

자두 Nectar의 褪色에 미치는 影響因子

趙 成 桓 · 金 明 燦 · 李 滿 雄

慶尙大學校 食品加工學科
(1985년 2월 1일 접수)

Factors Affecting Color Loss in Plum Nectar

Sung-Hwan Cho, Myung-Chan Kim and Man-Woong Lee

*Department of Food Science and Technology, Gyeongsang National University
(Received February 1, 1985)*

Abstract

The effects of various factors on the color stability of plum nectar were studied. The data showed that pH and temperature were the most important factors affecting the rate of color loss. The concentration of ascorbic acid affected the rate of color loss in plum nectar. Although the color loss could be influenced by the presence of sugars and their degradation products such as 5-hydroxymethyl-2-furfural(HMF), HMF did not accumulate in sufficient amounts during the storage in the plum nectar to affect appreciably the degradation rate. The pigment was very unstable in the fermented juice and its spectrophotometric spectrum was changed differently from that of natural plum color material. Materials present in plum nectar itself apparently have an appreciable effect on the rate of color loss

序 論

新鮮하게 製造된 과일넥타 및 주우스의 固有 색깔이 加工 및 貯藏 중 比較的 빠른 速度로 變敗하는 것은 數年間に 걸쳐 食品加工業者들의 關心을 자아낸 문제가 되어왔다. 특히 딸기, 토마토, 복숭아, Orange, cranberry 포도 등, anthocyanin 系 色素 과일의 경우 貯藏中 그들 固有의 색깔을 잃고 徐徐히 褐色해 버려 商品價値를 損失하는 경우가 많다. Abers¹⁾ 등은 이와 같은 과일의 색깔변화는 加工 또는 貯藏中 붉은 anthocyanin 色素의 損失, 褐色色素의 形成, 重金屬 汚染에 의한 變色反應 등에 의하여 發生된다고 보고 하였으며, Guadagni²⁾ 등은 色素分解

에 있어 18~20°C가 critical temperature 로써 이 以上の 溫度에서는 赤色色素의 損失速度가 加速되고 褐色物質을 形成한다고 發表하였다.

本 研究에서는 자두 加工품의 하나로 開發될 수 있는 자두넥타를 加工 貯藏하는데 있어 색깔의 安定性을 줄 수 있는 方法을 마련하기 위한 基礎實驗으로 1983年 西部慶尙南道 自來水 市中에서 구입하여 薄皮 除核한 後 homogenizer 로 均質化한 다음 자두 色素를 分離 精製하는 한편, 色素分解에 影響을 주는 要因으로 pH, ascorbic acid, 溫度, buffer 濃度, 微生物에 依한 醱酵, 糖分解產物, 貯藏期間別 實驗을 實施하여 색깔損失 比率을 測定해서 다음과 같은 結果를 얻었기에 이에 報告하고자 한다.

材料 및 方法

1. 實驗材料

實驗에 使用한 試料은 西部慶南 地域에서 널리 栽培되고 있는 자두 品種을 1983年 8月에 市場에서 購入하였으며 充分히 成熟되어 果肉全體에 걸쳐 色素가 풍부히 含有된 果實만을 골라 使用하였다. 자두로부터 씨를 除去하고 果肉과 果皮를 分離하여 各各 0.5% HCl methanol 溶液을 添加하고 homogenizer로 充分히 磨碎한 후 混合하여 -10°C의 冷凍室에 보관하면서 實驗材料로 使用하였다.

2. 實驗方法

(1) 一般成分의 分析

試料中의 ascorbic acid는 Loeffler 法³⁾, 無機質成分은 Chaplin 等⁴⁾의 方法, total phenolics는 Folin-Denis assay⁵⁾ 法, 기타 一般成分은 常法에 準하여 定量하였다. 이때 total phenolics의 含量은 新鮮果肉 1g 당 tannic acid의 mg 수로 表示하였다.

(2) Anthocyanin의 定量

本 實驗에서 使用한 자두 중의 anthocyanin 함량은 Philip의 方法⁶⁾에 의하여 추출하고 溶出液의 최대 흡광도를 측정한 후, Fuleki⁷⁾ 등의 molar extinction coefficient 계산법에 대입하여 다음과 같이 單位重量當 total anthocyanin 함량을 구하였다.

$$\text{mg anthocyanin/100 g of fresh weight}$$

$$= \frac{A}{E \frac{1 \text{ cm}}{1 \%}} \times \text{dilution factor} \times 1,000$$

A = observed absorbance

$$E \frac{1 \text{ cm}}{1 \%} = \frac{\text{molar absorbance} \times 10}{\text{molecular weight}}$$

(3) 色度測定用 試料의 조제

本 實驗에서 實驗材料로 利用한 자두抽出色素의 色度는 anthocyanin 濃度의 뚜렷한 차이에도 色相 (hue angle)의 차이가 두드러지지 않았으며, 初期 新鮮果肉의 경우, total color density에 對한 anthocyanin 系 色素 以外의 色素重合體의 色度比率이 8.5% 이었으나 30°C에서 20週 貯藏後 70%로 增加하였다. 이로 미루어 보아, 色度變化 測定要因으로 anthocyanin 含量만을 測定하여 考慮한다는 것은 不適合한 것으로 생각되어 前述한 anthocyanins 系 色素의 分離過程中 얻어지는 total pigments를 採取하여 色度變化 測定用 試料로 하였다.

結果 및 考察

1. 자두의 色素成分含量

자두중의 色素含量을 分析한 結果는 Table 1과 같다.

Table 1. Compositional data in plum

Component	Content(in 100g of fruit)
Total anthocyanins	62.0 mg
Total phenolics	469.0 mg
Ascorbic acid	22.5 mg

新鮮한 자두액타 100g 중에는 total anthocyanins가 62 mg, total phenolics가 469 mg 含有되어 있는데 이것은 딸기의 anthocyanin 28~38 mg, total phenolics 205~312 mg¹⁾에 比하면 比較的 높은 含量을 보였으며 葡萄의 total anthocyanin 62 mg⁸⁾과 有似한 含有量을 나타내었다.

2. 자두色素의 褪色에 미치는 影響因子

과일色素의 分解를 誘發하는데 가장 重要한 因子는 溫度로서 Fig. 1은 pH 3.5에서 處理溫度別 色素의 半減期를 圖式化한 것이다.

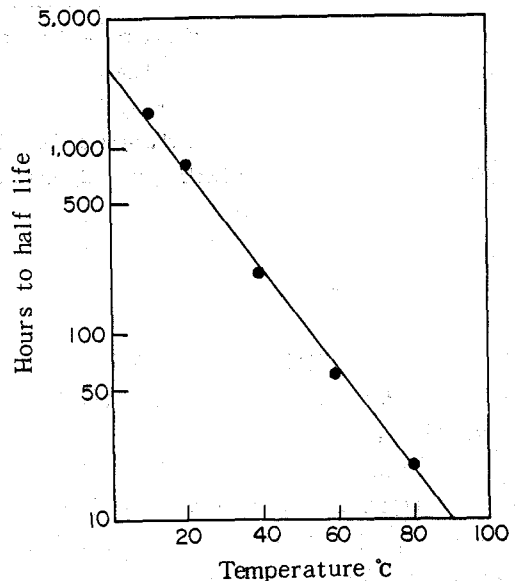


Fig. 1. Effect of temperature on half life of color in plum nectar.

各 處理溫度에서 얻어진 regression line은 first

order rate constant를 가지며 溫度와 色素의 half life의 log 構成 또한 좋은 直線을 가진 regression line을 나타내고 있다.

즉 color loss의 比率은 溫度의 對數에 比例하여 增加하였다.

室溫 (20°C)에서 자두nectar color의 half life는 약 800 時間이고 자두 生産時期의 氣溫인 30°C 부근에서는 500 時間이며, 氣溫인 30°C 부근에서는 500 時間이며, 冷蔵貯藏溫度 (0~5°C)에서는 1,800~2,700 時間으로 자두를 冷蔵貯藏함으로써 室溫보다 3~4배 정도 그 색깔의 壽命을 延長시킬 수 있다. 과일 주우스의 색깔은 殺菌 및 其他 熱處理 過程에서 相當量 變敗되므로 오래전부터 flash pasteurization 法에 依하여 營養素 破壞를 最小限으로 함과 同時에 固有한 색깔의 保存을 誘導할 수 있도록 하는 方案⁹⁻¹¹⁾이 論議되어 왔으며 이들은 共通의으로 120~135°C의 溫度에서 짧은 時間, 熱處理를 行함으로써 殺菌目的과 색깔 變化防止를 効果的으로 遂行할 수 있다고 報告하고 있다.

本實驗에서 使用한 자두의 營養素중 vitamin C가 20°C에서 30°C로 處理溫度를 올렸을때 10% 破壞되는 Q₁₀ 값은 1.3으로 Kramer¹²⁾가 報告한 葡萄 1.7, 배 1.6, 시금치 2.0, 토마토 1.7에 比하여 낮은 값을 보였다.

아울러, 各 pH 값에 해당하는 緩衝溶液에서의 色素損失率을 比較한 結果는 Fig.2 와 같았다. 즉, 色素分解損失率은 pH 값에 크게 影響을 받으며 酸度를 增加시킴으로써 色素의 安定性을 增進시킬 수 있는 것으로 사료된다.

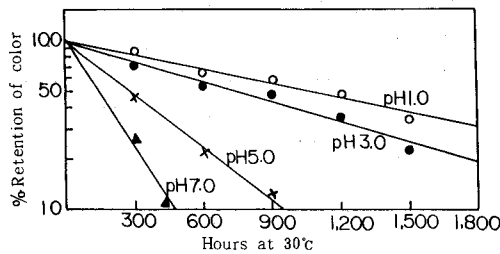


Fig.2. Effect of pH on the rate of color loss of plum pigments in buffered solutions.

이 結果는 자두 抽出色素가 여러 pH 값에서 貯藏될 때, 色素의 安定性은 낮은 pH에서 크게 增加된다는 것을 指摘해 주고 있으나 자두 色素의 安定性은 pH 1.8에서 最高度에 達하였고 이보다 낮은 pH에서는 오히려 色素安定性은 減少하여 pH 1.8에

서 色素의 half life가 550 時間이었던 것이 pH 1.0에서 480 時間, pH 0.5에서 320 時間으로 急激히 減少하였다.

이것은 아주 낮은 pH에서 과일 중에 存在하는 sugar의 polymeric browning 反應에 基因하는 것¹³⁾으로 處理溫度가 높을수록 더욱 褐變化가 促進되는 것으로 나타났다.

즉, sugar 分解物의 色素와의 反應活性은 낮은 pH에 依하여 色素에 貢獻하는 安定性보다 더 重要하다는 것을 意味해 준다.

한편, pH 1.8~5.0 範圍에서 熱分解에 對한 anthocyanin의 安定性 關係를 알기 위한 別途의 實驗에서 pH 2.0까지 下降할때 熱分解에 對한 anthocyanin의 安定性은 增加하였다.

反對로 pH가 上昇함에 따라 色素의 分解率이 上昇하는 것을 알 수 있었다. 따라서 pH, 處理溫度, 糖의 濃度 등은 色素分解에 關與하는 複合的인 影響因子로써, 색깔變化를 抑制하기 爲해서는 반드시 함께 考慮되어야 할 要因이라 볼 수 있다.

Table 2는 자두의 color change에 미치는 ascorbic acid의 影響을 實驗한 結果이다.

Table 2. Effect of ascorbic acid in presence of Fe and Cu on rate of color loss in plum juice

Ascorbic acid (ppm)	Cu or Fe (ppm)	Hours to half life
Control		420
None	Cu, 50	380
None	Fe, 50	400
500	—	240
500	Cu, 50	180
500	Fe, 50	200

즉, ascorbic acid 또는 Cu, Fe와 같이 添加된 試驗區에서는 자두 色素의 半減期가 1/2 以下로 減少하는데 反하여 Cu, Fe만이 添加된 境遇에는 적은 比率로 半減期가 減少함을 알 수 있다.

곧, Cu와 Fe 그 自體는 ascorbic acid의 色素破壞를 促進한다는 것 以外에 色素損失 시작에는 그다지 重要한 因子가 되지 못함을 알 수 있다.

또한, 天然 자두내에는 Cu 5.9 ppm, Fe 29.4 ppm이 含有되어 있어 色素損失에 그다지 重要한 影響因子가 아닌 것으로 나타났다. 反面에 ascorbic acid가 酸素存在下에 dehydroascorbic acid로 쉽게 酸化되며 이때 形成되는 H₂O₂가 anthocyanin系 色素의 分解에 役割을 한다는 것은 오래 전부터 證明이

되어온 事實이다.¹⁴⁾

특히 ascorbic acid 와 anthocyanin 은 서로 酸素存在時 破壞的인 分解作用을 誘發한다.

그러나 天然자두 중에는 100 g 당 22.5 mg 의 ascorbic acid 가 含有되어 있었으나 30°C에서 4 週동안 貯藏된 後의 殘留量은 最初含量의 50% 정도로서 자두내에 含有되어있는 ascorbic acid 含量 單獨으로는 색소손실에 큰 影響을 미치지 못하는 것으로 나타났다. hydroxymethyl furfural(HMF)은 糖分解 反應에서 生成되는 典型的인 中間體 產物이며, 이 分解 產物이 자두 色素와 反應하여 color loss의 要因이 될 수 있음을 알 수 있다. (Fig. 3)

이것은 Sondheimer 等¹⁴⁾ 이 aldehydes가 cyanidin -3-glucose 等の anthocyanin 과 反應하여 色素損失을 招來한다는 結果와 一致하는 것이다.

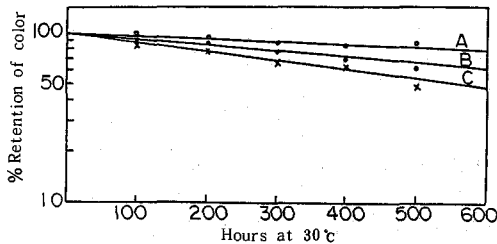


Fig. 3. Effect of hydroxymethylfurfural on the rate of color loss in buffered solutions.

A : Control B : 300 ppm HMF C : 600 ppm HMF

一般的으로 糖分解 產物인 furfural 과 hydroxymethyl-furfural 은 色素化合物과 反應하여 赤褐色 複合물을 生成한다. 糖分解物이 자두 色素 損失率을 增加시킨다는 것을 確認하는 Calvi 等¹⁵⁾의 研究結果에서 볼 수 있듯이 90°C, pH 3.2에서 3時間 加熱時 15% sucrose 溶液에서는 40.3 mg/l의 HMF가 生成되어 葡萄色素의 half life가 650~700시간에서 300시간으로 短縮되었다.

이와같이 sucrose 區에서 HMF 生成率이 높게 나타난것은 酸性條件에서 sucrose의 部分的인 加水分解로 fructose가 共存하게 되어 fructose가 急激하게 分解되어 HMF 生成量을 높이기 때문이다. 그런데 같은 條件에서 生成된 자두넉타內的 HMF 量은 10 mg/l 以下로 이 程度의 含量으로는 anthocyanin 等の 자두色素 分解率에 별 效果를 주지 못할 것으로 생각된다.

그러나 加糖자두넉타 또는 주우스를 製造할 경우

자두內的 HMF 보다는 sucrose 의 加水分解物로부터의 높은 HMF 生成率 때문에, 色素損失이 增大될 것으로 생각되어 加工時 添加하는 sucrose 含量은 細心한 調查뒤에 結定되어야 할 것이다.

자두주우스에 *Sacchaomyces cerevisiae* 를 接種醱酵시킨 後 前述한 方法에 依하여 抽出한 色素混合物의 含量變化를 測定한 結果는 Fig. 4 와 같다.

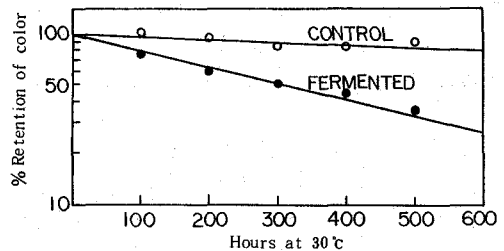


Fig. 4. Effect of the presence of fermented plum nectar on rate of color loss in buffered solutions.

즉 醱酵 주우스의 color density는 時間이 경과할수록 天然 자두주우스에 比하여 크게 減少하고 있음을 알 수 있다.

이것은 醱酵中間產物로 形成된 fructose로부터 HMF가 形成되어 anthocyanin의 分解와 褐變化產物을 形成한데서 基因되는 色素變敗現象 때문으로 생각된다. 또한 Buckmire 等¹⁶⁾이 과일色素를 alcohol 溶液中에 添加한 경우 時間이 경과할수록 色素含量이 減少한다고 報告한 것과 같이 酵母醱酵에 의하여 生成된 alcohol이 色素損失을 誘導하는 化合物로 作用할 수도 있고, 기타 汚染 微生物에 依하여 分泌되는 酵素作用으로 과일주우스의 anthocyanins이 相當量分解된데서 基因한다고 볼 수도 있다.¹⁷⁾ 모든 경우에 貯藏溫度 30°C, pH를 Sørensen citrate buffer로 3.0~4.0으로 固定하거나 thymol로 飽和시켜 貯藏할 때 10週 以上 醱酵酵母 및 곰팡이의 生育을 防止할 수 있었다.

한편 葡萄酒 等 과일酒의 製造原料인 果汁 및 果肉의 混合溶液을 殺菌하기 爲하여 使用하는 SO₂ 生成用 bisulfite에 依한 자두色素의 反應은 Fig. 5 와 같다.

즉, 20ppm SO₂에 依하여 상당량의 자두색소 anthocyanin이 脫色되고 固有한 色素 spectrum의 變化가 誘發되어 525 nm 부근에서의 最大吸光度를 보이던 peak가 나타나지 않았다.

Fig. 6는 天然 자두汁液에 熱處理로 破損된 자두汁液을 添加하므로 해서 色素損失이 招來된다는 結果

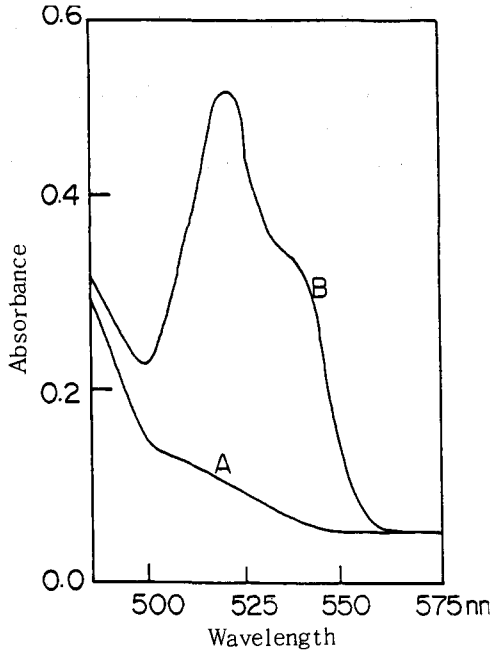


Fig. 5. Change in spectra of buffered solution of plum nectar pigment concentrate treated with bisulfite.
A : Bisulfite treated B : Untreated

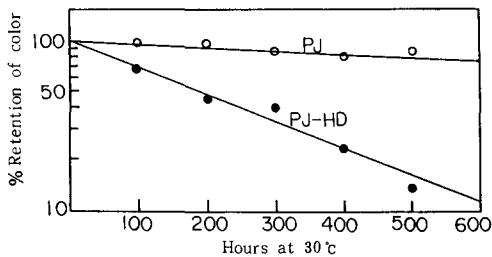


Fig. 6. Effect of addition of plum nectar and heat damaged plum nectar on rate of color loss in buffered solutions.
PI : Plum juice PJ-HD : Addition of heat damaged plum juice

이다.

이것은 熱處理로 因하여 色素와 反應, 變敗를 일으킬 수 있는 物質이 生成된에서 基因된다고 생각된다.

以上の 結果로 미루어 볼 때, 자두色素는 熱分解 및 pH에 따른 color change, ascorbic acid oxidation, polymeric browning, anthocyanin 自體의 分解 等에

依하여 貯藏 및 加工중 color loss 를 招來함을 알 수 있었다.

要 約

자두넥타의 加工·貯藏時 색깔을 安定化 할 수 있는 方法을 마련하기 爲한 基礎實驗으로 자두넥타로부터 色素를 抽出 精製하여 그 構成成分으로 anthocyanin 0.62 mg/g fruit, total phenolics 4.69 mg/g fruit 을 얻었고 이 色素는 525 nm 附近에서 最大吸光度를 가졌다. 자두넥타의 褪色에 가장 重要한 影響因子가 되는 것은 溫度이며, 室溫에서 500 時間에 half life 를 가지던 자두色素는 80°C에서는 20~30時間으로 激減하였다. color loss 는 pH 에도 크게 영향을 받았고 酸도가 增加함에 따라 色素의 安定도가 增加하였다.

Ascorbic acid, Cu 또는 Fe 과 같은 금속이온의 添加濃도가 增加할 수록 色素의 half life 가 減少하며 熱處理로 損傷된 자두넥타의 混入量이 增加할 수록 褪色速度가 增加하고 炭水化合物, 分解代謝物인 hydroxymethyl furfural 의 含量이 增加될수록 色素損失率이 增大되었다. 醱酵菌株의 培養에 따라 醱酵가 進行되는 동안 色素損失量은 增加하였으며 抽出色素의 spectrum 도 相異한 結果를 보여 주었다.

文 獻

1. Abers, J.E., and Wrolstad, R.E.: *J. of Food Sci.*, **44**(1), 75(1979)
2. Guadagni, D.G., Bomben, J.L., and Mannheim, H.C.: *J. of Food Sci.*, **35**, 279(1970)
3. Loeffler, H.J., and Ponting, J.D.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 846(1942)
4. Chaplin, M.H., and Dixon, A.R.: *Applied Spectroscopy*, **28**, 5(1974)
5. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 12th ed. Washington, DC, 746(1975)
6. Philip, T.: *J. of Food Sci.*, **39**, 449(1974)
7. Fuleki, T., and Francis, F.J.: *J. Food Sci.*, **33**, 72(1968)
8. Sakellariades, H.C., and Luh, B.S.: *J. Food Sci.*, **39**, 329(1974)
9. Davis, R.B., and Gould, W.A.: *Food Tech.*,

- 9, 540(1955)
10. Blumer, T.E., Parrin, F. W., and Peterson, G.T. : *Bull of Research Div. Continental Canned Company*, Chicago, **28**, 1(1952)
11. Kramer, A. : and El-kattan, A. A. : *Food Technol.*, **7**, 400(1953)
12. Kramer, A. : *Food Technol.*, **28**, 5(1974)
13. Tinsley, I.J., and Bochian, A.H. : *Food Res.*, **25**, 161(1960)
14. Sondheimer, E., and Kertesz, Z.I. : *Food Res.*, **17**, 288(1952)
15. Calvi, J.P., and Francis, F.J. : *J. Food Sci.*, **43**(5), 1448(1978)
16. Buckmire, R.E., and Francis, F.J. : *J. Food Sci.*, **43**, 908(1978)
17. Grommeck, R., and Markakis, P. : *J. Food Sci.*, **29**, 53(1964)