

果實 菜蔬加工時의 變色原因과 그 對策

Discoloration in Fruits and vegetable
processing and Its control.



國立安城農業專門大學教授
李 聖 甲

1. 序 言

食品의 色은 香氣와 같이 하나의 評價基準이 되며 이것은 單純히 보아 아름다움뿐 아니라 營養의 意義를 갖는 경우가 많으며 Carotenoids, Riboflavins 등은 重要한 Vitamin 供給源으로 알려지고 있다.

그리고 天然植物色素는 그 種類가 千態萬別하고 그 分布狀態도 多様하여 細胞液에 溶存하고 있는 것, 結晶體로된 것 등 一定치 않고 溶解性도 種類에 따라 다르며 普通 果實 菜蔬中에 含有된 色素로는 Chlorophyll, Carotenoids, Anthocyanin, Flavone, Flavonol, Tannin 등을 들 수 있다.

이들 色素는 果實菜蔬類 加工에서 그 保存問題, 變色防止問題 등은 重要한 것이며 한例로 綠色菜蔬加工에서 chlorophyll의 保持로 新鮮한 綠色을 維持하고 Carotene은 Vitamin A의 前驅物質이 되고 Anthocyanin pigment는 果汁, Jelly 果實酒, 其他製品에 色을 賦與해주고 또 이는 凍結罐의 腐蝕에도 關係가 있다.

Tannin은 새로 切斷한 果實의 褐色化, 대추

야자, 柿의 成熟, 凍結果實 凍結罐의 暗色化 등에 關與하고 역시 乾燥果實의 暗色化에도 程度問題는 있으나 關係된다.

역시 Tannin은 各種果實이나 果實酒에 收斂性을 附與하며 果實酒의 清澄에 重要한 役割을 한다.

이와 같이 果實菜蔬中의 各種色素 特別 變色問題에 關한 研究報告는 無數히 많으며 이中 園藝加工의 立場에서 綜合 그 變色原因과 그 對策을 정리하여 記述코져 한다.

2. 天然植物色素의 變化

植物色素는 chloroplast, 나 chromoplast中에 存在하는 水不溶性 plast 色素와 細胞液에 溶存하는 色素等 二群으로 大別된다.

Chlorophyll, Carotenoids는 前者에 屬하고 Anthocyanin, Flavone, Flavonol, Flavine, Xanthophyll, Anthroquinone, 其他 天然의 醜로 存在하는 Quinone 등은 後者에 屬한다.

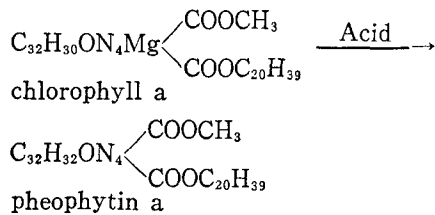
이들 色素는 狀態가 變하던가 또는 他物質(金屬, 金屬鹽, 酸, 酵素等)과의 反應結果로 變色이 일어난다. plast 色素는 特別 狀態의 變化에

對하여 變色을 잘 일으킨다. 이것은 Chloroplast 中の Colloid 에 吸着시키는 경우나 또는 固體膠質狀態, 結晶狀態에서 脂質中에 溶解시킬 경우나 또는 Chlorophyll 과 蛋白質과의 複合體等에서 分解하는 경우에 일어난다.

例를 들면 lycopene 은 結晶狀이거나 無定形이라도 赤煉瓦色이고 脂質에 용해하면 濃赤褐色이 된다. 또 모든 植物色素의 色調는 溶媒의 差에 따라 뚜렷한 영향을 받으며 이들 狀態변화에 依하거나 溶媒와의 反應에 依한다. 植物의 色素別變化를 보면 다음과 같다.

(1) Chlorophyll

Chlorophyll 은 酸으로 處理할때 상당히 棼은 酸에서도 變色이 일어나 綠色이 olive 綠色 또는 綠褐色으로 된다. 이것은 chlorophyll 分子中の Mg 가 H 로 置換되어 phytins 等 一連의 生成物을 만드는데 이들 組成은 分解의 程度에 따라 다르며 chlorophyll a 는 酸處理에 依해 pheophytin a 를 生成한다.



chlorophyll b 는 a 와 다른 pheophytin 을 만드는데 이의 生成은 溶液의 還元狀態와 關係가 있어 天然의 揮發性還元劑, 磷酸鹽에 依하여 생긴 亞磷酸鹽, 亞硫酸 其他 還元劑의 存在下에서 더욱 빠르다.

綠葉을 植物에서 取하여 放置하면 自己消化를 일으키어 有機酸이 生成되어 이것에 依해 chlorophyll 가 pheophytin 으로 分解되는데 시금치의 가공에서 綠色이 灰色 또는 灰綠色으로 變하는 것을 흔히 볼 수 있는 것은 이 변화 때문이다.

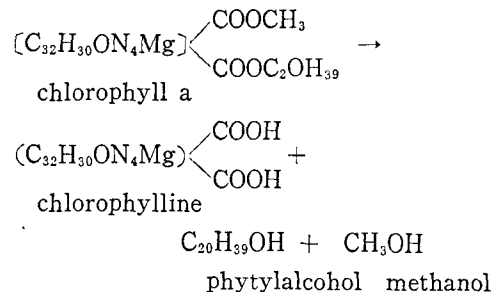
오이, 닝클콩, 綠色 olive 其他 綠色菜蔬로 pickle 을 만들때 醱酵에 依해 lactic acid 나 Acetic acid 의 生成으로 chlorophyll 의 分解로 pheophytin 이 되어 綠色을 黃色 黃綠色 또는 灰綠色으로 變化시킨다.

菜蔬를 極微量의 銅(CuSO₄鹽)을 含有한 溶液中에 침적처리함으로서 綠色을 保存할 수 있어 완두콩통조림에 20 ppm 정도의 Cu 을 사용하여 綠色을 固定시켜 製造하고 있다. 이것은 銅鹽이 chlorophyll 의 化學構造中 Mg 와 置換시킴으로서 아름답지는 않으나 安定한 狀態의 綠色誘導體를 만드는 것이다.

Zn 도 역시 chlorophyll 의 綠色을 固定시키는 작용이 있고 alkali 溶液中에서도 chlorophyll 은 Ester 結合이 加水分解로 變色防止가 되어 棼은 食鹽水가 菜蔬통조림에 사용되나 이때 高溫殺菌을 要하는 製品은 組織과 香味가 低下된다.

시금치를 約 71°C 로 加熱處理할 경우 100°C 에서 煮沸한 경우보다 통조림제품의 綠色을 完全히 保持할 수 있다. 그 理由는 아직 不明이나 71°C 의 加熱에서는 chlorophyllase(chlorophyll 을 phylline 으로 變化시키는 酵素)가 遊離狀態로 破壞되어 phylline 의 綠色을 維持한다는 論이 대체로 認定되고 있다.

phylline 은 chlorophyll 의 alkali 加水分解產物로서 chlorophyll a 을 冷稀 KOH 로 加水分解하면 phytyl alcohol, methanol, chlorophyllin 등을 各各 1 mol 씩 얻게 된다.



더욱 激烈한 alkali 加水分解를 계속하면 단계적으로 CO 를 喪失하면서 數種의 phyllins 이 生成된다.

前述의 시금치 加熱處理問題에 對하여 California 大學의 Mackinney 교수는 이것은 生化學的 變化보다 物理的 變化에 依한 影響이 크다고 報告하였다.

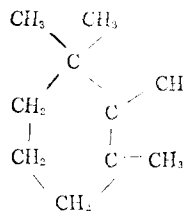
또 強烈한 酸化가 일어나면 Chlorophyll 은 白色으로 變化된다. 例로 綠色大麥, 小麥 等の 綠葉이나 줄기는 日光을 받으면 數日中에 空氣中の 酸素와 日光이 接觸作用에 依해 酸化를 받아

白色으로 된다.

Apricot을 쟁반에 담아 乾燥시키면 처음에는 若干의 Chlorophyll을 含有하나 계속 日乾시키면 葉綠素는 거의 消失되고 杏의 Carotenoid 色素인 黃金色이 남게되나 萬若 乾燥機를 使用하여 暗所에서 乾燥시키면 綠色이 남게 된다. SO₂가 2,000~4,000 ppm 存在下에 日光에 쬐이면 Chlorophyll은 消失되나 直射日光을 避해 乾燥하면 Chlorophyll은 남는다. 葉綠素化學에 關하여는 Mackinney¹⁾ Willstätter²⁾ 등의 많은 報告가 있다.

(2) Carotenoid

Carotenoid는 葉綠素와 같이 plast 色素로서



의 前驅物이다. 이 成分은 다른 Carotenoid와 같이 쉽게 산화가 일어난다.

硫黃燻蒸 얇은 乾燥果實의 切片은 Vitamin A의 效果가 적어 Carotene의 抽出濃縮時에는 酸化防止에 對하여 충분히 注意가 필요하다.

Mackinney 等の 研究에 依하면 Air 中에서 加熱處理하고 乾燥한 당근중의 Carotene은 大部分 消失되고 加熱處理한 것은 상당히 安定하나 다시 加熱처리한 후 靑은 重亞硫酸溶液으로 처리하는 것이 가장 安定하였다고 보고하였다.

果汁의 Vitamin A의 效果는 Carotene 含量과 比例하는데 이는 Carotene이 Fruit Juice에 不溶임으로 Carotene 含量은 물에 不溶의 pulp 量에 比例하기 때문이다.

水에 不溶이고 油脂溶劑에는 可溶이다.

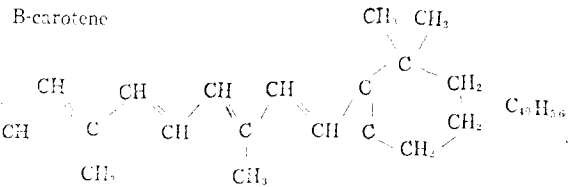
果實 菜蔬中에 廣範圍하게 分布되고있고 가장 普遍的인 것은 당근중의 Carotene과 Tomato의 lycopene이 있다. Carotene에 關한 研究은 Kuhn³⁾ Karrer⁴⁾ Smith⁵⁾ 等の 報告가 있다.

Carotenoid는 分子中에 數個의 不飽和結合을 갖고 있어 酸化가 쉽게 일어난다.

乾燥製品 통조림제품 또는 pickle제품 등의 色은 Carotenoid의 含有程度를 나타내는데 即 褐色化로 표백된 것은 Carotenoid의 損失이 많고 酸에 對하여 不安定한 것이다.

가. Carotene : C₄₀H₅₆

Carotene은 綠葉에 存在하는 成分으로 動物體內(肝臟)에서 Vitamin A로 變化하는 Vitamin A



Carotene의 化學에 關하여는 Brockman⁶⁾・strain⁷⁾ 등의 많은 報告가 있다.

나. Lycopene, C₄₀H₅₆

Tomato의 赤色成分이며 炭化水素로된 C₄₀H₅₆의 Carotene의 異性體이다.

分子 末端의 環狀構造가 열린點이 β-carotene과 다르며 動物體內에서는 Vitamin A를 生成치 않는다.

Carotene과 같은 抽出分離法으로 Tomato에서 쉽게 結晶狀의 Lycopene을 얻을 수 있다.

Willstätter는 Tomato paste 74kg에서 11g의 結晶 lycopene과 副產物로 少量의 carotene을 얻었다고 報告하였다.

lycopene, carotene 어느것이나 Tomato 中에

- 1) Mackinney G: Ann. Rev. Biochem., 9. 459~90(1940)
- 2) Willstätter, Rietal: The occurrence and physiological significance of Flavone derivatives in plants, Jour. Biolchem 28. 93~108(1916)
- 3) Kuhn, P: Ann Rev. Biochem., 4 479~96(1935)
- 4) Karrer, P & Helfenstein, A: Ann. Rev. Biochem. 1, 551~80(1932) 2, 397~418(1933)
- 5) Smith, O. & Laura, Lee.W.plant physiol, 6, 265~75(1931)
- 6) Brockman, H: Die Carotinoide der Aprikose, physiol, chem., 216, 45~48(1933)
- 7) Strain, H.H: Carotene III. Jour. Biol. chem., 105, 523(1934)

存在하며 Tomato 의 색은 lycopene 과 Carotene 의 색으로 된다.

lycopene 의 結晶은 暗赤褐色 또는 洋紅色으로 보통 pure 狀으로 되어 있고 Carotenoid 와 같이 쉽게 酸化漂白이 된다.

Tomato 처리 裝置에서 銅, 鐵의 鹽類가 混入 되면 lycopene 은 消失되어 Tomato 製品의 색은 褐色化되고 또 加熱이 길어져도 褐變化가 일어난다.

lycopene 分子는 13個의 二重結合을 갖으며 熱 Ether, Alcohol, Benzene, Chloroform, 石油 Ether 中에서 lycopene 溶液은 黃色으로 된다.

또 CS₂ 溶液에서도 深紅赤色の 상당히 淸은색으로 된다. lycopene, carotene 모두 溶解度가 비슷하여 유기용매에서 같이 分離된다.

兩者の 分離는 分別 結晶 吸着의 方法으로 可能하다.

Tomato 의 Vitamin A 의 効力은 Carotenoid 中에서 β-carotene 에 依하여 좌우되고 있다.

다. 其他의 Carotenoid

Karrer⁸⁾ 은 30餘種의 Carotenoid 에 對하여 各各의 性質을 調査報告하였다.

Carotenoid 의 三大 基本成分은 炭化水素物로 lycopene, γ-carotene, β-carotene 이며 其他의 carotenoid 는 이들 3個에서 誘導된다.

Hydroxyl, methoxyl, Keto 等の 各誘導體가 많고 이들 誘導體를 Xanthophyll 이라 부르고 있다.

Cryptoxanthin 은 3-Hydroxy-β-Carotene 이고 Zea-Xanthin 은 3,3'-dihydroxy-β-Carotene 이며 Rhodoxanthin 은 3,3'-diketo 4,4'-dihydroxy-β-Carotene 으로 되고 Lutein(Xanthophyll, C₄₀H₅₄(OH)₂)은 3,3'-dihydroxy-α-Carotene 이다.

Xanthophyll 이 豊富한 飼料로 飼養한 鷄卵 Yolk 의 색은 濃도가 길으며 Red Pimento powder 가 상당히 效果가 크다.

그러나 Carotene 에는 이와 같은 效果가 없다. Xanthophyll 이 豊富한 飼料를 주면 白色레 구혼의 고기도 着色되는 것을 알 수 있다.

動物脂肪이나 植物油는 Carotene 에 依해 呈色되는데 이 경우도 그 根源은 植物이다. MgO, CaCO₃ 其他에 依한 吸着으로 Xanthophyll 를 分離하던가 Xanthophyll 과 Carotene 를 分離한다.

lutein 은 Carotene 보다 알칼에 잘 녹으며 이 性質을 利用하여 分離한다.

lutein 은 石油 Ether 로 分離하며 動物體中에서 Vitamine A 는 生成되지 않는다. lutein 은 酸素를 가진점이 Carotene 과 다르며 實驗室에서 Carotene 을 酸化시켜도 lutein 은 生成되지 않는다. lutein 의 化學構造式은 Carotene 과 비슷하나 兩端의 環狀構造의 各各에 -OH 基를 갖은 것이 다르다.

Cryptoxanthin 은 -OH 基를 1個 갖고 있으며 分子式은 C₄₀H₅₅OH 이고 yellow corn 에 存在한다. Zeaxanthin 은 C₄₀H₅₄(OH)₂로 黃色 corn 에 存在하며 OH 基를 2個 갖는다.

Rubixanthin 은 γ-carotene derivatives 로서 C₄₀H₅₅OH 의 分子式을 갖고 玫瑰(濱茄子)에서 分離된다.

phodoxanthin 은 carotene 의 Keto-derivatives 이며 分子式은 C₄₀H₅₀O₂이며 兩端의 環狀構造의 各各 -CO 를 갖는 diketone 기를 갖는다.

가죽나무의 赤實에서 分離된다.

Capsanthin 은 고추에 存在하며 C₄₀H₅₀O₃의 分子式을 갖고 보통 고추中에 油酸, palmitic acid, stearic acid, 等과 Ester form 으로 存在한다.

Capsorbin 은 고추中에 Capsanthin 과 共存한다.

「사프란 색소(α-croctin)은 Karrer 에 依하여 C₁₉H₂₂O₄로 化學식이 구명되었고 그 分子式은 Carotene 의 環狀구조로서 Carotenoid 의 Isoprene chain 으로 되어 있다.

Bixin 과 Azafrin 도 Carotenoid 와 關係되는 색소이다. 또 phytoxanthin 도 어떤 종류의 果實에서 發見되었다.

Mackinney 에 依하면 乾燥한 Muir peach 및 新鮮한 lovell peach 中에서는 β-carotene, Cry-

8) Karrer, P. and Helfenstein A: Ann. Rev. Biochem., 551~80(1932)

ptoxanthin, Lutein, Zeaxanthin 과 함께 若干의 α -carotene 을 分離하였다.

Kuhn⁹⁾과 Brockman 은 Apricot 의 Carotenoid 는 β -carotene γ -lycopene 이 主가 되고 peach 의 Carotenoid 는 大部分 phytoxanthins 이라고 報告하였다.

(3) Anthocyanin

Anthocyanin 은 花, 果實 葉에 存在하는 水溶性의 赤色, 靑色, 紫色의 色素이다.

Anthocyanin 에 對한 研究는 willstätter 가 많이 報告하였다. Anthocyanin 은 植物體中에 配糖體로서 存在하고 있다.

Flavon 은 化學構造가 Anthocyanin 과 비슷하다.

가. Anthocyanin 의 反應, 性質.

赤色 果實의 乾燥나 포도주 양조시에는 亞硫酸을 加하여 漂白시킨다.

Ribereau-Gayon¹⁰⁾은 赤포도주의 色의 消失은 Anthocyanin 의 脫 methoxyl 이 계속되어 縮合이 일어나 褐色不溶性物質의 生成때문이라 報告하였다.

亞硫酸이 消失되는 色에 有效하며 靑은 亞硫酸은 Anthocyanin pigment 의 酸化에 依한 褐變化를 防止 할 수 있어 果實酒제조에 使用된다. 長時間 加熱은 Anthocyanin pigment 가 損失을 가져와 赤色果汁이나 果實통조림의 色을 變化시키게 된다.

Morris¹¹⁾는 통조림果實中의 Anthocyanin 褐色은 不溶性 物質의 生成에 起因된다고 하였고 Anthocyanin 은 錫, Aluminium 鐵 等과 結合하여 쉽게 靑色 又は 紫色의 金屬鹽이 되는데¹²⁾ 이는 果實통조림이 錫板에서 溶出하는 錫, 鐵에 依하여 Anthocyanin pigment 을 沈澱시키거나 靑色으로 變色을 일으킨다. 銅鹽은 Anthocyanin pigment 의 色을 진하게 한다.

乾자두, 赤앵두, 붉은 오얏, Berry 같은 赤色 果實의 통조림은 空罐의 腐蝕에 Anthocyanin pigment 가 觸媒作用을 하여 水素膨脹이나 穿孔을 일으키게 한다.

Anthocyanin 은 兩性으로 酸과 共히 鹽을 갖는다. 이 鹽은 보통 鮮赤色이다.¹³⁾¹⁴⁾

强酸性溶液에는 赤色 alkali 용액에서 靑色을 나타내는데 但 赤色果汁에 alkali 를 加할 경우 色이 靑色에서 綠色으로 變한다.

그러나 Alkali Solution 中에서 Flavon 은 靑色을 나타내며 이 Flavon 의 靑色과 Anthocyanin 의 靑色이 混合되어 綠色을 나타낸다.

强酸의 存在下에서 無色의 leucocyanin 은 anthocyanin 으로 變化 되는데 이 때문에 많은 果實 菜蔬가 紅色, 靑色을 나타낸다.

果實 또는 果汁이 酸化되면 紫赤色에서 赤煉瓦色이 되고 다시 褐色으로 變化된다.

오래된 Grape Wine 의 色은 褐色이 되는데 이 着色物質은 不溶性이다.

이 pigment 는 各種還元劑 又は Fe, Al, Sn 과 같은 金屬에 依하여 還元되어 漂白이나 無色 또는 淡色의 色原體에서 色素를 生成하거나 褐色化가 일어난다. Anthocyanin 은 Sb, Sn 鹽에 依하여 환원이 일어나 無色 又は 淡靑色으로 變한다.

Anthocyanin 의 酸化는 遊離 phenol 量의 methoxyl 化의 過程과 配糖體 結合形成의 程度에 따라 難易의 差가 있다.

溶液中에 存在하는 다른 成分物質이 植物色素의 色을 强하게 變化시키는 경우와 그 補助色素의 影響 특히 Anthocyanin 이 잘되고 Anthocyanin 의 色은 Tannin, Xanthin 配糖體 등과 弱하게 複合體를 形成하는데 현저한 影響을 준다.

나. Anthocyanin 의 溶解度

Anthocyanin 은 植物體中에 配糖體로 存在하는 水溶性이다. 그 配糖體는 alcohol 에도 可溶

9) Kuhn, P.: Ann. Rev. Biochem. 4, 479~96(1935).

10) Ribereau-Gayon. J.: Contribution à l'étude, des oxydation et réductions. dans, CS vins pp.92~7, Bordeaux, Delams-edifeur. 1933.

11) Morris, T.N. principles of Fruit preservation pp.213~21. London, chapman & Hall, 1933.

12) Culpepper, C.W, and Caldwell, J.S.: J. Agr. Res, 35, 107~32(1927).

13) Boutaric, A. Ferré, L. and Roy, M. Ann. fals, 30, 196~209(1937).

14) RobinSon, G.M. and Robinson, R. Ann. fals, 25, 1687~1705(1931).

인 동시에 Acetone에 녹고 Ether, 其他 溶劑에
는 不溶이다.

다. Anthocyanin 加水分解 生成物

酸加水分解는 糖類(Glucose, Galactose, 又は
二種의 糖結合)를 除去시켜야 水에 不溶의 Ant-
hocyanin 이 生成된다.

Anthocyanin 은 alcohol 에 可溶이므로 alco-
hol 용액에서 結晶品을 얻는다.

라. Anthocyanin 의 精製

Anthocyanin 과 Flavon 의 分離는 困難한 것
이다. Willstätter 等의 Anthocyanin 의 分離法
은 먼저 꽃을 끓는 물에 抽出處理하여 濾過한
液에 粉末醋酸鉛을 加하여 Anthocyanin 을 沈
澱한 후 이를 稀硫酸으로 分解시켜 硫酸鉛을 濾
別시키고 濾液을 稀鹽酸을 加해서 逆流冷却器로
끓여 配糖體를 分解한다.

冷却시키면 Anthocyanin 과 Flavone 을 赤色
沈澱이 되어 折出한다.

이것을 濾過하여 朶아 CaCl₂上에서 乾燥시켜
粉末로 한다. 다음 Flavone 의 大部分을 除去한
후 Soxhlet 抽出器에서 Ether 로 抽出한다.

Anthocyanin 은 少量의 無水 alcohol 로 溶解
시킨 후 蒸發시켜 大量의 Ether 中에서 주의하
면서 殘存 Flavone 을 溶解시키면 Anthocyanin
은 침전한다.

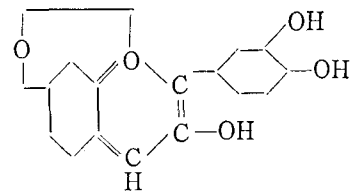
濾別한 것은 alcohol 로 溶解시켜 結晶化한다.
以上の 方法에서 다음 方法을 誘導할 수 있다.

植物 또는 果實組織의 色素를 水醋酸으로 抽
出, Ether 로 色素를 沈澱한 후 水로 溶解 Picric
acid 를 加하여 不溶性의 picric 酸鹽을 만든다.
이것을 分解시켜 Anthocyanin 을 얻는다.

마. Anthocyanin 의 構造

Willstätter 는 말굽형花의 色素 Cyanin 의 分
離研究結果 Cyanin 을 酸加水分解시켜 Glucose
를 除去한 후 이들 色素 Cyanidin 은 다음 구조
를 갖고 分子內 Oxonium 鹽이라 結論지었다.

稗(피)花의 色素인 Delphinidin 이 Cyanidin
과 같은 構造를 갖고 있고 이들은 제 3 link 에 OH
基를 1個 餘分으로 갖고 있다.



Cyanidin

桃色제라늄의 Anthocyanidin 에서 pelargoni-
din 은 제 3 link 의 OH 가 Cyanidin 보다도 1個
적다. Anthocyanin pigment 는 Cyanidin, Del-
phinidin, pelargonidin 의 誘導體로 구성된다.

例로 樓두의 Keracyanin 은 Cyanidin 의 Rha-
mnoglucoside 이고 북송아의 Idaein 은 Cyanidin
의 monoglucoside 이고 Virginia Creeper berry
의 赤色成分인 Empelo psin 은 Delphinidin mono
ethyl ether 의 mono glucoside 이고 Grape 의
pigment Oenin 은 Delphinidin dimethyl ether
의 mono glucoside 이다.

Anderson¹⁵⁾ etal 은 America 種 Grape(vitis
labrusca, vitis aestivalis, vitis riparica) 果皮
色은 Delphinidin mono methyl ether 의 glu-
coside 이고 Europe 種 grape(vitis vinifera)은
dimethyl ether derivatives 라고 報告하였다.

vitis vinifera 와 vitis labrusca 의 交雜種의
grape 色은 dimethoxyl 로서 vitis vinifera 色이
優性으로 나타났다. Anthocyanidin 의 3 基本形
構造에서 볼때 그 樣狀이 서로 다른 Anthocy-
anin 의 可能性이 있다.

Anthocyanin 의 뚜렷한 特異性은 제 2 의 link
에 4個의 酸素原子를 갖고 있는 것이다.

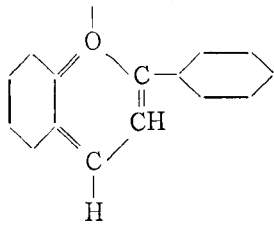
全體 Anthocyanidin 의 基本型에서 Benzopy-
ranol Nucleus 의 구조는 다음 구조식과 같고
赤무우의 Anthocyanin 은 N을 含有한 것이 다
른 것과 다르다.

바. Anthocyanin 의 機能

植物體中에서의 Anthocyanin 의 機能은 아직
不明이다.

쉽게 酸化 還元을 받으며 palladin 等은 植物
의 呼吸作用에 關與하는 것으로 고려되고 Gor-

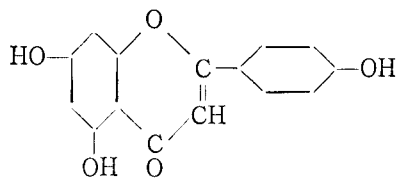
15) Anderson, R.T. & Nabenhaver, F.P.: Jour. Biol. chem. 57, 795~813 1923. 61, 97~107, 1924. Jour. Am. chem. soc. 48, 2997~3003(1926).



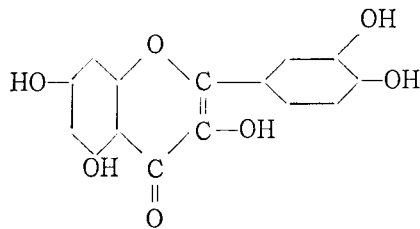
tner¹⁴⁾는 이 생각에 대하여 확증시험을 요하는 것으로 주장하였다.

(4) Flavon과 Flavonol

Flavon과 Flavonol은 Anthocyanin에 극히 가까운 化合物로 黄色내지 無色으로 그들의 分布는 極히 廣範圍하다.



Apigenin



Quercetin

無色の 花를 Ammonia gas 또는 苛性 Soda로 alkali 性化하면 組織은 深黄色으로 된다.

이 反應은 Flavon, Flavonol 및 많은 phenol 誘導體에서 나타난다.

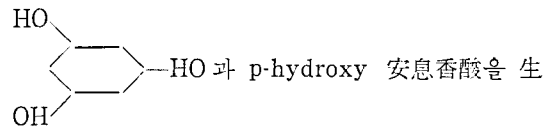
組織中에 있어서는 水나 alcohol에 可溶의 配糖體로서 存在한다.

그 構造는 Anthocyanin과 비슷하나 단지 가운데에 있는 Hetero 環狀 Ring의 산소가 4價가 아니고 2價인 것과 4번의 炭素原子가 Ketone인

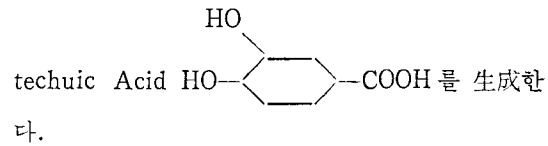
것이 다르다. 代表的 Flavon인 Apigenin과 Quercetin의 構造式은 上記와 같다. 酸으로 配糖體를 加水分解하면 水에 不溶의 Flavon, Flavonol이 生成된다.

Flavon과 Flavonol을 alkali 加水分解하면 Hydroxy Benzoic acid,와 Fluoroglucinol을 生成한다.

例로 Apigenin은 Fluoroglucinol



成하고 Quercetin은 Fluoroglucinol과 protoca-



Onslow¹⁷⁾는 Flavon 配糖體가 酸化되면서 Anthocyanin으로 變化된다는 說을 提案하였으나 承認되고 있지 않다. perkin 及 Everest¹⁸⁾는 Flavon과 Flavonol의 一般化學性質決定에 貢獻이 컸다.

Flavonol은 Tannin과 비슷한 鐵鹽의 存在下에서 綠色 또는 綠紫色으로 變色이 되거나 다른 種類의 Flavon은 錫鹽과 反應하여 遊離의 Flavonol보다 自己酸化로 肉色인 變色速度가 늦은 複合體를 生成한다. 色素는 還元되면 漂白되거나 褐色化 또는 無色の 色原體로부터 色素를 生成하기도 하는데 어떤 種類의 Flavon Flavonol은 還元되면 相當量의 Anthocyanin을 만든다.¹⁹⁾ 酸化되면 Flavonol은 褐色으로 되나 Flavin은 酸化나 酸에 安定하다.

Alkali Solution 中에서 Flavon 及 Flavonol은 Air에 依한 酸化가 쉽고 Flavin도 不安定하게 된다. Flavonol의 靑은 黄色은 알카리에 依해서 짙어지게 된다.

16) Gortner, R.A: Outlines of Biochemistry pp.396~8(1938).

17) Onslow, M.W: The Anthocyanin pigment of plants. 2nd ed., cambridge university press. 1925.

18) perkin, A.G. and everest, A.E. The natural organic coloring matters, lengmans, Green Co. 1941.

19) Baneroff, W.D. & Rutzler, J.E. Jr. J. Am. chem. Soc., 60, 2738~48 1938.

20) Pocter, H.R: The principles of leather manufacture, Bookshop 1903.

21) Russell, A.: The natural Tannins, chem. Rev. 17(2). 155~187. 1935.

(5) Tannin

Tannin의 化學에 關하여 Procter,¹⁸⁾ Russel,¹⁹⁾ Freudenberg²²⁾ 等의 많은 報告가 있다.

Tannin은 Grape wine에서 重要的 것으로 赤葡萄酒特有의 香氣를 내고 又 Gelatin 같은 蛋白質과 作用하여 不溶性沈澱物을 만들므로 Grape wine 淸澄에 큰 役割을 한다.

대추 야자나 감의 收斂性은 Tannin에 依하고 이들이 加工處理中에 이들 果實의 Astringency가 減少되는 것은 Tannin이 重合, 又は 酸化(兩方作用)에 依하여 不溶性이 되기 때문이다. Tannin은 거의 모든 植物 特히 葉과 樹皮에 많으며 대추 야자, 감, 茶 漆等의 植物에 含量이 크다. 五倍子는 乾物로서 75~80%의 Tannin을 含有한다. 野生사과는 Tannin의 含量이 많고 大部分의 果實은 Tannin의 定性反應을 가질 정도이다. 이 定性은 묽은 鹽化鐵溶液에서 綠色 又は 靑色으로 Tannin의 存在를 確認하나 Tannin 以外の 植物成分도 이 反應이 일어나기 때문에 注意해야 된다.

Tannin 製造原料로 檫樹皮, 漆葉, 檫沒食子, Uncaria gambier(抽出物은 Cutch) 케부라코(南 美産), Caesalpinia·Coriaria의 莢, Terminalia Chebula의 實 등이 使用된다. Grape Seed에서는 Oenotannin을 얻는다. Tannin이란 廣範圍의 化合物을 뜻하며 無定形과 溶解度 等 때문에 他化合物로 부터 分離하는 것은 困難하다. Tannin은 水, alcohol·acetone, pyridin에는 可溶이고 Ether·chloroform 등의 油脂溶媒에는 不溶이다.

眞의 Tannin은 Gelatin을 沈澱시켜 皮의 蛋白質을 變化시켜서 革의 性質을 附與한다. alkali에 依해 Tannin의 묽은 黃色은 濃厚하게 되고 Astringency가 생기고 酸化에 依해 쉽게 褐變된다. 어떤 金屬鹽과 特有의 沈澱을 만들기도 한다.

대부분 poly Hydroxy phenol 이어서 phenol과 같이 제 2 鐵鹽과 呈色反應을 나타낸다. 又是 alkaloid로 沈澱된다. Tannin의 水溶液은 膠質

性을 갖고 Tindal 現象을 나타낸다. Tannin은 Oxidase의 Substrate로 未熟의 胡桃껍질을 破碎하여 Air 中에 두면 갑자기 黑變되고 切斷사과 表面은 速히 褐變된다. 이것은 phenol 性 物質인 Tannin의 酸化에 基因된다.

3. 非酸化에 依한 變色

H₂S, 揮發性硫化物이 罐에 作用하여 生成시키는 硫化鐵이나 硫化錫에 依하여 變色이 과실통조림에 일어난다. H₂S나 Volatile 有機硫化物은 蛋白分解酵素나 直接加水分解에 依해서 含硫黃蛋白이 分解해서 생기는데 果實加工中에서는 加해진 硫黃이나 亞硫酸鹽의 還元에 依하거나 Bacillus Betanigrificans 같은 還元力이 강한 微生物에 依하여 生成된다. 炭水化合物이나 그 derivatives는 分解되어 着色物質이나 重合作用에 依해 着色되는 中間體를 生成한다.²³⁾

酸의 存在下에 還元型 Ascorbic acid는 Furfural을 形成하고 滅菌한 Orange Juice Concentrate로부터 Co₂ gas가 發生한 것은 Ascorbic acid의 分解에 基因되므로 보통 furfural이나 그 derivatives가 生成되면 重合이나 他成分과 反應으로 黃色이나 赤褐色의 色素를 만든다. 乾杏이 褐色化된 것은 中間物로 Furfural이 形成된 때문이다.²⁴⁾

加工中에 糖液의 褐變은 보통 일어나는 現象으로 轉化糖液, 蜂蜜等 Fructose를 갖는 용액은 특히 加熱에 依한 變化가 쉽다. Fructose의 脫水에 依하여 Hydroxy methyl Furfural이 되고 다시 重合되어 짙은 着色物質이 된다.

Glucose는 Fructose로 부터 脫水되며 熱에 依한 分解時 pH에 따라 현저한 差가 있는데 pH 2.3~3.0에서 變色은 最少이고 pH增加로 變色도 甚하고 pH 5.5~6.2에서는 完全히 褐色이 된다.

Sucrose는 加熱에 依해 脫水되면 Humin과 Isosaccharic acid의 混合物로 된다. Humin은 蔗糖의 脫水重合物로 6炭糖의 骨格은 그대로 가

22) Freudenberg, K.: Tannin, cellulose, Lignin, (German) Julius springer. 1933.

23) Shigal: 東洋製罐研究所報告書 No. 1 1950.

24) Haas, V.A. stadtmann, E.R., stadtmann, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 70. 3576~9(1948).

지고 있다.²⁵⁾

Schweizer는 Humin으로부터 얻은 「마토메란 酸」의 構造式을 提示하였고 「히마토메란 酸」은 Humin의 先驅物質이라고 하였다.

其他의 果實成分으로 變色에 關與하는 것으로 Amino acid가 있다. Amino acid는 數種의 縮合物을 生成하는데 中性이나 弱 alkali 용액중에서 還元糖과 加熱하면 많은 Amino acid는 水에 不溶의 濃褐色 無定形物質이 된다.

이것을 maillard reaction or melanoidin 型 反應이라 하는데 이 반응중에서 CO₂ gas가 발생하고 용액의 색은 짙어진다.²⁶⁾

Amino acid 중에서 Tryptophane은 酸性용액 중에서 aldehyde와 縮合하여 黑色無定形 Humin을 生成한다.²⁷⁾

Formaldehyde나 其他 Aldehyde數는 中性 alkali 性, 酸性용액에 依하여 芳香族 Amine과 쉽게 縮合한다. Hall²⁸⁾ 등은 Orange Juice Concentrate의 색이 濃厚하게 되는데따라 全 amino 態窒素가 減少하고 Hydroxyl amine, acetoxylol을 添加하면 濃色化가 促進되며, Formaldehyde을 添加하면 阻止된다고 하였으나 Jaslyn Marsh²⁹⁾ 등에 依하면 實質적으로 Orange Juice의 Amino 態窒素에는 變化가 없다고 하였다.

Browne은 Amino acid와 Invert sugar과의 反應은 molasses 分解에 상당한 役割을 한다고 하였고 果實製品에 어떤 amino acid를 加하면 變色の 速度가 커진다. 即 Aniline, Tryptophane 其他의 Aromatic Amine에 依한 Orange Juice의 褐色化는 현저히 促進되며 Free Ammonia 또는 Ammonium Ion도 Sugar Syrup이나 Grape Juice Concentrate의 暗色化를 促進한다.³⁰⁾

Richert는 그 作用順位는 Alanine, Glycine, Ammonium tartarate로 된다고 하였고 乾燥果

實工場에서 冷凍 coil에서 漏泄된 微量의 Ammonia로 제품이 현저하게 暗色化되는 것을 보면 알 수 있다. 褐變化된 Orange Juice나 其濃縮物 또는 杏抽出物로부터 얻은 色素는 相當量의 窒素를 含有하고 있다.³¹⁾

糖 caramel로부터 分離된 「히마토메라닌산」, Tyrosine 酸化의 第1次 生産物의 機構 研究나 Melanine의 炭素-窒素率의 研究 등은 重合物中의 單位分子性質을 調査하는 役割을 한다. 重合의 性質이나 生成色素의 構造는 不明이다.

最近 Haas와 stadman³²⁾은 Apricot extract의 褐變化를 Ion 交換樹脂를 使用하여 研究한 結果 3部分으로 區分하였다.

1) 陽 Ion 部(窒素分 81%, 無機陽 Ion의 全部含有)

2) 中性部(糖類의 98% 含有)

3) 陰 Ion 部(酸의 88%을 含有 但 Amino acid나 산성蛋白質을 除하고) 杏濃縮物의 褐色化를 各部分의 變色을 比較한 結果, 褐色化는 다음 4型의 反應으로 生成된다고 하였다.

1) 窒素分과 糖類와의 反應

2) 窒素分과 有機酸과의 反應

3) 糖類와 有機酸의 反應

4) 有機酸에 依한 反應

Weasto와 Mackinney³³⁾는 果實이나 그 製品의 變化中 主로 乾燥杏에 對하여 報告하였고 其他의 乾果(桃, 梨, 자두) Orange Juice에 대하여 附記하였다.

黑色의 乾杏에서 電氣透析 Acetone의 沈澱 등의 方法으로 5~7%의 黑色化合物을 얻었으며 이 化合物中에는 2.26%의 窒素를 가져 이는 Asparagine 酸에 依한 것이라고 하였다.

Asparagine 酸과 糖의 混合物로부터 Maillard reaction에 依해 黑色物質을 合成하면 天然의

25) Schweizer, A. Rec. trav. Chim., 4 (57) 345~82, 886~90 1933.

26) Browne, C.A. Ind. Eng. Chem, 21, 600~6(1929).

27) Gortner. R.A: Outlines of Biochemistry 396~8(1938).

28) Hall, J.A. etal; Unpub. rept. to Res. Lab. Calif. Fruit. Growers Exchange, 1924~27.

29) Joslyn M.A. etal. Ind. Eng. Chem. 27, 186~9(1935).

30) Richart. P.H. Fruit products, J. 10, 36~37. 57~58. 1930.

31) Bedford, C.L. Food reserch, 1, 237~9(1936).

32) Haas, V.A. & stadman, E.R; Ind. Eng. Chem. 41, 983~985(1949).

33) Weast, C.A. and mackiney, G. Ind. Eng. Chem., 33, 1408~1412(1941).

것과 外觀, 溶解度 Halogen 이나 還元劑에 依한 反應 등이 類似하였다.³⁴⁾

4. Enzyme 作用에 依한 變色(酸化 作用)

果實에 있어서 傷害나 過熱의 結果로 速度差 가 있으나 褐變化는 일어난다. 이 變色機構는 아직 究明은 안되었으나 초기에는 peroxidase 에 依한 Tannin 의 酸化라고 생각하였다. Lindel³⁵⁾ 은 果實 Oxydase 와 Tannin 에는 全體의 細胞 中에 存在하고 破裂로 이들이 接觸될때 變色이 일어난다고 하였다.

그후 이의 理論에 대한 연구 결과 이러한 變色은 過酸化物的 前驅物質이 組織이나 細胞의 破裂로 Air 와 接觸할때 自己酸化가 일어나기 때 문이라 하였다.

自己酸化하는 物質(oxygenase)은 O₂의 存在下 에서 有機過酸化物로 變하고 이것은 Peroxidase 에 依하여 活性化되어 Tannin 其他의 Chromogen 을 酸化한다. Oxygenase 은 Catechol 化合物의 酸化觸媒가 되어 有機過酸化物(H₂O₂)을 生成하여 이것이 Peroxidase 에 依해 活性化되어 Chromogen 을 산출하여 褐變化가 된다.

Tannin 이나 大部分의 Phenol 性物質은 二次 酸化에 依해 變色되는데 O₂와 그 Substrate(基質)와 polyphenol oxidase 와의 相互作用에 依하여 褐變化가 된다.

Szent-Györgyi³⁶⁾는 傷害에 依한 褐色化는 Dehydrogenase 의 파괴로 일어나며 Dehydrogenase 가 傷處가 없는 組織에서는 呼吸色素의 作用을 가진 酸化 Phenol 을 還元한다고 보고하였다. Poly phenol oxydase 는 基質에 관하여 특

異性を 나타낸다. Catechol 이나 그 Derivatives 의 산화에 촉매가 되는 Catecholase 의 分布는 넓다.

Flavon 과 Flavonol 도 Oxydase 에 依한 酸化로 黃褐色物質이 된다.³⁷⁾ Quercetin 이나 其配糖體도 Oxydase 에 依해 酸化되어 濃赤色物質로 되어 褐變된다. Apple Pear 등 果實 組織中에 Oxthodihydroxy phenyl alanine(Dopa)이나 Dopa oxydase 가 存在하고 있으며 phenolase Tyrosinase laccase(漆에서 얻음) Catecholase 로 區分된다.

이들 oxydase 는 어느것도 Substrate 를 Quenone 또는 Quenol 유사물질로 生成하게 되나 Phenol 性 基質의 酸化機構는 아직 不分明하다.

Tyrosine 의 Tyrosinase 에 依해 酸化로 melanine 을 生成할때 Tyrosine 은 dihydroxy phenyl Alanine 으로 되고 이것에 相當하는 ortho quenone 이 酸化되어 分子間轉移에 依하여 Indol 化合物이 되고 다시 산화되어, 赤色 Quenone 이 되고 이것이 黑色의 Melanine 으로 生成된다.³⁸⁾ 이 反應은 다음 3段階로 區分된다.

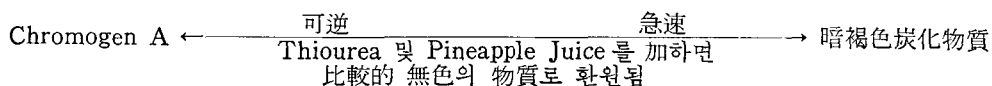
Tyrosin → 赤色物質(酸化作用, 酵素作用)

赤色物質 → 無色物質(非酸化作用, 非酵素作用)

無色物質 → melanine(酸化作用, 非酵素作用)

Melanine 의 구조는 不明하며, Catechol 이 산화하면 Orthobenzo quenone 이 되고 다시 산화되어 Hydroxy quenone 이 된다. 이것은 重合反應을 일으키어 褐色色素를 生成한다.

Denny³⁹⁾는 사과주스의 着色은 다음과 같은 2個의 다른 反應과 2個의 다른 Chromogen 에 依한 것으로 밝혔다.



34) Stadtman, E.R. Barker, H.A. Mrcak, E.M. and mackinney, G: Influence of moisture and SO₂ on deferation of dried apricots, Ind. Eng. Chem. 38, 99~104(1946).

35) Lindel, Compt, rend., 120, 370~2(1895).

36) Szent-Györgyi A.N. Studies on biological oxidation and some of its catalysts. Leipzig, J.A. Barth, 1937.

37) Nagai, :J. Coll. Agr. Univ. Tokyo Imp. univ. 8, 1~92 1921.

38) Furth; O. and Thallmayer, H. Enzymologia, 3, 96~100(1937).

39) Denny, F.E. Contrib. Boyle. Thompson, Inst. 7, 55~61(1935).

Chromogen B ← $\xrightarrow{\text{非可逆}} \xrightarrow{\text{緩漫}}$ Thiourea 는 이 변화阻止 pineapple Juice 는 阻止 不함 → 明褐色酸化物質

이 Chromogen 의 物質은 不分明하다.

옛부터 果實組織의 變色에는 Peroxidase 의 作用이 重要한 것이며 Balls 와 Hale⁴⁰⁾ 등은 傷害사과의 조직에서 色素形成은 「와사비」 Peroxidase 에 의해 促進된다고 하였다. 사과의 切斷面이 褐變되는 것은 Peroxidase 에 의하여 제 1 단계는 分子狀酵素로부터 呼吸호소에 의하여 H₂S 가 生成된다고 하였다.

Cysteine, Glutachione 같은 直接阻止劑 또는 H₂O₂에 의한 Peroxidase 의 不活性化를 促進하는것 같은 物質등에 의해서 Peroxidase 의 作用을 阻止시키면 褐變化를 방지할 수 있다. Poly phenol 류는 Polyphenoloxidase 나 Peroxidase + H₂O₂에 의하여 항상 同樣으로 酸化된다. 또 Oxydase + O₂에 의하여 산화된 경우와는 다르다. 그러나 果實조직의 착색이 Peroxidase 의 反應에 依하는 것은 더욱 연구가 필요하다.

酵素에 依한 酸化는 酸素가 存在할 경우에 急激히 進行하며 그것은 活力이 있는 Oxydase 系를 갖거나 Dehydrogenase, Reductase 같이 活力이 없는 組織에 限한다.

Oxydase 는 熱에 依해 分解되고 Peroxidase 는 種類에 따라 耐熱성이 있으며 Phenolase 보다 强하다. Oxydase 의 活力은 低溫저장이나 pH 의 減少에 依하여 Reduce 되고 Hallogen 化物, 糖 syrup 에 依하여도 阻害되며 亞硫酸 기타의 抗酸化劑에 의하여 完全阻止 된다.

Quin⁴¹⁾은 同一濃度에서 反應이 遲延되는 作用은 Glycerine 또는 Glucose 보다도 Sucrose 가 크다 하였다. Peach 에서 Oxydase 의 作用은 Sucrose 70% soln이나 glycerine 60% solution 에서 完全히 阻止된다. Air 나 過酸化물이 存在하지 않는 경우 Juice- Syrup, Jam, Jelly, Preserve, pickle 등을 熱처리한 제품 또는 水分含量이 적은 乾果에서 Enzyme 作用에 依한 着色

은 그렇게 重要하지 않다.⁴²⁾ 그러나 Enzyme Action 에 依한 生成물이 活力이 있는 酵素系 또는 Enzyme 이 存在치 않는 경우에도 2 次的인 變化를 일으키는 것도 있어 注意가 要한다.

5. 酸素作用이 아닌 變色(自家觸媒에 依한 變色)

Dried fruits, Juice, Syrup, preserve 등의 果實제품의 褐變化는 보통 Air 에 曝露하면 일어나며 果汁이나 Syrup 의 경우 초기에는 Air 에 접촉하고 있는 表面부터 變色이 되고 차츰 全體로 擴大한다. 이 변화는 亞硫酸이나 그 鹽類에 依하여 阻止 또는 지연되며 H₂SO₃가 산화되는 最小值까지 減少할때까지 변화는 없다. 其 最小值는 組成, 前處理 貯藏條件 등에 依하여 다르다.

乾果나 Orange Juice 에 있어서의 褐色化에 수반하여 vitamin C 가 減少된다.⁴³⁾⁴⁴⁾ Orange Juice 에서는 Vitamin C 의 減少는 變色보다 먼저 일어나고 Air 의 存在下에 있어서의 Juice 褐色化는 Juice 의 沃度환원值가 처음의 半 될때까지 일어나지 않는다. 半以下로 되면 褐色化도 현저하게 일어나고 沃度환원치의 減少보다 빠른 속도로 進行된다. Orange Juice 酸化初期의 生成物(산화형 Ascorbic acid, Flavonol, reduction)은 着色되지 않는다.

그래서 急激히 酸化된 Juice 의 褐色化는 O₂의 存在에 關係없이 Air 에 노출된 경우와 같은 速度로 進行된다. 乾果褐色化는 O₂가 없는 Air 의 경우나 O₂中에서와 같은 速度로 일어나며 過酸化물이 存在하지 않으면 변화가 없다.

褐色化의 現象은 먼저 1次反應(O₂의 吸收, 過酸化물의 形成)후에 重合과 아울러 他成分과의 反應에 依한 複雜한 二次反應이 일어난다 .

40) Balls, A.K. and Hale, W.S. Ind. Eng. Chem. 27, 335~7(1935).

41) Quin, P.J. Univ. of Calif, Msc. Thesis, 1929.

42) Samisch, R. and Cruess, W.V; Proc. Am. Soc. Hort. Sci, 31, 28~31(1934).

43) Samisch, R: plant physiol. 12, 499~508. 1937.

44) morgan, A.F. Field, A. & Nichols. P.F.J. Agr. Res. 42, 35~45(1931).

一般的으로 自己酸化는 O₂의 吸收, 過酸化物의 形成과 縮合, 重合 複化合物의 形成과 그후 樹脂化, 着色, 沈澱, 焦臭 등의 현상으로 발전한다.

酸化에 依한 變色物質은 많고 果實조직중에 存在하는 것은 Ascorbic acid, Uronic acid, Furfural, Furfural derivatives, Lecithine, Flavon, Flavonol, Tannin 등이 있다. 이들 산화기구는 不明이나 Phenol 류는 OH 基가 增加할수록 酸化가 쉽고 OH 基의 位置에 따라 酸化의 難易의 差가 있다. Orthodihydroxy Benzene 은 산화가 容易하고 Meta 형은 어렵다. Benzene 核에 다른 基가 存在하면 酸化의 難易이 크다. 例로 Orthodihydroxyl Benzene 의 경우 3,4-dihydroxyl phenyl alanine, caffeic acid, dihydroxyhydro 桂皮酸 proto catechinic acid, catechol 의 순으로 산화가 어렵다. Dihydroxyl Benzene 이나 poly phenol 은 일반적으로 酸性溶液에서보다 alkaline 에서 急速한 酸化가 일어나나 Dihydroxyl phenyl alanine, Chlorogenic acid, Tannin Flavonol 등은 酸性溶液에서도 酸化가 容易하다. 酸化의 難易와 化學構造와의 關係는 아직 不明이다.

金屬鹽類 特히 Fe. Cu. Mn 등은 Poly phenol 의 산화나 褐色化를 현저하게 촉진시킨다.

Polyphenol 의 酸化機構는 알려지지 않고 있으나 Enzyme 에 依한 산화와 같이 직접 또는 SemiQuenone 의 단계를 경과하여 Quenone 이 생성되고 Quenone 은 다시 酸化, 縮合을 일으켜서 최후의 未知의 着色物質을 生成한다. 果實組織中の 自己酸化를 일으키는 物質이 植物油 고 무 등의 산화를 強力히 防止하는 物質과 밀접한 關係가 있음은 興味있는 일이다. Cacao 實이나 混合Phenol 류의 酸化結果로 Poly phenol 의 산화방지제는 몇개뿐이다. 例로 Catechol 의 경우 50種의 物質을 調査 결과 겨우 4種(amino phenol, 아류산염, Thioglucol 산, cystenine)이 산소의 吸收를 阻止하였고 含硫黃化合物에는 亞硫酸

鹽이 아주 效果가 크다.

食品의 褐變化는 特殊成分의 酸化에 依하는 것도 있는데 감자를 삶았을때 灰色이나 黑色으로 變色되는 것은 Tyrosine 의 蓄積에 其因되고 Tyrosine 은 Tyrosinase 에 依하여 산화되기 때문이다.

통조림, 과일, 채소의 색이 Air 와 接觸하면 검게 된다. 低溫處理의 시금치가 급속히 褐色化 되는데 Blanching 한 것보다 짙은 綠色이다. 잘 密封한 錫罐中에서 어떤 成分의 還元이 일어나 이것이 O₂에 접촉할 경우의 變색은 容易하게 自己酸化를 하기 때문이다.

果實製品의 變色에 Vitamin C 의 關係는 복잡하며 갈변화 할때 Vitamin C 의 減少는 Flavonol 과 같이 還元性物質과 同時에 산화되거나 Quenone 등에 依하여 산화되거나 또는 Vitamin C 自身이 抗산화제로 역할하는 것으로 추측된다. 微酸性溶液中에서 酸化되어도 Vitamin C 는 褐色無定形物質을 生成한다.

6. 果汁의 變色

果汁貯藏中에 일어나는 變化는 많아 加工에서 Enzyme 을 不活性化하고, O₂, 光, 金屬의 영향을 極少화하더라도 品質의 저하가 일어난다.

果汁의 各組成分間的 化學反應이나 高溫저장시의 color 변화에 대하여 연구보고 되고 있다.⁴⁵⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾ 딸기주스 고온저장시 鮮紅色이 暗赤色 다시 褐色으로 變하는데 低溫저장으로 갈변을 일부 阻止할 수 있다.

Spray dring 에 의한 變色은 딸기제품에서 조사결과 18.3~21.1°C에서 가장 빨랐고 1.1°C에서 몇개월 후라도 적었고 15.8°C에서는 측정 가능한 정도였고 37.8°C에서는 加速化되었다.

딸기 Preserve 의 高溫에서 變色防止는 加熱처리에 주의하고 곧 15.6°C이하로 냉각 저장하고 장기 저장시는 冷凍하는 것이 좋다.⁴⁸⁾

O₂不含有 高眞空瓶에 포장한 滅菌포도주스를

45) pederson, C.S.; Food packer 28 (9) 56~57(1947).

46) pederson, C.S. Beattie. H.G. & Blavens E.A.: proc. Inst. Food Tech. 75~83. 1941.

47) pederson, C.S. Beattie. H.G. & stolz. E.H.: N.Y state. Agr. Expt. sta. Bull. 728, 1947.

48) Kertesz, I. Z and Sondheimer, Food Industries 20. 106~108, 214~216(1948).

室溫에서 光에 노출시켜도 변색은 극히 적다.⁴⁹⁾

한편 가득차지 않은 瓶中の Syrup 은急速히 변질되는데 果汁의 濁·及 鮮紫赤色에서 褐色으로 변화되고 다시 off flavor 가 발생되고 褐色沈澱이 徐徐히 析出한다. 이러한 변화는 低溫보다 室溫에서 빠르며 보통 딸기 Juice 의 上部의 Air 에 의해變色이 促進된다. 瓶조림食品의 變質에서 光의 영향은 熱及 O₂의 영향과 비교하여 그렇게 크지 않으며 보통 光線의 變質因子는 적고 실제 變化에서 熱과 O₂에 의하고 光의 영향은 無視된다. 그러나 極端의 條件下에서 露出된 경우 光도 加速的으로 變色反應은 促進시킨다. 이 반응은 光이 없어도 일어난다.⁵⁰⁾

果汁의 變色은 貯藏中 Ascorbic Acid 의 果進的인 損耗와 同時에 일어나고 Ascorbic Acid 를 딸기果汁에 抗산화제로 添加하면 變色이 減少되고 또 色香의 손실을 防止해주나 加工時에 사용할 가치는 없다,

이는 딸기, Orange, Tomato 는 Ascorbic Acid 含量이 높아 Ascorbic Acid 를 添加시켜도 그 効果는 別로 없기 때문이다.

그러나 Peach, Pear, Apricot 의 加工에는 Ascorbic acid 의 添加로 色香의 損失을 豫防 또는 防止할 수 있다.⁵¹⁾

Tomato(16 OZ)마다 D-ISO Ascorbic Acid 30 mg 을 添加하여 惡條件下에 貯藏시켜도 色香의 損失을 防止하는데 有效하였으나 Grape Juice 는 效果가 없음을 확인하였다.⁵²⁾

Orange Juice 의 貯藏시 실온에서는 色變化가 적었으나 35°C에서는 1~2個月만에 뚜렷한 變化가 일어났다.

冷凍品中の Ascorbic Acid 는 何等 變色을 일으키지 않고 損失이 된다. 卽 色의 變化는 酸化에 依하지 않고는 Vitamin C 의 손실과도 無關하다.

高溫貯藏의 경우 變色이 크기 때문에 暗色化

와 香氣變化와의 사이에 相關關係가 推測된다.

Nebesky, Esselen⁵³⁾ 등은 Blue berry, Black berry, 수쿠리 Red berry, Grape, Straw berry, Tomato 等の Juice 貯藏中の 變色에 對하여 貯藏時間, 溫度, O₂, light, Sugar, pH 等の 영향과 Fresh fruit 로부터 抽出한 Anthocyanin pigment 의 變化에 對하여 研究한 結果는 다음과 같이 要約할 수 있다.

色變化는 Coleman Modell II Spectrophotometer 를 使用하여 light transmittance value 를 測定한 結果 果汁의 種類에 따른 color change 는 Blue berry, 딸기, 나무딸기 스쿠리의 順으로 安定도가 낮았고 앵도, 포도, 도마도 등의 Juice 는 비교적 安定하였다. 色의 諸因子의 影響을 보면 表 1~4와 같다.

各種果汁의 貯藏중 變色은 3個月貯藏이 가장 暗色化가 되고 6個月후에는 暗色化가 安定되지 않았는데 이는 2個 型의 變化가 일어나 1個는 色素의 完全破괴, 기타 1個는 果汁中の 諸成分間의 反應에 依하여 生成되는 色素의 形成이다. 貯藏中 變色에 아주 영향이 큰것은 熱과 O₂이다. 溫도의 上昇, O₂含量의 增加로 果汁의 變化는 빨라진다. 脫氣한 果汁을 21.1~26.7°C 貯藏시 6個月지나도 극히 적은 變色이 될뿐이다.

果汁에 l-Ascorbic Acid 를 첨가하면 Blue berry, Grape Juice 을 除하고 漂白이 일어나는데 이것은 Ascorbic Acid 의 還元에 其因된다.

Apple Juice 에 Ascorbic Acid 첨가는 貯藏中에 일어나는 暗色化를 減少할 수 있으나 Grape Juice 의 色香은 l-Ascorbic Acid 의 效果는 別로 없다.⁵⁴⁾

果汁에 變色에서 光線의 영향은 적으며 糖分, pH도 그렇게 큰 영향은 없다.

딸기, Goose berry 에서 抽出한 Anthocyanin pigment 는 貯藏온도의 上昇, O₂의 共存에 依하여 貯藏중의 變化는 促進되고 低溫貯藏에 依하여

49) Tressler, D.K. & Pederson, C.S. Food Res. 1. 87~97(1937).

50) Powers, J.J. & Esselen, W.B; J. Glass. packer. 21, 612~614, 643~644. 1942.

51) Powers, J.J. & Fellers, C.R. J. Home. Econ. 37. 294~6, 1945.

52) Esselen, W.B. Jr. powers, J.J. & Woodward, R.A. Ind. Eng. Chem. 37. 295~99. 1945.

53) Nebesky, E.A. Esselen, W.B. Jr, Mc. Connell. J.E. W. & Fellers, C.R. Food Research, 14, 261~274. 1949.

54) Esselen, W.B. Jr. powers. J.J. & Fellers. C.R. Fruit products. 26, 11~14, 1946.

表 1. 果計의 光線透過度에 對한 貯藏溫度의 영향

(透過度%)

果 計	貯 藏 期 間	貯 藏 溫 度			
		-17.8°C	1.7°C	21.1~26.7°C	37.8°C
blue berry	STD	3	3	3	3
	6 주	3	3	3	15
	3개월	5	5	21	68
	6개월	4	4	27	62
straw berry	STD	10	10	10	10
	6 주	8	10	11	16
	3개월	10	9	10	15
	6개월	10	9	10	15
goose berry	STD	32	32	32	32
	6 주	31	32	45	55
	3개월	33	33	55	65
	6개월	30	34	52	51
Grape	STD	13	13	13	13
	6 주	13	13	14	19
	3개월	15	14	17	18
	6개월	15	15	19	14
나 부 딸 기	STD	3	3	3	3
	6 주	5	3	6	10
	3개월	6	3	21	20
	6개월	5	3	12	16
딸 기	STD	24	24	24	24
	6 주	24	24	28	30
	3개월	25	28	50	55
	6개월	26	30	44	43
Tomato	STD	32	32	32	32
	6 주	32	32	32	41
	3개월	34	35	33	35
	6개월	32	34	27	35

Note: 光透度 500m μ : blue berry 앵도, 포도, 나무딸기, 딸기
495m μ : Tomato, 450m μ : goose berry

表 2. 暗所(21.1~26.7°C)에 貯藏한 果計의 光線透過度變化

(透過度%)

果 計	貯藏期間	無처리 果 汁	試 驗 處 理						pH	
			日光中	通氣中	脫氣中	Ascorbic acid 첨가	無 糖	pH		
								上昇 pH 3.5	低 下	
blu berry	STD	3	3	3	3	3	3	3	3 pH2.0	
	6주간	3	3	10	3	3	2	4	3	
	3개월	21	20	50	12	20	9	23	19	
	6개월	27	30	38	11	17	8	27	25	

앵두	STD	10	10	10	10	10	10	10 pH4.25	10 pH2.75
	6주간	11	10	15	10	10	10	11	9
	3개월	10	11	15	11	13	10	10	18
	6개월	10	10	14	10	13	8	11	9
goose berry	STD	32	32	32	32	32	32	32 pH4.0	32 pH2.75
	6주간	45	42	55	34	50	43	45	40
	3개월	55	55	65	36	60	52	57	53
	6개월	52	52	62	38	56	52	54	50
Grape	STD	13	13	13	13	13	13	13 pH4.0	13 pH2.75
	6주간	14	15	22	14	16	13	16	14
	3개월	17	17	17	15	10	16	17	16
	6개월	19	18	16	14	19	18.5	16	15
나무딸기	STD	3	3	3	3	3	3	5 pH4.0	3 pH2.5
	6주간	6	6	8	7	22	6	9	6
	3개월	21	21	22	9	23	19	23	19
	6개월	11	11	16	7	28	14	21	16
딸기	STD	24	24	24	24	24	24	24 pH4.25	24 pH2.75
	6주간	28	28	30	23	31.5	27	28	23
	3개월	50	49	55	30	62	47	52	52
	6개월	44	40	43	34	52	44	42	40
Tomato	STD	32	32	32	32	32	32	32 pH4.75	32 pH3.75
	6주간	32	31	30	32	26	32	32	30
	3개월	33	32	31	33	33	29	33	34
	6개월	27	33	30	32	25	27	36	35

Note: ① Ascorbic acid 50ml/ Juice 100ml ② 果汁 pH blue berry 3.20 앵두 3.50 포도 3.4
나무딸기 3.25 딸기 3.50 토마토 4.25 gooseberry 3.40

表 3. 딸기 및 goose berry 에서 抽出한 Anthocyanin pigment 의 광선투과도에 대한 저장온도의 영향

色 素	貯 藏 期 間	貯 藏 溫 度				
		-17.8°C	1.7°C	21.1~26.7°C	37.8°C	
딸기의 Anthocyanin	STD	투과도%	20	20	20	20
	1個月		22.5	22.5	28.5	36.5
	2個月		23.0	21.0	26.0	39.0
	3個月		23.0	22.0	27.0	50.0
goose berry 의 Anthocyanin	STD		16.5	16.5	16.5	16.5
	1個月		17.0	17.0	19.5	24.0
	2個月		16.5	17.0	20.0	31.0
	3個月		16.5	17.0	24.0	56.0

Note: 透過度 500m μ : 딸기 520m μ : goose berry

色은 保持된다. 即 抽出한 Anthocyanin은 眞 다 Goose berry가 강력하여 完全히 脫色된다.
空 中 21.1~26.7°C에서는 3個月까지도 別 變色 光線은 딸기에서 色素를 速히 漂白되는데
이 없다. L-Ascorbic Acid의 漂白作用은 딸기보 Goose berry에서는 作用이 크지 않다.

表 4. 暗所(21.1~26.7°C)에 저장한 Anthocyanin pigment의 광선투과도의 변화(투과도 %)

色 素	貯藏期間	無처리	試 驗 處 理						
			日光中	通氣中	脫氣中	Ascorbic acid 첨가	糖分첨가	pH	
								上 昇	低 下
딸기의 Anthocyanin	STD	20.1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	40.0 pH4.5	5.5 pH2.5
	1개월	28.5	64.5	36.0	23.0	29.0	25.5	49.0	5.5
	2개월	26.0	65.5	40.0	29.0	34.0	27.0	52.0	6.0
	3개월	27.0	72.0	44.0	25.0	34.0	25.5	55.0	5.5
goose berry의 Anthocyanin	STD	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	25 pH 3.0	18 pH 2.0
	1개월	19.5	24.5	24.0	18.0	24.0	21.5	28.0	20.0
	2개월	20.0	28.0	30.0	19.0	24.0	21.5	28.0	20.0
	3개월	24.0	37.0	38.0	21.0	24.0	—	34.0	22.0

Note: ① Ascorbic acid 50mgg/Juice 100ml

② pigment의 최초 pH 딸기 3.5 goose berry 2.5

光線은 果實 Juice에 對하여 作用하지 않으나 같은 果實에서 抽出한 色素溶液의 變色을 일으키는 것은 興味로운 사실이다. 이것은 色素抽出時 色素의 構造가 變化되어 그 結果 光線의 作用을 받는 것으로 생각되며 果汁中에 存在하는 成分이 色素를 保護하는 作用이 있으나 抽出色素에는 없기 때문이다. pH의 減少에 依하여 저장中의 色이 保持되나 pH를 增加시키면 色의 強度가 감소되어 變色도가 增加한다. 딸기抽出 Anthocyanin 용액은 저장 一週만에 沈澱이 생겼으나 Goose berry 抽出色素용액은 침전이 잘 일어나지 않았다. 이 沈澱은 酸加水分解의 結果로 일어나며 이때 配糖體인 Anthocyanin은 水溶性 Anthocyanizin으로 變化한다. 딸기의 色素는 침전되고 Goose berry 色素가 침전이 안되는 것은 딸기의 Anthocyanin의 安定도가 낮은 때문이다.

以上 各種果汁과 Anthocyanin pigment의 貯藏中에서의 安定性 研究結果를 要約해보면

① 果汁이나 Anthocyanin pigment의 變化는 溫度와 O₂ 량에 영향이 크다.

② 光線은 果汁에 거의 作用치 않으나 Anthocyanin pigment에서는 漂白作用을 한다.

③ pH 영향은 果汁에 對하여 큰 영향이 없으나 Anthocyanin pigment에는 作用하여 pH가 떨어지면 Anthocyanin의 보호작용을 한다.

⑤ 抗酸化劑로 l-ascorbic Acid를 사용할 경우

色의 安定성에 현저한 영향은 없으나 Blue berry와 Grape Juice를 除外하고 其他 果汁 100ml當 50mg의 Ascorbic Acid를 加하면 漂白이 일어나고 同一濃度의 용액을 딸기 Anthocyanin pigment에 첨가하면 거의 完全히 脫色된다.

7. 結 語

以上 果實 蔬菜의 加工處理에서 問題가 되고 있는 變色의 原因物質과 그 變色機構에 對하여 記述하였다. 果實蔬菜는 一律的으로 色素物質을 갖고 있는 것이 아니고 그들의 種類나 品種에 따라 獨特한 色素成分을 가지고 있기 때문에 加工하려는 果實 채소의 種類나 品種이 가지고 있는 變色物質을 事前에 充分히 파악하여 이에 알맞는 加工處理條件과 技法을 채용함으로써 各各의 製品이 갖는 固有한 色相을 維持 保存할 수 있을 것이다.

아직도 수많은 種類의 果實이나 蔬菜品種 모두에 對하여 各各 그들이 含有하고 있는 色素物質, 酵素物質, 變色機構에 對하여 一部 研究報告된 것도 있으나 아직 未研究된 것이 相當히 많다.

앞으로 이들의 變色機構와 變色對策에 對하여 더욱 體係있게 研究調査가 질실히 要望되고 있다. 여기서는 지금까지 一般的으로 이들 變色에 對한 原因物質과 變色對策에 對한 研究報告된 資料를 整理하여 이 分野의 學門研究나 技術 開發하는 분들에 다소 參考가 되었으면 한다.