

Synergist로서 사용된 식품첨가물이 된장모델액의 갈변억제에 미치는 영향

곽은정 · 임성일[†]
한국식품연구원

Effect of Food Additives on Inhibiting the Browning of Model Solutions for *Doenjang*

Eun-Jung Kwak and Seong-II Lim[†]

Korea Food Research Institute, Gyeonggi 463-746, Korea

Abstract

The effect of synergists having chelating ability on inhibiting browning were studied with a glucose-glutamic acid model for *doenjang* containing citric acid as the anti-browning agent and iron ion. The model solutions were prepared by dissolving 0.1 M glucose, 0.1 M glutamic acid, 50 mM citric acid, 0.2 mM FeCl₂ and synergist in 1 M phosphate buffer (pH 7.0), heating at 50°C for 24 hr and storing at 30°C or 40°C for four weeks. Synergists were chitosan, gallic acid, methyl benzoate, pyrophosphate and tannic acid; they were used at the following concentrations: gallic acid, pyrophosphate and tannic acid at 0.015% and 0.15%; chitosan and methyl benzoate at 0.0075% and 0.015%. Anti-browning capacities had a tendency to decrease greatly after three weeks in the case of storage at 30°C, whereas they decreased with storage time during storage at 40°C. However, anti-browning capacities of samples containing 0.015% tannic acid and 0.15% pyrophosphate were higher than that of sample without synergist by 32% after storage at 30°C for four weeks. Gallic acid, tannic acid and pyrophosphate also inhibited the formation of Maillard reaction intermediates such as fluorescent compound and 3-deoxyglucosone due to the high chelating ability with iron ion after four weeks of storage at 30°C. The effect of these compounds on the inhibition of formation of Maillard reaction intermediates was higher at 0.15% than at 0.015%. Moreover, gallic acid increased the browning by forming colored complexes, and tannic acid generated black precipitates. Therefore, pyrophosphate of food additives was found to be the most useful synergist of citric acid, the anti-browning agent for *doenjang*.

Key words: Maillard reaction, *doenjang*, antibrowning, synergist, food additives

서 론

Maillard 반응은 당과 아미노 화합물의 존재 하에서 필연적으로 발생하는 반응이므로 대부분 식품의 가공 및 저장과정에서 흔히 볼 수 있는 현상이지만 특히 간장, 된장, 커피 등에서 현저하게 일어난다. 된장의 색상은 주로 대두로부터 미생물의 작용으로 분해 생성되는 유리당과 단백질, 펩타이드, 아미노산 등의 아미노화합물이 저장유통 중 상호작용하여 일어나는 Maillard 반응에 의해 생성된 melanoidin에 의한 것으로 알려져 있다(1). Melanoidin이란 Maillard 반응의 최종 단계에서 생성되는 화합물로서(2), 고분자이며 그 구조는 복잡하고 많은 발색단을 가지고 있어(3) 갈색을 띠는 색소물질이다.

한편 된장의 색상은 된장의 중요한 품질지표로 작용하여 된장의 가공 및 저장유통 중 진한 갈색으로 변색된 된장은 소비자의 기호도를 저하시키므로(1,4) 관련업계에 있어서

된장의 갈변억제는 주요 연구대상이다(4). 된장의 갈변을 억제하기 위하여 헤드스페이스를 질소 또는 이산화탄소로 치환하거나(1), 저온저장(1,5,6), 탈산소제(1)의 이용, ascorbic acid를 주성분으로 하는 무백비타-C(1), 인산염(6-8), 유기산(7-9) 등의 갈변억제제를 사용한 연구가 보고되었다. 저자들은 citric acid, phytic acid, oxalic acid 3종의 유기산을 0.25%와 0.5%의 농도로 하여 된장에 첨가했을 때, 0.5% 첨가시 갈변억제율을 높일 수 있었음을 보고하였다(7,9). 그러나 고농도의 유기산을 첨가시 신맛이 강하게 느껴지게 됨에 따라 된장의 기호도가 저하되므로, 유기산은 가능한 소량 첨가하고 갈변억제효과를 높일 수 있는 synergist가 필요한 것으로 생각되었다. 일반적으로 공장에서 된장을 제조하는 경우 금속이온을 함유한 지하수가 용수로 사용되는데, 금속이온은 Maillard 반응의 촉매역할을 하여 된장의 갈변을 촉진한다(6). 따라서 유기산계 갈변억제제의 synergist로는 용수중의 금속이온과 착체를 형성할 수 있는 화합물이 적당한

[†]Corresponding author. E-mail: silim@kfri.re.kr
Phone: 82-31-780-9277, Fax: 82-31-709-9876

것으로 생각되었다.

철 이온을 함유하는 glucose-lysine계(10)와 glucose-glutamic acid계(11)의 된장모델액에 갈변억제제로 citric acid 및 synergist로 phenolic acids를 첨가시 phenolic acids가 모델액의 갈변억제에 미치는 영향을 알아보았다. 그 결과, glucose-lysine계 모델액에서는 phenolic acids 간의 차이는 나타나지 않았으나 갈변억제율은 무첨가구보다 15%가 증가하였고, glucose-glutamic acid계 모델액에서는 benzoic acid 첨가시 13% 더 높게 나타났다. 그러나 전보(10,11)에서 사용한 phenolic acids는 실제 된장에는 사용할 수 없는 화합물을 대상으로 하였으므로 식품첨가물 중에서 금속결합능을 갖는 화합물의 검색이 필요한 것으로 생각되었다. 이에 된장의 사용 가능 여부와 전보(10,11)의 결과를 고려하여 페놀성 화합물계 첨가물로는 천연첨가물 중에서 gallic acid와 tannic acid(12)를, 화학적 첨가물 중에서 갈변억제능이 높았던 benzoic acid를 대체하여 된장이나 간장의 발효식품에 사용가능한 benzoic acid의 에스테르 화합물인 methylbenzoate의 3종 및 비페놀성 화합물계 첨가물로는 천연첨가물인 chitosan과 화학적 첨가물인 pyrophosphate의 2종, 총 5종을 선정하였다. 그리고 본 연구에서는 전보(11)와 동일하게 철 이온과 갈변억제제인 citric acid의 존재 하에서 선정된 금속 결합능을 갖는 5종의 synergist가 된장모델액의 갈변억제에 미치는 영향을 알아보았다.

재료 및 방법

사용시약

Glucose와 glutamic acid는 Wako(Osaka, Japan)에서, citric acid는 Junsei(Tokyo, Japan)에서, chitosan과 pyrophosphate는 인성화학(경기도, 한국)에서, methylbenzoate는 한빛화학(서울, 한국)에서 구입하여 사용하였다. 식품첨가물용 gallic acid와 tannic acid는 국내에서 구입이 어려워 Sigma(St. Louis, MO, USA)에서 구입한 일반 시약으로 대체하여 사용하였다.

시료조제

Maillard 반응액은 전보(11)와 동일하게 제조하였다. 즉, 0.1 M glucose, 0.1 M glutamic acid, 갈변억제제로서 50 mM citric acid, 일정 농도의 synergist를 1 M phosphate buffer(pH 7.0)에 용해한 후, 물에 용해한 FeCl₂를 최종 농도가 0.2 mM이 되도록 첨가하였다. FeCl₂를 물에 용해한 이유는 1 M phosphate buffer 중에서 용해되지 않고 침전물 형성하기 때문이다.

Chitosan, gallic acid, methylbenzoate, pyrophosphate, tannic acid의 5종의 synergist의 첨가농도는 전보(11)에서 사용한 phenolic acids의 첨가농도인 1 mM에 상당하는 양인 0.015%를 기준으로 gallic acid, pyrophosphate, tannic acid는 0.015%와 0.15%를, chitosan과 methylbenzoate는 이들의

용해성 때문에 0.0075%와 0.015%로 결정하였다.

Glucose, glutamic acid, citric acid, 첨가물을 용해한 반응액은 25×200 mm 시험관에 20 mL를 넣고, screw cap으로 밀봉하여 50°C의 block heater에서 24시간 가열하여 시료를 조제하였다. 가열 직후, 시료액은 냉수에 식혀 반응을 신속히 정지시키고, 15 mL를 30 mL 용량의 vial에 넣어 30°C와 40°C에서 각각 4주간 저장하면서 시료로 사용하였다.

갈변억제율 측정

갈변억제율은 420 nm에서의 흡광도(A₄₂₀)를 측정하여 다음의 식으로부터 계산하였다. Tannic acid 첨가구의 경우 침전물이 형성되어 그 상등액을 취해 측정하였다.

갈변억제율(%)=100-[(citric acid(갈변억제제) 혹은 citric acid-synergist 첨가시료의 흡광도/대조구의 흡광도]×100)

3-deoxyglucosone(3-DG) 생성물 측정

3-DG는 Ukeda와 Ishii의 방법(13)에 의해 시료를 530 nm에서 흡광도를 측정한 후 대조구에 대한 상대적인 생성량을 측정하였다.

$$\text{생성율(\%)} = \frac{\text{시료의 흡광도}}{\text{대조구의 흡광도}} \times 100$$

형광물질 측정

형광물질은 Morales와 Jménez-Pérez의 방법(14)에 의해 excitation 파장은 341 nm, emission 파장은 415 nm에서 형광 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 표준물질로는 quinine sulfate(Sigma Aldrich Co.)를 사용하였다.

철 이온 결합능 측정

철 이온 결합능은 Okada와 Okada의 방법(15)에 의해 측정하였다. 시료 2 mL를 10 mM KCl과 3 mM FeSO₄를 함유하는 10 mM hexamine buffer(pH 5.0) 2 mL에 첨가한 후, 1 mM tetramethyl murexide 0.2 mL를 가해 480 nm에서 흡광도를 측정하였다. 결합능(%)은 갈변억제율과 동일한 방법으로 계산하였다.

통계분석

모든 실험은 3회 반복 실시하였고, SPSS(version 12.0) 통계 프로그램을 이용하여 처리하였으며, 유의차가 있는 항목에 대해서는 Duncan's multiple range test로 시료간의 유의차(p<0.05)를 검증하였다.

결과 및 고찰

갈변억제율의 변화

30°C와 40°C에서 저장시 갈변억제율의 변화는 Fig. 1과 같다. 조제 직후의 갈변억제율은 gallic acid 0.15%(-54.48%) < tannic acid 0.15%(24.2%) < gallic acid 0.015%(48.4%) < chitosan 0.015%(52.4%), chitosan 0.0075%(51.6%) <

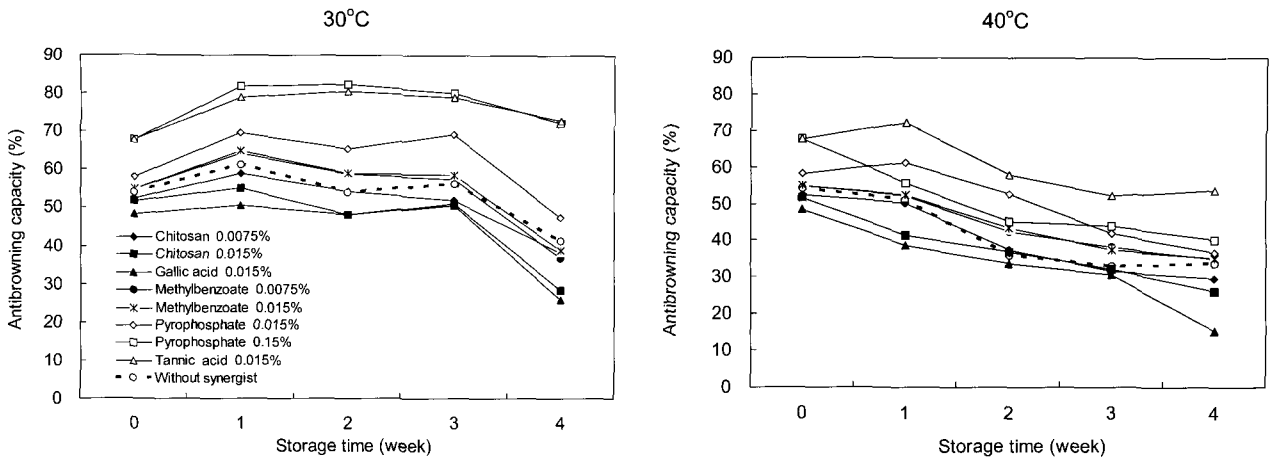


Fig. 1. Effect of food additives on the antibrowning capacity of the glucose-glutamic acid model solutions containing 50 mM citric acid and 0.2 mM FeCl₂ during storage at 30°C and 40°C for four weeks. Data represent the means of three determinations.

synergist 무첨가구(54.0%)<methylbenzoate 0.0075%, 0.015%(54.8%)<pyrophosphate 0.015%(58.1%)<pyrophosphate 0.15%(67.7%), tannic acid 0.015%(67.7%)의 순으로 나타났으며(일부 결과는 제시하지 않았음), synergist 무첨가구보다 갈변억제율이 높아 synergy 효과를 보인 첨가구는 pyrophosphate 0.15%와 tannic acid 0.015%이었다.

30°C에서 저장시 synergist 무첨가구를 포함한 대부분 시료의 갈변억제율은 3주까지 일정하게 유지되는 경향을 보였으나, 3주 이후 크게 저하하였다. 그러나 pyrophosphate 0.15%와 tannic acid 0.015% 첨가구의 갈변억제율은 3주후에도 다른 첨가구보다 저하되는 정도가 낮았으며, 4주후에는 synergist 무첨가구보다 32%나 높았다. 한편 gallic acid 0.15% 첨가구는 시료제조 직후부터 갈변도가 높았으며, 30°C 저장시의 갈변억제율은 저장기간이 1~4주로 증가함에 따라 각각 -190.1, -172.8, -267.6, -368.2%로 갈변을 억제하기보다는 현저하게 촉진하는 것으로 나타났다. Tannic acid 0.15% 첨가구의 갈변억제율은 제조 직후 24.2%에서 30°C에서 1~4주간 저장시 각각 -34.1, -20.1, -1.0, -2.0%로 gallic acid만큼 갈변을 촉진하지 않았으나 저장기간 중 대조구보다 높은 갈변율을 나타내 synergy 효과는 없었다. 이에 이들 첨가구들은 갈변억제능을 증가시킬 수 있는 synergy 효과를 갖는 화합물과 이의 농도를 알아보기 위한 본 연구목적에 부합하지 못한 것으로 판단되어 결과에 나타내지 않았다. Gallic acid는 0.015% 첨가시에도 4주 저장 후에는 갈변억제율이 가장 낮았고, tannic acid 첨가시는 비록 0.015%의 낮은 농도조건에서 갈변억제율을 증가시키는 synergy 효과는 있었으나 흑갈색의 침전물을 형성하여, polyphenol 구조를 갖는 페놀성 화합물계 식품첨가물은 갈변억제제로 사용한 citric acid의 synergist로는 적합하지 않은 것으로 생각되었다.

철 이온의 존재하에서 phenol 환에 OH기가 0, 1개 치환된

phenolic acids 첨가구의 갈변억제율은 무첨가구보다 높았으나, 2개 치환된 caffeic acid 첨가구의 경우는 무첨가구와 거의 동일하였고(11), 3개 치환된 gallic acid는 무첨가구보다 낮았으며, 다수의 OH기가 치환된 tannic acid의 경우는 침전물을 형성하는 결과로부터 phenol 환에 치환된 OH기의 수가 증가함에 따라 결합하는 금속이온이 증가하면 착체의 색은 점차 진해지고 그 크기도 커져 불용성의 침전물을 형성하는 것으로 추측되었다. 따라서 citric acid를 된장의 갈변억제제로 사용할 경우 synergist로는 pyrophosphate가 가장 적당한 것으로 사료되었다. Fig. 2는 대조구, citric acid만 첨가한 synergist 무첨가구, pyrophosphate 0.015%, pyrophosphate 0.15% 첨가구를 30°C에서 4주 저장 후 찍은 사진으로 pyrophosphate의 synergy 효과가 매우 높음을 알 수 있다.

30°C에서 저장한 benzoic acid 첨가시의 갈변억제율은 synergist 무첨가구보다 13%나 높았으나(11), 이의 에스테르 화합물인 methylbenzoate를 첨가한 결과 무첨가구와 유사한 정도로 synergy 효과는 나타나지 않았다.

40°C에서 저장시의 갈변억제율은 저장기간이 증가함에

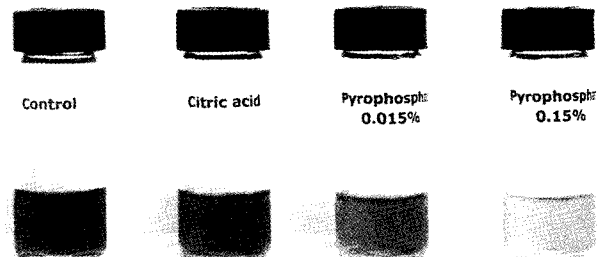


Fig. 2. Synergy effect of pyrophosphate on the antibrowning capacity of the glucose-glutamic acid model solutions containing 50 mM citric acid and 0.2 mM FeCl₂ after storage at 30°C for four weeks.

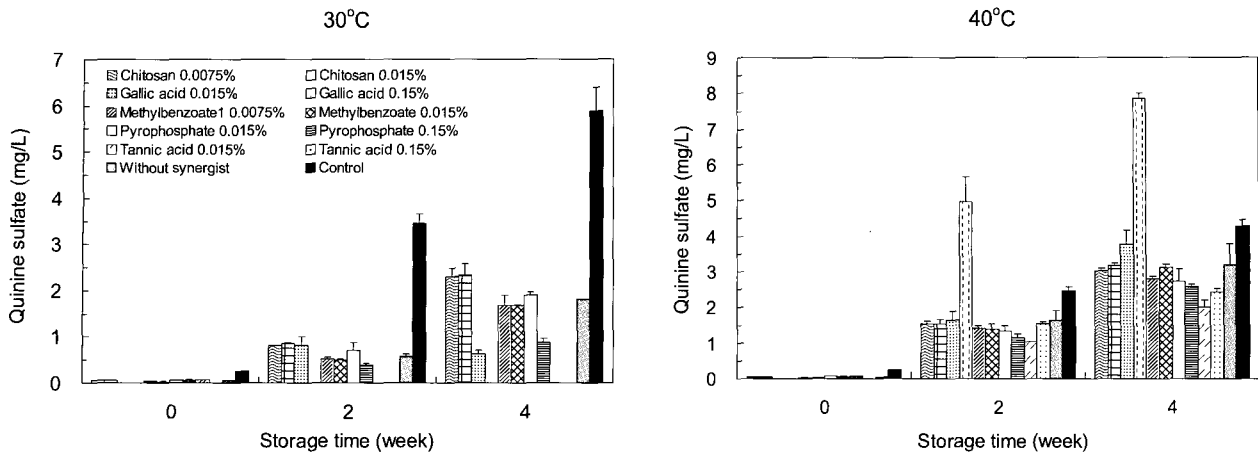


Fig. 3. Effect of food additives on the development of fluorescence in the glucose–glutamic acid model solutions containing 50 mM citric acid and 0.2 mM FeCl₂ during storage at 30°C and 40°C for four weeks. Data are mean ± SD (n=3).

따라 급격하게 저하하는 경향을 보였다. 4주후의 갈변억제율은 gallic acid 0.015%(15.3%)<chitosan 0.015%(26.0)<chitosan 0.0075%(29.7%)<synergist 무첨가구(33.5%)<methylbenzoate 0.0075% (34.9%), methylbenzoate 0.015% (35.1%)<pyrophosphate 0.015%(36.6%)<pyrophosphate 0.15% (40.1%)<tannic acid 0.015%(53.5%)의 순으로 나타났다. 40°C에서도 갈변억제율이 가장 높은 첨가구는 tannic acid 0.015% 첨가구로, 무첨가구보다 20.2%나 높았지만 30°C에서 저장시보다 크게 저하하였다.

형광물질 생성

30°C와 40°C에서 저장시의 형광물질 생성량의 변화는 Fig. 3과 같다. 형광물질은 Maillard 반응의 초기 단계에서 생성되는 반응생성물로 melanoidin의 전구체로 알려져 있다 (16). 30°C에서 저장시 형광물질의 생성량은 저장기간이 증가함에 따라 증가하였다. 한편 gallic acid 0.015% 첨가구의 경우는 4주 저장 후에도 synergist 무첨가구의 35.5%가 생성되었고, 이의 0.15% 첨가구와 tannic acid 첨가구에서는 검출되지 않았다. 이 결과는 동일 모델액에 동일 농도의 caffeic acid 첨가구의 생성량인 38.8%보다 적어(11), 페놀성 화합물의 phenol 환에 치환된 OH기의 수가 증가함에 따라 형광물질 생성량은 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 비페놀성 화합물계 synergist 중에서는 pyrophosphate 0.15% 첨가구의 경우 synergist 무첨가구의 49.2%가 생성되어 가장 적었다.

40°C에서 저장시의 형광물질 생성량은 30°C 저장시보다 더욱 증가하였다. 30°C에서 저장시 생성량이 크게 억제되었던 gallic acid와 tannic acid 0.15% 첨가구에서는 synergist 무첨가구의 246.1%, 76.4%나 더 많이 생성되었고, 0.015% 첨가구에서보다 생성량이 증가하여, synergist 첨가에 의한 형광물질 생성억제 효과는 40°C의 고온에서는 저온저장시보다 저하되는 것으로 사료되었다. 한편 40°C에서 저장시에

도 tannic acid 0.015%, 0.15% 첨가구와 pyrophosphate 0.15% 첨가구의 형광물질 생성량이 가장 적은 것으로 나타났다.

3-deoxyglucosone(3-DG) 생성물

30°C에서 4주 저장 후의 대조구에 대한 3-DG의 생성율은 Fig. 4와 같다. 3-DG도 Maillard 반응의 중간 단계에서 생성되는 melanoidin의 전구체 물질(17)로 알려져 있다. Tannic acid 0.015%, 0.15% 첨가구의 3-DG 생성율은 대조구의 40%, 20%이었으며, tannic acid 0.15% 첨가구의 생성율이 첨가구 중 가장 낮았다. Gallic acid 0.15% 첨가구의 생성율은 50.2%로 나타났는데, 이는 tannic acid 첨가구보다는 높았지만 전보의 phenolic acids 첨가구보다는 낮았다(11). 이 결과로부터 phenol 환에 치환된 OH기의 수가 증가함에 따

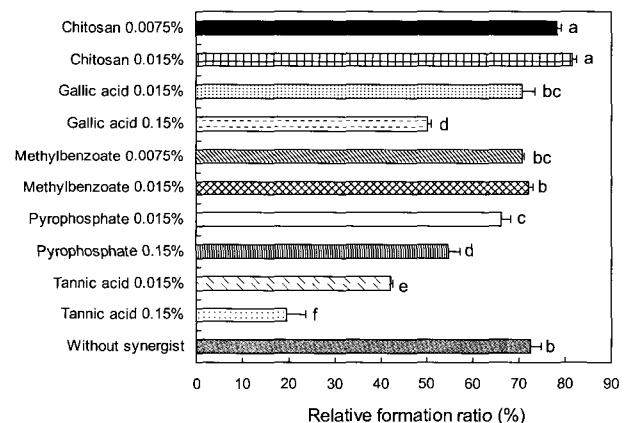


Fig. 4. Effect of food additives on the relative formation ratio of 3-deoxyglucosone in the glucose–glutamic acid model solutions containing 50 mM citric acid and 0.2 mM FeCl₂ after storage at 30°C for four weeks. Data are mean ± SD (n=3).

Values with the same superscript are not significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

라 3-DG 생성율도 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

Chitosan 첨가구는 synergist 무첨가구보다 높았고, methylbenzoate 첨가구는 무첨가구와 유사하였으며, pyrophosphate 0.015%, 0.15% 첨가시는 65%와 55%로 무첨가구보다 낮았다.

철 이온 결합능

30°C에서 4주 저장 후의 대조구에 대한 철 이온 결합능은 Fig. 5와 같다. 금속결합능이 있는 citric acid(15)만을 함유하는 synergist 무첨가구가 가장 높은 50%이었고(11), synergist 첨가구들은 이보다 낮은 값을 나타내었다. 금속결합능이 있는 synergist를 첨가하였으나 synergist 첨가구의 철 이온 결합능이 무첨가구보다 낮은 이유는 시료중의 철 이온과 citric acid 및 synergist 간에는 이미 착체가 형성되어 있는 상태이므로, 철 이온 결합능을 측정하기 위해 첨가된 철 이온은 citric acid 및 synergist와 새로운 착체를 형성하기 어렵기 때문인 것으로 추측되었다(11). 따라서 철 이온 결합능의 값이 낮을수록 synergist의 철 이온 결합능은 높은 것을 의미한다.

페놀성 화합물계 synergist를 0.015% 첨가시 철 이온 결합능은 methylbenzoate(35.5%)<tannic acid(31.3%)<gallic acid(23.5%) 첨가구의 순으로 나타나, gallic acid의 철 이온 결합능이 가장 높았다. 그리고 gallic acid와 tannic acid 0.15% 첨가한 첨가구의 철 이온 결합능은 19.1%, 22.9%로 나타나 0.015% 첨가시보다 증가되었다. Gyamfi와 Aniya (18)는 Fe^{2+} /ascorbate계에서 penolic acids에 의한 철 이온 의존성 지방산패역제는 금속착체에 의하는데, tannic acid와 gallic acid의 첨가농도가 증가함에 따라 지방산화물의 생성이 유의적으로 억제되었다고 보고하였다. Andrade 등(19)은 Cu^{2+} /ascorbate계에서의 deoxyribose 분해율을 측정된 결과

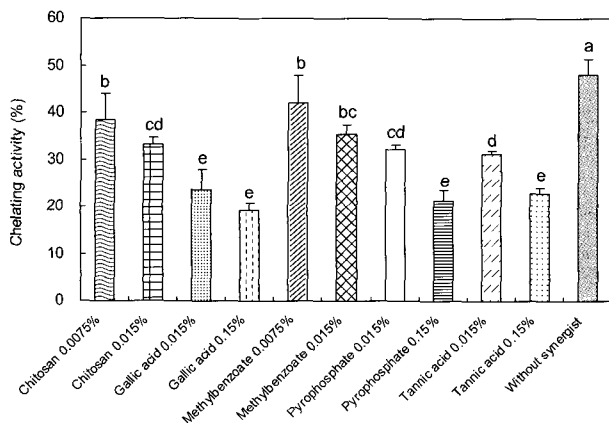


Fig. 5. Effect of food additives on the chelating activity of the glucose-glutamic acid model solutions containing 50 mM citric acid and 0.2 mM $FeCl_2$ after storage at 30°C for four weeks.

Data are mean \pm SD (n=3).

Values with the same superscript are not significantly different by Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

로부터 구리 이온과 gallic acid 또는 tannic acid 간의 상대적인 결합능을 추측할 수 있었는데, tannic acid는 gallic acid보다 구리 이온 결합능이 30%정도 높은 것으로 나타나 본 결과와는 다른 경향으로 나타났다. 이 같은 차이는 구리와 철의 금속종류의 차이에 의할 수도 있는 것으로 생각되었다.

비페놀성 화합물계 synergist인 chitosan과 pyrophosphate 0.015% 첨가구의 철 이온 결합능은 33.3%, 32.3%로 유사하였다. 그러나 pyrophosphate 0.15% 첨가구의 결합능은 21.2%로 gallic acid, tannic acid와 유사한 정도로 높은 값을 나타내었다. 한편 pyrophosphate의 금속 결합능은 동일농도의 phosphate나 citric acid보다 낮은 것(20)으로 보고되었으나, pyrophosphate는 citric acid와 같은 킬레이터의 존재하에서는 synergy 효과를 갖는 것으로 생각되었다. Yen 등(21)은 불용성의 chitin을 알칼리 처리후 탈색하여 chitosan을 제조시, 알칼리 처리시간과 탈색에 사용한 물질에 따라 chitosan의 철 이온 결합능은 0.1%의 수준에서 62~82%의 범위라고 하였고, Lin과 Chou(22)는 0.03% 농도에서 10~20%의 구리 이온 결합능을 갖는다고 하였으며, Xing 등(23)은 분자량과 황 함유량이 다른 chitosan의 철 이온 결합능이 0.025% 농도에서 15~35%의 결합능을 갖는다고 보고하여, chitosan의 금속결합능은 chitosan의 제조방법, 첨가농도 등에 따라 차이가 있는 것으로 생각되었다.

Gallic acid, tannic acid, pyrophosphate와 같이 강한 철 이온 결합능을 갖는 synergist 첨가구들에서는 보다 많은 철 이온 착체의 형성으로 Maillard 반응이 억제되어 synergist 무첨가구보다 형광물질(Fig. 3)이나 3-DG(Fig. 4)의 반응중간생성물의 생성이 억제된 것으로 추측된다. 또한 반응중간생성물의 생성이 억제되면 Maillard 반응의 최종산물인 melanoidin의 생성도 억제되어 갈변억제율은 증가될 것으로 예상되었는데, pyrophosphate 첨가구의 경우는 예측과 일치한 결과를 얻었다. 그러나 반응중간생성물의 생성량이 크게 억제된 gallic acid나 tannic acid 0.15% 첨가구의 갈변억제율은 synergist 무첨가구보다 낮아 예측과 일치하지 않았다. 이상의 결과로부터(Fig. 1) 이들 첨가구들의 높은 갈변도의 원인은 melanoidin에 의한 것이 아니라 synergist와 철 이온 간에 생성된 유색의 착체에 의한 것으로 사료되었다.

한편 예비실험에서 pyrophosphate를 소량의 물에 용해한 후 시판의 숙성된 된장과 혼합하여 30°C에서 30일간 방치 후 갈변도를 관찰한 결과, 첨가구의 갈변은 무첨가구보다 억제되었다. 이는 pyrophosphate가 첨가된 이후부터 된장중의 금속이온과 착체를 형성함에 따라 금속이온에 의한 갈변반응이 억제되었기 때문인 것으로 추측되었다. 그러나 된장의 저장중 발생하는 갈변은 내부보다 표면에서 현저하게 일어나 표면과 내부의 색도차가 큰 특성(9)을 고려할 때, pyrophosphate는 숙성도중에 첨가하여 혼합하는 것보다 된장 제조 소금물에 용해하여 갈변억제제인 citric acid와 함께 배주와 혼합하는 것이 숙성초기부터 갈변을 억제할 수 있을

것으로 생각되었다. 또한 갈변억제제와 synergist를 첨가해도 저장온도가 40°C와 같은 고온에서는 이들 화합물의 갈변억제효과도 저하되므로, 가능한 30°C 이하의 온도에서 저장하는 것이 갈변억제에 효과적인 것으로 사료되었다.

요 약

된장모델로서 0.2 mM FeCl₂를 함유한 0.1 M glucose-0.1 M glutamic acid 모델액에 50 mM citric acid와 이의 synergist로 5종의 금속결합능이 있는 식품첨가물을 첨가하여 시료를 조제한 후 30°C와 40°C에서 4주간 저장하면서 식품첨가물들이 된장모델의 갈변억제에 미치는 영향을 알아 보았다. 30°C에서 저장시 시료의 갈변억제율은 일정하게 유지되다가 3주후 급감하였고, 40°C에서 저장한 경우는 저장기간이 증가됨에 따라 감소하였다. 30°C와 40°C에서 4주 저장후 가장 높은 갈변억제율을 나타낸 첨가구는 tannic acid 0.015%와 pyrophosphate 0.15%이었으며, 30°C에서 저장시 이들 첨가구의 갈변억제율은 synergist 무첨가구보다 32%가 높았다. 또한 30°C에서 4주 저장 후 gallic acid, tannic acid, pyrophosphate는 형광물질과 3-deoxyglucosone과 같은 Maillard 반응중간생성물의 생성을 크게 억제하였는데, 이는 이들 synergist들의 높은 철 이온 결합능에 의한 것으로 생각되었다. 중간생성물의 생성 억제효과는 0.15% 첨가시가 0.015% 첨가시보다 높았다. 한편 gallic acid는 갈변도를 증가시키고, tannic acid는 철 이온과 유색의 착체를 형성하므로, 갈변억제제로 citric acid를 된장에 사용할 경우 이의 synergist로는 pyrophosphate가 가장 적당한 것으로 생각되었다.

문 헌

- Kim ND. 1996. Study on the browning and its inhibition in soybean paste (*doenjang*). *PhD Dissertation*. Kon-Kuk University, Seoul, Korea.
- Martins SIFS, van Voekel MAJS. 2003. Melanoidins extinction coefficient in the glucose/glycine Maillard reaction. *Food Chem* 83: 135-142.
- Cämmerer B, Kroh LW. 1995. Investigation of the influence of reaction conditions on the elementary composition of melanoidins. *Food Chem* 53: 55-59.
- Lee SK, Kim ND, Kim HJ, Park JS. 2002. Development of traditional *doenjang* improved in color. *Korean J Food Sci Technol* 34: 400-406.
- Yamabe S. 1991. Changes in constituents of misos during storage. *J Brew Soc* 86: 108-114.
- Kwon DJ, Kim YJ, Kim HJ, Hong SS, Kim HK. 1998. Changes of color in *doenjang* by different browning factors. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1000-1005.
- Kwak EJ, Lim SI. 2003. Effect of addition time of antibrowning agents on browning and fermentation characteristics in *doenjang*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 495-500.
- Sohn MY, Lee SW, Park JR, Park SG, Sung CG. 2004. Development of high quality capsule *meju* and functional fermented soybean products using some mixed strains. Report of Agricultural R & D Promotion Center, Seoul, Korea.
- Kwak EJ, Park WS, Lim SI. 2003. Color and quality properties of *doenjang* added with citric acid and phytic acid. *Korean J Food Sci Technol* 35: 455-460.
- Kwak EJ, Lim SI. 2005. Inhibition of browning by antibrowning agents and phenolic acids or cinnamic acid in the glucose-glutamic acid model. *J Sci Food Agric* 85: 1337-1342.
- Kwak EJ, Lim SI. 2007. Effect of phenolic acids on inhibition of browning of Maillard reaction model solutions. *Korean J Food Sci Technol* 39: 20-24.
- Ji SK. 2000. *Food additives*. Food Journal, Seoul, Korea.
- Ukeda H, Ishii T. 1997. Analytical methods of Maillard reaction products in foods. *FFF Jpn* 171: 84-91.
- Morales FJ, Jménez-Pérez S. 2001. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to color and fluorescence. *Food Chem* 72: 119-125.
- Okada Y, Okada M. 1998. Scavenging effect of water soluble proteins in broad beans on free radicals and active oxygen species. *J Agric Food Chem* 46: 401-406.
- Jing H, Kitts DD. 2002. Chemical and biochemical properties of casein-sugar Maillard reaction products. *Food Chem Toxicol* 40: 1007-1015.
- Ghiron AF, Quack B, Mawhinney TP, Feather MS. 1988. Studies on the role of 3-deoxy-D-erythro-glucosulose (3-deoxyglucosone) in nonenzymatic browning. Evidence for involvement in a Strecker degradation. *J Agric Food Chem* 36: 677-680.
- Gyamfi MA, Aniya Y. 2002. Antioxidant properties of Thonningianin A, isolated from the African medicinal herb, *Thonningia sanguinea*. *Biochem Pharmacol* 63: 1725-1737.
- Andrade Jr RG, Dalvi LT, Silva Jr JMC, Lopes GKB, Alonso A, Hermes-Lima M. 2005. The antioxidant effect of tannic acid on the in vitro copper-mediated formation of free radicals. *Arch Biochem Biophys* 437: 1-9.
- Bozaris IS, Adams MR. 1999. Effect of chelators and nisin produced in situ on inhibition and inactivation of gram negatives. *Int Food Microbiol* 53: 105-113.
- Yen MT, Tseng YH, Li RC, Mau JL. 2007. Antioxidant properties of fungal chitosan from shiitake stipes. *LWT* 40: 255-261.
- Lin HY, Chou CC. 2004. Antioxidative activities of water-soluble disaccharide chitosan derivatives. *Food Res Intern* 37: 883-889.
- Xing R, Liu S, Guo Z, Yu H, Wang P, Li C, Li Z, Li P. 2005. Relevance of molecular weight of chitosan and its derivatives and their antioxidant activities in vitro. *Bioorg Med Chem* 13: 1573-1577.

(2007년 2월 13일 접수; 2007년 4월 29일 채택)