J. Korean Soc. Food Nutr.
22(1), 73 ~ 77(1993)

한국영양식량학회지

향신재료를 이용한 Oleoresin제조에 관한 연구
3. 마늘 Oleoresin의 속성제조

배태진† · 강훈이 · 김현주 · 최옥수* · 하봉석*

여수수산대학 식품공학과

*경상대학교 식품영양학과

Studies on Oleoresin Product from Spices
3. Rapid Processing of Garlic Oleoresin

Tae-Jin Bae†, Hoon-I Kang, Hyeon-Joo Kim, Ok-Soo Choi* and Bong-Seok Ha*

Dept. of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries University, Yosu 550-749, Korea

**Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea*

Abstract

This study was intended to investigate the effects of solvents, particle size of a sample, sample to solvent ratio, temperature and time on the extraction of garlic oleoresin. Among eleven solvents used for oleoresin extraction from garlic, the optimal solvent was methyl alcohol. The most appropriate particle size of garlic, extracting temperature and mixing ratio of garlic to methyl alcohol were 20mesh, 25°C and 1 to 3(w/w), respectively. On the basis of yield in oleoresin extraction, optimum extracting time was about 4 hours. The yield of oleoresin under the above-mentioned conditions was 21.3%. "L" and "b" as color appearance were decreased, whereas "a" was increased slightly during 60 days storage at 5°C, 25°C and 40°C. Changes in the pyruvate content showed close relation to pH value. During storage pyruvate content of garlic oleoresin was decreased as increasing storage temperature.

Key words : garlic, oleoresin, *Allium sativum* L.

서 론

한국인의 식생활에 있어 조미용 식품으로서 필요불가결한 것으로 오래전부터 널리 이용되어져온 마늘은 항균작용, 항산화작용 및 함황 화합물들에 의한 약리효능 등은 이미 익히 알려진 사실이며 최근에는 마늘의 생리적 활성물질에 의한 항진균작용[1], 항암작용[2], 혈압강화작용[3] 및 당뇨병 예방[4] 등의 성인병 예방에도 효능을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한 마늘은 우리나라 채소류 중 주요한 위치를 차지하는 농작물로서 유통이 되며 수확 직후의 생체 마늘의 경우는 수분 함량이 많고 저장 중 발아와 부패 및 심한 중량 감소로 인하여 장기 저장이 곤란하다. 또한 건조를 시킨 분말제품은 저장성은 증대하지만 마늘이 갖는 본래의 맛과 향기를 잃을 뿐 아니라 장기간 저장 중 갈변 및 부패가 일어나기 쉽고, 약제 및 가열살균이 곤란하여 저장 및 유통 과정에서의 미생물 오염이 따를 수 있다.

따라서 본 연구에서는 일년 총생산량이 30~40만톤 이상[5]으로 해마다 증가 추세에 있으나, 계획 생산의 결여로 생산 파동을 자주 겪는 실정에 있는 대규모 자원인 마늘의 일시 대량처리가 가능하고, 맛과 향미의 임의 조절이 가능하여 향신료의 품질을 균일화 및 표준화시킬 수 있는 가공 형태인 oleoresin의 추출을 검토하였다.

재료 및 방법

시료

전남 여수 지역에서 수확한 6쪽 마늘(*Allium sativum*

† To whom all correspondence should be addressed

L.)을 1991년 2월경에 산지에서 구입하여 인경 부위만을 박피하여 사용하였다.

실험방법

Oleoresin의 추출

박피하여 마쇄시킨 마늘에 11종의 유기용매를 이용하여 여러 비율로 가하여 일정 온도로 유지되는 항온기 내에서 시간별로 진탕(80strokes/min, 15cm, stroke length)시키면서 추출한 후 여과(Toyo No. 5A)하였다. 여액에 무수 황산나트륨을 가하여 냉암소에서 하룻밤 방치하여 수분을 제거하고 감압 농축기로 40°C에서 농축시켜 oleoresin 추출물로 하였으며, 이때 추출수율을 측정하였다.

일반성분의 정량

수분은 상압 가열 건조법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법 및 회분은 건식 회화법으로 정량하였으며, 무질소 가용물은 공제에 의한 방법으로 계산하였다.

Pyruvate의 정량

Flavor intensity를 결정하는 지표로서 total pyruvate 함량의 측정은 Schwimmer 와 Weston의 방법[6]에 따라 420nm에서 흡광도를 측정한 후 미리 구한 검량선에서 함량을 산출하였다.

색도의 측정

Oleoresin의 색깔을 Chroma meter(Minolta Co. CR-210, Japan)를 사용하여 측정하였으며, Hunter scale에 의한 L, a 및 b값으로 나타내었다.

결과 및 고찰

시료의 일반 성분

원료 마늘의 일반 성분은 Table 1에 나타내었다. 수분을 제외한 고형물 함량이 35%정도로 거의 대부분 탄수화물이 차지하였고, 지방 함량은 0.4%로 매우 낮았다.

Table 1. Proximate compositions of fresh garlic

(%)

Moisture	64.2
Crude protein	3.2
Crude lipid	0.4
Ash	1.3
Nitrogen-free extract	30.2

Oleoresin의 추출

Oleoresin 추출에 대한 용매의 영향

잘게 썰어 마쇄시킨 후 20mesh의 체를 통과시킨 마늘 마쇄물 20g에 11종의 유기용매를 5배량 가하여 25°C에서 1시간 동안 진탕 추출시켰을 때의 oleoresin 수율을 Table 2에 나타내었다. Methyl alcohol을 사용하여 추출한 경우 추출수율이 19.9%로서 11종의 유기용매 중에서 가장 높았고 다음이 isopropyl alcohol, ethyl alcohol 및 acetone 순으로 높았으나 methylene dichloride, ethyl ether, toluene, hexane 등은 수율이 1% 이내로 극히 저조하였다. 이러한 수율의 차이는 사용 용매간의 극성차에 따른 것으로 생각되며 본 실험에 사용한 마늘의 수분 함량이 64%이고 그외 고형물의 대부분이 탄수화물인 점을 감안한다면 대체로 극성이 강한 methyl alcohol이 hydrophilic component들을 충분히 함유하는 oleoresin 추출에 적합할 것으로 여겨진다. 그러나 추출 후 농축과정 중 용매를 회수시킬때 미량이나마 잔류하게 되는 methyl alcohol의 완전 제거가 다소 문제가 된다. 또한 마늘의 overall flavor를 좌우하는 성분으로서 마늘 생체 중량의 0.2%정도 함유된 volatile oil이 있어, 이것의 조성 중 60%는 diallyl disulfide, 20%는 diallyl trisulfide 및 6%는 allyl propyl disulfide가 차지하는데 이들 성분을 효과적으로 추출해 낼 수 있는 용매로서는 낮은 비점과 비인화성이며 회수가 용이한 chlorinated hydrocarbon인 methylene dichloride가 매우 효과적이다[7]라고 하였으나, 본 실험에서는 추출수율이 1.4%로 매우 낮았다.

Table 2. Effect of solvents on oleoresin extraction from fresh garlic[a]

Solvent[b]	Yield[c] (%, day basis)
Methyl alcohol	19.9
Acetone	3.8
Ethyl alcohol	5.9
Methyl acetate	3.1
Ethyl acetate	2.3
Isopropyl alcohol	6.5
Ethylene dichloride	2.2
Methylene dichloride	1.4
Ethyl ether	1.3
Toluene	1.7
Hexane	1.3

[a] Particle size of garlic was 20 mesh
[b] Mixing ratio of garlic-solvent was 1 to 5 (w/w)
[c] Extracting temperature and time were 25°C and 1 hr, respectively

입자크기에 따른 oleoresin의 추출율

마쇄 정도에 따른 마늘의 oleoresin 추출수율을 검토하기 위하여 10~30mesh로 마쇄한 마늘에 methyl alcohol을 5배량 가하여 25°C에서 1시간 동안 진탕 추출시켰을 때의 oleoresin 추출수율을 Fig. 1에 나타내었다.

입자크기가 작을수록 추출수율이 증가하여 20mesh에 이르기까지 추출수율이 증가하였으나, 이후로 입자크기가 작아져도 수율은 거의 일정하였으며, 이때 20mesh의 입자 크기의 경우 수율은 20.0%였다. 이처럼 입자 크기가 작을수록 추출수율이 높아지는 것은 추출용매와 접촉하는 표면적이 커지기 때문이며, 20mesh 보다도 작게 마쇄시킨 경우에는 추출시 용매에 의한 단백질 변성 등의 영향으로 시료가 엉겨 붙게 되어 수율의 증가에 더 이상 입자 크기가 영향을 미치지 않는 것으로 생각되었다.

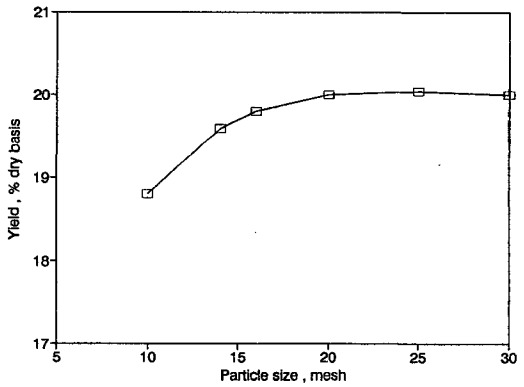

Fig. 1. Influence of particle size on extraction yield of oleoresin from fresh garlic (Mixing ratio of garlic-methyl alcohol, extracting temperature and time were 1 : 5 w/w, 25° C and 1 hour, respectively).

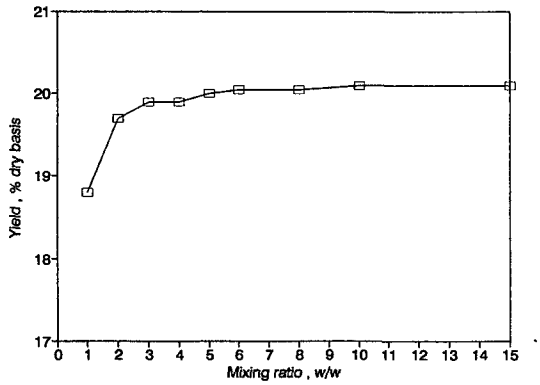

Fig. 2. Influence of mixing ratio of methyl alcohol to garlic on extraction yield of oleoresin (Extracting temperature, time and particle size were 25° C, 1 hour and 20 mesh, respectively).

첨가용매의 혼합비율에 따른 oleoresin의 추출율

Oleoresin 추출수율에 미치는 첨가 용매량의 영향을 검토하기 위하여 20mesh로 마쇄한 마늘에 추출용매인 methyl alcohol을 서로 다른 혼합 비율(w/w)로 첨가하고, 25°C에서 1시간동안 진탕추출을 시켰을때의 추출수율은 Fig. 2에 나타내었다.

마쇄시킨 마늘에 대한 methyl alcohol의 혼합비율이 1 : 1 및 1 : 2일때 oleoresin 추출수율이 각각 18.9% 및 19.7%였고 1 : 3일때는 20.0%정도였으며, 이후로 methyl alcohol의 혼합비율이 높아져도 추출수율에는 거의 변화가 없었다. Methyl alcohol의 혼합비율이 1 : 2까지 낮은 경우에는 추출과정 중 진탕이 제대로 이루어지지 않았으며, 추출 후 여과시킬 때도 용매의 양이 적어 다소 곤란이 있어 적정 혼합비는 1 : 3으로 하였다.

Oleoresin의 추출온도

Oleoresin 추출수율에 미치는 추출온도의 영향을 검토하기 위하여 20mesh로 마쇄한 마늘에 methyl alcohol을 1 : 3의 혼합 비율로 첨가하고, 상온에서의 추출을 기준으로 한 25°C와 5°C의 냉장 온도 및 상온 보다 다소 높은 온도인 40°C에서 1시간 동안 진탕 추출을 시켰을 때의 추출수율을 Table 3에 나타내었다.

추출온도가 5°C및 25°C일 경우에는 수율이 각각 16.2% 및 19.9%였고, 40°C의 경우는 21.4%로 수율이 다소 증가하였다. 추출온도가 높은 경우 추출수율은 다소 증가하지만, 추출과정 중 열에 의한 oleoresin의 품질저하가 우려된다[8].

Oleoresin의 추출시간

추출시간에 따른 oleoresin 수율의 변화를 검토하기 위하여 20mesh의 마늘 마쇄물에 3배량의 methyl alcohol을 첨가, 25°C에서 진탕 추출을 시켰을 때 추출시

Table 3. Effect of extracting temperature on oleoresin extraction[a] from fresh garlic

Extracting temperature (°C)	Yield[b] (%, dry basis)
5	16.2
25	19.9
40	21.4

[a] Mixing ratio of garlic-methyl alcohol was 1 to 3 (w/w)
[b] Extracting time and particle size of garlic were 1hr and 20 mesh, respectively

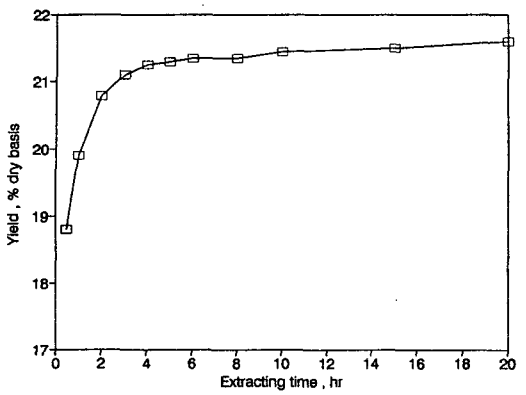

Fig. 3. Influence of extracting time on extraction yield of oleoresin from fresh garlic (Mixing ratio of garlic-methyl alcohol, extracting temperature and particle size were 1 : 3 w/w, 25° C and 20 mesh, respectively).

간의 경과에 따른 수율을 Fig. 3에 나타 내었다.

추출시간이 2시간 까지는 수율이 급격하게 높아졌고, 4시간 까지는 완만하게 높아졌는데, 이때 수율은 21.3%였다. 그러나 4시간 이후로는 추출시간이 경과하여도 추출수율에는 거의 변화가 없었다.

저장 중 oleoresin의 품질 변화

마늘 마쇄물(20mesh)에 methyl alcohol을 1 : 3 (w/w)의 혼합 비율로 첨가, 25°C에서 4시간 동안 진탕 추출한 후 진공 농축시켜 조제한 oleoresin을 weighing bottle에 넣어 5°C, 25°C, 및 40°C에서 저장하였을 때 저장 일수에 따른 마늘 oleoresin의 품질 변화를 검토하였다. 여기서 저장 온도를 40°C까지 관찰한 것은 우리나라의 기후가 여름철 혹서기에도 40°C이상으로는 되지 않는다는 점을 감안한 것이다.

Pyruvate 함량의 변화

마늘 중의 alliin은 조직이 파괴될 때 alliinase에 의해 마늘의 주요 향기성분이 되는 diallyl thiosulfate 즉, allicin[9]과 안정한 pyruvic acid로 전환되고, allicin은 매우 불안정하여 곧 비효소적 반응을 하여 diallyl disulfide 등으로 분해되어 마늘 특유의 향기성분을 생성하게 된다[10,11]. 따라서 overall odor intensity의 지표로서 간편히 이용되는 안정한 효소적 분해산물인 total pyruvate 함량을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

저장 60일 동안 전체적인 pyruvate함량의 변화 경향은 저장 초기에 함량 증가가 조금 일어나고, 이후로 저장 일수가 경과할수록 함량이 감소하였다. 이때 저장 온도가 높을수록 초기의 함량 증가폭도 커지고 이후로 저장 일수의 경과에 따른 감소폭도 매우 크게 일어났

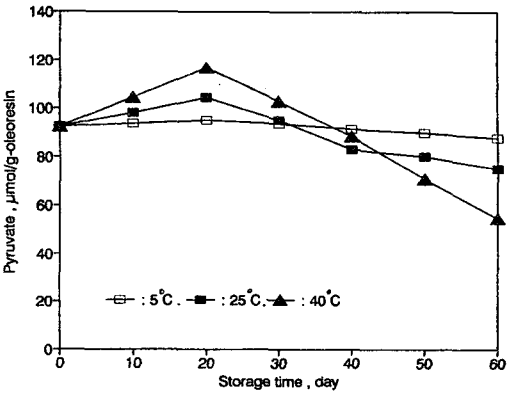

Fig. 4. Changes of pyruvate content in garlic oleoresin during storage at 5° C, 25° C and 40° C.

다. 마늘은 수확한 직후 실온에서 저장하였을 때 저장 초기에는 pyruvate 함량이 증가하다가 다시 감소하는데[12], 본 실험에서의 경우처럼 저장 중 pyruvate 함량의 변화는 oleoresin 조제시 저온에서 감압 농축과정을 행하였기 때문에 불활성화 되지않고 잔존하는 효소의 계속적인 작용으로 저장 초기에 pyruvate함량이 증가하였고, 이후로는 생성된 pyruvate가 다시 분해됨으로써 전체적인 함량이 감소하는 것으로 생각되었으며, 따라서 저장 온도가 높을수록 이러한 증감의 폭도 큰것이라고 여겨졌다.

색도의 변화

Oleoresin의 변온 저장 중 저장 일수에 따른 색도의 변화는 Hunter scale에 의한 L, a 및 b 값으로 Table 4에 나타내었다. 전체적으로 보아 L 및 b 값은 저장 일수가 경과함에 따라 다소 감소하였으나 적색도를 나타내는 a값은 크게 증가를 하였으며, 육안적으로도 저장 직후

Table 4. Changes of color value in garlic oleoresin during storage at 5° C, 25° C and 40° C

Storage temp.	Color[a] value	Storage time (day)			
		0	20	40	60
5° C	L	10.47	10.41	10.18	10.22
	a	1.14	5.29	7.43	7.48
	b	4.82	3.92	3.76	3.61
25° C	L	10.47	9.12	7.84	8.01
	a	1.14	7.65	13.34	13.26
	b	4.82	3.11	2.74	2.09
40° C	L	10.47	8.86	8.07	6.35
	a	1.14	11.08	16.41	16.27
	b	4.82	2.67	1.27	0.86

[a] L : (+)white, (−)black
a : (+)red, (−)green
b : (+)yellow, (−)blue
Standard plate : L, 99.86 ; a, 0.20 ; b, 0.05

에는 흑녹색을 띄다가 a값의 증가와 더불어 암홍색으로 변화하였다. 또한 저장 온도가 높아질수록 이러한 증감의 변화의 폭이 조금 커지는 경향을 보였다.

pH의 변화

Oleoresin의 저장 중 pH의 변화를 Table 5에 나타 내었다. 5°C저장의 경우는 저장 초기에 pH가 약간 감소하였다가 저장 20일 이후로 다시 약간 증가하여 전체적으로 저장 60일 동안 pH변화는 거의 일어나지 않은 반면에, 저장 온도가 높아질수록 pH변화의 폭이 커져 40°C저장의 경우 저장 직후에는 pH 5.49에서 저장 60일 경과 후에는 6.47로 증가 하였는데, 이러한 pH의 변화는 저장 중 pyruvate 함량의 변화와 암모니아의 생성[11,13]에 기인하는 것으로 여겨졌다.

Table 5. Changes in pH of garlic oleoresin during storage at 5°C, 25°C and 40°C

Storage temp.	Storage time (day)			
	0	20	40	60
5°C	5.49	5.27	5.46	5.59
25°C	5.49	5.02	5.60	5.72
40°C	5.49	4.63	5.81	6.47

요 약

마늘의 일시 대량처리의 한 방안으로서 마늘 oleoresin의 추출에 대하여 검토하였다. 마늘 oleoresin의 수율면에서 최적 추출용매로는 사용한 11종의 용매 중에서 methyl alcohol이 가장 효과적이었으며, 마쇄시킨 마늘의 입자 크기는 20mesh 이하 및 시료 중량에 대한 용매의 적정 혼합 비율은 1 : 3 (w/w)이었으며, 추출수율을 기준으로 추출온도 25°C에서 적정 추출시간은 4시간이었고, 이때의 oleoresin 수율은 21.3%였다. 저장온도(5°C, 25°C 및 40°C)에 따른 total pyruvate 함량의 변화는 저장 초기에는 증가하고 저장 일수가 길어 질수록 다시 감소하였으며, 저장온도가 낮을수록 증감의 폭도 적었다. 저장 중 색택의 변화는 Hunter scale로써 나타낼 경우 저장 일수의 경과에 따라 L 및 b값은 다소 감소하였으나 적색도인 a값은 크게 증가를 하였으며, 저장 온도가 낮을수록 증감의 변화가 적었다. 또한 pH의 변화는 저장 60일 동안 5°C 저장의 경우 전체적으로는 pH의 변화가 거의 일어나지 않았으며 저장 온도가 높을수록 pH가 다소 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단 연구비 지원(과제번호 : 913-1508-012-1)에 의하여 수행된 결과로서 연구비를 지원하여 준 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

문 헌

1. 山田保雄.東敬三 : Allicinの抗皮膚糸狀菌. 醫學と生物學, **91**, 237 (1975)
2. 中田利一 : 腫瘍發育に及ぼす生ニンニク抽出液の影響. 日本衛生學 雜誌, **27**, 538 (1973)
3. 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)
4. Jain, R. C. and Vyas, C. R. : Garlic in alloxan induced diabetic rabbits. *Am. J. Clin. Nutr.*, **28**, 684 (1975)
5. 농림수산부 : 농림통계연보, p.100 (1990)
6. Schwimmer, S. and Weston, W. J. : Enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. *J. Agric. Food Chem.*, **9**, 301 (1961)
7. Farrell, K. T. : *Spices, condiments and seasonings.* AVI Publ. Co., New York, p.259 (1985)
8. Purseglove, J. W., Brown, E. G., Green, C. L. and Robbins, S. R. T. : *Spices, tropical agriculture series.* New York, Vol.1, p.367 (1981)
9. Brodnitz, M. H., Pascale, J. V. and Derslice, L. V. : Flavor components of garlic extract. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 273 (1971)
10. Freeman, G. G. and Whenham, R. T. : Changes in onion flavor components resulting from some post-harvest process. *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 499 (1974)
11. Whitaker, J. R. : Development of flavor, odor and pungency onion and garlic. *Adv. Food Res.*, **22**, 73 (1976)
12. Ceci, L. N., Curzio, O. A. and Pomilio, A. B. : Effects of irradiation and storage on the flavor of garlic bulbs CV "red". *J. Food Sci.*, **56**, 44 (1991)
13. Fenwick, G. R. and Hanley, A. B. : The genus Allium. Part 2. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **22**, 273 (1985)

(1992년 10월 20일 접수)