

Physicochemical Characteristics of Red Garlic During Processing

Min-Jung Kang¹, Hwan-Sik Yoon¹, Seong-Hun Jeong¹, Nak-Ju Sung^{1,2}
and Jung-Hye Shin^{1*}

¹Namhae Garlic Research Institute, Namhae 668-812, Korea

²Department of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

홍마늘의 숙성 단계별 이화학적 특성

강민정¹ · 윤환식¹ · 정성훈¹ · 성낙주^{1,2} · 신정혜^{1*}
¹(재)남해마늘연구소, ²경상대학교 식품영양학과

Abstract

Physicochemical and physiological characteristics of red garlic were investigated in each of the four steps of its processing, and were compared with those of fresh and black garlic. With the progress in processing, the lightness value of the external and internal colors of the red garlic significantly decreased. The hardness was highest in the fresh garlic and lowest in the black garlic. During processing, the red garlic tended to become hard. The crude-protein and ash contents were highest in the red garlic (step 4), but its moisture content was the lowest. The crude-lipid content of the red garlic was lower than that of the fresh garlic. The pH of the red garlic showed little difference from that of the fresh garlic, but the black garlic was significantly, acidified. The acidity and pH contradicted each other : the black garlic had the highest acidity, and the acidity of the red garlic was within the low range. The fresh garlic had the lowest in reducing-sugar content, but such content was significantly increased in the red garlic and black garlic. Six kinds of organic acid were detected in the fresh garlic, and the same contents were also quantified in the red garlic until third step. In step 4, malic acid was not detected in the red garlic. Acetic and citric acid were only in the black garlic. S-allyl cysteine content of the red garlic was 18.05±0.53 mg/100 g, similar to that of the black garlic (19.43±0.50 mg/100 g).

Key words : red garlic, physicochemical activity, physiological activity

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과에 속하는 다년생 채소로서 독특한 향미 특성뿐만 아니라 항혈전작용, 항암작용, 혈압강화작용, 콜레스테롤저하 및 노화방지작용 등 다양한 생리활성물질이 함유되어 있어서 오래전부터 식용 또는 약용으로 사용되어 왔다(1-5). 마늘의 세포가 파괴될 때 황아미노산의 일종인 alliin이 alliinase라는 효소의 작용에 의해 매운 맛과 냄새가 나는 allicin으로 바뀌는데(6,7) 마늘에서 가장 문제 시 되는 독특한 냄새는 구근의 외피에 부착되어 있어 제거하기가 어려운 실정이다(8). 마늘의 냄새를 유발시키는 alliinase는 기질, 온도, pH 등에 의해 영향을

받으므로(9), 마늘의 냄새를 제거하기 위한 가장 일반적인 방법으로는 마늘을 찌거나 구워 alliinase를 불활성화 시키는 열처리 가공이 저장기간의 연장과 품질 및 맛의 개선을 위하여 적용되고 있다(10,11).

열처리를 마늘가공에 적용한 대표적인 예로서 마늘을 고온에 유지할 경우 Maillard 반응에 의해 갈변물질이 생성되어 점차 검게 변하며 단맛이 증가하고, 향과 조직감이 변화된 흑마늘을 들 수 있다(12). 갈변은 비효소적인 Maillard 반응에 의해 식품의 가공이나 저장 중 식품 자체의 색이 점차 갈색으로 나타나는 일련의 반응으로서 반응의 진행정도에 따라 생성된 갈색 물질은 식품의 품질에 직접적 또는 간접적인 영향을 준다(13). 흑마늘은 가공 중 갈변뿐만 아니라 일부 영양소의 파괴 및 활성물질의 손실 등이 일어나기도 하지만, 한편으로는 자체적으로 함유되어 있던 성

*Corresponding author. E-mail : whanbee@Korea.kr
Phone : 82-55-860-8947, Fax : 82-55-860-8960

분들의 화학적 변환이 일어나면서 생리활성물질이 증가하고 새로운 물질이 생성된다(14). 흑마늘로 가공되면서 함량이 증가하는 대표적인 활성물질 중 하나인 S-allylcysteine (SAC)은 수용성의 황화합물로 항산화, 암예방, 콜레스테롤 저하, 동맥경화 개선, 심장질환 예방 등의 효과가 있는 것으로 보고되어 있다(15-18).

이러한 다양한 생리활성을 가지는 흑마늘은 가공 시 많은 시간이 소요되며 상대적으로 가격적인 부담도 증가하는 단점을 가지고 있다. 흑마늘의 가공상 단점을 보완하고자 갈변반응을 응용하여 갈변정도를 조절함으로써 붉은색의 성상을 가지며, 생마늘에 비해 생리활성이 증진된 새로운 마늘가공품인 홍마늘이 제안되어 졌다(19,20). 본 연구에서는 홍마늘의 생리활성과 관련하여 기존의 생마늘 및 흑마늘과 차별화되는 홍마늘의 품질특성 규명에 관한 연구의 일환으로 홍마늘의 제조 공정을 온도 변화에 따라 크게 4단계로 구분하고 각 단계에서 얻은 홍마늘 및 생마늘과 흑마늘의 이화학적 특성과 생리활성을 비교·분석하였다.

재료 및 방법

실험재료

경남 남해군에서 2011년 수확된 최상품의 간마늘을 생마늘 및 홍마늘 제조용 시료로 사용하였으며, 흑마늘 제조용 마늘은 통마늘 형태로 구입하여 실험에 사용하였다. 홍마늘의 제조 조건은 (재)남해마늘연구소에서 출원중인 숙성 홍마늘 제조방법 (출원번호, 10-2011-0109281) 특허를 개량하여 Table 1과 같이 제조하였다. 흑마늘은 항온항습기 (JSRH-500CP, JSR, Korea)를 이용하여 60~90℃의 온도조건에서 제조하여 사용하였다.

Table 1. Condition of production red garlic

Step	Condition	Temp. (°C)	Humidity(%)	Time(h)	Try type
1	Freezer	-80	-	24	Closed Test
2	Aging	80	-	36	Closed Test
3	Aging	60	60	12	Closed Test
4	Aging	60	-	5	Open Test

시료 추출물의 제조

실험에 사용된 시료는 무게에 대하여 각각 10배의 증류수를 가하고 진공 추출기 (COSMO-660, Kyungseo machine, Korea)를 이용하여 120℃에서 2시간 추출하였다. 추출된 시료는 각각 압착하여 여과한 다음 동결건조 하였다. 동결건조물은 분말화 한 후 다시 일정 농도로 3차 증류수에 녹여 분석용 시료로 사용하였다.

색도 측정

홍마늘의 제조 과정 중 색도 변화는 마늘 표면의 외부색

과 세로로 중심부를 절단한 내부색으로 나누어 색차계 (Ultrascan VIS, Hunter Lab, USA)를 이용하여 L*(명도), a*(적색도), b*(황색도) 값을 측정하였으며, 이때 사용된 표준색판의 L값은 99.41, a 값은 -0.13, b값은 0.05였다.

조직감 측정

0.5 cm 두께로 슬라이스 한 마늘은 texture analyzer (TAXT express, Stable Micro Systems, England)를 이용하여 각 시료 군별로 10개 이상 시료의 전단가를 측정하였으며, 이때 texture analyzer의 조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Analysis conditions for share force

Items	Conditions
Instrument	Texture analyzer (Model TAXT express, Stable Micro Systems, England)
Prove	Φ 4 cm cutting prove
pre-Test speed	1.0 mm/s
Trigger force	50.0 g
Test speed	5.0 mm/s
Return speed	5.0 mm/s
Test distance	2.0 mm
Test cycle	1.0

일반성분

수분함량은 분쇄한 시료를 약 1.0 g 정도 취하여 적외선 수분측정기 (MB 25, OHAUS, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. AOAC법(21)에 따라 조지방 함량은 Soxhlet추출법, 조단백질은 micro-Kjeldahl법, 회분은 550℃ 직접 회화법으로 각각의 시료를 3회 이상 반복 측정하였다.

pH 및 산도 측정

pH는 각 시료 10 g에 증류수를 가하여 100 mL로 만든 다음 원심분리 (6,000×g, 10 min)한 상층액을 pH meter (Model 720, Thermo, USA)를 이용하여 5회 반복 측정하였다. 산도는 마쇄한 시료 10 g에 증류수를 가하여 50 mL로 만든 다음 원심분리 (6,000×g, 10 min)하여 여과지로 여과한 여액 10 mL에 0.1 N NaOH를 가하여 pH 8.4까지 적정한 다음 소비된 0.1 N NaOH의 양으로부터 환산하여 acetic acid 함량으로 나타내었다.

환원당의 정량

환원당은 DNS법(22)에 따라 시료 5 g을 취하여 50 mL로 정용한 다음 진탕혼합하고 원심분리 (6,000×g, 10 min)를 거쳐 여과지로 여과한 여액을 시료액으로 하였다. 시료액은 분석을 위한 적정농도로 만들기 위하여 다시 증류수를 가해 10배 희석한 후 1 mL를 취하였다. 여기에 DNS시약 3 mL을 가한 후 끓는 물에서 15분간 중탕 가열 한 다음

찬물에서 냉각하여 570 nm에서 흡광도를 측정하였다. Glucose를 표준물질로 하여 0.2~2.0 mg/mL 농도범위에서 작성한 검량곡선에 따라 정량하였다.

유기산 함량분석

일정량의 시료에 3차 증류수를 가하여 10배 희석한 후 진탕 추출한 여액을 0.45 µm filter를 이용하여 여과한 액을 HPLC (Agilent 1200 series, Agilent Co, Australia)로 분석하였다. 이때 칼럼은 XBridge™ C₁₈ (5 µm, 4.6 mm X 150 mm, Waters)을 이용하였고, 칼럼 온도는 30°C로 유지하였다. 이동상 용매는 pH 2.0의 20 mM aqueous phosphate buffer : acetonitrile = 99 : 1(v/v)을 사용하였으며, 0.38 mL/min의 유속을 유지하였다. 시료액은 10 µL를 주입하였으며, 210 nm에서 UV 검출기를 이용하여 검출하였다. 각 유기산의 함량은 25~200 µg/g의 범위로 제조된 각각의 표준물질을 동일한 조건에서 분석하여 작성한 표준검량곡선으로부터 정량하였으며, 각각의 시료는 3회 이상 반복하여 실험을 실시하였다.

유리아미노산 정량

유리아미노산은 Sung 등(23)의 방법에 따라 시료 0.1 g에 에탄올 150 mL를 가하여 균질화한 다음 원심분리(6,000×g, 10 min)하였다. 잔사에 80% 에탄올 75 mL를 가하여 2회 반복 추출한 후 상층액을 취해 농축한 다음 에테르로 탈지하여 50 mL로 정용하였다. 이 액을 일정량 취하여 농축한 다음 pH 2.2의 lithium citrate buffer를 가해 10 mL로 정용하고, membrane filter로 여과한 후 아미노산 자동분석기 (Biochrom 30+ amino acid analyzer, Biochrom Ltd, England)로 분석하였다.

S-allyl cysteine 함량분석

분쇄한 마늘 시료에 3차 증류수를 가하여 10배로 희석한 후 1시간 동안 추출한 다음 원심분리한 상층액을 시료액으

로 하였다. 시료액 2 mL에 증류수, 메탄올 및 triethylamine의 동량 혼합액을 가하고 진공농축기로 완전건고 시킨 다음 유도체화를 위하여 phenylisothiocyanate (PITC) : 증류수 : 메탄올 : triethylamine = 0.1 : 2 : 5 : 0.9로 혼합한 용액을 10 mL 가하여 충분히 교반하였다. 이를 다시 진공농축기로 완전건고 시킨 후 30% acetonitrile용액 10 mL에 재용해 시킨 다음 0.45 µm filter로 여과하여 HPLC (Agilent 1200 series, Agilent Co, Australia)로 분석하였다.

HPLC 분석을 위한 칼럼은 Watchers 120 ODS-BP (5 µm, 4.6 mm X 250 mm, Watchers)을 이용하였다. 이동용매는 acetonitrile과 0.1% acetic acid 혼합액을 비율별로 조절하면서 사용하였고, 칼럼 온도는 30°C로 유지하였으며, 254 nm에서 UV검출기를 이용하여 확인하였다. 시료 중 SAC 성분은 표준물질과의 머무름 시간 비교 및 동시주입을 통하여 확인하였고, 함량은 7.8~1,000 µg/g의 농도범위로 제조한 표준용액을 시료와 동일한 조건에서 분석하여 작성한 표준검량곡선으로부터 정량하였으며 모든 시료는 3회 이상 반복하여 분석하였다.

통계 처리

실험으로부터 얻은 결과는 SPSS package 12.0을 이용하여 실험군당 평균±표준편차로 표시하였고, 통계적 유의성 검정은 일원배치 분산분석 (one-way analysis of variance)을 한 후 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test를 시행하였다.

결과 및 고찰

색도의 변화

생마늘, 숙성단계별 홍마늘 및 흑마늘을 중심단면을 기준으로 절단한 뒤 외부와 내부로 나누고 색도를 분석한 결과는 각각 Table 3과 같다. 마늘 외부색의 명도(L)는 생마

Table 3. Hunter color value of extra and inner part from fresh, red (processing step 1-4) and black garlic

Condition	Hunter color value					
	Extra part			Inner part		
	L	a	b	L	a	b
Fresh garlic	79.84±3.36 ^c	-1.63±0.32 ^a	23.25±1.69 ^{bc}	83.77±1.50 ^f	-2.72±0.70 ^a	19.02±3.00 ^b
Red garlic	Step 1 [*]	65.94±3.43 ^d	0.85±0.46 ^b	23.12±1.99 ^{bc}	67.53±3.30 ^e	0.79±0.52 ^b
	Step 2	55.95±2.80 ^e	10.09±0.50 ^c	28.55±3.30 ^d	64.42±4.91 ^d	6.97±0.75 ^c
	Step 3	55.56±2.28 ^e	9.14±0.68 ^c	25.51±2.23 ^{cd}	60.78±5.84 ^b	9.53±0.79 ^d
	Step 4	41.58±0.71 ^b	16.90±1.53 ^d	20.87±4.18 ^b	62.21±3.81 ^e	10.67±0.95 ^c
Black garlic	23.04±1.29 ^g	1.18±0.44 ^b	1.02±0.60 ^a	23.61±0.49 ^g	1.23±0.51 ^b	0.54±0.54 ^a

^{*}Refer to the Table 1.

Values are mean±SD (n=3).

Values in a column sharing the same superscript letter are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

늘이 79.84 ± 3.36 이었으나 홍마늘은 숙성기간이 증가됨에 따라 유의적으로 감소하여 최종 단계에서(step 4)는 생마늘에 비해 약 48% 감소하였으며, 흑마늘은 생마늘에 비해 72% 더 낮았다.

적색도(a)는 생마늘의 경우 붉은색보다는 약한 녹색도가 측정된 -1.63 ± 0.32 인 반면 홍마늘은 $0.85 \pm 0.46 \sim 16.90 \pm 1.53$ 의 범위로 숙성 단계를 거치면서 점차 증가하였다. 최종 완성된 홍마늘의 적색도는 16.90 ± 1.53 으로 유의적으로 높아 적색도가 1.18 ± 0.44 인 흑마늘에 비해서도 뚜렷한 차별성이 있었다.

황색도(b)는 생마늘과 홍마늘 숙성 step 1에서는 유의차가 없다가 step 2에서 28.55 ± 3.30 로 유의적으로 증가하여 가장 높았으나 이후부터는 감소하는 경향이였다. Step 4에서는 20.87 ± 4.18 로 생마늘에 비해 11%나 낮았으나 황색도가 가장 낮은 흑마늘(1.02 ± 0.60)에 비해서는 월등히 높았다.

마늘 내부색 역시 외부색의 변화와 유사한 경향이였고 생마늘에 비해 홍마늘이 숙성단계를 거치면서 명도는 감소하고 적색도 및 황색도는 증가하였다. Step 4에서 적색도는 10.67 ± 0.95 으로 외부색에 비해 더 낮았고, 황색도는 홍마늘 숙성 전 단계에서 $27.81 \pm 10.16 \sim 32.47 \pm 2.07$ 의 범위로 외부색보다 높았다.

경도의 변화

생마늘, 숙성 단계별 홍마늘 및 흑마늘의 경도 변화를 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. 생마늘의 경도는 $752.73 \pm 50.69 \text{ cm/kg}^2$ 으로 가장 높았고, 흑마늘이 $109.43 \pm 8.73 \text{ cm/kg}^2$ 으로 가장 낮은 반면 홍마늘은 숙성단계가 진행됨에 따라 점차 증가하는 경향이였다. Step 1에서는 마늘의 경도는 $444.83 \pm 40.49 \text{ cm/kg}^2$ 으로 냉동과 해동을 거치면서 물리적 변화를 받아 생마늘에 비해 40.9%나 감소하였고, step 2에서는 고온에서 열처리 과정을 거치면서 $430.10 \pm 131.54 \text{ cm/kg}^2$ 으로 미미한 감소를 보였으나 유의차는 없었다. 그

이후 경도는 점차 증가하여 step 4에서는 $711.60 \pm 75.19 \text{ cm/kg}^2$ 으로 실험군 중 가장 경도가 높았다.

온도를 달리하여 마늘을 숙성시키면서 경도의 변화를 분석한 결과에 따르면 숙성 초기에는 숙성조건의 열에 의해 마늘의 육질부가 물러지는 현상을 보이다가 숙성 기간이 경과함에 따라 수분이 감소되어 육질이 단단해지기 때문에 숙성 후기에는 경도가 증가한다고 보고되어 있다(24). 이러한 결과는 본 연구에서도 동일하였으며, 홍마늘 제조공정 개발을 위한 여러 차례의 연구결과 홍마늘의 발색 정도는 수분의 감소와 상관성이 높아 일정 색을 발색시키기 위해서는 수분의 제거가 필수적으로 요구되었는데 발색을 위해 일정수준 이하로 수분을 유지함에 따라 상대적으로 경도가 높아진 결과로 판단된다.

일반성분의 함량

홍마늘의 제조 단계별 수분, 조지방, 조단백 및 회분 함량 변화를 생마늘 및 흑마늘과 비교한 결과는 Table 4에 나타내었다. 수분 함량은 생마늘이 $62.63 \pm 2.15 \text{ g/100 g}$ 으로 가장 높았고 홍마늘은 숙성 단계가 진행됨에 따라 급격히 감소하여 step 4의 시료는 생마늘에 비해 48%나 낮아 $32.52 \pm 1.52 \text{ g/100 g}$ 이었고, 흑마늘은 $53.42 \pm 0.62 \text{ g/100 g}$ 으로 생마늘의 수분 함량에 비해 유의적으로 낮았다. 홍마늘 숙성 중의 step 1은 생마늘을 냉동 처리 후 해동한 시료로 생마늘의 수분 함량과 유의차는 없었고, step 2와 step 3는 밀폐형 용기를 사용함에 따라 step 4에 비해 수분의 변화가 적었으며 두 시료군 사이에는 유의차가 없었다. 반면 step 4는 수분 함량이 가장 낮았는데 이는 상기에서 언급한 바와 같이 홍마늘 특유의 붉은색 발현을 위하여 천공된 용기를 사용하여 수분을 제거함에 따라 수분의 감소가 급격히 진행되었기 때문이다.

조지방 함량은 생마늘은 $2.37 \pm 0.66 \text{ g/100 g}$, 홍마늘은 $2.40 \pm 0.35 \sim 2.83 \pm 0.28 \text{ g/100 g}$ 의 범위였고, 흑마늘은 $4.33 \pm 0.38 \text{ g/100 g}$ 이었다. 홍마늘은 step 1~3까지는 생마늘과 조지방 함량에서 유의적인 차이가 없었으나 마지막 step 4에서 유의적으로 증가하였다. 흑마늘의 조지방 함량이 유의적으로 높은 것으로 보아 홍마늘 및 흑마늘의 조지방 함량은 지용성 갈변물질의 용출이 증가하면서 그 함량도 높게 정량된 것으로 판단된다.

조단백의 함량은 생마늘에서 $6.08 \pm 0.13 \text{ g/100 g}$ 이었는데 홍마늘로 숙성되면서 그 함량이 점차 증가하였다. Step 1에서는 생마늘과 유의차가 없었으나 step 2~3에서는 유의적으로 증가하였고, step 4에서는 $9.98 \pm 0.00 \text{ g/100 g}$ 으로 가장 높은 함량이었다. 흑마늘에서는 $4.97 \pm 0.00 \text{ g/100 g}$ 으로 생마늘보다 오히려 더 함량이 낮았다.

회분의 함량은 생마늘이 $1.32 \pm 0.49 \text{ g/100 g}$ 으로 가장 낮았으며, 생마늘에 비해 홍마늘 가공단계를 거치면서 그 함량이 다소 증가하였으며, 흑마늘은 홍마늘의 숙성 초기단

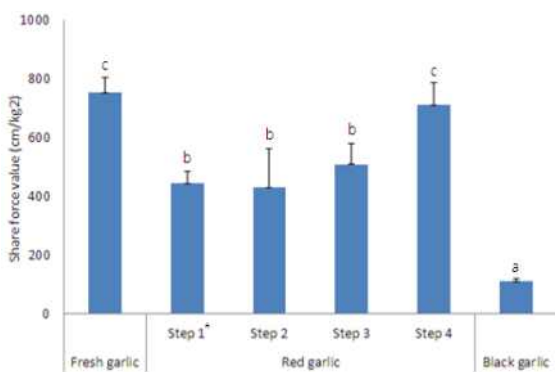


Fig. 1. Share force value of fresh red(processing step 1-4) and black garlic.

*Refer to the Table 1. Values are mean±SD (n=3). Values in a column sharing the same superscript letter are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

계에서와 유사한 범위였다. 그러나 회분의 함량은 3.0 g/100 g 미만이었으며, 함량 변화에 대하여 생마늘과 step 4를 제외하고는 통계적인 유의차는 없었다.

pH는 온도가 높을수록 숙성 시간이 경과할수록 산성화 된다고 보고되어 있다(25). 홍삼의 갈변시 pH 저하는 제조과정 중에 생성되는 지방산이 주요 원인이 되며, pH가 낮아지

Table 4. General composition of fresh, red (processing step 1-4) and black garlic

(g/100 g)

Condition	Moisture	Crude lipid	Crude protein	Ash
Fresh garlic	62.63±2.15 ^f	2.37±0.66 ^a	6.08±0.13 ^b	1.32±0.49 ^a
Red garlic				
Step 1 [*]	60.17±0.52 ^e	2.40±0.35 ^a	5.96±0.07 ^b	1.80±0.09 ^{ab}
Step 2	46.12±0.08 ^c	2.42±0.47 ^a	6.40±0.01 ^c	2.43±0.24 ^{ab}
Step 3	42.17±0.83 ^b	2.53±0.19 ^a	6.45±0.28 ^c	2.20±0.94 ^{ab}
Step 4	32.52±1.52 ^a	2.83±0.28 ^b	9.98±0.00 ^d	2.98±0.82 ^b
Black garlic	53.42±0.62 ^d	4.33±0.38 ^c	4.97±0.00 ^c	1.78±0.02 ^{ab}

^{*}Refer to the Table 1.

Values are mean±SD (n=3).

Values in a column sharing the same superscript letter are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

pH 및 산도

생마늘, 숙성 단계별 홍마늘 및 흑마늘의 pH와 산도를 측정된 결과는 Table 5에 나타내었다. 생마늘의 pH는 6.65±0.02였으며 홍마늘 제조시 -80℃에서 24시간 냉동처리 후 해동한 step 1에서는 6.78±0.02로 생마늘보다 높았고 그 이후부터는 6.19±0.01~6.02±0.02의 범위로 유의적으로 약산성화되는 경향이였다. 흑마늘의 pH는 4.09±0.01로 마늘의 갈변화가 진행될수록 pH는 산성화되었다. 홍마늘의 pH는 생마늘과 차이가 적었으나 숙성기간이 경과할수록, 갈색물질의 생성량이 많아질수록 점차 산성화되었고, 흑마늘의 pH가 강산성에 가까운 것으로 보아 숙성 마늘의 pH 저하는 숙성과정에서 생성되는 갈변물질에 기인하는 것으로 추정된다.

유사한 반응 기작에 의한 홍삼 제조 시에도 갈변물질의 생성과 더불어 pH가 산성화되는데 온도가 높을수록 산성화가 더 빨리 일어났으며(13), 열처리한 홍삼 엑기스에서도

면 열처리에 의해 aldohexose의 aldehyde기가 산화되어 생성된 carbonyl기로 인하여 지방산의 분자량이 커지고, 갈변 반응은 더욱 촉진된다(26). 여러 연구자들에 의해 갈변용액과 pH의 변화와의 상관성이 연구되었는데, pH는 갈변반응의 중요 영향 요인으로 pH 4.7~5.6의 범위에서 2배 이상이 촉진되고 pH가 낮아질수록 갈변용액은 고분자화 되며, pH 7 이상에서는 탈색되기 시작하는데 pH가 높아지면 반응물의 분자량은 작아진다고 보고되어 있다(13).

산도는 pH의 변화와는 상반되는 경향으로 흑마늘이 2.52±0.02%로 가장 높은 반면 홍마늘은 이보다 낮은 0.62±0.01~1.15±0.00%의 범위였고, 숙성과정을 거치면서 점차 증가하였다.

환원당의 정량

생마늘, 숙성 단계별 홍마늘 및 흑마늘의 환원당 함량은 Table 6에 나타내었다. 생마늘의 환원당 함량은 53.52±0.26 mg/100 g으로 가장 낮았고, 홍마늘로 숙성되는 과정을 거치면서 유의적으로 증가하여 63.22±3.17~68.13±3.31 mg/100 g의 범위였다. 홍마늘은 step 1에서는 생마늘에 비해 환원당 함량이 유의적으로 높았으나 step 2~4간에는 유의적인 차이가 없었다. 흑마늘의 환원당 함량은 월등히 높아 133.69±1.96 mg/100 g이었으며, 이는 생마늘보다 2.5배나 더 높은 함량이었다. 홍마늘의 환원당 함량은 생마늘 보다 15.3~21% 정도 더 높았으나 흑마늘의 약 50% 수준에 불과한 것으로 보아 마늘은 숙성되면서 갈변과 더불어 점차 환원당의 함량이 증가됨을 알 수 있었다.

식품성분 중 감미를 나타내는 당질의 대부분은 환원성을 가진 물질이므로 환원당을 정량함으로써 감미의 정도를 간접 평가할 수 있으며, 마늘의 숙성 중 색의 변화는 마늘 자체 성분에 있는 당과 아미노기간의 반응으로 이 반응에는

Table 5. pH and acidity of fresh, red (processing step 1-4) and black garlic

Condition	pH	Acidity(%)
Fresh garlic	6.65±0.02 ^e	0.69±0.03 ^b
Red garlic		
Step 1 [*]	6.78±0.02 ^f	0.62±0.01 ^a
Step 2	6.19±0.01 ^d	0.76±0.03 ^c
Step 3	6.06±0.02 ^c	1.03±0.02 ^d
Step 4	6.02±0.02 ^b	1.15±0.00 ^e
Black garlic	4.09±0.01 ^a	2.52±0.02 ^f

^{*}Refer to the Table 1.

Values are mean±SD (n=3).

Values in a column sharing the same superscript letter are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

환원당만이 참여하고 있고 비환원당은 충분히 분해되어 환원당이 되지 않으면 갈변반응은 일어나지 않는다(27). 이러한 관점에서 볼 때 마늘의 숙성 중 환원당의 함량이 증가하는 것은 마늘 중에 있던 비환원성 당류가 분해되어 환원당으로 변화되고, 또 이렇게 분해된 환원당이 갈변반응에 참여하고 있음을 알 수 있으며, 환원성 당류가 감미를 나타내므로 갈변반응이 진행될수록 마늘의 감미도 증가함을 확인할 수 있다(28).

Table 6. Contents of reducing sugar in fresh, red (processing step 1-4) and black garlic

		(mg/100 g)
Condition		Contents
Fresh garlic		53.52±0.26 ^a
Red garlic	Step 1 [*]	63.22±3.17 ^b
	Step 2	65.42±2.37 ^c
	Step 3	67.44±5.64 ^c
	Step 4	68.13±3.31 ^c
Black garlic		133.69±1.96 ^d

^{*}Refer to the Table 1.
 Values are mean±SD (n=3).
 Values in a column sharing the same superscript letter are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

유기산 정량

생마늘, 숙성 단계별 홍마늘 및 흑마늘의 유기산 함량을 분석한 결과는 Table 7과 같으며, 총 11종의 유기산을 분석한 결과 6종의 유기산이 정량되었다. 생마늘과 홍마늘 제조 공정 중 step 3까지는 6종의 유기산이 정량되었으나 step 4에서는 malic acid를 제외한 5종이 검출되었고 흑마늘은 acetic acid 및 citric acid의 2종만이 검출되어 마늘을 장기간 숙성 시 일부 소실되는 유기산이 있음을 확인할 수 있었다. 마늘 숙성 중 succinic acid는 생마늘 및 홍마늘 step 1에서는 동일하게 0.67 mg/100 g로 적은 양이 검출되었으나 step 2, 3에서는 각각 161.56±1.52 mg/100 g과 166.39±2.41 mg/100 g으로 급격히 증가한 후 step 4에서는 98.77±2.60

mg/100 g으로 유의적으로 감소하였다. 또한 장기간의 숙성 기간이 요구되는 흑마늘에서는 succinic acid는 검출되지 않았다. 이러한 경향은 lactic acid도 동일하였는데 이들 두 유기산은 생마늘, 홍마늘 및 흑마늘 간에 가장 유의적인 차이를 가지는 성분이므로 마늘의 숙성 단계를 확인하는 주요 성분지표로 활용 가능할 것으로 판단된다.

본 연구의 결과 유기산의 총량은 생마늘이 2,004.16 mg/100 g, 홍마늘(step 4)은 2,547.67 mg/100 g, 흑마늘은 3,265.87 mg/100 g으로 생마늘 보다는 숙성 마늘에서 유기산 종류는 감소하지만 총 함량은 증가함을 확인할 수 있었다.

유리아미노산의 정량

숙성기간별 홍마늘의 유리아미노산 함량을 분석한 결과 총 16종이 검출되었다(Table 8). 홍마늘(step 4)의 유리아미노산 총량은 23,520.48 µg/g으로 생마늘(12,075.10 µg/g)에 비해 48.6% 더 높았다. 그러나 흑마늘의 유리아미노산의 총량은 9,092.35 µg/g으로 생마늘에 비해 더 낮은 함량이었다.

마늘 중의 유리아미노산은 arginine, alanine 및 proline이 비교적 높은 함량이었는데, 생마늘에서 가장 높은 함량이었던 arginine은 4,617.05±247.64 µg/g이던 것이 홍마늘 숙성과 더불어 step 3까지는 감소하였다가 step 4에서 7,720.26± 10.99 µg/g으로 더 증가하였으며, 흑마늘에서는 2,452.23± 55.31 µg/g으로 홍마늘에 비해 오히려 그 함량이 감소하였다. 이러한 경향은 alanine이나 proline에서도 유사한 경향이였다. Shin 등(29)은 흑마늘 가공 중 아미노산의 함량변화는 숙성 초기는 가열에 의한 분해에 기인하는데 분해된 아미노산은 갈변반응에 관여함으로서 함량이 감소하지만 마지막 단계에서는 수분의 감소에 의해 상대적인 함량이 증가한다고 보고한 바 있는데 본 연구의 결과 홍마늘 숙성 중 step 3까지는 아미노산의 함량이 감소하다가 다시 증가한 것도 동일한 경향으로 판단된다.

생마늘, 홍마늘 및 흑마늘 중의 아미노산 함량은 아미노산에 따라 그 증감의 패턴이 서로 상이하었는데 aspartic acid와 glutamic acid 등과 같은 아미노산은 생마늘에서 높은 함량이다가 홍마늘로 숙성되면서 그 함량이 감소한 후

Table 7. Contents of organic acid in fresh, red (processing step 1-4) and black garlic

							(mg/100 g)
Condition	Malic acid	Lactic acid	Acetic acid	Citric acid	Fumaric acid	Succinic acid	
Fresh garlic	204.94±1.00 ^c	538.79±0.25 ^b	591.55±3.53 ^b	661.88±2.24 ^d	6.33±0.01 ^a	0.67±0.00 ^a	
Red garlic	Step 1 [*]	221.18±4.20 ^d	381.81±0.05 ^a	226.32±10.70 ^a	983.45±30.50 ^f	10.92±0.21 ^c	0.67±0.00 ^a
	Step 2	173.96±2.09 ^b	1352.26±1.55 ^c	1194.42±7.78 ^c	427.25±1.41 ^a	4.77±0.06 ^b	166.39±2.41 ^d
	Step 3	158.64±1.02 ^a	1260.86±0.45 ^d	1129.60±0.25 ^d	538.39±2.53 ^c	18.12±0.01 ^c	161.56±1.52 ^c
	Step 4	ND	1200.54±0.78 ^c	767.20±2.41 ^c	467.11±1.91 ^b	14.05±0.01 ^d	98.77±2.60 ^b
Black garlic	ND	ND	2347.23±14.12 ^f	918.64±0.31 ^c	ND	ND	

^{*}Refer to the Table 1.
 Values are mean±SD (n=3).
 Values in a column sharing the same superscript letter are significantly different at p<0.05 by Duncan's multiple range test.

Table 8. Contents of free amino acids in fresh, red (processing step 1-4) and black garlic

(µg/g)

Amino acids	Fresh garlic	Red garlic				Black garlic
		Step 1 [*]	Step 2	Step 3	Step 4	
L-Aspartic acid	1.82±0.13	0.80±0.02	12.78±1.47	1.11±0.01	0.79±0.00	0.02±0.00
L-Threonine	404.45±12.54	175.95±6.21	191.04±241.48	198.63±0.15	199.97±21.87	244.75±10.54
L-Serine	1.07±0.12	10.96±1.22	217.83±214.21	153.37±0.21	113.47±0.99	0.52±0.00
L-Glutamic acid	999.05±0.15	1006.16±13.45	1017.46±214.15	649.96±24.41	752.18±10.44	76.30±0.01
L-Proline	1089.02±24.89	954.50±15.59	1709.54±64.24	1496.18±28.31	3378.04±71.18	1710.47±50.24
Glycine	415.10±34.11	367.19±17.48	297.62±13.21	192.77±13.33	427.79±9.54	217.65±12.46
L-Alanine	1322.44±24.12	600.42±52.26	433.78±7.24	24.00±0.48	1153.03±111.22	1212.34±77.87
L-Valine	719.90±12.67	625.11±32.11	495.04±9.45	450.51±6.77	853.42±10.28	768.07±10.54
L-Methionine	120.14±0.27	71.67±3.24	180.17±12.11	117.92±12.15	147.53±9.87	39.36±1.18
L-Isoleucine	156.11±8.34	131.25±12.45	135.66±14.54	77.38±2.48	773.98±70.31	183.83±12.22
L-Leucine	348.24±15.68	305.00±21.47	327.98±20.10	265.05±13.24	1389.40±200.13	347.73±4.78
L-Tyrosine	663.66±34.11	436.30±46.24	642.37±8.19	398.40±17.15	1316.62±27.48	374.09±8.54
L-Phenylalanine	768.81±61.12	571.25±21.17	583.14±2.64	415.08±10.15	269.55±10.28	776.71±89.10
L-Lysine	259.62±27.15	190.84±3.66	454.41±0.25	318.55±18.21	433.85±31.85	520.04±10.10
L-Histidine	188.62±12.57	126.25±3.15	339.15±12.54	240.70±4.34	4590.61±6.12	168.25±1.25
L-Arginine	4617.05±247.64	3284.23±115.45	3037.02±12.48	1994.34±105.67	7720.26±10.99	2452.23±55.31
Total	12,075.10	8,857.88	11,794.00	6,993.95	23,520.48	9,092.35

^{*}Refer to the Table 1.

Values are mean±SD (n=3).

흑마늘에서는 더 감소하는 경향이였다. 마늘 중의 주요 함량아미노산인 methionine의 경우 생마늘과 홍마늘에서는 100 µg/g 이상의 함량이였으나 흑마늘에서는 39.36±1.18 µg/g으로 큰 폭으로 감소하였다. 또, valine, isoleucine, threonine 등의 아미노산도 생마늘에서 홍마늘로 가공되면서 그 함량이 월등히 증가하지만 흑마늘이 되면서 그 함량은 오히려 감소하여 흑마늘 중의 함량이 생마늘에 비해 더 낮았다. 이처럼 홍마늘과 흑마늘 중의 아미노산 함량이 상이한 것은 가공 공정 동안 이들 아미노산의 분해속도가 서로 상이하므로 갈변반응에 참여하는 아미노산 종류 및 반응속도에 차이가 있기 때문으로 추정된다.

Kim 등(30)은 열처리 방법에 따른 마늘의 성분 분석 중 유리아미노산 함량을 측정 한 결과 생마늘에서는 arginine 함량이 높았고 그 다음으로 lysine, glycine, histidine 순이었으며, 열처리한 마늘의 총 유리아미노산은 생마늘과 비슷한 함량이라고 하였는데 이는 본 연구와 유사한 경향이였다.

Granroth(31)는 마늘 중의 아미노산은 향기의 전구물질 생합성에도 중요한 역할을 하는 것으로 보고하였다. 즉, 마늘의 향기 전구물질인 allyl-L-cysteine sulfoxide 및 methyl-L-cysteine sulfoxide 화합물의 생합성에 serine, cysteine 및 valine이 관여한다고 하였다. 본 연구에서는 갈변반응이 진행되는 과정에 따라 향기 전구물질에 관여하는

아미노산 함량의 차이가 나타났으므로 갈변반응에 따른 향기성분과 아미노산 함량 차이를 모니터링하는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

S-allyl cysteine(SAC)의 정량

마늘의 처리 방법에 따라서 생물학적 유용성을 나타내는 지표물질 및 기능성이 다른 형태로 존재하게 된다. 이 중 aged garlic extract(AGE)는 S-allyl cysteine(SAC)을 포함하고 있으며, SAC는 라디칼을 제거하는 작용을 하므로 과산화수소에 의한 세포 손상과 지질과산화 등을 감소시킨다(32).

생마늘 및 흑마늘의 SAC의 함량(Table 9)은 각각 14.11±0.30 mg/100 g 및 19.43±0.50 mg/100 g으로 정량되었고 숙성 단계별 홍마늘은 생마늘과 흑마늘의 중간 범위인 13.96±0.45~18.05±0.53 mg/100 g의 범위로 측정되었다. 홍마늘 숙성 중 step 1과 2의 SAC 함량은 생마늘과 유의적인 차이가 없었으나 그 이후부터는 유의적으로 증가하여 생마늘에 함유되어 있던 SAC가 홍마늘과 흑마늘처럼 갈변반응을 거치면서 그 함량이 점차 증가함을 확인할 수 있었다.

동물 모델계에서 ajoene, diallyl sulfide류 및 SAC 등은 여러가지 발암원에 의해 유발되는 암 발생을 억제하며, 지질대사를 조절하여 혈중 콜레스테롤 수준을 저하시키고,

혈소판 활성화 저해를 경유한 혈전 생성 억제 작용이 있어 결과적으로 심혈관계 질환에 대한 예방 효과가 있으며, SAC는 또한 노화 관련 증상을 완화하는 데에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다(33).

Table 9. Contents of S-allyl cysteine in fresh, red (processing step 1-4) and black garlic

		(mg/100 g)
Condition		S-allyl cysteine
Fresh garlic		14.11±0.30 ^a
Red garlic	Step 1 [*]	13.96±0.45 ^a
	Step 2	14.43±0.45 ^a
	Step 3	15.71±0.59 ^b
	Step 4	18.05±0.53 ^c
Black garlic		19.43±0.50 ^d

^{*}Refer to the Table 1.

Values are mean±SD (n=3).

Values in a column sharing the same superscript letter are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

요 약

생마늘과 흑마늘의 중간 특성과 성상을 지니는 홍마늘을 개발하고 그 품질특성을 규명하고자 홍마늘의 제조공정을 온도 변화에 따라 4단계로 나누고 각 제조 단계에서 얻은 홍마늘의 이화학적 특성을 생마늘 및 흑마늘과 비교·분석하였다. 홍마늘의 외부색과 내부색은 숙성기간이 경과됨에 따라 생마늘에 비해 L값은 유의적으로 감소하였다. 조직감은 생마늘에서 가장 높았고, 흑마늘이 가장 낮은 반면 홍마늘은 숙성단계가 진행됨에 따라 점차 단단해지는 경향이 있었다. 숙성 단계가 진행됨에 따라 홍마늘의 수분 함량은 급격히 감소하였으며, 조지방 함량은 생마늘과 유사한 범위를 나타내었고 조단백 함량은 점차 증가하였다. 홍마늘의 pH는 생마늘과 차이가 적었으나 숙성기간에 따라 갈색물질의 생성이 진행되면서 6.78±0.02에서 6.02±0.02로 산성화되었다. 산도는 pH의 변화와는 상반되는 경향으로 흑마늘이 가장 높았고 홍마늘에서는 숙성과정을 거치면서 점차 증가하였다. 환원당 함량은 숙성 과정을 거치면서 유의적으로 증가하였는데 홍마늘은 생마늘에 약 1.3배 흑마늘은 2.5배 정도 더 높은 함량이었다. 마늘 중의 유기산은 총 6종이 검출되었는데 홍마늘과 흑마늘로 숙성되면서 검출되는 유기산의 종류는 감소하였으나 총량은 오히려 증가하였다. 유리아미노산의 총 함량은 생마늘에 비해 홍마늘에서 월등히 증가하였으나 흑마늘에서는 오히려 큰 폭으로 감소하였다. 숙성단계를 거치면서 홍마늘의 SAC 함량은 점차 증가하여 step 4에서는 18.05±0.53 mg/100 g으로 생마늘(14.11±0.30 mg/100 g)에 비해 유의적으로 높았다.

감사의 글

본 논문은 농림수산식품부 농림기술개발과제(109137-03-3-HD110)에 따른 기술개발 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Shin JH, Ju JC, Kwen OC, Yang SM, Lee SJ, Sung NJ (2004) Physicochemical and physiological activities of garlic from different area. J Korean Soc Food Sci Nutr, 17, 237-245.
- Cavallito CJ, Buck JS, Suter CM (1944) Allicin, the antibacterial principle of *Allium sativum* II. Determination of the chemical structure. J Amer Chem Soc, 66, 1592-1594.
- Ariga T, Oshiha S, Tamada T (1981) Platelet aggregation inhibitor in garlic. Lancet 1, 150-212.
- Ichikawa M, Yoshida J, Ide N, Sasaoka T, Yamaguchi H, Ono K (2006) Tetrahydro-β-carboline derivatives in aged garlic extract show antioxidant properties. J Nutr, 136, 726-731.
- Sharma KK, Sharma AL, Dwivedi KK, Sharma PK (1976) Effect of raw and boiled garlic on blood cholesterol in butter fat lipasemia. Ind J Nutr Dietet, 13, 7-10.
- Boleans M, de Valois PJ, Wobben HJ, vander Gen A (1971) Volatile flavor compounds from onion. J Agric Food Chem, 19, 984-991.
- Park YK, Kang YH (2000) Enzymic maceration of vegetable with cell separating enzymes. Korean J Postharvest Sci Technol, 7, 184-188.
- Lee JW, Lee JG, Do JH, Sung HS (1997) Comparison of volatile flavor components between fresh and odorless garlic. Agric Biotechnol, 40, 451-454.
- Stoll A, Seebeck E (1951) Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. Advan Enzymol, 11, 377-400.
- Kim WY, Kim JM, Han SB, Lee SK, Kim ND, Park MK, Kim CK, Park JH (2000) Steaming of ginseng at high temperature enhances biological activity. J Nat Prod, 63, 1702-1704.
- 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.
- Choi DJ, Lee SJ, Kang MJ, Cho HS, Sung NJ, Shin

- JH (2008) Physicochemical characteristics of black garlic(*Allium sativum* L.). J Korean Soc Food Sci Nutr, 37, 465-471
13. Lee JW, Ko HR, Shim KH (1998) Structural characteristics of the water soluble red reaction products isolated from Korean red ginseng. Korean J Food & Nutr, 11, 499-505.
 14. Choi YH, Shim YS, Kim CT, Lee C, Shin DB (2007) Characteristics of thiosulfates and volatile sulfur compounds from blanched garlic reacted with allinase. Korean J Food Sci Technol, 39, 600-607.
 15. Jang EK, Seo JH, Lee SP (2008) Physiological activity and antioxidative effects of aged black garlic(*Allium sativum* L.) extract. Korean J Food Sci Technol, 40, 443-448.
 16. Canizares P, Gracia I, Gomez LA, Garcia A, Martin De Argila C, Boixeda D, de Rafael L (2004) Thermal degradation of allicin in garlic extracts and its implication on the inhibition of the in-vitro growth of *Helicobacter pylori*. Biotechnol Prog, 20, 32-37.
 17. Yang ST (2007) Antioxidative activity of extracts of aged black garlic on oxidation of human low density lipoprotein. J Life Sci, 17, 1330-1335.
 18. Rahman MS (2007) Allicin and other functional active components in garlic: health benefits and bioavailability. Inter J Food Proper, 10, 245-268.
 19. Lee SJ, Shin JH, Kang MJ, Jung WJ, Ryu JH, Kim RJ, Sung NJ (2010) Antioxidants activity of aged red garlic. Journal of Life Science, 20, 775-781.
 20. Shin JH, Kang MJ, Kim RJ, Ryu JH, Kim MJ, Lee SJ, Sung NJ (2011) Biological activity of browning compounds from processed garlics separated by dialysis membrane. J Korean Soc Food Sci Nutr, 40, 357-365.
 21. AOAC (1990) Official methods of analysis. Washington DC, Association of Official Analytical Chemists.
 22. Miller GL (1959) Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. Anal Chem, 31, 426-428.
 23. Sung NJ, Kim JG, Lee SJ, Chung MJ (1997) Changes in amino acids contents of low-salt fermented small shrimp during the fermentation. J Inst Agri & Fishery Develop Gyeongsang Nat'l. Univ, 16, 1-10.
 24. Shin JH, Choi DJ, Chung MJ, Kang MJ, Sung NJ (2008) Changes of physicochemical components and antioxidant activity of aged garlic at different temperatures, J Korean Soc Food Sci Nutr, 37, 1174-1181.
 25. Choi JH, Kim WJ, Yang JW, Sung HS, Hong SK (1981) Quality changes in red ginseng extract during high temperature storage. J Korean Agric Chem Soc, 24, 50-58.
 26. Lee JW, Lee SK, Do JH, Shim KH (1998) Characteristics of the water soluble browning reaction of Korean red ginseng as affected by heating treatment. J Ginseng Res, 22, 193-199.
 27. Bae SK, Kim MR (2002) Effects of sodium metabisulfite and adipic acid on browning of garlic juice concentrate during storage. Korean J Food Cookery Sci, 18, 73-80.
 28. Kim HK, Jo KS, Shin DB, Kim IH (1987) Effects of phosphate complex treatment on the quality of dried garlic flakes. Korean J Food Sci Technol, 19, 75-80.
 29. Shin JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Kim JG, Sung NJ (2008) Changed of physicochemical components and antioxidant activity of garlic during its processing. J life Sci, 18, 1123-1131.
 30. 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.
 31. Granroth B (1970) Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other allium species. Annales Academiae scientiarum fennicae, Ser, A2, 154, 1.
 32. Amagase H, Petesch BL, Matsuura H, Kasuga S, Itakura Y (2001) Intake of garlic and its bioactive components. J Nutr, 31, 55-62.
 33. Kim KM, Chun SB, Koo MS, Choi WJ, Kim TW, Kwon YG, Chung HT, Billiar TR, Kim YM (2001) Differential regulation of NO availability from macrophages and endothelial cells by the garlic component S-allyl cysteine. Free Radic Biol Med, 30, 747-756.