

## 마늘의 alcohol 침지 중 휘발성 향기성분과 침출유리아미노산 함량

이 영 근\*

부산대학교 생명응용과학부

Received December 20, 2006 / Accepted January 25, 2007

**Elution Profiles of Volatile Compounds and Free Amino Acids during Alcohol Soaking of Garlic (*Allium sativum* L.).** Young-Guen Lee\*. *School of Applied Life Science, Pusan National University, Miryang 627-702, Korea* – Free amino acids and volatile compounds of fresh garlic and its liqueur were investigated to search elution profile of those components as basic data for development of garlic liqueur. The garlic was soaked in 20% alcohol solution and then sampled every week for 5 weeks. The major free amino acids were L-aspartic acid, L-glutamic acid, L-arginine, L-alanine, L-proline, L-asparagine and L-serine. Neutral amino acids such as L-threonine, L-proline, L-valine and L-leucine, and aromatic amino acids such as tyrosine and phenylalanine were eluted over 80% of those content in fresh garlic after 3 weeks of soaking, but acidic, basic and sulfur containing amino acids were below 80% even after 5 weeks. Sulfide compounds such as diallyl trisulfide, diallyl disulfide, methyl allyl disulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 3-vinyl-3,4-dihydro-1,2-dithiin, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, isobutyl isothiocyanate and diallyl sulfide were identified as major volatile compounds of fresh garlic by using GC/MS. Among volatile compounds of fresh garlic, allyl alcohol, diallyl disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, diallyl trisulfide and 3,4-dimethoxy furan were eluted to liqueur, but those compounds except 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane were lowered in liqueur during soaking. Furfural, 5-methylfurfural, 5-hydroxymethylfurfural, dimethyl pyrazine, furfuryl alcohol, 3-hydroxy-2-butanone and 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one were generated newly and their content increased in liqueur during soaking.

**Key words** – garlic, liqueur, alcohol soaking, free amino acid, volatile compound

### 서 론

대표적인 *Allium*속 식물인 마늘(*Allium sativum*)은 백합과의 파속에 속하는 다년초로서 그 원산지가 중앙아시아와 지중해 연안이라고 전해지며 동서양을 막론하고 오랜 세월동안 향신료와 의약품으로 사용되어 왔으며, 우리나라에서도 옛날부터 중요한 양념의 일종으로 각종 음식에 상용되어 왔다. 이러한 마늘이 근래에는 과학적 실험을 통하여 항암, 항균, 살충, 항고혈압, 항혈전 등의 다양한 약리학적 효능을 가지고 있음이 입증[1,2,5,11,14]되었으며, 특히 항암효과가 있는 것으로 밝혀진 성분들로서 methyl allyl sulfide, dimethyl disulfide, diallyl sulfide, dimethyl trisulfide, allyl methyl disulfide, diallyl disulfide 및 diallyl trisulfide 등의 휘발성 함황화합물들이 지목되었다[10,25,27,28]. 이러한 기능성분들은 마늘 중의 불활성 전구체인 alliin이 alliinase에 의하여 분해되어 생성된 allicin을 경유하여 생성되어 마늘 특유의 향을 발현한다고[20] 알려져 있지만, 저장 및 가공 중 타 화합물들로 급속하게 전환되므로[3,13] 마늘 가공시 이 기능성분들의 보존이 중요한 과제라고 볼 수 있다.

한편, 마늘은 당 등의 탄수화물의 함량이 적어 발효에 의

하여 술로 만들 수 없기에, 민간에서는 오래 전부터 소주 등의 주류에 침지하여 1 개월 정도 우려낸 마늘주를 음용하여 왔으며, 항암 등 각종 약리적 기능이 있을 것으로 믿고 있다. 그러나 마늘을 소주 등의 술에 침지하였을 때 마늘의 기능성분과 영양성분들이 술로 침출되는 정도 및 형태에 관하여 과학적으로 검토한 자료는 아직 없었다. 따라서, 본 연구에서는 마늘주의 산업화에 앞서 기초 자료로써 활용하고자, 생마늘의 유리아미노산과 휘발성 향기 성분을 조사하고, 생마늘을 20% 주정에 침지하여 마늘주 숙성시 이러한 성분들이 시간의 경과에 따라 침출되는 정도를 조사하였다.

### 재료 및 방법

#### 실험재료

본 실험에 사용된 마늘은 경남 창녕에서 재배하여 2006년 4월 채취한 것을 구입하여 껍질을 제거한 것을 사용하였으며, 주정(95%)은 (주)일산산업 칠서주정공장에서 제공받았다. 그리고 각종 분석에 필요한 유기용매 및 일반시약은 Merck사(독일) 및 Junsei화학공업사(일본)의 특급 및 1급 시약들을, 그리고 휘발성화합물의 동정에 사용한 기타 표준품은 Sigma사의 제품을 사용하였다.

#### 실험방법

제피한 마늘 100 g을 원형 그대로 500 ml의 20% 주정에

\*Corresponding author

Tel : +82-55-350-5354, Fax : +82-55-350-5359

E-mail : lyg5354@pusan.ac.kr

침지한 시료 7개를 28℃ 항온고에 보관하고, 5주 까지 1주일 간격으로 1개씩 들어내어 마늘과 침출주를 분리한 후 각각을 분석 시료로 하였으며, 따로 침지하지 않은 생마늘을 휘발성 향기성분과 유리아미노산의 대조용 시료로 하였다.

휘발성 향기성분의 분석은, 침지한 시료의 마늘과 침출주를 분리한 후 마늘 100 g, 그리고 침출주 100 ml를 증류수 100 ml과 함께 SDE (Simultaneous Steam Distillation-Extraction) 연속추출장치에 넣고 내부표준물질로 1,000 ppm의 4-decanol 1 ml을 첨가한 후 3시간동안 diethyl ether로 환류하여 휘발성 향기성분을 포집하고, 무수황산나트륨으로서 탈수시킨 후 40℃ 회전감압농축기로써 3 ml로 농축하였으며, 생마늘 100 g을 동일한 방법으로 처리하여 휘발성 향기성분을 추출하였다. 추출한 휘발성 향 포집물은 GC-MS (HP 6890 series GC system+HP 5973 MSD, Hewlett Packard Co. USA)에서, FFAP-capillary column (free fatty acid phase; 30 m × 0.32 mm i.d. fused silica capillary, film thickness 0.25 µm; J & W Scientific, Agilent, Waldbronn, Germany), carrier gas는 He (20 ml/min.), 오븐 온도조건은 initial temp.(time) 70℃(5 min.), rate는 5℃/min., final temp.(time) 220℃(5 min.)이며, injection port temp. 250℃, interface temp. 240℃, 70 eV의 ionization voltage의 조건으로 분석하였다. 각 화합물들의 동정은 mass spectrum을 해석한 결과를 토대로 Willey library 및 문헌을 참고하였으며, 각 화합물의 정량은 각 피크의 면적을 내부표준물질인 4-decanol과 비교하여 아래의 계산식으로 산출하였으며, 이때의 response factor는 1로 가정하였다.

화합물의 농도(µg/g) = {화합물의 피크면적 × 내부표준물질 첨가량(µg) × 1,000} / {내부표준물질 피크면적 × 시료량(mg)}

한편, 마늘과 마늘주의 유리아미노산을 분석하기 위하여, 마늘 5 g을 증류수 50 ml과 함께 마쇄한 후 여과지로 여과하여 얻은 여액을, 그리고 마늘주는 50 ml을 그대로, C18 Sep-pak cartridge에 통과시켜 단백질 등을 제거한 후 60℃의 회전감압농축기로 5 ml로 농축하고 0.2 M lithium citrate loading buffer(pH 2.2)로써 50 ml로 정용한 후 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과하여 유리아미노산 분석용 시험용액으로 하였으며, lithium type의 ion exchange column을 장착한 아미노산자동분석기(Biochrom 20, Pharmacia Biotech. Ltd)로 각 시험액의 유리아미노산 함량을 구하였다.

### 결과 및 고찰

#### pH의 변화 및 유리아미노산의 침출

마늘 침지 중 침출주의 pH를 조사하여 Fig. 1에 나타내었으며, 실험에 사용한 마늘의 유리아미노산 함량과 마늘에서 주정용으로 침지시간의 경과에 따라 침출된 유리아미노산의 함량을 아미노산의 등전점에 따른 분류 형태로 Table 1에 나

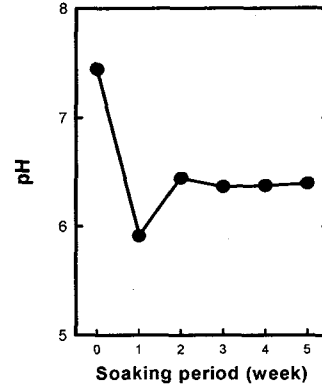


Fig. 1. pH changes of liqueur during alcohol soaking of garlic.

타내었다. 마늘의 유리아미노산 중 주요 성분은 L-aspartic acid, L-glutamic acid, L-arginine, L-alanine, L-proline, L-asparagine 및 L-serine 등으로 일반식물의 단백질을 구성하는 주요 아미노산들이었으며, 이들 외에 γ-amino-n-butyric acid, L-ornithine, 3-methyl-L-histidine, 1-methyl-L-histidine, L-α-aminoadipic acid, L-α-amino-n-butyric acid 및 δ-hydroxylysine 등 단백질 구성에 관련이 없는 종류들이 다소 검출되었다. 마늘에 함유된 이 유리아미노산들이 20% 주정용으로 침출된 함량을 침지기간별로 보면, 대부분 기간의 경과에 따라 침출량도 증가하였으며, L-threonine, L-proline, L-valine 및 L-phenylalanine은 마늘에서 함유된 농도와 거의 같거나 초과하였다. 마늘에 주정이 가하여져 전체 용매의 양이 증가하였음에도 확산된 농도가 오히려 감소하지 않은 것은 이 아미노산들이 마늘 중 단백질 등의 복합체에서 지속적으로 가수분해되어 유리된 결과로 추정되었다. 또한, L-threonine, L-proline, L-valine 및 L-leucine 등의 중성아미노산들과 방향족아미노산인 tyrosine과 phenylalanine의 침출량이 산성, 염기성 및 함황아미노산들에 비하여 많았으며 이러한 결과는 각 아미노산의 용해도[12] 및 식물막의 투과도 차이에서 기인한 것으로 추정되었다. 마늘 침지기간별 pH를 측정된 결과를 Fig. 1에서 보면, 마늘을 침지하지 않은 20% 주정용액의 초기 pH는 7.44이나 1주후 5.94로 급감하였다가 2주후부터 6.4 정도로 거의 일정하였는데 마늘의 침지 후 pH가 감소한 것은 마늘 중의 유기산의 용출에 따른 결과이며, 2주 후부터 다소 회복한 것은 마늘 중의 여러 유기물들에 의한 완충효과인 것으로 추측된다. 그리고 아미노산의 용해도는 등전점에서 가장 낮다고 알려져 있고[12] 침지용액의 pH가 중성 및 함황아미노산들의 등전점에 근접하였지만, 이 아미노산군들의 침출량이 많은 것은 pH의 영향을 받지 않을 만큼 용해도가 높고 포화용해도에 훨씬 못 미치는 농도이기 때문으로 추정되었다.

#### 휘발성 향기성분의 침출

시료로 사용한 생마늘과 20% 주정에 침지한 후 기간의 경

Table 1. Free amino acid content ( $\mu\text{mol/g}$ ) of fresh garlic and elution content ( $\mu\text{mol}$  from g of garlic to liqueur) during alcohol soaking

	Amino acids	Garlic/fresh	Elution content/period (week)				
			1	2	3	4	5
Acidic	L-Aspartic acid	11.48	4.09	4.92	5.34	7.23	7.67
	L-Asparagine	5.99	1.47	2.30	3.25	3.46	3.68
	L-Glutamic acid	10.32	3.62	4.32	4.74	5.11	5.09
	L- $\alpha$ -Aminoadipic acid	0.63	0.16	0.41	0.63	0.58	0.58
	Total elution ratio (%) <sup>*</sup>	100	33.3	42.6	49.8	58.8	60.7
Neutral	L-Threonine	1.39	0.48	0.72	0.94	1.38	1.39
	L-Serine	4.11	0.94	1.36	1.62	2.36	2.21
	L-Proline	6.66	4.07	5.83	6.36	6.65	6.48
	Glycine	1.68	0.78	1.03	1.56	1.86	1.81
	L-Alanine	7.78	2.08	2.71	3.08	3.43	3.42
	L- $\alpha$ -Amino-n-butric acid	0.59	0.23	0.34	0.44	0.57	0.57
	L-Valine	1.70	2.15	3.01	3.54	3.81	3.89
	L-Isoleucine	1.63	0.43	0.89	1.13	1.62	1.46
	L-Leucine	2.64	0.93	1.93	1.95	2.64	2.61
Total elution ratio (%)	100	51.8	76.2	88.2	104.0	101.9	
Basic	$\gamma$ -Amino-n-butric acid	2.77	1.51	2.06	2.61	2.76	2.52
	$\delta$ -Hydroxylysine	0.45	0.34	0.49	0.46	0.36	0.39
	L-Ornithine	1.01	0.46	0.56	0.68	0.85	0.60
	L-Lysine	2.89	1.25	1.77	2.17	2.51	2.66
	1-Methyl-L-histidine	0.60	0.19	0.25	0.28	0.34	0.39
	L-Histidine	1.18	0.33	0.49	0.64	0.90	0.87
	3-Methyl-L-histidine	0.76	0.31	0.43	0.56	0.72	0.75
	L-Arginine	10.45	4.65	5.41	5.87	6.00	6.06
	Total elution ratio (%)	100	46.5	59.1	68.4	74.4	73.4
Sulfur containing	L-Cystine	3.54	0.43	0.82	1.14	1.53	1.51
	L-Methionine	0.74	0.14	0.27	0.49	0.76	0.64
	Total elution ratio (%)	100	15.3	28.8	43.0	60.4	56.7
Aromatic	Tyrosine	1.28	0.47	0.72	0.95	1.17	1.22
	L-Phenylalanine	2.83	1.64	2.05	2.46	2.77	2.86
	Total elution ratio (%)	100	67.8	89.1	109.6	126.7	131.2

\*Total elution ratio (%): % of total content ( $\mu\text{mol}$ ) of free amino acid groups in liquor (500 ml) per in fresh garlic (100 g)

과에 따른 마늘 중의 휘발성 향기성분을 GC/MS로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 먼저 생마늘의 휘발성 향기성분은 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, methyl allyl disulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 3-vinyl-3,4-dihydro-1,2-dithiin, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, isobutyl isothiocyanate 및 diallyl sulfide 등의 황화합물들이 주요 성분들이었다. 이 주요 성분들의 생성에 관하여 Lanzotti[20]는, 마늘 중의 alliin이 효소적으로 가수분해되어 중간체인 sulfenic acid를 거쳐 thiosulfinate류로 전환되며, thiosulfinate류는 마늘 특유의 매운 냄새에 크게 기여하지만 불안정하여 곧 thiosulfonate류, di-와 trisulfur화합물, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 3-vinyl-3,4-dihydro-1,2-dithiin로 전환되며, 이 화합물들 역시 4 및 5중 황화합물들로 전환되며, 이 주요 성분들의 유래는 이러한 연속적

반응의 중간산물들이라고 하였다.

그리고 dimethyl disulfide와 dimethyl trisulfide (DMTS)는 여러 연구결과들[1,10,25,27,28]에서 마늘의 주요 항암성분으로 알려져 있지만, 배추, 브로콜리, Cauliflower에서도 검출된[6] DMTS에 대하여, Maruyama[23]는 십자화과 식물, 그리고 Whitfield 등[31]은 참새우의 주요 부패취라고 보고하였고, Ji 등[15]은 대두의 발효 중 DMTS가 생성된 점과 한국의 채래간장[16]과 일본간장[32,33]의 특유향으로 검출된 결과를 근거로 들어 대두발효에 관여한 *Bacillus*속 박테리아에 의하여 생성되었다고 제시하였다. 그러나 본 실험에서 사용한 20% 주정농도에서 박테리아의 생육이 가능할 것으로 보이지 않으며, Chen 등[7]도 DMTS의 생성경로에 관하여,  $\gamma$ -glutamylcystein sulfoxide의 유도체의 일종인 lentinic acid에서

Table 2. Volatile compounds of fresh garlic and its changes during alcohol soaking( $\mu\text{g/g}$ )

RT <sup>a</sup>	Compounds	Period (week)					
		0	1	2	3	4	5
2.598	dimethyl disulfide	0.2	nd <sup>b</sup>	nd	nd	nd	nd
3.560	diallyl sulfide	14.1	nd	nd	nd	nd	nd
5.972	2,5-dimethyl thiophene	1.1	nd	nd	nd	nd	nd
6.744	methyl allyl disulfide	23.1	3.5	1.9	0.9	1.0	0.8
7.911	3-hydroxy-2-butanone	nd	23.6	61.5	1.4	2.0	0.9
8.549	dimethyl pyrazine	nd	nd	27.0	0.6	nd	nd
9.512	dimethyl trisulfide	5.4	1.1	1.3	0.2	nd	nd
10.753	allyl propyl disulfide	8.1	4.3	1.7	0.5	0.5	0.4
11.748	diallyl disulfide	320.0	16.8	24.8	163.8	86.0	113.9
12.181	furfural	nd	6.8	266.2	13.2	7.1	4.8
13.248	1-(2-furanyl)-ethanone	nd	nd	20.9	0.4	0.2	nd
14.994	5-methyl furfural	nd	0.1	124.7	2.7	0.8	0.7
15.291	cyclopent-2-en-1,4-dione	nd	nd	15.1	0.2	nd	nd
16.877	3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane	47.4	25.3	269.0	9.9	6.9	8.9
17.156	furfuryl alcohol	nd	nd	323.5	4.5	3.6	1.9
18.237	isobutyl isothiocyanate	17.2	2.5	1.8	1.7	0.9	1.2
18.516	3-vinyl-3,4-dihydro-1,2-dithiin	33.4	nd	nd	nd	nd	nd
18.736	3-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	3.4	3.5	2.9	nd	nd	nd
19.157	3,4-dimethyl isothiazol	5.5	nd	nd	nd	nd	nd
20.072	diallyl trisulfide	632.6	11.2	22.1	136.9	30.5	90.0
21.094	2-vinyl-4H-1,3-dithiin	52.5	0.5	0.2	0.2	nd	nd
23.594	3,4-dimethoxy furan	15.5	26.3	78.1	1.5	1.4	0.9
23.904	3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-2-one	2.6	2.9	13.3	1.3	0.3	0.8
29.522	2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	nd	nd	30.3	0.4	0.3	0.2
29.896	4,5-dimethyl thiazole	1.2	nd	nd	nd	nd	nd
33.544	5-hydroxy methyl furfural	nd	nd	159.6	1.7	1.0	0.7

RT<sup>a</sup>; retentiontime, nd<sup>b</sup>; not detected

시작되어 유래된 환상황화합물이 methyl disulfide를 거쳐 생성된다고 제안하였고, Miller 등[24]은 cystine, cystein, 및 methionine 등의 함황아미노산에서 유도된 methanethiol이 직접 산화되어 생성되는 또 다른 경로를 제시하였다. 십자화과 채소류의 휘발성함황성분으로 알려진 isothiocyanate류 [8,9,13,29]가 마늘에서도 isobutyl isothiocyanate형태로 검출되었는데, isothiocyanate류는 식물조직이 손상되어 용출되는 myrosinase ( $\beta$ -thioglucosidase)의 작용에 의한 glucosinolate류의 가수분해로 생성되어[9,29], 이 식물체들의 매운맛의 발현에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다[8,13]. 또한 김치 저장 중 pH 저하와 더불어 isothiocyanate의 함량은 지속적으로 감소하였다는 보고[13]를 감안하면, 침지 중 식물조직의 손상에 의하여 용출된 유기산에 의하여 myrosinase의 활성이 감소되어 생성량은 감소되는 반면에 생성된 isothiocyanate류는 지속적으로 분해 또는 타 화합물로 전환됨으로써 발생한 결과로 추정되었다.

생마늘의 주요 향기성분들인 황화합물들의 함량은 침지기간의 경과에 따라 급속하게 감소된 반면에 furfural, 5-methyl furfural, furfuryl alcohol, 5-hydroxy methyl furfural 등

의 caramel반응 및 Maillard반응물들이 생성되었다. 황화합물들은 단기간의 저장 중에도 급속하게 감소하였다는 Bae 등[3]의 보고로 미루어 볼 때, 마늘의 주요 휘발성 향기성분들은 타 화합물들로 전환되었거나 주정용액으로 침출되었다고 보여진다.

마늘을 20% 주정에 침지한 후 1주 간격으로 마늘을 분리하고 침출주의 휘발성 향기성분을 분석한 결과를, 생마늘에서 주정용액으로 침출된 휘발성 향기성분의 침지기간별 함량 변화를 Fig. 2에, 그리고 침지기간 중 마늘에서 새로이 생성되어 침출되거나 침출주 중에서 새로이 생성된 휘발성 향기성분의 함량변화를 Fig. 3에 각각 나타내었다. 먼저, Fig. 2에서, 생마늘로부터 주정으로 침출된 휘발성 향기성분은 allyl alcohol(AA), diallyl disulfide(DD), 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane(1,2,4-T), diallyl trisulfide(DT), 3,4-dimethoxy furan(3,4-D)의 5종이었다. 침지기간의 경과에 따라 1,2,4-T는 계속 증가하였지만, AA와 3,4-D는 침지 1주째에 가장 많았다가 점차 감소하고, 향암성분인 DD와 DT는 4주째에 가장 많았다가 5주째에는 다소 감소하여 이 4종 화합물들은 불안정하여 침출된 후 타 물질로 점차 전환되어 가는 것으로 추정되

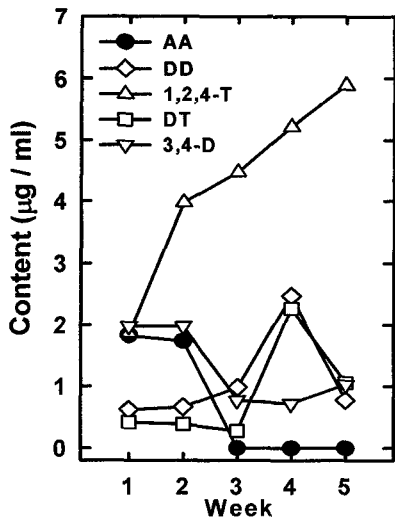


Fig. 2. Elution profile of volatile compounds eluted from fresh garlic to liqueur during alcohol soaking. Symbol abbreviation represents compound codes as, AA; allyl alcohol, DD; diallyl disulfide, 1,2,4-T; 1,2,4-trithiolane, 3,5-diethyl, DT; diallyl trisulfide, 3,4-D; 3,4-dimethoxy furan.

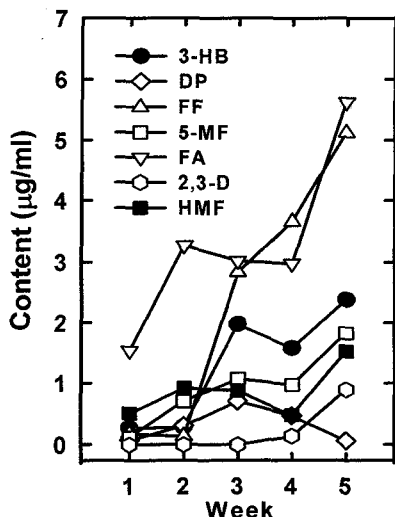


Fig. 3. Elution profile of volatile compounds generated newly in liqueur during alcohol soaking. Symbol abbreviation represents compound codes as, 3-HB; 3-hydroxy-2-butanone, DP; dimethyl pyrazine, FF; furfural, 5-MF; 5-methyl furfural, FA; furfuryl alcohol, 2,3-D; 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one, HMF; 5-hydroxy methyl furfural.

었다. AA는 마늘을 가열시 발견되는 주요 냄새성분[19,34]의 하나이며, alliin의 분해과정에서 생성되고[4] 그 생성량은 마늘 중의 alliin함량에 의존하며[22], 효모 등의 미생물에 대하여 항균력을 가지는 것으로 보고[21]되어, 항암성분인 DD 및 DT와 더불어 마늘주 숙성시 이 성분들의 잔존량을 증가시킬 수 있는 제조법의 개발이 필요하다고 생각된다. 침지기간 중

새로이 생성되어 침출주에서 검출된 휘발성 화합물들의 함량을 Fig. 3에서 보면, Maillard반응의 생성물인 furfural (FF), 5-methylfurfural (5-MF), 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), dimethyl pyrazine (DP) 및 furfuryl alcohol (FA), 그리고, ketone류인 3-hydroxy-2-butanone (3-HB)과 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (2,3-D)이었으며, 침지기간의 경과에 따라 대부분 그 함량이 증가하는 양상을 보였다. Maillard반응의 주요 생성물인 FF와 5-HMF는 N-glycosylamine 또는 N-fructosylamine이 Amadori전이를 거치고 탈아미노반응으로 생성된 deoxyosones에서 파생되며[18,30], 아미노화합물이 없어도 탄수화물의 산 가수분해로도 형성[26]되는 것으로 알려져 있다. 또한, 2,3-D는 당의 탈수 및 2,3-enol화로 또는 Maillard반응으로 생성되며 maltol과 2-methyl-3,5-dihydroxy-4H-pyran-4-one의 전구체[18,26]로 알려져 있지만, 본 실험에서 행한 20℃의 저온에서도 생성되므로 이 성분들의 잔존이 마늘주의 향 및 기능성 등에 바람직할 것인지의 여부를 추후 검토할 필요가 있다고 본다.

### 요 약

마늘주의 산업화에 앞서 기초 자료로써 활용하고자, 마늘을 소주 등의 술에 침지하였을 때 마늘의 휘발성 기능성분과 유리아미노산이 술로 침출되는 정도 및 형태에 관하여 조사하고자, 생마늘을 20% 주정에 5주간 침지하고 매주 휘발성 향기성분과 유리아미노산들이 침출되는 양적 및 형태적 변화를 조사하였다. 마늘의 주요 유리아미노산은 L-aspartic acid, L-glutamic acid, L-arginine, L-alanine, L-proline, L-asparagine 및 L-serine이었으며, 유리아미노산들 모두 침지기간의 경과에 따라 침출량이 증가하였다. 또한, L-threonine, L-proline, L-valine 및 L-leucine 등의 중성아미노산들과 방향족아미노산인 tyrosine과 phenylalanine은 3주 후부터 80% 이상 침출된 반면에, 산성, 염기성 및 함황아미노산들은 5주 후에도 80% 미만이었다. 생마늘의 휘발성 향기성분은 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, methyl allyl disulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, 3-vinyl-3,4-dihydro-1,2-dithiin, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, isobutyl isothiocyanate 및 diallyl sulfide 등의 황화합물들이 주요 성분들이었다. 생마늘로부터 주정으로 침출된 휘발성 향기성분은 allyl alcohol, diallyl disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, diallyl trisulfide, 3,4-dimethoxy furan의 5종이었으며, 침지기간의 경과에 따라 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane는 계속 침출량이 증가하였지만 그 외 4종은 감소하였다. 침지기간 중 furfural, 5-methylfurfural, 5-hydroxymethylfurfural, dimethyl pyrazine, furfuryl alcohol, 3-hydroxy-2-butanone과 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one이 새로이 생성되었으며, 침지기간의 경과에 따라 침출주에 대부분 축적되는 양상을 보였다.

## 참고 문헌

- Adetumbi, M. A. and B. H. S. Lau. 1983. *Allium sativum* (Garlic)-A Natural Antibiotic. *Medical Hypotheses* **12**, 227-237.
- Amer, M. and M. Taha. 1980. The effect of aqueous garlic extract on the growth of dermatophytes. *Int. J. Dermatology* **19**, 285-287.
- Bae, H. J. and H. J. Chun. 2003. Changes in volatile sulfur compounds of garlic under short-term storage conditions. *Korean J. Soc. Food Cookery Sci.* **19**, 17-23.
- Block, E., S. Naganathan, D. Putman and S. H. Zhao. 1992. *Allium* chemistry: HPLC analysis of thiosulfinates from onion garlic, wild garlic (Ramsons), leek, scallion, shallot, elephant (Greek-heated) garlic, Chive and Chinese chiv. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 2418-2430.
- Bordia, A. and S. K. Verma. 1980. Effect of garlic feeding on regression of experimental atherosclerosis in rabbits. *Artery* **7**, 428-437.
- Buttery, R. G., D. G. Guadagni, L. C. Ling, R. M. Seifert and W. Lipton. 1976. Additional volatile components of Cabbage, Broccoli, and Cauliflower. *J. Agric. Food Chem.* **24**, 829-832.
- Chen, C. C. and C. T. Ho. 1986. Identification of sulfurous compounds of Shitake mushroom (*Lentinus edodes* sing.). *J. Agric. Food Chem.* **34**, 830-833.
- Cho, Y. S., S. K. Park, S. S. Chun and J. R. Park. 1993. Analysis of isothiocyanates in Dolsan leaf mustard (*Brassica juncea*). *Korean J. Dietary Culture* **8**, 147-151.
- Chung, F. L., G. Kelloff, V. Steele, B. Pittman, E. Zang, D. Jiao, J. Rigotty, C. I. Choi and A. Rivenson. 1996. Chemopreventive efficacy of arylalkyl isothiocyanates and N-acetylcysteine for lung tumorigenesis in Fischer rats. *Cancer Res.* **56**, 772-778.
- Dwivedi, C. and S. L. Rohlfs. 1992. Effect of diallyl sulfide and diallyl disulfide on skin tumor development in Sencar mice. *Pharm. Res.* **9**, 1668-1670.
- Fromtling, R. A. and G. S. Bulmer. 1978. In vitro effect of aqueous extract of garlic (*Allium sativum*) on the growth and viability of *Cryptococcus neoformans*. *Mycologia* **70**, 397-405.
- Greenstein, J. P. and M. Winitz. 1986. Thermodynamics and Solubility pp. 523-566, In *Chemistry of the Amino Acids*, Vol. 1, Robert E. Krieger Publishing Company Inc., Malabar, Florida.
- Hong, E. Y. and G. H. Kim. 2006. Changes in isothiocyanates levels in Korean Chinese cabbage leaves during kimchi storage. *Food Sci. Biotechnol.* **15**, 688-693.
- Jain, R. C. 1973. Effect of alcoholic extract of garlic in atherosclerosis. *Am. J. Clin. Nutr.* **31**, 1982-1983.
- Ji, W. D., S. J. Lee and J. K. Kim. 1993. Dimethyl trisulfide produced by *Bacillus* sp. in cooked soybean. *J. Microbiol. Biotechnol.* **3**, 61-63.
- Ji, W. D., E. J. Lee, S. Y. Kim and J. K. Kim. 1992. Characteristic volatile components of traditional Korean soy sauce. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* **35**, 346-350.
- Kim, H. J. and H. S. Chun. 2005. Mixed-type inhibition of human hepatic cytochrome P450 1-catalyzed ethoxyresorufin o-deethylation by volatile allyl sulfides. *Food Sci. Biotechnol.* **14**, 297-300.
- Kim, S. B. and Y. H. Park. 1986. Maillard reaction products formed from D-glucose-glycine system and their formation mechanism. *Bull Korean Fish Soc* **19**, 45-51.
- Kim, S. M., C. M. Wu, A. Kobayashi, K. Kubota and J. Okumura. 1995. Volatile compounds in stir-fried garlic. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 2951-2955.
- Lanzotti, V. 2006. The analysis of onion and garlic. *J. Chromatography A* **1112**, 3-22.
- Lee, S. H., Y. H. Woo and K. H. Kyung. 2006. Allyl alcohol found in heated garlic is a potent selective inhibitor of yeasts. *J. Microbiol. Biotechnol.* **16**, 1236-1239.
- Lemar, K. M., M. P. Turner and D. Lloyd. 2002. Garlic (*Allium sativum*) as an anti-*Candida* agent: A comparison of the efficacy of fresh and freeze-dried extracts. *J. Appl. Microbiol.* **93**, 398-405.
- Maruyama, F. T. 1970. Identification of dimethyl trisulfide as a major aroma component of cooked Brassicaceous vegetables. *J. Food Science* **35**, 540-543.
- Miller, III A., R. A. Scanlan, J. S. Lee and L. M. Libbey. 1973. Volatile compounds produced in sterile fish muscle (*Sebastes melanops*) by *Pseudomonas putrefaciens*, *Pseudomonas fluorescens*, and an *Achromobacter* species. *Appl. Microbiology* **26**, 18-21.
- Reddy, B. S., V. R. Chinthapally, A. Rivenson and G. Kelloff. 1993. Chemoprevention of colon carcinogenesis by organosulfur compounds. *Cancer Res.* **53**, 3493-3498.
- Shaw, P. E., J. H. Tatum and R. E. Berry. 1967. Acid-catalyzed degradation of D-fructose. *Carbohydr Res* **5**, 266-273.
- Singh, A. and Y. Shukia. 1998. Antitumor activity of diallyl sulfide on polycyclic aromatic hydrocarbon-induced mouse skin carcinogenesis. *Cancer Lett.* **131**, 209-214.
- Srivastava, S. K., X. Hu, H. Xia, H. A. Zaren, M. L. Chatterjee, R. Agarwal and S. V. Singh. 1997. Mechanism of different efficacy of garlic organosulfides in preventing benzo[a]pyrene-induced cancer in mice. *Cancer Lett.* **118**, 61-67.
- Stoner, G. D. and M. A. Morse. 1997. Isothiocyanates and plant polyphenols as inhibitors of lung and esophageal cancer. *Cancer Lett.* **114**, 113-119.
- Van, Boekel M. A. J. S. 2006. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction. *Biotechnology Advances* **24**, 230-233.
- Whitfield, F. B., D. J. Freeman and P. A. Bannister. 1981. Dimethyl trisulfide: an important off-flavor component in the royal red prawn (*Hymenopenaens sibagae*). *Chemistry and Industry* **3**, 692-693.
- Yokotsuka, T., M. Sasaki, N. Nunomura and Y. Asao. 1980. Shoyu no Kaori(1) [The flavor of shoyu(1)]. *Nippon Zyouzou Kyoukai Zasshi.* **75**, 516-522.
- Yokotsuka, T., M. Sasaki, N. Nunomura and Y. Asao.

1980. Shoyu no Kaori(2) [The flavor of shoyu(2)]. *Nippon Zyouzou Kyoukai Zasshi*. **75**, 717-728.
34. Yu, T. H., C. M. Wu and C. T. Ho. 1993. Volatile compounds of deep-oil fried, microwave-heated, and oven-baked garlic slices. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 800-805.