

흑마늘 첨가 김치 양념소의 항산화 활성

[†]이 경 행 · 윤 영 태
한국교통대학교 식품영양학과

Antioxidant Activity of *Kimchi* Seasoning with Black Garlic

[†]Kyung-Haeng Lee and Young-Tae Yoon

Dept. of Food and Nutrition, Korea National University of Transportation, Chungbuk 27909, Korea

Abstract

To enhance the physiological activities and reduce the off-flavor of garlic in the *Kimchi*, we manufactured the *Kimchi* seasoning replaced with 25~75% black garlic instead of raw garlic and measured the contents of antioxidants and antioxidant activities. The polyphenol compound content was 270.91 $\mu\text{g/mL}$ in the control and 278.18~305.75 $\mu\text{g/mL}$ in the *Kimchi* seasoning with black garlic. The polyphenol compound content increased by increasing the amount of black garlic in the *Kimchi* seasoning. The polyphenol compound contents gradually decreased during storage period. The flavonoid compound content was 26.18 mg% in the control and 26.80~38.72 mg% in the *Kimchi* seasoning replaced with 25~75% black garlic. The flavonoid compound contents increased by increasing the amount of black garlic. The flavonoid contents were different from those of polyphenol compounds during storage periods. In the case of DPPH electron donating abilities, DPPH electron donating ability of the control was 84.82%, which showed a lower antioxidative activity than the *Kimchi* seasoning replaced with black garlic. The electron donating abilities of the *Kimchi* seasoning replaced with black garlic were increased as the amount of black garlic was increased. In the lipid peroxidation test, the control showed no lipid peroxidation during the storage period. The *Kimchi* seasoning replaced with black garlic also inhibited lipid peroxidation during storage as in the control. However, it showed lower activity than the control. Reducing power was higher in the *Kimchi* seasoning replaced with black garlic than in the control. The higher the ratio of black garlic, the higher the reducing power.

Key words: *Kimchi* seasoning, black garlic, antioxidant, antioxidant activity

서 론

김치는 소금 절임한 배추를 세척한 후, 고춧가루, 마늘, 생강, 젓갈 등의 갖은 부재료들을 혼합하여 적당한 온도에서 발효시킨 우리나라 전통발효식품(Kim 등 1994; Park KY 1995)으로, 배추의 절임과정과 부재료들의 조화로 맵고 새콤하며, 자극적인 탄산미 등의 다양한 풍미를 가지고 있다(Chang 등 2011).

김치에 첨가되는 향신료 중 마늘은 예로부터 김치를 비롯한 소스류, 스프, 부식 및 각종 요리에서 사용하는 조미

향신료(Jeong JH 1998)로 이용되고 있으며, 생마늘의 형태 이외에도 paste, 분말 및 과립형태 등으로 가공되어 마늘 제품의 고급화와 다양화되고 있다(Kim 등 1990). 이와 같이 다양한 형태의 마늘제품이 생산되어지고 있는 이유는 마늘의 항균작용(Cavallito & Bailey 1944; Ankri & Mirelman 1999), 항고혈압 작용(Ruffin & Hutter 1983), 항암 및 세포의 항돌연변이 효과(Belman S 1983; Shin & Kim 2004) 및 항산화 효과(Corzo-Martinez 등 2007; Hwang 등 2007) 등의 생리활성은 마늘 내 함유되어 있는 함황화합물에 의한 것으로 알려져 있다(Fanelli 등 1998; Avato 등 2000).

[†] Corresponding author: Kyung-Haeng Lee, Dept. of Food and Nutrition, Korea National University of Transportation, Chungbuk 27909, Korea. Tel: +82-43-820-5334, Fax: +82-43-820-5850, E-mail: leekh@ut.ac.kr

그러나 이와 같은 생리적 기능성에도 불구하고, 조직을 파쇄하게 되면 마늘의 주요 성분인 allicin이라는 물질은 allinase에 의해 전구체인 alliin을 가수분해하여 pyruvic acid와 함께 생성되고, allicin은 다시 diallyl thiosulfonate와 diallyl disulfide로 분해되며, 이들 물질들은 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물과 carbonyl 화합물을 생성하게 된다(Stoll & Seebeck 1951; Mazelis & Crews 1968). 이러한 휘발성의 저급 황화합물들은 다양한 생리적 기능성을 가짐에도 불구하고, 자극적인 강한 매운 냄새로 인해 불쾌감을 초래하여 식품 원료로서 제한적 요인이 될 수 있어 마늘의 이취를 제거하기 위하여 가열처리(Kim 등 2005; Shin 등 2008), 초고압처리(Sohn 등 1996; Kwon 등 2006) 등의 연구들이 진행되어 왔다. 그러나 이들 방법들은 유효성분의 감소와 같은 영양성분과 조직감의 변화 등의 여러 가지 이화학적 변화를 가져오게 된다.

흑마늘은 이러한 마늘의 이취 감소와 생리적 활성성분의 손실을 최소화시키기 위하여 고온의 항온조건에서 일정시간 숙성하여 제조한 것으로(Choi 등 2008) 진한 흑갈색을 띄며, 마늘 특유의 불쾌한 냄새가 현저히 감소되고, 단맛과 신맛이 잘 조화를 이루는 것으로 알려져 있으며(Choi DJ 2008), 다양한 생리활성이 있는 것으로 알려져 있다(Lee 등 2011).

따라서 본 연구에서는 김치에 첨가되는 마늘의 불쾌취를 줄이고, 생리활성을 강화시키기 위한 목적으로 김치 양념소를 제조할 때 생마늘을 흑마늘로 부분 대체하여 제조하였으며, 흑마늘 첨가 김치 양념소의 저장기간 동안 항산화 성분 함량 및 항산화 활성의 변화를 측정하였다.

재료 및 방법

1. 흑마늘 첨가 김치 양념소의 제조

흑마늘을 첨가하여 마늘의 불쾌취를 감소시키고, 기능성은 향상시킨 김치를 개발하기 위하여 기존 생마늘 첨가량의 25%, 50% 및 75%의 양을 흑마늘로 대체하고, 다른 성분은 동일한 레시피로 김치 양념소를 조제하였으며, 10°C의 incubator에서 15일간 보관하면서 실험에 사용하였다(Yu 등 2016). 양념의 원료들은 청주 농수산물시장에서 구입하여 사용하였으며, 흑마늘은 의성흑마늘 영농조합법인에서 구입하여 사용하였다.

2. Polyphenol 화합물의 함량

흑마늘을 첨가하여 생리활성을 증가시킨 김치 양념소를 제조하고, 저장기간에 따른 polyphenol 화합물의 함량 변화를 측정하기 위하여 A.O.A.C.법(1985)에 따라 측정하였다. 즉, 양념소를 최대한 균일한 시료를 얻기 위하여 용기 내 다양한 위치에서 채취하여 증류수를 넣고 homogenizer(T25 Ultra-turrax, IKA, Germany)를 이용하여 18,000 rpm으로 1분간 분쇄한 후, 4,000

rpm에서 20분 동안 원심분리시키고, 여과한 후 추출 여과액 1 mL에 0.5 mL의 Follin-Denis 시약, 1 mL의 포화 Na₂CO₃용액 및 7.5 mL의 증류수를 순서대로 혼합하였고, 30분 경과한 뒤 760 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 표준물질로는 gallic acid (Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였다.

3. Flavonoid 화합물 함량

흑마늘을 첨가하여 제조한 김치 양념소를 제조하고, 저장기간에 따른 flavonoid 화합물의 함량변화를 측정하기 위하여 Moreno 등(2000)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 위의 방법으로 추출한 추출 여과액 0.1 mL에 80% ethanol 0.9 mL를 첨가하고, 이 혼합액 0.5 mL에 10% aluminium nitrate 0.1 mL, 1 M potassium acetate 0.1 mL, 80% ethanol 4.3 mL를 각각 첨가하였다. 그 후 위 반응액을 상온에서 40분간 방치한 후, 415 nm에서 흡광도 값을 측정하였다. 표준물질로는 quercetin(Sigma Chemical Co., USA)을 0.03%로 희석하여 함량을 standard curve에 대입하여 계산하였다.

4. DPPH 전자공여능 측정

흑마늘을 첨가하여 제조한 김치 양념소의 저장기간에 따른 DPPH 전자공여능 측정은 Blois MS(1958)의 방법에 의해 측정하였다. 즉, 추출액 2 mL와 0.2 mM DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 2 mL와 혼합한 후, 실온에서 30분간 방치시켰으며, 그 후 517 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 전자공여능(electron donating ability, %)은 다음 계산식에 의하여 산출하였다.

전자 공여능(%) =

$$\left(1 - \frac{\text{시료 첨가구의 흡광도}}{\text{무첨가구의 흡광도}} \right) \times 100$$

5. 지질과산화 억제능 측정

흑마늘을 첨가한 김치 양념소의 저장기간에 따른 linoleic acid 유화물 기질에서의 과산화물 생성 억제효과는 Kikuzak & Nakatani(1993)의 방법에 따라 측정하였다. 먼저 linoleic acid 유화물 기질을 제조는 linoleic acid 2.51 g을 99.5% ethanol 100 mL에 용해시킨 후 2.05 mL씩 취하여 falcon tube에 넣고 추출액 2 mL를 첨가한 후, 0.05 M phosphate buffer(pH 7.0) 4 mL와 증류수 1.95 mL를 가하여 40°C incubator에서 저장하면서 일정시간 동안 생성된 지질과산화 정도를 thiocyanate법에 의해서 측정하였다. 측정방법으로는 75% ethanol 4.7 mL에 각 시료 유화물 0.1 mL와 30% ammonium thiocyanate 0.1 mL를 첨가한 후 3분 경과 후 0.02 M ferrous chloride 함유 3.5% HCl 용액 0.1 mL를 첨가하고, 500 nm에서 흡광도를 측정하였다.

6. 환원력

흑마늘을 첨가하여 제조한 김치 양념소를 저장하면서 저장기간에 따른 환원력을 측정하였다(Mau 등 2002). 즉, 시료 추출액 250 μL 에 0.2 M sodium phosphate buffer(pH 6.6, Wako Pure Chemical Co., Osaka, Japan) 250 μL , 1% potassium ferricyanide($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Sigma) 250 μL 를 각각 첨가하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 incubator에서 20분 동안 반응시킨 후, 1% trichloroacetic acid (CCl_3COOH , w/v)를 첨가하였다. 그 후 반응액을 1,000 rpm에서 10분 동안 원심분리시킨 후 상등액 500 μL 에 증류수 500 μL 를 넣고, 0.1% ferric chloride($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Wako) 100 μL 를 가하여 반응액을 700 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 흡광도 값이 높은 것은 환원력이 높음을 의미한다.

7. 통계처리

본 시험에서 얻어진 결과는 SPSS 12.0(Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) program을 사용하여 실험군 간의 유의성($p<0.05$)을 ANOVA로 분석한 후, Duncan's multiple range test에 의해 실험군 간의 차이를 분석하였다.

결과 및 고찰

1. Polyphenol 함량의 변화

생리활성을 강화시킨 김치를 제조하고자 기존 생마늘 대신 흑마늘을 25~75% 부분 대체하여 김치 양념소를 제조하고, 저장하면서 저장기간에 따른 polyphenol 화합물의 함량을 측정된 결과는 Table 1과 같다. 대조군인 생마늘을 첨가하여 제조한 김치 양념소의 polyphenol 화합물의 함량은 270.91 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 나타났으며, 흑마늘을 첨가하여 제조한 김치 양념소의 경우에는 각각 278.18, 284.58 및 305.75 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 흑마늘 첨가량이 증가할수록 높은 polyphenol 화합물의 함량을 함유하는 것으로 나타났다. 저장기간에 따른 polyphenol 화합물의 함량 변화는 저장 초기에 비하여 실험군 모두 발효과정 중 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 이유는 발효과정 중 삼투현상에 의하여 원료 내 수분이 용출될 때 polyphenol 화합물도

함께 용출되기 때문에 함량이 서서히 감소하는 것으로 사료되었다.

Kwon 등(2006)은 고온 고압처리시 생마늘에 비하여 polyphenol 화합물의 함량이 7배 가량 증가한다고 하였으며, 고온 고압 처리에 의해 여러 화합물이 polyphenol 화합물로 전환되었거나, 추출이 더 용이해졌기 때문이라 하여 본 결과와 비교하여 볼 때 생마늘 첨가 김치 양념소보다는 흑마늘 첨가 김치 양념소가 polyphenol 화합물의 함량이 많은 것으로 나타나, 일치하는 경향을 보였다.

2. Flavonoid의 함량 변화

항미 증진 및 생리활성을 강화시키고자 생마늘 대신 흑마늘을 25~75% 부분 대체하여 제조한 김치 양념소를 저장하면서 저장기간에 따른 flavonoid 화합물의 함량을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 대조군의 제조 직후 flavonoid 화합물의 함량은 26.18 mg%였으며, 흑마늘을 25~75% 첨가하여 제조한 김치 양념소는 26.80~38.72 mg%로 polyphenol 화합물의 함량과 마찬가지로 흑마늘 첨가량이 증가할수록 flavonoid 화합물의 함량이 증가하는 것으로 나타났다.

Shin 등(2008)은 생마늘과 흑마늘의 flavonoid 함량을 측정된 결과, 물추출물 및 ethanol 추출물 모두 흑마늘에서 높은 flavonoid 함량을 나타낸다고 하여 본 결과와 일치하였으며, 흑마늘을 첨가하게 되면 김치에서도 flavonoid 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 저장기간에 따른 flavonoid 함량 변화는 25% 흑마늘 첨가군을 제외하고는 대조군보다는 저장기간 내 높은 함량을 나타내었다. 그러나 polyphenol 화합물의 함량과 달리 모든 실험군에서 flavonoid의 함량이 시간이 지날수록 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데, 이와 같은 이유는 김치 양념소 내 다양한 재료 때문에 시료채취시의 어느 정도 오차 때문인 것으로 사료되며, flavonoid 함량에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

3. 전자공여능(DPPH)의 변화

생마늘 대신 흑마늘로 대체하여 제조한 김치 양념소를 저장하면서 저장기간에 따른 전자공여능의 변화를 측정된 결

Table 1. Changes of polyphenol compound contents in Kimchi seasoning replaced with black garlic (unit: $\mu\text{g}/\text{mL}$)

| Treatment | Storage period (day) | | | | |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | 0 | 3 | 7 | 10 | 15 |
| Control | 270.91 \pm 3.79 ^{ab1)} | 231.39 \pm 10.47 ^{bc} | 228.53 \pm 8.13 ^{bb} | 248.51 \pm 15.33 ^{bb} | 236.07 \pm 3.01 ^{bb} |
| 25% black garlic | 278.18 \pm 7.79 ^{ab} | 252.84 \pm 19.77 ^{bbC} | 249.83 \pm 0.15 ^{ba} | 239.99 \pm 9.94 ^{bb} | 258.38 \pm 3.19 ^{abA} |
| 50% black garlic | 284.58 \pm 4.61 ^{ab} | 278.13 \pm 16.91 ^{ab} | 263.96 \pm 13.32 ^{abA} | 247.50 \pm 10.87 ^{bb} | 266.15 \pm 6.72 ^{abA} |
| 75% black garlic | 305.75 \pm 8.21 ^{aA} | 313.16 \pm 18.21 ^{aA} | 257.87 \pm 16.22 ^{ba} | 286.52 \pm 15.93 ^{abA} | 266.31 \pm 9.03 ^{ba} |

¹⁾ Means with different superscripts within the same a column (^{A-C}) and a row (^{a-c}) were significantly different ($p<0.05$).

Table 2. Changes of flavonoid compound contents in *Kimchi* seasoning replaced with black garlic (unit: mg%)

| Treatment | Storage period (day) | | | | |
|------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | 0 | 3 | 7 | 10 | 15 |
| Control | 26.18±6.28 ^{cB1)} | 56.51±9.14 ^{aA} | 39.00±6.20 ^{bcB} | 45.82±7.75 ^{abA} | 28.98±3.78 ^{cB} |
| 25% black garlic | 26.80±2.41 ^{bb} | 56.06±1.54 ^{aA} | 61.99±8.70 ^{aA} | 30.60±2.36 ^{bb} | 23.78±2.99 ^{bb} |
| 50% black garlic | 32.11±1.79 ^{bAB} | 66.47±10.61 ^{aA} | 45.99±10.20 ^{bb} | 35.47±7.80 ^{bAB} | 32.73±10.42 ^{bAB} |
| 75% black garlic | 38.72±9.26 ^{ba} | 66.35±4.05 ^{aA} | 52.03±5.71 ^{abAB} | 41.68±5.63 ^{bAB} | 50.18±16.89 ^{abA} |

¹⁾ Means with different superscripts within the same a column (^{A-C}) and a row (^{a-c}) were significantly different ($p < 0.05$).

과는 Table 3과 같다. 생마늘을 첨가한 대조군은 84.82%였으며, 흑마늘을 25~75% 부분 대체 첨가하여 제조한 김치 양념소의 경우, 각각 93.55, 98.32, 96.56%로 대조군이 가장 낮은 항산화능을 보여 흑마늘 첨가량이 증가할수록 높은 전자공여능을 나타내는 것으로 확인되었다. 즉, 생마늘에 비하여 적은 함량의 흑마늘을 첨가하여도 항산화력은 증가하는 것을 알 수 있었으며, 제조 직후의 항산화성은 50% 흑마늘 첨가군이 가장 높은 것으로 나타났다. 저장기간에 따른 전자공여능의 변화를 살펴보면 대조군보다 흑마늘 첨가군이 높은 전자공여능을 보였으며, 흑마늘 첨가량이 높을수록 높은 항산화력을 보였으나 전반적으로 저장기간이 증가할수록 항산화능은 서서히 감소하는 경향인 것으로 나타났다.

Sung NJ(2008)는 흑마늘과 생마늘의 DPPH 라디칼 소거능 측정결과, 흑마늘 제조과정 단계가 증가할수록 소거능이 증가한다고 하여 본 결과와 일치하였으며, 생마늘 첨가 김치 양념소보다는 흑마늘 김치 양념소가 항산화 활성이 높은 것을 알 수 있었다.

4. 지질 과산화의 변화

생마늘 대신 흑마늘을 25~75% 대체하여 제조한 김치 양념소를 이용하여 지질 과산화를 측정한 결과는 Table 4와 같다. 흑마늘 김치 양념소의 지질 과산화를 측정한 결과는 아무것도 첨가하지 않은 blank의 경우, 저장 1일차부터 산화가 일어나기 시작하였으며, 3일 되었을 때 흡광도의 값이 3.2816으로 매우 빠르게 산화가 일어나는 경향이였다.

그러나 생마늘을 첨가한 대조군은 저장 기간 중 흡광도 값이 0.2571~0.3043으로 저장 초기보다도 오히려 낮은 흡광도 값을 보여 저장기간 동안 지질 과산화가 일어나지 않는 것으로 확인되어 생마늘 내에 지질과산화 억제 활성이 있음을 확인할 수 있었다. 흑마늘 첨가 김치 양념소의 경우, 대조군과 마찬가지로 저장 중 약간의 증감이 있었지만, blank군과 비교할 때 흑마늘 첨가 김치 양념소도 지질 과산화 억제 효과가 있음을 확인할 수 있었으며, 흑마늘 첨가 농도에 따른 지질과산화 억제능 차이는 저장 3일 동안 큰 차이가 없었던 것으로 사료되었다.

생마늘과 흑마늘 첨가군간의 지질과산화 억제능의 경우, 미약하지만 저장기간 내내 대조군이 높은 지질과산화 억제능이 있음을 확인할 수 있었다.

Shin 등(2008)은 linoleic acid emulsion에 의한 항산화 활성을 측정한 결과, 생마늘에서의 항산화 활성이 높고, 흑마늘은 이보다는 낮은 항산화 활성을 보인다고 하여 본 결과와 비교할 때 일치하는 경향을 보여 지질 과산화 억제와 관련하여서는 흑마늘보다는 생마늘이 효과적인 것으로 판단되었다.

5. 환원력의 변화

기존 생마늘 대신 흑마늘로 대체하여 생리활성을 갖도록 김치 양념소를 제조하고, 저장하면서 환원력을 측정한 결과는 Table 5와 같다. 생마늘을 첨가하여 제조한 대조군은 0.8203이었으나, 흑마늘을 첨가한 경우에는 0.8511~0.8846으로 대조군에 비하여 다소 높게 나타나, 생마늘의 함량보다 적게 첨가하였음에도 불구하고 높게 나타났으며, 흑마늘 첨가 비율이 높

Table 3. Changes of DPPH radical scavenging abilities in *Kimchi* seasoning replaced with black garlic (unit: %)

| Treatment | Storage period (day) | | | | |
|------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 0 | 3 | 7 | 10 | 15 |
| Control | 84.82±1.72 ^{aC1)} | 68.21±2.09 ^{cC} | 70.79±2.38 ^{cC} | 71.28±1.79 ^{cC} | 78.92±1.97 ^{bb} |
| 25% black garlic | 93.55±2.12 ^{ab} | 82.48±2.32 ^{bb} | 78.67±2.53 ^{bb} | 78.65±1.91 ^{bb} | 78.59±1.52 ^{bb} |
| 50% black garlic | 98.32±0.78 ^{aA} | 85.07±1.85 ^{bb} | 79.86±2.47 ^{cb} | 80.49±1.52 ^{cb} | 84.04±1.61 ^{ba} |
| 75% black garlic | 96.56±1.76 ^{aAB} | 89.16±2.06 ^{ba} | 85.93±1.67 ^{bcA} | 85.69±1.73 ^{ca} | 85.48±1.61 ^{ca} |

¹⁾ Means with different superscripts within the same a column (^{A-C}) and a row (^{a-c}) were significantly different ($p < 0.05$).

Table 4. Changes of lipid peroxidation in Kimchi seasoning replaced with black garlic (unit: optical density at 500 nm)

| Treatment | Storage period (day) | | | |
|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Blank | 0.2243±0.0115 ^{dB1)} | 1.1351±0.0328 ^{cA} | 2.4652±0.0398 ^{bA} | 3.2816±0.0228 ^{aA} |
| Control | 0.3564±0.0167 ^{aA} | 0.2930±0.0177 ^{bcB} | 0.2571±0.0219 ^{cB} | 0.3043±0.0292 ^{bB} |
| 25% black garlic | 0.3653±0.0218 ^{aA} | 0.3152±0.0288 ^{abB} | 0.2948±0.0284 ^{bB} | 0.3382±0.0326 ^{abB} |
| 50% black garlic | 0.3914±0.0199 ^{aA} | 0.3124±0.0232 ^{bcB} | 0.2876±0.017 ^{cB} | 0.3420±0.0131 ^{bB} |
| 75% black garlic | 0.3771±0.0208 ^{aA} | 0.3063±0.0161 ^{bcB} | 0.2923±0.0196 ^{cB} | 0.3343±0.0181 ^{bB} |

¹⁾ Means with different superscripts within the same a column (^{A-C}) and a row (^{a-c}) were significantly different ($p < 0.05$).

Table 5. Changes of reducing power in Kimchi seasoning replaced with black garlic (unit: optical density at 700 nm)

| Treatment | Storage period (day) | | | | |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 0 | 3 | 7 | 10 | 15 |
| Control | 0.8203±0.0210 ^{bB1)} | 0.7955±0.0209 ^{bcBC} | 0.8812±0.0121 ^{aA} | 0.7716±0.0079 ^{cC} | 0.7420±0.0087 ^{dD} |
| 25% black garlic | 0.8511±0.0126 ^{bb} | 0.8494±0.0136 ^{bb} | 0.8857±0.0153 ^{aA} | 0.8063±0.0060 ^{cC} | 0.7816±0.0090 ^{dD} |
| 50% black garlic | 0.8846±0.0083 ^{aA} | 0.8531±0.0089 ^{bb} | 0.8863±0.0187 ^{aA} | 0.8212±0.0030 ^{cC} | 0.7929±0.0075 ^{dD} |
| 75% black garlic | 0.8769±0.0099 ^{bb} | 0.9004±0.0139 ^{aA} | 0.8757±0.0151 ^{bb} | 0.8334±0.0092 ^{cC} | 0.8157±0.0128 ^{cC} |

¹⁾ Means with different superscripts within the same a column (^{A-C}) and a row (^{a-c}) were significantly different ($p < 0.05$).

을수록 환원력은 증가하는 것으로 나타났으나, 첨가량에 비하여 아주 미미한 증가를 보이는 것으로 사료되었다. 저장기간에 따른 변화를 살펴보면 저장 10일까지는 초기의 환원력 값과 유사하였으나, 저장 15일에는 다소 감소하는 경향이였다.

Shin 등(2008)은 흑마늘과 생마늘의 용매별 환원력을 측정 한 결과, 열수 추출물 및 ethanol 추출물 모두 흑마늘이 높은 환원력을 나타내는 것으로 나타나, 본 실험에서의 생마늘첨가 김치 양념소보다는 흑마늘 첨가 김치 양념소의 환원력이 높은 결과와 일치하는 경향이였다.

이상의 결과를 종합하여 보면 김치 양념소 제조시 흑마늘로 대체할 경우, polyphenol 화합물과 flavonoid 화합물의 함량이 증가하고, 지질과산화 억제능을 제외하고는 DPPH 라디칼 소거능 및 환원력 등의 항산화 활성이 증가하는 것으로 나타났다.

요약 및 결론

김치에 첨가되는 마늘의 불쾌취를 감소시키고, 생리활성은 강화시키기 위한 목적으로 김치 양념소 제조시 마늘을 흑마늘로 25~75% 대체하여 제조하였으며, 흑마늘 첨가 김치 양념소의 저장 중 항산화 성분 함량 및 항산화 활성 변화를 측정하였다. Polyphenol 화합물의 함량은 대조군은 270.91 µg/mL, 흑마늘 첨가 김치 양념소는 278.18~305.75 µg/mL로 첨가량이 증가할수록 높은 polyphenol 화합물의 함량이 많은 것으로, 저장기간에 따른 polyphenol 화합물의 함량 변화는 저장 초기

에 비하여 실험군 모두 발효과정 중 서서히 감소하는 것으로 나타났다. Flavonoid 화합물의 함량은 대조군은 26.18 mg%였으며, 흑마늘을 25~75% 첨가하여 제조한 김치 양념소는 26.80~38.72 mg%로 흑마늘 첨가 함량이 증가할수록 flavonoid 화합물의 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 저장 중 flavonoid 함량 변화는 polyphenol 화합물의 함량과 달리 모든 실험군에서 flavonoid의 함량이 일차가 지날수록 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. DPPH 전자공여능의 경우, 대조군은 84.82%로 흑마늘을 첨가하여 제조한 김치 양념소보다 낮은 항산화능을 나타내었으며, 흑마늘 첨가량이 증가할수록 높은 전자공여능을 나타내는 것으로 확인되었다. 지질과산화에서는 대조군은 저장기간 동안 지질과산화가 일어나지 않는 것으로 나타났으며, 흑마늘 첨가 김치 양념소의 경우도 대조군과 마찬가지로 저장 중 지질과산화 억제능은 있었지만, 대조군보다는 낮은 활성을 보이는 것으로 나타났다. 환원력 측정에서는 흑마늘 첨가군이 대조군에 비하여 높은 환원력을 보였으며 흑마늘 첨가 비율이 높을수록 환원력은 증가하였다.

References

- Ankri S, Mirelman D. 1999. Antimicrobial properties of allicin from garlic. *Microbes Infec* 2:125-129
- AOAC. 1995. Official Methods of Analysis 16th ed., Association of Official Analytical Chemist, Washington, DC

- Avato P, Tursil E, Vitali C, Miccolis V, Candido V. 2000. Allylsulfide constituents of garlic volatile oil as antimicrobial agents. *Phytomedicine* 7:239-243
- Belman S. 1983. Onion and garlic oils inhibit tumor promotion. *Carcinogenesis* 4:1063-1067
- Blois MS. 1958. Antioxidant activity determination by the use of a stable free radical. *Nature* 181:1199-1200
- Cavallito C, Bailey JH. 1944. Allicin the antibacterial principle of *Allium sativum*. Isolation physical properties and antibacterial action. *J Am Chem Soc* 66:1944-1952
- Chang JY, Kim IC, Chang HC. 2011. Effect of solar salt on the fermentation characteristics of *Kimchi*. *Korean J Food Preserv* 18:256-265
- 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
- Choi DJ. 2008. Studies on functional compounds and biological activities of black garlic. Ph.D. Thesis, Gyeongsang National University. Jinju, Korea
- Corzo-Martinez M, Corzo N and Villamiel M. 2007. Biological properties of onions and garlic. *Trends Food Sci Tech* 18: 609-625
- Fanelli SL, Castro GD, de Toranzo EG, Castro JA. 1998. Mechanisms of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride-promoted oxidative stress. Diallyl sulfide; diallyl disulfide; allyl mercaptoan, and allyl methyl sulfide. *Res Commun Mol Path* 102:163-174
- Hwang IG, Woo KS, Kim DJ, Hong JH, Hwang BY, Lee YR. 2007. Isolation and identification of an antioxidant substance from heated garlic (*Allium sativum* L.). *Food Sci Technol* 16:963-966
- Jeong JH. 1998. Quality changes of fresh garlic paste during storage. *Korean J Food Nutr* 11:278-282
- Kikuzak H, Nakatani N. 1993. Antioxidant effect of some ginger constituents. *J Food Sci* 58:1407-1410
- Kim BS, Park NH, Park MH, Han BH, Bae TJ. 1990. Manufacture of garlic juice and prediction of its boiling point rise. *Korean J Food Sci Technol* 22:486-491
- Kim MK, Kim SY, Woo CJ, Kim SD. 1994. Effect of air controlled fermentation on *Kimchi* quality. *J Korean Soc Food Nutr* 23:268-273
- Kim YD, Seo JS, Kim KJ, Kim KM, Hur CK, Cho IK. 2005. Component analysis by different heat treatments of garlic (*Allium sativum* L.). *Korean J Food Preserv* 12:161-165
- 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
- Lee HS, Yang ST, Ryu BH. 2011. Effects of aged black garlic extract on lipid improvement in rats fed with high fat-cholesterol diet. *J Life Sci* 21:884-892
- Mau JL, Lin HC, Song SF. 2002. Antioxidant properties of several specialty mushrooms. *Food Research International* 35:519-526
- Mazelis M, Crews L. 1968. Purification of the alliin lyase of garlic, *Allium sativum* L. *Biochem J* 108:725-730
- Moreno MN, 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
- Park KY. 1995. The nutritional evaluation, and antimutagenic and anticancer effects of *Kimchi*. *J Korean Soc Food Nutr* 24:169-182
- Ruffin J, Hutter S. A. 1983. An evaluation of the side effects of garlic as an antihypertensive agent. *Cytobios* 37:85-89
- 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
- Shin SH, Kim MK. 2004. Effect of dried powders or ethanol extracts of garlic flesh and peel on antioxidative capacity in 16-month-old rats. *Korean J Nutr* 37:633-644
- Sohn KH, Lim JK, Kong UY, Park JY. 1996. High pressure inactivation of alliinase and its effects on flavor of garlic. *Korean J Food Sci Technol* 28:593-599
- Stoll A, Seebeck E. 1951. Chemical investigations on alliin, the specific principle of garlic. *Adv Enzymol* 11:377-399
- Sung NJ. 2008. Physicochemical component and antioxidative activity of black garlic. *Food Preserv & Processing Industry* 7:45-53
- Yu KW, Hwang JH, Keum JH, Lee KH. 2016. Quality characteristics of *Kimchi* seasoning with black garlic. *Korean J Food Nutr* 29:677-683

Received 05 February, 2017

Revised 08 February, 2017

Accepted 14 February, 2017