J. Fd Hyg. Safety
Vol. 24, No. 3, pp. 204~210 (2009)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

처리조건을 달리한 마늘의 대두유에 대한 항산화 효과

이수정 · 신정혜[1] · 강민정[1] · 서종권[2] · 성낙주[3]*
경상대학교 식품영양학과 · 농업생명과학연구원, [1](재)남해마늘연구소, [2]한국국제대학교 식품과학부,
[3]경상대학교 식품영양학과 · (재)남해마늘연구소

Antioxidant Activity of Garlic with Different Processing on Soybean Oil

Soo-Jung Lee, Jung-Hye Shin[1], Min-Jung Kang[1], Jong-Kwon Seo[2], and Nak-Ju Sung[3]*
Dept. of Food Science and Nutrition, Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
[1]Namhae Garlic Research Institute, Namhae 668-812, Korea
[2]Devision of Food Science, International University of Korea, Jinju 663-759, Korea
[3]Dept. of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701 and Namhae Garlic Research Institute, Namhae 668-812, Korea
(Received March 19, 2009/Revised May 20, 2009/Accepted June 29, 2009)

ABSTRACT - Antioxidative activities of fresh, steamed and black garlics by different processing condition were investigated on the soybean oil. The crushed fresh, steamed and black garlics were added to 100 mL of soybean oil at a level of 0, 5, 10, 20 and 40 g respectively, and then the oil mixture containing garlics (reaction samples) were heat-treated for 48 hrs at 180°C. The chromaticity of reaction samples were increased during heating. After 48 hrs heating, in the sample added 40 g/100 mL chromaticity of each samples were 1.36, 2.99 and 1.99, in the crushed fresh, steamed and black garlics, respectively. Anisidin value showed irregularly increased during heating. Acid values of reaction samples were higher than control during heating, those levels were ranged from 0.82 to 2.04 mg/g after 12 hrs, were gradually increased to 3.15~4.30 mg/g after 48 hrs. Peroxide value of reaction sample containing black garlic(40 g/100 mL) was lower than the samples containing tocopherol or BHT, after 48 hrs heating. TBA value of reaction samples containing fresh, steamed and black garlic of 40 g/100 mL were the lowest in the sample added black garlic, after 48 hrs heating. These results suggested that oxidative stability of black garlic in soybean oil was more potential than the other garlics during heating.

Key words: garlic, anisidin value, peroxide value, TBA

식생활의 편의 추구로 인스턴트 식품과 스낵류의 소비가 날로 늘어감에 따라 식용 유지의 소비도 증가추세에 있다. 식용 유지는 가공 및 조리과정 중 가열에 의해 산화, 분해 및 중합 등으로 유지의 변질을 초래하게 된다[1]. 유지의 가열산화는 180°C의 고온에서 가열시 중합과정과 가수분해에 의해 유지의 품질이 열화되는 과정으로 튀김과 같은 고온 가열처리로 발생되며 이로써 발연점이 낮아지고, 거품의 생성 및 자극성 성분의 증가, 불쾌취의 발생 등으로 튀김유로서의 지속적인 사용이 어렵게 된다. 이러한 과정에서 생성된 n-alkane, alkene, ketone, aldehyde 등은 튀김유의 품질결정에 주요 요인이 되기도 하는데[2], 유지의 산화 생성물은 DNA를 손상시키거나 생체내에서 효소를 불활성화시켜 대사 이상을 초래하여 발암작용, 노화촉진을 일으키기도 한다[3]. 따라서 유지의 품질저하를 감소시키기 위하여 우리나라에서는 다양한 항산화제가 허용되어져 있으나, 그 중 tocopherol은 동물성 유지에 효과가 있으나, 식물성 유지에는 항산화 효과가 낮은 것으로 알려져 있으며[4], BHT나 BHA는 항산화능이 강하고 가격이 저렴하나 고온에서 가열시 항산화능이 감소되는 단점이 있다[5]. 따라서 고온 가열 조건에서도 항산화능이 있는 물질의 개발이 필요하리라 생각된다.

마늘(*Allium sativum* L.)의 자극적인 맛과 독특한 향미는 썰거나 다져서 조직이 파쇄되었을 때 생성되는데, 마늘에 함유된 함황 아미노산의 일종인 alliin이 자체효소인

*Correspondence to: Nak-Ju Sung, Department of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
Tel: 82-55-751-5975, Fax: 82-55-751-5971
E-mail : snakju@gsnu.ac.kr

alliinase에 의해 allicin이 생성되고, 이는 계속해서 diallyl disulfide로 분해된 후 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성함으로써 발생된다[6]. 즉 마늘의 생리활성 기능은 휘발성 황화합물에 기인되므로 마늘로부터 기능성 물질을 얻기 위해서 마늘 조직의 파쇄는 필수적이다[7]. 특히 마늘의 주요 기능성 성분으로서 황화합물은 전처리 조건에 의하여 영향을 받는데 다진 마늘이 통마늘에 비하여 휘발성 함황 화합물의 발현이 많으며, 볶기 > 튀기기 > 찌기 > 끓이기의 조리방법 순으로 그 함량이 많은 것으로 보고되어 있다[8]. 우리나라에서 마늘의 사용은 대부분이 사용직전에 바로 절단하거나 마쇄하여 조미료 및 향신료로 이용하는데, 이 과정에서 효소가 급격하게 활성화되어 diallyl disulfide의 생성이 많아져 생리활성 작용이 상승하고 맛과 향을 신선하게 유지시킬 수 있다. 본 연구는 가공 처리조건을 달리하여 증숙마늘과 흑마늘을 제조한 후 이들을 분쇄하여 얻은 마늘의 분쇄물을 대두유에 첨가하여 가열할 경우 마늘에 의한 대두유의 항산화능을 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

재료

실험용 유지는 시판 대두유(CJ Corp., Korea)를 구입하여 사용하였다. 생마늘 및 흑마늘은 영농조합법인 도울농산(경남 남해군)으로부터 제공받았으며, 생마늘은 껍질을 제거한 다음 흐르는 물에 2회 세척 후 자연 건조시켜 사용하였고, 흑마늘은 자체 개발 방법(특허출원번호 : 10-2007-0070551)에 따라 제조된 것을 껍질을 제거한 후 사용하였다. 증숙마늘은 껍질을 제거한 생마늘을 2중 찜솥에서 100°C, 20분간 가열한 후 사용하였다. 마늘 시료는 믹서(HMF-1000, Hanil, Korea)를 이용하여 완전히 분쇄한 다음 즉시 실험에 사용하였다.

항산화능 측정용 시료의 제조

250 mL용 내열성 유리병에 대두유 100 mL와 생마늘, 증숙마늘 및 흑마늘 분쇄물을 각각 5, 10, 20, 40 g씩 넣은 후 뚜껑을 덮고 shaking incubater(SW-90F, Sangwoo Scientific Co., Seoul, Korea)에서 250 rpm의 속도로 30분간 교반하였다. 이를 180°C의 oil bath상에 옮겨 48시간 동안 가열하는 동안 12, 24, 36 및 48시간에 시료를 취하여 분석에 사용하였다. 이때 마늘을 첨가하지 않은 대두유를 대조구(control)로 하였으며, α-tocopherol과 BHT를 각 0.02 g 첨가한 것을 positive control로 하여 동일하게 수행하였다.

항산화능 측정

마늘을 함유한 대두유의 가열저장 동안 항산화능은 색도, 아니시딘가, 산가, 과산화물가 및 TBA가로 측정하였다. 색도는 시료 유지 2 g에 CCl_4 2 mL를 첨가하여 430 nm에서 분광광도계로 측정한 흡광도 값을 색도로 표시하였다[9]. 아니시딘가는 유지와 iso-octane을 1 : 49(w/v)의 비율로 섞은 후 이를 5 mL 취하여 0.25% ρ-anisidine 시약 1 mL를 혼합하여 25°C 암소에서 10분간 반응시킨 다음 350 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 시료액 5 mL과 빙초산 1 mL를 가하여 동일하게 수행한 것을 비반응 시험용액으로 하고, 시험용액 대신 trimethylpenthane을 사용한 것을 바탕용액으로 하여 이들의 흡광도 값으로부터 아니시딘가를 산출하였다. 산가는 유지 2 g에 100 mL ether-ethanol용액 (2 : 1 = v/v)과 5% phenolphthalein 2-3방울을 가한 후 0.1 N KOH 용액으로 적정하였다. 과산화물가는 시료 1 g에 35 mL의 chloroform-acetic acid (2 : 3 = v/v)와 1 mL 포화 KI 용액을 넣은 후 5분간 암실에 방치한 다음 증류수 6 mL를 첨가하고 1% 전분용액을 지시약으로 하여 0.01 N sodium thiosulfate로 적정하였다. TBA가는 유지에 benzene 10 mL을 혼합하여 용해시킨 후 TBA(2-thiobarbituric acid) 혼합액 10 mL를 가하고 가끔 흔들어 주면서 4분간 방치한 다음 아래층을 회수하여 95°C water bath 상에서 30분간 가열한 후 빙수 중에서 급냉시켜 530 nm에서 흡광도를 측정하였다.

통계처리

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

결과 및 고찰

유지의 색도

대두유에 생마늘, 증숙마늘 및 흑마늘 분쇄물을 농도별로 첨가하여 180°C에서 가열하는 동안 유지의 변색 정도를 흡광도 값으로 나타낸 결과는 Table 1과 같다. 가열하기 전 대두유의 색도는 0.02 ± 0.01이었는데, 유지의 가열시간이 길어질수록 유지의 색깔이 진해짐을 확인할 수 있었다. 가열 12시간 후 생마늘 첨가구는 0.34~0.92, 증숙마늘 첨가구는 0.32~2.01, 흑마늘 첨가구는 0.32~0.76의 범위로 대조구, tocopherol 및 BHT 첨가구에 비해 색도가 훨씬 높았으며, 마늘 첨가량이 증가될 경우에도 유지의 색깔은 진해지는 것으로 나타났다. 특히 가열 12시간 후, 마늘 첨가량이 5 g/100 mL일때 마늘 종류에 따른 색도 차이는 미미하였으나, 40 g/100 mL첨가시에는 흑마늘 첨가구에서 색도가 가장 낮았다. 가열 48시간 후에는 40 g/100 mL의 마늘 첨가시 생마늘에서 1.36, 증숙마늘은 2.99, 흑마늘은 1.99로 생마늘 첨가구에서 가장 낮은 색도를 보였다.

Table 1. Changes of chromaticity in soybean oil containing fresh, steamed and black garlic during their heating time at 180°C

(absorbance value)

Samlple	Added Sample vol. (g/100 mL soybean oil)	Heating time (hrs)			
		12	24	36	48
Fresh garlic	5	0.34 ± 0.00^{aA}	0.66 ± 0.00^{cA}	0.55 ± 0.01^{bA}	1.62 ± 0.01^{dC}
	10	0.78 ± 0.02^{aB}	0.83 ± 0.01^{bB}	1.58 ± 0.01^{dB}	1.06 ± 0.01^{cA}
	20	0.91 ± 0.00^{aC}	0.95 ± 0.00^{bC}	1.73 ± 0.00^{cD}	2.48 ± 0.03^{dD}
	40	0.92 ± 0.00^{aC}	1.47 ± 0.01^{cD}	1.64 ± 0.01^{dC}	1.36 ± 0.02^{bB}
Steamed garlic	5	0.32 ± 0.01^{aA}	0.42 ± 0.01^{bA}	0.58 ± 0.00^{cA}	0.69 ± 0.02^{dA}
	10	0.51 ± 0.01^{aB}	0.65 ± 0.00^{bC}	1.09 ± 0.01^{dB}	0.99 ± 0.00^{cB}
	20	0.76 ± 0.01^{bC}	0.63 ± 0.00^{aB}	1.27 ± 0.00^{dC}	1.05 ± 0.01^{cC}
	40	2.01 ± 0.00^{aD}	2.61 ± 0.00^{bD}	2.97 ± 0.06^{cD}	2.99 ± 0.02^{cD}
Black garlic	5	0.32 ± 0.01^{aB}	0.53 ± 0.01^{bA}	0.53 ± 0.00^{bA}	1.01 ± 0.00^{cA}
	10	0.26 ± 0.01^{aA}	0.71 ± 0.00^{bB}	0.94 ± 0.00^{cB}	1.29 ± 0.04^{dB}
	20	0.52 ± 0.02^{aC}	0.99 ± 0.01^{bC}	1.06 ± 0.01^{cC}	1.64 ± 0.02^{dC}
	40	0.76 ± 0.00^{aD}	1.48 ± 0.00^{cD}	1.42 ± 0.01^{bD}	1.99 ± 0.02^{dD}
Control		0.12 ± 0.00^{a}	0.18 ± 0.00^{b}	0.22 ± 0.01^{c}	0.40 ± 0.00^{d}
α-tocopherol		0.10 ± 0.00^{a}	0.17 ± 0.00^{b}	0.24 ± 0.01^{c}	0.35 ± 0.01^{d}
BHT		0.10 ± 0.01^{a}	0.15 ± 0.00^{b}	0.17 ± 0.01^{c}	0.32 ± 0.00^{d}

Chromaticity in soybean oil was 0.02 ± 0.01 (O.D value)

[a-d]Means with different superscripts in the same row significantly difference($p < 0.05$).

[A-D]Means with different superscripts in the same column and same sample significantly difference($p < 0.05$).

유지를 고온으로 가열할 경우 착색현상이 나타나는데, 이는 대두유의 가열시 생성된 carbonyl기와 그 공액 위치에서의 ethylene기의 유무에 의한 현상으로 시료가 첨가된 유지에서는 그 종류에 따라 가열에 의해 용출되는 색소 성분이 유지의 색도를 결정하는 것으로 보고되어 있다[9]. 당근이 첨가된 유지는 시료 중의 carotene 색소에 의해 가열 후 유지의 색도가 높아지나, 오히려 이러한 색소에 의해 유지의 가열 산화가 지연된다고 한 보고도 있다[9]. 본 실험에서 마늘의 종류에 따른 가열 후 색도 차이는 Kim 등[9]의 보고와 유사한 것으로 생각되며, 시료 자체의 색도 측정에서 흑마늘은 생마늘 및 증숙마늘에 비해 색도가 높았는데[10], 가열 12시간에 비해 48시간 후 시료의 색소 성분 용출로 생마늘에 비해 흑마늘의 색도가 높아진 것으로 생각되며, 또한 흑마늘은 페놀 화합물 및 플라보노이드 함량이 생마늘 및 증숙마늘보다 높았다는 Choi 등[10]의 연구결과로 볼 때 이들 물질이 유지의 가열 산화를 지연시킬 것으로 추정된다.

아니시딘가

처리 조건을 달리한 마늘 분쇄물을 대두유에 첨가하여 180°C에서 48시간 가열하는 동안 유지의 아니시딘가를 측정한 결과는 Table 2와 같다. 가열 전 대두유의 아니시딘가는 0.84 ± 0.10이었으나, 가열 12시간 후에는 대조구에 비해 마늘 첨가구에서 높게 측정되었다. 가열 12시간 후, 생마늘 첨가구는 27.88 ± 1.31 ~ 47.77 ± 0.26의 범위로 10 g/100 mL첨가구에서 가장 높았으며, 20~40 g/100 mL첨가구에서는 마늘 첨가량이 많아질수록 아니시딘가는 감소되었다. 증숙마늘에서는 가열 12시간 후 29.57 ± 0.18 ~ 78.78 ± 1.69의 범위로 모든 농도에서 시료 첨가량이 많아질수록 유의적인 증가를 보였는데, 흑마늘에서는 가열 12시간 후 22.80 ± 0.47 ~ 43.14 ± 1.52의 범위로 5~20 g/100 mL 첨가시에 농도 의존적으로 감소되었으나, 40 g/100 mL 첨가시에는 오히려 증가되었다. 또한 유지의 가열시간이 경과됨에 따라 아니시딘가는 불규칙한 증감을 보이면서 상승하는 경향이었는데, 가열 36시간 후 증숙마늘 40 g/100 mL 첨가구를 제외한 모든 실험구와 48시간 후 마늘 첨가구의 아니시딘가는 대조구에 비해 낮은 값을 보였다. 특히 가열 36시간 후, 흑마늘은 10~40 g/100 mL 첨가시 tocopherol 및 BHT첨가구보다 낮은 값을 보여 흑마늘이 고온 가열한 유지의 산패 지연에 효과를 나타내는 것으로 예상되었다.

유지에서 아니시딘가는 고온으로 가열된 유지에서 발생되는 급격한 산화 과정의 진행을 평가하는 기준으로 이용되는데[11], 이 값이 낮을수록 유지의 산화 정도가 적은 것으로 평가된다. 더욱이 구성 지방산이나 가열조건 등에 따라 아니시딘가에 차이를 보이는데, linoleic acid의 함량이 50% 이상을 차지하는 대두유의 경우 팜유보다 아니시딘가가 더 높으며[12], 가열된 유지는 trans-2-trans-4-decadienal류와 같은 aldehyde류, ketone류의 생성이 많아지므로 아니시딘가는 자동 산화된 유지보다 고온으로 가열된 유지일수록 그 값이 증가된다고 보고되어 있다[13].

Table 2. Changes of anisidine value in soybean oil containing fresh, steamed and black garlic during their heating time at 180°C

Samples	Added sample vol. (g/100 mL soybean oil)	Heating time (hrs)			
		12	24	36	48
Fresh garlic	5	27.88 ± 1.31^{aA}	54.43 ± 0.18^{dD}	35.28 ± 0.75^{b}	45.09 ± 2.55^{cA}
	10	47.77 ± 0.26^{bC}	34.43 ± 0.24^{aA}	45.95 ± 3.09^{b}	55.38 ± 1.58^{cB}
	20	37.59 ± 1.07^{aB}	46.98 ± 0.83^{aC}	46.92 ± 11.22^{a}	60.23 ± 2.85^{bC}
	40	29.18 ± 1.20^{aA}	39.55 ± 0.88^{bB}	41.94 ± 2.27^{bc}	43.47 ± 2.12^{cA}
Steamed garlic	5	29.57 ± 0.18^{aA}	41.03 ± 0.13^{cB}	39.72 ± 0.08^{bA}	52.01 ± 0.47^{dB}
	10	41.75 ± 0.55^{bB}	36.24 ± 0.46^{aA}	45.71 ± 0.13^{cB}	45.76 ± 0.11^{cA}
	20	49.20 ± 1.77^{aC}	64.06 ± 1.67^{cC}	48.08 ± 0.10^{aC}	59.07 ± 0.92^{bD}
	40	78.78 ± 1.69^{cD}	84.07 ± 1.36^{dD}	65.03 ± 0.71^{bD}	55.26 ± 0.25^{aC}
Black garlic	5	43.14 ± 1.52^{aD}	45.13 ± 0.18^{bB}	46.43 ± 0.25^{bD}	51.96 ± 0.23^{cC}
	10	24.37 ± 0.23^{aB}	46.67 ± 0.09^{cC}	38.72 ± 0.20^{bC}	53.08 ± 0.14^{dD}
	20	22.80 ± 0.47^{aA}	51.16 ± 0.26^{dD}	35.70 ± 0.17^{bA}	47.82 ± 0.31^{cA}
	40	29.77 ± 0.26^{aC}	38.97 ± 0.28^{cA}	37.67 ± 0.58^{bB}	50.64 ± 0.94^{dB}
Control		16.93 ± 0.18^{a}	39.97 ± 0.39^{b}	48.66 ± 0.12^{c}	69.40 ± 2.34^{d}
α-tocopherol		19.64 ± 0.90^{a}	33.90 ± 0.23^{b}	44.92 ± 0.17^{c}	50.55 ± 0.64^{d}
BHT		16.57 ± 0.72^{a}	18.77 ± 0.17^{b}	44.17 ± 0.50^{c}	49.67 ± 0.36^{d}

Anisidine value of soybean oil was 0.84 ± 0.10

$^{a-d}$Means with different superscripts in the same row significantly difference($p < 0.05$).

$^{A-D}$Means with different superscripts in the same column and same sample significantly difference($p < 0.05$).

Table 3. Changes of acid value in soybean oil containing fresh, steamed and black garlic during their heating time at 180°C

(mg KOH/g oil)

Samples	Added sample vol. (g/100 mL soybean oil)	Heating time (hrs)			
		12	24	36	48
Fresh garlic	5	1.22 ± 0.10^{aA}	1.77 ± 0.09^{bA}	2.04 ± 0.09^{cA}	3.26 ± 0.08^{dA}
	10	1.22 ± 0.10^{aA}	1.83 ± 0.14^{bA}	2.37 ± 0.25^{cB}	3.32 ± 0.06^{dA}
	20	1.53 ± 0.14^{aB}	2.24 ± 0.00^{bB}	2.71 ± 0.16^{cC}	3.32 ± 0.05^{dA}
	40	1.25 ± 0.11^{aA}	2.15 ± 0.16^{bB}	2.33 ± 0.09^{bcAB}	3.49 ± 0.14^{cA}
Steamed garlic	5	1.25 ± 0.14^{aA}	1.77 ± 0.16^{bA}	2.61 ± 0.16^{cA}	4.05 ± 0.04^{dB}
	10	1.40 ± 0.05^{aA}	2.05 ± 0.16^{bA}	3.36 ± 0.00^{cA}	4.30 ± 0.58^{dB}
	20	1.90 ± 0.09^{aB}	1.96 ± 0.00^{aA}	3.74 ± 0.17^{bA}	3.83 ± 0.16^{bB}
	40	2.04 ± 0.19^{aB}	2.15 ± 0.16^{aA}	3.63 ± 1.78^{aA}	3.15 ± 0.19^{aA}
Black garlic	5	0.97 ± 0.14^{aA}	1.92 ± 0.04^{bA}	2.21 ± 0.03^{cA}	3.33 ± 0.09^{dAB}
	10	0.82 ± 0.02^{aA}	2.43 ± 0.16^{cB}	2.12 ± 0.12^{bA}	3.23 ± 0.14^{dA}
	20	1.22 ± 0.10^{aB}	2.33 ± 0.16^{bB}	2.37 ± 0.14^{bA}	3.59 ± 0.12^{cC}
	40	1.53 ± 0.14^{aC}	2.05 ± 0.16^{bA}	2.23 ± 0.09^{bA}	3.52 ± 0.14^{cBC}
Control		0.59 ± 0.05^{a}	0.58 ± 0.07^{a}	1.21 ± 0.09^{b}	1.44 ± 0.22^{b}
α-tocopherol		0.56 ± 0.02^{a}	0.57 ± 0.07^{a}	1.21 ± 0.09^{b}	1.21 ± 0.10^{b}
BHT		0.56 ± 0.01^{a}	0.55 ± 0.05^{a}	1.16 ± 0.07^{b}	1.31 ± 0.16^{b}

Acid value of soybean oil was 0.06 ± 0.01 mg/g

$^{a-d}$Means with different superscripts in the same row significantly difference($p < 0.05$).

$^{A-D}$Means with different superscripts in the same column and same sample significantly difference($p < 0.05$).

산가

생마늘, 증숙마늘 및 흑마늘 분쇄물을 대두유에 첨가하여 180°C에서 가열하는 동안 유지의 산가 변화를 측정한 결과는 Table 3과 같다. 가열 전 대두유의 산가는 0.06 ± 0.01 mg/g이었다. 가열 12시간 후, 산가는 마늘의 종류에 관계없이 $0.82 \pm 0.02 \sim 2.04 \pm 0.19$ mg/g이었는데, 가열 48

Table 4. Changes of peroxide value in soybean oil containing fresh, steamed and black garlic during their heating time at 180°C

(meq/kg)

Samples	Added sample vol. (g/100 mL soybean oil)	Heating time (hrs)			
		12	24	36	48
Fresh garlic	5	3.75 ± 0.20^{aD}	4.66 ± 0.11^{bD}	4.92 ± 0.09^{cD}	5.07 ± 0.04^{cD}
	10	3.23 ± 0.09^{aC}	3.69 ± 0.11^{bC}	4.05 ± 0.05^{cC}	4.72 ± 0.11^{dC}
	20	2.21 ± 0.07^{aB}	3.30 ± 0.14^{bB}	3.53 ± 0.16^{bB}	3.87 ± 0.11^{cB}
	40	1.78 ± 0.16^{aA}	2.10 ± 0.06^{bA}	2.34 ± 0.12^{cA}	3.08 ± 0.06^{dA}
Steamed garlic	5	3.93 ± 0.13^{aD}	4.90 ± 0.13^{bD}	4.99 ± 0.02^{bD}	5.85 ± 0.13^{cD}
	10	2.87 ± 0.10^{aC}	3.06 ± 0.07^{bC}	3.87 ± 0.11^{cC}	3.98 ± 0.03^{cC}
	20	2.87 ± 0.10^{aB}	3.06 ± 0.07^{bB}	3.87 ± 0.11^{cB}	3.98 ± 0.03^{cB}
	40	2.30 ± 0.28^{aA}	2.72 ± 0.24^{bA}	2.76 ± 0.12^{bA}	3.24 ± 0.06^{cA}
Black garlic	5	3.59 ± 0.12^{aD}	4.22 ± 0.04^{bD}	4.67 ± 0.23^{cD}	4.95 ± 0.08^{dD}
	10	2.87 ± 0.11^{aC}	3.89 ± 0.10^{bC}	3.94 ± 0.05^{bC}	4.10 ± 0.05^{cC}
	20	2.16 ± 0.06^{aB}	2.78 ± 0.11^{bB}	3.07 ± 0.06^{cB}	3.92 ± 0.06^{dB}
	40	1.27 ± 0.07^{aA}	1.86 ± 0.09^{bA}	2.07 ± 0.05^{cA}	2.65 ± 0.06^{dA}
Control		1.15 ± 0.03^{a}	2.43 ± 0.09^{b}	3.38 ± 0.09^{c}	4.12 ± 0.14^{d}
α-tocopherol		1.23 ± 0.03^{a}	1.96 ± 0.03^{b}	2.18 ± 0.04^{c}	3.17 ± 0.19^{d}
BHT		0.45 ± 0.49^{a}	1.84 ± 0.08^{b}	2.07 ± 0.13^{b}	2.98 ± 0.13^{c}

Peroxide value of soybean oil was 1.43 ± 0.22 meq/kg

[a-d]Means with different superscripts in the same row significantly difference($p < 0.05$).

[A-D]Means with different superscripts in the same column and same sample significantly difference($p < 0.05$).

시간 후에는 3.15 ± 0.19 ~ 4.30 ± 0.58 mg/g의 범위로 가열 시간이 경과됨에 따라 유의적으로 증가되는 현상이었다. 대두유에 40 g/100 mL의 마늘 첨가시 가열 12시간 후, 생마늘 첨가구는 1.25 ± 0.11 mg/g, 증숙마늘 첨가구는 2.04 ± 0.19 mg/g, 흑마늘 첨가구는 1.53 ± 0.14 mg/g으로 생마늘 첨가구에서 가장 낮은 값을 나타내었고, 48시간 가열 후에는 증숙마늘 첨가구에서 3.15 ± 0.19 mg/g으로 가장 낮았다.

산가는 유지 중 지방산의 분해 정도, 즉 산패 정도를 나타내는 것으로 이를 측정함으로써 유지의 2차적인 산화를 측정하는 기준이 된다[14]. 본 실험에서는 대두유에 마늘 분쇄물을 첨가하여 가열했을 때 산가가 증가되었는데, 유지 중에 수분을 함유하는 물질이 존재할 경우 산가가 증가되었다는 보고[15]로 미루어 볼 때 마늘 분쇄물의 직접적인 첨가에 의해 시료 중에 존재하는 수분과 이로 인한 가열 중 유지 분자의 가수분해로 유리지방산의 생성이 증가되었기[16] 때문으로 생각된다.

과산화물가

마늘 분쇄물을 첨가한 대두유의 가열동안 과산화물가 변화를 측정한 결과는 Table 4와 같다. 가열 전 대두유의 과산화물가는 1.43 ± 0.22 meq/kg이었다. 유지의 가열 시간이 경과될수록 과산화물가는 증가되었으나, 마늘 첨가량이 많아질수록 과산화물의 생성은 유의적으로 감소되었다. 가열 12시간 후 과산화물가는 대조구(1.15 ± 0.03 meq/kg)에 비해 생마늘 첨가구는 1.78 ± 0.16 ~ 3.75 ± 0.20 meq/kg, 증숙마늘 첨가구는 2.30 ± 0.28 ~ 3.93 ± 0.13 meq/kg, 흑마늘 첨가구는 1.27 ± 0.07 ~ 3.59 ± 0.12 meq/kg의 범위로 마늘의 종류 및 농도에 관계없이 높은 값을 보였으나, 흑마늘에서 과산화물 생성이 다소 작았다. 가열 48시간 후에는 40 g/100 mL의 마늘 첨가시 생마늘은 3.08 ± 0.06 meq/kg, 증숙마늘은 3.24 ± 0.06 meq/kg, 흑마늘은 2.65 ± 2.65 meq/kg로 가열 초기와 같은 현상이었다. 특히 가열 48시간 후 40 g/100 mL의 흑마늘 첨가시 과산화물가는 tocopherol 및 BHT 첨가구보다 낮아 흑마늘이 유지의 가열시 산화 안정성에 영향을 줄 것으로 예상된다.

과산화물은 지질 산화과정의 중간 산물이며 가열시간 및 온도가 증가됨에 따라 가속화되어 aldehyde, ketone 및 alcohol류로 쉽게 분해되므로 가열 유지에서 과산화물은 2차 산화 생성물로의 전환이 빠르게 일어난다고 보고되어 있는데[9,14], 본 실험에서 마늘을 첨가한 대두유의 가열시 과산화물가가 모든 실험구에서 10.0 meq/kg 이하인 것과 일치하는 결과였다. 또한 유지의 산화 속도는 유지의 종류와 유지 중에 함유되는 항산화제의 종류에 따라 달라지는데, 어유의 저장 중 0.1%의 caffeic acid, quercetin, catechine 첨가는 어유의 유도기간을 대조구에 비해 2.2~2.4배 정도 연장시켰으며, 다류 원료 식물의 유지 산화억제 효과는 시료 중의 페놀성 화합물에 기인된다고 보고되어 있다[17]. 흑마늘은 생마늘에 비해 함황 화합물 및 페놀 화합물의 함량이 높다고 보고되어 있어[10], 본 실험에서 흑마

Table 5. Changes of TBA value in soybean oil containing fresh, steamed and black garlic during their heating time at 180°C

Samples	Added sample vol. (g/100 mL soybean oil)	Heating time (hrs)			
		12	24	36	48
Fresh garlic	5	85.90 ± 1.35^{aD}	224.47 ± 12.72^{cD}	188.80 ± 2.21^{bC}	239.80 ± 2.42^{dD}
	10	80.60 ± 0.75^{aC}	188.07 ± 4.21^{cC}	161.20 ± 0.96^{bB}	210.20 ± 2.25^{dC}
	20	77.23 ± 1.26^{aB}	123.30 ± 2.40^{bB}	160.70 ± 1.05^{cB}	199.90 ± 1.54^{dB}
	40	68.63 ± 0.61^{aA}	97.70 ± 2.88^{bA}	134.10 ± 3.17^{cA}	192.80 ± 1.51^{dA}
Steamed garlic	5	128.67 ± 16.12^{aC}	306.90 ± 10.80^{bD}	179.4 ± 70.95^{bA}	369.3 ± 01.91^{cC}
	10	101.10 ± 3.04^{aB}	234.47 ± 5.64^{bC}	230.80 ± 4.89^{bB}	253.43 ± 2.64^{cB}
	20	90.80 ± 1.51^{aAB}	215.13 ± 4.34^{bB}	213.60 ± 3.83^{bA}	253.30 ± 4.62^{cB}
	40	77.20 ± 1.21^{aA}	179.4 ± 70.95^{bA}	204.00 ± 0.79^{cA}	237.77 ± 9.26^{dA}
Black garlic	5	89.50 ± 4.31^{aC}	127.10 ± 7.09^{bC}	174.20 ± 4.33^{cC}	254.80 ± 7.11^{dD}
	10	74.53 ± 1.99^{aB}	115.10 ± 1.71^{bB}	151.67 ± 2.45^{cB}	228.20 ± 0.96^{dC}
	20	66.90 ± 1.20^{aA}	109.40 ± 1.81^{bB}	141.70 ± 5.47^{cA}	219.87 ± 1.04^{dB}
	40	64.97 ± 1.40^{aA}	94.80 ± 2.95^{bA}	138.30 ± 2.34^{cA}	180.80 ± 1.42^{dA}
Control		88.60 ± 10.69^{a}	110.20 ± 8.81^{b}	119.40 ± 2.46^{b}	256.57 ± 11.82^{c}
α-tocopherol		78.60 ± 1.97^{a}	93.60 ± 1.97^{b}	125.57 ± 1.46^{c}	141.10 ± 3.48^{d}
BHT		69.70 ± 2.72^{a}	74.10 ± 3.04^{a}	72.20 ± 1.76^{a}	90.60 ± 2.67^{b}

TBA value of soybean oil was 0.34 ± 0.11

$^{a-d}$Means with different superscripts in the same row significantly difference($p < 0.05$).

$^{A-D}$Means with different superscripts in the same column and same sample significantly difference($p < 0.05$).

늘 분쇄물의 첨가량이 많아질수록 유지의 과산화물가가 감소된 것은 이들 물질에 의한 결과라 사료된다.

TBA가

마늘 분쇄물을 대두유에 농도별로 첨가하여 가열하는 동안 TBA 생성억제 정도를 측정한 결과는 Table 5와 같다. 가열 전 대두유의 TBA가는 0.34 ± 0.11이었는데, 가열 12시간 후 생마늘은 5~40 g/100 mL첨가시, 증숙마늘은 40 g/100 mL첨가시, 흑마늘은 10~40 g/100 mL첨가시 대조구에 비해 TBA가가 낮았으나, 그 외 실험구는 대조구와 비슷하거나 높은 값을 보였다. 그러나 가열 24~36시간 이후에는 대조구에 비해 TBA가가 유의적으로 증가되었으나, 가열 48시간 후에는 증숙마늘 5 g/100 mL첨가구를 제외한 모든 실험구에서 TBA가는 대조구보다 낮았다. 특히 가열 48시간 후 40 g/100 mL의 마늘 첨가시 생마늘은 192.80 ± 1.51, 증숙마늘은 237.77 ± 9.26, 흑마늘은 180.80 ± 1.42로 흑마늘 첨가구에서 TBA가가 가장 낮았다.

TBA가는 지질의 과산화 반응이 진행되는 동안 생성되는 carbonyl 화합물 중 malondialdehyde (MDA)와 TBA와 반응에 의해 유지의 산패정도를 측정하는 기준으로[18], 유지의 가열과정에서 이러한 변화는 빠르게 일어나므로 자동산화 억제능이 강한 식물체라도 고온으로 가열할 경우 시료의 항산화능이 감소되거나 소실되어 TBA가가 높아지며, 이는 자동산화와 고온 가열산화의 기작이 상이하기 때문이라고 보고되어 있다[19]. 또한 시료의 유지에 대한 항산화효과는 유지의 종류에 따라서도 서로 상이한데 팜유 및 돈지에서는 항산화 효과가 높으나, 대두유에 대해서는 오히려 산화 촉진 작용을 나타낸다는 보고도 있다[20].

*Allium*속 식물인 양파 추출물을 면실유에 첨가하여 180°C에서 56시간 가열하였을 때 유지 중 $C_{18:2}/C_{16:0}$의 비율이 대조구보다 높아 양파의 항산화 효과가 확인되었다고 하였으며[19], 마늘의 수용성 및 지용성 추출물에서 0.1%의 농도는 80°C에서 어유의 산화 유도 기간을 단축시키지 못하였다는 보고가 있으나[21], linoleic acid 존재하에서 항산화능이 마늘 중에 함유된 sulfide 화합물에 기인된다고 한 보고[19]로 보아 본 연구 결과 마늘 분쇄물의 가열 유지 중 항산화 효과는 시료 중의 페놀 및 황화합물에 기인된 것으로 추정되나, 가열 온도가 높을수록 불포화 지방산의 함량이 급속하게 감소되므로[22] TBA가의 상승은 불가피한 것으로 사료된다.

요 약

대두유에 생마늘, 증숙마늘 및 흑마늘 분쇄물을 농도별로 가하여 180°C에서 가열하면서 유지의 산패 정도를 비교하였다. 유지의 색도는 가열시간이 경과할수록 높아졌으며, 가열 48시간 후 40 g/100 mL의 마늘 첨가시 생마늘은 1.36, 증숙마늘은 2.99, 흑마늘은 1.99의 색도를 보였다. 아니시딘가는 가열시간이 경과함에 따라 불규칙한 증감을 보이면서 상승하는 경향이었다. 산가는 가열 12~48시간

동안 마늘 첨가구에서 대조구보다 높았으며, 모든 실험구에서 가열 12시간 후에는 0.82~2.04 mg/g이었는데, 48시간 후에는 3.15~4.30 mg/g이었다. 과산화물가는 가열 48시간 후 40 g/100 mL의 흑마늘 첨가시 tocopherol 및 BHT첨가구보다 과산화물 생성이 낮았다. TBA가는 가열 48시간 후 40 g/100 mL의 마늘 첨가시 흑마늘 첨가구에서 TBA가가 가장 낮았다.

참고문헌

1. Wu, P.F. and Nawar, W.W.: A technique for monitoring the quality of used frying oil. *J. Am. Oil Chem. Soc*., 63, 1363-1371 (1986).
2. Chang, S.S., Peterson, R.J. and Ho, C.T.: Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.,* 55, 718-727 (1978).
3. Alexander, J.C.: Biological effects due to changes in fat during heating. *J. Am. Oil Chem. Soc.,* 55, 711-717 (1978).
4. Cort, W.M.: Antioxidant activity of tocopherols, ascorbic acid and their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc*., 51, 321-325 (1974).
5. Ji, C.I., Byun, H.S., Kang, J.H., Lee, T.G., Kim, S.B. and Park, Y.H.: The antioxidative activities of spices extracts on edible soybean oil. *J. Korean Soc. Food Nutr*., 21, 551-556 (1922).
6. Boelens, M., de Valois, P.J., Wobben, H.J. and van der Gen.: Volatile flavor compounds from onions. *J. Agric. Food Chem.,* 19, 984-991 (1971).
7. Shin, D.B., Seog, H.M., Kim, J.H. and Lee, Y.C.: Flavor composition of garlic from different area. *Korean J. Food Sci. Technol.,* 31, 293-300 (1999).
8. Bae, H.J. and Chun, H.J.: Changes in volatile sulfur compounds of garlic under various cooking conditions. *Korean J. Soc. Food Cookery Sci.,* 18, 365-371 (2002).
9. Kim, U.S., Choi, E.M. and Koo, S.J.: Effects of the addition of vegetables on oxidized frying oil. *Korean J. Soc. Food Cookery Sci*., 18, 557-561 (2002).
10. Choi, D.J., Lee, S.J., Kang, M.J., Cho, H.S., Sung, N.J. and Shin, J.H.: Physicochemical characteristics of black garlic(*Allium sativum* L.). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,* 37, 465-471 (2008).
11. Lee, Y.J. and Han, J.P.: Antioxidative activities and nitrite scavenging abilities of extracts from *Ulmus devidiana*. *J. Korean Soc. Food Nutr.,* 29, 893-899 (2000).
12. Chang, Y.S., Yi, Y.S., Cho, K.R. and Won, L.C.: Quality evaluation of termal oxidized fats and oils by spectrophotometer. *Korean J. Food Sci. Technol*., 26, 655-658 (1994).
13. Nowar, W.W.: Lipids. In Food chemistry, Fennema, O.R.(ed.) Dekker Inc. New York, p. 137 (1985).
14. Yoon, S.H. and Kim, J.W.: Antioxidative effects of various antioxidants on the soybean oil. *J. Korean Soc. Food Nutr.,* 17, 19-23 (1988).
15. Choi, E.O. and Lee, J.Y.: Thermooxidative stability of soybean oil, beef tallow and palm oil during frying of steamed noodles. *Korean J. Food Sci. Technol.,* 30, 288-292 (1998).
16. Cho, H.S. and Park, B.H.: Effects of onion and garlic juice on the lipid oxidation and quality characteristics during the storage of conger eel(*Astroconger myriaster*). *Korean J. Soc. Food Sci.,* 16, 135-142 (2000).
17. Kim, M.H., Kim, M.C., Park, J.S., Kim, J.W. and Lee, J.O.: The antioxidative effects of the water-soluble extracts of plants used as tea materials. *Korean J. Food Sci. Technol.,* 33, 12-18 (2001).
18. Park, Y., Boo, H.O., Park, Y.L., Cho, D.H. and Lee, H.H.: Antioxidant activity of *Momordica charantia* L. extracts. *Korean J. Medicinal Crop. Sci.,* 15, 56-61 (2007).
19. Jung, M.Y., Yoon, S.H., Kim, S.Y. and Lee, J.H.: Effects of oil unsaponifiable and plant extracts on the thermal oxidation of oils at 180°C. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29, 860-868 (1997).
20. Choi, U., Shin, D.H., Chang, Y.S. and Shin, J.I.: Antioxidant activity of ethanol extract from *Rhus javanica* Linne on edible oil. *Korean J. Food Sci. Technol.,* 24, 320-325 (1992).
21. Han, D.S., Lee, O.S. and Shin, H.K.: Effect of naturally occurring antioxidants on the oxidative stability of fish oil. *Korean J. Food Sci. Technol.,* 23, 433-436 (1991).
22. Shin, A.J. and Kim, D.H.: Studies on thermal oxidation of soybean oil. I.-Changes in some chemical and physical properties of a soybean oil during thermal oxidation. *Korean J. Food Sci. Technol*., 14, 257-264 (1982).