

## 양파농축액에 대한 일부 항갈색화제의 효과

손종연<sup>†</sup> · 손홍수\* · 조원대\*\*

고려대학교 생물공학연구소  
\*안산공업전문대학 식품공업과  
\*\*농협전문대학 식품제조과

### Effects of some Antibrowning Agent on Onion Juice Concentrate

Jong-Youn Son<sup>†</sup>, Heung-Soo Son\* and Won-Dai Cho\*\*

*Institute of Biotechnology, Korea University, Seoul 136-701, Korea*

*\*Dept. of Food Engineering, Ansan Technical College, Ansan 425-080, Korea*

*\*\*Dept. of Food Technology, Agricultural Cooperative Junior College, Koyang 411-707, Korea*

#### Abstract

Using cystine, ascorbic acid and citric acid, retarding and synergistic effect on the browning reaction of onion juice concentrate was evaluated. Cysteine retarded the browning reaction most effectively followed by citric acid; on the contrary, ascorbic acid accelerated rather than retarded the reaction at the concentration of 0.1%. The retarding effect of cysteine increased abruptly up to concentration of 0.3% and remained unchanged. Citric acid acted more effectively than ascorbic acid in terms of synergism. The browning reaction of onion juice concentrate exhibited activation energies of 62J/mol with cysteine and citric acid as compared to 73J/mol for control.  $Q_{10}$  was determined to be 2.52 and 2.38 for control, 2.2 and 2.09 for treatment in the temperature range of 30~40°C and 40~50°C, respectively.

**Key words** : onion juice concentrate, antibrowning agent, browning rate

#### 서 론

식품의 가공 또는 저장 중에 일어나는 갈색화반응은 식품의 색깔 뿐 아니라 향미 및 영양가 등에 직접적 또는 간접적으로 영향을 준다(1-3). 야채나 과일 중에 일어나는 갈색화반응은 식물에 함유되어 있는 페놀성 물질에 기인되는 것으로 알려져 있으며 이들 페놀성 물질들은 가공이나 저장 중에 polyphenol oxidase에 의한 효소적 갈색화 반응을 통해 quinone이나 quinone 유도체들로 산화되며 여기에서 형성된 quinone이나 quinone 유도체는 매우 반응성이 커 계속 산화, 중합 또는 축합하여 갈색색소를 형성하는 것으로 알려져 있다(4-6). 또한 최근 polyphenol oxidase가 불활성화된 가공식품 중에서도 polyphenol 화합물들은 비효소적 갈색화반응에 의해 quinone이나 quinone 유도체를 생성하여 그 자체의 중합 또는 아미노산과 반응에 의해 갈색색소를 생성하는 것으로 보고되고 있다(7-11).

양파에는 quercetin 4'-glucoside, quercetin 4', 7-diglycoside, quercetin 3, 7-diglycoside, quercetin 3, 4'-diglycoside, quercetin aglycone, isorhamnetin monoglycoside, kaempferol monoglycoside 등의 polyphenol 류가 함유되어 있으며, 이중 80%가 quercetin diglycoside, monoglycoside, quercetin aglycone인 것으로 알려져 있다(12). 마이알반응이나 카라멜화반응은 비교적 고온에서 일어나기 때문에 양파농축액의 실온 저장 중에 일어나는 갈색화반응은 양파 중에 함유된 quercetin과 같은 페놀성 물질의 효소적 또는 비효소적 갈색화반응에 기인되는 것으로 추정되나 이들에 대한 연구는 미비한 실정이다.

갈색화반응을 억제하는 방법으로는 가열에 의한 효소의 불활성화, 구연산 등의 산첨가에 의한 효소의 최적 조건의 변화, 산소제거, ascorbic acid와 같은 환원성 물질의 첨가, 아황산가스 또는 아황산용액에 의한 처리 등을 들 수 있다(13). 따라서 양파농축액에 대한

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

ascorbic acid, cysteine 및 citric acid 등의 갈색화 억제 효과 및 이들간의 조합에 의한 갈색화 억제에 대한 상승작용의 여부를 비교하고, 아울러 양파농축액의 갈색화 반응속도를 검토하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

양파농축액은 1994년 12월에 무안에서 재배된 양파를 구입(농협, 서울)하여 제조하였다. 갈색화를 억제하기 위해 사용된 첨가물은 ascorbic acid, citric acid, cysteine(Sigma chemical Co., U.S.A.)이었다.

### 양파농축액의 제조

양파농축액은 양파의 껍질을 제거하고 수세과정을 거쳐 착즙기로 추출한 후 여과시킨 여과액을  $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 rotary vacuum evaporator로 농축하여 최종 Brix 농도가 60%가 되게 하였다.

### 갈색도의 측정

항갈색화제를 첨가한 시료의 갈색화 정도는 Hunter color difference meter(CR-200, Minolta Co., Japan)을 이용하여 총 색택의 차 즉, 저장 전 양파농축액의 색택과 일정 저장기간 후의 양파농축액의 색택차는  $\Delta E$ (color difference)로 표시하였다.  $\Delta E$ 의 값이 크면 전 반적인 색택이 갈색화됨을 나타내고 반대로 작아지면 밝아짐을 의미한다.  $\Delta E$ 의 값은 다음 식에 의해 구하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2}$$

L(lightness), a(red/green), b(yellow/blue)는 저장 전 양파농축 조미액의 값

L'(lightness), a'(red/green), b'(yellow/blue)는 저장 후 양파농축 조미액의 값

한편 반응속도상수 및  $Q_{10}$  value를 위한 갈색도는 일정시간 간격으로 채취한 갈색화 반응액을 먼저 증류수로 5배 희석하여 Whatman No.40으로 여과한 후 UV/Vis-spectrometer(Beckman DU-65, U.S.A.)를 사용하여 420nm에서 측정된 흡광도로 나타내었다.

### 항갈색화제의 첨가효과

본 실험에 사용된 항갈색화제로는 cysteine, citric acid, ascorbic acid로서 소량의 증류수에 용해한 후

0.1%의 농도로 양파농축 과정 중에 첨가하여 최종 농도가 0.1%가 되도록 조정하였다. 한편 cysteine, citric acid, ascorbic acid 간의 상승작용을 조사하기 위하여 cysteine 0.1%에 citric acid(0.1%), ascorbic acid(0.1%)를 각각 조합하여 저장 기간 중의  $\Delta E$ 의 변화를 조사하였다. 그 다음 조제된 이들 시료를 같은 크기의 50ml conical tube에 40ml씩 넣어 밀봉한 후  $37^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온기에 넣고 12일간 저장하였다. 저장 중의 시료는 3일마다  $\Delta E$ 의 변화를 측정하여 갈색화의 진행 정도를 비교하였다.

### 반응속도상수, 활성화 에너지 및 온도계수

일정 온도에서의 갈색화 반응액의 갈색도와 갈색화 반응시간으로부터 구한 직선의 기울기로부터 반응속도 상수 k를 다음 식 (1)에서 구하였다.

$$C = C_0 + kt \quad (1)$$

C = brown pigment concentration(OD/hr  $\times$  103) at time t

$C_0$  = brown pigment concentration at time  $t_0$

k = rate constant(OD/hr)

t = reaction time(hr)

또한, 반응속도 상수 k와 갈색화 반응온도의 절대온도의 역수( $1/T$ )로부터 Arrhenius plots의 기울기에 의하여 활성화 에너지(activation energy,  $E_a$ )를 다음 식 (2)에 따라서 구하였다.

$$\log k = \log k_0 - \frac{E_a}{2.303R} \times \frac{1}{T} \quad (2)$$

k = reaction rate constant

$k_0$  = Arrhenius constant

T = absolute reaction temperature( $^\circ\text{K}$ )

$E_a$  = activation energy(J/mol)

R = gas constant

활성화 에너지로부터  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ,  $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 를 기준으로 하여 갈색화반응의 온도계수( $Q_{10}$  value)를 다음 식 (3)에 따라 구하였다.

$$\log Q_{10} = \frac{2.2 E_a}{T(T+10)} \quad (3)$$

$Q_{10}$  =  $Q_{10}$  value

$T$  = absolute reaction temperature(K)

$E_a$  = activation energy(J/mol)

**결과 및 고찰**

**항갈색제의 첨가효과**

양파농축액에 ascorbic acid, cysteine, citric acid를 각각 0.1%의 농도로 첨가하여 37°C에서 12일간 저장하면서 경시적인  $\Delta E$ 의 변화를 측정 한 결과(Fig. 1), ascorbic acid, cysteine, citric acid를 각각 첨가한 양파농축액 및 대조 양파농축액의  $\Delta E$ 는 11.98, 10.60, 11.05 및 11.43으로 나타났으며  $\Delta E$ 값이 증가할수록 짙은 갈색을 나타내었다.

이상의 결과로부터  $\Delta E$ 의 변화가 가장 작은 시료, 즉 양파농축액의 갈색도를 억제하는 효과는 cysteine 첨가의 경우 가장 높게 나타났으며, citric acid 첨가의 경우 비교적 낮았고, ascorbic acid 첨가시의 갈색도는 대조구 보다 오히려 높게 나타나 갈색화를 촉진하는 것으로 나타났다. Freedman과 Francis(14)는 ascorbic acid는 그 환원력 때문에 효과적인 항산화제, 항갈색화제로서 야채나 사과, 복숭아 껍질 등의 효소적 갈색화 방지에 효과적임을 보고하여 본 실험의 결과와 다른 경향을 보였다. 한편 Ranganna와 Setty(15)는 양배추

의 탈수과정 중에 ascorbic acid로부터 형성되는 dehydroascorbic acid와 2,3-diketogulonic acid는 비효소적으로 아미노산과 반응하여 갈색물질을 형성한다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 나타난 ascorbic acid의 갈색화 촉진작용은 양파의 농축 과정 중 생성된 dehydroascorbic acid와 2,3-diketogulonic acid에 기인되는 것으로 생각된다.

Citric acid의 갈색 억제작용은 페놀성 화합물과 반응하여 급속한 갈색화를 유발시키는 금속의 킬레이트 작용, pH 저하에 따른 페놀성 성분 자체 산화에 의한 갈색화반응의 억제 등을 들 수 있다(16). Cysteine의 갈색화 억제작용은 일반적으로 chlorogenic acid, tyrosine 또는 3,4-dihydroxyphenylalanine(DOPA) 등의 페놀성 물질들이 산화되어 형성되는 quinones와 부가 반응물이 형성되어 산화가 더 이상 진행되는 것을 억제하여 준다(13). 실제로 cysteine은 산화된 페놀성 물질들과 결합하여 매우 옅은 황색의 착색물질을 형성하는 사실이 알려지고 있으며 본 실험의 결과 cysteine은 양파농축액의 저장 중에도 유사한 경향을 보여 갈색화 억제에 효과적임을 알 수 있었다.

가장 효과가 우수한 cysteine을 농도별로 양파농축액에 각각 첨가하여 37°C에서 12일간 저장하면서 경시적인  $\Delta E$ 의 변화를 측정 한 결과(Fig. 2), 이들의 갈색도는 cysteine을 첨가한 경우는 모두 대조구 양파농축액

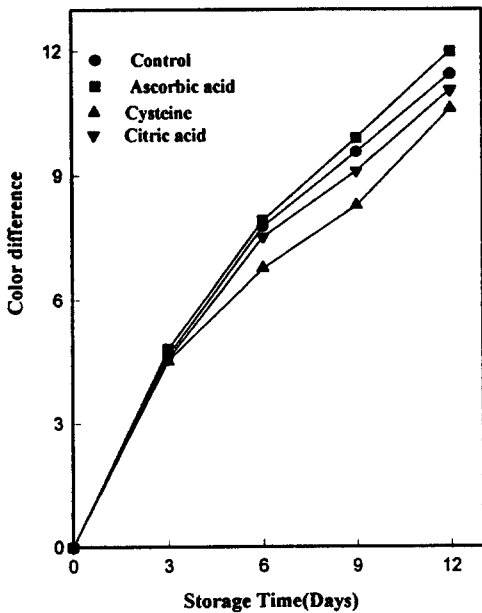


Fig. 1. Changes in color difference of onion juice concentrate with 0.1% ascorbic acid, cysteine and citric acid.

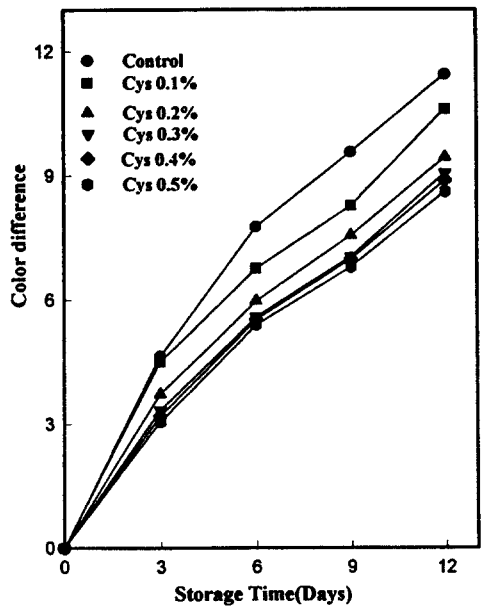


Fig. 2. Changes in color difference of onion juice concentrate with different concentrations of cysteine.

보다 낮은 수치를 보였다. 즉, cysteine 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4% 및 0.5%를 첨가한 양파농축액의 ΔE는 각각 10.60, 9.43, 9.05, 8.87 및 8.60으로 대조 양파농축액의 ΔE인 11.43 보다 훨씬 낮은 갈색도를 보였으며, 첨가농도가 0.1%에서 0.3%로 증가됨에 따라 그 효과는 비례적으로 증가하였으나 0.4%와 0.5% 첨가 농도에서의 효과는 0.3% 첨가 효과와 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 양파농축액에 대한 cysteine의 첨가 효과는 0.3%에서 가장 좋은 갈색화 억제 효과를 보였다.

**갈색화 억제 상승효과**

양파농축액의 갈색화 억제 효과가 큰 cysteine 0.1%에 citric acid 0.1%, ascorbic acid 0.1%를 각각 혼합하여 37°C에서 12일간 저장하면서 경시적인 ΔE의 변화를 측정된 결과(Fig. 3) 이들의 ΔE는 각각 8.81 및 11.09로 나타나 cysteine 0.1%를 단독으로 첨가한 농축액의 10.6 보다 낮은 수치를 나타내어 갈색화 억제에 대한 상승효과가 있음을 알 수 있었다. 이들의 상승효과는 cysteine과 citric acid를 첨가한 경우가 cysteine과 ascorbic acid를 첨가한 경우 보다 큰 것으로 나타났다. Ascorbic acid는 양파농축액에 단독으로 첨가시 효과가 없으나 반면 cysteine과 병용시 상승효과를 나타내었다. Cysteine 0.1%와 citric acid 0.1%를 첨가한 양

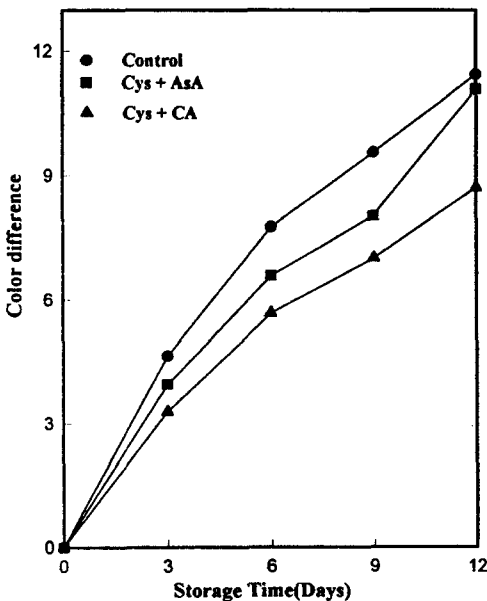


Fig. 3. Changes in color difference of onion juice concentrate with combination of either cysteine and citric acid or cysteine and ascorbic acid.

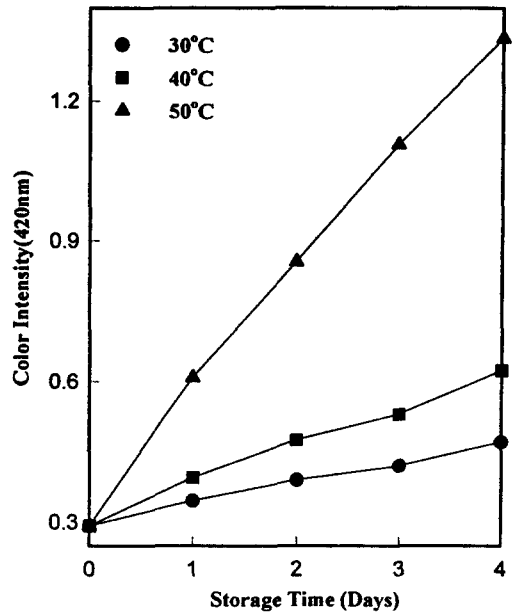


Fig. 4. Color intensity of onion juice concentrate at various temperatures.

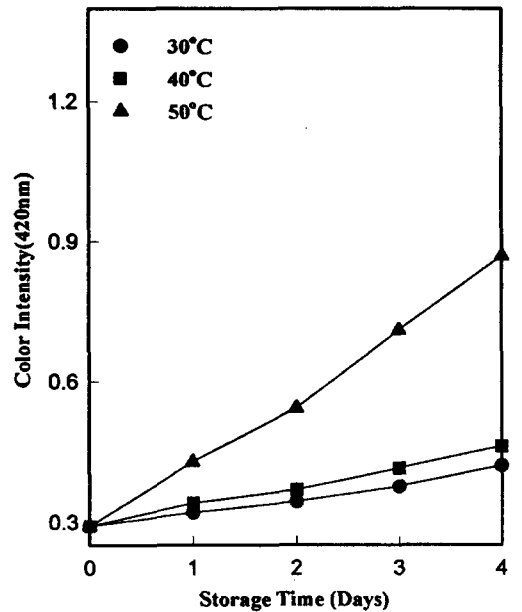


Fig. 5. Color intensity of onion juice concentrate with cysteine and citric acid at various temperatures.

파농축액의 갈색화 억제 효과는 cysteine 0.3%를 첨가한 경우와 대등한 효과를 보였다. 따라서 citric acid의 첨가는 cysteine의 첨가량을 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다.

반응온도에 따른 양파농축액의 갈색도

대조 양파농축액, cysteine과 citric acid를 첨가한 양파농축액을 각각 30°C, 40°C 및 50°C에서 5일간 저장 시 갈색도의 변화를 측정 한 결과는 Fig. 4와 5에 나타 내었다. 대조 양파농축액, cysteine과 citric acid를 첨 가한 양파농축액의 갈색도는 반응시간이 길어질수록, 반응온도가 높아질수록 증가되는 경향을 보였다. 30°C 와 40°C의 경우 대조 양파농축액, cysteine와 citric acid 를 첨가한 양파농축액 모두 갈색도는 비교적 미약하였 으며, 50°C의 경우 갈색도는 급속히 증가되어 반응계 의 뚜렷한 차이가 있었다. 전반적으로 볼 때 양파 농축 액의 갈색화반응은 50°C에서 빠르게 일어남을 알 수 있었다.

반응속도상수, 활성화에너지 및 온도계수(Q<sub>10</sub>)

양파농축액의 log k와 갈색화 반응온도의 절대온도 의 역수(1/T)으로 부터 구한 회귀 방정식과 상관관계 는 Table 1에 나타냈다. 이들의 결과에서 보는 바와 같이 갈색화 반응온도 30, 40 및 50°C에서 얻어진 반응 속도상수 k는 Arrhenius plot에서 하나의 직선식으로 표시될 수 있으며, 이에 따라 양파 농축액의 갈색화반 응은 Arrhenius plot에 의해서 설명될 수 있었다.

또한 양파 농축액의 반응속도상수, 활성화 에너지 및 온도계수는 Table 2와 같았다. Table 2에서 볼 수 있듯이 대조 양파농축액의 갈색화반응에 대한 활성화 에너지는 72.88J/mol이었으며, 이들의 온도계수는 30 ~40°C에서는 2.52이고 40~50°C에서는 2.38이었다. 한편 cysteine과 citric acid를 첨가한 양파농축액의 활 성화에너지는 62.19J/mol로서 대조구에 비해 낮게 나 타났으며 이들의 온도계수는 30~40°C에서 2.20이고

**Table 1. The regression equations and correlation coefficients between log k(Y axes) and reciprocal absolute temperature(X axes) of the onion juice concentrate**

Sample	Regression equation	Correlation coefficient
Control	Y = -3.806X + 11.151	-0.98
Cysteine + citric acid	Y = -3.248X + 9.139	-0.93

**Table 2. Effects of temperature on the browning reaction rate constants(k), activation energies(Ea) and Q<sub>10</sub> values of the onion juice concentrate with or without cysteine and citric acid**

Sample	Rate constant			Activation energy (J/mol)	Q <sub>10</sub> value	
	30°C	40°C	50°C		30~40°C	40~50°C
Control	43.0	79.9	258.1	72.88	2.52	2.38
Cysteine + citric acid	31.3	41.3	143.7	62.19	2.20	2.09

40~50°C에서는 2.09이었다.

요 약

양파농축액에 대한 ascorbic acid, cysteine 및 citric acid 등의 갈색화 억제 효과 및 이들간의 조합에 의한 갈색화 억제에 대한 상승작용의 여부를 조사하고자 하였다. 양파농축액에 대한 갈색화 억제 효과는 cysteine 첨가의 경우 가장 높게 나타났으며 citric acid 첨가의 경우 비교적 낮았다. 또한 ascorbic acid 첨가시 오히려 갈색화를 촉진시켰다. Cysteine은 모든 첨가 농도(0.1~0.5%)에서 갈색화 억제 효과를 보였으나 0.3% 이상 의 농도에서의 억제 효과는 큰 차이를 보이지 않았다. Cysteine에 대한 citric acid의 상승작용은 ascorbic acid 보다 큰 것으로 나타났다. 갈색화 반응에 대한 활성화 에너지는 cysteine과 citric acid를 첨가한 양파농축액 이 62J/mol, 대조 양파농축액이 73J/mol로 대조구에 비해 낮았으며, 온도계수 또한 cysteine과 citric acid를 첨가한 양파농축액이 대조구 보다 0.3 정도 낮게 나타 났다.

문 헌

1. Neucere, N. J., Conkerton, E. J. and Booth, A. N. : Effect of heat of peanut proteins II. Variation in nutritional quality of the meals. *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 256(1972)
2. Tanaka, M., Lee, T. C. and Chichester, C. O. : Effect of browning on chemical properties of egg albumin. *Agr. Biol. Chem.*, **39**, 863(1975)
3. Bookwalyer, G. N. and Kwolek, W. F. : Prediting protein quality of corn-soy-milk blends after nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, **46**, 711(1981)
4. Omura, H., Sonda, T., Asada, Y., Inatomi, T. and Tachibana, H. : Antioxidant activity of browning system with apple enzyme. *J. Food Sci. and Technol. (Japan)*, **22**, 387(1975)
5. Freaney, R. E. and Whutaker, J. R. : Modification of proteins Food, Nutritional, and Pharmacological aspects. American Chemical Society, p.114(1982)
6. Torres, A. M., Mau-Lastovicka, T. and Rezaaiyan, R. : Total phenolics and high-performance liquid chromatography of phenolic acids of Avocado. *J. Agric.*

- Food Chem.*, **35**, 921(1987)
7. Cilliers, J. J. and Singleton, V. L. : Nonenzymatic auto-oxidative phenolic browning reactions in a caffeic acid model system. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 890(1989)
  8. Singleton, V. L. : Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines and model systems : Observation and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, 69(1987)
  9. Wang, T. S. C., Chen, J. and Hsiang, W. : Catalytic synthesis of humic acids containing various amino acids and dipeptides. *Soil Sci.*, **140**, 3(1985)
  10. Cabanes, J., Carcia-canovas, F. and Garcia-carmona, F. : Chemical and enzymic oxidation of 4-methylcatechol in the presence and absence of L-serine. Spectrophotometric determination of intermediates. *Biochem. Biophys. Acta*, **914**, 190(1987)
  11. Cheynier, V. F., Trousdale, E. K., Singleton, V. L., Salgues, M. J. and Wylde, R. : Charaterization of 2-S-2-S-glutathionyl-caftaric acid and its hydrolysis. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 217(1986)
  12. Huang, M. T., Ho, C. T. and Lee, C. T. : Phenolic compounds in food and their effects on health II. American Chemical Society, Washington, p.219(1992)
  13. Kim, D. H. : food Chemistry. Tamgudang press, Seoul, p.410(1990)
  14. Freedman, L. and Francis, F. J. : Effect of ascorbic acid on color jellies. *J. Food Sci.*, **49**, 1212(1984)
  15. Ranganna, S. and Setty, L. : Nonenzymatic discoloration in dried cabbage. : Ascorbic acid-amino acid interactions. *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 529(1969)
  16. 竝木満夫, 松下雪郎 : 食品成分の相互作用. 講談社 サイエнтиフィック, p.249(1980)

(1996년 3월 21일 접수)