열처리 조리방법이 마늘의 항산화 활성과 이화학적 특성에 미치는 영향

조혜리 · 서정희

강원대학교 식품영양학과

Effects of Cooking Methods with Different Heat Intensities on Antioxidant Activity and Physicochemical Properties of Garlic

Hyeri Jo and Jeonghee Surh

Department of Food and Nutrition, Kangwon National University

ABSTRACT Garlic was subjected to eight different cooking methods (raw, boiling, steaming, microwave cooking, deep-frying, oven-roasting, pan-frying, and pan-roasting) utilized for typical Korean cuisine. Garlic was analyzed for antioxidant activities and physicochemical properties to elucidate effects of cooking. Garlic cooked at higher temperatures showed significantly lower lightness and higher yellowness (P<0.001). In particular, deep-frying and pan-frying resulted in lowest lightness and soluble solid content, indicating that non-enzymatic browning reactions were more facilitated. Compared with raw garlic, all cooked garlic tended to have lower thiosulfinates, presumably due to decomposition into polysulfides and/or leaching into cooking water and oil. Microwave cooking retained organic acids, total reducing capacity, and flavonoids, which can be attributed to low microwave intensity and shorter cooking time under which heat-labile bioactive components might have undergone less decomposition. Cooking significantly increased metal-chelating activity (P<0.001). In addition, oven-roasting and pan-roasting enhanced total reducing capacity and flavonoid content, indicating that thermal treatments increased the extractability of bioactive components from garlic. However, boiling, deep-frying, and pan-frying, in which garlic is in contact directly with a hot cooking medium, reduced antioxidant activities. Deep-frying resulted in largest reduction in DPPH radical scavenging activity of garlic, which correlated well with reduction of total reducing capacity and flavonoid content. The results show that the antioxidant activity of garlic could be affected by cooking method, particularly heat intensity and/or direct contact of the cooking medium.

Key words: garlic, cooking, heat, antioxidant activity, browning reaction

서 론

독특한 향미를 지닌 마늘(Allium sativum L.)은 한국인의 식생활에서 각종 음식의 향신료와 부재료로 폭넓게 사용되어오고 있다. 또한, 약용으로도 사용되어온 마늘은 향미 주성분인 thiosulfinates, polysulfides 등 유기 황 화합물(organosulfur compounds)과 플라보노이드 및 페놀 화합물 등생리활성이 확인된 다양한 피토케미컬들(phytochemicals)이 있어 최근 건강식품으로 다시금 주목을 받고 있다(1,2). 현대인들의 건강 지향적 식품 구매 및 섭취 트렌드에 따라한국의 마늘 생산량 역시 과거 1980년 25만 톤에서 최근 48만 톤까지 2배가량 증가하였으며, 2011년 국민 1인당 마늘 소비량은 7.7 kg으로 세계 최고 수준이었다(3). 한국에서

마늘은 부재료의 특성상 첨가한 주재료의 조리방법에 따라 생것에서부터 삶기, 찌기, 굽기, 튀기기, 전자레인지로 가열하기에 이르기까지 다양한 방식으로 조리되고 있다. 또한, 마늘장아찌, 마늘 초절임의 형태로 부식의 주재료로도 사용되고 있으며, 최근에는 혈중 콜레스테롤 개선에 도움을 줄수 있다는 내용으로 건강기능식품의 기능성 원료로 사용되기도 한다(4).

식품의 열처리는 저장 중 일어날 수 있는 바람직하지 않은 이화학적 반응들을 억제 및 지연시키고 미생물 제어를 통해 식품의 안정성(stability)과 안전성(safety)을 확보할 수 있는 최적의 가공방법으로 여겨진다(5). 그러나 과일과 채소류의 경우에는 열처리가 열에 약한 영양소나 생리활성 성분들을 분해 혹은 파괴할 수 있으므로 열처리 가공 없이 생것그대로 섭취하는 것을 식품의 가치를 그대로 누리는 방법으로 간주하기도 하였다(5). 그런데 최근의 연구들은 열처리가식품 내부에서 비효소적 갈변반응을 가속화하여 오히려 새로운 항산화 물질을 생성할 수 있고(6,7), 단백질과 탄수화물 등 고분자 물질들과 강하게 결합한 결합형(bound form)

Received 3 August 2016; Accepted 7 November 2016 Corresponding author: Jeonghee Surh, Department of Food and Nutrition, College of Health Science, Kangwon National University, Samcheok, Gangwondo 25949, Korea E-mail: jsurh@kangwon.ac.kr, Phone: +82-33-540-3314 생리활성 물질들을 유리형(free form)으로 전환할 수 있어 생리활성 성분들의 생체접근율(bioaccessibility)과 생체이 용률(bioavailability)을 증진할 수 있다고 보고하였다(8-11).

본 연구에서는 한국인의 식생활에서 다양한 조리방법으 로 열처리되는 마늘을 연구 대상으로 하여 조리방법에 따른 마늘의 항산화 활성 변화에 초점을 맞추고자 하였다. 마늘을 다지거나 편(slicing)으로 잘랐을 때 생성된 thiosulfinates 는 서양 가정식 조리법으로 삶거나(simmering, boiling) 볶 은(stir-frying) 후 ajoenes, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl sulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide 등 다양한 유기 황 화합물로 분해되어 새로운 프로파일을 보여주었다 (1). 특히 새로운 황 화합물 프로파일은 열처리 강도에 따라 달랐으며, 새로이 생성된 황 분해산물들 역시 항산화 활성을 나타냄으로써 조리된 마늘도 생마늘과 함께 건강식품으로 제안되었다(1). 또한, Pedraza-Chaverrí 등(2)은 마늘을 삶거나 전자레인지로 가열한 후에도 활성산소종(reactive oxygen species) 소거능이 상당 부분 보유된 결과를 제시 함으로써 마늘 속 항산화 물질 중에는 열에 안정한 물질들이 상당량 존재하고 있음을 시사해주었다. 열처리로 제조되는 흑마늘의 경우, 온도(60~90°C)와 시간(6~192시간)을 달 리하여 제조된 흑마늘들은 페놀성 화합물과 플라보노이드 총 함량이 모두 생마늘보다 유의적으로 높았다(8). 특히 열 처리로 마늘 매트릭스 내부의 다양한 화학반응이 촉진되어 이들 생리활성 물질들의 개별 조성까지도 변화된 것이 확인 되었다(8). 또한, 다른 흑마늘 연구에서는 열처리 강도에 따 라 유의적으로 증가한 흑마늘의 갈변도와 항산화 활성과의 강한 상관성을 보여주었다(12). 일련의 선행 연구결과들은 열처리 공정은 마늘 속 열에 불안정한 생리활성 물질들을 분해하거나 혹은 반응성이 강한 물질들끼리의 화학반응을 촉진함으로써 새로운 항산화 물질을 생성할 수 있고, 특히 이러한 반응들이 열처리 강도와 상관되어 있음을 시사해주 었다. 다만 마늘의 열처리 공정 중 일어나는 항산화 활성의 변화에 관한 연구들이 대부분 서양식 몇몇 조리방법들에만 국한되어 있거나 국내의 경우는 흑마늘 제조 시 행해지는 열처리 공정에 편중된 경향이 있다(1,2,8,12). 실제로 국내 에서 마늘은 다양한 조리방법으로 열처리되고 있고 마늘의 항산화 활성 역시 열처리 강도와 밀접하게 상관되어 있으므 로 각 조리방법에 따른 항산화 활성을 평가 비교하는 연구 는 마늘의 생리활성 가치를 증진할 수 있는 중요한 정보를 제공할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 한국인이 마늘을 섭취할 때 주로 사용하는 8종의 대표적 조리방법을 선정하여 마늘을 가열처리한 후 각 조리방법이 마늘의 항산화 활성에 미치는 영향을 thiosulfinates, 총 환원력, 플라보노이드 함량, 금속 소거능, 라디칼 소거능 등 일련의 항산화 지표들의 평가와 비교를 통해 탐색하였다. 또한, 화학적 지표로는 수용성 고형분, 물리적 지표로는 색 특성 변화를 함께 검토함으로써 마늘의

열처리 공정 중 일어나는 이화학적 변화와 항산화 활성과의 연관성도 아울러 탐색하였다. 특히 마늘의 조리방법과 관련 된 다양한 인자 중 열전도 매체와의 직접적 접촉 여부와 열 처리 강도의 영향에 초점을 맞추고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에 사용된 마늘은 2013년 경북 의성산으로 2014년 3월 의성농협 쇼핑몰(http://www.usnonghyup.com)에서 구입하였다. 분석에 사용된 Folin-Ciocalteu's phenol reagent, gallic acid, quercetin, cysteine, N-(2-hydroxyethyl)piperazine-N'-2-ethanesulfonic acid(HEPES), 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid)(DTNB), sodium nitrite(NaNO₂), aluminum chloride(AlCl₃), ferrous chloride(FeCl₂), 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p,p'-disulfonic acid monosodium salt hydrate(Ferro ZineTM iron reagent), 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며, sodium hydroxide(NaOH), sodium carbonate(Na₂CO₃), methanol, ethanol은 Showa Chemical Industry Co.(Tokyo, Japan)의 특급시약을 사용하였다. 시약 조제에는 탈염·탈이온수가 사용되었다.

마늘 조리

마늘은 껍질을 제거하여 손질한 후 밑변×높이×두께 각 1.3×2×0.5 cm의 편 형태로 잘랐다(모서리가 둥근 삼각형인 마늘 편에서 긴 양쪽을 밑변으로 하고 그 지점에서 나머지 한쪽까지의 거리를 높이로 하였다). 마늘의 조리 조건은한국인이 마늘을 섭취할 때 주로 사용하는 조리법을 기준으로 하여 생것(raw), 삶기(boiling), 찌기(steaming), 전자레인지로 가열하기(microwave cooking), 튀기기(프라잉, deepfrying, frying), 오븐으로 굽기(오븐 로스팅, oven-roasting), 기름을 두른 예열된 팬에서 가열하기(팬 프라잉, panfrying), 기름을 두르지 않은 예열된 팬에서 가열하기(팬 로스팅, pan-roasting)로 총 8가지를 선정하였다. 각 조리법의 적정 가열 시간은 조리된 마늘의 관능적 특성(매운맛이감소하고 먹기 좋은 상태로 부드러워짐)을 기준으로 하여예비실험을 통해 결정하였다. 구체적 조리 조건은 다음과같았다.

삶기는 생마늘 500 g을 편 상태로 썬 후 끓는 물 2 L에 넣었다. 마늘을 끓는 물 속에 넣은 직후 물의 온도는 82° C였으며, 이후 뚜껑을 덮고 5분간 가스레인지 위에서 가열하였다. 가열이 완료된 후 물을 제거하고 실온 (24°C) 이 될 때까지 마늘을 냉각시켰다.

찌기는 면포를 깔아놓은 찜틀(직경 46 cm)에 500 g의 마늘 편을 서로 겹치지 않게 펼쳐놓고, 증기가 오르기 시작한 찜통에서 뚜껑을 덮고 7분간 쪘다.

1786 조혜리 · 서정희

전자레인지 가열은 마늘 편 500 g을 7등분 하여 출력 700 W, 상하좌우 모두에서 고주파가 분사되는 TDS(Triple Distribution System) 가열방식의 가정용 전자레인지(RE-C230T, Samsung, Suwon, Korea) 안에서 각각 3분씩 조리하였다.

프라잉은 콩기름 1.8 L를 2.5 L 용량의 튀김기(DF 520, Huiyang Allan Plastic & Electric Industries Co., Huizhou, China)에 넣고 150°C까지 온도를 올렸다. 이후 준비된 마늘 편 500 g을 넣어 온도가 다시 150°C로 상승한 시점으로부터 5분 동안 가열하였다.

오븐 로스팅은 200°C로 예열한 컨벡션 오븐(CKF-P5, Zhongshan Guanglong Gas & Electrical Appliance Co., Zhongshan, China)에 준비된 마늘 편 500 g을 오븐용 팬에 겹치지 않게 펼쳐서 놓은 후 10분 동안 가열하였다.

팬 프라잉은 콩기름을 두르고 가열하여 200°C로 예열된 팬에 마늘 편 500 g을 펼쳐서 놓고 중약불에서 타지 않게 뒤집어가며 총 15분 동안 가열하였다.

팬 로스팅은 기름을 두르지 않고 212℃로 달군 팬에 마늘 편 500 g을 펼쳐서 놓고 중약불에서 타지 않게 뒤집어가며 총 10분 동안 가열하였다.

조리가 완료된 마늘은 열원으로부터 제거된 후 실온(24 °C)이 될 때까지 냉각시켰다. 이후 동결건조기(FDU-1200, Eyela, Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Tokyo, Japan)에 넣어 수분을 제거한 후 추출과 분석의 효율성을 위해 막자사발과 막자를 사용하여 분말 상태로 만들어주었다. 마늘 분말들은 실리카겔을 미리 넣어둔 저밀도 폴리에틸렌(Low-density polyethylene, LDPE) 백에 담겨 추출 전까지 -20°C에서 보관되었다.

마늘의 색도

조리 후 육안으로 관찰된 마늘의 전체적 색상을 대표할 수 있는 마늘 편들을 9회 선택하여 시료의 명도(L, lightness), 적색도(a, redness), 황색도(b, yellowness)를 색차계(CR400, Konica Minolta Sensing, Osaka, Japan)로 측정하였다. 표준 백색판을 이용하여 색차계를 calibration 한후 L 값은 0(검은색)에서 100(흰색)까지, a값(적색도)은 -80(녹색)에서 100(적색)까지, b값(황색도)은 -70(청색)에서 70(황색)까지의 범위에서 측정하였다. 결과는 9회 측정된 값들의 평균과 표준편차로 나타내었다.

마늘의 수분과 수용성 고형분

조리된 마늘의 수분 함량은 동결건조 전후의 무게 차이로 산출되었다. 한편 수용성 고형분 분석에는 동결건조 후 갈아진 마늘 분말을 사용하였다. 마늘 분말 5 g을 증류수 15 mL에 분산시키고 homogenizer(Wise Mix HG-15, Daihan Scientific, Seoul, Korea)로 약 30초 정도 균질화시켰다. 이후 원심분리기(5810R, Eppendorf, Hamburg, Germany)로 $3,061 \times g$ 에서 15분 동안 원심분리 하고 상층액을 취하여

굴절률(refractometer, PR201, Atago, Tokyo, Japan)을 측정하였다. 조리에 의해 기름을 함유한 시료들은 상층액이 아닌 중간 부분을 회수하여 굴절률을 측정하였다. 수용성고형분 함량은 당의 농도(degrees Brix, °Brix)로 나타내었으며 증류수에 의한 희석배수는 측정된 값에 별도로 반영하지 않았다.

마늘 메탄올 추출물 준비

본 실험에 사용된 마늘 추출물은 Kim 등(8)의 연구에 따라 준비되었다. 각각의 조리방법에 따라 얻어진 마늘 분말 $0.2~\mathrm{g}$ 에 $70\%(\mathrm{v}/\mathrm{v})$ 메탄올 $5~\mathrm{mL}$ 를 첨가하여 shaking water bath(BS21, Jeio Tech, Daejeon, Korea)에서 $70^{\circ}\mathrm{C}$, $150~\mathrm{rpm}$ 의 속도로 30분 동안 추출하였다. 이후 불용성 물질을 제거하기 위해 원심분리기(5810R, Eppendorf)로 $3.061\times g$ 에서 15분 동안 원심분리 하여 상층액을 얻었다. 침전물에 $70\%(\mathrm{v}/\mathrm{v})$ 메탄올 $5~\mathrm{mL}$ 를 추가로 가하여 동일한 방법으로 2회 더 반복 추출한 후 $70\%(\mathrm{v}/\mathrm{v})$ 메탄올로 총 $15~\mathrm{mL}$ 가 되도록 정용하였다.

마늘의 총산도(titratable acidity, TA)

메탄올 추출물 2 mL에 증류수 8 mL를 첨가하여 5배 희석한 후 0.001 N NaOH(F=0.8423)로 중화 적정하였다. 소모된 NaOH 부피로부터 시료 속 총산의 함량을 구연산(citric acid, 64.04 g/molar equivalent)의 함량으로 산출하였다.

Thiosulfinates 정량

Thiosulfinate 정량은 thiosulfinate 1분자와 cysteine 2 분자가 반응하여 S-alkenyl 혹은 S-alkylmercaptocysteine을 형성하는 원리를 바탕으로 하였다(13). 즉 시료에 충분한 양의 cysteine을 첨가하여 시료 속 thiosulfinate와 반응시킨 후 남은 cysteine을 DTNB와 반응시켜 발색물을 형성시킴으로써 감소한 cysteine의 함량을 통해 최종적으 로 시료의 thiosulfinate 함량을 역정량하였다. 메탄올 추출 물 0.1 mL에 2 mM cysteine(in 50mM HEPES) 용액 0.5 mL를 가하고, 50 mM HEPES 용액으로 총 반응용액의 부피 를 5 mL로 조정한 후 shaking water bath(BS21, Jeio Tech)로 27°C에서 10분 동안 반응시켰다. 이 과정에서 얻 어진 반응용액을 1 mL 취한 후 여기에 0.4 mM DTNB(in 50 mM HEPES)를 가하고 vortexing 하여 27°C에서 10분 동안 반응시켰다. 이후 spectrophotometer(UV-1650, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 412 nm에서 흡광도를 측정하 였다. Cysteine을 농도별로 조제하여 얻은 표준 검량곡선으 로부터 총 thiosulfinates 함량을 역산출하였으며 정량 값은 allicin 당량(allicin equivalents, AE)으로 나타내었다.

총 환원력(total reducing capacity) 분석

총 환원력은 시료 내부의 페놀성 및 비페놀성 환원 물질이 염기적 조건에서 Folin-Ciocalteu's reagent(phosphomolybdic phosphotungstic acid complexes)에 전자를 전달하여 발색물질을 형성하는 원리를 바탕으로 한 Folin-Cio-calteu's reagent 법(14)으로 분석하였다. 메탄올 추출물 1 mL에 Folin-Ciocalteu's reagent와 10% Na₂CO₃를 각각 1 mL씩 넣어 vortexing 하고 실온에서 1시간 동안 정치시킨 후 spectrophotometer(UV-1650, Shimadzu)로 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. 마늘 속 환원물질의 총량은 갈산(gallic acid)을 표준물질로 하여 갈산 당량(gallic acid equivalents, GAE)으로 나타내었다.

플라보노이드 함량

플라보노이드 함량은 플라보노이드가 알칼리 상태에서 aluminum과 분홍색의 complex(flavonoid-aluminum complex)를 형성하는 원리를 바탕으로 분석하였다(15). 메탄올 추출물 100 μL에 10%(w/v) NaNO₂ 60 μL, 20% AlCl₃ 120 μL를 혼합한 후 1 N NaOH 용액 400 μL와 증류수 900 μL를 순서대로 첨가하고, 5분 후 spectrophotometer(UV-1650, Shimadzu)로 510 nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin을 농도별로 조제하여 얻은 표준 정량곡선으로부터 마늘의 총 플라보노이드 함량을 quercetin 당량(quercetin equivalents, QE)으로 나타내었다.

금속 소거능

금속 소거능은 Fe²⁺가 ferrozine과 complex를 형성하여 생성된 발색물질의 양을 마늘 추출물이 감소시키는 정도로 측정되었다(16). 메탄올 추출물 500 µL에 2 mM FeCl₂ 20 µL를 넣어 섞은 후 2.4 mM ferrozine 1 mL를 넣어 shaking 함으로써 반응을 개시시켰다. 실온에서 10분 동안 반응 후 562 nm에서 흡광도를 측정하였다(UV-1650, Shimadzu). Blank로는 메탄올 추출물 대신 증류수를 사용하여 동일한 실험방법으로 흡광도를 얻었다. 금속 소거능은 blank와 비교하여 메탄올 추출물에 의해 감소하여진 흡광도의 비율로 계산되었다. 한편 3.5 mM gallic acid의 금속 소거능을 측정하여 조리된 마늘의 금속 소거능과 비교하였다. Gallic acid 농도 3.5 mM은 마늘 추출물에서 결정된 총환원력 실험 결과를 근거로 하여 선정되었다.

DPPH 라디칼 소거능

조리된 마늘의 전자공여능은 DPPH 라디칼 소거능으로 측정되었다(17). 메탄올 추출물 200 μ L에 0.2 mM DPPH (in ethanol) 1 mL를 첨가하여 5초 동안 격렬하게 교반하였다. 반응액을 실온의 어두운 곳에 보관하면서 5분 간격으로 275분까지 525 nm에서 흡광도(UV-1650, Shimadzu)를 측정하였다. DPPH 라디칼 소거능은 금속 소거능과 동일한 방법으로 산출되었으며, 결과는 추출물과 라디칼 간의 반응시간에 따른 라디칼 소거능의 변화로 나타내었다. 3.5 mM gallic acid의 DPPH 라디칼 소거능을 측정하여 조리된 마늘의 라디칼 소거능과 비교하였다.

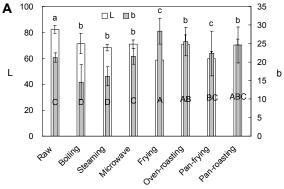
자료의 통계처리

조리 조건이 다른 8종 마늘의 이화학적 특성과 항산화 활성은 3회 이상 반복 측정되었으며, 통계처리 프로그램 SAS (ver. 9.1, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 결과를 평균값과 표준편차로 나타내었다. ANOVA, Duncan's multiple range test로 각각의 특성에 대해 유의적차이가 있는지를 검증하였다.

결과 및 고찰

조리 조건이 마늘의 색 특성에 미친 영향

마늘의 명도(L)는 조리 전 82.33에서 조리 후 58.60~71.34로 유의적(P<0.001) 감소를 나타내었다(Fig. 1A). 열처리 후 식품의 명도가 감소하는 현상은 고온에서 가속화되는 Maillard 반응과 융점 이상에서 일어나는 당류의 카라멜반응과 같은 비효소적 갈변반응의 결과로 해석될 수 있다(6). 비효소적 갈변반응의 중간산물들과 최종 갈변물질들이 항산화력을 지닌다는 점을 고려하면(6,7) 조리 후 마늘의낮아진 명도는 주목할 만하다. 8종 마늘 중 프라잉(L=58.60)과 팬 프라잉(L=59.65)으로 가열 처리된 마늘들이 가장 낮은 명도를 나타내었다. 이는 기름의 가열산화에 의한 갈변반



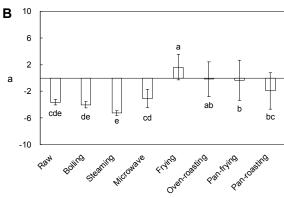


Fig. 1. Lightness (L), yellowness (b), and redness (a) of raw and cooked garlics. Values are expressed as the mean \pm standard deviation. Different small letters and large letters above the bars indicate significant differences at P<0.001 in L and b, respectively, depending on the cooking method (A). In the same way, different small letters were used for a (B). Here, frying means deep-frying.

1788 조혜리·서정희

응이 더 추가된 결과로 볼 수 있다(18). 마늘의 황색도(b)는 프라잉한 마늘(b=27.88)에서 유의적으로 가장 높았으며 (P<0.001), 전자레인지로 가열한 마늘(b=21.58)은 생마늘 (b=21.23)과 유의적으로 다르지 않았다(Fig. 1A). 8종의 마늘 중 가열 온도가 상대적으로 높았던 프라잉(150°C, 5분), 오븐 로스팅(200°C, 10분), 팬 프라잉(200°C, 15분), 팬 로스팅(212°C, 10분)으로 조리된 마늘들이 다른 군들보다 명도는 낮고 황색도는 높은 경향을 나타내었으며, 이 현상은 온도가 높아질수록 갈변반응의 속도 역시 빨라진 결과로 볼수 있다(12). 한편 적색도는 비교적 낮은 음의 값을 나타냄으로써(Fig. 1B) 생마늘 및 조리된 마늘의 주요 색 특성이아닌 것으로 나타났다.

조리 조건이 마늘의 수분, 수용성 고형분, 총산도에 미친 영향

조리하지 않은 생마늘의 수분 함량은 63.1%로 식품성분 표 상의 국내산 생마늘의 수분 함량(63.1%)과 동일하였다 (19). 마늘은 조리 후 열처리 조건에 따라 27.6~71.7%의 넓은 분포의 수분 함량을 나타내었다(Table 1). 습열 조리법 인 삶기와 찌기로 조리된 마늘의 수분 함량은 각각 71.7%와 62.7%로 건열 조리법으로 조리된 마늘들보다 상대적으로 높았다. 마늘은 프라잉 후 수분 함량이 27.6%로 측정되어 수분 손실이 가장 큰 것으로 관찰되었다. 이는 고온에서 튀 기는 과정 중 마늘 내부의 수분이 증발하고 그 공간들이 튀 김유로 채워지는 수분과 기름 간의 교환반응 결과로 해석될 수 있다. 오븐 로스팅(200°C, 10분), 팬 프라잉(200°C, 15 분), 팬 로스팅(212°C, 10분)으로 조리된 마늘은 수분 함량 이 각각 48.8%, 33.6%, 42.2%로 나타나 가열 시간이나 온 도가 높을수록 수분 손실이 상대적으로 크게 일어났음을 알 수 있었다. 한편 전자레인지로 조리된 마늘은 상대적으로 짧은 시간(3분) 동안 조리되었음에도 35.8%의 낮은 수분

Table 1. Moisture, soluble solid content, and titratable acidity (TA) of the garlic prepared from different cooking methods

()	I		8
Cooking method	Moisture (%) ¹⁾	Soluble solid (°Brix)	TA (% as citric acid)
Raw	63.1	23.07±0.92 ^{a2)}	2.1±0.2 ^a
Boiling	71.7	22.33 ± 0.42^{ab}	2.1 ± 0.1^{a}
Steaming	62.7	21.60 ± 0.53^{bc}	1.8 ± 0.4^{b}
Microwave cooking	35.8	21.33 ± 0.23^{c}	2.1 ± 0.1^{a}
Deep-frying (frying)	27.6	17.87 ± 0.42^{e}	1.9 ± 0.0^{ab}
Oven-roasting	48.8	20.13 ± 0.23^{d}	1.9 ± 0.0^{ab}
Pan-frying	33.6	19.40 ± 0.35^{d}	1.7 ± 0.0^{b}
Pan-roasting	42.2	21.60 ± 0.40^{bc}	1.7 ± 0.1^{b}
Significance	-	P<0.001	P<0.05

¹⁾Moisture content was calculated as the difference in weight before and after freeze-drying the garlic prepared from each cooking method. Each cooked garlic was prepared from three individual cooking within the same day, pooled together, and then subjected to freeze-drying.

함량을 나타내었다. 이는 식품 내부의 물 분자들을 열원으로 하는 전자레인지 조리의 특성에서 기인한 것으로 해석되었 다.

생마늘과 조리된 마늘의 수용성 고형분 함량은 유의적 차이를 보였으며(P<0.001), 특히 명도가 가장 낮았던 프라잉과 팬 프라잉으로 조리된 마늘들에서 그 함량이 가장 낮았다 (Fig. 1, Table 1). 이 결과는 마늘 내부에 존재하는 구성성분들 사이의 화학반응이 가열 온도가 높을수록 더욱 촉진되고(20) 그로 인한 생성물들은 조리된 마늘의 물리화학적 특성에 영향을 줄 수 있음을 보여준다. 즉 아미노기와 카르보닐기를 가진 물질들 사이의 화학반응인 Maillard 갈변반응이 조리온도가 높았던 마늘에서 더욱 가속화됨에 따라 화학적으로는 수용성 저분자 물질로부터 불용성 고분자 중합물질의 생성을 증가시켜 수용성 고형분의 함량을 감소시켰고 (Table 1), 물리적으로는 마늘의 색 특성(명도 감소)에 영향을 준 것으로 해석할 수 있다(Fig. 1).

총산도로 측정된 마늘의 유기산 함량(Table 1)은 건조 중량 기준으로 생마늘은 2.1%였고, 조리된 마늘은 1.7~ 2.1%의 분포를 나타내었다. 8종 마늘 중 삶기와 전자레인지 로 조리된 마늘에서 유기산 보유 정도가 유의적으로 가장 높았다. 일반적으로 열처리하게 되면 다당체나 아미노산 등 에 결합하여 존재하는 페놀산(phenolic acids) 등의 유용성 분들이 유리형으로 전환되고, 세포막과 세포벽의 붕괴로 인 해 식품 매트릭스로부터 이들의 용출성이 더 높아지는 것으 로 알려져 있다(8). 그러나 본 연구에서는 가열 온도가 높고 시간이 길수록 유기산의 함량이 유의적으로 낮은 경향을 나 타내었다(P<0.05). 이는 비교적 높은 열처리 조건으로 유기 산이 분해되었거나 혹은 이량체(dimer)나 고분자(polymer) 형태로 중합된 결과로 해석할 수 있다(21). 빛이 내는 파장 중 긴 파장 영역에 자리한 마이크로파를 사용하는 전자레인 지 가열은 기존 가열방식보다 에너지와 노출시간이 모두 낮 으므로(22) 조리 후에도 유기산을 상대적으로 많이 보유한 것으로 보인다. 채소류에서 유기산은 관능적 풍미에 기여할 뿐 아니라, pKg보다 낮은 pH 조건에서 음전하를 띠어 강한 정전기적 인력으로 양이온의 전이금속들을 킬레이트 할 수 있으므로 항산화제의 상승제(synergist) 역할을 할 수 있다. 특히 마늘에 존재하는 대표적 페놀형 유기산인 hydroxycinnamic acid 유도체와 hydroxybenzoic acid 유도체들은 벤젠 고리에 붙은 수산기에 의한 전자공여능도 기대할 수 있으므로(8) 조리에 의한 마늘의 유기산 변화는 항산화력과 연관될 수 있다.

조리 조건이 마늘의 thiosulfinates 함량에 미친 영향

Thiosulfinates는 세포질에 존재하는 황 화합물인 알린 (alliin, S-allylcysteine sulfoxide)과 액포 속의 알리나아 제(alliinase)가 마늘 조직이 파괴됨에 따라 서로 만나 효소 작용에 의해 형성된 마늘의 매운맛과 향의 주성분이다(23). 본 실험에서 마늘을 편(slicing) 형태로 전처리하는 공정 중

²⁾Data for soluble solid content and TA are expressed as the mean±standard deviation of triplicate experiments. Values in a column with different superscripts are significantly different depending on cooking methods.

생마늘은 thiosulfinates가 건조 중량 기준으로 12.16 AE mg/g 생성되었으며, 조리된 마늘은 5.19~9.05 AE mg/g의 분포로 유의적이지는 않으나 감소한 경향을 보여주었다 (Table 2). 이는 첫째, 가열처리에 의해 알리나아제가 불활 성화되므로 thiosulfinates가 조리 중 더는 생성되지 않았으 며, 둘째, 마늘 편을 준비하는 동안 효소적 반응 때문에 생성 되었던 thiosulfinates가 열에 불안정한 특성으로 인해 가열 조리하는 동안 대부분 disulfides, trisulfides 등의 polysulfides로 분해된 결과로 해석할 수 있다(1). 또한, 삶기와 같이 물과 마늘의 직접적 접촉이 이루어지는 조리법의 경우 는 소량이긴 하지만 thiosulfinates가 조리수로 용출될 가능 성도 있다(1). Thiosulfinates가 polysulfides로 분해되는 속도는 조리 온도와 시간에 비례하는 것으로 알려져 있으며 (1), 이에 따라 비교적 낮은 에너지와 조리 시간이 적용된 전자레인지로 조리된 마늘에서 thiosulfinates의 보유 정도 가 상대적으로 높게 나타났다. 한편 thiosulfinates뿐 아니 라 그 전구체인 알린, 분해생성물인 polysulfides 모두에서 활성산소종(reactive oxygen species) 소거능이 보고된 점 (2)과 마늘 조리 시 열전달 매체(cooking medium)로 사용 된 물과 기름에서 thiosulfinates와 polysulfides가 검출될 가능성(1)을 고려하면, 열전달 매체와 마늘의 직접적 접촉이 이루어지는 삶기, 프라잉, 팬 프라잉으로 조리된 마늘의 경 우에는 thiosulfinates와 polysulfides가 열전달 매체로 용 출되어 손실되었을 가능성이 있으므로 항산화 활성에도 일 부 영향을 줄 것으로 보인다.

조리 조건이 마늘의 항산화 활성에 미친 영향

Folin-Ciocalteu 방법으로 측정된 마늘의 총 환원력(Table 2)은 건조 중량 기준으로 생마늘은 800 GAE μg/g이었으며, 조리 조건에 따라 유의적 차이를 나타내었다(P<0.01). 전자 레인지로 가열된 마늘(817 GAE μg/g)은 생마늘과 총 환원력이 유의적으로 다르지 않았으나 삶은 마늘(721 GAE μg/g)에서는 가장 낮았으며, 비교적 가열 온도가 높은 조리법으

로 조리된 마늘에서는 높은 총 환원력을 나타내었다. 이 결 과는 조리 시 열처리 강도(온도와 지속시간)에 따라 마늘 내부에서 일어날 수 있는 다양한 화학반응들의 상대적 기여 도의 차이로 해석할 수 있다. 첫째, 열처리에 의해 마늘 내부 에서 대부분 결합형으로 존재하는 페놀성 물질들이 유리형 으로 전환되고 세포막과 세포벽의 붕괴와 식품 조직의 연화 로 이들 물질의 용출성이 증가할 수 있다(8,9). 둘째, 산화효 소가 불활성화되어 페놀성분들의 효소적 산화에 의한 손실 을 줄일 수 있다(24). 셋째, Maillard 반응과 캐러멜 반응 같은 비효소적 갈변반응이 가속화되어 환원성을 지닌 다양 한 갈변반응의 중간물질들(dicarbonyl compounds, reductones)과 최종물질들(melanoidin, melanin)들이 형성될 수 있다(6,7,12). 넷째, 그러나 일부 열에 약한 페놀성 물질들은 조리 중 분해(degradation)될 수 있고(25,26), 다섯째, 수용 성 혹은 지용성을 띠는 페놀성 및 비페놀성 환원물질들은 열전달 매체로 사용된 물과 기름으로 용출되어 손실될 수 있다(27). 이에 따라 삶기, 프라잉, 팬 프라잉으로 조리된 마늘에서는 열전달 매체로 환원물질들이 손실되었을 가능 성이 있으며, 조리온도가 상대적으로 높았던 오븐 로스팅, 팬 로스팅으로 조리된 마늘에서는 비효소적 갈변반응에 의 한 항산화물질들이 총 환원력을 증가시켰을 것으로 해석할 수 있다.

플라보노이드 함량(Table 2)은 건조중량 기준으로 생마늘은 2,469 QE μg/g이었고, 조리된 마늘은 2,068~3,756 QE μg/g의 분포를 보임으로써 총환원력 결과와 동일하게 조리 조건에 따른 유의적 차이가 관찰되었다(P<0.05). 열전달 매체를 사용한 삶기, 프라잉, 팬 프라잉으로 조리된 마늘에서 플라보노이드 보유 정도가 가장 낮았으며, 찐 마늘과 전자레인지로 조리된 마늘에서는 생마늘보다도 높은 함량의 플라보노이드가 검출되었다. 이 현상은 선인장(9)과 찰옥수수(27)를 다양한 조리법으로 조리한 후 플라보노이드 함량을 측정한 결과와 매우 일치하였다. 찌기 조리법은 채소내부의 결합형 플라보노이드를 유리형으로 전환하고 식품

Table 2. Thiosulfinates content and antioxidant activities of the garlic prepared from different cooking method

Cooking method	Thiosulfiantes (mg allicin equivalents/ g dry wt.)	Total reducing capacity (µg gallic acid equivalents/g dry wt.)	Flavonoids (µg quercetin equivalents/g dry wt.)	Metal-chelating activity (% inhibition) ³⁾
Raw	12.16±5.14 (100) ¹⁾²⁾	800 ± 2^{ab} (100)	$2,469\pm1,134^{bc}$ (100)	43.4±1.3 ^e (100)
Boiling	8.21±4.83 (66)	721 ± 3^{c} (90)	$2,175\pm287^{c}$ (88)	49.3 ± 6.8^{de} (114)
Steaming	5.22±3.15 (42)	781 ± 20^{bc} (98)	$3,756\pm337^{a}$ (152)	$53.0\pm1.1^{\text{cde}}$ (122)
Microwave cooking	9.05±3.20 (73)	817 ± 60^{ab} (102)	$3,032\pm498^{abc}$ (123)	$61.3\pm7.6^{\text{abcd}}$ (141)
Deep-frying (frying)	5.19±1.92 (42)	757 ± 8^{bc} (95)	$2,068\pm143^{\circ}$ (84)	71.4 ± 6.9^{ab} (165)
Oven-roasting	$7.58\pm2.39(61)$	864 ± 16^{a} (108)	$3,326\pm526^{ab}$ (135)	73.5±8.1 ^a (169)
Pan-frying	$7.96\pm0.00(64)$	767 ± 24^{bc} (96)	$2,235\pm390^{\circ}$ (91)	$59.7\pm5.3^{\text{bcd}}$ (138)
Pan-roasting	6.55±5.69 (53)	872±51 ^a (109)	$3,032\pm613^{abc}$ (123)	63.8 ± 10.1^{abc} (147)
Significance	NS	P<0.01	P<0.05	P<0.001

Data are expressed as the mean±standard deviation of triplicate experiments (dry basis). Values in a column with different superscripts are significantly different depending on cooking methods. NS means not significant.

The activity of 3.5 mM gallic acid used for comparison was 13.0±0.9%.

²⁾Raw=100, value in parenthesis is calculated by the following equation: %=(cooked/raw)×100.

1790 조혜리 · 서정희

매트릭스를 연화시켜 플라보노이드의 용출성을 높일 수 있을 만큼의 충분한 열을 제공하면서도 채소와 열전달 매체간의 직접적 접촉이 없으므로 이로 인한 손실을 줄일 수 있어 다른 조리법에 비해 플라보노이드 보유 정도가 높은 것으로 해석되고 있다(27). 한편 전자레인지로 가열할 경우에는 식품을 적정 정도로 연화시킬 때까지 소요되는 시간이 다른 조리법에 비해 상대적으로 짧으므로 열에 약한 성분들이 분해되는 것을 막을 수 있어 플라보노이드 보유 정도가 높은 것으로 해석되고 있다(9).

마늘의 금속 소거능(Table 2)은 조리 전 43.4%에서 조리후 49.3~73.5%로 증가하였다(P<0.001). 일반적으로 산화촉진 전이금속인 Fe^{2+} 를 소거할 수 있는 물질들은 pK_a 가낮아 음전하를 띨 수 있는 페놀산을 포함한 유기산들이다. 본 연구에서 상대적으로 높은 온도와 긴 시간 동안 조리된 마늘일수록 유기산 보유 정도는 낮았으나(Table 1), 이들마늘의 금속 소거능은 오히려 생마늘보다도 유의적으로 높았다. 이는 열처리 강도가 높은 조건에서 금속 소거능을 지닌 물질들이 새로이 생성되었음을 시사해준다. 실제로 가열온도가 높은 조리법으로 조리된 마늘들에서 비효소적 갈변반응을 시사하는 색 변화가 현저했던 점(Fig. 1)과 비효소적갈변반응의 최종물질인 멜라노이던이 음전하를 띠는 점을고려하면(6,7), 조리된 마늘에서 관찰된 금속 소거능 증가현상은 높은 온도에서 가속화된 비효소적 갈변반응의 결과로 일부 해석할 수 있다.

한편 DPPH 라디칼 소거능으로 측정된 항산화력은 전자 레인지로 조리된 마늘을 제외하고는 조리된 마늘들이 생마늘보다 낮은 경향을 나타내었다(Fig. 2). 특히 상대적으로 높은 가열 온도에서 열전달 매체를 사용한 프라잉으로 조리된 마늘에서 가장 낮은 DPPH 라디칼 소거능이 나타났다. 이는 프라잉된 마늘이 다른 마늘들에 비해 thiosulfinates와 플라보노이드 함량이 낮았고, 총 환원력 역시 낮았던 결과 (Table 2)와 연관된 것으로 볼 수 있다. 그러나 팬 로스팅과

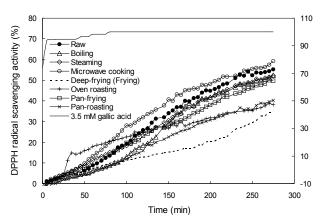


Fig. 2. Effect of cooking method on the kinetics of DPPH radical scavenging activity of raw and cooked garlics. Graphs for raw or cooked garlics are assigned to the left y axis, while that for 3.5 mM gallic acid used for comparison is associated with the right y axis.

오븐 로스팅으로 조리된 마늘들은 삶은 마늘에 비해 총 환원 력과 플라보노이드 총량이 유의적으로 높았음에도 불구하 고 DPPH 라디칼 소거능은 현저하게 낮은 특성을 보여주었 다. 이는 개별 플라보노이드와 페놀성 물질들의 가열 온도에 대한 안정성과 라디칼 소거 활성의 차이로 해석될 수 있다. 실제로 선인장의 경우 삶기, 찌기, 굽기, 전자레인지로 가열 조리하였을 때 quercetin은 생것보다 그 함량이 모두 유의 적으로 증가하였지만, catechin의 경우에는 찌기와 전자레 인지로 조리한 경우에만 상당량 보유되고 삶기와 굽기에서 는 80% 이상이 손실되어 서로 다른 열 안정성을 나타내었다 (9). 또한, 다양한 가열 조건으로 제조된 흑마늘의 경우에도 총 페놀산 함량은 생마늘보다 모두 유의적으로 높았으나, gallic acid, caffeic acid, ferulic acid 등 일부 개별 페놀산 의 경우에는 증가 후 현저한 감소 현상을 나타내었다(8). 열 처리는 복잡한 식품 매트릭스 안에서 다양한 화학반응을 촉 진하는 중요 요인이므로 거시적 측면에서 총 플라보노이드 와 페놀성 물질의 변화를 탐색하는 과정뿐 아니라, 조리 후 일어난 이들 물질의 상대적 조성 변화에 대한 미시적 연구가 후속으로 진행되어야 할 것이다.

요 약

한국인이 마늘을 섭취할 때 주로 사용하는 조리방법으로 8 종의 마늘을 준비하여 조리 조건이 마늘의 항산화 활성과 이화학적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 열처리 강도가 높은 조리법일수록 마늘의 수분 손실이 컸으며, 명도는 낮아 지고 황색도는 높아지는 전형적 갈변 현상을 나타내었다. 특히 명도가 가장 낮았던 프라잉과 팬 프라잉으로 조리된 마늘에서는 수용성 고형분 함량 역시 유의적으로 낮아 조리 온도가 높을수록 수용성 저분자 물질로부터 불용성 고분자 중합물질을 형성하는 비효소적 갈변반응이 더 가속화되었 음을 시사해주었다. 한편 조리된 마늘은 생마늘보다 thiosulfinates 함량이 낮았으며, 이는 열처리에 의해 thiosulfinates가 polysulfides로 분해되었거나, 열전달 매체를 사용한 삶기, 프라잉, 팬 프라잉으로 조리된 마늘에서는 이 들 물질이 열전달 매체로 용출되었을 가능성을 시사해주었 다. 전자레인지로 조리된 마늘은 다른 마늘보다 유기산과 thiosulfinates, 플라보노이드 성분들이 상대적으로 많이 보 유되어 있었으며, 이는 에너지가 낮고 조리시간이 짧은 전자 레인지 가열방식에 의해 마늘 속 열에 약한 성분들이 상대적 으로 덜 분해된 결과로 볼 수 있다. 높은 온도에서 조리된 마늘들은 총 환원력과 금속 소거능이 높은 경향을 나타내었 으며, 이는 색도 결과에 의해 시사된 것과 같이 환원력을 지닌 갈변반응의 중간물질과 최종물질들이 고온 조리 시 더 활발히 생성된 결과로 해석되었다. 물과 기름을 열전달 매체 로 하여 조리된 마늘에서는 총 환원력과 플라보노이드 함량 이 상대적으로 낮은 경향을 나타내었다. 그러나 생마늘과 조리된 마늘에서 측정된 총 환원력과 플라보노이드 정량 결

과는 DPPH 라디칼 소거능 결과와는 다소 일치하지 않았다. 이는 환원성 물질들의 총량이 증가하였음에도 불구하고 우수한 항산화 활성을 지닌 일부 열에 불안정한 플라보노이드와 페놀 화합물들이 조리 중 감소하였을 가능성을 말해준다. 따라서 조리 중 마늘 내부에서 분해 혹은 새로이 생성될 수있는 개별 환원성 물질들의 조성과 항산화 활성 비교에 대한 후속연구가 필요할 것으로 생각한다.

REFERENCES

- Locatelli DA, Altamirano JC, González RE, Camargo AB. 2015. Home-cooked garlic remains a healthy food. *J Funct Foods* 16: 1-8.
- Pedraza-Chaverrí J, Medina-Campos ON, Ávila-Lombardo R, Zúñiga-Bustos AB, Orozco-Ibarra M. 2006. Reactive oxygen species scavenging capacity of different cooked garlic preparations. *Life Sci* 78: 761-770.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division (FAOSTAT). Production, Food Balance. http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E (accessed Jul 2016).
- Ministry of Food and Drug Safety. Functional Ingredients Information: Garlic. www.foodsafetykorea.go.kr/portal/board/ board.do?menu_no=1782&menu_grp=MENU_GRP02 (accessed Jul 2016).
- van Boekel M, Fogliano V, Pellegrini N, Stanton C, Scholz G, Lalljie S, Somoza V, Knorr D, Jasti PR, Eisenbrand G. 2010. A review on the beneficial aspects of food processing. *Mol Nutr Food Res* 54: 1215-1247.
- Manzocco L, Calligaris S, Mastrocola D, Nicoli MC, Lerici CR. 2000. Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci Technol* 11: 340-346.
- Nicoli MC, Anese M, Parpinel MT, Franceschi S, Lerici CR. 1997. Loss and/or formation of antioxidants during food processing and storage. *Cancer Lett* 114: 71-74.
- Kim JS, Kang OJ, Gweon OC. 2013. Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. J Funct Foods 5: 80-85.
- Cortez-García RM, Ortiz-Moreno A, Zepeda-Vallejo LG, Necoechea-Mondragón H. 2015. Effect of cooking methods on phenolic compounds in xoconostle (*Opuntia joconostle*). Plant Foods Hum Nutr 70: 85-90.
- Dewanto V, Wu X, Adom KK, Liu RH. 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 50: 3010-3014.
- Xu G, Ye X, Chen J, Liu D. 2007. Effect of heat treatment on the phenolic compounds and antioxidant capacity of citrus peel extract. J Agric Food Chem 55: 330-335.
- Bae SE, Cho SY, Won YD, Lee SH, Park HJ. 2014. Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. LWT – Food Sci Technol 55: 397-402.

- Han J, Lawson L, Han G, Han P. 1995. A spectrophotometric method for quantitative determination of allicin and total garlic thiosulfinate. *Anal Biochem* 225: 157-160.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventós RM. 1999.
 Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Method Enzymol* 299: 152-178.
- Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. Food Chem 64: 555-559.
- Chew YL, Goh JK, Lim YY. 2009. Assessment of in vitro antioxidant capacity and polyphenolic composition of selected medicinal herbs from Leguminosae family in Peninsular Malaysia. Food Chem 116: 13-18.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT -Food Sci Technol 28: 25-30.
- Koh E, Ryu D, Surh J. 2015. Ratio of malondialdehyde to hydroperoxides and color change as an index of thermal oxidation of linoleic acid and linolenic acid. *J Food Process Preserv* 39: 318-326.
- National Rural Resources Development Institute. 2006. Food Composition Table. 7th ed. National Rural Resources Development Institute, Suwon, Korea. p 118.
- Sikorski ZE, Pokorny J, Damodaran S. 2008. Physical and chemical interaction of components in food systems. In *Fennema's Food Chemistry*. 4th ed. Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR, eds. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. p 849-883.
- Ho CT, Rafi MM, Ghai G. 2008. Bioactive substances: nutraceuticals and toxicants. In *Fennema's Food Chemistry*.
 Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR, eds. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. p 751-779.
- 22. Igual M, García-Martínez E, Camacho MM, Martínez-Navarrete N. 2010. Effect of thermal treatment and storage on the stability of organic acids and the functional value of grapefruit juice. *Food Chem* 118: 291-299.
- Lindsay RC. 2008. Flavors. In Fennema's Food Chemistry. Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR, eds. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. p 639-687.
- 24. Gazzani G, Papetti A, Massolini G, Daglia M. 1998. Antiand prooxidant activity of water soluble components of some common diet vegetables and the effect of thermal treatment. *J Agric Food Chem* 46: 4118-4122.
- Crozier A, Lean MEJ, McDonald MS, Black C. 1997. Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce, and celery. *J Agric Food Chem* 45: 590-595.
- Turkmen N, Sari F, Velioglu YS. 2005. The effect of cooking methods on total phenolics and antioxidant activity of selected green vegetables. Food Chem 93: 713-718.
- Harakotr B, Suriharn B, Tangwongchai R, Scott MP, Lertrat K. 2014. Anthocyanin, phenolics and antioxidant activity changes in purple waxy corn as affected by traditional cooking. Food Chem 164: 510-517.