

## 알칼리처리가 파래의 녹색도 및 휘발성 향에 미치는 영향

이 영 근\*

밀양대학교 식품과학과

### Effect of Alkali Treatments on the Greenness and Volatile flavors of Sea Lettuce, *Monostroma nitidum*

Young-Guen, Lee\*

Department of Food Science, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

#### Abstract

Sea lettuce (*Monostroma nitidum*) were treated with several alkali agents on condition with water blanching at 90°C for 10 min., and followed by drying and powdering, thus, the powder samples treated and the not treated were then allowed to be stored at 25°C, dark place for 5 months. The sea lettuce powder samples were evaluated for green color intensity and volatile flavor at a month intervals. The green color intensity of the samples were measured by using Hunter-lab colorimeter, therefore, the decoloration of greenness were seen in both of the samples treated and the not treated, but there were slight inhibitory effects on decoloration in the treated with alkali agents, especially in the treated with  $\text{KHCO}_3$ .

The volatile flavor of the samples were collected by simultaneous distillation-extraction, and then the 31 flavor compounds were separated on HP-5 capillary column (25m×0.25mm i.d.) and identified by using GC-MS. From these results, it was presumed that the characteristic impact flavor compounds were  $\beta$ -cyclocitral,  $\beta$ -cyclohomocitral, ionene,  $\alpha$ -ionone and  $\beta$ -ionone. The total content of the characteristic impact flavor compounds decreased in the samples treated with alkali agents more than in the not treated, but less decrease was observed in the treated with  $\text{KHCO}_3$ .

**Key words** – Sea lettuce, *Monostroma nitidum*, alkali, blanching, green color, colorimeter, volatile flavor

#### 서 론

식물에 존재하는 주요 색소로는 carotenoid, flavonoid, antocyanin 및 chlorophyll류 등을 열거할 수 있는데, 야채 및 녹조류 등 녹색식물의 품질요소로 중요한 색소는 녹색

계통의 chlorophyll이다[8]. 그러나 chlorophyll은 저장 및 가공중에 자외선, 온도, chlorophyllase 및 산 등의 요인에 의한 퇴색으로 상품적 가치가 저하되는 경우가 많다[2,4,5,11].

이러한 퇴색을 지연시킬 목적으로 자외선 차단 및 저온 저장 등의 수단이 이용되기도 하였으며, 식물체내의 유기산에 의한 퇴색을 막기 위하여 가공중 알칼리화제를 첨가하기도 하였다[2,4,5].

\*To whom all correspondence should be addressed  
Tel : 055-350-5354, Fax : 055-350-5350  
E-mail : fdlyg@arang.miryang.ac.kr

저장 및 가공중 녹색의 보존에 가장 큰 장애요인으로 추정되는 식물체내 유기산은 chlorophyll의 porphyrin ring에 결합된 magnesium을 수소이온으로 치환하여 pheophytin을, 또는 chlorophyll의 phytol ester 및 methyl ester를 가수분해하여 pheophorbide를 생성시켜 상품의 갈색화를 초래하며[2], 항산화 효과가 있는 ascorbic acid의 경우 chlorophyll의 탈색을 억제하는 것으로[9] 알려져 있다.

녹색식물의 탈색현상을 방지하기 위한 방편으로, 오래전부터 황산동(CuSO<sub>4</sub>)을 첨가하여 chlorophyll의 불안정한 magnesium 대신 안정적인 구리(Cu)로 치환하거나, 가공 중 탄산마그네슘(MgCO<sub>3</sub>)을 첨가하여 알칼리화 하는 방법들이 사용되었다[2,4]. 그러나, 최근 이 화합물들의 독성이 문제되고[2] 이를 꺼리는 소비자들의 의식변화에 따라, 보다 안전한 방법을 검토하여야 할 필요성이 제기되고 있다.

따라서, 보다 안전한 알칼리화제로 식물성 원료의 녹색 안정화 방안을 모색하고자, 안전성 검토가 이미 이루어진 기존의 식품첨가물 중 알칼리화제로 이용 가능한 몇 종의 첨가물을 선정하여 검토대상으로 하였다. 그리고 녹색식물체로는, 과자 류 및 빵 등 가공식품의 부원료로 자주 이용되고 있지만 건조 및 분말상태로 보관 또는 제품유통 중 퇴색문제가 야기되고 있는, 녹조류인 파래를 대상으로 하여, 파래의 녹색도 유지에 미치는 각 알칼리화제의 효과를 검토하였으며, 더불어 각 알칼리 처리 시 파래의 향에 미치는 영향도 검토하고자 휘발성 향을 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 시료

시료는 일반시장에서 구입한 생 파래를 수세하여 염분과 이물을 제거하고 대충 물기를 제거한 것을 사용하였다.

### 알칼리화제

클로로필 색소 고정화에 적합한 알칼리화제는 약 60여종에 달하는 현행 식품첨가물 중 4종의 알칼리성 첨가물, 즉 중탄산나트륨(NaHCO<sub>3</sub>), 탄산수소칼륨(KHCO<sub>3</sub>), 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>)들을 선정하고, 실험과정에서는 특급시약을 대용품으로 사용하였다.

### 알칼리처리 및 저장조건

선정된 첨가물들을 파래에 처리하여 알칼리화시키는 적절한 과정을 도출하기 위하여, 첨가물의 농도, 가열온도 및 시간 등을 단계별로 행한 예비실험 및 문헌[4,5,12]에 의하여 각 첨가물의 농도는 0.2 M, 가열온도 90℃, 가열시간 10분으로 하였다.

이 조건으로 처리한 파래 및 미처리한 파래를 70℃ 열풍 건조기에서 3시간 정도 건조시킨 후 분쇄한 각 시료를 25℃의 암실에서 5개월간 저장하고 1개월 마다 각 시료의 녹색도 및 휘발성 향의 조성에 미치는 영향을 검토하였다.

### 휘발성 향의 분석

휘발성 향을 분석하기 위하여 마쇄한 각 시료 약 80 g을 취하여 증류수 적량과 함께 SDE연속추출장치(Simultaneous Steam Distillation-Extraction Apparatus)에 넣고 내부표준물질로 500 ppm의 4-decanol 1 ml을 첨가한 후 3시간 동안 diethyl ether로 환류하여 휘발성 향을 포집하고, 무수황산나트륨으로 탈수시킨 후 질소기류로 농축하였다.

SDE추출장치로 추출한 휘발성 향을 GC-MS(HP 6890 series GC system+HP 5973 MSD)에서 Table 1과 같은 조건으로 분석하였다. 각 화합물의 동정은 Wiley library 및 표준물질을 이용하였으며, 각 화합물의 정량은 각 피크의 면적을 내부표준물질인 4-decanol의 피크면적과 비교하여 아래의 계산식으로 산출하였으며, 이때의 response factor

Table 1. GC-MS operation condition for analysis of volatile flavors from sea lettuce

Items	Conditions	
Column	HP-5 crosslinked 5% phenyl methyl siloxane capillary (30 m × 250 μm × 0.25 μm)	
Carrier gas	He, 32.7 ml/min.	
Split ratio	30:1	
Oven temp. program	Initial temp.	70℃
	Initial time	5 min.
	Ramp	5℃/min.
	Final temp.	250℃
	Final time	5 min.
Inj. port temp.	250℃	
Interface temp.	240℃	

는 1로 가정하였다.

화합물의 농도( $\mu\text{g/g}$ ) = 각 화합물의 피크면적  $\times$  내부표준물질의 양( $\mu\text{g}$ )/내부표준물질의 피크면적

색상 평가

시료의 색도 측정은 시료분말을 5 mm 두께로 고르게 편 후 Hunter colorimeter (Minolta co. Chroma meter CR-200, Japan)로 측정하였으며, chromatic reflectance standard는 white C<sub>2</sub>-15222로 하였을 때 L=92.6, a=-0.8, b=0.322이었다. 그리고 총 색도의 차(total color difference value,  $\Delta E$ )는 상법[18]에 따라 다음 식으로 구하였다.

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

결과 및 고찰

녹색도에 미치는 영향

각 알칼리화제로 처리한 시료들의 저장기간 중 녹색도의

안정화 효과를 측정한 결과, Table 2와 같이, 알칼리화제를 무처리한 시료(무처리구)와 처리한 시료들 모두에서 명도를 나타내는 L값이 떨어진 반면, 녹색(-)에서 적색(+)을 나타내는 a값 및 청색(-)에서 황색(+)을 나타내는 b값은 증가하여, 저장기간의 경과에 따라 탁도와 갈색이 증가함을 나타내었다.

또한, 무처리구의 경우 처리구에 비하여 색소의 변화가 심하였으며, 그 변화는 주로 녹색이 감소하고 황색이 증가하는 경향으로 나타났다. 그리고, NaOH로 처리한 경우 초기에 밝은 녹색을 띄고 저장 중 명도는 계속 높게 유지되었으나, 녹색도를 나타내는 a값은 처리구 중 가장 많이 감소한 것으로 나타났다.

알칼리화제를 처리한 시료들의 결과를 무처리구와 비교하여 보면, 본 연구에서 처리한 알칼리화제 모두 클로로필의 안정화 효과가 어느 정도 있는 것으로 나타났다. 특히, KHCO<sub>3</sub>로 처리한 시료의 경우 저장기간이 경과하여도 녹색

Table 2. Changes of color intensity of the raw and the alkalinized sea lettuce powders during storage at 25°C, dark place

Sea lettuce	Color Items	Hunter color values <sup>1)</sup>					
		Storage Periods(months)					
		0	1	2	3	4	5
Raw	L	33.75	28.14	17.82	20.08	21.75	21.87
	a	-2.37	-2.08	-1.61	-1.62	-1.56	-1.99
	b	2.90	3.11	3.43	4.13	4.23	5.70
	$\Delta E$	0	5.62	15.96	13.74	12.10	12.21
NaOH	L	36.61	31.22	22.46	24.07	31.29	35.28
	a	-2.29	-2.25	-4.16	-3.89	-1.24	-1.07
	b	1.46	2.38	5.02	5.14	5.51	6.04
	$\Delta E$	0	5.47	14.71	13.17	6.77	4.92
NaHCO <sub>3</sub>	L	35.55	33.23	27.19	27.93	29.78	33.79
	a	-4.75	-5.06	-6.28	-5.51	-3.87	-2.52
	b	2.75	3.66	5.15	5.22	5.08	5.39
	$\Delta E$	0	2.51	8.83	8.05	6.28	3.88
Ca(OH) <sub>2</sub>	L	34.38	31.66	25.93	29.25	30.28	32.14
	a	-3.33	-3.09	-3.17	-2.84	-2.73	-1.97
	b	2.98	3.89	4.18	3.92	3.49	3.31
	$\Delta E$	0	2.88	8.54	5.24	4.17	2.64
KHCO <sub>3</sub>	L	32.32	29.74	24.13	24.28	24.63	24.61
	a	-2.58	-3.22	-4.05	-4.20	-3.90	-3.33
	b	1.60	2.08	5.98	5.41	5.69	5.71
	$\Delta E$	0	2.70	9.40	9.04	8.81	8.77

L: Measures lightness and varies from 100 for perfect white to zero black. a: redness when plus, gray when zero and greenness when minus. b: Yellowness when plus, when zero, and blueness when minus

도(a값)의 감소가 타 처리구 보다 비교적 적고, 무처리구에 비하여서는 그 효과가 다소 높게 나타나므로서, 이를 이용한 방법이 가장 적절한 것으로 생각되었다.

이러한 알칼리 효과는 파래 중의 각종 유기산을 염으로 전환시키므로서 나타난 결과로 추정되는데, 탄산마그네슘(MgCO<sub>3</sub>)의 효과는 단기적이었다는 Gupte 등의 보고[4]와 알칼리화제를 처리하여도 대조구에 비하여 큰 효과가 없었다는 Han 등의 보고[5]와는 다소 상이하였다. 이러한 차이는, 본 실험에서, 알칼리 처리 시 blanching이 함께 이루어졌으며, 처리 후 즉시 건조하여 유기산염의 가역적 반응을

어렵게 만든 결과에서 비롯되었을 것이며, 처리한 알칼리화제 종류의 차이에서도 기인되었을 것으로 추정되었다.

휘발성 향에 미치는 영향

원료인 파래의 휘발성 향을 SDE추출장치(Simultaneous Steam Distillation-Extraction Apparatus)로 포집 후 GC-MS로 분석한 결과 Table 3과 같이 31종이 확인되었다.

이 중 100 µg/100 g 이상의 함량으로 검출된 주요 화합물들은, 방향족인 1,3-dimethyl benzene, *p*-xylene 및 ethylbenzaldehyde, alcohol류인 2,6-dimethyl cyclohexanol과

Table 3. Concentrations of volatile flavors identified from sea lettuce

Peak No.	RT (min.)	Compounds	Concentration (µg/100g of sample)
1	3.205	1,3-Dimethyl benzene	153.00
2	3.234	<i>p</i> -Xylene	108.80
3	4.674	<i>p</i> -Methyl furfural	17.41
4	5.771	2-Hydroxy-5-methylcyclohepta-2,4,6-trien-1-one	30.88
5	5.994	2,4-Heptadienal	67.74
6	6.994	Phenylacetaldehyde	23.58
7	7.372	4-Methyl benzaldehyde	5.42
8	8.400	Cyclohexanol, 2,6-dimethyl	362.86
9	9.881	Ethyl benzaldehyde	255.61
10	10.892	Safranal	227.73
11	11.441	$\beta$ -Cyclocitral	267.30
12	12.430	$\beta$ -Cyclohomocitral	152.19
13	13.990	2,4-decadienal	8.31
14	14.950	Ionene	88.15
15	16.116	Tetradecane	4.22
16	16.859	$\alpha$ -Ionone	604.62
17	17.465	<i>cis</i> -Geranyl acetone	61.47
18	17.945	2,6-Di( <i>t</i> -butyl)-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-one	117.93
19	18.305	$\beta$ -Ionone	2250.86
20	18.591	Pentadecane	237.92
21	20.934	Hexadecane	56.88
22	22.480	Heptadecadiene	337.03
23	22.710	8-Heptadecene	5607.51
24	23.170	Heptadecane	90.97
25	24.786	9-Octadecene	40.12
26	25.289	Octadecane	39.80
27	26.712	1,2-Benzenedicarboxylic acid	40.01
28	27.312	Nonadecane	25.03
29	28.552	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester	32.76
30	29.153	Hexadecanoic acid ethyl ester	5.17
31	31.340	Phytol	391.27

phytol, aldehyde류인 safranal,  $\beta$ -cyclocitral 및  $\beta$ -cyclohomocitral, ketone류인  $\alpha$ -ionone과  $\beta$ -ionone, 그리고 지방족 탄화수소류인 pentadecane, heptadecadiene 및 8-heptadecene 등 이었다.

방향족 화합물의 유래는 당 또는 유지의 가열분해에 의하여 생성되므로[3,6], 파래의외 각종 조리가열 식품들에서도 검출되고[7,13,15], 단내 또는 목초 냄새를 발현하는 것으로 알려져 있는데[2], 이 화합물들은, 당의 카라멜화 반응으로 생성되는 *p*-methylfurfural[16,17]과 함께, 파래의 열풍건조과정에서 형성된 것으로 추정되었다. 그리고 2,6-dimethyl cyclohexanol과 같은 alcohol류 및 지방족탄화수소류는 불포화지방산의 산화분해과정에서 생성되었을 것이며[14], phytol은 chlorophyll에서 분해된 것으로 추정된다.

한편, 파래에서 검출된 휘발성 향들에서, 타 식품에서도 종종 검출되는 지방산 분해생성물, 당 및 유지의 가열분해물 및 chlorophyll의 분해물 등을 제외할 경우, 나머지 주요 화합물들은  $\beta$ -cyclocitral,  $\beta$ -cyclohomocitral, ionene,  $\alpha$ -ionone과  $\beta$ -ionone이었으며, 이 화합물들이 파래의 특징적 향의 발현에 기여하는 주요 향으로 추정할 수 있었다. 이들 중 ionone의 경우, raspberry의 특징적 향으로 알려져 있지만[2], 파래의 특징 향의 발현에도 주요한 역할을 할

것으로 추정되었다.

파래의 특징적 향의 발현에 기여할 것으로 추정된 주요 향에 각 알칼리화제 처리가 미치는 영향을 저장기간별로 분석한 결과, Fig. 1과 같이 알칼리 처리시 주요 향의 함량이 무처리한 시료에 비하여 월등히 감소되어 가열처리가 향을 크게 이탈시킨 것으로 판단되었다.

또한 무처리 및 처리한 시료들 모두 저장기간에 따라 주요 향의 함량이 점차 감소되었으나, 알칼리 처리한 시료들 중,  $\text{KHCO}_3$ 로 처리한 시료의 경우 타 처리구에 비하여 향의 감소량이 적어 비교적 향의 안정화 효과가 있는 것으로 판단되었다.

## 요 약

파래(*Monostroma nitidum*)의 퇴색지연 방안을 모색하고자, 알칼리화제로써 이용 가능한 몇 종의 식품첨가물을 선정하고 이를 생 파래와 함께 90°C에서 10분간 blanching하여 건조 및 분쇄한 후, 25°C의 암소에서 5개월 간 저장하면서 각 시료의 녹색도를 Hunter-lab colorimeter로 측정하고 휘발성 향을 GC-MS로 조사하였다.

저장 중, 알칼리를 처리한 파래의 녹색도는 미처리한 시료에 비하여 조금 덜 퇴색되었으며, 특히  $\text{KHCO}_3$ 로 처리한 경우 다소 효과가 있었다.

SDE장치(simultaneous distillation-extract apparatus)로 포집한 파래의 휘발성 향에서 31종의 화합물들이 확인되었다. 이들 중 파래의 특징적 향으로 기여하는 주요 화합물은  $\beta$ -cyclocitral,  $\beta$ -cyclohomocitral, ionene,  $\alpha$ -ionone 및  $\beta$ -ionone으로 추정되었으며, 이 화합물들의 함량은 알칼리 처리에 의하여 감소되었지만,  $\text{KHCO}_3$ 를 처리할 경우 다소 덜 감소되었다.

## 참 고 문 헌

- Berns, R. S. 2000. Principles of color technology. pp. 82-87, 3rd. ed., John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Charles Z. and R. Anderle Beck. 1985. Food chemistry and nutritional biochemistry. pp.549-565, 595-607, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Chang, S. S., R. J. Peterson and C. T. Ho. 1978. Chemical reactions involved in the deep fat. *J. Am.*

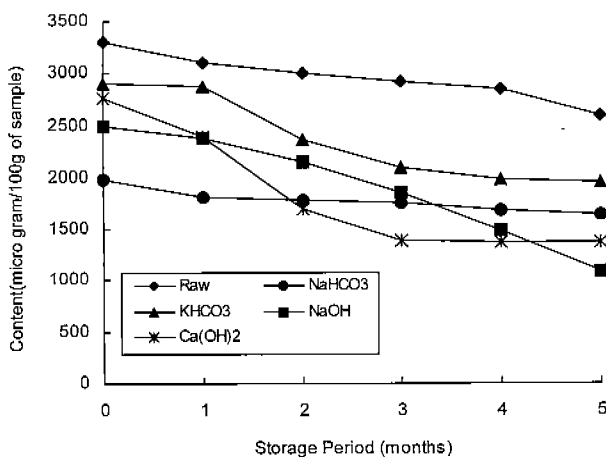


Fig. 1. Changes of total content of the characteristic impact compounds among the volatile flavors of the raw and the alkalinized sea lettuce powders during storage at 25°C, dark place.

The characteristic impact compounds were presumed as  $\beta$ -cyclocitral,  $\beta$ -cyclohomocitral, ionene,  $\alpha$ -ionone and  $\beta$ -ionone.

- Oil Chem. Soc.* **55**, 718-727.
4. Gupte, S. M. 1945. Effect of pH adjustment and high temperature short-time processing on color and pigment retention in spinach puree. *Food Technol.* **18**, 127-131.
  5. Han, B. H., T. J. Bae and B. S. Kim. 1984. Stability of chlorophyll during processing and storage of salted *Undaria Pinnatifida*. *Korean J. Food Sci. Technol.* **16**, 71-77.
  6. Heyns, K., R. Stute and H. Paulsen. 1966. Browning reaction and fragmentation of carbohydrates. I. Volatile products from thermal degradation of D-glucose. *Carbohydr. Res.* **2**, 132-149.
  7. Ho, C. T., M. H. Lee and S. S. Chang. 1981. Isolation and identification of volatile compounds from roasted peanuts. *J. of Food Sci.* **47**, 127-133.
  8. John W. 1980. Developments in Food Colours-1. pp. 27-45, *Applied Science Publishers Ltd.*, London.
  9. Kim, G. E., S. H. Kim, H. S. Cheong, Y. B. Yu and J. H. Lee. 1998. Changes of chlorophylls and their derivatives contents during storage of green onion, leek and *Godulbaegi Kimchi*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutri.* **27**, 1071-1076.
  10. Lee, K. L., J. R. Park and S. W. Lee. 1974. The effect of heat treatments on the chlorophyll in green pepper. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **3**, 13-16.
  11. Lee, S. H., E. O. Choi, H. G. Lee and K. H. Park. 2001. Factors affecting the components of chlorophyll pigments in spinach during storage. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* **44**, 73-80.
  12. Monica I., M. Marta and B. Valerio. 1998. Chlorophyllase inactivation as a measure of blanching efficacy and colour retention of artichokes (*Cynarascolymus L.*), *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **31**, 50-56.
  13. Ohnishi, S. and T. Shibamoto. 1984. Volatile compounds from heated beef fat and beef fat with glycine. *J. Agric. Food Chem.* **32**, 987-992.
  14. Peers, K. E., D. T. Coxon and H. W. S. Chan. 1984. Thermal decomposition of individual positional isomers of methyl linolenate hydroperoxides, hydroperoxy cyclic peroxides and dihydroperoxides. *Lipids* **19**, 307-313.
  15. Shibamoto, T. 1980. Heterocyclic compounds found in cooked meats. *J. Agric. Food Chem.* **28**, 237-243.
  16. Soliman, A. A., A. A. El-Sawy, H. M. Fadel and F. Osman. 1985. Effect of antioxidants on the volatiles of roasted sesame seeds. *J. Agric. Food Chem.* **33**, 523-528.
  17. Umamo, K., Y. Hagi, A. Shoji and T. Shibamoto. 1990. Volatile compounds formed from cooked whole egg, egg yolk, and egg white. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 461-464.

(Received October 23, 2001; Accepted November 30, 2001)