

마늘 有效成分의 無機營養素에 의한 人爲的調節에 관한 研究

曹 秀 悅
嶺 南 大 學 校

Studies on the artificial regulation of the effective components in garlic by the inorganic nutrients

Soo-Yeul Cho
Yeungnam University, Daegu, Korea

Abstract

- This experiment was initiated to determine the effective components of garlic during the growth stages and to regulate the contents artificially. The following results were obtained :
1. Alliin content was increased during its growth and showed drastic increase at maturing stage.
 2. The kinds of free amino acids detected during growth stages were 15 for leaf growth, 14 for bulbing and 18 for maturing stage. The total content of free amino acids was highest at maturing stage.
 3. The optimum conditions for the maximum amounts of alliin and free amino acid determined by the binary interaction of Systematic Variations Method were 40% NO_3^{-1} +60% SO_4^{-2} , 62% NO_3^{-1} +38% PO_4^{-3} , 42% K^{+1} +58% Ca^{+2} and 56% K^{+1} +44% Mg^{+2} for alliin, and 72% NO_3^{-1} +28% SO_4^{-2} , 49% NO_3^{-1} +51% SO_4^{-2} , 45% K^{+1} +55% Ca^{+2} and 66% K^{+1} +34% Mg^{+2} for free amino acid.
 4. Ideal curve for alliin and free amino acid was attained by applying the binary interaction of Systematic Variations Method and it was possible to approach the optimum ionic proportion from the optimum contents on this curve.

緒 論

마늘 (*Allium sativum* L.)은 古來로 香辛調味料, 強壯食品 및 醫藥用으로 널리 이용되고 있는 것으로 그 有效成分에 關於하여 Semmler (1892)⁽²⁸⁾, Stoll (1951)⁽³⁴⁾, 등 以來 많은 사람에 의한 研究의 結果, alliin (s-allyl-cysteine sulfoxide), amino acid 등의 存在가 確認되고 있다.

한편 Flavio 등⁽¹³⁾, Cervato 등⁽⁶⁾, Singh 등^(29, 30, 31), Bernhard 등,⁽⁴⁾ Da Silva 등⁽¹¹⁾은 各種 無機質이 마늘의 生長과 收穫量에 미치는 影響에 關於하여 實驗한 結果를 報告하고 있다.

그러나 各種 無機質이 마늘의 有效成分인 alliin 과 이에 關連되는 free amino acid의 生成量에 미치는 影響에 關한 研究는 찾아 볼 수 없고, 다만 Freeman 등

(15)이 SO_4^{-2} 의 供給量의 差異에 따른 揮發成分, 無機質의 含量變化에 關於하여 報告하고 있을 뿐이다. 더우기 無機營養素의 組成을 달리하여 有效成分을 人爲的으로 調節코자 한 報告는 찾아 볼 수 없다.

이에 筆者는 마늘 有效成分의 含量에 關한 研究로써 우선 生長段階別 含量變化를 測定 考察하고, 그 含量을 人爲的으로 調整하는 것을 試圖하여 Homès^(18, 20), Homès et Homes van Schoor⁽¹⁹⁾, Chung^(7, 8, 9, 10) 등이 이미 數種의 有用한 特用作物에 適用하고 있는 方法에 따라 無機營養素 (NO_3^{-} , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , Mg^{+2} , K^{+} , Ca^{+2})의 組成을 달리한 培養液으로 栽培하여 얻은 마늘의 有效成分을 分析하고, 이의 data를 Homès의 binary interaction에 適用시켜 有效成分의 최대 含量을 위한 條件과 理想的인 有效成分含量을 위한 條件을 追求하였기에 그 結果를 報告코자 한다.

材料 및 方法

1. 材 料

경북 경산군 영남대학교 實驗圃場에서 1972年 10月 25日에 播種하여 栽培한 義城種 마늘을 翌年 4月 26日 (葉生長期), 5月 26日 (球形成肥大期), 6月 26日 (收穫期)에 各各 採取하여, 이것을 實驗材料로 하였다. 한편 sand culture를 한 마늘을 有效成分의 人爲的調節을 위한 實驗材料로 하였다.

2. Sand culture 方法

Green house 內에서의 栽培 實驗用 마늘은 경북의 생산 品種으로 하였고, 4l 용량의 plastic pot에 精製 海砂를 약 4 kg 넣고, pot當 1 clove의 마늘을 심어 栽培 收穫하였다. 재배하는 동안 培養液 (major element solution) (Table 1)을 240 meq. (30 meq. × 8 times) /pot로 供給하였고, 別途로 minor elements solution (oligo solution, Chung⁽⁷⁾) (Table 2)을 1週日 간격으로 供給하였으며, 필요에 따라 充分量의 증류

Table 1. Concentration of total ions 1000 meq. (3000 meq. in 10 liter of distilled water) in each treatment, A/C=1.083.

Treatments	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	PO ₄ ⁻	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
NS 1	0	415.9	104.0	200.2	200.2	79.7
NS 2	104.0	311.9	104.0	200.2	200.2	79.7
NS 3	208.0	208.0	104.0	200.2	200.2	79.7
NS 4	311.9	104.0	104.0	200.2	200.2	79.7
NS 5	415.9	0	104.0	200.2	200.2	79.7
NP 6	52.0	104.0	415.9	200.2	200.2	79.7
NP 7	104.0	104.0	311.9	200.2	200.2	79.7
NP 8	208.0	104.0	208.0	200.2	200.2	79.7
NP 9	311.9	104.0	104.0	200.2	200.2	79.7
NP 10	415.9	104.0	52.0	200.2	200.2	79.7
KCa 11	359.8	80.1	80.1	0	384.1	96.0
KCa 12	359.8	80.1	80.1	96.0	288.0	96.0
KCa 13	359.8	80.1	80.1	192.0	192.0	96.0
KCa 14	359.8	80.1	80.1	288.0	96.0	96.0
KCa 15	359.8	80.1	80.1	384.1	0	96.0
KMg 16	359.8	80.1	80.1	0	96.0	384.1
KMg 17	359.8	80.1	80.1	96.0	96.0	288.0
KMg 18	359.8	80.1	80.1	192.0	96.0	192.0
KMg 19	359.8	80.1	80.1	288.0	96.0	96.0
KMg 20	359.8	80.1	80.1	384.1	96.0	0
Control	0	0	0	0	0	0

Table 2. Concentration of minor element solution

Element	Final concentration ppm
Mn	0.11
Fe	1.12
Mo	0.05
Cu	0.032
B	0.27
Zn	0.131
Cl	1.77

수를 供給하였다. 따로 증류수만을 供給하여 栽培한 마늘을 control로 하였다.

3. 分析方法

1) Amino acid 可檢液의 調製

마늘 鱗莖 약 10g을 取하여 여기에 alcohol을 加하여 그 濃度가 70~75%가 되게 하여 homogenize하고 抽出 濾過하고 減壓濃縮한 후, pH 2.0으로 調節한 이온交換樹脂 (amberlite 1R 120)에 通過시켜 amino acid를 吸着시키고, 이것을 5% NH₄OH로 elution하여 減壓乾燥하고, 이 殘留物을 70% alcohol에 녹여 정

확히 10 ml로 한 것을 amino acid 可檢液으로 삼았다.

2) GLC에 의한 amino acid의 定量

Gehrke⁽¹⁶⁾의 方法에 따라, 즉 上記 可檢液 一定量을 取하여 減壓乾燥한 殘留物에 methylene dichloride를 加하여 녹이고 蒸發 건조한다. 이 殘留物에 다시 CH₃OH-HCl 試液을 加하고 室溫에서 30 分間 振盪하고 이것을 減壓乾燥한다. 이 殘留物에 n-BuOH-HCl 試液을 加하고 CaSO₄를 充填한 乾燥管을 接續시켜서 100°C에서 150 分間 oil bath 上에서 振盪하면서 加熱하여 減壓乾燥한다. 다음 여기에 過剩의 methylene dichloride 및 trifluoro acetic acid anhydride를 加하여 15 分間 室溫에서 振盪하고, 다시 100°C의 oil bath에서 acylation 시킨 것을 定量用可檢液으로 삼아 GLC (Gas-Liquid Chromatography)에 의하여 定量하였다. 含量計算은 internal standard method에 의하여 하였다.

$$RMR \text{ a.a./l.s} = \frac{\text{Area a. a.}}{\text{Area l. s}}$$

3) Alliin의 定量

Gaind 등⁽¹⁴⁾의 方法에 의하여 抽出, 比色 定量하였는 바, 즉 마늘의 鱗莖를 取하여 물을 加하고 10 分間 齧으며 여기에 알코올을 加하여 濃度가 70~75% 되게 하여 磨碎, 抽出, 濾過하고 濾液에 70% 알코올을 加하여 일정 容量으로 한 것을 檢液으로 했다. 이 檢液 一定量을 取하여 ppc 法에 의해 whatman No. 1 濾紙를 사용하고 展開液으로는 n-BuOH : HAc : H₂O (4 : 1 : 5)를 사용하여 25°C에서 24 시간 展開시킨 後, 0.25% ninhydrin 溶液을 噴霧하여 25°C에서 乾燥하고, alliin의 spot를 切取하여 methanol로 抽出하고 冷却시킨 後 물 一定量에 녹여 一定量으로 하였다.

다음 coleman 111 spectrophotometer를 利用하여 波長 520 mμ에서 absorbance를 測定하고, 같은 方法으로 조작하여 얻은 標準品의 檢量 曲線을 利用하여 alliin을 定量하였다.

結果 및 考察

1. 生長에 따른 重量의 變化

마늘의 生長에 따른 1個體當의 新鮮重과 乾物重을 測定한 結果는 Fig. 1과 같다. 新鮮重은 Fig. 1에서 보는 것처럼 葉生長期에서 球形成肥大期까지의 增加보다도 球形成肥大期 以後의 增加速度가 크다. 乾物重은 球形成肥大期까지는 비교적 완만하게 增加하였으나, 球形成肥大期 以後에 增加速度는 新鮮重의 경우보다 더

욱 緩저하였다.

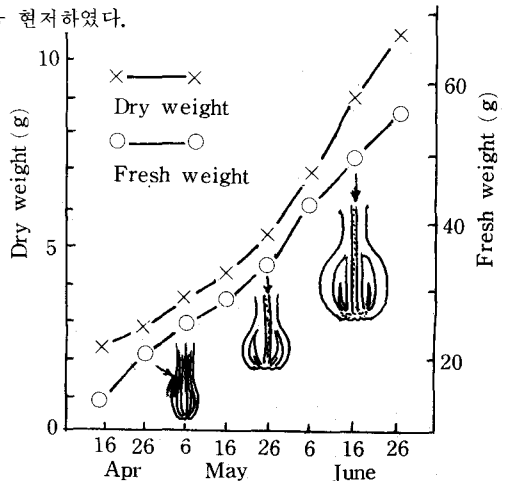


Fig. 1. Changes in weight of garlic during growth a. leaf-growth stage b. bulbing stage c. maturing stage

2. 生長段階別로 본 alliin 含量의 變化

마늘의 alliin에 관한 研究로써 Stoll⁽³⁴⁾는 分離精製한 alliin의 化學的인 性質을 究明하였고, Späre 등⁽³²⁾은 alliin의 構造를 IR spectrum, Mass spectrum을 이용하여 연구한 結果를 報告하고 있다.

한편 Atal 등⁽³⁾, Gaind 등⁽¹⁴⁾, Alfonso 등⁽¹⁾은 마늘의 品種別 alliin 含量을 報告하고 있으나, 生長段階別로 본 含量의 變化를 測定한 報告는 보이지 않는다. 그리하여 筆者는 마늘의 生長段階別로 球部의 alliin 含量을, 葉部位(地上部)의 alliin 含量과 아울러 測定하여 보았던 바 그 結果는 Table 3. 과 같다.

Table 3. Changes in alliin content in garlic during growth (mg% - Fresh wt.)

Stages	Leaf-growth Stage	Bulbing Stage	Maturing Stage
Bulb	35.2	82.5	345.2
Aerial part	24.5	27.4	12.3

Table 3.에서 보는 바와 같이 alliin 含量은 葉部位(地上部)에서 球形成肥大期에 약간 增加하였으나 收穫期에 급격히 減少하였고, 鱗莖部位에 있어서는 生長의 進行과 더불어 增加하는 가운데서도 특히 收穫期에서의 增加가 顯著하였다.

이와 같이 收穫期에서의 alliin 含量이 葉部位는 減少하는 데 反하여 鱗莖部位에서 急增하는 것은 葉部位에서 生成된 alliin의 一部가 成熟에 따라 鱗莖部位로 轉流하는 탓이라고 볼 수 있을 것 같다.

3. 生長段階별로 본 Free amino acid 含量的變化
 마늘의 Free amino acid에 관한 研究로써 完熟의
 鱗片을 試料로 하여 ppc로 그 種類를 同定 定量한 報
 告^(3, 23, 24)는 있으나, 이것의 生長段階別에 따른 含量
 의 變化를 測定한 報告는 없다.

이에 筆者는 同一系統의 試料에 대하여 Free amino
 acid를 ppc보다 分離能이 優秀한 GLC에 의하여 生長
 段階별로 그 種類를 同定하고 定量하였는 바, 그 結果
 는 Table 4와 같고, 이 때의 Standard amino acid
 mixture의 Gas Chromatogram은 Fig. 2와 같다.

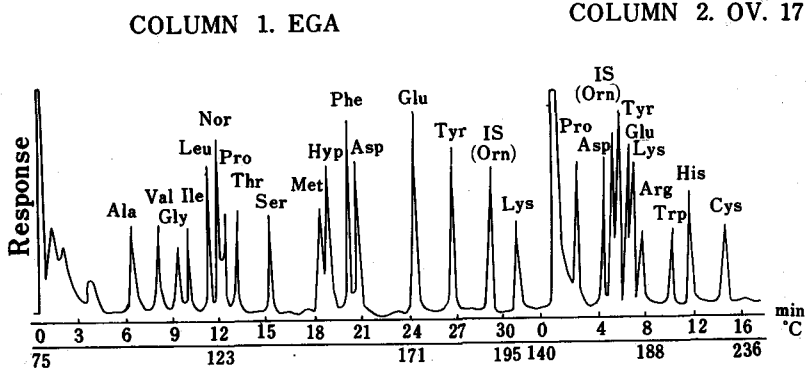


Fig. 2. GLC Chromatogram of Standard amino acid mixture.

Apparatus ; Varian Aerograph DC Detector 202 Type
 Conditions ;

Column 1. EGA column : 0.325 w/w% on 80/100 mesh a. w. heat treated chromosorb G. 1.5 m × 4 m I. D. Glass, Initial temp. 75°C, 4°C/min. Final temp. 225°C

Column 2. OV-17 column : 1.5w/w% on 80/100 mesh H. P. Chromosorb, 1.0 m × 4 mm I. D. Glass, Initial temp 140°C, 6°C/min, Final temp. 250°C

Detector temp : 250°C, Detector : Thermal Conductivity Detector, Carrier gas : N₂, Flow rate : 60 ml/min.

Table 4에서 보면 마늘이 生長함에 따라 계속 增加하는 free amino acid는 glycine, isoleucine이 있고, 球形形成肥大期에 減少하였다가 다시 증가하는 것은 alanine, leucine, serine, threonine, lysine, arginine, proline, tyrosine, tryptophan, glutamic acid 등이 있으며, 계속 減少하는 것은 valine, aspartic acid가 있다.

그리고 細胞分裂과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려진 hydroxyproline이 收穫期에 비로서 나타난 것은 이것이 protein의 一種인 extensin⁽²⁵⁾과 關聯이 있는 것으로 생각되며, 含硫黃 amino acid인 cysteine과 cystine이 또한 收穫期에만 나타나는 것도 이 stage에서 急增하는 alliin(S-allyl-L-cysteine sulfoxide)과 깊은 관계가 있는 것으로 볼 수 있겠다.

그리고 phenylalanine은 球形形成肥大期에 檢出되지 않았다가 收穫期에 다시 急增하는 現狀을 보이고 있었

다.

한편 各 stage別의 total free amino acid의 종류를 보면 葉生長期에 15種, 球形形成肥大期에 14種, 收穫期에 18種으로 나타났다.

그리고 生長段階別의 total free amino acid의 總量을 算出하여 보면, 球形形成肥大期에 감소하였다가 收穫期에 다시 增加하는 現狀을 볼 수 있었다.

그리고 Table 4에서 특히 注目되는 것은 tryptophan이 indole acetic acid의 前驅物質이고 indole acetic acid가 代表的인 天然 auxin이며, 이것이 花莖生長에 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있는 바^(17, 27) tryptophan가 葉生長期보다 收穫期에 크게 감소한 것은 球肥大가 끝나고 生育의 마지막 段階인 珠芽의 生成에 필요한 auxin의 供給을 위하여 이의 前驅物質⁽³⁵⁾인 tryptophan이 葉部位(地上部)로 轉流하였기 때문이라고 생각된다.

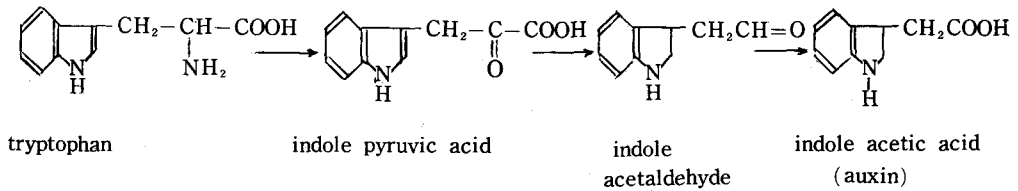


Fig. 3. Synthetic pathway of natural auxin

Table 4. Changes in free amino acid contents in bulb of garlic during growth.

(mg % - Fresh wt.)

Stages		Leaf-growth stage	Bulbing stage	Maturing stage
Amino acid				
Neutral	Gly	1.58	2.29	5.47
	Ala	34.65	18.33	49.78
	Val	6.30	5.16	4.98
	Leu	3.15	2.29	3.83
	Ile	1.58	1.72	2.74
	Ser	9.45	7.45	13.13
	Thr	3.15	2.29	6.02
Acidic	Asp	69.29	41.24	10.39
	Glu	159.06	111.69	204.05
Basic	Lys	31.50	12.60	56.35
	Arg	6.30	2.29	42.12
Imino	Pro	7.87	4.58	15.86
	Hyp	—	—	5.47
Aromatic	Phe	12.60	—	44.31
	Tyr	48.82	20.62	24.62
	Trp	107.09	37.23	49.23
S-Containing	Cys ¹	—	—	7.66
	Cys ²	—	—	48.69
Total		502.39	269.78	594.70

4. 無機營養素의 組成이 alliin의 生成量에 미치는 影響

마늘의 有效成分은 Stoll 등⁽³⁴⁾ Cavallito⁽⁵⁾ 등에 의하여 alliin이라는 一種의 含硫黃 amino acid라는 것이 밝혀졌으며, 이 成分이 마늘 自體內의 酵素인 alliinase⁽³⁴⁾에 의하여 分解되어 allacin이라는 活性物質로 되어, 이것이 마늘의 辛味作用, 抗菌作用, 強壯作用 등

을 나타내는 成分이라는 것이 Anna Szilagyi 등⁽²⁾, Durbin 등⁽¹²⁾, Kabelik⁽²²⁾, Narshimham 등⁽²⁶⁾, Sreenivasumurthy 등⁽³³⁾, Wills⁽³⁷⁾ 등에 의하여 연구되어 있다.

그래서 마늘의 效能은 allacin에 의하고 allacin은 alliin에 의하여 生成되므로 alliin 含量의 多寡는 곧 마늘의 品質評價에 있어 가장 重要한 要素가 된다.

이 alliin은 마늘의 生長段階別로 볼 때 收穫期에서 最大로 되는 바, 이 stage에 있어서의 alliin 含量을 人爲的으로 調整코자 하는 한 方法으로써 20 種類로 design된 無機質溶液 (Table 1.)을 供給栽培하고, 여기서 마늘 鱗莖의 alliin의 含量을 각 group別로 測定하여 보았던 바 그 結果는 Table 5, 6과 같다.

NS group에서 alliin의 生成量은 NS 3 group(NO₃⁻ 40%, SO₄⁻ 40%, PO₄⁻ 20%)이 395 mg% 로써 가장 높았고, NP group에서는 NP 8 group(NO₃⁻ 40%, SO₄⁻ 20%, PO₄⁻ 40%)이 592 mg% 로써 가장 높은 結果를 나타내고 있다. 이것은 이들 group이 다른 group에 比하여 培養液의 組成이 均衡잡혔기 때문인 것으로 해석된다. 그리고 N이 전혀 供給되지 않은 NS 1 group(NO₃⁻ 0%, SO₄⁻ 80%, PO₄⁻ 20%) 및 NP 6 group(NO₃⁻ 0%, SO₄⁻ 20%, PO₄⁻ 80%)는 alliin의 生成量이 86 mg% 로써 극히 적은 것은 alliin의 生成에 N가 절대 必要함을 말하는 것으로 생각된다.

NS group에서 N가 전혀 供給되지 않은 NS 1 group과 S가 전혀 供給되지 않은 NS 5 group(NO₃⁻ 80%, SO₄⁻ 0%, PO₄⁻ 20%)를 比較하면, alliin의 生成량이 各各 86 mg%, 291 mg% 로써 N가 S보다 alliin의 生成에 크게 影響함을 알 수 있겠다.

NP group에서 N가 전혀 供給되지 않은 NP 6 group과 P가 전혀 供給되지 않은 NP 10 group(NO₃⁻ 80%, SO₄⁻ 20%, PO₄⁻ 0%)를 比較하여도 N가 P보다 alliin의 生成에 크게 影響함을 알 수 있겠다.

그리고 NS group 과 NP group 를 비교하여 보면 alliin 生成에는 P 가 S 보다 크게 영향함을 알 수 있다.

以上에서 N, P, S 中 alliin의 生成에는 N가 가장 많은 영향을 미치고 다음이 P, S의 차례임을 알았다. 그리고 NS 1 group, NP 6 group, NP 10 group 이 control group보다 alliin의 生成량이 적은 것은 이들 group의 배양액의 組成이 不均衡하기 때문에 일어나는 toxic effect의 결과라고 생각할 수 있겠다.

Table 6에서 alliin의 生成량은 KCa group에서는 KCa 13 group (K⁺ 40%, Ca⁺⁺ 40%, Mg⁺⁺ 20%), Kmg group에서는 Kmg 18 group (K⁺ 40%, Ca⁺⁺ 20%, Mg⁺⁺ 40%)이 최대임을 나타내고 있는데, 이것 역시 NS-NP group에서의 NS 3과 NP 8과 같이 가장 均衡잡힌 培養液을 供給하였기 때문이다.

KCa 및 Kmg group에서 K가 전혀 공급되지 않은 KCa 11 group (K⁺ 0%, Ca⁺⁺ 80%, Mg⁺⁺ 20%) 과 Kmg 16 group (K⁺ 0%, Ca⁺⁺ 20%, Mg⁺⁺ 80%)이 alliin 含量이 각각 242mg%, 236mg% 로써 가장 적은데, 이것은 K가 alliin의 生成에 크게 影響함을 나타내고 있는 바, 이것은 K가 炭水化合物 및 窒素代謝를 促進시키는 作用⁽³³⁾에 基因하는 것으로 생각된다.

그리고 KCa 및 Kmg group 과 NS 및 NP group을 比較하여 보면 N가 K보다 alliin의 生成에 크게 영향함을 알 수 있겠다.

KCa group에서 K가 없는 KCa 11 group과 Ca가 없는 KCa 15 group (K⁺ 80%, Ca⁺⁺ 0%, Mg⁺⁺ 20%)를 比較하여 보면 K가 Ca보다 alliin의 生成에 크게 關係하고 있고, Kmg group에서 Kmg 16 group과 Kmg 20 group (K⁺ 80%, Ca⁺⁺ 20%, Mg⁺⁺ 0%)을 比較하여도 K가 Mg보다 크게 關係함을 알 수 있다.

그리고 KCa group 과 Kmg group을 比較하여 보면 alliin의 生成에는 거의 같은 영향을 미침을 알 수 있겠다.

또한 Table 5의 NS-NP group과는 달리 KCa-Kmg group에 있어 control group보다 alliin의 生成량이 모두 많은 것은 마늘의 alliin 生成에는 陰ion인 NO₃⁻, PO₄⁻, SO₄⁻가 陽ion인 K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺보다 더 크게 作用하는 것을 나타내는 結果라 볼 수 있겠다.

5. 無機營養素의 組成이 free amino acid 生成량에 미치는 影響

植物生體에는 많은 free amino acid가 存在하고 그 종류와 含量은 植物의 種類 및 品種에 따라 많은 差異가 있으며, 生長過程, 栽培條件에 따라 또는 貯藏 중에

도 amino acid의 종류에 따라 심한 變化가 생기게 된다.

마늘의 중요한 有效成分의 하나인 alliin은 역시 free amino acid의 一種이고, 또 이 alliin은 다같이 含硫黃 amino acid인 methionine, cysteine, cystine과 밀접한 關係가 있고, 그밖의 free amino acid도 alliin의 生成에 많은 영향을 미칠 것이 豫想되므로 free amino acid도 마늘의 有效成分의 하나라고 보았다. 이들 free amino acid의 含量을 生長段階別로 본 結果, 總량은 收穫期에 最大를 보여 주고 있는 바, 筆者는 이들 含量을 人爲的으로 調整하는 한 方法으로써 20 종류로 design된 培養液 (Table 1.)을 供給栽培하여 얻은 마늘을 가지고 GLC에 의하여 free amino acid의 總량을 測定하여 보았던 바, 그 結果는 Table 5, 6과 같다.

Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 NO₃⁻, SO₄⁻, PO₄⁻中 free amino acid의 生成량에 關係하는 程度는 NO₃⁻가 가장 크고 다음이 PO₄⁻, SO₄⁻의 順인 것은 alliin의 生成량에서와 같은 경향이나, alliin의 경우보다 더욱 많이 關係함은 NS 5 group과 NP 10 group을 比較하면 잘 알 수 있는데, 이것은 S는 細胞의 基本成分이라기보다 吸收된 S가 還元하여 -S-S- 또는 -SH態로 하여 含硫黃 化合物의 合成에 關係하는 데 反하여, P는 無機態의 P로 吸收되어 有機態의 分子 또는 基와 結合하여 ATP, glucose-1-phosphate 등 高分子磷酸化合物로 되어 amino acid, fat 및 sulfur 등의 代謝에 關係하므로, 따라서 amino acid의 生成량에 P가 S보다 많이 關係하는 것은 當然하다.

그리고 P와 S와의 關係에 있어서 두 要素가 植物體內에서의 役割은 매우 다르지만 P가 더욱 重要性이 認定되고 있는데, alfalfa, cabbage 및 Allium屬의 어떤 植物에서는 S의 重要性이 더욱 強調되고 있으며, Tisdole⁽³⁶⁾ 등은 植物體內의 含硫黃 amino acid인 cysteine, cystine 및 methionine 등은 S質 肥料를 施用함으로써 이의 增加를 가져왔다고 報告하고 있으며, Freeman等⁽¹⁵⁾은 마늘에 SO₄⁻를 施用함으로써 含硫黃揮發成分의 增加를 報告하고 있다.

그리고 N을 전혀 供給하지 않은 NS 1 group과 NP 6 group에서 free amino acid의 總량이 각각 533mg%, 288mg%를 나타내고 있는 것은 씨마늘로써 사용한 마늘 鱗片內의 本來成分이 마늘의 生長에 이용되었기 때문⁽¹³⁾인 것으로, 이것은 alliin의 경우도 같은 結果라고 생각한다.

그리고 NS 1 group, NP 6 group, NP 10 group이

control 보다 free amino acid의 總量이 적은 것은 이들 group의 培養液組成이 不均衡이기 때문에 나타나는 toxic effect라고 생각할 수 있는 것은 alliin 生成量의 경우와 같다고 생각한다.

Table 6에서 K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺의 free amino acid 生成量에 미치는 영향을 살펴보면 K를 전연 供給하지 않은 group (KCa 11, KMg 16)이 N를 전혀 供給하지 않은 group (NS 1, NP 6)에 비하여 free amino acid 生成量이 많은 것은 K는 N만큼 free amino acid

의 生成에 필요치 않거나 또는 마늘이 本來 含有하고 있던 Na가 K의 作用을 代身(相助作用)⁽³⁸⁾한 結果라고 본다.

K⁺가 Ca⁺⁺나 Mg⁺⁺보다 free amino acid 生成에 크게 參與함은 KCa 11과 KCa 15, KMg 16과 KMg 20을 各各 比較함으로써 알 수 있겠다. 또한 Ca⁺⁺와 Mg⁺⁺는 free amino acid의 生成에도 alliin의 生成에서와 같이 거의 같은 경향임을 알 수 있을 것 같다.

Table 5. Total amino acid and alliin amounts in each treatment of NS and NP group (mg% - Fresh wt.)

Treatments	Alliin	Total amino acid
NS 1	86	533
NS 2	370	890
NS 3	395	908
NS 4	372	1,099
NS 5	291	751
NP 6	86	288
NP 7	470	1,029
NP 8	592	1,330
NP 9	372	1,099
NP 10	280	456
Control	156	625

Table 6. Alliin and total amino acid amounts in each treatment of KCa and KMg group (mg% - Fresh wt.)

Treatments	Alliin	Total amino acid
KCa 11	242	835
KCa 12	342	960
KCa 13	365	995
KCa 14	325	925
KCa 15	275	835
KMg 16	236	788
KMg 17	330	943
KMg 18	395	1,043
KMg 19	325	925
KMg 20	255	855
Control	156	625

6. Systematic Variations Method에 의한 有効成分의 最大 및 理想含量 追求

1) 有効成分의 最大含量을 위한 條件의 追求

Table 5, 6에서 나타난 alliin 및 free amino acid의 生成量의 data를 Homès⁽¹⁸⁻²⁰⁾, Homès et Homes Van Schoor⁽¹⁹⁾, Chung⁽⁷⁻⁸⁾이 使用한 Systematic Variations Method의 binary interaction의 方式 즉

$$y = \frac{ax^2 + bx + d}{1 - cx}$$

$$X_m = \frac{-2a \pm \sqrt{4a^2 + 4ac(b + cd)}}{-2ac}$$

에 適用시켜 alliin과 free amino acid의 生成量을 最大로 하는데 필요한 NO₃⁻-SO₄²⁻, NO₃⁻-PO₄³⁻, K⁺-Ca⁺⁺, K⁺-Mg⁺⁺의 必要量을 computing한 結果는

Table 7~10과 같다.

Table 7~10에서 alliin 生成을 最大로 조절하는데 필요한 最適條件은 40% NO₃⁻+60% SO₄²⁻; 62% NO₃⁻+38% PO₄³⁻; 42% K⁺+58% Ca⁺⁺; 56% K⁺+44% Mg⁺⁺임을 알 수 있고, total free amino acid의 경우는 72% NO₃⁻+28% SO₄²⁻; 49% NO₃⁻+51% PO₄³⁻; 45% K⁺+55% Ca⁺⁺; 66% K⁺+34% Mg⁺⁺임을 알았다.

2) 有効成分의 理想含量을 위한 條件의 追求

Table 7~10에서 나타난 結果를 가지고 마늘의 理想的인 有効成分의 追求를 위하여 ideal curve로 표시하면 Fig. 4~11과 같고 이 curve上的 最適含量으로부터 optimum ionic proportion의 追求가 可能하였다.

Table 7. Experimental and theoretical indices in NO_3^- and SO_4^{--} binary interaction
(mg% -Fresh wt.)

Treat	X	Amino acid			Alliin		
		Ye	Yc	Δ	Ye	Yc	Δ
NS 1	0.00	533.0	557.5	24.5	86.0	143.4	57.4
NS 2	0.25	890.0	805.0	-80.5	370.0	396.4	26.4
NS 3	0.50	908.0	1,002.1	94.1	395.0	411.3	6.3
NS 4	0.75	1,099.0	1,078.0	-21.0	372.0	355.5	-16.5
NS 5	1.00	751.0	727.2	-23.8	291.0	269.1	-21.9
	Xm		0.72			0.40	
	Ym		1,080.9			418.0	

Key: Ye ; experimental, Yc ; theoretically computed data, Δ ; difference, Xm ; maximum or optimum concentration, Ym ; maximum or optimum yield.

Table 8. Experimental and theoretical indices in NO_3^- and PO_4^{--} binary interaction
(mg% -Fresh wt.)

Treat.	X	Amino acid			Alliin		
		Ye	Yc	Δ	Ye	Yc	Δ
NP 6	0.00	288.0	322.9	34.9	86.0	123.6	53.6
NP 7	0.25	1,127.0	1,127.0	98.0	470.0	390.4	-80.4
NP 8	0.50	1,330.0	1,371.1	41.1	592.0	559.0	-33.0
NP 9	0.75	1,099.0	1,126.6	23.6	372.0	550.1	178.1
NP 10	1.00	456.0	438.0	18.0	280.0	167.8	-112.2
	Xm		0.49			0.62	
	Ym		1,371.3			584.6	

Key: Ye ; experimental, Yc ; Theoretically computed data, Δ ; difference, Xm ; maximum or optimum concentration, Ym ; maximum or optimum yield.

Table 9. Experimental and theoretical indices in K^+ and Ca^{++} binary interaction
(mg% -Fresh wt.)

Treat.	X	Amino acid			Alliin		
		Ye	Yc	Δ	Ye	Yc	Δ
KCa 11	0.00	835.0	837.5	2.5	242.0	242.6	0.6
KCa 12	0.25	960.0	960.0	0.0	342.0	343.3	1.3
KCa 13	0.50	995.0	984.0	-11.0	365.0	359.5	-5.5
KCa 14	0.75	925.0	938.1	13.1	325.0	330.1	5.1
KCa 15	1.00	845.0	840.5	-4.5	275.0	273.4	-1.6
	Xm		0.45			0.42	
	Ym		985.5			360.7	

Key: Ye ; experimental, Yc ; theoretically computed data, Δ ; difference, Xm ; maximum or optimum concentration, Ym ; maximum or optimum yield.

Table 10. Experimental and theoretical indices in K^+ and Mg^{++} binary interaction

Treat.	X	Amino acid			Alliin			
		Ye	Yc	Δ	Ye	Yc	Δ	
KMg	16	0.00	788	799.9	11.9	236.0	238.8	2.8
KMg	17	0.25	943	921.9	-21.1	330.0	329.8	-0.2
KMg	18	0.50	1,043	1,011.6	-31.4	395.0	374.9	-20.1
KMg	19	0.75	925	1,024.9	99.9	325.0	355.6	30.6
KMg	20	1.00	855	778.6	-76.4	255.0	241.6	-13.4
	Xm			0.66			0.56	
	Ym			1,034.4			377.0	

Key: Ye; experimental, Yc; theoretically computed data, Δ ; difference, Xm; maximum or optimum concentration, Ym; maximum or optimum yield.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 縱軸은 amino acid 含量을 표시하고, 橫軸은 NO_3^- 와 SO_4^{--} ion의 배합 비율을 表示하고 있는 것이다. 여기에서 amino acid의 量이 1,000 mg% 含有하는 마늘을 生産코자 한다면 縱軸의 1,000 mg% 位置에서 橫軸과 平行하게 直線을 그어 橫軸과 마주치는 점에서 다시 縱軸과 나란히 線을 그어 橫軸과 마주치는 점에서 NO_3^- 와 SO_4^{--} 의 混合比率이 51%, 49%의 비율임을 알 수 있다. 이것은 또한 NO_3^- 와 SO_4^{--} 의 混合比率을 51%와 49%로 하면 amino acid 1,000 mg의 마늘을 生産할 수 있다는 것이다.

結 論

마늘 有效成分의 無機營養素에 의한 人爲的 調節을 試圖하기 위한 研究로서, 우선 生長段階別 含量變化를 測定考察하여 收穫期에 含量이 急增하는 것을 알았고, 이 收穫期의 有效成分含量을 人爲的으로 調整하여 그 理想條件을 Systematic Variations Method 중 binary interaction의 방식에 適用시켜 computing 하였던 바, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 마늘은 生長함에 따라 alliin의 含量은 增加하고, 특히 收穫期에 急增하였다.
2. 生長段階別에 따라 檢出된 free amino acid의 종류는 葉生長期 15種, 球形成肥大期 14種, 收穫期 18種으로써 收穫期에 free amino acid가 제일 많았고, free amino acid의 總量도 收穫期가 最大였다.
3. Systematic Variations Method의 binary interaction에 의하여 alliin과 free amino acid의 最大量을 위한 最適條件을 追求한 結果, alliin은 40% NO_3^- +60% SO_4^{--} , 62% NO_3^- +38% PO_4^{--} , 42% K^+ +58% Ca^{++} , 56% K^+ +44% Mg^{++} 이었고, total free amino acid는 72% NO_3^- +28% SO_4^{--} , 49% NO_3^- +51% PO_4^{--} , 45% K^+ +55% Ca^{++} , 66% K^+ +34% Mg^{++} 이었다.
4. Alliin과 free amino acid의 定量 結果를 Systematic Variations Method의 binary interaction에 適用시키면 ideal curve를 얻을 수 있고, 이 curve上的 最適 含量으로부터 optimum ionic proportion의 追求가 가능함을 알았다.

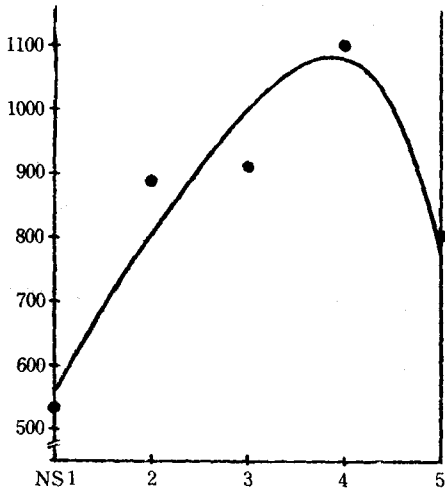


Fig. 4. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Amino Acid, mg.) in N and S binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

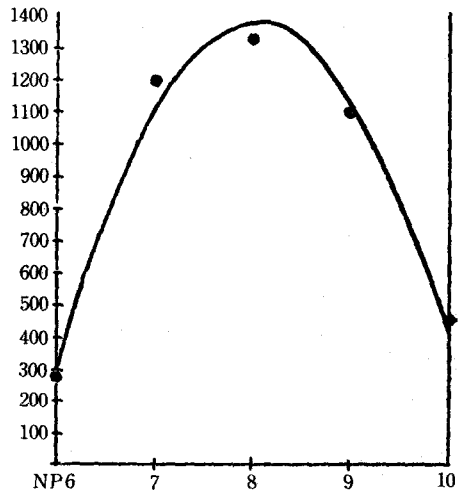


Fig. 5. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Amino Acid, mg.) in N and P binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

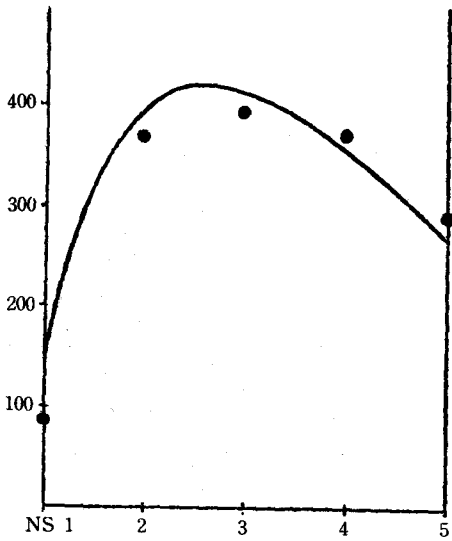


Fig. 6. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Alliin, mg.) in N and S binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

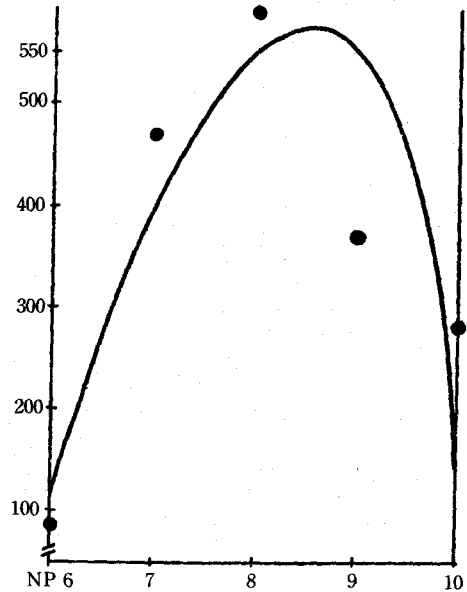


Fig. 7. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Alliin, mg.) in N and p binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

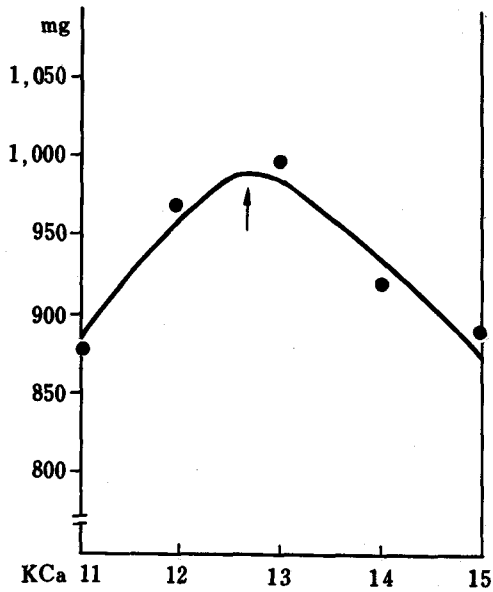


Fig. 8. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Amino Acid, mg.) in K and Ca binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

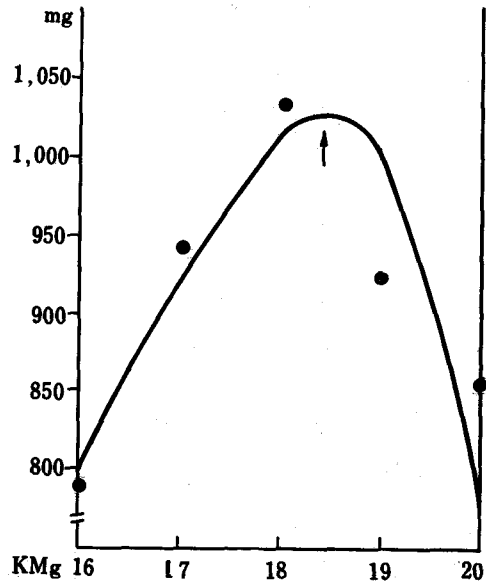


Fig. 9. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Amino Acid, mg.) in K and Mg binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

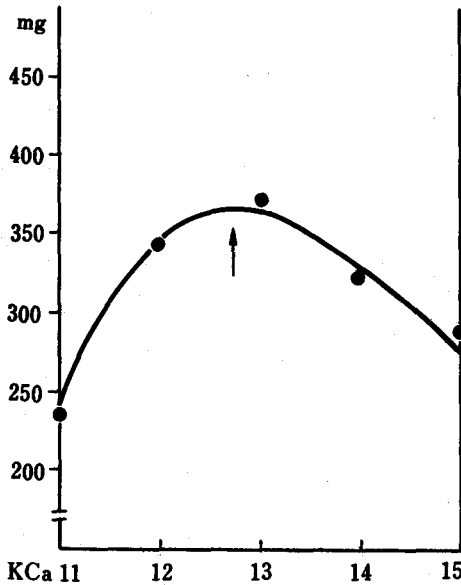


Fig. 10. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Alliin, mg.) in K and Ca binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

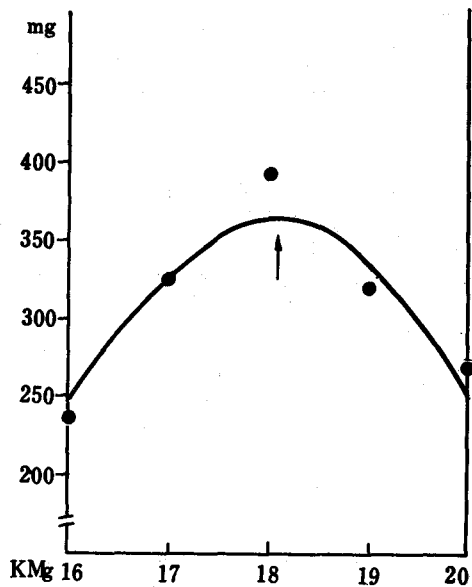


Fig. 11. Comparison of experimental and theoretically calculated values of the yields (Alliin, mg.) in K and Mg binary interaction.
Full curve; calculated values.
.....; experimentals.

References

- 1) Alfonso, N. and E. Lopez. 1960. Flavor of Mexican garlic. *Z. Lebensm. Untersuch. U. Forsh.* III : 410~13.
- 2) Anna Szilagyi. 1952~1954. Preparation and properties of allacin. *Yearbook Inst. Agri. Chem. Tech. Univ. Tech. Bud.* III~VIII, 178~80
- 3) Atal, C. K. and J. K. Sethi. 1961. Occurrence of amino acid and alliin in the indian alliin. *Current Sci.* 30 : 338~40
- 4) Bernhard, R. A. 1967. Influence of mineral nutrition and trace elements on the yield of garlic grown on an acid soil of glacial formation, *Bragantia* 26 : 9~12
- 5) Cavallito, C. J. and J. Bailey. 1944. *J. Am. chem. Soc.* 66. 1950.
- 6) Cervato, Arnaldo. 1969. Fertilization of garlic in piacenza province. *Ann. Fac. Agri., Univ. Calf. Sacro Cuore, Milan*, 9 : 422~41
- 7) Chung, S. R. 1971. The influence of various mineral nutrient solutions on growth and alkaloid synthesis in Solanaceae. Ph. D. thesis, Univ. of Brussels. 1~163
- 8) Chung, S. R. and S. W. Lee. 1972. The influence of mineral nutrients on growth and alkaloid levels in *Lycopersicum esculentum*. *J. Kor. Soc. Food & Nut.* 1 (1) : 9~16
- 9) Chung, S. R. 1972. Approach to the optimum conditions for growth and alkaloid synthesis in *Lycopersicum esculentum*. *Jour. Kor. Soc. Hort. Sci.* 11 : 1~7.
- 10) 鄭時鍊. 1973. 葉煙草의 成長과 니코틴含量에 關係하는 礦物質 相互作用의 理想條件. 嶺大論文集, 6 : 189~194
- 11) Da Silva, N., G. D. De Oliveira, E. F. C. Vasconcellos and H. P. Haag. 1970. Garlic mineral nutrition (Dep. Agr. Hort. Univ. São Paulo Brazil), 62 : 7~17.
- 12) Durbin, R. D. and T. F. Uchtyl. 1971. Role of allacin in the resistance of garlic to *Penicillium* species. *Phytopathol. Mediter.* 10(3) : 227~30.
- 13) Flavio, A. and D' A couto. 1956. Symptoms of mineral deficiency in garlic. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 68 : 358~65.
- 14) Gaind, K. N., R. N. Dar and S. D. Popil. 1965. Determination of Allium in Garlic. *Indian J. Pharm.* 27 (7) : 19~20.
- 15) Freeman, G. G. and N. Mossadeghi. 1971. Influence of Sulphate nutrition on the flower components of garlic (*Allium Sativum*) and wild onion (*A. vineale*), *J. Sci. Fd. Agric.*, 22 (6), 330~334.
- 16) Gehrke, C. W. 1969. Gas-Liquid chromatography of protein amino acids. *Chromatograph* 2 : 1~22.
- 17) Gordon, S. A. and L. G. Paleg. 1962. Formation of auxin from tryptophan through action of polyphenol. *Plant physiology.* 15 : 838~845.
- 18) Homès, M. V. 1961. "Systematic" methods in the determination of nutrient requirements of plants. *Ann. Phys. Vègèt., Univ. Brux.* 6 : 99~136
- 19) Homès, M. V. et Van Schoor, G. 1969. La nutrition minérale des végétaux. *Masson & Cie. Paris.* 1~162.
- 20) Homès, M. V. 1961 et 1966. L'alimentation minérale équilibrée des végétaux. *Universa, Belgique.* Vol. 1 : I~298 et II : 1~425.
- 21) Hudson, J. P. 1960. General effects of potash on the water economy of plants. *Soil Fertilizers* 23 : 204~8.
- 22) Kabelik, Jan. 1970. Antimicrobial properties of garlic. *Pharmazie.* 25(4) : 266~70.
- 23) Kawechi, Zdzislaw and Krynska, Wanda. 1970. Changes in the content of free amino acid occurring during the growing season of the lowland and mountain forms of garlic, *Biul. Warzynizy* 11 : 210~38.
- 24) Klyshev, L. K. and K. Bekdairova. 1967. Biochemistry of chokpar garlic as compared with the zailiski during the growth and dormancy. *Ball. Gl. Bot. Sada.* 67 : 67~72
- 25) Lamport, D. T. A. 1965. *Abv. Bot. Res.* 2, 152.
- 26) Narshimham Rao, D. L. and S. C. L. Verma

1952. Antibiotic principle of *Allium sativum*.
J. Indian Inst. Sci. 34 : 315~21.
- 27) Rirle, D., L. M. Burtch and F. J. Hills(1954)
The influence of maleic hydrazide on bolting
and yield of overwintered sugar Beets in Cal-
ifornia. America. Soc. Sugar Beets Tech. 136
~182.
- 28) Semmler, F. W. 1892. Über das ätherische
Ol des knoblauchs. Arch. pharm., 230, 434
- 29) Singh, I. J. R., R. P. Srivastava and V. G. Ga-
wai 1961. Effect of N. P. K and other combi-
nations on growth rate, growth efficiency, pl-
ant ratios, leaf area and moisture content at
different stages of life cycle. J. Sci. Res. Ban-
aras Hindu Univ. 12 : 73~86.
- 30) Singh, I. J. R., R. P. Srivastava and V. G. Ga-
wai 1965 et 1966 Nutritional studies on garlic.
J. Sci. Res. Banaras Hindus Univ. 16 : 45~53
- 31) Singh, I. J. R., R. P. Srivastava and V. G. Ga-
wai. 1961. Nutrition of garlic with special re-
ference to major elements. J. Sci. Res. Banaras.
Hindu Univ. 12 : 16~25
- 32) Späre, C. G. and A. I. Virtanen 1963. On the
lachrimatory factor in onion. Acta Chem. Sc-
and. 17 (3) : 641~650.
- 33) Sreenivasumurthy, V., K. R. Sreekantia and D.
S. Johan. 1961. Stability of allacin and alliin
present in garlic. J. Sci. Ind. Res. India. 20c
: 292~5
- 34) Stoll, A. and E. Seebeck. 1951. Chemical in-
vestigations of Alliin, the specific principle
of garlic. Helv. Chim. Acta. 34 : 377~400
- 35) Thimann, K. V. and M. Grochowska 1968. In
Biochemistry and physiology of plant growth
substances, Ed. F. Wightman and G. Setter-
field, P. 231. The Runge Press.
- 36) Tisdole, S. L., L. R. Davis, A. F. Kingsley and
E. T. Mertz. 1950. Methionine and cysteine
content of two strains of alfalfa as influenced
by different concentration of the sulfate. Agron.
J. 42 : 221~224.
- 37) Wills, E. D. 1956. Enzyme inhibition by allacin,
the active principle of garlic. Biochem. J. 63
: 514~20
- 38) 山崎傳, 1973. 微量要素と多量要素, p. 152.