

사과의 삼투건조시 유리당과 유기산의 변화

윤광섭 · 이준호* · 최용희

경북대학교 식품공학과, *대구대학교 식품공학과

Changes of Free Sugar and Organic Acid in the Osmotic Dehydration Process of Apples

Kwang-Sup Youn, Jun-Ho Lee* and Yong-Hee Choi

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

*Department of Food Engineering, Taegu University

Abstract

In order to minimize the deterioration of dried apple quality, changes of free sugar content, organic acid and ascorbic acid during osmotic dehydration with sucrose at various temperature, concentration and immersion time were investigated in this study. Total sugar increased as the temperature, concentration and immersion time were increased. Sucrose showed the largest change in content while fructose and glucose showed no and small changes, respectively. Large amounts of malic and fumaric acids, and small amounts of oxalic, citric, maleic and succinic acids were detected. Organic acids were high at low temperature treatment, and became higher with increasing concentration. Loss of ascorbic acid was small at the low temperature and high concentration. Effect of immersion time was negligible. Changes of free sugar, and organic and ascorbic acid followed the first-order and second-order reaction rate equations, respectively. Arrhenius equation was applied to determine the effect of temperature on reaction rate constants with high r^2 . To predict the changes of quality, a model was established by using the optimum functions of temperature, concentration and immersion time. The model had high r^2 value for the quality changes during drying.

Key words: osmotic dehydration, organic acid, free sugar, ascorbic acid

서 론

사과는 분류학상 장미과에 속하는 다년생 식물로 사과의 주성분은 탄수화물이고 단백질과 지질은 비교적 적으며 비타민 C와 무기염류의 함량은 다른 식품에 비해 많다. 사과는 가식부가 95%이고 수분이 약 85%로⁽¹⁾ 소화 변비에 좋고 피부를 아름답게 하는 효과가 있으며 혈압을 내리게 하는 칼륨이 함유되어 있어 고혈압 환자에게 좋은 식품으로 알려져 있다⁽²⁾.

최근의 U.R.이후 농산물의 부가가치 향상을 위한 노력이 다각도로 진행되고 있다. 해외시장이나 국내에서 국제경쟁력을 갖추기 위해서는 기능성을 부여하거나 고차가공을 통하여 고품질의 가공식품의 개발이 필요하다. 사과는 대부분이 생과로 이용되고 있

으며 집중적인 출하로 인한 가격의 폭락 등을 방지해야 하는데 저장기술의 개발과 농가의 생산성 향상을 위해서는 가공이 필요하게 된다. 일반적으로 건조사과의 제조시 유향혼증을 통하여 살균 및 효소를 실효시켜 blanching의 효과를 얻는다. 삼투건조를 전처리로 행하면 규제의 대상이 되는 아황산의 처리없이 blanching의 효과는 물론 삼투용액에 의한 사과의 신맛을 제거하고 단맛을 증대시켜 기호성을 향상시키고 품질손상을 억제하여 건조제품의 품질향상을 기할 수 있다.

건조 전처리 방법으로 채택할 수 있는 삼투건조는 Ponting 등⁽³⁾에 의해 개발된 방법으로 이것은 과일이나 채소에 당류나 소금을 사용하여 삼투압 효과를 이용한 건조방법으로 열에 의한 색과 맛, 향기의 손상을 최소화하고 건조시 변색을 막아 줄 뿐만 아니라 신맛의 제거 및 단맛을 증가시킬 수 있으며 다른 건조에 비하여 효율적으로 에너지를 감소시킬 수 있는 건조

Corresponding author: Yong-Hee Choi, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

방법이다⁽⁴⁾.

삼투건조의 본질은 수분활성도가 낮은 용액속에 침지하여 식품을 건조하게 되는데 일반적으로 설탕이나 소금 등이 사용되며 삼투건조시 두 가지의 흐름이 발생하게 된다. 그 중 하나가 용액에서 식품속으로 용질의 확산이며 나머지 하나는 식품에서 용액속으로 수분의 이동인데 용질의 확산보다는 수분의 확산도가 빠르므로 결과적으로 건조가 이루어진다. 따라서 용질의 비율에 따른 삼투압과 포화된 당용액의 삼투압의 평형에 따라 건조정도가 결정된다. 시간에 따른 수분과 용질의 농도 변화를 보면 침지 초기에 많은 양의 수분이 제거되므로 단시간의 침지는 건조 전처리 공정으로 사용될 수 있으며 과일의 경우 당농도의 증가나 염장식품의 경우 소금의 농도 증가는 오히려 기호성이나 부가가치의 상승 효과가 있다⁽⁵⁾.

삼투 건조에 관한 연구로는 먼저 진공건조의 전처리로서 삼투건조를 행한 보고⁽⁶⁾와 동결건조 전처리로서 삼투건조를 행하여 blueberry를 건조도와 같은 제품으로 개발한 보고⁽⁷⁾가 있으며, 용매의 종류에 따른 삼투 효과에 관한 연구로는 Bolin 등⁽⁸⁾이 과일의 삼투건조시 sucrose와 HFCS (high fructose corn syrup)을 이용하여 그 효과를 상호 비교하였으며 또한 Lazarides 등⁽⁹⁾은 건조후 저장안정성을 흡습특성으로 알아보고자 하였다. Lerici 등⁽¹⁰⁾은 용매인 glucose와 fructose에 소량의 NaCl을 첨가시켰을 때 형태와 크기에 따른 수분손실 등을 연구하였고, Lenart 등⁽¹¹⁾은 water activity와 여러가지 factor로 삼투건조의 end point를 결정하고자 하였다.

품질변화 정도를 예측하고자 Saguy 등⁽¹²⁾은 여러 함수형태의 모델에 적용하였으며 Rice 등⁽¹³⁾은 ascorbic acid의 손실을 비정상상태 확산식의 겉보기 확산계수로서 메카니즘을 구명하고자 하였다. 이⁽¹⁴⁾는 품질변화 kinetics를 화학반응 속도론적으로 모형화하여 건조 중 품질변화를 예측하여 건조공정의 최적화를 시도하였다. 영양성분의 손실에 대해 온도의 영향을 알아보고자 Labuza 등⁽¹⁵⁾은 Arrhenius kinetics를 적용시켜 온도의 함수로서 나타내었다.

본 연구에서는 삼투건조의 여러 가지 가공변수 중 설탕용액의 농도, 침지시간 그리고 침지온도를 달리 하여 삼투건조를 행하여 사과의 삼투건조시 침지액으로 당을 사용함으로써 건조 후 단맛의 증대로 나타나는 유리당의 변화와 사과의 상큼한 맛을 지배하는 유기산의 변화와 품질지표로서 ascorbic acid 함량을 조사하여 삼투건조 동안의 사과의 품질변화를 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

실험재료는 1995년산 Fuji품종의 사과로 대구근교에서 구입하여 4°C에서 냉장보관하면서 필요시마다 4×4×0.3 cm의 slab형태로, 무게는 약 6~8 g 되게 절단하여 사용하였다.

삼투건조

삼투건조시 agent로 sucrose를 사용하였으며, 침지온도는 20, 40, 60°C, 농도는 20, 40, 60°brix, 침지시간은 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 시간으로 나누어 실험하였다. 시료와 삼투용액의 담금비율은 약 1:10 (W/V)로 하였으며 삼투처리한 시료는 여지를 이용하여 표면수분을 제거한 후 분석을 행하였다.

유리당 분석

유리당의 조성 및 함량은 Wilson 등⁽¹⁶⁾의 방법에 준하여 HPLC로 분석하였다. 즉, 시료 20 g을 마쇄하여 80% ethanol을 가한 후 환류냉각기를 부착하여 80°C 수욕조에서 1시간 추출, 여과하였다. 여액은 감압 농축하여 prefilter한 다음 0.45 μm membrane filter로 여과하여 HPLC 분석시료로 하였다. 이때 column은 Sugar-PAK I을 사용하였으며 mobile phase로는 이온제거수, RI 401 refractometer를 detector로 사용하였다.

유기산의 분석

과즙액 10 ml를 원심분리(6000 rpm×10 min)한 후 그 상징액 5 ml를 음이온 교환수지 column (Amberlite IRA 900, Sigma, 250×15 mm)에 흡착시킨 뒤 증류수로 수회 세척하여 당류를 제거하였다. 6 N formic acid로 흡착된 유기산을 용출하여 감압농축 후 0.005 M 황산용액을 사용하여 2 ml로 정용하고 0.45 μm membrane filter로 여과하여 HPLC 분석시료로 하였다. 분석조건으로 column은 aminex column HPX-87H를 사용하였으며 RI 401 refractometer를 detector로 사용하였다.

Ascorbic acid의 분석

Sood 등⁽¹⁷⁾의 방법에 준하여 과육 약 5 g을 취하여 6%의 metaphosphoric acid 50 ml에 마쇄한 후 암소에서 2시간 추출하고 동양여지 No. 2로 여과하여 원심분리(6000 rpm×10 min)한 뒤 그 상징액을 다시 C₁₈ Sep-pak (Waters Associate Co.)을 통과시켜 불순물을 제거하고 0.45 μm membrane filter로 여과하여 여액 2

m/를 HPLC 분석시료로 하였다. 분석조건으로 column은 μ -Bondpak C₁₈을 사용하였으며 detector로 254 nm에서 흡광도를 측정하였다.

품질변화특성

품질의 변화정도에 대해 반응속도론적으로 품질변화 kinetics를 결정하고자 하였다. 즉 유리당, 유기산, ascorbic acid의 변화를 각각 0차, 1차, 2차반응으로 해석하고자 하였으며, 반응속도상수에 대한 온도의존성은 Arrhenius식으로 가정하였다.

$$dC_A/dt = -k$$

$$dC_A/dt = -kC_A$$

$$dC_A/dt = -kC_A^2$$

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

where, k_0 : pre-exponential factor (min^{-1})

E_a : activation energy (cal/mole)

R: gas constant (cal/mole · K)

T: temperature in K

예측모델

삼투건조시 유리당, 유기산, ascorbic acid의 변화정도를 예측하고자 이에 영향을 미치는 변수, 즉 농도와 온도, 시간을 독립변수로 두고 이들의 상관관계를 도시하여 최적함수를 얻은 다음 회귀분석을 실시하여 예측모델을 수립하였다.

결과 및 고찰

유리당의 변화

사과의 총당은 11.0~16.0% 정도 함유되어 있으며 그 중 glucose가 2.0~4.0%, sucrose가 3.0~6.0%, fructose가 4.0~8.0%정도 함유되어 있다고 알려져 있는데⁽¹⁸⁾, 본 실험에서 삼투처리시 각 조건에 따른 유리당 조성을 분석한 결과는 Table 1과 같았다. Fresh 상태에서의 총 유리당은 13.80%였으며 sucrose, glucose, fructose, sorbitol 등이 분석되었다. 가장 많은 함유된 유리당은 fructose로 6.9%였으며 sucrose는 4.1%, glucose 2.6%, sorbitol 0.3%가 함유되어 있는 것으로 나타났다.

총당의 함량은 온도와 농도, 시간이 증가할수록 높게 나타나 삼투효과가 커짐을 알 수 있었다. 각각의 유리당의 변화를 보면 sucrose가 가장 많이 증가하였는데 이는 삼투건조시 용매로 설탕을 사용했기 때문이라고 생각되며, glucose는 약간의 증가를 보였으며

fructose는 거의 변화를 보이지 않았다. Dixon 등⁽¹⁹⁾의 보고에 의하면 glucose의 증가는 sucrose의 가수분해에 의한 것이 아니라 starch의 분해에 의한 것으로 70°C이상의 삼투처리에서는 효소의 불활성화로 큰 증가를 보이지 않는다고 하였다. Lenart⁽²⁰⁾의 보고 또한 삼투건조 후 유리당의 조성은 단당류는 감소되고 sucrose와 다당류는 점차 증가한다고 하였는데 본 실험결과와 유사하였다.

농도에 따른 변화

농도가 증가함에 따라 총당의 함량은 증가하는 경향을 보였으며, 고온보다는 낮은 온도에서 농도의 영향이 뚜렷하게 나타났다. 40°C에서 각 농도별로 총당량의 변화를 보면 낮은 온도에서는 60분 후에 거의 평형에 도달했으나 고농도에서는 시간의 증가에 따라 계속적인 증가를 보여 당의 흡수가 계속 이루어짐을 알 수 있었다.

온도에 따른 변화

40°brix에서 각 온도별로 총당량의 변화를 보면 가장 높은 총당의 함량을 보인 온도는 60°C였고 그다음이 40°C, 20°C 순이었다. 이것으로 온도가 높아짐에 따라 용질의 흐름이 활발해져 총당량이 증가한 것을 알 수 있으며 시간의 증가에 따라 초기에 많은 당의 흡수가 이루어져 모든 온도에서 60분 이후에 평형에 도달한 것으로 나타났다. 농도의 영향과 온도의 영향이 거의 유사한 것으로 나타나 농도의 영향을 더 크게 받는 물

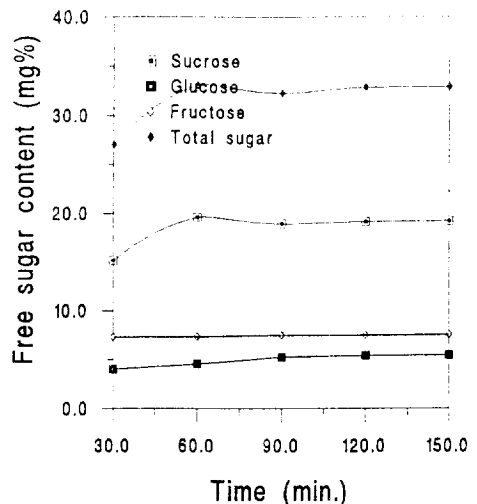


Fig. 1. Comparison of sucrose, glucose, fructose and total free sugar content with immersion time at 60°brix and 60°C

Table 1. Changes of free sugar in apples during osmotic dehydration

(mg%)

Temp. (°C)	Conc. (Bx)	Time (hr)	sucrose	glucose	fructose	sorbitol	total
20	20	0.5	5416.12	2638.84	6519.78	363.37	14938.11
20	20	1.0	7843.87	3060.49	6591.43	365.41	17861.20
20	20	1.5	8241.01	3350.55	6605.63	416.34	18613.53
20	20	2.0	8118.40	3104.52	6556.03	402.61	18281.56
20	20	2.5	8686.45	3253.15	6535.12	412.28	18887.00
20	40	0.5	7331.48	3260.54	6644.30	413.17	17849.49
20	40	1.0	12721.44	3968.29	6785.04	483.75	23958.52
20	40	1.5	12952.53	3852.87	6770.44	475.74	24051.58
20	40	2.0	11580.85	3805.19	6895.68	480.45	23862.17
20	40	2.5	12699.79	4118.77	6508.89	485.59	24113.04
20	60	0.5	11810.55	3694.61	6327.48	450.68	22283.32
20	60	1.0	16904.63	4431.59	6847.23	580.12	28763.57
20	60	1.5	16661.48	4445.11	6926.56	584.63	28617.78
20	60	2.0	16978.23	4460.19	6840.04	585.94	28864.40
20	60	2.5	17368.52	4458.91	6884.99	621.10	29333.52
40	20	0.5	8140.53	3044.56	6393.90	375.97	17954.96
40	20	1.0	12153.03	3908.97	6591.68	474.58	23128.26
40	20	1.5	12364.37	3929.07	6661.22	475.24	23429.90
40	20	2.0	12194.58	3818.96	6726.43	479.77	23219.74
40	20	2.5	12698.82	3829.64	6800.04	479.18	23807.68
40	40	0.5	12765.17	3423.24	6471.75	437.69	22097.85
40	40	1.0	14400.06	4195.36	6664.22	548.21	25807.85
40	40	1.5	14759.83	4194.88	6820.00	577.73	26352.44
40	40	2.0	15224.34	4310.49	6781.60	579.16	26895.59
40	40	2.5	15325.99	4296.95	6716.58	584.60	26924.12
40	60	0.5	14248.99	3655.09	6621.48	404.99	24930.55
40	60	1.0	16905.00	4345.02	6920.20	574.81	28744.59
40	60	1.5	18400.10	4840.30	6963.78	619.48	30883.66
40	60	2.0	18833.68	5451.99	6896.45	619.14	31841.26
40	60	2.5	28975.61	5470.69	7004.05	621.25	32071.60
60	20	0.5	12343.21	3049.16	6414.51	440.00	22246.88
60	20	1.0	15759.59	4029.08	6814.06	566.54	27169.27
60	20	1.5	17019.67	4226.55	6826.54	580.12	28652.88
60	20	2.0	17194.17	4431.86	6761.71	589.99	28977.73
60	20	2.5	15819.66	4203.81	6817.68	566.30	27408.45
60	40	0.5	13342.84	3373.17	6850.79	509.71	24076.51
60	40	1.0	18694.30	3616.42	6920.36	606.69	29837.77
60	40	1.5	19045.86	4254.23	6923.89	629.03	30853.01
60	40	2.0	19018.67	4245.59	6914.96	623.59	30802.81
60	40	2.5	18801.51	4243.12	7009.13	579.75	30634.11
60	60	0.5	15183.17	4052.41	7290.64	524.38	27050.60
60	60	1.0	19618.92	4579.78	7348.57	647.36	33094.63
60	60	1.5	18969.73	5257.44	7496.45	633.10	32316.72
60	60	2.0	19184.59	5420.85	7509.64	651.25	32866.33
60	60	2.5	18844.59	5477.68	7564.96	634.38	32521.61

질이동 특성과는 그 양상이 다른 것으로 나타났다.

Fig. 1에서는 60°C, 60°brix에서 시간에 따른 유리당의 변화를 알아본 것으로서 glucose와 fructose의 함량은 시간에 따라 증가를 보이지 않았으나 sucrose와 총당의 함량은 초기 60분까지 빠른 증가를 보이고 그 이후 증가를 보이지 않아 총당의 대부분은 sucrose의 증

가에 기인함을 알 수 있었다.

유기산의 변화

사과에 들어 있는 유기산의 양은 약 0.4~0.6%로서 대부분이 malic acid로 존재하며 그 함량은 100~900 mg% 정도이고 maleic acid 가 13~23 mg%, fumaric

acid가 2.3~4.8 mg% 함유되어 있다고 한다⁽²¹⁾. 본 실험에서 삼투건조에 따른 유기산 조성을 분석한 결과는 Table 2와 같았다. Fresh 상태에서의 총유기산 함량은

Table 2. Changes of organic acid in apples during osmotic dehydration (mg%)

Temp (°C)	Conc. (Bx)	Time (hr)	malic	fumaric	Total
20	20	0.5	161.01	129.31	290.32
20	20	1.0	159.65	128.64	288.29
20	20	1.5	166.56	131.84	298.40
20	20	2.0	158.09	131.44	289.53
20	20	2.5	147.71	122.75	270.46
20	40	0.5	247.84	160.28	407.12
20	40	1.0	229.32	155.48	384.8
20	40	1.5	239.90	159.44	398.34
20	40	2.0	242.17	161.12	403.29
20	40	2.5	239.49	150.05	389.54
20	60	0.5	321.93	164.54	486.47
20	60	1.0	311.09	160.68	471.77
20	60	1.5	315.05	168.61	483.66
20	60	2.0	318.32	170.21	488.53
20	60	2.5	292.60	162.02	454.62
40	20	0.5	153.29	118.04	271.33
40	20	1.0	149.37	127.85	277.22
40	20	1.5	151.56	117.18	268.74
40	20	2.0	151.75	124.74	276.49
40	20	2.5	150.52	114.14	264.66
40	40	0.5	224.59	148.68	373.27
40	40	1.0	207.54	149.24	356.78
40	40	1.5	215.71	145.80	361.51
40	40	2.0	226.23	143.51	369.74
40	40	2.5	221.27	144.06	365.33
40	60	0.5	312.37	156.10	468.47
40	60	1.0	320.25	151.02	471.27
40	60	1.5	296.36	152.62	448.98
40	60	2.0	278.92	155.29	434.21
40	60	2.5	283.55	154.58	438.13
60	20	0.5	150.80	119.35	270.15
60	20	1.0	144.19	106.09	250.28
60	20	1.5	141.25	107.61	248.86
60	20	2.0	143.47	120.67	264.14
60	20	2.5	141.30	109.59	250.89
60	40	0.5	229.11	128.67	357.78
60	40	1.0	127.73	120.37	348.10
60	40	1.5	198.67	131.44	330.11
60	40	2.0	206.85	126.51	333.36
60	40	2.5	182.20	121.08	303.28
60	60	0.5	268.23	171.82	440.05
60	60	1.0	265.79	148.08	413.87
60	60	1.5	304.91	132.84	437.75
60	60	2.0	299.30	133.23	432.53
60	60	2.5	260.89	149.99	410.88

520 mg% 정도이며 malic acid와 fumaric acid가 대부분 분석되었고 그외 oxalic acid, citric acid, maleic acid, succinic acid 등이 소량 분석되었다.

유기산의 함량은 저온보다는 고온에서 손실이 많아 저 낮은 함량을 보이며 삼투농도가 높을 때는 총유기산 양의 감소가 적어진다. 처리 시간이 길어질수록 총유기산의 함량은 줄어드는데 이와같은 유기산의 함량의 감소는 Lenart⁽²⁰⁾의 보고와 유사하였다. Dixon 등⁽¹⁹⁾은 실험을 통해 유기산의 양은 삼투건조 후 약 33%의 감소를 보였으며, 산의 함량보다는 설탕의 함량이 높아 스낵, breakfast cereals과 같은 건조식품으로서 사과의 가치가 높다고 보고 하였으며 또한 삼투 건조 후의 향기를 증가시킨다고 보고하였다.

농도에 따른 변화

40°C에서 각 농도별 유기산의 함량변화는 삼투농도가 증가할수록 유기산의 양이 높게 나타나 60°brix에서 가장 높은 함량을 나타내었다. 고농도에서 유기산 함량이 많은 것은 설탕용액 증가가 유기산의 손실을 막아주는 것으로 생각되며 시간의 변화에 따라서는 큰 감소를 보이지 않았다.

온도에 따른 변화

40°brix에서의 각 온도에 따른 유기산 양의 변화는 온도가 높을수록 많은 감소를 보여 낮은 함량을 보였고, 고온보다는 저온에서 유기산의 감소가 적었다. 저온의 경우 시간에 따라 증감의 폭이 크지 않았으나 60°C에서는 시간이 지남에 따라 점차 낮은 값을 보여 많은 감소가 있음을 알 수 있었다.

저장기간에 따른 유기산의 함량 변화

사과에 함유된 유기산은 malic acid가 대부분이지만 본 삼투건조후 많은 양의 fumaric acid가 분석되었다. 따라서 fumaric acid가 삼투건조에 의한 것인지 아니면 저장중의 변화에 의한 것인지를 알기 위하여 사과

Table 3. Changes of organic acid in apples during storage (mg%)

Time (days)	maleic	malic	fumaric	total
1	66.58	172.92	31.27	270.77
2	58.75	147.63	23.30	229.68
3	50.88	130.76	23.30	204.94
4	54.82	130.76	19.10	204.68
5	50.88	130.76	19.10	200.74
6	50.88	126.54	23.30	200.72

Table 4. Changes in ascorbic acid of apples during osmotic dehydration

(mg%)

Temp (°C)	Conc. (Bx)	Time (hr)	Ascorbic acid	Temp (°C)	Conc. (Bx)	Time (hr)	Ascorbic acid	Temp (°C)	Conc. (Bx)	Time (hr)	Ascorbic acid
20	20	0.5	3.31	40	20	0.5	3.16	60	20	0.5	2.76
20	20	1.0	3.13	40	20	1.0	2.97	60	20	1.0	2.61
20	20	1.5	3.14	40	20	1.5	2.79	60	20	1.5	2.62
20	20	2.0	3.49	40	20	2.0	3.18	60	20	2.0	2.64
20	20	2.5	3.26	40	20	2.5	3.09	60	20	2.5	2.58
20	40	0.5	4.53	40	40	0.5	4.22	60	40	0.5	3.85
20	40	1.0	4.48	40	40	1.0	4.19	60	40	1.0	3.90
20	40	1.5	4.57	40	40	1.5	4.27	60	40	1.5	3.88
20	40	2.0	4.65	40	40	2.0	4.13	60	40	2.0	3.67
20	40	2.5	4.39	40	40	2.5	4.08	60	40	2.5	3.69
20	60	0.5	5.62	40	60	0.5	5.24	60	60	0.5	5.06
20	60	1.0	5.39	40	60	1.0	5.15	60	60	1.0	4.88
20	60	1.5	5.36	40	60	1.5	5.08	60	60	1.5	4.77
20	60	2.0	5.78	40	60	2.0	5.32	60	60	2.0	4.68
20	60	2.5	5.30	40	60	2.5	4.98	60	60	2.5	4.51

를 유기산 분석시료로 저장하면서 저장기간에 따른 fumaric acid의 변화를 분석하였다. 저장일수에 따른 유기산의 함량 변화를 알아본 결과는 Table 3과 같았다. 총유기산 함량은 저장초기에는 급격히 줄어들었고 저장기간이 길어질수록 점차 줄어들다가 3일째 부터는 평형상태에 도달했다. 이것으로 유기산은 저장기간이 경과함에 따라 손실되기 쉽고 저장초기에 유기산 손실이 많은 것을 알 수 있었다. 사과와 대표적 유기산인 malic acid도 총유기산 함량과 유사한 경향으로 저장 3일 이후에 평형에 도달하였고, fumaric acid는 저장에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. Malic acid는 물 한 분자가 빠지면서 이중결합을 갖는 maleic acid와 fumaric acid를 생성하는데 이 두 유기산은 이성체로서 fumaric acid가 약 96%를 차지하는 것으로 알려져 있어 삼투처리에 의하여 fumaric acid가 생성된 것으로 생각되어진다.

Ascorbic acid의 변화

사과에는 약 6 mg의 ascorbic acid가 함유되어 있으며⁽¹⁾, 영양적 측면에서 매우 중요한 성분으로 존재한다. 본 실험에서는 HPLC를 이용하여 각 삼투건조 조건에서의 ascorbic acid의 함량을 분석하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Fresh 상태에서의 ascorbic acid는 약 5.15 mg이 함유 되어 있었으며 각 삼투건조 조건에 따른 함량 변화는 고온보다는 저온에서 처리한 경우가 높았으며 삼투 농도별로 볼 때 농도가 높을수록 높은 함량을 보였다. 온도보다는 농도의 영향이 더 크게 작용함을 알 수 있는데 이는 유기산의

경향과 유사한 것으로 ascorbic acid 역시 저온에서 파괴가 적고 고농도에서는 sucrose가 보호작용을 하여 손실이 적은 것으로 생각되어진다. 온도와 농도에 따른 ascorbic acid의 함량 변화를 보면 40°C에서 각 농도의 영향은 고농도가 높은 함량을 보여주고 있으며 시간의 변화에 따라 큰 증감을 보이지 않았다. 40°brix에서의 각 온도의 영향을 알아본 결과 저온에서의 처리가 높은 함량을 보이고 있음을 알 수 있으며 시간에 따라서 큰 변화를 보이지는 않았다.

품질변화 특성

품질변화 kinetics를 반응 속도론적으로 model화하기 위하여 유리당, 유기산 그리고 ascorbic acid의 함량 변화를 각각 0차, 1차, 2차 반응으로 하여 반응속도론에 상사시켜 각 반응속도상수를 결정하였다. 회귀분석을 실시하여 얻은 반응속도상수와 결정계수값을 비교해 본 결과 유리당의 변화는 1차반응이 비교적 높은 결정계수값을 가져 품질변화에측 모델식으로 하였으며 유기산의 변화와 ascorbic acid의 변화는 2차반응 속도식이 가장 적합한 것으로 나타났다. 각 반응 속도식에 상사시켜 얻은 속도상수를 Table 5와 6에 나타내었다.

유리당의 함량변화를 나타내는 반응 속도상수는 온도와 농도의 증가에 따라 대체적으로 높은 값을 보였고 유기산과 ascorbic acid의 변화에 따른 속도상수는 온도의 증가에는 높은 값을 가져 함량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었고 농도의 증가에 의해서는 낮은 값을 보여 고농도가 품질의 변화를 억제함을 확인할 수

Table 5. Calculated kinetic parameters of free sugar in osmotic dehydration of apples using first order reaction rate

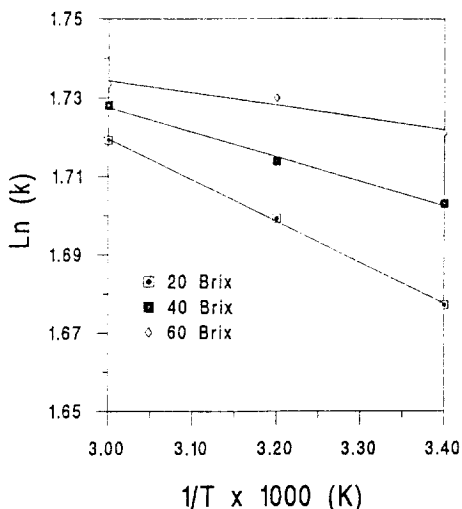
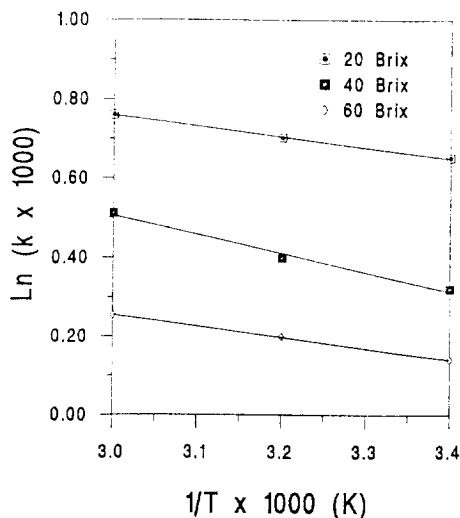
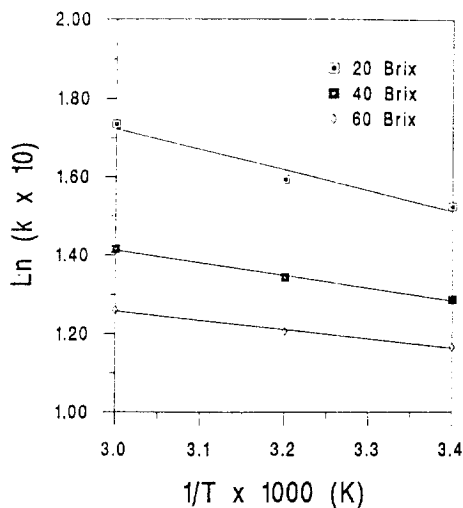
Temp. (°C)	Conc. (Bx)	Kinetic parameter ¹⁾				
		Sucrose	Glucose	Fructose	Sorbitol	Total
20	20	4.9068	4.3957	4.7939	3.2688	5.3517
20	40	5.1231	4.5099	4.8061	3.3639	5.4907
20	60	5.3011	4.5757	4.8165	3.4763	5.5943
40	20	5.1260	4.4958	4.8051	3.3563	5.4792
40	40	5.2405	4.5509	4.8079	3.4572	5.5513
40	60	5.4269	4.6495	4.8238	3.4862	5.6372
60	20	5.2848	4.5446	4.8116	3.4572	5.5785
60	40	5.3584	4.6366	4.8249	3.4886	5.6254
60	60	5.4678	4.6655	4.8661	3.5178	5.6625

$$^1)dC_A/dt=kC_A$$

Table 6. Calculated kinetic parameters of organic acid and ascorbic acid in osmotic dehydration of apples using second order reaction rate

Temp. (°C)	Conc. (Bx)	Kinetic parameter ¹⁾			
		Malic	Fumalic	Total acid	Ascorbic acid
20	20	0.003487	0.004162	0.001918	0.4597
20	40	0.002278	0.003493	0.001380	0.3619
20	60	0.001771	0.003297	0.001152	0.3211
40	20	0.003610	0.004567	0.002015	0.4916
40	40	0.002483	0.003756	0.001494	0.3830
40	60	0.001874	0.003542	0.001225	0.3337
60	20	0.003818	0.004868	0.002139	0.5665
60	40	0.002978	0.004368	0.001677	0.4120
60	60	0.001950	0.003828	0.001286	0.3531

$$^1)dC_A/dt=kC_A^2$$

**Fig. 2. Effects of temperature on kinetics coefficients of free sugars destruction during osmotic dehydration of apples****Fig. 3. Effect of temperature on kinetics coefficients of organic acids destruction during osmotic dehydration of apples****Fig. 4. Effect of temperature on kinetics coefficients of ascorbic acids destruction during osmotic dehydration of apples**

있었다.

품질변화 속도상수에 대한 각 농도에서의 유리당, 유기산, ascorbic acid에 대한 온도의 영향을 알아보기 위하여 Arrhenius 식에 적합시켜 본 결과를 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. r²는 비교적 높은 편으로 대체적으로 온도의 영향은 Arrhenius 식에 따른다고 볼 수 있었으며 기울기는 활성화 에너지(Ea)를 기체상수(R)로 나눈 값으로서 유리당의 경우 낮은 농도인 20°Brix에서는 당의 변화에 많은 에너지가 필요하고 상대적으로 고농도인

Table 7. Empirical formulae for predicting the contents of free sugar, organic acid and ascorbic acid as functions of temperature, concentration and immersion time

Independent variables	Prediction formulae ¹⁾	r ²
Sucrose	$5062.06\text{Log}(T_1)+158.16(C)-1249.44(1/T_2^2)-8350.23$	0.8145
Glucose	$-17357(1/T^3)+0.3393(C^2)-650.84(1/T_2)+4559.74$	0.8796
Fructose	$0\text{Exp}(T_1)+0.1218(C^2)-70.45(1/T_2^2)+6564$	0.7628
Sorbitol	$2.77(T_1)+106.21\text{Log}(C)-32.15(1/T_2^2)+73.21$	0.8849
Total	$163.72(T_1)+182.67(C)-1546.56(1/T_2^2)+13885$	0.9495
Malic	$-0.01(T_1^2)+3.63(C)+2.63(1/T_2^2)+91.70$	0.9343
Fumalic	$-0.548(T_1)+31.77\text{Log}(C)+1.51(1/T_2^2)+45.72$	0.8729
Total	$-1.188(T_1)+4.50(C)+3.93(1/T_2^2)+226.03$	0.9803
Ascorbic acid	$-0.017(T_1)+0.054(C)+0.034(1/T_2^2)+2.584$	0.9805

¹⁾T₁: Immersion temperature, C: Immersion concentration, T₂: Immersion time

40°Brix 와 60°Brix에서는 낮은 에너지에서도 함량의 변화가 쉽게 일어남을 알 수 있다. 유기산 경우에는 오히려 40°Brix에서 많은 활성에너지를 요하고 고농도인 60°Brix에서는 상대적으로 낮은 에너지로도 쉽게 품질의 변화가 일어난다고 볼 수 있으며, ascorbic acid의 경우는 농도가 낮을수록 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

예측모델

삼투건조동안 유리당과 유기산, ascorbic acid 함량의 변화를 예측하고자 침지 온도와 농도, 시간을 독립 변수로 하여 최적함수를 구하여 수립한 최적 함수 모델식과 r² 값을 Table 7에 나타내었다. 최적함수를 구하기 위하여 각 독립변수에 따른 품질 변화의 경향을 그려본 후 적절한 함수를 선택하여 SAS의 회귀분석을 통하여 가장 r²가 높은 함수를 선정 한 후 각 독립변수에 대하여 다중회귀분석하여 예측 모델을 수립하였다. 유리당의 예측모델은 비교적 낮은 r²를 보였으나, 유기산과 ascorbic acid 함량의 변화를 나타내는 예측 모델은 높은 r²를 보여 각 조건에 따른 함량변화를 예측할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

사과의 건조시 발생하게 되는 품질저하 현상을 개선하고자 sucrose를 삼투용매로 하여 침지온도와 농도 그리고 시간을 변수로 삼투건조하여 유리당, 유기산, ascorbic acid 함량변화에 대해 분석하였다. 유리당은 sucrose, glucose, fructose, sorbitol 등이 분석되었으며 농도가 증가함에 따라, 침지시간이 길어질수록 총당량이 증가하였으며 온도보다는 농도의 영향이 더 큰

것으로 나타났다. sucrose함량이 가장 많이 증가하였으며, fructose는 거의 없었고 glucose는 약간 증가하는 경향으로 각각의 유리당의 함량은 온도, 농도, 침지시간이 증가할수록 양이 증가하였다. 유기산은 malic acid와 fumaric acid가 주로 분석되었으며, 그외 oxalic acid, citric acid, maleic acid, succinic acid가 소량 분석되었다. 낮은 온도에서의 처리가 높은 함량을 보였으며 농도가 증가할수록 유기산의 함량이 많았고 침지시간이 길어질수록 유기산 함량이 줄어 들었다. Ascorbic acid도 저온(20°C)과 고농도(60°brix)에서의 처리가 손실이 적었으며 온도가 낮을수록, 농도가 높을수록 더 큰 값을 보였으며 시간의 변화에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 품질변화 kinetics를 model화하기 위하여 반응속도론에 상사시켜 본 결과 유리당의 변화는 1차반응 속도식이, 유기산의 변화와 ascorbic acid의 변화는 2차반응 속도식이 가장 적합한 것으로 나타났다. 품질변화 속도상수에 대한 온도의 영향은 Arrhenius 식에 비교적 따른다고 볼 수 있다. 삼투건조 동안 유리당과 유기산, ascorbic acid 함량의 변화를 예측하고자 수립한 예측모델은 비교적 높은 r²를 보여 각 조건에 따른 함량변화를 예측할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 대구대학교 학술 연구비에 의해 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. 김정호, 김종천, 고광출: 삼정 파수원에각론. 향문사

- (1988)
2. 유태중 : 식품보감. 서우(1994)
 3. Ponting, J.D., Watters, G.G., Ferry, R.R., Jacson, R. and Stanley, W.L.: Osmotic dehydration of fruits. *Food Technol.*, **20**, 1365 (1966)
 4. Harris N. Lazarides : *Minimal Processing of Foods and Process Optimization : An Interface Osmotic Preconcentration; Developments and Prospects*, CRC Press Inc., pp.73-85 (1994)
 5. Karel, M., Fennema, O.R. and Lund, D.B.: *Principles of Food Science, Physical Properties of Food Preservation*. Marcel Dekker Inc., p.348 (1975)
 6. Dixon, G.M., Jen, J.J. and Paynter, V.A.: Tasty apple slices result from combined osmotic-dehydration and vacuum-drying process. *Food Prod. Dev.*, **10**, 60 (1976)
 7. Angela, P.P., Yang, C.W. and Tom, C.S.Y.: Use of a combination process of osmotic dehydration and freeze drying to produce a rasin-type lowbush blueberry product. *J. Food Sci.*, **52**, 1651 (1987)
 8. Bolin, H.R., Huxsoll, C.C., Jackson, R. and NG, K.C.: Effect of osmotic agents and concentration on fruit quality. *J. Food Sci.*, **48**, 202 (1983)
 9. Lazarides, H.N., Nickolaidis, A. and Katsanidis, E.: Sorption changes induced by osmotic preconcentration of apple slices in different osmotic media. *J. Food Sci.*, **60**, 348 (1995)
 10. Lericci, C.R., Pinnavaia, G., Dalla, R.M. and Bartolucci, L.: Influence of osmotic agents on drying behavior and product quality. *J. Food Sci.*, **50**, 1217 (1985)
 11. Lenart, A. and Flink, M.: Osmotic concentration of potatoes; Criteria for the end-point of the osmosis process. *J. Food Technol.*, **19**, 45 (1984)
 12. Saguy, I. and Karel, M.: Modeling of quality deterioration during food processing and storage. *Food Technol.*, **34**, 78 (1980)
 13. Rice, P. and Selman, J.D.: Apparent diffusivities of ascorbic acid in peas during water blanching. *J. Food Technol.*, **19**, 121 (1984)
 14. 이동선 : 식품건조의 최적화 연구. 연세대학교 박사학위 논문 (1987)
 15. Labuza, T.P. and Riboh, D.: Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses. *Food Technol.*, **36**, 66 (1982)
 16. Wilson, A.M., Work, T.M., Bushway, A.A. and Bushway, R.J.: HPLC determination of fructose, glucose and sucrose in potatoes. *J. Food Sci.*, **46**, 300 (1981)
 17. Sood, S.P., Sartori, J.E., Wittmer, D.P. and Haney, W. G.: High-pressure liquid chromatographic determination of ascorbic acid in selected foods and multivitamin product. *Anal. Chem.*, **48**, 796 (1976)
 18. 김동연, 권통조, 양희천, 윤형식 : 식품화학. 영지문화사 (1990)
 19. Dixon, G.M. and Jen, J.J.: Changes of sugars and acids of osmovac-dried apple slices, *J. Food Sci.*, **42**, 1126 (1977)
 20. Lenart, Andrzej : *Minimal Processing of Foods and Process Optimization : An Interface Osmotic Dehydration of Fruits Before Drying*. CRC Press Inc., p.87 (1994)
 21. 조영숙, 박석규, 이홍렬 : 비파의 유리당 유기산 및 유리 아미노산의 조성. 한국영양식량학회지, **20**, 89 (1991)

(1996년 7월 22일 접수)