

마늘 퓨레의 변색에 관여하는 저장온도와 pH의 영향

장현세, 홍경훈
농촌진흥청 원예연구소 저장이용과

The Effects of Storage Temperature and pH on Color Change in Garlic Puree

Hyun-Sae Jang and Gyung-Hoon Hong

Division of Postharvest Technology, National Horticultural Research Institute, RDA

Abstract

This study was carried out to know the effects of storage temperature of garlic bulbs, pH and temperature of garlic puree on its color change. Color change was severely appeared in puree made of garlicks stored at pH 4.0, 2°C and pH 4.0, 25°C. The color of garlic puree was changed from green to blue during storage. The yellowing occurred by the oxidation at high temperature of puree. Garlic puree absorbed the wavelengths of 486nm, 580nm, and 656nm. The precursors of pigments produced by enzymatic reaction were seemed to be the reasons of color change because there was no any change of color in puree when the enzymes including alliinase were inactivated. However, the color changes of puree at low storage temperature should be studied further in the future.

Key words : pigment, alliinase, garlic

서 론

한국에서의 마늘은 가장 중요한 조미채소로서 전통발효식품인 김치의 부재료 뿐만 아니라 국이나 나물, 생선조림 등 거의 대부분의 부식에 이용되고 있다. 소고기나 돼지고기와 같은 육류를 불에 직접 구워먹는 경우는 생마늘을 그대로 섭취하기도 하지만 일반적인 경우에 있어서는 껍질을 벗긴 마늘 인편을 잘게 다진 상태로 사용한다. 따라서 각 가정에서는 보편적으로 일정량의 마늘을 한꺼번에 다져 냉장보관하며 필요할 때마다 조금씩 덜어 사용한다. 그러나 이러한 경우, 시간이 지나면서 다진 마늘에서는 처음의 아이보리색과는 다른 갈색, 녹색, 청색 등 다양한 변색이 일어나는데 이런 현상은 소비자들로 하여금 상당한 거부감과 동시에 기호도의 하락을 야기한다.

Corresponding author : Gyung-Hoon Hong, Division of Postharvest Technology, National Horticultural Research Institute, RDA, 475, Imok-dong, Changan-gu, Suwon, 440-310, Korea

마늘의 변색에 대한 연구는 그리 많이 이루어져 있지 않을 뿐만 아니라 변색현상 자체에 대한 정확한 규명도 되어있지 않은 실정이다. Lukes(1), Bae와 Lee(2), 그리고 김과 김(3) 등은 마늘의 변색을 대부분 녹변현상으로 보고하였으며, Bae와 Lee(4)는 갈변현상으로도 보고하였다. 그러나 아직 청변현상으로 실험되어져 있는 보고는 거의 없다. Lukes(1)는 수확한 마늘 구의 저장온도와 저장일수를 달리한 후 이로부터 제조한 마늘 퓨레의 녹변정도를 조사한 결과 저온에서 오래 저장한 마늘일수록 녹변의 정도는 심하게 일어났다고 보고하였다. 또한 마늘퓨레에 양파에서부터 추출한 1-prophenyl cysteine sulfoxide(PECSO)를 처리한 결과 발생한 녹색이 590nm에서 고도의 정의 상관관계를 나타내었다고 보고하였다. Bae와 Lee(2)는 다진 마늘에 soybean oil과 citric acid를 처리하였을 때 나타나는 변색결과를 관찰하였는데 soybean 단독 처리는 변색억제에 효과적이었으며 citric acid는 변색을 촉진하였다. 마늘의 갈변현상에 대해서는 일반 과

실에서 나타나는 갈변과 같이 polyphenoloxidase (PPO)에 의한 phenol 물질의 산화로 설명을 하고 이의 억제를 위해 여러가지 항산화제의 처리효과를 실험하였다(4). 김과 김(3)의 경우는 마늘의 녹변현상을 여러가지 pH, 온도, 반응시간, 알콜농도의 조건에서 조합 실험하였으며 녹변마늘의 주요구성성분의 함량을 변색이 일어나지 않은 마늘과 비교하기도 하였다. 그러나 이제까지의 이러한 실험들이 변색을 유기하거나 유기된 변색현상에 대한 관찰에 머무는 수준으로, 정확한 변색원인과 이용시 효과적인 변색억제방안에 대한 언급이 없다.

따라서 본 실험에서는 변색과 가장 밀접한 관련이 있다고 생각되는 저장온도와 pH, 그리고 마늘 내 존재하는 알리네이즈 효소활성과 연관지어 다진마늘의 변색현상을 구명하고자 하였다.

재료 및 방법

공시재료

본 실험에 사용된 마늘은 한지형인 의성마늘로서 1998년 7월에 수확하여 약 40일간 통풍이 잘되는 음지의 상온에서 보호엽의 수분함량이 약 15-16%정도가 될 때까지 건조시켰다.

시료저장

예건된 시료는 상온(25°C)과 저온(2°C)으로 나누어 저장하였는데 상온에서는 구 상태의 마늘을 그물망에 넣어 저장하였으며, 저온에서는 상처가 나지 않게 껍질을 벗긴 마늘 인편을 PE film bag에 담아 저장하였다.

마늘퓨레 제조 및 변색처리

상온저장마늘과 저온저장마늘, 그리고 끓는 물에서 15분간 열탕처리한 마늘인편을 각기 25g씩 삼각플라스크에 넣고, 증류수 50ml을 넣은 다음 homogenizer로 완전히 마쇄하였다. Citric acid를 이용하여 pH를 3.0, 4.0, 5.5, 대조구로 만들고 이를 각기 2°C, 25°C, 45°C의 온도에서 24시간 방치한 후 색의 변화를 관찰하였다.

알리네이즈효소 활성억제처리

저온저장마늘 25g을 삼각플라스크에 넣고 증류수 50ml을 넣은 다음 알리네이즈 효소의 활성을 억제시키는(5) 1mM L-cysteine을, 또다른 플라스크에는 알리네이즈 추출시 효소활성을 안정화시키기 위하여 처리하는 10%(v/v) glycerol을 넣은 후 homogenizer로 완

전히 마쇄한 후 상온에 하루간 방치하며 색 변화를 관찰하였다.

색측정

다진 마늘의 변색정도는 colorimeter (Minolta, Japan)를 사용하여 Hunter의 color value인 L(lightness), a(redness), 그리고 b(yellowness) 값으로 나타내었다.

색소의 흡수파장 측정

다진 마늘에서 나타나는 갈색, 녹색, 청색의 흡수파장은 분광광도계 (8452A, Hewlett Packard Co., U.S.A.)를 사용하여 400nm-700nm 사이의 파장 scanning을 통하여 각 파장별 흡수양상과 최대흡수파장을 조사하였다.

결과 및 고찰

마늘의 수확 후 저장온도와 pH가 마늘 퓨레의 변색에 미치는 영향

마늘퓨레의 색 변화는 colorimeter를 사용하여 hunter value로도 나타낼 수가 있었는데 그 결과는 그림 1, 그림 2와 같았다. 예건 후 한달 동안 상온(25°C)과 저온(2°C)에서 마늘을 구 상태로 저장한 후, 마늘퓨레를 제조하여 각기 다른 pH와 온도조건에 방치했을 때 나타난 변색의 결과, 전반적으로 상온저장 마늘에서는 청변현상을 거의 볼 수 없었으며 저온저장했던 마늘로 퓨레제조시 변색이 심하게 일어났다. 온도별 퓨레의 변색은 저온과 상온에 방치시 고온에 비해 변색정도가 크게 나타났다. 45°C 고온에 방치하였을 경우에는 상온저장에서 핑크빛이 약하게 나타났으며 저온저장의 경우 청변보다는 갈변이 심하게 일어난 것을 볼 수 있었다. pH별로는 저온저장한 마늘의 경우 pH 3.0과 4.0에서 청변이 주로 일어났으며 pH 5.5에서는 녹변이 그리고 pH 6.4에서는 갈변이 주로 일어났다. 종합적으로 볼 때 저온저장한 마늘로 퓨레 제조시 2°C, pH 4.0과 25°C, pH 4.0 조건에서 가장 많은 변색이 일어났다. 그림 1은 저온저장한 마늘을 가지고 열탕처리와 무처리구로 나누어 퓨레를 제조했을 때의 변색결과로 열탕처리한 마늘의 퓨레는 pH에 관계없이 밝기를 나타내는 L 값에 있어서만 비슷하게 증가하였고 적색도를 나타내는 a 값이나 황색도를 나타내는 b 값에서는 큰 차이를 나타내지 않아 색의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 그러나 신선한 저온저장마늘로 퓨레 제조시 색의 변화는 크게 나타났는데 pH 4.0에서의 L 값은 큰 변화가 없거나 pH 5.5처리구에 비해 오히려 줄어드는 것을 볼 수 있

있고, a 값에서는 모든 온도처리에서 줄어들고 b 값의 경우도 2°C와 25°C에서는 크게 줄어들어 pH 4.0, 2°C와 pH4.0, 25°C에서 청색 또는 녹색의 증가가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 반면에 b값이 45°C 처리구에서는 크게 증가하고 있는데 이 정도의 고온에서는 황색의 정도가 높아져 갈변이 일어나고 있음을 짐작할 수 있었다.

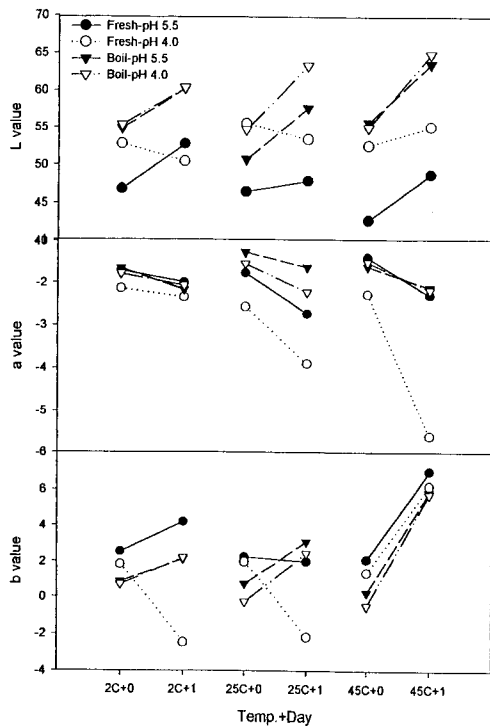


Fig. 1. Color change of garlic puree stored at different temperatures and pH for 1 day. Garlics in low temperature storage were used for making puree. Hunter values ; L(lightness), a(redness), b(yellowness)

상온저장한 마늘의 경우(그림 2) 색의 변화를 보면 저온저장했던 마늘의 경우(그림 1)보다 색의 변화가 크지 않은 것을 알 수 있었다. 그러나 pH가 높을수록 그리고 고온처리시 a 값이나 b 값이 증가하는 것으로 봐서 핑크빛 또는 갈색의 정도가 크게 나타났으며 청변이나 녹색의 발생 정도는 크지 않았다. 따라서 상온저장이 마늘 퓨레의 변색에 미치는 영향은 저온저장에 비해 상대적으로 적은 것으로 나타났으나 마늘의 저장중 온도가 구체적으로 변색에 관여하는 기작을 알 수는 없었다.

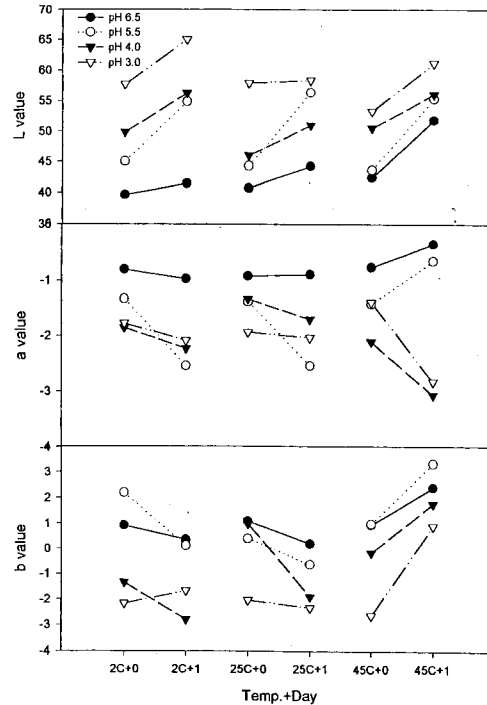


Fig. 2. Color change of garlic puree stored at different temperatures and pH for 1 day. Garlics in room temperature storage were used for making puree. Hunter values ; L(lightness), a(redness), b(yellowness)

변색색소의 파장흡수특성

마늘퓨레에서 발생한 색깔들에 대하여 퓨레용액의 일부를 취하여 400nm에서 700nm까지의 파장에 대한 흡수특성을 살펴본 결과, 그림 3과 같았다. 주로 486nm, 580nm, 656nm에서 주된 흡수 peak를 볼 수 있었으며 580nm 부근에서는 완만한 흡수 peak를 나타내었다. 마늘 퓨레에서는 처리조건에 따라 변화가 거의 없는 크림색으로부터 갈색, 녹색, 청색, 그리고 핑크색까지 다양한 색의 변화를 관찰할 수 있었다. 그러나 이러한 색깔들 중 녹색과 청색은 농도의 차이에 기인한 것으로 보여지며 변색이 심할수록 녹색에서 점차 청색을 띠는 것으로 생각된다. 특히 변색의 정도가 심하게 나타날수록 이들 세 파장에서의 흡수 peak가 높게 나타났다.

Kalra(6)는 일반적으로 건조된 마늘의 내부인편은 색을 띠고 있으며 여기에 관여하는 색소들로 carotenoids, anthocyanin, 그리고 chlorophyll 등이 있다고 보고하고 있다. 특히 외부 인편 잎은 anthocyanin을 함유하고 있어 저장기간 중 점차 감소한다고 하

었다. 그러나 본 실험에서 발생한 색의 변화는 이러한 색소들에 의해 나타난 결과로는 보여지지 않으며 이에 대해서는 배와 이(2), 김과 김(3) 등도 보고하고 있다. 즉 이들은 모두 녹변마늘에서 색소를 추출한 후 엽록소와의 파장흡수스펙트럼을 비교하였는데 추출용매와 흡수스펙트럼 특성에서 서로 상이함을 관찰하여 변색의 원인이 일반 색소물질이 아님을 확인하였다. *Allium*屬 채소 중에서는 양파의 핑크 빛으로의 변색에 대하여 오래 전부터 연구되어왔다. 처음에는 양파건조 중 나타나는 핑크 빛을 곰팡이와 같은 미생물 또는 이들이 분비해 내는 어떤 물질들에 의해 일어나는 것으로 생각했으나(7), 그 이후로 보다 많은 실험을 통하여서는 양파내 특정효소가 어떤 황유기화합물과 같은 색소전구물질을 분해하고 여기서 생산된 물질은 양파의 최루효과와 동시에 변색에 관여한다고 보고하였다(8,9,10). Lukes(1)의 실험에서도 양파에서 추출한 PECSO를 마늘퓨레에 넣어 유의성 있는 변색결과를 관찰한 보고가 있다.

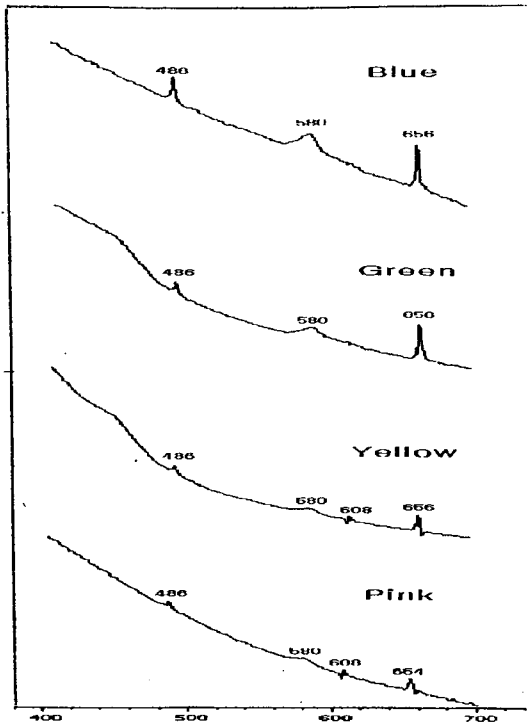


Fig. 3. Absorption spectrums of colors occurred in garlic purees.

알리네이즈 효소활성이 마늘 퓨레의 변색에 미치는 영향

알리네이즈의 효소활성을 억제하기 위한 몇 가지

처리를 하고 마늘 퓨레의 변색을 관찰한 결과는 표 1과 같았다.

Table 1. The effect of alliinase inactivation on color change of garlic puree

Treatment	pH	Temp. (°C)	Storage time(day)			
			0	1	4	7
Boiling	3.0	2	cream	-	-	-
	4.0		cream	-	-	-
	5.5		cream	-	-	yellowish
	6.5		cream	-	-	light brown
	3.0		cream	-	-	-
	4.0		cream	-	-	-
L-cysteine	5.5	25	cream	-	-	-
	3.0		cream	-	-	-
	4.0		cream	-	-	-
	5.5		cream	-	-	yellowish
	6.5		cream	-	-	yellowish
	3.0		cream	-	-	-
Glycerol	4.0	2	cream	-	-	-
	5.5		cream	-	-	yellowish
	6.5		cream	-	-	yellowish
	3.0		cream	-	-	-
	4.0		cream	-	-	-
	5.5		cream	-	-	yellowish
	25	6.5	cream	-	-	yellowish
		3.0	cream	-	-	-
		4.0	cream	-	-	-
		5.5	cream	-	-	yellowish
		6.5	cream	-	-	yellowish

먼저 끓는 물에서 15분간 열탕처리한 마늘을 다진 후 변색실험을 한 결과 pH와 온도조건의 변화에 의해서도 큰 변색은 일어나지 않았다. 즉 처음의 크림색을 띠던 마늘 퓨레는 본 실험의 관찰시간인 24시간 동안 아무런 색의 변화를 보이지 않았을 뿐만 아니라 그후 7일 이상 방치하는 동안에도 거의 변색이 일어나지 않았다. 단지 저장 7일 정도가 되면 황색과 연한 갈색을 띠는 정도의 색변화가 나타났으나 녹변이나 청변의 변색은 일어나지 않았다. 일반적으로 끓는 물에서 15분간 마늘을 열탕처리 할 경우 마늘 내의 효소는 대부분 파괴되어 그 활성을 거의 상실한다(11). 따라서 이 실험의 결과 마늘 퓨레의 변색에는 확실히 효소의 영향이 있는 것으로 생각되었다. 그러나 열탕처리를 했을 경우 마늘 내 효소뿐만 아니라 기타 다른 성분들도 열에 의한 어떤 영향을 받아 변색이 일어나지 않는데 관여했을 수 있으므로, 열탕처리를 하지 않고 변색이 잘 일어나는 저온저장마늘에 알리네이즈 추출시 효소안정화를 위해 첨가하는 glycerol과 알리네이즈 효소활성의 억제효과가 있는

L-cysteine을 각기 첨가하여(5) 변색결과를 관찰하였다. 그러나 그 결과 열탕처리한 마늘에서와 마찬가지로 거의 색의 변화를 관찰할 수가 없었으며 저장일수가 지나며 약간의 황색을 나타내었다. 따라서 이러한 열탕처리 및 알리네이즈 효소활성억제를 통한 변색실험의 결과로 미루어 볼 때 마늘 퓨레의 변색에는 마늘 내의 알리네이즈나 기타 다른 여러 가지 효소들 중 하나 또는 일부가 반드시 관여하는 것으로 사료된다.

처음 크림색의 마늘 퓨레로부터 청색, 녹색, 갈색, 그리고 핑크색 등 다양한 색의 변화를 관찰할 수 있었는데, 이러한 변화는 저장온도와 pH의 조건에 따라 다양하게 나타나는 것으로 생각되며, Polyphenol oxidase(PPO)와 같은 효소에 의한 산화현상에 의하여 발생된 것으로 여겨지는(4) 갈변을 제외하고는 일반적으로 같은 메카니즘에 의해 일어나는 변색결과인 것으로 사료된다. 즉 마늘에서의 청변 또는 녹변현상은 마늘이 가지고 있는 다양한 함유유기화합물과 알리네이즈의 효소반응과 밀접한 관계가 있는 것으로, 효소에 의해 특정 색소전구물질들이 형성되고, 이들 물질들은 또한 특정 온도와 pH 조건에서 아미노산이나 무기물 등 기타 다른 물질들과의 비효소적 반응에 의해 색을 나타낸다고 할 수 있다. 이러한 유사한 반응은 양파에서도 나타나며 또 효소의 활성억제실험을 통해서도 확인할 수 있었다. 그러나 변색의 최적 pH가 4.0 전후인 것과 마늘 내 알리네이즈의 최적 pH가 6.5로 차이가 나는 것은, Stoll과 Seebach(12)이 알리네이즈 효소의 활성은 pH 5-8정도의 넓은 범위에서도 충분히 나타난다고 하는 실험결과에 근거해 볼 때 pH 4.0에서도 충분히 발색에 관여하는 색소전구물질을 만들어낼 수 있으며 따라서 변색의 정도는 색소전구물질과 기타 다른 물질 또는 온도나 pH 등과 같은 조건이 색소발현에 얼마나 더 적합한지에 따라 비효소적 반응으로 결정된다고 생각된다. 그러나 아직까지도 저온저장한 마늘의 경우 퓨레를 제조하였을 때 상온저장했던 마늘보다 청변 또는 녹변이 보다 심하게 발생하는 원인에 대하여는 정확한 설명이 어려운 실정이며 이에 대한 보다 깊은 연구가 필요하다.

요 약

마늘퓨레를 제조하였을 때 원료로 사용된 마늘의 저장온도와 퓨레의 pH 및 온도가 변색에 미치는 영향을 알아보고 그 원인을 구명하기 위하여 본 실험이 수행되었다. 마늘퓨레의 변색은 저온저장했던 마늘로 퓨레제조시 심하게 나타났으며 pH 4.0, 2℃와 25℃ 조

건에서 청변이 가장 심하였다. 변색의 양상은 녹변, 청변, 그리고 갈변의 세가지 형태로 나타났으며 산화적 갈변을 제외한 녹변과 청변은 변색정도의 차이일 뿐 같은 기작에 의한 것으로 생각되었다. 변색색소의 파장흡수는 486nm, 580nm, 그리고 656nm에서 특징적으로 나타났다. 알리네이즈 효소활성을 억제하였을 경우 청변은 전혀 일어나지 않아 변색의 원인이 효소적 반응에 의해 생성된 색소전구물질들에 의한 것으로 사료된다. 그러나 원료마늘의 저장온도 중 저온이 특히 마늘 퓨레 변색에 영향을 미친 원인을 설명하기 위해서는 보다 깊은 연구가 더욱 필요하다.

참고문헌

1. Lukes, T.M.(1986) Factors governing the greening of garlic puree. *J. Food Sci.*, **51**(6), 1577-1582.
2. Bae, R.N. and Lee, S.K.(1990) Factors affecting greening and its control methods in chopped garlic. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **31**(4), 358-362.
3. 김동만, 김길환(1990) 저장마늘의 녹변현상에 관한 연구, *한국식품과학회지*, **22**(1), 50-55.
4. Bae, R.N. and Lee, S.K.(1990) Factors affecting browning and its control methods in chopped garlic. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **31**(3), 213-218.
5. Mazelis, M. and Crews, L.(1968) Purification of the alliin lyase of garlic. *Allium sativum* L., *Biochem. J.*, **108**, 725-730.
6. Kalra, C.L.(1987) Harvesting, handling, storage, chemistry, pharmacological properties and technology of garlic. *Indian Food Packer*, **41**, 56-80.
7. Lukes, T.M.(1959) Pinking of onions during dehydration, *Food Technology*, July, 391-393.
8. Shannon, S., Yamaguchi, M., and Howard, F.D.(1967) Reactions involved in formation of a pink pigment in onion purees. *J. Agr. Food Chem.*, **15**(3), 417-422.
9. Shannon, S., Yamaguchi, M., and Howard, F.D.(1967) Precursors involved in the formation of pink pigments in onion purees. *J. Agr. Food Chem.*, **15**(3), 423-426.
10. Bandyopadhyay, C. and Tewari, G.M.(1973) Thin-layer chromatographic investigation of color developer involved in pinking of white onion purees. *J. Agr. Food Chem.*, **21**, 952-954.

11. Freeman, G.G. and Whenham, R.J.(1975) The use of synthetic (\pm)-S-1-propyl-L-cysteine sulphoxide and of alliinase preparations in studies of flavour changes resulting from processing of onion (*Allium cepa* L.). *J. Sci. Food Agric.* **26**, 1333-1346.
12. Stoll, A. and Seebach, E.(1949) Über den enzymatischen abbau der alliiins und die eigenschaften der alliinase. *Helv. Chim. Acta*, **22**, 197-201.
-

(1998년 8월 8일 접수)