

녹변된 마늘의 색소 추출 조건과 Green Index

황진봉* · 하재호 · 신동빈 · 박완수 · 남궁배 · 이영춘¹

한국식품연구원, ¹중앙대학교 식품공학과

Extraction Conditions and Green Index of Green Pigments from Discolored Garlic

Jinbong Hwang*, Jaeho Ha, Dongbin Shin, Wansoo Park, Bae Nahmgung, and Youngchun Lee¹

Korea Food Research Institute

¹Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

Extraction conditions, spectrometric, and sensory properties of pigment extracts from green discolored garlic (GDG) were studied for development of green index to evaluate degree of green discoloration of garlic. GDG pigments were extracted using polar solvents, such as methanol, ethanol, and water. Methanol with 1% HCl resulted in highest extraction of green pigments. Extraction of pigments was affected by temperature, and extracted pigments were partially destroyed at high temperatures. Optimum conditions for extraction of green pigments were 20°C for 30 min. Because green pigments are unstable at room temperature, and no method has been reported to evaluate degree of green discoloration of garlic, color chart was designed by mixing varying amounts of control and GDG. High correlation was observed between sensory scores and "a" value of color chart samples ($y = -3.465x - 11.676$) with R^2 of 0.993. Green index (GI) was developed based on linear regression equation between sensory scores and "a" values. Sensory panel recognized green discoloration of garlic at $GI \geq 3.0$. GI developed in this study could be utilized to evaluate degree of green discoloration of garlic during cold storage and distribution of garlic.

Key words: garlic, green index, green discolored garlic

서 론

마늘의 녹변현상은 저온 저장했던 마늘을 박피·마쇄하여 다진 마늘형태로 제조하여 이를 실온이나 저온에 저장할 때 발생하며, alliinase를 비롯한 여러 가지 요인들이 관여하는 것으로 보고되고 있다(1). 지금까지의 마늘 녹변에 관련된 연구를 살펴보면, Park 등(2)은 휴면기가 지난 저장마늘을 이용하여 다진 마늘을 제조할 경우 녹변현상이 발생한다 하였으며, Kim과 Kim(3)은 저장마늘에 함유된 유기산 중 피르브산 및 숙신산, 아미노산 중 아르기닌, 지방산 중 리놀레산 및 리놀렌산은 녹변이 발생하는 마늘이 건전한 마늘에 비해 높은 값을 나타냈다고 보고한 바 있다. Bae와 Lee(4)는 다진 마늘의 녹변을 방지하기 위해서 가공 시 citric acid와 soybean oil을 같이 처리했을 때 보다 단독으로 soybean oil을 처리했을 때 녹변을 억제하는데 효과적이라고 하였으며, Cho 등(5)은 식초산, 구연산, 젖산은 녹변을 촉진시켰으나 소금은 영향이 거의 없었으며, 마

쇄 마늘의 pH를 4.0으로 감소시켰을 때 녹변은 현저히 감소하였으나 그 이상의 산성 pH에서는 녹변이 오히려 증가되었다고 보고하였다. Imai 등(1)은 마늘에서의 녹변은 4단계로 첫째, 마늘에 함유된 unknown precursor와 alliinase의 작용에 의해 color developer(CD)의 형성되며, 둘째 CD와 아미노산의 작용에 의한 pigment precursor(PP)의 형성, 셋째 alliin과 alliinase의 작용에 의한 allicin의 형성, 넷째 PP와 마늘의 unsaturated carbonyl compound 및 allicin 등의 복잡한 작용에 의해서 녹변색소가 형성된다고 제시한 바 있다. 마늘 변색방지법에 관련된 특허로서 Kwon 등(6)과 Park 등(7)은 마늘을 다진 마늘 형태로 제조한 후 여기에 L-cysteine, L-ascorbic acid, citric acid 등을 첨가하여 장기 보존할 수 있다고 출원하였고, Baek 등(8)은 다진 마늘의 변색방지 방법을 출원하였다. 그리고 Lee와 Hwang(9)은 저장 마늘의 녹변방지 방법에서 저온저장한 마늘을 20, 25, 30, 35, 40, 45°C에서 경시적으로 관찰한 결과, 녹변된 마늘을 35°C에서 4일간 conditioning하였을 때 녹변이 억제되었다고 특허 출원한 바 있다.

그런데 마늘의 녹변현상은 1970년 이전에는 마늘을 저장할 경우 주로 마늘을 쪄서 얹어 바람이 잘 통하며 그늘지고 서늘한 곳에 저장하였으며, 또한 우리 일상생활에서 냉장고 문화가 많이 도입되지 않았던 시기여서 마늘의 녹변현상에 국민들이 민감한 반응을 보이지 않았었다. 그러나 국민소득이 증가함

*Corresponding author: Jinbong Hwang, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Kyunggi-do, 463-746, Korea
Tel: 82-31-780-9128
Fax: 82-31-780-9280
E-mail: hwangjb@kfri.re.kr

에 따라 마늘과 같은 농산물도 장기저장을 위한 저온저장이 일반화되었고, 저온저장 마늘을 이용하여 다진 마늘 형태로 제조할 경우 마늘 녹변문제가 발생하여 소비자들이 사용을 기피하는 물론 사회적 문제로까지 대두되게 되었다.

이상과 같이 마늘녹변과 관련하여 녹변방지나 억제에 관련된 연구가 약간 이루어져 있을 뿐 마늘의 녹변 정도를 손쉽게 측정할 수 있는 연구는 매우 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 저온저장한 마늘에서 다진 마늘 형태로 제조 시 발생하는 녹변마늘을 이용하여 녹변색소의 추출조건과 특성을 살펴보고, 마늘의 녹변 판정을 손쉽게 할 수 있는 color chart를 개발하여 녹변도 측정 방법을 확립하고자 하였다.

재료 및 방법

실험에 사용한 마늘은 2000년 6월 충청북도 단양마늘시험장에서 수확된 단양산 마늘을 공시료로 채택하였으며 이를 4°C에서 50일간 보관된 마늘을 실험에 사용하였고 control은 실온에 방치된 마늘을 사용하였다.

표면색도 측정

마늘의 표면색도 측정은 마늘 껍질을 제거한 후 전기녹즙기(엔젤라이프, 한국)를 사용하여 마쇄한 다음 이를 일정량씩 30 µm nylon/PE 복합 film에 넣고 전기접착기(Packer® bag sealer, 가성포장기계, 한국)로 밀봉시킨 다음 경시적으로 색차계를 이용하여 L, a, b값을 조사하였다. 이때 사용한 색차계는 Color Difference Meter(CR-200, Minolta, Japan)를 사용하여 film 중심 부위의 L(Lightness), a(redness/greenness), b(yellowness/blueness) 값을 10회 반복 측정하였다. 또한 사용한 표준판은 L=89.2, a=0.921, b=0.78의 값을 가진 백색판이었다.

흡광도 측정

흡광도는 Table 1과 같이 제조된 시료를 각각 약 10 g을 정량적으로 평취하여 300 mL 플라스크에 넣고 여기에 1% HCl이 함유된 methanol 90 mL를 가하여 20°C에서 4시간 동안 추출, Whatman No. 1로 여과하고 membrane filter(pore size 0.22 µm)로 다시 여과한 다음 분광광도계(UV/VIS/NIR Spectrophotometer, V-570, Jasco, Japan)를 사용하여 600 nm에서 흡광도를 측정하였다.

추출용매의 선정

마늘 녹변색소의 추출을 위한 최적의 추출용매를 선정하기 위하여 8종의 추출용매(chloroform, benzene, n-hexene, acetone, acetonitrile, methanol, ethanol 및 H₂O)를 사용하여 마쇄된 녹변마늘 약 10 g을 정량적으로 평취하여 300 mL 플라스크에 넣고 여기에 8종의 추출용매 각각 90 mL를 가하여 20°C에서 4시간 동안 추출, Whatman No. 1로 여과하고 membrane filter로 다시 여과한 다음 분광광도계를 사용하여 600 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Methanol 농도에 따른 색소 추출

Methanol 농도에 따른 색소 추출량을 조사하기 위해 methanol 농도를 10%에서 100%까지 조절된 용액을 사용하였고, 추출효과 및 산의 첨가에 의한 색소의 추출효과를 조사하기 위하여 동일 농도의 methanol 용액에 1% HCl를 첨가하여 추출 효과

를 각각 비교하였다. 이 때 색소추출률은 마쇄된 녹변마늘 약 10 g을 정량적으로 평취하여 300 mL 플라스크에 넣고 여기에 methanol 각각 90 mL(1% HCl 첨가 및 1% HCl 무첨가)를 가하여 20°C에서 4시간동안 추출, Whatman No. 1로 여과하고 membrane filter로 다시 여과한 다음 분광광도계를 사용하여 600 nm에서 흡광도를 측정하여 methanol 농도에 따른 색소 추출을 비교하였다.

녹변색소 추출에 대한 추출온도의 영향 및 색소 추출을 측정

마쇄된 녹변마늘 25 g에 1% HCl이 함유하는 methanol 용액 500 mL를 첨가하여 4, 20, 40, 60°C로 조절된 항온기에 보관하면서 일정시간 간격으로 약 5 mL를 취한 다음, membrane filter를 이용하여 불순물을 제거한 후 추출온도에 따른 녹변색소 추출량을 측정하였다. 또한 녹변마늘의 색소 추출을 위한 최적의 용매량을 조사하기 위하여 반복추출을 실시하였다. 즉, 마늘 25 g에 대하여 추출용매 500 mL를 가하여 20°C로 조절된 항온기에서 30분 동안 색소를 추출한 후 Whatman No. 1로 여과하고 membrane filter로 다시 여과한 다음 분광광도계를 사용하여 600 nm에서 흡광도를 측정하여 추출된 색소량을 조사하였으며 여과 후 잔사에 남아 있는 색소는 다시 새로운 용매 500 mL를 사용하여 3반복 추출하였다. 여기서 전체 색소량은 녹변마늘로부터 완전히 추출하였을 때까지 추출된 색소를 모두 합한 값으로 나타내었다.

$$\text{색소추출률(\%)} = \frac{\text{매회 추출된 색소량}}{\text{녹변마늘의 전체 색소량}} \times 100$$

관능검사

마늘의 육안검사를 위하여 control과 녹변마늘을 일정한 비율로 각각 혼합하여 마늘의 color chart를 제작하였다. 즉, color chart 고안에 있어서 0점은 마쇄한 control을 petri dish에 100% 담은 후 즉시 scanner를 이용하여 scanning한 후 칼라프린터로 printing하였으며, 1점은 control 90 g과 녹변마늘 10 g을 정량적으로 달아 ultra-turrax T25(Janke & Kunkel, IKA-Labortechnik, Germany)로 균질화시킨 후 상기의 방법으로 칼라프린터를 이용, color chart를 만들었다. 또한 2점(control 80 g과 녹변마늘 2), 3점(control 70 g과 녹변마늘 30 g), 4점(control 60 g과 녹변마늘 40 g), 5-10점도 상기와 같은 비율로 control과 녹변마늘을 혼합하여 color chart를 만들어 관능검사를 수행하였다. 관능검사원의 선발을 위하여 먼저 삼점법으로 마늘색에 대한 차이식별 능력이 우수한 요원 23명을 선발한 후 색 관능검사는 11점 평점법(10)에 의해 녹색의 감도를 평가하였다. 즉, 0-2점은 imperceptible, 3-4점은 slightly perceptible, 5-6점은 moderately perceptible, 7-8점은 strongly perceptible, 9-10점은 extremely perceptible 평가표를 작성하였다.

녹변도 방정식

녹변도에 대한 관능검사와 흡광도 및 표면색도를 측정한 결과를 분산분석법에 의하여 유의성을 검정하였다. 시료간의 차이가 있는 경우는 Fisher's LSD(least significant difference) 방법(11)에 의하여 다중비교를 하였고, 또한 녹변도와 이화학적 품질 변수들 간의 linear regression은 통계프로그램인 SAS 6.11을 이용하여, 녹변 특성에 영향을 미치는 품질변수들을 R-square method로 결정한 다음 이들에 의한 회귀방정식을 산출하였다.

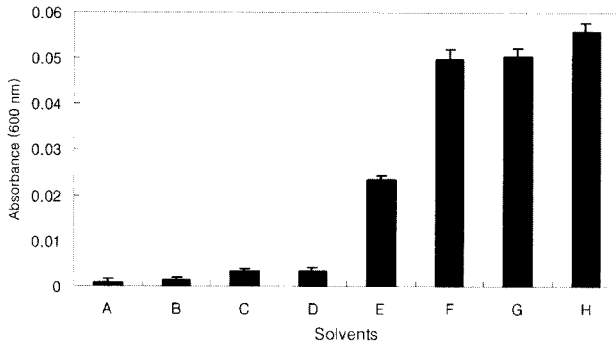


Fig. 1. Effect of solvent on pigment extraction from garlic. Green discolored garlic (10 g) was extracted with 90 mL of each solvent in 300 mL erlenmeyer flask. The extract was shaken vigorously for 4 hr at 20°C and filtered through filter paper. Optical density was measured by using spectrophotometer at 600 nm. All values are Mean \pm SD, n = 3. A: hexane, B: benzene, C: chloroform, D: acetonitrile, E: acetone, F: ethanol, G: distilled water, H: methanol.

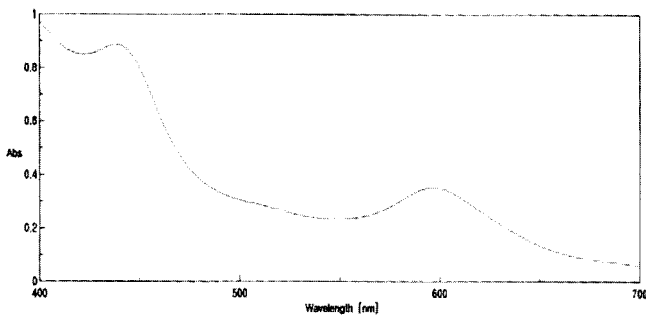


Fig. 2. Spectrogram of green pigment extracted from garlic. Green discolored garlic (10 g) was extracted with 90 mL of each solvent in 300 mL erlenmeyer flask. The extract was shaken vigorously for 4 hr at 20°C and filtered through filter paper. Absorbance scanning was done from 400 nm to 700 nm by spectrophotometer.

결과 및 고찰

추출용매의 영향

녹변을 유발시킨 마늘로부터 여러 가지 용매로 녹변색소물질 추출해 본 결과는 Fig. 1에 나타난 바와 같았다. 추출효과를 methanol, 물, ethanol, acetone 순으로 나타났으며 hexane과 같은 비극성 유기용매에서는 거의 추출되지 않아 마늘의 녹변색소는 극성이 높은 용매에 용해되는 특성을 나타냈다. 또한 methanol로 추출한 색소물질의 흡수스펙트럼을 400-700 nm 범위에서 조사한 결과 분광학적 특성은 Fig. 2와 같으며, 600 nm에서 최대흡광도를 보였다. Joslyn과 Sano(12)는 녹변마늘에서 acetone을 사용하여 녹변색소를 추출하여 chlorophyll과 분광학적 특성을 비교하였는데 녹변색소는 585 nm에서 최대흡광도를 보였으며 녹변색소는 chlorophyll과는 상이하다고 발표한 바 있다. 또한 Bae와 Lee(13)는 다진마늘에서 녹변색소물질을 acetone으로 추출하여 분광학적 특성을 조사한 결과 609 nm 부근에서 peak가 나타났다고 보고한 바 있으며, Kim과 Kim(3)은 녹변마늘을 물로 추출하여 조사한 결과 590 nm에서 최대흡광도를 보였다고 발표하였다. 이상과 같이 녹변마늘에서 추출한 색소물질의 분광학적 특성은 본 연구결과와 유사하기는 하지만 약간 최대흡광파장이 차이는 것은 녹변색소추출에 사용한 용매차이에 의한 현상으로 사료되었다. 따라서 이와 같은 결과를 토

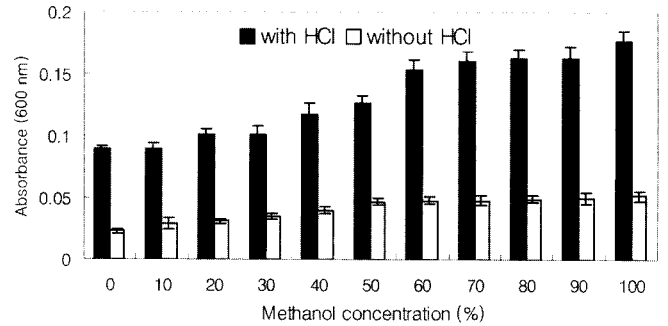


Fig. 3. Effect of methanol concentration with and without 1% HCl on green pigment extraction.

Green discolored garlic (10 g) was extracted with 90 mL of each solvent in 300 mL erlenmeyer flask. The extract was shaken vigorously for 4 hr at 20°C and filtered through filter paper. Optical density was measured by using spectro-photometer at 600 nm. All values are Mean \pm SD, n = 3.

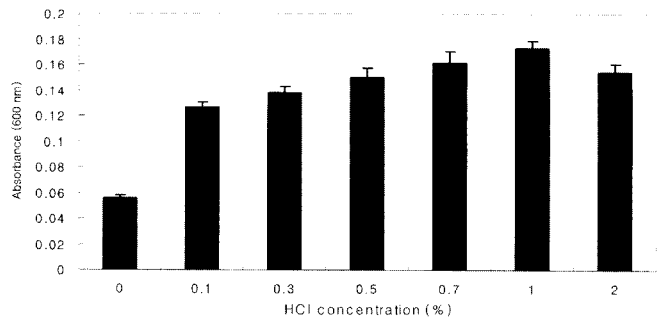


Fig. 4. Effect of HCl concentration on pigment extraction from garlic.

Green discolored garlic (10 g) was extracted with 90 mL of each solvent in 300 mL erlenmeyer flask. The extract was shaken vigorously for 4 hr at 20°C and filtered through filter paper. Optical density was measured by using spectrophotometer at 600 nm. All values are Mean \pm SD, n = 3.

대로 하여 Fig. 1과 2에 도시된 바와 같이 용매의 선정은 추출률이 가장 높은 methanol을 용매로 선정하였고 600 nm에서 흡광도를 측정하여 녹변정도의 지표로 사용하였다.

Methanol의 영향

Methanol 농도에 따른 녹변색소의 추출정도를 살펴 본 결과는 Fig. 3과 같았다. 추출용매에 산을 첨가한 경우와 산을 첨가하지 않은 경우 모두 methanol 농도가 증가할수록 색소추출률이 증가하였다. 즉, HCl을 1.0%의 농도가 되게 첨가했을 때 산을 첨가하지 않은 경우에 비해 추출효과가 약 3배 정도 증가하는 것으로 나타나 methanol을 추출용매로 사용할 경우 소량의 산을 첨가하는 것이 추출효과를 높임을 알 수 있었다. 한편 HCl 농도에 따른 녹변색소의 추출효과를 살펴본 결과 Fig. 4와 같았다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 HCl 농도 0.1%에서 1.0%까지 농도가 높을수록 색소추출률은 점차 증가하는 경향이 있었으나 2% 첨가한 처리구에서는 오히려 색소추출률이 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 HCl 농도에 따른 녹변색소 추출률을 살펴본 결과 HCl 1%에서 흡광도가 0.17로 색소추출률이 가장 높았고, 그 이상 농도에서는 1% HCl 첨가구에 비해 별다른 차이를 보이지 않아 산 첨가 추출용매의 HCl 농도는 1%로 선정하였다.

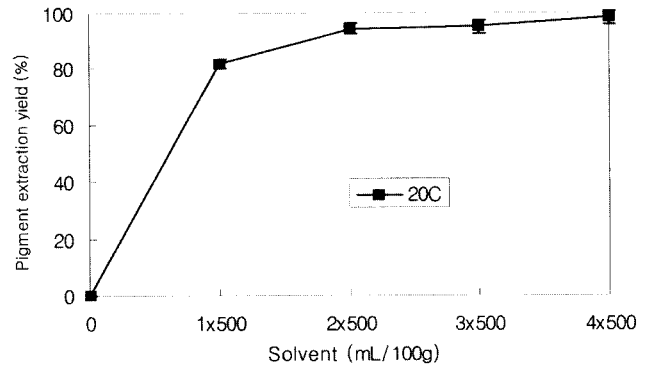
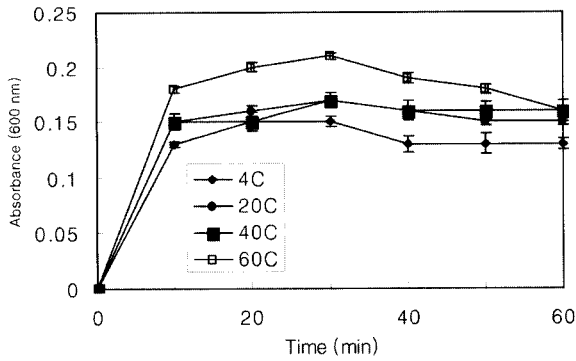


Fig. 5. Effect of temperature on pigment extraction from garlic. Green discolored garlic was extracted with 500 mL methanol (with 1% HCl). The extract was shaken vigorously for 60 min at various temperature and filtered through filter paper. Optical density was measured by using spectrophotometer at 600 nm. All values are Mean \pm SD, n = 3.

Fig. 6. Increase of pigment yield from garlic pastes by repetition cycles.

Green discolored garlic was extracted with 500 mL methanol (with 1% HCl). The extract was shaken vigorously for 60 min at various temperature and filtered through filter paper. Optical density was measured by using spectrophotometer at 600 nm. All values are Mean \pm SD, n = 3.

온도가 녹변색소 추출에 미치는 영향

온도에 따른 녹변색소 추출률을 살펴본 결과 Fig. 5에 나타낸 바와 같았다. 60°C의 경우는 30분 만에 최고점에 도달한 후 40분 이후에는 색소추출률은 감소하는 경향을 보였다. 또한 40°C와 20°C에서는 30분 만에 최고점에 도달하였고 4°C에서는 서서히 증가하는 경향을 보였다. 녹변마늘 색소는 초기 추출온도가 높을수록 색소추출률은 높았는데 이는 추출온도를 증가시키면 용질의 용해도와 확산계수가 증가하기 때문에 추출속도가 증가한 것으로 사료되었다. 한편 Joslyn과 Sano(12)는 pH와 온도에 따른 녹변색소 생성 연구에서 산성과 고온일수록 녹변생성이 촉진됨을 발표한 바 있으며, Kim 등(14)은 자색고구마의 anthocyanin 색소 추출을 위해서는 고온인 80°C보다 30°C가 좋다고 보고한 바 있다. 이러한 결과를 비추어 볼 때 녹변마늘에서 색소추출은 20°C에서 30분간 추출하는 것이 적정온도와 시간인 것으로 평가되었다.

녹변마늘 색소의 반복 추출에 의한 색소의 추출률을 조사한 결과 Fig. 6과 같았다. 즉, 녹변마늘 25g에 대해 500 mL 추출용매에서는 약 80% 이상 색소가 추출되었고, 1000 mL 추출용매(2회반복)에서는 약 90%, 2000 mL 추출용매(4회반복)에서는 약 98% 이상 색소가 추출되었다.

Green Index(GI) 설정

마늘의 녹변색소는 대단히 불안정하여 현재까지 정제된 녹변마늘 색소는 얻지 못하고 있어 마늘의 녹변도를 객관적으로 나타내는 방법이 확립되어 있지 않으며, 또한 마늘의 녹변발생 원인에 대해서도 현재까지 명확한 기작이 밝혀져 있지 않다. 따라서 녹변색소 및 녹변도를 정확히 평가할 수 있는 방법이 대두됨에 따라 본 연구진은 녹변마늘의 녹변도를 객관화시키기 위하여 control과 녹변마늘을 일정한 비율로 혼합하고 이들의 분광학적 특성 및 육안에 의한 녹변정도를 조사한 결과는 Table 3과 Fig. 7과 같다. 이에 대한 color chart는 Fig. 8과 같이 green index(GI)로 나타낼 수 있는 방법을 고안하였는데, GI가 증가함에 따라 흡광도와 ΔE 는 급격하게 증가하는 경향을 보여주고 있는 반면(Table 1, Fig. 7), $\sqrt{a^2 + b^2}$ 는 green index 5번까지는 급격히 감소하다가 그 이후는 큰 변화를 나타내지 않았다. 한편 색의 chroma를 나타내는 지수인 $-a/b$ 는 GI값이 높아짐에 따라 점차 증가하는 경향이었고, 녹변정도를 반영하는 a 값은 서서히 감소하는 경향이였다. Green index 1의 경우 ΔE 는 0.90, green index 2의 ΔE 는 3.25, green index 3의 ΔE 는 5.30으로 green index 번호가 증가할수록 ΔE 가 상대적으로 증가하였는데 일반적으로 색차분석에서 ΔE 가 0-0.5이면 색차가

Table 1. Surface color, OD, and sensory color values of green discolored garlic samples of various green index

Green index	O.D.	ΔE	L	a	b	$-a/b$	$\sqrt{a^2 + b^2}$	Sensory detection ¹⁾ (%)
0	0.12		50.9	-3.22	14.34	0.22	14.70	
1	0.13	0.90	50.13	-3.69	14.31	0.26	14.78	4.3
2	0.16	3.25	47.95	-3.97	13.21	0.30	13.79	8.7
3	0.17	5.30	46.22	-4.33	12.12	0.36	12.87	78.3
4	0.17	6.89	44.76	-4.64	11.56	0.40	12.46	87.0
5	0.18	8.60	43.23	-4.76	10.76	0.44	11.77	
6	0.19	9.30	42.56	-5.18	10.72	0.48	11.91	
7	0.19	9.67	42.31	-5.34	10.43	0.51	11.72	
8	0.20	9.36	42.64	-5.68	10.7	0.53	12.11	
9	0.20	9.95	42.28	-5.96	10.2	0.58	11.81	
10	0.21	9.67	42.44	-6.17	10.7	0.58	12.35	

¹⁾Percent of panelists indicating detectable green discoloration

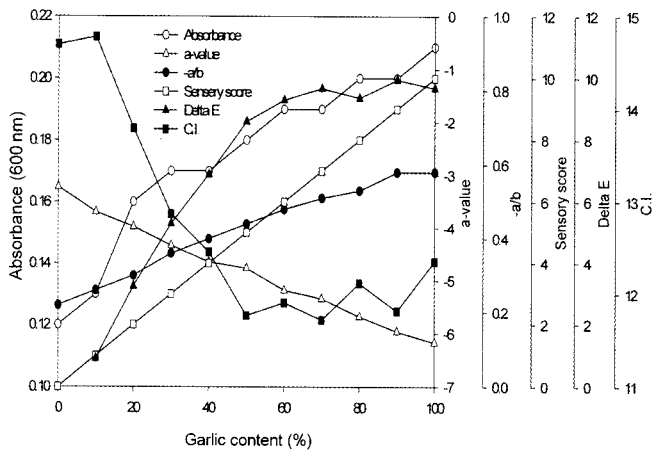


Fig. 7. Changes in green index and surface color value of mixed garlic samples.

Mixed garlic samples were prepared by different ratios using grinding garlic and green discolored garlic from 0% (100% grinding garlic) to 100% (100% green discolored garlic), respectively.

거의 없으며, 0.5-1.5는 근소한 차이, 1.5-3.0은 감지할 수 있을 정도의 차이, 3.0-6.0은 현저한 차이, 6.0-12.0은 극히 현저한 차이, 12 이상이면 다른 계통의 색으로 결정하는 것으로 알려져 있다(15).

육안검사를 통해 녹색이 감지되는 점을 관능검사를 통해 조사한 결과 약 4.3%가 GI 1을 녹색 감지점으로 표시하였고, GI 2에서는 약 8.7%, GI 3에서는 관능검사요원 23명 중 18명 (78.3%)이 녹색 감지점으로 평가하였다. 또한 GI 4에서 녹색이 시작된다는 관능검사 결과가 전체 87.0%로 나타났다. 따라서 상기와 같은 사실을 종합하여 볼 때 GI 3에서 녹색을 감지하는 것으로 평가되어 GI 3을 녹색감지점으로 설정하였다.

마늘의 녹색도 설정을 위한 기준방정식

녹변된 마늘의 녹색도에 영향을 미치는 마늘의 특징적인 품질변수를 살펴보기 위해 Table 1을 이용, 종속변수를 녹색도 (green index, GI)로 하고 각각 OD, L, a, b, -a/b, ΔE 및 독립변수로 하여 SAS 6.11 프로그램으로 회귀 분석하여 R²를 기준으로 하여 변수들을 평가한 결과는 Table 2와 같았다. 변수 중 greenness를 나타내는 a 값의 R²가 0.993로서 마늘의 GI 표현에 가장 적합한 인자로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 마늘의 표면색깔 측정치의 a 값을 이용하여 녹색도 설정을 위한 기준방정식을 산출하였으며, 기준방정식은 다음과 같았다.

$$Y = -3.465X - 11.676 \quad (1)$$

where Y: green index of the garlic

X: a value

측정된 녹색도 기준방정식의 R²는 0.993이고 F값은 1265.3이고, 그 확률은 0.0001로서 고도의 유의성이 있으므로 마늘 녹색도 기준방정식으로 사용될 수 있다고 평가되었다.

본 연구에서 고안한 마늘의 녹색 기준방정식의 정확성을 확인하기 위하여 4°C에 저장중인 마늘을 마쇄한 후 경시적으로 녹색정도를 분광학적 및 관능적 방법으로 검사하여 그 결과를 녹색도 설정을 위한 기준방정식과 상호 비교한 결과는 Table 3과 Fig. 9와 같다. Table 3의 각각 a 값을 수식(1)에 대입하여 검증한 결과 녹색 기준방정식에 의한 GI값은 방치시간이 길어짐에 따라 증가하였으며, 이는 ΔE값의 증가와 일치하는 경향

Table 2. Relationship between Green index and surface color values and OD

Variabes	R ²	F value
a	0.993	1265.265
-a/b	0.983	524.543
OD	0.910	91.000
ΔE	0.857	53.700
L	0.842	47.990
b	0.817	40.112
$\sqrt{a^2 + b^2}$	0.680	19.119

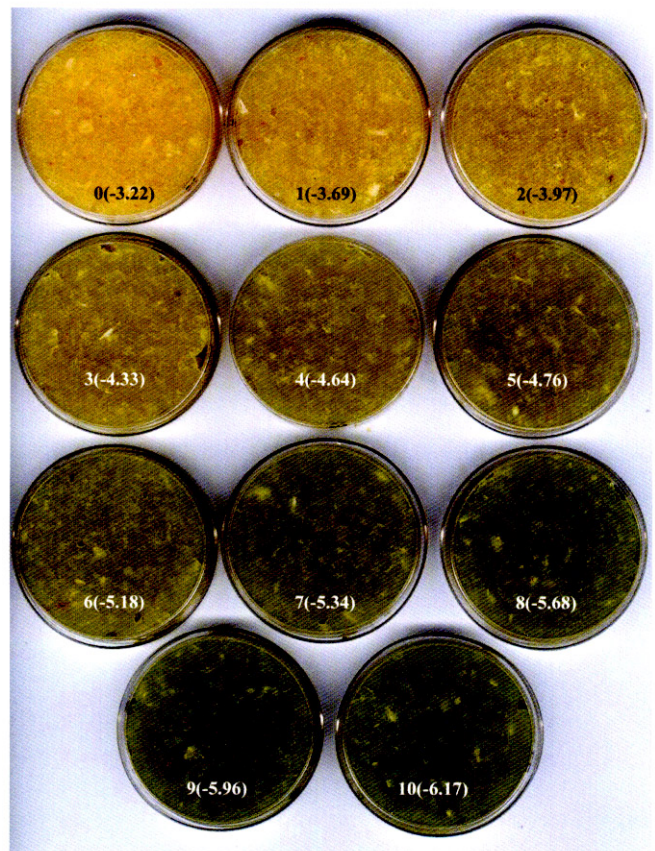


Fig. 8. Color chart and green index of mixed garlic samples.

Mixed garlic samples were prepared by different ratios using grinding garlic and green discolored garlic from 0% (100% grinding garlic) to 100% (100% green discolored garlic), respectively. Surface color was analysed by color difference meter. Numbers in parenthesis represent Hunter a-value. 0:control, 1: (10:20), 2: (20:80), 3: (30:70), 4: (40:60), 5: (50:50), 6: (60:40), 7: (70:30), 8: (80:20), 9: (90:10), 10: (100:0).

을 나타내었다. 마쇄 후 방치시간이 300분이 경과한 시료에서 녹색 기준방정식에 의한 GI 값은 2.7로 나타나 300분이 경과한 시료에서 녹색이 발생한 것으로 분석되었으며, 이는 관능검사 결과인 녹색감지점 3과 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

요 약

녹변된 마늘의 색소연구 일환으로 녹색색소의 추출 조건과 특성을 조사하고, 녹색마늘의 분광학적 및 관능적 특성을 조사

Table 3. Surface color, sensory color, OD, and green index of crushed garlic as affected by storage period at 4°C

Time (min)	O.D.	ΔE	L	a	b	-a/b	$\sqrt{a^2 + b^2}$	S.C.I)	GI
0		0.11	60.69	-3.61	14.58	0.25	15.02	0	0.83
10	0.12	5.87	54.84	-3.30	15.00	0.22	15.36	0	-0.24
20	0.10	8.66	52.04	-3.21	14.59	0.22	14.94	0	-0.55
40	0.10	9.64	51.05	-3.32	14.51	0.23	14.88	0	-0.17
60	0.11	10.19	50.50	-3.34	14.65	0.23	15.03	0	-0.10
80	0.11	11.03	49.66	-3.34	14.50	0.23	14.88	0	-0.10
100	0.10	10.97	49.72	-3.52	14.58	0.24	15.00	0	0.52
120	0.10	11.31	49.38	-3.42	14.44	0.24	14.84	0	0.17
140	0.11	12.34	48.35	-3.52	14.32	0.25	14.75	0	0.52
160	0.10	12.42	48.27	-3.48	14.42	0.24	14.83	1	0.38
180	0.13	12.30	48.40	-3.60	14.00	0.26	14.46	1	0.80
240	0.16	12.81	47.94	-3.90	13.36	0.29	13.92	2	1.84
300	0.17	14.43	46.32	-4.14	13.40	0.31	14.02	3	2.67
360	0.17	16.20	45.00	-4.31	10.62	0.41	11.46	5	3.26
480	0.16	18.00	43.18	-4.74	10.55	0.45	11.57	6	4.75
600	0.17	18.03	43.08	-5.49	11.19	0.49	12.46	6	7.35
720	0.17	18.09	43.03	-5.65	11.21	0.50	12.55	6	7.90

¹⁾S.C means sensory characteristics

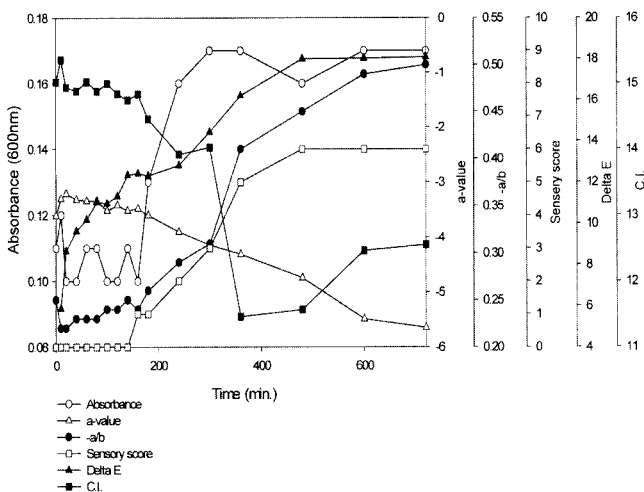


Fig. 9. Relationship among surface color, sensory color, and green index of garlic during storage at 4°C.

Surface color was determined using color difference meter, green index was obtained from regression equations, and the absorbance was checked at 600 nm. Green discolored garlic was extracted with 500 mL methanol (with 1% HCl). The extract was shaken vigorously for 720 min at 20°C and filtered with filter paper. Optical density was measured by using spectrophotometer at 600 nm.

하였으며, 이 자료를 기초로 하여 녹변도를 객관적으로 표시할 수 있는 Green Index를 설정하였다. 녹변마늘의 색소는 비교적 methanol, ethanol 및 물 등의 용매에서 추출이 좋았으나 비극성 용매에는 거의 추출되지 않는 수용성 색소이었으며 1.0% HCl이 첨가된 methanol 용매가 녹변색소의 추출을 위한 최적 용매이었다. 색소 추출을 위한 온도의 영향은 추출온도가 높을수록 초기에는 색소 추출률이 높았으나 일정시간이 경과한 후에는 색소의 파괴로 추출률이 감소하였다. 4°C의 저온에서는 초기에 색소추출률이 낮았으나 시간이 경과함에 따라 서서히 추출률은 증가하는 경향을 보였으며, 녹변색소의 안정성과 추출속도를 고려하여 20°C에서 30분간 추출하는 것이 녹변마늘

의 색소추출 최적온도 및 최적시간으로 평가되었다. 녹변색소는 대단히 불안정하여 녹변마늘의 녹변정도를 객관적으로 나타낼 수 있는 방법이 확립되지 않아, 녹변마늘과 대조구를 일정한 비율로 혼합하여 color chart를 고안하였다. 또한 이들의 L, a, b, ΔE, -a/b, $\sqrt{a^2 + b^2}$, 흡광도 및 관능검사 결과를 통해 녹변정도를 정확히 평가할 수 있는 녹변도(green index, GI)를 확립하였다. 녹변된 마늘의 녹변도 특성과 표면색도의 a값 사이에 고도로 유의성 있는 상관관계가 확인되었으며, 이들 두 변수의 상관관계는 $Y = -3.465X - 11.676$ 의 식으로 표시되었고, 이때 R^2 는 0.993, F 값은 1265.3이었다. 확인실험을 수행한 결과 관능검사에서 GI가 3이상일 때 녹변마늘로 평가되었다. 따라서 본 연구에서 개발한 마늘의 color chart 및 GI는 마늘의 수확 후 저장, 유통과정에서 녹변의 발생유무를 판단하는 지표로서 유용하게 이용할 수 있을 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 국무조정실 산하 산업기술연구회 정책과제로 수행된 연구 일부로 이에 감사드립니다.

문헌

1. Imai S, Akita K, Tomorake M, Sauad H. Blue pigment formation from onion and garlic. p. 94. In: IFT Annual Conference (1996)
2. Park MH, Kim HK, Park NH, Jo KS, Kim BS, Park HW, Kwon DJ, Lee DS. Long period preservation and development of product in spicy foods. KFRI report (1990)
3. Kim DM, Kim KH. On the development of flesh greening of the stored garlic. Korean J. Food. Sci. Technol. 22: 50-55 (1990)
4. Bea RN Lee SK. Factors affecting browning and its control methods in chopped garlic. J. Korean Soc. Hort. Sci. 31: 213-218 (1990)
5. Cho JS, Ku KH, Kim WJ. Effects of heating, pH, salts and organic acids on color changes of ground garlic. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 399-405 (1999)
6. Kwon TW, Kim BS, Park NH, Park MH. Inhibition of discoloration in chopped garlic. Korean patent 1990-0008827 (1990)
7. Park JY, Kim BS, Park NH, Park MH, Kim SS. Long period

- preservation of chopped garlic. Korean patent 1995-0012617 (1995)
8. Baek YH, Jang TJ, Shin JK, Kim KH, Kim MO. Method of production of chopped garlic in inhibited greening and browning. Korean patent 1996-0040190 (1996)
 9. Lee YC, Hwang JB. Inhibition of flesh greening of the stored garlic. Korean patent 0296548 (2001)
 10. Kim KO, Lee YC. Sensory Evaluation of Food, Hakyeynsa. pp. 186-188 (1989)
 11. Mahony MO. Sensory evaluation of food (statistical methods and procedures). Marcel Dekker Inc., New York. pp. 153-156 (1985)
 12. Joslyn MA, Sano T. The formation and decomposition of green pigment in crushed garlic tissue. J. Food Sci. 21: 10-13 (1956)
 13. Bea RN, Lee SK. Factors affecting greening and its control methods in chopped garlic, J. Korean Soc. Hort. Sci. 31: 358-360 (1990)
 14. Kim SJ, Rhim JW, Lee LS, Lee JS. Extraction and characteristics of purple sweet potato pigment. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 345-350 (1996)
 15. Song JC, Park HJ. Physical, Functional, Textural and Rheological Properties of Food, Ulsan University, Kyungnam. pp. 805-806 (1995)
-
- (2005년 1월 18일 접수; 2005년 7월 5일 채택)