

마늘 flavor

김 미리 · 안승요 *

충남대학교 이과대학 식품영양학과
* 서울대학교 가정대학 식품영양학과
(1983년 6월 7일 수리)

Garlic flavor

Mee Ree Kim and Seung Yo Ahn

Dept. of Food and Nutrition, College of Natural Sciences, Choong-nam National University,

**Dept. of Food and Nutrition, College of Home Economics, Seoul National University*

(Received for publication June 7, 1983)

Abstract

Volatile flavor components of garlic and factors which influence on its flavors were reviewed. Growth, storage and processing conditions influence on the flavor intensity of garlic.

To intensify garlic flavors, it is desirable that sufficient sulfate nutrition be supplied to the soil of growing garlic and that the suggested proportions of mineral composition and water content be considered. And to maintain the flavor intensity of post harvested garlic, flavor losses taken place during over inter storage mainly due to respiration, sprout and decay, have to be minimized. Among the various storage methods, combination method of post harvest hot-air drying and low temperature (0°C), low humidity (RH 70-75%) is useful.

The flavor of processed garlic is 'very much decreased as compared' with that of fresh, and the decreasing rate of flavors depends on processing method.

The synthetic garlic flavors were obtained by three types based on intermediate thiosulfinate, S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide-alliinase fission products and L-5-alk(en)yl thiomethylhydantoin ± S-oxides. These synthetic garlic flavors may be promised to be applied to food additives.

서 론

마늘은 그 원산지가 중앙 아시아와 지중해 연안 지방이라고 전해지며, 고래로부터 향신료와 의약품으로 널리 이용되어 왔고, 우리 식생활에는 필수 불가결한 조미료이다. 근래 구미 각국에서도 sauce, 육가공 기타 약용으로 점차 그 수요량이 증가되어 가고 있다. 특히 우리나라에서는 채소류 중 배추, 무우, 고추에 이어 재배면적 제 4위의 주요 농작물이다. 그러나 저장성이 약하여 대량 저장이 어려우

며 저장하는 동안 중량감소, 발아, 부패, flavor의 손실등이 일어날 뿐만 아니라 가격의 진폭도 커서 문제시 되고 있다.

또한 마늘의 가공처리품들은 생마늘에 비하여 flavor의 감소정도가 크다.

따라서 필자는 마늘 flavor에 영향을 미치는 요인들(생장, 저장, 가공처리)을 중심으로 살펴보고자 한다.

Flavor의 발현

마늘 (*Allium sativum L.*)은 allium속 식물에 속하며 이들 식물에는 다른 생물체에 비하여 유기황의 함량이 많은 것이 특징이며, 이들 황화합물들은 향균성을 나타낼 뿐만 아니라 독특한 flavor를 내므로 많은 관심이 기울어져 왔다.¹⁻⁵⁾

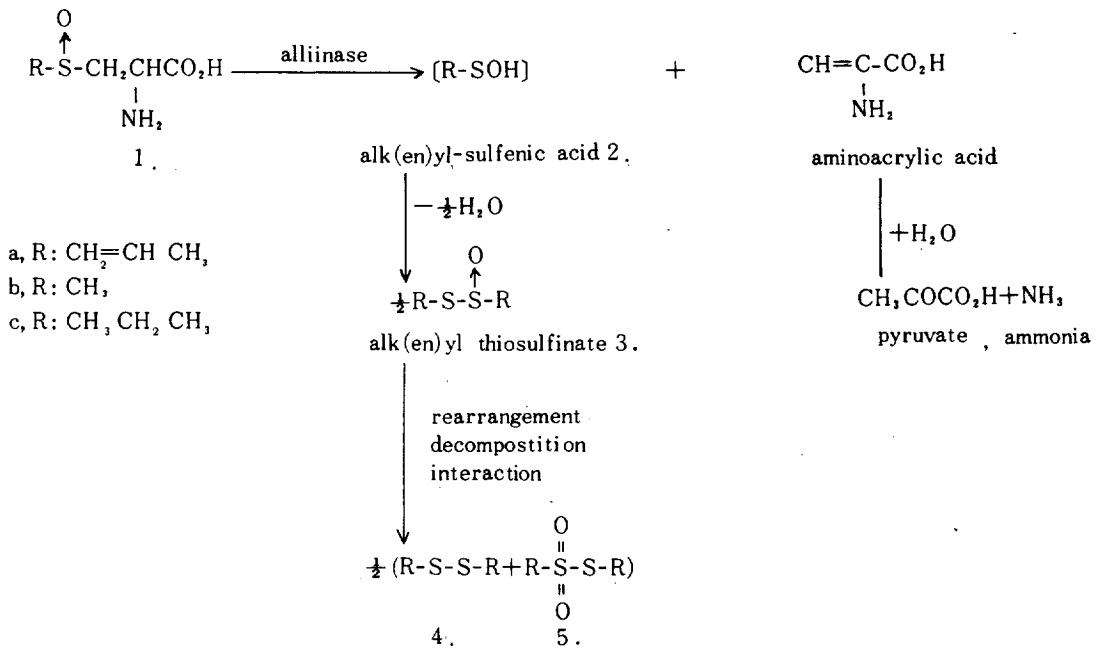
1844년 Wertheim⁶⁾은 마늘 精油에서 휘발성 냄새 성분으로 sulfide 계통의 물질을 분리해 내었으며 Lehman⁷⁾과 Stoll 등¹⁾은 마늘에서 향균력을 지닌 물질인 alliin을 발견하였고, Cavallito 등³⁾이 향균력을 지닌 물질은 마늘의 조직세포가 파괴될 때 alliinase에 의해 생성된다는 것을 밝혔다. 그후 Stoll 등⁴⁾이 마늘에서 flavor 전구체인 alliin을 분리하였고, 마늘의 flavor는 alliin((+) S-allyl-L-cysteine sulfoxide)에 alliinase(alliin alkyl-sulfenate lyase(EC 4.4.1.4))가 작용하여 allyl sulfenic acid를 거쳐 alliin(diallyl thiosulfinate)과 pyruvate, ammonia가 생성된다고 제시하였다. (Fig.1.) 그러나 이같은 발현기전에 대하여 Virtanen⁷⁾은 효소

작용 결과 생성되는 반응 중간체인 allyl sulfenic acid의 mass spectral data를 얻지 못하였다. 그래서 Dabritz 등⁸⁾이 다른 기전을 제시하였다. 그러나 Whitaker⁵⁾는 sulfenic acid 2분자가 반응하여 thiosulfinate로 될 수도 있기 때문에 MS로 동정되지 않았을지도 모른다고 추측하였다.

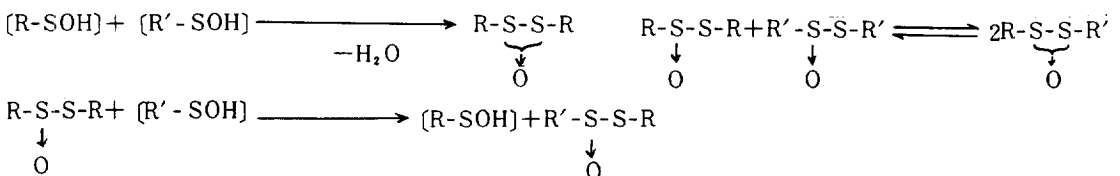
Allium속 식물에는 alliin의 동족체들이 존재하며 마늘에는 주로 allyl cysteine sulfoxide(1a)가 함유되어 있고 소량의 methyl cysteine sulfoxide(1b), propyl cysteine sulfoxide(1c)가 존재한다.⁹⁾

Alliin동족체들에 대한 alliinase의 최적기질은 (+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide이며 최적pH는 5.6~6.4이다.¹⁰⁾ 효소작용 결과 생성된 alliin 동족체는 불안정한 물질⁶⁾로 즉시 불균화 반응을 일으켜 2차 flavor 산물로 주로 diallyl disulfide(4a)¹⁰⁻¹³⁾를 생성하고 그외에 allyl methyl disulfide,¹²⁻¹⁴⁾ allyl propyl disulfide,¹³⁾ diallyl trisulfide,^{12,15)} allyl methyl trisulfide,^{12,15)} mercaptans¹²⁾ 등을 생성한다

Fig. 1. Primary and secondary products from the alliin homologs-alliinase system



Mixed thiosulfates production mechanism



Flavor 강도 측정을 위한 방법

Flavor의 강도를 나타내는 지표로서 제안되어 flavor 분석에 사용되는 방법들로는 휘발성 유향의 총 함량을 측정¹⁶⁻²¹⁾ 하거나 N-ethylmaleimide를 사용하여 thiosulfates를 비색정량²²⁻²⁵⁾ 한다.

또 최종 분해 산물인 pyruvate를 정량하여²⁶⁻³¹⁾ overall odor intensity의 지표로 사용하는데 flavor의 강도와 pyruvate의 양과는 상관관계가 높다²⁰⁾고 보고되었다.

또한 thiosulfate를 산성용액중에서 cysteine과 반응시켜 생성된 S-alk(en)yl-mercapto-L-cysteine을 TLC로 분리하여 비색정량은 Luke³²⁾의 방법은 시간과 노력이 많이 들지만, 불안정하여 쉽게 분해되는 효소반응 1차 산물인 thiosulfate를 분리 정량할 수 있어 유용하다.

또한 thiosulfate를 0°C에서 hexane으로 재빨리 추출한 후 254nm에 흡광도를 측정하는 spectrophotometric method³³⁾가 있는데, standard로는 합성한 thiosulfate를 사용한다.

Disulfides, trisulfides같은 안정한 2차 flavor 성분들은 gaschromatography^{34,35)}로 정량하는데 이 방법은 flavor의 세기와 상관관계가 높아 현재 많이 이용되고 있으나, 효소작용 2차 산물들이 overall flavor에 어떻게 얼마나 관여되는지 확실치 않으므로 완전한 방법이라고는 할 수 없다"고 하였다.

Flavor 에 영향을 주는 요인

마늘의 flavor 세기는 품종, 성숙도, 부위, 배양 조건, 저장조건, 가공처리법에 따라 다르다. 마늘 품종에 따른 flavor 전구체인 alliin의 함량에 대하

여는 Atal 등³⁶⁾ Gaid 등³⁷⁾ Alfonso 등³⁸⁾의 보고가 있으며 품종에 따른 flavor 세기는 유전적 차이에 기인되므로 본고에서는 제외 하였다.

1. 성숙도

마늘(한국산)의 생장에 따른 부위(인경, 엽)별 성분변화에 관한 조동³⁹⁾의 보고에 의하면 (Table 1), flavor 전구체인 alliin의 함량은 엽부위에서는 구형성 비대기에 약간 증가하였으나 수확기에 급격히 감소 하였고 인경부위에서는 생장이 진행됨에 따라 엽생장기에 35.2mg/100g 이었으나 수확기에 345.2 mg/100g 으로 현저히 증가하였다고 보고하였다. 이 같이 수확기에 alliin함량이 엽부위에서는 감소하는데 비하여, 인경부위에서는 급증하는 것은 엽부위에서 생성된 alliin의 일부가 성숙함에 따라 인경부위로 전류하기 때문이라고 추측하였다.

Table 1. Changes in alliin content during growth of garlic(mg/100g fresh wt.)

Parts	Leaf-growth	Bulbing stage	Maturing stage
Aerial part	24.5	27.4	12.4
Bulb	35.2	82.5	345.2

2. 부 위

마늘 인편 횡단면의 부위별 명칭은 그림과 같다 (Fig.2). 마늘(불란서산) 인편의 부위별 flavor 함량을 thiosulfate와 pyruvate양으로 나타낸 Freeman⁴⁰⁾의 보고에 의하면 (Table 2), flavor 성분은 대부분 (90.4%)이, 저장엽(storage leaf)에 존재하였고 보호엽(protective leaf)에는 거의 존재하지 않았다 고 하였다.

Table 2. Thiosulfate concentrations of dissected garlic tissues

Tissue fraction no.	Description	Proportion of total fresh weight (%)	Thiosulfate		Pyruvate		Ratio P ^E /thiosulfate
			Total in tissue fraction (μmol) ^a	Proportion of total (%)	P ^E Total in fraction (μmol) ^b	Proportion of total (%)	
1	Protective leaf	3.1	0.01	0.01	0.01	<0.01	2.00
2	Storage leaf	79.4	117.3	90.4	346.9	90.2	2.96
3	Sprout leaf	8.0	6.1	4.7	18.26	4.8	3.01
4	Foliage leaves	4.6	3.0	2.3	9.02	2.4	2.97
5	Base of foliage leaves	4.9	3.3	2.5	10.37	2.7	3.13

a. Total in tissue fractions nos 1-5, 129.7 μmol.

b. P^E total in fraction nos 1-5, 384.56 μ mol.

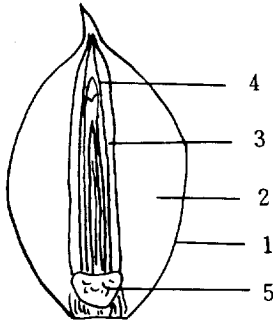


Fig. 2. Component tissues of garlic clove.
1. Protective leaf; 2. storage leaf; 3. sprout leaf; 4. foliage (embryonic) leaves; 5. base of foliage leaves.

3. 배양조건

마늘의 flavor 성분은 여러가지 황화합물들이므로 토양중의 유황함량이 flavor 세기에 영향을 주리라

고 생각된다. Kumar⁴²⁾ 등이 다량의 유황을 첨가한 토양에 양파를 재배하였을때 양파내 황의 함량과 flavor의 세기가 증가하였다고 처음으로 보고하였다.

Freeman 등⁴¹⁾ 은 배양액중의 무기질 (N, P, Ca, Mg, Na) 함량은 정상이고 유황의 양만을 달리한 (S₀:0 mequiv./ℓ, S₃:3 mequiv./ℓ) 배양액을 모래에 넣고 마늘을 재배, 수확한 후 flavor 세기를 총 pyruvate 양과 관능검사, GC로 분석한 결과, S₃에서 재배한 마늘의 flavor 세기는 S₀에서 재배한 마늘의 flavor보다 5배정도 강하였으며 (Table 3, 4), 배양액중의 유황농도가 클수록 flavor 세기도 증가 하는 것은 양파의 경우와 비슷하였는데, 양파의 경우 S₃의 flavor 세기는 S₀의 16배였다⁴²⁾ 고 하였다.

유황의 양이 적은 배양지에서 재배한 마늘의 flavor 세기가 낮은 것은 alliinase의 부족에 기인된 것이 아니고, flavor 전구체가 부족하였기 때문이라고 하였다.

Table 3. Influence of sulfate nutrition on growth and flavor strength of garlic grown in sand culture as compared with the field-grown plant.

Sulfate concentration of culture medium mequiv./l	Mean weight per plant/g	Mean dry weight per plant /g	Pyruvate (P _T) μmole / g	Triangular tasting test (flavor strength)	Threshold concentration (50%) ppm
0	6.12±0.32*	2.18	6.7	Relatively weak	17.5
3.0	9.85±0.34*	3.47	30.0	Strong	1.8
Field grown	4.72	1.81	83.3	Very strong	0.2

* d. f = 34

Table 4. Gas chromatographic peak areas of hexane extracts of sand and field-grown garlic

Peak No.	Tentative identification	Sand-grown (S ₀) peak area cm ²	Sand-grown (S ₃) peak area cm ²	Field-grown peak area cm ²
1	-	3.2	6.8	20.4
2	Diallyl sulfide	23.7	84.9	34.7
3	-	2.9	11.3	6.4
4	Methyl allyl disulfide	3.2	20.1	17.1
5	Diallyl disulfide	23.3	57.7	64.3
6	-	4.5	3.7	1.8
7	Methyl allyl trisulfide	10.0	4.2	29.0
8	-	4.7	1.4	3.7
9	Diallyl trisulfide	23.0	16.9	77.0
Total peak area	-	101.0	217.3	256.9

한편 조동⁴³⁾ 은 모래에 서로 상이한 비율로 조성된 무기이온을 함유한 10종류의 배양액에서 마늘을 8주간 재배한 후에 마늘인편내 alliin의 함량을 측정 한 결과 alliin의 생성량이 최대인 group은 NS일 경우, NO₃⁻, 40%, SO₄²⁻, 40%, PO₄³⁻, 20% 인 group과 NP의 경우, NO₃⁻, 40%, SO₄²⁻, 20%, PO₄³⁻, 40% group 이었다고 보고하였으며 이 결과를 systematic variation method의 binary interaction에 적용시켜 alliin의 생성량이 최대로 되기 위한 최적의 무기질 조성을 산출하였는데, NS의 조성비율은 NO₃⁻, 40%와 SO₄²⁻, 60%이었고 NP의 경우는 NO₃⁻, 62%와 PO₄³⁻, 38% 이었다고 보고 하였다.

NS나 NP의 2가지 음이온에 대하여 뿐 아니라 여러가지 음이온과 양이온의 조성에 대해서도 연구되어야 할 것이다.

한편 토양중의 물의 함량이 많으면 대부분의 채소는 모양이 크고 보기 좋으나 flavor가 약하다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이같은 사실은 Freeman 등⁴⁴이 양파와 그외의 채소들의 flavor를 분석한 실험결과와 일치하였다.

대부분의 식물이 자랄때 물과 양분이 부족하거나 온도가 낮은 상태하에 있게되면 당류, amino acid, 유기산 같은 저분자량의 대사물들이 식물체내에 축적되는 것과 마찬가지로 마늘이나 양파의 경우에도 토양내 물의 양이 적으면 amino acid 유도체인 flavor 전구체들이 축적되기 때문이라고 추측하였다.

4. 저장조건

마늘은 저장하는 동안 중량감소, 부패발아, flavor 손실이 발생하는데, 이러한 마늘의 품질저하는 저장조건에 따라 상당히 달라진다.

1) 자연조건: 우리나라에서 마늘의 수확시기는 지역에 따라 다소 차이가 있지만 대부분 6월 하순부

터 7월상순이다. 수확된 마늘은 대부분의 농가나 일반 가정에서 온습도의 조절없이 상온에 방치하여 저장하면서 이듬해 햇마늘이 나올때까지 식용하게 되는데 저장하는 동안 중량감소, 부패, 발아, flavor 손실등이 많이 일어난다. 표등⁴⁵과 박등⁴⁶이 수확후 마늘을 7월부터 이듬해 3월까지 약 8개월간 상온에 저장하는 동안, 중량은(Fig. 3) 저장초기에는 완만하게 감소되었고 9월중순부터 1월하순까지는 직선적으로 감소되었으며 2월부터 감소율이 크게 증가하여 3월말에는 40~50% 정도이었다고 보고하였다. 또한 발아 정도에 대하여 표등⁴⁵은 인편내 발아율은 9월초순까지 성장하지 않다가 중순경 부터 급속히 성장하여 12월말경에는 인편장과 같은 크기로 되었으며, 1월경에는 인편밖으로 나왔다고 보고하였으며, 박등⁴⁶은 인편밖으로 발아율이 나온 인편의 수는 2월경 부터 증가하기 시작하여 3월에는 17.1%, 4월에는 37.4%로 2월이후 부터 급격히 증가하였다고 보고하였다.

부패율은 11월에서 12월사이에 증가하였고 그후

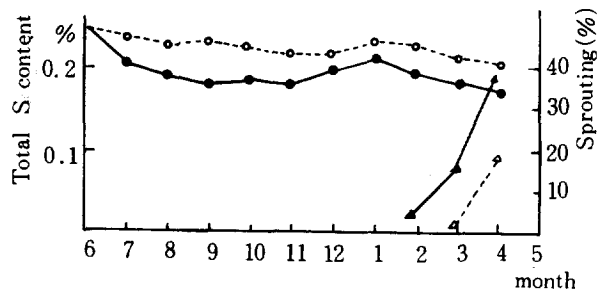
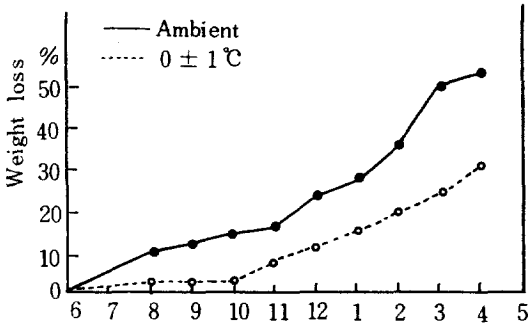


Fig. 3. Changes in the weight loss, sprouting and total sulfur content of garlic

점차 증가하여 4월에는 50%로 되었다.⁴⁶ 표등⁴⁵은 수확후 자연조건에 저장하는 동안 일어나는 중량감소는 수분의 증발과 호흡에 의한 저장물질의 소모에 의한 것이라고 하였으며, 정등⁴⁷은 마늘중 수분 함량은 싹의 성장량에 반비례한다고 하였다. 표등⁴⁵은 우리나라 마늘의 휴면기간이 2개월(7~9월)간 이라고 추측하였다. 또한 저장하는 동안 인편내 함유된 총 유헤의 함량은 저장초기부터 2개월 동안에는 계속 감소하다가 11월(6개월후)이후 부터 1월까지 증가하기 시작하였고 2월부터는 급격히 감소하였다⁴⁶고 하였다.

한편 양파(영국산)를 수확직후 10월부터 이듬해 5월까지 실온에 저장하는 동안의 flavor변화에 대

하여 연구한 Freeman⁴⁸에 의하면, 저장초기 부터 190일간은 flavor가 서서히 증가하다가 저장 190-240일 동안에는 flavor가 감소하였으며, 발아율은 188일에는 4%, 233일이후에 19%로 증가되었다고 보고하였다. Freeman⁴⁸은 저장초기부터 180일 동안에 flavor가 증가되는 원인은 발아가 시작된 양파의 휴면기에는 없던 transpeptidase가 생겨서 γ -glutamyl과 결합된 형태로 존재하는 flavor 전구체(γ -L-glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide)에 작용하여 alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide를 생성하고 다음 단계로 alliinase가 작용하여 flavor를 생성^{49,50}하기 때문이라고 하였다.

또한 190일 이후에는 호흡율의 상승이 커지고, 중

량이 크게 감소되었으므로 발아된 싹이 생장하기 위해 필요한 양분으로 함유된 amino acid을 이용하기 때문에 flavor가 감소된다고 하였다.

그러나 마늘은 저장초기부터 flavor가 계속해서 감소하다가 호흡량이 급증되는 시기인 저장 6개월 이후부터 증가하기 시작하여 양파와는 다른 양상을 나타내고 있으며 발아율이 증가하는 시기에 일어나는 flavor 감소는 양파와 비슷한 양상이었다.

마늘에도 γ -L-glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide)가 존재한다고 보고⁵¹⁾ 되었으므로 발아 이전의 flavor 상승현상은 양파의 경우와 비슷하다고 할 수 있다. 그러나 저장초기부터 계속해서 flavor가 감소되는 원인을 설명하기는 어렵다. 그러나 마

늘은 수확한 직후, 저장초기(휴면기)의 온도가 높음에도 불구하고 호흡량이 많았다가 8월중순경 약간 감소하고 그후부터 계속 증가하였다⁴⁵⁾ 는 실험결과로 미루어, flavor 감소와 호흡량증가와는 밀접한 관계가 있다고 생각할 수 있다.

한편 Nishimura등⁵²⁾ 은 양파의 flavor가 감소되는 원인은 hydroxy radical (OH) 및 singlet oxygen (O_2^+) 같은 active oxygen이 기질을 공격하여 파괴시키기 때문일 것이라고 추측하였다.

2) 저장온도 : 마늘을 저장온도를 달리하여 (0-2°C, 24-30°C, 37°C) 20주간 저장하였을 때 (Table 5), 온도가 높을수록 수분, allylsulfide의 감소율이 컸다⁵³⁾ 고 하였다.

Table 5. Effect of storage on moisture, allyl sulfide content of fresh garlic

Storage temp. (°C)	Storage (weeks)	Moisture (%)				Allyl sulfide (%) (D. W. B)				Remarks
		0	6	12	20	0	6	12	20	
0-2		68.0	68.0	63.6	63.6	2.09	2.09	2.23	2.14	Sprouted within 6 weeks
24-30		68.0	56.3	53.3	46.7	2.09	1.75	1.50	1.37	Gradual drying
37		68.0	46.0	27.5	5.8	2.09	1.44	0.46	0.37	Dried progressively; representative samples analysed

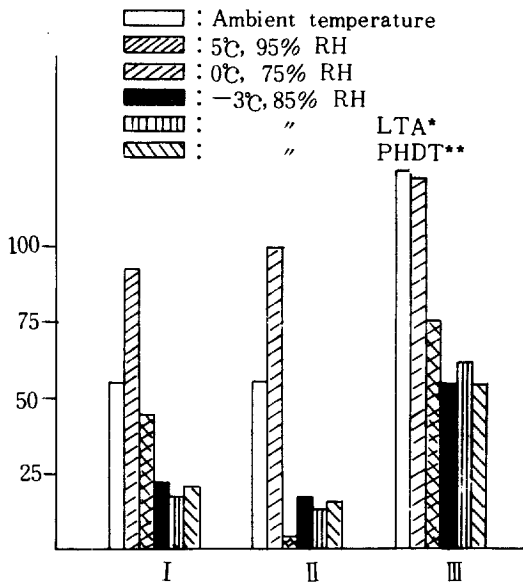


Fig. 4. Change in the garlic quality after 8 months under several storage conditions.

- I : Weight loss
- II : Decay
- III : Sprouting

*LTA: Low temperature acclimated
 **PHDT: Post-harvest drying treated

또 0°C, 습도 70-75%RH에서 9개월간 저장한 마늘은 실온에 저장한 마늘보다 중량감소, 부패, 발아, flavor 감소율이 각각 21, 19, 11% 정도씩 낮추어졌으며 저온저장시에는 flavor 손실이 19%, 발아율, 18%, 중량감소, 30%, 부패, 18%나 되었다¹⁶⁾ 고 하였다.

현재까지 마늘은 저온에 저장할 경우에는 0°C, 70-75%RH에서 6-8개월 저장 가능하다⁵⁴⁾ 고 보고되었다.

한편 고⁵⁵⁾ 에 의하면 마늘은 저온내성이 강하고 동결점도 매우 낮아 (-4~-5°C), -3°C, 85%RH에서 8개월간 저장하였을 때 (Fig.4), 상온이나 저온(0°C) 저장시보다 중량감소, 부패, 발아율이 월등히 감소되었으며, 예건처리하지 않고 예냉처리(5°C)하여 저장한 마늘의 저장성은 예건처리한 경우와 비슷하였다고 보고하여 예건처리 않고도 장기저장이 가능함을 보여주었다.

따라서 예건처리에 따른 경비를 줄일 수 있다고 생각된다. 한편 대량저장 (1.5t/17m³) 실험에서도 소규모 실험과 비슷한 결과를 얻었다고 보고하였다. 그러나 저장중 flavor 성분에 대하여는 연구되지 않았으므로 앞으로 flavor 성분을 분석하여 손실이 거의 없다면 실용가능한 저장방법이라고 할 수 있을 것이다.

3) gas 치환 : 마늘 저장시 공기를 밀봉하거나 CO₂, N₂ 기체로 치환하여 저장하면, 공기 중에 저장하였을 때 비하여 중량감소, 부패억제 등에 좋은 효과가 있었으나 flavor 손실에는 별 차이 없었다⁶⁰ (Fig. 5)고 하였다.

저장시의 기체를 한가지로 치환하는 것보다는, 생체의 조건에 적합하도록 기체를 조정하면 (O₂, 4%, CO₂, 53.0%), 0°C, 80-90% RH에서 10-12개월간 저장 가능하다고 하였다.⁵⁷ 이러한 조건을 유지하기 위해 film 포장율 많이 하나, 포장재료의 연약, 내용물 개체 차이에 따라 동일 조건으로 균일하게 제품화하는 어려움, 저장 경비등의 문제점이 있지만 좋은 저장방법이라고 할 수 있다.

4) 발아억제처리 : Maleic hydrazide (MH)를 식물에 처리하면 엽면을 통해 흡수되어 동화산물과 함께 전류된 후 세포의 어떤 부위에 부착되어 세포의 분열기능을 저해하고 頂部優勢 현상을

과피함으로써 싹과 腋芽의 성장을 저지시킨다.^{56, 59}

마늘을 수확하기 6주전에 maleic hydrazide 용액 (300ml soln. 750, 1000, 1500ppm/마늘 90-100개)을 입에 산포하여 수확한 후 실온에서 1주 방치한 후 0~-20°C, 80-90% RH에 6개월 저장하였을 때 발근되지는 않았으나 발아만 되었다고 하였다.⁶⁰ 또 MH 1000-4000ppm을 수확하기 전에 산포한 마늘을 수확후, 실온에 10개월간 저장하였을 때 저장기간 중 중량손실이 현저히 감소되었으며, 발아율도 억제되었으나, 부패율은 2000ppm을 산포한 마늘에서만 현저하게 감소되었다고 하였다.⁴⁷ 또한 MH 처리시 마늘 체내의 양분흡수, 양분축적, 유기화합물(탄수화물등)의 생성과 새로운 기관의 형성에 직접, 간접으로 영향을 주었다고 하였으며,⁴⁷ 정등⁶¹은 인편내 무기질(N, P, Ca, Mg) 함량의 변화는 없었지만 핵산 함량이 감소되었다고 하였다.

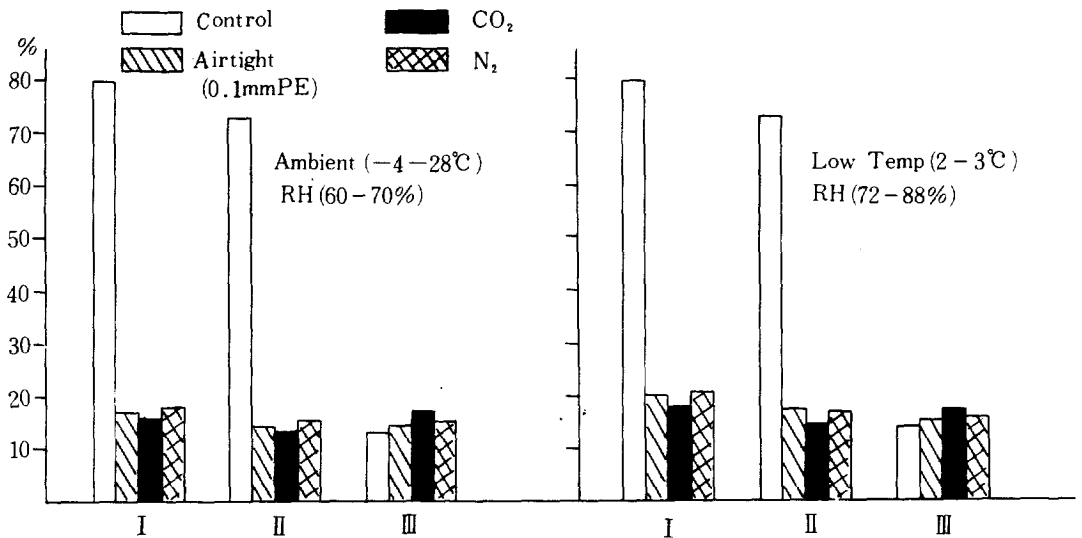


Fig. 5. Changes in the garlic quality after 6 months storage

I : Weight loss (%), II : Decay (%), III : Allyl sulfide loss (%)

MH가 식물체내에서의 기작은 antiauxin,⁶²) 또는 anti-gibberellin^{63, 64}과 같이 항호르몬의 작용으로 설명하는 견해와 식물체내의 대사작용을 저해시킴으로써 일어난다고 보고⁶⁵들이 있으나 아직 그 원인이 명백하게 규명된 것은 아니고 다만 위의 모든 기작들이 종합적으로 일어난다고 보고 있다.

상온저장에서도 MH를 이용한 발아억제 처리는 저장기간을 상당기간 연장시킬 수 있으나, 약해에 대한 논란이 있다고 하였다.⁶⁵

한편 마늘에 ⁶⁰Co-γ선을 5 krad 조사한 후 냉장하였을 때 저장 8개월까지도 발아되지 않았다고 하였으며,⁶⁶ 박등⁶⁷은 3-300krad의 ⁶⁰Co-γ 선을

조사한 후 13-15°C에서 3개월간 저장하는 동안, 조사선량이 많을수록, 중량감소율이 적어, 300krad에서는 6.2%이었으며, 완전 발아억제 가능한 선량은 10krad이었고 300krad까지의 선량에서는 당 함량에 변화가 없었고, 부패균의 발아도 없었다고 하였다.⁶⁸

마늘에 γ선을 조사하면 저장기간이 연장되었다고 하였지만 저장중 flavor 성분에 대한 보고는 없다. 그러나 양파에 γ선을 0-700krad 조사하여 flavor를 측정하였을 때, 조사선량이 높고 저장기간이 길수록 양파의 flavor 성분인 propyl disulfide, propanal의 함량이 감소하였다⁶⁹고 하였다. 또 0-

70krad의 γ 선을 조사한 양파를 실온에서 3개월간 저장하면서 최루성 물질인 thiopropanal S-oxide를 측정하였을 때,⁷⁰ (Fig.6) 조사선량이 많고 저장기간이 길수록 최루성물질은 감소하였는데, 3krad 조사시에는 거의 영향이 없었고, γ 선 조사 직후에는 flavor 성분과 최루성 물질의 양이 거의 영향을 받지 않았다고 하였다. 또 Kawakish 등⁷¹은 γ 선 조사 후 저장기간이 증가됨에 따라 alliinase가 서서히 감소되었다고 하였다. 따라서 γ 선 조사 양파의 flavor가 감소되는 것은 flavor 전구체가 분해되기 때문이 아니고 효소가 손상되기 때문이라고 추측⁷⁰하였다.

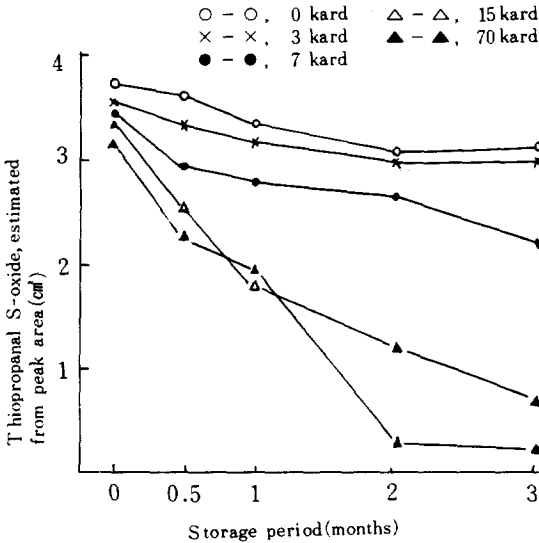


Fig. 6. Effect of irradiation dose and storage period on the amount of thiopropanal S-oxide in onions

식품저장시 방사선 이용여부에 관해서는 나라마다 달라, 이미 허가된 나라도 있으나 대부분의 나라에서는 아직까지 안전성에 대해서 검토 중이다. 우리나라에서 실제로 방사선 처리를 할 경우에는 경제성, 기술등의 문제가 있다.

5) 예건처리: 마늘의 수확시기는 우리나라의 경우 6월말에서 7월초로, 우기와 겹하고 있으므로 자연 건조시에는 대기의 온습도 영향을 많이 받을 뿐 아니라, 장기간 소요되며, 건조중 부패 발생이 많다. 따라서 실제로 저장에 큰 영향을 주는 것은 수확후 저장전 건조방법이라고 할 수 있다.

横井 등⁷²에 의하면 마늘을 수확후 40°C 열풍으로

1일 10-12시간 송풍하여 50시간 건조시키면 자연 건조에 의한 만큼의 저장을 위한 건조상태에 이르렀으며 또한 그 저장성은 자연건조 마늘보다 우수하여 저장 4개월째의 부패율이 자연건조 마늘은 30% 정도인데 비하여 열풍건조 마늘은 거의 발생하지 않았다고 하였다. 또한 임등⁷³의 실험결과도 이와 비슷하였는데 열풍건조시 부패율이 현저히 낮았으나, 중량감소와 pyruvate양은 건조방법간에 차이가 없었다. 또한 예건방법을 달리한 마늘을 저장 온도를 달리하여 10개월간 저장 실험한 박등⁷⁴에 의하면 (Fig. 7) 열풍예건한 마늘은 자연예건한 것에 비하여 상온저장시 중량감소, 부패율은 각각 25.4, 13.5%의 저온저장시에는 억제효과가 있었고 각각 14.2, 7.5% 경감되었다고 하였으며, 열풍예건하여 저온저장한 마늘은 상온저장한 것에 비해 중량감소, 부패율이 각각 14, 9.9% 낮았으며 자연예건한 마늘의 경우에는 각각 20, 22.4% 경감되는 효과를 나타내었고, pyruvate 감소율은 열풍예건하여 저온저장한 마늘은 4%, 자연예건한 경우에는 10%로 열풍예건하여 저온저장하면 flavor 성분 보존에도 좋은 효과가 있었다고 하였다.

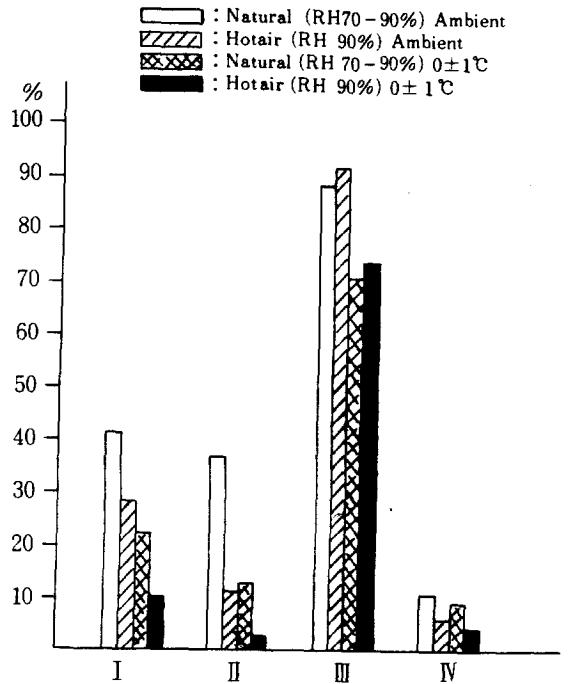


Fig. 7. The effect of post-harvest drying method and storage condition on garlic quality.

- I: Weight loss (%)
- II: Decay (%)
- III: Sprouting (%)
- IV: Pyruvate loss (%)

5. 가공처리

마늘은 생것으로도 식용하나 더러는 건조시켜, 건 조분말soup 등에 이용하고 또는 식초에 담구어 장아 찌로도 식용한다. 건조마늘일 경우 건조방법에 따라 flavor의 손실률이 다른데 Pruthi 등⁷⁵⁾에 의하면 냉동건조나 진공건조가 열풍건조나 일광건조보다 allyl sulfide와 총 유황손실율이 더 적었지만 진공 건조의 flavor 손실율은 47%나 되었다고 하였고 윤 등⁷⁶⁾의 결과도 이와 비슷하였다.

한편 우리나라에서 즐겨먹는 마늘 장아찌는 생마늘에 식초를 넣어 만든 것으로 마늘의 독특한 flavor가 많이 약화된 식품이다. 김⁷⁷⁾은 생마늘을 1 및 2% 초산용액에 40일간 저장하였을 때, alliin의 함량은 변화가 없었으나, alliinase의 활성도는 저장 기일이 증가될수록 감소하여 40일 후에는 거의 나타나지 않았다고 하였다.

그 외에 마늘 가공품으로 paste, extract, oil 등이 있으나 제조시 마늘을 마쇄시키는 과정에서 기질과 효소가 접촉하게 되므로 flavor의 손실이 크다.

인공 합성 flavor

과실이나 육류등 일부 식품들의 독특한 flavor는 기호, 경제, 계절등을 고려하여 천연물을 사용하기도 하지만 인공합성하여 식품첨가물도 많이 이용하고 있다. 그러나 마늘은 그 자체를 식용하기 보다는 다른 식품의 조미료로 사용되고, 또한 사람마다 기호성에 따라 이용하는 정도가 다르므로 식품첨가물로서 많이 이용되고 있지는 않다. 그러나 우리나라의 경우, 마늘은 필수불가결한 조미료로 세계 제 4위의 생산량을 차지⁷⁸⁾하고 있다.

그러나 마늘은 저장성이 약하여 대량저장이 어려울 뿐 아니라, 손실률도 크고, 가격의 진폭도 크다. 또한 마늘의 가공처리품들은 생마늘에 비해 flavor가 많이 감소되었고 신선한 flavor를 내지 못한다.

이같은 점으로 보아 생마늘과 같은 천연의 신선한 flavor를 갖는 인공합성 flavor를 개발하여 식품첨가물로 사용할 필요가 있다고 본다.

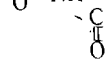
Freeman 등⁷⁹⁾은 27종의 allium속 식물의 flavor 성분을 분석하여 특징적인 flavor 성분을 gas chromatogram으로 나타내었다. 이를 기초로 하여 마늘이나 양파의 flavor와 유사한 chromatogram을 thiosulfinate 합성에 의한 방법⁸⁰⁾과 alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide-alliinase 분해산물에 의한 방법⁸¹⁾으로 얻었다.

Thiosulfinate는 disulfide를 산화시켜⁸²⁾ 얻으며 마

늘의 flavor는 allyl thiosulfinate 5.6 μmole과 methyl thiosulfinate 0.9 μmole을 물에 녹여 40%에서 30분간 방치한 후에 sodium borohydride (225 μmole)을 넣으면 생성되면 생성되며 GC-MS로 분석한 alkyl radical의 비는 allyl : methyl : propyl = 74.6 : 25 : 0.6으로 생마늘의 85 : 13 : 2와 유사하였다⁸¹⁾고 하였다.

또한 합성된 S-allyl-L-cysteine sulfoxide (43.5 μmole)과 S-methyl-L-cysteine sulfoxide (7 μmole)의 혼합물에 과량의 alliinase (5 units)를 넣고 buffer와 0.1M sodium pyrophosphate를 넣어 37°C에서 30분간 방치후 10% trichloroacetic acid로 반응을 종결시켜 GC로 분석한 결과 생마늘의 gas chromatogram과 유사하였다⁸²⁾고 하였다. III⁸³⁾에 의하면 thiosulfinate 합성에 의한 마늘 flavor는 기질-alliinase 작용에 의한 flavor보다 천연의 상패한 맛과 flavor가 현저히 부족하였다고 하였다.

한편 Tahara 등⁸⁴⁾은 L-5-alk(en)yl thiomethyl hydantoin ± S-oxides (R-S-CH₂-CH-C=O, NH NH)의 화학구조를



RHSO)를 미생물 배지에 넣으면 향균성과 함께 마늘냄새를 나타내어, 이 관제를 연구한 결과 R-HSO는 중성수용액 (pH 7, 37°C)에서 비효소적으로 β탈리 반응을 일으켜 allicin을 생성하며 이 반응을 alliin-alliinase의 반응기구와 유사하다고 하였다. L-5-methylthio methylhydantoin-(±)-S-oxide와 L-5-allylthio methylhydantoin-(±)-S-oxide를 1 : 2로 혼합하여 중성수용액 (pH 7, 37°C)에서 30분간 방치하여 생성된 물질을 ether로 추출하여 GLC로 분석한 chromatogram은 생마늘의 것과 아주 유사하였다⁸⁵⁾ (Fig. 8, Table 6)

RHSO는 cysteine에서 부터 합성될 수 있으며 마늘과 유사한 기전에 의해 flavor를 내므로 식품첨가물로서 실용화될 가능성이 크다고 하겠다.

Table 6. Gas chromatographic analyses of the ether extracts of garlic juice and the combined-degradation mixture of 1-5-allylthiomethylhydantoin-(±)-S-oxide (AHSO) and L-5-methylthiomethylhydantoin-(±)-S-oxide (MHSO) The combined-degradation reaction: See Fig. 8. GLC: Column, 10% PEG-20 M, 3mm i. d. x 1.5m; oven temp., programmed from 50 to 200°C at a rate of 8°C/min; carrier gas, N₂, 22.5ml/min.

Peak no. constituent	Relative retention time	
	Garlic	AHSO+MHSO
1 Dimethyl disulfide		0.23
2 Allyl alcohol	0.27 ^a	0.26 ^a
3 Diallyl sulfide	0.38	0.38
4 Allyl methyl disulfide	0.60	0.60
6 Dimethyl trisulfide		0.79
7 Diallyl disulfide	1.00	1.00
9 Allyl methyl trisulfide	1.20	1.20
10 144-1	1.45	1.46
11 Diallyl trisulfide	1.58	1.58
12 144-11	1.64	1.64

a. The constituent was not identified by GC-MS.

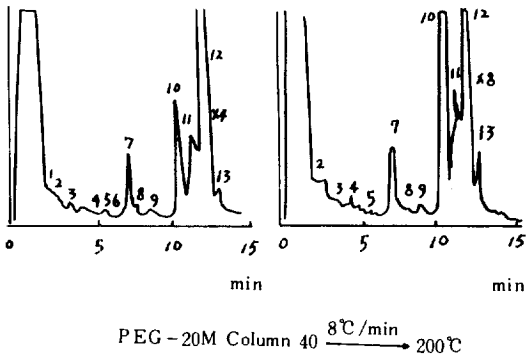


Fig. 8. Gas chromatograms of ether extractable compounds from the garlic juice and the degradation mixtures of L-5-Alk(en)yl thio-methylhydantion-(±)-S-oxides (RHSO). A: from the combined-degradation mixture of AHSO (112mM) and MHSO (56mM), PH 7.4 at 37°C for 60min B; from the garlic juice

요 약

마늘 flavor의 발현과 flavor에 영향을 미치는 요인들에 대하여 살펴보았다.

마늘 flavor는 alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide에 alliinase가 작용하여 생성된 alk(en)yl thiosulfinate에 의한 것으로 alk(en)yl기는 주로 allyl기이다.

마늘의 flavor 세기는 성숙도 부위, 배양조건, 저장조건, 가공처리법에 따라 달라진다.

문 헌

마늘의 flavor를 증진시키기 위해서는, 마늘 재배 시 토양내 유허의 함량이 많을수록 flavor 전구체의 생성량이 증가하여 flavor 세기가 커졌으므로, 충분한 양의 유허을 공급하되 alliin 함량이 최대로 되기 위한 다른 무기질과의 조성비율 중 현재까지 연구된 2 종류의 무기질 조성(NS : NO₃⁻², 40%, SO₄⁻², 60%, NP : NO₃⁻², 62%, PO₄⁻³, 38%)을 고려하여야 할 것이며, 너무 습하지 않은 토양에서 재배하는 것이 바람직하다. 마늘은 성숙함에 따라 인편내 alliin 함량도 증가되므로 완전히 성숙한 후에 수확하는 것이 바람직하다.

또한 마늘의 flavor를 유지하기 위해서는 수확후 저장하는 동안에 일어나는 flavor 손실을 최소로 하여야 할 것이다. 자연조건에 저장하는 동안에 일어나는 flavor 손실은 주로 호흡, 발아, 부패에 의한 것이므로 이를 억제하기 위한 저장방법으로 저온 저습저장, 예건처리, gas 치환, 발아억제 처리등의 방법이 있으나 현재까지 경제, 실용성등을 고려하여 가장 많이 사용하는 방법은 예건처리후 저온저습조건에 저장하는 방법이다.

가공처리된 마늘은 생마늘에 비하여 flavor가 상당히 많이 감소되는데 건조시켜 분말로 만들 경우, 건조방법에 따라 flavor 감소정도는 크지만 flavor 감소율이 적은 방법(진공건조, 동결건조)이라도 그 손실률은 거의 50%에 달한다.

그외의 마늘 가공처리품들인 오일이나 extract등도 제조시 기질과 효소가 접촉하는 과정을 거칠 때 f-flavor의 손실이 크므로 되도록이면 flavor 손실이 적은 방법으로 제조하는 것이 바람직하다.

마늘 flavor를 합성하는 방법으로는 thiosulfinate 합성에 의한 방법과 alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide-alliinase 분해물에 의한 방법, 그리고 L-5-alk(en)yl thiomethylhydantoin±S-oxides에 의한 방법이 있으며 이들 방법에 의해 생마늘과 유사한 flavor를 얻을 수 있어 앞으로 식품첨가물로서 기대되는 바이다.

1. Nord, F. F.: *Advances in Enzymology*, (ed. by Stoll, A., and Seebeck, E. Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y.), 11, 377 (1951)
2. Lehmann, F. A.: *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, 147, 245 (1930)
3. Cavallito, C. J., and Bailey, J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1950 (1944)

4. Stoll, A., and Seebeck, E.: *Experimenta*, **3**, 114 (1947)
5. Mrak, E. M., and Stewart, G. E.: *Advances in Food Research*. (ed. by J. R. Whitaker, Academic), **22**, 75 (1944)
6. Cavallito, C. J., Buck, J., and Suter, C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, (1952)
7. Virtanen, A. I.: *Suom. Kemistilehti A* **37**, 108 (1964)
8. Däbritz, E., and Virtanen, A. I.: *Chem. Ber.*, **98**, 781 (1965)
9. Fujiwara, M., Yoshimura, M., Tsuno, S., and Murakami, F.: *J. Biochem. (Tokyo)*, **45**, 141 (1958)
10. Mazelis, M., and Crews, L.: *Biochem. J.*, **108**, 725 (1968)
11. Fujiwara, H., Yoshimura, M., and Tsuno, S.: *J. Biochem. (Tokyo)*, **42**, 591 (1955)
12. Oaks, D. M., Hartmann, H., and Dimick, K. P.: *Anal. Chem.*, **36**, 1560 (1964)
13. Saghir, A. R., Mann, L. K., Bernhard, R. A., and Jacobson, J. V.: *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **84**, 386 (1964)
14. Schultz, O. E., and Mohrmann, H. L.: *Pharmazie*, **20**, 441 (1965)
15. Brodnitz, M., H., and Pascale, J., V.: *J. Agri. Food Chem.*, **19**, 269 (1971)
16. Platenius, H. A.: *J. Agric. Res.*, **51**, 847 (1935)
17. Currier, H. B.: *Food Res.*, **10**, 177 (1945)
18. Kohman, E. F.: *Food Technol.*, **6**, 288 (1952)
19. Jager, H.: *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **288**, 145, *Chem. Abstr.*, **49**, 12772b (1955)
20. Farber, L.: *Food Technol.*, **11**, 621, (1957)
21. Pruthi, J. S., Singh, L. J., and Lal, G.: *Food Sci.*, **8**, 436 (1959)
22. Carson, J. F. and Wong, F. F.: *Nature*, **183**, 1673 (1959)
23. Schwimmer, S. and Mazelis, M.: *Arch. Biophys.*, **100**, 66 (1963)
24. Watanabe, T. and Komada, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **29**, 418 (1966)
25. Nakata, C., Nakata, T. and Hishikawa, A.: *Analyt. Biochem.*, **37**, 92 (1970)
26. Schwimmer, S., and Weston, W. J.: *J. Agric. Food Chem.*, **9**, 301 (1961)
27. Schwimmer, S., and Guadagni, D. G.: *J. Food Sci.*, **27**, 94 (1962)
28. Schwimmer, S. and Weston, W. J.: *Food Processing*, **23**, 50 (1962)
29. Schwimmer, S., Venstrom, D. W. and Guadagni, D. G.: *Food Technol.*, **18**, 121 (1964)
30. Schwimmer, S. and Guadagni, D. G.: *J. Food Sci.*, **33**, 193 (1968)
31. Schwimmer, S.: *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 980 (1971)
32. Luke, T. M.: *J. Food Sci.*, **36**, 662 (1971)
33. Freeman, G. G. and Whenham, R. J.: *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1529 (1975)
34. Brodnitz, M. H. and Pollock, C. L.: *Food Technol.*, **24**, 78 (1970)
35. Chua, G. K., Lacroix, L. J., Levy, R. and Unrau, A. M.: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **93**, 817 (1968)
36. Atal, C. K. and Sethi, J. K.: *Current Sci.*, **30**, 338 (1961)
37. Gaiind, D. N. Dar, R. N., and Popil, S. D.: *Indian J. Pharm.*, **27**, 7, (1965)
38. Alfonso, N. and Lopez, E.: *Z. Lebensm. Untersuch. U. Forsh.*, **34**, 10 (1961)
39. 조수열, 이성우: 한국원예학회지, **15**(1), 1 (1974)
40. Freeman, G. G.: *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 471 (1971)
41. Freeman, G. G. and Mossadeghi, N.: *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 330 (1971).
42. Freeman, G. G. and Mossadeghi, N.: *J. Sci. Food Agric.*, **21**, 610 (1970)
43. 조수열, 이성우, 정시련, 이량우: 한국원예학회지, **13**, 9 (1973)
44. Freeman G. G., and Mossadeghi, N.: *J. Hort. Sci.*, **48**, 365 (1973)
45. 표현구, 이병일: 한국원예학회지, **14**, 15 (1973)
46. 박무현, 김정옥, 민병용, 서기봉: 식품연구사업보고, 233 (1977)
47. 정회돈, 이우승, 이미순: 한국원예학회지, **12**, 23 (1972)
48. Freeman, G. G., and Whenham, R. J.: *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 517 (1974)
49. Matikkala, E. J., and Virtanen, A. I.: *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1261 (1965)
50. Schwimmer, S. and Austin, S. J.: *J. Food Sci.*, **36**, 807 (1971)
51. Virtanen, A. I., Hatanaka, M., and Berlin, M.: *Suom. Kemistilehti*, **35 B**(3), 52 (1962)
52. Nishimura, H. and Mizutani, J.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 2245 (1975)

53. Singh, L. J., Pruthi, J. S., Sreenivasamurthy, V., Swaminathan, M., and Subrahmanyam, V.: *Food Sci.*, **8**, 453 (1959)
54. ASHRAE Hand book, 29, (1968)
55. 고하영: 전북대학교 대학원 석사학위 논문 (1983)
56. 한관주, 송정춘: 농공이용 연구보고서, 587 (1978)
57. USDA Hand book, No. 66 (1968)
58. Darlington, C. D. and J. McLeish, J.: *Nature*, **167** (4245), 407 (1951)
59. Nooden, L. D.: *Physiol. Plant.*, **22**, 260 (1969).
60. Date, W. B.: *Food Sci.*, **9** 203 (1960)
61. 정희돈, 김정숙, 이종필: 한국원예학회지, **15**, 14 (1975)
62. Leopold, A. D. and Klein, W. H.: *Physiol. Plant.*, **5**, 91 (1952)
63. Brian, P. W. and Hemming, H. G.: *Ann. Appl. Biol.*, **45**(3), 489 (1957)
64. McManus, M. A.: *Nature*, **185** (4705), 44 (1960)
65. Nooden, L. D.: *Physiol. Plant.*, **45**, 46 (1970)
66. USDA Technical Bulletin, 1934 (1980)
67. 박노풍, 최연호, 김영무: 한국농화학지, **12**, 83 (1969)
68. Mathur, P. B.: *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, **14**, 625 (1963)
69. Nishimure, H. Asahi, A. Fujiwara, K. Mizutani, J., and Obata, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 1831 (1971)
70. Nishimura, H., and Mizutani, J.: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 2245 (1975)
71. Kawakishi, S., Namiki, K., Nishimura, H., and Namiki, M.: *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 166 (1971)
72. 横井正治, 嶋海勇: 東北農研, **17**, 250 (1975)
73. 임호, 이동선, 김정옥, 신동화, 서기봉: 식품연구사업보고, 249 (1979)
74. 박무현, 고하영, 신동화, 서기봉: 한국농화학회지, **24**, 218 (1981)
75. Pruthi, J. S., Singh, L. J., Kalbagh, S. S., and Lal, G.: *Food Sci.*, **8**, 444 (1959)
76. 윤인화, 장규섭, 송정춘: 농촌진흥청 농공시험연구보고서, 298 (1973)
77. 김미리: 서울대학교 대학원 석사학위 논문 (1981)
78. Considine, G. D., Douglas, M. and Considine, P. E.: *Foods and Food Production Encyclopedia* (Van Nostrand Reinhold, Company) 822 (1982)
79. Freeman, G. G. and Whenham, R. J.: *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1869 (1975)
80. Freeman, G. C. and Whenham, R. J.: *Phytochemistry*, **15**, 187 (1976)
81. Freeman, G. G. and Whenham, R. J.: *Phytochemistry*, **15**, 521 (1976)
82. Small, L. D., Bailey, J. H., and Cavallito, C. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1710 (1947)
83. 川合哲夫: 塩野香料商報, **204**, 11 (1980)
84. Tahara, S., Okamura, Miura, Y., and Mizutani, J.: *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2017 (1979)
85. Tahara, S., and Mizutani, J.: *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2021 (1979)