

가열 및 pH, 유기산, 염류가 마쇄마늘 변색에 미치는 영향

조진숙 · 구경형 · 김우정*

한국식품개발연구원, *세종대학교 식품공학과

Effects of Heating, pH, Salts and Organic Acids on Color Changes of Ground Garlic

Jin-Sook Cho, Kyung-Hyung Ku and Woo-Jung Kim*

Korea Food Research Institute

*Department of Food Science and Technology, Sejong University

Abstract

Effects of heating, pH, organic acids and some salts on color changes of ground garlic, expressed by Hunter color values, were investigated during storage. The organic acids, such as acetic, citric and lactic acids rather enhanced greening, while NaCl affected little. As the pH decreased to 4.0, greening was significantly reduced. Among the several phosphates tested, Na_2HPO_4 and Na_3PO_4 showed some positive effects and other chemicals, such as BHA, BHT, propyl gallate and glutathione showed little or negative effects on both greening and browning of ground garlic. Heating at 80°C for up to 10 mins at pH range of 3.0~5.0 caused a severe greening mostly, while heating at 90 and 100°C for 30 mins or longer resulted in a decrease in greening and an increase in yellow color of ground garlic.

Key words: garlic, color changes, heating, pH, salts, organic acids

서 론

최근 마늘성분의 항균성, 항암성, 저혈당작용, 동맥 경화예방 등 기능성이 증명되면서 마늘을 이용한 여러 가지 제품이 개발되고 있다^(1,2). 주요 제품은 garlic salt, garlic powder, garlic granule, garlic minced paste, garlic oleoresin 등이 있으며, 가공 저장 중 효소에 의한 산화로 변색과 향미 변화가 문제점으로 제기되고 있다⁽³⁾.

마늘의 변색은 크게 갈변과 녹변현상으로 나눌 수 있으며, 이러한 변색에 관한 연구로서 갈변의 경우 김 등⁽⁴⁾은 polyphenol oxidase가 관여한다고 발표한 바 있다. Singh 등⁽⁵⁾은 마늘분말의 갈변억제를 위하여 수분 함량을 6%로 하여 갈색변에 저장하는 방법을 제안한 바 있고, 김 등⁽⁶⁾은 마늘의 갈변이 건조온도, 수분함량 및 환원당에 의해 크게 좌우된다고 하면서, 65°C에서 0.1%, 75°C에서 0.5%, 85°C에서 1.0%의 아황산용액에 침지시켰을 때 갈변을 억제할 수 있었다고 보고하였

다. 또한 배 등⁽⁸⁾은 다진 마늘을 1% citric acid용액에 침지하면 pH가 4.0~5.0 정도로 감소되어 최적 pH가 6.0~6.5인 polyphenol oxidase의 작용 억제로 갈변이 감소되며, citric acid 단독보다는 citric acid와 soybean oil을 함께 처리하면 갈변억제 효과가 더 커졌다고 하였다.

한편, 마늘의 녹변에 관하여 Lukes⁽⁹⁾는 마늘의 녹변이 일어나게 되는 주요원인물질이 S-(1-propenyl) cysteine sulfoxide라고 하였으며, 배 등⁽¹⁰⁾은 다진마늘의 녹변을 방지하기 위해서 가공시 soybean oil에 침지하였을 때 녹변의 방지가 효과적이었다고 하였다. 그러나 녹변 원인과 기작은 거의 밝혀지지 않고 있다. 이와 같이 마늘의 가공처리에 발생하는 갈변 및 녹변반응에 관한 연구결과는 유기산, 항산화제 등 일반적으로 갈변을 억제하는 효과가 있는 것으로 알려진 몇몇 물질에 관해서 단편적으로 연구되었을 뿐 종합적으로 검토된 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 마늘마쇄액에 마늘의 갈변과 녹변에 영향이 있다고 여겨지는 염류, 유기산, 항산화제 등의 첨가와 pH 및 가열처리가 마늘의 변색에 미치는 영향을 조사하여 마늘 가공시 기초 자료로 이용

Corresponding author: Woo-Jung Kim, Department of Food Science and Technology, Sejong University, Gunja-dong, KwangJin-gu, Seoul 143-747, Korea

하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 마늘(*Allium sativum* L.)은 1995년 수확한 경북의성산 육쪽 마늘로 가락시장에서 구입하여 사용하였다. 구입한 마늘은 -20°C의 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였으며, 본 실험에 사용된 시약은 모두 특급시약이었다.

마늘 마쇄액의 제조

마늘은 -20°C에 동결저장한 것을 해동시킨 뒤 손으로 박피한 후 녹즙기((주)엔젤 라이프, 한국)에 넣고 입자의 크기가 20 mesh정도 되게 마쇄하였다.

첨가물의 첨가 및 pH 조정

마쇄한 마늘에 각종 염류, 유기산 및 항산화제를 Table 1과 같이 일정한 농도로 용액을 만든 후 농도별로 마늘:용액의 비율을 1:1 (w/w)되게 혼합하였으며, 마쇄마늘액의 변색정도는 25°C에서 24시간 저장한 다음 색을 측정하였다. pH 조정은 1% 구연산용액을 사용하여 pH 4.0, 4.5, 5.5로 조절하였다.

가열처리

마늘에 2배의 증류수를 넣고 마쇄한 마늘액을 50~100°C에서 60분간 시간별로 가열한 뒤 냉각시켜 25°C에 24시간 저장한 다음, 마늘마쇄액의 색을 측정 비교하였다. 가열중 pH의 영향은 0.05 M citrate buffer를 사용하여 pH를 3.0~5.0으로 조절한 후 80°C에서 0~10분간 가열하였다.

Table 1. Chemicals and their concentrations used for the effects on color changes of ground garlic

Additives	Concentration	Additives	Concentration
Salts		Organic acid	
NaCl	0~2%	Acetic acid	0.5~2%
NaH ₂ PO ₄	0.1%	Citric acid	0.5~2%
Na ₂ HPO ₄	0.1%	Lactic acid	0.5~2%
Na ₃ PO ₄	0.1%	Antioxidants	
SPP ¹⁾	0.1%	BHA	0.02%
SMP ²⁾	0.1%	BHT	0.02%
		PG ³⁾	0.02%
		glutathione	0.1%

¹⁾Sodium polyphosphate.

²⁾Sodium metaphosphate.

³⁾ Propyl gallate.

색도의 측정

저장후 색의 측정은 마쇄마늘 약 10 g을 petridish에 담아 색차색도계(Chroma meter CR-200, Minolta)를 사용하여 L (Lightness), a (+: red, -: green), b (+: yellow, -: blue)값을 측정하였다. 이 때 모든 측정은 3회 반복 실시하여 그 평균값을 취하였다.

결과 및 고찰

NaCl 및 유기산

유기산과 NaCl을 농도별로 마쇄마늘에 첨가하여 혼합한 뒤 25°C에서 24시간 저장한 후 색의 변화를 비교한 결과는 Table 2와 같다. 그 결과 소금이나 유기산을 첨가하지 않은 대조구(0%)의 L값은 38.12, a값은 -3.25로 소금을 첨가하였을 경우 L값은 38.42~39.66, a값은 -3.16~3.40으로 큰 차이가 없었으나, b값은 소금 첨가량이 증가할수록 약간씩 증가하였다.

한편 유기산을 첨가하였을 때 acetic acid는 0.5% 첨가의 경우 L값이 감소하여 38.12에서 31.71이 되었고, 녹색을 나타내는 (-)a값은 -3.25에서 -10.49로 크게 증가한 반면 청색을 나타내는 (-)b값은 -3.12에서 -0.64로 약간 감소되었다. Acetic acid의 농도가 0.5% 이상으로 증가하면서 L값은 약간씩 증가하였고 녹색의 (-)b값과 a값은 변화가 거의 없었다. 즉, acetic acid의 첨가는 녹색이 오히려 촉진됨을 보여주었다. 또한 citric acid와 lactic acid의 경우도 acetic acid와 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 손 등⁽¹¹⁾이 양파농축액의 갈변을 막기 위하여 구연산을 첨가할 경우 갈변억제 효과가 거의 없었다는 보고와는 유사하였다. 그러나 citric acid 물질만의 사용보다 ascorbic acid 및 erythorbic acid와 함께 첨가하면 변색억제 효과가 있었다는 보고⁽¹²⁾와는 상반되는 결과로 냉동과 같은 시료처리에 차이가 있었기 때문으로 사료되지만 냉동의 영향은 차후 더 검토되어야 할 것이다.

pH, 인산염 및 항산화제

일반적으로 식품에 첨가되어 식품의 갈변을 억제한다는 이유로 많이 사용되는 인산염 및 각종 항산화제^(13,14)와 마늘의 polyphenol oxidase의 최적 pH보다 낮은 pH로 조절하여 색의 변화를 조사한 결과는 Table 3과 같다. 본 실험에 사용한 마늘의 pH는 6.4~6.6으로 마늘의 pH를 4.0으로 감소시킨 경우 녹색억제의 효과가 뚜렷하였다. 이에 반해서 pH 5.5에서는 a값이 -5.95로 되어 녹색이 더 진해짐을 볼 수 있었다. 따라서 녹색억제를 위하여는 산성 pH인 pH 4.0으로

Table 2. Effects of NaCl and organic acids on color changes of ground garlic after storage at 25°C for 24 hrs

	Hunter values	Concentration				
		0%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%
NaCl	L	38.12±0.82	38.42±0.68	38.47±1.63	39.56±1.37	39.66±0.60
	a	-3.25±0.08	-3.16±0.18	-3.25±0.16	-3.32±0.10	-3.40±0.09
	b	3.12±0.26	3.66±0.32	3.87±0.24	3.98±0.11	4.01±0.19
Acetic acid	L	38.12±0.88	31.71±1.08	34.84±0.26	36.33±0.21	38.45±1.72
	a	-3.25±0.36	-10.49±0.64	-10.85±0.09	-10.17±0.04	-10.76±0.46
	b	3.12±0.38	-0.64±0.25	-1.81±0.10	-1.81±0.16	-1.08±0.32
Citric acid	L	38.12±0.88	27.68±1.96	35.54±0.13	39.60±0.77	44.38±1.49
	a	-3.25±0.36	-8.22±1.22	-10.72±0.06	-9.99±0.40	-10.47±0.68
	b	3.12±0.38	-0.68±0.24	-1.54±0.35	-0.71±0.12	-0.88±0.18
Lactic acid	L	38.25±0.88	29.00±0.04	34.54±0.34	38.69±0.20	42.11±1.17
	a	-3.25±0.36	-9.22±0.11	-10.45±0.18	-10.22±0.21	-10.36±0.16
	b	3.12±0.38	-0.96±0.32	-1.60±0.23	-0.48±0.16	0.16±0.02

Table 3. Effects of pH, phosphates and antioxidants on color changes of ground garlic after storage at 25°C for 24 hrs

	Hunter values		
	L	a	b
Control	39.28±0.20	-3.55±0.09	3.82±0.10
pH 4.0	41.86±0.25	-0.29±0.29	-0.53±0.13
pH 4.5	39.10±0.24	-4.52±0.07	-0.70±0.11
pH 5.5	38.18±0.08	-5.95±0.17	-0.60±0.08
NaH ₂ PO ₄	39.01±0.55	-3.51±0.18	2.56±0.22
Na ₂ HPO ₄	38.94±0.25	-2.87±0.15	2.36±0.07
Na ₃ PO ₄	38.33±0.89	-2.62±0.38	2.31±0.22
SPP	40.19±0.31	-3.01±0.20	4.19±0.10
SMP	39.51±1.17	-3.38±0.17	3.84±0.16
BHA	43.30±1.40	-4.86±0.33	2.01±0.20
BHT	45.82±0.86	-5.47±0.38	2.04±0.21
PG	45.12±0.67	-5.41±0.19	1.98±0.08
glutathione	41.24±0.16	-3.72±0.25	4.37±0.34

Table 4. Effect of pH and heating at 80°C on color changes of ground garlic after storage at 25°C for 24 hrs

pH	Heating time (min)	Hunter values		
		L	a	b
3.0	0	44.85±0.29	-4.71±0.04	2.41±0.25
	2	44.06±0.33	-7.73±0.70	-3.81±0.23
	6	43.96±0.22	-9.80±0.17	-3.65±0.53
	10	45.22±1.77	-9.94±0.49	-2.12±0.09
4.0	0	40.67±0.20	-4.13±0.09	2.26±0.09
	2	39.12±0.42	-7.58±0.17	-3.35±0.28
	6	42.86±0.66	-8.48±0.56	-2.85±0.13
	10	46.11±1.42	-10.20±0.43	-2.27±0.16
5.0	0	38.40±0.92	-3.37±0.29	2.47±0.14
	2	39.42±0.35	-6.65±0.50	-1.80±0.80
	6	41.22±0.37	-7.34±0.25	-0.85±1.15
	10	45.75±1.92	-8.87±0.25	6.59±1.87

감소시켜야 함을 알 수 있었다.

식품에서 pH조절능력과 미생물의 성장억제능, 수분결합능력이 있다고 보고된⁽¹⁴⁾ 인산염을 첨가할 경우, 인산나트륨(NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄) 첨가구는 대조구에 비하여 a값과 b값이 약간 감소하여 녹색이 지연됨을 보여주었으며 Na₃PO₄가 더욱 효과적이었다.

항산화제의 경우 산화억제를 하여 변색되는 것을 방지한다고 보고된 결과⁽¹⁵⁾와는 달리 본 연구에서 변색억제효과는 나타나지 않았다.

가열온도 및 시간

마늘 마쇄액의 가열온도 및 시간이 마늘의 변색억제에 효과가 있는지의 여부를 조사하고자 마늘마쇄액을 각 온도(50~100°C) 및 시간(0~60분)별로 가열한 다음 냉각하여 25°C에 저장한 후 마늘의 색도를 조사하였다(Fig. 1).

그 결과, L 값은 전반적으로 가열온도와 가열시간이 증가할수록 그 값이 증가하였으나 a값은 10분간 가열시 (-)a값이 약간 증가하여 녹색이 증가되다가 가열시간이 증가됨에 따라 녹색이 감소됨을 알 수 있었

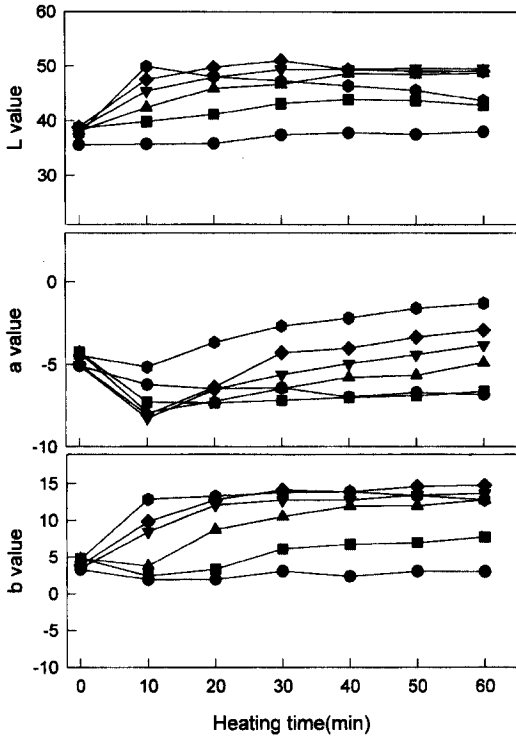


Fig. 1. Effects of heating temperature and time on color values of ground garlic after 24 hrs of storage at 25°C. ●—●: 50°C, ■—■: 60°C, ▲—▲: 70°C, ▼—▼: 80°C, ◆—◆: 90°C, ○—○: 100°C.

다. 특히 100°C에서는 20분후부터, 90°C에서는 30분후부터 녹변의 억제가 시작되어 이 결과는 녹변과 관련된 물질이 높은 온도에서의 가열로 불활성화됨을 보여주고 있다. 또한 70°C 이상에서의 가열로 b값이 대조구보다 증가하여 비효소적 갈변반응이 관여하였음을 보여주고 있다. 이러한 경향은 높은 온도일수록 가열초기에 더욱 뚜렷하였다.

이러한 결과는 김 등⁽⁶⁾이 저장마늘의 녹변현상에 관한 연구에서 마늘의 녹변은 50°C에서 30분간 가열시 최대로 나타났고 80°C 이상의 온도로 갈수록 녹변이 발생하지 않았다는 결과와 같은 경향이었다. 즉 가열 온도와 시간이 증가함에 따라 녹변이 억제됨을 알 수 있었다.

Table 4는 가열초기에 녹변이 발생되고 가열후기에 갈변이 많이 발생한 80°C에서 pH를 변화시켜 색의 변화를 비교하였다. 그 결과 pH 3에서는 가열시간이 증가할수록 녹색도를 나타내는 (-)값이 증가하여 10분 가열시 -9.94가 되었으며 b값은 차츰 감소하여 (-)값을 나타내었다. 즉 10분이내의 단시간 가열에서는 녹변

과 청변이 오히려 증가함을 보여주었다. 또한 pH를 4.0과 5.0으로 조절한 경우에도 같은 경향이었다. 이 결과는 Fig. 1의 10분 후의 가열결과와 비교할 때 a값은 유사하나 b값에 큰 차이를 보였는데 그 이유는 pH의 영향때문이라고 보여진다.

이상의 결과 NaCl 첨가는 마늘 마쇄액의 변색에 큰 영향을 주지 않았지만 acetic, citric, lactic acid들은 녹변을 촉진시키는 경향이었고 산성 pH와 인산염들은 녹변을 현저히 감소시켰음을 알 수 있었다. 가열은 80°C에서 30분이상, 90°C 이상의 온도에서 20분 이상 가열시 녹변이 억제되었고 80~90°C에서의 10분이하 가열은 오히려 녹변을 촉진시켜 주었다.

요 약

가열, pH, 그리고 유기산 및 몇가지 염들의 첨가가 마쇄 마늘의 저장 중 일어나는 변색에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 그 결과 식초산, 구연산, 젖산은 녹변을 촉진시켰으나 소금은 영향이 거의 없었다. 마쇄마늘의 pH를 4.0으로 감소시켰을 때 녹변은 현저히 감소되었지만 그 이상의 산성 pH에서는 녹변이 오히려 증가되었다. 첨가한 인산염 중 Na_2HPO_4 와 Na_3PO_4 는 약간의 녹변억제 효과가 있었으며, BHA나 BHT 등 항산화제는 효과가 없었다. 마쇄 마늘을 80°C에서 10분간 pH 3.0~5.0 범위에서 가열했을 때 80°C에서는 a값이 (-)값 이하로 더 감소하여 녹변이 심해졌으나 90°C와 100°C에서 30분 이상 가열했을 때 (-)값이 낮아져 녹변이 억제되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 농림수산부 첨단농업기술개발 사업비의 지원으로 수행된 연구결과의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Shashikanth, K.N., Basappa, S.C. and Murthy, V.S.: Studies on the antimicrobial and stimulatory factors of garlic (*Allium sativum* L.). *J. Food Sci. Technol.*, **18**, 44-47 (1981)
2. Jain, R.C. and Vyas, C.R.: Garlic in alloxan induced diabetic rabbits. *Am. J. Clin. Nutr.*, **28**, 684-685 (1975)
3. Jain, R.C.: Effect of garlic on serum lipids, coagulability and fibrinolytic activity of blood. *Am. J. Clin. Nutr.*, **30**, 1380-1381 (1977)
4. Cruess, W.V.: Experiments on garlic and onion extracts. *Fruit products J.*, **23**, 305-313 (1944)

5. Kim, D.Y., Rhee, C.O. and Kim, Y.B.: Characteristics of polyphenol oxidase from garlic (*Allium sativum* L.) (in Korean). *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **24**, 167-173 (1981)
6. Singh, L.J., Pruthi, J.S., Sankaran, A.N., Indiramma, K. and Girdhari, L.: Effect of type of packaging and storage temperature on flavour and colour of garlic powder. *Food Science*, **8**, 457-460 (1959)
7. Kim, H.K., Jo, K.S., Shin, D.H. and Kim, I.H.: Effects of phosphate complex treatment on the quality of dried garlic flakes (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **19**, 75-80 (1987)
8. Bae, R.N. and Lee, S.K.: Factors affecting browning and its control methods in chopped garlic. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **31**, 213-218 (1990)
9. Lukes, T.M.: Factors governing in greening of garlic puree. *J. Food Sci.*, **51**, 1577-1578 (1986)
10. Bae, R.N. and Lee, S.K.: Factors affecting greening and its control methods in chopped garlic. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **31**, 358-362 (1990)
11. Hartwig, P. and McDaniel, M.R.: Flavor characteristics of lactic, malic, citric, and acetic acids at various pH levels. *J. Food Sci.*, **60**, 384-388 (1995)
12. Son, J.Y., Son, H.S. and Cho, W.D.: Effect of some antibrowning agent on onion juice concentrate. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **25**, 529-534 (1996)
13. Dziejak, J.D.: Preservatives: Antioxidants. *Food Technol.*, **40**, 94-102 (1986)
14. Sofos, J.N.: Use of phosphates in low-sodium meat products. *Food Technol.*, **40**, 52-69 (1986)
15. Jo, K.S., Kim, H.K., Kwon, D.J., Park, M.H. and Shin, H.S.: Preparation and keeping quality of garlic oleoresin (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 846-851 (1990)
16. Kim, D.M. and Kim, K.H.: On the development of flesh greening of the stored garlic (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 50-55 (1990)

(1998년 11월 11일 접수)