

저장 마늘의 녹변현상에 관한 연구

김동만·김길환

한국식품개발연구원 식품공학연구실

On the Development of Flesh Greening of the Stored Garlic

Dong-Man Kim and Kil-Hwan Kim

Food Sci. and Technol. Lab., Korea Food Research Institute, Seoul

Abstract

Differences in the major components between non-greening and greening garlic bulbs were compared, and the several factors to be affected on the greening were investigated to study on the greening phenomenon occurred in garlic puree made from stored garlic bulbs. From the several chemical analyses it was found that the contents of total nitrogen and lipid were lower in the greening than in the non-greening bulb but the contents of pyruvic and succinic acid were not. The content ratio of glutamic acid to total amino acid and the composition ratios of linoleic and linolenic acid were high in the greening bulb in comparison with the non-greening. The protein pattern of the greening bulb by SDS-PAGE was significantly differed from that of the non-greening, especially in molecular weight ranges of 45.0-66.2 Kd. From the studies on the effects of pH, temperature and duration on the development of green color in the garlic powder solution, the optimum pH for the greening was 5.5 and maximum degree of the greening in the pH adjusted solution was shown after 30 min at 50 °C.

Key words: garlic puree, greening, chemical changes

서 론

한국인 식생활에 있어 주요한 향신료 자원인 마늘은 수확한 후 상온 및 저온에 저장하면서 필요에 따라 공급, 소비되고 있는데 저장 중 발아 및 부패 등의 변질로 인하여 질적, 양적 손실이 크다. 이에 마늘의 저장 중 손실을 배제하고 조리시 편리하게 하기 위하여 생마늘의 일부는 건조마늘과 마늘퓨레 형태로 가공 유통되고 있다. 이 중 마늘퓨레는 외피를 제거한 마늘페이스트에 소량의 소금을 가하고 구연산으로 pH를 4.0 정도가 되게 조절한 후 살균처리하는 공정을 거쳐 제조된다.

이와 같이 제조된 마늘퓨레의 색은 크림색 또는 미색을 띠나 일부는 저장 중 녹색으로 변하는 현상이 나타나 제품을 폐기하는 경우도 발생하고 있는데 마늘의 녹변현상에 관하여서는 Lukes⁽¹⁾ 및 Sano⁽²⁾의 단편적인

현상학적 연구결과를 제외하고서는 녹변의 원인, 발생 기작 및 방지에 관한 연구는 거의 전무한 실정에 있다.

이에 본 연구에서는 마늘퓨레 제조시 발생하는 마늘 녹변현상의 주요인인 규명기 위한 연구의 일환으로 녹변이 발생하는 마늘과 건전한 마늘의 주요성분 함량을 비교하였고 녹변의 진행에 영향을 주는 몇 가지 인자에 관한 실험을 수행하였던 바 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

시료

경북 의성에서 수확한 6쪽 마늘(*Allium sativum* L.)을 지름 55 cm, 깊이 30 cm 되는 플라스틱 바구니에 각각 담아 밀봉하지 않은 채 상온 및 저온(2°C)에서 약 6개월간 저장한 후 용도에 따라 생마늘의 페이스트와 통마늘을 냉동건조한 후 조제한 분말형태로 하여 실험에 사용하였다.

*Corresponding author: Dong-Man Kim, Food Science and Technology Lab., Korea Food Research Institute, KAIST P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791

성분 분석

마늘의 pH, 적정산도, 조지방질, 총질소 및 trichloroacetic acid(TCA) 가용성 질소의 함량은 A. O. A. C. 방법⁽³⁾에 준하여 분석하였다. 마늘에 함유된 유기산은 냉동건조하여 분쇄한 마늘 분말 일정량에 85% 에탄올 용액을 가하고 tissuemizer 로 파쇄, 추출하는 과정을 3회 반복한 후 정용하여 Morawski 등의 방법⁽⁴⁾에 준하여 분석하였다.

마늘의 아미노산 조성은 마늘 분말을 6N-HCl로 가수분해시켜 정제한 후 HPLC 방법⁽⁵⁾으로 분석하였으며 지방산 조성은 Bligh 등의 방법⁽⁶⁾을 이용하여 지질을 추출한 후 GC를 이용하여 분석⁽⁷⁾하였다. 한편 마늘에 함유된 단백질의 전기영동을 위하여서는 Hall⁽⁸⁾의 이론에 준하여 마늘로부터 단백질을 추출한 후 Laemmli⁽⁹⁾의 방법에 따라 SDS-PAGE 를 행하였다.

녹변반응 특성조사

pH의 영향

pH를 3.0-7.0 범위에서 0.5간격으로 각각 조절한 0.01M의 citric acid-Na₂HPO₄ 완충용액에 녹변이 발생하는 마늘을 냉동건조한 분말을 10%(w/v)되게 가하여 교반하고 상온에서 일정시간 방치시킨 후 상등액을 원심분리하여 590nm⁽²⁾에서 흡광도를 측정하였다.

온도의 영향

pH 5.5인 0.01M citric acid-Na₂HPO₄ 완충용액에 녹변이 발생하는 마늘의 분말을 가하여(10%, w/v) 용액을 조제 후 35-95°C 범위에서 각각 10분간씩 일정하게 열처리하여 원심분리한 후 590nm에서 상등액의 흡광도를 측정하였다.

가열시간

pH 5.5인 0.01M citric acid-Na₂HPO₄ 완충용액으로 녹변이 발생하는 마늘의 분말용액(10%, w/v)을 제조하여 50°C에서 10-60분간씩 각각 반응시킨 후 상등액을 취하여 590nm에서 흡광도를 측정하였다.

에탄올 농도의 영향

0-100% 농도범위에서 10% 간격이 되게 각각 조절한 에탄올 용액에 녹변이 발생하는 마늘의 녹말을 가하여 10%(w/v) 용액으로 조제한 후 50°C에서 30분간 열처리하여 590nm에서 상등액의 흡광도를 측정하였다.

녹변도

pH, 온도, 가열시간 및 에탄올 농도에 따른 마늘의 녹변도는 각 처리조건 범위내에서의 최대 흡광도에 대

한 각 처리구별 흡광도의 비율을 백분율로 나타내었다.

결과 및 고찰

녹변발생 마늘의 외형 특성

마늘조직을 파쇄하여 상온 방치시 녹변이 발생하는 마늘과 정상적인 색을 유지하는 마늘의 외형적 특성을 비교하였던 바 Fig. 1에서와 같이 외관적으로는 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나 마늘을 절단하여 내부에 있는 싹의 외피색을 비교하였던 바 녹변이 발생하는 마늘의 경우 싹의 외피에 안토시아닌 계통의 붉은색이 침착되어 있었다. 마늘의 녹변현상은 저장조건 중 마늘의 냉장저장을 위한 적정온도인 2°C⁽¹⁰⁾에 저장한 마늘의 경우에만 발생하였으나 이 마늘의 발아율은 상온에 저장하였던 마늘과 차이를 보이지 않아 이러한 현상은 마늘에 따라서는 적정 저온저장 온도 범위내에서도 발생되어질 수 있는 일시적인 생리적 대사장애에 기인된 것으로 추측된다.

한편 녹변이 발생하는 마늘의 과육과 싹을 각각 분리, 파쇄하여 건전한 마늘을 파쇄한 페이스트에 일정비율로 혼합한 후 상온에 방치시켰던 바 녹변이 발생하는 마늘의 과육부위를 혼합한 처리구에서만 녹변이 진행되어 마늘의 녹변에 관련된 물질은 주로 과육부위에 존재

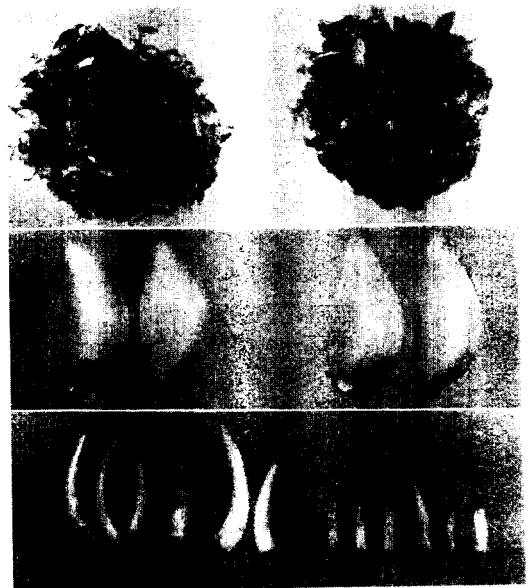


Fig. 1. Differences in color of paste, external appearances of whole bodies and buds between greening and non-greening garlic bulbs
A: non-greening, B: greening

하는 것으로 판단되었다.

마늘의 녹변색소

녹변마늘의 색소특성을 조사하기 위해 녹변이 발생한 마늘 페이스트에 극성용매인 물과 비극성용매인 에탄올, 아세톤 및 에테르를 일정량씩 가하여 녹변색소를 추출하였던 바 물로만 추출이 가능하였다.

또한 물로 추출한 색소물질의 흡수스펙트럼을 400-700 nm 범위에서 조사하였던 바 590 nm 에 최대 흡수치를 보였으며 녹변이 심할수록 그 값은 증가하는 경향을 보였다 (Fig 2).

한편 녹변색소의 추출용매 및 흡수스펙트럼 특성을 마늘잎 등에 존재하는 클로로필의 경우와 비교하였던 바 서로 상이함을 보여 마늘의 녹변시 생성되는 색소는 클로로필과는 성질이 다른 물질인 것으로 판단되었는데

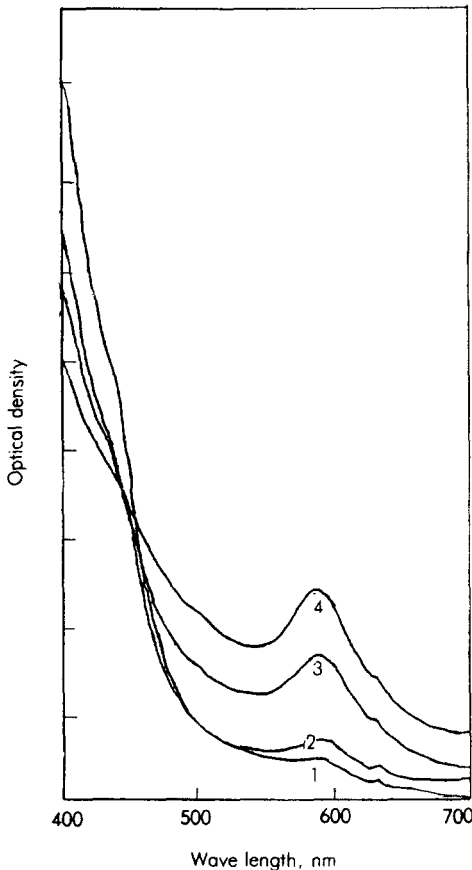


Fig. 2. Typical absorption spectrum of green coloring substance extracted with 0.01M citric acid- Na_2HPO_4 buffer solution from garlic paste

1-4:degree of greening, 1: light green, 4: dark bluish-green

Table 1. Differences in pH, titratable acidity and organic acid contents between greening and non-greening garlic bulbs

Unit: DW%

Organic acid	Bulb	
	Non-greening	Greening
Oxalic	0.0616	0.0597
Pyruvic	0.1626	0.1746
Lactic	0.5602	0.0548
Citric	0.3758	0.2688
Succinic	0.0821	0.2343
Fumaric	0.0003	0.0003
pH*	6.04	0.63
Titratable acidity (% lactic)	0.679	0.676

*: 10% solution

Lukes⁽²⁾은 마늘류레의 녹변에 관한 연구에서 녹변은 양파 및 마늘 등에 함유되어 있는 최류 성분인 S-(1-propenyl) cysteine sulfoxide 와 밀접한 관계가 있을 것으로 보고한 바 있다.

녹변발생 마늘의 함유성분 특성

마늘에서 발생하는 녹변현상을 생리적 측면에서 규명키 위해 이 마늘에 함유된 유기산, 아미노산 및 지방산 조성과 단백질의 전기영동 양상을 건전한 마늘의 경우와 비교하였던 바 그 결과는 다음과 같다.

Table 1은 마늘의 pH, 적정 산도 및 유기산 조성을 분석 비교한 결과로서 녹변이 발생하는 마늘의 적정 산도는 건전한 마늘과 거의 차이를 보이지 않았으나 pH는 녹변현상을 나타내는 마늘이 건전 마늘에 비하여 다소 높은 값을 보였다. 유기산류에 있어서 녹변이 발생하는 마늘의 피르브산 및 숙신산의 함량은 건물당 각각 0.1746g 및 0.2343g으로 건전한 마늘에 비해 높은 값을 나타내었다. 마늘에 있어 피르브산은 alliin의 분해와 밀접한 관계⁽¹¹⁾가 있으며 숙신산은 저장조건이 부적합할 때 식물체내에 다량 축적되며 이로 인하여 생리적 장애가 발생할 것이라는 연구보고⁽¹²⁾가 있다.

마늘에 함유된 질소화합물 중 총질소, TCA 가용성 질소함량 및 아미노산 조성은 Table 2에서와 같이 녹변이 발생하는 마늘의 총질소, TCA 가용성질소 및 총 아미노산의 함량은 건전한 마늘에 비하여 다소 낮은 값을 보였다.

한편 두 종류의 마늘에 함유된 아미노산 총량에 대한 각 아미노산의 구성비에 있어서는 전반적으로 거의 유사한 수준을 보였으나 염기성 아미노산인 아르기닌과

Table 2. Differences in total and TCA soluble nitrogen contents and amino acid composition between greening and non-greening garlic bulbs

		Unit: DW%	
Bulb		Non-greening	Greening
Amino acid			
Basic			
Lysine		0.60 (5.5)	0.55(5.6)
Histidine		0.40 (3.7)	0.35 (3.6)
Arginine		2.56 (23.4)	2.54 (25.8)
Acidic			
Aspartic acid		1.18 (10.8)	1.07 (10.9)
Glutamic acid		2.19 (20.0)	1.65 (16.8)
Neutral			
Threonine		0.31 (2.8)	0.28 (2.8)
Serine		0.33 (3.0)	0.33 (3.4)
Proline		0.13 (1.2)	0.14 (1.4)
Glycine		0.44 (4.0)	0.41 (4.2)
Alanine		0.37 (3.4)	0.33 (3.4)
Cysteine		0.13 (1.2)	0.11 (1.1)
Hydrophobic			
Methionine		0.16 (1.5)	0.14 (1.4)
Isoleucine		0.33 (3.0)	0.31 (3.1)
Leucine		0.54 (4.9)	0.49 (5.0)
Tyrosine		0.33 (2.8)	0.31 (3.1)
Phenylalanine		0.40 (3.7)	0.35 (3.6)
Valine		0.54 (4.9)	0.47 (4.8)
Total amino acid		10.94 (100.0)	9.83 (100.0)
Total N		2.41	2.17
TCA sol. N		1.39	1.28

산성 아미노산인 글루탐산은 각각 2.4% 및 3.2%의 차이를 보였다.

Fig. 3은 두 종류의 마늘에 각각 함유된 단백질의 양상을 SDS-PAG 전기영동법을 이용하여 비교한 결과로 단백질의 분리대가 전반적으로 약간씩 차이를 보였는데 특히 분자량 45.0-66.2kd 범위에서의 차이가 뚜렷하였다.

한편 녹변이 발생하는 마늘에 함유된 조지방질의 함량은 건물당 0.82%로 건전한 마늘에 비하여 약 0.32% 낮은 값을 보였다(Table 3). 마늘의 지방산 조성에 있어서는 녹변이 발생하는 마늘이 건전한 마늘에 비하여 팔미트산과 올레산은 낮은 비율을 보인 반면 리놀레산과 리놀렌산은 높은 비율을 보였다. 또한 불포화 지방산의 비율은 녹변발생 마늘이 74.3%로 건전한 마늘의 71.8%보다 다소 높은 값을 나타내었다.

녹변 진행에 영향을 주는 인자

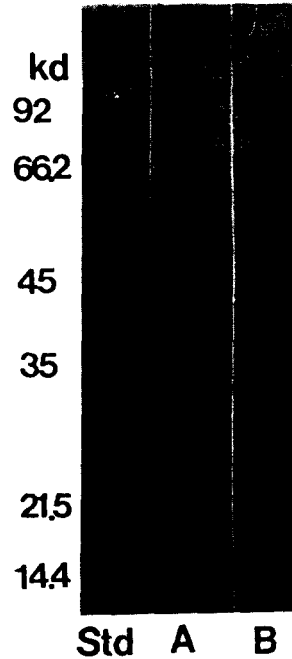


Fig. 3. Difference in electrophoresis pattern of protein between greening and non-greening garlic bulbs
A: non-greening, B: greening

Table 3. Differences in crude lipid content and fatty acid composition between greening and non-greening garlic bulbs

		Unit: %	
Bulb		Non-greening	Greening
Fatty acid			
14:0		0.3	0.1
14:1		0.3	0.2
16:0		25.3	21.7
18:0		0.8	0.7
18:1		13.6	6.7
18:2		53.5	62.2
18:3		3.3	4.0
20:3		1.1	1.2
Total unsat. fattyacid		71.8	74.3
Crude lipid (% DW)		1.14	0.82

마늘 조직의 과쇄, 방치시 pH, 온도, 방치시간에 따른 녹변도 변화를 녹변이 일어나는 마늘을 통째로 냉동건조하여 분쇄한 분말을 시료로 하여 조사하였다.

Fig. 4는 pH가 다른 citric acid -Na₂HPO₄ 완충 용액에 마늘 분말을 고형물의 양이 10%가 되도록 현탁 시켜서 일정시간 방치시켰을 때 변화된 녹변도를 조사한 결과로 pH 3.0에서의 녹변도는 매우 낮았으나 pH

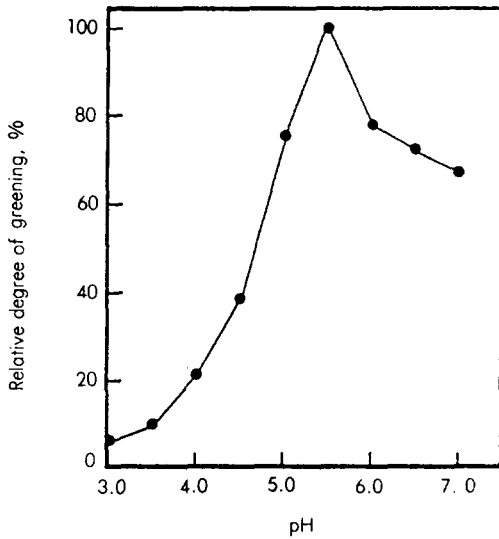


Fig. 4. Changes in relative degree of greening in 10% garlic powder solution by pH

가 증가할수록 녹변도는 급속히 증가하여 pH 5.5에서 최고값을 보였으며 이 이상의 pH 부터는 서서히 감소하는 경향을 보였다.

최대 녹변도를 보인 pH 5.5의 원충용액에 마늘 분말을 각각 일정비율로 현탁시킨 후 온도를 달리하여 일정시간 방치시켰던 바 50°C를 정점으로 온도가 증가할수록 녹변도는 증가한 후 감소하는 경향을 보였으며 80°C 이상에서는 녹변이 발생하지 않았다(Fig. 5). 한편 최대 녹변도를 나타낸 50°C에서 반응시간에 따른 녹변도 변화를 조사하였던 바 반응 30분 후 최대치를 나타내었

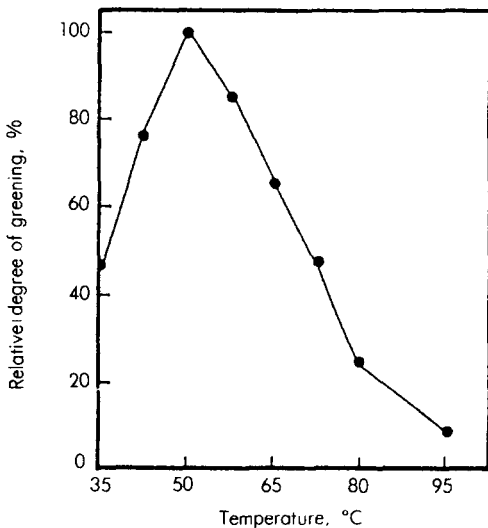


Fig. 5. Changes in relative degree of greening in 10% garlic powder solution by temperature

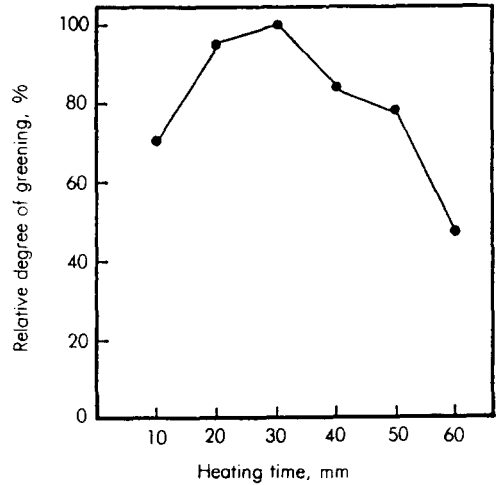


Fig. 6. Changes in relative degree of greening in 10% garlic powder solution by heating time at 50°C

다(Fig. 6).

온도, 방치시간 및 pH 이외의 녹변에 영향주는 인자에 관한 조사로 극성도가 다른 아세토니트릴, 에탄올, 아세톤, 클로로포름 등의 유기용매 원액에 마늘 분말을 각각 일정비율로 현탁시켜 50°C에서 6시간 동안 방치시키면서 녹변의 진행 유무를 조사하였던 바 이들 유기용매 내에서는 녹변이 발생치 않았다.

한편 에탄올을 이용하여 유기용매와 물의 혼합비율에 따른 녹변도의 진행 정도를 조사하였던 바 그 Fig. 7에서와 같이 알콜의 비율이 30%로 될 때까지 녹변도가 서서히 증가하였으나 이 이상의 비율부터는 급속히 감소하였고 70% 이상에서는 녹변이 발생치 않은 것으로 나타났다.

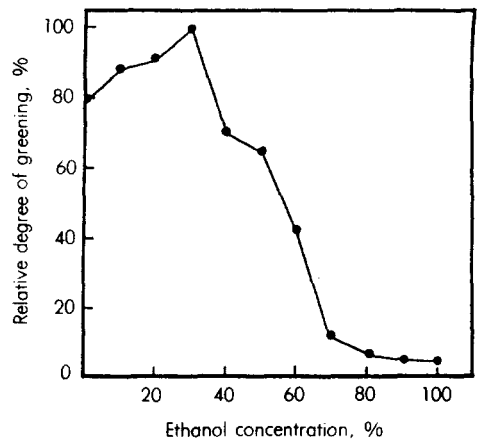


Fig. 7. Changes in relative degree of greening in 10% garlic powder solution with different ethanol concentration

요 약

녹변현상을 나타내는 마늘의 주요 구성성분의 함량을 건전한 마늘과 비교하였고 녹변의 진행에 관련한 몇 가지 인자의 영향에 관한 실험을 수행하였다. 마늘에 함유된 유기산 중 피르브산 및 숙신산, 아미노산 중 아르기닌, 지방산 중 리놀레산 및 리놀렌산은 녹변이 발생하는 마늘이 건전한 마늘에 비해 높은 값을 보였으며 전기영동에 의한 단백질의 양상에 있어서는 45-66.2 kd 부근에서 큰 차이를 보였다. 한편 마늘의 녹변반응은 pH, 온도, 반응시간 및 에틸알콜농도에 의존성을 보였으며 pH 5.5의 완충용액에 현탁시켜 50°C에서 30분간 열처리시 녹변도가 가장 높은 것으로 나타났다.

문 헌

1. Sano, T.: Green pigment formation in ground garlic. *M.S. Thesis*, Univ. of California, Berkely(1950)
2. Lukes, T.M.: Factors governing the greening of garlic puree, *J. Food Sci.*, 51, 1577(1986)
3. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.(1980)
4. Morawski, J.: Analysis of dairy products by HPLC. *Food Technol.*, 38, 70(1984)
5. Mason, V.C., Bech-Anderson, S. and Rudeme, M.: Hydrolysate preparation for amino acid determination in feed constituents. *Pro. 3rd EAAP Symp., On Protein Metabolism and Nutrition*, May (1980)
6. Bligh, E.G. and Dyer, W.J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 38, 911(1959)
7. 안병학, 신현경: 한국 주요 어종의 지방산 조성 및 W-3 고도불포화지방산의 함량. *한국식품과학회지* 19, 181 (1987)
8. Hall, J.L.: *Cell Membrane in Plant Cell Structure and Metabolism*. Lougman, p.135(1982)
9. Laemmli, U.K.: Cleavage of structural proteins during inserting of the head of bacteriophage T4. *Nature(London)*, 227, 680(1970)
10. Desrosier, N.W.: Principle of fresh food storage. *In The Technology of Food Preservation*, AVI Publishing Co., Connecticut, p.70(1977)
11. Stoll, A. and Seebeck, E.: Uber alliin, die genuine muttersubstanz des knoblauchols. I. Mitteilung uber allium-substanzen, *Helv. Chim. Acta.*, 31, 189(1948)
12. Frenkel, C. and Patterson, M.E.: Effect of carbon dioxide on activity of succinic dehydrogenase in 'Bartlett' pears during cold storage. *Hort Science*, 8, 395(1973)

(1989년 10월 26일 접수)