

마늘장아찌의 휘발성 함황화합물

김미리 · 모은경
충남대학교 식품영양학과

Volatile sulfur compounds in pickled garlic

Mee Ree Kim and Eun Kyung Mo

Department of Food and Nutrition, Chungnam National University, Taejon, Korea

Abstract

Solvent extract of homogenates of fresh garlic or pickled garlic was subjected to GC-MS analysis, which showed 30 volatile sulfur compounds for fresh garlic and 20 compounds for processed one. Major sulfur compounds from fresh garlic extract were identified to be 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin, diallyl disulfide, 3,4-dimethylthiophene and methyl allyl sulfide. Meanwhile, the number of volatile compounds from pickled garlic decreased gradually during storage. Diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide and diallyl trisulfide were major volatile sulfur compounds from pickled garlic stored for 50 days. It is appeared that the amount of trisulfides in pickled garlic increased gradually during storage, in contrast to the amount of dithiins and monosulfides in pickled garlic decreased.

1. 서 론

마늘 (*Allium sativum* L.)은 allium속 식물에 속하며, 다른 생물체에 비하여 훨씬 많은 양의 유기황이 함유되어 있는 것이 특징인데, 이들 황화합물은 항균성을 나타낼 뿐 아니라 자극적이며 독특한 flavor를 낸다¹⁾. 마늘을 썰거나 다져서 조식을 마쇄하였을 때 나는 특유의 자극성 냄새와 맛은 alliin (diallyl thiosulfinate)에 기인된 것으로 alliin이 효소 alliinase (EC 4.4.1.4.)에 의해 가수분해되어 생성된다²⁾. Alliin의 몇가지 동족체 중에서 생마늘에는 allylcysteine sulfoxide, 85%, methylcysteine sulfoxide, 13%, propylcysteine sulfoxide, 2%로 구성되어 있으며^{3,4)} allylcysteine sulfoxide는 생마늘 무게당 0.1~1.15% 정도 함유되어 있다⁵⁾. Alliin (diallylthiosulfinate)은 마늘의 용매추출물의 주요성분이나⁶⁾ 불안정하여 실온에서 재배열 (rearrangement) 되어 24시간 후에는 sulfur dioxide, diallyl monosulfide, disulfide, trisulfide로 분해되며, GC상에서는 dehydration이 진행되어 propylpropane thiosulfinate가 150°C에서 1-propenyl propyl disulfide로 전환되는 것과 유사하게 2개의 isomeric cyclic compound로 된다. Alliin의 분해경로로는 alliin 3분자가 결합되어 4,5,9-trithiadodeca-1,6,11-triene-9-oxide (ajoene)을 생성하거나 또는, alliin 자신이 self-decomposition되어 2개의 isomeric cyclic compound인 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin과 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin으로 된다⁸⁾.

마늘은 오래전부터 향신료로써 식품 및 약용으로 널리 이용되어 왔다. 특히, 마늘추출액 중의 alliin은 항산화

효과가 있음이 보고되었고^{9,10)}, alliin 등 효소 분해산물은 혈당강하, 혈중지질강하, 동맥경화의 저해, 혈소판 응집의 억제 등 마늘 중의 황화합물들이 다양한 효과를 나타낸다고 보고되었다¹¹⁻¹⁷⁾. 특히, 마늘에서 혈소판 응집 억제작용을 나타내는 물질로 methyl allyl trisulfide가 분리동정되었으며¹⁴⁾ 또, 마늘의 potent antithrombotic agents는 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin, 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, diallyl trisulfide 및 ajoene으로 동정되었는데, 이들 물질들은 모두 alliin의 비효소적 산물들이다¹⁵⁻¹⁷⁾. 이와 같이 여러가지 생리활성을 나타내는 마늘을 다량 섭취하는 것이 바람직하나, 생마늘은 자극성의 매운맛이 너무 강하여 다량 섭취가 불가능하며 심지어 위점막 손상 등 위장장애 증상도 우려된다. 그러나, 매운맛이 매우 약화된 마늘장아찌는 식생활에서 양념이 아닌 부식으로 다량 섭취할 수 있는 식품이다. 마늘장아찌는 생마늘을 식초에 담구어 가공한 우리 고유의 전통 음식으로, 오래전부터 한국인들이 즐겨 먹어왔다. 마늘장아찌는 생마늘을 그대로 먹을 때 나는 자극성의 매운맛과 냄새가 거의 없어지거나 약화되고 마늘장아찌 특유의 향을 나타낸다. 생마늘 중의 휘발성 함황화합물에 대한 연구는 많이 이루어졌다^{1,6,7,18,19)}. 그러나 한국 고유의 마늘의 조리가공품인 마늘장아찌 중의 휘발성 함황화합물에 대하여는 보고된 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 생마늘과 장아찌 마늘 중의 휘발성 함황화합물을 GC-MS를 통해 분석하고, 아울러, 주 매운 성분이며 불안정한 alliin은 HPLC로 분석하였기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

마늘은 1993년 6월에 진산에서 수확된 육쪽마늘을 구입하여 껍질을 벗기고 물로 깨끗이 씻은 후 크기가 비슷한 것 (2.5 g/쪽)을 골라 실험에 사용하였고, pentane, dichloromethane은 Juncei사, heptadecanoic acid는 Sigma사, diallyl disulfide는 Fluka사에서 구입하였고, diethyl ether 등의 시약은 GR 등급을 사용하였다.

2. 실험방법

(1) 마늘장아찌의 제조

마늘 30 g을 2% 아세트산 (2% NaCl 함유) 60 ml에 넣고 밀봉하여 20±1°C의 항온조 (B.O.D. incubator K.M. C-1203 Ps, Japan)에 60일 동안 저장하면서 경시적으로 장아찌 마늘 30 g을 증류수로 씻어 물기를 제거한 후 향기성분의 추출에 사용하였다.

(2) 마늘장아찌의 일반적 특성

1) 산도 측정

마늘장아찌의 액체는 0.1% phenolphthalein 지시약을 사용하여 0.1N NaOH로 적정하였다. 고형물은 장아찌 마늘 50 g에 80% ethanol 100 ml를 넣고 3분간 waring blender에서 마쇄한 후 Celite 545를 첨가하여 Büchner funnel (Toyo No.2)로 흡인여과한 후 250 ml로 정용하여 4°C에서 1일 방치 후 상정액 5 ml를 취하여 액체와 동일하게 적정하였다.

2) pH 측정

마늘장아찌의 액체는 pH meter (DMS digital pH/ion meter, DP-880M, Korea)로 직접 재었고 고형물은 장아찌 마늘 50 g에 증류수 100 ml를 넣고 waring blender에서 마쇄하여 흡인여과 후 pH를 측정하였다.

(3) 휘발성 향기성분의 분석

생마늘과 장아찌 마늘 30 g을 마쇄하여 18°C에서 30분간 방치한 후 NaCl로 포화시키고 internal standard (heptadecanoic acid, 0.0116 g/ml) 5 µl를 첨가하여 60 ml의 용매 (pentane: dichloromethane=2:1)로 추출한 후 저온원심분리기 (Centrikon T-124, Japan)로 4°C, 24,000 rpm에서 20분간 원침시켰다. 상정액에 magnesium sulfate (anhydrous)를 첨가하여 탈수한 후 다시 원심분리하여 얻은 상정액을 0°C에서 감압농축하였다. 농축액을 1 ml의 diethyl ether에 재용해시킨 후 0.7 µl를 GC-MS에 주입하여 분석하였고, GC-MS의 조건은 Table 1과 같으며, GC-MS 분석결과로 얻은 mass spectrum은 GC-MS library²¹⁾와 비교하여 확인하였다.

(4) Allicin 합성

Allicin의 합성은 Iberl 등²¹⁾의 방법에 따라 0.01 mol의 diallyl disulfide를 acetic acid (99.5%) 8.5 ml에 녹인 후 8.8 ml acetic acid와 hydroperoxide (30%) 1.2 ml를 넣고 실온에서 30분간 방치하였다. 반응액을 4°C의 항온실로 옮겨 potassium hydroxide (conc.)와 methanol을 각각

Table 1. GC-MS condition for volatile sulfur compounds analysis

GC-MS	HP 5890 II
Column	HP-1(25 m×0.2 mm I.D.)
Oven temperature	40°C (2 min) to 50°C, 0.5°C/ml; 50 to 140°C, 2°C/ml; 140 to 280(2 min), 5°C/ml
Injector temperature	250°C
Detector temperature	280°C
Carrier gas	He (1 ml/min)
Ion source temperature	280°C
Ionization voltage	70 eV
Mass range	0~400 m/e

Table 2. HPLC condition for allicin analysis

Instrument	Waters Assoc.
Injector	U6K
Column	C ₁₈ µ Bondapak(3.9×300 mm)
Mobile phase	methanol : water = 6 : 4 (containing 0.1% formic acid)
Flow rate	0.8 ml/min
Detector	UV detector (M486)
Integrator	HP 3894A

5 ml씩 첨가한 후 hexane으로 3회 추출하여 얻은 polar fraction을 diethyl ether로 추출하여 ether fraction만을 수집한 후 sodium bicarbonate (5%)로 추출하였다. NaHCO₃ 추출로 얻은 ether fraction을 sodium sulfate (anhydrous)를 통과시켜 수분을 제거한 후 0°C에서 감압농축하여 allicin을 얻었다. 합성한 allicin은 HPLC에 의해 정제하였으며 (Table 2), UV, LC-MS의 방법으로 동정하여 사용하였다.

(5) HPLC에 의한 allicin 정량

생마늘 및 장아찌 마늘 5 g에 증류수 30 ml를 넣고 waring blender에서 5분간 마쇄하여 (4°C) 실온에서 30분간 방치한 후 20분간 원심분리 (15,000 rpm, 4°C) 하여 얻은 상정액 1 ml에 methanol 1.5 ml를 넣고 다시 원심분리 (15,000 rpm, 4°C, 20 min) 하였다. 이 상정액 1.5 ml에 benzene 5 µl를 넣은 후 Table 2와 같은 조건하에서 allicin을 정량하였다.

(6) 관능검사

관능검사를 위한 평가원은 충남대학교 식품영양학과 교수, 대학원생 등 10인으로 구성하여 실험목적, 방법 등을 충분히 설명하고 예비실험을 통해 익힌 후, 매운맛, 산도, over-all acceptability 등 3가지 항목에 대하여 7점 만점으로 scoring test를 2번 반복하여 실시하였다²²⁾. 관능검사 결과는 Mini Tab의 Two-way 분산분석 프로그램을 이용하였고, 유의적인 차이가 있는 경우에는 Duncan's multiple range test²³⁾를 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 마늘장아찌의 일반적 특성

(1) 저장중 산도의 변화

마늘장아찌 제조시 2% 아세트산을 첨가하였으며, 저장 동안의 변화는 Fig. 1A와 같다. 장아찌를 담근 직후부터 저장 20일까지는 고형물의 산도는 완만하게 상승하여 25 mEq NaOH/100 g 이었으며, 그 이후로는 급격히 상승하여 저장 40일에 50 mEq NaOH/100 g 이었고 저장

50 및 60일에는 각각 75 및 87 mEq NaOH/100 g 이었다. 한편, 국물의 경우 저장 직후부터 서서히 상승하여 저장 60일에 28.8 mEq NaOH/100 ml 이었다. 이와같은 결과는 장아찌 국물 중의 아세트산이 고형물에도 침투되어 들어갔기 때문으로 생각된다.

(2) 저장중 pH의 변화

저장 기일에 따른 마늘장아찌 용액의 pH와 마늘 내부의 pH 변화를 Fig. 1B에 나타내었다. 장아찌를 담근 직후 국물의 pH는 1.96에서 저장 10일에 3.02로 상승하였고, 그 이후는 완만하게 상승하여 3.70 정도를 유지하였다. 고형물의 pH는 담근직후 저장 10일에 4.15로 떨어져서 50일 이후에는 pH 3.9를 유지하였다.

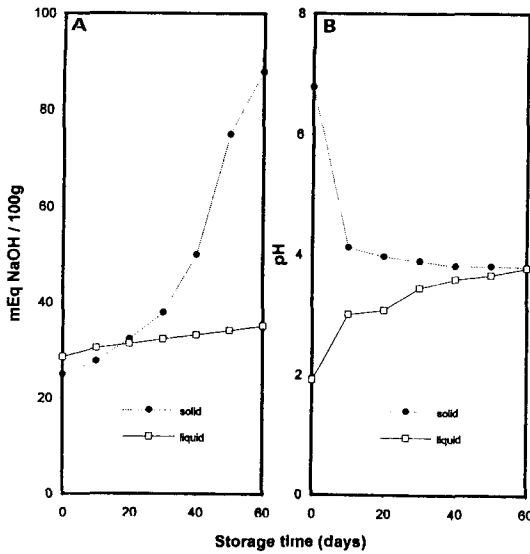


Fig. 1. Change in acidity (A) and pH (B) of pickled garlic during storage at 20°C.

2. 생마늘 및 마늘장아찌의 휘발성 함황 성분

생마늘 homogenate를 실온에서 30분 방치후 용매 (pentane : dichloromethane=2 : 1) 추출하여 GC-MS에 주입하여 얻은 GC profile은 Fig. 2A와 같다. 각 peak의 mass spectrum을 분석하여 총 59개의 화합물을 분리하였으며 이중 34개의 화합물을 확인하여 Table 3에 나타내었다. 본 결과는 Yu 등²⁴⁾이 생마늘 homogenate를 수증기 증류하여 GC-MS에 의해 동정한 30개 화합물보다 더 많은 성분을 분리하여 얻었으며, methyl allyl tetrasulfide 등이 새로이 확인되었다. 생마늘 및 장아찌 마늘에서 발견된 휘발성 성분들로는 Table 3에서와 같이 methyl allyl sulfide, diallyl sulfide, methyl allyl sulfide, diallyl disulfide, allyl propyl disulfide, di-1-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide, methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide, di-1-propenyl trisulfide, dimethyl tetrasul-

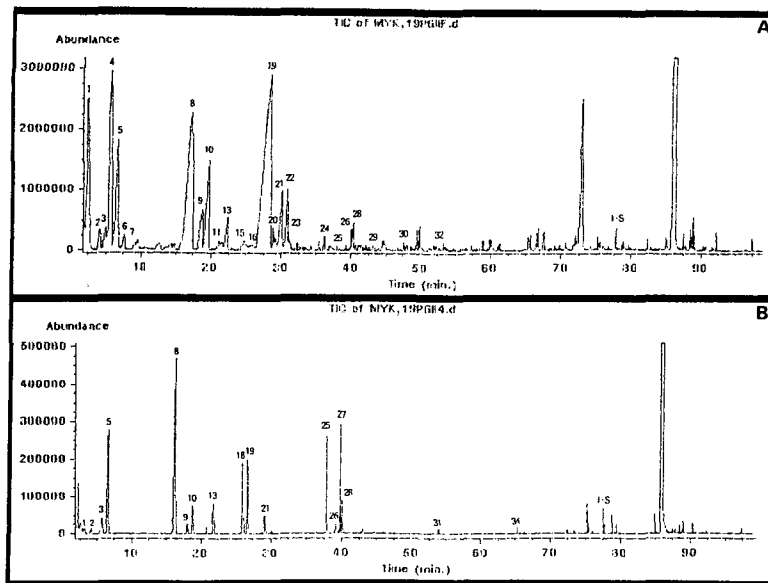


Fig. 2. GC chromatogram of volatile sulfur compounds from fresh (A) or pickled garlic stored 40 days (B).

Table 3 Volatile sulfur compounds identified from fresh and pickled garlic

Peak No ^a	Compound	M.W.	m/e (relative intensity)							
1	methyl allyl sulfide ^b	88	39(100)	45(43)	88(37)	41(8)	47(7)			
2	diallyl sulfide	114	45(100)	73(52)	72(40)	39(26)	114(26)	47(18)		
3	allyl methyl disulfide	120	41(100)	120(40)	79(7)	64(5)	37(1)	88(1)		
4	3,4-dimethylthiophene	112	39(100)	45(98)	110(75)	97(52)	79(47)	84(35)	66(35)	58(28)
5	1,2-dithiacyclopent-3-ene	104	103(100)	45(58)	104(53)	71(15)	59(13)	32(7)	87(1)	
6	dimethyl trisulfide	126	126(100)	45(81)	79(54)	80(18)	111(18)	64(28)		
7	3-methyl-2-cyclopentene-1-thione	112	79(100)	112(67)	45(60)	87(60)	39(58)	85(35)	58(26)	
8	diallyl disulfide	146	41(100)	39(37)	72(54)	118(50)	85(20)	103(17)	146(5)	62(3)
9	di-1-propenyl(cis) disulfide	146	41(100)	39(58)	73(30)	81(26)	146(20)	106(15)	61(9)	103(3)
10	di-1-propenyl(trans) disulfide	146	41(100)	39(67)	73(41)	81(40)	146(24)	61(20)	105(15)	
11	allyl propyl disulfide	148	45(100)	39(64)	148(20)					
12	4-methyl-1,2,3-trithiacyclopentane	138	138(100)	41(69)	73(58)	39(32)	59(24)	96(15)		
13	methyl allyl trisulfide	152	87(100)	45(90)	79(79)	64(18)	111(13)	152(7)		
14	methyl 1-propenyl(cis) trisulfide	152	45(100)	88(43)	153(39)	73(30)	64(17)			
15	methyl propyl trisulfide	154	154(100)	43(69)	112(47)	64(30)	79(20)	48(15)		
16	1,4-dithiane	120	71(100)	45(86)	120(81)	39(47)	55(39)	83(13)		
17	methyl 1-propenyl(trans) trisulfide	152	45(100)	88(43)	152(36)	73(24)	71(15)			
18	1,2,3-trithiacyclohexane	138	71(100)	45(56)	103(28)	39(24)	59(7)			
19	3-vinyl-4H-1,2-dithiin	144	111(100)	45(96)	97(79)	39(75)	144(71)	71(66)	77(64)	58(18)
20	5-(methylthio)-3-thiolen-2-one	146	45(100)	73(66)	39(58)	146(50)	103(49)	85(37)		
21	2-vinyl-4H-1,3-dithiin	144	72(100)	45(72)	111(50)	39(43)	144(41)	97(24)		
22	dimethyl tetrasulfide	158	71(100)	111(41)	158(11)	39(45)				
23	2-vinyl-1,3-dithiane	146	146(100)	74(64)	117(49)	39(45)	103(34)			
24	diallyl thiosulfinate	162	41(100)	45(28)	97(24)	162(20)	74(13)	59(9)	69(3)	
25	diallyl trisulfide	178	41(100)	73(66)	113(56)	45(50)	79(5)	178(3)		
26	di-1-propenyl(cis) trisulfide	178	45(100)	41(86)	73(75)	178(13)				
27	di-1-propenyl(trans) trisulfide	178	45(100)	41(90)	73(64)	146(42)	178(9)			
28	1,2,3,4-tetrathiepane	170	170(100)	41(62)	64(55)	128(45)	45(36)	106(42)	73(10)	
29	methyl allyl tetrasulfide	184	41(100)	45(79)	64(52)	79(47)	120(30)			
30	2-formylthiophene	112	111(100)	45(46)	112(38)	64(12)	77(11)			
31	4,5,9-trithiadodeca-1,11-diene	220	41(100)	33(71)	64(43)	73(24)	146(17)	105(15)		
32	diallyl tetrasulfide	210	41(99)	64(68)	73(26)	105(22)	146(18)			
33	4-ethyl-6-methyl-1,2,3,5-tetrathiane	198	138(100)	64(98)	41(86)	73(66)	96(20)	106(13)		
34	3'-(allylthio)propanol	130	41(49)	45(36)	59(15)					

^a Number refers to Figure 2.

^b Identification of each compound was established in comparison with mass spectra reported previously (27, 21)

fide, methyl allyl tetrasulfide, diallyl tetrasulfide, 4,5,9-trithiadodeca-1,11-diene, methyl 1-propenyl trisulfide 등 측쇄 sulfide류가 13종으로 가장 많았고, 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin 및 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin의 dithiin류 2종, 1,2-dithiacyclopent-3-ene, 3,4-dimethylthiophene, 4-methyl-1,2,3-trithiacyclopentane, 1,2,3-trithiacyclohexane, 3-methyl-2-cyclopentene-1-thione, 1,4-dithiane, 5-(methylthio)-3-thiolen-2-one, 2-vinyl-1,3-dithiane, 2-formylthiophene, 1,2,3,4-tetrathiepane, 4-ethyl-6-methyl-1,2,3,5-tetrathiane 등의 고리화합물이 발견되었다. 특히 allacin (diallyl thiosulfinate)은 GC-MS에 의해 마늘짚아찌에서는 검출되지 않았으나, 생마늘에서는 소량 검출되었다. 이는 allacin이 불안정^{6,8,18)}하여 GC상에서 검출되기 어렵기 때문이며, Yu²⁴⁾ 등은 GC상에서 allacin을 전혀 검출하지 못하였다. 그외에 unknown compound로서 분

자량이 200 이상의 화합물이 존재하였는데, 이들은 주로 retention time이 70분 이상에서 발견되었다. GC profile에 나타난 성분들 중에서 생마늘 homogenate에 많이 존재하는 화합물로는 Table 4에서와 같이 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin, diallyl disulfide, 3,4-dimethylthiophene, methyl allyl sulfide, 1,2-dithiacyclopent-3-ene, di-1-propenyl(trans) disulfide 순이었다. 생마늘 용매추출물 중에는 allacin의 self-decomposition 산물인 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin과 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiin이 대부분으로 전체 양의 36%를 차지하였다. Di-1-propenyl disulfide는 diallyl disulfide의 isomerization에 의한 것으로 사료된다²⁵⁾. Yu 등²⁴⁾은 생마늘 수증기 증류물 중에는 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide의 순으로 많이 존재한다고 보고하여 용매추출을 사용한 본 실험의 결과와 차이를 나타내었다.

Table 4 Composition of volatile sulfur compounds from fresh and pickled garlic

Peak No ^a	Compound	^b Yield, × 10 ⁻⁶ g/g garlic bulb					
		Storage time (days)					
		0	20	40	50	60	liquid
1	methyl allyl sulfide	5.99	1.03	0.14	0.47	0.21	0.04 ^e
2	diallyl sulfide	0.01	1.18	0.07	0.09	2.04	0.18
3	allyl methyl disulfide	0.17	1.01	0.09	0.98	2.91	0.51
4	3,4-dimethylthiophene	6.1	— ^c	—	—	—	1.41 ^d
5	1,2-dithiacyclopent-3-ene	5.01	3.37	2.66	2.42	14.40	0.21 ^d
6	dimethyl trisulfide	0.31	0.06	—	0.16	0.44	—
7	3-methyl-2-cyclopentene-1-thione	0.01	—	—	—	—	—
8	diallyl disulfide	6.58	7.81	5.06	10.57	70.32	—
9	di-1-propenyl(cis) disulfide	1.35	0.92	0.15	1.87	1.63	—
10	di-1-propenyl(trans) disulfide	4.45	1.94	0.64	2.69	2.58	—
11	allyl propyl disulfide	0.08	—	—	—	—	—
12	4-methyl-1,2,3-trithiacyclopentane	—	0.32	—	—	—	—
13	methyl allyl trisulfide	0.89	1.39	0.72	3.71	20.99	—
14	methyl 1-propenyl(cis) trisulfide	—	0.09	—	1.88	—	—
15	methyl propyl trisulfide	0.11	—	—	0.07	—	—
16	1,4-dithiane	0.12	—	—	—	—	—
17	methyl 1-propenyl(trans) trisulfide	—	0.12	—	0.08	—	—
18	1,2,3-trithiacyclohexane	—	—	1.88	0.02	6.12	—
19	3-vinyl-4H-1,2-dithiin	21.55	2.99	1.31	1.06	7.65	—
20	5-(methylthio)-3-thiolen-2-one	0.30	—	—	—	—	—
21	2-vinyl-4H-1,3-dithiin	2.20	0.37	0.33	—	1.70	—
22	dimethyl tetrasulfide	2.08	—	—	0.83	—	—
23	2-vinyl-1,3-dithiane	0.04	0.31	—	0.21	—	—
24	diallyl thiosulfinate	0.26	—	—	—	—	—
25	diallyl trisulfide	0.15	0.87	1.14	2.52	6.07	—
26	di-1-propenyl(cis) trisulfide	0.29	0.11	0.13	—	0.42	—
27	1,2,3,4-tetrathiepane	—	2.38	2.03	2.71	3.75	—
28	di-1-propenyl(trans) trisulfide	1.04	0.16	0.32	—	—	—
29	methyl allyl tetrasulfide	0.14	0.09	—	0.59	—	—
30	2-formylthiophene	0.08	—	—	—	—	—
31	4,5,9-trithiadodeca-1,11-diene	0.03	0.07	0.05	0.56	—	—
32	diallyl tetrasulfide	—	0.06	—	0.03	—	—
33	4-ethyl-6-methyl-1,2,3,5-tetrathiane	—	0.06	—	0.06	—	—
34	3'-(allylthio)propanol	—	—	0.04	0.06	—	—

^a Number refers to Figure 2. ^b Yields were calculated with heptadecanoic acid as internal standard ^c Negligible ^d Unknown compound ^e Ethyl acetate

한편, 마늘장아찌의 경우 20 ± 1°C 에서 60일간 저장하면서 저장 기일별로 장아찌 마늘을 homogenization시켜 30분 방치한 후 생마늘의 경우와 동일한 방법으로 용매추출하여 GC-MS에 주입하였을때 얻은 GC profile은 Fig. 2B에서와 같다. 장아찌 마늘에서 얻어진 휘발성성분들의 GC profile은 생마늘의 GC profile과는 달랐는데, 특히, 생마늘에 비해 저장 기간이 증가된 마늘장아찌일수록 휘발성 성분의 peak수가 현저히 줄어들었다. 특히, 50일 저장된 마늘장아찌에서 확인된 주요 함황성분들은 diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, di-1-propenyl disulfide, diallyl trisulfide, 1,2-dithiacyclopent-3-ene의 순으로, 생마늘에 비해 sulfides의 종류와 양이 많이 나타났다. 한편, 마늘장아찌 저장액에서는 diallyl disulfide와 ethyl acetate가 주로 함유되어 있었다. 마늘장아

찌에서 발견된 1,2,3-trithiacyclohexane, 1,2,3,4-tetrathiepane, ethyl acetate 등 휘발성성분 중의 일부는 allicin이나 deoxyalliin의 비효소적 분해산물들로 사료된다²⁶⁾. 이들 함황성분 중에서 몇가지 주요 성분의 함량 변화를 마늘장아찌 저장기일별로 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 dithiins 및 methyl allyl sulfide, diallyl sulfide 등의 monosulfides는 마늘장아찌의 저장기간이 증가됨에 따라 점차 감소하여 저장 50일 이후에는 매우 작은 양이 존재하였으며, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide 등은 저장기간이 증가함에 따라 점차로 증가되었다. 이들 sulfides중에서 dimethyl disulfide나 methyl allyl trisulfide는 pickle like odor로 보고되었으므로²⁷⁾ 마늘장아찌 특유의 flavor는 이들 di- 또는 trisulfide들에 기인된 것으로 사료된다.

Table 5. Mean scores values for pungency and over-all acceptability of pickled garlic during storage at 20°C

Characteristics	Storage time (days)						
	0	10	20	30	40	50	60
Pungency	7.00 ^{g*}	6.14 ^f	5.07 ^e	4.00 ^d	3.07 ^c	2.00 ^b	1.21 ^a
Over-all acceptability	1.07 ^a	2.07 ^{ab}	3.07 ^b	5.00 ^{def}	5.93 ^f	5.14 ^{ef}	4.57 ^{cde}

* Any two means in the same rows followed by the same superscripts are not significantly different ($p < 0.01$) to Duncan's multiple range test.

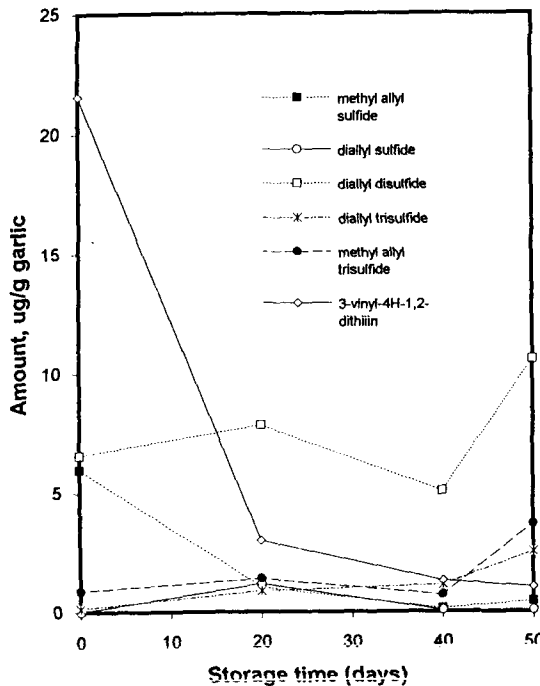


Fig. 3. Change in volatile sulfur compounds from fresh and pickled garlic during 50 day storage.

한편, 불안정한 allicin의 정량을 위해 HPLC 분석법으로 장아찌 마늘 중의 allicin 함량을 측정하였을 때, 생마늘에 비해 저장기일이 경과될수록 allicin 함량은 급격하게 감소되어 저장 30일된 장아찌 마늘 중에는 생마늘의 5%정도 존재하였다. 저장 기일별로 장아찌 마늘의 매운맛에 대한 관능검사 결과에서도 생마늘의 7.0 점에 비해 저장 30일에는 4.0점, 저장 50일에는 2.0점으로 매운맛의 점수가 유의적 ($p < 0.01$)으로 낮아졌다. 이 관능검사 점수와 allicin 양과의 상관관계를 살펴본 결과, 양의 상관 ($r = 0.9646$)을 나타내었으며, 회귀방정식은 $\log Y = 0.2829X - 0.0392$ 이었다. 이상의 결과로부터 마늘장아찌가 매운맛이 약화되는 것은 allicin의 생성감소에 기인된 것이며, 반면에, 마늘장아찌의 특유한 flavor는 methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide, diallyl disulfide 등의 함황화합물에 기인된 것으로 사료된다. 또한 마늘

장아찌 중에 주로 존재하는 이들 methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide 및 dithiins은 antithrombotic agent로 보고되었으므로¹⁴⁻¹⁷ 마늘장아찌는 우리의 식생활에서 건강식품으로서의 역할을 할 수 있을 것으로 사료된다.

IV. 결 론

마늘장아찌를 제조하여 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 60일간 저장하면서 휘발성 함황화합물의 변화를 경시적으로 분석하여 생마늘과 비교하기 위해, 생마늘 및 장아찌 마늘 homogenate를 용매 (pentane : dichloromethane = 2 : 1) 추출하여 GC-MS로 분석하였다. 생마늘에서는 30여개의 화합물이 동정되었고 장아찌 마늘에서는 20개 이하의 화합물이 존재하였다. 마늘의 독특한 매운맛 성분인 allicin (diallyl thiosulfinate)은 생마늘에서만 관찰되었으며, 생마늘 중의 주요 함황화합물은 3-vinyl-[4H]-1,2-dithiin, diallyl disulfide, 3,4-dimethylthiophene, methyl allyl sulfide, 1,2-dithiacyclopent-3-ene 및 di-1-propenyl disulfide의 순이었다. 장아찌 마늘에서는 저장기간이 증가함에 따라 향기성분의 수가 감소하여 20개 이하이었다. 50일 저장 마늘장아찌에서 확인된 성분은 diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, di-1-propenyl disulfide 및 diallyl trisulfide, 1,2-dithiacyclopent-3-ene의 순으로 많이 존재하였다. 마늘장아찌의 저장기간이 경과됨에 따라 dithiins, monosulfide 등은 감소되었으나, diallyl disulfide, methyl allyl trisulfide, diallyl trisulfide 등은 점차로 증가되었다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비에 의하여 연구되었으므로 이에 사의를 표합니다.

참고문헌

- Whitaker, J.R.: Development of flavor, odor, pungency in onion and garlic. In "Advances in Food Research", Academic Press, New York, 22: 73-133 (1976).
- Stoll, A., and Seebeck, E.: Chemical investigations on alliin, the specific principle of garlic., *Advan. Enzylol.* 11: 377-400 (1951).

3. Fujiwara, M., Yoshimura, M., and Tsuno, S.: Allithiamine, a newly found derivatives of vitamin B₁ III. On the allicin homologues in the plants of the *Allium* species., *J. Biochem.*(Tokyo), **42**: 591-601 (1955).
4. Freeman, G.G., and Whenham, R.J.: A survey of volatile components of some *Allium* species in terms of S-alk(en)yl-L-cysteine sulphoxides present as flavour precursors., *J. Sci. Food Agric.*, **26**: 1869-1886 (1975).
5. Ziegler, S.J., and Sticher, O.: HPLC of S-alk(en)yl-L-cysteine derivatives in garlic including quantitative determination of (+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide (alliin). *Planta Medica*, **55**: 372-378 (1989).
6. Brodnitz, M.H., Pascale, J.V., and Van Derslice, L.: Flavor components of garlic extract., *J. Agr. Food Chem.*, **19**: 273-275 (1971).
7. Saghir, R.A., Mann, L.K., Bernhard, R.A., Jacobson, J.V.: Determination of aliphatic mono- and disulfides in *Allium* by gas chromatography and their distribution in the common food species., *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **84**: 386-398 (1964).
8. Block, E.: The chemistry of garlic and onions., *Sci. Am.* **3**: 94-99 (1985).
9. 전희정, 마늘 성분 및 증숙 마늘의 항산화능에 관한 연구, J. Hanyang Women's Junior college, **9**: 477-483 (1986).
10. Naito, S., Yamaguchi, N., and Yokoo, Y.: Antioxidative activities of vegetables of *Allium* species., *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**(6): 291-269 (1981).
11. Adamu, I., Joseph, P.K., and Augusti, K.T.: Hypolipidemic action of onion and garlic unsaturated oils in sucrose fed rats over a two-month period., *Experimentia*, **38**: 899 (1982).
12. Samson, R.R.: Effect of dietary farlic and temporal drift on platelet aggregation., *Atherosclerosis*, **119**: 44 (1982).
13. Qureshi, A.A.: Inhibition of cholesterol and fatty acid biosynthesis in liver enzymes and chicken hepatocytes by polar fractions of garlic., *Lipids*, **343**: 18 (1983).
14. Ariga, T., Oshiba, S., and Tamada, T.: Platelet aggregation inhibitor in garlic., *Lancet*, **1**: 150-151 (1981).
15. Apitz-Castro, R., Escalante, J., Vargas, R., and Jain, M.K.: Ajoene, the antiplatelet principle of garlic, synergistically potentiates the antiaggregatory action of prostacyclin, forskolin, indomethacin and dipiridamole on human platelets., *Throm. Res.*, **42**: 303-311 (1986).
16. Block, E., Ahmad, S., Jain, M.K., Creceley, R.W., Apitz-Castro, R., and Cruz, M.R.: (E,Z)-Ajoene; A potent antithrombotic agent from garlic., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 8295-8296 (1984).
17. Block, E., Ahmad, S., Catalfamo, J.L., Jain, M.K., and Apitz-Castro, R.: Antithrombotic organosulfur compounds from garlic; Structural, mechanistic and synthetic studies., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**: 7045-7055 (1986).
18. Yu, T. -H., and Wu, C. -M.: Stability of allicin in garlic juice., *J. Food Sci.*, **54**: 977-981 (1989).
19. Lawson, L.D., and Hughes, B.G.: Characterization of the formation of allicin and other thiosulfinates from garlic., *Planta Medica*, **58**: 345-350 (1990).
20. The Wiley/NBS registry of mass spectral data
21. Iberl, B., Winkler, G., Muller, B., and Knobloch, K.: Quantitative determination of allicin and alliin from garlic by HPLC., *Planta Medica*, **56**: 320-326 (1990).
22. Meilgaard, M.C., Cville, G.V., and Carr, B.T.: Sensory evaluation technique. CRC press, INC, Boca Raton, FL. p.42 (1987).
23. Steel, R.G.D., and Torrie, J.H.: Principles and procedures of statistics. McGraw-Hill, New York, p.103 (1960).
24. Yu, T.-H., Wu, C.-M., and Liou, Y.-C.: Volatile sulfur compounds from garlic., *J. Agric. Food Chem.*, **37**: 725-730 (1989).
25. Lawson, L.D., Wood, S.G., and Hughes, B.G.: HPLC analysis of allicin and other thiosulfinates in garlic clove homogenates, *Planta Medica*, **57**: 263-270 (1991).
26. Yu, T.-H., Wu, C.-M., Rosen, R.T., Hartman, T.G., and Ho, C.-T.: Volatile compounds generated from thermal degradation of alliin and deoxyalliin in an aqueous solution., *J. Agric. Food Chem.*, **146**-153 (1994).
27. Nishimura, H., Wijaya, C.H., and Mizutani, J.: Volatile flavor components and antithrombotic agents: Vinylidithiins from *Allium victorialis* L., *J. Agric. Food Chem.*, **36**: 563-566 (1988).