

## 숙성조건이 마늘의 품질특성에 미치는 영향

정윤숙 · 황경아 · 김가람 · 송진 · 노건민 · <sup>†</sup>황인국

농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부

### Effects of the Aging Conditions on the Quality Characteristics of Garlic

Yun Sook Jeong, Kyung-A Hwang, Ga Ram Kim, Jin Song, Geon Min Noh and <sup>†</sup>In Guk Hwang

Dept. of Agrofood Resources, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Wanju 565-851, Korea

#### Abstract

This study was performed to investigate the quality characteristics such as pH, total acidity, browning index, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), fructose, S-allyl-L-cysteine (SAC), total polyphenol, and DPPH radical scavenging activity of aged garlic at different aging temperatures and periods. Aging temperature and period had a significant ( $p < 0.05$ ) effect on the quality characteristics of garlic. The pH in aged garlic significantly ( $p < 0.05$ ) decreased with increasing aging temperatures and periods, while the total acidity, browning index, and 5-HMF levels increased. The 5-HMF levels in garlic aged at 60 and 70°C increased from 0.08~3.30 and from 0.05~106.07 mg/100 g, respectively. The fructose content in garlic aged at 60°C gradually increased from 0.77 to 14.57%, while that of garlic aged at 70°C increased from 1.07 to 19.75% until day 30, after which it decreased. The SAC level in raw garlic was 47.09 mg/100 g. The SAC contents of aged garlic differed significantly according to aging temperature and period. The SAC levels in garlic aged at 60°C and 70°C were in the range of 15.28~100.5 and 12.41~85.55 mg/100 g, respectively. The total polyphenol contents of garlic aged at 60°C and 70°C were 6.01 and 6.67 fold higher, respectively, than those in raw garlic. The DPPH radical scavenging activity of aged garlic also showed a tendency to increase during aging.

Key words: aged garlic, 5-hydroxymethylfurfural, S-allyl-L-cysteine, fructose, antioxidant

#### 서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과 파속에 속하는 식물로, 아시아를 중심으로 오래 전부터 식용 또는 약용으로 이용되어 왔다(Chae SK 2007). 우리나라에서 마늘은 주로 향신료로 사용되고 있는데, 최근 들어 마늘의 다양한 생리활성이 규명됨에 따라 마늘에 대한 관심이 증가하고 있다(Jung & Park 2012). 마늘의 효능을 나타내는 주요 성분은 유황화합물인 alliin, allicin, S-allyl-L-cysteine(SAC), sulfides, dithiin, ajoene 등이다(Amagase 등 2001). 그 중에서 alliin은 마늘조직이 파쇄되면 유관세포 속에 격리되어 있던 효소 allinase가 작용하여 allicin을 생성하는데, 이것은 마늘의 특유의 매운맛과 향을 낸다

(Oh 등 2012). 이러한 allicin은 실온에서 매우 불안정한 물질로 알려져 있으며, 열을 가하면 효소 활성도가 떨어져 allicin이 감소되어 마늘 특유의 독특한 맛과 향을 감퇴시킨다(Jin 등 2010). 마늘 특유의 독특한 맛과 향은 마늘의 이용에 제한이 있으므로 이를 저해하기 위한 방법으로 마늘을 숙성시키는 방법이 개발되어 있다.

대개 숙성마늘은 생마늘을 40~90°C의 온도에서 수 십 일간 숙성시키는 것으로 숙성과정에서 효소의 불활성화로 마늘 특유의 냄새와 맛이 감퇴되고, 카라멜 반응, Maillard 반응과 같은 비효소적 갈변과 산화환원효소에 의한 효소적 갈변화 반응으로 색소가 변화하여 마늘 내부가 흑색으로 변화한다(Bae & Kim 2002; Jang 등 2008). 또한 숙성과정에서 수분

<sup>†</sup> Corresponding author: In Guk Hwang, Dept. of Agrofood Resources, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Wanju 565-851, Korea. Tel: +82-63-238-3672, Fax: 82-63-238-384, E-mail: ighwang79@korea.kr

의 함량이 감소하여 점도가 높아지고, 이당류의 감소와 단당류인 fructose의 증가로 인해 단맛이 증가되며, 식감이 향상된다(Cho 등 2011; You 등 2011). 성분의 대표적 변화는  $\gamma$ -glutamyl-S-alkenyl-L-cysteine이  $\gamma$ -glutamyl transpeptidase에 의하여 수용성 유허 아미노산인 SAC가 생성되는 것이다. 특히 이것은 항산화, 암 예방, 콜레스테롤 저하, 동맥경화 개선, 심장질환 예방에 효과가 있다고 알려졌다(Bae 등 2012; Cho 등 2011).

이처럼 마늘은 다양한 생리활성물질을 포함하고 있으며, 그 효과도 뛰어나, 건강기능성 식품으로서의 가능성이 크지만, 생마늘 특유의 맛과 향으로 인해 조미료나 장아찌와 같이 섭취방법이나 가공품에 제한되어 있다. 따라서 마늘의 효과적인 섭취와 소비를 유도하기 위해 다양한 가공식품 개발이 요구되며, 이를 위해 본 연구는 숙성온도와 기간에 따라 마늘의 품질특성 분석을 통하여 건강기능성 식품의 개발을 위한 기초자료를 확보하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료 및 시약

본 실험에 사용한 마늘은 2015년 3월 의성에서 재배된 통마늘을 구입하여 시료로 사용하였다. 5-Hydroxymethylfuraldehyde (5-HMF), SAC, fructose, Folin-Ciocalteu reagent, garlic acid, L-ascorbic acid 등은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA), AccQ-Fluor™ Reagent Kit와 AccQ-Tag Eleunt A 및 B는 Waters (Miliford, MA, USA)에서 구입하였고, 그 밖의 시약은 analytical 및 HPLC 등급을 사용하였다.

### 2. 숙성 처리

통마늘은 숙성 전처리로 뿌리부분은 제거하고, 꼭지부분은 위로 2 cm 가량 남긴 상태로 준비하였다. 전처리한 통마늘은 밀폐형 용기에 20통씩 담아 온도를 60 및 70°C로 조절된 incubator에서 각각 60 및 40일간 숙성하였다. 숙성기간별 마늘은 껍질을 제거한 다음 동결건조 후 분쇄하여, -70°C 냉동고에 보관하면서 분석용 시료로 사용하였다.

### 3. 추출물의 조제

숙성마늘 추출물의 조제는 동결건조한 숙성마늘 1 g에 증류수 30 mL를 넣고 15분간 초음파 추출을 한 후 3,000 rpm에서 5분간 원심분리(Union 55R, Hanil Science industrial Co., Inchen, Korea)하여 상등액을 회수하였다. 위 과정을 3회 반복하여 회수한 상등액을 No. 2 여과지로 감압여과한 후 최종 100 mL로 정용하여 pH, 총산도, 갈변도, 5-HMF, 유리당 및 SAC 함량 분석용 시료로 사용하였다.

총 폴리페놀 함량 및 DPPH 라디칼 활성을 위한 숙성마늘 추출물 조제는 동결건조한 숙성마늘 5 g에 70% ethanol 200 mL를 가하고, 30분간 초음파 추출을 한 후 원심분리하여 상등액을 회수하였다. 위 과정을 3회 반복하여 회수한 상등액을 No. 2 여과지로 여과한 후 감압 농축하여 시료로 사용하였다.

### 4. pH 및 총산도 측정

pH는 숙성마늘 물 추출물을 pH meter(Orion 4 STAR, Thermo Scientific, Beverly, MA, USA)로 측정하였고, 총산도는 물 추출물 30 mL를 취하여 0.1 N NaOH로 pH 8.3까지 적정하여 소비된 NaOH 용액의 mL수를 citric acid 함량(%)으로 환산하여 나타내었다.

### 5. 갈변도 및 5-HMF 함량 측정

숙성마늘의 갈변도는 상기 물 추출물을 UV spectrophotometer (Spectramax M2 Molecular Devices, Sunnyvale, CA, USA)을 이용하여 420 nm에서 측정된 흡광도 값으로 나타내었다. 또한 숙성마늘의 5-HMF 함량은 Shin 등(2008)의 방법에 따라 분석하였다. 즉, 상기 물 추출물을 ethyl acetate로 3회 추출한 후 농축하여 증류수로 재용해시킨 다음, 0.20  $\mu$ m syringe filter로 여과하여 HPLC(Kim 등 2013)로 분석하였다. 표준물질로는 5-HMF를 사용하였으며, 컬럼은 C18 column(Mightysil RP-18 GP column, 4.6×250 mm, Kanto Chemical, Tokyo, Japan), 이동상은 acetonitrile:water=20:80(v/v%), 검출기는 UV 280 nm로 하였고, 유속은 0.6 mL/min, 주입량은 10  $\mu$ L로 하였다.

### 6. 유리당 함량 분석

숙성마늘의 유리당 함량은 Hwang 등(2010)의 방법에 따라 분석하였다. 각각의 숙성마늘 물 추출물을 적당히 희석하여 0.20  $\mu$ m membrane filter(Millipore Corporation, Billerica, MA, USA)로 여과하여 HPLC(Waters 2695, Milford, MA, USA)로 분석하였다. HPLC 분석조건은 column으로 Shodex Asahipak NH2P-5-4E(5  $\mu$ m, 4.6×250 mm, Tokyo, Japan)를 사용하였고, 검출기는 ELSD를 사용하였으며, 이동상은 70% acetonitrile를 1.2 mL/min 속도로 흘려주었고, 10  $\mu$ L를 주입하여 분석하였다. 표준물질로는 fructose 및 glucose을 사용하였다.

### 7. S-allyl-L-cysteine(SAC) 함량 분석

숙성마늘의 SAC 함량은 Bae 등(2012)의 방법에 따라 Waters AccQ-Fluor™ reagent kit(Miliford, MA, USA)를 사용하여 분석하였다. 0.2  $\mu$ L nylon membrane filter로 여과한 숙성마늘 물 추출물 10  $\mu$ L에 70  $\mu$ L의 AccQ-Tag Fluor borate buffer를 넣고, 20  $\mu$ L의 AccQ-Fluor™ reagent를 넣어주어 몇 초간 vortex를 시행하였다. 이후 1분간 실온에서 incubation한 후에 55°C의

water bath에서 10분간 반응 후 HPLC(Waters 2690, Milford, MA, USA)를 이용하여 분석하였다. HPLC 분석조건은 C18 column(Mightysil RP-18 GP column, 4.6×250 mm, Kanto Chemical, Tokyo, Japan)을 사용하였고, 검출기는 FLD(Exλ: 250 nm, Emλ: 395 nm)를 사용하였으며, 이동상은 A를 AccQ-Tag A 용매, B를 AccQ-Tag B 용매로 하여 A:B 초기 비율을 90:10으로 시작하여 30분에 30:70, 31분에 0:100, 40분에 0:100, 41분에 90:10 초기 용매 조성으로 하여 50분간 유지하는 비율의 gradient system을 사용하여 0.6 mL/min의 유속으로 흘려주었고, 10 μL를 주입하여 분석하였다.

### 8. 총 폴리페놀 함량 및 DPPH radical 소거활성 측정

숙성마늘의 총 폴리페놀 함량은 Folin-Denis의 방법을 이용하여 측정하였다(Hwang 등 2013b). 숙성마늘 70% ethanol 추출물 100 μL에 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 2 mL를 가한 후 3분간 방치하여 50% Folin-Ciocalteu reagent 100 μL를 가하였다. 30분 후, 반응액의 흡광도 값을 750 nm에서 측정하였고, 표준물질로 garlic acid(Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 검량선을 작성한 후 총 폴리페놀 함량은 시료 g 중의 mg garlic acid로 나타내었다.

숙성마늘의 DPPH radical 소거활성은 Hwang 등(2013b)의 방법을 이용하여 측정하였다. DPPH radical의 소거활성은 0.2 mM DPPH 용액을 520 nm에서 흡광도 값이 1.0이 되도록 metanol로 희석하였다. 희석된 DPPH 용액 1.0 mL에 70% ethanol 추출물 50 μL를 첨가하여 실온에서 30분간 방치 후 520 nm에서 흡광도의 감소치를 측정하여 AEAC(L-ascorbic acid equivalent antioxidant capacity)로 나타내었다.

### 9. 통계분석

통계분석은 SPSS 통계프로그램(Statistical Package for the Social Science, Ver. 12.0, SPSS Inc., Chicago, USA)을 이용하여 각 측정군의 평균과 표준편차를 산출하고, 처리간의 차이 유무를 one-way ANOVA(Analysis of variation)로 분석한 뒤 Duncan's multiple range test를 이용하여  $p < 0.05$  수준에서 유의성을 검정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. pH 및 산도 측정

숙성 온도와 기간에 따른 마늘의 pH와 총산도를 측정된 결과는 Table 1과 같이 나타났다. 생마늘의 pH와 총산도는 각각 6.60 및 0.50%이었으며, 숙성 온도가 높고 숙성 기간이 경과할수록 pH는 유의적으로( $p < 0.05$ ) 감소한 반면에, 총산도는 증가하는 경향을 보였다. pH는 60°C에서 60일간 숙성 시 6.60~4.52로 70°C에서 40일 숙성 시에는 6.60~4.21까지 감소하였으

**Table 1. Changes in pH and total acidity of garlic according to the aging temperature and periods**

Aging days	pH		Total acidity(%)	
	Aging temperature(°C)		Aging temperature(°C)	
	60	70 <sup>1)</sup>	60	70
Raw garlic	6.60±0.05 <sup>a2)</sup>	6.60±0.05 <sup>a</sup>	0.50±0.01 <sup>f</sup>	0.50±0.01 <sup>f</sup>
5	6.30±0.11 <sup>ab</sup>	6.04±0.04 <sup>b</sup>	0.70±0.07 <sup>c</sup>	0.68±0.05 <sup>c</sup>
10	6.15±0.06 <sup>bc</sup>	5.90±0.17 <sup>b</sup>	0.78±0.11 <sup>de</sup>	0.83±0.12 <sup>de</sup>
15	5.80±0.12 <sup>cd</sup>	5.29±0.10 <sup>c</sup>	0.81±0.02 <sup>de</sup>	0.93±0.02 <sup>d</sup>
20	5.54±0.11 <sup>de</sup>	4.71±0.22 <sup>d</sup>	0.92±0.07 <sup>cd</sup>	1.18±0.15 <sup>c</sup>
25	5.47±0.21 <sup>de</sup>	4.30±0.24 <sup>e</sup>	0.89±0.07 <sup>cd</sup>	1.61±0.21 <sup>b</sup>
30	5.23±0.31 <sup>fg</sup>	4.21±0.12 <sup>e</sup>	0.96±0.04 <sup>c</sup>	1.70±0.04 <sup>ab</sup>
35	5.18±0.09 <sup>ef</sup>	4.23±0.09 <sup>e</sup>	1.15±0.18 <sup>b</sup>	1.76±0.05 <sup>ab</sup>
40	4.72±0.33 <sup>g</sup>	4.21±0.02 <sup>e</sup>	1.15±0.02 <sup>b</sup>	1.81±0.11 <sup>a</sup>
50	4.59±0.13 <sup>g</sup>		1.44±0.03 <sup>a</sup>	
60	4.52±0.30 <sup>g</sup>		1.51±0.10 <sup>a</sup>	

<sup>1)</sup> Garlics were aged at 70°C for 40 days.

<sup>2)</sup> Any means in the same column followed by the same letter are not significantly ( $p < 0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

며, 60°C 숙성 시에는 40일차부터 70°C 숙성 시에는 25일차부터 pH 변화량이 적은 것으로 나타났다. 숙성 중 총산도 변화는 60°C에서는 0.50~1.51%로, 70°C에서는 0.50~1.81%까지 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Shin 등(2008)의 연구에서 숙성 온도가 높을수록, 숙성기간이 길어질수록 pH가 점차 산성화 되며, 낮은 온도보다는 높은 온도에서의 산성화 정도가 크게 변화한다는 연구와 일치한다.

### 2. 갈변도 및 5-HMF 함량 분석

숙성 온도와 기간에 따른 마늘의 갈변도 변화는 420 nm에서 흡광도를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 생마늘의 흡광도 값은 0.264이었고, 60°C에서 60일간 숙성 시 0.43~1.34로, 70°C에서 40일간 숙성 시에는 0.51~1.91로 숙성 온도가 높고, 숙성 기간이 길어질수록 유의적( $p < 0.05$ )으로 증가하였다. 이러한 결과는 열처리 온도와 시간이 증가할수록 마늘(Kim & Kim 1990), 인삼(Hwang 등 2013a), 야콘(Hwang 등 2013b) 등의 갈변도가 증가한다는 연구결과와 유사하고, 이는 50~70°C에서 polyphenol oxidase가 활성을 잃는 것을 감안할 때 비효소적 갈변반응에 의한 갈변이 증가되었다고 판단된다(Bae & Lim 2002). 또한 갈변도와 pH의 관계에서는 갈변 물질의 생성량이 증가할수록 pH가 낮아진다는 Shine 등(2008)과 Lee 등(1998)의 보고와 일치한다.

5-HMF는 과일즙, 벌꿀, 우유와 같은 환원당과 아미노산을 함유한 식품들을 저장하거나 가공하는 과정에서 비효소적 갈

**Table 2. Changes in browning index and 5-HMF contents of garlic according to the aging temperature and periods**

Aging days	Browning index		5-HMF(mg/100 g)	
	Aging temperature(°C)		Aging temperature(°C)	
	60	70 <sup>1)</sup>	60	70
Raw garlic	0.26±0.01 <sup>h2)</sup>	0.26±0.01 <sup>g</sup>	ND <sup>3)</sup>	ND
5	0.43±0.04 <sup>g</sup>	0.51±0.03 <sup>f</sup>	ND	0.05±0.01 <sup>d</sup>
10	0.49±0.05 <sup>fg</sup>	0.49±0.03 <sup>f</sup>	ND	0.10±0.02 <sup>d</sup>
15	0.54±0.02 <sup>ef</sup>	0.65±0.05 <sup>e</sup>	0.08±0.01 <sup>de</sup>	0.46±0.09 <sup>d</sup>
20	0.63±0.03 <sup>de</sup>	0.86±0.00 <sup>d</sup>	0.07±0.01 <sup>de</sup>	1.52±0.15 <sup>d</sup>
25	0.57±0.03 <sup>def</sup>	1.22±0.01 <sup>c</sup>	0.10±0.02 <sup>de</sup>	6.83±1.57 <sup>d</sup>
30	0.66±0.03 <sup>d</sup>	1.75±0.04 <sup>b</sup>	0.20±0.01 <sup>d</sup>	29.48±0.20 <sup>c</sup>
35	0.88±0.08 <sup>c</sup>	1.81±0.05 <sup>b</sup>	0.21±0.02 <sup>d</sup>	59.73±20.96 <sup>b</sup>
40	1.20±0.10 <sup>b</sup>	1.91±0.09 <sup>a</sup>	0.45±0.08 <sup>c</sup>	106.07±14.40 <sup>a</sup>
50	1.31±0.06 <sup>a</sup>		0.77±0.07 <sup>b</sup>	
60	1.34±0.11 <sup>a</sup>		3.30±0.27 <sup>a</sup>	

1) Garlics were aged at 70°C for 40 days.

2) Any means in the same column followed by the same letter are not significantly ( $p<0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

3) Not detected

변반응에 의해 생성되는 중간생성물로 갈변반응의 진행 정도를 판단하는 지표로 사용된다(Antal 등 1990; Cho 등 2011). 숙성 온도와 기간에 따른 마늘의 5-HMF 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같이 생마늘에서는 검출되지 않았다. 60°C에서는 숙성 15차부터 5-HMF가 검출되어 숙성 기간 중 0.08~3.30 mg/100 g으로 증가량이 적은 반면에, 70°C에서는 0.05~106.07 mg/100 g까지 크게 증가하였다. 특히 70°C 25일차부터 5-HMF 함량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Kwon 등(2006)의 마늘, Hwang 등(2011)의 더덕 및 도라지의 경우에도 열처리 온도와 시간이 증가할수록 5-HMF 함량은 유의적으로 증가한다는 연구결과와 유사하였다. 또한 60°C 숙성마늘에서 5-HMF의 생성은 거의 일어나지 않은 반면, 75°C 숙성마늘에서 5-HMF의 생성은 급격히 증가한다는 Cho 등(2011)의 연구와 일치하였다. 따라서 숙성 마늘에서 5-HMF의 생성 여부는 숙성 온도가 중요한 요인이라는 것으로 판단된다.

### 3. Fructose 함량 분석

숙성 온도와 기간에 따른 마늘의 fructose 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 생마늘의 fructose 함량은 1.46%이었고, 60°C에서 60일간 숙성 시 0.77~14.57%까지 증가하는 경향을 보였다. 70°C 숙성 처리 시에는 30일차까지 1.07~19.75%까지 급격히 증가한 후, 숙성 40일차에는 15.11%로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 60°C에서 35일 동안 숙성된 마늘의 fructose 함량이 꾸준히 증가한 반면, 70°C에서 숙성시킨

**Table 3. Changes in fructose contents of garlic according to the aging temperature and periods**

Aging days	Aging temperature(°C)	
	60	70 <sup>1)</sup>
Raw garlic	1.46±0.08 <sup>2)</sup>	1.46±0.08 <sup>g</sup>
5	0.77±0.02 <sup>g</sup>	1.07±0.04 <sup>g</sup>
10	1.07±0.05 <sup>fg</sup>	3.73±0.13 <sup>f</sup>
15	1.36±0.04 <sup>f</sup>	6.59±0.18 <sup>e</sup>
20	3.53±0.06 <sup>e</sup>	11.32±0.43 <sup>d</sup>
25	3.58±0.08 <sup>e</sup>	18.29±0.59 <sup>b</sup>
30	6.81±0.39 <sup>d</sup>	19.75±0.24 <sup>a</sup>
35	7.60±0.23 <sup>c</sup>	18.68±0.79 <sup>b</sup>
40	9.98±0.40 <sup>b</sup>	15.11±0.60 <sup>c</sup>
50	10.35±0.27 <sup>b</sup>	
60	14.57±0.39 <sup>a</sup>	

1) Garlics were aged at 70°C for 40 days.

2) Any means in the same column followed by the same letter are not significantly ( $p<0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

마늘의 fructose 함량은 14일에 49.59%까지 증가하다가 그 이후에 감소한다는 Cho 등(2011)의 보고와 일치한다. 또한 Hwang 등(2010)은 열처리 온도에 따른 fructan과 fructose 함량 변화를 분석한 결과, fructan의 경우 열처리 온도(100~140°C)가 증가함에 따라 240.5~2.0 mg/g으로 분해되어 감소하였고, fructose의 경우 100~130°C까지는 17.1~189.9 mg/g으로 증가하다 140°C에서 72.4 mg/g으로 감소하는 것으로 보고한 바 있다. 숙성 마늘의 fructose 함량 증가는 마늘 fructan이 숙성 중 fructose으로 분해되어 나타난 현상이며, 70°C에서 장기간 숙성 시 fructose 함량 감소는 생성되는 fructose 함량보다 카라멜 반응 및 마이알 반응과 같은 비효소적 갈변반응의 기질로 작용하는 fructose 함량이 더 많기 때문인 것으로 판단된다.

### 4. S-Allyl-L-cysteine(SAC) 함량 분석

숙성 마늘의 주요 활성물질로 알려진 SAC는 수용성 황화합물로 항산화, 항암, 면역증강, 항동맥경화, 항혈전, 항고혈압 등에 효능이 있는 것으로 보고되어 있다(Amagase 2006; Bae 등 2012; Cho 등 2011). 숙성 온도와 기간에 따른 마늘의 SAC 함량을 분석한 결과는 Table 4에 나타내었다. 생마늘의 SAC 함량은 48.11 mg/100 g이었고, 60°C에서 숙성시킨 마늘은 숙성 15일차까지 100.50 mg/100 g으로 증가하다 71.32~26.27 mg/100 g으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 70°C 숙성 처리 시 SAC 함량은 숙성 5일차에 85.55 mg/100 g으로 증가한 후 56.40~12.42 mg/100 g으로 숙성 기간이 경과할수록 급격히 감소하는 것으로 나타났다. Bae 등(2012)의 연구에서는 열처리 온도(40~85°C)와 기간(45일)에 따른 SAC 함량을 분석한

**Table 4. Changes in SAC contents of garlic according to the aging temperature and periods**

Aging days	Aging temperature(°C)	
	60	70 <sup>1)</sup>
Raw garlic	48.11±1.33 <sup>c2)</sup>	48.11±1.33 <sup>c</sup>
5	69.70±5.43 <sup>b</sup>	85.86±0.12 <sup>a</sup>
10	87.96±3.73 <sup>a</sup>	56.40±1.00 <sup>b</sup>
15	100.50±8.37 <sup>a</sup>	40.31±1.47 <sup>d</sup>
20	71.32±5.87 <sup>b</sup>	33.49±2.69 <sup>e</sup>
25	64.88±8.85 <sup>b</sup>	21.89±0.29 <sup>f</sup>
30	49.95±2.11 <sup>c</sup>	16.46±0.45 <sup>e</sup>
35	48.69±1.77 <sup>c</sup>	17.36±0.49 <sup>e</sup>
40	37.92±0.25 <sup>cd</sup>	12.42±0.94 <sup>b</sup>
50	25.47±2.66 <sup>d</sup>	
60	26.27±0.69 <sup>cd</sup>	

<sup>1)</sup> Garlics were aged at 70°C for 40 days.

<sup>2)</sup> Any means in the same column followed by the same letter are not significantly ( $p<0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

결과, 열처리 온도가 낮고 기간이 경과할수록 SAC 함량은 증가하는 것으로 보고하였고, Kim 등(2012)은 60~70°C를 유지하면서 마늘을 숙성 시에는 SAC 함량이 생마늘에 비해 약 2배, 4°C에서 1개월 저장 시에는 약 9배 가량 증가하는 것으로 보고하였다. 또한 마늘의 저장 온도와 저장 기간 및 포장조건에 따른 allyl sulfide, total sulphur 등과 같은 유허화합물들의

함량이 0~2°C의 저온 저장 시에는 증가하고, 24~30°C의 실온 저장 시에는 감소한다고 Singh 등(1959)이 보고한 바 있다. 이러한 결과 살펴볼 때, 마늘을 저온에서 저장하는 경우에는 SAC 함량이 축적되나, 높은 온도에서 장기간 노출 시에는 오히려 감소하는 것으로 생각된다. 또한 SAC는  $\gamma$ -glutamyl-S-alkenyl-L-cysteine이 transpeptidation에 의해 생성되고, oxidation에 의해 S-alkenyl-L-cysteine sulfoxide로 전환되는 것으로 보고되어 있다(Jones 등 2004). 따라서 transpeptidation과 oxidation의 정도에 따라 SAC의 함량이 변화되는데, 온도가 높고 숙성기간이 장기화될수록 transpeptidation이 감소되거나 oxidation이 증가되어 SAC의 함량이 감소된다고 생각되며, 추후 다양한 가공조건에 따른 SAC 함량 변화에 관한 연구와 가공 중 SAC의 전구물질인  $\gamma$ -glutamyl-S-allyl cysteine 함량 및  $\gamma$ -glutamyl transpeptidase 활성 변화에 관한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 5. 총 폴리페놀 함량 및 DPPH radical 소거활성 측정

Polyphenol 화합물들은 수산기를 통한 수소공여와 페놀 고리 구조의 공명 안정화에 의해 인체 유해한 free radical을 안정화시키는 우수한 항산화력을 가지는 것으로 알려져 있다(Rice-Evans 등 1997). 숙성 온도와 기간에 따른 마늘의 총 폴리페놀 함량을 측정된 결과는 Table 5와 같이 숙성 온도가 높고 숙성 기간이 경과할수록 유의적( $p<0.05$ )으로 증가하였다. 생마늘의 총 폴리페놀 함량은 98.38 mg garlic acid/100 g이었고, 60°C에서 60일간 숙성 시 116.67~591.82 mg garlic acid/

**Table 5. Changes in total polyphenol contents and DPPH radical scavenging activity of garlic according to the aging temperature and periods**

Aging days	Total polyphenol contents(mg garlic acid/100 g)		DPPH radical scavenging activity(AEAC)	
	Aging temperature(°C)		Aging temperature(°C)	
	60	70 <sup>1)</sup>	60	70
Raw garlic	98.38±4.34 <sup>b2)</sup>	98.38±4.34 <sup>i</sup>	5.68±0.37 <sup>h</sup>	5.68±0.37 <sup>e</sup>
5	116.67±1.79 <sup>e</sup>	139.38±7.93 <sup>h</sup>	9.08±1.27 <sup>h</sup>	24.55±1.51 <sup>e</sup>
10	144.63±7.25 <sup>f</sup>	187.88±8.23 <sup>e</sup>	26.17±2.00 <sup>e</sup>	65.52±3.43 <sup>f</sup>
15	144.12±6.98 <sup>f</sup>	275.34±7.55 <sup>f</sup>	28.59±1.19 <sup>e</sup>	131.83±6.34 <sup>c</sup>
20	173.00±4.25 <sup>e</sup>	331.51±6.28 <sup>e</sup>	54.89±2.67 <sup>f</sup>	190.42±13.58 <sup>d</sup>
25	176.48±9.45 <sup>e</sup>	508.54±18.57 <sup>d</sup>	63.23±2.96 <sup>f</sup>	252.23±12.14 <sup>c</sup>
30	201.41±7.96 <sup>d</sup>	576.25±14.13 <sup>c</sup>	98.31±2.19 <sup>c</sup>	344.94±16.55 <sup>a</sup>
35	298.41±4.25 <sup>c</sup>	621.54±10.32 <sup>b</sup>	137.69±5.52 <sup>d</sup>	332.14±24.89 <sup>ab</sup>
40	301.34±5.62 <sup>c</sup>	665.22±11.73 <sup>a</sup>	159.57±6.17 <sup>c</sup>	314.02±25.33 <sup>b</sup>
50	425.07±3.03 <sup>b</sup>		209.91±10.77 <sup>b</sup>	
60	591.82±14.31 <sup>a</sup>		226.60±22.49 <sup>a</sup>	

<sup>1)</sup> Garlics were aged at 70°C for 40 days.

<sup>2)</sup> Any means in the same column followed by the same letter are not significantly ( $p<0.05$ ) different by Duncan's multiple range test.

100 g으로 생마늘에 비해 약 6.01배, 70°C에서 40일 숙성 시에는 139.38~665.22 mg garlic acid/100 g으로 생마늘 대비 약 6.67배 증가하였다. Shin 등(2008)의 연구에서도 숙성 온도가 높고 기간이 증가할수록 숙성 마늘의 총 폴리페놀 함량은 증가하는 것으로 보고하였고, Choi 등(2006), Dewanto 등(2002), Jeong 등(2004) 및 Ju 등(2010)의 연구에서도 열처리 후 총 폴리페놀 함량은 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 고분자의 페놀성 화합물이 저분자의 페놀성 화합물로 전환되었거나, 결합형 페놀성분이 열처리에 의해 유리형으로 전환되어 용출이 용이해졌기 때문인 것으로 보고되고 있다.

DPPH radical을 이용한 항산화 활성은 L-ascorbic acid를 표준물로 이용하여 AEAC 값(mg ascorbic acid equivalent/100 g)으로 산출하였고, 숙성 조건에 따른 마늘의 DPPH radical 소거활성을 측정된 결과는 Table 5와 같다. 생마늘의 DPPH radical 소거활성은 5.68 AEAC이었고, 60°C에서 60일간 숙성 시 9.08~226.60 AEAC까지 증가하는 경향을 보였다. 70°C 숙성 처리 시에는 30일차까지 24.55~314.02 AEAC까지 급격히 증가한 후 숙성 40일차에는 314.02 AEAC로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 숙성에 따른 마늘의 총 폴리페놀 함량의 증가(Table 5)와 숙성 처리 시 항산화 활성을 갖는 멜라노이딘과 같은 갈변반응물의 생성에 의한 것으로 생각된다(Kim 등 2008).

## 요 약

본 연구에서는 숙성 온도와 기간에 따른 마늘의 품질특성 변화를 살펴보기 위하여 통마늘을 60°C에서 60일간, 70°C에서 40일간 숙성 처리하여 pH, 총산도, 갈변도, 5-HMF 함량, fructose 함량, SAC 함량, 총 폴리페놀 함량 및 DPPH radical 소거활성 측정하였다. 숙성 온도가 높고 숙성 기간이 길어질수록 마늘의 pH는 감소하고, 총 산도, 갈변도 및 5-HMF 함량은 증가하는 경향을 보였다. 특히, 5-HMF 함량은 60°C 숙성 처리 시 0.08~3.30 mg/100 g으로 증가량이 적은 반면, 70°C 숙성 처리 시 0.05~106.07 mg/100 g으로 숙성 25일차부터 급격히 증가하는 것으로 나타났다. Fructose 함량은 60°C의 숙성 온도에서는 0.77~14.57%으로 지속적으로 증가한 반면, 70°C 숙성 온도에서는 30일차까지 1.07~19.75%까지 증가 후 15.11%로 감소하는 것으로 나타났다. SAC 함량은 생마늘의 경우 48.11 mg/100 g이었으며, 60°C에서 20일 숙성 시 100.50 mg/100 g으로, 70°C에서 5일 숙성 시 85.55 mg/100 g까지 증가한 후 숙성 기간이 경과할수록 SAC 함량은 감소하였다. 생마늘의 총 폴리페놀 함량은 98.38 mg/100 g이었고, 60°C 숙성 처리 시 591.82 mg/100 g까지, 70°C 숙성 처리 시에는 665.22 mg/100 g까지 생마늘에 비해 각각 6.01배 및 6.67배 증가하였

다. DPPH radical 소거활성의 경우, 숙성 온도가 높고 숙성 기간이 길어질수록 증가하는 경향을 보였다. 따라서 마늘 섭취가 용이하고 항산화 활성이 우수한 숙성 마늘 제조를 위해서는 70°C에서 30일, 숙성 마늘의 유효성분인 SAC의 다량 생산을 위해서는 60°C에서 15일간 숙성 처리하는 하는 것이 적할 것으로 판단되며, 이상의 결과는 항산화 효과가 강화 및 SAC 함량 증진 등 선택적인 숙성 마늘의 제조에 활용이 가능할 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 성과물은 농촌진흥청 연구사업(세부과제명: 저온숙성마늘의 성분분석 및 소재화 기술개발, 세부과제번호: PJ01094201)의 지원에 의해 이루어진 것임.

## References

- Amagase H, Petesch BL, Matsuura H, Kasuga S, Itakura Y. 2001. Intake of garlic and its bioactive components. *J Nutr* 131:955S-962S
- Amagase H. 2006. Clarifying the real bioactive constituents of garlic. *J Nutr* 136:716S-725S
- Antal MJ, Mok WAL, Richards GN. 1990. Mechanism of formation of 5-(hydroxyl)-2-furaldehyde from fructose and sucrose. *Carbohydr Res* 199:91-109
- Bae SE, Cho SY, Won YD, Lee SH, Park HJ. 2012. A comparative study of the different analytical methods for analysis of S-allyl-cysteine in black garlic by HPLC. *LWT-Food Sci Technol* 46:532-535
- 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
- Bae SK, Lim MR. 2002. Effects of sodium methabisulfite and adipic acid on browning of garlic juice concentrate during storage. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 18:73-80
- Chae SK. 2007. Studies on the changes in the alliinase activity during the drying of garlic. *Korean J Sanitation* 22:57-66
- Cho KJ, Cha JY, Yim JH, Kim JH. 2011. Effects of aging temperature and time on the conversion of garlic (*Allium sativum* L.) components. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 84-88
- Choi Y, Lee SM, Chun J, Lee HB, Lee J. 2006. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic

- compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chem* 99:381-387
- 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
- Hwang CR, Joung EM, Lee SH, Hwang IG, Kim YB, Jeong JH, Lee J, Jeong HS. 2013a. Chemical components and enzyme activity of hydroponic-cultured ginseng roots and leaves under different heating temperatures. *Korean Soc Food Sci Nutr* 42:911-916
- Hwang CR, Oh SH, Kim HY, Lee SH, Hwang IK, Shin YS, Lee JS, Jeong HS. 2011b. Chemical composition and antioxidant activity of *Deoduk* (*Codonopsis lanceolata*) and *Doragi* (*Platycodon grandiflorum*) according to heating temperature. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40:798-803
- Hwang IG, Kim HY, Park BR, Han HM, Yoo SM. 2013c. Effect of heat treatment on the antioxidant properties of yacon (*Smallanthus sonchifolius*). *Korean J Food & Nutr* 26:857-864
- Hwang IG, Kim KC, Choi SG, Lee JS, Jeong HS. 2010d. Change in fructan content and antioxidant activity of garlic treated acid and heat. *J Agri & Life Sci* 44:61-67
- Jang EK, Seo JH, Lee SP. 2008. Activity and antioxidative effects of aged black garlic (*Allium sativum* L.) extract. *Korean J Food Sci Technol* 40:443-448
- Jeong SM, Kim SY, Kim DR, Jo SC, Nam KC, Ahn DU, Lee SC. 2004. Effect of heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus peels. *J Agric Food Chem* 52:3389-3393
- Jin SK, Kim IS, Jeong JY, Kang SN, Yang HS. 2010. Quality characteristics of low-salt and -fat meatball added black garlic (*Allium sativum* L.) during cold storage. *Korean J Food Sci Ani Resour* 30:1031-1037
- Ju HK, Chung HW, Hong SS, Park JH, Lee J, Kwon SW. 2010. Effect of steam treatment on soluble phenolic content and antioxidant activity of the Chaga mushroom (*Inonotus obliquus*). *Food Chem* 119:619-625
- Jung KA, Park CS. 2012. Physiological activities of fermented garlic broth during fermentation. *Korean J Food Preserv* 19:406-412
- Kim HY, Woo KS, Hwang IG, Lee YR, Jung HS. 2008. Effects of heat treatments on the antioxidant activities of fruits and vegetables. *J Korean Sci Food Technol* 40:166-170
- Kim MH, Kim BY. 1990. Development of optimum processing conditions in air dried garlics using response surface methodology. *J Korean Soc Food Sci Nutri* 19:234-238
- Kim MS, Kim MJ, Bang WS, Kim KS, Park SS. 2012. Determination of S-allyl-L-cystein, diallyl disulfide, and total amino acids of black garlic after spontaneous short-term fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41:661-665
- Kim MY, Lee SH, Jang GY, Kim HY, Woo KS, Hwang IG, Lee J, Jeong HS. 2013. Effects of heat treatment on antioxidant activity of hydrolyzed mung beans. *Korean J Food Sci Technol* 45:34-39
- 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
- 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
- Oh HL, Kim NY, Sohn CW, Ryu BR, Yoon JH, Kim MR. 2012. Analyses of pungency-related factors of field and rice paddy garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41:655-660
- Rice-Evans CA, Miller NJ, Paganga G. 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Sci* 2:152-159
- 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
- Shine JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Kim JG, Sung NJ. 2008. Changes of physicochemical components and antioxidant activity of garlic during its processing. *J Life Sci* 18:1123-1131
- Singh LJ, Pruthi JS, Sreenivasamurthy V, Swaminathan M, Subrahmanyam V. 1959. Effect of type of packaging and storage temperature on allyl sulphide, total sulphur, antibacterial activity and volatile reducing substances in garlic powder. *J Food Sci* 24:453-460
- You BR, Kim HR, Kim MJ, Kim MR. 2011. Comparison of the quality characteristics and antioxidant activities of the commercial black garlic and lab-prepared fermented and aged black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40:366-371

Received 19 August, 2015

Revised 28 August, 2015

Accepted 2 September, 2015