

시판 흑마늘추출액의 휘발성 향기성분

전선영 · 백정화 · 정은정 · 차용준[†]

창원대학교 식품영양학과

Volatile Flavor Compounds in Commercial Black Garlic Extracts

Seon-Young Jeon, Jeong-Hwa Baek, Eun-Jeong Jeong, and Yong-Jun Cha[†]

Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Gyeongnam 641-773, Korea

Abstract

Volatile flavor compounds derived from four black garlic extracts purchased in a local market were analyzed for the purpose of quality assessment. A total of 68 compounds was detected in samples using solid phase micro-extraction (SPME)/GC/MSD, and they were mainly sulfur-containing compounds, including three unknown compounds (21), aldehydes (10), furans (7), alcohols (6), aromatic compounds (7), ketones (4), acids (4), nitrogen-containing compounds (3), esters (2), and miscellaneous compounds (4). 2,6-Dimethyl-4-heptanone having a fruity-sweet odor was the most abundant in all of the samples. Six sulfur-containing compounds including allyl sulfide, 4-methyl-1,2,4-thiazole, 1,3,5-trithiane, unknown I (RI 1564), unknown II (RI 1565), and unknown III (RI 1613) were detected in all of the samples and appeared to contribute to the garlic-like odor. Particularly, three aldehydes (3-methylbutanal, benzaldehyde, phenylacetaldehyde), four furans (furfural, 2-acetylfuran, 5-methyl-2-furfural, furfural alcohol), and others (2,6-dimethylpyrazine, acetic acid) formed through a Maillard reaction during garlic aging were detected in all of the samples, and they contributed to the characteristic burnt, sweet, and sour flavors of black garlic extracts.

Key words: garlic, black garlic extracts, volatile compound, flavor

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과에 속하는 다년생 구근 식물로 독특한 향과 매운맛으로 인해 향신 조미료로 많이 사용되고 있으며, 다량의 유기 황 화합물이 존재하여 다양한 생리활성 기능에 관여하는 것으로 알려져 있다(1).

마늘이 가지는 특유의 휘발성 향기성분은 alliinase에 의해 마늘의 alliin과 함황 아미노산인 S-allk(en)yl-L-cysteine sulfoxide가 가수분해 되면서 allicin 등 피루브산, 암모니아 및 휘발성 함황 화합물이 생성되며 이들이 마늘 냄새를 가지는 allyl sulfide 등의 휘발성 화합물로 변화되어 냄새를 발현하게 된다(2). 이렇게 생성된 *Allium* 종의 향기성분은 항산화, 항암, 항혈전 및 항생작용 등의 약리적인 효능을 가지며 그 중 allyl기를 가진 함황 화합물인 경우 암 예방에 있어 효과적인 것으로 보고되고 있다(3-5).

이러한 마늘을 이용한 고부가가치의 가공품으로 최근 흑마늘이 개발되었으며, 국내에서는 주요 마늘 산지인 경남 남해, 경북 의성 등을 중심으로 흑마늘 및 흑마늘 추출액, 음료, 환, 사탕, 젤리 등 다양한 형태로 2차 가공 산업이 활성화되

고 있다. 흑마늘은 통마늘을 고온 항온기에 일정시간 숙성시켜 마늘의 자체 성분과 효소 등에 의해 진한 흑갈색으로 변한 것으로 마늘의 강한 냄새와 매운 맛이 감소되는 반면, 점도가 높아지고 감미와 산미가 조화를 이루어 마늘 섭취를 용이하게 만든 대표적인 마늘 가공품이다(6). 발효숙성과정에서 폴리페놀류 함량이 증가하고 생마늘에는 존재하지 않는 S-아릴시스테인(S-allyl cysteine)이라는 수용성의 유황 아미노산이 생성되어 항산화력이 증가한다고 보고하고 있다(7).

현재 국내에서는 흑마늘과 관련하여 이화학적 특성(8) 및 항산화 활성(9), 시판 흑마늘과 제조 흑마늘의 이화학적 품질 및 항산화 특성 비교(10) 등에 대한 연구가 진행되어 있었으나 이를 이용하여 만들어진 흑마늘추출액 등의 가공제품 품질평가에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내 흑마늘 주요 산지 또는 산지 브랜드를 활용하여 시판되고 있는 흑마늘추출액으로 판매량이 대체로 많고 지명도가 높은 상품 4종을 구입하여 관능적 요소 중 가장 중요한 휘발성 향기성분을 분석하여 제품의 품질지표의 기초자료로 활용하고자 하였다.

[†]Corresponding author. E-mail: yjcha@changwon.ac.kr
Phone: 82-55-213-3513, Fax: 82-55-281-7480

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 시료는 우리나라 마늘의 난지형과 한지형을 대표하는 경남 남해군, 경북 의성군에서 재배된 마늘을 원료로 흑마늘로 제조하여 대체로 지명도가 높은 흑마늘추출액 제품 4종을 제조 후 6개월 이내에 구입, 냉장보관하면서 실험에 사용하였다. 제품 모두 60~80 mL 용량의 PET/Al/PE(또는 PP) 파우치제품(두께 0.12 mm)이었으며, 유통기한은 1년이다. 제품 A는 흑마늘추출액 100%, 마늘고형분이 12% 이상이며, 제품 B는 흑마늘추출액 100%, 마늘고형분 13% 이상, 제품 C는 흑마늘추출액 100%, 고형분 7% 이상이며, 제품 D는 흑마늘추출액 93%에, 고형분은 15%로 이는 대추, 사과, 숙지황 등의 농축액을 첨가하였다.

일반성분, 당도 및 pH 측정

일반성분은 AOAC(11)법에 따라 수분은 105°C 상압가열 건조법, 회분은 550°C 직접회화법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법으로 분석하였다. 고형물은 굴절계(Hand Refractometer N-1E, Atago, Tokyo, Japan)를, pH는 pH meter(530-pH meter, Corning Pinnacle Co., Corning, NY, USA)를 이용하여 측정하였다.

Total phenol 정량

Total phenol 함량은 Singleton 등(12)의 방법을 변형한 Dewanto 등(13)의 방법으로, 증류수 0.5 mL에 시료 125 µL를 첨가하여 6분간 방치하였다. 이 혼합물에 7% sodium carbonate 1.25 mL를 넣고 최종 부피가 3 mL이 되도록 증류수로 조절한 후 90분간 실온에서 방치하여 760 nm에서 UV/visible spectrophotometer(Serial No. A10934191397, Shimadzu, Tokyo, Japan)로 측정하였다. 이때 total phenol 함량은 gallic acid(Sigma Co., St. Louis, MO, USA)로 작성된 표준검량선으로부터 함량을 구하였다.

Solid phase microextraction(SPME)에 의한 휘발성 향기성분 분석

시판 흑마늘추출액의 휘발성 향기성분의 흡착은 SPME 장치(Supelco™ Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)에 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene(PDMS/DVB) fiber(0.65 µm coating thickness, Supelco, Inc.)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fiber는 250°C에서 30분 동안 활성화한 다음 사용하였다. 50 mL headspace glass vial(Supelco, Inc.)에 각 시료 5 g와 내부표준물질 cyclohexanone을 첨가하여 aluminum crimp seal(20 mm, open center)과 polytetrafluoroethylene(PTFE)/silicone septum(60 mils)으로 밀봉하였다. 여기에 SPME needle를 vial 내로 삽입한 후 추출온도 40°C, 흡착시간 40분으로 하여 시료에 대해 3회 반복실험을 수행하였다.

Gas chromatography/Mass selective detector(GC/MSD) 분석 및 휘발성 향기성분 동정

GC/MSD 분석은 HP6890 GC/5973 mass selective detector(MSD, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 사용하였고, column은 DB-WAX™ capillary column(60 m length×0.25 mm I.D×0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였다. 향기성분 흡착 후 SPME fiber를 직접 주입하여 injection port에서 220°C, 5분간 탈착시켰으며, splitless mode로 분석하였다. GC/MSD 분석조건은 Cha 등(14)의 방법에 따라 행하였다. 즉, 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 cm/sec로 조정하였으며 오븐온도는 40°C에서 5분간 머문 후 220°C까지 3°C/min 속도로 승온한 다음 20분간 머물도록 설정하였다. 각 화합물의 잠정적인 동정은 standard MS library data(Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA)에 의하였다. 그리고 정량분석을 위하여 각 화합물의 함량은 내부표준물질(cyclohexanone, 4,735 ng)을 이용하여 상대적 함량(factor=1)으로 환산하였다.

통계적 분석

분석결과는 통계프로그램인 SPSS(Statistical Package Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하였고, 분산분석(ANOVA)을 실시하여 통계적 유의성(p<0.05)은 Duncan's multiple range test로 검증하였다.

결과 및 고찰

일반성분, pH 및 당도

시판 흑마늘추출액(남해산 2종, 의성산 2종은 이하 임의로 A, B, C, D로 표기함)의 일반성분, pH 및 당도를 분석한 결과는 Table 1과 같다. 시판 흑마늘추출액의 일반성분은 수분 82.82~93.53%, 회분 0.07~0.55%, 조지방 및 조단백질은 0.54~1.69%, 0.14~0.23%의 범위로 나타났으며, 제품 간의 유의적인 차이를 보였다. 또한 고형물 농도는 각각 18.4, 11.6, 14.6, 6.8°Brix로 나타내었다. 이러한 차이는 흑마늘추출액 제조 시 첨가되는 흑마늘 고형분, 식품첨가물 등으로 인한 것으로 사료된다. Shin 등(6)의 연구에서 흑마늘의 일반성분은 수분 58.20%, 조회분 1.81%, 조지방 및 조단백질이 각각 0.58%, 0.97%로 보고하였다.

pH는 4.02~4.40의 범위로 나타났다. You 등(10)의 연구에서 흑마늘 제조 시 pH가 3.9~4.6로 흑마늘의 제조과정에서 pH는 점차 산성화 되는 경향을 보였다고 보고하였다. 따라서 이러한 흑마늘로 제조된 흑마늘추출액에서도 유사한 pH를 나타낸 것으로 사료된다.

Total phenol 함량

시판 흑마늘추출액의 총 페놀함량은 Table 2와 같다. 총 페놀 함량은 0.95~4.32 mg/mL의 범위였다. 제품 A가 4.32

Table 1. Proximate composition, °Brix and pH of commercial black garlic extracts

	Black garlic extracts			
	A	B	C	D
Moisture (%)	82.82±0.05 ^{1)d}	89.43±0.04 ^b	85.48±0.03 ^c	93.53±0.05 ^a
Ash (%)	0.63±0.01 ^a	0.55±0.01 ^b	0.27±0.05 ^c	0.07±0.00 ^d
Crude protein (%)	1.69±0.09 ^a	0.85±0.02 ^c	0.54±0.01 ^d	1.08±0.02 ^b
Crude fat (%)	0.17±0.01 ^{ab}	0.23±0.08 ^a	0.15±0.02 ^b	0.14±0.03 ^b
°Brix	18.4	11.6	14.6	6.8
pH	4.40 ^a	4.13 ^b	4.02 ^c	4.14

¹⁾Mean values±SD (n=3).

^{a-d}Mean values having the same superscripts in each row are not significantly different (p<0.05) by Duncan's test.

Table 2. Contents of total phenol of commercial black garlic extracts (mg/mL)

	Black garlic extracts			
	A	B	C	D
Total phenol	4.32±0.01 ^{1)a}	3.94±0.01 ^b	0.95±0.03 ^d	2.21±0.02 ^c

¹⁾Mean values±SD (n=3).

^{a-d}Mean values having the same superscripts in each row are not significantly different (p<0.05) by Duncan's test.

mg/mL로 가장 높은 함량을 나타내었으며, 제품 B, D 및 C의 순으로 유의적인 차이를 보였다. Jang 등(15)의 연구에서 생마늘에 비하여 흑마늘의 총 페놀함량이 2.5배 이상 높은 것으로 나타났으며, 흑마늘의 용매 분획물의 항산화 활성에 관한 연구에서 흑마늘의 물 추출물구에서 4.17 mg/g의 총 페놀함량이 측정되었다고 보고하였다(7). 총 페놀은 항산화, 항암, 심장질환예방 등 생체 내에서 다양한 생리활성 작용을 하는 것으로 알려져 있는데(16), 흑마늘이 장시간 열처리 과정을 거치면서 일부 마늘 내 화합물의 구조적 변화 및 성분의 용출이 용이해져 생마늘에 비해 흑마늘이 총 페놀함량이 높은 것으로 사료된다(17).

시판 흑마늘추출액의 휘발성 향기성분 비교 분석

시판 흑마늘추출액의 휘발성 향기성분 분석 결과 총 68종으로, 함황화합물류 21종, 알데히드류 10종, 퓨란류 7종, 알콜류 6종, 방향족화합물 7종, 케톤류 4종, 산류 4종, 질소화합물 3종, 에스테르류 2종 및 기타 4종이 검출되었다(Table 3).

제품 A의 경우 총 44종의 화합물(함황화합물류 15종, 알데히드류 7종, 퓨란류 7종, 알콜류 2종, 방향족화합물 5종, 케톤류 2종, 산류 1종, 질소화합물 1종, 에스테르류 2종 및 기타 2종)이 검출되었다. 휘발성 향기성분의 조성 비율을 본다면 케톤류(46.31%), 함황화합물류(19.32%) 및 에스테르류(12.81%)가 대부분의 함량을 차지하였다. 제품 B의 경우 총 51종의 화합물(함황화합물류 18종, 알데히드류 7종, 퓨란류 6종, 알콜류 4종, 방향족화합물 5종, 케톤류 2종, 산류 3종, 질소화합물 3종, 에스테르류 2종 및 기타 1종)이 검출되었으며 제품 A의 휘발성 조성비율과는 반대로 함황화합물류 47.23%로 4종의 시판 제품에서 가장 높은 함량을 보였고 케톤류 25.68% 및 퓨란류 16.69% 순으로 나타났다. 제품 C의 경우 총 38종의 화합물(함황화합물류 8종, 알데히드류 7종, 퓨란류 5종, 알콜류 3종, 방향족화합물 5종, 케톤류 4종, 산류

2종, 질소화합물 1종, 에스테르류 2종 및 기타 1종)이 검출되었으며, 휘발성 향기성분의 조성 비율로 살펴보면 3종의 흑마늘엑기스와는 달리 방향족화합물이 41.01%로 가장 많은 함량을 차지하고 있었다. 제품 D의 경우 총 40종의 화합물(함황화합물류 11종, 알데히드류 5종, 퓨란류 5종, 알콜류 6종, 방향족화합물 3종, 케톤류 2종, 산류 3종, 질소화합물 2종, 에스테르류 2종 및 기타 1종)로 퓨란류(29.67%), 함황화합물류(28.68%) 및 케톤류(24.57%)의 순으로 높은 함량을 나타내었다.

각 그룹별에 따른 휘발성 향기성분을 비교하면 시료간의 함량 차이는 있으나 함황화합물류에서 가장 많은 휘발성 성분이 동정되었다. 함황화합물류의 경우, 마늘의 주요 향기성분으로 알려진 allyl sulfide, diallyl disulfide, diallyl trisulfide와 이를 포함하여 열처리한 마늘의 향기성분에서 검출된다고 알려진 allyl methyl sulfide, allyl methyl trisulfide, 1,3,5-trithiane 등이 흑마늘엑기스에서 검출되었다(18,19). Allyl sulfide는 모든 시료에서 검출되었으며 특히 제품 A에서 유의적으로 높은 함량을 나타내었다(p<0.05). 대표적인 생마늘의 휘발성 성분이라고 알려진 diallyl disulfide는 시판 흑마늘추출액 A와 B에서만 검출되었으며, 마늘추출물의 대부분(60~66%)을 차지한다고 보고한 결과(20)와는 다소 상이하였다. 이는 생마늘에 비해 열처리에 따라 diallyl disulfide가 감소하는 것으로 나타난 보고(21)와 같이 흑마늘을 제조하기 위한 숙성기간과 시료간의 추출액 가공공정에 의한 차이로 인한 것으로 사료된다.

Kim(21)은 흑마늘의 향기성분 분석에서 allyl sulfide와 diallyl disulfide가 주된 향기성분이라고 하였는데, 시료의 차이 등으로 인하여 본 연구의 휘발성 성분과는 함량 면에서 차이를 보이지만 검출된 화합물에서는 유사한 경향을 나타내었다.

흑마늘추출액 시료에서 3종의 미동정 화합물인 unknown I(RI 1564), unknown II(RI 1565) 및 unknown III(RI 1613)이 검출되었다(Fig. 1). 이는 base peak가 148, 106, 60 amu를 가진 mass spectrum으로 보아 함황계열의 물질로서 사료된다. 또한 unknown III는 unknown I 또는 II의 isomer로 추정되며, 함량도 1,182~15,207.37 ng/g의 범위로서 제품 간에 유의적인 차이를 보였다.

알데히드류 경우 모든 시료에서 3-methylbutanal, nona-

Table 3. Volatile flavor compounds of black garlic extracts

Compounds	RI ¹⁾	Concentration (ng/g)				Odor description ²⁾
		Black garlic extracts				
		A	B	C	D	
Sulfur-containing compounds (21)						
Allyl methyl sulfide	<1000	372.05 ^a	361.09 ^a	— ³⁾	57.42 ^b	
n-Propyl allyl sulfide	1105	72.60	20.12	—	—	
3-Methylthiophene*	1120	130.49 ^a	22.91 ^b	41.92 ^b	—	Meaty
Allyl sulfide	1145	1,992.98 ^a	846.66 ^b	47.52 ^c	249.45 ^c	Pungent, garlic, horse radish
Methyl allyl disulfide	1284	159.32	160.15	—	143.60	
4-Methyl-1,2,4-triazole*	1316	36.21 ^c	83.71 ^b	38.16 ^c	121.08 ^a	
Dimethyl trisulfide	1385	124.25 ^b	325.10 ^a	—	153.09 ^b	Cooked cabbage-like
2-Propenyl propyl disulfide	1434	22.69	—	—	—	
Diallyl disulfide	1487	879.39	1,715.33	—	—	
1,3-Dithiane*	1501	—	196.00	—	—	Meaty
Unknown I	1564	301.51 ^c	4,641.78 ^a	1,468.99 ^b	1,234.04 ^b	
Unknown II	1565	391.66 ^c	5,361.00 ^a	1,708.04 ^b	1,250.40 ^b	
Allyl methyl trisulfide	1597	529.49	1,753.42	—	—	
Unknown III	1613	1,181.82 ^d	15,207.37 ^a	5,792.80 ^b	4,269.90 ^c	
2-Thiophene caroxaldehyde*	1714	—	47.28	—	—	
1,3,5-Trithiane*	1752	381.14 ^b	2,087.24 ^a	127.33 ^b	2,316.40 ^a	
Diallyl trisulfide	1800	—	109.34	—	—	
Formylmethyl thiophene*	1838	—	—	—	355.23	
2,5-Diformyl thiophene*	1942	—	70.01	—	—	
1,2,4,6-Tetrathiepane*	2057	405.00	—	—	—	
3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolane*	2100	—	634.89 ^a	287.90 ^b	164.94 ^b	
Aldehydes (10)						
Butanal	<1000	37.56	85.98	—	—	
2-Methylbutanal	<1000	126.13 ^b	202.46 ^a	—	38.34 ^c	Dark chocolate, malty
3-Methylbutanal*	<1000	189.15 ^b	509.83 ^a	27.49 ^d	107.98 ^c	Dark chocolate, malty
Hexanal	1086	44.21	—	20.21	—	
Heptanal	1188	—	—	35.90	—	
Octanal	1293	—	—	19.78	—	Citrus, honey on dilution
Nonanal	1400	82.58	31.71	106.04	94.03	Floral, citrus, rose
Benzaldehyde	1540	502.46 ^c	1,853.09 ^a	466.66 ^c	802.63 ^b	Burnt sugar, waxy
Phenylacetaldehyde	1665	517.02 ^b	587.87 ^b	46.61 ^c	854.13 ^a	Floral, spicy, honeysuckle-like
Benzenecetaldehyde*	1957	—	150.20	—	—	
Furans (7)						
Furan	<1000	37.73	44.89	—	—	
2-Methylfuran	<1000	105.42	—	—	—	
Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone*	1276	79.66 ^b	93.22 ^a	37.44 ^c	83.43 ^{ab}	
Furfural	1482	1,929.50 ^b	7,991.26 ^a	2,716.41 ^b	8,249.51 ^a	Woody, almond, sweet
2-Acetylfuran	1523	382.99 ^c	1,160.97 ^a	464.84 ^c	758.26 ^b	Sweet-cigarette
5-Methyl-2-furfural	1594	231.72 ^c	2,369.36 ^b	5,404.61 ^a	1,719.36 ^b	Caramel, burnt sugar
Furfuryl alcohol	1681	318.85 ^a	232.49 ^{ab}	159.54 ^b	238.94 ^{ab}	Cooked sugar-like
Alcohols (6)						
Ethanol	<1000	—	—	167.21	83.25	
2-Propen-1-ol	1129	85.51 ^d	412.23 ^b	163.21 ^c	923.48 ^a	
2,6-Dimethyl-4-heptanol*	1360	48.33 ^b	101.00 ^a	47.12 ^b	23.08 ^c	
2-Ethyl-1-hexanol	1499	—	—	—	173.06	Mild, oily, sweet, slight rose
Benzenemethanol	1901	—	31.27	—	61.65	
2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenol	2192	—	32.26	—	45.06	Spicy, cinnamon, clove-like
Aromatic compounds (7)						
Toluene	1040	1,153.48 ^b	189.24 ^c	1,803.32 ^a	447.07 ^c	
3,3,5-Trimethyl cyclohexanone*	1384	—	—	51.64	—	
1,2,3,5-Tetramethyl benzene	1440	19.04	—	—	—	
2-Methoxy phenol	1882	—	103.51	—	115.69	
Phenol	2032	61.26 ^b	106.93 ^a	75.88 ^b	—	
2-Cyclohexylidene cyclohexanone*	2076	178.76 ^c	269.44 ^{bc}	598.29 ^a	448.76 ^{ab}	
2,4-Di-tert-butylphenol*	2328	100.20 ^b	2,136.61 ^b	17,576.25 ^a	—	

Table 3. Continued

Compounds	RI ¹⁾	Concentration (ng/g)				Odor description ²⁾
		Black garlic extracts				
		A	B	C	D	
Ketones (4)						
2,6-Dimethyl-4-heptanone*	1175	12,042.48 ^a	11,224.52 ^a	4,892.57 ^b	6,812.63 ^b	Fruity, sweet
4,6-Dimethyl-2-heptanone*	1248	3,795.58 ^b	7,064.87 ^a	3,009.04 ^c	2,339.45 ^d	
2-Octanone	1291	—	—	154.78	—	Floral, herbaceous, fruity
2-Nonanone	1396	—	—	569.79	—	Fruity, floral
Acids (4)						
Acetic acid	1473	689.08 ^b	748.26 ^b	44.28 ^c	1,085.49 ^a	
3-Methyl butanoic acid*	1686	—	239.39	—	—	
Hexanoic acid	1863	—	237.48	—	177.14	
2-Methyl propanoic acid*	1889	—	—	31.67	239.31	
Nitrogen-containing compounds (3)						
2-Methyl pyrazine	1280	—	35.42	—	—	Nutty, roasted, chocolate
2,6-Dimethyl pyrazine	1342	24.83 ^c	110.54 ^a	87.69 ^{ab}	81.77 ^b	Baked potato, nutty, fruity
2-Ethyl-6-methyl-pyrazine	1397	—	63.53	—	140.11	
Esters (2)						
Ethyl acetate	<1000	1,618.74 ^a	439.95 ^b	190.75 ^c	47.41 ^c	Fruity, solvent-like
Butyl acetate	1076	2,762.03 ^a	1,416.45 ^b	439.42 ^c	373.78 ^c	Fruity
Miscellaneous compounds (4)						
Limonene	1190	—	—	63.87	—	Green, citrus-like
1-Methoxy-2-propyl acetate*	1232	—	—	40.78	—	
1H-Indene*	1493	357.84	—	—	—	
2-Acetylpyrrole	1999	71.49 ^b	246.91 ^a	—	42.31 ^b	Nutty, anisic, sweet

¹⁾Retention index on DB-WAXTM column (60 m length×0.25 mm I.d×0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA).

²⁾Refer to Flavor & fragrances (28).

³⁾Not detected.

*These compounds were tentatively identified by MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Bellefonte, PA, USA). Different superscript letters (a-d) within a row indicate significant difference (p<0.05).

nal, benzaldehyde, phenylacetaldehyde가 검출되었다. Floral 향의 nonanal은 시료간의 유의적인 차이가 없었으나, phenylacetaldehyde는 제품 D에서 가장 많은 함량을 나타내었다(p<0.05). Burnt sugar 향의 benzaldehyde는 제품 B가 다른 시료에 비해 가장 많은 함량을 보였으며, 생마늘의 휘발 성분에서 검출되는 hexanal은 제품 A와 C에서만 검출되었다(18).

동정된 퓨란류는 총 7종으로 이중 furfural, 2-acetylfuran, 5-methyl-2-furfural 및 furfural alcohol이 모든 시료에서 검출되었다. 향미변화의 지표로 널리 사용되는 furfural(fruity, flower향)은 흑마늘추출액에서 가장 높은 함량을 나타내는 화합물로 제품 A와 C에 비해 제품 B와 D가 유의적으로 높은 함량을 나타내었다(p<0.05). 또한 caramel, burnt sugar 향인 5-methyl-2-furfural은 제품 C에서, sweet-cigarette 향을 가진 2-acetylfuran은 제품 B에서 유의적으로 높은 함량을 보였다(p<0.05)(22). 비효소적 갈변반응 생성물로 furfural은 5탄당, 5-methyl-2-furfural은 6탄당의 가열반응 생성물로 알려져 있으며(23), 2-furfural, 2-acetylfuran, 5-methyl-2-furfural 등은 glucose를 열분해함으로써 생성되는 것으로 보고되고 있다(24). 이처럼 비효소적 갈변반응 생성물인 furfural류는 흑마늘의 제조과정에 의해 발생한 것으로 보이며 흑마늘추출액의 관능적 요소에 긍정적으로 기여할 것으로 사료된다.

알콜류에서는 시료들 간에 함량 차이는 있으나 2-propen-1-ol의 함량이 높게 나타났다. 이 중 제품 D에서 가장 높은 함량으로 보였으며 제품 B, 제품 C 및 제품 A의 순으로 유의적인 차이를 나타내었다(p<0.05). 2-propen-1-ol은 alilin 분해 과정 중에 생성되어 마늘 중의 alliin 함량에 의존하며 항균력을 가지는 것으로 보고되고 있으며(25), 가열한 마늘에서 발견되는 주요 성분으로 열처리 후 이 화합물의 비율이 증가한다고 알려져 있다(19).

방향족화합물은 제품 C가 2,4-di-tert-butylphenol의 함량(17,576.25 ng/g)으로 인하여 다른 제품에 비해 가장 높았는데, 이는 흑마늘추출액 제조 시 첨가물로 사용되는 항산화제로서 제품 A와 C에서 검출되었다. 케톤류에서는 fruity-sweet 향의 2,6-dimethyl-4-heptanone이 가장 높은 함량이었으며, 제품 A, B가 C, D에 비해 유의적으로 높은 함량을 보였다. Floral향을 내는 2-octanone과 2-nonanone은 제품 C에서만 검출되었다.

산류에서도 acetic acid의 함량이 모든 시료에서 가장 높은 양으로 검출되었다. 시료 간에서는 제품 D가 유의적으로 가장 높은 함량이었고, 제품 A와 B에서는 유의적인 차이는 보이지 않았다(p<0.05).

흑마늘은 고온 향온기에서 갈변반응으로 인하여 생성되는 것으로 알려져 있다(6). 이때 주로 생성되는 heterocyclic 화합물인 pyrazine류는 구수한 향을 내는 주성분으로, 이는

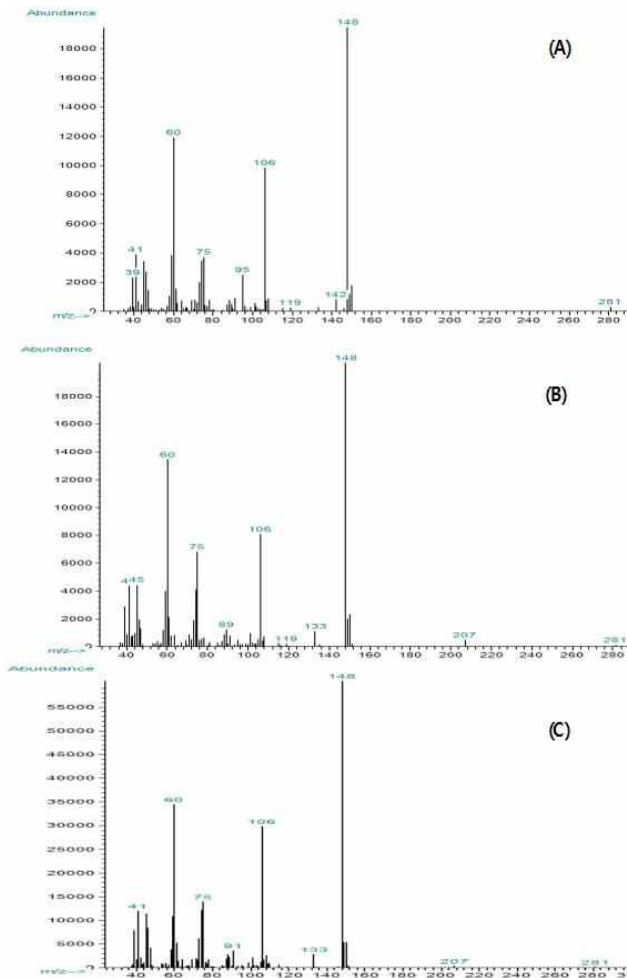


Fig. 1. GC/MS spectrum of volatile unknown compounds detected in black garlic extracts. (A): unknown I, (B): unknown II, (C): unknown III.

Maillard 반응에서 매우 생성되기 쉬운 화합물로 알려져 있다(26). 시판 흑마늘추출액의 휘발성 향기성분 중 pyrazine류로는 2-methyl pyrazine, 2,6-dimethyl pyrazine, 2-ethyl-6-methyl pyrazine의 총 3종이 검출되었다. Maillard 반응에서 특히 많이 생성되는 화합물인 2,6-dimethyl pyrazine(27)은 모든 시료에서 검출되었으며, 제품 B가 가장 높은 함량을 보였고 제품 C와 D에서는 유의적인 차이를 보이지 않았다. Nutty 향의 2-methyl pyrazine은 제품 B에서만 동정되었으며 2-ethyl-6-methyl pyrazine은 제품 B와 D에서만 검출되었다. 흑마늘은 마늘숙성 시 특유의 감미와 산미가 증가하는데, 이는 Maillard 반응으로 형성된 furfural, pyrazine류 및 산미성분인 acetic acid 등의 휘발성 성분에 기인되는 것으로 추정되었다.

에스테르류에서는 과일향의 ethyl acetate와 butyl acetate가 제품 A에서 유의적으로 높은 함량을 나타내었으며, 기타화합물에서는 제품 A, B 및 D에서 nutty 향의 2-acetylpyrrole이 검출되었다. 제품 C에서는 limonene이 검출되었는데 이는 흑마늘추출액 가공 시에 첨가한 첨가물에 의한

것으로 사료된다.

이상의 결과를 통해 현재 판매되고 있는 흑마늘추출액의 휘발성향기성분을 분석하여 제품의 품질에 대한 기초자료를 제공하고자 하였으며, 추가적으로 흑마늘 제조과정 및 흑마늘추출액 저장 중 휘발성 향기성분의 모니터링을 통해 제품의 품질지표를 추가적으로 규명하는 연구가 진행되어야 한다고 사료된다.

요 약

흑마늘은 일정기간 마늘의 자체 성분과 효소 등에 의해 숙성되어 진한 흑갈색으로 변한 것으로 추출액과 같은 가공 형태로 시중에 많이 유통되고 있으나 관능적 품질평가에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 국내 흑마늘 제품의 산지별에 따른 흑마늘추출액 4종(A, B, C, D)을 선정하여 관능적 요소 중 가장 중요한 휘발성 향기성분을 분석하여 제품의 품질에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다. 시판 흑마늘추출액의 휘발성 향기성분을 분석한 결과, 총 68종으로 함황화합물류 21종, 알데히드류 10종, 퓨란류 7종, 알콜류 6종, 방향족화합물 7종, 케톤류 4종, 산류 4종, 질소화합물 3종, 에스테르류 2종 및 기타 4종이 검출되었다. 흑마늘추출액 모든 시료에서 fruit-sweet 향의 2,6-dimethyl-4-heptanone이 높은 함량 검출되었다. 함황화합물에서는 6종, allyl sulfide, 4-methyl-1,2,4-thiazole, 1,3,5-trithiane, unknown I(RI 1564), II(RI 1565), III(RI 1613)이 전 시료에서 높은 함량 검출되었으며, 마늘향기성분에 관여할 것으로 사료된다. 또한 Maillard 반응에 의해 형성되어지는 것으로 알려진 3종의 알데히드류(3-methylbutanal, benzaldehyde, phenylacetaldehyde)와 4종의 furan류(furfural, 2-acetyl-furan, 5-methyl-2-furfural, furfuryl alcohol), 2,6-dimethyl pyrazine, acetic acid가 모든 시료에서 높은 함량으로 검출되었으며, 이들 향기성분들은 시판 흑마늘추출액의 휘발성 성분에 burnt, sweet, sour한 특징적인 냄새에 기여할 것으로 사료되었다.

감사의 글

이 논문은 2009~2010년도 창원대학교 교내연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Chung DH, Chung SO. 2005. *Garlic science*. World science, Seoul, Korea. p 9.
2. Machizuki E, Yamamoto T, Suzuki S, Nakazawa H. 1996. Electrophoretic identification of garlic and garlic products. *J AOAC Int* 79: 1466-1470.
3. Rose P, Whiteman M, Moore PK, Zhu YZ. 2005. Bioactive S-alk(en)yl cysteine sulfoxide metabolites in the genus

- Allium: The chemistry of potential therapeutic agent. *Nat Prod Rep* 22: 351-368.
4. Jang HW, Ka MH, Lee KG. 2008. Antioxidant activity and characterization of volatile extracts of *Capsicum annuum* L. and *Allium* spp. *Flavour Fragr J* 23: 178-184.
 5. Sprnins VL, Barany G, Wattenberg LW. 1988. Effects of organosulfur compounds from garlic and onions on benzo[a]pyrene-induced neoplasia and glutathione S-transferase activity in the mouse. *Carcinogenesis* 9: 131-134.
 6. Shin JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Kim JG, Sung NJ. 2008. Changes of physicochemical components and antioxidant activity of garlic during its processing. *J Life Science* 18: 1123-1131.
 7. Shin JH, Lee HJ, Kang MJ, Lee SJ, Sung NJ. 2010. Antioxidant activity of solvent fraction from black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 933-940.
 8. Choi DJ, Lee SJ, Kang MJ, Cho HS, Sung NJ, Shin JH. 2008. Physicochemical characteristics of black garlic (*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37: 465-471.
 9. Shin JH, Choi DJ, Lee SJ, Cha JY, Sung NJ. 2008. Antioxidant activity of black garlic (*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 37: 965-971.
 10. You BR, Kim HR, Kim MJ, Kim MR. 2011. Comparison of the quality characteristics and antioxidant activities of the commercial black garlic and lab-prepared fermented and aged black garlic. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 40: 366-371.
 11. AOAC. 1995. *Official methods of analysis*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. p 69-74.
 12. Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrate and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol* 299: 152-178.
 13. Dewanto V, Wu X, Adom KK, Liu RH. 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 50: 3010-3014.
 14. Cha YJ, Kim H, Park SY, Kim SJ, You YJ. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 1050-1056.
 15. Jang EK, Seo JH, Lee SP. 2008. Physiological activity and antioxidative effects of aged black garlic (*Allium sativum* L.) extract. *Korean J Food Technol* 40: 443-448.
 16. Hertog MG, Feskens EJ, Hollman PC, Katan MB, Kromhout D. 1993. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphon Elderly Study. *Lancet* 342: 1007-1011.
 17. Kwon OC, Woo KS, Kim DJ, Hong JT, Jeong HS. 2006. Physicochemical characteristics of garlic (*Allium sativum* L.) on the high temperature and pressure treatment. *Korean J Food Sci Technol* 38: 331-336.
 18. Shin DB, Seog HM, Kim JH, Lee YC. 1999. Flavor composition of garlic from different area. *Korean J Food Sci Technol* 31: 293-300.
 19. Jeong JY, Woo KS, Hwang IG, Yoon HS, Lee YR, Jeong HS. 2007. Effects of heat treatment and antioxidant activity of aroma on garlic harvested in different cultivation areas. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36: 1637-1642.
 20. Brondnitz MH, Pascale JV, Derslice LV. 1971. Flavor components of garlic extract. *J Agric Food Chem* 19: 273-275.
 21. Kim NY. 2010. Effects of processing methods on the distribution of volatile in garlic by SPME. *MS Thesis*. Seoul National University of Technology, Seoul, Korea. p 31-34.
 22. Sakaguchi M. 1998. Maillard reaction flavor from model system. *New Food Industry* 30: 42-48.
 23. Espinosa-Mansilla A, Salinas F, Berzas-Nevado JJ. 1992. Differential determination of furfural and hydroxymethylfurfural by derivative spectrophotometry. *J AOAC Int* 75: 678-684.
 24. Fujimaki M, Kutata T. 1971. Roasted aroma in foods. *Gakha ot Seibutze* 9: 85-96.
 25. Lee SH, Woo YH, Kyung KH. 2006. Allyl alcohol found in heated garlic is a potent selective inhibitor of yeasts. *J Microbiol Biotechnol* 16: 1236-1239.
 26. Lee YJ. 1997. Changes of processing in food flavor. *Food Science and Industry* 30: 10-25.
 27. Yoon HN. 1996. Sensory characterization of roasted sesame seed oils using gas chromatographic date. *Korean J Food Sci Technol* 28: 1101-1104.
 28. Flavors & Fragrances. 2008. SAFC supply solutions™. Milwaukee, WI, USA.

(2011년 10월 14일 접수; 2012년 1월 12일 채택)