

국내산 마늘의 향미성분

신동빈 · 석호문 · 김지현* · 이영춘*
한국식품개발연구원, *중앙대학교 식품공학과

Flavor Composition of Garlic from Different Area

Dong-Bin Shin, Ho-Moon Seog, Ji-Hyun Kim* and Young-Chun Lee*

Korea Food Reserach Institute,

*Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

Abstract

Garlic from 4 main growing area was analyzed for the composition related to garlic flavor. Twenty-eight volatile compounds in garlic were separated by GC and twenty five were identified by GC/MS. Total peak area was high in garlic from Sōsan, and low from Hampyōng. However, no significant difference was found in total peak area of sulfur compounds for garlic from Namhae, Sōsan, and Uisōng. The results of free sugars analysis showed that relatively large amount of 1-kestose, 1-nystose, and 1-F-fructosyl nystose known as fructooligosaccharide were found in garlic in addition to glucose, fructose, and sucrose. Garlic from Sōsan contained high amount of 1-nystose and 1-F-fructosyl nystose. Total free amino acid content in garlic was in a range of 2036.1~2704.0 mg%, and it was higher in garlic from Sōsan and Uisōng. Lactic acid, pyruvic acid, oxalic acid, malonic acid, fumaric acid, levonic acid, succinic acid, malic acid, citric acid and pyroglutamic acid were found in garlic. Total organic acid content in garlic was 1905.7~2359.2 mg%, and garlic from Hampyōng had relatively low organic acid contents.

Key words: garlic, volatile compound, free amino acid, free sugar, organic acid

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과(Liliaceae) 과속(*Allium*)⁽¹⁾에 속하는 인경작물로서 예로부터 향신료는 물론 약용으로도 널리 사용되어 왔다. 마늘의 원산지는 중앙아시아와 지중해연안 지방으로 전해지고 있으며 우리 나라를 비롯한 중국, 인도, 미국 및 남부유럽 등지에서 광범위하게 재배되고 있다. 우리 나라에서 재배되는 마늘은 생태형에 따라 한지계와 난지계로 구분된다. 한지계 마늘은 서산, 의성, 단양등 내륙지역에서 재배되고, 난지계 마늘은 남해, 함평, 무안 등 남해안 지방에서 재배되는 품종으로 후자는 전자에 비하여 휴면기간이 짧다⁽²⁾.

마늘은 독특한 향미 특성을 지니고 있어 각종 음식의 향신료 및 절임류로 이용되고 있다. 또한 최근에는 마늘의 항균성, 항암성, 항혈전성 및 항산화성^(3,4)이 일

부 밝혀지면서 건강보조식품 및 의약품의 소재로도 활용되고 있는 추세다. 마늘을 향신료 및 건강보조식품의 원료로 사용하는데 있어서 가장 중요한 품질특성은 마늘의 향미특성이다. 예를 들어 건강보조식품 및 가공식품의 원료로 사용하기 위해서는 가급적 마늘 냄새가 없는 마늘소재를 수요자는 원하고 있으며 향신료로서는 신선한 마늘의 냄새를 유지하고 있어야 한다. 이러한 마늘의 향미특성은 가공방법에 따라 많은 차이를 나타내지만 마늘의 품종 및 재배조건에 따라서도 차이가 있는 것으로 보고되고 있다. Ueda⁽⁵⁾ 등은 일본산 마늘 13종에 대하여 alliin, cycloalliin 등 황화합물과 향미에 영향을 주는 유리아미노산을 분석한 결과 품종 및 재배지역에 따라 많은 차이가 있다고 보고하였다.

마늘의 독특한 향미특성과 생리적 특성을 살려 소비자가 요구하는 다양한 제품을 개발하기 위해서는 먼저 마늘의 품종과 재배조건에 따른 향미성분의 변화에 대한 연구가 선행되어야 할 것으로 사료된다. 그러나 이에 대한 국내의 연구결과는 보고된 바가 없다. 따라서

Corresponding author: Dong-Bin Shin, Korea Food Reserach Institute, Backhyun-Dong, Bundang-Ku, Kyungki-Do, 463-600, Korea

본 연구에서는 한지계 및 난지계 마늘로 대표되는 서산, 의성, 남해 및 함평지역에서 재배된 마늘에 대한 향미특성을 분석하여 그 결과를 얻었기에 보고한다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 마늘은 '97년산 의성, 서산, 남해 및 함평 지역에서 생산된 마늘로 '97년 8월 현지 농협 및 농가에서 직접 구매하였다. 구매한 마늘은 박피후 polyethylene 필름으로 포장하여 -80°C 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

일반 성분 분석

마늘의 일반성분은 A.O.A.C.방법⁶⁾에 따라 분석하였다. 즉, 수분함량은 100°C 상압 가열건조법, 조지방함량은 Soxhlet 추출법, 조단백질 함량은 Kjeldahl법, 회분은 550°C 회화회법을 이용하여 분석하였다. 그리고, 탄수화물은 100에서 수분, 조단백질, 조지방 및 회분을 뺀 값으로 결정하였다.

향기성분 분리 및 비교

향기성분은 dynamic headspace법에 따라 purge and trap concentrator (Tekmar LSC 3000, Ohio, U.S.A.)을 사용하여 포집하였다⁷⁾. 시료는 20 mesh 크기로 분쇄한 마늘 1.0 g과 내부표준 물질용액 25 µL를 시료병에 취하여 온도를 40°C로 유지하고 질소를 분당 60 mL 속도로 30분간 purging하면서 추출하였다. Purging에 의하여 추출한 향기성분은 60~80 mesh의 Tenax GC (polymer of 2,6-diphenyl-p-phenyl-oxide)가 충전된 흡착관(12×1/8 stainless steel)에 흡착시켰다. 흡착 후 수분을 제거하기 위해 dry purge를 3분간 실시하였으며 탈착은 흡착관을 50°C로 예비가열한 후 180°C에서 3분간 가열하였다. 탈착된 향기성분은 자동적으로 즉시 flame ionization detector (FID)와 DB-5칼럼(fused silica capillary column, 60 m×0.31 mm I.D., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, CA, U.S.A.)이 장착된 GC (Hewlett-Packard 5890, CA, U.S.A.)에 주입되어 분리하였다. Injector와 detector온도는 각각 230°C 및 250°C로 하였고 오븐 온도는 35°C에서 3분간 유지한 후 분당 1.5°C씩 220°C까지 상승시켜 220°C에서 10분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 분당 유속을 1.2 mL로 하였으며 split ratio는 1:20로 유지하였다. 산지별 마늘의 향기 성분에 대한 상대적 비교는 내부 표준물질의 피크면적을 기준으로 일정한

값으로 환산된 피크면적을 10,000으로 나눈 값을 이용하여 비교하였다. 내부표준물질로는 diethyl disulfide (Waco chemical, Japan) 25 mg을 물 200 mL에 용해한 것을 사용하였다.

향기성분의 동정

GC에 의하여 분리된 향기성분의 동정은 gas chromatograph-mass spectrometer (GC/MS: Hewlett-Packard 5972 system, CA, U.S.A.)를 이용하였다. 향기성분의 추출 및 주입은 전술한 GC방법과 동일하게 하였다. 시료 도입을 위한 interface 온도는 200°C, ionization voltage는 70 eV, resolution은 1000, mass range는 30~300 m/e로 하였으며 그밖의 조건은 향기성분의 분리를 위한 GC 조건과 같다. GC 및 GC/MS로부터 얻어진 피크는 n-alkane을 이용하여 각각의 피크에 대한 Kovats' retention index를 구하여 동정하였다. 또한 표준물질이 있는 경우는 표준물질의 분석결과를 이용하여 동정하였고 그밖의 물질은 GC/MS에 내장된 Wiley library와 비교하여 동정하였다.

유리당 분석

마늘중의 유리당 분석은 이온 크로마토그래프 (Dionex Bio LC, Sunnyvale, CA, U.S.A.)을 이용하여 분석하였다⁷⁾. 마늘의 유리당 추출을 위해 20 mesh로 분쇄한 마늘 펄프 1 g을 삼각플라스크에 취하고 증류수로 전체량이 100 g이 되도록 하였다. 이에 음이온 및 양이온 혼합교환수지(mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A.) 3 g을 넣고 18°C에서 150 rpm으로 4시간 동안 교반 한 후 이온성 물질을 수지에 흡착, 제거하였다. 이온크로마토그래피를 위해 상등액을 membrane filter (pore size 0.2 µm)로 여과하여 이를 Table 1과 같

Table 1. Operating conditions for sugar analysis by ion chromatography

Instrument	Dionex Bio LC (Dionex, Sunnyvale, CA 94086)
Column	Carbopac PA 1 (4.0×250 mm)
Eluant #1	100 mM NaOH
Eluant #2	100 mM+1 M Sodium acetate
Gradient	Eluent #1 from 0 to 6 min, ramp to 100% Eluant #2 at 46 min
Flow rate	1.0 mL/min
Chart speed	1.0 cm/min
Detector	PAD (3K)
E1	0.1 volts t1:2 (300 msec)
E2	0.6 volts t2:2 (120 msec)
E3	0.8 volts t3:5 (300 msec)

은 조건의 이온크로마토그래프에 10 μ L를 주입하였다. 당의 정성 및 정량을 위해 표준물질로 사용된 glucose, fructose 및 sucrose는 Sigma 제품(MO, U.S.A.)을, 1-kestose, nystose 및 1-fructofuranosynystose는 Waco사(Osaka, Japan)제품을 사용하였다.

유리아미노산 분석

마늘중의 유리아미노산은 HPLC (Water system, MA, U.S.A.)를 이용하여 AccQ-Tag 방법에 의하여 분석하였다. 즉 20 mesh로 분쇄한 마늘 펄프 1 g을 삼각플라스크에 넣고 이에 75% 에탄올 80 mL를 가하고 150 rpm으로 1시간 교반 한 다음 이를 100 mL로 정용하여 여과하였다. 여과액 5 mL를 취하여 감압건조 후 0.1N HCl 5 mL를 가하여 용해한 후 membrane filter (pore size 0.2 μ m)로 여과하여 5 μ L를 HPLC에 주입하였다. 유리 아미노산 분석을 위해 칼럼은 Nova-Pak C₁₈ (3.9 \times 150 mm, Water, MA, U.S.A.)을 사용하였고 칼럼의 온도는 33 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 검출기는 형광검출기(fluorescence detector, wavelength: Ex. 250 nm Em. 395 nm)를 이용하였고 용매 A는 0.14 M sodium acetate (pH 5.02), 용매 B는 60% acetonitrile를 사용하여 gradient system으로 분리하였다. 즉 최초에는 용매 A를 100%, 0.5분에는 용매 A를 98%, 15분에는 용매 A를 93%, 19분에는 용매 A를 87%, 33분에는 용매 A를 68%가 되게 흘렸으며, 33분에서 38분간은 용매 B만을 흘렸고, 38분에서 48분까지는 용매 A로 칼럼을 평형화하였다.

유기산 분석

마늘중의 유기산은 gas chromatograph을 이용하여 분석하였다¹⁾. 유기산 추출을 위해 20 mesh로 분쇄한 마늘 펄프 5 g을 삼각플라스크에 취하고 이에 75% 에탄올 100 mL를 넣어 150 rpm에서 3시간 교반 후 여과하였다. 여과액을 감압 농축하여 에탄올을 제거한 후 음이온 및 양이온 혼합교환수지(mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A.)에 유기산을 흡착시키고

100 mL 탈이온 정제수로 resins를 세척하였다. 흡착된 유기산은 6N 포름산(formic acid)으로 용출시켜 이를 감압건조하였다. 감압건조한 시료에 14% BF₃/methanol 용액 5 mL, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는 chloroform용액 2 mL 및 무수 Na₂SO₄를 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80 $^{\circ}$ C의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화하였다. 이를 10 mL의 시험관에 옮긴 다음 4 mL의 포화 ammonium sulfate 용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수 Na₂SO₄로 탈수하여 0.4 μ L를 flame ionization detector (FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30m \times 0.32mm I.D., 0.25 μ m film thickness, CA, U.S.A.)이 장착된 GC (Hewlett-Packard 5890, CA, U.S.A.)에 주입하여 분리하였다. Injector와 detector 온도는 각각 250 $^{\circ}$ C 및 270 $^{\circ}$ C로 하였고 오븐 온도는 70 $^{\circ}$ C에서 1분간 유지한 후 분당 5 $^{\circ}$ C씩 230 $^{\circ}$ C까지 상승시켜 230 $^{\circ}$ C에서 8분간 유지하도록하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 분당유속은 1.2 mL, split ratio는 1:60로 유지하였다.

유기산을 비롯한 향기성분, 유리당 등의 분석항목에 대한 시험결과는 3회 반복시험한 결과로부터 구하였다.

결과 및 고찰

일반성분

산지별 마늘의 수분, 조단백질, 조지방, 회분 및 탄수화물 함량을 측정된 결과는 Table 2와 같다. 의성 및 함평산 마늘의 수분함량은 각각 62.4% 및 61.6% 이었으며 서산 및 남해산 마늘은 각각 68.3% 및 66.7%이었다. 조단백질, 조지방 및 회분함량을 건조물 함량으로 계산한 결과 조단백질은 18.3~22.7%, 조지방은 0.3~0.6%, 조회분은 3.4~4.4%의 범위를 나타내었다. 의성, 남해 및 함평산 마늘의 탄수화물함량은 76.0~77.6%로 산지간 차이는 없었으나 서산산 마늘은 72.5%를 나타내었다. 마늘은 수확후 장기간 저장을 위해 통풍이 잘되고 서늘한 곳에서 30~40일간 자연건

Table 2. Proximate composition of garlic from diffrent area

(unit; %)

	Sōsan	Uisōng	Namhae	Hampyōng
Moisture	68.3 \pm 0.28	62.4 \pm 0.28	66.7 \pm 0.28	61.6 \pm 0.42
Crude protein ¹⁾	22.7 \pm 0.54	18.3 \pm 0.53	19.2 \pm 0.51	19.5 \pm 0.52
Crude fat ¹⁾	0.3 \pm 0.04	0.5 \pm 0.04	0.6 \pm 0.02	0.5 \pm 0.02
Crude ash ¹⁾	4.4 \pm 0.40	3.4 \pm 0.17	4.2 \pm 0.13	3.4 \pm 0.17
Carbohydrate ¹⁾	72.5 \pm 0.89	77.6 \pm 1.14	76.0 \pm 1.52	76.5 \pm 1.80

¹⁾The contents of crude protein, fat, ash and carbohydrate was calculated by dry basis.

조하든지, 30~40°C의 건조기에서 예건 처리를 하여 수분함량이 64% 이하가 되도록 하는 것이 바람직 한 것으로 알려져 있다⁹⁾. 이와 같은 사실로 미루어 볼 때 의성 및 함평 마늘은 예건 처리가 이루어진 마늘로 사 료된다.

향기성분

산지별 마늘의 향기성분을 분석한 결과는 Table 3과 같다. GC를 이용하여 마늘의 향기성분을 분리한 결과 28개의 주요 피크를 얻었으며 GC/MS로 이중 25종의 화합물을 동정하였다. 확인된 25종의 향기성분은 황 함유화합물 16종, aldehyde류 3종, alcohol류 3종, 그밖 에 ketone, hydrocarbon 및 furan 유도체류 각각 1종 이

었다. 이중 diallyl disulfide가 총피크면적의 60% 이상 을 차지하는 것으로 나타나 마늘의 가장 중요한 향기 성분임을 알 수 있었다.

산지별 마늘의 향기성분을 총피크면적을 기준으로 볼때 서산 마늘이 가장 높았고 남해와 의성산 마늘이 비슷한 수준이었으며, 함평산은 낮은 것으로 나타났 다. 향기성분 총면적에 대한 황함유화합물 함량비를 계산한 결과 남해, 의성, 서산 마늘은 82.7~84.3%이었고 함평 마늘은 78.7%이었다. 한편 총면적에 대한 aldehyde류의 함량비는 함평산 마늘이 8.7%, 의성과 서산 마늘이 각각 7.6%, 7.5%이었으며 남해산 마늘은 6.2%이었다. Alcohol류의 경우는 함평산 마늘이 7.5%, 남해산 마늘이 6.4%, 의성산 마늘이 6.0%, 서산 마늘

Table 3. Identification of volatile compounds in garlic from different area

(Unit: peak area count/10000)

PN	I _R ¹⁾ (DB-5)	Compound	Sōsan	Uisōng	Namhae	Ham pyōng	Iden- tification
1		1-Propene	40.7	30.5	74.5	64.4	MS ²⁾ , T ³⁾
2		2-Propenal	684.2	631.7	564.9	555.0	MS, T
3		2-Propene-1-ol	968.6	765.5	872.6	761.0	MS, Rt
4	609	unknown	308.6	207.2	148.9	284.4	MS, T
5	654	2-Butenal	44.4	60.6	46.4	59.2	MS, T
6	704	Allyl methyl sulfide	92.4	96.2	65.6	31.9	MS, Rt
7	735	Dimethyl disulfide	18.0	12.1	8.9	8.4	MS, Rt
8	749	2,4-Dimethylfuran	148.7	89.2	80.2	105.8	MS, T
9	764	Unknown	6.5	5.4	-	7.4	
10	776	5-Hexen-2-one	47.4	28.7	37.2	57.0	MS, T
11	801	Hexanal	554.5	311.4	262.2	291.8	MS, Rt
12	856	Diallyl sulfide	490.0	349.8	303.4	276.1	MS, Rt
13	889	1-Hexanol	7.5	6.1	7.0	-	MS, Rt
14	914	1,4-Dithiane	1,343.8	1,486.9	850.4	311.3	MS, T
15	928	Trans-propenyl methyl disulfide	11.9	7.3	7.4	-	MS, T
16	937	Cis-propenyl methyl disulfide	48.6	68.3	23.2	11.3	MS, T
17	951	4-Methyl-1,3-oxathiolane	123.9	81.1	114.4	123.9	MS, T
18	962	2-ethoxy-1-propanol	30.3	25.8	26.3	20.3	MS, T
19	966	Dimethyl trisulfide	22.1	13.8	9.1	-	MS, T
20	1002	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	22.1	11.5	20.7	25.9	MS, T
21	1066	unknown	31.5	13.9	9.9	10.0	
22	1082	Diallyl disulfide	10,997.6	7,889.0	9,834.5	6,736.4	MS, Rt
23	1094	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	113.6	119.0	114.1	68.1	MS, T
24	1102	3-allylthiopropionic acid	552.0	700.3	403.7	314.6	MS, T
25	1137	Allyl methyl trisulfide	73.2	52.9	50.7	25.1	MS, T
26	1188	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin	48.9	18.4	27.4	52.9	MS, T
27	1217	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin	82.7	35.5	54.7	92.5	MS, T
28	1306	Diallyl trisulfide	106.0	98.4	74.8	97.1	MS, T
Total			17019.7	13216.4	14093.1	10391.8	

¹⁾I_R: Kovats' retention indices.

²⁾MS: mass spectrometry.

³⁾T: tentative.

이 5.9%를 나타내었다.

마늘의 향기성분은 alliin이 alliinase에 의하여 allacin으로 되고 allacin이 분해되어 안정한 황화합물, 알콜 및 알데하이드 물질을 생성하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁰⁾. Boelens⁽¹¹⁾과 Carson⁽¹²⁾에 의하면 마늘 및 양파의 황합유화화물은 thiosulfinate류가 분해되어 diallyl disulfide를 형성하고 이것이 마늘중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl 유도체 화합물들과 상호 작용하여 disulfide, trisulfide 및 더욱 복잡한 황화합물을 생성한다고 보고하였다. Yu 등⁽¹³⁾은 마늘의 향기성분을 Likens-Nickerson장치로 추출하여 분석한 결과 35개의 향기성분을 GC로 분리하였으며 GC/MS로 allyl methyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, 1,3-dithiane, *trans*-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl trisulfide, isobutyl isothiocyanate, 2-propen-1-ol, 1-hexanol, 2,4-dimethylfuran, 1-propene, 1-hexanol 등 30개의 물질을 확인하였다. 본 연구결과를 이들의 연구결과와 비교해 볼 때 18개 화합물 즉, 2-propen-1-ol, 2,4-dimethyl furan, allyl methyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, 1,3-dithiane, *trans*-propenyl methyl disulfide, *cis*-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl trisulfide, 1-hexanol, 2-propenal, 1-propene은 일치하는 것으로 나타났다. Spare와 Virtanen⁽⁶⁾은 thiosulfinate류로부터 알콜류이 생성되고 알콜류가 산화되어 aldehyde 화합물이 생성된다고 하였다. 배⁽¹⁵⁾ 등은 마늘 착즙액중에 2-butanal과 hexanal이 있는 것으로 보고하였다. 마늘의 주요한 성분으로 알려진 allacin은 매우 불안정한 물질로 실온에서도 다른 화합물로 변화하는 것으로 보고되고 있다. Block⁽¹⁶⁾은 3분자의 allacin이 결합하여 2분자의 ajoene을 형성하며 또한 allacin으로부터 생성된 thioacrolein은 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin과 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin으로 변화한다

고 하였다. Brodnitz 등⁽¹⁷⁾의 연구에 의하면 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin과 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin은 allacin이 GC로 분석하는 도중에 분해된 산물이지만 마늘에 존재하는 성분은 아니라고 하였다. Yu⁽¹⁸⁾ 등은 HPLC를 이용하여 마늘착즙액을 분석한 결과 신선한 착즙액에서는 allacin 피크를 얻을 수 있었으나 40°C에서 144시간 방치한 착즙액에서는 allacin 피크를 확인할 수 없었다고 하였다. 또한 그는 GC로 동일 착즙액을 분석한 결과 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin과 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin은 확인할 수 있었으나 allacin은 확인할 수 없었다고 보고하였다.

유리당

마늘에 존재하는 유리당을 이온크로마토그래프로 분리하여 표준물질과 비교한 결과 glucose, fructose, sucrose, 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose을 확인하였다.

확인된 6종의 유리당을 정량한 결과 Table 4와 같다. 이들 유리당의 총합량은 한지계 마늘이 난지계 마늘 보다 더 많이 함유되어 있었다. 즉, 총량을 기준으로 볼 때 한지계인 서산 및 의성산은 각각 마늘 100 g 당 6365.9 mg 및 5532.7 mg이었으나 난지계인 남해와 함평마늘은 각각 4198.2 mg와 3755.5 mg이 함유되어 있었다. 마늘의 sucrose 함량은 확인된 유리당 총합량의 50~60%를 차지하였고 단당류인 glucose와 fructose는 총유리당 함량의 7%미만이었다. Fructooligosaccharide인 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose는 30~44%정도 함유되어 있었으며 이중 1-nystose가 많이 함유되어 있었다. Fructooligosaccharide함량을 산지별로 보면 서산 및 의성산은 건조물 100 g당 각각 2796.5 mg 및 2070.9 mg이 함유되어 있었으며 남해 및 함평마늘은 각각 1268.5 mg 및 1132.0 mg이 함유되어 있었다. 서산산 마늘의 경우 1-F-fructosyl nystose가 fructooligosaccharide중 가장 많았으며 이는 다른 지역의 마늘에 비하여 1.5~2배 정도 많은 것으로 나타났

Table 4. Free sugar contents of garlic from different area

(Unit: mg/100 g garlic, dry weight)

Neutral sugars	Sōsan	Uisōng	Namhae	Hampyōng
Glucose	91.2±1.0	155.9±3.3	49.2±1.9	100.8±2.9
Fructose	158.6±8.3	233.0±9.6	100.6±5.9	131.8±3.1
Sucrose	3319.6±38.2	3072.9±29.0	2779.9±22.4	2390.9±26.3
1-Kestose	579.2±13.4	475.5±12.4	362.5±8.5	304.9±12.9
Nystose	1093.7±11.0	899.2±21.4	517.4±11.9	456.8±17.1
1-F-Fructosyl nystose	1123.6±22.0	696.2±11.7	388.6±8.4	370.3±6.9
Total	6365.9±35.2	5532.7±16.9	4198.2±28.4	3755.5±21.0

다. 마늘은 다알리아, 치커리 등과 같이 저장 다당류로서 fructan을 합성하는데 다른 식물에 비하여 fructooligosaccharide의 함량이 많은 것으로 나타났다. Fructooligosaccharide는 밀, 보리, 귀리등의 잎과 줄기에도 소량씩 존재하는 것으로 알려져 있다^(14,23). Fructooligosaccharide는 장내 유용세균인 bifidobacteria의 증식에 이용되어 최근 기능성 올리고당으로서 주목받고 있다⁽²⁴⁾.

유리아미노산

산지별 마늘의 유리아미노산의 함량을 살펴본 결과는 Table 5와 같다. Table 5에서 보는 바와 같이 마늘에는 arginine, tyrosine, valine, cysteine, glutamic acid가 비교적 많이 함유되어 있었고 aspartic acid, serine, histidine, proline, methionine, leucine도 건조물 100 g 당 20 mg 이상이 함유되어 있었다. 그러나 glycine, isoleucine, lysine, phenylalanine은 마늘 100 g당 10 mg 미만이 있다. 유리아미노산중 arginine은 전체 유리아미노산의 50~65%정도를 차지하는 것으로 나타났다. 유리아미노산 총함량을 산지별로 보면 서산마늘이 건조물 100 g당 2704.0 mg로 가장 많았고 의성 및 남해산 마늘은 각각 2505.8 mg 및 2405.8 mg가, 함평산은 2036.1 mg이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 유리아미노산 종류별 함량차이를 보면 glutamic acid는 의성산이 건조물 100 g 당 125.5 mg으로 가장 많

았으며 난지계마늘인 남해 및 함평산은 각각 35.7 mg 및 47.4 mg이 함유되어 있었다. 함황아미노산인 methionine는 서산, 의성 및 남해산에 비하여 함평산은 매우 적게 함유되어 있었으며, cysteine은 서산 및 의성산 마늘이 남해 및 함평산 마늘보다 많은 것으로 나타났다.

Granroth 등⁽²⁵⁾은 마늘중의 아미노산은 향기의 전구물질 생합성에도 중요한 역할을 하는 것으로 보고하였다. 즉, allyl-L-cysteine sulfoxide 및 methyl-L-cysteine sulfoxide 화합물의 생합성에 serine, cysteine 및 valine이 관여 한다고 하였다. 마늘중에는 arginine은 가장 함량이 많은 것으로 보고되었으나 그밖의 아미노산에 대해서는 연구자에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. Ueda⁽⁹⁾ 등은 일본지역에서 재배한 11종의 마늘과 판매 시장에서 구입한 14종의 마늘에 대해 유리아미노산함량을 분석한 결과 시료간에는 많은 편차를 가지고 있었다. 그의 시험결과를 보면 arginine은 2228 mg, aspartic acid는 374 mg, glutamic acid는 375 mg, mg threonine는 244 mg이 함유되어 있으며 cysteine은 188 mg, serine는 101 mg, lysine은 158 mg, proline는 57 mg있다고 하였다. 그러나 glycine, methionine, leucine, isoleucine 등은 미량만이 존재하였다. 한편 Madhari 등⁽²⁶⁾은 arginine은 672 mg으로 가장 많았으나 alanine은 154 mg, valine은 151 mg, glycine은 137 mg이 함유되어 있었고 proline, cysteine, me-

Table 5. Amino acid contents of garlic from different area

(Unit: mg/100 g garlic, dry weight)

Amino acids	Sōsan	Uisōng	Namhae	Hampyōng
Aspartic acid	30.6±3.3	45.2±4.4	15.9±2.3	27.1±2.0
Glutamic acid	75.1±3.6	125.5±5.4	48.6±4.4	54.2±4.1
Serine	34.1±4.4	64.9±3.7	18.0±3.0	29.4±3.1
Glycine	6.6±2.4	10.1±1.1	5.4±0.7	2.9±0.5
Histidine	24.6±4.3	36.4±5.1	39.3±3.1	21.6±2.3
Threonine	30.2±2.3	38.0±2.9	6.9±1.0	6.3±0.6
Arginine	1544.8±41.8	1316.5±38.8	1386.1±27.0	1338.8±14.0
Alanine	110.4±11.2	135.1±5.4	62.2±3.2	38.0±2.0
Proline	47.9±7.1	97.6±6.5	59.2±5.5	56.5±4.9
Tyrosine	522.1±30.4	326.3±24.3	462.2±25.5	248.2±28.3
Cysteine	100.0±13.9	72.3±6.1	35.7±3.7	47.4±4.5
Valine	104.7±4.4	134.8±6.6	200.0±18.6	134.1±4.7
Methionine	28.1±2.6	59.8±6.6	34.5±3.8	2.9±0.5
Isoleucine	5.4±1.3	1.1±0.2	5.1±0.6	2.9±0.4
Leucine	28.1±1.2	33.8±2.4	15.9±2.2	15.1±1.7
Lysine	2.8±1.0	1.3±0.4	3.0±0.5	2.6±0.5
Phenylalanine	8.5±1.0	7.1±1.1	7.8±1.2	8.1±0.9
Total	2704.0±32.1	2505.8±33.1	2405.8±37.1	2036.1±40.0

Table 6. Organic acid contents of garlic from different area (Unit: mg/100 g garlic, dry weight)

Organic acids	Sōsan	Uisōng	Namhae	Hampyōng
Lactic acid	236.9±0.3	226.9±1.6	249.2±2.1	165.6±1.0
Pyruvic acid	549.5±2.2	518.1±17.3	561.7±11.5	409.1±10.8
Oxalic acid	91.2±0.1	88.8±1.1	103.6±0.1	87.2±0.8
Malonic acid	24.6±0.3	20.5±0.5	30.3±0.6	25.3±0.3
Fumaric acid	8.8±0.2	9.3±0.5	10.8±0.1	9.9±0.3
Levulinic acid	42.6±1.9	83.8±1.9	39.9±0.6	28.6±1.0
Succinic acid	46.7±0.3	51.6±1.3	59.5±2.1	45.3±1.3
Malic acid	236.9±7.9	257.2±12.7	245.0±20.2	232.6±19.1
Citric acid	807.6±18.6	804.0±23.8	961.3±34.8	846.4±32.0
Pyroglutamic acid	161.8±13.0	77.1±9.2	97.9±10.3	55.7±15.4
Total	2206.6±23.2	2137.2±34.6	2359.2±56.9	1905.7±39.9

thionine, isoleucine는 미량이 존재한다고 하였다. 유리 아미노산에 대한 분석 결과는 연구자에 따라 많은 편차를 가지고 있는데 이는 분석방법 및 품종간의 차이에 기인한 것으로 사료된다.

유기산

가스 크로마토그래피를 이용하여 산지별 마늘의 유기산을 분석한 결과 마늘중에는 citric acid, lactic acid, pyruvic acid, oxalic acid, malonic acid, fumaric acid, levulinic acid, succinic acid, malic acid, pyroglutamic acid가 있는 것으로 나타났으며 산지별 각 마늘의 유기산 함량은 Table 6와 같다. 서산, 의성, 남해 및 함평 마늘의 유기산 총합량은 각각 시료 100 g 당 2206.6 mg, 2137.2 mg, 2359.2 mg 및 1905.7 mg이었다. Alliin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid 함량을 보면 서산, 의성, 남해산은 각각 549.5 mg, 518.1 mg, 561.7 mg이 함유되어 있었고 함평산은 409.1 mg이 함유되어 있었다. 마늘의 노변현상을 규명하기 위하여 HPLC로 유기산을 분석한 김⁽²⁷⁾ 등의 보고에 의하면 마늘중에는 lactic acid, citric acid, pyruvic acid, oxalic acid 및 fumaric acid가 존재하는 것으로 보고하였다.

요 약

산지별 마늘의 향미성분으로서 향기, 유리당, 유리 아미노산 및 유기산 함량을 비교, 분석하였다. 마늘의 향기성분을 GC로 분리한 결과 28개의 피크를 얻었고 이중 GC/MS를 이용하여 25종의 화합물을 동정할 수 있었다. 향기성분을 총피크면적을 기준으로 할 때 서산산이 가장 높았으며 함평산은 낮은 것으로 나타났다. 마늘의 주요 향기성분으로 알려진 황화합물에 있

어서는 남해산, 서산산 및 의성산 사이에는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 이온 크로마토그래피로 유리당을 분석한 결과 glucose, fructose, sucrose 이외에 fructooligosaccharide인 1-kestose, 1-nystose, 1-fructosyl nystose가 비교적 많이 함유되어 있었으며, 서산마늘은 1-nystose, 1-F-fructosyl nystose함량이 높았다. 총 유리아미노산 함량은 2036.1~2704.0 mg% (건조물기준)정도 함유되어 있었으며, 한지계마늘인 의성마늘과 서산마늘이 남해 및 함평산 마늘 보다 유리아미노산 함량이 비교적 높은 것으로 나타났다. 유기산 분석 결과 마늘중에는 citric acid, pyruvic acid, malic acid, lactic acid, pyroglutamic acid, succinic acid, oxalic acid, malonic acid, levulinic acid 및 fumaric acid가 존재하였고 이들 유기산의 총합량은 건조마늘 100 g 당 1905.7~2359.2 mg이 함유되어 있었다. 함평산 마늘은 다른 지역의 마늘 보다 유기산 함량이 비교적 적은 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 농림수산특정연구과제('96 첨단기술개발 사업)에 의하여 수행된 결과중 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. Lee, T.B.: Illustrated flora of Korea, Hangmunsa, Seoul, Korea, p.203 (1979)
2. Jo, J.S.: Food materials. Gijeonyungusa, Seoul, Korea, p. 154-155 (1990)
3. Kamanna, V.S. and Chandrasekhara, N.: Biochemical and physiological effects of garlic (*Allium sativum* Linn.). *J. Scientific Industrial Research*, 42, 353-357 (1983)
4. Watanabe, T: Utilization of principles of garlic (in

- Japan). *up-to-date Food processing*, **23**(6), 40-42 (1988)
5. Ueda, Y., Kawajiri, H. and Miyamura, N.: Content of sulfur containing components and free amino acid in various strains of garlic. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **38**(5), 429-434 (1991)
 6. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 13th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., p.31-55 (1980)
 7. Shin, D.B.: Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder. *ph.D. Thesis*, Chungang Univ., Korea (1995)
 8. Ha, J.H., Hawer, W.D., Park, Y.G. and Nam, Y.J.: Analysis of non-volatile organic acids with capillary gas chromatography (in Korea). *Analytical Sci. & Technol.*, **2**(2), 131-135 (1988)
 9. Kim, B.S., Kim, D.M., Jeang, M.C. and Namgoong, B.: Freshness prolongation of root vegetables by accelerated curing treatment. Korea food research institute annual report, E1435-0886, p.46 (1997)
 10. 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)
 11. 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)
 12. Carson J.F.: Chemistry and biological properties of onions and garlic, *Food Review International*, **3**(1&2), 71-103 (1987)
 13. Yu, T.H., Wu, C.H. and Liou, Y.C.: Volatile compound from garlic, *J. Agric. Food Chem.*, **37**(3), 725-728 (1989)
 14. 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)
 15. Bae, S.K. and Kim, M.R.: Storage stability of the concentration garlic juices with various concentration methods (in Korea). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**(3), 615-623 (1990)
 16. Block, E.: The chemistry of garlic and onions, *Sci. Am.*, **March**, 94-99 (1985)
 17. Brodnitz, M.H., John, P.V. and Linda, V.D.: Flavor components of garlic extract, *J. Agric. Food Chem.*, **19**(2), 273-275 (1971)
 18. Yu, T.H., and Wu, C.H.: Stability of allicin in garlic juice, *J. Food Sci.*, **54**(4), 977-981 (1989)
 19. Slaughter, L.H. and Livingston, D.P.: Separation of fructan isomers by high performance anion exchange chromatography. *Carbohydr. Res.*, **253**, 287-291 (1994)
 20. Slaughter, L.H. and Sammons, D.J.: Crop physiology & metabolism Accumulation of fructan trisaccharides in leaves of four winter cereals. *Crop Sci.*, **33**, 472-475 (1993)
 21. Darbyshire, B. and Henry, R.J.: The association of fructans with percentage dry weight in onion cultivars suitable for dehydrating. *J. Sci. Food Agric.*, **30**, 1035-1038 (1979)
 22. Praznik, W., Spies, T. and Hofinger, A.: Fructooligosaccharides from the stems *Triticum aestivum*. *Carbohydr. Res.*, **235**, 231-238 (1992)
 23. Shiomi N., and Onodera, S.: Separation of fructooligosaccharide isomers by anion-exchange chromatography. *Agric. Biol. Chem.*, **55**(5), 1427-1428 (1991)
 24. Yamamoto, T. and Kitahata, S.: Handbook of amylases and related enzymes. 1st ed., Pergamon Press, Osaka, Japan, p.228-230 (1988)
 25. Granroth, B.: Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other *Allium* species. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser.*, **154**, 1-71 (1970)
 26. Madhavi, D.L., Prabha, T.N., Singh, N.S. and Patwardhan, M.V.: Biochemical studies with garlic (*Allium sativum*) cell cultures showing different flavor levels. *J. Sci. Food Agric.*, **56**, 15-24 (1991)
 27. Kim, D.M. and Kim, K.H.: On the development of fresh greening of the stored garlic (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **22**(1), 50-55 (1990)

(1998년 10월 23일 접수)