J Korean Soc Food Sci Nutr
34(6), 885~891(2005)

한국식품영양과학회지

생마늘과 동결건조마늘의 휘발성 유기성분 비교

김연순[1] · 서혜영[2] · 노기미[2] · 심성례[2] · 양수형[2] · 박은령[3] · 김경수[2†]

[1]조선대학교 가정교육과
[2]조선대학교 식품영양학과
[3]식품의약품안전청 식품평가부

Comparison of Volatile Organic Components in Fresh and Freeze Dried Garlic

Youn-Soon Kim[1], Hye-Young Seo[2], Ki-Mi No[2], Sung-Lye Shim[2], Su-Hyeong Yang[2], Eun-Ryong Park[3] and Kyong-Su Kim[2†]

[1]Dept. of Home Economics Education, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
[2]Dept. of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
[3]Center for Food Standard Evaluation, Korea Food and Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

Abstract

The study was carried out to find the effect of freeze drying on the volatile organic components in garlic (*Allium sativum* L.). The volatile organic compounds from fresh and freeze dried garlic were extracted by simultaneous steam distillation and extraction (SDE) method and identified with GC/MS analysis. A total of 42 and 32 compounds were identified in fresh and freeze-dried garlic, respectively. Sulfur containing compounds in the garlic samples were detected as the major compounds, and alcohols, aldehydes and esters were detected as minor compounds. Diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl disulfide and allyl methyl trisulfide were the main sulfur compounds in fresh and freeze dried garlic. The amount of sulfur containing compounds were decreased freeze-drying but methyl propyl trisulide, 3-allylthiopropionic acid, cyclopentyl ethyl sulfide etc. were increased. The others, non-sulfur containing compounds such as ethyl acetate, ethanol, 2-propenol, 2-propenal and hexanal were increased in freeze-dried garlic. Consequently, the total amount of volatile organic compounds in garlic became lower during freeze-drying from 853.42 mg/kg to 802.21 /kg, and the composition of major components were nearly same in fresh and freeze-dried garlic.

Key words: garlic, volatile organic compounds, freeze-drying, sulfur compounds

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 많은 양의 유기황을 함유하고 있어 독특한 향미를 지니므로 예부터 우리나라 식생활에서 필수적인 조미료 및 강장식품으로 애용되어 왔으며 육가공품, 통조림 등 가공식품의 향신료로도 각광 받고 있다(1). 마늘의 세포가 파괴될 때 마늘에 함유된 함황아미노산의 일종인 alliin이 allinase에 의해 분해되면서 마늘 특유의 자극성 매운맛 성분인 allicin을 생성하는데 이는 매우 불안정한 화합물로 다시 diallyl disulfide로 분해되며 alliin의 분해과정 중 생성된 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성한다(2). 최근 이들 화화합물이 혈압강하 작용, 살충 및 항균작용, 항산화작용, 콜레스테롤 저하작용, 혈액응고 억제, 간보호작용, 면역항진작용, 항암 및 암예방효과 등의 건강유지에 효과적인 활성을 나타낸다고 보고 되면서 건강보조식품 및 의약품의 소재로도 널리 활용되어 소비량이 증가하고 있다(3-15). 그러나 마늘은 다량의 수분을 함유하고 있고 생리적으로도 호흡 및 증산작용이 매우 왕성하기 때문에 저장 중에 발아 및 부패 등의 변질로 인하여 품질저하의 가능성이 매우 높으므로 이를 방지하기 위한 저장방법의 개발은 매우 중요하다.

지금까지 연구된 마늘저장법으로는 저온저장법, CA(control atmosphere)저장법, 방사선조사 처리법, 화학약제 처리법 등이 있으며, 일반적으로 가공분야에서 사용되는 마늘은 열풍건조나 동결건조에 의해 건조된 상태로 이용하고 있다(16-22). 최근 라면스프, 종합양념 등 각종 식품의 첨가제 및 약제 등에 건조마늘 제품의 소비가 증가하고 있으며, 이러한 건조마늘 생산 방법 가운데 마늘의 독특한 향미특성을 살릴 수 있는 동결건조방법의 이용이 증가하고 있다(21).

동결건조(freeze-dying)는 건조하고자 하는 원료를 동결시킨 다음 높은 진공장치 내에서 승화에 의하여 수분이 제거되기 때문에 건조된 제품은 가벼운 형태의 다공성 구조를

†Corresponding author. E-mail: kskim@mail.chosun.ac.kr
Phone: 82-62-230-7724, Fax: 82-62-224-8880

가지며, 원래상태를 유지하고 있어 물을 가하면 급속히 복원이 될 뿐만 아니라 식품의 조직이나 향미, 비타민 등의 영양소와 색을 가장 잘 보존하는 건조방법이다(22-26). 특히, 마늘 등의 향신료는 향미가 가장 중요한 품질특성이므로 동결건조 중 휘발성분 보유력에 관한 연구가 주로 수행되어 왔으며, 동결건조된 시료는 향기가 비교적 온후하고 향기성분의 보존특성이 우수한 것으로 보고된 바 있다(22-29). 또한 열풍건조법과 동결건조법으로 건조한 분말마늘의 향기성분을 비교하면 동결건조가 열풍건조보다 향기성분의 보유율이 양호하다고 보고하였으나 마늘의 주요 황화합물인 diallyl disulfide의 함량변화만 언급하였을 뿐 마늘의 전체적인 휘발성 유기성분의 변화에 대한 연구는 미비한 실정이다(21).

따라서 본 연구에서는 최근 식품과 제약분야에서 건조제품으로 널리 사용되는 마늘을 대상으로 동결건조에 의한 휘발성 유기성분의 변화를 생마늘과 비교하여, 건조마늘의 향미특성을 살려 소비자가 요구하는 다양한 제품을 개발하는데 기초 자료로 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 미국 Sigma사와 Fisher Scientific(USA)사로부터 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 HPLC grade로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling(Normschliff Geratebau, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 물은 순수재증류장치(Millpore corporation, Bedford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na_2SO_4는 650°C 회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후 사용하였다.

재료

본 연구에서 사용된 마늘은 광주 농산물직판장에서 구입하였으며 세척 후 가식부위만을 진공 포장하여 생시료는 저온저장(4~5°C)하였고, 동결건조시료는 -70°C 냉동고에서 24시간 냉동시킨 후 다음의 조건으로 건조하여 사용하였다. 냉동된 시료를 동결건조기(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)의 shell에 넣고 실온(20~25°C)에서 응축기 온도 -50°C, 압력 10 mTorr의 조건으로 48시간 동결 건조하였다. 동결건조 후 시료의 실제온도는 20±1°C이었다.

휘발성 유기성분 추출

생마늘 100 g과 생마늘 100 g에 해당하는 동결 건조된 시료에 Milli Q water 1 L를 혼합하여 Waring blender로 1분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH 6.5로 조정하고 이를 휘발성 유기성분의 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(30)의 방법에 따라 개량된 연속증류추출장치(SDE)(31)에서 재증류한 n-pentane과 diethyl ether의 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하여 상압 하에서 2시간 동안 추출하였다. 정량분석을 위해 n-butylbenzene 1 μL를 추출용 시료에 첨가하였다. 추출 후 추출용매에 무수 Na_2SO_4를 첨가하여 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다.

휘발성 유기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column을 사용하여 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류 하에서 약 1 mL까지 농축하여 GC/MS의 분석시료로 하였다.

휘발성 유기성분의 분석

SDE방법으로 추출, 농축된 휘발성 유기성분을 GC/MS에 의하여 분석하였다. 휘발성 유기성분의 질량분석을 위해 GC/MS QP-5000(Shimadzu, Japan)을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41~450으로 설정하였다. Column은 DB-Wax(60 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 10분간 유지하도록 설정하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였다. 시료는 1 μL를 split ratio 1:20으로 주입하였다.

휘발성 유기성분의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(NIST 12, NIST 62, WILEY 139)와 mass spectral data book의 spectrum(32,33)과의 일치, lab retention index database와 문헌상의 retention index(34,35)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다. 정량을 위하여 향기성분 추출 시 내부표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 향기성분의 peak area 값을 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였다.

$$\text{Component content (mg/kg of garlic)} = \frac{C \times 1000\ g}{A \times B\ g}$$

A: 각 시료에서 internal standard의 peak area
B: 시료의 양
C: 각 시료에서 각 성분의 peak area

결과 및 고찰

생마늘과 동결건조마늘의 휘발성 유기성분

SDE방법으로 추출한 생마늘과 동결건조마늘의 휘발성 유기성분을 GC/MS로 분석하였으며 chromatogram은 Fig.

1에 도식하였다. GC/MS 분석에 의하여 동정된 휘발성 유기성분의 조성과 함량은 Table 1에 나타내었고, 동정된 휘발성 유기성분의 관능기에 따른 상대적 농도는 Table 2에 나타내었다.

생마늘에서 동정된 휘발성 유기성분은 총 42종으로 그 중 25종이 황화합물이었으며, 이들이 전체 휘발성 유기성분의 98.69%로 대부분을 차지하였다. 그 외 aldehyde류 6종(0.20%), alcohol류 4종(0.30%), ester류 2종(0.20%) 및 기타 4종(0.61%)이 확인되었으며 각 관능기별 화합물의 비율은 1% 미만으로 나타났다(Table 2). 생마늘에서는 diallyl disulfide(37.72%)와 diallyl trisulfide(34.92%)가 휘발성 유기성분의 대부분(72.64%)을 차지하였고, allyl methyl trisulfide(7.70%), allyl methyl disulfide(3.83%), N,N-dimethyl ethanethioamide(2.66%), cyclopentyl ethyl sulfide(2.20%), 3-allylthiopropionic acid(2.08%), 3-vinyl-4*H*-1,2-dithiin(1.96%), diallyl sulfide(1.57%) 등도 동정되었으며, 이러한 황화합물이 마늘의 특징적인 향미를 나타내는 것으로 확인되었다.

동결건조마늘에서는 총 32종의 휘발성 유기성분 가운데 황화합물이 21종, aldehyde류가 4종, alcohol류 2종, ester류 2종 및 기타 3종이 확인되었고, 생마늘과 마찬가지로 황화합물이 동결건조마늘의 휘발성 유기성분의 대부분(95.10%)을 차지하였으며 주요 화합물로는 diallyl trisulfide(36.58%), diallyl disulfide(35.82%), allyl methyl trisulfide(5.98%), methyl propyl trisulfide(3.64%), cyclopentyl ethyl sulfide(2.86%), allyl methyl disulfide(2.64%) 등이었다. 그 외 생마늘에서 확인되지 않은 propanethiol, diethoxyethane, 2-butenal, 2-ethyl-3-butenal, acetic acid가 확인되었으며, 생마늘에서 확인되었던 3-methyl pyridine, 2,3,3-trimethyl-1,4-pentadiene, methional 등의 화합물은 소실되었다.

휘발성 황화합물들은 *Allium*속의 특징적인 냄새와 맛의 원인이 되는 성분으로 액포에 있는 효소 alliinase, S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide lyase가 식물의 분쇄과정에 의해 유리된 무취, 비휘발성의 향 전구물질인 S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide(ACSOs)류를 pyruvic acid, ammonia 그리고 수많은 alk(en)yl-thiosulfinate류 즉, 휘발성 황화합물로 가수분해하여 생성된다(36). 이러한 thiosulfinate류에 존재하는 alkyl group의 형태에 따라 *Allium*속을 분류하는 방법이 되기도 하며 이러한 화학분류(chemotaxonomy) 정보의 형태는 종들 간의 유의적인 차이점을 나타낸다(37). 따라서 *Allium*속에서 확인되는 휘발성 황화합물(sulfide류)의 alkyl group을 통해서 전구물질의 함량정도를 평가할 수 있다. 마늘에서 확인되는 sulfide류의 주요 allkyl group은 allyl group으로 본 연구에서도 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide가 다량 확인되었으며 마늘에는 주로 (+)-S-(2-propenyl)-L-cysteine sulfoxide(ALLYLCSO, alliin)가 함유되어 있고 소량의 (+)-S-methyl-L-cysteine sulfoxide(MCSO, methiin)를 함유한다(36)는 보고와 일치한다. 이와 같은 결과는 Lee 등(38)의 생마늘 중 diallyl disulfide가 44.41%, diallyl trisulfide가 30.17%를 차지하였다는 결과와 유사하였으나 Brondnitz 등(39)이 마늘 추출물 중에는 diallyl disulfide의 함량이 60~66%, diallyl sulfide가 14%로서 마늘추출물의 대부분을 차지한다고 보고한 결과와는 상이하였다. 이는 마늘의 품종, 추출용매, 증류방법 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또한, Park 등(40)이 보고한 부추에서는 dimethyl disulfide와 dimethyl trisulfide가 각각 19.47%, 17.38%로 주요 향기성분으로 확인되었는데 이는 같은 *Allium*속에서도

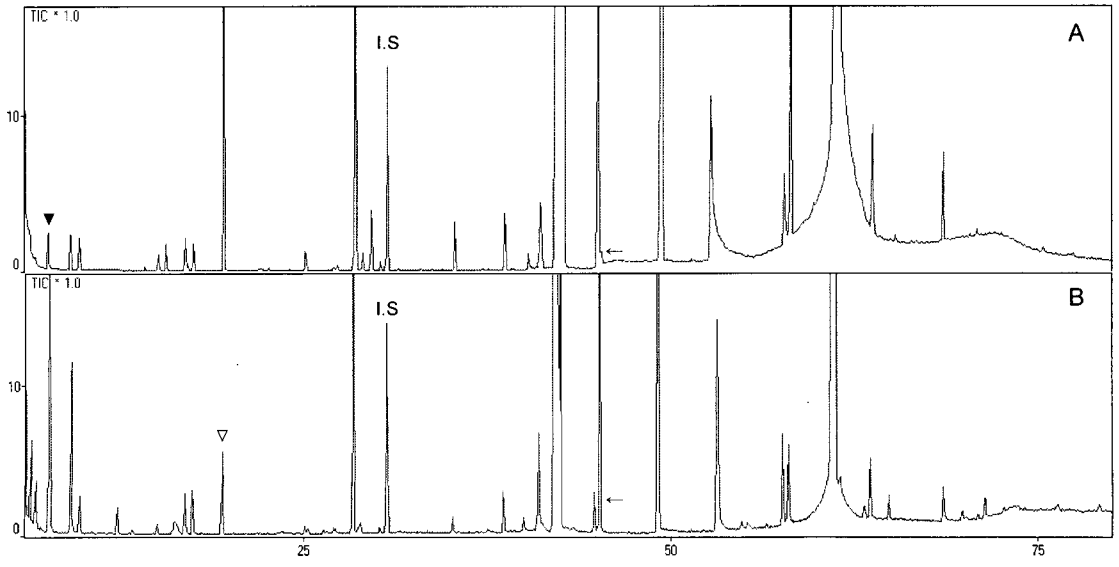

Fig. 1. GC/MS chromatograms of volatile organic components from fresh (A) and freeze-dried garlic (B).
▼: ethyl acetate, ▽: diallyl sulfide, ←: propyl methyl trisulfide.

Table 1. Comparison of volatile organic components identified in fresh and freeze-dried garlic

No.	RT[1]	RI[2]	Compound name	MF[3]	MW[4]	mg/kg	
						Fresh	Dried
1	6.371	813	Ethyl formate	$C_3H_6O_2$	74	0.15	3.16
2	6.589	824	Propanethiol	C_3H_8S	76	-	0.14
3	6.762	833	2-Propenal	C_3H_4O	56	0.14	1.77
4	7.672	875	Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88	1.56	16.54
5	7.849	882	1,1-Diethoxyethane	$C_6H_{14}O_2$	118	-	0.43
6	9.187	931	Ethanol	C_2H_6O	46	1.29	8.40
7	9.788	950	Allyl methyl sulfide	C_4H_8S	88	1.13	1.55
8	13.358	1,037	2-Butenal	C_4H_6O	70	-	0.21
9	14.25	1,056	2-Methyl-4-pentenal	$C_6H_{10}O$	98	0.12	-
10	15.164	1,072	Dimethyl disulfide	$C_2H_6S_2$	94	0.67	0.47
11	15.668	1,081	Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	1.02	2.80
12	16.936	1,101	2-Ethenyl-3-butenal	C_6H_8O	96	-	2.17
13	17.011	1,104	2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadiene	C_8H_{14}	110	1.31	-
14	17.182	1,107	*(E)*-Propenyl propyl sulfide	$C_6H_{12}S$	116	0.16	-
15	17.565	1,114	2-Propenol	C_3H_6O	58	1.13	2.45
16	19.609	1,148	Diallyl sulfide	$C_6H_{10}S$	114	13.42	4.35
17	22.121	1,185	2-Ethoxy propanal	$C_5H_{10}O_2$	102	0.20	-
18	22.677	1,193	Dipropenyl sulfide	$C_6H_{10}S$	114	0.10	-
19	25.148	1,231	2-Pentyl furan	$C_9H_{14}O$	138	0.83	0.36
20	26.733	1,255	Pentanol	$C_5H_{12}O$	88	0.06	-
21	27.045	1,260	2,4-Dimethyl furan	C_6H_8O	96	0.11	-
22	27.336	1,264	1,3-Dithiane	$C_4H_8S_2$	120	0.27	-
23	28.595	1,281	Allyl methyl disulfide	$C_4H_8S_2$	120	32.68	21.19
24	29.048	1,287	Propenyl methyl disulfide	$C_4H_8S_2$	120	0.75	0.50
25	29.662	1,295	3-Methyl pyridine	C_6H_7N	93	2.96	-
26	30.269	1,304	Hexyl vinyl sulfide	$C_8H_{16}S$	144	0.43	0.24
I.S.	30.749	1,312	*Butylbenzene*	$C_{10}H_{14}$	134	-	-
27	31.494	1,323	*(E)*-2-Heptenal	$C_7H_{12}O$	112	0.08	-
28	33.804	1,358	Hexanol	$C_6H_{14}O$	102	0.06	-
29	35.339	1,379	Dimethyl trisulfide	$C_2H_6S_3$	126	2.47	0.97
30	38.74	1,430	*(E)*-Propenyl propyl disulfide	$C_6H_{12}S_2$	148	3.68	2.44
31	39.951	1,443	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	60	-	1.03
32	40.334	1,455	Methional	C_4H_8OS	104	0.81	-
33	40.867	1,463	Furfural	$C_5H_4H_2$	96	0.13	-
34	41.163	1,467	2-Vinyl-1,3-dithiane	$C_6H_{10}S_2$	146	6.26	6.56
35	42.682	1,489	Diallyl disulfide	$C_6H_{10}S_2$	146	321.92	287.37
36	42.828	1,491	3-Allylthiopropionic acid	$C_6H_{10}S_2$	146	17.78	20.83
37	45.135	1,528	*N,N*-Dimethyl-ethanethioamide	C_4H_9NS	103	22.69	2.96
38	45.365	1,531	Methyl propyl trisulfide	$C_4H_{10}S_3$	154	0.66	29.20
39	49.514	1,595	Allyl methyl trisulfide	$C_4H_8S_3$	152	66.27	47.96
40	51.512	1,628	1,2-Dithiacyclopentane	$C_3H_6S_2$	106	0.10	-
41	52.842	1,650	Cyclopentyl ethyl sulfide	$C_7H_{14}S$	130	18.77	22.91
42	57.832	1,735	*(E)*-3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	$C_6H_{12}S_3$	180	4.81	6.20
43	58.075	1,739	3-Thiophene-2-carboxaldehyde	C_6H_6OS	126	0.52	-
44	58.272	1,743	3-Vinyl-4*H*-1,2-dithiin	$C_6H_8S_2$	144	16.75	6.62
45	61.663	1,804	Diallyl trisulfide	$C_6H_{10}S_3$	178	298.03	293.44
46	63.824	1,854	2-Vinyl-4*H*-1,3-dithiin	$C_6H_8S_2$	144	6.27	4.03
47	68.627	1,974	2-Methoxy-5-methylthiophene	C_6H_8OS	128	4.87	2.96
			Total			853.42	802.21

[1]Retention time. [2]Retention index. [3]Molecular formula. [4]Molecular weight.

특징적인 향기성분을 나타내는 alkyl group이 다르며 종간에 차이점을 나타낸다는 보고를 뒷받침해 주고 있다.

생마늘 및 동결건조마늘에서 확인된 각종 mono-, di- 및 tri sulfide류는 마늘의 특징적인 향기성분을 나타낼 뿐만 아니라 약리효과가 있다고 알려져 있다. 마늘의 주요 휘발성 황화합물인 diallyl disulfide는 항균작용, 항암작용 및 항산화작용이 있으며, diallyl trisulfide 및 allyl methyl trisulfide는 항균작용 및 혈소판 응집 억제 작용이 있는 것으로 보고되어 있다(41,42).

이 외에 GC/MS 분석 중에 allicin으로부터 생성되는 3-vinyl-4*H*-1,2-dithiin과 2-vinyl-4*H*-1,3-dithiin이 확인되었으며 이는 allicin 분해과정 중 2분자의 thioacrolein이 Diels-Alder 반응에 의해 형성되는 것으로 두 화합물 모두 약하지만 항혈전작용이 있으며 2-vinyl- 4*H*-1,3-dithiin은 지질저

Table 2. Relative content of functional groups in identified volatile organic components from fresh and freeze-dried garlic

Functional groups	Fresh garlic		Freeze-dried garlic	
	No.	Area%	No.	Area%
Alcohols	4	0.30	2	1.35
Aldehydes	6	0.20	4	0.87
Esters	2	0.20	2	2.45
S-Compounds	26	98.69	21	95.10
Miscellaneous	4	0.61	3	0.23
Total	42	100	32	100

하작용이 있다(43-45).

생마늘과 동결건조마늘에서 분리 동정된 휘발성 유기성분의 총 함량은 각각 853.42 mg/kg, 802.21 mg/kg이었다.

동결건조에 의한 휘발성 유기성분의 변화

동결건조에 의한 마늘의 휘발성 유기성분의 변화를 Fig. 2에 도식하였다. 생마늘에서 주요 휘발성 유기성분으로 확인된 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide 및 allyl methyl disulfide는 동결건조 후 약 2~35%까지 감소하였으며, methyl propyl trisulfide가 동결건조 후 크게 증가하였고, ethyl acetate, ethanol, hexanal, 2-propenol 등 ester류, alcohol류 및 aldehyde류의 함량이 증가한 것으로 나타났다.

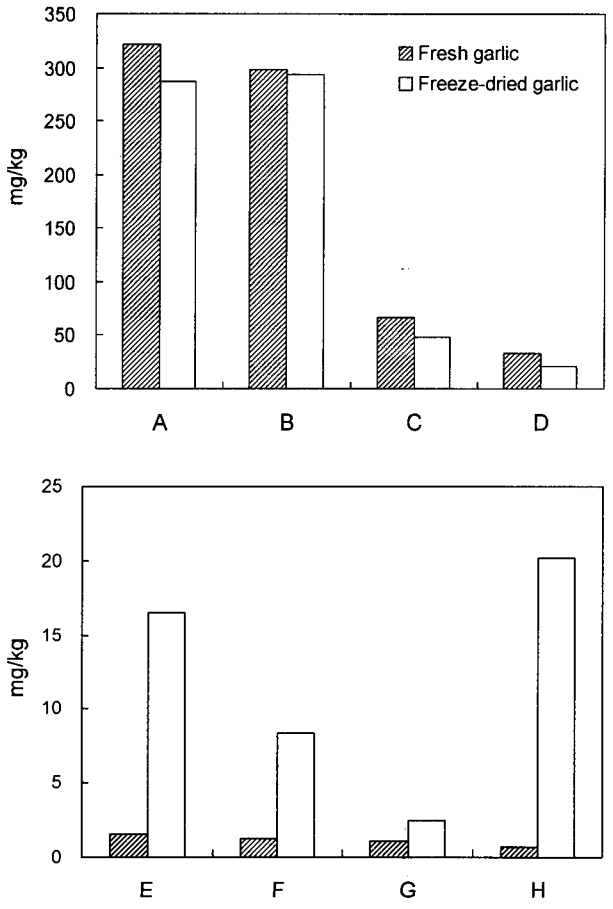

Fig. 2. Effect of freeze-drying on the volatile organic compounds in garlic
A: diallyl disulfide, B: diallyl trisulfide, C: allyl methyl trisulfide, D: allyl methyl disulfide, E: ethyl acetate, F: ethanol, G: 2-propenol, H: propyl methyl trisulfide.

마늘의 주요 휘발성 유기성분 중 가장 많은 함량을 차지하는 diallyl disulfide는 생마늘에서 321.92 mg/kg으로 확인되었으며 동결건조 후 287.37 mg/kg으로 10.7%정도 감소하였으며, diallyl trisulfide는 생마늘과 동결건조마늘에서 각각 298.03 mg/kg, 293.44 mg/kg로 확인되었고 동결건조 후 1.5%정도 감소하였다. Chung 등의 연구에서는 동결건조마늘에서 diallyl disulfide가 48~80%까지 감소하였다고 보고하였는데(21), Chung 등의 연구에서는 마늘을 세절하여 건조용 시료로 사용하였고 본 연구에서는 통마늘을 건조용 시료로 사용하였기 때문에 alliin이 분해되지 않은 상태로 동결건조 후에도 휘발성 유기성분을 충분히 보유한 것으로 생각된다. 또한 diallyl trisulfide가 diallyl disulfide보다 동결건조에 안정한 것으로 나타났으며 Chung 등(46)의 다른 연구에서 마늘의 건조 후 diallyl disulfide 함량의 감소가 큰 반면에 diallyl trisulfide의 함량이 비교적 적게 감소하였다고 보고한 결과와 일치하였다. Allyl methyl disulfide와 trisulfide는 생마늘과 동결건조마늘에서 각각 32.68 mg/kg과 66.27 mg/kg, 21.19 mg/kg과 18.31 mg/kg으로 확인되었으며 동결건조 후에 각각 35.2%, 27.6%가 감소하였다. 또한 diallyl sulfide, dimethyl trisulfide, 3-vinyl-4*H*-1,2-dithiin, 2-vinyl-4*H*-1,3-dithiin 등도 생마늘에서보다 동결건조마늘에서 적은 양으로 확인되었으며, 대체적으로 동결건조 후에 황화합물류의 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 생마늘에서 확인되었던 2-methyl-4-pentenal, 2,3,3-trimethyl-1,4-pentadiene, propenyl propyl sulfide, dipropenyl sulfide, methional 등 15종의 화합물이 동결건조 후에 소실되었으나 극미량으로 동결건조마늘의 총 휘발성 유기성분 함량에는 영향을 미치지 않았다. 이러한 휘발성 유기성분의 함량 감소 및 일부 화합물의 소실은 건조처리에 의한 향기생성 관련 효소의 불활성화 및 활성저하에 의한 결과로 사료된다.

반면에, 생마늘에서 0.66 mg/kg으로 소량 확인되었던 methyl propyl trisulfide는 동결건조마늘에서 29.20 mg/kg으로 40배 이상 증가된 것으로 확인되었다. Methyl propyl trisulfide는 양파의 주요 휘발성 유기성분으로 propyl group을 가진 sulfide류는 마늘에서 잘 확인되지 않는다고 알려져 있는데(36) 동결건조시료에서 상당량 확인되어 alkenyl group의 alkyl group으로의 포화를 예상할 수 있으나 이에 대한 연구가 없어 마늘의 sulfoxide류 분석 등 보다 정확한 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다. 또한, Kim 등(47)은 동결건조 후 1/2로 감소하였다고 보고하여 본 연구결과와 상이하였다. 그 외 allyl methyl sulfide, 2-vinyl-1,3-dithiane, 3-allylthiopropionic acid, cyclopentyl ethyl sulfide 등의 황화합물

도 동결건조 후 약간씩 증가한 것으로 확인되었다. 또한, 동결건조마늘에서 alcohol류, aldehyde류 및 ester류의 함량이 소량이지만 생마늘과 비교하여 높은 것으로 확인되었으며 ethanol, 2-propenol, 2-propenal, hexanal, ethyl acetate 등의 함량이 증가된 것에 기인하였다. 특히, ethyl acetate 함량의 경우 동결건조마늘에서 16.54 mg/kg으로 확인되어 생마늘의 1.56 mg/kg에 비교하여 10배 이상 증가되었고 ethanol은 생마늘과 동결건조마늘에서 각각 1.29 mg/kg, 8.40 mg/kg으로 6배 이상 증가된 것을 확인하였다. 이러한 결과는 시료내의 수분이 거의 제거되고 고형물의 농도가 높아지면서 휘발성분이 시료로 복귀하기 때문에 생기는 "Backflow"현상으로, 과실주스, 김치, 양파 등의 동결건조 후 휘발성분의 변화에 관한 연구결과와 일치한다(47-49).

결론적으로 생마늘과 동결건조마늘의 휘발성 유기성분의 조성에는 큰 차이가 없었으며, diallyl disulfide, diallyl trisulfide 등 생리활성을 나타내는 주요 황화합물의 함량에도 큰 차이가 없어 동결건조가 마늘특유의 향미에 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다. 또한 본 연구결과는 건조마늘의 향미특성을 살려 소비자가 요구하는 다양한 제품을 개발하는데 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

요 약

SDE추출방법과 GC/MS로 분석에 의하여 생마늘과 동결건조마늘의 휘발성 유기성분을 비교하였다. 생마늘과 동결건조마늘에서 각각 42종, 32종의 화합물이 확인되었으며, 대부분이 황화합물이었고 alcohol류, aldehyde류, ester류도 확인되었다. Diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl disulfide, allyl methyl trisulfide는 생마늘과 동결건조마늘에서 확인된 주요 황화합물이었다. 3-Methyl pyridine, 2-methyl-4-pentenal, 2,3,3-trimethyl-1,4-pentadiene, methional 등 생마늘에서 확인된 화합물은 동결건조마늘에서 소실되었고 propanethiol, 2-ethyl-3-butenal, acetic acid 등은 동결건조마늘에서 확인되었으며, 전체적인 휘발성 유기성분의 총량에는 영향을 미치지 않는 수준이었다. 동결건조에 의하여 마늘의 주요 휘발성 유기성분 중 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl sulfide, 3-vinyl-4*H*-1,2-dithiin 등 대부분의 황화합물 함량이 감소하였으며 methyl propyl trisulfide, 3-allylthiopropionic acid, cyclopentyl ethyl sulfide 등은 증가하였다. 그 외 ethyl acetate, ethanol, 2-propenol, 2-propenal, hexanal 등의 휘발성 유기성분이 증가하는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다.

문 헌

1. Cavallito CJ, Buck JS, Suter, CM. 1944. Allicin, the antibacterial principle of *Allium sqativum*, II. Determination of the chemical structure. *J Am Chem Soc* 66: 1952-1954.
2. Boleans M, de Valois PJ, Wobben HJ, vander Gen A. 1971. Volatile flavor compounds from onion. *J Agric Food Chem* 19: 984-991.
3. Sivam GP. 2001. Protection against *Helicobactor pylori* and other bacterial infections by garlic. *J Nut* 131: 1106-1108.
4. Tsao SM, Yin MC. 2001. *In vitro* activity of garlic oil and four diallyl sulphides against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae*. *J Antimicrob Chemother* 47: 665-670.
5. Avato P, Tursil E, Vitali C, Miccolis V, Candido V. 2000. Allylsulfide constituents of garlic volatile oil as antimicrobial agents. *Phytomedicine* 7: 239-244.
6. Chen GW, Chung JG, Ho HC, Lin JG. 1999. Effects of the garlic compounds diallyl sulphide and diallyl disulphide on arylamine N-acetyltransferase activity in *Klebsiella pneumoniae*. *J Appl Toxicol* 19: 75-81.
7. Pinto JF, Rivlin RS. 2001. Antiproliferative effects of allium derivatives from garlic. *J Nutr* 131: 1058-1060.
8. Chung JG. 1999. Effects of garlic components diallyl sulfide and diallyl disulfide on arylamine N-acetyltransferase activity in human bladder tumor cells. *Drug Chem Toxicol* 22: 343-358.
9. Rahman K. 2001. Historical perspective on garlic and cardiovascular disease. *J Nutr* 131: 977-979.
10. Rahman K, Billington D. 2000. Dietary supplementation with aged garlic extract in hibits ADP-induced platelet aggregation in humans. *J Nutr* 130: 2662-2665.
11. Chun HJ, Paik JE. 1997. Effect of heat treatment of garilc added diet on the blood of spontaneously hypertension rat. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26: 103-108.
12. Borek C. 2001. Antioxidant health effects of aged garlic extract. *J Nutr* 131: 1010-1015.
13. Fanelli SL, Castro GD, de Toranzo EG, Castro JA. 1998. Mechanisms of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride- promoted oxidative stress. Diallyl sulfide, dially disulfide, allyl mercaptan and ally methyl sulfide. *Res Commun Mo Pathol Pharmacol* 102: 163-174.
14. Shin DB, Seog HM, Kim JH, Lee YC. 1999. Flavor composition of garlic from different area. *Koran J Food Sci Techol* 31: 293-300.
15. Kwon SK. 2003. Organosulfur compounds from *Allium sativum* and physiological activities. *J Appl Pharmacol* 11: 8-32.
16. Kwon JH. 1983. Effect of irradiation on storeablity of garlic and its pungent flavor components. *PhD Dissertation*. Kyungpook National Univ., Korea.
17. Chung HD, Lee WS, Lee MS. 1972. Effect of maleic hydrazide on sprout inhibition and metabolism of garlic bulbs. *J Korean Soc Hort Sci* 12: 23-30.
18. Chung HD. 1973. Effect of maleic hydrazide on alliinase activity of garlic bulbs. *J Korean Soc Hort Sci* 14: 15-21.
19. Kim BS, Kim DM, Jeang MC, Namgoong B. 1997. Freshness prolongation of root vegetables by accelerated curing treatment. Korea food research institute annual report E1435-0886. p 46.
20. Cho HO, Kwon JH, Byun MW, Yoon HS. 1984. Batch scale storage of garlic by irradiation combined with natural low temperature. *Korean J Food Sci Technol* 16: 66-70.
21. Chung SK, Choi JU. 1990. The effects of drying methods

on the quality of the garlic powder. *Korean J Food Sci Technol* 22: 44-49.
22. Byun MH, Choi MJ, Lee S, Min SG. 1998. Influence of freezing rate on the aroma retention in a freeze drying system. *Korean J Food Sci Ani Resour* 18: 176-184.
23. King CJ. 1971. *Freeze drying of foods*. CRC Press, Cleveland, Ohio, USA.
24. Mellor JD. 1978. Fundamentals of freeze drying. Academic Press, London, England.
25. Lee JH, Koh HK. 1996. Drying characteristics of garlic. *J Korean Soc Agric Mach* 21: 72-83.
26. Hong SS. 2000. The drying characteristics of food stuff (beet). *J Ind Soc Tech Institute* 14: 49-58.
27. Rulkens WH, Thijssen HAC. 1972. Retention on volatile compounds in freeze drying slabs of maltodextrin. *J Food Technol* 7: 95-100.
28. Lee MS, Choi HS. 1995. Volatile flavor components of *Commelina communis* L. as influenced by drying methods. *Korean J Food Sci Technol* 27: 380-386.
29. Lee MS, Cho HS. 1996. Volatile flavor components of Sapsella bursa-pastoris as influenced by drying methods. *Korean J Food Sci Technol* 28: 814-821.
30. Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Enggling SB, Teranishi R. 1977. Isolation of volatile components from a model system. *J Agric Food Chem* 25: 446-449.
31. Nickerson GB, Likens ST. 1966. Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *J Chromatogr* 21: 1-5.
32. Robert PA. 1995. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, Chicago, IL, USA.
33. Stehagen E, Abbrahansom S, Mclafferty FW. 1974. *The Wiley/NBS registry of mass spectral data*. John Wiley and Sons, New York, NY, USA.
34. Davies NW. 1990. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *J Chromatogr* 503: 1-24.
35. Sadtler Research Laboratories. 1986. *The Sadtler standard gas chromatography retention index library*. Sadtler, Philadelphia, PA, USA.
36. Block E. 1992. The organosulfur chemistry of the genus allium/implications for the organic chemistry of sulfur. *Angew Chem Int Ed Engl* 31: 1135-1178.
37. Freeman GG, Whenham RJ. 1975. A survey of volatile components of some *Allium* species in terms of S-alk(en)yl-lcysteine sulphoxides present in flavour precursors. *J Sci Food Agric* 26: 1869-1886.
38. Lee JW, Lee JG, Do JH, Sung HS. 1997. Comparison of volatile flavor components between fresh and odorless garlic. *Agric Chem Biotech* 40: 451-454.
39. Brondnitz MH, Pascale JV, Derslice LV. 1971. Flavor components of garlic extract. *J Agric Food Chem* 19: 273-275.
40. Park ER, Jo JO, Kim SM, Lee MY, Kim KS. 1998. Volatile flavor components of leek (*Allium tuberosum* Rottler). *J Korean Soc Food Sci Nutr* 27: 563-567.
41. Bordia MAT, Mustafa T. 1999. Effect of raw versus boiled aqueous extract of garlic and onion on platelet aggregation. *Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids* 60: 43-47.
42. Augusti KT, Mathew PT. 1974. Lipid lowering effect on allicin on long term feeding to normal rats. *Experientia* 15: 468-470.
43. Block E. 1985. The chemistry of garlic and onions. *Scientific American* 252: 114-119.
44. Block E, Naganathan S, Putman D, Zhao SH. 1992. Allium chemistry: HPLC analysis of thiosulfates from onion, garlic, wild garlic (ramsoms), leek, scallion, shallot, elephant (great-heated) garlic, chive, and Chinese chive. Uniquely high allyl to methyl ratios in some garlic samples. *J Agric Food Chem* 40: 2418-2430.
45. Senhl A, Schliack M, Loser R, Stanislaus F, Wagner H. 1992. Inhibition of cholesterol synthesis in vitro by extracts and isolated compounds prepared form garlic and wild garlic. *Atherosclerosis* 94: 79-85.
46. Chung SK, Seog HM, Choi JU. 1994. Changes in volatile sulfur compounds of garlic (*Allium sativum* L.) under various drying temperatures. *Korean J Food Sci Technol* 26: 679-682.
47. Kim JH, Seo HY, Yang SY, Han BJ, Lee SJ, Seo YS, Kim KS. 2005. Changes of volatile odor components in onion by freeze-drying. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 230-235.
48. Ko YT, Kang JH. 2002. Changes of volatile odor components in Kimchi by freeze-drying. *Korean J Food Sci Technol* 34: 559-564.
49. Shim KH, Choi JS, Joo OS, Kand KS. 1990. Volatile retention during freeze drying of fruit juices. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 19: 555-564.

(2005년 4월 1일 접수; 2005년 6월 20일 채택)