



가

Development of New Processing Methods for Garlic
and Identification of Its Flavor Compounds

()

“ 가 ”

.

1998 10 31

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

:

.

가

.

1.

가 , 가
가 . 가
가 .

2.

가. 가
2 3 가
474,000 303,000 481,000 416,000
가 20%
가

.
.
가 1
가 가 .

가

1.

가.

, drip

: -20 -40

가

, 가 microwave

2.

3.

가.

hemicellulase

: Protopectinase, pectinesterase, Cellulase,

가 가

(가)

5.

6. : 가
가

가.

7. :

8. :

9. : ,

1.

가. - 18 15

가

2 가 .

, , drip 가

15%

가

가

가

가

가

가

가

가

가

가

2.

가.

가

가

Escherichia coli O157:H7



SUMMARY

. **Theme** : Development of New Processing Methods for Garlic and Identification of Its Flavor Compounds

. **Objectives and its importance**

1. Objectives

The objectives of this research were to establish a long term storage method of garlic, to develop processing methods for utilization of stored garlic, and to study changes in flavor compounds, antimicrobial and physiological activities of garlic products.

2. Importance

○Garlic, onion and pepper are important crops for farmers income, and their price fluctuates significantly in every 2-3 years due to the improper control of their supply.

○The wild fluctuation of their price could be controlled by developing a long term storage method or processing methods for about 20% of harvested garlic.

○The currently used low temperature storage method can extend the shelf-life of garlic up to maximum 1 year, which is not good enough to stabilize the price fluctuation. Also, it results in remarkable decay loss during storage, and green discoloration of stored garlic at the point of uses.

○Frozen garlic can be stored over 1 year, but it could cause texture softening, drip loss and discoloration upon thawing. Therefore, new processing methods should be investigated to overcome those problems resulting from the frozen storage.

○About 98% of the harvested garlicks are consumed as fresh garlic, and 1-2% of those are processed to powdered, crushed and pickled products. It is necessary

to develop various types of processed garlic products to encourage utilization of processed garlic products.

○The unique garlic flavor is firstly produced by the enzymatic reactions, upon disintegration of garlic tissue, and developed by second degradations. The flavor of garlic products can be altered by the processing conditions. It is necessary to establish the extraction, separation and identification methods of garlic flavor to study the flavor changes resulting from the processing conditions.

○Garlic has been known as a spice having antimicrobial, anticarcinogenic effects and anticoagulation activities for blood. These physiological activities could be affected by unit operations including heat treatment and extraction. Therefore, it is necessary to study effects of processing operations on the physiological activities of garlic products to produce products with high quality physiological activities.

○Based on the necessity of this research, attempts were made to establish freezing, storage and thawing conditions for a long term storage of peeled garlic with minimum quality losses, and to develop efficient processing methods of frozen garlic. Flavors and physiological activities in the garlic products were investigated to evaluate the quality changes in garlic products.

. Contents and Results

1. Freezing preservation of peeled garlic; Peeled garlic packed in PE bags and stored at -18 °C, did not show noticeable quality changes for 15 months. It was estimated that the storage period at -18 °C could be extended to 2 years without serious quality problems. Frozen garlic resulted in texture softening, drip loss and browning discoloration upon thawing. Crushing peeled garlic in the frozen state, and then processed to various products, such as frozen chopped garlic, freeze-dried garlic, and garlic spread for garlic bread, overcame those problems and

their quality was evaluated to be satisfactory.

2. Developing extraction methods for high yield of garlic juice; Peeled garlic was pulped and subjected to a hydraulic press for obtaining the first garlic juice. The residue were hydrolyzed with combined enzyme including protopectinase, cellulase etc., and then pressed to obtain the second garlic juice. The first and second juice were combined to get the garlic extract. This method increased the extract yield by 15% with minimum flavor changes.

3. Methods of garlic flavor analysis; Volatile flavor compounds in garlic products were analyzed by GC/MS, sugars by ion chromatography, free amino acids by HPLC, and organic acids by GC.

4. Effects of preheating on the flavor of garlic; Volatile flavor compounds of preheated garlic decreased as the heating temperature and time were increased. Garlic heated for 10 seconds in a microwave oven had similar volatile flavors to that heated at 70–80 °C for 30 minutes. Heating garlic at 60–90 °C for 30 minutes decreased free sugars and free amino acids contents. Microwave heating caused the least overall flavor loss in the preheated garlic.

5. Development of processed garlic products; Freeze-dried garlic, chopped garlic and garlic spread were developed with the frozen stored garlic. Spray dried and freeze dried garlic powder were produced from the garlic extract, and their quality was evaluated to be satisfactory.

6. Antimicrobial and physiological activities; Antimicrobial activities of garlic products were evaluated against 13 microbes by the paper disc method. Garlic extract revealed superior antimicrobial activities to the 50% ethanol extract or ether extract. Freeze dried garlic powder had more antimicrobial activities than spray dried powder. Garlic extract and 50% ethanol extract, when added at 10% level, showed over 90% growth inhibition effects on stomach carcinoma, colonic carcinoma and Hepatocellular carcinoma cells. Anticarcinogenic activities of spray

dried and freeze-dried garlic powder were similar to those of the garlic extract. Coagulation of blood was significantly delayed with ether extract of garlic, but not with garlic extract or 50% ethanol extract.

. Scope of Application

1. Frozen peeled garlic stored at -18 maintained its good quality for 15 months, and could be stored up to 2 years.

2. Thawing frozen garlic resulted in texture softening, drip loss and discoloration. Frozen garlic can be processed to various types of garlic products with good quality by adapting the crushing process without thawing.

3. The new extraction process improved the yield of garlic extract by 15% without noticeable quality loss. This technique could be applied to the extraction of other spices and fruit juices.

4. Garlic powder produced by dehydration of garlic extract can be used as a good quality spice, and also as a food ingredient with beneficial physiological activities.

5. Analytical methods established for the flavor evaluation in this research can be utilized for the quality evaluation of various garlic products and other similar products.

6. Garlic products with good antimicrobial and physiological activities can be used as an ingredient for developing various designed or functional foods. The results obtained from this research can also furnish basic information for the research and product development activities in this area.

. Recommendation

1. A patent was applied for the enzymatic extraction process of garlic with significant yield improvement, while maintaining good flavor quality. Further

research is required to implement this technique for the industrial applications.

2. Garlic extract powder has superior antimicrobial activities against *Escherichia coli* O157 : H7 and other microbes. This antimicrobial activities of garlic powder can be applied to many food products, including noodles to extend their self-life. Further research is required to put a progress in this area.

3. More basic researches on physiological activities of garlic products are needed to develop various functional foods using garlic as ingredients. Also, it is necessary to understand how unit operations used for processing garlic affect physiological activities of resulting garlic products.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	
Chapter 2. Freezing preservation and thawing methods of garlic	
Chapter 3. Identification of flavor compounds in garlic	
and processed garlic products	
Chapter 4. Development of new extraction methods for garlic juice	
Chapter 5. Changes of flavor compounds in garlic juices with different extraction methods	
Chapter 6. Changes of flavor compounds in garlic with different preheating conditions.....	
Chapter 7. Development of garlic products from frozen garlic	
Chapter 8. Development of garlic powder products from garlic extracts	
Chapter 9. Antimicrobial and physiological activities for garlic and garlic products	

SUMMARY -----
CONTENTS -----

1 -----
1 -----
2 -----
3 -----
4 -----

2 -----
1 -----
2 -----
3 -----
4 -----

3 -----
1 -----
2 -----
3 -----
4 -----

4 extract

1 -----
2 -----
3 -----
4 -----

5 extract

1 -----
2 -----
3 -----
4 -----

6

1 -----
2 -----
3 -----
4 -----

7

1 -----
2 -----
3 -----
4 -----

8 extract

- 1 -----
 - 2 -----
 - 3 -----
 - 4 -----
-

9

- 1 -----
 - 2 -----
 - 3 -----
 - 4 -----
-

1

1

(*Allium sativum* L.)

(Liliaceae)

(*Allium*)

가

BC 4500

가

8

9

10 12

6 8

가

8 9 , 9 11
 5 7 . 가
 30 40 30%
 362,000 481,000
 , 416,000 474,000 . '96
 456,000 474,000 1 가 4,913
 '94 362,000 419,000
 가 8,051 . 2 3
 가 가
 가 20% , 가 가
 100
 , CA ,
 가 가
 30 40 30
 40 64% 가 - 2
 0 , 70 75% . CA
 0 , 85 90% 가
 2 4% , 53%
 wax, oxyethylenedocosanol

Maleic Hydrazide

(MH-30)가

. CA

가

6

1

2 3

가

가

2

가

가

가

가

가

가

98% 가

1%

2%

가

. '96

455,955

6,129.1

가

가

가

가

가

가

가

가

15

가

가

가

alliin alliinase allicin pyruvic acid

allicin diallyl thiosulfinate diallyl disulfide

pyruvic acid carbonyl

가

가

가

가

gram

. Dewit

가 *Clostridium botulinum*

Fletcher ml 1.4mg *Staphylococcus aureus*

5.6mg 가

Yoshida ajonene . Small

2

, , 가
2 3 가
. 20%
가 .

.
가 가 .

가 가 .

3

, 가 가 가 ,

.
1. :

가. : -20 -40

, drip , . , 가
:

microwave .

2. : 가
가 가 , (fruc-
tooligosaccharide) , , ,

3. : 60% 65%

가. : Protopectinase, pectinesterase, Cellulase, hemi-
cellulase

가) (

5. :
가
60 90
10 30 microwave 10
가

6. :
가

가.

7. :

8. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文士, p203 (1979)

,

9. 李盛雨 : 高麗以前 韓國食生活史 研究, 鄉文社 P.121 (1978)

4

1. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文士, p203 (1979)
2. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文士, p298 (1998)
3. 李昌福 : '96 大韓植物圖鑑, 鄉文士, p66 (1997)
4. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文士, p160 (1998)
5. 李盛雨 : 高麗以前 韓國食生活史 研究, 鄉文社 P.121 (1978)
6. 李盛雨 : 高麗以前 韓國食生活史 研究, 鄉文社, p.229 (1982)
7. 李盛雨, 李遇升, 李鍾弼, 李鍾弼, 李鍾弼, 李鍾弼, 李鍾弼, 李鍾弼 : 大韓植物圖鑑, 鄉文士, p.215 (1992)
8. 小餅昭三 : "タマネギ"の貯藏に関する諸問題, 農業および園藝, 58(11), 1416 (1983)
9. 鄭灝敦.李遇升.李鍾弼 : Maleic Hydrazide 處理가 萌芽抑制 新陳代謝, 大韓植物圖鑑, 鄉文士, 12, 23(1972)
10. 鄭灝敦.李遇升.李鍾弼 : 萌芽 生長 Maleic Hydrazide 生長調節劑問 相互作用, 大韓植物圖鑑, 鄉文士, 14, 31(1973)
11. 鄭灝敦 : Maleic Hydrazide處理가 Alliinase活性, 大韓植物圖鑑, 鄉文士, 14, 31 (1973)
12. Mathur, P.B.: Extension of storage life of garlic bulbs by gamma irradiation.

J.Appl.Rad.Isotopes, 14 : 625(1963)

13. Khan, I., and Wahid, M.: Feasibility of radiation preservation of potatoes, onions and garlic in pakistan(Food preservation by irradiation,Vol.II), Vienna : IAEA- SM- 221/48, 63- 70 (1978)
14. Singson, C.C., and Lustre, A.O.: Use of gamma irradiation for the extended commercial storage of philippine onions and other agricultural products(Food preservation by irradiation, Vol.II),Vienna: IAEA- SM- 221/76, p.133- 153 (1978)
15. Messiaen, C.M.,and Perea-Leroy, P.: Improving the storage of garlic bulbs by gamma irradiation. C.R.Seances Acad .Agric. Fr., 5 : 485- 490(1969)
16. Guo, A.X., Wang, G.Z. and Wang, Y.: Biochemical effect of irradiation on potato, onion and garlic in storage,II.Changes of major nutrients during storage. *Chem. Abstr*, 95, 1311166 (1981)
17. 朴魯豐,崔彥浩,金榮武 : 發芽抑制 成分變化 r-線 影響. 韓國農化學會誌, 12, 83- 88 (1969)
18. : 가 (1983)
19. Lukes, T.M. : Factor governing in greeming of garlic puree, *J. Food Sci.*, 51, 1577(1986)
20. Joslyn, M.A. and Tatsuo sano : The formation and decomposition of green pigment in crushed garlic tissue, *J. Food Sci.*, 21(2), 170 (1956)
21. , : , , 22(1), 50 (1990)
22. Pruthi, J.S., L.J.Singh and Girdhari Lal : Determiation of the critical temperature of dehydration of garlic, *Food Sci.* 436(1959)
23. Songh, L. J., J. S. Pruthi, A. N. Sankaran K.indiramma and Girdhari Lal : Effect of type of packaging and storage temperature on flavor and color of garlic powder, *Food Sci.*, 457 (1959)

24. , : ,
 , 22(1), 44 (1990)
25. , , , :
 , 19(2), 176 (1987)
26. Whitaker, J.R. : Devalopment of flavor, odor and pungency in onion and
 garlic, *Advence in food reaserach.*, 22, 73 (1976)
27. Mazelis, M and Crews, L. : Purification of the alliin lyase of garlic, *allium
 sativum L.*, *Biochem., J.* 108, 725 (1968)
28. Wertheim, T.: Investigation of garlic oil. *Ann.*, 51, 289 (1844). Cited. from *Advances
 in Food Res.*, 22, 73 (1976)
29. Cavallito, C.J., and Bailey, J.H. : Alliin, the antibacterial principle of *Allium
 sativum*. I. Isolation, physical properties, and antibacterial action. *J. Am. Chem.
 Sco.*, 66, 1950 (1944)
30. Dewit, J.C., Notermans, S., Gorin, N. and kampelmacher, E.H.: Effect of garlic
 oil or toxin production by *Clostridium botulinum* in meat slurry, *J Food
 protct.*, 42(3), 222 (1979)
31. Fletcher, R.D., B. Parker and H. hassett Folio : *Microbiol.*, 19, 494 (1974)
32. Yoshida, S., Kasuga, S., Hayashi, N., Ushiroguchi, T., Matsuura, H. and
 Nagagawa, S.: Antifungal activity of ajoene derived from garlic, *Appi.
 Environ. Microbiol.* 53(5), 615 (1987)
33. Small, L. D., Bailey, J.H. and Cavallito, C. J. : Alkyl thiosulfates, *J .Am.
 Chem.*, 69, 1710 (1947)
34. Bogin, E. and Abrams, M. : The effect of garlic extract on the activity of
 some enzymes, *Fd. Cosment. Toxicol.*, 14, 417 (1976)
35. Saleem, Z.M. and Aldelaimy, K.S.: Inhibition of *Bacillus cereus* by garlic
 extracts, *J. Food Protct.* 45(11), 1007 (1982)
36. Euler, H.V. and Lindeman, G. : *Chem abstr.* 43, 7570 (1949)

37. 中田利一 : 腫瘍發育及ほす生ニンニク抽出液の影響, 日本衛生學雜誌, 27, 538(1973)
38. Kim, S.H., Park, K.Y., Suh, M.J. and Chung, H.Y. : Effect of garlic (*Allium sativum*) on glutathione S-transferrase activity and the level of glutathione in the mouse liver, *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23(3) 436 (1994)
39. Jain, R.C. : Effect of garlic on serum lipids, coaguability and fibrinolytic activity of blood, *Am.J.Cli.*, 39, 1380(1977)

2

1

(*Allium sativum* L.)

(Liliaceae)

(*Allium*)

가

8

9

가 10 12

9

11

6 8

가

362,000 481,000

416,000

474,000

· '96

456,000

474,000

1

가

4,913

'94

362,000

419,000

가

8,051

2 3

가

가

20%

가

가

100

, CA , , 가 가 30 40 30 40 64% 가

ASHORE(American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, INC.) 0 , 70 75% RH

- 4 5 - 4 12%

. CA 1978 秋 0 ,

85 90 RH, gas O2 2 4% CO2 53% 10 12

가

wax, oxy ethylene docosanol

Maleic Hydrazide(MH-30)가

. CA

가

6

가 1 2 3 가

2

가

가

1

2

1.

196 6 가
1Kg polyethylene
- 18 - 40 - 18 - 40
- 80

2.

microwave
20 4
60 , microwave
(micro chef RE 799BS,)

3.

가. Texture

4 Texture-
meter(Texture analyzer, Stable Micro System, England)
puncture force 10 ,
Texturemeter . mode : measure force in compression,
option : return to start, force unit : gram, distance format : strain, pretest speed :
1.0 mm/sec, test speed : 0.5 mm/sec, posttest speed : 5.0 mm/sec, strain : 60%,
trigger force : 10g, probe : 0.2 mm.

. Drip

drip 100g
beaker , beaker
drip (%)

Drip (%) =

$$Drip손실률(\%) = \frac{\text{해동전마늘의무게} - \text{해동후마늘의무게}}{\text{해동전마늘의무게}} \times 100$$

다. Surface color

냉동마늘의 표면색도는 색차계(Color and color difference meter, Model 600-UC-IV, YASUDA SEIKI SEIKAKUSHO Co.)로 측정하였으며, Hunter Scale에 의해 L(명도), a(+a : 적색, -a: 녹색), b(+b : 황색, -b: 청색) 값으로 나타내었다. 이때 사용한 표준판의 L, a, b값은 각각 89.2, 0.921 및 0.78 이었다.

라. 향기성분 포집 및 분석

향기성분의 포집은 dynamic headspace법에 따라 Purge and Trap system인 Tekmar LSC 3000(Tekmer Co. USA)을 사용하였다. 시료는 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 1.0g에 내부표준 물질 25 mg을 시료병(55mm O.D.×120mm)에 취하여 질소로 Purging하면서 향기성분을 추출하였다. 이때 mount, bottom, valve 및 line 등의 온도를 각각 100℃로 고정하였고 stand-by temperature를 30℃이하로 하였다. Purge gas는 질소를 사용하였고 purging은 30psi의 질소를 분당 60ml속도로 30분간 실시하여 60~80mesh의 tenax GC(poly of 2,6-diphenyl-p-phenyloxide)가 충전된 흡착관(12"×1/8" stainless steel)에 향기성분을 흡착시켰다. 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50℃로 예비가열하고 180℃에서 3분간 가열 탈착을 실시하였다. Purge가 완료된 후 trap 내부에 남아 있는 물질을 제거하기 위하여 250℃에서 30분간 conditioning시켰다. 또한 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병은 완전 세척 후 120 ℃의 건조기에서 2시간 정도 건조시켜 잔여 향기성분이 없음을 관능적으로 확인한 후 사용하였다.

Dynamic headspace법으로 추출된 마늘의 휘발성 향기성분은 자동적으로 즉시 flame ionization detector(FID)와 DB-5 column(fused silica capillary coloumn, 60m×0.31mmI.D., J&W Scientific, CA, USA)이 부착된 GC(Hewlett -Packard 5890, PA, USA)에 주입하였다. 이때 주입구 및 검출기의 온도는 각각 230℃ 및 250℃로 하였고 oven온도는 초기 35℃에서 3분간 유지하였다가 분당 1.5℃ 220℃까지 상승시킨 후 220℃에서 10분간 유지하였다. 운반기체로는 헬륨을 사용하여 분당 1.2ml 속도를 유지하였으며 split ratio는 1 : 20으로 하였다. 마늘착즙액의 향기성분 비교는 각 시료의

피크면적을 내부 표준물질의 피크면적으로 일정하게 하였을 때의 상대적인 값으로 나타내었다. 내부표준물질로는 diethyl disulfide (Waco chemical, japan) 25mg을 물 200 ml에 용해한 것을 사용하였다. 자동적분기의 조작조건은 zero =5, attenuation = 7, chart speed = 0.5 cm/min, area rejection = 50,000, threshold=5, peak width=0.04로 하였다.

마. 향기성분의 동정

GC에 의하여 분리된 향기성분의 동정은 gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS : Hewlett-Packard 5972 system, PA, USA)를 이용하였다. 향기성분의 추출 및 주입은 전술한 GC방법과 동일하게 하였다. 시료도입을 위한 interface 온도는 200℃, ionization voltage는 70eV, resolution은 1000, mass range는 30~300 m/e로 하였으며 그 밖의 조건은 향기성분의 분리를 위한 GC조건과 같다. GC검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram의 피크와 MS에서 얻어진 total ion chromatogram (TIC)의 피크 확인은 n-alkane을 이용하여 구한 kovats' retention indices를 비교하여 구하였다. 향기성분의 동정은 표준물질이 있는 것은 표준물질을 MS에 주입하여 얻어진 spectrum과 머무름 시간을 서로 비교하여 확인하였으며, 표준물질이 없는 것은 Wiley library의 spectrum과 비교하여 확인하였다.

바. 유리당

마늘중의 유리당 분석은 ion chromatograph을 이용하여 분석하였다. 마늘의 유리당 추출을 위해 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 1.0g를 삼각플라스크에 취하고 증류수로 전체 량이 100g이 되도록 하였다. 이에 음이온 및 양이온 혼합 교환수지 (mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A.) 3g를 넣고 18℃에서 150 rpm으로 4 시간 동안 교반한 후 이온성 물질을 수지에 흡착, 제거하였다. 이온크로마토그래피를 위해 상등액을 membrane filter(pore size 0.2 μm)로 여과하여 이를 Table 2.1와 같은 조건의 이온크로마토그래프에 10 μl를 주입하였다. 당의 정성 및 정량을 위해 glucose, fructose 및 sucrose는 Sigma 제품을(MO, USA), 1-kestose, nystose 및 1-F-furanosynystose는 Waco사(Osaka, Japan)제품을 사용하였다.

Table 2.1 Operating conditions for free sugar analysis by ion chromatography.

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

사. 유리아미노산

마늘중의 유리 아미노산은 HPLC(Water system, MA, USA)를 이용하여 AccQ-Tag방법에 의하여 분석하였다. 즉 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 1.0g를 삼각후라스크에 넣고 이에 75%에탄올 80ml를 가하여 150 rpm으로 1시간 교반한 다음 이를 100 ml로 정용하여 여과하였다. 여과액 5ml를 취하여 감압건고 후 0.1N HCl 5 ml를 가하여 용해한 후 membrane filter(pore size 0.2 μm)로 여과하여 5 μl를 HPLC에 주입하였다. 유리 아미노산 분석을 위해 칼럼은 Nova-Pak C₁₈(3.9 X 150mm, Water, MA, USA)을 사용하였고 칼럼의 온도는 33℃로 유지하였다. 검출기는 형광검출기 (fluorescence detector, wavelength: Ex. 250nm Em. 395nm)를 이용하였고, 용매 A는 0.14 M sodium acetate(pH 5.02), 용매 B는 60% acetonitrile를 사용하였다. 용매는 gradient system을 이용하여 흘렸다. 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 용매A로 칼럼을 평형화하였다.

아. 유기산

마늘중의 유기산은 gas chromatograph을 이용하여 분석하였다. 유기산 추출을 위해 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 4.0 g를 삼각플라스크에 취하고 이에 75% 에탄올 100 ml를 넣어 150 rpm에서 3시간 교반 후 여과하였다. 여과액을 감압 농축하여 에탄올을 제거한 후 mixed bed resin (TMD-8, Sigma, U.S.A.)에 유기산을 흡착시키고 100ml 탈이온 정제수로 resin을 세척하였다. 흡착된 유기산은 6N 포름산(formic acid)으로 용출시켜 이를 감압건고하였다. 감압건고한 시료에 14% BF₃ /methanol용액 5ml, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는 chloroform용액 2ml 및 무수아황산 나트륨을 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80℃의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화하였다. 이를 10ml의 시험관에 옮긴 다음 4ml의 포화 ammonium sulfate용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수 아황산 나트륨으로 탈수하여 0.4 μl를 flame ionization detector(FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30m×0.32mm I.D., PA, USA)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, PA, USA)에 주입하여 분리하였다. Injector와 detector온도는 각각 250℃ 및 270℃로 하였고 오븐 온도는 70℃에서 1분간 유지한 후 분당 5℃씩 230℃까지 상승시켜 230℃에서 8분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 분당 유속을 1.2ml로 하였으며 split ratio는 1 : 60으로 유지하였다. 유기산 표준품은 특급시약(Sigma Co. U.S.A.)을 사용하였고 계산은 Varian Chromatography Data System 402(U.S.A.)에 의해 내부 표준법으로 정량하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 냉동저장중의 품질변화

가. Texture의 변화

냉동저장 기간 및 온도에 따른 texture변화를 측정하기 위하여 -18°C 및 -40°C 냉동고에서 일정 기간마다 채취한 시료를 냉장해동하여 4°C 로 유지한 후 texture-meter로 puncture force를 측정한 결과 Fig. 2.1 및 Fig. 2.2와 같다.

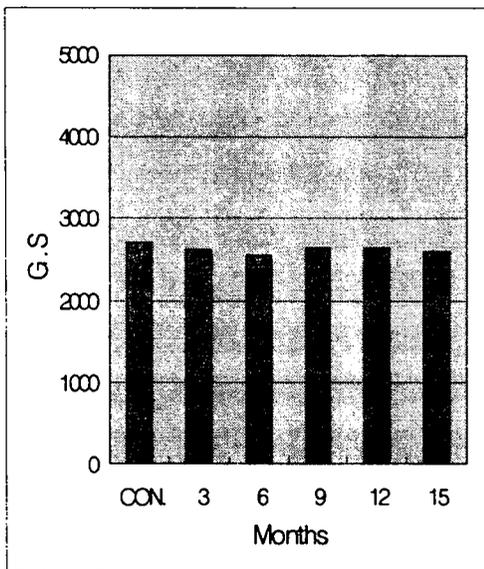


Fig. 2.1. Changes in texture of garlic during freezing storage at -18°C

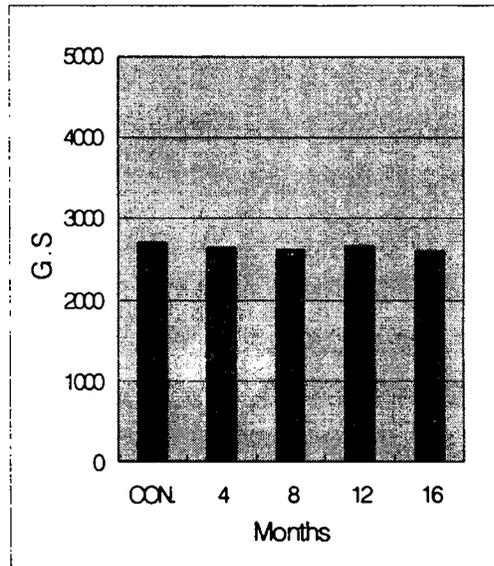


Fig. 2.2. Changes in texture of garlic during freezing storage at -40°C

Fig. 2.1 및 Fig. 2.2에서 보는 바와 같이 마늘을 -18°C 이하에서 저장하면 저장 15개월 이후에도 조직의 변화는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 즉 -80°C 에서 냉동한 대조구 시료의 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. 이상의 결과로부터 -18°C

이하의 온도에서 마늘을 15개월간 저장하여도 조직의 변화는 발생하지 않음을 알 수 있었다.

나. Drip 손실

동식물을 냉동하면 세포 내에 빙결정이 생성되고 이로 인하여 해동시 세포가 파괴되면서 세포내의 유용성분이 수분과 함께 유출되는데 이를 drip 현상이라 한다. Drip 현상에 의하여 발생하는 손실을 drip 손실이라 하는데 이는 냉동조건 및 해동방법 설정조건에 중요한 품질인자이다. 따라서 본 연구에서도 -18°C 및 -40°C 에 저장한 마늘을 일정 기간별로 채취하여 drip손실을 측정된 결과 Fig. 2.3 및 Fig. 2.4와 같다.

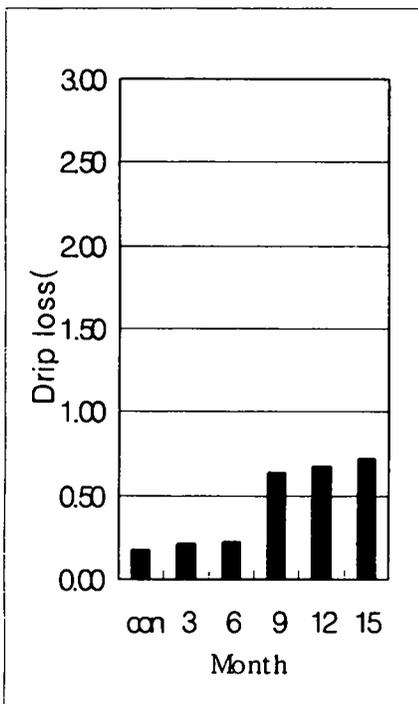


Fig. 2.3. Changes in drip loss during frozen storage at -18°C .

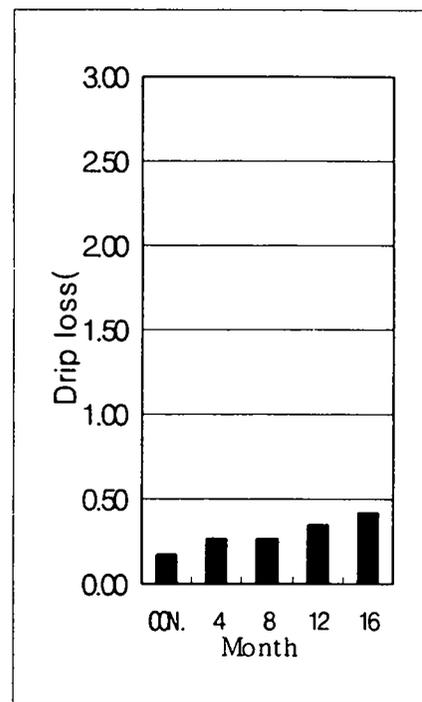


Fig. 2.4. Changes in drip loss during frozen storage at -40°C .

-18°C 저장구의 경우 저장 6개월까지는 drip손실률이 약 0.2%이었으나 저장 9개월부터는 0.7%정도로 증가하였다. -40°C 에 저장한 마늘을 16개월간 저장한 결과 저

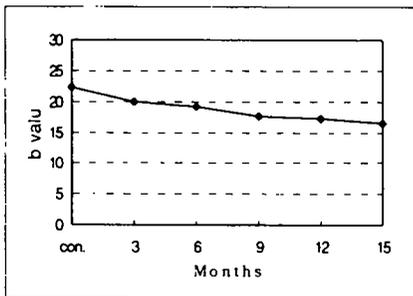
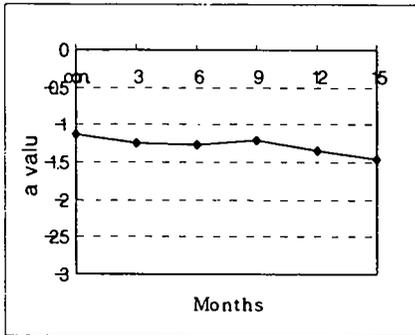
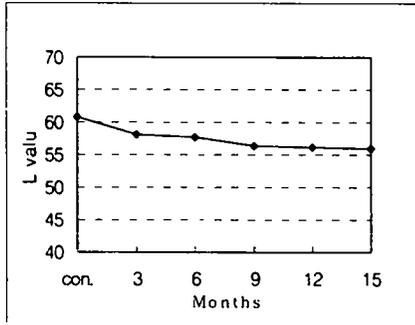


Fig. 2.5. Changes in color during frozen storage at -18°C .

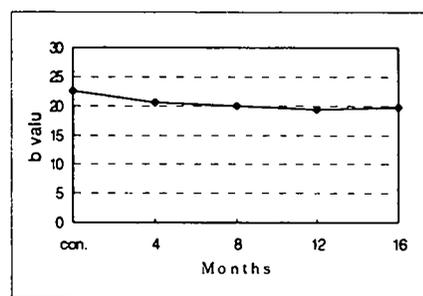
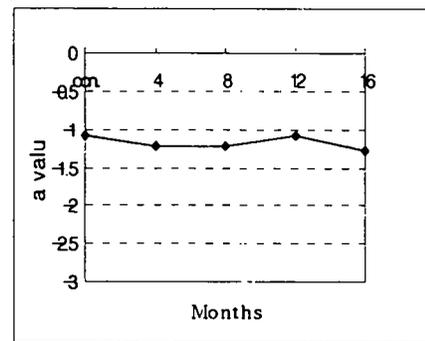
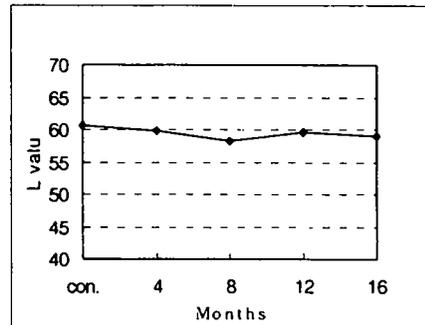


Fig. 2.6. Changes in color during frozen storage at -40°C .

장기간의 증가와 함께 완만히 증가하여 저장 16개월후 약 0.4%의 drip 손실이 발생하였다. 이상의 결과로부터 -18°C 에서 15개월간 저장하여도 drip 손실로 0.7%에 불과하여 이를 이용한 가공제품개발에는 큰 문제가 되지 않는 것으로 사료된다.

다. 색의 변화

식품의 색은 상품적 가치를 결정하는 중요한 인자이다. 식품을 냉동 저장하면 저

장중 표면수분이 승화하여 건조되고 이 부위가 공기중의 산소와 결합하여 색이 변화하므로 품질이 저하된다. 또한 과채류를 냉동후 해동을 하게되면 세포조직이 손상되고 세포 중에 존재하는 화합물이 상호작용 하여 갈변을 초래하는 경우가 있다. 따라서 냉동 저장중 마늘의 표면 색도를 측정한 결과 Fig. 2.5 및 Fig. 2.6과 같다. 저장초기 마늘의 표면색도를 측정한 결과 L값(명도)은 60.68, a값은 -1.09, b값은 22.53을 나타내었다. 이를 -18℃에서 15개월 저장한 경우 L값, a값, b값이 각각 55.87, -1.47, -16.37이었으며 -40℃에서 16개월 저장한 것은 각각 59.01, -1.28, 19.79로 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. -18℃ 및 -40℃저장구를 비교할 경우 -40℃에서 저장한 것이 색의 변화가 적은 것으로 나타났다. -40℃저장구에서는 L값이 약간 감소하였으나 관능으로 대조구와 비교할 때 차이가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이러한 냉동저장에 의한 색의 변화정도는 가공용 마늘로 이용하는 데는 문제가 없는 것으로 사료된다.

라. 향기성분의 변화

냉동저장중 마늘의 향기성분변화를 파악하기 위하여 -18℃ 및 -40℃저장고에 16개월간 저장된 마늘을 각각 3개월 및 4개월마다 시료를 채취하여 향기성분의 변화를 측정하였다. GC/MS를 이용하여 규명된 27개의 향기성분에 대하여 저장중의 향기성분변화를 GC에서 분리된 피크의 면적으로 살펴본 결과 Table 2.2 및 Table 2.3과 같다. Table 2.2 및 Table 2.3에서 보는 바와 같이 냉동 저장한 마늘은 저장기간의 경과에 따라 diallyl disulfide, 2-propenal, 3-hydroxy-2-butanone, cis-propenyl methyl disulfide, 4-methyl-1,3-dxathiolane, 4-mercapto-3-methyl crotonic acid는 감소하였고, dimethyl disulfide, 5-hexen-2-one, hexanal은 증가하는 경향을 나타내었다. 마늘의 주요 향기성분으로 알려진 diallyl disulfide는 -18℃에서 9개월간 저장한 시료는 초기 시료의 피크면적에 비하여 약 10%, 16개월 후에는 16%정도가 감소하였으나, -40℃저장한 마늘은 저장 4개월까지는 감소하지 않았으나 저장 8개월후 부터는 감소하는 경향을 나타내어 16개월 후에는 약 8%정도 감소하였다. 또한 알데하이드화합물인 hexanal의 저장초기 피크면적은 119.9이었으나, -18℃에서 저장한 시료는 저장 6개월 시료의 피크면적은 220.6이었고 15개월 후에는 500.8을 나타내었다. 반면 -40℃에서 저장한 시료의 hexanal함량은 저장 8개월 시료의 피크면적은 161.3이었으며 저장 16

Table 2.2. Changes in volatile compounds of garlic during freezing storage at -18°C

(Unit: area/10000)

PN	Compound	Storage time(months)					
		0	3	6	9	12	15
1	1-Propene	149.6	100.7	128.0	102.6	137.5	147.5
2	2-Propenal	1739.7	1435.9	1688.2	1411.0	1366.1	1420.9
3	2-Propene-1-ol	957.1	942.3	813.7	910.1	1102.0	996.3
4	Cyclopropane carboxylic acid	531.3	689.9	446.2	478.6	484.9	442.0
5	Chloroform	322.9	82.5	231.4	82.4	51.1	98.1
6	2-Butenal	5755.4	5639.0	5769.2	4948.2	5944.0	6068.1
7	Allyl methyl sulfide	84.6	57.1	108.4	95.8	100.5	123.4
8	3-Hydroxy-2-butanone	665.2	318.6	169.2	278.5	346.2	400.0
9	Dimethyl disulfide	480.2	472.9	528.2	645.4	803.4	918.2
10	2,4-Dimethylfuran	59.4	ND	30.3	20.3	104.5	175.3
11	5-Hexen-2-one	26.7	80.9	188.0	154.7	197.4	227.1
12	Hexanal	119.9	220.6	242.4	561.5	506.9	500.8
13	Diallyl sulfide	311.3	468.7	493.0	494.5	486.3	323.6
14	1-Hexanol	60.5	8.8	8.6	12.3	8.6	11.4
15	1,4-Dithiane	918.7	781.0	927.8	652.4	869.9	861.2
16	Trans-propenyl methyl disulfide	43.5	19.0	26.1	20.7	21.7	23.3
17	Cis-propenyl methyl disulfide	286.5	161.2	169.0	132.7	102.8	189.4
18	4-Methyl-1,3-oxathiolane	587.2	108.5	92.1	95.4	102.5	120.5
19	2-Ethoxy-1-propanol	9.4	ND	ND	ND	10.0	11.0
20	Allyl-2,3-epoxypropyl sulfide	ND	ND	56.1	24.6	89.2	205.9
21	Diallyl disulfide	6996.9	6751.5	6355.7	6275.3	6174.3	5853.6
22	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	615.7	463.9	463.8	493.8	446.4	529.4
23	3-Allylthiopropionic acid	3481.2	3908.1	3329.1	3301.6	3466.7	3661.3
24	Allyl methyl trisulfide	250.8	90.2	126.2	100.9	230.8	283.2
25	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	25.5	40.7	37.9	43.6	64.4	66.2
26	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	7.1	33.5	35.8	42.3	55.2	41.0
27	Diallyl trisulfide	56.3	45.5	52.6	56.3	79.2	54.2
Total		24542.6	22921.0	22517.0	21435.5	23352.5	23752.9

Table 2.3. Changes in volatile compounds of garlic during freezing storage at -40°C

(Unit: area/10000)

PN	Compound	Storage time(months)				
		0	4	8	12	16
1	1-Propene	149.6	159.0	138.8	117.1	142.1
2	2-Propenal	1739.7	1109.2	969.0	1003.1	1312.6
3	2-Propene-1-ol	957.1	625.8	560.5	572.1	1204.4
4	Cyclopropane carboxylic acid	531.3	503.3	572.7	586.3	473.4
5	Chloroform	322.9	204.3	155.7	170.8	327.9
6	2-Butenal	5755.4	5943.2	5957.3	5984.6	5055.3
7	Allyl methyl sulfide	84.6	55.0	52.2	66.7	96.7
8	3-Hydroxy-2-butanone	665.2	694.0	432.5	333.0	491.5
9	Dimethyl disulfide	480.2	500.4	776.6	838.9	666.7
10	2,4-Dimethylfuran	59.4	21.0	8.5	6.0	46.6
11	5-Hexen-2-one	26.7	90.6	87.5	102.5	198.5
12	Hexanal	119.9	179.8	161.3	278.2	311.7
13	Diallyl sulfide	311.3	223.0	216.4	200.7	356.3
14	1-Hexanol	60.5	17.6	16.2	14.9	35.7
15	1,4-Dithiane	918.7	769.9	750.1	944.5	918.9
16	Trans-propenyl methyl disulfide	43.5	20.6	18.0	23.6	49.1
17	Cis-propenyl methyl disulfide	286.5	167.9	157.4	184.5	249.5
18	4-Methyl-1,3-oxathiolane	587.2	178.0	132.3	118.1	337.9
19	2-Ethoxy-1-propanol	9.4	ND	ND	ND	14.1
20	Allyl-2,3-epoxypropyl sulfide	ND	ND	ND	10.5	14.1
21	Diallyl disulfide	6996.9	6968.0	6403.5	6489.6	6456.0
22	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	615.7	601.9	493.2	525.7	630.5
23	3-Allylthiopropionic acid	3481.2	3391.0	3195.5	3148.5	3996.7
24	Allyl methyl trisulfide	250.8	123.0	93.5	105.7	339.5
25	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	25.5	51.0	47.8	39.4	37.9
26	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	7.1	32.7	40.2	33.1	10.9
27	Diallyl trisulfide	56.3	51.7	52.7	49.7	50.7
Total		24542.6	22681.9	21489.4	21947.8	23825.2

개월 시료는 311.7을 나타내었다.

Alliin은 분해되면 66%의 diallyl disulfide, 14%의 diallyl sulfide 및 9% diallyl trisulfide와 이산화황으로 분해되는 것으로 알려져 있다. 알데하이드 및 알콜화합물은 thiosulfinate로부터 생성되는 것으로 알려져 있다. Spare와 Virtanen의 연구에 의하면 양파에 상당량 존재하는 thiopropanal sulfoxide로부터 propenol과 같은 vinyl alcohol이 생성되며 이들 알콜류는 다시 산화되어 propanal 및 2-methyl panpental과 같은 알데하이드로 된다고 하였다. 알코올과 알데하이드 물질은 마늘과 같은 식물의 세포가 파괴되면 황 화합물보다도 더 빨리 생성되는 것으로 알려져 있다. Boelens의 연구 결과에 의하면 양파의 경우 알데하이드 물질은 60분 이내에 생성되었으나 황 화합물은 60분 이후에 피크가 나타난다고 하였다. 그는 양파의 경우 *trans*-(+)-S-(1-propenyl) cysteine sulfoxide가 분해되면 propyl sulfoxide(또는 propenyl sulfide)와 pyruvic acid가 생성되며 이들로부터 propanal, butenal, 2-methyl butenal 및 2-methyl pentanal 등이 생성된다고 하였다

이상의 결과로부터 마늘을 냉동 저장하면 향기성분의 일부가 증감함을 알 수 있고 이러한 증감현상은 -40℃에서 저장한 시료보다는 -18℃에 저장한 시료가 더욱 크게 발생하였다. 그러나 -18℃이하에서 15개월간 저장한 시료를 관능적으로 평가한 결과 저장초기 시료와 마늘의 향기성분에 있어서는 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

마. 유리아미노산의 변화

마늘의 냉동저장중 유리아미노산 함량을 HPLC를 이용하여 측정한 결과 Table 2.4 및 Table 2.5와 같다. 마늘중의 주요 아미노산은 Table 2.4 및 Table 2.5에서 보는 바와 같이 arginine, tyrosine, proline, glutamic acid, alaniine 및 serine인 것으로 나타났다. 냉동저장 초기 마늘 중에 유리아미노산 총합량은 마늘 100g당 1047.8mg이 함유되어 있었으며, -18℃에서 15개월 및 -40℃에서 16개월간 저장한 시료의 유리아미노산의 함량은 각각 1044.6 mg% 및 1074.6 mg%을 나타내었다. 또한 저장중 leucine은 증가한 반면 tyrosine는 감소하는 경향을 나타내었다. Alliin의 구성 아미노산인 cysteine은 저장중 유의적 변화가 없는 것으로 나타났다.

마늘중의 serine, cysteine 및 valine은 향기전구물질인 allyl-L-cysteine sulfoxide, methyl-L-cysteine sulfoxide의 생체합성에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되었다. 또한 isoleucine, glutamic acid, cystein, glycine은 마늘중의 γ -glutamyl isoleucine 과 glutathione의 분해에 의하여 생성된다고 한다.

Table 2.4 Changes in free amino acid of garlic during storage at -18°C

(Unit : mg/100g 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	1088.8	1044.6

Table 2.5. Changes in free amino acid of garlic during storage at -40°C

(Unit : mg/100g 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

바. 유리당의 변화

냉동저장 중 마늘의 유리당 함량변화를 이온크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과 Table 2.6 및 Table 2.7과 같다. 저장초기 마늘중의 유리당인 glucose, fructose, sucrose는 각각 마늘 100g 당 222.9mg, 638.7mg 및 589.7mg이 함유되어 있었으며, fructooligosaccharide인 1-kestose, 1-nystose 및 1-Fructofuranosy nystose는 각각

Table 2.6 Changes in free sugars of garlic during storage at -18℃

(Unit : mg/100g 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-Fructofuranosy nystose	105.3	101.7	103.9	113.9	129.1	111.9
Total	1847.7	1887.5	1892.6	1899	1988.4	1992.41

Table 2.7 Changes in free sugars of garlic during storage at -40℃

(Unit : mg/100g 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-Fructofuranosy nystose	105.3	123.7	119.9	114.7	114.0
Total	1847.7	1928.6	1891.6	1909.6	1913.8

130.2mg, 160.9mg 및 105.3mg가 함유되어 있었다. -40℃에서 16개월간 저장하면서 마늘중의 유리당 함량을 측정한 결과 변화가 없었다. -18℃에 저장한 경우에는 6개월 저장후 sucrose의 함량이 감소하고 glucose와 fructose는 증가하였는데 이는 sucrose의 분해에 기인한 것으로 사료된다.

사. 유기산의 변화

마늘에 있어서 pyruvic acid는 alliin의 분해와 밀접한 관계가 있으며, Succinic acid는 저장조건이 부적합할 때 식물체내에 다량 축적되며 이로 인하여 생리적 장애가 발생한다고 보고되고 있다. 따라서 냉동저장중 마늘의 유기산 함량을 GC를 이용하여 분석한 결과 Table 2.8 및 Table 2.9와 같다.

마늘중의 주요 유기산은 citric acid, malic acid, pyruvic acid, lactic acid, oxalic acid 및 pyroglutamic acid이었으며 그 밖에도 succinic acid malonic acid 및 fumaric acid가 있었다. 저장초기 마늘 100g당 총유기산 함량은 895.7mg이 함유되어 있었으며 -40℃ 및 -18℃에서 15개월간 저장하여도 유기산 함량의 변화는 없는 것으로 나타났다. alliin의 분해시 생성되는 것으로 보고된 pyruvic acid함량도 변화하지 않았다.

Table 2.8 Changes in organic acid of garlic during storage at -18℃
(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	891.3

Table 2.9 Changes in organic acid of garlic during storage at -40°C

(Unit : mg/100g 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	914.7	936.6	935.0

2. 해동방법에 따른 품질변화

가. Texture의 변화

냉동마늘을 해동하면 해동조건에 따라 세포의 파괴정도가 변화하고 이러한 변화는 조직의 강도에 영향을 줄뿐 만 아니라 효소작용 및 산화작용에 의한 품질저하 현상이 발생한다. 따라서 냉동식품의 품질변화를 최소화하기 위해서는 해동방법은 반드시 검토되어야 할 사항중의 하나이다.

냉동마늘을 이용한 제품개발의 기초자료를 제공하기 위하여 각기 다른 해동방법에 의하여 해동한 냉동마늘의 조직의 변화를 texture analyzer로 측정한 결과 Fig. 2.7과 같다. Fig. 2.7에서 보는 바와 같이 급속 해동방법의 하나인 microwave을 이용하여 해동을 하면 실온해동, 냉장해동 및 열풍해동 보다 조직이 더 단단한 것으로 나타났다. 일반적으로 냉동과실류의 경우는 실온 및 냉장상태에서 완만해동을 하지만 채소류의 경우는 전자레인지로 이용하여 급속해동을 하면 세포의 파괴 및 영양성분의

손실이 적은 것으로 보고되어있다.

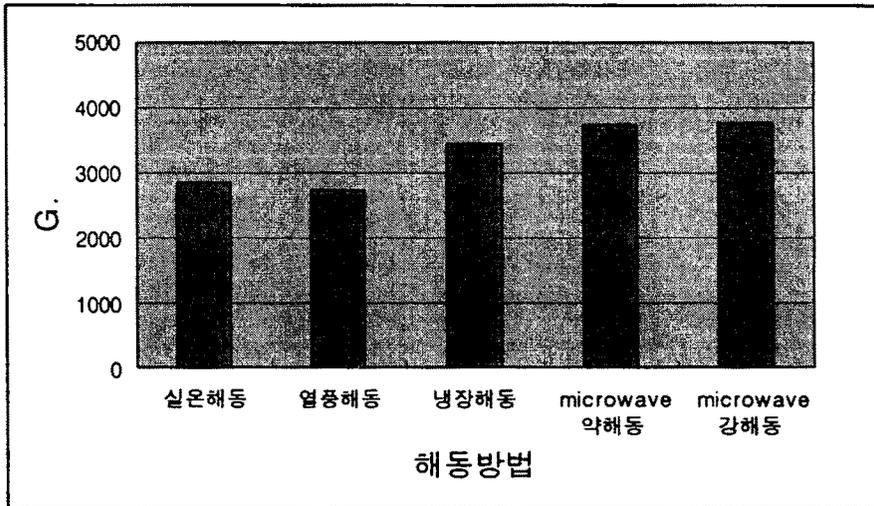


Fig. 2.7 : Changes in texture properties of garlic thawed with different methods

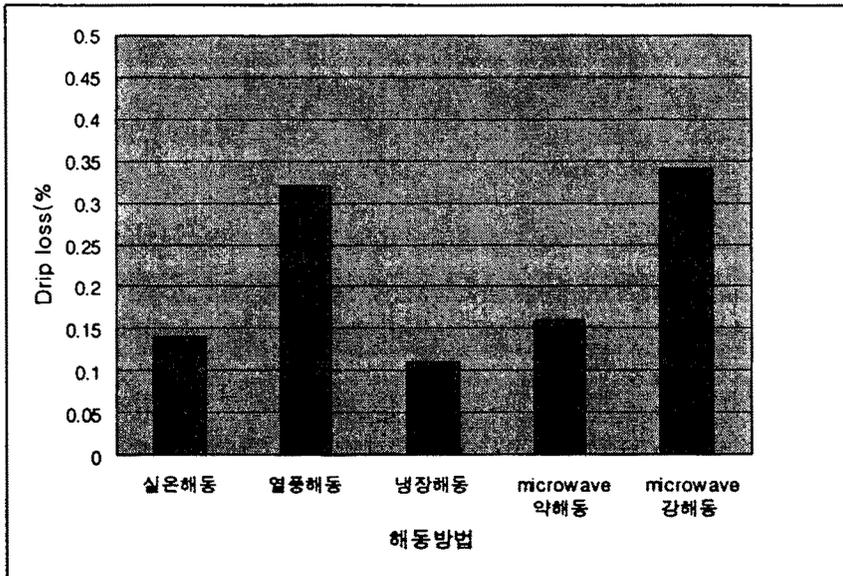


Fig. 2.8 : Changes in drip loss of garlic thawed with different methods

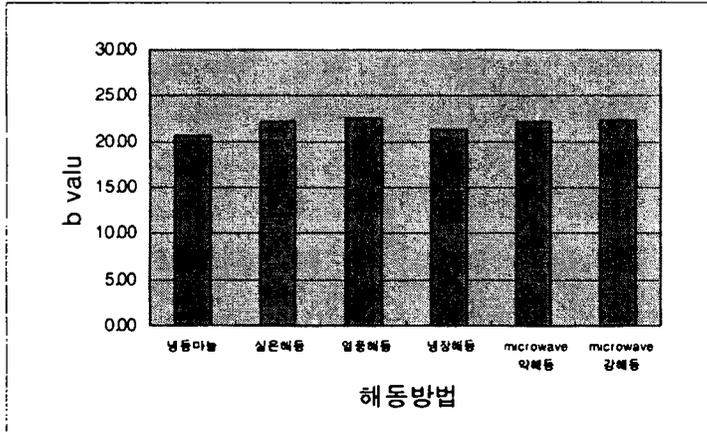
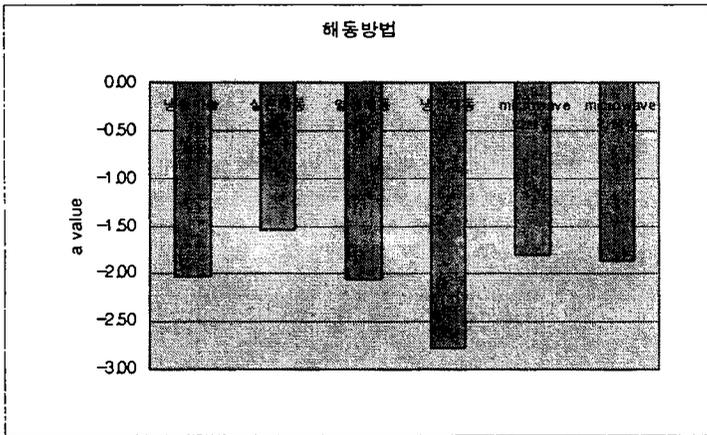
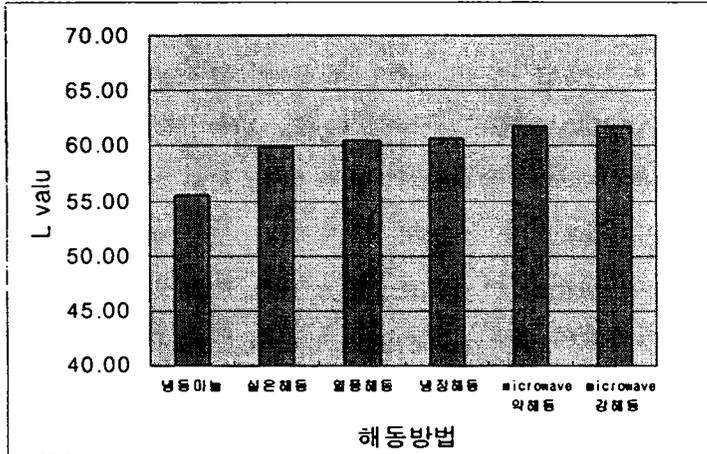


Fig. 2.9 : Changes in color of garlic thawed with different methods

나. Drip 손실률

냉동마늘을 실온해동, 냉장해동, 열풍해동, microwave를 이용한 해동방법간의 drip 손실률을 측정한 결과 Fig 2.8과 같다. Fig 2.8에서 보는 바와 같이 냉장해동, 실온해동 및 microwave로 약하게 하여 해동한 경우에는 drip손실률이 0.15%이하이었으나 열풍해동 및 microwave로 강하게 하여 해동할 경우에는 0.3%정도의 drip 손실이 발생하는 것으로 나타났다.

라. 색도 변화

마늘은 가공중 산화작용등에 의하여 갈변되는데 이는 제품개발에 좋지 않은 영향을 준다. 갈변화는 냉동된 마늘을 해동하여 사용할 경우에도 가장 문제가 되는 요소 중의 하나이다. 따라서 해동방법에 따른 마늘의 표면색도를 측정한 결과 Fig. 2.9와 같다. 밝기를 나타내는 L값(L이 100이면 희색이고 0은 검은 색을 나타냄)은 냉동마늘을 해동할 경우 60~62의 범위를 나타내었고, a값은 (-)으로 녹색을 나타내고 있으나 육안으로는 녹색을 구분하기는 어려운 상태였다. b값은 20~23을 나타내었다. 갈변의 정도를 나타내는 L값과 b값을 종합해 볼 때 해동방법에 따른 색의 변화는 유의적인 차이가 없었다.

마. 향기성분의 변화

해동방법에 따른 냉동마늘의 향기성분변화를 측정한 결과 Table 2.10과 같다. 급속해동방법인 microwave해동법과 열풍해동방법이 완만 해동법인 냉장해동 및 실온해동법에 비하여 휘발성 향기성분이 더 강한 것으로 나타났다. 즉 신선한 마늘냄새로 알려진 diallyl disulfide가 microwave해동 및 열풍 해동한 경우에는 각각 피크면적이 8819.4 및 7069.3을 나타내었으나 완만 해동법인 냉장해동 및 실온해동을 한 경우에는 각각 6274.5 및 6313.9를 나타내었다. 그밖에 3-Allylthiopropionic acid, Cis-propenyl methyl disulfide, 4-Methyl-1,3-oxathiolane, diallyl sulfide 및 2-propene-1-이도 급속해동을 한 경우에 피크면적이 더 큰 것으로 나타났다. Microwave해동과 열풍해동법을 비교할 경우에는 전자의 방법에 의하여 해동하는 것이 보다 마늘의 향기성분 유지효과가 컸다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 마늘의 향기성분을 유지하기 위해서는 실온 및 냉장해동법 보다는 microwave 및 열풍해동에 의하여 해동하는 것이 바람직할

것으로 사료된다.

Table 2.10 Changes in volatile compounds of frozen garlic thawed with different methods

(Unit : Area/10000)

PN	RT	Flavor compound	냉장해동	실온해동	열풍해동	Microwave
1	5.580	1-Propene	73.8	57.2	64.6	70.2
2	6.319	2-Propenal	214.4	202.4	223.7	240.8
3	6.952	2-Propene-1-ol	392.7	364.2	509.7	580.1
4	7.256	Unknown	261.4	216.1	277.1	339.0
5	7.487	Cyclopropane carboxylic acid	229.6	195.4	228.6	242.3
6	8.001	Chloroform	124.5	96.6	133.8	165.7
7	8.658	Unknown	19.8	13.0	37.6	37.6
8	8.898	2-Butenal	559.0	472.6	554.3	629.1
9	10.474	Allyl methyl sulfide	53.3	49.5	58.0	81.9
10	11.198	3-Hydroxy-2-butanone	46.3	52.7	53.2	68.1
11	12.866	Dimethyl disulfide	46.5	46.4	41.3	55.4
12	13.269	2,4-Dimethylfuran	27.9	30.2	46.7	48.4
13	14.780	5-Hexen-2-one	142.7	110.3	169.2	199.1
14	16.455	Hexanal	58.2	55.6	52.0	58.3
15	21.189	Diallyl sulfide	232.0	230.9	280.8	311.0
16	22.027	Unknown	150.2	127.1	193.1	82.8
17	23.792	Unknown	22.4	18.3	25.9	29.3
18	24.128	1-Hexanol	21.1	16.7	24.2	29.3
19	25.390	Unknown	134.7	127.7	151.4	160.1
20	26.701	1,4-Dithiane	565.2	557.0	586.6	794.6
21	27.976	Trans-propenyl methyl disulfide	9.6	10.1	10.4	13.6
22	28.800	Unknown	322.3	329.7	344.6	332.1
23	28.921	Cis-propenyl methyl disulfide	271.7	94.8	303.4	324.3
24	30.605	4-Methyl-1,3-oxathiolane	299.5	185.4	354.0	373.8
25	31.904	Dimethyl trisulfide	ND	ND	ND	ND
26	35.692	Allyl 2,3-epoxypropyl sulfide	15.5	11.3	15.2	17.8
27	39.905	Unknown	26.0	23.3	27.3	23.2
28	44.405	Diallyl disulfide	6274.5	6313.9	7069.3	8819.4
29	45.432	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	348.8	334.1	405.0	459.0
30	46.427	3-Allylthiopropionic acid	2305.7	2260.4	2739.2	2976.1
31	49.815	Allyl methyl trisulfide	58.6	60.1	80.0	81.7
32	54.777	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	139.3	107.4	142.3	147.1
33	57.294	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	103.7	97.7	88.6	89.0
34	66.000	Diallyl trisulfide	36.1	39.6	37.2	43.8
Total			13586.9	12907.6	15328.8	17923.7

제 4절 요약

마늘을 장기 저장하기 위하여 마늘을 -18°C 및 -40°C 에서 16개월간 저장하면서 저장중의 품질변화와 해동방법에 따른 품질변화를 측정하였다.

냉동 저장중 마늘의 조직을 측정한 결과 -18°C 이하에서 15개월간 저장하여도 저장중 조직의 유의적 변화는 없었다. Drip 손실은 -18°C 15개월간 저장하면 0.7%정도로 발생하였고, 표면색도는 L값, a값 및 b값이 약간 감소하는 경향을 나타내었으나 관능에 의하여 구별이 되는 정도는 아니었다. 한편 -40°C 에 저장한 시료의 drip 손실률이 0.2%에 지나지 않았고 색의 변화도 -18°C 저장구보다 매우 적은 것으로 나타났다.

냉동저장중 향기성분을 측정한 결과 마늘의 주요 향기성분인 diallyl disulfide가 -18°C 에서 15개월 저장한 것은 16%정도 감소하였으나, -40°C 에 16개월 저장한 경우는 약 8%정도 감소하였다. 유리당 함량을 측정한 결과 -40°C 에서는 마늘중의 glucose, fructose, sucrose, 1-kestose, 1-nystose 및 1-frctofuranosy nystose는 저장 16개월간 변화하지 않았으나 -18°C 에 저장한 경우에는 저장 6개월 sucrose가 감소하고 glucose 및 fructose는 증가하는 경향을 나타내었다. 유리 아미노산의 경우 저장중 tyrosine이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. Alliin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid 및 그 밖의 유기산은 저장중 변화가 없었다.

냉동마늘의 해동방법에 따른 품질변화를 알아보기 위하여 실온해동, 냉장해동, 열풍해동 및 microwave를 이용한 해동방법을 적용한 결과 microwave를 이용하여 해동을 하면 조직의 변화를 최소화 할 수 있었고 Drip손실도 급속해동방법인 열풍해동과 microwave로 해동을 하면 0.15% 이하로 유지할 수 있었다. 색의 변화는 해동방법에 의하여 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. 향기성분의 변화를 측정한 결과 microwave 및 열풍에 의하여 해동을 하면 마늘의 향기성분 손실을 감소시킬 수 있었다.

이상을 종합해 볼 때 마늘을 박피 하여 -18°C 이하에서 저장을 하면 향미성분의 변화를 최소화하면서 2년간 저장이 가능할 것으로 사료된다. 또한 냉동마늘의 해동방법으로는 가공제품의 특성에 따라 다르겠지만 향기성분의 및 drip손실을 최소화하기 위해서는 급속해동방법을 이용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 鄉文士, p203 (1979)
2. 정동효 : 식품의 생리활성, 선진문화사, p160(1998)
3. 西村昇二 : オニオン,ガ“リツケ 製品の現状と利用, 食品と科學, 22, 94(1980)
4. 조재선 : 식품재료학, 기전연구사, p229 (1982)
5. 신동빈, 박무현, 김현구, 김동만 : 예열처리가 마늘분말 제품의 품질에 미치는 영향, 한국식품개발연구원 보고서, G1049-0376, p187(1993)
6. 농림수산부 : 농림수산 주요통계, p298 (1998)
7. 농림수산부 : '96 과실 및 채소류 가공현황, p66 (1997)
8. 김동철, 김병삼, 이세은, 정문철, 남궁배, 최문정, 정태연, 정진웅, 김승호 : 농산물의 전처리 시스템 개발, 한국식품개발연구원보고서, p215 (1992)
9. 緒方邦安 : 靑果貯藏汎論, 健一社, p210 (1971)
10. 박무현 : 마늘의 이화학적 특성이 냉동보호효과에 미치는 영향과 저온저장에 관한 연구, 중앙대학교 박사학위논문, (1986)
11. 小餅昭三 : タマネキ“の貯藏に關する諸問題, 農業および園藝, 58(11), 1416 (1983)
12. 鄭熙敦.李遇升.李鍾弼 : Maleic Hydrazide 處理가 마늘의萌芽抑制 및 新陳代謝에 미치는 영향, 한국원예학회지, 12, 23 (1972)
13. 鄭熙敦.李遇升.李鍾弼 : 마늘의萌芽 및 뿌리의生長에 있어서의 Maleic Hydrazide와 生長調節劑問의 相互作用에 대하여, 한국원예학회지, 14, 31 (1973)
14. 鄭熙敦 : Maleic Hydrazide處理가 마늘의 Alliinase活性에 미치는 영향, 한국원예학회지, 14, 31 (1973)
15. Mathur, P.B.: Extension of storage life of garlic bulbs by gammairradiation. *J.Appl,Rad. Isotopes*, 14 : 625 (1963)
16. Khan, I., and Wahid, M.: Feasibility of radiation preservation of potatoes, onions and garlic in pakistan(Food preservation by irradiation,Vol.II), Vienna : IAEA-SM- 221/48,63-70. (1978)

17. Singson, C.C., and Lustre, A.O.: Use of gamma irradiation for the extended commercial storage of philippine onions and other agricultural produce (Food preservation by irradiation, Vol.II),Vienna: IAEA-SM-221/76, p133-153 (1978)
18. Messiaen, C.M.,and Perea-Leroy, P.: Improving the storage of garlic bulbs by gamma irradiation.C.R.Seances Acad.Agric.Fr., 5:485-490 (1969)
19. Guo, A.X., Wang, G.Z. and Wang, Y.: Biochemical effect of irradiation on potato, onion and garlic in storage,II.Changes of major nutrients during storage. *Chem. Abstr*, 95 : 1311166 (1981)
20. 朴魯豊,崔彦浩,金榮武 : 마늘의 發芽抑制 및 成分變化에 미치는 r -線의 影響. 韓國農化學會誌, 12 : 83-88 (1969)
21. 권중호 : 방사선조사가 마늘의 저장성과 그 향미성분에 미치는 영향 경북대학교대학원 박사학위 논문 (1983)
22. 박무현, 김현구, 박노현, 조길석, 김병삼, 박형우, 권동진, 이동선 : 양념류 장기 저장방법 및 제품개발 연구, 한국식품개발연구원보고서, I 1006-0130, p229 (1990)
23. Lukes, T.M.: Factor governing in greening of garlic puree, *J.Food Sci.* 51, 1577 (1986)
24. Joslyn, M.A. and Tatsuo sano : The formation and decomposition of green pigment in crushed garlic tissue, *J. Food Sci.*, 21(2), 170 (1956)
25. 김동만, 김길환 : 저장마늘의 녹변현상에 관한 연구 한국식품과학회지, 22(1), 50 (1990)
26. 허우덕, 하재호, 황진봉 : 김치성분의 분리동정 및 생성기작에 관한 연구, 한국식품개발연구원 보고서, p19 (1993)
27. Shin, D.B. : Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder, *ph D. thesis*, chung-ang university (1995)
28. 하재호, 허우덕, 박용곤, 남영중 : Capillary gas chromatography를 이용한 비휘발성 유기산 분석, 분석과학, 2(2) 131 (1988)

29. Brodnitz, M.H. and Pascale, J.V.: Flavor components of garlic extract. *J. Agr. Food Chem.*, 19(2), 273 (1971)
30. Saito, K., Masakazu Horie, Youji Hoshino and Norihide Nose : Determination of allicin in garlic and commercial garlic products by gas chromatography with flame photometric detection, *J. Assoc. Off. Anial.Chem.*, 72(6), 917 (1989)
31. 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 (1965)
32. Matikkala, E.J. and Virtanen, A.I. : γ -Glutamyl peptidase in sprouting onion bulbs. *Acta Chem. Scand.* 19, 1261 (1965)

제 3장 마늘의 향미성분 분석과 규명

여 백

제 1절 서론

최근 마늘의 암세포 성장억제효과, 혈전생성 지연효과 및 항균성 등의 생리활성이 우수한 것으로 보고됨에 따라 마늘이 기능성식품의 원료로 각광을 받고 있으나 식품공업에 있어서는 마늘의 독특한 향미특성으로 인하여 향신료로 주로 사용되고 있다.

마늘의 독특한 향미특성은 마늘조직이 분쇄될 때 발생하는 마늘 고유의 냄새성분과 마늘 중에 존재하는 유리당, 유리아미노산 및 유기산이 어울려져 발생한다. 마늘의 독특한 냄새는 조직이 파괴될 때 마늘 중의 alliin이 alliinase에 의하여 allicin과 pyruvic acid로 분해되고 allicin이 다시 diallyl thiosulfinate와 diallyl disulfide로 분해되며 이들이 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성함으로서 발생하는 것으로 알려져 있다. 이러한 연구는 1884년에 Wertheim이 마늘을 수증기 증류시켜 essential oil을 얻는데서 시작되었다. Semmler는 마늘의 essential oil 성분은 diallyl disulfide가 주성분이며, diallyl trisulfide와 diallyl tetrasulfide도 함유되어 있다고 하였다. Rundqvist는 diallyl disulfide의 전구물질을 분리하여 glycoside라고 결론을 내리고 alliin이라 명명하였으며 Stoll과 Seebeck은 마늘의 methanol 추출액에서 결정상의 아미노산인 (+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide를 분리하여 alliin이라 하였고 alliin은 마늘 중에 존재하는 효소에 의해 allicin, pyruvic acid, ammonia를 생성한다고 하였다. 그 후 Cavallito등은 마늘의 ethanol 추출물에서 항균성 물질인 allicin을 분리하여 그 구조가 diallyl thiosulfinate임을 확인하였다. Brodnitz등은 allicin이 마늘의 주요 냄새성분으로 allicin은 monosulfide, disulfide, trisulfide 와 sulfur dioxide로 분해된다고 보고하였다. Saghir등과 Jacobsen등은 마늘중의 매운맛 성분은 diallyl disulfide, allyl methyl disulfide, allyl monosulfide 및 disulfide라 하였다. 또한 마늘 중에는 alliin 이외에도 γ -glutamyl-S-propylcysteine과 γ -glutamyl-S-allyl-cysteine이 존재하는 것으로 알려져 있다. 이들은 γ -glutamylpeptiase와 γ -glutamyl-transpeptidase에 의하여 thiosulfinate로 분해되어 마늘의 향미를 더욱 증진시킨다고 한다. 김은 추출방법과 처리온도에 따른 thiosulfinate함량 변화에 관하여 연구한 결과 25℃로 유지하였을 때는 시간의 경과에 따라 증가하였으나 50℃에서는 90분 후에 최대값을

나타내었다고 보고하였다.

가스크로마토그래프, 가스크로마토그래프-질량분석기 및 고속액체크로마토그래피에 의한 분석기술이 급속도로 발달됨에 따라 최근 이들을 이용한 마늘의 향미성분에 규명에 많은 연구가 이루어지고 있다. Yu등은 마늘로부터 35개의 향기성분을 분리하여 이중 30개의 성분에 대하여 물질을 규명하였으며 마늘 퓨레의 pH에 따른 향기성분의 변화에 관하여 보고하였다. Geary와 Miller는 HPLC 및 GC를 이용하여 S-allyl-L-cysteine, diallyl disulfide등 8개 성분에 대해서는 정량하는 방법을 모색하기도 하였다. 그러나 Whitaker는 마늘의 향기성분 생성과 효소의 상호작용에 대하여서 아직 미진한 점이 많기 때문에 최신의 분석기법을 이용하여 더 많은 연구가 필요하다고 하였다.

마늘의 향미특성은 가공제품의 형태와 가공방법에 따라 많은 차이를 나타내지만 마늘의 품종 및 재배조건에 따라서도 차이가 있는 것으로 보고되고 있다. Ueda 등은 일본산 마늘 13종에 대하여 alliin, cycloalliin등 황화합물과 향미에 영향을 주는 유리 아미노산을 분석한 결과 품종 및 재배지역에 따라 많은 차이가 있다고 보고하였다.

마늘의 독특한 향미특성과 생리적 특성을 살려 소비자가 요구하는 다양한 제품을 개발하기 위해서는 마늘의 주요 품질 특성인 향미성분의 규명과 분석방법이 확립되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 한지계 및 난지계 마늘로 대표되는 국내산 마늘에 대한 가장 중요한 품질인자로 사료되는 향기성분을 비롯하여 유리당, 유리아미노산, 유기산 등의 향미성분을 규명하고 분석할 수 있는 방법을 확립하고자 하였다.

제 2절 재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용한 마늘은 '96년산 의성, 서산, 남해 및 함평 지역에서 생산된 마늘로 '97년 8월 현지 농협 및 농가에서 직접 구매하였다. 구매한 마늘은 껍질을 제거한 후 포장하여 -80°C 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 시험방법

가. 일반 성분 분석

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

나. 향기성분

1) 향기성분 포집 및 분석

향기성분의 포집은 dynamic headspace법에 따라 Purge and Trap system인 Tekmar LSC 3000 (Tekmer Co. USA)을 사용하였다(Fig. 3.1). 시료는 20메쉬(mesh) 크기로 분쇄한 마늘 1.0g와 내부표준 물질용액 25mg을 Fig. 3.2와 같은 시료병(55mm O.D.×120mm)에 취하여 질소로 Purging하면서 향기성분을 추출하였고, 이때 mount, bottom, valve 및 line 등의 온도를 각각 100°C 로 고정하였으며 stand-by temperature를 30°C 이하로 하였다. Purge gas는 질소를 사용하였고 purging은 30psi의 질소를 분당 60ml속도로 30분간 실시하여 60~80mesh의 tenax GC(poly of 2,6-diphenyl-p-phenyloxide)가 충전된 흡착관(12"×1/8" stainless steel)에 향기성분을 흡착시켰다. 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50°C 로 예비가열하고 180°C 에서 3분간 가열 탈착을 실시하였다. Purge가 완료된 후 trap 내부에 남아 있는 물질을 제거하기 위하여 250°C 에서 30분간 conditioning시켰다. 또한 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병은 완전 세척 후 120°C 의 건조기에서 2시간

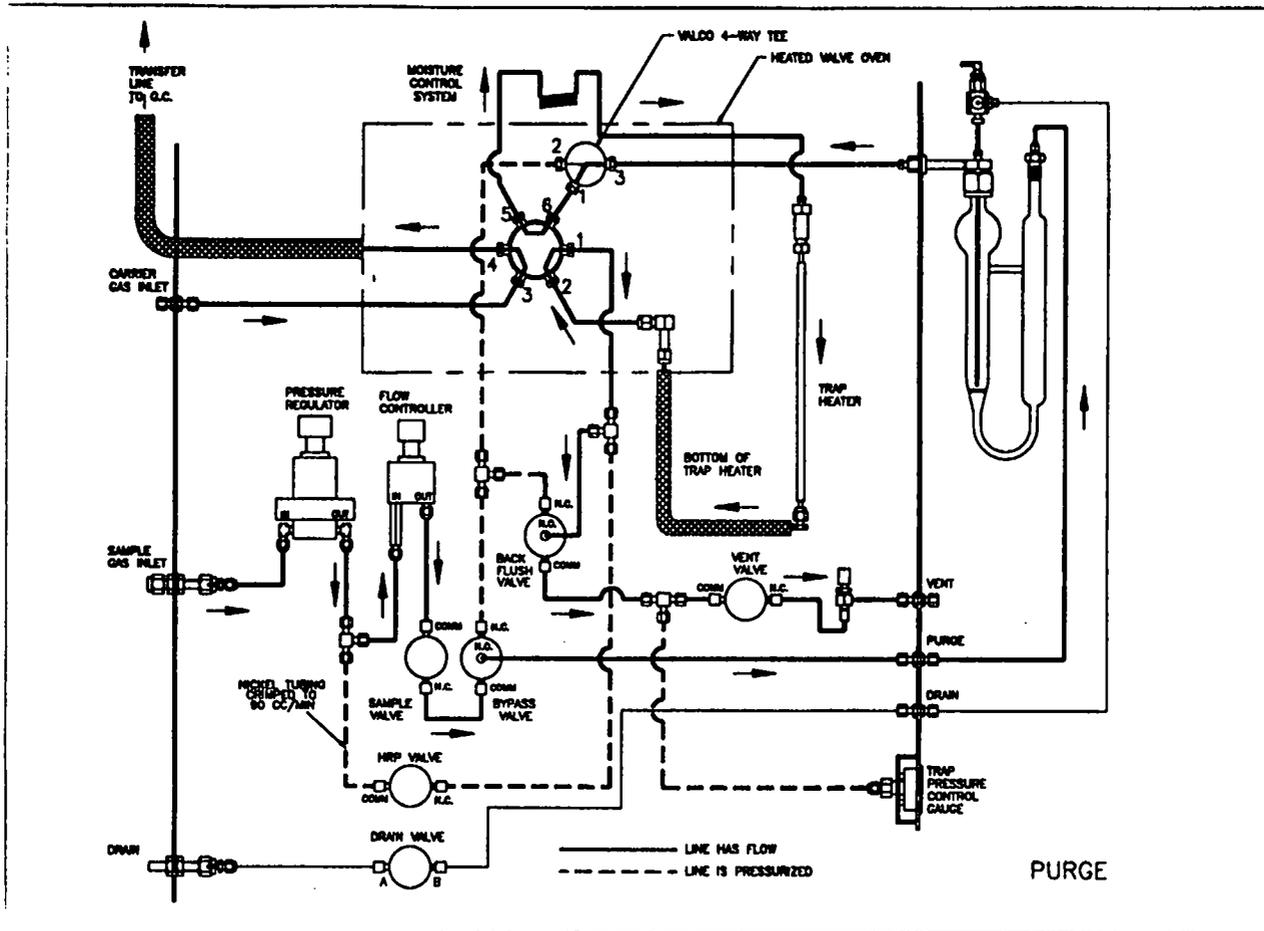


Fig. 3.1 Schematic diagram of purge and trap system(LSC 3000)

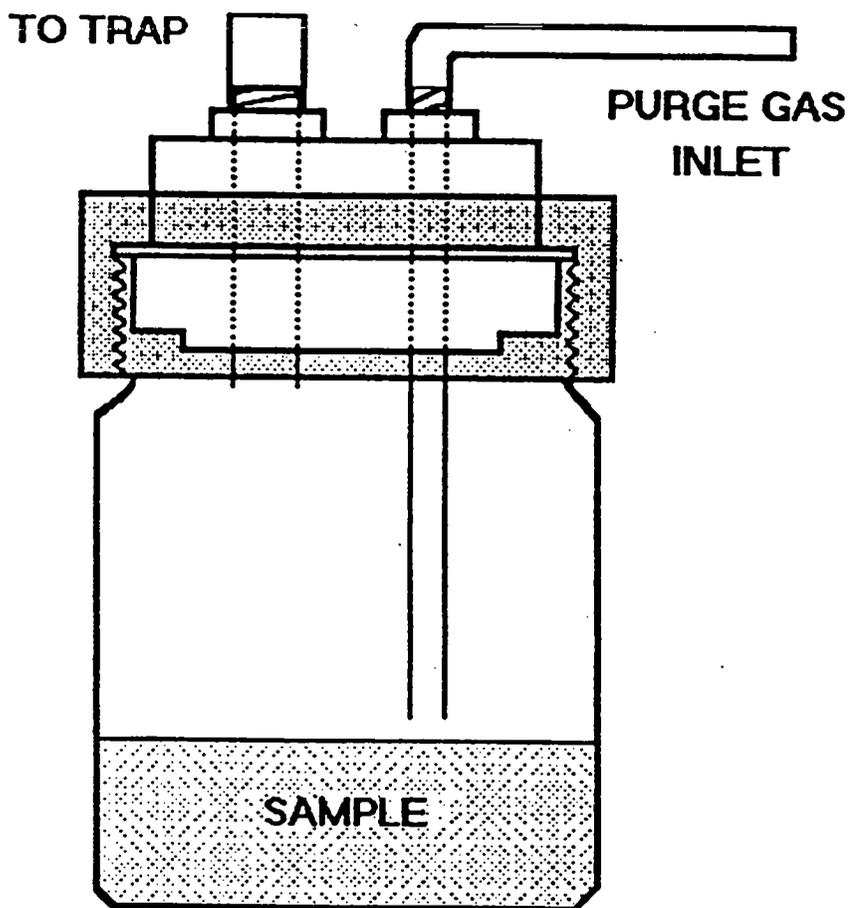


Fig. 3.2 Tekmer sampler used in the study

정도 건조시켜 잔여 향기성분이 없음을 관능적으로 확인한 후 사용하였다.

Dynamic headspace법으로 추출된 마늘의 휘발성 향기성분은 Table 3.1과 같은 조건의 GC를 이용하여 분석하였다. 향기성분의 양적인 변화 비교는 GC검출기로 사용된 FID의 response(area count)를 자동적분기(HP3396A, Hewlett-Packard, USA)로 측정하여 내부표준 물질의 피크면적을 일정하게 하였을 때의 상대적인 값으로 나타내었다. 내부 표준물질로는 diethyl disulfide (Wako chemical, Japan) 22.7mg을 물 200ml에 용해하여 사용하였다. 자동적분기의 조작조건은 zero =5, attenuation = 7, chart speed = 0.5 cm/min, area rejection = 50,000, threshold=5, peak width=0.04로 하였다.

Table 3.1 Operating conditions for flavor analysis by GC.

Instrument	Hewlett - Packard 5890
Column	DB-5 fused silica capillary coloumn (60m × 0.32mm I.D.)
Oven temp.	35°C (3min) ————— 220°C (10min) 1.5°C/min
Injector temp.	230°C
Detector temp.	250°C
Detector	FID
Carrier gas	1.2ml He / min
Split ratio	1 : 20
Make-up gas	He, 25ml/min

2) 향기성분의 동정

GC에 의하여 분리된 향기성분의 동정은 gas chromatograph-mass spectrometer(GC/MS : Hewlett-Packard 5972 system, PA, USA)를 이용하였다. 향기성분의 추출 및 주입은 전술한 GC방법과 동일하게 하였다. 시료도입을 위한 interface 온도는

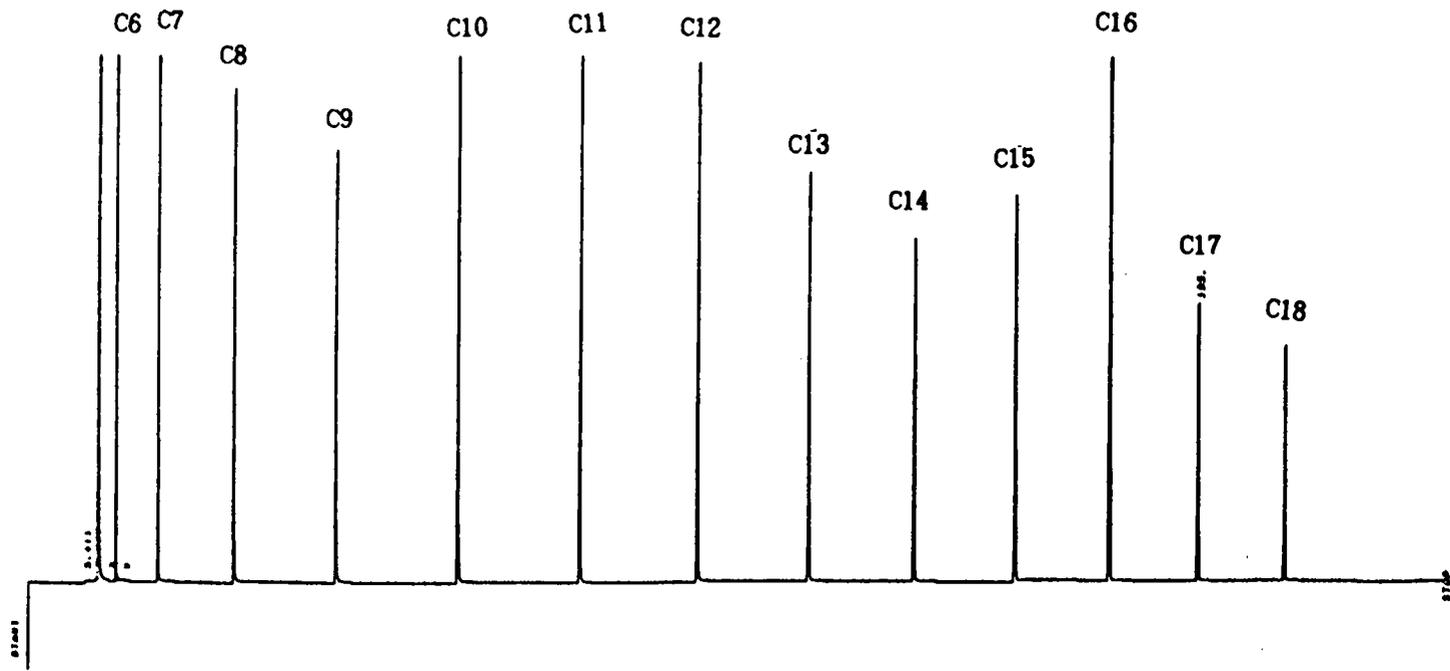


Fig 3.3 Gas chromatogram of n- alkanes.

200℃, ionization voltage는 70 eV, resolution은 1000, mass range는 30~300 m/e로 하였으며 그 밖의 조건은 향기성분의 분리를 위한 GC조건과 같다. GC검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram의 피크와 MS에서 얻어진 total ion chromatogram (TIC)의 피크 확인은 n-alkane을 사용하였다. 즉 n-alkane을 GC에 주입하여 얻어지는 chromatogram으로 부터 각각의 n-alkane의 머무름 시간을 구하고(Fig. 3.3). 또 이를 GC-MS로부터 얻어진 TIC로 부터 각각의 n-alkane의 머무름 시간을 구해 비교하여 각 향기성분의 상대적인 머무름 시간(relative retention time)을 구하였다. 머무름 시간에 따라 GC와 MS chromatogram 상의 향기성분 피크를 각각 구별하였다.

향기성분의 동정은 표준물질이 있는 것은 표준물질을 MS에 주입하여 얻어진 spectrum과 머무름 시간을 서로 비교하여 확인하였으며, 표준물질이 없는 것은 Wiley library의 spectrum과 비교하여 확인하였다.

3) 향기성분의 관능적 품질 특성을 위한 sniffing 시험

GC 및 GC/MS로 분리 확인된 마늘에 존재하는 각각의 물질에 대한 향기성분의 관능적 품질특성을 확인하기 위하여 Fig. 3.4와 같은 장치를 이용하여 sniffing 시험을 실시하였다. 향기특성을 규명하기 위하여 예비시험을 통해 선발된 5명의 관능 검사요원에게 각각의 피크에 대한 관능특성을 묘사하도록 하여 종합하였다.

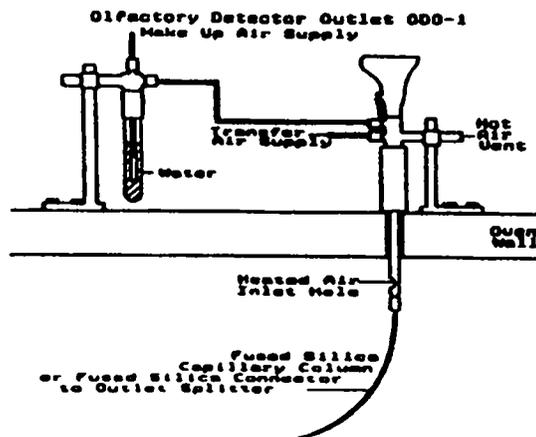


Fig 3.4 Schematic diagram of olfactory detector.(OD)

다. 유리당

마늘중의 유리당 분석은 ion chromatograph을 이용하여 분석하였다. 마늘의 유리당 추출을 위해 20 메쉬 크기로 분쇄한 마늘 펄프 1g을 삼각플라스크에 취하고 증류수로 전체 량이 100g이 되도록 하였다. 이에 음이온 및 양이온 혼합교환수지 (mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A.) 3g을 넣고 18℃에서 150 rpm으로 4 시간 동안 교반 한 후 이온성 물질을 수지에 흡착, 제거하였다. 이온크로마토그래피를 위해 상등액을 membrane filter(pore size 0.2 μ m)로 여과하여 이를 Table 3.2와 같은 조건의 이온크로마토그래프에 10 μ l를 주입하였다. 당의 정성 및 정량을 위해 glucose, fructose 및 sucrose는 Sigma 제품을(MO, USA), 1-kestose, nystose 및 1-F-furanosynystose는 Waco사(Osaka, Japen)제품을 사용하였다.

Table 3.2 Operating conditions for free sugar analysis by ion chromatography.

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

라. 유리아미노산

마늘중의 유리아미노산은 HPLC(Water system, MA, USA)를 이용하여 AccQ-Tag방법에 의하여 분석하였다. 즉 20 메쉬 크기로 분쇄한 마늘 펄프 1g을 삼각후라

스크에 넣고 이에 75%에탄올 80 ml를 가하여 150 rpm으로 1시간 교반 한 다음 이를 100 ml로 정용하여 여과하였다. 여과액 5 ml를 취하여 감압건고 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 X 150mm, Water, MA, USA)을 사용하였고 칼럼의 온도는 33 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 검출기는 형광검출기 (fluorescence detector, wavelength: Ex. 250nm Em. 395nm)를 이용하였고 용매 A는 0.14 M sodium acetate(pH 5.02), 용매 B는 60% acetonitrile를 사용하였다. 용매는 gradient system을 이용하여 흘렸다. 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 용매A로 칼럼을 평형화하였다.

마. 유기산

마늘중의 유기산은 gas chromatograph을 이용하여 분석하였다. 유기산 추출을 위해 20메쉬 크기로 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 mixed bed resin(TMD-8, Sigma, U.S.A.)에 유기산을 흡착시키고 100 ml 탈이온 정제수로 resin을 세척하였다. 흡착된 유기산은 6N 포름산(formic acid)으로 용출시켜 이를 감압건고하였다. 감압건고한 시료에 14% BF₃ /methanol용액 5 ml, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는 chloroform용액 2 ml 및 무수 아황산나트륨을 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80 $^{\circ}$ C의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화하였다. 이를 10 ml의 시험관에 옮긴 다음 4 ml의 포화 ammonium sulfate용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수 아황산 나트륨으로 탈수하여 0.4 μ l를 flame ionization detector(FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30m \times 0.32mm I.D., PA, USA)이 장착된 GC (Hewlett-Packard 5890, PA, USA)에 주입되어 분리하였다. Injector와 detector온도는 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 분당 유속을 1.2ml로 하였으

며 split ratio는 1 : 60으로 유지하였다. 유기산 표준품은 특급시약(Sigma Co. U.S.A.)을 사용하였고 계산은 Varian Chromatography Data System 402(U.S.A.)에 의해 내부 표준법으로 정량하였다.

바. 무기질

마늘 20메쉬 정도로 펄프화한 후 약 0.5g를 정확히 회화용 도가니에 취하여 500℃에서 2시간 회화시켜 냉각한 후 이에 탈이온 증류수 약 10방울과 질산용액 (HNO₃ : H₂O = 1 : 1 희석액)3ml를 조심스럽게 가하고 100℃의 열판에서 과량의 질산을 제거하였다. 이를 다시 500℃회화로에서 1시간 동안 회화시킨 다음 염산용액 (HCl : H₂O = 1 : 1 희석액)으로 50ml가 되게 정용하여 시료로 사용하였다. 시료중의 무기질 분석은 Table 3.3과 같은 조건의 발광 플라즈마 분석기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, Jovin Yvon JY38 Plus, France)를 이용하였다.

Table 3.3 Operation conditions for inorganic compounds by ICP.

Instrument	Jovin Yvon 38 plus 1m Czerny-Turner monochromator Grating : 2,400 grooves/mm Reciprocal linear dispersion : 0.33 nm/mm] Slit width : entrance 20 μ m, exit 40 μ m
Nebulizer	Glass concentric
Frequency	40.68 MHz
Power	1.2 KW
Plasma gas (Ar)	12 L/min
Carrier gas (Ar)	0.3 L/min
Auxiliary gas (Ar)	0.3 L/min
Observation height	10mm

사. 비타민 A

비타민 A는 chloroform : MeOH : H₂O(=2 : 2 : 1.8) 혼합용액을 이용하여 추출, 검화 후 UV검출기 및 μ -Bondapak C₁₈ 칼럼이(30×0.39cm)부착된 HPLC를 이용하여 분석하였다. 즉 마늘 약 10g에 chloroform : MeOH : H₂O(=1 : 2 : 0.8)를 가하여 5000rpm에서 3분간 균질화한 후 분액여두에 정치하여 chloroform를 취하고 이에 재차 chloroform과 H₂O를 처음에 첨가한 양과 동일하게 가하여 균질한 후 chloroform층을 취하였다. chloroform를 모두 합하여 이에 무수황산나트륨을 가해 여과하여 감압농축한다. 추출한 감압건고물에 2N KOH-EtOH 용액 20 ml를 가하여 100℃ 수욕상에서 30분간 검화하였다. 검화후 20 ml의 증류수로 냉각관을 세척하여 검화수기에 받아 급냉한 후 분액여두에 옮겨 50 ml 에틸에테르를 가하여 15초간 격렬히 흔들여 방치시킨 다음 에테르층을 취한다.이를 2회 더 반복하여 에테르층을 취한 후 모두 합하여 1 % 페놀프탈레인 지시약을 넣고 증류수를 가해 KOH를 제거한다. 에틸에테르층에 무수황산나트륨을 가해 탈수, 여과하여 감압농축한 다음 MeOH를 가해 용해시켜 10 ml로 정용한 후 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 10 μ l를 HPLC에 주입하였다. 이때 이동용매로는 메탄올과 증류수 9:1혼합용매를 사용하였고 이동용매의 속도는 분당 1.0ml으로 하였다. 칼럼으로부터 분리된 비타민 A는 325 nm에서 검출하였으며 감도는 0.2 AUFS로 하였다. 비타민 A정량을 위한 표준용액은 비타민 A 함량이 10 IU, 20 IU, 30 IU되게 조제하여 시료와 동일한 과정을 거치게 하였다.

아.비타민 C

비타민 C는 5%metaphosphoric acid로 추출하여 0.45 μ m membrane filter로 여과한 후 20 μ l를 UV검출기 및 YMC-Pack Polyamine II 칼럼(4.6×250 mm)이 부착된 HPLC에 주입하여 분석하였다. 이때 이동용매로는 CH₃CN : 50 mM NH₄H₂PO₄ (70:30, v/v)를 사용하였고 이동용매의 속도는 분당 1.0ml으로 하였다. 칼럼으로부터 분리된 비타민 C는 254 nm에서 검출하였으며 감도는 0.16 AUFS로 하였다. 비타민 C정량을 위한 표준용액은 1 mg%, 2 mg% 및 3 mg%을 사용하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 국내산 마늘의 일반조성

마늘의 가공 및 저장을 위한 기초자료를 제공하기 위하여 산지별 마늘의 일반조성을 측정된 결과 Table 3.4와 같다.

Table 3.4. Proximate composition of garlic from different area

	(unit; %)			
	Sösan	Uisöng	Namhae	Hampyöng
Moisture	68.3	62.4	66.7	61.6
Crude protein ¹⁾	22.7	18.3	19.2	19.5
Crude fat ¹⁾	0.3	0.5	0.6	0.5
Crude ash ¹⁾	4.4	3.4	4.2	3.4
Carbohydrate ¹⁾	72.5	77.6	76.0	76.5

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

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 비교적 차이가 없었으나 서산산 마늘은 72.5%를 나타내었다. 마늘 수확후 통풍이 잘되고 서늘한 곳에서 30~40일간 자연건조하든지 30℃~40℃의 건조기에서 예건처리를 하여 수분함량이 64 % 이하가 되게 하여야 장기저장이 가능한 것으로 보고되어있다. 이러한 기준으로 볼 때 의성 및 함평 마늘은 예건 처리가 이루어진 마늘로 사료된다.

2. 마늘의 향기성분 분리 및 동정

식품의 향기성분 분석에 있어서 추출과정은 매우 중요한 단계이다. 왜냐하면 향기성분은 미량이고 저분자 화합물이므로 포집과정중 쉽게 휘발하거나 효소적 작용 및 열에 의하여 변화하기 때문이다.

향기성분의 추출방법으로는 증류에 의한 방법, 용매에 의한 추출법 및 흡착제를 이용한 추출법이 있다. Yu등은 마늘의 향기성분을 분석하기 위하여 증류법과 용매추출법에 대하여 검토한 결과 Likens-Nikerson의 장치를 이용한 연속증류 추출법이 가장 효과적인 방법이라고 하였다. 그러나 Likens-Nikerson장치를 이용한 추출법은 100℃에서 1시간이상 추출함으로써 열에 의하여 저 분자량의 향기성분이 휘발하고 화학반응에 의하여 고 분자량의 향기성분이 생성될 수 있어 최근에는 가열에 의하여 향기성분이 손실 또는 변형될 가능성이 있는 식품 특히 발효식품 및 과채류의 향기성분은 dynamic headspace concentrator를 이용하여 향기성분을 추출 분석하고 있다. 본 연구에서도 마늘의 향기성분 분석법을 확립하기 위하여 Likens-Nikerson장치를 이용한 추출법과 dynamic headspace concentrator를 이용하여 추출방법을 비교한 결과 dynamic headspace법에서는 분자량이 낮은 화합물에서부터 큰 화합물까지 고루 나타난 반면 Likens-Nikersons장치를 이용한 연속증류 추출법에서는 분자량이 적은 화합물의 피크수는 적고 분자량이 큰 화합물은 더 많이 나왔다.

한편 향기성분의 효율적인 분리를 위해서는 칼럼의 선택이 중요하다. 이를 위해 극성이 각기 다른 column를 사용한 결과 극성이 높은 column(DB 20)에서는 40분이후의 피크들은 서로 분리가 되지 않은 반면 극성이 낮은 column(DB 5)에서 분리가 잘 되었다. 또한 검출기에 대하여 검토한 결과 FPD검출기에서는 황화합물이 주로 검출되었으나 FID검출기에서는 황화합물을 포함한 alcohol, aldehyde류도 검출되었다. 따라서 본 연구에서는 dynamic headspace concentrator로 포집한 후 극성이 낮은 DB5 column를 FID검출기에 연결하여 분석하기로 하였다.

국내산 마늘의 향기성분을 GC로 분리한 결과 Fig. 3.5와 같고 각 피크의 성분을 확인하기 위하여 GC/MS로 분석한 결과 Fig. 3.6과 같은 total ion chromatogram (TIC)을 얻었다. GC에 의하여 29개의 주요 피크를 얻었으며 이중 27종의 화합물을

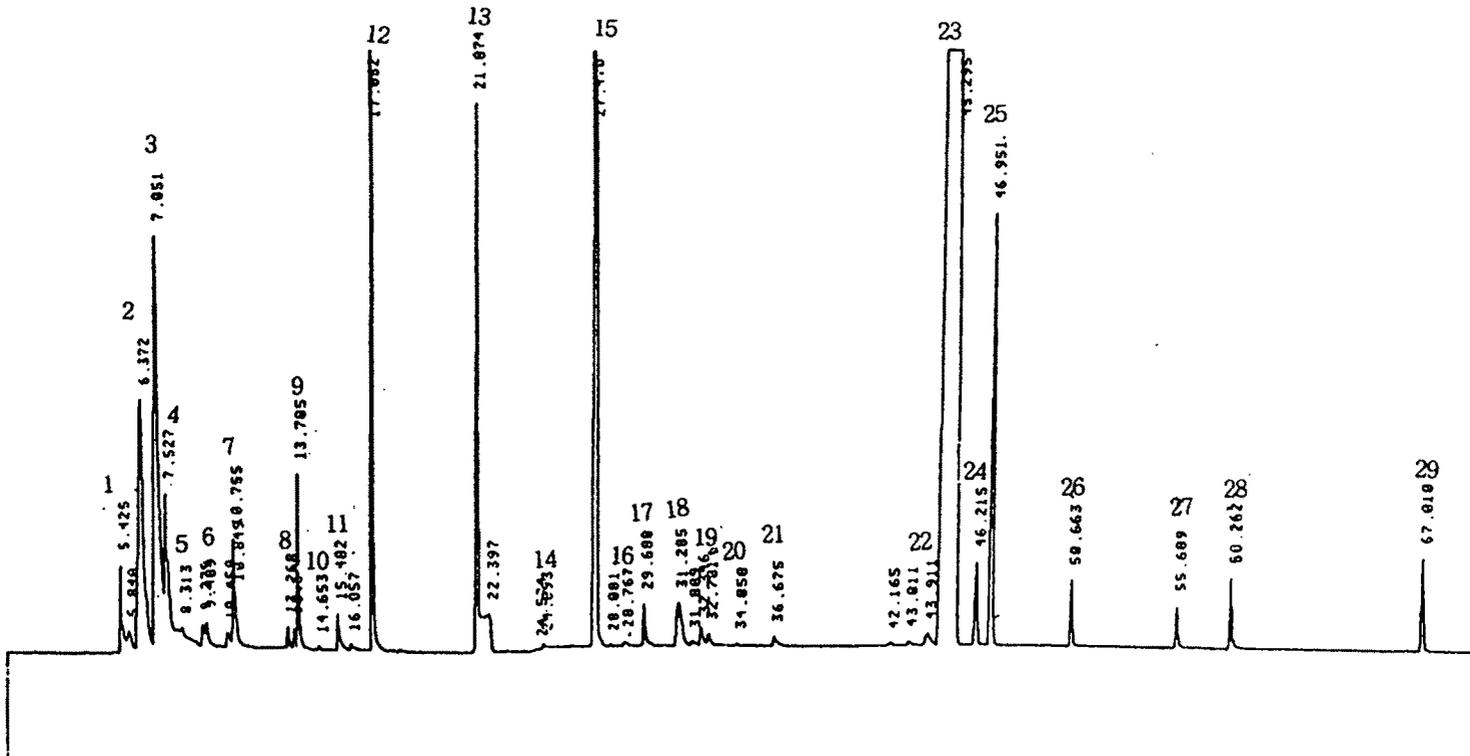


Fig. 3.5 GC chromatograms of flavor compounds in garlic

File : C:\HPCHEM\1\DATA\GARLIC08.D
Operator : Byung-joo Lee
Acquired : 2 Sep 98 5:17 pm using AcqMethod DONGBIN
Instrument : 5972 - In
Sample Name: garlic pulp-preparation control 1.01g+IS 20ul
Misc Info : DB-5 (60m X 0.32mm) 98/09/02-4.
Vial Number: 1

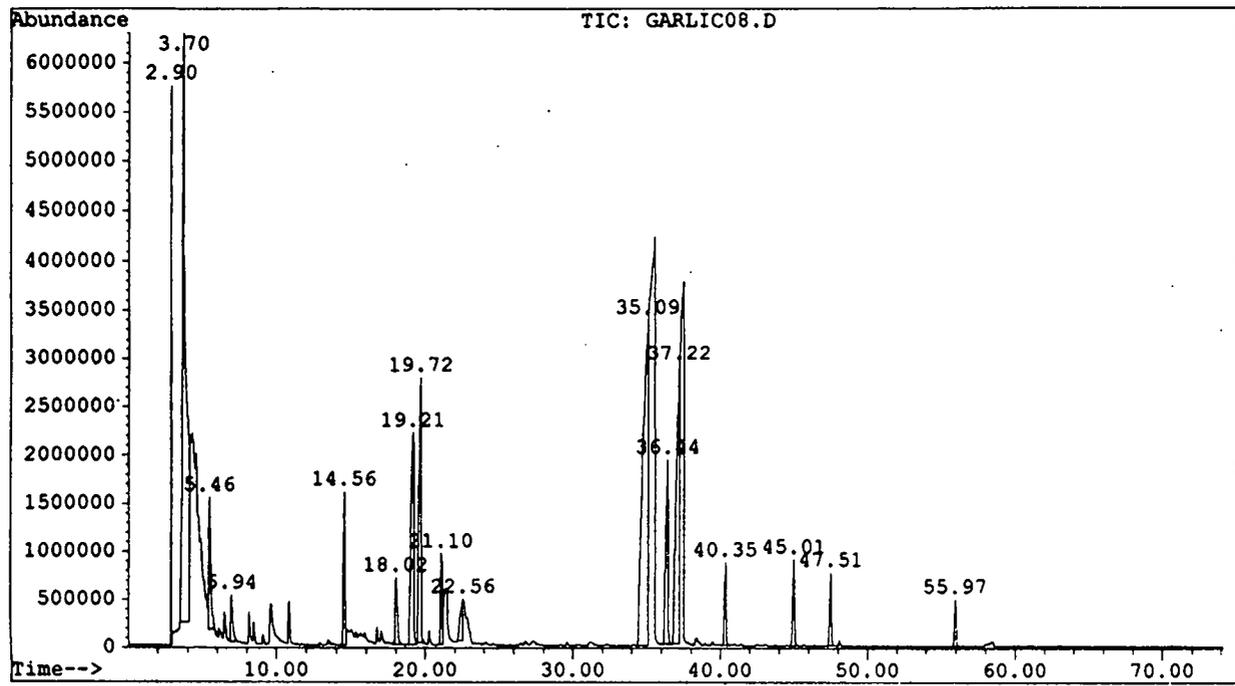


Fig. 3.6 Total ion chromatograms of flavor compounds in garlic

Table. 3.5 Identification of volatile compounds in garlic

(Unit : Area count/10000)

PN	R.T.	I _{KC} ** (DB-5)	Compound	Formula	MW	ID
1	5.425		1-Propene	C ₃ H ₆	42	MS
2	6.372		2-Propenal	C ₃ H ₄ O	56	MS
3	7.051		2-Propene-1-ol	C ₃ H ₆ O	58	MS, GC*
4	7.527	609	Cyclopropane carboxylic acid	C ₂ H ₆ O	70	MS
5	8.313	627	Chloroform	CHCl ₃	119	MS
6	9.488	654	2-Butenal	C ₄ H ₆ O	70	MS
7	10.755	704	Allyl methyl sulfide	C ₄ H ₈ S	88	MS, GC*
8	13.268	735	Dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	94	MS, GC*
9	13.705	749	2,4-Dimethylfurane	C ₆ H ₈ O	96	MS
10	14.653	764	Unknown			MS
11	15.482	776	5-Hexen-2-one	C ₆ H ₁₀ O	98	MS
12	17.052	801	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	MS, GC*
13	21.874	856	Diallyl sulfide	C ₆ H ₁₀ S	114	MS, GC*
14	24.893	889	1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	MS, GC*
15	27.470	914	1,4-Dithiane	C ₄ H ₈ S ₂	120	MS
16	28.767	928	Trans-propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	MS
17	29.688	937	Cis-propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	MS
18	31.285	951	4-Methyl-1,3-oxathiolane	C ₄ H ₈ OS	104	MS
19	32.346	962	2-ethoxy-1-propanol	C ₅ H ₁₂ O ₂	104	MS
20	32.701	966	Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	126	MS
21	36.675	1002	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	C ₆ H ₁₀ OS	130	MS
22	43.911	1066	unknown			MS
23	45.295	1082	Diallyl disulfide	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	MS, GC*
24	46.245	1094	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	C ₄ H ₅ NS	146	MS
25	46.951	1102	3-allylthiopropionic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂ S	146	MS
26	50.668	1137	Allyl methyl trisulfide	C ₄ H ₈ S ₃	152	MS
27	55.689	1188	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	C ₆ H ₈ S ₂	144	MS
28	58.262	1217	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	C ₆ H ₈ S ₂	144	MS
29	67.010	1306	Diallyl trisulfide	C ₆ H ₁₀ S ₃	178	MS

GC* is identified by authentic compound.

I_{KC}** means Kovats' retention indices.

동정하였다.(Table 3.5).

확인된 27종의 성분을 분류하면 sulfide류 16종, alcohol류 3종, aldehyde3종

furan 및 그 유도체류 1종, hydrocarbon류 1종, ketone류 1종, acid류 1종 및 기타 1종이었으며 이들을 상술하면 다음과 같다.

가. Sulfide류

Sulfide화합물은 마늘의 주요 향기성분으로 알려져 있다. 확인된 16종의 sulfide류는 allyl methyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, 1,3-dithiane, trans-propenyl methyl disulfide, cis-propenyl methyl disulfide, 4-methyl-1,3-oxthiolane, dimethyl trisulfide, allyl-2,3-epoxypropyl sulfide, diallyl disulfide, 4-mercapto-3-methyl crotonic acid, 2-propylthio propionic acid, allyl methyl trisulfide, 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithiane 및 diallyl trisulfide 이었다. 이들중 dimethyl disulfide, allyl sulfide 및 2-vinyl-4H-1,3-dithiane의 mass spectrum은 Fig. 3.7, Fig. 3.8 및 Fig. 3.9과 같다. Fig. 3.7는 scan number 1148에 해당되는 물질의 mass spectrum (a)을 Wiley library의 mass spectrum (b)과 비교한 것으로 이는 dimethyl disulfide로 밝혀졌으며 두 spectrum간의 유의성은 98%였다. Mass spectrum에 있어서 M' 가 94이고 methyl기가 떨어져 나온 $[M-15]'$ 에 해당하는 M/Z 79 peak가 있으며 methyl sulfide($\text{CH}_3\text{S}-$)기가 떨어져 생성된 M/Z 47 peak가 있어 이 물질이 dimethyl disulfide임을 알 수 있었다.

나. Alcohol류

Alcohol류로는 2-propen-1-ol, 1-hexanol 및 2-ethoxy-1-propanol이 확인되었다. 2-propen-1-ol과 1-hexanol은 표준물질로 확인하였다.

다. Aldehyde류

Aldehyde류는 2-propenal, 2-butanal 및 hexanal이 확인되었다. 2-Butenal의 mass spectrum은 Fig. 3.10과 같다. Fig. 3.10은 scan number 743에 해당되는 물질의 mass spectrum (a)을 Wiley library의 mass spectrum(b)와 비교한 것으로 이는 2-butanal로 밝혀졌으며 두 spectrum간의 유의성은 96%였다. Mass spectrum에 있어서 M' 가 70이고 methyl기가 떨어져 나온 $[M-15]'$ 에 해당하는 M/Z 55 peak가 있으며 aldehyde($\text{CHO}-$)기가 떨어져 생성된 M/Z 39 peak가 있어 이 물질이 2-butanal임을 알 수 있었다. Hexanal은 표준물질로 확인하였다.

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 95
ID : Disulfide, dimethyl

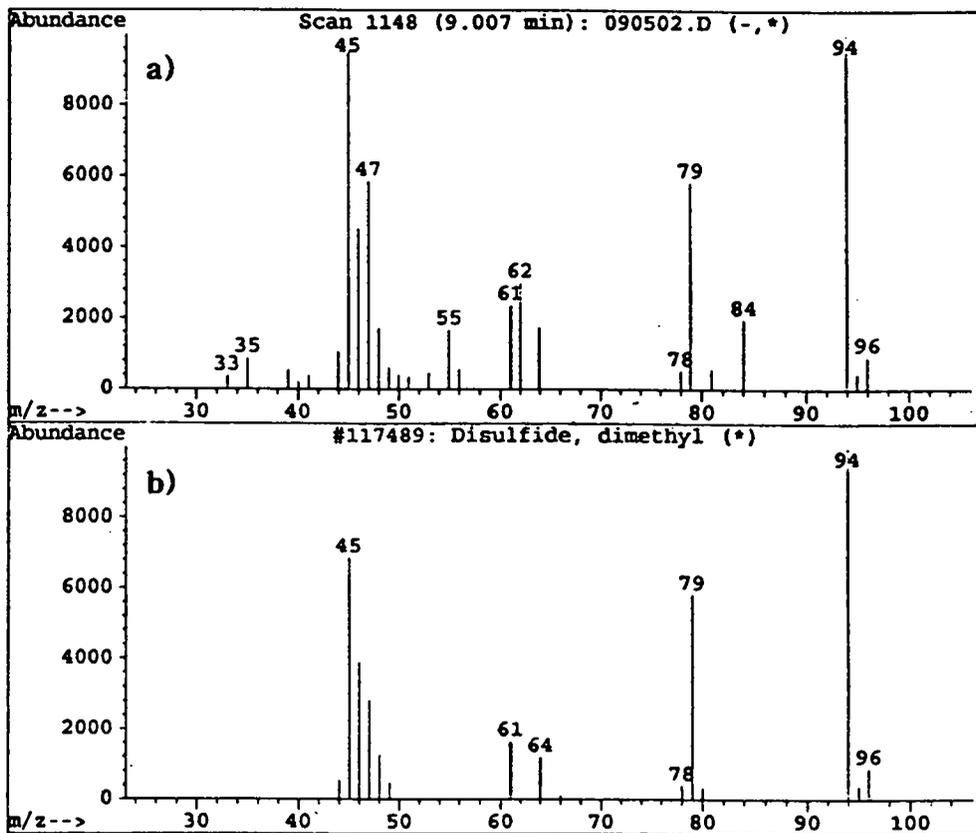


Fig. 3.7 Mass spectra of scan number 1148 by results of Wileylib

- a) Mass spectrum of flavor compound in the garlic
- b) Mass spectrum of dimethyl disulfide from library search.

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 98
ID : 1-Propene, 3,3'-thiobis-

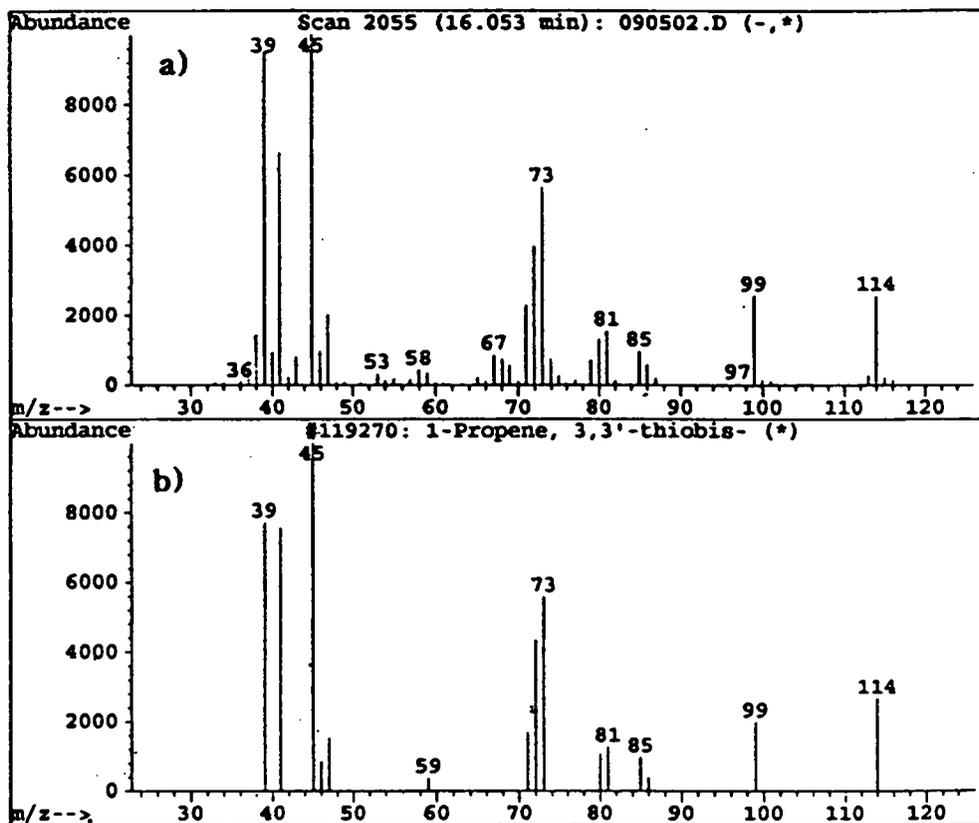


Fig. 3.8 Mass spectra of scan number 2055 by results of Wileylib

a) Mass spectrum of flavor compound in the garlic

b) Mass spectrum of allyl sulfide from library search.

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 86
ID : 2-Vinyl-4H-1,3-dithiin

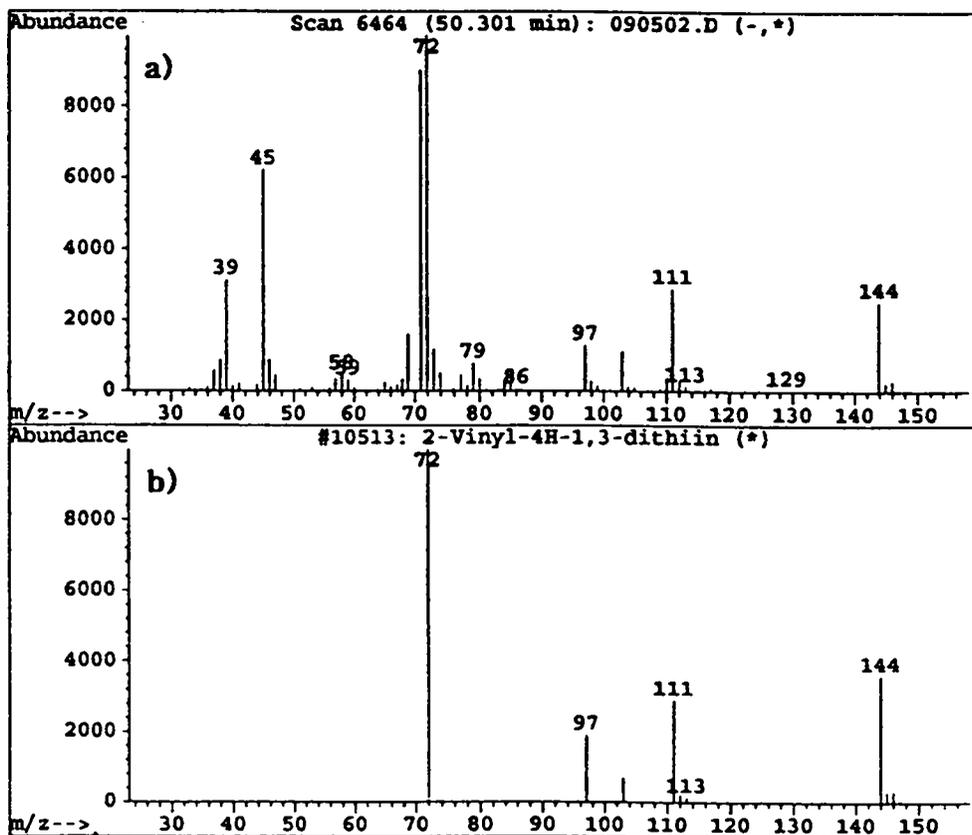


Fig. 3.9 Mass spectra of scan number 6464 by results of Wileylnbs

a) Mass spectrum of flavor compound in the garlic

b) Mass spectrum of 2-vinyl-4H-1,3-dithiin from library search.

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY138.L
Quality : 96
ID : 2-Butenal

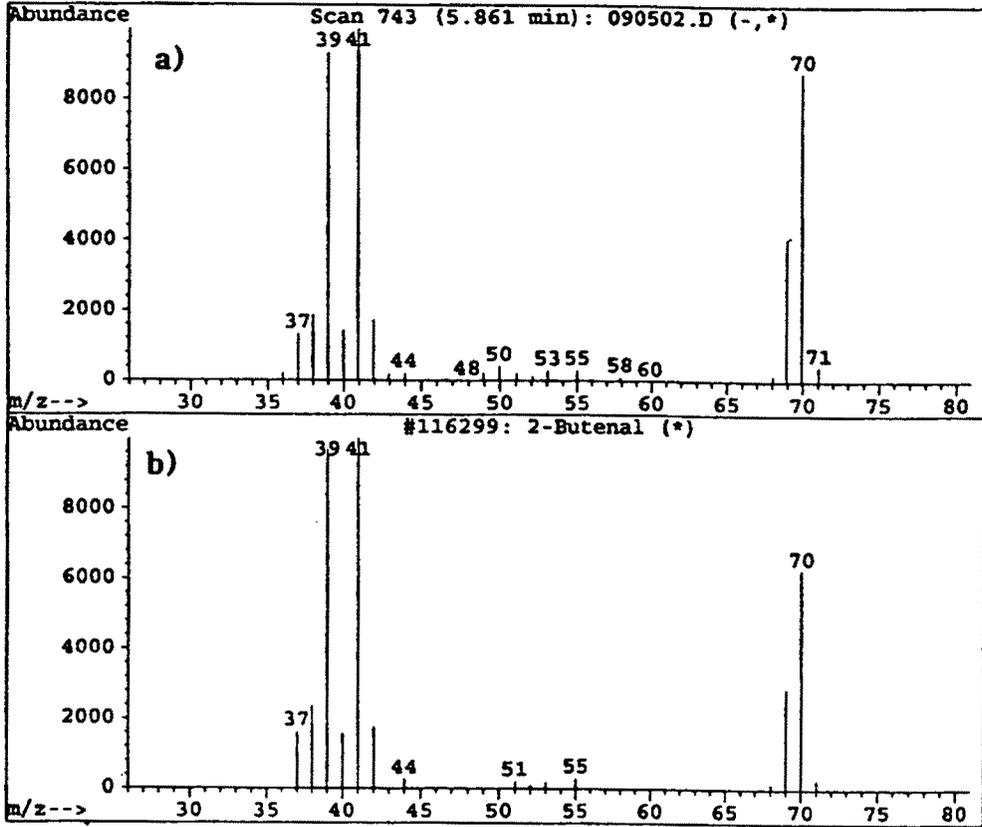


Fig. 3.10 Mass spectra of scan number 743 by results of Wileylib

- a) Mass spectrum of flavor compound in the garlic
- b) Mass spectrum of butenal from library search.

라. Furan 및 그 유도체류

Furan 및 그 유도체류로는 2,4-dimethylfuran이 확인되었다.

마. Hydrocarbon류

Hydrocarbon류로는 1-propene이 확인되었다.

바. Ketone류

Ketone류는 5-hexen-2-one이 확인되었다.

사. Acid류

Acid류는 cyclopropane carboxylic acid가 확인되었다.

아. 기타

Chloroform이 존재하는 것으로 나타났다.

Granroth에 의하면 마늘과 같은 고등식물에 있어서 S-(2-propenyl)-L-cysteine sulfoxide와 S-propyl-L-cysteine sulfoxide는 serine과 mercaptan이 thiolalkyl 전이작용에 의하여 생합성되며 S-methyl-L-cysteine sulfoxide는 cysteine의 methylation에 의하여 생합성된다고 하였다. 이러한 물질의 1차 분해과정에는 두가지 학설이 있다. 즉, Stoll과 Seebeck에 따르면 alliin은 alliinase에 의하여 allylsulfenic acid와 aminoacrylic acid로 분해되고 allylsulfenic acid는 allicin으로 되며 aminoacrylic acid는 pyruvic acid와 암모니아로 변한다는 것이다. 그러나 Vertanen은 질량분석기를 이용하여 이 과정을 면밀히 검토한 결과 분해과정중 allylsulfenic acid가 생성되지 않는다는 것을 발견하였다. 따라서 Dabritz와 Virtanen은 또 다른 분해과정을 제안하였다. 이들에 의하면 2분자의 alliin이 상호반응하여 diallyl thiosulfinate(allicin)와 aminoacrylic acid로 분해되며 aminoacrylic acid는 매우 불안정한 물질이므로 곧 pyruvic acid와 암모니아로 분해된다고 하였다. S-methyl-L-cysteine sulfoxide와 S-propyl-L-cysteine sulfoxide의 분해경로도 alliin과 같은 것으로 알려지고 있으며 이들은 methyl methane thiosulfinate와 propyl propanethiosulfinate를 1차 분해산물로 생성한다고 하였다. 이러한 thiosulfinate화합물은 매우 불안정한 물질이므로 즉시 분해되어 알코올, 알데하이드 및 안정한 황화합물이 된다고 한다.

Boelens과 Carson에 의하면 마늘의 황화합물은 thiosulfinate화합물이 분해되어 diallyl disulfide를 형성하고 이것이 마늘 중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl유도체 화합물들과 서로 작용하여 disulfide, trisulfide 및 더욱 복잡한 황화물을 생성한다고 하였다.

Brodnitz등은 trichloroflouromethane으로 추출한 마늘 추출물로부터 두개의 환상 이성체인 3-vinyl-1,2-dithi-5-ene과 3-vinyl-1,2-dithi-4-ene을 밝혀내었으며 이들 화합물은 allicin이 GC로 분석하는 도중에 분해된 산물이지 마늘에 존재하는 성분은 아니라고 주장하였다. 또한 이들은 합성한 allicin을 이용하여 실험한 결과 allicin은 20°C에서 20시간 안에 거의 완전히 분해되어 66%의 diallyl disulfide, 14%의 diallyl sulfide, 9%의 diallyl trisulfide 및 이산화황으로 분해된다고 하였다. Block은 allicin의 몇 가지 분해경로를 제시하였다. 한 분해경로는 3분자의 allicin이 결합하여 2분자의 항혈전작용이 있는 ajonene (4,5,9-trithiadodeca-1,6,11-triene 9-oxide)이 된다고 하였다. 또 다른 한 분해경로는 allicin 스스로가 분해되어 2분자의 2-proprenesulfenic acid와 2분자의 thioacrolein를 형성하며 전자는 다시 한 분자의 allicin으로 되고 후자는 2-vinyl-[4H]-1,3-dithin과 3-vinyl-[4H]-1,2-dithin으로 된다고 하였다. Allicin이 2-vinyl-[4H]-1,3-dithin과 3-vinyl-[4H]-1,2-dithin으로 분해된다는 것은 여러 연구자들에 의해서도 증명되고 있다.

Spare와 Virtanen는 thiosulfinate화합물로부터 알콜 및 알데하이드가 생성된다고 하였다. 이들은 양파에 상당량 존재하는 thiopropanal sulfoxide로부터 propenol과 같은 vinyl alcohol이 생성되며 이들 알콜류는 다시 산화되어 propanal 및 2-methyl panpental과 같은 알데하이드로 된다고 하였다. 알코올과 알데하이드 물질은 마늘과 같은 식물의 세포가 파괴되면 황 화합물보다도 더 빨리 생성된다고 한다. Boelens의 연구결과에 의하면 양파의 경우 알데하이드 물질은 60분 이내에 생성되었으나 황 화합물은 60분이후에 피크가 나타난다고 하였다. 그는 양파의 경우 *trans*-(+)-S-(1-propenyl)cysteine sulfoxide가 분해되면 propyl sulfoxide (또는 propenyl sulfide)와 pyruvic acid가 생성되며 이들로 부터 propanal, butenal, 2-methyl butenal 및 2-methyl pentanal 등이 생성된다고 하였다.

Yu등은 마늘의 향기성분을 Likens-Nickerson장치로 추출한 후 GC 및 GC/MS를 이용하여 향기성분 분리 동정하였다. 그들은 GC를 이용하여 35개의 향기성분을 분리하였으며 이중 MS로 allyl methyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, 1,3-dithiane, *trans*-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithiane, diallyl trisulfide, isobutyl isothiocyanate, 2-propen-1-ol, 1-hexanol, 2,4-dimethyl furan, 1-propene, 1-hexanol 등 30개의 물질을 확인하였다. Artacho등은 마늘로부터 allyl methyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, dimethyl trisulfide, propenyl methyl disulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithiane, diallyl trisulfide를 확인하여 상대적량을 구하였다. 또한 Whitaker에 의하면 양파 중에는 *cis*-propenyl methyl disulfide이 존재한다고 하였다.

본 연구에서 확인된 마늘의 향기성분을 위의 여러 연구자들에 의하여 보고된 마늘의 향기성분과 비교해 볼 때 16개 화합물 즉, 2-propen-1-ol, 2,4-dimethyl furan, allyl methyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, *trans*-propenyl methyl disulfide, *cis*-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl trisulfide, 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithiane, diallyl trisulfide, 1-hexanol, 2-propenal, 1-propene은 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 보고는 Likens-Nickerson장치를 이용한 것으로서 본 연구에서 밝혀진 2-butenal, hexanal과 같은 저급화합물의 분리, 확인은 어려웠을 것으로 사료된다.

산지별 마늘의 향기성분을 분석한 결과 마늘 Table 3.6과 같다. 마늘의 향기성분을 총피크면적을 기준으로 할 때 서산산이 가장 높았고 남해 및 의성이 유의적 차이가 없었으며 함평산은 이들 보다 낮은 것으로 나타났다. 마늘중 중요 휘발성 성분인 sulfide류 함량비 총 피크면적에 대하여 구한 결과 남해, 의성, 서산 마늘은 82.7%~84.3% 였고 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 마늘이 5.9%를 나타내었다.

Table. 3.6 Volatile compounds in garlic from different area

(Unit : Area count/10000)

PN	R.T.	I _{KC} ** (DB-5)	Compound	Sōsan	Uisōng	Namhae	Ham pyōng
1	5.425		1-Propene	40.7	30.5	74.5	64.4
2	6.372		2-Propenal	684.2	631.7	564.9	555.0
3	7.051		2-Propene-1-ol	968.6	765.5	872.6	761.0
4	7.527	609	Cyclopropane carboxylic acid	308.6	207.2	148.9	284.4
5	8.313	627	Chloroform	81.9	80.0	96.0	-
6	9.488	654	2-Butenal	44.4	60.6	46.4	59.2
7	10.755	704	Allyl methyl sulfide	92.4	96.2	65.6	31.9
8	13.268	735	Dimethyl disulfide	18.0	12.1	8.9	8.4
9	13.705	749	2,4-Dimethylfurane	148.7	89.2	80.2	105.8
10	14.653	764	Unknown	6.5	5.4	-	7.4
11	15.482	776	5-Hexen-2-one	47.4	28.7	37.2	57.0
12	17.052	801	Hexanal	554.5	311.4	262.2	291.8
13	21.874	856	Diallyl sulfide	490.0	349.8	303.4	276.1
14	24.893	889	1-Hexanol	7.5	6.1	7.0	-
15	27.470	914	1,4-Dithiane	1,343.8	1,486.9	850.4	311.3
16	28.767	928	Trans-propenyl methyl disulfide	11.9	7.3	7.4	-
17	29.688	937	Cis-propenyl methyl disulfide	48.6	68.3	23.2	11.3
18	31.285	951	4-Methyl-1,3-oxathiolane	123.9	81.1	114.4	123.9
19	32.346	962	2-ethoxy-1-propanol	30.3	25.8	26.3	20.3
20	32.701	966	Dimethyl trisulfide	22.1	13.8	9.1	-
21	36.675	1002	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	22.1	11.5	20.7	25.9
22	43.911	1066	unknown	31.5	13.9	9.9	10.0
23	45.295	1082	Diallyl disulfide	10,997.6	7,889.0	9,834.5	6,736.4
24	46.245	1094	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	113.6	119.0	114.1	68.1
25	46.951	1102	3-allylthiopropionic acid	552.0	700.3	403.7	314.6
26	50.668	1137	Allyl methyl tri-sulfide	73.2	52.9	50.7	25.1
27	55.689	1188	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	48.9	18.4	27.4	52.9
28	58.262	1217	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	82.7	35.5	54.7	92.5
29	67.010	1306	Diallyl trisulfide	106.0	98.4	74.8	97.1
Total				17101.6	13296.4	14189.1	10391.8

GC* is identified by authentic compound.

I_{KC}** means Kovats' retention indices.

2) 마늘 주요 향기성분의 관능적 품질 평가

마늘가공제품의 관능적 품질특성에 가장 영향을 주는 품질특성은 향기성분이라 생각된다. 따라서 마늘의 향기성분을 GC를 이용하여 분리하고 이들 각 분리된 성분인 피크의 향기특성을 규명하고자 하였다. 이를 위해 마늘을 Likens & Nikerson 및 dynamic headspace concentrator의 하여 포집한 마늘의 향기성분을 GC에 주입하여 sniffing 시험을 실시하였다. 그 결과 마늘의 주요 향기성분들의 관능적 품질특성은 table 3.7과 같다.

Table 3.7 Characteristic odor of volatile compounds for garlic

P.N.	R.T.	Compounds	Sensory evaluation
1	6.789	2-Propenal	냄새를 느끼지 못함.
2	7.650	2-Propenol-ol	냄새를 느끼지 못함
3	10.250	2-Butanal	냄새를 느끼지 못함
4	12.300	Allyl methyl sulfide	자극성이 강한 연소냄새
5	15.508	2,4-dimethylfuran	단풍나무 시럽 타는 냄새
6	19.260	Hexanal	풀 냄새
7	24.504	Diallyl sulfide	자극취가 없는 적당히 익은 마늘 냄새
8	30.304	1,3-dithiane	페인트 냄새 도는 기름의 산패취
9	31.834	Trans-propenyl methyl disulfide	볶음향 또는 구수한 냄새
10	35.551	2-ethoxy-1-propanol	풀 비린내(풀을 찌었을 때 나는 냄새)
11	48.620	Diallyl disulfide	신선한 마늘의 다진 냄새
12	49.844	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	콩나물 삶는 구수한 냄새
13	50.649	3-allylthio propionic acid	파 절단시 나는 자극성 냄새
14	54.391	Allyl methyl trisulfide	신선한 무즙냄새
14	59.668	3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane	열풍건조한 마늘 냄새
15	62.649	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	불쾌한 매우 자극취
16	71.299	Diallyl trisulfide	습한 매운 마늘익는 냄새
17	72.100	Isobutyliothio cyanate	약간 매운 특 쏘는 냄새

마늘의 주요 향기성분으로 알려진 diallyl disulfide는 신선한 마늘의 다진 냄새를 나타내었으며 3-allylthio propionic acid와 allyl methyl trisulfide는 각각 파 절단시 나는 자극성 냄새 및 신선한 무즙냄새를 나타내었다. Allyl methyl sulfide는 자극성이 강한 연소취, 2,4-dimethylfuran 당시럽이 타는 냄새, 4-mercapto-3-methyl crotonic acid는 콩나물 삶는 냄새를 나타내었다. Allicin의 분해산물로 알려진 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane과 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane은 각각 열풍건조한 마늘냄새와 불쾌한 자극취를 나타내었다.

3. 유리당 및 oligosaccharide 조성,

유리당은 고속액체크로마토그래피 및 이온크로마토그래피를 이용하여 분석할 수 있다. Light scattering detector과 당분석용칼럼을 부착한 고속크로마토그래피를 이용하여 마늘의 당성분을 분석한 결과 glucose, fructose 및 sucrose는 분리규명이 가능하였으나 3당류이상은 분리가 어려웠다.

일반적으로 유리당과 oligosaccharide는 물에 녹아 전이되지 않지만 pH를 12~13으로 하면 음이온화된다. 이러한 성질을 이용하면 이온크로마토그래피로 식품중에 유리당을 정성 및 정량할 수 있다. 본 연구에서는 refractive index detector 보다 감도가 100배정도 높은 것으로 알려진 Pulsed Amperometric Detector(PAD)를 부착한 이온크로마토그래피를 사용하여 마늘중의 유리당 및 oligosaccharide를 분석한 결과 Fig. 3.11 및 Fig. 3.12과 같은 크로마토그램을 얻을 수 있었다. Fig. 3.11 및 Fig. 3.12에서는 바와 같이 마늘중에는 sucrose, glucose 및 oligosaccharide로 추정되는 피크들이 다수 나타났으며 표준물질과 비교한 결과 1-kestose, 1-nystose 및 1-F- fructosyl nystose가 존재하는 것으로 확인되었다.

확인된 6종의 유리당을 정량한 결과 Table 3.8과 같다. 유리당 함량은 한지계 마늘이 난지계 마늘 보다 더 많이 함유되어 있었다. 즉, 총량을 기준으로 볼 때 한지계인 서산 및 의성산은 각각 마늘 100 g당 6365.9 mg 및 5532.7 mg이었으나 난지계인 남해와 함평마늘은 각각 4198.2 mg 와 3755.5 mg이 함유되어 있었다. 마늘의 sucrose 함량은 확인된 유리당 총합량의 50%~60%를 차지하였고 단당류인 glucose와

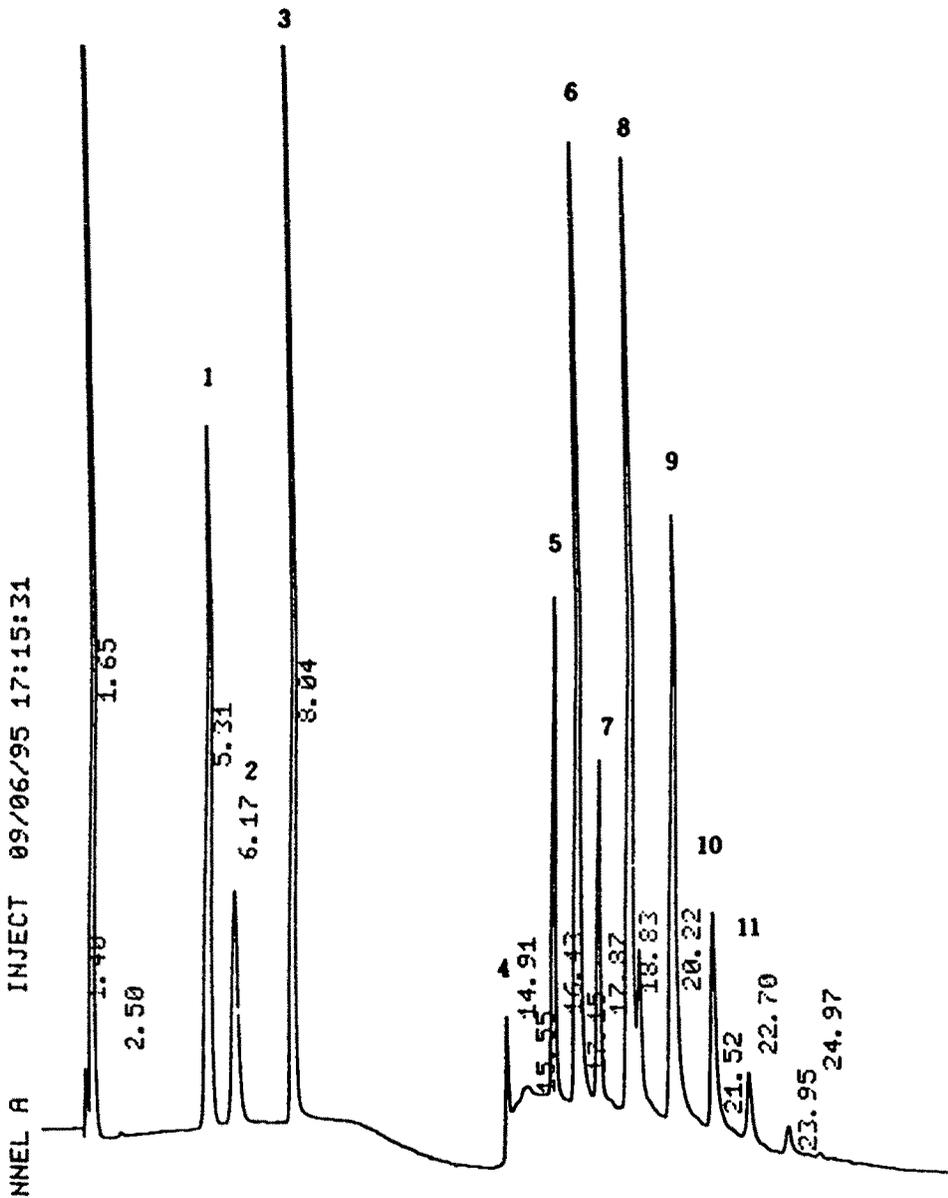


Fig. 3.11. Ion Chromatograms of mixture of neutral Sugar Standard solution.

- Peak : 1) Glucose, 2) Fructose, 3) Sucrose, 4) 1-Kestose, 5) 1-Nystose, 6) Maltotriose
 7) 1-F-Fructosyl nystose, 8) Maltotetraose, 9) Malto pentose, 10) Maltohexaose
 11) Maltoheptaose.

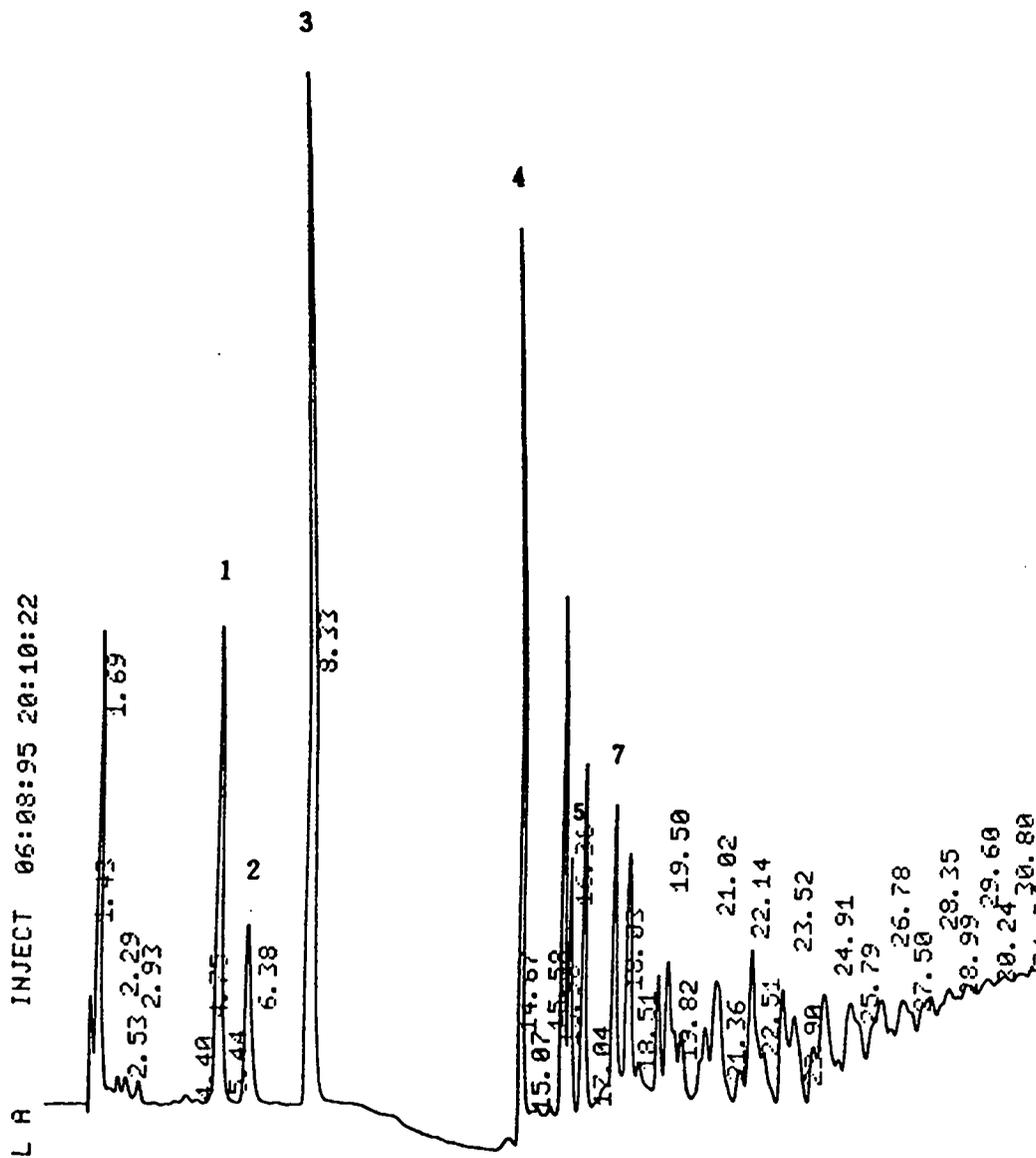


Fig. 3.12. Ion Chromatograms of neutral sugar in fresh garlic pulp.

Peak : 1) Glucose, 2) Fructose, 3) Sucrose, 4) 1-Kestose, 5) 1-Nystose,
7) 1-F-Fructosyl nystose.

fructose는 총유리당 함량의 7%미만이였다. Frctooligosaccharide인 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose는 30% ~44 %정도 함유되어 있었으며 이중 1-nystose가 가장 많이 함유되어 있었다. Frctooligosaccharide함량을 산지별로 보면 서산 및 의성산은 건조물기준 100 g당 각각 2796.5 mg 및 2070.9 mg이 함유되어 있었으며 남해 및 함평마늘은 1268.5 mg 및 1132.0 mg이 함유되어 있었다.

Table 3.8. Neutral sugar contents of garlic from different area
(Unit: mg/100 g garlic, dry weight)

Neutral sugars	Sösan	Uisöng	Namhae	Hampyöng
Glucose	91.2	155.9	49.2	100.8
Fructose	158.6	233.0	100.6	131.8
Sucrose	3319.6	3072.9	2779.9	2390.9
1-Kestose	579.2	475.5	362.5	304.9
Nystose	1093.7	899.2	517.4	456.8
1-F-Fructosyl nystose	1123.6	696.2	388.6	370.3
Total	6365.9	5532.7	4198.2.0	3755.5

마늘은 다알리아, 치커리 등과 같이 저장 다당류로서 fructan을 합성하는데 다른 식물에 비하여 fructooligosaccharide의 함량이 많은 것으로 나타났다. Fructooligosaccharide는 밀, 보리, 귀리등의 잎과 줄기에도 소량씩 존재하며 보리 잎에는 1-kestose 및 1-nystose 각각 320 mg% 및 30mg % 정도 함유되어 있다고 한다.

Fructooligosaccharide는 장내 유용세균인 bifidobacteria의 증식에 이용되어 최근 기능성 올리고당으로서 주목받고 있다.

4. 유리 아미노산

아미노산은 fluorescence detector가 부착된 액체크로마토그래피를 이용하여 분석한다. 그러나 아미노산을 일반적으로 형광성을 나타내지 않기 때문에 ninhydrin, ortho-phthaldialdehyde 및 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimide carbamate등의 시약을 이용하여 형광성을 띠는 유도체화합물이 되게 하여 검출한다. 유도체화는 칼럼 통과 전 또는 후에 하는데 이에 따라 per-column system과 post-column system으로

구분한다.

본 연구에서는 precolumn system을 이용하여 마늘의 유리아미노산조성을 측정
한 결과 Table 3.9와 같은 결과를 얻었다.

Table 3.9 Amino acid contents of garlic from different area
(Unit: mg/100 g garlic, dry weight)

Amino acids	Sösan	Uisöng	Namhae	Hampyöng
Aspartic acid	30.6	45.2	15.9	27.1
Glutamic acid	75.1	125.5	48.6	54.2
Serine	34.1	64.9	18.0	29.4
Glycine	6.6	10.1	5.4	2.9
Histidine	24.6	36.4	39.3	21.6
Threonine	30.2	38.0	6.9	6.3
Arginine	1544.8	1316.5	1386.1	1338.8
Alanine	110.4	135.1	62.2	38.0
Proline	47.9	97.6	59.2	56.5
Tyrosine	522.1	326.3	462.2	248.2
Cysteine	100.0	72.3	35.7	47.4
Valine	104.7	134.8	200.0	134.1
Methionine	28.1	59.8	34.5	2.9
Isoleucine	5.4	1.1	5.1	2.9
Leucine	28.1	33.8	15.9	15.1
Lysine	2.8	1.3	3.0	2.6
Phenylalanine	8.5	7.1	7.8	8.1
Total	2704.0	2505.8	2405.8	2036.1

Table 3.9에서 보는 바와 같이 마늘에는 arginine, tyrosine, valine, cysteine
glutamic acid가 비교적 많이 함유되어 있었고 aspartic acid, serine, histidine, proline
methionine, leucine도 건조물 100g 당 20mg이상이 함유되어 있었다. 그러나 glycine

isoleucine, lysine, phenylalanine은 마늘 100g당 10mg 미만이 있다. 유리아미노산중 arginine은 전체 유리아미노산의 50%~65%정도를 차지하는 것으로 나타났다. 한지계 마늘인 서산과 의성산이 난지계 마늘보다 유리아미노산 함량이 높은 것으로 나타났다. 마늘의 유리아미노산중 arginine은 가장 함량이 많은 것으로 보고되었으며 그 밖의 아미노산에 대해서는 연구자에 따라 많은 차이가 있는 것으로 나타났다. Ueda등은 마늘에 100g당 cysteine이 188mg가 있다고 하였으나 Madhavi등은 cysteine은 미량 존재한다고 하였다. 한편Granroth등의 보고에 의하면 마늘중의 아미노산은 마늘향기의 전구물질 생합성에도 중요한 역할을 한다고 한다. 즉 마늘 향기의 전구물질인 allyl-L-cysteine sulfoxide, methyl-L-cysteine sulfoxide화합물의 생합성에 serine, cysteine 및 valine이 관여 한다고 보고하였다.

5. 유기산

가스 크로마토그래피를 이용하여 마늘의 유기산을 분석 한 결과 Fig. 3.13 및 Fig. 3.14와 같다. Fig. 3.13 및 Fig. 3.14에서 보는 바와 같이 마늘 중에는 citric acid, lactic acid, pyruvic acid, oxalic acid, malonic acid, fumaric acid, levulinic acid, succinic acid, malic acid, pyroglutamic acid가 있는 것으로 나타났다.

산지별 마늘의 유기산 함량을 측정한 결과는 Table 3.10과 같다. 서산, 의성, 남해 및 함평 마늘의 유기산 총합량은 각각 시료 100g 당 2206.6 mg, 2137.2 mg, 2359.2 mg 및 1905.7 mg 이었다. Alliin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid 함량을 보면 서산, 의성, 남해산은 각각 549.5mg, 518.1 mg, 561.7 mg이 함유되어 있었고 함평산은 409.1 mg이 함유되어 있었다.

김등은 마늘의 녹변현상을 규명하기 위하여 고속 액체크로마토그래피로 마늘의 유기산을 분석한 결과 마늘 중에서 lactic acid, citric acid, pyruvic acid, oxalic acid, succinic acid와 미량이 fumaric acid가 검출되었으며 이중 lactic acid, citric acid 및 pyruvic acid가 주요 산이었고 이들 산은 각각 560.2mg, 375.8mg 및 162.6mg이 함유되어 있다고 보고하였다. 본 연구 결과와 김등의 연구 결과에 차이가 있는 것은 시료전처리 및 분석조건이 다른데 기인한 것으로 생각된다. 고속 액체크로마토그래피에 유기산 분석용 칼럼을 부착하여 마늘의 유기산을 분석한 결과 oxalic acid, citric acid,

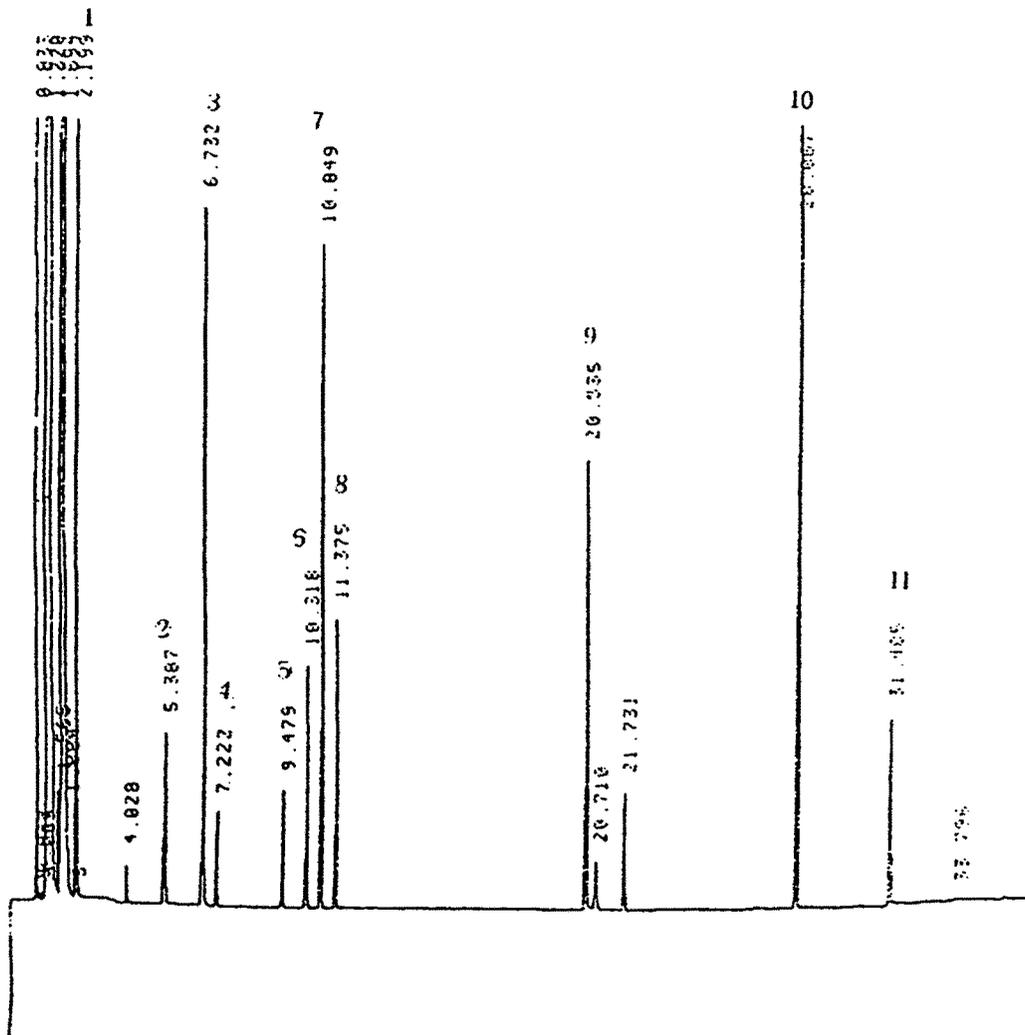


Fig. 3.13. Chromatograms of a mixture of non-volatile organic acids.

Peak : 1) Lactic acid, 2) Pyruvic acid, 3) Oxalic acid, 4) Malonic acid, 5) Fumaric acid
 6) Levulinic acid, 7) Succinic acid, 8) Maleic acid, 9) IS(methyl laurate), 10) Malic acid
 11) β -Ketoglutaric acid, 12) α -Ketoglutaric acid, 13) Citric acid, 14) Pyroglutamic acid.

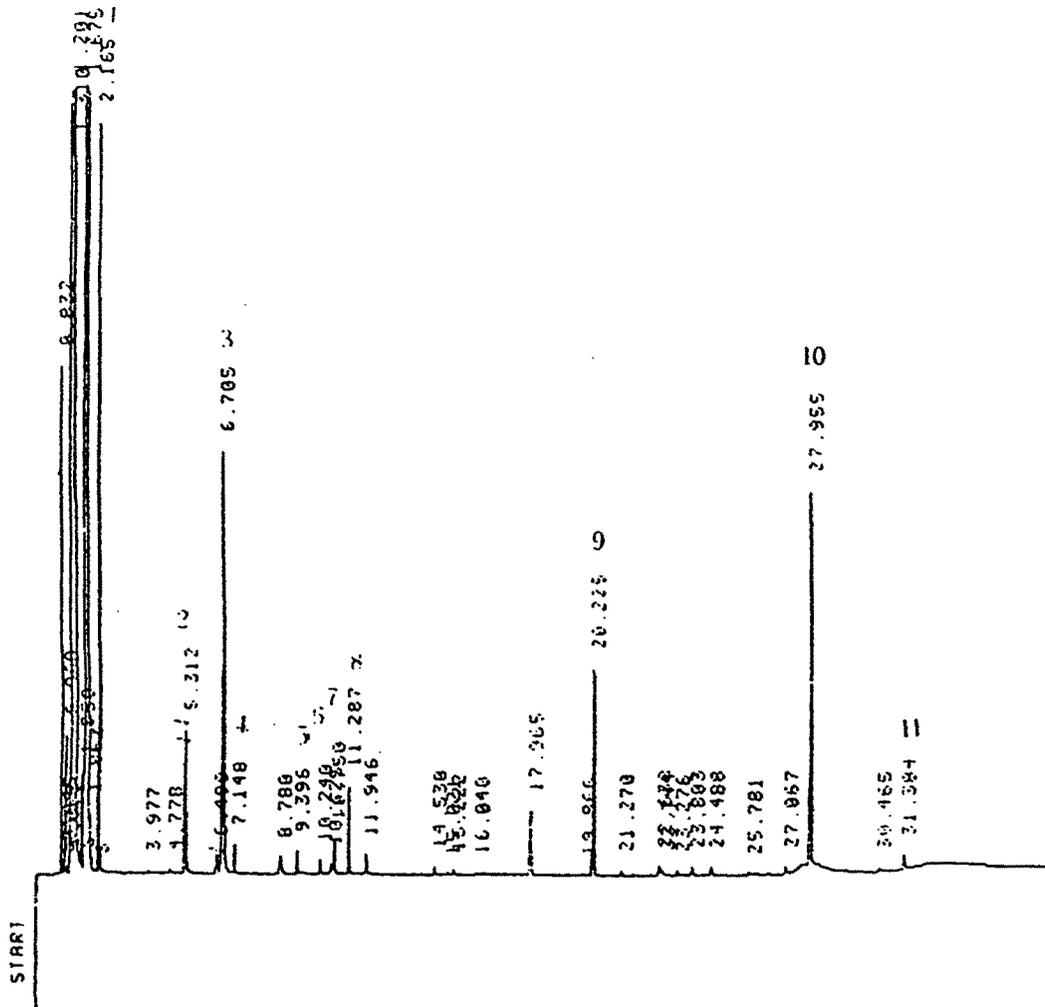


Fig. 3.14. Chromatograms of non-volatile organic acids in garlic.

Peak : 1) Lactic acid, 2) Pyruvic acid, 3) Oxalic acid, 4) Malonic acid, 5) Fumaric acid, 7) Succinic acid, 9) IS (methyl laurate), 10) Malic acid, 11) β -Ketolutaric acid, 13) Citric acid, 14) Pyroglutamic acid.

Table 3.10. Organic acid contents of garlic from different area

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

Organic acid	Sōsan	Uisōng	Namhae	Hampyōng
Lactic acid	236.9	226.9	249.2	165.6
Pyruvic acid	549.5	518.1	561.7	409.1
Oxalic acid	91.2	88.8	103.6	87.2
Malonic acid	24.6	20.5	30.3	25.3
Fumaric acid	8.8	9.3	10.8	9.9
Levulinic acid	42.6	83.8	39.9	28.6
Succinic acid	46.7	51.6	59.5	45.3
Malic acid	236.9	257.2	245.0	232.6
Citric acid	807.6	804.0	961.3	846.4
Pyroglutamic acid	161.8	77.1	97.9	55.7
Total	2206.6	2137.2	2359.2	1905.7

malonic acid, pyroglutaric acid 등으로 확인된 피크가 나타났으며 malic acid와 pyruvic acid는 한 피크로 겹쳐서 나타남을 확인하였다.

6. 주요 무기질 및 비타민류

국내 주요 산지별 마늘의 무기질조성을 ICP를 이용하여 분석한 결과 Table 3.11과 같다. 시료100g 당 칼륨, 인은 각각 460~490mg 및 116mg~145mgdl 함유되어 있었고, 나트륨과 칼슘은 각각 30mg~37mg 및 10~20mg가 함유되어 있었다. 철분은 2mg이하가 존재하는 것으로 나타났다.

비타민을 고속 크로마토그래피 및 spectrophotometer 등을 이용하여 측정한 결과 비타민 A, B복합체는 검출되지 않았으며 비타민 C 마늘 100g당 0.6~ 0.9 mg% 정도가 함유되어 있는 것으로 나타났다.

Table 3.11. Minerals and vitamins contents of garlic from different area

종 류		Sōsan	Uisōng	Namhae	Hampyōng
Mineral	Ca(ppm)	10.04	18.46	10.18	20.52
	K(ppm)	485.13	491.09	473.33	458.58
	Fe(ppm)	0.94	0.74	2.04	0.88
	P(ppm)	106.21	113.42	145.26	132.51
	Na(ppm)	37.31	29.71	34.43	37.06
Vitamin A		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Vitamin B		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Vitamin C(mg%)		0.9	0.6	0.8	0.7

제 4절 요약

소비자가 원하는 다양한 향미특성을 지닌 마늘가공제품을 개발하기 위해서는 마늘의 주요 품질특성인 향미성분의 규명과 분석방법의 확립이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 국내 주요 산지의 마늘을 수거하여 마늘의 중요한 품질인자로 사료되는 향기성분을 비롯하여 유리당, 유리아미노산, 유기산 등의 향미성분을 규명하고 분석할 수 있는 방법을 확립하고자 하였다.

마늘의 향기성분은 dynamic headspace방법을 이용하여 포집후 이를 비극성칼럼(DB-5) 및 FID검출기가 부착된 GC를 이용하면 가장 효율적으로 분석할 수 있었다. 주요 산지의 마늘을 GC로 분리한 결과 29개의 피크를 얻었고 이중 GC/MS를 이용하여 27종의 화합물을 동정할 수 있었다. 향기성분을 총피크면적을 기준으로 할 때 서산산이 가장 높았으며 함평산은 낮은 것으로 나타났다. 마늘의 주요 향기성분으로 알려진 황화합물에 있어서는 남해산, 서산산 및 의성산 사이에는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

마늘중의 유리당은 이온 크로마토그래피를 이용하면 glucose, fructose, sucrose 이외에 fructooligosaccharide인 1-kestose, 1-nystose, 1-f-fructosyl nystose를 분리, 정량할 수 있었다. 마늘 중에는 glucose, fructose, sucrose 이외에 fructooligosaccharide인 1-kestose, 1-nystose, 1-f-fructosyl nystose가 비교적 많이 함유되어 있었으며, 서산마늘은 1-nystose, 1-F-fructosyl nystose함량이 높았다.

HPLC system를 이용하여 마늘중의 유리아미노산을 분석한 결과 총 유리아미노산 함량은 2036.1 mg%~2704.0 mg% (건조물기준)정도 함유되어 있었으며, 한지계마늘인 의성마늘과 서산마늘이 난지계 마늘 보다 유리아미노산 함량이 비교적 높은 것으로 나타났다.

GC를 이용하여 유기산 분석 결과 마늘 중에는 citric acid, pyruvic acid, malic acid, lactic acid, pyroglutamic acid, succinic acid, oxalic acid, malonic acid, levulic acid 및 fumaric acid가 존재하였고 이들 유기산의 총합량은 건조마늘 100g 당 1905.7 mg~ 2359.2 mg이 함유되어 있었다. 함평산 마늘은 다른 지역의 마늘 보다 유기산

함량이 비교적 적은 것으로 나타났다.

마늘의 무기질조성을 ICP를 이용하여 분석한 결과 마늘 100g당 칼륨, 인은 각각 460~490mg 및 116mg~145mgdl 함유되어 있었고, 나트륨과 칼슘은 각각 30mg~37mg 및 10~20mg가 함유되어 있었다. 철분은 2mg이하가 존재하는 것으로 나타났다.

비타민을 고속 크로마토그래피 및 spectrophotometer 등을 이용하여 측정한 결과 비타민 A, B복합체는 검출되지 않았으며 비타민 C 마늘 100g당 0.6~ 0.9 mg% 정도가 함유되어 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 李昌福 : 대한 식물도감. 향문사, 서울, p203 (1979)
2. Kamanna, V.S. and Chandrasekhara, N. : Biochemical and physiological effects of garlic(*Allium sativum* Linn.). *Journal of Scientific and Industrial Research*, 42, 353-357 (1983)
3. 度辺正 : Utilization of principles of garlic(in Japanese). *食品と科學*, 23(6), 40-42, (1980)
4. Mazelis, M and Crews, L. : Purification of the alliin lyase of garlic, *allium sativum* L. *Biochem. J.* 108, 725 (1968)
5. Wertheim, T. : Investigation of garlic oil. *Ann.*, 51, 289(1844).Cited. from *Advances in Food Res.*, 22, 73 (1976)
6. Semmler, F.W. : Uber das atherische ol des knoblauchs. *Arch.Pharm*, 230, 434 (1892)
7. Rundqvist, C. : Pharmacological investigation of Allinm bulbs, *Pharm. Notisblad*, 8 (1909)
8. Cavallito, C.J. and Bailey, J.H. : Alliin, the antibacterial principle of *allium sativum*. I.Isolation,physical properties, and antibacterialaction., *J.Am. Chem. Sco.*, 66, 1950(1944)
9. Cavallito, C.J., Buck, J.S., and Suter, C.M. : Alliin the antibacterial principle of *Allium Sativum*.II.Determination of the chemical structure *J.Am.Chem.Soc.*, 66, 1952 (1944)
10. Stoll,A. and Seebeck,E.: Chemical investigation on alliin,the specific principle of garlic. *Advan.Enzymol.*, 11, 377 (1951)
11. Stoll,A. and Seebeck,E. : Uber den enzymatischen abbau des alliins und die eigenscha ften der alliinase. *Helv. Chim.Acta.*, 32, 197 (1949)
12. Brodnitz,M.H.and Pascale,J.V.: Flavor components of garlic extract. *J. Agr.Food Chem.*, 19(2), 273 (1971)

13. Saghir, A.R., Mann, L.K., Bernhard, R.A. and Jacobsen, J.V. : Determination of aliphatic mono- and disulfides in allium by gas chromatography and their distribution in the common food species. *Pro.Am.Soc.Hort.Sci.*, 84, 386 (1964)
14. Jacobsen, J.V., Bernhard, R.A. Mann, L.K. and Saghir, A.R.: Infrared spectra of some asymmetric disulfides produced by allium. *Arch.Bio.chem.Biophys.*, 104, 473 (1964)
15. Virtanen, A.I.: Antimicrobial and antithyroid compounds in some edible vegetables. *Qual.plants Mater.Veg.*, 18, 8(1969). Cited from *Advances in Food Res.*, 22, 73 (1976)
16. 김삼봉 : 마늘의 추출방법과 처리온도에 따른 Thiosulfinate 함량변화, 서울여자대학교 대학원 석사학위 논문 (1988)
17. Artacho martin-lagos, R. M.F. Olea Serrano and M.D. Ruiz Lopez : Determination of organic sulphur compounds in garlic extracts by gas chromatography and mass spectrometry. *Food Chem.* 53, 91 (1995)
18. Artacho martin-lagos, R. M.F. Olea Serrano and M.D. Ruiz Lopez : Comparative study by gas chromatography-mass spectrometry of methods for the extraction of sulfur compounds in *allium cepa L.* *Food Chem.* 44, 305 (1992)
19. Yu, T.H., Wu, C.H. and Liou, Y.C. : Volatile compound from garlic, *J.Agric Food Chem.*, 37, 725-728 (1989)
20. 허우덕 : 배추김치 숙성중 휘발성 향기성분의 변화에 관한 연구, 김치의 과학중에서 인용, 한국식품과학회 심포지움집, p175 (1994)
- 21 Yu, T.H., Wu, C.H. and Liou, Y.C. : Effects of pH Adjustment and Subsequent Heat Treatment on the Formation of Volatile Compounds of garlic, *J. Food Sci.*, 54(3), 632 (1989)
22. Yu, T.H. and Wu, C.H. : Stability of allicin in garlic juice, *J.Food Sci.*, 54(4), 977 (1989)

23. Geary R.S. and Michael A. Moller : Chemical methods development for quantitation of phytochemicals in aqueous garlic extract. Designer foods III symposium abstracts (1994)
24. 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)
25. A.O.A.C. : *Official Methods of Analysis*, 13th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., p31-55 (1980)
26. 허우덕, 하재호, 황진봉 : 김치성분의 분리동정 및 생성기작에 관한 연구, 한국식품개발연구원 보고서, p19 (1993)
27. Shin, D.B. : Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder. *ph.D. Thesis*, Chungang Univ., Korea (1995)
28. 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). *J. of Korean Society of Analytical Sci.*, 2(2), 131-135 (1988)
29. Ha, J.H. : Characteristics of the volatile flavor compounds in the oil from roasted sesame seed, *Korean J. Food Sci. Technol*, 29(6), p1101-1104(1997)
30. 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, p46 (1997)
31. 박승국 : 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?(제1부 식품향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?), 식품과학과 산업, 24(4), p.88(1991)
32. 박승국 : 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가? (제2부 정밀분석적인 향의 연구방법), 식품과학과 산업, 25(1), p.48(1992)
33. Granroth, B : Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other *Allium* species. *Ann Acad. Sci.Fenn. Ser. A2* 154, 1 (1970)
34. Virtanen, A.I.: Pharmacologically significant organic sulfur compounds in foods

- of humans and domestic animals. *Suom. Kemistilehti* A37, 108 (1964)
35. 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)
 36. Block, E. : The chemistry of garlic and onions, *Sci. Am.*, March, 94 (1985)
 37. Spare, C.G. and Virtanen, A.I. : On the lachrymatory factor in onion (*Allium cepa*) vapors and its precursor. *Acta Chem. Scand.* **17**, 641 (1963)
 38. Saito, K., Masakazu Horie, Youji Hoshino and Norihide Nose : Determination of allicin in garlic and commercial garlic products by gas chromatography with flame photometric detection, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**(6), 917 (1989)
 39. 박철진, 김상덕, 오성기 : 마늘 추출물의 향기성분에 관한 연구, *한국식품과학회지*, **25**(6), 593 (1993)
 40. Slaughter, L.H. and Livingston, D. P. : Separation of fructan isomers by high performance anion exchange chromatography. *Carbohydrate Research*, **253**, 287-291 (1994)
 41. Slaughter, L.H. and Sammons, D.J. : Crop physiology & metabolism
Accumulation of fructan trisaccharides in leaves of four winter cereals. *Crop Science.*, **33**, 472-475 (1993)
 42. 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)
 43. Praznik, W., Spies, T. and Hofinger, A. : Fructo-oligosaccharides from the stems *Triticum aestivum*. *Carbohydrate Research*, **235**, 231-238 (1992)
 44. Shiomi N., and Onodera, S. : Separation of fructooligosaccharide isomers by anion-exchange chromatography. *Agric. Biol. Chem.*, **55**(5), 1427-1428 (1991)

45. Seog H.M., Kim, S.S., Lee, Y.T., Hong, H.D. and Park, M.H : Studies on development of processing technology of domestic barley for promoting international marketability. Korea food research institute annual report, E1220-0419, p55 (1993)
46. Yamamoto, T., Kitahata, S : Handbook of amylases and related enzymes. 1sted., Pergamon Press, Osaka, japane, p228-230 (1988)
47. 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)
48. Granroth, B : Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other *Allium* species. *Ann. Acad. Sci.Fenn. Ser.* , **154**, 1-71, (1970)
49. Kim, D.M. and Kim, K.H. : On the development of fresh greening of the stored garlic. (in Korea) *Korean J. Food Sci.*, **22**(1), 50-55 (1990)

제 4장 마늘 extract의 착즙방법 개발

여 백

제 1절 서 론

백합과(Liliaceae) 파속(Allium)에 속하는 마늘(Allium sativum Linn.)은 마늘 특유의 향기성분으로 인하여 식품공업에 있어서는 주로 향신료로 이용되고 있으며 최근 항균성, 암세포성장 억제효과, 항 혈전생성 억제효과, 항 산화성 및 정장작용 등이 인정되어 기능성 식품의 소재로 각광을 받고 있다.

국내 마늘의 연간 생산량은 그 해의 재배면적 및 작황상태에 따라 많은 차이를 나타내고 있다. 최근의 생산량을 살펴보면 362,000톤~481,000톤 정도이며 이중 416,000톤~474,000톤이 소비되고 있다. 마늘의 소비 형태는 98%정도가 직접 생 마늘형태로 가정에서 소비되고 있으며 1%~2%정도가 가공제품으로 이용되고 있다. 마늘을 이용한 가공제품은 열풍 및 냉동 건조마늘, 다진마늘 및 마늘 절임류가 생산 시판되고 있으며 최근에는 용매를 이용하여 추출한 마늘oleoresin제조와 마늘 착즙액을 농축하여 제품화하고자 하는 연구가 수행되고 있다. 건조마늘의 경우 동결건조 제품은 향기성분의 손실과 갈변을 최소화 할 수 있고 최종 수분함량을 3% 전후가 되도록 건조함으로써 장기 저장 및 유통이 가능하지만 제조비용이 많이 든다. 그러나 열풍 건조마늘은 제조비용은 저렴하지만 향기성분의 손실 및 갈변이 심하여 우수한 품질의 제품을 만들기가 어렵다. 또한 마늘의 품질특성상 열풍건조 마늘은 수분함량을 10%이하를 건조하기가 어렵고 이를 분말화하면 단 시간내에 caking현상이 발생하여 사용시 많은 어려움이 있다. 다진 마늘은 사용하기가 간편하여 최근 소비자에게 일부 이용되고 있으나 제품의 상품적 가치가 냉장 유통조건하에서 15일 정도밖에 되지 않아 판매에 많은 어려움이 있고 일부 저장마늘을 사용할 경우에는 청변현상이 발생하여 상품적 가치가 없게 된다. 마늘 착즙액의 이용은 마늘의 수분함량이 다른 과채류에 비하여 낮고 마늘펄프의 점성이 높아 착즙이 매우 어려워 착즙액을 이용한 가공제품을 만들기 위해서는 착즙수율을 높이는 공정의 개발이 필요하다.

착즙과정에서의 품질변화를 최소화하고 수율을 향상시키기 위하여 본 연구에서는 효소를 이용한 착즙방법과 냉동-해동법을 이용한 착즙방법을 비교 검토하기 위하여 착즙조건에 따른 수율의 변화를 측정하였다.

제 2절 재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용한 마늘은 '96년산 의성산 마늘을 가락동 농수산물 시장에서 구입하였다. 구입한 마늘은 박피후 Polyethylene 필름으로 포장하여 -20℃냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

착즙수율을 향상시키기 위하여 사용한 효소의 종류 및 특성은 Table 4.1과 같다.

2. 마늘 착즙액의 조제 및 수율측정

마늘 착즙액의 제조방법은 Fig. 4.1과 같다. 먼저 효소의 반응효율을 높이기 위하여 해동한 파쇄 마늘을 녹즙기(엔젤라이프,한국)에 넣고 입자의 크기가 20메쉬(mesh)정도 되게 펄프화하였다(이하 이와 같이 분쇄한 것을 마늘펠프라 한다). 마늘펠프를 분쇄하기 위하여 Table 4.1의 효소를 마늘펠프 또는 펄프잔사(펄프잔사라함은 마늘펠프를 착즙하고 난 후의 잔사를 말한다)에 첨가하였다. 효소의 첨가량은 착즙전의 마늘펠프량에 대하여 각각 0.04%, 0.08% 및 0.12%를 첨가하였다. 효소를 첨가하여 가수분해를 위한 반응온도는 각 효소의 반응 최적온도에서 실시하였으며 반응시간은 30분, 60분 90분 및 120분으로 하였다.

착즙수율 및 증가율은 다음식에 의하여 산출하였다.

Table 4.1 Properties of enzymes used for improving yield of garlic juice

Enzymes	Optimum Temp.	Activity	Origin
Enzyme A	40-50℃	100 FBG/g	<i>Aspergirus sp.</i>
Enzyme B	40-50℃	4000 units/g	<i>Rhizopus sp.</i>
Enzyme C	50-60℃	2000 units/g	<i>Asp. niger</i>
Enzyme D	10-50℃	4000 units/g	<i>Rhizopus sp. Asp. niger</i>
Enzyme E	45-50℃	2000 units/g	<i>Asp. niger</i>
Enzyme F	50-60℃	2000 units/g	<i>Asp. niger</i>

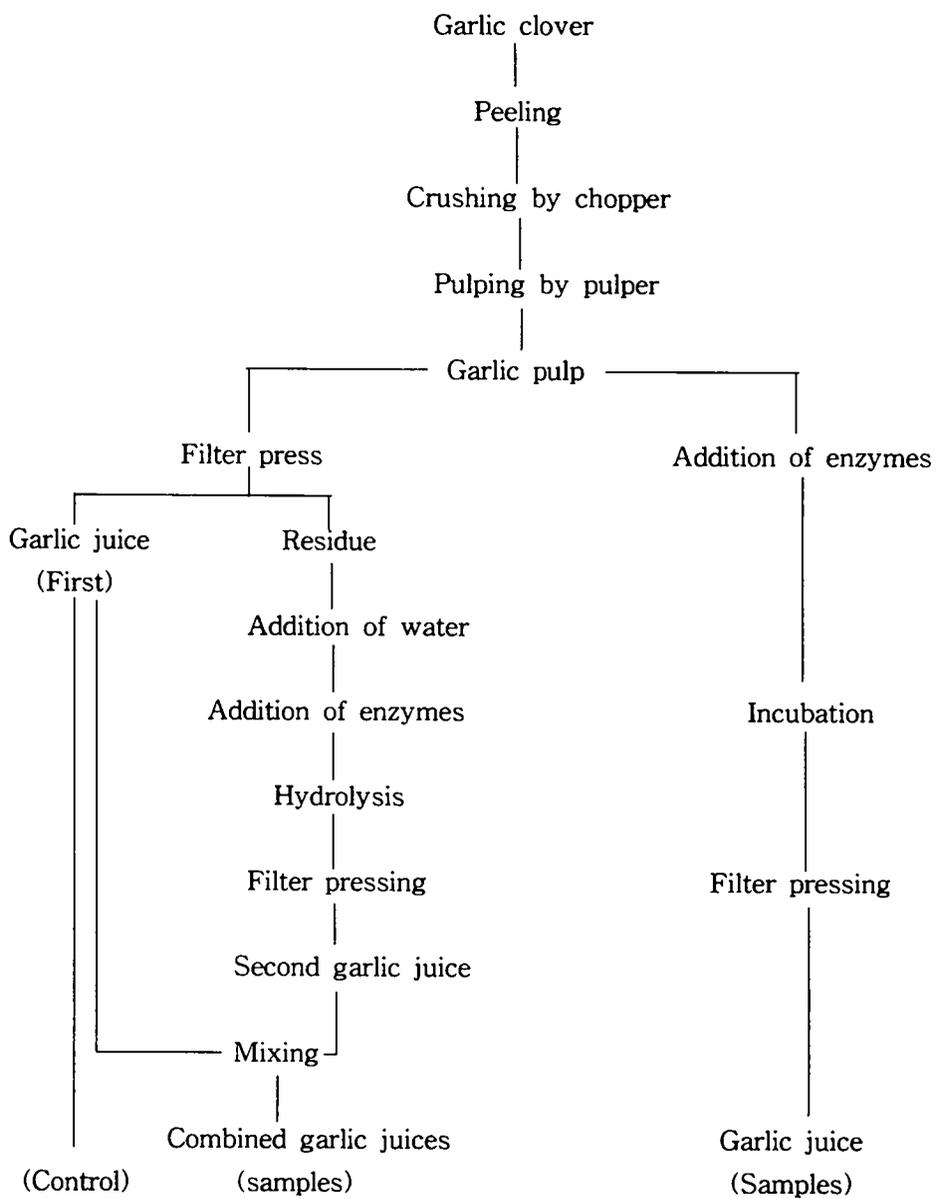


Fig. 4.1 Schematic diagram for preparation of garlic juices.

$$\text{착즙수율(\%)} = \frac{\text{착즙전의 마늘 펄프량(g)} - \text{착즙 후의 잔사량(g)}}{\text{착즙전의 마늘펄프량(g)}} \times 100$$

$$\text{착즙증가율(\%)} = \text{효소처리구의 착즙수율(\%)} - \text{대조구의 착즙 수율(\%)}$$

여기서 대조구의 착즙수율이라함은 효소를 처리하지 않고 착즙한 수율을 말함.

제 3절 결과 및 고찰

1. 효소처리에 의한 착즙

과채류의 착즙은 hammer mill 또는 chopper등과 같은 파쇄기로 파쇄한 다음 filter press 및 원심분리기를 이용하여 착즙하고 있다. 그러나 파쇄한 과채류에 효소를 가하여 분해한 후 착즙을 하면 수율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 착즙도 수월할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서도 수율을 향상시킬 수 있는 효소를 1차적으로 선정하고, 수율을 극대화를 시킬 수 있는 조건을 선정하기 위하여 선정된 효소를 마늘펄프에 직접 가하여 분해하거나 또는 마늘펄프를 착즙하고 남은 잔사에 효소를 가하여 얻은 착즙액을 1차 착즙액과 혼합할 경우의 수율 증가율을 측정하였다.

가. 효소의 1차 선정

착즙수율 향상 가능성이 있는 것으로 조사된 6종의 효소를 마늘펄프에 첨가하여 최적 반응조건에서 분해 후 착즙 증가율을 측정하였다. 즉, Table 1에 있는 효소 A, 효소 B, 효소 C, 효소 D, 효소 E 및 효소 F를 마늘펄프에 대하여 각각 0.12%씩 가한 후 각 효소의 최적 반응온도에서 120분간 가수분해하면서 30분 간격으로 착즙수율의 변화를 살펴 본 결과 Fig. 4.2 및 Fig. 4.3과 같다. Fig. 4.2에서 보는 바와 같이 효소 A는 120분까지 계속적으로 수율이 향상되어 120분 후에는 13%정도 수율이 증가하였고, 효소 B 및 C는 90분까지는 수율이 계속 증가하였고 그 이후에는 증가효과가 없었다. 효소 B 및 C를 0.12% 가하여 90분가수분해후 착즙을 하면 각각 8% 및 7%정도 수율이 향상되었다. 효소 E는 Fig. 4.3보는 바와 같이 90분간 가수분해하면 9%정도의 수율향상 효과가 있었으며, 효소 D는 120분까지 계속 증가하여 120분간 가수분해한 경우에는 7%정도 증가하는 것으로 나타났다. 효소 F는 가수분해 30분만에 수율이 6%정도 향상되었고 그 이후에는 크게 증가하지 않았다.

이상의 결과를 종합해 보면 마늘의 착즙수율 향상효과는 효소 A, 효소 B 및 효소 E가 효소 C, 효소 D 및 효소 F보다 더 큰 것으로 나타났다.

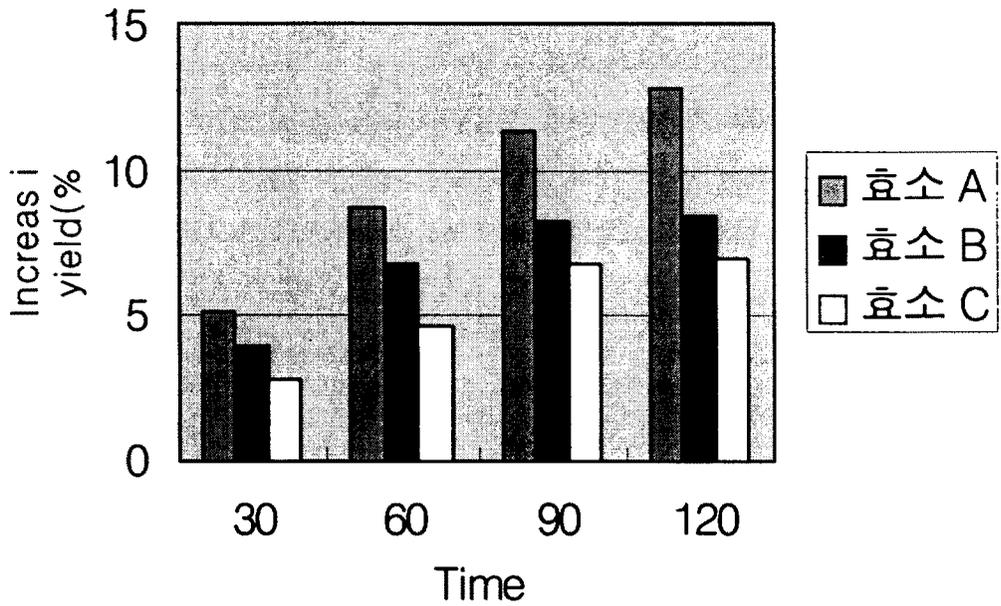


Fig. 42 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp with various enzymes

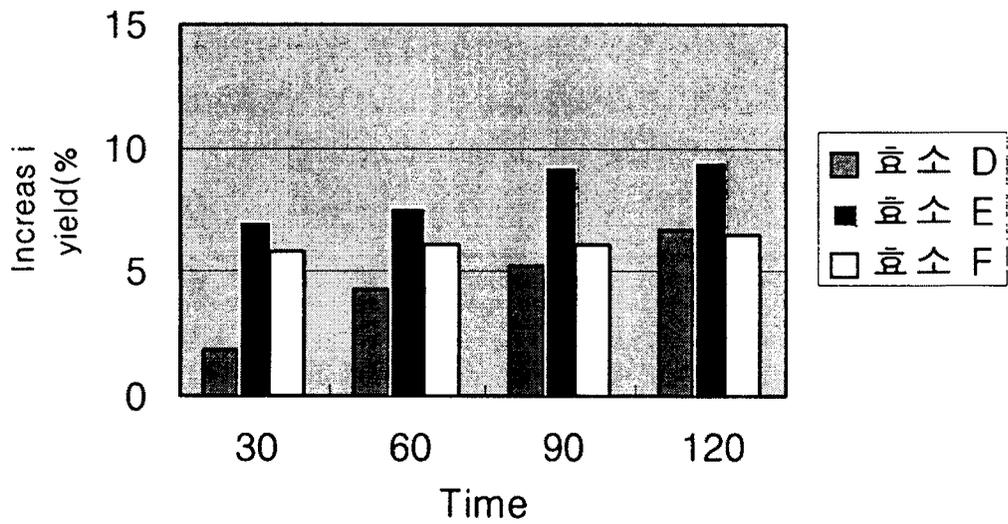


Fig. 43 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp with various enzymes

나. 마늘펄프를 가수분해한 경우의 수율 변화

마늘의 수율증가를 극대화할 수 있는 조건을 설정하기 위하여 수율증가 효과가 있는 것으로 나타난 효소 A, 효소 B 및 효소 E를 마늘펄프에 첨가하여 효소농도 및 반응시간에 따른 수율 변화를 측정하였다. 복합효소인 효소 A를 마늘펄프에 가하여 45°C에서 가수분해후 수율 증가율을 측정한 결과 Fig. 4.4와 같다.

Fig.4.4에서 보는 바와 같이 효소첨가량을 마늘펄프에 대하여 0.04%, 0.08% 및 0.12%씩 가하여 120분간 가수분해후 측정된 결과 수율이 대조구(효소를 첨가하지 않고 측정된 것)에 비하여 각각 7%, 9% 및 13% 정도 향상되었다. 가수분해시간에 따른 변화를 측정한 결과 가수분해 시간의 증가와 더불어 증가하였다. 즉, 효소를 0.12%가 하여 30분, 60분, 90분 및 120분간 가수분해한 결과 수율은 각각 5%, 9%, 11% 및 13%정도 증가하였다. 수율 증가면 만을 고려할 경우 효소 A는 마늘펄프의 0.12%를 가하여 120분간 가수분해후 측정하는 것이 가장 바람직한 것으로 나타났다.

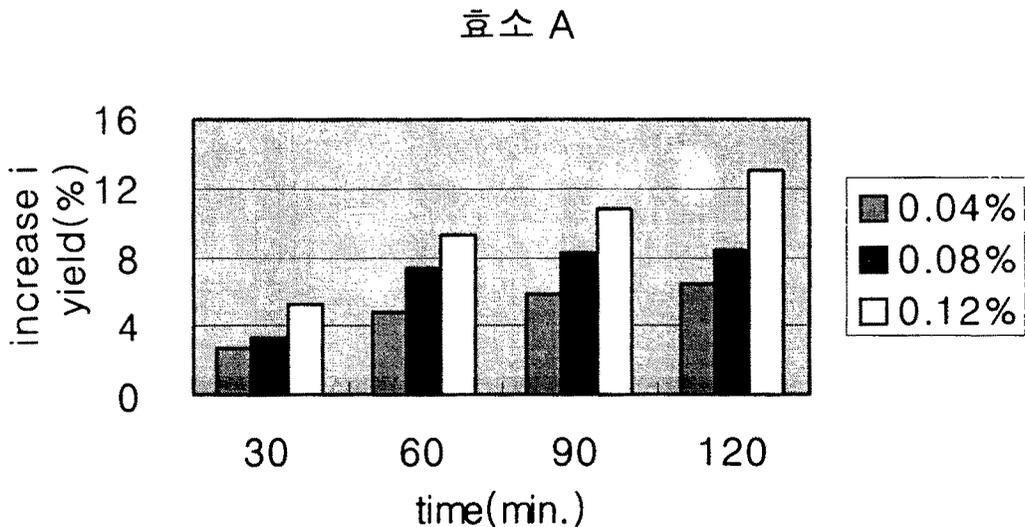


Fig. 4.4 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp with enzyme A.

효소 B

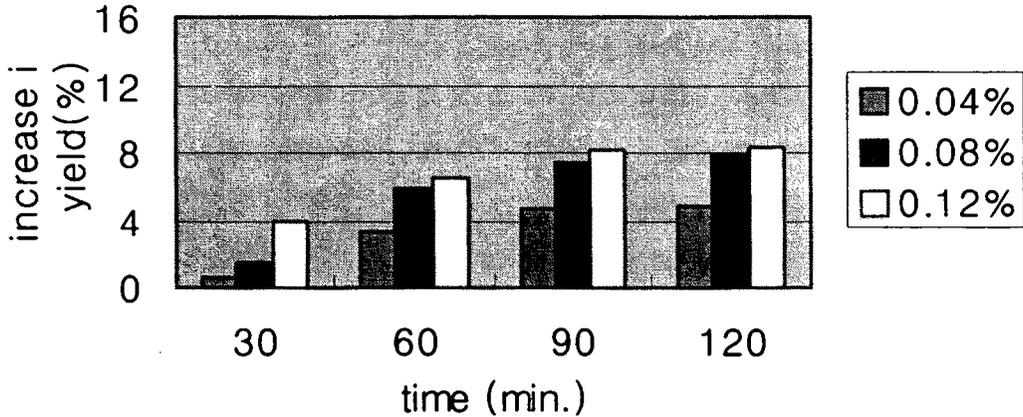


Fig. 4.5 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp with enzyme B.

단일 효소인 효소 B로 마늘펄프를 가수분해하여 수율증가율을 측정한 결과는 Fig. 4.5와 같다. Fig. 4.5에서보는 바와 같이 효소 B는 0.04%를 가하여 120분간 가수분해하면 6%정도 수율이 증가하였고, 0.08%를 가한 경우에는 120분까지 수율이 증가하여 90분 및 120분간 각각 가수분해후 착즙을 하면 7% 및 8%정도가 증가하였다. 0.12%를 첨가한 경우에는 90분만에 수율이 8%향상되었고 90분 이후에는 수율이 증가하지 않았다. 즉, 효소 B를 마늘펄프에 대하여 0.08%~0.12%정도 가하여 90분~120분간 가수분해할 경우 수율을 8%정도 증가시킬 수 있는 것으로 나타났다.

복합효소 계통인 효소 E를 마늘펄프에 첨가하여 수율증가율을 측정한 결과는 Fig. 4.6과 같다. 효소E의 수율증가율은 효소 B와 같은 경향을 나타내었다. 즉 효소첨가량을 0.04%, 0.08% 및 0.12%첨가하여 90분간 가수분해 한 경우에는 각각 수율이 6%, 7.5% 및 9%정도 증가하였으며 120분간 가수분해한 경우에는 이들 보다 약 1%정도 증가하는 수준이었다.

효소 E

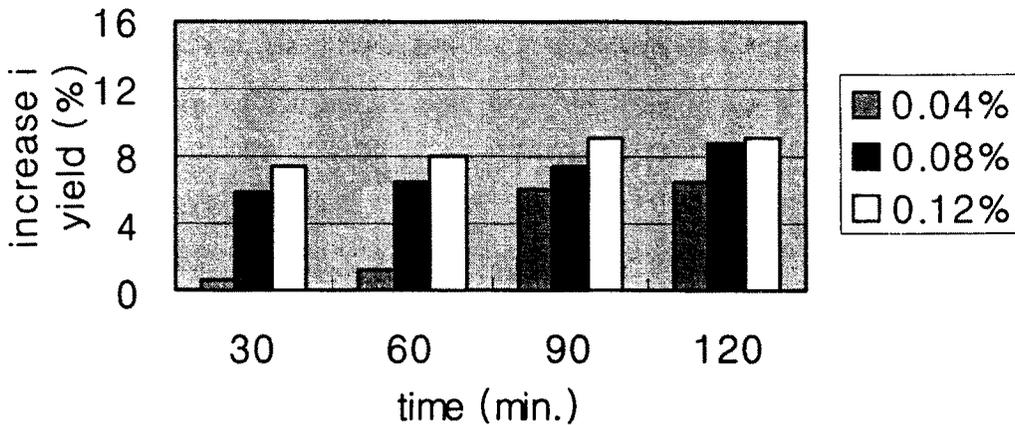


Fig. 4.6 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp with enzyme E.

이상의 결과로부터 마늘펄프에 효소를 첨가하여 가수분해후 착즙을 할 경우에는 복합효소 계통인 효소 A를 마늘펄프에 대하여 0.12%정도 가하여 45℃에서 90분 ~ 120분간 가수분해하여 착즙하면 수율을 10%~13%정도 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.

다. 마늘착즙잔사를 가수분해한 경우의 수율 변화

마늘의 향기성분은 효소반응중 변화할 수 있다. 따라서 마늘을 펄프를 압착법에 의하여 착즙하고(이때 착즙된 마늘착즙액을 이하 1차 착즙액이라함) 남은 펄프 잔사에 효소액을 가하여 가수분해후 재차 착즙하여 얻은 착즙액(이때 착즙한 액을 2차 착즙액이라함)을 1차 착즙액을 혼합하는 제조공정을 검토하였다. 따라서 마늘펄프에 적용한 효소들을 일정 농도의 액으로 제조하여 착즙잔사를 가수분해후 착즙할 경우의 수율 증가율을 측정하였다.

복합효소인 효소 A를 최초 마늘펄프함량에 대해 0.04%, 0.08% 및 0.12%씩 착즙잔사에 첨가하여 45℃에서 분해하면서 반응시간에 따른 수율의 변화를 측정된 결과 Fig. 4.7과 같다. Fig. 4.7에서 보는 바와 같이 마늘펄프를 착즙후 남은 잔사에 효소를

효소 A

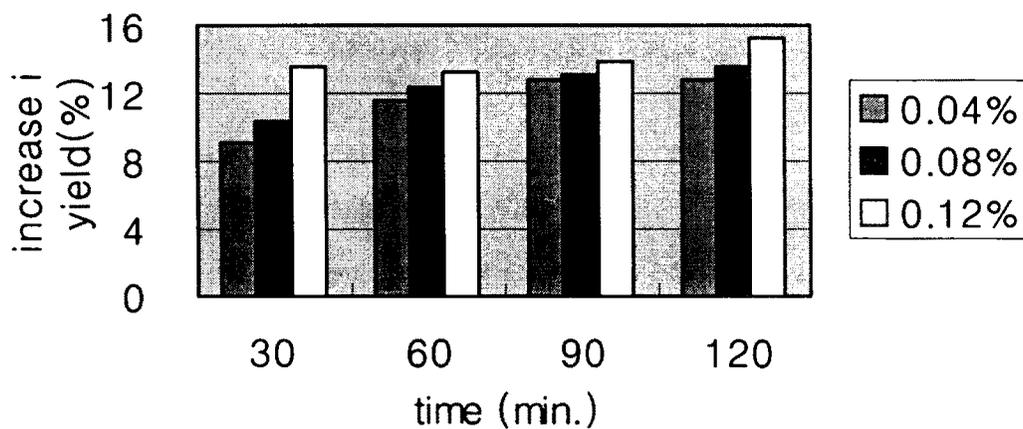


Fig. 4.7 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp residue with enzyme A.

효소 B

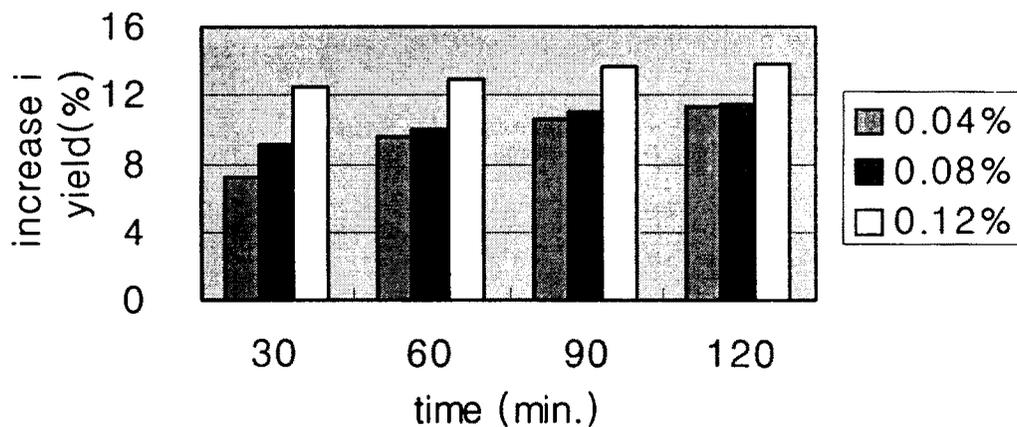


Fig. 4.8 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp residue with enzyme B.

0.08% 넣어 30분, 60분, 90분 및 120분간 가수분해후 착즙한 결과 착즙수율이 각각 10%, 12%, 12.5% 및 13%증가하였으며 0.12%를 첨가한 경우에는 30분 가수분해후 13%증가하였고 120분간 가수분해한 경우에는 15%정도가 증가하였다. 이러한 증가는 마늘펄프에 효소를 가하여 착즙한 경우와 비교할 때 가수분해 시간이 30분~60분 사이 에서는 1.5~2배정도 증가하였고 120분간 가수분해한 경우에는 3%정도 더 수율이 증가하는 것으로 나타났다.

효소 B로 가수분해한 경우에도 마늘펄프에 직접 첨가하여 가수분해한 경우보다 더 착즙효율이 높은 것으로 나타났다. Fig. 4.8에서 보는 바와 같이 효소를 0.12%첨가하여 30분 및 90분 가수분해를 하여 착즙하면 수율이 각각 12% 및 14%정도 증가하였다. 효소농도에 따른 차이를 보면 30분간 가수분해한 경우에는 농도를 높일수록 증가하였으나 60분 이상 가수분해할 경우에는 0.04%와 0.08%는 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

효소 E

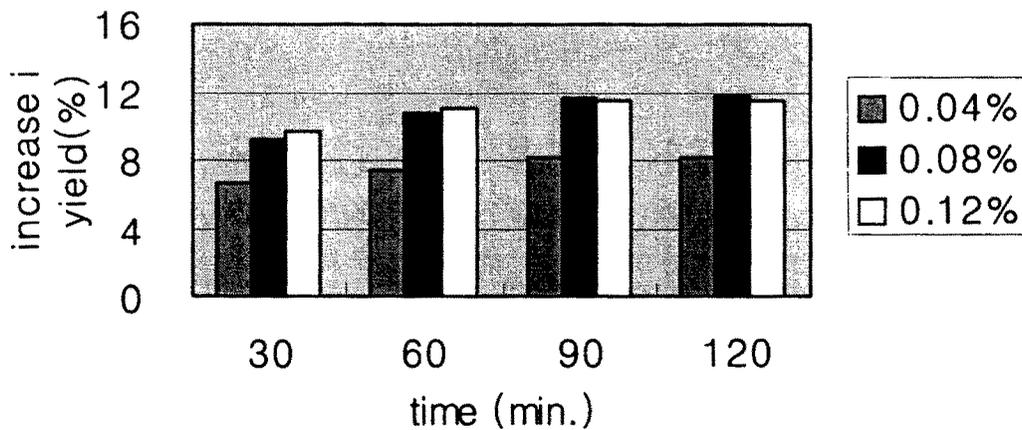


Fig. 4.9 Increase in yield of garlic juice by hydrolysis of garlic pulp residue with enzyme E.

복합효소계통인 효소 E로 마늘 착즙잔사를 가수분해하여 수율의 증가율을 측정한 결과 그림 3.9와 같다. Fig. 4.9에서 보는 바와 같이 효소를 0.04% 및 0.08%씩 첨가하여 가수분해한 경우 수율은 각각 8% 및 12%정도 증가하는 것으로 나타났다. 효소 E는 0.08%첨가구와 0.12%첨가구 사이에 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 마늘 착즙잔사에 효소를 첨가하여 가수분해후 착즙을 할 경우에는 복합효소 계통인 효소 A를 마늘펄프에 대하여 0.08%~0.12%정도 가하여 45℃에서 60분 이상 가수분해하여 착즙하면 수율을 13%~15%정도 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다. 마늘펄프에서 착즙잔사에 효소를 첨가하여 가수분해후 착즙을 하면 마늘펄프를 직접 가수분해한 경우 보다 짧은 시간에 수율이 증가하였고 동일 반응조건에서도 수율이 2%이상 더 증가하는 것으로 나타났다. 이는 착즙잔사에 대해 착즙전 마늘펄프량을 기준으로 하여 효소를 첨가하므로써 실질적인 반응기질에 대한 효소농도가 높아졌기 때문인 것으로 사료된다.

효소를 이용한 착즙수율의 증가는 시료의 종류뿐만 아니라 같은 종류의 시료일 지라도 시료의 상태에 따라 다른 것으로 보고되었다. Grassin은 수확 직후의 사과와 저장사과를 펄프화한 후 사과펄프 톤당 125g~150g의 복합효소(pectinase, hemicellulase 및 cellulase 등을 함유하고 있는 복합효소)를 첨가하여 50℃에서 2~3시간 분해하여 착즙한 결과 수확 직후의 사과는 13%정도 수율이 증가하였고 저장사과의 경우는 23%정도 수율이 증가하였다고 보고하였다. 이는 효소에 의하여 사과 세포벽의 구성성분이 가수분해되어 펄프의 점성이 감소하게 되므로써 사과 중의 가용성고형분이 쉽게 용출되기 때문이라고 보고하였다. 김등도 미역의 추출방법을 개선하기 위해 일정량의 물을 미역에 가한 다음 효소, 산 및 알칼리를 각각 또는 병행처리하여 수율 및 품질변화를 검토한 결과 산 및 효소를 병행하여 처리하면 약 2.7배정도 수율이 증가하였으며 유리 아미노산 역시 2.5~5.1배정도 증가하였다고 보고하였다. 다시마, 멸치, 굴 및 홍합을 대상으로 한 경우에도 이와 비슷한 효과를 얻었다는 보고가 있다.

이와 같은 연구결과를 살펴 볼 때 마늘에 펙틴분해효소와 탄수화물 분해 효소를 가해 분해시켜 착즙할 경우 수율이 증가되는 것은 효소에 의해 마늘 세포 조직이 파

괴되어 조직 중의 가용성고형분이 쉽게 용출되기 때문인 것으로 사료된다.

2. 냉동-해동방법에 의한 착즙

동식물을 냉동하면 조직중의 수분이 액체에서 고체화되면서 약 9%의 부피가 증가하게 된다. 또한 냉동시 완만냉동을 하면 빙결정이 급속동결 보다 더욱 커지면서 세포벽은 깨지게 되어 해동시 조직내의 가용성성분이 수분과 함께 유출된다. 냉동에 의한 부피팽창과 빙결정을 크게하므로써 세포를 파괴하는 원리를 이용하여 마늘의 착즙효과를 높이는 방법을 검토하여 보았다. 이를 위해 -20℃의 온도에서 마늘을 냉동하여 48시간 보관한 후 실온해동(20℃), 냉장해동(4℃), 열풍해동(60℃) 및 microwave를 이용한 후 착즙수율의 변화를 측정된 결과 Fig. 4.10과 같다.

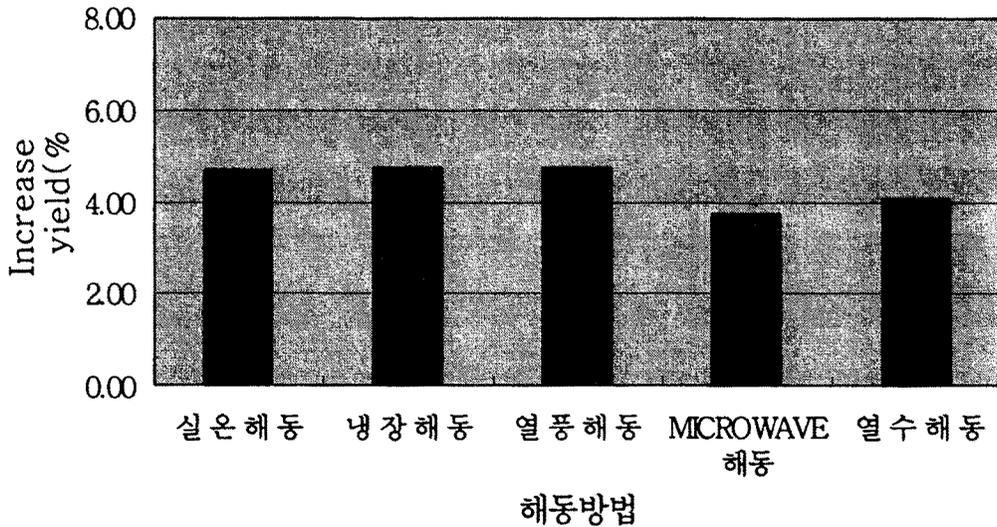


Fig. 4.10 Increase in yield of juice by extraction of garlic pulp with different thawing methods

Fig. 4.10에서 보는 바와 같이 냉동-해동방법에 의한 실온해동, 냉장해동 및 열풍해동의 경우 4.5%정도 수율증가하였고 효과는 4%에 열수 및 microwave로 해동한 경우는 약 4%정도 수율이 증가하여 해동방법에 따른 수율증가율은 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다.

제 4절 요약

마늘은 다른 과채류에 비하여 수분함량이 낮고 마늘펄프의 점성이 높아 착즙이 어렵다. 마늘 착즙액을 이용한 가공제품을 만들기 위해서는 마늘 착즙액의 품질변화를 최소화하고 수율을 향상시킬 수 있는 방법의 개발이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 이를 위해 효소 가수분해방법과 냉동-해동방법에 의한 마늘착즙액의 제조방법을 검토하였다.

효소를 이용한 가수분해방법은 마늘의 세포울 구성하는 성분을 분해하므로서 착즙수율을 향상시킬 수 있는 방법으로 본 연구에서는 마늘펄프에 직접 효소를 가하여 분해후 착즙하는 방법과 마늘펄프를 1차로 착즙하고 남은 잔사에 효소를 가하여 분해후 착즙하는 방법을 검토하였다. 마늘 조직을 분해할 수 있는 효소를 1차로 시험한 결과 펙틴분해효소 1종과 펙틴과 셀룰로스를 동시에 분해할 수 있는 복합효소 2종이 비교적 착즙효과가 우수한 것으로 나타났다. 선발된 3종의 효소를 마늘펄프와 착즙잔사에 가하여 분해후 착즙한 결과 펙틴과 셀룰로스를 동시에 분해할 수 있는 복합효소 A가 수율 증가 효과가 가장 큰 것으로 나타났다. 마늘펄프에 직접 복합효소 A를 0.12% 가해 45℃에서 90분~120분간 분해하여 착즙할 경우 착즙수율이 10%~13정도 증가하였다. 1차로 착즙하고 남은 착즙잔사를 효소로 가수분해한 경우에는 복합효소 A를 0.08%~0.12%(1차 착즙전의 마늘함량 기준)를 가하여 45℃에서 60분~120분간 가수분해후 착즙하면 13%~15%의 수율 증가효과가 있었다. 냉동 및 해동방법에 의한 착즙방법을 검토한 결과 냉동조건 및 해동조건에 따른 유의적인 차이는 없었으며 약 4% 정도의 수율 증가효과가 있는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 1차로 마늘을 착즙하고 남은 잔사에 복합효소 A를 0.12% 가하여 60분~120분간 분해후 착즙하면 가장 높은 수율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 李昌福 : 대한 식물도감. 향문사, 서울, p203 (1979)
2. Kamanna, V.S. and Chandrasekhara, N. : Biochemical and physiological effects of garlic(*Allium sativum* Linn.). *Journal of Scientific and Industrial Research*, **42**, 353-357 (1983)
3. 度辺正 : Utilization of principles of garlic(in Japanese). *食品と科學*, **23**(6), 40-42, (1980)
4. 정동효 : 식품의 생리활성, 선진문화사, p160 (1998)
5. 농림수산부 : 농림수산 주요통계, p298 (1998)
6. 농림수산부 : '96 과일 및 채소류 가공현황, p66 (1997)
7. 박무현, 김현구, 박노현, 조길석, 김병삼, 박형우, 권동진, 이동선 : 양념류 장기 저장방법 및 제품개발 연구, 한국식품개발연구원보고서, p 229 (1990)
8. Bea, S.K. and Kim, M.R. : Storage stability of the concentrated garlic juices with various concentration methods. (in Korea) *Korean J. Food Sci.*, **30**(3), 615-623 (1998)
9. Shin, D.B. : Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder. *ph.D. Thesis*, Chungang Univ., Korea (1995)
10. Kim, B.S. : A study on the concentration of garlic juice by centrifugal thin film evaporator(*Centri-Therm, Ct-1B*). *ph.D. Thesis*, national fisheries university of Pusanungang Univ., Korea (1990)
11. Pruthi, J.S., L.J. Singh, S.D.V. Ramu and Girdhari Lal : Pilot plant studies on the manufacture of dehydration of garlic, *Food Sci.* 448 (1959)
12. Pruthi, J.S., L.J.Singh and Girdhari Lal : Determiation of the critical temperature of dehydration of garlic, *Food Sci.* 436 (1959)
13. Pruthi,J.S., L.J.Singh, K.indiramma, A.N.Sankaran and Girdhari Lsl : Effect of nitrogen packing and storage temperature on the quality of garlic powder, *Food Sci.* 461(1959)

14. Songh, L.J., J.S. Pruthi, A.N. Sankaran K. indiramma, and Girdhari Lal : Effect of type of packaging and storage temperature on flavor and colour of garlic powder, *Food Sci.* 457 (1959)
15. Singh, L.J., J.S. Pruthi, V sreenivasamurthy, M.S waminathan and V. Subrahmanyam : Effect of type of packaging and storage temperature on allyl sulphide, total sulphur, antibacterial activity and volatile reducing substances in garlic powder, *Food Sci.*, 453(1959)
16. 정신교, 최종욱 : 건조방법이 분말마늘의 품질에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 22(1), 44 (1990)
17. Kim M.H. and B.Y.Kim : Development of optimum processing condition in air dried garlic using response surface methodology, *J. Korean Soc. Food Nutr.* 19(3), 234 (1990)
18. 이회명 : 마늘의 동결건조 특성, 충남대학교 대학원 박사학위논문, (1989)
19. 김현구, 조길석, 강통삼, 신호손 : 상대습도와 저장온도에 따른 건조마늘 플레이크의 갈변 및 흡습특성, *한국식품과학회지*, 19(2), 176 (1987)
20. Grassin, C. : Enzymatic Liquefaction of Apples, *Fruit processing.*, 7(1) (1993)
21. 김우정, 최희숙 : 미역의 효율적 추출을 위한 종합적 추출방법의 개발, *한국식품과학회*, 26(1), 44 (1994) 89. 김우정, 이정근, 장영상 : 다시마의 효과적 추출을 위한 종합적인 추출방법의 개발, *한국식품과학회지*, 26(1), 51 (1994)
22. 김우정, 박주영 : 알칼리와 효소처리에 의한 멸치추출액의 수율 및 관능적 성질의 향상, *한국식품과학회지*, 20(3), 433 (1988)
23. 이영철, 김동수, 김영동, 김영명 : 단백질 분해효소를 이용한 굴과 홍합 가수분해물 제조, *한국식품과학회지*, 22(3), 234 (1990)

제 5장 착즙방법에 따른 마늘 extract의
향미성분 변화

여 백

제 1절 서론

백합과(Liliaceae) 파속(*Allium*)에 속하는 마늘(*Allium sativum* L.)은 독특한 향미 특성과 다양한 생리활성을 지니고 있어 조미료는 물론 약용으로 널리 사용되고 있다. 마늘의 원산지는 중앙아시아와 지중해연안 지방이라 전해지고 있는데 우리 나라에서는 단군신화에 나올 뿐만 아니라 삼국사기에 기록된 것으로 보아 마늘의 재배 및 이용은 매우 오래된 것으로 사료된다. 국내에서 재배되는 마늘은 생태형에 따라 한지계와 난지계로 구분되는데 한지계는 내륙의 서산, 의성, 단양, 태안, 영천 등에서 재배되고, 난지계로는 무안, 신안, 해남, 고흥, 남해, 제주 등에서 재배되고 있다.

마늘의 국내 연간 생산량은 그 해의 재배면적 및 작황상태에 따라 많은 차이를 나타내고 있다. 최근 년간의 생산량은 362,000톤~4481,000톤 정도이며, 이중 416,000톤~474,000톤이 소비되고 있다. 소비 마늘의 98%정도는 직접 생 마늘형태로 가정에서 소비되고 있으며 1%~2%정도만이 가공제품의 원료로 사용되고 있다. 마늘을 이용한 가공제품은 건조 마늘, 다진마늘, 마늘 절임류 및 용매를 이용하여 마늘의 독특한 향기 성분을 추출 농축한 마늘 oleoresin제품이 생산 시판되고 있다.

최근 일부 연구자들은 마늘 착즙액을 이용하고자 하는 연구를 시도하였으나 마늘은 수분함량이 다른 과채류에 비하여 낮고 마늘펄프의 점성이 높아 착즙수율이 낮아 이를 이용한 제품개발에 많은 어려움이 있다. 따라서 착즙과정에서의 품질변화를 최소화하고 수율을 최대화할 수 있는 착즙공정의 개발이 필요하여 제 4장에서 효소 가수분해 방법과 냉동-해동법을 적용하여 수율의 변화를 살펴보았다.

본 연구에서는 수율을 향상시키고 착즙과정에서 향미성분의 변화를 최소화할 수 있는 최적 착즙조건을 설정하기 위하여 효소 가수분해 방법에서 착즙수율이 높은 처리구간 즉 마늘펄프와 마늘펄프를 착즙하고 남은 잔사에 효소A와 효소B를 각각 0.12% 첨가하여 60분 및 90분간 가수분해하여 착즙한 마늘 extract의 향미성분 변화를 측정하였다.

제 2절 시료 및 시험방법

1. 시료

본 연구에서는 제 4장(마늘 extract의 착즙방법 개발)에서 착즙수율이 높은 구간들 즉 마늘펄프와 마늘씨를 착즙하고 남은 잔사에 효소A와 효소B를 각각 0.12% 첨가하여 60분 및 90분간 가수분해하여 착즙 제조한 마늘 extract들에 대하여 향미성분의 변화를 측정하기 위한 시료로 선정하였다.

2. 시험방법

가. 향기성분 포집 및 분석

향기성분의 포집은 dynamic headspace법에 따라 Purge and Trap system인 Tekmar LSC 3000(Tekmer Co. USA)을 사용하였다. 시료는 마늘착즙액 1.0 g(가용성 고형물 35 ° Brix 기준)에 내부표준 물질 25 mg을 시료병(55mm O.D.×120mm)에 취하여 질소로 Purging하면서 향기성분을 추출하였다. 이때 mount, bottom, valve 및 line 등의 온도를 각각 100℃로 고정하였고 stand-by temperature를 30℃이하로 하였다. Purge gas는 질소를 사용하였고 purging은 30psi의 질소를 분당 60ml속도로 30분간 실시하여 60~80mesh의 tenax GC(poly of 2,6-diphenyl-p-phenyloxide)가 충전된 흡착관(12"×1/8" stainless steel)에 향기성분을 흡착시켰다. 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50℃로 예비가열하고 180℃에서 3분간 가열 탈착을 실시하였다. Purge가 완료된 후 trap 내부에 남아 있는 물질을 제거하기 위하여 250℃에서 30분간 conditioning시켰다. 또한 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병은 완전 세척 후 120 ℃의 건조기에서 2시간 정도 건조시켜 잔여 향기성분이 없음을 관능적으로 확인한 후 사용하였다.

Dynamic headspace법으로 추출된 마늘의 휘발성 향기성분은 자동적으로 즉시 flame ionization detector(FID)와 DB-5 column(fused silica capillary coloumn, 60m×0.31mmI.D., J&W Scientific, CA, USA)이 부착된 GC(Hewlett -Packard 5890, PA, USA)에 주입하였다. 이때 주입구 및 검출기의 온도는 각각 230℃ 및 250℃로 하였고

oven온도는 초기 35°C에서 3분간 유지하였다가 분당 1.5°C 220°C까지 상승시킨 후 220°C에서 10분간 유지하였다. 운반기체로는 헬륨을 사용하여 분당 1.2ml 속도를 유지하였으며 split ratio는 1 : 20으로 하였다. 마늘착즙액의 향기성분 비교는 각 시료의 피크면적을 내부 표준물질의 피크면적으로 일정하게 하였을 때의 상대적인 값으로 나타내었다. 내부표준물질로는 diethyl disulfide (Waco chemical, japan) 25mg을 물 200 ml에 용해한 것을 사용하였다. 자동적분기의 조작조건은 zero =5, attenuation = 7, chart speed = 0.5 cm/min, area rejection = 50,000, threshold=5, peak width=0.04로 하였다.

나. 향기성분의 동정

GC에 의하여 분리된 향기성분의 동정은 gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS : Hewlett-Packard 5972 system, PA, USA)를 이용하였다. 향기성분의 추출 및 주입은 전술한 GC방법과 동일하게 하였다. 시료도입을 위한 interface 온도는 200°C, ionization voltage는 70eV, resolution은 1000, mass range는 30~300 m/e로 하였으며 그 밖의 조건은 향기성분의 분리를 위한 GC조건과 같다. GC검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram의 피크와 MS에서 얻어진 total ion chromatogram (TIC)의 피크 확인은 n-alkane을 이용하여 구한 Kovats' retention indices를 비교하여 구하였다. 향기성분의 동정은 표준물질이 있는 것은 표준물질을 MS에 주입하여 얻어진 spectrum과 머무름 시간을 서로 비교하여 확인하였으며, 표준물질이 없는 것은 Wiley library의 spectrum과 비교하여 확인하였다.

다. 유리당

마늘중의 유리당 분석은 ion chromatograph을 이용하여 분석하였다. 마늘의 유리당 추출을 위해 마늘착즙액 1.0g(가용성고형물 35 ° Brix 기준)을 삼각플라스크에 취하고 증류수로 전체량이 100g이 되도록 하였다. 이에 음이온 및 양이온 혼합 교환수지(mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A.) 3g을 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 5.1과 같은 조건의 이온크로마토그래프에 10 μl를 주입하였다. 당의 정성 및 정량을 위해

glucose, fructose 및 sucrose는 Sigma 제품을(MO, USA), 1-kestose, nystose 및 1-F-furanosynystose는 Waco사(Osaka, Japen)제품을 사용하였다.

Table 5.1 Operating conditions for free sugar analysis by ion chromatography.

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

라. 유리아미노산

마늘중의 유리 아미노산은 HPLC(Water system, MA, USA)를 이용하여 AccQ-Tag방법에 의하여 분석하였다. 즉 마늘착즙액 1.0 g(가용성고형물 35 ° Brix 기준)을 삼각후라스크에 넣고 이에 75%에탄올 80 ml를 가하여 150 rpm으로 1시간 교반 한 다음 이를 100 ml로 정용하여 여과하였다. 여과액 5 ml를 취하여 감압건고 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 X 150mm, Water, MA, USA)을 사용하였고 칼럼의 온도는 33 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 검출기는 형광검출기(fluorescence detector, wavelength: Ex. 250nm Em. 395nm)를 이용하였고, 용매 A는 0.14 M sodium acetate(pH 5.02), 용매 B는 60% acetonitrile를 사용하였다. 용매는 gradient system을 이용하여 흘렸다. 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 용매A로 칼럼을 평형화하였다.

마. 유기산

마늘중의 유기산은 gas chromatograph을 이용하여 분석하였다. 유기산 추출을 위해 시료는 마늘착즙액 4.0 g(가용성고형물 35 ° Brix 기준)을 삼각플라스크에 취하고 이에 75% 에탄올 100 ml를 넣어 150 rpm에서 3시간 교반 후 여과하였다. 여과액을 감압농축하여 에탄올을 제거한 후 mixed bed resin (TMD-8, Sigma, U.S.A.)에 유기산을 흡착시키고 100 ml 탈이온 정제수로 resin을 세척하였다. 흡착된 유기산은 6N 포름산(formic acid)으로 용출시켜 이를 감압건고하였다. 감압건고한 시료에 14% BF₃/methanol용액 5 ml, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는 chloroform용액 2 ml 및 무수아황산나트륨을 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80℃의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화하였다. 이를 10 ml의 시험관에 옮긴 다음 4 ml의 포화 ammonium sulfate용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수아황산 나트륨으로 탈수하여 0.4 µl를 flame ionization detector(FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30m×0.32mm I.D., PA, USA)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, PA, USA)에 주입하여 분리하였다. Injector와 detector온도는 각각 250℃ 및 270℃로 하였고 오븐 온도는 70℃에서 1분간 유지한 후 분당 5℃씩 230℃까지 상승시켜 230℃에서 8분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 분당 유속을 1.2ml로 하였으며 split ratio는 1 : 60로 유지하였다. 유기산 표준품은 특급시약(Sigma Co. U.S.A.)을 사용하였고 계산은 Varian Chromatography Data System 402(U.S.A.)에 의해 내부 표준법으로 정량하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 향기성분의 변화

효소와 착즙조건에 따른 향기성분의 변화를 GC로 분석한 결과 31개의 피크를 분리할 수 있었고, GC/MS를 이용하여 동정한 26개의 피크에 대하여 성분을 확인하였다. 확인된 26개의 주요성분에 대한 효소처리조건에 따른 변화를 정리한 결과 Table 5.2 및 Table 5.3 과 같다.

효소처리조건에 따른 향기성분의 변화를 확인된 화합물의 총 피크면적을 기준으로 살펴보면 효소처리를 하지 않은 대조구에 비하여 효소를 직접 마늘펄프에 가하여 가수분해하여 착즙할 경우는 약간 향기성분이 감소하였으나 1차로 착즙하고 남은 잔사에 효소를 처리할 경우에는 대조구와 차이가 없는 것으로 나타났다.

그러나 마늘착즙액 중의 주요 향기성분은 효소처리 조건에 따라 변화하는 것으로 나타났다. 마늘의 대표적인 향기성분으로 알려진 diallyl disulfide는 효소처리에 의하여 감소하는 경향이 가장 큰 것으로 나타났다. 이러한 감소경향은 마늘잔사에 효소를 처리한 경우보다는 마늘펄프에 효소를 처리한 경우 더욱 컸다. 즉, diallyl disulfide는 대조구에 비하여 효소를 마늘펄프에 작용한 경우 약 23%~28%가 감소하였으나 착즙잔사에 처리할 경우에는 약 6%~10% 감소하였다. 또한 효소처리에 의하여 3-allylthio propionic acid 와 1,4-dithiane도 감소하였다. 반면 aldehyde, ketone 및 alcohol화합물인 2-propenal, hexanal, 2-propen-1-ol, 5-hexen-2-one는 효소처리에 의하여 증가하였으며 이 밖에도 Cis-propenyl methyl disulfide, 4-methyl-1,3-oxathiolane도 증가하는 것으로 나타났다. 이들 화합물의 증가 경향은 효소를 직접 마늘펄프에 처리한 경우가 잔사에 처리한 경우 보다 큰 것으로 나타났다. Allicin의 분해산물로 알려진 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane 과 2-vinyl-[4H]-1,3-dithane는 변화가 없는 것으로 나타났다.

Brodnitz등은 합성한 allicin을 이용하여 실험한 결과 allicin은 20℃에서 20시간내에 분해되어 66%의 diallyl disulfide, 14%의 diallyl sulfide 및 9%의 diallyl trisulfide를 생성하며 sulfide화합물들은 마늘 중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl 유도체들과

Table 5.2 Changes in volatile compounds of garlic juice extracted from garlic pulp hydrolyzed with enzyme

(Area count/10000)

PN	Compound	control ^{b)}	Enzyme A ^{c)}		Enzyme B ^{d)}	
			60min. ^{e)}	90 min. ^{e)}	60 min. ^{e)}	90 min. ^{e)}
1	1-Propene	85.8	131.7	122.7	85.8	87.1
2	2-Propenal	199.3	250.7	269.7	199.3	236.5
3	2-Propene-1-ol	956.2	1763.2	1775.6	956.2	1658.6
4	Cyclopropane carboxylic	126.2	132.1	193.4	126.2	184.6
5	Chloroform	101.8	89.8	75.5	101.8	109.2
6	2-Butenal	543.6	364.5	454.1	543.6	310.1
7	Allyl methyl sulfide	56.6	84.3	91.8	56.6	166.9
8	3-Hydroxy-2-butanone	44.6	64.2	70.3	44.6	75.4
9	Isothiazole	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10	Dimethyl disulfide	37.7	27.2	52.6	37.7	24.8
11	2,4-Dimethylfurane	135.9	211.0	207.9	135.9	190.1
13	5-Hexen-2-one	46.3	176.9	151.7	46.3	232.0
14	Hexanal	204.2	643.3	440.7	204.2	1225.5
15	Diallyl sulfide	267.4	258.4	253.2	267.4	261.6
16	1-Hexanol	32.3	18.1	27.9	32.3	29.6
17	1,4-Dithiane	441.0	240.0	245.3	441.0	223.4
18	Trans-propenyl methyl disulfide	14.5	13.7	12.6	14.5	12.6
19	Cis-propenyl methyl disulfide	524.2	537.7	499.4	524.2	606.9
20	4-Methyl-1,3-oxathiolane	289.2	326.7	381.8	289.2	336.1
21	2-ethoxy-1-propanol	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
22	Dimethyl trisulfide	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
23	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	31.0	17.8	11.7	31.0	13.3
26	Diallyl disulfide	5048.9	3881.9	3910.4	3848.9	3617.0
27	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	515.4	444.1	490.8	515.4	405.8
28	3-allylthiopropionic acid	2162.6	1229.8	1374.4	2162.6	943.5
30	2-propyl thiophene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
32	Allyl methyl trisulfide	139.8	241.9	228.2	139.8	150.0
33	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	202.1	233.7	185.5	202.1	282.8
34	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	156.2	155.4	107.6	156.2	193.1
38	Diallyl trisulfide	68.8	95.2	73.1	68.8	49.5
39	Isobutyl isothiocyanate	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Total		12431.6	11633.3	11707.9	11231.6	11625.0

Remark a) Control is the juice extracted from garlic pulp without enzyme hydrolysis.

b) Enzyme A is a multienzyme containing pectinesterase, cellulase, xylanase ect.

c) Enzyme B is a protopectinase

d) Time means a reaction time of enzyme.

Table 5.3 Changes in volatile compounds of garlic juice ^{e)} extracted from garlic pulp residue hydrolyzed with enzyme

(Area count/10000)

PN	Compound	control ^{a)}	Enzyme A ^{b)}		Enzyme B ^{c)}	
			60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}	60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}
1	1-Propene	85.8	91.1	52.1	57.7	54.4
2	2-Propenal	199.3	216.2	230.6	198.0	183.0
3	2-Propene-1-ol	956.2	1363.5	1104.8	1038.1	1152.0
4	Cyclopropane carboxylic	126.2	130.0	160.6	145.3	135.5
5	Chloroform	101.8	133.3	128.9	120.8	124.4
6	2-Butenal	543.6	502.5	654.1	479.6	564.5
7	Allyl methyl sulfide	56.6	59.7	88.2	84.7	81.9
8	3-Hydroxy-2-butanone	44.6	66.9	103.0	68.4	88.1
9	Isothiazole	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10	Dimethyl disulfide	37.7	29.0	61.5	29.9	36.0
11	2,4-Dimethylfurane	135.9	140.7	168.2	221.9	158.7
13	5-Hexen-2-one	46.3	140.2	218.9	218.7	245.8
14	Hexanal	204.2	316.8	530.5	610.3	628.9
15	Diallyl sulfide	267.4	251.2	255.8	278.1	227.3
16	1-Hexanol	32.3	27.9	36.8	25.6	32.1
17	1,4-Dithiane	441.0	250.7	246.8	352.8	260.0
18	Trans-propenyl methyl disulfide	14.5	12.8	12.4	20.9	16.3
19	Cis-propenyl methyl disulfide	524.2	561.8	797.4	659.0	668.3
20	4-Methyl-1,3-oxathiolane	289.2	313.4	399.5	323.7	305.5
21	2-ethoxy-1-propanol	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
22	Dimethyl trisulfide	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
23	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	31.0	38.4	33.2	29.6	23.0
26	Diallyl disulfide	5048.9	4721.7	4523.0	4605.3	4521.5
27	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	515.4	462.8	413.4	541.3	467.9
28	3-allylthiopropionic acid	2162.6	1544.4	1261.9	1661.0	1670.6
30	2-propyl thiophene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
32	Allyl methyl trisulfide	139.8	147.0	143.6	198.1	153.0
33	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	202.1	226.4	271.4	220.1	248.8
34	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	156.2	163.1	185.9	158.4	175.3
38	Diallyl trisulfide	68.8	60.2	50.7	53.1	45.3
39	Isobutyl isothiocyante	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Total		12431.6	11971.6	12133.1	12400.4	12268.0

Remark a), b), c) and d) : refer to table 5.2

e) Garlic juice is a combination of juice extracted from garlic pulp and garlic pulp residue with enzyme.

결합하여 더 많은 황화합물을 생성한다고 보고하였다. 마늘을 파쇄한 후 시간의 경과에 따른 향기성분들의 변화를 측정한 Saghir등의 연구결과에 따르면 diallyl sulfide, diallyl disulfide, methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide는 30분까지는 급격히 증가한 후 큰 변화를 나타내지 않았으나 proryl allyl sulfide, methyl propyl disulfide는 30분까지는 증가하였으나 그 이후에는 감소하여 methyl propyl disulfide는 1시간만에, allyl propyl disulfide는 2시간만에 피크가 나타나지 않았다고 보고하였다. Yu등은 pH의 변화에 따른 마늘의 향기성분 형성과 안정성을 살펴보기 위하여 pH를 2~10까지 1단위로 조절하면서 향기성분의 변화를 측정한 결과 향기성분의 총량은 pH 6.0~pH 9.0사이에서는 증가하였으나 pH 9이상에서는 약간 감소하는 것으로 보고하면서 이는 마늘 중에는 alliin 이외에도 3종류의 S-alk(en)yl cysteine sulfoxides γ -glutamyl유도체가 존재하는데 이들이 마늘 중에 존재하는 allinase 이외의 peptidase와 transpeptidases에 의하여 분해되기 때문이라고 하였다. 또한 그는 마늘의 향기성분중 가장 풍부한 성분인 diallyl disulfide는 pH의 증가와 함께 증가하였으며 diallyl trisulfide 및 methyl allyl sulfide는 중성부근에서 가장 많이 생성된다고 하였다. 마늘추출액을 가하여 마늘 풍미유를 제조하여 40℃에서 저장하면서 향기성분의 변화를 측정한 구등의 연구 결과에 의하면 hexanal, propenal등의 aldehyde는 증가하였으나 diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide는 감소하였다고 하였다.

위와 같은 지금까지 보고된 연구결과는 본 실험에서 diallyl disulfide이 감소하고 alcohol 및 aldehyde화합물이 증가 것과 잘 일치하고 있다.

2. 유리당의 변화

효소처리에 의한 마늘의 유리당인 glucose, fructose, sucrose, 1-kestose, nystose 및 1-F-Fructosyl nystose를 이온크로마토그래피로 측정한 결과 Table 5.4 및 Table 5.5와 같다. 효소처리를 하지 않은 대조구의 경우 마늘착즙액 100g중에 sucrose가 1391.4 mg, glucose가 93.9 mg, fructose가 95.0 mg이 함유되어 있고 1-kestose는 128.4 mg, 1-nystose는 169.8 mg, 1-F-fructosyl nystose는 127.1 mg이 함유되어 있었다. 그러나 마늘펠프 및 착즙잔사에 효소처리를 하여 착즙한 경우에는 착즙

Table 5.4 Changes in free sugars of garlic juice extracted from garlic pulp hydrolyzed with enzyme

(Unit : mg/100g sample)

Free sugars	control ^{a)}	Enzyme A ^{b)}		Enzyme B ^{c)}	
		60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}	60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}
Glucose	93.9	210.6	272.8	101.8	109.3
Fructose	95.0	298.9	401.1	246.2	304.8
Sucrose	1391.4	1169.5	755.4	874.2	890.5
1-Kestose	128.4	263.1	290.0	66.1	65.3
Nystose	169.8	183.5	277.2	134.2	116.5
1-F-Fructosyl nystose	127.1	225.2	288.8	103.2	116.4
Total	2005.6	2350.7	2285.3	1525.7	1602.8

Remark a), b), c) and d) : refer to table 5.2

Table 5.5 Changes in free sugars of garlic juice ^{e)} extracted from garlic pulp residue hydrolyzed with enzyme

(Unit : mg/100g sample)

Compound	control ^{a)}	Enzyme A ^{b)}		Enzyme B ^{c)}	
		60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}	60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}
Glucose	93.9	199.3	247.0	109.3	160.1
Fructose	95.0	247.2	270.0	145.3	214.1
Sucrose	1391.4	1037.8	880.0	782.3	703.8
1-Kestose	128.4	235.2	202.7	93.9	92.2
Nystose	169.8	183.6	218.4	138.8	142.0
1-F-Fructosyl nystose	127.1	186.6	147.7	83.4	90.8
Total	2005.6	2089.7	1965.8	1353.0	1403.0

Remark a), b), c), d) and e) : refer to table 5.3

액을 구성하는 이들 당의 함량이 크게 변하는 것으로 나타났다. 그 변화의 정도는 효소를 마늘잔사에 처리한 경우보다는 직접 펄프에 처리한 것이, 분해시간이 짧은 처리

구 보다는 긴 처리구가 더욱 컸다. 또한 효소의 종류에 따라서도 차이가 있었다.

효소 A로 가수분해후 마늘착즙액을 제조한 경우 sucrose를 제외한 유리당은 모두 증가하였는데 펄프에 효소를 직접 가하여 분해한 경우가 잔사에 처리한 경우보다 더 증가하는 것으로 나타났다. 즉 대조구에 1391.4 mg%인 sucrose는 효소 A로 마늘펄프를 90분간 분해한 경우는 755.4 mg%이었으나 잔사에 처리한 경우에는 880.0 mg %을 나타내었으며 대조구에 95.0 mg%인 fructose는 각각 401.1mg% 및 270.0 mg%를 나타내었다.

효소 B로 가수분해후 마늘착즙액을 제조할 경우에는 glucose와 fructose는 증가하였으나 sucrose, 1-kestose, nystose 및 1-F-Fructosyl nystose는 감소하였다. 이러한 증감현상은 효소 A에서와 같이 마늘펄프에 직접 효소를 가하여 분해하는 경우가 잔사에 처리한 경우 보다 더욱 큰 것으로 나타났다.

식물중에 존재하는 것으로 알려진 fructooligosaccharide는 식물의 저장중 소멸되는 것으로 알려져 있다. Saito에 의하면 신선한 우영의 가식부에는 3.6% 정도의 fructooligosaccharide이 있지만 5℃에서 15일간 저장하면 1.8%만이, 20℃저장한 것은 0.9%만이 잔존하였다고 보고하였다.

위와 같은 결과를 종합하여 보면 마늘을 효소로 분해 후 착즙할 경우 탄수화물의 변화가 크게 일어남을 알 수 있었다. 효소 처리중의 유리당의 변화 원인은 정확히 파악하기는 어려우나 사용한 효소분해 과정중의 여러 화학반응과 사용한 효소의 순도에 기인한 것으로 생각된다. 본 실험에 사용한 효소가 상업용 효소이므로 우리가 목적으로 하는 효소 이외에도 다른 효소가 존재할 수도 있으므로 이들 효소에 의해 탄수화물이 분해 또는 역합성 작용을 할 수도 있을 것이다. 이에 대한 정확한 원인을 확인하기 위해서는 사용한 효소의 순도 및 성질 등을 더욱 밝혀야 하지만 마늘 중에 존재하는 탄수화물들의 이화학적인 성질에 대한 연구가 더욱 진행되어야 할 것으로 사료된다.

3. 유리 아미노산의 변화

효소로 마늘펄프를 분해하여 제조한 마늘착즙액의 유리 아미노산을 살펴보기 위하여 고속액체 크로마토그래피로 유리 아미노산 함량을 측정한 결과 Table 5.6 및 Table 5.7과 같다.

Table 5.6 Changes in free amino acids of garlic juice extracted from garlic pulp hydrolyzed with enzyme

(Unit : mg/100g sample)

Amino acids	control ^{a)}	Enzyme A ^{b)}		Enzyme B ^{c)}	
		60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}	60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}
Aspartic acid	6.6	14.0	35.7	14.1	10.7
Glutamic acid	39.1	67.2	68.3	59.1	49.9
Serine	2.9	15.6	24.5	17.0	18.8
Glycine	2.1	2.5	5.9	2.9	2.0
Histidine	24.6	21.2	17.5	24.3	22.5
Threonine	14.9	14.7	18.0	16.5	14.7
Arginine	602.3	601.7	655.3	605.9	649.3
Alanine	14.2	14.0	22.9	15.9	13.8
Proline	52.0	67.1	64.7	53.6	54.5
Tyrosine	91.3	87.3	85.2	93.0	83.5
Cysteine	11.6	15.8	17.3	13.5	13.7
Valine	11.6	14.0	19.1	16.0	14.2
Methionine	3.0	7.0	6.4	9.4	6.7
Isoleucine	7.1	4.8	6.9	6.3	4.3
Leucine	30.7	51.5	53.9	44.6	37.8
Lysine	16.5	14.6	23.4	18.8	12.4
Phenylalanine	21.6	12.1	13.8	27.6	31.5
Total	952.1	1025.1	1138.8	1038.4	1040.3

Remark a), b), c) and d) : refer to table 5.2

Table 5.7 Changes in free amino acids of garlic juice ^{e)} extracted from garlic pulp residue hydrolyzed with enzyme

(Unit : mg/100g sample)

Amino acids	control ^{a)}	Enzyme A ^{b)}		Enzyme B ^{c)}	
		60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}	60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}
Aspartic acid	6.6	9.4	10.2	10.9	8.0
Glutamic acid	39.1	42.7	36.8	35.4	52.8
Serine	2.9	10.3	3.1	15.8	13.5
Glycine	2.1	2.9	2.1	2.0	2.4
Histidine	24.6	26.4	18.1	22.5	16.0
Threonine	14.9	14.1	12.0	12.6	11.5
Arginine	602.3	625.7	630.1	644.3	651.4
Alanine	14.2	18.9	11.1	11.8	10.7
Proline	52.0	55.2	31.1	52.7	43.9
Tyrosine	91.3	87.9	92.6	91.9	100.1
Cysteine	11.6	11.1	14.9	12.1	9.8
Valine	11.6	17.2	13.9	13.7	11.5
Methionine	3.0	6.4	6.4	7.1	7.1
Isoleucine	7.1	6.0	21.5	12.1	6.9
Leucine	30.7	78.8	80.5	44.2	43.7
Lysine	16.5	25.3	13.0	15.3	18.4
Phenylalanine	21.6	17.2	22.9	19.5	36.3
Total	952.1	1055.5	1020.3	1023.9	1044.0

Remark a), b), c), d) and e) : refer to table 5.3

효소처리를 하지 않은 대조구의 유리 아미노산 함량은 Table 5.6에서 보는 바와 같이 마늘착즙액 100g당 952.1 mg이 함유되어 있었다. 이중 arginine이 602.3mg이 함유되어 전체 유리아미노산의 63.3%를 차지하였다. Glutamic acid는 39.1mg, serine은 2.9 mg, glycine은 2.1 mg, proline은 52.0 mg, tyrosine은 91.3 mg, lysine은 16.5 mg이 함유되어 있었으며 valine, isoleucine 및 cysteine은 각각 11.6mg, 7.1mg, 11.6mg이 함유되어 있었다.

효소로 마늘펄프를 분해하여 마늘 착즙액을 제조하면 유리 아미노산 함량은 증가하였다. 효소 A를 마늘펄프에 대하여 0.12%가하여 90분간 분해 후 착즙을 하면 유리아미노산 총량은 대조구에 비하여 19.6%가 증가하였고 그 밖의 처리구는 약 10% 정도 증가한 것으로 나타났다. 마늘펄프에 효소A 와 효소 B를 가하여 분해, 착즙한 처리구에 있어서는 aspartic acid, glutamic acid은, serine 및 leucine은 반응시간 60분 및 90분 처리구에 있어서 모두 증가한 반면 arginine은 반응 90분 처리구에서만 증가한 것으로 나타났다. 마늘 착즙잔사에 효소를 처리하여 착즙한 경우는 aspartic acid, glutamic acid, serine 및 leucine은 증가하였으며 arginine은 마늘펄프에 효소를 가한 경우와는 달리 반응 60분 이후에도 증가한 것으로 나타났다.

Granroth등의 연구에 의하면 마늘중의 serine, cysteine 및 valine은 향기전구물질인 allyl-L-cysteine sulfoxide, methyl-L-cysteine sulfoxide의 합성에도 관여한다고 하였다. 또한 Matikkala등은 마늘중의 γ -glutamylisoleucine과 glutathione등이 효소에 의해 분해되면 isoleucine, glutamic acid, cysteinylglycine이 생성된다고 한다.

4. 유기산의 변화

효소종류 및 분해조건에 따라 alliin의 분해산물인 pyruvic acid가 어느 정도 생성되고 마늘 착즙액중의 유기산 조성이 어떻게 변화하는 가를 알아보기 위하여 GC를 이용하여 유기산을분석한 결과 Table 5. 8과 Table 5.9와 같다.

효소를 처리하지 않은 마늘 착즙액인 대조구의 경우 마늘 100g당 821.3 mg의 유기산이 함유되어 있었다. 유기산중 citric acid가 387.8 mg, pyruvic acid가 141.5mg로 이들 두 유기산이 전체 유기산의 64%정도를 차지하였다. Malic acid는 112.6 mg, pyroglutaric acid는 18.5 mg이 함유되어 있었다. Lactic acid 및 succinic acid는 각각 76.5 mg 및 15.2 mg이 함유되어 있었고, oxalic acid 와 fumaric acid는 각각 33.9 mg 및 8.0mg 이 함유되어 있었다.

효소처리에 의해 수율을 향상시킨 마늘착즙액의 유기산 변화를 살펴보면 citric acid, malic acid 및 lactic acid는 거의 변화가 없었으나 alliin의 분해산물로 알려진

Table 5.6 Changes in organic acids of garlic juice extracted from garlic pulp hydrolyzed with enzyme

(Unit : mg/100g sample)

Organic acids	control ^{a)}	Enzyme A ^{b)}		Enzyme B ^{c)}	
		60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}	60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}
Lactic acid	76.5	82.9	81.7	84.5	85.6
Pyruvic acid	141.5	318.6	395.5	308.2	375.4
Oxalic acid	33.9	38.3	28.3	20.7	28.6
Malonic acid	14.9	16.1	13.3	9.5	8.3
Fumaric acid	8.0	7.0	8.2	5.9	5.5
Levulinic acid	12.4	12.4	12.8	15.5	13.8
Succinic acid	15.2	13.8	14.5	14.5	13.1
Malic acid	112.6	128.3	101.7	101.1	109.4
Citric acid	387.81	358.4	341.5	367.0	313.3
Pyroglutamic acid	18.5	16.4	12.8	13.9	14.9
Total	821.3	992.2	1010.3	940.8	967.9

Remark a), b), c) and d) : refer to table 5.2

Table 5.7 Changes in free amino acids of garlic juice^{e)} extracted from garlic pulp residue hydrolyzed with enzyme

(Unit : mg/100g sample)

Organic acids	control ^{a)}	Enzyme A ^{b)}		Enzyme B ^{c)}	
		60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}	60min. ^{d)}	90 min. ^{d)}
Lactic acid	76.5	70.8	73.1	80.9	79.5
Pyruvic acid	141.5	212.3	232.1	244.7	263.1
Oxalic acid	33.9	21.5	22.5	27.4	25.9
Malonic acid	14.9	7.6	9.0	10.9	12.5
Fumaric acid	8.0	6.3	5.7	7.0	8.7
Levulinic acid	12.4	13.1	11.6	10.4	13.5
Succinic acid	15.2	9.4	12.6	10.8	10.6
Malic acid	112.6	108.9	102.4	103.4	104.3
Citric acid	387.81	377.1	376.5	386.1	367.5
Pyroglutamic acid	18.5	12.7	12.6	12.8	12.5
Total	821.3	839.7	858.1	894.4	898.1

Remark a), b), c), d) and e) : refer to table 5.3

pyruvic acid는 유의적 차이가 있는 것으로 나타났다. 마늘펄프를 효소로 가수분해하여 착즙을 하면 효소를 처리하지 않고 착즙한 대조구에 비하여 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 pyruvic acid의 증가 경향은 가수분해 시간이 길수록 더욱 컸다. 착즙잔사를 효소로 가수분해하여 1차 착즙액과 혼합한 시료의 경우는 직접 효소를 가하여 착즙한 시료 보다 그 증가 경향은 작았으나 대조구에 비하여 1.6배 정도 증가 하였다. 마늘중의 pyruvic acid는 alliin이 alliinase에 의해 allylsulfenic acid 및 aminiacrylic acid로 분해되고 aminoacrylic acid는 물 1분자가 빠지면서 생성된다고 한다. 이렇게 생성된 pyruvic acid는 2차 반응에 의하여 다시 carbonyl화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다.

제 4절 요약

마늘펠프 및 착즙잔사에 효소를 가하여 가수분해후 착즙을 하면 수율이 10%~15%정도 향상시킬 수 있었다. 그러나 착즙과정에서 향미성분의 변화를 최소화할 수 있는 최적 착즙조건을 설정하기 위하여 효소 가수분해 방법에서 착즙수율이 높은 처리구간 즉 마늘펠프와 마늘펠프를 착즙하고 남은 잔사에 효소A와 효소B를 각각 0.12% 첨가하여 60분 및 90분간 가수분해하여 착즙한 마늘 extract의 향미성분 변화를 측정하였다.

효소처리조건에 따른 향기성분의 변화를 확인된 화합물의 총 피크면적을 기준으로 살펴보면 효소처리를 하지 않은 대조구에 비하여 효소를 직접 마늘펠프에 가하여 가수분해하여 착즙할 경우는 약간 향기성분이 감소하였으나 1차로 착즙하고 남은 잔사에 효소를 처리할 경우에는 대조구와 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 마늘의 각각의 향기성분간에는 차이가 있었다. 마늘의 대표적인 향기성분으로 알려진 diallyl disulfide는 효소처리에 의하여 감소하는 경향이 가장 큰 것으로 나타났다. 이러한 감소경향은 마늘 잔사에 효소를 처리한 경우보다는 마늘펠프에 효소를 처리한 경우 더욱 컸다.

효소로 가수분해후 착즙한 마늘 착즙액에 있어서 당함량의 변화는 큰 것으로 나타났다. 변화의 정도는 효소를 마늘잔사에 처리한 경우보다는 직접 펄프에 처리한 것이, 분해시간이 짧은 처리구 보다는 긴 처리구가 더욱 컸다. 또한 효소의 종류에 따라서도 차이가 있었다. 효소종류별로 보면 효소 A 보다는 B를 사용하여 가수분해할 때 당의 변화가 큰 것으로 나타났다.

효소로 마늘펠프를 분해하여 마늘 착즙액을 제조하면 유리 아미노산 함량은 증가하였다. 효소 A를 마늘펠프에 대하여 0.12%가하여 90분간 분해 후 착즙을 하면 유리아미노산 총량은 대조구에 비하여 19.6%가 증가하였고 그 밖의 처리구는 약 10% 정도 증가한 것으로 나타났다. 효소종류에 따른 차이는 없었다.

효소처리에 의해 수율을 향상시킨 마늘착즙액의 유기산 변화를 살펴보면 citric acid, malic acid 및 lactic acid는 거의 변화가 없었으나 allicin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid는 유의적 차이가 있었다. 마늘펠프를 효소로 가수분해하여 착즙을 하면 대조구에 비하여 2배 이상 증가하였다. 착즙잔사를 효소로 가수분해하여 1차 착즙액

과 혼합한 마늘착즙액이 직접 효소를 가하여 착즙한 것 보다 pyruvic acid이 적었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 착즙수율을 극대화하고 향미성분의 변화를 최소화하기 위해서는 효소 A를 착즙잔사에 0.12%가하여 60분 ~ 90분간 가수분해후 착즙한 액을 1차 착즙액과 혼합하는 공정을 선택하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 李昌福 : 대한 식물도감. 향문사, 서울, p203 (1979)
2. 李盛雨 : 高麗以前の 韓國食生活史 研究, 郷文社 P121 (1978)
3. 조재선 : 식품재료학, 기전연구소, p229 (1982)
4. 농림수산부 : 농림수산 주요통계, p298 (1998)
5. 농림수산부 : '96 과실 및 채소류 가공현황, p66 (1997)
6. 박무현, 김현구, 박노현, 조길석, 김병삼, 박형우, 권동진, 이동선 : 양념류 장기 저장방법 및 제품개발 연구, 한국식품개발연구원보고서, p229 (1990)
7. Bea, S.K. and Kim, M.R. : Storage stability of the concentrated garlic juices with various concentration methods. (in Korea) *Korean J. Food Sci.*, 30(3), 615-623 (1998)
8. Shin, D.B. : Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder. *ph.D. Thesis*, Chungang Univ., Korea (1995)
9. Kim, B.S. : A study on the concentration of garlic juice by centrifugal thin film evaporator(*Centri-Therm, Ct-1B*). *ph.D. Thesis*, national fisheries university of Pusanungang Univ., Korea (1990)
10. 허우덕, 하재호, 황진봉 : 김치성분의 분리동정 및 생성기작에 관한 연구, 한국식품개발연구원 보고서, p19 (1993)
11. 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). *J. of Korean Society of Analytical Sci.*, 2(2), 131-135 (1988)
12. Brodnitz, M.H. and Pascale, J.V.: Flavor components of garlic extract. *J. Agr.Food Chem.*, 19(2), 273 (1971)
13. Saghir, A.R., Mann, L.K., Bernhard, R.A. and Jacobsen, J.V. : Determination of aliphatic mono-and disulfides in allium by gas chromatography and their distribution in the common food species. *Pro.Am.Soc.Hort.Sci.*, 84, 386 (1964)

14. Yu, T.H., Wu, C.H. and Liou, Y.C. : Effects of pH Adjustment and Subsequent Heat Treatment on the Formation of Volatile Compounds of garlic, *J.Food Sci.*, 54(3), 632 (1989)
15. Koo, B.S., Ahn, M.S. and Lee, K.Y : Changes of volatile flavor components in garlic-seasoning oil, (in Korea). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 26(5), 520-525 (1994)
16. Saito, K., Masakazu Horie, Youji Hoshino and Norihide Nose : Determination of allicin in garlic and commercial garlic products by gas chromatography with flame photometric detection, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72(6), 917 (1989)
17. Granroth, B : Biosynthesis and decomposition of cysteine derivatives in onion and other *Allium* species. *Ann. Acad. Sci.Fenn. Ser. A2* 154, 1 (1970)
18. Matikkala, E.J. and Virtanen, A.I.: γ -Glutamyl peptidase in sprouting onion bulbs. *Acta Chem. Scand.* 19, 1261 (1965)
19. Mazelis, M and Crews, L. : Purification of the alliin lyase of garlic, *allium sativum L.* *Biochem. J.* 108, 725 (1968)

제 6장 전처리조건에 따른 향미성분 변화

여 백

제 1절 서론

백합과(Liliaceae) 파속(*Allium*)에 속하는 마늘(*Allium sativum* L.)의 원산지는 중앙아시아와 지중해연안 지방이라 전해지고 있으며 국내에서는 서산, 의성, 단양, 남해, 무안, 고흥 등지에서 주로 생산되고 있다.

마늘은 독특한 향미로 인해 직접 절임류로도 가공되지만 주로 김치, 즉석식품의 스프등에 향신료로 사용되고 있으며 최근에는 마늘의 항균작용, 암세포 억제작용, 항혈전작용 등의 생리적 효과가 규명되어 기능성식품의 원료로 사용되고 있다.

마늘의 독특한 향미성분은 마늘 조직이 파괴될 때 마늘 중의 alliin이 alliinase에 의하여 allicin과 pyruvic acid로 분해되고 allicin이 다시 diallyl thiosulfonate와 diallyl disulfide로 분해되며 이들이 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성함으로써 발생하는 것으로 알려져 있다. 이러한 연구는 1884년에 Wertheim이 마늘을 수증기 증류시켜 essential oil을 얻는데서 시작되었다. Semmler는 essential oil 성분 중에서 diallyl disulfide가 주성분이며, diallyl trisulfide와 diallyl tetrasulfide도 함유되어 있다고 하였다. Rundqvist는 마늘을 파쇄할 때 diallyl disulfide의 전구물질을 분리하여 glycoside라고 결론을 내리고 alliin이라 명명하였다. 그 후 Cavallito등은 마늘의 ethanol 추출물에서 항균성 물질인 allicin을 분리하여 그 구조가 diallyl thiosulfinate임을 확인하였다. Stoll과 Seebeck은 마늘의 methanol추출액에서 결정상의 아미노산인 (+)-S-allyl-L- cysteine sulfoxide를 분리하여 alliin이라 하였으며 이는 마늘 중에 존재하는 효소에 의해 allicin, pyruvic acid, ammonia를 생성한다고 보고하였다. Brodnitz등은 allicin이 마늘의 주요 성분으로 이는 monosulfide, disulfide, trisulfide 와 sulfur dioxide로 분해된다고 하였다. Saghir등과 Jacobsen등은 마늘중의 매운맛 성분은 diallyl disulfide, allyl methyl disulfide, allyl monosulfide 및 disulfide라 하였다. 마늘 중에는 alliin 이외에도 γ -glutamyl-S-propyl-cysteine과 γ -glutamyl-S-allyl-cysteine이 존재하는 것으로 알려져 있다. 이들은

alliinase에 의하여 분해되지 않고 γ -glutamylpeptiase와 γ -glutamyltranspeptidase에 의하여 thiosulfinates로 분해되어 마늘의 향미를 더욱 증진시킨다고 한다.

이러한 지금까지의 연구결과에 의하면 마늘의 독특한 향미성분은 마늘 중에 존재하는 전구물질과 이들을 분해하는 효소들에 의하여 생성되는 것으로 알려지고 있는데 효소는 일반적으로 온도, pH, 기질 및 중금속 등에 의하여 활성이 변화한다. Stoll과 Seabeach의 연구결과에 의하면 마늘 중에 존재하는 alliinase는 pH4~8에서 높은 활성을 나타내며 최적 작용온도는 37°C라고 하였다. 또한 Mazelis와 Crews에 의하면 alliinase는 S-methyl-L-cysteine sulfoxide에 대하여 가장 높은 활성을 나타내며 최적 pH는 6.5인 것으로 밝혀졌다.

최근에는 마늘의 항균작용, 암세포 억제작용, 항혈전작용 등과 같은 생리적 효과를 이용한 각종 마늘가공제품을 제조하고자 하지만 마늘의 독특한 냄새로 인하여 사용이 제한되고 있다. 마늘 냄새는 마늘 중에 존재하는 효소의 활성과 관계가 있어 효소활성을 적절히 조절한다면 소비자가 원하는 강도의 마늘냄새를 지닌 가공제품을 생산할 수 있을 것으로 사료된다. 마늘 중에 존재하는 효소활성은 가열처리에 의하여 조절할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 마늘에 열처리를 할 경우 향미성분의 변화경향을 측정하고자 하였다. 이를 위해 박피하지 않은 마늘쪽을 60°C~90°C의 범위에서 10°C간격으로 온도를 조절하면서 30분간 열풍 건조한 경우와 microwave(전자레인지)에서 10초간 가열한 경우 마늘의 향기성분, 유리당, 유리아미노산 및 유기산의 변화를 살펴보았다.

제 2절 재료 및 방법

1. 시 료

본 연구에 사용한 마늘은 '96년산 의성산 마늘을 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 서늘한 곳에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 전처리 조건

효소활성을 조절하기 위한 전처리조건으로는 열풍건조기와 전자레인지를 이용하였다. 열풍건조기를 이용한 예열처리는 박피하지않은 마늘을 트레이(40cm × 30cm)에 1 kg씩 담아 60℃, 70℃, 80℃ 및 90℃에서 각각 30분간 가열처리하였다. 전자레인지에 의한 예열처리는 10초간 실시하였다.

3. 시험방법

가. 향기성분 포집 및 분석

향기성분의 포집은 dynamic headspace법에 따라 Purge and Trap system인 Tekmar LSC 3000(Tekmer Co. USA)을 사용하였다. 시료는 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 1.0g에 내부표준 물질 25 mg을 시료병(55mm O.D.×120mm)에 취하여 질소로 Purging하면서 향기성분을 추출하였다. 이때 mount, bottom, valve 및 line 등의 온도를 각각 100℃로 고정하였고 stand-by temperature를 30℃이하로 하였다. Purge gas는 질소를 사용하였고 purging은 30psi의 질소를 분당 60ml속도로 30분간 실시하여 60~80mesh의 tenax GC(poly of 2,6-diphenyl-p-phenyloxide)가 충전된 흡착관(12"×1/8" stainless steel)에 향기성분을 흡착시켰다. 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50℃로 예비가열하고 180℃에서 3분간 가열 탈착을 실시하였다. Purge가 완료된 후 trap 내부에 남아 있는 물질을 제거하기 위하여 250℃에서 30분간 conditioning시켰다. 또한 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병은 완전 세척 후 120 ℃의 건조기에서 2시간 정도 건조시켜 잔여 향기성분이 없음을 관능적으로 확인한 후 사용하였다.

Dynamic headspace법으로 추출된 마늘의 휘발성 향기성분은 자동적으로 즉시

flame ionization detector(FID)와 DB-5 column(fused silica capillary column, 60m×0.31mmI.D., J&W Scientific, CA, USA)이 부착된 GC(Hewlett -Packard 5890, PA, USA)에 주입하였다. 이때 주입구 및 검출기의 온도는 각각 230℃ 및 250℃로 하였고 oven온도는 초기 35℃에서 3분간 유지하였다가 분당 1.5℃ 220℃까지 상승시킨 후 220℃에서 10분간 유지하였다. 운반기체로는 헬륨을 사용하여 분당 1.2ml 속도를 유지하였으며 split ratio는 1 : 20으로 하였다. 마늘착즙액의 향기성분 비교는 각 시료의 피크면적을 내부 표준물질의 피크면적으로 일정하게 하였을 때의 상대적인 값으로 나타내었다. 내부표준물질로는 diethyl disulfide (Waco chemical, japen) 25mg을 물 200 ml에 용해한 것을 사용하였다. 자동적분기의 조작조건은 zero =5, attenuation = 7, chart speed = 0.5 cm/min, area rejection = 50,000, threshold=5, peak width=0.04로 하였다.

나. 향기성분의 동정

GC에 의하여 분리된 향기성분의 동정은 gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS : Hewlett-Packard 5972 system, PA, USA)를 이용하였다. 향기성분의 추출 및 주입은 전술한 GC방법과 동일하게 하였다. 시료도입을 위한 interface 온도는 200℃, ionization voltage는 70eV, resolution은 1000, mass range는 30~300 m/e로 하였으며 그밖의 조건은 향기성분의 분리를 위한 GC조건과 같다. GC검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram의 피크와 MS에서 얻어진 total ion chromatogram (TIC)의 피크 확인은 n-alkane을 이용하여 구한 kovats' retention indices를 비교하여 구하였다. 향기성분의 동정은 표준물질이 있는것은 표준물질을 MS에 주입하여 얻어진 spectrum과 머무름 시간을 서로 비교하여 확인하였으며, 표준물질이 없는 것은 Wiley library의 spectrum과 비교하여 확인하였다.

다. 유리당

마늘중의 유리당 분석은 ion chromatograph을 이용하여 분석하였다. 마늘의 유리당 추출을 위해 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 1.0g을 삼각플라스크에 취하고 증류수로 전체 량이 100g이 되도록 하였다. 이에 음이온 및 양이온 혼합 교환수지 (mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A.) 3g을 넣고 18℃에서 150 rpm으로 4

시간 동안 교반 한 후 이온성 물질을 수지에 흡착, 제거하였다. 이온크로마토그래피를 위해 상등액을 membrane filter(pore size $0.2\mu\text{m}$)로 여과하여 이를 Table 6.1와 같은 조건의 이온크로마토그래프에 $10\mu\text{l}$ 를 주입하였다. 당의 정성 및 정량을 위해 glucose, fructose 및 sucrose는 Sigma 제품을(MO, USA), 1-kestose, nystose 및 1-F-furanosynstose는 Waco사(Osaka, Japen)제품을 사용하였다.

Table 6.1 Operating conditions for free sugar analysis by ion chromatography.

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

라. 유리아미노산

마늘중의 유리 아미노산은 HPLC(Water system, MA, USA)를 이용하여 AccQ-Tag방법에 의하여 분석하였다. 즉 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 1.0g을 삼각후라스크에 넣고 이에 75%에탄올 80 ml를 가하여 150 rpm으로 1시간 교반 한 다음 이를 100 ml로 정용하여 여과하였다. 여과액 5 ml를 취하여 감압건고 후 0.1N HCl 5 ml를 가하여 용해한 후 membrane filter(pore size $0.2\mu\text{m}$)로 여과하여 $5\mu\text{l}$ 를 HPLC에 주입하였다. 유리 아미노산 분석을 위해 칼럼은 Nova-Pak C_{18} (3.9 X 150mm, Water, MA, USA)을 사용하였고 칼럼의 온도는 33°C 로 유지하였다. 검출기는 형광검

출기(fluorescence detector, wavelength: Ex. 250nm Em. 395nm)를 이용하였고, 용매 A는 0.14 M sodium acetate(pH 5.02), 용매 B는 60% acetonitrile를 사용하였다. 용매는 gradient system을 이용하여 흘렸다. 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 용매A로 칼럼을 평형화하였다.

마. 유기산

마늘중의 유기산은 gas chromatograph을 이용하여 분석하였다. 유기산 추출을 위해 20 mesh 크기로 분쇄한 냉동마늘 4.0 g을 삼각플라스크에 취하고 이에 75% 에탄올 100 ml를 넣어 150 rpm에서 3시간 교반 후 여과하였다. 여과액을 감압 농축하여 에탄올을 제거한 후 mixed bed resin (TMD-8, Sigma, U.S.A.)에 유기산을 흡착시키고 100 ml 탈이온 정제수로 resin을 세척하였다. 흡착된 유기산은 6N 포름산(formic acid)으로 용출시켜 이를 감압건고하였다. 감압건고한 시료에 14% BF₃ /methanol용액 5 ml, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는 chloroform용액 2 ml 및 무수아황산나트륨을 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80℃의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화하였다. 이를 10 ml의 시험관에 옮긴 다음 4 ml의 포화 ammonium sulfate용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수 아황산 나트륨으로 탈수하여 0.4 μ l를 flame ionization detector(FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30m \times 0.32mm I.D., PA, USA)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, PA, USA)에 주입하여 분리하였다. Injector와 detector온도는 각각 250℃ 및 270℃로 하였고 오븐 온도는 70℃에서 1분간 유지한 후 분당 5℃씩 230℃까지 상승시켜 230℃에서 8분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 분당 유속을 1.2ml로 하였으며 split ratio는 1 : 60로 유지하였다. 유기산 표준품은 특급시약(Sigma Co. U.S.A.)을 사용하였고 계산은 Varian Chromatography Data System 402(U.S.A.)에 의해 내부표준법으로 정량하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 향기성분의 변화

마늘의 향기성분은 조직이 분해되면서 마늘 중에 존재하는 향기성분 전구물질과 이 전구물질을 분해하는 효소의 작용에 의하여 생성되므로 박피하지 않은 마늘쪽을 열풍건조기 및 microwave를 이용하여 가열 처리한 후 GC를 이용하여 휘발성향기성분을 분석하였다. GC/MS로 확인된 성분에 대하여 전처리조건에 따른 향기성분의 강도를 비교한 결과 Table 6.2와 같다. Table 6.2에서 보는 바와 같이 마늘의 향기성분은 예열처리 온도를 상승시킴에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 60℃에서 30분간 열풍건조기를 이용하여 예열처리한 것은 생마늘(대조구)과 유의적 차이가 없었으나 70℃ 이상에서 30분간 예열처리하면 예열처리 온도의 상승에 따라 향기성분은 감소하였다. 70℃, 80℃ 및 90℃에서 30분간 예열처리한 경우 대조구에 비하여 각각 20%, 31% 및 49%가 감소하였다.

예열처리에 의한 각각의 향기성분별 증감현상을 보면 예열처리 온도를 증가시키면 diallyl disulfide, diallyl sulfide, 3-allylthiopropionic acid, 1,4-dithiane, 2-butanal, dimethyl disulfide, 3-hydroxy-2-butanone, 2-pentanal은 감소한 반면, 2-propene-1-ol은 증가하였으며 2,4-dimethylfuran, 5-hexen-2-one, allyl methyl trisulfide는 70℃ 및 80℃에서는 증가하다가 90℃에서는 감소하는 것으로 나타났다. 4-mercapto-3-methyl crotonic acid는 80℃까지는 감소경향이 없었으나 90℃에서는 감소하는 것으로 나타났다.

Microwave에서 10초간 예열처리한 경우에는 열풍건조기에서 70℃~80℃에서 예열처리한 것과 유사한 경향을 나타내었다. diallyl disulfide, 3-allylthiopropionic acid, 1,4-dithiane, 2-butanal, diallyl sulfide, dimethyl disulfide, 3-hydroxy-2-butanone, 2-pentanal, 2-propene-1-ol은 감소하였으나 hexanal, cyclopropane carboxylic acid, cis-propenyl methyl disulfide는 증가하는 것으로 나타났다. 정과 최의 연구결과에 의하면 열풍건조한 마늘의 경우 diallyl disulfide가 70%정도 감소하였다고 한다.

Table 6.2 Changes in volatile compounds in garlic with various preheat treatments

(Unit : Area count/10000)

PN	Volatile compounds	Control*	Air blast dryer**				Microwave***
			60℃	70℃	80℃	90℃	
1	1-Propene	65.8	45.3	48.4	53.7	29.7	38.3
2	2-Propenal	192.1	168.8	184.8	124.7	69.7	197.1
3	2-Propene-1-ol	556.8	918.4	1310.6	1477.3	1275.6	503.8
4	Cyclopropane carboxylic acid	165.9	186.7	117.2	183.0	173.3	444.3
5	Chloroform	137.9	157.4	171.5	140.5	N.D	120.3
6	2-Butenal	360.7	332.4	10.1	N.D	N.D	54.1
7	Allyl methyl sulfide	59.2	56.9	78.2	56.1	49.1	85.2
8	3-Hydroxy-2-butanone	59.5	51.6	N.D	N.D	N.D	19.6
9	Isothiazole	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10	Dimethyl disulfide	57.8	40.3	25.9	27.2	9.8	22.1
11	2,4-Dimethylfuran	43.2	55.5	124.0	30.1	20.6	57.3
13	5-Hexen-2-one	205.8	211.7	230.0	230.1	55.4	181.3
14	Hexanal	45.8	55.5	68.9	43.3	34.7	176.8
15	Diallyl sulfide	315.0	227.4	299.4	263.0	258.2	260.5
16	1-Hexanol	32.7	53.9	49.3	41.8	21.5	33.5
17	1,4-Dithiane	923.2	931.3	633.5	397.7	397.2	730.3
18	Trans-propenyl methyl disulfide	19.2	32.4	38.7	18.8	12.6	23.1
19	Cis-propenyl methyl disulfide	178.9	214.7	118.7	137.7	99.4	235.1
20	4-Methyl-1,3-oxathiolane	297.4	257.6	503.7	266.7	135.2	193.3
21	2-ethoxy-1-propanol	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
22	Dimethyl trisulfide	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
23	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
26	Diallyl disulfide	9024.6	8617.0	7178.3	5535.6	4453.9	5985.4
27	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	588.6	530.4	561.8	544.1	416.5	479.0
28	3-allylthiopropionic acid	4102.8	3820.6	2042.3	2198.4	1208.4	3408.5
30	2-propyl thiophene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
32	Allyl methyl trisulfide	90.0	156.9	184.2	182.9	88.2	89.1
33	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	54.6	75.1	55.9	58.0	55.5	55.2
34	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	24.1	29.2	28.6	25.4	23.5	26.1
38	Diallyl trisulfide	34.8	31.7	30.7	32.4	22.4	23.3
39	Isobutyl isothiocyanate	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Total		17636.3	17258.7	14094.7	12068.5	8910.4	13442.6

* Sample was a fresh garlic.

** Samples were preheated by hot air drier for 30 min. with designated temperature.

*** Sample was preheated by microwave for 10 sec.

2. 유리당

열풍건조기 및 microwave로 예열처리를 하면 마늘중의 유리당 조성은 많은 변화를 하는 것으로 나타났다. 이러한 변화는 microwave로 처리한 경우보다는 열풍건조기를 이용한 경우 더욱 컸다. 열풍건조기를 이용하여 60℃~90℃에서 30분간 예열처리를 하면 glucose, fructose 및 fructooligosaccharide로 알려진 1-kestose, nystose, 1-F-fructosyl nystose는 감소하였다. 이러한 감소 경향은 예열처리 온도가 높을수록 컸으며 또한 fructooligosaccharide 보다는 단당류인 glucose와 fructose의 경우 더욱 큰 것으로 나타났다. 그러나 sucrose의 경우는 이들 유리당과는 반대로 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 예열처리를 하지 않은 대조구의 경우 시료 100 g에 712.7mg이 함유되어 있었으나 60℃ 및 70℃에서 30분간 예열처리를 하면 각각 943.1mg 및 957.6mg로 증가하였고 80℃에서는 70℃예열처리구보다는 감소하여 866mg를 나타내었다.

Table 6.3 Changes in free sugar content in garlic with various preheat treatments

(Unit : mg/100g sample)

Free sugars	Control*	Air blast dryer**				Microwave***
		60℃	70℃	80℃	90℃	
Glucose	175.4	82.9	71.2	79.1	57.6	159.1
Fructose	223.7	114.3	102.5	107.6	91.4	191.0
Sucrose	712.8	943.1	957.6	866.3	871.7	876.3
1-Kestose	126.7	114.1	83.9	71.2	76.5	135.7
Nystose	210.1	187.3	182.9	164.5	172.6	163.8
1-F-Fructosylnystose	143.9	120.1	111.0	100.6	121.5	98.1
Total	1592.63	1561.76	1509.05	1389.40	1391.23	1624.07

*, **, *** : Refer to Table 1.

Microwave를 이용하여 10초간 예열처리한 경우에는 일부 당이 변화하였으나 열풍건조기를 이용하여 예열처리할 경우에 비해서는 유리당의 변화가 훨씬 적은 것으로 나타났다. 즉 대조구에 있어서 glucose와 fructose의 함량은 각각 시료 100 g 당 175.4 mg와 223.7 mg가 함유되어 있었으나 Microwave를 이용하여 10초간 예열처리한 경우에는 각각 159.1 mg와 191.0 mg이 함유되어 있었다. 또한 1-F-fructosylnystose 와 nystose는 microwave처리를 하면 각각 163.8 mg 및 98.1 mg로 대조구에 비하여 22% 및 30%정도가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 열풍건조기에 의한 예열처리과정에서 감소한 것으로 나타났던 1-kestose는 7%정도 증가하였다. Sucrose의 경우는 22%정도 증가하여 열풍건조기를 이용하여 80℃~90℃ 예열처리한 경우와 유사한 함량을 나타내었다. 이러한 당의 변화 원인은 현재의 연구결과로는 규명하기가 어려우나 예열처리에 의하여 마늘 중에 존재하는 fructooligosaccharide는 분해되어 fuctose, glucose 및 sucrose로 되고 fuctose 및 glucose 화학반응에 의하여 분해 또는 다른 화합물 결합하여 소멸되는 것으로 추정된다. Fructooligosaccharide의 경우 우영, 보리, 귀리 등에 존재하는데 이는 저장 중에 소멸되는 것으로 보고되었다. Saito는 신선한 우영의 가식부에는 3.6% 정도의 fructooligosaccharide이 함유되어 있는데 이를 5℃ 및 20℃에서 각각 15일간 저장한 후 분석한 결과 1.8% 및 0.9%정도만이 잔존하였다고 보고하였다.

3. 유리아미노산

마늘에 열풍건조 및 microwave를 이용한 예열처리 공정을 적용할 경우 유리아미노산의 변화를 액체크로마토그래피를 이용하여 측정한 결과 Table 6.4와 같다. 열풍건조기를 이용하여 60℃~90℃에서 예열처리를 하면 총 유리아미노산 함량은 일반적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 감소 경향은 60℃~90℃범위에서는 유의적인 차이가 없었다. 유리아미노산 종류별로 보면 glutamic acid, threonine, arginine, proline, tyrosine, methionine, isoleucine 및 lysine는 감소하였으며 그 밖의 아미노산은 큰 변화가 없었다. Microwave로 10초간 예열처리 한 처리구는 대조구와 가장 유사한 유리아미노산 경향을 나타내었으나 이 경우에도 proline, methionine, isoleucine ,

lysine 및 phenylalanine은 감소하는 것으로 나타났다. Microwave로 예열처리한 경우 유리아미노산의 조성은 대조구와 가장 유사한 조성을 나타낸 것은 가열처리시간이 10 초에 불과하였기 때문인 것으로 사료된다.

Table 6.4 Changes in amino acids content in garlic with various preheat treatments

(Unit : mg/100g sample)

Amino acids	Control*	Air blast dryer**				Microwave***
		60℃	70℃	80℃	90℃	
Aspartic acid	14.5	10.9	14.4	14.5	22.9	30.1
Glutamic acid	58.3	25.7	28.1	22.3	32.4	12.0
Serine	21.4	16.9	16.8	19.1	25.7	38.2
Glycine	3.0	1.7	1.8	1.8	2.7	3.9
Histidine	19.4	12.1	12.8	15.3	18.9	24.5
Threonine	19.5	5.6	8.3	10.8	13.7	18.5
Arginine	503.4	361.5	397.1	405.8	371.4	541.8
Alanine	17.6	20.8	14.2	13.7	15.0	36.6
Proline	67.5	50.7	48.9	54.2	67.9	103.6
Tyrosine	150.1	132.3	133.9	139.1	137.4	128.2
Cysteine	35.1	31.3	41.4	17.2	18.9	34.8
Valine	19.2	12.9	11.6	12.0	15.0	22.6
Methionine	5.6	2.3	1.6	2.0	2.5	4.5
Isoleucine	3.9	1.9	1.7	1.4	1.7	11.8
Leucine	24.4	18.8	17.2	19.0	23.3	63.3
Lysine	12.1	4.4	5.2	5.7	6.7	33.5
Phenylalanine	16.4	20.4	10.1	9.6	10.8	82.8
Total	991.4	790.1	835.1	843.5	876.8	1190.7

*, **, *** : Refer to Table 1.

4. 유기산

열풍건조 및 microwave를 이용하여 마늘을 예열처리할 경우 유기산의 변화를 가스크로마토그래피로 분석한 결과 Table 6.5와 같다. Table 6.5에서 보는 바와 같이 예열처리를 할 경우 alliin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid를 제외하고는 변화가 없는 것으로 나타났다. 예열처리를 하지 않은 대조구의 pyruvic acid는 시료 100g당 143.0mg이었으나 80℃ 및 90℃의 열풍건조기에서 30분 예열처리를 하면 각각 124.7mg 및 92.1mg로 감소하였고, microwave로 10초간 예열처리한 경우는 115.9로 감소하였다. 이는 열처리에 의하여 alliin에 작용하여 allicin의 생성을 생성하는 것으로 보고된 alliinase가 열처리 정도에 따라 감소되었기 때문인 것으로 사료된다.

Table 6.5 Changes in organic acids content in garlic with various preheat treatments

(Unit : mg/100g sample)

Organic acids	control*	Air blast dryer**				Microwave***
		60℃	70℃	80℃	90℃	
Lactic acid	74.4	71.6	72.9	75.9	72.6	70.3
Pyruvic acid	143.0	137.9	143.7	124.7	92.1	115.9
Oxalic acid	35.2	32.8	48.6	38.9	31.0	32.4
Malonic acid	13.7	11.7	12.0	12.5	13.9	9.8
Fumaric acid	6.3	6.7	7.3	6.5	6.2	5.4
Levulinic acid	10.8	15.9	8.4	10.4	12.9	13.7
Succinic acid	19.8	13.8	19.8	14.9	15.6	14.4
Malic acid	112.2	99.9	108.8	103.2	109.9	92.7
Citric acid	356.1	341.1	347.3	338.5	344.5	361.2
Pyroglutamic acid	11.1	9.9	11.6	10.7	11.9	9.8
Total	771.5	791.4	838.8	805.5	788.6	715.8

*, **, *** : Refer to Table 1.

제 4절 요약

마늘의 향미특성을 조절하기 위해 박피하지 않은 마늘쪽을 60℃~90℃의 범위에서 10℃간격으로 온도를 조절하면서 30분간 예열처리한 경우와 microwave에서 10초간 가열한 마늘의 향미성분 변화를 측정하였다.

마늘의 향기성분은 예열처리 온도를 상승시킴에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 60℃에서 30분간 열풍건조기를 이용하여 예열처리한 것은 생마늘(대조구)과 유의적 차이가 없었으나 70℃이상에서 30분간 예열처리하면 예열처리 온도의 상승에 따라 향기성분은 감소하였다. 70℃, 80℃ 및 90℃에서 30분간 예열처리한 경우 대조구에 비하여 각각 20%, 31% 및 49%가 감소하였다. Microwave에서 10초간 예열처리한 경우에는 열풍건조기에서 70℃~80℃에서 예열처리한 것과 유사한 경향을 나타내었다. 예열처리에 의한 각각의 향기성분별 증감현상을 보면 예열처리온도를 증가시키면 diallyl disulfide, diallyl sulfide, 3-allylthiopropionic acid, 1,4-dithiane 등1은 감소한 반면, 2-propene-1-ol은 증가하였다.

열풍건조기를 이용하여 60℃~90℃에서 30분간 예열처리를 하면 glucose, fructose 및 fructooligosaccharide로 알려진 1-kestose, nystose, 1-F-fructosyl nystose는 감소하였다. 이러한 감소 경향은 예열처리 온도가 높을수록 컸으며 또한 fructooligosaccharide 보다는 단당류인 glucose와 fructose의 경우 더욱 큰 것으로 나타났다. 그러나 sucrose의 경우는 이들 유리당과는 반대로 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 Microwave를 이용하여 10초간 예열처리한 경우에는 일부 당이 변화하였으나 열풍건조기를 이용하여 예열처리할 경우에 비해서는 유리당의 변화가 훨씬 적은 것으로 나타났다.

마늘의 주요 아미노산인 arginine은 열풍에 의한 예열처리지 감소하였으나 microwave로 처리한 경우에는 감소경향이 없었으며 glutamic acid와 tyrosine는 모든 처리구에서 감소하였다. GC로 유기산을 분석한 결과 allicin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid는 처리온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고 그밖의 유기산은 변화가 없는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 李昌福 : 대한 식물도감. 향문사, 서울, p203 (1979)
2. 조재선 : 식품재료학, 기전연구소, p229 (1982)
3. Kamanna, V.S. and Chandrasekhara, N. : Biochemical and physiological effects of garlic(*Allium sativum* Linn.). *Journal of Scientific and Industrial Research*, 42, 353-357 (1983)
4. 度辺正 : Utilization of principles of garlic(in Japanese). *食品と科學*, 23(6), 40-42, (1980)
5. Mazelis, M and Crews, L. : Purification of the alliin lyase of garlic, *allium sativum* L. *Biochem. J.* 108, 725 (1968)
6. Wertheim, T. : Investigation of garlic oil. *Ann.*, 51, 289(1844). Cited. from *Advances in Food Res.*, 22, 73 (1976)
7. Semmler, F.W. : Uber das atherische ol des knoblauchs. *Arch.Pharm*, 230, 434 (1892)
8. Rundqvist, C. : Pharmacological investigation of Allinm bulbs, *Pharm. Notisblad*, 8 (1909)
9. Cavallito, C.J. and Bailey, J.H. : Alliin, the antibacterial principle of *allium sativum*. I.Isolation,physical properties, and antibacterialaction., *J. Am.Chem. Sco.*, 66, 1950(1944)
10. Cavallito, C.J., Buck, J.S., and Suter, C.M. : Alliin the antibacterial principle of *Allium Sativum*.II.Determination of the chemical structure *J.Am.Chem.Soc.*, 66, 1952 (1944)
11. Stoll, A. and Seebeck, E.: Chemical investigation on alliin,the specific principle of garlic. *Advan.Enzymol.*, 11, 377 (1951)
12. Stoll, A. and Seebeck, E. : Uber den enzymatischen abbau des alliiins und die eigenscha ften der alliinase. *Helv. Chim.Acta.*, 32, 197 (1949)

13. Brodnitz, M.H. and Pascale, J.V.: Flavor components of garlic extract. *J. Agr. Food Chem.*, 19(2), 273 (1971)
14. Saghir, A.R., Mann, L.K., Bernhard, R.A. and Jacobsen, J.V. : Determination of aliphatic mono- and disulfides in allium by gas chromatography and their distribution in the common food species. *Pro.Am.Soc.Hort.Sci.*, 84, 386 (1964)
15. Jacobsen, J.V., Bernhard, R.A. Mann, L.K. and Saghir, A.R.: Infrared spectra of some asymmetric disulfides produced by allium., *Arch.Bio.chem.Biophys.*, 104, 473(1964)
16. Virtanen, A.I.: Antimicrobial and antithyroid compounds in some edible vegetables. *Qual.plants Mater.Veg.*,18,8(1969). Cited from *Advances in Food Res.*, 22, 73(1976)
17. 김삼봉 : 마늘의 추출방법과 처리온도에 따른 Thiosulfinate 함량변화, 서울여자대학교 대학원 석사학위 논문 (1988)
18. Artacho martin-lagos, R. M.F. Olea Serrano and M.D.Ruiz Lopez : Determination of organic sulphur compounds in garlic extracts by gas chromatography and mass spectrometry. *Food Chem* 53, 91 (1995)
19. Artacho martin-lagos, R. M.F. Olea Serrano and M.D.Ruiz Lopez : Comparative study by gas chromatography-mass spectrometry of methods for the extraction of sulfur compounds in *allium cepa L.*, *Food Chem* 44, 305 (1992)
20. Yu, T.H., Wu, C.H. and Liou, Y.C. : Volatile compound from garlic, *J.Agric. Food Chem.*, 37, 725-728 (1989)
- 21 Yu, T.H., Wu, C.H. and Liou, Y.C. : Effects of pH Adjustment and Subsequent Heat Treatment on the Formation of Volatile Compounds of garlic, *J.Food Sci.*, 54(3),632(1989)
22. Yu, T.H. and Wu, C.H. : Stability of allicin in garlic juice, *J.Food Sci.*,54(4), 977 (1989)

23. Saito, K., Masakazu Horie, Youji Hoshino and Norihide Nose : Determination of allicin in garlic and commercial garlic products by gas chromatography with flame photometric detection, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72(6), 917(1989)
24. Seog H.M., Kim, S.S., Lee, Y.T., Hong, H.D. and Park, M.H : Studies on development of processing technology of domestic barley for promoting international marketability. Korea food research institute annual report, E1220-0419, p55(1993)

제 7장 냉동마늘을 이용한 제품개발

여 백

제 1절 서론

백합과(Liliaceae) 파속(*Allium*)에 속하는 마늘(*Allium sativum* L.)은 고추, 파 등과 더불어 농가소득의 중요한 경제작물로서 향신료는 물론 약용으로 사용되어 왔다.

마늘의 파종은 난지계 마늘을 파종하는 남해 및 도서지방에서는 8~9월에, 한지계 마늘을 파종하는 서산, 의성 및 단양등 내륙에서는 9~11월에 하며, 이듬해 5~7월에 수확되고 있다.

최근 국내 마늘의 생산량은 362,000~481,000톤 정도이며 이중 416,000톤~484,000톤이 소비되고 있다. '96년의 경우 마늘 생산 및 소비량은 각각 456,000톤 및 474,000톤으로 마늘 1점당 소비자 가격은 4,913원이었다. 그러나 '94년도의 생산 및 소비량은 각각 362,000톤 및 419,000톤으로 소비자가격은 8,051원이었다. 이와 같은 마늘의 생산 및 소비의 불균형은 2~3년을 주기로 발생하여 국내 생산농가 및 소비자에게 많은 경제적 손실을 주고 있다. 따라서 이러한 가격파동은 20%정도의 마늘을 소비자가 필요로 하는 가공제품 또는 장기저장방법을 개발하면 해결될 수 있을 것으로 사료된다.

마늘을 이용한 가공제품은 건조마늘분말, 마늘다대기, 마늘절임류, 마늘농축액 및 oleoresin 형태로 가공되고 있으나 현재 국내에서는 마늘절임류, 마늘다대기 및 건조마늘분말이 생산되고 있다. 마늘은 현재 98%정도가 생마늘 형태로 이용되고 있고 1%~2%정도만이 가공제품으로 이용되고 있다. '96년의 경우 6,129.1톤만이 가공원료로 이용되었다. 이와 같이 마늘을 이용한 가공제품의 생산이 저조한 이용은 우리의 식습관에도 기인하고 있으나 소비자가 요구하는 마늘을 소재로한 다양한 고품질의 가공제품을 생산하지 못한데도 더 큰 원인이 있다고 할 수 있다.

마늘의 저장방법으로는 저온 저장법, CA 저장법, 방사선 처리조사법, 화학약제 처리법 등이 있으나 현재 농가에서는 수확된 마늘을 서늘하고 통풍이 잘되는 곳에 30~40일간 두거나 또는 30℃~40℃의 열풍건조기에서 예건처리를 하여 수분함량이 64% 이하가 되도록 한 후 저온저장하고 있다. 저온 저장법으로 ASHRHE에서는 0℃, 70~75% RH에서 저장할 것을 권고하고 있으나 국내산 마늘의 경우 동결점이 -4℃~5℃

이므로 -4°C 에서 마늘표피의 수분을 12%정도로 예건하여 저장하고 있다. 마늘의 CA저장은 가스조성을 산소 2.4%, 이산화탄소 53%로 하고 상대습도 80~90%, 0°C 에서 저장할 것을 권고하고 있으며 발아억제인 maleic hydrazide을 살포한 후 저장하는 방법을 한 때 연구하기도 하였다. 그러나 발아억제인 maleic hydrazide의 살포는 신경성 경련독이 있어 여러 나라에서 사용을 금지하고 있다. CA저장은 저장효과면에서는 좋은 것으로 알려지고 있으나 저장고 건설 및 유지비가 많이 소요되어 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 현재 마늘의 장기 저장법으로 사용되고 있는 저온저장방법은 저장 6개월 이후부터는 발아 및 호흡작용으로 마늘의 품질이 저하되고, 호흡작용의 저해로 인하여 청변현상이 발생하고 있다. 식품을 2년이상 장기 저장할 수 있는 방법으로는 현재 냉동저장방법이 실용화되어 있으나 마늘을 냉동 저장하면 조직의 연화 및 갈변 현상으로 냉동마늘을 이용한 가공제품이 개발되어 있지 않다.

본 연구에서는 1차연도에 마늘을 -18°C 이하에서 15개월간 저장하면서 품질변화를 살펴보았으며 또한 냉동마늘을 해동하는 과정에서의 품질 변화를 측정 한 결과 냉동마늘을 이용하여 기존에 생산 시판되고 있는 마늘가공제품을 가공할 수 있는 가능성을 얻을 수 있었다.

따라서 마늘의 새로운 가공기술 개발에 관한 2차 연도에서는 마늘의 냉동저장법을 실용화하기 위한 일환으로 냉동마늘을 이용하여 마늘다대기, 동결건조제품 및 마늘빵 스프레드 제품을 개발할 수 있는 제조공정을 검토하고 제조공정에 따른 향미성분을 비롯한 품질변화를 측정하였다.

제 2절 마늘다대기 제조

1. 사용 원료

본 연구에 사용한 마늘은 '97년산 의성산 마늘을 가락동 농수산물 시장에서 구입하였다. 구입한 마늘은 박피후 Polyethylene 필름으로 포장하여 -20℃냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 냉동마늘의 동결분쇄 및 해동방법

가. 냉동분쇄

-20 ℃로 냉동된 마늘을 그대로 지름 5mm크기의 다공성 다이가 부착된 분쇄기(SCHARFEN L 82, Maschinenfabrik, Germany)에 넣고 냉동상태로 분쇄하였다.

나. 실온해동 및 microwave에 의한 해동

실온해동은 냉동마늘을 20℃로 유지된 항온기에서 microwave를 이용한 해동은 전자레인지에 이용하여 마늘중심부의 온도가 4℃될 때까지 해동하였다.

3. 포장 및 저장조건

냉동마늘을 이용하여 각각의 제조조건에서 제조한 시료를 polyethylene 필름에 200 g씩 넣어 포장내부의 공기를 제거한 후 sealing하였다.

3. 제조공정

냉동마늘을 해동하면 해동과정에서 세포의 파괴에 의하여 drip손실과 갈변화 현상이 발생하여 가공특성이 저하된다. 따라서 본 연구에서는 냉동마늘을 이용한 마늘다대기제품의 최적 가공조건을 설정하기 위하여 동결분쇄(해동하지 않고 동결상태에서 초과(chopper)를 이용하여 분쇄하는 방법)방법과 실온해동 및 microwave해동법에 의하여 해동하여 분쇄한 마늘다대기를 제조하였다(그림 7.1참조).

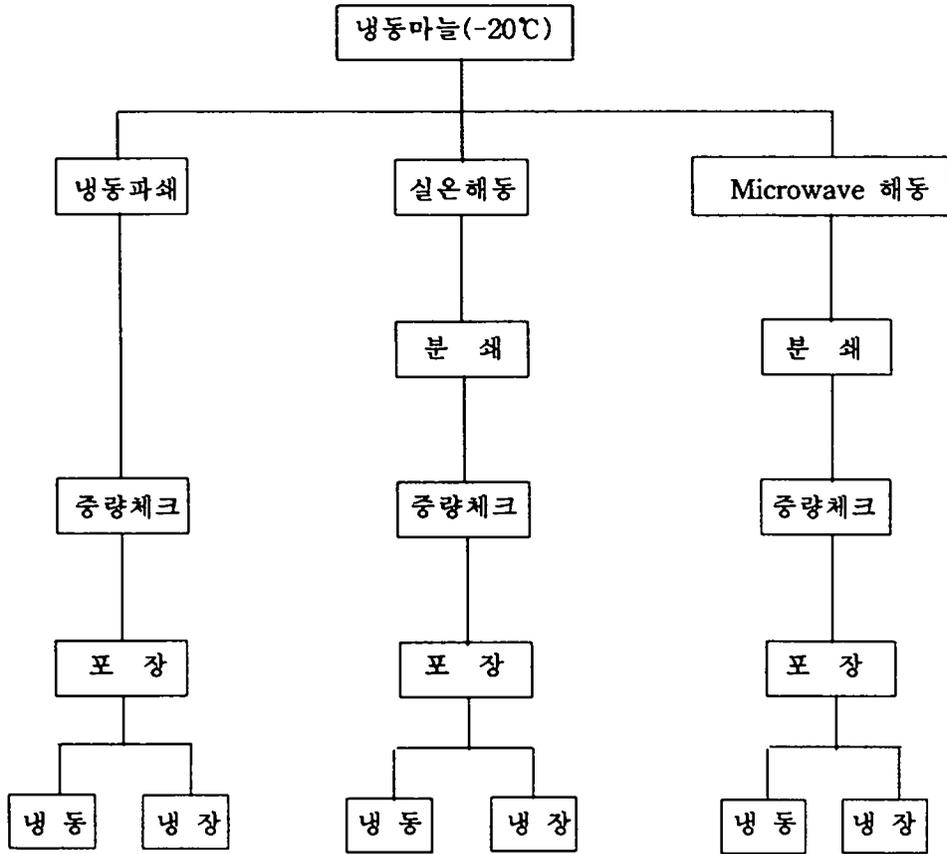


그림 7.1. 냉동마늘을 이용한 마늘다대기 제품의 제조공정

4. 품질변화측정

각각의 제조방법에 의하여 제조한 마늘 다대기 제품의 유통조건을 확립하기 위하여 냉동 및 냉장 유통중의 품질변화를 측정하였다. 냉동제품은 -18℃의 냉동고에 1개월간 보관하였고 냉장제품은 15일간 4℃의 냉장고에 보관한 후 품질변화를 측정하였다.

가. 표면색도의 변화

냉동마늘을 해동하면 갈변현상이 발생하고 이는 마늘다대기 제품을 유통할 경

우에도 발생하여 품질저하요인으로 크게 작용하고 있다. 따라서 각각의 제조방법에 의하여 제조된 마늘다대기 제품의 냉동 및 냉장중 마늘 표면색도를 색차계(Color and color difference meter, Model 600-UC-IV, YASUDA SEIKI SEIKAKUSHO Co.)를 이용하여 측정한 결과 표 7.1 및 표 7.2와 같다

표7.1 : 제조방법에 따른 마늘다대기 제품의 냉동저장중 색도변화

저장일	냉동분쇄			Microwave해동			실온해동		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
0	76.3	-2.2	19.0	65.4	-1.1	21.3	67.9	-1.4	21.7
15	76.1	-1.9	21.8	65.9	-1.2	23.8	67.1	-1.3	21.9
30	73.1	-1.6	18.4	65.4	-1.3	22.7	66.8	-1.1	25.1

표7.2 : 제조방법에 따른 마늘다대기 제품의 냉장저장중 색도변화

저장일	냉동분쇄			Microwave해동			실온해동		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
0	76.3	-2.2	19.0	65.4	-1.1	21.3	67.9	-1.4	21.7
1	50.1	-2.0	14.7	47.7	-1.5	13.0	49.2	-2.0	15.1
3	50.1	-2.3	13.4	46.0	-2.3	13.3	46.9	-2.5	13.3
7	47.4	-5.5	13.1	45.8	-4.7	13.4	44.0	-5.8	13.1
15	48.4	-3.5	13.7	45.0	-5.3	12.9	46.5	-5.2	14.4

표 7.1에서 보는 바와 같이 각기 다른 해동조건에서 제조한 마늘다대기를 냉동저장한 결과 microwave 및 실온에서 해동을 하면 마늘다대기 제품의 색이 해동과정을 거치지 않고 직접 동결상태에서 분쇄하여 제조한 제품보다 갈변화가 더욱 심하

게 발생하였다. 즉 마늘다대기를 30일간 냉동저장 경우 동결상태에서 분쇄하여 제조한 시료의 밝기를 나타내는 L값이 73.1인 반면 microwave 및 실온에서 해동하여 제조한 시료의 L값은 각각 65.4 및 66.8를 나타내었다. 냉동저장의 경우 저장기간에 따른 색의 변화는 나타나지 않았다. 그러나 표 7.2에서 보는 바와 같이 냉장저장을 할 경우에는 냉동저장과는 달리 저장 1일만에 해동조건과 상관없이 모두 갈변화가 심화되는 것으로 나타났다.

동결하지 않은 생마늘을 가지고 마늘다대기를 만들 경우 유통중의 색의 변화를 최소화하기 위하여 비타민 C, cysteine등을 첨가한 후 불활성가스를 이용한 포장하고 있다. 그러나 위와 같이 냉동마늘을 해동하지 않고 동결상태에서 파쇄하여 -18°C 이하의 온도에서 저장 및 유통을 하면 갈변화에 의한 색의 변화는 문제가 없을 것으로 사료된다.

나 향기성분

마늘다대기를 제조함에 있어서 실온해동 및 microwave로 해동한 후 제조한 시료들과 해동하지 않고 동결상태에서 분쇄하여 제조한 시료를 냉동 및 냉장조건하에 각각 저장한 후 휘발성 향기성분을 GC로 측정된 결과 표 7.3 및 표 7.4와 같다. 표 7.3에서 보는 바와 같이 microwave해동 및 실온해동을 한 시료는 해동과정을 거치지 않고 동결상태에서 분쇄하여 제조한 시료를 냉동 저장할 경우에는 휘발성향기성분간에 차이가 있는 것으로 나타났다. 즉 실온 및 microwave로 해동하여 제조한 시료에 있어서 cyclopropane carboxylic acid, 2-butenal, 3-hydroxy-2-butanone, dimethyl disulfide, 1,4-dithiane는 동결 분쇄하여 제조한 시료에 비하여 증가하였으나 2-propene-1-ol, 5-hexen-2-one, hexanal, 4-mercapto-3-methyl crotonic acid 및 3-allylthio-propionic acid는 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 실온 및 microwave로 해동한 시료간에는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

한편 해동조건을 달리하여 제조한 마늘다대기 제품을 1주일간 냉장 저장한 경우에 있어서는 동결상태로 분쇄하여 제조한 제품에 비하여 실온 및 microwave로 해동한 경우 propenal, 2-propene-1-ol, cyclopropane carboxylic acid, 2,4-dimethyl-furane, hexanal, 1,4-dithiane, cis-propenyl methyl disulfide, 4-methyl-1,3-oxathio-

표7.3 : 제조방법에 따른 냉동저장 마늘다대기 제품의 휘발성향기성분 변화

(unit : peak area /10000)

PN	RT	Flavor compound	냉동과쇄	실온해동	Microwave해동
1	5.341	1-Propene	37.4	27.0	22.5
2	5.497	Unknown	38.2	95.3	77.5
3	6.221	2-Propenal	239.9	220.8	201.1
4	6.887	2-Propene-1-ol	957.7	364.7	404.1
5	7.250	Unknown	238.2	302.3	304.0
6	7.407	Cyclopropane carboxylic acid	206.8	285.8	235.1
7	7.565	Unknown	187.0	224.3	194.1
8	7.910	Chloroform	122.5	115.1	110.7
9	8.560	Unknown	10.2	9.9	16.7
10	8.962	2-Butenal	444.3	1849.6	1623.2
11	9.938	Unknown	31.5	10.2	8.8
12	10.376	Allyl methyl sulfide	75.1	78.5	95.1
13	11.030	3-Hydroxy-2-butanone	36.3	91.2	79.4
14	12.720	Dimethyl disulfide	57.2	147.4	132.8
15	13.150	2,4-Dimethylfuran	50.1	31.7	55.1
16	14.703	5-Hexen-2-one	220.1	55.3	49.4
17	16.330	Hexanal	262.0	180.4	181.3
18	21.068	Diallyl sulfide	277.6	217.7	275.7
19	21.817	Unknown	70.6	96.6	106.6
20	23.609	Unknown	23.7	20.5	21.1
21	23.940	1-Hexanol	19.7	17.1	28.5
22	25.188	Unknown	156.0	126.6	134.0
23	26.485	1,4-Dithiane	600.4	721.0	763.4
24	27.768	Trans-propenyl methyl disulfide	17.4	14.9	16.5
25	28.702	Cis-propenyl methyl disulfide	409.3	364.0	403.0
26	30.589	4-Methyl-1,3-oxathiolane	225.8	177.9	209.2
27	31.707	Dimethyl trisulfide	3.4	ND	ND
28	35.469	Allyl 2,3-epoxypropyl sulfide	21.5	8.8	8.5
29	35.945	Unknown	ND	ND	ND
30	39.731	Unknown	22.0	20.4	29.3
31	44.401	Diallyl disulfide	5446.0	5484.3	5619.6
32	45.424	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	498.9	354.4	359.3
33	46.260	3-Allylthiopropionic acid	2173.6	1856.1	1751.2
34	49.751	Allyl methyl trisulfide	93.1	73.5	84.8
35	54.525	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	106.4	96.5	101.8
36	57.030	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	79.9	96.7	80.1
37	65.749	Diallyl trisulfide	30.0	36.5	30.7
Total			13489.9	13872.7	13814.3

표7.4 : 제조방법에 따른 냉장저장 마늘다대기 제품의 휘발성향기성분 변화

(unit : peak area /10000)

PN	RT	Flavor compound	냉동파쇄	실온해동	Microwave해동
1	5.341	1-Propene	67.8	137.1	86.0
2	5.497	Unknown	90.0	146.5	139.7
3	6.221	2-Propenal	473.3	413.7	380.4
4	6.887	2-Propene-1-ol	3441.3	2765.5	2517.4
5	7.250	Unknown	298.3	244.9	233.8
6	7.407	Cyclopropane carboxylic acid	399.9	281.6	308.9
7	7.565	Unknown	353.8	340.4	332.6
8	7.910	Chloroform	212.8	175.1	189.2
9	8.560	Unknown	51.2	43.3	43.3
10	8.962	2-Butenal	5000.7	17745.3	17630.3
11	9.938	Unknown	36.3	11.0	8.1
12	10.376	Allyl methyl sulfide	407.5	340.7	400.5
13	11.030	3-Hydroxy-2-butanone	497.8	677.7	742.9
14	12.720	Dimethyl disulfide	406.1	970.3	990.0
15	13.150	2,4-Dimethylfuran	317.9	255.2	220.8
16	14.703	5-Hexen-2-one	157.6	89.1	78.5
17	16.330	Hexanal	390.2	345.7	231.9
18	21.068	Diallyl sulfide	685.7	547.5	628.6
19	21.817	Unknown	140.0	36.8	65.4
20	23.609	Unknown	37.7	22.4	29.4
21	23.940	1-Hexanol	79.5	42.7	48.5
22	25.188	Unknown	131.9	121.7	147.5
23	26.485	1,4-Dithiane	915.7	834.9	802.3
24	27.768	Trans-propenyl methyl disulfide	54.0	59.1	59.5
25	28.702	Cis-propenyl methyl disulfide	776.3	472.7	544.7
26	30.589	4-Methyl-1,3-oxathiolane	1236.5	690.7	910.6
27	31.707	Dimethyl trisulfide	17.8	17.2	13.7
28	35.469	Allyl 2,3-epoxypropyl sulfide	72.2	29.5	19.1
29	35.945	Unknown	34.2	34.4	22.4
30	39.731	Unknown	35.2	20.0	26.4
31	44.401	Diallyl disulfide	10145.3	9788.7	9378.6
32	45.424	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	1115.6	1295.0	1278.8
33	46.260	3-Allylthiopropionic acid	2979.5	3102.9	2938.2
34	49.751	Allyl methyl trisulfide	451.7	511.3	486.9
35	54.525	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	103.8	99.3	138.2
36	57.030	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	22.0	14.2	30.1
37	65.749	Diallyl trisulfide	40.7	50.1	42.7
Total			31678.0	42774.3	42145.7

lane, diallyl disulfide는 감소하였으나, 2-butenal은 3배, 3-hydroxy-2-butanone은 1.5배, dimethyl disulfide는 2배 정도 증가하였다. 총 피크면적을 기준으로한 전체적인 향기성분을 보면 냉장저장할 경우 실온 및 microwave로 해동하면 휘발성성분 함량이 증가하는 것으로 나타났다.

다. 유리당

유리당을 분석한 결과 동결상태로 분쇄하여 제조한 시료와 microwave로 해동한 시료의 유리당조성을 분석한 결과 유의적 차이가 없었으나 실온 해동하여 냉동저장한 제품은 nystose함량이 냉동분쇄하거나 microwave로 해동한 제품보다 높은 것으로 나타났다. 또한 1주간 냉장 저장한 마늘의 경우에는 시료간에 유리당조성이 차이가 있는 것으로 나타났다. 냉장저장의 경우 냉동분쇄한 것보다 실온 및 microwave로 해동을 하여 제조한 시료의 sucrose함량이 매우 낮은 것으로 나타났으며 실온해동보다는 microwave로 해동한 제품이 더 낮았다. 1-kestoes의 경우 microwave해동을 한 경우에는 45%정도가 감소하였고 nystose는 실온 및 microwave로 해동을 하면 25% 증가하는 것으로 나타났다. Glucose는 동결분쇄방법에 의하여 제조한 냉장마늘에 있어서 209mg%가 함유되어있었으나 microwave로 해동하여 제조한 시료에 있어서는 401.1 mg%가 함유되어 있었다.

표7.5 : 제조방법에 따른 냉동저장 마늘다대기 제품의 유리당함량 변화

(Unit : mg/100g sample)

Free sugars	냉동파쇄	실온해동	Microwave해동
Glucose	49.77	53.95	34.05
Fructose	72.85	85.95	80.28
Sucrose	899.56	898.84	901.24
1-Kestose	113.29	117.07	102.62
Nystose	154.28	190.44	161.63
1-F-Fructosyl nystose	131.31	147.18	128.17
Total	1421.06	1493.43	1408.00

표7.6 : 제조방법에 따른 냉장저장 마늘다대기 제품의 유리당함량 변화

(Unit : mg/100g sample)

Free sugars	냉동과쇄	실온해동	Microwave해동
Glucose	209.49	281.46	401.09
Fructose	571.63	524.25	586.98
Sucrose	712.93	476.59	128.85
1-Kestose	186.06	193.25	102.77
Nystose	121.18	152.21	159.94
1-F-Fructosyl nystose	102.56	103.05	125.66
Total	1903.86	1730.81	1505.28

표7.7 : 제조방법에 따른 냉동저장 마늘다대기 제품의 유리 아미노산 함량변화

(Unit : mg/100g sample)

Amino acids	냉동과쇄	실온해동	Microwave해동
Aspartic acid	17.8	17.9	18.8
Glutamic acid	47.3	42.9	37.2
Serine	29.0	30.8	23.9
Glycine	3.2	2.8	4.1
Histidine	30.8	27.6	26.6
Threonine	20.2	20.9	16.5
Arginine	795.3	777.1	796.2
Alanine	40.8	45.3	37.8
Proline	71.5	75.8	59.9
Tyrosine	134.3	151.1	135.6
Cysteine	5.3	5.9	4.6
Valine	20.2	22.5	17.8
Methionine	1.8	3.2	2.6
Isoleucine	5.3	5.2	3.8
Leucine	18.6	23.7	13.0
Lysine	6.4	11.7	11.7
Phenylalanine	18.5	17.7	16.5
Total	1266.2	1282.1	1226.5

라. 유리아미노산

1개월간 냉동저장한 마늘다대기 제품의 유리아미노산을 분석한 결과 실온 및 microwave로 해동한 후 제조한 마늘다대기의 총 유리아미노산 함량은 시료 100g당 각각 1282.1mg 및 1226.5mg이 함유되어 있었다. 또한 해동하지 않고 제조하여 냉동저장 시료는 1266.2mg이었다. 유리 아미노산 종류별 변화를 보면 glutamic acid, proline 및 serine은 microwave로 해동하여 제조한 시료의 경우 감소하였다. Lysine의 경우는 동결분쇄보다 실온 및 microwave로 행동할 경우 증가하는 것으로 나타났다.

표7.8 : 제조방법에 따른 냉장저장 마늘다대기 제품의 유리 아미노산 함량변화

(Unit : mg/100g sample)

Amino acids	냉동파쇄	실온해동	Microwave 해동
Aspartic acid	17.0	23.0	16.2
Glutamic acid	68.4	86.1	58.5
Serine	28.4	29.2	20.2
Glycine	3.1	4.0	3.4
Histidine	25.8	22.0	28.6
Threonine	21.4	21.4	16.1
Arginine	754.4	713.5	774.8
Alanine	38.1	44.1	36.0
Proline	66.3	75.8	50.8
Tyrosine	165.3	169.9	140.0
Cysteine	4.4	5.0	5.7
Valine	17.6	19.2	12.9*
Methionine	3.3	2.1	3.0
Isoleucine	8.2	5.2	5.0
Leucine	25.9	37.0	19.8
Lysine	7.5	13.6	10.6
Phenylalanine	18.8	14.8	16.9
Total	1273.9	1285.8	1218.5

표 7.8에서 보는 바와 같이 냉장상태로 1주간 저장한 시료의 경우도 해동방법을 달리함에 따른 총유리아미노산의 유의적 차이는 없었다. 유리 아미노산 종류별 변화를 보면 glutamic acid, serine, tyrosine, 및 leucine은 microwave로 해동을 하여 제

조한 냉장마늘다대기의 경우 감소하였다. 1개월간 냉동저장 시료와 과 1주간 냉장저장한 시료를 비교하면 냉장저장의 경우 glutamic acid, tyrosine, leucine 함량이 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

마. 유기산

냉동마늘을 실온 또는 microwave을 이용하여 해동한 마늘다대기와 냉동상태로 분쇄후 제조한 마늘다대기를 냉동 또는 냉장저장하여 유기산을 측정된 결과 표7.9 및 표 7.10과 같다. 마늘 중에 존재하는 주요 유기산인 citric acid, malic acid 및 lactic acid의 함량에 있어서는 유의적 차이는 없었으나 pyruvic acid는 해동조건에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. 실온 및 microwave로 해동한 후 1개월간 냉동저장한 마늘다대기의 pyruvic acid는 시료 100g당 각각 183.3mg 및 166.0mg이었으나 냉동분쇄한 시료는 147.0mg으로 실온 및 microwave로 해동한 시료에 비하여 20~35mg 정도가 낮은 것으로 나타났다.

표7.9 : 제조방법에 따른 냉동저장 마늘다대기 제품의 유기산 함량변화

(Unit: mg/100g sample)

Organic acid	냉동파쇄	실온해동	Microwave 해동
Lactic acid	71.9	82.3	78.1
Pyruvic acid	147.0	183.3	166.0
Oxalic acid	29.8	31.7	35.6
Malonic acid	9.3	8.5	11.0
Fumaric acid	5.7	5.3	6.2
Levulinic acid	10.7	13.1	10.1
Succinic acid	13.5	15.7	17.4
Malic acid	98.3	101.5	98.6
Citric acid	345.0	354.1	368.1
Pyroglutamic acid	18.8	21.0	12.5
Total	750.0	816.5	803.6

냉동마늘을 냉동상태에서 분쇄하여 제조한 다대기 제품에 비하여 실온 및 microwave로 해동한 후 제조한 것 보다 allicin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid가 증가하는 현상은 냉장저장조건에 있어서도 증가하였다. 냉동분쇄한 냉장 마늘다대기 시료 100g 당 161.5mg이었던 pyruvic acid는 실온 및 microwave로 해동한 시료에 있어서는 각각 189.0mg 및 171.3mg가 함유되어 있는 것으로 나타났다.

표7.10 : 제조방법에 따른 냉장저장 마늘다대기 제품의 유기산 함량변화

(Unit: mg/100g sample)

Organic acids	냉동파쇄	실온해동	Microwave해동
Lactic acid	77.0	83.9	83.8
Pyruvic acid	161.5	189.0	171.3
Oxalic acid	29.2	34.8	30.4
Malonic acid	9.8	10.2	10.1
Fumaric acid	4.5	6.5	4.6
Levulinic acid	12.2	12.2	8.4
Succinic acid	16.2	16.9	16.7
Malic acid	98.1	99.5	101.0
Citric acid	329.7	344.9	334.3
Pyroglutamic acid	15.3	19.0	15.2
Total	753.5	816.8	775.8

5. 마늘다대기 제품의 최적 가공조건

냉동마늘을 이용하여 마늘다대기 제품을 가공하는 방법을 검토하였다. 이를 위해 실온 및 microwave를 이용한 해동법과 동결상태에서 분쇄하여 냉장 및 냉동조건에서의 표면색도, 휘발성 향기성분, 유리당, 유리아미노산 및 유기산의 변화를 측정하였다. 마늘다대기 제품에 있어서 가장 문제가 되고 있는 갈변화에 의한 색의 변화는 냉동저장의 경우 변화가 없었으나 냉장저장의 경우는 저장 1일 이후부터 심하게 발생하였다. 휘발성향기성분에 있어서는 냉장제품이 냉동제품에 비하여 2배 이상 증가하였으나 냉동저장구에서는 해동조건에 따라 변화가 발생하지 않은 반면 냉장조건에서

는 마늘의 대표적인 냄새성분인 diallyl disulfide는 감소하나 반면 2-butenal, 3-hydroxy- 2-butanone, dimethyl disulfide는 2배 이상 증가하였다. 유기산을 분석한 결과 냉동 및 냉장조건에 있어서 모두 allicin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid는 해동후 제조할 경우에는 냉동분쇄하여 제조한 시료에 비하여 10%이상 증가하였다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 냉동마늘을 이용하여 마늘다대기를 제조 유통하기 위해서는 동결상태에서 그대로 초파를 이용하여 분쇄후 일저량 씩 포장하여 냉동유통을 하면 마늘다대기 제품의 유통중 발생하는 품질변화를 최소화하면서 1년이상 유통이 가능할 것으로 사료된다.

제 3절 냉동건조제품

1. 사용 원료

본 연구에 사용한 마늘은 '97년산 의성산 마늘을 가락동 농수산물 시장에서 구입하였다. 구입한 마늘은 박피후 Polyethylene 필름으로 포장하여 -20℃냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 냉동마늘의 냉동분쇄 및 해동방법

가. 동결분쇄

-20℃로 냉동된 마늘을 그대로 지름 5mm크기의 다공성 다이가 부착된 분쇄기(SCHARFEN L 82, Maschinenfabrik, Germany)에 넣고 냉동상태로 분쇄하였다.

나. 실온해동 및 microwave에 의한 해동

실온해동은 냉동마늘을 20℃로 유지된 항온기에서 microwave를 이용한 해동은 전자레인지에 의하여 마늘중심부의 온도가 4℃될 때까지 해동하였다.

3. 동결건조조건

냉동건조 조건은 건조실의 압력 및 가열판의 온도를 각각 0.4torr 및 40℃로 하였고 시료량은 300그램을 정확히 취하여 20시간 건조하였다. 냉동 건조기(FD5512, IL SHIN, Korea)는 일일 최대 12kg의 물을 승화시킬 수 있으며 건조실은 원통형의 선반식으로 내부 원통 크기는 500mmΦ×520mm L이고 건조트레이의 폭×길이×두께는 각각 300mm×400mm×4mm인 것을 사용하였다. 냉동건조마늘은 진공 포장필름에 200 g씩 넣어 포장내부의 공기를 제거한 후 sealing하여 보관하면서 사용하였다..

3. 제조공정

시중에 유통되는 마늘건조제품은 열풍건조방법에 의해 건조된 마늘이 주류를 이루고 있으나, 마늘을 열풍건조하면 마늘 중에 존재하는 다당류로 인하여 수분을 10% 이하로 유지하기 어려우며 과도한 가열건조에 의해 갈변화가 심화되고 또한 향기성분

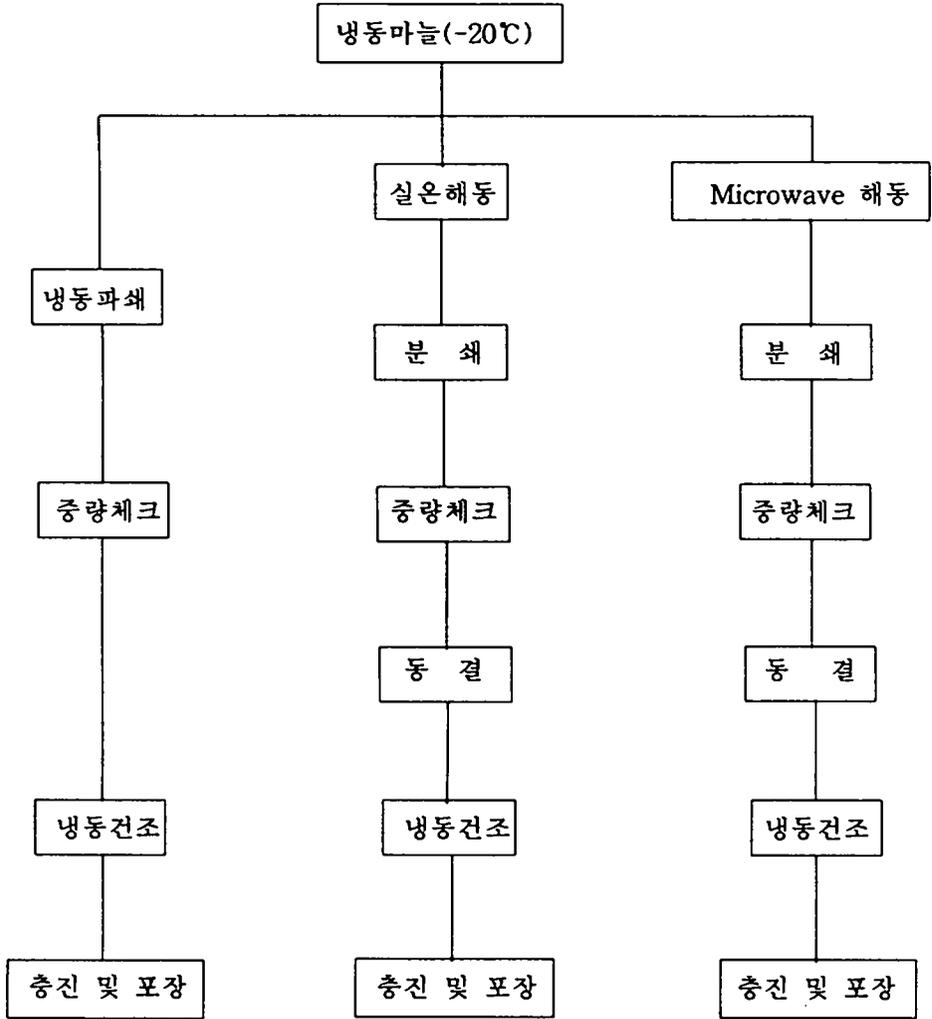


그림 7.2. 냉동마늘을 이용한 냉동건조 마늘의 제조공정도

의 손실이 매우 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 고품질의 마늘건조제품을 생산하기 위해서는 제조비용이 높기는 하지만 향기성분의 변화를 최소화할 수 있고 수분함량을 4%이하로 유지할 수 있는 동결건조방법이 이용되고 있다.

현재 생산되고 있는 냉동건조마늘은 냉장온도에서 저장한 생마늘을 박피, 세척하여 2~3mm 정도로 세절한 후 이를 -20℃이하의 온도에서 동결하여 동결건조기에서 건조하고 있다. 냉장온도에서 저장된 마늘은 저장중 마늘의 생리작용에 의해서 발아가 일부 진행되고 생리작용에 의하여 청변현상이 발생하므로 해서 제품의 품질이 저하될 수 있다. 그러나 동결건조 마늘 제조에 냉동마늘을 사용하면 냉장저장중의 품질저하를 방지할 수 있을 뿐 만 아니라 chopper을 이용하여 동결상태에서 파쇄하여 곧 바로 냉동건조를 하므로써 해동과정에서 오는 품질손실을 최소화 할 수 있었다.

따라서 냉동저장마늘을 이용하여 제조할 수 있는 가장 좋은 제품중의 하나가 냉동건조 마늘이라 사료된다. 이를 위해 본 연구에서는 냉동마늘을 이용하여 해동조건 즉 동결된 마늘을 해동과정을 거치지 않고 파쇄한 후 즉시 냉동건조한 제품과 실온 및 microwave를 이용하여 해동후 동결하여 냉동건조한 제품의 향미성분을 비롯한 품질 변화를 측정하였다(그림 7.2 참조).

4. 품질변화

냉동마늘의 해동조건을 달리하여 각각의 제조방법에 따라 제조한 냉동건조 마늘의 품질변화를 측정한 결과 다음과 같다.

가. 냉동건조 마늘의 화학적 일반조성

냉동마늘을 해동하지 않고 동결상태에서 분쇄한 후 냉동건조한 시료와 실온 및 microwave로 해동하여 분쇄후 냉동건조한 각각의 냉동건조마늘의 수분, 조단백질, 조지방 및 조회분을 분석한 결과 수분은 30.~3.3%, 조단백질은 19.9~20.3%, 조지방은 0.4~0.54%, 조회분은 3.6~3.9%정도가 함유된 것으로 나타났다. 100에서 수분, 조단백질, 조지방 및 조회분을 빼어 계산한 탄수화물은 72.3~72.7%이었다. 표 7.10에서 보는 바와 같은 제조방법에 따른 일반성분의 차이는 각각의 분석오차범위에 해당되는 것으로서 시료간에 유의적인 차이는 없었다. 칼슘, 칼륨, 철, 인 및 나트륨 함량을 ICP (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer)로 분석한 결과 각각의 동결건조마늘에는 칼슘은 16.2~17.7 mg%, 칼륨은 666.2~690.2 mg%, 철은 1.9~2.2 mg%, 인은 183.1~186.9 mg%, 나트륨은 7.3~10.2 mg%로 측정한 무기질 역

시 분석오차 범위내에서 차이가 있는 것으로 나타났다. 비타민 A, 비타민 B 및 비타민 C를 고속액체크로마토그래피로 측정된 결과 비타민 A와 비타민 B는 검출한계이하이었고, 비타민 C는 건조마늘 100g 당 0.6~0.8mg이 함유되어 있었다.

표7.10 : 제조방법에 따른 냉동건조 마늘의 화학적 일반조성

	냉동과쇄	실온해동	Microwave해동	
Moisture (%)	3.2	3.0	3.3	
Crude protein (%)	20.1	20.3	19.9	
Crude fat (%)	0.5	0.4	0.5	
Crude ash (%)	3.9	3.6	3.8	
Carbohydrate (%)	72.3	72.7	72.5	
Minerals (mg%)	Ca	17.7	16.8	16.2
	K	690.2	681.1	666.2
	Fe	2.2	1.2	1.9
	P	186.9	184.2	183.1
	Na	8.0	7.3	10.2
Vitamins (mg%)	A	-	-	-
	B	-	-	-
	C	0.8	0.7	0.6

나. 향기성분

냉동마늘을 해동과정을 거치지 않고 냉동건조한 제품과 실온 및 microwave를 이용하여 해동한후 냉동건조한 마늘과 향기성분의 변화를 GC로 측정된 결과 표7.11과 같다. 표 7.11에서 보는 바와 같이 냉동된 상태에서 분쇄하여 냉동건조한 제품은 실온 microwave로 해동하여 냉동건조한 제품 보다 sniffing test결과 마늘의 신선한 냄새성분으로 알려진 diallyl disulfide 및 3-allyl methyl trisulfide 많은 것으로 나타났다. 그러나 2-propene-1-ol, 2-butanal, isothiazole, dimethyl disulfide, 2,4-dimethylfuran, 2-ethoxy-1-propanol, 4-mercapto-3-methyl crotonic acid 및 allyl methyl trisulfide

표 7.11. 제조방법에 따른 냉동건조 마늘의 휘발성성분 변화

(unit : area /10000)

PN	Compound	냉동파쇄	실온해동	Microwave해동
1	1-Propene	156.6	156.2	185.1
2	2-Propenal	401.8	407.5	444.5
3	2-Propene-1-ol	839.5	1021.8	918.5
4	Cyclopropane carboxylic acid	250.2	301.6	471.7
5	Chloroform	146.4	99.2	101.4
6	2-Butenal	580.3	877.4	709.1
7	Allyl methyl sulfide	116.0	118.5	127.2
8	3-Hydroxy-2-butanone	16.1	27.1	19.2
9	Isothiazole	52.3	82.8	110.8
10	Dimethyl disulfide	118.2	202.3	174.1
11	2,4-Dimethylfurane	176.4	286.5	399.2
13	5-Hexen-2-one	251.0	123.5	120.5
14	Hexanal	236.7	333.0	169.6
15	Diallyl sulfide	345.5	310.4	349.1
16	1-Hexanol	47.1	46.4	50.8
17	1,4-Dithiane	1131.0	910.6	1134.1
18	Trans-propenyl methyl disulfide	37.9	28.3	38.7
19	Cis-propenyl methyl disulfide	195.5	100.3	111.2
20	4-Methyl-1,3-oxathiolane	542.2	472.7	524.0
21	2-ethoxy-1-propanol	59.8	119.0	155.1
22	Dimethyl trisulfide	30.5	29.0	43.5
23	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	38.8	16.8	30.1
26	Diallyl disulfide	7709.9	7165.6	7280.1
27	4-mercapto-3-methyl crotonic acid	645.4	712.3	780.3
28	3-allylthiopropionic acid	2741.4	1702.4	1544.8
32	Allyl methyl trisulfide	410.6	529.1	702.8
33	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	38.1	47.9	34.1
34	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	9.4	10.9	6.7
38	Diallyl trisulfide	29.9	34.0	36.1
Total		17354.5	16273.1	16772.3

은 실온 및 microwave로 해동한 경우가 냉동상태로 분쇄하여 제조한 시료 보다 높은 것으로 나타났다. 한편 실온해동과 microwave로 해동한후 냉동건조한 시료를 비교하면 실온해동의 경우 2-butenal, dimethyl disulfide 및 5-hexen-2-one은 실온해동후 제조한 시료가 높았으며, 1-propene, cyclopropane carboxylic acid, isothizole, 2,4-dimethylfuran, 2-ethoxy-1-propanol 및 allyl methyl trisulfide는 microwave로 해동후 제조한 냉동건조 마늘이 높은 것으로 나타났다.

마늘의 향기성분은 alliin이 allinase에 의해서 분해된 allicin이 diallyl thiosulfinate와 diallyl disulfide로 분해되고 이들이 마늘 중에 존재하는 소량의 methyl 및 propyl기들과 상호 작용하여 더욱 복잡한 황화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한 aldehyde류, alcohol류 및 ketone류는 thiosulfinate로부터 생성되는 것으로 보고 되어 있다. 냉동상태에서 곧 바로 냉동건조한 시료에 있어서 마늘의 신선한 냄새성분으로 알려진 diallyl disulfide 및 3-allyl methyl trisulfide 많고 aldehyde 및 alcohol류가 적은 것으로 보아 해동과정에 의하여 thiosulfinate 화합물의 분해가 적게 발생하고 분해산물들의 2차적인 화학적 반응에 적은 것으로 사료된다.

다. 유리당

제조조건에 따른 냉동건조 마늘의 유리당 조성을 알아보기 위하여 냉동마늘을 동결상태로 분쇄하여 제조한 냉동건조마늘과 실온해동 또는 microwave로 해동한 후 냉동건조한 마늘의 유리당조성을 이온크로마토그래피로 분석한 결과 표 7.11과 같다. 냉동마늘을 해동하지 않고 냉동건조한 제품의 glucose, fructose 및 sucrose함량은 각각 37.0 mg%, 62.9 mg% 및 833.2mg %이었으나 해동을 한 후 냉동건조할 경우에는 glucose는 40.9 mg%~ 46.6mg%, fructose는 76.6 mg%~73.3 mg%, sucrose는 863.1 mg%~882.3mg%로 증가하였다. 또한 냉동상태로 분쇄한 동결건조시료에 147.9 mg% 함유되어 있는 Nystose의 경우 실온 해동후 냉동건조하면 211.3 mg%로 43%정도 증가하였으며 microwave해동한 경우에는 8%정도 증가한 160.19 mg%를 나타내었다. 그러나 1-kestose 및 1-F-fructosyl nystose는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

표 7.12. 제조방법에 따른 냉동건조 마늘의 유리당함량

(Unit : mg/100g sample)

Sugars	냉동과쇄	실온해동	Microwave해동
Glucose	37.0	40.9	46.6
Fructose	62.9	76.6	73.3
Sucrose	833.2	863.1	882.3
1-Kestose	97.8	100.8	105.6
Nystose	147.9	211.3	160.2
1-F-Fructosyl nystose	124.7	130.1	136.8
Total	1303.5	1422.8	1404.8

표 7.13. 제조방법에 따른 냉동건조 마늘의 유리 아미노산 함량

(Unit : mg/100g sample)

Amino acids	냉동과쇄	실온해동	Microwave해동
Aspartic acid	20.2	26.0	22.2
Glutamic acid	59.7	68.0	44.7
Serine	22.2	37.3	16.8
Glycine	2.6	5.5	2.0
Histidine	20.8	28.1	28.6
Threonine	20.8	28.7	22.6
Arginine	755.5	776.3	777.9
Alanine	31.6	42.3	40.7
Proline	68.6	77.7	69.8
Tyrosine	160.1	161.3	157.8
Cysteine	5.9	5.0	4.4
Valine	15.2	18.0	21.5
Methionine	3.8	3.8	8.2
Isoleucine	3.2	11.3	4.2
Leucine	21.5	25.4	22.7
Lysine	7.4	18.2	4.1
Phenylalanine	13.4	12.7	15.2
Total	1232.5	1345.6	1263.4

라. 유리아미노산

냉동마늘의 해동유무 및 해동방법에 따른 냉동건조 마늘의 유리 아미노산변화를 HPLC로 분석한 결과 표 7.13과 같다. 실온 및 microwave로 해동한 후 제조한 냉동건조 마늘의 총 유리아미노산은 각각 시료 100g 당 1345.6mg 및 1263.4mg이었으며 해동과정을 거치지 않고 냉동건조한 제품은 1212.5mg이었다. Microwave를 이용하여 해동한 냉동건조 제품의 경우 glutamic acid의 함량은 44.7mg%이었으나 실온해동 및 냉동상태에서 분쇄후 건조한 제품의 경우 각각 59.7 mg% 및 68.0 mg% 이었다. 실온해동후 냉동건조한 제품의 경우 실온해동 및 냉동상태에서 분쇄후 건조한 제품에 비하여 serine와 lysine가 증가하였다. Serine, glutamic acid 및 valine과 같은 아미노산은 마늘중의 allyl-L-cysteine sulfoxide와 methyl-L-cysteine sulfoxide의 생합성에 관하며 glutamic acid, isoleucine, cysteine 및 glycine는 γ -glutamylisoleucine와 glutathione 등이 효소에 의하여 분해되면 생성되는 것으로 보고되고 있다. 실온 및 microwave로 해동한 냉동건조 시료의 경우 glutamic acid 및 serine 이 증가한 것은 해동과정에서 화학적 및 효소작용에 의하여 분해된 것으로 사료된다.

마. 유기산

냉동마늘의 해동유무 및 해동방법에 따른 냉동건조 마늘의 유기산 함량을 GC로 분석한 결과 표 7.14와 같다. 실온 및 microwave로 해동한 후 제조한 냉동건조 마늘의 총 유기산은 각각 시료 100g 당 767.4 mg 및 791.7 mg이 함유되어 있었고 해동과정을 거치지 않고 냉동건조한 제품은 771.3 mg이 함유되어 있었다. 냉동건조 마늘중의 citric acid, malic acid, lactic acid 등은 해동유무 및 해동방법에 따라 변화가 없었으나 pyruvic acid는 차이가 있는 것으로 나타났다. 실온 및 microwave로 해동한 냉동건조한 마늘의 pyruvic acid의 함량은 각각 시료 100g당 196.2 mg 및 187.7 mg이었으나 해동하지 않고 냉동분쇄하여 제조한 시료는 171.8 mg가 함유되어 있었다. Pyruvic acid는 2분자의 allin으로부터 2분자의 pyruvic acid가 분해되는 것으로 알려져 있다. 따라서 pyruvic acid 함량이 높다는 것은 결과적으로 마늘 및 마늘가공품의 품질변화가 발생하였음을 나타내는 것이다.

표 7.14. 제조방법에 따른 냉동건조 마늘의 유기산 함량

(Unit : mg/100g sample)

Organic acids	냉동과쇄	실온해동	Microwave해동
Lactic acid	79.5	74.8	77.3
Pyruvic acid	171.8	196.2	187.7
Oxalic acid	37.4	35.3	34.2
Malonic acid	9.5	8.6	10.2
Fumaric acid	5.7	5.4	5.9
Levulinic acid	15.1	14.2	17.1
Succinic acid	17.7	14.2	18.7
Malic acid	104.4	97.6	105.1
Citric acid	313.0	309.4	320.2
Pyroglutamic acid	17.2	11.7	15.4
Total	771.3	767.4	791.7

5. 냉동건조 마늘제품의 최적 가공조건

냉동마늘을 이용하여 냉동건조 마늘제품을 가공하는 방법을 검토하였다. 이를 위해 해동과정을 거치지 않고 냉동상태에서 초과를 이용하여 분쇄후 냉동건조하는 방법과 실온 및 microwave를 이용하여 해동후 냉동건조하는 방법에 따른 향미성분 변화를 측정하였다. 해동과정을 거치지 않을 경우 마늘의 주요 향기성분인 diallyl disulfide 및 3-allylthiopropionic acid 함량이 실온 및 microwave로 해동한 경우 보다 높았으며 유리당 및 유리아미노산의 변화도 없는 것으로 나타났다. 또한 마늘의 주요 품질평가 인자인 pyruvic acid 함량을 측정한 결과도 냉동상태에서 과쇄하여 냉동건조를 하는 방법이 가장 우수한 것으로 나타났다.

이상의 결과를 종합하여 보면 -18℃이하에서 1년 이상 장기 저장한 마늘을 이용하여 냉동상태에서 그대로 분쇄하여 즉시 동결건조를 하면 고품질의 냉동건조 마늘을 생산할 수 있을 것으로 사료된다.

제 4절 마늘빵 스프레드(spread)

1. 사용 원료

마늘빵 스프레드를 제조하기 위하여 마늘, 파스리, 식물성마가린(베스트푸드, 미원) 및 식빵(스마트, 삼립유지)을 사용하였다. 사용한 마늘 및 파스리는 '97년산 파스리와 의성산 마늘로 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 사용하였다. 마늘은 박피후 1kg단위로 Polyethylene필름에 포장하여 -20℃냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다. 마늘빵 스프레드를 제조하기 위해 냉동마늘은 냉장고에서 30분간 방치후 분쇄기(cooking cutter, GFF-700B, 금성)로 15초간 갈아서 일정량씩 나누어 실험전까지 냉동저장하였다.

2. 마늘빵 스프레드의 배합비 결정

마늘빵 스프레드를 제조하기 위한 마늘, 마가린 및 파스리의 배합비를 결정하기 위하여 반응표면분석(RSM : Response Surface Methodology)프로그램을 사용하였다. 마가린과 마늘의 첨가량은 식빵(4.5 X 6.5 X 1.2cm)당 마가린은 0.6g, 1.8g, 3.0g에 대하여 각각 마늘을 0.3g, 0.6g 및 0.9g 수준으로 첨가하였다. 이때 다진 파스리는 마가린에 0.8%를 가하였다.

3. 관능평가

마늘빵을 먹어 본 경험이 있는 관능검사원 18명을 선발하였다. 평가항목은 마늘향, 버터향 및 전체적인 기호도에 대하여 평가하였다. 평가척도 9점 척도법(1=극도로 바람직하지 못하다. 9=극도로 바람직하다)을 사용하였으며 시료는 균형된 불완전 계획법에 의하여 5가지를 제시하였다. 시료는 각각의 배합비에 따라 마가린, 마늘 및 다진 파스리(마가린의 0.8%)를 혼합한 spread를 식빵에 바른 후 220℃의 오븐에서 7분간 구워 제시하였다. 평가시 입을 가실 수 있도록 마시는 물을 함께 준비하였으며 색에 의한 차이를 가리기 위하여 어두운 빨간색 조명 하에서 검사를 실시하였다. 관능검사결과는 분산분석법에 의하여 다중회귀분석을 실시하였다.

4. 최적 배합조건의 설정

마늘빵 스프레드제조에 있어서 가장 중요한 최적 최적배합비 설정을 위한 관능 검사 결과 표 7.15와 같다. 표 7.15에 나타난 바와 같이 시료간에 마늘향, 버터향 및 전체적인 기호도에 있어서 모두 유의적인 차이가 있는 것으로 나타났다. 반응표면분석을 통하여 얻은 이차 회귀식은 표 7.16과 같으며 이 회귀식을 이용하여 얻은 반응 표면도는 그림 7.3과 같다. 그림 7.3에서 보는 바와 같이 마가린과 마늘은 모든 특성에 있어서 이차회귀관계를 나타내었다. 회귀식을 이용하여 계산된 기대값으로 부터 최적배합비를 설정한 결과 마가린 : 냉동마늘 : 다진 파스리를 각각 77.2%, 22.2% 및 0.6 %로 혼합하는 것이 바람직한 것으로 나타났다. 이때의 전체적기호도, 마늘향 및 버터향에 대한 기대값은 각각 6.61, 6.70 및 6.76이었다.

표 7.15. 마늘 스프레드를 첨가한 마늘빵의 관능검사 결과

Experimental No	Garlic(g)	Margarine	Overall deseirability	Garlic flavor	Butter flavor
1	0.3	0.6	3.8 ^d	3.1 ^{fg}	3.6 ^{bc}
2	0.6	0.6	4.0 ^{cd}	4.9 ^{cde}	4.1 ^b
3	0.9	0.6	2.2 ^e	2.7 ^g	3.3 ^{bc}
4	0.3	1.8	4.9 ^{cd}	5.1 ^{bcde}	6.1 ^a
5	0.6	1.8	6.3 ^{ab}	6.6 ^{ab}	7.0 ^a
6	0.6	1.8	6.7 ^a	6.1 ^{abc}	6.3 ^a
7	0.9	1.8	5.1 ^{bcd}	5.4 ^{abcd}	5.9 ^a
8	0.3	3.0	3.9 ^{cd}	3.8 ^{efg}	3.7 ^{bc}
9	0.6	3.0	5.2 ^{bc}	6.8 ^a	4.0 ^b
10	0.9	3.0	2.3 ^e	4.4 ^{def}	2.8 ^c

1) Means of nine replicates : means within columns followed by the same letter are not significantly different($p < 0.05$, Duncan's multiple range test)

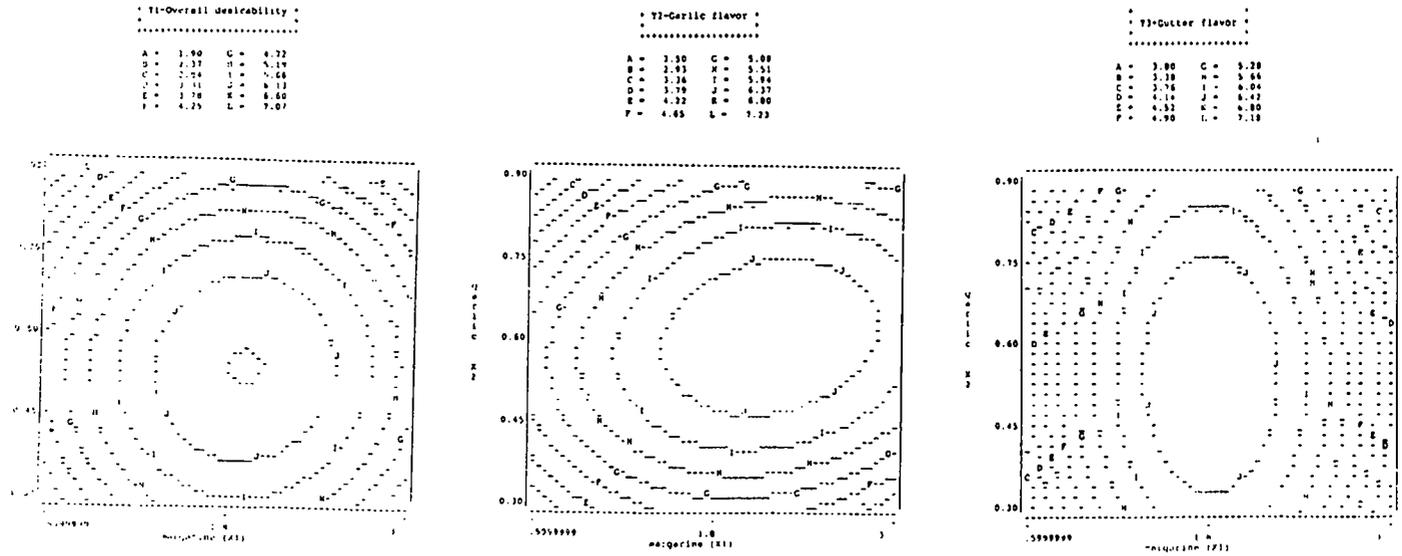


그림 7.3 마늘빵 제조를 위한 원료 배합비별 관능검사에 대한 반응표면도

표 7.16. 마늘스프레드를 첨가한 마늘빵의 관능검사에 대한 반응표면분석결과

Coefficients	Overall deseirability	Garlic flavor	Butter flavor
β_0	- 3.050	- 2.793	- 2.076
β_1	5.000**	2.738*	7.107****
β_2	17.542*	21.450**	8.7666*
β_{11}	- 1.389**	- 0.818**	-1.939****
β_{12}	0.347	1.319	-0.139*
β_{22}	-16.667**	-19.762**	-7.698*

$$1) Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{22} X_2^2$$

X_1, X_2 : Margarine & garlic respectively

*, **, ***, **** : significant at $P < 0.1$, $P < 0.05$, $P < 0.01$ and $p < 0.001$ respectively

5. 마늘빵 스프레드의 최적 가공조건

열풍 및 냉동건조 마늘, 마늘오일(garlic oil), 마늘농축액등은 마늘을 직접 가공하여 제조한 것들이다. 그러나 마늘빵과 같은 제품은 마늘을 조미료 개념에서 넣어 만든 제품으로 소비자로부터 빵중에서도 가장 선호도가 좋은 제품이다. 따라서 본 연구에서는 마늘빵 스프레드제조를 위한 최적 배합조건을 설정하기 위하여 반응표면분석(Response Surface Methodology : RSM)프로그램을 사용하여 설계한 처리구에 대하여 관능검사를 실시하여 분산분석 및 다중 회귀분석을 실시하였다. 그 결과 마늘빵 스프레드 제조를 위한 최적 배합비는 마가린 : 냉동마늘 : 다진 파스리올 각각 77.2%, 22.2% 및 0.6 %로 혼합하는 것이었으며 이때의 전체적기호도, 마늘향 및 버터향에 대한 기대값은 각각 6.61, 6.70 및 6.76인 것으로 나타났다.

제 5절 요약

본 연구에서는 마늘의 냉동저장법을 실용화하기 위한 일환으로 냉동마늘을 이용하여 마늘다대기, 동결건조제품 및 마늘빵 스프레드 제품을 개발할 수 있는 제조공정을 검토하고자 하였다.

냉동마늘을 이용하여 다대기제품을 가공하기 위하여 냉동마늘을 실온 및 microwave를 이용한 해동법과 냉동상태에서 해동을 하지 않고 분쇄하여 냉장 및 냉동저장하면서 품질변화를 측정하였다. 마늘다대기 제품에 있어서 가장 문제가 되고 있는 갈변화에 의한 색의 변화는 냉동저장의 경우 변화가 없었으나 냉장저장의 경우는 저장 1일 이후부터 심하게 발생하였다. 휘발성향기성분에 있어서는 냉장제품이 냉동제품에 비하여 2배 이상 증가하였으나 냉동저장구에서는 해동조건에 따라 변화가 발생하지 않은 반면 냉장조건에서는 마늘의 대표적인 냄새성분인 diallyl disulfide는 감소하나 반면 2-butenal, 3-hydroxy- 2-butanone, dimethyl disulfide는 2배 이상 증가하였다. 유기산을 분석한 결과 냉동 및 냉장조건에 있어서 모두 allicin의 분해산물로 알려진 pyruvic acid는 해동후 제조할 경우에는 동결분쇄하여 제조한 시료에 비하여 10%이상 증가하였다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 냉동마늘을 이용하여 마늘다대기를 제조 유통하기 위해서는 동결상태에서 그대로 초과를 이용하여 분쇄후 일정량씩 포장하여 냉동유통을 하면 마늘다대기 제품의 유통중 발생하는 품질변화를 최소화 하면서 1년 이상 유통이 가능할 것으로 사료된다.

냉동건조 마늘제품을 가공하기 위하여 해동조건에 따른 냉동 건조제품의 품질변화를 측정한 결과 해동과정을 거치지 않을 경우 마늘의 주요 향기성분인 diallyl disulfide 및 3-allylthiopropionic acid 함량이 실온 및 microwave로 해동한 경우 보다 높았으며 유리당 및 유리아미노산의 변화도 없는 것으로 나타났다. 또한 마늘의 주요 품질평가 인자인 pyruvic acid함량을 측정한 결과도 냉동상태에서 파쇄하여 냉동건조를 하는 방법이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과를 종합해 보면 -18℃이하에서 1년 이상 장기 저장한 마늘을 이용하여 냉동상태에서 그대로 분쇄하여 즉시 동결건조를 하면 고품질의 냉동건조 마늘을 생산할 수 있었다.

Response Surface Methodology(RSM)프로그램을 이용하여 마늘빵스프레드를 제조하기 위하여 관능검사를 실시하였다. 그 결과 마늘빵 스프레드 제조를 위한 최적 배합비는 마가린 : 냉동마늘 : 다진 파스리올 각각 77.2%, 22.2% 및 0.6 %로 혼합하는 것이었으며 이때의 전체적기호도, 마늘향 및 버터향에 대한 기대값은 각각 6.61, 6.70 및 6.76을 나타냈다.

참고문헌

1. 李昌福 : 대한 식물도감. 향문사, 서울, p203(1979)
2. 조재선 : 식품재료학, 기전연구사, p229 (1982)
3. 농림수산부 : 농림수산 주요통계, p298 (1998)
4. 농림수산부 : '96 과실 및 채소류 가공현황, p66 (1997)
5. 박무현, 김현구, 박노현, 조길석, 김병삼, 박형우, 권동진, 이동선 : 양념류 장기 저장방법 및 제품개발 연구, 한국식품개발연구원보고서, p229 (1990)
6. Bea, S.K. and Kim, M.R. : Storage stability of the concentrated garlic juices with various concentration methods. (in Korea) *Korean J. Food Sci.*, 30(3), 615-623 (1998)
7. Kim, B.S. : A study on the concentration of garlic juice by centrifugal thin film evaporator(*Centri-Therm, Ct-1B*). *ph.D. Thesis*, national fisheries university of Pusanungang Univ., Korea (1990)
8. 김동철, 김병삼, 이세은, 정문철, 남궁배, 최문정, 정태연, 정진웅, 김승호 : 농산물의 전처리 시스템 개발, 한국식품개발연구원보고서, p215 (1992)
9. 小餅昭三 : タマネギ“の貯藏に關する諸問題, 農業および園藝, 58(11), 1416 (1983)
10. 鄭熙敦.李遇升.李鍾弼 : Maleic Hydrazide 處理가 마늘의 萌芽抑制 및 新陳代謝에 미치는 영향, 한국원예학회지, 12, 23 (1972)
11. 鄭熙敦.李遇升.李鍾弼 : 마늘의 萌芽 및 뿌리의 生長에 있어서의 Maleic Hydrazide와 生長調節劑問의 相互作用에 대하여, 한국원예학회지, 14, 31 (1973)
12. 鄭熙敦 : Maleic Hydrazide處理가 마늘의 Alliinase活性에 미치는 영향, 한국원예학회지, 14, 31(1973)
13. Mathur, P.B.: Extension of storage life of garlic bulbs by gammairradiation. *J.Appl,Rad.Isotopes*, 14, 625 (1963)
14. Khan, I.and Wahid, M.: Feasibility of radiation preservation of potatoes, onions and garlic in pakistan(Food preservation by irradiation,Vol.II), Vienna : IAEA-SM-221/48, 63-70 (1978)

15. Singson, C.C., and Lustre, A.O.: Use of gamma irradiation for the extended commercial storage of philippine onions and other agricultural produce(Food preservation by irradiation, Vol.II),Vienna: IAEA-SM-221/76, p.133-153 (1978)
16. Messiaen, C.M.,and Pereau-Leroy, P.: Improving the storage of garlic bulbs by gamma irradiation.C.R.Seances Acad.Agric.Fr., 5, 485-490 (1969)
17. Guo, A.X.,Wang, G.Z.,and Wang, Y.: Biochemical effect of irradiation on potato, onion and garlic in storage,II.Changes of major nutrients during storage. *Chem. Abstr*, 95. 1311166 (1981)
18. 朴魯豊,崔彦浩,金榮武 : 마늘의 發芽抑制 및 成分變化에 미치는 γ -線의 影響. 韓國農化學會誌, 12, 83-88 (1969)
19. 권중호 : 방사선조사가 마늘의 저장성과 그 향미성분에 미치는 영향 경북대학교대학원 박사학위 논문 (1983)
20. Lukes, T.M.: Factor governing in greeming of garlic puree, *J.Food Sci.* 51, 1577 (1986)
21. Joslyn, M.A. and Tatsuo sano : The formation and decomposition of green pigment in crushed garlic tissue, *J. Food Sci.* 21(2), 170 (1956)
22. 김동만, 김길환 : 저장마늘의 녹변현상에 관한 연구 한국식품과학회지, 22(1), 50 (1990)
23. 김광옥, 이영춘 : 식품의 관능검사, 학연사, p185 (1989)
24. Mahony M.O.: Sensory evaluation of food(Statistical methods and procedures), Marcel Dekker,Inc., New york, p153 (1985)
25. Mazelis, M and Crews, L. : Purification of the alliin lyase of garlic, *allium sativum L. Biochem. J.* 108, 725 (1968)

여 백

제 8장 마늘 extract를 이용한 제품개발

여 백

제 1절 서 론

백합과(Lilliaceae) 과속(*Allium*)에 속하는 마늘(*Allium sativum* L.)은 독특한 향미 특성으로 인하여 식품공업에서는 예로부터 향신료로 사용되어왔고 최근에는 마늘의 항균성, 암세포억제효과 및 항혈전성등이 과학적으로 증명됨에 따라 이를 이용한 기능성식품의 소재로 사용되고 있다.

국내의 마늘 연간 생산량은 362,000톤~481,000톤으로 이중 1%~2%만이 가공원료로 사용되고 있다. '96년의 경우 456,000톤이 생산되었는데 이중 6129.1톤이 가공원료로 사용되었다. 이와 같이 마늘을 이용한 가공식품의 생산실적이 저조한 이유는 마늘을 원료로 한 가공제품을 제조하는데 원료수급 불안도 있겠으나 소비자가 필요로 하는 다양한 가공제품을 개발하지 못한 데도 그 원인이 있다.

산업적으로 생산되는 마늘 가공품은 마늘을 적당한 크기로 절단하여 제조한 건조 마늘제품과 용매를 이용하여 향기성분을 추출한 마늘오일 및 마늘을 착즙하여 농축한 제품 등이 있다. 건조마늘은 주로 조미료 이외에는 용해성이 없어 사용하기 어렵고, 마늘오일은 수율이 0.5%이하로서 생산성에 한계가 있다. 마늘을 착즙하여 가공한 제품은 향신료로서 뿐만 아니라 음료 및 캡슐화한 건강식품 등의 소재로서 사용할 수 있어 마늘 착즙액을 제조할 수 있는 적절한 가공방법이 개발된다면 앞으로 마늘의 새로운 수요창출을 기대할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 마늘은 다른 과채류에 비하여 수분함량이 낮고 마늘펄프의 점성이 높아 효과적으로 착즙하기가 어려운 식물이다. 따라서 1차 년도에 마늘extract의 추출과정에서 품질변화를 최소화하면서 착즙수율을 최대화할 수 있는 효율적인 착즙공정을 개발하였다.

마늘extract는 고형물함량이 높고 항균성이 있어 다른 과채류에 비하여 어느 정도 저장성이 있으나 마늘 중에는 실온에서 쉽게 분해되는 화합물이 존재하며 또한 휘발성저분자 화합물을 다량 함유하고 있어 마늘 extract상태에서는 마늘 고유의 향미특성 뿐만 아니라 생리활성의 저하속도도 매우 큰 것으로 알려지고 있다.

마늘extract의 저장성을 향상시키기 위하여 최근 동결농축기, 원심식 박막증발기, 진공농축기 등을 이용하여 농축하는 방안을 모색하고 있으나 마늘 extract는 점성이 높고 마늘 중에 함유되어 있는 화합물들이 휘발성이 강하여 농축과정에서 마늘 고유

의 품질특성을 상실하는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 1차 연구에서 개발한 공정에 의하여 생산된 마늘 extract의 저장 및 유통 중 품질변화를 최소화하고 장기 보존할 수 있는 방법을 모색하고자 하였다. 이를 위해 마늘 extract의 품질변화를 최소화할 수 있는 건조공정인 냉동건조방법 과 제조비용이 저렴하나 지금까지 마늘extract의 분말화를 위해 적용이 어려웠던 분무건조방법에 의하여 마늘 extract를 건조된 형태의 분말제품으로 가공하여 향미특성을 비롯한 품질변화를 살펴보았다.

제 2절 재료 및 방법

1. 마늘추출액의 제조

마늘 추출액을 제조하기 위하여 사용한 마늘은 '97년산 의성산 마늘을 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 박피후 1kg 단위로 polyethylene 필름에 포장하여 -18℃의 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

마늘추출액은 1차 연구 결과 향미성분의 변화를 최소화하면서 착즙수율을 극대화할 수 있는 착즙조건에 따라 제조하였다. 즉 냉동마늘을 분쇄기로 분쇄후 펄프화하여 1차로 착즙하고 남은 착즙잔사에 0.12%의 효소 A를 가하여 90분간 가수분해한 후 착즙한 2차 착즙액과 1차 착즙액을 혼합하여 제조하였다. 또한 효소를 이용한 위와 같은 마늘착즙액과 비교하기 위하여 냉동마늘을 펄프화한 후 효소를 처리하지 않고 곧 바로 착즙한 액을 대조구로 사용하였다(Fig 8.1 참조).

2. 마늘 extract의 분말화

가. 냉동건조 조건

냉동건조 조건은 건조실의 압력 및 가열판의 온도를 각각 0.4torr 및 40℃로 하였고 시료량은 300그램을 정확히 취하여 20시간 건조하였다. 냉동 건조기(FD5512, IL SHIN, Korea)는 일일 최대 12kg의 물을 승화시킬 수 있으며 건조실은 원통형의 선반식으로 내부 원통 크기는 500mmΦ×520mm L이고 용기의 폭×길이×두께는 각각 300mm×400mm×4mm이다.

나. 분무건조조건

마늘착즙의 분무건조는 노즐 분무형인 mini spray dryer (BÜCHI 190, Switzerland)를 사용하였다. 분무건조시 inlet 및 outlet의 온도는 각각 160±5℃ 및 105±5℃로 하였다.

3. 시험방법

가. 일반분석

수분은 105℃ 건조법, 조단백질은 kjeldahl법, 조지방은 시료를 건조시킨 후

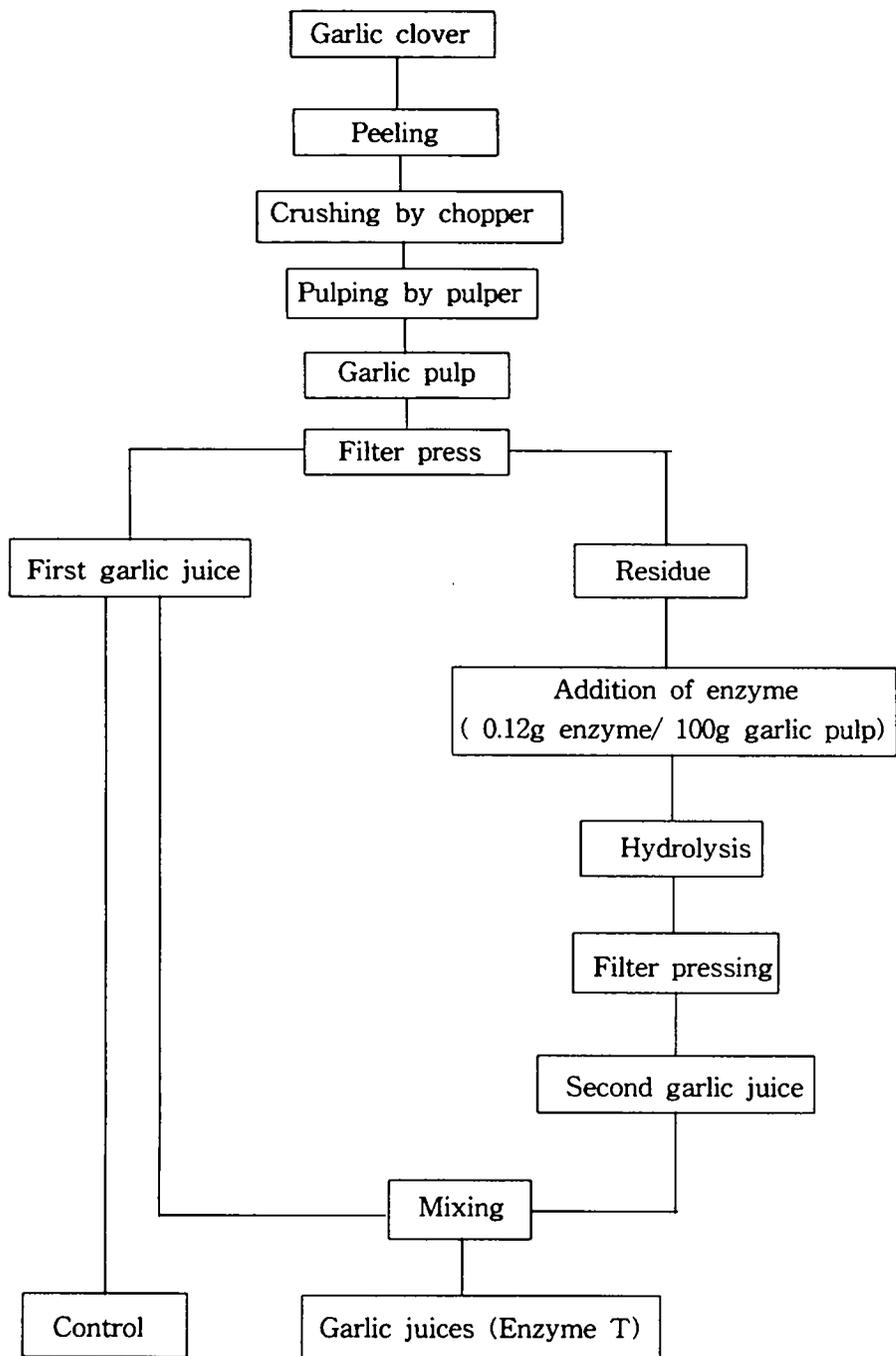


Fig. 8.1 Schematic diagram for preparation of garlic juices.

Soxhlet법, 회분은 550℃ 회화로법을 이용하여 분석하였고, 탄수화물은 100에서 수분, 조단백질, 조지방 및 회분을 뺀 값으로 결정하였다.

나. 향기성분

1) 향기성분 포집 및 분석

향기성분의 포집은 dynamic headspace법에 따라 Purge and Trap system인 Tekmar LSC 3000 (Tekmer Co. USA)을 사용하였다. 시료는 마늘분말을 다시 가용성고형물 35 ° Brix가 되도록 환원한 착즙액 1.0g에 내부표준 물질용액 25mg을 시료병(55mm O.D.×120mm)에 취하여 질소로 Purging하면서 향기성분을 추출하였고, 이때 mount, bottom, valve 및 line 등의 온도를 각각 100℃로 고정하였고 stand-by temperature를 30℃ 이하로 하였다. Purge gas는 질소를 사용하였고 purging은 30psi의 질소를 분당 60ml속도로 30분간 실시하여 60~80mesh의 tenax GC(poly of 2,6-diphenyl-p-phenyl oxide)가 충전된 흡착관(12"×1/8" stainless steel)에 향기성분을 흡착시켰다. 흡착된 향기성분을 탈착시키기 위하여 흡착관을 50℃로 예비가열하고 180℃에서 3분간 가열 탈착을 실시하였다. Purge가 완료된 후 trap 내부에 남아 있는 비흡착 물질을 제거하기 위하여 250℃에서 30분간 conditioning시켰다. 또한 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병은 완전 세척 후 120℃의 건조기에서 2시간 정도 건조시켜 잔여 향기성분이 없음을 관능적으로 확인한 후 사용하였다.

Dynamic headspace법으로 추출된 마늘의 휘발성 향기성분은 자동적으로 즉시 flame ionization detector(FID)와 DB-5column(fused silica capillary coloumn, 60m×0.31mmI.D., J&W Scientific, CA, USA)이 부착된 GC(Hewlett -Packard 5890, PA, USA)에 주입하였다. 이때 주입구 및 검출기의 온도는 각각 230℃ 및 250℃로 하였고 oven온도는 초기 35℃에서 3분간 유지하였다가 분당 1.5℃ 220℃까지 상승시킨 후 220℃에서 10분간 유지하였다. 운반기체로는 헬륨을 시용하여 분당 1.2ml 속도를 유지하였으며 split ratio는 1 : 20으로 하였다. 마늘 착즙액의 향기성분 비교는 각 시료의 피크면적을 내부 표준물질의 피크면적으로 일정하게 하였을 때의 상대적인 값으로 나타내었다. 내부표준물질로는 diethyl disulfide (Waco chemical, japan) 25mg을 물 200

m에 용해한 것을 사용하였다. 자동적분기의 조작조건은 zero =5, attenuation = 7, chart speed = 0.5 cm/min, area rejection = 50,000, threshold=5, peak width=0.04로 하였다.

2) 향기성분의 동정

GC에 의하여 분리된 향기성분의 동정은 gas chromatograph-mass spectrometer (GC/MS : Hewlett-Packard 5972 system, PA, USA)를 이용하였다. 향기성분의 추출 및 주입은 전술한 GC방법과 동일하게 하였다. 시료도입을 위한 interface 온도는 200℃, ionization voltage는 70 eV, resolution은 1000, mass range는 30~300 m/e로 하였으며 그밖의 조건은 향기성분의 분리를 위한 GC조건과 같다. GC검출기로 사용한 FID에서 얻어진 chromatogram의 피크와 MS에서 얻어진 total ion chromatogram (TIC)의 피크 확인은 n-alkane을 사용하였다. 즉 n-alkane을 GC에 주입하여 얻어지는 chromatogram으로 부터 각각의 n-alkane의 머무름 시간을 구하고 이를 GC-MS로부터 얻어진 TIC로 부터 각각의 n-alkane의 머무름 시간을 구해 비교하여 각 향기성분의 상대적인 머무름 시간(relative retention time)을 구하였다. 머무름 시간에 따라 GC와 MS chromatogram 상의 향기성분 피크를 각각 구별하였다. 향기성분의 동정은 표준물질이 있는 것은 표준물질을 MS에 주입하여 얻어진 spectrum과 머무름 시간을 서로 비교하여 확인하였으며, 표준물질이 없는 것은 Wiley library의 spectrum과 비교하여 확인하였다.

다. 유리당

마늘중의 유리당 분석은 ion chromatograph을 이용하여 분석하였다. 마늘의 유리당 추출을 위해 마늘분말 0.5g을 삼각플라스크에 취하고 증류수로 전체 량이 100 g이 되도록 하였다. 이에 음이온 및 양이온 혼합교환수지(mixed bed resin TMB-8, Sigma, MO, U.S.A.) 3 g을 넣고 18℃에서 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 5.1과 같은 조건의 이온크로마토그래프에 10 μl를 주입하였다. 당의 정성 및 정량을 위해 glucose, fructose 및 sucrose는 Sigma 제품을(MO, USA), 1-kestose, nystose 및 1-fructofuranosynstose는 Waco사

(Osaka, Japen)제품을 사용하였다.

Table 8.1 Operating conditions for free sugar analysis by ion chromatography.

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

라. 유리아미노산

마늘중의 유리아미노산은 HPLC(Water system, MA, USA)를 이용하여 AccQ-Tag방법에 의하여 분석하였다. 즉 마늘분말 0.5g(가용성고형물 35 ° Brix 기준)을 삼각후라스크에 넣고 이에 75%에탄올 80ml를 가하여 150 rpm으로 1시간 교반 한 다음 이를 100ml로 정용하여 여과하였다. 여과액 5ml를 취하여 감압건고 후 0.1N HCl 5ml를 가하여 용해한 후 membrane filter(pore size 0.2 μm)로 여과하여 5 μl를 HPLC에 주입하였다. 유리 아미노산 분석을 위해 칼럼은 Nova-Pak C₁₈(3.9 X 150mm, Water, MA, USA)을 사용하였고 칼럼의 온도는 33°C로 유지하였다. 검출기는 형광검출기(fluorescence detector, wavelength: Ex. 250nm Em. 395nm)를 이용하였고 용매 A는 0.14 M sodium acetate(pH 5.02), 용매 B는 60% acetonitrile를 사용하였다. 용매는 gradient system을 이용하여 흘렸다. 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 용매A로 칼럼을 평형화하였다.

마. 유기산

마늘중의 유기산은 gas chromatograph을 이용하여 분석하였다. 유기산 추출을 위해 마늘분말 1.0g(가용성고형물 35 ° Brix 기준)을 삼각플라스크에 취하고 이에 75% 에탄올 100ml를 넣어 150 rpm에서 3시간 교반 후 여과하였다. 여과액을 감압농축하여 에탄올을 제거한 후 mixed bed resin (TMD-8, Sigma, U.S.A.)에 유기산을 흡착시키고 100ml 탈이온 정제수로 resin을 세척하였다. 흡착된 유기산은 6N 포름산(formic acid)으로 용출시켜 이를 감압건고하였다. 감압건고한 시료에 14% BF₃/methanol용액 5ml, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는 chloroform용액 2ml 및 무수아황산나트륨을 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80°C의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화하였다. 이를 10ml의 시험관에 옮긴 다음 4ml의 포화 ammonium sulfate용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수 아황산 나트륨으로 탈수하여 0.4 μ l를 flame ionization detector(FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30m \times 0.32mm I.D., PA, USA)이 장착된 GC (Hewlett-Packard 5890, PA, USA)에 주입되어 분리하였다. Injector와 detector온도는 각각 250°C 및 270°C로 하였고 오븐 온도는 70°C에서 1분간 유지한 후 분당 5°C씩 230°C까지 상승시켜 230°C에서 8분간 유지하도록 하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 분당 유속을 1.2ml로 하였으며 split ratio는 1 : 60로 유지하였다. 유기산 표준품은 특급시약(Sigma Co. U.S.A.)을 사용하였고 계산은 Varian Chromatography Data System 402(U.S.A.)에 의해 내부 표준법으로 정량하였다.

바. 표면색도 및 갈변도

표면색도는 색차계(Model 600-UC-IV, Yasuda, Japen)로 측정하였으며 Hunter Scale에 의해 L(명도), a(+:적색, -:녹색), b(+:황색, -:청색)값으로 나타냈다. 이때 사용한 표준판의 L,a,b값은 각각 89.2, 0.921 및 0.78이었다.

갈변도는 10%의 마늘분말 용액을 제조하여 이를 membrane filter (pore size 0.2 μ m)로 여과한 후 420nm에서 흡광도를 측정하였다.

사. 용해도

마늘분말의 용해도 시험은 마늘분말 10g을 24 $^{\circ}$ C의 증류수 100ml를 가하여 교반기로 분당 3000회전으로 90초간 교반하여 정지하고 거품을 제거하였다. 이를 다시 10초간 스폰으로 잘 저은 후 50ml를 눈금이 있는 원심분리관에 취해 3000 \times g의 속도로 원심분리한 후 침전량을 구하여 이를 용해도로 표시하였다.

아. 관능평가

관능검사에 의하여 마늘분말의 색,냄새 및 종합적품질에 대해 검사를 실시하였다. 관능검사원의 선발을 위하여 먼저 삼점검사법으로 마늘분말의 색 및 냄새에 대한 차이식별 능력이 우수한 요원 14명을 선발하였다. 색 및 냄새의 관능검사는 9점 평점법에 의해 종합적 품질은 9점기호척도법에 의하여 실시하였다. 관능검사에 사용한 평가표는 Table 9와 같다. 관능검사 결과는 분산분석법에 의하여 유의성을 검정하였으며 시료간의 차이가 있는 경우는 Fisher's LSD(least significant difference)방법에 의하여 다중비교를 하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 마늘extract 건조분말의 이화학적 품질특성

마늘 extract(이하 마늘 착즙액이라함)을 냉동 또는 분무건조한 분말의 일반성분, 무기질, 용해도를 분석한 결과 Table 8.2와 같다.

Table 8.2 Effects of enzyme treatment and dehydration methods on physico-chemical properties of garlic juice powders

	Freeze dry		Spray dry	
	Control*	Emzyme T**	Control*	EmzymeT**
Moisture(%)	3.0	3.0	3.8	3.8
Crude protein (%)	19.7	19.6	18.4	18.9
Carbohydrate (%)	73.4	73.5	74.0	73.4
Crude fat (%)	0.5	0.5	0.5	0.5
Crude ash (%)	3.4	3.5	3.3	3.4
Mineral (mg%)				
Ca	15.4	15.0	15.4	15.9
Fe	676.4	686.6	660.8	653.1
K	0.8	0.8	2.1	1.3
Na	197.3	195.2	202.0	200.3
P	9.9	12.7	7.1	14.1
Solubility***(ml)	0.7	0.7	0.9	1.0

* Control is a powder prepared with the juice extracted from a fresh garlic pulp.

** Enzyme T is a powder prepared with the mixture of juice extracted from garlic pulp residue with enzyme A for 60min. and from fresh garlic pulp.

*** Solubility is the result of sedimental test.

수분함량은 대조구 및 효소처리구에 관계없이 모두 냉동건조한 것은 3.0%이었고 분무건조 것은 3.8%였다. 효소처리구의 단백질함량은 냉동 및 분무건조시 각각 19.6%

및 18.9%였으며 대조구 또한 거의 같은 수준이었다. 탄수화물 및 회분은 효소처리유무 및 건조방법에 관계없이 각각 73% 및 3.4%정도를 함유하고 있었다. 칼륨, 칼슘, 인, 나트륨 등의 무기질을 측정된 결과 시료 100g당 칼륨이 653.1 mg~686.6 mg이 함유되어 있었으며 인은 195.2 mg~202.0 mg이 함유되어 있었다. 마늘분말 제품의 용해도를 측정된 결과 냉동건조 제품이 분무건조 제품보다 약간 우수한 것으로 나타났다.

2. 마늘extract 건조분말의 향기성분 변화

효소처리 유무 및 건조방법에 따른 마늘 착즙액 건조분말 제품의 향기성분 변화를 알아보기 위하여 GC를 이용하여 분석한 결과 Table 8.3과 같다. 총피크 면적을 기준으로 할 경우 효소처리 유무에 따른 향기성분의 유의적인 차이는 없었으나 개별적인 휘발성 향기성분간에는 유의적 차이가 있는 것으로 나타났다.

마늘 착즙액을 동결건조할 경우 diallyl disulfide, 3-allylthiopropionic acid 및 diallyl sulfide의 함량은 대조구가 효소처리구 보다 많았으나 2-propenal, 2-propene-1-ol, cyclopropene carboxylic acid, 2-butanal, allyl methyl sulfide, isothiazole, hexanal, 1,4-dithiane 및 allyl methyl trisulfide의 함량은 효소처리구가 대조구에 비하여 높았다. 이러한 차이는 건조과정에서 발생한 것이 아니라 착즙과정에서 이미 발생한 것이다(table 5.3 참조). 분무건조의 경우 diallyl disulfide와 3-allylthiopropionic acid는 냉동건조구에서와 같이 효소처리를 하지 않은 대조구에 더 많았으나 그밖의 화합물의 경우에는 냉동건조구와 같이 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이와 같이 분무건조구에서 차이가 없는 것은 분무건조가 단시간이기는 하지만 120℃이상의 온도에서 건조되므로 휘발성이 강한 aldehyde가 휘발되었고 분무건조시 분무기에 분무되기 이전에 마늘착즙액이 2시간 정도 실온에서 방치되므로 착즙과정에서 발생하는 향기성분의 차이가 상쇄되었기 때문인 것으로 사료된다.

동결건조와 분무건조를 비교할 경우 동결건조구가 분무건조구에 비하여 휘발성 향기성분의 함량이 높은 것으로 나타났다. 마늘의 주요 향기성분인 diallyl disulfide, diallyl sulfide, 1,4-dithiane는 물론 cis-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, allyl methyl trisulfide 등도 냉동건조구가 더 높은 것으로 나타났다.

Table 8.3 Effects of enzyme treatment and dehydration methods on flavor compounds of garlic juice powders

(Area count/10000)

PN	Compounds	Freeze dry		Spray dry	
		Control*	Emzyme T**	Control*	EnzymeT**
1	1-Propene	321.7	235.7	224.8	203.9
2	2-Propenal	386.2	490.5	301.8	219.2
3	2-Propene-1-ol	2397.3	2828.8	2335.3	3247.8
4	Cyclopropane carboxylic acid	590.2	671.6	369.2	358.4
5	Chloroform	82.3	83.7	63.9	40.5
6	2-Butenal	531.3	614.4	558.2	405.5
7	Allyl methyl sulfide	233.8	270.4	155.8	155.5
8	3-Hydroxy-2-butanone	27.5	51.9	81.6	24.0
9	Isothiazole	216.2	271.5	55.7	81.9
10	Dimethyl disulfide	130.2	169.2	121.1	120.6
11	2,4-Dimethylfuran	860.1	893.8	581.5	509.3
13	5-Hexen-2-one	40.1	16.0	16.4	33.9
14	Hexanal	65.5	175.2	28.2	45.9
15	Diallyl sulfide	710.9	603.5	476.6	504.9
16	1-Hexanol	96.6	112.7	85.4	33.8
17	1,4-Dithiane	1783.7	1925.4	1014.8	1053.7
18	Trans-propenyl methyl disulfide	109.3	89.9	39.8	52.7
19	Cis-propenyl methyl disulfide	147.4	116.4	66.7	76.2
20	4-Methyl-1,3-oxathiolane	701.1	734.1	616.7	645.7
21	2-ethoxy-1-propanol	255.6	294.7	252.9	203.3
22	Dimethyl trisulfide	93.3	115.5	49.1	94.8
23	Allyl2,3-epoxypropyl sulfide	36.4	37.7	42.7	39.4
26	Diallyl disulfide	8814.8	7730.5	6429.3	5444.2
27	4-mercapto-3-methylcrotonic acid	1032.2	843.7	670.5	651.0
28	3-allylthiopropionic acid	1356.0	1219.3	958.8	830.3
32	Allyl methyl trisulfide	1193.8	1287.9	1073.4	1260.7
33	3-vinyl-[4H]-1,2-dithiane	77.4	81.2	103.9	136.4
34	2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane	14.4	12.1	13.3	14.7
38	Diallyl trisulfide	56.4	46.1	45.2	54.9
Total		22361.7	22023.3	16832.6	16543.1

*, ** refer to Table 8.1

이러한 연구결과는 지금까지 알려진 연구결과와도 잘 일치하고 있다. 정과 최의 연구결과에 의하면 냉동건조를 실시한 마늘분말이 열풍건조제품에 비해 마늘의 대표적인 향기성분인 diallyl disulfide가 2배 정도 증가한 것으로 나타났다. 또한 그는 열풍건조온도에 따른 향기성분의 변화를 측정한 결과 건조온도가 증가할수록 diallyl trisulfide는 증가하였으나 그 밖의 diallyl disulfide, dipropyl disulfide, allyl methyl sulfide, allyl propyl sulfide, diallyl sulfide등 16종의 화합물은 감소하였다고 하였다. 동결건조 및 열풍건조 마늘분말 제품의 향기성분을 분석한 박등의 연구결과에 의하면 냉동건조 분말에 있어서는 22개의 향기성분을 함유되어 있었으나 열풍건조 제품에서는 13개의 향기성분만을 분리할 수 있었다고 보고하였다.

3. 마늘extract 건조분말의 유리당 함량의 변화

착즙수율을 향상시키기 위한 최적 착즙조건에 의하여 착즙한 마늘extract와 효소처리를 하지 않은 마늘extract 즉 대조구를 냉동 및 분무건조방법에 의하여 분말화한 제품의 유리당 함량을 이온크로마토그래피로 분석한 결과 Table 8.4와 같다. Table 8.4에서 보는 바와 같이 각각의 건조방법에 따라 대조구와 효소처리구에 있어 유리당 함량은 유의적 차이가 있는 것으로 나타났다. Glucose, fructose 및 sucrose는 냉동건조한 대조구에 있어서는 시료 100g당 각각 340.8mg, 433.7mg 및 2350.0mg이 함유되어 있었으나 효소처리구의 경우에는 각각 658.2mg, 770.2mg 및 1832.3mg이 함유되어 있었다. 또한 1-kestose, nystose, 1-F-fructosyl nystose는 냉동건조한 대조구의 경우 각각 528.0mg, 338.0mg 및 299.4mg이 함유되어 있었으나 효소처리구에서는 각각 840.8mg, 381.4mg 및 343.1mg이 함유되어 있었다. 냉동건조구에 있어서 이러한 차이는 향기성분에서와 마찬가지로 냉동건조전에 효소처리에 의하여 증가한데 그 원인이 있다고 볼 수 있다. (Table 5.5 참조). 그러나 분무건조의 효소처리를 하지 않은 대조구와 냉동건조한 대조구를 비교할 때 분무건조구에서 glucose, fructose, sucrose, nystose 및 1-F-fructosyl nystose는 증가한 반면 1-ketose는 감소하였다. 반면 효소처리의 경우에 있어서도 분무건조를 하면 냉동건조에 비하여 glucose, fuctose 및 1-kestose는 감소하였으며 sucrose와 1-F-fructosyl nystose는 약간 증가한 것으로 나타났다.

냉동건조와 분무건조방법에 의하여 각각 제조한 대조구의 유리당 함량이 유의적 차이가 있는 것으로 나타났는데 이는 현재의 연구결과로는 단언할 수는 없으나 마늘 중에 존재하는 탄수화물분해효소와 화학적 반응에 의하여 분해 또는 소멸되는 것으로 사료된다. Abraham 등은 마늘의 탄수화물은 주로 sucrose에 fructose가 결합된 형태의 fructooligosaccharide로 구성되어 있고 마늘 중에는 polyfructosidase 및 invertase에 상당량 존재하는 것으로 보고하였다. 따라서 실온에 마늘 착즙액을 1시간 이상 방치할 경우 마늘 중에 존재하는 polyfructosidase 및 invertase에 의하여 유리당이 생성 또는 소멸되는 것으로 생각된다.

Table 8.4 Effects of enzyme treatment and dehydration methods on free sugar contents of garlic juice powders

(Unit : mg/100g sample)

Sugars	Freeze dry		Spray dry	
	Control*	Emzyme T**	Control*	EnzymeT**
Glucose	340.8	658.2	477.1	534.6
Fructose	433.7	770.2	666.5	662.9
Sucrose	2350.0	1832.3	2532.5	1904.3
1-Kestose	528.0	840.8	421.1	735.4
Nystose	388.0	381.4	439.7	398.6
1-F-Fructosyl nystose	299.4	343.1	387.7	387.1
Total	4339.9	4826.0	4924.5	4622.9

*, ** refer to Table 8.1

4. 마늘extract 건조분말의 유리 아미노산 함량의 변화

효소처리에 의하여 추출한 마늘extract와 대조구를 동결 및 분무건조하여 유리아미노산을 분석한 Table 8.5에서 보는 바와 같다. Table 8.5에서 보는 바와 같이 효소처리구가 대조구에 비하여 냉동 및 분무건조 시료에 있어서 aspartic acid, glutamic acid, arginine 및 leucine이 높은 것은 건조과정에 의한 변화라기 보다는 효소처리한 마늘 착즙액이 대조구에 비하여 높기 때문이다.(Table 5.7참조). 분무건조 시료에 있어

서 glutamic acid와 leucine은 냉동건조시료에 비하여 감소하였으며 phenylalanine는 증가하는 것으로 나타났다.

Table 8.5 Effects of enzyme treatment and dehydration methods on free amino acid contents of garlic juice powders

(Unit : mg/100g sample)

Amino acids	Freeze dry		Spray dry	
	Control*	Enzyme T**	Control*	EnzymeT**
Aspartic acid	21.4	28.6	16.0	26.9
Glutamic acid	109.1	120.6	84.6	94.9
Serine	42.0	40.6	35.1	42.9
Glycine	6.0	5.4	7.4	6.0
Histidine	46.6	42.3	43.1	56.3
Threonine	26.9	34.6	27.7	37.4
Arginine	2114.9	2219.7	2251.7	2277.7
Alanine	22.6	19.1	24.6	19.4
Proline	140.0	122.9	113.1	119.4
Tyrosine	406.9	378.9	406.9	482.9
Cysteine	17.4	16.9	11.7	12.3
Valine	47.4	46.9	42.0	37.4
Methionine	12.9	12.3	8.6	9.1
Isoleucine	11.1	13.1	8.0	11.7
Leucine	134.0	166.0	95.4	135.4
Lysine	25.4	44.0	17.7	32.5
Phenylalanine	77.4	59.4	105.4	80.6
Total	3262	3371.3	3298	3482.8

*, ** refer to Table 8.1

5. 마늘extract 건조분말의 유기산 함량 변화

효소처리에 의하여 추출한 마늘extract와 대조구를 동결 및 분무건조하여 유기산을 분석한 결과 Table 8.6과 같다. Table8.6에서 보는 바와 같이 마늘 착즙액의 건

조방법에 따른 유의적 차이는 없는 것으로 나타났다. 마늘착즙액 상태에서 효소처리를 하지 않은 대조구 착즙액의 pyruvic acid는 시료100g당 141.5mg이었으나 동결 및 분무건조를 하면 270~290 mg정도 증가하였다. 대조구에 있어서 pyruvic acid의 이러한 증가현상은 냉동 및 분무건조하는 과정에서 증가한 것으로 사료된다.

Table 8.6 Effects of enzyme treatment and dehydration methods on organic acid contents of garlic juice powders

(Unit: mg/100g)

Organic acids	Freeze dry		Spray dry	
	Control*	Emzyme T**	Control*	Emzyme T**
Lactic acid	71.9	72.2	70.4	73.0
Pyruvic acid	283.9	289.6	277.5	293.7
Oxalic acid	31.4	34.9	36.4	39.2
Malonic acid	9.0	8.3	9.2	9.4
Fumaric acid	6.7	6.4	7.8	6.7
Levulinic acid	9.8	9.2	8.5	10.4
Succinic acid	13.6	12.8	17.4	18.5
Malic acid	113.8	97.5	108.9	107.2
Citric acid	275.8	296.9	303.1	314.9
Pyroglutamic acid	13.8	13.9	14.7	15.8
Total	829.6	841.7	853.9	888.7

*, ** refer to Table 8.1

6. 표면색도 및 갈변도

식품에 있어서 색은 향, 맛 및 영양성분과 함께 그 식품의 가치를 나타내는 중요한 품질특성으로 소비자가 상품을 구매하는데 결정적인 역할을 한다. 따라서 마늘 잔사를 효소로 분해하여 제조한 착즙액을 건조하였을 때 건조방법에 따른 마늘분말의 표면색도 및 갈변도를 측정하였다. 그 결과 분무건조제품이 냉동건조 제품보다 더 밝은 색도 띠었고 갈변도 적게 발생한 것으로 나타났다. 냉동건조한 대조구와 효소처리구의 L값(밝기)은 86.02 및 85.90이었고 분무건조한 것은 93.08 및 93.23이었다. b값(황

색)은 냉동건조한 대조구 및 효소처리구는 20.96 및 21.74, 분무건조를 한 것은 13.88 및 13.43을 각각 나타내었다(Table 8.7). 이러한 결과는 갈변도 시험에서도 같은 것으로 나타났다. 즉 표면색도는 시료의 입자크기에 의해서 영향을 받기 때문에 이를 배제하기 위하여 10% 마늘분말용액을 만들어 420nm에서 흡광도를 측정된 결과 냉동건조한 효소처리구 및 대조구는 각각 0.313 및 0.342이었으나 분무건조한 것은 각각 0.232 및 0.228이었다.

Table 8.7 Effects of enzyme treatment and dehydration methods on surface color values of garlic juice powders

Colors	Freeze dry		Spray dry	
	Control*	Emzyme T**	Control*	Emzyme T**
L	86.02	85.90	93.08	93.23
a	-1.02	-1.13	-2.41	-2.32
b	20.96	21.74	13.88	13.42

*, ** refer to Table 8.1.

Pruthi등은 열풍건조, 진공열풍건조, 냉동건조방법등의 건조방법에 따른 마늘분말의 갈변도를 측정된 결과 냉동건조방법이 열풍건조 및 진공 열풍건조방법등에 비해 갈변현상이 적었다고 하였다. 또한 정과 최는 냉동건조 보다는 열풍건조가 더욱 갈변도가 컸으며 열풍건조 온도가 높을수록 a, b값은 증가하였으나 L값은 감소하였다고 보고하였다. 마늘의 변색은 비 효소적 갈변화현상에 의하여 일어나며 이는 25℃ 이상에서는 저장시간에 따라 온도 의존성이 매우 큰 것으로 알려져 있다. 열풍건조 제품이 냉동건조 제품보다 더욱 갈변이 심한 것은 열풍건조시 50℃ 이상에서 장시간 노출되기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험에 있어서 냉동건조 제품이 분무건조 제품 보다 더욱 갈변화된 분무건조는 수초 이내에 건조가 완료된 반면 냉동건조는 40℃로 유지된 plate상에서 장시간 건조되므로써 갈변이 더욱 진행된 것으로 사료된다.

건조 중의 갈변화를 방지하기 위해서는 마늘을 건조하기 전에 0.3% 소금용액에 9분정도 침지한 후 50℃ 정도에서 열풍건조하면 갈변화를 최소화할 수 있었다고 한다.

또한 저장 및 유통 중에 이를 방지하기 위해서는 최종 수분함량을 7.3%이하가 되도록 건조하여 저온으로 유지하고 산소의 투과를 차단할 수 있도록 포장하여야 한다고 하였다.

7 관능품위

냉동 및 분무건조한 마늘분말의 냄새, 색 및 전체적인 기호도에 대하여 관능검사를 실시한 결과 Table 8.8과 같다. 동일 건조방법을 이용하여 대조구 및 효소처리구를 건조할 경우에는 냄새, 색 및 종합적 기호도에 있어서 5% 유의수준에서는 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 대조구 및 효소처리구를 동결 및 분무건조할 경우에는 5% 유의수준에서 차이가 있는 것으로 나타났다. 즉, 냄새 및 종합적 기호도 면에서는 냉동건조구가 더 좋은 것으로 나타났고 색은 분무건조가 더 좋은 것으로 나타났다. 분무건조시 향기성분의 손실을 보완한다면 저렴한 가격의 우수한 마늘착즙 분말액을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 8.8 Effects of enzyme treatment and dehydration methods on the sensory quality of garlic juice powders

Dry methods	Samples	Oder ^{a)}	Color ^{b)}	Overall ^{c)}
Freeze dry	Control*	7.29 ^{cd}	5.86 ^{de}	6.86 ^{cd}
	Enzyme T**	7.14 ^{cd}	6.07 ^{de}	6.64 ^{cd}
Spray dry	Control*	5.93 ^{de}	7.36 ^{cd}	6.28 ^{de}
	Enzyme T**	6.07 ^{de}	7.29 ^{cd}	6.07 ^{de}

*, ** refer to Table 8.1.

a), b) and c), significantly different at p=0.05 and 0.001, respectively.

Means with the same letter are not significantly different.

제 4절 요약

마늘펠프를 1차로 착즙하고 남은 잔사에 효소 A를 0.12%가하여 가수분해후 2차로 착즙하여 1차 착즙액과 2차 착즙액을 혼합하면 착즙수율을 13%정도 향상시키면서 마늘착즙액의 향미성분의 변화를 최소화 할 수 있었다. 그러나 마늘착즙액 상태로는 장기저장 및 유통이 어려워 이를 마늘착즙액을 분말화하고자 하였다. 이를 위해 본 연구에서는 냉동건조 및 분무건조법에 의하여 분말화하는 과정에서의 향미성분 변화를 측정하였다.

마늘착즙액을 분말화한 결과 냉동건조한 분말의 수분, 단백질, 회분 함량은 각각 3.0%, 19.6% 및 3.5% 정도 이었고 조지방과 탄수화물은 각각 0.5% 및 73.5%이었다. 분말건조제품에 있어서는 수분, 단백질 및 회분 함량은 각각 3.8%, 18.9% 및 0.5%이었고 탄수화물 및 조지방 함량은 동결건조구와 같은 수준이었다.

마늘가공제품에 있어서 가장 중요한 품질특성인 착즙분말의 향기성분을 GC로 분석한 결과 동결건조구가 분무건조구에 비하여 diallyl disulfide, diallyl sulfide, 1,4-dithiane 등이 더 많은 것으로 나타났다. 냉동건조를 하면 glucose, fructose 및 1-kestose는 분무건조시 보다 증가하였으며 1-F-fructosyl nystose는 감소하였다. 그러나 유리아미노산 과 유기산 함량에 있어서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 표면색도는 분무건조제품이 동결건조제품 보다 더 밝은 색을 띠었으며 효소처리를 한 착즙분말과 효소처리를 하지 않은 착즙분말과의 유의적 차이는 없는 것으로 나타났다. 표면색도의 차이는 갈변도를 알아보기 위하여 420nm에서 흡광도를 측정한 결과와도 일치하고 있었다. 마늘착즙분말의 냄새, 색도 및 전체적인 기호도에 대하여 관능검사를 실시한 결과 같은 건조방법을 적용하면 효소처리구와 대조구 사이에 유의적인 차이가 없었으나 냉동건조제품과 분무건조제품간에는 유의적인 차이가 있었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 마늘펠프 잔사에 효소 A를 0.12% 가하여 90분정도 가수분해 후 착즙을 하면 마늘의 향미성분 변화를 최소화하면서 수율을 약 13% 향상시킬 수 있었다. 또한 마늘착즙액을 장기 유통 및 저장하기 위한 수단으로 냉동건조는 물론 분무건조법에 의해서도 향미특성이 우수한 착즙 분말제품을 만들 수 있었다.

참고문헌

1. 李昌福 : 대한 식물도감. 향문사, 서울, p203(1979)
2. Kamanna, V.S. and Chandrasekhara, N. : Biochemical and physiological effects of garlic(*Allium sativum* Linn.). *Journal of Scientific and Industrial Research*, 42, 353-357 (1983)
3. 度辺正 : Utilization of principles of garlic(in Japanese). *食品と科學*, 23(6), 40-42, (1980)
4. 정동효 : 식품의 생리활성, 선진문화사, p160 (1998)
5. 농림수산부 : 농림수산 주요통계, p298 (1998)
6. 농림수산부 : '96 과실 및 채소류 가공현황, p66 (1997)
7. Pruthi, J.S., L.J. Singh, S.D.V. Ramu and Girdhari Lal : Pilot plant studies on the manufacture of dehydration of garlic, *Food Sci.* 448 (1959)
8. Pruthi, J.S., L.J. Singh and Girdhari Lal : Determination of the critical temperature of dehydration of garlic, *Food Sci.* 436 (1959)
9. Pruthi, J.S., L.J. Singh, K. indiramma, A.N. Sankaran and Girdhari Lsl : Effect of nitrogen packing and storage temperature on the quality of garlic powder, *Food Sci.* 461 (1959)
10. Songh, L.J., J.S. Pruthi, A.N. Sankaran K. indiramma and Girdhari Lal : Effect of type of packaging and storage temperature on flavor and colour of garlic powder, *Food Sci.*, 457 (1959)
11. Singh, L.J., J.S. Pruthi, V. sreenivasamurthy, M.S waminathan and V. Subrahmanyam : Effect of type of packaging and storage temperature on allyl sulphide, total sulphur, antibacterial activity and volatile reducing substances in garlic powder, *Food Sci.*, 453 (1959)
12. 정신교, 최종옥 : 건조방법이 분말마늘의 품질에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 22(1), 44(1990)

13. Kim M.H. and B.Y.Kim : Development of optimum processing condition in air dried garlic using response surface methodology, *J. Korean Soc. Food Nutr.* 19(3), 234 (1990)
14. 박무현, 김현구, 박노현, 조길석, 김병삼, 박형우, 권동진, 이동선 : 양념류 장기 저장방법 및 제품개발 연구, 한국식품개발연구원보고서, p 229 (1990)
15. Bea, S.K. and Kim, M.R. : Storage stability of the concentrated garlic juices with various concentration methods. (in Korea) *Korean J. Food Sci.*, 30(3), 615-623 (1998)
16. Shin, D.B. : Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder. *ph.D. Thesis*, Chungang Univ., Korea (1995)
17. Kim, B.S. : A study on the concentration of garlic juice by centrifugal thin film evaporator(*Centri-Therm, Ct-1B*). *ph.D. Thesis*, national fisheries university of Pusanungang Univ., Korea (1990)
18. 김현구, 조길석, 강통삼, 신호손 : 상대습도와 저장온도에 따른 건조마늘 플레이크의 갈변 및 흡습특성, *한국식품과학회지*, 19(2), 176 (1987)
19. 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 (1944)
20. Cavallito, C.J., Buck, J.S., and Suter, C.M. : Alliin the antibacterial principle of *Allium Sativum*. II. Determination of the chemical structure *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1952 (1944)
21. Yoshida, S., Kasuga, S., Hayashi, N., Ushiroguchi, T., Matsuura, H. and Nagagawa, S.: Antifungal activity of ajoene derived from garlic, *Appl. Environ. Microbiol.* 53(5), 615 (1987)
22. Saleem, .M. and Aldelaimy, .S.: Inhibition of *Bacillus cereus* by garlic extracts, *J. Food Protct.* 45(11), 1007 (1982)

23. A.O.A.C. : Official Methods of Analysis., 13th ed., Association of Analytical Chemists, Washington, D.C., p359 (1980)
24. 하재호, 허우덕, 박용곤, 남영중 : Capillary gas chromatography를 이용한 비휘발성 유기산 분석, 분석과학, 2(2) 131 (1988)
25. 김광옥, 이영춘 : 식품의 관능검사, 학연사, p185 (1989)
26. Mahony M.O.: Sensory evaluation of food(Statistical methods and procedures), Marcel Dekker,Inc., New york, p153 (1985)
27. 박철진, 김상덕, 오성기 : 마늘 추출물의 향기성분에 관한 연구, 한국식품과학회지, 25(6), 593 (1993)
28. Raghavan, B., Abraham K.O. and M L Shankaranarayana : Chemistry of garlic and garlic products. *J. of Scientific and Industrial research.*, 42, 401-409 (1983)
29. Pruthi, J.S., L.J.Singh and Girdhari Lal : Non-enzymatic browning in garlic powder during storage, *Food Sci.* 9(7) 243 (1960)

제 9장 마늘 및 마늘가공제품의 생리활성

여 백

제 1절 서론

백합과(Liliaceae) 과속(*Allium*)에 속하는 마늘(*Allium sativum* L.)은 향신료 이외에도 항균성, 암세포 성장억제효과 및 동맥관상내의 혈전 생성억제효과, 콜레스테롤 저하효과 등이 있는 것으로 알려져 있다.

마늘의 항균력은 세균, 효모 및 곰팡이에 대해서 모두 우수한 것으로 보고되어 있다. Cavallito와 Bailey의 연구결과에 따르면 마늘의 항균성은 allicin에 기인한다고 하였다. Allicin은 무색의 물질로서 10℃에서 물에 2.5%정도 용해되며 alcohol, benzene 및 ether와도 혼합된다. Penicillin이 gram 양성균에만 항균성이 있는데 반하여 allicin은 gram 양성균 뿐만 아니라 음성균에 대해서도 항균력이 있다고 하였다. Dewit 등은 분쇄한 고기에 마늘 정유를 첨가하면 *Clostridium botulinum*의 독소 생성을 억제할 수 있다고 보고하였다. Fietcher 등은 마늘의 수용성 추출물을 ml당 1.4mg를 넣으면 *Staphylococcus aureus*는 생육이 저해되었고, 5.6mg를 넣으면 생육이 완전히 저해된다고 하였다. 또한 Yoshida등은 마늘의 ajonene이 강한 항균작용을 지니고 있다고 보고하였다. Small등과 Bogin 등에 의하면 마늘의 이러한 항균작용은 alliin의 분해과정중 생성된 allicin의 thiosulfonate기가 SH기와 강하게 반응하여 세포대사를 저해한다고 하였다. Saleem 등은 마늘의 항균활성은 가열처리를 받으면 소멸된다고 보고하였다.

마늘은 또한 항암효과가 있는 것으로 알려져 있다. Euler와 Lindeman은 benzo-pyrene에 의하여 발생한 쥐의 종양에 1mg~3mg의 alliin을 근육주사한 결과 종양이 없어지거나 크기가 감소하였다고 하였다. Mouse에 allicin의 diethyl유도체를 투여한 결과 위암을 억제하였다는 보고도 있다. 마늘중의 scordinin은 대장암 억제효과가 있는 것으로 보고되고 있는데 이는 질산염 환원세균을 파괴하여 대장암 발생인자의 하나인 아질산염의 생성을 억제하여 발암물질인 nitrosoamine의 생성을 차단하는 효과가 있는 것으로 알려지고 있다. 김등은 마늘의 메탄올 추출물에서 분리한 클로로포름 분획물과 이를 더욱 정제한 물질을 쥐에 투여한 결과, 발암물질의 해독에 효과가 있는 것으로 알려진 glutathione-S-transferase의 활성을 증가시켰으며, glutathione과 non-

protein-SH의 양도 증가시켰다고 보고하였다. Weisberger과 Pensky에 의하면 종양세포를 억제하는 마늘의 기능은 disulfoxide의 결합에 기인하는 것으로 보고하고 있다.

Alliinase에 의하여 alliin으로 분해된 allicin 3분자는 *trans*- 및 *cis*- 형태의 ajonene을 각각 1분자씩 형성하는데 이들은 항균성이 있는 것으로 보고된 이외에도 항혈전 작용이 있는 것으로 알려져 있다. 마늘의 항혈전 작용은 ajonene이외에도 diallyl trisulfide 및 vinyl dithiin이 관여하는 것으로 보고되어 있다.

이밖에도 마늘은 혈압 강하작용, 정장작용, ketosteroid의 배설촉진 효과, 결핵예방 및 치료효과, 감기예방 및 루마티스 관절염치료 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.

이상의 연구 결과를 종합하여 보면 마늘의 생리활성은 마늘이 파쇄되면서 효소 및 화학적 작용에 의하여 생성된 화합물에 기인하고, 마늘의 생리활성을 나타내는 물질은 파쇄조건 및 가열처리등 식품의 가공과정에 의하여 변화하는 것임을 알 수 있었다.

최근 소비자들은 마늘의 생리활성에 많은 관심을 나타내고 있으며, 이를 이용한 기능성 식품이 일부 생산되고 있다. 그러나 마늘의 생리활성은 제조방법 및 생산조건에 따라 변화하지만 이에 대한 연구는 미진한 실정이다. 특히 식품가공중 여러 단위공정에 의하여 가공된 마늘가공제품의 생리활성에 관한 보고는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 마늘과 냉동된 마늘을 이용하여 제조한 마늘다대기, 효소를 이용하여 추출한 마늘 착즙액을 냉동 및 분무건조한 제품에 대하여 마늘의 주요 생리활성으로 알려진 항균성, 암세포 성장억제효과 및 혈전 생성억제효과를 규명하고자 하였다.

제 2절 재료 및 시험방법

1. 마늘 및 마늘가공품의 제조

가. 마늘

마늘은 '97년 의성산 마늘을 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 박피후 분쇄기(엔젤라이프, 한국)로 입자크기가 20메쉬 정도되게 분쇄후 polypropylene과 C-lion을 결합하여 제조한 필름에 1kg 단위로 포장하여 -20℃의 냉동고에 보관하면서 실험에 사용하였다.

나. 생리활성 측정을 위한 마늘가공제품의 제조

마늘 및 7종의 마늘가공품(해동방법을 달리한 마늘다대기 3종, 착즙 및 건조방법을 달리한 마늘착즙분말 4종)에 대하여 항균활성, 암세포 성장억제효과 및 혈전생성억제 효과 측정하였다. 생리활성시험을 위한 시료의 제조조건은 표 8.1과 같다.

표8.1 생리활성 시험을 위한 시료 및 시료처리조건

시 료		처 리 조 건
마늘다대기	시 료 1	냉동분쇄후 4℃에서 1주간저장
	시 료 2	실온해동후 분쇄하여 4℃에서 1주간저장
	시 료 3	Microwave해동후 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장
마늘착즙건조제품	냉동건조 대조구	마늘펄프를 압착법에 의해 착즙한 액을 동결건조한 시료
	냉동건조 효소처리구	마늘펄프를 착즙하여 1차 착즙액을 추출하고 남은 잔사에 효소 A를 마늘펄프의 0.12%를 가하여 45℃에서 90분간 가수분해한 후 착즙한 2차 착즙액과 혼합한 마늘착즙액을 냉동건조한 시료.
	분무건조 대조구	마늘펄프를 압착법에 의해 착즙한 액을 분무건조한 시료
	분무건조 효소처리구	마늘펄프를 착즙하여 1차 착즙액을 추출하고 남은 잔사에 효소 A를 마늘펄프의 0.12%를 가하여 45℃에서 90분간 가수분해한 후 착즙한 2차 착즙액과 혼합한 마늘착즙액을 분무건조한 시료.

마늘다대기 제조시 실온해동은 20℃의 항온기에서 해동하였으며, microwave는 전자레인지(삼성, 한국)를 이용하여 해동하였다.

마늘착즙액의 냉동건조는 일 최대 12kg의 물을 승화시킬 수 있는 냉동건조기 (FD5512, IL SHIN, Korea)을 이용하였다. 냉동 건조실의 압력 및 가열판의 온도를 각각 0.4torr 및 40℃로 하였고 시료량은 300그램을 정확히 취하여 20시간 건조하였다. 분무건조기는 노즐 분무형인 mini spray dryer (BÜCHI 190, Switzerland)를 사용하였다. 분무건조시 inlet 및 outlet의 온도는 각각 $160\pm 5^{\circ}\text{C}$ 및 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

다. 마늘의 생리활성 측정을 위한 추출물 제조

마늘의 생리활성을 나타내는 물질을 알아 보기 위하여 3가지 방법에 의하여 추출물을 제조하였다. 즉 마늘펠프를 직접 압착법에 의하여 착즙한 착즙원액, 50% ethanol추출액 및 ether추출액을 제조하여 사용하였다. 50% ethanol 추출액은 마늘펠프 100g과 50% ethanol 300ml를 삼각 flask에 넣고 18℃의 shaking incubator에서 150rpm으로 4시간 교반한 후 여과지(No. 41, Whatman Co.)로 여과하여 50℃에서 감압농축하였다. Ether추출물은 마늘펠프 100g과 증류수 100ml를 분액여두에 넣고 흔들어 혼합한 후 이에 2회에 걸쳐 150ml의 ether를 가하여 30분간 격렬히 흔든후 방치하여 ether층을 모았다. 모은 ether는 vigreux column을 부착하여 43℃에서 ether를 제거한 후 최종적으로는 질소기류를 이용하여 잔존 ether를 제거하였다.

라. 마늘가공품의 생리활성 측정을 위한 착즙액 제조

생리활성 측정을 위하여 마늘다대기 제품은 압착법에 의하여 착즙한 액을 이용하여 각각의 농도로 희석하여 제조하였으며, 마늘착즙 건조분말은 증류수로 건조전 착즙액의 고형물함량인 35%로 환원한 후 이를 100하여 각각의 농도로 희석제조하여 사용하였다. 항혈전 시험을 위한 ether추출물은 펄프화한 마늘다대기 100g을 증류수 100ml와 함께 분액여두에 넣고 흔들어 혼합한 후 이에 2회에 걸쳐 150ml의 ether를 가하여 30분간 격렬히 흔든후 방치하여 ether층을 모았다. 모은 ether는 vigreux column을 부착하여 43℃에서 ether를 제거한 후 최종적으로는 질소기류를 이용하여 잔존 ether를 제거하였다. 마늘착즙분말은 증류수로 건조전 착즙액의 고형물함량인 35%로 환원액 100ml를 증류수 100ml와 함께 분액여두에 넣고 다대기 제품 추출과정

과 동일하게 추출하여 사용하였다.

2. 항균활성시험

가. 사용균주 및 배지

항균력 시험을 위해 사용된 균주는 Gram 양성균 3종[*Bacillus subtilis*(KCCM 11733), *Staphylococcus aureus*(KCCM 11764), *Streptococcus mutans*(KCTC 3289)], gram음성균 4종[*Escherichia coli* (KCCM 11750), *Escherichia coli* O157: H7(ATCC 35150), *Klebsiella pneumoniae*(KCCM 11391), *Salmonella typhimurium* (KCCM 40253)], 효모 2종[*Saccharomyces cerevisiae*(KCCM 11666), *Candida utilis* (KCCM 11660)] 및 곰팡이 4종[*Penicillium citrium*(KCCM 11663), *Aspergillus niger*(KCCM 11478), *Aspergillus flavus*(KCCM 60130), *Aspergillus parasiticus*(KCCM 12699)]을 종균협회로부터 분양받아 사용하였다.

미생물에 대한 항균력의 측정을 위해 세균은 LB broth(Luria-Bertani broth, ℓ 당 Bacto tryptone 10g, Bacto yeast extract 5g, sodium chloride 10g), 효모는 YM broth(Bacto yeast extract 3g, Bacto malt extract 3g, Bacto peptone 5g, Bacto dextrose 10g), 곰팡이는 PD broth(potato dextrose broth, ℓ 당 potato 200g, Bacto dextrose 20g)로 Difco회사(미국)의 것을 사용하였다.

나. 마늘추출액의 항균활성 측정

마늘착즙액, 50% ethanol추출액 및 ether 추출액의 항균활성은 paper disc method 을 이용하여 측정하였다. 즉 항균력을 측정하기 위하여 세균은 37℃에서 24시간, 효모는 26℃에서 48시간 동안 각각 3회 계대배양하여 활성화시킨 균주를 사용하였으며 곰팡이는 포자현탁액을 얻어 이를 접종원($10^4 \sim 10^5$ CFU/ml, CFU : colony forming unit)으로 사용하였다. 항균력 시험 평판배지는 각각의 생육배지를 살균하여 petri dish에 15ml씩 분주하여 응고시키고, 이에 0.85% soft agar를 각각 5ml씩 분주한 후 살균하여 45℃ 수욕상에 보관하였다. 보관된 각각의 배지에 spectrophotometer (HP 8453 UV-visible spectrophotometer, Hewlett Packard회사)를 이용하여 optical density(OD)가 0.2가 되도록 한 균주 배양액을 평판배지에 부은 후 37℃ 배양기에서 30분 동안 예비 배양하였다.

Paper disc method로 항균활성을 측정하기 위하여 사용한 마늘착즙액과 50% ethanol추출물은 증류수로 20%(추출전 마늘량 기준)가 되게 희석하여 사용하였고 ether추출액은 50%농도가 되도록 희석하여 사용하였다(1% dimethyl sulfoxide를 이용하여 희석함). 각각의 농도로 희석된 마늘추출액은 membrane filter (pore size 0.2 μ m)를 이용하여 여과한 후 50 μ l를 취해 살균된 paper disc(ϕ 8mm, Toyo Co., Japan)에 흡착시킨 후 미리 예비 배양된 평판배지에 놓아 밀착시켰다. 세균은 37 $^{\circ}$ C 에서 24시간, 효모는 27 $^{\circ}$ C에서 48시간 배양하였고, 곰팡이는 27 $^{\circ}$ C에서 72시간 배양 후 배지에 나타난 clear zone(mm)의 크기를 측정하였다.

마늘다대기 제품의 항균활성은 각각의 해동조건에 따라 제조한 마늘다대기를 압착법에 의하여 착즙한 액을 증류수로 20%가 되도록 희석하여 사용하였고, 마늘착즙건조제품은 증류수로 건조전 착즙액의 고형물함량인 35%로 환원한 후 이를 100으로 보고 재차 증류수로 20%가 되도록하여 사용하였다.

라. 마늘즙의 최소저해농도 및 최소저해농도의 결정

최소저해농도(minimum inhibitory concentration, MIC)는 액체배지희석법(double dilution method)에 의하여 구하였다. 즉, 100ml 삼각후라스크에 배양액 20ml를 넣고 이에 균주배양액 1ml와 각각의 마늘착즙액을 가하여 착즙액의 최종 농도가 0.1%~10%범위가 되도록 조절하였다. 세균은 37 $^{\circ}$ C에서 24시간 배양하였고, 효모는 27 $^{\circ}$ C에서 48시간 배양하였으며, 곰팡이는 27 $^{\circ}$ C에서 72시간 배양하였다. 세균 및 효모의 최소저해농도는 spectrophotometer를 이용하여 흡광도(660 nm)측정하였다. 곰팡이는 72시간 배양된 것을 glass microfibre filter(ϕ 47mm, Whatman international Ltd. in England)로 여과하여 105 $^{\circ}$ C에서 건조하여 균체의 건조물량을 구하였다. 흡광도 및 균체량 측정결과 균의 증식이 나타나지 않는 농도를 최소저해농도로 하였다. 또한 배양이 끝난후 균액을 평판배지에 도말하여 균이 생육하지 않는 농도를 최소치사농도(minimum lethal concentration, MLC)로 하였다.

3. 암세포 억제효과 측정

가. 사용 암세포주 및 배양

마늘추출액 및 가공제품의 암세포 억제효과를 측정하기 위하여 사용한 세포는

사람의 간암세포 HepG(hepatocellular carcinoma, human), 위암세포 SUN-1(Stomach carcinoma, human), 대장암세포 WiDr(Colon adenocarcinoma, human) 및 정상세포 NIH/3T3를 한국세포주 은행으로부터 분양받아 사용하였다. 세포는 1000 units/ml의 penicillin 및 streptomycin과 10% fetal bovine serum(FBS)이 함유된 RPMI 1640 (GIBCO Co., USA)을 사용하여 37°C, CO₂농도가 5%되도록 조절된 CO₂배양기(Froma scientific Inc. USA)에서 배양하였다. 배양세포는 2~3일에 한번 씩 계대배양하였으며, 부착형 세포는 일주일에 2~3번 refeeding하였다. 배양 7~8일 후에 PBS(phosphate buffered saline)로 세척하고 0.05% trypsin-0.02% EDTA(GIBCO Co., USA)로 부착한 세포를 분리하여 원심분리한 후 세포를 모아 배지에 넣고 피펫으로 세포가 고루 분산되게 잘 혼합하여 75 ml cell culture flask에 일정량을 넣어 계대배양하면서 사용하였다.

나. 암세포 성장 억제효과 측정

암세포 성장억제효과는 MTT assay를 이용하여 측정하였다. 즉 각 세포들을 96 well plate에 1×10^4 cell/well이 되게 180 μ l씩 분주하고 일정 농도가 되도록 제조한 마늘추출액 및 추출액 20 μ l를 첨가하여 37°C, CO₂농도가 5%되도록 조절된 CO₂배양기에서 96시간 배양하였다. 배양액에 인산생리식염수로 5mg/ml의 농도로 제조한 MTT [3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide]용액 20 μ l를 첨가하여 재차 같은 배양조건에서 4시간 배양하였다. 이를 2,000rpm에서 10분간 원심분리하여 상정액을 제거하고 각 well에 dimethylsulfoxide 200 μ l를 가하여 형성된 formazon를 용해한 후 2~3분 흔들어 550nm로 고정된 ELASA reader(Molecular device Co.)로 흡광도를 측정하여 아래 식에 의거 cytotoxicity(%)를 구하였다.

$$\text{Cytotoxicity(\%)} = (\text{대조구의 흡광도} - \text{시료처리구의 흡광도}) / \text{대조구흡광도} \times 100$$

다. 정상세포 성장 억제효과 측정

마늘추출물의 정상세포에 대한 성장억제 효과를 측정하기 위하여 24 well plate에 20,000 cell/ml의 농도로 seeding하여 12시간 배양하였다. 세포가 plate에 잘 부착되었을 때 배양액을 버리고 10%의 FBS가 함유된 RPMI 1640 배지에 일정농도로 제조

한 시료 20 μ l를 첨가하여 2일 마다 배지를 교체하면서 6일간 배양하였다. 6일 배양후 0.05% trypsin-0.02% EDTA(GIBCO Co., USA)로 부착한 세포를 분리하여 각 세포를 hemocytometer로 계수하였다.

4. 혈전생성 억제효과 측정

가. 사용 시약 및 기구

혈소판응집 검사용 시약과 항응고용 시약은 Dade Diagnostics of P.R.사(U.S.A.) 제품을 thrombin과 fibrinogen은 Sigma사(U.S.A.)제품을 구입하여 사용하였다. 혈전생성 억제 효과는 blood coagulation analyzer(BC 2210, (주)경도제일과학, Japan)를 사용하여 측정하였다.

나. 항혈전성 측정

마늘의 항혈전활성은 activated partial thromboplastin time(aPTT)을 구하여 측정하였다. 즉 혈장 1ml당 마늘 착즙원액, 50%추출액, ether추출액을 각각 250 μ g, 500 μ g 및 1000 μ g이 되도록 첨가한 혈장 100 μ l에 aPTT진단시약 100 μ l을 혼합한 후 37 $^{\circ}$ C에서 3분간 예열한 다음 37 $^{\circ}$ C에서 미리 예열된 20 mM CaCl₂ 100 μ l를 가한 후 blood coagulation analyzer로 응고가 될 때 까지의 시간을 기록하였다. 대조구는 순수한 혈장 100 μ l를 이용하여 응고시간을 측정하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 항균활성

가. 마늘의 항균성

1) 추출방법에 따른 마늘의 항균성

마늘의 항균성을 알아보기 위하여 마늘펄프로부터 압착법에 의하여 추출한 착즙액, 50%ethanol추출액 및 ether추출액을 paper disc method에 의하여 측정된 결과 표 8.2와 같다.

표8.2 마늘추출방법에 따른 항균활성

(Unit : Clear zone의 mm)

Microorganism	마늘착즙액	50%ethanol추출액	Ether추출액	
	(20%)*	(20%)*	(50%)*	
Gram positivee bactrial(3)	<i>Bacillus subtilis</i> (KCCM 11733)	30	20	26
	<i>Staphylococcus aureus</i> (KCCM 11764)	18	8	11
	<i>Streptococcus mutants</i> (KCTC 3289)	29	13	17
Gram negativ bactrial(4)	<i>Eschericha coli</i> (KCCM 11750)	19	11	13
	<i>Eschericha coli</i> O157: H7(ATCC 35150)	18	10	10
	<i>Klebsiella pneumonia</i> (KCCM 11391)	24	12	18
	<i>Salmonella typhimurium</i> (KCCM 40253)	25	10	14
Yeast(2)	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KCCM 11666)	31	10	28
	<i>Candida utilis</i> (KCCM 11660)	38	23	23
Mold(4)	<i>Penicillium citrium</i> (KCCM 11663)	46	31	20
	<i>Aspergillus niger</i> (KCCM 11478)	42	38	23
	<i>Aspergillus flavus</i> (KCCM 60130)	32	24	16
	<i>Aspergillus parasiticus</i> (KCCM 12699)	33	22	20

* ()안의 농도는 착즙전 취한 마늘채취량을 기준으로 하여 희석한 농도임.

표8.2에서 보는 바와 같이 마늘추출액의 항균력은 마늘을 압착법에 의하여 착즙한 착즙액이 50% ethanol 및 ether로 추출한 것 보다 선정된 세균, 효모 및 곰팡이에 대하여 강한 것으로 나타났다. 이러한 항균력은 세균보다는 곰팡이 및 효모에 대

하여 더욱 큰 것으로 나타났다. 곰팡이의 경우 *Penicillium citrium* 및 *Aspergillus niger*가 *Aspergillus flavus* 및 *Aspergillus parasiticus*에 비하여 생육 저해효과를 더 받는 것으로 나타났다. 효모의 경우도 *Candida utilis*가 *Saccharomyces cerevisiae*보다 더 생육 저해효과를 받았다. 세균의 경우 그람 양성균인 *Staphylococcus aureus*와 그람 음성균인 *Escherichia coli* 및 *Escherichia coli* O157: H7도 마늘착즙액에 의하여 생육저해를 받지만 *Bacillus subtilis*, *Streptococcus mutans*, *Klebsiella pneumonia* 및 *Salmonella typhimurium*에 비하여 성장 저해효과는 크지 않았다.

마늘의 항균효과는 allicin에 기인한다고 Cavallito와 Bailey는 보고하였으며, Small 등과 Bogin 등에 의하면 마늘의 항균성은 마늘중의 alliin이 분해되어 생성된 allicin의 thiosulfonate기가 -SH기와 강하게 반응하여 미생물의 세포대사를 저해하는데 기인한 것으로 보고하였다. 또한 Yoshida등은 마늘의 ajonene이 강한 항균작용을 지니고 있다고 보고하였다.

2) 마늘착즙액의 최소저해농도 및 치사농도

마늘추출액 즉 마늘착즙액, 50 % ethanol추출액 및 ether추출액의 항균활성을 측정된 결과 마늘착즙액이 50 % ethanol추출액 및 ether추출액에 비하여 항균력이 큰 것으로 나타나 마늘착즙액에 대한 최소저해농도를 구하였다. 즉 각 균주의 생육배지에 일정량의 마늘착즙액을 가하여 증식억제효과를 측정된 결과 그림 8.1~그림 8.3와 같았다.

그림 8.1. 그림 8.2 및 그림 8.3에서 보는 바와 같이 Gram 양성균인 *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* 및 *Streptococcus mutans*와 gram음성균인 *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia* 및 *Salmonella typhimurium*의 최소 저해농도는 0.5%이었으나 최근 문제가 되고 있는 식중독 균인 *Escherichia coli* O157: H7은 1.0%으로 다른 gram 음성균에 비하여 높았다. 효모인 *Saccharomyces cerevisiae* 및 *Candida utilis*와 곰팡이인 *Penicillium citrium*, *Aspergillus niger* 및 *Aspergillus parasiticus*의 최소 저해농도는 0.5%이었으나 발암물질 생성균인 *Aspergillus flavus*는 1.0%인 것으로 나타났다.

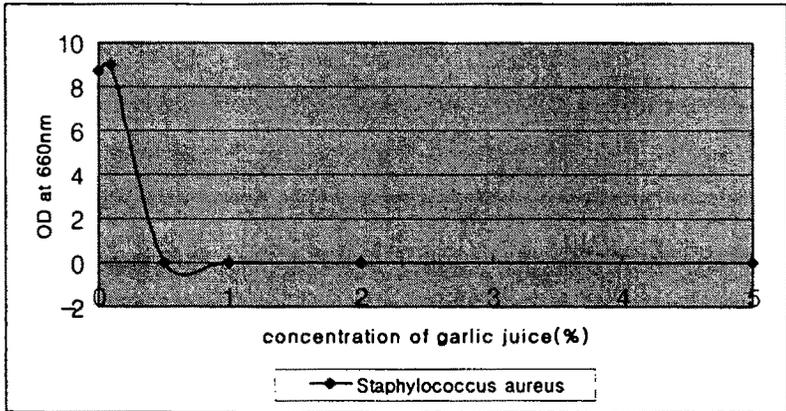
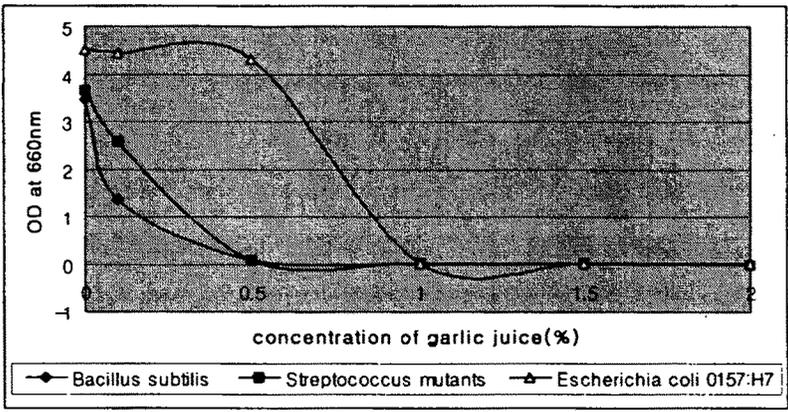
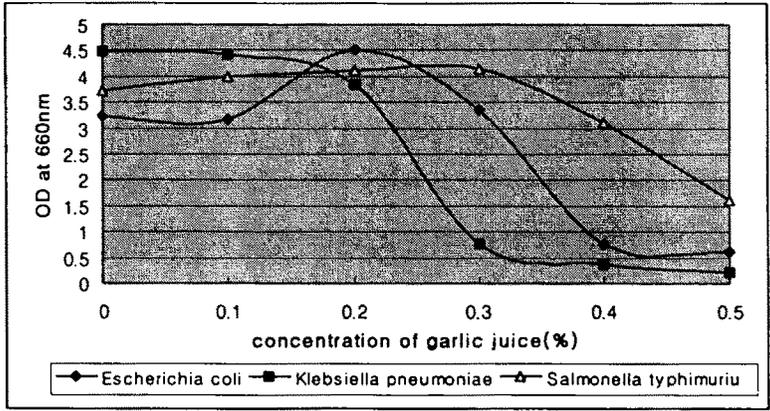


그림 8.1 마늘착즙액의 세균에 대한 생육억제 효과

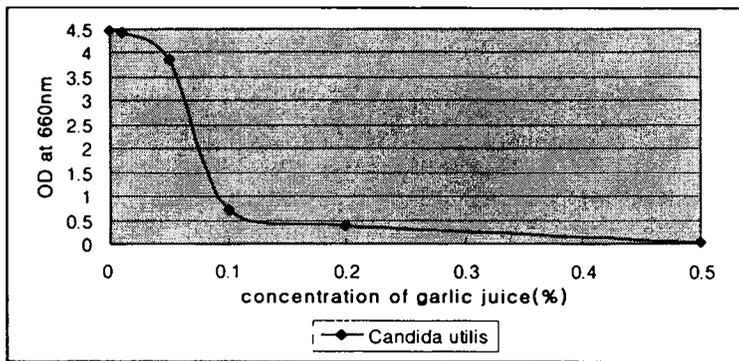
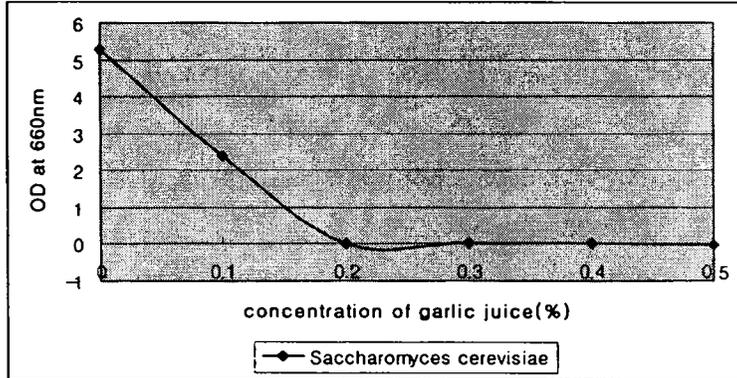


그림 8.2 마늘착즙액의 효모에 대한 생육억제 효과

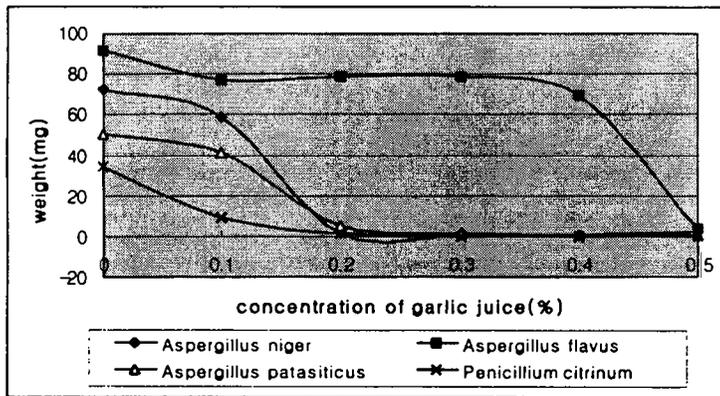


그림 8.3 마늘착즙액의 곰팡이에 대한 생육억제 효과

한편 각각의 농도별로 배양이 끝난 균액을 평판배지에 도말하여 최소치사농도 구한 결과는 *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia* 및 *Salmonella typhimurium*의 최소치사농도와 같은 0.5%이었으나 *Escherichia coli* O157: H7은 2.0 %이었다. Gram 양성균인 *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* 및 *Streptococcus mutans*의 최소치사농도는 최소저해농도 보다 각각 2%, 10% 및 2%인 것으로 나타났다. 효모인 *Saccharomyces cerevisiae* 및 *Candida utilis*의 최소치사농도는 모두 0.5% 이었다. *Aspergillus niger* 및 *Aspergillus flavus*의 최소치사농도는 각각 2.0 % 및 5%이었으며, *Penicillium citrium*와 *Aspergillus parasiticus*는 1.0 %이었다.

Fletcher 등은 *Staphylococcus aureus*에 대해 마늘의 수용성 추출물의 최소 생육저해농도와 최소 생육치사농도를 구한 결과 생육저해농도는 ml당 1.4mg, 최소치사농도는 ml당 5.6mg이라고 보고하였다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 마늘추출액이 50 % ethanol 추출물 및 지용성 물질인 ether추출물 보다 항균성 큰 것으로 마늘의 항균력은 복합적인 물질에 의하여 이루어지는 것으로 사료된다.

나. 마늘가공품의 항균성

1) 마늘다대기의 항균성

냉동저장마늘을 이용하여 마늘다대기 제품을 제조할 경우 해동조건은 마늘의 향미특성 뿐만 아니라 항균성에도 영향을 줄 것으로 사료된다. 따라서 냉동마늘을 해동하지 않고 분쇄하여 제조한 제품과 냉동마늘을 실온 및 microwave로 각각 해동하여 제조한 제품의 항균활성을 측정하여 표 8.3과 같다.

표 8.3의 결과는 해동조건을 달리하여 제조한 마늘다대기 20%수용액에 대한 항균력을 paper disc method에 의하여 측정하여 표 8.3과 같다. 해동조건을 달리할 경우 세균인 *Bacillus subtilis*, 효모인 *Candida utilis*는 냉동마늘을 해동하지 않고 분쇄하여 제조한 시료가 해동후 제조한 시료 보다 항균력이 큰 것으로 나타났으나 그 밖의 미생물에 있어서는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

따라서 계대배양에 의하여 활성화된 세균, 효모 및 곰팡이를 각각 생육에 적합한 배지에 접종하고 이에 일정 농도의 마늘다대기 추출액을 가하여 배양한후 생육한

표8.3. 해동조건에 따른 마늘다대기 제품의 항균활성

Unit : Clear zone size (mm)

Microorganism		시료 1	시료 2	시료 3
Gram positive bacterial	<i>Bacillus subtilis</i> (KCCM 11733)	37	34	32
	<i>Staphylococcus aureus</i> (KCCM 11764)	18	18	17
	<i>Streptococcus mutants</i> (KCTC 3289)	24	22	22
Gram negative bacterial	<i>Escherichia coli</i> (KCCM 11750)	20	21	19
	<i>Escherichia coli</i> O157: H7(ATCC 35150)	19	18	17
	<i>Klebsiella pneumonia</i> (KCCM 11391)	22	22	20
	<i>Salmonella typhimurium</i> (KCCM 40253)	19	18	17
Yeast	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KCCM 11666)	33	29	34
	<i>Candida utilis</i> (KCCM 11660)	45	39	37
Mold	<i>Penicillium citrium</i> (KCCM 11663)	32	28	31
	<i>Aspergillus niger</i> (KCCM 11478)	40	43	38
	<i>Aspergillus flavus</i> (KCCM 60130)	25	24	24
	<i>Aspergillus parasiticus</i> (KCCM 12699)	20	20	22

- 시료 1 : 냉동마늘을 해동하지 않고 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료
- 시료 2 : 냉동마늘을 20℃에서 해동 후 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료
- 시료 3 : 냉동마늘을 전자렌지로 해동후 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료.
- 항균활성시험결과는 시료의 농도를 20%로 하여 측정된 것임.

균체수를 측정하여 최소 생육 저해농도를 구한 결과 그림 8.4~그림 8.19에서 보는 바와 같이 일부를 제외하고는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

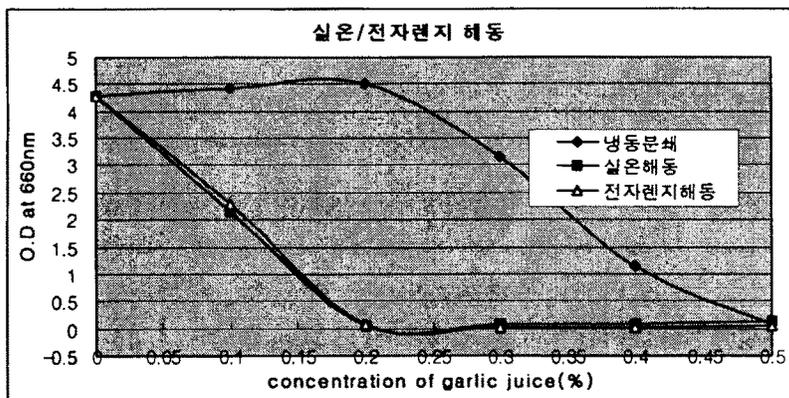


그림 8.4 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Bacillus subtilis*에 대한 생육억제효과

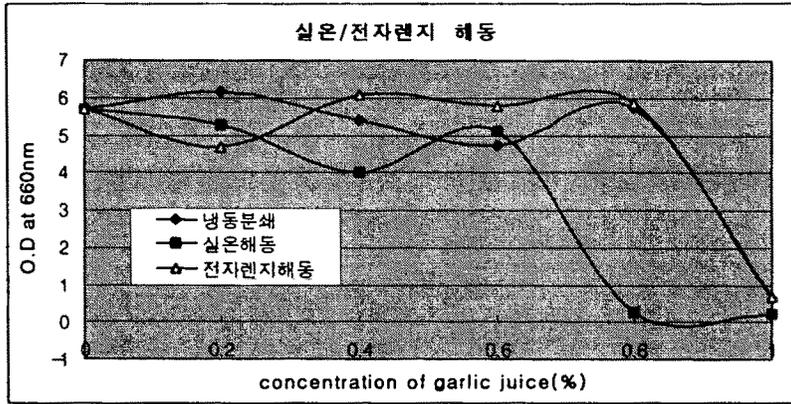


그림 8.5 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Staphylococcus aureus*에 대한 생육억제효과

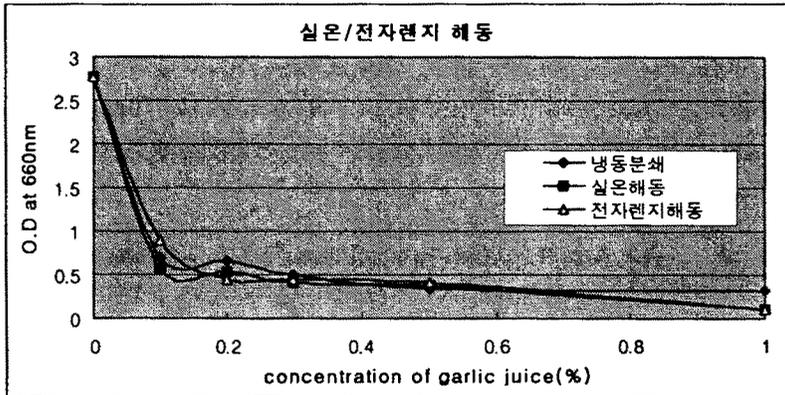


그림 8.6 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Streptococcus mutants*에 대한 생육억제효과

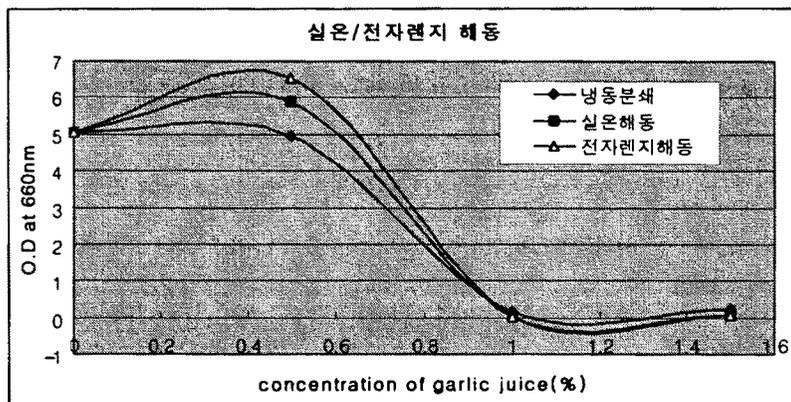


그림 8.7 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Escherichia coli*에 대한 생육억제효과

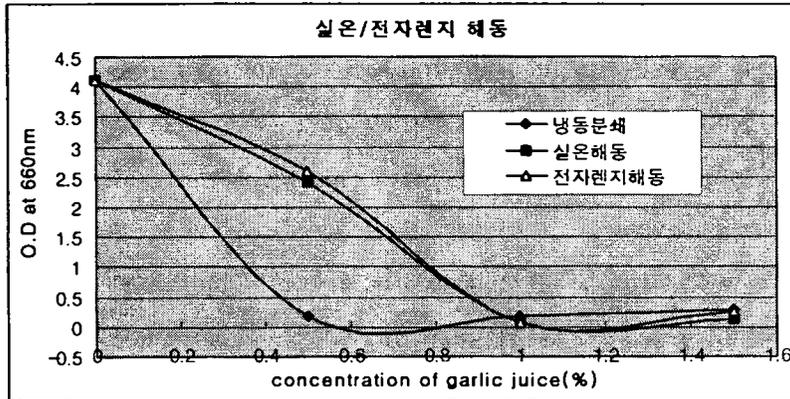


그림 8.8 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Escherichia coli* O157:H7에 대한 생육억제효과

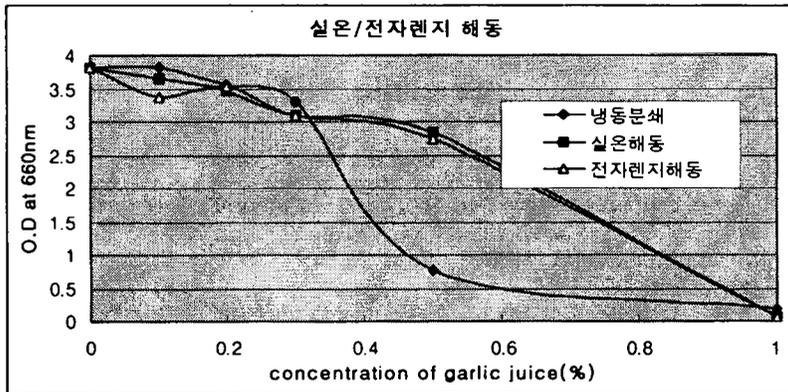


그림 8.9 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Klebsiella pneumoniae*에 대한 생육억제효과

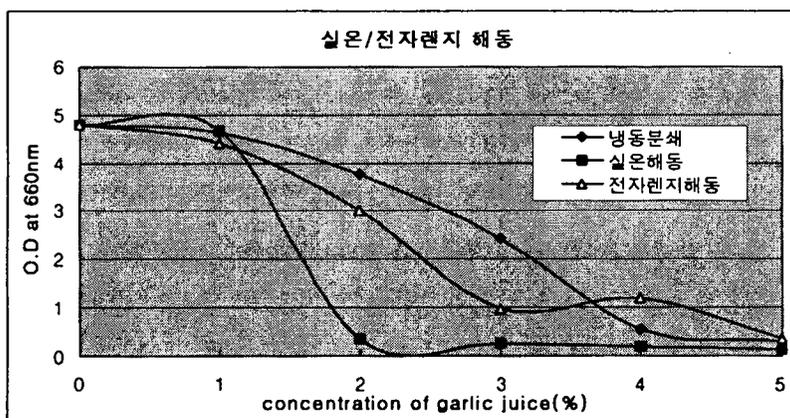


그림 8.10 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Salmonella typhimurium*에 대한 생육억제효과

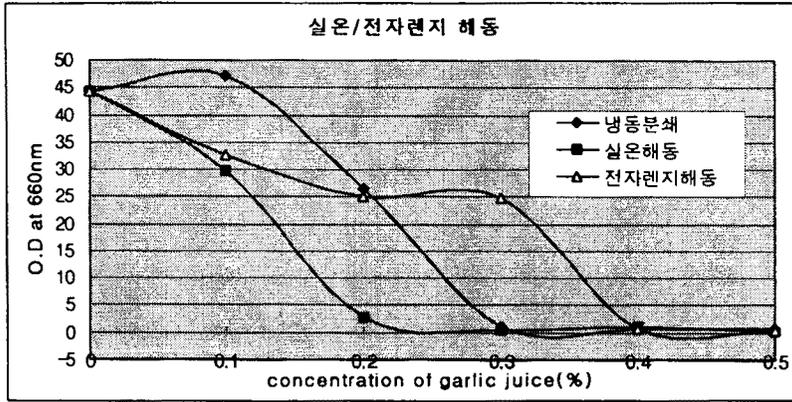


그림 8.11 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Candida utilis*에 대한 생육억제효과

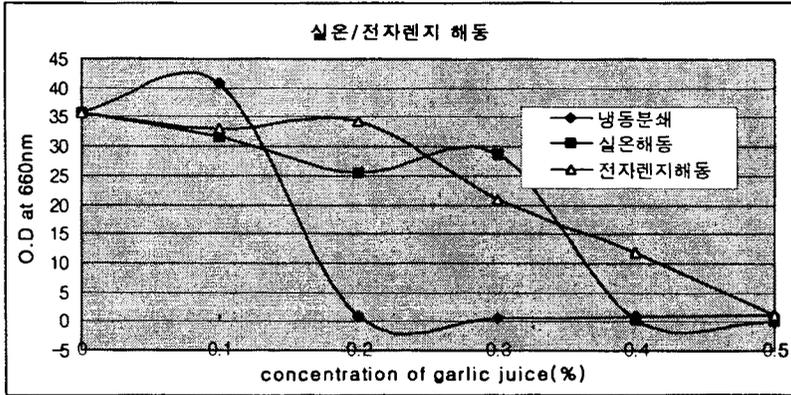


그림 8.12 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Saccharomyces cerevisiae*에 대한 생육억제효과

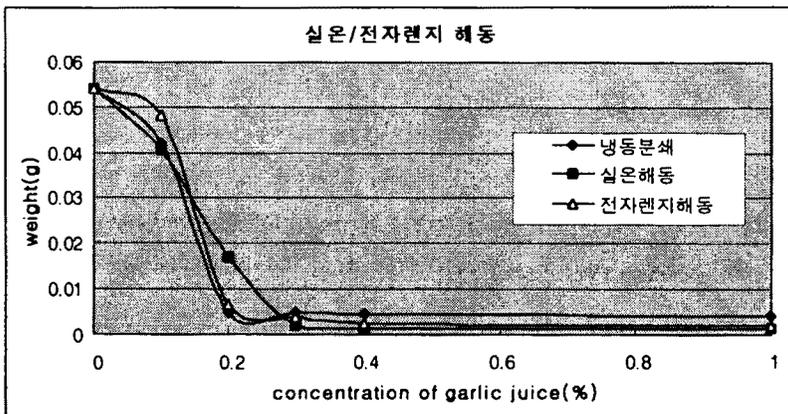


그림 8.13 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Penicillium citrinum*에 대한 생육억제효과

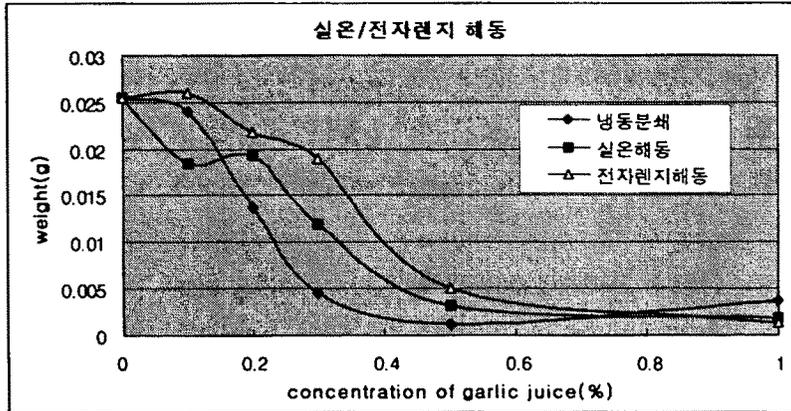


그림 8.14 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Aspergillus flavus*에 대한 생육억제효과

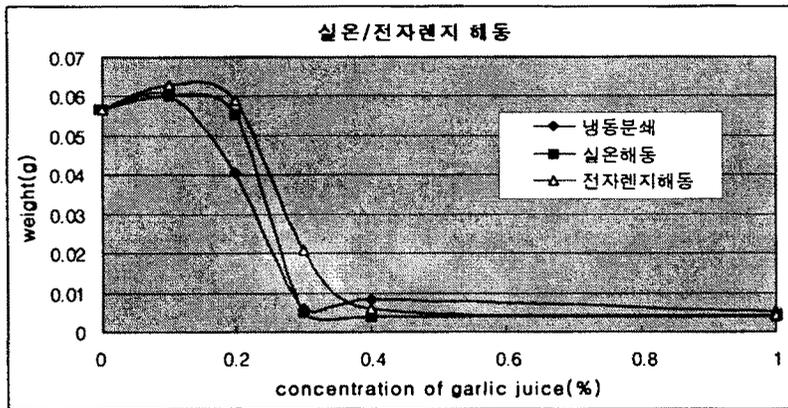


그림 8.15 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Aspergillus parasiticus*에 대한 생육억제효과

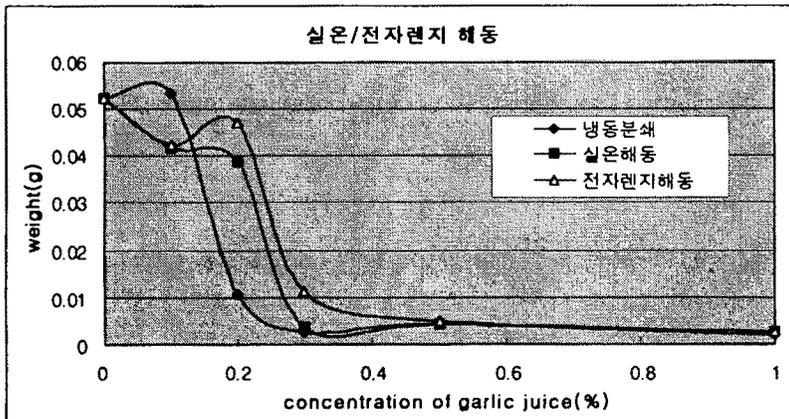


그림 8.16 해동에 따른 마늘다대기 제품의 *Aspergillus niger*에 대한 생육억제효과

그림 8.4 그림 8.16에서 보는 바와 같이 gram 양성균인 *Bacillus subtilis*와 *Streptococcus mutans*의 최소 생육저해 농도는 0.2%~0.5%이었으며 *Staphylococcus aureus*는 실온해동한 제품은 0.8%, microwave 및 해동을 하지 않고 제조한 시료는 1.0%인 것으로 나타났다. Gram음성균의 경우 *Escherichia coli*, *Escherichia coli* O157: H7 및 *Klebsiella pneumonia*의 최소 생육저해 농도는 1.0%이었으나 *Salmonella typhimurium*는 2%~5%로 다른 gram 음성균에 비하여 최소 생육저해농도가 높았다. 효모인 *Saccharomyces cerevisiae*와 *Candida utilis*의 최소 생육저해농도는 0.2%~0.5%로 저농도에서도 이들 효모는 생육에 저해를 받는 것으로 나타났다. 곰팡이의 경우 *Penicillium tcitrium*, *Aspergillus niger* 및 *Aspergillus parasiticus*는 마늘다대기 착즙액의 농도가 0.2%~0.5%의 농도에서 생육이 저해되었으나 *Aspergillus flavus* 0.5%~1%범위에서 생육이 저해되는 것으로 나타났다. 또한 미생물을 완전히 사멸시키는 농도인 최소치사농도는 구한 결과 표 8.4 및 그림8.17~그림8.20과 같았다.

표8.4 해동조건에 따른 마늘다대기 제품의 최소치사농도

Unit : %

Microorganism		시료 1	시료 2	시료 3
Gram positivee bacterial(3)	<i>Bacillus subtilis</i> (KCCM 11733)	0.5	0.5	0.5
	<i>Staphylococcus aureus</i> (KCCM 11764)	5.0	5.0	5.0
	<i>Streptococcus mutans</i> (KCTC 3289)	5.0	5.0	5.0
Gram negativ bacterial(4)	<i>Escherichia coli</i> (KCCM 11750)	2.0	2.0	2.0
	<i>Escherichia coli</i> O157: H7(ATCC 35150)	5.0	5.0	5.0
	<i>Klebsiella pneumonia</i> (KCCM 11391)	1.0	1.0	1.0
	<i>Salmonella typhimurium</i> (KCCM 40253)	5.0	5.0	5.0
Yeast(2)	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KCCM 11666)	1.0	1.0	2.0
	<i>Candida utilis</i> (KCCM 11660)	1.0	1.0	1.0
Mold(4)	<i>Penicillium tcitrium</i> (KCCM 11663)	0.5	0.5	0.5
	<i>Aspergillus niger</i> (KCCM 11478)	0.5	0.5	1.0
	<i>Aspergillus flavus</i> (KCCM 60130)	1.0	1.0	1.0
	<i>Aspergillus parasiticus</i> (KCCM 12699)	0.5	0.5	0.5

- * 시료1 : 냉동마늘을 해동하지 않고 분쇄후 -18℃에서 1개월 저장한 시료
- ** 시료2 : 냉동마늘을 20℃에서 해동 후 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료
- *** 시료3 : 냉동마늘을 전자레인지로 해동후 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료.

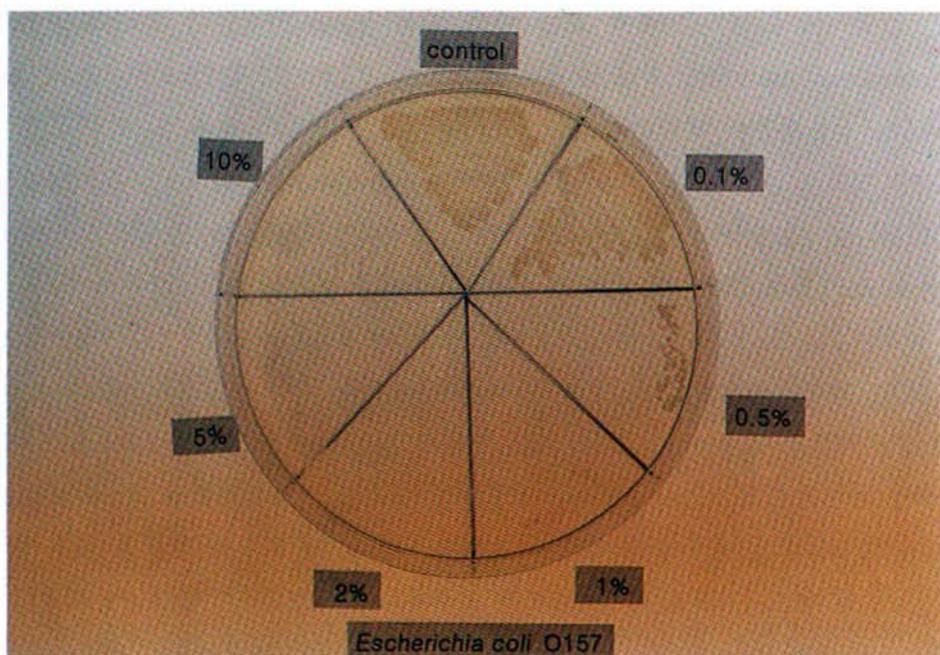


그림 8.17 마늘착즙액의 *Escherichia coli* O157: H7에 대한 MIC 시험결과

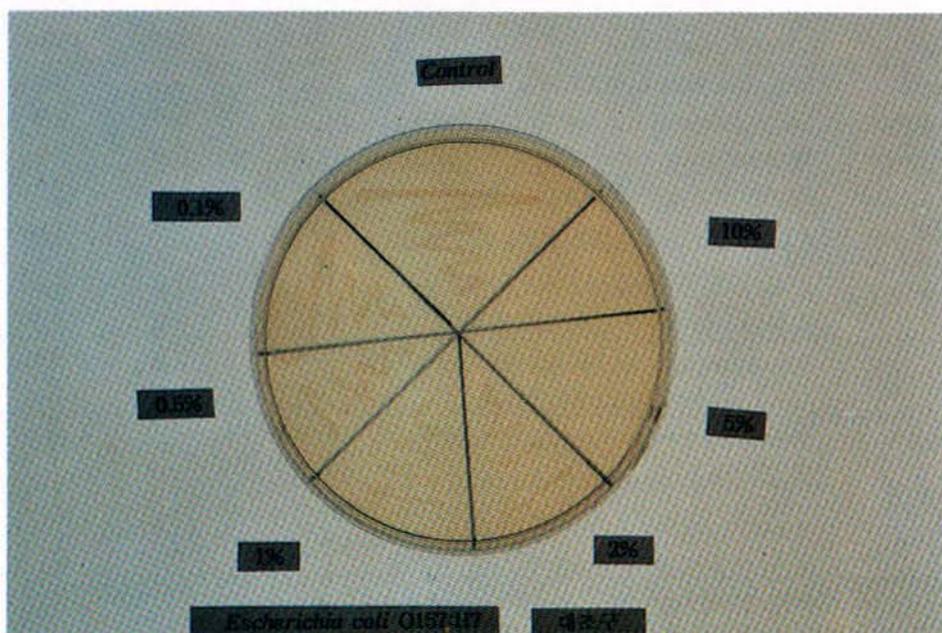


그림 8.18 냉동분쇄한 마늘다대기의 *Escherichia coli* O157: H7에 대한 MIC 시험결과

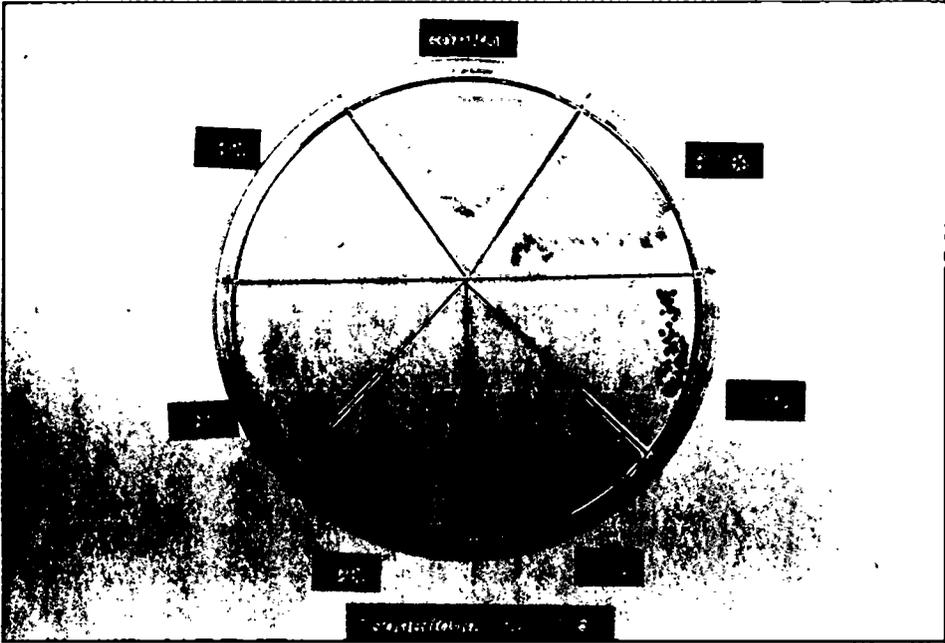


그림 8.17 마늘착즙액의 *Escherichia coli* O157: H7에 대한 MIC 시험결과

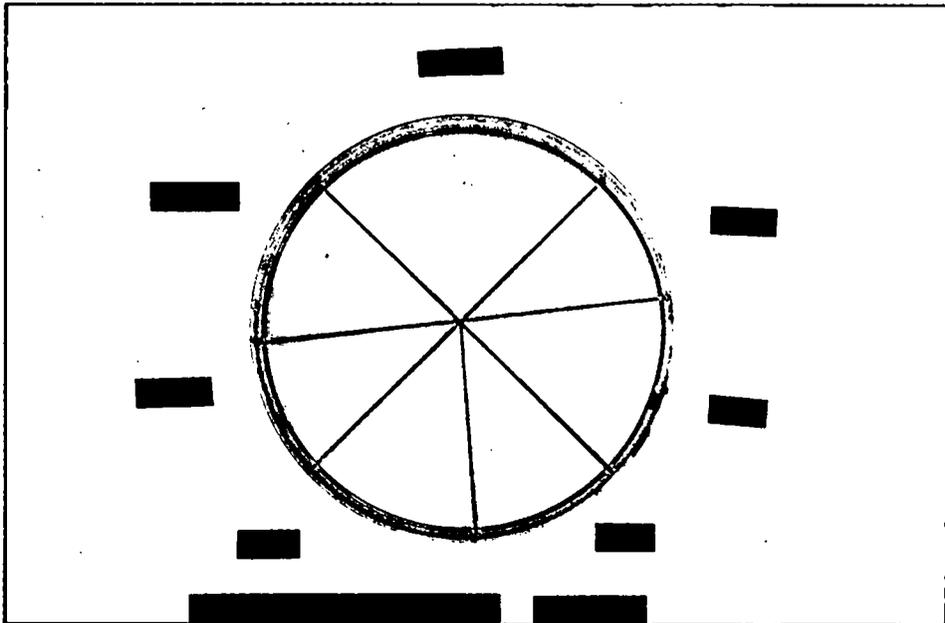


그림 8.18 냉동분쇄한 마늘다대기의 *Escherichia coli* O157: H7에 대한 MIC 시험결과

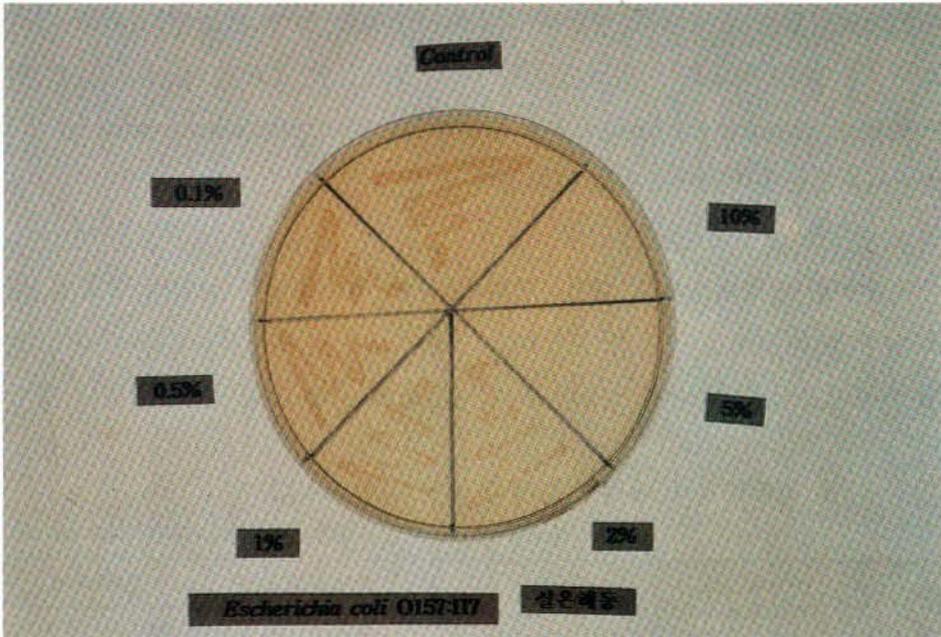


그림 8.19 실온해동한 마늘다대기의 *Escherichia coli* O157 : H7에 대한 MIC 시험결과

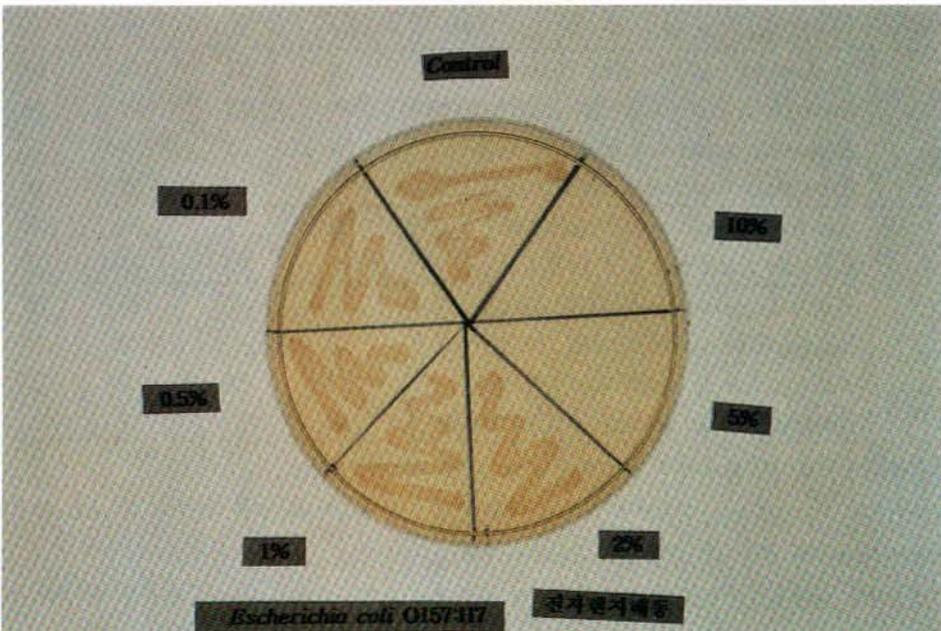


그림 8.20 전자레인지로 해동한 마늘다대기의 *Escherichia coli* O157 : H7에 대한 MIC 시험결과

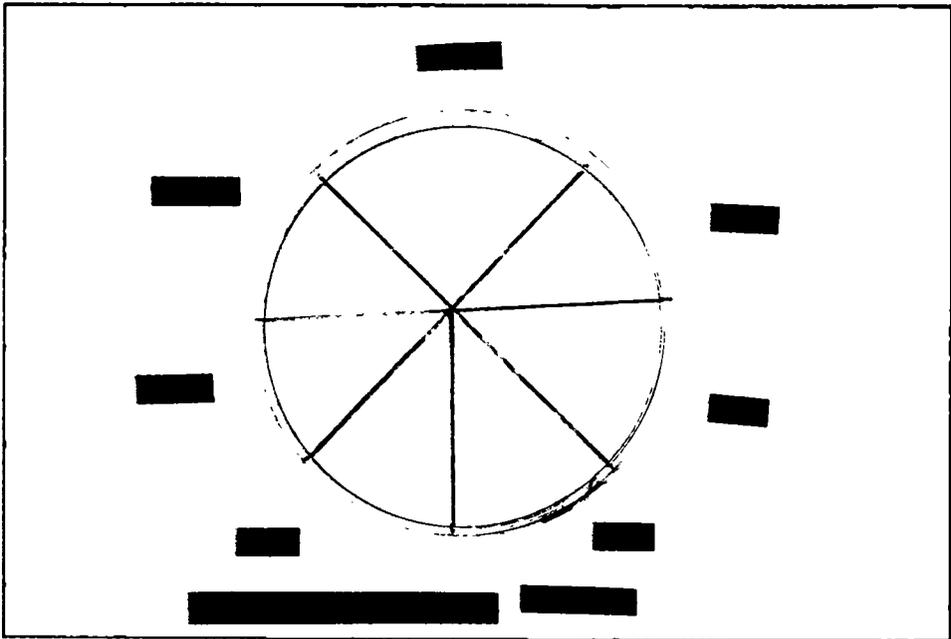


그림 8.19 실온해동한 마늘다대기의 *Escherichia coli* O157 : H7에 대한 MIC 시험결과

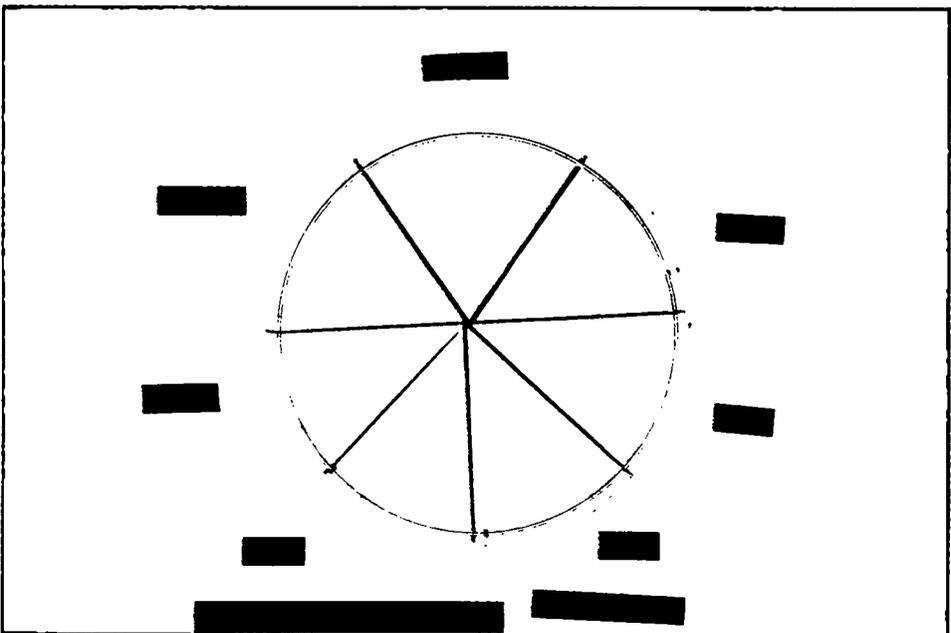


그림 8.20 전자레인지로 해동한 마늘다대기의 *Escherichia coli* O157 : H7에 대한 MIC 시험결과

해동조건을 달리한 마늘다대기 제품의 최소치사농도는 일부 균을 제외하고 생육저해 농도 보다 더 높은 것으로 나타났다. 즉, 최소 생육억제 농도가 약 0.5%~1%이었던 *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* O157: H7 및 *Streptococcus mutans* 균의 경우 최소치사농도는 5.0%인 것으로 나타났다.

2) 마늘착즙 분말제품의 항균성

착즙수율을 극대화하고 향미성분의 변화를 최소화하기 위하여 효소를 이용하여 착즙한 마늘 착즙액을 장기간 저장하고 식품소재로의 사용범위를 확대하기 위하여 냉동 및 분무건조법에 의하여 건조한 결과 냉동건조는 물론 분무건조제품도 향미특성

표8.5 착즙 및 건조방법에 따른 마늘착즙 분말의 항균활성

Unit : Clear zone size (mm)

Microorganism		냉동건조		분무건조	
		대조구	효소처리	대조구	효소처리
Gram positive bacterial	<i>Bacillus subtilis</i> (KCCM 11733)	37	36	33	31
	<i>Staphylococcus aureus</i> (KCCM 11764)	19	18	18	15
	<i>Streptococcus mutants</i> (KCTC 3289)	24	24	22	21
Gram negative bacterial	<i>Escherichia coli</i> (KCCM 11750)	18	17	17	17
	<i>Escherichia coli</i> O157: H7(ATCC 35150)	16	17	16	14
	<i>Klebsiella pneumonia</i> (KCCM 11391)	19	21	18	17
	<i>Salmonella typhimurium</i> (KCCM 40253)	17	16	16	14
Yeast	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KCCM 11666)	29	27	30	25
	<i>Candida utilis</i> (KCCM 11660)	41	43	41	37
Mold	<i>Penicillium citrium</i> (KCCM 11663)	32	33	30	29
	<i>Aspergillus niger</i> (KCCM 11478)	42	41	32	34
	<i>Aspergillus flavus</i> (KCCM 60130)	32	26	25	24
	<i>Aspergillus parasiticus</i> (KCCM 12699)	30	28	22	23

- 대조구 : 마늘펄프를 압착법에 의하여 착즙한 후 건조한 제품
- 효소처리구 : 마늘펄프를 압착법에 의하여 착즙한 액(1차 착즙액)과 남은 잔사에 효소A로 가수분해후 착즙한 액을 1차 착즙액과 혼합한 후 건조한 제품.
- 시험결과는 마늘착즙분말을 증류수로 건조전 착즙액의 고형물함량인 35%로 환원한 후 이를 100으로 보고 재차 증류수로 20%가 되도록한 시료를 이용하여 측정한 결과임.

우수한 것으로 나타났다. 마늘 가공제품은 향미특성 이외에도 항균성, 암세포 성장억제 효과 및 혈전 생성지연효과가 있으므로 새로운 가공기법을 적용하거나 새로운 형태의 제품을 개발할 경우에는 이러한 생리활성의 변화를 측정할 필요성이 있다.

따라서 효소처리를 하지 않고 압착법에 의하여 추출한 마늘 착즙액과 본 연구에서 개발한 효소적 추출방법에 의하여 착즙한 마늘 착즙액을 각각 냉동 및 분무건조하여 항균활성을 측정하였다. Paper disc method에 의하여 착즙방법 및 건조조건을 달리하여 제조한 마늘착즙 분말제품의 항균활성유무를 측정한 결과 표 8.5와 같다.

표8.5에서 보는 바와 같이 마늘착즙액을 냉동 및 분무건조하면 효소처리 유무에 관계없이 모두 항균활성이 있는 것으로 나타났다. 건조방법에 따른 항균활성은 냉동건조방법이 분무건조방법보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 동일한 건조방법을 적용할 경우에는 효소처리 유무는 항균활성에 영향을 주지 않았다.

냉동 및 분무건조한 착즙액들이 모두 항균활성이 있는 것으로 나타나 각각의 미생물에 대한 농도별 생육정도를 측정한 결과 그림 8.21~그림 8.46 와 같으며 이를 근거로 생육이 억제되는 최소저해농도를 구한 결과 표 8.6과 같다.

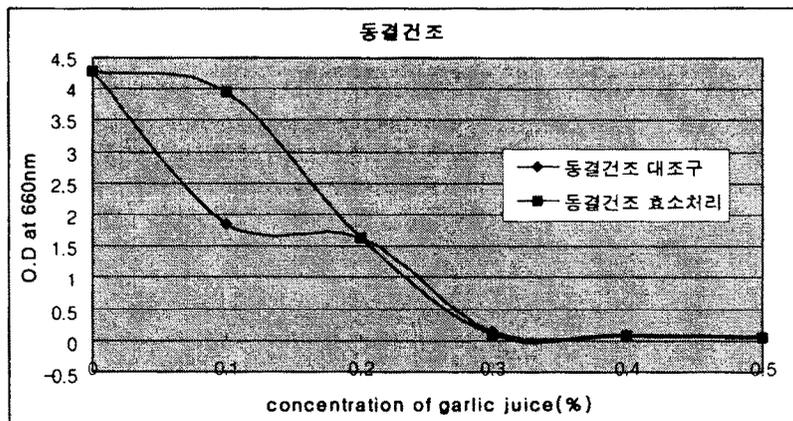


그림 8.21 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Bacillus subtilis*에 대한 생육억제효과

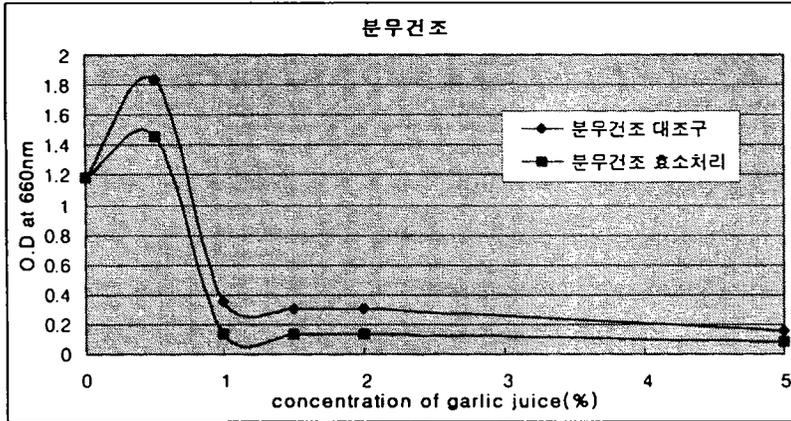


그림 8.22 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Bacillus subtilis*에 대한 생육억제효과

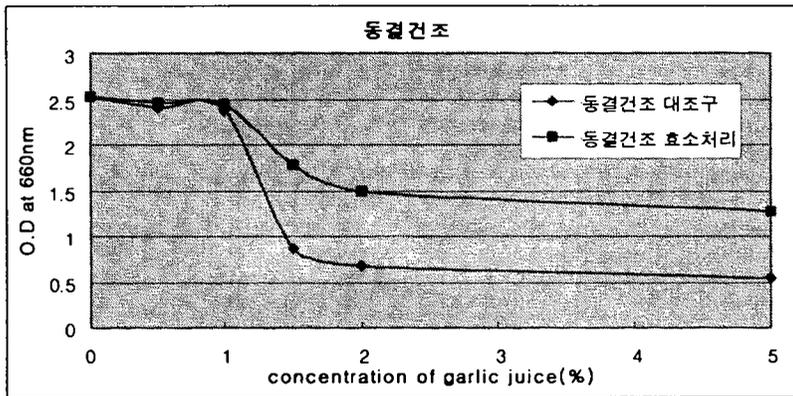


그림 8.23 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Staphylococcus aureus*에 대한 생육억제효과

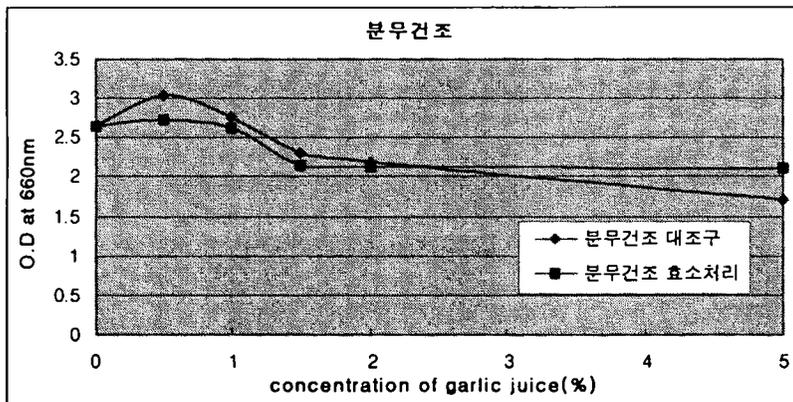


그림 8.24 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Staphylococcus aureus*에 대한 생육억제효과

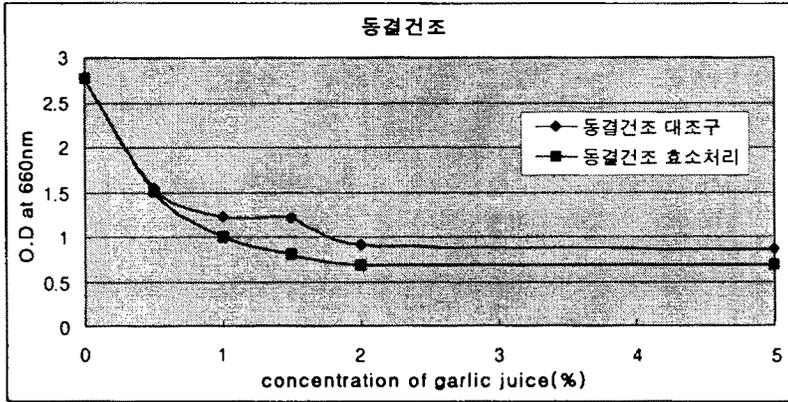


그림 8.25 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Streptococcus mutants*에 대한 생육억제효과

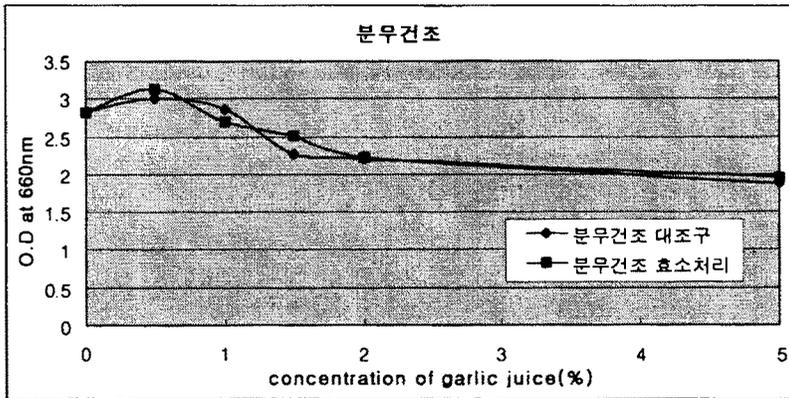


그림 8.26 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Streptococcus mutants*에 대한 생육억제효과

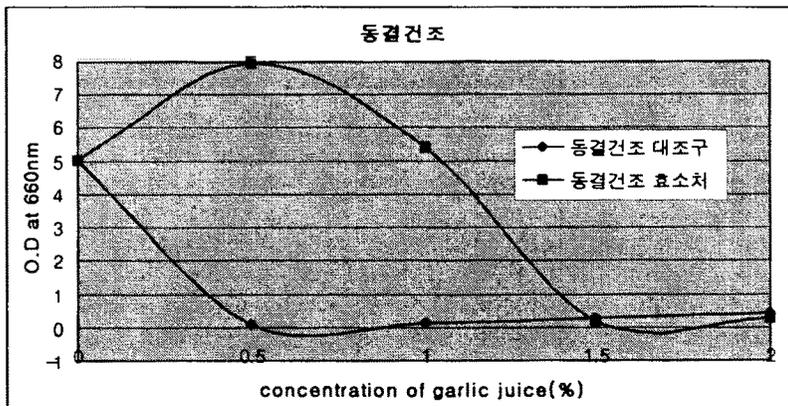


그림 8.27 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Escherichia coli*에 대한 생육억제효과

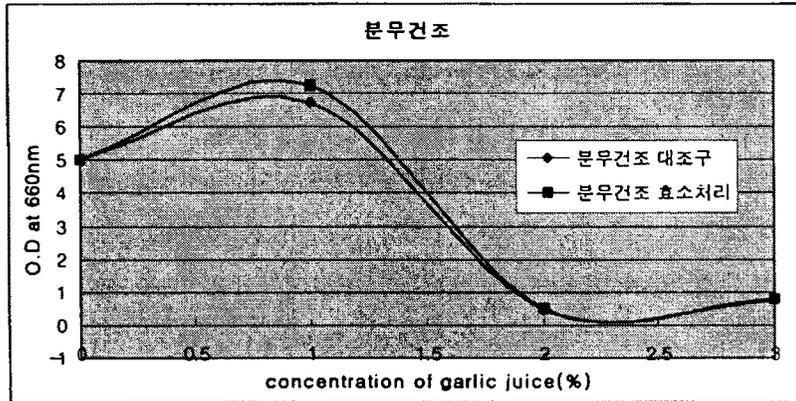


그림 8.28 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Escherichia coli*에 대한 생육억제효과

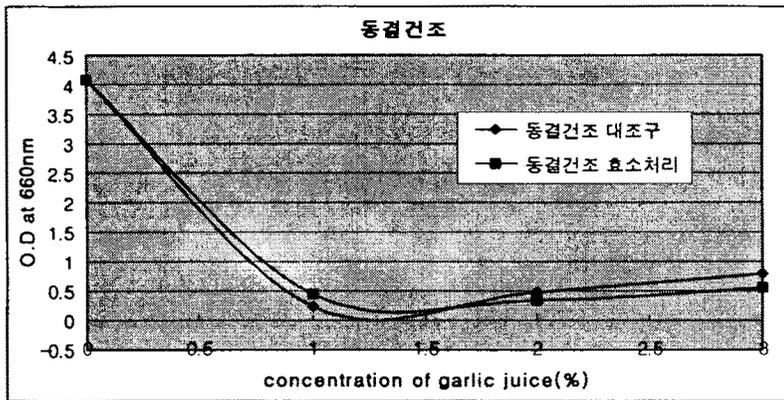


그림 8.29 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Escherichia coli* O157:H7에 대한 생육억제효과

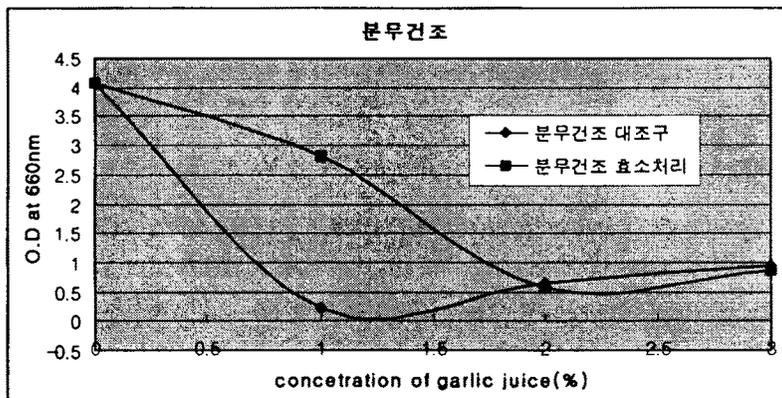


그림 8.30 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Escherichia coli* O157:H7에 대한 생육억제효과

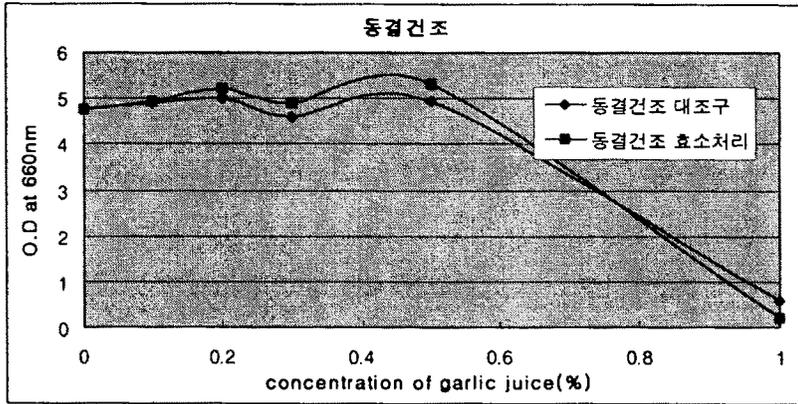


그림 8.31 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Klebsiella pneumoniae*에 대한 생육억제효과

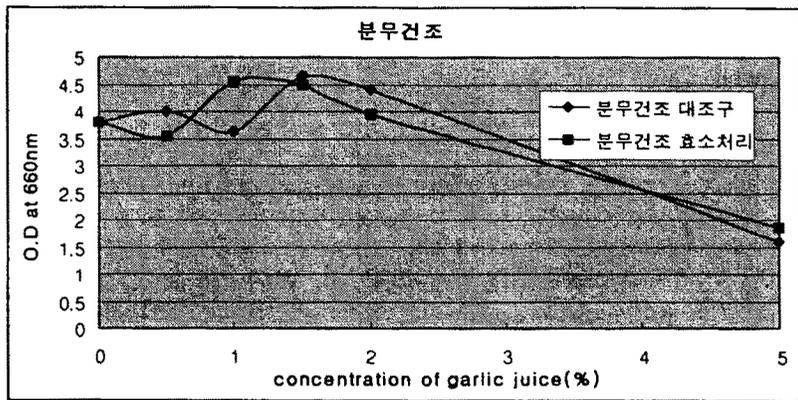


그림 8.32 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Klebsiella pneumoniae*에 대한 생육억제효과

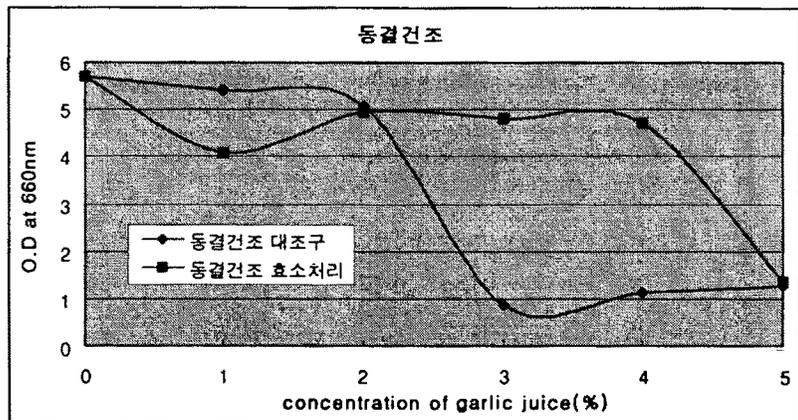


그림 8.33 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Salmonella typhimurium*에 대한 생육억제효과

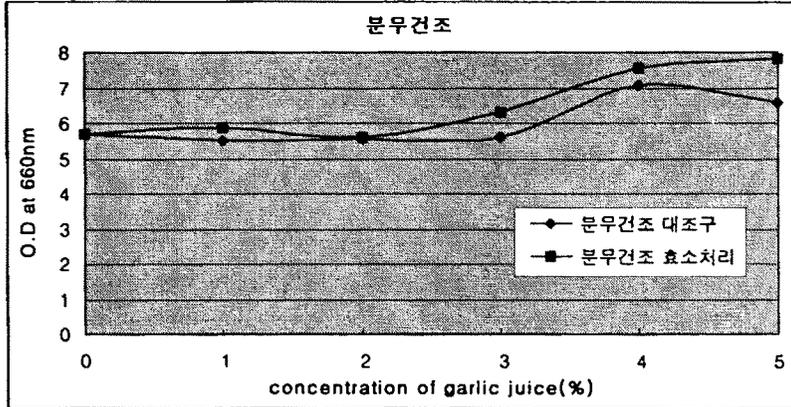


그림 8.34 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Salmonella typhimurium*에 대한 생육억제효과

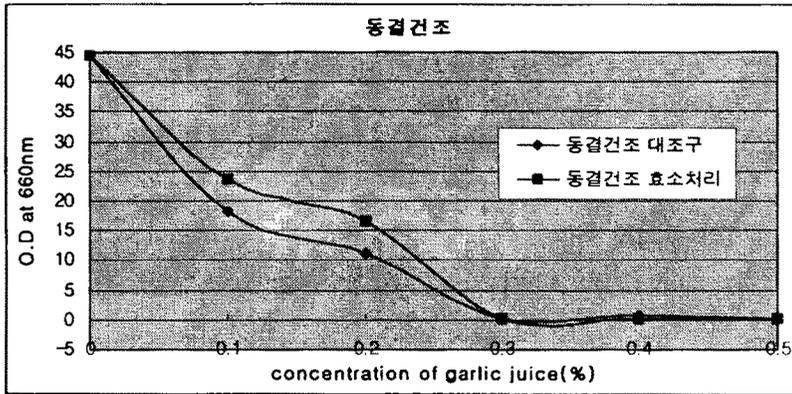


그림 8.35 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Candida utilis*에 대한 생육억제효과

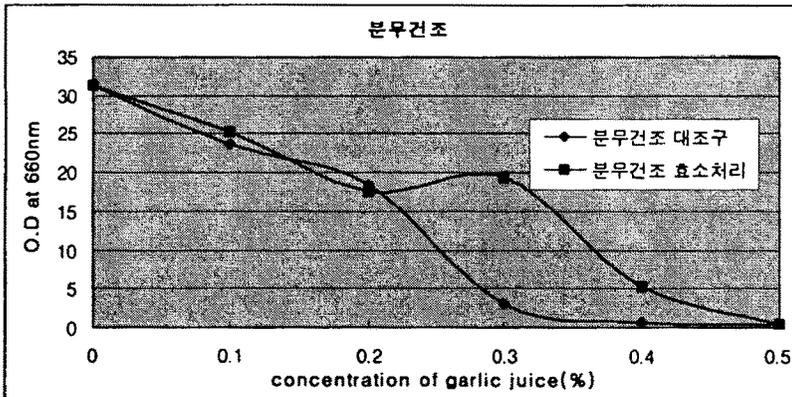


그림 8.36 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Candida utilis*에 대한 생육억제효과

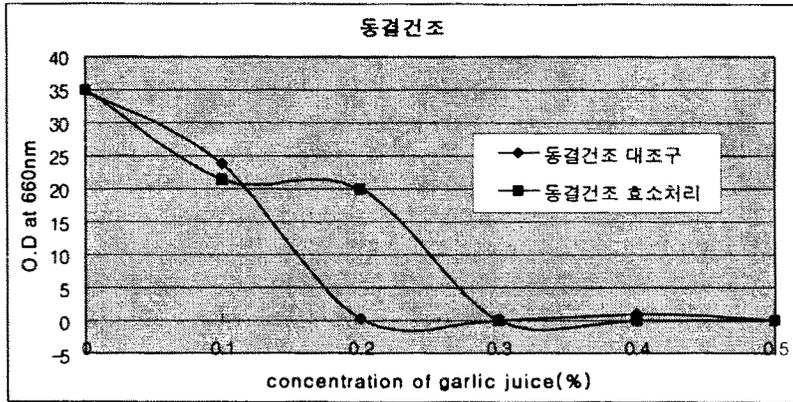


그림 8.37 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Saccharomyces cerevisiae*에 대한 생육억제효과

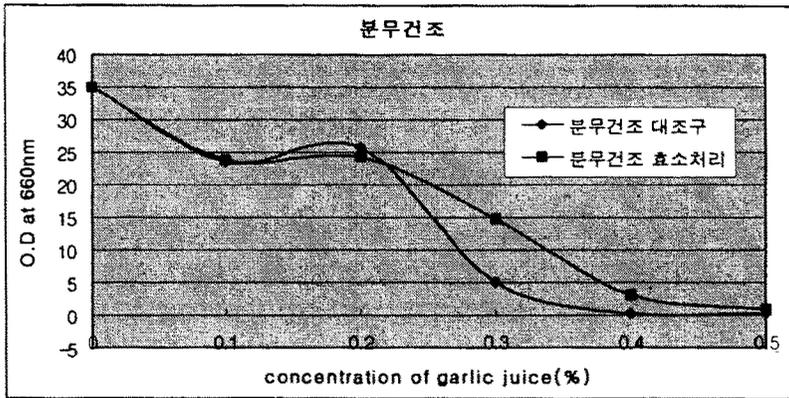


그림 8.38 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Saccharomyces cerevisiae*에 대한 생육억제효과

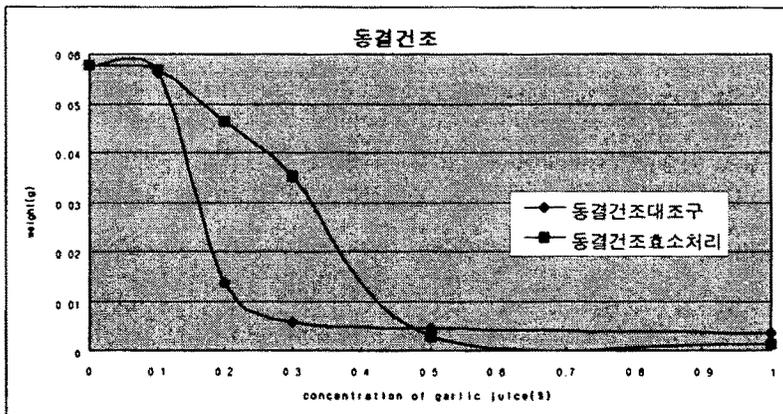


그림 8.39 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Penicillium citrinum*에 대한 생육억제효과

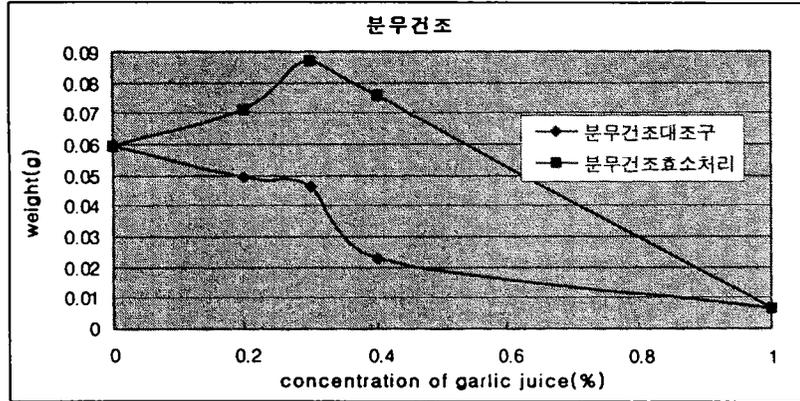


그림 8.40 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Penicillium citrinum*에 대한 생육억제효과

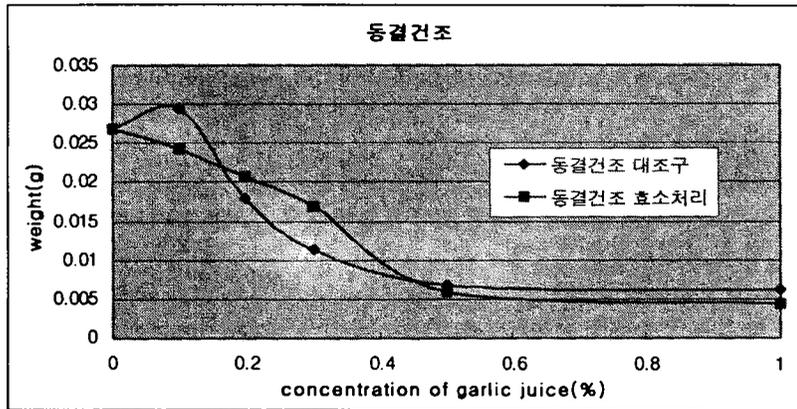


그림 8.41 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Aspergillus flavus*에 대한 생육억제효과

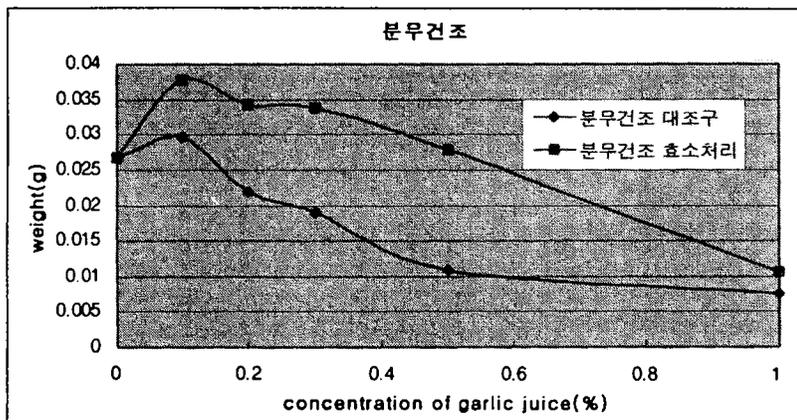


그림 8.42 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Aspergillus flavus*에 대한 생육억제효과

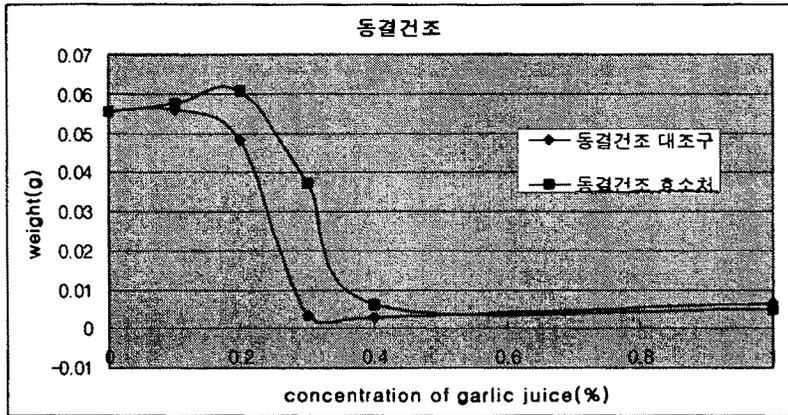


그림 8.43 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Aspergillus parasiticus*에 대한 생육억제효과

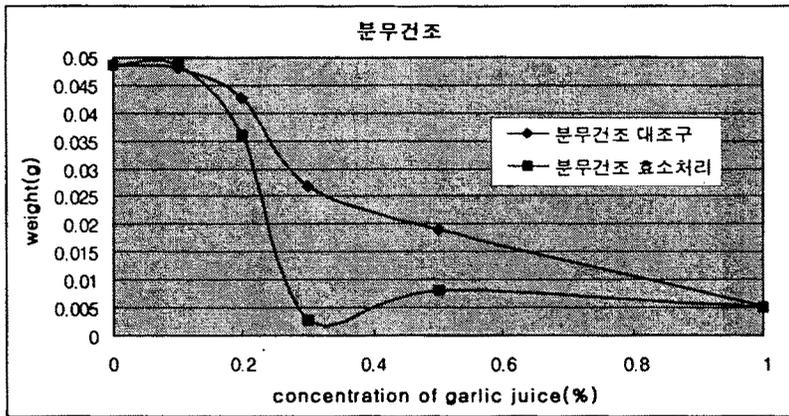


그림 8.44 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Aspergillus parasiticus*에 대한 생육억제효과

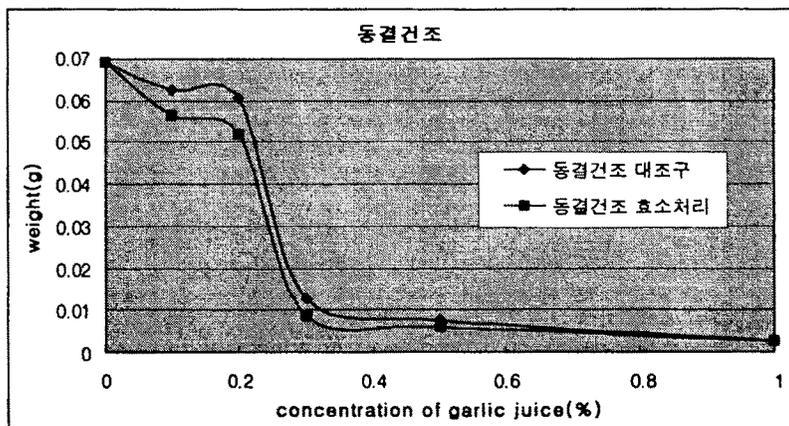


그림 8.45 냉동건조한 마늘착즙 분말의 *Aspergillus niger*에 대한 생육억제효과

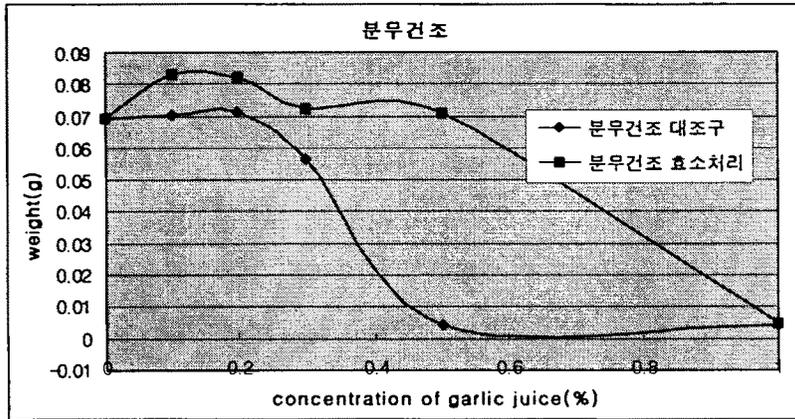


그림 8.46 분무건조한 마늘착즙 분말의 *Aspergillus niger*에 대한 생육억제효과

표8.6 착즙 및 건조방법에 따른 마늘착즙분말의 최소 생육억제농도

Unit : %

Microorganism		냉동건조		분무건조	
		대조구	효소처리	대조구	효소처리
Gram positivee bacterial	<i>Baccillus subtilis</i> (KCCM 11733)	0.3	0.3	1.0	1.0
	<i>Staphylococcus aureus</i> (KCCM 11764)	1.0	2.0	2.0	2.0
	<i>Streptococcus mutants</i> (KCTC 3289)	2.0	2.0	-	-
Gram negativ bacterial	<i>Eschericha coli</i> (KCCM 11750)	0.5	1.5	2.0	2.0
	<i>Eschericha coli</i> O157: H7(ATCC 35150)	1.0	1.0	1.0	2.0
	<i>Klebsiella pneumonia</i> (KCCM 11391)	1.0	1.0	5.0	5.0
	<i>Salmonella typhimurium</i> (KCCM 40253)	3.0	5.0	-	-
Yeast	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KCCM 11666)	0.2	0.3	0.4	0.5
	<i>Candida utilis</i> (KCCM 11660)	0.3	0.3	0.4	0.5
Mold	<i>Penicillium citrium</i> (KCCM 11663)	0.3	0.4	1.0	1.0
	<i>Aspergillus niger</i> (KCCM 11478)	0.3	0.3	0.5	1.0
	<i>Aspergillus flavus</i> (KCCM 60130)	0.5	0.5	0.5	1.0
	<i>Aspergillus parasiticus</i> (KCCM 12699)	0.3	1.0	0.5	0.5

- 대조구 : 마늘펄프를 압착법에 의하여 착즙한 후 건조한 제품
- 효소처리구 : 마늘펄프를 압착법에 의하여 착즙한 액(1차 착즙액)과 남은 잔사에 효소A로 가수분해후 착즙한 액을 1차 착즙액과 혼합한 후 건조한 제품.
- 시험결과는 마늘착즙분말을 증류수로 건조전 착즙액의 고형물함량인 35%로 환원한 후 이를 100으로 보고 첨가한 농도임.

표 8.6에서 보는 바와 같이 선정된 균주중 *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* 및 *Salmonella typhimurium*을 제외하고는 마늘 착즙액을 냉동건조한 경우 효소처리 유무에 따라 미생물의 최소 생육억제농도에는 유의적 차이가 없었다. 분무건조한 경우에 있어서도 대조구와 효소처리구간에 일부 균에 있어서는 대조구가 약간 항균활성이 큰 것으로 나타났으나 그 농도 차는 1.0%이내 에 불과하였다. 냉동건조제품과 분무건조제품을 비교할 경우 세균에 있어서는 냉동건조제품의 항균성이 더 큰 것으로 나타났다. 충치 원인균인 *Streptococcus mutants*와 식중독 원인균인 *Salmonella typhimurium* 의 경우 냉동건조제품은 각각 2% 및 5%이내 이었으나 분무건조제품은

표8.7 착즙 및 건조방법에 따른 마늘착즙분말의 최소치사농도

Microorganism		Unit : %			
		냉동건조		분무건조	
		대조구	효소처리	대조구	효소처리
Gram positivee bacterial(3)	<i>Bacillus subtilis</i> (KCCM 11733)	2.0	2.0	5.0	5.0
	<i>Staphylococcus aureus</i> (KCCM 11764)	5.0	5.0	10.0	10.0
	<i>Streptococcus mutants</i> (KCTC 3289)	5.0	5.0	10.0	10.0
Gram negativ bacterial(4)	<i>Eschericha coli</i> (KCCM 11750)	5.0	5.0	5.0	5.0
	<i>Eschericha coli</i> O157: H7(ATCC 35150)	5.0	5.0	5.0	5.0
	<i>Klebsiella pneumonia</i> (KCCM 11391)	1.0	1.0	5.0	5.0
	<i>Salmonella typhimurium</i> (KCCM 40253)	5.0	5.0	10.0	10.0
Yeast(2)	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KCCM 11666)	0.5	0.5	0.5	0.5
	<i>Candida utilis</i> (KCCM 11660)	0.5	0.5	0.5	0.5
Mold(4)	<i>Penicillium citrium</i> (KCCM 11663)	0.5	0.5	1.0	1.0
	<i>Aspergillus niger</i> (KCCM 11478)	1.0	1.0	1.0	1.0
	<i>Aspergillus flavus</i> (KCCM 60130)	0.5	0.5	1.0	1.0
	<i>Aspergillus parasiticus</i> (KCCM 12699)	0.5	1.0	1.0	1.0

- 대조구 : 마늘펠프를 압착법에 의하여 착즙한 후 건조한 제품
- 효소처리구 : 마늘펠프를 압착법에 의하여 착즙한 액(1차 착즙액)과 남은 잔사에 효소A로 가수분해후 착즙한 액을 1차 착즙액과 혼합한 후 건조한 제품.
- 시험결과는 마늘착즙 분말을 증류수로 건조전 착즙액의 고형물함량인 35%로 환원한 후 이를 100으로 보고 첨가한 농도임.

모두 5%에서도 생육억제 효과를 나타내지 않았다. *Klebsiella pneumonia* 의 경우는 냉동건조 분말의 생육억제농도는 대조구 및 효소처리구 모두 1.0%이었으나 분무건조구의 경우에는 5%이었다. 효모의 경우 냉동건조구의 생육억제농도는 0.2%~0.3%이었으나 분무건조구에 있어서는 0.4%~0.5%이었다. *Penicillium citrium*, *Aspergillus niger* 및 *Aspergillus flavus*의 생육억제농도는 냉동건조한 효소처리구의 경우 0.3%~0.5%이었으나 분무건조구는 1.0%이었다.

또한 선정된 미생물이 생육하지 못하고 사멸하는 최소치사농도를 구한 결과 표 8.7과 같다.

표 8.7에서보는 바와 같이 *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutants* 및 *Salmonella typhimurium* 의 경우 냉동건조한 착즙분말의 최소치사농도는 5.0%이었으나 분무건조분말은 10.0%이었다. 그러나 *Escherichia coli*, *Escherichia coli* O157: H7, *Aspergillus niger* 및 효모에 있어서는 냉동건조 및 분무건조구 모두 같은 최소 치사농도를 나타내었다. 흡광도로 최소치사농도를 확인하기 어려운 균주에 대해서는 배양이 끝난 균액을 평판배지에 도말하여 균의 생육을 확인하였다(그림8.47~그림8.54 참조).

2. 암세포 성장억제 효과

가. 마늘의 암세포 성장억제 효과

마늘의 암세포 성장억제 효과를 알아보기 위하여 마늘착즙액, 50% ethanol 추출액 및 ether 추출액에 대하여 농도별로 암세포의 성장저해 효과를 MTT assay법에 의하여 측정한 결과 표 8.8과 같다.

표 8.8에서 보는 바와 같이 마늘 착즙원액과 50% ethanol 추출액이 ether 추출액 보다 위암, 대장암 및 간암 세포들에 대하여 성장 억제 효과가 우수한 것으로 나타났다. 암세포 성장억제효과를 추출액의 농도별로 시험한 결과 마늘 착즙액 및 50%ethanol 추출액은 10%이내에서는 억제 효과가 용액의 농도를 증가함에 따라 증가하였으나 10%이상의 농도에서는 마늘 농도를 증가시킴에 따라 억제효과는 증가하지 않았다. 암세포에 대한 10% 마늘착즙액의 성장억제력을 측정한 결과 위암세포, 대장암세포 및 간암세포에 대하여 각각 91%, 94% 및 92%를 나타내었고 50%ethanol 추

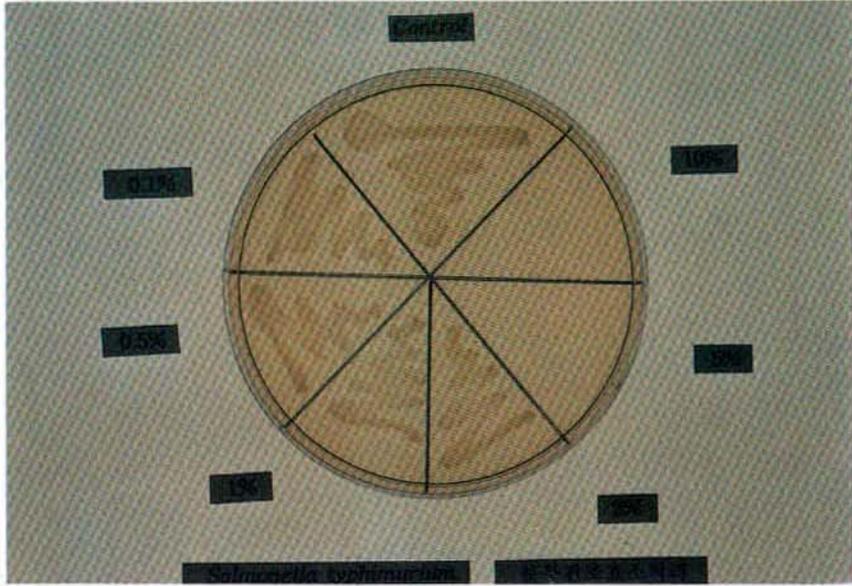


그림 8. 47 냉동건조한 효소처리 착즙분말의 *Staphylococcus aureus*에 대한 MIC 시험결과

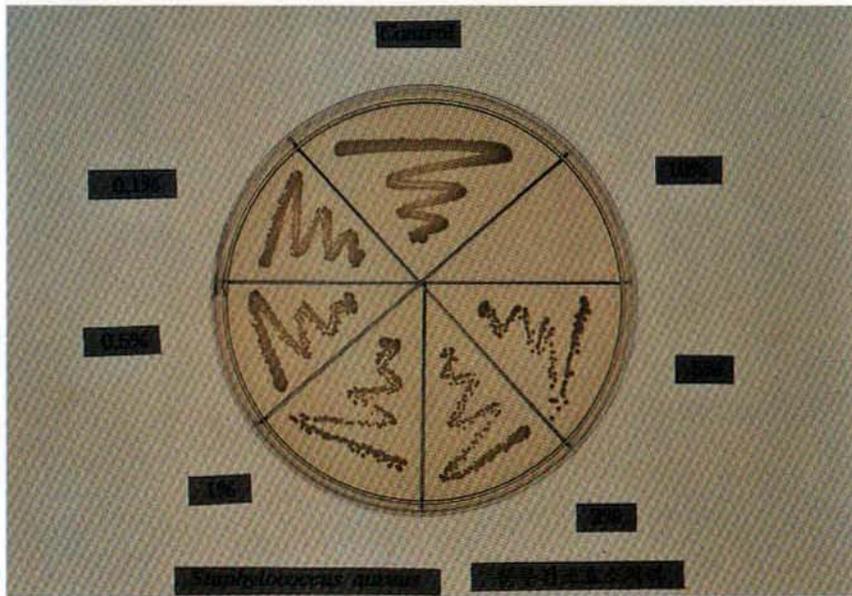


그림 8. 48 분무건조한 효소처리 착즙분말의 *Staphylococcus aureus*에 대한 MIC 시험결과

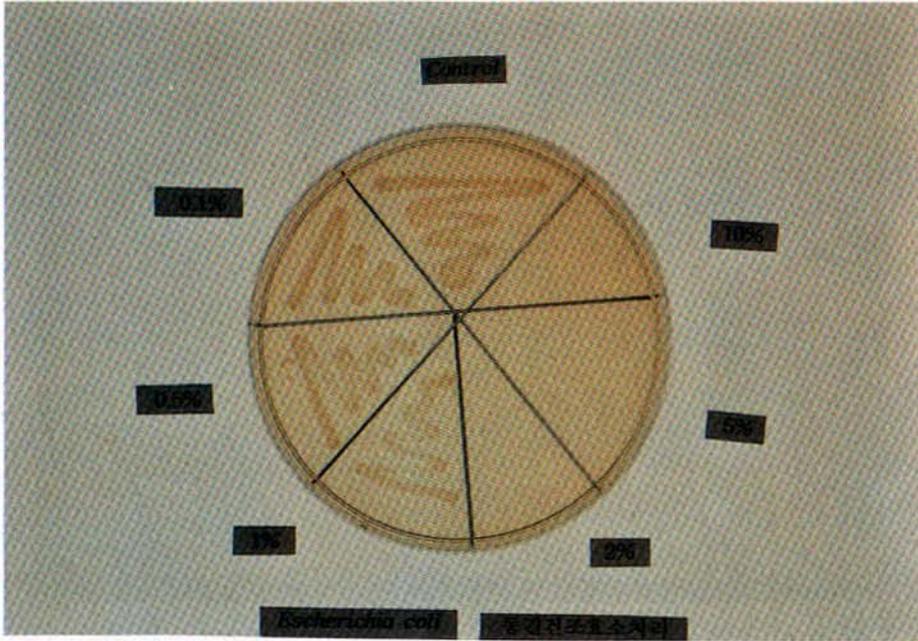


그림 8. 49 냉동건조한 효소처리 착즙분말의 *Escherichia coli*에 대한 MIC 시험결과

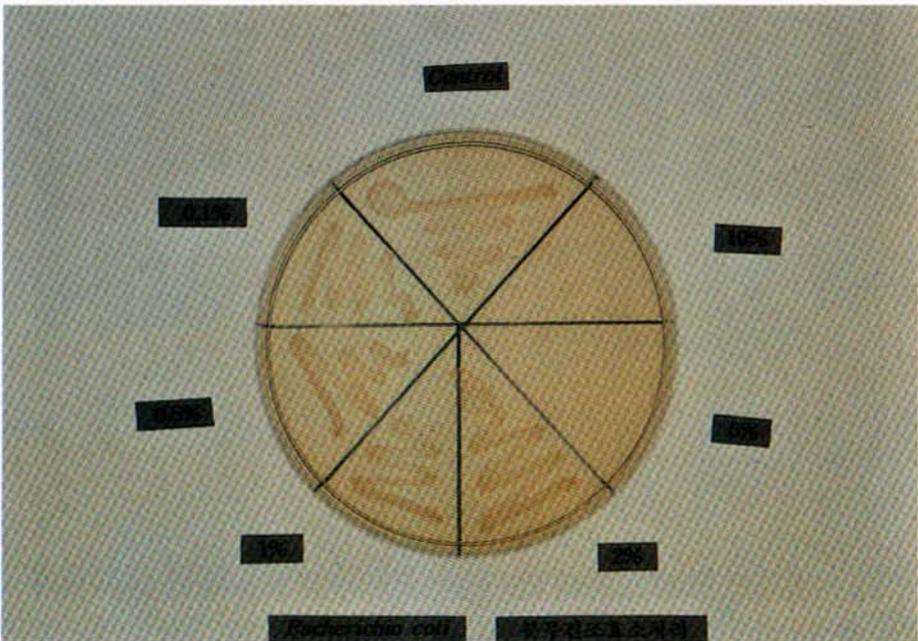


그림 8. 50 분무건조한 효소처리 착즙분말의 *Escherichia coli*에 대한 MIC 시험결과

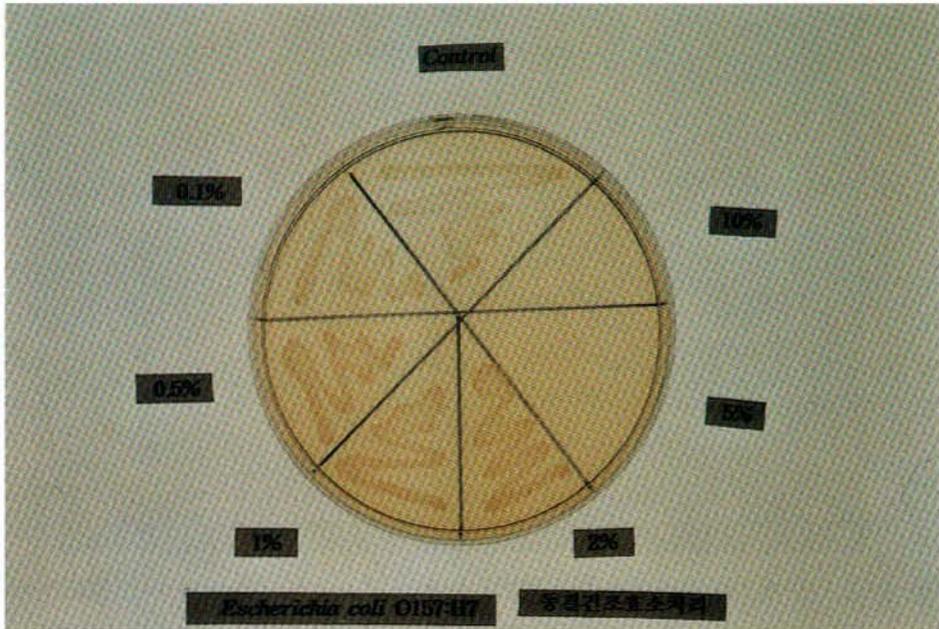


그림 8. 51 냉동건조한 효소처리 착즙분말의 *Escherichia coli* O157:H7에 대한 MIC 시험결과

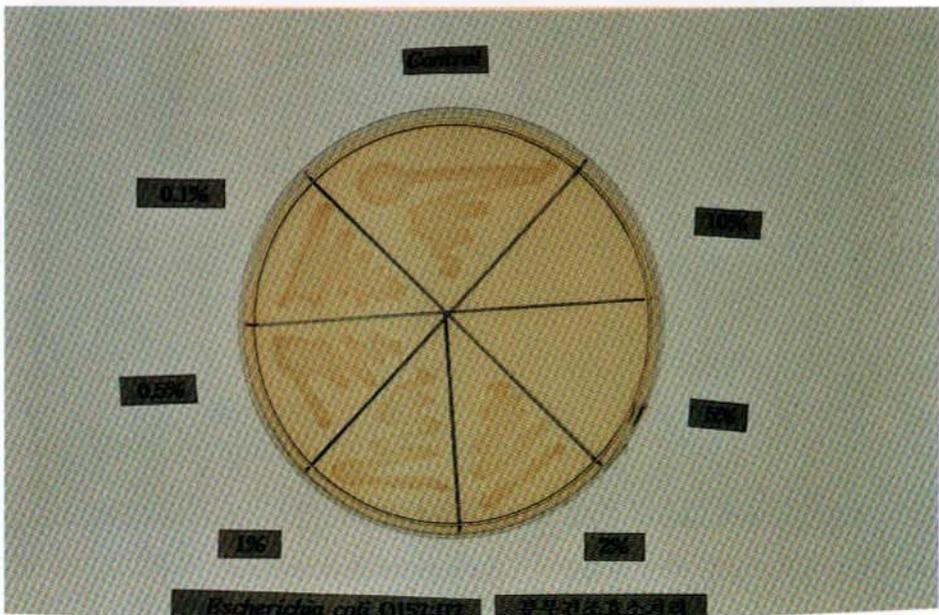


그림 8. 52 분무건조한 효소처리 착즙분말의 *Escherichia coli* O157:H7에 대한 MIC 시험결과

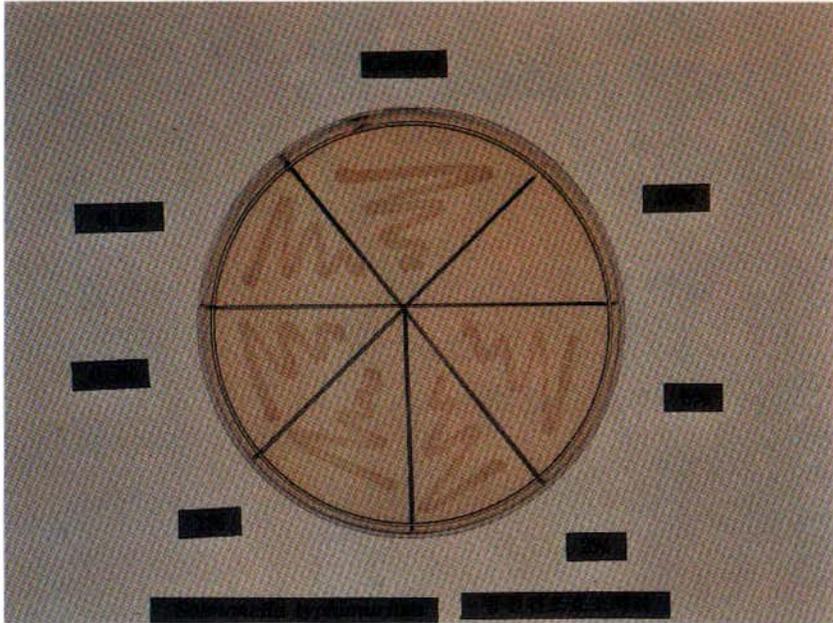


그림 8. 53 냉동건조한 효소처리 착즙분말의 *Salmonella typhimurium*에 대한 MIC 시험결과

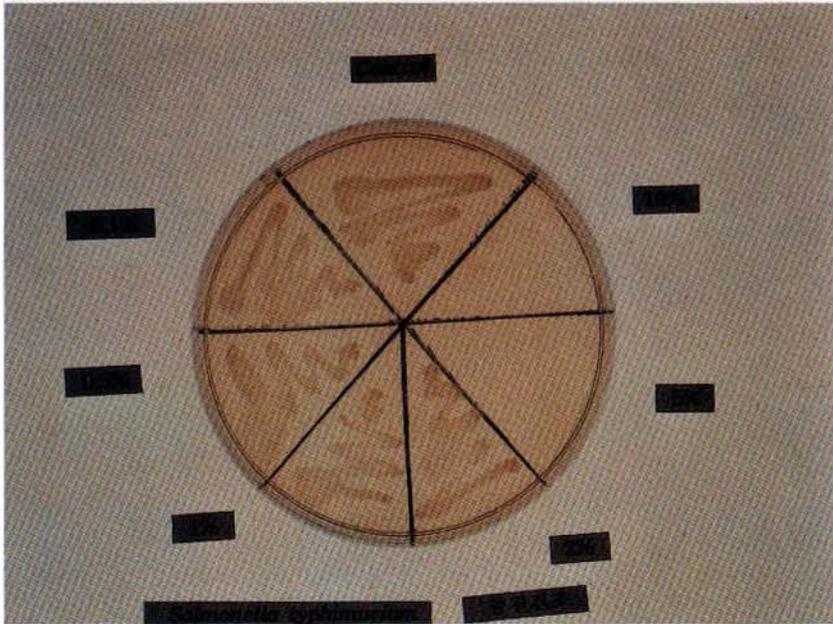


그림 8. 54 냉동 건조한 마늘 착즙분말의 *Salmonella typhimurium*에 대한 MIC 시험결과

표8.8. 추출용매에 따른 마늘의 암세포억제효과

Carcinomas	추출액	농도(%)	억제률(%)
Stomach carcinoma (human)	마늘착즙액	5	80
		10	91
		15	90
		20	89
	50%에 탄올추출액	5	77
		10	92
		15	91
		20	91
	Ether추출액	5	71
		10	77
		15	79
		20	82
Colon adenocarcinoma (human)	마늘착즙액	5	72
		10	94
		15	93
		20	84
	50%에 탄올추출액	5	72
		10	95
		15	94
		20	95
	Ether추출액	5	61
		10	69
		15	75
		20	87
Hepatocellular carcinoma (human)	마늘착즙액	5	78
		10	92
		15	92
		20	90
	50%에 탄올추출액	5	68
		10	92
		15	92
		20	92
	Ether추출액	5	62
		10	68
		15	74
		20	78

○ 농도는 마늘착즙액 및 추출액의 농도로 단위는 %(W/W)임.

○ 억제율은 cytotoxicity(%)로 나타낸 수치임.

추출의 10%용액은 각각 92%, 95% 및 92%를 나타내어 10%농도의 마늘착즙원액 및 50% ethanol 추출물간에는 유의적인 차이가 없었다. Ether추출물에서는 농도를 20% 까지 상승시킴에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Ether추출물 20%용액에 대해 위 암세포, 대장암세포 및 간암세포의 세포 성장억제 효과는 각각 82%, 87% 및 78% 이었다.

이상의 결과로부터 앞으로 가공 마늘 제품의 암세포억제효과를 측정하는데는 압착법에 의한 마늘원액 또는 증류수를 이용하여 추출한을 사용하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

나. 마늘가공품의 암세포 성장억제 효과

1) 마늘다대기의 암세포 성장억제 효과

냉동저장마늘을 이용하여 마늘다대기 제품을 제조할 경우 해동조건에 따른 암 세포 성장억제 효과를 측정한 결과 표 8.9와 같다.

표8.9 해동조건에 따른 마늘다대기 제품의 암세포억제효과

Carcinomas	Unit : Inhibition ratio(%)		
	시료 1	시료 2	시료 3
Stomach carcinoma (human)	91	91	90
Colon adenocarcinoma (human)	93	92	92
Hepatocellular carcinoma (human)	93	92	91
NIH3T3 (normal cell, human)	0	8	3

- 시료 1 : 냉동마늘을 해동하지 않고 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료
- 시료 2 : 냉동마늘을 20℃에서 해동 후 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료
- 시료 3 : 냉동마늘을 전자레인지로 해동후 분쇄하여 4℃에서 1주간 저장한 시료.
- 항균활성시험결과는 시료의 농도를 10%로 하여 측정한 것임.

표 8.9에서 보는 바와 같이 냉동마늘을 해동하지 않고 분쇄한 제조한 마늘다대기 제품과 실온 및 microwave로 해동한 후 제조한 제품간의 암세포성장억제효과에 대한 차이는 없었다. 즉 위암세포, 대장암 세포 및 간암세포에 대하여 마늘다대기 착즙액 10%회석액은 91%이상의 성장억제효과를 나타내었다. 그러나 정상세포에 대해서

는 성장억제 효과를 나타내지 않았다.

2) 마늘착즙 분말제품의 암세포 성장억제 효과

추출방법 및 건조 방법에 따른 마늘착즙 분말제품의 암세포 성장억제 효과를 측정한 결과 표 8.10과 같다.

표 8.10에서 보는 바와 같이 착즙방법 즉 마늘을 압착법에 의하여 추출한 착즙액과 수율을 향상시키기 위하여 착즙잔사에 효소처리하여 추출, 제조한 착즙액 간에 동일한 건조방법을 적용할 경우에는 유의적인 차이가 없었다. 그러나 건조방법 즉 냉동건조와 분무건조 시료간에는 차이가 있는 것으로 나타났다. 냉동건조를 한 착즙액들은 위암, 대장암 및 간암세포에 대하여 90%~92%의 성장억제효과를 나타내었으나 분무건조한 착즙액들은 86%~89%의 성장억제효과를 나타내었다. 그러나 정상세포에 대해서는 성장억제효과가 거의 나타나지 않았다.

표8.10 착즙 및 건조방법에 따른 마늘착즙분말의 암세포억제효과

Unit : Inhibition ratio(%)

Carcinomas	냉동건조		분무건조	
	대조구	효소처리	대조구	효소처리
Stomach carcinoma (human)	90	90	88	86
Colon adenocarcinoma (human)	92	91	89	88
Hepatocellular carcinoma (human)	91	90	88	87
NIH3T3 (normal cell, human)	6	2	8	7

- 대조구 : 마늘펄프를 압착법에 의하여 착즙한 후 건조한 제품
- 효소처리구 : 마늘펄프를 압착법에 의하여 착즙한 액(1차 착즙액)과 남은 잔사에 효소A로 가수분해후 착즙한 액을 1차 착즙액과 혼합한 후 건조한 제품.
- 시험결과는 마늘착즙분말을 증류수로 건조전 착즙액의 고형물함량인 35%로 환원한 후 이를 100으로 하여 10%로 희석한 용액의 저해율임.

2. 혈전생성 억제효과

가. 마늘의 혈전생성 억제 효과

마늘의 혈전생성 억제효과를 알아 보기 위하여 마늘착즙액, 50% ethanol 추출물

및 ether 추출물에 대하여 농도별 혈전생성 억제효과를 측정한 결과 표 8.11과 같다.

표 8.11에서 보는 바와 같이 마늘의 ether추출물에서는 혈전생성 억제효과가 뛰어난 것으로 나타났으나 마늘착즙액 및 50% ethanol 추출물에서는 혈전생성 억제효과가 나타나지 않았다. 마늘의 ether추출물을 혈장 1ml당 250 μg , 500 μg 및 1000 μg 이 되도록 첨가하여 blood coagulation analyzer로 혈전이 생성되기 시작하는 시간을 측정한 결과 ether추출물을 첨가하지 않은 대조구는 32.5초만에 혈전이 생성되기 시작하였는데 혈장 1ml당 ether추출물 250 μg , 500 μg 및 1000 μg 을 첨가한 경우는 각각 51.8초, 59.5초 및 68.5초만에 혈전이 생성되었다. 그러나 마늘착즙액 및 50% ethanol 추출물의 경우는 추출물을 혈장 1ml당 1000 μg 를 첨가하여도 각각 34.6초 및 36.7초만에 혈전이 생성되어 혈전생성 억제 효과가 크지 않았다.

표 8.11 추출용매에 따른 마늘의 혈전생성 억제 효과

Extraction method	Concentration($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Clotting time(sec)
Garlic Juice(single fold)	250	32.6
	500	34.0
	1000	34.6
Garlic extract by 50% ethanol	250	33.9
	500	34.6
	1000	36.7
Garlic extract by ether	250	51.8
	500	59.5
	1000	68.5

○ Control time was 32.5 sec

나. 마늘가공품의 혈전생성 억제 효과

냉동마늘을 이용하여 해동조건을 달리하여 제조한 마늘다대기와 착즙방법 및 건조방법을 달리하여 마늘 착즙액을 건조할 경우의 혈전생성 억제효과를 측정한 결과

표 8.12와 같다.

표 8.12에서 보는 바와 같이 냉동마늘을 해동하지 않고 제조한 마늘다대기와 실온 및 microwave로 해동하여 제조한 마늘다대기 ether추출물을 혈장 1ml당 250 μ g를 첨가하여 혈전 생성시간을 측정한 결과 냉동마늘을 해동하지 않고 제조한 마늘다대기는 약 42초가 소요되었고, 실온 및 microwave로 해동하여 제조한 마늘다대기는 약 49초가 소요되었다. 또한 마늘을 압착법에 의하여 추출한 착즙액을 냉동건조 및 분무건조한 결과 냉동건조구는 약 50초, 분무건조구는 약 53초 소요되었고, 효소처리에 의하여 착즙한 것을 냉동건조 및 분무건조한 경우는 각각 시료는 48초 및 49초가 소요되는 것으로 나타났다.

표 8.11 마늘가공제품의 혈전생성 억제 효과

Garlic products		Clotting time(sec)
생 마늘		51.8
다대기	동결분쇄	42.3
	실온해동	49.6
	전자레인지해동	49.0
동결건조 마늘extract	대조구	50.1
	효소처리구	48.0
분무건조 마늘 extract	대조구	52.8
	효소처리구	49.2

a) Each sample was assayed at a concentration of 250 μ g/ml for the antocoagulant activities.

b) Control time was 32.5sec.

이상과 같은 결과는 생마늘 ether 추출물의 혈전생성 억제효과 52초와 비교할 때 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 효소를 이용하여 착즙후 냉동 및 분무건조를 하거나 착즙액을 건조분말형태로 가공하거나 냉동마늘을 이용하여 마늘다대기 제품을 제조하는데 있어서 혈전 억제효과 면에서는 문제가 없을 것으로 사료된다.

4절 요약

마늘은 항균성, 암세포 성장억제 효과 및 혈전 생성억제 효과 등 생리활성이 우수한 것으로 보고되고 있으나 이러한 생리활성은 식품가공중 변화한다. 따라서 본 연구에서는 마늘과 냉동된 마늘을 해동방법을 달리하여 제조한 마늘다대기, 효소를 이용하여 추출한 마늘 착즙액을 냉동 및 분무건조한 제품에 대하여 마늘의 주요 생리활성으로 알려진 항균성, 암세포 성장억제 효과 및 혈전생성 억제효과를 규명하고자 하였다.

마늘의 항균활성을 알아보기 위하여 gram 양성균 3종, gram 음성균 4종, 효모 2종 및 곰팡이 4종을 선정하여 paper disc method에 의하여 항균력을 측정된 결과 마늘착즙액이 50% ethanol 추출물 및 ether추출물 보다 항균력이 더 우수한 것으로 나타났다. 마늘 착즙액에 대한 선정된 균주의 생육저해농도인 최소 저해농도를 구한 결과 최근 문제가 되고 있는 *Escherichia coli* O157 : H7과 발암물질을 생성하는 *Aspergillus flavus*는 1.0 %이었으나 그 밖의 미생물은 0.5%이었다. 냉동마늘을 해동조건을 달리하여 제조한 마늘다대기 제품에 대하여 항균력을 측정된 결과 냉동마늘을 해동하지 않고 분쇄하여 제조한 시료, 실온 및 microware를 이용하여 해동후 제조한 시료 모두 항균활성이 우수하였으며 생마늘의 항균력과 비교할 때 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 해동조건에 따른 마늘다대기 제품의 미생물에 대한 최소치사농도를 구한 결과 *Escherichia coli* O157 : H7과 *Streptococcus mutants* 및 *Staphylococcus aureus*의 최소치사농도는 5.0%이었으며 그 밖의 미생물은 2.0%이었다. 착즙수를 향상을 위하여 효소처리 후 마늘을 착즙한 액을 냉동 및 분무건조한 결과 효소처리에 의해서는 항균성이 변화하지 않았으며 건조방법에 따라서는 냉동건조 분말이 분무건조분말 보다 항균력이 약간 우세한 것으로 나타났다.

개발한 마늘가공제품의 암세포 성장억제 효과를 측정하기 위하여 사람의 위암세포, 대장암세포 및 간암세포를 선정하여 세포의 성장억제 효과를 측정된 결과 마늘착즙액과 50% ethanol추출물은 10% 농도에서 90%이상의 성장억제효과를 나타내었으나

ether추출물은 20%농도에서 약 80%정도의 억제효과를 나타내었다. 해동조건을 달리 하려 제조한 경우 선정한 암세포에 대해서 억제효과는 생 마늘과 마찬가지로 90%이상의 억제효과를 나타내었다. 또한 효소를 이용하여 착즙한 마늘 착즙액을 냉동 및 분무건조한 시료에 대해서도 암세포 성장억제 효과를 측정할 결과 효소처리를 하지 않고 압착법에 의하여 추출한 마늘착즙액과 효소처리하여 수율을 향상시킨 착즙액간에 동일 건조 방법을 적용하면 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 건조방법에 따른 암세포 성장억제효과를 측정할 결과 냉동건조한 분말의 성장억제 효과는 90%~92%이었으나 분무건조한 것은 87%~89%정도 인 것으로 나타났다.

마늘의 혈전생성 억제력을 측정할 결과 마늘착즙액 및 50% ethanol 추출물은 혈전생성 억제력이 거의 나타나지 않았으나 ether추출물은 혈전생성 억제력이 우수한 것으로 나타났다. 마늘 ether추출물을 혈장 ml 당 250 μ g넣으면 혈전생성이 51.8초 만에 형성되었으나 ether추출물을 넣지 않은 경우에는 32.5초 만에 혈전이 생성되었다. 이러한 혈전생성 억제효과는 해동방법을 달리하여 제조한 마늘추출물에서도 우수한 것으로 나타났다. 즉 실온 및 microware로 해동하여 제조한 마늘다대기의 ether 추출물은 약 49초만에 혈전이 생성되었으나 냉동상태에서 분쇄하여 해동과정을 거치지 않고 시료는 47.3초만에 혈전이 생성되었다. 또 효소처리에 의하여 착즙한 액을 냉동 및 분무건조하면 각각 48.0 및 49.2초만에 혈전이 생성되었고, 효소처리를 하지 않고 압착법에 의하여 착즙한 냉동 및 분무건조제품은 각각 50.1초 및 52.8초만에 혈전이 생성되었다.

이상과 같은 연구결과를 종합해 볼 때 마늘의 항균성 및 암세포 성장 억제효과는 용매를 이용하여 추출한 것보다는 착즙원액에서 우수하였으며, 해동조건에 따른 차이는 없었으나 착즙액의 건조조건에 따라서는 차이가 있는 것으로 나타났다. 혈전생성 억제효과는 ether추출물에서 나타났으며 냉동마늘을 해동한 경우 해동하지 않은 것보다 우수하였고 착즙액 건조제품에 있어서는 착즙방법 및 건조조건에 따라 유의적 차이가 없었다.

참 고 문 헌

1. 李昌福 : 大韓植物圖鑑, 郷文士, p203 (1979)
2. Kamanna V.S.and N Chandrasekhara : Biochemical and physiological effects of garlic(*allium sativum* Linn), *J. Sci. and Industrial Res.* 42(6), 353 (1983)
3. 渡正 : にんにくの有效成分の利用食品と開発, 23(6), 40(1983)
4. 정동효 : 식품의 생리활성, 선진문화사, p160(1998)
5. Cavallito,C.J.,and Bailey,J.H. : Alliin, the antibacterial principle of *Allium sativum*. I.Isolation,physical properties, and antibacterialeaction. *J.Am.Chem.Sco.*, 66, 1950 (1944)
6. Cavallito, C.J.,Buck,J.S., and Suter, C.M. : Alliin the antibacterial principle of *Allium Sativum*.II.Determination of the chemical structure *J.Am.Chem.Soc.*, 66, 1952 (1944)
7. Dewit,J.C., Notermans,S., Gorin,N.and kampelmacher,E.H.: Effect of garlic oil or toxin production by *clostridium botulinum* in meat slurry, *J Food protct.* 42(3) 222 (1979)
8. Fletcher,R.D., B.Parker and H.hassett Folio : *Microbiol.*, 19, 494 (1974)
9. Yoshida, S., Kasuga, S., Hayashi, N., Ushiroguchi, T., Matsuura, H. and Nagagawa, S.: Antifungal activity of ajoene derived from garlic, *Appi. Environ. Microbiol.*, 53(5), 615 (1987)
10. Small, L. D., Bailey, J.H. and Cavallito, C. J. : Alkyl thiosulfinates, *J.Am.Chem.*, 69, 1710 (1947)
11. Bogin, E. and Abrams,M. : The effect of garlic extract on the activity of some enzymes, *Fd Cosment. Toxicol.*, 14, 417 (1976)
12. Saleem,Z.M. and Aldelaimy,K.S.: Inhibition of *Bacliuus cereus* by garlic extracts, *J. Food Protct.*, 45(11), 1007 (1982)
13. Euler H V and Lindeman G : *Chem abstr.* 43, 7570 (1949)

14. 中田利一 : 腫瘍發育及ほす生ニンニク抽出液の影響, 日本衛生學雜誌, 27, 538 (1973)
15. 김은실, 전희정 : 마늘이 햄스터 협낭에서 DMBA 발암성에 미치는 항암효과에 관한 연구, -병리조직학적 관찰을 중심으로-, *J. Korean Soc. Food Nutr.* 22(4) 398(1993)
16. Kim, S.H., Kun-Young Park, Meong-Ja Suh and Hae-Yong Chung : Effect of garlic(*Allium sativum*) on glutathione S-transferrase activity and the level of glutathione in the mouse liver, *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23(3) 436 (1994)
17. Jain, R.C.: Effect of garlic on serum lipids, coaguability and fibrinolytic activity of blood, *Am.J.Cli.*, 39, 1380 (1977)
18. Kim, S.H., Park, K.Y., Suh, M.J. and Chung, H.Y. : Effect of garlic (*Allium sativum*) on glutathione S-transferrase activity and the level of glutathione in the mouse liver, *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23(3) 436 (1994)
19. Dalal, J.H., Joseph H. macneil and Dalal M. Yared : Antioxidant activity of onion and garlic juices in stored cooked ground lamb, *J.Food Protec.* 50(5) 411 (1987)
20. Choi, K.S. : Growth stimulatory action of garlic for lactic acid bacteria, M.S. thesis, sejong university (1994)
21. Lee, S.H. : the antimicrobial activity and mechanism of the Omija (*Schizandra chinensis* Baillon)extracts, ph. D. thesis, chung-ang university (1997)
22. Kim, Y.S., Roh, J.E and Ann, H.S. : Compositional analysis of polysaccharide from *sanguisorba officinalis* and its anticoagulant activity, *Kor. j. Pharmacogn.*, 24(2), 124-130 (1993)
23. Lee, H.S. Kweon, M.H, Lim, W.J. Sung, H.C. and Yang, H.C. : An anticoagulant polysaccharide isolated from the alkali extracts of *Coriolus versicolor*, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29(2), 369-375 (1997)

24. Lee, H.S. Kweon, M.H and Lim, W.J. : Inhibitory mechanism of blood coagulation by the anticoagulant polysaccharide from *Coriolus versicolor*, *Korean J. Food Sci. Technol.* 29(4), 817-822 (1997)
25. Jeong, Y.K., Yang, W. S., Kang, J.O., Kong, I.S. and Kim J.O. : Fibrinolysis of fermented kimchi, *Korean J. life Sci.* 5(4), 203-210 (1995)
26. Kim, Y.T., Kim, W.K. and Oh, H. I. : Screening and identification of the fibrinolytic bacterial strain from Chungkook-jang, *Kor. J. Appl. Microbiol Biotecnol.*, 23(1) 1-5 (1995)