

마늘 Oleoresin 제조시 휘발성성분에 관한 추출용매효과

정은주 · 김종필 · 조지은 · 이재우* · 이양봉[†] · 김우정**

부경대학교 식품생명공학부 · 수산식품연구소

*안동정보대학 관광호텔조리과

**세종대학교 식품공학과

Effect of Extraction Solvent on Volatile Compounds of Garlic Oleoresin

Eun-Joo Jung, Jong-Pil Kim, Ji-Eun Cho, Jae-Woo Lee*, Yang-Bong Lee[†] and Woo-Jung Kim**

Faculty of Food Science & Biotechnology and Institute of Seafood Science,
Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

*Dept. of Hotel Culinary Arts, Andong Institute of Information Technolgy, Andong 760-830, Korea

**Dept. of Food and Science and Technology, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

Abstract

Garlic oleoresins were made by extracting with four solvents of methanol, methyl acetate, hexane and acetone from chopped garlic, respectively, and the volatile compounds of each extract were separated by gas chromatography installed with polar (supelcowax-10TM) and nonpolar (HP-5) capillary columns, respectively, and identified by matching mass data of mass selective detector and Kovat's retention index with references. The numbers of the volatile compounds identified the garlic oleoresin by polar and nonpolar columns from in garlic oleoresins were 41 and 32, respectively. In polar column, 13 pyrans, 11 sulfur-containing compounds, 6 furans, 2 alcohols and 2 heterocyclic compounds were identified. In nonpolar column, 11 sulfur-containing compounds, 5 acids, 3 furans and eugenol were identified. The major sulfur-containing compounds identified from the oleoresins were 3,3'-thiobis-1-propene, methyl 2-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide, di-2-propenyl-trisulfide, 2-thiophenecarboxylic acid. The amount of these sulfur-containing compounds isolated from the oleresins were more abundant in polar column than in nonpolar column. The most efficient solvent for extracting volatile compounds of garlic was methanol but the most useful solvent for extracting sulfur-containing compounds was methyl acetate of less polarity.

Key words: garlic, oleoresin, essential oil, volatile compound

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 다년생 채소이고 백합과(Liliaceae)의 파속(*Allium*)으로 그 맛과 향이 독특하여 전통적으로 김치를 포함한 우리나라 음식과 양념에 많이 사용되어지고 있다. 마늘의 독특한 향미성분은 마늘조직이 파괴될 때 마늘 중의 alliin이 allinase에 의하여 allicin과 pyruvic acid로 분해되고 allicin이 다시 diallyl disulfide로 분해되며 이들이 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급황화합물 및 carbonyl화합물을 생성(1,2)하는 것으로 알려진 이후로 많은 황 함유 휘발성 물질이 분리되었으며, 이것은 맛과 향미의 임의 조절이 가능하고 향신료의 품질을 균일화할 수 있는 가공형태인 oleoresin으로 추출되었다.

일반적으로 향신료의 맛과 향을 가진 oleoresin은 여러 원료 향신료로부터 추출한 정유(essential oil)와 수지(resin)의 혼합물로 정의되고 특히 마늘의 경우는 마늘을 마쇄, 추출, 농

축하여 가공한 제품으로서 마늘의 고유한 맛과 향을 동시에 함유하고 있는 제품으로 저장성이 높고 향신료의 향미를 거의 그대로 유지하고 있어 이 제품에 대한 관심이 높아지고 있다(3). 또한 이것의 향미강도는 건조시킨 마늘분말의 약 13배, 신선한 마늘의 50배에 해당한다고 보고되고 있어(4), 향신료 산업의 발전에 기여하며 많은 향들의 조합을 가능하게 할 것이다.

따라서 본 실험에서는 용매 추출법을 사용하여 4가지 용매 각각에 대한 마늘의 독특하고 쉽게 파손되는 성분을 마늘 oleoresin 제조과정 중의 휘발성 성분의 변화를 알아 제품 품질의 향상에 기여하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에 사용된 마늘은 경상남도 남해군에서 구입하였고

[†]Corresponding author. E-mail: yblee2@hanmail.net
Phone: 82-51-620-6327, Fax: 82-51-622-9248

추출에 사용된 용매는 acetone(Showa chemical Co., Japan), methanol(Hayman Ltd, U.K), methyl acetate(Acros organics, USA), hexane(Junsei Chem. Co., Japan)을 사용하였다.

추출액 제조

마늘을 박피한 후 막자사발을 이용하여 마쇄한 후 mesh size 30에 통과하여 4가지 용매 acetone, methanol, methyl acetate, hexane 90 mL에 각각 30 g씩을 취하여 magnetic bar를 넣어 4시간동안 교반시켜 추출한 후 separatory funnel에서 분리하여 여과지에 sodium sulfate를 넣어 수분을 제거한 다음 회전증발농축기로 1 mL까지 농축하여 이 중 1 μ L를 sandwich기법으로 GC(HP-5890 series II plus, Hewlett packard, USA)에 주입하였다.

GC와 GC/MS에 의한 분석

GC오븐의 온도조건은 초기온도 30°C에서 5분간 머무른 다음 3°C/min 속도로 200°C까지 승온시켜 5분간 머무르게 하였고, 주입구 및 검출기(FID)온도는 각각 230°C 및 250°C로 하였다. Column은 nonpolar capillary column의 HP-5(30 m \times 0.32 mm \times 1 μ m)와 polar capillary column의 Supelcowax-10TM(60 m \times 0.32 mm \times 1 μ m)을 사용하였다. 그리고 MSD(mass selective detector)는 Hewlett Packard 5972(USA)이었으며, ionization voltage는 70 ev, mass range는 33~330 m/z로 하였다.

결과 및 고찰

Oleoresin 추출에 대한 용매별 향기성분 비교

30 mesh의 체를 통과시킨 마늘 마쇄물 30 g에 4종의 유기 용매를 3배 가량 가하여 4시간 동안 교반시켜 추출한 마늘 oleoresin의 향기성분을 MSD로 동정한 결과를 각각 Table 1과 2에 나타내었다. Bae 등(5)의 연구에 의하면 11종의 유기 용매 중에서 methyl alcohol을 사용한 경우 19.9%로서 가장 추출수율이 높았고, 다음이 isopropyl alcohol, ethyl alcohol 및 acetone 순으로 높았으나 methylene dichloride, ethyl ether, toluene, hexane 등은 수율이 1% 이내로 극히 저조하였다. 본 연구에서는 Kim 등(4)의 결과와 같이 추출물들은 methanol을 사용하여 추출한 경우가 가장 peak area가 높았고 그 외 acetone, methyl acetate, hexane을 사용한 경우는 비슷하였다. 이러한 차이는 용매간의 극성차에 따른 것으로 생각되며, 마늘이 fructosan이라는 fructose 중합체인 수용성 탄수화물이 70%정도 차지하는 점을 감안한다면 대체로 극성이 강한 methanol이 친수성화합물 등을 많이 함유하는 oleoresin 추출에 적합할 것으로 여겨진다. 그러나 추출 후 농축과정 중 용매를 회수시킬 때 미량 잔류하게 될 methanol의 완전제거가 다소 문제가 된다. Oleoresin에서 추출된 대부분의 향기성분들이 methanol에서 많이 검출되는 것과 비교해 볼 때 황화합물들은 4가지 용매에서 모두 검출되었고, 특히 methyl acetate와 hexane에서 peak area가 높아 비극성 용매일수록 검

출이 용이하다는 것을 알 수 있었다.

Polar-nonpolar column에 따른 향기성분의 비교

Acetone, methanol, methyl acetate, hexane 등 용매를 달리한 마늘 oleoresin을 polar와 nonpolar capillary column에서 분리 비교하였다. Polar capillary column에서 41종이, nonpolar capillary column에서는 32 종의 향기성분이 동정되었고, 이 중 3,3'-thiobis-1-propene, methyl-2-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide, furan, 2-furancarboxaldehyde, 2-furanmethanol, di-2-propenyl-trisulfide, eugenol, 2-thiophenecarboxylic acid의 화합물이 일치하였다. 또한 휘발성 향기성분의 용매에 따른 peak area가 nonpolar에서 보다 polar에서 더 높았고 각각의 용매에 대한 마늘의 향기성분 조성은 methanol에서 추출한 시료에서 휘발성 성분이 많이 검출되었다.

Polar capillary column(Supelcowax-10TM)의 경우 pyran 및 그 유도체물질 13종, 황화합물이 11여종으로 다량 존재하고 있는 것이 확인되어 황화합물과 pyran 및 그 유도체물질이 마늘 특유의 향을 구성하는 주요성분임을 알 수 있다. 또한 furan 및 그 유도체들이 6종, alcohol류 2종 분류되었고 그 밖에도 aldehyde와 acid, heterocyclic compound류가 각각 확인되었다. 특히, methyl 2-propenyl disulfide, allyl isothiocyanate, di-2-propenyl-trisulfide, 2-furanmethanol, 4H-pyran-4-one, furan의 peak area가 높았다.

마늘의 향기성분은 alliin이 alliinase에 의하여 alliin으로 되고 alliin이 분해되어 안정한 황화합물, alcohol 및 aldehyde를 생성하는 것으로 알려져 있다(2). Boelens 등(6)과 Carson(7)에 의하면 마늘 및 양파의 황화합물은 thiosulfinate류가 분해되어 diallyl disulfide를 형성하고 이것이 마늘중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl 유도체 화합물들과 상호 작용하여 disulfide, trisulfide 및 더욱 복잡한 황화합물을 생성한다고 보고하였다. Jo 등(8)은 마늘의 휘발성 물질은 dimethyl sulfide, diallyl sulfide, methyl-1-propenyl disulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide, diallyl trisulfide 등의 6종이고, 이 중에서 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide 등의 3종이 마늘 정유물의 주요한 휘발성 성분이라고 보고하였다.

본 연구의 경우 11종의 황화합물 즉, 3,3'-thiobis-1-propene, 2,4-dimethyl-thiophene, 1,3-dithiane, 2-ethyl-thiophene, methyl 2-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide, allyl isothiocyanate, allyl methyl sulfide, di-2-propenyl-trisulfide, dimethyl sulfoxide, 2-thiophenecarboxylic acid이었다. 특히, methyl acetate의 경우 총 피크면적의 약 70%가 황화합물로 나타나 마늘의 중요한 향기 성분인 황화합물은 methanol에서 보다 methyl acetate에서 더 peak area 넓은 것을 확인할 수 있었다. Nonpolar(HP-5)의 경우에서도 3,3'-thiobis-1-propene, 3-ethyl-thiophene, methyl 2-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide, 2-methylthiazole, 5-ethylthia-

Table 1. Identification of volatile compounds from garlic oleoresins extracted with several solvents (polar)

Compound	RI ¹⁾	Methanol	Mathylacetate	Haxane	Acetone
S-containing compounds					
3,3'-thiobis-1-propene ^{T2)}	1142	9.5 ³⁾	8.0	1.2	-
2,4-dimethyl-thiophene ^P	1230	1.7	1.3	1.6	-
1,3-dithiane ^P	1235	- ⁴⁾	3.4	-	-
2-ethyl-thiophene ^P	1241	-	2.0	3.3	-
methyl 2-propenyl disulfide ^P	1253	83.0	19.8	9.1	24.9
dimethyl trisulfide ^P	1322	-	9.3	-	4.0
allyl isothiocyanate ^P	1451	-	-	58.7	-
allyl methyl sulfide ^P	1486	-	-	-	1.9
di-2-propenyl-trisulfide ^T	1641	111.7	-	-	-
dimethyl sulfoxide ^P	1876	-	2.6	-	-
2-thiophenecarboxylic acid ^T	2147	-	2.3	-	-
N-containing compounds					
5-methylpyridinamine ^P	1311	1.7	-	-	-
trimethylamine ^P	1316	-	-	-	0.4
2,6-dimethyl-pyrazine ^P	1355	4.6	-	-	-
3,5-dimethyl-1H-pyrazole ^P	1423	38.7	-	-	-
2-methyl-1H-pyrrole ^P	1498	2.4	-	-	-
2-ethyl-3,5-dimethyl-pyrazine ^P	1546	1.4	-	-	-
2,3-dimethyl-5-isopentylpyrazine ^P	1563	8.0	-	-	-
2,3-dimethyl-piperidine ^P	1650	6.0	-	-	-
1-(1H-pyrrol-2-yl)-ethanone ^P	1799	5.1	-	-	-
2-hydroxypyridine ^T	1819	14.9	-	-	-
pyridazine ^P	1882	4.2	-	-	-
3-phenyl-pyridine ^T	1955	1.6	-	-	-
5-methyl-2(1H)-pyridinone ^T	2001	8.4	-	-	-
1H-pyrrole-2-carboxaldehyde ^P	2123	3.1	-	-	-
Furan compounds					
furan ^P	1380	31.9	8.9	4.2	-
2-furancarboxaldehyde ^P	1445	194.4	-	-	5.8
5-methyl-2-furancarboxaldehyde ^P	1523	-	-	-	-
2-furanmethanol ^P	1599	363.3	-	-	7.8
2-furancarboxylic acid ^T	2066	18.8	-	-	-
2,5-dimethyl-3(2H)-furanone ^P	2125	-	-	-	2.3
Alcohols					
3-methyl-1-butanol ^P	1425	-	1.9	-	-
eugenol ^P	1916	5.2	2.2	-	-
Acid					
benzoic acid ^P	2062	-	-	-	2.4
Aldehydes					
(E)-2-pentenal ^P	1131	-	-	-	-
benzenacetaldehyde ^P	1561	-	-	-	3.8
Heterocyclic compounds					
2H-pyran	1775	1.3	-	-	-
4H-pyran-4-one ^P	1981	408.0	-	-	-
Others					
cyclohexanone ^P	1306	-	-	7.8	-
2,3-dimethyl-1,4-pentadiene ^T	1518	-	-	-	9.5
1,3-dimethoxy-benzene ^P	2193	-	-	-	2.3

¹⁾RI means Kovats' retention indices.

²⁾T&P means tentatively and positively identified by MS only and MS&RI, respectively.

³⁾Unit is peak area count/10⁶.

⁴⁾"-" means that the peak area is not detected or less than 1.0×10⁵.

Table 2. Identification of volatile compounds from garlic oleoresins extracted with several solvents (nonpolar)

Compound	RI ¹⁾	Methanol	Methyl acetate	Hexane	Acetone
S-containing compounds					
3,3'-thiobis-1-propene ^{T2)}	919	11.8 ³⁾	9.0	-	-
3-ethyl-thiophene ^P	960	- ⁴⁾	-	1.3	-
methyl 2-propenyl disulfide ^P	976	15.3	46.8	5.7	-
dimethyl trisulfide ^P	1029	3.6	-	-	-
2-methylthiazole ^P	1215	-	-	-	0.7
5-ethylthiazole ^P	1222	-	-	19.7	-
5-methyl-1,2,3-thiadiazole ^P	1244	-	-	2.6	-
dimethyl tetrasulfide ^P	1319	-	2.4	-	-
di-2-propenyl-trisulfide ^T	1438	-	-	15.8	-
1,2-dithiocyclopentene ^P	1447	-	-	7.2	-
2-thiophenecarboxylic acid ^T	1704	-	-	-	0.9
N-containing compounds					
pyridine ^P	963	1.5	-	-	0.7
2H-pyran-2-one ^P	1029	-	-	-	0.5
4,6-dimethyl-pyrimidine ^P	1035	3.3	-	-	-
3,4,5-trimethylpyrazol ^P	1064	2.4	-	-	-
3-ethyl-pyridine ^T	1070	0.4	-	-	-
2-methylpiperidine ^P	1075	-	4.7	-	-
3,5-dimethyl-1-allyl-pyrazole ^P	1185	5.7	-	-	-
2-butenitrile ^T	1330	-	-	-	-
3,5-dimethyl-2-isobutylpyrazine ^P	1321	4.2	-	-	-
2-ethyl-3,5-dimethyl-pyrazine ^P	1439	1.8	-	-	-
3-phenyl-pyridine ^T	1567	1.1	-	-	-
Acids					
acetic acid ^P	946	386.3	-	-	2.4
3-butenic acid ^P	1257	-	-	7.2	-
ethyl ester formic acid ^P	1422	4.7	-	-	-
hexadecanoic acid ^P	2000	2.6	7.6	5.5	1.0
9,12-octadecadienoic acid ^P	2121	-	2.4	-	-
Furan compounds					
furan ^P	1164	16.4	-	-	-
2-furancarboxaldehyde ^P	1380	-	-	-	-
2-furanmethanol ^P	1385	-	-	-	-
Others					
2-butenal ^P	1184	-	-	-	0.4
eugenol ^P	1471	1.7	-	-	-

¹⁾RI means Kovats' retention indices.

²⁾T&P means tentatively and positively identified by MS only and MS&RI, respectively.

³⁾Unit is peak area count/10⁶.

⁴⁾"-" means that the peak area is not detected or less than 1.0×10⁵.

zole, 5-methyl-1,2,3-thiadiazole, dimethyl tetrasulfide, di-2-propenyl-trisulfide, 1,2-dithiacyclopentane, 2-thiophenecarboxylic acid 등 11여종의 황화합물을 동정할 수 있었다. 또한, methanol이 3,3'-thiobis-1-propene, methyl 2-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide만을 추출했다면 hexane은 대부분의 황화합물들을 포집하고 있음을 알 수 있었다. 하지만 peak area는 methanol보다 낮았다. 또한 pyran 및 그 유도체 물질이 11종, acid류 5종, furan 및 그 유도체들이 3종 그밖에 2-butenal, eugenol등이 분류되었다. 특히 eugenol은 clover 라는 향신료에서 유래된 것으로 그 향은 박하향처럼 '화'하면서도 매콤하고 얼얼한 자극을 주어 황화합물과 더불어 마늘 특유의 향을 구성하는 것으로 사료된다.

Virtanen 등(9,10)은 thiosulfinate류로부터 alcohol류가 생성되고, 산화되어 aldehyde 화합물이 생성된다고 하였으며,

Bae와 Kim(11)은 마늘 착즙액중에 2-butenal과 hexanal이 있는 것으로 보고하였다. 또한 마늘의 주요한 성분으로 알려진 allicin은 매우 불안정한 물질로 실온에서도 다른 화합물로 변화하는 것으로 보고되고 있다.

요 약

마늘의 이용성 증진에 관한 기초자료와 제품의 품질 향상에 기여하고자 마늘 oleoresin 제조과정 중의 휘발성 향기성분의 변화를 알기 위해 휘발성 향기성분을 4가지 용매로 추출하여 농축한 후, 가스크로마토그래피와 질량 분석 검출기(mass selective detector)를 이용하여 polar(Supelcowax-10TM)와 nonpolar capillary column(HP-5)에서 각각 분리, 동정하였다. 용매에 따른 oreoresin 추출을 보면 methanol을

사용하여 추출한 경우가 가장 peak area가 높았고 그외 acetone, methyl acetate, hexane을 사용한 경우는 비슷하였다. Polar capillary column에서 총 41종이 분류되었고, pyran 및 그 유도체물질 13종, 황화합물이 11여종, furan 및 그 유도체들이 6종, alcohol류 2종 분류되었고 그 밖에도 2종의 heterocyclic compound가 각각 확인되었다. Nonpolar capillary column에서는 32종의 향기성분이 동정되었고, pyran 및 그 유도체물질이 11종, 황화합물 11여종, acid류 5종, furan 및 그 유도체들이 3종 그밖에 eugenol 등이 나타났다. Nonpolar 보다 polar에서 휘발성성분의 다량 검출되었으며, 대부분의 휘발성 향기성분이 극성이 강한 methanol에서 잘 추출되었지만 마늘의 주요 휘발성 성분인 황화합물 즉, 3,3'-thiobis-1-propene, methyl 2-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide, di-2-propenyl-trisulfide, 2-thiophenecarboxylic acid는 비극성용매인 methyl acetate와 hexane에서 잘 추출되었다.

감사의 글

본 연구는 1995~1998년 농림수산관리센터에 의해 지원된 농림수산 특정연구과제로 이루어진 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

문헌

1. Yu, T.H., Wu, C.M. and Liou, Y.C.: Volatile compounds from garlic. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 725-730 (1989)
2. Cavallito, C.J., Bailey, J.H. and Buck, J.S.: The antibacterial principle of *Allium sativum*. III. Its precursor and essential oil garlic. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1032-1037 (1976)
3. Jo, K.S., Kim, H.K., Kwon, D.J., Park, M.H. and Shin, H.S.: Preparation and keeping quality of garlic oleoresin. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 846-851 (1990)
4. Kim, S.K., Cha, B.S. and Kim, W.J.: Preparation and storage conditions of oleoresin from root portion of peeled garlic. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 1321-1326 (1998)
5. Bae, T.J., Kang, H.I., Choi, O.S. and Ha, B.S.: Studies on oleoresin product from spices 3. Rapid processing of garlic oleoresin. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **22**, 73-77 (1993)
6. Boelens, M., de Valois, P.J., Wobben, H.J. and van der Gen, A.: Volatile flavor compounds from onions. *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 984-991 (1971)
7. Carson, J.F.: Chemistry and biological properties of onions and garlic. *Food Review International*, **3**, 71-103 (1987)
8. Jo, K.S., Kim, H.K., Ha, J.H., Park, M.H. and Shin, H.S.: Flavor compounds and storage stability of essential oil from garlic distillation. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**, 840-845 (1990)
9. Dabritz, E. and Virtanen, A.I.: S-Vinylcysteine S-oxide, a homolog of the precursor of the lachrymatory substance in onion. *Chem. Ber.*, **98**, 781-788 (1965)
10. Spare, C.G. and Virtanen, A.I.: On the lachrymatory factor in onion (*Allium cepa*) vapors and its precursor. *Acta Chem. Scand.*, **17**, 641-645 (1963)
11. Bae, S.K. and Kim, M.R.: Storage stability of the concentration garlic juices with various concentration methods. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 615-623 (1998)

(2001년 6월 22일 접수)