

<총 설>

효소적 작용과 신선 채소의 품질 변화

정호철 · 이상한 · 정신교*

경북대학교 농업생명과학대학 식품공학과

Enzymes Reaction and Quality Changes in Fresh Vegetables

Hu-Zhe Zheng, Sang-Han Lee and Shin-Kkyo Chung*

Department of Food Science and Technology, College of Agricultural and Life Science, Kyungpook National University

Abstract

The several enzymes reaction which involve the quality change of fresh vegetables, such as chlorophyllase, polyphenol oxidase, lipoxygenase, C-S-lyase, myrosinase and enzymes related lignification were reviewed. Numerous enzyme reaction continuously proceeds to the deterioration of vegetables after harvest due to the respiration and biochemical metabolism reaction, especially in case of physical injuring. It is extremely important to inhibit and to control these enzyme reaction in order to maintain the organoleptic and nutritional quality of fresh vegetables.

Key words : *Vegetable quality, Enzyme reaction, Polyphenol oxidase, C-S-lyase, Myrosinase*

1. 서 론

식품의 맛과 기호도를 좌우하는 직접적 요인은 식품의 외관과 색깔, 향기, 맛, 조직감 등이다. 신선한 채소는 수확 후에도 호흡을 계속하므로 운송, 포장, 저장 과정에서도 노화가 진전되어, 조직의 연화나 경화, 맛이나 색조의 변화 등이 일어나서 품질이 떨어지고, 마지막에는 부패 과정에 이르게 된다 (Kazuko Ôba and Atsumi Koide, 2007, Pankaj Kumar Bhowmik and Ramdane Dris, 2004, Leif et al., 2006). 따라서 소비자의 입장에서는 가능한 농장에서 갓 수확한 신선한 채소를 식재료로 선정하는 것이 가장 바람직하다. 채

소와 같은 신선 식품 중에는 다양한 효소가 존재하며, 이들 효소의 작용과 반응에 의하여 신선 식품 중의 색깔, 향기, 맛, 조직감 등의 품질이 크게 좌우된다 (Taner Baysal and Aslihan Demirdöven, 2007). 사과나 감자의 조직에 상처가 난 후 폴리페놀옥시다제 (Polyphenol oxidase, PPO)라는 산화효소의 작용으로 인해 갈색으로 변한다거나 과일의 후숙과 육류의 숙성 등에서 효소의 작용으로 식미를 좋게 하는 것 등이 그 예라 할 수 있겠다 (Mikal E. 2000, K. Molly, 1997, Schweiggert, 2005). 따라서 이러한 효소의 작용을 어느 정도 억제 혹은 활성화 하느냐에 따라 유통기간 중 신선 채소의 선도와 품질이 좌우될 수 있다. 채소의

선도와 품질에 영향을 주는 효소는 일반적으로 가수분해효소와 산화효소로 나눈다. 가수분해효소에는 단맛과 구수한 맛의 생성에 관여하는 amylase와 protease가 대표적이며, 종자가 발아 시에는 이들 효소의 활성이 증대되고, 따라서 현재 생식하는 발아 채소, 콩나물 등의 맛에 이러한 효소가 크게 영향을 끼친다. 산화효소의 대표적인 것은 peroxidase 이며, 주로 이취, 변색, 절단 면의 목질화 등에 관여하여 채소의 품질과 맛을 열화시키는 요인이 된다 (Kazuko Ôba and Atsumi Koide, 2007, Pankaj Kumar Bhowmik and Ramdane Dris, 2004). 본 고에서는 주로 채소의 수확 후에 외관적 선택과, 향미, 조직감 등에 영향을 미치는 효소들의 종류와 이들의 작용에 따른 채소의 품질 변화에 관하여 서술하였다.

1. 신선 채소의 색과 향미 생성 관련 효소

우리는 식품의 맛을 먼저 색과 냄새로 인식하고 선택하여, 입 안에서 맛과 조직감을 확인한다. 따라서 신선한 채소의 색깔은 맛과 기호도를 결정하는 중요한 외관적 특성의 하나이다. 그러므로, 조리나 가공 과정에서 식품 고유의 색을 가능한 유지하는 것과 자연스럽게 바람직한 발색이나 변색을 유도하는 것이 음식의 조리나 식품 가공의 중요한 관건이다 (Federico Gómez G. and Ingegerd Sjöholm. 2004). 채소나 과일을 자르거나 할 때에 생기는 효소적 갈변이나 또 자체 효소에 의한 off-flavor 의 생성은 품질에 부정적이지만, 마늘이나 양파의 황화취, 겨자 등의 매운 맛의 생성은 이들 채소의 품질에 긍정적인 요소이기도 하다 (Elena et al., 2007).

1.1. 클로로필라제 (Chlorophyllase)

신선채소의 잎에는 각종 영양분을 만들어내는 생산공장 역할을 하는 녹색 색소인 엽록소 (chrophyll)가 많이 분포되어 있다. 엽록소는 깨끗한 혈액을 만들 뿐 아니라 손상된 세포를 재생시키고 항알레르기 및 해독작용을 갖고 있어 암세포나 바이러스의 발생을 억제하기도 한다. 그래서 엽록소는 살아있는 영양소, 혹은 푸른 피라고도 불린다 (Kiani, 2005). 하지만 엽록소는 열적 변화가 쉬우며, 불안정한 화합물이다. 산성

에서는 Mg²⁺ 이 해리하여 황갈색의 pheophytin 으로 변하며, chlorophyllase에 의하여 가수분해되어 phytol 부분이 떨어져 나간 chlorophyllide는 녹색을 띄지만, chlorophyll 보다 물에 녹기 쉬워서, 산에 의한 Mg²⁺ 의 해리가 쉽게 일어나고, phophyrin 골격의 분해 반응 속도도 빠르다 (Fig. 1). 또한 효소에 의한 탈 phytol 반응은 chrophyll의 퇴색을 촉진한다 (Takamiya et al., 2000). 따라서 효소를 불활성화하여 엽록소의 탈색을 방지하는 것이 채소의 선도를 유지하는 결정적인 요소이기도 하다.

Table 1. Enzymes which are related the quality changes of vegetables

Quality changes	Enzymes
Color	Polyphenol oxidase, Chlorophyllase
Flavor	Peroxidase, C-S-lyase, Myrosinase
Taste and sweet	Amylase, Protease, Lipase, Lipoxygenase,
Texture	Pectin esterase, Polygalactronic acid, Lignin formation enzymes

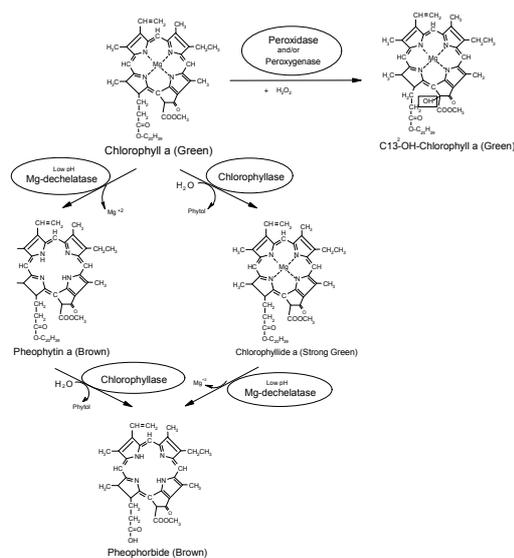


Fig. 1. Degradation of chrophyll compounds.

1.2. 폴리페놀산화효소 (Polyphenol oxidase, PPO)

조리 또는 식품가공·보존 등에서 일어나는 색의 변화는 식품 속에 포함된 색소 성분에 의한 것, 가열 처리 과정에 의해 생기는 것, 장기 보존에 의해 생기는 것 등이 있다 (Mikal E. 2000). 갈변반응은 크게 비효소

적 갈변과 효소적 갈변으로 나뉜다. 비효소적 갈변에는 당류, 아미노산, 펩티드, 단백질 등 거의 모든 식품 성분이 관여한다. 효소적 갈변은 사과, 배, 복숭아 등 과실과 채소류의 껍질을 벗기거나 파쇄할 때 주로 일어나는 현상으로서 폴리페놀 성분을 함유한 신선한 과실이나 채소가 손상을 받으면 폴리페놀옥시다제, 티로시나아제 (tyrosinase) 가 공기 중의 산소와 결합하여 수분을 발생시키고 갈색으로 전환된다 (Susana *et al.*, 2007).

1.2.1. 폴리페놀산화효소에 의한 갈변

폴리페놀 성분을 함유하고 있는 식품 조직 중에는 보통 이것을 산화시키는 효소가 함께 들어 있기 때문에 신선한 식물체가 상처가 나면 효소반응이 진행되어 갈변이 일어나게 된다. 즉 식품 조직 중의 카테콜 (catechol) 유도체인 chlorogenic acid 와 pyrocatechin 등이 PPO에 의하여 퀴논 유도체로 산화되고 이것이 중합 또는 축합되어 멜라민 색소 또는 이와 유사한 갈색이나 흑색의 안정한 색소를 형성한다 (Peter M.A. Toivonen and David A. Brummell, 2007) (Fig. 2). PPO에는 한 가지 식물 중에도 여러 isozyme이 있으며, 딸기의 PPO는 catechin, 4-methyl catechol 혹은 pyrogallol, 사과나 감자의 PPO는 chlorogenic acid, caffeic acid에 높은 기질 특이성을 가지며, 보통 식물 조직 내에 공존하는 폴리페놀 성분을 산화시키는 역할을 한다. 또한 최적 pH도 식물에 따라 다르며, 가지의 PPO는 pH 4.0, 딸기 4.5, 우엉 5, 아보카도 6, 적비트 7, 등이다. 최적온도도 채소에 따라 다르며 대개 25~50 °C 으로서 열에 비교적 안정하여 폴리페놀 성분의 함량이 많은 버섯, 가지, 연근, 우엉 등을 절단하면 곧 갈변이 되지만, 이들을 가열하면 더욱 갈변된다 (Kazuko Ôba and Atsumi Koide, 2007). 그러나 레몬이나 귤, 포도 같은 신맛이 강한 과일은 갈변이 일어나지 않는데, 그 이유는 비타민 C를 많이 함유하고 있기 때문이다 (Pankaj Kumar Bhowmik and Ramdane Dris, 2004). 바로 이점을 이용해서 깎은 과일을 비타민 C 함량이 높은 레몬 주스나 오렌지 주스 등에 담겨 갈변을 억제하기도 한다. 갈변 방지를 위하여는 보통 물이나, 소금 물에 담그거나, 산성용액에서 비타민 C 등의

항산화물질을 병용하여 처리하는 것도 유효하며, 최근 사과나 감자의 갈변을 방지하기 위하여 milk whey protein 을 코팅하는 방법도 보고되고 있다 (Martin Diana *et al.*, 2006).

1.2.2 타이로시나아제 (Tyrosinase) 에 의한 갈변

타이로시나아제는 구리를 함유하며 구리이온에 의해 활성화되나, 염소에 의해 억제되는 산화효소이다. 작용은 PPO에 의한 갈변과 거의 유사하며, 감자를 깎거나 절단하면 갈변되는 것이 바로 타이로시나아제에 의해서이다 (Fenoll L. G., 2004).

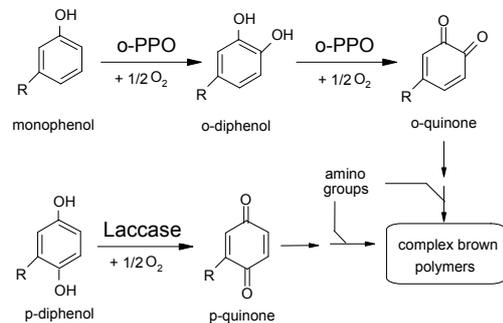


Fig. 2. Browning reaction by polyphenol oxidase (PPO) in vegetables.

2. 신선 채소의 향기 및 맛 생성 관련 효소

채소류의 향기성분은 알콜류, 에스테르류, 함황화합물 등이 주되지만 각각 고유의 풍미를 가지고 향기 혹은 약미로서 널리 이용되고 있다. 채소의 매운맛 성분을 적절히 이용하면 식욕을 자극, 증진하는 작용이 있다 (Kazuko Ôba and Atsumi Koide, 2007, Pankaj Kumar Bhowmik and Ramdane Dris, 2004, Taner Baysal and Aslihan Demirdöven, 2007, Feussner Ivo and ClausWasternack, 2002, Michael *et al.*, 2003).

2.1 리폭시게나제 (Lipoxygenase)

오이 등의 채소를 칼로 자르면 생기는 풋내 (green note)는 불포화지방산 linoleic acid, linolenic acid 가 lipoxygenase의 작용을 받아 저분자의 알코올이나 알데히드로 분해된 결과이다. Lipoxygenase는 linoleic acid, linolenic acid 와 같은 1(Z), 4(Z)-pentadiene 구조 (-CH=CH-CH₂=CH=CH)를 가진 불포화지방산이 들

어 있는 지질의 C₁₁번 째 -CH₂ 에서 수소를 제거하여 C₁₃, C₉ 위치에 유리라디칼이 되고, 여기에 분자 산소가 부가되어 13 혹은 9-hydroperoxide (HPODE)가 생성된다. 생성된 hydroperoxide는 lyase의 작용에 의하여 *n*-hexanal이나 hexanol 등의 알데히드나 알코올로 되며 (Fig. 3) 이들 성분 들이 여러 채소나 과일의 절단 등의 물리적 손상에 의한 특징적인 냄새 성분이 된다 (Taner Baysal and Aslihan Demirdöven, 2007, Feussner Ivo and ClausWasternack, 2002).

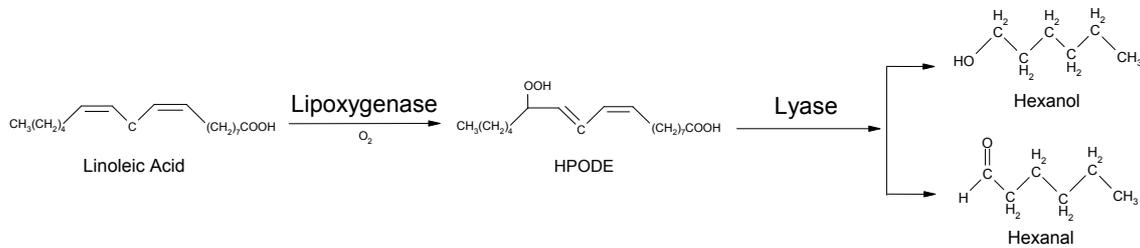


Fig. 3. Decomposition of unsaturated fatty acid (linolenic acid) by lipoxygenase

2.2 알리나제 (Alliinase, C-S-Lyase)

파, 마늘, 양파 등과 같은 백합과에 속하는 채소를 자르면 특유의 아리고 매운 냄새 성분이 생성된다. 이들 조직 중의 함유되어 있는 무취의 기질 성분이 효소 작용에 의하여 분해되면서 저분자의 냄새 성분이 생겨나게 된다 (Fig. 4). 마늘에서는 기질인 S-alkyl-L-cysteine sulfuroxide (alliin)가 C-S-lyase 에 의하여 분해되어 저분자의 함황화합물 들을 생성한다 (Michael et al., 2003). 백합과 식물의 종류에 따라 기질의 alkyl 기가 서로 다르며 분해되어 생성되는 함황화합물 들도 달라지게 된다.

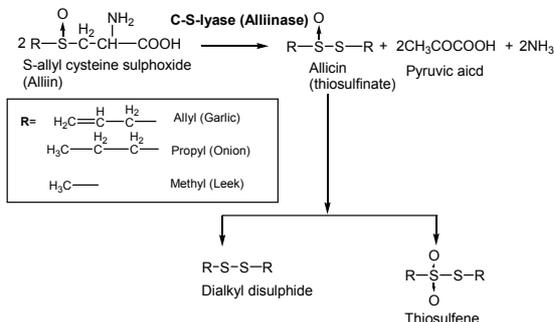


Fig. 4. Formation of volatile sulfur compounds by C-S-lyase

2.3 미로시나제 (Myrosinase)

무나 유채, 겨자와 같은 십자화과에 속하는 식물에는 glucosinolate라고 하는 배당체가 존재하는데, 많게는 1 mg/g 정도 들어 있다. 이들은 조직이 파괴되면, 효소인 myrosinase (thioglucosidase)의 작용에 의하여 glucose가 떨어져나가 불안정한 aglycone이 되면서 alkyl isothiocyanate 등의 매운 화합물이 생성된다 (Fig. 5). 따라서 무나 겨자, 와사비 등의 매운 맛을 내기 위하여 갈아서 즙을 내는 것이 이러한 데 있다.

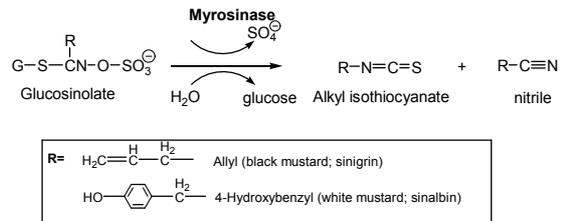


Fig. 5. Glucosinolate decomposition by myrosinase

3. 신선 채소의 조직감 변화에 관여하는 효소

금방 수확한 채소도 유통기한에 따라 조직이 연해지고, 물러지는 것은 일상적으로 우리가 경험하는 사실이다. 따라서 채소의 선도를 좌우 하는 데는 냄새나, 색깔 등의 품질 요소 이외에도, 탄력과 보수력이 느껴지는 조직감의 비중도 크다고 생각된다.

3.1 펙틴분해효소

과일이나 채소의 세포벽과 세포벽사이의 간격을 차지하고 있는 중요한 성분이 펙틴이다. 펙틴은 galaturonic acid 가 중합된 polygalaturonic acid (혹은 pectic acid)에 메틸기가 ester 결합된 것이다. 채소를 삶거나 하면 연하고 부드럽게 되는 것은 펙틴이 가용성이 되어서 뜨거운 물 속으로 용출되기 때문이다. 펙틴의 분해에 관여하는 효소는 펙틴의 메틸에스터 결합을 가수분해하여 저메톡시펙틴과 펙틴산을 생성하는 pectin esterase (PE)와 polygalaturonic acid 의 주 결합인 α -1,4-glycoside 결합을 가수분해하는 pectin polymerase가 있다. Polygalacturonases (PG)는 유리의 카복실기로 되어 있는 pectic acid를 가수분해한다. Pectin lyase는 고메톡시펙틴에 작용하여 glycoside 결합을 절단한다 (Fig. 6) (Mariana Uenojo. e Glaucia Maria Pastore, 2007, Ranveer et al., 2005). 이들 펙틴 분해효소는 무, 당근, 토마토, 사과 등의 성숙과 연화 작용과 관련하여 많이 연구되어 있다 (William et al., 2006, Nilay Demir et a., 2001, Milos V., 2007).

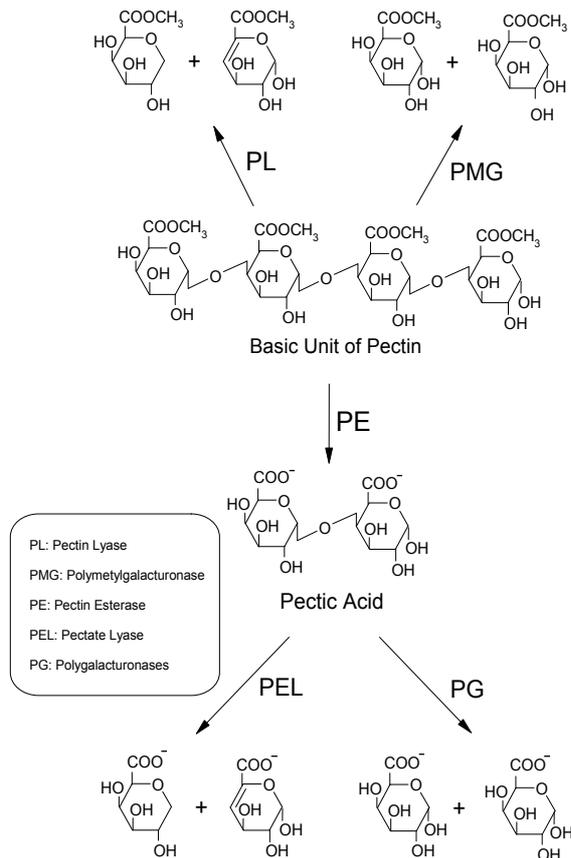


Fig. 6. Decomposition of pectin and related enzymes

3.2 리그닌화 반응 효소

채소는 먹기에 적합한 시기를 지나면 리그닌이 세포벽에 축적되어 목질화가 진행되어 단단해지면서 질겨진다. 따라서 조리되어도 쉽게 연해지지 않고 먹을 때 식감이 떨어진다. 또한 조직이 절단되면 리그닌이 생합성이 시작되어 식감이 나빠지며, 특히 스테이크 등의 요리 재료에 문제가 된다. 아스파라거스는 수확 후 1시간 이내에 유관속조직에서 리그닌화가 일어나 경화가 진전된다 (Alain M. Boudet, 2000, Gary Peter and David Neale, 2004). Fig. 7은 채소 중의 종류에 존재하는 페닐알라닌이 peroxidase, laccase 등에 의해 리그닌으로 되는 과정을 설명한 것이다. Peroxidase 등의 효소반응을 억제하여 리그닌화를 지연하기 위하여 저온저장하고 절단부를 얼음물에 냉각하여 두기도 한다 (Anna Belcarz, 2007).

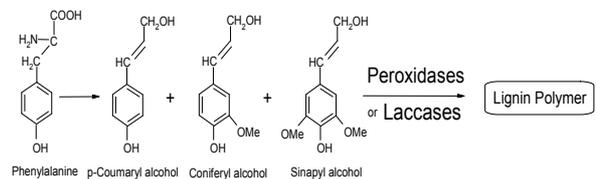


Fig. 7. Lignin polymer formation by peroxidase and/or laccase

결 론

채소·과일과 같은 신선 식품 중에 존재하며 식품의 외관적 색택과, 향미, 조직감 등에 영향을 미치는 클로로필라제, 폴리페놀산화효소, 타이로시나아제, 리폭시게나제, 알리나제, 미로시나제, 펙틴분해효소, 리그닌화 반응 효소 등 효소적 작용과 이에 따른 신선 채소의 품질 변화에 관하여 알아보았다. 수확이 끝난 후에도 조직의 노화 및 수확 저장 시 생긴 상처에 의해 수많은 효소들의 활성이 계속되고 촉진된다. 따라서 채소의 신선도를 유지하기 위해서는 이러한 효소활성을 저해시킬 수 있는 일련의 처리 들을 통해 품질 요소를 유지하거나 강화하는 것이 중요하다.

참고문헌

1. Kazuko Ôba Atsumi Koide. 2007. Maintaining Palatability and Health Benefits of Raw Vegetables. *Foods Food Ingredients J. Jpn.* 212(8):622-630
2. Pankaj Kumar Bhowmik, Ramdane Dris. 2004. Enzymes and Quality Factors of Fruits and Vegetables. *Quality Handling and Evaluation.* 3: 1-25
3. Leif Poll, Ghita S. Nielsen, Camilla Varming and Mikael A. Petersen. 2006. Aroma changes from raw to processed products in fruits and vegetables *Developments in Food Science.* 43:239-244
4. Taner Baysal and Aslihan Demirdöven. 2007. Lipoxygenase in fruits and vegetables: A review *Enzyme and Microbial Technology.* 40(4): 491-496
5. Mikal E. Saltveit. 2000. Wound induced changes in phenolic metabolism and tissue browning are altered by heat shock *Postharvest Biology and Technology.* 21(1): 61-69
6. Molly, K. D. Demeyer, G. Johansson, M. Raemaekers, M. Ghistelinck and I. Geenen. 1997. The importance of meat enzymes in ripening and flavour generation in dry fermented sausages. First results of a European project *Food Chemistry.* 59(4): 539-545
7. Schweiggert Ute, Andreas Schieber and Reinhold Carle. 2005. Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxygenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of the plant material *Innovative Food Science & Emerging Technologies.* 6(4): 403-411
8. Federico Gómez G. and Ingegerd Sjöholm. 2004. Applying biochemical and physiological principles in the industrial freezing of vegetables: a case study on carrots *Trends in Food Science & Technology.* 15(1): 39-43
9. Elena Degl'Innocenti, Alberto Pardossi, Franco Tognoni and Lucia Guidi. 2007. Physiological basis of sensitivity to enzymatic browning in 'lettuce', 'escarole' and 'rocket salad' when stored as fresh cut products *Food Chemistry.* 104(1): 209-215
10. Kiani A.J. Arkus, Edgar B. Cahoon and Joseph M. Jez. 2005. Mechanistic analysis of wheat chlorophyllase *Archives of Biochemistry and Biophysics.* 438(2): 146-155
11. Ken ichiro Takamiya, Tohru Tsuchiya and Hiroyuki Ohta. 2000. Degradation pathway(s) of chlorophyll: what has gene cloning revealed? *Trends in Plant Science.* 5(10): 426-431
12. Susana Sellés Marchart, Juan Casado Vela and Roque Bru Martínez. 2007. Effect of detergents, trypsin and unsaturated fatty acids on latent loquat fruit polyphenol oxidase: Basis for the enzyme's activity regulation *Archives of Biochemistry and Biophysics.* 464(2): 295-305
13. Peter M.A. Toivonen and David A. Brummell. 2007. Biochemical bases of appearance and texture changes in fresh cut fruit and vegetables. *Postharvest Biology and Technology.* In Press
14. Martin Diana, A.B. D. Rico, J. Frias, J. Mulcahy, G.T.M. Henehan and C. Barry Ryan. 2006. Whey permeate as a bio preservative for shelf life maintenance of fresh cut vegetables. *Innovative Food Science & Emerging Technologies.* 7(1):112-123
15. Fenoll, L. G. M. J. Peñalver, J. N. Rodríguez López, R. Varón, F. García Cánovas and J. Tudela. 2004. Tyrosinase kinetics: discrimination between two models to explain the oxidation mechanism of monophenol and diphenol substrates. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology.* 36(2): 235-246
16. Feussner Ivo and Claus Wasternack. 2002. THE LIPOXYGENASE PATHWAY. *Annu. Rev. Plant Biol.* 53: 275-297
17. Michael Keusgen, Martina Jünger, Ingo Krest and Michael J. Schöning. 2003. Biosensoric detection

- of the cysteine sulphoxide alliin Sensors and Actuators B: Chemical. 95: 297-302
18. Depree, J. A. T. M. Howard and G. P. Savage. 1998. Flavour and pharmaceutical properties of the volatile sulphur compounds of Wasabi (*Wasabia japonica*) Food Research International. 31(5): 329-337
19. Atle M. Bones and John T. Rossiter. 2006. The enzymic and chemically induced decomposition of glucosinolates Phytochemistry. 67(11): 1053-1067
20. Mariana Uenojo. e Glauca Maria Pastore. 2007. PECTINASES: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E PERSPECTIVAS. Quim. Nova, 30(2): 388-394.
21. Ranveer Singh Jayani, Shivalika Saxena and Reena Gupta. 2005. Microbial pectinolytic enzymes: A review Process Biochemistry. 40(9): 2931-2944
22. William G.T Willats, J. Paul Knox and Jørn Dalgaard Mikkelsen. 2006. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel Trends in Food Science & Technology. 17(3):97-104
23. Nilay Demir, Jale Acar, Kemal Sarioğlu and Mehmet Mutlu. 2001. The use of commercial pectinase in fruit juice industry. Part 3: Immobilized pectinase for mash treatment Journal of Food Engineering. 47: 275-280
24. Milos V. Nikolić and Ljiljana Mojovic. 2007. Hydrolysis of apple pectin by the coordinated activity of pectic enzymes Food Chemistry. 101(1): 1-9
25. Alain M. Boudet. 2000 Lignins and lignification: Selected issues Plant Physiology and Biochemistry. 38: 81-96
26. Gary Peter and David Neale. 2004. Molecular basis for the evolution of xylem lignification Current Opinion in Plant Biology. 7(6): 737-742
27. Anna Belcarz, Grazyna Ginalska, Barbara Kowalewska and Pawel Kulesza. 2007. Spring cabbage peroxidases - Potential tool in biocatalysis and bioelectrocatalysis. Phytochemistry. In Press