

국내산 Allium속(마늘, 양파, 대파)의 휘발성 함유황 유기화합물 분석

송현파¹ㆍ심성례ㆍ정인선ㆍ김준형ㆍ노기미ㆍ서혜영²ㆍ김동호¹ㆍ김경수[†] 조선대학교 식품영양학과, ¹한국원자력연구원

Analysis of Volatile Organosulfur Compounds in Korean *Allium* Species

Hyun-Pa Song¹, Sung-Lye Shim, In-Sun Jung, Dong-Ho Kim¹ and Kyong-Su Kim[†]

Department of Food and Nutrition, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Department of Radiation Biotechnology, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Korea Food Research Institute, Sungnam 463-746, Korea

Abstract

We identified volatile organic compounds in Korean Allium species. Volatile organic components in three Korean Allium species, dried garlic, dried onion, and dried Welsh onion, were extracted using a simultaneous distillation and extraction (SDE) method and identified by GC/MS analysis. The numbers of volatile compounds were 48, 32, and 33 in the three species, respectively. In dried onion, the major compounds were dipropyl trisulfide, methyl propyl trisulfide, and propanethiol. (Z), (E)-propenyl propyl trisulfide, methyl propyl trisulfide, and dipropyl trisulfide were detected at high levels in Welsh onion. In dried garlic, presence of the allyl group identified characteristic volatile organosulfur compounds including diallyl disulfide and diallyl trisulfide. Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds in three Korean Allium species showed that sulfur-containing compounds were dominant, and allyl groups derived from (+)-S-(2-propenyl)-L-cysteine sulfoxide (ALLYL CSO, alliin) were more abundant in dried garlic, than in other materials.

Key words: Allium, volatile organosulfur compounds, GC/MS

서 론

마늘, 양과, 과 등이 포함되어 있는 Allium속은 그 독특한 맛과 향으로 식욕증진을 목적으로 활용되어 왔으며, 우리나라 전역에 분포하여 예로부터 우리 식단에서 중요한 부식으로 소비되어 왔다(1). 다양한 생리적 기능에 관한 연구가활발히 진행되면서 이들 Allium속에 대한 관심이 더욱 높아지고 있으며 함유황화합물이 항균성, 항암성, 항혈전성, 항산화성 등의 기능성을 가지고 있는 것으로 보고되면서 건강보조식품 및 의약품의 소재로도 널리 활용되고 있다(2-15).

Allium속의 독특한 향은 황합유 휘발성 물질에 기인하여 식물이 분쇄될 때 비휘발성 전구체 S- alk(en)ylcysteine sulfoxide류가 alliinase의 작용으로 휘발성으로 변화되면서 발생하는 것으로 알려져 있다(16-18). 세포가 파괴되어지면 alliinase가 작용해서 alliin을 분해해 강한 자극성 냄새가 나는 allicin을 생성하고 allicin이 분해되어 allyl sulfide류를 생성하며 allyl sulfide는 vitamin B_I 의 혈중농도를 높이는 작용을 하므로 vitamin B_I 이 많은 식품과 같이 섭취하면 효과적이다(19).

Allium속 중 마늘(Allium sativum L.)은 많은 양의 유기황을 함유하고 있어 독특한 향미를 지니는데 예로부터 우리나라 식생활에서 필수적인 조미료 및 강장식품으로 애용되어왔으며 육가공품, 통조림 등 가공식품의 향신료로 각광 받고 있다(20). 양파는 식품의 향신 조미료 외에 이집트, 인도, 로마, 중국 등에서 약재로도 애용되어 왔으며(21), 해열, 구충, 해독, 장염, 종양치료에서 사용해 왔다(22). 또한 심혈관계질환 예방효과(23)와 혈전증 치료효과(24), 혈당 저하효과(25), 지질에 대한 항산화 효과(26)등이 각종 대사 장애

Corresponding author. E-mail: kskim@chosun.ac.kr, Phone: 82-62-230-7724, Fax: 82-62-224-8880 조절효과 등이 있으며, 양파의 성분 중 allicin이 항균작용 및 항진균작용도 있는 것으로 밝혀져 중요한 생리활성을 가지는 것으로 알려져 있다(27). 그 밖에 중금속의 해독작용(28), 콜레스테롤의 감소 및 항동맥경화 효과가 있다고 보고되고 있다(29). 대파(Allium fistulosum L.)는 건위, 살균, 이뇨, 발한(發汗), 정장(整腸), 구충(驅蟲), 거담(去歲) 등의 효과가 어느 정도 인정되고 있고, 대파의 혈소판 응집 억제작용(30) 등도 보고 되고 있다. 또한, 대파에 함유된 생리활성성분 분석에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(31).

식생활이 점차 서구화되어감에 따라 고혈압, 당뇨병, 고 지혈증 등 각종 성인병이 증가되어 이에 대한 예방과 치료 를 위해 건강기능성 식품 및 생약재로 제조된 건강식품의 소비가 증가하고 있으며 특히 식품으로부터 유래하는 생리 활성을 나타내는 기능성 식품에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 즉, 함유황 유기화합물의 생리적 기능성에 관한 연구 는 많이 진행되어 있으나 국내산 Allium속의 함유황 유기화 합물 확인은 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내 산 Allium속의 관능적 특징을 좌우하는 휘발성 유기성분을 확인하고 생리활성을 나타내는 Allium속의 함유황 유기화 합물을 비교하였으며 기능성 식품소재 개발 이용에 관한 기초자료로 제공하고자 하였다.

재류 및 방법

재 료

본 연구에서 사용된 마늘, 양파 및 대파 등 Allium속은 광주 농산물직판장에서 구입하여 동결 건조하였다. 세척후 가식부위만을 진공 포장하여 -70℃ 냉동고에서 24시간 냉동시켰다. 냉동된 시료를 동결건조기(Labconco 7754500, Labconco, Kansas, USA)의 cell에 넣고 실온(20~25℃)에서 응축기 온도 -50℃, 압력 10 mm Torr의 조건하에서 48시간 동결 건조하였다. 동결건조기 chamber 내부의 온도와 건조중인 시료의 실제온도는 20±1℃ 이었다.

시 약

본 연구에 사용된 모든 표준시약은 Sigma chemical Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 wire spiral packed double distilling(Normschliff Geratebau. Germany) 장치로 재증류 한 것을 사용하였다. 또한 물은 순수재증류장치(Millipore Milford. USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na₂SO₄는 105℃ dry oven에서 미리 4시간 동안 건조 시킨 후 사용하였다.

휘발성 유기성분의 추출

건조된 시료 20 g과 증류수 1 L를 혼합하여 Waring

blender(MR 350CA, Braun, Spain)로 분쇄하여 유기성분 추출용 시료로 사용하였다. 정량분석을 위해 내부표준물절로 n-butylbenzene 1 µL를 시료에 첨가하였다. 휘발성 유기성분의 추출은 Schultz 등(32,33)의 방법에 따라 계량된 연속 증기증류추출장치(Likens & Nickerson type simultaneous steam distilltion and extraction apparatusl. SDE)로 상압에서 2시간 동안 추출하였다. 이때 휘발성 유기성분의 추출용매는 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합용매에 미리 탈수시킨 Na₂SO₄을 첨가하여 하룻밤 동안 암소에 방치하여 수분을 제거하였고, 다시 vigreux column을 이용하여 1 mL까지 농축하였다. 최종적으로 농축된 시료를 GC/MS를 이용한 휘발성 유기성분 분석에 사용하였다.

휘발성 유기성분의 분석과 확인

SDE 방법으로 추출하여 농축된 시료를 GC/MS에 의해 분석하였다. GC/MS는 Shimadzu GC/MS QP-5000(Kyoto, Japan)을 사용하였고, 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. Column은 DB-WAX capillary column(60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, J&W, USA)을 사용하였고, temperature program은 40℃에서 3분간 유지한 후, 100℃까지 2℃/min 속도로 승은 시킨다음, 다시 150℃까지 3℃/min로 승온시킨후 10분간 유지시키고, 마지막으로 210℃까지 4℃/min 승온시켜 5분간 유지하였다. Injector와 detector의 온도는 각각 250℃와 300℃였고, carrier gas는 helium을 사용하여 유속은 1.0 mL/min으로 하였으며, 시료주입은 1 μL를 split ratio 1:10으로 하였다. Ion source temperature는 250℃, ionization voltage는 70 eV, 그리고 분석할 분자량의 범위는 40-350(m/z)으로 하여 분석하였다.

GC/MS의 분석에 의해 total ion chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분의 확인은 mass spectrum library (WILEY 139, NIST 62, NIST 12)와 mass spectral data book의 spectrum(34,35)과의 일치, 문헌상의 retention index (36,37)와의 일치 및 본 실험실에서 구축된 RI data와의 일치그리고 표준물질의 분석 data를 비교하여 확인하였다. 또한 유기성분 추출 시 내부 표준물질로 첨가된 n-butylbenzene과 동정된 유기성분의 peak area을 이용하여 시료 1 kg에 합유된 휘발성 유기성분을 상대적으로 정량하였다.

Component content(mg/kg) = $\frac{B}{A \times C} \times 1000$

A: n-butylbenzene의 peak area

B : 각 성분의 peak area

C : 추출에 사용된 sample의 양(g)

결과 및 고착

국내산 Allium속 채소의 휘발성 유기성분 분석

건마늘, 건양파 및 건대파에 함유된 휘발성 유기성분의 chromatogram은 Fig. 1에 나타내었으며 확인된 휘발성 유기 성분의 조성과 관능기별 농도는 각각 Table 1-4에 나타내었다.

등(40)이 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.

마늘의 유효성분은 alliin, 즉 결정성 아미노산인 S-allyl-L-cystein sulfoxide으로 알려져 있으며, 마늘 특유의 휘발성 향기성분은 마늘 조직이 파괴될 때 자체효소인

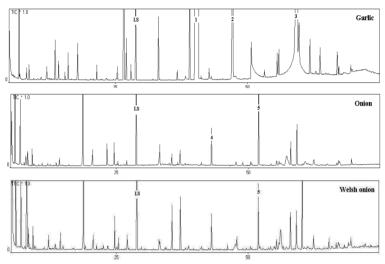


Fig. 1. GC/MS total ion chromatogram of volatile organic compounds of Korean Allium species (1: Diallyl disulfide, 2: allyl methyl trisulfide, 3: diallyl trisulfide, 4: methyl propyl trisulfide, 5: dipropyl trisulfide).

건마늘에서 분리·확인된 성분은 총 48종으로, 27종의 함유황 유기화합물(94.25%)이 대부분을 차지하였으며 그 외에 aldehyde류 7종(0.46%), alcohol류 3종(1.14%), ketone 류 2종(0.05%), ester류 2종(1.94%), 질소화합물 2종(1.46%) 및 기타 5종(0.70%)의 화합물이 확인되었다(Table 1, 4). 건마늘의 주요 휘발성 유기성분은 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(38)의 생마늘 중 diallyl disulfide가 44.41%, diallyl trisulfide가 30.17%를 차지 하였다는 결과와 유사하였으나 Brondnitz 등(39)이 마늘 추 출물 중에는 diallyl disulfide의 함량이 60~66%, diallyl sulfide가 14%로서 마늘추출물의 대부분을 차지한다고 보 고한 결과와는 상이하였다. 이는 마늘의 품종, 추출용매, 증류방법 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또한, Park alliinase에 의해서 alliin이 분해되어 생성된 allicin(diallyl thiosulfinate)이 다시 diallyl disulfide 및 저급의 sulfide류로 분해되어 발생된다고 보고되어 있다(41,42). 본 연구에서 확인된 sulfide류는 15종으로 cyclopentyl ethyl sulfide (1.38%), diallyl sulfide(0.76%) 등의 monosulfide가 5종, allyl methyl disulfide (3.70%), diallyl disulfide(36.61%) 등의 disulfide류가 6종이었으며 trisulfide류는 4종으로 diallyl trisulfide(33.73%), allyl methyl trisulfide(6.67%), methyl propyl trisulfide(1.45%), dimethyl trisulfide (0.19%)이었다. 이러한 sulfide류는 마늘의 특징적인 향기성분을 나타낼 뿐 만 아니라 약리효과가 있다고 알려져 있다. Diallyl disulfide 는 항균작용 및 항암작용이 있으며, diallyl trisulfide는 항균 작용 및 항응고, 혈소판 응집 억제 작용이 있는 것으로 보고 되어 있다(10-12,14-15). 이 외에 GC/MS 분석 중에 allicin으 로부터 생성되는 3-vinvl-1,2-4H-dithiin과 2-vinvl-4H-1,3dithiin이 확인되었으며(43,44) 함량은 각각 13.21 mg/kg, 5.39 mg/kg으로 확인되었다. 이는 allicin 분해과정 중 2분자

		olatile organic compound				_
No.	R.I. ¹⁾	Compound name	M.F. ²⁾	M.W. ³⁾	Area%	mg/kg
1	812	Ethyl formate	$C_3H_6O_2$	74	0.58	3.44
2	831	2-Propenal	C_3H_4O	56	0.16	0.95
3	874	Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88	1.24	7.33
4	879	1,1-Diethoxyethane	$C_6H_{14}O_2$	118	0.03	0.19
5	931	Ethanol	C_2H_6O	46	0.80	4.72
6	950	Allyl methyl sulfide	C_4H_8S	88	0.34	1.98
7	975	2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	86	0.03	0.16
8	1039	2-Butenal	C ₄ H ₆ O	70	0.03	0.16
9	1056	2-Methyl-4-pentenal	$C_6H_{10}O$	98	0.01	0.08
10	1072	Dimethyl disulfide	$C_2H_6S_2$	94	0.11	0.64
11	1081	Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	0.18	1.07
12	1091	2-Methyl-2-butenal	C_5H_8O	84	0.02	0.13
13	1104	2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadiene	C_8H_{14}	110	0.27	1.62
14	1107	(E)-Propenyl propyl sulfide	$C_6H_{12}S$	116	0.01	0.08
15	1114	2-Propenol	C ₃ H ₆ O	58	0.26	1.55
16	1124	2-Pentanol	C5H12O	88	0.01	0.06
17	1147	Diallyl sulfide	$C_6H_{10}S$	114	0.76	4.47
18	1188	3-Ethoxy propanal	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.02	0.14
19	1193	Di-1-propenyl sulfide	$C_6H_{10}S$	114	0.01	0.06
20	1232	2-Pentyl furan	C ₉ H ₁₄ O	138	0.10	0.62
21	1261	2,2'-Bi-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	0.02	0.12
22	1264	1,3-Dithiane	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.03	0.19
23	1281	Allyl methyl disulfide	$C_4H_8S_2$	120	3.70	21.82
24	1284	3-Hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.02	0.11
25	1287	(E)-Propenyl methyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	120	0.11	0.66
26	1298	3-Methyl pyridine	C ₆ H ₇ N	93	0.03	0.18
.S. ⁴⁾	1312	n-Butylbenzene	$C_{10}H_{14}$	134	-	-
27	1322	(E)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	112	0.01	0.04
28	1379	Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	126	0.19	1.10
29	1409	2-Ethylthiacyclohexane	C ₇ H ₁₄ S	130	0.03	0.18
30	1430	(E)-Propenyl propyl disulfide	$C_6H_{12}S_2$	148	0.48	2.84
31	1454	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	0.19	1.11
32	1467	2-Vinyl-1,3-dithiane	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	1.17	6.91
33	1488	Diallyl disulfide	$C_6H_{10}S_2$	146	36.61	216.04
34	1490	3-Allylthiopropionic acid	$C_6H_{10}S_2$	146	3.09	18.22
35	1527	N.N-Dimethylethanethioamide	C ₄ H ₉ N _S	103	1.35	7.96
36	1532	Methyl propyl trisulfide	$C_4H_{10}S_3$	154	1.45	8.56
37	1584	Dimethyl sulfoxide	C ₂ H ₆ OS	78	0.05	0.29
38	1589	2-Allyl-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	0.06	0.26
39	1594	Allyl methyl trisulfide	C ₄ H ₈ S ₃	152	6.68	39.34
40	1607	2-Propenyl-1,3-dithiolane	$C_6H_{10}S_2$	146	0.02	0.09
41	1628	Pentyl propyl disulfide	C ₃ H ₆ S ₂	106	0.05	0.30
42	1649	Cyclopentyl ethyl sulfide	C ₆ H ₁₂ S ₃	130	1.38	8.14
43	1734	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	C ₆ H ₁₂ S ₃	180	0.70	4.15
44	1739	3-Thiophene-2-carboxaldehyde	C ₆ H ₆ O ₅	126	0.09	0.54
45	1743	3-Vinyl-4H-1,2-dithiin	C ₆ H ₁₆ O ₂	144	2.24	13.21
45 46	1802	Diallyl trisulfide		178	33.73	199.08
40	1002	•	$C_6H_{10}S_3$			
47	1854	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	$C_6H_8S_2$	144	0.91	5.39

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

Total

590.15

100

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 지 질저하작용이 있는 것으로 알려져 있다(45).

건양파에서는 총 32종의 화합물이 분리·확인되었고 함 유황 유기화합물이 23종으로 86.32%를 차지하였으며,

Table 2. Volatile organic compounds identified in dried onion No. R.I.13 Compound name M.F.2) M.W.3) Area% mg/kg Propanethiol 1 826 C3HsS 76 13.10 27.81 2 878 Ethyl acetate C₄H₈O₂ 88 1.81 3.84 885 3 Diethyl acetal 118 0.17 0.41 C6H14O2 921 Propylene sulfide C3H6S 74 0.25 0.51 4 5 934 Ethanol C2H6O 46 4.33 9.20 6 961 2,4-Dimethylfuran C₆H₈O 96 0.33 0.71 Dimethyl disulfide 7 1070 C2H6S2 94 0.87 1.86 8 1088 2-Pentenal 0.26 C₅H₈O 84 0.07 9 1122 2-Pentanol $C_5H_{12}O$ 88 0.04 0.13 10 1157 2-Methyl-2-pentenal 98 6.27 13.20 C6H10O 2,5-Dimethyl thiophene 11 1186 C6H8S 112 0.55 1.18 Methyl propyl disulfide 12 1226 122 2.57 5.46 $C_4H_{10}S_2$ 1249 2,4-Dimethyl thiophene 13 C6H8S 112 1.55 3.28 14 1261 (Z)-Propenyl methyl disulfide $C_4H_8S_2$ 120 0.73 1.54 Allyl methyl disulfide 15 1274 C4HsS2 120 0.28 0.61 16 1284 (E)-Propenyl methyl disulfide $C_4H_8S_2$ 120 1.00 2.11 I.S4 1308 n-Butvlbenzene CinHia 134 17 1376 Dimethyl trisulfide C2H6S3 126 4.95 10.50 (Z)-Propenyl propyl disulfide 18 1410 C6H12S2 148 1.76 3.74 1424 19 Prppyl ally disulfide 0.48 1.02 $C_6H_{12}S_2$ 148 20 1435 (E)-Propenyl propyl disulfide $C_6H_{12}S_2$ 2.28 4.84 148 21 1527 Methyl propyl trisulfide $C_4H_{10}S_3$ 154 15.61 33.11 1584 Allyl methyl trisulfide 22 C4HsS3 152 0.53 1.13 1595 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane 2.77 23 $C_4H_8S_3$ 152 1 14 45.97 24 1668 Dipropyl trisulfide $C_6H_{14}S_3$ 182 21.66 25 (Z)-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane $C_6H_{12}S_3$ 180 1.62 3.45 26 1735 (E)-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane C6H12S3 180 1.74 3.69 27 1741 Dimetyl tetrasulfide C2H12S3 4.00 158 1.88 5,6-hydro-2,4,6-trimethyl-4H-1,3, $C_6H_{13}NS_2$ 28 1758 163 1.10 2.32 5-dithiazine 29 1774 (Z)-Propenyl propyl trisulfide $C_6H_{12}S_3$ 180 4.16 9.12 1794 (E)-Propenyl propyl trisulfide 180 6.51 14.29 30 $C_6H_{12}S_3$ 31 1885 2-Tridecanone C13H26O 198 0.31 0.64 32 1998 2-Hexyl-5-methyl-[2H]furan-3-one $C_{11}H_{18}O_2$ 0.35 0.75 213.45

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

aldehyde류는 2종으로 6.34%, alcohol류 2종으로 4.37%, ketone류 2종으로 0.66%, ester가 1종으로 1.81% 및 기타 2종이 0.50%으로 확인되었다(Table 2, 4). 건양파의 주요 휘발성 유기성분으로는 dipropyl trisulfide(21.66%), methyl propyl trisulfide(15.61%) 및 propanethiol(13.10%)이 확인되

Table 3. Volatile organic compounds identified in dried Welsh onion

onioi:								
No.	R.I. ¹⁾	Compound name	M.F. ²⁾	MW.3)	Area%	mg/kg		
1	846	Propanethiol	C ₃ H ₈ S 76 15.1		15.19	33.62		
2	902	Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88	4.25	9.41		
3	926	3-Methylbutanal	$C_5H_{10}O$	86	0.15	0.33		
4	937	Propylene sulfide	C_3H_6S	74	4.76	10.53		
5	944	Ethanol	C_2H_6O	46	1.71	3.79		
6	954	2-Ethylfuran	C_6H_8O	96	0.14	0.3		
7	966	2,4-dimethyl furan	C_6H_8O	96	1.33	2.94		
8	978	Pentanal	$C_5H_{10}O$	86	0.25	0.55		
9	1009	2,2-Dimethyl octanol	$C_{10}H_{22}O$	158	0.16	0.35		
10	1034	2-Butenal	C_4H_6O	70	1.43	3.17		
11	1077	Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	1.45	3.21		
12	1090	2-Methyl-2-butenal	C_5H_8O	84	0.31	0.69		
13	1157	2-Methyl-2-pentenal	$C_6H_{10}O$	98	10.30	22.82		
14	1187	2,5-Dimethyl thiophene	C_6H_8S	112	1.42	3.14		
15	1212	2-Hexenal	$C_6H_{10}O$	98	0.56	1.25		
16	1224	Methyl propyl disulfide	$C_4H_{10}S_2$	122	0.40	0.88		
17	1226	2-Pentyl furan	$C_9H_{14}O$	138	0.37	0.81		
18	1250	2,4-Dimethyl thiophene	C_6H_8S	112	3.93	8.69		
19	1256	(Z)-Propenyl methyl disulfide	$C_4H_8S_2$	120	1.28	2.84		
20	1280	(E)-Propenyl methyl disulfide	$C_4H_8S_2$	120	1.64	3.62		
I.S.4)	1312	n-Butylbenzene	$C_{10}H_{14}$	134	-	-		
21	1370	Dimethyl trisulfide	$C_2H_6S_3$	126	1.09	2.42		
22	1372	Dipropyl disulfide	$C_6H_{14}S_2$	150	0.69	1.53		
23	1406	(Z)-Propenyl propyl disulfide	$C_6H_{12}S_2$	148	5.13	11.36		
24	1422	(E)-Propenyl propyl disulfide	$C_6H_{12}S_2$	148	6.26	13.85		
25	1432	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	60	0.40	0.88		
26	1475	Methyl propyl trisulfide	$C_4H_{10}S_3$	154	4.48	9.91		
27	1595	Undecanone	$C_{11}H_{22}O$	170	1.18	2.62		
28	1612	3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolane	$C_4H_8S_3$	152	0.25	0.56		
29	1638	2-Acethyl thiazole	C ₅ H ₅ NOS	127	0.31	0.68		
30	1672	Dipropyl trisulfide	$C_6H_{14}S_3$	182	8.48	18.76		
31	1744	3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	$C_6H_{12}S_3$	180	8.67	19.19		
32	1777	(Z)-Propenyl propyl trisulfide	$C_6H_{12}S_3$	180	6.68	14.79		
33	1795	(E)-Propenyl propyl trisulfide	$C_6H_{12}S_3$	180	5.35	11.84		
		Total			100	221.33		

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

었으며 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 함유황 유기화합물이 건양파 특유의 휘발성 특성을 구성하였으며 특히, trisulfide류가 건양파의 휘발성 유기성분의 특성에 기여하는 것으로 나타났다.

이러한 sulfide류는 양파세포가 파괴될 때 alliinase에 의 해서 S-alkvl- 또는 S-alkenvl-L-cysteine sulfoxide류로부터 분해되어 생성된 alkvl 또는 alkenvl thiosulfinate가 다시 반 응하여 생성된다(2), 양파의 특징적 향에 기여하는 주요한 화합물로 Boelens 등은 propyl thiosulfonate(freshly cut onion), propyl propenyl disulfide or propyl propenyl trisulfide 류(boiled onion). 그리고 dimethylthiophene(fried onion)을 확인하고 이러한 화합물들의 생성경로의 연구 발표하였다 (46). 또한, Propanethiol, propylene sulfide, dimethyl disulfide, 2,4-dimethyl thiophene, propenyl methyl disulfide, dimethyl trisulfide, propenyl propyl disulfide, methyl propyl trisulfe, propenyl propyl trisulfide는 건양파에서 중요한 함유황 유기 화합물로 특징적이라고 보고된 바 있다(47), 본 연구에서 상당량 확인된 2-methyl-2-pentenal은 propanal 두 분자로부 터 aldol condensation과 계속되는 dehydration에 의해 형성 되는데 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 생성된다(46). 건양파에서 확인된 2-tridecanone은 mvristic acid의 분해산물로 잘 알려져 있는 성분이다(46). 본 연구에서는 propyl thiosulfonate가 확인되 지 않았는데 이는 thiosulfonate류가 낮은 증기압과 높은 수용성에 기인되어 유기성분 추출시 증류되는 동안 추출용 매층으로 전환되지 않고 수용층에 남아있기 때문으로 Allium속 식물의 휘발성 성분 분석에서 동정하는데 어려움

Table 4. Relative content of functional groups in identified volatile organic compounds from Korean Allium

Functional group	Dried garlic		Dried onion		Dried Welsh onion	
	No.	Area %	No.	Area %	No.	Area %
Alcohols	3	1.14	2	4.37	2	1.87
Aldehydes	7	0.46	2	6.34	7	14.47
Esters	2	1.94	1	1.81	1	4.25
Ketones	2	0.05	2	0.66	1	1.18
Organosulfur compounds	27	94.25	23	86.32	18	76.00
N-containing compounds	2	1.46	-	-	-	
Miscellaneous	5	0.70	2	0.50	4	2.23
Total	48	100	32	100	33	100

이 있다고 보고된 바 있다(46).

마지막으로 건대파에서는 총 33종의 화합물이 분리ㆍ확 인되었으며, 확인된 성분들을 관능기에 따라 분류한 결과 함유황 유기화합물이 18종(76%)으로 다량 검출되어 주요 화합물로 확인되었으며, aldehyde류 7종(14.47%), alcohol 류 2종(1.87%), ketone류 1종(1.18%), ester 1종(4.25%) 및 기타 화합물이 4종(2.23%)으로 확인되었다(Table 3, 4). 주요 대표적인 휘발성 유기성분으로는 dipropyl trisulfide 와 propanethiol이었고 그 외에 (E)-propenyl propyl disulfide, 3,5- diethyl-1,2,4-trithiolane, (Z)-propenyl propyl disulfide 등 다수의 합유황 유기화합물이 확인되었으며 non-volatile flavor precursor의 열분해로 생성된 물질로 추정하고 있는 2.5-dimethylthiophene도 검출되었다(26).

건대파에서 자극적인 냄새 특성을 갖는 sulfide류 중 monosulfide는 propylene sulfide 1종이었으며, disulfide류는 dimethyl disulfide, (Z)-, (E)-propenyl propyl disulfide, methyl propyl disulfide 등 7종이었고, trisulfide류는 4종(dipropyl trisulfide, methyl propyl trisulfide 등)으로 disulfide류가 많이 확인되었다.

국내산 Allium속의 함유황 유기화합물 비교

건마늘, 건양파 및 건대파의 휘발성 함유황 유기화합물 의 특성을 비교하기 위하여 각 시료에서 확인된 sulfide류를 Table 5에 요약하였다.

휘발성 함유황 유기화합물들은 Allium속의 특정적인 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-thiosulfinate류 즉, 휘발성한유황 유기화합물로 가수분해하여 생성된다(16.48.49).

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 Allium속의 많은 식물에서 발견되는 homodimeric glycoprotein으로, C-S lyase 활성을 가지고 있기 때문에 amino acid cysteine의 sulfoxide 유도체의 C_{B} - S_{Y} 결합을 분해할 수 있다(50).

Allimase에 의한 cystein의 sulfoxide 유도체는 휘발성 함유황 유기화합물로 전환되며 두 개의 cystein sulfoxide 분자는 상응하는 sulfenic acid를 거쳐 하나의 휘발성 thiosulfinate를 생성하는데 이용된다(51,52). 이러한 thiosulfinate류에 존재하는 alkyl group의 형태에 따라 Allium속을 분류하는 방법이 되기도 하며 이러한 화학분류(chemotaxonomy) 정보의 형태는 종들 간의 유의적인 차이점을 나타낸다(53). 따라서 Allium속에서 확인되는 휘발성 함유황 유기화합물(sulfide류)의 alkyl group을 통해서 전구물질의 함량정도를

Table 5. Relative content of sulfides in Korean Allium

No.	R.I. ¹⁾	Compound name -	Peak area%			
			$A^{2)}$	B ³⁾	C ⁴⁾	
1	921	Propylene sulfide	-	0.25	4.76	
2	950	Allyl methyl sulfide	0.34	-	-	
3	1072	Dimethyl disulfide	0.11	0.87	-	
4	1107	(E)-Propenyl propyl sulfide	0.01	-	-	
5	1147	Diallyl sulfide	0.76	-	-	
6	1193	Dipropenyl sulfide	0.01	-	-	
7	1226	Methyl propyl disulfide	-	2.57	0.40	
8	1261	(Z)-Propenyl methyl disulfide	-	0.73	1.28	
9	1281	Allyl methyl disulfide	3.70	0.28	-	
10	1287	(E)-Propenyl methyl disulfide	0.11	1.00	1.64	
11	1379	Dimethyl trisulfide	0.19	4.95	1.09	
12	1410	(Z)-Propenyl propyl disulfide	-	1.76	5.13	
13	1424	Allyl propyl disulfide	-	0.48	-	
14	1430	(E)-Propenyl propyl disulfide	0.48	2.28	6.26	
15	1488	Diallyl disulfide	36.61	-	-	
16	1532	Methyl propyl trisulfide	1.45	15.61	4.48	
17	1584	Allyl methyl trisulfide	6.67	0.53	-	
18	1628	Pentyl propyl disulfide	0.05	-	-	
19	1649	Cyclopentyl ethyl sulfide	1.38	-	-	
20	1668	Dipropyl trisulfide	-	21.66	8.48	
21	1741	Dimetyl tetrasulfide	-	1.88	-	
22	1774	(Z)-Propenyl propyl trisulfide	-	4.16	6.68	
23	1794	(E)-Propenyl propyl trisulfide	-	6.51	5.35	
24	1802	Diallyl trisulfide	33.73	-	-	
		Total	85.6	65.52	45.55	

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

평가할 수 있다.

마늘에서 확인되는 sulfide류는 allyl group으로 본 연구에서도 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide가 다량 확인되었으며 마늘에는 주로 (+)-S-(2-propenyl)-L-cysteine sulfoxide (ALLYL CSO, alliin)이 함유되어 있고 소량의 (+)-S-methyl-L-cysteine sulfoxide(MCSO, methiin)를 함유한다(16)는 보고와 일치하였다. 반면에 양파는 고농도의 (+)-S-(1-propenyl)-L-cysteine sulfoxide(PRENCSO, isoalliin)과 소량의 MCSO및 (+)-S-propyl-L-cysteine sulfoxide(PCSO, propiin)를 함유하고 ALLYL CSO를 함유하지 않는 특징을 가지고 있으며 (16), 본 연구결과에서도 양파의 휘발성 유기성분 중 dipropyl trisulfide(21.66%), methyl propyl trisulfide (15.61%), dimethyl trisulfide(4.95%)가 주요 함유황 유기화합물로 확인되었다(Table 5). 대파에서도 dipropyl trisulfide, (Z)-와 (E)-propenyl propyl disulfide 등이 주요 화합물로 확

인되었고 양파와 화학분류가 같은 것으로 확인되었다. MCSO는 양배추와 신선한 양파 냄새를 발현하고, PSCO는 섭취시 신선한 양파의 황 향을 제공하는 thiosulfinate류이다 (54). 이러한 ACSOs는 천연에서 L-(+)-isomer만이 발견된다(52).

그 외 신선한 양파의 강력하고 뚜렷한 냄새를 나타내는 탄소 4개 이상의 thiosulfonate류는 본 연구에서 확인되지 않았으며 이러한 화합물들은 낮은 증기압과 높은 수용성에 기인되어 향기성분 추출시 증류되는 동안 용매층으로 전환되지 않고 수용층에 남아 있어 Allium속 식물의 휘발성 유기성분 분석에서 잘 확인되지 않는다는 연구결과와 일치하였다(46). 위의 결과와 같이 국내산 건마늘, 건양과 및 건대과의 휘발성 유기성분 총 함량은 각각 590.15, 213.45, 및 221.33 mg/kg이었으며, 휘발성 함유황 유기화합물은 각각84.22, 65.52 및 45.55%로 다량 함유된 것을 확인하였다.

요 약

본 연구에서는 국내산 Allium속의 휘발성 유기성분과 생 리적 유용성을 지닌 함유황 유기화합물을 비교 · 분석하였 다. 마늘, 양파 및 대파를 동결 건조하여 SDE 추출법을 이용하였으며 휘발성 유기성분을 추출하고 GC/MS로 분석 하였다. 건마늘의 주요 향기성분은 diallyl disulfide, diallyl trisulfide, allyl methyl trisulfide, allyl methyl disulfide 등이었 으며, 건양파에서는 dipropyl trisulfide, methyl propyl trisulfide 및 propanethiol 등이 확인되었다. 건대파에서는 dipropyl trisulfide, propanethiol, (E)-propenyl propyl disulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, (Z)-propenyl propyl disulfide 및 propylene sulfide 등이 검출되었다. 전체적으로 모든 시료에서 함유황 유기화합물의 비율은 절반 이상으로 확인되어 특유의 휘발성 특징을 나타내는 것으로 확인되었 으며 양파, 대파와 달리 마늘에서는 주로 (+)-S-(2-propenyl)-L- cysteine sulfoxide (ALLYL CSO, alliin)를 함유한 것에 기인하여 allyl group이 다량 확인되었다.

감사의 글

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한 국학술진홍재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(KRF-2006-214-C00101), 그 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, B.W., Kim, H.C., Park, J.G., Yoo, Y.J. and Yoo,

- M.Y. (1995) Changes of microorganism during the storage of spices as affected by irradiation. Korean J. Food Preserv., 2, 203-207
- Sivam, G.P. (2001) Protection against helicobactor pylori and other bacterial infections by garlic. J. Nutr., 131, 1106-1108
- Tsao, S.M. and Yin, M.C. (2001) In vitro activity of garlic oil and four diallyl sulphides against antibiotic-resistant Pseudomonas aeruginosa and Klebsiella pneumoniae. J. Antimicrob. Chemother., 47, 665-670
- Avato, P., Tursil, E., Vitali, C., Miccolis, V. and Candido, V. (2000) Allylsulfide constituents of garlic volatile oil as antimicrobial agents. Phytomedicine. 7, 239-244
- Chen, G.W., Chung, J.G., Ho, H.C. and Lin, J.G. (1999)
 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
- Pinto, J.F. and Rivlin, R.S. (2001) Antiproliferative effects of allium derivatives from garlic. J. Nutr., 131, 1058-1060
- Chung, J.G. (1999) 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
- Shenoy, N.R. (1992) Inhibitionary effect of diet related sulphydryl compounds in the formation of carcinogenic nitrosamine. Cancer Lett., 31, 227-232
- Singh, S.V., Pan, S.S., Srivastava, S.K., Xina, H., Hu, X., Zaren, H.A. and Orchard, J.L. (1998) Differential induction of NAD(P)H: quinone oxidoreductase by anticarcinogenic organosulfides from garlic. Biochem. Biophys. Res. Commun., 27, 917-920
- Rahman, K. (2001) Historical perspective on garlic and cardiovscular disease. J. Nutr., 131, 977-979
- Rahman, K. and Billington, D. (2000) Dietary supplementation with aged garlic extract in hibits ADP-induced platelet aggregation in humans. J. Nutr., 130, 2662-2665
- Chun, H.J. and Paik, J.E.(1997) Effect of heat treatment of garile added diet on the blood of spontaneously hypertension Rat. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 26, 103-108
- Borek, C. (2001) Antioxidant health effects of aged garlic extract. J. Nutr., 131, 1010-1015
- 14. Fanelli, S.L., Castro, G.D., de Toranzo, E.G. and Castro,

- J.A. (1998) Mechanism of the preventive properties of some garlic components in the carbon tetrachloride promoted oxidative stress. Diallyl sulfide, dially disulfide, allyl mercaptan and ally methyl sulfide." Res. Commun. Mol. Pathol. Pharmacol., 102, 163- 174
- Shin, D.B., Seog, H.M., Kim, J.H. and Lee, Y.C. (1999)
 Flavor composition of garlic from different area. Korean
 J. Food Sci. Technol., 31, 293-300
- Block, E.(1992) The organosulfur chemistry of the genus allium/implications for the organic chemistry of sulfur. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31, 1135-1178
- Leustek, T. and Saito, K. (1999) Sulfate transport and assimilation in plants. Plant Physiol., 120, 637-643
- Mellouki, F., Vannereau, A., Auger, J., Marcotte, J.L. and Cosson, L. (1994) Flavor production in tissue cultures of chive (A. schoenoprasum L.): callus structure and flavor production. Plant Sci., 95, 165-173
- 19. The Korean society of food science and nutrition (1999), 식품재료사전, 한국사전연구사, Seoul, Korea
- Cavallito, C.J., Buck, J.S. and Suter, C.M. (1944) Allicin, the antibacterial principle of Allium sqativum, II. Determination of the chemical structure. J. Am. Chem. Soc., 66, 1952-1954
- Sheo, H.J., Lim, H.J. and Jung, D.L. (1993) Effects of onion juice on toxicity lead in rat. J. Korean Soc. Food Nutr. 22, 138-143
- Block, E. (1986) Antithrombotic organosulfur compounds from garlic. J. Am. Soc., 108, 1045-1049
- Gupta, N.N. (1966) Effect of onion on serum cholesterol blood coagulation factors and fibrinolytic activity in alimentary lipaemia. Br. Med. J., 21, 351-357
- Menon, I.S. and Kendal, R.Y. (1968) Effect of onion on blood fibrinolytic activity. Br. Med. J., 21, 351-354
- Jain, R.C., Vyas, C.R. and Vyas, C.R. (1973)
 Hypoglycemic action of onion and garlic. Lancet, 29, 1491-1495
- Huh, K., Lee, S.M., and Park, J.M. (1985) Effect of garlic on the hepatic xanthine oxidase activity in rats. Korean Biochem. J., 18, 209-214
- Jurdi-H, D., Macneil, J.H. and Yared, C.M. (1987)
 Antioxidant activity of onion and garlic juices in stored cooked ground lamb. J. Food Protect., 50, 411-417
- Sheo, H.J., Lim H.J. and Jung, D.L. (1993) Effect of onion juice on toxicity of lead in rat. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 22, 138-143
- Woo, H.S., An, B.J., Kim, S., Choi, H.J., Han, H.S. and Choi, C. (2003) Effect of biologically active fractions

- from onion on physiological activity and lipid metabolism. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 32, 119-123
- Seo, D.C., Chung, S.M., Lee, J.Y., Kim, Y.S. and Chung J.H. (1996) Effect of oriental onion (Allium fistulosum) on platelet aggregation. J. Food Hyg. Safety., 11, 273-276
- Ching, L.S. and Mohamed, S. (2001) Alpha-tocopherol content in 62 edible tropical plants. J. Agric. Food Chem., 49, 3101-3105
- Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B. and Teranishi, R. (1977) Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem., 25, 446-449
- Nikerson, G.B., and Likens, S.T. (1966) Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatogr., 21, 1-5
- Stehagen, E.S., Abbrahansom, F. and Mclafferty, W. (1974) The Wiley/ NBS Registry of Mass Spectral Data. John Wiley and Sons, N.Y., USA
- Robert, P.A. (1995) Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy.
 Allured Publishing Corporation, USA
- Sadtler Research Laboratories. (1986) The Sadtler standard gas chromatography retention index library, Sadtler. USA
- Davies, M.W. (1990) Gas Chromatographic retention indices of mono- terpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and carbowax 20M phases. J. Chromatogr., 503, 1-24
- Lee, J.W., Lee, J.G., Do, J.H. and Sung, H.S. (1997)
 Comparison of volatile flavor components between fresh and odorless garlic. J. Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol., 40, 451-454
- Brondnitz, M.H., Pascale, J.V. and Derslice, L.V. (1971)
 Flavor components of garlic extract. J. Agric. Food Chem., 19, 273-275
- Park, E.R., Jo, J.O., Kim, S.M., Lee, M.Y. and Kim, K.S. (1998) Volatile flavor components of leek (Allium tuberosum Rottler). J. Korean Soc. Food Sci. Nutr., 27, 563-567
- Park, W.K., Park, B.H. and Park, Y.H. (2000)
 Encyclopedia of food and food science. Shin Kwang
 Publishing Co. Seoul, Korea, p. 281-282
- Stool, A. and Seebeck., E. (1949) Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. Advan. Enzymol., 11, 377-379
- Block, E. (1985) The chemistry of garlic and onions.
 Sci. Am., 252, 114-119
- 44. Block, E., Naganathan, S., Putman, D. and Zhao, S.H.

- (1992) 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
- Senhl, A., Schliack, M., Loser, R., Stanislaus, F. and Wagner, H. (1992) Inhibition of cholesterol synthesis in vitro by extracts and isolated compounds prepared form garlic and wild garlic. Atherosclerosis, 94, 79
- Boelens, M., De Valois, P.J., Wobben, H.J. and Van der Gen, A.(1971) Volatile flavor compounds from onion.
 J. Agric. Food Chem., 19, 984-991
- Arnault, I.N., Mondy, F., and Cadous, J.(2000) Possible interest of various sample transfer techniques for fast gas chromatography-mass spectrometric analysis of true onion volatiles. J Chromatogr A, 896, 117-124
- Virtanen, A.I. and Spare, C.G. (1961) Isolation of the precursor of the lachrymatory factor in onion (Allium Cepa). Suomen Kem., B 34, 72
- Moisio, T., Space, C.G. and Virtanen, A.I. (1963) Mass spectral studies of the chemical nature of the lachrymatory

- factor formed enzymically from S-(1-propenyl)-cysteine sulfoxide isolated from onion (Allium Cepa). Suomen Kem., B 35, 29
- Kuettner, E.B., Hilgenfeld, R. and Weiss, M.S. (2002) Purification, characterization, and crystallization of alliinase from garlic. Arch. Biochem. Biophys., 402, 192-200
- Sendl, A. (1995) Allium sativum and Allium ursinum
 Part 1. Chemistry, Analysis, History, Botany. Phytomedicine. 1, 323-339
- Koch, H.P. and Lawson, L.D. (1996) Garlic: The science and therapeutic application of Allium Sativum L. and related species. Williams & Wilkins, Baltimore, USA.
- Freeman, G.G. and Whenham, R.J. (1975) 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
- Randle, W.M. (2000) Increasing nitrogen concentration in MCSO gives rise to cabbage and fresh onion hydroponic solutions affects onion flavor and bulb quality. J. Am. Soc. Hortic., 125, 254-259

(접수 2009년 9월 2일, 채택 2009년 12월 4일)