

가열 양파의 조직 연화 방지를 위한 전처리 방법에 관한 연구

최준봉 · 조원일^{1,*}

수원대학교 호텔관광대학원, ¹씨제이제일제당(주) 식품연구소

Study on Pretreatment Methods to Prevent Tissue Softening of Heated Onion

Jun-Bong Choi and Won-Il Cho^{1,*}

Graduate School of Hotel & Tourism, Suwon University

¹CJ Foods R&D, CJ Cheiljedang Corporation

Abstract Various pretreatment methods were evaluated to prevent tissue softening of heated onion. Changes in onion tissue firmness during heating were explained by 3-mechanism model consisting of texture hardening at low temperature (60-80°C) and substrate softening at high temperature. Preheating of onion in a Ca²⁺-containing solution significantly improved its texture after high-temperature heating. The improvement of firmness by preheating at low temperature was related to the formation of strong cross-linking between carboxyl groups and Ca²⁺ by the action of pectin methylesterase in onion. The highest firmness was obtained by pre-heating at 70°C for 120 min in 0.5% calcium solution. This result was supported by chemical analysis showing that the amount of bound calcium was the highest at 70°C. Further investigation should be carried out to establish the optimal conditions to prevent the softening of various vegetables.

Keywords: heated onion, preheating, 3-mechanism, pectin methylesterase, calcium adsorption

서 론

양파는 식품의 주요 원료이지만 세포벽의 펙틴질 구조로 인해 열처리 시 조직감 손상이 심해 레토르트와 같이 고온에서 열처리 하는 가공식품에서는 사용에 제한이 많은 편이다. 양파를 고온에서 가열하게 되면 세포벽의 middle lamella층의 불용성 protopectin이 가용성의 colloid pectin으로 가수분해 되어 세포 간 결합의 약화로 조직의 와해가 일어난다. 여기에 열과 수분의 침투에 의한 세포막 파괴 및 세포 팽창이 더해져 조직 손상 현상이 급격해진다(1,2).

야채 조직의 가열 연화를 방지하기 위한 상업적 방법으로 칼슘용액에서 저온 열처리(blanching)를 통해 펙틴질 세포벽의 구조를 강화 시키는 PE (pectinesterase) system을 이용한 LTLT 블렌칭(Low Temperature Long Time)이 대표적이다. 상기 방법은 50-80°C에서 30-180분 저온 장시간 가열 처리로 pectinesterase (PE)가 활성이 되어 다량의 유리 carboxyl groups이 생성되고 여기에 Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 2가 이온들이 결합하여 조직의 경화를 가져오는 견고한 cross-linkage를 형성하는 기작으로 이루어져 있다(1-3).

관련 연구로는 박 등(4,5)이 김치의 주재료인 배추, 무우 등의 조직 연화 방지를 위한 연구를 수행하여 50-55°C의 0.05 M CaCl₂ 용액에서의 90-120분 블렌칭 하는 최적화 조건을 제시하였고, 배

추 조직의 가열 살균, 블렌칭, 염절임, 냉장 저장 중의 firmness 변화에 대한 물리화학적 연구가 다방면으로 진행되었다.

이러한 조직 경화 공정의 최적화에 있어 선행되어야 하는 연구가 가열 연화 메커니즘 규명이라 할 수 있다. 국내에서는 배추 조직의 염절임, 저온 살균, 데치기, 저장 중의 조직 변화에 대한 연구가 진행되어 관련 데이터가 축적 되어 있으며(6), 국외에서는 감자, 당근, 버섯, 아스파라거스 등의 야채류에 대한 가열 연화의 속도론적 연구와 수학적 모델에 대한 연구가 수행되었다(7,8).

그러나 PE system을 가진 채소류들도 상호간의 조직의 미세 특성이나 관능적 요소가 다르므로 여러 종류의 채소류의 PE system을 연구할 필요성이 있다. 따라서 가공 식품의 주요 식재료 입에도 불구하고 조직의 가열 연화 메커니즘 및 PE 조절에 의한 조직 경화에 관한 고찰이 거의 이루어 지지 않은 양파를 시료로 하여 가열 중 firmness 변화를 나타낼 수 있는 가열연화 model의 정립과 조직 연화의 속도론적 연구를 수행 하였다.

또한 PE의 최적 활성화 조건, 예비 열처리 조건, 가열 연화 기작 연구 외에도 조직의 견고성을 가져오는 중요 factor의 하나인 칼슘의 확산, 흡착 등에 관한 연구 사례는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 고펙틴질 야채류인 양파를 시료로 하여 예비 열처리 시 칼슘용액 농도, 가열시간, 온도 등에 따른 조직 내로의 칼슘이 이동량을 측정, 분석하여 칼슘 이온의 거동을 PE의 활성이 낮은 20-30°C의 상온에서는 단순 삼투압 차에 의한 확산 모델로, PE의 활성이 촉진되는 50-80°C에서는 결합 반응의 흡착 모델로 해석하는 동력학적 접근을 시도하였다. 이러한 연구를 통해 확립되는 동력학적 모델은 채소류의 조직 연화 방지를 위한 예비 열처리 조건의 최적화에 있어 유효한 기초 데이터로 활용 가능하다.

이러한 2단계의 본 연구를 통해 레토르트 제품의 생산에 적용

*Corresponding author: Won-Il Cho, CJ Foods R&D, CJ Cheiljedang Corporation, Seoul 152-050, Korea

Tel: 82-2-2629-5401

Fax: 82-2-2676-8023

E-mail: chowonil@cj.net

Received May 2, 2014; revised November 24, 2014;

accepted November 24, 2014

되는 상업적 살균 조건인 121.1°C, 2.3 k_g/cm^2 의 고온, 고압 하에서 양파 조직의 가열 연화를 최소화 할 수 있는 예비 열처리 조건 확립을 목표로 양파의 PE 효소 활성 최적화를 위한 블렌칭 조건과 칼슘 첨가 영향을 동시에 고려하여 최적 조건을 고찰하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용한 국내산 양파는 재래 시장에서 구입하여 5-10°C의 냉장고에 보관하여 조직의 연부 현상이 없는 신선 상태를 유지하여 사용하였다. 양파는 동일 품종일지라도 부위별 조직감의 차이가 매우 큰 것으로 나타나 가장 바깥쪽과 안쪽은 제외하고 나머지 부분 중 조직감이 유사하게 나타나는 부위를 사진 firmness 측정과 육안 관찰을 통해 확인하여 시료로 사용하였다. 조직이 비교적 균일하고 경도가 일정한 부위를 1.5 cm×3.5 cm×0.5 cm 크기로 절단하여 시료로 이용하였다.

가열 처리

양파를 1.5 cm×3.5 cm×0.5 cm로 절단하여 최대한 크기를 맞추어 각각 50, 60, 70, 80, 90, 100°C의 온도로 유지시킨 반 밀폐성 항온수조(VS-1991W PID controller, Vision Science, Seoul, Korea)에서 5-60분간 가열한 후 firmness를 측정하였다. 이때 양파 표면으로의 고온 열전달이 일어날 수 있도록 하기 위하여 교반기를 이용하여 온수 및 시료를 교반, 순환 시켰다. 대부분의 양파가 항온 수조 표면에 부상하므로, 표면의 온도를 디지털 온도계로 측정하여 정확한 온도제어가 될 수 있도록 하였다.

절단 양파의 레토르트 가열 시 firmness 변화는 시료를 salt, sucrose, MSG (mono-sodium glutamate, Sigma-Aldrich Inc., Saint Louis, USA)의 중량비가 3:3:0.3인 이온수가 충전된 레토르트 파우치에 20개의 조각을 넣은 후 밀봉시켜 121.1°C의 고온에서 Fo값 별로 가열하여 살펴 보았다. 실험에서의 가열 살균 설비는 Fo값과 시간별 온도 변화를 알 수 있는 Fo calculator와 recorder가 연결되어 있는 반자동식 수증기, 온수 혼합형 레토르트(Stock pilot-ROTOR[®] 900, Stock, Neumnster, Germany)를 사용하였다

Firmness 측정과 해석

양파 조직의 가열에 의한 firmness 변화는 레오미터(FUDHO Rheo Meter NRM-3005D, Fudoukougyou, Tokyo, Japan)로 칼날을 이용한 절단 응력 검사를 실시하여 알아보았다. 각 측정치는 20회 이상 반복 측정된 것이며 정확도를 기하기 위해 Chauvent 이상치 판정법에 의해 이상치를 제외한 평균값을 측정값으로 하였다.

관능평가

고온에서 가열 처리한 양파의 조직 연화 방지를 위해 지은 장시간 예비 열처리를 실시한 실험구와 무처리 대조구의 관능적 특성을 평가하였다. 식품 연구개발 업무를 하는 훈련된 패널 7명을 검사원으로 선정하여 실험의 취지를 인식 시킨 후 전반맛, 외관, 조직감을 9점 척도법으로 3회 반복 평가하였다. 중요한 관능 특성인 조직감은 경도(hardness), 씹힘성(chewiness), 응집성(cohesiveness)으로 구분하여 평가하였으며, 척도가 높을수록 특성 강도가 강한 것을 나타낸다. 각 시료의 평가가 끝나면 물로 입안을 행구게 하고 2분 후 다음 평가를 하여 결과에 대한 정확도를 최대한 높였다.

칼슘 농도 측정

1.5 cm×3.5 cm×0.5 cm의 크기로 절단한 양파를 0.1-3.0% (w/w)의 CaCl₂ (Sigma-Aldrich Inc., Saint Louis, USA) 용액에서 시간, 온도별로 가열 처리하여 분석시료로 사용하였다. CaCl₂ 용액은 항온 수조에서 순환 펌프를 이용하여 계속적으로 강제 대류시켜 외부에서의 농도 구배 없이 칼슘의 양파로의 고른 확산이 일어날 수 있도록 하였다. 25-90°C의 칼슘용액에서 시간 별로 침지한 양파는 먼저 마른 천으로 표면의 물기를 완전히 제거한 후 시료 40 g에 증류수 100 mL를 가한 후 homogenizer로 2분 동안 완전히 파쇄 시킨다. 파쇄 액을 여과지(Whatman filter paper 5C, Kent, UK)로 10분 동안 filtration시켜 얻은 여과액을 칼슘 농도 측정 시료로 이용한다. 이온 농도와 기전력 사이에는 비례 관계가 성립한다는 원리에 착안하여 양파 내의 칼슘량을 pH meter로 기전력을 측정하여 미리 작성한 standard curve로 환산하였다. Standard curve는 염화칼슘을 증류수에 용해시켜 농도별로 조제한 용액의 기전력을 측정하여 직선 상관관계(R=0.99)가 잘 나타나는 구간을 plot하여 이용하였다. 한편 최대로 침투되는 칼슘량은 24시간 침지시킨 후 측정된 값으로 하였다.

통계처리

모든 실험은 3회 반복을 하였으며, 실험 데이터에 대해서는 통계패키지 SAS (Statistical Analysis System Ver. 9.0, SAS Institute, North Carolina, USA)로 분산 분석(Analysis of variance)을 실시하였고, 시료 간의 유의적 차이 검증을 위하여 Duncan's multiple range test를 실시하였다(p<0.05).

Diffusion 계수의 계산

1.5 cm×3.5 cm×0.5 cm의 크기로 절단한 양파를 20°C의 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0% (w/w)의 CaCl₂ 용액 5 L가 각각 들어 있는 항온수조에서 시간 별로 순환, 침지시켜 양파 내부로의 칼슘 이온 확산량을 아래와 같은 방법으로 측정, 분석하였다.

PE의 활성이 매우 낮은 20-30°C의 상온에서의 칼슘 이온의 양파 내부로의 이동은 농도 차에 의한 확산 현상에 의해 대부분 이루어지므로 삼투압 차에 의한 칼슘 이동의 동력학적 특성과 모델을 파악하기 위해서는 확산 현상에 대한 이해가 필요하다. 비다공성 고체 조직 내에서의 비정상 상태(unsteady state)의 확산현상은 Fick's second law로 해석할 수 있다. 그러나 식품은 비다공성 조직일지라도 물리적, 화학적 성분이 다른 여러 물질로 이루어져 있는 heterogeneous한 상태이기 때문에 비정상 확산현상을 정확히 묘사할 수 있는 확산 모델의 정립은 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 온 양파는 양측면을 paraffin으로 밀봉하여 양측면의 확산은 일어나지 않고 오직 위아래로만 칼슘의 확산이 진행될 수 있는 두께 L을 가진 무한평판으로 조건 설정 및 가정하여 양파에서의 칼슘이온의 확산 시스템을 단순화 하였다. 또한 양파의 구조는 균일한 비등방성으로 내피와 외피의 표피 저항은 무시하며, 외부 칼슘용액에서는 시간 및 거리에 따른 농도 구배가 없다는 가정하에서 비정상 상태의 확산식은 다음과 같다.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_a \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad (1)$$

이때의 초기 및 경계 조건은

$$\begin{aligned} C &= 0 \text{ at } t=0 \text{ and } -L/2 \leq X \leq L/2, \\ C &= C_e \text{ at } t>0 \text{ and } X = -L/2, L/2 \end{aligned} \quad (2)$$

여기서

C = average calcium concentration in the onion moisture

(g CaCl_2 /100 g H_2O)

C_e = equilibrium calcium concentration in the onion moisture

(g CaCl_2 /100 g H_2O)

D_a = apparent calcium diffusivity (m^2/s)

L = thickness of the onion (m)

t = time (s)

양파의 칼슘 이온의 확산 농도는 물 100 g 내의 칼슘량을 g으로 나타낸 값을 이용하였다. $-L/2 \leq X \leq L/2$ 에서의 초기 칼슘 농도는 식(2)와 같이 0이며, 위아래 표피에서의 초기 농도는 침지 용액의 농도와 같다. 강제 대류에 의해 혼합이 잘되는 확산 시스템에서는 침지 용액에서의 외부 저항 및 표면에서의 저항은 아주 적거나 거의 없으므로 무시하고 mass transfer는 내부의 diffusion에 의해서만 이루어진다고 가정한다. 따라서 식(1)을 infinite series 관점에서 analytical 하게 풀면 다음 식(3)과 같다(9,10).

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp[-D_a(2n+1)^2 \pi^2 t/4L^2] \quad (3)$$

$M(t)$ = total uptake of calcium at time t (g)

$M(\infty)$ = total uptake of calcium after infinite time (g)

확산식(3)에서 apparent diffusivity (D_a)는 non-linear least square method를 이용하여 예측한 침투 칼슘량과 absorption kinetic data와의 차이가 식(4)의 golden section method에서 가장 적을 때의 값을 취하였다.

$$S = \sum_{i=1}^n (C_{\text{exp}} - C_{\text{cal}})^2 \quad (4)$$

흡착 계수의 계산

식물성 효소의 경우 일반적으로 50-60°C의 온도 범위에서의 활성이 촉진된다. 채소류 내의 PE도 50-55°C에서 pectin의 methoxyl기를 가수분해하는 화학 반응이 촉진되는 것으로 알려져 있다. 20-30°C의 상온에서의 칼슘 이동의 driving force는 농도 차에 따른 삼투압인데 반해 50°C 이상에서는 칼슘이온을 adsorption하는 반응이 수반되므로 자연 확산현상으로는 해석할 수 없다(3,4,5). Pectin의 methoxyl기가 온도 증가에 따른 PE의 활성 촉진에 의해 유리 carboxyl기 상태가 되어 Ca^{2+} 의 결합이 지속적으로 일어나고 이에 따라 삼투압 차가 계속 유지돼 driving force로 작용하는 것이다. 열에 의한 interlamella 층 손상으로 야기되는 칼슘 이온의 이동 저항 감소 및 온도 상승에 따른 이온의 운동 활발성 등도 칼슘량 증가에 영향을 미치지만 가장 큰 factor는 유리 carboxyl기에서의 흡착(adsorption) 현상이라 할 수 있다.

따라서 흡착 이론에 바탕을 둔 수학적 모델을 이용하여 온도 상승에 따른 칼슘량 증가 현상을 설명하여 보았다. 열처리 온도에 따른 식품에서의 흡착 현상은 다음과 같은 Langmuir-Hinshelwood 식에 의해 일반적으로 묘사 되어진다(11).

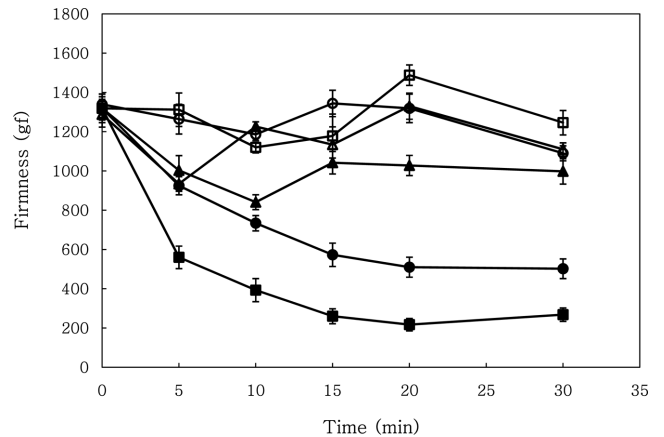


Fig. 1. The changes of texture firmness with heating time in heated onion at various temperature. \triangle : 50°C, \circ : 60°C, \square : 70°C, \blacktriangle : 80°C, \bullet : 90°C, \blacksquare : 100°C

$$\gamma_{\text{app}} = \frac{ka_{\text{app}} \cdot C_0}{1 + (K_{\text{app}} + C_0)} \quad (5)$$

γ_{app} = adsorption rate (mg/g · min)

ka_{app} = apparent adsorption rate constant (1/g · min)

K_{app} = apparent adsorption constant (1/mg)

C_0 = initial calcium concentration (mg/L)

(5)식을 아래의 linear form으로 변형시킨 다음 linear regression을 통해 ka_{app} 를 계산해낸다.

$$\frac{1}{\gamma_{\text{app}}} = \frac{K_{\text{app}}}{ka_{\text{app}}} + \frac{1}{ka_{\text{app}}} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (6)$$

결과 및 고찰

가열 연화 메커니즘

80-100°C의 온도에서 0-30분 가열한 양파의 firmness 변화를 알아본 결과 Fig. 1에서와 같이 100°C에서는 초기 5분 이내에 급격히 firmness가 감소하였으며, 그 이후로는 서서히 연화 속도가 감소하였다. 90°C의 온도에서는 직선적으로 firmness가 감소하다가 15분 이후부터 점차적으로 연화 속도가 둔화되었다. 80°C에서 가열 시 초기에는 90-100°C의 온도에서와 같이 가열 시간 증가에 비례해서 firmness가 감소하였으나 15-20분 이후로는 다시 증가하는 다른 양상을 보였다. 또한 50-70°C에서 가열시의 firmness 변화를 나타낸 결과를 보면(Fig. 1) firmness 변화는 80°C에서와 같이 초기에는 가열 시간 증가에 비례하여 firmness가 감소하였으나 15-20분 이후로는 다시 증가하였다. 한편 50°C에서는 가열 시간에 따른 firmness 증가가 60-70°C에 비해 뚜렷하지 않아 다른 물리화학적 변화가 내부에서 일어나는 것으로 여겨진다.

이상과 같은 양과 조직의 가열 연화 현상을 반응속도론적 관점에서 설명하기 위해서는 먼저 가열 연화 모델에 대하여 고찰하여 보았다. 일반적으로 채소류의 장시간 가열에 따른 조직 연화는 Bourne(7)과 Huang과 Bourne(8)의 two-substrate model로 해석할 수 있다. Two-substrate model은 interlamella 층의 pectin질의

파괴에 기인하는 firmness 감소와 이를 제외한 세포벽 성분의 변화에 의한 것으로 분리하여 생각한 것이다. 전반부의 급격한 firmness 감소가 열에 약한 펙틴질의 가열 연화에 의한 것으로 기질 a 또는 H_f 라 하며, 가열 후반부 천천히 감소하는 연화 mechanism에 관여하는 성분인 비교적 열에 강한 cellulose 계통의 세포벽 성분을 기질 b 또는 H_s 라 표현한다. 엄밀히 말하면 기질 b는 세포벽 성분 변화 뿐만 아니라 탈수, 탈기 등의 물리적 변화에 의한 firmness 변화도 포함하고 있다.

그러나 펙틴질을 다량 함유하고 있는 채소류는 저온에서 장시간 가열 시 PE가 활성화 되어 firmness 증가를 가져오는데 이러한 현상은 two-substrate model로는 제대로 묘사하지 못한다. 이러한 단점을 극복하고 PE system을 가지고 있는 채소류의 가열 시 firmness 변화를 정확히 나타내기 위해 Choi 등(6)은 3-mechanism model을 제안 하였다. 관련 연구는 Two-substrate model의 두 성분 H_p , H_s 외에 50-80°C의 온도에서 장시간 가열 시 PE 활성화에 의해 firmness가 증가되는 H_p 성분의 영향을 보완하여 준 것으로 고펙틴질 야채인 배추에 적용한 결과 열접입, 저온 및 고온 가열 시 firmness 변화를 나타내는 실험 데이터와 잘 일치하는 결과를 나타내었다(6).

본 연구의 시료인 양파도 고펙틴질 함유 채소류이므로 전형적인 PE system을 가지고 있을 것으로 예측하고 각 온도별, 시간별 texture 가열 연화 현상을 3-mechanism model로 해석하였다. 따라서 Fig. 1에서와 같이 90-100°C의 고온에서 가열 초기인 0-10분내로 빠르게 연화되는 firmness 성분은 대부분 pectin질의 변화에 기인한 것이며, 10분 이후 점차적으로 파괴되는 조직은 cellulose 계통의 세포벽 구성물질로서 펙틴질에 비해 비교적 연화 속도가 느려 가열 공정 후기에 주로 관여하는 것이다. 80°C의 온도에서는 초기에는 가열 시간 증가에 비례하여 firmness가 감소하였으나 15-20분 이후로는 다시 증가하는 것은 PE system의 작용에 의한 것으로 여겨진다. 60-70°C의 온도 범위에서도 10-20분 가열 후에 점차적으로 firmness가 증가하는 비슷한 양상을 보여 양파 PE system의 활성화 온도 범위는 60-80°C내에 있음을 알 수 있었다.

한편 121.1°C에서의 고온, 고압 가열인 레토르트 살균에서의 가열시간에 따른 조직감 변화를 살펴본 결과 3분간의 짧은 가열에서도 세포벽 구성물질이 거의 파괴되어 firmness가 46 g 로서 조직감 손상이 매우 크게 나타났다. 3분 이상의 가열에서도 거의 일정한 아주 낮은 firmness를 보였는데, 이는 기질 a, 기질 b 성분이 높은 온도에 의해 거의 동시에 파괴되기 때문으로 여겨지며, 일반적인 가열연화 메커니즘이 적용되지 않았다.

가열연화 속도

채소를 가열 조리하는 동안에 불용성 protopectin이 감소하고 수용성 펙틴은 증가하여 총 펙틴질이 손실되는 interlamella 층의 물리, 화학적 변화가 가열에 의한 조직 연화의 주원인으로 알려져 있다(6-8). 이러한 내부적 변화를 동력학적 관점에서 분석하기 위하여 연화속도를 구하여 다른 채소류와 비교, 고찰하여 특성을 파악하여 보았다.

블렌칭 및 저온 살균하는 동안 양파 조직의 firmness 변화는 가열시간에 따라 지수함수학적으로 감소하여 가열에 의한 연화 속도는 1차 속도식으로 표현할 수 있다(6-8).

$$dH/dt = -K_H \cdot H, \ln H = \ln H_0 - K_H \cdot t \quad (7)$$

(H_0 : t=0에서의 firmness, H: t분 후의 firmness)

일반적으로 식물 조직의 100°C 이상의 고온에서 빠른 가열에 의한 연화는 pectin질 변화가 주가 되는 1차 속도식에 따르는 것으로 알려져 있다. 그에 반해 열전달 속도가 느린 통조림 살균이나 저온에서 장시간 가열 시는 연화속도가 두 개의 1차 속도식의 합으로 표현되며, 가열초기에는 interlamella 층 내의 펙틴질의 변화에 기인되는 mechanism I에 의하여 비교적 빨리 연화되고 가열시간이 길 때는 mechanism II에 의하여 서서히 연화된다(6-8).

그러나 고펙틴질 채소류에서는 저온 가열 시 PE system이 작용하기 때문에 좀 더 복잡한 조직 연화 현상을 나타내므로 앞에서 설명한 것과 같이 one 또는 two-substrate model을 보완한 3-mechanism model(6)이 양파 조직의 연화현상을 설명하는데 있어 설득력 있는 결과를 보였다. 따라서 양파조직의 firmness 변화는 pectin질의 H_f 성분 연화, cellulose 계통의 H_s , PE system 관여 성분 H_p 연화의 총합으로, 관련 수학적 모델은 식 8,9로 표현할 수 있다.

$$H_f = H_{f0} \cdot \exp(-k_f \cdot t), H_s = H_{s0} \cdot \exp(-K_s \cdot t), H_p = H_{p0} \cdot (1 - \exp(-k_p \cdot t)) \quad (8)$$

$$H = H_f + H_s + H_p \quad (9)$$

Fig. 1의 결과를 보면 90°C 이상의 온도에서는 가열 시간 경과에 따라 증가되는 firmness 성분이 없으며, 야채류의 PE는 대부분 90°C 이상에서 불활성화 된다는 연구문헌(6-8)을 참조해 볼 때 90°C 이상에서의 조직 연화에 관여하는 것은 순수하게 H_p , H_s 성분 뿐이라 할 수 있다. 따라서 이 범위에서의 실험 data를 (8)식의 H_p , H_s 연화식에 적용하여 속도상수를 구한다.

H_p 성분과 관련된 연화 속도상수는 60-80°C의 가열온도 범위에서 10분 가열 후부터 증가하는 firmness는 비교적 낮은 가열온도이기 때문에 H_s 성분의 연화는 미미하여 전적으로 H_p 증가에 따른 것이라 가정을 전제로 하여 Fig. 1의 60-70°C, 10분 후부터의 직선적인 firmness 증가치를 식(8)에 적용시켜 구하였다. 상기 방법으로 구한 H_f 연화 속도 상수와 온도 의존성과의 상관 관계를 고찰한 결과 log k_s 와 1/T 사이에 직선 관계를 보여 Arrhenius 식을 따르는 것으로 나타났다. H_p 의 온도 의존성은 70°C에서 최대치를 보이는 두 개의 직선으로 분리되어 70°C가 firmness 증가를 가져오는 최대 PE 활성화온도임을 알 수 있었다.

H_p , H_s , H_p 를 Arrhenius 식으로 온도 의존성을 나타낸 결과 아래 식 (10-12)과 같이 표현할 수 있었으며, 이식들을 이용하여 firmness 변화를 예측한 결과 실제 실험 data와 잘 일치하여 가정과 제시 모델의 유효성을 검증할 수 있었다.

$$H_f = H_{f0} \cdot (K_{of} \cdot \exp(-E_a/RT)) = 1261.4 \cdot (6.75 \times 10^4 \cdot \exp(-12.90/RT)) \quad (10)$$

$$H_s = H_{s0} \cdot (K_{os} \cdot \exp(-E_a/RT)) = 845.6 \cdot (4.80 \times 10^4 \cdot \exp(-13.12/RT)) \quad (11)$$

$$H_p = H_{p0} \cdot (K_{op} \cdot \exp(-E_a/RT)) = 942.0 \cdot (1.25 \times 10^{10} \cdot \exp(-23.25/RT)) \quad (12)$$

(H_{f0} , H_{s0} , H_{p0} : firmness (gf), K_H : 연화 속도 상수(min^{-1}), K_{of} , K_{os} , K_{op} : 빈도 인자, R: 기체 상수, E_a : 활성화 에너지(kcal/mol · K), T: 절대온도(K))

결과를 보면 저온에서의 PE system 관여 성분의 빈도인자 K_{op} 는 1.25×10^{10} , 활성화 에너지는 23.25 kcal/mol · K 로서 배추 경우의 4.72×10^{11} , 22.56 kcal/mol · K와 거의 유사한 값을 보여 양파 PE의 동력학적 특성이 배추와 유사한 것으로 여겨진다(6,7,8). 한편 80°C 이상의 온도에서의 H_f 의 K_{of} 와 E_{af} 의 값은 6.75×10^4 , 12.90 kcal/mol · K이었으며, H_s 의 K_{os} , E_{as} 는 각각 4.80×10^4 , 13.12 kcal/mol · K였다. 양파의 경우 배추류 채소의 E_a 값 19-23 kcal/mol · K (6)과 비교해볼 때 적은 값이 나와 양파 조직이 배추 조직보다 온도 변화에 더 민감하게 반응하여 빠른 시간 내 조직 손상이 일어남을 알 수 있었다.

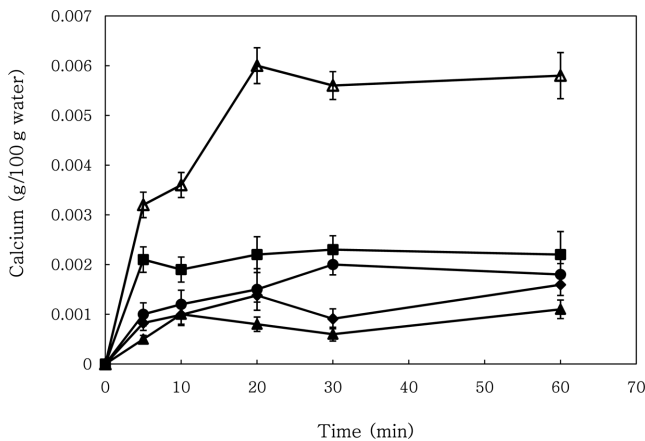


Fig. 2. The diffusion profile of calcium in onion during soaking with various calcium concentration at 20°C. Concentration of CaCl₂ solution, ▲: 0.3%, ◆: 0.5%, ●: 0.7%, ■: 1.0%, △: 3.0%

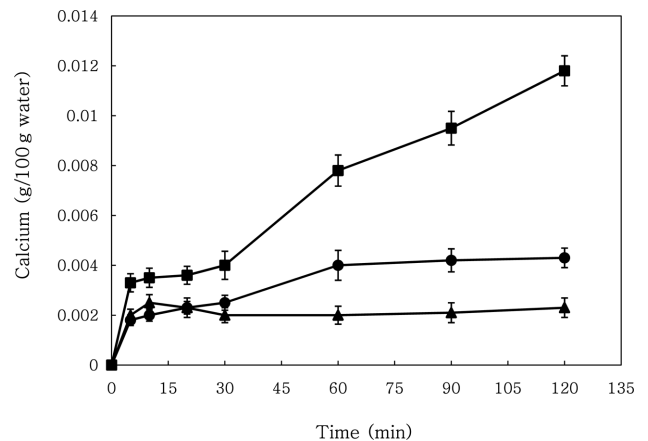


Fig. 3. The adsorption profile of calcium in onion during heating at different temperatures in 0.5 (w/w, %) CaCl₂ solution. ▲: 20°C, ●: 50°C, ■: 60°C

PE system의 조직 경화 효과

PE system에 의한 조직 경화 효과를 알아보기 위해 70°C에서 2시간 블렌칭 한 양파를 100°C에서 가열하여 무처리구와 비교, 분석하였다. 블렌칭을 하지 않은 양파는 초기에 pectin질 연화로 급격한 조직감 저하가 일어났으나 블렌칭을 거친 시료는 10분 가열까지 초기 firmness를 유지하였으며, 15분 이후로부터 천천히 연화되어 30분 가열 후에도 1,096 gf로서 13%의 감소만을 가져와 5배의 조직감 향상 효과를 보였다. 따라서 양파의 PE system의 활성화 범위는 70°C 근방에서 형성된다는 사실을 재확인할 수 있었으며, 5분 내외의 짧은 열처리 시간에서부터 활성화가 본격적으로 시작되는 것으로 판명되었다.

상온에서의 칼슘 확산 현상

예비 열처리로 양파의 조직 경화를 가져오게 하는 PE의 최적 활성화 조건 연구에 있어 중요 요인의 하나인 칼슘의 확산, 흡착 기작에 관한 연구를 진행하였다. 절단한 옆면을 paraffin으로 밀봉하여 위, 아래로만 물질 이동이 일어나도록 한 one-dimension system의 양파를 20°C의 0.1-3.0% (w/w) CaCl₂ 용액에 시간별로 침지시킨 후 칼슘량을 비교, 관찰하여 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. 가열하지 않고 상온에서 침지시킨 경우 0.3-1.0% (w/w) CaCl₂ 용액에서는 5-10분 내에 급격한 칼슘 확산 현상이 일어나고 그 이후로 60분까지 비교적 완만히 증가하였다. 이는 초기 10분 내외에 삼투압 차에 의해 많은 양의 칼슘 이온이 조직내부로 확산되며, 그 이후로는 확산된 칼슘에 의해 농도 차가 적어져 확산 driving force가 줄어들기 때문이다. 그리고 3.0% (w/w) CaCl₂ 용액에서는 침지 20-30분 이후 칼슘 확산 현상이 둔화되는 것으로 나타났는데 이는 외부 농도가 비교적 높아 삼투압 평형이 지연되기 때문이다.

20°C에서 칼슘용액 농도별 확산 칼슘량을 비교한 결과 1.0% (w/w) 농도까지 침지 시간에 상관없이 비례적인 직선 관계가 성립하는 것으로 나타나 조직 내외부의 농도차에 의한 삼투압이 가장 큰 driving force로 작용함을 재 확인할 수 있었다. 따라서 PE의 작용이 거의 미미한 수준인 상온에서는 확산 모델로 칼슘이동에 대한 동력학적 분석을 할 수 있으며, 확립한 수학적 모델을 통해 확산 현상을 예측할 수 있다. 확산 현상 분석은 실험 방법에서 기술한 방법을 적용하여 수행하였다. 실험 데이터를 이용하여 계산해낸 20°C에서의 칼슘 이온의 겉보기 확산계수(apparent

diffusivity)는 3.83×10^{-12} m²/s로 배추의 열절임 시 나트륨 이온의 1.7×10^{-11} m²/s (12-15) 보다 4.4배 작은 값을 보였다. 이는 이온의 분자량과 체소 조직의 구조 차이 등에 의한 것으로 여겨진다.

Fick의 확산 모델로서 구한 확산 계수를 적용시켜 컴퓨터 모사한 결과 초기 30분 이내에서는 실제 확산 데이터와 약간 벗어나는 경향을 보였지만 그 이후로는 잘 일치하는 경향을 보여 PE의 활성을 감안하지 않은 상온의 온도 범위에서 확산 현상으로 칼슘의 이동을 설명하는 방법이 유효한 것으로 나타났다.

온도에 따른 칼슘량 비교

50-90°C의 온도에서의 칼슘 확산을 살펴본 결과 단순 삼투압 차에 PE의 활성 촉진에 의한 칼슘의 지속적인 adsorption으로 삼투압 등장 상태로의 지연 효과가 더해져 20°C의 상온에서 보다 많은 칼슘이 내부에 존재하였다. 20-60°C에서의 가열시간에 따른 내부 칼슘량을 비교한 Fig. 3의 결과를 보면 온도 증가에 따라 칼슘량이 점차적으로 많아지며, 60°C에서 최대가 되어 20°C 보다 5.5배의 증가치를 나타내었다. 20°C 경우 초기 10-20분 이후 증가 경향이 급격히 둔화되어 거의 일정한 수준을 나타내었지만 50-60°C 경우 2시간까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 50-60°C의 온도 범위에서도 초기 30분 이내에 급격한 칼슘 증가치를 보이고 그 이후로는 증가 경향이 둔화되는 것으로 보아 PE의 활성이 30분 이내에 급격해져 많은 칼슘이 내부에 결합하게 되며, 그 이후로는 결합량의 감소로 driving force인 삼투압 차가 점차적으로 줄어드는 것으로 여겨진다.

70-90°C에서 내부 칼슘량을 살펴본 결과(Fig. 4) 70°C 이상의 온도에서는 조직 내의 칼슘량이 감소하는 것으로 나타났는데 이는 PE의 열에 의한 변성으로 활성이 저해되어 칼슘이 결합할 수 있는 유리 carboxyl기가 줄어들었기 때문이다. 따라서 그 이상의 온도에서는 조직내외의 칼슘 농도 차에 의한 삼투압 차와 열에 의한 interlamella 층의 손상에 따른 Ca²⁺ 이온의 이동 저항 감소, 이온의 운동 활발성 등의 요소가 칼슘 이온의 확산 현상에 영향 주는 것으로 여겨진다. 80-90°C에서의 내부 칼슘량을 20°C와 비교한 결과 23%의 증가를 보이는데 이는 기술한 바와 같이 삼투압 차이 외의 가열에 의한 물리화학적 변화에 의한 증가치라고 할 수 있다.

열처리 온도별 내부 칼슘량과 121°C의 고온에서 10분 가열 후 firmness의 상관 관계를 살펴 본 결과(Fig. 5), 칼슘량 추이가

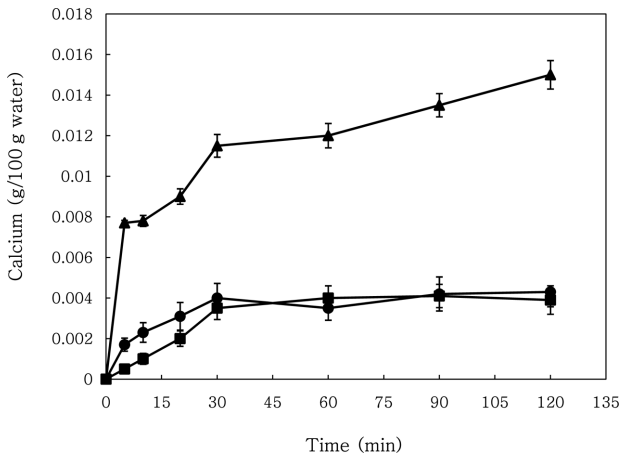


Fig. 4. The adsorption profile of calcium in onion during heating at different temperatures in 0.5 (w/w, %) CaCl_2 solution. ▲: 70°C, ●: 80°C, ■: 90°C

firmness 변화와 잘 일치하는 경향을 보여 칼슘 결합이 조직감 향상에 있어 중요한 인자임을 재확인 할 수 있었다. 한편 칼슘을 첨가하지 않고 예비 열처리만 하여도 조직감 증가 효과가 현저하였는데 이는 세포액 내의 칼슘을 포함한 각종 2가 미네랄 이온들이 PE에 의해 생성된 펙틴의 유리 carboxyl기에 결합하기 때문으로 밝혀졌다.

온도에 따른 흡착 현상 해석

20°C 상온에서의 칼슘량 변화는 확산 현상으로 설명하였지만 50-90°C 에서는 흡착 이론식을 이용하여 해석하였다. 50-90°C에서의 칼슘 이온의 겔보기 흡착 계수(apparent adsorption rate)는 $2.9-8.2 (\times 10^7, 1/(g \cdot \text{min}))$ 의 값을 나타내었으며 70°C에서 가장 높은 값을 보여 활발한 펙틴 분자와의 adsorption이 일어남을 알 수 있었다. 겔보기 흡착률로 내부 칼슘량을 컴퓨터 simulation한 결과 실제 adsorption 데이터와 잘 일치하는 결과를 보여 흡착 현상으로 칼슘 이동을 해석한 동력학적 분석이 유효한 방법임을 알 수 있었다.

한편 흡착률의 온도 의존성을 파악하기 위해 Arrhenius식(식13)을 적용하여 E_a (activation energy)를 계산한 결과, 칼슘의 흡착 반응 활성화 에너지는 6.44 kcal/mol로서 배추 조직의 염절임 시 나트륨의 확산 반응 활성화 에너지 16 kcal/mol 보다 2.5배 작은 값을 보여 단순 삼투압 차에 의한 확산 반응보다 활발하게 반응이 일어남을 알 수 있었다.

$$k_{a,app} = A \cdot \text{Exp}(-E_a/RT) \tag{13}$$

$k_{a,app}$ = apparent adsorption rate constant ($1/g \cdot \text{min}$)

A = frequency factor (min^{-1})

R = gas constant ($1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$)

T = temperature (K)

레토르트 처리한 양파의 조직감(견고성)을 향상시키기 위하여 본 연구의 가열 연화 및 칼슘 용액 결합 기작에 대한 분석, 고찰 내용을 활용하였다. 연구 결과 칼슘 용액에서 예비 열처리 한 양파는 일반적인 블렌칭과 비교 시 고온 멸균한 후 양파의 조직감이 의미있게 향상되었다. 0.5% 칼슘 용액에서 70°C, 120분 동안 예비 열처리를 행하였을 때 가장 높은 견고성을 가진 레토르트 처리된 양파를 얻을 수 있었는데 이는 양파 조직의 pectin

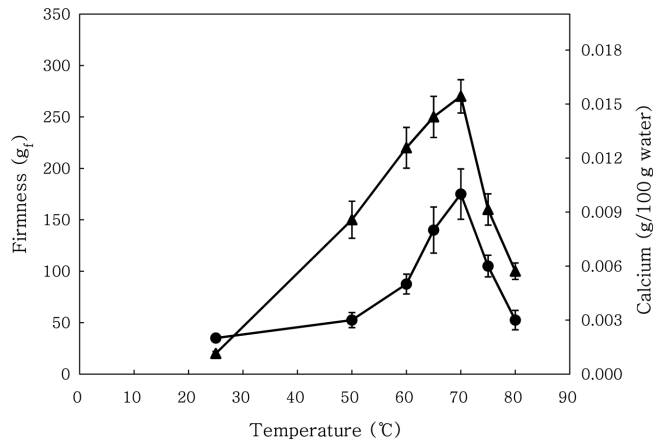


Fig. 5. The effect of temperature and calcium content on the firmness of onion after retorting at 121.1°C for 20 min. ▲: Firmness, ●: Calcium content

methylsterase (PME) 작용으로 carboxyl 그룹과 2가 양이온(Ca^{2+}) 간의 강한 가교 결합과 관련이 있다. 이와 같은 결과는 양파에서 PME의 활성도와 결합된 칼슘의 함량이 70°C에서 가장 높았다는 것을 의미한다(14-17).

요 약

본 연구에서는 식자재로서 사용 빈도는 높지만 가열에 의해 조직감 손상이 급격한 양파의 조직 연화 방지를 위해 먼저 저온가열 조리 및 레토르트와 같은 고온 가열 살균 시 일어나는 물리적 특징과 조직감 변화를 측정하고 kinetic model을 제안하여 가열연화 mechanism을 밝혔다. 가열 중 양파의 firmness 변화는 60-80°C 저온에서의 조직 경화와 90-100°C 고온에서의 기질 a, b에 의한 가열 연화를 감안한 3-mechanism model로 설명이 가능하였으며, firmness 증가를 가져오는 양파 내 PE 활성화는 70°C에서 가장 높았다. 70°C 이하 양파 PE system의 firmness 성분 빈도인자 K_{op} 는 1.25×10^{10} , 활성화 에너지는 $23.25 \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}$ 로서 동력학적 특성이 배추와 유사하였다(6,7). 또한 80-100°C의 H_f 의 K_{of} 와 E_{af} 의 값은 $6.75 \times 10^4, 12.90 \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}$ 이었으며, H_s 의 K_{os}, E_{as} 는 각각 $4.80 \times 10^4, 13.12 \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}$ 였다. 배추류 채소 E_a 값 19-23 kcal/mol · K과 비교 시 낮은 값이 나와 양파 조직이 배추 보다 온도 변화에 더 민감하여 빠른 시간에 손상 됨을 알 수 있었다. 121°C에서 가열하는 retort의 경우 초기 3분 내에 모든 세포벽 구성 물질이 동시에 거의 파괴되어 조직감 손상이 매우 큰 것으로 나타났으며, 일반적인 가열연화 기작이 적용되지 않았다. 또한 양파의 예비 열처리를 통해 펙틴의 매복실기 분해효소인 PE의 활성을 촉진시켜 생성된 유리 카복실기에 첨가한 Ca^{2+} 이 cross-linkage를 형성하는 조직경화 기작을 확산과 흡착 현상으로 해석하였다. 20°C 상온에서는 삼투압 차에 따른 자연 확산으로 칼슘의 이동 현상 해석이 가능하며, Fick의 비정상 상태의 확산모델이 유효하였으며, 겔보기 확산계수는 $3.83 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. 50-90°C에서는 단순 삼투압 차에 PE의 활성 촉진에 의한 칼슘의 지속적인 adsorption으로 삼투압 등장 상태로의 지연 효과가 더해져 칼슘량은 70°C에서 최대가 되어 20°C 보다 5.5배 증가 하였다. 80-90°C에서는 열변성에 의한 PE의 불활성으로 유리 carboxyl기를 생성시키지 못하여 칼슘 결합량이 감소하였다. 50-90°C의 칼슘 겔보기 흡착계수는 $2.9-8.2 (\times 10^7, 1/(g \cdot \text{min}))$ 이며, 70°C에서

가장 높아 활발한 결합이 일어남을 알 수 있었다. 칼슘의 흡착반응 활성화 에너지는 6.44 kcal/mol로서 배추의 염절임 시 나트륨의 확산 반응 활성화 에너지 16 kcal/mol 보다 2.5배 작은 값을 보여 단순 삼투압 차에 의한 확산 반응보다 활발하게 반응이 일어남을 알 수 있었다(12,13,17). 또한 본 연구의 가열연화 기작 고찰을 통해 레토르트 처리한 양파의 조직감(견고성)을 향상시키기 위하여 65-75°C, 0.3-0.5% 유산칼슘 용액에서 60-120분간 예비 열처리하는 저온 장시간(Low Temperature Long Time, LTLT) 블렌칭 방법도 확립하였다(18-22).

References

- Li N, Lin D, Barrett DM. Pectin methylesterase catalyzed firming effects on low temperature blanching vegetables. *J. Food Eng.* 70: 546-556 (2005)
- Elda G, Juan C, Cristóbal N, Maria L. Pectinesterase activity and the texture of jalapeño pepper. *Eur. Food Res. Technol.* 218: 164-166 (2004)
- Stanley DW, Bourne MC, Stine AP, Wismer WV. Low temperature blanching effects on chemistry, firmness and structure of canned green beans and carrots. *J. Food Sci.* 60: 327-333 (1995)
- Baek HH, Lee CH, Woo DH, Park KH, Pek UH, Lee KS, Nam SB. Prevention of pectinolytic softening of Kimchi tissue. *Korean J. Food Sci. Technol.* 21: 149-153 (1989)
- Yook C, Chang K, Park KH, Ahn SY. Pre-heating treatment for prevention of tissue softening of radish root Kimchi. *Korean J. Food Sci. Technol.* 17: 447-453 (1985)
- Choi DW, Kim JB, Yoo MS, Pyun YR. Kinetics of thermal softening of Chinese cabbage tissue. *Korean J. Food Sci. Technol.* 19: 515-519 (1987)
- Bourne MC. Effect of blanch temperature on kinetics of thermal softening of carrots and green beans. *J. Food sci.* 52: 667-668 (1987)
- Huang YT, Bourne MC. Kinetics of thermal softening of vegetables. *J. Texture Stud.* 14: 1-9 (1983)
- Luna JA, Chavez MS. Mathematical model for water diffusion during brining of hard and semi-hard cheese. *J. Food Sci.* 57: 55-58 (1992)
- Drusas A, Vagenas GK, Sarayacos GD. Diffusion of sodium chloride in green olives. *J. Food Eng.* 7: 211-222 (1988)
- Bouzek K, Rousar I. Comparison of the effectiveness factors for a reaction at a pore wall calculated on the assumption of the Langmuir - Hinshelwood mechanism and according to a power equation. *J. Chem. Technol. Biot.* 66: 131-134 (1996)
- Cho HY, Kim JB, Pyun YR. Diffusion of sodium chloride in chinese cabbage during salting. *Korean J. Food Sci. Technol.* 20: 711-717 (1988)
- Fleming HP, Mcfeeters RF, Thompson RL. Effects of sodium chloride concentration on firmness retention of cucumbers fermented and stored with calcium chloride. *J. Food Sci.* 52: 653-657 (1987)
- Buescher RW, Hudson JM. Bound cations in cucumber pickle mesocarp tissue as affected by brining and CaCl₂. *J. Food Sci.* 51: 135-137 (1986)
- Samejima T, Yano T. Moisture diffusion within shredded tobacco leaves. *Agr. Biol. Chem. Tokyo* 49: 1809-1812 (1985)
- Choi KS, Choi YH. Mass transfer characteristics in the osmotic dehydration process of carrots. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 387-393 (1995)
- Selman JD, Rice P, Abdui-Rezzak DK. A study of the apparent diffusion coefficient for solute losses from carrot tissue during blanching in water. *J. Food Technol.* 18: 427-440 (1983)
- Kim BC, Hwang JY, Wu HJ, Lee SM, Cho HY, Yoo YM, Shin HH, Cho EK. Quality changes of vegetables by different cooking methods. *Korean J. Culinary Res.* 18: 40-53 (2012)
- Jeung SL, Yeung JH. A study of rheology with cooking methods of potato. *Korean J. Culinary Res.* 9: 85-97 (2003)
- Yim SK, Sohn KH. Effects of sterilization temperature on the quality of carrot purees. *Food Sci. Biotechnol.* 13: 141-146 (2004)
- Smout C, Loey AV, Hendrickx M. Role of temperature distribution studies in the evaluation and identification of processing conditions for static and rotary water cascading retorts. *J. Food Eng.* 48: 61-68 (2001)
- Garrote RL, Silva ER, Roa RD, Bertone RA. Kinetic parameters of surface color degradation of canned fresh green peas sterilized in a rotary retort. *LWT - Food Sci. Technol.* 41: 408-413 (2008)