

## 韓國產 감자의品種에 따른褐色化 反應에 관한 研究

김 영 선 · 이 귀 주

고려대학교 가정교육과

---

## Studies on the browning reaction of potato cultivars harvested in Korea

Young-Sun Kim and Gui-Ju Lee

*College of Education, Dept. of Home Economics, Korea University*

### Abstract

In this study, we measured the degree of browning of 3 potato cultivars harvested in Korea and compositions such as total phenols, tyrosine and polyphenol oxidase (PPO) activity. And we compared the extent of browning and composition factors to investigated which was related to the differences among 3 cultivars in browning.

The results are as follows.

1. Among 3 cultivars, Sumi browned most after grinding and showed that browning in Sumi was preceded by significantly shorter lag time. Namjak and Sumi were rapid to brown compared to Daejima.

2. Among 3 cultivars, Sumi contained significantly more total phenols than did Namjak and Daejima. On the other hand, tyrosine contents by automatic analyzer of Sumi and Namjak were similar and that of Daejima was the lowest. PPO activities were higher when catechol was used as substrate and Sumi contained more PPO than did the other cultivars.

3. When we compared the browning behavior and composition of 3 cultivars, significant correlation was obtained between browning extent and total phenols, tyrosine and PPO. For the individual cultivar, Sumi which browned much extensively showed higher correlation between browning and PPO. On the other hand, the other cultivars showed higher correlation with total phenols and tyrosine, respectively.

## I. 서 론

감자는 효소적 갈변 반응이 일어나기 쉬우며 이러한 사실은 감자의 가공과정 중에 주요한 문제를 제기하고 있다<sup>1)</sup>. 이는 감자에서 일어나는 효소적 갈변을 효과적으로 억제할 수 있는 기초 자료를 얻기 위하여 감자로부터 PPO를 분리, 정제하여 효소의 일반적 성질을 조사하였다. 한편 과실과 채소의 갈변 반응에서와 마찬가지로 감자에 있어서도 갈변반응은 polyphenol oxidase (PPO) 활성 및 PPO의 기질 농도와 관련이 있는 것으로 알려지고 있다. 이로부터 Saper 등<sup>2)</sup>은 Atlantic 감자와 Russet Burbank 감자를 절단하여 갈변의 정도를 Tristimulus Colorimeter에 의해 측정하고 품종에 따른 함량을 측정하여 비교하였다. 또한 Coseteng 등<sup>3)</sup>은 사과와 감자의 갈변정도를 측정하고 갈변정도의 차이가 어떤 요인과 관련되는지를 조사하였다. 이와같이 감자 및 과일의 갈변과 그에 영향을 주는 요인에 관한 연구는 이미 많이 되어 있으나 우리나라의 감자의 품종에 따른 갈변에 대한 연구는 아직 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 우리나라의 감자에 대하여 분질인 남작(Irish Cobbler), 중점질인 수미(Shepody), 점질인 대지마(Dejima)를 이용하여 이들의 갈변정도를 측정비교하고 품종에 따른 갈변정도의 차이가 PPO 활성도와 PPO 기질중 어떤 요인과 더 상호 연관이 있는가를 알아 보고자 하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험 재료

본 실험에서 사용한 감자는 분질인 남작(Irish Cobbler), 중점질인 수미(Shepody), 점질인 대지마(Dejima)로서 수원 원예 시험장에서 7월초 수확 즉시 구입하여 4°C 냉장 온도로 저장하면서 사용하였다. 세 품종의 감자의 총 아미노산 함량은 남작, 수미, 대지마가 각각 4.965 mg/100 g, 4.842 mg/100 g, 3.95 mg/100 g 이었다.

### 2. 실험 방법

#### 1) Spectrophotometer에 의한 갈변의 측정

감자는 갈변정도는 Coseteng<sup>4)</sup>법에 의해 측정하였다.

시료감자 50 g에 100 ml의 증류수를 넣고 Waring blender로 2분동안 마쇄한 후 원심분리기를 이용하여 3000 rpm에서 15분간 원심분리 하였다. 원심분리하여 얻은 상등액의 갈변의 정도를 Spectrophotometer (CE 272 LINER REDOUT ULTRA-VIOLET SPECTROPHOTOMETER)를 사용하여 440 nm에서 흡광도를 측정하였다.

#### 2) Hunter Colorimeter에 의한 갈변의 측정

시료감자 100 g에 증류수 25 ml를 넣고 waring blender로 2분간 마쇄한 후 petri dish에 담은 후 2분간 격으로 100분이 될때까지 Hunter Colorimeter (Hunter Lab D 25 A)를 사용하여 L-값을 측정하였다.

#### 3) Total Phenol의 추출

감자의 Total Phenol 함량은 Mapson 등<sup>5)</sup>의 법에 의해 측정하였다. 시료감자 500 g을 80% ethanol 100 ml와 함께 2분동안 waring blender로 마쇄한 후 hood아래서 5분동안 끓인다. 여기서 얻어진 추출물은 여과하고 남은 찌꺼기는 80% ethanol 100 ml와 혼합하여 10분간 다시 끓인다. 두가지 추출물을 혼합하고 냉각시켜서 증류수로 250 ml가 되도록 만들었다.

#### 4) Total Phenol의 정량

Total Phenol의 정량은 Weurman과 Swain<sup>6)</sup>법에 의해 정량하였다. 회석된 alcohol 추출물 1 ml에 증류수 10 ml를 첨가하였다. 여기에 2 ml Folin reagent (Sigma Chemical CO. st. Louis. MO)를 가하여 흔들어서 주고 5분후에 포화된 sodium carbonate 용액을 첨가하여 흔들어서 주었다. 1시간후에 640 mn에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 chlorogenic acid를 사용하였다.

#### 5) 자동분석기에 의한 아미노산 조성의 분석

감자 시료를 우선 냉동 건조 한 후 total amino acid가 ml당 0.2 ml되는 시료의 양에 75% 메틸 알콜 100 ml를 가하여 2일간 정치 시킨후 7000 xg에서 20분간 원심분리 하였다. 상등액 30 ml를 취하여 25% trichloroacetic acid (TCA) 30 ml를 가하여 단백질을 침전시키고 -5°C에서 7000 xg으로 20분간 원심분리 하였다. 다시 상등액 30 ml를 취하여 동량의 에틸에테르를 가하고 TCA로 녹여낸후 감압농축 하였다. 감압농축액에 Na-Citrate완충용액 (0.2M, PH2.2)을 가하여 50 ml로 한후 0.22μl membrane filter로 여과하고 50μl를 취하여 아미노산 자동분석기 (Biothronik LC 5001, column크기 3.2×400 mm)로 분석하였다.

### Tyrosine의 정량

Tyrosine은 Warburg-Christan<sup>7)</sup>법에 의해서 정량하였다.

#### 7) PPO의 추출

감자로부터 crude extract의 추출은 Flurkey<sup>8)</sup>법에 의하여 감자 시료 500 g을 껍질을 벗긴후 얇게 잘라서 300 ml ice-cold acetone (-23°C)을 첨가하고 2.5 g의 polyethylene glycol을 섞는다. 감자와 acetone 시료를 마쇄하고 Buchner Funnel을 통과하여 여과하고 찌꺼기는 150 ml cold acetone으로 재추출하고 Buchner Funnel을 통하여 다시 여과하였다. 이 과정을 모두 세 번 반복하였다. 여기서 얻어진 하얀 acetone분말을 상온의 중발 접시에서 하루밤동안 건조하기 위해 방치하였다. 건조된 2g의 acetone 분말을 PH 6.2의 1M-KCl를 함유하는 0.05M 인산완충 용액 250 ml에 넣어주고 4°C에서 magnetic stir plate 위에서 30분간 저어주었다. 현탁액은 4°C 원심분리기로 30분간 10,000 rpm에서 원심분리하여 상등액은 여과하여 PPO의 활성을 측정하기 위해 사용하였다.

#### 8) PPO활성 측정

효소 활성의 측정은 Taneja와 Abrol<sup>9)</sup>법에 의하여였으며 기질로서 10 mM의 catechol과 10 mM의 tyrosine을 사용하였다. 즉 시험관에 인산 완충용액(0.05M, pH 6.6) 1 ml를 넣고 기질 2 ml를 첨가한 후 37°C에서 2분간 Incubator에서 항온시킨다. 효소를 첨가하기 전 기질과 완충용액을 5분동안 산소가스로 충전하였으며 여기에 1 ml의 효소액을 첨가시킨후 5분동안 반응시키고 2분간 끊어서 효소반응을 중지 시켰다. 효소 활성은 430 nm에서 흡광도의 증가를 측정하여 구하였으며 1분간 효소 1 ml당 흡광도 0.001의 증가를 1 Unit로 하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 품종별 감자의 갈변

남작, 수지 대지마등 세가지 품종의 감자를 마쇄한 후 품종별 감자의 갈변의 정도에 차이가 있는지를 알아보기 위하여 비색법과 Hunter colorimeter를 사용하여 갈변을 측정된 결과는 Table 1과 같다.

Table 1으로부터 세가지 품종의 감자에 있어서 갈변의 정도와 갈변이 시작되는 시기인 유도기간을 비교하였을때 수미가 갈변의 정도가 가장 높았으며 유도기간은 다른 품종보다 짧았다. 반면에 대지마는 갈변의 정도가 낮고 유도기간이 길어서 다른 품종에 비해 갈변이 늦게 시작되며 덜 진행되는 것으로 나타났다. 한편 갈변이 진행되는 속도(slope)는 남작과 수미의 값이 대지마보다 조금 크게 나타나 남작과 수미가 대지마보다 갈변이 조금 더 빠르게 진행되었음을 나타내고 있다.

Saper<sup>10)</sup>등은 Atlantic감자를 반으로 절단한 후 절단 표면(cut surface)과 감자의 껍질을 벗긴 후의 감자표면(peeled surface)에 대한 갈변을 측정된 결과 Russet Burbank 감자보다 긴 유도기간을 갖으며 서서히 갈변이 진행되었으며 갈변의 정도도 낮았다고 하였다. Atlantic 감자는 미국에서 1976년 방출된 품종으로서 해충에 저항성이 있으며 고형분 함량이 높으며 Russet Burbank 감자는 미국에서 가장 오래된 품종으로 french frying에 적합한 품종으로서<sup>10)</sup> 본 실험에서 수미는 Russet Burbank 감자와, 대지마는 Atlantic 감자와 갈변이 시작되는시기, 갈변이 진행되는 속도 및 갈변의 정도에 있어서 유사한 browning behavior를 나타내었다. 그는 특히 껍질이 벗겨진 표면에서는 충밀립, 압착, 그리고 steam peeling인 경우에는 열에 의한 세포의 파괴

Table 1. Extent of Browning in 3 potato cultivars harvested in Korea

Cultivars	Extent of browning			
	A (440)	Lag time (min)	Slope (min <sup>-1</sup> )	ΔL (at 3 hrs)
Namjak	<sup>a</sup> 0.175 ± 0.005	16	-0.3	<sup>b</sup> 29
Sumi	0.265 ± 0.004	8	-0.3	21
Daejlma	0.112 ± 0.004	22	-0.2	40

a : Mean ± S.D., P < 0.001

b : based on measurement of L-value by Hunter Color Difference.

로 인하여 손상된 조직으로부터 PPO 및 PPO 기질의 용출과 ascorbic acid의 산화를 초래함으로써 갈변을 유발하는 것으로 생각되어진다고 하였다. 그리고 steam peeling후 뒤이어 일어나는 갈변현상은 peeling을 한 후에 사용되는 높은 압력의 물의 살포에 의한 파괴적 효과에 의해서 유발되는 듯 하다고 하였다.

## 2. 품종별 감자의 total phenol, tyrosine 함량 및 PPO 활성

세 품종의 감자에 있어서 효소적 갈변의 정도에 있어서의 차이는 세 품종의 감자의 성분조성의 차이를 반영하므로, 효소의 갈변과 관련된 total phenol, tyrosine 함량 및 PPO활성을 측정 비교하였다(Table 2). Table 2로 부터 total phenol 함량은 수미가 755  $\mu\text{g/g}$ 으로서 가장 높았으며 남작은 4305  $\mu\text{g/g}$ 으로서 가장 높았으며 남작은 4305  $\mu\text{g/g}$ 으로서 가장 낮았다( $p < 0.001$ ). 한편 감자의 품종에 따른 tyrosine 함량은 수미와 남작은 100 mg당 0.13 mg의 농도를 나타냈으며, 대자마는 100 mg당 0.09 mg으로서 가장 낮은 농도를 나타내었다( $p < 0.001$ ). 또한 Warburg법에 의한 tyrosine 함량은 수미가 mg당 0.653 mg으로서 가장 높았으며 대자마는 mg당 0.503 mg으로서 가장 낮았다( $p < 0.001$ ). tyrosine 함량 분석에 있어서 Warburg<sup>7)</sup>법에 의한 값이 자동분석기에 의해서 얻어진 값보다 큰 이유는 Warburg 법에 의해서는 tyrosine 함량뿐 아니라 tryptophan 등 방향족 환을 함유하는 아미노산의 함량을 포함하는 것으로 생각되어진다<sup>8)</sup>. 한편 catechol과 tyrosine을 기질로 하여 품종별 감자의 PPO 활성을 측정한 결과 일반적으로

로 catechol을 기질로 사용하였을때 PPO 활성이 더 높았으며 수미가 가장 높은 PPO 활성을 함유하였다( $p < 0.001$ ).

Hondy<sup>11)</sup>은 Atlantic 및 그의 자식계통(sibling)인 Belchip과 Chipbelle, 그리고 Russet Burbank 감자에 있어서 Russet Burbank가 다른 품종보다 유의적으로 높은 PPO활성을 함유하였으며 total phenol함량 및 tyrosine 함량도 높았다고 하였으며 Saper<sup>12)</sup>도 이들 품종에 대한 연구에서 유사한 결과를 나타내었다. 이로부터 수미와 Russet Burbank 감자는 PPO활성, total phenol함량 및 tyrosine함량이 높게 나타나므로서 유사한 경향을 나타내었다.

## 3. 감자의 품종에 따른 갈변의 정도와 성분조성과의 상관관계

품종별 감자에 있어서 관찰되어지는 갈변정도의 차이가 total phenol, tyrosine 함량 및 PPO 활성등과 같은 감자의 성분조성중 어느 요인과 관련되는지를 알아보기 위하여 세 품종간의 갈변정도와 감자의 성분 조성 사이의 상관관계를 상관분석(correlation analysis)에 의해 알아보았다(Table 3).

Table 3으로부터 세 품종의 감자에 대한 갈변의 정도와 성분 조성 사이에는 비교적 높은 상관관계를 나타내었다. 개개의 품종에 있어서는 갈변의 정도가 가장 높은 수미는 PPO( $r=0.982$ )와 가장 높은 상관관계를 나타내었으며 남작과 대자마는 각각 tyrosine( $r=0.982$ )함량 및 total phenol( $r=0.993$ )과 같은 기질의 함량과 보다 높은 상관관계를 나타내었다.

Table 2. Total phenol, tyrosine contents and PPO activities of 3 potato cultivars harvested in Korea

Cultivars	Composition factors		Tyrosine		PPO activity (unit/g)	
	Total phenol ( $\mu\text{g/g}$ )					
Namjak	<sup>a</sup> 430 $\pm$ 15.1	<sup>b</sup> 0.13	<sup>c</sup> 0.152 $\pm$ 0.005	<sup>d</sup> 5088.6 $\pm$ 0.3	<sup>e</sup> 3417.7 $\pm$ 0.4	
Sumi	755 $\pm$ 18.0	0.13	0.653 $\pm$ 0.004	8405.1 $\pm$ 0.9	7348.1 $\pm$ 0.9	
Daejima	455 $\pm$ 9.0	0.09	0.503 $\pm$ 0.006	4582.3 $\pm$ 0.5	4607.6 $\pm$ 0.4	

a : fresh basis

b : tyrosine content (dry basis) by amino acid analyzer (mg/100 mg)

c : tyrosine content (dry basis) by spectrophotometric assay (mg/mg)

d : catechol as substrate, dry basis

e : tyrosine as substrate, dry basis

a, c, d, e : Mean  $\pm$  S.D., P < 0.001

Table 3. Correlation of browning extent with composition factors in 3 potato cultivars harvested in Korea

a Extent of browning in 3 cultivars	Composition factors		
	Total phenol	Tyrosine	PPO activity
All cultivars	<sup>b</sup> 0.882	<sup>b</sup> 0.811	<sup>c</sup> 0.955
Namjak	0.825	0.982	0.879
Sumi	0.687	0.971	0.982
Daejima	0.993	0.962	0.857

a : measured by spectrophotometer (A440)

b : correlation coefficient (r), P &lt; 0.001

c : catechol as substrate

Coseteng 등<sup>4)</sup>은 7가지 품종의 사과를 갈변의 정도와 성분조성을 비교하였을 때 비교적 낮은 상관관계를 나타내었다고 하였다. 그러나 사과의 품종을 두 군으로 나누었을 때에는 보다 나은 상관관계를 나타내었는데 예를 들어 Classic Delicious, RI Greening, Cortland 및 McIntosh 갈변의 정도가 PPO 활성과 높은 상관관계를 나타내었으며 반면 Empire, Golden Delicious 및 Rome과 같은 품종들은 total phenol 함량과 높은 상관관계를 나타내었다고 하였다.

Saper 등<sup>3)</sup>은 Atlantic, 그의 자식계통(sibling)인 Belchip과 Chipbelle 그리고 그의 양친계통(Parent)인 Lenape와 Wauseon 및 Russet Burbank 감자에 있어서, 모든 품종들은 갈변의 정도는 tyrosine과 total phenol 함량과는 상관 관계를 나타내었으나 PPO와는 비교적 낮은 상관 관계를 나타내었다고 하였다. 그러나 대부분의 경우 갈변의 정도가 한 종류 이상의 성분조성과 비교될 때 이들의 상관 관계는 향상될 수 있었다고 하였다. 한편 개개의 품종에 따른 갈변의 정도와 성분조성 사이에는 유의적인 상관 관계를 나타내지 않았으나 Atlantic 및 Wauseon 감자는 갈변과 PPO 혹은 PPO와 다른 성분조성과의 혼합요인에 대한 상관관계가 다른 품종보다 높았다고 하였다. 한편 Stark 등<sup>12)</sup>과 Mondy 등<sup>11)</sup>도 감자에 있어서 효소적 갈변은 tyrosine 및 total phenol 함량과 관련이 높다고 하였으며 Walter 등<sup>13)</sup>은 고구마에 있어서도 효소활성보다 기질이 갈변의 중요한 인자라고 하였다.

#### IV. 요약

본 연구에서는 우리나라에서 수확한 감자의 갈변의 정

도를 측정하고, 이들 갈변정도의 차이가 total phenol, tyrosine 함량 및 PPO 활성과 같은 감자의 성분조성 중 어느 요인과 관련이 있는지를 알아 보았다.

1. 품종별 감자의 갈변의 정도는 수미가 가장 높았으며 갈변이 시작되는 시기인 유도기간도 짧았다. 또한 남작과 수미가 대지마에 비해 갈변이 조금 더 빠르게 진행되었다.

2. 품종별 감자의 total phenol 함량은 수미가 755  $\mu$ g/g으로서 가장 높았으며 남작이 430  $\mu$ g/g으로서 가장 낮았다. 한편 아미노산 자동분석에 의한 tyrosine 함량은 남작과 수미가 각각 0.13 mg/100 mg으로서 같았으며 대지마는 0.09 mg/100 mg으로서 낮았다. 품종별 감자의 PPO 활성은 catechol을 기질로 하였을 때 높게 나타났으며 수미가 가장 높은 PPO 활성을 나타내었다.

3. 세가지 품종의 감자의 갈변의 정도와 성분조성 사이에는 각각 비교적 높은 상관 관계를 나타내었다. 한편 갈변의 정도가 가장 높은 수미는 PPO와 남작과 대지마는 tyrosine 함량 및 total phenol 함량과 각각 높은 상관 관계를 나타내었다.

#### 참고 문헌

- 1) 김영주 등 : 식품화학 개론, 수학사, 125, 1985
- 2) 이미옥 : 감자의 Polyphenol Oxidase의 효소학적 성질 및 아황산염에 의한 활성 억제 효과, 계명대학교 석사학위논문, 1987
- 3) Saper, G.M., Douglas, F.W., Bilyk, A. JR: Enzymatic Browning in Atlantic Potatoes and Related Cultivars, *J. Food Sci.*, 54, 362, 1989
- 4) Coseteng, M.Y and Lee, C.Y: Changes in Apples Polyphenol Oxidase and Polyphenol Concentrations

- in Relation to Degree of Browning, *J. Food Sci.*, **52**, 985, 1987
- 5) Mapson, L.W., Swain, T, and Tomalin. A: Influence of Variety, Cultural, Conditions and Temperature of Storage on Enzymatic Browning of Potato Tubers, *J.Sci.Food. Agric.*, **14**, 673, 1963
  - 6) Weurman, C and Swain T: Changes in the Enzymatic of Bramley's Seedling Apples During their Development, *J. Sci. Food. Agric.*, **6**, 186, 1955
  - 7) 한국 생화학회 교재편찬 위원회 : 실험생화학, 탐구당, 1986
  - 8) Flurkey. H William, Jen. J. Joseph: Peroxidase and Polyphenol Oxidase Activity in Developing Peaches, *J. Food Sci.*, **43**, 1826, 1978
  - 9) Taneja, R.S., Abrol. P.Y, Sachar: Modulation of O-Diphenolase and Monophenolase Enzyme During Wheat Grain Development, *Cereal Chem.*, **51**, 457, 1974
  - 10) Ora Smith: Potatoes Production, Storing, Processing, 2nd Edition, 619, Academic Press, 1976
  - 11) N, I. Mondy., Chandrs, D and Evan. W. D.: Enzymatic discolor ation and phenolic content of potato tubers from cultivas resistan and susceptible to the golden nematode, *Amer. Potato. J.*, **62**:207, 1985
  - 12) Stark, J.C., Corsin, D.L., Hurley, P.J., and Dwelle, R. B: Biochemical characteristics of potato clones differing in blackspot susceptibility, *Amer. Potato. J.*, **62**:657, 1985
  - 13) Walter. M William, Jr. Purcell. Albert E: Effect of Substrate Levels and Polyphenol Oxidase Activity on Darkening in Sweet Potato Cultivars, *J. Agric Food Chem.*, **28**, 941, 1980