

ORIGINAL ARTICLE

## 서산육쪽·코끼리마늘의 흑마늘 숙성 시기별 생리활성 분석

조용구·안승원<sup>1)</sup>·장명준·오태석·오민교·박윤진<sup>2)</sup>·김창호\*

공주대학교 식물자원학과, <sup>1)</sup>공주대학교 원예학과, <sup>2)</sup>공주대학교 두과농비지원연구센터

### Analysis of Biological Activity by Time of Black Garlic Ripening in Seosan Yukjok Garlic and Elephant Garlic

Yong-Koo Cho, Seung-Won Ann<sup>1)</sup>, Myoung-Jun Jang, Tae-Seok Oh, Min-Gyo Oh, Youn-Jin Park<sup>2)</sup>, Chang-ho Kim

Department of Plant Resources, Kongju National University, Yesan 32439, Korea

<sup>1)</sup>Department of Horticultural Science, Kongju National University, Yesan 32439, Korea

<sup>2)</sup>Green Manure and Legumes Resource Center, Kongju National University, Yesan 32439, Korea

#### Abstract

This study analyzed the quality characteristics of black garlic made from Seosan Yukjok Garlic and elephant garlic in Seosan, Chungnam province. Of the inorganic components, Mg content was the highest in all treatment groups, and the Ca content was high in each of the 15 day treatments. The content of K was high after 10 days aging in Yukjok garlic and after 15 days in the elephant garlic. The Fe, Na, K, and Mg content was high in Yukjok black garlic after 15 days, and Na, K, Ca, and Mg were high in the elephant black garlic aged for 15 days. The crude fat content was high in both Yukjok black garlic and elephant black garlic after 15 days. Vitamin C content was highest in both types of garlic after aging for 15 days. An analysis of four kinds of organic acids showed that citric acid was the only organic acid to appear in raw garlic of Yukjok garlic and elephant garlic. Black Yukjok garlic and elephant black garlic had a greater total amino acid content than the raw garlic of either type. However, among the tested amino acids, 13 kinds of amino acids were at their highest after five days of ripening in Yukjok black garlic, while 15 kinds of amino acids were abundant in elephant garlic after the same period. Eight kinds of amino acids were high after aging for 15 days. Through this study, it was confirmed that, in the process of making black garlic, changes in the main components of the garlic occur through different routes, and these changes vary depending on the garlic species. Therefore, this study provided basic data for the processing of Seosan's Yukjok black garlic and elephant black garlic.

**Key words** : Black garlic, Seosan yukjok garlic, Elephant garlic, Giant garlic

#### 1. 서론

백합과 파속에 속하는 마늘(*Allium sativum L.*)의 원

산지는 중앙아시아와 지중해연안 지방이라 전해지고 있으며, 국내에서는 서산, 의성, 단양, 남해, 무안, 고흥 등지에서 주로 생산되고 있다(Lee, 1989; Jo, 1990).

Received 28 February, 2020; Revised 20 May, 2020;

Accepted 25 May, 2020

\*Corresponding author: Chang-Ho Kim, Department of Plant Resources, Kongju National University, Yesan 32439, Korea  
Phone: +82-41-330-1206  
E-mail: changho@kongju.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

코끼리마늘(*Allium ampeloprasum* var. *ampeloprasum*)은 자이언트마늘 혹은 great-headed 마늘이라고도 불리며(Brewster, 2008), 중량이 450 g에 달할 정도로 크기가 크고 마늘에 비하여 풍미가 순하며, 단맛을 내므로 여러 나라에서 마늘 대체용으로 사용하고 있다(Guenaou et al., 2013). 코끼리마늘의 특징은 마늘보다는 leek에 가깝다고 알려져 있다(Rattanachaikunsopon, 2009; Lu et al., 2011). 미국에서 생산되기 시작한 자이언트마늘은 캘리포니아, 유럽, 태국, 그리스, 이집트, 이란 등 여러 지역에서 재배 되고 있으며, 미국의 농산물 시장에서 쉽게 구할 수 있고, 특히 태국에서 요리재료로 많이 사용되고 있다(Fritsc et al., 2002; Rattanachaikunsopon, 2009). 독특한 향미와 다양한 생리활성을 지니고 있어 식품의 맛과 건강을 증진시켜주는 대표적인 식품 중의 하나이다(Moreno et al., 2006). 전 세계적으로 마늘의 생산량은 약 1,000만 톤, 재배면적은 98만 ha에 이르며, 유럽, 아시아, 아메리카 대륙 등 세계각지에서 재배되고 있는데 기후 특성에 따라 분포와 생육특성의 차이가 뚜렷한 작물로 기후는 마늘의 재배기간, 생산량, 생육 등 다양한 특성에 영향을 미친다(Cortes et al., 2003).

마늘의 유용성분으로 다양한 유황화합물이 존재하며, 특히 마늘에는 alliin이 있어서 이것이 마늘 조직의 손상에 따른 allinase라는 효소의 작용에 의해 allicin으로 변하여 마늘의 독특한 풍미와 맛, 유익한 작용이 일어나게 된다(Kim, 2005). 사람들이 마늘을 오랜 기간 섭취해오면서 마늘에 대한 다양한 연구가 이루어졌으며, 이로써 항암, 항균, 노화방지 및 항산화, 항혈전성, 혈압강화작용, 콜레스테롤 저하 등 다양한 생리활성이 입증되었다(Beak et al., 2006). 흑마늘은 마늘을 통째로 고온에서 일정시간 동안 숙성시켜 마늘의 자체 성분과 효소 등에 의해 마늘의 내부까지 모두 흑색으로 변화한 것이다(Shin et al., 2010).

흑마늘이 오랜 숙성기간을 거치면서 자체의 당과 아미노산 성분이 비효소적 갈변반응을 일으켜 melanoidine과 같은 갈변물질이 생성되며, 총 phenol, 총 flavonoid 함량이 높아지고 수용성 성분인 S-allyl-L-cysteine (SAC), S-methyl-L-cys-teine (SMC)과 지용성 성분인 diallyl sulfide, diallyl-disulfide 등이 생성되어 기능성이 증가한다(Nakagawa, 1989). 이에 따라 흑마늘은 일반마늘에 비하여 항산화 활성이 상승하며, 스트레스 예방 효과,

항염증 및 항암작용이 높다고 보고되어 있다(Chae et al., 2011). 지금까지 국내산 마늘을 대상으로 하여 산지별 마늘에 대한 구성성분과 생리활성에 대한 연구는 많이 보고되었다(Maass et al., 1995; Shin et al., 2004; Jeong et al., 2007; Chung et al., 2008; Hyun et al., 2008). 타 지역의 마늘 및 흑마늘의 기능성에 대한 연구가 활발히 이루어졌으나 서산육쪽마늘에 대한 국내의 연구는 생육에 관한 내용에 한정되어 있으며, 육쪽마늘과 코끼리마늘의 발효에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 서산육쪽마늘과 코끼리마늘을 흑마늘로 숙성시킬 시에 새롭게 생성되거나 증강되는 유효성분을 측정하고 분석함으로써 새로운 기능성 식품소재로서의 활용 가능성을 알아보고 국내에 잘 알려지지 않은 서산육쪽마늘과 코끼리마늘의 흑마늘 제조시 생리활성을 시기별로 비교하여 기초자료로 활용하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

본 실험에서 사용한 시료는 충남지역을 대표하는 충남 서산에서 재배된 것을 서산의 농업회사법인산아원(주)을 통해 제공받아 실험에 사용하였다. 서산육쪽마늘과 코끼리마늘은 실험실에서 흐르는 물에 2회 세척한 다음 자연 건조하여 물기를 제거하였고 세척·건조된 생마늘을 2중 짐솔을 이용하여 100℃에서 20분간 가열하였다. 흑마늘은 가열 숙성기에서 스테인리스스틸 용기에 담아 50~90℃까지 온도를 변화시키면서 5일, 10일, 15일간 숙성시켜 사용하였다.

### 2.1. 무기질 분석

무기질의 분석은 AOAC(AOAC, 1990)법에 준하여 측정하였다. 생시료 1 g을 취해 nitric acid (HNO<sub>3</sub>) 10 mL와 sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 10 mL를 가한 후 600℃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. 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

**Table 1.** HPLC operating condition for vitamin C analysis

C analysis	
Column	$\mu$ -Bondapak C18(7.8×300 mm)
Mobile phase	2% KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pH 2.4 with H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
Detector	UV(214 nm)
Injection volume	10 $\mu$ L
Flow rate	1.5 $\mu$ L/min

27.12 MHz, sample up take는 1.5 mL/min으로 하였다.

### 2.2. 일반성분 분석

일반성분 조성은 AOAC(AOAC. 1990)의 방법에 준하였으며, 수분은 105°C 상압가열건조법, 조회분은 550°C 직접회화법, 조지방은 에테르를 용제로 한 Soxhlet 추출법, 조단백질은 Kjeldahl 법으로 분석하였다.

### 2.3. 비타민 C 함량 분석

서산육쪽과 코끼리마늘의 생마늘과 흑마늘 약 10 g씩 80% 에탄올 50 mL를 가하여 환류 냉각관을 부착한 80°C 수욕 상에서 1시간 가온하여 2회 반복 추출한 후 여과(Toyo no. 5A)하였다. 혼합물을 회전 증발 농축기(R-124, Buchi, Switzerland)로 감압 농축한 다음 3차 증류수를 사용하여 10 mL로 정용한 후 0.45  $\mu$ m membrane filter에 통과시킨 것을 HPLC(Spectra Physics, USA)로 정량하였다. Vitamin C 표준품은 ascorbic acid(Junsei, Japan)를 사용하였으며, HPLC 분석조건은 Table 1과 같았다(Shin et al., 2004).

### 2.4. 유기산 분석

마늘과 흑마늘 중의 유기산은 gas chromatograph을 이용하여 분석하였다(Ha, 1988). 유기산 추출을 위해 20 mesh로 분쇄한 마늘 펄프 5 g를 삼각플라스크에 취하고 이에 75% 에탄올 100 mL를 넣어 150 rpm에서 3시간 교반 후 여과하였다. 여과액을 감압 농축하여 에탄올을 제거한 후 음이온 및 양이온 혼합교환수지(mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A)에 유기산을 흡착시키고 100 mL 탈이온 정제수로 resin을 세척하였다. 흡착된 유기산은 6N 포름산으로 용출시켜 이를 감압 건조하였다. 감압 건조한 시료에 14% BFVmethanol 용액 5 mL, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는

chloroform용액 2 mL 및 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80°C의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화 하였다. 이를 10 mL의 시험관에 옮긴 다음 4 mL의 포화 ammonium sulfate 용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 탈수하여 0.4 gL를 flame ionization detector와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosshnked FFAP, 30 m×0.32 mm I.D., 0.25  $\mu$ m film thickness, CA, U.S.A.)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, CA, U.S.A.)에 주입하여 분리하였다. Injector와 detector 온도는 각각 250°C 및 270°C로 설정하였고 오븐 온도는 70°C에서 1분간 유지한 후 분당 5°C씩 230°C까지 상승시켜 230°C에서 8분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 분당유속은 1.2 mL, split ratio는 1:60로 유지하였다. 유기산, 유리당 등의 분석항목에 대한 시험결과는 3회 반복 시험한 결과로부터 구하였다.

### 2.5. 총 당 및 환원당 함량 분석

총 당 함량 측정을 위해 phenol-sulfuric acid법(Kim et al., 2010)에 따라 시료 1 mL를 취하여 5% phenol 1 mL와 sulfuric acid(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 5 mL를 첨가하여 혼합하고 실온에서 20분간 방치한 후 spectrophotometer(UV-1800, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 490 nm에서 흡광도를 측정하였다. 총 당의 함량은 표준물질을 glucose(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)로 하여 얻은 standard curve의 검량식에 흡광도를 적용하여 구하였다. 환원당 함량측정을 위해 DNS법(Meller, 1959)에 따라 시료 1 mL를 취하여 DNS용액(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.

**Table 2.** Analysis of mineral variation by the time of fermentation of black garlic (unit: mg/L)

	Yukjjok Garlic	Maturation day maturation of Yukjjok Black Garlic (days)			Elephant Garlic	Maturation day maturation of Elephant Black Garlic (days)		
		5	10	15		5	10	15
K	2.20 ± 0.05b	2.10 ± 0.06b*	3.52 ± 0.01a	1.87 ± 0.01d	1.17 ± 0.00e	0.75 ± 0.08f	1.79 ± 0.06d	2.02 ± 0.01c
Na	0.79 ± 0.02b	0.83 ± 0.01b	1.93 ± 0.01a	0.70 ± 0.06c	0.59 ± 0.02d	0.55 ± 0.01d	0.76 ± 0.02bc	0.82 ± 0.01b
Mg	2.22 ± 0.01d	2.20 ± 0.06d	4.02 ± 0.01b	2.40 ± 0.06c	1.95 ± 0.01e	1.63 ± 0.02f	3.94 ± 0.01b	4.97 ± 0.01a
Si	0.12 ± 0.01c	0.08 ± 0.01de	0.07 ± 0.01ef	1.01 ± 0.01a	0.33 ± 0.02b	0.10 ± 0.01cd	0.05 ± 0.01f	0.09 ± 0.01de
Ca	1.75 ± 0.01d	1.70 ± 0.06de	2.67 ± 0.01b	2.73 ± 0.01b	1.47 ± 0.01e	1.19 ± 0.01f	2.00 ± 0.21c	3.05 ± 0.02a
Fe	0.25 ± 0.02c	0.24 ± 0.02c	0.31 ± 0.01b	0.19 ± 0.01d	0.23 ± 0.01c	0.21 ± 0.01cd	0.51 ± 0.01a	0.49 ± 0.01a

\*: Mean separation within columns by Duncan's multiple range test ( $P \leq 0.05$ ).

환원당 함량은 표준물질인 glucose로 하여 얻은 standard curve의 검량식에 흡광도를 적용하여 구하였다.

## 2.6. 아미노산 분석

마늘 중의 아미노산은 HPLC(Water system, MA, U.S.A.)를 이용하여 AccQ-Tag방법에 의하여 분석하였다. 즉 20 mesh로 분쇄한 마늘 펄프 1 g을 삼각플라스크에 넣고 이에 75% 에탄올 80 mL를 가하고 150 rpm으로 1시간 교반한 다음 이를 100 mL로 정용하여 여과하였다. 여과액 5 mL를 취하여 감압건조 후 0.1N HCl 5 mL를 가하여 용해한 후 membrane filter(pore size 0.2  $\mu$ m)로 여과하여 5  $\mu$ L를 HPLC에 주입하였다. 아미노산 분석을 위해 칼럼은 Nova-Pak C18(3.9×150 mm, Water, MA, U.S.A.)을 사용하였고 칼럼의 온도는 33°C로 유지하였다. 검출기는 형광검출기(fluorescence detector, wavelength: Ex. 250 nm Em. 395 nm)를 이용하였고 용매 A는 0.14 M sodium acetate (pH 5.02), 용매 B는 60% acetonitrile를 사용하여 gradient system으로 분리하였다. 즉 최초에는 용매 A를 100%, 0.5분에는 용매 A를 98%, 15분에는 용매 A를 93%, 19분에는 용매 A를 87%, 33분에는 용매 A를 68%가 되게 흘렸으며, 33분에서 38분간은 용매 B만을 흘렸고, 38분에서 48분까지는 용매 A로 칼럼을 평형화하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 무기질

흑마늘 숙성시기별 육쪽마늘, 코끼리마늘을 각각 5일,

10일, 15일간 숙성시켜 무기질을 분석한 결과는 Table 2에 나타내었다. 모든 시료에서 무기질 중 Mg의 함량이 가장 높았으며, 다음으로 Ca, K 순이었다. Mg의 함량은 10일 숙성시킨 육쪽마늘에서 높게 나타났으며, 코끼리마늘에서는 15일 숙성에서 높게 나타났다. Ca의 함량은 육쪽마늘과 코끼리마늘에서는 각각 15일 숙성에서 높게 나타났다. K의 함량은 10일 숙성시킨 육쪽마늘에서 높게 나타났으며, 코끼리마늘에서는 15일 숙성에서 높게 나타났다.

육쪽마늘은 10일 숙성 시에 Fe, Na, K, Mg의 함량이 높았고, 코끼리마늘에서는 15일 숙성 시 Na, K, Ca, Mg의 함량이 높았다. Kim et al.,(2009)은 산지별 생마늘의 무기질 함량을 분석한 결과 K와 P가 가장 많이 함유되어 있어 전체 무기질의 약90% 이상을 차지하였고 다음으로 Mg, Ca, Na 순으로 나타났으며, 산지별 무기질의 조성비 및 함량의 차이는 무기질 비료의 사용량과 주변 환경 및 토양조건 등 환경요인에 기인한 것이라고 보고하였다. 또한 Chang et al.,(1999)도 마늘의 무기성분은 수확시기와 생산지역에 따라 차이가 있으며, 무기성분 중 K함량이 가장 높았고 다음으로 Mg, Ca, Na 순이었다고 보고하였다. Kim et al.,(2005)의 연구에서 열처리 조건에 따라 생마늘, 삶은 마늘, 프라이팬과 전자레인지로 구운 마늘의 무기질의 함량을 측정하였을 때 칼륨의 함량이 가장 높고 모든 조건에서는 무기질 함량이 거의 변하지 않았다고 보고하였다.

Choi et al.,(2008)의 연구에서 생마늘, 전마늘 및 흑마늘의 무기질 함량을 측정한 결과 생마늘에 비하여 흑마늘의 무기질 함량이 더욱 증가하였다는 것으로 보아

**Table 3.** Analysis of crude protein and crude fat content by time of fermentation of black Garlic (unit: %)

	Yukjjok Garlic	Maturation day maturation of Yukjjok Black Garlic (days)			Elephant Garlic	Maturation day maturation of Elephant Black Garlic (days)		
		5	10	15		5	10	15
crude protein	8.31±0.13d*	10.12±0.10b	9.75±0.06b	11.60±0.21a	4.77±0.30e	4.28±0.01f	8.96±0.21c	9.86±0.05b
crude fat	2.18±0.03f	3.01±0.03e	4.80±0.15c	5.53±0.03b	1.68±0.12g	1.84±0.02g	3.97±0.04d	6.48±0.02a

\* : Mean separation within columns by Duncan's multiple range test (P≤0.05).

**Table 4.** Analysis of Vitamin C content by the time of fermentation of black garlic (unit: mg/kg)

Yukjjok Garlic	Maturation day maturation of Yukjjok Black Garlic (days)			Elephant Garlic	Maturation day maturation of Elephant Black Garlic (days)			
	5	10	15		5	10	15	
	30.29±0.38e	38.48±0.45d*	16.03±0.20g	49.67±0.36c	6.43±0.01h	28.21±0.29f	260.3±0.76b	326.55±1.21a

\* : Mean separation within columns by Duncan's multiple range test (P≤0.05).

**Table 5.** Analysis of organic acid variation by the time of fermentation of black garlic

	Yukjjok Garlic	Maturation day maturation of Yukjjok Black Garlic (days)			Elephant Garlic	Maturation day maturation of Elephant Black Garlic (days)		
		5	10	15		5	10	15
lactic acid (mg/kg)	-**	22.15±0.92f*	213.51±0.74d	474.8±0.40b	-	29.92±0.52e	420.94±0.53c	586.57±1.57a
Acetic acid (mg/kg)	-	400.28±0.26c	771.4±0.78b	1011.19±0.69a	-	58.52±0.56d	-	-
citric acid (%)	1.37±0.02a	0.98±0.03b	0.78±0.02c	0.59±0.02d	0.56±0.05d	0.27±0.01e	0.25±0.00e	0.26±0.01e
formic acid (%)	-	-	-	-	-	-	-	-

\* : Mean separation within columns by Duncan's multiple range test (P≤0.05).

\*\* : Not detected

제조공정의 차이에서 기인한 결과라 사료된다.

### 3.2. 일반성분

흑마늘 숙성시기별 조단백질 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같았다. 육쪽흑마늘 15일 숙성은 11.60±0.21%, 코끼리흑마늘 15일 숙성은 9.86±0.05%로 나타났다. Kim et al.,(2009)은 태안마늘이 9.97%로 가장 높았고, 다음으로 제주(8.79%), 남해(8.29%), 의성(7.73%), 단양(7.72%), 중국산(6.90%) 순으로 높게 나타났다고 보고하였다. Shin et al.,(2004)은 제주, 의성, 남해산 마늘의 조단백질 함량은 7.6, 8.8, 7.8%로 보고 하였는데, 이는 육쪽흑마늘과 코끼리흑마늘의 조단백질보다 낮은

수준을 나타낸 결과이다. 조지방 함량은 육쪽흑마늘 15일 숙성 시 5.53±0.03%, 코끼리흑마늘 15일 숙성 시 6.48±0.02%로 높게 나타났으며, 제주, 의성, 남해산 마늘의 조지방 함량은 각각 0.9%, 0.9%, 1.0%로 함량을 보고하였는데 본 연구결과와 함량 차이가 매우 컸다.

Lee et al.,(2011)은 구운마늘이 생마늘에 비하여 조단백질과 조지방 함량이 높은 것으로 나타났다. 이러한 일반성분 함량의 차이는 마늘의 품종, 산지, 생육환경 등에 의한 차이도 다소 있겠지만 마늘의 열처리로 인하여 수분 함량이 감소되면서 상대적으로 조지방이나 조단백질 등이 농축되는 결과를 나타내어 이와 같이 흑마늘과

Table 6. Analysis of glucose content by time of fermentation of black garlic

(unit: %)

	Yukjjok Garlic	Maturation day maturation of Yukjjok Black Garlic (days)			Elephant Garlic	Maturation day maturation of Elephant Black Garlic (days)		
		5	10	15		5	10	15
fructose	1.34±0.01f <sup>*</sup>	3.32±0.05e	17.14±0.14d	22.87±0.66c	0.62±0.01f	2.88±0.07e	36.09±0.70a	34.57±0.39b
glucose	0.15±0.01g	0.34±0.03f	1.68±0.02c	2.26±0.03b	0.64±0.04e	1.21±0.04d	3.85±0.03a	3.93±0.04a
sucrose	1.06±0.03d	1.18±0.03c	2.73±0.02a	0.45±0.02f	1.14±0.06cd	2.06±0.06b	0.78±0.04e	0.16±0.02g
maltose	0.16±0.02c	0.20±0.01c	0.34±0.03a	0.11±0.02d	-	-	0.26±0.01b	0.29±0.01b
lactose	- <sup>**</sup>	-	-	-	-	-	-	-

\* : Mean separation within columns by Duncan's multiple range test ( $P \leq 0.05$ ).

\*\* : Not detected

생마늘의 일반성분 함량은 큰 차이를 보인다.

흑마늘 숙성시기별 Vitamin C 함량을 분석 한 결과는 Table 4와 같았다. 숙성시기별 Vitamin C 함량은 상승하였다. 육쪽흑마늘은 15일 숙성에 49.67±0.36 mg/kg, 코끼리흑마늘은 15일 숙성에 326.55±1.21 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. Kim et al.,(2009)은 산지별 생마늘의 Vitamin C의 함량을 분석한 결과 제주대정 3개 지역의 Vitamin C 평균 함량은 522 mg/100 g, 국내 주요산지 4개 지역의 Vitamin C 평균 함량은 478 mg/100 g, 중국 산마늘은 490 mg/100 g라고 보고하여 산지별로 마늘의 Vitamin C 함량이 다른 것으로 나타났다.

### 3.3. 유기산분석

흑마늘 숙성시기별 유기산 변화를 확인하기 위하여 lactic acid, Acetic acid, citric acid, formic acid 등 4종의 유기산을 분석한 결과는 Table 5에 나타내었다. 육쪽 및 코끼리 생마늘에서는 citric acid 유기산만이 나타났다. lactic acid는 육쪽흑마늘에서 15일 숙성으로 474.8±0.40 mg/kg을 나타내었으며, 코끼리흑마늘에서도 15일 숙성으로 586.57±1.57 mg/kg을 나타내었다. Acetic acid는 육쪽흑마늘에서 15일 숙성으로 1011.19±0.69 mg/kg을 나타내었으며, 코끼리흑마늘에서는 5일 숙성에 58.52±0.56 mg/kg에서 나타났으나 10일과 15일 숙성에는 나타나지 않았다. citric acid는 육쪽생마늘 1.37±0.02%, 코끼리생마늘 0.56±0.05%로 나타났으나 흑마늘 숙성에는 생마늘보다 점점 낮게 나타났다. formic acid는 육쪽마늘과 코끼리마늘에서 나타나지 않았다.

### 3.4. 유리당 함량

흑마늘 숙성시기별 유리당 함량을 HPLC로 분석한 결과는 Table 6과 같았다. fructose 함량은 코끼리흑마늘 10일 숙성 시 36.09±0.70%로 가장 높게 나타났고, 육쪽흑마늘은 15일 숙성 시 22.87±0.66%로 나타났다. glucose함량은 코끼리흑마늘 15일 숙성이 3.93±0.04%로 가장 높게 나타났고, 육쪽흑마늘은 15일 숙성이 2.26±0.03%로 나타났다. sucrose함량은 육쪽흑마늘 10일 숙성이 2.73±0.02%로 가장 높게 나타났고, 코끼리흑마늘은 5일 숙성이 2.06±0.06%로 나타났다. maltose함량은 육쪽흑마늘 10일 숙성이 0.34±0.03%로 나타났으며, 코끼리마늘의 5일 숙성에서는 나타나지 않았고 15일 숙성이 0.29±0.01%로 나타났다. lactose은 육쪽흑마늘과 코끼리흑마늘에서는 나타나지 않았다. Kang et al.,(2011)은 마늘의 숙성 단계별 환원당 함량을 측정한 결과 흑마늘이 생마늘에 비하여 약 2.5배 증가하였으며, 이에 대해 마늘이 숙성되면서 자체성분 중 비환원성 당류가 분해되어 환원당으로 변화되고 이는 아미노기와 반응하여 갈변화가 진행된다고 알려진 것에 따라 마늘의 숙성 중 갈변과 더불어 환원당의 함량이 증가하는 것으로 해석하였다.

마늘은 당의 주요 저장형태가 전분이 아닌 과당의 중합체인 프럭탄의 형태로 존재하는데, 다른 식물에 비하여 fructo-oligosaccharide의 함량이 많은 것으로 알려져 있다. 이 성분은 장내 유용세균인 bifidobacteria의 증식에 이용되는 기능성 올리고당이다(Shin et al., 1999).

Lee et al.,(2008)은 토양의 특성이 마늘의 품질 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 마늘의 품질에 영향을 미

**Table 7.** Analysis of the change of amino acids by the time of maturing black garlic (unit: %)

	Yukjjok Garlic	Maturation day maturation of Yukjjok Black Garlic (days)			Elephant Garlic	Maturation day maturation of Elephant Black Garlic (days)		
		5	10	15		5	10	15
		aspartic acid	0.64±0.03d*	1.04±0.01a		0.82±0.04c	0.95±0.01b	0.40±0.06e
threonine	0.18±0.01c	0.26±0.01a	0.21±0.01b	0.24±0.01a	0.07±0.01e	0.06±0.01e	0.10±0.01d	0.11±0.01d
serine	0.22±0.01c	0.34±0.01a	0.28±0.01b	0.32±0.01a	0.09±0.02e	0.06±0.01f	0.13±0.01d	0.15±0.01d
glutamic acid	1.34±0.01d	1.51±0.02c	1.38±0.01d	1.55±0.01c	1.01±0.01e	0.96±0.01e	1.91±0.02b	2.00±0.06a
proline	0.27±0.01a	0.27±0.01a	0.23±0.01b	0.22±0.01b	0.03±0.01c	0.02±0.01c	0.02±0.01c	0.02±0.01c
Glycine	0.19±0.01c	0.31±0.01a	0.25±0.01b	0.31±0.02a	0.08±0.01f	0.07±0.01f	0.13±0.01e	0.16±0.02d
alanine	0.18±0.01c	0.28±0.01a	0.24±0.01b	0.28±0.01a	0.07±0.01f	0.06±0.01f	0.12±0.01e	0.15±0.01d
valine	0.22±0.01c	0.34±0.01a	0.29±0.01b	0.35±0.01a	0.07±0.01f	0.06±0.01f	0.13±0.01e	0.16±0.01d
isoleucine	0.12±0.01d	0.19±0.01a	0.15±0.01c	0.17±0.01b	0.05±0.01f	0.04±0.01f	0.07±0.01e	0.08±0.01e
leucine	0.25±0.01c	0.39±0.01a	0.30b±0.06c	0.35±0.01ab	0.10±0.01f	0.08±0.01f	0.15±0.01de	0.18±0.01d
tyrosine	0.13±0.01c	0.21±0.01a	0.13±0.01c	0.18±0.01b	0.05±0.01d	0.03±0.01d	0.05±0.01d	0.05±0.01d
phenylalanine	0.20±0.06abc	0.24±0.01a	0.20±0.06abc	0.21±0.01ab	0.12±0.01bc	0.10±0.02c	0.19±0.01abc	0.19±0.01abc
histidine	0.11±0.01b	0.15±0.01a	0.12±0.01b	0.13±0.01ab	0.05±0.01c	0.05±0.01c	0.07±0.01c	0.06±0.01c
lysine	0.32±0.01a	0.37±0.01a	0.24±0.01b	0.20±0.06b	0.12±0.01a	0.08±0.01a	0.11±0.01a	0.09±0.01a
arginine	1.56±0.01a	1.56±0.01a	1.16±0.01b	0.92±0.01c	0.71±0.01e	0.68±0.01f	0.79±0.01d	0.52±0.01g
cystine	0.10±0.01cd	0.42±0.01a	0.31±0.01b	0.30±0.06b	0.07±0.01d	0.16±0.01c	0.43±0.01a	0.38±0.01a
methionine	0.07±0.01bc	0.11±0.01a	0.07±0.01bc	0.09±0.01ab	0.03±0.01d	0.03±0.01d	0.05±0.01cd	0.05±0.01cd
tryptophan	0.07±0.01a	0.07±0.01a	0.08±0.01a	0.07±0.01b	0.03±0.01b	0.02±0.01b	0.03±0.01b	0.03±0.01b

\* : Mean separation within columns by Duncan's multiple range test (P≤0.05).

치는 것은 토양의 pH와 유기물 함량 이었으며, 특정지역 마늘이 특정 지역 토양에서 재배될 때 품질 특성이 우수 하게 나타난 것으로 보아 생태형에 맞는 지역에서의 생산이 유리하다고 하였다.

### 3.5. 아미노산분석

흑마늘 숙성시기별 아미노산의 변화를 조사한 결과는 Table 7과 같다. 육쪽흑마늘과 코끼리흑마늘은 대조구에 비하여 총 아미노산 함량은 증가하는 경향을 나타내었다. 검사 아미노산 중 육쪽흑마늘은 5일 숙성에 13종류 아미노산이 높게 나왔고 코끼리흑마늘은 15일 숙성에서 8종류 아미노산이 높게 나왔다. 흑마늘 숙성 시 육쪽마늘은 proline, 코끼리마늘은 proline, tyrosine, lysine, tryptophan이 감소하였다. 흑마늘 제조 시 숙성시기별 몇 가지 아미노산 함량이 증가하는 이유에 대해서는 앞으로 추가 연구가 필요하다.

### 4. 결론

본 연구는 충남 서산지역의 육쪽마늘과 코끼리마늘의 흑마늘 제조 후 품질 특성을 분석하였다.

무기성분중 모든 처리구에서 Mg의 함량이 가장 높았으며, Ca의 함량은 각 처리구의 15일 숙성에서 높게 나타났다. K의 함량은 육쪽흑마늘 10일 처리, 코끼리흑마늘 15일 처리에서 높게 나타났다.

Fe, Na, K, Mg의 함량은 육쪽흑마늘에서 높았고, 코끼리흑마늘에서는 15일 숙성에서 Na, K, Ca, Mg의 함량이 높았다. 조지방 함량도 육쪽흑마늘 15일 숙성, 코끼리흑마늘 15일 숙성에서 높게 나타났다. 흑마늘 숙성시기별 Vitamin C 함량은 육쪽흑마늘 15일 숙성, 코끼리흑마늘은 15일 숙성에 가장 높게 나타났다. 흑마늘 숙성 시 4종의 유기산을 분석한 결과 육쪽흑마늘 및 코끼리생마늘에서 citric acid 유기산만이 나타났다.

육쪽흑마늘과 코끼리흑마늘은 육쪽마늘 및 코끼리마늘에 비하여 총 아미노산 함량은 증가하는 경향을 나타내었으나 검사 아미노산 중 육쪽흑마늘 5일 숙성에 13종류 아미노산이 높게 나왔고 코끼리흑마늘은 15일 숙성에서 8종류 아미노산이 높게 나왔다.

본 연구를 통하여 흑마늘을 만드는 과정 속에서 마늘의 주요 성분변화가 다양한 경로로 이루어지며, 특히 마늘의 종에 따라 서로 달라짐을 확인하였다. 이러한 결과는 서산 육쪽마늘과 코끼리마늘의 가공에 대한 기초자료로써 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 2018년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구 지원에 의하여 연구되었습니다. 연구지원에 감사드립니다.

### REFERENCES

- AOAC., 1990, Official methods of analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA, 777-788.
- Baek, K. H., Kim, S. S., Tak, S. B., Kang, B. S., Kim, D. H., Lee, Y. C., 2006, Quality characteristics of garlic suspensions using protopectin hydrolytic enzymes. Korean Journal of Food Preservation, 13(3), 351-356.
- Brewster, J. L., 2008, Onions and other vegetable alliums. CABI, Wallingford, UK., 16-18.
- Chae, H. J., Park, D. I., Lee, S. C., Oh, C. H., Oh, N. S., Kim, D. C., Won, S. I., In, M. J., 2011, Improvement of antioxidative activity by enzyme treatment and lactic acid bacteria cultivation in black garlic. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 40(5), 660-664.
- Chang, K. M., Lee, M. S., 1999, A Study on mineral contents of the underground vegetables produced in Korea harvested in different times, Korean J Soc Food Sci, 15(5), 545-549.
- Choi, D. J., Lee, S. J., Kang, M. J., Cho, H. S., Sung, N. J., Shin, J. H., 2008, Physicochemical characteristics of black garlic (*Allium sativum* L.), Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 37(4), 465-471.
- Chung, J. Y., Kim, C. S., 2008, Antioxidant activities of domestic garlic (*Allium sativum* L.) stems from different areas, Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 37(8), 972-978.
- Cortes, C. F., de Santa Olalla, F. M., Urrea, R. L., 2003, Production of garlic (*Allium sativum* L.) under controlled deficit irrigation in a semi-arid climate. Agricultural Water Management, 59(2), 155-167.
- Fritsch, R. M., Friesen, N., 2002, Evolution domestication and taxonomy, *Allium* crop science: recent advances, 5-30.
- 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.
- Ha, J. H., Heo, U., Park, Y. G., 1988, Analysis of Non-volatile Organic acids with Capillary Gas Chromatography, Analytical Science and Technology, 1(2), 131-131.
- Hyun, S. H., Kim, M. B., Lim, S. B., 2008, Physiological activities of garlic extracts from Daejeong Jeju and major cultivating areas in Korea. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 37(12), 1542-1547.
- Jeong, J. Y., Woo, K. S., Hwang, I. G., Yoon, H. S., Lee, Y. R., Jeong, H. S., 2007, Effects of heat treatment and antioxidant activity of aroma on garlic harvested in different cultivation areas. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 36(12), 1637-1642.
- Jo, J. S., 1990, Food Materials, Gijeonyungusa, Seoul, Korea, 154-155.
- Kang, M. J., Yoon, H. S., Jeong, S. H., Sung, N. J., Shin, J. H., 2011, Physicochemical characteristics of red garlic during processing, Korean Journal of Food Preservation, 18(6), 898-906.
- Kim, J. Y., Yi, Y. H., 2010, pH, acidity, color, amino acids, reducing sugars, total sugars, and alcohol in puffed millet powder containing millet takju during fermentation, Korean Journal of Food Science and Technology, 42(6), 727-732.
- Kim, M. B., Oh, Y. J., Lim, S. B., 2009, Physicochemical characteristics of garlic from Daejeong Jeju and major cultivation areas in Korea, Culinary science and hospitality research, 15(1), 59-66.



- Kim, Y. D., Seo, J. S., Kim, K. J., Kim, K. M., Hur, C. K., Cho, I. K., 2005, Component analysis by different heat treatments of garlic (*Allium sativum* L.), Korean Journal of Food Preservation, 12(2), 161-165.
- Lee, J. J., Lee, H. J., 2011, Physicochemical composition of baked garlic, Korean Journal of Food Preservation, 18(4), 575-583.
- Lee, T. B., 1989, Illustrated flora of Korea, HMS.
- Lee, Y. K., Sin, H. M., Woo, K. S., Hwang, I. G., Kang, T. S., Jeong, H. S., 2008, Relationship between functional quality of garlic and soil composition. Korean Journal of Food Science and Technology, 40(1), 31-35.
- Lu, X., Ross, C. F., Powers, J. R., Aston, D. E., Rasco, B. A., 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, Journal of agricultural and food chemistry, 59(10), 5215-5221.
- Miller, G. L., 1959, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, Analytical chemistry, 31(3), 426-428.
- Moreno, F. J., Corzo-Martí, M., Del Castillo, M. D., Villamiel, M., 2006, Changes in antioxidant activity of dehydrated onion and garlic during storage. Food Research International, 39(8), 891-897.
- Nakagawat, S., Kasuga, S., Matsuura, H., 1989, Prevention of liver damage by aged garlic extract and its components in mice. Phytotherapy Research, 3(2), 50-53.
- Rattanachakunsoop, P., Phumkhachorn, P., 2009, Antimicrobial activity of elephant garlic oil against *Vibrio cholerae* in vitro and in a food model. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 73(7), 1623-1627.
- Shin, D. B., Seog, H. M., Kim, J. H., Lee, Y. C., 1999, Flavor composition of garlic from different area, Korean Journal of Food Science and Technology, 31(2), 293-300.
- Shin, J. H., Ju, J. C., Kwen, O., Yang, S. M., Lee, S. J., Sung, N. J., 2004, Physicochemical and physiological activities of garlic from different area, The Korean Journal of Food And Nutrition, 17(3), 237-245.
- Shin, J. H., Lee, H. G., Kang, M. J., Lee, S. J., Sung, N. J., 2010, Antioxidant activity of solvent fraction from black garlic, Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 39(7), 933-940.
- 
- Ph.D. Yong-Koo Cho  
Department of Plant Resources, kongju National University  
choyk09@kongju.ac.kr
  - Professor. Seoung-Won Ann  
Department of Horticultural Science, kongju National University  
annsw@kongju.ac.kr
  - Professor. Myoung-Jun Jang  
Department of Plant Resources, kongju National University  
plant119@kongju.ac.kr
  - Professor. Tae-Seok Oh  
Department of Plant Resources, kongju National University  
ots1022@kongju.ac.kr
  - Researcher. Min-Gyo Oh  
Department of Plant Resources, kongju National University  
gakdegi@hanmail.net
  - Research professor. Youn-Jin Park  
Green manure and Legumes Resource Center, kongju National University  
cocono@naver.com
  - Professor. Chang-Ho Kim  
Department of Plant Resources, kongju National University  
changho@kongju.ac.kr