

## Effect of black garlic on antioxidant activity and amino acids composition in *Cheonggukjang*

Tae-Seong Jeong<sup>1</sup>, Jin-Hak Kim<sup>1</sup>, Shin-Ae An<sup>2</sup>, Yong-Duk Won<sup>2</sup>, Shin-Ho Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

<sup>2</sup>Uiseong Black Garlic Farming Association, Uiseong 769-804, Korea

### 흑마늘 첨가에 따른 청국장의 항산화 및 아미노산의 변화

정태성<sup>1</sup> · 김진학<sup>1</sup> · 안신애<sup>2</sup> · 원용덕<sup>2</sup> · 이신호<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>대구가톨릭대학교 식품가공학과, <sup>2</sup>의성흑마늘영농조합법인

#### Abstract

The antioxidant activity and amino acid composition of various *Cheonggukjang* extracts, such as the water extract from *Cheonggukjang* (CWE), the alcohol extract from *Cheonggukjang* (CEE), the water extract from *Cheonggukjang* with black garlic (BWE) and the alcohol extract from *Cheonggukjang* with black garlic (BEE), were examined to investigate the effect of black garlic on the sensory quality and functional properties of *Cheonggukjang*. The total polyphenol contents of various extracts were 7.03 mg/100 g (BWE), 3.64 mg/100 g (CWE), 2.88 mg/100 g (BEE) and 0.81 mg/100 g (CEE). The radical scavenging activity of the DPPH radical was highest in BWE (91.83%), followed by BEE (37.35%), CWE (25.54%) and CEE (14.80%), in that order. The SOD-like activity was highest in BWE (20.20%), followed by BEE (9.22%), CWE (7.91%) and CEE (6.45%). The thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) were highest in BWE (35.18%), followed by BEE (28.33%), CWE (17.40%) and CEE (14.93%). The total amino acid content of *Cheonggukjang* (CC) was higher than that of *Cheonggukjang* with black garlic (CCWB), but the essential amino acid content of CCWB (43.18%) was higher than that of CC (42.27%). The 27 kinds of free amino acid were found in CC, but only 23 kinds were found in CCWB. The L-lysine content was highest (9.23%) in CC, and the L-phenylalanine content was highest (23.14%) in CCWB. The free amino acids (L-threonine, L-serine, L-sarcosine, L-proline, L-alanine, L-valine and D,L-β-aminoisobutyric acid) were found in CC but not in CCWB. The γ-amino-n-butyric acid (GABA) was found in CCWB but not in CC. These results suggest that the addition of black garlic has beneficial effects on the functionality of *Cheonggukjang* without decreasing its sensory characteristics.

Key words : garlic, *Cheonggukjang*, antioxidant, amino acid

#### 서 론

청국장은 약 1천 3백년전 부터 자연발효 시켜 상식해 온 우리나라 고유의 전통적인 대두발효식품으로서, 삶은 콩을 따뜻한 방에서 고초균(*Bacillus subtilis*) 으로 발효시킨 특유의 맛과 향을 가지는 식품이다(1). 청국장의 발효균인 고초균은 장내 부패균 및 병원균의 활동을 억제함으로써 부패균이 만드는 발암물질이나 암모니아, 인돌, 아민 등

발암촉진 물질을 감소시키고, 유해 물질을 흡착하고 배설시키는 작용을 한다(2). 지금까지 알려진 청국장의 주요 효능으로는 간 기능 개선(3) 혈중 콜레스테롤 저하(4), 혈전 용해(5) 등이며, 이러한 다양한 기능성이 보고되면서 건강 기능식품으로 주목을 받고 있다.

흑마늘은 생마늘을 가열 및 숙성하여 마늘의 매운맛과 향을 감소시켜 섭취가 용이하게 만든 것으로, 갈변반응으로 인해 짙은 갈색을 띠며 단맛이 증가하고 향과 씹힘성이 증가한다(6). 또한 폴리페놀류의 증가로 인하여 S-아릴시스테인(S-allyl-cysteine)이라는 수용성 유허아미노산이 생성되어 생마늘과 비교하여 항산화능과 암 예방, 콜레스테롤

\*Corresponding author. E-mail : leesh@cu.ac.kr  
Phone : 82-53-850-3217, Fax : 82-53-850-3217

저하, 동맥경화 개선 및 심장질환 예방 등의 효과가 증가하는 것으로 밝혀져 있으며, 흑마늘의 숙성 중 생성되는 갈변 물질은 생마늘에 비해 우수한 항산화효능을 나타낸다(7,8).

현재 청국장의 과학적 제조 기술에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있으며, 관습적 생산방법을 취하고 있는 것이 현실이며, 기능성을 강화시키는 과학적인 제조 기술 개발에 대한 연구는 활발히 이루지고 있지 않다. 최근 들어 기존의 청국장에 약용식물이나 천연소재를 첨가하여 기능성이 보강된 생약초 청국장(9), 홍삼 청국장(10), 배추첨가 청국장(11) 등의 일부 연구가 보고되어 있다.

따라서, 본 연구에서는 청국장의 기호성 개선과 생리활성 증진의 목적으로 일반 마늘에 비해 기호성이 우수하고 S-allyl-cysteine, melanoidin 등 유효성분을 함유하고 있는 흑마늘을 이용한 청국장의 제조와 생리활성의 변화를 비교 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

실험에 사용된 대두는 경북 의성에서 백태를 구입하여 사용하였으며, 흑마늘은 의성흑마늘영농조합법인으로부터 제공받아 사용하였다. 청국장을 제조하기 전 대두와 흑마늘을 깨끗하게 세척한 후 상온에서 건조시켜 사용하였다.

### 청국장 제조

수세한 대두를 상온에서 8시간 동안 수침하였다. 수침시킨 대두를 1시간 동안 물을 뺀 후 autoclave를 이용하여 121°C에서 60분간 증자한 후 40°C까지 냉각시킨 후 전통적인 발효법(12)에 따라 40×60×8 cm의 stainless 재질의 케이스에 벗짚을 깔고 그 상부에 증자한 콩 1 kg을 3 cm의 두께로 담아 40°C, 상대습도 90%에서 48시간동안 발효시켰다. 흑마늘 첨가 청국장은 대두와 동일하게 전 처리한 흑마늘을 대두량의 10%(w/w) 첨가하여 골고루 혼합한 다음 동일한 방법으로 발효시켰으며, 80°C에서 건조 후 냉동 보관하며 사용하였다.

### 분석용 시료 제조

각각의 건조된 청국장 분말에 10배의 증류수를 가하여 105°C에서 1시간 동안 3회 반복 추출하여 열수추출물을 얻고, 시료에 10배의 95% ethanol을 가하여 상온에서 24시간동안 3회 반복 추출하여 에탄올 추출물을 얻었다. 상기 얻어진 추출물을 회전식 진공증발 농축기를 이용하여 감압 농축 후 5 mg/mL의 농도로 조정하여 실험에 사용하였다.

### 총 폴리페놀 함량 측정

Folin-Denis 법(13)에 따라 추출물 1 mL에 0.2N Folin-

Ciocalteu's phenol reagent(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 1 mL를 가하여 실온에서 3분간 반응시킨 후, 7.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 mL를 가한 후 암소에서 1시간동안 방치한 후 spectrophotometer(Ultrospec 1000, Pharmacia Biotech, Cambridge, UK)를 이용하여 765 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 폴리페놀 함량은 garlic acid를 표준물질로 한 표준곡선에 의하여 산출하였다.

### DPPH 라디칼 소거활성 측정

Blois의 방법(14)을 변형하여 추출물 0.4 mL에 0.4 mM DPPH( $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl, Sigma-Aldrich) 에탄올 용액 0.8 mL를 진탕 혼합하고, 10분간 방치 후 spectrophotometer(Ultrospec 100, Pharmacia Biotech, Japan)를 사용하여 525 nm에서 흡광도를 측정하여 EDA (Electron Donating Ability, %)로 나타내었다.

### SOD 유사 활성 측정

Marklund와 Marklund의 방법(15)에 따라 Tris-HCl buffer [50mM tris(hydroxymethyl) amino-methane+10 mM EDTA, pH 8.5] 2.6 mL에 추출액 0.2 mL와 7.2 mM pyrogallol (Sigma-Aldrich) 0.2 mL를 가하고 25°C에서 10분간 방치 후, 1 N HCl 0.1 mL를 가하여 반응을 정지시킨 후, 반응액 중 산화된 pyrogallol의 양을 420 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### Thiobarbituric acid reactive substances(TBARS)의 측정

TBARS는 Buege와 Aust의 방법(16)을 변형하여 측정하였다. 추출물 시료 각 0.1 mL, oil emulsion 0.5 mL, 증류수 0.3 mL와 Fe<sup>2+</sup>(산화촉진제) 0.1 mL를 섞은 후 37°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나자마자 50  $\mu$ L 7.2% BHT(Sigma-Aldrich)를 시료에 가하여 산화반응을 정지시킨 후 2 mL TCA/TBA 시약을 가하고 다시 혼합 후 끓는 물에서 15분간 반응시켰다. 이후 원심분리 시킨 상등액을 531 nm에서 흡광도를 측정하였고, 공시료는 시료 대신에 증류수를 가하여 같은 방법으로 측정하였다.

### 아미노산 분석

총 아미노산은 마쇄한 동결 건조 시료 0.1 g에 6N HCl 5 mL를 가한 후 N<sub>2</sub> gas로 충전시켜 밀봉하여 110±5°C에서 24시간 가수분해 시킨 다음 실온에서 냉각한 후 pH 2.2의 sodium citrate buffer에 용해시킨 후 감압 농축하였다. 농축액에 sodium citrate buffer 5 mL를 가하여 정용하였으며, 유리아미노산 분석은 마쇄한 동결 건조 시료 0.2 g에 ethanol 5 mL를 가하여, 실온에서 24시간 진탕 추출한 후 18,000 g에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 40°C에서 감압 농축하였다. 농축액을 lithium citrate loading buffer(pH 2.5) 5

**Table 1. Conditions for amino acid analysis**

Items	Conditions	
	Total amino acid	Free amino acid
Column	Lithium Column u-2322	Lithium Column u-2299
Buffer solution	Sodium citrate buffer (pH 3.2, 4.25, 6.45) Sodium hydroxide (pH 14)	Lithium citrate buffer (pH 2.80, 3.00, 3.15, 3.50, 3.55)
Buffer Flow rate	Buffer: 25.0 mL/hr Ninhydrin: 20.0 mL/hr	Buffer: 20.0 mL/hr Ninhydrin: 20.0 mL/hr
Injection volume	40 $\mu$ L	40 $\mu$ L
Column temp.	50~95 $^{\circ}$ C	35~80 $^{\circ}$ C

mL를 가하여 정용한 다음 각각의 시료를 0.22  $\mu$ m membrane filter로 여과 후 아미노산 자동 분석기(Biochrom 30 amino acid analyzer, Cambridge, UK)를 이용하여 Table 1과 같은 조건으로 분석하였다.

#### 관능검사

흑마늘 청국장은 Kim 등(11)의 방법에 따라, 물 200 mL에 청국장 50 g, 마늘 0.2 g, 소금 1 g, 고춧가루 1 g, 두부 50 g를 넣은 후 5분간 끓인 다음 밥과 함께 식품을 전공하는 대학생 및 대학원생 20명을 대상으로 색, 향, 맛, 조직감, 종합적 기호도를 5점 채점법으로 검사하였다.

#### 통계처리

모든 실험은 3회 반복으로 행하여 평균치와 표준편차로 나타내었고, 유의성은 SPSS(Statistical Package for Social Sciences, 12, Inc., Chicago, IL, USA) software package 을 이용,  $p < 0.05$  수준으로 Duncan's multiple range test와 T-test에 의하여 검정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 총 폴리페놀 함량 변화

페놀화합물은 수산기를 통한 수소공여 작용으로 라디칼들과 쉽게 공명하여 안정화될 수 있는 구조를 가지고 있어 항산화 작용(17)이 있으며, 항콜레스테롤 작용, 정장작용, 항암 작용 등의 생리적 효과도 높아지는 것으로 알려져 있다(18). 청국장 열수 추출물(CWE) 및 에탄올 추출물

(CEE)과 흑마늘 청국장 열수추출물(BWE) 및 에탄올추출물(BEE)의 총 폴리페놀 화합물은(Table 2) BWE가 7.03 mg/100 g으로 가장 높았으며, CWE(3.64 mg/100 g), BEE(2.88 mg/100 g), CEE(0.81 mg/100 g) 순으로 나타났다. 일반 청국장보다 흑마늘 청국장의 총 폴리페놀 화합물의 함량이 높았으며, 에탄올 추출물보다 열수 추출물의 함량이 높았다. 이와 같은 결과는 Joo 등(19)이 보고한 대두와 청국장 추출물의 총 폴리페놀의 함량 측정 결과, 에탄올 추출물에 비해 물 추출물에서 높은 것으로 보고하였다. 또한 Cha(20)는 시판 흑마늘의 총 페놀 화합물은 물 추출물이 에탄올 추출물에 비해 더 높게 정량되었으며, 이는 실온에서 장시간의 추출과정에 의해 물 추출물의 유용물질 용출이 높아졌다고 보고하여 본 연구와 유사한 경향을 나타내었다.

#### DPPH 라디칼 소거활성 변화

Table 3에서 각 조건별 청국장 추출물의 DPPH 라디칼 소거활성은 BWE가 91.83%로 가장 높았으며, BEE(37.35%), CWE(25.54%), CEE(14.80%) 순으로 활성을 나타내었다. 흑마늘 첨가 청국장이 일반청국장에 비해 DPPH 라디칼 소거활성이 높은 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 흑마늘 첨가 청국장에는 대두발효 및 숙성과정 중에 새로 생성된 항산화 물질인 이소플라본의 aglycone, 유리아미노산, 펩타이드, 갈변물질(21,22)과 생마늘에 풍부한 아미노산과 환원당 등이 마늘의 숙성 과정 중 maillard reaction의 결과로 ascorbic acid와 비교될 정도로 강한 항산화 활성을 나타내는 Fru-Age(N-alpha-(1-deoxy-D-fructose-1-yl)-L-arginine)이라는 성분(23) 등에 기인된 것이라 판단되며,

**Table 2. Total polyphenolic compounds of *Cheonggukjang* and *Cheonggukjang* fermented with black garlic.**

Contents	CC <sup>1)</sup>		CCWB <sup>2)</sup>	
	CWE <sup>3)</sup>	CEE <sup>4)</sup>	BWE	BEE
Total polyphenolic compounds (mg/100g)	3.64 <sup>b5)</sup> ±0.00	0.81 <sup>d)</sup> ±0.00	7.03 <sup>a)</sup> ±0.00	2.88 <sup>c)</sup> ±0.00

<sup>1)-2)</sup> Abbreviations CC; *Cheonggukjang*, CCWB; *Cheonggukjang* with black garlic.

<sup>3)-4)</sup> WE; water extracts, EE; Ethanol extracts.

<sup>5)</sup> Values are mean±standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts within a row indicate significant difference ( $p < 0.05$ ).

**Table 3. DPPH radical scavenging activity and SOD-like activity of *Cheonggukjang* and *Cheonggukjang* fermented with black garlic.**

Contents	CC <sup>1)</sup>		CCWB <sup>2)</sup>	
	CWE <sup>3)</sup>	CEE <sup>4)</sup>	BWE	BEE
DPPH radical scavenging activity(%)	25.54 <sup>c)</sup> ±0.18	14.80 <sup>d)</sup> ±1.05	91.83 <sup>a)</sup> ±0.59	37.35 <sup>b)</sup> ±0.39
SOD-like activity (%)	7.91 <sup>b)</sup> ±1.16	6.45 <sup>b)</sup> ±1.16	20.20 <sup>a)</sup> ±1.38	9.22 <sup>b)</sup> ±2.01

<sup>1)-2)</sup> Abbreviations CC; *Cheonggukjang*, CCWB; *Cheonggukjang* with black garlic.

<sup>3)-4)</sup> WE; water extracts, EE; Ethanol extracts.

<sup>5)</sup> Values are mean±standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts within a row indicate significant difference (p<0.05).

청국장에 비해 흑마늘 청국장의 경우 폴리페놀 함량 및 melanoidin 등 청국장에 없는 생리활성 물질이 첨가되어 일반 청국장보다 항산화 활성이 높은 것으로 판단되었다.

**SOD 유사 활성 변화**

생체 내 항산화 효소중의 하나인 SOD는 세포내 활성산소를 과산화수소로 전환시키는 반응을 촉진하는 효소이며 SOD에 의해 생성된 과산화수소는 catalase 또는 peroxidase에 의해 물분자와 산소분자로 전환되는 중요한 효소 중 하나이다(24). 각 조건별 추출물(CWE, CEE, BWE, BEE)의 SOD 유사활성을 분석한 결과는 Table 3에 나타내었다. SOD 유사활성은 BWE에서 20.20%로 가장 높은 활성을 나타내었으며, BEE(9.22%), CWE(7.91%), CEE(6.45%) 순으로 활성을 나타내었다. Kwak 등(25)은 Sprague-Dawley를 이용한 *in vivo* 실험에서, 고지방식이에 청국장을 10% 함유한 사료로 사육했을 때, 실험동물의 간장 Cu/Zn-SOD 활성이 고지방식이나 삶은 콩을 급여한 실험동물에 비하여 유의적으로 높았다고 보고하여 청국장의 우수한 항산화 기능을 밝혔으며, 흑마늘 청국장의 경우 SOD 유사활성이 일반 청국장에 비해 열수추출물의 경우 약 2.5배, 에탄올 추출물의

경우 약 1.4배 증가하여 흑마늘 청국장 섭취 시 체내 항산화 활성에 도움이 될 것으로 판단된다.

**Thiobarbituric acid reactive substances(TBARS)의 변화**

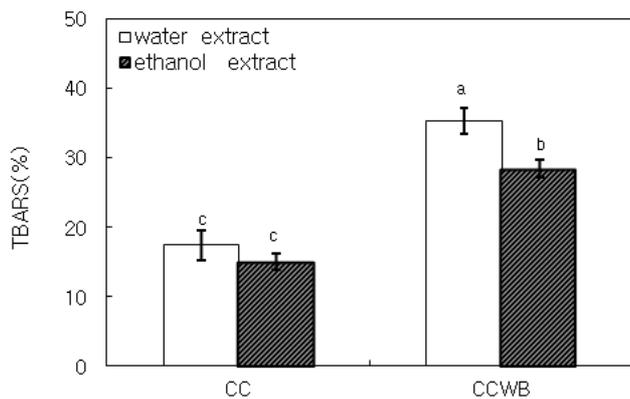
각 조건별 추출물(CWE, CEE, BWE, BEE)의 지질산화 억제능을 측정한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. BWE에서 35.18%로 가장 높았으며, BEE(28.33%), CWE(17.40%), CEE(14.93%) 순이었다. 흑마늘 첨가 청국장이 일반 청국장보다 지질산화 억제 효과가 높게 나타난 것은 추출물이 함유하는 폴리페놀 화합물 및 흑마늘 고유의 항산화 활성성

**Table 4. Total amino acids contents of *Cheonggukjang* and *Cheonggukjang* with black garlic**

Amino acid	CC <sup>1)</sup>	CCWB <sup>2)</sup>	
	%	%	
L-Threonine	4.21	4.07	
L-Valine	7.07	8.51	
L-Methionine	1.88	2.31	
E <sup>3)</sup>	L-Isoleucine	4.77	4.50
	L-Leucine	8.20	6.95
	L-Phenylalanine	6.45	5.96
	L-Histidine	2.49	2.13
	L-Lysine	7.20	5.38
NE <sup>4)</sup>	L-Aspartic Acid	11.37	11.39
	L-Serine	5.51	5.03
	L-Glutamic Acid	14.44	13.43
	L-Proline	4.70	4.12
	Glycine	4.20	4.08
	L-Cystine	0.93	0.71
	L-Alanine	4.63	4.57
	L-Tyrosine	5.24	3.39
	L-Arginine	6.70	5.68
	Total amino acid (g/100g-dry weight)	45.35±1.56	29.13±0.34
Total essential amino acid(%)	42.27	43.18	

<sup>1)-2)</sup> Abbreviations CC; *Cheonggukjang*, CCWB; *Cheonggukjang* with black garlic.

<sup>3)</sup> Essential Amino acid, <sup>4)</sup> Non essential amino



**Fig. 1. Thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) in water and ethanol extracts of *Cheonggukjang* and *Cheonggukjang* fermented with black garlic.**

Abbreviations CC; *Cheonggukjang*, CCWB; *Cheonggukjang* with black garlic. Values are mean±standard deviations of triplicate determinations. Means with different superscripts indicate significant difference (p<0.05).

**Table 5. Free amino acids contents of *Cheonggukjang* and *Cheonggukjang* with black garlic.**

Free amino acid	CC <sup>1)</sup>	CCWB <sup>2)</sup>
	%	%
Urea	25.93	17.95
L-Aspartic Acid	0.76	0.40
Hydroxy-L-proline	ND <sup>4)</sup>	12.20
L-Threonine	0.45	ND
L-Serine	0.37	ND
L-Glutamic acid	7.35	ND
L-Sarcosine	2.87	ND
L- $\alpha$ -Aminoadipic acid	1.62	6.54
L-Proline	7.96	ND
Glycine	0.86	0.26
L-Alanine	1.61	ND
L-Citrulline	1.09	4.41
L- $\alpha$ -Amino-n-butyric acid	1.19	0.97
L-Valine	3.49	ND
L-Cystine	3.62	3.17
L-Methionine	2.40	0.78
Cystathionine	1.74	2.46
L-Isoleucine	1.87	1.18
L-Leucine	4.81	1.33
L-Tyrosine	5.08	2.17
$\beta$ -Alanine	ND	0.90
L-Phenylalanine	5.66	23.14
D,L- $\beta$ -Aminoisobutyric acid	0.74	ND
L-Homocystine	0.29	ND
$\gamma$ -Amino-n-butyric acid	ND	8.71
Ethanolamine	ND	2.50
$\delta$ -Hydroxylysine	3.73	3.00
L-Omithine	2.63	1.45
L-Lysine	9.23	2.39
L-Histidine	1.22	0.22
L-Carnosine	ND	2.77
L-Arginine	1.44	1.10
TOTAL(%)	100	100
TFA <sup>3)</sup> (g/100g)	3.10 $\pm$ 0.11	2.29 $\pm$ 0.11

<sup>1)</sup>Abbreviations CC; *Cheonggukjang*, CCWB; *Cheonggukjang* with black garlic.

<sup>3)</sup>Total free amino acid, <sup>4)</sup>not detected.

분에 기인된 것으로 판단되며, Shin 등(26)은 phenol류의 화합물을 높게 함유하고 있는 추출물에서 지방산화억제 효과가 높게 관찰된다고 보고하고 있어 본 실험의 결과를 뒷받침 한다.

#### 총 아미노산의 변화

일반 청국장(CC)과 흑마늘 청국장(CCWB)의 구성아미노산을 분석한 결과는 Table 4와 같다. 총 아미노산 중 필수 아미노산의 함량은 일반 청국장이 42.27%, 흑마늘 첨가 청국장이 43.18%로 뚜렷한 차이는 나타나지 않았다. Kim 등(11)은 청국장 제조 시 배추 첨가에 의해 청국장의 콩 함량이 감소하기 때문에 배추 첨가구의 점질물 함량이 감소한다고 하였다. 이는 Yang(27)이 점질물의 61.3%가 단백질이라고 보고한 결과를 볼 때, 흑마늘 첨가로 인하여 콩의 함량이 감소하였고 이에 따라 단백질의 양의 감소로 인해, 흑마늘 청국장의 총 아미노산의 함량이 낮은 것으로 사료된다. 청국장은 발효숙성 중에 *Bacillus* spp.의 작용으로 원료 콩 단백질을 분해시켜 구수한 맛을 내는 glutamic acid, aspartic acid, 쓴맛을 지닌 valine, isoleucine, leucine, methionine, phenylalanine 및 단맛을 내는 alanine, glycine, lysine 등의 아미노산이 어울려져 복합적인 청국장 특유의 맛을 형성한다(28). 일반 청국장과 흑마늘 첨가 청국장 모두 glutamic acid와 aspartic acid의 함량이 높은 경향을 나타내었다. 그외 필수아미노산을 비롯한 기타 아미노산도 골고루 함유되어 있어 맛과 영양학적 측면에서도 우수한 것으로 판단되었다.

#### 유리아미노산의 변화

일반 청국장과 흑마늘 첨가 청국장의 유리아미노산을 분석한 결과는 Table 5와 같다. 일반청국장의 유리아미노산은 L-lysin(9.23%)이 가장 높았고, L-proline(7.96%), L-glutamic acid(7.35%) 순이었으며, 흑마늘 첨가 청국장은 L-phenylalanine(23.14%)이 가장 높았고, hydroxy-L-proline (12.20%),  $\gamma$ -amino-n-butyric acid(8.71%) 순이었다. 일반청국장에서 검출된 유리아미노산 중 L-threonine, L-serine, L-sarcosine, L-proline, L-alanine, L-valine, D,L- $\beta$ -aminoisobutyric acid는 흑마늘 첨가 청국장에서는 검출되지 않았다. 그러나 hydroxy-L-proline,  $\gamma$ -amino-n-butyric acid, ethanolamine,

**Table 6. Sensory evaluation of *Cheonggukjang* and *Cheonggukjang* fermented with black garlic**

Sample <sup>1)</sup>	Attributes				
	Taste	Color	Flavor	Texture	Overall acceptability
CC	2.83 $\pm$ 0.98 <sup>a2)</sup>	2.50 $\pm$ 1.22 <sup>a</sup>	2.83 $\pm$ 1.16 <sup>a</sup>	3.00 $\pm$ 1.09 <sup>a</sup>	2.83 $\pm$ 0.98 <sup>a</sup>
CCWB	3.33 $\pm$ 1.21 <sup>a</sup>	3.00 $\pm$ 1.26 <sup>a</sup>	3.66 $\pm$ 0.81 <sup>a</sup>	3.66 $\pm$ 0.82 <sup>a</sup>	3.57 $\pm$ 1.07 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup>Abbreviations CC; *Cheonggukjang*, CCWB; *Cheonggukjang* with black garlic.

<sup>2)</sup>Values are mean $\pm$ standard deviations of triplicate determinations.

L-carnosine는 흑마늘 첨가 청국장에서만 검출되었다. 특히, 흑마늘 첨가 청국장에서는 생마늘과 찢마늘에서는 검출되지 않고 흑마늘에서 검출(7)된다는 보고에서와 같이  $\gamma$ -amino-n-butyric acid(GABA)의 함량이 8.71% 검출되었다. GABA는 비단백질 구성 아미노산으로 포유류의 중추신경계에 존재하는 대표적인 억제계의 신경전달 물질로 혈압강화, 간기능 개선, 알코올대사 촉진, 비만 방지 효과 등이 밝혀져 있으며, 이를 적용하여 현대인의 고질병인 성인병 예방에도 탁월한 효과가 있을 것으로 기대된다(29).

### 관능검사

일반 청국장과 흑마늘 청국장의 관능검사를 실시한 결과는 Table 6과 같다. 흑마늘 첨가 청국장의 맛, 색, 향, 조직감, 종합적 기호도는 대조구에 비해 다소 높았으나 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 그러나 기호성 감소없이 흑마늘 첨가에 의해 청국장의 항산화활성 등 기능성이 보강된 청국장의 제조가 가능할 것으로 판단된다. Lee 등(30)은 흑마늘 첨가량이 증가할수록 영양적인 가치는 높아지지만, 흑마늘 자체의 냄새가 이용가치를 결정하므로 첨가량을 고려하여야 한다고 보고하여, 산업화 단계 전에 흑마늘의 적정첨가량, 첨가방법 등에 관한 보다 광범위한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

### 요 약

청국장 제조시 기호성 개선과 생리활성 증진의 목적으로 흑마늘을 첨가한 청국장의 항산화 활성과 구성 및 유리 아미노산의 변화를 대조구와 비교 검토하였다. 총 폴리페놀 화합물은 흑마늘 첨가 청국장의 물추출물(BWE)에서 7.03 mg/100 g으로 가장 높았으며, 일반청국장의 물추출물(CWE) 3.64 mg/100 g, 흑마늘 첨가 청국장의 에탄올 추출물(BEE) 2.88 mg/100 g, 그리고 일반 청국장의 에탄올 추출물(CEE)가 0.81 mg/100 g 순 이었다. 전자공여능은 BWE가 91.83%로 가장 높았으며, BEE(37.35%), CWE(25.54%), CEE(14.80%) 순이었다. SOD 유사활성은 BWE가 20.20%로 가장 높았으며, BEE(9.22%), CWE(7.91%), CEE(6.45%) 순이었다. 지질산패억제능(TBARS)을 측정된 결과는 BWE 35.18%로 가장 높은 활성을 나타내었으며, BEE(28.33%), CWE(17.40%), CEE(14.93%) 순이었다. 일반청국장이 흑마늘 첨가 청국장보다 총 아미노산의 함량이 높았으나 필수 아미노산의 비율은 흑마늘 첨가 청국장(43.18%)과 일반청국장(42.27%)에서 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 유리아미노산은 일반 청국장에서는 총 27종, 흑마늘 첨가 청국장에서는 총 23종이 검출되었다. 일반청국장의 유리아미노산은 L-lysine(9.23%)이 가장 높았고, 흑마늘 첨가 청국장의 유리아미노산 함량은 L-phenylalanine (23.14%)이 가장 높았다.

일반청국장에 함유되어 있는 유리아미노산 중 L-threonine, L-serine, L-sarcosine, L-proline, L-alanine, L-valine, D,L- $\beta$ -aminoisobutyric acid는 흑마늘 첨가 청국장에서는 검출되지 않았다.

### 감사의 글

본 연구는 “의성 블랙바이오 제품의 글로벌 파워브랜드 육성사업”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### References

1. Lee Y, Kim SH, Jung NH, Lim MH (1992) A study on the production of viscous substance during the *Chugkookjang* fermentation. J Korean Soc Agric Chem Biotechnol, 35, 202-209
2. In JP, Lee SK (2004) Effect of Yucca (*Yucca shidigera*) extract on quality characteristics of *Cheonggukjang* using *Bacillus subtilis* p01. J Korean Soc Appl Biol Chem, 47, 176-181
3. Lee EH, Chyun JH (2009) Effect of *Chongkukjang* intake on lipid metabolism and liver function in alcoholic fatty liver rats. J Korean Soc Sic Nutr, 38, 1506-1515
4. Yoo JY (1997) Present status of industries and research activities of Korean fermented soybean product. Korean J Apple Microbiol Biotechnol, 23, 13-30
5. Yoo CK, Seo WS, Lee CS, Kang SM (1998) Purification and characterization of fibrinolytic enzyme exerted by *Bacillus subtilis* K-54 isolated from *Chungkookjang*. Korean J Appl Microbiol Biotechnol, 26, 506-514
6. 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
7. Sato E, Kohno M, Hamano H, Niwano Y (2006) Increased anti-oxidative potency of garlic by spontaneous short-term fermentation. Plant Foods Human Nutr, 61, 157-160
8. 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, 955-971
9. Park JS, Cho SH, Na HS (2010) Properties of *Cheongkukjang* prepared with admixed medicinal herb powder. Korean J Food Preserv, 17, 343-350
10. Park NY, Seong JH, Choi MS, Moon KD, Kwon JH,

- Jeong YJ (2008) Comparison of functional properties of *Cheonggukjang* by using red ginseng. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 37, 261-266
11. Kim JH, Park LY, Lee SH (2012) Fermentation and quality characteristics of *Cheonggukjang* with chinese cabbage. *Korean J Food Preserv*, 19, 659-664
  12. Kim KJ, Ryu MK, Kim SS (1982) *Chungkukjang* koji fermentation with rice straw. *Korean J Food Sci Technol*, 14, 301-308
  13. Folin O, Denis W (1912) On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. *J Biol Chem*, 12, 239-249
  14. Blois MS (1958) Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1199-1200
  15. Markund S, Marklund G (1974) Involvement of superoxide anion radical in the oxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. *Eur J Biol Chem*, 47, 468-474
  16. Buege JA, Aust SD (1978) Microsomal lipid peroxidation. *Methods Enzymol*, 52, 302-310
  17. Choi SY, Kim SY, Hur JM, Choi HG, Sung NJ (2006) Antioxidant activity of solvent extracts from *Sargassum thunbergii*. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 35, 7-14
  18. Lee SO, Lee HJ, Yu MH, Im HG, Lee IS (2005) Total polyphenol contents and antioxidant activities of methanol extracts from vegetable produced in Ullung island. *Korean J Food Sci Technol*, 37, 233-240
  19. Joo EY, Park CS (2011) Antioxidant and fibrinolytic activities of extracts from soybean and *Chungkukjang* (Fermented soybean paste). *Korean J Food Preserv*, 18, 930-937
  20. Cha JY (2009) Functional components and biological activities of marketing black garlic. MS Thesis, Kyeongsang University, Korea Foods, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, USA, (fermented soybean paste). In *Asian Functional* p 555-596
  21. Park KU, Jung KO (2005) Fermented soybean products as functional foods: functional properties of *Doenjang*
  22. Park GS (2004) Cookwise approach of slow food: focused on traditional fermented sauces. *Korean J Soc Food Cookery Sci*, 20, 317-334
  23. Ryu K, Ide N, Matsuura H, Itakura Y (2001) N-(1-deoxy-D-fructose-1-yl)-L-arginine an antioxidant compound identified in aged garlic extract. *J Nutr*, 131, 927S-976S
  24. Chung WY, Kim SK, Son JY (2008) Isoflavones contents and physiological activities of soybeans fermented with *Aspergillus oryzae* or *Bacillus natto*. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 37, 141-147
  25. Kwak CS, Lee MS, Park SC (2007) Higher antioxidant properties of *Chungkookjang*, a fermented soybean paste, may be due to increased aglycone and malonylglycoside isoflavone during fermentation. *Nutr Res*, 27, 719-727
  26. Shin SE, Kim AK (2004) Effect of dried powders or ethanol extracts of garlic flesh and peel on antioxidative capacity in 16-month-old rat. *Korean J Nutr*, 37, 633-644
  27. Yang EI (2005) Physiological functions of *Chungkookjang* and viscous substance. MS Thesis, Chonbuk National University, Korea
  28. Rozan P, Kuo YH, Lambein F (2000) Free amino acids present in commercially available seedlings sold for human consumption. A potential hazard for consumers. *J Agric Food Chem*, 48, 716-723
  29. Han MK (2008) Review on health functionality of GABA ( $\gamma$ -amino butyric acid). *Bull Nat Sci Young-In Univ*, 13, 135-142
  30. Lee JY, Yoon HY, Kim MR (2010) Quality characteristics of jelly with black garlic. *Korean J Food Culture*, 25, 832-838.

---

(접수 2013년 4월 22일 수정 2013년 8월 4일 채택 2013년 9월 17일)