

흑마늘의 첨가량을 달리한 식초의 품질특성

심혜진 · 서원택¹ · 최명효 · 김경화 · 신정혜 · 강민정[†]

(재)남해마늘연구소, ¹경남과학기술대학교

Quality Characteristics of Vinegar Added with Different Levels of Black Garlic

Hye Jin Sim · Weon Taek Seo¹ · Myoung Hyo Choi · Kyoung Hwa Kim · Jung Hye Shin · Min Jung Kang[†]

Namhae Garlic Research Institute, Namhae, 52430, Korea

¹Department of Food Technology, Gyeonngnam National University of Science and Technology, Jinju, 52725, Korea

Abstract

In this study, we aimed to develop functional vinegar with different levels of black garlic through two stages of fermentation. Black garlic vinegars were prepared from black garlic and water (w/w) mixed with 1:2 (BG3), 1:5 (BG6), 1:9 (BG9) and 1:11 (BG12), and adding the sugar by adjusting the soluble solids content to 14 °Brix. The alcohol content of black garlic vinegar was 5.2-5.5% after 7 days of alcohol fermentation at 25°C. Acetic acid fermented was at 30°C for 25 days and samples were taken at 3, 6, 9, 12, 15, 20 and 25 days. The pH of black garlic vinegar was not significantly different among the samples, but acidity was increased during fermentation. Total polyphenol contents showed irregular changes with the fermentation periods and were higher by black garlic content. At 25 days fermentation, total polyphenol contents were 18.96-56.56 mg/100 mL. Acetic acid content of black garlic vinegars was higher than other organic acids. S-allyl cysteine (SAC) contents of BG3 and BG6 were 13.03-14.54 and 1.69-2.20 mg/L, respectively. However SAC was not detected in BG9 and BG12. In 25 days fermented black garlic vinegar, the major mineral was K with a content ratio of 61-68% of total minerals. The DPPH and ABTS radical scavenging activity of 25 days fermented black garlic vinegar were stronger at higher black garlic content.

Key words: vinegar, black garlic, fermentation, acetobacter, S-allyl cysteine

I. 서론

식초는 동서양의 대표적인 발효식품으로 미생물을 이용하여 당류나 전분질을 함유하고 있는 여러 원료들을 알코올 및 초산 발효시켜 제조된다(Hong SM 등 2012a). 식초의 종류는 초산을 희석하고 각종 감미료를 첨가하여 만드는 합성식초와 곡류, 사과, 감 등을 이용하여 발효시키는 양조식초로 대별되며(Yi MR 등 2014), 양조식초는 과즙을 30% 이상 함유하는 과실식초와 곡물을 4% 이상 함유하는 곡물식초로 분류되고 있다(Beak CH 등 2013). 식초는 제조 시 원료의 종류, 제조방법, 발효방법 및 함유 성분들의 함량에 따라 독특한 풍미를 나타내며, 품질은 초산의 함량, 휘발성 향기성분, 미량의 각종 유기산 및 아미노산, 당류, 염류 등의 다양한 요인에 의해 결정된다(Jeoung YJ & Lee MH 2000).

식초의 주요 성분인 유기산 중 약 50%는 초산이며, 이

외에도 citric acid, succinic acid, lactic acid, tartaric acid 등 당 분해 과정인 TCA cycle에서 볼 수 있는 대부분의 유기산이 함유되어 있어 생체 조직 내에서 호기적으로 쉽게 분해 가능하며, 생리적 상태에 따라 필요한 물질로 쉽게 전환될 수 있다. 또한 식초는 생체의 균형을 유지하는데 도움이 되는 장점이 있어 건강식품으로 인식되면서(Son SM 1992), 단순 조미료 기능에서 마시는 건강음료로서 마케팅 되어 소비량이 급속하게 증가되고 있다(Park HJ 등 2014). 식초의 소재 또한 향이나 풍미가 독특하거나 유효성분을 함유하고 있는 무화과(Kim DH 1999), 매실(Ko YJ 등 2007), 감(Park MH 등 2005), 사과(Kang BH 등 2011) 등의 과실류 식초와 함초(Kim HC 2011), 다시마(Kim KE 등 2001), 죽순(Jang HJ 등 2013), 야콘(Lee MK 등 2012), 인삼(Ann YG 등 1999) 등의 다양한 재료들을 이용한 식초가 활발히 연구 개발되고 있고, 이러한 식초들은 소화액 분비촉진, 젖산 분해에 따른 피로

[†]Corresponding author: Min Jung Kang, Namhae Garlic Research Institute, Namhae-daero 2465-8, Idong-myeon, Namhae-gun, Gyeongsangnam-do, 52430, Korea

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4500-9538>

Tel: +82-55-860-8952, Fax: +82-55-860-8960, E-mail: jung-75@hanmail.net



회복과 숙취해소, 동맥경화와 고혈압 등의 성인병 예방, 콜레스테롤 저하, 체지방 감소와 같은 다양한 생리활성 (Jeong YJ 2009, Hong SM 등 2012b, Sung NH & Jeong YJ 2013)을 지니는 것으로 보고되고 있다.

마늘의 냄새와 맛을 조절하기 위해 열처리 공정을 활용한 가공마늘인 흑마늘은 마늘 자체 성분에 의한 amino-carbonyl 반응에 의해 갈변물질이 생성되어 점차 검게 변하게 되고, 단맛이 증가하며 마늘의 매운 맛이나 향은 감소하게 된다(Shin JH 등 2010a). 따라서 생마늘에 비해 섭취가 용이하므로 추출물이나 분말의 형태로 여러 가공식품 유형에 첨가하여 재가공이 이루어지고 있는데, 흑마늘을 첨가한 소시지(Shin JH 등 2011), 양갱(Park CH 등 2014), 떡(Shin JH 등 2010b), 잼(Kim MH 등 2008) 및 요구르트(Shin JH 등 2010b) 등이 개발되어 있다. 흑마늘은 숙성되는 과정을 거치면서 폴리페놀류의 함량이 증가하며, S-allyl cysteine(SAC)과 같은 수용성 유허아미노산과 diallyl sulfide(DAS), triallyl sulfide, diallyl disulfide(DADS), diallyl polysulfides 등의 지용성 물질이 유리됨으로써(Lee JO 등 2009, Kim AJ & Rho JO 2011) 생리활성이 증가한다. 이러한 성분들과 더불어 새로이 생성된 갈변물질에 의해 생마늘보다 높은 항산화 활성을 나타내며 암 예방, 콜레스테롤 저하, 동맥경화 개선, 심장질환 예방, 산화스트레스와 관련된 증상의 예방 및 항염증 활성 등의 효과가 보고되어 있다(Shin JH 등 2008, Tak HM 등 2014a).

본 연구에서는 흑마늘 첨가량을 달리하여 식초를 제조함에 있어 초기 고형분 함량을 동일하게 조절하기 위하여 설탕으로 보당하고 알코올 발효한 다음 초산 발효기간에 따른 흑마늘 식초의 품질특성을 조사하여 자연 발효를 통한 흑마늘 식초의 개발 가능성을 확인하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 흑마늘 식초 제조

식초 제조를 위한 흑마늘은 남해보물섬마늘영농조합법인에서 시판중인 것을 제공받아 사용하였다. 껍질을 제거한 흑마늘과 미리 멸균처리한 음용수를 1:2(BG3), 1:5(BG6), 1:8(BG9) 및 1:11(BG12)의 비율(w/w)로 혼합하여 균질화 하였다. 균질화된 흑마늘 분쇄물의 고형분 함량은 각각 14, 6.8, 5 및 4.6 °Brix였으며(data not shown), 가용성 고형분 함량이 가장 높았던 BG3와 여타 실험군의 가용성 고형분 함량을 동일하게 조절하기 위하여 설탕을 가해 14 °Brix로 조절하였다. 이것을 각각 4 kg 씩 5 L 광구병에 담아 99°C에서 10분간 살균하고 흑마늘 혼합물에 효모(*Saccharomyces cerevisiae*)를 5% 접종하여 25°C에서 알코올 발효하였다. 7일간의 알코올 발효 후 알코올

함량이 5.2-5.5%인 발효물을 얻었다. 여기에 1% 알코올을 함유하는 맥아 추출액 배지에서 *Acetobacter pasteurianus* 균을 3일간 배양한 종초를 2.5% 접종한 것을 0일차로 하여 30°C에서 발효시키면서 발효 15일까지는 3일 간격으로, 그 이후는 5일 간격으로 시료를 채취하여 발효기간에 따른 차이를 분석하였다.

2. pH, 산도 및 당도 측정

시료 5 g에 증류수를 가해 50 mL로 만든 다음 잘 혼합한 후 여과지(No. 2, Advantec, Tokyo, Japan)로 여과한 여액을 시료로 하여 pH와 적정산도를 자동적정기(G20 compact titrator, Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland)를 이용하여 동시에 측정하였다. 적정산도는 0.1 N NaOH 용액(Daejung, Siheung, Korea)으로 시료액의 pH가 8.4가 될 때까지 적정하여 초산 양으로 환산하였다. 당도는 시료액을 일정량 취하여 자동굴절당도계(PR-201a, Atago, Tokyo, Japan)로 3회 반복 측정하였다.

3. 총 폴리페놀 화합물의 정량

총 폴리페놀 화합물의 함량은 폴리페놀성 물질인 phosphomolybdic acid와 반응하여 청색을 나타내는 원리로 Folin-Denis법(Ragazzi E & Veronese G 1973)에 따라 시료액 1 mL에 2 M Folin-Ciocalteu 시약(Sigma Co., St. Louis, MO, USA) 0.5 mL를 넣고 3분 후 10% Na₂CO₃ 용액(Daejung, Siheung, Korea) 0.5 mL씩을 혼합하여 실온의 암실에서 1시간 정치한 다음 분광광도계(Libra S 35, Biochrom, Cambridge, England)를 이용하여 760 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로 gallic acid(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)를 사용하여 시료와 동일한 방법으로 분석하여 얻은 검량선으로부터 총 폴리페놀 함량을 계산하였다.

4. S-allyl-L-cysteine(SAC) 함량 분석

각각의 시료를 filter paper로 여과한 후 여액을 0.22 μm membrane filter로 재여과하여 HPLC-PDA-MS/MS(TSQ Quantum LC-MS/MS, Thermo scientific, Waltham, MA, USA)로 분석하였다. Analytical column은 Agilent Zorbax SB-C18(4.6×250 mm, 5 μm, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, 이동상 용매는 positive mode에서 0.1% formic acid containing water와 0.1% formic acid containing acetonitrile을 시간에 따라 gradient로 조절하였다. 이동상의 속도는 0.7 mL/min, 시료 주입량은 10 μL, scan type은 SRM mode에서 분석을 실시하였다. SAC 표준물질을 시료와 동일한 조건에서 분석하여 머무름 시간을 비교해 확인하였으며, 농도별 검량곡선으로부터 그 함량을 산출하였다.

5. 유기산 함량 분석

각각의 시료를 filter paper로 여과한 후 0.45 µm membrane filter로 재여과하여 HPLC-DAD(Agilent 1260 infinity, Agilent, Santa Clara, CA, USA)로 분석하였다. Analytical column은 Watchers 120 ODS-BP(4.6×250 mm, 5 µm, Daiso Chemical Co., Tokyo, Japan)를 사용하였고, 0.1% H₃PO₄ 수용액을 이동상으로 하여 30°C에서 30분간 분석하였다. 이동상의 속도는 0.5 mL/min, 시료 주입량은 10 µL로 하였으며 DAD(Diode Array Detector)로 210 nm에서 검출하였다. 총 11종의 유기산(citric acid, oxalic acid, tartaric acid, formic acid, malic acid, glutaric acid, lactic acid, acetic acid, fumaric acid, succinic acid, propionic acid) 표준물질을 시료와 동일한 조건에서 분석하여 머무름 시간을 비교해 확인하였으며, 각각의 검량곡선으로부터 그 함량을 산출하였다.

6. 무기물 함량 분석

무기물은 Lee SJ 등(2010)의 방법에 따라 분해용 플라스크에 시료 1 g을 취하여 진한 황산(Duksan, Ansan, Korea)과 진한 질산(Duksan, Ansan, Korea)을 각각 10 mL씩 차례로 가한 다음 heating block에서 무색으로 변할 때까지 분해하였다. 분해하고 남은 여액에 증류수를 가해 50 mL로 정용한 것을 여과한 후 ICP(Inductively Coupled Plasma, Optima 7300DV, Perkin-Elmer Co., Norwalk, CO, USA)로 분석하였다. 이때, RF generator는 27.12 MHz, RF power는 1300 W, plasma argon 15 L/min, auxiliary argon flow rate 0.5 L/min, nebulizer argon flow rate는 0.8 L/min, sample up take는 1.5 mL/min으로 하였다.

7. 항산화 활성 측정

숙성이 완료된 25일차 시료를 여과지(Advantec)로 여과한 여액을 희석하여 6.25-100 mg/mL의 농도가 되도록 조정하여 항산화 활성 측정용 시료액으로 사용하였다.

DPPH(1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl) 라디칼 소거활성은 DPPH에 대한 전자공여 활성으로 나타낸 것으로 시료액과 DPPH 용액(5 mg/100 mL methanol)을 동량으로 혼합한 다음 실온에서 20분간 반응시킨 후 분광광도계(Libra S 35, Biochrom, Cambridge, England)를 이용하여 525 nm에서 흡광도를 측정하였다(Blois MS 1958).

ABTS(2,2-azinobis-3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulphonate) 라디칼 소거활성은 7 mM의 ABTS 용액에 potassium persulfate를 2.4 mM이 되도록 용해시킨 다음 암실에서 12-16시간 동안 반응시킨 후 415 nm에서 흡광도가 1.5가 되도록 증류수로 조정된 ABTS 용액을 사용하였다. ABTS 용액에 동량의 시료액을 혼합하고 실온에서 1분간 반응시킨 다음 분광광도계(Biochrom)를 이용하여 415 nm에서 흡광도를 측정하였다(Re R 등 1999). DPPH 및 ABTS 라디칼 소거활성은 시료 무침가구에 대한 시료침가구의 흡광도비로 계산하여 %로 나타내었다.

8. 통계처리

모든 실험은 3회 이상 반복하여 실시하였으며 실험으로부터 얻은 결과는 SPSS 12.0(IBM, Armonk, NY, USA)을 사용하여 분석하였다. 결과치는 실험군당 평균±표준편차로 표시하였고, 통계적 유의성 검정은 일원배치 분산분석(one-way analysis of variance)을 한 후 $p < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test를 시행하였다. 동일한 농도 내에 시료간의 유의차는 Student *t*-test를 통해 $p < 0.05$ 수준에서 검증하였다.

III. 결과 및 고찰

1. pH의 변화

흑마늘의 첨가량을 달리하여 제조한 흑마늘 식초의 발효 중 pH 변화는 Table 1과 같다. 알코올 발효 직후 흑마늘 식초의 pH는 4.47-4.56의 범위로 흑마늘의 첨가량에 따른 유의차가 없었는데, 흑마늘 발효주의 pH도 흑

Table 1. Changes in pH of vinegar added with different levels of black garlic during fermentation period

Sample code	Fermentation period (days)							
	0	3	6	9	12	15	20	25
BG3	4.54±0.03 ^{e1)}	4.12±0.08 ^d	4.01±0.08 ^{cA2)}	3.94±0.11 ^{bcA}	3.90±0.07 ^{bA}	3.81±0.02 ^{abC}	3.82±0.01 ^{aD}	3.81±0.01 ^{aB}
BG6	4.52±0.03 ^e	4.15±0.09 ^d	4.02±0.07 ^{cA}	3.98±0.08 ^{bcAB}	3.94±0.07 ^{bAB}	3.72±0.01 ^{aA}	3.67±0.01 ^{aA}	3.66±0.01 ^{aA}
BG9	4.56±0.07 ^f	4.25±0.09 ^c	4.11±0.09 ^{dAB}	4.03±0.07 ^{cAB}	3.99±0.05 ^{cAB}	3.78±0.02 ^{bb}	3.72±0.02 ^{abb}	3.67±0.03 ^{aA}
BG12	4.47±0.10 ^f	4.25±0.09 ^c	4.15±0.11 ^{dB}	4.06±0.07 ^{cdB}	4.02±0.06 ^{cB}	3.84±0.03 ^{bc}	3.75±0.01 ^{aC}	3.67±0.02 ^{aA}

1) a-f Means with different superscripts within the same row are significantly different ($p < 0.05$).

2) A-D Means with different superscripts within the same column are significantly different ($p < 0.05$).

All values are mean±SD (n=3).

마늘 농도와 관계없이 대부분 pH 4.5 이하로 유지되었다는 보고(Lee HH 등 2010)는 본 연구와도 동일한 경향이 었다.

흑마늘 식초의 발효기간에 따른 pH는 발효가 진행될 수록 감소하는 경향을 보였으며 발효 초기 pH의 감소폭 이 컸는데 이는 으름 어린 잎 식초(Kwon WY 등 2014) 와 아로니아 식초(Park HJ 등 2014)의 경우와 동일하게 초산발효가 진행됨에 따라 초산과 같은 유기산의 증가로 pH가 감소하였기 때문으로 생각된다. pH의 감소 속도는 흑마늘의 첨가량에 따라 다소 차이가 있어 발효 6일 이 후부터 흑마늘의 첨가량이 가장 적은 BG12군은 흑마늘 첨가량이 가장 많은 BG3군에 비해 유의적으로 pH가 높 았다. 발효가 완료된 25일에는 BG3군만이 3.81로 유의적 으로 pH가 높았고, 여타 실험군에서는 서로 유의적인 차 이가 없었다.

Na HS 등(2013)은 원료가 다른 시판 발효식초의 pH를 측정 한 결과 감식초(3.60), 무화과 및 양조식초(3.37), 쌀 식초(2.62), 사과식초(2.54), 현미식초(2.53), 매실식초(2.39) 순으로 서로 상이하였는데, 이는 식초 제조에 사용된 원 료에 따른 차이라고 보고한 바 있다.

2. 산도의 변화

흑마늘 식초의 발효기간에 따른 산도 변화를 분석한 결과는 Table 2와 같으며 흑마늘의 첨가량이 많을수록, 발효기간이 경과할수록 산도는 유의적으로 증가하는 경 향을 보였다. 발효초기 흑마늘의 첨가량이 많을수록 산도 가 높았는데 이는 흑마늘 자체가 강한 산성(Yang SM 등 2011)으로 산도가 높기 때문으로 생각된다.

발효초기 산도는 0.79-1.22%이던 것이 발효 25일에는 5.87-7.50%로 발효기간의 경과와 더불어 지속적으로 유 의차를 보이면서 증가하였는데, 이는 초산 발효 과정 중 초산균이 알코올을 영양원이나 발효 기질로 사용하여 초 산을 포함한 유기산을 생성시키고 초산균의 증식과 더불어 유기산의 함량이 점차 증가하였기 때문으로(Lee EK

등 2014) 사료된다.

흑마늘 식초 제조시 발효기간이 경과할수록 산도는 유 의적으로 증가하는 경향을 보였으나 pH는 발효 15일까지 는 유의적으로 감소하다가 그 이후부터는 유의적인 차이 를 확인할 수 없어 일정 기간 숙성 이후부터는 산도의 증 가가 pH 변화에 영향을 미치지 않았다. 발효기간에 따른 아로니아 식초에서는 초산 생성에 따라 pH가 감소하는 경향 이었으나 비례적으로 감소하지는 않았으며 초산 생 성량이 더 높은 시료에서 pH가 더 높게 나타난 경우도 있었고(Park HJ 등 2014), 현미 식초에서는 초산을 분해 하는 과산화가 일어나 적정산도가 감소함에도 불구하고 pH가 상승하지 않고 유지되었다고 보고되고 있어(Beak CH 등 2013) 본 연구의 결과와 동일한 경향으로 식초 발 효에 있어 pH와 산도가 발효기간의 경과와 더불어 서로 상반되게 증가 또는 감소하지 않음을 알 수 있었다.

총산은 식초에 있어서 양조과정 중 초산균의 작용으로 생성되는 초산이 대부분이며 이는 품질 판정에 중요한 성 분의 하나로(Ko EJ 등 1998) 일반적으로 국내 식초의 총 산 규격은 초산으로서 4.0-20.0 w/v%(감식초는 2.6 w/v% 이상)으로 규정하고 있는데(Ministry of Food and Drug Safety 2015), 본 연구 결과에서도 20일 이상 발효하였을 때 산도가 5.19-7.21%로 식초 규격을 충족하였다. 식초의 산도 차이는 각 식초의 품질특성, 첨가하는 원료의 종류 와 양, 제조방법 및 희석도 등에 따라 다양한 결과를 보이 는데(Jeong YJ 등 1998, Na HS 등 2013) 에탄올과 재료의 첨가량에 따라 초산농도를 조절하여 조미료로 식초(5% 이상)를 사용할 수도 있고, 음료용(3% 이하)으로 사용할 수도 있어(Keum JH 1999) 초기 산도가 높을수록 식초의 가공 및 활용 범위는 더 넓어질 것으로 판단된다.

3. 당도의 변화

당도는 식초의 맛과 향에 영향을 주는데(Jo DJ 등 2014), 흑마늘의 첨가량을 달리하고 설탕을 첨가해 14 °Brix로 조절하여 발효시킨 흑마늘 식초의 발효기간에 따

Table 2. Changes in acidity of vinegar added with different levels of black garlic during fermentation period (%)

Sample code	Fermentation period (days)							
	0	3	6	9	12	15	20	25
BG3	1.22±0.02 ^{a1)C2)}	2.37±0.06 ^{bD}	3.56±0.00 ^{cD}	4.63±0.04 ^{dD}	5.35±0.01 ^{eD}	6.13±0.05 ^{fD}	6.44±0.06 ^{gD}	7.04±0.06 ^{hD}
BG6	0.92±0.04 ^{AB}	1.89±0.03 ^{BC}	3.07±0.02 ^{CC}	4.41±0.02 ^{DC}	5.05±0.11 ^{EC}	5.85±0.05 ^{FC}	7.21±0.02 ^{GC}	7.50±0.09 ^{HC}
BG9	0.81±0.03 ^{AA}	1.29±0.03 ^{BB}	2.09±0.02 ^{CB}	2.96±0.03 ^{DB}	3.69±0.06 ^{EB}	4.27±0.02 ^{FB}	5.80±0.04 ^{GB}	6.33±0.04 ^{HB}
BG12	0.79±0.03 ^{AA}	1.20±0.06 ^{BA}	1.80±0.08 ^{CA}	2.47±0.03 ^{DA}	3.08±0.05 ^{EA}	4.17±0.03 ^{FA}	5.19±0.07 ^{GA}	5.87±0.03 ^{HA}

1) a-h Means with different superscripts within the same row are significantly different (p<0.05).

2) A-D Means with different superscripts within the same column are significantly different (p<0.05).

All values are mean±SD (n=3).

Table 3. Changes in sugar contents of vinegar added with different levels of black garlic during fermentation period (°Brix)

Sample code	Fermentation period (days)							
	0	3	6	9	12	15	20	25
BG3	7.50±0.71 ^{b1)C2)}	8.50±0.71 ^{dC}	8.00±0.00 ^{cC}	8.00±0.00 ^{cC}	7.00±0.00 ^{aC}	7.00±0.00 ^{aC}	7.00±0.00 ^{aC}	7.00±0.00 ^{aC}
BG6	6.00±0.00 ^{cB}	5.50±0.71 ^{bB}	5.00±0.00 ^{aB}					
BG9	5.00±0.00 ^{NS3)A}	5.00±0.00 ^{AB}	5.00±0.00 ^B	5.00±0.00 ^B	4.00±0.00 ^A	4.00±0.00 ^A	4.00±0.00 ^A	4.00±0.00 ^A
BG12	4.50±0.71 ^A	4.50±0.71 ^A	4.50±0.71 ^A	4.50±0.71 ^A	4.00±0.00 ^A	4.00±0.00 ^A	4.00±0.00 ^A	4.00±0.00 ^A

1) a-d Means with different superscripts within the same row are significantly different ($p < 0.05$).

2) A-C Means with different superscripts within the same column are significantly different ($p < 0.05$).

3) NS : Not show a significant difference within the same row.

All values are mean±SD (n=3).

른 당도의 변화를 측정된 결과는 Table 3과 같다. 알코올 발효 전 설탕을 가하여 가용성 고형분 함량을 동일하게 조절하였음에도 불구하고, 알코올 발효 직후 당도는 4.50-7.50 °Brix로 차이가 있었다. 흑마늘의 첨가량이 높을수록 흑마늘 식초의 당도가 높았는데, 흑마늘의 농도가 높은 BG3와 BG6군과 농도가 낮은 BG9과 BG12군에서의 당도 변화양상이 서로 차이가 있었다. 즉, BG3군의 당도는 초산 발효 3일 후 8.50 °Brix로 일시적으로 증가한 이후 8.00 °Brix로 낮아졌고 발효 12일에 7.00 °Brix로 감소한 이후부터는 차이가 없었다. BG9군과 BG12군의 경우 발효 9일까지는 변화가 없다가 발효 12일에 유의적으로 감소하였고, 그 이후부터는 숙성기간에 따른 차이가 없었다.

초산균은 발효 시 당류보다는 알코올을 발효 기질로 사용한다는 Ann YG 등(1999)의 보고가 있는데, 본 연구 결과 발효 초기 당도에 미량 변화가 있는 것은 알코올 발효 이후 완전히 제거되지 않은 효모의 작용으로 당류의 일부가 분해되기 때문으로 추정되며, 초산발효가 진행되면서 발효 기질로 당류가 사용되지 않기 때문에 발효기간의 경과에 따른 차이가 없는 것으로 판단된다.

4. 총 폴리페놀 화합물 함량

폴리페놀성 화합물은 식물계에 널리 분포되어있는 2차 대사산물로 항산화 활성과 항암 작용을 하는 생리활성물질로 알려져 있으며(Ferreres F 등 2009), 여러 가지 식품에 널리 분포되어 있어 천연 항산화제로서의 기능을 한다(Chung BH 등 2010). 폴리페놀 화합물은 과일이나 채소에서 강하게 결합되어 있어 쉽게 흡수될 수 없는데 알코올에서는 수용성 상태로 존재하여 체내에 흡수가 용이해져 이용성이 증진되고 이로 인한 항산화 작용을 기대할 수 있다(Alonso AM 등 2004, Jo DJ 등 2014).

흑마늘의 첨가량을 달리하여 제조한 식초의 발효기간에 따른 총 폴리페놀 화합물 함량을 측정된 결과는 Table 4와 같다. 초산 발효 초기 흑마늘 식초의 총 폴리페놀 화합물 함량은 흑마늘의 첨가량이 많을수록 더 높아 BG3군의 경우 59.50 mg/100 mL이었고, BG12군에서 가장 낮은 함량으로 20.23 mg/100 mL이었다. 총 폴리페놀 화합물 함량은 발효기간의 경과와 더불어 불규칙한 증감을 보이다가 발효 25일에는 18.96-56.56 mg/100 mL의 범위로 감소하는 경향이었고 발효 초기와 동일하게 흑마늘의

Table 4. Changes in total polyphenol content of vinegar added with different levels of black garlic during fermentation period (mg/100 mL)

Sample code	Fermentation period (days)							
	0	3	6	9	12	15	20	25
BG3	59.50±1.18 ^{cdD}	64.58±2.18 ^{cd}	60.92±0.12 ^{dD}	59.81±0.21 ^{cdD}	58.25±1.30 ^{bcD}	51.71±1.89 ^{aD}	57.94±1.09 ^{bcD}	56.56±2.56 ^{bD}
BG6	31.48±2.27 ^{bcdC}	29.38±0.53 ^{bc}	28.75±1.00 ^{abC}	32.77±2.62 ^{cdeC}	33.29±3.95 ^{deC}	35.13±0.59 ^{ec}	26.60±2.62 ^{aC}	30.21±0.24 ^{bcC}
BG9	22.52±1.86 ^{abB}	26.75±1.12 ^{cB}	20.88±0.59 ^{aB}	26.38±1.36 ^{cB}	27.13±1.18 ^{cB}	30.10±2.39 ^{dB}	23.21±1.30 ^{bB}	27.17±0.71 ^{cB}
BG12	20.23±0.27 ^{cdA}	17.00±1.00 ^{aA}	16.54±1.65 ^{aA}	21.08±0.12 ^{dA}	17.60±1.68 ^{abA}	23.67±2.36 ^{eA}	20.46±1.94 ^{cdA}	18.96±0.35 ^{bcA}

1) a-c Means with different superscripts within the same row are significantly different ($p < 0.05$).

2) A-D Means with different superscripts within the same column are significantly different ($p < 0.05$).

All values are mean±SD (n=3).

첨가량이 많을수록 더 높게 유지되었다.

Kim SH 등(2012)은 시판 석류, 블랙베리, 블루베리, 복분자, 선인장, 홍삼, 체리 식초의 총 폴리페놀 화합물의 함량은 38.06-87.25 mg/100 mL의 범위로 사용된 원료의 종류, 첨가량 및 제조방법에 따라 2배 이상 차이가 있다고 보고하였는데, 본 연구의 결과에서도 총 폴리페놀 화합물의 함량 차이는 원료인 흑마늘의 첨가량에 영향을 받았음을 알 수 있었다.

식초의 경우 초산발효 과정에서 강력한 페놀 분해 및 변형으로 인해 폴리페놀 함량이 감소하는 것으로 보고되어 있으나(Andlauer W 등 2000, Jo DJ 등 2014) 본 연구 결과에서는 폴리페놀 화합물이 초산 발효 동안 불규칙한 증감을 보이지만 일정 수준을 유지하였다. 이는 흑마늘로 숙성되면서 갈변반응을 통해 축합·중합 과정에 참여하고 있던 페놀 화합물들이 미생물 발효를 거치면서 분해되어 유리되었기 때문이며(Choi DJ 등 2008) 미생물의 생육 활성도에 따라 생육 환경을 적절히 유지하기 위한 분해력이 흑마늘의 첨가량에 따라 서로 상이하기 때문으로 추정된다.

5. S-allyl-L-cysteine(SAC) 함량

흑마늘 첨가량을 달리하여 알코올 발효한 발효물 중의 SAC 함량은 흑마늘의 첨가량에 비례하여 흑마늘의 첨가량이 가장 많은 BG3군에서 13.03 mg/L였고, BG6군에서는 1.69 mg/L가 검출되었으나 흑마늘 첨가량이 적은 BG9군과 BG12군에서는 SAC가 검출되지 않았다(Table 5). BG3군의 SAC 함량은 초산 발효 25일까지 13.03-14.54 mg/L로 통계적인 유의차가 없이 유지되었으며, BG6군의 SAC 함량은 발효 12일까지 유의차가 없다가 발효 15일 이후부터 그 함량이 증가하기 시작해 발효 25일에는 2.20 mg/L였다. Tak HM 등(2014b)은 probiotics를 접종한 발효물에서 흑마늘의 첨가 농도가 많을수록 SAC 함량도 높

았다고 보고하였는데 이는 본 연구의 결과와도 일치하는 경향이였다.

SAC는 흑마늘에 함유되어 있는 대표적인 생리활성 성분으로 항당뇨, 항산화, 면역증강, 뇌신경세포보호 등의 활성을 지니며(Amagase H 2006), 동물 모델계에서 ajoene, diallyl sulfide류 등과 함께 여러 가지 발암원에 의해 유발되는 암 발생을 억제하며, 지질대사를 조절하여 혈중 콜레스테롤 수준을 저하시키고, 혈소관 활성화 저해를 경유한 혈전 생성을 억제하는 작용이 있어 결과적으로 심혈관계 질환에 대한 예방 효과가 있다(Kim KM 등 2001).

본 연구를 통해 SAC의 함량은 초산 발효를 통해 감소하지 않음을 알 수 있었는데, 흑마늘을 일정 농도 이상 사용하여 발효물을 제조할 경우 식초의 기능성을 강화하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

6. 유기산 함량

흑마늘 첨가 비율을 달리한 식초의 발효 중 유기산 함량을 분석한 결과는 Table 6과 같다. 흑마늘 식초의 주요 유기산으로 acetic acid의 함량이 가장 많았으며, 이어서 citric acid, lactic acid, succinic acid 및 propionic acid의 순이었다. Acetic acid는 발효기간이 경과함에 따라 점차 그 함량이 증가하여 발효 25일에는 4189.71-5413.51 mg/100 mL의 범위였다. 미숙감귤 과즙의 첨가비율을 달리하여 제조한 식초의 유기산으로 lactic acid와 acetic acid가 98% 정도를 차지한다는 Yi MR 등(2014)의 보고와 복분자 식초(Hong SM 등 2012a)와 참다래 식초(Woo SM 등 2007)에서 주요 유기산은 acetic acid라고 보고되어 있는데 본 연구에서 흑마늘 식초의 주요 유기산도 이들의 연구와 동일한 결과였다.

풍미를 향상시키는 역할을 하는 succinic acid 또한 acetic acid와 동일한 경향으로 발효기간의 경과와 더불어 점차 증가하여 발효 25일에 156.05-375.28 mg/100 mL의

Table 5. Changes in S-allyl-L-cystenine content of vinegar added with different levels of black garlic during fermentation period (mg/L)

Sample code	Fermentation period (days)							
	0	3	6	9	12	15	20	25
BG3	13.03±0.82 ^{NS1)}	13.29±0.53	13.14±0.76	13.32±0.86	13.71±1.00	14.05±1.02	14.54±0.89	14.45±1.30
BG6	1.69±0.24 ^{a2)}	1.88±0.18 ^a	1.74±0.16 ^a	1.71±0.07 ^a	1.81±0.10 ^a	1.99±0.17 ^{ab}	2.00±0.18 ^{ab}	2.20±0.17 ^b
BG9	ND ³⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BG12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

1) NS: Not significant.

2) ^{a-b} Means with different superscripts within the same row are significantly different ($p < 0.05$).

3) ND: not detected, below 0.01 mg/L.

All values are mean±SD (n=3).

Table 6. Changes in organic acid content of vinegar added with different levels of black garlic during fermentation period (mg/100 mL)

Sample code	Fermentation days	Lactic acid	Acetic acid	Citric acid	Succinic acid	Propionic acid	Total
BG3	0	519.12±6.21 ^{g1)C2)}	3787.80±92.52 ^{aC}	545.86±6.14 ^{cD}	257.98±12.47 ^{aC}	77.09±12.85 ^{aB}	5,187.85
	3	450.91±1.90 ^{FD}	3925.95±33.84 ^{bD}	521.92±0.59 ^{bD}	301.65±1.24 ^{bC}	76.33±5.32 ^{aD}	5,276.76
	6	419.88±5.28 ^{ED}	4120.35±29.37 ^{cD}	522.47±5.36 ^{bD}	321.71±0.68 ^{cD}	76.17±4.15 ^{aD}	5,460.58
	9	415.71±1.48 ^{dD}	4335.68±0.74 ^{dD}	518.29±8.64 ^{abD}	346.42±0.38 ^{dD}	72.07±3.21 ^{aC}	5,688.17
	12	405.76±0.54 ^{cD}	4541.82±7.23 ^{eD}	507.32±2.06 ^{aD}	346.38±4.26 ^{dD}	73.12±4.36 ^{aD}	5,874.4
	15	402.35±0.47 ^{bcD}	4755.62±2.18 ^{fD}	514.55±6.18 ^{abD}	358.04±0.02 ^{deD}	70.49±1.97 ^{aD}	6,101.05
	20	401.64±0.54 ^{bD}	4886.29±20.17 ^{gC}	521.92±4.24 ^{bD}	368.06±5.54 ^{efD}	68.07±0.94 ^{aD}	6,245.98
	25	397.19±1.90 ^{aD}	4950.08±1.59 ^{gC}	540.94±3.71 ^{cD}	375.28±8.08 ^{fD}	65.36±1.03 ^{aD}	6,328.85
BG6	0	532.62±9.40 ^{dD}	2441.72±2.81 ^{aB}	262.88±0.40 ^{eC}	146.01±12.33 ^{aB}	54.26±9.53 ^{bB}	3,437.49
	3	276.07±3.83 ^{cB}	2870.31±6.25 ^{bC}	253.07±1.54 ^{dC}	148.33±0.23 ^{aB}	47.12±0.43 ^{abC}	3,594.9
	6	216.00±0.29 ^{bC}	3392.09±0.04 ^{cC}	100.34±1.00 ^{eB}	172.21±2.87 ^{bC}	45.44±0.00 ^{abC}	3,926.08
	9	214.96±0.51 ^{bc}	4050.45±6.45 ^{dC}	93.49±8.59 ^{EB}	193.66±4.99 ^{cC}	38.34±5.38 ^{aB}	4,590.9
	12	215.75±0.54 ^{bc}	4433.11±0.25 ^{eC}	94.16±7.57 ^{EB}	196.49±3.38 ^{cC}	43.23±0.66 ^{aC}	4,982.74
	15	218.70±1.80 ^{bc}	4730.98±5.25 ^{fC}	53.63±1.58 ^{EA}	202.54±0.59 ^{deC}	40.89±0.13 ^{aC}	5,246.74
	20	92.28±3.20 ^{aC}	5230.82±20.92 ^{gD}	82.04±2.68 ^{bB}	209.92±6.06 ^{deC}	41.41±0.01 ^{aC}	5,656.47
	25	90.97±1.00 ^{aC}	5413.51±12.40 ^{hD}	54.16±0.11 ^{EA}	217.70±1.61 ^{eC}	45.48±0.30 ^{abC}	5,821.82
BG9	0	455.37±4.31 ^{fB}	1448.87±7.76 ^{aA}	188.88±3.93 ^{cB}	95.74±2.04 ^{aA}	11.15±0.09 ^{aA}	2,200.01
	3	314.12±2.35 ^{cC}	1992.36±3.40 ^{bB}	158.50±3.17 ^{bB}	106.04±1.77 ^{bA}	11.37±0.09 ^{aA}	2,582.39
	6	167.46±0.20 ^{dB}	2363.37±2.21 ^{cB}	154.72±1.72 ^{abC}	127.87±0.25 ^{cB}	11.84±0.07 ^{bA}	2,825.26
	9	161.36±0.39 ^{EB}	2982.71±2.12 ^{dB}	153.86±0.49 ^{abC}	174.14±2.57 ^{dB}	13.17±0.10 ^{cA}	3,485.24
	12	70.72±0.16 ^{aB}	3117.96±0.69 ^{EB}	152.54±0.79 ^{aC}	180.10±0.16 ^{EB}	13.82±0.19 ^{dA}	3,535.14
	15	72.12±0.41 ^{abB}	3492.28±1.13 ^{fB}	193.95±1.20 ^{deC}	189.54±1.84 ^{fB}	13.83±0.09 ^{dA}	3,961.72
	20	72.26±0.38 ^{abB}	4295.67±0.67 ^{gB}	189.57±0.41 ^{cdC}	179.96±1.17 ^{EB}	14.61±0.16 ^{eA}	4,752.07
	25	73.90±1.13 ^{abB}	4818.43±3.25 ^{hB}	194.41±0.13 ^{eC}	189.62±0.47 ^{fB}	16.14±0.01 ^{fA}	5,292.5
BG12	0	408.52±0.42 ^{EA}	1401.64±4.67 ^{aA}	85.52±0.76 ^{FA}	90.80±1.51 ^{aA}	20.10±5.19 ^{bA}	2,006.58
	3	200.38±1.48 ^{dA}	1625.73±0.04 ^{bA}	80.26±1.91 ^{EA}	103.21±0.00 ^{bA}	22.47±1.26 ^{bcB}	2,032.05
	6	117.07±3.17 ^{EA}	1800.09±7.79 ^{cA}	75.89±1.14 ^{dA}	122.88±1.15 ^{EA}	24.36±0.10 ^{bcB}	2,140.29
	9	116.73±1.61 ^{EA}	2236.06±0.73 ^{dA}	53.51±0.04 ^{aA}	150.22±0.16 ^{EA}	11.88±0.71 ^{aA}	2,568.4
	12	50.78±0.75 ^{bA}	2704.22±11.97 ^{eA}	72.54±1.70 ^{bcA}	148.68±0.96 ^{deA}	26.65±0.32 ^{cbB}	3,002.87
	15	47.34±0.23 ^{aA}	3048.67±6.60 ^{fA}	70.22±1.32 ^{bB}	153.49±1.59 ^{FA}	24.01±2.41 ^{bcB}	3,343.73
	20	47.33±1.49 ^{aA}	3671.68±13.40 ^{gA}	70.36±0.09 ^{bA}	147.46±1.27 ^{dA}	21.66±0.31 ^{bcB}	3,958.49
	25	46.83±1.47 ^{aA}	4189.71±24.44 ^{hA}	74.10±0.97 ^{cdB}	156.05±0.43 ^{gA}	22.91±3.11 ^{bcB}	4,489.6

1) a-h Means with different superscripts within the same levels of black garlic are significantly different ($p < 0.05$).

2) A-D Means with different superscripts within the same fermentation days are significantly different ($p < 0.05$).

All values are mean±SD (n=3).

범위였으며 흑마늘의 첨가량이 많을수록 그 함량이 더 높았다.

식초발효에 있어서 균 냄새의 원인이 되는(Jeong YJ & Lee MH 2000) lactic acid의 경우 발효됨에 따라 감소하는 경향으로 발효전과 비교하여 발효 25일차의 lactic acid 잔존율은 BG3군에서 76.5%인 반면 BG6, BG9 및 BG12군은 각각 17.1%, 16.2% 및 11.46%로 흑마늘의 첨가량이 적을수록 잔존율도 낮았다. 초산 발효시 균주 사멸기 동안 공급되는 영양분이 불충분할 경우 acetic acid가 아닌 부산물로서 lactic acid가 생성되거나(Woo CH 등 2000), 발효 초기단계에서 젖산균이 생육하여 lactic acid를 생성한다는 보고(Yoon SR 등 2010)가 있는데, 흑마늘을 첨가하여 숙성한 식초에서 숙성과 더불어 lactic acid 함량이 감소하는 것으로 보아 발효 초기에는 젖산균에 의해 lactic acid가 생성되었으나 발효기간의 경과와 더불어 정상적인 초산발효가 유도됨으로써 점차 lactic acid가 감소된 것으로 추정된다.

7. 무기물 함량

발효가 완료된 흑마늘 식초의 무기물 함량을 분석한 결과는 Table 7과 같이, 흑마늘의 첨가량이 많을수록 총량도 많아 BG3군에서 총 2,511.26 mg/L가 정량되었으나 BG12군에서는 645.46 mg/L로 정량되어 약 25% 수준에 불과하였다. 가장 함량이 높은 K의 경우에도 흑마늘의 첨가량에 영향을 받아 BG3군에서 가장 함량이 높아 1,707.33 mg/L였고, 전체 무기물의 68%를 차지하고 있었는데 그 외 시료에서도 K이 전체 무기물 중 60.9-65.2%를 점유하고 있었다. 다음으로 함량이 높았던 P의 경우도 동일한 경향이었고 전체 무기물의 24.2-28.3%를 차지하여 K과 P이 흑마늘 식초 중의 주된 무기물임을 알 수 있었다.

흑마늘 식초 중의 무기물은 원료인 흑마늘에서 기인하는 것으로 마늘의 무기물은 K과 P이 가장 많이 함유되어 있고 이들이 전체 무기물의 약 90% 정도를 차지하며, 그 외 Mg, Ca, Na 등이 검출된다는 Kim BM 등(2009)의 보

고와 일치하는 결과였다.

식초에서 K의 함량은 발아현미 식초는 158.20-97.22 mg/L(Joo KH 등 2009), 복분자 식초에서는 1,686.25 mg/L(Hong SM 등 2012a), 오이 식초에서는 1,560.75 mg/L(Hong SM 등 2012b)로 정량되어 식초의 주 무기물이며, 그 외의 미량 성분은 식초 제조 시 첨가된 원료들에 따라 달라진다고 보고되어 있다(Jeong YJ 등 1996).

8. 항산화 활성

DPPH 라디칼 소거활성은 아스코르빈산 및 토코페롤, polyhydroxy 방향족화합물, 방향족 아민류에 의해 전자나 수소를 받아 불가역적으로 안정한 분자를 형성하고 환원되어짐에 따라 짙은 자색이 탈색되는 원리이며 ABTS 라디칼 소거능은 potassium persulfate와의 반응으로 생성된 ABTS⁺ 자유 라디칼이 시료 내의 항산화 물질로부터 수소를 제공받아 안정한 물질로 변화되면서 라디칼 특유의 푸른색을 잃게 되는 성질을 이용한 것으로, 라디칼의 종류에 따라 결합하는 페놀물질의 종류가 다르기 때문에 DPPH 및 ABTS 라디칼의 소거활성은 차이가 난다고 보고되어 있다(Chung BH 등 2010, Hong SM 등 2012a).

흑마늘의 첨가량을 달리하고 보당하여 생산되는 알코올 농도를 동일하게 조정된 다음 25일간 초산 발효하여 제조한 식초의 항산화 활성을 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거능을 통해 측정하였다(Table 8). 흑마늘의 첨가비율이 높을수록 항산화 활성이 더 높았고, DPPH보다는 ABTS 라디칼 소거활성이 더 우수하여 활성의 절대값이 높았다. 흑마늘의 첨가량이 가장 많았던 BG3군은 100 mg/mL 농도로 첨가되었을 때 DPPH와 ABTS 라디칼 소거활성이 각각 90.56%와 98.98%로 가장 높았고 흑마늘의 첨가량이 가장 적은 BG12군의 경우 동일한 농도에서 라디칼 소거활성은 각각 47.85%와 54.06%에 불과하였다.

25일간 숙성된 흑마늘 식초의 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거활성을 IC₅₀값으로 환산한 결과는 Table 9와 같다. 흑마늘의 첨가비율이 높을수록 IC₅₀값은 더 낮았으며, 흑마

Table 7. Mineral content of 25 days fermented vinegar added with different levels of black garlic (mg/L)

Sample code	Minerals							Total
	K	Mg	Zn	P	Na	Ca	Mn	
BG3	1707.33±16.5 ^{D1)}	111.57±0.96 ^D	2.18±0.09 ^D	606.77±8.25 ^D	34.60±0.82 ^C	47.91±3.12 ^D	0.90±0.02 ^D	2511.26
BG6	769.97±9.08 ^C	56.41±0.92 ^C	0.22±0.01 ^C	307.10±1.18 ^C	23.75±2.82 ^B	23.84±3.61 ^C	0.33±0.00 ^C	1181.61
BG9	515.40±21.55 ^B	43.80±1.25 ^B	ND ²⁾	227.40±7.37 ^B	15.52±0.39 ^A	9.96±1.41 ^A	0.16±0.02 ^B	812.24
BG12	392.83±9.19 ^A	33.70±0.87 ^A	ND	182.93±0.92 ^A	19.62±7.85 ^{AB}	16.33±3.26 ^B	0.05±0.03 ^A	645.46

1) A-D Means with different superscripts within the same column are significantly different (p<0.05).

2) ND: means not detected.

All values are mean±SD (n=3).

Table 8. Antioxidant activities of 25 days fermented vinegar added with different levels of black garlic

Items	Concentration (mg/mL)	Sample code			
		BG3	BG6	BG9	BG12
DPPH radical scavenging ability (%)	6.25	30.86±3.32 ^{Ac1)C2)}	9.69±0.60 ^{Aa}	20.66±1.83 ^{Ab}	20.75±3.38 ^{Ab}
	12.5	42.23±3.89 ^{Bc}	15.22±1.77 ^{Ba}	21.77±0.27 ^{Ab}	22.55±4.23 ^{Ab}
	25	54.86±1.93 ^{Cb}	26.75±1.30 ^{Ca}	26.85±3.10 ^{Ba}	28.49±2.84 ^{Ba}
	50	71.60±1.17 ^{Dc}	38.91±1.26 ^{Db}	35.15±1.23 ^{Ca}	34.14±3.00 ^{Ca}
	100	90.56±0.03 ^{Ed}	60.17±2.31 ^{Ec}	54.11±0.98 ^{Db}	47.85±0.98 ^{Da}
ABTS radical scavenging ability (%)	6.25	27.50±0.29 ^{Ad}	17.09±0.12 ^{Ac}	13.73±0.61 ^{Ab}	10.74±2.54 ^{Aa}
	12.5	42.25±0.04 ^{Bd}	25.25±0.33 ^{Bc}	19.18±0.82 ^{Bb}	16.07±0.41 ^{Ba}
	25	62.83±0.29 ^{Cd}	37.05±0.25 ^{Cc}	26.84±0.78 ^{Cb}	21.15±0.41 ^{Ca}
	50	85.53±1.02 ^{Dd}	55.49±0.08 ^{Dc}	42.62±0.08 ^{Db}	30.45±3.07 ^{Da}
	100	98.98±0.04 ^{Ed}	81.84±0.29 ^{Ec}	66.97±0.49 ^{Eb}	54.06±0.37 ^{Ea}

1) a-d Means with different superscripts within the same levels of black garlic are significantly different ($p < 0.05$).

2) A-E Means with different superscripts within the different concentration are significantly different ($p < 0.05$).

All values are mean±SD (n=3).

Table 9. IC₅₀ value of 25 days fermented vinegar added with different levels of black garlic (mg/mL)

Items	Sample code			
	BG3	BG6	BG9	BG12
DPPH radical scavenging activity	20.17	84.69	81.57	94.54
ABTS radical scavenging activity	17.25	42.46	70.65	101.63

늘 식초는 DPPH 라디칼에 비해 ABTS 라디칼 소거에 더 효과가 있었는데, BG3군의 ABTS 라디칼 소거능에 대한 IC₅₀ 값은 17.25 mg/mL였다. DPPH 라디칼 소거활성에 대한 BG6군의 IC₅₀ 값은 BG3군에 비해 약 4.2배나 더 높았으나, BG9군과는 대차를 나타내지 않아 흑마늘의 첨가 비율이 낮아짐에 비례적으로 IC₅₀ 값이 1.4-2.4배까지 증가하는 ABTS 라디칼 소거능과는 차이가 있었다.

IV. 요약 및 결론

흑마늘과 물을 1:2(BG3), 1:5(BG6), 1:8(BG9) 및 1:11(BG12)의 비율(W/W)로 혼합하여 균질화한 후 설탕을 가해 고형분 함량을 14 °Brix로 동일하게 조절하고, 7일간 알코올 발효시킨 후 *Acetobacter pasteurianus* 균을 접종하여 초산 발효시키면서 발효 0, 3, 6, 9, 12, 15, 20 및 25일에 시료를 취하여 품질특성을 분석하였다. 발효기간이 경과함에 따라 pH는 유의적으로 감소하였고 산도는 유의적으로 증가하는 경향을 보였다. 알코올 발효 직후 당도

는 4.50-7.50 °Brix로 차이가 있었으며 흑마늘의 첨가량이 많을수록 당도도 높았으나 발효 12일 이후부터는 발효기간에 따른 유의적인 차이가 없었다. 총 폴리페놀 화합물 함량은 초산 발효 초기에 흑마늘의 첨가량이 많을수록 더 높았고 발효기간의 경과와 더불어 불규칙한 증감을 보이다가 발효 25일에는 18.96-56.56 mg/100 mL의 범위였다. 흑마늘 식초의 유기산으로는 acetic acid의 함량이 가장 높았으며, S-allyl cysteine은 흑마늘의 첨가 비율이 높을수록 더 높아 BG3군에서는 13.03-14.54 mg/L, BG6군에서는 1.69-2.20 mg/L의 범위였고, 여타 실험군에서는 검출되지 않았다. 발효 완료된 식초의 무기물은 K의 함량이 가장 높아 전체 무기물의 61-68%를 차지하였으며, 흑마늘의 첨가비율이 높을수록 DPPH 및 ABTS 라디칼 소거활성이 더 우수하였다. 이상의 결과로부터 흑마늘을 17% 이상 사용하여 식초를 제조할 경우 유기산, SAC 함량 및 항산화 활성이 증가하여 식초의 풍미와 기능성을 강화하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

Conflict of Interest

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

Acknowledgements

This study was by a grant (Grant No. R0003466) from the Regional Specialized Industry Development Technology

Development Project, Ministry of Trade, Industry and Energy, Republic of Korea.

References

- Alonso AM, Castro R, Rodriguez MC, Guilln DA, Barroso CG. 2004. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols. *Food Res Int* 37(7):715-721
- Amagase H. 2006. Clarifying the real bioactive constituents of garlic. *J Nutr* 136(3):716S-725S
- Andlauer W, Stumpf C, Fürst P. 2000. Influence of the acetification process on phenolic compounds. *J Agric Food Chem* 48(8):3533-3536
- Ann YG, Kim SK, Shin CS. 1999. Studies on ginseng vinegar. *Korean J Food Nutr* 12(5):447-454
- Baek CH, Jeong DH, Baek SY, Choi JH, Park HY, Choi HS, Jeong ST, Kim JH, Jeong YJ, Kwon JH, Yeo SH. 2013. Quality characteristics of farm-made brown rice vinegar via traditional static fermentation. *Korean J Food Preserv* 20(4):564-572
- Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 181:1199-1200
- 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(4):465-471
- Chung BH, Seo HS, Kim HS, Woo SH, Cho YG. 2010. Antioxidant and anticancer effects of fermentation vinegars with *Phellinus linteus*, *Inonotus obliquus*, and *Pleurotus ostreatus*. *Korean J Med Crop Sci* 18(2):113-117
- Ferreres F, Gomes D, Valentao P, Goncalves R, Pio R, Chagas EA, Seabra RM, Andrade PB. 2009. Improved loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) cultivars: Variation of phenolics and antioxidative potential. *Food Chem* 114(3):1019-1027
- Hong SM, Kang MJ, Lee JH, Jeong JH, Kwon SH, Seo KI. 2012a. Production of vinegar using *rubus coreanus* and its antioxidant activities. *Korean J Food Preserv* 19(4):594-603
- Hong SM, Moon HS, Lee JH, Lee HI, Jeong JH, Lee MK, Seo KI. 2012b. Development of functional vinegar by using cucumbers. *Korean Soc Food Sci Nutr* 41(7):927-935
- Jang HJ, Lee ES, Shim YS, Seo DW, Hwang JB, Lee SJ, Ha JH. 2013. Chemical characteristics and flavors of bamboo-shoot vinegar. *Korean J Food Sci Technol* 45(6):675-681
- Jeong YJ. 2009. Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. *Food Sci Ind* 42(2):52-59
- Jeong YJ, Seo JH, Jung SH, Shin SR, Kim KS. 1998. The quality comparison of uncleaned rice vinegar by two stages fermentation with commercial uncleaned rice vinegar. *Korean J Postharvest Sci Technol* 5(4):374-379
- Jeong YJ, Seo KI, Kim KS. 1996. Physicochemical properties of marketing and intensive persimmon vinegars. *J East Asian of Diet Life* 6(3):355-363
- Jeoung YJ, Lee MH. 2000. A view and prospect of vinegar industry. *Food Ind Nutr* 5(1):7-12
- Jo DJ, Lee HJ, Jeong YJ, Yeo SH, Kwon JH. 2014. Quality properties of pear vinegars with high-acidity under different fermentation conditions. *Korean J Food Sci Technol* 46(4):418-424
- Joo KH, Cho MH, Park KJ, Jeong SW, Lim JH. 2009. Effects of fermentation method and brown rice content on quality characteristics of brown rice vinegar. *Korean J Food Preserv* 16(1):33-39
- Kang BH, Shin EJ, Lee SH, Lee DS. 2011. Optimization of the acetic acid fermentation condition of apple juice. *Korean J Food Preserv* 18(6):980-985
- Keum JH. 1999. Studies on garlic and pumpkin vinegar. *Korean J Food Nutr* 12(5):518-522
- Kim AJ, Rho JO. 2011. The quality characteristics of jelly added with black garlic concentrate. *Korean J Hum Ecol* 20(2):467-473
- Kim BM, Oh YJ, Lim SB. 2009. Physicochemical characteristics of garlic from Daejeong Jeju and major cultivation areas in Korea. *J Korean Culin Res* 15(1):59-66
- Kim DH. 1999. Studies on the production of vinegar from fig. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28(1):53-60
- Kim HC. 2011. Development of vinegar using saltwort (*Salicornia herbacea* L.) and its antioxidant effect. Master's thesis, Suncheon University, Suncheon, Korea. p 40
- Kim KE, Choi OS, Lee YJ, Kim HS, Bae TJ. 2001. Processing of vinegar using the sea tangle (*laminaria japonica*) extract. *Korean J Life Sci* 11(3):211-217
- Kim KM, Chun SB, Koo MS, Choi WJ, Kim TW, Kwon YG, Chung HT, Billiar TR, Kim YM. 2001. Differential regulation of NO availability from macrophages and endothelial cells by the garlic component S-allyl cysteine. *Free Radic Biol Med* 30(7):747-756
- Kim MH, Son CW, Kim MY, Kim MR. 2008. Physicochemical, sensory characteristics and antioxidant activities of jam prepared with black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37(12):1632-1639
- Kim SH, Cho HK, Shin HS. 2012. Physicochemical properties and antioxidant activities of commercial vinegar drinks in Korea. *Food Sci Biotechnol* 21(6):1729-1734
- Ko EJ, Hur SS, Choi YH. 1998. The establishment of optimum cultural conditions for manufacturing garlic vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27(1):102-108
- Ko YJ, Jeong DY, Lee JO, Park MH, Kim EJ, Kim JW, Kim YS, Ryu CH. 2007. The establishment of optimum fermentation conditions for *Prunus mume* vinegar and its quality evaluation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36(3):361-365
- Kwon WY, Lee EK, Yoon JA, Chung KH, Lee KJ, Song BC, An JH. 2014. Quality characteristics and biological activities of vinegars added with young leaves of *Akebia quinata*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43(7):989-998

- Lee EK, Kwon WY, Lee JW, Yoon JA, Chung KH, Song BC, An JH. 2014. Quality characteristics and antioxidant activity of vinegar supplemented added with *Akebia quinata* fruit during fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43(8):1217-1227
- Lee HH, Kim IJ, Kang ST, Kim YH, Lee JO, Ryu CH. 2010. Development of black garlic *Yakju* and its antioxidant activity. *Korean J Food Sci Technol* 42(1):69-74
- Lee JO, Kim KH, Yook HS. 2009. Quality characteristics of cookies containing various levels of aged garlic. *J East Asian Soc Dietary Life* 19(1):71-77
- Lee MK, Choi SR, Lee J, Hong YH, Lee JH. 2012. Quality characteristics and anti-diabetic effect of yacon vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41(1):79-86
- Lee SJ, Ryu JH, Kim RJ, Lee HJ, Sung NJ. 2010. Effect of removed peel from sweet persimmon on nutritional ingredients and antioxidant activities. *J Korean Soc Food Sci Nut* 39(10):1495-1502
- Ministry of Food and Drug Safety. Korean food standards codex. Available from: http://fse.foodnara.go.kr/residue/RS/jsp/menu_02_01_03.jsp?idx=56. Accessed December 14, 2015
- Na HS, Choi GC, Yang SI, Lee JH, Cho JY, Ma SJ, Kim JY. 2013. Comparison of characteristics in commercial fermented vinegars made with different ingredients. *Korean J Food Preserv* 20(4):482-487
- Park CH, Kim KH, Kim NY, Kim SH, Yook HS. 2014. Antioxidative capacity and quality characteristics of Yanggaeng with fermented aged black giant garlic (*Allium ampeloprasum* L. var. *ampeloprasum* auct.) paste. *Korean J Food Nutr* 27(6):1014-1021
- Park HJ, Jeong SH, Yoon HH, Jung JH, Song JY. 2014. Optimization of the acetic acid fermentation for aronia vinegar using response surface methodology. *Korean J Food Cook Sci* 30(6):792-799
- Park MH, Lee JO, Lee JY, Yu SJ, Ko YJ, Kim YH, Ryu CH. 2005. Isolation and characteristics of acetic acid bacteria for persimmon vinegar fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34(8):1251-1257
- Ragazzi E, Veronese G. 1973. Quantitative analysis of phenol compounds after thin-layer chromatographic separation. *J Chromatogr* 77(2):369-375
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med* 26(9-10):1231-1237
- 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(8):965-971
- Shin JH, Kang MJ, Kim RJ, Sung NJ. 2011. The quality characteristics of sausage with added black garlic extracts. *Korean J Food Cook Sci* 27(6):701-711
- Shin JH, Kim GM, Kang MJ, Yang SM, Sung NJ. 2010a. Preparation and quality characteristics of yogurt with black garlic extracts. *Korean J Food Cook Sci* 26(3):307-313
- Shin JH, Kim YA, Kang MJ, Yang SM, Sung NJ. 2010b. Preparation and characteristics of *Sulgidduk* containing different amounts of black garlic extract. *Korean J Food Cook Sci* 26(5):559-566
- Son SM. 1992. Study on the alcohol fermentation and subsequent vinegar production by immobilized cells from saccharified potato starch. Master's thesis, Konkuk University, Seoul, Korea. p 4
- Sung NH, Jeong YJ. 2013. Consumer awareness survey on functional properties of vinegar beverage. *Food Ind Nutr* 18(1):37-42
- Tak HM, Kang MJ, Kim KM, Kang DW, Han SK, Shin JH. 2014a. Anti-inflammatory activities of fermented black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43(10):1527-1534
- Tak HM, Kim GM, Kim JS, Hwang CR, Kang MJ, Shin JH. 2014b. Quality characteristics and biological activity of fermented black garlic with probiotics. *J Life Sci* 24(5):549-557
- Woo CH, Park CH, Yoon HH. 2000. Production of acetic acid from cellulosic biomass. *Korean J Biotechnol Bioeng* 15(5):458-463
- Woo SM, Kim OM, Choi IW, Kim YS, Choi HD, Jeong YJ. 2007. Condition of acetic acid fermentation and effect of oligosaccharide addition on kiwi vinegar. *Korean J Food Preserv* 14(1):100-104
- Yang SM, Shin JH, Kang MJ, Sung NJ. 2011. Quality characteristics of pork ham containing different amounts of black garlic extracts. *Korean J Food Preserv* 18(3):349-357
- Yi MR, Hwang JH, Oh YS, Oh HJ, Lim SB. 2014. Quality characteristics and antioxidant activity of immature Citrus unshiu vinegar. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 43(2):250-257
- Yoon SR, Kim GR, Lee JH, Lee SW, Yeo SH, Jeong YJ, Kwon JH. 2010. Properties of organic acids and volatile components in brown rice vinegar prepared using different yeasts and fermentation methods. *Korean J Food Preserv* 17(5):733-740

Received on Dec.15, 2015/ Revised on Jan.18, 2016/ Accepted on Jan.19, 2016