

건조마늘과 기름에 볶은 마늘의 향기성분

서혜민 · 주광지[†]

계명대학교 식품영양학과

Volatile Flavor Compounds of Freeze Dried Garlic and Garlic Roasted with Oils

Hye Min Seo and Kwang Jee Joo[†]

Dept. of Food Science and Nutrition, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Abstract

The purpose of this study was to investigate the change of flavor compounds of freeze-dried garlic and garlic roasted with soybean oil and sesame oil. Freeze-dried garlic and ground raw garlic roasted with oils was prepared at 180°C for 5 minutes. Volatile compounds of garlic samples were obtained by Likens-Nickerson distillation/solvent extraction and identified by GC and GC/MS. Sulfur compounds, methyl allyl sulfide, diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, dimethyl trisulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide and diallyl trisulfide were the major volatile in garlic flavor which was more than 98% of the total volatile compounds. The total amount of sulfur compounds in freeze-dried garlic roasted with soybean oil was decreased to 20% compare to that of garlic flavor; however, 10 pyrazines such as 2-methyl pyrazine, 2,6-dimethyl pyrazine, 2-ethyl-5-methyl pyrazin and 3-ethyl-2,5-dimethyl pyrazine which were not originated from both freeze-dried garlic and soybean oil were identified. They might be generated from thermal interactions of sugars and nonvolatile flavor precursors of garlic. In freeze-dried garlic roasted with sesame oil, the amount of diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, dimethyl trisulfide increased whereas diallyl disulfide completely disappeared. The amount of two cyclic compounds 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin and 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, which were artifacts from allicin, increased in roasted garlic with sesame oil.

Key words: freeze dried garlic, roasted garlic, garlic flavor, sulfur compounds

서 론

마늘은 우리의 생활에서 오래 전부터 널리 사용하였던 식품으로 특유의 향기성분과 생리적 활성을 지니고 있어서 각종 음식에 향신료뿐만 아니라 약용식품으로도 사용되어왔다(1). 최근에 마늘의 기능성으로 항균작용(2,3), 혈압저하작용(4,5), 항암작용(6,7), 동맥경화의 예방(8,9), 항당뇨효과(10), 이뇨작용 및 정장작용(11), 성인병 치료(12-14) 등이 밝혀지면서 그 사용 범위가 확대되어가고 있으며 생체조절 기능성식품으로 사용되고 있다. 이러한 생리적 활성은 마늘의 함유화합물에 기인하는 것으로 보고(15-17)되어 있으며, 마늘의 조직이 파괴될 때 alliin이 alliinase에 의하여 불안정한 allicin(diallyl thiosulfinate)으로 전환되고 다시 분해하여 저급 함유화합물 및 카보닐 화합물을 생성함으로써 가능하다(18-21). 이러한 마늘의 생리활성에 관한 보고는 마늘의 냄새를 싫어하는 서구인들에게도 관심을 유발시켜 육류 및 그 가공제품에 마늘을 첨가하는 등 세계적으로 마늘의 소비량이 증가하고 있다. 마늘은 수확 후 일반적으로 70~80%의

수분을 함유하고 있으나 장기 저장하거나 냉동저장하면 탈수 및 조직의 연화와 갈변 현상이 발생하여 특유의 향기성분인 휘발성 함유화합물의 소실과 더불어 생체조절 기능도 감소한다. 그러므로 마늘의 함유화합물 함량의 변화를 방지하며 생체조절의 기능성에 영향을 미치지 않는 마늘의 가공방법과 품질유지를 위한 실용적인 방법이 필요하다. 마늘을 동결 건조시켜 만든 분말 마늘은 저장과 운반이 용이하고 조리 시 간편하게 사용할 수 있는 장점이 있다. 그리고 각종 스낵과 인스턴트식품 및 일반 식품에 널리 사용할 수 있다.

본 연구는 마늘을 동결 건조시켜 분말로 제조한 것과 마쇄한 생마늘을 우리의 식품 조리법에 있어 흔히 사용되는 콩기름과 참기름에 볶음처리함으로써 마늘의 기능성에 관여하는 함유화합물과 일반 향기성분의 변화를 비교, 분석하였다.

재료 및 방법

실험재료

실험에 사용한 마늘은 경남 남해에서 5월에 수확된 난지

[†]Corresponding author. E mail: kjj246@kmu.ac.kr
Phone: 82 53 580 5872, Fax: 82 53 580 5885

계 햇마늘이며 마늘을 볶을 때 사용한 콩기름(J회사 제품)은 슈퍼에서 구입하였으며 참기름은 국산 참깨로부터 제조하였다. 향기성분의 추출 용매는 diethyl ether($C_2H_5OC_2H_5$)로 HPLC용 특급 시약을 사용하였으며, 향기성분을 정량적으로 분석하기 위하여 내부표준물질로 tetradecane(Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA)을 사용하였다. 정확한 retention time의 측정기준으로 hydrocarbon: $C_5 \sim C_{19}$ (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA)을 사용하였다. 그 외 추출 시료의 수분을 제거하기 위한 anhydrous sodium sulfate(Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다. Gas Chromatography(GC)와 Gas Chromatography-Mass Spectrometer(GC-MS)에는 순도가 99.99%인 H_2 , N_2 , He, Air를 사용하였다.

시료 제조

생마늘은 껍질을 완전히 제거한 후 전기믹서로 3분간 마쇄하여 즉시 분석을 위한 시료로 사용하였다. 건조마늘의 조제는 마쇄한 마늘 100 g을 500 mL의 밀이 둥근 flask에 넣어 액체 질소로 급속 동결시킨 후 freeze dryer(Lab Conco Co., USA)를 이용하여 160 psi의 증기압 상태에서 $-40^\circ C$ 의 온도로 동결건조시켜 건조마늘 분말을 제조하였다. 기름에 볶은 마늘의 조제는 $180^\circ C$ 로 조절된 밀이 두꺼운 팬에 콩기름과 참기름을 각각 200 g씩 넣고 마쇄한 마늘 100 g을 넣어 5분간 가열한 후 $4^\circ C$ 의 냉수에서 급속 냉각시켰다. 기름에 볶은 동결건조 마늘은 생마늘 100 g에 해당되는 동결건조 마늘 시료 30 g과 콩기름과 참기름을 각각 사용하여 위와 같은 동일한 방법으로 시료를 만들었다. 마쇄한 생마늘과 마쇄한 생마늘의 냉동건조 분말을 콩기름과 참기름에 열처리한 6개의 마늘 시료를 사용하였다.

향기성분의 분석

마늘 시료의 향기성분 분리는 Likens-Nikerson의 장치를 개조한 연속수증기 증류장치를 사용하였다(22). 밀이 둥근 2 L의 sample flask에 시료 100 g과 증류수 1 L를 넣고 시료 중량에 대하여 10 ppm이 되도록 내부표준물질로 tetradecane(C_{14}) 1.0 mL 첨가한 다음 mantle heater를 사용하여 $70 \pm 5^\circ C$ 로 온도를 유지하면서 diethyl ether를 100 mL 넣은 용매 flask를 water bath에서 $45 \pm 3^\circ C$ 를 유지하면서 2시간 동안 마늘시료의 향기성분을 포집하였다. 포집한 향기성분에 ether를 동량 가하고 잘 흔들어서 향기성분을 추출하였다. 이 과정을 2회 더 반복하여 추출된 ether 용액을 모두 모은 뒤 무수 황산나트륨(anhydrous Na_2SO_4)을 넣어 수분을 완전히 제거하였다. 향기성분을 함유한 ether 용액을 Kuderna-Danish 용액 농축 장치에 넣고 농축한 다음 N_2 gas로 다시 농축하여 최종 용액이 0.25 mL가 되도록 하였다. 동결건조 마늘과 기름에 볶은 마늘시료 그리고 시료를 볶을 때 사용한 콩기름과 참기름도 동일한 방법으로 향기성분을 추출하였다.

각 시료에서 분리한 향기성분을 gas chromatography (GC)로 분석하였다. 사용한 GC는 Hewlett-Packard 5890A (Hewlett-Packard Co., PA, USA)이었고 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였다. Column은 fused silica capillary column인 DB-1ms($60 m \times 0.32 mm \times 0.25 \mu m$ film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)이었다. Carrier gas는 N_2 gas이며 분당 1 mL씩 흘려보냈으며 split ratio를 1:50으로 하였다. 오븐 온도는 $40^\circ C$ 에서 5분간 유지하다가 분당 $2^\circ C$ 로 상승시켜 $250^\circ C$ 에 이르게 하였으며 시료액은 1 μL 를 주입하였다. GC에서 분석한 마늘의 향기성분을 GC-MS를 이용하여 다시 분석하였다. 분석기기는 Hewlett-Packard 6890 GC에 연결된 Hewlett-Packard 5972A (Hewlett-Packard Co., PA, USA)를 사용하였고, carrier gas는 He gas(1.0 mL/min)이며, column은 DB-1ms($60 m \times 0.32 mm \times 0.25 \mu m$ film thickness, J&W Scientific., USA)를 사용하여 전자 이온화법(EI)으로 분석하였고 전압은 70 eV로 하였다.

향기성분 확인

분리한 각 향기성분의 동정은 향기성분의 개별 GC-MS의 분석결과를 computer library file Wiley 275.L(Hewlett-Packard Co., PA, USA)에 의한 표준 mass spectrum에 의하여 확인하였다. 그리고 hydrocarbon $C_5 \sim C_{19}$ 에서 얻은 retention time의 기준에 의하여 확인 동정하였다. 시료의 향기성분 함량을 정량적으로 계산하기 위하여 GC 적분기에 나타난 내부표준물질(internal standard)의 peak 면적과 각 성분 peak의 면적 비에 의하여 계산하였다(22-25).

결과 및 고찰

마늘과 건조마늘 그리고 두개의 마늘시료를 각각 콩기름과 참기름에 볶은 모두 6개의 마늘시료 향기성분의 GC chromatogram은 Fig. 1과 같으며, 각 시료의 향기성분을 GC-MS로 확인 동정한 결과는 Table 1과 같다. 대부분의 향기성분은 retention time 75분 이전에 나타났으며 마늘의 독특한 향기성분에 중요한 역할을 한다고 알려져 있는 diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide 등은 chromatogram상에서 retention time 20~60분에 밀집되어 있었다. 내부표준물질로 사용한 tetradecane(C_{14})의 retention time은 6개의 각 chromatogram에서 67.16분이었다.

마늘과 건조마늘의 향기성분

마늘과 건조마늘에서 확인된 성분은 Fig. 1(A, B)과 같이 향기성분 피크의 분포가 비슷한 양상이었다. 마늘에서는 총 31개, 건조마늘에서는 40개의 향기성분을 확인하였다. 마늘의 주요 향기성분(26-28)인 diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, dimethyl trisulfide, diallyl disulfide, methyl allyl

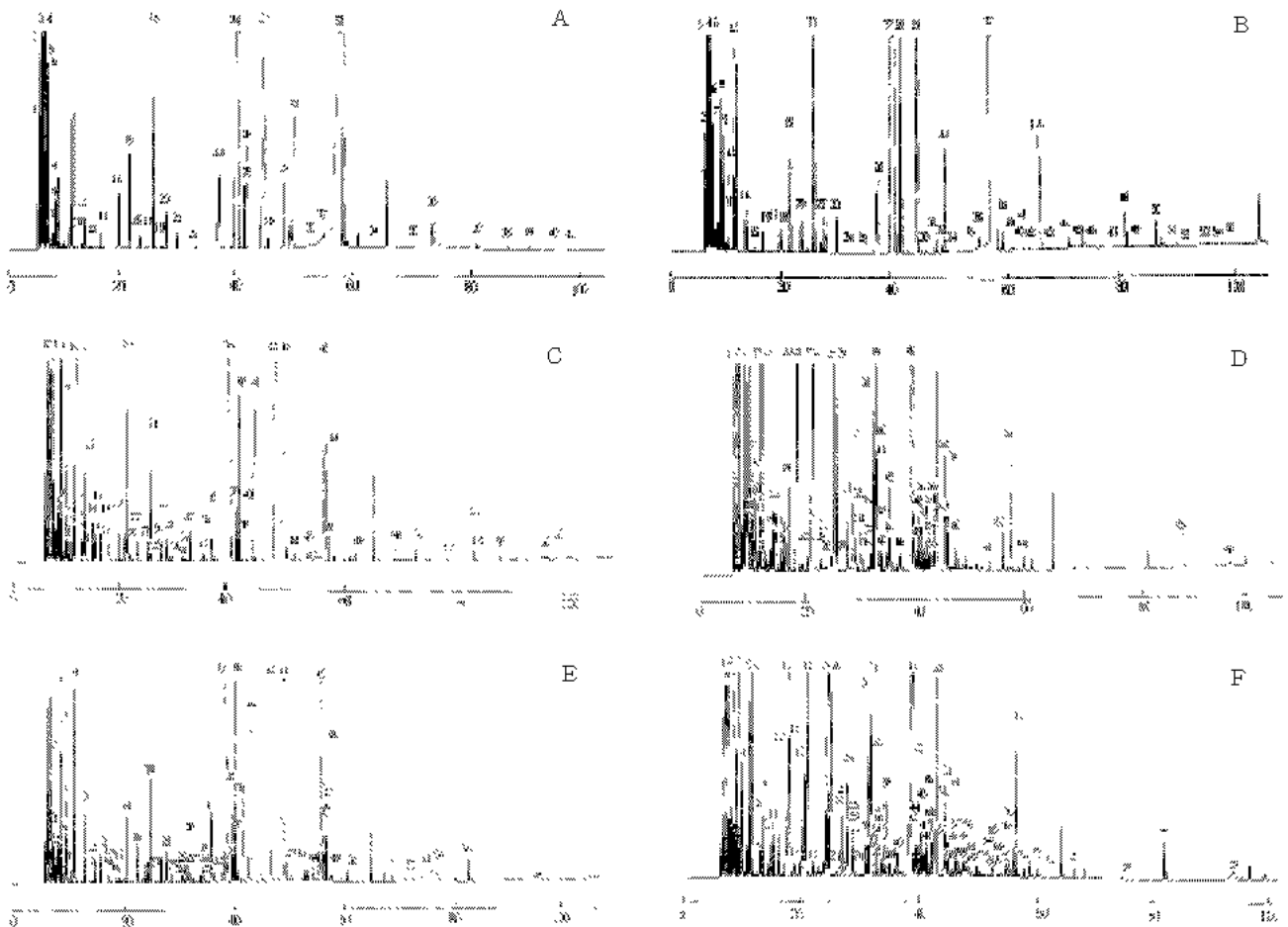


Fig. 1. Gas chromatograms of volatile flavor compounds isolated from garlic.

A: garlic, B: freeze-dried garlic, C: deep-fried garlic at 180°C for 5 min in soybean oil, D: deep-fried freeze-dried garlic at 180°C for 5 min in soybean oil, E: deep-fried garlic at 180°C for 5 min in sesame oil, F: deep-fried freeze-dried garlic at 180°C for 5 min in sesame oil. I.S: Internal Standard.

trisulfide, diallyl trisulfide 등이 확인되었다. Sulfur compounds의 함량은 마늘과 건조마늘의 총 향기성분 함량의 각각 98%와 96%를 차지하여 마늘의 주요 향기성분이라는 것을 다시 한번 확인하였다. Shin 등(29)은 남해산 햇마늘을 포함한 생산지역이 다른 4개의 국내산 마늘의 sulfur compounds 함량이 마늘의 총 향기성분의 78.2~84.3%라고 보고하여 본 실험과는 차이가 있었다. 마늘과 건조마늘에서 각각 16개와 15개의 sulfur compounds가 확인되었으며 그 구성 성분은 유사하였으나 건조마늘의 sulfur compounds의 함량은 감소하였다. 신선한 마늘의 냄새 성분으로 알려진 diallyl disulfide는 마늘의 sulfur compounds 총 함량의 44%로 그 함량이 가장 많았으며 Fig. 1A에서 피크 24번으로, 건조마늘에서는 피크 27번(Fig. 1B)으로 확인하였다. 두 번째로 향기성분의 함량이 많은 diallyl trisulfide는 마늘과 건조마늘에서 각각 peak 33번(Fig. 1A)과 37번(Fig. 1B)으로 확인되었다. 건조마늘은 마늘 성분에 비하여 diallyl disulfide는 22%, methyl allyl trisulfide는 25%, diallyl trisulfide는 37%가 각

각 감소한 반면에 methyl allyl disulfide와 dimethyl disulfide는 건조 후에 오히려 그 함량이 증가하였다. Shin 등(30)은 껍질을 제거한 통마늘을 -18~-40°C에서 냉동 저장하였을 때 diallyl disulfide는 8~16% 감소한다고 보고하였다. 또한 Chung과 Choi(31)는 -30°C에서 동결건조시킨 마늘 시료의 diallyl disulfide의 함량이 50%로 감소하였다고 보고하였다. 마늘의 개별 sulfur compounds 함량 변화는 마늘을 동결건조시켰을 때 저장기간이 길수록, 마늘을 잘게 파쇄할수록 allicin의 성분과 주요 향기성분의 파괴가 증가한다고 할 수 있다. 그러므로 시료인 마늘을 통째로 사용하는 것보다 얇게 썬 것 또는 마쇄한 것 등 시료의 형태와 저장기간에 따라 탈수와 저온으로 마늘의 세포조직이 파괴되어 발생되어진 것이라 생각된다. 한편 건조마늘에서는 마늘에서 동정되지 않았던 1-butanol을 포함한 5종의 alcohol과 acids 2종, esters 2종, phenol 2종이 새롭게 생성된 것을 확인하였다.

콩기름에 볶은 마늘과 건조마늘의 향기성분

마늘과 건조마늘을 180°C의 콩기름에서 5분간 볶은 시료

Table 1. Volatile flavor compounds from garlic

No.	Compound	Quantification (ppm)					
		A	B	C	D	E	F
	Sulfur compounds						
1	methyl allyl sulfide	12.58	1.79	1.50		0.86	61.61
2	dimethyl disulfide	0.40	10.33		6.25		8.98
3	3 methyl thiophene				3.11		
4	diallyl sulfide	10.46	9.09	26.07	183.90	14.30	169.98
5	3 methyl thio propanal	1.85	2.77	3.41			
6	methyl allyl disulfide	52.88	91.08	12.33	61.15	12.69	67.62
7	<i>trans</i> propenyl methyl disulfide	0.57	3.05	1.25	0.88	0.14	
8	methoxy methyl isothiocyanate	4.31		2.37			1.94
9	2 ethyl 1 thia cyclopentane				13.76		14.65
10	dimethyl trisulfide	1.85	3.54	0.63	4.52	1.36	2.74
11	1,1 bis(methylthio) ethane						7.96
12	2 thiophenecarboxaldehyde						5.07
13	diallyl disulfide	625.41	489.57	377.07	6.30	14.30	
14	methyl allyl trisulfide	135.90	101.79	26.04	10.05	30.25	0.95
15	methyl propyl trisulfide	1.47	0.44				
16	4 methyl 1,2,3 trithia cyclopentane						48.44
17	3,4 dihydro 3 vinyl 1,2 dithiin	10.52	4.50	27.80		167.12	
18	3,4 dihydro 2H thiopyran	8.88	2.75	2.32			
19	2 vinyl 4H 1,3 dithiin	25.85	12.99	186.78		407.19	
20	diallyl trisulfide	503.72	319.48	128.26			
21	diallyl tetrasulfide	9.43	0.13	1.46			
	Total sulfur compounds	1406.08	1053.3	797.29	289.92	648.21	389.94
	Aldehydes						
22	2 butenal		2.59			0.64	
23	2,4 pentadienal				0.98		
24	2 methyl 2 butenal				2.44		
25	hexanal	1.89	1.45	1.60		3.15	15.47
26	2 furan carboxaldehyde			2.18		2.35	20.66
27	furfural				62.67		
28	3 methyl 2 butenal					3.69	
29	2 heptenal			2.89			
30	5 methyl furfural				27.03		
31	benzenaldehyde						1.29
32	2,4 heptadienal			0.70	2.72		
33	2 hydroxy benzaldehyde						0.62
34	benzene acetaldehyde			1.70	12.73	0.52	4.07
35	2 octenal			7.34			
36	nonanal			2.46		40.04	12.39
37	2,4 nonadienal						6.64
38	2 chloropropenal			1.38			
39	2 decenal					2.61	
40	2,4 decadienal			14.41	5.10	23.65	30.96
41	3 dodecen 1 al						0.51
	Total aldehydes	1.89	4.04	34.66	113.67	76.65	92.61
	Alcohols						
42	1 butanol		0.79	0.19		7.42	7.96
43	1 isopropoxy 2 propanol		0.65				
44	2 buten 1 ol				6.16		
45	2 pentyl 1 ol			0.52			21.16
46	2 methyl 2 butanol		0.71	1.08			
47	3 hexanol					1.65	
48	1 penten 3 ol				3.41		
49	4 methyl 3 heptanol		0.27				
50	2 furanmethanol				76.12		19.33
51	1 hepten 3 ol				3.30	1.23	
52	7 octen 4 ol						3.00
53	1 octen 3 ol			0.16			
54	1,3 benzodioxol 5 ol						9.37
55	isoeugenol		0.26				
	Total alcohols		2.68	1.95	88.99	10.3	60.82

Table 1. Continued

No.	Compound	Quantification (ppm)					
		A	B	C	D	E	F
Acids							
56	acetic acid				12.88		
57	3 butenoic acid				1.43		
58	methoxy acetic acid		0.16				
59	propanoic acid		1.18		26.64		
60	4 pentenoic acid					7.70	
61	4 pentynoic acid					7.17	
62	4 methoxy butanoic acid			0.35			
63	oxiranyl methyl ester 2 methyl 1 propenoic acid			2.92			
64	heptafluoro butanoic acid			0.28			
65	3 (2 propynyloxy) propanoic acid				4.28		
Total acids			2.79	3.55	51.61	13.97	
Amines							
66	butanamide	0.33					
67	n difluoro phosphino dimethyl hydroxyl amine		3.27				
68	1 butanamine		0.60				
69	2 methylene butanediamide			0.92			
70	6 amino 2,4 lutidine				13.31		
71	n hexyl amine						10.76
72	N,N' diethyl 1,4 benzenediamine						2.79
Total amines		0.33	3.88	0.92	13.31		13.55
Ketones							
73	2,3 pentadione				3.85		
74	4 decanone	0.64					
75	3 penten 2 one					4.24	
76	1 (2 furfuryl) ethanone				2.90		2.90
77	4H 1 benzopyran 4 one					2.95	
Total ketones		0.64			6.75	7.19	5.53
Esters							
78	ethyl acetate	0.58	1.17	16.53		1.41	15.27
79	dimethyl ester 1,2 benzenedicarboxylic acid		0.16				
80	1,4 dimethyl pentadecanate		0.28				
81	didodecyl phtalate					2.29	12.47
82	methyl ester dibutyl carbamodoic acid			1.90			
83	ethyl 2 propenyl carbonic acid ester				6.39		
84	methyl cyclopropane carboxylic acid ester				2.52		5.53
85	dodecanyl acrylate				30.06		
86	dibutyl phlalate				1.45		
Total esters		0.58	1.61	18.43	40.42	3.70	33.27
Furans							
87	2,3 dihydro 3 methyl furan	0.44					
88	2,3 dihydrofuran				1.79		
89	2,5 dihydrofuran		5.12				
90	2 propyl furan	0.86					
91	2,4 dimethyl furan	2.63	3.42				
92	2 pentyl furan	0.56	0.17	3.44		6.48	21.54
93	furan		1.53	7.18		1.88	
Total furans		4.49	10.24	10.62	1.79	8.36	21.54
Hydrocarbons							
94	3 methylene pentane					1.41	
95	3 methyl 1 pentene		1.44				
96	1,2,3 trimethyl cyclopropane				10.61		
97	3 methyl trans 2 pentene	0.91		10.41	4.71		26.57
98	3 methyl cis 2 pentene	3.16	7.65	2.27		1.53	
99	3,3 dimethyl 1 pentene	4.30	2.99				
100	(2 methoxy ethoxy) ethane					11.27	
101	1 ethoxy butane			472.37	30.50	43.99	50.82
102	1 ethoxy pentane				3.48		
103	1,2 butadiene					2.51	
104	3 ethyl hexane					1.37	
105	1,2 pentadiene					1.58	

Table 1. Continued

No.	Compound	Quantification (ppm)					
		A	B	C	D	E	F
106	<i>cis</i> 1 nitro 1 propene					274.67	
107	3,3,3 trifluoro 2 methyl 1 propene					1.25	
108	cyclododecane			4.14		0.96	
109	(+) 3,3,7 trimethyl 2,9 dioxatricyclo nonane					2.13	
110	2 methyl <i>trans</i> 3 hexene	1.83					
111	3 chloro 1 propyne	5.97	1.78				
112	butyl cyclobutane			6.82			
113	bicyclobutane			3.28			
114	trihydroxybenzene			3.84			
115	3 ethyl 1,4 hexadiene			0.62			
116	5 methoxy 2 pentyne			7.06			
117	3 methyl 1 hexene			1.35			
118	ethoxy ethene				9.46		
119	7 methyl 3 octyne				5.28		
120	1 fluoro phenyl cyclopropane				191.43		
121	heptane						1.85
122	1,1' dimethyl cyclopropane						4.67
123	3 methoxy buta 1,2 diene						6.05
124	1 isopentyl 2,4,5 trimethyl benzene				6.78		10.45
125	spiropentane				3.38		
126	2,3 dimethyl 1 pentene				1.78		
127	1 methyl bicyclohept 2 ene						2.83
128	3 methoxy 1 propene						4.34
129	cyclododecane						6.24
Total hydrocarbons		16.17	13.86	82.17	267.41	342.68	110.83
Phenols							
130	3 chloro phenol		1.68				
131	2 methoxy phenol		0.35			2.76	219.29
132	2 methoxy 4 vinyl phenol					2.74	7.50
133	3,4 methylene dioxy phenol					6.56	
Total phenols			2.03			12.06	226.79
Pyrazines							
134	2 methyl pyrazine				33.22		48.95
135	2,6 dimethyl pyrazine				191.90		191.51
136	2 ethyl 5 methyl pyrazine				15.89		30.96
137	2 ethyl 6 methyl pyrazine				25.95	3.48	
138	2,3,5 trimethyl pyrazine				13.40		50.38
139	2 acetyl pyrazine					2.73	1.93
140	trimethyl pyrazine					1.16	
141	2 ethenyl 6 methyl pyrazine						4.09
142	2 ethenyl 5 methyl pyrazine						8.07
143	2,5 dimethyl 3 ethyl pyrazine				41.65		17.95
144	2 methyl 3 propyl pyrazine				7.26		7.52
145	2 acetyl 3 methyl pyrazine					6.88	
146	2 methyl 3,5 diethyl pyrazine				26.16		5.05
147	2,6 dimethyl 3 propyl pyrazine				14.91		16.55
148	2,5 dimethyl 3 isobutyl pyrazine				5.53		
150	2 methyl 5H 6,7 dihydro cyclopenta pyrazine						2.45
151	2,5 dimethyl 3 (2 methyl propyl) pyrazine						4.09
152	2,5 dimethyl 3 <i>cis</i> propenyl pyrazine						1.56
153	2,5 diethyl 3,6 dimethyl pyrazine						1.60
154	trimethyl propyl pyrazine						1.16
155	2,5 dimethyl 2 (3 methyl butyl) pyrazine						1.61
Total pyrazines					375.87	14.25	395.43
Pyrroles							
156	2,5 dihydro 1 nitroso 1H pyrrole				5.51		
157	1H pyrrole				1.36		9.92
158	2 methyl 1H pyrrole				7.39		2.93
Total pyrroles					14.26		12.85
Pyridines							
159	pyridine			24.12			

Table 1. Continued

No.	Compound	Quantification (ppm)					
		A	B	C	D	E	F
160	2 methyl pyridine	0.31					
161	3 methyl pyridine			0.86			
162	3 ethyl pyridine				3.22		11.13
163	5 ethyl 2 methyl pyridine						15.30
164	2 ethoxy 6,7 dihydro 5H 1 pyridine						27.91
165	2 pentyl pyridine						3.34
Total pyridines		0.31		24.98	3.22		57.68
Pyrimidines							
166	2,4 dimethyl pyrimidine				9.15		
167	2 chloro 5 methoxy pyrimidine						2.24
Total pyrimidines					9.15		2.24
Others							
168	2 methyl 2 vinyl oxirane				9.89		
169	2 hydroxy methyl 3,3' dimethyl oxirane						5.20
170	2,3 dihydro 1 methylindene				3.31		
171	allyl nitrile				3.08	7.49	
172	tetramethyl oxirane					1.12	
173	2 butyl ethyl ether	4.32					
174	ethyl butyl ether		2.89				
175	4 ethoxy 3 hydroxy butyronitrile		1.26				
176	1H indole						3.82
177	oxazole						3.06
178	1,2,3,4 tetrahydroquinoline						2.57
Total others		4.32	4.15		16.28	8.61	14.65
Overalls		1434.81	1098.58	974.57	1292.65	1145.98	1437.73

I_K : Calculated Kovats Retention Indices with n paraffin (C_6 - C_{19}) as reference on a DB 1ms column. Samples (A~F) are the same as in Fig. 1.

의 향기성분 chromatogram은 Fig. 1(C, D)과 같으며, 동정된 향기성분은 Table 1과 같다. 콩기름에 볶은 마늘에서는 methyl allyl sulfide, diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide 등 모두 14개의 sulfur compounds가 확인되었다. 이 성분들은 마늘 자체의 향기성분에 비하여 그 함량이 대부분 감소하였다. Diallyl disulfide는 Fig. 1C의 36번으로 확인되어 마늘 함량의 50%에 불과하였다. 특히 methyl allyl disulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide는 그 함량이 크게 감소하였으며 dimethyl disulfide와 methyl propyl trisulfide는 파괴되어 소실되어 졌다. 그러나 2-vinyl-4H-1,3-dithiin과 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin의 함량은 크게 증가하여 각각 마늘의 7배, 2.7배로 증가하였다. Yu와 Wu(32)는 많은 양의 vinylidithiin은 allyl alkyl thiosulfinate가 hexane이나 ether 또는 식물성유와 높은 온도에서 반응했을 때 생성되며 또한 allicin의 열분해 물질로 GC로 분석하는 과정에서 2-vinyl-4H-1,3-dithiin과 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin이 생성되어진다고 하였다. 그러므로 이 두 성분은 마늘 자체의 성분이 아닌 마늘을 높은 온도에서 가열함으로 생성되어진 향기성분이라 할 수 있다. 콩기름에 볶은 마늘에서는 aldehyde류가 많이 생성되었다. 2,4-heptadienal과 2,4-decadienal 등 8개의 aldehyde가 확인되었으며, furans, pyridines, esters 함량은 마늘과 건조마늘의 것보다 더 증가하

였다. 총 향기성분과 sulfur compounds의 함량은 마늘의 것보다 감소하였으나 향기성분의 수는 더 증가하였다. 이것은 가열분해 반응에 의하여 열에 불안정한 마늘의 sulfur compounds가 감소하고 콩기름의 지방산 사슬과 아미노산이나 당류 같은 마늘의 비휘발성 물질의 반응에 의하여 sulfur compounds가 아닌 다양한 휘발성 향기성분이 생성된 것이라 할 수 있다(28,33).

콩기름에 볶은 건조마늘의 sulfur compounds 함량은 건조마늘에 비하여 75%가 감소하였으며 methyl allyl sulfide, diallyl trisulfide, diallyl tetrasulfide가 소멸되었다. Diallyl disulfide는 Fig. 1D에 나타난 작은 52번 피크로서 마늘, 건조마늘, 콩기름에 볶은 마늘의 것보다 그 함량이 크게 감소하였다. 그러나 diallyl sulfide는 오히려 건조마늘보다 18배 증가하였다. 한편 콩기름에 볶은 건조마늘에서는 건조마늘과는 달리 furfural과 5-methyl furfural 등 갈변화 반응의 주요 생성물이며 달콤한 향기를 가지고 있는 성분들이 동정되었다. 이것은 마늘시료의 당류들과 콩기름의 지방산 사슬과의 반응이라고 할 수 있다(27). 또한 고소한 냄새 성분이며 볶은 땅콩이나 참기름의 향기성분으로 보고(22)된 2-methyl pyrazine과 2,6-dimethyl pyrazine, 2,5-dimethyl-3-ethyl pyrazine, 2-ethyl-5-methyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine 등 10개의 alkyl pyrazines이 동정되었다. 이 pyrazines은 본 실험에서는 건조마늘이나 콩기름에 존재하지 않은 성

분이었다. Ueda 등(34)은 마늘의 아미노산 함량이 마늘의 비휘발성 전구체보다 적지만 당류와 반응하여 pyrazine 형성에 기여한다고 하였다. Mabrouk(35)는 2,5-dimethyl pyrazine, 2,5-dimethyl-3-ethyl pyrazine, trimethyl pyrazine은 당의 유도체인 pyruvaldehyde와 cysteine 또는 cystine으로 가열하면 생성된다고 하였다. 또한 glucose와 cysteine의 반응에서도 2,5-dimethyl pyrazine, 2-methyl-3-ethyl pyrazine, 2-methyl-6-ethyl pyrazine이 생성된다고 보고하였다. 그러므로 확인된 pyrazine은 마늘의 비휘발성 전구체인 건조마늘의 당류와 아미노산이 반응하여 형성되었다고 할 수 있다. 그 외 pyrroles, pyrimidines, pyridines 등의 질소 화합물이 확인되었는데 이 성분들은 마늘의 아미노산과 당류에 의하여 생성된 Maillard반응 생성물이라고 할 수 있다.

참기름에 볶은 마늘과 건조마늘의 향기성분

참기름에 볶은 마늘과 건조마늘의 향기성분 GC chromatogram은 Fig. 1(E, F)과 같으며, 확인된 향기성분은 Table 1과 같다. 참기름에 볶은 마늘에서는 methyl allyl sulfide, diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide 등 9개의 sulfur compounds가 확인되었다. 생마늘에서 풍부한 함량을 나타내었던 diallyl trisulfide는 파괴되어 소실되었으며 methyl allyl disulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide의 함량이 크게 감소하였다. 그러나 참기름에 볶은 마늘에서는 마늘의 비휘발성 전구체의 열분해로 생성되어진 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin과 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 마늘을 콩기름에 볶았을 때보다 그 함량이 각각 6배, 2배로 증가하였다. 마늘을 참기름에 볶았을 때는 콩기름에 마늘을 볶았을 때보다 더 다양한 종류의 pyrazine이 확인되었다. 콩기름에 볶은 건조마늘에서 생성되어진 것 외에 2-acetyl pyrazine, 2,5-dimethyl-3-(2-methyl propyl) pyrazine, 2,5-diethyl-3,6-dimethyl pyrazine이 확인되었다. 이 성분들은 역시 마늘의 비휘발성 향기성분의 전구체인 마늘의 cysteine과 당에 의하여 생성되어졌으며 또한 참기름 자체의 휘발성 성분인 pyrazine에 의한 것이라고 할 수 있다 (22,36,37).

한편 참기름에 볶은 건조마늘은 6개 마늘 시료의 GC profile에서 가장 많은 피크를 나타내었으며 확인된 향기성분의 수도 가장 많았다. 참기름에 볶은 건조마늘의 sulfur compounds 함량은 건조마늘의 63%가 감소하였으며 건조마늘에서 확인된 *trans*-propenyl methyl disulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide, diallyl tetrasulfide가 파괴되어 향기성분으로 확인되지 않았다. 반면에 1,1-bis(methylthio)-ethane, 2-thiophenecarboxaldehyde, 4-methyl-1,2,3-trithia-cyclopentane과 같은 sulfur compounds가 확인되었다. 또한 2,5-dimethyl-3-(2-methyl propyl) pyrazine을 포함한 17개의 pyrazines은 콩기름으로 볶은 건조마늘의 시료보다 더 다양하고 많은 양이 확인되었다. 이것은 γ -glutamylalkyl

cysteine과 같은 마늘의 비휘발성 향기성분 전구체가 높은 온도에서 참기름과 반응하여 질소화합물을 생성한 것이라 사료된다(38,39). 또한 그 외 확인된 여러 성분들은 가열에 의하여 alkyl thiosulfate가 분해되거나 재배열되어서 생성된 것이라 할 수 있다.

마늘 향기성분의 변화

마늘과 건조마늘을 각각 콩기름과 참기름에 볶은 시료에서 확인된 향기성분의 함량은 Fig. 2와 같다. 생성된 총 향기성분량은 마늘과 참기름에 볶은 건조마늘, 두개 시료의 향기성분이 가장 많았으며 그 함량은 거의 동일하였다. 마늘의 향기성분 특징을 가장 잘 나타내며 마늘 향기성분의 측정기준이 되는 sulfur compounds의 함량은 생마늘의 것이 가장 풍부하였다(Fig. 3). 그 다음이 건조마늘, 콩기름에 볶은 마늘이었으며 마늘에 비하여 sulfur compounds의 상대적 함량 손실이 가장 큰 것은 콩기름에 볶은 건조마늘이었다. 마늘과 건조마늘에서 그 함량이 가장 많았던 diallyl disulfide는 건조하여 참기름으로 가열하였을 때 완전히 소멸되었으며 두 번째로 많은 함량을 나타낸 diallyl trisulfide는 콩기름과 참기름으로 가열하였을 때 완전히 소멸되었다.

개별 sulfur compounds로서 diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, dimethyl trisulfide, methyl allyl trisulfide는 마늘을 건조시키거나 콩기름, 참기름으로 높은 온도에서 가열하였을 때 그 함량의 변화는 관찰되었으나 파괴되어 소멸되지 않고 잔존하였다. 그러므로 이 성분들은 마늘을 가공하였을 때 마늘의 향기를 그대로 유지하는 역할을 하는 주요성분이 될 수 있다고 생각한다. Diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, dimethyl trisulfide는 건조마늘을 콩기름과 참기름으로 볶았을 때 마늘 자체의 함량보다 훨씬 증가하였다. Methyl propyl trisulfide는 마늘과 건조마늘에서만 존재하여 가공함으로써 쉽게 파괴되어지는 성분이라 생각된다. 참기름에 가열한 건조마늘의 시료에서는 시료 중에서 가장 다양하고 많은 양의 pyrazines이 확인되었다. 그리고 pyrrol, pyrimidine, pyridine 등의 합질소 화합물도 확인되어 마늘의 아미노산

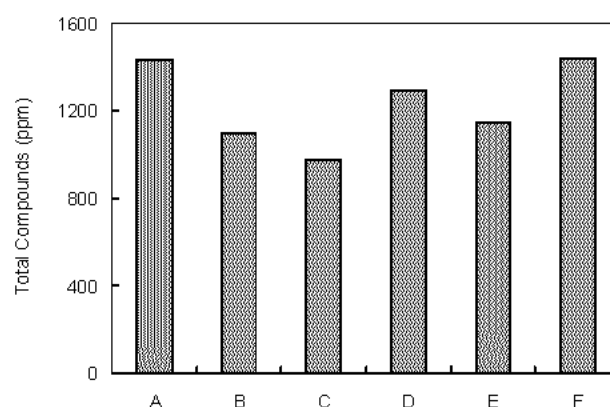


Fig. 2. Total volatile flavor compounds from garlic. Samples (A~F) are the same as in Fig. 1.

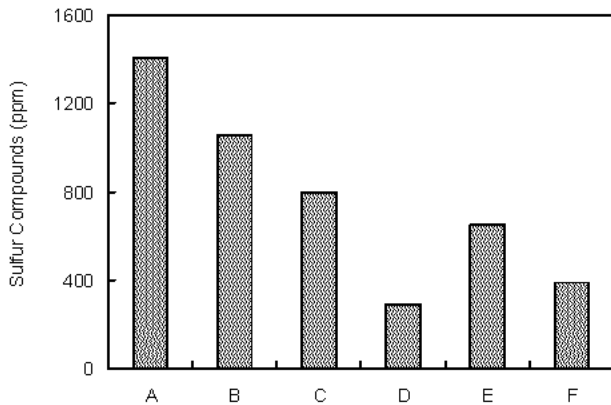


Fig. 3. Sulfur compounds from garlic. Samples (A~F) are the same as in Fig. 1.

인 cysteine이 향기성분의 전구체로 반응한다는 것을 다시 한 번 확인하였다.

요 약

마쇄한 생마늘과 생마늘을 동결건조한 분말의 함황화합물과 휘발성 향기성분의 변화를 관찰하기 위하여 마늘을 동결 건조시켜 분말로 제조하고, 마늘과 동결건조 마늘을 콩기름과 참기름에 180°C에서 각각 5분간 볶은 6개의 시료를 제조하여 향기성분을 추출하였다. 마늘의 독특한 향기를 나타내는 sulfur compounds로서 methyl allyl sulfide, diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide 등이 확인되었으며 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide의 함량이 풍부하였다. 이 sulfur compounds 성분들은 마늘의 총 향기성분의 98%를 차지하여 마늘의 주요 구성분임을 다시 한 번 확인하였다. 건조마늘에서 확인된 향기성분은 마늘에서 검출되지 않았던 aldehyde, alcohol, furans, esters가 생성되어 개별 향기성분의 수는 마늘의 것보다 더 많았으나 sulfur compounds와 향기성분의 총 함량이 마늘의 것보다 감소하였다. 콩기름에 볶은 건조마늘의 sulfur compounds 함량은 크게 감소하여 건조마늘의 sulfur compounds 함량의 20%에 불과하여 그 함량이 크게 감소하였다. 마늘을 콩기름과 참기름으로 가열하였을 때 allicin의 분해 생성물인 많은 양의 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin과 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 확인되었다. 그리고 건조마늘을 콩기름과 참기름에 가열하였을 때 마늘의 아미노산과 당류의 반응에 의하여 생성된 2-methyl pyrazine, 2,6-dimethyl pyrazine, 2-ethyl-5-methyl pyrazine 등 17개의 pyrazine이 관찰되었다. 건조마늘을 참기름에 볶은 시료에서 확인된 개별 향기성분의 수는 모든 마늘시료 중에서 가장 많았고 향기성분의 총 함량도 마늘의 것과 거의 동일하여 차이가 없었으나 sulfur compounds의 함량은 마늘의 27%에 해당되었다. 건조마늘을 콩기름과 참기름으로

가열함으로써 그 함량이 마늘 자체의 것보다 오히려 증가한 것은 diallyl sulfide, methyl allyl disulfide, dimethyl trisulfide이었다. 마늘에서 그 함량이 가장 많았고 마늘의 독특한 향기성분을 내는 diallyl disulfide는 건조하여 참기름으로 가열함으로써 파괴되어 완전히 소멸되었다.

문 헌

1. Kwon JH, Jung HU, Lee JE, Park NY, Lee KD, Kim JS. 1999. Effect of storage conditions on the quality stability of garlic bulbs. *Korean J Postharvest Sci Technol* 6: 137-142.
2. Shashikanth KN, Basappa SC, Murthy VS. 1981. Studies on the antimicrobial and stimulatory factors of garlic (*Allium sativum* L.). *J Food Sci Technol* 18: 44-47.
3. Al Delaimy KS, Barakat MM. 1971. Antimicrobial and preservative activity of garlic on fresh ground camel meat. I. Effect of fresh ground garlic segments. *J Sci Food Agric* 22: 96-98.
4. Sharma KK, Sharma AL, Dwivedi KK, Sharma PK. 1976. Effect of raw and boiled garlic on blood cholesterol in butter fat lipacemia. *Ind J Nutr Dietet* 13: 7-10.
5. Chi MS, Koh ET, Stewart TJ. 1982. Effects of garlic on lipid metabolism in rats fed cholesterol or lard. *J Nutr* 122: 241-248.
6. Dipaolo JA, Carruthers C. 1960. The effect of allicin from garlic on tumor growth. *Cancer Res* 20: 431-434.
7. Belman S. 1983. Onion and garlic oils inhibit tumor promotion. *Carcinogenesis* 4: 1063-1065.
8. Itokawa Y, Inoue K, Sasagawa S, Fujiwara M. 1997. Effect of S methylcysteine sulfoxide, S allylcysteine sulfoxide and related sulfur containing amino acids on lipid metabolism of experimental hypercholesterolemic rats. *J Nutr* 103: 88-92.
9. Orekhov AN, Tertov VV. 1997. In vitro effect of garlic powder extract on lipid content in normal and atherosclerotic human aortic cells. *Lipids* 32: 1055-1060.
10. Hanley AB, Fenwick GR. 1985. Cultivated alliums. *J Plant Foods* 6: 211-238.
11. Eric B. 1985. The chemistry of garlic and onions. *Chemical News* 3: 245-249.
12. Choi ST. 1993. Studies on the biologically active substances from *Allium fistulosum*. II. Allopathic substances from *Allium fistulosum*. *J Korean Soc Hort Sci* 34: 355-361.
13. Lisk DJ. 1994. Characterization of tissue selenium profiles and anticarcinogenic responses in rats fed natural sources of selenium rich products. *Carcinogenesis* 15: 573-576.
14. Kumari K, Augusti KT. 1995. Antidiabetic effects of S methyl cysteine sulphoxide on alloxan diabetes. *Planta Med* 61: 72-74.
15. Block ES, Naganathan D, Putman SH, Zhao AF. 1993. Organosulfur chemistry of garlic and onion: recent results. *Pure Appl Chem* 65: 625-632.
16. Cai XJ, Uden PC, Block E, Zhang X, Quimby BD, Sullivan JJ. 1994. Allium chemistry: Identification of natural abundance of organoselenium volatiles from garlic, elephant garlic (*A. ampeloprasum*) onion and chinese chive (*A. tuberosum*) using headspace gas chromatography with atomic emission detection. *J Agric Food Chem* 42: 2081-2084.
17. Thomas DJ, Parkin KL. 1994. Quantification of alk(en)yl L cysteine sulfoxides and related amino acids in alliums

- by high performance liquid chromatography. *J Agric Food Chem* 42: 1632-1638.
18. Na UH. 2000. *Garlic, welsh onion, onion*. Osung Pub Co., Seoul, Korea. p 40-175.
 19. Jo JS. 1990. *Food materials*. Gijeonyungusa, Seoul, Korea. p 154-155.
 20. Boelens M, De Valois PJ, Wobben HJ, Van der Gen A. 1971. Volatile flavor compounds from onions. *J Agric Food Chem* 19: 984-991.
 21. Carson JF. 1987. Chemistry and biological properties of onions and garlic. *Food Review International* 3: 71-103.
 22. Lee SH, Joo KJ. 1998. Analysis of volatile flavor compounds in sesame oil extracted by Purge and Trap method. *Korean J Food Sci Technol* 30: 265-270.
 23. Izzo HV, Ho CT. 1992. Ammonia affects maillard chemistry of an extruded autolyzed yeast extract: pyrazine aroma generation and brown color formation. *J Am Oil Chem Soc* 57: 674-675.
 24. Lee YG, Lim SU, Kim FO. 1993. Influence of roasting conditions on the flavor quality of sesame seed oil. *J Korean Agric Chem Soc* 36: 407-415.
 25. Huang TC, Bruechert LJ, Ho CT. 1989. Kinetics of pyrazine formation in amino acid glucose system. *J Food Sci* 54: 1611-1614.
 26. Jung SK, Suk HM, Choi JU. 1994. Changes in volatile sulfur compounds of garlic (*Allium sativum* L.) under various drying temperatures. *Korean J Food Sci Technol* 26: 679-682.
 27. Yu TH, Lin LY, Ho CT. 1994. Volatile compounds of blanched, fried blanched and baked blanched garlic slices. *J Agric Food Chem* 42: 1342-1347.
 28. Yu TH, Wu CM, Ho CT. 1993. Volatile compounds of deep oil fried, microwave heated and oven baked garlic slices. *J Agric Food Chem* 41: 800-805.
 29. Shin DB, Seog HM, Kim JH, Lee YC. 1999. Flavor composition of garlic from different area. *Korean J Food Sci Technol* 31: 293-300.
 30. Shin DB, Lee YC, Kim JH. 2000. Changes in quality of garlic during frozen storage. *Korean J Food Sci Technol* 32: 102-110.
 31. Chung SK, Choi JU. 1990. The effects of drying methods on the quality of the garlic powder. *Korean J Food Sci Technol* 22: 44-49.
 32. Yu TH, Wu CM. 1989. Stability of allicin in garlic juice. *J Food Sci* 54: 977-981.
 33. Yu TH, Wu CH, Chen SY. 1989. Effects of pH adjustment and subsequent heat treatment on the formation of volatile compounds of garlic. *J Agric Food Chem* 37: 731-736.
 34. Ueda Y, Kawajird H, Muyamura N. 1991. Content of some sulfur containing components and free amino acids in various strains of garlic. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 31: 1-58.
 35. Mabrouk AF. 1976. Nonvolatile nitrogen and sulfur compounds in red meats and their relation to flavor taste. In *Phenolic, Sulfur, and Nitrogen Compounds in Food Flavor*. ACS symposium series 26. Charalambous G, ed. Anbeuser Busch Inc., Washington DC. p 146-183.
 36. Budowski P, Menezes FGT, Dollear FG. 1950. Sesame oil V. The stability of sesame oil. *J Am Oil Chem Soc* 27: 337-380.
 37. Ha JH. 1991. Changes of volatile compounds in sesame oil according to roasting conditions of sesame. *PhD Dissertation*. Korea University.
 38. Ziegler SJ. 1988. Synthesis of S alk(en)yl L cysteine and their corresponding sulfoxides. *Diss ETH Zurich in Switzerland* 8721: 131-147.
 39. Iberl B. 1990. Quantitative determination of allicin and alliin from garlic by HPLC. *Planta Med* 56: 320-325.

(2006년 10월 13일 접수; 2007년 2월 26일 채택)