

숙성 온도에 따른 마늘의 이화학적 성분 및 항산화 활성의 변화

신정혜¹ · 최덕주² · 정미자³ · 강민정⁴ · 성낙주^{4*}

¹남해대학 호텔조리제빵과, ²재능대학 호텔조리외식과
³강원대학교 BK 21 사업단(뉴트라슈티컬바이오), ⁴경상대학교 식품영양학과 · 농업생명과학연구원

Changes of Physicochemical Components and Antioxidant Activity of Aged Garlic at Different Temperatures

Jung-Hye Shin¹, Duck-Joo Choi², Mi-Ja Chung³, Min-Jung Kang⁴, and Nak-Ju Sung^{4*}

¹Dept. of Hotel Culinary Arts & Bakery, Namhae College, Namhae 668-801, Korea

²Dept. of Hotel Culinary Arts, Jaineung College, Incheon 401-714, Korea

³The Nutraceutical Bio Brain Korea 21 Project Group, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

⁴Dept. of Food Science and Nutrition, Institute of Agriculture and Life Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Abstract

Garlics were aged at 60, 70, 80, and 90°C for 1, 3 and 6 days. Samples were analyzed for physico-chemical components and antioxidant activities, such as DPPH scavenging activity and reducing power of hot water and ethanol extracts. The Hunter L, a and b values were significantly lower in sample aged at higher temperature and for longer time. In initiation of aging, the share force was the lowest in sample aged at 90°C ($85.70 \pm 1.44 \text{ kg/cm}^2$) and it increased for 6 days to $411.30 \pm 13.90 \text{ kg/cm}^2$ in aging. The pH of garlic was acidified at increasing aged temperature and periods. In sample aged for 6 days at 60°C and 90°C, pH was 6.12 and 3.90, respectively. Contents of total phenolics and flavonoids also increased in sample aged at higher temperature and for longer time. Their contents increased about 3.5 and 9.1 times higher in sample aged for 6 days at 90°C than sample aged for 6 days at 60°C, respectively. Total pyruvate contents were fluctuated by aging temperature and periods. DPPH scavenging activity was increased in sample aged at higher temperature and longer time. The highest activity of DPPH scavenging showed $87.48 \pm 0.20\%$ in sample aged for 6 days at 90°C. Similar results were observed in reducing power activity. It was estimated that such increases in anti-oxidant activities in aged garlics may come from actions of phenolics, flavonoids and browning compounds in them.

Key words: garlic, browning compounds, antioxidant activity

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과 파속에 속하는 인경작물로서 1985년부터 1998년까지 재배면적 및 생산량이 꾸준히 증가하였고 1998년에는 생산액이 거의 1조원에 달하여 쌀 다음으로 주요 작물로서의 위치를 확고히 하고 있는 주요 향신료이다(1).

마늘 성분의 특징은 다른 약용식물들과 비교하여 수분함량은 낮고, 황화합물의 함량은 높다(2). 마늘의 주요 생리활성 물질인 유기황화합물은 마늘의 독특한 향을 제공하고 이들의 99.5%는 황 함유 아미노산인 cysteine을 함유하고 있으며, 그 함량은 1.1~3.5% 정도로서 양파, 살구, 브로콜리의 약 4배에 이르며, 마늘의 효능에 대한 연구의 약 90%가 황화

합물을 중심으로 이루어지고 있다(3,4). 마늘의 황화합물에 기인하는 다양한 기능성으로는 항균활성, 항암, 항혈전성, 혈압강화작용, 콜레스테롤 저하, 노화방지 작용 및 항산화 기능성 등이 대표적이다(5,6). 마늘은 대표적인 항산화력을 갖는 피토케미칼이 풍부한 식품으로 인정되고 있는데 ROS (reactive oxygen species)를 제거하고, 지질과산화물 형성과 LDL 산화를 억제하며, 항산화 체계를 증대시키는 것으로 알려져 있다(7). 또한, 마늘은 운동에 의한 산화스트레스를 감소시켜 뚜렷한 혈중지질 저하 효과와 더불어 항산화 효소계를 강화하는 천연기능성 물질로서 충분한 활용성도 인정되고 있다(3).

마늘은 일반적으로 생으로 혹은 다진 상태로 조리에 이용되거나, 산절임, paste, 분말 또는 과립형으로 가공하여 식품

*Corresponding author. E-mail: snakju@gsnu.ac.kr
Phone: 82-55-751-5975, Fax: 82-55-751-5971

의 중간소재로 이용되며 식품가공을 위한 첨가 보조제 등으로 이용되고 있다(8). 마늘을 생으로 저장할 경우 발아, 부패 및 심한 중량 감소로 인하여 품질이 저하되어 장기 저장이 곤란하며, 건조 등 가공을 거칠 경우 마늘이 갖는 본래의 맛과 향의 소실, 갈변 및 함유 성분의 화학적 변화를 수반하게 된다(9). 예로서 마늘의 휘발성 함황 성분은 건조온도가 상승함에 따라 감소율이 증가하여 50°C에서 약 40%, 60°C에서 약 55%, 70°C에서 약 80% 정도 감소하는데 이는 가용성 물질의 급격한 표면이동으로 형성된 건조피막에 의해 물보다 분자량이 큰 방향성분이 포획되어 그 이동이 억제된 때문으로 보고되어 있다(10). 마늘의 가공 중 이러한 변화는 그 기능성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보고되어 있는데 Jhee 등(11)은 마늘이 한국인의 식품농도(0.05~0.5%)에서 SK-Hep 암세포 성장을 최고 65%까지 저해시켰으며, 생마늘 수용액이나 끓인 상태, 소금 첨가 시 마늘의 농도가 증가함에 따라 여러 암세포의 성장억제 효과도 더 높아 조리 상태는 크게 문제되지 않는다고 하였다.

마늘의 경우 대부분이 생으로 유통되거나 장아찌 등 단순 가공품으로 주로 활용되고 있는데 부가가치 향상을 위해서는 2차, 3차 가공 식품의 개발이 요구되고 있다. 마늘 가공식품의 경우 분말화를 위한 건조 또는 추출·농축 방법이 주로 활용되고 있는데, 보다 다양한 가공품의 개발을 위해서는 많은 가공조건들에서 마늘의 변화에 대한 연구 자료가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 열처리 온도와 시간에 따른 성분의 변화 및 항산화 활성을 비교 분석함으로써 다양한 마늘 가공품 제조를 위한 기초 자료를 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시료의 제조

실험에 사용된 통마늘은 경남 남해군에서 재배 수확된 것을 도농농산영농조합법인에서 구입하여 뿌리부분을 제거하고 꼭지부분은 위로 1~2 cm 가량 남긴 상태로 사용하였다.

통마늘을 지퍼백에 400±20 g씩 겹치지 않게 담아서 온도를 60, 70, 80 및 90°C로 조절된 incubate에서 저장·숙성시키면서 1, 3, 6일에 시료를 취하였으며, 저장 전후의 무게를 측정하여 무게의 변화로부터 수율을 측정하였다. 숙성일차별 마늘은 껍질을 제거하여 색도 및 전단가를 측정하고 나머지는 믹서(HMF-1000, Hanil, Korea)를 이용하여 완전히 분쇄하여 폴리에틸렌 팩에 넣어 -20°C 이하에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

색도 측정

각 마늘 시료의 표면색은 색차계(CR 301, Chroma meter, Minolta Co., Osaka, Japan)로 동일 실험군에서 총 5회 이상 반복 측정하였다. 마늘의 색도는 명도(lightness)를 나타내는 L값, 적색도(redness)를 나타내는 a값과 황색도(yellow-

Table 1. Analysis condition for the measurement of share force of garlics with texture analyzer

	Conditions
Instrument	Texture analyzer (Model TAXT express, Stable Micro Systems, England)
Sample size	25×18×0.5 mm
Prove	φ 4 cm cutting probe
Pre-test speed	1.0 mm/s
Trigger force	50.0 g
Test speed	3.0 mm/s
Return speed	5.0 mm/s
Test distance	12.0 mm
Test cycle	1.0

ness)를 나타내는 b값으로 나타내었으며 이때 사용한 표준 색판의 L값은 96.21, a값은 0.82, b값은 0.66이었다.

Texture 측정

크기가 유사한 마늘을 5~7 mm 두께의 편으로 썰어 texture analyzer를 이용하여 전단가를 측정하였다. 각 처리구 별로 10개씩의 시료를 분석하였으며 이때 분석조건은 Table 1과 같다.

일반성분의 측정

일반성분은 상법에 따라 수분은 105°C 상압가열 건조법, 회분은 550°C 직접회화법, 조지방은 Soxhlet추출법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 총당은 황산페놀법으로 분석하였다.

pH 및 갈변물질의 함량

각 용매 추출물은 10 g/100 mL 정도의 농도로 만들어 pH meter를 이용하여 pH를 측정하였으며 항산화 효과를 나타내는 갈색화 반응물의 용출 정도를 평가하기 위하여 spectrophotometer를 이용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다(12).

총페놀 및 플라보노이드

총페놀 함량은 Folin-Denis법(13)에 따라 각 추출물 1 mL에 Folin-Ciocalteu 시약 및 10% Na₂CO₃용액을 각 1 mL씩 차례로 가한 다음 실온에서 1시간 정치한 후 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. Caffeic acid(Sigma Co., USA)를 0~100 µg/mL의 농도로 제조하여 시료와 동일한 방법으로 분석하여 얻은 표준 검량선으로부터 시료 추출물의 총페놀 함량을 산출하였다.

총 플라보노이드는 Moreno 등(14)의 방법에 따라 추출물 0.5 mL에 10% aluminum nitrate 0.1 mL, 1 M potassium acetate 0.1 mL 및 ethanol 4.3 mL를 차례로 가하여 혼합하고 실온에서 40분간 정치한 다음 415 nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin(Sigma Co., USA)을 표준물질로 하여 0~100 µg/mL 농도 범위에서 얻어진 표준 검량선으로부터 추출물의 총 플라보노이드 함량을 계산하였다.

Total pyruvate의 정량

Schwimmer 등(15)의 방법에 따라 시료 0.5 g에 10% tri-chloroacetic acid를 5 mL 첨가한 다음 1시간 방치하였다가 여과지로 여과하였다. 그 여액 1 mL에 0.0125% dinitrophenylhydrazine 1 mL를 가하여 잘 혼합한 다음 37°C에서 10분간 반응시키고 0.6 N NaOH 용액 5 mL를 가하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준용액으로 sodium pyruvate를 0.2 µM/mL의 간격으로 농도 조정해 동일한 방법으로 실험하여 얻은 표준검량곡선으로부터 정량하였다.

Thiosulfate의 정량

Alliin의 분해 생성물인 thiosulfate는 Freeman과 McBreen의 방법(16)에 따라 각 시료 분쇄물 1 g에 3배의 냉각수를 가하여 신속히 마쇄, 추출, 여과하였다. 이 여액 2 mL에 2배량의 흡광분석용 hexane을 가하여 2분간 진탕 추출한 다음 hexane층을 취하여 254 nm에서 흡광도 측정하여 시료 g당 흡광도 값으로 표시하였다.

열수 및 에탄올 추출물의 항산화활성

각 시료의 열수 및 에탄올 추출물은 마늘 100 g에 추출용매 300 mL를 가하여 상온에 24시간 이상 방치한 다음 여과지로 여과한 여액을 회전식진공농축기를 이용하여 완전 건조시킨 다음 증류수를 이용하여 일정한 농도로 희석해 항산화 실험에 사용하였다. 이때 추출에 사용한 시료와 완전건조 후 시료의 무게를 측정하여 추출수율을 계산하였다.

열수 및 에탄올 추출물의 항산화 활성은 Blois(17)의 방법을 변형한 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)에 대한 전자공여 효과를 측정하였으며, Oyaizu(18)의 방법에 따라 환원력을 측정하여 흡광도 값으로 나타내었다.

통계처리

각 실험은 5회 이상 반복실험을 통하여 결과를 얻어 SPSS 12.0을 사용하여 통계처리 하였으며, 각각의 시료에 대해 평균±표준편차로 나타내었다. 각 시료군에 대한 유의차 검정은 분산분석을 한 후 $p < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple test에 따라 분석하였다.

결과 및 고찰

물리적 특성의 변화

온도를 달리하여 숙성시킨 통마늘의 숙성 기간별 수율, 색도 및 물성을 측정된 결과는 Table 2~4와 같다. 통마늘을 80°C와 90°C의 고온에서 숙성시킬 경우, 숙성 6일 이후에는 과도한 수분의 증발로 경도가 너무 높아 식용이 불가능하였다. 마늘의 고온 숙성 중 수율(Table 2)은 숙성기간이 경과할수록 숙성 온도가 높을수록 감소하여 숙성 6일에 90°C 숙성 시료의 수율은 53.42%로 가장 낮았고 80°C 숙성 시료의 경우 수율은 68.97%였다.

Table 2. Change in weight yields of garlic aged at various temperatures (% , W/W)

Aging temp. (°C)	Aging days		
	1	3	6
60	95.54	93.47	74.49
70	97.29	81.06	71.51
80	89.95	76.58	68.97
90	87.35	73.67	53.42

Table 3. Colorimetric characteristics of aged garlic at various temperatures

Hunt value	Aging temp. (°C)	Aging days		
		1	3	6
L	60	56.79±0.62 ^C	54.79±0.69 ^{BD}	52.99±0.39 ^{AD}
	70	55.39±0.74 ^C	35.18±0.74 ^{BC}	25.98±0.68 ^{AC}
	80	48.15±1.12 ^B	24.79±0.18 ^{AB}	23.76±0.48 ^{AB}
	90	29.06±0.60 ^A	23.63±0.34 ^{BA}	22.69±0.19 ^{AA}
a	60	11.78±0.51 ^C	10.30±0.72 ^{BD}	8.40±0.19 ^{AD}
	70	10.09±0.45 ^B	7.78±0.44 ^{BC}	3.71±0.08 ^{AC}
	80	10.09±0.34 ^B	3.83±0.27 ^{BB}	2.70±0.14 ^{AB}
	90	7.66±0.26 ^A	2.30±0.20 ^{BA}	1.00±0.07 ^{AA}
b	60	33.43±1.09 ^{BD}	32.41±0.61 ^{BD}	22.16±0.76 ^{AD}
	70	30.46±0.92 ^C	15.00±1.07 ^{BC}	5.07±0.39 ^{AC}
	80	27.85±0.91 ^B	4.83±0.19 ^{BB}	3.35±0.23 ^{AB}
	90	10.62±0.29 ^A	2.44±0.11 ^{BA}	1.35±0.21 ^{AA}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p < 0.05$.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p < 0.05$.

통마늘을 온도를 달리하여 숙성시켰을 때(Table 3) L값은 숙성온도가 높을수록, 숙성기간이 경과할수록 유의적으로 감소하였다. 숙성 1일에는 60°C와 70°C 숙성 시료에서 명도 값은 각각 56.79±0.62와 55.39±0.74로 가장 높았으며 두 시료간의 유의차도 없었다. 그러나 이후 숙성기간이 경과함에 따라 60°C 숙성의 경우는 6일 시료에서 52.99±0.39인데 비하여 70°C 숙성 시료에서는 25.98±0.68로 유의적으로 낮은 값이었다. 적색도를 나타내는 a값과 황색도를 나타내는 b값도 L값과 유사한 경향이므로 마늘을 고온에서 숙성할 경우 L, a, b값 모두가 매우 낮아짐을 확인할 수 있었다.

마늘을 40~60°C 범위에서 건조시킬 때 색은 L값은 감소하고, a값은 증가하였으며 b값은 50°C에서는 증가하나 60°C에서는 오히려 감소하였는데, 이는 60°C에서 갈변현상으로 인한 것이라는 보고가 있는데, 이는 본 실험의 결과와 유사한 경향이었다(19).

마늘의 경도를 측정된 결과(Table 4) 60°C에서 숙성한 시료의 경우 숙성 1일에 경도는 988.40±26.43 cm/kg²이었다가 숙성 6일에는 급격히 감소하여 505.63±7.60 cm/kg²이었으며, 70°C 숙성의 경우도 이와 동일한 경향이였다. 그러나 90°C 숙성 시료의 경우 숙성 1일에 경도는 85.70±1.44 cm/kg²이었으나 숙성 기간이 경과함에 따라 오히려 경도가 높아져 숙성 6일에는 411.30±13.90 cm/kg²이었다. 이는 숙

Table 4. Share force of aged garlic at various temperatures
(cm/kg²)

Aging temp. (°C)	Aging days		
	1	3	6
60	988.40 ± 26.43 ^{cD}	936.77 ± 26.24 ^{bD}	505.63 ± 7.60 ^{aD}
70	404.67 ± 19.46 ^{cC}	171.63 ± 3.61 ^{bB}	137.90 ± 3.06 ^{aB}
80	272.83 ± 4.69 ^{bB}	308.20 ± 7.56 ^{cC}	110.17 ± 8.15 ^{aA}
90	85.70 ± 1.44 ^{aA}	111.10 ± 6.88 ^{bA}	411.30 ± 13.90 ^{cC}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

Table 5. pH of aged garlic at various temperatures

Aging temp. (°C)	Aging days		
	1	3	6
60	6.41 ± 0.02 ^{cC}	6.34 ± 0.02 ^{bD}	6.12 ± 0.01 ^{aD}
70	6.40 ± 0.01 ^{cC}	5.69 ± 0.02 ^{bC}	5.29 ± 0.01 ^{aC}
80	6.25 ± 0.01 ^{cB}	5.31 ± 0.02 ^{bB}	4.68 ± 0.02 ^{aB}
90	5.73 ± 0.01 ^{cA}	4.35 ± 0.02 ^{bA}	3.90 ± 0.01 ^{aA}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

성 초기에 고온에서 숙성한 마늘은 열에 의해 마늘의 육질부가 물러지는 현상을 보이다가 숙성 기간이 경과함에 따라 점차 수분이 감소됨으로써 육질이 단단해지기 때문에 판단된다.

pH 및 수분의 함량 변화

온도를 달리하여 숙성시킨 마늘의 pH를 측정한 결과는 Table 5와 같다. 고온에서 마늘을 숙성시킬 경우 숙성 온도가 높을수록, 시간이 경과할수록 pH는 점차 산성화됨을 확인할 수 있었다. 이러한 pH의 변화는 60°C보다는 90°C에서 더 뚜렷하여 60°C 숙성 시료의 경우 숙성 1일과 6일의 pH가 각각 6.41 ± 0.02와 6.12 ± 0.01인데 반하여 90°C 숙성 시료의 경우는 각각 5.73 ± 0.01과 3.90 ± 0.01로 숙성 초기부터 산성화 정도가 더 컸다.

Lee 등(20)은 홍삼 제조 시 20°C에서 pH는 5.10이었으나 100°C에서는 4.16으로 감소하여 온도가 높을수록 pH는 감소한다고 하였는데 이는 본 실험의 결과와 일치하였다. 갈변반응에서 pH가 낮아지면 반응은 오히려 촉진되는데 이는 당이 열처리에 의해 환원당인 aldohexose의 aldehyde기가 산화되어 생성된 carbonyl기에 의한 것이거나(21), 당과 염기성 아미노산의 결합에 의하여 가용성 염기성 아미노산의 감소 및 산성물질의 생성으로 pH가 저하된다고 알려져 있다(22).

수분함량(Table 6)은 숙성기간이 경과할수록 숙성 온도가 높을수록 감소하였다. 숙성 1일 시료의 경우 60°C 숙성 시료의 수분함량은 65.49 ± 0.18 g/100 g이었으나 90°C 숙성 시료는 57.95 ± 0.16 g/100 g으로 유의적으로 낮았다. 숙성 6일에는 70°C 이상 숙성한 시료들은 모두 수분함량이

Table 6. Contents of moisture in aged garlic at various temperatures
(g/100 g)

Aging temp. (°C)	Aging days		
	1	3	6
60	65.49 ± 0.18 ^{cD}	65.06 ± 0.11 ^{bC}	58.03 ± 0.30 ^{aD}
70	62.49 ± 1.33 ^{cC}	60.34 ± 0.91 ^{bB}	48.94 ± 0.82 ^{aC}
80	61.02 ± 0.18 ^{bB}	60.52 ± 0.62 ^{bB}	46.42 ± 0.30 ^{aB}
90	57.95 ± 0.16 ^{cA}	48.32 ± 0.23 ^{bA}	39.82 ± 0.40 ^{aA}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

Table 7. Contents of total phenol and flavonoids in aged garlic at various temperatures
(mg/100 g)

	Aging temp.(°C)	Aging days		
		1	3	6
Total phenol	60	0.44 ± 0.02 ^{aB}	0.44 ± 0.02 ^{aA}	0.61 ± 0.02 ^{bA}
	70	0.36 ± 0.01 ^{aA}	0.45 ± 0.01 ^{bA}	0.90 ± 0.02 ^{cB}
	80	0.52 ± 0.01 ^{aC}	0.97 ± 0.04 ^{bB}	1.47 ± 0.20 ^{cC}
	90	0.59 ± 0.02 ^{aD}	2.34 ± 0.02 ^{cC}	2.15 ± 0.04 ^{bD}
Flavonoids	60	0.07 ± 0.01 ^{aB}	0.09 ± 0.01 ^{bA}	0.13 ± 0.01 ^{cA}
	70	0.06 ± 0.01 ^{aA}	0.13 ± 0.01 ^{bB}	0.36 ± 0.01 ^{cB}
	80	0.10 ± 0.01 ^{aC}	0.34 ± 0.01 ^{bC}	0.58 ± 0.01 ^{cC}
	90	0.20 ± 0.01 ^{aD}	0.97 ± 0.02 ^{bD}	1.19 ± 0.04 ^{cD}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

50% 이하로 낮아졌으며, 숙성 1일과 비교할 때 수분의 잔존율은 숙성온도가 높을수록 낮아져 90°C 숙성 시료의 경우 숙성 6일 시료의 수분함량은 초기 수분함량의 68%에 불과하였다.

총페놀 및 플라보노이드의 함량 변화

60~90°C에서 숙성한 마늘 중의 총페놀 및 플라보노이드 함량 변화는 Table 7과 같다. 숙성 기간이 경과함에 따라 총페놀 및 플라보노이드 함량 모두 유의적으로 증가하였으며, 숙성 온도가 높을수록 그 함량도 더 높았다. 또한 숙성 온도가 높을수록 그 증가폭도 더 커서 총페놀의 경우 60°C 숙성 시료에서 숙성 1일과 3일 사이에는 그 함량이 차이가 없었으나 숙성 6일에는 0.61 ± 0.02 mg/100 g으로 증가하였으나 90°C 숙성 시료의 경우 숙성 1일에 0.59 ± 0.02 mg/100 g이던 것이 숙성 3일에 2.34 ± 0.02 mg/100 g으로 약 4배 증가하였다. 이러한 경향은 플라보노이드의 함량변화에서도 동일하였으며, 60°C 숙성 시료의 경우는 숙성 3~6일에 90°C의 고온에서는 숙성 1~3일에 주로 그 함량이 급격히 증가함을 확인할 수 있었다.

갈변화물질의 함량 변화

갈색에서 청록색의 흡수과장인 420 nm와 470 nm에서 갈변물질의 함량을 측정한 결과는 Table 8과 같다. 마늘 중의 갈변화 물질은 숙성 온도가 높을수록, 숙성 기간이 경과할수

Table 8. Browning intensity of aged garlic at various temperatures (O.D. value)

Wave length	Aging temp. (°C)	Aging days		
		1	3	6
420	60	0.16±0.00 ^{aA}	0.20±0.00 ^{bA}	0.21±0.00 ^{cA}
	70	0.18±0.00 ^{aA}	0.29±0.00 ^{bB}	0.56±0.01 ^{cAB}
	80	0.20±0.01 ^{aB}	0.50±0.00 ^{bC}	0.94±0.58 ^{cB}
	90	0.21±0.02 ^{aB}	1.65±0.01 ^{bD}	2.75±0.02 ^{cC}
470	60	0.10±0.00 ^{aA}	0.11±0.00 ^{bA}	0.12±0.00 ^{bA}
	70	0.12±0.00 ^{aB}	0.17±0.00 ^{bB}	0.31±0.01 ^{cB}
	80	0.13±0.01 ^{aB}	0.26±0.00 ^{bC}	0.68±0.00 ^{cC}
	90	0.11±0.01 ^{aA}	0.90±0.01 ^{bD}	1.41±0.01 ^{cD}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.

록 생성량이 증가하였다. 420 nm에서 60°C 숙성 시료의 경우는 1일과 6일 시료를 비교할 때 갈변화 물질은 약 1.3배가 더 증가하였으나 70°C 숙성 시료는 3.1배, 80°C와 90°C 숙성 시료는 각각 4.7배와 13.1배 정도가 증가하여 숙성 온도에 따른 갈변화 물질의 함량 차이가 매우 큰 것을 확인할 수 있었다.

홍삼 엑기스를 고온 숙성할 경우 온도가 높을수록 갈변색소의 형성이 현저하여 30시간 기준으로 볼 때 70°C에 비하여 80°C에서는 1.3배, 90°C에서는 1.7배, 100°C에서는 3.8배 더 빠르게 갈변물질을 생성하므로 온도가 높을수록 초기 유도 기간이 달라진다는 보고(21)는 본 실험의 결과와 유사한 경향이였다. 또한, 마늘을 슬라이스하여 55~85°C에서 건조하였을 때 420 nm에서 갈변물질의 함량은 숙성 온도가 높을수록 증가하였으며, 이는 숙성 초기 수분의 함량 변화와 상관성이 있다고 보고되어 있다(23). 본 실험의 결과에서도 갈변화 물질의 생성량과 수분의 함량 감소와는 정의 상관관계가 확인되었다.

가열 마늘 농축액 제조 시에 갈변반응은 초기에 많이 진행되며 90°C의 고온에서 변화가 더 큰데 이는 polyphenol-oxidase가 50~70°C에서 활성을 잃는 것을 감안할 때 비효소적 갈변반응에 의한 것이라고 보고되어 있다(24).

Total pyruvate 및 thiosulfates의 변화

Total pyruvate 및 thiosulfate의 함량 변화는 Table 9 및 10과 같다. 숙성 온도를 달리하여 6일간 숙성하였을 때 마늘 중의 total pyruvate 함량은 숙성 1일에는 숙성온도의 차이에 따른 상관성이 없이 196.04±1.80~219.46±0.24 µmol/g의 범위이던 것이 숙성 6일에는 숙성온도가 높을수록 그 함량이 증가하여 60°C 숙성 시료에서는 163.42±1.22 µmol/g, 90°C에서는 516.13±16.30 µmol/g으로 정량되었다. 60°C 숙성 시료의 경우 숙성기간이 경과함에 따라 total pyruvate의 함량이 오히려 감소하여 숙성 1일에 219.46±0.24 µmol/g이던 것이 숙성 6일에 잔존율은 약 74%에 불과하였다. 70°C에서 숙성 6일의 pyruvate 잔존율은 96% 정도였고 80°C와 90°C에서는 오히려 그 함량이 증가하여 각각 1.4배와 2.5배

Table 9. Contents of total pyruvate in aged garlic at various temperatures (µmol/g)

Aging temp. (°C)	Aging days		
	1	3	6
60	219.46±0.24 ^{bD}	219.91±1.28 ^{bA}	163.42±1.22 ^{aA}
70	207.93±0.83 ^{bC}	219.37±2.20 ^{cA}	200.27±5.07 ^{aB}
80	196.04±1.80 ^{aA}	223.67±0.86 ^{bA}	291.17±1.74 ^{cC}
90	203.96±2.45 ^{aB}	579.37±13.18 ^{cB}	516.13±16.30 ^{bD}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.

Table 10. Contents of total thiosulfates in aged garlic at various temperatures (O.D. value/g)

Aging temp. (°C)	Aging days		
	1	3	6
60	0.051±0.002 ^{aC}	0.054±0.002 ^{aC}	0.035±0.001 ^{bA}
70	0.031±0.002 ^{aA}	0.031±0.004 ^{aA}	0.218±0.002 ^{bB}
80	0.052±0.003 ^{bC}	0.038±0.002 ^{aB}	0.305±0.006 ^{cC}
90	0.035±0.002 ^{aB}	0.066±0.003 ^{bD}	0.348±0.007 ^{cD}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

^{A-D}Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.

씩 증가하였다.

마늘의 특징적 향기성분 중 하나로서 pyruvate는 숙성온도가 높고 숙성시간이 경과할수록 감소하는데 이는 alliin으로부터 alliinase의 작용에 의하여 변화되는 과정에서 고온으로 인하여 alliinase의 활성이 저하하기 때문이라는 보고(23)는 본 실험의 결과에서 60°C 숙성 시료의 결과와는 일치하나 80~90°C의 고온에서는 상반되는 결과였다. 이는 고온에서는 상대적 수분의 감소에 따른 성분의 농축 및 열분해에 따른 성분의 변화 촉진에 기인하는 것으로 추정된다.

Thiosulfate의 상대적 함량도 pyruvate의 함량변화와 유사한 경향으로 60°C 숙성 시료에서는 숙성 6일에 오히려 감소하였으나 고온숙성 시료에서는 그 함량이 유의적으로 증가하였다.

열수 및 에탄올 추출물의 항산화 활성

온도를 달리하여 숙성한 마늘의 물추출물과 에탄올 추출

Table 11. Extract yield of water and ethanol extracts from aged garlic at various temperature (g/100 g)

Extract solvents	Aging temp. (°C)	Aging days		
		1	3	6
Water	60	20.85	23.36	64.83
	70	29.08	26.14	24.65
	80	31.78	25.99	35.10
	90	66.77	34.08	40.54
Ethanol	60	5.91	5.84	4.60
	70	3.57	8.26	12.92
	80	3.45	15.18	5.67
	90	8.11	35.61	31.92

Table 12. DPPH radical scavenging ability of hot water and ethanol extracts from aged garlic at various temperature (%)

Extract solvents	Aging temp. (°C)	Aging days	Sample concentration (mg/mL)		
			1	5	10
Water	60	1	9.47 ± 1.27 ^{aA}	20.86 ± 0.33 ^{bA}	34.62 ± 2.27 ^{cA}
		3	7.50 ± 0.82 ^{aA}	23.15 ± 0.82 ^{bA}	40.02 ± 0.40 ^{cA}
		6	14.13 ± 1.87 ^{aB}	27.83 ± 2.83 ^{aB}	44.39 ± 0.92 ^{bB}
	70	1	4.32 ± 1.98 ^{aA}	5.98 ± 0.66 ^{aA}	13.66 ± 2.12 ^{bA}
		3	9.87 ± 0.05 ^{aB}	10.30 ± 0.05 ^{aB}	20.88 ± 1.37 ^{bB}
		6	22.49 ± 0.12 ^{aC}	53.93 ± 2.27 ^{bC}	55.76 ± 2.26 ^{bC}
	80	1	9.18 ± 1.41 ^{aA}	16.39 ± 0.22 ^{bA}	29.65 ± 0.60 ^{cA}
		3	18.79 ± 1.19 ^{aB}	54.92 ± 0.71 ^{bB}	55.19 ± 1.17 ^{bC}
		6	28.03 ± 2.54 ^{aC}	53.83 ± 1.24 ^{aB}	43.61 ± 1.67 ^{aB}
	90	1	4.29 ± 1.52 ^{aA}	16.39 ± 0.39 ^{bA}	29.72 ± 0.82 ^{cA}
		3	21.04 ± 0.74 ^{aC}	70.36 ± 1.23 ^{bB}	85.47 ± 0.28 ^{bB}
		6	15.32 ± 1.18 ^{aB}	71.01 ± 0.20 ^{bB}	87.48 ± 0.20 ^{cC}
Ethanol	60	1	7.19 ± 0.43 ^{aA}	21.90 ± 1.39 ^{bA}	36.08 ± 0.51 ^{cA}
		3	7.54 ± 0.41 ^{aA}	26.95 ± 0.55 ^{bB}	42.60 ± 0.47 ^{cB}
		6	8.13 ± 0.51 ^{aB}	28.33 ± 0.38 ^{bB}	46.88 ± 0.27 ^{cC}
	70	1	6.64 ± 0.77 ^{aA}	28.55 ± 4.20 ^{bA}	44.67 ± 0.40 ^{cA}
		3	7.51 ± 1.51 ^{aA}	27.48 ± 0.34 ^{bA}	45.35 ± 0.39 ^{cB}
		6	9.41 ± 0.82 ^{aB}	29.23 ± 0.51 ^{bA}	47.84 ± 0.26 ^{cC}
	80	1	8.06 ± 1.30 ^{aA}	29.95 ± 0.53 ^{bA}	46.18 ± 0.99 ^{cA}
		3	9.52 ± 0.39 ^{aA}	35.40 ± 0.36 ^{bB}	57.61 ± 0.86 ^{cB}
		6	8.55 ± 0.41 ^{aA}	31.58 ± 1.80 ^{bA}	58.00 ± 0.73 ^{cB}
	90	1	6.07 ± 0.30 ^{aA}	24.77 ± 0.31 ^{bA}	43.23 ± 0.67 ^{cA}
		3	13.18 ± 0.47 ^{aB}	46.56 ± 0.78 ^{bB}	72.39 ± 1.13 ^{cB}
		6	16.71 ± 0.75 ^{aC}	53.15 ± 0.52 ^{bC}	77.33 ± 0.14 ^{cC}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at p<0.05.

^{A-C}Means with different superscripts in the same column are significantly different at p<0.05.

물 제조 수율은 Table 11과 같다. 에탄올 추출물에 비하여 물추출물의 수율이 월등히 더 높았으며 60~80°C 숙성 시료의 에탄올 추출물 수율은 15% 미만으로 매우 낮았다. 반면, 물추출물은 모든 시료에서 20% 이상의 수율을 보였으며 90°C 1일 숙성 시료의 수율이 66.77%로 가장 높았고 다음으로 60°C 6일 숙성 시료가 64.83%였다. 시료의 추출수율은 숙성온도나 숙성기간에 따른 일정한 경향성은 없었다.

물추출물과 에탄올 추출물의 농도별 전자공여능은 숙성 온도가 높고 시료의 첨가농도가 높을수록 활성이 우수하였다(Table 12). 60°C, 6일 숙성 시료의 경우 10 mg/mL 첨가 시 물추출물은 44.39±0.92%, 에탄올 추출물은 46.88±0.27%의 활성을 나타내었으나 90°C 숙성 시료에서 물추출물과 에탄올 추출물은 각각 87.48±0.20%와 77.33±0.14%의 높은 활성을 나타내었다.

Byun 등(3)은 가열처리 온도를 달리한 50% 에탄올 추출액의 전자공여능은 100°C와 120°C 가열 처리 시 40°C와 60°C 열처리에 비하여 50% 정도 감소하였으며, 이 추출액을 숙성하였을 때는 비교적 낮은 온도로 가열처리한 것들의 감소폭이 더 현저하다고 하였는데 이는 높은 온도에서 열처리 생성된 Maillard 중간 생성물이 전자공여 효과를 보이기 때문이라고 하였다.

숙성 온도를 달리한 마늘의 환원력도 전자공여능과 유사

한 경향이였다(Table 13). 물추출물에 비하여 에탄올 추출물의 환원력이 우수한 경향이였는데, 60°C 숙성 시료의 경우 1일 숙성 시료의 1 mg/mL 농도에서 흡광도는 0.08~0.10의 범위였으나 에탄올 추출물에서는 0.17~0.22의 범위로 2배 이상 높은 환원력을 나타내었다.

대표적인 항산화성 물질로 인정되는 마늘은 성분중의 flavonoid를 포함하는 페놀화합물과 diallyl sulfide, tri-sulfide 및 allyl-cystein과 같은 함황 화합물이 항산화 기능을 지니는 주체로 보고되어 있다(25). 또한 마늘 중의 갈변반응 물질들도 항산화활성을 가지는데 Moreno 등(26)은 상온에서 10개월 이상 숙성해서 얻어진 숙성마늘 추출물의 Maillard 반응 첫 번째 단계에서 얻어지는 amadori 화합물이 항산화 효과를 가진다고 하였으며, Cardelle-Cobas 등(27)도 마늘과 양파의 갈변반응에서 생성되는 amadori 화합물이 항산화기능을 가진다고 보고한 바 있다.

요 약

열처리 온도를 달리한 마늘의 이화학적 성분 및 항산화활성을 비교하고자 통마늘을 지퍼백에 400±20 g씩 넣어 60, 70, 80 및 90°C로 조절된 incubate에 숙성하면서 1, 3, 6일에 시료를 취하여 이화학적 분석을 실시하였으며 각 열수 및

Table 13. Reducing power of hot water and ethanol extracts from aged garlic at various temperature (O.D. value)

Extract solvents	Aging temp. (°C)	Aging days	Sample concentration (mg/mL)		
			1	5	10
Water	60	1	0.08±0.00 ^{aA}	0.12±0.01 ^{bA}	0.18±0.01 ^{cA}
		3	0.08±0.00 ^{aA}	0.15±0.00 ^{bB}	0.23±0.01 ^{cB}
		6	0.10±0.00 ^{aB}	0.21±0.00 ^{bC}	0.35±0.01 ^{cC}
	70	1	0.07±0.01 ^{aA}	0.10±0.00 ^{bA}	0.13±0.00 ^{cA}
		3	0.11±0.00 ^{aB}	0.25±0.01 ^{bB}	0.40±0.01 ^{cB}
		6	0.16±0.01 ^{aC}	0.65±0.01 ^{bC}	0.81±0.01 ^{cC}
	80	1	0.08±0.00 ^{aA}	0.16±0.01 ^{bA}	0.25±0.01 ^{cA}
		3	0.16±0.01 ^{aB}	0.52±0.01 ^{bB}	0.89±0.03 ^{cB}
		6	0.31±0.00 ^{aC}	1.14±0.01 ^{bC}	1.61±0.03 ^{cC}
	90	1	0.10±0.00 ^{aA}	0.27±0.00 ^{bA}	0.48±0.01 ^{cA}
		3	0.35±0.00 ^{aB}	1.25±0.01 ^{bC}	1.89±0.07 ^{cC}
		6	0.39±0.00 ^{aC}	1.21±0.01 ^{bB}	1.23±0.48 ^{bB}
Ethanol	60	1	0.17±0.00 ^{aA}	0.64±0.00 ^{bB}	1.10±0.01 ^{cB}
		3	0.17±0.00 ^{aA}	0.58±0.00 ^{bA}	1.00±0.00 ^{cA}
		6	0.22±0.00 ^{aB}	0.84±0.04 ^{bC}	1.32±0.01 ^{cC}
	70	1	0.20±0.01 ^{aC}	0.68±0.01 ^{bC}	1.13±0.01 ^{cC}
		3	0.16±0.01 ^{aA}	0.52±0.00 ^{bA}	0.92±0.02 ^{cA}
		6	0.18±0.01 ^{aB}	0.60±0.01 ^{bB}	1.00±0.01 ^{cB}
	80	1	0.16±0.00 ^{aA}	0.56±0.00 ^{bA}	0.95±0.02 ^{cA}
		3	0.19±0.00 ^{aC}	0.67±0.01 ^{bC}	1.14±0.02 ^{cB}
		6	0.18±0.01 ^{aB}	0.65±0.01 ^{bB}	1.12±0.02 ^{cB}
	90	1	0.13±0.01 ^{aA}	0.34±0.18 ^{bA}	0.79±0.00 ^{cA}
		3	0.25±0.01 ^{aB}	0.94±0.00 ^{bB}	1.52±0.02 ^{cB}
		6	0.29±0.00 ^{aC}	1.19±0.24 ^{bB}	1.62±0.06 ^{cC}

^{a-c}Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p<0.05$.

^{A-C}Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.

에탄올 추출물의 DPPH에 대한 전자공여능과 환원력을 통하여 항산화활성을 분석하였다. 열처리 온도를 달리하여 숙성한 마늘의 L, a 및 b값 모두 숙성온도가 높을수록 숙성기간이 경과할수록 유의적으로 낮아졌는데, 60°C에서 6일간 숙성한 시료의 b값은 22.16 ± 0.76 이었으나 90°C 숙성 시료는 1.35 ± 0.21 로 급격히 낮아졌다. 전단가의 경우 숙성 초기에는 90°C 숙성 시료가 85.70 ± 1.44 cm/kg²로 가장 낮았으나 숙성기간이 경과할수록 경도가 증가하여 숙성 6일에는 411.30 ± 13.90 cm/kg²으로 증가하였다. 마늘의 pH는 숙성온도가 높을수록 숙성 기간이 경과할수록 산성화되었는데 6일 숙성 후 60°C와 90°C 시료의 pH는 각각 6.12와 3.90으로 큰 차이를 보였다. 총페놀과 플라보노이드의 함량은 숙성온도가 높을수록 숙성 기간이 경과할수록 증가하여 숙성 6일 시료의 경우 60°C 숙성 시료에 비하여 90°C 숙성 시료에서 총페놀은 약 3.5배, 플라보노이드는 약 9.1배 더 높은 함량이었다. Total pyruvate의 경우 숙성 온도에 따라 증감의 경향이 서로 상이하여 60°C와 70°C 숙성 시료에서는 숙성기간 1일과 6일을 비교할 때 더 감소하였으나 80°C와 90°C 숙성 시료의 경우 숙성 6일에 오히려 그 값이 유의적으로 증가되었다. DPPH에 대한 항산화활성은 마늘의 숙성 온도가 높을수록, 숙성 기간이 경과할수록, 농도가 진할수록 증가하여 90°C, 6일 숙성 시료의 항산화활성은 $87.48\pm 0.20\%$ 로 타 시료의

43.61~55.76%보다 월등히 높았고 환원력도 이와 동일한 경향이었다. 이처럼 항산화 활성이 증가하는 것은 마늘의 숙성 온도가 높을수록 숙성 기간이 경과할수록 갈변화 물질의 생성이 많아지고, 이에 따라 총페놀과 플라보노이드 함량이 증가하는 것으로 볼 때 마늘 중의 항산화성 갈변 물질의 증가에 기인하는 결과로 판단된다.

문헌

1. Mok IG, Yun SD, Choi ST, Hong YP, Chung DS. 2000. Practical aspects of postharvest management in garlic. *Kor J Hort Sci & Technol* 18: 900-903.
2. Sung KC. 2007. Pharmaceutical characteristics and analysis of garlic extract. *J Korean Oil Chemists' Soc* 24: 301-308.
3. Yoo GA. 2006. Effect of garlic supplement and exercise on plasma lipid and antioxidant enzyme system in rats. *Korean J Nutr* 39: 3-10.
4. Lawson LD. 1996. The composition and chemistry of garlic cloves and processed garlic. In *Garlic, the science and therapeutic application of Allium sativum L. and related spices*. Koch HP, Lawson LD eds. Williams & Wilkins, Baltimore, MD, USA. p 37-107.
5. Beak KH, Kim SS, Tak SB, Kang BS, Kim DH, Lee YC. 2006. Quality characteristics of garlic suspension using protopectin hydrolytic enzymes. *Korean J Food Preserv* 12: 351-356.
6. Byun PH, Kim WJ, Yoon SK. 2001. Changes of functional

- properties of garlic extracts during storage. *Korean J Food Sci Technol* 33: 301-306.
7. Imai J, Ide N, Nagae S, Moriguchi T, Matsuura H, Itakura Y. 1994. Antioxidant and radical scavenging effects of aged garlic extract and its constituents. *Plant Med* 60: 417-420.
 8. Kim SK, Cha BS, Kim WJ. 1998. Preparation and storage conditions of oleoresin from root portion of peeled garlic. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1321-1326.
 9. Kim YP, Lee GW, Oh HI. 2006. Optimization of extraction conditions for garlic oleoresin and changes in the quality characteristics of oleoresin during storage. *Korean J Food & Nutr* 19: 219-226.
 10. Chung SK, Seog HM, Choi JU. 1994. Changes in volatile sulfur compounds of garlic (*Allium sativum* L.) under various drying temperatures. *Korean J Food Sci Technol* 26: 679-682.
 11. Jhee EJ, Chung KY, Kang MK. 1999. Inhibition of cancer cell growth by dietary concentrations of garlic in Korean food. *Chonbuk University Medical J* 23: 1-10.
 12. 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.
 13. Gutfinger T. 1981. Polyphenols in olive oils. *JAOCs* 58: 966-967.
 14. Moreno MIN, Isla MIN, Sampietro AR, Vattuone MA. 2000. Comparison of the free radical scavenging activity of propolis from several region of Argentina. *J Ethnopharmacol* 71: 109-114.
 15. Schwimmer S, Weston WJ. 1961. Onion flavor and odor, enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. *J Agric Food Chem* 9: 301-304.
 16. 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.
 17. Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
 18. 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.
 19. Lee JH, Koh HK. 1996. Drying characteristics of garlic. *J Biosystems Eng* 21: 72-83.
 20. Lee JW, Lee SK, Do JH, Shim KH. 1998. Characteristics of the water soluble browning reaction of Korean red ginseng as affected by heating treatment. *J Ginseng Res* 22: 193-199.
 21. Choi JH, Kim WJ, Yang JW, Sung HS, Hong SK. 1981. Quality changes in red ginseng extract during high temperature storage. *J Korean Agric Chem Soc* 24: 50-58.
 22. Kim SD, Do JH, Oh HI. 1981. Antioxidant activity of *Panax ginseng* browning products. *J Korean Agric Chem Soc* 24: 161-166.
 23. Kim HK, Jo KS, Kwon DY, Park MH. 1992. Effects of drying temperature and sulfiting on the qualities of dried garlic slices. *J Korean Agric Chem Soc* 35: 6-9.
 24. Bae SK, Lim MR. 2002. Effects of sodium metabisulfite and adipic acid on browning of garlic juice concentrate during storage. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 18: 73-80.
 25. Nuttakaan L, Viboon R, Nantaya C, Janusz MG. 2006. Quantitative evaluation of the antioxidant properties of garlic and shallot preparations. *Nutrition* 22: 266-274.
 26. Moreno FJ, Corzo-Martinez M, Castillo MD, Villamiel M. 2006. Changes in antioxidant activity of dehydrated onion and garlic during storage. *Food Res Int* 39: 891-897.
 27. Cardelle-Cobas A, Moreno FJ, Corzo N, Olano A, Villamiel M. 2005. Assessment of initial stage of Maillard reaction in dehydrated onion and garlic samples. *J Agric Food Chem* 53: 9078-9082.

(2008년 6월 2일 접수; 2008년 8월 25일 채택)