

산지별 국내산 마늘종의 항산화 성분과 항산화 활성 비교

정지영^{1*} · 김창순²

¹창원전문대학 식품영양과

²창원대학교 식품영양학과

Antioxidant Activities of Domestic Garlic (*Allium sativum* L.) Stems from Different Areas

Ji Young Chung^{1*} and Chang Soon Kim²

¹Dept. of Food and Nutrition, Changwon College, Changwon 641-771, Korea

²Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Abstract

Antioxidant compounds and activities were investigated for both northern (Uiseong) and southern ecotype (Namhae) domestic garlic stems. The contents of chlorophyll, carotenoid, vitamin C, phenolic compounds and allicin in garlic stems were measured. Antioxidant activities of methanol and ethanol extracts of garlic stems were compared determining lipid peroxidation on the linoleic acid system, electronic donating ability (EDA), superoxide dismutase (SOD)-like activity and nitrite scavenging ability (NSA). The amounts of chlorophyll, carotenoid, phenolic compounds and allicin in northern ecotype were significantly higher, but vitamin C content was lower than those of southern ecotype garlic stems. The allicin contents of garlic stems and garlic bulbs were $26.1 \pm 1.0 \sim 28.2 \pm 0.9$ and $33.2 \pm 0.7 \sim 33.5 \pm 0.8$ mg%, respectively. All antioxidant activities were higher in methanol extracts of garlic stems than in ethanol extracts and were higher with northern ecotype than those with southern ecotype extract. The SOD-like activity of garlic stem extract was higher than that of garlic bulbs while EDA, lipid peroxidation and NDA of garlic stem extracts were lower than those of garlic bulbs. Antioxidant activities of garlic stems were more than 50% of garlic bulbs.

Key words: garlic stem, antioxidant compounds, antioxidant activities, nitrite scavenging ability

서 론

마늘(*Allium sativum* Linnaeus)은 백합과(Liliaceae)의 파 속(*Allium*)에 속하는 인경(鱗莖) 채소로서 우리나라를 포함하여 중앙아시아와 지중해 지역 등에서 많이 재배되고 있다(1). 마늘은 예로부터 우리 선조들이 강장, 강정식품으로 널리 이용되어 왔으며(2), 생체 기능을 조절하는 유용한 성분인 allicin(diallyl thiosulfinate)을 함유하고 있어 DNA 손상억제 작용(3), 돌연변이 유발억제 작용(4), 항암효과(5), 콜레스테롤 저하작용(6), 혈당저하 효과(7), 간 조직 보호작용(8), 항균작용(9,10), 항산화작용(11-14) 등의 생체조절 효과가 알려지면서 만성질환 예방의 기능성 소재로 관심이 집중되고 있다.

우리나라에서 재배되는 마늘은 가을에 파종하여 이듬해 봄에 잎줄기가 발육하는데, 겨울이 따뜻한 남부지역에 적응된 난지형(暖地型) 마늘과 상대적으로 추운 중부 지방에 적응된 한지형(寒地型) 마늘로 구분된다. 난지형은 제주, 남해,

해남, 무안 등지가 주산지이며, 한지형은 의성, 서산, 삼척 등이 주산지이다(15). 마늘의 최대 광합성 시기는 남부 지방에서는 3월 중하순경이고 5월 중순 이후로는 잎줄기의 성장이 줄어들면서 영양분이 구근으로 이행되어져 구가 비대 발육하게 되며 초여름에 수확하게 되는 생활환을 가지고 있다(16). 구근을 발육시키기 위해서는 5월 초순경부터 마늘종(蒜薹)을 뽑아주는데 이 시기에 제거하지 않게 되면 구근의 성장이 이루어지지 않고 마늘종도 질기어져서 식용할 수 없게 된다. 따라서 마늘 재배 농가에서는 부산물로 나오는 마늘종을 수확 초기에 판매하거나 일부는 저장하게 되는데 재배 농가에서 일손이 모자라게 되면 마늘종의 대부분이 마늘 밭에 그대로 폐기 처분되는 실정이다. 마늘의 재배량이 증가됨에 따라 그 부산물인 마늘종의 폐기량은 늘어나게 되지만 이에 대한 대책이나 이용방안을 제시하기 위해 수행된 연구로는 마늘종 분말을 첨가한 식빵 제조(17) 정도만 보고되고 있다. Kim 등은 마늘종의 영양과 향기성분에 관한 연구(18)와 마늘종으로부터 분리된 flavonoid들의 항산화 활성에 관

*Corresponding author. E-mail: jye002@hanmail.net
Phone: 82-55-279-5141, Fax: 82-55-279-5166

한 연구(19,20)로 마늘종도 항산화 작용이 있음을 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 마늘종과 마늘을 산지별로 한지형과 난지형으로 구분하여 마늘종의 항산화 관련물질을 측정하고, 용매추출물의 항산화력 및 아질산염 소거능 조사를 통해 이미 항산화력이 뛰어난 것으로 알려진 마늘과 비교하여 마늘종의 기능적 우수성을 밝힘으로써 마늘종의 활용확대를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

재료

난지형 마늘종은 2006년 5월 초에 경남 남해군 소재의 마늘밭 3군데에서 직접 수확한 것을 사용하였고, 한지형 마늘종은 2006년 5월 말에 경북 의성군 소재의 마늘밭 3군데에서 직접 수확한 것을 사용하였다. 마늘도 2006년에 마늘종을 뽑은 동일한 장소의 마늘밭 3군데에서 각각 수확한 난지형과 한지형 마늘을 산지에서 직접 구입하여 사용하였다. 개체군 간의 오차를 줄이기 위해 각각의 다른 장소에서 수확한 마늘종과 마늘을 산지별로 구분한 후 같은 산지의 것들은 혼합하여 시료로 사용하였다.

시약

본 실험에 사용한 Folin Ciocalteu's phenolic reagent, gallic acid, linoleic acid(99%), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH), tris(hydroxymethyl) amino-methane, EDTA, pyrogallol, sulfanilic acid, naphthylamine과 butylated hydroxy toluene(BHT)는 Sigma(Sigma Chemical Co., St. Louis, Missouri, USA), 4-mercaptopyridine(4-MP)는 Aldrich(Aldrich Chemical Co., St. Louis, Missouri, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 분석에 사용된 추출용매인 메탄올, 클로로포름, 아세톤, 헥산 등과 다른 성분 분석을 위해 사용된 시약은 모두 1급 이상의 등급을 사용하였다.

시료의 용매별 추출물 제조

마늘종과 마늘은 깨끗이 씻어 물기를 제거하고, 믹서기로 간 다음 methanol과 ethanol을 시료 중량의 5배를 각각 첨가하여 균질기(Ultra-Turrax T25, USA)로 상온에서 균질화(9,500 rpm, 3 min)하여 30분 동안 교반 추출하였다. 추출 후 원심분리하여 여과(Whatman No. 2)한 것을 rotary vacuum evaporator로 감압 농축하였다. 제조한 추출물을 -25°C 의 냉동고에 저장하면서 사용하였다. 가용성 고형분의 함량은 추출물을 항량을 구한 수기에 취하여 105°C 에서 증발 건조시킨 후, 그 무게를 측정하였으며, 추출액 조제에 사용된 건물 시료량에 대한 백분율로써 고형분 함량을 나타내었다.

항산화 관련 물질의 함량 측정

클로로필 함량은 White 등(21)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 동결건조 시료를 아세톤으로 추출하여 거른 후 분액

여두에 넣고 에테르를 가한 다음 에테르층에 무수 황산나트륨을 첨가하여 여과하고 642.5 nm 및 660 nm에서 흡광도를 측정하였다.

카로티노이드 함량은 AOAC법(22)에 따라 측정하였다. 즉, 동결건조 시료에 아세톤:헥산(3:7, v/v) 혼합액을 가하여 추출한 뒤 여과하여 얻은 추출액을 증류수로 세척하고, 활성화 마그네시아:규조토(1:9, v/v)의 혼합물로 크로마토칼럼을 만든 뒤 추출액을 주입하고 흡인하면서 아세톤:헥산(1:9, v/v) 혼합액으로 436 nm에서 흡광도를 측정하였다.

비타민 C 정량은 Sood 등의 방법(23)을 일부 변경하여 사용하였다. 즉, 동결건조 시료를 메타인산용액을 가하여 끓는 물에 5분간 비등시킨 후 여과하고, 5,000 rpm에서 20분간 원심분리 후 여과한 액을 HPLC(Agilent 1100 series, USA)에 주입하였다. 분석조건으로 칼럼은 Licrosphere RP18(10 μL), 검출기는 UV/VIS detector Varian 9050, 용매는 H_2O , 1% PICB_6 이며, 이동속도는 1.0 mL/min로 UV 254 nm에서 측정하였다.

페놀화합물 함량은 Benvenuti 등의 Folin Ciocalteu법(24)에 따라 동결건조 시료에 메탄올/HCl 2%(95:5 v/v)용액을 넣고 균질화한 후 원심분리(3,000 rpm, 15 min)하였다. 그중 1 mL를 취하여 Folin Ciocalteu 시약 5 mL와 Na_2CO_3 용액 10 mL를 가하여 혼합한 후 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 gallic acid를 사용하여 작성된 표준검량곡선으로부터 페놀화합물 함량을 정량하였으며 100 g 건식중량에 대한 mg gallic acid equivalents(GAE)로 나타내었다.

본 실험에서는 allicin 함량을 Talia 등의 방법(25)에 따라 측정하였다. 마늘종과 마늘 추출물을 2 mM EDTA를 함유하는 50 mM Na-phosphate buffer(pH 7.2)에 용해된 0.1 mM 4-mercaptopyridine(4-MP) 1 mL와 혼합하여 상온에서 30분 동안 반응시킨 다음 324 nm에서 흡광도를 측정하였다. 마늘종과 마늘의 allicin 농도를 계산하기 위해 324 nm에서 extinction coefficient(ϵ_M , 39,600 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)가 사용되었다.

전자공여능(Electron donating ability; EDA) 측정

전자공여능 측정은 Blois(26)의 방법에 준하여 추출액 0.2 mL에 4×10^{-4} M DPPH 용액 0.8 mL를 가하여 vortex mixer로 10초간 강하게 진탕하여 실온에서 10분간 방치한 후 분광광도계로 흡광도(525 nm)를 측정하여 시료첨가구와 시료무첨가구(대조구) 사이의 흡광도 차이를 백분율(%)로 나타내었다. 대조구는 추출물 대신 추출용매 0.2 mL만을 넣어 측정하였다.

Superoxide dismutase(SOD) 유사활성 측정

SOD 유사활성은 Marklund와 Marklund의 방법(27)에 따라 측정하였다. 즉 일정 농도의 추출물 시료 0.2 mL에 pH 8.5로 보정한 tris-HCl buffer[50 mM tris(hydroxymethyl) amino-methane + 10 mM EDTA, pH 8.5] 3.0 mL와 7.2 mM

pyrogallol 0.2 mL를 첨가하여 항온 수조에서 25°C에서 10분간 반응 후, 1 N HCl 1 mL를 가하여 반응을 정지시켰다. 반응액 중 산화된 pyrogallol의 양은 분광광도계를 사용하여 420 nm에서 흡광도를 측정하여 시료첨가구와 대조구 사이의 흡광도의 차이를 백분율(%)로 나타내었다.

아질산염 소거능(Nitrite scavenging ability; NSA) 측정

아질산염 소거능은 Kato 등의 방법(28)에 따라 일정 농도의 추출물 시료 1 mL에 1 mM NaNO₂ 용액 1 mL를 가하고, 이 용액에 0.1 N HCl을 가하여 pH 1.2로 조정하였다. 여기에 증류수를 가하여 부피를 10 mL로 정용한 후 37°C에서 1시간 동안 반응시킨 다음 반응액을 1 mL씩 취하여 2% acetic acid 5 mL, Griess 시약(A : B=1:1, A: 1% sulfanilic acid in 30% acetic acid, B: 1% naphthylamine in 30% acetic acid)을 0.4 mL를 가하여 잘 혼합한 후 실온에서 15분간 방치시킨 후 분광광도계를 사용하여 520 nm에서 흡광도를 측정하여 잔존하는 아질산염을 산출하였다. 대조구는 Griess 시약 대신 증류수 0.4 mL를 첨가한 후, 동일한 방법으로 측정하여 시료용액의 첨가구와 대조구사이의 흡광도 차이를 백분율(%)로 나타내었다.

$$\text{NSA (\%)} = [1 - \{(A - C)/B\}] \times 100$$

A: NaNO₂ 용액에 시료와 Griess를 첨가한 흡광도

B: NaNO₂ 용액에 Griess를 첨가한 흡광도

C: NaNO₂ 용액에 시료와 증류수를 첨가한 흡광도

Linoleic acid 상에서의 지방질 산화 측정

Osawa의 방법(29)에 따라 혼합용액은 각각의 추출 시료액 0.2 mL, 에탄올에 녹인 10% linoleic acid 0.2 mL, 0.2 M 인산완충액(pH 7.0) 0.4 mL, 증류수 0.2 mL를 가하여 반응 혼합물을 만든 후 밀봉하여 50°C에 보관하면서 반응 후 4일 동안의 과산화물가를 측정하였다. 반응 혼합물 1 mL에 클로로포름 10 mL를 가하여 용해시킨 후 초산 15 mL와 포화 KI용액 1 mL를 가해 1분간 진탕한 후 암소에 5분간 방치하였다. 여기에 증류수 50 mL를 가하고 1% 전분용액 0.5 mL를 지시약으로 하여 0.01 N-Na₂S₂O₃ 용액으로 적정하여 과산화물가를 측정하였다.

통계분석

모든 실험결과는 SPSS(version 12.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용한 분산분석(ANOVA)을 실시하였고 각 측정 평균값의 유의성(p<0.05)은 Duncan's multiple range test를 사용하여 검정하였다.

결과 및 고찰

용매별 추출수율

마늘종과 마늘 모두 한지형 methanol 추출수율이 각각 6.5%와 6.4%로 난지형보다 높았고 ethanol 추출수율보다 높

Table 1. Extraction yield of garlic stems and garlic bulbs (%)

Extraction solvent	Garlic stem		Garlic bulb	
	NE	SE	NE	SE
Methanol	6.5±0.3 ^{a1)}	5.3±0.3 ^b	6.4±0.5 ^a	5.3±0.4 ^b
Ethanol	5.6±0.3 ^{ab}	4.9±0.4 ^b	6.1±0.5 ^a	5.1±0.5 ^{ab}

Abbreviations: NE, northern ecotype; SE, southern ecotype. All values are mean±standard deviation (n=3).

¹⁾Means with different superscripts in the row are significantly different (p<0.05).

게 나타났다(Table 1). 이러한 결과는 Iqbal과 Bhangar(12)가 마늘을 여섯 가지 용매로 추출했을 때 추출수율이 methanol, ethanol, acetone, diethyl ether, *n*-hexane, ethyl acetate 순으로 나타난 것과 일치하였다. 국내 연구로는 생마늘에 극성이 다른 petroleum ether, benzene, chloroform, ethyl acetate, methanol의 다섯 가지 용매로 추출수율을 실험한 Byun 등(30)의 연구에서 methanol 추출수율이 8.35%로 가장 높게 나타났다.

항산화관련 물질

마늘종과 마늘에 함유되어 있는 항산화물질로 알려진 클로로필, 카로티노이드, 비타민 C, 페놀화합물 및 allicin 함량을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 식물에 널리 분포되어 있는 천연 녹색색소인 클로로필은 광선이 차단된 상태에서는 유리라디칼 소거제로 작용하여 지방질의 자동산화를 방지하는 생리작용이 규명되어 있다(31). 그러나 빛이 존재할 때는 감광체(photosensitizer)로 작용하여 안정한 삼중항산소(³O₂)를 일중항산소(¹O₂)로 바꾸어 지질의 광산화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다(32). 마늘종의 클로로필 함량은 한지형과 난지형이 각각 361.5±2.5, 302.7±2.1 mg%로 나타나 한지형이 난지형보다 많았으며 마늘보다 60~70배 정도 많은 양이었다. 카로티노이드는 활성산소에 대한 소거제로서 작용한다는 사실이 알려져 있다(33). 마늘종의 카로티노이드 함량은 한지형과 난지형이 각각 18.2±0.9, 16.3±0.7 mg%로 한지형이 많았으며 마늘보다 상당히 높은 함량이었

Table 2. Contents of antioxidant compounds in garlic stems and garlic bulbs (mg%)

Antioxidant compound	Garlic stem		Garlic bulb	
	NE	SE	NE	SE
Chlorophyll ¹⁾	361.5±2.5 ^{a3)}	302.7±2.1 ^b	5.4±1.3 ^c	5.2±1.6 ^c
Carotenoid ¹⁾	18.2±0.9 ^a	16.3±0.7 ^b	1.1±0.5 ^c	1.0±0.4 ^c
Vitamin C ¹⁾	48.4±0.9 ^b	51.8±0.7 ^a	8.0±0.2 ^c	8.3±0.3 ^c
Phenolic compounds ²⁾	29.2±0.8 ^b	28.3±0.5 ^b	33.7±0.8 ^a	32.8±0.9 ^a
Allicin content ¹⁾	28.2±0.9 ^b	26.1±1.0 ^b	33.5±0.8 ^a	33.2±0.7 ^a

Abbreviations: See the footnotes of Table 1.

All values are mean±standard deviation (¹⁾n=4, ²⁾n=12).

²⁾Phenolic compound content was expressed as gallic acid equivalents (GAE) in milligrams per 100 g dry material.

³⁾Means with different superscripts in the row are significantly different (p<0.05).

다. 마늘종의 비타민 C 함량은 클로로필이나 카로티노이드와는 달리 난지형이 51.8 ± 0.7 mg%로 한지형 48.4 ± 0.9 mg%보다 유의적으로 높은 함량을 나타내었고, 마늘보다는 6배정도 높은 함량이었다. 페놀화합물은 구조적으로 phenolic hydroxyl기를 가지기 때문에 단백질 및 기타 거대 분자들과 쉽게 결합하며, 항산화, 항암 등의 다양한 생리활성을 가진다(34). Table 1에 제시된 페놀화합물 함량에서 마늘종은 한지형과 난지형 간에 유의적인 차이를 보이지 않았다. 마늘은 마늘종보다 페놀화합물 함량이 조금 많았고, 한지형과 난지형 간에는 역시 유의적인 차이를 보이지 않았다. Anna 등(35)의 연구에 따르면 핀란드산 마늘종의 페놀화합물 함량이 29.5 mg으로 본 실험결과와 매우 근접한 수치를 보였고, 마늘, 양파, 적양파의 페놀화합물 함량은 각각 17.5, 155.0, 207.5 mg%였다. 마늘의 주요 생리활성 물질인 allicin은 화학적으로는 allyl 2-propene thiosulfinate의 구조를 가졌으며(36), Block 등(37)은 마늘이 재배된 기후 조건에 따라서 성분상 차이가 있어 한지형 마늘이 난지형 마늘보다 allyl 기 함량이 높다고 하였다. Allicin의 정량분석은 diallyl disulfide나 allyl mercaptane의 변화에 의한 간접적인 allicin 정량 분석으로 GC(38,39), HPLC(40,41), TLC(42)를 사용한 분석 방법들이 보고되었는데 이들 방법은 allicin 표품을 필요로 한다. 그러나 allicin 표품은 상업적으로 존재하지 않고 acidic hydrogen peroxide에 의해 diallyl disulfide를 산화시켜 합성과 정제과정을 거쳐 직접 조제하여 사용되는데 이 공정 중 allicin 표품은 불안정하고 부정확하여 실험오차가 많이 발생하는 단점이 있다(38-42). 이에 대해 최근에 개발되어 보고된 분광광도계를 사용한 분석방법(14,25,43,44)은 allicin 표품을 사용하지 않고 총 thiosulfinate 함량을 spectrophotometer로 측정하여 allicin 함량을 계산, 추정할 수 있다. 마늘종의 allicin 함량은 한지형 마늘종이 28.2 ± 0.9 mg%, 난지형은 26.1 ± 1.0 mg%, 한지형 마늘은 33.5 ± 0.8 mg% 난지형이 33.2 ± 0.7 mg%로 마늘종보다 조금 많았다. 본 실험과 동일한 방법인 분광광도계를 사용하여 마늘의 allicin 함량을 측정한 Lee 등(14)의 연구에서 의성산 마늘이 28.3 mg, 서산산 마늘이 22.2 mg, 삼척산 마늘이 14.4 mg으로 나타났다. 본 연구에서 마늘종이 마늘보다는 allicin 함량이 조금 낮지만 allicin이 가진 생리활성 효과를 마늘종도 충분히 나타내리라 기대할 수 있다.

전자공여능(EDA)

마늘종과 마늘의 EDA를 조사한 결과(Table 3) methanol 추출물이 ethanol 추출물보다 월등히 높았고, 마늘 추출물이 마늘종 추출물보다 높았으며, 한지형이 난지형보다 높게 나타났다. 한지형 마늘 methanol 추출물의 EDA가 32.2%로 가장 높았고 난지형 ethanol 마늘종 추출물의 EDA가 7.3%로 가장 낮았다. Shin 등(45)의 연구에서도 0.1% 농도의 의성 및 남해산 마늘즙에서 EDA가 각각 15.4%, 9.4%를 나타낸 것으로 보아 한지형 마늘종이나 마늘이 난지형보다 전자

Table 3. Electron donating ability (EDA) of different solvent extracts from garlic stems and garlic bulbs (%)

Extraction solvent	Garlic stem		Garlic bulb	
	NE	SE	NE	SE
Methanol	$20.1 \pm 0.7^{1)}$	16.6 ± 0.8^d	32.2 ± 0.8^a	30.0 ± 0.6^b
Ethanol	8.2 ± 0.4^b	7.3 ± 0.4^b	13.9 ± 0.4^a	13.1 ± 0.3^a

Abbreviations: See the footnotes of Table 1.
All values are mean \pm standard deviation (n=8).
¹⁾Means with different superscripts in the row are significantly different (p<0.05).

Table 4. Superoxide dismutase (SOD)-like activity of different solvent extracts from garlic stems and garlic bulbs (%)

Extraction solvent	Garlic stem		Garlic bulb	
	NE	SE	NE	SE
Methanol	$39.6 \pm 0.6^{1)}$	36.5 ± 0.6^b	20.1 ± 0.8^c	16.3 ± 1.0^d
Ethanol	20.0 ± 0.2^a	18.6 ± 0.2^b	15.3 ± 0.2^c	13.1 ± 0.3^d

Abbreviations: See the footnotes of Table 1.
All values are mean \pm standard deviation (n=7).
¹⁾Means with different superscripts in the row are significantly different (p<0.05).

공여 효과가 큰 것을 알 수 있었다.

SOD 유사활성

SOD 유사활성도 methanol 추출물이 ethanol 추출물보다 높았다(Table 4). 그러나 EDA와는 달리 SOD 유사활성은 마늘종 추출물이 마늘 추출물보다 현저히 높았고 한지형 마늘종 추출물이 난지형 마늘종 추출물보다 높았다. 일반적으로 과실, 채소류에는 항산화 효능이 높은 β -카로틴, 비타민 C, 페놀화합물 등이 풍부하게 함유되어 있으며, 그 중 비타민 C는 다른 항산화물질보다 높은 SOD 유사활성을 나타내는 것으로 보고되어 있다(46,47). 본 연구에서 마늘 추출물보다 마늘종 추출물의 SOD 유사활성이 높게 나타난 것은 클로로필, β -카로틴, 비타민 C가 복합적으로 마늘종의 SOD 유사활성에 영향을 미친 것으로 사료된다. Shin 등(45)의 연구에서 의성산, 남해산, 제주산 마늘즙의 SOD 유사활성은 모두 15.0% 미만의 활성을 보였으며, Kim 등(48)의 식물체 추출물의 항산화성 연구에서 마늘 ethanol 추출물의 SOD 유사활성은 8% 정도였다. 본 실험에서는 난지형 마늘의 ethanol 추출물은 13.1%로 가장 낮았고, 한지형 마늘종 methanol 추출물은 39.6%로 가장 높은 값을 보여 다른 연구결과보다 높은 SOD 유사활성을 나타내었다.

아질산염소거능(NSA)

본 실험에서 pH 1.2, 3.0, 4.2에서 NSA를 측정하였을 때 모든 마늘종과 마늘 추출물의 소거효과는 반응용액의 pH가 낮을수록 높게 나타나(data not shown) Kim 등(48)과 Im 등(49)의 연구결과와 일치하였다. pH 1.2에서의 NSA에 대한 결과는 Table 5에 제시하였으며, 마늘추출물의 경우 88.1% 이상의 높은 소거능이 나타났으며, 마늘종 추출물도

Table 5. Nitrite scavenging ability (NSA) of different solvent extracts from garlic stems and garlic bulbs at pH 1.2

Sample	Nitrite scavenging ability (%)	
	Methanol	Ethanol
NGS	63.4±0.5 ¹⁾	61.5±0.7 ^c
SGS	57.6±0.6 ^d	55.3±0.4 ^d
NGB	95.6±0.4 ^a	90.5±0.1 ^a
SGB	91.9±0.5 ^b	88.1±0.2 ^b

Abbreviations: NGS, northern ecotype garlic stem; SGS, southern ecotype garlic stem; NGB, northern ecotype garlic bulb; SGB, southern ecotype garlic bulb.

All values are mean±standard deviation (n=4).

¹⁾Means with different superscripts in the column are significantly different (p<0.05).

55.3% 이상의 소거능을 나타내었다. 전체적으로 마늘 추출물이 마늘종 추출물보다 NSA가 높았고, methanol 추출물이 ethanol 추출물보다 NSA가 다소 높았다. 그리고 한지형 마늘종과 마늘 추출물이 난지형 마늘종과 마늘 추출물보다 NSA가 모두 높게 나타났다. Chung 등(50)의 연구에서는 당근 녹즙보다 비타민 C 함량이 20배 정도 높은 케일 녹즙 추출물의 NSA가 더 높았다. Shin 등(51)은 유자 추출물의 NSA는 유자에 함유된 비타민 C, 페놀성 화합물 및 유기산의 상호작용에 기인한다고 하였다. 본 실험결과는 페놀성 화합물 및 allyl 화합물 등이 다량 함유된 식품일수록 아질산염의 소거작용이 우수하다는 Kang 등(52)의 보고와 마늘 중에 함유된 allicin에 의해 아질산염 소거효과가 나타났다는 Im 등(49)의 연구결과와 일치하였다.

Linoleic acid 상에서의 항산화능

한지형과 난지형 마늘종과 마늘 추출물의 불포화지방산인 linoleic acid 상의 지방질 산화반응에 대한 산화 억제효과를 비교하기 위하여 과산화물가를 측정한 결과는 각각 Fig. 1, Fig. 2와 같다. 마늘종이나 마늘 추출물 무첨가구(control)의 과산화물가는 저장 24시간부터 급격하게 증가하여 60.0 meq/kg 이상의 수치를 보인 것에 반해 마늘종이나 마늘 추출물을 첨가한 모든 시료에서 저장 96시간까지도 62.0 meq/kg 이하의 낮은 수치를 보였다.

마늘종 ethanol 추출물보다 methanol 추출물 첨가 시 전체 저장기간 동안 과산화물가가 증가속도가 현저히 낮아 96시간 후 ethanol 추출물 첨가구의 과산화물가가 값보다 크게 낮아졌다. 마늘종 methanol 추출물 첨가구에서는 72시간까지는 한지형과 난지형 간에 유의적인 차이가 없었으나, 96시간 후에 비로소 한지형 추출물의 과산화물가가 난지형보다 유의적으로 낮았다. 마늘의 methanol과 ethanol 추출물 첨가구는 전체 저장기간 동안 마늘종 추출물 첨가구보다 현저히 낮은 과산화물가를 나타내어 마늘이 마늘종보다 지방질 산화억제 효과가 더 큰 것을 알 수 있었다. 위의 결과들로 볼 때, 마늘종과 마늘이 linoleic acid의 산화를 초기단계에서 효과적으로 억제하여 산화의 진행을 상당히 지연시키는 것

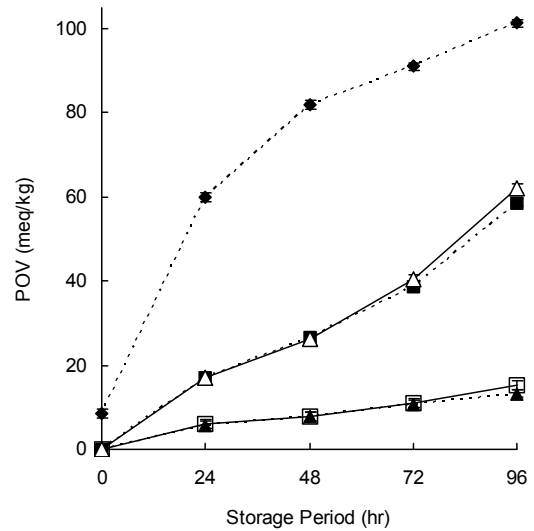


Fig. 1. Peroxide values of different solvent extracts (1000 ppm) from garlic stems in linoleic acid system at 50°C. --◆--: Control, --▲--: MNGS, —□—: MSGS, --■--: ENGS, —△—: ESGS. Control, without garlic stem; MNGS, methanol extract of northern ecotype garlic stem; MSGS, methanol extract of southern ecotype garlic stem; ENGS, ethanol extract of northern ecotype garlic stem; ESGS, ethanol extract of southern ecotype garlic stem.

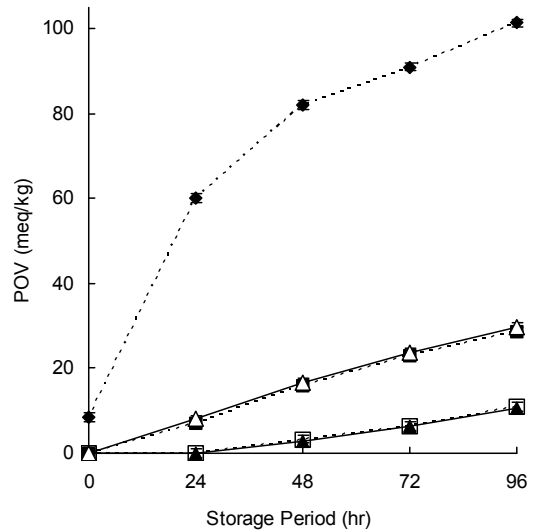


Fig. 2. Peroxide values of different solvent extracts (1000 ppm) from garlic bulbs in linoleic acid system at 50°C. --◆--: Control, --▲--: MNGB, —□—: MSGB, --■--: ENGB, —△—: ESGB. Control, without garlic bulb; MNGB, methanol extract of northern ecotype garlic bulb; MSGB, methanol extract of southern ecotype garlic bulb; ENGB, ethanol extract of northern ecotype garlic bulb; ESGB, ethanol extract of southern ecotype garlic bulb.

을 알 수 있다. 이는 Kang 등(53)이 linoleic acid의 산화과정 중 생성된 superoxide와 과산화수소의 소거능, 항산화력, 과산화물 생성에 관여하는 각종 유리의 소거능 제거에 마늘 추출액의 효과가 크다고 보고한 결과와 일치하였다.

요 약

마늘의 재배 부산물인 마늘종을 산지별로 나누어 항산화 관련 물질을 측정하고 용매 추출물의 항산화력 및 아질산염 소거능을 조사하여 마늘종의 소비 확대를 장려할 수 있는 기초자료를 마련하고자 하였다. 항산화 성분 중 클로로필, 카로티노이드, 페놀화합물, allicin 함량은 한지형 마늘종이 많았고, 비타민 C 함량은 난지형 마늘종이 조금 많았다. 마늘은 마늘종에 비해 클로로필, 카로티노이드, 비타민 C 함량은 유의적으로 크게 낮았으나 페놀화합물과 allicin 함량은 유의적으로 높았다. 항산화 효능은 추출용매나 재배지역의 기후에 따라 영향을 받는 것으로 ethanol 추출물보다 methanol 추출물이, 난지형 마늘종보다 한지형 마늘종이 더 높았다. 마늘종은 마늘에 비해서 전자공여능, linoleic acid system에서의 항산화능, 아질산염 소거능이 낮았지만 마늘 항산화 효능의 50% 이상을 보였으며, SOD 유사활성은 마늘보다 유의적으로 높게 나타났다. 본 연구결과들로 마늘종도 마늘과 마찬가지로 항산화 효능이 있고 한지형이 난지형보다 더 높은 항산화 효능을 가지는 것으로 밝혀졌다. 따라서 마늘종도 기능성 식품소재로서 충분히 활용가치가 있다고 보이므로 이를 다양한 제품 개발에 이용할 수 있는 방법들도 추후 연구되어야 할 것이다.

문 헌

- Sharma KK, Sharma AL, Dwivedi KK, Sharma PK. 1976. Effect of raw and boiled garlic on blood cholesterol in butter fat lipidemia. *The Ind J Nutr Dietet* 13: 7-11.
- Hoong MS. 1992. *The culture of food in Korea*. Kyomoonsa, Seoul. p 79.
- Park PS, Lee MY. 1992. The effects of onion and garlic on copper-phenanthroline complex induced DNA degradation. *J Korean Soc Food Nutr* 21: 367-371.
- Kim SH, Kim JO, Lee SH, Park KY, Park HJ, Chung HY. 1991. Antimutagenic compounds identified from the chloroform fraction of garlic (*Allium sativum*). *J Korean Soc Food Nutr* 20: 253-259.
- Rho SN, Han JH. 2000. Cytotoxicity of garlic and onion methanol extract on human lung cancer cell lines. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 870-874.
- Sheo HJ. 1999. Effects of garlic on the blood lipids and other serum components in rats. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 1339-1348.
- Jain RC, Vyas CR. 1975. Garlic in alloxan-induced diabetic rabbits. *Am J Clin Nutr* 28: 6865-6874.
- Kim HJ, Kim GJ, Jun TW, Lee ES, Lee YS, Han OK. 2002. Hepatoprotective effects of semisulcospira libertina and garlic on the liver damage induced by carbon tetrachloride in rats. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 58-520.
- Chung KS, Kim JY, Kim YM. 2003. Comparison of antibacterial activities of garlic juice and heat-treated garlic juice. *Korean J Food Sci Technol* 35: 540-543.
- Kim MH, Kim SY, Shin WS, Lee JS. 2003. Antimicrobial activity of garlic juice against *Escherichia coli* O157:H7. *Korean J Food Sci Technol* 35: 752-755.
- Nuttakaan L, Viboon R, Nantaya C, Janusz MG. 2006. Quantitative evaluation of the antioxidant properties of garlic and shallot preparations. *Nutrition* 22: 266-274.
- Iqbal S, Bhangar MI. 2005. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. *Food Chem* 100: 246-254.
- Yang SY, Yu SO, Kim TC, Kim BW, Park YJ, Cho JY, Kim YM, Heo BG. 2005. Compare to the component contents and anti-oxidation activities between Goheung native garlic variety and introductions. *J Korean Soc Plant People Environ* 8: 1-5.
- Lee EJ, Kim KS, Jung HY, Kim DH, Jang HD. 2005. Antioxidant activities of garlic (*Allium sativum* L.) with growing districts. *Food Sci Biotechnol* 14: 123-130.
- Jo JS. 1990. *Food materials*. Gijeunyunusa, Seoul. p 154-155.
- 白合科菜蔬栽培技術. 1994. 華甲紀念著刊行委員會. p 14.
- Lee MK, Park JS, Na HS. 2005. Proximate compositions of green garlic powder and microbiological properties of bread with green garlic. *Korean J Food Preserv* 12: 95-100.
- Kim MY, Chung SK. 1997. Analysis of nutritional and volatile flavor compounds of garlic shoot. *Kor J Post-harvest Sci Technol Agric Products* 4: 61-68.
- Kim MY, Choi SW, Chung SK. 2000. Antioxidative flavonoids from the garlic (*Allium sativum* L.) shoot. *Food Sci Biotechnol* 9: 199-203.
- Kim MY, Kim YC, Chung SK. 2005. Identification and *in vitro* biological activities of flavonols in garlic leaf and shoot: inhibition of soybean lipoxygenase and hyaluronidase activities and scavenging of free radicals. *J Sci Food Agric* 85: 633-640.
- White RC, Jones IK, Gibbs E. 1963. Determination of chlorophylls, chlorophyllides, pheophytins and pheophorbides in plant materials. *J Food Sci* 28: 431-438.
- AOAC. 1995. *Official Methods of Analysis*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA.
- Sood SP, Sartori LE, Wittmer DP, Haney WG. 1976. High pressure liquid chromatographic determination of ascorbic acid in selected foods and multivitamin products. *Anal Chem* 48: 796-802.
- Benvenuti S, Pellati F, Melegari M, Bertelli D. 2004. Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid, and radical scavenging activity of rubus, ribes, and aronia. *J Food Sci* 69: FCT164-169.
- Talia M, Irina S, Guy F, Lev W, David M, Meir W, Aharon R. 2002. A spectrophotometric assay for allicin, alliin, and alliinase (alliin lyase) with a chromogenic thiol: reaction of 4-mercaptopyridine with thiosulfinates. *Anal Biochem* 307: 76-83.
- Blois MS. 1958. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
- Marklund S, Marklund G. 1974. Involvement of superoxide anion radical in the oxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. *Eur J Biochem* 47: 468-474.
- Kato H, Lee IE, Chuyen NV, Kim SB, Hayase F. 1987. Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidines. *Agric Biol Chem* 51: 1333-1338.
- Osawa T. 1981. A novel type of antioxidant isolated from leaf was of Eucalyptus leaves. *Agric Biol Chem* 45: 735-739.
- Byun PH, Kim WJ, Yoon SK. 2001. Effects of extraction conditions on the functional properties of garlic extracts. *Korean J Food Sci Technol* 33: 507-513.

31. Tanielian C, Wolff C. 1988. Mechanism of physical quenching of singlet molecular oxygen by chlorophylls and related compounds by biological interest. *Photochem Photobiol* 48: 277-280.
32. Endo Y, Usuki R, Kaneda T. 1985. Prooxidant activities of chlorophyll and their decomposition products on the photo-oxidation of methyl linoleate. *J Am Oil Chem Soc* 61: 781-784.
33. Kim JW. 1993. Medical application of carotenoids. *Korean J Food and Nutrition* 6: 231-244.
34. Lee SO, Lee HJ, Yu MH, Im HG, Lee IS. 2005. Total polyphenol contents and antioxidant activities of methanol extracts from vegetables produced in Ullung island. *Korean J Food Sci Technol* 37: 233-240.
35. Anna MN, Riitta PP, Marjukka A, Kirsi-Marja OC. 2003. Comparison of antioxidant activities of onion and garlic extracts by inhibition of lipid peroxidation and radical scavenging activity. *Food Chem* 81: 485-493.
36. Stoll A, Seebach E. 1951. Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. *Advan Enzymol* 11: 377-379.
37. Block E, Naganathan S, Putnam D, Zhao SH. 1992. Allium chemistry: HPLC analysis of thiosulfinates from onion, garlic, wild garlic (Ramsoms), leek, scallion, shallot, elephant (great headed) garlic, chive, and Chinese chive. Uniquely high allyl ratio in some garlic samples. *J Agric Food Chem* 40: 2418-2430.
38. Bronitz MH, Pascale JV. 1971. Flavor components of garlic extract. *J Agric Food Chem* 19: 273-278.
39. Saghi AR, Mann LK, Bernhard RA, Jacobsen JV. 1964. Determination of aliphatic mono- and disulfides in allium by gas chromatography and their distribution in the common food species. *Pro Am Soc Hort Sci* 84: 386-391.
40. Ziegler SJ, Sticher O. 1989. HPLC of s-alk(en)yl-L-cysteine derivatives in garlic including quantitative determination of (+)-s-allyl-L-cysteine sulfoxide (alliin). *Planta Med* 55: 372-378.
41. Jansen H, Muller B, Knobloch K. 1987. Allicin characterization and its determination by HPLC. *Planta Med* 53: 559-565.
42. Fugjiwara M, Yoshimura M, Tsuno S. 1955. "Allithiamine" A newly found derivatives vitamin B. III on the allicin homologues in the plants of the allium species. *J Biochem* 42: 591-595.
43. Joan H, Larry L, Grace H, Peter H. 1995. A spectrophotometric method for quantitative determination of allicin and total garlic thiosulfinates. *Anal Biochem* 225: 157-160.
44. Talia M, Aharon R, David M, Lev W, Meir W. 1998. A spectrophotometric assay for allicin and alliinase (*Alliin lyase*) activity: reaction of 2-nitro-5-thiobenzoate with thiosulfinates. *Anal Biochem* 265: 317-325.
45. Shin JH, Ju JC, Kwen OC, Yang SM, Lee SJ, Sung NJ. 2004. Physicochemical and physiological activities of garlic from different area. *Korean J Food Nutr* 17: 237-245.
46. Kim SJ, Han D, Moon KD, Rhee JS. 1995. Measurement of superoxide dismutase-like activity of natural antioxidants. *Biosci Biotech Biochem* 59: 822-826.
47. Chatterjee IB, Nandi A. 1991. Ascorbic acid: a scavenger of oxyradicals. *Indian J Biochem Biophysic* 28: 233-236.
48. Kim SM, Cho YS, Sung SK. 2001. The antioxidant ability and nitrite scavenging ability of plant extracts. *Korean J Food Sci Technol* 33: 626-632.
49. Im KJ, Lee SK, Park DK, Rhee MS, Lee JK. 2000. Inhibitory effects of garlic on the nitrosation. *Agric Chem Biotechnol* 43: 110-115.
50. Chung SY, Kim NK, Yoon S. 1999. Nitrite scavenging effect of methanol fraction obtained from green yellow vegetable juices. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 342-347.
51. Shin JH, Lee JY, Cho HS, Lee SJ, Jung KH, Sung NJ. 2004. Screening of effective factor to inhibition of NDMA formation in Yuza (*Citrus junos*). *J Fd Hyg Safety* 19: 126-131.
52. Kang YH, Park YK, Lee GD. 1996. The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. *Korean J Food Sci Technol* 28: 232-239.
53. Kang JH, Ahn BW, Lee DH, Byun HS, Kim SB, Park YH. 1988. Inhibitory effects of ginger and garlic extracts on the DNA damage. *Korean J Food Sci Technol* 20: 287-292.

(2008년 6월 5일 접수; 2008년 7월 21일 채택)