(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0119991
(43) 공개일자 2015년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 3/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0045229
(22) 출원일자 2014년04월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
대한민국 (식품의약품안전처장)
충청북도 청원군 강외면 오송생명2로 187
(72) 발명자
김영석
경기 고양시 일산동구 위시티4로 46, 208동 1801호 (식사동, 위시티일산자이2단지)
정여미
서울 중구 소공로6가길 37, 1층 (회현동1가)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

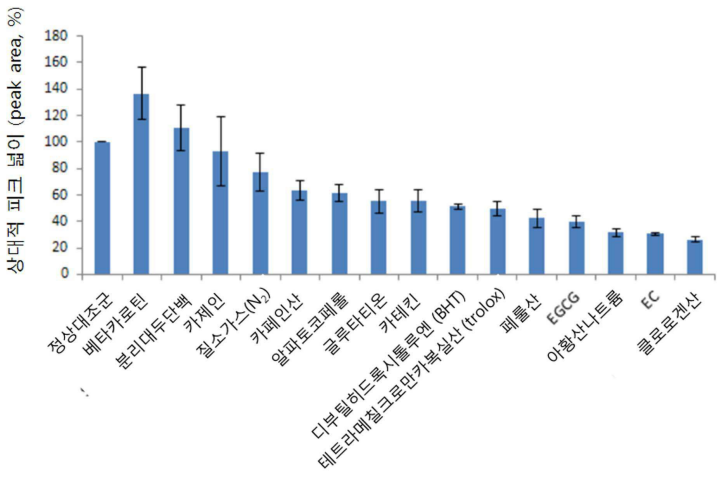
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **식품 내 퓨란 저감 방법**

(57) 요 약

본 발명은 식품 내 퓨란 저감에 관한 것으로, 구체적으로 식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계를 포함하는 식품 내 퓨란(furan) 저감 방법을 제공하는 것으로, 가공 중 생성되는 퓨란의 저감화 기술을 확보하여 관련 산업체 활성 및 국민적 신뢰성을 제고할 수 있다.

대 표 도 - 도25



(72) 발명자

정현

서울 영등포구 영등포로12길 7, 102동 607호 (양평동1가, 양평동한신아파트)

장영미

충북 청원군 오송읍 오송생명 2로 187 오송보건의료행정타운

김상엽

충북 청원군 오송읍 오송생명 2로 187 오송보건의료행정타운

장혜숙

충북 청원군 오송읍 오송생명 2로 187 오송보건의료행정타운

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1475007201
부처명	식품의약품안전처
연구관리전문기관	식품의약품안전평가원
연구사업명	식품등안전관리
연구과제명	식품 중 퓨란 저감화 기술연구
기 여 율	1/1
주관기관	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2013.02.01 ~ 2013.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계를 포함하는 식품 내 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 식품은 분유, 이유식, 음료, 과일주스, 과일통조림,곡류두류통조림, 채소류통조림, 육류통조림, 수산물통조림, 소스, 원두커피, 인스턴트커피, 카레, 짜장, 국, 스프, 빵 비스킷, 스넥, 당류가공품 및 영양강화음료로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)은 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨(EGC) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)인 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 환원제는 글루타티온(glutathione) 및 아황산나트륨(sodium sulfite)인 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 수용성 항산화제는 테트라메칠크로만카복실산(trolox), 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid) 및 클로로겐산(chlorogenic acid)인 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 지용성 항산화제는 디부틸히드록시톨루엔(BHT), 알파토코페롤(α-tocopherol), 감마토코페롤(γ-tocopherol), 베타카로틴(β-carotene) 및 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10})인 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 방법은 메일라드(Maillard) 반응산물 및 지방산화물을 추가적으로 감소시키는 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 메일라드(Maillard) 반응산물은 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-

methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)인 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 지방산화물은 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal)인 것을 특징으로 하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 10

식품 내 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 아황산나트륨(sodium sulfite), 페룰산(ferulic acid) 및 클로로겐산(chlorogenic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 11

커피 내 클로로겐산(chlorogenic acid), 에피카테킨(EC), 아황산나트륨(sodium sulfite), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 12

토마토주스 내 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10}) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법.

청구항 13

호박죽 내 아황산나트륨(sodium sulfite), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 카페인산(caffeic acid) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계, 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계를 포함하는 식품 내 퓨란(furan) 저감 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 5원족 방향족 헤테로고리화합물인 퓨란(C_4H_4O)은 클로로포름과 유사한 냄새가 나는 무색의 휘발성 액체이며, 끓는점이 31℃로써 휘발성이 강한 특성을 가지고 있고, 수용성이 매우 낮다. 퓨란은 가열 식품의 제조·가공 공정 중 탄수화물과 아미노산 간의 메일라드 반응(Maillard reaction)이나, 아스코르브산(ascorbic acid) 및 지질의 가열분해 반응 등에 의해 생성되는 것으로 알려져 있는 유해물질이다(National Toxicology Program, 2004).

퓨란과 인체 발암성과의 직접적인 상관성에 대해서는 현재까지 보고된 바 없으며, 식품 중 퓨란은 저농도로 존재하고 있어 인체 위해 여부는 아직 불확실한 상태이다. 그러나 일부 동물 실험에서 퓨란을 고농도로 투여 시 발암성이 있는 것으로 나타났으며, 미국보건복지부(DHHS, Department of Health and Human Serive)에서는 퓨란을 잠재적인 발암물질로 분류하고 있다. 국제암연구센터(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서도 퓨란을 인체 발암 가능물질(Group 2B)로 간주하고 있다. 미국 National Institute of Environmental Health Sciences/National Toxicology Program(NIEHS/NTP)에서는 2009년도에 퓨란에 대하여 넓은 범위의 농도에 걸친 대규모 바이오 어세이(bioassay) 실험과 생체 내 메커니즘 규명을 위한 연구를 수행하였으며, 그 결과 퓨란은 발암성을 나타내는 간 부위에서 선택적으로 축적된다고 보고하였다.

[0003] 퓨란은 고압, 고열, 볶음처리, 이온화 방사선 처리 등 식품의 제조·가공과정 중에 생성된다고 알려져 있으며, 커피, 통조림 고기, 구운 빵, 조리 닭고기, 병 및 통조림 식품, 영유아용 식품 등에서 일정농도 수준으로 검출되고 있다. 최근에는 40℃의 낮은 온도로 30분 추출한 커피 추출물에서도 4 ppb 수준으로 퓨란이 검출되었다고 보고된 바 있다(Senyva, 2005). 퓨란은 휘발성이 높은 특성 때문에 열을 가하는 식품의 제조 및 가공 과정에서 생성된다 하더라도 대부분은 휘발 된다고 여겨지고 있다. 그러나, 병조림 식품이나 통조림 식품의 경우, 밀봉된 상태로 포장이 이루어지기 때문에 생성된 퓨란 물질의 잔류 가능성이 있다. 또한, 미국 FDA에 의하면, 퓨란의 잔류량은 기존의 분석치로 추정한 수준보다 높게 나타났다고 보고되었다. 즉, 커피, 통조림, 육가공품류, 카제인산 나트륨, 분리 대두 단백질, 카라멜 및 유아식을 비롯한 광범위한 식품군에서 0~0.1 ppm 수준으로 검출된 바 있다(EFSA, 2004). 한편, 식품의 매트릭스(matrix) 종류, 식품 재료의 종류에 따라서도 식품으로부터 퓨란의 함량이 달라진다고 보고된 바 있다(Van Lancker, 2009).

[0004] 2005년 9월, 미국 FDA는 퓨란 관련 Action Plan 에 근거하여 광범위한 식품 중 퓨란 모니터링을 실시한 바 있으며(2004년~2009년, 6회에 걸친 모니터링 자료 발표), 그 외에도 식품 중 퓨란 생성 메카니즘 규명 연구, 퓨란의 저감화 전략 도출 등을 실행해 오고 있다. 또한 캐나다, 독일, 스위스, 일본, 대만 등 다른 국가들에서도 이와 유사한 사업을 수행하고 있다. 최근, 식품 중 퓨란의 생성 원인에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 아스코르브산(ascorbic acid), 설탕(sugars), 아미노산(amino acids), 메일라드 반응 시스템(Maillard reaction systems), 불포화 지방산(unsaturated fatty acids) 및 카로티노이드(carotenoids) 등 다양한 전구체로부터 퓨란이 생성된다고 알려져 있다(Van Lancker, 2009). 특히 식품 중 아스코르브산(ascorbic acid)의 경우에는 당류, 아미노산, 불포화 지방산과 같은 원인 전구체에 비해서 소량으로 존재하지만 상대적으로 높은 양의 퓨란이 생성되기 때문에 식품 공정 중 마지막에 첨가하는 첨가물들이 식품 중 퓨란의 생성에 있어서 더 중요할 수 있다고 여겨지기도 하였다.

[0005] 또한, 모델 시스템을 이용하여 퓨란 생성 기작 및 영향 요인에 관한 연구가 진행되고 있으며, 그 예로 모델 시스템에서 아스코르브산(ascorbic acids)으로부터 퓨란 생성, 탄수화물이나 아미노산과 같은 전구체 혼합물은 오히려 퓨란 생성을 감소시켰고, 아스코르브산(ascorbic acids)만 존재 시에 상대적으로 더 많은 양의 퓨란이 생성되었다고 보고되었다(Limacher, 2007).

[0006] 또한, 탄소 모듈 라벨링(carbon module labeling; CAMOLA) 기술을 이용한 메일라드 모델 시스템에서 퓨란 생성 메커니즘 연구를 통하여 대부분의 아미노산이 포도당으로부터 퓨란 생성을 증진키시며, 특히 알라닌(alanine)과 세린(serine)이 퓨란 생성에 큰 영향을 주는 것으로 보고되었다(Van Lancker, 2009).

[0007] 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)는 주로 녹차 중에 많이 함유되어 있으며, 그 중에서도 카테킨은 작약, 이질풀, 바늘꽃 등의 생약이나 과실(밤, 포도) 및 차엽 등에 주로 존재하는 것으로 알려져 있다. 녹차에는 플라보노이드 중 에피갈로카테킨(epigallocatechin; EGC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨(EC), 에피카테킨 갈레이트(epicatechin gallate; ECG) 등이 주로 많은 함유량을 나타내고 있다. 녹차 카테킨의 생리활성으로는 혈중 콜레스테롤 저하와 균작용, 중금속류 제거작용, 충치 억제작용, 항암작용, 중추 신경계 활성화, 항돌연변이, 항알레르기 작용, 면역증강, 항산화작용 등이 알려져 있다. 최근, 녹차 중 주요 성분인 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피카테킨갈레이트(ECG), 에피갈로카테킨(EGC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)를 pH 7.4, 온도 37℃ 에서 반응성 있는 디카보닐 화합물(reactive dicarbonyl compounds) 성분인 메틸글리옥살(methylglyoxal)과의 트랩핑(trapping) 효과를 고찰한 연구에서는 에피갈로카테

킨(EGC), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨갈레이트(ECG), 카테킨(catechin)의 순으로 생성을 유의적으로 감소시켰다고 보고된 바 있다. 또한, 수용성 포도당-글리신(glucose-glycine) 모델시스템에서 에피카테킨(EC)이 C_2, C_3, C_4의 당 분해물 및 메일라드 반응의 주요 중간산물들과 결합하여 메일라드 반응을 감소시켰다는 연구가 이루어진 바 있다. 또한, 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)는 A링의 6, 8 포지션이 반응성 있는 디카보닐 화합물(reactive dicarbonyl compounds) 성분을 트랩핑(trapping)하는데 중요한 역할을 하고, 에피카테킨(EC)와 에피갈로카테킨(EGC)은 반응성 있는 디카보닐 화합물(reactive dicarbonyl compounds) 성분인 메틸글리옥살(methylglyoxal)을 트랩핑(trapping) 하는데 있어 카테킨(catechin), 에피카테킨갈레이트(ECG), 에피갈로카테킨갈레이트(EGCG)와 거의 비슷한 트랩핑(trapping) 효과를 나타낸다고 보고된 바 있다. 이와 같은 기존의 연구들은 카테킨(catechin), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨(EC)이 커피 중의 퓨란 저감화 연구에서 디카보닐 화합물(reactive dicarbonyl compounds)로서의 역할을 잘 수행하고 있다는 사실을 뒷받침해 주고 있다고 할 수 있다.

[0008] Peterson과 Totlani(2004)는 페놀성(phenolic) 성분들이 메일라드 반응에 의해 생성되는 휘발성 성분들에 미치는 영향을 고찰하여 에피카테킨(EC)의 첨가가 피라진(pyrazines)류 및 당 분해물과 같은 메일라드 반응산물들의 생성을 효과적으로 감소시킨다고 보고하였다. 또한, 헥소스-글리신(hexose-glycine)의 가열 반응에서 에피카테킨(EC)의 첨가 시 2-메틸피라진(2-methylpyrazine), 푸르푸랄(furfural), 2-아세트알데히드(2-acetaldehyde), 5-메틸푸르푸랄(5-methylfurfural)과 같은 메일라드 반응산물들의 생성이 억제되었으며, 메일라드 반응 전구물질인 3-디옥시-2-헥소수로스(3-deoxy-2-hexosulose)가 에피카테킨(EC)과 결합하여 메일라드 반응 생성물 형성을 순차적으로 억제함이 보고되었다.

[0009] 이에 본 발명자들은 가열 조리 중 생성되는 퓨란의 생성 기작을 기반으로, 식품모델시스템에서의 퓨란 저감화를 위해 전구체 혼합물 및 항산화제, 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)등 첨가제의 효과를 규명하고자 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 분석방법을 확립하였으며, 실제 식품에 적용하여 퓨란 저감화 효과를 분석하였고, 메일라드 반응 및 지방산화 반응과 퓨란 생성의 상관관계를 규명하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) National Toxicology Program. Furan CAS No. 110-00-9. Report on Carcinogens, 11th ed.; U.S. Department of Health and Human Servies, Public Health Service: Washington, DC (2004).

(비특허문헌 0002) International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the evaluation of Carcinogenic risks to humans: Dry Cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals; IARC: Lyon. France, 63, 393-407 (1995).

(비특허문헌 0003) http://www.accessdata.fda.gov/FDATrack/track-proj?program=nctr&id=NCTR-DBT-PM-Quantitative-Assessments-of-Acrylamide-and-Furan.

(비특허문헌 0004) Senyva, H. Z. Analysis of furan in foods. Is headspace sampling a fit-for-purpose technique? Food Addit Contam. 22, 1198-1202 (2005).

(비특허문헌 0005) European Food Safety Authority (EFSA). Report of the scientific panel on contaminants in the food chain on provisional findings on furan in food. The EFSA Journal. 137, 1-20 (2004).

(비특허문헌 0006) Van Lancker, F., Adams, A., Owczarek, A., De Meulenaer B., & De Kimpe, N. Impact of various food ingredients on the retention of furan in foods. Mol. Nutr. Food Res. 53, 1505-1511 (2009).

(비특허문헌 0007) U. S. Food and Drug Administration. Exploratory Data on Furan in Food: Individual Food Products. http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/ChemicalContaminants/furan/ucm078439.h

tm (2004).

(비특허문헌 0008) 식품의약품안전처. 식품 중의 퓨란 관련 Q&A, 식약처 (2006).

(비특허문헌 0009) Van Lancker, F., Adams, A., & Owczarek, A., De Meulenaer B., De Kimpe, N. Mechanistic insights into furan formation in Maillard model systems. J. Agric. Food Chem. 59, 229-235 (2011).

(비특허문헌 0010) Peterson, D. G. & Totlani, V. M. Influence of radical molecules on the generation of Maillard-type aroma compounds. Presented at the IFT Annual Meeting and Food Expo: Las Vegas. NV. July, 12-16, Abstract 94-6 (2004).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계를 포함하는 식품 내 퓨란(furan) 저감 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계를 포함하는 식품 내 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0013] 또한, 식품 내 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 아황산나트륨(sodium sulfite), 페룰산(ferulic acid) 및 클로로겐산(chlorogenic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0014] 또한, 커피 내 클로로겐산(chlorogenic acid), 에피카테킨(EC), 아황산나트륨(sodium sulfite), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 토마토주스 내 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10}) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0016] 아울러, 호박죽 내 아황산나트륨(sodium sulfite), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 카페인산(caffeic acid) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계, 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계를 포함하는 식품 내 퓨란(furan) 저감 방법을 제공하는 것으로, 가공 중 생성되는 퓨란의 저감화 기술을 확보하여 관련 산업체 활성 및 국민적 신뢰성을 제고할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 퓨란(furan)의 보정곡선(calibration curve)을 나타낸 도이다.

도 2는 퓨란(furan) 및 d_4-퓨란(d_4-furan)의 질량 스펙트럼을 나타낸 도이다.

(a): 퓨란; 및

(b): d_4-퓨란.

도 3은 식품모델시스템에서 퓨란 및 d_4-퓨란의 SIM 크로마토그램(chromatogram)을 나타낸 도이다.

도 4는 커피모델시스템에서 퓨란 및 다른 휘발성 물질의 GC-MS 총 이온 크로마토그램을 나타낸 도이다.

도 5는 토마토주스모델시스템에서 퓨란 및 다른 휘발성 물질의 GC-MS 총 이온 크로마토그램을 나타낸 도이다.

도 6은 호박죽모델시스템에서 퓨란 및 다른 휘발성 물질의 GC-MS 총 이온 크로마토그램을 나타낸 도이다.

도 7은 산화 및 환원 단계를 포함하는 경쟁 패스웨이(competing pathways)에 의한 오탄당과 육탄당으로부터 형성되는 퓨란의 도식이다.

도 8은 기본 플라보노이드(basic flavonoid) 구조를 나타낸 도이다.

도 9는 카테킨(catechin)과 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)의 구조를 나타낸 도이다.

도 10은 커피모델시스템에서 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)에 의한 퓨란의 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 11은 커피모델시스템에서 디카보닐 트랩핑 물질의 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products)의 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 12는 커피모델시스템에서 디카보닐 트랩핑 물질에 의한 퓨란과 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 관계를 나타낸 도이다.

도 13은 커피모델시스템에서 환원제(reducing agents)의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 14는 커피모델시스템에서 환원제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 15는 커피모델시스템에서 환원제에 의한 퓨란과 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 관계를 나타낸 도이다.

도 16은 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid), 클로로젠산(chlorogenic aicd)과 테트라메칠크로만카복실산(trolox)의 구조를 나타낸 도이다.

도 17은 커피모델시스템에서 수용성 항산화제의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 18은 커피모델시스템에서 수용성 항산화제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 19는 커피모델시스템에서 수용성 항산화제에 의한 퓨란과 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 관계를 나타낸 도이다.

도 20은 커피모델시스템에서 지용성 항산화제의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 21은 커피모델시스템에서 지용성 항산화제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 22는 커피모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 23은 커피모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 24는 커피모델시스템에서 단백질의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 25는 커피모델시스템에서 퓨란의 저감 효과를 종합적으로 나타낸 도이다.

도 26은 실제 식품인 캔커피에서 클로로겐산(chlorogenic acid)의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 27은 실제 식품인 캔커피에서 클로로겐산(Chlorogenic acid)의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과

를 나타낸 도이다.

도 28은 실제 식품인 캔커피에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 29는 실제 식품인 캔커피에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 30은 토마토주스모델시스템에서 카테킨(catechin)의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 31은 토마토주스모델시스템에서 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 32는 토마토주스모델시스템에서 디카보닐 트랩핑 물질의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 33은 토마토주스모델시스템에서 수용성 항산화제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 34는 토마토주스모델시스템에서 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10})의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 35는 토마토주스모델시스템에서 지용성 항산화제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 36은 토마토주스모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 37은 토마토주스모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 38은 토마토모델시스템에서 질소가스에 의한 퓨란과 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 관계를 나타낸 도이다.

도 39는 토마토주스모델시스템에서 다당류의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 40은 토마토주스모델시스템에서 다당류의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 41은 토마토주스모델시스템에서 아미노산 및 환원당의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 42는 토마토모델시스템에서 퓨란 저감 효과를 종합적으로 나타낸 도이다.

도 43은 호박죽모델시스템에서 디카보닐 트랩핑 물질의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 44는 호박죽모델시스템에서 디카보닐 트랩핑 물질의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 45는 호박죽모델시스템에서 환원제의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 46은 호박죽모델시스템에서 환원제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 47은 호박죽모델시스템에서 질소가스에 의한 퓨란과 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 관계를 나타낸 도이다.

도 48은 호박죽모델시스템에서 수용성 항산화제의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 49는 호박죽모델시스템에서 수용성 항산화제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 50은 호박죽모델시스템에서 지용성 항산화제의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 51은 호박죽모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 52는 호박죽모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 53은 호박죽모델시스템에서 분리대두단백(soy protein isolate), 카라기닌(carrageenan)의 퓨란 저감 효과를

나타낸 도이다.

도 54는 호박죽모델시스템에서 분리대두단백(soy protein isolate), 카라기닌(carrageenan)의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 55는 호박죽모델시스템에서 퓨란의 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 56은 호박죽모델시스템에서 에피카테킨(EC)의 퓨란 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 57은 호박죽모델시스템에서 에피카테킨(EC)의 메일라드 반응 산물 및 지방산화물 저감 효과를 나타낸 도이다.

도 58은 식품의약품안전처에서 제시한 식품 내 퓨란 레벨(2005-2011)을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 본 발명은 식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계를 포함하는 식품 내 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0021] 상기 식품은 분유, 이유식, 음료, 과일주스, 과일통조림,곡류두류통조림, 채소류통조림, 육류통조림, 수산물통조림, 소스, 원두커피, 인스턴트커피, 카레, 짜장, 국, 스프, 빵 비스킷, 스넥, 당류가공품 및 영양강화음료로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 글리신(glycine) 및 에리트리오스(erythrose)는 식품 내 최종농도가 3 내지 7 mM이 되도록 처리하는 것이 바람직하며, 상기 대두단백질, 카제인(casein), 젤라틴(gelatin) 및 카라기난(carrageenan)은 식품 내 최종농도가 0.2 내지 1.5 중량 %가 되도록 처리하는 것이 바람직하다.

[0023] 상기 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)은 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨(EGC) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)인 것이 바람직하고, 메일라드(Maillard) 반응 기작 및 지방산화 조절을 통해 퓨란(furan) 생성을 저감화 하는 것이 바람직하다.

[0024] 상기 환원제는 글루타티온(glutathione) 및 아황산나트륨(sodium sulfite)인 것이 바람직하며, 메일라드(Maillard) 반응 기작을 통해 퓨란(furan) 생성을 저감화 하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 수용성 항산화제는 테트라메칠크로만카복실산(trolox), 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid) 및 클로로겐산(chlorogenic acid)인 것이 바람직하며, 지방산화 조절을 통해 퓨란 생성을 저감화 하는 것이 바람직하다.

[0026] 상기 지용성 항산화제는 디부틸히드록시톨루엔(BHT), 알파토코페롤(α-tocopherol), 감마토코페롤(γ-tocopherol), 베타카로틴(β-carotene) 및 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10})인 것이 바람직하며, 지방산화 조절을 통해 퓨란 생성을 저감화 하는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 질소가스를 퍼징시키는 단계는 질소가스를 30 내지 50 ml/min의 유속으로 5 내지 10분 동안 식품에 퍼징하는 것이 바람직하며, 지방산화 조절을 통해 퓨란 생성을 저감화 하는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 대두단백질 및 카제인(casein)은 지방산화 조절을 통해 퓨란 생성을 저감화 하는 것이 바람직하다.

[0029] 상기 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)는 아스코르브산(ascorbic acid)의 산화 조절을 통해 퓨란 생성을 저감화 하는 것이 바람직하다.

[0030] 상기 방법은 메일라드(Maillard) 반응산물 및 지방산화물의 변화를 추가적으로 분석하는 것이 관련 제품의 품질 변화를 고찰하는 측면에서 필요하다.

[0031] 상기 메일라드(Maillard) 반응산물은 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)인 것이 바람

직하며, 상기 지방산화물은 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal)인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 메일라드 반응 및 아스코르브산, 지방, 카로티노이드의 가열분해를 조절하여 퓨란 생성을 억제하기 위해 디카보닐 트랩핑제(Dicarbonyl trapping agents)로써 플라보노이드(flavonoids)인 카테킨(catechin), 에피카테킨(epicatechin; EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate; EGCG)를 첨가하였으며 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성을 비교 분석하였다.

[0033] 그 결과, 커피모델시스템에서 카테킨(catechin), 에피카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨(EC) 첨가 시 퓨란의 함량은 각각 47.51%, 60.99%, 70.92%($p < 0.05$) 감소하였으며(도 10 및 표 8 참조), 메일라드 반응산물은 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이드(EGCG), 카테킨(catechin)에 의해 순서대로 유의적으로 감소($p<0.05$) 하는 것을 확인하였다(도 17 및 표 9 참조).

[0034] 또한, 토마토주스모델시스템에서 카테킨(catechin) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 첨가 시 퓨란 함량이 각각 0.91% 및 9.19% 감소하는 것을 확인하였으며(도 30 내지 도 31 및 표 23 내지 표 24 참조) 카테킨(catechin)은 메일라드 반응산물과 지방산화물 모두 증가시키고, 에피카테킨(EC)과 에피갈로카테킨 갈레이드(EGCG)의 경우는 증가된 반응산물도 있었고 감소된 반응산물도 존재하였으며, 그 증가 패턴은 유사하게 나타나는 것을 확인하였고 지방산화물들은 대체적으로 증가하는 경향이 나타나는 것을 확인하였다(도 32 및 표 25 참조).

[0035] 또한, 호박죽모델시스템에서 카테킨(catechin), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨(EC) 첨가 시 퓨란 함량이 5%, 33%, 35% 감소하는 것을 확인하였고(도 43 및 표 34 참조) 카테킨(catechin)을 첨가한 경우 모든 반응산물의 생성이 다소 감소하는 것을 확인하였으며, 에피카테킨 갈레이트(EGCG)를 첨가한 경우 헥사날(hexanal)의 생성은 감소하였으나 다른 5가지 반응산물들은 증가하는 것을 확인하였다. 에피카테킨(EC)은 2-펜타논(2-pentanone) 이외에 다른 5가지 반응산물들의 생성이 카테킨(catechin)과 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)에 비해 더 크게 감소하는 것을 확인하였다(도 44 및 표 35 참조).

[0036] 또한 본 발명자들은, 커피모델시스템에서 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 등을 첨가한 후에, 살균 공정 중에 생성되는 메일라드 반응산물 및 지방산화물과 퓨란 생성간의 상관관계를 확인한 결과 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수 (R^2)가 각각 0.9937, 0.9434로 퓨란 생성과의 높은 상관관계를 나타내었으며, 또한 메일라드 반응산물인 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine) 역시 결정계수가 각각 0.9877, 0.8526, 0.9852로 퓨란 생성과의 높은 상관관계를 나타내었다. 반면, 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone) 및 헥사날(hexanal)은 결정계수가 각각 0.8556, 0.6718로 메일라드 반응산물에 비해 상관관계가 다소 낮게 나타남을 확인하였다(도 12 참조).

[0037] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 메일라드 반응 기작 및 지방산화를 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 항산화 물질인 글루타티온(glutathione)과 강한 환원성을 가진 아황산나트륨(sodium sulfite; Na_2SO_3)을 첨가하였으며 메일라드 반응산물과 지방산화물의 생성을 분석하였다.

[0038] 그 결과, 커피모델시스템에서 글루타티온과 아황산나트륨 첨가 시 퓨란 함량이 각각 44.87%, 67.94% 유의적으로 감소하는 것을 확인하였으며($p < 0.05$), 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 글루타티온 첨가 시 아황산나트륨에 비해 더욱 감소되는 비율이 큰 것을 확인하였고($p < 0.05$), 푸르루랄(furfural)과 헥사날(hexanal)은 아황산나트륨에 의한 저감화 효과가 높은 것을 확인하였다(도 14 및 표 11 참조).

[0039] 또한, 호박죽모델시스템에서 글루타티온과 아황산나트륨 첨가 시 퓨란 함량이 각각 9%, 90% 감소하였고(도 45 및 표 36), 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal) 및 2-펜타논(2-pentanone)등이 감소하고 푸르푸랄(furfural), 헥사날(hexanal) 및 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)의 생성이 증가하였으며 아황산나트륨 첨가 시에는 대부분의 메일라드 반응산물과 지방산화물들이 크게 감소하였다(도 46 및 표 37 참조).

[0040] 또한 본 발명자들은, 커피모델시스템에서 환원제에 의한 메일라드 반응산물 및 지방산화물과 퓨란 생성의 상관관계를 분석한 결과, 메일라드 반응산물의 일종인 4-메틸디아졸(4-methylthiazole)과 푸르푸랄(furfural)은 결

정계수가 각각 0.8824 와 0.8345로 퓨란 생성과의 상대적으로 높은 상관관계를 나타내는 것을 확인하였으나, 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수 (R^2)가 각각 0.3425, 0.2859로 낮은 상관관계를 나타내었으며, 지방산화물인 헥사날(hexanal) 및 3-헥사논(3-hexanone)은 결정계수가 각각 0.938, 0.8115로 비교적 높은 상관관계를 나타내는 것을 확인하였다(도 15 참조).

[0041] 또한, 호박죽모델시스템에서 환원제에 의한 메일라드 반응산물 및 지방산화물과 퓨란 생성 간의 상관관계를 규명한 결과, 메일라드 반응산물의 일종인 푸르푸랄(furfural)은 결정계수가 0.7762로 퓨란 생성과의 높은 상관관계를 보였고, 스트렉커 알데히드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수(R^2)가 각각 0.8412, 0.9699로 또한 상대적으로 높은 상관관계를 보이는 것을 확인하였다. 또한, 지방산화물인 2-펜타논(2-pentanone), 헥사날(hexanal), 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)은 결정계수가 각각 0.3221, 0.9034, 0.9796을 나타내었다(도 47 참조).

[0042] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid), 클로로겐산(chlorogenic acid), 테트라메칠크로만카복실산(trolox; 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid)의 수용성 항산화제(도 16 참조)를 첨가하여 퓨란 생성에 미치는 영향을 비교 분석하였고, 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성에 미치는 영향을 분석하였다.

[0043] 그 결과, 커피모델시스템에서 테트라메칠크로만카복실산, 카페인산, 페룰산, 클로로겐산 첨가 시 퓨란 함량이 각각 51.07%, 38.30%, 58.16%, 74.47%로 감소된 것을 확인하였으며($p < 0.05$), 클로로겐산, 페룰산, 테트라메칠크로만카복실산, 카페인산 순으로 저감화 효과가 높게 나타나는 것을 확인하였고(도 17 및 표 12 참조), 반응산물들이 전체적으로 감소되었으며, 수용성 비타민인 테트라메칠크로만카복실산이 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성에 가장 적게 영향을 미치고, 페룰산과 클로로겐산은 퓨란 뿐만 아니라 메일라드 반응산물과 지방산화물의 감소 효과에도 영향이 큰 것을 확인하였다($p < 0.05$, 도 18 및 표 13 참조).

[0044] 또한, 토마토주스모델시스템에서 테트라메칠크로만카복실산, 카페인산 첨가 시 반응산물들이 증가되었으며 특히 카페인산을 첨가하였을 때 반응산물들이 크게 증가하는 것을 확인하였고, 페룰산과 클로로겐산의 경우 메일라드 반응산물들은 증가하는 경향이 있으나 지방산화물들은 모두 감소되는 것을 확인하였다(도 33 및 표 26 참조).

[0045] 또한, 호박죽모델시스템에서 클로로겐산(chlorogenic acid), 테트라메칠크로만카복실산(trolox), 페룰산(ferulic acid), 카페인산(caffeic acid) 첨가 시 퓨란 함량이 각각 11%, 17%, 23%, 26% 감소하는 것을 확인하였으며, 카페인산, 페룰산, 테트라메칠크로만카복실산, 클로로겐산 순으로 저감화 효과가 높게 나타나는 것을 확인하였고(도 48 및 표 38 참조), 클로로겐산 첨가 시 푸르푸랄(furfural) 및 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)의 생성이 증가하는데 비해 페룰산 및 카페인산 첨가 시 메일라드 반응산물의 생성이 크게 감소하는 것을 확인하였다(도 49 및 표 39 참조).

[0046] 또한 본 발명자들은, 커피모델시스템에서 수용성 항산화제에 의한 메일라드 반응산물 및 지방산화물과 퓨란 생성의 상관관계를 분석하였으며, 그 결과 메일라드 반응산물의 일종인 4-메틸디아졸(4-methylthiazole)과 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)은 결정계수가 각각 0.7365와 0.8127로 퓨란 생성과의 상대적으로 높은 상관관계인 것을 확인하였고, 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수(R^2)가 각각 0.6727, 0.7972로 비슷한 상관관계인 것을 확인하였으며, 지방산화물인 헥사날(hexanal) 및 3-헥사논(3-hexanone)은 결정계수가 각각 0.6083, 0.5253인 것을 확인하였다(도 19 참조).

[0047] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 토코페롤(tocopherol), 디부틸히드록시톨루엔(BHT; butylated hydroxytoluene) 및 베타카로틴(β-carotene)의 지용성 항산화제를 첨가하여 퓨란 생성에 미치는 영향을 비교 분석하였으며, 메일라드 반응산물과 지방산화물의 생성을 분석하였다.

[0048] 그 결과, 커피모델시스템에서 생성되는 퓨란에 대한 지용성 항산화제의 저감화 효과는 디부틸히드록시톨루엔 및 알파 토코페롤(α-tocopherol) 첨가 시 퓨란 함량이 각각 49.65%, 39.72% 감소($p < 0.05$)하였으며(도 20 및 표 14 참조), 반응산물들이 감소하는 추세를 보였고, 합성 항산화제인 디부틸히드록시톨루엔이 천연 항산화제인 알파토코페롤 보다 이러한 효과가 더 높은 것으로 나타났다(도 21 및 표 15 참조).

[0049] 또한, 토마토주스모델시스템에서 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10}) 첨가 시 퓨란이 6.77% 감소하였고(도 39, 도 34, 표 32 및 표 27 참조), 푸르푸랄은 증가하는 경향을 보였으며, 3-메틸부타날(3-methylbutanal)과 지방산화물인 펜타날(pentanal), 헥사날(hexanal) 및 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)은 비슷한 생성량을 보여주는 것을 확인하였다(도 35 및 표 28 참조).

[0050] 또한, 호박죽모델시스템에서 메일라드 반응산물은 대체적으로 감소가 되었으나 지방산화물은 항산화제에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다(도 50 및 표 40 참조).

[0051] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)에 의한 산소제거를 실시하였으며, 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성을 분석하였다.

[0052] 그 결과, 커피모델시스템에서 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)에 의해 퓨란 함량이 23.77% 감소하였으며(도 22 및 표 16 참조), 모든 반응산물들이 유의적으로 감소하는 것을 확인하였다(도 23 및 표 17 참조).

[0053] 또한, 토마토주스모델시스템에서 퓨란 함량은 약 15% 감소한 것을 확인하였으며(도 36 및 표 29 참조) 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석한 결과, 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)을 제외한 대부분의 반응산물들이 감소하는 것을 확인하였다(도 37 및 표 30 참조).

[0054] 또한, 호박죽모델시스템에서 퓨란 함량이 다소 감소하는 것을 확인하였으며(도 51 및 표 41 참조) 질소가스 퍼징 시 모든 반응산물들이 유의적으로 감소하는 경향을 확인하였다(도 52 및 표 42 참조).

[0055] 본 발명자들은 커피모델시스템에서 분리대두단백(soy protein isolate)과 카제인(casein) 첨가 시 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파놀(2-methylpropanal), 2-메틸부타놀(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사놀(hexanal) 생성을 분석하였으며 그 결과, 분리대두단백 첨가 시 푸르푸랄의 생성이 유의적으로 감소하였고 카제인 첨가시 4-메틸프로파날이 유의적으로 감소하였다(도 24 및 표 18 참조).

[0056] 본 발명자들은 호박죽모델시스템에서 단백질과 다당류에 의한 퓨란의 저감화 효과를 보기 위하여 분리대두단백(soy protein isolate), 카라기난(carrageenan)을 첨가하여 퓨란 생성량과 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성량을 비교 분석하였으며 그 결과, 분리대두단백(soy protein isolate) 첨가 시에는 유의적으로 큰 차이가 없었으나, 카라기난(carrageenan) 첨가 시에는 10% 수준으로 감소하는 것을 확인하였고(도 53 및 표 43 참조), 분리대두단백과 다당류 첨가 시 전체적으로 반응산물들이 감소되는 추세를 보였지만, 단백질인 분리대두단백(soy protein isolate) 첨가 시에는 헥사날(hexanal) 생성이 크게 증가하는 것을 확인하였다($p < 0.05$, 도 54 및 표 44 참조).

[0057] 본 발명자들은 토마토주스모델시스템에서 다당류의 첨가에 의해 생성되는 퓨란의 저감화 효과를 보기 위하여 젤라틴(gelatin)과 카라기난(carrageenan)을 0.5% 첨가하여 살균 후 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성량을 비교 분석하였으며 그 결과, 젤라틴 첨가 시 퓨란 함량이 10.44% 감소하였고(도 39 및 표 31 참조), 대체적으로 반응산물들이 감소하는 것을 확인하였다(도 40 및 표 32 참조).

[0058] 본 발명자들은 토마토주스모델시스템에서 아미노산 및 환원당 첨가에 의해 생성되는 퓨란의 저감화 효과를 확인하기 위하여 글리신(glycine)과 에리트로오스(erythrose)를 첨가하여 살균 후 퓨란 생성량을 비교 분석하였으며 그 결과, 글리신 첨가 시 퓨란 함량이 41.17% 감소하는 것을 확인하였다(도 41 및 표 33 참조).

[0059] 본 발명자들은 상기 커피모델시스템에서 퓨란 저감화 효과가 가장 높은 수용성 항산화제인 클로로겐산(chlorogenic acid)을 실제식품인 캔 커피에 적용하여 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성을 측정하였다.

[0060] 그 결과, 클로로겐산 첨가 시 퓨란 함량이 39.84% 감소하였고 이는 커피모델시스템에서 클로로겐산에 의해 74.47% 감소된 퓨란에 비해 낮은 수치이나 실제 식품 적용 시에도 저감화 효과가 있다는 것을 확인하였으며(도 26 및 표 19 참조) 메일라드 반응산물 및 지방산화물이 감소된 것을 확인하였다(도 27 및 표 20 참조).

[0061] 또한, 질소가스 퍼징에 의한 퓨란 저감화 효과를 캔커피에 적용시켜 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물을 분석하였으며 그 결과, 커피모델시스템에서는 23.77% 감소한 것에 비해 실제 캔커피에서는 퓨란 함량이 2.27% 감소하였고(도 28 및 표 21 참조) 메일라드 반응산물 및 지방산화물이 감소된 것을 확인하였다(도 29 및 표 22 참조).

[0062] 또한 상기 호박죽모델시스템에서 퓨란 저감화 효과가 가장 높은 에피카테킨을 레토르트에 적용하여 121.1℃에서, 15분 가열하여 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 생성에 미치는 영향을 확인하였고 그 결과, 퓨란 함량이 40% 감소하였고, 이는 호박죽모델시스템에서 에피카테킨에 의한 퓨란 감소량 35% 인 것에 비해서 퓨란 저감화가 높게 나온 것을 확인하였으며(도 56 및 표 45 참조) 반응산물들이 감소한 것을 확인하였다(도 57 및 표 46 참조).

[0063] 최종적으로, 커피모델시스템에서 베타카로틴(β-carotene)은 항산화제로서 퓨란을 감소시킬 수 있지만, 퓨란 전구체로서 퓨란을 증가시키는 결과를 보여주는 것을 확인하였다. 본 실험의 커피모델시스템에서는 베타카로틴 첨가 시 퓨란이 증가 된 것을 확인하였다. 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents) 중에서는 에피카테킨(EC)의 저감화 효과가 가장 높았으며, 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)도 퓨란 저감화에 효과적인 것을 확인하였다. 환원제로서는 아황산 나트륨(sodium sulfite)이 글루타티온(glutathione)보다 효과가 크고 수용성 항산화제에서는 클로로겐산(chlorogenic acid), 지용성 항산화제에서는 디부틸디부틸히드록시톨루엔(BHT)이 퓨란 저감화 효과가 가장 높은 것으로 나타났다. 전체적으로 클로로겐산(chlorogenic acid) > 에피카테킨(EC) > 아황산 나트륨(sodium sulfite) > 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 순으로 퓨란 저감화에 효과가 있음을 확인하였다(도 25 참조).

[0064] 또한, 토마토모델시스템에서 질소가스 퍼징 이외에는 퓨란에 영향이 없거나 오히려 증가시키는 결과를 보여주는 것을 확인하였다. 이는 토마토주스에서 질소가스 퍼징에 의한 탈산소 효과가 가장 퓨란 저감화에 효과적인 것을 확인하였다(도 42 참조).

[0065] 또한, 호박죽모델시스템에서 베타카로틴(β-carotene)은 퓨란 전구체로서 퓨란을 증가시킨 것으로 여겨진다. 이에 비해 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents) 중에서도 에피카테킨(EC)이 효과가 가장 좋았으며, 환원제에서는 아황산 나트륨(sodium sulfite)이 글루타티온(glutathione)보다 효과가 높은 것을 확인하였다. 수용성 항산화제 중에서는 카페인산(caffeic acid)이 퓨란 저감화 효과가 좋고, 지용성 항산화제는 전체적으로 퓨란을 증가시키는 것을 확인하였다. 호박죽에서는 전체적으로 아황산 나트륨(sodium sulfite) > 에피카테킨(EC) > 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) > 카페인산(caffeic acid) 순으로 퓨란 저감화에 효과가 있는 것을 확인하였다(도 55 참조).

[0066] 본 발명은 식품 내 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 아황산나트륨(sodium sulfite), 페룰산(ferulic acid) 및 클로로겐산(chlorogenic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0067] 또한, 본 발명은 커피 내 클로로겐산(chlorogenic acid), 에피카테킨(EC), 아황산나트륨(sodium sulfite), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0068] 또한, 본 발명은 토마토주스 내 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10}) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방

법을 제공한다.

[0069] 아울러, 본 발명은 호박죽 내 아황산나트륨(sodium sulfite), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 카페인산(caffeic acid) 및 페룰산(ferulic acid)으로 구성된 군으로 부터 선택되는 어느 하나를 처리하는 단계를 포함하는 퓨란(furan) 저감 방법을 제공한다.

[0070] 따라서, 식품 내 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 대두단백질, 카제인(casein), 글리신(glycine), 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan) 및 에리트리오스(erythrose)로 구성된 군으로 선택되는 어느 하나 이상을 처리하는 단계, 또는 질소가스를 퍼징(purging)시키는 단계는 식품 내 퓨란(furan)을 유의적으로 저감시킬 수 있으므로, 가공 중 생성되는 퓨란의 저감화 기술을 확보하여 관련 산업체 활성 및 국민적 신뢰성을 제고할 수 있다.

[0071] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0072] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 실시예에 의해서 한정되지는 않는다.

[0073] **<실시예 1> 식품모델시스템의 제조**

[0074] **<1-1> 커피모델시스템의 제조**

[0075] 본 발명에 있어서 식품모델시스템 중 커피모델시스템을 위하여 사용된 커피는 네스카페(Nescafe Extra Rich net content 180 mL ingredients)를 참고하여 만들었다.

[0076] 구체적으로, 커피(Nestle, 충청북도 청주시, 대한민국) 4.4%, 백설탕(CJ 제일제당, 서울, 대한민국) 10%, 탈지분유(서울우유, 서울, 대한민국) 3% 및 소야 레시틴(soya lecithin, ES 식품원료, 경기도 안양시, 대한민국) 0.1%를 팔콘튜브(falcon tube, high-clarity polypropylene conical tube, Franklin Lakes, NJ, USA)에 넣고 고속액체 크로마토그래피(High-performance liquid chromatography; HPLC)용 물을 첨가하여 최종부피 5 mL로 제조하여 실험을 진행하였다.

[0077] **<1-2> 토마토주스모델시스템의 제조**

[0078] 본 발명에 있어서 식품모델시스템 중 토마토주스모델시스템을 제작하기 위해 완숙 토마토(부산, 대한민국)를 블랜더(blender, Philips, 서울, 대한민국)로 균질하게 마쇄하여 체에 거른 후 토마토 주스를 제조하여 -70℃에서 보관하였다.

[0079] **<1-3> 호박죽모델시스템의 제조**

[0080] 본 발명에 있어서 식품모델시스템 중 호박죽모델시스템을 제작하기 위해 평균 중량 4 kg의 동양계 늙은 호박(전라남도 해남시, 대한민국)의 씨와 껍질을 제거한 다음, 호박과 물의 무게 비율이 1:1.5 가 되도록 냄비에 담고 호박이 완전히 물러질 때까지 중불에서 2시간 동안 끓여주고 호박이 물러지면 으깨어 덩어리가 없어지도록 교반한 후 체에 통과시킨 호박죽을 -70℃에서 보관하였다.

[0081] **<실시예 2> 퓨란(furan) 표준 용액(standard solution)의 제조**

[0082] 본 발명에서 퓨란(furan), 메일라드(Maillard) 반응산물 및 지방산화물을 분석하기 위해 사용된 내부표준물질은 d_4-퓨란(d_4-furan) 및 4-아세틸피리딘(4-acetylpyridine)으로, 각각 메탄올에 녹여 저장용액(stock solution)을 만들어 사용하였다.

[0083] 구체적으로, d_4-퓨란(d_4-furan) 0.1 g을 바이알(vial)에 넣은 후 10 mL가 되도록 메탄올을 넣고 혼합(vortex)하였다. 내부표준물질의 저장용액(stock solution)을 각각 순차적으로 희석하여 커피모델시스템에서 시료 내 내

부표준물질의 최종 농도가 1150 ㎍/L(w/v), 토마토주스모델시스템에서는 150 ㎍/L(w/v), 호박죽모델시스템에서는 200 ㎍/L(w/v)가 되도록 만든 후 퓨란(furan) 분석을 하였다. d_4-퓨란(d_4-furan)은 휘발성이 높으므로 표준용액 제조 시 손실을 줄이기 위하여 얼음에 담가 실행하였다.

[0084] 또한, 4-아세틸피리딘(4-acetylpyridine)은 상기 d_4-퓨란(d_4-furan)과 같은 방법으로 내부표준물질 저장용액(stock solution)을 만들어 이용하였으며, 내부표준물질의 최종농도가 커피모델시스템에서는 92 ㎍/L(w/v), 토마토주스모델시스템에서는 100 ㎍/L(w/v) 및 호박죽모델시스템에서는 200 ㎍/L(w/v) 농도로 만들었다. 저장용액(stock solution)은 4℃에서 최대 2주간 보관하여 사용하였다.

[0085] **<실시예 3> 식품모델시스템 중 퓨란(furan), 메일라드(Maillard) 반응산물 및 지방산화물 분석**

[0086] **<3-1> 식품모델시스템의 시료 전처리 방법**

[0087] 커피, 토마토주스, 호박죽모델시스템의 시료 살균공정 중에 생성되는 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물을 저감하기 위해 첨가된 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents), 환원제, 수용성 항산화제, 지용성 항산화제, 단백질, 아미노산, 다당류 및 환원당의 각 첨가제들은 커피, 토마토주스 및 호박죽의 5 ml에 첨가하였으며, 그 최종농도는 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)인 카테킨(cathchin), 에피카테킨(EC) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 환원제인 글루타티온(glutathione) 및 아황산 나트륨(sodium sulfite), 지용성 항산화제인 디부틸히드록시톨루엔(BHT), 알파토코페롤(α-tocopherol), 감마토코페롤(γ-tocopherol), 베타카로틴(β-carotene) 및 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10}), 수용성 항산화제인 테트라메칠크로만카복실산(trolox), 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid) 및 클로로겐산(chlorogenic acid) 그리고 아미노산인 글리신(glycine)과 환원당인 에리트리오스(erythrose)의 경우에는 최종 농도 5 mM, 단백질인 분리대두단백(soy protein isolate) 및 카제인(casein)은 최종 농도 1 %, 그리고 다당류인 젤라틴(gelatin), 카라기난(carrageenan)의 경우에는 최종농도가 0.5 %가 되도록 하였다. 상기 준비된 시료는 균질기(homogenizer, T-10 basic Ultra-Turrax, IKA, Germany)로 1분간 균질화 시킨 후 분석을 실시하였다.

[0088] 또한, 질소가스 퍼징(N_2 gas purge)을 이용하여 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물을 저감하기 위해 질소가스를 50 mL/min의 유속으로 8분 동안 시료에 일정하게 퍼징(purging)한 후, 각 시료를 1 mL를 취해 앰플 바이알(ampule vial, Wheaton, Millville, NJ, USA)에 넣고 화염(flame) 밀봉시킨 후 얼음에서 10분 동안 냉각시켰다. 그 후 오일(mineral oil, Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA)에 넣어 살균 후 얼음에서 30분 동안 냉각시켰다. 본 발명에서 각 시료의 살균 과정은 시중에 나오는 제품의 공정 조건을 따라 수행하였으며, 커피는 120℃에서 10분, 토마토주스는 100℃에서 20분 그리고 호박죽은 120℃에서 20분간 살균을 실행하였다.

[0089] 상기 살균된 시료, 커피, 토마토주스, 호박죽 각 1 mL을 10 mL CTC-PAL 바이알(Headspace screwtop clear vial, Agilent Technologies, Englewood, USA)에 담그고 내부표준물질 d_4-퓨란(d_4-furan)과 4-아세틸피리딘(4-acetylpyridine)를 각각 50 ㎕ 넣은 후, 시료 내 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산물을 기체 크로마토그래피 질량분석법(Gas chromatography mass spectrometry; GC-MS)로 분석하였다.

[0090] **<3-2> 고체 미세(Solid phase micro-extraction; SPME) 추출법**

[0091] 가열 반응 후 생성된 휘발성 성분들을 추출하기 위해 고체 미세 추출(solid phase micro-extraction; SPME) 방법을 사용하였다.

[0092] 고체 미세 추출 파이버(SPME fiber)는 Supelco 사의 85 ㎛ carboxen/polydimethylsiloxane(CAR/PDMS)를 사용하였으며, 추출 및 탈착과정은 CTC-PAL(Aglient Technologies, USA)을 사용하여 실험을 수행하였다. 표 1에 나타낸 바와 같이 CTC-PAL(autosampler)의 SPME법 분석조건으로 분석하였다.

표 1

CTC-PAL(autosampler)의 SPME법 분석조건

[0093]

	평형조건		흡착조건		탈착조건
	커피	토마토주스 / 호박죽	커피	토마토주스 / 호박죽	
온도	50 ℃	50 ℃	50 ℃	50 ℃	250 ℃
시간	10 min	20 min	20 min	10 min	5 min
교반 속도	250 rpm	250 rpm	250 rpm	250 rpm	

[0094] **<3-3> 기체 크로마토그래피 질량분석법(Gas chromatography mass spectrometry; GC-MS)**

[0095] 식품모델시스템 시료 내의 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 정성 및 정량분석은 표 2에 나타낸 바와 같은 조건으로 7890A GC(Agilent Technologies, Santa Clara CA, USA)에 5975C MSD(mass selective detector, Agilent Technologies)가 장착된 기체 크로마토그래피 질량분석(Gas chromatography mass spectrometry; GC-MS)시스템을 사용하였다.

표 2

퓨란 및 휘발성 물질을 분석하기 위한 GC-MS 조건

[0096]

GC-MS 시스템	7890A GC, 6975 MSD Agilent
컬럼(Column)	HP-Plot Q (15 m, 0.32 mm I.D., 20 μm film)
운반기체(Carrier gas)	헬륨(Helium) 1.7 mL/min, 일정속력(constant flow)
분사기 온도 (Injector temperature)	250 ℃
오븐 온도 (Oven temperature)	커피; 50 ℃(5 min) → 10 ℃/min → 120 ℃→ 4 ℃/min → 230 ℃(20 min) 토마토/호박죽; 50 ℃(5 min) → 10 ℃/min → 120 ℃ → 4 ℃/min → 230 ℃(10 min)
검출 온도 (Detector temperature)	250 ℃
주입 용량 (Injection volume)	1 μL
분할비율(Split ratio)	분할 없음(Splitless)
스캔 범위 (Mass scan range)	35 - 550 m/z
스캔 속도 (Scanning rate)	2.83 scan/sec
이온화 에너지 (Ionization energy)	70 eV
SIM 모드(SIM Mode)	정성분석: m/z 39, 42, 68, 72 정량분석: m/z 68, 72

[0097] 구체적으로, 정성분석을 위해 본 발명에서는 식품모델시스템 시료 내 각 성분들을 authentic standard의 질량 스펙트럼(mass spectra) 및 머무름 시간과 비교하여 positive을 수행하였다. 퓨란(furan)과 내부표준물질 d_4-퓨란(d_4-furan)의 정성분석은 선택적 이온 감시 모드(selective ion monitoring (SIM) mode)로 각각 m/z 39와 68(furan), m/z 42 와 72(d_4-furan)을 이용하여 실시하였다.

[0098] 또한, 정량분석을 위해 본 발명에서는 d_4-퓨란(d_4-furan) 및 4-아세틸피리딘(4-acetylpyridine)을 내부표준물질로 사용하여 분석하였다. 커피, 토마토주스 및 호박죽 중 퓨란의 정량은 d_4-퓨란(d_4-furan)을 사용하였으며, 메일라드 반응산물과 지방산화물의 경우에는 4-아세틸피리딘(4-acetylpyridine)을 내부표준물질로 사용하였다. 내부표준물질의 피크 면적에 대한 각 성분들의 피크 면적의 비(ratio) 값을 얻어 정량분석에 사용하였으며, 독립적인 3번의 반복 결과 평균값과 표준편차로 결과값을 나타내었다. 퓨란과 내부표준물질 d_4-퓨란(d_4-furan) 분석 시에는 선택적 이온 감시 모드(selective ion monitoring (SIM) mode)로 각각 퓨란은 m/z 68, 내부표준물질

인 d_4-퓨란(d_4-furan)은 m/z 72를 이용하여 상대적 비교를 통해 정량하였다.

[0099] **<3-4> 식품모델시스템의 퓨란 분석을 위한 기체 크로마토그래피 질량 분석법의 검증(Gas chromatography mass spectrometry method validation)**

[0100] 본 발명에서는 상기의 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 SPME-GC/MS 분석방법을 실시하였으며, 시료 내 각 성분을 분석하기에 앞서 상기 분석방법의 신뢰성을 검증하기 위해 미국 분석화학회 산하 연구소(Association of Analytical Communities; AOAC)에서 제시한 방법(AOAC Guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals, 2012)을 기반으로 5가지 항목인 직선성(linearity), 정밀도(precision), 정확도(accuracy), 검출한계(limit of detection; LOD) 및 정량한계(limit of quantitation; LOQ)에 대한 분석방법의 검증(method validation)을 확인하였다.

[0101] 직선성(linearity)의 범위는 분석할 표준용액의 퓨란 농도가 0~100 ㎍/L(w/v)로서, 총 9개의 퓨란 표준용액 0 ㎍/L, 0.1 ㎍/L, 2 ㎍/L, 5 ㎍/L, 10 ㎍/L, 25 ㎍/L, 50 ㎍/L, 75 ㎍/L 및 100 ㎍/L(w/v)에 내부표준물질인 d_4-퓨란(d_4-furan) 52 ㎍/L(w/v)를 가하여 제조한 후 검량선을 작성하였다. 각 표준물질 및 내부표준물질의 피크면적 결과는 독립적인 3번의 반복 결과의 평균값을 사용하였다.

[0102] 정밀도(precision) 검증을 위하여, 동일한 조건 하에 동일한 장비를 사용하여 하루에 반복적인 작업을 3회 3일 동안 반복 시행하여 일간 정밀도를 측정하였으며, 모든 실험결과는 독립적인 3번의 반복 결과 평균값과 표준편차를 사용하여 %RSD로 나타내었다.

[0103] 정확도(accuracy) 검증을 위하여, 일정한 농도의 분석대상성분이 포함된 시료 내 퓨란과 d_4-퓨란(d_4-furan)을 분석함으로써 측정된 농도를 인증 값으로 나눈 분율로 분석회수율을 계산하였다.

[0104] 검출한계(limit of detection; LOD) 및 정량한계(limit of quantitation; LOQ)를 검증하기 위하여, 퓨란을 거의 함유하고 있지 않은 시료(blank)를 최소 20회 이상 반복 분석한 결과 평균값에 표준편차 3배를 더한 값을 검출한계(LOD)로 나타냈으며, 표준편차 10배를 더한 값을 정량한계(LOQ)로 산정하였으며 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 ㎍/L(w/v) 단위로 측정하였다.

[0105] 그 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이 식품모델시스템 시료 내의 퓨란 분석을 위해 GC-MS에 주입하여 얻은 크로마토그램의 농도 대 면적 비를 통해 검량선을 작성하였으며, 그 결과 얻어진 직선 함수(y=0.0847x)의 상관계수는 R^2=0.9959로 높은 직선성을 확인하였다(도 1). 또한, 표 3에 나타낸 바와 같이 GC-MS의 퓨란 검출한계(LOD)를 측정한 결과 0.73 ㎍/L 수준이었고, 정량한계(LOQ)는 실험방법에 제시한 방법으로 측정한 결과 0.80 ㎍/L이었다. 일내 정밀성(intraday precision)과 일간 정밀성(interday precision)의 경우 %RSD 값으로 나타내었으며 각각 2.05, 3.92인 것을 확인하였고, 일내 정확성(intraday accuracy)과 일간 정확성(interday accuracy)은 %RSD 값으로 나타내었으며 각각 7.87, 11.02인 것을 확인하였다(표 3).

표 3

퓨란의 분석방법의 검증 결과

[0106]

특징		결과
직선성(Linearity)		범위 : 0 - 100 μg/L y=0.0847x-0.0517, R^2=0.9959
정밀도 (Precision)	Intraday	%RSD, 2.05
	Interday (3 days)	%RSD, 3.92
정확도 (Accuracy)	Intraday	%RSD, 7.87
	Interday (3 days)	%RSD, 11.02
검출한계(LOD) [(Mean of 20 blank + (3×SD)]		0.73 μg/L (w/v)
정량한계(LOQ) [(Mean of 20 blank + (10×SD)]		0.80 μg/L (w/v)

[0107] **<실시예 4> 식품모델시스템의 살균 공정 시 생성되는 퓨란 함량의 변화**

[0108] 식품의 살균 공정 시 생성되는 퓨란을 측정하기 위해 상기 제조한 식품모델시스템인 커피, 토마토주스 및 호박죽에서 살균 공정 시 생성되는 퓨란을 내부표준물질인 d_4-퓨란(d_4-furan)을 사용하여 상기 <실시예 3>과 같이 SPME-GC/MS로 분석하였다.

[0109] 구체적으로, 도 2에 나타낸 바와 같이 커피, 토마토주스 및 호박죽에서 생성된 퓨란과 내부표준물질로 사용된 d_4-퓨란(d_4-furan)을 질량 스펙트럼(mass spectrum)으로 확인하였으며, 도 3에 나타낸 바와 같이 퓨란과 d_4-퓨란(d_4-furan)은 크로마토그램(chromatogram)상에서 리텐션타임(retention time, R.T.)이 거의 차이가 나지 않으므로 SIM mode에서 퓨란은 m/z 68, d_4-퓨란(d_4-furan)은 m/z 72를 모니터링(monitoring)하여 각각의 피크(peak)를 분리한 후 정량하였다(도 2 및 도 3).

[0110] 퓨란은 HP-Plot Q column에서 리텐션 타임(retention time) 12 내지 13분 이내에서 안정적으로 분석하였다.

[0111] 그 결과, 표 4 및 도 4 내지 도 6에 나타낸 바와 같이 커피, 토마토주스 및 호박죽 모델시스템에서 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 생성을 확인하였으며, 각 생성물의 크로마토그램을 확인하였다. 커피모델시스템에서, 살균 전 커피 중의 퓨란 함량은 5.56 ㎍/L(w/v)이었으나 커피를 120℃, 10분 동안 살균한 후 퓨란 함량은 18.31 ㎍/L(w/v)로 약 3배 정도 이상 증가하는 것을 확인하였다(도 4). 토마토주스모델시스템에서, 토마토주스 살균 전 퓨란 함량은 0.78 ㎍/L(w/v)이었으나 토마토주스를 100℃, 20분 살균한 후 퓨란 함량은 1.48 ㎍/L(w/v)로 약 2배 정도 증가하였다(도 5). 호박죽모델시스템에서, 생 호박 가열 전 퓨란 함량은 1.05 ㎍/L(w/v)이었으나 호박죽 살균한 후 퓨란 함량은 21.97 ㎍/L(w/v)로 약 20배 정도로 증가한 것을 확인하였다(도 6).

표 4

식품모델시스템에서 검출되는 살균 공정 후 반응산물

[0112]

	식품모델시스템		
	커피	토마토주스	호박죽
메일라드(Maillard) 반응산물	스트렉커알데히드(Strecker aldehydes) 2-메틸프로파날(2-Methylpropanal), 2-메틸부타날(2-Methylbutanal)	스트렉커알데히드(Strecker aldehydes) 3-메틸부타날(3-Methylbutanal)	스트렉커알데히드(Strecker aldehydes) 2-메틸프로파날(2-Methylpropanal), 2-메틸부타날(2-Methylbutanal)
	4-메틸티아졸(4-Methylthiazole) 푸르푸랄(Furfural) 2,6-디메틸피라진(2,6-Dimethylpyrazine)	푸르푸랄(Furfural)	푸르푸랄(Furfural)
지방산화물	3-헥사논(3-Hexanone) 헥사날(Hexanal)	펜타날(Pentanal) 헥사날(Hexanal) 2-펜틸퓨란(2-Pentylfuran)	2-펜타논(2-Pentanone) 헥사날(Hexanal) 2-펜틸퓨란(2-Pentylfuran)

[0113] **<실시예 5> 커피모델시스템에서 표지연구(labeling study)를 이용한 퓨란의 생성 비교**

[0114] 커피모델시스템에서 글루코스(glucose), 리놀레산(linoleic acid)에 의한 퓨란의 생성을 비교하기 위해 ^{13}C로 표지된 글루코스(glucose)와 ^{13}C로 표지된 리놀레산(linoleic acid)을 이용하여 표지연구(labelling study)를 하였다.

[0115] 구체적으로, ^{13}C로 표지된 글루코스(glucose)와 ^{13}C로 표지된 리놀레산(linoleic acid) 0.02 g/mL를 커피에 첨가하여 상기 <실시예 3>과 같이 SPME-GC/MS로 퓨란의 생성량을 분석하였다.

[0116] 그 결과, 표 5 및 표 6에 나타낸 바와 같이 ^{13}C로 표지된 글루코스(glucose)와 ^{13}C로 표지된 리놀레산(linoleic acid) 모두 커피모델시스템에서 퓨란의 생성을 증가시키는 것을 확인하였다. ^{13}C로 표지된 글루코스 및 리놀레산을 첨가하지 않은 정상군 시료에서 (M+1) 퓨란은 자연계에 천연적으로 약 1.1% 존재하는 안정 동위원소(stable isotope)인 ^{13}C 때문이며, 퓨란 내 탄소(carbon)가 4개 있으므로 약 4% 정도의 함량을 보여주는 것을 확인하였다. ^{13}C로 표지된 리놀레산 첨가 시 ^{13}C로 표지된 글루코스에 비해 퓨란 생성의 총합이 약 2배(130.03%

vs 114.7%) 증가하였으며, 커피모델시스템에서 리놀레산이 퓨란 생성에 더 크게 영향을 주는 것을 확인하였다. 또한 ^{13}C로 표지된 글루코스 첨가의 경우에는 (M+4)의 증가율이 컸으며, 이는 증가된 퓨란의 탄소원(carbon source)이 주로 글루코스로부터 기인하며, (M+2)나 (M+3)의 증가에서 유추할 수 있듯이 일부는 커피 내 다른 성분들로부터 유래한 것을 알 수 있다. ^{13}C로 표지된 리놀레산 첨가의 경우 (M+4)의 큰 증가는 퓨란의 모든 4개의 탄소가 리놀레산으로부터 유래함을 나타낸다. M과 (M+1)의 비율이 정상군에 비해 약 50% 정도 감소한 것은 퓨란 생성에 필요한 중간대사산물들이 ^{13}C로 표지된 리놀레산과 반응하였기 때문인 것으로 여겨진다. 즉, 리놀레산은 커피 내 다른 전구체들에 비해 퓨란 생성에 매우 효과적으로 작용하고 있음을 확인하였다(표 5 및 표 6).

[0117]

표 5

^{13}C 글루코스 첨가 효과

	%M (68)	%(M+1) (69)	%(M+2) (70)	%(M+3) (71)	%(M+4) (72)	%Total
정상대조군	100	4.04	0	0	0	104.04
^{13}C 글루코스	100.38	4.59	0.93	0.47	7.8	114.17

[0118]

표 6

^{13}C 라벨된 리놀레산(^{13}C labeled linoleic acid) 첨가 효과

	%M (68)	%(M+1) (69)	%(M+2) (70)	%(M+3) (71)	%(M+4) (72)	%Total
정상대조군	100	4.09	0	0	0	104.09
^{13}C 리놀레산	46.81	2.14	0.82	5.12	75.14	130.03

[0119] **<실시예 6> 커피모델시스템에서 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0120] **<6-1> 디카보닐 트랩핑제(Dicarbonyl trapping agents)의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0121] 퓨란의 생성 메커니즘은 도 7에 나타낸 바와 같이 메커니즘 중 생성되는 1-deoxyosone, 3-deoxyoxone과 같은 디카보닐 화합물(dicarbonyl compounds)은 메일라드(Maillard) 반응, 아스코브르산(ascorbic acid) 산화 및 지방의 산화 과정 중 생성되며, 주로 당(sucrose, glucose, fructose, fructose corn syrup 등)의 함량이 높은 식품(음료, 고온살균 우유, 커피, 꿀 등)이 살균 등의 가공공정 중 고온에 노출되었을 때 비교적 높은 함량으로 생성된다(도 7). 이에, 본 발명에서는 반응성 있는 디카보닐 화합물(reactive dicarbonyl compounds)을 폴리페놀(polyphenols)에 의한 트랩핑(trapping) 기작으로 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 생성을 저감화하는 효과를 확인하였다.

[0122] 플라보노이드(flavonoids)는 계피산(cinnamic acid)과 3개의 말로닐 CoA 그룹(malonyl-CoA groups)의 축합반응으로부터 유도된 폴리페놀릭(polyphenolic) 성분으로서 현재까지 8,000 종류 이상이 알려져 있으며, 이들은 생체 내에서 항산화능을 나타내는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 플라보노이드의 기본 구조는 도 8에 나타낸 바와 같이 3개의 고리구조 (C_6-C_3-C_6)에 15개의 탄소로 이루어져 있으며, 각 고리는 A, C, B의 순서로 나타내어진다(도 8). 이러한 플라보노이드는 C링 구조의 산화 정도와 치환기의 위치에 따라 다양하게 분류되고, 분류된 플라보노이드 내에서는 A와 B링의 치환기에 따라 각각의 성분들로 구분된다. 플라보노이드는 표 7에 나타낸 바와 같이 주로 플라본(flavones), 플라바논(flavanones), 이소플라본(isoflavones), 플라보놀(flavonols), 플라바노놀(flavanonols), 플라반-3-ols(flavan-3-ols), 안토시아니딘(anthocyanidins)으로 구분하며, 본 발명에 사용된 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)은 도 9에 나타낸 바와 같이 모두 플라반-3-ols(flavan-3-ols)에 속한 화합물이다(도 9).

표 7

플라보노이드(Flavonoids)

플라보노이드 (Flavonoids)	예시
플라본(Flavones)	루테올린(luteolin), 아피게닌(apigenin), 크리신(chrysin)
플라바논(Flavanones)	헤스페레틴(hesperetin), 나린게닌(naringenin)
플라보놀(Flavonols)	케르세틴(quercetin), 캠페롤(kaempferol), 갈란긴(galangin), 피세틴(fisetin), 미리세틴(myricetin)
플라바노놀(Flavanonol)	탁시폴린(taxifolin)
이소플라본(Isoflavones)	제니스테인(genistein), 제니스틴(genistin), 다이제인(daidzein), 다이진(daidzin), 바이오카인 A(biochanin A), 포르모노네틴(formononetin)
플라반(Flavan)-3-ols	(+)-카테킨(catechin), (-)-에피카테킨(epicatechin), (-)-에피갈로카테킨(epigallocatechin)
플라빌리엄염 (Flavylium Salts)	시아니딘(cyanidin), 시아닌(cyanin), 페리고니딘(pelargonidin)

[0123]

[0124] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 메일라드 반응 기작을 조절하여 퓨란 생성을 억제하기 위해 디카보닐 트랩핑제(Dicarbonyl trapping agents)로써 플라보노이드(flavonoids)인 카테킨(catechin), 에피카테킨(epicatechin; EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate; EGCG)을 첨가하였다.

[0125] 또한, 본 발명에서는 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 첨가 시, 커피모델시스템에서 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성을 비교 분석하였다.

[0126] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0127] 그 결과, 도 10 및 표 8에 나타낸 바와 같이 커피모델시스템에 카테킨(catechin), 에피카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨(EC) 첨가 시 퓨란의 함량은 각각 47.51%, 60.99%, 70.92%($p < 0.05$) 감소하였으며(도 10 및 표 8), 이와 같은 결과는 아미노산과 환원당으로부터 생성된 아세트알데히드(acetaldehyde), 글리코알데히드(glycoaldehyde) 및 다양한 디카보닐(dicarbonyls) 같은 퓨란 전구체들의 카보닐(carbonyl)기와 항산화제가 반응하여 퓨란 생성을 저해하였다고 사료된다.

[0128] 또한, 도 17 및 표 9에 나타낸 바와 같이 메일라드 반응산물은 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이드(EGCG), 카테킨(catechin)의 순서대로 유의적으로 감소($p<0.05$) 하는 것을 확인하였다(도 17 및 표 9).

표 8

커피모델시스템에서 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)			
	정상대조군	카테킨	EGCG	EC
퓨란	1.41 ±0.12	0.78 ±0.09*	0.56 ±0.06*	0.43 ±0.05*

[0129]

표 9

커피모델시스템에서 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products)의 저감 효과($^{*}p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)			
	정상대조군	카테킨	EGCG	EC
2-Methylpropanal	0.64 ±0.01	0.49 ±0.05*	0.43 ±0.04*	0.38 ±0.04*
2-Methylbutanal	4.97 ±0.31	3.14 ±0.23*	3.22 ±0.32*	2.62 ±0.05*
4-Methylthiazole	0.17 ±0.01	0.08 ±0.01*	0.10 ±0.01*	0.07 ±0.00*
Furfural	7.51 ±0.98	4.03 ±0.27*	3.52 ±0.32*	2.60 ±0.31*
2,6-Dimethylpyrazine	0.59 ±0.03	0.38 ±0.01*	0.35 ±0.02*	0.28 ±0.03*
3-Hexanone	0.05 ±0.00	0.04 ±0.00*	0.04 ±0.00*	0.02 ±0.00*
Hexanal	1.42 ±0.19	0.71 ±0.07*	0.45 ±0.03*	0.69 ±0.07*

[0130]

[0131] **<6-2> 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)을 첨가한 후 메일라드 반응산물 및 지방산화물과 퓨란 생성의 상관관계**

[0132] 본 발명에서는 커피에 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 등을 첨가한 후에, 살균 공정 중에 생성되는 메일라드 반응산물 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal)과 퓨란 생성간의 상관관계를 확인하였다.

[0133] 그 결과 도 12에 나타낸 바와 같이 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수 (R^2)가 각각 0.9937, 0.9434로 퓨란 생성과의 높은 상관관계를 나타내었으며, 또한 메일라드 반응산물인 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine) 역시 결정계수가 각각 0.9877, 0.8526, 0.9852로 퓨란 생성과의 높은 상관관계를 나타내었다. 반면, 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone) 및 헥사날(hexanal)은 결정계수가 각각 0.8556, 0.6718로 메일라드 반응산물에 비해 상관관계가 다소 낮게 나타남을 확인하였다(도 12).

[0134] **<6-3> 환원제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0135] 글루타티온(glutathione)은 γ-글루탐산-시스테인-글리신(γ-Glu-Cys-Gly)을 함유한 트리펩티드이며, 동식물 및 미생물 중에 존재하는 주요 저분자 물질이다. 주로, 효모, 간, 근육 등에 많이 함유되어 있고 자연계에 비교적 다량으로 널리 분포되어 있다. 또한 글루타티온(glutathione)은 인체 내 간에서 만들어지는 매우 강력한 항산화 물질로서 주로 간에 저장되어 있으며 때로는 혈관으로 직접 유입되어 적혈구를 맑게 해주고 백혈구를 보호해 주기도 하며, 폐와 장에서는 탄수화물의 신진대사를 돕고, 동맥경화와 관련이 있는 산화지방을 분해시키는 역할을 담당하기도 한다. 또한 글루타티온(glutathione)은 산화환경에 민감하여 산화제의 존재 하에 산화되어 글루타티온설피닉산(glutathionesulfinic acid)과 글루타티온설포닉산(glutathionesulfonic acid) 형태로 존재하기도 한다. 한편, 아황산나트륨(sodium sulfite; Na_2SO_3)는 무색 혹은 백색의 결정 또는 분말로서, 공기 속에서 서서히 산화하여 황산염이 되며, 수용액은 알칼리성과 강한 환원성을 가지게 된다. 이와 같은 아황산염(sulfite)의 강한 환원성은 지방이 포함되어 있는 메일라드모델시스템(Maillard model system)에 첨가 시, 퓨란 생성 메카니즘에 영향을 주어서 그 함량을 60%까지 감소시켰다는 연구결과가 보고된 바 있다.

[0136] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 메일라드 반응 기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 항산화 물질인 글루타티온(glutathione)과 강한 환원성을 가진 아황산나트륨(sodium sulfite; Na_2SO_3)을 첨가하여 퓨란

생성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

[0137] 또한, 본 발명에서는 커피모델시스템에서 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal)의 생성을 분석하였다. 이는 글루타티온과 아황산나트륨의 가열 시 생성되는 황화수소(H_2S)와 연관이 깊다. 반응성이 매우 높은 황화수소(H_2S)는 메일라드 반응 및 지방산화 중간산물들과 반응하여 다양한 반응산물들의 생성에 관여할 수 있다. 이에, 본 발명에서는 글루타티온과 아황산나트륨에 의한 메일라드 반응 생성물의 변화를 확인하였으며, 살균 전 커피모델시스템에 글루타티온과 아황산나트륨을 각각 첨가 후 메일라드 반응 생성물에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

[0138] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0139] 그 결과, 도 13 및 표 10에 나타낸 바와 같이 글루타티온과 아황산나트륨 첨가 시 퓨란 함량이 각각 44.87%, 67.94% 유의적으로 감소하는 것을 확인하였다($p < 0.05$). 이것은 이미 보고된 기존의 연구결과와 비슷한 결과임을 알 수 있었으며, 이와 같은 결과는 아황산염 및 글루타티온의 높은 환원성에 기원한 것으로 사료된다. 환원제, 항산화제 또는 아스코르브산(ascorbic acid)의 카보닐(carbonyl)기와 반응하는 친핵체로서의 아황산염과 가열 시 황화수소(H_2S)를 발생하여 나타내는 글루타티온의 환원효과가 퓨란 생성 메카니즘 중 산화과정에 영향을 준 것으로 여겨진다.

[0140] 또한, 도 14 및 표 11에 나타낸 바와 같이 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 글루타티온 첨가 시 아황산나트륨에 비해 더욱 감소되는 비율이 큰 것을 확인하였으며($p < 0.05$), 푸르루랄(furfural)과 헥사날(hexanal)은 아황산나트륨에 의한 저감화 효과가 높은 것을 확인하였다(도 14 및 표 11).

표 10

커피모델시스템에서 환원제(reducing agents)에 의한 퓨란 저감 효과(*$p < 0.05$)

[0141]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	글루타티온	아황산나트륨
퓨란	0.78 ±0.05	0.43 ±0.04*	0.25 ±0.02*

표 11

커피모델시스템에서 환원제(reducing agents)에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*$p < 0.05$)

[0142]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	글루타티온	아황산나트륨
2-Methylpropanal	0.71 ±0.03	0.17 ±0.01*	0.47 ±0.00*
2-Methylbutanal	4.15 ±0.14	0.37 ±0.04*	2.69 ±0.04*
4-Methylthiazole	0.17 ±0.01	0.03 ±0.00*	0.03 ±0.00*
Furfural	6.55 ±0.39	5.61 ±0.28*	4.04 ±0.09*
2,6-Dimethylpyrazine	0.44 ±0.08	0.43 ±0.03	0.43 ±0.02
3-Hexanone	0.08 ±0.00	0.04 ±0.00*	0.04 ±0.00*
Hexanal	1.06 ±0.08	0.55 ±0.08*	0.37 ±0.03*

[0143] **<6-4> 글루타티온(glutathione)과 아황산나트륨(sodium sulfite; Na_2SO_3)을 첨가한 후 메일라드 반응산물 및 지방산화물과 퓨란 생성의 상관관계**

[0144] 본 발명에서는 글루타티온(glutathione)과 아황산나트륨(sodium sulfite; Na_2SO_3)에 의한 커피모델시스템에서의

메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 그리고 퓨란의 생성이 상관관계를 분석하였다.

[0145] 그 결과, 도 15에 나타낸 바와 같이 메일라드 반응산물의 일종인 4-메틸디아졸(4-methylthiazole)과 푸르푸랄(furfural)은 결정계수가 각각 0.8824 와 0.8345로 퓨란 생성과의 상대적으로 높은 상관관계를 나타내는 것을 확인하였으나, 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수 (R^2)가 각각 0.3425, 0.2859로 낮은 상관관계를 나타내었으며, 지방산화물인 헥사날(hexanal) 및 3-헥사논(3-hexanone)은 결정계수가 각각 0.938, 0.8115로 비교적 높은 상관관계를 나타내는 것을 확인하였다(도 15).

[0146] **<6-5> 수용성 항산화제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0147] 페놀산은 자연계에 에스테르, 에테르 또는 유리지방산 혼합 형태로 널리 존재한다. 카페인산(caffeic acid)과 페룰산(ferulic acid)은 신남산(cinnamic acid)으로부터 생성되는 페놀 성분들이며, 클로로겐산(chlorogenic acid)은 커피에 다량 함유되어 있는 페놀산이다. 이는 녹색 커피콩에 가장 다량으로 존재하는 것으로 알려져 있으며, 그 함류량은 6% 내지 12% 라고 밝혀져 있다. 클로로겐산은 커피를 마신 후 인체의 혈장에서 발견되지 않는 반면에, 카페인산이 혈장에서 발견되는 유일한 페놀산이라고도 알려져 있다.

[0148] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid), 클로로겐산(chlorogenic acid), 테트라메칠크로만카복실산(trolox; 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid)의 수용성 항산화제(도 16)를 첨가하여 퓨란 생성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

[0149] 또한, 본 발명에서는 카페인산, 페룰산, 클로로겐산, 테트라메칠크로만카복실산 등의 수용성 항산화제 첨가가 커피에서 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성에 미치는 영향을 분석하였다.

[0150] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0151] 그 결과, 도 17 및 표 12에 나타낸 바와 같이 테트라메칠크로만카복실산, 카페인산, 페룰산, 클로로겐산 첨가 시 퓨란 함량이 각각 51.07%, 38.30%, 58.16%, 74.47%로 감소된 것을 확인하였으며($p < 0.05$), 클로로겐산, 페룰산, 테트라메칠크로만카복실산, 카페인산 순으로 저감화 효과가 높게 나타나는 것을 확인하였다(도 17 및 표 12).

[0152] 또한, 도 18 및 표 13에 나타난 바와 같이 수용성 항산화제를 첨가 시 반응산물들이 전체적으로 감소되었으며, 수용성 비타민인 테트라메칠크로만카복실산이 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성에 가장 적게 영향을 미치고, 페룰산과 클로로겐산은 퓨란 뿐만 아니라 메일라드 반응산물과 지방산화물의 감소 효과에도 영향이 큰 것을 확인하였다($p < 0.05$, 도 18 및 표 13).

표 12

커피모델시스템에서 수용성 항산화제에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

[0153]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)				
	정상대조군	카페인산	클로로겐산	페룰산	테트라메칠 카복실산
퓨란	1.39 ±0.11	0.87 ±0.04*	0.36 ±0.01*	0.59 ±0.05*	0.69 ±0.04*

표 13

커피모델시스템에서 수용성 항산화제에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)				
	정상대조군	카페인산	클로로겐산	페룰산	테트라메칠 카복실산
2-Methylpropanal	0.64 ±0.01	0.47 ±0.04*	0.33 ±0.02*	0.53 ±0.03*	0.54 ±0.05*
2-Methylbutanal	4.97 ±0.31	3.04 ±0.14*	2.37 ±0.12*	3.58 ±0.23*	3.39 ±0.24*
4-Methylthiazole	0.17 ±0.01	0.03 ±0.00*	0.03 ±0.00*	0.06 ±0.00*	0.06 ±0.00*
Furfural	7.51 ±0.98	7.24 ±0.36	3.47 ±0.33*	6.12 ±0.36*	7.31 ±0.11
2,6-Dimethylpyrazine	0.59 ±0.03	0.38 ±0.03*	0.25 ±0.02*	0.39 ±0.02*	0.46 ±0.01
3-Hexanone	0.05 ±0.00	0.03 ±0.00*	0.03 ±0.00*	0.04 ±0.00*	0.04 ±0.00*
Hexanal	1.42 ±0.19	1.35 ±0.14	0.62 ±0.07*	1.27 ±0.06	1.00 ±0.04*

[0154]

[0155] **<6-6> 수용성 항산화제 첨가 후 메일라드 반응산물 및 지방산화물과 퓨란 생성의 상관관계**

[0156] 본 발명에서는 수용성 항산화제에 의한 커피모델시스템에서의 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 그리고 퓨란의 생성이 상관관계를 분석하였다.

[0157] 그 결과 도 19에 나타낸 바와 같이 메일라드 반응산물의 일종인 4-메틸디아졸(4-methylthiazole)과 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)은 결정계수가 각각 0.7365와 0.8127로 퓨란 생성과의 상대적으로 높은 상관관계인 것을 확인하였고, 스트렉커 알데하이드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수(R^2)가 각각 0.6727, 0.7972로 비슷한 상관관계인 것을 확인하였으며, 지방산화물인 헥사날(hexanal) 및 3-헥사논(3-hexanone)은 결정계수가 각각 0.6083, 0.5253인 것을 확인하였다(도 19).

[0158] **<6-7> 지용성 항산화제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0159] 토코페롤(tocopherol)은 비타민 E로서 영양적으로도 중요하며, 자연계에 가장 널리 분포되어 있는 식물성 유지의 주요 항산화제이다. 디부틸히드록시톨루엔(BHT)는 주요 합성 항산화제로써, 무색 또는 백색의 결정성 분말 및 덩어리로 맛과 냄새가 없다. 실험에 사용한 베타카로틴(β-carotene)은 $C_{40}H_{56}$의 화학식을 가지며, 분자량이 약 537 정도이다. 카로테노이드(carotenoid)의 한 종류인 베타카로틴은 비타민 A의 전구체로서 뿐만 아니라, 항산화제로서 유리 radical 제거능이 높은 것으로 알려져 있다.

[0160] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 토코페롤(tocopherol), 디부틸히드록시톨루엔(BHT; butylated hydroxytoluene) 및 베타카로틴(β-carotene)의 지용성 항산화제를 첨가하여 퓨란 생성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

[0161] 또한, 본 발명에서는 커피에 지용성 항산화제인 토코페놀, 디부틸히드록시톨루엔 및 베타카로틴을 첨가 시, 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal)의 생성을 분석하였다.

[0162] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0163] 그 결과, 도 20 및 표 14에 나타낸 바와 같이 커피에서 생성되는 퓨란에 대한 지용성 항산화제의 저감화 효과는 디부틸히드록시톨루엔 및 알파 토코페롤(α-tocopherol) 첨가 시 퓨란 함량이 각각 49.65%, 39.72% 감소($p < 0.05$)하였다(도 20 및 표 14).

[0164] 또한, 도 21 및 표 15에 나타낸 바와 같이 지용성 항산화제를 첨가 시 반응산물들이 감소하는 추세를 보였으며,

합성 항산화제인 디부틸히드록시톨루엔이 천연 항산화제인 알파토코페롤 보다 이러한 효과가 더 높은 것으로 나타났다(도 21 및 표 15).

표 14

커피모델시스템에서 지용성 항산화제에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

[0165]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)			
	정상대조군	BHT	α-Tocopherol	β-Carotene
퓨란	1.40 ±0.10	0.71 ±0.03*	0.85 ±0.07*	1.90 ±0.14

표 15

커피모델시스템에서 지용성 항산화제에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

[0166]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	BHT	α-Tocopherol
2-Methylpropanal	0.64 ±0.01	0.37 ±0.01*	0.62 ±0.03
2-Methylbutanal	4.97 ±0.31	2.82 ±0.12*	4.15 ±0.35*
4-Methylthiazole	0.17 ±0.01	0.03 ±0.00*	0.00 ±0.00*
Furfural	7.51 ±0.98	5.28 ±0.15*	5.24 ±0.45*
2,6-Dimethylpyrazine	0.59 ±0.03	0.51 ±0.04*	0.52 ±0.03*
3-Hexanone	0.05 ±0.00	0.04 ±0.01*	0.05 ±0.00
Hexanal	1.42 ±0.19	0.67 ±0.01*	0.89 ±0.07*

[0167] **<6-8> 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)을 이용한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0168] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)에 의한 산소제거를 실시하였다.

[0169] 또한, 본 발명에서는 커피모델시스템에서 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성을 분석하였다.

[0170] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0171] 그 결과, 도 22 및 표 16에 나타낸 바와 같이 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)에 의해서 퓨란 함량이 23.77% 감소하였다(도 22 및 표 16).

[0172] 또한, 도 23 및 표 17에 나타낸 바와 같이 질소가스를 퍼징(purging)한 후에 모든 반응산물들이 유의적으로 감소하는 것을 확인하였다(도 23 및 표 17).

표 16

커피모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

[0173]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
퓨란	1.22 ±0.12	0.93 ±0.09*

표 17

커피모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
2-Methylpropanal	0.74 ±0.06	0.66 ±0.04
2-Methylbutanal	4.25 ±0.42	3.67 ±0.16*
4-Methylthiazole	0.07 ±0.01	0.06 ±0.00
Furfural	6.70 ±0.60	6.81 ±0.29
2,6-Dimethylpyrazine	0.44 ±0.04	0.35 ±0.02*
3-Hexanone	0.07 ±0.01	0.06 ±0.01
Hexanal	1.22 ±0.05	0.74 ±0.02*

[0174]

[0175] **<6-9> 단백질을 이용한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0176] 본 발명에서는 커피모델시스템에서 단백질 첨가 시 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파놀(2-methylpropanal), 2-메틸부타놀(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사놀(hexanal) 생성을 분석하였다.

[0177] 그 결과, 도 25 및 표 19에 나타낸 바와 같이 분리대두단백 첨가 시 푸르푸랄의 생성이 유의적으로 감소하였으며 카제인 첨가시 4-메틸프로파날이 유의적으로 감소하였다(도 24 및 표 18).

표 18

커피모델시스템에서 단백질의 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	분리대두단백	카제인
2-Methylpropanal	1.03 ±0.04	0.84 ±0.07	0.60 ±0.24*
2-Methylbutanal	4.30 ±0.13	3.21 ±0.17	4.41 ±0.97
4-Methylthiazole	0.04 ±0.00	0.02 ±0.01*	0.02 ±0.00*
Furfural	6.57 ±0.28	4.14 ±0.37*	6.31 ±0.20
2,6-Dimethylpyrazine	0.47 ±0.03	0.34 ±0.06*	0.36 ±0.03*
3-Hexanone	0.10 ±0.00	0.09 ±0.03	0.10 ±0.02
Hexanal	1.29 ±0.03	4.80 ±1.03*	1.18 ±0.08

[0178]

[0179] 최종적으로, 도 25에 나타낸 바와 같이 본 발명에서 사용된 첨가제 및 질소가스 퍼징에 의한 퓨란 저감화 효과를 확인하였다. 베타카로틴(β-carotene)은 항산화제로서 퓨란을 감소시킬 수 있지만, 퓨란 전구체로서 퓨란을 증가시키는 결과를 보여주는 것을 확인하였다. 본 실험의 커피모델시스템에서는 베타카로틴 첨가 시 퓨란이 증가 된 것을 확인하였다. 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents) 중에서는 에피카테킨(EC)의 저감화 효과가 가장 높았으며, 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)도 퓨란 저감화에 효과적인 것을 확인하였다. 환원제로서는 아황산 나트륨(sodium sulfite)이 글루타티온(glutathione)보다 효과가 크고 수용성 항산화제에서는 클로로겐산(chlorogenic acid), 지용성 항산화제에서는 디부틸디부틸히드록시톨루엔(BHT)이 퓨란 저감화 효과가 가장 높은 것으로 나타났다. 전체적으로 클로로겐산(chlorogenic acid) > 에피카테킨(EC) > 아황산 나트륨(sodium sulfite) > 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 순으로 퓨란 저감화에 효과가 있음을 확인하였다.

[0180] **<6-10> 실제 식품모델시스템인 캔커피에서 클로로겐산(Chlorogenic acid)의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0181] 상기 커피모델시스템에서 퓨란 저감화 효과가 가장 높은 수용성 항산화제인 클로로겐산(chlorogenic acid)을 실제식품인 캔 커피에 적용하여 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성을 측정하였다.

[0182] 또한, 본 발명에서는 클로로겐산 첨가에 의한 커피모델시스템에서 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성을 분석하였다.

[0183] 그 결과, 도 26 및 표 19에 나타낸 바와 같이 클로로겐산 첨가 시 퓨란 함량이 39.84% 감소하였다. 이는 커피모델시스템에서 클로로겐산에 의해 74.47% 감소된 퓨란에 비해 낮은 수치이나 실제 식품 적용 시에도 저감화 효과가 있다는 것을 확인하였다(도 26 및 표 19).

[0184] 또한, 도 27 및 표 20에 나타낸 바와 같이 클로로겐산 첨가 시 전체적으로 메일라드 반응산물 및 지방산화물이 감소된 것을 확인하였으며, 4-메틸디아졸(4-methylthiazole)은 실제식품에서 정량되지 않은 것을 확인하였다(도 27 및 표 20).

표 19

[0185] 실제 식품인 캔커피에서 클로로겐산(chlorogenic acid)에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	클로로겐산
퓨란	4.84 ±0.04	2.91 ±0.19*

표 20

[0186] 실제 식품인 캔커피에서 클로로겐산(Chlorogenic acid)에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	클로로겐산
2-Methylpropanal	1.14 ±0.2	0.97 ±0.08
2-Methylbutanal	7.68 ±1.35	7.17 ±0.49
Furfural	30.91 ±3.06	22.7 ±1.01*
2,6-Dimethylpyrazine	1.05 ±0.1	0.91 ±0.06
3-Hexanone	0.09 ±0.03	0.09 ±0.02
Hexanal	1.67 ±0.35	1.43 ±0.08

[0187] **<6-11> 실제 식품모델시스템인 캔커피에서 질소가스 퍼징(purging)을 이용한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0188] 질소가스 퍼징에 의한 퓨란 저감화 효과를 실제 식품에서 확인하기 위해 캔커피에 적용시켜 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물을 분석하였다.

[0189] 또한, 본 발명에서는 질소가스 퍼징 후, 커피모델시스템에서 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성을 분석하였다.

[0190] 그 결과 도 28 및 표 21에 나타낸 바와 같이 질소가스 퍼징 후 커피모델시스템에서는 23.77% 감소한 것에 비해 실제 캔커피에서는 퓨란 함량이 2.27% 감소하였다(도 28 및 표 21).

[0191] 또한, 도 29 및 표 22에 나타낸 바와 같이 질소가스 퍼징 후 메일라드 반응산물 및 지방산화물이 감소된 것을 확인하였고, 4-메틸디아졸(4-methylthiazole)은 실제식품에서 정량되지 않은 것을 확인하였다(도 29 및 표 22).

표 21

실제 식품인 캔커피에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

[0192]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
퓨란	3.97 ±0.45	3.88 ±0.12

표 22

실제 식품인 캔커피에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

[0193]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
2-Methylpropanal	1.63 ±0.27	1.40 ±0.26
2-Methylbutanal	7.79 ±1.20	6.07 ±1.18
Furfural	24.97 ±0.77	19.5 ±2.10*
2,6-Dimethylpyrazine	0.91 ±0.05	0.82 ±0.04
3-Hexanone	0.13 ±0.00	0.10 ±0.01*
Hexanal	1.44 ±0.08	1.39 ±0.17

[0194] **<실시예 7> 토마토주스모델시스템 중 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0195] **<7-1> 디카보닐 트랩핑제(Dicarbonyl trapping agents)의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0196] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 메일라드 반응 기작을 조절하여 퓨란 생성을 억제하기 위해 디카보닐 트랩핑제(Dicarbonyl trapping agents)로써 플라보노이드(flavonoids)인 카테킨(catechin), 에피카테킨(epicatechin; EC), 에피칼로카테킨(epigallocatechin gallate; EGCG)을 토마토주스모델시스템에 첨가하였다.

[0197] 또한, 본 발명에서는 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 첨가 시, 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성을 비교 분석하였다.

[0198] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0199] 그 결과, 도 30 내지 도 31 및 표 23 내지 표 24에 나타난 바와 같이 카테킨(catechin) 및 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 첨가 시 퓨란 함량이 각각 0.91% 및 9.19% 감소하는 것을 확인하였다(도 30 내지 도 31 및 표 23 내지 표 24).

[0200] 또한, 도 32 및 표 25에 나타낸 바와 같이 카테킨(catechin)은 메일라드 반응산물과 지방산화물 모두 증가시켰으며, 에피카테킨(EC)과 에피갈로카테킨 갈레이드(EGCG)의 경우는 증가된 반응산물도 있었고 감소된 반응산물도 존재하였으며, 그 증가 패턴은 유사하게 나타나는 것을 확인하였고 지방산화물들은 대체적으로 증가하는 경향이 나타나는 것을 확인하였다(도 32 및 표 25).

표 23

토마토주스모델시스템에서 카테킨(catechin)에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

[0201]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	카테킨
퓨란	3.00 ±0.62	2.97 ±0.06

표 24

토마토주스모델시스템에서 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

[0202]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ± 표준편차)	
	정상대조군	EGCG
퓨란	2.32 ±0.18	2.11 ±0.12

표 25

토마토주스모델시스템에서 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*p < 0.05)

[0203]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ± 표준편차)			
	정상대조군	카테킨	EGCG	EC
3-Methylbutanal	0.88 ±0.32	0.81 ±0.29	1.14 ±0.21	0.90 ±0.16
Furfural	0.36 ±0.16	0.40 ±0.10	0.44 ±0.11	0.52 ±0.08
Pentanal	2.54 ±0.65	2.09 ±0.67	2.06 ±0.55	1.85 ±0.30
Hexanal	55.59 ±11.01	51.00 ±15.40	48.12 ±7.24	54.88 ±3.00
2-Pentylfuran	2.36 ±0.54	2.31 ±0.60	2.57 ±0.13	2.86 ±0.51

[0204] **<7-2> 수용성 항산화제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0205] 본 발명에서는 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid), 클로로겐산(chlorogenic acid), 테트라메칠크로만카복실산(trolox; 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid)의 수용성 항산화제 첨가시, 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성을 비교 분석하였다.

[0206] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0207] 그 결과, 도 33 및 표 26에 나타낸 바와 같이 테트라메칠크로만카복실산, 카페인산 첨가 시 반응산물들이 증가되었으며 특히 카페인산을 첨가하였을 때 반응산물들이 크게 증가하는 것을 확인하였다. 페룰산과 클로로겐산의 경우 메일라드 반응산물들은 증가하는 경향이 있으나 지방산화물들은 모두 감소되는 것을 확인하였다(도 33 및 표 26).

표 26

토마토주스모델시스템에서 수용성 항산화제에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ± 표준편차)				
	정상대조군	카페인산	클로로겐산	페룰산	테트라메질카복실산
3-Methylbutanal	0.64 ±0.22	0.91 ±0.14	0.49 ±0.11	0.53 ±0.19	0.81 ±0.15
Furfural	1.05 ±0.19	0.67 ±0.06*	1.04 ±0.30	1.09 ±0.45	0.45 ±0.08*
Pentanal	1.08 ±0.65	2.07 ±0.83	1.16 ±0.20	1.04 ±0.28	1.64 ±0.42
Hexanal	40.63 ±0.81	62.55 ±8.02*	30.97 ±4.48*	29.79 ±5.52*	53.43 ±10.93
2-Pentylfuran	2.03 ±0.26	2.51 ±0.23	1.64 ±0.60	1.70 ±0.37	2.13 ±0.19

[0208]

[0209] **<7-3> 지용성 항산화제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0210] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 토코페롤(tocopherol), 디부틸히드록시톨루엔(BHT; butylated hydroxytoluene) 및 베타카로틴(β-carotene)의 지용성 항산화제를 첨가하여 퓨란 생성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

[0211] 또한, 본 발명에서는 카테킨(catechin), 에피카테킨(EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) 첨가 시, 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural), 4-메틸디아졸(4-methylthiazole) 및 2,6-디메틸피라진(2,6-dimethylpyrazine)과 지방산화물인 3-헥사논(3-hexanone), 헥사날(hexanal) 생성을 비교 분석하였다.

[0212] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0213] 그 결과, 도 34 및 표 27에 나타난 바와 같이 coenzyme Q_{10} 첨가 시 퓨란이 6.77% 감소하였다(도 39, 도 34, 표 32 및 표 27).

[0214] 또한, 도 35 및 표 28에 나타낸 바와 같이 지용성 항산화제 첨가 시, 푸르푸랄은 증가하는 경향을 보였으며, 3-메틸부타날(3-methylbutanal)과 지방산화물인 펜타날(pentanal), 헥사날(hexanal) 및 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)은 비슷한 생성량을 보여주는 것을 확인하였다(도 35 및 표 28).

표 27

토마토주스모델시스템에서 코엔자임큐텐(coenzyme Q_{10})에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ± 표준편차)	
	정상대조군	Coenzyme Q_{10}
퓨란	3.99 ±0.37	3.72 ±0.17

[0215]

표 28

토마토주스모델시스템에서 지용성 항산화제에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)			
	정상대조군	α-Tocopherol	Coenzyme Q_{10}	γ-Tocopherol
3-Methylbutanal	0.54 ±0.05	0.58 ±0.15	0.69 ±0.04*	0.83 ±0.32
Furfural	0.29 ±0.03	0.41 ±0.07	1.16 ±0.10*	0.55 ±0.22
Pentanal	1.73 ±0.36	2.17 ±0.43	1.63 ±0.32	1.50 ±0.59
Hexanal	49.42 ±6.27	50.08 ±8.23	42.73 ±6.35	58.21 ±22.50
2-Pentylfuran	1.88 ±0.18	1.95 ±0.31	1.81 ±0.37	2.10 ±0.70

[0216]

[0217] **<7-4> 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)을 이용한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0218] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)에 의한 산소제거를 실시하였다.

[0219] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0220] 그 결과, 도 36 및 표 29에 나타낸 바와 같이 질소가스 퍼징(purging) 후 퓨란 함량을 비교하였으며, 약 15% 감소한 것을 확인하였다(도 36 및 표 29).

[0221] 또한, 질소가스 퍼징에 의한 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석한 결과, 도 37 및 표 30에 나타난 바와 같이 질소가스 퍼징 후 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)을 제외한 대부분의 반응산물들이 감소하는 것을 확인하였다(도 37 및 표 30).

표 29

토마토주스모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
퓨란	3.99 ±0.37	3.40 ±0.20*

[0222]

표 30

토마토주스모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
3-Methylbutanal	0.68 ±0.37	0.47 ±0.16
Furfural	1.07 ±0.33	0.76 ±0.19
Pentanal	1.13 ±0.40	0.97 ±0.62
Hexanal	39.39 ±11.80	33.94 ±10.02
2-Pentylfuran	1.97 ±0.49	2.10 ±0.17

[0223]

[0224] **<7-5> 질소가스 퍼징 후 메일라드 반응산물 및 지방산화 반응산물과 퓨란 생성의 상관관계 규명**

[0225] 본 발명에서는 수용성 항산화제에 의한 토마토주스모델시스템에서의 메일라드 반응산물인 3-메틸부타날(3-

methylbutanal), 푸르푸랄(furfural)과 지방산화물인 펜타날(pentanal), 헥사날(hexanal), 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran) 그리고 퓨란 생성의 상관관계를 분석하였다.

[0226] 그 결과, 도 38에 나타난 바와 같이 메일라드 반응산물의 일종인 푸르푸랄 과 3-메틸부타날은 결정계수가 각각 0.2148, 0.4699로 퓨란 생성과의 상대적으로 낮은 상관관계를 보였다(도 38).

[0227] **<7-6> 다당류의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0228] 본 발명에서는 다당류의 첨가에 의한 토마토주스에서 생성되는 퓨란의 저감화 효과를 보기 위하여 젤라틴(gelatin)과 카라기난(carrageenan)을 0.5% 첨가하여 살균 후 퓨란 생성량을 비교 분석하였다.

[0229] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0230] 그 결과, 도 39 및 표 31에 나타낸 바와 같이 젤라틴 첨가 시 퓨란 함량이 10.44% 감소하였다(도 39 및 표 31).

표 31

토마토주스모델시스템에서 다당류에 의한 퓨란 저감 효과($^{*}p < 0.05$)

[0231]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	젤라틴	카라기난
퓨란	3.88 ±0.23	4.29 ±0.31	4.98 ±0.29*

[0232] 또한, 다당류 첨가 후 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석한 결과, 도 40 및 표 32에 나타낸 바와 같이 다당류 첨가 시 대체적으로 반응산물들이 감소하는 것을 확인하였다(도 40 및 표 32).

표 32

토마토주스모델시스템에서 다당류에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^{*}p < 0.05$)

[0233]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	젤라틴	카라기난
3-Methylbutanal	0.62 ±0.10	0.49 ±0.17	0.36 ±0.04*
Furfural	1.06 ±0.07	1.00 ±0.10	1.20 ±0.27
Pentanal	1.29 ±0.21	1.19 ±0.21	0.91 ±0.16
Hexanal	43.04 ±3.91	41.50 ±1.87	37.55 ±3.14
2-Pentylfuran	2.90 ±0.65	2.98 ±0.15	2.81 ±0.70

[0234] **<7-7> 아미노산 및 환원당 첨가에 의한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0235] 본 발명에서는 아미노산 및 환원당 첨가에 의한 토마토주스에서 생성되는 퓨란의 저감화 효과를 확인하기 위하여 글리신(glycine)과 에리트로오스(erythrose)를 첨가하여 살균 후 퓨란 생성량을 비교 분석하였다.

[0236] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0237] 그 결과, 도 41 및 표 33에 나타낸 바와 같이 글리신 첨가 시 퓨란 함량이 41.17% 감소하는 것을 확인하였다(도 41 및 표 33).

표 33

토마토주스모델시스템에서 아미노산 및 환원당에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

[0238]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	글리신	에리트로오스
퓨란	0.17 ±0.02	0.10 ±0.01	0.18 ±0.07

[0239] 최종적으로, 도 42에 나타낸 바와 같이 본 발명에서 사용된 첨가제 및 질소가스 퍼징에 의한 퓨란 저감화 효과를 확인하였다. 질소가스 퍼징 이외에는 퓨란에 영향이 없거나 오히려 증가시키는 결과를 보여주는 것을 확인하였다. 이는 토마토주스에서 질소가스 퍼징에 의한 탈산소 효과가 가장 퓨란 저감화에 효과적인 것을 확인하였다(도 42).

[0240] **<실시예 8> 호박죽모델시스템 중 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0241] **<8-1> 디카보닐 트랩핑제(Dicarbonyl trapping agents)의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0242] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 메일라드 반응 기작을 조절하여 퓨란 생성을 억제하기 위해 디카보닐 트랩핑제(Dicarbonyl trapping agents)로써 플라보노이드(flavonoids)인 카테킨(catechin), 에피카테킨(epicatechin; EC), 에피갈로카테킨 갈레이트(epigallocatechin gallate; EGCG)을 첨가하였다.

[0243] 또한, 본 발명에서는 카테킨(catechin), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨(EC)에 의한 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석하였다.

[0244] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0245] 그 결과, 도 43 및 표 34에 나타낸 바와 같이 카테킨(catechin), 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG), 에피카테킨(EC) 첨가 시 퓨란 함량이 5%, 33%, 35% 감소하는 것을 확인하였다(도 43 및 표 34).

[0246] 또한, 도 44 및 표 35에 나타낸 바와 같이 카테킨(catechin)를 첨가한 경우 모든 반응산물의 생성이 다소 감소하는 것을 확인하였으며, 에피카테킨 갈레이트(EGCG)를 첨가한 경우 헥사날(hexanal)의 생성은 감소하였으나 다른 5가지 반응산물들은 증가하는 것을 확인하였다. 에피카테킨(EC)는 2-펜타논(2-pentanone) 이외에 다른 5가지 반응산물들의 생성이 카테킨(catechin)과 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG)에 비해 더 크게 감소하는 것을 확인하였다(도 44 및 표 35).

표 34

호박죽모델시스템에서 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

[0247]

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)			
	정상대조군	카테킨	EGCG	EC
퓨란	2.93 ±0.27	2.78 ±0.58	1.96 ±0.34*	1.91 ±0.03*

표 35

호박죽모델시스템에서 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents)에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)			
	정상대조군	카테킨	EC	EGCG
2-Methylpropanal	1.00 ±0.09	0.95 ±0.06	0.68 ±0.06*	1.43 ±0.25*
2-Methylbutanal	9.68 ±0.33	8.85 ±0.70	5.80 ±0.48*	12.25 ±1.40
Furfural	1.79 ±0.20	1.54 ±0.10	0.97 ±0.07*	2.42 ±0.19*
2-Pentanone	0.31 ±0.04	0.31 ±0.06	0.43 ±0.06*	0.32 ±0.08
Hexanal	0.31 ±0.08	0.30 ±0.02	0.28 ±0.03	0.22 ±0.02
2-Pentylfuran	0.49 ±0.09	0.60 ±0.07	0.62 ±0.02	0.51 ±0.02

[0248]

[0249] **<8-2> 환원제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0250] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 메일라드 반응 기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 항산화 물질인 글루타티온(glutathione)과 강한 환원성을 가진 아황산나트륨(sodium sulfite; Na_2SO_3)을 첨가하여 퓨란 생성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

[0251] 또한, 본 발명에서는 글루타티온과 아황산나트륨 첨가 후 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석하였다.

[0252] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0253] 그 결과, 도 45 및 표 36에 나타낸 바와 같이 글루타티온과 아황산나트륨 첨가 시 퓨란 함량이 각각 9%, 90% 감소하였다(도 45 및 표 36).

[0254] 또한, 도 46 및 표 37에 나타난 바와 같이 글루타티온 첨가 시 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal) 및 2-펜타논(2-pentanone)등이 감소하고 푸르푸랄(furfural), 헥사날(hexanal) 및 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)의 생성이 증가하였다. 아황산나트륨 첨가 시에는 대부분의 메일라드 반응산물과 지방산화물들이 크게 감소하였다(도 46 및 표 37).

표 36

호박죽모델시스템에서 환원제에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	글루타티온	아황산나트륨
퓨란	2.22 ±0.16	2.03 ±0.14	0.22 ±0.05*

[0255]

표 37

호박죽모델시스템에서 환원제에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	글루타티온	아황산나트륨
2-Methylpropanal	0.62 ±0.12	0.50 ±0.11	0.17 ±0.02*
2-Methylbutanal	5.92 ±0.82	3.73 ±1.05*	1.32 ±0.11*
Furfural	0.95 ±0.04	1.40 ±0.50	0.27 ±0.05**
2-Pentanone	0.26 ±0.05	0.12 ±0.02	0.29 ±0.01*
Hexanal	0.18 ±0.00	0.23 ±0.13	0.02 ±0.00*
2-Pentylfuran	0.48 ±0.07	0.51 ±0.17	0.04 ±0.01*

[0256]

[0257] **<8-3> 환원제의 첨가 후 메일라드 반응산물 및 지방산화 반응산물과 퓨란 생성의 상관관계 규명**

[0258] 본 발명에서는 환원제에 의한 호박죽에서의 메일라드 반응산물인 2-메틸프로파날(2-methylpropanal), 2-메틸부타날(2-methylbutanal), 푸르푸랄(furfural)과 지방산화물인 2-펜타논(2-pentanone), 헥사날(hexanal), 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran) 그리고 퓨란 생성 간의 상관관계를 규명하였다.

[0259] 그 결과, 도 47에 나타낸 바와 같이 메일라드 반응산물의 일종인 푸르푸랄(furfural)은 결정계수가 0.7762로 퓨란 생성과의 높은 상관관계를 보였고, 스트렉커 알데히드(Streker aldehyde)인 2-메틸프로파날(2-methylpropanl) 및 2-메틸부타날(2-methylbutanal)은 결정계수(R^2)가 각각 0.8412, 0.9699로 또한 상대적으로 높은 상관관계를 보이는 것을 확인하였다. 또한, 지방산화물인 2-펜타논(2-pentanone), 헥사날(hexanal), 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)은 결정계수가 각각 0.3221, 0.9034, 0.9796을 나타내었다(도 47).

[0260] **<8-4> 수용성 항산화제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0261] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 카페인산(caffeic acid), 페룰산(ferulic acid), 클로로겐산(chlorogenic acid), 테트라메칠크로만카복실산(trolox; 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid)의 수용성 항산화제(도 16)를 첨가하여 퓨란 생성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

[0262] 또한, 본 발명에서는 클로로겐산, 테트라메칠크로만카복실산, 페룰산, 카페인산에 의한 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석하였다.

[0263] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0264] 그 결과, 도 48 및 표 38에 나타낸 바와 같이 클로로겐산(chlorogenic acid), 테트라메칠크로만카복실산(trolox), 페룰산(ferulic acid), 카페인산(caffeic acid) 첨가 시 퓨란 함량이 각각 11%, 17%, 23%, 26% 감소하는 것을 확인하였으며, 카페인산, 페룰산, 테트라메칠크로만카복실산, 클로로겐산 순으로 저감화 효과가 높게 나타나는 것을 확인하였다(도 48 및 표 38).

[0265] 또한, 도 49 및 표 39에 나타난 바와 같이 클로로겐산 첨가 시 푸르푸랄(furfural) 및 2-펜틸퓨란(2-pentylfuran)의 생성이 증가하는데 비해 페룰산 및 카페인산 첨가 시 메일라드 반응산물의 생성이 크게 감소하는 것을 확인하였다(도 49 및 표 39).

표 38

호박죽모델시스템에서 수용성 항산화제에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)				
	정상대조군	클로로겐산	테트라메칠크로만카볼실산	카페인산	페룰산
퓨란	1.81 ±0.14	1.62 ±0.27	1.50 ±0.13	1.34 ±0.07*	1.38 ±0.25*

[0266]

표 39

호박죽모델시스템에서 수용성 항산화제에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)				
	정상대조군	클로로겐산	테트라메칠크로만카복실산	카페인산	페룰산
2-Methylpropanal	0.81 ±0.16	0.79 ±0.11	0.68 ±0.08	0.34 ±0.04*	0.33 ±0.10*
2-Methylbutanal	7.91 ±1.19	7.40 ±1.09	6.09 ±0.80	2.91 ±0.42*	2.74 ±0.84*
Furfural	1.15 ±0.08	1.40 ±0.05*	1.24 ±0.08	0.55 ±0.09*	0.64 ±0.21*
2-Pentanone	0.12 ±0.02	0.12 ±0.02	0.10 ±0.02	0.13 ±0.02	0.11 ±0.05
Hexanal	0.32 ±0.08	0.30 ±0.07	0.22 ±0.01	0.15 ±0.04*	0.15 ±0.04*
2-Pentylfuran	0.41 ±0.04	0.53 ±0.17	0.30 ±0.08	0.30 ±0.07	0.29 ±0.07

[0267]

[0268] **<8-5> 지용성 항산화제의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0269] 본 발명자들은 호박죽에서 생성되는 퓨란에 대한 지용성 항산화제의 저감화 효과를 보기 위하여 베타카로틴(β-carotene), 알파토코페롤(α-tocopherol) 및 감마토코페롤(γ-tocopherol)을 첨가 후 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석하였다.

[0270] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0271] 그 결과, 도 50 및 표 40에 나타난 바와 같이 메일라드 반응산물은 대체적으로 감소가 되었으나 지방산화물은 항산화제에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다(도 50 및 표 40).

표 40

호박죽모델시스템에서 지용성 항산화제에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)			
	정상대조군	β-Carotene	γ-Tocopherol	α-Tocopherol
2-Methylpropanal	0.67 ±0.15	0.47 ±0.09	0.63 ±0.18	0.57 ±0.02
2-Methylbutanal	9.27 ±1.97	5.37 ±0.79	8.37 ±1.86	7.75 ±0.45
Furfural	1.77 ±0.41	1.68 ±0.26	1.51 ±0.35	1.40 ±0.14
2-Pentanone	0.25 ±0.06	0.47 ±0.07*	0.19 ±0.07	0.16 ±0.02
Hexanal	0.33 ±0.05	0.27 ±0.12	0.27 ±0.05	0.44 ±0.06
2-Pentylfuran	0.53 ±0.16	0.68 ±0.11	0.52 ±0.11	0.51 ±0.04

[0272]

[0273] **<8-6> 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)을 이용한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0274] 본 발명자들은 퓨란이 생성되는 기작인 지방산화기작을 조절하여 퓨란의 저감화 효과를 보기 위해 질소가스 퍼징(N_2 gas purging)에 의한 산소제거를 실시하였다.

[0275] 또한, 본 발명에서는 질소가스 퍼징에 의한 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석하였다.

[0276] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0277] 그 결과, 도 51 및 표 41에 나타낸 바와 같이 질소가스 퍼징 후 퓨란 함량이 다소 감소하는 것을 확인하였다(도 51 및 표 41).

[0278] 또한, 도 52 및 표 42에 나타난 바와 같이 질소가스 퍼징 시 모든 반응산물들이 유의적으로 감소하는 경향을 확인하였다(도 52 및 표 42).

표 41

[0279] 호박죽모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 퓨란 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
퓨란	2.22 ±0.16	2.10 ±0.25

표 42

[0280] 호박죽모델시스템에서 질소(N_2) 가스에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^*p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	N_2
2-Methylpropanal	0.62 ±0.12	0.37 ±0.05*
2-Methylbutanal	5.92 ±0.82	4.43 ±0.58*
Furfural	0.95 ±0.04	0.83 ±0.08
2-Pentanone	0.26 ±0.05	0.14 ±0.02*
Hexanal	0.18 ±0.00	0.13 ±0.01*
2-Pentylfuran	0.4 8±0.07	0.39 ±0.05

[0281] **<8-7> 단백질과 다당류의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0282] 본 발명자들은 호박죽에서 단백질과 다당류에 의한 퓨란의 저감화 효과를 보기 위하여 분리대두단백(soy protein isolate), 카라기난(carrageenan)을 첨가하여 퓨란 생성량을 비교 분석하였다.

[0283] 또한, 본 발명에서는 단백질과 다당류에 의한 메일라드 반응산물과 지방산화물 생성량을 비교 분석하였다.

[0284] 구체적인 실험방법 및 분석방법은 상기 <실시예 3>과 같은 방법으로 진행하였다.

[0285] 그 결과, 도 53 및 표 43에 나타난 바와 같이 분리대두단백(soy protein isolate) 첨가 시에는 유의적으로 큰 차이가 없었으나, 카라기난(carrageenan) 첨가 시에는 10% 수준으로 감소하는 것을 확인하였다(도 53 및 표 43).

[0286] 또한, 도 54 및 표 44에 나타낸 바와 같이 단백질과 다당류 첨가 시 전체적으로 반응산물들이 감소되는 추세를 보였지만, 단백질인 분리대두단백(soy protein isolate) 첨가 시에는 헥사날(hexanal) 생성이 크게 증가하는 것을 확인하였다($p < 0.05$, 도 54 및 표 44).

표 43

호박죽모델시스템에서 분리대두단백(soy protein isolate), 카라기닌(carrageenan)에 의한 퓨란 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	분리대두단백	카라기난
퓨란	3.22 ±0.70	3.44 ±0.70	2.89 ±0.43

[0287]

표 44

호박죽모델시스템에서 분리대두단백(soy protein isolate), 카라기닌(carrageenan)에 의한 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과(*p < 0.05)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)		
	정상대조군	분리대두단백	카라기난
2-Methylpropanal	1.06 ±0.09	0.54 ±0.09*	0.63 ±0.03*
2-Methylbutanal	9.97 ±1.29	5.38 ±0.54*	5.72 ±0.17*
Furfural	2.34 ±0.27	1.22 ±0.11*	1.24 ±0.23*
2-Pentanone	0.25 ±0.07	0.09 ±0.01*	0.14 ±0.03*
Hexanal	0.44 ±0.03	2.18 ±0.06*	0.16 ±0.04*
2-Pentylfuran	0.99 ±0.14	1.64 ±0.28*	0.41 ±0.01*

[0288]

[0289] 최종적으로, 도 55에 나타낸 바와 같이 본 실험에서 사용된 첨가제에 의한 퓨란 저감화 효과를 확인하였다. 베타카로틴(β-carotene)은 퓨란 전구체로서 퓨란을 증가시킨 것으로 여겨진다. 이에 비해 디카보닐 트랩핑제(dicarbonyl trapping agents) 중에서도 에피카테킨(EC)이 효과가 가장 좋았으며, 환원제에서는 아황산 나트륨(sodium sulfite)이 글루타티온(glutathione)보다 효과가 높은 것을 확인하였다. 수용성 항산화제 중에서는 카페인산(caffeic acid)이 퓨란 저감화 효과가 좋고, 지용성 항산화제는 전체적으로 퓨란을 증가시키는 것을 확인하였다. 호박죽에서는 전체적으로 아황산 나트륨(sodium sulfite) > 에피카테킨(EC) > 에피갈로카테킨 갈레이트(EGCG) > 카페인산(caffeic acid) 순으로 퓨란 저감화에 효과가 있는 것을 확인하였다(도 55).

[0290] **<8-8> 실제 식품모델시스템에서 에피카테킨(EC)의 첨가로 인한 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물 생성 저감 효과**

[0291] 상기의 호박죽모델시스템에서 퓨란 저감화 효과가 가장 높은 에피카테킨을 레토르트에 적용하여 121.1℃에서, 15분 가열하여 퓨란, 메일라드 반응산물 및 지방산화물의 생성에 미치는 영향을 확인하였다.

[0292] 그 결과, 도 56 및 표 45에 나타낸 바와 같이 에피카테킨 첨가 시 퓨란 함량이 40% 감소하였고, 이는 호박죽모델시스템에서 에피카테킨에 의한 퓨란 감소량 35% 인 것에 비해서 퓨란 저감화가 높게 나온 것을 확인하였다(도 56 및 표 45).

[0293] 또한, 도 57 및 표 46에 나타낸 바와 같이 에피카테킨 첨가 시 반응산물들이 감소한 것을 확인하였다(도 57 및 표 46).

표 45

호박죽모델시스템에서 에피카테킨(EC)에 의한 퓨란 저감 효과

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	EC
퓨란	2.8 ±0.17	2.0 ±0.03

[0294]

표 46

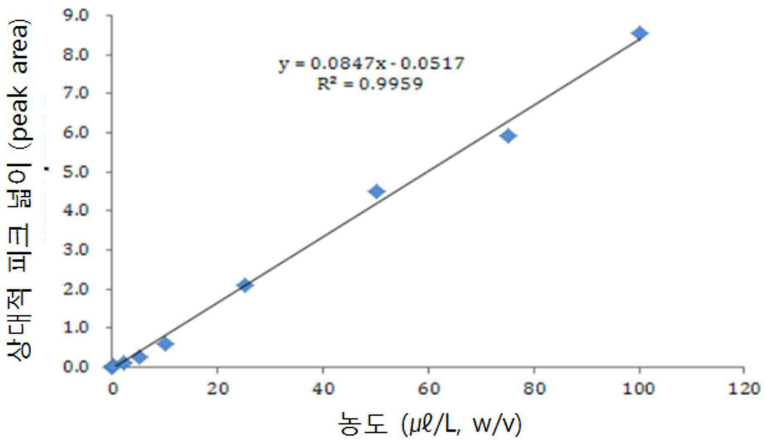
호박죽모델시스템에서 에피카테킨(EC)의 메일라드 반응 산물(Maillard reaction products) 및 지방산화물(lipid oxidation products) 저감 효과($^{*}p < 0.05$)

물질	상대적 피크 넓이(평균 ±표준편차)	
	정상대조군	EC
2-Methylpropanal	1.00 ±0.05	0.50 ±0.06
2-Methylbutanal	7.68 ±0.33	4.80 ±0.06
Furfural	0.20 ±0.04	0.43 ±0.06
2-Pentanone	1.79 ±0.1	0.97 ±0.03
Hexanal	0.31 ±0.07	0.20 ±0.03
2-Pentylfuran	0.49 ±0.06	0.67 ±0.01

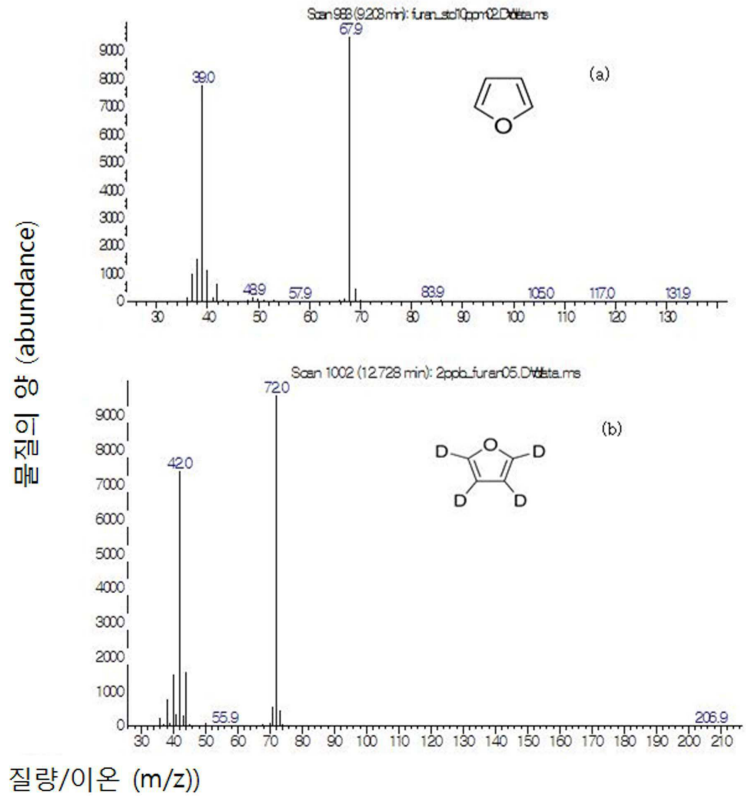
[0295]

도면

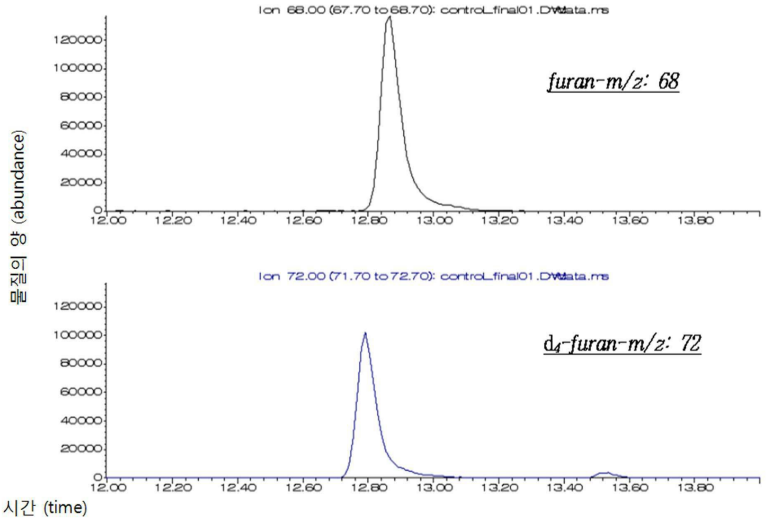
도면1



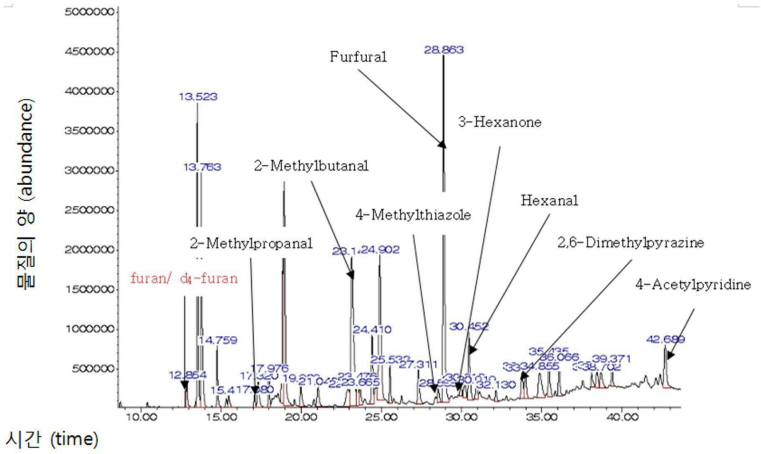
도면2


Scan 998 (9.208 min): furan_std10ppm02.D\data.ms
67.9
39.0
(a)
48.9
57.9
83.9
105.0
117.0
131.9
Scan 1002 (12.728 min): 2ppb_furan05.D\data.ms
72.0
(b)
D
D
D
D
42.0
55.9
206.9
물질의 양 (abundance)
질량/이온 (m/z))

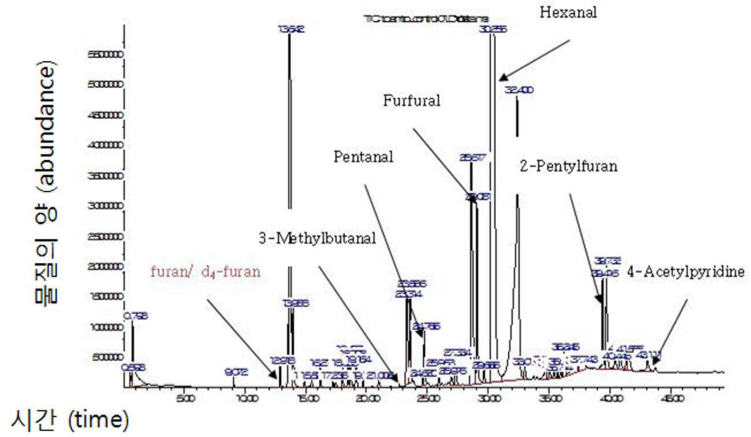
도면3


Ion 68.00 (67.70 to 68.70): control_final01.D\data.ms
furan-m/z: 68
Ion 72.00 (71.70 to 72.70): control_final01.D\data.ms
d4-furan-m/z: 72
물질의 양 (abundance)
시간 (time)

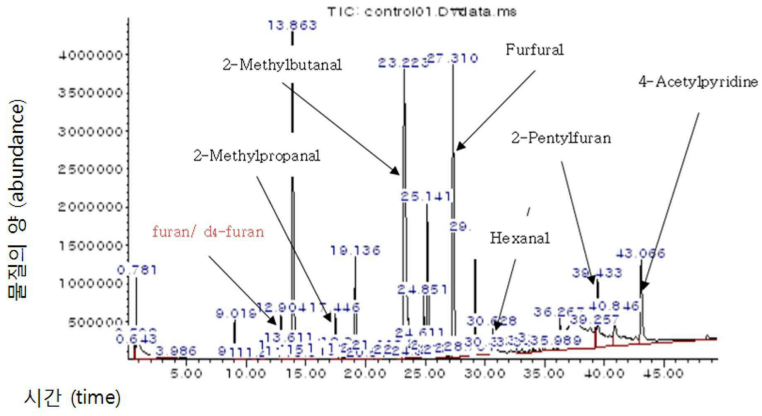
도면4


물질의 양 (abundance)
시간 (time)
Furfural
3-Hexanone
2-Methylbutanal
4-Methylthiazole
Hexanal
2-Methylpropanal
2,6-Dimethylpyrazine
furan/ d4-furan
4-Acetylpyridine

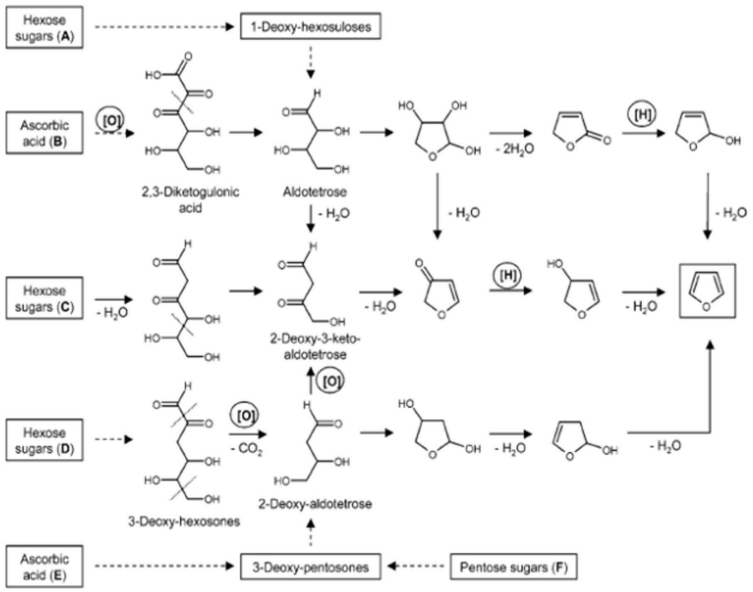
도면5


물질의 양 (abundance)
시간 (time)
Hexanal
Furfural
Pentanal
2-Pentylfuran
3-Methylbutanal
furan/ d4-furan
4-Acetylpyridine

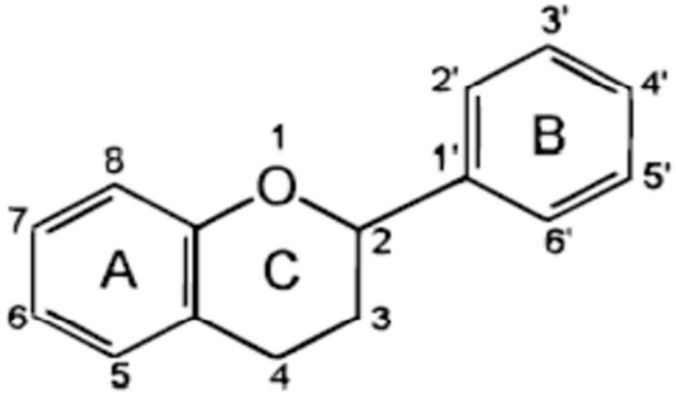
도면6


TIC: control01.D\data.ms
물질의 양 (abundance)
시간 (time)
2-Methylbutanal
Furfural
4-Acetylpyridine
2-Pentylfuran
2-Methylpropanal
furan/ d4-furan
Hexanal

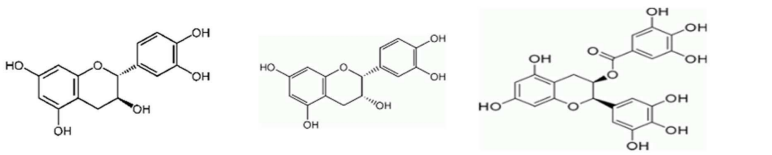
도면7



도면8



도면9

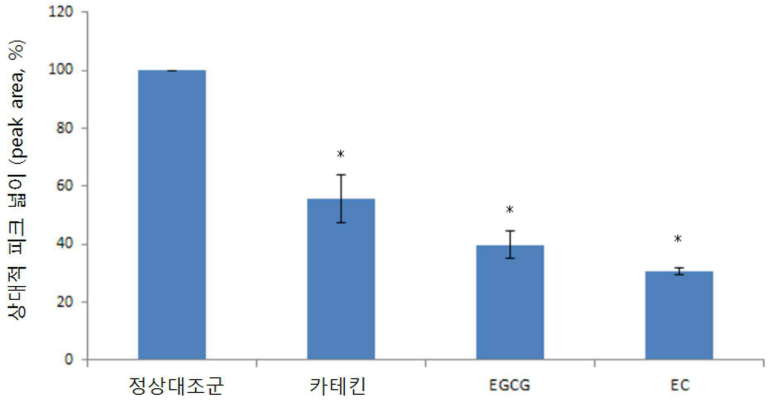


(+)-Catechin
카테킨

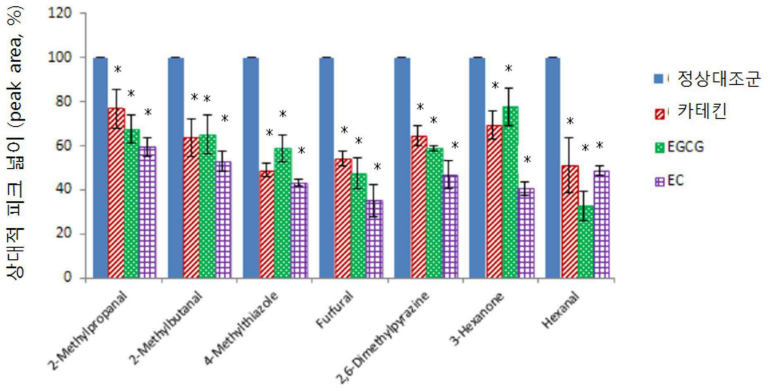
(-)-Epicatechin (EC)
에피카테킨

Epigallocatechin gallate (EGCG)
에피갈로카테킨 갈레이트

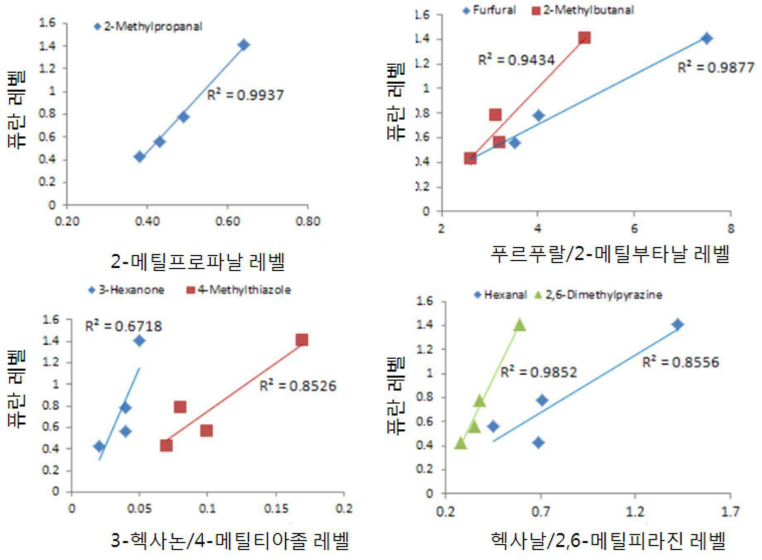
도면10



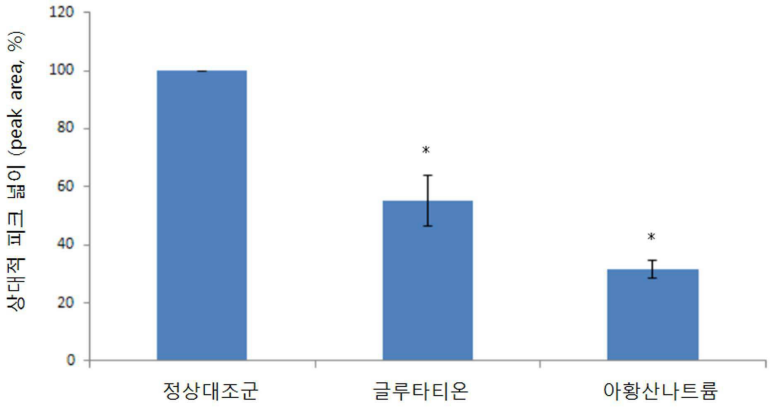
도면11



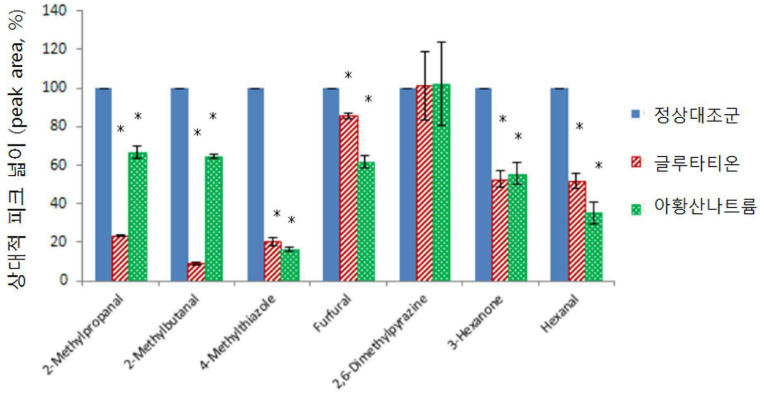
도면12



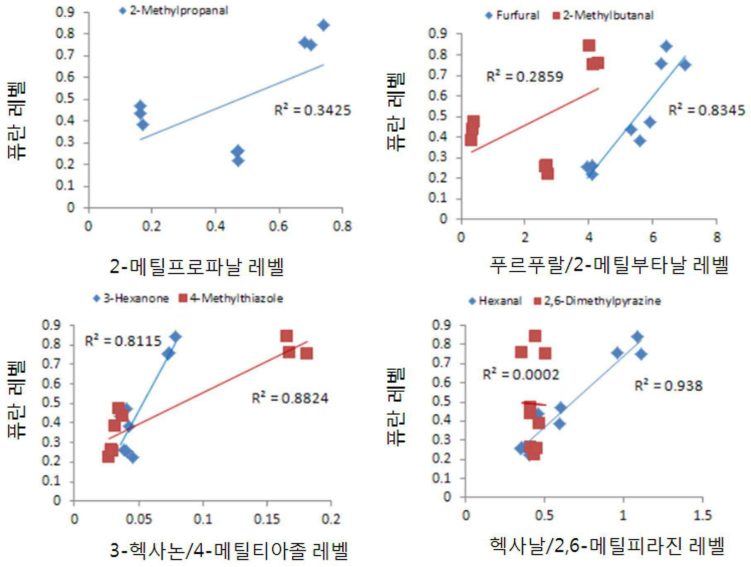
도면13



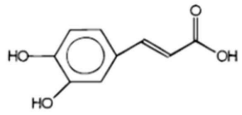
도면14



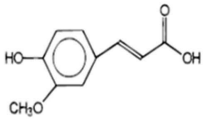
도면15



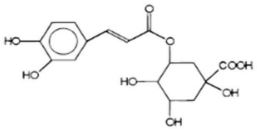
도면16



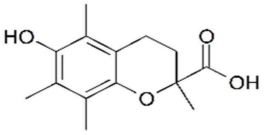
카페인산



페룰산

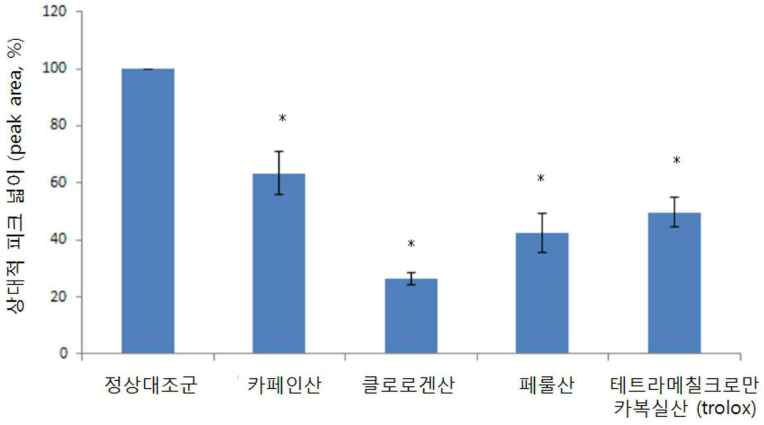


클로로겐산

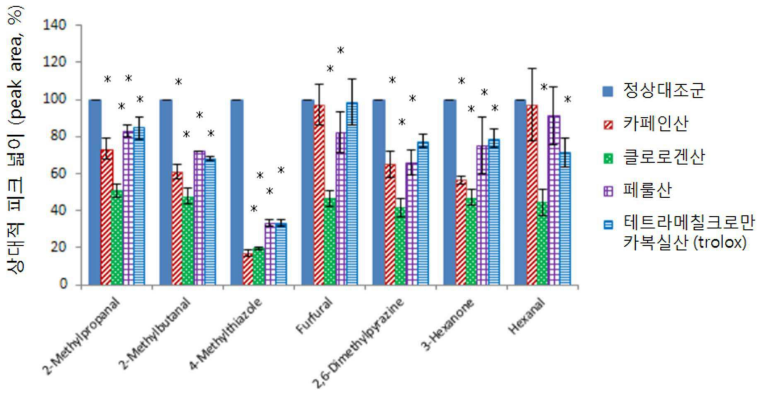


테트라메칠크로만카복실산 (trolox)

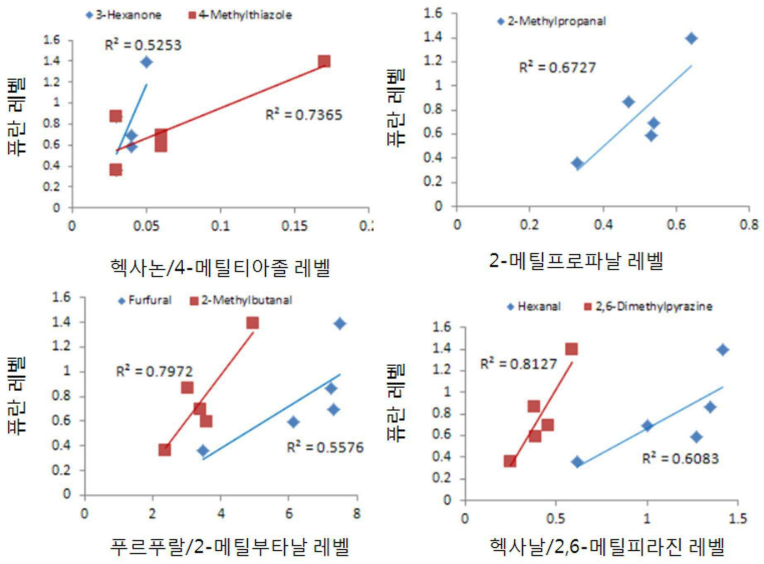
도면17



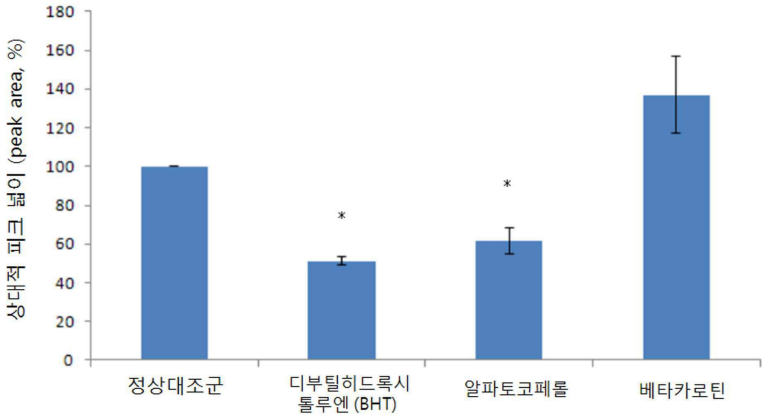
도면18



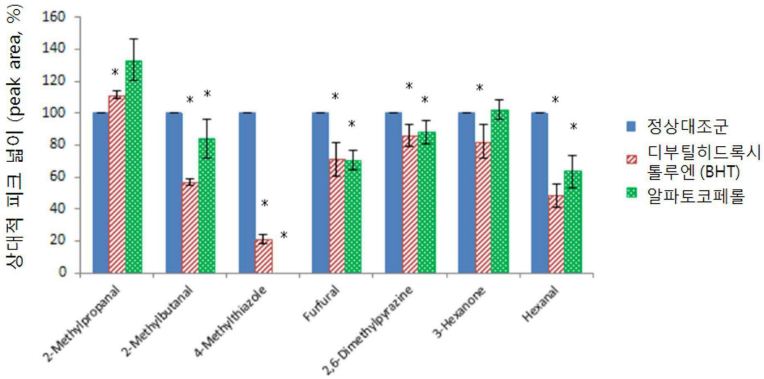
도면19



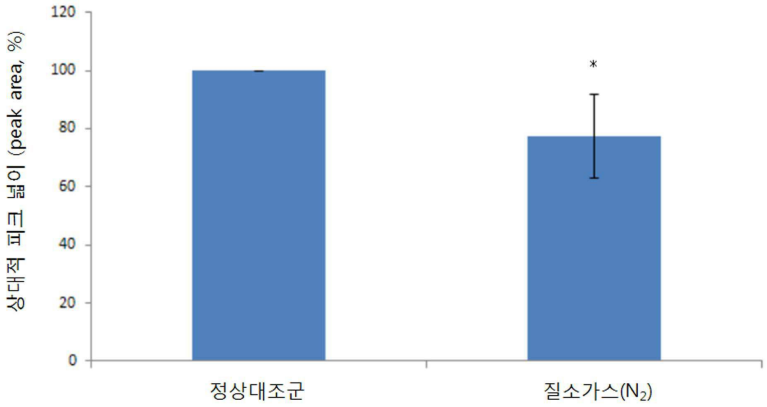
도면20



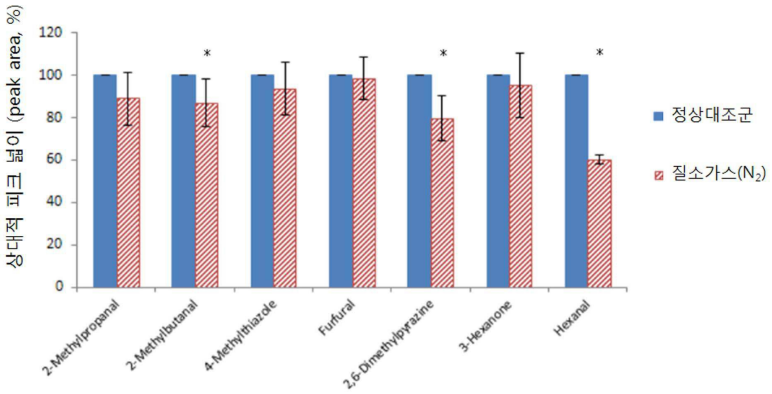
도면21



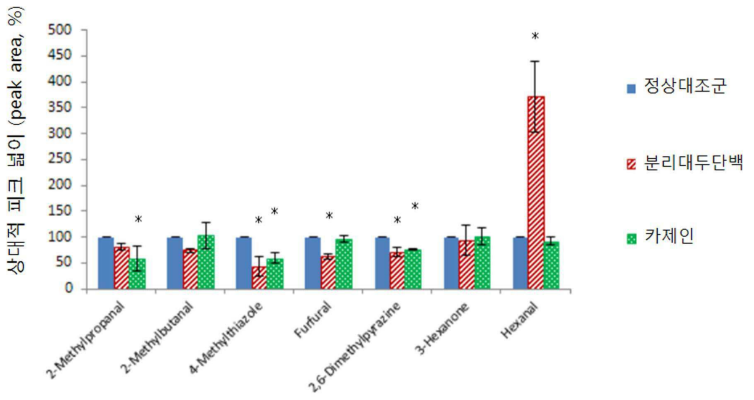
도면22



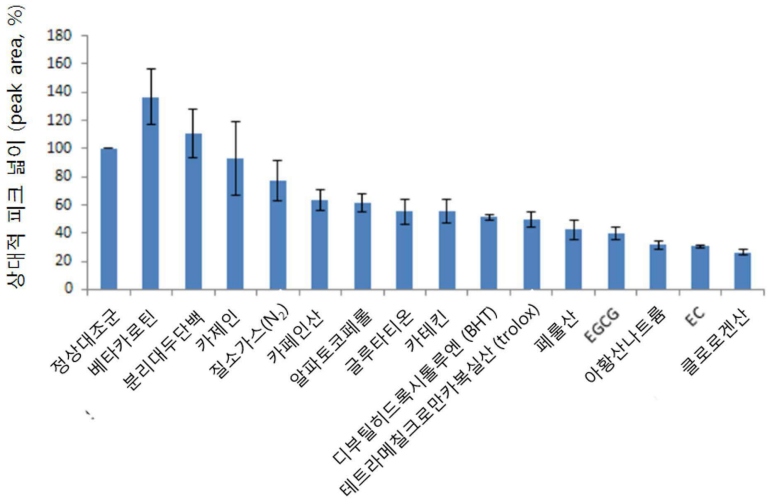
도면23



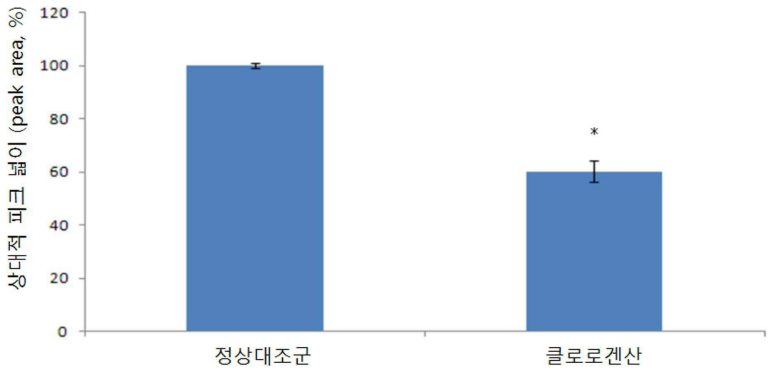
도면24



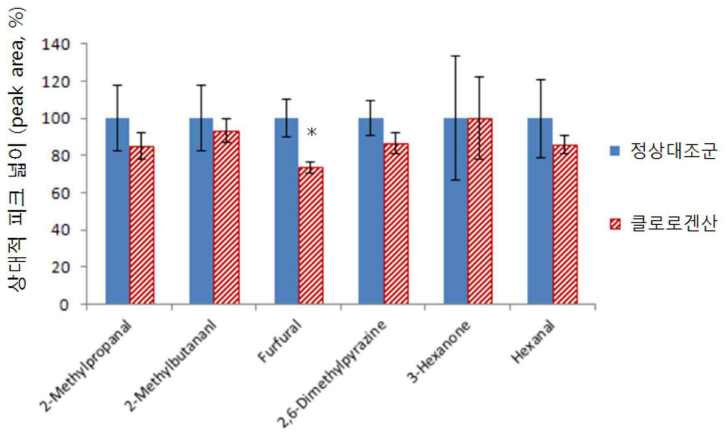
도면25



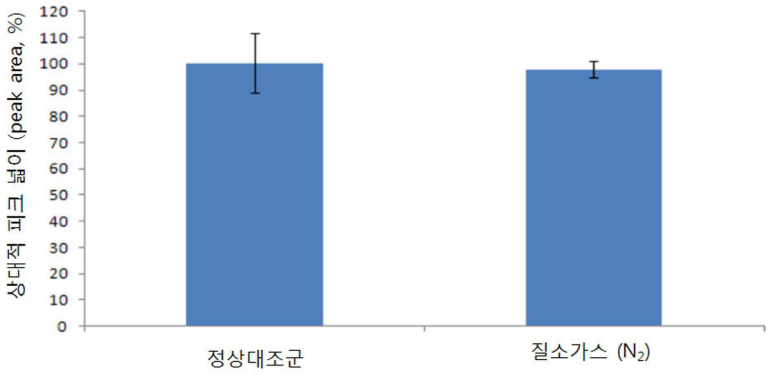
도면26



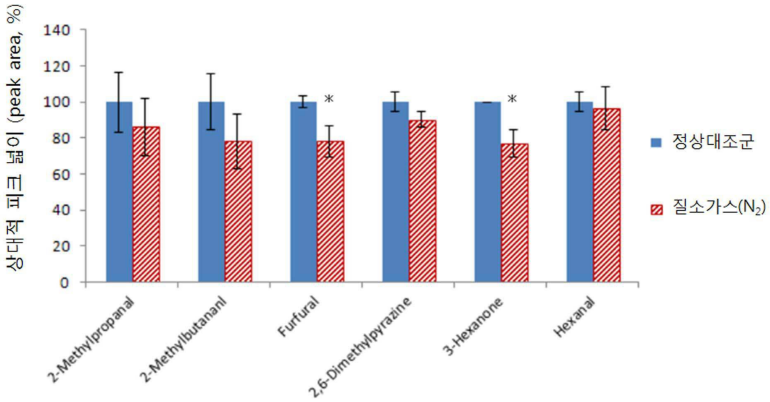
도면27



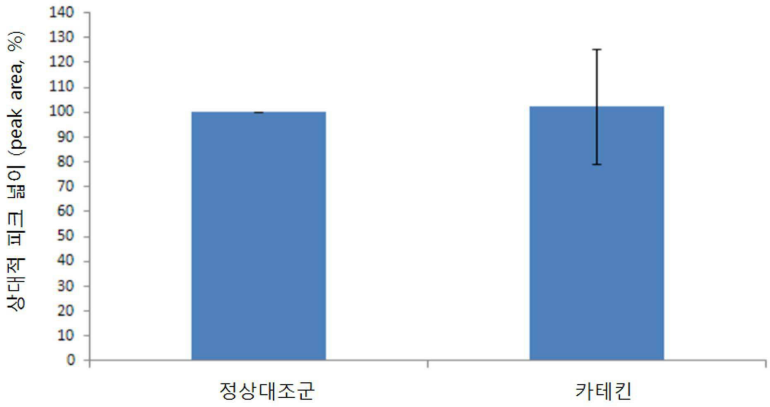
도면28



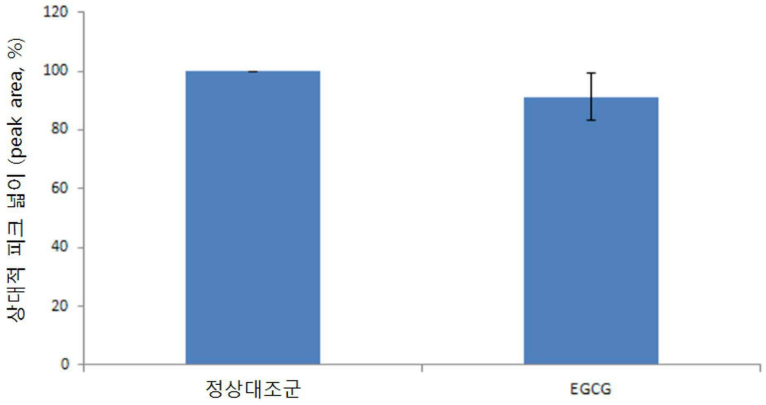
도면29



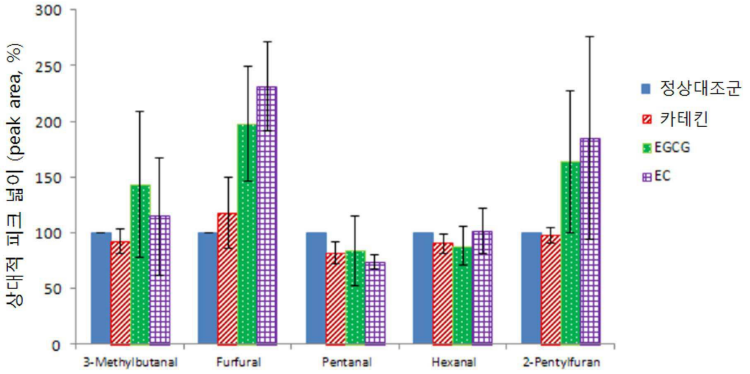
도면30



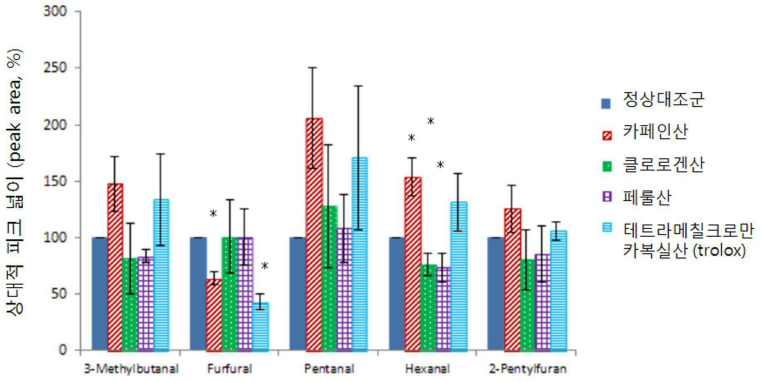
도면31



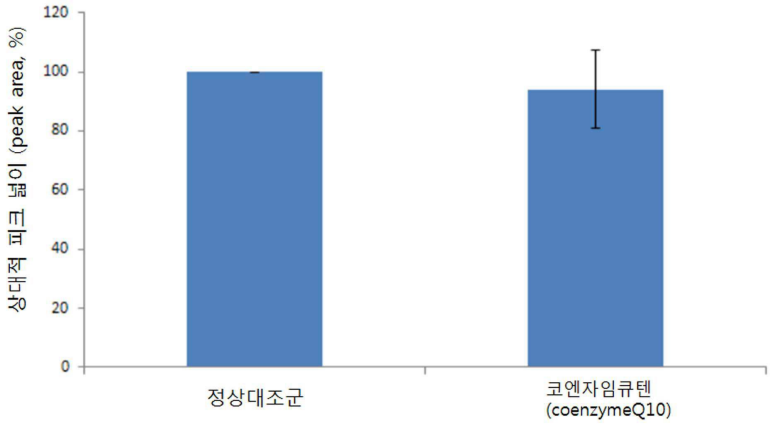
도면32



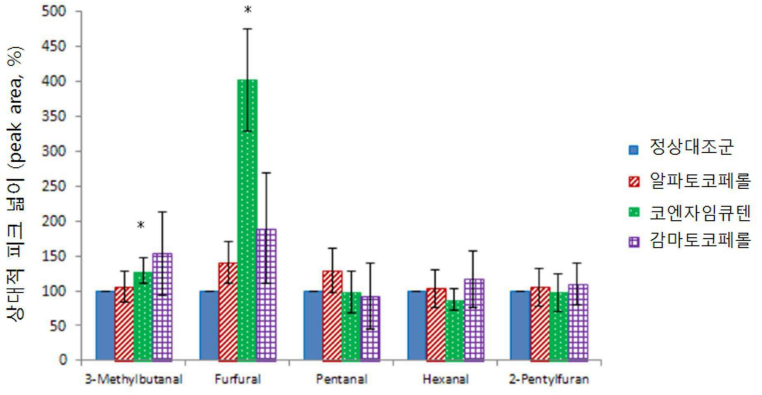
도면33



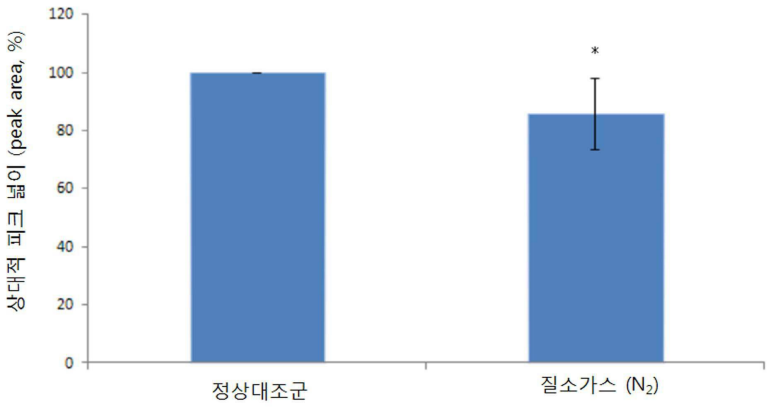
도면34



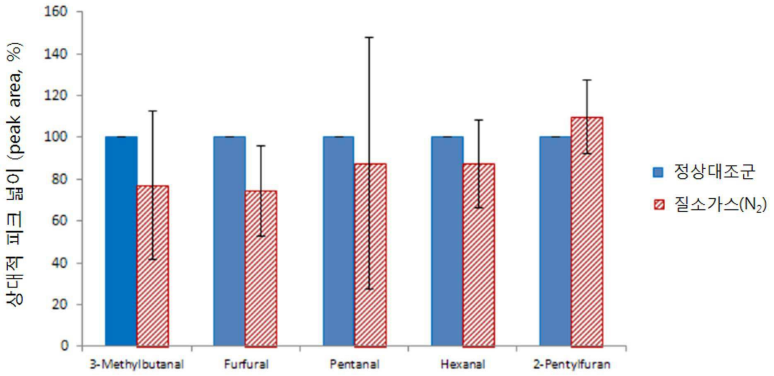
도면35



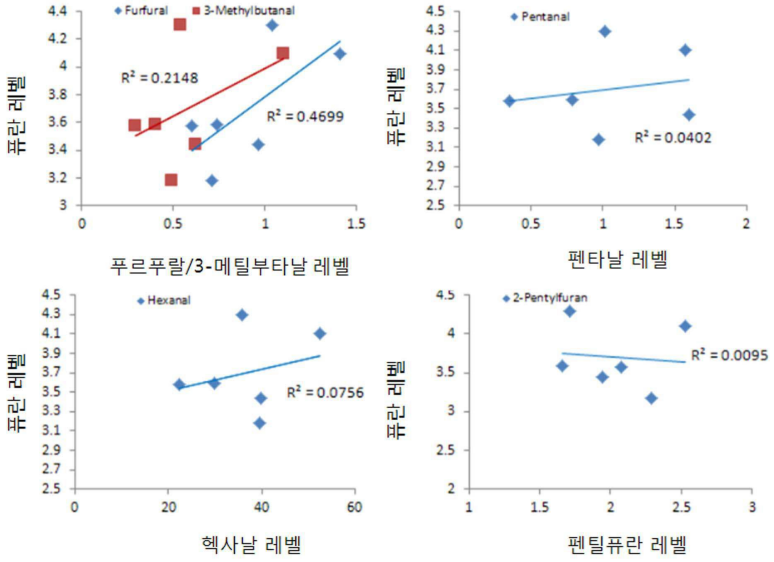
도면36



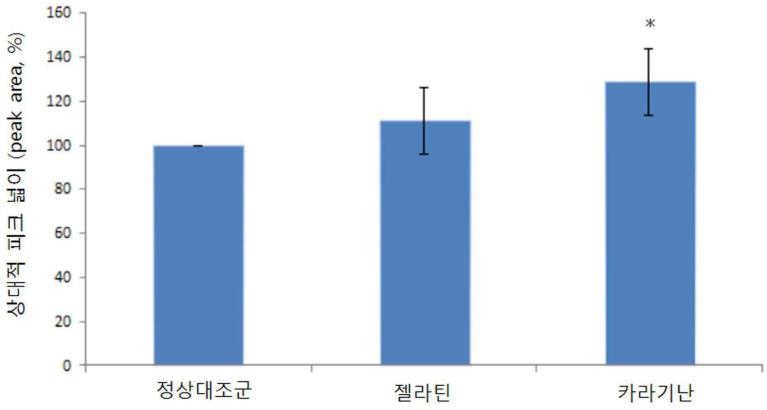
도면37



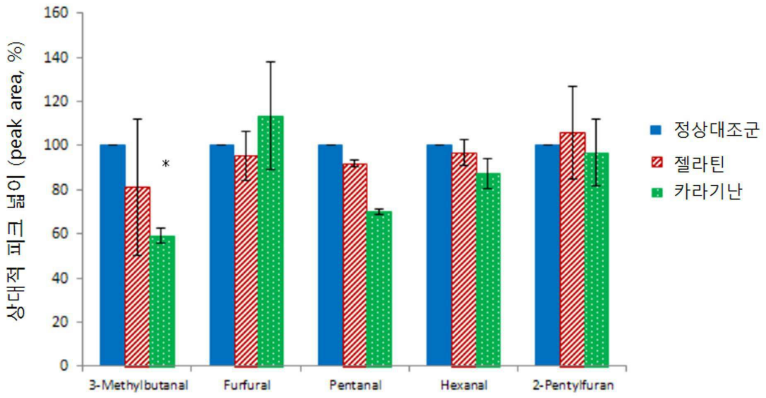
도면38



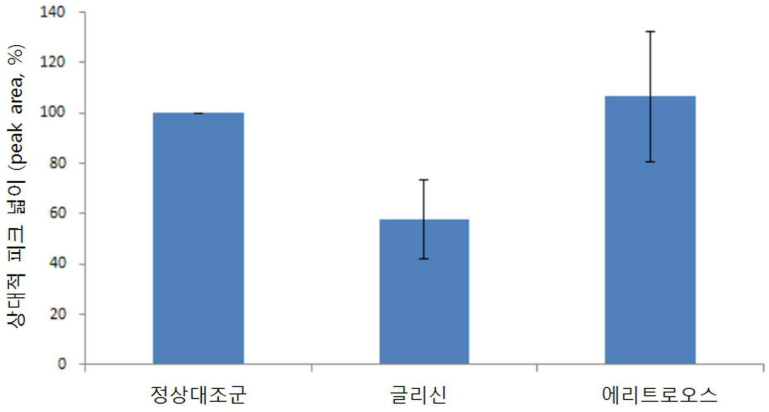
도면39



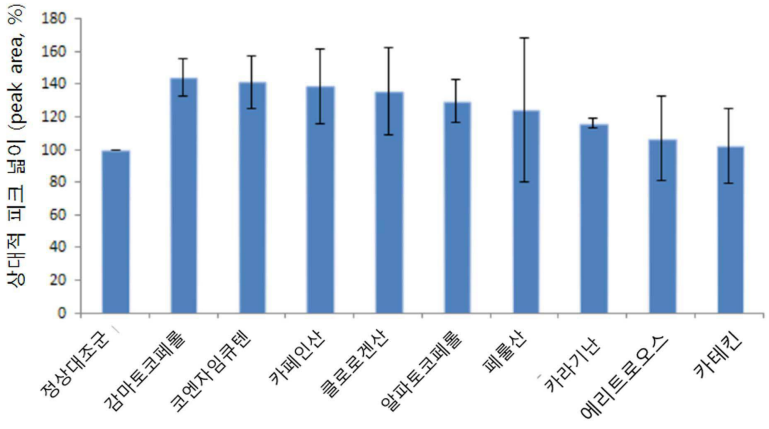
도면40



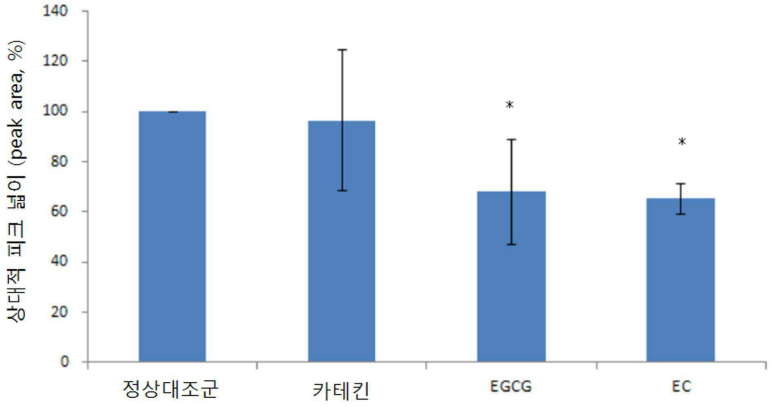
도면41



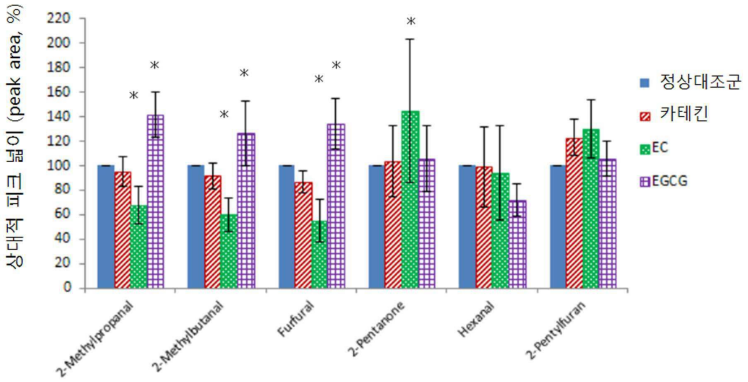
도면42



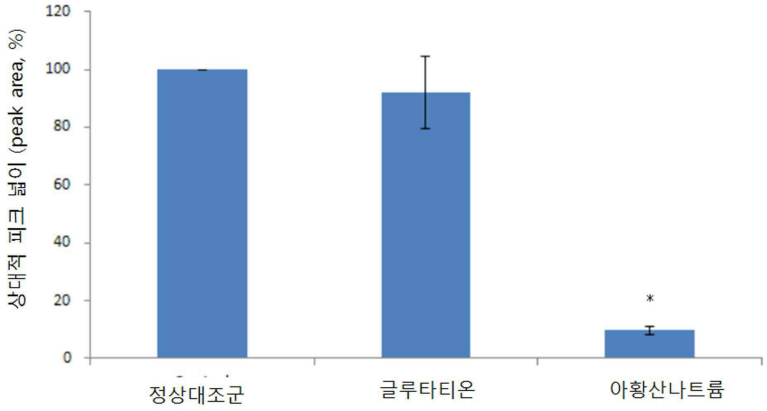
도면43



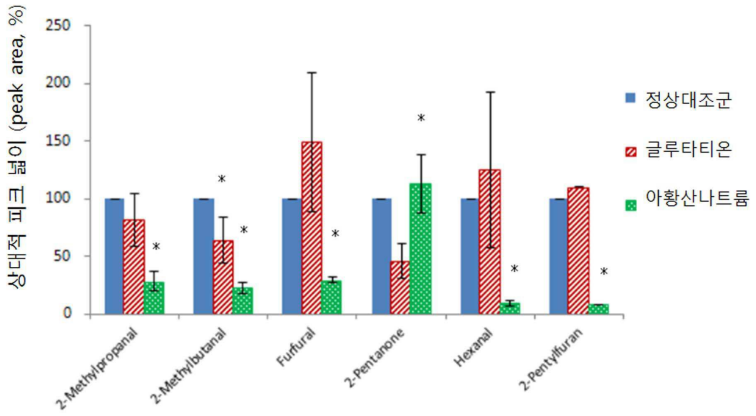
도면44



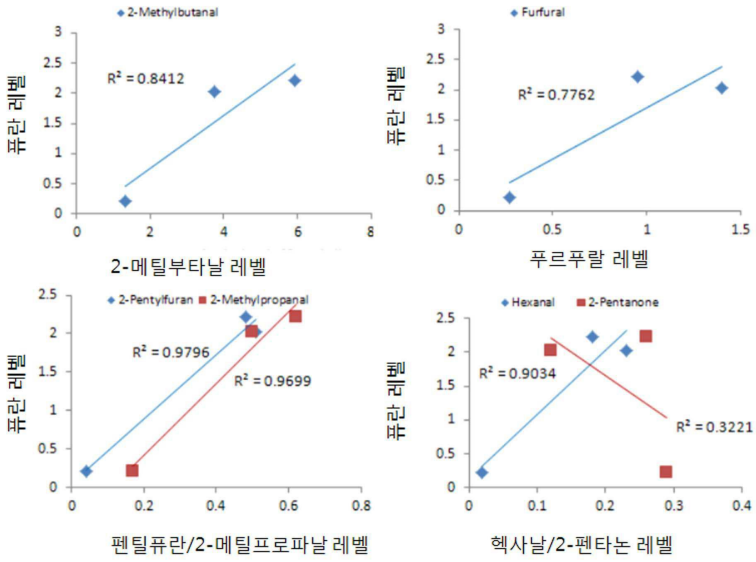
도면45



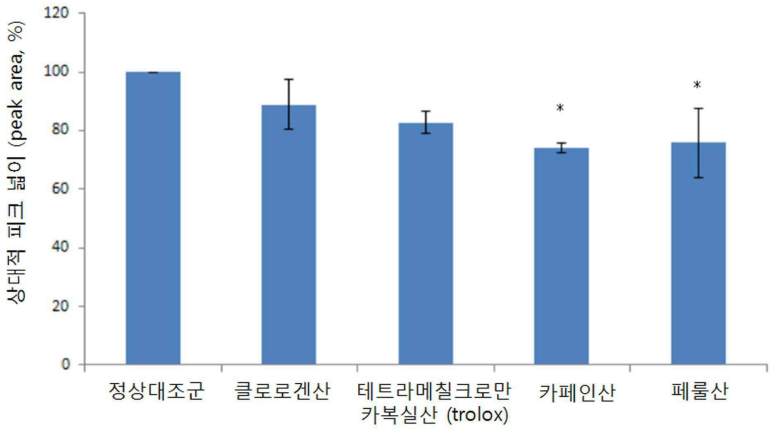
도면46



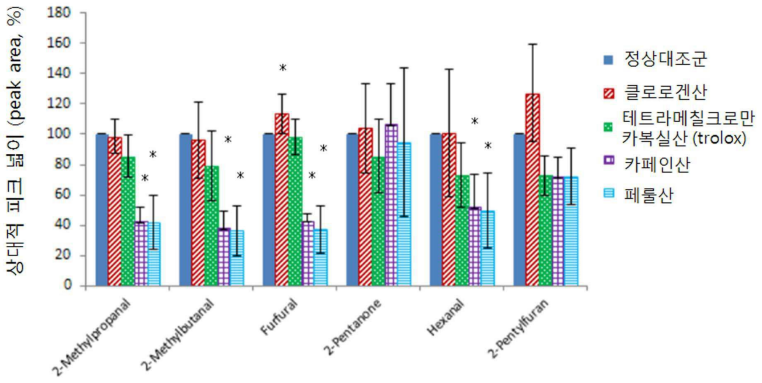
도면47



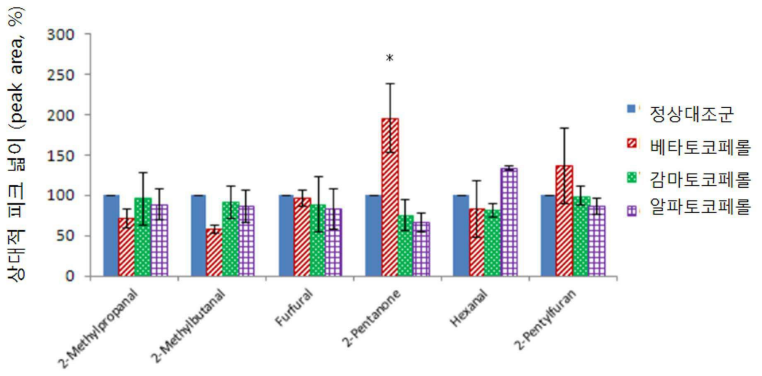
도면48



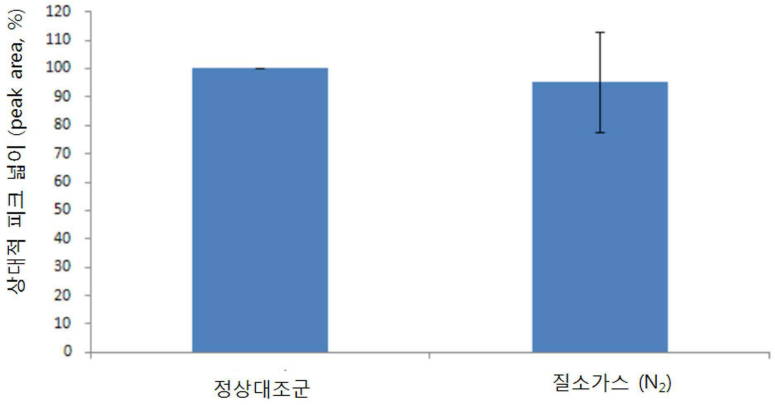
도면49



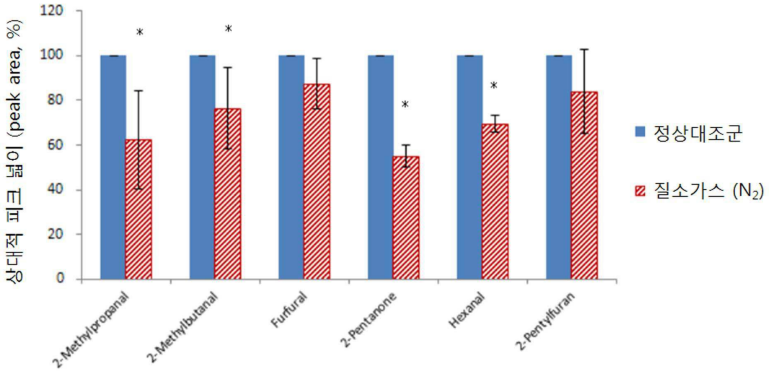
도면50



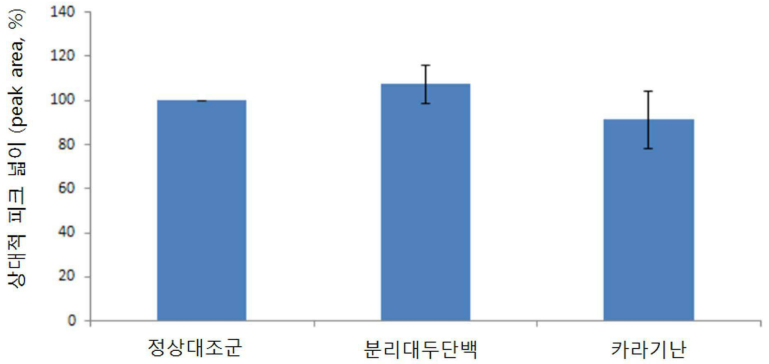
도면51



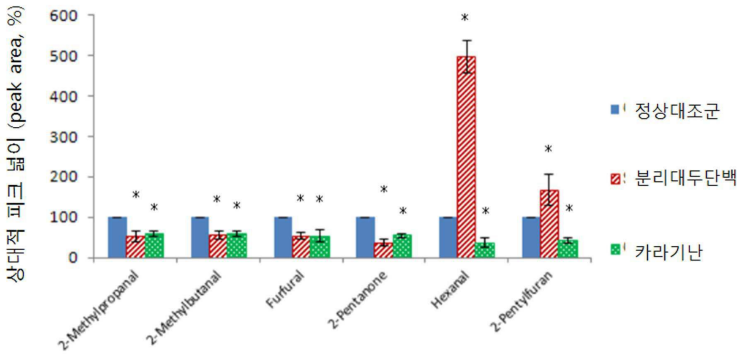
도면52



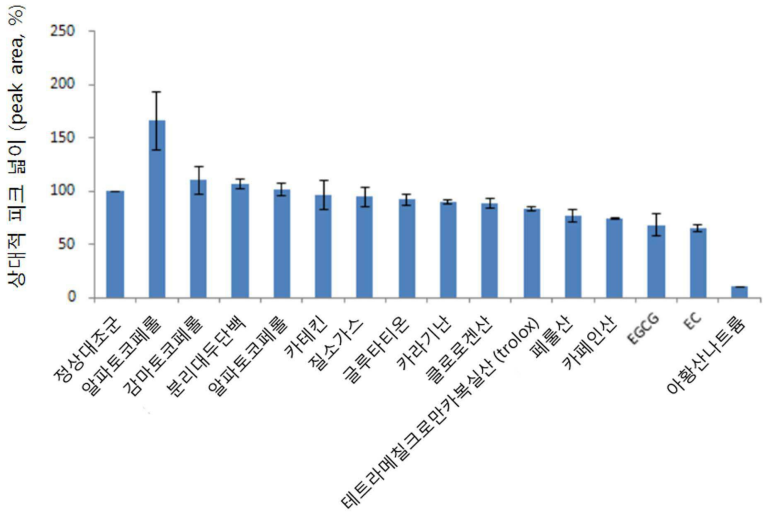
도면53



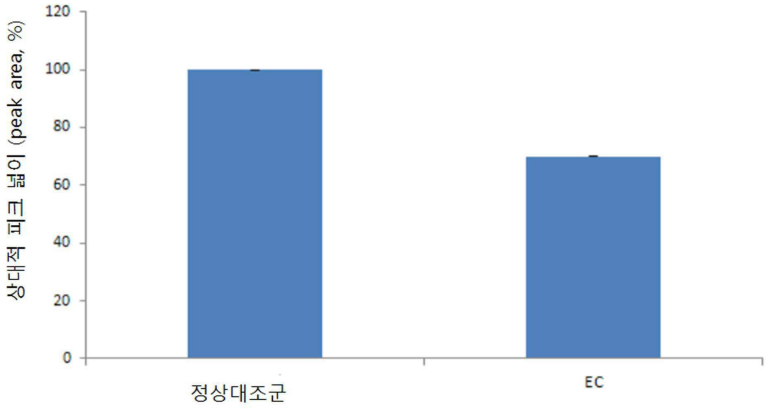
도면54



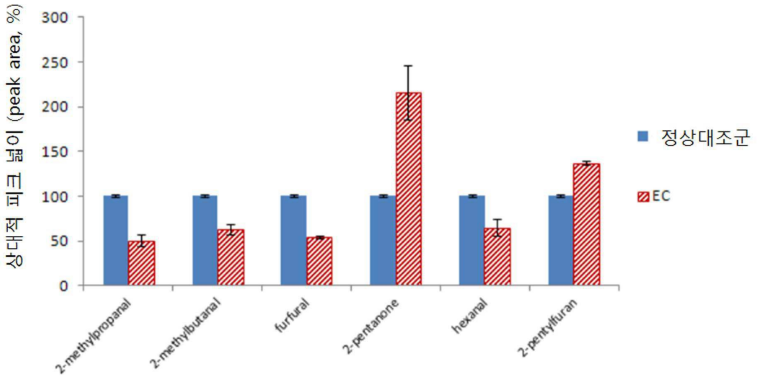
도면55



도면56



도면57



도면58

품목	건수	Range (μg/kg)	평균 (μg/kg)	Median (μg/kg)
영유아식	분유	67	0 ~ 21.91	3.00
	이유식	70	2.10 ~ 147.70	13.17
	음료	20	0.50 ~ 21.00	2.95
병, 통조림	과일주스	113	0.21 ~ 9.19	3.24
	과일통조림	25	0.30 ~ 5.33	1.42
	곡류두류통조림	25	0.50 ~ 26.30	10.29
	채소류통조림	75	0.50 ~ 58.30	5.48
	육류통조림	56	0.0 ~ 193.95	12.43
	수산물통조림	68	0.50 ~ 199.50	24.14
	소스	44	1.46 ~ 76.89	14.19
커피	원두커피	30	34.66 ~ 4138.80	1920.59
	인스턴트커피	35	9.21 ~ 224.50	33.86
즉석식품	카레	44	0.21 ~ 97.57	26.82
	짜장	26	15.97 ~ 128.26	52.37
	국	20	1.94 ~ 9.32	4.82
	스프	52	1.49 ~ 69.27	10.42
기타식품	빵	40	0.21 ~ 11.27	3.35
	비스킷	20	1.82 ~ 25.43	6.79
	스낵	60	2.41 ~ 59.45	11.00
	당류가공품	70	0.21 ~ 33.53	2.93
	영양강화음료	50	0.30 ~ 28.13	7.18