

고추의 乾燥方法에 따른 成分 變化에 關한 研究

제 2 보 Free amino acid 및 Free sugar 의 變化

春川 看護 專門 學校
嶺南大學校 家政大學*

朴 春 蘭 · 李 江 子*

=Abstract=

A Study on the Influence of Drying Methods upon the Chemical Changes in Red Pepper

2. Changes of Free amino acid, Free sugar

Choon-Ran Park and Kang-Ja Lee*

*Choon Chun Nursing College
College of Home Economics, Yeungnam University**

This investigation was designed to determine the influence of drying methods on the free amino acids and free sugars in red pepper and to study the browning mechanism of brown-colored red pepper.

Three different drying methods were employed:

- 1) Sun-drying at 25~28°C for 15 days,
- 2) Drying in oven at 60°C for 49 hours, and
- 3) Drying in oven at 90°C for 8 hours.

Dried and ground peels were used for the analysis of free amino acids and free sugars.

The results were as follows;

1. Sixteen kinds of amino acids i.e. asparagine, methionine, and cystine etc. were identified. Total amino acid content of the sun-dried sample was not different from that of the fresh sample, but the samples dried at 60°C and 90°C in the oven were decreased to 24.9% and 67.4% respectively. Of amino acids identified, methionine, lysine and aspartic acid were decreased in all treatments. Especially, methionine and aspartic acid were decreased rapidly to 71.8% and 73.3%, respectively.

2. Three kinds of free sugars i.e. glucose, fructose and sucrose were identified. The total content of free sugars was significantly decreased in each treatment. Among the reducing sugars, glucose was rapidly decreased; 65.9% for the glucose of sample dried at 90°C in the oven.

3. At the higher drying temperature, the darker red color was found. Brown-color appeared at 90°C-drying showed appreciable losses in carotenoid content, but the major color seems to be due to the large increase in browning compounds.

4. It was assumed that increased browning compounds of red pepper were due to the Maillard reaction which is a nonenzymatic browning process.

I. 緒 論

제 1 보에서는 고추의 조건 방법에 따른 carotenoid, capsaicin, vitamin C의 성분 변화에 대하여 논하였다. 本報에서는 그의 영양학상으로 중요한 free amino acid와 free sugar의 함량 변화를 측정하고 고온 건조에서 축적된 고추의 갈변 mechanism을 고찰할 목적으로 본 실험을 실시하였기에 그 결과를 보고코저 한다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 實驗 材料

前報와 동일하게 행했다.

2. 實驗 方法

(1) Free amino acids.

1) 가검액의 조제

李 등¹⁾이 고추에 대하여 실시한 방법에 따라 행했다.

2) Amino acid의 同定 및 定量

가검액을 二次元 P.P.C.로 전개 분리시켜 amino acid의 종류를 同定하고 각 spot를 Awapara²⁾의 呈色斑抽出 比色法으로 정량하였다.

(2) Free sugars.

가검액을 P.P.C.에 의하여 上昇 多重展開시켜 aniline hydrogen phthalate로 발색시켜 그 종류를 검색하고 각 당을 Dent³⁾의 방법에 따라 정량하였다.

(3) 통계 처리

前報와 동일하게 행했다⁴⁾.

III. 結果 및 考察

1. Free amino acids

과실, 채소에는 다수의 free amino acid가 존재하고 그 종류와 함량은 과실이나 채소의 종류 및 품종에 따라 많은 차이가 있고 성숙 과정이나 저장중에서도 amino acid의 종류에 따라 심한 변화가 생긴다. 田村⁵⁾, 松下⁶⁾ 등은 여러 종류의 과실, 채소의 free amino acid를 상대적 분포를 비교하여 aspartic acid系, glutamic acid系, citrulline系, prolin系의 4군으로 대별하고 있다.

건조에 따른 amino acid의 변화에 대한 조사로는 alfalfa, turf grass, groundnut product 등에 대한 보고가 있고⁷⁻⁹⁾, 고추에 관해서는 齊藤¹⁰⁾이 Bell pep-

per의 저장중 free amino acid 함량이 변화를 측정하고 보고는 보이거나 고추의 건조방법에 따른 amino acid의 변화에 관한 보고는 보이지 않는다.

이에 필자는 P.P.C.에 의해 그 변화 양상을 조사하였던바 Fig.1에서 보는 바와 같이 21개의 spot가 나타났는데 이 가운데 asparagine, methionine, cystine 등 16종의 amino acid를 동정 또는 추정하였으며 이들 각각을 정량한 결과를 Table1에 나타내었다.

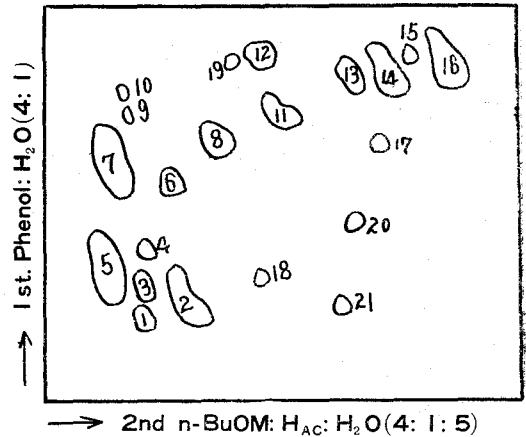


Fig. 1. Paper Chromatogram of Free Amino Acids in Red Pepper.

1. Cys. 2. Glu. 3. Asp. 4. Gly. 5. Asn. 6. Thr. 7. Lys. 8. β -Ala 9. His. 10. Arg. 11. Try. 12. Pro. 13. Val. 14. Met. 15. Ile. 16. Leu. 17. 18. 19. 20. 21. ?
Paper: Toyo No 50 (40×40cm)
Color reagent: 0.2% ninhydrin.

Total amino acid는 신선과 비교해 볼때 일광 건조한 것은 amino acid개개의 함량변화는 있었으나 총 함량에는 건조전과 별 차이가 없었고, 60°C와 90°C에서 건조한 것은 각각 24.9%, 67.4%의 손실이 있었다. 90°C에서 급격히 감소한 것은 고온에서 쉽게 amino acid가 파괴되는데도 그 원인이 있겠으나 이 보다는 고온으로 인하여 흑색의 갈변물질이 생성됨과 아울러 free amino acid의 급격한 손실이 보이므로 아마도 sugar-amino reaction에 기인한 감소가 클 것이라고 추측된다¹¹⁾.

또한 amino acid 각각의 함량 변화를 Fig.2에서 보면 lysine, methionine 등의 essential amino acid와 aspartic acid는 각 처리구에서 모두 감소하였으며, 이 중에서도 methionine, aspartic acid가 71.8%, 73.3%로 그 감소율이 높았는데, 이것은 Livingston⁹⁾의 alfalfa 건조 실험에서 lysine, methionine, aspartic

Table 1. Influence of Drying Methods upon the Amino Acid Content in Red Pepper.

<mg% D.W.>

Amino Acids	Fresh	Sun-dried	60°C dried	90°C dried
1 Cys.	57.24	64.28	52.30	28.05
2 Glu.	17.89	9.89	13.08	7.65
3 Asp.	28.62	14.83	10.46	7.65
4 Gly.	21.46	24.72	18.31	7.65
5 Asn.	143.11	173.05	122.91	48.44
6 Thr.	17.89	19.78	18.31	8.92
7 Lys.	53.67	37.08	31.38	24.22
8 β-Ala.	50.09	54.39	50.22	14.02
9 His.	8.94	12.36	2.62	—
10 Arg.	5.37	17.30	+	5.65
11 Try.	10.73	19.77	10.92	8.92
12 Pro.	5.37	14.83	5.69	5.75
13 Val.	32.20	51.92	32.76	8.92
14 Met.	85.87	56.86	49.69	24.22
15 Ile.	10.73	12.36	7.85	—
16 Leu.	42.94	22.25	31.38	8.92
17 ?	10.73	—	—	+
18 ?	7.16	—	—	+
19 ?	—	—	+	—
20 ?	—	—	—	+
21 ?	—	—	—	+
Total	610.01	605.67	457.88	208.98

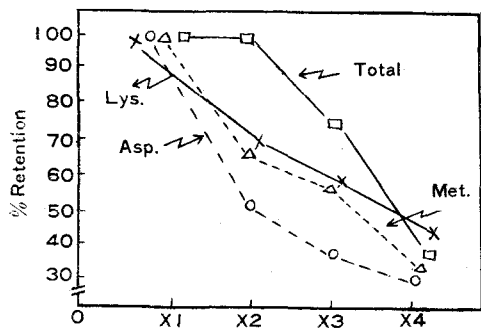


Fig. 2. Influence of Drying Methods upon the Amino Acid Content in Red Pepper.

note: ×1.....Fresh
 ×2.....Sun-dried
 ×3.....60°C dried
 ×4.....90°C dried

acid의 감소율이 높다고 보고 한 것과 같은 양상이었다.

Livingston⁹⁾은 lysine 감소의 주된 원인은 ε-amino group과 reducing carbohydrates가 반응하여 maillard reaction을 일으키는데 쓰여진 것으로 결론짓고 있으며, Ramakrishnan등¹²⁾은 paprika의 heating 실험에서 lysine 첨가는 갈변물질을 약간 증가시킨다고 보고하고 있다.

이들의 연구결과로 고추 갈변물질 형성에도 lysine이 중요한 역할을 하리라고 추측된다.

2. Free sugars

과실이나 채소의 free sugar는 식품적 특성을 이루며 생육과정 및 추숙, 건조에 따라서도 변화하며 松下⁶⁾은 호박, Bell pepper, 李¹³⁾은 심미종 고추의 성숙 및 추숙에서의 free sugar를 측정하여 보고하고 있으나 고추 건조 방법에 따른 sugar 변화에 관한 보고는 찾아볼 수 없다.

이에 free sugar의 가검액을 P.P.C.에 spot하여 상층 다중 전개 시켰던 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 3종류가 검출되었으며 이들을 각각 glucose, fructose, sucrose로 동정했다.

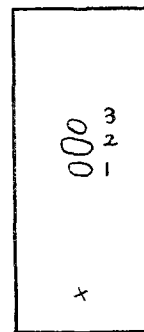


Fig. 3. Paper Chromatogram of Free Sugars in Red Pepper.

note: 1. Sucrose 2. Glucose 3. Fructose
 paper: Toyo No 50 (23×40cm)
 solvents: pyridine: n-BaOH: H₂O (4:6:3)
 color reagent: aniline hydrogen phthalate

李¹³⁾은 상기 3종외에 galactose, raffinose를 더 보고하고 있는데 이는 고추 품종에 의한 차이라고 생각된다.

한편 total free sugar의 함량 변화를 Table 2, 3에서 보면 이들은 각 처리구에서 모두 감소했다.

Table 2. Influence of Drying Methods upon the Total Free Sugar Content in Red Pepper^{a)}

Replicates	Fresh	Sun-dried	60°C dried	90°C dried
1	163.42	99.56	83.81	66.99
2	166.33	103.10	78.71	63.81
Mean	164.88 ^a	101.33 ^b	81.26 ^c	65.40 ^d

a) Expressed as mg of 100g per dry weight.
Means followed by different letter are significantly different at 0.01 level of probability.

Table 3. Analysis of Variance of the Influence of Drying Methods upon the Total Free Sugar Content in Red Pepper.

Source	DF	MS	F
Total	11		
Treatments	3	3811.67	1067.69**
Error	8	3.57	

** Significant at 0.01 level of probability.

일광 건조 중 total free sugar 가 많이 감소한 것은 건조 도중 호흡기질 및 추숙의 대사 움직임에 소모된 것으로 짐작되며 90°C 下에서 건조한 고추는 열에 의한 손실과 함께 sugar-amino reaction 에 쓰여진 것으로 추측된다.

또 sugar 개개의 함량 변화를 Table 4에서 보면 reducing sugar 중 glucose 가 현저하게 감소하였고 90°C 건조에서는 65.9%로 급격히 감소했다.

Amino acid 인 lysine 과 glucose 의 급격한 감소로 보아 이들이 상호작용하여 고추의 갈변 반응에 중요한 작용을 하리라고 짐작되나 이의 究明은 금후 연구가 기대된다.

Table 4. Influence of Drying Methods upon the Sugar Content in Red Pepper^{a, b, c)}

Sugars	Fresh	Sun-dried	60°C dried	90°C dried
Sucrose	6.17 ^a	4.69 ^c	0.26 ^d	5.23 ^b
Glucose	117.92 ^a	70.68 ^b	53.35 ^c	40.34 ^d
Fructose	40.79 ^a	25.96 ^c	27.66 ^b	19.84 ^d
Total	164.88	101.33	81.27	65.41

a) Means of two observations.
b) Expressed as mg of 100g per dry weight.
c) Glucose and fructose are significant at 0.01 level of probability but sucrose is significant at 0.05 level.

3. 고추 흑적변의 mechanism 의 추구

건조 고추의 적색 색소는 건조 온도가 높을수록 더 온색을 많이 나타내며^{12,14)} 원형 고추는 75°C 이상, 절단 고추는 80°C 이상에서 흑색을 띄우며¹⁴⁾ 125°C에서 가열시간에 따른 paprika 의 갈변 물질의 변화를 보면 가열 시간이 길어짐에 따라 갈변도는 급격히 증가하고 60분만에 약 300% 증가한다¹²⁾.

한편 본 실험의 예비 실험으로 고추를 온도별로 건조하여 그 양상을 관찰한 결과 80°C 이상에서 흑적변 함을 알수 있었다. 또한 Ramakrishnan²⁾ 등에 의한 heating 중에 일어나는 paprika 의 색깔 변화는 복잡한 반응의 연속에 의하고, carotenoid 의 퇴색은 fat 의 질과 양에 좌우되며, fat 는 paprika 의 품종에 따라 차이가 있다고 한다¹⁵⁾.

식품에서 일어나는 갈변 반응은 Table 5에서와 같이 4군으로 대별할 수 있는데, 이중 maillard 반응에 의하는 것은 매우 많으며, tomato product, 감귤과즙, 장류, 한천, 凍 두부의 갈변은 이 반응에 의한다. 이러한 식품들의 갈변 mechanism 을 추구하기 위해 加藤등¹⁶⁾은 Sephadex G-25, 本間등¹⁷⁾은 gas chromatography, 足立등¹⁸⁾은 자외부를 이용하여 maillard 반응의 중간체인 3-deoxyglucosone 과 5-hydroxymethyl furfural 등의 함량을 측정하고 있는데, 본 실험에서는 이러한 항목에 대하여 조사하지 못했으므로 증가된 고추의 갈변 물질의 mechanism 을 확인하기는 어려우나 caramelization 이나 ascorbic acid oxidation 은 다량의 당이나 vitamin C 를 함유하는 식품에서 일어나는 반응이므로 이에 해당되지 않으며 효소적 갈변인 phenolase 에 의한 갈변은 주로 감자, 고구마, 사과, 바나나, broad bean, tea leaf 등에서 일어나는 것으로 식물 조직에 상처를 입은 부분이 공기중의 O₂와 접촉하고 여기에 phenolase 가 작용하여 갈변되는 것이어서 역시 이 반응에 의하는 것

Table 5. Mechanisms of browning reactions

Mechanism	Requires oxygen	Requires amino group in initial reaction	pH optimum
Maillard	—	+	Alkaline
Caramelization	—	—	Alkaline, acid
Ascorbic acid oxidation	+	—	Slightly acid
Phenolase	+	—	Slightly acid

도 아닌 것 같다¹⁹⁻²⁵⁾. 이에 갈변된 고추는 일광 건조한 것보다 reducing sugar 및 total amino acid가 현저하게 감소한 것으로 보아 고추 건조중의 갈변은 maillard 반응에 의하는 것으로 추측된다.

IV. 結 論

본 실험은 고추의 건조 방법에 따른 free amino acids, free sugars의 변화와 흑적변된 고추의 mechanism을 고찰할 목적으로 시도하였다.

완적 고추를 25~28°C에서 15일간 일광건조한 것과 전열 건조기에서 60°C로 49시간, 90°C로 8시간 각각 건조한 것을 과피만을 분말화하여 free amino acids, free sugars의 성분 변화를 측정 한 결과는 다음과 같다.

1. Free amino acid로써 asparagine, methionine, cystine 등 16종을 동정하였다.

total amino acid 함량은 일광 건조한 것과 신선 고추와는 차이가 없었으나, 60°C와 90°C 구에서는 각각 24.9%, 67.4%의 감소가 있었다.

그리고 amino acid 개개의 함량 변화에서는 methionine, lysine, aspartic acid가 각 처리구에서 모두 감소하였고 이중 methionine, aspartic acid는 71.8%, 73.3%로 그 감소율이 매우 높았다.

2. Free sugar로써 glucose, fructose, sucrose 등 3종을 동정하였고 total free sugar는 각 처리구에서 모두 감소했다.

또한 reducing sugar 중 glucose가 현저하게 감소하였고 특히 90°C구에서 65.9%로 급격히 감소하였다.

3. 건조 고추의 적색 색소는 건조온도가 높을수록 검은 색을 나타내었으며 고온에서 흑적색을 띄우는 것은 caroteonid 색소의 감소보다는 급격한 갈변 물질의 증가에 기인한다.

4. 증가된 고추의 갈변 물질은 비 효소적 갈변인 maillard 반응에 의하는 것으로 추측된다.

參 考 文 獻

1) 이성우 : 한국농화학회지, 14, 29, 1971.
 2) Awapara, J.: *J. Biol. Chem.*, 178, 113, 1949.
 3) Dent, C.E.: *Biochem. J.*, 41, 240, 1947.

4) 손응용, 차중환, 박명훈 : 농산물 통계학, p. 90, 선진문화사 1974.
 5) 田村眞八郎, 鹽八英次 : 食研報告, 12, 121, 1957.
 6) 松下 : 日本農化, 31, 921, 1957.
 7) Ananthraman, K. and Carpenter, K.J.: *J. Sci. Fd. Agr.*, 22, 412, 1971.
 8) Lyle, A., Knowles, E., J. and Kohler, G.O.: *J. Agr. Food Chem.*, 19, 951, 1971.
 9) Lyle, L.A., Allis, M.E. and Kohler, G.O.: *J. Agr. Food Chem.*, 19, 5, 947, 1971.
 10) 齊藤進, 持野總子, 田村眞八郎 : 日本食品工業學會 第17回大會 研究發表要旨 p. 15, 1970.
 11) Ruliffson, W.S., Milner, M. and Mitchell, H.L.: *J. Agr. Food Chem.*, 4, 167, 1956.
 12) Ramakrishnan, T.V. and Francis, F.J.: *J. Food Sci.*, 38, 25, 1973.
 13) 이성우 : 한국농화학회지, 14, 43, 1971.
 14) 전제근, 김봉환 : 한국농화학회지, 17, 42, 1974.
 15) Lease, J.G. and Leese, E.J.: *Food Technol.*, 10, 368, 1956a.
 16) 加藤博通, 桜井芳人 : 日本農化, 36, 131, 1962.
 17) 本間清一, 桜井芳人 : 日本農化, 41, 44, 1967.
 18) 足立田郎, 鵜飼暢雄, 小管貞良 : 日本食品工誌, 17, 337, 1970.
 19) Bouchilloux, S., Mc Mahill, P. and Mason, H.S.: *J. Biol. Chem.*, 238, 1699, 1963.
 20) Gregory, R.P.F. and Bendall, D.S.: *Biochem. J.*, 101, 569, 1966.
 21) Hyoho, H. and Uritani, I.: *J. Biochem.(Tokyo)*, 58, 388, 1965.
 22) Harel, E., Mayer, A.M. and Shain, Y.: *J. Sci. Food Agr.*, 17, 389, 1966.
 23) Patil, S.S. and Zucker, M.: *J. Biol. Chem.*, 240, 3938, 1965.
 24) Palmer, J.K. and Roberts, J.B.: *Science*, 157, 200, 1967.
 25) Robb, D.A., Mapson, L.W. and Swain, T.: *Nature (London)*, 201, 503, 1964.