

흑마늘의 이화학적 특성

최덕주¹ · 이수정² · 강민정² · 조희숙³ · 성낙주² · 신정혜^{1*}

¹남해대학 호텔조리제빵과

²경상대학교 식품영양학과 · 농업생명과학연구원

³우송대학교 외식조리학과

Physicochemical Characteristics of Black Garlic (*Allium sativum* L.)

Duk Ju Choi¹, Soo Jung Lee², Min Jung Kang², Hee Sook Cho³,
Nak Ju Sung², and Jung Hye Shin^{1*}

¹Dept. of Hotel Culinary Arts & Bakery, Namhae College, Namhae 668-801, Korea

²Dept. of Foods and Nutrition, Institute of Agriculture and Life Sciences,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

³Dept. of Culinary Arts, Woosong University, Daejeon 300-718, Korea

Abstract

Physicochemical characteristics of black garlic were analyzed. Colorimetry measurement showed that the black garlic, compared with fresh and steamed garlicks, was the highest in *a* value and the lowest in *L* and *b* values. Crude lipid, crude protein, and total sugars were the highest in black garlic, which was followed by steamed and fresh garlic. On the other hand, moisture content was the lowest in the black garlic and the highest in the fresh garlic. The pH of garlicks was ca. 6.8, 6.5, and 4.4 in fresh, steamed, and black garlic, respectively, which indicated that garlicks tended to be acidified with the thermal processing. Total pyruvate and total thiosulfates were the lowest in steamed garlic (77 $\mu\text{mol/g}$ and 0.07 OD/g for each) and the highest in black garlic (278 $\mu\text{mol/g}$ and 0.77 OD/g). Arabinose and galactose were detected only in black garlic and their contents were 1.6 and 13 mg/100 g, respectively. Free sugars such as glucose, sucrose and fructose were the highest in the order of fresh, steamed, and black garlic. Potassium was a predominant mineral in all garlicks, constituting 76% of total minerals. Glutamic acid, arginine, and aspartic acid were the major composition amino acids in all garlicks, regardless of processing conditions. 15 kinds of free amino acids were detected in fresh and steamed garlic, while five more free amino acids, *O*-phosphoethanolamine, and urea were additionally detected in black garlic.

Key words: steamed garlic, black garlic, total pyruvate, thiosulfates

서 론

우리나라 주요작물의 재배 현황을 보면 채소류의 재배 면적은 지속적으로 감소하는 추세이며, 재배량이 많은 마늘 역시 이와 유사한 경향을 보이고 있다. 마늘의 경우 2000년도 재배면적 45천 ha에서 2004년에는 30천 ha까지 감소하였다가 2005년에 32천 ha로 다소 증가한 상태이다(1). 2005년도 전국 마늘생산량은 약 370천톤, 총 공급량은 약 440천톤으로 공급부족은 중국산 마늘수입품으로 대체되고 있어 주산지에서 재배의향 면적이 더욱 줄어들고 있다. 반면, 농산물 구입에 대한 선택의 폭이 커지면서 소비자의 욕구는 점차 고급화, 다양화되고 있어 저가격 중국산 농산물 소비화 등 소비 구조의 변화를 초래하며 이는 더 나아가 생산과 소비에

양적, 질적으로 영향을 미치고 있다(2).

마늘은 우리나라 식생활에 있어서 필수불가결한 조미료로서 우리나라 국민 1인당 연간 약 7~9 kg을 소비하고 있는데, 소비 형태를 보면 생마늘을 그대로 사용하거나 혹은 건조분말, puree, 산절임, 분말 또는 과립, oleoresin 등으로 만들어 육제품, 스프, 스낵류 등 다양한 제품에 사용되고 있다(3). 마늘은 수분의 함량이 높아 저장 유통기간 중 발아와 효소에 의한 갈변, 미생물에 의한 부패로 장기저장이 어려워 가공하여 식품의 중간소재로 이용하는 것이 유리하다(4). 마늘을 중간소재로 활용하기 위한 방법과 관련된 연구로는 마늘 농축액(5), oleoresin으로 가공하는 방법(4), 효소처리를 이용한 단세포화물(6)을 제조하는 방법 등이 보고되어 있다.

마늘의 가공에서 가장 문제시 되는 마늘 고유의 냄새는

*Corresponding author. E-mail: whanbee@hanmail.net
Phone: 82-55-860-5375, Fax: 82-55-860-5371

세포 중에 포함되어 있는 아미노산의 일종인 alliin이 alliinase에 의해 분해되어 강렬한 냄새를 가진 allicin으로 바뀌고, 이것이 pyruvic acid와 서로 반응하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성하기 때문이다(7). 마늘의 냄새는 구근의 외피에 부착되어 있기 때문에 제거하기가 곤란하므로 (8) 독특한 냄새를 제거하기 위한 연구가 많이 진행되어왔다. 마늘의 냄새를 유발시키는 alliinase는 기질, 온도, pH 등에 의해 영향을 받고, 특히 pH 4~8 또는 37°C의 조건에서 가장 높은 활성을 나타내므로(9), 마늘의 냄새 제거를 위한 가장 전통적인 방법이고 일반적인 방법은 마늘을 찌거나 굽는 것으로, 마늘을 구울 경우 그 풍미가 달콤해지고 자극적인 냄새가 부드러워진다(10). 그러나 이러한 가열 공정을 거친 마늘은 그 조건에 따라 풍미뿐만 아니라 색, 영양성분을 포함한 다양한 이화학적 변화를 수반하게 된다. 이러한 변화를 긍정적으로 활용한 예로서 마늘을 고온에 저장하면서 적절한 습도를 유지할 경우 갈변반응으로 인하여 색이 검게 변하며, 단맛이 증가하고, 향과 씹힘성이 변화된 흑마늘을 들 수 있다. 흑마늘의 경우 그 제조법이 최근 알려지기 시작하면서 엑기스, 음료, 사탕, 젤리 및 가공품의 첨가 부재료 등으로 활용되고 있으며 다양한 2차 가공제품개발을 위한 연구들이 진행되고 있다. 대부분 일부 중소기업들에서 제조사 고유의 특허출원중이 방법에 따라서 제조되고 있는데, 흑마늘의 품질특성이나 기능성에 대한 과학적 실험은 거의 이루어지지 않아 아직까지 이에 대한 연구 결과는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 마늘을 고온에서 장시간 저장 및 숙성시켜 제조한 흑마늘의 성분이 생마늘이나 찜마늘에 비해 어떤 변화 패턴을 나타내는가를 밝혀 마늘의 가공 방법 개선 및 향후 연구의 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시료의 제조

실험에 사용된 마늘은 경남 남해군에서 재배된 것을 도울농산영농조합법인으로부터 제공받아 실험에 사용하였다. 깎마늘은 자동 박피한 최상품을 사용하였으며, 꼭지부분을 제거하고 흐르는 물에 2회 세척한 다음 자연 건조하여 물기를 제거하였다. 찜마늘은 세척·건조된 생마늘을 2중 찜솥을 이용하여 100°C에서 20분간 증숙하였다. 흑마늘은 출원중인 방법(출원번호: 10-2007-0070551)에 따라 가열 숙성기를 통하여 온도조절 공정을 거쳐서 제조된 것을 도울농산영농조합법인으로부터 제공받아 사용하였다. 각 마늘 시료는 믹서(HMF-1000, Hanil, Seoul, Korea)를 이용하여 완전히 분쇄한 다음 폴리에틸렌 팩에 넣어 -20°C 이하에서 보관하면서 분석을 행하였다.

색도 측정

각 마늘 시료의 표면색은 색차계(Chroma meter, CR 301,

Minolta Co., Osaka, Japan)로 동일 실험군에서 총 5회 이상 반복 측정하였다. 마늘의 색도는 명도(lightness)를 나타내는 L값, 적색도(redness)를 나타내는 a값과 황색도(yellowness)를 나타내는 b값으로 나타내었으며 이때 사용한 표준색판의 L값은 96.21, a값은 0.82, b값은 0.66이었다.

일반성분 및 pH 측정

일반성분은 상법에 따라 수분은 105°C 상압가열 건조법, 회분은 550°C 직접회화법, 조지방은 Soxhlet추출법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 총당은 황산페놀법으로 분석하였다.

pH는 각 시료 10 g을 균질화하여 탈이온수를 가해 100 mL로 만든 다음 원심분리한 상층액을 pH meter(model 720, Thermo Orion, Beverly, USA)로 측정하였다.

총 페놀 및 플라보노이드의 정량

마늘 시료 10 g에 70% 에탄올을 가하여 균질화 시킨 다음, 총 부피를 100 mL로 만들어 여과한 여액을 총 페놀 및 플라보노이드 측정용 추출물로 사용하였다. 총 페놀 함량은 Folin-Denis법(11)에 따라 추출물 1 mL에 Folin-Ciocalteu 시약(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA) 및 10% Na₂CO₃ 용액을 각 1 mL씩 차례로 가한 다음 실온에서 1시간 정치한 후 700 nm에서 흡광도를 측정하였다. Caffeic acid(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA)를 0~100 µg/mL의 농도로 제조하여 시료와 동일한 방법으로 분석하여 얻은 표준 검량선으로부터 시료 추출물의 총 페놀 함량을 산출하였다.

총 플라보노이드는 Moreno 등(12)의 방법에 따라 추출물 0.5 mL에 10% aluminum nitrate 0.1 mL, 1 M potassium acetate 0.1 mL 및 에탄올 4.3 mL를 차례로 가하여 혼합하고 실온에서 40분간 정치한 다음 415 nm에서 흡광도를 측정하였다. Quercetin(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA)을 표준물질로 하여 0~100 µg/mL 농도 범위에서 얻어진 표준검량선으로부터 추출물의 총 플라보노이드 함량을 계산하였다.

Total pyruvate 및 thiosulfate의 정량

Schwimmer와 Weston(13)의 방법을 응용하여 각 마늘 시료 0.5 g에 10% trichloroacetic acid를 5 mL 첨가하여 균질화한 다음 1시간 방치하였다가 여과지로 여과하였다. 그 여액 1 mL에 0.0125% dinitrophenyl-hydrazine 1 mL를 가하여 잘 혼합한 다음 37°C에서 10분간 반응시키고 0.6 N NaOH 용액 5 mL를 가하여 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준용액으로 sodium pyruvate(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA)를 0.2 µM/mL의 간격으로 농도 조정해 동일한 방법으로 실험하여 얻은 표준검량곡선으로부터 정량하였다.

Allin의 분해 생성물인 thiosulfate는 Freeman과 Mcbreen의 방법(14)에 따라 각 시료 분쇄물 1 g에 3배의 냉각수를 가하여 신속히 마쇄, 추출, 여과하였다. 이 여액 2 mL에 2배량의 흡광분석용 hexane을 가해 2분간 진탕 추출한 다음

hexane층을 취하여 254 nm에서 흡광도 측정하고, 마늘 g당 상대적인 흡광도 값으로 나타내었다.

유리당의 정량

시료 10 g에 에탄올 30 mL를 가하여 균질화한 후 에탄올로 최종농도가 80%가 되도록 조정하고 환류냉각관을 부착한 80°C 수욕상에서 2시간 가온한 다음 방냉하여 원심분리 (8,000×g, 30 min)하였다. 상기의 조작을 2회 반복하여 실시한 후 상등액을 모아 감압농축한 다음 3차 증류수를 사용하여 25 mL로 만든 후 0.45 μm membrane filter 및 sep-pak C₁₈ cartridges에 차례로 통과시킨 것을 Bio-LC(DX-2500 system, Dionex, Sunnyvale, USA)로 측정하였다. 이 때 칼럼은 carboxypac PA 10(4 mm×250 mm)을, 검출기는 ED 40, pulsed amperometry detector를 사용하였으며 electrode cell은 Au를 사용하였다. 용매는 eluent generator를 사용하여 arabinose, galactose, glucose는 3 mM KOH/H₂O, fructose와 sucrose는 52 mM KOH/H₂O, maltose는 100 mM KOH/H₂O를 사용하였으며 유속은 모두 0.8 mL/min으로 유지하였다.

무기물의 정량

무기물의 분석은 Chung 등(15)의 방법을 응용하여 분해용 플라스크에 시료 2 g을 취하여 진한 황산과 진한 질산을 각각 10 mL씩 차례로 가한 다음 hot plate상에서 무색으로 변할 때까지 분해하여 100 mL로 정용·여과하여 Inductively Coupled Plasma(ICP, Optima 3300DV, Perkin-Elmer Co., Massachusetts, USA)로 분석하였다. 이때, RF generator는 27.12 MHz, RF power는 1300 W, Plasma argon 15 L/min, auxiliary argon flow rate 0.5 L/min, nebulizer argon flow rate 0.8 L/min, sample up take는 1.5 mL/min으로 하였다.

구성 및 유리아미노산 정량

구성아미노산은 분쇄한 마늘 각 5 g에 6 N-HCl 3 mL를 가하고 질소가스를 7분간 충전시킨 후 110±1°C의 heating block에서 24시간 가수분해한 다음 여과(Whatman No. 6)하여 회전진공증발기로 감압·농축하였다. 이것을 pH 2.2 구연산 완충액으로 10 mL로 만들어 일정량을 membrane filter(0.2 μm) 및 sep-pak C₁₈ cartridges에 차례로 통과시킨 다음 아미노산 자동분석기(Amino acid analyzer 835, Hitachi, Japan)로 분석·정량하였다.

유리아미노산은 Sung 등(16)의 방법에 따라 마늘시료 각 10 g에 에탄올 150 mL를 가하여 균질화한 다음 원심분리 (6,000×g, 10 min)하였다. 잔사에 80% 에탄올 75 mL를 가하여 2회 반복 추출한 후 상등액을 모아 농축한 후 에테르로 탈지하여 50 mL로 정용하였다. 이 액을 일정량 취하여 농축한 다음 pH 2.2 구연산 완충액으로 10 mL로 만들어 membrane filter로 여과하여 아미노산 자동분석기(Amino acid analyzer 835, Hitachi, Japan)로 분석하였다.

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

색도의 변화

생마늘, 찢마늘 및 흑마늘의 색도를 비교한 결과는 Table 1과 같다. 적색도는 생마늘과 찢마늘이 각각 -3.23과 -3.01로 두 시료간에는 유의차가 없었으나 흑마늘은 2.86으로 월등히 높은 값이었다. 흑마늘은 명도와 황색도에서도 두 시료와 큰 차이를 보여 명도는 22.52±0.17, 황색도는 3.19±0.68로 가장 낮았다. 생마늘과 찢마늘을 비교할 때도 찢마늘의 명도와 황색도가 각각 70.66±0.20, 10.82±0.95로 더 낮았다.

일반성분 및 pH의 변화

Table 2는 생마늘, 찢마늘 및 흑마늘의 일반성분과 pH를 분석한 결과이다. 회분은 시료간의 유의차가 없었으며, 조지방, 조단백 및 총당은 흑마늘> 찢마늘> 생마늘의 순으로 높았고, 수분의 함량은 이와 상반된 결과를 나타내었다. Kim 등(17)은 마늘을 끓이거나, 프라이팬에서 볶거나, 전자레인지로 각각 30분씩 가열하였을 때 일반성분 중 수분, 회분, 조지방 등은 열처리에 따른 함량의 변화가 거의 없었으나 조단백질은 열처리함으로써 다소 감소한다고 보고하여 본 실험의 결과와는 다소 상이하였는데, 이러한 결과는 Kim 등이 시료로 사용한 마늘의 수분함량이 62.50~74.10%임을

Table 1. Colorimetric characteristics of garlic depending on processing

	L	a	b
Fresh garlic	78.79±0.10 ^(c1)	-3.23±0.03 ^a	21.64±1.35 ^c
Steamed garlic	70.66±0.20 ^b	-3.01±0.06 ^a	10.82±0.95 ^b
Black garlic	22.52±0.17 ^a	2.86±0.69 ^b	3.19±0.68 ^a

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

Table 2. Proximate composition and pH of garlic depending on processing

	Fresh garlic	Steamed garlic	Black garlic
Moisture (%)	66.64±1.31 ^(b1)	65.63±0.50 ^b	58.20±0.39 ^a
Ash (%)	0.92±0.62 ^a	1.23±0.07 ^a	1.81±0.05 ^a
Crude lipid (%)	0.18±0.01 ^a	0.10±0.01 ^a	0.58±0.11 ^b
Crude protein (%)	0.70±0.02 ^a	0.72±0.07 ^a	0.97±0.07 ^b
Total sugar (%)	4.47±0.11 ^a	5.68±0.11 ^b	6.19±0.02 ^c
pH	6.84±0.01 ^c	6.54±0.02 ^b	4.36±0.06 ^a

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

고려하면, 흑마늘의 제조과정 중 수분이 감소되면서 상대적으로 지질이나 조단백, 총당 등이 농축되는 결과를 나타내었기 때문으로 판단된다.

pH의 경우도 생마늘은 6.84 ± 0.01 이었으나 찢마늘은 6.54 ± 0.02 로 다소 산성화 되었고 흑마늘은 더 큰 폭으로 산성화되어 4.36 ± 0.06 이었다.

총 페놀 화합물 및 플라보노이드의 함량

전처리 방법을 달리한 마늘의 총 페놀 화합물의 함량(Table 3)은 생마늘과 찢마늘은 각각 0.59 ± 0.08 mg/100 g과 0.06 ± 0.09 mg/100 g으로 시료 간에 유의차가 없었으나 흑마늘에서는 1.56 ± 0.14 mg/100 g으로 약 2.6배 더 높게 정량되었다. 플라보노이드의 함량(Table 3)은 찢마늘이 0.07 ± 0.01 mg/100 g으로 가장 낮은 함량이었고 다음으로 생마늘이 0.14 ± 0.01 mg/100 g, 흑마늘이 0.77 ± 0.03 mg/100 g으로 가장 높은 함량이었다.

마늘을 고압에서 열처리하여 총 폴리페놀과 플라보노이드의 함량을 분석한 Kwon 등(18)의 결과에 의하면 열처리한 마늘은 생마늘에 비해 폴리페놀과 플라보노이드가 모두 증가하였는데, 이는 마늘의 열처리 공정으로 인하여 마늘 내 화합물들이 폴리페놀 화합물로 전환되었거나 열처리로 인하여 추출이 용이해졌기 때문으로 판단하였다. 본 실험의 결과도 이와 유사한 경향으로 열처리를 거친 흑마늘의 페놀 화합물 및 플라보노이드 함량이 가장 높게 정량된 것은 흑마늘이 장시간 열처리 과정을 거치면서 일부 마늘 내 화합물의 구조적 전환 및 성분의 용출이 용이해지고 수분의 감소에 따른 상대적인 성분의 농축이 이루어졌기 때문으로 판단된다.

Total pyruvate 및 total thiosulfate의 함량

생마늘의 total pyruvate 함량(Table 4)은 188.47 ± 3.03 μ mol/g이었으며, 찢마늘과 흑마늘은 각각 77.03 ± 0.97 μ mol/g과 277.85 ± 2.57 μ mol/g으로 찢마늘과 흑마늘로의 처리과정

Table 3. Contents of total phenol and flavonoids of garlic depending on processing (mg/100 g)

	Total phenol	Flavonoids
Fresh garlic	$0.59 \pm 0.08^{a1)}$	0.14 ± 0.01^b
Steamed garlic	0.60 ± 0.09^a	0.07 ± 0.01^a
Black garlic	1.56 ± 0.14^b	0.77 ± 0.03^c

¹⁾Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p < 0.05$.

Table 4. Contents of total pyruvate and total thiosulfate of garlic depending on processing

	Total pyruvate (μ mol/g)	Total thiosulfate (O.D value/g)
Fresh garlic	$188.47 \pm 3.03^{b1)}$	0.14 ± 0.01^b
Steamed garlic	77.03 ± 0.97^a	0.07 ± 0.01^a
Black garlic	277.85 ± 2.57^c	0.77 ± 0.03^c

¹⁾Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p < 0.05$.

을 거치면서 그 함량의 차이가 매우 컸다. 즉, 증숙 과정을 거친 마늘은 total pyruvate의 함량이 생마늘에 비해 오히려 감소하였으나, 흑마늘로 가공하는 동안에는 큰 폭으로 증가하였다.

마늘 중의 pyruvate는 alliin이 alliinase에 의하여 alliin과 2분자의 pyruvate 및 암모니아로 분해되는 과정에서 생성되는데(19), 상온에서 저장한 마늘에 비하여 37°C에서 7일간 conditioning한 마늘의 pyruvic acid 함량이 더 높으며(20), 양파의 경우 조리한 양파에서 가장 높은 함량의 pyruvic acid가 정량되었다는 보고가 있다(13). 본 실험의 결과 흑마늘에서 pyruvate의 함량이 높은 것은 제조과정 중 alliin이 분해되기 때문으로 추정되는데 이와 관련하여서는 좀 더 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Total thiosulfate의 함량도 pyruvate의 함량과 유사한 경향을 보여 찢마늘에서 그 함량이 가장 낮았으며, 다음으로 생마늘, 흑마늘 순이었다. 생마늘에 비하여 찢마늘의 thio-sulfate 함량은 약 50%로 감소하였으나 흑마늘은 0.77 ± 0.03 O.D/g으로 약 5배 증가하였다.

Thiosulfates는 생마늘 내의 alliinase에 의하여 cysteine sulfoxide가 분해되어 생성되는데, 그 전환 속도가 매우 빨라 10~60초의 자가반응 화합물로서 매우 불안정하고 용매, 온도 및 농도에 의존적인 성분이다(21). 마늘의 총 thio-sulfates 함량은 저장 온도에 따라 큰 차이를 보인다고 Byun 등(22)이 보고한 바 있다. 즉, 25°C 이상에서는 더 빠르게 감소하는데, 20°C에서는 10일 후, 50°C에서는 1일 후 검출되지 않았다고 하였다. 이는 본 실험에서 생마늘과 찢마늘의 thiosulfate의 함량을 비교할 때 일치되는 경향이었다. 그러나 흑마늘에서는 thiosulfate의 함량이 생마늘에 비하여 오히려 더 높게 정량되었는데, 이와 같은 현상은 첫째, 수분의 감소에 따라 상대적으로 고형분의 함량이 증가되었고, 둘째, 마늘의 열처리 과정에서 황 화합물이 열에너지로 인해 새로이 생성된 것으로 추정되는데 이 부분에 대해서는 차후 흑마늘내 황 화합물을 분석하는 연구로 확인할 예정이다.

유리당의 함량

마늘 중 유리당은 총 6종이 검출되었는데(Table 5), 이중 arabinose와 galactose는 생마늘과 찢마늘에서는 검출되지 않은데 반하여 흑마늘에서는 각각 1.62 ± 0.30 mg/100 g과

Table 5. Contents of free sugars of garlic depending on processing (mg/100 g)

	Fresh garlic	Steamed garlic	Black garlic
Arabinose	-	-	1.62 ± 0.30^b
Galactose	-	-	13.11 ± 1.73^b
Glucose	$91.58 \pm 2.65^{b1)}$	76.25 ± 1.88^a	181.74 ± 8.83^c
Fructose	63.89 ± 3.42^b	48.94 ± 0.31^a	2043.73 ± 4.99^c
Sucrose	76.31 ± 0.05^a	87.30 ± 3.06^b	119.14 ± 3.51^c
Maltose	1.71 ± 0.04^a	3.90 ± 0.03^b	7.78 ± 0.43^c

¹⁾Means with different superscripts in the same row are significantly different at $p < 0.05$.

13.11±1.73 mg/100 g 검출되었다. 생마늘을 찢마늘과 흑마늘로 만드는 과정 중 sucrose, maltose와 같은 이당류는 그 함량이 유의적으로 증가하였으며, glucose와 fructose는 생마늘에 비해 찢마늘에서는 그 함량이 감소하였으나 흑마늘에서는 월등히 증가하였다. 생마늘에서는 glucose가 91.58±2.65 mg/100 g으로 가장 높았으며 다음으로 sucrose와 fructose 순이었는데 찢마늘에서는 sucrose, glucose의 순이었다. 흑마늘에서는 fructose의 함량이 월등히 높아 2043.73±4.99 mg/100 g이었으며, 다음으로 glucose와 sucrose의 순이었다. 이처럼 마늘은 처리방법에 따라 당류의 함량에 큰 차이를 보임을 확인할 수 있으며, 흑마늘에서의 fructose의 증가는 흑마늘의 감미와 깊은 상관성이 있을 것으로 판단된다.

Shin 등(23)은 마늘을 열풍건조기를 이용하여 60~90°C에서 30분간 예열 처리하였을 때 glucose, fructose 및 1-kestose, nystose, 1-F-fructosyl nystose의 함량이 감소하는데 이러한 경향은 예열처리 온도가 높을수록 커지며 단당류의 경우 그 폭이 더 크다고 하였다. 또한 이당류인 sucrose는 이들 유리당과는 반대로 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 fructooligosaccharide는 분해되어 이당류 및 단당류로 되고 fructose와 glucose는 화학반응에 의하여 분해 또는 소멸된다고 하였다.

무기물의 함량

전처리 방법을 달리한 마늘 중의 무기물은 총 10종이 검출되었는데(Table 6) 칼륨의 함량이 다른 무기물에 비하여 월등히 높아 전체 무기물 함량의 약 76%를 차지하였다. 다음으로 인, 마그네슘, 나트륨과 칼슘의 순이었고 이외 무기물의 함량은 5 mg/100 g 미만이었다. 무기물의 함량은 생마늘에 비해 찢마늘과 흑마늘에서 높게 정량되었는데 이는 열처리 과정 중 찢마늘과 흑마늘의 수분함량이 감소함으로써 상대적으로 높게 검출된 결과로 여겨진다.

아미노산의 함량

생마늘, 찢마늘 및 흑마늘의 구성아미노산 및 유리아미노산을 분석한 결과는 각각 Table 7과 8에 나타내었다. 마늘

중의 구성아미노산은 glutamic acid, arginine의 함량이 다른 아미노산에 비해 월등히 높았다. 생마늘을 흑마늘로 가공하는 과정 중 ammonia를 제외한 모든 아미노산의 함량은 증가

Table 7. Contents of composition amino acids of garlic depending on processing (mg/100 g)

Amino acids	Fresh garlic	Steamed garlic	Black garlic
Aspartic acid	137.58±1.09	192.65±5.12	180.36±14.16
Threonine	94.23±0.81	84.55±3.17	137.52±12.00
Serine	57.71±0.29	85.50±2.43	73.44±53.64
Glutamic acid	242.27±0.81	230.71±5.47	269.06±22.51
Proline	77.72±0.25	176.89±22.05	127.71±10.46
Glycine	52.93±0.21	74.95±7.16	68.25±6.17
Alanine	53.62±0.41	118.00±6.79	60.46±3.68
Cystine	53.58±0.11	ND ¹⁾	102.02±9.81
Valine	60.80±0.58	80.73±6.20	80.00±9.07
Methionine	37.81±0.14	33.30±8.58	71.91±7.04
Isoleucine	47.89±0.01	70.43±11.41	71.46±7.90
Leucine	71.25±0.76	101.7±13.97	97.26±10.49
Tyrosine	47.18±0.52	61.85±12.54	63.02±8.87
Phenylalanine	87.50±0.04	173.71±11.67	101.80±10.83
Histidine	42.87±0.96	47.63±2.47	52.31±6.58
Lysine	90.02±0.92	91.42±2.26	96.84±9.20
Ammonia	31.16±0.41	35.02±0.13	27.30±1.97
Arginine	242.67±1.07	177.99±0.17	250.47±19.16
Total	1528.75±0.83	1837.00±121.23	1931.13±175.48

¹⁾ND: not detected.

Table 8. Contents of free amino acids of garlic depending on processing (mg/100 g)

Amino acids	Fresh garlic	Steamed garlic	Black garlic
O-Phospho-L-serine	1.03±0.15	0.49±0.07	1.86±0.07
Taurine	ND ¹⁾	ND	0.95±0.20
O-Phosphoethanolamine	ND	ND	0.89±0.36
Urea	ND	ND	29.51±6.51
L-Aspartic acid	ND	ND	0.57±0.03
L-Threonine	0.58±0.05	0.80±0.03	1.07±0.03
L-Serine	0.55±0.06	0.67±0.01	2.10±0.06
L-Asparagine	4.21±0.08	6.72±0.02	2.67±0.08
L-Glutamic acid	5.59±0.21	8.67±0.27	1.37±0.30
L-Proline	2.42±0.10	3.24±0.08	11.63±0.13
Glycine	ND	ND	0.47±0.02
L-Alanine	5.02±0.16	6.45±0.13	9.89±0.06
L-Citrulline	0.35±0.07	0.46±0.04	1.19±0.45
L-α-Aminoiso-n-butyric acid	ND	ND	0.27±0.38
L-Valine	1.41±0.04	3.66±0.16	4.91±0.20
L-Methionine	0.16±0.23	0.16±0.23	ND
L-Isoleucine	0.32±0.02	ND	1.28±0.11
L-Leucine	ND	ND	2.30±0.25
L-Tyrosine	0.59±0.01	0.77±0.04	2.39±0.18
L-Phenylalanine	0.44±0.09	0.49±0.08	6.01±0.37
γ-Amino-n-butyric acid	ND	ND	1.78±0.06
Ethanolamine	0.18±0.01	ND	ND
Ammonium chloride	8.14±0.13	4.69±0.27	10.93±0.51
L-Lysine	0.38±0.01	0.86±0.01	0.44±0.04
L-Histidine	ND	0.26±0.37	ND
L-Arginine	13.84±0.04	18.32±0.30	7.38±0.36
Total	45.17±0.60	56.69±0.47	101.80±8.67

¹⁾ND: not detected.

Table 6. Contents of minerals of garlic depending on processing (mg/100 g)

Minerals	Fresh garlic	Steamed garlic	Black garlic
Al	0.54±0.01	1.00±0.01	25.37±0.78
Ca	7.48±0.03	8.64±0.11	13.08±0.38
Cu	1.65±0.02	0.44±0.01	1.97±0.07
Fe	3.30±0.18	2.87±0.02	4.44±0.16
K	434.85±4.17	465.25±17.04	738.15±11.24
Mg	15.70±0.08	17.89±0.20	27.17±0.83
Mn	0.52±0.01	0.56±0.01	0.68±0.01
Na	9.06±0.04	10.43±0.01	13.00±0.11
Zn	1.50±0.01	1.19±0.02	1.55±0.05
P	93.30±0.33	100.34±0.02	143.73±5.47
Total	567.88±4.48	608.58±15.66	969.12±19.31

하였다. 반면 찢마늘의 경우는 대부분의 아미노산이 증가하였으나 glutamic acid, methionine, histidine, lysine 및 ammonia의 함량은 생마늘에 비하여 미량의 증감을 보였으며, cysteine은 검출되지 않았다.

유리아미노산은 생마늘과 찢마늘에서는 총 15종, 흑마늘에서는 총 20종이 검출되었다. 생마늘과 찢마늘의 주된 유리아미노산은 L-arginine으로 13.84 ± 0.04 mg/100 g 및 18.32 ± 0.30 mg/100 g이었으나 흑마늘에서는 7.38 ± 0.36 mg/100 g으로 낮게 정량되었다. 생마늘에서는 0.18 ± 0.01 mg/100 g으로 미량 검출되었던 ethanolamine은 찢마늘과 흑마늘에서는 검출되지 않았으며 methionine은 생마늘과 찢마늘 모두에서 0.16 mg/100 g이 검출되었으나 흑마늘에서는 검출되지 않았다. 한편, 생마늘과 찢마늘에서는 검출되지 않았던 taurine, L-aspartic acid, glycine, L- α -aminoiso-n-butyrac acid 및 γ -amino-n-butyrac acid와 같은 아미노산과 urea 및 O-phosphoethanolamine과 같은 아민이 검출되었다.

흑마늘은 제조과정 중 열처리를 거치는 동안 마늘의 자체 성분에 의한 갈변반응으로 갈변을 거쳐 서서히 흑변하게 된 것이라 추정된다. 그런데, 이 과정이 효소적 갈변반응의 온도 범위를 벗어난 고온에서 행해짐을 고려할 때 마늘의 흑변은 비효소적 갈변반응이며, 주된 성분은 당과 아미노산으로 추정된다. 비효소적 갈변에 직·간접적으로 영향을 미칠 것으로 생각되는 구성아미노산은 대부분의 아미노산이 생마늘에 비해 그 함량이 증가하였고 흑마늘에서 새로이 검출된 성분으로는 taurine 외 5종의 유리아미노산, urea 및 O-phosphoethanolamine이었다. 반면에 생마늘에서 검출된 methionine과 ethanolamine은 흑마늘에서 소실되었음을 확인하였다.

요 약

생마늘, 찢마늘(100°C, 20분) 및 흑마늘의 이화학적 특성을 비교한 결과 적색도는 흑마늘에서 2.86으로 월등히 높은 값이었고, 명도와 황색도는 흑마늘에서 각각 22.52 ± 0.17 과 3.19 ± 0.68 로 가장 낮았다. 일반성분 중 조지방, 조단백 및 총당은 흑마늘 > 찢마늘 > 생마늘의 순으로 높았고, 수분의 함량은 흑마늘에서 $58.20 \pm 0.39\%$ 로 이와 상반된 결과를 나타내었다. pH는 생마늘에서 6.84 ± 0.01 이었으나 찢마늘은 6.54 ± 0.02 , 흑마늘은 4.36 ± 0.06 으로 점차 산성화 되는 경향이 있었다. 생마늘의 total pyruvate 함량은 188.47 ± 3.03 $\mu\text{mol/g}$ 이었으며 찢마늘과 흑마늘은 각각 77.03 ± 0.97 $\mu\text{mol/g}$ 과 277.85 ± 2.57 $\mu\text{mol/g}$ 이었다. Total thiosulfate의 함량은 찢마늘에서 가장 낮았으며, 다음으로 생마늘 및 흑마늘 순이었다. 유리당 중 arabinose와 galactose는 흑마늘에서 각각 1.62 ± 0.30 mg/100 g과 13.11 ± 1.73 mg/100 g이었으며, 생마늘에서는 glucose, 찢마늘에서는 sucrose, 흑마늘에서는

fructose의 함량이 가장 높았다. 무기물은 칼륨의 함량이 다른 무기물에 비하여 월등히 그 함량이 높아 전체 무기물 함량의 약 76%를 차지하였다. 구성아미노산은 모든 시료에서 glutamic acid, arginine 및 aspartic acid의 함량이 다른 아미노산에 비해 월등히 높았으며, ammonia를 제외한 모든 아미노산이 생마늘에 비해 흑마늘에서 높게 정량되었다. 유리아미노산은 생마늘과 찢마늘에서는 총 15종이 검출되었으나 흑마늘에서는 taurine, L-aspartic acid, glycine, L- α -aminoiso-n-butyrac acid 및 γ -amino-n-butyrac acid를 포함한 총 5종의 아미노산과 urea 및 O-phosphoethanolamine이 더 검출되었다.

문 헌

1. 농림부 국립농산물품질관리원. 2005. 2005 주요작물 지역별 재배동향. p 3-15.
2. Park SW, Kim G. 2005. A study on adequate trade volume for individual members in the different channel levels of garlic distribution. *Korean J Intl Agric* 17: 296-301.
3. Kim YP, Lee GW, Oh HI. 2006. Optimization of extraction conditions for garlic oleoresin and changes in the quality characteristics of oleoresin during storage. *Korean J Food & Nutr* 19: 219-226.
4. Kim SK, Cha BS, Kim WJ. 1998. Preparation and storage conditions of oleoresin from root portion of peeled garlic. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1321-1326.
5. Bae SK, Kim MR. 1998. Changed of browning, microbiological and sensory characteristics of concentrated garlic juices during storage. *Korean J Soc Food Sci* 14: 394-399.
6. Beak KH, Kim SS, Tak SB, Kang BS, Kim DH, Lee YC. 2006. Quality characteristics of garlic suspension using proteolipase hydrolytic enzymes. *Korean J Food Preserv* 12: 351-356.
7. Park YK, Kang YH. 2000. Enzymic maceration of vegetable with cell separating enzymes. *Korean J Postharvest Sci Technol* 7: 184-188.
8. Lee JW, Lee JG, Do JH, Sung HS. 1997. Comparison of volatile flavor components between fresh and odorless garlic. *Agric Biotechnol* 40: 451-454.
9. Stoll A, Seebeck E. 1951. Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. *Advan Enzymol* 11: 377-400.
10. 박흥현, 이영남, 이경희, 김태희. 2004. 마늘의 세계. 효일출판사, 서울. p 91-94.
11. Gutfinger T. 1981. Polyphenols in olive oils. *JAOCS* 58: 966-967.
12. Moreno MIN, Isla MIN, Sampietro AR, Vattuone MA. 2000. Comparison of the free radical scavenging activity of propolis from several region of Argentina. *J Ethnopharmacol* 71: 109-114.
13. Schwimmer S, Weston WJ. 1961. Onion flavor and odor, enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. *JAFCS* 9: 301-304.
14. Freeman GG, McBreen F. 1973. A rapid spectrophotometric methods of determination of thiosulfinate in onion and its significance in flavor studies. *Biochem Soc Trans* 1: 1150-1154.
15. Chung MJ, Shin JH, Lee SJ, Hong SK, Kang HJ, Sung NJ. 1998. Chemical compounds of wild and cultivated horned rampion, *Phyteuma Japonicum* Miq. *Korean J Food & Nutr* 11: 437-443.

16. Sung NJ, Kim JG, Lee SJ, Chung MJ. 1997. Changes in amino acid contents of low-salt fermented small shrimp during the fermentation. *J Inst Agric & Fishery Develop Gyeongsang Nat'l Univ* 16: 1-10.
17. Kim YD, Seo JS, Kim KJ, Kim KM, Hur CK, Cho IK. 2005. Component analysis by different heat treatments of garlic (*Allium sativum* L.). *Korean J Food Preserv* 12: 161-165.
18. Kwon OC, Woo KS, Kim TM, Kim DJ, Hong JT, Jeong HS. 2006. Physicochemical characteristics of garlic (*Allium Sativum* L.) on the high temperature and pressure treatment. *Korean J Food Sci Technol* 38: 331-336.
19. Miron T, Shin I, Feigenblat G, Weiner L, Mirelman D, Wilchek M, Rabinkov A. 2002. A spectrophotometric assay for allicin, alliin, and alliinase with a chromogenic thiol: reaction of 4-mercaptopyridine with thiosulfinates. *Anal Biochem* 307: 76-83.
20. Hwang JB, Ha JH, Park WS, Lee YC. 2004. Changed of component on green discolored garlic. *Korean J Food Sci Technol* 36: 1-8.
21. Oh CY, Hong EB, Yoon KR, Lee YC, Kim KS. 2002. Comparison of antimicrobial activities of the garlic extracts prepared with various organic solvents. *Food Engineering Progress* 6: 248-255.
22. Byun PH, Kim WJ, Yoon SK. 2001. Changes of functional properties of garlic extracts during storage. *Korean J Food Sci Technol* 33: 301-306.
23. Shin DB, Hwang JB, Lee YC. 1999. Effects of pre-heating on the flavor of garlic. *Korean J Food Sci Technol* 31: 1583-1588.

(2008년 1월 31일 접수; 2008년 3월 31일 채택)