

마늘 추출물이 Nitrosamine 생성반응에 미치는 영향

임경재 · 이시경* · 박동기 · 이문수¹ · 이종근²

건국대학교 응용생물화학과, ¹한국인삼연초연구소, ²한국보건산업진흥원

초 록 : 마늘 추출물의 아질산염 소거능과 항산화 효과 및 nitrosamine 생성 억제 작용에 대해 조사한 결과는 다음과 같다. 아질산염 소거작용은 마늘의 물 추출물과 에탄올 추출물에서 모두 pH가 낮을수록 높게 나타났고, pH가 높을수록 소거작용이 떨어졌으며, 특히 에탄올 추출물 첨가시 pH 1.2에서 89.6%의 뛰어난 소거효과를 나타냈다. 이들 마늘 추출물은 전자공여작용에도 높은 효과를 나타내었는데, 에탄올 추출물이 물 추출물 보다 높았으며, linoleic acid의 항산화 효과도 에탄올 추출물이 우수한 것으로 나타났다. Nitrosation 반응에서는 에탄올 추출물 첨가시 pH 1.2 및 3.0에서 80% 이상, 그리고 pH 6에서는 29.9%의 억제 효과가 있는 것으로 나타나 반응 pH에 따라 억제효과의 차이가 컸다. (2000년 2월 1일 접수, 2000년 5월 22일 수리)

서 론

자연 식품 및 이의 가공 과정에서 발암 물질의 생성가능성에 대해 많은 연구가 이루어지고 있으며 그 중에서도 특히 주목받고 있는 물질이 nitrosamine이다.¹⁾ 식품 또는 의약품에서 유래하는 다양한 아미노 화합물들은 물이나 대부분의 채소류, 육 가공품에서 유래하는 질산염 또는 아질산염과 반응하여 nitrosamine을 형성한다. 수산물이나 식육제품 가공 시 식품 첨가물로 사용되고 있는 아질산염은 *Clostridium botulinum*의 생육 및 독소의 생성을 억제하여 식중독 예방에 기여할 뿐 아니라,²⁾ 원료 육의 색소인 myoglobin과 결합하여 nitroso-myoglobin을 생성함으로써 육 제품의 발색을 양호하게 하고, 아울러 육 제품의 독특한 풍미를 향상시키고 지방의 산패를 지연시키는 것으로 알려져 있다.³⁾ 그러나 아질산염은 단백질 식품이나 의약품 및 잔류농약에 존재하는 2급, 3급 amine류와 반응하여 생성된 nitrosamine이 식품의 안전성 문제가 되고 있다.

N-nitrosodimethylamine(NDMA)이 강력한 발암성 물질⁴⁾임이 알려진 이래 *N*-nitrosamine에 대한 동물실험 결과 300여종의 *N*-nitroso 화합물 중 약 90% 이상이 암을 유발시킨다는 것이 밝혀졌다. Nitrosamine이 특히 주목받는 이유는 ppm 수준의 낮은 농도로서도 암을 일으킬 수 있고, 이의 전구물질을 함유한 식품을 섭취 하였을 때 사람 위액의 산성 조건에서도 생합성되어 암을 유발할 가능성이 있기 때문이다. 또한 아질산염은 식품, 특히 채소로부터 섭취된 질산염으로 부터도 생체내에서 생성되기 때문에 현재 주요 관심사가 되고 있다. 그러나 Ohshima 등⁵⁾은 녹황색 채소 추출물의 nitrosamine 생성 억제효과를 측정한 결과, 채소 즙에 함유된 비타민 C 등이 아질산염을 nitric oxide로 전환시키기 때문에 효과적으로 아질산염을 분해한다고 하였다.

한편 항산화제는 유지의 산화로 인한 특정 비타민류와 필수 아미노산의 손실을 최소화하거나 유지식품의 산패를 지연 또는

방지하는데 사용된다.⁶⁾ 이와 같은 항산화제의 중요성 때문에 많은 학자들은 오래 전부터 페놀계, 아민계, 설파이드계의 합성 항산화제를 개발해왔지만 이들의 안전성과 유해성 여부에 대해선 아직도 논란의 대상이 되고 있다. 특히 페놀계 물질 중 합성 항산화제인 BHA(butylated hydroxyanisole), BHT(butylated hydroxytoluene) 등은 단용 또는 혼용으로 일정수준 이상 섭취 시 심각한 여러 질병을 유발시킬 수 있는 것으로 알려졌다.⁷⁾ 또한 합성 항산화제는 이취가 있고 고온에서 불안정하며, 기형 발생인자 및 발암물질이 될 수 있고, 합성 항산화제의 과용은 간, 위장점막, 폐, 신장, 순환계 등에 심각한 독성 작용을 일으키는 것으로 알려졌다. 따라서 생체 부작용이 없고 항산화력이 강한 천연 항산화제를 동, 식물로부터 찾으려는 연구들이 진행되고 있다.⁸⁾ 이상에서와 같이 천연물질을 이용한 항산화 및 nitrite 분해에 관한 연구들이 산발적으로 이루어지고 있으나, 이들 물질에 의한 nitrosamine 생성억제에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 향신료로서 널리 사용되는 마늘을 원료로 하여 추출물을 제조하고 이들의 nitrite 분해 작용, 항산화 작용 및 아민류인 morpholine과 아질산염이 동시에 존재하는 nitrosation model system에서 마늘 추출물이 nitrosamine 생성 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

원 료

본 실험에 사용한 마늘은 충청남도 서산군이 원산지로서 폴리에틸렌 비닐포장이 되어 있는 것을 서울농협에서 구입하여 냉장고에 저장하면서 시료로서 사용하였다.

시약 및 기기

전처리 및 분석용으로 ethanol, dichloromethanol, 1,1-diphenyl-picrylhydrazyl(DPPH, Aldrich Co. U.S.A.), linoleic acid(Sigma Chemical Co., U.S.A.) 시약을 사용하였다. 시료의 전처리에서는 원심분리기(Hanil, Korea)와 진탕기(Vision, Korea)

찾는말 : garlic, antioxidant, nitrosamine, inhibition

*연락처 : Tel : 82-2-450-3759 ; Fax : 82-2-456-7183

E-mail : lesikyung@kkucc.konkuk.ac.kr

를 이용하여 시료를 추출하였다. Linoleic acid에 의한 항산화 효과 측정을 위해서 incubator를, 아질산염 소거능과 전자공여 작용, 아질산염 정량 측정에는 pH meter와 UV-visible spectrophotometer(Hewlett Packard 8452 series)를, 그리고 nitrosamine 생성 억제작용의 분석은 Gas chromatography(Hewlett Packard 5890 series)를 각각 사용하였다.

추출물 제조

시료로 사용된 마늘 100 g을 마쇄하여 증류수 200 ml를 가하고 37°C에서 12시간 동안 진탕시킨 후 4°C에서 8,000 g으로 20분간 원심분리 한 후 상등액과 잔사를 분리하여 상등액을 Whatman(No. 42)여과지로 여과하여 이를 물 추출물로 하였으며, 잔사에 다시 에탄올 200 ml를 가한 후 같은 조건으로 추출하여 여과한 여액을 에탄올 추출물로 한 후 각각 물과 에탄올을 이용하여 같은 양으로 정용하였다.

아질산염 소거작용의 측정

아질산염 소거작용(Nitrite-scavenging ability)은 Gray 등⁹⁾의 방법에 의해 측정하였다. 1 mM NaNO₂ 2 ml에 각 시료의 추출액 1 ml를 가하고 여기에 0.1N HCl(pH 1.2) 및 0.2 M citric acid 완충용액(pH 3.0, 4.2, 6.0)을 사용하여 반응용액의 부피를 10 ml로 하였다. 이를 35°C 항온수조에서 1시간 반응시킨 다음 반응 액을 각각 1 ml씩 취하여 여기에 2% acetic acid 5 ml, Griess Reagent(30% acetic acid로 각각 조제한 1% sulfanylic acid와 1% naphthylamine을 1:1 비율로 혼합한 것, 사용직전 조제) 0.4 ml를 가하여 잘 혼합시켜 15분간 상온에서 반응하여 UV-visible spectrophotometer를 이용 520 nm에서 흡광도를 측정하였으며 대조구는 Griess Reagent 대신 증류수 0.4 ml를 가하여 상기와 동일하게 행하여 추출물을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 아질산염의 백분율로 나타내었다.

항산화 효과 측정

전자공여작용 : Blois¹⁰⁾와 Kim 등¹¹⁾의 방법을 변형하여 전자공여 작용을 조사하기 위하여 각 추출물이 α,α-diphenyl-β-picryl hydrazyl(DPPH)에 대한 전자공여효과로서 화합물의 환원력을 측정하였다. Nitrite 소거반응은 제조한 각 추출물 0.6 ml에 4×10⁻⁴M DPPH 용액(99% ethanol에 용해) 2.4 ml를 가한 후 vortex mixer로 10초간 진탕하고 10분 후 525 nm에서 흡광도를 측정하였다. 전자공여효과는 시료 첨가구와 시료 무첨가구의 흡광도를 이용하여 백분율로 나타내었다.

Linoleic acid에 의한 항산화능 측정

Hayase¹²⁾의 방법에 따라 과산화물가를 측정하여 항산화 효과로 표시하였다. 즉, linoleic acid 1 g을 에탄올 20 ml에 녹인 후 0.2M 인산완충용액(pH 7.0)을 25 ml를 가하고 마늘의 물 추출물과 에탄올 추출물 5 ml를 linoleic acid-ethanol 용액에 혼합하였다. 45°C로 유지되는 incubator에서 1일, 3일, 5일, 7일, 9일 간격으로 저장한 다음, 이 반응 용액을 separating funnel에서 chloroform 25 ml를 첨가하여 진탕시킨 후 하층 부만을 취하였다. 이 분취액에 acetic acid, glacial 25 ml와 KI 포화용액

1 ml를 가한 후 암소에서 5분간 방치시킨 다음, 증류수 50 ml를 가하고 0.01 N 치오황산 나트륨(sodium thiosulfate)용액으로 적정하여 과산화물가를 계산하였다.

Nitrosamine 생성 억제 효과 측정

Nitrosamine 생성 억제 효과의 측정은 Theiler 등¹³⁾의 방법을 변형시켜 다음과 같이 nitrosation model system 내에서 행하였다. 즉, 25 mM morpholine 1 ml에 50 mM NaNO₂ 1 ml를 혼합하고, buffer 및 마늘 추출물 1 ml를 가하고 citric acid-sodium citrate buffer로 각각 pH 1.2, 3.0, 4.2, 6.0으로 조절한 후 37°C 항온수조에서 시간별로 반응시킨 다음 반응종결을 위하여 5 N NaOH로 pH를 10-12로 조절하였다. 2 g의 NaCl을 가하여 separating funnel에서 dichloromethane 25 ml로 추출하였다. 이때 내부표준 물질(nitrosopyrrolidine, NPYR) 1 ml를 가하였다. 추출한 후 2 g의 무수 NaSO₄를 가하여 8시간 방치한 후 여과하고 rotary evaporator를 이용하여 농축하였다. 농축시료중의 nitrosomorpholine을 GC/NPD(Nitrogen Phosphate Detector)로 분석하였으며, 이때의 분석조건으로 column은 DB-5 30 m×0.53 mm I.D. wide bore capillary column이었으며, oven 온도는 130°C isothermal로, injector 온도는 230°C로 조절하였고, injection auto sampler를 이용하였다.

결과 및 고찰

마늘추출물의 아질산염 소거작용

마늘 추출물의 아질산염 소거효과를 측정한 결과는 Fig. 1과 같이 물추출물은 pH 1.2에서 아질산염 소거효과가 88.9%를 나타내었으며, pH 6.0에서 55.4%를 나타내어 pH가 낮을수록 아질산염 소거 효과가 높게 나타났다. 또한 다양한 pH 조건에서 에탄올 추출물의 아질산염 소거효과는 pH 1.2, 3.0, 4.2, 6.0에서 각각 89.6, 75.3, 60.3, 55.4%를 나타내어 낮은 pH에서 높은 소거효과를 보였다.

Do 등¹⁴⁾은 기호 음료에 이용할 목적으로 다양한 식물체를 이용하여 아질산염 소거작용을 조사하였을 때 오갈피의 물추출물이 92.1%, 에탄올 추출물이 98.0%로 가장 높은 소거효과가 있

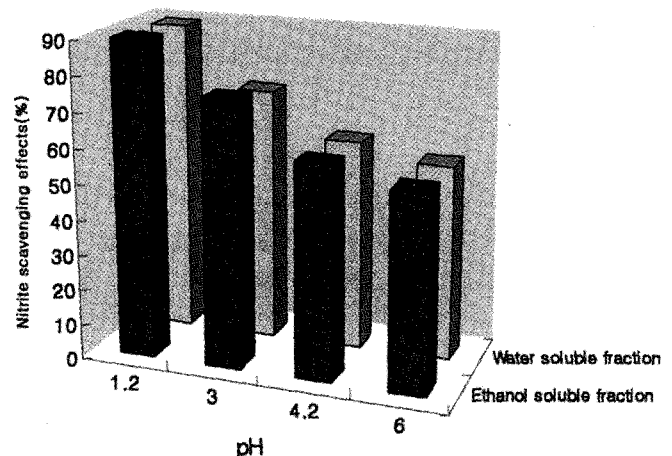


Fig. 1. Nitrite scavenging effect of garlic extracts at various pH.

었다고 보고하였으며, Kim 등¹¹⁾도 국내산 생약 추출물의 아질산염 소거작용을 조사한 결과 황금과 산수유에서 높은 소거효과가 있었다고 하였다. Kim 등¹⁵⁾은 일상생활에서 자주 섭취되는 산초, 당근 등의 야채류가 전반적으로 아질산염 소거능이 강하게 나타났으며, 야채 추출물의 아질산염 분해작용이 pH 1.2에서 가장 좋았다고 보고하여 본 실험의 결과와 일치하였다.

이상의 결과에서와 같이 위 내 pH 조건인 pH 1.2에서 소거능이 가장 높게 나타났으며, 이는 마늘 추출물이 nitrosamine 생성 전구체인 아질산염을 감소시켜 nitrosation 반응을 효과적으로 억제할 것으로 생각된다. 이처럼 마늘 등 야채 추출물에서 아질산염 소거능이 높게 나타나는 것은 Fox 등³⁾이 ascorbic acid, cystein, hydroquinone 및 nicotinamide adenine dinucleotide와 같은 환원성 물질을 아질산염과 반응시키면 아질산염의 일부는 이들 물질에 의해 nitric oxide(NO)로 전환된다고 보고하였는데, 이러한 영향은 마늘에 함유된 ascorbic acid, phenol 화합물, allyl 화합물 등에 기인하는 것으로 생각된다.

마늘추출물의 항산화 작용

마늘 추출물을 이용하여 DPPH 래디칼에 대한 소거작용을 검색한 결과, 에탄올 추출물이 70.4%, 물추출물이 63.0%를 나타내어 에탄올 추출물에 의한 DPPH 래디칼 소거작용이 높았다(자료생략). 이상의 결과에서 시료로 사용한 마늘 추출물은 모두 DPPH 래디칼 소거를 통한 항산화 작용을 갖고 있음을 확인할 수 있었으며, 아질산염 소거작용과 유사한 경향을 나타내어 마늘 추출물에 함유되어 있는 phenol 화합물과 allyl 성분 등이 항산화 효과에 영향을 미치는 것으로 생각된다. Lee 등¹⁶⁾은 영지, 표고버섯 등의 기능성을 검토한 연구에서 아질산염 소거작용이 높은 버섯 추출물이 전자공여작용도 높았다고 보고하여 본 실험의 결과와 유사하였다. 또한 Do 등¹⁴⁾은 여러 식물체를 이용한 실험에서 들깨(*Perilla seman*)의 물 추출물과 에탄올 추출물의 아질산염 소거효과는 차이가 거의 없었으나, 이 두 추출물의 전자공여 작용의 차이는 약 10%이었다고 하였다. 이는 각 용매의 성질에 따른 추출물 중에 함유된 성분과 농도차이에서 기인 되는 것으로 생각된다. 전자공여 작용은 활성 래디칼에 전자를 공여하여 래디칼의 공유결합성을 증가시키므로써 식품중의 지방질 산화를 억제하고 있을 뿐만 아니라, 인체 내에서 활성 래디칼에 의한 노화를 억제한다. 이상의 실험에서와 같이 전자공여작용으로만 항산화 효과를 설명할 수는 없지만 마늘 추출물은 유지의 자동산화 과정 중 생성되는 ROO·, R· 및 RO· 등의 래디칼에 대한 전자 공여능이 중요한 작용을 하는 것으로 보인다.

마늘의 물 추출물과 에탄올 추출물을 linoleic acid에 첨가한 후 45°C incubator에 저장하면서 1일, 3일, 5일, 7일, 9일 후에 반응일 수 별로 과산화물가를 측정하여 대조구와 비교한 항산화 효과의 결과는 Fig. 2와 같다. 1일 후의 과산화물가를 측정한 결과 대조구는 42.7 meq/kg인데 비해 마늘의 물 추출물 첨가시 9.4 meq/kg이었고, 에탄올 추출물은 11.6 meq/kg이었다. 이는 저장일 수가 증가함에 따라 더 큰 차이를 보여 9일 후에는 대조구가 564.8 meq/kg이었으나, 물추출물 첨가시 60.1 meq/kg, 에탄올 추출물 첨가시에는 33.2 meq/kg을 나타내어 마늘추

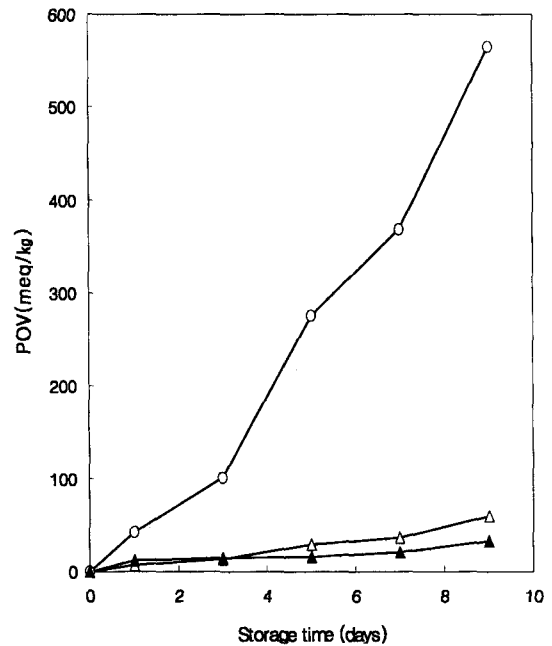


Fig. 2. The comparison of peroxide values (POV) liberated in 25 ml/ linoleic acid containing 5 ml/ of garlic extracts during storage at 45°C. ○-○: Control, △-△: Water extract, ▲-▲: Ethanol extract.

출물의 항산화 효과가 높은 것으로 나타났으며, 아질산염 소거작용에서와 같이 에탄올 추출물의 항산화 효과가 물 추출물보다 높았다. Byun 등^{17,18)}은 향신료로 널리 이용되는 생강 추출물과 양파 추출물에서 linoleic acid에 대한 항산화 작용을 밝혀서 천연 항산화제로서의 유용성을 보고하였고, Jo 등¹⁹⁾은 마늘의 essential oil이 lipoxygenase 효소활성을 저해한다고 보고하여 마늘에 의해 효소에 의한 지질의 산화가 억제됨을 알 수 있었다.

마늘추출물이 Nitrosomorpholine 생성에 미치는 효과

25 mM morpholine 1 ml에 50 mM NaNO₂ 1 ml를 첨가하여 37°C에서 반응시켰을 때 마늘 추출물이 nitrosomorpholine 생성 억제에 미치는 효과를 검색한 결과는 Fig. 3와 같다. 그림에서와 같이 대조구에서의 nitrosomorpholine 생성량은 반응시간이 지남에 따라 계속 증가하여, 반응 20분 후에 0.49 μg/ml, 반응 40분 후에는 0.84 μg/ml이 생성되었다. 마늘의 물과 에탄올 추출물 첨가에 따른 nitrosomorpholine 생성량은 반응 40분 후에 각각 0.391, 0.213 μg/ml이었다. 이는 대조구에 비해 월등히 감소된 결과이다. 또한, 에탄올 추출물 첨가 시에는 물 추출물 첨가시보다 적은 양의 nitrosomorpholine이 생성된 것으로 나타나 마늘의 에탄올 추출물이 효과적으로 nitrosomorpholine 생성을 억제하였다.

이상의 결과는 앞서 언급한 아질산염 소거능과 항산화 효과와 유사한 결과를 나타내어 마늘의 물 추출물과 에탄올 추출물에 함유된 allicin, sulfide물질, 페놀성 물질 및 vitamin C 등의 물 또는 유기용매 용해 물질들의 강력한 환원성으로 인하여 linoleic acid에 의한 항산화 효과, 아질산염 소거능과 유사한 경향으로 마늘 추출물이 nitrosomorpholine 생성을 효과적으로 억

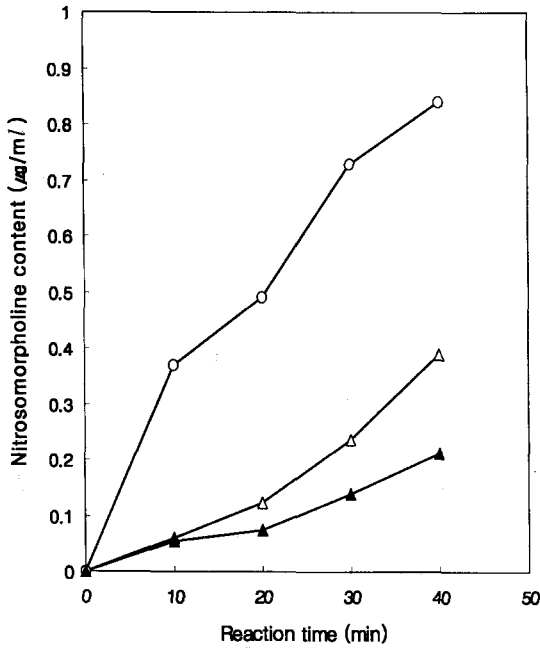


Fig. 3. Changes of nitrosomorpholine contents in the reaction of morpholine and NaNO₂ at 37°C with garlic extracts with time. ○-○: Control, △-△: Water extract, ▲-▲: Ethanol extract.

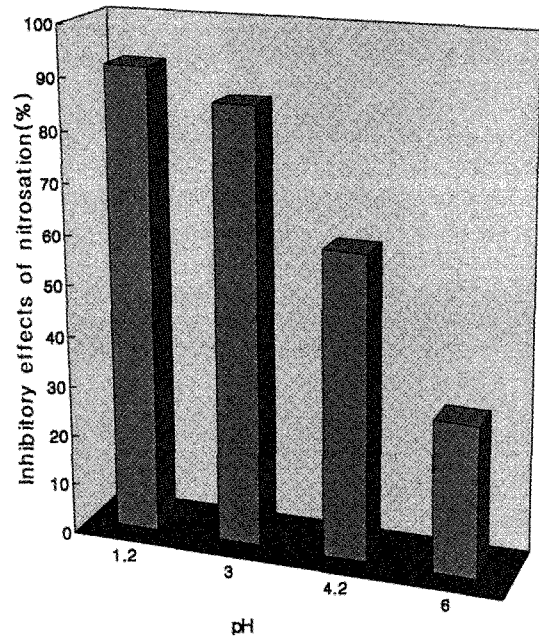


Fig. 4. Inhibitory effects of nitrosomorpholine formation at various pH by ethanol-soluble fraction obtained from garlic.

제하는 것으로 생각된다. Mirvish 등²⁰⁾에 의해 ascorbic acid와 같은 환원 물질이 nitrite와 반응하면 nitrosamine의 생성을 저해할 수 있다는 nitrosamine생성 억제능이 밝혀진 이래 Gray⁹⁾는 모델 계를 만들어 페놀성 화합물인 tannic acid 유도체를 식품 보존료 및 nitrosamine형성 저해제로 사용한 바 있다. 또한 Cooney 등²¹⁾은 페놀 화합물의 nitrosation반응에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 phenol, guaiacol, resorcinol 등의 화합물이 니트로소화 반응을 강력하게 억제했다고 하였으며, Normington 등²²⁾도 중국 오얏에서 분리한 3-hydroxy-2-pyranone이 아질산염을 분해함으로써 니트로소화 반응을 억제한다고 보고하였다. 또한 Kang 등²³⁾은 각종 phenol 화합물이 amines의 nitrosation의 저해제로 관여하고 이들 phenol 화합물 가운데 catechol은 ascorbic acid와 유사한 저해 효과를 나타낸다고 하였고 이들은 또한 산성조건에서 amine 보다 더 경쟁적으로 nitrite와 반응한다고 하였다. 각종 phenol성 화합물은 산성조건에서 N-nitrosomorpholine형성, 즉 nitroso화 반응을 강력히 억제하며²⁴⁾, dihydroxyphenol류가 nitrous acid에 의해 quinone으로 산화되고 nitrous acid는 무해한 nitric oxide로 변환된다고 보고하였으며²⁴⁾ Park 등²⁵⁾은 김치내의 아질산염 함량은 미량이었는 데 김치의 향신료인 마늘, 파 등의 추출물 중의 vitamin C, 페놀성 화합물, 아미노산 등이 이의 소거작용에 관여한 결과라고 보고 하였다. Fiddler 등²⁶⁾은 α-tocopherol을 bacon 제조시에 첨가하여 nitrosopyrrolidine의 생성을 억제시킬 수 있었다고 하였다.

Brodnitz 등²⁷⁾은 마늘의 추출물에는 sulfide류의 함량이 매우 높았다고 보고하여 sulfhydryl(-SH)기의 환원성이 이와 관련된 것으로 생각된다. 또한 Jo 등¹⁹⁾은 마늘의 정유물에서 dimethyl sulfide, diallyl sulfide, methyl-1-propenyl disulfide, allyl methyl sulfide 등이 확인되었다고 하였다.

한편 각기 다른 pH 조건에서 마늘의 에탄올 추출물을 첨가하여 20분간 nitrosation시켰을 때의 nitrosomorpholine생성 억제 효과를 측정 한 결과는 Fig. 4와 같다. 그림에서와 같이 pH 1.2와 3.0에서는 80% 이상의 뛰어난 nitrosomorpholine 억제효과를 보였고, pH가 높아질수록 억제효과는 급격히 감소하여 pH 6에서 29.9% 효과만을 나타내었다. 이는 Kato 등²⁸⁾이 여러 가지 pH 조건에서 nondilutable melanoidins을 첨가하여 nitrosamine 형성 억제 효과를 측정 한 결과 pH 1.2에서 99%로 가장 높은 억제효과를 보였다는 보고와도 일치하였다.

이상의 결과에서 마늘 추출물은 산성 범위의 pH 조건하에서 nitrosomorpholine 생성을 강력히 억제하는 것으로 보아 인체나 동물의 위 내의 pH 조건에서 용이하게 생성되는 nitrosamine은 생체 내, 특히 위 내에서의 생성억제에 크게 기여할 것으로 생각된다. 이상에서 nitrosamine의 전구물질인 아질산염과 amine이 식품 중에 널리 존재하고 있으므로 이들을 함유하고 있는 음식을 동시에 섭취하였을 때 위 내에서 nitrosamine이 생성될 가능성이 매우 높은 것으로 생각된다. 그러나 본 실험의 결과, 아질산염 소거능 및 nitrosamine 생성 억제 효과가 큰 것으로 나타난 마늘과 같은 향신료를 아질산염 및 amine이 존재할 수 있는 식품에 함께 섭취가 된다면 현대사회에서 큰 문제가 되고 있는 질병인 암의 발생을 효과적으로 예방할 수 있으며, 특히 육류가공과정 또는 가정에서의 조리 시에도 본 연구에서 조사된 바와 같이 마늘 추출물과 함께 조리된다면 가열과정에서 생성될 수 있는 각종 nitrosamine의 생성을 효과적으로 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Hotchkiss, J. H., Barbour, J. K. and Scanlan, R.A. (1980)

- Analysis of malted barley for *N*-nitrosodimethylamine. *J. Agric. Food Chem.* **28**, 678-684.
2. Wiliam, L. (1970) Nitrosamines as environmental carcinogens. *Nature* **225**, 21-23.
 3. Fox, J. B. and Ackerman, S. A. (1968) Formation of nitric oxide myoglobin, Mechanisms of the reaction with various reductants. *J. Food Sci.* **33**, 364-370.
 4. Magee, P. N. and Barmes, J. M. (1956) The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *J. Cancer* **10**, 114-119.
 5. Ohshima, H., Bartsh, H. and Pignatelli, B. (1988) Inhibition of endogenous nitrosation. Mechanism and implications in human cancer prevention. *Mutation Res.* **202**, 307-324.
 6. Jang, E. H., Pyo, Y. H. and Ahn, M. S. (1996) Antioxidant effect of omija (*Schizandra Chinesis Baillon*) extracts. *Kor. J. Soc. Food Sci.* **12**, 372-276.
 7. Lim, K. T. and Shim, J. H. (1997) Antioxidative effects of ethanol effects from *Rhus verniciflua stokes* (RVS) on mouse whole cells. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **29**, 1248-1254.
 8. Choi, U., Shin, D. W., Chang, Y. S. and Shin, J. I. (1992) Screening natural antioxidant from plant and their antioxidative effect. *Kor. J. Soc. Food Sci.* **24**, 142-147.
 9. Gray, J. J., Reddy, S. K., Drice, J. F., Mandagere, A. and Wilkens, W. F. (1982) Inhibition of *N*-nitrosamines in bacon. *Food Tech.* **36**, 39-46.
 10. Blois, M. S. (1958) Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature* **181**, 1199-1204.
 11. Kim, H. K., Kim, Y. E., Do, J. R., Lee, Y. C. and Lee, B. Y. (1995) Antioxidative activity and physiological activity of some korean medicinal plants. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **27**, 80-85.
 12. Hayase, F. and Kato, H. (1984) Antioxidative components of sweet potatoes. *J. Nutr. Soc. Vitaminol.* **30**, 37-40.
 13. Theiler, R. F., Sato, K., Aspelund, T. G. and Miller, A. F. (1984) Inhibition of nitrosamine formation in a cured ground pork belly model system. *J. of Food Sci.* **49**, 341-344.
 14. Do, J. R., Kim, S. B., Park, Y. H., Park, Y. B. and Kim, D. S. (1993) The nitrite scavenging effects by the component of traditional tea materials. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **25**, 530-534.
 15. Kim, D. S., Ahn, B. W., Yeum, D. M., Lee, D. H., Kim, S. B. and Park, Y. H. (1987) Degradation of carcinogenic nitrosamine formation factor by natural components(1). Nitrite-scavenging effects of vegetable extracts. *Bull. Kor. Fish. Soc.* **20**, 463-468.
 16. Lee, K. D., Chang, H. G. and Kim, H. K. (1997) Antioxidative and nitrite-scavenging activities of edible mushrooms. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **29**, 432-436.
 17. Byun, H. S., Kim, S. B. and Park, Y. H. (1986) Antioxidative effect of ginger extracts on fish oil. *Bull. Kor. Fish. Soc.* **19**, 327-332.
 18. Byun, H. S., Kim, S. B. and Park, Y. H. (1986) Antioxidative effect of onion and mustard powder extracts on fish oil. *Bull. Kor. Fish. Soc.* **19**, 453-458.
 19. Jo, K. S., Kim, H. K., Ha, J. H., Park, M. H. and Shin, H. S. (1990) Flavor compounds and storage stability of essential oil from garlic distillation. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **22**, 840-845.
 20. Mirvish, S. S. (1973) Kinetics of dimethylamine nitrosation in relation reactions. The concept of available nitrite. *J. Food Sci.* **38**, 1067-1073.
 21. Cooney, R. V. and Ross, P. D. (1987) *N*-Nitrosation and *N*-nitration of morpholine by nitrogen dioxide in aqueous solution. Effects of vanillin and related phenols. *J. Agri. Food Chem.* **35**, 789-793.
 22. Norminton, K. W., Baker, I., Molina, M., Wishnok, J. S., Tannenbaum, S. R. and Pujio, S. (1986) Characterization of a nitrite scavenger 3-hydroxy-2-pyranone, from chinese wild plum juice. *J. Agric. Food Chem.* **34**, 215-220.
 23. Kang, Y. H., Park, Y. K. and Lee, K. D. (1996) The nitrite scavenging and electron donating ability of phenolic compounds. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **28**, 232-239.
 24. Pignatelli, B., Scriban, R., Descotes, G. and Barisch, H. (1984) Modifying effect of polyphenols and other constituents of beer on the formation of *N*-nitroso compound. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **42**, 18-26.
 25. Park, K. Y. and Cheigh, H. S. (1992) Kimchi and nitrosamines. *J. Kor. Soc. Food Nitr.* **21**, 109-116.
 26. Fiddler, W., Pensabene, J. W., Piotrowski, E. G., Phillips, J. G., Keating, J., Mergens W. J. and Newmark, H. L. (1980) Inhibition of formation of volatile nitrosamine in fried bacon by the use of cure-solubilized α -tocopherol. *J. Agric. Food Chem.* **26**, 653-656.
 27. Brodnitz, M. H. and Pascale, J. V. (1971) Flavor components of garlic extract. *J. Agr. Food. Chem.* **19**, 273-277.
 28. Kato, H., Lee, I. E., Chuyen, N. V., Kim, S. B. and Hayase, F. (1987) Inhibition of nitrosamine formation by nondialyzable melanoidins. *Agr. Bio. Chem.* **51**, 1333-1338.

Inhibitory Effects of Garlic Extracts on the Nitrosation

Kyung-Jae Im, Si-Kyung Lee*, Dong-Ki Park, Moon-Soo Rhee¹ and Joong-Keun Lee²(*Dept. of Appl. Biol. & Chem., Konkuk Univ., ¹Kor. Ginseng and Tobacco Res. Institute, ²Kor. Health Industry development Institute*)

Abstract : This study was carried out to investigate the effect of extracts from garlic on the formation of nitrosamine, nitrosomorphine, the nitrite scavenging ability and the antioxidant activity. The extracts from garlic made the nitrite scavenging ability higher at low pH than at high pH. Especially ethanol extracts from garlic resulted in 89.6% of nitrite scavenging ability at pH 1.2. They were also more effective in the electron donating and antioxidant abilities than water extracts in expressing as the reduction of α,α -diphenyl- β -picrylhydrazyl(DPPH) and peroxide value(POV), respectively. Inhibitory effect of nitrosamine formation by ethanol extract from garlic was excellently more than 80% at pH 1.2 and 3.0, but only 29.9% at pH 6.0. This meant that the inhibition of nitrosamine formation is pH dependent.

Key words : garlic, antioxidant, nitrosamine, inhibition

*Corresponding author