



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2006年 2月
博士學位論文

방사선 조사에 의한 *Allium*속
식물의 휘발성 유기성분 변화 연구

朝鮮大學校 大學院

應用科學科(食品·生命工學專攻)

韓 秉 宰

2006年
2月

博士學位論文

방사선
조사에
의한

속의
휘발성
유기성분

변화

연구

韓

秉

宰

방사선 조사에 의한 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분 변화 연구

Studies on the Changes in Volatile Organic
Components of *Allium* Species Plants by γ -Irradiation

2006年 2月 日

朝鮮大學校 大學院

應用科學科(食品·生命工學專攻)

韓 秉 宰

방사선 조사에 의한 *Allium*속
식물의 휘발성 유기성분 변화 연구

指導教授 金 敬 洙

이 論文을 博士學位 申請論文으로 提出함.

2005年 10月 日

朝鮮大學校 大學院

應用科學科(食品·生命工學專攻)

韓 秉 宰

韓秉宰의 博士學位論文을 認准함

委員長	韓國原子力研究所	邊	明	宇	인
委員	朝鮮大學校	柳	相	河	인
委員	KT&G 中央研究院	李	文	壽	인
委員	慶北大學校	權	重	浩	인
委員	朝鮮大學校	金	敬	洙	인

2005年 12月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT	ix
제 1 장 서 론	1
제 2 장 <i>Allium</i>속 식물의 일반적 특성 및 유통현황	10
제 1 절 <i>Allium</i> 속 식물의 일반성분 및 생리활성	10
1. 마늘의 일반성분 및 생리활성	10
2. 양파의 일반성분 및 생리활성	13
3. 대파의 일반성분 및 생리활성	15
4. 부추의 일반성분 및 생리활성	17
제 2 절 <i>Allium</i> 속 식물의 생산 및 수출입 현황	20
1. 마늘의 생산 및 수출입 현황	20
2. 양파의 생산 및 수출입 현황	23
3. 대파의 생산 및 수출입 현황	26
4. 부추 생산 및 수출입 현황	28
제 3 장 재료 및 방법	29
제 1 절 실험재료 및 기기	29
1. 재료	29
가. 동결건조	29
나. 시료의 방사선 조사	29
2. 시약	30

3. 기기	30
제 2 절 휘발성 유기성분 추출 및 분석	31
1. 동시증류추출법(SDE)에 의한 휘발성 유기성분의 추출	31
가. 휘발성 유기성분의 추출	31
나. 추출된 유기성분의 농축	31
2. 휘발성 향기성분의 분석기기 조건	33
가. Gas chromatography(GC)의 분석조건	33
나. Gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS)의 분석조건	33
다. 휘발성 화합물의 확인 및 정량	35
라. Retention index 수립	35
제 4 장 결과 및 고찰	38
제 1 절 휘발성 유기성분 분석 방법 및 조건 수립	38
1. 휘발성 유기성분의 분석기기 조건	38
2. n-Alkane의 머무름 지수	39
제 2 절 <i>Allium</i> 속 식물의 휘발성 유기성분 분석	41
1. 건마늘의 휘발성 유기성분 분석	41
2. 건양파의 휘발성 유기성분 분석	46
3. 건대파의 휘발성 유기성분 분석	50
4. 건부추의 휘발성 유기성분 분석	54
5. <i>Allium</i> 속의 휘발성 황화합물 특성	59
제 3 절 방사선 조사에 의한 <i>Allium</i> 속 식물의 휘발성 유기성분 변화 분석	63
1. 방사선 조사된 건마늘의 휘발성 유기성분 변화 분석	63
가. 방사선 조사된 건마늘의 휘발성 유기성분	63
나. 방사선 조사에 의한 건마늘의 휘발성 유기성분 변화	69

2. 방사선 조사된 건양파의 휘발성 유기성분 변화 분석	72
가. 방사선 조사된 건양파의 휘발성 유기성분	72
나. 방사선 조사에 의한 건양파의 휘발성 유기성분 변화 분석	78
3. 방사선 조사된 건대파의 휘발성 유기성분 변화 분석	80
가. 방사선 조사된 건대파의 휘발성 유기성분	80
나. 방사선 조사에 의한 건대파의 휘발성 유기성분 변화 분석	85
4. 방사선 조사된 건부추의 휘발성 유기성분 변화 분석	87
가. 방사선 조사된 건부추의 휘발성 유기성분	87
나. 방사선 조사에 의한 건부추의 휘발성 유기성분 변화 분석	93
5. 방사선 조사된 <i>Allium</i> 속 식물의 휘발성 유기성분 변화 분석	95
제 5 장 요 약	97
참고문헌	100

표 목 차

Table 1. Country and the number of food items permitted to irradiation	4
Table 2. Irradiated foods approved, irradiation purpose and dose limit in Korea	5
Table 3. Authorization of irradiation by classes of food and advisory technological dose limits	7
Table 4. Country and dose max of dried vegetables permitted to irradiation	8
Table 5. Proximate composition of garlic	12
Table 6. Proximate composition of onion	14
Table 7. Proximate composition of Welsh onion	16
Table 8. Proximate composition of leek	19
Table 9. Cultivation area and yield of garlic in different countries	21
Table 10. Foreign trade-volume of garlic in Korea	21
Table 11. Cultivation area and yield of garlic in Korea	22
Table 12. Cultivation area and yield of onion in different countries	24
Table 13. Foreign trade-volume of onion in Korea	24
Table 14. Cultivation area and yield of onion in Korea	25
Table 15. Foreign trade-volume of leek in Korea	26
Table 16. Cultivation area and yield of Welsh onion in Korea	27

Table 17. Foreign trade-volume of leek in Korea	28
Table 18. GC conditions for analysis of volatile components	34
Table 19. GC/MS conditions for analysis of volatile components	34
Table 20. Retention time of n-alkanes for gas chromatographic retention index	40
Table 21. Volatile components identified from dried garlic	43
Table 22. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried garlic	45
Table 23. Volatile components identified from dried onion	48
Table 24. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried onion	49
Table 25. Volatile components identified from dried welsh onion	52
Table 26. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried Welsh onion	53
Table 28. Volatile components identified in dried leek	56
Table 29. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried leek	58
Table 30. Relative content of sulfides in <i>Allium</i> spp.	62
Table 31. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried garlic at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	66

Table 32. Relative content of functional groups in identified volatile components from unirradiated and irradiated dried garlic at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	68
Table 33. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	75
Table 34. Relative content of functional groups in identified volatile components from unirradiated and irradiated dried onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	77
Table 35. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried Welsh onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	83
Table 36. Relative content of functional groups in identified volatile components in unirradiated and irradiated dried Welsh onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	84
Table 37. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried leek at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	90
Table 38. Relative content of functional groups in identified volatile components in unirradiated and irradiated dried leek at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	92

그림 목 차

Fig. 1. Apparatus for Likens and Nickerson used for simultaneous distillation and extraction (SDE) of volatile compounds	32
Fig. 2. Analysis of volatile organic components from <i>Allium</i> species	37
Fig. 3. GC chromatograms of n-alkane standard mixtures I and II	39
Fig. 4. GC/MS chromatogram of volatile components of dried garlic	42
Fig. 5. GC/MS chromatogram of volatile components of dried onion	47
Fig. 6. GC/MS chromatogram of volatile components of dried Welsh onion	51
Fig. 7. GC/MS chromatogram of volatile flavor components of dried leek	55
Fig. 8. Alliinase-catalyzed reaction of cysteine sulfoxides into thiosulfinates, pyruvic acid and ammonia	61
Fig. 9. GC/MS chromatograms of volatile flavor components in irradiated dried garlic at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	65
Fig. 10. Ratio changes of major volatile components of dried garlic by irradiation doses	71
Fig. 11. GC/MS chromatograms of volatile flavor components in irradiated dried onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	74
Fig. 12. Quantitative variation of major volatile components of dried onion by irradiation doses	79
Fig. 13. GC/MS chromatograms of volatile flavor components in irradiated dried welsh onions at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	82

Fig. 14. Quantitative variation of major volatile components of dried welsh onion by irradiation doses	85
Fig. 15. GC/MS chromatograms of volatile flavor components in irradiated dried leek at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy	89
Fig. 16. Quantitative variation of major volatile components of dried leek by irradiation dose	94

ABSTRACT

Studies on the Changes in Volatile Organic Components of *Allium* Species Plants by γ -Irradiation

Han, Byoung-Jae

Advisor : Prof. Kim, Kyong-Su, Ph.D.

Department of Applied Science and Technology,
Graduate School of Chosun University

This study was performed to find the effect of γ -irradiation on the volatile organic components in *Allium* spices which have been much consumed throughout the world, to determine whether foods irradiated or not, and to assume that the process of irradiation is within the regulatory limitations on permissible foods and maximum allowable absorbed dose.

I. Analysis of volatile organic components in Allium spices

- The volatile organic components in *Allium* spices, such as dried garlic, onion, Welsh onion and leek were extracted by simultaneous distillation and extraction (SDE) method and identified by GC and GC/MS analysis.
- Components of 48 were identified in dried garlic, including 28 S-containing compounds (94.25%), 7 aldehydes (0.46%), 3 alcohols (1.14%), 2 ketones (0.05%), 2 esters (1.94%), 2 N-containing compounds (1.46%) and 5 miscellaneous (0.7%). Major compounds were diallyl disulfide, diallyl trisulfide,

2-butyltetrahydrothiophene, allyl methyl disulfide, 2-allylthiopropionic acid, 3-vinyl-1,2,4H-dithiin and methyl propyl trisulfide. Diallyl disulfide and diallyl trisulfide were abundant in dried garlic and peak area% of these compounds were 36.61 and 33.73%, respectively.

- Compounds of 32 were identified in dried onion and the major components were dipropyl trisulfide (21.66%), methyl propyl trisulfide (15.61%) and 1-propanethiol (13.10%). (*E*)-Propenyl propyl trisulfide, 2-methyl-2-pentenal, dimethyl trisulfide and (*Z*)-propenyl propyl trisulfide were identified, and trisulfides contributed on characteristic flavor of dried onion.
- Compounds of 35 were identified and 18 S-containing compounds (83.43%) were detected as a major constituents of volatile compounds of dried Welsh onion. The major components were dipropyl trisulfide and 1-propanethiol, the amount of these components were 91.80 and 63.06 mg/kg, respectively. (*E*)-propenyl propyl disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, (*Z*)-propenyl propyl disulfide, propylene sulfide and methyl propyl trisulfide were also identified.
- Compounds of 43 were identified in dried leeks, including 19 S-compounds (96.65%), 9 alcohols (0.83%), 9 aldehydes (1.57%), 2 esters (0.39%), 2 N-compounds (0.41%) and 2 miscellaneous (0.15%). Dimethyl trisulfide (314.88 mg/kg) and (*Z*)-propenyl methyl trisulfide (155.15 mg/kg) were the major compounds with dimethyl disulfide, (*E*)-propenyl methyl disulfide and methyl allyl disulfide were detected in large amounts.

II. Analysis of change of volatile organic components in Allium spices by γ -irradiation

- The volatile organic compounds from dried and irradiated dried *Allium* spices with doses of 1, 3, 5, 10 and 20 kGy using ^{60}Co were extracted by

simultaneous steam distillation and extraction (SDE) method and identified with GC/MS analysis.

- In dried garlic, the total contents of the characteristic volatile sulfur containing compounds like diallyl disulfide and diallyl trisulfide formed when the cellular tissue was disrupted, and 3-vinyl-4H-1,2-dithiin and 2-vinyl-4H-1,3-dithiin formed from allicin was not changed significantly with irradiation, but were found the ratio of diallyl disulfide to diallyl trisulfide and 3-vinyl-4H-1,2-dithiin to 2-vinyl-4H-1,3-dithiin decreased with increasing the radiation doses.
- In dried onion, major compounds of S-containing compounds such as 1-propanethiol, methyl propyl trisulfide, propenyl propyl disulfide and dipropyl trisulfide in the control sample were clearly increased in 10 kGy irradiated samples but those compounds were decreased in 20 kGy irradiated samples. 2-Methyl-2-pentenal and hexanal were also changed by γ -irradiation in the similar pattern with major S-containing compounds. Exceptionally, dimethyl disulfide and dimethyl trisulfide showed different trend with major S-containing compounds. In dried onion, γ -irradiation seemed to be high enough to change the levels and proportions of flavor components.
- In dried Welsh onion, the several S-containing compounds (methyl propyl disulfide, (*Z*)-propenyl methyl disulfide, (*E*)-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, methyl propyl trisulfide, 2,4-dimethyl thiophene) were highly induced at 20 kGy of irradiation. Our result suggests that application of γ -irradiation at 20 kGy did not bring any significant lose in total content of volatile flavor compounds of dried welsh onion.
- In dried leeks, dimethyl trisulfide and dimethyl disulfide were dramatically

decreased at 1 and 10 kGy, but not changed at 5 kGy compared with unirradiated leeks. Moreover, content of other functional groups are not apparent different before and after irradiation while contents of esters increased by irradiation.

- In this study, effects of γ -irradiation on the volatile organic components in *Allium* spices were determined by analyzing changes of volatile composition. The composition of volatile components were little changed but, few specific compounds induced by γ -irradiation were identified. The total amount of volatile organic components in *Allium* spices were decreased after irradiation at high dose (up to 10 kGy), even though there was no correlation between irradiation dose and volatile concentrations.

제 1 장 서 론

마늘, 양파, 파, 부추 등이 포함되어 있는 *Allium*속 향신료는 그 독특한 맛과 향으로 식욕증진을 목적으로 활용되어 왔으며, 우리나라 전역에 분포하여 예로부터 우리 식단에서 중요한 부식으로 소비되어 왔다(1). 이러한 *Allium*속 식물의 독특한 향은 황함유 휘발성 물질에 기인하며, 이들 식물이 분쇄될 때 비휘발성 전구체 S-alk(en)ylcysteine sulfoxide류가 alliinase의 작용으로 휘발성으로 변화되면서 발생하는 것으로 알려져 있다(2-4).

마늘을 비롯한 건조향신채소류는 수확 후 건조, 저장, 유통과정에서 미생물과 해충의 오염과 발근에 의해 상품성이 저하된다. 또한 토양미생물에 의한 곰팡이, 세균 및 내열성포자 등이 천연 향신료 또는 이들을 포함한 건조야채 양념 제품에 존재할 수 있어 이들의 제거를 위한 살균과정은 제품의 위생적 품질관리, 보존 및 유통기간 연장을 위하여 꼭 필요한 공정이라 할 수 있다(5-7). 더욱이 세계무역기구(WTO)의 농산물협정의 발효로 마늘, 양파 등 농산물의 교역이 증가됨에 따라 유해식품 및 외래 병해충의 국내 유입가능성이 높아지고, 국민소득의 증대에 따른 식품소비 패턴의 고급화, 다양화와 더불어 수입 농산물에 대한 소비자의 안전성 요구가 증대되고 있어 위생검역조치 또한 그 중요성이 증대되고 있다. 최근에는 캐나다의 *Allium*속 식물에서 집나방과 해충인 Leek Moth(*Acrolepiopsis assectella*)의 발생이 보고되는 등 외래병해충의 국내유입가능성이 점점 더 높아지고 있어 우리 농업의 보호와 국민 보건을 위한 검역기술의 확보가 필요하다(8).

위생 및 식물검역조치의 적용에 관한 협정(Agreement on the Application of Sanitary and Phytosanitary Measures, 이하 SPS 협정이라 함)은 지금까지 자의적으로 운용해 온 동식물 검역을 국제적 기준으로 조화시켜 표준화함으로써 비관세 장벽을 없애고 자유무역을 확대하는 데에 그 목적을 두고 있어 이에 따라 과학적이고 국제협정에 근거한 검역이 요구되고 있는 실정이다(9). 특히 수출용 농산물은 수

입국의 품질기준과 검역규제 장벽을 극복해야 하고, 검역대상 유기체의 경우 수입 전제조건으로 제시된 경제해충이나 위생지표 미생물에 대하여 완전박멸 방제기술 (quarantine treatment)이 요구된다(9,10). 현재 본 연구에서 다루는 *Allium*속 식물은 미국으로 수출하기 위해서 마늘구경(건조, 상부없는 것)은 미 USDA 수입허가 후 수출이 가능하고 파, 마늘 등은 USDA 수입허가 후 Guam 및 북 마리아나 제도 (CNMI:Commonwealth of Northern Mariana Islands)로 수출이 가능하다(11).

지금까지 농산물의 국제교역에서 검역규제병해충의 사멸방제를 위하여 화학 훈증법(methyl bromide, phosphine 등)이 주로 사용되어 왔으나 안전성, 처리 효과, 환경 공해 등의 측면에서 대체소독방법이 국제적으로 요구되고 있다(12-14). 더욱이 methyl bromide(MB)는 Montreal 의정서 협약에서 오존층을 고갈시키는 물질로 규정되어 주요국가에서는 사용이 제한되거나 금지되고 있고 우리나라에서도 최근에 소독방법이 없는 경우 등 특수한 경우를 제외하고는 식용농산물에 이미 MB의 사용을 금지시킨 바 있으며, 선진국은 2005년까지 개발도상국은 2015년까지 그 사용이 불가능(검역용은 예외이나 검역용 MB 소비량이 MB 전체소비량의 5% 내외로 추후 수급이 불안정할 우려가 있음)하게 될 전망이므로 이에 대한 대체방안이 시급히 요구된다(12,15). 그 밖의 검역처리법으로 저온처리, 열처리, 저농도 산소 및 고농도 이산화탄소 처리 등 물리적 방법과 생물학적 방법이 부분적으로 활용되고 있다. 그러나 처리시간이 길거나 효과가 불완전하고 피처리물의 품질저하와 생리적 장애를 유발시키는 등 여러 가지 문제점이 지적되고 있다(16). 이러한 이유로 MB의 대체기술을 확보하기 위하여 구성된 Methyl Bromide Technical Options Committee (MBTOC)에서는 물리·생물학적인 방법, 훈증제, 살충약제 등의 안전성과 기술적 타당성을 체계적으로 검토한 결과 농산물의 수확 후(post-harvest) 비약제(non-chemical) 처리 방안으로 저온처리(cold treatment), 열처리(heat treatment), 방사선 조사(irradiation) 등의 연구개발을 권장하고 있으며 이 중 방사선 조사기술의 사용을 적극 검토하고 있다(12,17).

방사선 조사기술(food irradiation)은 지난 반세기 이상 국제기구(FAO/IAEA/

WHO)와 선진국(US FDA)의 주도로 과학적인 연구가 추진되었고, “평균 10 kGy 이하로 조사된 모든 식품은 독성학적, 영양학적, 미생물학적으로도 문제가 되지 않고, 10 kGy 이상의 고선량 조사식품에서도 안전성과 건전성이 인정된다”고 하여 기술적 타당성과 안전성이 공식 인정된 기술이다(18-21). 미국 FDA 및 미 농무성(USDA)에서는 1 kGy 이하의 방사선 조사를 해충 검역처리 및 숙도 지연방법으로 승인하였고, 현재 일부 농산물(Hawaiian papaya)에 대하여 검역처리를 목적으로 방사선을 조사하고 미국 본토에 반입하여 Chicago 등지에서 성공리에 시판한 것으로 알려지고 있다. 최근 미국 농무부 산하 동식물검역소(APHIS)에서는 하와이산 고구마(sweet potato)의 본토 유통판매를 위한 살충 방법으로 방사선 조사처리를 공식 허용하였다(22,23). 비교적 저선량의 방사선 조사(0.2~2.0 kGy)에 의해 신선 농산물의 검역해충 박멸은 물론 건조 농축수산물의 해충발생을 방지할 수 있다. 이러한 방사선 조사는 잔류성이 없고, 처리 공정이 간편하며 처리효과가 분명할 뿐만 아니라 경제적, 환경 친화적 및 무공해성인 장점이 있어 국내에서도 농산물의 검역처리기술로써 적극적 개발이 필요하다(17,18,23). 현재 52개국에서 230여종의 식품에 대한 방사선 조사가 허가되어 있고, 숙도지연, 해충구제, 미생물억제, 검역처리, 저장기간 연장, 발아억제 등을 목적으로 허가되어 있으며(Table 1), 자국의 실정에 맞도록 방사선 조사 관련 규정을 적용하고 있다(24). 국내에서는 감자, 양파, 마늘, 버섯, 난분 및 건조향신료 등의 20여개 품목들에 대하여 0.15~10 kGy의 선량으로 감마선 조사가 허가되어 있으며, 주로 건조분말식품이 주를 이루고 있다(Table 2)(25). 또한 Codex 식품규격위원회가 방사선 조사식품에 대한 Codex표준규격을 채택하여 활용이 권장됨에 따라 세계적으로 45개국에서 280여기의 조사시설이 가동 중이며 이들 시설의 활용은 점차 증가되는 추세로 국가 간 교역에서 방사선 조사식품의 유통과 수출입 물량은 크게 확대될 전망이다(26).

그러나 방사선 조사 기술의 산업화는 관련규정을 바탕으로 소비자의 이해 증진과 더불어 발전될 것이므로 이를 뒷받침하기 위한 기술적 인프라의 확보가 요구된다. Codex에서는 식품의 방사선 조사는 허가식품을 규정된 허용선량으로 허가시설에서

Table 1. Country and the number of food items permitted to irradiation

Country	Food Item No.	Country	Food Item No.
Argentina	14	Italy	6
Australia	15	Japan	1
Austria	3	Korea	19
Bangladesh	21	Libya	6
Belgium	12	Luxembourg	3
Brazil	117	Mexico	101
Canada	7	Netherlands	19
Chile	20	New Zealand	15
China	24	Norway	3
Costa Rica	21	Pakistan	86
Croatia	72	Philippines	3
Cuba	18	Poland	5
Czech Republic	2	Portugal	3
Denmark	3	Russian Federation	48
Egypt	13	South Africa	94
Finland	4	Spain	5
France	30	Sweden	3
Germany	3	Syria	20
Ghana	171	Thailand	25
Greece	3	Turkey	97
Hungary	13	Ukraine	47
India	30	United Kingdom	55
Indonesia	22	Uruguay	1
Iran	1	USA	47
Ireland	3	Viet Nam	8
Israel	46	Yugoslavia	23

Table 2. Irradiated foods approved, irradiation purpose and dose limit in Korea

Food/Product	Purpose	Dose max.(kGy)
Potatoes, onions and garlic	· Inhibit sprouting	0.15
Chestnuts	· Inhibit sprouting	0.25
Fresh and dried mushrooms	· Sterilization · Delayripening	1
Dried meat, fish and shellfish powder for processed food ingredients	· Sterilization · Disinfestation	7
Soybean paste powder, red pepper paste powder and soy sauce powder	· Sterilization · Disinfestation	7
Starch for spiced food	· Sterilization · Disinfestation	5
Dried vegetables for processed food ingredients	· Sterilization · Disinfestation	7
Spices and dried vegetable seasonings	· Sterilization · Disinfestation	10
Yeast powder and enzyme preparations	· Sterilization · Disinfestation	7
Aloe powder	· Sterilization · Disinfestation	7
Ginseng products	· Sterilization	7
Sterile meals for hospital patients	· Sterilization	10
Egg powder	· Sterilization · Disinfestation	5
Grains, legumes and its powder for processed food ingredients	· Sterilization · Disinfestation	5
Algae food	· Sterilization · Disinfestation	7
Sauces	· Sterilization · Disinfestation	10
Seasoning and condiments	· Sterilization · Disinfestation	10
Leached tea and tea powder	· Sterilization · Disinfestation	10

실시하고, labelling을 의무화하고 있으며(Table 3), EU에서는 “irradiated” 또는 “treated with ionizing radiation”이라는 단어를 방사선 조사식품 및 첨가물에 표시해야 하며, 방사선 조사된 첨가물이 최종 제품의 25% 이하를 차지할 지라도 위의 용어를 표기해야 한다고 규정하고 있다(26). 또한 국내에서는 조사마크(radura)를 직경 5 cm 이상 크기로 표시하도록 규정하고 있으며, 허용식품에 따른 조사선량도 규제하고 있다(25). 현재 우리나라에 농산물을 대량으로 수출하는 중국의 경우에는 식품의 방사선 조사시설이 50개소가 있으며 보고되지 않은 시설을 포함하면 100여 개소 이상에 이르고 있다. 최근에는 수입식품에 대한 미생물 검역기준이 강화되고 있어 각 수출국에서는 방사선 조사가 더욱 활성화되고 있음에도 불구하고 우리나라의 수입검역관리는 방사선 조사식품에 대해 무방비로 받아들여지고 있는 실정이다. 따라서 방사선 조사식품을 판별하기 위한 실질적인 방법이 필요하며, 조사 표기된 제품이 식품에 대한 방사선 조사 공정에 따라 허용선량 내에서 그리고 적정한 공정으로 처리되었는지 또는 식품에 조사표기가 되어 있지 않을 때 조사여부를 확인할 수 있어야 한다.

현재까지 연구된 방사선 조사식품 검지기술은 물리적, 화학적 및 생물학적 방법으로 분류하여 제안하고 있다. 물리적 방법으로는 뼈를 함유하거나 섬유소를 포함하고 있는 식품에서 방사선 조사에 의해 생성되는 radical 분석을 위한 electron spin resonance(ESR) 방법(27-42)이나, 향신료, 건조채소류 등에 함유된 무기질을 이용한 thermoluminescence(TL) 및 photostimulated luminescence(PSL) 방법(43-53)이 있으며, 화학적 방법으로는 지방을 함유하고 있는 식품에서 생성되는 지방분해산물인 hydrocarbon류(54-69)와 2-alkylcyclobutanone류(70-85)를 GC 및 GC/MS로 분석하는 방법이 있으며, DNA comet assay 방법(86-91)과 ELSIA 방법(92) 등의 생물학적 방법이 조사여부를 판별하는 방법으로 제시되고 있다. 이러한 방사선 조사식품의 조사여부를 확인할 수 있는 검지기술의 확보는 소비자에게 선택의 권리를 보장해주고, 나아가 조사식품의 건전한 유통과 수출입관리를 가능하게 할 것이므로 궁극적으로는 국내식품산업과 농업의 경쟁력을 높여주는 방안이 될 것이다.

Table 3 Authorization of irradiation by classes of food and advisory technological dose limits

Food items	Purpose	Dose(kGy)
Class 1 Bulbs, Roots and Tubers	• Inhibit sprouting during storage	0.1~0.2
Class 2 Fresh fruits and vegetables(other than Class 1)	• Delay ripening • Insect disinfestation • Shelf-life extension • Quarantine control ¹⁾	0.3~1.0 0.3~1.0 1.0~2.5 0.15~1.0
Class 3 Cereals, milled cereal products, nuts, oilseeds pulses, dried vegetables and fruits	• Insect disinfestation • Reduction of microorganisms • Inhibit sprouting(chestnut)	0.3~1.0 1.5~5.0 0.1~2.0
Class 4 Raw fish and seafood and their products(fresh or frozen), frozen frog leg	• Reduction of certain pathogenic microorganisms ²⁾ • Shelf-life extension • Control of infection by parasites ²⁾	0.1~7.0 1.0~3.0 0.2~2.0
Class 5 Raw poultry and meat and their products(fresh and frozen)	• Reduction of certain pathogenic microorganisms ²⁾ • Shelf-life extension • Control of infection by parasites ²⁾	1.0~7.0 1.0~3.0 0.5~2.0
Class 6 Dried vegetables, spices, animal feeds, dry herbs and herbal teas	• Reduction of certain pathogenic microorganisms ²⁾ • Insect disinfestation	2.0~10.0 0.3~1.0
Class 7 Dried food of animal origin	• Insect disinfestation • Inhibit mould • Reduction of certain pathogenic microorganisms ²⁾	0.3~1.0 1.0~3.0 2.0~7.0
Class 8 Traditional foods and health or patient, space military foods, natural gum, honey and special spices etc	• Reduction of microorganisms • Sterilization • Quarantine control	³⁾ ³⁾ ³⁾

¹⁾The minimum dose will be characterized for the special parasites,

²⁾The minimum dose will be characterized for ensuring the hygienic quality of food,

³⁾The maximum dose will be characterized for special purpose and food ingredients.

Table 4. Country and dose max of dried vegetables permitted to irradiation

Country	Purpose	Dose Max.(kGy)
Argentina	· Disinfestation	1.00
Croatia	· Disinfestation	1.00
	· Microbial control	10.00
France	· Disinfestation	1.00
Ghana	· Disinfestation	1.00
	· Microbial control	10.00
Korea	· Microbial control	7.00
Netherlands	· Disinfestation	1.00
Pakistan	· Disinfestation	1.00
Poland	· Microbial control	10.00
South Africa	· Disinfestation · Microbial control	10.00
Turkey	· Disinfestation	1.00
	· Microbial control	10.00
United Kingdom	· Disinfestation	1.00
USA	· Disinfestation	1.00
Yugoslavia	· Disinfestation	10.00

그러므로 본 연구에서는 대량의 방사선 조사처리가 예상되는 건조채소류 중 *Allium*속 식물(건마늘, 건양파, 건대파, 건부추)을 대상으로 하여 방사선 조사의 활용도를 높이고 조사여부를 판별할 수 있는 방안을 마련하고자 하였다. 건조채소류의 경우 국내에서는 살균·살충의 목적으로 7 kGy 이하의 선량을 허용하고 있으며 미국, 영국, 프랑스 등에서 살충 또는 미생물 제어를 목적으로 1 kGy 또는 10 kGy의 방사선 조사를 허용하고 있다(Table 4). 이들 건조채소류의 방사선 조사검지는 TL

이나 PSL방법을 활용하여 연구되었으나, 검출에 있어 시료의 저장온도 및 기간의 영향과 무기질 분리 등의 전처리 과정이 필요하다. *Allium*속 식물의 특징은 독특한 향미를 함유하는 것으로 방사선 조사에 의한 휘발성 유기성분의 변화를 연구하여 건조된 *Allium*속 식물의 방사선 조사여부의 검지가능성을 검토하고 방사선 조사 허용선량 범위 내에서 휘발성 성분의 변화여부와 품질유지 방안을 확보하고자 하였다. 또한 방사선 조사가 향신료의 향미에 미치는 영향을 살펴보고 과선량 조사로 인한 off-flavor의 생성여부와 소비자의 수용성을 높일 수 있는 최적 조사선량을 설정하고자 하였다.

제 2 장 *Allium*속 식물의 일반적 특성 및 유통현황

마늘, 양파, 대파, 부추의 *Allium*속 채소류는 독특한 맛과 향으로 세계적으로 널리 이용되고 있으며 다양한 생리적 기능에 관한 연구가 활발히 진행되면서 이들 *Allium*속 식물에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다. 본 장에서는 *Allium*속의 일반적 특성을 고찰하고, 앞으로 교역물량이 증대될 것으로 예상되는 *Allium*속의 생산량 및 수출입 현황을 살펴보고자 한다.

제 1 절 *Allium*속 식물의 일반성분 및 생리활성

1. 마늘의 일반성분 및 생리활성

백합과(*Liliaceae*)에 속하는 다년생 식물인 마늘(*Allium sativum* L.)은 서부아시아 또는 중앙아시아가 원산지로서 고대에 이미 지중해연안으로 전파되어 이집트 왕조 때 피라밋 축조에서 노예들에게 그리고 그리스와 로마시대에도 병사와 운동선수에게 음용한 것으로 알려져 있으며(93), 우리나라를 비롯하여 중국, 일본 등 아시아 전 지역과 이탈리아, 남유럽 및 미국 등에서 재배되고 있다. 우리나라에 마늘이 언제 어떻게 도입되어 재배되기 시작하였는지 그 경위나 시기는 명확히 알려지지 않았으나 단군신화와 삼국사기에도 기술된 것으로 보아 마늘의 재배 역사와 이용은 매우 오래된 것으로 유추된다. 마늘의 품종으로는 의성, 서산, 삼척 등 내륙과 고위도지방에서 주로 재배하는 한지형과 제주, 남해, 해남, 무안 등 남해안 지방에서 주로 재배하는 난지형이 있다(94).

마늘은 많은 양의 유기황을 함유하고 있어 독특한 향미를 지니는데 예로부터 우리나라 식생활에서 필수적인 조미료 및 강장식품으로 애용되어 왔으며 육가공품, 통

조림 등 가공식품의 향신료로 각광 받고 있다(95). 최근 이들 화합물이 항균성, 항암성, 항혈전성, 항산화성 등의 기능성을 가지고 있는 것으로 보고 되면서 건강보조식품 및 의약품의 소재로도 널리 활용되고 있다(96-109).

마늘의 생리활성을 나타내는 성분은 allicin으로 마늘에 함유된 함황아미노산의 일종인 alliin이 alliinase에 의해 분해되면서 마늘 특유의 자극성 신미성분인 allicin을 생성한다. Allicin은 매우 불안정한 화합물로 다시 diallyl disulfide로 분해되며 alliin의 분해과정 중 생성된 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성한다(110). 결국 alliin의 분해 과정에서 생성된 allicin의 thiosulfinate기가 SH기와 반응함으로써 세포대사가 억제되며(111), 혈압 강하 작용, 살충 및 항균작용, 항산화작용, 콜레스테롤 저하작용, 혈액응고 억제, 간보호작용, 면역항진작용, 항암 및 암예방효과 등의 건강유지에 효과적인 생화학적인 활성을 나타낸다(112-114). 이러한 활성을 나타내는 sulfide 성분은 건조물에서 약 1.0%, 생마늘 중에는 0.35%를 차지한다(115).

마늘은 일반적으로 풍건물(風乾物)의 상태로 유통되고 수분(62.5%)이 적고 상대적으로 다른 성분이 많이 함유되어 있다. 마늘은 파나 양파에 비하여 열량(126 kcal/100g)이 높으며 단백질(7.3%)과 탄수화물(28.5%)이 많고 이 밖에 철분, thiamine, riboflavin도 많이 함유되어 있다(Table 8)(116). 탄수화물은 주로 scorodose라 불리는 D-fructose의 4분자 축합물이 tetrasaccharide이며, 소량의 설탕(sucrose), 포도당(glucose), 아라비노스(arabinose), 엿당(maltose) 등이 함유되어 있다(117).

Table 5. Proximate composition of garlic

(per 100 g edible portion)

Energy (kcal)	Moisture (%)	Protein (g)	Fat (g)	Carbohydrate		Ash (g)	Mineral				
				Nonfibrous (g)	Fiber (g)		Ca (mg)	P (mg)	Fe (mg)	Na (mg)	K (mg)
126	62.5	7.3	0.2	27.2	1.3	1.5	5	173	1.4	8	730
Vitamin											
A			B ₁		B ₂		Niacin		C		
Retinol Equivalent(RE)	Retinol (μ g)	β -Carotene (μ g)	Thiamine (mg)	Riboflavin (mg)	Niacin (mg)		Ascorbic acid (mg)				
0	0	0	0.21	0.10	0.5		31				

[Food Composition Table, Sixth Revision, 2001]

2. 양파의 일반성분 및 생리활성

양파(*Allium cepa* L.) 백합과에 속하는 다년생 식물로 서아시아 또는 지중해 연안이 원산지라고 추측하고 있으나 아직 야생종이 발견되지 않아 확실하지 않고, 다양한 기후 조건에서 생육할 수 있어 현재는 세계 각지에서 채소로 재배되지 않는 곳이 없을 정도로 많이 재배되고 있다.

양파는 맛에 따라 단양파(mild onion)와 매운 양파(strong onion)로 분류되며(117) 한국에서 재배하는 품종으로는 찰황황·천주황·원예1호·원예2호·애지백·패총조생 등이 있다. 이러한 양파는 우리나라의 남부지방 특히 전남 무안 일대에서 전국재배면적의 47.2%를 차지하고 있는데, 독특한 맛과 풍미를 가지고 있어 주로 향신 조미료로 널리 사용되고 있다(118).

양파는 식품의 향신 조미료 외에 이집트, 인도, 로마, 중국 등에서 약재로도 애용되어 왔으며(119), 해열, 구충, 해독, 장염, 종양치료에서 사용해 왔다(120). 또한 심혈관계질환 예방효과(121)와 혈전증 치료효과(122), 혈당 저하효과(123), 지질에 대한 항산화 효과(124)등이 각종 대사 장애 조절효과 등이 있으며, 양파의 성분 중 allicin 이 항균작용 및 항진균작용도 있는 것으로 밝혀져 중요한 생리활성을 가지는 것으로 알려져 있다(125). 그 밖에 중금속의 해독작용(126), 콜레스테롤의 감소 및 항동맥경화 효과가 있다고 보고되고 있으며(127), 양파에 함유되어 있는 flavonoid계 성분인 quercetin, quercitrin 및 rutin 등과 함황 화합물인 allyl propyl disulfide 및 diallyl disulfide 등은 항산화작용을 나타내는 것으로 보고되어 있다(128).

양파의 수분은 약 90%이며 당질은 6.8-8.0%로 그 조성은 과당(fructose)이 많고 포도당(glucose)과 설탕(sucrose)는 거의 같은 양을 함유하고 있다(116,117). 단백질은 1%로 주요 구성 아미노산은 arginine, glutamine으로 이 밖에 20여종의 아미노산을 함유하고 있다. Vitamin(A는 없음), 무기질은 적고 vitamin C도 성숙함에 따라 감소하며 저장 중 감소하는 경향이 있다(117). 양파의 품질은 국내산 양파의 품질이 외국산에 비해 아주 우수한 것으로 평가되고 있다(129).

Table 6. Proximate composition of onion

(per 100 g edible portion)

Energy (kcal)	Moisture (%)	Protein (g)	Fat (g)	Carbohydrate		Ash (g)	Mineral				
				Nonfibrous (g)	Fiber (g)		Ca (mg)	P (mg)	Fe (mg)	Na (mg)	K (mg)
34	90.1	1.0	0.1	8.0	0.4	0.4	16	30	0.4	2	144
Vitamin											
A			B ₁		B ₂		Niacin		C		
Retinol Equivalent(RE)	Retinol (μ g)	β -Carotene (μ g)	Thiamine (mg)	Riboflavin (mg)	Niacin (mg)	Ascorbic acid (mg)					
0	0	0	0.04	0.01	0.1	8					

[Food Composition Table, Sixth Revision, 2001]

3. 대파의 일반성분 및 생리활성

대파(*Allium fistulosum* L.)는 중국 서부가 원산으로 중국에서는 기원전부터 재배되고, 백근(白根)이 긴 대파는 중국 북부에서, 잎파는 남중국에서 탄생했다. 우리나라에는 오래전에 중국에서 도래하였고, 구미에는 16세기에 전해졌으나 양파가 재배되고 있어 확산되지는 않았다. 대파는 동양, 특히 우리나라에서 중요한 채소로 이용되고 있으며, 천주(千住)파군, 구조(九條)파군 및 가하태(加賀太)군의 3품종군으로 분류되고 품종 간에 기후적성의 차이가 있다(130). 대파는 국내 생산량의 약 20%가 진도지역에서 재배되고 있으며, 특히 다른 재배지역에서 수확 및 재배가 불가능한 겨울철에도 진도에서는 생육과 수확작업이 가능하여 겨울 대파로 그 명성이 전국적으로 유명하다(131).

대파는 독특한 자극적인 냄새와 매운 맛을 가진 allyl sulfide류를 함유하며 소화액을 분비시켜 식욕을 증가시키고, 몸을 따뜻하게 하는 등의 약효가 있다. 파의 자극성물질은 파(*Allium*)속류의 공통적인 냄새로서, 황화아미노산인 alliin을 함유하고 있기 때문이다. 세포가 파괴되어지면 alliinase가 작용해서 alliin을 분해해 강한 자극성 냄새가 나는 allicin을 생성하고 allicin이 분해되어 allyl sulfide류를 생성한다. 이 allyl sulfide는 vitamin B₁의 혈중농도를 높이는 작용을 하므로 vitamin B₁이 많은 식품과 같이 섭취하면 효과적이다(130). 대파의 건위, 살균, 이뇨, 발한(發汗), 정장(整腸), 구충(驅蟲), 거담(去痰) 등의 효과가 어느 정도 인정되고 있고, 대파의 혈소판 응집 억제작용(132) 등도 보고 되고 있다. 또한, 대파에 함유된 생리활성 성분 분석에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(133).

파의 성분은 품종에 따라 차이가 많으나 수분함량은 대체적으로 같다(90~93%). Vitamin은 녹색 부위에 많고 vitamin A의 효력은 129 RE/100g 이지만 백색부위에는 없으며 vitamin C는 21 mg%로 함유되어 있다(116). 그 외 Ca, K, 등 무기질도 상당량 함유되어 있어 영양학적으로도 우수한 식품이다(116).

Table 7. Proximate composition of Welsh onion

(per 100 g edible portion)

Energy (kcal)	Moisture (%)	Protein (g)	Fat (g)	Carbohydrate		Ash (g)	Mineral				
				Nonfibrous (g)	Fiber (g)		Ca (mg)	P (mg)	Fe (mg)	Na (mg)	K (mg)
26	91.1	1.5	0.3	5.5	1.0	0.6	81	35	1.0	1	186
Vitamin											
A		B ₁		B ₂		Niacin		C			
Retinol Equivalent(RE)	Retinol (μ g)	β -Carotene (μ g)	Thiamine (mg)	Riboflavin (mg)	Niacin (mg)	Ascorbic acid (mg)					
129	0	775	0.06	0.09	0.6	21					

[Food Composition Table, Sixth Revision, 2001]

4. 부추의 일반성분 및 생리활성

부추의 학명은 *Allium tuberosum* R.이며 중국에서는 "Kaustsai", 일본에서는 "Nira"로 알려져 있다. 부추는 동부아시아 원산으로 중국 동북부에는 지금도 자생지대가 있으며, 일본, 중국, 한국, 인도, 네팔, 태국, 필리핀에서 주로 재배하고 있다. 부추는 동양에서도 중국, 한국 및 일본에서만 식용으로 하고 있으며, 서양에서는 재배되지 않는다. 부추는 기원전 11C 중국의 서주(西周)시대의 시경(詩經)에 이미 제사에 사용하였다고 되어 있고, 정월에 부추가 나왔다는 기록이 하소정(夏小正)에도 있다. 우리나라에는 식용으로 된 역사는 매우 오래되었을 것으로 생각되나 기록으로는 1236년에 나온 향약구급방(鄉藥救急方)이 처음이다. 일본에서도 1C경의 신선자경(新選字鏡)에 나오고 그 이후 본초화명(本草花名)에도 등장한다. 이와 같이 부추는 동부아시아의 한, 중, 일에서 오래 전부터 제사, 약용, 식용 등의 다양한 용도로 이용되었다는 것을 짐작할 수 있다.

부추는 백합과, 파속에 속하는 다년생 초본 부추의 독특한 맛과 향에 의해 기호도 과 높은 향신채소로 이용해 왔다(134). 부추는 지방에 따라 부초, 술, 정구지, 줄이라고 불리며(135), 부추는 카로틴, 비타민 B₂, 비타민 C, 칼슘, 철 등의 영양소를 많이 함유하고 있는 녹색 채소이다. 부추 잎에 들어있는 당질은 대부분 포도당 또는 과당으로 구성되는 단당류이다(136). 그리고 인경은 약리작용이 있어 건위, 정장, 화상 치료에 이용되었으며 민간에서는 이질을 치료하는데 쓰였다고 한다(137). 부추는 김치를 담글 때 주재료로 사용되어 부산 및 경남지방의 향토 별미김치로 알려져 있으며(136), 또한 특유성분인 allyl sulfide류가 함유되어 있어 독특한 향미로 인해 김치의 부재료로의 이용뿐만 아니라 조리시 생선이나 육류의 냄새를 제거하는 등(138) 향신료로서도 많이 사용되고 있다. 또한 부추의 향미생물 활성뿐만 아니라 백서의 Cd 독성에 대한 방어작용(139) 등 다양한 연구들이 행해지고 있다. 부추 특유의 향미성분이 allyl sulfide 류 즉, 함황화합물이라는 보고(2,137,138)는 여러 차례 있었으

며, 김 등(140)은 위와 같은 항미생물 활성을 주도하는 성분으로 약간의 극성을 띠는 중성물질이며 200~400 정도 분자량을 갖는 6종의 항미생물 활성물질의 존재를 확인하였다고 보고한 바 있다.

부추의 수분은 약 90%로 단백질 2.9%, 당질 3.9%, 지질 0.5% 및 회분은 1.3%이다. Vitamin A의 효력은 516 RE/100g으로 과의 3배정도가 되며, vitamin C도 상당량 함유되어 있다. 칼륨(K), 칼슘(Ca) 등 무기질도 상당량 함유되어 있다(116).

Table 8. Proximate composition of leek

(per 100 g edible portion)

Energy (kcal)	Moisture (%)	Protein (g)	Fat (g)	Carbohydrates		Ash (g)	Minerals				
				Nonfibrous (g)	Fiber (g)		Ca (mg)	P (mg)	Fe (mg)	Na (mg)	K (mg)
21	91.4	2.9	0.5	2.8	1.1	1.3	47	34	2.1	5	446
Vitamins											
A		B ₁		B ₂		Niacin		C			
Retinol Equivalent(RE)	Retinol (μ g)	β -Carotene (μ g)	Thiamine (mg)	Riboflavin (mg)	Niacin (mg)	Ascorbic acid (mg)					
516	0	3094	0.11	0.18	0.8	37					

[Food Composition Table, Sixth Revision, 2001]

제 2 절 *Allium*속 식물의 생산 및 수출입 현황

1. 마늘의 생산 및 수출입 현황

마늘이 분포하는 곳은 이탈리아를 비롯한 남유럽 지역과 미국의 루이지애나·텍사스·캘리포니아, 아시아의 한국·중국·일본·인도·서부아시아·열대아시아 그리고 아프리카와 오스트레일리아 등 전 세계에 널리 분포되어 있다. 마늘을 가장 많이 생산하는 지역은 아시아지역 국가들로서 이들 나라 중 마늘을 가장 많이 생산하는 나라는 중국으로 2001년에는 7,894천톤을 생산하였고 2002년과 2003년에는 각각 9,080천톤, 10,080천톤을 생산하여 2003년에는 2002년에 비해 11% 증가한 것으로 점차 증가하는 추세이다(141). 2003년을 비교하여보면 1위는 위에서 언급하였듯이 중국이며 다음으로는 인도로 500천톤, 한국이 379천톤, 북·중미국가로서는 미국이 283천톤, 러시아, 이집트가 각각 219천톤, 216천톤을 생산하였다(Table 9). 이처럼 우리나라는 세계 마늘 생산량의 3위이며 OECD 국가 중에서는 1위를 차지하고 있다.

이처럼 세계적으로 생산량 및 재배지역이 증가하는 추세이며 우리나라 또한 전체적인 수입량과 소비량이 증가하고 있다. 마늘의 수입량은 2000년 10,530톤이 2004년에는 56,155톤으로 약 81%가 증가하였으며, 수출량은 2004년에는 633톤으로 2000년도의 136톤에 비해 78% 증가하였지만 가장 높은 수출량을 기록한 2001년도 11,400톤 보다는 1/18배의 감소율을 보인다(Table 10). 국내로 수입되는 마늘의 대부분은 가격이 저렴하고 지리적으로 가까운 중국산이며, 인도네시아와 일본에서도 소량이 수입되고 있다(142).

Table 9. Cultivation area and yield of garlic in different countries

(Unit:1000 ha/1000 t)

Country	'01		'02		'03	
	Area	Yield	Area	Yield	Area	Yield
China	585	7,894	627	9,080	632	10,080
India	120	497	120	500	120	500
Korea	37	406	33	394	33	379
USA	14	267	13	256	13	283
Russia	30	228	30	230	30	219
Egypt	9	215	9	216	9	216

[FAO, Agricultural Product Yearbook 2004]

Table 10. Foreign trade-volume of garlic in Korea

Year	Import volume (ton)	Export volume (ton)
2000	10,530	136
2001	23,632	11,400
2002	27,025	5,388
2003	34,659	567
2004	56,155	633
2005 (May)	18,496	54

[Korea Agricultural Trade Information Service, 2005]

우리나라 마늘 생산량의 70% 가량은 난지형이며 대표적인 단지는 전남, 경남, 제주등지이다 한지형은 보통 경북 영천지방을 기준으로 이북에서 주로 생산되며 5월~7월까지가 수확기이고 나머지 기간은 단경기로 저장품이 출하 조절된다(143). 마늘의 재배면적은 2000년 44,941 ha에서 2004년에는 30,237 ha로 감소하였으며, 2004년도 생산량은 357,824톤으로 2000년의 474,388톤에 비해 32% 감소하였고, 2003년도의 378,846톤에 비해 6% 감소하였다(Table 11). 2000년부터 2004년까지 가장 높은 생산량을 기록한 연도는 2000년(474,388톤)이었고, 가장 낮은 생산량을 기록한 연도는 2004년(357,824톤)으로 계속 감소하는 추세로 이는 수입 마늘의 증가로 가격 경쟁력이 떨어져 판로 불안으로 인해 재배면적이 감소하는 것으로 보인다.

Table 11. Cultivation area and yield of garlic in Korea

Year	Area (ha)	kg/ha	Yield (ton)
2000	44,941	1,056	474,388
2001	37,118	1,095	406,385
2002	33,153	1,190	394,482
2003	33,140	1,143	378,846
2004	30,237	1,183	357,824

[National Agricultural Products Quality Management Service, Korea, 2005]

2. 양파의 생산 및 수출입 현황

양파의 주된 생산국은 중국으로 재배지역이 2001년 721천 ha에서 2003년 801천 ha로 11% 증가하였으며 생산량은 2001년 15,022천톤에서 2003년 17,545천톤으로 17% 증가하여 계속 증가하는 추세이다(Table 12). 두 번째 주된 생산국인 인도도 생산량이 2001년(4,850천톤)부터 2003년(5,000천톤)까지 증가하였으며 러시아도 계속적인 증가 추세를 보이고 있다. 우리나라는 2001년(1소의 양상, 074천톤)에는 세계 양파 생산량 9위였지만 2003년(745천톤)에는 13위로 계속적인 감소를 보인다. 이처럼 주생산국을 제외한 나머지 국가들은 인건비등의 가격 경쟁력으로 인하여 감소의 양상을 보이고 있지만 중국, 인도, 러시아 국가들의 생산량들은 점차 증가하는 추세로 양파 등의 소비량에는 별다른 영향력이 없는 것으로 보여 진다. 양파의 수입량은 2000년(6,069톤), 2002년(1,621톤)을 제외하고는 계속적으로 증가하였으며 2005년(5월 까지)에는 37,888톤으로 증가하였다. 수출량은 2001년이 가장 높았고 2005년 5월까지 는 점차적으로 하락하는 추세를 보이고 있다(Table 13).

우리나라의 주된 양파 재배지는 전남 무안과 경남 창녕, 경북 영천 등지로 2000년 재배면적이 16,773 ha이며 생산량은 877,514톤이었으며 2004년에는 재배면적 15,563 ha와 947,797톤의 생산량을 나타냈다(Table 14).

Table 12. Cultivation area and yield of onion in different countries

(Unit:1000 ha/1000 t)

Country	'01		'02		'03	
	Area	Yield	Area	Yield	Area	Yield
China	721	15,022	771	16,545	801	17,545
India	520	4,850	520	4,900	530	5,000
Russia	111	1,352	112	1,402	117	1,561
Pakistan	106	1,563	104	1,385	104	1,400
Turkey	100	2,150	90	2,050	93	1,800
Korea	19	1,074	15	933	12	745

[FAO, Agricultural Product Yearbook 2004]

Table 13. Foreign trade-volume of onion in Korea

Year	Import volume (ton)	Export volume (ton)
2000	6,069	263
2001	6,863	2,828
2002	1,621	1,299
2003	78,477	28
2004	34,734	85
2005 (May)	37,888	54

[Korea Agricultural Trade Information Service, 2005]

Table 14. Cultivation area and yield of onion in Korea

Year	Area (ha)	kg/ha	Yield (ton)
2000	16,773	5,232	877,514
2001	18,995	5,653	1,073,708
2002	15,314	6,093	933,095
2003	12,352	6,033	745,203
2004	15,563	6,090	947,797

[National Agricultural Products Quality Management Service, Korea, 2005]

3. 대파의 생산 및 수출입 현황

파는 국내 생산량이 약 20%가 진도지역에서 재배되고 있으며, 특히 다른 재배지역에서 수확 및 재배가 불가능한 겨울철에도 진도에서는 생육과 수확작업이 가능하여 겨울 대파로 그 명성이 전국적으로 유명하다. 2000년에서 2004년까지의 수입량 중 가장 적은 수입량은 2000년 1,876톤이며 지난해 2004년에는 2,301톤으로 2003년에 비해 12% 증가하였으며 점차적으로 증가하는 추세이다(Table 15). 이에 반해 수출량은 2000년이래로 계속적으로 감소하는 양상을 보이고 있다.

Table 15. Foreign trade-volume of Welsh onion in Korea

Year	Import volume (ton)	Export volume (ton)
2000	1,876	15
2001	2,248	9
2002	1,934	5
2003	2,056	-
2004	2,301	7
2005 (May)	741	-

[Korea Agricultural Trade Information Service, 2005]

국립농산물품질관리원의 자료에 따르면 대파의 재배면적은 일정하지는 않지만 증가하는 추세로 2000년에는 24,316 ha, 2001년에 23,987 ha, 2002년에 21,590 ha, 2003

년에 20,039 ha 그리고 작년2004년에는 25,743 ha이었다. 또한 생산량은 재배면적과 같은 수준으로 증가하는 경향을 나타내었으며 2000년에 657,881톤이 2005년 5월까지의 생산량은 700,201톤으로 증가하였다(Table 16).

Table 16. Cultivation area and yield of Welsh onion in Korea

Year	Area (ha)	kg/ha	Yield (ton)
2000	24,316	2,706	657,881
2001	23,987	2,650	635,713
2002	21,590	2,625	566,828
2003	20,039	2,669	534,903
2004	25,743	2,720	700,201

[National Agricultural Products Quality Management Service, Korea, 2005]

4. 부추 생산 및 수출입 현황

부추는 1회 파종으로 5, 6년간 계속 수확할 수 있고 년 7, 8회 수확이 가능한 경 제작물로 인기가 높아 최근 재배면적이 크게 늘어나고 있는 추세이다(144). 재배면 적은 1992년 199 ha, 1993년 474 ha, 1994년 729 ha로 증가하였으며 최근에는 시설 재배 면적이 증가하고 있는 추세이다. 노지 재배가 가능한 시기는 4~10월이고 수확 기는 봄베기, 여름베기, 가을베기 등 3가지 형태로 크게 구별된다. 총생산량은 1994 년 3,317톤이며, 10a당 수량은 1993년 4,320 kg, 1994년 4,550 kg이다. 최대주산지인 경북 영일에서 연간 1,600여 톤과 경기 남양주에서 1,000여 톤이 생산된다. 그러나 부추의 이용율은 증가하였지만 제한된 재배면적과 부적절한 재배환경으로 소비자의 요구량에 비하여 생산량이 부족한 실정이다. 수입량은 2000년엔 97톤 이었으며 2004 년에는 42% 증가된 166톤을 수입하여 증가하는 소비량에 대응하였다(Table 17).

Table 17. Foreign trade-volume of leek in Korea

Year	Import volume (ton)	Export volume (ton)
2000	97	8
2001	92	7
2002	129	0
2003	162	0
2004	166	0
2005 (May)	80	0

[Korea Agricultural Trade Information Service, 2005]

제 3 장 재료 및 방법

제 1 절 실험재료 및 기기

1. 재료

가. 동결건조

본 연구에서 사용된 마늘, 양파, 대파, 부추 등 *Allium*속 식물 4종은 광주 농산물 직판장에서 구입하여 동결 건조하였다. 세척 후 가식부위만을 진공 포장하여 -70°C 냉동고에서 24시간 냉동시켰다. 냉동된 시료를 동결건조기(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)의 cell에 넣고 실온($20\sim 25^{\circ}\text{C}$)에서 응축기 온도 -50°C , 압력 10 mmTorr의 조건하에서 48시간 동결 건조하였다. 동결건조기 chamber 내부의 온도와 건조 중인 시료의 실제온도는 $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이었다.

나. 시료의 방사선 조사

동결 건조된 시료는 진공 포장하여 한국원자력연구소 내 선원 10만 Ci의 ^{60}Co 감마선 조사시설(IR-79, Nordion International Ltd., Ontario, Canada, 100 kCi)을 이용하여 시간당 2.5 kGy 선량율로 각각 1, 3, 5, 10 및 20 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 조사하였으며 이들의 흡수선량의 오차는 ± 0.02 kGy이었다. 이를 비조사 대조시료와 함께 -18°C 로 냉동 저장하면서 실험에 사용하였다.

2. 시약

본 연구에 사용한 모든 시약은 특급시약으로 미국 Sigma사와 Fisher Scientific (USA)사로부터 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 HPLC grade로 구입하여, 이를 다시 wire spiral packed double distilling(Normschliff Geratebau, Germany) 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 물은 순수재증류장치 (Millipore corporation, Bedford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na_2SO_4 는 650°C 회화로에서 하룻저녁 태운 뒤 desiccator에서 방냉한 후 사용하였다.

3. 기기

휘발성 향기성분의 추출을 위하여 연속수증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distillation & extraction apparatus, SDE, Normschliff, Wertheim, Germany)를 사용하였으며, Vigreux column(250 mL, Normschliff, Wertheim, Germany)을 사용하여 용매를 제거하였다.

추출 및 가수분해에 의해 분리된 휘발성 향기성분의 정성 및 정량 분석을 위하여 DB-Wax(60 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, CA, USA) capillary column이 장착된 Hewlett Packard 5890 II Plus gas chromatography-FID(GC-FID, Hewlett Packard, Wilmington, USA)와 Shimadzu gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS, QP-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다.

제 2 절 휘발성 유기성분 추출 및 분석

1. 동시증류추출법(SDE)에 의한 휘발성 유기성분의 추출

가. 휘발성 유기성분의 추출

동결 건조된 시료 30 g과 Milli Q water 1 L를 혼합하여 Waring blender로 1분간 분쇄한 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH 6.5로 조정하고 이를 휘발성 유기성분의 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(145)의 방법에 따라 개량된 연속수증기증류 추출장치(SDE)(146)에서 재증류한 n-pentane과 diethylether의 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하여 상압 하에서 2시간 동안 추출하였다. 정량분석을 위해 내부표준 물질로서 n-butylbenzene 1 μ L를 추출용 시료에 첨가하였다. 추출 후 추출용매에 무수 Na₂SO₄를 첨가하여 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다.

나. 추출된 유기성분의 농축

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

Apparatus for Likens-
Nickerson simultaneous
distillation/extraction

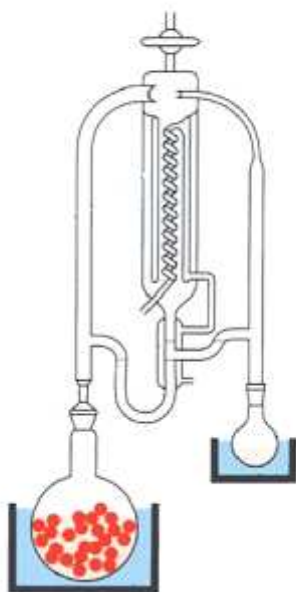


Fig. 1. Apparatus for Likens and Nickerson used for simultaneous distillation and extraction (SDE) of volatile compounds.

2. 휘발성 향기성분의 분석기기 조건

가. Gas chromatography(GC)의 분석조건

휘발성 향기성분의 분석조건을 수립하기 위하여 다양한 온도 프로그램과 여러 종류의 capillary column(DB-1, DB-5, Carbowax 20M, DB-wax)들을 사용하여 분리도를 비교하였으며, 유속을 조절하는 예비실험을 거쳐 다음과 같은 최적의 분석조건을 수립하였다(Table 5).

SDE방법으로 추출, 농축된 휘발성 유기성분을 GC-FID와 GC/MS에 의하여 분석하였다. GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard series 5890 II Plus를 사용하였으며, column은 DB-Wax(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 10분간 유지하도록 설정하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였다. 시료는 1 μL를 split ratio 1:20으로 주입하였다.

나. Gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS)의 분석조건

휘발성 유기성분의 질량분석을 위해 GC/MS는 Shimadzu gaschromatography/mass spectrometer QP-5000을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41~450으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC-FID의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다(Table 6).

Table 18. GC conditions for analysis of volatile components

GC	Hewlett-Packard 5890 series II Plus
Column	DB-WAX(60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J&W)
Detector	FID
Carrier gas	He(1.0 mL/min)
Make up gas	N ₂ (30 mL/min)
Temp. program	40°C (3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-200°C (10 min)
Detector temp.	300°C
Injector temp.	250°C
Injection volume	1 μL(split ratio 1:20)

Table 19. GC/MS conditions for analysis of volatile components

GC/MS	Shimadzu GC/MS QP-5000
Column	DB-WAX(60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness, J&W)
Carrier gas	Helium(1.0 mL/min)
Temp. program	40°C (3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-200°C (10 min)
Injector	250°C
Ion source and interface temp.	230°C
Ionization	Electron impact ionization(EI)
Ionization voltage	70 eV
Mass range(m/z)	41~450
Injection volume	1 μL(split ratio 1:20)

다. 휘발성 화합물의 확인 및 정량

GC/MS에 의해 total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(NIST 12, NIST 62, WILEY 139)와 mass spectral data book의 spectrum(147,148)과의 일치 및 GC-FID 분석에 의한 retention index는 lab retention index database와 문헌상의 retention index(149,150)와의 일치 및 표준 물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다.

정량을 위하여 향기성분 추출 시 내부표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 향기성분의 peak area 값을 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였으며, 각 화합물에 대한 response factor는 고려하지 않았다.

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

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

라. Retention index 수립

머무름 지표의 합리적인 표시법으로써 Kovats(151)가 제안한 머무름 지수 (retention index or Kovats index, RI)는 직쇄 알칸을 기준으로 하여 머무름 시간을 등간격으로 표시한 것이다.

머무름 지수는 chromatogram으로부터 용질을 확인하기 위하여 사용된 파라미터로서 어떤 한 용질의 머무름 지수는 혼합물의 chromatogram 위에서 그 용질의 머

머무름 시간의 앞과 뒤에 나타나는 두 개의 직쇄 알칸의 머무름 시간으로부터 구할 수 있다.

$$RI_i = 100 Z + 100 \left\{ \frac{\text{Log } V_{R(i)} - \text{Log } V_{R(Z)}}{\text{Log } V_{R(Z+1)} - \text{Log } V_{R(Z)}} \right\}$$

- RI_i : 화합물 i 의 retention index
- $V_{R(i)}, V_{R(Z)}, V_{R(Z+1)}$: 화합물 i , 탄소수가 각각 $Z, Z+1$ 인 직쇄 알칸의 각 공간보정 시간($V_{R(Z)} \leq V_{R(Z+1)}$)

정의에 의하면, 직쇄 alkane의 머무름 지수는 column 충전제, 분리온도 및 다른 chromatography 조건과 무관하게 그 화합물에 들어 있는 탄소 수의 100배와 같은 값을 갖는다. 따라서 n-alkane은 어느 분석 column에서도 항상 $CH_4(RI=100)$, $C_2H_6(RI=200) \cdots C_nH_{2n+2}(RI=100n)$ 이라는 표준지표를 나타낸다(190).

머무름 지표를 구하기 위하여 두 가지의 혼합물 즉, mixture I ($C_7 \sim C_{17}$), mixture II ($C_{13} \sim C_{23}$)의 n-alkane 표준물질들 희석하여 혼합액으로 조제하였다. 조제된 혼합액 1 μ L를 확립된 최적 분석조건(Table 5)에서 GC-FID 분석하였다. GC chromatogram에서 확인된 n-alkane 표준물질의 머무름 시간(retention time, RT)을 이용하여 작성된 basic program에 분석된 각 peak의 머무름 시간을 대입하여 각 peak의 RI를 수립하였다.

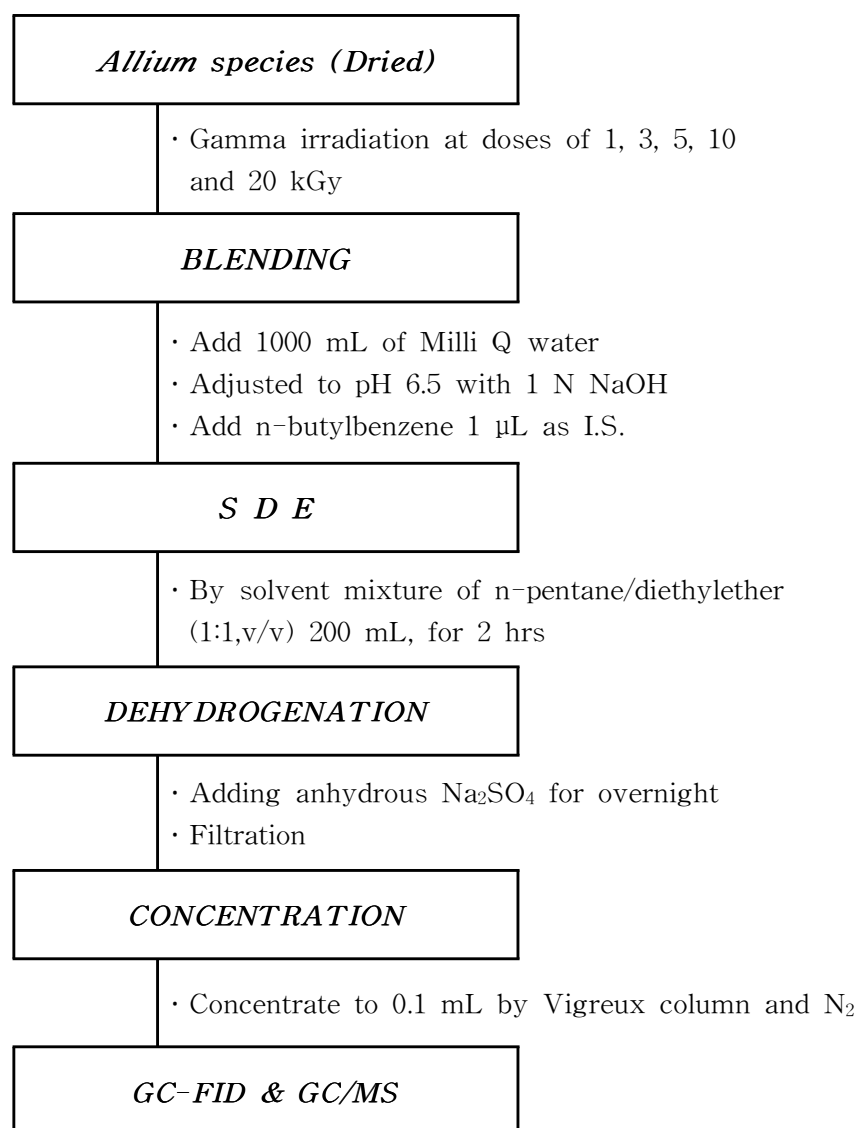


Fig. 2. Analysis of volatile organic components from Allium species.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 휘발성 유기성분 분석 방법 및 조건 수립

1. 휘발성 유기성분의 분석기기 조건

휘발성 유기성분의 분석조건을 수립하기 위하여 다양한 온도 프로그램과 여러 종류의 capillary column(DB-1, DB-5, Carbowax 20M, DB-WAX)들을 사용하여 분리도를 비교하였으며, 유속을 조절하는 예비실험을 거쳐 다음과 같은 최적의 분석조건을 수립하였다.

GC는 FID가 부착된 Hewlett-Packard series 5890 II Plus를 사용하였으며, column은 DB-Wax(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)를 사용하였고, 온도 프로그램은 40°C에서 3분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 200°C까지 상승시킨 후 10분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250°C, 300°C이며, carrier gas는 helium을 사용하였고 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며 시료는 1 μL를 split ratio 1:20로 주입하였다.

질량분석에 사용한 GC/MS는 Shimadzu gas chromatography-mass spectrometer QP-5000을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source 온도는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41~450으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC-FID의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다.

2. *n*-Alkane의 머무름 지수

머무름 지수의 수립을 위하여 *n*-alkane 표준물질을 GC로 분석하여 머무름 시간을 구하였다. *n*-Alkane 표준물질 mixture I 과 II를 DB-wax capillary column을 이용하여 분석한 chromatogram을 Fig. 3에 나타내었고 각각의 탄소수에 해당되는 retention time(Table 20)을 RI 수립을 위한 basic program에 입력하여 분리된 각 peak의 RI를 구하였다.

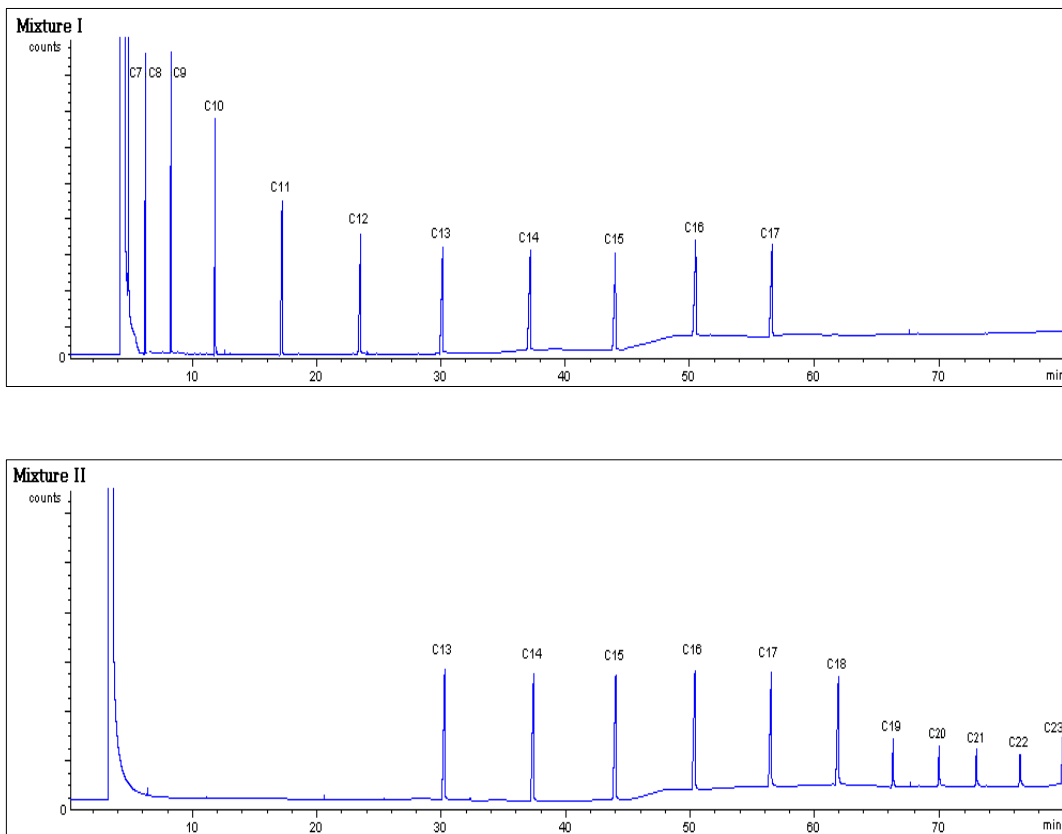


Fig. 3. GC chromatograms of *n*-alkane standard mixtures I and II.

Table 20. Retention time of n-alkanes for gas chromatographic retention index

n-Alkane	Name	Retention time
C ₇ H ₁₆	n-Heptane	5.153
C ₈ H ₁₈	n-Octane	6.141
C ₉ H ₂₀	n-Nonane	8.194
C ₁₀ H ₂₂	n-Decane	11.828
C ₁₁ H ₂₄	n-Undecane	17.136
C ₁₂ H ₂₆	n-Dodecane	23.570
C ₁₃ H ₂₈	n-Tridecane	30.446
C ₁₄ H ₃₀	n-Tetradecane	37.341
C ₁₅ H ₃₂	n-Pentadecane	44.079
C ₁₆ H ₃₄	n-Hexadecane	50.509
C ₁₇ H ₃₆	n-Heptadecane	56.629
C ₁₈ H ₃₈	n-Octadecane	62.005
C ₁₉ H ₄₀	n-Nonadecane	66.439
C ₂₀ H ₄₂	n-Eicosane	70.156
C ₂₁ H ₄₄	n-Heneicosane	73.446
C ₂₂ H ₄₆	n-Docosane	76.548
C ₂₃ H ₄₈	n-Tricosane	79.183

제 2 절 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분 분석

1. 건마늘의 휘발성 유기성분 분석

건마늘에 함유된 휘발성 유기성분을 SDE방법으로 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 4에 나타내었으며 확인된 휘발성 유기성분의 조성과 관능기별 농도는 Table 21과 22에 나타내었다.

건마늘에서 분리 동정된 성분은 총 48종으로, 28종의 황화합물이 대부분을 차지하였으며 그 외에 aldehyde류 7종, alcohol류 3종이 확인되었고 ketone류, ester류 및 질소화합물이 각각 2종, 기타 5종의 화합물이 동정되었다. 관능기별로 확인된 총 peak area도 황화합물이 휘발성 향기성분의 대부분(94.25%)을 차지하였으며, 이어서 ester류가 1.94%, 질소화합물이 1.46%, alcohol류가 1.14%, aldehyd류가 0.46%, ketone류가 0.05% 그리고 기타 0.7%로 나타났다(Table 22). 건마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide, allyl methyl disulfide, 2-allylthiopropionic acid, 3-vinyl-1,2-4H-dithiin, methyl propyl trisulfide 등이었으며, 대부분을 차지한 화합물은 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide로 각각 36.61%, 33.73%를 차지하였다. 이와 같은 결과는 Lee 등(115)의 생마늘 중 diallyl disulfide가 44.41%, diallyl trisulfide가 30.17%를 차지하였다는 결과와 유사하였으나 Brondnitz 등(152)이 마늘 추출물 중에는 diallyl disulfie의 함량이 60~66%, diallyl sulfide가 14%로서 마늘추출물의 대부분을 차지한다고 보고한 결과와는 상이하였다. 이는 마늘의 품종, 추출용매, 증류방법 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또한, Park 등이 보고한 부추에서는 dimethyl disulfide와 dimethyl trisulfide가 각각 19.47%, 17.38%로 주요 향기성분으로 확인되었는데 이는 같은 *Allium*속에서도 특징적인 향기성분을 나타내는 alkyl group이 다른 것을 알 수 있다(153).

마늘의 유효성분은 alliin, 즉 결정성 아미노산인 S-allyl-L-cystein sulfoxide으로

알려져 있으며, 마늘 특유의 휘발성 향기성분은 마늘 조직이 파괴될 때 자체효소인 alliinase에 의해서 alliin이 분해되어 생성된 allicin(diallyl thiosulfinate)이 다시 diallyl disulfide 및 저급의 sulfide류로 분해되어 발생된다고 보고되어 있다(117, 154-156). 본 연구에서 확인된 sulfide류는 13종으로 cyclopentyl ethyl sulfide (1.38%), diallyl sulfide(0.76%) 등의 monosulfide가 5종, allyl methyl disulfide (3.70%), diallyl disulfide(36.61%) 등의 disulfide류가 5종이었으며 trisulfide류는 3종으로 diallyl trisulfide(33.73%), methyl propyl trisulfide(1.45%), dimethyl trisulfide (0.19%)이었다. 이러한 sulfide류는 마늘의 특징적인 향기성분을 나타낼 뿐만 아니라 약리효과가 있다고 알려져 있다. Diallyl disulfide는 항균작용 및 항암작용이 있으며, diallyl trisulfide는 항균작용 및 항응고, 혈소판 응집 억제 작용이 있는 것으로 보고되어 있다(104-106,108-110,157,158).

이 외에 GC/MS 분석 중에 allicin으로부터 생성되는 3-vinyl-1,2-4H-dithiin과 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 확인되었으며(159,160) 함량은 각각 13.21 mg/kg, 5.39 mg/kg으로 2.45:1의 비율을 나타내었다. 이는 allicin 분해과정 중 2분자 thioacrolein이 Diels-Alder 반응하여 형성되는 것으로 2-vinyl-4H-1,3-dithiin이 major로 생성되고 두 화합물 모두 약하지만 항혈전작용이 있으며 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 지질저하작용이 있다(161).

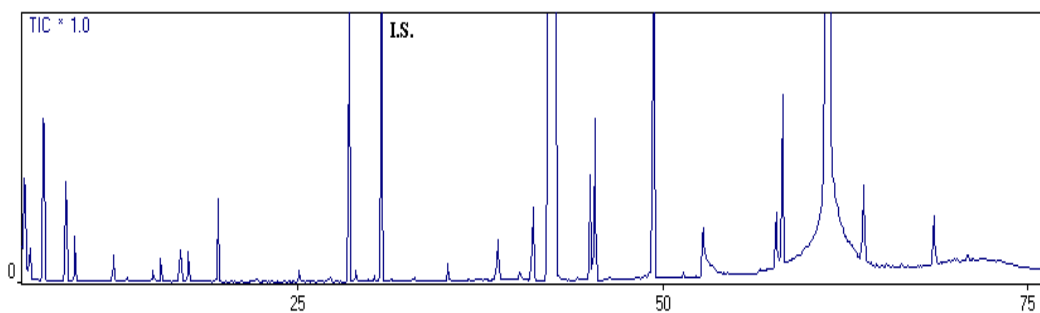


Fig. 4. GC/MS chromatogram of volatile components of dried garlic.

Table 21. Volatile components identified from dried garlic

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	6.35	812	Ethyl formate	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.58	3.44
2	6.73	831	2-Propenal	C ₃ H ₄ O	56	0.16	0.95
3	7.66	874	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	1.24	7.33
4	7.78	879	1,1-Diethoxyethane	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	0.03	0.19
5	9.19	931	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	0.80	4.72
6	9.78	950	Allyl methyl sulfide	C ₄ H ₈ S	88	0.34	1.98
7	10.63	975	2,3-Butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	86	0.03	0.16
8	13.37	1039	2-Butenal	C ₄ H ₆ O	70	0.03	0.16
9	14.25	1056	2-Methyl-4-pentenal	C ₆ H ₁₀ O	98	0.01	0.08
10	15.14	1072	Dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	94	0.11	0.64
11	15.67	1081	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.18	1.07
12	16.28	1091	2-Methyl-2-butenal	C ₅ H ₈ O	84	0.02	0.13
13	17.00	1104	2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadiene	C ₈ H ₁₄	110	0.27	1.62
14	17.18	1107	(<i>E</i>)-Propenyl propyl sulfide	C ₆ H ₁₂ S	116	0.01	0.08
15	17.56	1114	2-Propenol	C ₃ H ₆ O	58	0.26	1.55
16	18.16	1124	2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.01	0.06
17	19.57	1147	Diallyl sulfide	C ₆ H ₁₀ S	114	0.76	4.47
18	22.28	1188	3-Ethoxy propanal	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.02	0.14
19	22.68	1193	Di-1-propenyl sulfide	C ₆ H ₁₀ S	114	0.01	0.06
20	25.15	1232	2-Pentyl furan	C ₉ H ₁₄ O	138	0.10	0.62
21	27.16	1261	2,2'-Bi-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	0.02	0.12
22	27.33	1264	1,3-Dithiane	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.03	0.19
23	28.57	1281	Allyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	3.70	21.82
24	28.84	1284	3-Hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.02	0.11
25	29.04	1287	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.11	0.66

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight.

Table 21. Continued

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	29.88	1298	3-Methyl pyridine	C ₆ H ₇ N	93	0.03	0.18
<i>I.S.⁵⁾</i>	<i>30.73</i>	<i>1312</i>	<i>Butylbenzene</i>	<i>C₁₀H₁₄</i>	<i>134</i>	-	-
27	31.43	1322	(<i>E</i>)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	112	0.01	0.04
28	35.39	1379	Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	126	0.19	1.10
29	37.34	1409	2-Ethylthiacyclohexane	C ₇ H ₁₄ S	130	0.03	0.18
30	38.77	1430	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	0.48	2.84
31	40.27	1454	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	0.19	1.11
32	41.17	1467	2-Vinyl-1,3-dithiane	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	1.17	6.91
33	42.56	1488	Diallyl disulfide	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	36.61	216.04
34	42.78	1490	3-Allylthiopropionic acid	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	3.09	18.22
35	45.09	1527	N,N-Dimethylethanethioamide	C ₄ H ₉ NS	103	1.35	7.96
36	45.39	1532	Methyl propyl trisulfide	C ₄ H ₁₀ S ₃	154	1.45	8.56
37	48.78	1584	Dimethyl sulfoxide	C ₂ H ₆ OS	78	0.05	0.29
38	49.10	1589	2-Allyl-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	0.06	0.36
39	49.45	1594	Allyl methyl trisulfide	C ₄ H ₈ S ₃	152	6.67	39.34
40	50.28	1607	2-Propenyl-1,3-dithiolane	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	0.02	0.09
41	51.49	1628	Pentyl propyl disulfide	C ₃ H ₆ S ₂	106	0.05	0.30
42	52.80	1649	Cyclopentyl ethyl sulfide	C ₆ H ₁₂ S ₃	130	1.38	8.14
43	57.81	1734	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	0.70	4.15
44	58.08	1739	3-Thiophene-2-carboxaldehyde	C ₆ H ₆ OS	126	0.09	0.54
45	58.26	1743	3-Vinyl-4H-1,2-dithiin	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	2.24	13.21
46	61.55	1802	Diallyl trisulfide	C ₆ H ₁₀ S ₃	178	33.73	199.08
47	63.81	1854	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	C ₆ H ₈ S ₂	144	0.91	5.39
48	68.62	1974	2-Methoxy-5-methylthiophene	C ₆ H ₈ OS	128	0.64	3.77
Total						100	590.15

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 22. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried garlic

Functional group	No.	Area %
Alcohols	3	1.14
Aldehydes	7	0.46
Esters	2	1.94
Ketones	2	0.05
S-containing compounds	27	94.25
N-containing compounds	2	1.46
Miscellaneous	5	0.70
Total	48	100

2. 건양파의 휘발성 유기성분 분석

SDE방법으로 추출한 건양파의 휘발성 유기성분을 GC/MS로 분석하여 chromatogram은 Fig. 5에 도식하였고 동정된 휘발성 유기성분의 조성과 화합물의 정량값은 Table 23에 나타내었으며 관능기별 농도는 Table 24에 나타내었다.

건양파에서 총 32종의 화합물이 분리·동정되었고 그중 황화합물이 23종으로 86.32%를 차지하였으며, aldehyde류는 2종으로 6.34%, alcohol류 2종으로 4.37%, ketone류 2종으로 0.66%, ester가 1종으로 1.81% 및 기타 2종이 0.50%으로 확인되었다(Table 24). 건양파의 주요 휘발성 유기성분으로는 dipropyl trisulfide(21.66%), methyl propyl trisulfide(15.61%) 및 propanethiol(13.10%)이 확인되었으며 전체 휘발성 유기성분의 50.37%를 차지하였다. 그 외에 (*E*)-propenyl propyl trisulfide(6.51%), 2-methyl-2-pentenal(6.27%), dimethyl trisulfide(4.95%), (*Z*)-propenyl propyl trisulfide(4.16%) 등 다수의 황화합물이 건양파 특유의 휘발성 특성을 구성하였으며 특히, trisulfide류가 건양파의 휘발성 유기성분의 특성에 기여하는 것으로 나타났다.

이러한 sulfide류는 양파세포가 파괴될 때 alliinase에 의해서 S-alkyl- 또는 S-alkenyl-L-cysteine sulfoxide류로부터 분해되어 생성된 alkyl 또는 alkenyl thio-sulfinate가 다시 반응하여 생성된다(2). 양파의 특징적 향에 기여하는 주요한 화합물로 Boelens 등은 propyl thiosulfonate(freshly cut onion), propyl propenyl disulfide와 propyl propenyl trisulfide류(boiled onion), 그리고 dimethylthiophene(fried onion)을 확인하고 이러한 화합물들의 생성경로의 연구 발표하였다(162). 또한, propane-thiol, propylene sulfide, dimethyl disulfide, 2,4-dimethyl thiophene, propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, propenyl propyl disulfide, methyl propyl trisulfide, propenyl propyl trisulfide는 건양파에서 중요한 황화합물로 특징적이라고 보고된 바 있다(163-165).

본 연구에서 상당량 확인된 2-methyl-2-pentenal은 propanal 두 분자로부터 aldol

condensation과 계속되는 dehydration에 의해 형성되는데 propanal은 생양파의 중요한 향 화합물 중의 하나로 이는 중요한 양파의 향 전구물질인 *S*-propenyl-cystein-S-oxide가 불안정한 lachrymatory factor(최루요소)인 thiopropanal S-oxide를 형성하며 자연적으로 propanal과 sulfur 형태로 재배열되어 2-methyl-2-pentenal을 생성한다(162). 또한 건양파에서 동정된 2-tridecanone은 myristic acid의 분해산물로 잘 알려져 있는 성분이다(162).

본 연구에서는 propyl thiosulfonate가 확인되지 않았는데 이는 thiosulfonate류가 낮은 증기압과 높은 수용성에 기인되어 유기성분 추출시 증류되는 동안 추출용매층으로 전환되지 않고 수용층에 남아있기 때문으로 *Allium*속 식물의 휘발성성분 분석에서 잘 동정되어지지 않는다고 하였다(162).

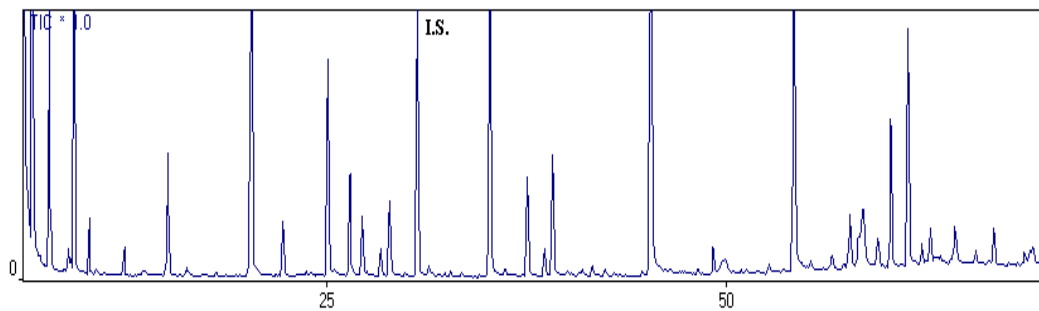


Fig. 5. GC/MS chromatogram of volatile components of dried onion.

Table 23. Volatile components identified from dried onion

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	F.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	6.63	826	1-Propanethiol	C ₃ H ₈ S	76	13.10	27.81
2	7.75	878	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	1.81	3.84
3	7.93	885	Diethyl acetal	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	0.17	0.41
4	8.94	921	Propylene sulfide	C ₃ H ₆ S	74	0.25	0.51
5	9.32	934	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	4.33	9.20
6	10.28	961	2,4-Dimethylfuran	C ₆ H ₈ O	96	0.33	0.71
7	15.25	1070	Dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	94	0.87	1.86
8	16.33	1088	2-Pentenal	C ₅ H ₈ O	84	0.07	0.26
9	18.32	1122	2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.04	0.13
10	20.45	1157	2-Methyl-2-pentenal	C ₆ H ₁₀ O	98	6.27	13.20
11	22.46	1186	2,5-Dimethyl thiophene	C ₆ H ₈ S	112	0.55	1.18
12	26.53	1226	Methyl propyl disulfide	C ₄ H ₁₀ S ₂	122	2.57	5.46
13	26.67	1249	2,4-Dimethyl thiophene	C ₆ H ₈ S	112	1.55	3.28
14	27.44	1261	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.73	1.54
15	28.44	1274	Allyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.28	0.61
16	29.16	1284	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	1.00	2.11
<i>I.S.</i>	30.88	1308	<i>Butylbenzene</i>	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-
17	35.45	1376	Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	126	4.95	10.50
18	37.80	1410	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	1.76	3.74
19	38.69	1424	Prppyl ally disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	0.48	1.02
20	39.38	1435	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	2.28	4.84
21	45.49	1527	Methyl propyl trisulfide	C ₄ H ₁₀ S ₃	154	15.61	33.11
22	49.23	1584	Allyl methyl trisulfide	C ₄ H ₈ S ₃	152	0.53	1.13
23	50.01	1595	3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane	C ₄ H ₈ S ₃	152	1.14	2.77
24	54.42	1668	Dipropyl trisulfide	C ₆ H ₁₄ S ₃	182	21.66	45.97
25	57.79	1725	(<i>Z</i>)-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	1.62	3.45

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 23. Continued

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	F.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	58.33	1735	(<i>E</i>)-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	1.74	3.69
27	58.65	1741	Dimethyl tetrasulfide	C ₂ H ₁₂ S ₃	158	1.88	4.00
28	59.56	1758	5,6-hydro-2,4,6-trimethyl-4H-1,3,5-dithiazine	C ₆ H ₁₃ NS ₂	163	1.10	2.32
29	60.50	1774	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl trisulfide	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	4.16	9.12
30	61.58	1794	(<i>E</i>)-Propenyl propyl trisulfide	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	6.51	14.29
31	65.67	1885	2-Tridecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	198	0.31	0.64
32	69.97	1998	2-Hexyl-5-methyl-[2H]furan-3-one	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182	0.35	0.75
Total						100	213.45

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight.

Table 24. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried onion

Functional Group	No.	Area %
Alcohols	2	4.37
Aldehydes	2	6.34
Esters	1	1.81
Ketones	2	0.66
S-Containing compounds	23	86.32
Miscellaneous	2	0.50
Total	32	100

3. 건대파의 휘발성 향기성분

건조된 대파를 시료로 하여 SDE방법으로 유기성분을 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 6에, 동정한 성분과 이들의 상대적 농도는 Table 25에 나타내었다.

건대파에서 총 35종의 화합물이 분리 동정되었으며, 확인된 성분들을 관능기에 따라 분류한 결과 황화합물이 18종으로 다량 검출되어 주요화합물로 확인되었으며, aldehyde류 7종, ketone류 4종, alcohol류 3종, ester류 1종 및 기타 화합물이 2종 확인되었다. 이들의 총 peak area는 황화합물이 83.43%, aldehyde류 8.85%, ketone류 3.16%, ester류 1.17%, alcohol류 0.99%, 그리고 기타 2.40% 순으로 함유되어 있었으며, 그 중 황화합물이 대부분을 차지한 것으로 나타나 대파의 휘발성 유기성분에 크게 기여하는 것으로 확인되었다.

주요 대표적인 휘발성 유기성분으로는 전체 함량에서 91.80 mg/kg과 63.06 mg/kg을 차지한 dipropyl trisulfide(24.42%)와 propanethiol(16.77%)이었으며, 그 외에 (*E*)-propenyl propyl disulfide(7.80%), 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane(7.51%), (*Z*)-propenyl propyl disulfide(6.18%), propylene sulfide(5.52%) 그리고 methyl propyl trisulfide(4.79%) 등 다수의 황화합물이 확인되었다. 또한, 2-methyl-2-pentenal(6.23%)이 상당량 함유되어 있어 이들이 대파 특유의 휘발성 특징을 구성하는 것으로 확인되었다. 건대파의 휘발성 향기 특징을 나타내는 주요 화합물의 조성은 양파와 유사하였으며, 주요 성분의 비율은 차이가 있었다.

건대파에서 자극적인 냄새 특성을 갖는 sulfide류는 10종으로 monosulfide는 propylene sulfide 1종이었으며, disulfide류는 (*Z*)-, (*E*)-propenyl propyl disulfide, methyl propyl disulfide 등 7종이었고, trisulfide류는 2종(dipropyl trisulfide, methyl propyl trisulfide)으로 건양파와 다르게 disulfide류가 냄새 특성에 기여하는 것으로 나타났다.

건대파에서 확인된 propanal은(3.37 mg/kg) 대파의 중요한 휘발성 유기성분 중 하나로 대파의 향전구물질로부터 형성된 최루요소(LF)인 thiopropanal S-oxide로부터 propanal과 sulfide로 재배열되면서 생성된다. 또한 건대파에서 상당량 확인된 2-methyl-2-pentenal은 이렇게 생성된 propanal 두 분자로부터 aldol condensation과 계속되는 dehydration에 의해 형성된다(162).

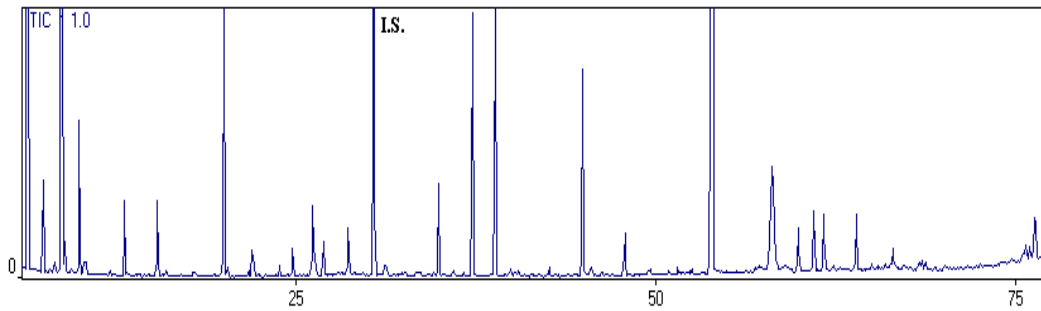


Fig. 6. GC/MS chromatogram of volatile components of dried Welsh onion.

Table 25. Volatile components identified from dried Welsh onion

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	5.73	769	Propanal	C ₃ H ₆ O	48	0.90	3.37
2	6.44	817	1-Propanethiol	C ₃ H ₈ S	76	16.77	63.06
3	7.53	868	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	1.20	4.50
4	8.35	902	3-Methyl butanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.17	0.63
5	8.71	915	Propylene sulfide	C ₃ H ₆ S	74	5.52	35.91
6	9.04	927	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	0.55	2.07
7	10.01	958	2,4-Dimethyl furan	C ₆ H ₈ O	96	2.17	8.15
8	10.38	970	3-Methyl-2-butanone	C ₅ H ₁₀ O	86	0.16	0.59
9	10.48	973	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.24	0.92
10	14.95	1071	Dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	94	0.06	0.23
11	15.45	1080	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	1.31	4.93
12	16.05	1090	2-Methyl-2-butenal	C ₅ H ₈ O	84	0.08	0.32
13	20.06	1157	2-Methyl-2-pentenal	C ₆ H ₁₀ O	98	6.23	23.44
14	22.06	1187	2,5-Dimethyl thiophene	C ₆ H ₈ S	112	0.49	1.83
15	24.85	1229	Methyl propyl disulfide	C ₄ H ₁₀ S ₂	122	0.45	1.68
16	26.24	1250	2,4-Dimethyl thiophene	C ₆ H ₈ S	112	1.38	5.19
17	26.46	1253	Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.23	0.91
18	27.00	1261	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.76	2.58
19	28.71	1285	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.84	3.17
<i>I.S.</i> ⁵⁾	<i>30.46</i>	<i>1310</i>	<i>Butylbenzene</i>	<i>C₁₀H₁₄</i>	<i>134</i>	-	-
20	31.36	1324	5-Methyl thiazole	C ₄ H ₅ NS	99	0.61	2.28
21	34.95	1377	Dimethyl trisulfide	C ₆ H ₁₄ S ₂	150	1.89	7.12
22	37.35	1406	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	6.18	23.24
23	38.92	1422	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	7.80	29.31
24	39.99	1432	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	0.31	1.16
25	40.51	1436	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.15	0.55

¹⁾Retention Time, ²⁾Retention Index, ³⁾Molecular Formular, ⁴⁾Molecular weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 25. Continued

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound Name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	44.99	1475	Methyl propyl trisulfide	C ₄ H ₁₀ S ₃	154	4.79	18.01
27	47.92	1498	2-Furyl ethyl ketone	C ₇ H ₈ O ₂	124	0.97	3.66
28	54.00	1672	Dipropyl trisulfide	C ₆ H ₁₄ S ₃	182	24.42	91.80
29	58.15	1744	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	7.51	28.24
30	59.97	1777	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl trisulfide	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	0.94	3.52
31	61.04	1795	(<i>E</i>)-Propenyl propyl trisulfide	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	1.34	5.02
32	61.72	1810	2-Tridecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	198	1.10	4.12
33	64.01	1862	1-(1-Methylethoxy)-2-propanone	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	1.22	4.58
34	66.55	1923	2-Tetradecanol	C ₁₄ H ₂₈ O	212	0.23	0.85
35	76.300	2193	5-Methyl-2-octyl(2H)furan-3-one	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	210	1.03	3.87
Total						100	390.81

¹⁾Retention Time, ²⁾Retention Index, ³⁾Molecular Formular, ⁴⁾Molecular weight.

Table 26. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried Welsh onion

Functional group	No.	Area %
Alcohols	3	1.01
Aldehydes	7	9.08
Esters	1	1.20
Ketones	5	4.48
S-Containing compounds	17	81.75
Miscellaneous	2	2.48
Total	35	100

4. 건부추의 휘발성 유기성분 분석

건조된 부추를 시료로 하여 SDE방법으로 유기성분을 추출한 후 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 6에, 동정한 성분과 이들의 상대적 농도는 Table 28에 나타내었다.

건부추(*Allium tuberosum*)에서는 총 43종의 화합물이 분리 동정되었으며, 황화합물 19종, alcohol류 9종, aldehyde류 9종, ester류 2종, 질소화합물 2종 그리고 기타화합물 2종으로 그 중 황화합물이 다량 검출되어 주요 화합물로 확인되었다. 관능기별로 확인된 총 peak area는 황화합물이 96.65%로 휘발성 유기성분의 대부분을 차지하였으며, aldehyde류 1.57%, alcohol류 0.83%, 질소화합물 0.41%, ester류 0.39%, 그리고 기타화합물 0.15% 순으로 함유되어 있는 것으로 나타났다(Table 29). 확인된 성분들 중에서 dimethyl trisulfide, (*Z*)-propenyl methyl trisulfide 및 dimethyl disulfide가 각각 314.88 mg/kg, 155.15 mg/kg 및 120.32 mg/kg으로 다량 함유되어 황화합물의 대부분을 차지하였으며(60.07%), 그 외 (*E*)-propenyl methyl disulfide (10.53%), allyl methyl disulfide(7.48%), 2-ethyl-1,2-dithi-5-ene(5.03%) 도 휘발성 유기성분의 조성에 큰 비중을 차지하였다. 이들 황화합물은 *Allium*속 식물의 독특한 향에 크게 기여하며 이들 식물이 분쇄될 때 비휘발성 전구체 S-alk(en)-ylcysteine sulfoxide류가 효소인 allinase의 작용으로 휘발성으로 변화되면서 발생된다. 황화합물 이외 9.54 mg/kg로 다량 함유되어 있는 것으로 확인된 (*E*)-2-hexanal은 green note로 특징지어지는 성분으로 세포벽의 주요성분인 불포화지방산이 lipoxygenase와 hydroperoxide lyase에 의해 분해·생성된 화합물로서 차잎이나 과일의 향기성분으로 알려져 있다(166-168). Park 등의 연구에서도 부추의 주요 휘발 성분은 황화합물이며, 특히 dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, (*Z*)-propenyl methyl trisulfide와 (*E*)-propenyl methyl disulfide를 다량 포함하고 있다고 보고 된 바 있다(152).

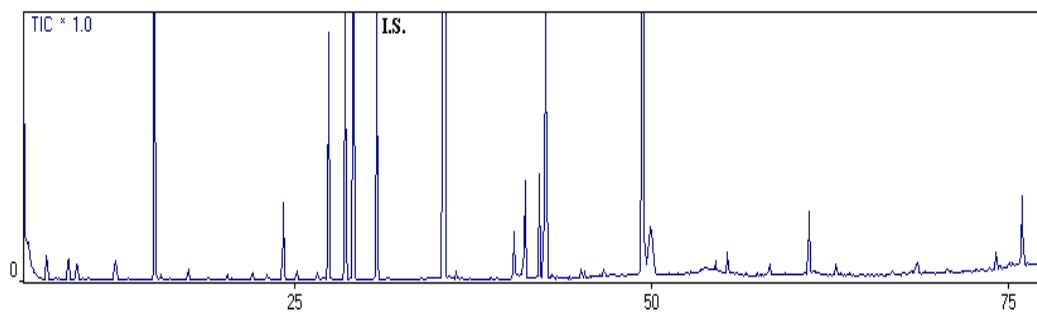


Fig. 7. GC/MS chromatogram of volatile organic components of dried leek.

Table 28. Volatile components identified from dried leek

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
1	6.3	813	Ethyl formate	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.09	0.87
2	6.7	832	2-Propenal	C ₃ H ₄ O	56	0.01	0.05
3	7.6	874	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.30	2.90
4	9.1	930	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	0.20	2.00
5	9.7	949	Allyl methyl sulfide	C ₄ H ₈ S	88	0.16	1.56
6	10.6	974	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.04	0.37
7	15.2	1073	Dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	94	12.24	120.32
8	15.6	1081	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.06	0.60
9	17.5	1113	2-Propen-1-ol	C ₃ H ₆ O	58	0.15	1.44
10	18.9	1137	2-Methyl-4-pentenal	C ₆ H ₁₀ O	98	0.03	0.32
11	20.3	1158	2-Methyl-2-pentenal	C ₆ H ₁₀ O	98	0.06	0.64
12	22.0	1184	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114	0.09	0.90
13	23.0	1198	6-Methyl-1-heptanol	C ₈ H ₁₈ O	130	0.08	0.76
14	24.2	1216	(<i>E</i>)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	1.13	11.09
15	25.1	1231	Methyl propyl disulfide	C ₄ H ₁₀ S ₂	122	0.10	0.99
16	26.5	1252	2,4-Dimethylthiophene	C ₆ H ₈ S	112	0.10	0.96
17	26.7	1254	1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	0.02	0.21
18	27.3	1263	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	3.95	38.80
19	28.5	1280	Allyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	7.48	73.48
20	29.1	1288	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	10.53	103.44
<i>I.S.</i> ⁵⁾	<i>30.7</i>	<i>1311</i>	<i>Butylbenzene</i>	<i>C₁₀H₁₄</i>	<i>134</i>	-	-
21	35.5	1381	Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	126	32.04	314.88
22	35.9	1386	(<i>Z</i>)-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	0.06	0.56
23	36.3	1392	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.11	1.07
24	38.7	1429	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	148	0.02	0.21
25	40.3	1455	Methional	C ₄ H ₈ OS	104	0.84	8.30

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight, ⁵⁾Internal Standard.

Table 28. Continued

No.	R.T. ¹⁾	R.I. ²⁾	Compound name	M.F. ³⁾	M.W. ⁴⁾	Area%	mg/kg
26	40.9	1463	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.04	0.44
27	41.1	1466	3-Ethyl-1,2-dithi-4-ene	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	1.54	15.17
28	42.1	1481	Diallyl disulfide	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	1.76	17.32
29	42.5	1487	3-Ethyl-1,2-dithi-5-ene	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	5.03	49.39
30	42.9	1493	2-Ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	130	0.04	0.41
31	45.0	1526	N,N-dimethylthioacetamide	C ₄ H ₉ NS	103	0.12	1.14
32	45.3	1531	Methyl propyl trisulfide	C ₄ H ₁₀ S ₃	154	0.11	1.06
33	46.3	1546	Furaneol	C ₆ H ₈ O ₃	128	0.04	0.44
34	46.6	1551	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.08	0.74
35	49.4	1592	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl trisulfide	C ₄ H ₈ S ₃	152	15.79	155.15
36	49.8	1598	(<i>E</i>)-Propenyl methyl trisulfide	C ₄ H ₈ S ₃	152	3.47	34.07
37	54.4	1675	S-Methyl methylthiosulfonate	C ₂ H ₆ O ₂ S ₂	126	0.12	1.19
38	54.8	1681	2-Butyl-4-methylthiazole	C ₈ H ₁₃ NS	155	0.03	0.34
39	55.3	1689	Cyclohexyl methyl sulfide	C ₇ H ₁₄ S	130	0.39	3.83
40	61.0	1792	Dially trisulfide	C ₆ H ₁₀ S ₃	178	0.98	9.62
41	62.9	1832	Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.12	1.18
42	68.7	1975	1-Phenyl-1-butanol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.16	1.59
43	74.1	2140	2,4,6-Trimethylpyrridine	C ₈ H ₁₁ N	121	0.29	2.86
Total						100.00	982.66

¹⁾Retention time, ²⁾Retention index, ³⁾Molecular formula, ⁴⁾Molecular weight.

Table 29. Relative content of functional groups in identified volatile components from dried leek

Functional group	No.	Area %
Alcohols	9	0.83
Aldehydes	9	1.57
Esters	2	0.39
S-Containing compounds	19	96.65
N-Containing compounds	2	0.41
Miscellaneous	2	0.15
Total	43	100

5. *Allium*속의 휘발성 황화합물 특성

건마늘, 건양파, 건대파 및 건부추의 휘발성 황화합물의 특성을 비교하기 위하여 각 시료에서 확인된 sulfide류를 Table 30에 요약하였다.

휘발성 황화합물들은 *Allium*속의 특징적인 냄새와 맛의 원인이 되는 성분으로 액포에 있는 효소 alliinase, S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide lyase(E.C. 4.4.1.4)가 식물의 분쇄과정에 의해 유리된 무취, 비휘발성의 향 전구물질인 S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide(ACSOs)류를 pyruvate, ammonia 그리고 수많은 alk(en)yl-thio-sulfinate류 즉, 휘발성 황화합물로 가수분해하여 생성된다(2,169,170).

Alliinase는 garlic(*A. sativum*), onion(*A. cepa*), leek(*A. porrum*), shallot(*A. ascalonicum*), Welsh onion(*A. fistulosum*), Chinese chives(*A. tuberosum*), rakkyo(*A. chinense*), ramson(*A. ursinum*)과 같은 *Allium*속의 많은 식물에서 발견되는 homodimeric glycoprotein으로, C-S lyase 활성을 가지고 있기 때문에 amino acid cysteine의 sulfoxide 유도체의 C_β-S_γ 결합을 분해할 수 있다(171).

Fig. 8은 alliinase에 의해 cystein sulfoxide 화합물이 휘발성 황화합물로 전환되는 과정을 도식한 것으로 두 개의 cystein sulfoxide 분자는 상응하는 sulfenic acid를 거쳐 하나의 휘발성 thiosulfinate를 생성하는데 이용된다(172-174).

이러한 thiosulfinate류에 존재하는 alkyl group의 형태에 따라 *Allium*속을 분류하는 방법이 되기도 하며 이러한 화학분류(chemotaxonomy) 정보의 형태는 종들 간의 유의적인 차이점을 나타낸다(175). 따라서 *Allium*속에서 확인되는 휘발성 황화합물(sulfide류)의 alkyl group을 통해서 전구물질의 함량정도를 평가할 수 있다.

마늘에서 확인되는 sulfide류의 주요 alkyl group은 allyl group으로 본 연구에서도 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide가 다량 확인되었으며 마늘에는 주로 (+)-S-(2-propenyl)-L-cysteine sulfoxide(ALLYLCSO, alliin)이 함유되어 있고 소량의 (+)-S-methyl-L-cysteine sulfoxide(MCSO, methiin)를 함유한다(2)는 보고와 일치

한다. 반면에 양파는 고농도의 (+)-S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide(PRENCISO, isoalliin)과 소량의 MCSO 및 (+)-S-propyl-L-cysteine sulfoxide(PCSO, propiin)를 함유하고 ALLYLCSO를 함유하지 않는 특징을 가지고 있으며(2), 본 연구결과에서도 양파의 휘발성 유기성분 중 dipropyl trisulfide(21.66%), methyl propyl trisulfide (15.61%), dimethyl trisulfide(4.95%)가 주요 황화합물로 확인되었다(Table 30). 대파에서도 dipropyl trisulfide, (*Z*)-와 (*E*)-propenyl propyl disulfide, propylene sulfide 등이 주요 화합물로 확인되었고 양파와 화학분류가 같은 것으로 확인되었다. PCSO는 부추의 특징적 화합물로 보고되어 있어(2), propyl group을 가진 황화합물이 다량 확인될 것으로 예상하였으나 본 연구에서는 methyl group을 가진 dimethyl trisulfide(32.04%), dimethyl disulfide(12.24%) 및 (*E*)-propenyl methyl disulfide (10.53%)가 주요 sulfide류로 확인되어 MCSO의 농도가 높을 것으로 판단된다. MCSO는 양배추와 신선한 양파 냄새를 발현하고, PCSO는 섭취시 신선한 양파의 황향을 제공하는 thiosulfinate류이다(176). 이러한 ACSOs는 천연에서 L-(+)-isomer만이 발견된다(173).

그 외 신선한 양파의 강력하고 뚜렷한 냄새를 나타내는 탄소 4개 이상의 thiosulfonate류는 본 연구에서 확인되지 않았으며 탄소 2개의 S-Methyl methyl-thiosulfonate가 건부추에서 미량 확인되었다. 위와 같은 결과는 이러한 화합물들의 낮은 증기압과 높은 수용성 기인되어 향기성분 추출시 증류되는 동안 용매층으로 전환되지 않고 수용층에 남아 있어 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분 분석에서 잘 동정되지 않는다는 연구결과와 일치하였다(162).

본 연구에서 확인된 건마늘, 건양파, 건대파 및 건부추의 휘발성 유기성분 총 함량은 각각 590.15, 213.45, 375.94 및 982.66 mg/kg였으며, 휘발성 황화합물은 각각 497.02, 184.25, 307.33 및 949.74 mg/kg으로 건부추에 생리활성을 나타내는 황화합물이 다량 함유된 것을 확인하였다.

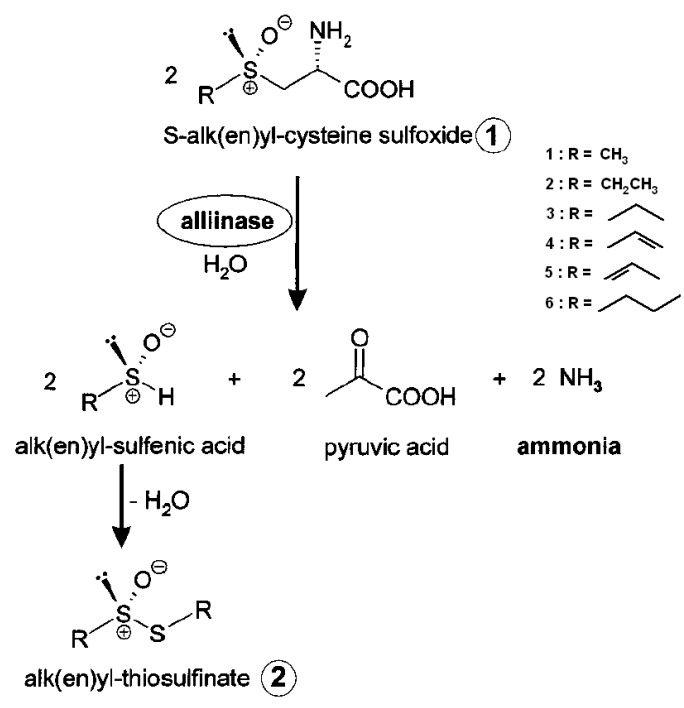


Fig. 8. Alliinase-catalyzed reaction of cysteine sulfoxides into thiosulfonates, pyruvic acid and ammonia. R = methyl, allyl, propyl.

Table 30. Relative content of sulfides in *Allium* spp.

No.	R.I. ¹⁾	Compound name	Peak area%			
			A ²⁾	B ³⁾	C ³⁾	D ⁴⁾
1	921	Propylene sulfide	-	0.25	5.52	-
2	950	Allyl methyl sulfide	0.34	-	-	0.16
3	1072	Dimethyl disulfide	0.11	0.87	0.06	12.24
4	1107	(<i>E</i>)-Propenyl propyl sulfide	0.01	-	-	-
5	1147	Diallyl sulfide	0.76	-	-	-
6	1193	Dipropenyl sulfide	0.01	-	-	-
7	1226	Methyl propyl disulfide	-	2.57	0.45	0.10
8	1261	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl disulfide	-	0.73	0.76	3.95
9	1281	Allyl methyl disulfide	3.70	0.28	-	7.48
10	1287	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	0.11	1.00	0.84	10.53
11	1379	Dimethyl trisulfide	0.19	4.95	1.89	32.04
12	1410	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl disulfide	-	1.76	6.18	-
13	1424	Allyl propyl disulfide	-	0.48	-	-
14	1430	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	0.48	2.28	7.80	0.02
15	1488	Diallyl disulfide	36.61	-	-	1.76
16	1532	Methyl propyl trisulfide	1.45	15.61	4.79	0.11
17	1584	Allyl methyl trisulfide	6.67	0.53	-	-
18	1628	Pentyl propyl disulfide	0.05	-	-	-
19	1668	Dipropyl trisulfide	-	21.66	24.42	-
20	1689	Cyclohexyl methyl sulfide	-	-	-	0.39
21	1741	Dimetyl tetrasulfide	-	1.88	-	-
22	1774	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl trisulfide	-	4.16	-	15.79
23	1794	(<i>E</i>)-Propenyl propyl trisulfide	-	6.51	-	3.47
24	1802	Diallyl trisulfide	33.73	-	-	0.98
Total			84.22	65.52	52.71	89.02

¹⁾Retention index, ²⁾Dried garlic, ³⁾Dried onion, ⁴⁾Dried Welsh onion, ⁵⁾Dried leek.

제 3 절 방사선 조사에 의한 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분 변화 분석

1. 방사선 조사된 건마늘의 휘발성 유기성분 변화 분석

가. 방사선 조사된 건마늘의 휘발성 유기성분

방사선 조사된 건마늘의 휘발성 유기성분을 SDE 추출법으로 추출하고 GC/MS로 분석하여 얻은 chromatogram을 Fig. 9에 나타내었으며, 확인된 휘발성 성분의 조성을 Table 31에 나타내었다.

먼저 1 kGy로 조사된 건마늘에서 26종의 S-containing compound류가 95.22%로 확인되어 가장 많은 함량을 나타냈으며, 7종의 aldehyde류는 0.59%, 각 4종의 alcohol류는 0.64% 및 ketone류는 0.12%, 각 3종의 N-containing compound류는 2.69% 및 ester류는 0.59%가 확인되었고, 2종의 기타화합물은 0.15% 확인되었다. 조사되지 않은 건마늘과 마찬가지로 주요 화합물은 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin 및 2-vinyl-4H-1,3-dithiin으로 확인되었으며 각각 124.1, 130.4, 11.3 및 4.9 mg/kg이었다. 극미량으로 확인되었던 1,1-diethoxyethane, 2-pentanol, 2-ethoxy propanal, di-1-propenyl sulfide, acetic acid, dimethyl sulfoxide 및 2-allyl-1,3-dioxolane은 1 kGy로 조사 후에 확인되지 않았다.

건마늘을 3 kGy로 조사한 후 확인된 S-containing compound류의 비율은 95.66%로 증가하였으며, alcohol류 및 N-containing compound류는 감소하였다. 황함유화합물류 중에서 주요 화합물인 diallyl disulfide 및 diallyl trisulfide는 각각 157.3, 191.1 mg/kg이었고 3-vinyl-4H-1,2-dithiin 및 2-vinyl-4H-1,3-dithiin은 각각 14.9, 6.5 mg/kg이었다. 1 kGy로 조사 후 확인되었던 휘발성 화합물 모두 확인되었으며, pyridine을 제외한 화합물의 함량은 증가하였으며, thiazole과 3-propenyl guaiacol이 추가로 동정되었다.

5 kGy로 조사된 건마늘의 휘발성 향기성분 중 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, 2-butyltetrahydrothiophene, allyl methyl sulfide 등의 황화합물이 95.35%로 27종이 동정되어 비조사 건마늘과 유사하였으며 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide는 각각 143.1, 168.4 mg/kg이었고, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin 및 2-vinyl-4H-1,3-dithiin의 함량은 각각 13.8, 6.0 mg/kg이었다. 또한 2,3-butanedione이 추가로 확인되어 가장 많은 화합물이 동정되었다.

10 kGy로 조사된 건마늘에서 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin 및 2-vinyl-4H-1,3-dithiin의 함량은 각각 173.9, 227.8, 7.5 및 5.8 mg/kg이었으며 전체의 77.06%를 차지하였다. 비조사시료와 1 kGy, 3 kGy 및 5 kGy로 조사된 건마늘에서 확인된 ethyl formate와 3-hydroxy-2-butanone은 동정되지 않았다. S-containing compound류의 비율은 97.76%로 조사 후 가장 높은 비율을 차지하였으며, 그 외 관능기별 비율은 1% 미만으로 확인되었다. 이중 조사 후 2% 이상을 차지하였던 N-containing compound류는 0.65%로 상당량 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 N,N-dimethyl ethaneamide의 함량이 약 9.0 mg/kg에서 2.5 mg/kg으로 감소되어 기인한 것으로 판단된다.

마늘의 생리활성 성분에 해당하는 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin 및 2-vinyl-4H-1,3-dithiin는 20 kGy로 조사된 건마늘에서 각각 123.5, 178.6, 5.8 및 4.5 mg/kg으로 확인되었다. S-containing compound류는 97.28%로 대부분을 차지하였고, alcohol류, aldehyde류, ester류, ketone류, N-containing compound류 및 기타화합물은 1% 미만이었다. 10 kGy와 마찬가지로 ethyl formate와 3-hydroxy-2-butanone은 동정되지 않았다.

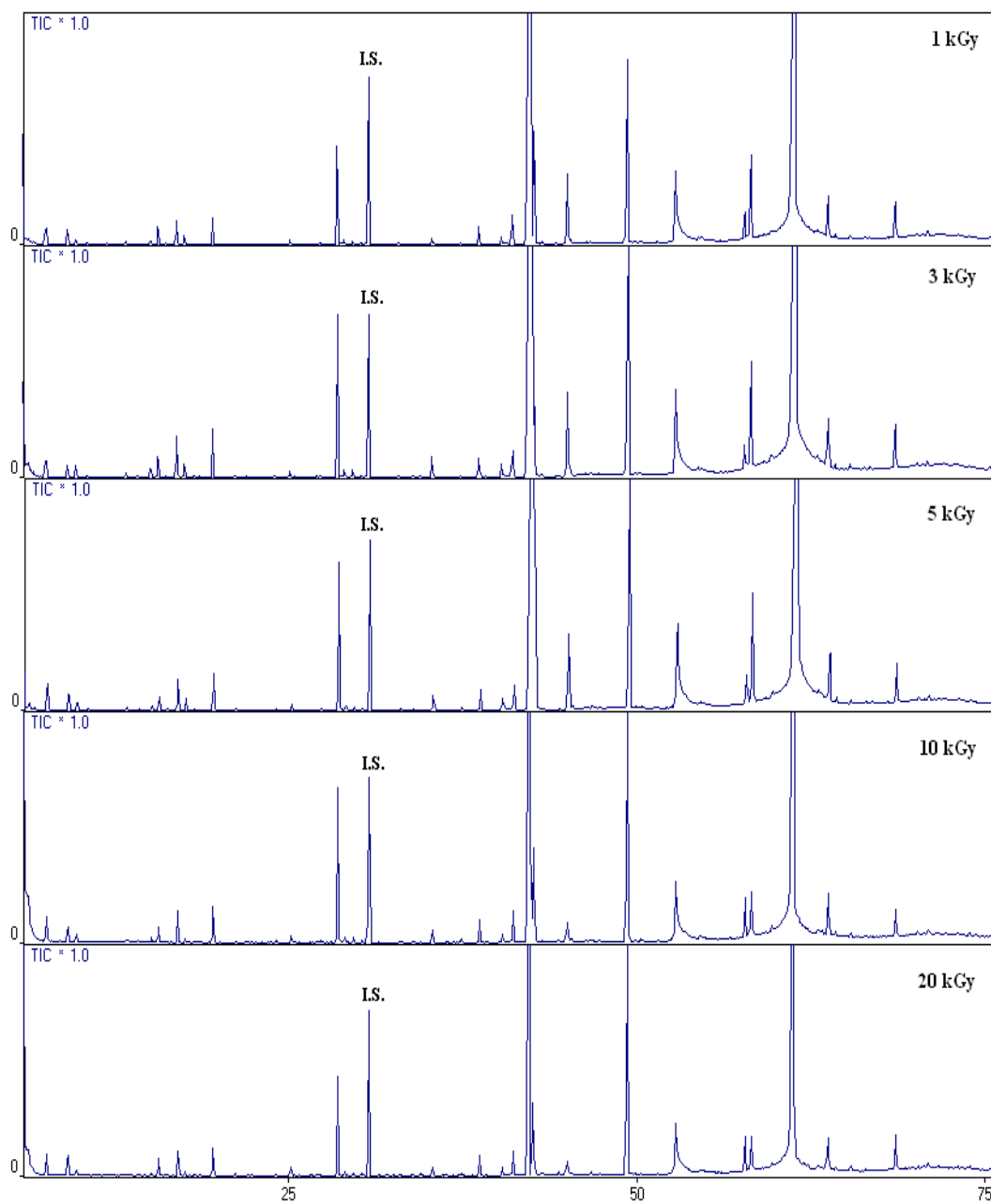


Fig. 9. GC/MS chromatograms of volatile organic components in irradiated dried garlic at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy.

Table 31. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried garlic at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

			(mg/kg)					
No.	R.I. ¹⁾	Compound name	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
1	812	Ethyl formate	3.44	0.21	0.36	0.41	-	-
2	831	2-Propenal	0.95	0.09	0.16	0.18	0.14	0.13
3	874	Ethyl acetate	7.33	1.46	1.51	2.51	2.02	1.94
4	879	1,1-Diethoxyethane	0.19	-	-	-	-	-
5	931	Ethanol	4.72	1.04	0.88	1.46	1.19	1.50
6	950	Allyl methyl sulfide	1.98	0.35	0.83	0.74	0.65	0.49
7	975	2,3-Butanedione	0.16	0.17	-	0.17	0.26	0.24
8	1039	2-Butenal	0.16	0.24	0.41	0.30	0.24	0.24
10	1056	2-Methyl-4-pentenal	0.08	0.06	0.14	0.09	0.19	0.18
9	1058	3-Hexanone	-	-	0.04	0.06	0.09	-
11	1072	Dimethyl disulfide	0.64	0.24	0.80	0.50	0.47	0.26
12	1081	Hexanal	1.07	1.44	1.87	1.13	1.48	1.61
13	1091	2-Methyl-2-butenal	0.13	0.08	0.13	0.10	0.12	0.24
14	1104	2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadiene	1.62	2.05	3.81	2.77	3.27	2.57
15	1107	(<i>E</i>)-Propenyl propyl sulfide	0.08	0.05	0.09	0.07	0.14	0.08
16	1114	2-Propenol	1.55	0.87	1.30	1.09	0.41	0.40
17	1124	2-Pentanol	0.06	-	-	-	-	-
18	1125	(<i>E</i>)-3-Penten-2-one	-	0.06	0.12	0.12	0.18	0.18
19	1147	Diallyl sulfide	4.47	2.41	4.59	3.36	3.99	3.02
20	1172	3-Buten-1-ol	-	0.03	0.14	0.14	0.27	0.23
21	1184	Pyridine	-	0.08	0.10	0.07	0.04	0.14
22	1188	2-Ethoxy propanal	0.14	-	-	-	-	-
23	1193	Di-1-propenyl sulfide	0.06	-	-	-	-	-
24	1215	Thiazole	-	-	0.14	0.13	0.20	0.16
25	1232	2-Pentyl furan	0.62	0.40	0.60	0.50	0.72	0.89

¹⁾Retention index.

Table 31. Continued

			(mg/kg)					
No.	R.I. ¹⁾	Compound name	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
26	1261	2,2'-Bi-1,3-dioxolane	0.12	-	-	-	-	-
27	1264	1,3-Dithiane	0.19	0.15	0.18	0.14	0.27	0.16
28	1281	Allyl methyl disulfide	21.82	10.71	21.46	17.12	19.40	12.13
29	1284	3-Hydroxy-2-butanone	0.11	0.15	0.20	0.16	-	-
30	1287	Methyl propenyl disulfide	0.66	0.44	0.73	0.49	0.55	0.27
31	1298	3-Methyl pyridine	0.18	0.38	0.76	0.37	0.52	0.32
<i>I.S.²⁾</i>	<i>1312</i>	<i>Butylbenzene</i>	-	-	-	-	-	-
32	1322	(<i>E</i>)-2-Heptenal	0.04	0.06	0.10	0.05	0.19	-
33	1379	Dimethyl trisulfide	1.10	0.67	2.37	1.63	1.80	1.04
34	1409	2-Ethylthiacyclohexane	0.18	0.17	0.18	0.31	0.34	0.25
35	1430	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	2.84	2.00	2.34	2.37	2.74	2.21
36	1454	Acetic acid	1.11	-	-	-	-	-
37	1455	3-Methylthiopropional	-	0.99	1.63	1.35	1.22	1.07
38	1467	2-Vinyl-1,3-dithiane	6.91	3.64	3.61	3.31	4.13	3.17
39	1488	Diallyl disulfide	216.04	124.18	157.34	143.14	173.90	123.51
40	1490	3-Allylthiopropionic acid	18.22	11.64	12.62	10.36	11.50	9.48
41	1491	Dithiacyclopentane	-	0.11	0.11	0.12	0.49	0.40
42	1497	Octylcyclohexane	-	0.16	0.21	0.15	0.30	0.20
43	1516	1H-Pyrrole	-	-	0.15	0.17	0.33	0.47
44	1523	Benzaldehyde	-	0.16	0.29	0.35	0.38	0.54
45	1527	N,N-Dimethyl-ethanethioamide	7.96	9.38	12.25	9.61	2.57	1.92
46	1532	Methyl propyl trisulfide	8.56	0.28	0.60	0.38	0.33	0.36
47	1584	Dimethyl sulfoxide	0.29	-	-	-	-	-
48	1589	2-Allyl-1,3-dioxolane	0.36	-	-	-	-	-
49	1594	2-Butyltetrahydrothiophene	39.34	25.66	49.04	41.19	49.30	36.51
50	1607	2-Propenyl-1,3-dithiolane	0.09	0.12	0.21	0.18	0.44	0.44

¹⁾Retention index, ²⁾Internal standard.

Table 31. Continued

No.	R.I. ¹⁾	Compound name	(mg/kg)					
			Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
51	1628	Pentyl propyl disulfide	0.30	-	-	-	-	-
52	1649	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	8.14	17.89	22.12	26.29	18.24	15.34
53	1734	3-Methyl-1,2,4-thiazol-5-amine	4.15	3.07	3.15	3.32	5.50	4.58
54	1739	3-Thiophene-2-carboxaldehyde	0.54	0.49	0.49	1.23	0.56	0.46
55	1743	3-Vinyl-4H-1,2-dithiin	13.21	11.33	14.95	13.81	7.50	5.86
56	1802	Diallyl trisulfide	199.08	130.46	191.19	168.48	227.88	178.64
57	1854	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	5.39	4.94	6.56	6.09	5.81	4.59
58	1865	Guaiacol	-	0.35	0.27	0.63	0.47	0.19
59	1974	2-Methoxy-5-methylthiophene	3.77	4.64	6.18	4.67	4.46	5.62
60	2175	p-Propenyl guaiacol	-	-	0.48	0.34	0.36	-
61	2219	Methyl palmitate	-	0.49	0.52	0.34	0.25	0.27
Total			590.15	376.08	530.31	474.05	557.80	424.50

Table 32. Relative content of functional groups in identified volatile components from unirradiated and irradiated dried garlic at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

Functional group	Irradiation dose (kGy)											
	0		1		3		5		10		20	
	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%
Alcohols	3	1.07	4	0.61	5	0.57	5	0.77	5	0.49	4	0.54
Aldehydes	7	0.43	8	0.81	7	0.59	7	0.46	8	0.69	7	0.95
Esters	2	1.82	3	0.58	3	0.45	3	0.69	2	0.40	2	0.52
Ketones	2	0.05	4	0.12	3	0.07	3	0.07	3	0.10	2	0.1
S-Compounds	25	92.33	24	94.56	25	94.92	26	95.11	24	96.89	24	96.31
N-Compounds	2	1.38	3	2.62	5	2.53	5	2.19	5	0.66	5	0.71
Miscellaneous	7	2.92	3	0.70	3	0.87	3	0.71	3	0.77	3	0.87
Total	48	100	49	100	51	100	52	100	50	100	47	100

나. 방사선 조사에 의한 건마늘의 휘발성 유기성분 변화

1, 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건마늘에서 각각 49, 51, 52, 49 및 46종의 휘발성 향기성분을 확인하였다. 방사선 조사 후 alcohol류, ester류의 비율이 1%이상에서 1%미만으로 감소하였고, S-containing compound류는 92%에서 94%이상으로 증가하였으며 aldehyde류도 약간 증가하였다. N-Containing compound류는 5 kGy까지 2% 이상을 차지하였다가 10 kGy부터 0.7%로 감소하였고, ketone류의 비율은 조사 후에도 조사 전과 차이가 없는 것으로 나타났다(Table 32).

조사된 건마늘에서 동정된 화합물 중 3-hexanone, (*L*)-3-penten-2-one, 3-buten-1-ol, 3-methyl thiopropanal, dithiacyclopentane, octylcyclohexane, 1H-pyrrole, benzaldehyde, guaiacol, methyl palmitate 등 11종의 화합물이 추가로 확인되었다. 조사된 건마늘에서 추가로 확인된 화합물 중 benzaldehyde와 dithiacyclopentane은 조사선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그 외 acetic acid, 2-allyl-1,3-dioxolane, dimethyl sulfoxide, Pentyl propyl disulfide 등 11종의 화합물이 조사 후에 소실되었으며, 3-hydroxy-2-butanone은 10 kGy 조사 후에 소실되었다.

마늘의 특이적인 향기를 주고 약리작용을 하는 S-containing compound류의 비율은 조사 후 증가하였으나, 주요화합물의 총 함량은 감소하는 경향을 나타내었다. 주요 화합물인 diallyl disulfide에 대한 diallyl trisulfide의 비율이 1.09에서 0.65로 지속적으로 감소하여 diallyl trisulfide의 함량이 diallyl disulfide 보다 높게 확인되었으며, 조사된 건마늘의 향기성분에서는 diallyl trisulfide의 영향이 더 클 것으로 나타났다. 또한 3-vinyl-4H-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin의 비율도 조사 후 감소하여 3-vinyl-4H-1,2-dithiin으로의 전환이 감소하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과에 따라 diallyl disulfide에 대한 diallyl trisulfide의 비율과 3-vinyl-4H-1,2-dithiin에 대한 2-vinyl-4H-1,3-dithiin의 비율은 건마늘의 방사선 조사 marker로서의 가능성을 제시해 준다(Fig. 10).

1, 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건마늘로부터 확인된 휘발성 유기성분의 함량은 각각 376.08, 530.30, 474.05, 557.80 및 424.50 mg/kg으로 조사에 의한 휘발성 성분의 추출효율은 상관성이 없는 것으로 나타났다. 따라서, 조사 후 휘발성 성분의 추출효율과 상관성은 낮았으나, 위생화 처리효과, 에너지 효율 및 유용성분의 추출 효율을 고려할 때 3 kGy가 건마늘의 위생화처리 목적으로 사용될 수 있는 적정선량으로 판단된다.

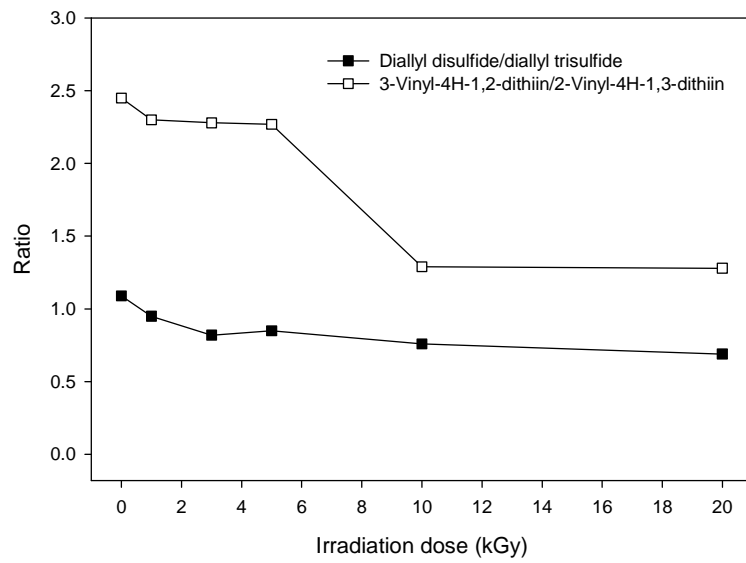


Fig. 10. Ratio changes of major volatile components of dried garlic by irradiation doses.

2. 방사선 조사된 건양과의 휘발성 유기성분 변화 분석

가. 방사선 조사된 건양과의 휘발성 유기성분

방사선 조사된 건양과로부터 SDE 추출법으로 휘발성 유기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하였으며, chromatogram은 Fig. 11, 휘발성 유기성분의 조성은 Table 33에 나타내었다.

1 kGy로 조사된 건양과에서는 35종의 휘발성 성분이 동정되었으며, 관능기별로는 S-containing compound류가 휘발성 유기성분의 87.37%로 대부분을 차지하였으며, aldehyde류 4.39%, alcohol류 4.25%, ester류 2.42%순으로 확인되었다. 주요 휘발성 유기성분으로는 dipropyl trisulfide와 1-propanethiol이 확인되었으며 각각 39.0, 18.3%로 휘발성 유기성분의 대부분을 차지하였다. Dimethyl trisulfide, propenyl propyl disulfide, methyl propyl trisulfide, 그리고 propenyl propyl trisulfide 등의 S-containing compound류가 상당량 확인되어 조사된 건양과의 휘발성 유기성분을 구성하였으며, 또한 ethanol과 2-methyl-2-pentenal이 각각 16.7, 16.2 mg/kg로 1 kGy로 조사된 건양과의 주요 화합물로 확인되었다.

3 kGy로 조사된 건양과에서 확인된 휘발성 성분 중에서 S-containing compound류 89.47%, alcohol류 4.12%, aldehyde류 3.51%, ester류 1.17%, ketone류 0.13%로 S-containing compound류의 함량이 다른 비조사와 조사된 건양과에서 확인된 S-containing compound류의 함량 중 가장 높은 것을 확인하였다. 건양과의 주요 성분인 dipropyl trisulfide와 1-propanethiol은 3 kGy의 방사선 조사 후에 각각 45.56 (196.9 mg/kg), 11.45%(49.4 mg/kg)를 나타내어 전체 휘발성 유기성분에서 차지하는 비율은 1 kGy로 조사한 시료와 유사하였으나 dipropyl trisulfide가 차지하는 비율이 증가하였다. Methyl propyl trisulfide와 dipropyl disulfide도 각각 휘발성 유기성분의 8.4, 7.7%로 상당량 함유되어 있었으며, ethanol과 2-methyl-2-pentenal 또한 주요

성분으로 확인되었다.

5 kGy로 방사선 조사된 건양과에서 35종의 휘발성 유기성분을 확인하였으며 휘발성 성분의 조성이 3 kGy로 조사된 건양과와 유사하였다. 휘발성 유기성분들의 상대적 peak area%를 관능기에 따라 분류하면 S-containing compound류 88.24%, aldehyde류 4.62%, alcohol류 3.58%, ester류 1.51%, ketone류 0.57% 및 기타화합물 1.48% 순으로 확인되었다. 주요 휘발성 성분인 dipropyl trisulfide, 1-propanthiol, dipropyl disulfide 및 methyl propyl trisulfide의 구성 비율은 41.7(175.4 mg/kg), 14.5 (60.8 mg/kg), 6.1(25.7 mg/kg) 및 5.9%(24.86 mg/kg)로 확인되었다.

10 kGy로 방사선 조사된 건양과에서는 37종의 휘발성 성분이 동정되었고, 주요 휘발성 성분도 다른 시료와 유사한 경향을 나타내었다. 확인된 성분의 peak area%를 비교해 보면 S-containing compound류가 81.74%로 상당 부분 감소하였으며, 반면에 aldehyde류, ester류, alcohol류는 각각 7.07%, 5.43%, 4.35%로 그 비율이 증가하였다.

20 kGy 건양과에서는 S-containing compound류 83.83%, aldehyde류 5.51%, alcohol류 5.40%, ester류 2.77% 그리고 ketone류 0.73%의 조성을 나타내었고, 주요 휘발성 유기성분도 다른 시료와 동일하였으며 1-propanethiol은 89.05 mg/kg으로 건양과 시료에서 가장 높은 함량을 나타내었다. 이외 비조사 시료에서 확인되지 않은 3-pentene-2-one, methyl 5-hexenoate, hexanol 및 furfural 등이 추가로 동정되었다.

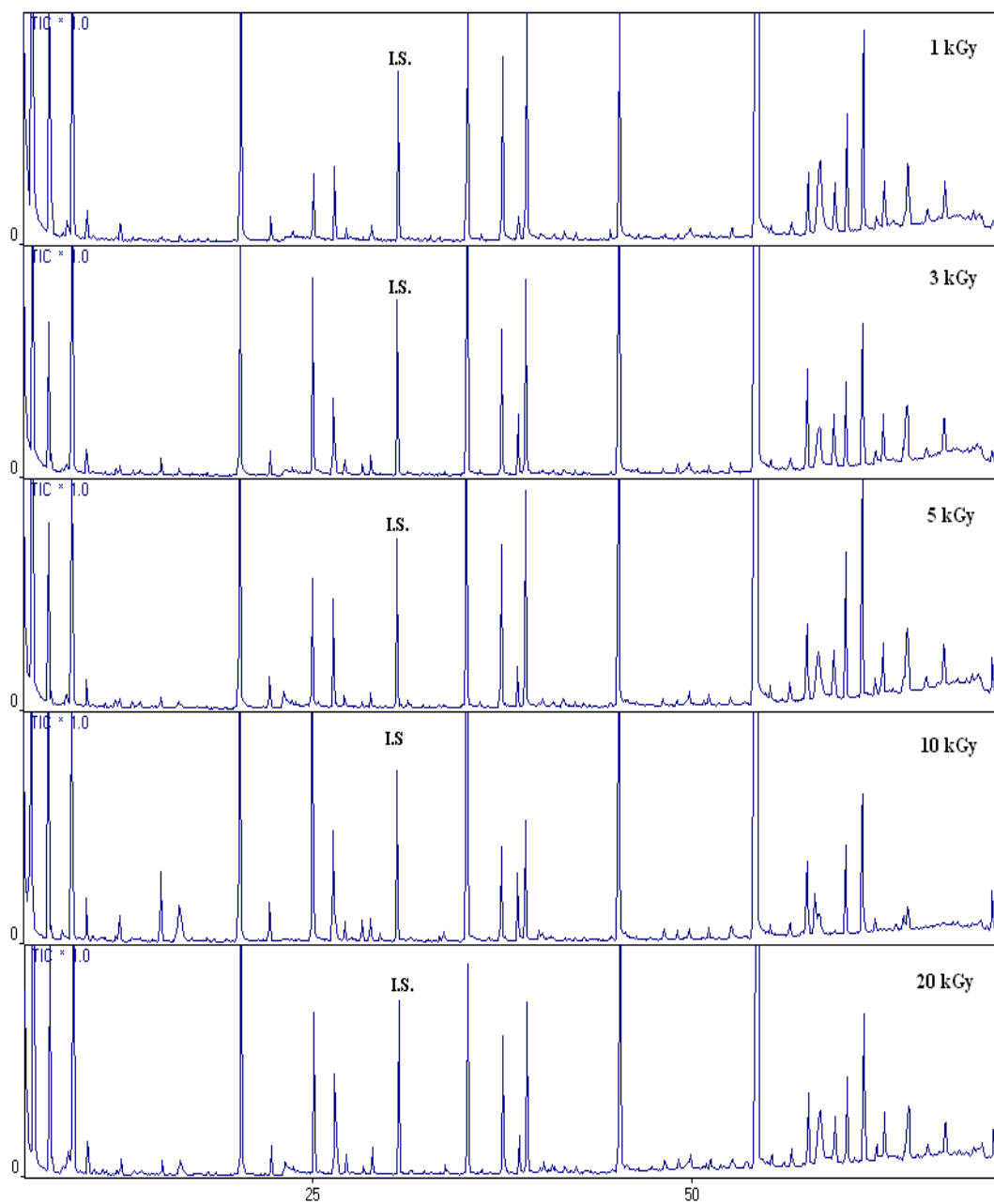


Fig. 11. GC/MS chromatograms of volatile organic components in irradiated dried onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy.

Table 33. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

			(mg/kg)					
No.	R.I. ¹⁾	Compound name	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
1	815	Ethyl formate	-	-	-	-	1.53	-
2	826	1-Propanethiol	27.81	71.98	49.41	60.79	44.71	89.05
3	878	Ethyl acetate	3.84	9.86	5.04	6.32	20.89	10.13
4	885	Diethyl acetal	0.41	1.33	0.41	0.45	0.43	0.47
5	911	Methyl propyl sulfide	-	0.15	0.07	0.16	0.30	-
6	921	Propylene sulfide	0.51	0.75	0.20	0.41	-	0.95
7	934	Ethanol	9.20	16.72	17.56	15.00	16.08	18.33
8	961	2,4-Dimethylfuran	0.71	1.09	0.92	1.05	1.63	1.30
9	971	2-Pentanone	-	0.17	0.09	0.11	0.14	0.21
10	985	3-Pentene-2-one	-	-	-	-	-	0.18
11	1032	2,2-Dimethyl heptane	-	-	0.26	-	-	-
12	1070	Dimethyl disulfide	1.86	0.17	0.67	0.47	3.33	0.69
13	1088	2-Pentenal	0.26	0.24	0.42	0.24	4.88	0.45
14	1109	1-Penten-3-ol	-	0.28	-	-	-	-
15	1122	2-Pentanol	0.13	0.09	0.22	0.11	0.28	0.16
16	1157	2-Methyl-2-pentenal	13.20	16.27	15.78	18.80	24.02	19.44
17	1186	2,5-Dimethyl thiophene	1.18	1.30	1.32	1.81	2.11	1.63
18	1226	Methyl propyl disulfide	5.46	3.91	10.84	7.35	26.65	9.65
19	1249	2,4-Dimethyl thiophene	3.28	4.39	4.33	6.27	6.54	5.84
20	1250	1-Pentanol	-	-	-	-	0.71	0.95
21	1261	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl disulfide	1.54	0.63	0.71	0.58	1.10	1.13
22	1274	Allyl methyl disulfide	0.61	-	0.48	0.24	1.21	0.39
23	1284	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	2.11	0.68	0.99	0.78	1.37	1.45
<i>I.S.</i> ²⁾	1308	<i>Butylbenzene</i>	-	-	-	-	-	-
24	1339	Hexen-3-ol	-	0.38	-	-	-	-
25	1352	Methyl 5-hexenoate	-	-	-	-	-	0.39

¹⁾Retention index, ²⁾Internal standard.

Table 33. Continued

No.	R.I. ¹⁾	Compound name	(mg/kg)					
			Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
26	1353	Hexanol	-	-	-	-	-	0.38
27	1376	Dipropyl disulfide	10.50	18.77	33.58	25.70	37.83	14.00
28	1410	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl disulfide	3.74	11.70	8.71	10.05	5.51	8.19
29	1424	Allyl propyl disulfide	1.02	1.48	-	-	3.85	2.18
30	1435	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	4.84	14.90	11.85	13.77	7.27	10.67
31	1445	Acetic acid	-	0.40	0.26	0.18	0.66	0.43
32	1449	1-Octen-3-ol	-	-	-	-	0.39	0.54
33	1456	Furfural	-	-	-	-	-	0.34
34	1460	Diallyl disulfide	-	0.29	0.30	0.37	-	0.46
35	1527	Methyl propyl trisulfide	33.11	19.07	36.24	24.86	37.57	25.79
36	1570	1-Furyl ethyl ketone	-	-	-	-	-	0.68
37	1583	Allyl methyl trisulfide	1.13	-	0.47	0.51	0.26	0.76
38	1584	Pentyl propyl disulfide	-	-	-	-	0.63	-
39	1595	3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolane	2.77	1.04	0.60	0.63	0.53	0.66
40	1640	2-Acetyl thiazole	-	1.03	0.60	0.84	0.75	0.68
41	1668	Dipropyl trisulfide	45.97	158.85	196.68	175.39	133.67	108.77
42	1725	(<i>Z</i>)-3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	3.45	4.31	7.02	5.51	4.91	5.60
43	1735	(<i>E</i>)-3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	3.69	8.48	3.20	6.15	1.77	6.16
44	1741	Dimethyl tetrasulfide	4.00	-	-	-	-	-
45	1758	5,6-Hydro-2,4,6-trimethyl-4H-1,3,5-dithiazine	2.32	4.56	4.97	3.98	-	4.27
46	1774	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl trisulfide	9.19	7.80	5.56	9.67	6.04	5.95
47	1794	(<i>E</i>)-Propenyl propyl trisulfide	14.29	13.73	9.18	16.12	9.11	9.79
48	1885	2-Tridecanone	0.64	-	-	-	-	-
49	1998	2-Hexyl-5-methyl-[2H]furan-3-one	0.75	0.38	0.55	2.27	2.50	1.68
Total			213.52	397.18	429.49	416.94	411.16	370.77

¹⁾Retention index.

Table 34. Relative content of functional groups in identified volatile components from unirradiated and irradiated dried onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

Functional group	Irradiation dose (kGy)											
	0		1		3		5		10		20	
	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%
Alcohols	2	4.37	4	4.25	2	4.12	2	3.58	5	4.35	5	5.40
Aldehydes	3	6.51	3	4.39	3	3.51	3	4.62	3	7.07	4	5.51
Esters	1	1.81	1	2.42	1	1.17	1	1.51	2	5.43	2	2.77
Ketones	2	0.66	2	0.12	2	0.13	2	0.57	2	0.65	4	0.73
S-compounds	22	85.22	22	87.37	22	89.47	22	88.24	22	81.74	22	83.83
Miscellaneous	2	1.43	3	1.45	5	1.60	5	1.48	3	0.76	4	1.76
Total	32	100	35	100	35	100	35	100	37	100	41	100

나. 방사선 조사에 의한 건양과의 휘발성 유기성분 변화 분석

건양과에서 분리 동정된 휘발성 향기성분은 조사되지 않은 건양과에서 총 32종이 있으며, 1, 3, 5, 10, 20 kGy의 조사선량별로 각각 35종, 35종, 35종, 37종 및 41종의 휘발성 유기화합물이 확인되었다.

방사선 조사된 건양과에서 선량별 분리·동정된 휘발성 향기성분은 비조사 건양과와 유사한 조성을 보였으며, 조사선량이 증가할수록 aldehyde류, ester류 그리고 S-containing compound류의 비율이 변화되는 것을 확인하였다. 주요 화합물로 확인된 2-methyl-2-pentenal은 비조사 시료와 방사선 조사된 시료에서 선량이 증가될수록 그 함량이 증가하다가 20 kGy의 고선량에서 감소하는 경향을 보였으며, 많은 함량은 아니지만 2,4-dimethyl furan 또한 같은 경향을 보였다(Fig. 12). 휘발성 함황 화합물 중 2,4-dimethyl thiophene은 선량이 증가할수록 점차 증가하였고, 반면에 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane은 점차 감소하는 경향을 보였다. 특이적으로 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, dipropyl trisulfide 및 dimethyl trisulfide는 3 kGy의 선량까지 증가하다가 점차 선량이 증가될수록 감소하는 것을 확인하였다.

Dimethyl tetrasulfide와 2-tridecanone은 방사선 조사 후 소실되어 조사시료에서 확인되지 않았으며, 2-pentanone과 2-acetyl thiazol은 방사선 조사 후 확인된 화합물로 함량과 조사선량 사이의 상관성은 없었다.

조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 향기성분의 함량은 비조사 시료에서는 308.0 mg/kg이었고, 1, 3, 5, 10, 20 kGy에서는 각각 397.2, 429.5, 416.9, 411.2, 370.8 mg/kg으로 3 kGy까지는 증가하다가 선량이 증가될수록 그 전체적인 휘발성 유기성분이 감소하는 경향을 보였다. 마찬가지로 조사 후 휘발성 성분의 추출효율과 상관성은 낮았으나, 위생화 처리효과, 에너지 효율 및 유용성분의 추출효율을 고려할 때 3 kGy가 건양과의 위생화처리 목적으로 사용될 수 있는 적정 조사선량으로 판단된다.

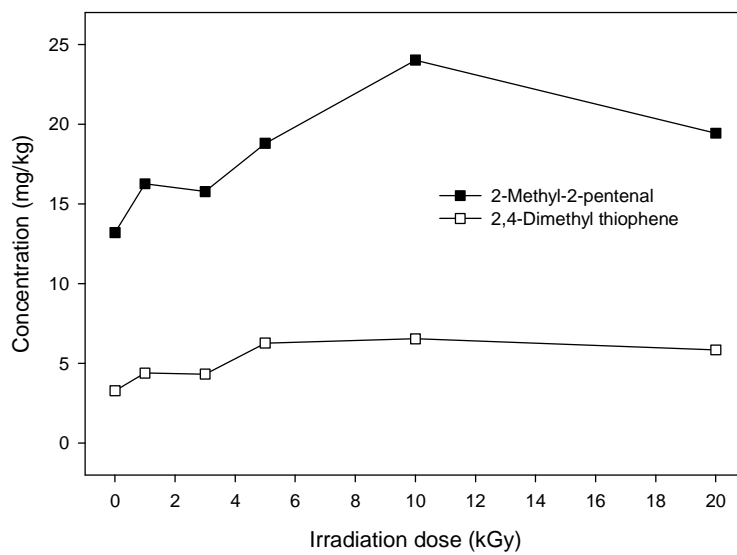
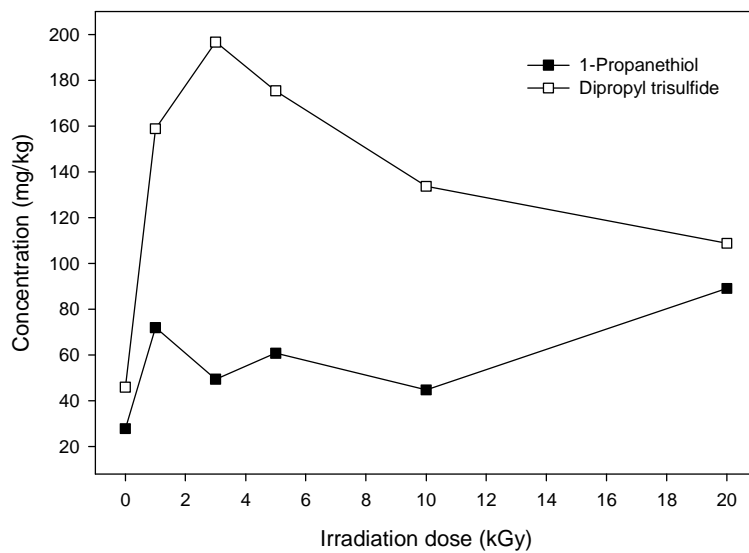


Fig. 12. Quantitative variation of major volatile components of dried onion by irradiation doses.

3. 방사선 조사된 건대파의 휘발성 유기성분 변화 분석

가. 방사선 조사된 건대파의 휘발성 유기성분

1, 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건대파로부터 휘발성 유기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하였으며, 분석하여 얻은 chromatogram은 Fig. 13에 나타내었고, 조사선량별 휘발성 유기성분의 조성은 Table 35에 나타내었다.

1 kGy로 조사된 건대파에서는 총 33종의 휘발성 유기성분이 확인되었고, 관능기에 따라 S-containing compound류 67.53%, aldehyde류 20.7%, ketone류 5.29%, alcohol류 1.49%, ester류 1.42% 및 기타 3.57% 순이었으며 각각 16종, 6종, 5종, 3종, 1종 및 2종이 확인되었다. 1-Propanethiol, propylene sulfide, propenyl propyl disulfide, methyl propyl trisulfide 그리고 dipropyl trisulfide 등의 S-containing compound류가 주요 향기 성분임을 확인하였고, 또한 2-methyl-2-pentenal과 2,4-dimethyl furan이 각각 11.5 mg/kg, 56.3 mg/kg로 1 kGy로 조사된 건대파에서 주요 화합물로 확인되었다.

3 kGy로 조사된 건대파에서는 S-containing compound류 62.89%, aldehyde류 19.14%, ketone류 12.78%, ester류 1.51%, alcohol류 1.28% 및 기타 2.40% 순으로 휘발성 유기성분을 구성하였다. 또한 1 kGy로 조사된 건대파에서 확인된 주요 휘발성 향기성분 외에 nonanal이 확인되었으며 함량은 1.22 mg/kg로 미량이었다.

5 kGy의 선량으로 조사된 건대파에서 확인된 주요 화합물들은 1 kGy에서와 유사하게 나타났다. 또한 향기 성분들의 상대적 peak area%를 관능기에 따른 분류에 의하면 S-containing compound류 56.44%, ketone류 20.38%, aldehyde류 16.76%, alcohol류 2.49%, ester류 1.94% 및 기타 1.99%의 조성으로 나타났으며 2-tridecanone의 함량이 증가하여 ketone류가 차지하는 비율이 증가하였다. 3 kGy로 조사된 시료에서부터 동정된 nonanal은 1.02 mg/kg으로 확인되었다.

10 kGy로 조사된 건대파에서 확인된 화합물은 총 34종이었으며, 황화합물류가 75.24%로 방사선 조사 후 감소하던 비율이 10 kGy의 조사 시료에서 증가하였다. 그 밖에 aldehyde류, ketone류, alcohol류 및 ester류는 각각 15.18%, 4.59%, 1.18% 및 1.08%을 차지하였으며 기타 2종의 화합물이 2.73%로 확인되었다. 건대파의 주요 황화합물 중에서 methyl propyl disulfide, (*Z*)- 및 (*E*)-propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, methyl propyl trisulfide, dipropyl trisulfide가 5 kGy로 조사된 건대파와 비교하여 최저 2.4에서 최고 12배 정도 높은 함량으로 확인되었다.

20 kGy로 조사된 건대파에서 34종의 휘발성 성분을 확인하였고, S-containing compound류가 76.48%로 대부분을 차지하였으며, aldehyde류 11.35%, ketone류 7.93%, alcohol류 1.87%, ester류 0.77% 및 기타 1.60%의 조성을 나타내었다. 10 kGy로 조사된 건대파에서와 마찬가지로 주요 휘발성 유기성분 중에서 (*Z*)-propenyl propyl disulfide가 88.66 mg/kg으로 비조사 시료와 비교하여 약 34배 정도로 높은 함량으로 확인되었으며 dimethyl trisulfide, methyl propyl trisulfide도 각각 47.75, 69.96 mg/kg으로 높게 나타났다.

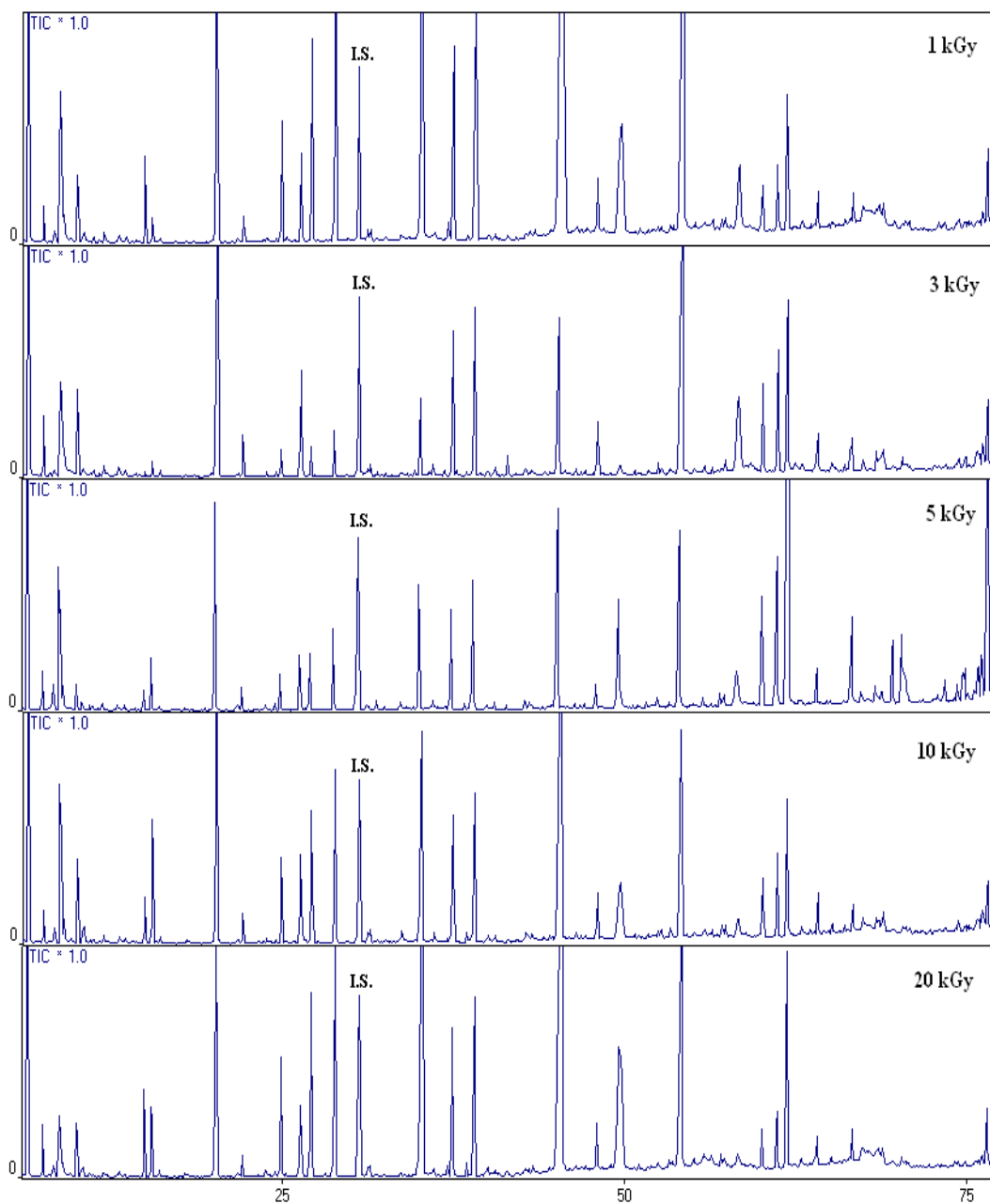


Fig. 13. GC/MS chromatograms of volatile organic components in unirradiated and irradiated dried Welsh onions at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy.

Table 35. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried Welsh onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

		(mg/kg)						
No.	R.I. ¹⁾	Compound name	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
1	769	Propanal	3.37	9.94	7.71	10.00	9.43	5.17
2	817	1-Propanethiol	63.06	48.37	54.15	36.52	53.84	23.68
3	868	Ethyl acetate	4.50	4.88	5.18	5.40	5.55	3.74
4	902	3-Methyl butanal	0.63	0.59	0.78	1.49	0.90	0.77
5	915	Propylene sulfide	35.91	43.71	50.69	39.05	36.14	21.28
6	927	Ethanol	2.07	3.30	1.90	2.22	3.33	5.94
7	958	2,4-Dimethyl furan	8.15	11.56	7.43	4.23	11.59	6.95
8	970	3-Methyl-2-butanone	0.59	0.79	1.17	1.20	0.99	0.46
9	973	Pentanal	0.92	0.79	0.88	1.09	1.39	0.96
10	1071	Dimethyl disulfide	0.23	1.01	0.29	0.28	7.29	4.76
11	1080	Hexanal	4.93	3.08	3.61	6.45	10.38	8.40
12	1090	2-Methyl-2-butenal	0.32	0.46	0.36	0.71	0.96	0.27
13	1157	2-Methyl-2-pentenal	23.44	56.32	51.33	25.38	54.30	38.91
14	1187	2,5-Dimethyl thiophene	1.83	3.41	1.97	1.91	2.88	1.49
15	1229	Methyl propyl disulfide	1.68	3.44	1.20	2.45	11.56	7.64
16	1250	2,4-Dimethyl thiophene	5.19	9.84	7.19	5.64	8.49	5.64
17	1253	Pentanol	0.91	0.68	0.63	1.17	1.13	0.71
18	1261	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl disulfide	2.58	6.45	2.10	1.95	19.58	88.66
19	1285	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	3.17	8.80	3.32	2.30	27.75	28.03
<i>I.S.</i> ²⁾	1310	<i>Buthyl benzene</i>	-	-	-	-	-	-
20	1324	5-Methyl thiazole	2.28	1.68	0.99	0.65	1.79	1.03
21	1378	Dimethyl trisulfide	7.12	7.98	4.11	4.36	42.66	47.75
22	1391	Nonanal	-	-	1.22	1.02	0.12	0.06
23	1406	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl disulfide	23.24	13.70	11.67	8.96	16.80	13.19
24	1422	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	29.31	17.30	15.00	11.29	19.91	16.99
25	1432	Acetic acid	1.16	0.68	0.82	1.27	2.32	0.83

¹⁾Retention index, ²⁾Internal standard.

Table 35. Continued

No.	R.I. ¹⁾	Compound name	(mg/kg)					
			Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
26	1436	Furfural	0.55	0.17	0.01	1.33	0.91	0.85
27	1475	Methyl propyl trisulfide	18.01	21.84	9.64	8.23	79.78	69.96
28	1498	2-Furyl ethyl ketone	3.66	3.56	2.56	2.66	5.84	3.89
29	1672	Dipropyl trisulfide	91.80	28.01	24.95	18.77	44.22	28.71
30	1744	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	28.24	4.97	7.72	3.80	2.93	2.81
31	1777	(<i>Z</i>)-Propenyl propyl trisulfide	3.52	4.29	8.33	4.69	3.80	4.20
32	1795	(<i>E</i>)-Propenyl propyl trisulfide	5.02	6.27	12.07	6.45	5.36	5.11
33	1810	Tridecanone-2	4.12	6.35	22.09	36.61	7.44	22.87
34	1862	1-(1-Methylethoxy)-2-Propanone	4.58	3.57	3.71	2.70	3.77	31.19
35	1923	2-Tetradecanol	0.85	1.10	1.82	3.51	1.62	2.43
36	2193	5-Methyl-2-octyl(2H)furan-3-one	3.87	3.88	12.59	9.93	5.33	8.13
Total			390.81	342.77	341.19	275.67	512.08	513.46

¹⁾Retention index.

Table 36. Relative content of functional groups in identified volatile components from unirradiated and irradiated dried Welsh onion at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

Functional group	Irradiation dose (kGy)											
	0		1		3		5		10		20	
	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%
Alcohols	3	0.98	3	1.49	3	1.28	3	2.49	3	1.18	3	1.87
Aldehydes	6	8.7	6	20.7	7	19.14	7	16.76	7	15.18	7	11.35
Esters	1	1.16	1	1.42	1	1.51	1	1.94	1	1.08	1	0.77
Ketones	5	4.3	5	5.29	6	12.78	6	20.38	5	4.59	5	7.93
S-Compounds	16	82.46	16	67.53	16	62.89	16	56.44	16	75.24	16	76.48
Miscellaneous	2	2.4	2	3.57	2	2.40	2	1.99	2	2.73	2	1.60
Total	33	100	33	100	35	100	35	100	34	100	34	100

나. 방사선 조사에 의한 건대파의 휘발성 유기성분 변화 분석

비조사 시료와 1, 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건대파로부터 각각 33종, 33종, 35종, 35종, 34종 및 34종이 휘발성 유기화합물이 확인되었다. 조사되어진 건대파에서 선량별 분리·동정된 휘발성 향기성분은 조사되지 않은 건대파에서와 유사한 조성을 보였으나, 방사선 조사선량이 증가되어갈수록 alcohol류, aldehyde류, ketone류 그리고 S-containing compound류의 함량이 변화되는 것을 확인하였다.

방사선 조사된 건대파에서 확인된 휘발성 유기화합물중 3-methyl-2-butanone은 일정 선량이 증가될수록 그 함량이 증가되다가 10 kGy 이상의 고선량에서는 감소되는 경향을 보였으며, (*Z*)- 및 (*E*)-propenyl propyl trisulfide는 3 kGy까지 그 함량이 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. S-containing compound류 중 dimethyl trisulfide와 propenyl methyl disulfide 및 methyl propyl trisulfide는 고선량에서 급격히 증가하였고, 반면에 1-propanethiol, 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane 및 dipropyl trisulfide는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 propyl group을 가진 sulfide류가 방사선 조사에 따라 감소하였고, methyl group을 가진 sulfide류가 급격히 증가하였다.

조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 향기성분의 함량은 비조사 시료에서는 390.8 mg/kg이었고, 1, 3, 5, 10, 20 kGy에서는 각각 390.8, 342.8, 342.6, 512.1, 및 513.4 mg/kg으로 5 kGy까지는 감소하다가 선량이 증가될수록 그 전체적인 휘발성 향기성분이 증가하는 경향을 보였다. 건대파에서는 건마늘과 건양파에서의 변화와 다르게 10 kGy 이상의 선량에서 휘발성 유기성분의 함량이 증가하는 것으로 나타났다.

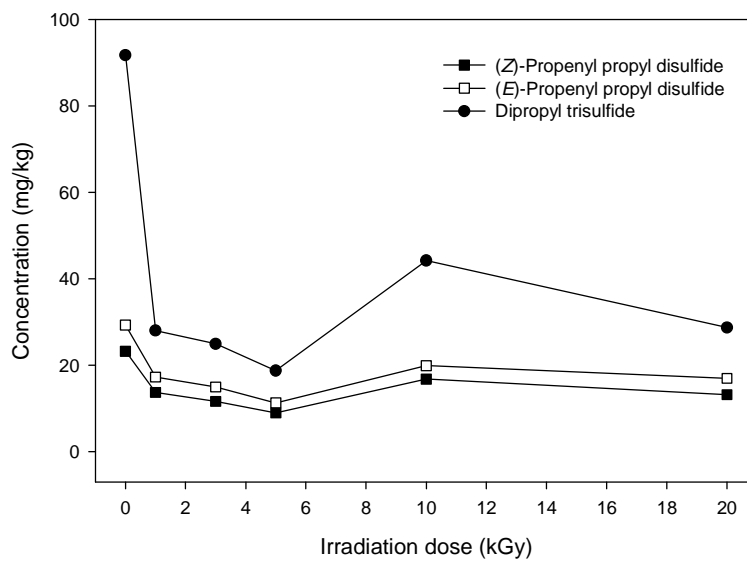
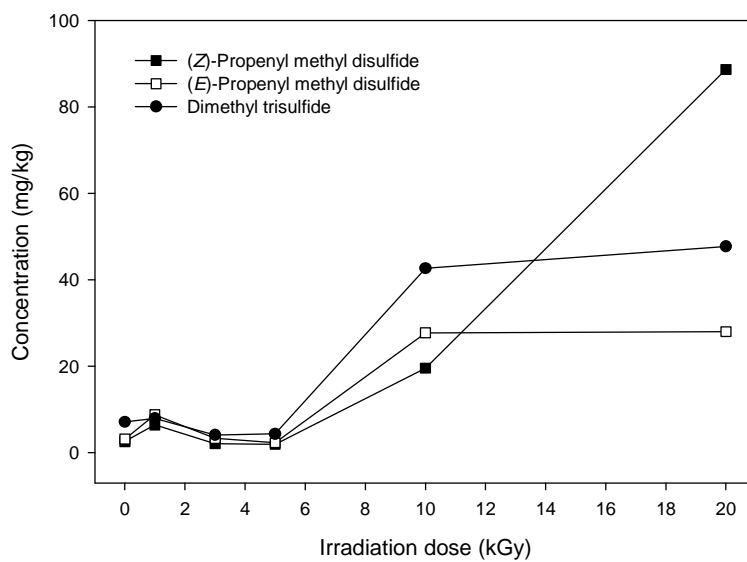


Fig. 14. Quantitative variation of major volatile components of dried Welsh onion by irradiation dose.

4. 방사선 조사된 건부추의 휘발성 유기성분 변화 분석

가. 방사선 조사된 건부추의 휘발성 유기성분

방사선 조사된 건부추로부터 휘발성 유기성분을 추출하여 GC/MS로 분석하였다. 분리동정된 화합물의 조성은 Table 37에 나타내었으며, chromatogram은 Fig. 15에 나타내었다.

1 kGy로 조사된 건부추에서는 22종의 S-containing compound류가 94.73%, 11종의 aldehyde류가 2.95%, 3종의 ester류가 1.46%, 7종의 alcohol류가 0.25%, 2종의 N-containing compound류가 0.45%, 1종의 ketone류가 0.04% 그리고 6종의 기타 화합물 0.17%가 확인되었다. 주요 화합물은 건부추의 휘발성 유기성분에서 확인된 것처럼 dimethyl trisulfide, dimethyl disulfide, (*E*)-propenyl methyl disulfide 및 (*Z*)-propenyl methyl trisulfide가 주요 화합물로 동정되었다. 그 밖에 dimethyl sulfoxide, 2,3-butanedione, 2-butanethiol, benzaldehyde 등 비조사 시료에서 확인되지 않은 화합물이 추가로 동정되었다.

3 kGy로 조사된 건부추에서는 20종의 S-containing compound가 95.46%, 10종의 aldehyde류가 1.96%, 2종의 ester류가 1.10%, 8종의 alcohol류가 0.99%, 2종의 N-containing compound류 0.38%, 1종의 ketone류가 0.04% 그리고 3종의 기타 화합물이 0.07% 순으로 총 46종의 휘발성 성분이 확인되었다. 3 kGy에서 확인된 휘발성 유기성분의 조성 및 함량은 1 kGy로 조사된 시료와 유사하였다.

5 kGy로 조사된 건부추에서는 22종의 S-containing compound가 96.37%, 2종의 ester류가 1.39%, 10종의 aldehyde류가 1.06%, 6종의 alcohol류가 0.79, 2종의 N-containing compound류가 0.31%, 1종의 ketone류가 0.02%, 그리고 3종의 기타 화합물이 0.06%가 동정되어 총 46종의 휘발성 성분이 확인되었다. 2-Hydroxyethyl methyl sulfide가 동정되었으나 함량은 0.37 mg/kg으로 극미량이었다. 5 kGy 조사시

료에서 휘발성 유기성분의 함량은 996.5 mg/kg으로 가장 높은 수준이었다.

10 kGy로 조사된 건부추에서는 21종의 S-containing compound가 95.22%, 2종의 ester류가 1.65%, 9종의 aldehyde류가 1.39%, 7종의 alcohol류가 1.12%, 2종의 N-containing compound류가 0.45% 그리고 3종의 기타 화합물이 0.13%로 총 43종의 화합물이 확인되었다. 건부추의 주요 성분의 비율은 유사하였으나, 그 함량은 dimethyl trisulfide 217.6 mg/kg, dimethyl disulfide 92.67 mg/kg, (*Z*)-propenyl methyl trisulfide 91.6 mg/kg 및 (*E*)-propenyl methyl disulfide 81.84 mg/kg으로 비 조사 시료에 비하여 낮은 수준으로 확인되었다.

20 kGy로 조사된 건부추에서는 21종의 S-containing compound류가 95.68%, 9종의 aldehyde류가 1.20%, 2종의 ester류가 1.47%, 6종의 alcohol류가 1.07%, 2종의 N-containing compound류가 0.43%, 1종의 ketone류가 0.02%, 그리고 3종의 기타 화합물이 0.13%로 총 44종이 확인되었다. 휘발성 유기성분의 profile은 10 kGy로 조사된 건부추와 유사하였으며, 총 유기성분의 함량은 827.52 mg/kg으로 10 kGy로 조사된 시료에서 보다 높은 수준으로 확인되었다.

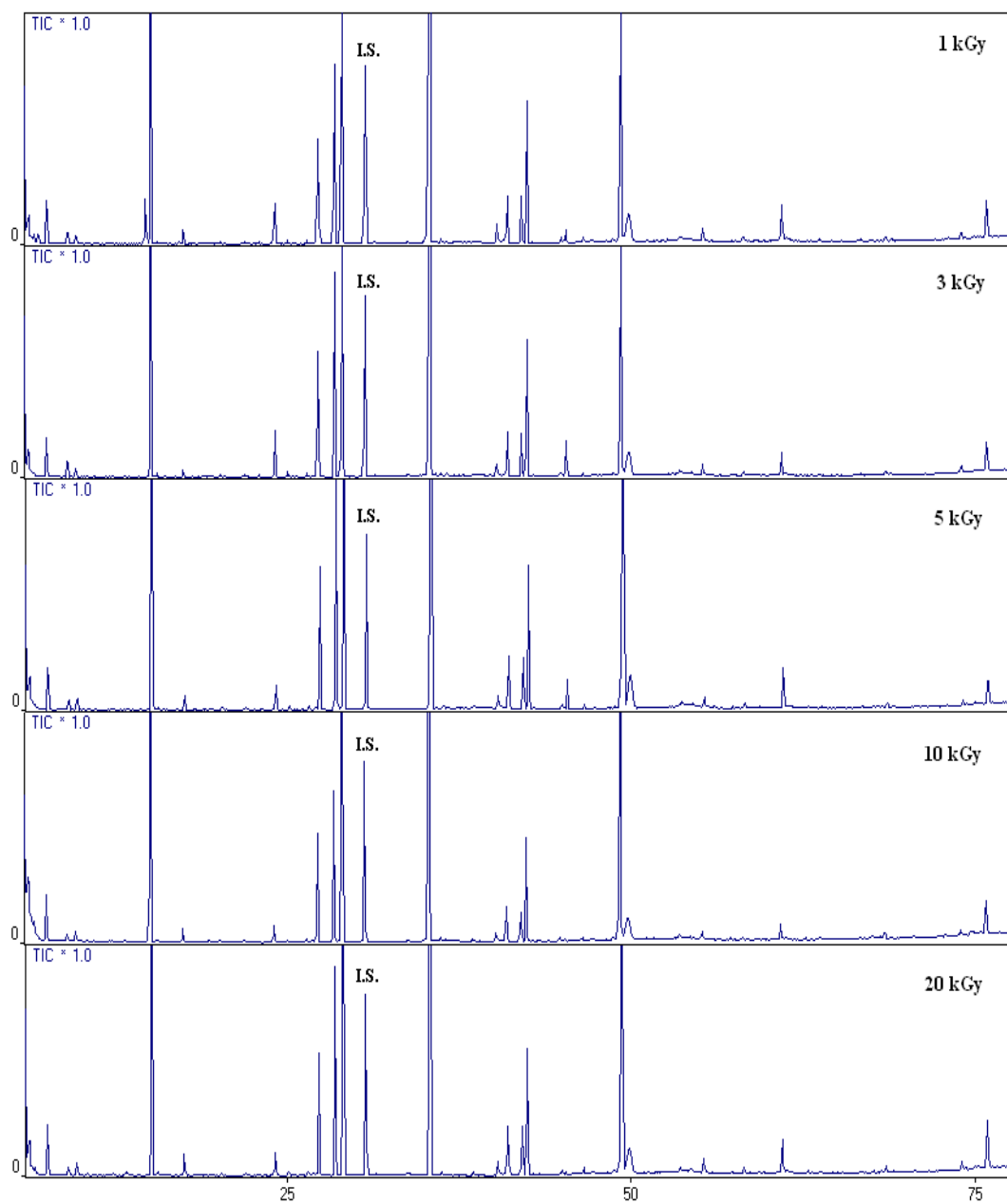


Fig. 15. GC/MS chromatograms of volatile organic components in unirradiated and irradiated dried leek at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy.

Table 37. Volatile components identified in unirradiated and irradiated dried leek at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

		(mg/kg)						
No.	R.I. ¹⁾	Compound name	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
1	813	Ethyl formate	0.87	3.11	3.13	5.75	3.60	3.44
2	832	2-Propenal	0.05	1.15	0.16	0.42	0.91	0.61
3	874	Ethyl acetate	2.90	10.43	7.31	8.13	7.68	8.77
4	907	2-Methyl butanal	-	-	-	0.29	-	-
5	930	Ethanol	2.00	2.64	3.13	1.81	1.34	1.41
6	946	2-Ethyl furan	-	0.06	0.20	0.14	0.15	0.16
7	949	Diallyl methyl sulfide	1.56	1.74	1.77	2.21	1.55	2.20
8	961	2,5-Dimethylfuran	-	0.24	0.26	0.26	-	0.27
9	972	2,3-Butanedione	-	0.40	0.32	0.17	-	0.14
10	974	Pentanal	0.37	0.55	0.39	0.35	0.10	0.36
11	1038	2-Butenal	-	0.37	-	-	-	-
12	1073	Dimethyl disulfide	120.32	101.93	131.33	119.11	92.67	109.96
13	1081	Hexanal	0.60	0.68	0.80	0.58	0.40	0.53
14	1103	2,3,4-Trimethyl-1,4-pentadiene	-	0.06	-	-	-	-
15	1108	Allyl formate	-	0.58	-	-	-	-
16	1113	2-Propenol	1.44	3.77	1.92	3.47	3.08	4.91
17	1137	2-Methyl-4-pentenal	0.32	0.19	0.27	-	-	-
18	1142	2,4-dimethyl-1-hexene	-	0.18	-	-	-	-
19	1145	Methyl ethyl disulfide	-	0.36	0.38	0.10	0.09	0.05
20	1158	2-Methyl-2-pentenal	0.64	0.41	0.48	0.94	0.58	0.68
21	1184	Heptanal	0.90	0.29	0.37	0.36	0.72	0.74
22	1198	6-Methyl-1-heptanol	0.76	0.86	0.35	-	0.35	0.41
23	1216	(<i>E</i>)-2-Hexenal	11.09	13.40	13.37	6.40	4.10	5.61
24	1231	Methyl propyl disulfide	0.99	0.78	1.26	0.90	0.75	0.96
25	1252	2,4-Dimethylthiophene	0.96	0.92	1.07	0.65	0.97	0.98

¹⁾Retention index.

Table 37. Continued

		(mg/kg)						
No.	R.I. ²⁾	Compound name	Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
26	1254	1-Pentanol	0.21	0.27	0.16	0.10	0.48	0.63
27	1258	2-Butanethiol	-	0.52	-	-	-	-
28	1259	2-Hydroxyethyl methyl sulfide	-	-	-	0.37	-	-
29	1263	(<i>Z</i>)-Propenyl methyl disulfide	38.80	37.58	38.78	42.20	30.06	33.64
30	1280	Methyl allyl disulfide	73.48	67.12	69.30	72.78	43.43	60.34
31	1288	(<i>E</i>)-Propenyl methyl disulfide	103.44	104.53	108.47	103.21	81.84	80.24
<i>I.S.</i> ²⁾	1311	<i>Butyl benzene</i>	-	-	-	-	-	-
32	1381	Dimethyl trisulfide	314.88	287.66	303.09	309.80	217.61	252.88
33	1386	(<i>Z</i>)-3-Hexenol	0.56	0.25	1.33	0.10	0.65	0.14
34	1392	Nonanal	1.07	1.30	1.14	0.94	0.82	0.68
35	1429	(<i>E</i>)-Propenyl propyl disulfide	0.21	0.05	0.23	0.28	0.60	0.35
36	1455	Methional	8.30	7.89	4.51	4.39	3.69	5.31
37	1463	Furfural	0.44	0.51	1.01	0.13	1.39	0.50
38	1466	3-Ethyl-1,2-dithi-4-ene	15.17	16.60	14.58	16.11	9.52	14.24
39	1481	Diallyl disulfide	17.32	17.53	14.31	16.35	8.85	14.26
40	1487	3-Ethyl-1,2-dithi-5-ene	49.39	53.82	46.85	45.62	32.20	36.56
41	1493	2-Ethyl-1-hexanol	0.41	-	0.44	-	-	-
42	1523	Benzaldehyde	-	0.44	0.65	0.29	0.60	0.36
43	1526	N,N-dimethylthioacetamide	1.14	2.09	1.31	1.81	1.43	1.26
44	1531	Methyl propyl trisulfide	1.06	3.79	7.90	5.87	1.08	0.39
45	1546	Furaneol	0.44	-	-	-	-	-
46	1551	Linalool	0.74	1.55	0.90	1.01	0.87	1.36
47	1561	Cyclohexyl ethyl ether	-	0.73	-	-	-	-
48	1583	Dimethyl sulfoxide	-	1.37	0.82	1.01	0.41	1.12
49	1592	(<i>Z</i>)-propenyl methyl trisulfide	155.15	148.85	123.47	161.09	91.61	130.53
50	1598	(<i>E</i>)-propenyl methyl trisulfide	34.07	40.26	29.79	43.42	28.04	33.08

¹⁾Retention index, ²⁾Internal standard.

Table 37. Continued

No.	R.I. ²⁾	Compound name	(mg/kg)					
			Irradiation dose (kGy)					
			0	1	3	5	10	20
51	1675	S-Methyl methyl thiosulphonate	1.19	0.76	-	0.56	0.46	0.57
52	1681	2-Butyl-4-methylthiazole	0.34	-	-	-	-	-
53	1689	Cyclohexyl methyl sulfide	3.83	4.61	3.99	3.77	2.81	5.39
54	1792	Dially trisulfide	9.62	11.07	6.87	10.27	4.23	8.53
55	1832	Hexanoic acid	1.18	0.31	0.24	0.16	1.01	0.69
56	1975	1-Phenyl-1-butanol	1.59	1.67	1.16	1.54	0.93	-
57	2140	2,4,6-Trimethyl pyrridine	2.86	2.24	2.26	1.29	1.63	2.28
Total			982.66	960.47	951.83	996.51	685.29	827.52

¹⁾Retention index.

Table 38. Relative content of functional groups in identified volatile components from unirradiated and irradiated dried leek at 1, 3, 5, 10 and 20 kGy

Functional group	Irradiation dose (kGy)											
	0		1		3		5		10		20	
	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%	No.	%
Alcohols	9	0.83	7	0.20	8	0.99	6	0.79	7	1.12	6	1.07
Aldehydes	9	1.57	11	2.95	10	1.96	10	1.06	9	1.39	9	1.20
Esters	2	0.39	3	1.46	2	1.10	2	1.39	2	1.65	2	1.47
Ketones	-	-	1	0.04	1	0.04	1	0.02	-	-	1	0.02
S-Compounds	20	96.68	22	94.73	20	95.46	22	96.37	21	95.22	21	95.68
N-Compounds	2	0.41	2	0.45	2	0.38	2	0.31	2	0.45	2	0.43
Miscellaneous	1	0.12	6	0.17	3	0.07	3	0.06	2	0.17	3	0.13
Total	42	100	46	100	43	99.93	43	99.94	41	99.83	41	99.87

나. 방사선 조사에 의한 건부추의 휘발성 유기성분 변화 분석

건부추에서 분리 동정된 휘발성 향기성분은 조사되지 않은 건부추에서 총 43종의 화합물이 분리되었고 1, 3, 5, 10 그리고 20 kGy로 조사된 시료에서 각각 52종, 46종, 46종, 43종 그리고 44종의 화합물이 분리 동정되었으며, 모든 시료에서 S-containing compound류가 다량 검출되어 주요 화합물로 확인되었다.

비조사 시료에서 확인된 것처럼 방사선 조사 시료에서도 dimethyl trisulfide, (Z)-propenyl methyl trisulfide와 dimethyl disulfide가 주요 화합물로 확인되어 황함유 화합물이 부추의 휘발성 유기성분에 크게 영향을 끼치는 것이 확인되었으며, 조사 후에 S-containing compound의 전체적인 비율에는 큰 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 그러나 몇몇 화합물들에 대하여 조사 전과 비교하여 그 함량들이 다소의 변화를 보였으며, 특히 주요 화합물로 확인된 methyl propyl trisulfide와 propenyl methyl disulfide는 비조사 시료에서보다 3 kGy의 선량으로 조사된 건부추에서 가장 높은 함량으로 나타났으나, 고선량으로 증가될수록 그 함량이 감소되는 경향을 나타내었다. 이와 유사하게 hexenal과 ethanol도 3 kGy에서 가장 높은 함량으로 나타났으며, 선량이 증가될수록 감소되는 것을 확인하였다.

건부추와 1, 3, 5, 10 및 20 kGy로 방사선 조사된 건부추로부터 확인된 휘발성 유기성분의 총량은 각각 982.7, 960.5, 951.8, 996.5, 685.3 및 827.5 mg/kg이었다. 5 kGy에서 가장 높은 추출효율을 나타내었으나 전체적으로 방사선 조사선량에 따라 감소하는 경향이 확인되었을 뿐 특이적인 화합물의 생성 또는 주요 화합물의 소실 등 특별한 변화는 확인되지 않았다.

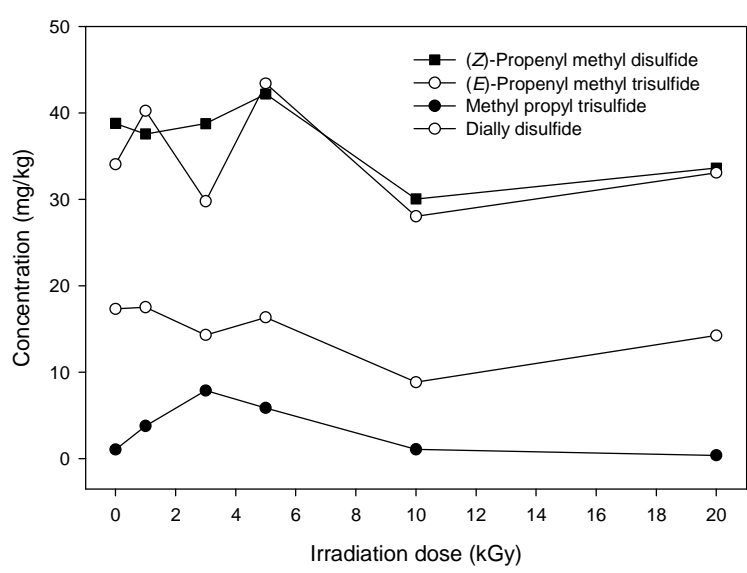
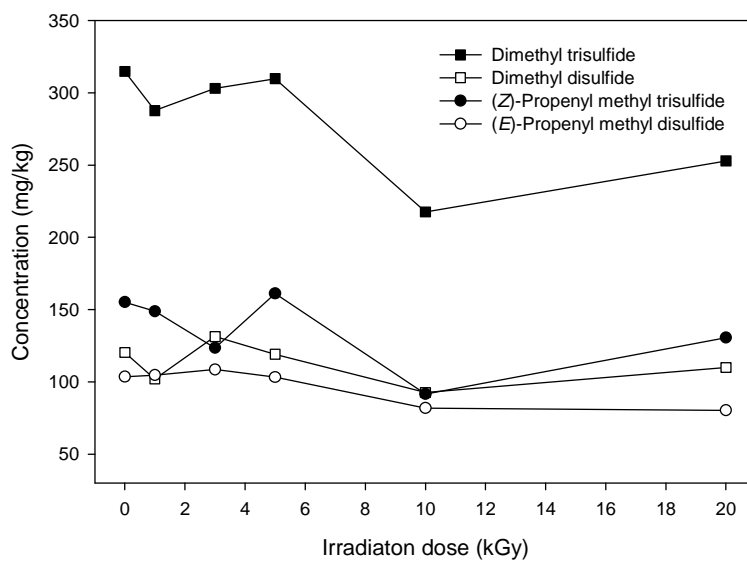


Fig. 16. Quantitative variation of major volatile components of dried Welsh onion by irradiation doses.

5. 방사선 조사된 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분 변화 분석

건마늘에서 특징적인 휘발성 S-containing compound류의 총 함량은 방사선 조사에 따라 특이적으로 변하지 않았으나, 이들 화합물의 총량은 고선량에서 감소하였으며, 건양파에서는 3 kGy로 조사된 시료에서 비조사구보다 증가하는 경향을 보였고 선량이 증가될수록 특이적으로 감소하였다. 건대파에서는 조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 향기성분의 함량이 5 kGy까지는 감소하다가 선량이 증가될수록 그 전체적인 휘발성 유기성분이 증가하였고, 반대로 건부추에서는 10 kGy 이상 선량에서 총 휘발성 유기성분의 함량이 감소하였다. 결과적으로, 3 kGy의 저선량에서는 총 휘발성 유기성분의 함량이 대체적으로 증가하였고, 5 kGy 이상의 선량에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 방사선 조사에 의한 표고버섯의 향기성분 변화에 관한 연구와 유사한 결과로 건표고버섯의 향기가 조사에 의해 영향을 받아 휘발성 성분이 중선량(5-10 kGy) 조사 후에 감소한다고 하였으며(177), 생표고버섯의 일부 휘발성 화합물들은 저선량(1 kGy)조사로 증가한다고 보고하였다(178). 또한, 방사선 조사 후 휘발성 화합물들은 불안정하게 되며 저장하는 동안 향기의 감소가 발생한다는(179) 연구 결과는 본 연구결과를 뒷받침 하고 있다. 5 kGy 이상으로 조사된 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분의 함량이 감소하는 이유는 -S-S- 결합이 S-C, C=C 및 C-H 결합보다 감마선 조사에 더 민감하기 때문으로(180) 생각되며, *Allium*속 식물은 sulfide 결합을 가지는 황화합물이 휘발성 유기성분의 대부분을 차지한다. 반면에, 10~15 kGy 이상의 선량으로 방사선 조사 처리된 대부분의 herb류는 휘발성 oil 함량과 다른 화학성분들의 양에는 변화가 없었다(181-183)고 보고하였고, 조사선량이나 저장기간에 따른 black pepper의 휘발성 오일 함량의 특이적인 변화는 확인되지 않았다(184)고 보고하여 시료에 따라 차이가 있는 것으로 확인되었다.

결과적으로, 방사선 조사에 의한 *Allium*속 식물의 휘발성 유기성분의 특이적인 변

화는 없었으며, 휘발성 유기성분의 조성에도 큰 변화가 없어 향미특성을 가지는 *Allium*속 식물의 살균·살충 방법으로 방사선 조사가 적합한 것으로 생각된다. 또한, 고선량에서 *Allium*속 식물의 주요화합물들이 대체적으로 감소하므로, 위생화 처리, 에너지 효율 및 유용성분의 추출효율을 고려할 때 3 kGy가 건조향신료의 위생화처리 목적으로 사용될 수 있는 적정선량으로 사료된다.

제 5 장 요 약

*Allium*속 식물은 독특한 향을 발현하고 특수한 생체 기능성을 갖고 있어 사용량 및 가치가 점차 증대됨에 따라서 방사선 조사에 의한 저장성의 확보 및 유통의 간편성에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이와 관련하여 본 연구에서는 방사선 조사에 의한 휘발성 유기성분의 변화를 연구하여 건조된 *Allium*속 식물의 방사선 조사여부 검지가능성을 검토하고 방사선 조사 허용선량 범위 내에서 주요 향기성분의 변화를 모니터링 하고자 하였다.

1. *Allium*속의 휘발성 유기성분 분석

가. *Allium*속 식물 중 마늘, 양파, 대파 및 부추를 동결 건조하여 건조물로부터 SDE 추출법을 이용하여 휘발성 유기성분을 추출하고 GC 및 GC/MS로 분석하였다.

나. 건마늘에서 분리 동정된 성분은 총 48종으로, 28종의 황화합물이 대부분(94.25%)을 차지하였으며 그 외에 aldehyde류 7종(0.46%), alcohol류 3종(1.14%)이 확인되었고 ketone류(0.05%), ester류(1.94%) 및 질소화합물(1.46%)이 각각 2종, 기타 5종(0.7%)의 화합물이 동정되었다. 건마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide, allyl methyl disulfide, 2-allylthio-propionic acid, 3-vinyl-1,2-4H-dithiin, methyl propyl trisulfide 등이었으며, 대부분을 차지한 화합물은 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide로 각각 36.61%, 33.73%를 차지하였다.

다. 건양파에서 총 32종의 화합물이 분리·동정되었고 그 중 황화합물이 23종으로 86.32%를 차지하였으며, aldehyde류는 2종으로 6.34%, alcohol류 2종으로 4.37%, ketone류 2종으로 0.66%, ester가 1종으로 1.81% 및 기타 2종이 0.50%으로 확인되었다. 건양파의 주요 휘발성 유기성분으로는 dipropyl trisulfide(21.66%), methyl propyl trisulfide(15.61%) 및 propanethiol(13.10%)이 확인되었으며 전체

휘발성 유기성분의 50.37%를 차지하였다. 그 외에 (E)-propenyl propyl trisulfide, 2-methyl-2-pentenal, dimethyl trisulfide, (Z)-propenyl propyl trisulfide 등 다수의 황화합물이 건양과 특유의 휘발성 특성을 구성하였으며 특히, trisulfide류가 건양과의 휘발성 유기성분의 특성에 기여하는 것으로 나타났다.

라. 건대파에서 총 35종의 화합물이 분리 동정되었으며, 확인된 성분들을 관능기에 따라 분류한 결과 황화합물이 18종(83.43%)으로 다량 검출되어 주요화합물로 확인되었으며, aldehyde류 7종(8.85%), ketone류 4종(3.16%), alcohol류 3종(0.99%), ester류 1종(1.17%) 및 기타 화합물이 2종(2.40%) 확인되었다. 주요 대표적인 휘발성 유기성분으로는 전체 함량에서 91.80 mg/kg과 63.06 mg/kg을 차지한 dipropyl trisulfide(24.42%)와 propanethiol(16.77%)이었으며, 그 외에 (E)-propenyl propyl disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, (Z)-propenyl propyl disulfide, propylene sulfide 그리고 methyl propyl trisulfide 등 다수의 황화합물이 확인되었다. 또한, 2-methyl-2-pentenal이 상당량 함유되어 있어 이들이 대파 특유의 휘발성 특징을 구성하는 것으로 확인되었다.

마. 건부추에서는 총 43종의 화합물이 분리 동정되었으며, 황화합물 19종(96.65%), alcohol류 9종(0.83%), aldehyde류 9종(1.57%), ester류 2종(0.39%), 질소화합물 2종(0.41%) 그리고 기타화합물 2종(0.15%)으로 그 중 황화합물이 다량 검출되어 주요 화합물로 확인되었다. 확인된 성분들 중에서 dimethyl trisulfide, (Z)-propenyl methyl trisulfide 및 dimethyl disulfide가 각각 314.88 mg/kg, 155.15 mg/kg 및 120.32 mg/kg으로 다량 함유되어 황화합물의 대부분을 차지하였으며 (60.07%), 그 외 (E)-propenyl methyl disulfide, allyl methyl disulfide, 2-ethyl-1,2-dithi-5-ene도 휘발성 유기성분의 조성에 큰 비중을 차지하였다.

2. 방사선 조사에 의한 *Allium*속의 휘발성 유기성분 변화 분석

가. 건마늘의 주요 화합물 중에서 methyl propyl trisulfide가 조사된 시료에서 감소하였으며, 건마늘에 함유된 휘발성 S-containing compound류의 양은 조사하는

동안 약간 감소하였지만 그 peak area%는 증가하였다. 건마늘에서 allicin의 분해산물인 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, 3-vinyl-4H-1,2-dithiin 및 2-vinyl-4H-1,3-dithiin 같은 특징적인 휘발성 S-containing compound류의 총 함량은 방사선 조사에 따라 특이적으로 변하지 않았으나, 이들 화합물의 총량은 고선량에서 감소하였다.

나. 건양파에서 확인된 propanethiol, methyl propyl trisulfide, propenyl propyl disulfide 그리고 dipropyl trisulfide와 같은 주요 S-containing compound류는 3 kGy로 조사된 시료에서 비조사구보다 증가하는 경향을 보였으나 선량이 증가될수록 특이적으로 감소하였다. 비조사 및 조사 시료에서 상당량 확인된 2-methyl-2-pentenal 과 hexanal은 주요 황화합물류와 유사한 결과를 나타내었다.

다. 건대파에서 분리 동정된 휘발성 유기성분들 중에서 주요 화합물인 dimethyl trisulfide와 propenyl methyl disulfide는 선량이 증가할수록 점차 증가하였고, 반면에 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane은 점차 감소하는 경향을 보였다. 또한, 조사 전과 비교하여 선량별 조사 후에 전체적인 휘발성 유기성분의 함량은 5 kGy까지는 감소하다가 선량이 증가될수록 그 전체적인 휘발성 향기성분이 증가하였다.

라. 건부추의 휘발성 향기성분들 중에서 dimethyl trisulfide, dimethyl disulfide은 1 kGy와 10 kGy의 선량에서 그 함량이 크게 감소하였으나 5 kGy의 선량에서는 조사 전과 차이가 없음을 확인하였다. 그리고 조사 전과 비교하여 관능기별 함량의 차이는 크지 않았으나 ester류는 조사 후에 함량이 증가하였다.

마. 본 연구에서는 방사선 조사된 *Allium*속의 휘발성 향기성분 변화를 분석함으로써 방사선 조사가 휘발성 유기성분에 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 주요 성분의 조성 변화만 확인되었을 뿐 방사선 조사에 특이적인 화합물은 확인되지 않았다. 조사 후 휘발성 성분의 추출효율과 상관성은 낮았으나, 고선량에서 *Allium*속 식물의 주요화합물들이 대체적으로 감소하여, 위생화 처리, 에너지 효율 및 유용성분의 추출효율을 고려할 때 3 kGy가 건조향신료의 위생화처리 목적으로 사용될 수 있는 적정선량으로 사료된다.

참고문헌

1. Lee, B.W., Kim, H.C., Park, J.G., Yoo, Y.J. and Yoo, M.Y.. "Changes of microorganism during the storage of spices as affected by irradiation." *Korean J Post-Harvest Sci Technol Agri Products* **2**:203-207, 1995.
2. Block, E.. "The Organosulfur Chemistry of the Genus Allium/Implications for the Organic Chemistry of Sulfur." *Angew Chem Int Ed Engl* **31**:1135-1178, 1992.
3. Leustek, T. and Saito, K.. "Sulfate transport and assimilation in plants." *Plant Physiol* **120**:637-643, 1999.
4. Mellouki, F., Vannereau, A., Auger, J., Marcotte, J.L. and Cosson, L.. "Flavor production in tissue cultures of chive (*A. schoenoprasum* L.): callus structure and flavor production." *Plant Science* **95**:165-173, 1994.
5. Govindarajan, V.S.. "Ginger-chemistry, technology and quality evaluation : Part 1 and 2. CRC." *Crit Rev Food Sci Nutr* **17**: 1-96 and 189-258, 1982.
6. Sohn, K.H.. "Food scientific aspect of seasoning spices." *Korean J Dietary Culture* **5**:391-397, 1990.
7. Anon. "Food safety." Food Irradiation Newsletter, September 1993. Vienna.
8. NPQS. "Plant Quarantine Information." *National Plant Quarantine Service*, **106**:15, 2000.
9. WTO. *The WTO Agreements Series 4; Sanitary & Phytosanitary Measures*: Printed in Switzerland, 1998.
10. Kwon, J.H. *et al.* "Quarantine treatment of agricultural products for export and import by gamma irradiation." KAERI/CM-289/98, 1999, p. 174.
11. National Plant Quarantine Services. Available at: <http://www.npqs.go.kr/>

12. UNEP. Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone layer. 1994 Report of the Methyl Bromide Technical Options Committee. pp.1-294. 1995.
13. Seo, S.T. *et al.* "Oriental and mediterranean fruit flies: fumigation of papaya, avocado, tomato, bell pepper, eggplant and banana with phosphine." *J Econ Entomol* **72**:354-359, 1979.
14. Hatton, T.T., Cubbedge, R.H., Windeguth, D.L. and Spalding, D.H.. "Phosphine as a fumigant for grapefruit infested by caribbean fruit fly larvae." *Proc Fla State Hort Soc* **95**:221-224, 1982.
15. NPQS. *Plant Quarantine Information*. National Plant Quarantine Service, **91**: 17-19, 2000.
16. Kwon, J.H. Chung, H.W. Kwon, Y.J.. Infrastructure of quarantine procedures for promoting the trade of irradiated foods. Paper presented at Symposium of The Korean Society of Postharvest Science and Technology of Agricultural Products on Irradiation Technology for the Safety of Food and Public Health Industries and Quality Assurance. Daejeon, 13 October, 2000, pp.209-254.
17. UNEP. Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone layer; Methyl Bromide Technical Options Committee - 1998 Assessment of Alternatives to Methyl Bromide. 1998, pp. 185-201.
18. FDA. *Irradiation in the production, processing, and handling of food*. Federal Register. **51**:13376-13399, 1986.
19. WHO. *Wholesomeness of irradiated food*. Report of A Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee, Technical Report Series-659, Geneva, Switzerland, 1981.
20. WHO. *Review of data on high dose (10-70 kGy) irradiation of food* international consultative group on food irradiation, Food Safety Unit, 1997.

21. WHO. *Food irradiation-Sky's the limit*, WHO Press Release WHO/68, Geneva, 1997.
22. USDA. Hawaiian and territorial quarantine notices: Fruits and vegetables from Hawaii: sweet potatoes irradiation treatment. *Fed. Regist.* **69**:7541-7547, 2004.
23. USDA. Use of irradiation as a quarantine treatment for fresh fruit of papaya from Hawaii. *Fed. Regist.* **54**:387-393, 1989.
24. ICGFI. *Clearance database*. International consultative group on food irradiation. Country and products(updated on May, 2005).
25. Korean Food and Drug Administration. Food Code. 2004.
26. Codex Alimentarius Commission: Codex General Standard for Irradiated Foods and Recommended International Code of Practice for the Operation of Radiation Facilities used for the Treatment of Foods. CAC/VOL. XV. FAO, Rome, 1984.
27. Basfar, A.A., Rehim, F.A., Al-Kahtani, H.A. and Alnasser, M.A.. "Accuracy of the calibration curve method for absorbed dose assessment in irradiated refrigerated chicken bone." *J. Food Sci.* **66**:95-98, 2001.
28. Carlsen, C.U., Andersen, M.L. and Skibsted, L.H.. "Oxidative stability of processed pork, assay based on ESR-detection of radicals." *Eur. Food Res. Technol.* **213**:170-173, 2001.
29. Delincée, H.. "Detection methods for irradiated foods-an overview." *Radiat. Phys. Chem.* **48**:378-379, 1996.
30. Dului, O.G.. "Electron paramagnetic resonance identification of irradiated cuttlefish(*Sepia officinalis* L.)." *Appl. Radiat. Isot.* **52**:1385-1390, 2000.
31. Esteves, U.P., Andrade, M.E. and Empis, J.. "Detection of prior irradiation of dried fruits by electron spin resonance(ESR)." *Radiat. Phys. Chem.* **55**:737-

742, 1999.

32. Ghelawi, M.A., Moore, J.S., Bisby, R.H. and Dodd, N.J.F.. "Estimation of absorbed dose in irradiated dates(*Phoenix dactylifera* L.): test of ESR reponse function by a weighted linear least-squares regression analysis." *Radiat. Phys. Chem.* **60**:143-147, 2001.
33. Gray, R. and Stevenson, M.H.. "The effect of post-irradiation cooking on the ESR signal in irradiated chicken drumsticks." *Int. J. Food Sci. Technol.* **24**: 447-450, 1989.
34. Jesus, E.F.O., Rossi, A.M. and Lopes, R.T.. "Identification and dose determination using ESR measurements in the flesh of irradiated vegetable products." *Appl. Radiat. Isot.* **52**:1375-1383, 2000.
35. Korkmaz, M. and Polat, M.. "Free radical kinetics of irradiated durum wheat." *Radiat. Phys. Chem.* **58**:169-179, 2000.
36. Onori, S., Pantaloni, M., Baccaro, S. and Fuochi, P.G.. "Influencing factors on ESR bone dosimetry." *Appl. Radiat. Isot.* **47**:1637-1640, 1996.
37. Stevenson, M.H. and Gray, R.. "An investigation into the effect of sample preparation methods on the resulting ESR signal irradiated chicken bone." *J. Sci. Food Agric.* **48**:261-267, 1989.
38. Stevenson, M.H. and Gray, R.. "The effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated chicken drumsticks." *J. Sci. Food Agric.* **48**:269-274, 1989.
39. Stewart, E.M. and Stevenson, M.H.. "Identification of irradiated Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) using electron spin resonance (ESR) spectroscopy and estimation of applied dose using re-irradiation: results of an in-house blind trial." *J. Sci. Food Agric.* **74**:469-472, 1997.
40. Sünnetçioğlu, M.M. and Dadaylı, D.. "The use of simulation in the EPR spin

- probe technique for detection of irradiated seeds." *Talanta* **53**:69-74, 2000.
41. Yordanov, N.D. and Mladenova, B.. "EPR studies on gamma-irradiated snails hard tissues." *Radiat. Phys. Chem.* **60**:191-193, 2001.
 42. Ziegelmann, B., Bögl, K.W. and Schreiber, G.A.. "TL and ESR signals of molluse shells-correlations and suitability for the detection of irradiated foods." *Radiat. Phys. Chem.* **54**:413-423, 1999.
 43. Ahmad, A., Satter, A, Ali, I. and Iqbal, M.Z.. "Effect of gamma irradiation on thermoluminescence emissions from dust of Asian plant nuts." *Nahrung* **43**:39-41, 1999.
 44. Ammon, M.H.J. and Berg, H.. "Nachweis einer Strahlenbehandlung in weiterverarbeiteten Lebensmitteln anhand der Analytik strahleninduzierter Kohlenwasserstoffe." *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **92**:137-141, 1996.
 45. Correcher, V., Muñoz, J.L. and Gómez-Ros, J.M.. "Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in γ -irradiated paprika." *J. Sci. Food Agric.* **76**:149-155, 1998.
 46. Kiyak, N.. "Application of thermoluminescence technique to identify radiation processed foods." *Radiat. Phys. Chem.* **46**:721-723, 1995.
 47. Mammon, A., Abdul-Fattah, A. and Abulfaraj, W.H.. "Thermoluminescence of irradiated herbs and spices." *Radiat. Phys. Chem.* **44**:203-206, 1994.
 48. Oduko, J.M. and Spyrou, N.M.. "Thermoluminescence of irradiated food-stuffs." *Radiat. Phys. Chem.* **36**:603-607, 1990.
 49. Pinnioja, S., Siitari-Kauppi, M. and Lindberg, A.. "Effect of feldspar composition on thermoluminescence in minerals separated from food." *Radiat. Phys. Chem.* **54**:505-516, 1999.
 50. Raffi, J., Yordanov, N.D., Chabane, S., Douif, L., Gancheva, V. and Ivanova, S.. "Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits

- by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence." *Spectrochim. Acta (A)* **56**:409-416, 2000.
51. Schreiber, G.A., Ziegelmann, B., Quitzsch, G., Helle, N., and Bögl, K.W.. "Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing irradiation." *Food Structure* **12**:385, 1993.
 52. Schreiber, G.A., Helle, N. and Bögl, K.W.. "An interlaboratory trial on the identification of irradiated spices, herbs, and spice-herb mixture by thermoluminescence analysis." *J. AOAC Int.* **78**:88-93, 1995.
 53. Soika, C. and Delincée, H.. "Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food-effects of dose rate on the glow curves of quartz." *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **33**:440-443, 2000.
 54. Bergaentzle, M., Sanguer, F., Hasselmann, C. and Marchioni, E.. "Detection of γ -irradiated raw-milk camembert cheeses by capillary gas chromatographic analysis of volatile hydrocarbons." *Food Chem.* **51**:177-182, 1994.
 55. Biedermann, M., Grob, K., Fröhlich, D. and Meier, W.. "On-line coupled liquid chromatography-gas chromatography(LC-GC) for detecting irradiation of fat-containing foods." *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **195**:409-416, 1992.
 56. European Committee for Standardization. Foodstuffs-Detection of irradiated food containing fat-Gas chromatographic/Mass spectrometric analysis of hydrocarbons, European Standard-EN 1784, 1996.
 57. Farag, S.E.A.. "Detection of irradiated fruits by gas-chromatographic methods." *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **202**:451-457, 1996.
 58. Hwang, K.T., Yoo, J.H. and Kim, C.K.. "Hydrocarbons detected in irradiated and heat-treated eggs." *Food Res. Int.* **34**:321-328, 2001.
 59. Kim, K.S., Kim, E.A., Lee, H.J., Yang, J.S. and Byun, M.W.. "Quantitative comparison of radiation-induced hydrocarbons from irradiated beef, pork and

- chicken." *Korean J. Food Sci. Technol.* **32**:301-307, 1999.
60. Lee, H.J., Byun, M.W. and Kim, K.S.. "Detection of radiation-induced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones in irradiated perilla seeds." *J. Food Protect.* **63**:1563-1569, 2000.
 61. Lee, H.J., Lee, M.Y. and Kim, K.S.. "Detection of radiation-induced hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones from peanut." *Korean J. Food Sci. Nutr.* **4**:270-275, 1999.
 62. Lesgards, G., Pouliquen, I., Giarmarchi, P., Raffi, J. and Prost, M.. *Study of radio-induced compounds from lipids-alkanes and alkenes.* In *Recent advances on the detection of irradiated food.* Lenardi, M., Raffi, J.J., and Belliardo, J.J. (eds.), EUR/14315/EN, BCR, Brussels, Luxembourg, pp.251-260, 1993
 63. Merino, L. and Cerda, H.. "Control of imported irradiated frozen meat and poultry using the hydrocarbon method and the DNA comet assay." *Eur. Food Res. Technol.* **211**:298-300, 2000.
 64. Morehouse, K.M., Kiesel, M. and Ku, Y.. "Identification of meat treated with ionizing radiation by capillary gas chromatographic determination of radiolytically produced hydrocarbons." *J. Agric. Food Chem.* **41**:758-763, 1993.
 65. Nawar, W.W. and Balboni, J.J.. "Detection of irradiation treatments in foods." *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **53**:726-729, 1970.
 66. Nawar, W.W., Champagne, J.R., Dubravic, M.F. and LeTellier, P.R.. "Recovery and measurement of volatiles from lipids: hydrocarbons in irradiated fats." *J. Agric. Food Chem.* **17**:645-648, 1969.
 67. Schulzki, G., Spiegelberg, A., Bögl, K.W. and Schreiber, G.A.. "Detection of radiation-induced hydrocarbons in irradiated fish and prawns by means of on-line coupled liquid chromatography-gas chromatography." *J. Agric. Food*

Chem. **45**:3921-3927, 1997.

68. Sjöberg, A.M.K., Tuominen, T.P. and Kiutamo, T.. "Evaluation of a gas chromatographic method for detection of irradiation of chicken and a chicken meat product." *J. Sci. Food Agric.* **59**:65-75, 1992.
69. Tuominen, J., Sjöberg, A.M., Kiutamo, T. and Sippola, E.. *Identification of irradiation of chicken by gas chromatography*. In *Recent advances on the detection of irradiated food*. Lenardi, M., Raffi, J.J., and Belliardo, J.J. (eds.), EUR/14315/EN, BCR, Brussels, Luxembourg, pp.275-285, 1993.
70. Crone, A.V.J., Hamilton, J.T.G. and Stevenson, M.H.. "The detection of 2-dodecylcyclobutanone in radiation-sterilized chicken stored for several years." *Int. J. Food. Sci. Technol.* **27**:691-696, 1992.
71. Crone, A.V.J., Hand, M.V., Hamilton, J.T.G., Sharma, N.D., Boyd, D.R. and Stevenson, M.H.. "Synthesis, characterisation and use of 2-tetradecylcyclobutanone together with other cyclobutanones as markers for irradiated liquid whole egg." *J. Sci. Food Agric.* **62**:361-367, 1993.
72. Delincée, H. and Pool-Zobel, B.L.. "Genotoxic properties of 2-dodecylcyclobutanone: a compound formed on irradiation of food containing fat." *Radiat. Phys. Chem.* **52**:39-42, 1998.
73. European Committee for Standardization. Foodstuffs: detection of irradiated food containing fat-gas chromatographic/mass spectrometric analysis of 2-alkylcyclobutanones, European Standard-EN 1785, 1996.
74. Hamilton, L., Stevenson, M.H., Boyd, D.R., Brannigan, I.N., Treacy, A.B., Hamilton, J.T.G., McRoberts, W.C. and Elliott, C.T.. "Detection of 2-substituted cyclobutanones as irradiation products of lipid-containing foods: synthesis and applications of *cis*- and *trans*-2-(tetradec-5'-enyl) cyclobutanones and 11-(2'-oxocyclobutyl)undecanoic acid." *J. Chem. Soc.*

- Perkin Trans I*:139-146, 1995.
75. McMurray, B.T., McRoberts, W., Hamilton, J.T.G., Elliott, C.T. and Stevenson, M.H.. "Detection of irradiated prawn using 2-alkylcyclobutanones." *Food Sci. Technol.* **9**:147-148, 1995.
 76. Miesch, M., Ndiaye, B., Hasselmann, C. and Marchioni, E.. "2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs I. Synthesis of saturated and unsaturated standards." *Radiat. Phys. Chem.* **55**:337-344, 1999.
 77. Ndiaye, B., Horvatovich, P., Miesch, M., Hasselmann, C. and Marchioni, E.. "2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs III: improvement of the field of application on the EN 1785 method by using silver ion chromatography." *J. Chr. A* **858**:109-115, 1999.
 78. Ndiaye, B., Jamet, G., Miesch, M., Hasselmann, C. and Marchioni, E.. "2-Alkylcyclobutanones as markers for irradiated foodstuffs II: the CEN (European Committee for Standardization) method-field of application and limit of utilization." *Radiat. Phys. Chem.* **55**:437-445, 1999.
 79. Rahman, R., Matabudall, D., Haque, A.K. and Sumar, S.. "A rapid method (SFE-TLC) for the identification of irradiated chicken." *Food Res. Int.* **29**:301-307, 1996.
 80. Stevenson, M.H., Corne, A.V.J. and Hamilton, J.T.G.. "Irradiation detection." *Nature* **344**:202-203, 1990.
 81. Stevenson, M.H., Crone, A.V.J. and Hamilton, J.T.G.. *The use of 2-alkylcyclobutanones for the detection of irradiated lipid containing foods.* In *Recent advances on the detection of irradiated food.* Lenardi, M., Raffi, J.J., and Belliardo, J.J. (eds.), EUR/14315/EN, BCR, Brussels, Luxembourg, pp.333-341, 1993.
 82. Stewart, E.M., Moore, S., Graham, W.D., McRoberts, W.C. and Hamilton,

- J.T.G.. "2-Alkylcyclobutanones as markers for the detection of irradiated mango, papaya, camembert cheese and salmon meat." *J. Sci. Food Agric.* **80**:121-130, 2000.
83. Stewart, E.M, McRoberts, C., Hamilton, J.T.G. and Graham, W.D.. "Isolation of lipid and 2-alkylcyclobutanone from irradiated foods by supercritical fluid extraction." *J. AOAC Int.* **84**:976-986, 2001.
84. Tewfik, I.H., Ismail, H.M. and Sumar, S.. "A rapid supercritical fluid extraction method for the detection of 2-alkylcyclobutanones in gamma-irradiated beef and chicken." *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **31**:366-370, 1998.
85. Horvatovich, P., Miesch, M., Hasselmann, C. and Marchioni, E.. "Supercritical fluid extraction of hydrocarbons and 2-alkylcyclobutanones for the detection of irradiated foodstuffs." *J. Chr. A* **897**:259-268, 2000.
86. Cerda, H.. "Detection of irradiated fresh chicken, pork and fish using the DNA comet assay." *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **31**:89-92, 1998.
87. Delincée, H., Villavicencio, A.C.H. and Mancini-Filho, J.. "Protein quality of irradiated Brazilian beans." *Radiat. Phys. Chem.* **52**:43-47, 1998.
88. Delincée, H.. "Detection of irradiated food: DNA fragmentation in grapefruits." *Radiat. Phys. Chem.* **52**:135-139, 1998.
89. Koppen, G. and Cerda, H.. "Identification of low-dose irradiated seeds using the neutral comet assay." *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **30**:452-457, 1997.
90. Shao, C., Saito, M. and Yu, Z.. "Radiation induced DNA strand breaks measured by a modified method of gel scanning." *Radiat. Phys. Chem.* **56**:547-551, 1999.
91. Villavicencio, A.C.H., Mancini-Filho, J. and Delincée, H.. "Application of different techniques to identify the effects of irradiation on Brazilian beans after six months storage." *Radiat. Phys. Chem.* **52**:161-166, 1998.

92. Kim, K.S. Yang, J.S. Kwon, J.H.. "Method of detection for irradiated foods." Korean *J. Food Pres.* **10**:427-434, 2003.
93. Sterling, C.. "Gorgeous glorious garlic." *Reader's Dig.* **115**:61-64, 1978.
94. Jo, J.S. Food materials, Gijeonyungusa, Seoul. pp. 154-155, 1990.
95. Cavallito, CJ, Buck, JS and Suter, CM. Allicin, the antibacterial principle of *Allium sqativum*, II. Determinationof the chemical structure. *J. Am. Chem. Soc.* **66**:1952-1954. 1944.
96. Sivam, G.P.. "Protection against *Helicobactor pylori* and other bacterial infections by garlic." *J. Nutr.* **131**:1106-1108, 2001.
97. Tsao, S.M. Yin, M.C.. "In vitro activity of garlic oil and four diallyl sulphides against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae*." *J. Antimicrob. Chemother.* **47**:665-670, 2001.
98. Avato, P. Tursil, E. Vitali, C. Miccolis, V. and Candido, V.. "Allylsulfide constituents of garlic volatile oil as antimicrobial agents." *Phytomedicine*, **7**: 239-244, 2000.
99. Chen, G.W. Chung, J.G., Ho, H.C. and Lin, J.G.. "Effects of the garlic compounds diallyl sulphide and diallyl disulphide on arylamine N-acetyl-transferase activity in *Klebsiella pneumoniae*." *J. Appl. Toxicol.* **19**:75-81, 1999.
100. Pinto, J.F. and Rivlin, R.S.. "Antiproliferative effects of allium derivatives from garlic." *J. Nutr.* **131**:1058-1060, 2001.
101. Chung, J.G.. "Effects of garlic components diallyl sulfide and diallyl disulfied on arylamine N-acetyltransferase activity in human bladder tumor cells. *Drug Chem. Toxicol.* **22**:343-358, 1999.
102. Shenoy, N.R.. "Inhibitionary effect of diet related sulphhydryl compounds in the formation of carcinogenic nitrosamine." *Cancer Lett.* **31**:227-232, 1992.

103. Singh, S.V., Pan, S.S. Srivastava, S.K. Xina, H. Hu, X. Zaren, H.A. and Orchard, J.L.. "Differential induction of NAD(P)H: quinone oxidoreductase by anticarcinogenic organosulfides from garlic." *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **27**:917-920, 1998.
104. Rahman, K.. "Historical perspective on garlic and cardiovascular disease." *J. Nutr.* **131**:977-979, 2001.
105. Rahman, K. and Billington, D.. "Dietary supplementation with aged garlic extract inhibits ADP-induced platelet aggregation in humans." *J. Nutr.* **130**:2662-2665, 2000.
106. Chun, H.J. and Paik, J.E.. "Effect of heat treatment of garlic added diet on the blood of spontaneously hypertensive Rat." *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **26**:103-108, 1997.
107. Borek, C. "Antioxidant health effects of aged garlic extract." *J. Nutr.* **131**: 1010-1015, 2001.
108. Fanelli, S.L. Castro, G.D., de Toranzo, E.G. and Castro, J.A.. "Mechanism of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride-promoted oxidative stress. Diallyl sulfide, diallyl disulfide, allyl mercaptan and allyl methyl sulfide." *Res. Commun. Mo. Pathol. Pharmacol.* **102**:163- 174, 1998.
109. Shin, D.B., Seog, H.M. Kim, J.H. and Lee, Y.C.. "Flavor composition of garlic from different area." *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**:293-300, 1999.
110. Boleans, M. de Valois, P.J, Wobben, H.J and vander Gen, A; Volatile flavor compounds from onion. *J. Agric. Food Chem.*, **19**:984-991. 1971.
111. Small, L.D, Bailey, J.H and Cavallito, C.J. Allyl thiosulfinates. *J. Am. Chem. Soc.* **69**:1710-1713. 1947.
112. Nishimura, H. Hanny, W and Mizutani, J.. "Volatile flavor components and

- antithrombotic agent." *J. Agric. Food Chem.* **36**:564-569, 1988.
113. Watanabe, T.. "Utilization of principles of garlic." *Food processing* **23**:40-42, 1988.
114. Kwon, S.K.. "Organosulfur compounds from *Allium sativum* and physiological activities." *J. Appl. Pharmacol.* **11**:8-32, 2003.
115. Lee, J.W. Lee, J.G. Do, J.H. and Sung, H.S.. "Comparison of volatile flavor components between fresh and odorless garlic." *Agric. Chem. Biotech.* **40**:451-454, 1997.
116. National Rural Living Science Institute. Food Composition Table. 6th rev., RDA, Suwon, Korea, 2001.
117. Park, W.K. Park, B.H. and Park, Y.H.. *Encyclopedia of food and food science*. Shin Kwang Publishing Co. Seoul, pp. 281-282, 2000.
118. Kee H.J. and Park, Y.K.. "Preparation and quality properties of extruded snack using onion pomace and onion. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **32**:578-583, 2002.
- 119.. Sheo, H.J., Lim, H.J. and Jung, D.L. "Effects of onion juice on toxicity lead in rat." *J Korean Soc. Food Nutr.* **22**:138-143, 1993.
120. Block, E.. "Antithrombotic organosulfur compounds from garlic." *J. Am. Soc.* **108**:1045-1049, 1986.
121. Gupta, N.N.. "Effect of onion on serum cholesterol blood coagulation factors and fibrinolytic activity in alimentary lipaemia." *Brit. Med. J.* **21**:351-357, 1966.
122. Menon, I.S. and Kendal, R.Y.. "Effect of onion on blood fibrinolytic activity." *Brit. Med. J.* **21**:351-354, 1968.
123. Jain, R.C., Vyas, C.R. and Vyas, C.R.. "Hypoglycemic action of onion and garlic." *Lanet.* **29**:1491-1495, 1973.

124. Huh, K., Lee, S.M., and Park, J.M.. "Effect of garlic on the hepatic xanthine oxidase activity in rats." *Korean Biochem. J.* **18**:209-214, 1985.
125. Jurdi-H, D. Macneil, J.H, and Yared, C.M.. "Antioxidant activity of onion and garlic juices in stored cooked ground lamb." *J. Food Prot.* **50**:411-417, 1987.
126. Sheo, H.J. Lim H.J. and Jung, D.L.. "Effect of onion juice on toxicity of lead in rat." *J. Korean Soc. Food Nutr.* **22**:138-143, 1993.
127. Woo, H.S. An, B.J. Kim, S. Choi, H.J. Han, H.S. and Choi, C.. "Effect of biologically active fractions from onion on physiological activity and lipid metabolism." *J. Korean Soc. Food Nutr.* **32**:119-123, 2003.
128. Ra, K.S. Suh, H.J. Chung, S.H. and Con, J.Y.. "Antioxidant activity of solvent extract from onion skin." *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**:349-345, 1997.
129. Park, G.B. Hur, S.J. Lee, J.I., Kim, Y.H., Ha, Y.L. and Joo, S.T.. "Effects of onion peel components on lipid oxidation and the changes of color in press ham." *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* **20**:93-100, 2000.
130. 한국식품영양학회, 식품재료사전, 한국사전연구소, 서울, 1999.
131. Seo, G.W. Cho, J.Y. Huk, J.H. Wee, J.H. Moon, J.H. Kim, S.H. and Park, K.H.. "Identification of antioxidative substances in *Allium fistulosum* L. by GC-MS." *Korean J. Food Sci. Technol.* **35**:988-993, 2003.
132. Seo, D.C., Chung, S.M., Lee, J.Y., Kim, Y.S. and Chung J.H.. "Effect of oriental onion (*Allium fistulosum*) on platelet aggregation." *J. Food Hyg. Saf.* **11**:273-276, 1996.
133. Ching, L.S. and Mohamed, S. "Alpha-tocopherol content in 62 edible tropical plants." *J. Agric. Food Chem.*, **49**:3101-3105, 2001.
134. 농업정보신문. 월간원예 168호. 농업정보신문. 서울. pp.102-105.1998.

135. 이창봉; 대한식물도감, 향문사, p,204(1993)
136. Lee, K.I. Rhee, S.H. Han, J.S. and Park, K.Y.. "Kinds and Characteristics of Traditional Special Kimchi." *J. Korean Soc. Food Nutr.* **24**:734-743, 1995.
137. 한국자원식물연구소; 한국식물대보감. 제일출판사, p.508, 1980.
138. 장지현. "건강음식으로서의 김치의 효능." *김치과학과 산업.* 2:5, 1993.
139. 안령미. "부추(*Allium odorum* L.)가 카드뮴 독성 흰쥐의 혈청 테스토스테론과 고환에 미치는 영향." *동덕여대 동덕논총*, 21. p333, 1991..
140. Kim, S.J. Park, K.H.. "Antimicrobial Substances in Leek (*Allium tuberosum*)." *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**:604-608, 1996.
141. Agricultural Product Yearbook 2001
142. Available at : <http://www.kamis.co.kr/>
143. Available at : <http://www.maf.go.kr/>
144. Moon, G.S. Ryu, B.M. and Lee, M.J.. "Components and Antioxidative activities of Buchu (Chinese chives) harvested at different times." *Korean J. Food Sci.* **35**:493~498, 2003.
145. Schultz, T.H. Flath, R.A. Mon, T.R. Enggling, S.B. and Teranishi, R.. "Isolation of Volatile Components from a Model System." *J. Agric. Food Chem.* **25**:446-449, 1977.
146. Nickerson, G.B. and Likens, S.T.. "Gas Chromatography Evidence for the Occurrence of Hop Oil Components in Beer." *J. Chromatogr.* **21**:1-5, 1966.
147. Robert P.A.. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy*, Illinois : Allured Publishing Corporation, 1995.
148. Stehagen, E. Abbrahansom, S. and Mclafferty, F.W.. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, N.Y. : John Wiley and Sons, 1974.
149. Davies, N.W.. "Gas Chromatographic Retention Indices of Monoterpenes and Sesquiterpenes on Methyl Silicone and Carbowax 20M Phases." *J. Chromatogr.*

- 503:1-24, 1990.
150. Sadtler Research Laboratories. *The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library*, USA : Sadtler, 1986.
 151. Kovats, E.Sz.: *Helv. Chim. Acta.* **41**:1915, 1958.
 152. Brondnitz, M.H. Pascale, J.V. and Derslice, L.V.. "Flavor components of garlic extract." *J. Agric. Food Chem.* **19**:273-275, 1971.
 153. Park, E.R. Jo, J.O. Kim, S.M. Lee, M.Y. and Kim, K.S.. "Volatile Flavor Components of Leek (*Allium tuberosum* Rottler)." *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **27**:563-567, 1998.
 154. Stool, A. and Seebeck., E.. "Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic." *Advan. Enzymol.* **11**:377-379, 1949.
 155. Mazelis, M. and Crews, L.. "Purification of the alliinylase of garlic, *Allium sativum* L." *J. Biol. Chem.* **108**:725-727, 1968.
 156. Stoll, A. and Seebeck, E.. "Uber den enzymatischen abbau des alliins und die eigenschaften der alliinase." *Helv. Chim. Acta.* **32**:197-199, 1949.
 157. Ariga, T. Osihira, S. and Tamada, T.. "Platelet aggregation inhibit or in garlic." *Lancet.* **1**:150, 1981.
 158. Augusti, K.T. Mathew, P.T.. "Lipid lowering effect on allicin on long term feeding to normal rats." *Experientia*, **15**:468-470, 1974.
 159. Block, E.. "The chemistry of garlic and onions." *Scientific American* **252**: 114-119, 1985
 160. Block, E. Naganathan, S. Putman, D. and Zhao, S.H.. "*Allium* chemistry: HPLC analysis of thiosulfates from onion, garlic, wild garlic (Ramsoms), leek, scallion, shallot, Elephant (Great-heated) garlic, chive, and Chinese chive. Uniquely high allyl to methyl ratios in some garlic samples." *J. Agric. Food Chem.* **40**:2418-2430, 1992.

161. Senhl, A. Schliack, M. Loser, R. Stanislaus, F. and Wagner, H.. "Inhibition of cholesterol synthesis in vitro by extracts and isolated compounds prepared from garlic and wild garlic." *Atherosclerosis*, **94**:79, 1992.
162. Boelens, M. De Valois, P.J. Wobben, H.J. and Van der Gen, A.. "Volatile flavor compounds from onion." *J. Agric. Food Chem.* **19**:984-991, 1971.
163. Arnault, I.N., Mondy, F., and Cadous, J.. "Possible interest of various sample transfer techniques for fast gas chromatography-mass spectrometric analysis of true onion volatiles." *J. Chromatogr. A.* **896**:117-124, 2000.
164. Park, E.R., Ko, C.N., Kim, S.H., and Kim, K.S.. "Analysis of volatile organic components from fresh and decayed onions." *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **30**:1011-1020, 2001.
165. Kim, J.H. Seo, H.Y. No, K.M. Han, B.J. Lee, S.J. Seo, Y.S. Kim, K.S.. "Changes of Volatile Odor Components in Onion by Freeze-drying." *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **34**:230-235, 2005.
166. Harold, W.G. Flavor Chemistry of Lipid Foods, The American Oil Chemists' Society, USA. pp. 98-112, 1989.
167. Stone, E.J., Hall, R.M. and Kazeniak, S.J.. "Formation of aldehydes and alcohols in tomato fruit from U-¹⁴C-labelled linolenic and linoleic acids." *J. Food Sci.* **40**:1138, 1975.
168. Olias, J.M. Perez, A.G. Rois, J.J. Sanz, L.C.. "Aroma of virgin olive oil biogenesis of the "green" odor notes." *J. Agric. Food Chem.* **41**:2368-2373, 1993.
169. Virtanen, A.I. and Spare, C.G.. "Isolation of the Precursor of the Lachrymatory Factor in Onion (*Allium Cepa*)." *Suom. Kemistil. B* **34**:72, 1961.
170. Moisio, T. Space, C.G. and Virtanen, A.I.. "Mass Spectral Studies of the Chemical Nature of the Lachrymatory Factor Formed Enzymically from S-

- (1-propenyl)-cysteine sulfoxide Isolated from Onion (*Allium Cepa*)." *Suom. Kemistil. B* **35**:29, 1962.
171. Kuettner, E.B. Hilgenfeld, R. and Weiss, M.S.. "Purification, Characterization, and Crystallization of Alliinase from Garlic." *Archives Biochem. Biophysics* **402**:192-200, 2002.
172. Sendl, A.. "*Allium Sativum* and *Allium Ursinum* : Part 1. Chemistry, Analysis, History, Botany." *Phytomedicine* **1**:323-339, 1995.
173. Koch, H.P. and Lawson, L.D.. *Garlic : The Science and Therapeutic Application of Allium Sativum L. and Related Species*. Baltimore : Williams & Wilkins, 1996.
174. Breu, W.. "*Allium Cepa* (Onion Part 1). Chemistry and Analysis." *Phytomedicine* **3**:293-306, 1996.
175. Freeman, G.G. and Whenham, R.J.. "A Survey of Volatile Components of Some *Allium* Species in Terms of S-alk(en)yl-lcysteine sulphoxides Present in Flavour Precursors." *J. Sci. Food Agric.* **26**:1869-1886, 1975.
176. Randle, W.M.. "Increasing Nitrogen Concentration in MCSO Gives Rise to Cabbage and Fresh Onion Hydroponic Solutions Affects Onion Flavor and Bulb Quality." *J. Am. Soc. Hort. Sci.* **125**:254-259, 2000.
177. Lia, C.L. Yang, J.S. and Liu, M.S.. "Effects of γ -irradiation on the flavour of dry shiitake (*Lentinus edodes* Sing)." *J. Sci. Food Agric.* **64**:19-22, 1994.
178. Yang, M.S. Chyau, C.C. Horng, D.T. and Yang, J.S.. "Effect of irradiation and drying on volatile components of fresh shiitake (*Lentinus edodes* Sing)." *J. Sci. Food Agric.* **76**:72-76, 1998.
179. Wu, J.J. and Yang, J.S.. "Effects of γ -irradiation on the volatile compounds of Ginger Rhizome (*Zingiber officinale* Roscoe)." *J. Agric. Food Chem.*, **42**: 2574-2577, 1994.

180. Wei, G. Wang, G, Yang, P and Wu, J. "The effects of γ -irradiation on garlic oil content in garlic bulbs and on the radiolysis of allyl trisulfide." *Radiat. Phys. Chem.* **47**:317-320, 1996.
181. Farkas, J. and Andrassy, E.. "Increased sensitivity of surviving bacterial spores in irradiated spices. In: Dring, G.J., Ellar, D.J., Gould, G.W. (Eds.), *Fundamental and Applied Aspects of Bacterial Spores*. Academic Press, London, pp. 397-407.
182. Nair, P.M. Padwal-Desai, S.R. Sharma, A. Gholap, A.S. Behere, A.G. Parte, M.N. and Jadhav, S.. "Decontamination of spices by gamma irradiation. Food irradiation with Emphasis on Process Control and Acceptance in Asia. In: *Proceedings of a Final Research Co-ordinating Meeting, IAEA, Vienna (Austria)*, pp. 259-272, 1996.
183. Wilson, R.S. and Sivakumar, D.. "Gamma irradiation technology for the preservation of spices and fruits (1991-1993). Food irradiation with emphasis on process control and acceptance in Asia. In: *Proceedings of a Final Research Co-ordinating Meeting. IAEA, Vienna (Austria)*, pp. 121-138, 1996.
184. Piggott J.R. and Othman, Z. "Effect of irradiation on volatile oils of black pepper." *Food Chem.* **46**:115-119, 1993.