

국내산 사과주스 농축품의 장기 저장 중 품질 변화

홍희도* · 김성수 · 김경탁 · 최희돈

한국식품개발연구원

초 록 : 국내산 사과주스 혼탁 및 청징 농축품 3종류를 18개월 동안 저장하면서 미생물과 이화학적 특성 등의 품질 변화를 살펴보았다. 초기에 45°Bx 혼탁 농축품에서는 효모나 곰팡이류가 일부 검출되었으나 이후 저장기간이 경과됨에 따라 거의 검출되지 않았으며 50°Bx와 72°Bx 청징 농축품에서는 미생물이 거의 검출되지 않았다. 세 종류의 농축품 모두 저장 중 적정산도와 pH의 변화는 거의 없었다. 색의 경우 대체로 L값이 감소하고 a값과 b값이 증가하는 경향이 있었으며 72°Bx 청징 농축품의 경우 그 정도가 가장 컸다. 갈변정도를 나타내는 알콜가용성색깔의 경우 45°Bx 혼탁과 50°Bx 청징 농축품은 18개월 동안 저장시에 약 2배 정도 증가하였으며 72°Bx 청징 농축품은 약 3배 정도 증가하였다. 비타민C 함량 변화를 살펴본 결과, 45°Bx 농축품은 198 mg%에서 140 mg%로, 50°Bx와 72°Bx 청징 농축품의 경우 각각 150 mg%와 104 mg%에서 102.4 mg%와 50.5 mg% 정도로 크게 감소하였으나 유리당 조성에는 대체로 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. (1999년 6월 3일 접수, 1999년 7월 6일 수리)

서 론

사과주스와 같은 대부분의 가공식품은 생산, 저장, 유통과정에서 제품의 종류에 따른 차이는 있으나 지속적인 품질 저하가 일어나 영양소의 파괴는 물론이고 색깔, 향미 등과 같은 관능적인 품질도 크게 떨어지게 되며 경우에 따라서는 인체에 해로운 물질을 생성시키기도 한다. 따라서 다양한 포장형태, 저장 및 유통 조건에 따른 품질변화를 구명하는 연구는 정확한 저장, 유통기간 설정을 위한 기초자료로서 뿐만 아니라 제품의 고품질화를 위해서도 매우 중요하다. 그러나 국내의 경우, 국내산 과실로 제조되고 있는 대표적인 과실음료중의 하나가 사과주스임에도 불구하고 사과주스나 그 농축품의 저장 중 이화학적, 관능적, 및 미생물학적 변화에 관한 연구는 거의 보고되어 있지 않으며 사과주스의 무기질 함량¹⁾ 등 일부 성분에만 관한 연구가 단편적으로 보고되어 있을 뿐이다. 다만 오렌지 주스에 경우에는 살균온도와 저장기간에 따른 품질변화,²⁾ 캔과 병포장 제품의 저장중 증균속 및 비타민 C 함량 변화와 유통기한 설정에 관한 연구^{3,4)} 등이 일부 보고되고 있을 뿐이다. 반면 외국의 경우에는 시판 사과주스나 그 농축품의 특성 비교⁵⁾, 미생물 동정^{6,7)} 등에 관한 연구보고 뿐만 아니라 사과주스 농축품의 품질과 관련이 큰 비효소적 갈변⁸⁻¹⁰⁾ 및 polyphenol oxidase에 의한 효소적 갈변^{11,12)}에 의한 색깔변화 등에 관해 많이 보고되어 있다. 특히 사과주스와 그 농축품의 저장 중 갈변현상에는 당류와 유리아미노산, polyphenol류¹²⁾ 등의 함량 변화가 밀접한 관련을 가진 것으로 보고되고 있다.^{8,13,14)}

따라서 본 연구에서는 현재 시판되고 있는 국내산 사과주스 농축품들을 장기간 저장하면서 저장중 미생물, 색깔 및 색깔변화에 영향을 미칠 수 있는 당류와 비타민 C 함량 등의 이화학적 특성 변화를 살펴보았다.

재료 및 방법

재 료

사과주스 농축품 3종(45°Bx 혼탁, 50°Bx 및 72°Bx 청징)은 경북농업농업협동조합 사과주스 가공공장으로 부터 제공받아 사용하였다.

저장 조건 및 분석시료의 조제

농축품들은 각각 적량씩 멸균된 PE 재질의 용기에 분취하고 45°Bx 혼탁과 50°Bx 청징 농축품은 -20°C, 72°Bx 청징 농축품은 4°C의 압소에 18개월 동안 저장하면서 분석시료로 사용하였다. 각 저장 기간별로 시료를 채취한 후 12.5°Bx로 희석하여 이화학적 분석을 수행하였으며 미생물 시험을 위한 시료는 농축품을 그대로 사용하였다.

미생물 시험

각 저장기간별로 농축품을 무균적으로 일정량 취해 멸균한 생리식염수를 이용하여 단계별로 희석하고, 호기성 일반세균은 PCA(plate count agar)배지에, 대장균군은 desoxycholate agar배지에 1 ml씩 취한 후 37°C에서 48시간 배양한 후 균수를 측정하였다. 효모와 곰팡이류는 0.05% chloramphenicol을 첨가한 potato dextrose agar배지에 희석한 시료용액 1 ml를 취한 후 25°C에서 48시간 배양하여 균수를 측정하였다.⁶⁾

적정 산도 및 pH 측정

적정산도는 다음과 같이 측정하였다. 12.5°Bx로 희석한 사과주스 농축액을 일정량 취해 0.1 N NaOH 표준용액으로 pH가 8.4로 될 때까지 적정하였으며 이때 시료 100 ml를 적정하는데 사용된 0.1 N NaOH 표준용액의 ml수를 사과산(6.705 mg/ml)의 양으로 환산하여 적정산도를 나타내었다. pH는 pH meter(DP 880)를 이용하여 측정하였다.

찾는말 : 사과주스 농축품, 저장, 품질변화
*연락처자

색 및 알콜가용성 색깔(Alcohol soluble color, ASC)

색은 Color and color difference meter(ColorQUEST II, Hunter Lab)을 이용하여 L, a, b 값으로 측정하였으며 이때, 사용한 백색 기준판의 L, a, b값은 각각 92.68, 0.81, 0.86 이었다. 알콜가용성색깔(Alcohol soluble color, ASC)은 Meydav 등¹⁵⁾의 방법에 따라 다음과 같이 측정하였다. 주스시료에 동량의 에탄올을 첨가하여 잘 섞어 준 다음 여과하고, 여액의 흡광도를 420 nm에서 측정하여 ASC값을 나타내었다.

비타민 C 함량

Joo 등¹⁶⁾의 방법에 따라 다음과 같이 측정하였다. 증류수를 이용하여 12.5°Bx로 희석한 사과주스 농축품을 다시 5% metaphosphoric acid 용액으로 약 50배 정도 희석한 후 2,4-dinitrophenyl hydrazine 비색법으로 측정하였으며 비타민 C 표준곡선으로 부터 각 시료의 비타민 C 함량을 계산하였다.

유리당 조성

12.5°Bx로 희석한 사과주스 농축품을 5~6배 정도 증류수로 희석하고 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 HPLC(JASCO system, PU-980 Pump, CO-965 Column oven, AS-950-10 Auto sampler)로 분리, 정량하였다. 이때 컬럼은 Polyamine-II column(250×4.6 mm, YMC)을 이용하였으며 이동상은 78% acetonitrile-water(78:22, v/v)이었고 용출속도는 1.0 ml/min이었으며 RI detector(RI-930, YMC)로 검출하였다. 각 시료 중의 유리당 함량은 Sigma사의 표준 당을 이용하여 작성한 표준 곡선으로 부터 계산하였다.

결과 및 고찰

미생물 검사

저장기간에 따른 농축품중의 미생물 변화를 호기성 일반세균, 효모와 곰팡이류, 대장균류 등으로 분류하여 각각 조사한 결과는 Table 1과 같다. 저장기간이 18개월 경과되는 동안 72°Bx 청징의 경우에는 시험한 모든 미생물이 전혀 검출되지 않았다. 그러나 45°Bx 혼탁 농축품의 경우, 호기성 일반세균은 초기 7.5 × 10²/ml 수준까지 검출되었으나 저장 10개월에는 1 × 10²/ml 수준까지 감소하였고 이 후 거의 검출되지 않았다. 반면 효모나 곰팡이류의 경우에는 초기 24.3 × 10²/ml에서 저장기간이 길어질수록 다소 감소하는 경향을 나타내었으나 저장 18개월 이후에도 5.8 × 10²/ml 수준까지 검출되었다. 대장균류는 초기에 적은 양이 검출되었다가 이 후 검출되지 않았다. 50°Bx 청징 농축품에서는 효모와 곰팡이류만이 저장 5개월 까지 일부 검출되다가 이 후 검출되지 않았다. 이와 같이 저장 초기에 적은 양이지만 미생물이 발견된 것은 농축, 포장 과정이나 저장 시험을 위해 분취하는 과정에서 일부 오염된 것으로 생각되며 45°Bx 혼탁 농축품의 경우 다른 농축품에 비해 상대적으로 농도가 낮아 일부 내삼투압성 미생물이 생존했기 때문인 것으로 생각되었다. 특히 *Rhodotorula* 같은 효모의 경우 농축과즙에서 발견된 바 있으며 65°Bx 오렌지 주스에서는 내삼투압성 효모균인 *Zygosaccharomyces* 등의 분리가 보고된 바 있다.^{7,17)}

적정산도 및 pH의 변화

저장 중 사과주스 농축품의 적정산도 변화를 살펴본 결과,

Table 1. Changes of microbial counts in apple juice concentrate during storage

Sample	Storage temp.(°C)	M/O species	Storage time(month)									
			0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
45°Bx cloudy	-20	aerobic bacteria	7.5	0.5	2.5	N ¹⁾	1.0	1.0	N	N	N	N
		yeasts & fungi	24.3	12.0	5.3	3.0	4.3	4.5	2.5	2.0	N	5.8
		<i>E. coli.</i>	1.8	N	N	N	N	N	N	N	N	N
50°Bx clear	-20	aerobic bacteria	N	N	N	N	N	1.0	N	N	N	N
		yeasts & fungi	3.0	3.3	1.0	N	N	N	N	N	N	N
		<i>E. coli.</i>	0.5	N	N	N	N	N	N	N	N	N
72°Bx clear	4	aerobic bacteria	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
		yeasts & fungi	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
		<i>E. coli.</i>	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

¹⁾ Not detected at the level of 10² dilution.

Table 2. Changes in color of apple juice concentrate during storage

Sample	Storage temp.(°C)	Hunter's Value	Storage time (month)									
			0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
45°Bx Cloudy	-20	L	12.73	13.09	13.42	13.27	12.94	12.93	12.90	12.80	12.63	13.01
		a	1.17	1.37	1.44	1.43	1.36	1.35	1.34	1.40	1.35	1.48
		b	4.90	5.13	5.25	5.22	5.16	5.17	5.13	5.23	5.22	5.30
50°Bx Clear	-20	L	90.11	90.62	90.22	90.15	89.66	89.25	87.88	88.15	87.39	87.05
		a	-3.61	-3.52	-3.42	-3.26	-3.46	-3.14	-2.63	-2.50	-2.38	-1.90
		b	19.66	20.46	21.15	21.45	22.30	22.54	23.44	23.84	24.81	25.44
72°Bx Clear	4	L	86.99	74.59	71.23	70.88	69.46	69.49	68.83	67.90	67.77	68.15
		a	2.53	6.93	9.69	10.04	11.52	11.59	12.22	13.25	13.41	13.35
		b	25.80	34.91	36.99	38.21	38.65	38.85	38.99	38.88	39.13	39.31

(%)

45°Bx 혼탁 농축품의 경우 0.37%, 50°Bx 청징 농축품은 0.42%로 전 저장기간동안 거의 변화가 없었다. 반면 4°C에서 저장한 72°Bx 청징 농축품은 저장 8개월까지는 거의 변화가 없다가 이후 약간 낮아지는 경향을 나타내었으나 큰 차이는 아니었다. 시험한 모든 시료에서 pH는 거의 변화가 없었으며 45°Bx 혼탁 농축품은 3.7, 50°Bx 청징 농축품은 3.6, 72°Bx 청징 농축품은 3.6~3.7 정도의 pH를 나타내었다. 이와 같은 결과는 오렌지주스 저장중 pH변화가 거의 없었다는 장 등²⁾의 보고와 일치하였으며 Lee 등,⁴⁾ Nagy 등¹⁸⁾도 과실주스의 저장 중 pH가 거의 변화되지 않음을 보고한 바 있다.

색 및 알콜가용성 색깔의 변화

색차계를 이용하여 사과주스 농축품의 저장중 색의 변화를 살펴본 결과는 Table 2와 같다. 혼탁 농축품(45°Bx)의 경우 18개월의 저장기간동안 L값은 12.63~13.09, a값은 1.17~1.48, b값은 4.90~5.30으로 큰 변화양상을 보이지 않았으나 50°Bx 청징 농축품의 경우에는 L값은 다소 감소하고 a값과 b값은 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 저장온도가 4°C로 다른 두 농축품의 -20°C에 비해 높았던 72°Bx 청징 농축품의 경우 L값은 초기 86.99에서 저장 4개월 후에 71.23으로 크게 감소한 후 저장 18개월까지는 68.15로 완만한 감소경향을 나타내었으며 a값은 2.53에서 저장 4개월후 9.69로 큰 증가를 나타내었고 이후 18개월까지 13.35로 지속적인 증가경향을 나타내었다. 황색도를 나타내는 b값도 다소 증가하는 경향이였다. 시료의 종류와 저장온도에 차이는 있으나 대체로 L값이 감소하고 a값과 b값이 증가하는 것은 오렌지주스 저장시 저장기간이 경과함에 따라, 저장온도가 높아짐에 따라 L값이 낮아진다는 Jang 등²⁾의 보고와 거의 일치하는 결과로 생각되었으나 L값의 변화 정도보다 a와 b 값의 변화 정도가 더 크게 나타나 a 또는 b값이 갈변에 의한 색의 변화를 나타내는 기준으로 더 적합할 것으로 생각되었다.

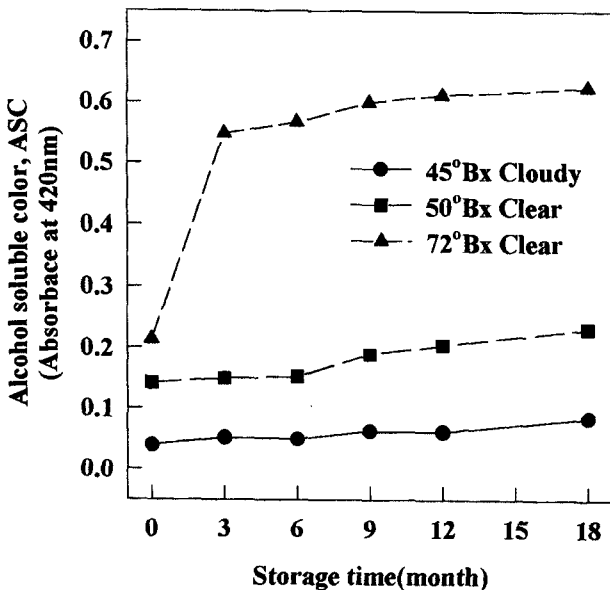


Fig. 1. Changes in alcohol soluble color of apple juice concentrate during storage.

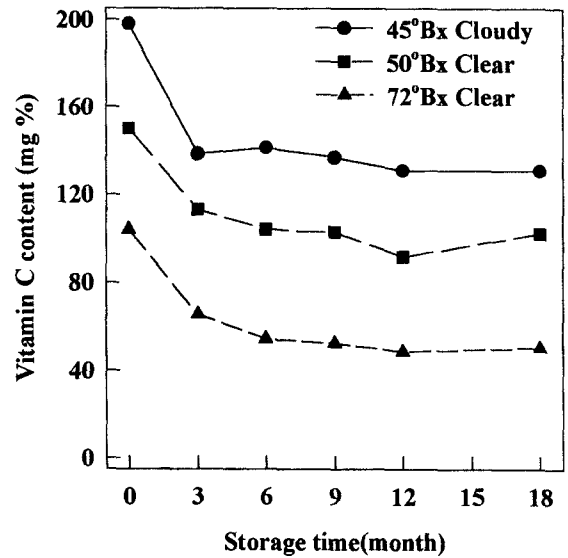


Fig. 2. Changes in vitamin C contents of apple juice concentrate during storage.

이러한 색의 변화는 사과주스 농축품의 갈변과 밀접한 관련이 있을 것으로 생각되었으며 갈변정도를 손쉽게 알아보기 위한 방법으로 알콜가용성색깔(ASC)를 측정해 본 결과는 Fig. 1과 같다. 저장온도가 -20°C이었던 45°Bx혼탁과 50°Bx청징 농축품은 각각 초기 0.04, 0.142에서 저장 18개월 이후에 0.085, 0.232로 약 2배 정도 증가하는 경향이였으나 전체적으로 높은 수치를 나타내지는 않아 갈변 정도가 그리 심하지 않은 것으로 나타난 반면 4°C에서 저장한 72°Bx 청징 농축품의 경우에는 초기 0.214에서 저장 18개월이후에는 0.625로 약 3배 정도 증가하였으며 특히 초기 3개월 동안의 증가치가 매우 급격하게 나타났다.

비타민 C와 유리당 조성 변화

저장 중 비타민 C의 함량변화를 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다. 혼탁 농축품(45°Bx)의 경우, 초기 198 mg%에서 3개월 저장시에 약 140 mg%로 크게 감소하였고 18개월 저장 후 130.8 mg%까지는 완만한 감소경향을 나타내었다. 청징 농축품인 50°Bx 및 72°Bx의 경우에도 각각 초기 150 mg%과 104 mg%에서 저장 18개월 이후에는 102.4 mg%와 50.5 mg%로 초기에 비해 각각 31.7%와 51.4%정도 감소하였다. 전체적으로 비타민 C 함량의 변화는 초기 저장 3개월까지 가장 크게 감소하는 경향을 나타내었다.

HPLC를 이용하여 사과주스의 주요 유리당인 fructose, glucose 및 sucrose 등의 조성 및 함량변화를 살펴본 결과는 Table 3과 같다. 전체적으로 3종류의 유리당 모두 저장 중 큰 함량변화가 없었으며 단지 전체 유리당 중에 환원당의 함량은 약간 감소하는 경향이였지만 큰 변화는 아니었다.

사과주스와 같은 과실음료에서 큰 품질저하 요인중의 하나가 갈변에 의한 색의 변화이다. 비타민 C의 경우 이러한 과즙음료의 갈변을 억제하는 중요한 수단으로 이용되고 있지만 저장기간중 비타민 C의 감소는 영양적인 손실뿐만 아니라 그분해 대사물질에 의한 이미, 이취의 발생요인이 되기도 한

Table 3. Changes in free sugar contents and compositions of apple juice concentrate during storage

(%)

Sample	Storage temp.(°C)	Sugars	Storage time(month)					
			0	3	6	9	12	18
45°Bx Cloudy	-20	fructose	5.7	5.4	5.3	4.8	4.7	5.0
		glucose	3.1	3.0	2.9	2.7	2.7	2.7
		sucrose	2.2	2.1	2.2	2.0	2.0	2.0
50°Bx Clear	-20	fructose	5.8	5.8	5.7	5.5	5.5	4.9
		glucose	2.7	2.7	3.1	3.0	2.6	2.7
		sucrose	2.2	1.9	2.2	2.1	2.0	2.0
72°Bx Clear	4	fructose	5.5	5.5	5.7	5.7	5.6	5.0
		glucose	3.0	3.0	3.1	3.2	3.1	2.8
		sucrose	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9

다.¹⁹⁾ 유리당 또한 비효소적 갈변에 큰 영향을 미치는 주요 성분으로 특히 환원당중에서도 fructose가 glucose에 비해 더 갈변반응을 잘 일으키는 것으로 알려져 있으며²⁰⁾ 과실주스의 살균, 저장온도가 높을수록 sucrose의 함량은 다소 감소하는 것으로 보고되고 있다.^{2,20)}

그러나 본 연구에서는 45°Bx와 50°Bx 농축품의 경우 저장온도가 -20°C로 매우 낮았고 4°C에서 저장한 72°Bx 농축품의 경우에도 환원당의 조성에는 큰 변화가 없는 것으로 보아 사과주스 농축품의 저장중 환원당이 관련된 비효소적 갈변반응은 크게 진행되지 않은 것으로 판단되었다. 반면 저장 중 비타민 C의 함량변화는 매우 컸으며 이러한 비타민 C의 함량변화 양상이 색깔의 변화와 거의 유사한 것으로 보아 사과주스 농축품을 저온 저장시 색깔변화에 비타민 C의 함량변화가 중요한 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 특히 이러한 품질저하는 저장 초기 3개월 전후에 가장 크게 일어나는 것으로 나타났다. 특히 4°C에서 저장한 72°Bx 청징 농축품의 경우 다른 두 농축품과 농도 차이는 있었으나 저장중 색깔등의 품질변화가 더 크게 나타나 사과주스 농축품을 -20°C이하의 저온에서 저장함으로써 저장중 품질변화를 최소화 할 수 있을 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도부터 수행한 농립수산특정연구과제인 "국내산 사과주스 제품의 수출증대를 위한 고품질화 및 다양화 연구"에 관한 연구의 일부이며, 연구비를 지원하여 준 농립수산기술관리센터에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Kim, T. R., Whang, H. J. and Yoon, K. R. (1996) Mineral contents of korean apple juices. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **28**, 90-98.
- Jang, K. W., Hur, J. K., Kim, S. K. and Baek, Y. J. (1996) Effects of pasteurization and storage temperature on the quality of orange juice. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **28**, 8-14.
- Lee, N. K., Yoon, J. Y. and Lee, S. R. (1995) Computation of Q₁₀ values and shelf-life for canned and bottled orange juice. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **27**, 748-752.
- Lee, N. K., Yoon, J. Y. and Lee, S. R. (1995) Changes in heavy metals and vit. C contents during the storage of canned and bottled orange juices. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **27**, 742-747.
- Elkins, E. R., Matthys, A., Lyon, R. and Huang, C. J. (1996) Characterization of commercially produced apple juice concentrate. *J. Food Compos. and Anal.* **9**, 43-56.
- Kobatake, M., Kurata, H. and Komagata, K. (1978) Microbiological studies on fruit juice(I) Microorganisms found in commercial orange and apple juice. *J. Food Hyg. Soc. Japan* **19**, 449-456.
- Kobatake, M., Kurata, H. and Komagata, K. (1978) Microbiological studies on fruit juice(II) Determination of yeasts isolated from commercial orange juice. *J. Food Hyg. Soc. Japan* **19**, 457-461.
- Babsky, N. E., Toribio, J. L. and Lozano, J. E. (1986) Influence of storage on the composition of clarified apple juice concentrate. *J. Food Sci.* **51**, 564-567.
- Toribio, J. L. and Lozano, J. E. (1984) Nonenzymatic browning on apple juice concentrate during storage. *J. Food Sci.* **49**, 889-892.
- O'Berine, D. (1986) Effects of pH on nonenzymatic browning during storage in apple juice concentrate prepared from Bramley's seeding apples. *J. Food Sci.* **51**, 1073-1074.
- Sapers, G. M. (1992) Chitosan enhances control of enzymatic browning in apple and pear juice by filtration. *J. Food Sci.* **57**, 1192-1193.
- Janovitz-Klapp, A. H., Richard, F. C., Goupy, P. M. and Nicolas, J. J. (1990) Kinetics studies on apple polyphenol oxidase. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1437-1441.
- Spanos, G. A., Worlsted, R. E. and Heatherbell, D. A. (1990) Influence of processing and storage on the phenolic composition of apple juice. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1572-1579.
- Toribio, J. L. and Lozano, J. E. (1984) Nonenzymatic browning in apple juice concentrate during storage. *J. Food Sci.* **49**, 889-892.
- Meydav, S., Saguy, I. and Kopelman, J. J. (1977) Browning determination in citrus products. *J. Agric. Food Chem.* **25**, 602-604.
- Joo, H. K., Cho, K. Y., Park, C. K., Cho, K. S., Chae, S. K. and Ma, S. J. (1993) In 'Methods of Food Analysis', 356-359, Yoolim Publishing Co.
- Deak, T. and Beuchat, L. R. (1993) Yeasts associated with fruit

- juice concentrates. *J. Food Protect.* **56**, 777-782.
18. Nagy, S. and Lee, H. S. (1988) Quality changes and nonenzymatic browning intermediates in grapefruit juice during storage. *J. Food Sci.* **53**, 168-172.
19. Tatum, J. H., Shaw, P. E. and Berry R. E. (1969) Degradation products from ascorbic acids. *J. Agric. Food Chem.* **17**, 38-40.
20. Santer, G. D., Parish, M. E. and Wicker, L. (1992) Microbial, enzymatic and chemical changes during storage of fresh and processed orange juice. *J. Food Sci.* **57**, 1187-1191.

Changes in Quality of Domestic Apple Juice Concentrates during Long-term Storage

Hee-Do Hong*, Sung-Soo Kim, Kyung-Tack Kim and Hee-Don Choi (*Korea Food Research Institute, Sunnam, 463-420, Korea*)

Abstract : During storage of 45°Bx cloudy, 50°Bx and 72°Bx clear apple juice concentrates for 18 months, the changes in microbial counts and physicochemical properties were investigated. Little viable microbial counts were detected in 50°Bx and 72°Bx clear concentrates during all storage time and a few in 45°Bx cloudy concentrates during the only first storage stage. In all three concentrates, any changes were not found in pH and titrable acidity. But Hunter L values were decreased and a, b values were increased. Alcohol soluble color(ASC) were increased and vitamin C contents rapidly decreased, especially during the first three months. The contents and compositions of free sugars were showed a little change. It seemed that the change in ASC was more closely related with that of vitamin C contents than that of reducing sugar contents.

Key words : apple juice concentrate, storage, quality

*Corresponding author