

마늘 Oleoresin 추출조건의 최적화 및 저장 중 품질변화

김유풍 · 이길우 · [†]오훈일
세종대학교 식품공학과

Optimization of Extraction Conditions for Garlic Oleoresin and Changes in the Quality Characteristics of Oleoresin during Storage

You-Pung Kim, Gil-Woo Lee and [†]Hoon-Il Oh
Department of Food Science and Technology, Sejong University

Abstract

This study was carried out to optimize the extraction conditions of oleoresin from garlic and to investigate its physicochemical changes during storage at 4°C and 25°C. Ethanol was used as solvent for extraction of oleoresin from garlic. On the basis of yield and thiosulfinate contents, the optimum mixing ratio of garlic to ethanol, extraction temperature, time, and number of extraction repeats were found to be 1 to 2 (w/v), 30°C, 3 hours, and three extraction repeats, respectively. The yield and thiosulfinate contents of garlic oleoresin under the above condition were 14.52% and 209.93 μ mol/g, respectively. Five volatile sulfide compounds were identified by GC/MS of garlic oleoresin, i.e., diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin and diallyl trisulfide. After 30 days of storage at 4°C, the thiosulfinate content of garlic oleoresin was 32.37 μ mol/g, while there was no detectable amount of thiosulfinate in the oleoresin stored at 25°C. Brown color and turbidity increased significantly during the storage of garlic oleoresin at 25°C as compared to storage at 4°C, while relatively little change in acidity was observed in the oleoresin regardless of storage temperature.

Key words : garlic, oleoresin, ethanol extraction, thiosulfinate, quality characteristics

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과(Liliaceae)의 파속(*Allium*)에 속하는 다년생 채소로서 고대로부터 향신료와 의약품으로 널리 이용되어 왔으며, 근래 구미 각국에서도 sauce, 육가공, 기타 약용으로 점차 그 수요가 증가하고 있다. 마늘은 우리나라의 식생활에 있어서 필수불가결한 조미료로 채소류 중 배추, 무, 고추에 이어 제 4위의 주요 농산물로 우리나라 국민 1인당 일년에 약 7~9 kg의 마늘을 소비하고 있다.

마늘이 식품으로서의 가치뿐만 아니라 여러 가지 약리 효능을 가지고 있는 것은 마늘에 존재하는 allicin 등의 thiosulfates 때문이며, 이들은 오늘날 현대인의 가장 큰 관심인 건강에도 크게 기여하고 있다. 마늘은 항균 작용¹⁾, 항암 작용²⁾, 혈압 강하 작용³⁾, 혈청 콜레스테롤 저하 작용⁴⁾, 항 당뇨⁵⁾ 및 노화 방지 작용⁶⁾ 등과 같은 여러 가지 약리 효능을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

마늘은 생마늘을 그대로 사용하거나 또는 건조 분말, garlic puree, oleoresin 등의 가공 제품으로 만들어

[†] Corresponding author : Hoon-Il Oh, Department of Food Science and Technology, Sejong University, 98 Goonja-Dong, Gwangjin-ku, Seoul 143-147, Korea.

Tel : +82-2-3408-3229, Fax : +82-2-3408-3319, E-mail : ohhi@sejong.ac.kr

육제품, 스프, 스낵류 등 다양한 제품 등에 사용되고 있다⁷⁾. 그러나 수확직후 생마늘의 경우 수분 함량이 많아 저장 중 발아와 부패 및 심한 중량 감소로 인하여 장기 저장이 곤란하며 품질이 저하된다. 또한 건조시킨 분말 제품은 저장성은 증대하지만 마늘이 갖는 본래의 맛과 향기를 잃기 쉬울 뿐 아니라 장기간 저장 중 갈변 및 부패가 일어나기 쉽고, 약제 및 가열살균이 곤란하여 저장 및 유통 과정에서 미생물 오염이 발생하기 때문에 마늘이 가지는 본래의 맛과 향미, 색깔 등의 손실이 수반되는 큰 결점을 가지고 있다. 특히 효과적인 일시 대량 가공 기술이 미흡하여 보다 효과적인 이용법이 요구된다.

Oleoresin은 고추, 양파, 마늘과 같은 여러 향신료로부터 추출한 정유(essential oil)와 수지(resin)의 혼합물로 정의되어 있다⁸⁾. 마늘의 oleoresin은 마늘을 마쇄하고 저비점의 용매로 추출하여 이를 농축한 다음 가공한 제품⁹⁾으로 마늘의 고유한 맛과 향을 거의 그대로 유지하고 있으며 저장성이 향상되며 품질을 균일화 및 표준화시킬 수 있어서 oleoresin에 대한 관심이 높아지고 있다⁸⁾. 또한 마늘 oleoresin의 향미 강도는 건조시킨 마늘 분말의 약 13배, 신선한 마늘의 50배에 해당한다고 보고¹⁰⁾된 바 있다. 최근에는 이산화탄소를 이용한 초임계 추출법¹¹⁾을 사용하여 목적으로 하는 물질을 혼합물이 포함되지 않은 순도가 높은 물질을 얻기도 하지만 이럴 경우 생산에 제한이 따르므로 대량 생산에는 아직 적용하지 못하고 있으며 또한 제품의 가격이 올라가므로 oleoresin의 제조에 가장 효과적인 방법은 아직도 용매를 이용한 추출법이다.

따라서 본 연구에서는 연간 총생산량이 약 38만톤 이상인¹²⁾ 마늘의 일시 대량 처리가 가능하고, 맛과 향미의 임의 조절이 가능하여 향신료의 품질을 균일화 및 표준화시킬 수 있으며 유효 성분을 함유하고 있는 가공형태인 oleoresin의 최적 제조 조건과 oleoresin 저장중의 품질 특성의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

본 실험에 사용한 마늘(2005년산 남해 별마늘, 경남 남해군)은 가락시장에서 구입하여 인경 부위만을 박피하여 사용하였다. Thiosulfinate 함량 측정에 사용된 HEPES, DTNB(5,5'-Dithiobis 2-nitrobenzoic acid) 및 cysteine은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였으며 기타 실험에 사용된 시약들은 모두 특급시약을 사용하였다.

Table 1. The extraction conditions of garlic oleoresin

Extraction condition	Variables
Ratio(garlic : solvent, w/v)	1:1, 1:2, 1:3
Extraction temperature	20, 30, 40°C
Extraction time	1, 3, 5 hr
Extraction number	1, 2, 3, 4

2. Oleoresin의 제조

마늘을 박피하여 마쇄기(Foodmixer, SINIL, Korea)로 1분간 마쇄시킨 마늘(10 g)에 95% ethanol을 여러 비율로 가하여 일정 온도로 유지되는 shaking water bath HB-205SWM, Hanback Scientific Co., Korea)에서 100 rpm 속도로 Table 1의 조건에 따라 각 조건별로 추출한 후 여과지(Whatman No. 2)로 여과한 액을 추출액으로 하였다. 이 추출액을 rotary vacuum evaporator (Eyela, Rikakikai Co., Japan)로 35°C에서 농축시킨 것을 oleoresin으로 하였으며 이때의 수율 및 마늘의 고형분 함량은 105°C 상압가열 건조법¹³⁾에 의하여 측정하였다.

3. Thiosulfinate 함량 측정

Allicin과 그 분해산물인 thiosulfinate의 함량은 Han 등¹⁴⁾의 방법에 따라 Byun 등¹⁵⁾과 같이 측정하였다. 즉, 20 mM cysteine이 함유된 50 mM HEPES buffer(pH 7.5) 용액 0.5 mL에 제조된 oleoresin을 ethanol 1 mL에 용해시켜 그 중 0.1 mL를 첨가하고, 여기에 50 mM HEPES buffer(pH 7.5) 4.4 mL를 첨가하여 총 반응 용액의 부피를 5 mL로 하였다. 이 반응용액을 27°C에서 10분간 반응시킨 후, 2 mL를 취하여 50 mM HEPES buffer(pH 7.5)로 조제한 0.4 mM DTNB 2 mL를 가하여 혼합한 다음 27°C에서 10분간 반응시킨 후 spectrophotometer(DU 650, Beckman, USA)를 이용하여 412nm에서 흡광도를 측정하였다. Standard curve는 50 mM HEPES buffer(pH 7.5)로 조제한 0.05 mM~0.3 mM의 cysteine용액 2 mL에 0.4 mM DTNB 용액 2 mL를 첨가하여 10분간 반응시킨 후 412 nm에서 흡광도를 측정하여 작성하였다.

4. Oleoresin에 함유된 향기 성분 분석

최적 조건으로 제조된 oleoresin에 ethanol 1 mL를 첨가하여 혼합시킨 액을 시료액으로 사용하였으며 GC/MS 작동 조건은 Table 2와 같았다. 향기 성분의 양적인 비교는 자동적분기로 측정된 피크 면적을 상호 비교하였다.

Table 2. Instrument and operating conditions of GC/MS for analysis of sulfides from garlic oleoresin

Instrument		Trace GC/Finnigan TQS 7000 system (Restek, U.S.A)	
GC	MS		
Column	DB-5(30m×0.32 mm)	Ionic voltage	70eV
Temperature	Injection temp. 60°C Temperature was programmed at 10°C/min to 200°C, holding at the initial and final temp. for 3 min and 5 min, respectively.	Ionization current	400 μA
Carrier gas	He(1mL/min)	Source Temp.	280°C
Injection volume	2 μL		

5. 저장 중 oleoresin의 품질특성 변화

제조된 oleoresin을 갈색병에 담아 4°C와 25°C에서 30일간 저장하면서 품질 특성 변화를 조사하였다. Oleoresin의 thiosulfinate 함량 변화는 oleoresin을 앞에 명시된 thiosulfinate 측정 방법으로 측정하였으며 갈색도¹⁶⁾ 및 탁도¹⁰⁾는 0.1g의 oleoresin에 10 mL의 증류수를 가하여 혼합한 후, spectrophotometer를 이용하여 각각 420 nm 및 600 nm에서 측정된 흡광도로 나타내었다. 산도의 변화¹⁷⁾는 oleoresin 0.5g에 20 mL의 증류수를 가한 후, 30°C로 유지되는 shaking water bath에서 100rpm의 속도로 1시간 동안 교반시킨 뒤 여과지(Whatman No. 41)로 여과하여 50 mL로 정용한 후 그 중 20 mL를 pH-meter(DMP 600, Dongwoo Medical System, Korea)를 이용하여 pH 8.3에 도달할 때까지 들어간 0.1N NaOH 소비량(mL)으로 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 추출용매의 혼합비율에 따른 Oleoresin의 수율 및 Thiosulfinate 함량

Oleoresin은 향신료를 분쇄하고 용매를 사용하여 추출한 다음 용매 제거 등의 공정을 거쳐 제조되는 천연의 식물성 농축액이며 향신료의 품질을 균일화, 표준화한 제품으로서 비교적 비점이 낮은 용매로 추출하기 때문에 향신료 중의 비휘발성 및 휘발성의 맛과 향

Table 3. Effects of mixing ratio of garlic to ethanol on the yield and thiosulfinate content of oleoresin¹⁾

Ratio of garlic to ethanol (w/v)	Yield(%) ²⁾	Thiosulfinate (μmol/g of garlic) ³⁾
1 : 1	11.78±0.06 ^b	42.15± 4.73 ^c
1 : 2	13.19±0.39 ^{a4)}	195.83±11.85 ^a
1 : 3	11.62±0.64 ^b	168.22±11.92 ^b

¹⁾ Extraction temperature, time and number of extraction repeat were 30°C, 3hr and twice, respectively.

²⁾ Yield of oleoresin was calculated by dry basis.

³⁾ Thiosulfinate content was calculated by wet basis.

⁴⁾ Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p < 0.05$.

* Values are the mean of triplicates.

미성분을 동시에 지니게 된다¹⁸⁾. Oleoresin의 제조에는 일반적으로 용매 추출법이 이용되기 때문에 마늘의 oleoresin 제조 시 수율 및 유효 성분을 효과적으로 추출할 수 있는 적정 조건이 필요하다. 본 실험에 사용한 마늘의 고형분 및 thiosulfinate 함량은 각각 36.25%, 418.22 μmol/g이었다. Oleoresin의 수율 및 thiosulfinate 함량에 미치는 추출 용매량의 영향을 조사하기 위하여 박피시킨 마늘을 마쇄시킨 후 마쇄물 10 g에 ethanol을 1배, 2배, 3배량을 가하여 30°C에서 3시간 동안 2번씩 추출시켰을 때의 oleoresin 수율 및 thiosulfinate 함량을 비교한 결과는 Table 3과 같았다. 마쇄시킨 마늘에 대한 ethanol의 혼합비율이 1:1, 1:3의 혼합비율보다 1:2일 때 oleoresin 수율 및 thiosulfinate 함량이 각각 13.19%, 195.83 μmol/g으로 높게 나타났으며 thiosulfinate 함량의 경우 약 46.83%가 추출되었다. 혼합 비율이 1:3보다 1:2에서 oleoresin 수율 및 thiosulfinate 함량이 높은 이유는 1:2보다 높을 경우 추출 시 용매에 의한 단백질 변성 등의 영향으로 시료가 엉겨 붙게 되어 수율 및 thiosulfinate 함량에 영향을 미친 것으로 사료된다. Kwon 등¹⁹⁾은 홍고추를 물과 ethanol로 각각 추출하여 oleoresin을 제조하였을 때 시료대 용매비가 1:2 이었을 때가 가장 적합하다고 보고하였으며 Bae 등²⁰⁾은 methanol을 이용하여 마늘 마쇄물을 1:1, 1:2, 1:3의 비율로 25°C에서 1시간 동안 추출하였을 경우 oleoresin 수율이 각각 18.9, 19.7, 20.0%로 본 실험보다 다소 높았으나 추출 후 농축 과정 중 용매를 회수시킬 때 미량이나마 잔류하게 되는 methanol의 완전 제거가 다소 문제가 된다고 하였다.

Table 4. Effects of extraction temperature on the yield and thiosulfinate content of oleoresin¹⁾

Extraction temperature(°C)	Yield(%) ²⁾	Thiosulfinate ($\mu\text{mol/g}$ of garlic) ³⁾
20	11.37±0.32 ^{ad)}	113.66± 2.86 ^b
30	13.19±0.39 ^b	195.83±11.85 ^a
40	14.45±0.88 ^c	95.27± 0.1 ^c

¹⁾ Mixing ratio of garlic to ethanol, extraction time and number of extraction repeat were 1:2, 3hr and twice, respectively.

²⁾ Yield of oleoresin was calculated by dry basis.

³⁾ Thiosulfinate content was calculated by wet basis.

⁴⁾ Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.

* Values are the mean of triplicates.

Bae 등²⁰⁾은 마쇄물에 11종의 유기용매를 5배량을 가하여 25°C에서 1시간동안 추출하였을 경우 상호 용매간의 극성차에 따라 마늘 oleoresin의 수율 차이가 있었는데 ethanol을 추출 용매로 사용하였을 경우 수율이 5.9%였다고 보고하여 본 실험의 결과보다 약 2.3배 정도 낮게 측정되었다. 한편 Kim 등¹⁰⁾은 박피 마늘의 뿌리부분을 30°C에서 1시간 동안 2배량의 ethanol로 추출하였을 경우 수율이 27.1%이었다고 보고하여 본 실험의 결과보다 높게 나타났는데 이는 Kim 등¹⁰⁾의 경우 마늘의 뿌리 부분을 시료로 사용하였으나 본 실험에서는 통마늘을 사용하였기 때문에 사용 시료의 부위와 마늘 품종의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 Bae 등²⁰⁾은 마늘 추출시 사용되는 용매의 극성도에 따라 수율에 차이가 생기는데 이는 일반적으로 마늘의 수분함량이 62~68%이고 그 외 고형물의 대부분이 fructosan이라는 fructose 중합체인 탄수화물인 점을 감안한다면 대체로 극성이 강한 alcohol이 hydrophilic component들을 충분히 함유하는 oleoresin 추출에 적합하다고 보고하였다.

2. 추출 온도에 따른 Oleoresin의 수율 및 Thiosulfinate 함량

Oleoresin의 수율 및 thiosulfinate 함량에 미치는 추출 온도의 영향을 검토하기 위하여 마늘에 ethanol을 1:2의 혼합 비율로 첨가하고 20, 30, 40°C에서 3시간 동안 2번씩 추출하였을 때의 oleoresin의 수율 및 thiosulfinate 함량은 Table 4와 같았다. 추출 온도가 30°C일 때 oleoresin의 수율 및 thiosulfinate 함량은 각각 13.19%와 195.83 $\mu\text{mol/g}$ 이었으며 40°C에서는 수율이 14.45%로 30°C

Table 5. Effects of extraction time on the yield and thiosulfinate content of oleoresin¹⁾

Extraction time(hr)	Yield(%) ²⁾	Thiosulfinate ($\mu\text{mol/g}$ of garlic) ³⁾
1	12.16±0.09 ^{bd)}	177.91± 3.06 ^b
3	13.19±0.39 ^a	195.83±11.85 ^a
5	13.53±0.26 ^a	173.21± 6.02 ^b

¹⁾ Mixing ratio of garlic to ethanol, extraction temperature and number of extraction repeat were 1:2, 30°C and twice, respectively.

²⁾ Yield of oleoresin was calculated by dry basis.

³⁾ Thiosulfinate content was calculated by wet basis.

⁴⁾ Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p<0.05$.

* Values are the mean of triplicates.

보다 다소 높았으나 thiosulfinate 함량이 95.27 $\mu\text{mol/g}$ 으로 약 1/2로 감소하였다. 따라서 추출 온도가 높은 경우 oleoresin의 수율은 증가하지만, 추출 과정 중 열에 의한 유효 성분의 손실이 예상된다. 이러한 결과는 Kim 등¹⁰⁾이 박피마늘의 뿌리 부분을 ethanol로 추출하였을 때 추출 온도를 30°C에서 40°C와 50°C로 높였을 경우 고형분 수율이 각각 27.1, 28.3, 29.0%로 약간 증가하였지만 열에 의한 품질 변화를 최소화하기 위해서는 30°C에서 추출하는 것이 적절하다는 보고와 일치하였다. 또한 Bae 등²⁰⁾도 마늘 마쇄물을 5, 25, 40°C 범위에서 methanol로 추출할 때 40°C에서의 수율이 21.4%로 온도가 높을수록 증가하였지만 열에 의한 품질 저하가 있어 적절한 추출 온도를 25°C로 하였다고 보고하였다. 반면 Lee 등²¹⁾은 동결 건조된 마늘에 2배량의 ethanol을 첨가하여 25, 50, 75°C에서 추출하였을 시 50°C까지는 thiosulfinate가 급격히 증가하다가 그 이상의 온도에서는 다소 완만하게 증가하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 차이를 보였다.

3. 추출 시간 및 추출 횟수에 따른 Oleoresin의 수율 및 Thiosulfinate 함량

추출 시간에 따른 oleoresin의 수율 및 thiosulfinate 함량의 변화를 조사하기 위하여 마쇄물에 2배량의 ethanol을 첨가하고 30°C에서 2번 추출시켰을 때 추출 시간에 따른 결과는 Table 5와 같았다. 추출 시간이 3시간일 때 thiosulfinate 함량이 195.83 $\mu\text{mol/g}$ 로 가장 높게 나왔으며 추출 시간이 3시간 이상 경과되어도 수율에는 큰 변화가 없는 반면 thiosulfinate 함량은 오히려 다소

낮게 나타났다. 따라서 oleoresin의 수율과 thiosulfinate 함량을 고려할 때 3시간의 추출이 효율적이라고 사료된다. 이러한 결과는 Kim 등¹⁰⁾이 추출시간을 2~4시간으로 하였을 때 고형분 수율이 28.2%에서 29.1%로 큰 차이를 보이지 않았다는 결과와 일치하였으나 수율면에서는 상당한 차이를 보였다. 이것은 Kim 등¹⁰⁾의 경우 마늘의 뿌리 부위를 사용한 반면 본 실험에서는 마늘을 사용하였기 때문에 사용 시료의 부위와 마늘 품종의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 Kim 등¹⁰⁾은 추출시간에 따른 thiosulfinate 함량은 큰 차이를 보이지 않았으며 4시간 추출 시 가장 많은 thiosulfinate 함량을 보여 본 실험과 다소 차이를 나타냈는데 이는 thiosulfinate 함량을 262 nm에서 측정하여 상대적인 양으로 나타내었기 때문에 측정 방법에 따른 차이라고 사료된다. Kwon 등¹⁹⁾은 홍고추를 ethanol로 추출하였을 때 1시간에서 2시간으로 추출 시간을 증가시키기에 따라 oleoresin 함량이 4.07%에서 4.47%로 증가 하였으나 그 이후로는 거의 변화를 보이지 않았다고 보고하여 본 연구 결과와 유사한 경향을 보였다. 한편 Bae 등²⁰⁾은 마늘 마쇄물에 3배량의 methanol을 첨가하여 25℃에서 추출하였을 때 추출 시간이 2시간에서 4시간까지는 급격하게 높아졌으며 이때의 수율은 21.3%로 보고하여 본 실험의 수율보다 높았다. 이것은 methanol이 본 실험에서 사용한 추출 용매인 ethanol 보다 더 극성에 가깝기 때문이라고 사료된다.

추출횟수에 따른 oleoresin의 수율 및 thiosulfinate 함량의 변화를 검토하기 위하여 마쇄물에 2배량의 ethanol을 첨가하고 30℃에서 3시간씩 시켰을 때 추출횟수에 따른 결과는 Fig. 1과 같았다. Oleoresin의 수율 및 thiosulfinate 함량은 3번씩 추출했을 때 각각 14.52%와 209.93 μmol/g으로 그 이상 추출하여도 큰 변화가 없었다. 이는 추출 횟수를 3회 이상 실시한 경우에는 추출 시 용매에 의한 단백질 변성 등의 영향으로 시료가 영겨 붙게 되어 수율의 증가에 더 이상 영향을 미치지 않는 것으로 사료되어진다.

4. Oleoresin의 향기 성분 분석

Oleoresin 제조의 최적 조건 즉, 시료와 용매의 비를 1:2, 추출 온도와 시간을 각각 30℃, 3시간씩 3번 추출하여 제조한 oleoresin 중의 향기 성분을 GC/MS로 분석한 결과는 Fig. 2와 같았다.

마늘의 향기 성분은 alliin이 allinase에 의하여 allacin으로 되고 allacin이 분해되어 휘발성 황화합물, alcohol 및 aldehyde를 생성하는 것으로 알려져 있다²²⁾. Boelens 등²³⁾과 Carson²⁴⁾에 의하면 마늘의 황화합물은 thiosul-

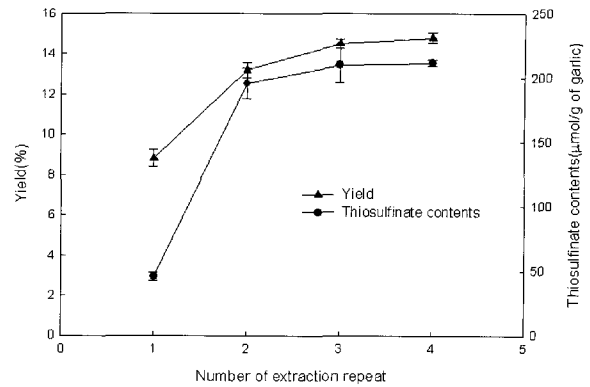


Fig. 1. Effect of number of extraction repeat on extraction yield and thiosulfinate contents of oleoresin. Mixing ratio of garlic to ethanol, extraction temperature and time were 1:2, 30℃ and 3hr respectively.

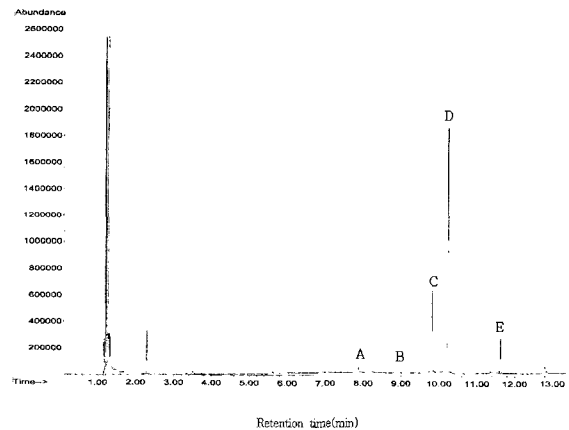


Fig. 2. GC chromatogram of volatile sulfur compounds in garlic oleoresin.

- A: Diallyl disulfide (R.T: 7.87 min)
- B: Methyl allyl trisulfide (R.T: 8.95 min)
- C: 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin (R.T: 9.81 min)
- D: 2-vinyl-4H-1,3-dithiin (R.T: 10.23 min)
- E: Diallyl trisulfide (R.T: 11.62 min)

finate가 분해되어 diallyl disulfide를 형성하고 이것이 마늘 중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl 유도체 황화합물들과 상호 작용하여 disulfide, trisulfide 및 더욱 복잡한 황화합물을 생성한다고 보고하였다.

Sulfide 화합물은 마늘의 주요 향기성분으로 알려져 있는데 본 실험에서는 diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl trisulfide 등 5종류의 마늘의 주요 향기 성분인 휘발성 황화합물이 검출되었으며 이중 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 11.3,

36.0 ($\times 10^6$) peak area로 가장 많이 검출되었으며 diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide는 0.7, 0.6, 4.2($\times 10^6$) peak area가 검출되었다. 이와 같은 결과는 Jo 등²⁵⁾이 마늘 정유물의 향기 성분을 분석하였을 때 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, methyl allyl sulfide 등의 6종류의 휘발성 황화합물이 검출되었다는 것과 유사하였으나 vinyl류가 검출되지는 않아 본 실험 결과와 다소 상이 하였다. 이와 같은 이유는 마늘 종류, 추출 용매 및 방법에 차이가 있기 때문이라고 사료된다. 본 실험의 분석 결과 alliin의 self decomposition 산물인 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 전체 황화합물의 67%를 차지하였다. 반면 Kim과 Mo²⁶⁾는 생마늘을 용매(pentane : dichloromethane=2 : 1)로 추출하였을 때 2-vinyl-4H-1,3-dithiin 및 3-vinyl-4H-1,2-dithiin이 전체 황화합물의 36%를 차지하였다고 보고하였다. 이러한 차이는 oleoresin은 농축시킨 제품이기 때문에 생마늘을 용매로 추출하였을 때보다 농도가 증가했기 때문으로 사료된다.

5. 저장 중 Oleoresin의 품질 특성

마늘 oleoresin 저장 중 품질 특성 변화를 조사하기 위하여 일반적인 저장 온도인 냉장 온도(4°C) 및 실온(25°C)에서 oleoresin을 30일간 저장하면서 5일 간격으로 thiosulfates 함량 변화를 측정된 결과는 Fig. 3과 같았다. 4°C에서 저장한 경우 총 thiosulfates 함량은 저장 전 195.83 $\mu\text{mol/g}$ 에서 지속적으로 감소하여 30일에는 32.37 $\mu\text{mol/g}$ 이 되었으나 25°C에서는 그 함량이 급격히 감소하여 20일 이후 thiosulfates가 미량 측정되었으며 30일에는 거의 측정되지 않아 저장 온도에 따

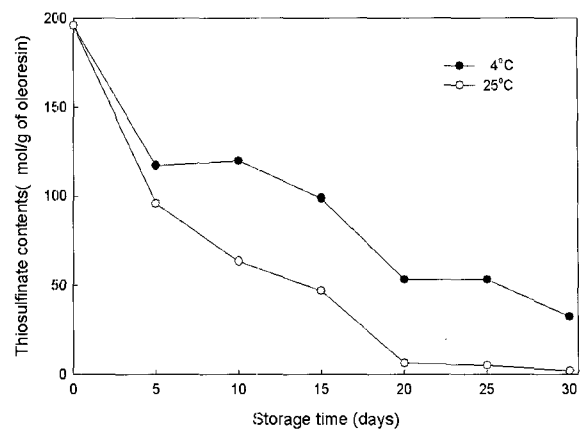


Fig. 3. Changes in thiosulfate contents of garlic oleoresin during storage at 4°C and 25°C.

라 많은 차이를 나타내었다. 이는 총 thiosulfates 함량의 약 70% 이상이 alliin¹⁴⁾임을 감안할 때 alliin과 diallyl disulfide 등이 열에 약하다는 보고^{27,28)}와 일치하였다. Byun 등¹⁵⁾은 마늘 추출액을 각각 4, 25, 50°C에 저장을 하면서 thiosulfates를 측정된 결과 4°C에서 저장 시 30일에 저장 초기의 45% 수준이 되었으나 25°C에서 저장시 10일 이후에는 thiosulfate가 검출되지 않았다고 보고하였다. 저장 온도에 따른 oleoresin의 갈색도, 탁도 및 산도의 변화는 Table 6과 같았다. 갈색도의 경우 전반적으로 25°C, 30일 저장구를 제외한 나머지 저장구에서 4°C보다 25°C에서 저장한 oleoresin의 갈색도가 높게 측정되어 저장 온도 및 시간이 증가할수록 갈변화가 촉진됨을 알 수 있었다. 일반적으로 마늘의 고형분 함량 중 대부분이 탄수화물임을 감안할 때²⁰⁾ 25°C에서 저장시 Maillard 반응이 더 빨리 진행되어 동

Table 6. Changes in brown color, turbidity and acidity of garlic oleoresin during storage at 4°C and 25°C

Storage temperature (°C)		Storage period (day)						
		0	5	10	15	20	25	30
4°C	Brown color	0.2268 ^e	0.3545 ^d	0.4951 ^c	0.6281 ^b	0.6758 ^b	0.7037 ^b	1.0919 ^a
	Turbidity	0.0596 ^d	0.1033 ^c	0.1239 ^{bc}	0.1390 ^b	0.1101 ^{bc}	0.2509 ^a	0.2367 ^a
	Acidity	0.40 ^c	0.51 ^a	0.40 ^c	0.44 ^b	0.38 ^c	0.37 ^c	0.38 ^c
25°C	Brown color	0.2268 ^d	0.5633 ^{bc}	0.5749 ^{bc}	0.6089 ^b	0.7129 ^a	0.8557 ^a	0.5144 ^c
	Turbidity	0.0906 ^c	0.2580 ^c	0.3406 ^b	0.3160 ^b	0.4288 ^a	0.2080 ^d	0.0744 ^e
	Acidity	0.40 ^b	0.49 ^a	0.35 ^{cd}	0.39 ^b	0.33 ^{cd}	0.32 ^d	0.35 ^c

¹⁾ Means with different superscripts in the same column are significantly different at $p < 0.05$.

²⁾ Values are the mean of triplicates.

일 저장 시간의 실온저장 시료의 갈변도와 비교하면 냉장저장 시료의 갈변도 값이 더 낮아 냉장이 갈변 반응 억제에 효과가 있는 것으로 나타났다. 이것은 Pruthi 등²⁹⁾의 마늘의 저장 온도가 높을수록 갈변이 촉진된다는 보고와 일치하였다. 그러나 마늘 oleoresin을 25°C에서 저장 중, 30일째 갈변도가 감소하였는데 색차색도계(CR-200, Minolta Inc. Japan)로 측정된 결과 a값과 b값이 현저하게 감소하여(data not shown) 녹색과 청색의 증가가 갈색도에 영향을 미친 것으로 생각된다. 이는 Bae와 Kim³⁰⁾이 결과는 마늘 농축액을 25°C에서 저장하였을 시 저장 기간이 높아질수록 갈변도가 증가하다가 20일째에 다시 감소하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 유사하였다. 또한 탁도의 경우에도 갈변도와 유사한 경향을 보였는데 저장 온도가 높을수록 탁도가 높게 측정되어 저장 온도가 높을수록 부유물질이 잘 생성됨을 알 수 있었다. Kim 등¹⁰⁾은 oleoresin을 각각 4°C와 25°C에 저장시 4°C보다 25°C에서 탁도가 더 높았다고 보고하여 본 실험의 결과와 일치하였다. 산도의 경우, 4°C와 25°C에 저장했을 시 큰 차이는 보이지 않았으며 저장 초기에 비하여 저장 30일 후의 산도는 약간 감소하였다. 이는 저장 중 pyruvate 함량의 변화와 암모니아의 생성³¹⁾에 영향을 받은 것이라고 사료되어진다. 이러한 결과는 Kim 등¹⁰⁾이 oleoresin을 제조하여 4°C와 25°C에 저장하였을 때 산도의 변화가 거의 없다고 보고하여 본 실험과 유사한 경향을 보였다. 따라서 garlic oleoresin을 냉장 온도에서 저장하는 것이 실온에서 저장하는 것보다 oleoresin의 품질에 영향을 미치는 갈변도, 탁도 및 산도의 변화를 억제할 수 있으며 마늘 유효성분의 손실을 최소화 시킬 것으로 사료된다.

요 약

마늘의 일시 대량 처리가 가능하고, 맛과 향미의 임의 조절이 가능하여 향신료의 품질을 균일화 및 표준화 시킬 수 있으며 유효 성분을 함유하고 있는 가공형태인 oleoresin을 제조하기 위하여 마늘의 ethanol 추출 조건에 의한 oleoresin의 최적 수율 및 thiosulfinate의 함량에 대하여 조사한 결과 시료 증량에 대한 용매의 적정 혼합 비율은 1:2(w/v)이었으며, 추출 온도와 시간은 각각 30°C, 3시간으로 조사되었으며 추출 횟수는 3번씩 추출하였을 때 oleoresin의 최적 수율 및 thiosulfinate의 함량은 각각 14.52%와 209.93 $\mu\text{mol/g}$ 였다. 또한 위 조건 하에서 제조된 oleoresin의 향기 성분 분석 결과 diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, 3,4-dihydro-3vinyl-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl trisulfide 등의

5종류의 마늘의 주요 향기 성분인 휘발성 황화합물이 검출되었다. Oleoresin의 저장시 품질 특성 변화를 조사하기 위하여 4°C 및 25°C에서 30일간 저장한 결과 thiosulfinate 함량이 4°C에서는 32.37 $\mu\text{mol/g}$ 으로 측정되었으나 25°C 저장시에는 거의 측정되지 않았다. 갈색도 및 탁도는 25°C에서 저장하였을 경우 4°C 저장에 비해 현저히 증가하였으며, 산도의 경우 저장 온도에 관계없이 큰 변화를 보이지 않아 4°C에서 저장시 마늘 oleoresin의 품질 특성이 좋게 나타났다.

참고문헌

1. Benkeblia, N. Antimicrobial activity of essential oil extracts of various onions(*Allium cepa*) and garlic (*Allium sativum*). *Lebensm.-Wiss.u-Technol.* 37:263-268. 2004
2. Khanum, F, Anilakumar, KR and Viswanathan, KR. Anticarcinogenic properties of garlic: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44(6):479-488. 2004
3. Al-Qattan, KK, Khan, I, Alnageeb, MA and Ali, M. Mechanism of garlic(*Allium sativum*) induced reduction of hypertension in 2K-1C rats: A possible mediation of Na/H exchanger isoform-1. *Prostag. Leuk Ess. Fatty Acid.* 69:217-222. 2003
4. Slowing, K, Ganado, P, Sanz, M, Ruiz, E and Tejerima, T. Study of garlic extracts and fractions on cholesterol plasma levels and vascular reactivity in cholesterol-fed rats. *J. Nutr.* 131:219-225. 2001
5. El-Demerdash, FM, Yousef, MI and Abou El-Naga, NI. Biochemical study on the hypoglycemic effects of onion and garlic in alloxan-induced diabetic rats. *Food Chem. Toxicol.* 43:57-63. 2005
6. Moriguchi, T, Saito, H and Nishima, N. Anti-aging effect of aged garlic extract in the inbred brain atrophy mouse model. *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* 24:235-242. 1997
7. Stoll, A and Seebeck E. Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. *Adv. Enzymol.* 11:377-399. 1951
8. Jo, KS, Kim, HK, Kwon, DJ, Park, MH and Shin, HS. Preparation and keeping quality of garlic oleoresin. *Korean J. Food Sci. Technol.* 22(7):846- 851. 1990
9. Farrel, KF. Spices, Condiments and Seasonings. pp.

118. AVI. 1985
10. Kim, SK, Cha, BS and Kim, WJ. Preparation and storage conditions of oleoresin from root portion of peeled garlic. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30(6): 1321-1326. 1998
 11. Kim, YH, Chang, KS and Park, YD. Optimization for extraction of β -carotene from carrot by supercritical carbon dioxide. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28(3): 411-416. 1996
 12. Ministry of Agriculture and Forestry. Year Book of Agriculture and Forestry Statistics. p. 115. 2003
 13. A.O.A.C. Official methods of analysis. 25th ed. The association of official analytical chemists, Washington, DC, USA. 1990
 14. Han, J, Lawson, L, Han, G and Han, PA. A spectrophotometric method for quantitative determination of allicin and total garlic thiosulfonates. *Anal. Biochem.* 225:157-160. 1995
 15. Byun, PH, Kim, YJ and Yoon, SK. Effects of extraction conditions on functional properties of garlic extracts. *Korean J. Food Sci. Technol.* 33(5):507- 513. 2001
 16. Choi, OS and Bae, TJ. Processing of oleoresin onion. *Korean J. Food Nutr.* 10(3):302-308. 1997
 17. Park, JM and Oh, HI. Changes in microflora and enzyme activities of traditional kochujang meju during fermentation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27 (1):56-62. 1995
 18. Pasington, JS. A review of oleoresin black pepper and its extraction solvents. *Perfumer & Flavorist.* 8:29. 1983
 19. Kwon, YJ, Jeong, SW, Kwon, JH and Kwon, HK. Oleoresin content and physiological activities of fresh red pepper by microwave-assisted extraction. *Korean J. Postharvest Sci. Technol.* 7(1):74-79. 2000
 20. Bae, TJ, Kang, HI, Choi, OS and Ha, BS. Studies on oleoresin product from spices. 3. Rapid processing of garlic oleoresin. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 22(1): 73-77. 1993
 21. Lee, WY, Bae, DH and Choi, YH. Extraction of thio-sulfonates from garlic using ethanol and supercritical carbon dioxide. *Foods and Biotechnology* 6(1):50-56. 1997
 22. Cavallito, CJ, Bailey, JH and Buck, JS. The antibacterial principle of *Allium sativum*. III. Its precursor and essential oil garlic. *J. Am. Chem. Soc.* 67:1032-1037. 1976
 23. Boelens, M, Valois, PJ, Wobben, HJ and van Gen, A. Volatile flavor compounds from onions. *J. Agric. Food Chem.* 19:984-991. 1971
 24. Carson, JF. Chemistry and biological properties of onions and garlic. *Food Review International.* 3:71-103. 1987
 25. Jo, KS, Kim, HK, Ha, JH, Park, MH and Shin, HS. Flavor compounds and storage stability of essential oil from garlic distillation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 22(7):840-845. 1990
 26. Kim, MR and Mo, EK. Volatile sulfur compounds in pickled garlic. *Korean J. Soc. Food Sci.* 11(2):133-139. 1995
 27. Lawson, LD, Wang, ZY and Hughes, BG. Identification and HPLC quantitation of the sulfides and dialk(en)yl thiosulfonates in commercial garlic products. *Planta Med.* 57:363-370. 1991
 28. Lawson, LD and Hughes, BG. Characterization of the formation of allicin and other thiosulfonates from garlic. *Planta Med.* 58:330-336. 1992
 29. Pruthi, JS, Singh, LJ, and Girdhari, L. Non-enzymatic browning in garlic during storage. *J. Food Sci.* 9(7): 243. 1960
 30. Bae, SK and Kim, MR. Changes of browning, microbiological and sensory characteristics of concentrated garlic juices during storage. *Korean J. Soc. Food Sci.* 14(4):394-399. 1998
 31. Whitaker, JR. Development of flavor, odor and pungency in onion and garlic. *Adv. Food Res.* 22:73. 1971

(2006년 4월 21일 접수; 2006년 6월 6일 채택)