

마늘가수분해물의 갈변반응에 미치는 항갈색화제의 영향

김 영 애

건양대학교 식품공학과

Effects of Antibrowning Agents on the Browning Reaction of Enzymatic Garlic Hydrolyzate

Yeoung-Ae Kim

Dept. of Food Science and Technology, Konyang University, Choongnam 320-800, Korea

Abstract

The antibrowning effects of cysteine, citric acid and ascorbic acid on the browning reaction of enzymatic garlic hydrolyzate were investigated at 37°C for 12 days. Cysteine was the most effective antibrowning agent followed by citric acid. The antibrowning effects of cysteine and citric acid were greater as concentrations increased, and the optimal concentration of both cysteine and citric acid as antibrowning agents was 0.3%. Ascorbic acid itself contributed to the browning reaction and showed an accelerating effect as the concentration increased. The addition of 0.1% ascorbic acid as synergist either to 0.3% cysteine or 0.3% citric acid did not enhance significantly the antibrowning effect of cysteine or citric acid. When stored at 30°C, 40°C and 50°C, the browning reaction was accelerated as the temperature increased, especially at 50°C. Even though the effects of citric acid and cysteine as inhibitors on the browning reaction decreased as temperature increased, cysteine was more effective in decreasing browning reaction than citric acid.

Key words: garlic, enzymatic hydrolysis, antibrowning agent

서 론

과일이나 야채, 향신료 등의 식물가공시에 일어나는 변색은 주로 효소에 의한 갈색화반응 때문이며, 식물내에 들어있는 폴리페놀화합물이 산소의 존재하에서 polyphenoloxidase라고 알려진 효소에 의해서 퀴논화합물로 산화된 후에 일련의 산화반응을 거쳐 중합체인 갈색색소를 형성하는 것으로 알려져 있다.

갈변화 현상은 가공이나 저장시에 색깔 뿐 아니라 향기나 영양가에 영향을 미치므로, 항갈색화제를 첨가하여 가공이나 저장시에 갈색화를 억제하려는 연구는 계속 보고(1-5)가 되고 있다. 서 등(1)과 손 등(2)은 효소에 의한 양파가수분해액의 조제와 ascorbic acid, citric acid, cysteine 등이 양파농축액의 갈색화에 미치는 효과를 보고하였으며, Sapers 등(3)은 ascorbic acid, citric acid, cysteine, EDTA, 인산화합물들이 버섯의 갈색화에 미치는 영향을 보고하였다. Skrede(4)는 Hunter L, a, b 값을 측정하여 저장기간 동안에 blackcurrant 시럽에 일어나는 갈색화반응은 first order kinetics를 따

른다고 보고하였다. 또한 Lozano 등(5)은 ascorbic acid의 갈색화억제효과는 초기에는 농도에 비례해서 억제되며, 로그단위 저장온도와 다중선형관계를 보인다고 발표하였다.

마늘이나 양파는 우리나라의 식생활에서는 뺄 수 없는 조미료이며, 최근에는 항균효과, 혈중 콜레스테롤 감소효과, 항산화효과, 항암효과 등(6-10)의 중요한 생리적 활성을 지닌 것으로 보고되고 있어 수요는 증가하고 있는 추세이다. 마늘이나 양파는 주로 저온저장하였다가 사용되지만 저장유통시에 오는 연부병이나 동해 등으로 인해 저장성이 매우 낮기 때문에, 이들 문제를 개선하고 늘어나는 수요를 공급하기 위한 새로운 가공방법의 필요성이 대두되고 있다.

마늘은 지금까지는 주로 생마늘을 건조시킨 마늘분의 형태로 가공되어 왔지만, 최근 선호되는 액상소스류의 추세로 보아서 액상형태의 마늘조미료의 개발은 마늘의 효율적인 저장과 유통을 위한 방법이라고 본다. 본 실험에서는 액상형태의 마늘조미료의 개발을 위한 기초자료로서 효소를 첨가하여 마늘가수분해물을 조제

하였으며, 저장시에 발생하는 갈변을 억제하기 위하여 ascorbic acid, cysteine, citric acid 등을 항갈색화제로 첨가하여 이들의 갈변억제효과 및 저장온도가 이들 항갈색화제에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

마늘은 논산시장에서 구입하였으며, 가수분해 효소로는 *Viscozyme L* (Novo Industrial A/A, Denmark) 을 사용하였다. 항갈색화제로는 ascorbic acid, citric acid, cysteine (Sigma Chemical Co., USA) 등을 첨가시켰다.

마늘가수분해물의 제조

실험 당일에 껍질을 제거한 후 수세과정을 거친 마늘을 물기를 제거한 후에 분쇄기로 마쇄시켜 사용하였다. 마늘분쇄물 50g을 250ml 삼각플라스크에 칭량한 후에 *Viscozyme L* 을 0.5%(v/w) 첨가하고 vortex로 교반하면서 잘 섞어준 후에 45°C water bath에서 2시간 동안 가수분해를 실시하였다. 반응 후에는 80°C water bath에서 3분 동안 가열하여 효소를 실활시켰다. 마늘을 가수분해시키는 동안에도 갈변이 일어나므로, ascorbic acid, citric acid, cysteine 등은 효소가수분해 전에 각기 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%(w/w)가 되도록 마늘분쇄물에 첨가하였다. Ascorbic acid의 synergist효과를 조사하기 위해서는 cysteine 0.3%(w/w)와 citric acid 0.3%(w/w)에 ascorbic acid를 각각 0.1%(w/w)씩 혼합하여 사용하였으며, 저장온도가 갈색화반응에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 cysteine 0.3%와 citric acid 0.3%를 각기 마늘분쇄물에 첨가하여 사용하였다.

갈색도의 측정

마늘가수분해물은 채를 통하여 거른 후에 100ml 비이커에 80g씩 담아서 알미늄호일로 밀봉한 후에 37°C 항온기에서 12일 동안 저장하면서 이틀에 한번씩 갈색도를 측정하였다. 또한 저장온도가 갈색화반응에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 30°C, 40°C, 50°C에서 12일 동안 저장하면서 이틀에 한번씩 갈색도를 측정하였다.

갈색도는 spectrometer (Student spectronic 20, USA) 를 사용하여 420nm에서 흡광도로 측정하거나, Hunter color difference meter (TC-3600, Japan) 를 이용하여 L, a, b 값으로 측정하였다. 12일 동안 저장한 후에 일어난 총 색택의 차 (ΔE)는 저장 전(L, a, b)과 저장 후(L', a', b')의 값을 아래 공식에 대입하여 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

마늘가수분해물의 흡광도를 측정하기 위해서는 5g의 가수분해물에 증류수 7ml를 첨가시켜 3,000rpm으로 30분 동안 원심분리시킨 후에, Whatman No. 2 여과지로 여과시킨 여액 3.5ml에 증류수 5ml를 첨가한 후에 420nm에서 흡광도를 측정하였다.

일반성분분석

마늘가수분해물의 일반성분 조성은 AOAC(11)방법에 따라 단백질은 macro-Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 건식회화법으로 분석하였다.

결과 및 고찰

일반성분

마늘가수분해물의 일반성분은 수분 71.94%, 회분 1.42%, 단백질 5.67%, 지질 2.49%, 탄수화물 18.48%였다.

항갈색화제의 첨가효과

마늘가수분해물에 cysteine과 citric acid를 각기 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%씩 첨가시킨 후에 37°C에서 12일간 저장하면서 측정한 흡광도의 변화는 Fig. 1과 Fig. 2와 같다. 마늘을 효소로 가수분해시키는 동안에도 갈변이 일어나므로 흡광도의 변화는 각 처리구의 저

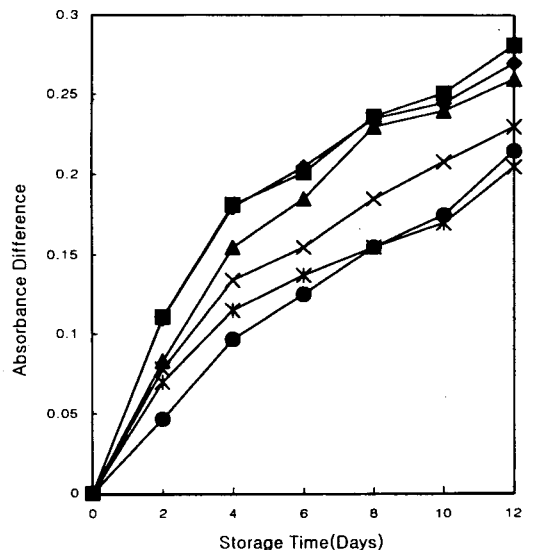


Fig. 1. Absorbance differences of enzymatic garlic hydrolyzates treated with varied concentrations of cysteines during 12 days.

◆: Control, ■: Cys 0.1%, ▲: Cys 0.2%, ×: Cys 0.3%, ✱: Cys 0.4%, ●: Cys 0.5%

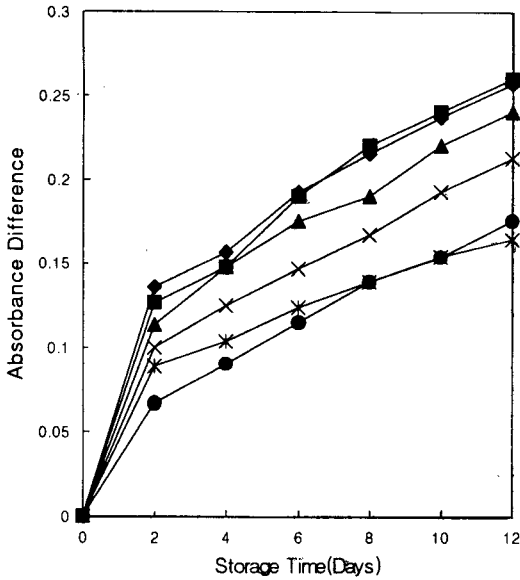


Fig. 2. Absorbance differences of enzymatic garlic hydrolyzates treated with various concentrations of citric acids during 12 days.
 ◆: Control, ■: CA 0.1%, ▲: CA 0.2%,
 ×: CA 0.3%, *: CA 0.4%, ●: CA 0.5%

장전의 흡광도값을 저장 후의 흡광도값에서 빼어준 값으로 표시하였다. 모든 실험구의 흡광도는 2~4일 동안에 가장 빠르게 증가했으며 그 후에는 거의 저장시간에 비례해서 증가했기 때문에 대부분의 갈색화는 저장 초기

에 일어났음을 보여주었다. 첨가농도별로 본 흡광도의 변화는 cysteine이나 citric acid의 첨가 농도가 0.2%까지는 대조구와 크게 변화가 없다가 0.3% 이상에서는 농도에 비례해서 현저하게 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 0.4%와 0.5% 첨가구간의 흡광도의 변화를 비교해보면 저장 초기에는 0.5% 첨가구가 낮게 나타나지만 8일 후에는 두 첨가구간의 차이가 없는 것으로 나타났다.

마늘가수분해물의 저장 전의 대조구와 저장 후의 각 실험구와의 총 색택의 차를 나타내주는 ΔE값(Table 1)에서는 cysteine이나 citric acid의 첨가 농도가 증가할수록 ΔE값이 대조구보다 낮게 나타났으며, 또한 cysteine이나 citric acid를 0.3% 이상 첨가한 경우에는 ΔE값의 차이가 뚜렷하지 않아 0.3%가 갈변을 효과적으로 억제할 수 있는 농도임을 보여주었다. 저장 전과 12일간 저장한 후의 Hunter 값(Table 1)의 변화를 보면 모든 실험구에서 밝기를 나타내는 L값은 감소했으며 적색도를 보여주는 a값은 황색도를 나타내는 b값에 비해서 현저히 증가한 것으로 나타났다.

효소에 의한 갈색화반응은 페놀화합물이 폴리페놀옥시다제(PPO)에 의해서 퀴논화합물로 산화가 되고, 반응성이 매우 강한 퀴논화합물은 멜라닌으로 알려진 갈색중합체를 형성한다고 알려져 있다(12). 구연산은 산성조건하에서 효소의 활성을 억제하는 것으로 알려져 있으며(13), cysteine은 일반적으로 페놀성화합물의 산화물인 퀴논류와 부가화합물을 형성하여 산화반응이 더 이상 일어나는 것을 억제시켜 주는 것으로 알

Table 1. Effects of cysteine, citric acid and ascorbic acid concentration on the browning reaction of enzymatic garlic hydrolyzate at 37°C for 12 days

Compounds	Concentration (%)	0 day			12 days			ΔE
		L	a	b	L	a	b	
Cysteine	0.0	50.4	4.4	17.2	38.5	9.7	19.5	13.2
	0.1	53.0	4.4	17.4	38.8	10.2	19.0	13.1
	0.2	56.3	1.9	17.5	40.6	8.5	19.3	10.8
	0.3	59.2	0.2	17.6	42.5	8.3	19.3	9.1
	0.4	61.2	-0.8	17.1	42.7	6.0	19.0	8.1
	0.5	62.7	-0.9	16.6	44.4	5.7	20.1	6.8
Citric acid	0.0	50.9	4.5	17.9	41.9	10.3	20.2	11.0
	0.1	53.1	2.2	18.5	43.8	8.2	20.4	8.4
	0.2	54.9	0.0	18.6	45.9	6.9	20.9	6.3
	0.3	56.3	-2.1	18.3	49.0	6.3	21.3	4.3
	0.4	58.0	-3.4	18.5	50.7	5.8	21.6	3.9
	0.5	57.7	-4.3	18.0	52.3	5.0	21.8	4.2
Ascorbic acid	0.0	49.9	4.2	17.8	41.3	9.2	20.3	10.3
	0.1	51.8	0.5	20.2	38.9	8.8	18.8	12.0
	0.2	52.2	1.2	21.4	38.3	8.1	18.7	12.3
	0.3	52.5	1.4	21.9	37.4	8.0	18.4	13.1
	0.4	53.3	0.0	20.8	36.9	8.5	18.6	13.7
	0.5	53.8	1.0	21.7	35.8	9.4	18.5	15.0

L: Lightness, a: Red/green, b: Yellow/blue

려져 있다(12).

마늘가수분해물에 ascorbic acid를 각기 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%씩 첨가하여 37°C에서 12일간 저장하면서 측정된 흡광도의 변화는 Fig. 3과 같다. Ascorbic acid 첨가구의 흡광도의 변화는 첨가농도와 저장시간에 비례해서 증가했으며, 12일간 저장한 후에는 모든 첨가구의 흡광도가 대조구보다 높게 나타나 ascorbic acid는 항갈색화제로서 효과가 없음을 보여주었다. ΔE 값(Table 1)도 ascorbic acid가 많이 첨가될수록 높았으며 0.5% 첨가구의 경우에는 현저하게 높은 값을 보여주었다. ΔE 값이 높을수록 대조구와 비교해서 갈변이 많이 진행된 것이므로 ascorbic acid는 마늘가수분해물의 갈변반응을 촉진시키는 것으로 나타났다. 저장전과 저장 후의 Hunter값(Table 1)을 비교해 보면 citric acid나 cysteine 첨가의 경우와 마찬가지로 저장 후의 L값은 감소하고 a값은 증가하였지만, citric acid와 cysteine의 경우와는 반대로 대조구의 L값이 모든 첨가구보다 높았으며, a값도 대조구와 별 차이를 보이지 않아서 ascorbic acid를 첨가한 모든 처리구는 대조구보다 어두운 갈색을 띠고 있음을 보여주었다.

Ascorbic acid는 갈색화반응물인 퀴논산화물을 환원상태로 유지시키는 환원력 때문에 야채나 과일 가공시에 항갈색화제로 널리 첨가되고 있지만, 단점은 쉽게 산화되므로 항산화력이 오래 유지가 안되는 점이다. As-

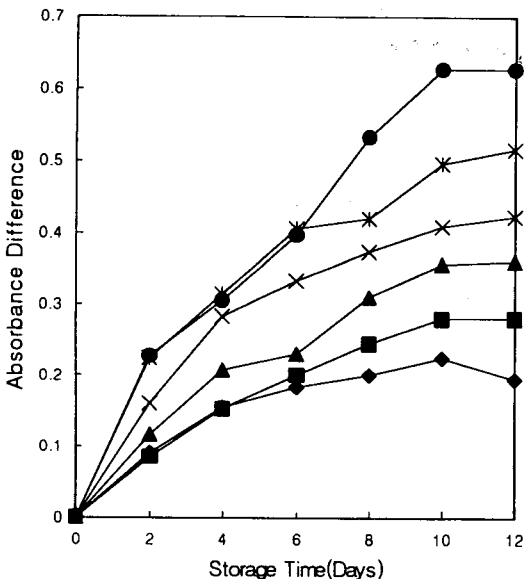


Fig. 3. Absorbance differences of enzymatic garlic hydrolyzates treated with various concentrations of ascorbic acids during 12 days.

◆: Control, ■: AsA 0.1%, ▲: AsA 0.2%, ×: AsA 0.3%, *: AsA 0.4%, ●: AsA 0.5%

corbic acid는 어느 정도의 시간이 지나면 dehydroascorbic acid와 2,3-diketogluconic acid로 변환되어 갈색화반응에 참여하는 것으로 알려져 있다(11,12). 본 실험에서도 ascorbic acid를 마늘가수분해물에 첨가시킨 경우에는 ascorbic acid의 항산화력은 저장 초기에 손실이 되며 오히려 갈색화반응에 기질로서 참여하는 것을 보여주었다.

Ascorbic acid의 갈변억제효과는 첨가된 시료의 종류에 따라서도 현저히 영향을 받는 것으로 보인다. 본 실험의 결과나 손 등(2)의 보고에 따르면 ascorbic acid는 마늘가수분해물이나 양파농축액의 갈변을 촉진시키는 것으로 나타났으며, Lozano 등(6)은 ascorbic acid는 초기에는 농도에 비례해서 사과펄프의 항갈색화반응을 지연시키지만 시간이 지남에 따라서 ascorbic acid의 항산화효과는 급격히 저하되었다고 보고하였다. 반면에 본 실험실에서 0.1~0.5%의 ascorbic acid를 양송이 paste에 항갈색화제로 첨가시킨 경우에는 농도가 증가할수록 양송이 paste의 갈변을 효과적으로 억제시켰으며, cysteine이나 citric acid 보다 효과적으로 나타났다.

갈색화억제 상승효과

손 등(3)은 ascorbic acid는 단독으로는 양파농축액의 갈변을 억제하지는 못했지만 cysteine과 병용해서 사용한 경우에는 cysteine의 항갈색화효과를 상승시켰다고 보고하였다. 또한 ascorbic acid는 저장기간 중에 소멸되는 속도가 빨라서 그 효과가 오래 지속되지 못하는 것이 단점이지만 실제로는 과일이나 야채가공시에 가장 많이 첨가되고 있는 항갈색화제이다. 따라서 본 실험에서는 0.1% ascorbic acid를 0.3% cysteine 또는 0.3% citric acid에 첨가한 후에 37°C에서 12일간 저장하면서 ascorbic acid에 의한 synergist 효과가 있는지를 검토하였다. 12일간 저장한 후의 ΔE 값(Table 2)의 변화를 보면 ascorbic acid를 citric acid나 cysteine에 첨가시킨 실험구의 ΔE 값은 citric acid나 cysteine만을 첨가시킨 실험구의 ΔE 값보다 낮게 나타났다. 또한 ascorbic acid를 cysteine에 첨가시킨 실험구의 값이 6.7로 citric acid에 첨가시킨 7.5보다 낮게 나타나 ascorbic acid를 cysteine에 첨가시킨 것이 갈변을 억제하는데 더 효과적인 것으로 나타났다. 하지만 항갈색화제를 첨가시킨 모든 첨가구간의 ΔE 값의 차이가 근소하기 때문에 ascorbic acid의 synergist로서의 효과는 미비한 것으로 나타났다.

반응온도에 따른 마늘가수분해물의 갈색도

저장온도가 갈변반응에 미치는 영향을 조사하기 위

Table 2. Synergistic effects of ascorbic acid with cysteine or citric acid on the browning reaction of enzymatic garlic hydrolyzate

Hunter	0 day			12 days			ΔE
	L	a	b	L	a	b	
Control	49.7	5.5	17.8	39.7	10.2	20.2	11.3
Citric acid	54.0	0.6	18.4	43.2	8.7	21.6	8.2
Citric acid+ASC ¹⁾	56.8	1.5	22.3	43.4	8.1	21.0	7.5
Cysteine	56.5	3.4	17.8	42.6	9.1	20.3	8.3
Cysteine+ASC	58.1	1.1	20.3	43.5	7.8	18.9	6.7

L: Lightness, a: Red/green, b: Yellow/blue, ¹⁾Ascorbic acid

Table 3. Effects of holding temperatures on the browning reaction of enzymatic garlic hydrolyzate for 12 days

Temp.	Treatment	Hunter						ΔE
		0 day			12 days			
		L	a	b	L	a	b	
30°C	Control	51.3	4.3	17.4	41.4	10.3	21.4	12.2
	Cysteine	59.8	1.6	17.9	47.5	8.5	21.0	6.7
	Citric acid	56.9	-0.3	17.9	48.3	7.5	23.4	7.4
40°C	Control	49.2	5.8	17.1	38.4	10.9	19.3	12.1
	Cysteine	58.7	1.1	18.0	43.7	9.3	20.1	7.0
	Citric acid	54.5	-0.5	18.9	42.3	9.5	21.2	8.6
50°C	Control	49.0	5.1	18.3	31.2	10.8	16.2	18.8
	Cysteine	57.2	1.4	18.4	34.3	10.3	17.1	15.6
	Citric acid	52.8	1.4	19.1	33.6	10.3	17.4	16.3

L: Lightness, a: Red/green, b: Yellow/blue

하여 갈변을 억제하는데 최적 농도라고 여겨진 cysteine 0.3%와 citric acid 0.3%를 각기 마늘가수분해물에 첨가하여 30°C, 40°C 및 50°C에서 각기 12일간 저장하면서 흡광도와 Hunter값을 측정 한 결과는 Fig. 4와 Table 3에 나타나 있다. 모든 저장온도에서 cysteine이나 citric acid를 첨가한 첨가구의 흡광도(Fig. 4)는 대조구보다 낮았으며, cysteine 첨가구의 흡광도가 citric acid 첨가

구보다 낮게 나타나 cysteine이 citric acid보다 갈변을 억제하는데 효과적인 것으로 나타났다. 또한 항갈색화제는 30°C에서 가장 효과적이었으며 온도가 올라갈수록, 특히 50°C에서, 항갈색화제의 효과가 급격히 떨어진 것으로 나타났다. Cysteine이나 citric acid를 첨가한 첨가구의 ΔE 값(Table 3)도 30°C에서 대조구와 가장 큰 차이를 나타냈으며 50°C에서는 첨가구의 ΔE 값이 30°C와 40°C에 비해서 거의 2배로 증가된 것으로 나타나 50°C에서 갈변화가 심하게 일어났음을 보여주었다. 또한 cysteine 첨가구의 ΔE 값이 citric acid 첨가구보다 모든 저장온도에서 낮게 나타나 갈변을 억제하는데 citric acid 보다 효과적으로 나타났다.

요 약

마늘가수분해물에 대한 cysteine, citric acid 및 ascorbic acid 등의 갈색화 억제효과 및 저장온도가 갈색화반응에 미치는 영향을 조사하였다. Cysteine과 citric acid는 모든 첨가농도(0.1~0.5%)에서 농도에 비례해서 갈색화 억제효과를 보였으며 최적농도는 0.3%로 나타났다. 또한 마늘가수분해물에 대한 갈색화 억제효과는 cysteine이 citric acid보다 높게 나타났다. Ascorbic acid는 갈색화를 억제시키기보다는 촉진시키는 것으로 나타

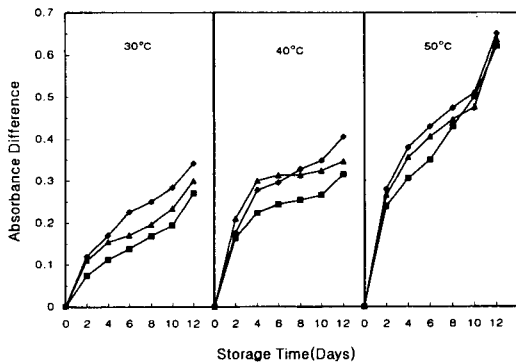


Fig. 4. Effects of storage temperatures on the absorbance differences of enzymatic garlic hydrolyzates treated with either 0.3% cysteine or 0.3% citric acid for 12 days.

◆: Control, ■: Cysteine, ▲: Citric acid

났으며, 첨가 농도가 높을수록 갈변화현상이 심하게 나타났다. 0.1% ascorbic acid를 0.3% citric acid나 0.3% cysteine에 혼합시켜 사용한 결과, ascorbic acid의 synergist로서의 효과는 극히 미비한 것으로 나타났다. 30°C, 40°C와 50°C의 각 저장온도에서는 온도가 올라갈수록, 특히 50°C에서 갈변반응이 빠르게 진행되었으며, 모든 온도에서 cysteine이 citric acid보다 갈색화반응을 억제하는데 효과적으로 나타났다.

문 헌

1. 서형주, 정수현, 손종연, 손홍수, 조원대, 마상조 : 효소에 의한 양파가수분해물의 제조. 한국식품영양과학회지, **25**, 786(1996)
2. 손종연, 손홍수, 조원대 : 양파농축액에 대한 일부 항갈색화제의 효과. 한국식품영양과학회지, **25**, 529(1996)
3. Sapers, G. M., Miller, R. L., Miller, F. C., Cooke, P. H. and Choi, S. W. : Enzymatic browning control in minimally processed mushrooms. *J. Food Sci.*, **59**, 1042 (1994)
4. Skrede, G. : Color quality of black currant syrups during storage evaluated by Hunter L', a', b' values. *J. Food Sci.*, **50**, 514(1985)
5. Lozano, J. E., Drudis-Biscarri, R. and Ibarz-Ribas, A. : Enzymatic browning in apple pulps. *J. Food Sci.*, **50**, 564(1994)
6. Barrie, N. D. : Effects of garlic oil on platelet aggregation, serum lipids and blood pressure in humans. *J. Orthomolecular Medicine*, **2**, 15(1987)
7. Gadkari, J. V. : The effects of ingestion of raw garlic on serum cholesterol level, clotting time and fibrinolytic activity in normal subjects. *J. Postgraduate Medicine*, **37**, 128
8. Senell, A. : Inhibition of cholesterol synthesis *in vitro* by extracts and isolated compounds prepared from garlic and wild garlic. *Atherosclerosis*, **94**, 79(1992)
9. Block, G. : Fruit, vegetables, and cancer prevention : a review of the epidemiological evidence. *Nutrition and Cancer*, **18**, 1(1992)
10. Lau, B. H. S. : Garlic compounds modulate macrophage and T-lymphocyte functions. *Molecular Biotherapy*, **3**, 103(1991)
11. AOAC : *Official methods of analysis*. 16th ed., Association of official analytical chemists, Washinton D.C. (1980)
12. 김동훈 : 식품화학. 탐구당, 서울, p.410(1990)
13. Macrae, R., Robinson, R. K. and Sadler, M. J. : *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition*. Academic press, San Diego, CA., p.506(1993)

(1997년 11월 5일 접수)