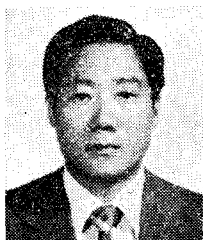


加工食品중의 Carotinoid 色素變化와 그 防止對策



李 聖 甲

〈國立安城農業專門大學 教授〉

1. 머리말

Carotinoid는 식품의 색을 부여시켜 기호품질의 중요한 요소일 뿐 아니라 영양적 면에서도 provitamin으로 Vitamin A의 공급원이 된다. 이러한 Carotinoid가 식품의 가공공정이나 가공품의 저장 중에 변화손실이 일어나 이를 방지할 수 있는 방지법이 요청되고 있다.

우리들이 항상 먹고 있는 식품 즉 홍색연어, 옥색송어, 게, 새우, 계란, 당근, 도마도, 비파, 양배추, 감, 밀감 등의 특유한 황적색은 모두 지용성 천연색소인 Carotinoid의 색이고 역시 사과, 대두, 시금치, 해태 등도 Carotinoid에 의한 황적색을 갖고 있다.

이와 같이 우리 주변의 여러가지 식품들에 Carotinoid는 광범위하게 분포되고 있으며 이들 식품이 우리들의 식욕을 좋게 하는 요인이 된다. 이는 식품의 관능품질의 하나인 색에서 높은 기호도를 갖는 황적의 색조를 띠는 식품들이어서 대부분의 사람들이 좋아 하는 색과 일치하여 이의 증명은 관능검사한 결과를 통

계로 처리한 수치로 뒷받침하고 있다.

또한 Carotinoid는 단순히 식품에 색조를 줄 뿐아니라 영양면에서도 중요한 천연색소가 된다. 이것은 Carotinoid 분자 중에 Vitamin A의 구조를 갖고 있어 이것이 동물체내에 들어가면 분자 중심의 2중결합부분이 절단되어 Vitamin A로서 효과를 발휘하게 된다. 이와 같이 Vitamin A를 그 분자 중에 갖고 있는 β -Carotene, α -Carotene, γ -Carotene, Cryptoxanthin 등의 Carotenoid를 Provitamin이라 한다. 이상과 같이 Carotinoid는 식품에 풍부한 색채를 제공할 뿐 아니라 Vitamin A의 공급원으로서도 중요한 천연색소이다.

Carotinoid는 Anthocyanin, Chlorophyll 등의 색소와는 달리 저장 또는 가공 중에 분해가 적어 특유의 색조가 손실되지 않는 비교적 안정한 색소이다. 예를 들면 시금치의 경우 저장 중에 Chlorophyllase나 산에 의해 Chlorophyll이 무색의 물질로 분해가 일어나 특유의 녹색이 소실되고 황색으로 변색이 되나 당근, 밀감류 등은 4~5개월의 장기저장에서도 그 특유의 등적색은 그대로 보존된다.

딸기의 경우는 Anthocyanin에 의하여 아름다운 적색을 보이거나 Jam으로 가공시 열을 가하게 되면 분해를 받아 선명한 선홍색을 잃고 암적색으로 되고 이러한 Jam을 3~4개월 저장하면 Anthocyanin은 더욱 분해되어 제조시의 아름다운 색조는 소실되고 만다. 이에 비해 Carotinoid 색소를 가진 Tomato는 주스가 공으로도 아름다운 선홍색을 잃지 않고 1년 정도 저장하여도 제조시와 거의 같은 아름다운 적색이 보존된다.

그러나 Carotinoid 색소가 비교적 안정한 색소라도 가공 후에 그 제품을 저장할 때의 환경여하에 따라 산화를 받아 변색이나 퇴색이 일어나 그 식품 특유의 색조를 소실하게 된다.

또한 Tomato 주스, Ketchup 같이 Carotinoid에 의해 색조를 내는 가공품은 원료 중의 Carotinoid 함량에 의하여 제품의 양부(良否)가 결정된다. 그리하여 이들 가공품들은 원료 중의 Carotinoid함량이 적을 때는 인공착색에 의하여 제품의 색을 보강하여야 한다. 또한 Butter, Cheese 등의 색도 그 원료우유 중의 지방에 함유된 Carotinoid색소에 의하여 좌우된다. 원료우유 중의 Carotinoid는 우유 중에 사료에 함유된 Carotinoid가 이행하는 것으로 봄, 여름, 가을, 겨울에 따라 우유의 Carotinoid함량은 차이가 있어 계절에 따라 만든 Butter, Cheese의 색조는 서로 다르게 되어 연중 동일한 색조를 갖는 제품을 만들기 위하여 인공적으로 색을 보강할 필요가 있다.

황적색을 보강하는데 Tar계 합성색소가 가공식품에 많이 사용되었으나 현재는 이들 합성착색료가 위생상 문제가 되어 그 사용이 금지된 것이 많다. 그래서 앞으로 황적색을 가공식품에 강화하기 위하여는 동식물에서 추출한 천연 Carotinoid나 합성 Carotinoid색소를

첨가하는 방법이 있다.

이상에서 여러가지 문제를 고려할 때 Carotinoid는 가공식품의 품질관리, 영양면이나 위생적 측면에서 중요한 천연색소이다.

2. Carotinoid와 식품의 색

식품 중에 존재하는 Carotinoid류는 황등색과 적색의 것으로 구분된다. 특히 한 종류만 존재하는 경우는 적고 여러가지 종류의 Carotinoid가 혼합존재한다. 예를 들면 Tomato 중에는 lycopene, β -carotene, γ -carotene, lutein, zeaxanthin, 기타 3~4종류의 Carotinoid가 존재하는데 이중 80~90%가 lycopene이 차지하여 적색을 갖는다. 또한 밀감에는 15~20종류의 Carotinoid색소가, 옥수수에는 7~8종류가 함유되고 있으며 이들은 lutein, Zeaxanthin 등 황색계의 Carotinoid가 점유하는 비율이

표 1. 食品 중에 존재하는 Carotinoid의 종류

색조	명 칭	존 재
황 등 색	trans- β -Carotene	당근, 감팔류, 닭지방, 계란
	Lutein (Xanthophyll)	옥수수, 녹엽종, 계란
	Zeaxanthin	옥수수, 양배추, 계란, 감팔류, 양배추, 옥수수, 계란
	Cyptoxanthin	감팔류, 양배추, 옥수수, 계란
	Physalien	아스파라가스, 나무딸기
	Dimethyl bixin	紅 木
적 색	Nolvixin	紅 木
	Crocetin	Saffraon, 치자
	Lycopene	도마도, 수박, 감, palm油
	γ -Carotene	고구마, 감팔류, 옥수수
	Capsanthin	고 추
	Astaxanthin	게, 새우, 연어, 송어
	Capsorubin	고 추
	Vioraxanthin	감팔류
	Torulahodin	Tolula효모
	Canthaxanthin	Mushroom
Myxoxanthin	납조류, 홍조류	
Fucoxanthin	곤포, 미역	

많고 총 Carotinoid로서 함량도 적지 않아 황색을 나타낸다.

시금치, parcell 같은 녹색채소 중에도 수종류의 Carotinoid가 함유되고 있으나 Chlorophyll 함량이 더 많아 육안으로 녹색으로 보인다. 녹색채소를 가열처리하여 절입가공품을 만들면 Chlorophyll은 비교적 신속히 분해소실되고 Carotinoid는 그대로 남아 암갈색으로 된다.

새우, 게의 색은 청남색으로 삶거나 데치면 아름다운 적색이 되는데 이는 신선한 새우, 게 중에는 흑색의 Melanin이나 청색의 Biliverdin ($C_{33}H_{34}N_4O_6$)같은 색소와 Carotinoid 일종인 Astaxanthin은 단백질과 결합된 형태로 존재하여 청남색(靑藍色)을 보이게 되나 가열처리로 Melanin, Biliverdin은 분해되고 Astaxanthin은 결합된 단백질이 분리절단되어 유리상태로 되어 Keto형의 Carotinoid로 생성되기 때문에 아름다운 적색으로 보인다. 이상의 예로 볼 때 식품의 천연색소로서 Carotinoid의 중요성을 알 수 있다.

3. 식품가공중의 Carotinoid 변화

1. Blanching 공정

식품 특히 채소를 통조림, 건조, 냉동품 등으로 가공할 때 먼저 Blanching(데치기)을 실시한다. Blanching은 수증기, 열탕, microwave 등에 의해 2~5분 가열처리하는데 이는 채소 중에 존재하여 갈변, 흑변, 점성·탄성의 변화, 비타민 C의 손실 등에 관여하는 Polyphenol oxidase, Pectin esterase, Ascorbic oxidase 등의 효소를 파괴 또는 이들 효소의 작용을 억제할 목적으로 실시한다. 이러한 Blanching에 의하여 산화손실되는 Carotinoid량은 처리조건에 따라 95~100°C에서 5분으

로 1~5%, 120°C에서 2분으로 10%정도 손실된다. blanching에 의해 Carotinoid손실율의 정도는 데치기하는 채소형태나 종류에 따라 차이가 있다.

2. 농축공정

감귤과즙, 도마도주스 등을 농축한 농축감귤과즙, 도마도 puree 또는 도마도 paste로 가공시 보통 40°C 이하의 저온에서 진공농축을 한다. 진공농축 중에는 Carotinoid의 변화는 거의 없으나 개방고온(100°C)농축시는 공기 중의 산소가 작용하게 되어 1시간 농축으로 1~2%의 Carotinoid가 손실되는데 이 경우 농축용기재료가 구리나 철제시는 수배로 손실율이 증가됨으로 농축기구나 기계의 재질은 stainless steel 또는 Iron에 plastic을 피복한 것을 반드시 사용하여야 한다.

3. 살균공정

통조림, 병조림, pouch식품 등은 일반적으로 85~100°C에서 30~60분 또는 105~115°C에서 60분 정도의 살균처리를 함으로 이러한 살균과정에 의하여 Carotinoid는 1~3% 정도의 손실을 가져 온다.

4. 건조공정

식품의 건조는 60~80°C정도의 열풍을 사용하는 열풍건조법과 가압 가열로 순간적으로 건조하는 가압건조법, 140~180°C의 열풍 중에서 액상식품을 분무시켜 건조하는 분무건조법, 진공 중에서 품온은 50~60°C 이하에서 건조하는 진공건조법, 동결상태로 진공하에서 열음을 승화시켜 건조하는 동결건조법 등의 방법들이 채용되고 있으며 이들 건조방법에 의하여 Carotinoid를 함유하는 식품의 건조시는 건조온도가 높고 건조시간이 길면 Carotinoid의 손실이 많게 된다.

당근의 건조방법별 Carotinoid 손실율을 예로 보면 열풍건조 10~40%, 가압건조 20~

40% 동결건조 2~5%의 손실을 초래한다.

또한 건조전 처리로 Blanching 유무에 따라 Carotinoid 손실율에 차이가 있고 또 이를 제품의 저장중 Carotene 손실에도 영향을 받는다. 이에 대해 Mackinnong 등의 연구에 의하면 당근 건조시의 Carotene 손실 조사결과 Blanching하여 건조시 4.5%인데 반하여 Blanching 않고 건조시 40%의 손실율을 보였고 이들 Blanching 유무로 만든 건조당근을 4개월 저장 후 Carotene 손실율은 데치기한 것이 65%, 데치기 안한 것이 95%였다고 하였다. Carotinoid는 단순한 가열로서는 비교적 안정하다.

4. 가공식품저장중의 Carotinoid 변화와 그 방지

Carotenoid를 함유한 식품의 가공은 건조품을 제외하고는 기타의 가열처리에서는 1~5% 정도 경미한 손실을 가져 온다.

그러나 제품을 장기저장하는 경우 이 때의 저장환경조건에 따라 Carotinoid변화에 큰 차이를 가져 온다. 가공식품별 카로티노이드의 손실과 그 방지법을 요약하면 다음과 같다.

1. 냉동식품

냉동식품은 -20°C 이하의 저온에 저장하기 때문에 다른 가공식품보다 일반적으로 품질의 변화가 적으나 Carotinoid의 경우는 예외적으로 손실이 된다. 한 예로 도마도쥬스 통조림을 상온에서 1년 저장으로 Carotinoid는 1~2%의 미미한 손실이 일어나 육안으로 색조의 변화를 구분할 수 없으나 이를 -20°C 에서 3~4개월 저장하는 경우 쥬스 표면은 변색이 분명히 일어나 Carotinoid의 산화손실이 된다. 또 시금치를 동결하여 -20°C 에서 저장하면 1년 후 약 30%의 Carotinoid 손실이 되고 이때 Blanching하지 않고 동결하면 1년 저장으

로 50~60%의 손실율이 크다.

이 같은 Carotinoid의 변화손실은 동결상태 특히 -20°C 이하의 온도에서는 식품내의 수분은 거의 얼음결정으로 되기 때문에 물리적으로 볼 때 식품 중의 각 성분은 건조상태로 됨을 의미하며 이 상태에서의 Carotinoid는 산소와 작용하여 산화가 진행되는데 환경온도가 낮더라도 주위에 존재하고 있는 산소에 의하여 산화가 계속 진행되어 손실율이 커진다고 설명할 수 있다.

이와 같은 냉동식품의 Carotinoid의 산화를 방지하여 색조를 유지하려면 Blanching 없이 Gas 투과성이 낮은 포장재료에 넣고 탈기 후 포장하여 동결저장하는데 이때 동결전처리로 산화방지제를 첨가시키면 손실율을 적게할 수 있다.

Block동결 저장시는 항산화제를 첨가한 glaze용역에 glazing(氷衣)을 실시한다. Glaze는 냉동식품을 동결시킨 후 냉수에 담갔다 건져 얇은 얼음막을 형성시키는 것으로 이러한 Glaze처리로 식품표면의 건조방지나 산소의 접촉을 차단시켜 산화작용을 막아 변색이나 산패 등을 방지하여 품질을 보호하기 위한 방안이다.

2. 통조림, 병조림, pouch 식품

통조림된 당근, 완두콩, 감귤 등의 Carotinoid는 상온에서 1년 정도 저장해도 꽤 안정되어 손실은 1~5% 정도로 적어 육안으로는 색조의 변화를 구분할 수 없다.

병조림제품도 통조림 경우와 같이 안정하나 유리병은 광선의 영향 즉 광선 energy에 의해 산화에 의한 변화가 일어나게 되어 어두운 곳에 저장하여야 한다.

일반적으로 통조림식품의 Carotinoid는 안정되며 특히 저온저장시는 항산화제의 첨가가 필요치 않다. 그러나 최근 생산이 급격히 증

가되고 있다 Pouch Food(袋詰)의 경우는 통(병)조림 식품과는 변화조건이 크게 다르다. 이는 일반적으로 포장에 사용되는 plastic film bag은 air 중의 산소를 투과하는 성질을 갖고 있어 제품의 저장중 외부에서 투과하여 침입된 산소에 의하여 Carotinoid가 산화를 받게 된다.

한 예로 Tomato Juice을 Polyethylene bag에 충전하여 상온에서 6개월 저장으로 Carotinoid의 85~90%가 산화를 받아 하얀 Tomato Juice로 변화된다. 역시 orange 통조림을 polyethylene bag에 담아 6개월 저장으로 70~80%의 Carotinoid가 산화되어 담황색의 orange로 변화되었다.

이상과 같이 pouch식품 중의 Carotinoid의 산화를 방지하려면 氣密의 plastic film bag을 사용하여야 하며 이를 위하여 염화 Vinylideme (Vinylidene Chloride)을 Coating시킨 Cellophane과 Polyethylene를 lamination시켜 gas 투과성이 극히 적게 하거나 이 제품에 Al-foil을 한겹더 lamination시킨 film bag을 사용하면 된다. 이것은 plastic의 gas투과성이 적게 2~3종류의 다른 film을 lamination시킨 것을 사용하여 산소의 접촉을 차단시키는 것이며 이들 제품은 어두운 곳에 저장하여 광선의 접촉을 피하여야 한다.

3. 건조식품

건조식품은 저수분상태로 다공질(多孔質)을 갖는 것이 그 저장성이나 수분복원성(復元性) 면에서 바람직한 것이다. 더우기 이는 Carotinoid의 산화반응면에 보면 산화표면적이 확대되어 산화가 빠르게 진행될 수 있는 조건을 의미한다. 건조방법중 가장 전형적인 것이 동결건조이다.

한 예로 동결건조당근은 미세한 얼음결정이 승화로 건조되어 2%정도의 수분을 갖는 저수

분제품이다. 이의 표면적은 건조 전의 100~150배로 확대된다. 동결건조시 당근 중의 Carotinoid분자에 흡착된 물분자는 單분자층 흡착상태가 아니고 Carotinoid분자는 부분적으로 물분자로 많지 않은 부분이 있으며 이 부분에서 직접산소의 영향을 받게 되어 산화가 일어나게 된다.

실제로 동결건조당근(수분 2%)을 상온에서 2~3개월 저장하면 백색의 건조당근으로 변하게 된다. 이와 같은 현상은 도마도쥬스, 비파 양배추의 동결건조품에서도 일어난다. 또한 동결건조품 뿐 아니라 열풍건조식품도 산화속도의 차이는 있으나 산화에 의한 퇴색은 일어난다.

건조식품의 Carotinoid가 산화되면 특유의 색이 퇴색되는 동시에 산화에 의해 생성된 Carotinoid분자 중의 β -ionone의 유리, 기타 분해생성물로서 휘발성물질이 형성되어 이취(異臭)의 원인이 된다. 이의 한 예로 동결건조당근, 도마도쥬스, 비파 등의 Carotinoid가 40~50% 산화되어 육안적으로도 퇴색을 확인할 수 있는 상태가 되면 α -ionone 또는 β -ionone에 기인되는 오랑캐꽃 냄새와 비슷한 이취(異臭)를 내게 된다. 이 때의 맛도 비누와 같은 자극성 맛을 갖는다. 건조식품 중의 Carotinoid산화는 식품의 색, 맛, 냄새의 변화에 크게 영향을 준다.

이와 같은 Carotinoid의 산화를 방지하려면 ① 건조식품의 조직 또는 표면에 어떠한 처리를 하여 물리적으로 공기 중의 산소를 배제시키거나 ② 건조식품에 어떤 산화방지 효과를 갖는 물질을 가하여 화학적으로 산소의 영향을 억제시키거나 ③ 위의 ①, ②방법을 병용하여 산화를 물리화학적으로 방지하는 방법이 고려된다.

이와 같은 방지방안들 중에 현재 실용화되

고 있는 Carotinoid의 산화방지처리는 다음과 같은 방법이 있다.

① Blanching처리로 Carotinoid의 산화에 관여하는 효소를 불활성화시킨다. 즉 데치기에 의한 열가공성 Colloid를 용출시켜 건조중료시에 Carotinoid분자를 피복시킨 상태가 되어 보존된다.

② 데치기용액에 전분 또는 그 유도체 glycerine, propylene glycol 등을 첨가시켜 건조식품의 조직표면을 피복시켜 Carotinoid의 손실을 방지시킨다.

③ Blanching후 또는 건조 전에 전분 및 그 유도체, glycerine, propylene glycol 등의 용액에 monoglyceride, lecithine, sugar ester 같은 계면활성(界面活性)을 갖는 물질과 Butylated Hydroxy Anisole (BHA), Butylated Hydroxy Toluene (BHT), propyl gallate (PG), Ethyl Gallate (EG), α -Tocopherol, l-Ascorbic acid, d-Iso Ascorbic acid, 종합인산염류같은 산화방지효과를 갖는 물질 또는 이들 산화방지의 상승효과를 갖는 물질을 용해 혼합시켜 건조식품을 침지시킨 후 건조시

켜 이들 물질의 산화방지효과를 이용한다.

④ 건조제품을 포장용기에 충전하여 용기내를 진공으로 하여 산소의 영향을 감소시킨다.

⑤ 포장용기 내의 공기를 N_2 gas, CO_2 gas 등으로 치환시켜 산화를 방지하는데 잔존 산소량은 1% 이하로 한다.

⑥ 최신방지법으로 시도되는 것으로 BHA, BHT같은 항산화제를 유기용매에 용해 후 종이, 탈지면, 발포성 plastic 등에 흡착하여 유기용매를 증발제거시켜 포장용기내에 동시에 밀봉하는 방법이다. 이 법은 단순포장에 항산화제 흡착물을 동봉하는 것으로 처리면에서 간편한 방법이다.

이는 ③의 방법인 직접첨가법에 대해 간접첨가법으로 구분되며 직접법의 항산화제의 건조식품에 균일첨가시키는 번잡한 조작과 시간이 소요되고 첨가한 항산화제의 건조 중에 상당량이 증발일산되는 점과 이들의 산화에 의한 색, 맛에 주는 영향도 고려되어야 하는 단점이 있어 간접첨가법으로 이를 해결할 수 있다. 즉 간접첨가법은 첨가조작이 지극히 간단하고 산화방지효과도 그림 1에서 보는 바와

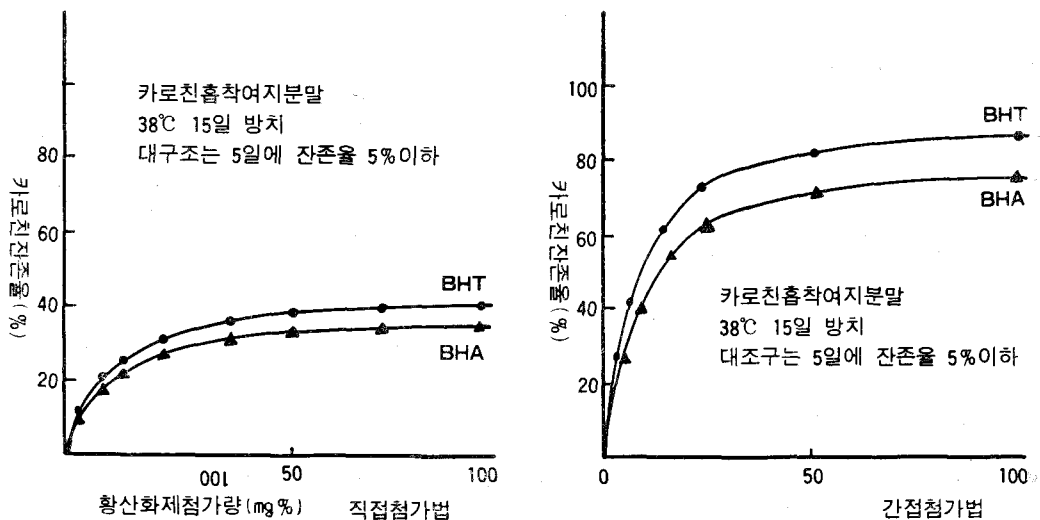


그림 1. 항산화제의 첨가방법별 산화방지 효과 비교

같이 직접첨가법에 비해 우수한 이점이 있다.

이러한 간접첨가법에 의한 항산화기구는 휘발성 항산화효과를 갖는 물질을 포장용기 중에서 서서히 기화시켜 기화된 물질이 용기내의 산소와 반응하여 산소가 직접 카로틴과 작용을 막는 효과와 기화된 물질이 Carotinoid 분자의 표면을 둘러싸서(包圍) 산소의 접촉을 차단 저지하는 것으로 해석된다.

그리하여 직접첨가시는 항산화제에 의해, 간접첨가법은 산화방지효과를 내는 물질에 의해 효과를 얻는다. 이러한 물질에 대하여 식품향료의 원료에서 생기는 휘발성알콜, 산, ester, aldehyde, ketone phenol 등 200여종의 유사한 화합물에 대하여 연구 구명하여 BHA, BHT의 산화방지효과 이상을 갖는 물질의 검색이 이루어져야 더욱 간접첨가법의 효과를 기대할 수 있다.

5, 결 어

이상 식품 중의 Carotinoid 역할과 가공저장 중에 공기 중의 산소와 작용하여 산화를 받아 손실되는 Carotene의 변화 및 그 방지대책에 대하여 기술하였다.

Carotinoid 색소는 다른 성분보다는 상당히 안정한 물질이기는 하나 가공 저장 중에 이의

손실에 의한 변색은 주로 산화작용 때문에 필연적으로 일어남으로 이러한 손실을 방지하려면 식품과 산소의 접촉기회를 차단하는 것과 항산화제의 첨가가 가장 효과적이다.

전술한 간접적으로 항산화제로 첨가하는 법은 금후 계속 발전시켜야 할 것이며 이를 위하여 휘발성 산화방지물질유도체에 대하여 체계있는 연구가 이루어져야겠다.

참 고 문 헌

1. 이성갑 : 기술사 14(4) p. 51-66, 1981.
2. 木村進 : 食糧 10, 1967.
3. Marvin W. Formo 外 : Bailey's Industrial oil and fat products Vol. 1. 1979, John Wiley & Sons.
4. 김영교, 김영주, 김현욱 : 우유와 유제품의 과학 1982.
5. 김병목, 이성갑 : 수산식품공학 1982. 진로연구사.
6. 이성우 : 식품화학 1982. 수학사.
7. 김동훈 : 식품화학, 1981. 탐구당.
8. Kuhn, P : Ann Rev. Biochem, 4, 1935.
9. Karrer, p and Helfenstein A : Ann Rev. Biochem 1932.
10. 加藤舜郎 : 食品冷凍의 理論と應用 1975, 光琳.
11. 緒方邦安 : 園藝食品의 加工と利用, 1968. 養監堂.
12. 谷田澤道彦 : 農産物利用業, 1950. 經營評論社.
13. 並木滿夫外 : 食品成分의 相互作用 1981. 講談社.
14. 小原哲二郎外 : 食品製造業 1977. 建帛社.
15. Smith Circle: Soybeans 1978 AVI pub, Co, Inc.

우리나라가 선진경제를 향한 빠른 전진을 위해서는 우리사회에 공공연히 유통, 사용되고 있는 부정외래품을 말끔히 추방해야 합니다.