

## 단기간 저장조건을 달리한 마늘의 휘발성 함황화합물의 변화

배현주 · 진희정  
숙명여자대학교 식품영양학과

### Changes in Volatile Sulfur Compounds of Garlic under Short-term Storage Conditions

Hyeon-Ju Bae, Hui-Jung Chun  
Department of Food & Nutrition Sookmyung Women's University

#### Abstract

This study was performed to find the changes in volatile sulfur compounds of garlic under various storage conditions. The volatile sulfur compounds of garlic were identified with GC and GC/MS. Analysis on the detected volatile sulfur compound of garlic which is known to have medical effect was performed while storing for two days at room temperature and for 1, 3 and 7 days at 4°C and -18°C, respectively. The results of the study were summarized as follows : Total amount of 7 volatile sulfur compounds was the highest in the sample stored at room temperature for one hour. During the storage of 1, 3 and 7 days at -18°C, chopped garlic contained more of volatile sulfur compounds than under any other storage conditions and the amounts of 7 volatile sulfur compounds increased gradually during the storage of chopped garlic.

Key words : garlic, storage conditions, volatile sulfur compounds

#### 1. 서 론

마늘은 예로부터 각종음식에 이용되어 왔고, 많은 양의 유기황을 함유하고 있어 독특한 향미를 지니는데 최근 이들 황화합물이 항균성<sup>1-4)</sup>, 항암성<sup>5-8)</sup>, 항혈전성<sup>9-11)</sup>, 항산화성<sup>12,13)</sup> 등의 기능성을 가지고 있는 것으로 보고되면서 건강보조식품 및 의약품의 소재로도 널리 활용되고 있다<sup>14)</sup>. 마늘을 썰거나 다져서 조식을 마쇄하였을 때 나는 특유의 자극성 냄새와 맛은 마늘 중의 alliin이 allinase에 의하여 allicin과 pyruvic acid로 분해되고 allicin이 다시 diallyl disulfide로 분해된 후 이들이 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성함으로써 발생하는 것으로 알려져 있다<sup>15,16)</sup>. 마늘 향기 성분의 대부분은 diallyl disulfide, diallyl sulfide,

diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide 등이며<sup>17)</sup>, 신 등<sup>14)</sup>, 배와 전의 연구<sup>18)</sup>에서는 마늘의 향기성분 중 황화합물이 16종씩 각각 분리·동정되었다. 이들 연구에서 이용된 분리·동정법은 일반적으로 기존에 많이 적용되어 온 100°C에서 1시간 이상 추출하는 Likens-Nikersons 장치를 이용한 추출법이 아니라 Dynamic Headspace법으로 기존의 추출법이 열에 의하여 저분자량의 향기성분이 휘발하고 화학반응에 의하여 고분자량의 향기성분이 생성될 수 있다는 단점이 있는 것에 비해 가열에 의해 향기성분이 손실 또는 변형될 가능성이 적으므로 비가열식품을 대상으로 한 분석 시 적용되고 있다<sup>19)</sup>.

한편, 마늘의 휘발성 함황화합물 중 diallyl disulfide, diallyl trisulfide 등은 항균작용<sup>2-4)</sup>, diallyl disulfide, diallyl sulfide 등은 항암작용<sup>6-8)</sup>, 혈압저하 및 지질저하작용<sup>20)</sup> 등이 있음이 보고되었고, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin도 지질저하작용<sup>21)</sup>이 있음이, allyl methyl sulfide는 항암작용<sup>7)</sup>이 있음이, diallyl trisulfide, allyl-1, 5-hexadienyltrisulfide, 2-vinyl-1,3-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithiane, allyl methyl trisulfide 등은 항응고, 혈소판 응집 억제 작용<sup>22,23)</sup>

Corresponding author: Hyeon-Ju Bae, Sookmyung Women's University, 53-12, Chungpa-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-742, Korea  
Tel: 02-6747-1580  
Fax: 02-6747-1580  
E-mail: healthok21@hanmail.net

등이, diallyl disulfide, diallyl sulfide, allyl methyl sulfide 등은 항산화작용<sup>3)</sup>이 있다고 보고되었다. 이러한 마늘 향기성분의 이차적 기능성을 잘 적용시키면 최근에 심각하게 대두되고 있는 성인병에 대한 예방효과 뿐만 아니라 생산된 음식의 장기 저장 시 품질 유지에도 유용할 것으로 기대된다. 그러나 마늘의 향기성분 분석에 대한 연구는 주로 생마늘을 위주로 이루어지고 있고<sup>14)</sup>, 일부 가공처리된 형태로 연구<sup>24,25)</sup>되어지거나 여러 조리조건 하에서의 변화를 살펴본 것<sup>18)</sup>은 있으나 구입 후 사용 시까지 저장조건에 따른 향기성분의 변화에 대한 연구보고는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 우리 식단에 예로부터 현재에 이르기까지 널리 상용되어 오고 있는 마늘을 구입 후 소비하기까지 여러 저장조건으로 처리했을 때 향기성분의 변화를 관찰하여 저장하기 전과 비교해 적절한 저장조건을 알아보고, 저장조건에 따라 약리효과가 있다고 알려져 있는 휘발성 함황화합물의 탈현정도의 차이를 살펴보고자 한다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료 및 시료처리

본 연구에 사용한 마늘은 경북 의성지역에서 생산된 것을 가락동 농수산물 시장에서 구입, 음건한 후 정선하여 시료로 사용하였다. 분석 전 마늘을 dice로 썰은 후, chopper(Osterizer, U.S.A.)에 100g씩 넣고 20초간 간 것을 한 곳에 모아 이를 골고루 섞어서 사용하였다. 상온저장 시와 냉동·냉장저장 등 저장조건을 달리한 마늘의 향기성분의 변화를 살펴보기 위해 구입한 마늘의 마쇄 직후 즉시 향기성분을 측정하여 이를 대조군으로 하였다.

#### 1) 상온저장 시료

다진 마늘을 공기 중에 30분, 60분, 2시간, 4시간, 7시간, 24시간, 48시간 방치 후 향기성분을 측정하여 대조군과 비교하였다.

#### 2) 냉장·냉동저장 시료

선행연구<sup>26)</sup>에서 조사된 결과를 토대로 급식소에서 주로 행해지고 있는 저장시일인 1, 3, 7일을 기준으로 하여 냉장·냉동저장 조건 하에서 실험을 실시하여 향기성분의 변화를 관찰하였다. 저장했던 시료는 상온에서 20분간 방치하거나 해동시킨 후 분석하였다.

① 냉장저장 : 통마늘과 다진마늘로 구분하여 각각

40g씩 진공포장지에 포장하여 1, 3, 7일씩 급식소에서 일반적으로 행해지고 있는 냉장 저장온도인 4°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

② 냉동저장 : 통마늘과 다진마늘로 구분하여 각각 40g씩 진공포장지에 포장하여 1, 3, 7일씩 급식소에서 일반적으로 행해지고 있는 냉동 저장온도인 -18°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

### 2. 일반성분분석

마늘의 일반성분은 A.O.A.C. 방법<sup>27)</sup>에 따라 분석하였다. 즉, 수분함량은 105°C 상압 가열건조법으로, 조단백질 함량은 Kjeldahl법으로, 조지방 함량은 Soxhlet 추출법으로, 회분은 550°C 직접회화법을 이용하여 분석하였고, 탄수화물은 100에서 수분, 조단백질, 조지방 및 회분을 뺀 값으로 결정하였다.

### 3. 향기성분 분리 및 비교

향기성분은 Dynamic Headspace법<sup>19)</sup>에 따라 Purge and Trap concentrator(Tekmar LSC 2000, U.S.A.)를 사용하여 포집하였다. 시료는 전체 시료를 각각 1.50g씩 시료병(55mm O.D.×120mm)에 취하여 질소로 purging하면서 향기성분을 추출하였고, 이때 purge and trap system의 mount, bottom, valve 및 line 등 각 부분의 온도는 100°C로 고정하였다. purging은 20psi의 질소를 분당 50~60ml 속도로 30분간 실시하여 60~80mesh의 Tenax GC(polymer of 2,6-diphenyl-p-phenyl oxide)가 충전된 흡착관(12× $\frac{1}{8}$  stainless steel)에 흡착시켰다. 흡착 후 수분을 제거하기 위하여 dry purge를 3분간 실시하였으며, 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50°C로 예비가열한 후, 180°C에서 3분간 가열하였다. 탈착된 향기성분은 자동적으로 즉시 flame ionization detector(FID)와 DB-5 칼럼(J & W Scientific, CA, U.S.A.)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, CA, U.S.A.)에 주입되어 분리하였다. Purge가 완료된 후 trap 내부에 남아 있는 비흡착 물질을 제거하기 위하여 220°C에서 30분간 baking시켰으며, 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병은 완전 세척 후 120°C의 건조기에서 2시간 정도 건조시켜 잔여 향기성분이 없음을 관능적으로 확인한 후 사용하였다. 각각의 저장조건으로 처리된 마늘의 휘발성 향기성분을 Dynamic Headspace법으로 분석할 때 GC의 조작조건은 Table 1과 같다.

**Table 1. Operating conditions for flavor analysis by GC**

Instrument	Hewlett-Packard 5890 series II plus
Column	DB-5 fused silica capillary column (60m × 0.32mm I.D. × 0.25 $\mu$ m)
Oven temp.	40°C (3min) -----> 220°C (10min) 1.5°C/min
Injector temp.	180°C
Detector temp.	250°C
Detector	Flame ionization detector (FID)
Carrier gas	He, 1.2 ml/min
Split ratio	1 : 30
Make-up gas	He, 20 ml/min

**4. 향기성분의 동정**

Dynamic Headspace법으로 포집한 향기성분의 동정은 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer(GC/MS: Hewlett-Packard 5972 system, CA, U.S.A.)를 사용하였다. GC에서 MSD로 시료를 도입하기 위한 interface 온도는 200°C 이고, 이 때 사용한 GC/MS의 조작조건은 Table 2와 같다. 향기성분의 동정은 Wiley library의 spectrum과 비교하여 확인하였으며, relative similarity가 90%이상인 화합물에 대하여 동일물질로서의 유의성을 인정하였다.

**Table 2. Operating conditions of GC/MS used for the identification of flavor compounds**

1. Instrument : HP 5972 mass selective detector (MSD)	
2. Setup source	
1) Electron voltage : 70 eV	
3. Setup scan	
1) Mass range : 30-300 m/e	
4. Data handling system	
1) Computer system : HP Chemstation	
2) Library : Wiley library 138	
5. GC conditions :	
1) Instrument	Hewlett-Packard 5890 series II plus
2) Column	DB-5 fused silica capillary column (60m × 0.32mm I.D. × 0.25 $\mu$ m)
3) Oven temp.	40°C (3min) -----> 220°C (10min) 1.5°C/min
4) Injector temp.	180°C
5) Detector temp.	250°C
6) Detector	Flame ionization detector (FID)
7) Carrier gas	He, 1.2 ml/min
8) Split ratio	1 : 30

**III. 결과 및 고찰**

**1. 일반성분분석**

실험에 사용한 마늘의 수분, 조단백질, 조지방, 조회분, 탄수화물을 측정된 결과는 Table 3과 같다. 마

늘의 수분함량은 66.3%이었고, 조단백질, 조지방 및 회분함량을 건조물 함량으로 계산한 결과 조단백질은 20.2%, 조지방은 0.3%, 조회분은 4.5%였다. 탄수화물 함량은 전체를 100으로 하여 수분, 조단백질, 조지방 및 조회분을 뺀 후 계산한 결과 75%였다. 식품성분 분석표<sup>28)</sup>에서는 마늘의 수분은 64.0%, 건조물 함량기준으로 조단백질은 25.6%. 탄수화물은 69.4%, 조지방이 0.6%, 조회분이 4.4%이고, 신 등<sup>14)</sup>에 의해 보고된 의성마늘의 수분은 62.4%, 조단백질은 18.3%, 탄수화물은 77.6%, 조회분은 3.4%, 조지방은 0.3%로 본 실험결과와 다소 차이가 있는 것은 마늘의 성분 함량이 품종, 수확시기, 예비건조 및 저장조건에 따라 차이가 생기기 때문인 것으로 생각된다.

**Table 3. Proximate composition of garlic**

	Means ± SD (%)
Moisture	66.3 ± 0.28
Crude protein <sup>1)</sup>	20.2 ± 0.54
Crude fat <sup>1)</sup>	0.3 ± 0.04
Crude ash <sup>1)</sup>	4.5 ± 0.13
Carbohydrate <sup>1)</sup>	75.0 ± 0.89

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

**2. 저장처리 전 마늘의 휘발성 함황화합물 분석**

저장조건을 달리한 마늘의 향기성분 변화를 살펴 보기 위해, 저장처리 전 마늘을 신 등<sup>14)</sup> 배와 전의 연구<sup>18)</sup>에 의한 분석방법으로 향기성분을 분리·동정하여 총 16개의 함황화합물을 분리하였다. 대조군인 생마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, diallyl sulfide, diallyl trisulfide 등이었다. 마늘 향기성분의 대부분은 diallyl disulfide, diallyl sulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide 라는<sup>17)</sup> 연구와 다소 차이가 있는데 이 결과는 마늘의 품종, 추출용매, 증류방법 등의 차이에서 기인한 것이라고 생각되며, 생마늘에서 dithiins가 많이 관찰된 것은 김과 모<sup>25)</sup>의 연구와 유사하다. 마늘의 향기성분 중에서 특히 allyl methyl sulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl disulfide, 2-vinyl-1,3-dithiane, diallyl sulfide, diallyl trisulfide, dipropyl disulfide, allyl-1,5-hexadienyl trisulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, allyl propyl disulfide 등이 약리효과가 있다고 알려져 있고, 이들 중 본 실험에서는 dipropyl disulfide, allyl propyl disulfide, allyl-1,5-hexadienyl trisulfide를 제외한 나머지 것들이 분리·동정되었으므로 이들 7종의 휘발성 함황화합물을 중심으로 각각의 저장조건에 따른 발현정도의 차이를 살펴보고자 한다.

### 3. 마늘의 상온저장 시 휘발성 함황화합물의 변화

상온에서 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 7시간, 24시간, 48시간 보관한 마늘의 휘발성 함황화합물의 변화를 살펴본 결과는 Table 4와 같다. 분석대상인 7 종류의 휘발성 함황화합물이 전체적으로 1시간 경과 시에 가장 많이 발현되었다. 이때 향기성분의 함량 조성비는 전체 마늘의 향기성분에 대하여 allyl methyl sulfide가 0.1%, diallyl sulfide는 4.0%, diallyl disulfide가 73.2%, allyl methyl trisulfide는 0.4%, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 4.6%, 2-vinyl-1,3-dithiane이 0.02%, diallyl trisulfide가 2.4%로, diallyl disulfide가 70% 이상을 차지하는 주요 향기성분임을 알 수 있다. 48시간 동안 상온에서 보관하면서 대조군과 비교해보면, allyl methyl sulfide는 1시간 경과 시까지 증가하였다가 그 이후 48시간 경과 시까지 거의 일정했고, diallyl sulfide, diallyl disulfide는 1시간까지 계속 증가한 후 1시간 이후부터 감소하는 경향을 보였으며, allyl methyl trisulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 2-vinyl-1,3-dithiane, diallyl trisulfide는 48시간까지 계속 증가하였다. 마늘 마쇄 직후 시간의 경과에 따른 향기성분의 변화를 알아보기 위해 본 실험과 동일한 방법으로 마늘의 향기성분을 분석한 Saghir 등<sup>29)</sup>의 연구보고에 의하면 diallyl sulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide, dimethyl disulfide는 30분까지는 급격히 증가한 후 큰 변화를 나타내지 않았으며, propyl allyl sulfide, methyl propyl disulfide는 30분까지는 증가하였으나 그 이후에는 감소하였고, methyl propyl disulfide는 1시간만에, allyl propyl disulfide는 2시간 이후 현저히 감소하였다고 보고하였는데, 본 실험의 비교대상인 diallyl sulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide의 경우 비교적 유사한 변화 양상을 보였다. Brodnitz 등<sup>17)</sup>은 allicin은 20°C에서 20시간 안에 거의 완전히 분해되어 66%의 diallyl disulfide,

14%의 diallyl sulfide, 9%의 diallyl trisulfide 및 이산화황으로 분해된다고 하였으나, 본 실험에서는 마늘을 24시간 상온에서 보관하면서 향기성분의 발현을 관찰한 결과 전체면적을 기준으로 볼 때 27%의 diallyl disulfide, 2%의 diallyl sulfide, 23%의 diallyl trisulfide와 3%의 allyl methyl trisulfide, 17%의 2-vinyl-4H-1,3-dithiin으로 분해되어 다소 차이가 있는데, 이는 마늘의 품종, 추출용매, 증류방법 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 상온에서 1시간 경과 시와 24시간 경과 시를 비교해보면 1시간 경과 시에는 diallyl disulfide와 diallyl sulfide가 각각 전체 향기성분의 73.2%와 4%를 차지하는 주요 향기성분이었고, 24시간 경과 시에는 이들이 27%와 2%로 감소하고 상대적으로 diallyl trisulfide는 2.4%에서 23%로, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 4.6%에서 17%로, allyl methyl trisulfide는 0.4%에서 3%로 증가됨을 알 수 있다. 따라서 생마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide와 diallyl sulfide인 것에 비해 상온에서 저장하면서 시간이 경과할수록 diallyl trisulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, allyl methyl trisulfide 등이 주요 향기성분으로 발현이 증가됨을 알 수 있다.

### 4. 마늘의 저온저장 시 휘발성 함황화합물의 변화

선행연구<sup>26)</sup>에서 급식소의 마늘 저장방법과 저장기간을 조사한 내용을 기준으로 하여 통마늘과 다진마늘을 냉장(4°C)·냉동온도(-18°C)로 저장하면서 1, 3, 7일 간격으로 향기성분을 측정된 결과는 Table 5~6과 같다. 저장기간에 따른 향기성분의 증감에 대해 동일 저장 온도에서 통마늘과 다진마늘을 비교해보면 냉장저장의 경우 다진마늘에 비해 통마늘의 향기성분의 발현이 더 많다. 다진마늘은 상온에서 48시간 동안 저장 시에도 전체적으로 향기성분이 점차로 감소된 것으로 보아 냉장보관 시에도 휘발성 함황화합물의 총량이 저장시일이 경과함에 따

Table 4. Changes in volatile sulfur compounds of garlic by storage conditions at the room temperature

(Unit : peak area count/10,000)

Flavor compounds	Control <sup>a)</sup>	Storage conditions(hour)						
		0.5	1	2	4	7	24	48
allyl methyl sulfide	25.8	39.1	92.4	43.9	42.9	44.5	43.7	49.6
diallyl sulfide	793.6	1211.2	2984.5	1583.1	1369.5	1082.9	509.0	439.6
diallyl disulfide	9703.2	20010.2	56597.7	35435.0	29307.6	22857.8	6031.6	3367.6
allyl methyl trisulfide	65.2	113.1	305.1	326.5	509.5	574.0	593.2	958.3
2-vinyl-4H-1,3-dithiin	2757.4	3394.0	3437.6	3440.7	5264.3	5234.4	5746.9	6227.6
2-vinyl-1,3-dithiane	14.0	16.3	16.4	17.0	24.1	25.9	26.2	27.5
diallyl trisulfide	411.2	807.3	1774.2	2035.0	3493.2	3174.6	5290.2	5820.5
Total	13770.8	25591.2	65207.9	42881.2	40011.1	32994.1	18240.8	16890.7

<sup>a)</sup> Control is the fresh garlic without storage.

**Table 5. Changes in volatile sulfur compounds of whole or chopped garlic stored at 4°C**

(Unit : peak area count/10,000)

Flavor compounds	Control <sup>a)</sup>	Storage conditions(day)					
		Whole garlic			Chopped garlic		
		1	3	7	1	3	7
allyl methyl sulfide	25.8	62.0	60.5	52.2	153.6	208.7	246.5
diallyl sulfide	793.6	2705.4	2704.3	2450.7	378.8	379.6	384.5
diallyl disulfide	9703.2	28734.4	23840.3	21818.6	15794.7	14018.7	9211.4
allyl methyl trisulfide	65.2	202.9	255.0	268.9	265.7	269.6	291.3
2-vinyl-4H-1,3-dithiin	2757.4	4056.7	4097.0	4223.6	4114.0	4142.0	4148.1
2-vinyl-1,3-dithiane	14.0	19.5	19.6	20.4	15.0	15.0	16.3
diallyl trisulfide	411.2	1254.9	1497.2	1596.7	1688.2	1714.6	1783.2
Total	13770.8	37035.8	32473.9	30431.1	22410.0	20748.2	16081.3

<sup>a)</sup> Control is the fresh garlic without storage.

**Table 6. Changes in volatile sulfur compounds of whole or chopped garlic stored at -18°C**

(Unit : peak area count/10,000)

Flavor compounds	Control <sup>a)</sup>	Storage conditions(day)					
		Whole garlic			Chopped garlic		
		1	3	7	1	3	7
allyl methyl sulfide	25.8	40.6	33.4	18.9	295.0	304.1	353.1
diallyl sulfide	793.6	752.4	750.1	419.5	2952.0	2908.1	2947.9
diallyl disulfide	9703.2	6928.0	7307.7	3147.0	34128.0	34250.7	35430.4
allyl methyl trisulfide	65.2	112.0	99.6	48.5	518.7	638.6	734.8
2-vinyl-4H-1,3-dithiin	2757.4	4019.6	4085.2	4146.6	5360.5	5500.1	6117.7
2-vinyl-1,3-dithiane	14.0	16.6	16.2	16.2	19.7	20.1	24.0
diallyl trisulfide	411.2	1094.0	948.2	426.2	2965.9	3560.8	3866.6
Total	13770.8	12963.2	13240.4	8222.9	46239.8	47182.5	49474.5

<sup>a)</sup> Control is the fresh garlic without storage.

라 감소된 것으로 사료된다. 냉동저장의 경우 통마늘에 비해 다진마늘의 향기성분 발현이 더 많은데, 이는 다진마늘은 저장 전 통마늘을 마쇄함과 동시에 효소가 급격히 활성화되어 휘발성 물질의 전구체로 알려져 있는 alliin은 alliin으로 되고, 이들은 매우 불안정하기 때문에 diallyl disulfide, 저급 황화합물 등으로 분해되어 휘발성 물질을 다량으로 생성하였기 때문으로 생각된다<sup>30)</sup>. 반면 통마늘 상태로 저장한 경우는 alliin이 분해되지 않은 상태에서 곧장 저장했기 때문에 냉동저장 중 효소의 불활성화로 인하여 향기성분의 발현이 적었다고 사료된다. 통마늘을 냉장저장 시에는 대체적으로 저장기일이 지남에 따라 휘발성 황화합물이 증가하였으나 냉동저장 시에는 저장기일이 지남에 따라 대조군에 비해 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 2-vinyl-1,3-dithiane, diallyl trisulfide를 제외하고는 전체적으로 감소하였는데, diallyl disulfide는 신 등의 연구<sup>31)</sup>에서도 냉동온도에서 장기저장 시에 시일이 지남에 따라 감소하였다. 또한 같은 연구에서 마늘을 -18°C 이하에서 15개월 저장하여도 냉동저장 중 조직의 변화가 거의 없었고, drip loss가 0.7%에 불과한 것을 고려해볼 때 냉

동저장에 의한 물리적인 변화는 문제가 되지 않는다고 보고했다. 실제 냉동보관 시 휘발성 황화합물은 전반적으로 감소하나 기타 물리적인 특성에는 많은 변화가 없음을 알 수 있다. 다진마늘을 냉장저장 시에는 diallyl sulfide가 감소한 것을 제외하고는 대체적으로 향기성분이 대조군에 비해 증가하였으나 저장시일이 지남에 따라 전체적으로 감소하였다. 반면 다진마늘을 냉동저장 시에는 다른 저장조건의 시료에 비해 향기성분이 전반적으로 많이 발현되었으며, 7개의 분석대상시료 모두가 7일 저장 시까지 저장시일이 지남에 따라 그 함량이 증가되었다. 다진마늘을 상온에서 1일 저장한 경우와 냉장·냉동온도에서 각각 1일씩 저장한 경우를 비교해보면, 마늘의 주요 향기성분으로 알려진 diallyl sulfide, diallyl disulfide 등은 냉동보관 시에 가장 많이 발현되었으며, allyl methyl trisulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 2-vinyl-1,3-dithiane, diallyl trisulfide 등은 상온에서 보관 시에 가장 많이 발현되었다. 비교대상 휘발성 황화합물의 전체 발현정도를 비교해보면 냉동저장 시 가장 많이 발현되었고, 그 다음이 냉장, 상온 저장 순이었다.

#### IV. 요약 및 결론

여러 가지 저장방법과 저장기간을 달리한 마늘의 향기성분의 변화를 살펴보기 위해 Dynamic Headspace법을 이용하여 GC, GC/MS로 분리·동정한 결과 16개의 휘발성 향기성분이 동정되었다. 이 중 약리효과가 있다고 보고된 바 있고 본 실험에서 분리·동정된 allyl methyl sulfide, diallyl sulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 2-vinyl-1,3-dithiane 등 7종류의 휘발성 함황화합물을 중심으로 여러 저장조건에 따른 향기성분의 발현 정도를 살펴보았다.

상온에서 48시간 동안 저장 중 1시간이 경과했을 때 휘발성 함황화합물의 발현이 가장 많았고, 이 때 주요 향기성분은 diallyl disulfide(73.2%), 2-vinyl-4H-1,3-dithiin(4.6%), diallyl sulfide(4.0%), diallyl trisulfide(2.4%)였다. 전체적으로는 1시간까지 증가하다가 1시간 이후 점차 감소하였다. 또한 24시간 경과시 주요 향기성분은 1시간 경과 시에 비해 diallyl disulfide(27%), diallyl sulfide(2%)는 감소하고, diallyl trisulfide(23%), 2-vinyl-4H-1,3-dithiin(17%), allyl methyl trisulfide(3%)는 증가되었다. 냉장·냉동온도에서 1, 3, 7일간 저장하면서 통마늘과 다진마늘의 향기성분의 발현을 비교한 결과 전체적으로 다진마늘을 냉동저장한 것이 휘발성 함황화합물의 발현이 가장 많았고, 통마늘을 냉동저장한 것이 가장 적게 발현되었다. 이는 다진마늘은 저장 전 통마늘을 마쇄함과 동시에 효소가 급격히 활성화되어 휘발성 물질을 다량 생성한 반면 통마늘은 alliin이 분해되지 않은 상태에서 곧장 저장했기 때문에 냉동저장 중 효소의 불활성화로 인하여 향기성분의 발현이 적었다고 생각된다. 한편, 냉장저장한 경우는 저장시일이 경과함에 따라 전반적으로 향기성분이 감소하나 각 측정지점에서의 발현정도를 비교해보면 통마늘에 비해 다진마늘의 경우 많이 감소되었음을 알 수 있다. 또한 상온, 냉장, 냉동온도에서 각각 1일씩 저장한 경우를 비교한 결과 냉동저장 시 향기성분의 발현이 가장 많은 것을 알 수 있다.

위의 결과를 종합해보면 급식소 등에서 1, 3, 7일 정도 단기간의 저장기간을 두고 마늘을 소비할 때 여러 가지 약리작용이 있다고 알려진 휘발성 함황화합물의 발현이 통마늘의 형태로 저장하는 경우에는 냉장저장 시에, 다진마늘의 형태로 저장하는 경우에는 냉동저장 시에 증가되므로 단기간 저장 시

통마늘은 냉장저장이, 다진마늘은 냉동저장이 유효할 것으로 생각된다. 또한 저온저장 시 다진마늘을 냉동한 것을 제외하고는 마늘을 마쇄 직후부터 1일 동안 저장 시까지는 전체적으로 휘발성 함황화합물의 발현이 증가되다가 그 이후에는 감소되므로 저장 시 고려되어야 한다.

#### V. 참고문헌

1. Sivam, GP : Protection against *Helicobacter pylori* and other bacterial infections by garlic. *J. Nutr.*, 131(3):1106, 2001
2. Tsao, SM and Yin, MC : In vitro activity of garlic oil and four diallyl sulphides against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae*. *J. Antimicrob. Chemother.*, 47(5):665, 2001
3. Avato, P, Tursil, E, Vitali, C, Miccolis, V and Candido, V : Allylsulfide constituents of garlic volatile oil as antimicrobial agents. *Phytomedicine*, 7(3):239, 2000
4. Chen, GW, Chung, JG, Ho, HC and Lin, JG : Effects of the garlic compounds diallyl sulphide and diallyl disulphide on arylamine N-acetyltransferase activity in *Klebsiella pneumoniae*. *J. Appl. Toxicol.*, 19(2):75, 1999
5. Pinto, JT and Rivlin, RS : Antiproliferative effects of allium derivatives from garlic. *J. Nutr.*, 131(3):1058, 2001
6. Chung, JG : Effects of garlic components diallyl sulfide and diallyl disulfide on arylamine N-acetyltransferase activity in human bladder tumor cells. *Drug Chem. Toxicol.*, 22(2):343, 1999
7. Shenoy, NR : Inhibitory effect of diet related sulphhydryl compounds in the formation of carcinogenic nitrosamine. *Cancer Lett.*, 31:227, 1992
8. Singh, SV, Pan, SS, Srivastava, SK, Xia, H, Hu, X, Zaren, HA and Orchard, JL : Differential induction of NAD(P)H : quinone oxidoreductase by anticarcinogenic organosulfides from garlic. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 27(3):917, 1998
9. Ahman, K : Historical perspective on garlic and cardiovascular disease. *J. Nutr.*, 131(3):977, 2001
10. Rahman, K and Billington, D : Dietary supplementation with aged garlic extract inhibits ADP-induced platelet aggregation in humans. *J. Nutr.*, 130(11):2662, 2000
11. Chun, HJ and Paik, JE : Effect of Heat Treatment of Garlic Added Diet on the Blood of Spontaneously Hypertension Rat. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 26(1):103, 1997
12. Borek, C : Antioxidant health effects of aged garlic extract. *J. Nutr.*, 131(3):1010, 2001
13. Fanelli, SL, Castro, GD, de Toranzo, EG and Castro, JA : Mechanisms of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride-promoted oxidative stress. Diallyl sulfide; diallyl disulfide; allyl mercaptan and allyl methyl sulfide. *Res. Commun. Mol. Pathol. Pharmacol.*, 102(2):163, 1998
14. Shin, DB, Seog, HM, Kim, JH and Lee, YC : Flavor

- Composition of Garlic from Different Area. Korean J. Food Sci. Technol., 31(2):293, 1999
15. Boelens, M, de Valois, PJ, Wobben, HJ and van der Gen, A : Volatile flavor compounds from onions. J. Agric. Food Chem., 19:984, 1971
  16. Carson, JF : Chemistry and biological properties of onions and garlic, Food Review International, 3:71, 1987
  17. Brodnitz, MH, Pascale, JV and Derslice, LV : Flavor components of garlic extract. J. Agric. Food Chem., 19:273, 1971
  18. Bae, HJ and Chun HG : Changes in Volatile Sulfur Compounds of Garlic under Various Cooking Conditions. Korean J. Soc. Food Cookery Sci., 18(3):365, 2002
  19. Yu, TH, Wu, CM and Lion, YC : Volatile sulfur compounds from garlic. J. Agric. Food Chem., 37:725, 1989
  20. Chi, MS, Koh, ET and Sreewart, TJ : Effect of garlic on lipid metabolism in rats fed cholesterol or lard. J. Nutr., 112:241, 1982
  21. Sendl, A, Schliack, M, Loser, R, Stanislaus, F and Wagner, H : Inhibition of cholesterol synthesis in vitro by extracts and isolated compounds prepared from garlic and wild garlic. Atherosclerosis, 94(1):79, 1992
  22. Ariga, T, Oshira, S and Tamada, T : Platelet aggregation inhibit or in garlic. Lancet, 1:150, 1981
  23. Apitz-Castro, R, Cabrera. S and Cruz, MR : Lipid lowering effect on allicin on long term feeding to normal rats. Experientia, 15(5):468, 1974
  24. Kim, MR and Mo EK : Volatile sulfur compounds in pickled garlic. Korean J. Soc. Food Cookery Sci., 11(2):133, 1995
  25. Koo, BS, Ahn, MS and Lee KY : Changes of Volatile Flavor Components in Garlic-Seasoning Oil. Korean J. Food Sci. Technol., 26(5):520, 1994
  26. Bae, HJ and Chun HG : Survey on garlic Utilization Practice of Industry Foodservice-general characteristics and seasonings utilization-. Korean J. Soc. Food Cookery Sci., 17(4):380, 2001
  27. A.O.A.C. : Official Methods of Analysis, 13th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., 359, 1980
  28. National Rural Living Science Institute, R.D.A, Food Composition table, 6th Revision, 2001
  29. Saghir, AR, Mann, LK, Bernhard, RA and Jacobsen, JA : Determination of aliphatic mono- and di-sulfides in allium by gas chromatography and their distribution in the common food species. Pro. Am. Soc. Hort. Sci., 84:386, 1964
  30. Freeman, GG and Whenham, RT : Changes in onion flavors components resulting from some post-harvest process. J.Sci. Food Agric., 25:499, 1974
  31. Shin, DB, Lee, YC and Kim, JH : Changes in Quality of Garlic during Frozen Storage, Korean J. Food Sci. Technol., 32(1):102, 2000
- 
- (2002년 9월 12일 접수, 2003년 2월 14일 채택)