

자이언트흑마늘의 유효성분 분석

김 담 · 김경희 · 육홍선
충남대학교 식품영양학과

Analysis of Active Components of Giant Black Garlic

Dam Kim, Kyoung-Hee Kim, and Hong-Sun Yook
Department of Food and Nutrition, Chungnam National University

ABSTRACT Garlic has been consumed for a long time as a food in Korea. Among commercial garlic products, aged black garlic is known to contain bioactive ingredients. Giant garlic is large garlic with a mild and sweet flavor. However, there have been few studies on the bioactive effects of giant garlic. This study analyzed valid substances of giant black garlic (GBG), giant fresh garlic (GFG), normal black garlic (NBG), and normal fresh garlic (NFG). Moisture content of GBG decreased in comparison with that of GFG. Ash, crude protein, crude lipid, total pyruvate, S-allylcysteine, and S-allylmercaptocysteine contents were the highest in GBG. The pH values of GBG, GFG, NBG, and NFG were 3.77, 5.97, 3.94, and 6.10, respectively. Acidity of GBG was higher than that of GFG. Total sugar content of GBG increased while reducing sugar content was the same as that of GFG. Composition of amino acids except for histidine, lysine, and arginine in GBG was higher than that of GFG, and free amino acids excluding arginine, cysteine, lysine, phosphoethanolamine, and urea were higher than those of GFG. In minerals, Cu, Fe, and Mg contents were higher than those of GFG.

Key words: giant black garlic, active components, proximate composition, pyruvate, sulfur compounds

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과(Liliaceae)의 과 속(*Allium*)에 속하는 다년생 초본으로 원산지는 중앙아시아와 지중해 연안 지방으로 전해지고 있으며 우리나라를 비롯한 중국, 인도, 미국 및 남부 유럽 등지에서 광범위하게 재배되고 있다(1). 사람들이 마늘을 오랜 기간 섭취해오면서 마늘에 대한 다양한 연구가 이루어졌으며 이로써 항암, 항균, 노화 방지 및 항산화, 항혈전성, 혈압 강하 작용, 콜레스테롤 저하 등 다양한 생리활성이 입증되었다(2). 이에 따라 마늘은 향신료뿐만 아니라 기능성 식품 및 의약품 개발의 소재로 이용되며 우리 식생활에서 없어서는 안 될 식품으로 자리 잡아 왔다. 이러한 마늘의 기능성은 allicin(diallyl thiosulfinate), methyl allyl, 1-propenyl allyl, dimethyl thiosulfinate 등의 thiosulfonates 화합물에서 기인한다고 알려져 있으며, 이 중 allicin은 thiosulfonates 화합물의 60~80%를 차지하는 중요한 화합물로 마늘에는 직접 존재하지 않으나 마늘을 절단할 경우에 효소 alliinase에 의하여 전구체인 alliin(S-allyl-L-cysteine sulfoxide)으로부터 만들

어진다(3). Allicin은 불안정하므로 분해되어 diallyl sulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl disulfide 등의 황화합물이 생성되고 이들은 마늘이 자극적인 냄새를 가지게 한다(4). 기능성이 인정됨에 따라 식품의약품 안전처는 마늘을 고시형 기능성 원료로 공식 등록한다는 개정을 발표했다(5)에 의하면 국내 마늘의 생산량은 2014년도에 353,761톤이고 국민 1인당 연간 마늘 소비량은 약 7~9 kg으로 사람들이 꾸준히 마늘을 섭취하고 있음을 알 수 있다.

한편 마늘은 특유의 자극적인 맛과 냄새를 가지고 있어서 사람들의 기호도를 저하시킬 뿐만 아니라 매운맛 성분인 allicin이 강한 산화작용을 하여 다량 섭취 시 정상세포나 조직의 손상을 야기할 수 있으므로 생리활성을 나타내기엔 충분한 양을 섭취하는 데 어려움이 있다(6,7). 또한 allicin 생성에 작용하는 alliinase는 온도 및 pH 등에 의해 영향을 받으므로 자극적인 냄새 제거를 위하여 효소 반응을 저해하도록 마늘을 가공한 형태인 흑마늘이 개발되었다(6). 흑마늘은 마늘을 통째로 고온에서 일정시간 동안 숙성시켜 마늘의 자체 성분과 효소 등에 의해 마늘의 내부까지 모두 흑색으로 변화한 것이다(8). 이 과정을 통하여 수분이 줄어들고 점도가 높아지며, 유리당 함량 및 산도의 증가로 자극적인 매운맛이 감소함으로써 감미와 산미가 조화되어 마늘 섭취가 용이하게 된다(9). 흑마늘이 오랜 숙성기간을 거치면서 자체의

당과 아미노산 성분이 비효소적 갈변반응을 일으켜 멜라노이딘(melanoidine)과 같은 갈변물질이 생성되며, 총 페놀(phenol), 총 플라보노이드(flavonoid) 함량이 높아지고 수용성 성분인 S-allyl-L-cysteine(SAC), S-methyl-L-cysteine(SMC)과 지용성 성분인 diallyl sulfide, diallyl-disulfide 등이 생성되어 기능성이 증가한다(10). 이에 따라 흑마늘은 일반마늘에 비하여 항산화 활성이 상승하며 산화적 스트레스 예방 효과, 항염증 및 항암 작용이 높다고 보고되어 있다(11).

자이언트마늘(*Allium ampeloprasum* var. *ampeloprasum*)은 엘리펀트마늘 혹은 great-headed 마늘이라고도 불리며(12), Fig. 1과 같이 중량이 450 g에 달할 정도로 크기가 크고 마늘에 비하여 풍미가 순하며 단맛을 내므로 여러 나라에서 마늘 대체용으로 사용하고 있다(13). 자이언트마늘이 속하는 *Allium ampeloprasum* 그룹은 크게 자이언트마늘, leek, kurrat 그룹으로 나눌 수 있으며, 자이언트마늘의 특징은 마늘보다는 leek에 가깝다고 알려져 있다(14, 15). 미국에서 생산되기 시작한 자이언트마늘은 캘리포니아, 유럽, 태국, 그리스, 이집트, 이란 등 여러 지역에서 재배되고 있으며 미국의 농산물 시장에서 쉽게 구할 수 있고, 특히 태국에서 요리재료로 많이 사용되고 있다(14,16). 반면에 우리나라에서는 영광, 부안, 서산, 의성, 군위 등의 지역에서 재배되고 있다. 성분은 생산지나 재배조건에 따라 다르지만 연구된 바에 의하면 일반적으로 수분을 많이 함유하고 있으며 그밖에 Ca, P, Fe 등의 무기질과 SAC, SMC 등의 황화합물이 함유되어 있다고 알려져 있다(17). 효능으로는 anti-hepatotoxic 및 trichothecene(T-2) toxin의 방어 효과, 항곰팡이 활성, *Vibrio cholerae*에 대한 항균 활성

등이 있으며 콜레스테롤 감소 및 혈압 강하 효과, 천식, 기관지염 등의 호흡기 질환에도 효과가 있다고 보고되어 있다(14,18). 자이언트마늘에 대한 국내의 연구로는 파종시기에 따른 중부지역의 코끼리마늘 생육 및 수량 비교(19), 코끼리마늘과 한지형 재배종 마늘의 주요 특성 비교(20) 등이 있으며, 국외에서는 *Allium ampeloprasum*의 향미생물 활성(13), great-headed 마늘의 특성 평가(21), 마늘과 엘리펀트마늘의 총 페놀 함량 및 항산화 활성 비교(15), HPLC에 의한 마늘, 리크, 엘리펀트마늘 등의 티오설피네이트 함량 분석(22) 등의 연구가 이루어졌다.

이와 같이 마늘 및 흑마늘의 기능성에 대한 연구가 활발히 이루어졌으나 자이언트마늘에 대한 국내의 연구는 생육에 관한 내용에 한정되어 있으며 전 세계적으로 자이언트마늘의 발효에 대한 연구는 전무한 실정이다. 마늘은 자극적인 매운맛을 지니므로 소비자들이 섭취를 기피하여 생리적 효능을 내는 충분한 양을 먹기에 어려움이 있으나 자이언트마늘은 마늘보다 풍미가 순할 뿐만 아니라 크기가 커서 껍질을 벗기기 쉽기 때문에 이에 대한 사람들의 선호도가 높아져 이를 섭취함으로써 마늘과 유사한 생리활성을 기대할 수 있다. 또한 마늘을 숙성시켜 만든 흑마늘은 감미와 산미가 조화되어 풍미가 좋아지고 생리효능을 나타내는 성분이 크게 증가한다. 이에 따라 자이언트마늘을 숙성시킨 자이언트흑마늘을 섭취함으로써 자이언트마늘과 흑마늘의 장점이 접목된 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 자이언트마늘을 흑마늘로 숙성시킬 시에 새롭게 생성되거나 증강되는 유효성분을 측정하여 기존의 일반마늘 및 이를 숙성시킨 일반흑마늘과 비교 분석함으로써 새로운 기능성 식품 소재로서의 활용 가능성을 알아보고 국내에 잘 알려지지 않은 자이언트마늘의 숙성에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

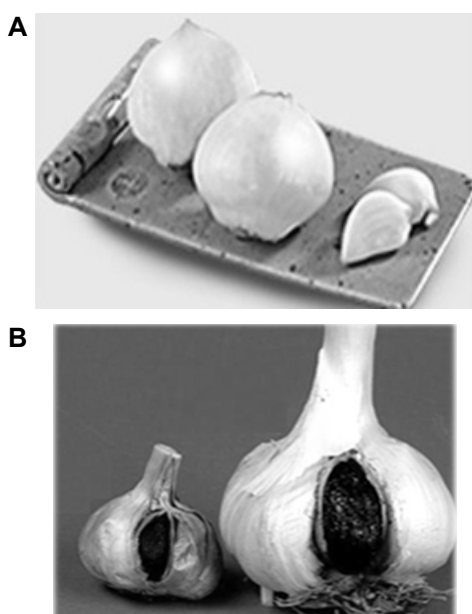


Fig. 1. Comparison of appearance of giant and normal of fresh garlic (A) and black garlic (B).

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용된 자이언트마늘(*Allium ampeloprasum* var. *ampeloprasum*) 및 일반마늘(*Allium sativum* L.)은 2013년 6월에 각각 영광과 의성에서 생산되었으며, 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘은 이에프지(Geumsan, Korea)에서 제조한 것을 (주)점보갈릭(Yongin, Korea)을 통해 제공받아 사용하였다. 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘의 제조는 14종의 천연과채류 및 곡류를 8개월 이상 발효시켜 얻은 천연식물활성효소액에 *Saccharomyces cerevisiae*를 접종하여 실온에서 8개월 동안 배양한 복합발효액을 자이언트마늘 및 일반마늘에 분사시킨 후 30~45°C의 온도에서 24시간, 60~85°C에서 240시간 발효시킨 다음 40~55°C에서 120시간 동안의 숙성과 상온에서 건조시키는 단계로 이루어졌다. 본 연구에서는 자이언트흑마늘, 자이언트마늘, 일반흑마늘, 일반마늘의 유효성분을 측정하여 비교 분석하였다.

추출물 제조

추출물은 각 시료 100 g당 10배(w/v)의 50% ethanol을 가하여 상온에서 24시간씩 3회 반복 추출한 후 추출액을 여과(Whatman No.2, Whatman International Ltd., Maidstone, UK)하여 rotary vacuum evaporator(EYELA A-100S, Tokyo Rikakikai Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 감압 농축한 다음 동결건조(EYELA A-100S, Tokyo Rikakikai Co.) 하는 과정을 거쳐 얻었으며 -20°C 에 보관하면서 본 실험에 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 본 연구에서 일반성분과 pH 측정, 구성 아미노산 및 유리 아미노산 측정, 무기질 함량 측정은 공급받은 생시료를 그대로 사용했으며, 그 외의 실험은 추출물을 사용하였다.

일반성분 분석

일반성분 조성은 AOAC(23)의 방법에 준하여 수분은 105°C 상압가열건조법, 조회분은 550°C 직접회화법, 조지방은 에테르를 용제로 한 Soxhlet 추출법, 조단백질은 Kjeldahl 법으로 분석하였다.

총당 및 환원당 함량 측정

총당 함량 측정을 위해 phenol-sulfuric acid법(24)에 따라 시료 1 mL를 취하여 5% phenol 1 mL와 sulfuric acid (H_2SO_4) 5 mL를 첨가하여 혼합하고 실온에서 20분간 방치한 후 spectrophotometer(UV-1800, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 490 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총당의 함량은 표준물질을 glucose(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)로 하여 얻은 standard curve의 검량식에 흡광도를 적용하여 구하였다.

환원당 함량 측정을 위해 DNS법(25)에 따라 시료 1 mL를 취하여 DNS 용액(3,5-dinitrosalicylic acid 0.5 g, sodium hydroxide 8 g, rochelle salt 150 g을 증류수에 녹여 500 mL로 정용) 2 mL를 넣고 혼합한 후 10분간 끓는 물에서 반응시킨 다음 냉각시켜 spectrophotometer로 550 nm에서 흡광도를 측정하였다. 환원당 함량은 표준물질을 glucose로 하여 얻은 standard curve의 검량식에 흡광도를 적용하여 구하였다.

pH 및 산도 측정

잘게 분쇄한 시료 5 g에 3차 증류수 45 mL를 가하여 섞이도록 충분히 교반한 후 원심분리(HANIL Science Industrial Co., Ltd., Incheon, Korea) 한 상층액의 pH를 pH meter (PHM 210, Radiometer, Lyon, France)를 이용하여 측정하였다.

산도 측정을 위해 시료 1 g을 3차 증류수에 녹여 100 mL로 정용하고 균질화(150 rpm, 2 h, 25°C)시킨 후 원심분리(3,000 rpm, 20 min) 한 다음 상등액 10 mL를 취하여 지시약인 phenolphthalein(Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Siheung, Korea)을 첨가한 후 0.1 N NaOH를

가하여 무색에서 황색으로 변하는 점을 종말점으로 하였다. 산도는 종말점이 되는 데 들어간 0.1 N NaOH의 소비량을 젯산 함량(%)으로 환산하여 구하였다.

총 피루브산 함량 측정

피루브산 함량 측정을 위해 시료 0.5 g에 10% trichloroacetic acid(TCA, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Pyeongtaek, Korea)를 5 mL 첨가하여 1시간 동안 방치한 후 여과지(Whatman No.2, Whatman International Ltd.)로 여과하였다. 그 여액 1 mL에 0.0125% dinitrophenylhydrazine(Sigma-Aldrich Co.) 1 mL를 가하여 잘 혼합한 다음 37°C 에서 10분간 반응시키고 0.6 N NaOH 용액 5 mL를 가하여 spectrophotometer로 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 피루브산의 함량은 표준물질을 sodium pyruvate(Sigma-Aldrich Co.)로 하여 동일한 방법으로 실험하여 얻은 standard curve의 검량식에 흡광도를 적용하여 구하였다(26).

구성 아미노산 및 유리 아미노산 분석

구성 아미노산의 분석을 위해 분쇄한 시료 100 mg을 6 N hydrochloric acid(HCl) 2 mL에 녹인 후 N_2 gas를 7분간 충전시킨 다음 110°C 에서 24시간 동안 반응시켜 가수분해하였다. 그 후 rotary vacuum evaporator로 감압 농축(40°C)한 후 0.2 N Na-citrate buffer(pH 2.2, Pickering Laboratories Inc., Mountain View, CA, USA) 용액을 이용하여 일정비율로 희석하고 0.2 μm membrane filter(Whatman International Ltd.)로 여과한 다음 아미노산 자동분석기(Pinnacle PCX post-column derivatizer, Pickering Laboratories Inc.)로 총 16종의 구성 아미노산을 분석·정량 하였다.

유리 아미노산의 분석을 위해 시료 각 1 g에 ethanol 150 mL를 가하여 균질화한 후 원심분리(3,000 rpm, 20 min) 한 잔사에 80% ethanol 75 mL를 가하여 2회 반복 추출한 다음 상등액을 모아 농축하였다. 농축된 시료를 ether로 탈지하여 50 mL로 정용하고 이 액을 일정량 취해 감압 농축하여 ether를 제거하였다. 그다음 0.2 N Na-citrate buffer(pH 2.2) 5 mL로 정용한 후 0.2 μm membrane filter로 여과하여 아미노산 자동분석기로 유리 아미노산을 분석·정량하였다(27).

무기질 분석

무기질의 분석은 AOAC(23)법에 준하여 측정하였다. 생시료 1 g을 취해 nitric acid(HNO_3) 10 mL와 sulfuric acid (H_2SO_4) 10 mL를 가한 후 600°C 에서 2시간 동안 회화시키고 충분히 방랭한 뒤 HCl 2 mL와 3차 증류수 60 mL를 가하여 1시간 동안 회화시켰다. 회화된 시료를 여과(Whatman No.2, Whatman International Ltd.)한 후 증류수를 가해 총 100 mL의 부피로 맞추어 유도결합플라즈마 분광광도계

(ICP, Inductively Coupled Plasma 730-ES, Varian, Palo Alto, CA, USA)로 무기질 함량을 측정하였다. 무기질은 철(Fe), 망간(Mn), 구리(Cu), 나트륨(Na), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 칼륨(K), 인(P), 아연(Zn) 함량을 측정하였다. RF power는 1.3 kW, Plasma argon 15 L/min, auxiliary argon flow rate 0.5 L/min, nebulizer argon flow rate 0.8 L/min, RF generator는 27.12 MHz, sample up take는 1.5 mL/min으로 하였다.

SAC 및 SAMC 분석

SAC, S-allylmercaptocysteine(SAMC)을 측정하기 위해 시료 5 mg을 50% methanol 1 mL에 용해하여 0.2 µm filter로 여과한 후 이를 시험 용액으로 하여 high performance liquid chromatography(HPLC, YL 9100, Young Lin Instrument Co., Ltd., Anyang, Korea)로 분석하였다. 이동상은 10% acetonitrile(SK Chemicals, Ulsan, Korea), flow rate는 1 mL/min의 조건으로 하였고 시료는 25 µL를 주입하여 254 nm, 203 nm에서 분석하였다. 정량을 위한 표준물질은 SAC(Sigma-Aldrich Co.)와 SAMC(Sigma-Aldrich Co.)를 사용하였으며 모든 측정은 실온에서 실행되었다. 이렇게 얻어진 피크의 높이와 면적을 표준검량곡선(R²=1)에 대입하여 검체 중의 SAC와 SAMC의 함량(%)을 산출하였다.

통계 처리

모든 실험은 3회 이상 반복 측정하여 평균과 표준편차로 나타내었으며 그 결과는 SPSS 20.0 software package (Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)의 일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 실시하여 검증하였다. 유의성이 있는 항목에 대해서는 Duncan's multiple range test로 P<0.05 수준에서 유의차 검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

일반성분

자이언트흑마늘, 자이언트마늘, 일반흑마늘 및 일반마늘의 일반성분 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 수분 함량은 자이언트흑마늘이 45.16%, 자이언트마늘이 69.67%, 일

반흑마늘이 50.29%, 일반마늘이 62.23%로 시료 간에 유의적인 차이를 보였으며, 자이언트마늘 및 일반마늘이 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘로 발효 시에 수분이 각각 약 1/3배, 1/5배 감소하였다(P<0.05). Shin 등(28)은 온도 및 시간을 달리하여 남해산 생마늘을 숙성시킨 흑마늘의 일반성분을 측정된 결과 숙성 온도 및 기간이 증가할수록 수분 함량이 감소하였다고 보고하였는데, 이에 따라 본 연구에서 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘의 수분 함량이 자이언트마늘 및 일반마늘에 비하여 감소한 원인은 장시간 동안 여러 온도의 발효, 숙성 및 건조 과정을 거치면서 수분이 손실되었기 때문으로 보인다. 또한 자이언트마늘의 크기가 일반마늘에 비하여 더 크기 때문에 공기와의 접촉 면적이 넓어 발효 시 수분이 더 많이 감소된 것으로 생각된다. 자이언트흑마늘은 회분 1.88%, 조단백 7.12%, 조지방 1.24%를 함유하였으며 이 값은 자이언트마늘이 회분 0.87%, 조단백 2.94%, 조지방 0.48%를 함유하는 것과 비교하여 모두 증가한 값을 보였다. 또한 일반마늘에 비해서도 일반흑마늘에서 회분, 조단백 및 조지방 함량이 증가하여 성분 변화가 자이언트흑마늘과 비슷한 경향을 나타내었다. 국외에서 재배한 자이언트마늘의 성분에 대한 연구(16)에서는 자이언트마늘이 회분 0.9%, 단백질 2.2%, 지질 0.3%를 함유한다고 하여 본 연구 결과와 유사했지만 수분 함량은 86.3%로 약 16%의 차이를 보였는데, 이는 재배지와 수확시기 등의 조건에 따른 성분 차이에서 기인한 결과로 생각된다. 또한 마늘은 수확 후 장기간 저장을 위하여 통풍이 잘되고 서늘한 곳에서 30~40일간 자연건조 혹은 30~40°C의 건조기에서 예건처리를 하여 수분 함량이 64% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다고 알려져 있는데(1) 재배지에 따라 수분 함량이 서로 상이한 것은 이러한 예건 정도가 다르기 때문으로 판단된다. 한편 발효 후에 회분, 단백질, 지질의 함량이 증가하는 원인은 앞서 말한 바와 같이 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘을 제조하는 발효 과정에서 수분이 감소되어 이에 따른 성분의 농축으로 전체에 대한 비율이 늘어났기 때문으로 보이며, 이와 같은 경향은 Choi 등(27)의 연구와 Kim 등(29)의 연구에서 생마늘을 흑마늘로 발효시킬 시에 수분 함량은 감소하고 그 외에 다른 성분들의 비율이 증가한 결과와 유사하였다.

pH 및 산도

자이언트흑마늘, 자이언트마늘, 일반흑마늘 및 일반마늘

Table 1. Proximate composition of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic (%)

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
Moisture	45.16±0.64 ^{d2)3)}	69.67±0.06 ^a	50.29±0.78 ^c	62.23±0.60 ^b
Crude ash	1.88±0.03 ^a	0.87±0.02 ^d	1.43±0.01 ^b	1.26±0.04 ^c
Crude protein	7.12±0.25 ^a	2.94±0.42 ^c	6.89±0.13 ^a	5.79±0.49 ^b
Crude fat	1.24±0.17 ^a	0.48±0.01 ^b	1.07±0.11 ^a	0.49±0.10 ^b
Carbohydrate	44.60±0.25 ^a	26.04±0.43 ^d	40.31±0.13 ^b	30.22±0.49 ^c

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

²⁾Mean±SD (n=3).

³⁾Different letters (a-d) within the same row differ significantly (P<0.05).

Table 2. pH and acidity of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
pH	3.77±0.01 ^{d2)3)}	5.97±0.03 ^b	3.94±0.02 ^c	6.10±0.02 ^a
Acidity (%)	3.03±0.06 ^a	0.45±0.03 ^d	2.22±0.04 ^b	0.68±0.02 ^c

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

²⁾Mean±SD (n=3).

³⁾Different letters (a-d) within the same row differ significantly ($P<0.05$).

의 pH와 산도를 측정된 결과는 Table 2와 같다. 자이언트마늘의 pH는 5.97, 자이언트흑마늘의 pH는 3.77로 생마늘보다 흑마늘이 되었을 때 pH가 감소하였으며 마찬가지로 일반마늘이 6.10, 일반흑마늘이 3.94로 흑마늘이 된 후에 산성화된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 자이언트흑마늘과 일반흑마늘의 pH는 서로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 Choi 등(27)의 연구에서 남해산 흑마늘의 이화학적 특성을 평가하였을 때 생마늘의 pH가 6.84, 흑마늘의 pH가 4.36으로 생마늘보다 흑마늘의 pH가 낮아졌다고 보고한 결과와 유사한 경향을 보였다. 또한 숙성 온도와 시간에 따른 마늘의 pH를 측정된 결과 온도가 높고 시간이 경과할수록 흑마늘의 pH가 산성화된다는 Shin 등(28)의 보고에 따라 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘의 pH 감소는 장시간의 흑마늘 제조과정 중 가수분해, 열분해 및 자가분해 효소 등에 의한 작용에 기인한 것으로 여겨진다. 발효식품에 있어 pH가 감소하는 이유는 발효 과정에서 미생물의 효소에 의해 유기물이 분해되어 여러 저급화합물이 생성되는데(30), 그중 유기산과 같은 산성 발효산물이 생성되었기 때문으로 생각되나 본 연구에서는 발효에 의한 것보다는 숙성에 의한 열변성에 의해 마늘 중의 alliin이 분해되어 피루브산이 생성된다고 알려져 있는 것(31)에 따라 pH의 감소가 이루어진 것으로 보인다. 또한 여러 연구에서 마늘의 발효 시 pH 감소와 갈변물질 생성 간의 관련성에 대해 언급하였는데 투석막으로 분리한 마늘 갈변물질의 생리활성 연구(32)에서는 마늘이 갈변될수록 산성물질의 생성이 증가한다고 하였으며, 일반흑마늘 제조와 제조과정이 유사한 홍삼에서도 갈변물질의 생성과 더불어 pH가 산성화된 결과를 확인할 수 있었다(33). 이와 같은 연구 결과로 미루어 볼 때 자이언트흑마늘의 갈변반응도 산성화와 연관이 있을 것으로 사료된다.

산도의 측정 결과는 자이언트흑마늘이 3.03%, 자이언트마늘이 0.45%, 일반흑마늘이 2.22%, 일반마늘이 0.68%로

시료 간에 유의적인 차이를 보였으며($P<0.05$), 흑마늘로 된 후에 산도가 더 증가하였다. Kang 등(34)은 홍마늘의 숙성 단계별 산도 및 유기산을 측정된 결과 산도는 생마늘이 0.69%, 홍마늘이 1.15%, 흑마늘이 2.52%로 본 연구에서 측정된 일반마늘 및 일반흑마늘의 산도와 유사한 값을 나타냈으며, 유기산의 총량은 생마늘< 홍마늘< 흑마늘 순으로 증가하였다고 보고하여 숙성 시에 산도 및 유기산이 더 증가함을 알 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 흑마늘 제조과정 중에 가수분해, 열분해 및 자가분해 효소 등에 의한 작용에 의해 생성된 분해산물로 유기산이 생성되기 때문에 기인된 결과로 보이며, 위의 결과에 따라 마늘숙성 시 산도와 pH는 밀접한 관련이 있는 것으로 추정된다.

총당 및 환원당

총당 및 환원당의 측정 결과는 Table 3과 같다. 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘은 25.09 mg%로 서로 같은 값을 나타냈으며 자이언트마늘은 22.37 mg%, 일반마늘은 22.17 mg%로 발효 후에 총당의 함량이 증가하는 것으로 나타났다. Choi 등(27)은 남해산 흑마늘의 총당 및 유리당 함량을 분석한 결과 흑마늘의 발효 과정 중 상대적인 수분의 감소로 생마늘에 비하여 총당 함량이 증가했으며, 유리당 중 glucose, fructose, sucrose, maltose의 유리당 함량이 늘어나고 arabinose 및 galactose가 새롭게 생성되었다고 보고한 바 있는데, 본 연구의 자이언트흑마늘 및 일반흑마늘의 총당 함량 역시 수분의 함량 감소에 의한 것이라 사료된다. 또한 You 등(6)은 생마늘과 흑마늘의 당도를 측정된 결과 일반마늘은 27.5°Brix, 흑마늘은 42.7°Brix를 나타낸다고 하였는데, 이에 따라 자이언트흑마늘 또한 자이언트마늘에 비하여 당도가 높을 것으로 예상된다.

자이언트흑마늘, 자이언트마늘, 일반흑마늘 및 일반마늘의 환원당 함량은 각각 6.71 mg%, 1.17 mg%, 6.74 mg%, 0.98 mg%의 값을 나타내어 흑마늘로 된 후에 함량이 증가하였으며 이는 총당의 경향과 유사하였다. 또한 자이언트흑마늘과 일반흑마늘 간에는 유의한 차이를 보이지 않았다. Kang 등(34)은 마늘의 숙성 단계별 환원당 함량을 측정된 결과 흑마늘이 생마늘에 비하여 약 2.5배 증가하였으며 이에 대해 마늘이 숙성되면서 자체 성분 중 비환원성 당류가 분해되어 환원당으로 변화되고 이는 아미노기와 반응하여 갈변화가 진행된다고 알려진 것에 따라 마늘의 숙성 중 갈변과 더불어 환원당의 함량이 증가하는 것으로 해석하였다.

이와 같이 자이언트마늘 및 일반마늘이 자이언트흑마늘

Table 3. Total sugar and reducing sugar of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic (mg%)

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
Total sugar	25.09±0.30 ^{a2)3)}	22.37±0.21 ^b	25.09±0.13 ^a	22.17±0.70 ^b
Reducing sugar	6.71±0.01 ^b	1.17±0.01 ^c	6.74±0.01 ^a	0.98±0.01 ^d

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

²⁾Mean±SD (n=3).

³⁾Different letters (a-d) within the same row differ significantly ($P<0.05$).

및 일반흑마늘로 된 후에 총당과 환원당 함량이 늘어난 이유는 앞서 말한 바와 같이 숙성 과정 중 수분 함량이 감소되어 전체 시료에 대한 비율이 증가했기 때문으로 사료된다. 또한 마늘은 저장 다당류로서 fructan을 합성하고 이러한 저장물질이 발효과정 중 가수분해 되어 저분자의 유리당을 생성한다고 알려져 있는데(30), 이 사실로부터 자이언트마늘에서 자이언트흑마늘로 숙성 시 다당류가 분해되어 총당 및 환원당 함량이 늘어난 것으로 추정해 볼 수 있었다. 숙성 시 이러한 당 함량의 증가는 자이언트흑마늘의 감미를 상승시켜 소비자들의 기호도를 높일 수 있을 것으로 사료된다.

총 피루브산

Pyruvate는 마늘에 함유되어 있는 무색, 무취의 alliin이 물리적 손상을 받아 세포가 파괴되면 alliinase라는 효소의 작용으로 allacin과 pyruvate 및 ammonia로 분해되는 과정에서 생성된다(31). Allacin은 마늘의 매운맛과 냄새를 내는 독특한 성분으로서 마늘의 가공 중 중요한 품질지표가 될 수 있으나 매우 불안정한 상태로 존재하기 때문에 보통은 마늘의 품질지표로서 allacin의 분해산물인 황화합물, ammonia 또는 pyruvate를 측정하고 있다(35). 이 중에서도 pyruvate는 마늘 및 양파의 풍미성분과 높은 상관관계를 보인다고 알려져 있으므로 *Allium* 속 식물의 풍미성분을 측정하는 간접적인 척도로 많이 이용되고 있다(36).

본 연구에서 pyruvate의 측정 결과는 Table 4에 제시된 바와 같이 자이언트흑마늘이 2.72 mg/g, 자이언트마늘이 2.03 mg/g, 일반흑마늘이 2.02 mg/g, 일반마늘이 1.27 mg/g으로 일반 및 자이언트 마늘 모두 숙성 후에 함량이 유의적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 흑마늘의 이화학적 특성에 관한 연구(27)에서 생마늘에서 흑마늘로 발효 시에 pyruvate 함량이 큰 폭으로 증가하였다는 결과와 비슷한 경향을 보였다. 또한 alliin을 함유한 마늘이나 양파는 조리를 하거나 상온보다 더 높은 온도에서 저장할 경우 pyruvate의 함량이 더 증가한다고 알려져 있는데(4,26), 이로부터 자이언트흑마늘의 제조 과정 중 높은 온도로 인해 pyruvate 함량이 증가했다는 것을 유추해 볼 수 있었다. 이렇게 pyruvate의 함량이 증가하는 원인은 Shin 등(9)의 보고에 따라 장기간의 숙성 과정 중 마늘에 함유되어 있는 당이 분해되어 pyruvate가 생성됨으로써 영향을 받은 것이라고 추정되며, 또한 숙성 과정 중 상대적인 수분의 감소에

따른 성분의 농축에서 기인된 결과라 판단된다. Pyruvate는 해당과정(glycolysis)의 마지막 단계의 생성물로서 운동수행능력 향상뿐만 아니라 최근에 체지방량을 감소시킨다는 보고가 되면서 과체중 및 비만 환자에게 유용하게 사용되고 있다(37). 따라서 소비자들이 발효에 의해 pyruvate 함량이 증가된 자이언트흑마늘을 섭취함으로써 운동수행능력 향상 및 혈중 지질 개선 효과 등을 기대할 수 있을 것이라 생각된다.

구성 아미노산 및 유리 아미노산

아미노산은 인체를 구성하고 있는 주요한 구성성분으로 생리활성의 조절, 삼투압의 항상성 유지, 완충 작용 등의 작용을 하며 생명현상을 유지하는 중요한 역할을 하고 있다(38). 자이언트흑마늘, 자이언트마늘, 일반흑마늘 및 일반마늘의 구성 아미노산의 함량은 Table 5에 나타내었다. 자이언트마늘이 자이언트흑마늘로 숙성 후에 histidine, lysine, arginine을 제외한 구성 아미노산은 많게는 2배 이상 증가하거나 비슷한 함량을 나타냈으며, 일반마늘이 일반흑마늘로 숙성 후에도 이와 같은 경향을 보였다. 자이언트흑마늘과 일반흑마늘의 구성 아미노산 함량을 비교하였을 때 cysteine 및 glutamic acid를 제외하고 모두 일반흑마늘의 함량이 높게 나타났지만 자이언트마늘에서 자이언트흑마늘로, 일반마늘에서 일반흑마늘로 발효 시 각각의 아미노산 함량의 증가 비율을 비교해보았을 때 자이언트흑마늘에서 alanine, glutamic acid, isoleucine, methionine, phenylalanine, tyrosine을 포함하여 총 구성 아미노산 함량의 증가량이 더 높았다. 자이언트흑마늘의 아미노산 중 특히 glutamic acid가 크게 증가하였는데 이는 glycine과 함께 감칠

Table 4. Total pyruvate of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic (mg/g)

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
Total pyruvate	2.72±0.04 ^{a2)3)}	2.03±0.01 ^b	2.02±0.01 ^b	1.27±0.01 ^c

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

²⁾Mean±SD (n=3).

³⁾Different letters (a-c) within the same row differ significantly (P<0.05).

Table 5. Composition amino acid contents of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic (mg/100 g)

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
Alanine	458.46	195.13	547.20	307.78
Arginine	615.94	1,896.69	857.44	2,290.38
Aspartic acid	997.09	948.57	1,414.09	1,058.81
Cysteine	203.04	215.59	165.71	155.87
Glutamic acid	4,493.82	1,871.76	2,306.67	1,640.58
Glycine	303.89	175.91	517.42	314.60
Histidine	117.23	153.85	181.63	236.60
Isoleucine	325.58	156.28	439.09	297.20
Leucine	527.12	285.60	777.52	512.96
Lysine	241.45	308.03	322.63	498.82
Methionine	219.50	107.06	260.12	165.20
Phenylalanine	590.37	298.81	623.14	425.20
Serine	215.37	202.00	431.40	334.01
Threonine	231.44	191.53	411.98	298.37
Tyrosine	308.40	153.46	484.23	332.47
Valine	503.41	256.60	799.36	485.94
Total	10,352.13	7,416.88	10,539.63	9,354.79

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

맛을 나타내는 성분으로(29) 자이언트흑마늘의 맛에 대한 기호도 상승에 영향을 줄 것으로 사료된다. 필수아미노산은 체단백질의 합성소재로 탈아미노 작용을 받은 뒤 탄소골격은 대사되어 에너지원이 되는 것으로 체내에서 합성되지 않기 때문에 반드시 식품으로부터 섭취해야 하는 아미노산이다. 그러므로 필수아미노산의 부족이나 결핍은 체내 단백질 축적이나 질소평형에 부정적인 결과를 초래하며 에너지의 이용에도 영향을 줄 수 있다(38). 자이언트흑마늘에는 이러한 필수아미노산이 다량 존재하여 이를 섭취 시 에너지 대사 및 단백질의 이용에 긍정적인 방향으로 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구의 유리 아미노산 측정 결과는 Table 6과 같다. 자이언트흑마늘은 자이언트마늘 및 일반흑마늘과 비교하여 공통적으로 alanine, ammonia, aspartic acid, ethanolamine, glycine, isoleucine, leucine, methionine, ornithine, phenylalanine, phosphoserine, serine, taurine, threonine, tyrosine, valine, β -alanine, β -amino isobutyric acid, γ -amino-n-butyric acid의 함량이 더 높게 나타났

다. 자이언트마늘이 자이언트흑마늘로 숙성 시에 신규 생성되는 물질은 ethanolamine, phosphoethanolamine, taurine, β -alanine이 있었으며, cysteine, valine, phosphoserine, β -amino isobutyric acid, γ -amino-n-butyric acid는 숙성 후 7배 이상으로 크게 증가하는 유리 아미노산으로 나타났다. 이 중 taurine은 항상 아미노산이며 체내에서 단백질을 구성하지 않은 채 여러 조직에 고농도로 존재하는 유리 아미노산으로 혈중 콜레스테롤 및 중성지방 농도를 저하, 뇌기능 발달, 삼투압 조절, 성장 발달, 망막기능, 간기능 보호 및 산화독성물질 제거 등과 같은 다양한 기능을 가진 생리활성 물질이다(39). 또한 β -alanine은 histidine과 결합하여 carnosine을 생성하고 고강도 운동수행 시 젖산염과 함께 발생하는 수소 이온을 단시간 내에 중화시키는 완충작용을 하며 그 밖에 항산화 기능, 비타민 E 재합성 등 생리적 효능에 기여한다고 알려져 있다(40). γ -Amino-n-butyric acid는 혈류를 개선하여 뇌의 산소 공급을 증가시켜 뇌의 대사를 촉진하고 기억을 증진시키며, 연수의 혈관 중추에 작용하여 항이뇨 호르몬인 바소프레신의 분비를 억제하고

Table 6. Free amino acid contents of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic (mg/100 g)

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
1-Methylhistidine	0.000	2.146	0.000	0.000
Alanine	102.444	36.474	70.137	8.818
Ammonia	97.442	77.180	90.547	31.838
Arginine	111.233	350.548	196.368	117.798
Aspartic acid	119.131	23.155	51.394	147.507
Citrulline	0.000	0.000	0.000	10.275
Cystathionine	3.317	3.563	0.000	1.155
Cystine	36.857	3.790	42.343	0.000
Ethanolamine	0.669	0.000	0.315	0.000
Glutamic acid	45.090	74.246	19.735	11.833
Glycine	17.443	4.845	15.289	0.700
Histidine	3.662	20.221	2.027	4.524
Isoleucine	29.713	7.396	22.636	4.424
Leucine	62.886	21.449	34.873	5.444
Lysine	8.011	8.123	12.293	3.600
Methionine	5.871	1.106	0.000	0.669
Ornithine	3.972	0.906	2.106	0.000
Phenylalanine	64.246	29.603	58.998	10.556
Phosphoethanolamine	18.112	0.000	27.950	0.000
Phosphoserine	29.825	3.930	25.461	1.834
Sarcosine	0.000	2.923	0.000	0.000
Serine	35.825	19.872	15.645	12.533
Taurine	35.337	0.000	15.656	0.000
Theonine	39.358	10.871	22.982	20.549
Tryptophan	0.000	0.000	0.000	0.000
Tyrosine	41.066	23.204	37.154	17.920
Urea	0.000	0.000	147.704	0.000
Valine	202.095	25.083	175.598	11.351
α -Amino-n-butyric acid	0.000	7.371	0.000	1.625
β -Alanine	14.004	0.000	11.737	0.000
β -Amino isobutyric acid	5.544	0.269	2.264	0.000
γ -Amino-n-butyric acid	42.482	4.631	22.405	0.978
Total	1,175.635	762.906	1,123.618	425.929

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

혈관을 확장시켜 혈압을 낮추는 고혈압 저하 효과가 있으며, 그 외에도 호르몬의 분비 조절, angiotensin-converting enzyme(ACE) 저해 활성, 통증 완화 등의 효능이 있다고 보고되어 있다(41). 이에 따라 각종 유리 아미노산이 다량 함유되어 있는 자이언트흑마늘을 섭취함으로써 다양한 생리 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이와 같이 자이언트흑마늘과 일반흑마늘의 구성 아미노산 및 유리 아미노산 함량의 증가는 숙성 과정 중 상대적 수분 함량의 감소로 인하여 아미노산 함량이 농축되고 고온 숙성으로 인하여 고분자 화합물들이 분해되어 아미노산이 생성되거나 흑마늘 제조 시 첨가된 효소액에 의한 결과로 보이며, 숙성 후 일부 아미노산이 감소한 원인은 당과 아미노산이 반응하여 갈변 물질을 생성하는 Maillard 반응 과정에 아미노산이 이용되었기 때문으로 생각되나 이에 대해서는 연구가 더 이루어져야 할 것으로 사료된다.

무기질

자이언트흑마늘, 자이언트마늘, 일반흑마늘 및 일반마늘의 무기질 분석 결과는 Table 7에 나타내었다. 모든 시료에서 무기질 중 칼륨의 함량이 가장 높았으며 다음으로 인, 마그네슘 순이었다. 자이언트마늘이 자이언트흑마늘로 숙성 시에 칼슘, 구리, 철, 마그네슘, 나트륨, 인이 증가하였으며, 자이언트흑마늘은 일반흑마늘과 비교하였을 때 칼슘, 구리, 철, 마그네슘, 망간 및 아연의 함량이 더 높은 값을 나타내었다. 자이언트흑마늘에 다량 함유되어 있는 무기질 중 칼륨은 세포 내액의 주된 양이온 전해질로 세포 외액의 나트륨 이온과 함께 세포 내외의 삼투압과 수분평형을 유지하고

그 외에 산염기 평형, 체내 노폐물 조절, 근육의 수축과 이완, 혈압 강하 등에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 인은 뼈와 치아의 형성 및 체내 화합물의 필수 구성성분으로 작용하고, 칼슘은 뼈와 치아의 형성뿐 아니라 신경흥분의 전달, 혈액 응고 등에 관여한다(42). 한편 본 연구에서는 자이언트마늘이 자이언트흑마늘로 숙성 시에 무기질의 총 함량이 약간 늘어난 값을 보였다. 이 같은 결과는 이전에 언급한 것과 마찬가지로 숙성 과정 중 상대적 수분 함량의 감소 및 흑마늘 제조 시 첨가된 효소액과 효모 자체 내 함유된 무기질에 기인하는 것으로 여겨진다. Kim 등(43)의 연구에서 열처리 조건에 따라 생마늘, 삶은 마늘, 후라이팬과 전자레인지로 구운 마늘의 무기질의 함량을 측정하였을 때 칼륨의 함량이 가장 높고 모든 조건에서 무기질 함량이 거의 변하지 않았다고 보고하고 있으며, Choi 등(27)의 연구에서 생마늘, 찐마늘 및 흑마늘의 무기질 함량을 측정한 결과 생마늘에 비하여 흑마늘의 무기질 함량이 크게 늘어났다고 보고하여 본 연구 결과와 상이하였지만 이는 제조공정의 차이에서 기인한 결과라 사료된다.

SAC 및 SAMC 분석

자이언트흑마늘, 자이언트마늘, 일반흑마늘 및 일반마늘의 SAC와 SAMC의 함량을 측정한 결과는 Table 8에 나타내었다. 자이언트흑마늘의 SAC 함량은 211.73 µg/g, 자이언트마늘, 일반흑마늘, 일반마늘의 함량은 각각 50.07 µg/g, 121.97 µg/g, 42.60 µg/g으로 자이언트흑마늘 > 일반흑마늘 > 자이언트마늘 > 일반마늘 순으로 높았으며, 자이언트흑마늘은 자이언트마늘에 비하여 약 4배, 일반흑마늘은 일반마늘에 비하여 약 3배 증가한 값을 보였다. 이는 자가 숙성에 의해 제조된 흑마늘의 SAC 함량이 생마늘보다 많다는 연구(29) 결과와 유사하였다. 또한 자이언트흑마늘은 일반흑마늘보다 약 1.7배 높은 값을 나타내었다. Tak 등(44)은 probiotics를 접종한 흑마늘 발효물의 SAC 함량을 측정한 결과 균주의 대사 특성에 따라 함량이 달라지므로 SAC 함량 감소를 방지하기 위해서는 복합균주를 이용한 발효 조건에 대한 연구가 필요하다고 보고하였는데 이는 발효 조건에 따라 SAC 함량이 달라질 수 있다는 점을 시사해주었다. 본 연구에서 측정된 SAMC의 함량은 자이언트흑마늘이 384.07 µg/g, 자이언트마늘이 44.37 µg/g, 일반흑마늘이 215.10 µg/g, 일반마늘이 32.57 µg/g으로 SAC와 마찬가지로 자이언트흑마늘 > 일반흑마늘 > 자이언트마늘 > 일반마늘 순으로 높았으며 숙성 후에 SAMC 함량이 크게 증가하는 것을 볼 수 있었

Table 7. Mineral contents of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic (mg/100 g)

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
Ca	24.57	19.36	23.79	17.34
Cu	2.72	1.41	0.09	0.15
Fe	3.85	2.72	2.05	1.96
K	1,138.38	1,164.16	1,287.92	1,423.21
Mg	99.82	86.13	67.06	65.50
Mn	0.74	0.80	0.44	0.57
Na	4.01	2.10	5.64	5.29
P	282.32	273.79	431.80	421.30
Zn	1.38	1.48	1.02	1.71
Total	1,557.79	1,551.95	1,1819.81	1,937.04

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

Table 8. S-Allyl-L-cysteine (SAC) and S-allylmercaptocysteine (SAMC) contents of giant black garlic, giant fresh garlic, normal black garlic, and normal fresh garlic (µg/g)

	GBG ¹⁾	GFG	NBG	NFG
SAC	211.73±1.10 ^{a2)3)}	50.07±0.57 ^c	121.97±1.43 ^b	42.60±1.37 ^d
SAMC	384.07±2.88 ^a	44.37±1.85 ^c	215.10±2.07 ^b	32.57±1.81 ^d

¹⁾GBG: giant black garlic, GFG: giant fresh garlic, NBG: normal black garlic, NFG: normal fresh garlic.

²⁾Mean±SD (n=3).

³⁾Different letters (a-d) within the same row differ significantly (P<0.05).

다.

마늘을 고온으로 숙성시킬 때 장시간 동안 높은 온도에 의하여 휘발성 황화합물은 거의 소실되고 비휘발성 성분이 남게 된다고 밝혀졌으며, 비휘발성 성분에는 phenol 화합물, melanodine 색소, saponin 및 SAC, SAMC 등의 황화합물이 있다(10,45). 마늘의 다양한 생리활성을 나타내는 대표적인 유기황화합물로는 alliin, isoalliin, methiin 등의 S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide와 γ -glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteine이 있으며, S-alk(en)yl-L-cysteine과 마늘조직의 손상 시에 생성되는 allicin 등의 dialk(en)yl thio-sulfinate, 이들이 분해되어 생기는 휘발성 황화합물인 diallyl sulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide 등의 sulfides가 있다고 알려져 있는데, 이 중 γ -glutamyl-S-allyl-L-cysteine은 γ -glutamyl transpeptidase 효소에 의해서 SAC로 변화하고 SAC는 마늘 내에서 oxidase의 작용에 의해 alliin으로 생합성된다(46). SAC는 마늘의 대표적인 수용성 황화합물로 항산화, 항암, 간 장애 예방 효과, 뇌신경세포 보호, 사람 신경아세포 종양 증식 저해 작용 등의 효능을 나타내며(45,46), 열, 빛, pH에 안정하여 인체실험에서도 혈중 농도가 24시간 이상 지속된다고 보고된 바 있다(10, 45). 또한 SAMC도 γ -glutamyl-S-allyl-L-cysteine의 합성 및 분해 과정에서 볼 수 있는 물질로 숙성된 흑마늘에서 많이 발견된다고 알려져 있으며, 항산화, 항암, 세포증식 억제, 세포사멸, 간손상 보호 등의 효과가 있다고 보고되어 있다(47). 이에 따라 자이언트흑마늘에 다량 함유되어 있는 SAC 및 SAMC는 기능성을 높이는 데 큰 역할을 할 것으로 사료된다.

요 약

자이언트마늘을 자이언트흑마늘로 숙성시킬 시에 새롭게 생성되거나 증강되는 유효성분을 측정하여 기존의 일반마늘 및 이를 숙성시킨 일반흑마늘과 비교 분석하였다. 일반성분 분석 결과 자이언트마늘에서 자이언트흑마늘로 숙성 후 수분은 감소하였으며 회분, 조단백, 조지방은 증가하였고, 일반마늘에서 일반흑마늘로 숙성 후에도 유사한 경향을 보였다. pH는 숙성 후 감소하였고 산도는 증가하는 경향을 보였다. 총당은 숙성 후 증가했지만 자이언트흑마늘과 일반흑마늘 간에 큰 차이가 없었으며 환원당의 경향도 유사하였다. 총 피루브산의 함량은 숙성 후에 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 자이언트흑마늘이 일반흑마늘에 비하여 더 높은 값을 나타냈다. 구성 아미노산 측정 결과 자이언트마늘이 자이언트흑마늘로 숙성 후에 histidine, lysine, arginine을 제외한 모든 아미노산이 많게는 2배 이상 증가하였으며, 자이언트흑마늘이 일반흑마늘보다 숙성 후 총 아미노산 함량의 증가 비율이 더 높았다. 자이언트흑마늘이 일반흑마늘보다 arginine, cysteine, lysine, phosphoethanolamine, urea를 제외한 유리 아미노산의 함량이 더 높은 값을 나타냈으며 자이

언트마늘이 자이언트흑마늘로 숙성 후에 taurine, phosphoethanolamine, β -alanine, ethanolamine이 신규 생성되었다. 무기질의 측정 결과 자이언트마늘이 자이언트흑마늘로 숙성 후에 구리, 철, 마그네슘, 나트륨이 증가하였다. S-Allyl-L-cysteine의 함량은 자이언트흑마늘이 자이언트마늘에 비해 약 4배 증가했으며 일반흑마늘보다 높은 값을 나타내었다. S-Allylmercaptocysteine도 마찬가지로 숙성 시에 함량이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구 결과는 자이언트마늘의 가공에 대한 기초자료로써 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. Shin DB, Seog HM, Kim JH, Lee YC. 1999. Flavor composition of garlic from different area. *Korean J Food Sci Technol* 31: 293-300.
2. Beak KH, Kim SS, Tak SB, Kang BS, Kim DH, Lee YC. 2006. Quality characteristics of garlic suspensions using protopectin hydrolytic enzymes. *Korean J Food Preserv* 12: 351-356.
3. Lee JM, Cha TY, Kim SH, Kwon TK, Kwon JH, Lee SH. 2007. Monitoring on extraction conditions for physicochemical qualities of ethanol extract from garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36: 1198-1204.
4. Hwang JB, Ha JH, Park WS, Lee YC. 2004. Changes of component on green discolored garlic. *Korean J Food Sci Technol* 36: 1-8.
5. Korean Statistical Information Service. 2014. The output of condiment vegetable. http://kosis.kr/statisticsList/statisticsList_01List.jsp?vwcd=MT_ZTITLE&parentId=F#SubCont (accessed Jun 2015).
6. 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.
7. Lawson LD. 1998. Garlic; a review of its medicinal effects and indicated active compounds. In *Phytomedicines of Europe: Chemistry and Biological Activity*. Lawson LD, Bauer R, eds. American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 176-209.
8. Shin JH, Lee HG, Kang MJ, Lee SJ, Sung NJ. 2010. Antioxidant activity of solvent fraction from black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 933-940.
9. Shin JG, 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.
10. Nakagawa S, Kasuga S, Matsuura H. 1989. Prevention of liver damage by aged garlic extract and its components in mice. *Phytotherapy Res* 3: 50-53.
11. Chae HJ, Park DI, Lee SC, Oh CH, Oh NS, Kim DC, Won SI, In MJ. 2011. Improvement of antioxidative activity by enzyme treatment and lactic acid bacteria cultivation in black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 660-664.
12. Brewster JL. 2008. *Onions and other vegetable alliums*. CABI, Wallingford, UK. p 16-18.
13. Guenaoui C, Mang S, Figliuolo G, Neffati M. 2013. Diversity in *Allium ampeloprasum*: From small and wild to large and cultivated. *Genet Resour Crop Evol* 60: 97-114.
14. Rattanachaiakunsoyon P, Phumkhachorn P. 2009. Antimicro-

- bial activity of elephant garlic oil against *Vibrio cholerae* *in vitro* and in a food model. *Biosci Biotechnol Biochem* 73: 1623-1627.
15. Lu X, Ross CF, Powers JR, Aston DE, Rasco BA. 2011. Determination of total phenolic content and antioxidant activity of garlic (*Allium sativum*) and elephant garlic (*Allium ampeloprasum*) by attenuated total reflectance-Fourier transformed infrared spectroscopy. *J Agric Food Chem* 59: 5215-5221.
 16. Fritsch RM, Friesen N. 2002. Evolution, domestication and taxonomy. In *Allium Crop Science: Recent Advances*. Rabinowitch HD, Currah L, eds. CABI Publishing, Wallingford, UK. p 5-30.
 17. Rabinowitch HD, Brewster JL. 1989. *Onions and allied crops: biochemistry food science minor crops*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. p 20-22.
 18. Gantait S, Mandal N, Das PK. 2010. Field evaluation of micropropagated vs. conventionally propagated elephant garlic. *J Agricultural Technology* 7: 97-103.
 19. Lee JS, Kim IJ, Youn CK, Ahn KS, Kim KH, Nam SY. 2013. Effect of sowing date on growth and yield of elephant garlic (*Allium ampeloprasum* var. *ampeloprasum*) in the middle region Korea. *Kor J Hort Sci Technol* 31(Suppl 2): 51.
 20. Lee SJ, Kim IJ, Youn CK, Ahn KS, Kim KH, Nam SY, Kim HS. 2013. Compares of characteristics in elephant garlic (*Allium ampeloprasum* var. *ampeloprasum*) and northern type garlic. The 7th International Symposium on Fermented Oriental Medicines (ISOF2013) & 2013 Fall International Convention of the Plant Resources Society of Korea. Wonju, Korea. p 61.
 21. Hirschegger P, Galmarini C, Bohanec B. 2006. Characterization of a novel form of fertile great headed garlic (*Allium* sp.). *Plant Breeding* 125: 635-637.
 22. Block E, Naganathan S, Putman D, Zhao SH. 1992. *Allium* chemistry: HPLC analysis of thiosulfates from onion, garlic, wild garlic (ramsoms), leek, scallion, shallot, elephant (great-headed) garlic, chive, and Chinese chive. Uniquely high allyl to methyl ratios in some garlic samples. *J Agric Food Chem* 40: 2418-2430.
 23. AOAC. 1990. *Official methods of analysis*. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. p 777-788.
 24. Kim JY, Lee YH. 2010. pH, acidity, color, amino acids, reducing sugars, total sugars, and alcohol in puffed millet powder containing millet takju during fermentation. *Korean J Food Sci Technol* 42: 727-732.
 25. Meller GL. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal Chem* 31: 426-428.
 26. Schwimmer S, Weston WJ. 1961. Onion flavor and odor, enzymatic development of pyruvic acid in onion as measure of pungency. *J Agric Food Chem* 9: 301-304.
 27. Choi DJ, Lee SJ, Kang MJ, Cho HS, Sung NJ. 2008. Physicochemical characteristics of black garlic (*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37: 465-471.
 28. 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.
 29. Kim MS, Kim MJ, Bang WS, Kim KS, Park SS. 2012. Determination of S-allyl-L-cysteine, diallyl disulfide, and total amino acids of black garlic after spontaneous short-term fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41: 661-665.
 30. Park KY. 2012. Increased health functionality of fermented foods. *Food Industry and Nutrition* 17(1): 1-8.
 31. Stoll A, Seebeck E. 1951. Chemical investigations on alliin, the specific principle of garlic. *Adv Enzymol Relat Subj Biochem* 11: 377-400.
 32. Jeon SY, Baek JH, Jeong EJ, Cha YJ. 2012. Volatile flavor compounds in commercial black garlic extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41: 116-122.
 33. Lee JW, Ko HR, Shim KH. 1998. Structural characteristics of the water soluble browning reaction products isolated from Korean red ginseng. *Korean J Food & Nutr* 11: 499-505.
 34. Kang MJ, Yoon HS, Jeong SH, Sung NJ. 2011. Physicochemical characteristics of red garlic of during processing. *Korean J Food Preserv* 18: 898-906.
 35. Kim HK, Jo KS, Min BY. 1985. Studies on the improvement of preservation and distribution method in garlic, pepper and onions products. Food Research Business Report, Agriculture & Fishery Development Corporation, Gyeonggi, Korea.
 36. Schwimmer S, Guadagni DG. 1961. Relation between olfactory threshold concentration and pyruvic acid content of onion juice. *J Food Sci* 27: 94-97.
 37. Lee HY. 2001. Effects of pyruvate and carnitine supplementation on blood fatigue factors and lipid components during prolonged exercise. *MS Thesis*. Yonsei University, Seoul, Korea.
 38. Kim HY, Kim IH, Nam TJ. 2009. Effects of *Capsosiphon fulvescens* extracts on essential amino acids absorption in rats. *J Life Sci* 19: 1591-1597.
 39. Lee YM. 2000. The effect of dietary taurine supplementation on plasma glucose, plasma and liver lipid concentration, and plasma and urinary free amino acid concentrations in diabetic rats. *MS Thesis*. Keimyung University, Daegu, Korea.
 40. Park YH. 2014. Effects of 4 weeks of β -alanine supplementation on physical fitness and blood lactate concentration in middle school soccer players. *MS Thesis*. Kyung Hee University, Seoul, Korea.
 41. Kim EA, Mann SY, Kim SI, Lee GY, Hwang DY, Son HJ, Lee CY, Kim DS. 2013. Isolation and identification of soy-curd forming lactic acid bacteria which produce GABA from kimchi. *Korean J Food Preserv* 20: 705-711.
 42. So DY. 2013. Study on components by cultivars and characteristics of fermentation solution by maturation condition in *Prunus mume*. *MS Thesis*. Konkuk University, Seoul, Korea.
 43. 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.
 44. Tak HM, Kim GM, Kim JS, Hwang CR, Kang MJ, Shin JH. 2014. Quality characteristics and biological activity of fermented black garlic with probiotics. *J Life Sci* 24: 549-557.
 45. Koderia Y, Suzuki A, Imada O, Kasuga S, Sumioka I, Kanezawa A, Taru N, Fujikawa M, Nagae S, Masamoto K, Maeshige K, Ono K. 2002. Physical, chemical, and biological properties of s-allylcysteine, an amino acid derived from garlic. *J Agric Food Chem* 50: 622-632.
 46. Sin DB. 2011. Changes in biological sulfur compounds in garlic and chromatographic methods in their analysis. *Bulletin of Food Technology* 24: 2-17.
 47. Yang ST. 2013. Inhibitory effects of S-allylmercaptocysteine derived from aged garlic on cholesterol biosynthesis in hepatocytes. *J Fd Hyg Safety* 28: 89-94.