

생강 페이스트 모형액의 비효소적 갈색화 억제인자 및 반응속도

조길석[†] · 장영상* · 신효선**

원주전문대학 식품과학과

*중부대학교 식품영양학과

**동국대학교 식품공학과

Inhibiting Factors and Kinetics of Nonenzymatic Browning in Ginger(*Zingiber officinale* Roscoe) Paste Model System

Kil-Suk Jo[†], Young-Sang Chang* and Hyo-Sun Shin**

Dept. of Food Science, Wonju National Junior College, Wonju 220-711, Korea

*Dept. of Food Science and Nutrition, Joongbu University, Kumsan 312-940, Korea

**Dept. of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

Abstract

Major factors inhibiting nonenzymatic browning in stored ginger paste were investigated using aqueous model systems with temperature, water activity, pH and sulfur compounds. Browning index and total gingerols were measured during storage. The rate of nonenzymatic browning reactions showed a strong dependence on temperature and pH and a negligible influence on water activity. It was also reduced by the addition of 0.04% N-acetyl-L-cysteine(NAcCys), effectively. Activation energies for aqueous ginger model systems with and without 0.04% NAcCys were 29.0 and 25.8kcal/mole, respectively.

Key words: ginger(*Zingiber officinale* Roscoe) paste model system, nonenzymatic browning, inhibiting factor, activation energy

서 론

생강 페이스트는 생 생강을 마쇄, 착즙, 기열 등의 전처리 방법으로 가공하였기 때문에 생 생강과 거의 동일한 신선미와 매운맛을 그대로 유지하고 있을 뿐 아니라 비교적 장시간 저장할 수 있는 방법이다(1,2). 그러나 생강 페이스트는 저장, 유통 중 비효소적 갈색화가 일어나므로 제품의 품질 저하가 초래된다. 생강 페이스트 중의 비효소적 갈색화는 주로 Maillard 반응과 ascorbic acid 산화반응에 의하여 일어나는 것으로 알려져 있으나(1,2), 이의 억제방법에 관한 연구는 거의 찾아볼 수 없다. 기존 생강 및 생강 페이스트에 관한 연구는 이들의 가공, 저장 중 gingerol의 성분분석에 관한 연구가 대부분이다(3,4).

본 연구는 전보(2)에 이어서 생강 페이스트의 저장 중 비효소적 갈색화 억제인자를 밝힐 목적으로 수분활성도, pH, 황화합물 조건별로 생강 페이스트 모형액을

제조하여 저장하면서 갈색화도 및 gingerol 함량을 조사함과 동시에 갈색화의 kinetics 측면을 고찰하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 생강(*Zingiber officinale* Roscoe)은 충남 당진산으로 서울 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 생강 페이스트 제조용으로 사용하였다.

생강 페이스트 모형액의 제조

생강 페이스트 모형액의 제조는 전보(2)의 생강 페이스트 V 모형액의 방법으로 하였다. 즉, 먼저 생 생강으로부터 생강 페이스트를 제조하였는데, 수세한 원료 생강을 압착기로 착즙한 후 그 액을 90°C에서 10분간 가열하여 효소를 불활성화 하였다. 이 착즙액을 45°C에서

[†]To whom all correspondence should be addressed

농축하여 그 농도를 10 ± 0.5 Brix로 조절한 후 xanthan gum 0.1%를 가하여 waring blender로 13,000rpm에서 5분간 균질화한 것을 생강 페이스트로 하였다. 제조한 생강 페이스트 중의 주요 구성성분을 분석하였고, 이 중, 생강의 갈색화와 관련이 깊은 구성성분은 glucose, fructose와 sucrose의 유리당, asparagine, glycine, alanine과 arginine의 유리아미노산, oxalic, citric와 malic acid의 유기산, ascorbic acid 및 gingerol 이었다. 생강 페이스트 모형액은 생강 페이스트 중의 주요 구성성분만을 조합하여 제조하였다.

표준품

생강 페이스트의 모형액 제조 및 성분의 정량에 사용된 모든 표준품은 특급시약(Wako사제, 일본)으로 하였다. 그러나 gingerol([6]-, [8]- 및 [10]- gingerol)의 표준품은 Connell(5) 및 Chen 등(6)의 방법에 따라 원료 생강에서 직접 추출, 정제하여 사용하였고, 그 추출 및 정제방법은 아래 "분석방법"에 표시하였다.

저장방법

각 생강 페이스트 모형액은 30, 40, 50°C의 저장고에 30일 동안 저장하면서 매 10일마다 gingerol 함량의 정기적인 변화를 조사하였다. 그러나 생강 페이스트 모형액의 갈색화도는 동일한 온도조건에서 30일 동안 저장하면서 매 5일마다 조사하였다.

분석방법

Gingerol 정량용 표준물질 제조는 Connell의 방법(5)에 따라 생강 분말로부터 crude gingerol을 추출하였고, 순수분리는 Chen 등(6)의 방법에 따라 crude gingerol을 아세톤에 녹여 TLC plate(silica gel 60 F-254, 두께 0.2mm, E. Merck)에 점적하고 건조하여 n-hexane/ethyl ether(3:7, v/v) 용매로 전개하였다. 전개가 끝난 TLC 판은 UV lamp(254nm, Vilber Lourmat)로 검색하면서 각 반점을 긁어 모았다. 이 반점들을 각각 아세톤에 녹여 LiChrosorb RP-18 column(E. Merck)을 사용한 HPLC로 분리하고 각 반점의 주요 봉우리를 분취하였다. HPLC로 분취한 각 취분은 NMR 및 LC/MS로 확인한 것을 생강 원료 및 생강 페이스트 중의 gingerol 정량용 표준물질로 사용하였다. 한편, 생강 원료 및 생강 페이스트 중의 gingerol은 Chen 등의 방법(7)으로 추출한 후, 표준물질과 비교하여 정량하였다.

생강 페이스트 모형액의 갈색화도(browning index)는 시료 10g을 10ml의 물과 함께 waring blender로 마

쇄한 뒤 원심분리(13,000rpm, 10분)하고, 분리액의 흡광도를 420nm에서 측정하여 흡광도(OD)로 나타내었다. 또한 시료의 수분활성도(water activity: a_w)는 수분활성도 측정기(thermoconstanter, Novasina, 스위스)로 측정하였다.

비효소적 갈색화의 kinetics

생강 페이스트 모형액의 갈색화 속도상수(k)는 $(dx/dt)=kA^n$ 식을 사용하였고, 반응차수는 결정계수(r^2)를 비교 검토하여 정하였다. 산출한 갈색화 속도상수를 Arrhenius 방정식 [$k=K_0e^{-E_a/RT}$, 여기서 k, 속도상수; K_0 , 절대속도상수; E_a , 활성화에너지; R, 기체상수; T, 절대온도]에 대입하여 활성화에너지(activation energy: E_a)를 구하였으며, 또한 E_a 를 $\log Q_{10}=2.189 E_a/T(T+10)$ 식에 적용하여 온도계수(temperature coefficient: Q_{10})를 구하였다.

결과 및 고찰

비효소적 갈색화에 관여하는 인자의 영향

생강 페이스트 모형액의 a_w 를 0.92~0.98로 조절하여 저장하면서 비효소적 갈색화를 측정하여 그 속도를 0차 또는 1차 반응식으로 나타낸 결과는 Table 1과 같다. 즉, 모형액의 갈색화 속도는 a_w 와 저장온도가 높을수록 증가하는 경향으로 나타났으나, a_w 에 의한 영향은 크지 않았다. 이는 갈색화 속도는 수분함량이 증가하면

Table 1. Rate constants for browning development of ginger paste model solutions at various water activities and temperatures

a_w	Temp. (°C)	Zero order reaction		First order reaction	
		$k_1(\Delta OD/day)$	r_1^2	$k_2(\Delta OD/day)$	r_2^2
0.98	30	0.0010	0.9524	0.0177	0.9454
	40	0.0045	0.9500	0.0461	0.9754
	50	0.0135	0.9685	0.0783	0.9557
0.96	30	0.0010	0.9405	0.0182	0.9504
	40	0.0042	0.9310	0.0921	0.9793
	50	0.0130	0.9799	0.1557	0.9809
0.92	30	0.0008	0.8471	0.0295	0.8761
	40	0.0036	0.9428	0.0871	0.9696
	50	0.0121	0.9920	0.1483	0.8908

a_w 0.98: Control, ginger paste model solution without adding of any humectants

0.96: Made with adding sodium chloride(7%) to ginger paste model solution

0.92: Made with adding sodium chloride(7%) and sorbitol(12%) to ginger paste model solution

감소하고 수분함량이 감소하면 증가하는 것이 일반적인 경향이나 수분함량이 지나치게 감소하면 반응물의 유동성을 억제하는 diffusion resistance가 증가하기 때문에 오히려 갈색화도가 감소되는 것으로 생각된다(8).

또한 생강 페이스트 모형액의 pH를 3.0~7.0으로 조절하여 저장하면서 측정한 비효소적 갈색화 속도는 Table 2에 나타낸 바와 같이 pH값이 증가할수록, 저장온도가 높을수록 갈색화 속도는 현저하게 증가하는 경향으로 나타났다. 이와같은 현상은 pH가 증가함에 따라서 산, 염기는 평형상태를 유지하기 위하여 유리아미노산의 반응성은 증가되고 glucose-fructose의 enol화가 일어나 비효소적 갈색화도가 증가되기 때문이다(9). 뿐만 아니라 수소이온의 농도 차이에 따라서 식품 중의 구성 당류의 화학적 변화가 서로 상이하게 일어남으로서 갈색화 속도가 상이한 것으로 생각된다(10).

한편 아황산염에 의한 생강 페이스트의 비효소적 갈색화 억제 정도를 알아보기 위해 L-cysteine, N-acetyl-L-cysteine(NAcCys), reduced glutathione, sodium bisulfide, sodium hydrosulfite, sodium salicylate 등 6종류의 효과를 예비실험 단계에서 생강 페이스트 모형액에 적용시켜 본 결과, 그 효과가 가장 우수한 황화합물은 0.04% NAcCys이었다. Table 3에는 NAcCys과 최근 기관지 천식을 일으키는 부작용(11)으로 사용이 금지된 sodium bisulfite 0.04%와 비교 검토하였다. 즉, 저장온도 및 저장기간이 길어짐에 따라서 생강 페이스트 모형액의 갈색화 속도는 증가하는 경향이나 황화합물별 갈색화 속도는 대조구>NAcCys>sodium bisulfite 순으로 증가하는 경향이었다. 이와같은 황화합물의 갈색화 억제작용은 식품의 가열 중 생성된 라디칼이 thiol과 결합하거나, 가열 중 생성된 중간 생성물이 sulfhyd-

Table 3. Rate constants for browning development of ginger paste model solutions at various sulfur compounds and temperatures

Sulfur compound	Temp. (°C)	Zero order reaction		First order reaction	
		k ₁ (ΔOD/day)	r ₁ ²	k ₂ (ΔOD/day)	r ₂ ²
Control ¹⁾	30	0.0010	0.9524	0.0177	0.9454
	40	0.0045	0.9500	0.0461	0.9754
	50	0.0135	0.9685	0.0783	0.9557
Sodium bisulfite ²⁾	30	0.0002	0.8706	0.0078	0.6430
	40	0.0010	0.9274	0.0175	0.9167
	50	0.0065	0.9720	0.0562	0.9958
N-Acetyl-L-cysteine ³⁾	30	0.0006	0.9260	0.0099	0.8774
	40	0.0020	0.9888	0.0279	0.9870
	50	0.0087	0.9803	0.0677	0.9783

¹⁾Refer to Table 1

²⁾Made with adding sodium bisulfite(0.04%) to ginger paste model solution

³⁾Made with adding N-acetyl-L-cysteine(0.04%) to ginger paste model solution

ryl 화합물과 상호작용으로 갈색화를 일으킬 수 있는 carbonyl기를 사전에 봉쇄하기 때문이라 생각된다(12).

식품 분야에서 사용되는 반응차수는 0차 또는 1차 반응식(13)이 주로 사용되는데, 본 시험에서 r² 값을 비교하여 볼 때 0차 반응식에 적용하여도 무방하다고 생각된다. 0차 반응식에 적용시켜 구한 속도상수 값은 a_w 처리구에서는 0.0008~0.0135, pH 처리구에서는 0.0003~0.0266, 황화합물인 경우는 0.0002~0.0135이었다. 위의 속도상수값을 Arrhenius 방정식에 적용하여 작도하고(Fig. 1), 그 직선의 기울기로부터 E_a값 및 Q₁₀값을 산출한 결과는 Table 4와 같다. 즉, a_w값이 낮을수록, 또, 산성 영역일수록 E_a값은 증가하는 경향이었는데, 29.0kcal/mole의 NAcCys 처리구는 25.8kcal/mole의 대조구에 비하여 갈색화가 일어나기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 또한 일반적으로 과일쥬스의 E_a값이 15~24kcal/mole(13)임을 고려할 때 과일쥬스의 갈색화는 생강 페이스트 모형액의 경우보다 급격히 진행되는 것으로 추정되었다.

갈색화 억제인자와 gingerol의 함량

위에서 a_w와 pH의 조절 및 황화합물 첨가에 의한 생강 페이스트 모형액의 갈색화 속도를 시험한 결과 갈색화 속도는 a_w 0.92, pH 3.0에서, 그리고 NAcCys 0.04% 첨가때 효과적으로 억제되었다. 따라서 이들 갈색화 억제인자들이 생강의 주요 맛 성분인 gingerol 함량과는 어떠한 관계를 가지는가를 알아보기 위해 갈색화도

Table 2. Rate constants for browning development of ginger paste model solutions at various pHs and temperatures

pH ¹⁾	Temp. (°C)	Zero order reaction		First order reaction	
		k ₁ (ΔOD/day)	r ₁ ²	k ₂ (ΔOD/day)	r ₂ ²
3.0	30	0.0003	0.8095	0.0060	0.8183
	40	0.0015	0.9771	0.0249	0.9793
	50	0.0085	0.9730	0.0652	0.9813
5.0	30	0.0008	0.9888	0.0143	0.9920
	40	0.0031	0.9502	0.0396	0.9736
	50	0.0128	0.9598	0.0769	0.9884
7.0	30	0.0025	0.9857	0.0334	0.9785
	40	0.0087	0.9362	0.0640	0.8851
	50	0.0266	0.8671	0.0912	0.9465

¹⁾Adjusted with phosphate buffer solution

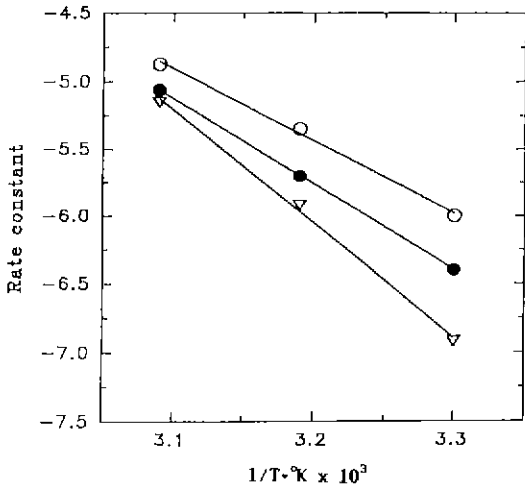


Fig 1 Arrhenius plot for the rate constants of browning development in ginger paste model solution at different pH values.
○: pH 7.0, ●: pH 5.0, ▽: pH 3.0

Table 4. Kinetic parameters for browning development in ginger paste model solutions

Factor ¹⁾	E_a (kcal/mole)	Q_{10}	
a_w	0.98	25.8	3.6
	0.96	25.5	3.6
	0.92	27.0	3.8
pH	3.0	33.2	5.2
	5.0	27.5	3.9
	7.0	23.4	3.2
Sulfur compound	Control	25.8	3.6
	Sodium bisulfite	34.6	5.6
	N Acetyl-L-cysteine	29.0	4.2

¹⁾Refer to Table 1, 2 and 3

의 분석 및 총 gingerol([6]-gingerol, [8]-gingerol 및 [10]-gingerol의 합)의 함량을 정량하여 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다

즉, 생강 페이스트 모형액의 비효소적 갈색화도는 대조구> a_w 0.92>NACys>pH 3.0 순으로 증가하였으나, 총 gingerol 함량의 감소는 pH 3.0>대조구> a_w 0.92>NACys 순으로 gingerol 함량의 감소는 산성 영역에서 크게 일어나 갈색화도와 총 gingerol 함량의 감소와는 일치하지 않는 경향을 보였다. 이는 gingerol은 산에 의하여 쉽게 zingerone, shogaol, 알데히드 등으로 분해되기 때문이라 생각된다(14). 그러나 황화합물은 갈색화 억제 뿐만 아니라 gingerol의 분해도 효과적으로 제

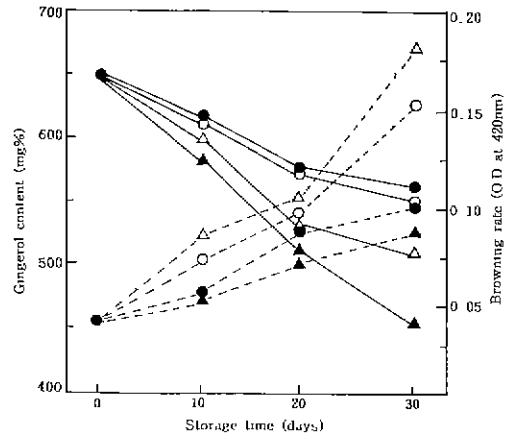


Fig. 2. Reciprocal relationship between total gingerol contents and browning development of ginger paste model solution during storage for 30 days at 40°C.
○: a_w 0.92(pH 6.30), ●: N-Acetyl-L-cysteine(pH 6.30 and a_w 0.98), ▲: pH 3.0(a_w 0.98), △: Control(pH 6.30 and a_w 0.98), ---, Browning rate, —, Total gingerol content

어하는 것으로 나타났다.

요 약

생강 페이스트의 비효소적 갈색화 억제인자를 알아보기 위해 수분활성도, pH, 황화합물의 처리 조건별로 생강 모형액을 제조하여 저장하면서 갈색화도 및 gingerol 함량을 측정하였다. 갈색화는 수분활성도와 pH가 증가할수록 증가되는 경향으로 나타났는데, 수분활성도에 의한 영향은 작았고, pH에 의한 영향은 현저하였다. 또한 N-acetyl-L-cysteine(NACys) 0.04% 첨가에 의하여 갈색화는 효과적으로 억제되었다. 황산화 에너지값은 생강 페이스트 모형액의 경우 25.8kcal/mole 이었으나, NACys 0.04%로 처리된 모형액에서는 29.0 kcal/mole이었다.

문 헌

1. Baranowski, J. D : Storage stability of a processed ginger paste. *J. Food Sci*, 50, 932(1985)
2. 조길석, 김준환, 신효선. 생강 페이스트 저장 중 비효소적 갈색화에 영향을 주는 주요성분. *한국식품과학회지*, 28, 433(1996)
3. Curl, A. L. : Ascorbic acid losses and darkening on storage at 49°C of synthetic mixtures analogous to orange juice. *Food Res.*, 14, 9(1949)
4. Joslyn, M. A. : Role of amino acids in the browning of orange juice. *Food Res.*, 22, 1(1957)

- 5 Connell, D. W : Natural pungent compounds III Paradols and associated compounds. *Aust. J. Chem.*, **23**, 369(1970)
6. Chen, C. C., Kuo, M. C., Wu, C. N. and Ho, C. T. · Pungent compounds of ginger(*Zingiber officinale* Roscoe) extracted by liquid carbon dioxide *J Agric. Food Chem.*, **34**, 477(1986)
- 7 Chen, C. C., Kuo, M. C. and Ho, C. T. · High performance liquid chromatographic determination of pungent gingerol compounds of ginger(*Zingiber officinale* Roscoe) *J. Food Sci.*, **51**, 1364(1986)
8. Rosen, L., Johnson, K. S. and Pigman, W. J. : Reactions of carbohydrates with nitrogenous substances. II. Factors affecting the darkening of N-D-glucosylaniline. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3460(1953)
- 9 Cerrutti, P., Resnik, C., Seldes, A. and Fontan, C. F. : Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity. glucose loss, 5-hydroxymethylfurfural accumulation and fluorescence development due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, **50**, 627(1985)
10. Buera, M. D. P., Chirife, J., Resnik, S. L. and Wetzler, G. · Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning *J. Food Sci.*, **52**, 1063(1987)
11. Fan, A. M. and Book, S. A. · Sulfite hypersensitivity: A review of current issues. *J. Appl. Nutr.*, **39**, 71(1987)
12. Molnar-Petl, I. and Friedman, M. : Inhibition of browning by sulfur amino acids. 2. Fruit juices and protein-containing foods. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1648(1990)
13. Petriella, C., Resnik, S. L., Lozano, R. D. and Chirife, J. : Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity' Color changes due to nonenzymatic browning. *J. Food Sci.*, **50**, 622(1985)
14. Connell, D. W. : The pungent principles of ginger and their importance in certain ginger products *Food Technol. Austral.*, **21**, 570(1969)

(1997년 8월 18일 접수)