

생마늘과 무취마늘의 휘발성 향기 성분의 비교

이종원* · 이재곤 · 도재호 · 성현순

한국인삼연초연구원

(1997년 5월 28일 접수, 1997년 8월 28일 수리)

서 론

마늘은 원산지가 중앙아시아와 지중해 연안지방이라고 전해지며, 고대로부터 향신료와 의약품으로 널리 이용되어 왔고, 우리 식생활에는 필수 불가결한 조미료이다. 근래 구미 각국에서도 sauce, 육가공, 기타 약용으로 점차 그 수요가 증가되고 있다. 특히 우리나라에서는 채소류 중 배추, 무, 고추에 이어 재배면적 제 4위의 주요 농산물이다.¹⁾ 우리 민족은 오래동안 마늘을 식용으로 해와서 마늘에 매우 친숙해 있다. 특히 단군신화에 등장하는 마늘의 효능효과는 자양강장 효과뿐만 아니라 위장기능 개선, 식욕촉진, 혈액개선 및 이노제, 항균작용, 중금속 중독의 해독작용, 항암작용, 동맥경화 예방 또는 치료 등의 의약품으로서 광범위하게 이용되고 있다.²⁻⁵⁾

마늘의 유효성분은 alliin, 즉 결정성 아미노산인 S-allyl-L-cysteine sulfoxide라고 알려져 있으며⁶⁾, 마늘 특유의 휘발성 향기성분은 마늘 조직이 파괴될 때 자체효소인 alliinase⁷⁾에 의하여 alliin이 분해되어 생성된 allicin(diallyl thiosulfinate)이 다시 diallyl disulfide 및 저급의 sulfide류로 분해되어 발생된다고 보고되어 있다.⁸⁾ 이러한 마늘의 향기성분에 관하여 Brodnitz 등⁹⁾은 trichlorofluoromethane으로 추출한 마늘의 향기성분 중 diallyl thiosulfinate와 diallyl-mono, di-trisulfide 등을 분리하였고, Yu 등¹⁰⁾ 과 Ueda 등¹¹⁾은 GC와 GC/MS를 이용하여 수증기 증류한 마늘의 향기성분 methy ally disulfide, methy ally trisulfide, diallyl disulfide 및 diallyl trisulfide 등을 분리하였다. 마늘 고유의 냄새는 세포 중에 포함되어 있는 아미노산의 일종인 alliin이 같은 세포 중에 포함되어 있는 효소인 alliinase에 의해 분해되어 강렬한 악취를 가진 allicin으로 바뀌는 것으로 알려져 있다. 마늘 냄새는 구근의 외피에 부착된 냄새여서 제거하기가 곤란하다. 우리나라에서는 마늘을 많이 먹어왔으나 마늘 특유의 독특한 냄새가 있어 본인이나 주위사람들에게 불쾌감을 줄 뿐만 아니라, 오래동안 냄새가 남아있어 사람의 체취가 되기 때문에 오래전부터 독특한 냄새를 제거하는 연구가 많이 진행되어 왔다. 최근 마늘유를 이용한 캡슐제품 등 그 수요가 증가하고 있으며 무취마늘을 가공한 드링크제품이 생산되고 있다. 특히 국내 및 국외에서는 무취마늘 가공제품의 수요가 급격히 증가하고 있다. 지금까지

지 연구는 마늘의 냄새를 제거하기 위하여 전통적으로 마늘을 찌거나 구워서 먹는 경우가 있으며, 소금물이나 간장에 담궈서 alliinase의 활성화를 지연시키거나¹²⁾, carboxymethylcellulose(CMC), 맥반석 등으로 처리 및 각종 유기산류 등¹³⁾에 침지하여 독특한 냄새를 제거하고 있으나 이들 방법은 마늘의 영양성분을 파괴할 뿐만 아니라 냄새가 별로 제거되지 않으면서 처리시간이 장시간 소요되고, 또한 소금절임이나 간장절임은 마늘의 유효성분 일부가 침출되는 문제점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 생마늘을 소금물에 100°C로 가열하고 급냉하여 제조한 무취마늘과 생마늘의 휘발성 향기성분을 조사하여 산업적 및 학문적 기초 자료로서 활용코려 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 마늘(*Allium sativum* L.)은 충청남도 서산지역에서 재배된 것을 1996년 9월 대전농수산물 시장에서 구입한 후 정선하여 시료로 사용하였다.

무취마늘 제조

통마늘 2 kg을 정선하여 물 5 l 정도를 가하여 2시간 침지한 후 껍질을 완전히 제거한 박피마늘을 얻었다. 물 4.5 l에 소금 500 g을 넣어 만든 소금물을 100°C로 끓이고, 여기에 박피마늘 2640 g을 4분간 침지한 다음 10°C 물에 급냉시켰다. 이렇게 처리한 마늘을 페이스트 상태로 파쇄시킨 시료를 조제하였다.

향기성분의 포집

휘발성 향기성분은 Schultz 등¹⁴⁾에 의해 변형된 SDE(Li-kens-Nickerson type simultaneous steam distillation and extraction)장치를 사용하여 포집하였다. 시료 200 g에 증류수 2 l를 가하여 3 l의 플라스크에 넣고 포집용매로서 n-pentane/diethyl ether(1:1)를 사용하여 3시간 포집하였다. 포집액을 무수황산나트륨으로 탈수한 후 질소기류하에서 농축하여 분석시료로 사용하였다.

찾는말 : garlic, odorless garlic, essential oils, flavor components

*연락처

향기성분의 분석

수증기 증류에 의해서 얻어진 농축액의 휘발성 향기성분은 GC/MS(HP 5890/HP 5970B 모델)에 의해 분석하였다. Column은 FFAP(50 m×0.2 mm, 막두께 0.33 μm)를 사용하였고, column 온도는 50°C에서 3분간 유지한 후 220°C까지 3°C/min으로 승온하였으며, interface 및 injector의 온도는 230°C, ionizing voltage 70eV로 하였고, He 유량은 1.27 ml/min이었으며, 시료 주입량은 0.5 μl를 split mode (split ratio=100:1)로 하였다. 각 성분은 GC/MS에 의해서 얻은 total ion chromatogram에서 각 peak의 mass spectrum과 Willery NBS(National Bureau of Standard, Washington, D.C.)를 사용한 Library Search System을 이용하여 확인하였다.

결과 및 고찰

수증기 증류 추출장치를 이용하여 생마늘과 무취마늘로부터 추출한 휘발성 향기성분의 total ion chromatogram은 Fig. 1.과 같으며, 분리된 각 성분을 GC/MS에 의해 확인한 결과는 Table 1과 같다. 생마늘에서는 21종의 성분을 확인하였으며, 그 중 가장 많이 함유하고 있는 성분은 diallyl disulfide 44.41%, 그 다음은 diallyl trisulfide 30.17%, methyl allyl disulfide 3.83% 및 allyl thiol 3.61% 순으로 함유하고 있으며, 가장 적은 성분은 dimethyl sulfide 0.05% 및 2,4-dimethyl thiazole 0.06%로 조사되었다. 무취마늘에서는 22종의 성분을 확인하였으며, 그 중 가장 많이 함유하고 있는 성분은 diallyl trisulfide 25.65%이고, 그 다음은 palmitic acid 16.76%, diallyl disulfide 10.01% 및 methyl linoleic acid 2.06% 순으로 함유하고 있으며, 가장 적게 함유하고 있는 성분은 acetaldehyde 0.03% 및 methyl palmitate 0.04%로 조사되었다. 특히 무취마늘에서는 생마늘에서 확인되지 않았던 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, eugenol, 2-methoxy-4-vinyl-phenol, myristic acid, dodecanamide 및 methyl anthranilate 등의 성분들이 무취마늘 제조시 생성

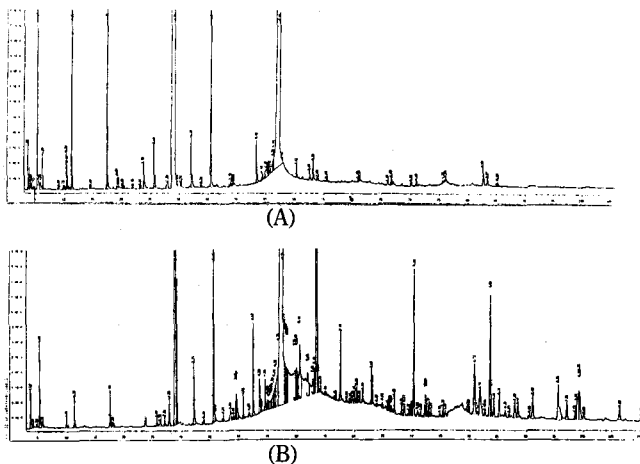


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor components from Garlic. A, Fresh garlic; B, Odorless garlic.

Table 1. Volatile flavor components identified in fresh garlic and odorless garlic

Peak No.	Retention Time	Component	Area %	
			Fresh garlic	Odorless garlic
1	3.60	Methane thiol	0.41	0.41
2	3.95	Acetaldehyde	0.18	0.03
3	4.20	Carbon disulfide	0.07	-
4	4.92	Propane-1-thiol	Tr.	-
5	5.17	Allyl thiol	3.61	0.78
6	6.14	Methyl allyl sulfide	0.29	-
7	9.99	Dimethyl sulfide	0.05	0.13
8	10.29	2,4,5-Trimethyl-3-oxazoline	0.37	-
9	11.19	Diallyl sulfide	2.91	-
10	11.24	Allyl sulfide	-	0.26
11	14.50	2-Pentyl-furan	0.29	-
12	17.39	Methyl allyl disulfide	3.83	0.34
13	19.08	3-Methyl pyridine	0.22	-
14	20.02	2,4-Dimethyl thiazole	0.06	-
15	23.11	Dimethyl trisulfide	0.07	0.11
16	23.76	3-Ethyl pyridine	0.56	-
17	25.59	Trimethyl pyrazine	0.85	0.10
18	27.01	Acetic acid	-	0.14
19	29.24	Diallyl disulfide	44.41	10.01
20	30.24	1,2-Dithiacyclo pentane	0.08	-
21	47.40	Diallyl trisulfide	30.17	25.65
22	50.49	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	-	1.16
23	66.83	Eugenol	-	0.21
24	68.42	Methyl palmitate	-	0.04
25	68.57	2-Methoxy-4-vinyl-phenol	0.08	0.18
27	70.81	Methyl anthranilate	-	0.12
28	83.55	Methyl linoleic acid	-	2.06
29	95.55	Myristic acid	-	1.17
30	106.31	Pentadecanoic acid	-	0.25
31	120.34	Palmitic acid	0.45	16.76
32	136.82	Dodecanamide	-	0.26
33	139.81	Margaric acid	-	0.16

되었다. 이와 같은 결과는 Brodnitz 등⁹⁾ 및 武政 등¹¹⁾이 마늘 추출물 중에는 diallyl disulfide 60~66%, diallyl sulfide가 14%로서 마늘성분의 대부분을 차지한다고 보고한 결과와는 다소 차이가 있었으나 이와 같은 이유는 마늘종류, 추출용매, 증류방법 차이 등에 기인하기 때문이라 생각된다. 김 등¹³⁾은 마늘냄새를 제거하기 위하여 염화칼슘 수용액에 마늘을 48시간 침지 처리하고 다시 식초, 규산칼슘 및 CMC, 제올라이트로 처리하여 GC peak area%로 계산 했을시 diallyl disulfide 성분이 처리 전 75%에서 처리 후 38%이고, allyl methyl sulfide는 처리 전 74%에서 처리 후 52%로 나타났다. 또한 diallyl trisulfide는 78%에서 36%로 나타났다. 식초 수용액 침지 후 염화칼슘, 알긴산 및 이온식 수용액에서 처리했을 시 diallyl disulfide 성분이 처리 전 75%에서 처리 후 22%이고, allyl methyl sulfide는 74%에서 25%로 나타났다. 또한 diallyl trisulfide는 처리 전 78%에서 처리 후 16%이고, allicin은 5.09%에서 4.98%로 나타나 마늘 냄새는 거의 없고 유효성분은 거의 차이가 없는 것으로 보고했다. 또한 마늘에 탄산수소나트륨을 포함하는 처리액에 완충액으로서 시트르산, 타르타르산, 말산 등의 카르복시산 기타의 유기산류 등을 함유시켜 열처리 했을시 메틸 메르

캡탄 성분은 처리 전 3.6 ppm에서 처리 후 1.1 ppm이고, 에틸메르캡탄은 4.5 ppm에서 1.2 ppm로 나타났으며, 또한 프로필메르캡탄도 3.7 ppm에서 0.9 ppm으로 나타났다. 그러나 이들의 방법은 시간이 너무 많이 소요되는 것으로 조사되었다.

마늘의 sulfide 성분은 건조물에서 약 1.0%, 생마늘 중에는 0.35%이며, 생마늘에서 cysteine sulfoxides 8~18 mg/g, γ -glutamylcysteines 5~15 mg/g은 sulfide 성분 중의 82%를 차지한다고 보고하고 있다.¹⁵⁾ Thiosulfinates 성분을 온수에 방치한 후 주요 전환 생성물을 조사한 결과 diallyl trisulfide, diallyl disulfide 및 methyl trisulfide로 나타났다. Sulfides의 전환은 수증기 증류시 가열에 의해 촉진된다고 하였으며, 저극성 용제류 및 무용매에서 alliin 및 allyl methane thiosulfinates를 온수에 방치하면 주로 1,3-vinyl-dithiin(2-vinyl-4H-1,3-dithiin(54%), 1,2-vinyl-dithiin(3-vinyl-4H-1,3-dithiin(19%)와 소량의 ajoene(E,Z-4,5, 9-trithiadodeca-1,6,11-triene-9-oxide(12%), sulfide(18%)을 생성한다고 보고하였다.¹⁶⁾ 알콜류 중에서 thiosulfinates를 온수에 방치했을 시 sulfides의 변화는 일어나지 않았으나, 마늘을 균질화하여 alliin을 에탄올 중의 온수에 방치했을 시 주로 동정된 성분 중 diallyl trisulfide 73%, diallyl disulfide 8% 및 ajoene 8%를 생성하지만, 분쇄한 alliin을 사용했을 시 ajoene 55%, vinyl-dithiins 34%와 sulfides 0~11%가 생성된다고 보고하였다.¹⁷⁾ 생마늘을 20분간 삶았을 때 γ -glutamyl cysteines는 S-allylcysteine과 S-1-propenyl cysteine에서 12% 소실되고, S-allylcysteine은 생성되지 않았으며, alliin도 12% 정도 소실되었다. 또한 fry 또는 microwave로 처리한 마늘은 180°C에서 alliin이 allyl alcohol과 cysteine으로 전환되며, 마늘을 절단 후 압착했을 시 대부분 cysteine sulfoxides는 thiosulfinates로 전환한다. 마늘을 전지유와 열처리하면 alliin과 trisulfinate는 급속적으로 소실되지만, 생성된 sulfides 70%는 40분간 열처리해도 잔존된다고 보고되었다.^{18,19)}

본 연구에서 생마늘을 소금물에서 100°C로 가열하고 급냉하여 제조한 무취마늘의 휘발성 향기성분을 조사하기 위하여 SDE 방법으로 정유성분을 분리한 다음 GC/MS를 이용하여 성분을 확인한 결과 생마늘에서는 21종, 무취마늘에서는 22종류의 휘발성 향기성분을 확인하였으며, 생마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, methyl allyl disulfide 이고, 이들이 차지하고 있는 비율은 약 78.4%로 조사되었다. 생마늘에 많이 함유되어 있는 sulfide 성분 즉, diallyl disulfide, diallyl trisulfide, methyl allyl disulfide, allyl thiol 등이 무취마늘로 제조함에 따라 소실되었다.

이러한 무취마늘을 가공하여 국내 및 해외 수출로 신수요 창출을 극대화할 뿐만 아니라 UR, WTO 경쟁 상품으로서 농민들의 수익증대에 기여할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 武政三男 (1981) 스페이스百科事典. p.173-177. 三秀書房, 東京, 日本.
2. Cavallito, C.J, J.S. Buck and C.M. Suter (1944) Alliin the antibacterial principle of *Allium sativum*. II. Determination of the chemical structure. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 7-12.
3. Al-Delaimy, K.S. and M.M. Barakat (1971) Antimicrobial and preservative activity of garlic on fresh ground camel meat. I. Effect of fresh ground garlic segments. *J. Sci. Food Agric.* **21**, 110-112.
4. 山田保雄, 東敬三 (1975) Allicin 抗皮胃系狀菌. *醫學と生物學.* **91**, 237.
5. Chi, M.S., E.T. Koh and T.J. Stewart (1982) Effects of garlic on lipid metabolism in rats fed cholesterol or lard. *J. Nutr.* **112**, 24-26.
6. Stoll, A. and E. Seebeck (1951) Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. *Advan. Enzymol.* **11**, 377-379.
7. Mazelis, M. and L. Crews (1968) Purification of the alliinylase of garlic, *Allium sativum* L. *J. Biol. Chem.* **108**, 725-727.
8. Stoll, A. and E. Seebeck (1949) Über den enzymatischen abbau des alliiins und die eigenschaften der alliinase. *Helv. Chim. Acta.* **32**, 197-199.
9. Brodnitz, M.H., J.V. Pascale and L.V. Derslice (1971) Flavor componenets of garlic extract. *J. Agr. Food Chem.* **19**, 273-276.
10. Yu, T.H., C.M. Wu and Y.C. Liou (1989) Volatile compounds from garlic. *J. Agric. Food Chem.* **37**, 725-730.
11. Ueda, Y. M. Sakaguchi and A. Kimizuka (1990) Characteristic flavor constituents in water extract of garlic. *J. Agric. Biol Chem.* **54**, 163-169.
12. 사카이 이사오 (1993) 마늘, 파류의 약취처리방법. 특허공보 제 3107호.
13. 김인성 (1995) 마늘냄새를 제거하는 방법. 특허공보 제 43088호.
14. Schultz, T.H., R.A. Flath, T.R. Mon, S.R. Engglin and R. Teranishi (1977) Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.* **25**, 446-448.
15. 마늘의 생리활성 (1995) 月刊フodケミカル. p.62-68.
16. Lawson, L.D., S.G. Wood and B.D. Hughes (1991) HPLC analysis of alliin and other thiosulfinates in garlic clove homogenates. *Planta Med.* **57**, 263-270.
17. Lawson, L.D., Z.Y.J. Wang and B.D. Hughes (1991) Gamma-glutamyl-s-alkyl-cysteins in garlic and other *Allium* spp. Precursors of age-dependent trans-1-propenyl thiosulfinates. *J. Nat. Prod.* **2**, 436-444.
18. Yu, J.H., C.M. Wu and C.T. Ho (1993) Volatile compounds of deep-oil fried, microwave heated, and oven-baked garlic slices. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 800-805.
19. Yu, J.H., C.M. Wu, R.T. Rosed, T.G. Hartman and C.T. Ho (1993) Volatile compounds generated from thermal degradation of alliin and deoxyalliin in aqueous solution. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 146-153.

Comparison of Volatile Flavor Components between Fresh and Odorless Garlic

Jong-Won Lee*, Jae-Gon Lee, Jae-Ho Do and Hyun-Soon Sung(*Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Yuseong, Taejeon 305-345, Korea*)

Abstract : An attempt was made in this study to analyze volatile flavor components of fresh and odorless garlic (*Allium sativum L.*). Essential oils in fresh garlic and odorless garlic were isolated by a simultaneous steam distillation and extraction(SDE) method using *n*-pentane/diethyl ether as solvent. A total of 21 and 22 components were identified by GC/MS from the essential oils of fresh garlic and odorless garlic, respectively. Diallyl trisulfide, diallyl disulfide and methyl allyl disulfide were found to be major volatile flavor components in fresh garlic and odorless garlic. By the preparation of odorless garlic, 77.5% of diallyl trisulfide, 15.0% of diallyl disulfide, 72% of methyl allyl disulfide, and 78.4% of allyl thiol components in fresh garlic were lost. Eleven compounds including 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, eugenol and 2-methoxy-4-vinyl-phenol were identified in odorless garlic, but not in fresh garlic.

Key words : garlic, odorless garlic, essential oils, flavor components

*Corresponding author