

건조 온도에 따른 마늘의 휘발성 함황성분의 변화

정신교 · 석호문* · 최종욱

경북대학교 식품공학과, *한국식품개발연구원

Changes in Volatile Sulfur Compounds of Garlic (*Allium sativum* L.) under Various Drying Temperatures

Shin-Kyo Chung, Ho-Moon Seog*, and Jong-Uck Choi

Department of Food science and Technoolgy, Kyung-pook National University, Daegu

*Korea Food Research Institute, Sungnam

Abstract

The volatile sulfur compounds in raw and dried garlic (*Allium sativum* L.) under various temperatures (50, 60, 70 and 80°C) were separated, identified by GC and GC/MS. In hexane extracts of raw garlic, 8 volatile sulfur compounds were identified and 11 compounds were identified in steam distillation extracts. The volatile sulfur compounds of raw and dried garlic were mostly composed of diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide. According to the increase of drying temperature total amounts of volatile sulfur compounds in the hexane extracts decreased to 40~75%, and in the steam distillation extracts decreased to 10~20%. The amounts of diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide decreased more than other volatile sulfur compounds, but diallyl trisulfide comparatively decreased lower.

Key words: garlic, volatile sulfur compounds, diallyl disulfide, drying temperatures

서 론

마늘은 특유한 향기 성분과 생리활성으로 인하여 파쇄하거나 썰어서 음식에 첨가되어 신선한 상태나 가열 조리 중 음식의 향미를 증진시킬 뿐만 아니라 방부 및 강장 효과를 갖고 있어 우리 민족이 오랜동안 애용하여 온 향신료 중의 하나이다. 마늘의 향기 성분은 마늘조직의 파괴시 자체효소인 S-lyase에 의하여 기질인 S-allyl-cysteine-sulfoxide의 분해로 생성된 thiosulfonate, diallyl disulfide를 비롯한 휘발성 함황화합물이 주를 이루고 있다^(1,2). 특히 우리나라 사람은 이러한 마늘의 휘발성 함황 성분을 좋아하여 그 발현 정도로 마늘의 품질 평가 기준을 삼고 있다.

마늘의 항균성⁽³⁾, 항암성⁽⁴⁾, 혈청콜레스테롤 저하작용⁽⁵⁾, 항당뇨 및 혈압강하 작용⁽⁶⁾ 등의 생리활성에 관한 보고가 발표되면서 마늘의 냄새를 싫어하는 구미인과 일본인들에게 있어서도 육류 및 그 가공제품에 마늘이 첨가되는 등, 최근 범세계적으로 그 소비량이 증가하고 있다. 그러나 수확 후의 마늘은 다량의 수분을 함유하고 있어 장기 보존과 유통의 간편화를 위하여는 건조제품의 형

태로 가공처리할 필요성이 있으며 따라서 마늘건조시의 휘발성 함황화합물의 소실을 적게할 수 있는 효율적인 건조방법의 확립이 요구되고 있다.

이에 본인 등은 마늘의 품질보존을 위한 효율적인 건조방안을 모색하기 위하여 마늘의 품질 평가의 척도가 되는 휘발성 함황화합물을 추출, 분리, 동정하고 건조 온도에 따른 이들 성분의 변화를 조사하였으므로 보고하는 바이다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 마늘은 경북 의성군 안평면 대사동 소재 농원에서 수확한 한지형 의성종으로 음건한 후 인편의 중량이 6g(±0.5g)의 외관이 건전한 것을 선별, 박피하고 0.2 cm 두께로 세절하여 건조용 시료로 사용하였다.

이때 건조용 시료의 초기 수분함량은 61.4~61.9%이었다.

마늘의 건조

마늘의 건조는 송풍기, 공기 가열부, 건조실, 온도제어 및 기록부로 구성된 실험용 열풍건조기(L×W×H, 900×450×500 mm)를 사용하였고 건조온도는 50, 60, 70, 80°C로 하였다.

Corresponding author: Shin-Kyo Chung, Department of Food Science and Technology, Kyung-pook National University, Daegu 702-701, Korea

취발성 함황성분의 분석

마늘의 취발성 함황성분의 추출은 Oaks 등⁽⁷⁾의 용매 추출법과 연속 수증기증류법을 이용하였다. 용매추출법은 건조 박편 5g을 hexane 25 ml와 내부표준물질로 p-cymene 0.5 μ l를 첨가하여 25°C에서 10시간 추출 후 200 μ l까지 감압농축하여 분석용 시료로 하였다. 연속수증기 증류법은 Likens-Nikerson의 장치를 개량하여⁽⁸⁾ 건조 박편 30g을 250 ml의 증류수와 내부표준물질(0.02% 1,2-dichloroethane) 10 ml를 첨가하여 120분간 추출한 다음 무수황산나트륨을 소량 첨가하여 여과하고 감압농축한 뒤 다시 질소 기류하에 200 μ l까지 농축하여 분석용 시료로 사용하였으며 추출 용매는 n-pentane/diethyl ether(2/1, v/v)의 혼합용매를 사용하였다.

추출, 농축한 취발성 함황성분의 분리 및 동정은 GC(Vista 402, Varian Co.)와 GC/MS(Varian 3700 GC linked to Finnigan MAT 112 MS)를 사용하였다. Column은 BP-10 fused silica capillary column(0.32 mm \times 30m), column 온도는 40°C(15분 유지)에서 240°C(8분 유지)까지 5°C/min로 승온하였다. 주입기 및 검출기 온도는 각각 250°C 및 270°C로 하였고 carrier gas는 He를 사용하였다. GC/MS 조건은 이온화 전압 70 eV, 이온 및 분리 온도는 250°C, mass range는 30~330 m/e로 하였다. GC에서 분리된 각 peak 성분의 동정은 authentic sample과의 retention time 및 GC/MS에 의한 mass spectrum을 비교하고 그 외의 peak는 mass spectrum 으로부터 NBS(National Bureau of standard)의 Reference Data 및 MSDC(Mass Spectrometry Data Center)의 Eight Peak Index와 비교하여 확인하였다.

동정한 취발성 함황성분의 함량은 내부표준물질의 peak 면적에 대한 각 성분 peak의 상대적 면적비로 하였다.

결과 및 고찰

마늘 취발성 함황 성분의 분리 및 동정

hexan으로 용매추출한 향기성분과 연속 수증기 증류법에 의하여 추출한 마늘 향기 성분의 크로마토그램은 Fig. 1, 2와 같다. hexan 추출법으로는 약 16종의 성분이 분리되어 이중 표준품을 이용하여 dimethyl sulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide를 동정하였고, allyl methyl sulfide, allyl methyl disulfide, allyl propyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide를 GC/MS로 확인하였다. 이러한 결과는 용매추출에 의한 마늘의 향기성분이 diallyl disulfide와 mono-, trisulfide로 구성되어 있다는 Freeman 등⁽⁹⁾, Brodnitz 등⁽¹⁰⁾의 보고와 유사하였다.

수증기 증류법으로는 약 30여종의 피크가 분리되었다. 이 중 11종을 동정하였으며 동정된 향기 성분은 Fig. 2와 같다. Allyl alcohol, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide와 dipropyl disulfide는 표준품과의 retention time을 비교하여 GC로 확인하였

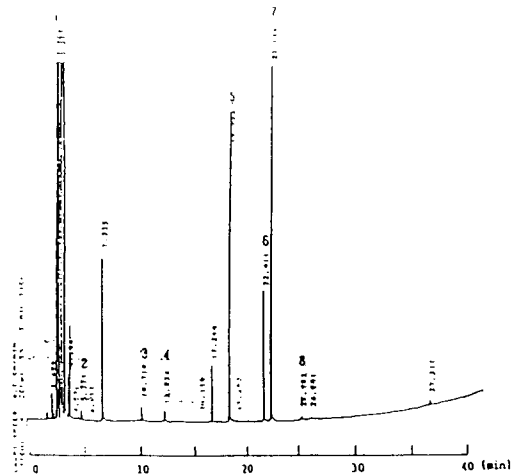


Fig. 1. Gas chromatogram of hexane extracts from raw garlic Peak No. 1. dimethyl sulfide (GC, MS) 2. allyl methyl sulfide (MS) 3. diallyl sulfide (GC, MS) 4. allyl methyl disulfide (MS) 5. diallyl disulfide (GC, MS) 6. allyl propyl disulfide (MS) 7. allyl methyl trisulfide (MS) 8. diallyl trisulfide (MS)

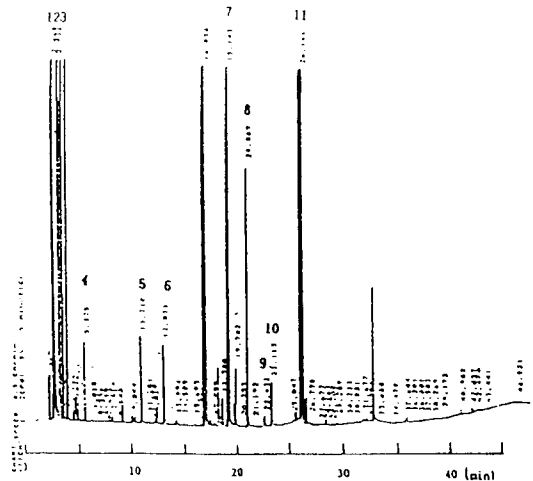


Fig. 2. Gas chromatogram of steam distillation extracts from raw garlic Peak No. 1. allyl alcohol (GC) 2. methyl mercaptan (GC) 3. dimethyl sulfide (GC, MS) 4. allyl methyl sulfide (MS) 5. diallyl sulfide (GC, MS) 6. allyl methyl disulfide (MS) 7. diallyl disulfide (GC, MS) 8. dipropyl disulfide (GC, MS) 9. allyl propyl disulfide (MS) 10. allyl methyl trisulfide (MS) 11. diallyl trisulfide (MS)

으며 allyl methyl sulfide, allyl methyl disulfide, allyl propyl disulfide, allyl methyl trisulfide와 diallyl trisulfide는 GC/MS로 확인하였다.

이는 Tokarska 등⁽¹¹⁾이 수증기 증류한 마늘의 향기

Table 1. Changes in the relative amounts of volatile compounds of hexane extracts from garlic dried at various temperatures

Compounds	Raw	Drying temperatures (°C)			
		50	60	70	80
Dimethyl sulfide	58	48	45	41	38
Allyl methyl sulfide	24	21	14	11	17
Diallyl sulfide	46	37	29	13	21
Allyl methyl disulfide	38	34	25	16	22
Diallyl disulfide	493	198	190	58	123
Allyl propyl disulfide	252	184	153	82	108
Allyl methyl trisulfide	738	423	286	117	129
Diallyl trisulfide	112	100	68	34	74

*Peak area of ρ -cymene used for internal standard=100.

Table 2. Changes in the relative amounts of volatile sulfur compounds in steam distillation extracts from garlic dried at various temperatures

Compounds	Raw	Drying temperatures (°C)			
		50	60	70	80
Allyl alcohol	238	210	89	47	19
Methyl mercaptan	154	137	109	42	19
Dimethyl sulfide	143	114	103	97	61
Allyl methyl sulfide	68	59	46	42	35
Diallyl sulfide	179	152	118	108	90
Allyl methyl disulfide	114	72	67	49	36
Diallyl disulfide	3223	3004	2927	1734	2350
Dipropyl disulfide	543	330	248	129	131
Allyl propyl disulfide	174	142	79	54	33
Allyl methyl trisulfide	189	137	121	114	88
Diallyl trisulfide	3270	3834	3958	4269	4818

*Peak area of 1,2-dichloroethane used for internal standard=10000.

성분에서 di-, tri sulfide, thiopene 및 allyl thiosulfinate 등을 동정한 보고와 유사하며 용매 추출법에 비하여 보다 많은 향기성분이 분리된 것은 수증기 증류시 가열에 의한 2차적으로 생성된 향기 성분과 diallyl disulfide를 100°C 24시간 처리시 GC로 21개의 피크를 검출한 Granorth⁽¹²⁾의 보고로 미루어 주된 향기 성분인 diallyl disulfide의 열분해에 의한 것도 다수 포함되어 있으리라 사료된다.

건조온도에 따른 휘발성 함황 성분의 변화

hexan으로 추출한 휘발성 함황성분의 생 마늘과 건조 마늘의 함량을 내부 표준 물질에 대한 상대적인 값으로 나타낸 결과는 Table 1과 같다.

hexan 추출의 경우는 allyl methyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl propyl disulfide, diallyl trisulfide의 순으로 함량이 높게 나타났으며 이들의 함량이 전 향기 성분의 90% 정도를 차지하였다.

또한 열풍 건조시 건조 온도에 따라 이들 향기 성분은 50°C에서 약 40%, 60°C에서 55%, 70°C에서 80% 정도

감소하였으며 그 이상의 온도에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이는 양파의 열풍건조시 향기 성분의 소실에 관한 Berhard⁽¹³⁾의 보고와 유사하였다.

성분별로는 diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide의 함량의 감소가 가장 컸으며 diallyl trisulfide의 함량이 비교적 적게 감소하였다.

Table 2는 수증기 증류법으로 추출한 생마늘, 건조 마늘의 휘발성 함황성분 함량을 내부표준물질인 1,2-dichloroethane에 대한 피크의 면적비로 환산하여 비교한 것이다. 생마늘의 휘발성 함황성분의 함량은 hexan추출한 것과는 다르게 diallyl disulfide, diallyl trisulfide의 함량이 전 휘발성성분의 약 80% 정도를 차지하였으며 allyl propyl disulfide의 함량이 낮게 나타났다. 또한 건조 온도에 따른 향기 성분의 소실은 hexan추출에 비하여 상당히 적게 나타났는데 70°C에서 20%, 80°C에서 10% 정도 감소하였다.

전반적으로 마늘의 휘발성 함황성분은 건조온도가 상승함에 따라 감소율이 증가하였으나, 70°C에서 건조한 마늘이 80°C에서 건조한 마늘보다 향기성분의 소실이 크게 나타났다. 이는 고온건조시 건조초기 가용성물질의 급격한 표면이동으로 형성된 건조피막에 의해 물보다 분자량이 큰 방향성분이 포획되어 그 이동이 억제된 때문이 아닌가⁽¹⁴⁾ 생각된다.

수증기 증류한 휘발성 함황성분은 건조시 hexan 추출한 것에 비하여 그 소실량이 상당히 적고 또한 diallyl trisulfide의 함량은 오히려 증가하는 것으로 나타났다. Lawson 등⁽¹⁵⁾은 마늘 향기의 주된 기질은 alliin이나 이외에도 소량의 methyl-, trans-1-propenyl sulfoxide와 r-glutamyl-S-allyl cysteine 등의 dipeptide도 향기 성분의 전구체로서 작용한다고 보고하였다. 또한 Yu 등⁽¹⁶⁾은 pH를 달리하여 마늘 추출물의 휘발성 성분의 생성도를 조사하고 중성 pH부근에서 최대가 됨을 보고하였다. 따라서 마늘의 향기 성분은 효소와 기질의 작용에 의해 2차적으로 발생하는 분해 산물인 점으로 보아 건조 후 잔존 기질의 양이 같더라도 추출 방법과 조건에 따른 관련 효소의 잔존활성에 따라 최종적으로 추출되는 향기성분의 함량이 달라질 수도 있을 것으로 생각되며 향후 건조 및 추출조건에 따른 기질 S-allyl-cysteine-sulfoxide 등의 함량과 S-lyase 등의 관련효소의 활성, 이에 따른 생성 향기성분의 복합적인 관계가 규명될 필요성이 있다.

요 약

마늘의 휘발성 함황성분을 용매추출 및 수증기 증류법에 의하여 추출하여 GC와 GC/MS에 의하여 분리 동정하고 건조온도에 따른 이들의 함량 변화를 조사하였다.

hexan 추출물에서 8종, 수증기증류물에서 11종의 향기성분을 동정하였으며 이들 중 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide가 대부분을 차지하였다.

건조온도가 증가함에 따라 마늘의 휘발성 함황성분은

hexan 추출물에서 40~75%까지 감소하였고 수증기 증류물에서는 10~20% 정도 감소하였다. 휘발성 황화합물 중 diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide의 함량은 크게 감소한 반면 diallyl trisulfide의 함량은 비교적 적게 감소하였다.

문 헌

1. Stoll, A. and Seebeck, E.: Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. *Advan. Enzymol.*, 11, 377(1951)
2. Schultz, O.E. and Mohrman, H.L.: Analysis of constituents of garlic. I. Thin layer chromatography of garlic oil. *Pharmazie*, 20, 379(1965)
3. Shashikanth, K.N., Basappa, S.C. and Murthy, V.S.: Studies on the antimicrobial and stimulatory factors of garlic(*Allium sativum* L.). *J. Food Sci. and Technol.*, 118, 44(1981)
4. Cheng, M.H. and Jung, T.C.: Effect of allithiamine on sacroma-180 tumor, *Tai-wan I Husuch Hui Tsa chif* 80(4), 385(1981)
5. Sharma, K.K.: Effect of onion and garlic on serum cholesterol on normal subjects. *Mediscope* 22(7), 134 (1979)
6. Jain, R.C. and Vyas, C.R.: Garlic in alloxan-induced diabetic rabbits. *Am. J. Clin. Nutr.* 28(7), 684(1975)
7. Oaks, D.M. Hartmann, H. and Dimick, K.P.: Analysis of sulfur compounds with electron capture hydrogen flame dual channel gas chromatography. *Anal. Chem.*, 36, 1560(1964)
8. 석호문: Roasting 온도가 쌀 보리 맥아의 향기 생성에 미치는 영향. 중앙대학교 박사학위논문(1987)
9. Freeman, G.G. and Mossadeghi, N.: Influence of sulfate nutrition on the flavor components of garlic (*Allium Sativum* L.) and wild onion(*A. Vineal*). *J. Sci. Fd Agric.*, 22, 330(1971)
10. Brodnitz, M.H., Pascale, J.V. and Derslice, L.V.: Flavor components of garlic extracts. *J. Agr. Food Chem.*, 19, 273(1971)
11. Tokarska, B. and Karwowska, K.: The role of sulfur compounds in evaluation of flavoring value of some plant raw materials. *Nahrung* 27(5), 443(1983)
12. Granorth, B.: Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other Allium species. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser.*, A2, 154(1970). cited from *Advances in Food Res.*, 22, 83(1976)
13. Bernhard, R.A.: Comparative distribution of volatile aliphatic disulfides derived from fresh and dehydrated onion. *J. Fd. Sci.*, 33, 298(1968)
14. Mazza, G.: Volatiles retention during the dehydration of onion (*Allium cepa* L.). *Lebensm-Wiss. u-Technol.*, 12, 133(1979)
15. Lawson, L.: Allicin and other thiosulfinates and their precursors and transformation products from garlic and garlic products. In *Human Medicinal Agents from plants*; Kinghorn, A.D., Balandrin, M.F., Eds.; American Chemical Society, Washington D.C., 306(1992)
16. Yu, T.H., Wu, C.M. and Liou, Y.C.: Effects of pH adjustment and subsequent heat treatment on the formation of volatile compounds of garlic. *J. Fd. Sci.*, 54(3),632(1989).

(1994년 7월 18일 접수)