sub>2</sub>	5,000	9.11	3.59	2.58	1.91
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	9.11	5.41	4.73	3.31
		N <sub>2</sub>	0	9.11	7.12	5.88	4.97
		O <sub>2</sub>	5,000	9.11	3.25	2.67	1.92
		N <sub>2</sub>	5,000	9.11	5.04	3.98	2.97
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	9.11	3.19	2.23	1.08
		N <sub>2</sub>	0	9.11	4.47	3.99	3.23
		O <sub>2</sub>	5,000	9.11	0.97	0.68	0.48
		N <sub>2</sub>	5,000	9.11	2.24	1.14	0.64
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	9.11	4.55	3.24	2.09
		N <sub>2</sub>	0	9.11	5.07	4.54	3.41
		O <sub>2</sub>	5,000	9.11	1.97	0.88	0.65
		N <sub>2</sub>	5,000	9.11	3.65	2.42	1.46

Table 3-38. Effects of processing and storage conditions on the limonene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				limonene content ( ppm )			
Temp(°C )	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	5.38	3.57	3.35	2.50
		N <sub>2</sub>	0	5.38	4.47	4.13	3.78
		O <sub>2</sub>	5,000	5.38	2.07	1.85	1.59
		N <sub>2</sub>	5,000	5.38	3.27	2.75	2.11
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	5.38	4.11	3.89	3.45
		N <sub>2</sub>	0	5.38	4.95	4.48	4.15
		O <sub>2</sub>	5,000	5.38	2.63	2.33	1.96
		N <sub>2</sub>	5,000	5.38	3.73	2.98	2.66
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	5.38	2.45	2.13	1.95
		N <sub>2</sub>	0	5.38	3.71	3.42	3.09
		O <sub>2</sub>	5,000	5.38	1.47	1.04	0.91
		N <sub>2</sub>	5,000	5.38	2.06	1.81	1.44
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	5.38	3.19	2.58	2.17
		N <sub>2</sub>	0	5.38	4.13	3.69	3.30
		O <sub>2</sub>	5,000	5.38	1.52	1.38	0.98
		N <sub>2</sub>	5,000	5.38	2.59	2.27	1.78
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	5.38	2.12	1.76	1.18
		N <sub>2</sub>	0	5.38	2.80	2.32	1.82
		O <sub>2</sub>	5,000	5.38	0.96	0.64	0.37
		N <sub>2</sub>	5,000	5.38	1.65	1.39	0.66
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	5.38	2.62	2.21	1.72
		N <sub>2</sub>	0	5.38	3.22	2.80	2.08
		O <sub>2</sub>	5,000	5.38	1.04	0.82	0.49
		N <sub>2</sub>	5,000	5.38	1.97	1.65	1.36

Table 3-39. Effects of processing and storage conditions on the  $\gamma$ -terpinene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				$\gamma$ -terpinene content ( ppm )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	10.16	6.33	4.41	3.54
		N <sub>2</sub>	0	10.16	7.95	6.88	4.02
		O <sub>2</sub>	5,000	10.16	2.02	1.85	1.42
		N <sub>2</sub>	5,000	10.16	3.89	3.40	3.11
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	10.16	7.01	4.92	4.03
		N <sub>2</sub>	0	10.16	9.99	8.03	6.62
		O <sub>2</sub>	5,000	10.16	2.63	2.33	1.62
		N <sub>2</sub>	5,000	10.16	7.64	4.94	3.80
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	10.16	3.04	2.63	2.04
		N <sub>2</sub>	0	10.16	3.96	3.12	2.45
		O <sub>2</sub>	5,000	10.16	1.49	1.21	0.97
		N <sub>2</sub>	5,000	10.16	2.09	1.84	1.50
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	10.16	3.88	2.80	2.08
		N <sub>2</sub>	0	10.16	6.02	3.85	2.60
		O <sub>2</sub>	5,000	10.16	1.84	1.60	1.33
		N <sub>2</sub>	5,000	10.16	2.62	2.30	1.71
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	10.16	1.71	1.08	0.38
		N <sub>2</sub>	0	10.16	2.17	1.29	0.47
		O <sub>2</sub>	5,000	10.16	0.66	0.39	0.19
		N <sub>2</sub>	5,000	10.16	1.31	0.98	0.33
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	10.16	2.57	1.58	1.09
		N <sub>2</sub>	0	10.16	2.97	1.73	1.29
		O <sub>2</sub>	5,000	10.16	1.13	0.75	0.36
		N <sub>2</sub>	5,000	10.16	1.68	1.45	0.85



Table 3-40. Effects of processing and storage conditions on the terpinolene content of fresh raw carrot.

Processing conditions				terpinolene content ( ppm )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	38.63	22.38	18.88	13.84
		N <sub>2</sub>	0	38.63	27.86	21.14	15.02
		O <sub>2</sub>	5,000	38.63	17.28	12.66	8.91
		N <sub>2</sub>	5,000	38.63	18.78	17.22	11.38
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	38.63	30.48	25.14	16.74
		N <sub>2</sub>	0	38.63	34.84	28.60	19.92
		O <sub>2</sub>	5,000	38.63	19.52	15.18	13.64
		N <sub>2</sub>	5,000	38.63	27.64	19.63	14.44
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	38.63	16.78	13.08	8.98
		N <sub>2</sub>	0	38.63	19.13	14.71	10.52
		O <sub>2</sub>	5,000	38.63	13.02	10.08	7.96
		N <sub>2</sub>	5,000	38.63	14.88	10.46	8.02
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	38.63	18.06	14.22	10.87
		N <sub>2</sub>	0	38.63	22.08	19.52	15.04
		O <sub>2</sub>	5,000	38.63	14.92	8.44	8.02
		N <sub>2</sub>	5,000	38.63	17.04	12.96	9.97
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	38.63	13.12	8.08	6.31
		N <sub>2</sub>	0	38.63	14.24	11.76	8.45
		O <sub>2</sub>	5,000	38.63	9.48	4.06	3.72
		N <sub>2</sub>	5,000	38.63	10.24	7.31	5.75
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	38.63	15.12	10.72	6.96
		N <sub>2</sub>	0	38.63	16.56	12.21	8.72
		O <sub>2</sub>	5,000	38.63	10.96	7.08	5.86
		N <sub>2</sub>	5,000	38.63	12.72	9.93	6.27

Table 3-41. Effects of processing and storage conditions on the  $\alpha$ -terpineol content of fresh raw carrot.

Processing conditions				$\alpha$ -terpineol content ( ppm )			
Temp(°C)	pH	Gas	Light(lux)	0 day	2 day	4 day	6 day
5	6.0	O <sub>2</sub>	0	35.07	20.18	17.60	12.24
		N <sub>2</sub>	0	35.07	26.92	24.51	23.30
		O <sub>2</sub>	5,000	35.07	8.85	6.18	4.03
		N <sub>2</sub>	5,000	35.07	13.73	11.57	6.58
5	7.5	O <sub>2</sub>	0	35.07	21.45	20.69	15.82
		N <sub>2</sub>	0	35.07	27.57	26.60	24.97
		O <sub>2</sub>	5,000	35.07	9.21	8.82	7.03
		N <sub>2</sub>	5,000	35.07	16.42	15.94	14.67
25	6.0	O <sub>2</sub>	0	35.07	13.18	12.03	6.76
		N <sub>2</sub>	0	35.07	17.69	13.94	11.15
		O <sub>2</sub>	5,000	35.07	5.27	4.64	3.36
		N <sub>2</sub>	5,000	35.07	6.21	4.85	4.33
25	7.5	O <sub>2</sub>	0	35.07	16.48	13.57	10.76
		N <sub>2</sub>	0	35.07	21.94	18.27	16.63
		O <sub>2</sub>	5,000	35.07	6.85	5.82	3.58
		N <sub>2</sub>	5,000	35.07	11.54	7.54	5.58
50	6.0	O <sub>2</sub>	0	35.07	7.06	5.09	2.48
		N <sub>2</sub>	0	35.07	11.64	7.61	3.64
		O <sub>2</sub>	5,000	35.07	2.88	2.45	2.03
		N <sub>2</sub>	5,000	35.07	5.92	4.36	2.21
50	7.5	O <sub>2</sub>	0	35.07	11.32	8.30	4.15
		N <sub>2</sub>	0	35.07	13.67	9.97	8.15
		O <sub>2</sub>	5,000	35.07	3.58	3.06	2.85
		N <sub>2</sub>	5,000	35.07	7.54	5.69	3.09

## 2) pH에 의한 풍미 성분의 변화

다른 가공 조건(온도, 기체조성 및 광도)이 일정할 때 당근의 pH를 7.5에서 6.0으로 낮추면 풍미성분인  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol 함량은 감소하였다 (Table 3-34~3-41). 이는 당근의 풍미 성분이 lipoxygenase에 의해 당근 내부의 지질 성분으로부터 생성 과정에 있어서 pH가 중요한 역할을 하기 때문이다.

## 3) 기체조성에 의한 풍미 성분의 변화

당근을 질소로 purging하여 가공했을 경우 공기저장했을 경우보다, 다른 조건(온도, pH 및 광도)이 일정할 때, 풍미 성분인  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol 함량은 감소하였다 (Table 3-34~3-41). 이는 당근의 지질 성분이 효소적 또는 비효소적 조건에 의해 분해 될 때, 산소가 과산화물 생성의 중요한 요인이 되기 때문이다.

## 4) 광도에 의한 풍미 성분의 변화

당근을 5,000lux의 광도에서 가공했을 경우, 암저장했을때보다 풍미 성분인  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene,  $\alpha$ -terpineol 함량은 감소하였다 (Table 3-34~3-41). 이는 광원이 당근에 있는 sensitizer의 존재하에 activated oxygen species를 생성하고 생성된 활성산소에 의해 풍미 성분을 분해했기 때문이라 사료된다.

#### 4. 채소류의 풍미 안정성 증진을 위한 시료의 제조

##### 가. 항산화제를 이용한 채소류의 풍미 안정성 증진을 위한 시료제조

##### 1) 암저장시의 항산화제에 의한 풍미 안정성 증진 연구를 위한 시료의 제조와 반응조건

암저장시 항산화제가 풍미 안정성에 주는 영향을 연구하기 위하여 동결건조 시금치(5g), 당근 (50g), 산화 효소 (lipoxygenase 31,000 units: peroxidase, 1.05 units)와 천연 항산화제 ( $\alpha$ -tocopherol, ascorbic acid, catechin, epicatechin, quercetin, rutin, p-coumaric acid 및 ferulic acid)를 15mM 첨가한 모델 시스템 (0.2M citrate 완충용액, pH 6.8)을 시료로 준비하였다. 시금치 및 당근 시료와  $\alpha$ -tocopherol은 Tween 80 (800 $\mu$ g/mL)과 혼합한 후 완충용액에 첨가하였다. 모든 분석 시료는 30 mL serum bottle에 담아 septa로 밀봉한 후 25 $^{\circ}$ C에서 30분 동안 반응시켜 제조되었다. 시료의 풍미 성분을 simultaneous distillation extraction (SDE) 방법에 의하여 증류 및 추출한 다음, GC-MS에 의해 각 성분을 정성 및 정량 분석하였다.

##### 가) 시금치의 풍미 안정성 증진

시금치를 25 $^{\circ}$ C에서 30분간 암 가공 및 저장했을 때 항산화제가 주요 풍미 성분에 주는 영향은 Table 3-42와 같다. 시금치의 가장 특징적인 이상취 (off-flavor) 성분으로 표현될 수 있는 비린내(fish-like)와 건초냄새(hay-like)의 원인성분인 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one, 3-methyl-2,4-nonanedione의 안정성에 주는 항산화제의 영향을 보았다. 암 가공 및 저장 중 시금치의 비린내를 나타내는 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one와 건초 냄새를 내는 3-methyl-2,4-nonanedione는 시금치 단독으로 저장할 때 보다 시금치를 lipoxygenase 및 peroxidase와 같은 산화 효소와 같이 저장할

Table 3-42. Effects of natural antioxidants on the major flavor compounds of freeze dried spinach in model system during dark storage at 25°C for 30 min.

components in model system	(Z)-1,5-octadien-3-one (ppb)	methional (ppb)	3-methyl-2,4-nonanedione (ppb)
spinach	6.19	583.38	44.54
spinach + lipoxygenase	50.34	5018.26	380.28
spinach + peroxidase	52.89	5132.68	406.34
spinach + lipoxygenase + peroxidase	54.68	5325.72	485.72
spinach + $\alpha$ -tocopherol	1.98	205.81	20.31
spinach + ascorbic acid	1.89	194.65	18.32
spinach + catechin	1.79	182.72	16.87
spinach + epicatechin	1.73	175.34	15.31
spinach + quercetin	1.91	198.24	19.54
spinach + rutin	1.98	203.16	20.10
spinach + p-coumaric acid	2.01	208.14	23.64
spinach + ferulic acid	2.11	215.32	25.82

때 그 생성량이 증가하였으며 결과적으로 시금치의 비린내와 건초 냄새를 증가시켰다. 시금치에도 존재하며 천연 항산화제로 알려진  $\alpha$ -tocopherol과 ascorbic acid의 첨가는 비린내를 나타내는 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one와 건초 냄새를 내는 3-methyl-2,4-nonanedione의 양을 감소시켰으며 결과적으로 시금치의 비린내와 건초 냄새를 감소시켰는데, 이 결과로부터 이들 풍미 성분이 시금치에 존재하는 불포화지방산의 산패에 의하여 생성되며 이 과정에서 산소가 중요한 역할을 한다는 사실을 알 수 있다. Flavonoid류인 catechin, epicatechin, quercetin 및 rutin과 시금치에도 존재하는 phenolic acid인 p-coumaric acid 및 ferulic acid의 비린내를 내는 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one와 건초 냄새를 내는 3-methyl-2,4-nonanedione 성분의 생성 억제 효과는 epicatechin > catechin > quercetin > rutin > p-coumaric acid > ferulic acid 순으로 증가하였으며, 특히 catechin과 epicatechin은 뛰어난 이상취 (off-flavor)인 비린내 및 건초냄새의 억제 효과를 보였다.

#### 나) 당근의 풍미 안정성 증진

당근을 25℃에서 30분간 암 가공 및 저장했을 때 항산화제가 주요 풍미 성분에 주는 영향은 Table 3-43과 같다. 당근의 가장 특징적인 풍미 (flavor) 성분인 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene의 안정성에 주는 항산화제의 영향을 보았다. 암 가공 및 저장 중 당근의 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분은 당근 단독으로 저장할 때 보다 당근 lipoxygenase 및 peroxidase와 같은 산화 효소와 같이 저장할 때 그 분해량이 증가하였으며 결과적으로 당근의 바람직한 풍미를 감소시켰다. 당근에도 존재하며 천연 항산화제로 알려진  $\alpha$ -tocopherol과 ascorbic acid의 첨가는 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분의 분해를 감소시켰으며 결과적으로 당근의 독

Table 3-43. Effects of natural antioxidants on the major flavor compounds of freeze dried carrot in model system during dark storage at 25°C for 30 min.

components in model system	pinene (ppm)	terpinene (ppm)	$\beta$ -myrcene (ppm)
carrot	10.73	18.31	7.96
carrot + lipoxygenase	1.24	2.26	1.55
carrot + peroxidase	1.73	1.92	1.32
carrot + lipoxygenase + peroxidase	1.02	1.58	0.98
carrot + $\alpha$ -tocopherol	9.03	15.47	5.83
carrot + ascorbic acid	8.34	14.16	4.97
carrot + catechin	9.64	16.03	6.38
carrot + epicatechin	9.82	16.42	6.84
carrot + quercetin	8.73	14.93	5.05
carrot + rutin	8.10	13.21	4.86
carrot + p-coumaric acid	7.86	12.46	4.50
carrot + ferulic acid	7.41	11.93	4.52

특한 풍미 성분의 변화를 최소화시켰다. Flavonoid류인 catechin, epicatechin, quercetin 및 rutin과 phenolic acid인 p-coumaric acid 및 ferulic acid가 당근의 풍미 성분인 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 분해를 억제시키는 효과는 epicatechin > catechin > quercetin > rutin > p-coumaric acid > ferulic acid 순으로 증가하였으며, 특히 catechin과 epicatechin은 뛰어난 풍미 성분 분해 억제 효과를 보였다.

## 2) 빛 저장시의 항산화제에 의한 풍미 안정성 향상 연구를 위한 시료의 제조와 반응조건

빛 저장시 항산화제가 풍미 안정성에 주는 영향을 연구하기 위하여 동결 건조 시금치(5g), 당근 (50g) 및 효소 (superoxide dismutase 40 units + catalase 250 units)와 항산화제 ( $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene, ascorbic acid, BHT, catechin, quercetin, rutin)가 15mM 함유된 모델 시스템 (0.2M citrate 완충용액, pH 6.8)을 준비하였다. 시금치 및 당근 시료,  $\alpha$ -tocopherol 및  $\beta$ -carotene을 Tween 80 (800 $\mu$ g/mL)과 혼합한 후 완충용액에 첨가하였다. 분석 시료는 30mL serum bottle에 담아 septa로 밀봉한 다음 빛 저장 상자에 넣어 5,000 lux의 조건에서 5 $^{\circ}$ C로 10분 동안 반응시켜 제조되었다. SDE법에 의하여 시료의 풍미 성분을 증류 및 추출한 다음, GC-MS에 의해 각 성분을 정성 및 정량 분석하였다.

### 가) 시금치의 풍미 안정성 증진

시금치를 5 $^{\circ}$ C에서 10분간 빛 가공 및 저장했을 때 항산화제가 주요 풍미 성분에 주는 영향은 Table 3-44와 같다. 시금치를 빛 가공 및 저장했을 때 시료를 암 가공 및 저장했을 때 보다 비린내를 내는 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one와 건초 냄새를 내는 3-methyl-2,4-nonanedione 성분



Table 3-44. Effects of natural antioxidants on the major flavor compounds of freeze dried spinach in model system during light storage (5,000 lux) at 5°C for 10 min.

components in model system	(Z)-1,5-octadien -3-one (ppb)	methional (ppb)	3-methyl- 2,4-nonanedione (ppb)
spinach	7.02	776.87	57.55
spinach + $\alpha$ -tocopherol	2.35	241.56	20.45
spinach + $\beta$ -carotene	2.03	210.02	19.63
spinach + ascorbic acid	2.49	252.68	21.51
spinach + catechin	2.40	237.42	20.67
spinach + quercetin	2.86	289.27	22.04
spinach + rutin	3.01	309.63	25.25

의 생성이 현저히 증가하였는데, 이는 시금치의 색소 성분인 클로로필이 빛 (5,000 lux)의 존재하에서 삼중항 산소 ( $^3O_2$ )와 반응하여 일중항 산소 ( $^1O_2$ )를 생성하는데, 이때 생성된 일중항 산소 (singlet oxygen)와 시금치에 존재하는 불포화지방산 (linoleic acid, linolenic acid)과 빠른 속도로 반응하여 과산화물 (hydroperoxides)을 생성하고 이들 과산화물은 hydroperoxide lyase와 같은 분해 효소에 의하여 aldehyde, alcohol 및 ketone 등의 성분으로 분해하기 때문이다. Superoxide anion을 소거하는 산화효소로 알려진 superoxide dismutase와 catalase를 시금치에 첨가하였으나 이상취의 생성 억제 효과를 보이지 못했는데, 그 이유는 클로로필에 의한 산화반응은 superoxide anion radical에 의하기 보다는 일중항 산소에 의한 것이기 때문이다.

알파-토코페롤,  $\beta$ -carotene 및 ascorbic acid는 비린내를 내는 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one와 건초 냄새를 내는 3-methyl-2,4-nonanedione 성분의 생성을 현저히 억제하였는데, 이는 이들 천연 항산화제가 시금치에 존재하는 천연 photosensitizer인 클로로필이 시금치의 불포화지방산인 oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid와 반응하여 singlet oxygen oxidation을 일으키고 이로 인하여 생성된 과산화물과 이들의 분해물인 이상취 성분이 시금치의 풍미를 떨어뜨리는데 이 pathway의 가장 중요한 단계인 singlet oxygen oxidation을 항산화제가 singlet oxygen quenching 기작에 의하여 억제하기 때문이다. Flavonoid류의 일종인 catechin, quercetin 및 rutin도 알파-토코페롤,  $\beta$ -carotene alc ascorbic acid와 비슷한 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one와 3-methyl-2,4-nonanedione 성분 방지 효과를 나타내는 것으로 보아 이들도 일중항 산소를 소거하는 기작에 의하여 시금치의 빛에 의한 지방 산화를 억제하는 것으로 생각된다.

## 나) 당근의 풍미 향상성 증진

당근을 5°C에서 10분간 빛 가공 및 저장 (light storage) 했을 때 항산화제가 주요 풍미 성분에 주는 영향은 Table 3-45와 같다. 당근을 빛 가공 및 저장 했을 때 시료를 암 가공 및 저장했을 때 보다 terpenoid류인 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분의 분해가 현저히 진행되었는데, 이는 당근의 색소 성분인 클로로필이 빛 (5,000 lux)의 존재하에서 삼중항 산소 ( $^3O_2$ )와 반응하여 일중항 산소 ( $^1O_2$ )를 생성하는데, 이때 생성된 일중항 산소 (singlet oxygen)가 당근에 존재하는 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분과 빠른 속도로 반응하여 이들 성분을 분해하기 때문이다. Superoxide anion을 소거하는 산화효소로 알려진 superoxide dismutase와 catalase를 당근에 첨가하였으나 풍미 성분의 분해 억제 효과를 보이지 못했는데, 그 이유는 클로로필에 의한 산화반응은 superoxide anion radical에 의하기 보다는 일중항 산소에 의한 것이기 때문이다.

알파-토코페롤,  $\beta$ -carotene 및 ascorbic acid는 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분의 분해를 현저히 억제하였는데, 이는 이들 천연 항산화제가 당근에 존재하는 천연 photosensitizer인 클로로필이 생성하는 활성산소인 singlet oxygen을 소거하는 기작에 의하여 분해를 억제하기 때문이다. Flavonoid류의 일종인 catechin, quercetin 및 rutin도 알파-토코페롤,  $\beta$ -carotene 및 ascorbic acid와 비슷한 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분 분해 방지 효과를 나타내는 것으로 보아 이들도 일중항 산소를 소거하는 기작에 의하여 당근의 풍미 성분 변화를 억제하는 것으로 생각된다.

## 나. 풍미 안정성을 증진시키기 위한 열처리 살균 조건 (HTST) 개발

고온 단시간 가열처리 (HTST)에 의한 풍미 안정성 향상을 연구하기 위하여 200mL의 citrate 완충용액 (0.2M, pH7.0)에 동결건조 시금치 (5g) 및 당

Table 3-45. Effects of natural antioxidants on the major flavor compounds of freeze dried carrot in model system during light storage (5,000 lux) at 5°C for 10 min.

components in model system	pinene (ppm)	terpinene (ppm)	$\beta$ -myrcene (ppm)
carrot	10.94	18.68	8.12
carrot + $\alpha$ -tocopherol	8.74	15.47	6.85
carrot + $\beta$ -carotene	9.12	16.92	7.06
carrot + ascorbic acid	8.07	14.26	6.12
carrot + catechin	8.61	16.24	6.90
carrot + quercetin	7.53	13.95	5.75
carrot + rutin	7.15	12.54	5.60

근 (50g) 를 첨가한 후 시료를 jar에 넣어 밀봉한 다음 i) 55℃, 130초; ii) 140℃, 20초; iii) 140℃, 7초; iv) 135℃, 20초; v) 135℃, 15초의 조건으로 autoclave에서 열 처리 하였다. 각각의 열처리 조건에서 처리한 시료를 serum bottle에 담아 SDE법에 의하여 시료의 풍미 성분을 증류 및 추출한 다음, GC-MS에 의해 각 성분을 정성 및 정량 분석하였다.

열처리 가공 조건이 시금치의 주요 풍미 성분 함량에 주는 영향은 Table 3-46과 같다. 살균 조건 중에서는 140℃로 7초간 처리했을 경우에 비린내를 내는 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one와 건조 냄새를 내는 3-methyl-2,4-nonanedione 성분의 생성이 다른 살균 조건들 (140℃, 20초; 135℃, 20초; 135℃, 15초)과 비교했을 때 현저히 낮았다. 이는 고온단시간 가열 살균 (HTST) 공정이 시금치에 존재하는 불포화지방산의 산패 (rancidity) 및 과산화물의 생성을 최소화시키며, 결과적으로 이상취 성분의 생성도 억제하여 시금치 가공 중 일어나는 가장 큰 문제인 비린내 (fish-like)와 건조냄새 (hay-like)를 최소화 한다. 따라서 시금치를 열처리 가공 할 경우에는 고온 단시간 가열 살균 (HTST)이 이상취의 생성을 최소화하는데 가장 적합한 살균 공정 (thermal processing)이 된다.

열처리 가공 조건이 당근의 주요 풍미 성분 함량에 주는 영향은 Table 3-47과 같다. 살균 조건 중에서는 140℃로 7초간 처리했을 경우에 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분의 분해가 다른 살균 조건들 (140℃, 20초; 135℃, 20초; 135℃, 15초)과 비교했을 때 현저히 낮았다. 이는 고온단시간 가열 살균 (HTST) 공정이 당근에 존재하는 풍미 성분의 분해를 최소화시키기 때문이다. 따라서 당근을 열처리 가공 할 경우에는 고온단시간 가열 살균 (HTST)이 풍미 성분의 분해를 최소화하는데 가장 적합한 살균 공정 (thermal processing)이 된다.

Table 3-46. Effects of thermal processing on the major flavor compounds in spinach.

thermal processing	(Z)-1,5-octadien-3-one (ppb)	methional (ppb)	3-methyl-2,4-nonanedione (ppb)
55°C (130sec)	51.74	5006.43	400.81
140°C (20sec)	73.21	5864.21	483.53
140°C (7sec)	59.46	5414.62	435.62
135°C (20sec)	68.21	5732.94	462.38
135°C (15sec)	63.56	5682.12	453.19

Table 3-47. Effects of thermal processing on the major flavor compounds in carrot.

thermal processing	pinene (ppm)	terpinene (ppm)	$\beta$ -myrcene (ppm)
55°C (130sec)	80.73	120.35	56.46
140°C (20sec)	40.64	89.14	30.14
140°C (7sec)	64.52	107.62	41.38
135°C (20sec)	45.76	95.29	35.72
135°C (15sec)	60.38	100.38	38.51

다. 채소류의 풍미 안정성 향상을 위한 데치기 가공 조건의 연구

시료에 존재하는 효소를 불활성화 하기 위하여 충분한 시간 동안 시금치 및 당근을 증기 (steam), 수분 (water), 마이크로웨이브 (microwave) 데치기를 하였다. 수분 데치기를 하기 위하여 시금치 (5g) 및 당근 (50g)을 cloth에 넣은 후 100℃의 수조에서 2분 동안 침지하였다. 증기 데치기를 하기 위하여 시료를 스테인레스 스틸 쟁반에 펼친 후 autoclave에서 2분 동안 스팀 처리를 하였다. 수분과 증기 데치기를 마친 직후에 시료를 빙수에 침지시켰다. 마이크로웨이브 데치기를 하기 위하여 시금치 및 당근을 유리접시에 넣은 후 마이크로웨이브에서 처리하였다. 효소를 불활성화시키기 위하여 마이크로웨이브 오븐(650 watts)에서 2분 동안 열처리를 하였다. 시료를 빙수에 침지 시켜서 데치기를 끝마친 후 동결건조기로 건조시켜 폴리에틸렌백에 넣어 -40℃로 밀봉하였다. SDE법에 의하여 시료의 풍미 성분을 증류 및 추출한 다음, GC-MS에 의해 각 성분을 정성 및 정량 분석하였다.

데치기 조건 (blanching treatment)이 시금치의 주요 풍미 성분의 생성에 주는 영향은 Table 3-48과 같다. 증기 데치기 처리 (121℃, 2 min.)를 한 시금치가 수분 데치기 처리 (160℃, 2min.)나 마이크로웨이브 데치기 처리 (650 watt, 2 min.)를 한 시금치에 비하여 비린내를 내는 methional, (Z)-1,5- octadien-3-one와 건초 냄새를 내는 3-methyl-2,4-nonanedione 성분을 적게 생성하였다. 시금치를 데치기 처리하는 주요 이유는 시금치에 존재하는 lipoxygenase 산화 효소가 *cis, cis*-1,4 pentadiene구조를 갖는 불포화지방산인 linoleic acid 및 linolenic acid에 작용하여 과산화물을 생성하며 이들 과산화물의 분해는 시금치의 이상취 (off-flavor)를 생성하기 때문에 이를 억제하기 위하여 시금치의 lipoxygenase 효소를 불활성화 시키는데 있다. 비교한 데치기 처리 조건 중 증기 데치기 처리 (121℃, 2 min.)의 조건이 시금치의 비린내와 건초냄새의 생성을 최소화 하는데 가장 적합한 공정



Table 3-48. Effects of various blanching treatments on the major flavor compounds of spinach.

blanching treatment	(Z)-1,5-octadien-3-one (ppb)	methional (ppb)	3-methyl-2,4-nonanedione (ppb)
steam (121°C, 2 min.)	89.27	9003.68	572.93
water (160°C, 2 min.)	98.84	9647.73	598.24
microwave (650 watt, 2 min.)	103.54	1060.45	604.21

이었다.

데치기 조건 (blanching treatment)이 당근의 주요 풍미 성분의 생성에 주는 영향은 Table 3-49와 같다. 증기 데치기 처리 (121℃, 2 min.)를 한 당근이 수분 데치기 처리 (160℃, 2min.)나 마이크로웨이브 데치기 처리 (650 watt, 2 min.)를 한 당근에 비하여 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene성분의 분해를 최소화시켰다. 비교한 데치기 처리 조건 중 증기 데치기 처리 (121℃, 2 min.)의 조건이 당근의 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 성분의 분해를 최소화하는데 가장 적합한 공정이었다.

#### 라. 채소류의 풍미 안정성 증진을 위한 저장 및 포장 조건

채소류의 풍미 성분 분해를 최소화하는 저장 및 포장 조건을 연구하기 위하여 시금치 (5g) 및 당근 (50g)을 i) 포장하지 않은 상태에서 30℃로, ii) polythene 포장에서 30℃로, iii) polythene 포장에서 5℃로 2, 4 일 동안 저장한 다음 SDE법에 의하여 시료의 풍미 성분을 증류 및 추출한 다음, GC-MS에 의해 각 성분을 정성 및 정량 분석하였다.

저장 및 포장 조건이 시금치의 주요 풍미 성분 함량에 주는 영향은 Table 3-50과 같다. Polythene bag으로 포장하여 시금치를 저장했을 때 시금치의 methional, (Z)-1,5-octadien-3-one과 3-methyl-2,4-nonanedione 풍미 성분은 시금치를 포장하지 않은 경우와 비교하여 현저히 줄었다. 포장을 했을 때에 이상취의 생성에 주는 저장 온도의 영향은 포장의 영향만큼 크지는 않았다. 이는 시금치에 있는 비린내와 건초냄새와 같은 이상취의 생성이 산소에 기인하기 때문이라 생각된다. 즉, 시금치를 polythene bag으로 포장하면 산소의 제한적 공급으로 인하여 불포화지방산의 산화가 억제되고, 과산화물과 그 분해생성물 (알데하이드, 알코올, 케톤 등)의 생성을 최소화하기 때문에, 결과적으로 시금치의 비린내와 건초냄새를 적게 생성한다고 사료된다.

Table 3-49. Effects of various blanching treatments on the major flavor compounds of carrot.

blanching treatment	pinene (ppm)	terpinene (ppm)	$\beta$ -myrcene (ppm)
steam(121°C, 2 min.)	40.21	88.36	30.14
water(160°C, 2 min.)	30.14	72.28	25.94
microwave (650 watt, 2 min.)	22.46	60.43	19.85

Table 3-50. Effects of storage and package conditions on the major flavor compounds of spinach.

storage conditions	(Z)-1,5-octadien-3-one (ppb)	methional (ppb)	3-methyl-2,4-nonanedione (ppb)
fresh	5.27	582.65	43.16
stored at 30°C without packaging			
2 days	6.43	656.71	60.28
4 days	6.97	700.35	63.56
stored at 30°C in polythene bag			
2 days	5.63	590.24	49.87
4 days	5.99	607.35	56.98
refrigerated at 5°C in polythene bag			
2 days	5.35	585.73	47.21
4 days	5.86	600.27	52.14

저장 및 포장 조건이 당근의 주요 풍미 성분 함량에 주는 영향은 Table 3-51과 같다. Polythene bag으로 포장하여 당근을 저장했을 때 당근의 pinene, terpinene 및  $\beta$ -myrcene 풍미 성분의 분해는 당근을 포장하지 않은 경우와 비교하여 현저히 줄었다. 포장을 했을 때에 풍미 성분의 분해에 주는 저장 온도의 영향은 포장의 영향만큼 크지는 않았다. 이는 당근에 있는 풍미 성분의 분해가 산소에 기인하기 때문이라 생각된다. 즉, 당근을 polythene bag으로 포장하면 산소의 제한적 공급으로 인하여 불포화지방산의 산화가 억제되고, 과산화물과 그 분해생성물 (알데히드, 알코올, 케톤 등)의 생성을 최소화하기 때문에, 결과적으로 당근의 풍미 성분의 분해를 줄여준다고 생각된다.

Table 3-51. Effects of storage and package conditions on the major flavor compounds of carrot.

storage conditions	pinene (ppm)	terpinene (ppm)	$\beta$ -myrcene (ppm)
fresh	11.29	19.27	8.38
stored at 30°C without packaging			
2 days	8.76	17.58	5.82
4 days	8.01	16.61	4.98
stored at 30°C in polythene bag			
2 days	9.95	18.47	7.14
4 days	8.94	13.78	5.91
refrigerated at 5°C in polythene bag			
2 days	10.35	18.85	7.77
4 days	9.43	14.12	6.86

## 제5장 지질 산화 억제에 의한 고품질 채소류의 가공 기술 개발

여 백



## 제5장 지질 산화 억제에 의한 고품질 채소류의 가공 기술 개발

### 제1절 서설

채소류뿐 아니라 건강 식품에 대한 소비자의 요구가 전 세계적으로 증가되고 있다. 채소는 많은 열량을 공급하지는 않지만 생리적 기능을 도와주는 여러 가지 영양소와 성분들을 제공한다. 특히 시금치와 당근은 무기질과 비타민의 높은 함량과 엽록소, 카로텐 등의 색소를 다량 함유하고 있어서 매우 영양이 높은 채소로 분류된다. 그러나 채소는 높은 수분 함량으로 인하여 저장성이 그다지 높지 못하여 이를 저장 기간을 높이려는 시도가 계속되어져 왔다. 동결 또는 건조 등이 그 중의 하나이지만 이러한 과정을 겪으며 채소 내의 성분들은 변화를 받게 된다. 생채소의 경우 대개 0.1 - 1.0%의 지질을 가지고 있으며 이들은 식품 내에서 단백질과 지용성 비타민의 이용을 증진시키며 세포막의 구성성분으로, 또한 필수 지방산의 공급원으로서 매우 중요한 역할을 수행한다. 뿐만 아니라 식품의 flavor에 지대한 영향을 미치게 된다. 대부분의 채소들은 중성 지방, 당지질, 인지질로 구성되어 있으며 리놀레인산과 리놀레닌산 등의 필수 지방산 함량이 높다. 채소류의 이용을 확대하기 위한 여러 가지 가공 과정에 있어 지질은 산화를 일으킬 수 있으며 이것이 채소의 flavor에 영향을 미치고 다시 그 이용을 제한할 수도 있다. 지질의 산화에 있어서 지질의 종류에 따라 다른 반응을 보일 수 있으며 고품질의 채소 가공품을 얻기 위하여 이에 대한 기본적 연구는 필수적이다. 따라서 채소 중 재배가 쉽고 여러 가지 유용한 영양소와 성분이 다량 함유된 시금치를 중심으로, 지질 산화를 산화의 종류, 시금치 건조를 위한 전처리 공정, 시금치 분말을 첨가한 튀김 제품의 제조 및 저장 측면에서 살펴보았다.

## 제2절 시금치 지질 분석 및 지질 산화

### 1. 시금치 지질의 추출 및 분리

시금치의 총지질(total lipids: TL)은 생시금치를 동결 건조한 후 Folch의 방법에 의해 추출하고 Rouser의 방법에 의하여 silicic acid column chromatography에 의해 중성지질(neutral lipids: NL), 당지질(glycolipid: GL), 인지질(phospholipid: PL)로 분리하였다. 이때 용출 용매는 각각 chloroform, acetone, methanol이었다.

동결 건조된 시금치의 총지질은  $5.10 \pm 0.14\%$ 이었고 당지질이  $59.45 \pm 2.90\%$ 로 가장 많았고 인지질과 중성 지질이 각각  $22.36 \pm 1.61\%$ ,  $16.93 \pm 1.28\%$  이었다.

### 2. 지질의 분석

#### 가. 구성 지질의 조성

구성지질의 조성은 thin layer chromatography(TLC) 및 imaging densitometer (Biorad, model GS-700; Hercules, Ca., U.S.A.)를 이용하였다. Precoated Kieselgel GF 254 (0.25 mm size; Merck Co., Darmstadt, Germany) plates를 사용하였으며 NL, GL and PL은 각각 petroleum ether-ether-acetic acid (90:10:1, v/v/v)(Shin and Rhee 1986), chloroform-methanol-water (75:25:4, v/v/v), 그리고 chloroform-acetone-methanol-acetic acid-water (65:20:10:10:3, v/v/v/v/v)(Kwon and others 1987)의 용매계를 이용하였다. Plate는 5% 황산 용액에 10 초간 담갔다가 300°C oven에서 10-15분간 가열하였다. 각 spot은 lipid standards (Sigma Chemical Co.: St. Louis, Mo., U.S.A.)와 각 화합물의 이미 보고된 Rf 값으로 비교하여 동정하였다.

시금치의 중성 지질에는 monoacyl glycerol(MAG), diacyl glycerol(DAG), free sterols, triacyl glycerol(TAG), esterified sterols이 포함되어 있으며 (Fig. 4-1) 당지질에는 sulfolipid, digalactosyl diglycerides(DGDG), cerebroside, sterylglycoside, monogalactosyl diglyceride(MGDG), esterified sterylglycoside가 (Fig. 4-2), 인지질에는 phosphatidylinositol (PI), phosphatidylserine(PS), phosphatidylcholine(PC), phosphatidylglycerol(PG), phosphatidylethanolamine(PE), phosphatidic acid가 포함되어 있었다 (Fig. 4-3).

#### 나. 지방산 조성

지방산 조성은 14% BF<sub>3</sub> - methanol (Sigma) 용액으로 에스테르화 한 후 gas chromatography법에 의해 분석하였다. Younglin M600L gas chromatograph (Younglin Co., Seoul, Korea)와 Supelcowax<sup>TM</sup> capillary column (30 m x 0.53 mm, 1.0 M size)(Bellefonte, Pa., U.S.A.)이 사용되었고 oven, injector, flame ionization detector 의 온도는 각각 230, 280, 280°C이었다. 질소의 유속은 5 mL/min이었고 split ratio는 33:1 이었다. 시금치 지질의 지방산은 Table 4-1과 같이 리놀레닌산이 가장 많았고 리놀레인산과 팔미틴산도 많은 편이었다. 그러나 지질의 종류에 따라 조성에 약간의 차이가 있어 당지질은 리놀레닌산과 hexadecatrienoic acid, 팔미틴산을 많이 함유한 반면, 인지질은 리놀레인산과 팔미틴산의 비율이 높았다.

#### 다. 지질의 산화

자동산화는 각 지질을 rancimat 반응용기에 1 g씩 넣은 후 200ml/min로 산소를 흘려주면서 40°C에서 36시간동안 실시하였다. 산화시키지 않은 시료를 control로 삼았다.

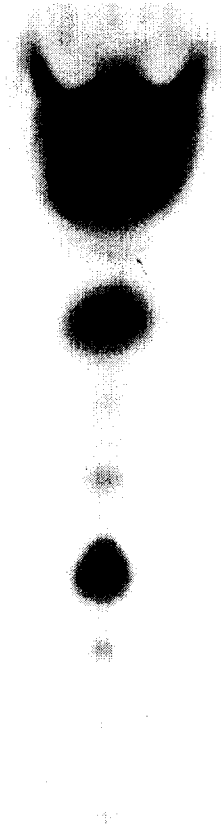


그림 16

Fig. 4-1. Thin-layer chromatogram of neutral lipid fraction from freeze-dried spinach (A: monoacylglyceride, B: diacylglyceride, C: free sterol, D: triacylglycerol, E: esterified sterols).



Fig. 4-2. Thin-layer chromatogram of glycolipid fraction from freeze-dried spinach (A: sulfolipid, B: digalactosyldiglyceride, C : cerebroside, D: sterylglycoside, E: monogalactosyldiglyceride, F: esterified sterylglycoside).

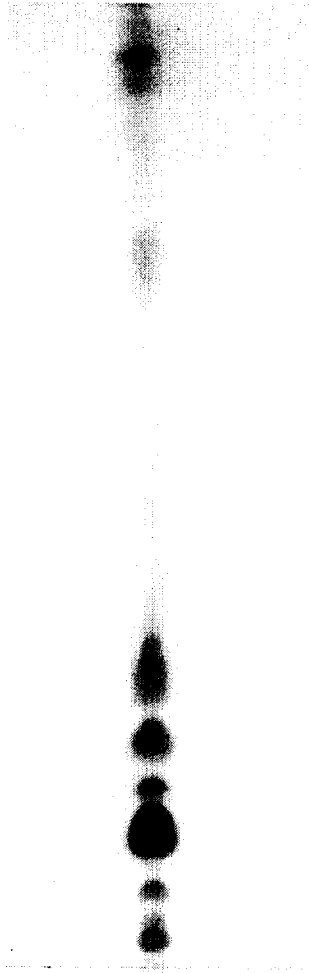


Fig. 4-3. Thin-layer chromatogram of phospholipid fraction from freeze dried spinach (A: phosphatidylinositol, B: phosphatidylserine, C phosphatidylcholine, D: phosphatidylglycerol, E: phosphatidylethanol amine, F: phosphatidic acid).

Table 4-1. Fatty acid compositions of total lipids and lipid subclasses of freeze-dried spinach.

	Relative compositions of fatty acid (%)								S/U ratio <sup>1)</sup>
	C14:0	C16:0	C16:1	C16:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Total lipid	3.24	15.04	2.26	7.69	nd	1.16	11.84	58.46	0.2245
Neutral lipid	6.50	17.98	nd	10.01	nd	5.63	12.27	41.46	0.3529
Glyco-lipid	5.06	10.81	0.48	10.57	0.49	0.33	5.23	64.11	0.2027
Phospho lipid	0.49	29.33	6.79	1.26	2.06	7.42	21.04	31.40	0.4694

<sup>1)</sup> Ratio of the contents of saturated fatty acids to unsaturated fatty acids

광산화를 위하여 각 지질 1 g씩을 rancimat 반응 용기에 넣고 stainless steel light box (80 cm x 40 cm x 15 cm)에서 4-5°C로 24 h 동안 200 mL/min로 산소를 흘려주면서 반응시켰다. Light source는 반응 용기 위 10cm 에 긴 20-watt fluorescent lamp 2개를 달아 사용하였다. Control은 반응 용기를 Al foil로 감싸 빛을 차단하였다.

Enzyme-catalyzed oxidation에서는 각 지질 약 0.5 g에 0.5 mL of 100 mM deoxycholate (Sigma)와 4.5 mL aqueous buffer solution (pH=8.0: 동량의 0.1 M 2-amino-2-methyl-1-propanol hydrochloride, 0.1 M Tricine, 0.1 M HEPES, 0.1 M MES)을 첨가하였다. 즉시 0.2 mg lipoxxygenase (lipoxidase, type 1-B; Sigma)를 첨가하였고 15°C water bath에서 200 rpm의 속도로 1시간 동안 혼합하였다. 1 mL of 1 M citric acid를 사용하여 반응을 종료시키고 oxidized lipids는 3.75 mL of chloroform - methanol (2:1, v/v) 용액으로 2회 추출하였다. Control은 효소만을 제외하고 준비하였다.

마지막으로 Iron-catalyzed oxidation에 있어서는 각 지질 0.5 g을 0.1% Tween 20 과  $10^{-5}$  M EDTA (Junsei Chemical Co., Tokyo, Japan)을 함유한 5 mL 0.1 M phosphate buffer (pH=6.2)에 넣고 sonicator에서 1 분간 잘 혼합하였다. 0.1 ml 1 M FeSO<sub>4</sub> 용액과 동량의 20 M ascorbic acid (Junsei Chemical Co.)를 넣고 25°C water bath에서 100 rpm의 속도로 4시간 동안 잘 섞어 주었다. Oxidized lipid는 chloroform-methanol (2:1, v/v)용액으로 추출하고 control은 FeSO<sub>4</sub> solution만을 제외한 채 준비하였다.

#### 1) 구성 지질의 Subclass 변화

중성 지방의 산화에 의하여 구성 지질의 subclass들에 일어난 변화는 Table 4-2~4-4와 같다. 산화에 의하여 중성 지질의 MAG, DAG, TAG 의 상대 함량은 증가하였으나 esterified sterol은 감소하여 산화에 비교적 약함을



Table 4-2. Changes in neutral lipid subclasses of freeze-dried spinach by various types of oxidation.

Oxidation	Sample	Relative compositions of lipid subclasses(%)				
		Monoacyl-gl lycerols	Diacyl- lycerols	Free sterols	Triacyl- lycerols	Esterified sterols
Autoxidation	Control	4.05	4.62	2.99	13.42	73.35
	Sample	4.50	4.58	4.32	17.88	66.10
Photo oxidation	Control	1.48	0.24	1.17	22.66	68.32
	Sample	1.69	0.60	1.89	24.64	64.27
Lipoxygenase- catalyzed oxidation	Control	7.45	2.82	3.94	13.54	72.27
	Sample	8.64	4.55	1.66	17.80	67.16
Iron-catalyze d oxidation	Control	4.14	2.93	2.53	21.96	66.22
	Sample	4.87	3.17	3.04	24.63	64.29

Table 4-3. Changes in glycolipid subclasses of freeze-dried spinach by various types of oxidation.

Oxidation	Sample	Relative compositions of lipid subclasses(%)					
		Sulfo lipids	Digalactosyl-diglycerides	Cerebro-sides	Steryl-glycosides	Mono galactosyl-diglycerides	Esterified steryl glycosides
Autoxidation	Control	4.21	12.77	3.33	3.42	16.89	52.65
	Sample	4.53	12.85	2.97	3.46	17.01	53.51
Photo-oxidation	Control	6.27	16.89	4.52	4.45	17.21	47.30
	Sample	5.44	16.66	4.83	4.30	18.77	47.66
Lipoxygenase catalyzed oxidation	Control	1.52	9.79	2.78	5.47	16.78	62.84
	Sample	1.19	9.78	3.39	4.58	16.32	63.85
Iron-catalyzed oxidation	Control	-	4.67	5.05	5.42	9.04	75.82
	Sample	2.82	4.66	5.85	4.34	7.76	74.57

Table 4-4. Changes in phospholipid subclasses of freeze-dried spinach by various types of oxidation.

Oxidation	Sample	Relative compositions of lipid subclasses(%)					
		Phospha tidyl- inositol	Phospha tidyl- serine	Phospha tidyl- choline	Phospha tidyl- glycerol	Phospha tidyletha nolamine	Phospha tidic acid
Autoxidation	Control	9.51	10.03	24.58	16.42	22.38	17.11
	Sample	9.68	13.38	25.60	16.75	24.42	10.21
Photo oxidation	Control	20.14	-	25.71	16.73	20.40	16.73
	Sample	19.44	-	22.83	18.57	18.93	4.89
Lipoxygenase- catalyzed oxidation	Control	15.17	-	24.52	23.62	14.33	22.49
	Sample	17.87	-	20.86	24.98	17.66	18.79
Iron catalyzed oxidation	Control	10.74	12.05	22.81	17.54	18.22	18.69
	Sample	12.80	13.36	21.40	15.75	18.59	18.17

보여 주었다. 당지질은 NL에 비하여 그 변화가 별로 나타나지 않았고 PL은 산화에 의하여 PA와 PC는 감소하여 이들이 다른 종류의 인지질에 비하여 산화에 더욱 큰 영향을 받음을 알 수 있었다.

## 2) 지방산 조성의 변화

산화에 의한 시금치 지질의 지방산 조성 변화는 Table 4-5~4-8과 같다. 자동 산화(Table 4-4, 4-5)는 지질의 종류에 따라 다른 경향을 보였는데 GL이 TL과 가장 비슷한 경향을 나타냈고 NL이 가장 큰 변화를 나타냈고, PL이 산화에 매우 안정함을 보여 주었다. 또한 지방산 조성은 TL의 형태보다 NL, GL, PL로 분리시켜 산화를 시킨 경우가 더 많은 변화를 보여 자동 산화시 시금치 지질은 TL의 형태가 더욱 산화에 안정함을 알 수 있었다. 또한 C<sub>16</sub> 지방산이 C<sub>18</sub> 지방산에 비해 산화에 더욱 안정함을 나타냈다.

광산화(Table 4-6)에서는 PL이 가장 높은 정도의 산화를 나타내었고 NL이 광산화에 가장 안정하였다. C<sub>18</sub> 지방산에 비해 C<sub>16</sub> 지방산의 높은 산화 안정성은 광산화에서도 마찬가지로 나타났다.

Lipoxygenase에 의한 산화(Table 4-7)에 있어서는 PL이 NL에 비해 산화가 잘 되었고 특히 리놀레닌산의 감소와 올레인산의 증가가 높았는데 이는 이 효소의 기질 특이성에 기인한다. C<sub>18</sub> 지방산에 비해 C<sub>16</sub> 지방산의 높은 산화 안정성은 여기에서도 관찰되었다.

철이온에 의한 산화(Table 4-8)는 위의 세 종류의 산화에 비해 매우 적었다.

Table 4-5. Fatty acid composition changes in freeze-dried spinach lipid subclasses by autoxidation at 40°C for 36h.

		Relative compositions of fatty acids(%)								S/U ratio <sup>1)</sup>
		C14:0	C16:0	C16:1	C16:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Total lipid	Control	3.24	15.04	2.26	7.69	-	1.16	11.84	58.46	0.2245
	Sample	2.85	16.78	1.71	7.54	0.62	2.27	11.82	53.06	0.2651
Neutral lipid	Control	6.50	17.98	-	10.01	-	5.63	12.27	41.46	0.3529
	Sample	7.88	37.80	-	9.48	0.91	3.20	8.03	29.25	0.9325
Glyco lipid	Control	5.06	10.81	0.48	10.57	0.49	0.33	5.23	64.11	0.2027
	Sample	5.83	11.64	0.13	10.67	0.35	1.19	4.85	61.34	0.2279
Phospho lipid	Control	0.49	29.33	6.79	1.26	2.06	7.42	21.04	31.40	0.4694
	Sample	0.23	25.01	6.49	1.68	1.04	5.59	21.66	37.00	0.3629

<sup>1)</sup> Ratio of saturated fatty acid contents to unsaturated fatty acids

Table 4-6. Fatty acid composition changes in freeze-dried spinach lipid subclasses by photooxidation at 10°C for 12 h.

		Relative compositions of fatty acids(%)								S/U ratio <sup>1)</sup>
		C14:0	C16:0	C16:1	C16:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Total lipid	Control	0.55	13.58	2.07	8.77	0.74	4.36	12.93	56.72	0.1688
	Sample	2.32	18.57	2.28	7.41	0.63	3.73	11.74	51.04	0.2824
Neutral lipid	Control	0.86	20.22	2.22	13.85	1.69	3.78	15.17	40.23	0.3406
	Sample	0.79	24.79	1.59	15.76	1.70	4.40	10.39	39.85	0.3789
Glyco lipid	Control	0.78	9.75	0.38	17.98	0.72	2.88	5.68	62.00	0.1265
	Sample	0.35	17.98	0.19	35.01	0.96	2.68	3.52	36.43	0.2478
Phospho lipid	Control	0.35	20.07	6.20	1.93	1.17	6.42	22.77	39.15	0.2823
	Sample	2.23	45.49	14.93	1.19	3.39	5.33	11.53	15.92	1.0452

<sup>1)</sup> Ratio of saturated fatty acid contents to unsaturated fatty acids

Table 4-7. Fatty acid composition changes in freeze-dried spinach lipid subclasses by lipoxygenase-catalyzed oxidation at 15°C for 1 h.

		Relative compositions of fatty acids(%)								S/U ratio <sup>1)</sup>
		C14:0	C16:0	C16:1	C16:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Total lipid	Control	1.62	16.67	2.13	8.25	0.55	4.31	12.06	52.01	0.2539
	Sample	1.73	14.87	2.12	7.25	0.50	3.64	12.57	55.25	0.2229
Neutral lipid	Control	0.64	26.57	0.21	13.03	3.02	8.51	9.34	34.77	0.4974
	Sample	0.43	25.34	0.67	15.24	3.03	9.47	5.50	25.49	0.5693
Glyco lipid	Control	2.21	12.46	1.16	11.32	0.45	4.79	5.52	58.97	0.1971
	Sample	1.55	10.46	0.21	10.41	0.72	7.54	5.72	59.97	0.1646
Phospho lipid	Control	0.27	21.73	7.00	1.30	0.68	6.27	23.49	38.91	0.2947
	Sample	0.80	27.44	7.02	1.68	0.98	9.70	22.30	30.59	0.4099

<sup>1)</sup> Ratio of saturated fatty acid contents to unsaturated fatty acids

Table 4-8. Fatty acid composition changes in freeze-dried spinach lipid subclasses by iron-catalyzed oxidation at 25°C for 4 h.

		Relative compositions of fatty acids(%)								S/U ratio <sup>1)</sup>
		C14:0	C16:0	C16:1	C16:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Total lipid	Control	1.48	14.57	3.43	6.78	0.90	2.03	11.40	55.40	0.2144
	Sample	1.83	14.30	3.84	6.29	1.53	1.73	9.40	56.08	0.2516
Neutral lipid	Control	0.61	26.13	0.75	11.20	2.19	6.04	7.67	39.77	0.5704
	Sample	0.70	20.35	1.67	16.11	2.93	9.42	6.30	33.53	0.5063
Glyco lipid	Control	3.57	14.07	nd	10.84	0.49	2.29	5.43	55.66	0.2661
	Sample	3.56	13.71	nd	11.15	0.44	2.48	5.07	54.83	0.2632
Phospho lipid	Control	0.21	22.29	6.74	1.69	0.92	6.55	21.62	37.65	0.3193
	Sample	0.29	20.92	8.69	1.43	0.71	5.53	20.82	39.84	0.2908

<sup>1)</sup> Ratio of saturated fatty acid contents to unsaturated fatty acids



## 제 3절 시금치 전처리 과정에 따른 지질 변화

생시금치는 구입 후 즉시 다듬고 수세한 후 물기를 빼고 4개의 다른 전처리 과정을 거쳤다. 전처리의 종류로서 2 분동안의 blanching, 20분 간의 blanching, 5분간의 steaming, 121℃에서 2분간 autoclaving 이 있었으며 blanching 시 시금치와 물의 비율은 1:5이었다. 전처리 후 시금치를 찬물에 담갔다가 물을 빼고 -20℃에서 동결시킨 후 다시 -54℃에서 동결 건조하고 마쇄하였다. Control은 전처리 과정을 생략한 것으로 하였다.

TL의 추출, NL, GL, PL의 분리와 정량 방법, 지방산 조성 분석은 앞과 동일하였다.

### 1. 수분 함량과 건조 수율

전처리 종류가 다른 건조 시금치의 수율과 수분 함량은 Table 4-9와 같이 건조 전 열처리를 하지 않은 경우에 가장 높은 건조 수율을 보였고 20분 블랜칭 처리를 한 것이 가장 수분 함량이 높았다.

### 2. 지질의 조성

시금치를 건조하기 전 다른 전처리에 의해 총지질 중 NL, GL, PL의 비율이 다르게 나타났는데 열처리가 심할수록 NL은 증가하고 GL은 감소하는 경향을 보였으며 PL은 큰 변화가 없었다(Table 4-10).

한편, 다른 열처리에 의해 NL의 subclass들에 차이가 보였는데 (Table 4-11) TAG와 free sterol은 열처리에 의해 증가하였고 esterified sterol과 DAG는 감소하여 TAG와 free sterol이 esterified sterol에 비해 산화에 안정됨을 보였다.

GL은 시금치의 건조 전 열처리에 의해 그 상대 함량이 변화하였는데

Table 4-9. Moisture contents and drying yields of freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Original weight (g)	Weight after freeze drying (g)	Drying yield <sup>1)</sup> (%)	Moisture content of dried spinach <sup>2)</sup> (%)
Control (No heat)	8,000	512.5	6.41	9.96 ± 0.07bc
Blanching 2 min	8,000	318.5	3.98	9.82 ± 0.17c
Blanching 20 min	8,000	305.1	3.81	11.18 ± 0.15a
Steaming 5 min	8,000	252.8	3.16	9.72 ± 0.11c
Autoclaving 2min	8,000	371.4	4.64	10.48 ± 0.41b

<sup>1)</sup>Weight after freeze-drying divided by original weight

<sup>2)</sup>Mean standard deviations: Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.

Table 4-10. Level of neutral lipid (NL), glycolipid (GL) and phospholipid (PL) as percentage of total lipids in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	NL (%) <sup>1)</sup>	GL (%) <sup>1)</sup>	PL (%) <sup>1)</sup>
Control (No heat)	10.7 <sup>c</sup>	64.3 <sup>ab</sup>	25.0 <sup>a</sup>
Blanching, 2 min	14.5 <sup>b</sup>	57.5 <sup>ab</sup>	28.0 <sup>a</sup>
Blanching, 20 min	19.9 <sup>a</sup>	55.4 <sup>b</sup>	24.8 <sup>a</sup>
Steaming, 5 min	8.3 <sup>d</sup>	65.3 <sup>a</sup>	26.5 <sup>a</sup>
Autoclaving, 2 min	11.7 <sup>c</sup>	63.3 <sup>ab</sup>	24.9 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.

Table 4-11. Subclasses of neutral lipids in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Relative content (%) <sup>1-</sup>				
	Monoacyl-glycerol	Diacyl-glycerol	Free sterol	Triacyl-glycerol	Esterified sterol
Control (No heat)	1.87±0.13 <sup>ab</sup>	3.00±0.56 <sup>a</sup>	3.09±1.34 <sup>d</sup>	14.55±0.67 <sup>d</sup>	75.29±1.29 <sup>a</sup>
Blanching, 2 min	1.57±0.34 <sup>ab</sup>	1.35±0.21 <sup>d</sup>	7.07±0.29 <sup>b</sup>	14.36±0.01 <sup>d</sup>	74.98±1.19 <sup>a</sup>
Blanching, 20 min	1.34±0.35 <sup>b</sup>	2.20±0.14 <sup>bc</sup>	5.69±0.59 <sup>b</sup>	29.24±0.32 <sup>a</sup>	60.85±1.24 <sup>c</sup>
Steaming, 5 min	1.32±0.01 <sup>b</sup>	1.60±0.14 <sup>cd</sup>	5.01±0.88 <sup>bc</sup>	22.61±0.43 <sup>c</sup>	67.53±0.46 <sup>b</sup>
Autoclaving, 2 min	2.41±0.56 <sup>a</sup>	2.90±0.00 <sup>ab</sup>	21.08±0.75 <sup>a</sup>	27.50±0.02 <sup>b</sup>	44.79±0.22 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup>Mean standard deviations; Different letter means significant differences among samples within the same column at = 5%.

(Table 4-12) sulfolipid는 감소를, sterylglycoside와 MGDG는 증가하는 경향을 보였다. 그러나 DGDG와 esterified sterylglycoside는 큰 차이가 없었다. 또한 GL의 subclass는 NL의 그것들 보다 변화가 적었다.

PL은 건조 전 열처리에 의하여 PC는 큰 변화가 없었고 열처리가 강할수록 PE는 줄고 PI는 증가하는 경향을 나타냈다 (Table 4-13). Autoclave된 시료가 control과 가장 큰 차이를 보였고 2 분간 블랜칭한 시료가 가장 유사하였다.

### 3. 지방산 조성

전처리가 다른 건조 시금치의 총지질 지방산 조성은 Table 4-14와 같이 열처리에 따른 변화가 크지 않았다. 특히 2 분간 블랜칭 처리를 한 시료의 지방산 조성은 control과 가장 유사하였다. 지질 산화의 indicator로 쓰이고 있는 S/U ratio(불포화 지방산 함량에 대한 포화지방산 함량의 비율)는 2분간 autoclave된 시료에서 가장 높았고 2 분간 블랜칭 처리를 하거나 5분간 steaming한 시료에서 적게 나타났다.

NL은 Table 4-15에서 보는 바와 같이 TL에 비해 건조 전 열처리에 의한 지방산 조성 변화가 컸다. 특히 리놀레닌산의 감소가 뚜렷하였고 따라서 S/U ratio도 열처리가 증가할수록 높게 나타났다. 열처리가 다른 건조 시금치의 GL의 지방산 조성은 autoclaving을 제외하고는 열처리에 따라 유의한 차이를 보이지 않았다(Table 4-16). PL의 경우에 있어서도 열처리 종류에 따라 지방산 조성이 큰 변화가 나타나지 않아 PL이 비교적 전처리 과정에서 안정함을 알 수 있었다(Table 4-17).

Table 4-12. Subclasses of glycolipids in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Relative content (%) <sup>1)</sup>					
	Sulfolipids	Digalactosyl diglycerides	Cerebro sides	Steryl-glycosides	Monogalactosyl diglycerides	Esterified steryl glycosides
Control (No heat)	7.35 ±0.59 <sup>a</sup>	19.81 ±1.08 <sup>a</sup>	4.38 ±0.09 <sup>b</sup>	4.86 ±0.43 <sup>c</sup>	20.83 ±0.54 <sup>b</sup>	42.77 ±0.49 <sup>a</sup>
Blanching, 2 min	5.14 ±0.05 <sup>b</sup>	21.32 ±2.29 <sup>a</sup>	4.18 ±0.23 <sup>b</sup>	6.85 ±0.58 <sup>ab</sup>	27.77 ±2.90 <sup>ab</sup>	34.76 ±5.95 <sup>a</sup>
Blanching, 20 min	1.66 ±0.07 <sup>c</sup>	18.43 ±0.69 <sup>a</sup>	2.66 ±0.00 <sup>c</sup>	5.63 ±0.03 <sup>bc</sup>	28.32 ±1.78 <sup>a</sup>	43.31 ±1.19 <sup>a</sup>
Steaming, 5 min	7.55 ±0.34 <sup>a</sup>	20.28 ±0.22 <sup>a</sup>	4.04 ±0.05 <sup>b</sup>	7.31 ±0.34 <sup>a</sup>	23.80 ±1.92 <sup>ab</sup>	37.02 ±2.78 <sup>a</sup>
Autoclaving, 2 min	2.63 ±0.09 <sup>c</sup>	17.82 ±0.05 <sup>a</sup>	5.69 ±0.39 <sup>a</sup>	6.70 ±0.19 <sup>ab</sup>	29.59 ±0.01 <sup>a</sup>	37.57 ±0.16 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> Mean standard deviations; Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.

Table 4-13. Subclasses of phospholipids in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Relative content (%) <sup>1)</sup>					
	Phosphatidyl inositol	Phosphatidyl-serine	Phosphatidyl-choline	Phosphatidyl-glycerol	Phosphatidyl-ethanolamine	Phosphatidic acid
Control (No heat)	5.63 ±0.26 <sup>c</sup>	5.46 ±0.00 <sup>b</sup>	11.46 ±0.19 <sup>a</sup>	13.55 ±0.36 <sup>b</sup>	12.68 ±0.22 <sup>a</sup>	9.84 ±0.30 <sup>b</sup>
Blanching, 2 min	6.46 ±0.63 <sup>bc</sup>	5.31 ±0.20 <sup>b</sup>	13.49 ±2.05 <sup>a</sup>	16.23 ±0.76 <sup>a</sup>	8.94 ±0.02 <sup>c</sup>	10.56 ±0.49 <sup>ab</sup>
Blanching, 20 min	5.25 ±0.13 <sup>c</sup>	4.81 ±0.24 <sup>b</sup>	12.38 ±1.20 <sup>a</sup>	3.18 ±0.08 <sup>d</sup>	4.68 ±0.35 <sup>d</sup>	5.38 ±0.21 <sup>c</sup>
Steaming, 5 min	7.54 ±0.51 <sup>ab</sup>	5.86 ±0.15 <sup>ab</sup>	11.76 ±0.71 <sup>a</sup>	16.86 ±0.34 <sup>a</sup>	11.08 ±0.27 <sup>b</sup>	11.64 ±0.16 <sup>a</sup>
Autoclaving, 2 min	8.35 ±0.01 <sup>a</sup>	7.33 ±0.91 <sup>a</sup>	11.23 ±0.08 <sup>a</sup>	5.37 ±0.09 <sup>c</sup>	4.29 ±0.03 <sup>d</sup>	6.61 ±0.48 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup>Mean standard deviations; Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.

Table 4-14. Fatty acid compositions of total lipid in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Relative content (%) <sup>1)</sup>								S/U <sup>4)</sup> ratio (%)
	14:0	16:0	16:1 <sup>2)</sup>	16:3 <sup>3)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3	
Control (No heat)	2.57 ±0.09 <sup>a</sup>	17.63 ±0.22 <sup>b</sup>	1.92 ±0.13 <sup>bc</sup>	8.01 ±0.28 <sup>a</sup>	0.65 ±0.05 <sup>a</sup>	2.48 ±0.04 <sup>b</sup>	9.56 ±0.21 <sup>b</sup>	57.11 ±1.02 <sup>a</sup>	26.37
Blanching 2 min	2.81 ±0.04 <sup>a</sup>	17.73 ±0.22 <sup>b</sup>	2.15 ±0.09 <sup>a</sup>	7.57 ±0.30 <sup>ab</sup>	0.58 ±0.25 <sup>a</sup>	2.58 ±0.02 <sup>b</sup>	10.22 ±0.04 <sup>a</sup>	56.29 ±0.88 <sup>ab</sup>	26.81
Blanching 20 min	2.78 ±0.06 <sup>a</sup>	17.91 ±0.21 <sup>b</sup>	1.79 ±0.03 <sup>c</sup>	7.26 ±0.10 <sup>bc</sup>	0.58 ±0.10 <sup>a</sup>	2.82 ±0.06 <sup>a</sup>	10.43 ±0.13 <sup>a</sup>	56.39 ±0.14 <sup>ab</sup>	27.05
Steaming 5 min	1.41 ±0.13 <sup>b</sup>	18.86 ±0.11 <sup>a</sup>	1.93 ±0.12 <sup>bc</sup>	7.10 ±0.21 <sup>c</sup>	0.12 ±0.04 <sup>a</sup>	2.83 ±0.05 <sup>a</sup>	9.79 ±0.44 <sup>b</sup>	57.98 ±0.58 <sup>a</sup>	26.33
Autoclaving 2 min	2.83 ±0.02 <sup>a</sup>	18.83 ±0.23 <sup>a</sup>	2.04 ±0.01 <sup>ab</sup>	7.18 ±0.06 <sup>bc</sup>	0.77 ±0.01 <sup>a</sup>	2.58 ±0.03 <sup>b</sup>	10.20 ±0.06 <sup>a</sup>	55.53 ±0.21 <sup>b</sup>	28.92

<sup>1)</sup> Mean standard deviations; Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.



Table 4-15. Fatty acid compositions of neutral lipid in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Relative content (%) <sup>1)</sup>								S/U <sup>4)</sup> ratio (%)
	14:0	16:0	16:1 <sup>2)</sup>	16:3 <sup>3)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3	
Control (No heat)	4.71 ±0.40 <sup>c</sup>	30.29 ±2.77 <sup>c</sup>	1.30 ±0.15 <sup>c</sup>	12.75 ±1.09 <sup>a</sup>	1.98 ±0.54 <sup>c</sup>	3.91 ±0.46 <sup>b</sup>	12.20 ±1.00 <sup>c</sup>	32.86 ±2.99 <sup>a</sup>	58.65
Blanching 2 min	7.45 ±0.16 <sup>b</sup>	35.61 ±0.52 <sup>b</sup>	2.66 ±0.18 <sup>b</sup>	13.28 ±0.73 <sup>a</sup>	0.45 ±0.24 <sup>d</sup>	4.28 ±0.28 <sup>b</sup>	11.44 ±1.22 <sup>c</sup>	24.87 ±0.90 <sup>b</sup>	77.02
Blanching 20 min	7.31 ±0.06 <sup>b</sup>	34.46 ±0.52 <sup>b</sup>	2.47 ±0.51 <sup>b</sup>	12.48 ±0.60 <sup>a</sup>	3.10 ±0.36 <sup>b</sup>	4.27 ±0.41 <sup>b</sup>	13.96 ±0.54 <sup>b</sup>	21.95 ±0.95 <sup>c</sup>	81.39
Steaming 5 min	3.82 ±0.62 <sup>d</sup>	24.88 ±2.02 <sup>d</sup>	4.15 ±0.36 <sup>a</sup>	5.49 ±0.98 <sup>b</sup>	2.13 ±0.32 <sup>c</sup>	11.80 ±2.09 <sup>a</sup>	17.19 ±1.42 <sup>a</sup>	30.54 ±2.05 <sup>a</sup>	44.57
Auto claving 2 min	10.67 ±0.27 <sup>a</sup>	40.30 ±1.79 <sup>a</sup>	3.77 ±0.68 <sup>a</sup>	12.77 ±1.02 <sup>a</sup>	4.11 ±0.28 <sup>a</sup>	3.95 ±0.35 <sup>b</sup>	8.22 ±0.47 <sup>d</sup>	16.20 ±0.92 <sup>d</sup>	122.65

<sup>1)</sup> Mean standard deviations; Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.

Table 4-16. Fatty acid compositions of glycolipids in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Relative content (%) <sup>1)</sup>								S/U <sup>1)</sup> ratio (%)
	14:0	16:0	16:1 <sup>2)</sup>	16:3 <sup>3)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3	
Control (No heat)	4.30 ±0.09 <sup>a</sup>	15.97 ±0.85 <sup>ab</sup>	0.13 ±0.09 <sup>b</sup>	11.12 ±0.27 <sup>a</sup>	0.08 ±0.01 <sup>c</sup>	0.70 ±0.32 <sup>b</sup>	4.55 ±0.18 <sup>b</sup>	63.14 ±0.81 <sup>a</sup>	25.55
Blanching 2 min	3.97 ±0.07 <sup>a</sup>	16.54 ±0.34 <sup>ab</sup>	0.02 ±0.00 <sup>b</sup>	11.54 ±0.25 <sup>a</sup>	0.19 ±0.15 <sup>bc</sup>	0.47 ±0.29 <sup>b</sup>	3.13 ±0.09 <sup>b</sup>	64.06 ±0.51 <sup>a</sup>	26.01
Blanching 20 min	3.75 ±0.02 <sup>ab</sup>	16.32 ±0.05 <sup>ab</sup>	0.29 ±0.01 <sup>b</sup>	10.98 ±0.12 <sup>a</sup>	0.44 ±0.02 <sup>ab</sup>	0.77 ±0.01 <sup>b</sup>	3.12 ±0.02 <sup>b</sup>	64.31 ±0.19 <sup>a</sup>	25.81
Steaming 5 min	3.14 ±0.07 <sup>b</sup>	15.10 ±0.23 <sup>b</sup>	0.22 ±0.07 <sup>b</sup>	10.86 ±0.36 <sup>a</sup>	0.52 ±0.13 <sup>a</sup>	0.88 ±0.03 <sup>ab</sup>	4.01 ±0.13 <sup>b</sup>	65.26 ±0.54 <sup>a</sup>	23.11
Auto claving 2 min	3.04 ±0.61 <sup>b</sup>	17.14 ±0.96 <sup>a</sup>	1.51 ±0.74 <sup>a</sup>	8.89 ±1.04 <sup>b</sup>	0.64 ±0.05 <sup>a</sup>	2.09 ±0.62 <sup>a</sup>	8.16 ±2.30 <sup>a</sup>	58.37 ±2.93 <sup>b</sup>	26.33

<sup>1)</sup> Mean standard deviations; Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.

Table 4-17. Fatty acid compositions of phospholipids in freeze-dried spinach before and after heat pretreatment.

Heat treatment	Relative content (%) <sup>1)</sup>								S/U <sup>4)</sup> ratio (%)
	14:0	16:0	16:1 <sup>2)</sup>	16:3 <sup>3)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3	
Control (No heat)	0.13 ±0.01 <sup>b</sup>	23.10 ±0.59 <sup>a</sup>	6.25 ±0.18 <sup>a</sup>	0.99 ±0.11 <sup>c</sup>	0.84 ±0.03 <sup>c</sup>	5.37 ±0.19 <sup>c</sup>	19.07 ±0.28 <sup>d</sup>	44.14 ±0.40 <sup>a</sup>	31.71
Blanching 2 min	0.36 ±0.01 <sup>a</sup>	22.48 ±0.43 <sup>a</sup>	5.42 ±0.10 <sup>bc</sup>	1.48 ±0.05 <sup>a</sup>	1.10 ±0.04 <sup>ab</sup>	5.64 ±0.12 <sup>c</sup>	19.96 ±0.14 <sup>c</sup>	43.50 ±0.36 <sup>ab</sup>	31.50
Blanching 20 min	0.18 ±0.01 <sup>b</sup>	22.36 ±0.38 <sup>a</sup>	4.78 ±0.11 <sup>d</sup>	1.22 ±0.03 <sup>b</sup>	1.06 ±0.02 <sup>b</sup>	6.23 ±0.07 <sup>b</sup>	21.40 ±0.15 <sup>b</sup>	42.71 ±0.32 <sup>b</sup>	30.92
Steaming 5 min	0.20 ±0.04 <sup>b</sup>	21.90 ±0.90 <sup>a</sup>	5.47 ±0.24 <sup>bc</sup>	0.82 ±0.06 <sup>c</sup>	1.07 ±0.10 <sup>ab</sup>	6.84 ±0.43 <sup>a</sup>	21.27 ±1.35 <sup>a</sup>	38.63 ±2.47 <sup>c</sup>	31.76
Auto claving 2 min	0.10 ±0.04 <sup>b</sup>	22.26 ±0.34 <sup>a</sup>	5.14 ±0.24 <sup>c</sup>	0.88 ±0.11 <sup>c</sup>	1.28 ±0.16 <sup>a</sup>	5.61 ±0.31 <sup>c</sup>	21.09 ±0.15 <sup>b</sup>	43.56 ±0.78 <sup>ab</sup>	30.99

<sup>1)</sup> Mean standard deviations; Different superscript means significant differences among samples within the same column at = 5%.

## 제4절 저장에 따른 시금치 분말의 지질 변화

시금치 분말의 이용이 장기간에 걸쳐 이루어질 때 시금치 지질에서 나타날 수 있는 변화를 저장 조건을 달리하여 살펴보았다.

### 1. 시료의 준비 및 저장 조건

동결건조된 시금치 분말을 180g씩 1L media bottle에 넣고 뚜껑을 한 후 40, 20, 5, -20℃의 온도와 빛의 유무에 따라 최대 20주간 저장하였다.

### 2. 시금치 지질의 분석

시금치 지질의 산화 정도는 앞과 동일한 방법으로 시금치 분말에서 총지질을 추출하고 다시 이를 중성 지질, 당지질, 인지질로 분리한 후 이들의 지방산 조성 및 지질의 조성 변화를 앞과 동일한 방법으로 살펴보았다.

### 3. 지질의 조성

동결 건조된 시금치의 저장 중 중성지질의 조성 변화는 Table 4-18과 같다. 중성지방에 있어서는 저장 기간이 경과함에 따라 triacylglycerol의 상대 함량은 감소하는 경향을 보였으며 esterified sterol은 증가하였다. 이것은 저장에 의하여 시금치내 중성 지질 중 Triacylglycerol이 esterified sterol에 비해 상대적으로 불안정함을 의미한다. 이들을 제외하고는 다른 subclass들은 저장에 따른 변화를 찾아보기 어려웠다. 또한 빛과 저장 온도에 따른 시금치 지질의 subclass 함량 비율도 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

당지질의 경우에는 그러나 중성 지질에 비하여 저장 기간에 따라 subclass 들의 상대 함량이 비교적 많이 변화하였다 (Table 4-19). Sulfo-

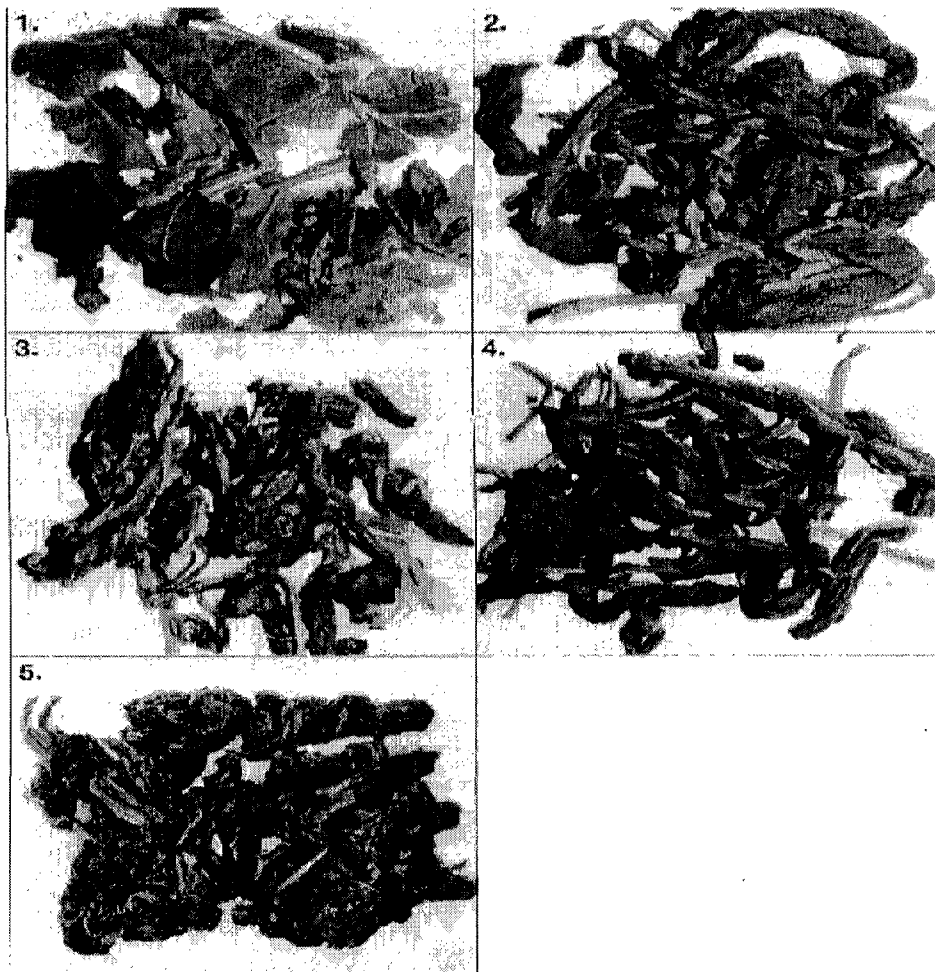


Fig. 4-4. Appearances in freeze-dried spinach with heat pretreatments (1: No heating, 2: Blanching, 2 min, 3: Blanching, 20 min, 4: Steaming, 5 min, 5: Autoclaving, 2 min).

Table 4-18. Compositions of neutral lipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage Conditions			Relative content(%)				
Temp(°C)	Light	Time (weeks)	Monoacyl glycerol	Diacyl glycerol	Free sterol	Triacyl glycerol	Esterified sterol
Before storage			0.86	1.34	6.96	17.83	68.83
40	No	2	4.56	1.94	9.15	11.52	57.15
		4	6.90	6.11	26.71	41.32	18.96
		6	0.10	0.75	10.30	22.36	66.50
		8	0.94	1.33	7.18	15.10	75.40
		10	0.99	1.02	9.19	14.23	74.24
	Yes	2	4.28	3.09	6.99	12.53	59.00
		4	3.17	2.30	24.33	47.47	22.74
		6	0.39	0.59	11.22	19.41	68.40
		8	0.71	1.05	7.60	11.80	78.86
		10	0.52	0.58	8.68	15.89	74.36
20	No	2	3.10	3.98	12.66	27.46	52.81
		4	1.35	1.01	11.06	18.87	67.71
		6	1.32	1.73	9.41	20.89	66.65
		8	0.32	0.31	7.31	18.80	73.34
		10	0.37	0.44	10.26	16.29	72.73
	Yes	2	2.78	3.26	17.14	34.61	42.22
		4	0.57	1.66	9.60	20.08	68.11
		6	1.92	3.50	10.01	18.72	65.85
		8	0.41	0.33	8.47	17.15	73.66
		10	0.31	0.16	7.90	16.94	74.70
5	No	4	2.11	1.87	9.83	25.17	61.03
		8	3.16	4.17	6.46	17.58	68.66
		12	3.53	3.20	4.42	17.85	70.85
		16	0.30	0.13	3.51	17.09	79.19
		20	0.31	1.02	8.64	21.04	69.01
	Yes	4	3.12	3.50	16.95	32.39	44.04
		8	1.88	1.53	6.90	18.69	71.03
		12	1.63	2.11	5.44	21.05	69.79
		16	2.20	3.04	6.47	19.64	68.67
		20	0.30	0.30	8.86	19.06	71.51
-20	No	4	1.01	2.42	8.54	19.97	68.06
		12	0.52	0.85	8.04	20.59	70.00
		16	0.32	0.50	9.46	20.41	69.32

Table 4-19. Compositions of glycolipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage conditions			Relative compositions(%)						
Temp(°C)	Light	Time (weeks)	Sulfo lipids	Digalactosyldiglycerides	Cerebro sides	Steryl glyco sides	Monogalactosyldiglycerides	Esterified sterylglycosides	
Before storage			6.13	23.38	4.74	5.94	25.93	33.90	
40	No	2	3.38	16.49	2.91	4.83	30.04	42.39	
		4	3.40	16.49	2.91	4.81	30.04	42.39	
		6	0.98	11.09	1.42	2.94	24.55	52.70	
		8	1.97	16.91	1.61	3.49	27.77	45.51	
		10	1.05	12.79	0.76	2.60	26.82	50.47	
	Yes	2	3.71	18.64	4.16	5.70	29.59	38.22	
		4	3.71	18.64	4.16	5.70	29.59	38.22	
		6	0.77	10.53	1.32	2.56	21.93	57.61	
		8	1.51	12.88	1.82	4.71	27.33	51.75	
		10	1.34	12.41	1.11	2.74	24.28	52.94	
20	No	4	4.37	16.60	3.51	6.01	22.01	47.26	
		6	0.68	12.14	1.51	3.09	27.06	47.78	
		8	1.78	12.66	1.72	3.08	26.01	49.32	
		10	1.18	13.81	1.89	3.24	24.42	50.59	
		Yes	4	4.50	17.00	4.90	6.72	22.49	44.49
	6		1.18	7.15	0.97	3.26	22.27	61.04	
	8		2.73	12.70	2.82	4.22	19.23	51.36	
	10		1.90	11.99	2.12	3.23	22.13	52.22	
	5		No	4	2.63	16.11	1.73	3.63	26.24
		8		1.40	10.94	1.33	2.78	24.15	53.65
12		1.20		12.72	1.05	2.62	22.73	54.04	
16		2.02		13.49	1.75	3.01	25.62	45.79	
20		1.51		12.72	1.67	3.25	26.51	46.52	
Yes		4	1.88	15.43	2.31	3.66	26.43	50.31	
		8	1.65	11.81	1.45	3.14	25.44	50.61	
		12	1.41	13.87	1.54	3.25	25.37	47.95	
		16	2.00	13.49	2.13	3.75	24.34	46.03	
		20	1.12	9.42	1.50	2.29	22.45	56.30	
-20	No	4	3.02	13.52	2.07	3.82	32.63	37.37	
		12	1.01	9.06	1.15	2.58	24.14	57.03	
		16	1.96	12.70	1.41	3.21	27.70	47.42	

lipids, digalactosyldiglycerides, cerebroside, sterylglycoside는 상대적으로 많이 감소하였으며 esterified sterylglycoside의 상대 함량은 증가하였다. Monogalactosyldiglyceride는 저장 기간에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 한편 이들의 변화는 저장 온도와 빛의 존재에 의해 영향을 받았으며 특히 빛의 존재 하에서 Monogalactosyldiglyceride와 digalactosyldiglycerides 의 감소와 esterified sterylglycoside의 증가가 뚜렷하였다. 이에 비해 cerebroside와 steryl glycoside의 감소는 그리 크지 않아 저장 조건에 따라 Monogalactosyldiglyceride와 digalactosyldiglycerides의 분해 또는 산화가 esterified sterylglycoside의 그것에 비해 상대적으로 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있다. 따라서 당지질의 조성은 저장 온도와 빛의 존재보다는 저장 기간에 영향을 많이 받음을 알 수 있었다.

#### 4. 지질의 지방산 조성

동결 건조된 시금치의 저장 중 총지질의 지방산 조성 변화는 Table 4-20-1 과 Table 4-20-2와 같다. 총지질의 경우 저장 기간이 증가함에 따라 linolenic acid와 7,10,13-hexadecatrienoic acid 는 감소하고 oleic acid 와 palmitic acid는 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 지방이 산화됨에 따라 고도 불포화 지방산은 감소하고 포화지방산의 함량이 증가하는 경향에 비추어 볼 때, 저장에 의하여 시금치 지질의 산화가 진행되었음을 의미한다. 그러나 linoleic acid의 상대 함량의 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 지방산 조성의 변화는 저장 온도에 따라 변화를 보여 온도가 높을수록 linolenic acid와 7,10,13-hexadecatrienoic acid의 감소와 oleic acid 와 palmitic acid의 증가 정도는 높게 나타났다. 그러나 빛이 존재할 때 산화가 조금 더 된 경향은 보였으나 저장 온도만큼 총 지질의 지방산 조성에 큰 영향을 주지 않았다. 이것은 시금치 저장 조건 중 빛의 유무보다는 저장 온



Table 4-20-1. Fatty acid compositions of total lipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage conditions			Relative compositions of fatty acids(%)							
Temp (°C)	Light	Time (weeks)	14:0	16:0	16:1 <sup>1)</sup>	16:3 <sup>2)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3
Before storage			1.56	14.87	1.41	6.98	0.05	2.20	17.32	54.75
40	No	2	1.83	14.88	1.36	5.94	0.09	2.13	17.26	53.60
		4	1.55	15.91	1.42	6.14	0.46	2.53	16.50	55.96
		6	1.13	12.81	1.58	5.99	0.58	4.85	17.00	50.54
		8	1.69	18.51	1.14	4.66	0.43	5.35	17.48	48.54
		10	1.78	19.22	1.07	4.81	-	5.27	17.48	48.90
	Yes	2	1.99	15.71	1.38	5.84	0.08	2.15	17.27	53.19
		4	1.45	14.62	1.46	6.07	0.25	2.10	17.72	54.78
		6	0.90	12.23	1.57	6.52	0.63	4.91	17.10	50.93
		8	0.96	17.57	1.12	4.87	0.19	5.33	17.56	49.70
		10	1.55	17.90	1.20	4.77	0.70	5.30	17.26	49.47
20	No	2	-	13.63	1.47	5.45	-	4.65	19.36	57.30
		4	1.73	13.99	1.59	6.33	0.71	5.16	16.10	48.68
		8	0.92	18.12	1.07	4.98	-	4.39	18.00	51.92
		10	1.06	17.08	1.11	4.67	-	5.36	17.46	50.82
	Yes	2	1.60	15.06	1.58	5.14	-	4.49	18.46	56.88
		4	1.68	12.25	1.50	6.85	0.64	4.73	16.77	50.62
		8	1.05	17.14	1.03	4.76	0.38	5.34	17.86	50.59
		10	1.16	17.54	1.09	4.95	0.63	5.35	17.59	50.10

<sup>1)</sup> trans-3-hexadecenoic acid

<sup>2)</sup> 7,10,13-hexadecatrienoic acid

Table 4-20-2. Fatty acid compositions of total lipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage conditions			Relative compositions of fatty acids(%)							
Temp (°C)	Light	Time (weeks)	14:0	16:0	16:1 <sup>1)</sup>	16:3 <sup>2)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3
Before storage			1.56	14.87	1.41	6.98	0.05	2.20	17.32	54.75
5	No	4	0.88	14.46	1.72	6.10	0.10	1.95	18.45	55.45
		8	1.41	18.39	1.04	5.37	-	4.83	17.97	52.17
		12	1.41	18.24	1.00	5.07	0.02	2.63	18.44	54.08
		16	1.15	17.58	1.05	4.78	0.32	5.54	18.38	51.33
		20	1.29	17.81	1.21	4.89	0.61	5.38	17.41	48.64
	Yes	4	1.30	14.44	1.60	6.11	0.16	4.50	17.75	54.31
		8	0.76	17.36	1.09	5.80	-	4.74	16.84	51.45
		12	0.28	16.23	0.89	6.58	-	4.59	16.76	51.42
		16	1.45	17.99	1.11	4.93	0.51	5.21	17.56	50.27
		20	0.53	16.69	1.20	5.14	0.29	5.50	17.85	50.43
-20	No	4	0.73	14.78	1.50	6.65	0.37	4.96	18.25	52.81
		8	1.70	16.95	1.41	6.26	0.64	4.18	15.93	49.95
		12	1.86	15.61	1.17	6.38	0.69	4.51	16.47	50.19
		16	1.98	15.97	1.29	5.17	1.70	4.54	16.19	49.55
		20	1.84	17.10	1.32	6.40	0.64	3.96	15.65	49.79

1) trans-3-hexadecenoic acid

2) 7,10,13-hexadecatrienoic acid

도가 지질 산화에 더욱 중요한 인자임을 말해준다고 하겠다.

저장 중인 시금치의 당지질 지방산 조성 변화는 Table 4-21-1 과 Table 4-21-2와 같다. 당지질의 조성은 총지질에 비하여 그 변화 폭은 크지 않았으며 저장 기간이 경과함에 따라 linolenic acid와 7,10,13-hexadecatrienoic acid 는 별다른 변화를 찾을 수 없었고 오히려 palmitic acid, oleic acid와 linoleic acid가 증가하는 경향을 보였다. 또한 저장 온도 및 빛의 존재에 따른 지방산 조성의 변화도 발견되지 않았다.

시금치의 저장 중 인지질의 지방산 조성은 Table 4-22-1과 4-22-2와 같다. 인지질의 경우에는 저장 중인 시금치 지질 중 가장 적은 변화를 보였다. 이것은 고구마의 저장 중 관찰된 지질 변화와 비슷한 양상으로 PL에 결합된 고도불포화지방산의 산화물이 amino group과 반응하여 imine유도체를 만드는 데서 일부 기인할 것으로 보인다. 또한 인지질의 amine group들의 작용에 의하여 인지질 과산화물의 분해로 만들어지는 carbonyl 유도체들이 aldolation 을 일으켜 결과적으로 인지질을 산화로부터 보호하는 작용을 할 수 있다

Table 4-21-1. Fatty acid compositions of glycolipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage conditions			Relative compositions of fatty acids(%)							
Temp(°C)	Light	Time (weeks)	14:0	16:0	16:1 <sup>1)</sup>	16:3 <sup>2)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3
Before storage			3.23	8.08	1.05	9.57	0.57	2.71	6.92	64.02
40	No	2	3.03	9.71	1.22	10.79	0.43	2.98	7.33	60.76
		4	1.24	7.78	2.05	9.16	0.44	1.53	7.65	64.58
		6	2.39	9.83	-	10.36	0.57	2.81	6.54	56.22
		8	0.84	9.35	0.21	10.25	0.40	3.05	7.34	67.07
		10	1.70	10.70	0.19	9.39	0.40	2.98	7.15	66.79
	Yes	2	3.03	10.76	0.67	10.68	-	2.83	6.99	60.84
		4	1.45	8.30	1.03	9.67	0.23	1.32	7.00	67.71
		6	2.76	10.23	0.30	9.67	0.52	3.42	7.38	59.47
		8	0.87	8.99	0.29	11.43	0.33	2.75	7.16	67.20
		10	1.38	9.64	0.20	9.47	0.41	3.09	7.73	67.17
20	No	2	-	7.29	-	9.75	1.60	1.36	7.23	64.84
		4	2.51	9.33	0.38	10.21	0.55	3.15	6.89	59.00
		6	1.72	9.75	0.24	10.28	0.69	3.54	7.00	65.25
	Yes	2		7.29		9.40	1.60	2.50	7.23	64.84
		4	1.90	8.52	0.40	10.48	0.46	3.15	6.97	48.91
		6	1.72	8.22	0.49	10.64	0.86	6.46	7.12	66.16

<sup>1)</sup> trans-3-hexadecenoic acid

<sup>2)</sup> 7,10,13-hexadecatrienoic acid

Table 4-21-2. Fatty acid compositions of glycolipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage conditions			Relative compositions of fatty acids(%)							
Temp(°C)	Light	Time (weeks)	14:0	16:0	16:1 <sup>1)</sup>	16:3 <sup>2)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3
Before storage			3.23	8.08	1.05	9.57	0.57	2.71	6.92	64.02
5	No	4	1.24	8.31	-	13.07	0.03	2.41	7.03	66.15
		8	1.45	13.40	0.21	8.69	0.41	3.39	7.33	65.11
		12	1.19	13.07	0.14	9.15	0.37	3.19	7.09	65.97
		16	2.29	14.95	0.15	8.50	0.45	3.21	7.14	63.33
		20	1.06	11.29	0.20	9.92	0.37	2.62	6.64	64.91
	Yes	4	2.06	9.05	-	11.52	0.51	1.57	6.93	66.40
		8	1.66	12.32	0.21	9.62	0.29	2.83	6.81	67.19
		12	0.73	10.68	0.23	10.33	0.31	2.92	6.88	67.90
		16	0.76	10.69	0.21	9.95	0.36	3.02	7.22	67.82
		20	1.37	12.65	0.17	9.23	0.34	3.00	7.02	66.67

<sup>1)</sup> trans-3-hexadecenoic acid

<sup>2)</sup> 7,10,13-hexadecatrienoic acid

Table 4-22-1. Fatty acid compositions of phospholipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage conditions			Relative compositions of fatty acids(%)							
Temp (°C)	Light	Time (weeks)	14:0	16:0	16:1 <sup>1)</sup>	16:3 <sup>2)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3
Before storage			0.15	18.56	3.67	0.65	0.50	7.33	30.90	36.46
40	No	2	0.01	20.76	3.59	0.62	0.48	7.23	29.18	37.22
		4	-	20.85	3.71	1.03	0.59	5.79	28.66	39.99
		6	0.38	17.38	3.43	1.11	1.05	7.45	26.83	37.61
		8	0.12	17.11	2.87	0.71	1.15	7.00	30.42	39.71
		10	0.20	19.11	2.88	0.67	0.26	7.26	35.23	38.17
	Yes	2	0.04	20.27	3.56	0.54	0.45	7.41	30.82	38.27
		4	-	22.30	4.28	0.86	0.46	6.09	28.02	39.64
		6	0.36	17.52	3.80	0.86	0.74	7.46	28.15	36.70
		8	0.24	17.27	2.84	0.47	0.49	7.25	29.99	39.63
		10	0.27	21.01	3.46	0.62	0.59	7.44	29.03	35.78
20	No	2	-	21.89	4.57	1.00	-	3.26	28.75	39.44
		4	0.38	18.20	3.59	1.16	0.64	7.16	28.01	38.47
		6	0.30	20.01	4.39	0.73	0.64	7.45	28.28	34.65
	Yes	2	-	21.28	4.81	-	-	4.71	28.64	39.40
		4	0.32	18.40	3.58	0.99	0.96	7.35	27.87	36.94
		6	0.32	19.00	3.93	0.73	0.57	7.49	28.49	35.88

<sup>1)</sup> trans-3-hexadecenoic acid

<sup>2)</sup> 7,10,13-hexadecatrienoic acid

Table 4-22-2. Fatty acid compositions of phospholipid in freeze-dried and ground spinach during storage.

Storage conditions			Relative compositions of fatty acids(%)							
Temp (°C)	Light	Time (weeks)	14:0	16:0	16:1 <sup>1)</sup>	16:3 <sup>2)</sup>	18:0	18:1	18:2	18:3
Before storage			0.15	18.56	3.67	0.65	0.50	7.33	30.90	36.46
5	No	4	-	16.67	4.60	1.42	0.21	5.85	30.14	43.04
		8	-	21.63	3.18	0.41	0.96	7.70	30.87	34.77
		12	-	21.18	3.33	0.51	1.07	7.73	30.42	34.35
		16	-	20.49	3.45	0.47	1.04	7.86	31.00	34.25
		20	-	19.84	3.05	0.68		7.49	31.29	37.44
	Yes	4	0.54	19.92	4.61	0.89	0.26	5.89	29.97	40.79
		8	-	20.39	3.63	0.72	1.00	7.05	29.81	36.05
		12	-	19.94	3.42	0.50	0.80	7.57	30.70	35.94
		16	-	20.71	3.58	0.49	0.98	7.73	30.79	34.31
		20	-	21.43	3.48	0.44	1.04	7.85	30.66	34.19
-20	No	4	-	23.54	3.88	1.40	0.45	6.28	29.65	38.01
		8	0.39	21.73	2.83	1.06	0.98	7.92	32.05	29.13
		12	0.30	19.30	3.24	0.58	1.19	6.47	29.82	37.62
		16	0.18	19.06	1.88	1.83	0.63	6.67	29.54	33.32
		20	0.22	20.20	2.34	1.07	1.13	7.23	30.74	31.24

<sup>1)</sup> trans-3-hexadecenoic acid

<sup>2)</sup> 7,10,13-hexadecatrienoic acid

## 제5절 시금치 분말을 첨가한 밀가루 반죽을 튀길 때 기름의 산화 및 튀김 제품의 저장성

### 1. 시료의 준비, 튀김 및 저장 조건

밀가루(박력분)와 시금치 분말을 섞어 체에 친 후 증류수를 섞어 반죽기(Kichenaid, St. Joseph, Michigan, U.S.A.)로 반죽하였다. 이때 밀가루, 시금치 가루, 물의 분량은 Table 4-23와 같았다. 이 반죽을 제면기(Atlas & Pastabike, OMC Marcoto, Costruita, Italy)를 사용하여 0.1 cm 두께의 sheet를 만들고 2 cm × 2 cm 크기의 사각 모양으로 자른 후 튀김에 사용하였다.

튀김은 자동온도조절기가 부착된 튀김기(Dazey, Chicago, IL., U.S.A.)를 사용하여 대두유 3L에 시료 100 g씩 160 °C에서 1분간 튀겼으며 20시간 동안 20분 간격으로 튀김을 계속하였다. 튀김과정 중 튀긴 시료와 튀김기름은 4시간에 한번씩 알루미늄 호일로 감싼 유리병(1L)에 각각 100 g, 125 mL씩 담고 질소 충전 후 마개를 하여 -24°C에 보관하면서 2-3회 분석하였다. 튀김과정 중 줄어드는 튀김유는 다른 튀김기에서 동일한 조건으로 가열된 기름으로 보충하였다.

튀김제품의 저장성 실험을 위하여 튀김유의 온도가 160°C에 도달한 후 2시간 이내에 튀겨진 시료만을 사용하였다. 즉 160 °C에서 1분간씩 튀겨낸 시료를 유리병(460 mL)에 60.0 ± 0.5 g 씩 넣고 알루미늄 호일로 감싼 후 뚜껑을 막아주었다. 튀김제품이 들어있는 유리병을 60°C incubator(국제, 서울)에서 12일간 저장하면서 2일 간격으로 꺼내어 산화안정성을 측정하였다.

### 2. 튀김 중 튀김유의 화학적 변화

시금치 분말을 0, 5, 15, 25% 첨가한 시료를 160°C에서 20시간동안 20분



Table 4-23. Composition of dough for snack food.

Sample	Ingredient(g)		
	Water	Wheat flour	Spinach powder
control	35	100	0
5% addition sample	35	95	5
15% addition sample	35	85	15
25% addition sample	35	75	25

간격으로 1분간씩 튀겨낼 때 가열시간에 따른 튀김유의 과산화물가, 산가, 공액 이중 산가, 아니시딘가, 극성화합물의 함량, 지방산 조성의 변화를 측정하고 평가하였다.

#### 가. 과산화물가

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 시료를 160℃ 대두유에서 1분간 튀겨낼 때 튀김유의 가열 시간에 따른 과산화물 생성은 Fig. 4-5와 같다. 튀김유에서 과산화물의 생성은 밀가루 반죽에 첨가된 시금치 양에 관계없이 모든 경우에서 증가하다가 가열 8~12시간 이후에는 감소하였다. 이것은 가열 초기에는 과산화물의 생성이, 후기에는 분해가 빠른 속도로 진행되고 있음을 나타낸다.

시금치 분말을 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료를 튀겨낸 기름에서의 과산화물 생성은 차이를 나타내었다. 과산화물 생성이 왕성한 가열 초기에는 시금치를 첨가한 시료를 튀긴 기름에서의 과산화물 생성이 시금치 분말을 첨가하지 않은 시료를 튀긴 기름에서보다 낮았다. 이것은 시료에 첨가된 시금치 분말이 튀김유에서 과산화물 생성을 억제하고 있음을 나타낸다.

#### 나. 산가

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 시료를 160℃ 대두유에서 1분간 튀겨낼 때 튀김유의 가열 시간에 따른 유리지방산 생성은 Fig. 4-6 과 같이 튀김유에서의 유리지방산의 생성은 모든 경우에 있어서 가열시간의 증가에 따라 계속 증가하였다. 이것은 가열이 계속됨에 따라 튀김유의 산화가 증가하고 있음을 나타낸다.

또한 시금치 분말을 첨가한 시료를 튀겨낸 기름에 비하여 시금치 분말을 첨가하지 않은 시료를 튀겨낸 기름에서 유리지방산의 생성이 적었으며 시금

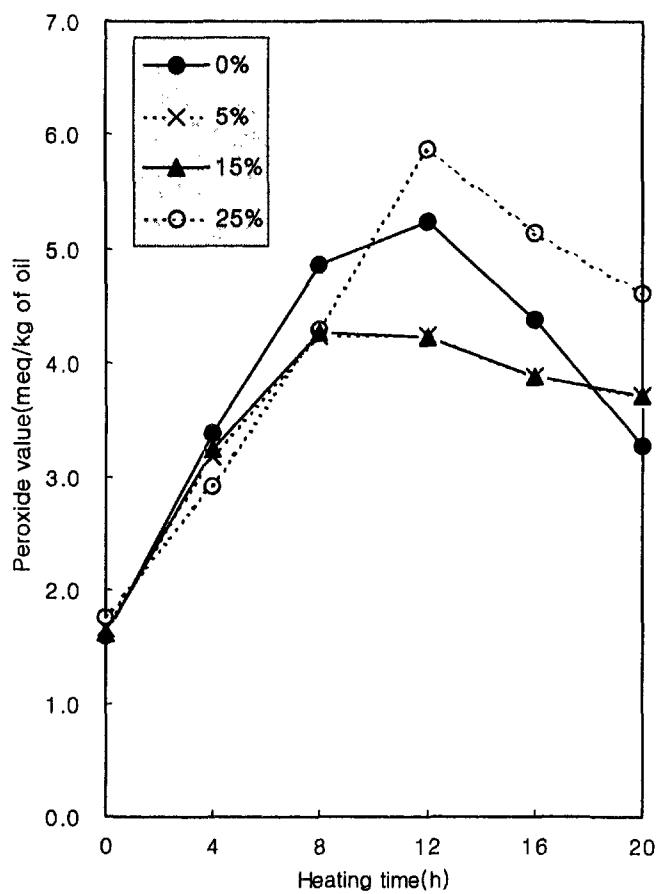


Fig. 4-5. Effects of addition of spinach powder to flour dough on peroxide value of soybean oil during frying at 160°C (A sample at zero heating time means one fried at 1 min after reaching 160°C)

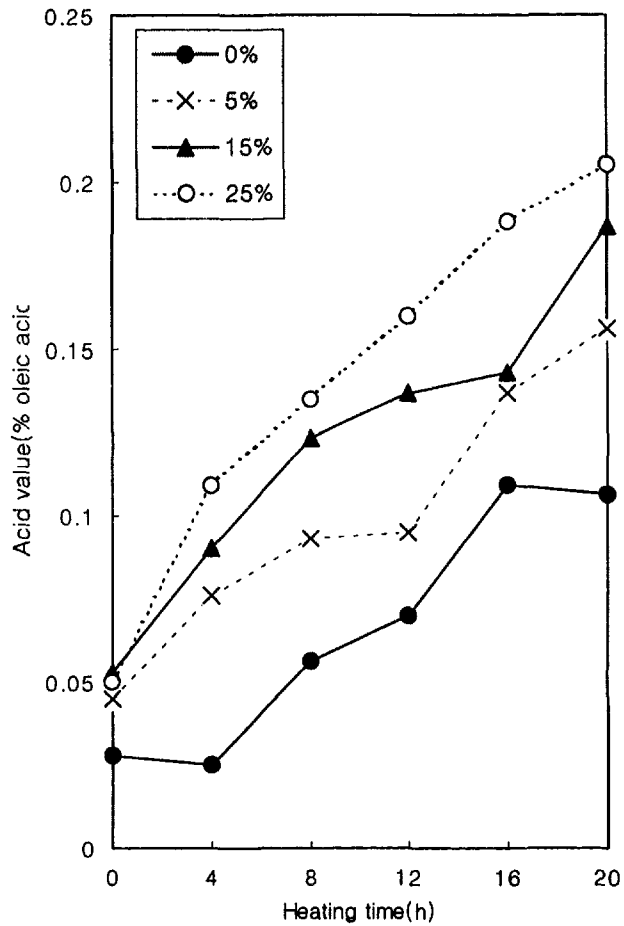


Fig. 4-6. Effects of addition of spinach powder to flour dough on free fatty acid value of soybean oil during frying at 160°C (A sample at zero heating time means one fried at 1 min after reaching 160°C).

치 분말 첨가량이 5, 15, 25% 순서로 증가함에 따라 튀김유에 유리지방산이 생성이 유의적( $p < 0.05$ )으로 많아 밀가루 반죽에 첨가된 시금치 분말이 튀김유의 가수분해를 촉진시키고 있음을 암시한다.

#### 다. 공액 이중 산가

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 시료를 160°C 대두유에서 1분간 튀겨낼 때 튀김유의 가열 시간에 따른 공액 이중 산가의 변화는 Table 4-24와 같다. 튀김유의 공액 이중 산가는 밀가루 반죽에 첨가된 시금치 양에 관계없이 가열시간이 증가함에 따라 증가하였다. 시금치 분말을 첨가한 시료를 튀긴 기름이 시금치 분말을 첨가하지 않은 시료를 튀긴 기름에 비해 높은 공액 이중 산가를 나타냄을 보여주고 있다. 이것은 시금치 분말 첨가가 튀김유의 산화를 촉진하고 있음을 나타낸다. 시금치 분말의 첨가량이 많을 수록 튀김유의 공액 이중 산가는 차이는 높은 경향이었으나 5, 15%는 일정하지 않았다.

#### 라. 아니시딘가

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 시료를 160°C 대두유에서 1분간 튀겨낼 때 튀김유의 가열 시간에 따른 아니시딘가 변화는 Fig. 4-7과 같다. 튀김유에서 아니시딘가는 밀가루 반죽에 첨가된 시금치 양에 관계없이 모든 경우에서 증가하였다. 이것은 튀김과정중 산화가 계속되어 생성되는 과산화물의 분해물 중 각종 알데히드류들이 증가하고 있음을 나타낸다.

시금치 분말을 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료를 튀겨낸 기름에서의 아니시딘가는 유의적 차이를 보이지 않았으나( $p < 0.05$ ) 시금치 분말이 15%로 첨가된 시료를 튀긴 튀김유가 가장 낮은 아니시딘가를 보였으며 control, 5% 첨가군, 25% 첨가군이 그 뒤를 따랐다. 이것은 시금치 분말의 첨가가 튀김유

Table 4-24. Duncan's multiple range test for the effects of addition of spinach powder to flour dough on conjugated dienoic acid formation of soybean oil during frying at 160°C.

Heating time (h)	Conjugated dienoic acid(%) <sup>1)</sup>			
	Addition level of spinach powder to the flour dough(%)			
	0	5	15	25
0 <sup>2)</sup>	4.37±0.32 <sup>b</sup>	5.61±0.22 <sup>a</sup>	5.54±0.19 <sup>a</sup>	5.47±0.28 <sup>a</sup>
4	5.87±0.20 <sup>d</sup>	6.32±0.11 <sup>c</sup>	7.21±0.06 <sup>b</sup>	8.48±0.56 <sup>a</sup>
8	7.06±0.09 <sup>c</sup>	7.89±0.09 <sup>b</sup>	7.85±0.02 <sup>b</sup>	10.36±1.02 <sup>a</sup>
12	8.37±0.18 <sup>d</sup>	10.31±0.18 <sup>b</sup>	8.92±0.04 <sup>c</sup>	11.31±0.44 <sup>a</sup>
16	9.08±0.41 <sup>d</sup>	11.82±0.11 <sup>b</sup>	11.12±0.09 <sup>c</sup>	13.07±0.16 <sup>a</sup>
20	9.74±0.11 <sup>d</sup>	12.34±0.19 <sup>c</sup>	13.32±0.09 <sup>b</sup>	14.29±0.17 <sup>a</sup>
Means	7.41 <sup>c</sup>	9.20 <sup>ab</sup>	8.99 <sup>b</sup>	10.50 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant differences among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1 min after temperature of the frying oil reached at 160°C

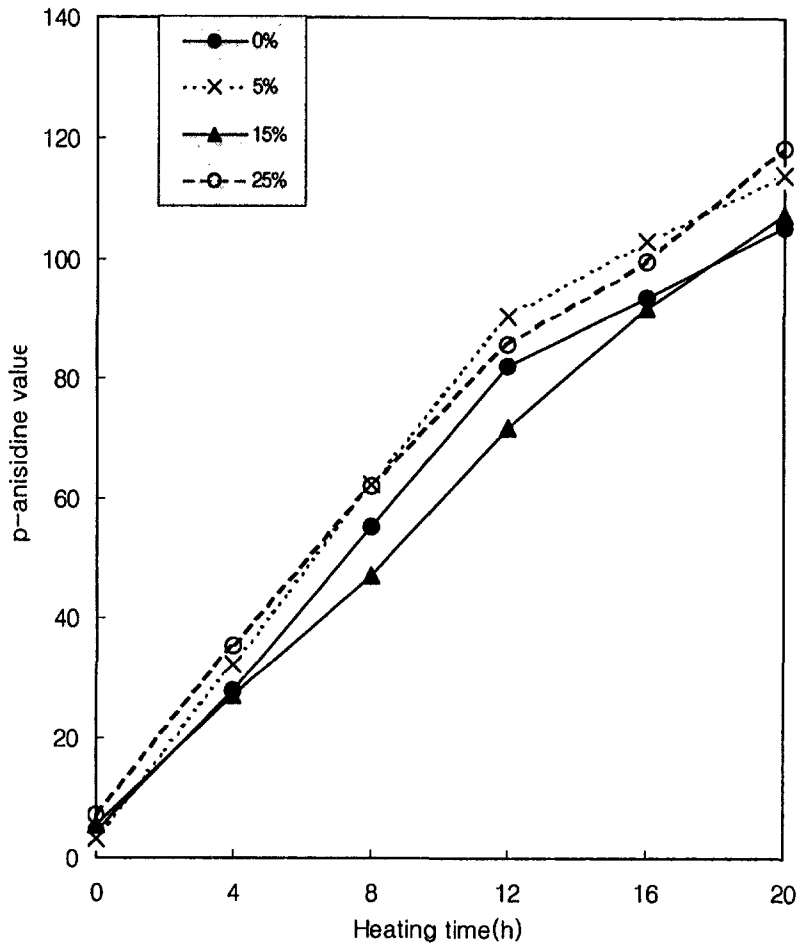


Fig. 4-7. Effects of addition of spinach powder to flour dough on  $p$ -anisidine value of soybean oil during frying at  $160^{\circ}\text{C}$  (A sample at zero heating time means one fried at 1 min after reaching  $160^{\circ}\text{C}$ ).

에서 알데히드류 생성에 어느 정도 영향을 주고 있음을 나타내는 것으로 사료된다.

#### 마. 극성화합물

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 시료를 160℃ 대두유에서 1분간 튀겨낼 때 튀김유의 가열 시간에 따른 극성화합물의 생성은 Table 4-25과 같다. 튀김유에서 극성화합물의 생성은 모든 경우에서 가열시간 증가에 따라 증가하였다.

또한 시금치 분말을 첨가하지 않은 시료를 튀긴 기름과 첨가된 시료를 튀긴 기름에서의 극성화합물 함량은 20시간의 가열을 통해 유의적 차이를 나타내지 않았다. 그러나 가열 초기에는 시금치 분말을 첨가한 시료를 튀긴 기름에서 극성화합물의 생성이 적었으며 8-12시간 이후부터 control 보다 높았다. 또한 시금치 분말 15% 첨가한 시료를 튀겨낸 기름이 가장 적은 양의 극성화합물을 생성하였다. 따라서 시금치 분말의 첨가가 튀김유의 초기 가열 산화를 억제시킨다는 것을 알 수 있다.

#### 바. 지방산 조성

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 시료를 160℃ 대두유에서 1분간 튀겨낼 때 튀김유의 가열 시간에 따른 튀김유의 지방산 조성은 Table 4-26과 같다. 튀김유인 대두유에는 팔미트산, 스테아린산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산이 각각 11.0, 5.39, 24.87, 52.79, 5.87%로 함유되어 있었으나 튀김이 반복되는 동안 그 조성이 변화하였다. 특히 시금치 분말이 첨가된 시료를 튀긴 기름에서는 리놀레산과 리놀렌산이 점점 감소하였으며, 팔미트산은 점점 증가하였다. 그러나 시금치 분말을 첨가한 시료를 튀긴 기름에서는 그 변화 폭이 적었다. 나머지 지방산들의 조성은 크게 변하지 않았다.



Table 4-25. Duncan's multiple range test for the effects of addition of spinach powder to flour dough on polar compounds formation of soybean oil during frying at 160°C.

Heating time (h)	Polar compounds(%) <sup>1)</sup>			
	Addition level of spinach powder to the flour dough(%)			
	0	5	15	25
0 <sup>2)</sup>	6.86±0.16 <sup>a</sup>	3.38±0.01 <sup>d</sup>	4.55±0.24 <sup>c</sup>	5.56±0.52 <sup>b</sup>
4	7.46±0.11 <sup>a</sup>	5.35±0.47 <sup>c</sup>	5.87±0.08 <sup>bc</sup>	6.74±0.64 <sup>ab</sup>
8	8.77±0.57 <sup>a</sup>	8.60±0.34 <sup>a</sup>	7.86±0.05 <sup>a</sup>	8.70±0.57 <sup>a</sup>
12	9.73±0.93 <sup>a</sup>	9.51±0.71 <sup>a</sup>	8.74±0.02 <sup>a</sup>	10.86±1.31 <sup>a</sup>
16	10.91±0.44 <sup>b</sup>	13.02±0.46 <sup>a</sup>	11.58±0.58 <sup>b</sup>	13.99±0.03 <sup>a</sup>
20	16.15±0.64 <sup>a</sup>	14.78±2.09 <sup>a</sup>	12.87±0.67 <sup>a</sup>	15.12±0.98 <sup>a</sup>
Means	9.98 <sup>A</sup>	9.10 <sup>A</sup>	8.58 <sup>A</sup>	10.16 <sup>A</sup>

1) Different superscript means significant differences among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

2) A sample at zero heating time means one fried at 1 min after temperature of the frying oil reached at 160°C

Table 4-26. Effects of addition of spinach powder to the flour dough on the fatty acid compositions of soybean oil during frying at 160°C.

Spinach content (%)	Heating time (h)	Relative Content (%)					U/S <sup>2)</sup>
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
0	0 <sup>2)</sup>	11.10±0.19	5.39±0.03	24.87±0.24	52.79±0.12	5.87±0.10	5.068
	4	11.24±0.09	4.72±0.80	24.92±0.19	53.44±0.64	5.69±0.14	5.268
	8	11.52±0.10	5.22±0.23	24.91±0.09	53.19±0.62	5.17±0.40	4.975
	12	11.50±0.16	5.38±0.02	24.74±0.08	52.73±0.16	5.71±0.22	4.926
	16	11.70±0.05	5.16±0.39	25.22±0.18	53.30±0.73	4.62±0.20	4.931
	20	11.84±0.21	5.41±0.06	25.32±0.27	52.69±0.19	4.74±0.52	4.798
	5	0 <sup>2)</sup>	11.42±0.54	5.36±0.24	24.69±0.52	53.01±0.78	5.52±0.07
4		11.40±0.08	5.42±0.04	24.70±0.05	52.56±0.1	5.92±0.17	4.943
8		11.51±0.04	5.67±0.10	24.91±0.41	52.16±0.21	5.52±0.41	4.809
12		11.50±0.16	5.59±0.07	24.96±0.13	52.35±0.40	5.62±0.42	4.854
16		11.61±0.20	5.81±0.21	25.29±0.27	51.71±0.36	5.57±0.25	4.739
20		11.92±0.15	5.81±0.21	25.72±0.17	51.53±0.38	5.02±0.50	4.640
15		0 <sup>2)</sup>	11.15±0.08	5.29±0.06	24.27±0.20	53.05±0.40	6.24±0.11
	4	11.33±0.10	5.32±0.11	24.87±0.05	53.03±0.31	5.46±0.19	5.008
	8	11.31±0.06	5.55±0.09	24.87±0.24	52.46±0.24	5.77±0.41	4.931
	12	11.51±0.15	5.39±0.09	24.73±0.23	52.60±0.28	5.61±0.36	4.909
	16	11.42±0.16	5.51±0.08	24.82±0.14	52.44±0.37	5.81±0.22	4.906
	20	11.69±0.28	5.50±0.18	25.12±0.19	52.14±0.23	5.55±0.32	4.817
	25	0 <sup>2)</sup>	11.63±0.50	5.28±0.14	24.60±0.08	52.96±0.18	5.54±0.19
4		11.46±0.30	5.04±0.42	24.56±0.29	53.82±1.07	5.13±0.60	5.068
8		11.34±0.42	5.32±0.20	24.75±0.15	53.39±0.34	5.20±0.33	5.002
12		11.20±0.11	5.43±0.07	24.78±0.08	52.66±0.26	5.88±0.22	5.101
16		11.42±0.16	5.43±0.20	24.95±0.12	52.66±0.47	5.54±0.20	4.936
20		11.60±0.19	5.56±0.05	25.08±0.13	52.17±0.15	5.61±0.21	4.830

1) U/S : Ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids

2) A sample at zero heating time means one fried at 1 min after temperature of the frying oil reached at 160°C

유지 산화의 한 지표인 불포화지방산과 포화지방산의 비율(U/S ratio)은 모든 경우에서 가열시간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 시금치 분말을 첨가한 시료를 튀겨낸 기름과 첨가하지 않은 시료를 튀긴 기름사이의 U/S ratio 변화 형태에는 큰 차이가 발견되지 않았다.

### 3. 튀김유의 가열 시간에 따른 튀김제품의 유지산화

시료를 160℃ 튀김유에서 1 분씩 20분 간격으로 20시간 동안 튀겨낸 튀김 제품의 유지의 산화는 공액 이중 산가, 아니시딘가, 극성화합물의 함량, 지방산 조성으로 평가하였다.

#### 가. 공액 이중 산가

시금치 분말이 0, 5, 15, 25% 첨가된 튀김 제품의 튀김유가 가열시간에 따른 공액 이중 산가는 Fig. 4-8 과 같이 첨가된 시금치 양에 관계없이 모든 경우에서 증가하는 경향을 보여주었다. 또한 시금치 분말을 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료를 튀긴 제품에서 추출된 유지의 공액 이중 산가는 유의적인( $p < 0.05$ ) 차이를 나타내지 않았으나 시금치 분말이 15% 첨가된 튀김제품의 유지에서 특히 가열 초기 공액 이중 산가가 낮음이 관찰되었다.

#### 나. 아니시딘가

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 튀김 제품에서 추출한 유지의 아니시딘가는 Table 4-27과 같다. 튀김 제품 유지의 아니시딘가는 밀가루 반죽에 첨가된 시금치의 양에 관계없이 모든 경우에서 증가하였다. 또한 시금치 분말을 첨가한 시료와 첨가하지 않은 시료를 튀김제품에서 추출한 유지의 아니시딘가는 20시간의 튀김유 가열시간 동안 유의적인 차이를 나타내지는 않았으나 가열 개시에는 시금치 분말의 첨가가 아니시딘가의 감소를 초래하

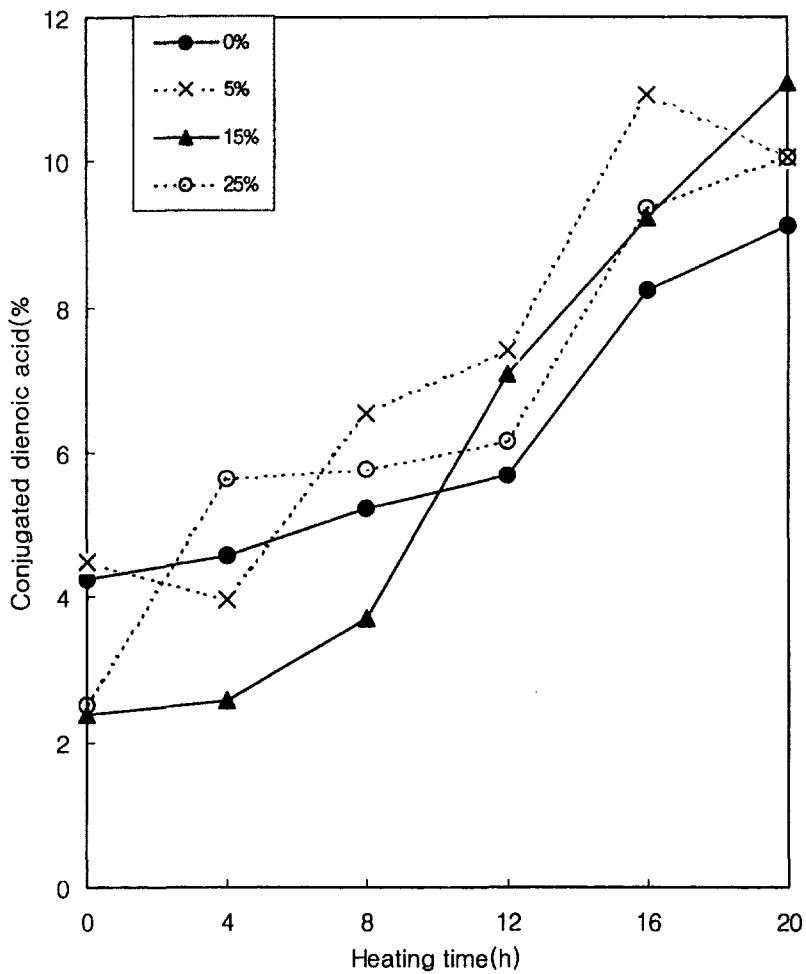


Fig. 4-8. Effects of addition of spinach powder to flour dough on conjugated dienoic acid formation of the fried products in soybean oil at 160°C (A sample at zero heating time means one fried at 1 min after reaching 160°C).

Table 4-27. Duncan's multiple range test for the effects of addition of spinach powder to flour dough on  $\rho$ -anisidine value of the fried products in soybean oil at 160°C.

Heating time (h)	$\rho$ -Anisidine value(%) <sup>1)</sup>			
	Addition level of spinach powder to the flour dough(%)			
	0	5	15	25
0 <sup>2)</sup>	24.49±0.23 <sup>a</sup>	9.29±0.85 <sup>bc</sup>	9.46±1.32 <sup>b</sup>	6.97±0.67 <sup>c</sup>
4	23.25±1.52 <sup>b</sup>	28.09±0.04 <sup>b</sup>	27.39±1.00 <sup>b</sup>	40.65±1.21 <sup>a</sup>
8	40.15±1.06 <sup>c</sup>	52.82±0.05 <sup>a</sup>	31.24±0.16 <sup>d</sup>	46.09±1.59 <sup>b</sup>
12	58.33±0.79 <sup>c</sup>	69.82±0.12 <sup>a</sup>	63.53±0.44 <sup>b</sup>	65.97±1.96 <sup>b</sup>
16	68.52±0.48 <sup>c</sup>	94.77±0.00 <sup>a</sup>	81.80±0.76 <sup>b</sup>	96.02±2.24 <sup>a</sup>
20	74.75±0.22 <sup>d</sup>	86.88±0.96 <sup>c</sup>	104.38±0.78 <sup>b</sup>	108.51±0.11 <sup>a</sup>
Means	48.25 <sup>A</sup>	56.95 <sup>A</sup>	52.97 <sup>A</sup>	60.70 <sup>A</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant differences among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1 min after temperature of the frying oil reached at 160°C

였으며 튀김유의 가열 시간이 증가함에 따라 오히려 높은 아니시딘가를 보여 주었다. 시금치 분말이 15% 첨가된 경우 control과 아니시딘가의 차이가 가장 적었다.

#### 다. 극성화합물

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가한 제품에서의 튀김유 가열시간에 따른 극성화합물 생성은 Table 4-28 과 같이 가열시간 증가에 따라 증가하는 경향을 보여 주었다. 그러나 시금치 분말이 첨가된 제품간의 차이는 유의적이지 않았으며 이들의 극성화합물 생성은 시금치 분말이 첨가되지 않은 제품에 비해 유의적으로 높은 경향을 보여 주었다.

#### 라. 지방산 조성

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 시료를 튀긴 제품에서 추출한 유지의 지방산 조성은 Table 4-29와 같다. 튀김유의 가열시간이 증가할수록 시금치 분말이 첨가되지 않은 튀김제품에서 추출한 유지에서는 팔미트산, 스테아린산, 올레산은 증가하는 경향을, 리놀렌산은 감소하는 경향을 보여주었다. 다른 제품에서의 각 지방산 함량은 튀김유의 가열 시간에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 한편 불포화 지방산과 포화지방산함량의 비율은 모든 튀김제품에서 가열시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈으나 시금치 분말을 첨가한 튀김제품과 첨가하지 않은 제품 사이에 큰 차이는 없었다.

#### 4. 저장 중 튀김시료의 유지산화안정성

시금치 분말을 0, 5, 15, 25% 첨가한 시료를 160℃에서 1분간 튀긴 제품을 60℃ 암소에서 12일간 저장하였을 때 제품에서 추출한 유지의 공액 이중산가, 아니시딘가, 지방산 조성은 다음과 같았다.

Table 4-28. Duncan's multiple range test for the effects of addition of spinach powder flour dough on polar compounds formation of the fried products in soybean oil at 160°C.

Heating time (h)	Polar compounds(%) <sup>1)</sup>			
	Addition level of spinach powder to the flour dough(%)			
	0	5	15	25
0 <sup>2)</sup>	12.08±4.61 <sup>b</sup>	12.50±1.25 <sup>b</sup>	22.41±0.56 <sup>a</sup>	15.19±0.45 <sup>b</sup>
4	10.93±0.52 <sup>a</sup>	12.73±3.07 <sup>a</sup>	17.26±3.45 <sup>a</sup>	13.71±0.09 <sup>a</sup>
8	14.34±1.83 <sup>c</sup>	23.65±0.51 <sup>a</sup>	17.89±0.80 <sup>b</sup>	20.89±0.19 <sup>a</sup>
12	16.78±4.07 <sup>a</sup>	18.49±1.06 <sup>a</sup>	19.94±1.32 <sup>a</sup>	23.24±2.03 <sup>a</sup>
16	17.61±1.87 <sup>a</sup>	20.12±0.82 <sup>a</sup>	20.28±0.75 <sup>a</sup>	18.99±0.35 <sup>a</sup>
20	20.85±6.29 <sup>a</sup>	20.95±0.35 <sup>a</sup>	17.28±0.13 <sup>a</sup>	25.03±0.37 <sup>a</sup>
Means	15.43 <sup>b</sup>	18.07 <sup>ab</sup>	19.18 <sup>a</sup>	19.51 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant differences amongs samples within the same row at  $\alpha=0.05$

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1 min after temperature of the frying oil reached at 160°C

Table 4-29. The effects of addition of spinach powder to flour dough on fatty acid compositions of the fried products in soybean oil at 160°C.

Spinach content (%)	Heating time (h)	Relative Content (%)					U/S <sup>1)</sup>
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
0	0 <sup>2)</sup>	11.23±0.08	5.28±0.12	24.32±0.08	52.96±0.26	6.21±0.26	5.055
	4	11.34±0.11	5.27±0.10	24.40±0.07	53.07±0.26	5.92±0.34	5.016
	8	11.37±0.09	5.42±0.07	24.59±0.05	52.79±0.32	5.84±0.23	4.957
	12	11.45±0.04	5.40±0.11	24.78±0.09	52.40±0.20	5.98±0.15	4.937
	16	11.73±0.06	5.33±0.17	24.79±0.12	52.72±0.42	5.43±0.45	4.861
	20	11.63±0.07	5.43±0.19	24.90±0.22	52.57±0.35	5.38±0.37	4.855
	5	0 <sup>2)</sup>	11.24±0.15	5.13±0.08	24.26±0.15	53.60±0.39	5.78±0.32
4		11.56±0.12	5.32±0.25	25.22±0.07	53.26±0.59	4.66±0.38	4.929
8		11.60±0.02	5.32±0.19	25.03±0.08	5.10±0.31	5.10±0.31	4.912
12		11.73±0.14	5.14±0.32	25.23±0.25	53.30±0.44	4.60±0.41	4.932
16		11.90±0.14	5.30±0.10	24.86±0.05	52.57±0.33	5.36±0.33	4.812
20		12.02±0.34	5.33±0.10	25.17±0.07	52.71±0.36	4.77±0.21	4.765
15		0 <sup>2)</sup>	11.27±0.34	5.13±0.14	24.73±0.13	53.24±0.26	5.58±0.13
	4	11.39±0.08	5.07±0.15	24.50±0.12	53.18±0.35	5.85±0.39	5.073
	8	11.62±0.02	5.41±0.09	24.88±0.18	52.49±0.24	5.60±0.18	4.874
	12	11.65±0.15	5.17±0.19	24.89±0.11	52.79±0.40	5.50±0.30	4.944
	16	11.68±0.21	5.29±0.22	24.78±0.08	52.40±0.52	5.83±0.51	4.893
	20	11.76±0.10	5.28±0.21	24.94±0.15	52.42±0.43	5.60±0.24	4.867
	25	0 <sup>2)</sup>	11.34±0.08	5.45±0.22	24.68±0.21	52.97±0.70	5.56±0.40
4		11.29±0.09	5.52±0.15	24.47±0.28	52.53±0.47	6.12±0.35	4.944
8		11.33±0.18	5.43±0.16	24.60±0.16	52.38±0.36	6.27±0.33	4.973
12		11.66±0.12	5.42±0.15	24.93±0.09	52.32±0.38	5.65±0.22	4.853
16		11.63±0.13	5.48±0.10	25.36±0.27	52.30±0.23	5.23±0.22	4.844
20		11.79±0.07	5.51±0.06	25.53±0.08	52.05±0.11	5.12±0.09	4.780

<sup>1)</sup> U/S : Ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1 min after temperature of the frying oil reached at 160°C



#### 가. 공액이중산가

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 튀김제품을 60°C 어두운 곳에서 12일간 저장하였을 때 튀김제품 유지의 공액 이중 산가는 Fig. 4-9와 같다. 시금치 분말을 첨가하지 않은 제품과 5% 첨가한 제품에서 추출된 유지의 공액 이중 산가는 저장기간에 따라 증가하였으며 저장 초기에 비해 저장 후기로 갈수록 증가폭이 컸다. 그러나 시금치 분말을 15 또는 25% 첨가한 제품의 유지에서는 저장기간에 따른 변화를 찾아보기 어려웠다. 이것은 시금치 분말의 첨가가 튀김제품의 유지산화 유도기간을 증가시켜 저장성을 향상시킬 수 있음을 의미한다. 시금치 분말의 자동 산화 억제 효과는 시금치에 존재하는 클로로필과 카로틴의 산화 방지 효과와 무관하지 않은 것으로 생각된다.

#### 나. 아니시딘가

시금치 분말이 0, 5, 15 또는 25% 첨가된 튀김제품을 60°C 암소에서 12일간 저장하였을 때 제품 유지의 아니시딘가는 Table 4-30과 같다. 튀김제품 유지의 아니시딘가는 공액 이중 산가와 마찬가지로 저장기간이 증가함에 따라 시금치 분말을 첨가하지 않은 튀김제품에서 증가하였으며 특히 저장 8일 이후부터 급격히 증가하였다. 그러나 시금치 분말을 첨가한 튀김제품에서는 저장기간이 증가함에 따라 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이것은 제품에 생산되는 알데하이드 양에 비해 headspace로 휘발되는 양이 많은 것에서 기인한다.

한편 시금치 분말을 첨가한 튀김제품은 control에 비해 유의적으로 ( $p < 0.05$ ) 낮은 아니시딘값을 보였으며 첨가량이 5, 15, 25%로 증가할수록 유의적이지는 않지만 그 값은 낮아졌다. 이것은 시금치 분말의 첨가가 튀김제품에서 알데하이드 화합물 생성을 감소시키며 따라서 유지의 산화를 억제시킨다는 것을 의미한다.

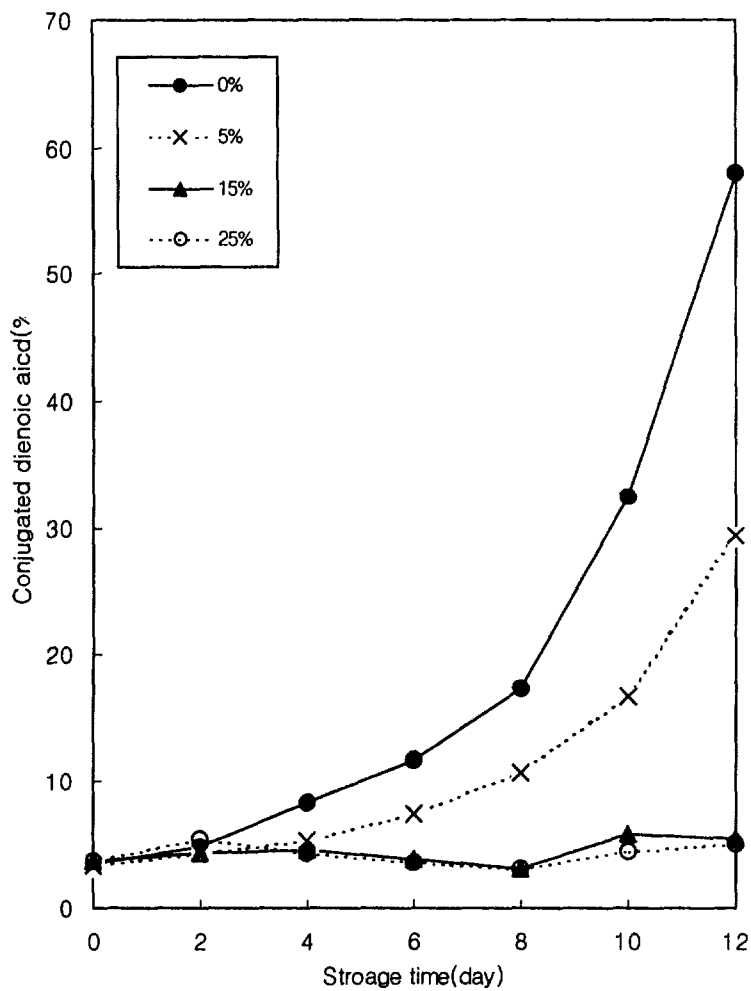


Fig. 4-9. Effects of addition of spinach powder to flour dough on conjugated dienoic acid formation of the fried products during storage at 60°C.

Table 4-30. Duncan's multiple range test for the effects of addition of spinach powder to the snack food on the  $\rho$ -anisidine value of the fried product during storage at 60°C.

Storage time (days)	$\rho$ -Anisidine value(%) <sup>1)</sup>			
	Addition level of spinach powder to the flour dough(%)			
	0	5	15	25
0	32.27±1.24 <sup>a</sup>	28.95±.10 <sup>a</sup>	33.44±5.40 <sup>a</sup>	22.45±3.46 <sup>a</sup>
2	29.82±2.40 <sup>a</sup>	15.50±1.34 <sup>b</sup>	15.46±3.50 <sup>b</sup>	12.21±0.22 <sup>b</sup>
4	25.76±0.18 <sup>a</sup>	12.82±3.31 <sup>b</sup>	9.80±1.04 <sup>bc</sup>	7.56±0.80 <sup>c</sup>
6	26.45±1.03 <sup>a</sup>	13.78±1.98 <sup>b</sup>	9.66±0.78 <sup>c</sup>	8.91±0.84 <sup>c</sup>
8	32.13±0.65 <sup>a</sup>	14.50±0.96 <sup>b</sup>	6.76±0.68 <sup>c</sup>	6.80±0.12 <sup>c</sup>
10	50.76±12.14 <sup>a</sup>	18.74±0.10 <sup>b</sup>	7.26±0.60 <sup>b</sup>	7.24±0.24 <sup>b</sup>
12	151.68±8.82 <sup>a</sup>	36.51±0.80 <sup>b</sup>	8.03±0.14 <sup>c</sup>	9.15±0.38 <sup>c</sup>
Total	49.84 <sup>A</sup>	20.11 <sup>B</sup>	12.92 <sup>B</sup>	10.62 <sup>B</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant differences among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

#### 다. 지방산 조성

시금치 분말은 0, 5, 15 또는 25% 첨가한 튀김제품을 60℃에서 12일간 저장하였을 때 튀김제품 유지의 지방산조성 변화는 Table 4-31과 같다. 저장기간이 증가함에 따라 control에서 리놀레산, 리놀렌산등의 함량이 감소하였고 올레산 스테아린산, 팔미틴산 등이 증가하는 경향을 보였으나 다른 제품에서는 지방산 조성 변화가 크지 않았다. 60℃에서 저장중인 튀김제품 유지의 불포화지방산과 포화지방산함량의 비율은 시금치 분말을 첨가하지 않은 control에서 감소하였고, 저장후기에 특히 그 변화가 급격하였다. 그러나 시금치 분말을 첨가한 제품에서는 저장기간에 따른 변화가 크지 않았을 뿐만 아니라 오히려 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 4-31. Effects of addition of spinach powder to the snack food on the fatty acid composition of the fried products during storage at 60 °C.

Spinach contents (%)	Storage time (days)	Relative Content (%)					U/S <sup>1</sup>
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
0	0	11.32±0.22	5.05±0.33	23.79±0.48	53.01±0.77	6.67±0.19	5.104
	2	11.38±0.46	4.95±0.25	24.25±0.47	52.46±0.42	6.55±0.08	5.107
	4	11.66±0.10	5.11±1.23	24.33±0.47	54.19±1.63	4.67±0.60	4.981
	6	11.60±0.23	5.45±0.09	24.80±0.12	52.25±0.18	5.89±0.27	4.863
	8	11.81±0.21	5.25±0.13	24.64±0.23	52.58±0.44	5.72±0.13	4.863
	10	12.22±0.68	5.54±0.13	25.69±0.24	51.42±0.74	5.14±0.40	4.638
	12	14.82±0.10	6.78±0.20	28.78±1.12	44.90±0.41	4.21±0.13	3.605
5	0	11.46±0.24	5.46±0.10	24.81±0.05	52.76±0.53	5.52±0.35	4.910
	2	11.68±0.27	5.36±0.20	24.98±0.17	52.71±0.32	5.27±0.48	4.869
	4	11.48±0.07	5.21±0.20	24.60±0.12	53.06±0.29	5.66±0.14	4.992
	6	11.61±0.13	5.03±0.21	24.60±0.21	53.34±0.26	5.47±0.15	5.014
	8	11.41±0.20	5.02±0.14	24.97±0.05	53.79±0.14	4.81±0.11	5.086
	10	11.47±0.25	4.94±0.12	24.90±0.31	53.54±0.21	5.16±0.45	5.097
	12	11.97±0.16	5.24±0.03	25.27±0.03	52.21±0.11	5.31±0.03	4.810
15	0	11.54±0.17	5.12±0.08	24.34±0.05	52.99±0.18	6.01±0.25	5.002
	2	11.45±0.09	5.14±0.14	24.72±0.35	52.85±0.21	5.85±0.21	5.031
	4	11.26±0.06	4.96±0.11	24.18±0.04	53.70±0.32	5.90±0.25	5.166
	6	11.43±0.18	4.81±0.08	24.31±0.40	53.98±0.14	5.48±0.46	5.160
	8	11.39±0.09	4.71±0.24	24.08±0.24	52.29±0.68	5.54±0.59	5.215
	10	11.26±0.10	4.82±0.15	24.09±0.06	53.92±0.48	5.90±0.35	5.217
	12	11.48±0.31	4.76±0.31	24.13±0.10	53.87±0.57	5.77±0.66	5.161
25	0	11.49±0.05	4.96±0.09	24.15±0.08	53.50±0.38	5.90±0.43	5.080
	2	11.45±0.13	5.10±0.10	24.26±0.10	53.04±0.10	6.16±0.04	5.044
	4	11.53±0.10	4.89±0.05	24.15±0.17	53.65±0.28	5.79±0.31	5.091
	6	11.37±0.10	4.83±0.28	24.11±0.19	53.67±0.73	6.02±0.20	5.175
	8	11.43±0.12	4.65±0.12	23.73±0.10	54.20±0.15	5.99±0.13	5.219
	10	11.55±0.21	4.68±0.33	23.73±0.46	53.84±0.50	6.19±0.20	5.163
	12	11.65±0.20	4.87±0.25	24.31±0.25	53.69±0.60	5.57±0.30	5.061

<sup>1)</sup> U/S : Ratio of unsaturated fatty acids to saturated fatty acids

## 제6절 당근 분말을 첨가한 밀가루 반죽을 튀길 때 기름의 산화 및 튀김 제품의 저장성

### 1. 시료의 준비, 튀김 및 저장 조건

밀가루(박력분)와 당근 분말을 섞어 체에 친 후 증류수를 섞어 반죽기(Kichenaid, St. Joseph, Michigan, U.S.A.)로 반죽하였다. 이때 밀가루, 시금치 가루, 물의 분량은 Table 4-32과 같았다. 이후의 모든 과정은 시금치 분말을 이용한 시료와 동일하였다.

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 20시간동안 20분 간격으로 1분간 튀겨낼 때 가열시간에 따른 튀김유의 과산화물가, 산가, 공액 이중 산가, 아니시딘가, 극성화합물 함량, 지방산 조성은 다음과 같다.

### 2. 튀김 중 튀김유의 산화

#### 가. 과산화물가

당근분말을 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀겨낼 때 튀김유의 가열시간에 따른 과산화물가의 변화는 Fig. 4-10과 같다. 가열시간이 증가함에 따라 튀김유의 과산화물가는 증가하다가 8 또는 12시간을 경계로 감소하는 경향이 나타났다. 당근을 첨가한 튀김시료를 튀겨낸 튀김유는 당근을 첨가하지 않은 시료를 튀겨낸 경우에 비하여 과산화물의 생성이 많았다. 또한 첨가한 당근의 양이 많을수록 튀김유에서의 과산화물 생성은 증가했다.

#### 나. 산가

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀길 때 가열시간에 따른 기름의 산가 변화는 Fig. 4-11과 같다. 가열시간이 증가할수

Table 4-32. Composition of dough for snack.

Samples	Ingredient (g)		
	Water	Wheat flour	Carrot powder
Control	35	100	0
10% addition	35	90	10
20% addition	35	80	20
30% addition	35	70	30

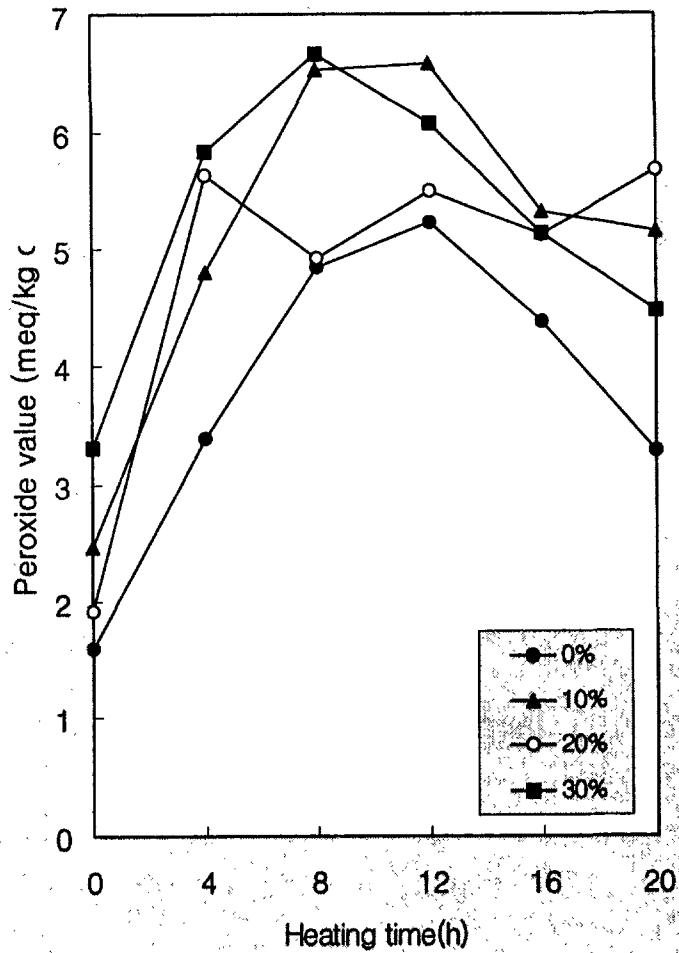


Fig. 4-10. Effects of carrot powder added to snack on peroxide values of soybean oil during frying at 160°C (A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C).



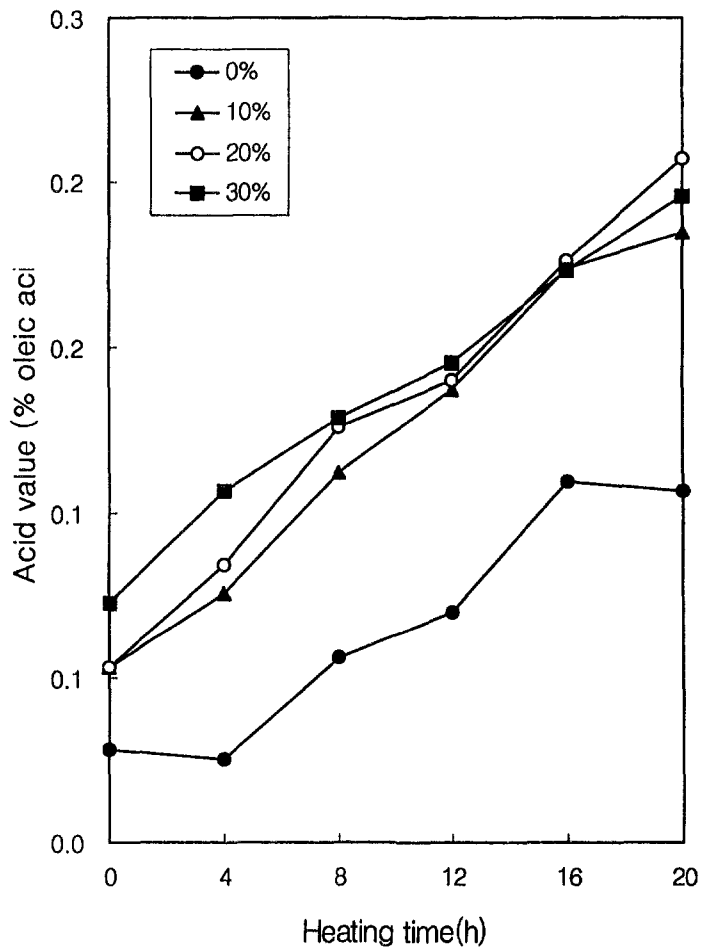


Fig. 4-11. Effects of carrot powder added to snack on acid values of soybean oil during frying at 160°C (A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160 °C).

록 튀김유의 산가는 증가하였다.

한편, 당근을 첨가하지 않은 시료를 튀긴 기름의 산가는 유의적으로 낮았으며 당근첨가량이 증가할수록 산가가 증가하는 경향을 보였으나 전체적으로는 첨가량에 따른 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 따라서 밀가루 튀김스넵에 첨가된 당근분말은 튀김유의 가수분해를 촉진시키는 것으로 보인다.

#### 다. 공액 이중 산가

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀길 때 가열시간에 따른 기름의 공액 이중 산가의 변화는 Table 4-33과 같이 튀김이 반복됨에 따라 튀김유의 공액 이중 산가는 증가하였다.

한편, 당근을 첨가하지 않은 시료를 튀겨낸 튀김유의 공액 이중 산가는 당근을 첨가한 시료를 튀겨낸 튀김유에 비해 유의적으로 낮게 나타났다. 당근 첨가량에 따라서는 튀김유에서의 공액 이중 산가의 유의적인 차이는 발견되지 않았다.

#### 라. 아니시딘가

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀길 때 가열시간에 따른 기름의 아니시딘가 변화는 Table 4-34과 같다. 튀김과정이 진행됨에 따라 모든 튀김유에서의 아니시딘가는 유의적으로 증가하였다. 이것은 가열이 계속됨에 따라 튀김유에 생성된 과산화물의 분해에 의한 알데히드 화합물이 증가하는데서 기인한다.

한편, 당근을 첨가하지 않은 시료를 튀긴 기름에서의 아니시딘가가 가장 낮게 나타났으나, 10, 20, 30% 첨가군의 유의적인 차이는 보이지 않았다.

Table 4-33. Duncan's multiple range test for the effects of carrot powder added to snack on conjugated dienoic acid contents of soybean oil during frying at 160°C.

Conjugated dienoic acid (%) <sup>1)</sup>				
Addition level of carrot powder to the flour dough(%)				
Heating time(h)	0 <sup>2)</sup>	10	20	30
0	4.37±0.32 <sup>b</sup>	5.14±0.40 <sup>a</sup>	4.86±0.42 <sup>a</sup>	5.11±0.28 <sup>a</sup>
4	5.82±0.20 <sup>c</sup>	7.89±0.80 <sup>a</sup>	6.58±0.21 <sup>b</sup>	6.54±0.18 <sup>b</sup>
8	7.06±0.09 <sup>c</sup>	9.47±0.49 <sup>a</sup>	8.05±0.23 <sup>b</sup>	8.29±0.25 <sup>b</sup>
12	8.37±0.18 <sup>c</sup>	10.32±0.29 <sup>b</sup>	10.09±0.15 <sup>b</sup>	10.81±0.30 <sup>a</sup>
16	9.08±0.41 <sup>c</sup>	11.80±0.25 <sup>a</sup>	11.74±0.18 <sup>a</sup>	11.45±0.13 <sup>b</sup>
20	9.74±0.11 <sup>c</sup>	14.97±0.86 <sup>a</sup>	13.49±0.62 <sup>a</sup>	13.98±0.94 <sup>b</sup>
Means	7.41 <sup>b</sup>	9.93 <sup>a</sup>	9.14 <sup>a</sup>	9.36 <sup>a</sup>

1) Different superscript means significant difference among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

2) A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C

Table 4-34. Duncan's multiple range test for the effects of carrot powder added to snack on p-anisidine values of soybean oil during frying at 160°C.

Heating time(h)	p-anisidine value <sup>1)</sup>			
	Addition level of carrot powder to the flour dough (%)			
	0 <sup>2)</sup>	10	20	30
0	4.39±0.47 <sup>bc</sup>	3.56±0.11 <sup>c</sup>	7.44±1.43 <sup>a</sup>	5.67±0.61 <sup>b</sup>
4	27.73±0.43 <sup>b</sup>	46.86±0.53 <sup>a</sup>	50.17±14.18 <sup>a</sup>	36.81±1.12 <sup>ab</sup>
8	55.26±1.52 <sup>c</sup>	75.17±1.12 <sup>a</sup>	73.21±2.16 <sup>a</sup>	65.04±0.11 <sup>b</sup>
12	81.96±1.40 <sup>c</sup>	94.05±0.92 <sup>ab</sup>	99.84±5.89 <sup>a</sup>	90.42±1.54 <sup>b</sup>
16	93.48±0.94 <sup>d</sup>	105.36±0.75 <sup>c</sup>	115.21±0.10 <sup>a</sup>	111.88±2.77 <sup>b</sup>
20	105.38±0.38 <sup>c</sup>	114.55±1.69 <sup>b</sup>	128.45±1.11 <sup>a</sup>	128.29±0.97 <sup>a</sup>
Means	61.37 <sup>A</sup>	73.26 <sup>A</sup>	79.05 <sup>A</sup>	73.02 <sup>A</sup>

1) Different superscript means significant difference among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

2) A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C

#### 마. 극성 화합물

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀길 때 가열시간에 따른 기름의 극성화합물의 변화는 Table 4-35와 같다. 극성화합물은 식용유지의 가열 중 또는 저장 중 유지의 화학적, 물리적 성질에 큰 영향을 주는 성분으로 알려져 있다. 튀김이 계속됨에 따라 기름에서의 극성화합물의 생성은 증가하는 경향을 보였으며 가열 8시간까지는 당근분말을 30% 첨가한 시료를 튀긴 기름이 극성화합물을 가장 적게 생성하였으나 이후 급격히 증가하여 가열 20시간에는 가장 높은 수치를 나타내었다. 그러나 당근분말의 첨가 유무에 따른 유의적인 차이는 보이지 않았는데 당근분말의 첨가가 유지의 극성 화합물 생성에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

#### 바. 지방산 조성

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 밀가루 스낵을 160℃ 대두유에서 튀겨낼 때 가열시간에 따른 튀김유의 지방산 조성은 Table 4-36과 같다. 튀김유인 대두유는 팔미트산, 스테아린산, 올레인산, 리놀레인산, 리놀레닌산을 각각 11, 5~6, 24~25, 52~53, 5~6% 함유하였으나 튀김이 반복됨에 따라 팔미트산, 스테아린산, 올레인산은 증가한 반면 리놀레인산과 리놀레닌산은 감소하는 경향을 보였다. 불포화지방산과 포화지방산 함량의 비(U/S ratio)는 가열시간이 증가함에 따라 모든 시료에서 감소하는 경향을 나타냈으며 당근분말의 첨가는 큰 영향을 미치지 않았다.

과산화물가, 산가, 공액 이중 산가, 아니시딘가, 지방산 조성 등의 결과에서 나타난 바와 같이 당근분말을 첨가한 시료를 튀겨낸 튀김유가 당근분말을 첨가하지 않은 시료를 튀겨낸 튀김유에 비해 산화가 더욱 빨리 진행된 것을 볼 수 있었는데 이는 당근분말의 첨가로 인한 튀김식품의 높은 수분함량과 당근 카로틴의 산화촉진제로 작용에 기인한 것으로 생각되어진다. 가열에

Table 4-35. Duncan's multiple range test for the effects of carrot powder added to snack on polar compound contents of soybean oil during frying at 160°C.

Polar compound (%) <sup>1)</sup>				
Heating time(h)	Addition level of carrot powder to the flour dough (%)			
	0 <sup>2)</sup>	10	20	30
0	6.84±0.18 <sup>a</sup>	5.80±0.35 <sup>b</sup>	4.97±0.08 <sup>b</sup>	3.76±0.47 <sup>c</sup>
4	7.46±0.11 <sup>a</sup>	7.54±0.01 <sup>a</sup>	8.31±0.84 <sup>a</sup>	5.56±0.38 <sup>b</sup>
8	8.77±0.57 <sup>a</sup>	10.54±1.86 <sup>a</sup>	9.60±0.53 <sup>a</sup>	7.82±0.33 <sup>a</sup>
12	9.73±0.93 <sup>a</sup>	10.93±0.58 <sup>a</sup>	12.37±2.89 <sup>a</sup>	12.63±0.01 <sup>a</sup>
16	10.91±0.44 <sup>b</sup>	12.74±0.62 <sup>ab</sup>	14.27±1.91 <sup>a</sup>	13.53±0.64 <sup>ab</sup>
20	16.15±0.64 <sup>ab</sup>	13.89±0.84 <sup>b</sup>	16.85±1.64 <sup>ab</sup>	17.68±1.11 <sup>a</sup>
Means	15.43 <sup>A</sup>	16.46 <sup>A</sup>	16.62 <sup>A</sup>	17.34 <sup>A</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant difference among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C

Table 4-36. Effects of carrot powder added to snack on fatty acid contents of soybean oil during frying at 160°C.

Carrot content (%)	Heating time (h)	Relative Content (%)					U/S <sup>1)</sup>
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
0	0 <sup>2)</sup>	11.10±0.19	5.39±0.03	24.87±0.24	52.79±0.12	5.87±0.10	5.068
	4	11.24±0.09	4.72±0.80	24.92±0.19	53.44±0.64	5.69±0.14	5.268
	8	11.52±0.10	5.22±0.23	24.91±0.09	53.19±0.62	5.17±0.40	4.975
	12	11.50±0.16	5.38±0.02	24.74±0.08	52.73±0.16	5.71±0.22	4.926
	16	11.70±0.05	5.16±0.39	25.22±0.18	53.30±0.73	4.62±0.20	4.931
	20	11.84±0.21	5.41±0.06	25.32±0.27	52.69±0.19	4.74±0.52	4.798
10	0	11.27±0.11	5.37±0.10	24.63±0.15	52.87±0.20	5.85±0.23	5.038
	4	11.36±0.14	5.40±0.31	24.75±0.10	52.86±0.61	5.64±0.28	4.967
	8	11.36±0.16	5.25±0.12	24.64±0.10	53.06±0.19	5.70±0.26	5.023
	12	11.58±0.04	5.28±0.24	25.09±0.12	52.87±0.63	5.18±0.30	4.932
	16	11.66±0.10	5.62±0.07	25.10±0.07	52.01±0.13	5.61±0.20	4.786
	20	11.36±0.09	5.71±0.07	25.27±0.05	51.69±0.25	5.67±0.14	4.842
20	0	11.32±0.25	5.41±0.08	24.50±0.15	52.73±0.06	6.12±0.14	4.980
	4	11.36±0.17	5.50±0.09	24.68±0.11	52.37±0.23	6.09±0.35	4.930
	8	11.47±0.06	5.56±0.11	25.05±0.06	52.44±0.13	5.48±0.12	4.872
	12	11.44±0.20	5.41±0.08	25.18±0.10	52.56±0.31	5.31±0.18	4.930
	16	11.55±0.20	5.59±0.17	25.12±0.08	52.02±0.31	5.73±0.34	4.835
	20	11.47±0.07	5.74±0.19	25.33±0.13	51.51±0.37	5.77±0.14	4.799
30	0	11.14±0.03	5.65±0.03	24.72±0.07	52.29±0.23	6.20±0.20	4.955
	4	11.20±0.11	5.18±0.20	24.60±0.26	53.47±0.45	5.56±0.28	5.106
	8	11.29±0.12	5.37±0.07	24.88±0.13	52.76±0.29	5.71±0.27	5.001
	12	11.68±0.08	5.24±0.11	24.67±0.18	53.00±0.14	5.42±0.29	4.912
	16	11.52±0.12	5.53±0.15	24.83±0.19	52.28±0.37	5.85±0.16	4.867
	20	11.30±0.17	5.54±0.06	25.34±0.12	52.16±0.16	5.23±0.25	4.915

<sup>1)</sup> U/S : Ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C

의한 카로틴의 산화물이 유지의 산화를 촉진할 수 있는 것으로 알려졌다. 그러나 극성화합물 생성에 있어서는 당근분말의 첨가가 유지 산화에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

### 3. 튀김유의 가열정도에 따른 튀김제품의 산화

튀김과정의 반복에 따른 튀김유의 가열시간 증가가 튀김제품에서의 유지 산화정도에 미치는 영향은 공액 이중 산가, 아니시딘가, 극성화합물, 지방산 조성으로 평가하였다.

#### 가. 공액 이중 산가

160℃로 가열중인 대두유에서 튀겨낸 제품 유지의 공액 이중 산가는 Fig. 4-12와 같다. 튀김유의 가열시간이 증가할수록 튀김제품에서 추출한 유지의 공액 이중 산가는 증가하였는데 이것은 튀김유와 비슷한 경향을 보였다. 이는 튀김제품에 함유된 유지의 대부분이 튀김유에서 유래되었으므로 제품유지의 산화정도는 거의 전적으로 튀김유에 의존하기 때문인 것으로 생각된다. 당근분말을 첨가하지 않은 튀김제품의 공액 이중 산가는 당근분말을 첨가한 튀김제품의 그것보다 낮았다. 또한 당근분말을 10% 첨가한 튀김제품의 유지가 20 또는 30%를 첨가한 튀김제품에 비해 공액 이중 산가가 낮은 경향을 보였으며 20과 30%첨가 제품간에는 유의적인 차이가 없었다.

이는 당근분말의 첨가가 튀김유의 가열시간에 따라 튀김제품 유지의 리놀레인산과 리놀레닌산의 산화를 촉진하고 있음을 암시하며, 당근분말의 첨가량이 많을수록 그 정도가 높은 것으로 보인다.

#### 나. 아니시딘가

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀겨낸 제품



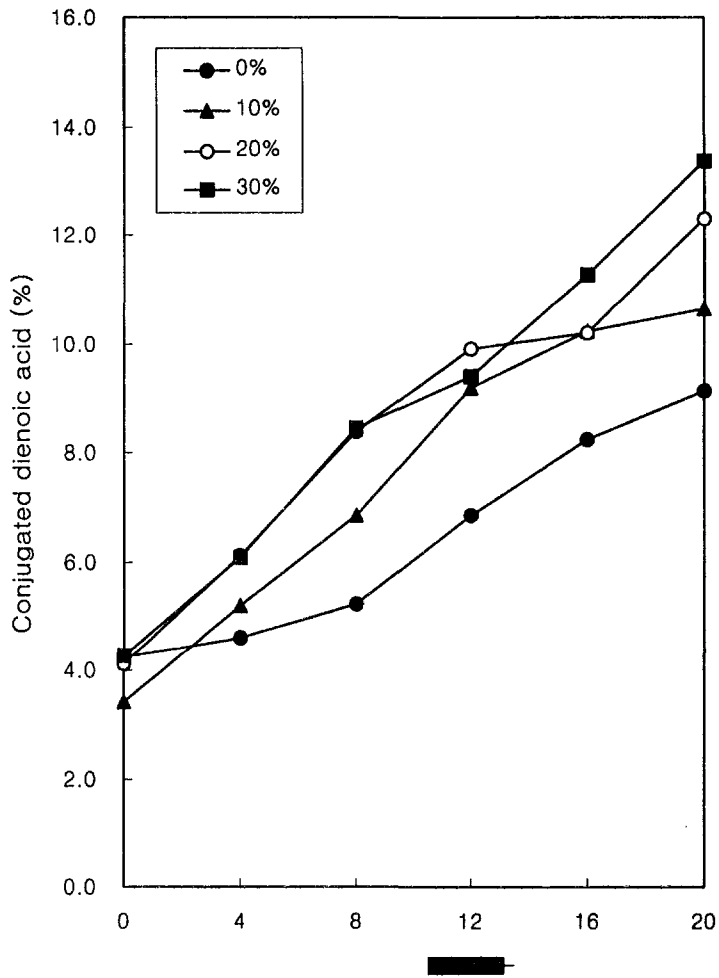


Fig. 4-12. Effects of carrot powder added to snack on conjugated dienoic acid contents of the fried products in soybean oil at 160°C (A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C).

유지의 아니시딘가 변화는 Table 4-37과 같다. 가열시간이 증가함에 따라 모든 튀김제품의 아니시딘가는 증가하여 알데히드, 케톤 등의 유지 산화 생성물이 증가하고 있음을 보여주었다. 한편 당근분말을 첨가하지 않은 튀김제품의 아니시딘가는 가장 낮았으며 당근분말 첨가량에 따른 아니시딘가는 일부 유의적인 차이가 있었으나 큰 차이는 없었다.

또한 아니시딘가도 튀김유에서와 마찬가지로 경향을 보여 산화로 인한 알데히드, 케톤 등의 물질이 튀김유에서 식품으로 전이되고 있음을 나타내고 있다.

#### 다. 극성 화합물

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀겨낸 제품 유지의 극성화합물 함량의 변화는 Table 4-38과 같다. 튀김유의 가열시간이 증가할수록 튀김제품에서 극성화합물의 생성은 증가하였으며 가열시간에 따른 증가 정도는 당근분말을 첨가하지 않은 튀김제품과 당근분말을 20% 첨가한 튀김제품이 10% 또는 30% 첨가한 튀김제품 보다 높았다. 한편 당근분말을 첨가하지 않은 튀김제품에서 극성화합물 생성이 가장 적은 경향을 나타냈으나 제품간에는 유의적인 차이가 없었다. 이는 튀김유와 마찬가지로 당근분말의 첨가가 튀김제품의 극성화합물의 증가에는 크게 기여하지 않은 것을 의미한다.

#### 라. 지방산 조성

대두유를 160℃로 가열하면서 당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 밀가루 스낵을 튀겨내어 얻은 튀김제품에서 추출한 유지의 지방산 조성은 Table 4-39와 같다. 튀김유인 대두유의 영향으로 튀김제품의 유지는 팔미트산, 스테아린산, 올레인산, 리놀레인산, 리놀레닌산으로 구성되어 있었으며 그 변

Table 4-37. Duncan's multiple range test for the effects of carrot powder added to snack on p-anisidine values of the fried products in soybean oil at 160°C.

p-anisidine value <sup>1)</sup>				
Heating time(h)	Addition level of carrot powder to the flour dough (%)			
	0 <sup>2)</sup>	10	20	30
0	24.14±0.61 <sup>a</sup>	9.76±0.63 <sup>c</sup>	14.94±2.28 <sup>b</sup>	26.26±1.43 <sup>a</sup>
4	24.10±1.53 <sup>c</sup>	38.86±0.48 <sup>b</sup>	46.29±0.66 <sup>a</sup>	39.65±1.58 <sup>b</sup>
8	40.63±0.91 <sup>d</sup>	61.35±1.36 <sup>b</sup>	79.35±1.00 <sup>a</sup>	52.19±0.77 <sup>c</sup>
12	58.71±0.73 <sup>c</sup>	88.14±1.62 <sup>a</sup>	89.11±0.99 <sup>a</sup>	83.26±0.62 <sup>b</sup>
16	68.91±0.69 <sup>d</sup>	109.36±0.99 <sup>b</sup>	93.96±0.32 <sup>c</sup>	111.80±1.53 <sup>a</sup>
20	74.87±0.21 <sup>c</sup>	101.31±0.51 <sup>b</sup>	123.14±1.52 <sup>a</sup>	123.88±0.25 <sup>a</sup>
Means	48.56 <sup>b</sup>	68.13 <sup>ab</sup>	74.46 <sup>a</sup>	72.84 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant difference among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C

Table 4-38. Duncan's multiple range test for the effects of carrot powder added to snack on polar compound contents of the fried products in soybean oil at 160°C.

Polar compound <sup>1)</sup> (%)				
Addition level of carrot powder to the flour dough (%)				
Heating time(h)	0 <sup>2)</sup>	10	20	30
0	9.64±1.15 <sup>a</sup>	11.73±3.11 <sup>a</sup>	11.00±1.14 <sup>a</sup>	12.95±1.91 <sup>a</sup>
4	10.94±0.51 <sup>a</sup>	15.14±3.20 <sup>a</sup>	14.12±1.77 <sup>a</sup>	14.61±0.82 <sup>a</sup>
8	14.34±1.83 <sup>a</sup>	16.13±3.15 <sup>a</sup>	13.69±0.39 <sup>a</sup>	16.96±0.59 <sup>a</sup>
12	16.77±4.08 <sup>a</sup>	17.62±0.42 <sup>a</sup>	19.35±0.38 <sup>a</sup>	17.48±5.44 <sup>a</sup>
16	17.62±1.86 <sup>a</sup>	19.82±254 <sup>a</sup>	22.26±5.17 <sup>a</sup>	18.73±4.04 <sup>a</sup>
20	20.84±6.31 <sup>a</sup>	18.31±1.07 <sup>a</sup>	19.34±0.48 <sup>a</sup>	23.33±0.31 <sup>a</sup>
Means	15.43 <sup>A</sup>	16.46 <sup>A</sup>	16.62 <sup>A</sup>	17.34 <sup>A</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant difference among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C

Table 4-39. Effects of carrot powder added to snack on fatty acid contents of the fried products in soybean oil at 160°C.

Carrot content (%)	Heating time(h)	Relative Content (%)					U/S <sup>1)</sup>
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
0	0 <sup>2)</sup>	11.23±0.08	5.28±0.12	24.31±0.08	52.96±0.26	6.21±0.26	5.055
	4	11.34±0.11	5.27±0.10	24.40±0.07	53.07±0.26	5.92±0.34	5.016
	8	11.37±0.09	5.42±0.07	24.59±0.05	52.79±0.32	5.84±0.23	4.957
	12	11.45±0.04	5.40±0.11	24.78±0.09	52.40±0.20	5.98±0.15	4.937
	16	11.73±0.06	5.33±0.17	24.79±0.12	52.72±0.42	5.43±0.45	4.861
	20	11.63±0.07	5.43±0.19	24.90±0.22	52.57±0.35	5.38±0.37	4.855
	10	0	11.15±0.09	5.58±0.03	24.55±0.05	52.50±0.08	6.22±0.07
4		11.14±0.08	5.62±0.03	24.71±0.07	52.22±0.05	6.32±0.16	4.967
8		11.35±0.15	5.67±0.13	25.01±0.20	52.02±0.26	5.96±0.41	4.876
12		11.56±0.18	5.74±0.15	25.33±0.04	51.88±0.44	5.49±0.27	4.783
16		11.60±0.06	5.76±0.05	25.31±0.11	51.70±0.08	5.63±0.15	4.761
20		11.62±0.09	5.77±0.06	25.32±0.09	51.49±0.17	5.81±0.17	4.752
20		0	11.11±0.22	5.51±0.04	24.68±0.16	52.96±0.23	5.75±0.30
	4	11.32±0.11	5.80±0.15	24.95±0.24	51.89±0.13	6.05±0.37	4.843
	8	11.41±0.08	5.71±0.08	24.95±0.13	52.00±0.19	5.93±0.20	4.840
	12	11.57±0.12	5.92±0.11	25.48±0.10	51.46±0.09	5.57±0.15	4.719
	16	11.60±0.07	5.99±0.20	25.58±0.11	51.24±0.29	5.60±0.09	4.688
	20	11.80±0.07	5.87±0.14	25.46±0.19	51.43±0.17	5.45±0.11	4.661
	30	0	11.20±0.06	5.64±0.09	24.83±0.19	52.46±0.14	5.88±0.17
4		11.36±0.02	5.47±0.11	24.74±0.14	52.61±0.19	5.82±0.07	4.939
8		11.78±0.14	5.98±0.07	25.04±0.06	51.66±0.22	5.55±0.27	4.632
12		11.63±0.11	5.86±0.12	25.29±0.10	51.36±0.21	5.59±0.14	4.704
16		11.71±0.12	5.82±0.05	25.36±0.12	51.59±0.08	5.53±0.21	4.705
20		11.88±0.10	5.86±0.06	25.27±0.10	51.49±0.13	5.50±0.18	4.635

<sup>1)</sup> U/S : Ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid

<sup>2)</sup> A sample at zero heating time means one fried at 1min after temperature of the frying oil reached at 160°C

화폭이 크지는 않았으나 가열시간이 증가할수록 팔미트산, 스테아린산, 올레인산은 증가하였고 리놀레인산, 리놀레닌산은 감소하는 경향을 보였다.

불포화지방산과 포화지방산의 비(U/S ratio)는 튀김시간이 증가할수록 감소하였는데, 그 감소정도는 제품간에 큰 차이를 보이지 않았다.

#### 4. 튀김제품의 저장 중 유지산화안정성

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 1분간 튀겨내어 60℃ 암소에 저장하면서 튀김제품의 유지의 산화안정성을 공액 이중 산가, 아니시딘가, 지방산 조성으로 평가하였다.

##### 가. 공액 이중 산가

당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 160℃ 대두유에서 튀겨낸 튀김제품을 저장함에 따른 유지의 공액 이중 산가는 Fig. 4-13과 같다. 저장기간이 증가함에 따라 유지의 공액 이중 산가는 증가하였으며 저장 초기에 비해 후기로 갈수록 그 증가폭은 커졌다. 저장 2일까지 모든 시료의 공액 이중 산가는 비슷한 수치를 보였으나, 저장 4일째부터 시료간의 차이가 나타나기 시작하였다.

당근분말을 첨가하지 않은 튀김제품은 당근분말을 첨가한 튀김제품에 비해 높은 공액 이중 산가를 보였으며 당근분말 첨가량이 10, 20, 30%로 증가함에 따라 공액 이중 산가는 낮은 경향을 나타냈다. 이것은 당근분말의 첨가가 저장중인 튀김제품의 산화를 억제하여 결과적으로 산화안정성을 증진시키는 것을 의미한다.

##### 나. 아니시딘가

160℃ 대두유에서 당근 분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 튀긴 후 튀

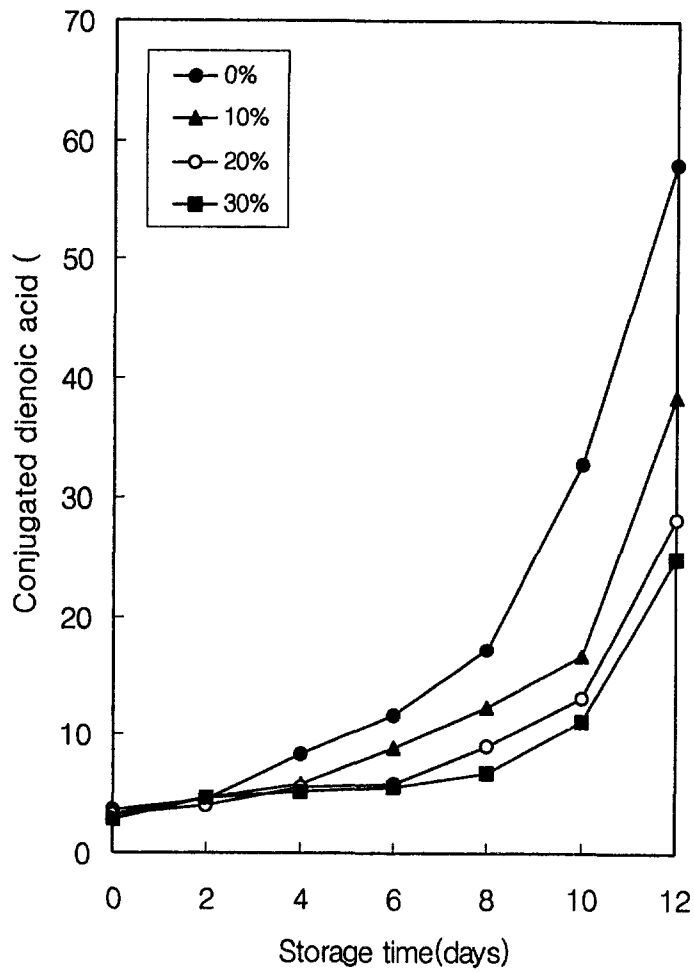


Fig. 4-13. Effects of carrot powder added to snack on conjugated dienoic acid contents of the fried products during storage under dark.

김제품을 저장하는 동안 아니시딘가의 변화는 Table 4-40과 같다. 저장기간이 증가함에 따라 튀김제품의 아니시딘가의 변화는 당근분말의 유무에 따라 차이를 보였다. 당근분말을 첨가하지 않은 튀김제품은 저장 8일 이후에 아니시딘가가 크게 증가하였으나 당근분말이 첨가된 튀김제품은 60℃ 12일간의 저장조건하에서 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 제품에 첨가하는 당근분말의 양이 증가할수록 제품유지의 아니시딘가가 낮은 경향을 보였다.

#### 다. 지방산 조성

160℃ 대두유에서 당근분말을 0, 10, 20, 30% 첨가한 시료를 튀긴 후 저장하는 동안의 지방산 변화는 Table 4-41과 같다. 튀김제품을 저장함에 따라 팔미트산, 스테아린산, 올레인산의 상대적인 함량은 증가하였고, 리놀레인산과 리놀레닌산의 함량은 감소하는 경향을 보였다. 포화지방산에 대한 불포화지방산과의 비율(U/S ratio)은 모든 제품에서 저장기간동안 감소하는 경향을 보였으며 당근분말을 첨가하지 않은 튀김제품은 저장 8일을 경계로 그 감소비율이 증가하였다. 당근분말을 첨가한 튀김제품은 저장기간에 따라 U/S ratio가 크게 변화하지 않았으며 당근분말의 첨가량에 따른 차이도 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

이상의 결과로부터 밀가루 반죽에 첨가된 시금치 분말은 튀김 과정 중 튀김유 및 튀김제품의 산화를 감소시키며, 튀김 제품의 저장 중 산화안정성에 기여함을 보였으며, 밀가루 반죽에 첨가된 당근분말은 튀김 중 튀김유와 튀김제품의 산화가 어느 정도 증가되었으나 저장중인 튀김제품의 산화는 크게 감소시켰다. 따라서 시금치 또는 당근을 밀가루를 기본으로 하는 튀김 제품에 첨가하여 채소의 이용을 증대시켜 농가 소득 증진에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.



Table 4-40. Duncan's multiple range test for the effects of carrot powder added to snack on p-anisidine values of the fried products during storage under dark.

Storage time (days)	p-anisidine value <sup>1)</sup>			
	Addition level of carrot powder to the flour dough (%)			
	0	10	20	30
0	32.90±1.49 <sup>a</sup>	35.34±0.42 <sup>a</sup>	36.15±3.02 <sup>a</sup>	22.19±17.73 <sup>a</sup>
2	29.82±1.24 <sup>a</sup>	25.72±0.26 <sup>a</sup>	22.55±0.68 <sup>a</sup>	29.54±8.16 <sup>a</sup>
4	25.76±0.18 <sup>a</sup>	22.08±1.67 <sup>b</sup>	20.84±0.42 <sup>b</sup>	22.16±1.11 <sup>b</sup>
6	26.45±1.03 <sup>a</sup>	24.79±1.31 <sup>ab</sup>	18.85±3.15 <sup>b</sup>	19.62±1.69 <sup>bd</sup>
8	32.13±0.65 <sup>a</sup>	25.78±0.53 <sup>b</sup>	21.86±0.13 <sup>c</sup>	19.73±0.73 <sup>d</sup>
10	50.76±12.14 <sup>a</sup>	36.79±0.44 <sup>ab</sup>	24.05±1.81 <sup>b</sup>	22.13±2.15 <sup>b</sup>
12	151.68±8.82 <sup>a</sup>	44.87±2.19 <sup>b</sup>	26.44±4.06 <sup>c</sup>	23.62±2.78 <sup>c</sup>
Means	50.04 <sup>a</sup>	30.77 <sup>b</sup>	24.39 <sup>b</sup>	22.71 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup> Different superscript means significant difference among samples within the same row at  $\alpha=0.05$

Table 4-41. Effects of carrot powder added to snack on fatty acid contents of the fried products during storage under dark.

Carrot content (%)	Storage times (days)	Relative Content (%)					U/S <sup>1)</sup>
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
0	0	11.32±0.21	5.05±0.33	23.79±0.48	53.01±0.77	6.70±0.12	5.104
	2	11.38±0.46	4.95±0.25	24.25±0.47	52.46±0.42	6.55±0.27	5.107
	4	11.66±0.12	5.11±0.75	24.33±0.34	54.19±0.53	4.67±0.25	4.981
	6	11.60±0.23	5.45±0.09	24.80±0.12	52.25±0.18	5.89±0.05	4.863
	8	11.81±0.21	5.25±0.13	24.64±0.23	52.58±0.44	5.72±0.11	4.863
	10	12.22±0.68	5.54±0.13	25.69±0.24	51.42±0.74	5.14±0.19	4.638
	12	14.82±0.10	6.80±0.22	28.78±1.12	44.90±0.41	4.21±0.04	3.603
10	0	11.43±0.08	5.38±0.14	24.51±0.33	52.43±0.29	6.25±0.23	4.950
	2	11.21±0.11	5.19±0.07	24.21±0.10	52.97±0.24	6.42±0.09	5.096
	4	11.28±0.09	5.44±0.05	24.52±0.02	52.34±0.10	6.43±0.04	4.984
	6	11.47±0.10	5.36±0.14	24.53±0.05	52.40±0.22	6.25±0.18	4.945
	8	11.51±0.17	5.56±0.06	24.74±0.11	51.87±0.13	6.33±0.19	4.860
	10	11.41±0.27	5.41±0.23	25.10±0.13	51.96±0.38	6.12±0.01	4.950
	12	11.82±0.14	5.51±0.13	25.17±0.13	51.67±0.34	5.83±0.14	4.772
20	0	11.36±0.17	4.91±0.17	24.06±0.25	53.37±0.20	6.30±0.34	5.146
	2	11.42±0.16	5.10±0.13	24.25±0.20	53.08±0.22	6.21±0.12	5.056
	4	11.50±0.04	5.26±0.05	24.47±0.18	52.63±0.20	6.13±0.12	4.966
	6	11.36±0.09	5.22±0.06	24.45±0.06	52.68±0.07	6.30±0.03	5.032
	8	11.51±0.17	5.32±0.15	24.75±0.29	52.24±0.65	6.18±0.24	4.944
	10	11.61±0.07	5.24±0.10	24.62±0.12	52.66±0.22	5.88±0.07	4.937
	12	11.61±0.04	5.20±0.08	24.62±0.08	52.69±0.11	5.88±0.10	4.951
30	0	11.37±0.02	5.08±0.03	24.12±0.04	53.13±0.05	6.30±0.12	5.078
	2	11.39±0.07	5.15±0.06	24.18±0.08	53.00±0.13	6.28±0.03	5.047
	4	11.37±0.05	5.39±0.12	24.53±0.09	52.50±0.20	6.23±0.03	4.969
	6	11.51±0.05	5.12±0.08	24.37±0.08	52.89±0.13	6.12±0.10	5.016
	8	11.47±0.07	5.10±0.11	24.29±0.07	53.08±0.19	6.06±0.06	5.035
	10	11.57±0.05	5.32±0.03	24.65±0.03	52.56±0.06	5.91±0.05	4.924
	12	11.54±0.02	5.35±0.07	24.76±0.05	52.49±0.15	5.87±0.03	4.924

<sup>1)</sup> U/S : Ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid