

건조 전처리 방법으로써 초임계 이산화탄소가 사과절편의 화학적 성분에 미치는 영향

이보수 · 이원영^{1†}

주식회사 유니젠, ¹경북대학교 식품과학부

Changes in The Chemical Composition of Apple Slices Pretreated with Supercritical Carbon Dioxide

Bo-Su Lee and Won-Young Lee^{1†}

Unigen, Inc., Cheonan 330-863, Korea

¹Department of Food Engineering, Kyungpook National University, Sangju 742-711, Korea

Abstract

We investigated changes in the chemical composition of apple slices after pretreatment with supercritical CO₂. Total phenolic levels increased with increasing temperature, although the concentrations were lower in pretreated material than in fresh or untreated slices. The levels of vitamin C and malic acid in pretreated slices were also lower than in untreated or fresh apple slices. Little difference was evident among various pretreatment conditions. It was found that supercritical CO₂ served not as a solvent but rather as a means of tissue compression. Supercritical CO₂ compressed the apple slices, causing juice to be extruded. The juice disappeared when the supercritical CO₂ pressure was released.

Key words : Supercritical CO₂, apple slice, pretreatment, total phenolics, vitamin C

서 론

식품의 건조는 수분을 증발 또는 승화시켜 제거하는 단 위조작으로 미생물 및 효소에 의한 변질을 방지하여 저장성을 향상시키고, 부피와 무게의 감소로 포장 및 수송비를 절약하거나 새로운 풍미를 발현시키기 위해 이용되어 왔다. 식품의 건조방법은 자연건조로부터 열풍, 진공, 동결 및 냉풍건조에 이르기까지 다양한 방법으로 진보하고 있으나 채소류의 건조는 경제적인 이유로 열풍건조가 주를 이루 어지고 있다. 이 방법은 신속하고 균일하게 건조가 이루어져 경제적이지만, 급격한 수분손실에 기인된 수축 현상, 높은 건조 온도에 의한 표면경화 현상, 건조물의 낮은 재수화, 갈색화 반응으로 인한 색상변화, 조직감, 맛 및 영양가 저하 등의 단점이 있다(1,2). 이러한 열풍건조의 단점을 보

완하기 위해 전처리로서 품질을 개선하려는 많은 연구가 이루어지고 있다. 전처리 방법으로 끓는 물, steam(3), microwave를 이용하는 blanching 등(4,5)의 물리적 방법과 황훈증을 비롯한 화학적 방법(6,7)과 Ponting 등(8)에 의하여 개발된 삼투 건조방법 등이 있다. 지금까지 개발된 전처리 방법 중에 스팀에 의한 blanching은 열변성을 일으키고, 화학약품에 의한 처리는 건조제품에 화학불이 잔존하는 문제 그리고 삼투건조에서는 건조제품에 삼투용액의 성분이 잔류하여 자연 그대로의 맛을 내지 못한다는 문제점이 있다. 그러나 최근 추출기술로서 주목받고 있는 초임계 이산화탄소를 건조 전처리 방법으로 이용한다면 이산화탄소가 무독성 물질이기 때문에 최종제품에서는 인체에 해로운 불순물의 잔류 염려가 없고(9,10), 초임계 상태는 상온부근에서 이루어지기 때문에 식품과 같이 열에 민감한 물질의 처리에 적합 할뿐만 아니라 확산계수가 기체처럼 작고 표면 장력이 0에 가까워져 미세한 공극을 가진 물질에도 쉽게 침투할 수 있어 새로운 식품의 건조 전처리 방법으로 활용이 가능

[†]Corresponding author. E-mail : wonyoung@knu.ac.kr,
Phone : 82-54-530-1261, Fax : 82-54-530-1269

할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 건조제품의 건조 전처리 방법으로써 초임계 이산화탄소를 사과의 절편에 처리하고 그 성분변화를 모니터링 함으로써 초임계이산화탄소를 이용한 새로운 공정개발의 기초 자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 장치

본 실험에 사용한 사과는 약 260 g의 홍로 품종을 구입하여 4°C에 보관하면서 사용하였다. 사과를 박피, 세척하고 3×3×0.5 cm로 절단하여 사용하였다. 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같은 자체 제작한 초임계 추출장치를 이용하여 extraction vessel에 사과절편을 넣고, extraction vessel의 온도는 heating jacket의 전류를 제어하여 조절하였으며, extraction vessel의 압력은 CO₂ pump를 이용하여 조절하였다. Extraction vessel에 사과절편 50 g을 채운 다음, 전처리 온도(35°C, 45°C, 55°C)와 압력(15 MPa, 20 MPa, 25MPa)을 조절하였다. 초임계 이산화탄소 전처리 조건 압력까지 상승하는 시간은 10분이었고, 정치법으로 20분 처리 후, 10분간 압력을 release하였다. 전처리가 끝난 시료를 대류형 열풍건조기 (EDO-L, Dae Rim Instrument LTD., Tokyo, Japan)를 이용하여 70°C에서 30분마다 6시간 동안 품질특성을 관찰하였다.

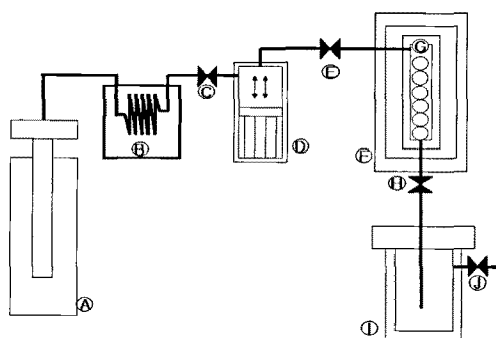


Fig. 1. Schematic flow diagram of supercritical fluid pretreatment system for drying.

Ⓐ:liquid carbon flow dioxide cylinder, Ⓑ:cooling circulator, Ⓒ,Ⓔ,Ⓕ,Ⓖ:stop valve, Ⓓ:CO₂ pump with cooling jacket, Ⓕ:heating jacket, Ⓖ:extraction vessel, Ⓖ:back-pressure regulator

총 폴리페놀 함량(total polyphenol) 측정

총 페놀 함량 측정을 위한 시료의 조제는 Saper 등(11)의 방법을 사용하여 전처리 조건에 따른 건조 사과절편 5 g의 시료를 100 mL의 80% ethanol을 넣고 3시간 환류추출한 후 여과(Whatman No. 2)하여 측정에 사용하였다.

총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis(12) 방법으로 측정하였으며, 추출액 1 mL에 95% ethanol 1 mL와 증류수 5 mL를 가한 액에 1 N Folin-ciocalteu reagent 0.5 mL을 가하고 5분

간 정치시킨 후 1 mL의 5% Na₂CO₃ 용액을 가하였다. 이 혼합액을 1시간 동안 정치한 다음 분광광도계 (UV-Vis Spectrophotometer, Jasco, Japan)를 사용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 페놀 함량은 gallic acid(Sigma Co.)을 이용하여 작성한 표준곡선으로부터 환산하였다.

Vitamin C 측정

전처리 조건에 따른 건조 사과절편의 vitamin C 함량은 각 시료 2 g을 5% metaphosphoric acid 용액을 가하여 마쇄한 후 같은 용액으로 100 mL가 되게 정용한 다음 원심분리한 것을 측정용 시료로 하여 2,4-dinitrophenyl- hydrazine (DNP) 비색법(13)을 이용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하였으며, vitamin C (ascorbic acid)의 검량선에 의해 정량하였다.

유기산 분석

Youn 등(14)의 방법에 따라 각각의 전처리 조건의 건조 사과절편 5 g에 증류수 50 mL를 가하여 마쇄 후 원심분리 (6,000 ×g, 10 min)한 상등액 10 mL를 Amberlite IRA-900 column에 흡착시킨 후 증류수로 수회 세척하여 당류를 제거하였다. 그리고 흡착한 유기산은 36 N formic acid로 용출시켜 분리하였으며, 용출액을 감압농축 후 0.005 M H₂SO₄을 사용하여 10 mL로 정용하고 0.45 μm membrane로 여과하여 HPLC (Waters 2695, Waters Co., USA)로 분석하였다. 이때 column은 YMC-pack ODS-AQ (YMC Co. 4.6 × 250 mm)를 사용하였으며, column 온도는 85°C에서 분석하였고, mobile phase는 mobile phase는 10 mM phosphate buffer, flow rate는 0.2 mL/min, 검출기는 photodiode array (PDA) detector (Waters 2996, Waters Co., USA)로 분석하였다. 표준품은 oxalic acid, citric acid, tartaric acid, malic acid, acetic acid, succinic acid 및 lactic acid (Sigma, USA)를 일정량씩 혼합하여 증류수에 녹여 표준용액으로 사용하였다. 표준품과 시료의 유기산 성분은 머무른 시간(RT)을 직접 비교하여 확인하였고 각 표준품의 검량곡선을 작성하여 peak의 면적으로 개별 유기산성분의 함량을 산출하였다.

유리당 분석

유리당의 분석은 Wilson 등(15)의 방법에 준하여 HPLC로 분석하였다. 즉 각각의 전처리 조건에 따른 건조 사과절편 5 g을 80% ethanol 100 mL를 넣고 80°C, 3시간 환류추출한 후 여과(Whatman No. 2)하여 감압 건조하여 증류수 5 mL로 정용하였다. 색소 제거를 위해 Sep-pak C₁₈ cartridge를 통과시키고, 0.45 μm membrane로 여과하여 HPLC (Waters 2695, Waters Co., USA)로 분석하였으며 이때 column은 carbohydrate column (ID 3.96×300 mm, Waters Co., USA)을 사용하였으며, column oven 온도는 40°C, mobile phase는 75% acetonitrile, flow rate는 0.7 mL/min, 시료주입량은 5 μL의 조건으로 Refractive Index (RI) detector (Waters 2414,

Waters Co., USA)에서 검출하였다. 표준품은 xylose, fructose, glucose, sucrose, maltose 및 lactose (Sigma, USA) 를 일정량씩 혼합하여 증류수에 녹여 표준용액으로 사용하였다. 표준품과 시료의 당성분은 머무른 시간(tR)을 직접 비교하여 확인하였고 각 표준품의 검량곡선을 작성하여 peak의 면적으로 개별 당성분의 함량을 산출하였다.

결과 및 고찰

총 페놀 함량 변화

총 페놀함량의 변화는 Fig. 2와 같이 나타났으며, 생 과육의 경우 2.5 mg/g으로 나타났다. 건조과정에서 총 페놀양은 줄어서 무처리구 건조에서는 12% 감소하여 2.2 mg/g 이었다. 초임계 처리 구간의 35°C에서는 생 사과와 비교 하였을 때, 28%, 무처리구 보다는 18% 감소하여 15 MPa에서는 1.9 mg/g, 20 MPa에서는 1.9 mg/g, 25 MPa에서는 1.7 mg/g 이었다. 45°C에서는 생 사과와 비교했을 때, 32%, 무처리구 보다는 22% 감소하여 15 MPa에서는 1.7 mg/g, 20 MPa에서는 1.7 mg/g을 나타내었다. 55°C에서는 생 사과와 비교했을 때 36%, 무처리 보다는 27% 감소하여 15 MPa에서는 1.6 mg/g, 20 MPa에서는 1.6 mg/g, 25 MPa에서는 1.8 mg/g을 나타내었다. 초임계 이산화탄소의 온도와 압력이 증가할수록 총 페놀의 함량은 감소하는 경향을 보였으며, 55°C 15 MPa가 가장 낮은 총 페놀 함량을 나타내었다. 무처리구와 초임계 이산화탄소 전처리구의 총 페놀 함량의 차이는 초임계 이산화탄소의 용해력과 전처리 후 높은 초임계 압력을 release할 때 사과 절편의 과즙이 일부 탈착되어 총 페놀 함량이 감소한 것으로 생각된다. 페놀 화합물을 갈변의 원인으로 언급한 Goupy 등(16)과 Sciancalepore(17)의 보고가 있어 초임계 이산화탄소 처리가 사과 절편의 갈변현상을 줄여줄 것으로 생각된다.

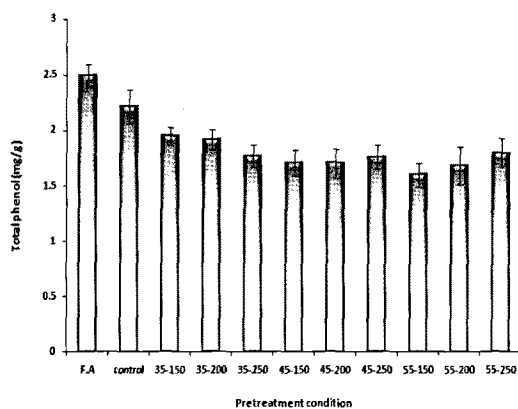


Fig. 2. Total polyphenol in dried apple according to supercritical CO₂ pretreatment conditions(n=3).

*F.A: fresh apple, control: untreated; 35-15: 35°C, 15 MPa; 35-20: 35°C, 20 MPa; 35-25: 35°C, 25 MPa; 45-15: 45°C, 15 MPa; 45-20: 45°C, 20 MPa; 45-25: 45°C, 25 MPa; 55-15: 55°C, 15 MPa; 55-20: 55°C, 20 MPa; 55-25: 55°C, 25 MPa

비타민 C 함량 변화

전처리 조건에 따른 건조 사과 절편의 비타민 C의 함량을 Fig. 3에 나타내었다. 생 과육의 경우 0.403 mg/g이었고, 무처리 건조 사과 절편의 경우 0.377 mg/g으로 나타나, 건조 과정 중 비타민의 양은 6.4% 줄어든 것으로 나타났다. 초임계 이산화탄소 전처리 구간에서는 35°C 15 MPa에서는 0.356 mg/g, 20 MPa에서는 0.348 mg/g, 25 MPa에서는 0.327 mg/g 이었고, 45°C 15 MPa에서는 0.335 mg/g, 20 MPa에서는 0.327 mg/g, 25 MPa에서는 0.31 mg/g으로 압력이 증가할수록 비타민의 함량은 줄었다. 55°C 15 MPa에서는 0.327 mg/g, 20 MPa에서는 0.31 mg/g, 25 MPa에서는 0.335 mg/g 을 나타내었다. 초임계 이산화탄소 전처리구 내에서의 비타민 C의 함량은 큰 차이는 없었으며 생 사과 보다 18%, 무처리구 보다 평균 10% 초임계 이산화탄소 처리구의 비타민 C의 함량이 적게 나타났다. Arreola(18)보고에 의하면 오렌지에서 초임계 이산화탄소 처리에 의한 비타민 C의 감소는 없는 것으로 나타났으며, Lim (19)의 감귤에 초임계 이산화탄소 처리에서도 비타민 C의 감소는 없었다고 보고된 바 있어 초임계 이산화탄소에 의한 비타민 C의 추출현상 이라기 보다는 전처리 과정중 초임계 압력에 의해 과즙이 압착되었다가 초임계 이산화탄소가 제거될때 동반 이탈하여 비타민 C가 감소된 것으로 사료된다.

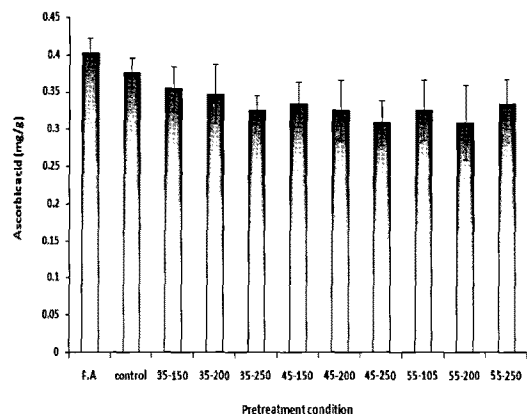


Fig. 3. Changes of vitamin C in dried apple according to supercritical CO₂ pretreatment conditions(n=3).

*F.A: fresh apple, control, 35-15, 35-20, 35-25, 45-15, 45-20, 45-25, 55-15, 55-20, 55-25: referred at Fig. 2.

유기산 함량 변화

전처리 조건에 따른 건조 사과 절편의 유기산을 HPLC를 이용하여 분석한 결과 malic acid의 양을 Fig. 4에 나타내었다. Malic acid의 양은 생 과육의 경우 0.49 mg/g, 무처리 구간에서는 생 사과 보다 10% 감소하여 0.44 mg/g을 나타냈으며, 초임계 이산화탄소 전처리구간에서는 평균 18% 감소한 것으로 나타났다. 전처리 조건에 따른 malic acid의 함량은 35°C 15 MPa에서는 0.4 mg/g, 20 MPa에서는 0.41 mg/g, 25 MPa에서는 0.40 mg/g을 나타내었다. 45°C 15 MPa에서

는 0.43 mg/g, 20 MPa에서는 0.4 mg/g, 25 MPa에서는 0.43 mg/g을 나타내었다. 55°C 15 MPa에서는 0.39 mg/g, 20 MPa에서는 0.39 mg/g, 25 MPa에서는 0.4 mg/g였다. Malic acid의 함량은 55°C 15 MPa가 가장 낮은 함량을 나타내었지만, 전처리 조건에 따른 큰 차이는 나타나지 않았다.

초임계 상태의 이산화탄소는 극성도가 0에 가까워 그 용매적 특성이 핵산과 비슷해 유기산에 대한 용해력이 약하므로, 높은 압력에 의해 사과 절편의 과즙이 압착되었다가 압력이 제거될 때 일부 배어 나오면서 유기산 함량이 감소한 것으로 생각된다.

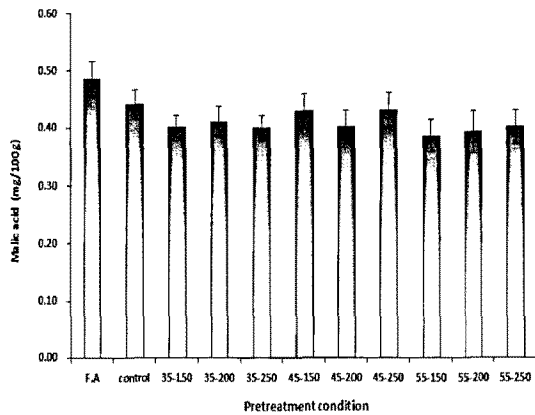


Fig. 4. Organic acid in dried apple according to supercritical CO₂ pretreatment conditions(n=3).

*F.A: fresh apple, control, 35-15, 35-20, 35-25, 45-15, 45-20, 45-25, 55-15, 55-20, 55-25: referred at Fig. 2.

유리당 함량 변화

전처리 조건에 따른 건조 사과의 유리당을 HPLC로 분석한 결과 Fig. 5과 같이 fructose와 sucrose로 나타내었다. Fructose의 양은 생 사과의 경우 0.38 mg/g, 무처리구 건조 사과에서는 15% 감소한 0.32 mg/g으로 나타났으며, 초임계 이산화탄소 처리구간에서는 21% 감소하여, 35°C 15 MPa에서는 0.30 mg/g, 20 MPa에서는 0.30 mg/g, 25 MPa에서는 0.31 mg/g을 나타내었다. 45°C 15 MPa에서는 0.31 mg/g, 20 MPa에서는 0.31 mg/g, 25 MPa에서는 0.31 mg/g을 나타내었다. 55°C 15 MPa에서는 0.29 mg/g, 20 MPa에서는 0.29 mg/g, 25 MPa에서는 0.31 mg/g을 나타내었다.

Sucrose의 함량은 생 과육의 경우 0.31 mg/g, 무처리구 건조 사과는 6% 감소한 0.29 mg/g으로 나타났으며, 초임계 이산화탄소 처리 건조 사과에서는 12% 감소한 것으로 나타났다. 초임계 이산화탄소 처리조건에 따른 결과는 35°C 15 MPa에서는 0.27 mg/g, 20 MPa에서는 0.26 mg/g, 25 MPa에서는 0.26 mg/g을 나타내었다. 45°C 15 MPa에서는 0.27 mg/g, 20 MPa에서는 0.27 mg/g, 25 MPa에서는 0.26 mg/g을 나타내었으며, 55°C 15 MPa에서는 0.26 mg/g, 20 MPa에서는 0.26 mg/g, 25 MPa에서는 0.25 mg/g을 나타내었다.

유리당은 초임계 이산화탄소의 전처리 조건에 의해서

큰 변화가 없고 처리구와 무처리구 그리고 생과와의 차이로만 나타나는 것으로 보아 초임계 이산화탄소의 용해력으로 인해 성분의 변화가 생겼다가보다는 위의 다른 분석결과에서도 언급한 바와 같이 초임계 압력으로 인한 압착 그리고 이산화탄소의 제거 때 성분의 동반이탈 현상으로 유리당 함량이 감소한 것으로 생각된다.

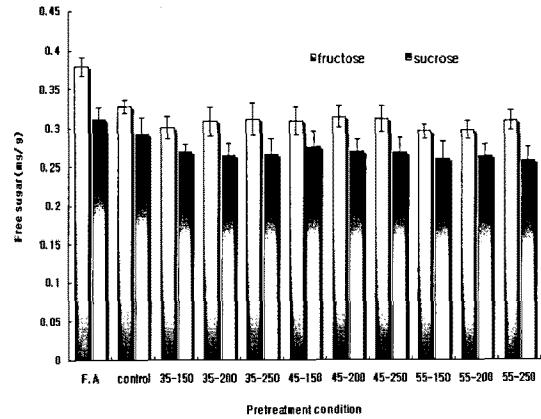


Fig. 5. Changes of free sugars in dried apple according to supercritical CO₂ pretreatment conditions(n=3).

*F.A: fresh apple, control, 35-15, 35-20, 35-25, 45-15, 45-20, 45-25, 55-15, 55-20, 55-25: referred at Fig. 2.

요 약

초임계 이산화탄소를 건조 전처리 방법으로 사용하여 사과의 성분변화를 관찰하였다. 총 페놀 함량은 초임계 이산화탄소 온도와 압력이 증가 할수록 생과일과 무처리구 보다 낮은 함량을 나타내었다. Vitamin C, 유리당 및 유기산의 함량은 전처리 구간이 무처리구 보다 낮았고, 초임계 이산화탄소 압력과 온도 따라 큰 차이는 없었다. 이와 같은 결과는 초임계 이산화탄소의 용매적 특성이 핵산에 가까워 극성물질에 대한 용해력이 높지 않은 상태에서 고압으로 인해 압착되고 고압을 제거할 때 식품성분들이 이산화탄소와 동반해 유리되기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었습니다.(This work was supported by the Kyungpook National University Research Grant, 2010).

참고문헌

1. Holdsworth, S.D. (1971) Dehydraton of food products.

- J. Food. Technol., 6, 331-336
2. Kim, M.H. (1990) Effects of pretreatments prior to conventional dehydration on dried product Quality. J. Biochem. Eng., 4, 30-34
 3. Poulsen, R.L. (1986) Optimization of vegetable blanching. Food Technol., 40, 122-126
 4. Decareau, R.V. (1985) Microwaves in the Food Processing Industry. Academic Press Inc., p.152
 5. Kim, M.H. (1990) Effects of pretreatment prior to conventional dehydration on dried product quality. Korean J. Biotechnol, Bioeng., 4, 30-35
 6. Labele, R.L. and Moyer, J.C. (1966) Dehydrofreezing red tart cherries. Food Technol., 20, 1345-1350
 7. Langdon, T.T. (1987) Preventing of browning in fresh prepared potatoes without the use of sulfiting agents. Food Technol., 41, 64-69
 8. Ponting, J.D., Watters, G.G., Ferry, R.R., Facson, R. and Stanley W.L. (1966) Osmotic dehydration of fruits. Food Technol., 20, 1365-1371
 9. Schneider, G.M., Stahl, E., and Wilke, G. (1980) Extraction with supercritical gases, Verlag Chemie, p.20-25
 10. Lee, B.C., Kim J.D., Hwang, K.Y. and Lee, Y.Y. (1989) Extraction characteristics of evening primrose oil with supercritical carbon dioxide. J. Korean Inst. Chem. Eng., 27, 522-530
 11. Saper, G.M., Duglas, J.F.W., Bilyk, A., Hsu, A.F., Dower, H.W., Garzarella, L. and Kozempel, M. (1989) Enzymatic browning in atlantic potatoes and related cultivars. J. Food Sci., 54, 362-367
 12. Folin, O. and Denis, W. (1912) On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. J. Biol. Chem., 12, 239-249
 13. A.O.A.C. (1990) Official method of analysis 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Inc. Arlington, Verginia. p.1058
 14. Youn, K.S., and Choi, Y.H. (1998) The quality characteristics of dried kiwifruit using different drying methods. Food Eng. Prog., 2, 49-54
 15. Wilson, A.M., Work, T.M., Bushway, A.A. and Bushway, R.J. (1981) HPLC determination of fructose, glucose, and sucrose in potatoes, J. Food Sci., 46 300-304
 16. Goupy, P., Amiot, M.J and Richard-forget, F., Duprat, F., Aubert, S. and Nicolas, J. (1995) Enzymatic browning of model solutions and apple phenolic extracts by apple polyphenoloxidase. J. Food Sci., 60, 497-501
 17. Sciancalepore, V. (1985) Enzymatic browning in five olive varieties. J. Food Sci., 50, 1194-1195
 18. Arreola, A.E., Balaban, M.O., Marshall, M.R., Wei, C.I., Peplow, A.J. and Cornell, J.A. (1994) Supercritical carbon dioxide processing of orange juice: Effects on pectinesterase, microbiology and quality attributes. In "Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials" (ed. Rizvi, S. S. H) Chapman & Hall, New York, p.133-153
 19. Lim S. (1992) Performance characteristics of a continuous supercritical dioxide separation system coupled with adsorption. Ph.D. thesis. Cornell University, Ithaca, New York

(접수 2009년 11월 10일, 채택 2010년 3월 5일)