

딸기잼의 안토시아닌과 Spreadmeter치의 가열 및 저장중 변화

박성준 · 이재하 · 임재호 · 권경섭 · 장희규 · 유무영

오뚜기 중앙연구소

The Change of Anthocyanin and Spreadmeter Value of Strawberry Jam by Heating and Preservation

Sung-Jun Park, Jae-Ha Lee, Jae-Ho Rhim, Kyung-Sup Kwon,
Hee-Gyu Jang and Mu-yung Yu

Ottogi Research Center

Abstract

In attempt to explain the effect of heat processing on the product quality in manufacturing strawberry jam, the heat stability of anthocyanin in strawberry by addition of some sweeteners was studied, and the effect of sucrose by concentration and pH were also investigated. The heat stability of anthocyanin was maximum at pH 2.5 when maintaining at 87°C for 60 minutes initially, but it was shifted to pH 3.0 after additional heating of 120 minutes. When the corn syrup, sucrose and glucose were used as a sweetener for manufacturing strawberry jam, the results showed that heat stability of anthocyanin in corn syrup was higher than that in sucrose and fructose, and the optimum concentration of sucrose for heat stability was 66 Brix%. The results also showed that anthocyanin content in strawberry jam significantly decreased logarithmically at 37°C, and spreadmeter value changed slightly at 37°C storage but it was not significant.

Key words: strawberry jam, anthocyanin, heat stability, spreadmeter value.

서 론

딸기잼 가공시 반드시 거쳐야 하는 공정이 가열 공정이며 이로 인한 딸기잼의 색상을 비롯 물성의 변화는 피할 수 없다. 또한, 유통 및 저장중에도 여러 변화가 예상된다. 딸기의 가열에 의한 퇴색은 딸기중의 색상을 좌우하는 안토시아닌 색소가 열에 민감하기 때문이다⁽¹⁾. 안토시아닌의 열에 의한 파괴기구에 대해 연구가 많이 진행되었으나 아직 이에 대한 정확한 기구는 밝혀져 있지 않다. 딸기의 색상을 나타내는 것은 안토시아닌이며 pelargonidin-3-glucoside(PGN)와 cyanidin-3-glucoside(CYN)인데 약 72~95%가 PGN이며 나머지는 CYN으로 구성되어 있다⁽²⁾. 이들 안토시아닌은 분해되어 소실되거나 중합되어 갈변물질을 형성하는 경로를 거치는데 이러한 분해 경로에 대해 많은 연구가 되어 있다. 안토시아닌의 가열에 의한 분해율은 직선적이지 않고 logarithmic한 것이 특징인데 Shi 등은 안토시아닌의 aglycone과 acyl group에 의해 형성된 hydrophobic center로 불분자의 확산이 어렵기 때문이라고 제시했으며⁽³⁾, 분해 경로에 대해서는 Markakis가 안토시아닌은 안토시아

닌에 aglycone이라는 염기가 붙어 있으며 이것이 먼저 가수분해가 되고 그 즉시 안토시아닌이 분해가 된다고 하였고⁽⁴⁾, Brouillard는 높은 열에 의해 안토시아닌은 불안정한 quinoidal base와 carbinol pseudo base와 chalcone이 형성되어 분해가 촉진된다⁽⁵⁾고 주장하였으며, Raynal 등은 가열로 안토시아닌의 endothermic reaction에 의해 분해가 일어나 chalcone이 생성됨을 제시하였다⁽¹⁰⁾. 한편, Debicki-Pospisil 등은 안토시아닌이 비효소적 갈변 또는 melanin색소와 중합하는 동안 생성된 중간체에 의해 분해된다는 설⁽¹¹⁾ 등 여러 관련설을 제시하였다. 그리고 상온에서 장시간 보존하면 역시 퇴색과 갈변이 진행되는데 이는 ascorbic acid의 산화에 의한 것으로 Poesi-Langston과 Wrolstad가 제시하였다⁽¹²⁾.

딸기잼으로 가공시 가열 때문에 안토시아닌이 파괴되어 탈색되고 저장중에도 서서히 파괴되어 퇴색 되어져 가는 것은 딸기잼을 제조하는데 있어 품질과 관련된 큰 난제라고 할 수 있다. 또한, 가열처리 조건에 따른 딸기잼의 물성의 변화에 대한 연구는 미흡하나 딸기잼의 품질에 영향을 주기 때문에 이에 대한 검토도 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 딸기잼 제조시 가열에 의한 딸기잼의 품질적 특성을 조사할 목적으로 딸기잼 제조시 첨가되는 당의 종류, 설탕의 농도 및 pH에 따른 안토시아닌의 열안정성에 대해 검토를 하였고 또한, 딸기가

는데 잎과 뿌리에서 각 1종이 확인되었고 줄기에서는 확인된 성분이 없었다. 줄기에서는 확인되지 않았으나 잎과 뿌리에서 확인된 octadecanoic acid는 1,000 ppm 이상의 농도에서 약간의 waxy mouthfeel을 부여하며 버터, 바닐라의 향을 낼때 이용된다고 알려져 있다⁽¹⁶⁾.

이상에서 살펴본 바와 같이 메꽃의 경우 뿌리가 잎과 줄기보다 더욱 다양한 종류의 휘발성 풍미성분을 함유하고 있었고, 또한 뿌리에는 다른 부위보다도 식물체의 향기와 밀접한 관련이 있는 알데히드 및 케톤류의 함량이 더 높았다. 즉 메꽃의 잎과 줄기는 식물체의 향기 발현에는 크게 기여하지 않는 탄화수소류가 차지하는 비율이 높았고 뿌리는 신선한 풀내음과 달콤한 향을 내는 물질이 다른 부위보다는 많이 함유되어 있어 메꽃 특유의 달콤하고 온화한 풍미는 주로 뿌리 부분에 기인된다고 생각된다. 줄기 및 뿌리부위에서는 미확인된 성분들이 많았음을 고려할 때 뿌리부위에서는 더욱 다양한 풍미 성분들이 존재할 것으로 사료된다. 또한 잎과 줄기 부위는 강한 향을 부여하지는 않으나 전반적으로 달콤하고 신선한 향기를 내므로, 메꽃은 뿌리를 포함한 순채를 부식으로서 이용하는 데 좋은 식물자원이라고 사료된다.

요 약

야생식용식물인 메꽃의 식용부위에 따른 휘발성 풍미 성분을 분석하기 위하여 SDE방법으로 정유성분을 분리한 다음 GC 및 GC-MS를 이용하여 성분을 확인하였다. 잎에서는 탄화수소류 21종, 알데히드류 1종, 케톤류 4종, 알콜류 7종, 에스테르류 4종, 유기산류 1종 및 기타 1종이 확인되었다. 줄기에서는 탄화수소류 16종, 알데히드류 2종, 케톤류 3종 및 알콜류 5종이 확인되었으며, 뿌리에서는 탄화수소류 26종, 알데히드류 2종, 케톤류 5종, 알콜류 13종, 에스테르류 1종, 유기산류 1종 및 기타 4종이 확인되었다. 잎과 줄기에서보다 뿌리에서 확인된 휘발성 풍미성분의 종류가 더 다양하였고 잎과 줄기는 탄화수소류가 다량 함유된 반면 뿌리에는 신선한 풀내음과 달콤한 향을 부여하는 알데히드류, 케톤류 및 알콜류가 다른 부위보다 數적으로나 量적으로 다량 함유되어 있었다.

감사의 말

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구비 지원(과제 번호 90-0800-04)에 의한 "한국산 야생식물자원의 가치 및 효능 탐색" 과제의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원과 아울러 원고를 세밀하게 수정해 주신 동덕여대 윤석권 교수님께 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. 이미순 : 山菜類. 한국농업기술사 수록. 정민사(한국농업 기술사발간위원회 편집), p.512(1983)
2. 윤국병, 장준근 : 봄에 좋은 산야초. 석오출판사, p.236 (1989)
3. 이창복 : 대한식물도감. 향문사, p.635(1985)
4. 윤국병 : 임업경영총서, No.4., 야생식용식물. 중부임업 시험장, p.83(1956)
5. Teutonico, R.A. and Knorr, D.: Amaranth: composition, properties, and applications of a rediscovered food crop. *Food Technol.*, **39**, 49(1985)
6. Heath, H.B.: *Flavor chemistry and technology*. Macmillan Publishers Ltd., UK., p.61-67(1986)
7. Heidlas, J., Lehr, H., Idstein, H. and Schreier, P.: Free and bound terpene compounds in papaya(*Carica papaya* L.) fruit pulp. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 1020 (1984)
8. Fennema, O.R., Chang, W.H. and Lii, C.Y.: *Role of chemistry in the quality of processed food*. Food & Nutrition Press Inc., Westport, CT., USA., p.127-141(1986)
9. Engel, K.H. and Tressler, R.: Formation of aroma components from nonvolatile precursor in passion fruit. *J. Agric. Food Chem.*, **81**, 998(1983)
10. 신경은 : 박하(*Mentha piperita* L.)의 재배 및 추출 조건에 따른 정유의 방향 특성변화. 세종대학교 박사학위논문(1993)
11. Simon, P.W., Peterson, C.E. and Lindsay, R.C.: Genetic and environmental influence on carrot flavor. *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, **105**, 416(1980)
12. Simon, P.E., Lindsay, R.C. and Peterson, C.E.: Analysis of carrot volatiles collected on porous polymer traps. *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 549(1980)
13. Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Egging, S.B. and Teranishi, R.: Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 446(1977)
14. Heller, S.R. and Milne, G.W.A.: *EPA/NIH mass spectral data base*, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.(1978)
15. Stehagen, E., Abrahamsson, S. and Mclafferty, F.W.: *Registry of mass spectral data*. John Wiley and Sons, N.Y.(1974)
16. Tennings, W. and Shibamoto, T.: *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*. Academic Press, N.Y.(1980)
17. Kovat, E.: Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. *Advan. Chromatog.*, **1**, 229(1965)
18. Arctander, S.: *Perfume and flavor chemicals*. Montclair, N.Y.(1969)
19. 김미경, 이미순 : 썬바퀴와 비름의 휘발성 풍미성분. 한국농화학회지, **31**(4), 394(1988)
20. 최향숙 : 차물의 성분 및 이용. 덕성여자대학교 석사학위논문(1990)

(1993년 12월 31일 접수)

가열조건은 Table 1에 나타내었다. 따라서, 본 실험의 모델 잼으로는 가열조건이 각기 다르게 제작된 6가지의 딸기잼으로 실험하였다. 여기서 딸기잼 제조 원료는 가당딸기 54 wt%(생딸기 45 wt%+설탕 9 wt%), 설탕 21 wt%, 물엿 18 wt%, 포도당 6 wt% 그리고 나머지 원료를 1 wt% 사용하였다.

결과 및 고찰

pH에 따른 안토시아닌의 열안정성

pH에 의한 안토시아닌의 열안정성에 대해 검토하기 위해 균질화한 생딸기에 60 wt%의 설탕을 첨가하여 용액으로 한뒤 구연산과 구연산나트륨으로 pH를 2.5에서 4.0로 조절한 다음 살균온도인 87°C에서 60분, 180분 각각 가열했을 때 안토시아닌의 잔존율을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 60분간의 초기 가열후의 안토시아닌은 pH가 낮을수록 잔존율이 높았으며 pH 2.5에서 94.94%로 최대를 나타내었고, pH 3.0 이상에서는 90.88% 이하를 나타내었다. 이 결과치는 0.63% 위험수준에서 유의차가 있을 수 있었다. 한편, 180분간 오랜 가열 후의 잔존율은 pH 2.5에서 65.00%이며 pH 3.0에서 66.58%로 pH 3.0 일때가 pH 2.5보다 약간 높았으나 그 이상의 pH에서는 낮아지는 경향을 나타내었다. 이 결과치는 0.25% 위험수준에서 유의차가 있었다. 초기 가열시 안토시아닌은 pH 2.5에서 안정성을 보이다가 오랜 가열을 통해 약간 높은 pH 3.0에서 보다 안정하게 되는데 이는 분해의 pH에 대한 복잡한 화학적 감수성을 나타내는 것으로 추측되었다.

결론적으로 초기(87°C, 60분간) 가열에는 pH 2.5 이상의 범위에서 pH가 낮을수록 안토시아닌은 높은 잔존율을 나타내나 오랜(87°C, 180분간) 가열시는 pH 2.5보다 3.0

에서 더 높은 안정성을 나타내었다. 이는 Mok 등이 Sunflower-Hull의 안토시아닌의 pH변화에 따른 가열안정성 평가에서 95°C로 가열시 pH 3.0에서 가장 안정하였다는 보고⁽¹⁵⁾와 일치하였다.

당종류에 따른 안토시아닌의 열안정성

잼의 원료당인 설탕, 포도당, 물엿 각각의 안토시아닌의 안정성에 대한 영향을 검토하기 위해 마쇄한 딸기에 각 당류의 83 Brix%의 동일 농도용액으로 만들어 딸기와 1:1로 섞은 용액(최종농도는 45 Brix%)을 87°C에서 가열했을 때 안토시아닌의 잔존율을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 우선 가열 90분 동안에는 설탕, 포도당, 물엿에 의한 안토시아닌 잔존율은 큰 차이를 나타내지 않고 있으나 180분간 오랜 가열 후는 물엿, 포도당, 설탕순으로 안토시아닌 파괴 효과가 큰 것으로 나타났다. 당중에 포도당이 과당보다 안토시아닌의 열안정화 역할에 보다 효과적으로 관계 하는 것으로 생각되었다. Fig. 3의 결과치는 1.0% 위험수준에서 유의차가 있었다.

당농도별 안토시아닌의 열안정성

안토시아닌의 열안정성에 대한 당농도의 영향을 살펴본 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 파쇄한 일정량의 딸기에 당으로서 설탕을 첨가하여 6, 16, 26, 36, 46, 56, 66 그리고 76 Brix%로 각각 조절한 딸기용액(pH 3.3, 딸기 함량; 26%)을 87°C에서 3시간 동안 가열하면서 안토시아닌 잔존율로 안정성을 측정된 결과 당농도가 높아질수록 안토시아닌의 열안정성이 높아졌지만 당농도가 66 Brix% 일때 가장 높은 안정성을 나타내다가 당농도가 76 Brix% 일때는 오히려 안정성이 떨어지는 경향을 나타

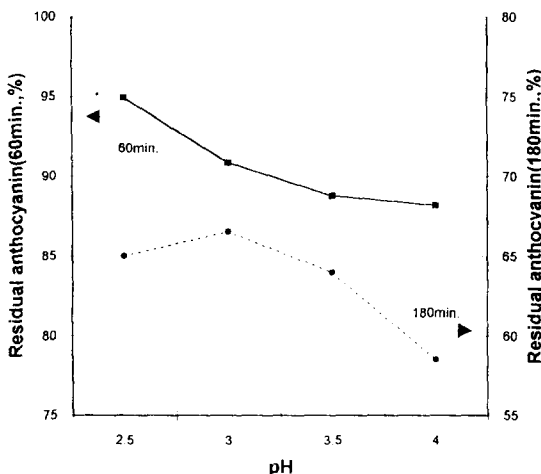


Fig. 2. The thermal stability of anthocyanin in strawberry by pH (heating at 87°C)

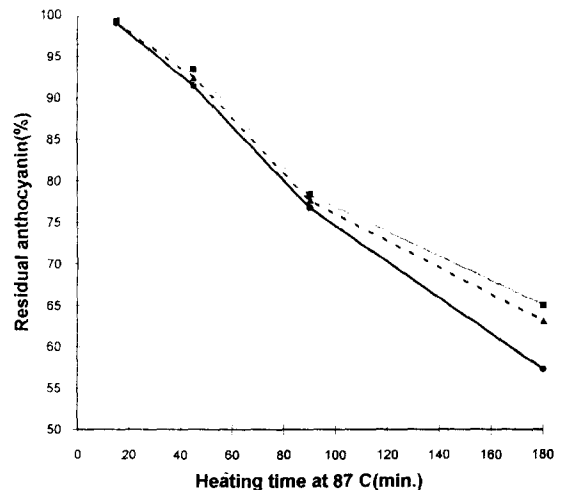


Fig. 3. The thermal stability of anthocyanin in strawberry by sweetners

●—●; Sucrose, ▲—▲; Glucose, ■—■; Corn syrup

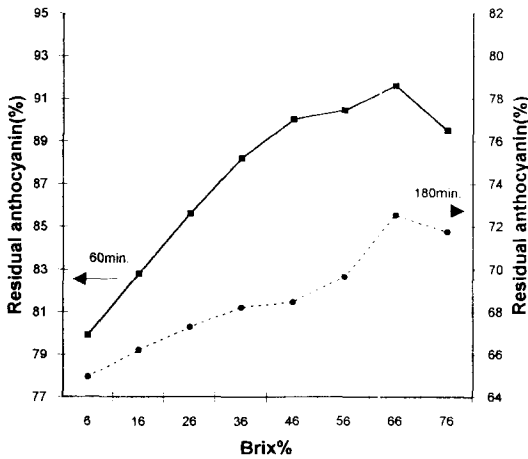


Fig. 4. The thermal stability of anthocyanin in strawberry by concentration of sucrose at 37°C

내었다. Fig. 4의 결과치는 1.0% 위험수준에서 유의차가 있었다.

가열 조건별 딸기잼의 안토시아닌의 변화

Table 1과 같은 가열조건별로 제작된 딸기잼을 37°C에서 보존하면서 딸기잼의 안토시아닌 함량을 측정한 결과는 Table 2와 같다.

우선 보존기간중 안토시아닌은 보존 초기에 급격하게 감소되고 시간이 갈수록 감소율이 낮아지는 전형적인 logarithmic한 경향을 나타내었으며, 가장 가혹한 조건으로 제조된 model 4의 경우 가장 완화된 가열조건으로 제조된 model 5보다 가속적인 열화 현상이 뚜렷하게 나타나지는 않았다. 상기 가열조건들에 의해 안토시아닌은 잼을 제조한 직후는 86.9~98.3%의 잔존율을 나타내나 보존기간중 급격하게 파괴되어 4주째는 약 50%, 그리고 12주째는 25% 내외로 잔존하는 것으로 나타났다. 물론 여기서 안토시아닌의 잔존율 감소는 구조적으로 B-ring의 해체에 의한 완전 분해로 탈색이 되는 경우도 있겠지만 그보다는 polymerization이나 산화 갈변화에 의해 갈색으로 변하기 때문에 50% 감소는 붉은색이 50% 묻어지는 현상이 아니라 약간의 적갈색으로의 변화가 육안으로 관찰되었다. 따라서 50, 25%의 안토시아닌 잔존율이라 할지라도 완전 품질 열화로 판정될 수는 없을 것으로 생각된다.

가열 조건별 딸기잼의 스프레드메타치의 변화

각 가열 정도에 따라 제작된 딸기잼의 바름성 기준인 스프레드 메타치는 Table 3과 같으며 제조직 후의 스프레드 메타치는 제조시 가열 정도에 따라 커지는 경향을 나타내었다. 이는 겔을 형성하고 있는 펙틴의 역가가 가열에 의해 떨어지기 때문이며, 37°C에서 보존하면서 측정된 결과 6주, 12주로 보존기간이 길어 질수록 점점

Table 2. The effects of heating condition on stability of anthocyanin in strawberry jam during storage at 37°C

Model*	Residual Anthocyanin(%)			
	0wks	4wks	8wks	12wks
model 1	96.6±1.2	50.7±1.3	35.4±1.0	25.6±0.9
model 2	92.9±1.1	48.1±1.4	30.2±0.8	22.9±1.3
model 3	91.6±0.4	46.7±0.3	29.1±1.1	21.3±0.7
model 4	86.9±0.9	43.7±1.2	27.5±0.5	19.9±0.3
model 5	98.3±0.7	53.7±1.5	38.8±1.2	29.1±1.2
model 6	95.5±0.4	49.7±1.1	33.3±0.3	25.1±0.6

*The conditions of model jams are the same as Table 1

Table 3. The effects of heating condition on spreadmeter value in strawberry jam during storage at 37°C

Model*	Spreadmeter Value		
	0wks	6wks	12wks
model 1	5.38±0.07	5.50±0.05	5.75±0.04
model 2	5.75±0.03	6.00±0.03	6.25±0.01
model 3	5.88±0.03	6.13±0.03	6.38±0.02
model 4	6.00±0.02	6.25±0.02	6.50±0.01
model 5	5.63±0.05	5.75±0.03	6.00±0.02
model 6	5.75±0.04	5.88±0.02	6.13±0.01

*The conditions of model jams are the same as Table 1

값이 커짐을 나타내었다. 이는 보존기간중 겔을 형성하고 있는 펙틴의 겔 형성능 감소 현상으로서 제품 열화 현상의 일종으로 볼 수 있지만 가속적으로 그 정도가 커지는 것은 아니기 때문에 크게 문제시 되지는 않지만 좋은 품질을 유지하기 위해 이를 최소화 할 필요가 있다고 생각되어 진다. 이상의 평가를 통해 보존기간 동안 스프레드 메타치가 커지는 특징을 나타내었으나 미세하였으며 전체적으로 가속적인 변화 현상은 나타나지 않았으므로 대체로 안정한 것으로 생각되었다.

요 약

딸기잼 제조시 열처리 조건에 따른 딸기잼의 품질 특성을 조사하기 위해 딸기잼 제조시 첨가되는 당 종류, 설탕 농도 및 pH에 따른 안토시아닌의 열안정성과 가공공정중 가열 조건 및 저장중 안토시아닌의 열안정성 및 스프레드메타치 변화에 대해 검토하였다. pH에 따른 딸기중 안토시아닌의 열안정성은 60분간의 초기 가열 후 안토시아닌은 pH가 낮을수록 잔존율이 높았으며 pH 2.5에서 94%로 최대를 나타내었고, 180분간 오랜가열 후 잔존율은 pH 2.5보다 pH 3.0 일때 약간 높게 나타났다. 당류별 안토시아닌 안정성에 대한 영향을 검토한 결과 물엿, 포도당, 설탕 순으로 안토시아닌 감소 효과가 큰 것으로 나타났다. 안토시아닌의 열안정성은 설탕농도 66 Brix%에서 가장 높게 나타났다.

딸기잼 저장중(37°C) 가열 조건별 안토시아닌 함량을 측정할 결과 전체적으로 logarithmic한 감소경향을 나타내었으며 가열 조건별로 가속적인 열화 현상은 크게 나타나지는 않았고 보존기간중 급격하게 파괴되어 4주째는 약 50%, 그리고 12주째는 약 25% 잔존하였다. 딸기잼 제조직 후 가열 정도에 따라 스프레드 메타치가 커지는 경향을 나타내었고 저장기간에 따라 증가하는 경향이나 유의적 차이는 없었다.

문 헌

1. Palamidis, N. and Markakis, P.: Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. *J. Food Sci.*, **40**, 1047(1975)
2. Francis, F. J.: Food colorants, anthocyanins. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutri.*, **28**(4), 273(1989)
3. Kirsten, B.H. and Flink, J.M.: Anthocyanin colourants from elderberry (*Sambucus nigra L.*). 3. Storage stability of the freeze dried product. *J. Food Technol.*, **20**, 725(1985)
4. Weinert, I.A.G., Solms, J. and Escher, F.: Polymerization of anthocyanins during processing and storage of canned plums. *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.*, **23**, 445(1990)
5. Raynal, J. and Moutounet, M.: Intervention of phenolic compounds in plum technology II. Mechanisms of anthocyanin degradation. *J. Agric. Food Chem.*, **37**(4), 1051(1989).
6. Vesche-Ebeling, P. and Montgomery, M.W.: Strawberry polyphenol oxidase: Its role in anthocyanin degradation. *J. Food Sci.*, **55**(3), 731(1990)
7. Shi, Z., Francis, F.J. and Daun, H.: Quantitative comparison of the stability of anthocyanins from *Brassica oleracea* and *Tradescantia pallida* in non-sugar drink model and protein model systems. *J. Food Sci.*, **57**(3), 768(1992)
8. Markakis, P.: Anthocyanin and their stability in foods. *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, **4**, 437(1974)
9. Brouillard, R.: Chemical structure of anthocyanins. In *Anthocyanins as food color* ed. by Markakis, P., Academic Press, New York, p.1(1982)
10. Raynal, J., Ginestet, C. and Souquet, J.M.: Evolution des constituants phenoliques de l'epicarpe de la prune d'Ente au cours de sechage. *Bull. Liaison-Gruppe Polyphenols*, **13**, 482(1986)
11. Debicki-Pospisil, J., Lovric, T., Trinajstic, N. and Sabljic, A.: Anthocyanin degradation in the presence of furfural and 5-hydroxy methylfurfural. *J. Food Sci.*, **48**, 411(1983)
12. Poei-Langston, M.S. and Wrolstad, R.E.: Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin-flavanol model system. *J. Food Sci.*, **46**, 1218(1981)
13. Fuleke, T. and Francis, F.J.: Quantitative methods for anthocyanins. 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *J. Food Sci.*, **33**, 78(1968)
14. Bent, J.: GENU, Handbook for Fruit Processing Industry, Delaware(USA), p.13-7(1984)
15. Chulkyoon, M. and Hettiarachchy, N.S.: Heat stability of sunflower-hull anthocyanin pigment. *J. Food Sci.*, **56**(2), 553(1991)

(1994년 1월 19일 접수)