

# 흑마늘의 이화학적 성분 및 항산화활성

성낙주

경상대학교 자연과학대학 생활과학부 식품영양학전공

## I. 서론

우리의 주요 조미채소인 마늘은 6월에서 8월경에 출하되어 일부는 생채로 이용되고 나머지는 저온 저장되어 이듬해 봄까지 보관하게 되는데, 저장 중 건조, 부패 및 발아 등으로 인하여 영양학적으로 볼 때 상당한 손실을 입게 되며 작황조건에 따라 가격 변동이 심한 대표적인 농산물 중의 하나이다(1). 또 마늘은, 재배 시 많은 노동력이 요구되므로 마늘 최대 생산국인 중국산 마늘과는 가격 경쟁력에서 우위를 점할 수 없고, 미국, 중국 등과의 자유무역 협정 논의 등으로 국내산 마늘의 균형있는 수급이 절실히 필요한 시점에 이르렀다. 이러한 제문제를 해결하기 위해서는 다양한 가공품을 개발하여 부가가치를 높이는 것이 최상의 대안이다. 그러나 지금까지 마늘 가공품은 주로 산 또는 염류를 이용한 장아찌, 분말, 과립제, 다진 마늘, 추출액 제품 등의 단순 가공품이 주종을 이루고 있다.

마늘의 가공 중 가장 큰문제로 지적되고 있는 것은 효소에 의한 산화와 변색 및 향미의 변화 등이다(2). 마늘의 변색은 갈변과 녹변으로 대별할 수 있다. 녹변은 주로 저온 저장 한 마늘을 가공할 때 발생되는데, 외부의 영향으로 allinase에 의해 pigment precursor가 마늘에 함유된 탄수화물과 반응하여 녹

변이 일어나는 것으로 보고되어 있다(3). 마늘 가공품에서의 갈변은 카라멜 반응, 마이알 반응 등의 비효소적 갈변과 polyphenoloxidase(PPO) 의한 효소적 갈변 등으로 분류된다. 마늘 가공시 높은 온도에서는 아미노산의 peptide, 단백질의  $\alpha$ -amino group과 당과의 반응에 의한 비효소적 갈변 반응이 주로 일어난다(4). 이러한 마늘의 갈변은 온도, 수분함량 및 환원당에 의해 크게 좌우되므로(5) 마늘의 가공 중 갈변의 억제를 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔다(6,7).

최근에는 이러한 마늘의 갈변화 반응을 이용하여 기능성을 갖는 새로운 유형의 가공품 개발을 시도하고 있다. 즉 통마늘을 고온 항온기에 일정시간 숙성시킬 경우 마늘의 자체 성분과 효소 등에 의해 마늘 인편이 내부까지 모두 흑색으로 변화하게 되는데 이것을 시중에서 소위 “흑마늘”이라 부르며, 흑마늘의 특징은 진한 흑갈색을 띠며, 마늘의 매운맛이 감소되는 반면 점도가 높아지고, 또, 달콤하고도 새콤한 맛이 조화를 이루기 때문에 음료, 사탕 및 아이스크림 등 다양한 가공품을 제조할 수 있는 좋은 소재로 부상하고 있다. 따라서 흑마늘 가공중 이화학적 성분 변화와 기능성 물질에 대한 연구자료를 분석하여 새로운 기능성 식품소재로서의 활용가능성을 제시하고자 한다.

## II. 이화학적 성분 및 항산화 활성

### 1. 색도의 변화

마늘의 외부색은 흑마늘의 제조 단계에 따라 L, a 및 b 값 모두가 유의적으로 감소하였다(Table 1). 내부색은 1단계와 2단계 간에는 유의적인 감소가 있었으나 나머지 단계에서는 유의적인 차이가 없었다. 흑마늘은 제조 공정의 완료 후 마늘의 내부까지 흑색을 띠게 되는데, 내부 색의 변화는 주로 1단계에서 2단계로 이행되는 초기단계에서 흑변이 일어남을 확인할 수 있었다. 외부색에 비하여 내부색이 a 및 b 값 모두가 더 높게 측정되었으나 L 값은 대차가 없었다.

에 비해 3단계 시료에서 약 1.80배 증가하였으며, 마지막 4단계에서는 1.84배 증가하였다.

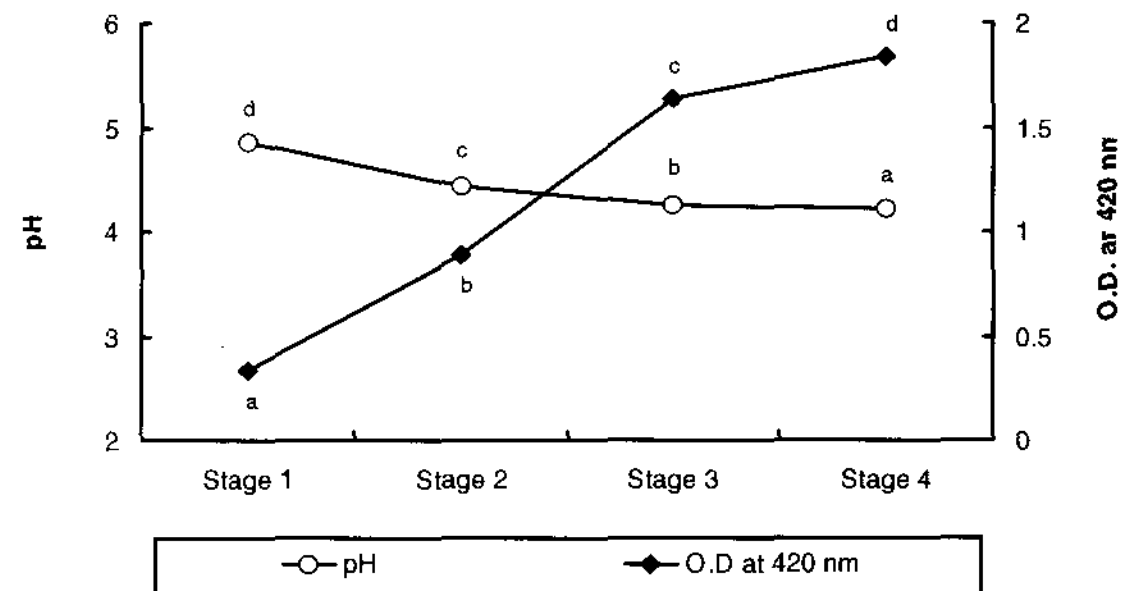


Fig 1. pH and browning contensity of black garlic during its processing

<sup>a,b,c,d,e</sup> Means with different superscripts in the same row are significantly different at  $p < 0.05$ .

Table 1. Colorimetric characteristics of black garlic during its processing

		Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Extra part	L	27.47±0.28 <sup>d</sup>	24.34±0.10 <sup>c</sup>	23.11±0.67 <sup>b</sup>	21.80±0.84 <sup>a</sup>
	a	8.10±0.02 <sup>c</sup>	4.06±0.28 <sup>b</sup>	4.38±0.11 <sup>b</sup>	3.30±0.18 <sup>a</sup>
	b	7.97±0.65 <sup>c</sup>	3.41±0.19 <sup>b</sup>	3.86±0.28 <sup>b</sup>	2.30±0.27 <sup>a</sup>
Inner part	L	30.59±1.18 <sup>b</sup>	24.55±0.23 <sup>a</sup>	24.11±0.75 <sup>a</sup>	23.70±0.19 <sup>a</sup>
	a	8.60±0.29 <sup>b</sup>	5.93±0.33 <sup>a</sup>	6.06±0.42 <sup>a</sup>	5.90±0.14 <sup>a</sup>
	b	11.47±0.36 <sup>b</sup>	5.79±0.37 <sup>a</sup>	5.81±0.53 <sup>a</sup>	5.58±0.22 <sup>a</sup>

<sup>a,b,c,d,e</sup> Means with different superscripts in the same row are significantly different at  $p < 0.05$ .

### 2. 일반성분, pH 및 갈색도의 변화

흑마늘 제조 과정 중 수분은 지속적으로 감소하였고, 조지방은 0.56~0.64의 범위로 가공 단계에 따른 유의적인 차이는 없었다. 조단백질과 총당은 흑마늘의 제조 공정에 따라 그 함량이 증가하였다. 이처럼 조단백질과 총당의 함량이 증가한 것은 수분의 감소때문이라 여겨진다.

흑마늘의 제조 중 pH는 점차 산성화 되는 경향이었는데(Fig. 1), 1단계에서는 pH 4.86±0.02였던 것이 마지막 공정에서는 pH 4.22±0.02였다. 갈변물질의 함량을 예측할 수 있는 흡광도 수치(420nm)는 제조 공정의 진행과 더불어 유의적으로 상승하여 2단계

### 3. 총 페놀화합물 및 플라보노이드의 함량 변화

총 페놀 화합물과 플라보노이드 함량 모두 제조 공정의 진행과 더불어 점차 증가하는 경향을 나타내었다(Table 3). 총 페놀 화합물의 경우 4단계 시료에서는 1.48±0.01 mg/100 g 으로 약 1.9배 증가하였고, 플라보노이드는 1단계에 비하여 4단계에서는 약 2.6배 증가하였다.

Kwon 등(17)은 마늘의 총페놀과 플라보노이드 함량은 고온고압 처리조건에 따라 다소 상이하기는 하지만 생마늘에 비해 각각 7배와 16배 정도 증가하는데 이는 고온고압 처리에 의해 여러 화합물이 폴리페놀 화합물로 전환되었거나, 추출이 더 용이해 졌기 때문이라고 고찰하였다.

Table 2. General composites of black garlic during its processing

	(g/100g)			
	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Moisture	65.54±0.24 <sup>d</sup>	63.60±0.79 <sup>c</sup>	62.34±0.61 <sup>b</sup>	58.48±0.41 <sup>a</sup>
Crude lipid	0.64±0.05 <sup>a</sup>	0.61±0.09 <sup>a</sup>	0.58±0.03 <sup>a</sup>	0.56±0.01 <sup>a</sup>
Crude protein	0.58±0.02 <sup>a</sup>	0.73±0.01 <sup>b</sup>	0.72±0.02 <sup>b</sup>	0.98±0.06 <sup>c</sup>
Total sugar	4.62±0.02 <sup>a</sup>	4.71±0.02 <sup>b</sup>	5.70±0.02 <sup>c</sup>	6.02±0.04 <sup>d</sup>

<sup>a,b,c,d,e</sup>Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

Table 3. Contents of total phenol and flavonoids in black garlic during its processing

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Total phenol	0.80±0.01 <sup>a</sup>	1.20±0.01 <sup>b</sup>	1.24±0.05 <sup>b</sup>	1.48±0.01 <sup>c</sup>
Flavonoids	0.26±0.03 <sup>a</sup>	0.45±0.03 <sup>b</sup>	0.55±0.03 <sup>c</sup>	0.68±0.03 <sup>d</sup>

<sup>a,b,c,d,e</sup>Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

#### 4. Total pyruvate 및 thiosulfinate의 변화

Total pyruvate의 함량과 thiosulfinate의 함량은 흑마늘 제조 공정의 진행과 더불어 유의적으로 증가하였다(Table 4). Total pyruvate는 각 단계별로 1.1~1.3배 정도씩 증가하여 1단계에서 189.73±2.84 µmol/mL였던 것이 4단계에서는 306.13±2.19 µmol/mL로 증가하였다. 마늘 중의 total pyruvate는 allinase에 alliin이 분해되면서 allicin, 암모니아와 더불어 생성되는 것으로 알려져 있는데(18), alliin을 함유한 마늘이나 양파는 조리를 하거나(11), 상온보다 더 높은 온도에서 저장할 경우 더 많은 함량이 정량된다는 보고

가 있다(19).

Thiosulfinate의 경우 3단계에서 0.35±0.01 O.D./g으로 약 5.8배 증가하였다. 마늘의 총 thiosulfate의 주요 성분은 allicin이며, allicin이 분해되어 생성되는 diallyl disulfide와 diallyl sulfide가 대부분을 차지한다고 알려져 있는데(20), 흑마늘 제조 과정 중 thiosulfinate의 함량이 증가한 것은 allicin 보다는 저급 황화합물의 생성이 증가하였고, 수분이 감소함에 따라 상대적으로 고형분의 함량이 증가된 결과라 생각된다.

#### 5. 유리당의 함량 변화

흑마늘에서는 총 6종의 유리당이 검출되었는데 arabinose의 경우 1단계에서는 검출되지 않았으나 가공단계를 거치면서 점차 그 함량이 증가하여 4단계에서는 1.68±0.10 mg/100 g으로 증가하였다(Table 5). Galactose, glucose 및 fructose의 함량도 이와 유사한 경향으로 가공 중 그 함량이 유의적으로 증가하였다. 특히, 가장 함량이 높았던 fructose의 경우 1

Table 4. Contents of total pyruvate and total thiosulfate in black garlic during its processing

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Total pyruvate (µmol/ml)	189.73±2.84 <sup>a</sup>	244.14±2.87 <sup>b</sup>	270.63±1.22 <sup>c</sup>	306.13±2.19 <sup>d</sup>
Total thiosulfate (O.D/g)	0.05±0.00 <sup>a</sup>	0.06±0.00 <sup>b</sup>	0.35±0.01 <sup>c</sup>	0.39±0.00 <sup>d</sup>

<sup>a,b,c,d,e</sup>Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

Table 5. Contents of free sugars in black garlic during its processing

Free sugars	(mg/100g)			
	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Arabinose	-a	0.85±0.13 <sup>b</sup>	1.28±0.14 <sup>c</sup>	1.68±0.10 <sup>d</sup>
Galactose	10.64±0.10 <sup>a</sup>	16.70±0.07 <sup>b</sup>	19.46±0.08 <sup>c</sup>	20.41±0.33 <sup>d</sup>
Glucose	155.39±1.23 <sup>a</sup>	228.51±1.66 <sup>b</sup>	248.49±1.21 <sup>c</sup>	276.97±3.52 <sup>d</sup>
Fructose	1403.03±6.24 <sup>a</sup>	2137.87±12.45 <sup>b</sup>	2281.93±8.85 <sup>c</sup>	2454.45±4.20 <sup>d</sup>
Sucrose	1091.11±1.89 <sup>d</sup>	102.92±0.16 <sup>c</sup>	94.19±1.87 <sup>b</sup>	84.83±3.04 <sup>a</sup>
Maltose	12.70±0.81 <sup>d</sup>	10.20±0.42 <sup>c</sup>	7.54±0.58 <sup>b</sup>	5.00±0.50 <sup>a</sup>

<sup>a,b,c,d,e</sup> Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

단계에 비해 4단계에서는 2,454.45±4.20 mg/100 g으로 증가하였다. 반면에 이당류인 sucrose와 maltose는 흑마늘의 숙성과 더불어 그 함량이 감소하였다. 따라서 1단계에서는 fructose의 함량이 가장 높았고, 다음으로 sucrose와 glucose의 순이었으나 4단계에서는 fructose, glucose 및 sucrose의 순이었다. 흑마늘의 제조 과정 중 색소의 변화는 마늘의 자 체 성분에 의한 갈변 반응으로 추정되는데, 이당류

Table 6. Contents of composite amino acids in black garlic during its processing

Amino acids	(mg/100g)			
	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Aspartic acid	235.88±15.50	265.02±4.18	255.16±7.88	317.46±3.94
Threonine	152.88±13.65	145.89±2.23	137.12±6.80	171.20±3.01
Serine	106.34±10.20	112.74±3.32	103.48±6.59	141.96±3.06
Glutamic acid	436.77±21.23	463.18±4.17	489.98±16.45	523.38±9.33
Proline	220.26±12.37	264.26±26.52	338.27±87.76	378.57±91.74
Glycine	108.13±11.23	116.39±1.41	110.55±6.71	140.81±6.16
Alanine	105.09±13.17	119.15±1.08	117.44±7.16	143.21±3.55
Cystine	94.43±11.64	96.44±1.13	104.76±7.39	110.29±4.91
Valine	117.57±15.43	124.47±2.34	120.97±5.66	150.79±2.48
Methionine	44.12±14.76	57.09±2.57	50.39±6.58	58.58±2.72
Isoleucine	75.05±17.23	80.48±1.54	75.18±3.67	101.57±2.03
Leucine	113.22±20.66	127.63±1.63	113.30±4.83	154.88±3.03
Tyrosine	70.35±26.82	91.64±2.58	75.76±2.19	91.37±2.87
Phenylalanine	148.93±21.01	154.15±1.15	159.54±1.12	179.69±0.01
Histidine	69.28±7.52	66.93±2.85	58.48±5.00	89.11±0.81
Lysine	159.79±14.35	148.52±3.95	152.53±5.49	177.88±0.84
Ammonia	57.68±3.25	56.88±0.14	61.63±0.28	63.35±0.19
Total	2315.74±250.03	2490.83±49.42	2524.49±181.56	2994.06±146.98

Table 7. Contents of free amino acids in and amine derivatives black garlic during its processing

Amino acids	(mg/100g)			
	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
O-Phospho-L-serine	1.73±0.04	2.02±0.01	1.80±0.16	1.69±0.10
Taurine	ND	1.06±0.04	0.88±0.60	1.00±0.69
O-Phosphoethanolamine	0.18±0.25	0.93±0.04	0.46±0.65	0.43±0.61
Urea	10.39±5.52	43.27±0.57	39.75±14.33	40.53±12.94
L-Aspartic Acid	0.48±0.03	1.27±0.33	0.87±0.01	1.03±0.01
Hydroxy-L-proline	0.69±0.98	ND	ND	ND
L-Threonine	0.9±0.01	1.31±0.04	1.44±0.02	1.4±0.04
L-Serine	0.89±0.04	1.09±0.02	1.01±0.02	1.12±0.01
L-Asparagine	3.16±0.04	6.42±0.02	4.22±0.06	4.30±0.05
L-Glutamic acid	4.55±0.02	4.67±0.02	4.47±0.09	4.07±0.05
L-α-Aminoadipic acid	1.97±0.04	2.02±0.03	2.02±0.02	1.56±0.12
L-Proline	5.18±0.01	5.85±0.14	5.57±0.09	5.67±0.11
Glycine	0.62±0.71	0.97±0.01	0.86±0.02	0.81±0.01
L-Alanine	8.72±0.13	9.64±0.06	10.03±0.17	9.06±0.02
L-Citrulline	1.69±0.22	2.3±0.05	2.66±0.06	2.41±0.01
L-Valine	13.75±0.18	11.99±0.01	11.79±0.24	9.8±0.11
L-Cystine	7.56±0.18	7.58±0.01	6.94±0.06	6.1±0.11
L-Methionine	0.98±0.05	0.94±0.11	0.78±0.01	0.76±0.01
Cystathionine	7.27±0.06	3.96±0.06	3.01±0.10	2.25±0.11
L-Isoleucine	0.82±0.01	1.05±0.01	1.20±0.01	1.01±0.04
L-Leucine	0.99±0.01	0.95±0.02	1.08±0.05	0.83±0.02
L-Tyrosine	1.23±0.15	1.49±0.32	1.21±0.06	0.96±0.06
L-Phenylalanine	7.42±0.18	8.62±0.04	8.57±0.21	7.23±0.06
L-Homocystine	ND	0.12±0.16	0.11±0.16	ND
γ-Amino-n-butyric acid	0.2±0.01	0.37±0.19	0.4±0.24	0.21±0.06
Ethanolamine	ND	0.5±0.09	0.28±0.4	0.31±0.26
Ammonium Chloride	10.28±0.09	11.22±0.11	10.96±0.50	9.83±0.30
δ-Hydroxylysine	ND	ND	0.14±0.19	0.68±0.96
L-Lysine	1.15±0.01	1.54±0.01	1.08±0.04	0.53±0.75
L-Histidine	0.11±0.15	ND	ND	ND
L-Arginine	17.89±0.01	21.34±0.06	14.88±0.2	16.45±0.18
total	110.73±7.39	154.41±0.29	138.41±18.73	131.96±15.78

들의 감소와 당당류인 fructose의 함량 증가로 볼 때 흑마늘로 가공되는 과정 중 마늘 내의 이당류는 점차 분해되고 상대적으로 당당류의 함량이 증가됨으로써 당당류가 갈변반응에 관여하는 것으로 추정된다. 또 관능적으로도 감미가 증가되는 이유역시 fructose의 함량이 증가(약 1.7배)한 때문이라 생각된다.

이 감소한 결과라 생각된다.

총 유리아미노산의 함량은 1단계에서  $110.73 \pm 7.39$  mg/100 g였으나 2단계에서는 약 1.3배 증가하였다가 4단계에서는 다시 감소하는 경향을 보였다(Table 7). 흑마늘의 가공중 유리아미노산의 함량변화는 매우 불규칙한 결과를 보였다. 즉, hydroxy- L-proline

Table 8. DPPH radical scavenging ability of water and ethanol extracts from black garlic during its processing

Extract solvent	Sample	Sample concentration ( $\mu$ g/ml)		
		100	500	1000
Water	Stage 1	$0.46 \pm 0.04^{aA}$	$17.22 \pm 0.38^{bA}$	$35.66 \pm 0.61^{cA*}$
	Stage 2	$4.74 \pm 0.18^{aB}$	$30.10 \pm 0.30^{bB*}$	$56.21 \pm 0.22^{cB*}$
	Stage 3	$5.04 \pm 0.08^{aC}$	$35.97 \pm 0.26^{bC*}$	$65.40 \pm 0.19^{cC*}$
	Stage 4	$5.95 \pm 0.23^{aD}$	$37.08 \pm 0.19^{bD*}$	$67.40 \pm 0.21^{cD*}$
Ethanol	Stage 1	$6.09 \pm 0.20^{aA*}$	$19.82 \pm 0.14^{bA*}$	$32.55 \pm 0.20^{cA}$
	Stage 2	$6.54 \pm 0.33^{aA*}$	$20.70 \pm 0.24^{bB}$	$37.38 \pm 1.04^{cB}$
	Stage 3	$7.52 \pm 0.38^{aB*}$	$21.65 \pm 0.69^{bC}$	$39.05 \pm 0.53^{cC}$
	Stage 4	$8.31 \pm 0.30^{aC*}$	$25.25 \pm 0.53^{bD}$	$45.63 \pm 0.43^{cD}$

<sup>a,b,c</sup>Means with different superscripts in the same row are significantly different at  $p < 0.05$ .

<sup>A,B,C</sup>Means with different superscripts in the same column are significantly different at  $p < 0.05$ .

\*Means with different superscripts in the different solvent at t-test.

## 6. 아미노산의 함량 변화

구성아미노산은 glutamic acid의 함량이 가장 높았고, 다음으로 proline과 aspartic acid의 순이었다(Table 6). 구성아미노산의 함량은 2단계와 3단계사이에서 다소 감소하였으나 4단계에서는 다시 증가하여 가공이 완료된 후에는 약 1.1~1.4배 증가하였다. 아미노산의 총량도 약 1.3배 증가하여 1단계에서  $2,315.74 \pm 250.03$  mg/100 g 였던 것이 최종 단계를 거친 후에는  $2,994.06 \pm 14.098$  mg/100 g으로 증가하였다. 이처럼 가공초기에 구성아미노산이 감소한 것은 가열에 의해 구성아미노산의 일부가 분해된 결과이고, 마지막 단계에서 다시 증가한 것은 수분

과 L-histidine은 1단계 시료에서 미량 검출되었으나 2단계이후에는 검출되지 않았다. 반면에 taurine, L-homocysteine 및  $\delta$ -hydroxylysine은 1단계 혹은 2단계 시료에서 검출되지 않았으나 2단계 혹은 3단계 이후 시료에서 미량 검출되었다. 이처럼 아미노산의 증감이 불규칙한 것은 단백질의 일부가 분해되면서 유리아미노산이 생성되기도 하고, 반면에 일부의 아미노산은 갈변반응에 관여하며 감소되기도 하며, 이와 같은 반응으로 인해 또 탈탄산반응 및 탈 아미노 반응이 유발되기 때문이라 생각되며, 그 부산물로 phosphoethanolamine, urea, ethanolamine 및 ammonium chloride 와 같은 아민유도체가 생성된 것이라 사료된다.



Table 9. Reducing power of water and ethanol extracts from black garlic during its processing

Extract solvent	Sample	Sample concentration (µg/ml)		
		100	500	1000
Water	Stage 1	0.075±0.004 <sup>aA</sup>	0.115±0.001 <sup>bA</sup>	0.172±0.002 <sup>cA*</sup>
	Stage 2	0.084±0.002 <sup>aB</sup>	0.153±0.002 <sup>bB</sup>	0.222±0.002 <sup>cB*</sup>
	Stage 3	0.107±0.001 <sup>aC*</sup>	0.162±0.002 <sup>bC*</sup>	0.238±0.004 <sup>cC*</sup>
	Stage 4	0.118±0.003 <sup>aD*</sup>	0.165±0.002 <sup>bC*</sup>	0.250±0.002 <sup>cD*</sup>
Ethanol	Stage 1	0.103±0.003 <sup>aB*</sup>	0.139±0.002 <sup>bA*</sup>	0.167±0.003 <sup>cA</sup>
	Stage 2	0.113±0.003 <sup>aC*</sup>	0.157±0.005 <sup>bB</sup>	0.197±0.002 <sup>cB</sup>
	Stage 3	0.101±0.003 <sup>aB</sup>	0.167±0.007 <sup>bC</sup>	0.202±0.003 <sup>cB</sup>
	Stage 4	0.094±0.003 <sup>aA</sup>	0.137±0.001 <sup>bA</sup>	0.214±0.004 <sup>cC</sup>

<sup>a,b,c</sup>Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

<sup>A,B,C</sup>Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

\*Means with different superscripts in the different solvent at t-test.

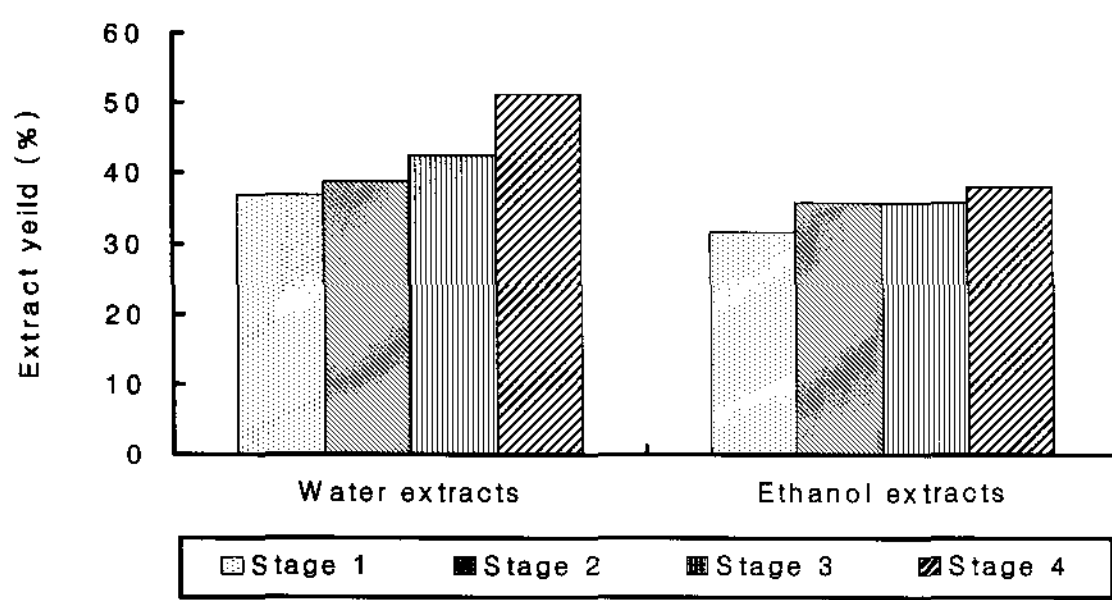


Fig. 2. Extract Yield of black garlic during its processing

### 7. 항산화 활성의 변화

흑마늘 가공중 물추출물과 에탄올 추출물의 수율은 Fig. 2와 같으며, DPPH에 대한 전자공여능 및 환원력을 시험한 결과는 Table 9 및 10과 같다.

전자공여능은 추출 수율과 유사한 경향으로 숙성이 진행될수록 시료의 첨가 농도를 높일수록 점차 증가하였다(Table 8). 100 µg/mL 농도에서는 물추출물의 전자공여능이 에탄올 추출물보다 활성이 낮았으나 첨가시료의 농도가 높아질수록 오히려 물추출물의 전자공여 활성이 더 높아, 1,000 µg/mL 농도(4 단계시료)에서 에탄올 추출물의 전자공여능은 45.63±0.43% 였으나, 물추출물은 67.40±0.21%로 시

험된 시료 중 가장 높은 활성을 보였다.

환원력(Table 9)은 물추출물의 경우 숙성이 진행될수록 시료의 농도가 높아질수록 유의적으로 증가하였다. 에탄올 추출물에서는 100 및 500 µg/mL 농도의 경우 마지막 4단계 시료의 경우 다른 단계 시료의 값보다 낮았으나 1,000 µg/mL 농도에서는 숙성이 진행 될수록 환원력도 증가하였다.

### III. 요약

흑마늘의 이화학적 성분의 변화 및 항산화 활성에 대한 연구를 분석한 결과, 흑마늘의 색은 제조공정을 거치면서 L, a 및 b값이 모두 감소하였는데 내부색의 경우 가공 초기에 크게 감소하였다. 수분은 가공 중 계속해서 감소하였고, pH도 점차 산성화되어 가공이 끝난 시료에서 pH 4.22±0.02였다. 총 페놀 화합물과 플라보노이드는 1단계시료에 비해 최종단계에서 각각 약 1.9배, 2.6배 증가하였다. Total pyruvate와 thiosulfinate도 비슷한 패턴으로 각각 약 1.6배, 5.8배 증가하였다. 유리당 중 가장 함량이 높

은 fructose는 1단계에서는 1,403.03±6.24 mg/100 g 였던 것이 4단계에서는 2,454.45±4.20 mg/100 g으로 증가하였으나, 반면에 이당류인 sucrose와 maltose는 흑마늘의 숙성과 더불어 서서히 감소하는 경향이다. 흑마늘의 구성아미노산은 glutamic acid의 함량이 가장 많았고, 다음으로 proline과 aspartic acid였으며, 유리아미노산은 taurine, homocysteine 및 δ-hydroxylysine 은 1단계 혹은 2단계 시료에서는 검출되지 않았으나, 2단계 혹은 3단계 이후시료에서 미량 검출되었다. 흑마늘 가공중 물추출물과 에탄올 추출물의 DPPH에 대한 전자공여능은 숙성이 진행될수록, 추출물의 첨가 농도를 높일수록 점차 증가하여 4단계 시료의 1,000 µg/mL 농도에서 에탄올 추출물은 45.63±0.43%, 물추출물은 67.40±0.21%로 시험된 시료 중 가장 높은 활성을 보였다. 환원력은 100 및 500 µg/mL 농도에서 1, 2단계 시료를 제외한 모든 시료에서 물추출물이 에탄올 추출물 보다 높은 활성을 보였다.

IV. 참고문헌

1. Bae SK, Kim MR. 1998. Changed of browning, microbiological and sensory characteristics of concentrated garlic juices during storage. Korean J. Soc. Food Sci. 14(4):394-399.
2. Cruess WV. 1944. Experiments on garlic and onion extracts. Fruit products J. 23:305-313.
3. Hwang JB. 2002. Control of green discoloration in low temperature stored garlic. Ph D thesis, Chung-Ang University, Ansong, Korea.
4. Bas SK, Kim MR. 2002. Effects of sodium metabisulfite and adipic acid on browning of garlic juice concentrate during storage. Korean J. Soc. Food Cookery Sci. 18(1): 73-80.
5. Kim HK, JO KS, Shin DB, Kim IH. 1987. Effects of phosphate complex treatment on the quality of dried garlic flakes. Korean J. Food Sci. Technol 19:75-80.
6. Kim YA. 1998. Effects of antibrowning agents on the browning reaction of enzymatic garlic hydrolyzate. J Korean Soc. Food Sci Nutr. 27(2): 201-206.
7. Bae RN, Lee SK. 1990. Factors affecting browning and its control methods in chopped garlic. J Kor. Soc. Hort. Sci. 31(3):213-218.
8. Lee JW, Lee SK, Do JH, Sung HS, Shim KH. 1995. Browning reaction of fresh ginseng (*Panax ginseng* C.A. Meyer) as affected by heating temperature. Korean J Ginseng Sci 19: 249-253.
9. Gutfinger, T. 1981. Polyphenols in olive oils. JAOCS. 58:966-967.
10. Moreno, M. I. N., M. I. N. Isla, A. R. Sampietro and M. A. Vattuone. 2000. Comparison of the free radical scavenging activity of propolis from several region of Argentina. *J Ethnopharmacology* 71, 109-114.
11. Schwimmer S, Weston WJ. 1961. Onion flavor and odor, Enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. JAFC 9(4): 301-304.
12. Freeman GG, Mcbreen F. 1973. A rapid spectrophotometric methods of determination of thiosulfinate in onion and its significance in flavor studies. Biochem Soc Trans 1: 1150-1154.
13. Chung MJ, Shin JH, Lee SJ, Hong SK, Kang HJ, Sung NJ. 1998. Chemical compounds of wild and cultivated Horned Rampion, *Phyteuma Japonicum* Miq. Korean J Food & Nutr 11: 437-443.
14. Sung NJ, Kim JG, Lee SJ, Chung MJ. 1997. Changes in amino acids contents of low-salt



- fermented small shrimp during the fermentation. *J Inst Agri & Fishery Develop Gyeongsang Nat'l Univ* 16: 1-10.
15. Blois, M. S. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 26, 1199-1200.
  16. Oyaizu, M. 1986. Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese J. Nutr.* 44, 307-315.
  17. Kwon OC, Woo KS, Kim TM, Kim DJ, Hong JT, Jeong HS. 2006. Physicochemical characteristics of garlic(*Allium Sativum* L.) on the high temperature and pressure treatment. *Korean J Food Sci Technol* 38:331-336.
  18. Miron T, Shin I, Feigenblat G, Weiner L, Mirelman D, Wilchek M, Rabinkov A. 2002. A spectrophotometric assay for allicin, alliin, and alliinase with a chromogenic thiol : reaction of 4-mercaptopyridine with thiosulfinates. *Analytical Biochemistry* 307:76-83.
  19. Hwang JB, Ha JH, Park WS, Lee YC. 2004. Changed of component on green discolored garlic. *Korean J. Food Sci Technol.* 36:1-8.
  20. Yu TH, Wu CM, Liou YC. 1989. Volatile compounds from garlic. *J. Agric Food Chem.* 37: 725-730.
  21. Lee JW, Do JH, Shim KH. 1999. Antioxidant activity of the water soluble browning reaction productes isolated from Korean red ginseng, 1. DPPH radical and hydrogen peroxide scavenging. *J Ginseng Res.* 23:176-161.