

마늘 정유물의 향기성분 및 저장 안정성

조길석 · 김현구 · 하재호 · 박무현 · 신효선*
한국식품개발연구원, *동국대학교 식품공학과

Flavor Compounds and Storage Stability of Essential Oil from Garlic Distillation

Kil-Suk Jo, Hyun-Ku Kim, Jae-Ho Ha, Moo-Hyun Park and Hyo-Sun Shin*

Korea Food Research Institute, Banwol

*Department of Food Technology, Dongguk University

Abstract

An attempt was made in this study to analyze flavor compounds and investigate storage stability of essential oil from garlic distillation. Optimum ratio of solvent between pentane and dichloromethane to get essential oil from garlic distillation was 2 to 1. The yield of essential oil was 0.35%(w/w) in ground garlic(ϕ 0.8 mm) and 0.07%(w/w) in whole garlic. From garlic essential oil six components : dimethyl sulfide, diallyl sulfide, methyl-1-propenyl disulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide and diallyl trisulfide were identified with GC and GC/MS, and diallyl trisulfide, diallyl disulfide and allyl methyl sulfide were found to be major volatile components. Quality deterioration of garlic essential oil hardly occurred during storage for 60 days, at 5°C and 25°C.

Key words : garlic, essential oil, flavor compounds, storage stability

서 론

마늘은 고대 이집트, 중국, 인도 등의 지역⁽¹⁾에서 유사이전부터 재배되었다. 우리나라의 신화에도 등장하였듯이⁽²⁾ 오래전부터 향용식품과 의약품 등으로 이용되었다. 근래에 와서는 육가공, 수우프류, 제과 등⁽³⁾의 식품 중간소재로서 수요가 점차 증대되고 있을 뿐만 아니라 이노제, 페렴, 화농성 질환, 항균작용, 중금속 중독의 해독작용, 항암작용, 동맥경화 예방 또는 치료 등의 의약품으로서 광범위하게 이용되고 있다⁽⁴⁻⁸⁾. 또한, 마늘의 diallyl thiosulfinate는 vitamin B₆과 동일한 생리작용을 가질 뿐만 아니라 체내에서 흡수가 빠르고 장내 thiaminase의 작용을 받지 않기 때문에 thiamine의 체내 이용을 높여준다⁽⁹⁾. 이와 같이 마늘이 식용 및 의약용으로 이용되게 된 것은 마늘 중의 함유아미노산의 일종인 aliiin이 분해되면서 마늘 특유의 자극성 신미성분을 생성시키기 때문이다⁽¹⁰⁾.

본 연구에서는 식용 및 의약용으로서 수요가 증대될 것으로 예상되는 마늘 정유물의 종류, 종류된 물질의 휘발성 성분 분석 및 품질 안정성 시험을 실시하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 마늘(*Allium Sativum* L.)은 충청남도 당진지역에서 재배된 것을 1989년 9월 서울 가락동 시장에서 구입한 후 엽경을 제거하고 인경 부위만을 취하여 정선한 다음 플라스틱 상자(51.5×35.5×30.0 cm)에 넣어서 $-2.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 저장고에 저장하여 두고 사용하였다.

정유물의 증류공정 및 저장

기존의 정유물(essential oil)의 증류에는 water distillation, water and steam distillation, steam distillation 등 여러 가지 방법이 보고⁽¹¹⁾되고 있으나 본 연구에서는 이들 방법에 준하여 실험실 규모의 Fig. 1과 같은 장치를 제작하여 사용하였다

즉, 마쇄된 마늘 시료 200g과 물 100 ml로 혼합한 전처리 시료 B를 용량이 1000 ml인 수기 A에 넣고 C로 100°C로 가열하면 그 정유물은 관 D를 통하여 응축기 E에서 응축되어 용매 및 물로 채워져 있는 I 및 J관에 떨어져서 지용성 성분들은 용매층인 I에 용해하고 비지용성인 성분들 및 물은 J관을 통하여 시료가 들어 있는 수기 B로 들어가서 계속 순환하게 된다. 0.5~6시간 증류 후 I 및 M 층에 있는 용매를 회수하고 20°C에서 농축하여

Corresponding author : Kil-Suk Jo, Korea Food Research Institute, 148-1, Dangsuri, Banwol-myun, Hwasung-gun, Kyonggi-do, 445-820

Table 1. Proximate composition of fresh garlic
(unit : %)

Moisture	Crude protein (N×6.25)	Crude fat	Crude ash	Nitrogen free extract (by difference)
63.5	6.3	0.2	1.3	28.7

100 ml 갈색병에 넣어 5°C 및 25°C에 저장하면서 품질 안정성 시험을 실시하였다.

일반성분

A.O.A.C.법⁽¹²⁾으로 측정하였다.

표면색깔의 측정

마늘 정유물의 색깔은 색차계(Color and color difference meter, Yasuda Seiki Co., UC 600 IV, Japan)로 측정하여 Hunter scale에 의한 L, a 및 b값으로 나타내었다. Standard plate는 백색판을 사용하였고, 그 L, a 및 b값은 각각 100, -0.07 및 0.03이었으며 이 백색판을 기준으로 하여 시료의 색깔을 측정하였다.

마늘 정유물의 향기성분

마늘 정유물 중의 flavor 성분을 알아보기 위하여 일정량의 정유물을 pentane과 dichloromethane(2/1) 혼합 유기용매에 용해한 후 가스크로마토그래프(GC) 및 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)로서 분석하였다.

실험에 사용한 GC는 Varian Vista 6000이며, 컬럼은 BP-10 fused silica capillary column(0.32 mm×30 m), 컬럼 온도는 65°C(1분 유지)에서 230°C(19분 유지)까지 5°C/min로 승온하였다. 주입구 및 검출기(FID) 온도는 각각 250°C 및 270°C로 하였고, 질소가스는 split ratio를 1대 50의 비로 주입하였다.

그리고 GC/MS는 Shimadzu GC/MS QP-1000이었으며, 컬럼은 BP-10 fused silica capillary column(0.32 mm×50 m), 컬럼온도 65°C(1분 유지)에서 230°C(19분 유지)까지 5°C/min로 승온하였다. GC/MS 조건은 이온화 전압 70 eV, 이온 및 분리온도는 각각 150°C 및 250°C, mass range는 30~330 m/e로 하였다. GC 분석에 의하여 분리된 각 peak 성분의 동정은 표준물질의 머무름 시간 및 GC/MS에 의한 mass spectrum의 비교로 하였다. 그리고 나머지 주요 peak는 GC/MS 분석결과로 얻은 mass spectrum으로부터 NBS(national Bureau of Standard)의 Reference Data⁽¹³⁾ 및 MSDC(Mass Spectrometry Data Center)의 Eight Peak Index⁽¹⁴⁾와 비교하여 확인하였다.

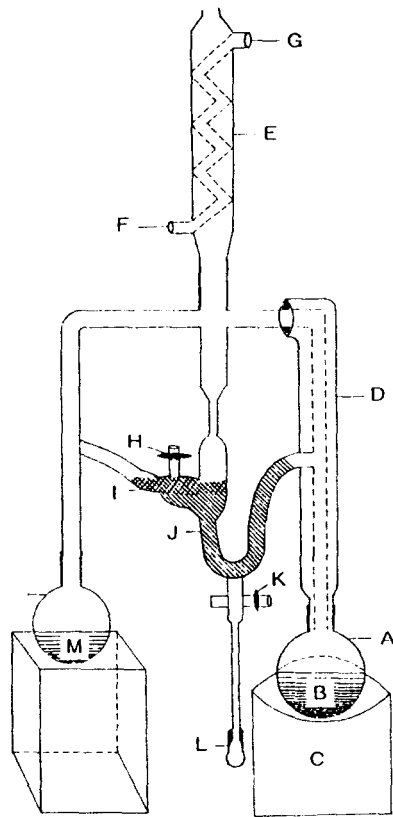


Fig. 1. Apparatus for essential oil isolation from garlic

- A : sample flask
- B : ground galic and water
- C : heating mantle
- D : vacuum jacket
- E : condenser
- F : inlet for cooling water
- G : outlet for cooling water
- H : inlet for solvent
- I : solvent
- J : water
- K : cock
- L : receiver for "I"
- M : solvent

관능검사

마늘 정유물의 기호성을 측정하기 위하여 관능검사를 실시하였다. 이 때 검사항목은 색깔, 향미 및 종합 선호도로 하였으며, 정유물의 대조구는 -30±0.5°C에 저장하였다. 저장분석용 마늘 정유물은 대조구(5.0점)와 비교하여 품질이 동일하면 5.0점(가장 좋다), 비슷하면 3.0(보통이다), 그리고 대조구와의 품질이 아주 상이하면 1.0점(아주 나쁘다)로 평가하였다.

결과 및 고찰

마늘의 일반성분 조성

생마늘의 일반성분의 조성은 Table 1에 나타낸 바와

Table 2. Essential oil^{a)} from ground fresh garlic^{b)} with different solvents

Solvents ^{c)}	Boiling point(°C)	Essential oil(%)
PA	36	0.25
PE	40~70	0.30
PA : PE=2 : 1	-	0.31
PA : DE ^{d)} =2 : 1	-	0.35
PA : DE=2 : 1	-	0.35
PA : PE : DE=2 : 1 : 1	-	0.35

a) Boiling time was three hours.

b) Ground fresh garlic was mashed by electronic chopper equipped with 0.8 mm sieve.

c) PA : pentane, PE : petroleum ether, DE : dichloromethane.

d) Boiling point of DE was 38~41°C

같았다.

즉, 생시료 중의 수분 및 탄수화물의 함량은 전체 성분함량의 90% 이상을 차지하였고, 지방질은 0.2%로서 가장 적은 함량을 보였다.

정유물의 증류를 위한 적정용매 선정

Fig. 1의 장치를 이용하여 정유물을 증류하는 경우 Fig. 1의 I층에 있는 용매의 종류에 따라서 마늘의 flavor 함량이 상이할 것으로 생각되기 때문에 n-pentane과 같은 단일용매, 또는 n-pentane과 petroleum ether 등의 혼합용매를 사용하여 얻은 정유물질의 함량은 Table 2에 나타낸 바와 같았다.

즉, 단일용매를 사용하는 경우보다 복합용매를 사용하는 경우의 수율이 높게 나타났다. 그러나, 사용된 복합용매의 종류에 따라서는 정유물의 수율에는 큰 변화가 없었다. 전체적으로 마늘 정유물의 함량은 0.25~0.35%였다. 이와 같은 결과는 武政 등⁽¹⁾이 마늘 중에 정유물의 함량이 0.1~1.0%였다고 하는 보고와 일치하는 경향이 있었다. 따라서 본 연구의 정유물의 증류시험에서 사용된 용매는 pentane/dichloromethane(2/1)의 복합용매를 사용하였다.

통마늘과 마쇄한 마늘의 정유물 함량의 변화

통마늘과 마쇄한 마늘의 정유물 함량의 변화를 보기 위하여 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 박피한 통마늘을 사용한 처리구의 정유물 함량은 0.8 mm의 sieve로 처리한 처리구보다 월등히 적었다. 통마늘을 사용한 처리구는 끓임 1시간 후에 0.06%로서 함량이 가장 높게 나타났으나, 0.8 mm의 sieve로 처리한 처리구는 끓임 2시간 후에 그 함량이 0.36%로서 최고 함량에 달하였다.

이와 같은 결과로 볼 때, 통마늘은 마쇄됨과 동시에 효소활성이 급격히 일어나서 휘발성 물질의 전구체로

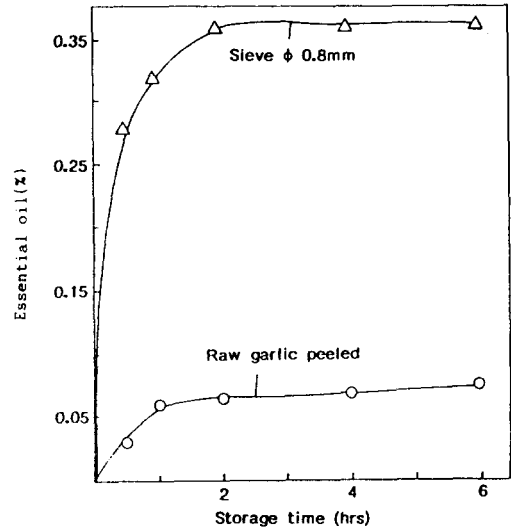


Fig. 2. Changes of essential oil in fresh garlic of different sizes with distilling time

알려져 있는 alliin은 allicin으로 되고, 이들은 매우 불안정하기 때문에 diallyl disulfide, 저급 sulfides 등으로 분해되어 휘발성 물질을 다량으로 생성하였다고⁽¹⁵⁾ 생각된다. 그러나 통마늘 상태로 처리한 마늘은 alliin이 분해되지 않은 상태에서 직접 끓였기 때문에 효소의 불화성화로 인하여 정유물의 함량이 적었다고 생각되었다.

정유물의 flavor 성분 조성

마늘 정유물의 flavor를 분석하기 위하여 Fig. 3에는 GC/MS로 얻어진 total ion intensity를 나타내었다. 약 25여개의 peak가 분리되었고, 전술한 GC/MS의 조작 조건하에서 분석한 결과 Fig. 4와 같은 각각의 mass spectrum을 얻을 수 있었으며, GC의 FID에 의한 chromatogram과 GC/MS에 의한 total ion intensity가 거의 유사하게 나타났다.

본 실험에서 확인된 마늘의 휘발성 물질은 Table 3에 나타낸 바와 같이 dimethyl sulfide, diallyl sulfide, methyl-1-propenyl disulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide, diallyl trisulfide 등의 6종류이고, 이 중에서 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide 등의 3종이 마늘 정유물의 주요한 휘발성 성분이었다.

이와 같은 결과는 Brodnitz 등(1971)⁽¹⁶⁾ 및 武政(1981) 등⁽¹⁾이 마늘 추출물 중에는 diallyl disulfide의 함량이 60~66%, diallyl sulfide가 14%로서 마늘 성분의 대부분을 차지한다고 보고한 결과와는 다소 상이하였다. 이와 같은 이유는 마늘 種類, 추출 용매, 증류방법 차이 등에 기인하기 때문이라 생각되었다.

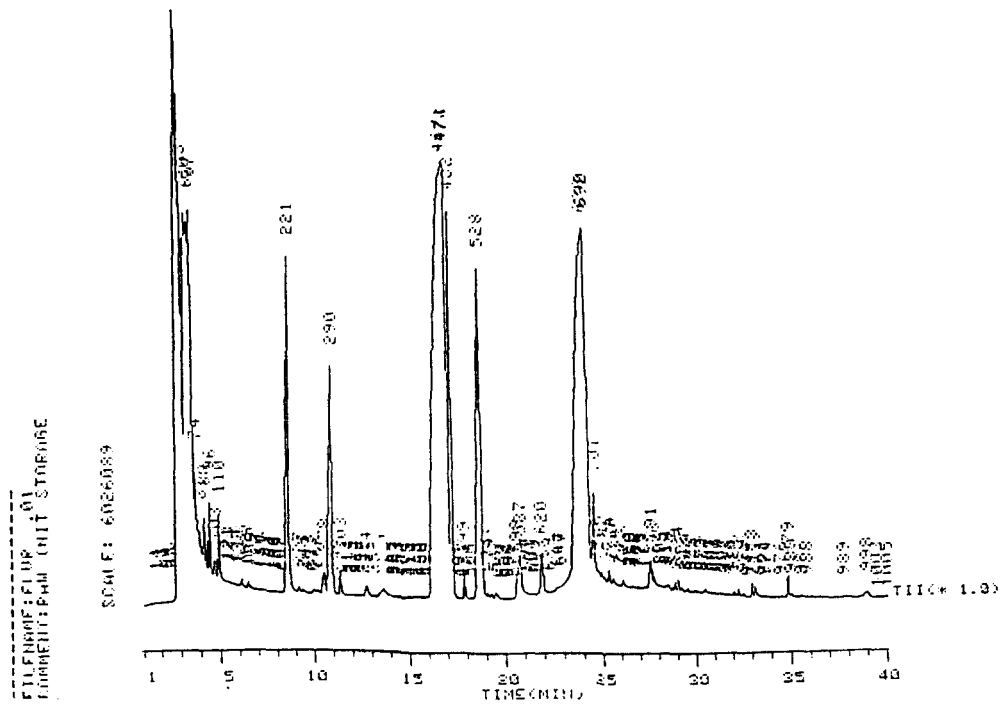


Fig. 3. Total ion chromatogram of volatile compounds in garlic essential oil

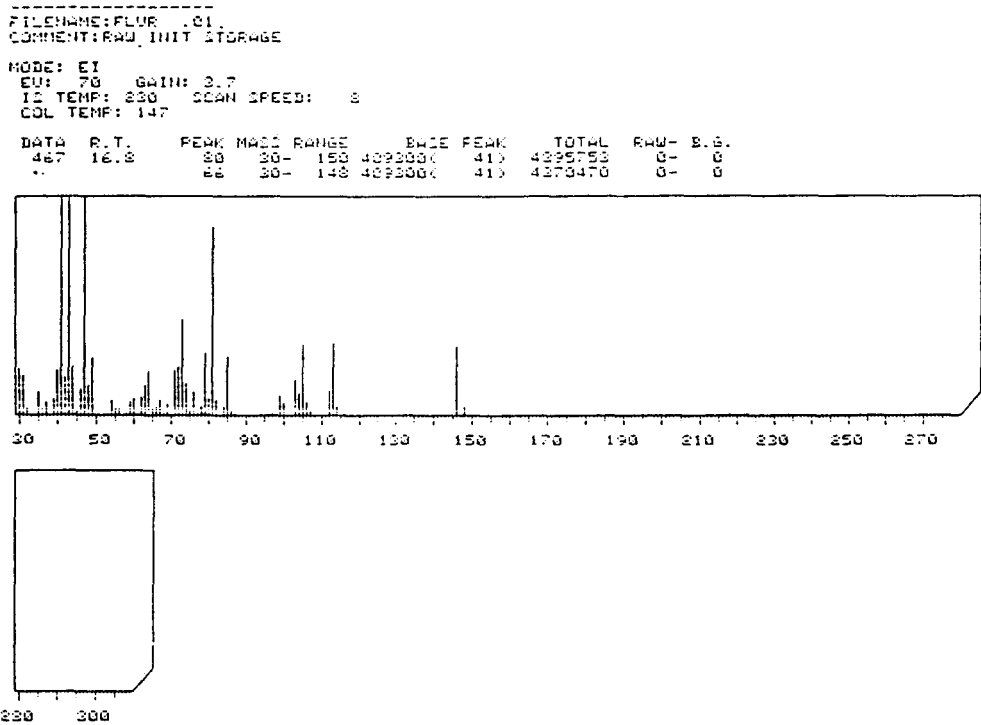


Fig. 4. Mass spectrum of diallyl disulfide

Table 3. Identification and relative amounts of volatile compounds in garlic essential oil

Peak No ^{a)}	Components	RRT ^{b)}	Relative amounts ^{c)}
96	Dimethyl sulfide	4.4	+
221	Diallyl sulfide	8.6	++
290	Disulfide, methyl-1-propenyl	10.9	++
303	?	11.3	+
467	Diallyl disulfide	16.8	++++
482	?	17.3	++
528	Allyl methyl sulfide	18.8	+++
587	?	20.8	+
620	?	21.9	+
690	Diallyl trisulfide	23.9	++++
701	?	24.9	+
791	?	27.6	+

a) Peak number in total ion chromatogram

b) Relative retention time(RRT) of several peaks in total ion chromatogram

c) The increasing of peak number indicates high density in volatile compounds

Table 4. Changes in the surface color of essential oil during storage at 5°C and 25°C

Temp.	Color value ^{a)}	Storage time(days)							
		0	5	10	20	30	40	50	60
5°C	L ^{b)}	87.0	86.8	86.9	87.5	87.0	86.5	86.9	86.0
	a	-1.86	21.75	-1.55	-1.60	-1.65	-1.50	-1.43	-1.08
	b	18.8	17.9	18.0	18.5	18.5	18.0	18.5	18.8
25°C	L	87.0	85.9	86.5	86.0	85.2	85.8	85.9	85.8
	a	-1.86	-1.65	-1.59	-1.56	-1.46	-1.20	-1.20	-0.99
	b	18.3	18.9	17.7	18.6	17.6	18.9	17.8	18.0

a) L : a plus value indicates whiteness, and a minus value blackness

a : a plus value indicates redness, and a minus value greenness

b : a plus value indicates yellowness, and a minus value blueness

b) Standard plate : : L : 100, a : -0.070, b : 0.03

정유물의 표면색깔 변화

마늘 정유물의 저장 중 색깔변화를 Hunter scale에 의한 L, a 및 b값으로 표시하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

즉, 마늘 정유물은 온도에 관계없이 L값은 감소하고 a값은 증가하는 경향이었으나 b값의 변화는 거의 없었다. 25°C 처리구는 5°C 처리구에 비하여 색깔이 조금더 황갈색으로 변화하긴 하였으나 전체적으로 볼 때 저장 중 마늘 정유물의 색깔은 저장 온도에 크게 영향을 받지 않았다.

이와 같은 결과로 볼 때, 마늘 정유물의 색깔 변화가 저장 중 거의 일어나지 않는 이유는 Fig. 1에서 볼 수

Table 5. Panel scores^{a)} for color, flavor and overall acceptance of garlic essential oil during storage at 5°C and 25°C^{c)}

Temp.	Item of score ^{b)}	Storage time(days)							
		0	5	10	20	30	40	50	60
5°C	C	5.0	5.0	5.0	4.8	4.9	4.6	4.8	4.5
	F	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	4.8
	O	5.0 ^a	5.0 ^a	5.0 ^a	4.9 ^b	5.0 ^a	4.7 ^b	4.9 ^a	4.7 ^b
25°C	C	5.0	5.0	4.9	4.9	4.8	4.5	4.7	4.5
	F	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0	4.8	4.9	4.8
	O	5.0 ^b	5.0 ^b	5.0 ^b	4.9 ^{bc}	4.9 ^{bc}	4.6 ^a	4.8 ^c	4.7 ^a

a) 5.0 : very good, 3.0 : acceptable, 1.0 : very poor

b) C : color, F : flavor, O : overall acceptance

c) a-c Means followed by the same letter are not significantly different from each other(p<0.05)

있듯이 증류과정에서 품질저하의 요인이 되는 색소물질 및 지방질 성분들이 거의 대부분 제거되기 때문이라고 생각된다.

기호도의 변화

10명의 panel을 구성하여 마늘 정유물의 색깔, 향미 및 전체적인 기호도를 평가한 결과는 Table 5와 같았다.

즉, 저장기간이 길어짐에 따라서 전체적인 마늘 정유물의 품질은 저장초기에 비하여 다소 저하하는 경향을 보였으나 저장온도별에 따른 정유물의 차이는 거의 발견할 수 없었다. 이와 같은 경향은 앞의 색차계로 측정된 색깔 변화에서도 유사한 결과를 나타내었다.

요 약

마늘에서 정유물을 증류하고 그 정유물의 휘발성 성분분석 및 저장안정성 시험을 실시하였다. 정유물을 포집하는데 사용한 pentane과 dichloromethane의 비는 2 : 1이었고, 정유물의 수율은 0.8 mm의 크기로 마쇄처리한 시료의 경우가 0.35%였고, 통마늘의 경우는 0.07%였다. 마늘 정유물에서 dimethyl sulfide, diallyl sulfide, methyl-1-propenyl disulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide, diallyl trisulfide 등의 6종류의 휘발성 물질이 동정되었고, diallyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide가 주요한 휘발성 성분이었다. 마늘 정유물을 5°C 및 25°C에서 60일 동안 저장 중 품질 변화는 거의 일어나지 않았다.

문 헌

1. 武政三男 : スパイス百科辭典. 三秀書房, 東京, p.171 (1981)

2. 李盛雨 : 高麗以前の 韓國 食生活史 研究. 郷文社, p.121 (1987)
3. 西村昇二 : オニオンがリッケ 製品の現状と利用. 食品と科學, 22, 94(1980)
4. Cavallito, C.J., Buck, J.S. and Suter, C.M. : Alliin the antibacterial principle of *Allium Sativum*. II. Determination of the chemical structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1952(1944)
5. Al-Delaimy, K.S. and Barakat, M.M. : Antimicrobial and preservative activity of garlic on fresh ground camel meat. I. Effect of fresh ground garlic segments. *J. Sci. Food Agric.*, 22, 96(1971)
6. 山田保雄, 東敬三 : Allicin 抗皮糸系狀菌. 醫學と生物學, 91, 237(1975)
7. 中田利一 : 腫瘍發育に及ぼお生ニンニク 抽出液の 影響. 日本衛生學雜誌, 27, 538(1973)
8. Chi, M.S., Koh, E.T. and Stewart, T.J. : Effects of garlic on lipid metabolism in rats fed cholesterol or lard. *J. Nutr.*, 112, 24(1982)
9. Fujiwara, M., Yoshimura, M. and Tsuno, S. : "Allithiamine" A newly found derivatives vitamin B. III. On the allicin homologues in the plants of the allium species. *J. Biochem.*, 42, 591(1955)
10. Stoll, A. and Seebeck, E. : Uber den enzymatischen abbau des alliins und die eigenschaften der alliinase. *Helv. Chem. Acta.*, 32, 197(1949)
11. 奥田治 : 香料化學總覽. 廣川書店, 東京, 1卷, p.43(1980)
12. A.O.A.C. : *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., p.876(1980)
13. Heller, S.R., Milne, G.W.A. and Gevantman, L.H. : EPA/NIH Mass Spectral Data Base. U.S.Department of Commerce, Washington, D.C.(1983)
14. Mass Spectrometry Data Center : Eight Peak Index of Mass Spectra. Nottingham, NG7 2RD, UK(1983)
15. Freeman, G.G. and Whenham, R.T. : Changes in onion flavors components resulting from some post-harvest process. *J. Sci. Food Agric.*, 25, 499(1974)
16. Brodnitz, M.H. and Pascale, J.V. : Flavor components of garlic extract. *J. Agr. Food. Chem.*, 19(2), 273 (1971)

(1990년 8월 30일 접수)