

녹차 추출물을 함유한 단백질 필름으로 코팅한 잣(*Pinus koraiensis*)과 호두(*Juglans regia*)의 저장 중 품질 변화

이명숙 · 이세희 · 박상규¹ · 배동호² · 하상도³ · 송경빈*
충남대학교 식품공학과, ¹광주과학기술원, ²건국대학교, ³중앙대학교

Changes in Quality of Pine Nuts (*Pinus koraiensis*) and Walnuts (*Juglans regia*) Coated with Protein Film Containing Green Tea Extract during Storage

Myoungsuk Lee, Sehee Lee, Sangkyu Park¹, Dong-Ho Bae², Sang-Do Ha³, and Kyung Bin Song*
Department of Food Science and Technology, Chungnam National University
¹Gwangju Institute of Science and Technology
²Konkook University
³Chung-Ang University

To elucidate quality changes of pine nuts and walnuts coated with green tea extract-containing protein film during storage, pine nuts and walnuts were coated with soy protein isolate (SPI) and zein film containing green tea extract, and stored at 35°C for 4 weeks. During storage, peroxide, acid, and 2-thiobarbituric acid (TBA) values increased with increasing storage time regardless of treatments. Degrees of lipid oxidation were lowest in protein coating containing green tea extract, followed by protein coating and control. After 4 weeks, for pine nuts, 40, 32, and 21% of peroxide, acid, and TBA values respectively decreased by treatment of zein film coating containing green tea extract compared with control. For walnuts, 29, 24, and 21% of peroxide, acid, and TBA values respectively decreased. With SPI film coating, 41, 36, and 8% of peroxide, acid, and TBA values of pine nuts respectively decreased. For walnuts, 26, 28, and 5% of peroxide, acid, and TBA values respectively decreased by treatment of SPI film coating containing green tea extract.

Key words: green tea extract, *Juglans regia*, *Pinus koraiensis*, protein film

서 론

식품 포장의 주요 목적은 식품의 운반, 가공, 저장 시 식품의 품질 저하를 방지하고 shelf-life를 연장시키는 것이다(1,2). 최근, 단백질 필름과 코팅을 이용한 기술이 식품 포장 분야에서 주목 받고 있을 뿐만 아니라 그 활용이 증가하고 있다(3). 단백질 코팅은 합성 포장재 대신 사용 가능한 새로운 포장 방법으로써, 식품의 품질 유지, 편리성 및 안전성 등을 갖는다(3). 또한, 단백질 코팅제는 항산화제, 항균제, 색소, 향료 등 여러 종류의 식품 첨가제를 운반할 수 있는 운반체로서 사용함으로써 식품의 품질을 향상시킬 수 있다(4,5). 이러한 단백질 필름 및 코팅제로는 collagen, gelatin, wheat gluten, corn zein, whey

protein, soy protein isolate, casein 등이 사용되는데(6,7), 이들 가식성 코팅과 필름은 쉽게 분해되어 환경 친화적이며 또한 수분, 산소, 가스, 향기성분 등의 투과를 저해할 수 있는 성질을 갖고 있다고 보고되었다(8). 특히 옥수수 단백질인 zein은 광택이나 산화 방지 목적으로 견과류 등의 코팅제로 많이 이용되고 있고(9), 또한 대두유 생산 부산물로서의 대두 단백질의 가식성 필름 및 코팅제 사용은 대두 단백질의 부가가치를 높이는 방법 중의 하나로 사용된다(10).

잣(*Pinus koraiensis*)은 지방 70%, 단백질 15%, 탄수화물 5%로 구성되어 있고, 호두(*Juglans regia*)는 지방 67%, 단백질 15%, 탄수화물 12%로 구성되어 있다. 특히 잣과 호두는 linoleic acid, oleic acid 등의 불포화 지방산이 다량 함유되어 있어(11,12) 저장 유통 중 유지 산화로 인한 변화가 일어나 shelf life에 큰 영향을 끼친다(2,12,13). 따라서 잣과 호두의 유지 산패 억제 방법으로 항산화제를 첨가한 코팅제를 사용함으로써 식품의 품질을 향상시킬 수 있다(14). 널리 사용되는 butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole(BHA) 등의 합성 항산화제는 식품의 산화를 방지할 수 있지만(15), 다량 투여 시 인체에 독성

*Corresponding author: Kyung Bin Song, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture and Life Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
Tel: 82-42-823-6723
Fax: 82-42-825-2664
E-mail: kbsong@cnu.ac.kr

또는 발암성분으로 작용할 수 있다고 알려져 있다(16). 따라서 그 대안으로 천연 항산화제의 사용이 필요한데, Lee 등(1)은 시판 천연 항산화제 중 녹차 추출물이 가장 효과가 뛰어나다고 보고한 바가 있다. 본 연구에서는 녹차추출물을 첨가한 가식성 코팅 처리한 잣과 호두의 저장 중 지방 산화에 미치는 영향을 과산화물가, 산가, TBA가의 변화를 분석함으로써 저장 유통 기간 중 품질 향상을 증진시키는 방법을 연구하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

대두분리단백(SPI)은 Dupont Protein Technologies(SUPRO 500E IP, St. Louis, MO, USA), 옥수수 단백질(corn zein)은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. Glycerol과 polypropylene glycol(PPG)는 Aldrich사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며 항산화제로 사용한 녹차 추출물은 항원 스파이스(Seoul, Korea) 제품을 사용하였다. 그 외 분석시약은 특급 이상을 사용하였다.

단백질 코팅 용액 준비

대두 단백질 코팅 용액은 증류수에 대두분리단백(5 g/100 mL water), glycerol(2.5%, w/v)를 첨가하여 준비하였고, 옥수수 단백질 코팅 용액은 95% ethanol에 옥수수 단백질(10 g), glycerol(3%, w/v), PPG(3%, w/v)를 첨가하여 준비하였다. 대두 단백질 코팅은 1 N NaOH를 이용하여 pH 10으로 적정하여 사용하였다. 대두 단백질 코팅 용액과 옥수수 단백질 코팅 용액은 70°C water bath에서 20분간 가열한 후 녹차추출물을 1%(w/w) 첨가하여 제조하였다.

단백질 코팅 순서

잣과 호두는 먼저 brush를 이용하여 먼지와 미세한 조각들을 제거한 후, 미리 준비한 가식성 코팅 용액에 3초 동안 dipping 하고 즉시 실온에서 1시간 건조 시키는 과정을 2회 반복하였다. 코팅하지 않은 잣과 호두는 실험의 대조구로 사용하였다.

자동산화 조건

코팅된 시료 50 g 씩 처리구 별로 35°C의 incubator에서 4주간 저장하면서 분석시료로 사용하였다. 저장 온도 및 방법은 Kim(17)의 방법을 수정하여 사용하였으며, 일반적으로 저장되는 실온이 아닌 35°C로 저장하여 항산화력이 차이를 뚜렷하게 나타나도록 하였다.

유지 분리

코팅된 잣과 호두의 유지 추출은 막자 사발을 이용하여 분쇄한 잣과 호두(50 g)에 각각 2배 부피의 hexane을 넣어 35°C shaking incubator 안에서 15시간 동안 추출하였다. 추출된 유지가 함유된 hexane 층을 분리하기 위해 원심분리하였으며, 그 상층액은 evaporator(Model No. VV2011, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Germany)를 이용하여 55°C에서 hexane을 제거하였다.

저장 기간 동안의 산화 정도 측정

2-Thiobarbituric acid(TBA) value, 과산화물가(POV), 산가(AV)는 AOAC 방법(AOAC, 1995)을 이용하여 측정하였다(18). TBA는 시료 1 mL를 25 mL의 butanol에 녹이고 5 mL를 취한 후

TBA 시약 5 mL와 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후 10분 동안 찬물로 식힌 후 530 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 과산화물가는 시료 1 g에 35 mL의 chloroform-acetic acid와 1 mL 포화 KI 용액을 넣은 후 5분간 암실에 방치하고 75 mL의 증류수를 첨가한 후 0.01 N sodium thiosulfate로 적정하여 측정하였다. 산가는 유지 시료 5 g에 100 mL ether-ethanol solution과 5% phenolphthalein solution 몇 방울 가한 후 0.1 N KOH 용액으로 적정하여 측정하였다.

결과 및 고찰

잣의 유지 산패에 미치는 영향

단백질 필름 코팅의 유지 산패 억제 효과를 알아보기 위해 측정된 과산화물가, 산가, TBA가는 저장 기간이 경과함에 따라 모든 처리 조건에서 증가하였다. 유지식품은 저장 중 산패가 일어나는데, 과산화물가는 유지가 분해 되어 생성된 지방산의 과산화물의 함량(16)을, 산가는 유지 분자들의 가수분해로 형성된 유리지방산의 양을, TBA가는 유지의 산패가 진행됨에 따라 생성되는 carbonyl 화합물 중 malonaldehyde의 양을 나타낸다(Fig. 1-3에서 보여준 바와 같이 녹차 추출물의 첨가 유무와 무관하게 코팅된 잣은 대조구와 비교하여 지방 산패가 감소하였다. 이는 단백질 필름 코팅이 대조구보다 효과적임을 나타내는데 녹차 추출물을 첨가한 단백질 코팅제(protein coating containing green tea extract; GP-coating)의 경우 항산화제 무첨가한 단백질 코팅제(protein coating; P-coating)와 비교해서 산패 억제효과 면에 있어서 잣은 현저한 차이를 보였다. 즉, P-coating이 P-coating에 비해서 보다 큰 항산화 효과를 나타내었다.

대두분리단백 코팅의 경우 저장 초기부터 대조구와 비교해서 GP-coating과 P-coating은 과산화물가, 산가, TBA가 모두 큰 차이를 나타내었다(Fig. 1). 잣의 저장 초기(7일)의 경우 과산화물가의 경우 대조구는 1.67 meq/kg oil, P-coating은 1.0 meq/kg oil, GP-coating은 0.67 meq/kg oil이었고, 저장 말기(28일)의 경우 대조구는 5.17 meq/kg oil, P-coating은 4.83 meq/kg oil, GP-coating은 3.83 meq/kg oil이었다. 저장 기간 28일 경과 후 과산화물가의 경우 GP-coating은 대조구와 비교하여 26% 감소의 산패 억제 효과가 있었다. 산가와 TBA가도 역시 같은 경향을 나타내었는데(Fig. 1), 저장 기간 28일 경과 후 TBA가의 경우 GP-coating은 대조구와 비교하여 7.5%의 효과가 있었고, 산가의 경우는 36% 효과가 있었다.

옥수수 단백질 코팅은 과산화물가, 산가, TBA가에서 대두분리 단백질 코팅과 같은 경향을 보였다(Fig. 1). 잣의 경우 GP-coating에 의해 과산화물가, 산가 및 TBA가는 대조구와 비교하여 현저하게 감소하였다. 과산화물가의 경우 28일 경과한 GP-coating 처리한 잣은 3.0 meq/kg oil로 대조구인 4.5 meq/kg oil과 비교하여 33.3% 항산화 효과가 있었다. 또한, 산가의 경우도 대조구는 23.4 meq/kg oil, P-coating은 19.7 meq/kg oil, GP-coating은 15.9 meq/kg oil로 감소하였는데, GP-coating은 대조구에 비해 32.1%, P-coating에 비해 15.8% 항산화 효과가 있었다. TBA가도 같은 경향을 보였지만, 처리구간의 차이는 과산화물가나 산가 보다 적었다(Fig. 1C).

잣에 대한 대두분리단백과 옥수수 단백질 코팅 간의 차이는 전반적으로 크지 않았는데 산가의 경우 대두분리단백과 옥수수 단백질 코팅 간에는 큰 차이는 없었지만 과산화물가와 TBA가에 있어서는 옥수수 단백질이 대두분리단백보다 다소 뛰어난 효과를 보임을 알 수 있었다(Fig. 1). 21일 저장한 잣의 과산화물가

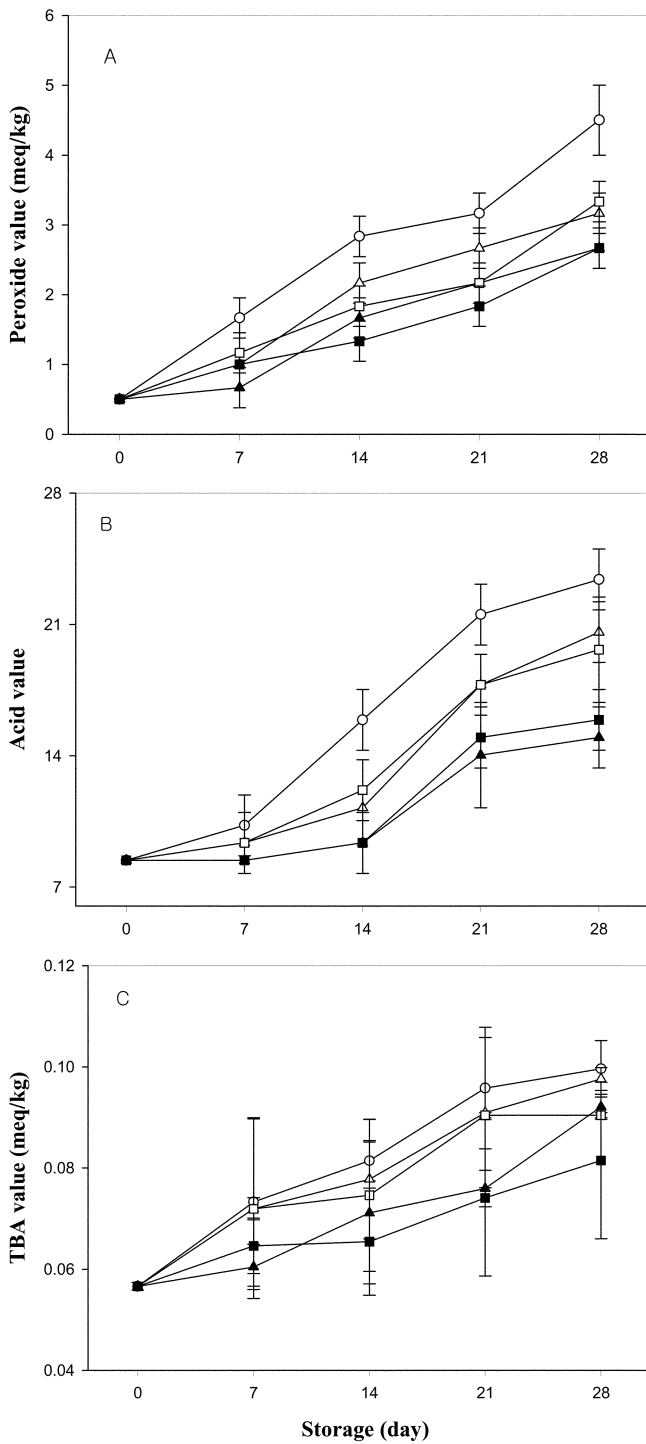


Fig. 1. Changes in peroxide value (A), acid value (B), TBA value (C) of edible film coated pine nuts.

-○-: Control, -△-: SPI coating, -▲-: SPI coating containing green tea extract, -□-: Zein coating, -■-: Zein coating containing green tea extract.

의 값이 SPI GP-coating은 2.17 meq/kg oil, zein GP-coating은 1.83 meq/kg oil로 가장 큰 차이를 보였으며 TBA는 저장 28일 후 SPI GP-coating이 0.0921 meq/kg oil, zein GP-coating은 0.0815 meq/kg oil로 가장 큰 차이를 보였다.

지방의 산패는 저장 기간 중 급속, 광선, 산소와의 접촉 상태 등에 따라 크게 영향을 받으므로 산소 차단성이 있는 단백질

코팅이 지방 산패를 줄임으로써 산가, 과산화물가 및 TBA가 감소된다고 판단되며 이는 본 연구의 결과와도 잘 일치한다. Cosler(9)는 옥수수 단백질로 코팅한 견과류 제품은 코팅되지 않는 견과류 제품에 비해 shelf life가 증가한다고 보고하였으나, Harris 등(20)은 옥수수 단백질 코팅 용액을 이용하여 roasted almond에 적용한 결과 지방 산패를 지연시키지는 못하였다고 보고하였다. 이러한 차이는 모든 단백질 코팅이 효과가 있는 것이 아님을 시사하며 항산화제를 첨가한 단백질 코팅제를 적용하면 보다 확실한 유지 산패 억제효과가 있어 바람직한 결과를 가져오리라 판단된다.

호두의 유지 산패에 미치는 영향

대두분리단백의 경우 TBA가, 과산화물가, 산가는 잣의 실험과 같은 경향을 나타내었다(Fig. 2). 호두의 경우 저장 초기(7일 경과), 과산화물가는 대조구 3.50 meq/kg oil, P-coating은 2.67 meq/kg oil, GP-coating은 1.83 meq/kg oil이었고, 저장 말기(28일 경과)의 경우 대조구는 5.17 meq/kg oil, P-coating은 3.67 meq/kg oil, GP-coating은 3.33 meq/kg oil이었다(Fig. 2A). 그러나, 잣의 경우와 달리 저장기간이 증가할수록 각 처리구 간의 격차는 큰 차이를 나타냈으며, 산가와 TBA가도 같은 경향을 보였다(Fig. 2B-2C). Mate와 Krochta(21)의 호두를 대상으로 acetylated monoglyceride 코팅을 한 결과 지방 산패에 효과적이었고 shelf-life가 증가한다는 보고와 Mate 등(22)의 WPI-based coating을 dry roasted peanuts에 적용한 결과 지방 산패를 지연시킨다는 보고는 본 연구결과와 잘 일치한다. 이러한 결과는 지방 산패에 가식성 코팅 자체만으로도 효과적이며, 더 나아가 코팅제에 항산화제 첨가를 할 경우 견과류의 산화 방지에 더 효과적임을 보여준다.

옥수수 단백질의 경우 잣과 같은 경향을 나타내었는데(Fig. 1), 28일 경과한 대조구의 과산화물가는 5.2 meq/kg oil, P-coating은 3.7 meq/kg oil, GP-coating은 3.0 meq/kg oil로 감소하였으며, 산가는 대조구 27.14 meq/kg oil, P-coating 22.46 meq/kg oil, GP-coating 20.59 meq/kg oil로 감소하였다. 옥수수 단백질 코팅한 잣과 호두의 과산화물가와 산가는 그 경향이 유사했으며 측정값에 있어 큰 차이는 없었지만 잣과 호두의 TBA가 측정값에 있어서는 현저히 큰 차이를 나타내었다. 즉, 잣의 대조구 TBA는 0.06 meq/kg oil, 호두의 대조구 초기 TBA는 0.27 meq/kg oil로 그 차이가 컸다. 이는 TBA가가 유지와 TBA 시약이 반응하여 생성된 이차 산화생성물의 양을 나타내므로 초기 산화가 많이 진행된 호두의 이차 산화생성물의 양이 급속히 증가한 것으로 보인다. 따라서 시중에서 상온 유통되는 호두는 저온 유통되는 잣보다 지방 산화가 많이 진행된 상태에서 판매되고 있으며, 상온 유통되는 호두를 포함한 견과류의 항산화 기능성을 가진 포장 방법이 반드시 필요하다고 판단된다.

저장 기간이 증가할수록 호두에 대한 대두분리단백과 옥수수 단백질 코팅간의 큰 차이는 없었다. 그러나 저장 기간이 지날수록 과산화물가, TBA, 산가는 옥수수 단백질이 대두분리단백보다 좋은 효과를 보였다. Albert와 Mittal(23)의 보고에 의하면 옥수수 단백질 코팅은 수분과 산소 차단력이 좋다고 하였는데 이러한 이유로 대두 단백질 보다 항산화력 비교 시보다 효과적인 것으로 추정된다.

결론적으로 대두 단백질 코팅과 옥수수 단백질 코팅은 잣과 호두와 상관없이 유지 산패 지연에 효과적인 것으로 보이며 녹차 추출물을 첨가한 단백질 코팅이 잣과 호두의 유지 산패 억제에 효과적인 것으로 판단된다. Lee 등(1)에 따르면 홍화유에

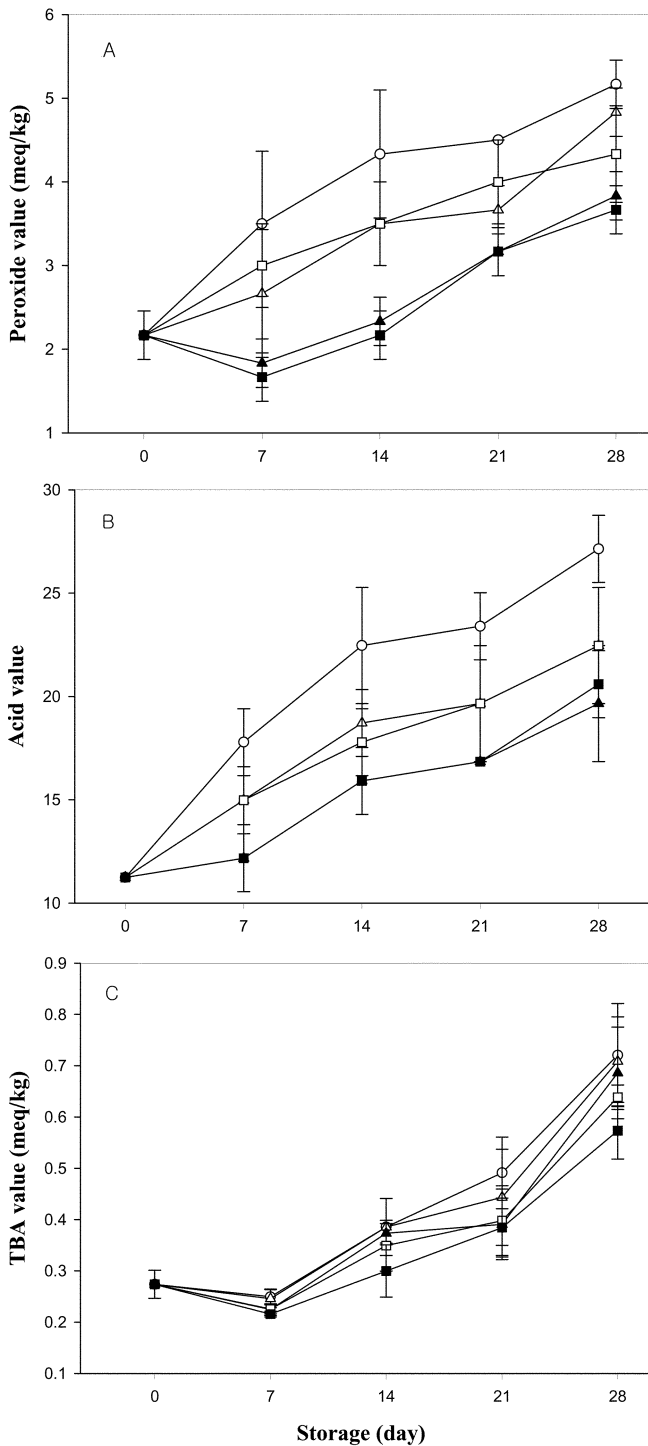


Fig. 2. Changes in peroxide value (A), acid value (B), TBA value (C) of edible film coated walnuts.
 -○-: Control, -△-: SPI coating, -▲-: SPI coating containing green tea extract, -□-: Zein coating, -■-: Zein coating containing green tea extract.

0.1% 녹차추출물을 첨가하였을 경우 대조구와 비교하여 과산화물가는 80.4%, 산가는 42.1%가 감소하였고, TBA가는 47.4% 산화를 억제시키는 것으로 나타났다. 그러나, 녹차추출물을 함유한 가식성 단백질 코팅한 잣과 호두는 대조구와 비교하여 과산화물가 26-41%, 산가 24-36%, TBA가 5-21%의 감소효과를 보였다. 따라서 녹차추출물을 함유한 코팅제가 식품에 직접 첨

가하는 것보다 적은 항산화 효과를 나타내었으며, 잣과 호두의 단백질 코팅제와 식품에 직접 첨가시 녹차추출물의 함량이 같다면, 항산화 효과에서 더 큰 차이를 나타낼 것이라 사료된다.

또한 단백질 코팅은 항산화제 뿐만 아니라 다른 식품첨가제의 운반체로서 식품의 shelf-life를 향상시키는 좋은 방법으로 생각되며 견과류 이외에도 항산화 및 항균작용이 필요한 가공 식품에서의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

요 약

잣과 호두의 저장 중 녹차 추출물을 함유한 단백질 코팅에 의한 유지 산패 억제효과를 측정하기 위하여 대두 단백질과 옥수수 단백질 필름으로 코팅한 잣과 호두를 35°C에서 4주간 저장하며 유지 산패 정도를 분석하였다. 저장 중 TBA가, 과산화물가, 산가는 저장 기간 증가함에 따라 모든 처리 조건에서 증가하였는데 산패 정도는 녹차 추출물 함유한 단백질 필름 코팅 < 단백질 필름 코팅 < 대조구의 순이었으며, 저장 28일 후 녹차 추출물을 함유한 옥수수 단백질 코팅 처리한 잣의 경우 대조구와 비교해서, 과산화물가는 40%, 산가는 32%, TBA가는 21% 감소하였으며, 호두의 경우, 과산화물가는 29%, 산가는 24%, TBA가는 21% 감소하였다. 그리고 저장 28일 후 녹차 추출물을 첨가한 대두단백 코팅 처리한 잣의 경우, 과산화물가는 41%, 산가는 36%, TBA가는 8% 감소하였으며, 호두의 경우, 과산화물가는 26%, 산가는 28%, TBA가는 5% 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 보건복지부 보건의료기술연구개발사업의 연구비 지원으로 연구된 결과로 이에 감사 드립니다.

문 헌

- Lee M, Lee S, Song KB. Effect of various natural antioxidants on the safflower oil. *Korean J. Food Preserv.* 11: 126-129 (2004)
- Trezza TA, Krochtak JM. Application of edible protein coating to nuts and nut-containing food products. pp. 527-549. In: *Protein Based Films and Coatings*. Genadios A (ed). CRC Press, Inc., New York, NY, USA (2002)
- Buonocore GG, Del Nobile MA, Di Martino C, Gambacorta G, La Notte E, Nicolais L. Modeling the water transport properties of casein-based edible coating. *J. Food Eng.* 60: 99-106 (2003)
- Baldwin EA, Nisperos MO, Chen X, Hagenmaier RD. Improving storage life of cut apple and potato with edible coating. *Postharvest. Biol. Technol.* 9:151-163 (1996)
- Park SK, Cho JM, Lee YS, Rhee CO. Extending shelf-life of rice cake using coating agent containing soy protein isolate. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.* 8: 181-186 (2001)
- Gennadios A, McHugh TH, Weller CL, Krochtak JM. Edible coating films based on proteins. pp. 201-227. In: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Krochtak JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo M (eds). Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, USA (1994)
- Torres JA. Edible films and coatings from proteins. pp. 467-507. In: *Protein Functionality in Food Systems*. Hettiarachchy NS, Ziegler GR (eds). Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA (1994)
- Mate JI, Krochtak JM. Oxygen uptake model for uncoated and coated peanuts. *J. Food Eng.* 35: 99-312 (1998)
- Cosler HB. Prevention of staleness, rancidity in nut meats and peanuts. *Peanuts J. Nut. World* 37: 10-15 (1958)
- Rhim JW, Gennadios A, Handa A, Weller CL, Hanna MA. Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4937-4941 (2000)

11. Fukuda T, Ito H, Yoshida T. Antioxidative polyphenols from walnuts (*Juglans regia* L.). *Phytochemistry* 63: 795-801 (2003)
12. Kim M, Rhee SH, Ryu JH, Cheigh HS. Studies on the oxidative stability of pinenut oil. *Korean J. Food Sci. Technol.* 20: 868-872 (1988)
13. Agbo OF, Anderson JC, Singh B. Lipid oxidation of edible peanut pastes during storage with variation of environmental and processing factors. *Peanut Sci.* 19: 101-105 (1992)
14. Yoon TH. Fatty acid composition of total lipids from seed of *Pinus koraiensis*. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 16: 93-97 (1987)
15. Suja KP, Abraham JT, Thamizh SN, Jayalekshmy A, Arumughan C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chem.* 84: 393-400 (2004)
16. Yoon SH, Kim JW. Antioxidant effects of various antioxidants on the soybean oil. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 17: 19-23 (1988)
17. Kim M. Changes in the concentration of tocopherol and carotenoid in pinenut oil during antioixdation. *Korean Soc. Food Nutr.* 22: 96-100 (1993)
18. AOAC. Official Method of Analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1995)
19. Cho HS, Park BH. Effect of onion and garlic juice on the lipid oxidation and quality characteristics during the storage of congereel (*Astroconger myriaster*). *Korean J. Soc. Food Sci.* 16: 135-142 (2000)
20. Harris NE, Westcott DE, Henick AS. Rancidity in almonds: Shelf life studies. *J. Food Sci.* 37: 824-827 (1972)
21. Mate JI, Krochta JM. Whey protein and acetylated monoglyceride edible coatings: Effect on the rancidity process of walnuts. *J. Agric. Food Chem.* 45: 2509-2513 (1997)
22. Mate JI, Frankel EN, Krochta JM. Whey protein isolate edible coatings: Effect on the rancidity process of dry roasted peanuts. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1736-1740 (1996)
23. Albert S, Mittal GS. Comparative evaluation of edible coating to reduce fat uptake in a deep-fried cereal product. *Food Res. Int.* 35: 445-458 (2002)

(2004년 8월 21일 접수; 2004년 10월 6일 채택)