

건조 대추의 변형기체포장

하정옥 · 이동선
경남대학교 식품공학과

Modified Atmosphere Packaging of Dry Jujube

Jung-Uk Ha and Dong-Sun Lee

Department of Food Engineering, Kyungnam University

Abstract

Effect of modified atmosphere packaging conditions on quality changes of dry jujube was investigated. Dry jujubes with moisture content of 26.7% were packaged in PET/Al/PE film pouches with modified atmospheres. The tested packages include those with normal air, vacuum, CO₂ flushing, N₂ flushing and O₂ scavenger. Packages were stored at 25°C for 6 months, during which ascorbic acid concentration, browning level, titratable acidity and surface color were measured. Generally modified atmosphere packages could improve quality retention of dry jujubes except that vacuum package resulted in large surface color change. CO₂-flushed package showed the best quality retention of high ascorbic acid content and low browning during 112 days, but caused high amounts of ascorbic acid destruction and browning in longer storage. In all the modified atmosphere packages titratable acidity reached a maximum followed by decline and subsequent rise, while it increased linearly with time in normal air package. Considering ascorbic acid retention, browning level and surface color changes during 112 days, the packages of CO₂ flushing and N₂ flushing were better than others.

Key words : *Zizyphus jujuba* Miller, vacuum, CO₂, N₂, O₂ scavenger, ascorbic acid

서 론

대추(*Zizyphus jujuba* Miller)는 건위자양, 강장보간, 약독완화 및 제암효과 등이 인정됨으로써 오래전부터 한약재와 식용으로 많이 이용되어 왔으며[1,2], 최근에는 대추가공 산업의 발전으로 인하여 대추음료, 액상 대추차, 과일 대추차, 대추당과, 대추시럽 등의 제품이 선을 보이고 있다. 한편 근래 대추의 재배면적과 생산량이 급증하여, 1995년 현재 재배면적 3,879 ha 로서 10년전에 비하여 14

배 이상 증가된 실정이다[3]. 이러한 생산량의 증가는 농산물의 수입자유화 조치에 따른 외국산 대추의 수입과 함께 과잉공급을 초래하여, 가격폭락이 낱을 우려를 제기하며 국내 대추농업에 큰 어려움을 제기하고 있다. 이를 극복하기 위해서는 대추의 수요를 확대하고 부가가치를 제고하는 노력이 필요하며, 대추의 효율적인 장기간 저장방법의 개발이 해결방안의 하나가 될 수 있다.

대추는 생과로서는 저장수명이 매우 짧아 수확 직후 건조하여 저장 유통하거나 소비함이 일반적이다[2]. 건조 대추는 대개 유통과정에서 포장되지 않은 상태에서 저장 유통되고 있는 관계로 특히

Corresponding author : Jung-Uk Ha, Department of Food Engineering, Kyungnam University, 449 Wolyoung-dong, Masan, 631-701 Korea

고온다습한 여름철에는 곰팡이가 발생하고 품질이 저하되는 문제점을 안고 있다. 대추의 저장 중 대표적인 품질열화의 보기로는 갈변과 영양성분의 파괴를 들 수 있다[4,5]. 대추가 적정수분함량으로 건조되었다 하더라도 저장 또는 포장의 조건에 따라 호흡과 탈수가 반복되고 O₂와의 접촉으로 인하여 품질저하가 촉진될 우려가 높다. 불활성 가스의 치환에 의한 변형기체포장은 여러 건조식품 및 반건조식품의 장기간 저장을 위해 효과적으로 사용되는 포장기술로서[6,7] 건조대추에 대해서 적용될 때에도 우수한 품질보존의 역할을 기대할 수 있을 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 합기포장을 대조구로 하고 진공포장, CO₂치환포장, N₂치환포장 및 산소흡수제 첨가포장 등의 변형기체포장방법별로 저장 중의 품질특성변화를 비교 관찰함으로써 건조 대추의 저장에 적합한 포장방법을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

건조 대추 시료

경남 밀양산 무등 품종의 건조 대추(*Zizyphus jujuba*, Miller)로서 밀양시 산동농업협동조합에 의해 세척 건조된 '청결 건대추'를 구입하여 본 실험의 재료로 사용하였다.

건조 대추의 변형기체포장

건조 대추 시료를 비투과성의 PET/Al/PE 포장재(기린화학, 김해)에 360g씩 넣고 Lovero Impulse Sealer(Model HJ 300, 환주실업)에 의해 봉합한 것을 대조구로 하였으며, 진공포장은 동일한 포장재에 시료 대추 360g씩을 넣고 Leepack Ultravac포장기(한국전자공업, 인천)에 의해 gas timer로써 10초간 진공처리한 후 밀봉하였다. 또한 CO₂치환포장과 N₂치환포장은 진공처리 후 CO₂와 N₂를 각각 주입한 후에 밀봉하였다. 가스치환의 정도는 gas chromatograph(Model 163, Hitachi, Japan)에 의한 헤드스페이스의 분석에 의해 확인하였다. 산소흡수제 처리는 시료를 봉합하기 전에 산소흡수제 O₂ Zero((주)대풍겔, 500cc 공기흡수능력/pack, 무게 5g)

를 1포씩을 넣어 대조구와 마찬가지로 가열 봉합 처리하였다. 모든 시료는 25℃의 항온기에 182일간 저장하면서 품질평가를 위한 실험에 사용하였다.

건조 대추의 저장 중 품질측정

건조 대추 시료의 포장직전 수분함량은 상압하에서 105℃에서 건조하여 정량하였으며, 수분활성도는 Novasia 수분활성도 측정장치(Model Humidat-IC, Novasia, AG, Switzerland)로 측정하였다. 저장된 건조 대추의 ascorbic acid 함량은 AOAC법[8]에 의해 측정하였다. 즉, 건조 대추시료 5g씩을 취해서 HPO₃추출용액 15mL과 함께 15,000rpm에서 3분간 균질한 다음, 5℃, 8,500×g에서 60분간 원심분리한 액을 여과(Toyo여지 No.5)하여 그 추출액을 50mL로 정용한 다음 5mL를 취하여 indophenol 표준용액으로 적정하여 정량하였으며, ascorbic acid 함량은 수분함량에 의해 보정된 건물기준으로 나타내었다.

갈변도는 이[4]의 방법을 따라, 건조 대추시료 5g에 50% ethanol 50 mL를 가하여 실온에서 24시간 정치하였다가 균질기(Nissei Homogenizer, Japan)로써 15,000rpm에서 3분간 균질화한 다음 여과(Toyo No.6)하여 얻어진 여액에 대하여 spectrophotometer(V-530, Jasco, Japan)로 420nm에서의 흡광도를 측정하였다. 측정된 갈변도는 수분함량에 의해 보정된 건물 5g 기준으로 나타내었다.

총산의 측정에서는 건조 대추 시료 5g씩을 취하여 증류수 10 mL에 균질화한 후 90mL의 증류수로 정용하여 0.1N NaOH로써 pH 8.1까지 적정하여 건물기준에 대한 구연산함량으로 구하였다[9]. 표면색도의 측정을 위해서는 건조 대추시료 10개를 무작위로 취해서 Tri-stimulus colorimeter (Model JC 801, Color Techno System Corporation, Japan)를 이용하여 측정한 후 평균치를 얻었다.

결과 및 고찰

건조 대추의 포장의 일반적 특성

비투과성 포장재에 포장하기 직전 건조 대추시료의 수분함량 및 수분활성도는 각각 26.7%와

0.55이었다. 수분활성도가 좀 더 낮아지면 ascorbic acid 보존과 갈변의 억제에는 좋으나[5], 이 경우 표면색택이 어두워 지고 조직이 딱딱해지는 문제점 때문에, 소비자 수용성을 고려하여 현재 제품으로 생산되는 건조 대추는 수분활성도가 0.55정도에서 생산되고 있다. 따라서 본 연구에서는 현재 생산되는 조건의 건조 대추에 대해서 변형기체포장에 의해 저장성 향상의 효과를 얻고자 하였다.

N₂ 치환포장과 CO₂ 치환포장은 포장 후 각각 N₂ 및 CO₂ 농도가 100 %로 얻어짐이 확인되었고, CO₂ 치환포장에서는 저장 중 헤드스페이스가 수축되어 진공포장처럼 포장필름이 대추에 가볍게 밀착되었다. CO₂ 치환포장에서 이러한 현상은 헤드스페이스의 CO₂ 가스가 수분이나 지방에 용해됨에 의하여 일어나는 것으로 생각되며, CO₂ 가스의 용해에 의한 포장의 수축 현상은 일반적으로 알려진 바이다[6]. 산소흡수제 포장은 저장 42일에 헤드스페이스에서 산소의 농도가 1%이하로 확인되어서 산소제거제가 충분히 작용하는 것으로 확인되었다. 따라서 본 실험에 사용된 포장조건은 실험목적에 적절한 변형기체조건을 유지시키는 것으로 판단되고, 이를 공기조성으로 포장된 합기포장(대조구)과 품질보존의 측면에서 비교하였다.

Ascorbic acid 함량의 변화

건조 대추시료의 포장방법에 따른 저장기간별 ascorbic acid 함량 변화는 Fig. 1에 나타낸 바와 같았다. 건조 대추시료의 ascorbic acid의 초기 함량은 32.0mg/100g으로 나타났는데, 이[4]에 의하면 신선 대추의 ascorbic acid 함량이 297.4mg%DB이었고, 이 대추를 천일건조하여 상온에서 12개월 저장했을 때 20.0mg%DB로서 93%의 감소를 보였다는 보고에 견주어 다소 낮은 수준이었다. Ascorbic acid의 잔존율로 볼 때 저장 112일째까지는 CO₂치환포장이 가장 높은 수준을 나타내었고, 다음으로 N₂치환포장이 우수하였다. 진공포장과 O₂흡수제 첨가포장도 대조구에 비해서 우수한 ascorbic acid의 보존을 보여주고 있으며, 이들 두 처리 포장은 서로 비슷한 잔존율을 나타내었다. 저장 182일의 전과정을 통하여 모든 변형기체포장은 대조구보다 우수한 ascorbic acid보존의 효과를

얻을 수 있었다. 변형기체포장들에서도 저장초기에 급격한 ascorbic acid 함량의 감소가 관찰되었는데 이는 조직 및 포장내에 일부 남아있던 산소가 ascorbic acid의 산화에 기여한 것으로 여겨진다. 진공포장과 O₂흡수제 첨가포장에서는 잔존산소의 양이 비교적 많거나 O₂제거에 비교적 긴 시간이 소요되어서 초기 감소량이 많았던 것으로 추정된다. 저장 154일 이후에 CO₂치환포장과 N₂치환포장에서 ascorbic acid 함량의 감소가 심하였으며, 특히 CO₂치환포장에서 심하였다. 저장 154일 이후의 N₂치환포장에서의 ascorbic acid 함량은 진공포장과 O₂흡수제 첨가포장과 비슷하였고, 이러한 점은 산소가 제거되고 불활성인 질소 기체만의 존재는 거의 진공포장과 같은 최후적인 ascorbic acid보존을 나타내는 것으로 판단된다[6].

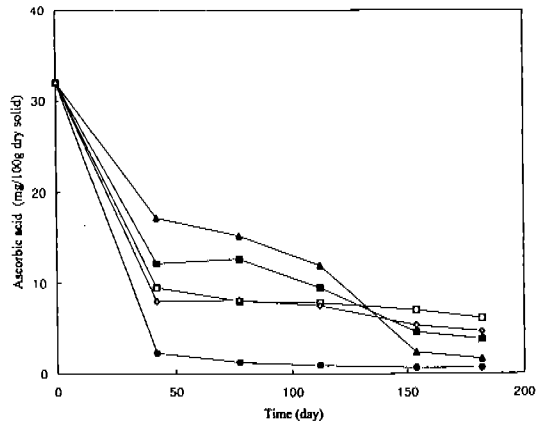


Fig. 1. Changes in ascorbic acid content of dry jujube stored at 25°C. ●: Control; □: Vacuum; ▲: CO₂- modified; ■: N₂-modified; ◇: O₂ scavenger-added.

CO₂치환포장에서 장기간의 저장에서 ascorbic acid의 파괴가 촉진되는 것을 CO₂의 독특한 영향으로 생각된다. 변형기체포장에서 CO₂는 식품중의 수분에 녹아서 H₂CO₃로 존재하게 되며, 이는 해리되어 pH를 낮추어 주거나 식품조성의 변화를 가져올 수 있으므로[7], 이러한 점이 ascorbic acid의 파괴경로 및 속도에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다. CO₂는 미생물 억제 기능을 갖기 때문에 변형기체

의 포장에서 미생물적 저장 안정성을 확보하는 목적으로 많이 이용되는데, Fig. 1에서처럼 장기저장시에 ascorbic acid의 파괴를 촉진시키는 점은 주의가 필요하다. 건조식품이 CO₂에 장기간 노출될 때 일어나는 ascorbic acid파괴의 촉진현상에 대해서는 보고된 바가 거의 없으며, 그 기작에 대해서는 추가적인 연구가 필요한 것으로 생각된다.

갈변도의 변화

건조 대추의 저장 중 갈변도의 변화를 측정한 결과는 Fig. 2에 표시한 바와 같다. 420nm에서의 초기 갈변도는 1.48이었음에 비추어 저장기간이 경과함에 따라 갈변도가 지속적으로 증가되는 경향을 보였다. 저장 112일까지는 전반적으로 변형기체포장이 낮은 갈변도를 나타내었고, 특히 CO₂치환포장이 현저히 낮은 갈변도를 보였다. 그러나 그 이후 CO₂치환포장에서는 154일부터 높은 갈변도 증가를 보여주고 있었다. 저장 182일까지의 장기저장시에 CO₂치환포장을 제외하고는 대추주에 비해서 낮은 갈변도를 나타내고 있어서 포장으로부터 산소의 제거가 갈변억제에 효과적일 수 있음을 제시하고 있었다.

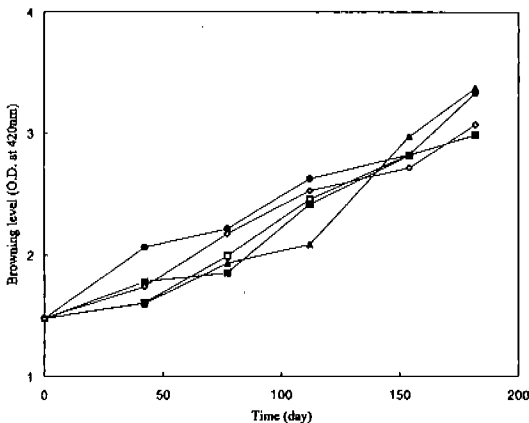


Fig. 2. Changes in browning level of dry jujube stored at 25°C. ●: Control; □: Vacuum; ▲: CO₂-modified; ■: N₂-modified; ◇: O₂ scavenger-added.

이[4]는 대추를 건조전에 증자처리하여 효소를 불활성화한 경우 화학적 갈변으로 인하여 오히려

저장초기에 높은 갈변을 얻었다고 보고하였으며, ascorbic acid의 파괴가 갈변과 관련될 수 있음을 추론하였다. CO₂치환포장에서 저장 154일 이후에 높은 갈변도 증가가 ascorbic acid파괴와 동반되어 일어난 것은(Fig. 2 & Fig. 3), ascorbic acid의 산화생성물질이 amino화합물과 결합되어 갈색물질을 생성했다고 추론할 수 있을 것으로 보인다[10]. 그리고 산소를 제거한 다른 변형기체포장이 낮은 갈변도를 보인 것도, 낮은 ascorbic acid파괴와 관련된 것으로 해석할 수 있을 것이다.

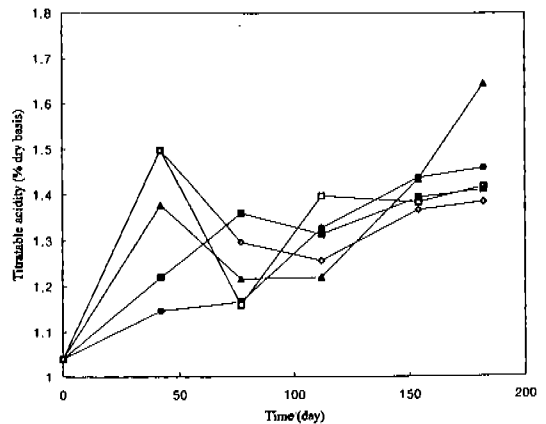


Fig. 3. Changes in titratable acidity of dry jujube stored at 25°C. ●: Control; □: Vacuum; ▲: CO₂-modified; ■: N₂-modified; ◇: O₂ scavenger-added.

대추의 갈변은 이[4]가 지적한 바와 같이 주로 비효소적인 Maillard반응에 의하여 이루어지고, 일부 불활성화되지 않은 갈변효소도 관여할 수 있을 것으로 생각되며, 이러한 두 과정 모두에서 산소가 반응물로 관여하고 이산화탄소가 발생하게 되며, 이 점이 산소를 제거시킨 변형기체포장이 낮은 갈변을 보인 현상에 대한 부분적인 설명이 될 수 있을 것이다[10]. 반건조채소의 포장에서는 산소와의 접촉을 차단함에 의하여 갈변이 억제될 수 있음은 이미 알려진 사실이다[11].

총산 함량의 변화

건조 대추시료의 포장방법별 총산 함량 변화는

Table 1. Change in surface color of packaged dry jujube stored at 25°C

Package type	Hunter value	Surface color for each storage time in days					
		0	42	77	112	154	182
Control	L	77.04	77.90	76.91	76.54	76.57	76.86
	a	-3.75	-3.53	-5.36	-5.08	-5.91	-6.42
	b	11.56	12.73	12.44	12.77	12.78	12.85
	ΔE^*	0	1.47	1.84	1.87	2.52	2.97
Vacuum	L	77.04	75.58	75.91	74.50	76.54	74.82
	a	-3.75	-4.04	-6.34	-6.06	-6.84	-6.81
	b	11.56	10.82	12.00	11.23	13.03	12.12
	ΔE	0	1.66	2.86	3.45	3.46	3.82
CO ₂ -modified	L	77.04	78.08	78.08	76.33	76.72	76.51
	a	-3.75	-3.73	-4.21	-5.29	-6.03	-5.97
	b	11.56	12.80	13.93	12.47	12.86	11.90
	ΔE	0	1.62	2.63	1.92	2.64	2.66
N ₂ -modified	L	77.04	78.38	77.29	77.25	77.53	77.35
	a	-3.75	-2.89	-4.31	-4.92	-5.67	-5.61
	b	11.56	13.04	11.50	13.36	13.33	13.83
	ΔE	0	2.17	0.62	2.16	2.66	2.95
O ₂ scavenger -added	L	77.04	78.46	78.13	77.42	77.75	77.65
	a	-3.75	-3.62	-4.58	-4.45	-5.66	-5.60
	b	11.56	12.94	14.12	13.71	14.39	14.11
	ΔE	0	1.98	2.90	2.29	3.49	3.21

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

Fig. 3에 나타난 바와 같다. 합기포장인 대조구의 총산함량은 시간에 대해 직선적으로 증가한 반면, 변형기체포장은 저장 42일, 혹은 77일까지 아주 빠른 총산의 증가를 보인 후, 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였다. 특히 CO₂치환포장에서는 저장 44일에서의 총산 증가 후 급히 감소하였다가 다시 저장 154일 이후에 급격히 증가를 나타내었다. 전반적으로 CO₂치환포장을 제외하고는 모든 변형기체포장이 저장 154일 이후에 대조구 포장에 비해서 낮은 총산함량을 보였다. 변형기체하에서의 독특한 총산의 변화에 대해서는 분명한 설명을 얻을 수가 없었으며, 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요한 것으로 생각된다. 이[4]는 공기중에서 건조 대추를 저장할 때 구연산 등 대부분의 유기산은 감소하지만 fumaric acid는 증가한다고 보고한 바 있다. 산소를 제거시킨 변형기체포장에서의 유기산의 성분변화는 공기하에서의 경우와 다를 수 있으며, Fig. 3의 변화는 유기산의 여러 복합적인 반응의 얻어진 결과로 생각된다. 특히 CO₂치환포장에서의 급격한 총산함량의 변화는 대추조직 내의 용존 CO₂가 유기산의 동적인 변화에 크게 영향을 주는 것으로 생각되고 이의 해명을 위해서는 보다 구체적인 연구가 요구된다.

표면색도의 변화

건조 대추의 표면색도는 저장함에 따라 대체적으로 L값이 약간 감소하고 a값이 -영역에서 감소하고 b값은 증가하였다(Table 1). Hunter 색체계에서 초기 색과의 차이를 나타내는 ΔE 는 저장시간에 따라서 증가하였고, 전반적으로 포장조건간에 큰 차이를 나타내지는 않았으나, 진공포장이 대체적으로 전체 저장기간 동안 가장 큰 변화를 보여주고 있었다. 그리고 대조구와 N₂치환포장이 비교적 낮은 ΔE 를 보여주고 있었다. 진공포장의 저장중 큰 색차가 변화를 보인 점은 진공으로 인한 밀착에 의한 물리적인 스트레스가 표면색택에 부정적인 영향을 주지 않았나 추측되지만 이에 대한 명백한 설명은 현재로서 얻을 수 없었다.

요 약

건조 대추의 효과적인 포장 및 저장방법을 모색해 보기 위하여 건조 대추시료를 비투과성인 PET/Al/PE포장재를 이용하여 합기포장, 진공포장, CO₂치환포장, N₂치환포장, O₂흡수제 첨가포장 등으로 나누어 포장하였다. 포장된 건조대추를 25°C

의 항온기에 6개월간 저장하면서 42일, 77일, 112일, 154일 및 182일마다 채취하여 ascorbic acid 함량, 갈변도, 총산 함량 및 표면색도 등의 변화를 측정하였다. 전반적으로 보아 변형기체포장 방식이 건조대추의 품질 유지에 도움이 되는 것으로 평가되었다. 다만 진공포장은 다른 포장에 비해 저장과 함께 높은 색차를 보였다. CO₂치환포장은 저장 112일까지는 높은 ascorbic acid 보존, 낮은 갈변을 보여서 다른 포장에 비해서 가장 우수하였으나, 154일 이후에는 ascorbic acid의 높은 파괴와 이와 동반된 높은 갈변을 유발시켰다. 대조구 포장에서는 총산함량이 시간에 대해 직선적으로 증가한 반면, 변형기체포장에서는 저장 전반부에 큰 증가를 보이다가 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보였다. 저장 112일까지의 ascorbic acid 잔존량과 갈변도 및 표면색도 등을 고려할 때 CO₂치환포장과 N₂치환포장이 가장 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 농림수산기술관리센터에 의해 지원된 농림수산특정연구과제, ‘산지대추가공공장의 가동 정상화를 위한 기술지원’의 일부이며, 지원에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. 陳存仁(李尙仁 編著)(1984) 圖說漢方 醫學大事典(中國藥學大典) 第3卷, 東都文化社, 서울.
2. 김용석, 김월수(1993) 대추재배신기술, 오성출판사, 서울.

3. 박용곤(1993) 대추의 성분특성과 가공제품 개발, 식품기술, 6(2), 32-35.
4. 이회봉(1990) 대추(*Zizyphus jujuba* Miller)의 건조 저장 중 Maillard 반응에 관한 연구, 충북대학교 농업과학연구, 8, 104-121.
5. 김영숙, 안덕순, 우강용, 이동선(1997) 건대추의 등온흡습곡선 및 품질열화특성. 농산물저장유통학회지, 4, 33-38.
6. Parry, R.T.(1993) Introduction. In Parry, R.T. (Editor), "Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods", Blackie Academic & Professional, London, England.
7. Stiles, M.E.(1991) Scientific principles of controlled/modified atmosphere packaging. In Ooraikul, B. and Stiles, M.E. (Editors), "Modified Atmosphere Packaging of Food", Ellis Horwood, New York, USA.
8. AOAC(1995) Official Methods of Analysis, 16th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA.
9. Ruck, J.A.(1963) Chemical Methods for Analysis of Fruits and Vegetable Products. Canada Department of Agriculture, Summerland, BC, Canada.
10. Fennema, O.R.(1985) Food Chemistry, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, USA.
11. 矢野俊正(1988) 包裝編覽, 應用編. 日本包裝技術協會, 東京, 日本.

(1997년 9월 25일 접수)