

## 시판 흑마늘과 제조 흑마늘의 이화학적 품질 및 항산화 특성 비교

유보람 · 김혜란 · 김민지 · 김미리<sup>†</sup>

충남대학교 식품영양학과

### Comparison of the Quality Characteristics and Antioxidant Activities of the Commercial Black Garlic and Lab-Prepared Fermented and Aged Black Garlic

Bo Ram You, Hye Ran Kim, Min Ji Kim, and Mee Ree Kim<sup>†</sup>

Dept. of Food & Nutrition, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

#### Abstract

This study was carried out to investigate the quality characteristics and antioxidant activities of the commercial black garlic (NHBG: Namhae black garlic, USBG: Uiseng black garlic, CNBG: Changnyung black garlic) and FABG (fermented and aged black garlic). The sugar contents of NHBG, USBG, CNBG, and FABG were 42.7, 42.7, 56.7 and 54.7°Brix, respectively, whereas the reducing sugar contents were 15.0, 16.0, 23.5 and 25.9%. The pH decreased with the processing of the fermented aged black garlic, whereas the acidity increased. In addition, the thiol content was the highest in fermented and aged black garlic ( $p < 0.05$ ). The antioxidant activities by DPPH and hydroxyl radical scavenging activity of fermented and aged black garlic were much higher than those of the other samples. Total phenol contents of NHBG, USBG, CNBG and FABG were 0.64 mg/mL, 0.60 mg/mL, 0.68 mg/mL and 0.72 mg/mL, respectively. ABTS radical scavenging activity of fermented and aged black garlic were much higher than those of the other samples. FRAP values of NHBG, USBG, CNBG, and FABG were 1.7 mg/mL, 1.4 mg/mL, 1.7 mg/mL and 1.9 mg/mL, respectively. Based on these results, it is suggested that the fermented and aged black garlic was appropriate for good qualities in terms of both physicochemical and antioxidative activities.

**Key words:** black garlic, fermented and aged black garlic, total thiol, antioxidant activity

#### 서 론

백합과 과속에 속하는 1년생 속근초 식물인 마늘(*Allium sativum* L.)은 중앙아시아와 지중해 연안지역이 그 원산지로서 추정되고 우리나라에서 재배되는 마늘은 크게 난지형과 한지형으로 분류되는데, 난지형은 제주, 남해, 해남, 무안 등지가 주산지이며, 한지형은 의성, 서산, 삼척 등이 주산지이다(1). 또한 마늘은 우리나라 식생활에 있어서 필수불가결한 조미료로서 우리나라 국민 1인당 연간 약 7~9 kg을 소비하고 있는데, 소비 형태를 보면 생마늘을 그대로 사용하거나 혹은 건조분말, puree, 산 절임, 분말 또는 과립, oleoresin 등으로 만들어 육제품, 스프, 스낵류 등 다양한 제품에 사용되고 있다(2). 마늘의 자극적인 매운맛과 냄새는 기호도를 저하시킬 뿐 아니라 마늘을 이용한 식품개발에 있어서 걸림돌이 될 수 있다(3). 그러나 마늘의 독특한 향미특성으로 인하여 항균성, 암세포 성장억제 효과, 혈전생성 지연효과 및 혈중 콜레스테롤 저하효과, 류머티즘 예방 등 여러 생리활성을 나타내면서 지속적으로 소비가 증가하고 있다. 마늘의

alliin과 함황 아미노산인 S alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide는 alliinase와 접촉하여 alliin 등의 thiosulfinate를 생성하게 되고 이들이 특징적인 마늘 냄새를 가지는 allyl sulfide 등의 휘발성 황 화합물로 변화되어 냄새를 발현하게 된다(4). 마늘의 냄새 제거를 위한 가장 전통적이고 손쉬운 방법이 열처리 법으로 마늘을 구울 경우 그 풍미가 달콤해지고 자극적인 냄새가 부드러워진다(5). 그러나 이러한 가열 공정을 거친 마늘은 그 조건에 따라 풍미뿐만 아니라 색, 영양성분을 포함한 다양한 이화학적 변화를 수반하게 된다. 이러한 변화를 긍정적으로 활용한 예로서 마늘을 고온에 저장하면서 적절한 습도를 유지할 경우 갈변반응으로 인하여 색이 검게 변하며, 단맛이 증가하고, 향과 씹힘성이 변화된 발효숙성마늘을 들 수 있다. 발효숙성마늘의 경우 그 제조법이 최근 알려지기 시작하면서 다양한 2차 가공제품개발을 위한 연구들이 진행되고 있다(6). 그러나 흑마늘의 제조 방법에 대한 표준화된 공정이 아직 설정되지 않은 채 흑마늘 파우더나 농축액으로 가공하여 흑마늘 가공식품으로 유통되고 있으며, 안전성의 문제가 있다고 판단된다. 그러므로 본 연구

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: mrkim@cnu.ac.kr  
Phone: 82-42-821-6837, Fax: 82-42-821-8887

에서는 시판 흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘의 이화학적 및 항산화 특성을 비교하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

본 실험에 사용한 흑마늘은 남해, 의성, 창녕 지역에서 통흑마늘 형태로 판매되고 있는 제조된 통흑마늘을 구입하여 사용하였으며, 본 연구실에서 개발한 제조 방법으로 만든 흑마늘과 비교하기 위해 생마늘은 경남 남해군 도솔농산에서 구입하여 제조하였다(특허 출원번호 10-2008-40279).

### 당도 및 환원당

흑마늘의 당도를 측정하기 위해 당도계(Hand Refractometer, Atago, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하고, °Brix 단위로 표시하였다.

환원당은 당도 측정의 시료와 같은 시료로 DNS(3,5-dinitrosalicylic acid)에 의한 비색법으로 550 nm에서 흡광도를 측정하여 포도당 함량으로 나타내었다. 표준곡선은 glucose(Duksan pharmaceutical Co., LTD., Yonginuoop, Gyeonggido, Korea)를 농도에 따라 반응시켜 작성하였다.

### pH 및 산도

시료 5 g을 증류수 30 mL과 함께 섞이도록 Bag Mixer (Bag mixer 400, window door/porte fenetre, Humancorp, Seoul, Korea)로 균질화(speed7, 2 min)한 후, 상층액을 10 mL 취해서 실험에 사용하였다. pH는 pH meter(SP-701, Suntex, Taipei, Taiwan)를 이용하여 3회 반복 측정하였고, 산도는 AOAC method(7)에 따라 시료 용액 10 mL에 pH meter 전극을 담고 0.1 N NaOH로 pH가 8.3이 될 때까지 적정하여 중화시키는데 소요된 NaOH 양(mL)을 lactic acid 함량으로 환산하여 총산 함량(%)을 표시하였다.

### 총 thiol 함량

시료 1 g에 0.1 M Tris buffer 10 mL을 넣은 후 1 분간 blending하여 3000 rpm으로 4°C에서 20분간 원심분리 하였다. 얻어진 상층액을 1 mL에 20 mM DTNB(disulfide 5,5-dithiobis(2-nitrobenzoic acid))용액 20 µL을 가한 후 20 분간 반응시킨 뒤 412 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 L-cystein(Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Shiheung, Korea)을 사용하였다.

### Total phenol 함량

시료는 hydroxyl radical 소거능과 동일한 시료를 사용했으며, 증류수 2.5 mL에 시료 0.33 mL, Foline-Denis 0.16 mL, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.3 mL을 넣고 암실에서 30분 발색시킨 후 760 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선으로 tannic acid(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Kyoto, Japan)를 사용하였다.

### FRAP(Ferric-reducing antioxidant potential) 측정

FRAP 측정은 Benzie와 Strain(8)의 방법을 참고하여 측정하였다. FRAP reagent는 25 mL acetate buffer(300 mM, pH 3.6)를 37°C에서 가온한 후, 40 mM HCl에 용해한 10 mM 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine(TPTZ, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 2.5 mL과 20 mM ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>) 2.5 mL을 가하여 제조하였다. 제조된 0.9 mL FRAP reagent에 시료 0.03 mL과 증류수 0.09 mL을 넣은 후 37°C에서 10분간 반응시킨 후 593 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조군은 시료 대신 에탄올을 넣어 측정하였다. 표준곡선의 계산은 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 및 1 mM의 농도로 반복하여 작성한 FeSO<sub>4</sub>의 검량식에 대입하여 구하였다.

### ABTS 라디칼 소거능

ABTS[2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)] radical cation decolorization의 측정은 Pellegrin 등 (9)의 방법에 의해 측정하였다. 7 mM ABTS와 140 mM K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 5 mL : 88 µL로 섞어 어두운 곳에 14~16시간 방치시킨 후, 이를 absolute ethanol과 1:88의 비율로 섞어 734 nm에서 대조구의 흡광도 값이 0.7±0.002가 되도록 조절한 ABTS solution을 사용하였다. 시료 용액 50 µL와 ABTS solution 1 mL를 30초 동안 섞은 후 2.5분간 incubation하여 734 nm에서 흡광도를 측정하여 아래의 식에 의해 저해율을 계산하였다.

$$\text{Inhibition rate (\%)} = (1 - \text{sample O.D./control O.D.}) \times 100$$

### DPPH(1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl) 라디칼 소거능

시료 1.5 g에 methanol 50 mL을 넣은 후 1분간 blending하여 교반(150 rpm, 12 hr, 25°C)한 후 3,000 rpm으로 4°C에서 20분간 원심 분리하였다. 얻어진 상층액을 evaporator로 용매를 휘발하여 추출물만 얻었다. 추출물 200 mg 당 1 mL methanol을 첨가하여 200 mg/mL 농도의 추출물 용액을 제조하였다.

제조된 시료용액 50 µL에 1.5×10<sup>-4</sup> mM DPPH 용액 150 µL를 가한 후 30분간 반응시킨 뒤 515 nm에서 흡광도를 측정하였으며 라디칼 소거능(%)을 다음의 식으로 계산한 후 각 농도별 라디칼 소거능에 대한 검량선에서 라디칼 소거능이 50%가 되는 농도인 IC<sub>50</sub>을 구하였다.

$$\text{Free radical scavenging effect (\%)} = \frac{\text{Abs}_{\text{DPPH}} - \text{Abs}_{\text{sample}}}{\text{Abs}_{\text{DPPH}}} \times 100$$

### Hydroxyl 라디칼 소거능

시료 1.5 g에 methanol 50 mL을 넣은 후 1분간 blending하여 교반(150 rpm, 12 hr, 25°C)한 후 3,000 rpm으로 4°C에서 20분간 원심 분리하였다. 얻어진 상층액을 evaporator로 용매를 휘발하여 추출물만 얻었다. 추출물 200 mg 당 1 mL 20 mM PBS buffer를 첨가하여 200 mg/mL 농도의 추출물 용액을 제조하였다.

제조된 시료용액 0.15 mL에 buffer 0.35 mL, 3 mM deoxyribose, 0.1 mM ascorbic acid, 0.1 mM EDTA, 0.1 mM FeCl<sub>3</sub>, 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액 0.1 mL을 넣어 잘 교반한 후 37°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 2% TCA 용액과 1% TBA 용액 각각 1 mL을 넣어 잘 섞은 후 100°C에서 20분간 반응한 후 실온으로 냉각하여 원심분리한 뒤 상층액을 취하여 532 nm에서 흡광도를 측정하였다.

$$\text{Free radical scavenging effect (\%)} = \frac{\text{Abs}_{\text{blank}} - \text{Abs}_{\text{sample}}}{\text{Abs}_{\text{blank}}} \times 100$$

#### 통계처리

실험 결과는 SPSS(Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) software package 프로그램 중에서 분산분석(ANOVA)을 실시하여 유의성이 있는 경우에 Duncan의 다중범위검정(Duncan's multiple range test)으로 시료간의 유의차를 검증하였다(p<0.05).

## 결과 및 고찰

#### 당도 및 환원당

흑마늘의 당도 및 환원당 함량은 Table 1에 나타내었다. 남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 당도는 각각 42.7, 42.7, 56.7, 54.7°Brix를 나타내었다. 또한 환원당 함량은 각각 15.0, 16.0, 23.5, 25.9%로 본 연구실에서 제조한 흑마늘의 환원당 함량이 가장 높게 나타났다. 생마늘의 당도는 27.5°Brix로 생마늘을 발효하면 갈변반응이 일어나며, 마늘 특유의 향이 사라지고 당도가 높게 나타난 것으로 사료된다. 마늘 가공품에서의 갈변은 캐러멜반응, 마이알반응 등의 비효적 갈변화 polyphenol-oxidaes(PPO)에 의한 효소적 갈변으로 분류된다. 마늘 가공 시 높은 온도에서는 아미노산의 peptide, 단백질의 α-amino group과 당과의 반응에 의해 비효소적 갈변 반응이 주로 일어난다(10). 이러한 마늘의 갈변은 온도, 수분함량 및 환원당에 영향을 미친다(11). Choi 등(6)은 마늘은 처리방법에 따라 당류의 함량에 큰 차이를 보임을 확인할 수 있으며, 흑마늘에서의 fructose의 증가는 흑마늘의 감미와 깊은 상관성이 있을 것이라 보고하였다.

Table 1. Soluble solid and reducing sugar content of black garlic

	NHBG <sup>1)</sup>	USBG <sup>2)</sup>	CNBG <sup>3)</sup>	FABG <sup>4)</sup>
Sugar content (°Brix)	42.7±1.2 <sup>b</sup>	42.7±1.2 <sup>b</sup>	56.7±1.2 <sup>a</sup>	54.7±1.2 <sup>a</sup>
Reducing sugar (%)	15.0±0.1 <sup>c</sup>	16.0±2.0 <sup>c</sup>	23.5±0.2 <sup>b</sup>	25.9±0.4 <sup>a</sup>

All values are mean±SD. <sup>a-c</sup>Different superscripts are significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

<sup>1)</sup>NHBG: Namhae black garlic.

<sup>2)</sup>USBG: Uiseng black garlic.

<sup>3)</sup>CNBG: Changnyung black garlic.

<sup>4)</sup>FABG: Fermented and aged black garlic.

Table 2. pH and acidity of black garlic

	NHBG	USBG	CNBG	FABG
pH	3.9±0.02 <sup>c</sup>	4.0±0.01 <sup>b</sup>	3.9±0.01 <sup>d</sup>	4.6±0.01 <sup>a</sup>
Acidity (%)	2.2±0.1 <sup>c</sup>	3.6±0.0 <sup>b</sup>	3.0±0.0 <sup>a</sup>	1.9±0.1 <sup>d</sup>

All values are mean±SD. <sup>a-d</sup>Different superscripts are significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

#### pH 및 산도

남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 pH 및 산도는 Table 2에 나타내었다. pH는 각각 3.9, 4.0, 3.9, 4.6으로 유의적인 차이를 보였다(p<0.05). 홍삼 제조 시에도 갈변 물질의 생성과 더불어 pH가 저하하는데 온도가 높을수록 pH가 더 많이 감소하였다(12). 산도는 각각 2.2, 2.6, 3.0, 1.9%를 나타내었다. 이는 흑마늘의 pH가 낮아 산도가 높은 것으로 사료된다. Shin 등(13)의 연구에서 흑마늘 농축액의 발효초기의 산도는 0.13~0.15%를 나타내었으며, Cho 등(14)은 시료 중의 아미노산에 의해 젖산균의 생육이 촉진되고 산 생성이 증가된다고 보고하였으며, 흑마늘 중의 구성 아미노산의 함량은 1,931.13 mg/100 g으로 생마늘에 비해 높은 함량을 가진다고 보고되었다(6). 또한 생마늘 중의 알린이 분해되어 생성된 피루브산에 의해 pH가 낮아지고, 산도가 높아지는 것으로 사료된다.

#### 총 thiol 함량

남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘 중의 총 thiol 함량을 Fig. 1에 나타내었다. 남해 통흑마늘은 448.5 mg/g, 의성 통흑마늘은 350.0 mg/g, 창녕 통흑마늘은 318.2 mg/g, 본 실험실 제조 흑마늘은 478.7 mg/g로 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘의 총 thiol 함량이 가장 높게 나타났다(p<0.05). 마늘 중에는 다양한 sulfur 화합물이 존재하며 그중에서 allylthiol, methanethiol, glutathione 등 다양한 thiol이 존재한다(15). Thiol들은 대부분 환원작용을 하며 생체에서 환원제로 작용하는 대표적인 thiol로는 glutathione

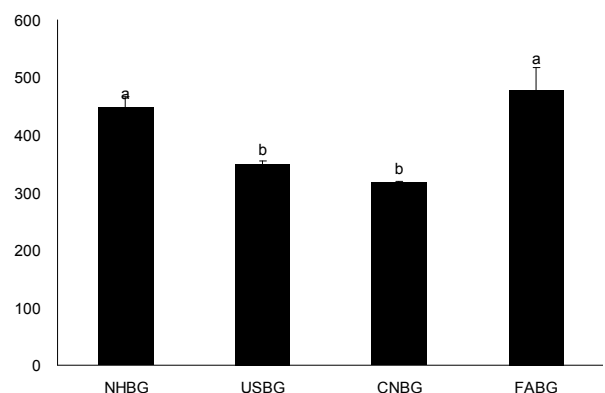


Fig. 1. Total thiol concentration in black garlics. Different letters (a,b) are significantly different by Duncan's multiple range test at p<0.05.

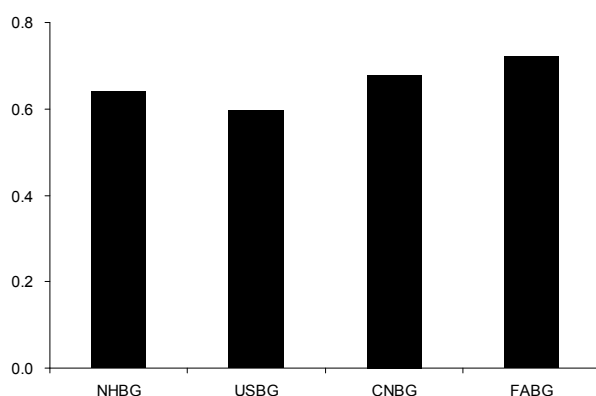


Fig. 2. Total phenol contents of black garlic.

이다. 흑마늘의 thiol 함량은 생마늘 76.2 mg/g에 비해 약 6.2배 높았다. 이는 생마늘의 불안정하고 특징적인 마늘 냄새를 띠는 allicin 등, thiolsulfinate 등이 열을 가하면서 SH를 갖는 화합물과 결합하기 쉽게 되어 흑마늘의 총 thiol 함량이 증가하는 것으로 사료된다. 흑마늘의 폴리페놀과 총 thiol 함량의 증대가 항산화 활성을 높이는데 기여하는 것으로 생각된다.

#### 총 phenol 함량

시판 및 본 연구실에서 제조한 흑마늘의 총 phenol 함량 측정 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 총 phenol 함량은 각각 0.64, 0.60, 0.68, 0.72 mg/mL로 본 연구실에서 제조한 흑마늘의 총 phenol 함량이 가장 높게 나타났다. 흑마늘의 이화학적 특성에 관한 연구에서 흑마늘의 총 페놀 함량이 가장 높게 정량되었다. 이는 흑마늘이 장시간 열처리 과정을 거치면서 일부 마늘 내 화합물의 구조적 변화 및 성분의 용출이 용이해지고 수분의 감소에 따른 상대적인 성분의 농축이 이루어졌기 때문이라고 보고하였다(6). 본 연구실에서 제조한 흑마늘은 당도, 환원당, thiol 함량 및 항산화능이 시판되는 흑마늘보다 높게 측정되었으며 흑마늘의 제조공정의 차이인 것으로 사료된다. 시판 흑마늘의 제조공정은 자연발효를 거쳐 시간이 오래 걸리는 반면 본 연구실에서는 흑마늘의 발효시간을 단축시키고 기능성을 향상시키기 위해 온도 및 습도를 조절하는 제조공정을 설립하였기 때문이다. 폴리페놀계 물질들은 한 분자 내에 2개 이상의 phenolic hydroxyl(-OH)기를 가진 방향족 화합물들을 총칭하며, 식물체에 특수한 색깔을 부여하고 산화-환원 반응에서 기질로 작용한다. 플라보노이드와 탄닌이 주된 식물계 폴리페놀 물질이며, 충치 예방, 고혈압 억제, 항산화, 항암 등의 다양한 생리활성을 가진다(16). 그러므로 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 총 phenol 함량이 시판 통흑마늘에 비해 증가하여 우수한 항산화성을 가지는 것으로 사료된다. 또한 페놀성 화합물은 생체 내에서 다양한 생리활성을 나타내는 것으로 알려져 천연물로부터 항산화 물질을 추출하려는 연구가 다각도로 이루어지고 있

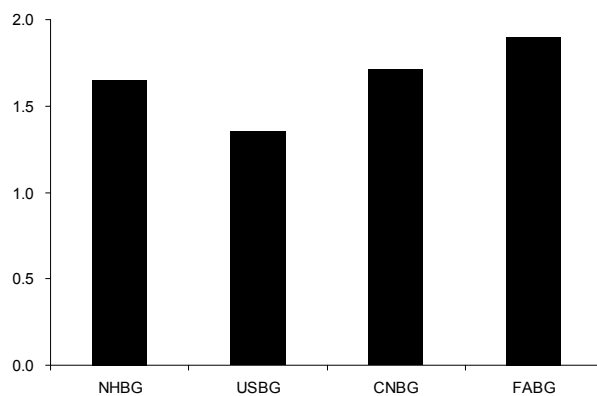


Fig. 3. FRAP (ferric-reducing antioxidant potential) value of black garlic.

다(17).

#### FRAP 측정

FRAP 방법은 비교적 최근 Benzie와 Strain(8)에 의해 개발된 총 항산화능을 측정하는 방법으로 낮은 pH에서 환원제에 의해 ferric tripyridyltriazine( $Fe^{3+}$ -TPTZ) 복합체가 ferrous tripyridyltriazine( $Fe^{2+}$ -TPTZ)으로 환원되는 원리를 이용한 것으로 대부분의 항산화제가 환원력을 가지고 있다는 점에 착안하여 고안되어진 방법이다. 시판 및 본 연구실에서 제조한 흑마늘의 FRAP 측정 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 FRAP은 각각 1.7, 1.4, 1.7, 1.9 mg/mL로 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 FRAP이 가장 높게 나타났다. Sánchez-González 등(18)은 total polyphenol contents와 FRAP value는 높은 상관관계가 있다고 보고하였는데 본 연구 결과와 비교해보았을 때 total polyphenol contents와 FRAP value가 비슷한 경향을 나타내었다.

#### ABTS 라디칼 소거능

시판 및 본 연구실에서 제조한 흑마늘의 ABTS 라디칼  $IC_{50}$ 를 측정한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 ABTS 라디칼  $IC_{50}$ 값은 73.8, 66.2, 95.8, 96.0%로 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘의 항산화능이 가장 높게 나타났다. ABTS는 비교적 안정한 자유라디칼로서 DPPH 방법과 함께 항산화 활성을 스크리닝 하는데 많이 이용되고 있다. 또한, lipophilic 또는 hydrophilic 항산화 물질의 측정에 적용 가능한 방법으로 이 방법에 의한 항산화 활성을 ABTS 라디칼을 억제하거나 소거하는 것에 의해 이루어진다(19). ABTS를 peroxidase,  $H_2O_2$ 와 반응시켜 활성 양이온인  $ABTS^+$ 이 형성되면 추출물의 항산화력에 의해  $ABTS^+$ 이 소거되어 라디칼 특유의 색인 청록색이 탈색되는데 이를 흡광도 수치로 나타내어 추출물의 항산화 활성을 평가할 수 있다(20).

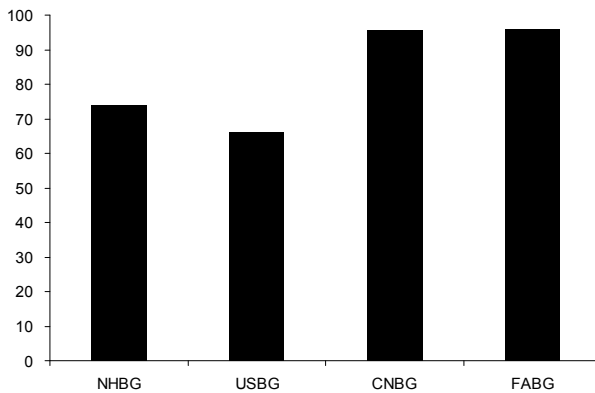


Fig. 4. ABTS [2,2'-azinobis(3 ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)] radical scavenging activity of black garlic.

#### DPPH 라디칼 소거능

DPPH법은 tocopherol, ascorbate, flavonoid 화합물, 방향족 아민류, Maillard형 갈변생성물질, peptide 등의 항산화 활성을 나타내는 생리활성 물질에 의해 환원됨으로써 짙은 자색이 탈색되는 정에 따라 항산화 효과를 측정하는 방법으로 항산화 물질 탐색에 가장 일반적으로 사용되는 항산화 측정 방법으로 알려져 있다(3). 항산화 활성을 DPPH 라디칼 소거능으로 측정한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 DPPH 라디칼 소거능의 IC<sub>50</sub>(DPPH 라디칼을 50% 소거시키는데 필요한 농도)값은 각각 13.1, 12.4, 12.4, 9.1 mg/mL로 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘의 IC<sub>50</sub>이 가장 낮아, 항산화능이 가장 높게 나타났다. Ryu 등(21)에 따르면 생마늘의 충부한 아미노산과 환원당 등이 마늘의 숙성 과정 중 Maillard reaction의 결과로 Fru-Age(N-alpha-(1-deoxy-D-fructose-1-yl)-L-arginine)이라는 성분을 생성하게 되는데, 이 성분의 항산화 활성은 ascorbic acid와 비교될 수 있을 정도로 강한 항산화 활성을 나타낸다고 보고하고 있다.

#### Hydroxyl 라디칼 소거능

시판 및 본 연구실에서 제조한 흑마늘의 hydroxyl 라디칼 IC<sub>50</sub>을 측정한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 남해 통흑마늘,

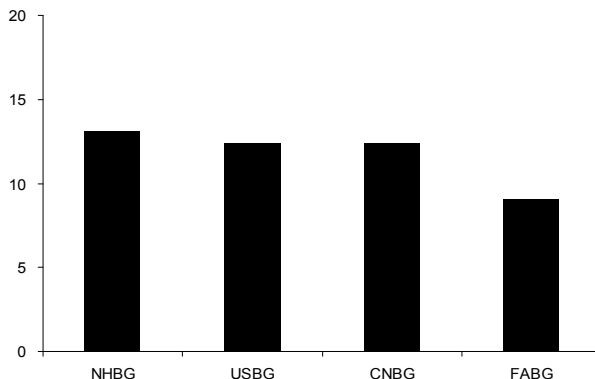


Fig. 5. DPPH radical scavenging activity of black garlic.

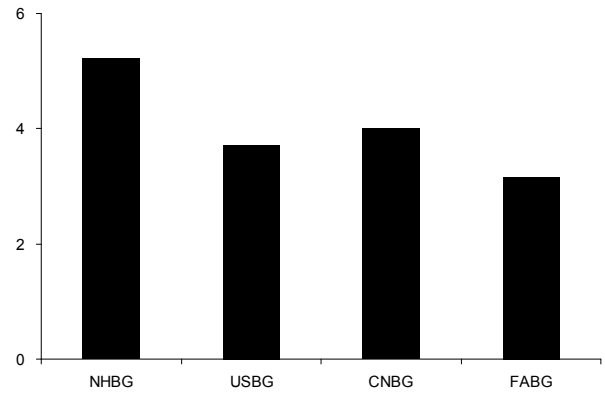


Fig. 6. Hydroxy radical scavenging activity of black garlic.

의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 hydroxyl 라디칼 IC<sub>50</sub>값은 5.2, 3.7, 4.0, 3.2 mg/mL로 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘의 IC<sub>50</sub>이 가장 낮아, 항산화능이 가장 높게 나타났다. Shin 등(22)은 흑마늘과 생마늘의 열수 및 에탄올 추출물의 hydroxyl 라디칼 소거능은 흑마늘에서 더 높으며 물 추출물보다는 에탄올 추출물에서 활성이 더 높았다고 보고한 바 있다. Hydroxyl 라디칼( $\cdot$ OH)은 활성산소 중 반응성이 매우 강하여 생체 산화에 주된 역할을 하는 것으로 알려져 있다(23). Manian 등(24)은 hydroxyl 라디칼이 DNA의 핵산과 결합함으로써 손상을 일으켜 발암성, 돌연변이 및 세포독성을 유발하게 되며, 지질과산화 과정에서 빠른 개시체로서 작용하게 되는데 hydroxyl 라디칼 소거활성은 지질과산화 과정의 진행을 직접적으로 방해하거나 활성화된 산소 종을 소거함으로써 연쇄반응을 저해하기 때문이라고 보고되어 있다.

#### 요 약

본 연구는 남해 통흑마늘, 의성 통흑마늘, 창녕 통흑마늘 및 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 흑마늘의 이화학적 특성 및 항산화 특성을 비교하였다. 각각 흑마늘의 당도는 42.7, 42.7, 56.7, 54.7°Brix를 나타내었다. 환원당 함량은 각각 15.0, 16.0, 23.5, 25.9%로 본 연구실에서 제조한 흑마늘의 환원당 함량이 가장 높게 나타났다. 시판 및 본 연구실에서 제조한 발효숙성 흑마늘의 pH는 3.9~4.6으로 생마늘을 흑마늘로 만드는 과정에서 산도가 높았다. Thiol의 함량은 각각 448.5, 350.0, 318.2, 478.7 mg/g으로 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘의 thiol 함량이 가장 높게 나타났다( $p < 0.05$ ). 총 phenol 함량은 각각 0.64, 0.60, 0.68, 0.72 mg/mL로 본 연구실에서 제조한 흑마늘이 가장 높았다. FRAP은 각각 1.7, 1.4, 1.7, 1.9 mg/mL로 본 연구실에서 개발한 제조방법으로 만든 발효숙성 흑마늘의 이 가장 높게 나타났다. ABTS 라디칼 소거능은 73.8, 66.2, 95.8, 96.0%로 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘 항산화능이 가장 높

게 나타났다. DPPH 및 hydroxyl 라디칼 소거능의 IC<sub>50</sub> (DPPH 라디칼을 50% 소거시키는데 필요한 농도)값은 각각 13.1, 12.4, 12.4, 9.1 mg/mL 및 5.2, 3.7, 4.0, 3.2 mg/mL로 본 연구실에서 개발한 방법으로 제조한 흑마늘의 IC<sub>50</sub>이 가장 낮아, 항산화능이 가장 높게 나타났다. 위 결과로부터 본 연구실에서 제조한 흑마늘은 당도, 환원당, thiol 함량 및 항산화능이 시판되는 흑마늘보다 높아 건강식품소재로 우수함을 나타내었다.

### 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2009-0077171)의 일부이다.

### 문헌

- Jo JS. 1990. *Food materials*. Gijeunungusa, Seoul, Korea. p 154-155.
- 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.
- Son CW, Jeon MR, Kim MH, Kim MR. 2008. Quality characteristics and antioxidant activities of green tea garlic paste added calcium. *Korean J Food Cookery Sci* 24: 876-881.
- Machizuki E, Yamamoto T, Suzuki S, Nakazawa H. 1996. Electrophoretic identification of garlic and garlic products. *J AOAC Intl* 79: 1466-1470.
- Park HH, Lee YN, Lee KH, Kim TH. 2004. *World of garlic*. Hyoilbooks, Seoul, Korea. p 91-94.
- Choi DJ, Lee SJ, Kang MJ, Cho HS, Sung NJ, Shin JH. 2008. Physicochemical characteristics of black garlic (*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37: 465-471.
- AOAC. 1995. *Official methods of analysis*. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA.
- Benzie IFF, Strain JJ. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Anal Biochem* 230: 70-79.
- Pellegrin N, Re R, Yang M, Rice-Evans C. 1998. Screening of dietary carotenoids and carotenoid-rich fruit extracts for antioxidant activities applying 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) radical cation decolorization assay. *Method Enzymol* 299: 379-289.
- Bas SK, Kim MR. 2002. Effects of sodium metabisulfite and adipic acid on browning of garlic juice concentrate during storage. *Korean J Food Cookery Sci* 18: 73-80.
- 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.
- 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.
- Shin JH, Kim GM, Kang MJ, Yang SM, Sung NJ. 2010. Preparation and quality characteristics of yogurt with black garlic extracts. *Korean J Food Cookery Sci* 26: 307-313.
- Cho YS, Kim SI, Han YS. 2008. Effect of slander glasswort extract yogurt on quality during storage. *Korean J Food Cookery Sci* 24: 212-221.
- Pinto JT, Krasnikov BF, Cooper AJ. 2006. Redox-sensitive proteins are potential targets of garlic-derived mercaptocysteine derivatives. *J Nutr* 136: 835S-841S.
- Yu MH, Im HG, Lee HJ, Ji YJ, Lee IS. 2006. Components and their antioxidative activities of methanol extracts from sarcocarp and seed of *Zizyphus jujuba* var. *inermis* Rehder. *Korean J Food Sci Technol* 38: 128-134.
- Kang MH, Choi CS, Kim ZS, Chung HK, Min KS, Park CG, Park HW. 2002. Antioxidative activities of ethanol extract prepared from leaves, seed, branch, and aerial part of *Crotalaria sessiflora* L. *Korean J Food Sci Technol* 34: 1098-1102.
- Sánchez-González I, Jiménez-Escrig A, Saura-Calixto F. 2005. In vitro, antioxidant activity of coffees brewed using different procedures (Italian, espresso and filter). *Food Chem* 90: 133-139.
- Miller NJ, Rice-Evans CA. 1997. Factors affecting the antioxidant activity determined by the ABTS radical cation assay. *Free Radic Res* 26: 195-199.
- Hwang HR. 2010. A study on antioxidant activities and analysis of bioactive compound of the extract fraction from leaves of loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) by cultivar. *MS Thesis*. Chungnam National University, Daejeon, Korea.
- Ryu K, Ide N, Matsuura H, Itakura Y. 2001. Na-(1-deoxy-D-fructose-1-yl)-L-arginine, an antioxidant compound identified in aged garlic extract. *J Nutr* 131: 972S-976S.
- Shin JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Sung NJ. 2008. Antioxidant activity of black garlic (*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37: 965-971.
- Chung SK. 1997. Hydroxy radical scavenging effects of speices and scavengers from brown mustard. *Biosci Biotech Biochem* 61: 118-123.
- Manian R, Anusuya N, Siddhyraju P, Manian S. 2008. The antioxidant activity and free radical of *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntz, *Ficus bengalensis* L. and *Ficus racemosa* L. *Food Chem* 107: 1000-1007.

(2010년 12월 23일 접수; 2011년 3월 2일 채택)