

마늘의 냉동저장중 품질변화

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

Changes in Quality of Garlic during Frozen Storage

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

Korea Food Reserach Institute,

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

Abstract

Peeled garlic was stored at -18°C and -40°C , respectively and changes in main quality factors during storage were determined for 15~16 months. The puncture force measured by texturemeter was 2709 ± 368 G.S at the beginning of storage and did not change significantly after the 15 months storage. Drip losses of stored garlic were 0.4% and 0.7% at -18°C and -40°C , respectively. Major flavor compounds of garlic analyzed by GC and GC/MS, such as diallyl disulfide, 1,3-dithiane, diallyl sulfide, 2-butanal, were not changed in their quantity during the frozen storage. The contents of cysteine, valine and tyrosine increased slightly notwithstanding the storage temperature. Sucrose content slightly decreased, but glucose and fructose tended to increase in garlic stored at -18°C . The content of pyruvic acid, degradation product of alliin, did not change during storage at both storage temperatures. These results indicated that peeled garlic could be stored at -18°C for longer than 15 months without quality problems.

Key words : frozen garlic, quality changes, texture, drip loss, flavor compounds

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과(Liliaceae) 과속(*Allium*)에 속하는 인경작물로서 국내 채소류중 배추, 무우 및 고추와 함께 농가소득의 주요 작물이다⁽¹⁾.

마늘은 독특한 향미특성으로 인하여 예로부터 향신료로 사용되어 왔으며 항균성, 암세포 성장억제 효과, 혈전생성 지연효과 및 혈중 콜레스테롤 저하효과 등 여러 생리활성이 있는 것으로 알려져 민간요법의 치료제로도 사용되어 왔다^(2,7).

우리 나라에서 재배되는 마늘은 생태형에 따라 한지계와 난지계로 구분된다. 난지형 마늘은 한지형에 비하여 매운맛이 적고 저장성이 약해 저온저장을 한다. 한지형 마늘은 9월~11월에 파종하여 발근은 되지만 대부분의 경우 지상 움은 볼 수 없고 해동기부터 움이 성장하기 시작한다. 쪽수는 6~8쪽으로 저장성이 난지형 마늘에 비하여 좋다⁽⁸⁾.

최근 국내 마늘 생산 및 소비량을 살펴보면 생산량은 362,000~481,000톤 정도이며 이중 416,000톤~474,000톤이 소비되고 있다. '96년의 경우 마늘 생산 및 소비량은 각각 456,000톤 및 474,000톤이었으며 마늘 1접당 소비자 가격은 4,913원이었다. 그러나 '94년도의 생산 및 소비량은 각각 362,000톤 및 419,000톤이었고 소비자가 가격은 8,051원이었다. 이와 같은 마늘의 생산 및 소비의 불균형은 2~3년을 주기로 발생하여 국내 생산능가 및 소비자에게 많은 경제적 손실을 주고 있다. 따라서 마늘의 이러한 가격파동은 20% 정도의 마늘을 장기저장 하든지 또는 장기 유통이 가능한 가공제품을 개발한다면 해결될 수 있을 것으로 사료된다⁽³⁾.

지금까지 개발된 마늘저장법으로는 저온 저장법, CA(control atmosphere)저장법, 방사선 처리조사법, 화학약제 처리법 등이 있다⁽⁹⁻¹²⁾. 저온저장법은 현재 가장 잘 실용화되어 이용되는 방법이다. 농가에서는 저온저장을 위해 수확된 마늘을 서늘하고 통풍이 잘되는 곳에 30~40일간 두거나 또는 30°C ~ 40°C 의 열풍건조기에서 예건 처리를 하여 수분함량이 64% 이하가 되도록

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

한 후 저온저장하고 있다. ASHRAE(American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, INC.)에서는 0°C, 상대습도 70~75%에서 저장할 것을 권고하고 있으나 국내산 마늘의 동결점은 -4°C~-5°C이므로 -4°C에서 마늘표피의 수분을 12%정도로 예진하여 저장하고 있다⁽¹³⁾. CA저장방법으로는 10~12개월간 저장이 가능한 것으로 보고되었다. 화학약제처리 저장방법으로는 수분증발을 방지하기 위한 wax, oxy ethylene docosanol처리와 생장 조절물질을 이용한 노화 및 발아억제법이 있다. 마늘의 발아억제제로는 Maleic Hydrazide(MH-30)가 이용되었으나 이는 신경성 경련을 유발하여 여러 나라에서 사용을 금지시키고 있다. CA저장은 저장효과면에서는 좋은 것으로 알려지고 있으나 저장고 건설 및 유지비가 많이 소요되어 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 현재 마늘의 저장법으로 사용되고 있는 저온저장방법은 저장 6개월 이후부터는 발아 및 호흡작용으로 마늘의 품질이 저하되고, 청변현상이 발생하고 있다.

이와 같이 현재 마늘에 적용하고 있는 저장방법은 인체 유해 또는 경제적 부담이 커서 이용되지 못하거나 저장 가능기간이 1년 미만이라 2~3년 주기로 일어나는 가격 파동의 대처 저장방법으로는 적합하지 않다.

식품을 2년 이상 장기 저장할 수 있는 방법으로는 현재 냉동저장방법이 실용화되어 있으나 마늘을 냉동 저장하면 조직의 연화 및 갈변현상이 발생하여 마늘의 냉동저장방법이 실용화되지 않고 있다. 그러나 냉동마늘을 이용한 제품개발이 가능하다면 마늘의 냉동 저장중 발생하는 품질변화를 검토할 필요성이 있을 것으로 사료된다.

본 연구의 최종 목표는 마늘의 가격안정과 소비를 촉진하기 위해 마늘의 냉동저장방법과 냉동마늘을 이용한 새로운 형태의 마늘제품을 개발하는데 있다. 따라서 본 연구에서는 냉동마늘을 이용한 제품개발의 1 단계로서 마늘의 냉동저장중 품질변화를 측정하여 그 결과를 얻었기에 보고한다.

재료 및 방법

재료 및 냉동저장조건

본 실험에 사용한 마늘은 1997년도 경북 의성산 6쪽마늘로 가락동시장에서 구입하였다. 구입한 마늘은 껍질을 제거하고 1kg단위로 포장하였다.

냉동저장은 1kg단위로 포장한 마늘을 각각 -18°C에서 15개월, -40°C에서 16개월 저장하였다. 시료채취는

-18°C 저장구에서는 3개월, -40°C 저장구는 4개월 간격으로 실시하였다.

조직 및 drip loss의 변화

냉동저장중의 조직변화는 Texturemeter(Stable Micro System TA-XT2, Haslemere, England)를 이용하여 puncture force를 측정하였다. Puncture force는 냉동마늘을 4°C에서 해동한 후 측정하였으며 측정결과는 10쪽을 반복 측정한 평균값으로 나타내었다. Puncture force를 측정하기 위한 mode는 measure force in compression이었다. 이때 사용한 probe의 지름은 0.2 mm이었으며, preset speed는 1.0 mm/sec., test speed는 0.5 mm/sec., post test speed는 5.0 mm/sec., strain은 60%로 하였다.

Drip loss는 냉동마늘 약 100g을 취하여 비이커에 넣고 4°C 냉장고에서 해동하여 유출된 수분량을 구한 후 이를 해동전 시료채취량에 대한 백분율(% w/w)로 나타내었다.

항미성분의 분석

마늘의 향미에 관여하는 것으로 알려진 향기성분, 유리당, 유리아미노산 및 유기산의 분석은 전보의 방법⁽¹⁴⁾에 따라 분석하였다. 즉, 향기성분은 purge and trap concentrator(Tekmar LSC 3000, Ohio, USA)을 이용하여 포집한 후 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, USA)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, CA, USA)에 주입하여 측정하였다. 분리된 향기성분의 피크는 gas chromatograph-mass spectrometer(GC/MS: Hewlett-Packard 5972 system, CA, USA)를 이용 동정하였다. 시료간 향기성분의 상대적 비교는 내부표준물질의 피크 면적을 기준으로 일정한 값으로 환산된 피크면적을 10,000으로 나눈 값을 이용하여 비교하였다. 내부표준물질로는 diethyl disulfide (Wako chemical, Japan) 22.0 mg을 물 200 ml에 용해한 것을 사용하였다. 유리당 분석은 이온 크로마토그래프(Dionex Bio. LC, Sunnyvale, CA, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 유리아미노산은 HPLC (Water system, MA, USA)를 이용하여 AccQ-Tag방법에 의하여 분석하였다. 유기산은 flame ionization detector(FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30 m×0.32 mm I.D., 0.25 µm film thickness, CA, USA)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, CA, USA)을 이용하여 분석하였다.

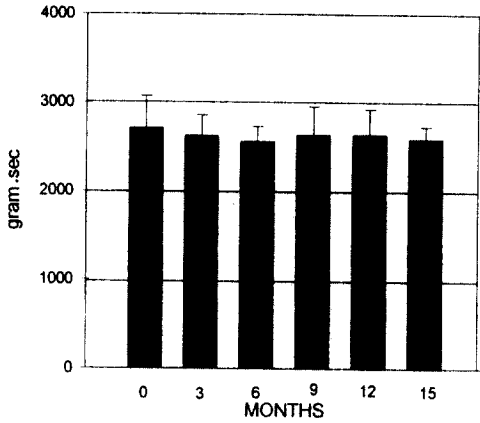


Fig. 1. Changes in texture of garlic during storage at -18°C.

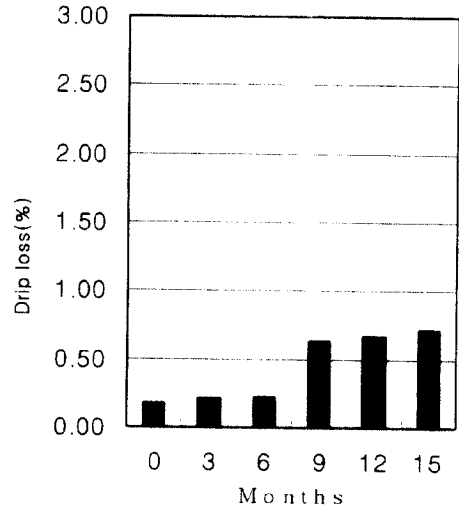


Fig. 3. Changes in drip loss during storage at -18°C.

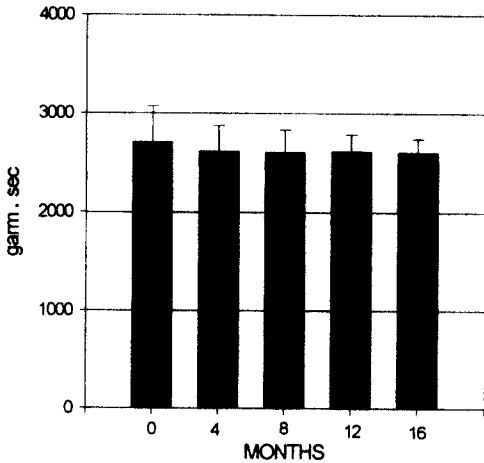


Fig. 2. Changes in texture of garlic during storage at -40°C.

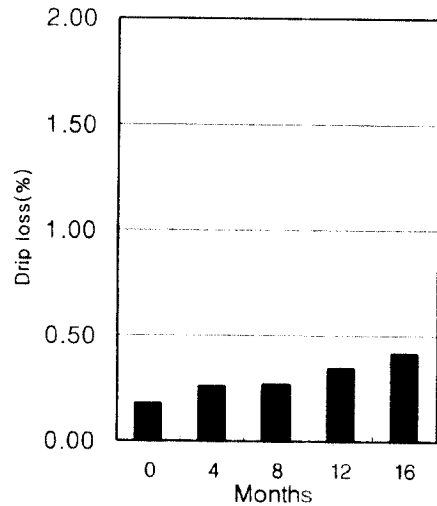


Fig. 4. Changes in drip loss during storage at -40°C.

결과 및 고찰

조직 및 drip loss의 변화

식물성식품은 동물성식품에 비하여 유연성이 적기 때문에 냉동과정 및 저장중 기계적 스트레스(mechanical stress)에 의해 세포가 쉽게 파괴되므로 조직의 변화 및 drip loss가 더 크게 발생한다. 식품의 냉동저장중 기계적 스트레스는 저장온도의 변화에 따른 얼음입자의 재결정이 주요 원인이며, 얼음입자의 재결정은 저장온도의 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다⁽¹⁵⁾. 따라서 -18°C 및 -40°C에서 저장한 냉동마늘의 조직 및 drip loss의 변화를 측정하였다.

냉동마늘의 조직변화를 살펴보기 위하여 puncture test를 실시한 결과는 Fig. 1와 같았다. Fig. 1, 2에서

보는 바와 같이 마늘을 -18°C 또는 -40°C에서 일정한 기간 저장한 마늘의 puncture force를 측정된 결과 저장 15~16개월 후에도 유의적인 변화는 없는 것으로 나타났다. 즉, -80°C에서 냉동한 마늘의 puncture force는 2709±363 G·S(gram·sec)이었으며, -18°C 냉동고에 12개월 및 15개월 저장한 시료의 puncture force는 각각 2642±284 G·S 및 2590±141 G·S를 나타내었다. -40°C 냉동고에 12개월 및 16개월 저장한 경우는 각각 2614±171 G·S 및 2608±133 G·S를 나타내었다.

냉동저장온도와 저장기간에 따른 냉동저장 마늘의

drip loss를 측정된 결과는 Fig. 3, 4와 같았다. -18°C 저장구의 경우 저장 6개월까지는 drip loss가 약 0.2%이었으나 저장 9개월부터는 0.7%정도로 증가하였다. -40°C에 16개월간 저장한 결과 저장기간의 증가와 함께 완만히 증가하여 저장 16개월후 약 0.4%의 drip 손실이 발생하였다.

위와 같이 -18°C 이하에서 마늘을 15개월 저장하여도 냉동저장중 조직의 변화가 거의 없었고, drip loss가 0.7%에 불과한 것을 고려해 볼 때 냉동저장에 의한 물리적인 변화는 문제가 되지 않는 것으로 사료된다.

향기성분의 변화

GC/MS를 이용하여 규명한 마늘의 주요 향기성분인 25개 피크⁽¹⁴⁾에 대하여 냉동저장 온도별 저장기간에 따른 변화를 측정된 결과 Table 1, 2와 같았다. 저장온도별 저장기간에 따른 향기성분의 변화를 총 피크면적으로 하여 비교할 때 저장초기 냉동마늘의 총 피크면적은 23,688(peak area/10000)이었고, -18°C에서 15개월간 저장한 시료는 23,224(peak area/10000), -40°C에서

16개월간 저장한 마늘은 23043(peak area/10000)으로 저장초기와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 저장기간의 경과에 따른 각각의 향기성분에 대한 증감현상을 살펴 본 결과 -18°C 및 -40°C에서 모두 diallyl disulfide, 2-propenal, 3-hydroxy-2-butanone, cis-propenyl methyl disulfide, 4-methyl-1, 3-oxathiolane, 4-mercapto-3-methyl crotonic acid는 저장 초기에 비하여 전반적으로 감소하였으며, dimethyl disulfide, 5-hexen-2-one, hexanal은 증가하는 경향을 나타내었다. 신선한 마늘의 주요 향기성분으로 알려진 diallyl disulfide는 -18°C에서 9개월간 저장한 경우 저장초기 시료에 비하여 피크면적이 약 10%, 16개월 후에는 약 16%가 감소하였다. -40°C 저장한 마늘의 경우 diallyl disulfide는 저장 4개월까지는 감소하지 않았으나 저장 8개월후 부터는 감소하는 경향을 나타내어 16개월 후에는 약 8%정도 감소하였다. 또한 알데하이드화합물인 hexanal은 저장기간의 경과와 더불어 증가하였으며, 증가경향은 -40°C에서 저장한 경우보다는 -18°C에서 저장한 것이 더 큰 것으로 나타났다. 즉 저장초기

Table 1. Changes in volatile compounds of garlic during storage at -18°C (Unit: peak area count/10000)

PN ¹⁾	I _k c ²⁾ (DB-5)	Compound	Storage time (months)					
			0	3	6	9	12	15
1		1-Propene	149	100	128	102	137	147
2		2-Propenal	1739	1435	1688	1411	1366	1420
3		2-Propene-1-ol	957	942	813	910	1102	996
4	654	2-Butenal	5755	5639	5769	4948	5944	6068
5	704	Allyl methyl sulfide	85	57	108	96	100	123
6	717	3-Hydroxy-2-butanone	665	319	169	279	346	400
7	735	Dimethyl disulfide	480	473	528	645	803	918
8	749	2,4-Dimethylfuran	59	50	30	20	105	175
9	776	5-Hexen-2-one	27	81	188	154	197	227
10	801	Hexanal	120	221	242	562	507	501
11	856	Diallyl sulfide	311	469	493	495	486	324
12	889	1-Hexanol	61	9	9	12	9	11
13	914	1,4-Dithiane	919	781	928	652	870	861
14	928	Trans-propenyl methyl disulfide	44	19	26	21	22	23
15	937	Cis-propenyl methyl disulfide	287	161	169	133	103	189
16	951	4-Methyl-1,3-oxathiolane	587	109	92	95	103	121
17	962	2-ethoxy-1-propanol	9	ND ³⁾	ND	ND	10	11
18	1002	Allyl-2,3-epoxypropyl sulfide	ND	ND	56	25	89	206
19	1082	Diallyl disulfide	6997	6752	6356	6275	6174	5854
20	1094	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	616	464	464	494	446	529
21	1102	3-allylthiopropionic acid	3481	3908	3329	3302	3467	3661
22	1137	Allyl methyl trisulfide	251	90	126	101	231	283
23	1188	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin	26	41	38	44	64	66
24	1217	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin	7	34	36	42	55	41
25	1306	Diallyl trisulfide	56	45	53	56	79	54
Total			23688	22205	21844	20883	22815	23224

¹⁾PN: peak number,

²⁾I_kc: Kovats' retention indices.,

³⁾ND: not detected.

Table 2. Changes in volatile compounds of garlic during storage at -40°C

(Unit : peak area count/10000)

PN ⁽¹⁾	I _k c ⁽²⁾ (DB-5)	Compound	Storage time (months)				
			0	4	8	12	16
1		1-Propene	149	159	139	117	142
2		2-Propenal	1739	1109	969	1003	1312
3		2-Propene-1-ol	957	626	561	572	1204
4	654	2-Butenal	5755	5943	5957	5985	5055
5	704	Allyl methyl sulfide	85	55	52	67	97
6	717	3-Hydroxy-2-butanone	665	694	433	333	492
7	735	Dimethyl disulfide	480	500	777	839	667
8	749	2,4-Dimethylfuran	59	21	9	6	47
9	776	5-Hexen-2-one	27	91	88	103	199
10	801	Hexanal	120	180	161	278	312
11	856	Diallyl sulfide	311	223	216	201	356
12	889	1-Hexanol	61	18	16	15	36
13	914	1,4-Dithiane	919	770	750	945	919
14	928	Trans-propenyl methyl disulfide	44	21	18	24	49
15	937	Cis-propenyl methyl disulfide	287	168	157	185	250
16	951	4-Methyl-1,3-oxathi-olane	587	178	133	118	338
17	962	2-ethoxy-1-propanol	9	ND ⁽³⁾	ND	ND	14
18	1002	Allyl-2,3-epoxypropyl sulfide	ND	ND	ND	11	14
19	1082	Diallyl disulfide	6997	6968	6404	6490	6456
20	1094	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	616	602	493	526	631
21	1102	3-allylthiopropionic acid	3481	3391	3196	3149	3997
22	1137	Allyl methyl trisulfide	251	123	94	106	340
23	1188	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin	26	51	48	39	38
24	1217	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin	7	33	40	33	11
25	1306	Diallyl trisulfide	56	52	53	50	51
Total			23688	21976	20764	21195	23043

¹⁾PN : peak number,²⁾I_kc : Kovats' retention indices.,³⁾ND : not detected.

마늘의 hexanal 피크면적은 120(peak area/10000)이었으나, -18°C에서 6개월간 저장한 시료는 242(peak area/10000)이었으며, 15개월 저장시료는 501(peak area/10000)을 나타내었다. 반면 -40°C에서 8개월 저장한 시료의 hexanal 피크면적은 161(peak area/10000)이었으며 저장 16개월 시료는 312(peak area/10000)을 나타내었다.

마늘의 향기성분은 alliin이 alliinase에 의하여 allicin으로 되고 allicin이 분해되어 안정한 황화합물, 알콜 및 알데하이드 물질을 생성하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁶⁾. Boelens 등⁽¹⁷⁾과 Carson⁽¹⁸⁾에 의하면 마늘 및 양파의 황 함유 화합물은 thiosulfinate류가 분해되어 diallyl disulfide를 형성하고 이것이 마늘중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl유도체 화합물들과 상호 작용하여 disulfide, trisulfide 및 더욱 복잡한 황화합물을 생성한다고 보고하였다. Spare와 Virtanen⁽¹⁹⁾의 연구에 의하면 양파에 상당량 존재하는 thiopropanal sulfoxide로부터 propenol과 같은 vinyl alcohol이 생성되며 이들 알콜류는 다시 산화되어 propanal 및 2-methyl panpenal과 같

은 알데하이드로 된다고 하였다. 알데하이드 물질은 마늘과 같은 식물의 세포가 파괴되면 황화합물보다도 더 빨리 생성된다고 한다.

이상의 결과로부터 마늘을 냉동저장하면 향기성분의 일부가 증감함을 알 수 있었고, 이런 증감현상은 -40°C에서 저장한 시료보다 -18°C에서 저장한 시료에서 더욱 크게 발생하였다. 그러나 -18°C이하에서 15개월 저장한 시료와 -80°C에서 저장한 대조구를 3점시험법(triangle test)에 의하여 관능평가한 결과 향기성분에 있어서 차이를 나타내지 않았다.

유리아미노산의 변화

마늘의 냉동저장중 유리아미노산 함량 변화를 알아보기 위하여 HPLC로 측정된 결과 Table 3, 4와 같았다. 마늘중의 주요 아미노산은 Table 3, 4에서 보는 바와 같이 arginine, tyrosine, proline, glutamic acid, alanine 및 serine인 것으로 나타났다. 냉동저장초기 마늘 중에 유리아미노산 총합량은 마늘 100 g당 1047.8 mg이 함유되어 있었으며, -18°C에서 15개월 및 -40°C

Table 3. Changes in free amino acid of garlic during storage at -18°C

(Unit : mg/100 g garlic)

Amino acids	Storage time (months)					
	0	3	6	9	12	15
Aspartic acid	7.0	6.9	7.1	7.3	7.1	7.5
Threonine	19.9	18.7	19.3	20.1	19.8	19.6
Serine	29.8	27.8	27.0	29.2	30.6	29.4
Glutamic acid	36.4	37.1	38.8	35.9	37.3	38.7
Proline	64.7	64.9	62.3	62.7	63.8	63.3
Glycine	6.3	6.3	6.6	6.8	6.6	6.7
Alanine	35.6	34.9	35.9	33.2	39.9	38.5
Cysteine	22.6	22.1	20.1	19.7	19.5	19.8
Valine	25.7	20.1	19.6	20.9	17.7	16.9
Methionine	2.4	2.7	2.4	2.0	2.5	2.6
Isoleucine	8.1	9.1	8.3	10.5	8.6	10.1
Leucine	21.3	21.1	25.1	32.5	29.9	32.0
Tyrosine	103.2	103.5	104.1	88.3	61.0	53.0
Phenylalanine	22.4	25.5	25.7	23.1	25.3	25.7
Lysine	19.9	19.0	19.8	22.3	19.9	19.3
Histidine	19.3	20.6	19.7	21.8	20.0	19.3
Arginine	603.2	697.4	633.2	641.9	667.4	627.2
Total	1047.8	1140.7	1081	1087.2	1088.9	1044.6

에서 16개월간 저장한 시료의 유리아미노산의 함량은 각각 1044.6 mg% 및 1074.6 mg%을 나타내었다. 또한 저장중 leucine은 증가한 반면 tyrosine 및 valine은 감소하는 경향을 나타내었다. Alliin의 구성 아미노산인 cysteine은 저장중 거의 변화하지 않는 것으로 나타났다.

마늘중의 아미노산은 향기성분의 합성 및 분해 뿐만 아니라 청변현상에도 관여하는 것으로 보고되어 있다. Granroth⁽²⁰⁾의 연구에 의하면 마늘의 향기전구물질인 allyl-L-cysteine sulfoxide 및 methyl-L-cysteine

sulfoxide의 생체 합성에 serine, cysteine 및 valine이 관여한다고 하였다. Matikkala⁽²¹⁾ 등은 마늘중의 γ -glutamylisoleucine과 glutathione 등이 효소에 의해 분해되면서 isoleucine, glutamic acid, cysteine 및 glycine이 생성된다고 하였다. Imai⁽²²⁾ 등의 연구에 의하면 마늘의 청변은 alliin의 효소분해에 의하여 생성된 색소전구체(color developer)와 glycine, glutamic acid 및 asparagine 등과 작용하여 발생하는 것으로 보고하였다.

본 연구에 있어서 마늘의 냉동저장중 leucine은 증가하고 tyrosine 및 valine은 감소하는 경향을 나타낸 것을 지금까지의 연구결과와 결부하여 해석하기는 어려웠다. 따라서 마늘 저장중의 유리아미노산 변화에 관한 연구는 앞으로 더욱 연구되어져야 할 것으로 사료된다.

Table 4. Changes in free amino acid of garlic during storage at -40°C

(Unit : mg/100 g sample)

Amino acids	Storage time (months)				
	0	4	8	12	16
Aspartic acid	7.0	7.7	7.3	7.8	8.6
Threonine	19.9	19.0	17.3	19.2	18.2
Serine	29.8	34.9	27.3	31.5	26.1
Glutamic acid	36.4	33.9	32.2	35.4	35.3
Proline	64.7	64.8	62.4	61.4	65.4
Glycine	6.3	6.7	6.4	6.4	6.9
Alanine	35.6	37.1	34.9	37.3	38.6
Cysteine	22.6	19.7	18.6	18.0	21.6
Valine	25.7	20.9	20.7	21.3	8.7
Methionine	2.4	2.2	2.3	2.1	2.2
Isoleucine	8.1	10.2	11.1	10.7	10.3
Leucine	21.3	30.8	35.4	31.7	49.9
Tyrosine	103.2	80.1	80.4	95.8	64.3
Phenylalanine	22.4	25.3	27.5	29.7	27.1
Lysine	19.9	19.7	20.1	18.3	20.7
Histidine	19.3	19.0	18.1	19.4	17.5
Arginine	603.2	628.3	607.3	621.6	637.2
Total	1047.8	1064.3	1037.3	1079.6	1074.6

유리당의 변화

냉동저장중 마늘중의 유리당 함량을 이온크로마토그라피로 분석한 결과 Table 5, 6과 같았다. 저장초기 마늘중의 유리당인 glucose, fructose 및 sucrose는 각각 마늘 100g 당 222.9 mg, 638.7 mg 및 589.7 mg이 함유되어 있었으며, fructooligosaccharide로 알려진 1-kestose, 1-nystose 및 1-fructosyl nystose는 각각 130.2 mg, 160.9 mg 및 105.3 mg가 함유되어 있었다. -40°C에서 16개월간 저장하면서 4개월 간격으로 시료를 취하여 이들 유리당의 변화를 측정된 결과 거의 변화하지 않는 것으로 나타났다. -18°C에 저장한 경우 단당류인 glucose과 fructose는 저장 3개월 이후부터 증가

Table 5. Changes in free sugars of garlic during storage at -18°C

(Unit : mg/100 g sample)

Sugars	Storage time (months)					
	0	3	6	9	12	15
Glucose	222.9	315.0	400.1	332.2	367.4	374.2
Fructose	638.7	593.1	615.6	670.6	694.5	701.21
Sucrose	589.7	564.4	466.7	474.7	464.8	479.4
1-Kestose	130.2	139.3	120.2	132.7	155.4	146.6
1-Nystose	160.9	171.0	180.1	165.9	165.2	164.1
1-Fructosyl nystose	105.3	101.7	103.9	113.9	129.1	111.9
Total	1847.7	1887.5	1892.6	1899.0	1988.4	1992.41

하는 경향을 나타낸 반면 sucrose는 감소하였다. 1-kestose는 저장 12개월 이후 약간 증가하였으나 1-nystose 및 1-fructosyl nystose는 증감현상을 볼 수 없었다. 단당류인 포도당과 과당의 증가는 설당의 분해에 의하여 증가한 것으로 사료된다. 우엉, 보리 등에 소량 존재하는 것으로 알려진 1-kestose, 1-nystose 및 1-Fructosyl nystose는 실온에 저장할 경우 분해되는 것으로 알려져 있다⁽²³⁾.

유기산의 변화

마늘의 냉동저장중 유기산의 변화를 살펴본 결과는

Table 6. Changes in free sugars of garlic during storage at -40°C

(Unit : mg/100 g sample)

Sugars	Storage time (months)				
	0	4	8	12	16
Glucose	222.9	213.5	213.7	241.6	245.0
Fructose	638.7	679.7	625.2	634.4	647.0
Sucrose	589.7	603.2	616.0	597.2	591.5
1-Kestose	130.2	135.6	137.6	142.4	141.6
1-Nystose	160.9	168.9	171.2	167.3	158.7
1-Fructosyl nystose	105.3	123.7	119.9	114.7	114.0
Total	1847.7	1928.6	1891.6	1909.6	1913.8

Tables 7, 8과 같았다. 저장초기 유기산 함량은 895.7 mg%이었으며, -18°C에서는 15개월간 저장한 마늘의 유기산 함량은 891.4 mg% 이었으며, -40°C에서는 16개월 것은 935.0 mg%를 나타냈다. 마늘에 있어서 pyruvic acid는 alliin의 분해와 밀접한 관계가 있고, succinic acid는 저장조건이 부적합할 때 식물체내에 다량 축적되며, 이로 인하여 생리적 장애가 발생한다고 한다⁽²⁴⁾. 냉동저장기간중 pyruvic acid의 함량은 저장초기에 192.7 mg%이었으며, -18°C에서는 15개월간 저장한 마늘 및 -40°C에서 16개월간 저장한 마늘의 pyruvic acid는 각각 209.5 mg% 및 192.1 mg%를 나타내었다. Succinic acid의 함량변화를 살펴보면 저장초기에 19.9 mg%를 보였고, -18°C 저장구에서 15개월 저장후 함량은 17.4 mg%, -40°C 저장구에서는 16개월 후 21.6 mg%로 나타났다. 이런 결과를 종합해 볼 때 -18°C이하에서 마늘을 냉동저장하면 저장중 마늘의 alliin의 분해는 거의 일어나지 않는 것으로 사료된다.

요 약

박피한 마늘을 -18°C 및 -40°C에서 장기저장하면서 저장중에 생기는 주요 품질의 변화를 측정된 결과는

Table 7. Changes in organic acid of garlic during storage at -18°C

(Unit : mg/100g sample)

Organic acids	Storage time (months)					
	0	3	6	9	12	15
Lactic acid	85.9	79.4	80.1	78.3	89.1	74.2
Pyruvic acid	192.7	191.3	189.2	194.2	197.2	209.5
Oxalic acid	32.8	33.8	33.7	34.3	33.1	31.1
Malonic acid	10.5	11.2	9.9	11.2	11.2	10.2
Fumaric acid	6.0	7.4	7.3	9.1	9.0	8.6
Levulinic acid	14.1	14.0	13.3	14.3	12.6	12.5
Succinic acid	19.9	21.3	21.3	23.2	22.8	17.4
Malic acid	168.2	164.2	156.4	164.1	150.3	134.2
Citric acid	330.5	317.5	319.8	343.4	330.6	332.4
Pyroglutamic acid	35.1	41.3	45.8	60.9	44.4	49.3
Total	895.7	881.4	879.8	939	909.3	891.4

Table 8. Changes in organic acid of garlic during storage at -40°C
(Unit : mg/100 g sample)

Organic acids	Storage time (months)				
	0	4	8	12	16
Lactic acid	85.9	81.0	83.6	81.7	77.9
Pyruvic acid	192.7	197.3	190.4	190.1	192.1
Oxalic acid	32.8	30.7	32.9	34.0	34.7
Malonic acid	10.5	10.6	11.2	10.5	10.4
Fumaric acid	6.0	10.1	9.4	7.6	5.9
Levulinic acid	14.1	12.2	9.7	11.1	8.4
Succinic acid	19.9	19.7	21.7	21.7	21.6
Malic acid	168.2	153.8	168.5	174.8	171.0
Citric acid	330.5	352.0	328.1	356.5	350.1
Pyroglutamic acid	35.1	51.9	55.3	40.6	50.9
Total	895.7	919.3	914.8	936.6	935.0

다음과 같다. 냉동저장기간중 텍스처의 변화는 유의적인 차이가 없었으며, drip loss의 발생양은 저장기간이 증가할수록 약간 증가하였으나 drip양이 전체의 0.7% 이하 수준이었으므로 냉동저장마늘의 품질에 큰 영향이 없는 것으로 평가되었다. 마늘을 냉동저장하면 신선한 마늘의 냄새성분으로 알려진 diallyl disulfide는 8%~16%감소하고 hexanal은 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 증감현상은 -40°C에서 저장한 시료보다 -18°C에서 저장한 시료가 더 크게 발생하였으나 관능검사 결과 유의적 차이는 없었다. 마늘의 향기전구물질 생합, 분해 및 변색에 중요한 역할을 하는 유리아미노산은 leucine는 증가하였으나 tyrosine 및 valine은 감소하는 것으로 나타났다. 유리당은 -18°C에서 저장한 마늘의 경우 설탕의 분해로 포도당 및 과당은 증가하였으나, -40°C에서 저장한 것은 변화가 없는 것으로 나타났다. 마늘중에 존재하는 10종의 유기산을 분석한 결과 -18°C에 저장한 마늘은 pyruvic acid 약간 증가하였다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 박피한 마늘을 -18°C에서 냉동저장하면 15개월 이상 장기저장이 가능한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 농림수산특정연구과제(96 첨단기술개발사업)에 의하여 수행된 결과중 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

문헌

1. Lee, T.B. Illustrated flora of Korea, Hangmunsa, Seoul, Korea, p.203(1979)

2. Kamanna, V.S. and Chandrasekhara, N. Biochemical and physiological effects of garlic(*Allium sativum* Linn.). J. Scient. Ind. Res. 42: 353-357 (1983)

3. Cavallito, C.J. and Bailey, J.H. Alliin, the antibacterial principle of *Allium sativum*. I. Isolation, physical properties, and antibacterial action. J. Am. Chem. Soc. 66: 1950-1951 (1944)

4. Ji, W.D., Jeong, M. S., Choi, U.K., Choi, D. H. and Chung, Y.G. Growth inhibition of garlic(*Allium sativum* L.) juice on the microorganisms. Agri. Chem. & Biotech. 41: 1-5 (1998)

5. Hiroyuki, N., Wajaya, C.H. and Mizutani J. Flavor components and antithrombotic agents: vinylthiins *Allium victorialis* L.. J. Agric. Food Chem. 36: 563-566 (1988)

6. Jain, R.C. Effects of garlic on serum lipids, coagulability and fibrinolytic activity of blood. Am. J. Clin. 39: 1380-1385 (1977)

7. Kim, E.S. and Chun, H.J. The anticarcinogenic effect of garlic juice against DMBA induced carcinoma in the hamster buccal pouch. J. Korean Soc. Food Nutr. 22: 398-403 (1993)

8. Jo, J.S. Food materials. Gijeonyungusa, Seoul, Korea, pp. 154-155 (1990)

9. Kwon, J.H. Effect of irradiation on storeability of garlic and its pungent flavor components. Ph.D. Thesis, Kyungpook National Univ. Korea (1983)

10. Chung, H.D., Lee W.S., and Lee M.S. Effect of maleic hydrazide on sprout inhibition and metabolism of garlic bulbs. J. Kor. Soc. Hort. Sci. 12: 23-30 (1972)

11. Chung, H.D. Effect of maleic hydrazide on alliinase activity of garlic bulbs (in Korean). J. Kor. Soc. Hort. Sci. 14: 15-21 (1973)

12. 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, pp 46 (1997)

13. Park, M. H. Cryoprotectivity and subzero temperature storage as affected by physicochemical characteristics of agrlic bulbs. Ph.D. Thesis, Chung-Ang Univ., Korea (1986)

14. Shin, D. B., Seog, H. M., Kim, J. H. and Lee, Y. C. Flavor composition of garlic from different area. Korean J. Food Sci. Technol. 31: 293-300 (1999)

15. Fennema, O. R., Powrie, W. D. and Marth, E. H. Low-temperature preservation of food and living matter, Marcel-Dekker, New York, pp. 151- 221 (1973)

16. 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)

17. 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)

18. Carson J.F. Chemistry and biological properties of onions and garlic, Food Review International 3: 71-103 (1987)

19. 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)

20. Granroth, B. Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other *Allium* species. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser.* 154: 1-71, (1970)
21. 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)
22. Imai, S.K., Tomotake, A.K and Sawada, H. Blue pigment formation from onion and garlic. Paper presented at 96 annual meeting, New Orleans, USA (1996)
23. Shin, D.B. Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder. Ph.D. Thesis. Chung-Ang univ., Korea (1995)
24. Frenkel, C. and Patterson, M.E. Effect of carbon dioxide on activity of succinic dehydrogenase in Bartlett pears during cold storage. *Hort. Sci.* 8: 395-398 (1973)

(1999년 8월 13일 접수)