

처리 조건을 달리한 마늘 장아찌의 향기 성분의 변화

정 현 아[†]

부천대학 식품영양과

Change of Flavor Compounds of Pickled Garlic with Different Pickling Treatments

Hyeun-A Jung[†]

Dept. of Food & Nutrition, Bucheon College, Bucheon 420-735, Korea

Abstract

Raw whole garlic was pickled in two different ways, in soy sauce and in brine, to test the change of flavor compounds with aging period. The changes of pH, acidity, hardness and flavors were measured, accompanied with sensory evaluation. The pH of whole garlic in soy sauce and in brine was decreased as the aging period increased. The acidity was increased as pH decreased. Hardness tended to decrease as the aging time increased. For whole garlic in soy sauce and in brine, trans propenyl methyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide, dimethyl trisulfide, allyl-2,3-epoxypropyl sulfide, and 2-methyl-1,3-dithiane were increased as the aging proceeded but allyl methyl disulfide and diallyl disulfide tended to decrease. Hardness through the sensory evaluation decreased as the aging time increased. When the overall quality was compared between whole garlic in soy sauce and in brine after 60 days, the latter could be better estimated. Pickled garlic increased the flavor compounds such as trans propenyl methyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide, dimethyl trisulfide, allyl-2,3-epoxypropyl sulfide, and 2-methyl-1,3-dithiane as the aging proceeded. Therefore, the above flavor compounds are considered as the major ingredients of the characterized flavor of pickled garlic.

Key words : Whole garlic in soy sauce, whole garlic in brine, flavor compounds, pH, acidity, hardness, sensory evaluation, pickled garlic.

서 론

우리나라 전통 식품인 장아찌는 계절 및 지역별로 생산이 많이 되는 채소류를 담가 만드는 것으로 이의 종류에는 채소를 주 원료로 하는 깻잎, 고춧잎, 마늘, 마늘쫑, 풋고추, 더덕, 오이, 동아, 마늘잎, 무, 쪽파 등의 장아찌와 과일을 주 원료로 하는 감, 참외 등으로 만드는 장아찌가 있다. 장아찌는 각기 독특한 맛과 향기를 지닌 고유의 전통 식품으로 우리 식생활에서 기본적인 부식의 역할뿐만 아니라 저장 음식의 밑반찬 역할까지도 하고 있다(윤기석 1991). 이들 장아찌 중 우리가 가장 많이 식용하고 있는 것이 바로 마늘 장아찌로 한국 고유의 전통 식품인 간장, 식초 등으로 담금하여 제조하고 있다(Jang JH 1988). 마늘 장아찌의 주 원료인 마늘(*Allium sativum* L.)은 백합과 *Allium* 속의 한 식품으로 중앙아시아와 지중해 연안 지방이 원산지이나 요즘에는 동남아를 비롯한 세계 여러 곳에서도 재배하고 있으며 품종 또한 매우 다양하다.

마늘은 우리나라 건국 신화에서 볼 수 있듯이(이성우 1978), 아주 오랜 옛날부터 강장 식품(Chun & Lee 1986, Kim YS 1974, Chun SY 1973)으로 우리 선조들이 널리 이용해 왔고, 근래에 와서는 육가공, 라면의 스프류, 통조림, 조미료 등에 넣는 식품 첨가 물질로 인기가 높다. 또한 마늘은 많은 유기향이 함유되어 있는 것이 특징인데 이들 함황화합물은 자극적이고 독특한 향을 내며(Whitaker JR 1976), 향균성(Sivam GP 2001, Tsao & Yin 2001, O'Gara *et al* 2000), 항암성(Wu *et al* 2004, Nagabhushan M 1992, Singh *et al* 1998), 항혈전성(Kunal *et al* 2004, Chun & Pack 1997, Ariga *et al* 1981), 항산화성(Imai *et al* 1994) 등의 기능성을 가지고 있는 것으로 보고되면서 건강 보조 식품 및 의약품의 소재로도 활용되고 있다(Shin *et al* 1999).

마늘의 주 성분은 diallyl disulfide(23~39%), propylallyl disulfide(13~19%), 정유 성분(0.5%) 등이며, 이들 disulfide 화합물인 allicin은 마늘의 유효 성분으로 마늘 특유의 휘발성 향기 성분으로 마늘 조직 파괴시 자체 효소인 alliinase에 의해 alliin이 분해되어 allicin이 되고, 다시 allicin이 diallyl thiosul-

[†] Corresponding author : Hyeun-A Jung, Tel : +82-32-610-3440, Fax : +82-32-610-3205, E-mail : nokiku@dreamwiz.com

finat와 diallyldisulfide 및 저급 sulfide류인 cystine, homocystein 등의 함황 아미노산, Vit-C, Vit-B 등으로 분해된다 (Stoll & Seebeck 1951).

마늘의 휘발성 함황화합물 중 diallyl disulfide, diallyl trisulfide 등은 향균(Tsao & Yin 2001), diallyl disulfide, diallyl sulfide 등은 항암(Chen *et al* 1998, Nagabhushan M 1992, Wu *et al* 2004) 등의 효과가 있다. 또한 diallyl disulfide는 위 점막 보호 효과(Kim & Mo 1995) 있음이, diallyl trisulfide, 2-vinyl-1,3-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithiane, allyl methyl trisulfide, allyl-1,5-hexadienyltrisulfid 등은 항응고, 혈소판 응집 억제 작용(Arigo *et al* 1981) 등이 있는 것으로 보고되었다. 여러 가지 생리 활성을 나타내는 생마늘은 매운맛이 너무 강하여 위 점막 손상 등 위장 장애 증상도 우려된다(Kim & Mo 1995). 그러나, 생마늘에 비해 매운맛이 약화된 마늘 장아찌는 한국 고유의 전통 음식으로 즐겨 애용되고 있으며 또한 다량 섭취가 가능한 저장 식품이다. 마늘 장아찌는 숙성됨에 따라 생마늘의 강한 매운맛과 냄새가 약화되고 마늘 장아찌의 특유의 향을 나타낸다. 마늘의 향기 성분 분석에 대한 연구를 살펴보면, 생마늘 위주로 이루어졌고(Shin *et al* 1999, Whitaker JR 1976, Brodnitz *et al* 1971, Saghir *et al* 1964, Yu & Wu 1989, Lawson & Hughes 1990), 익힌 마늘과 생마늘에 대한 비교 연구(Chun & Pack 1997, Bae & Chun 2002), 일부 마늘 가공 처리된 연구(Koo *et al* 1994)와 아세트산에 처리한 마늘 장아찌 연구(Joung AR 1993, Soung MJ 1989)가 보고되고 있다. 마늘 향기 성분을 분석한 방법을 살펴보면, Koo *et al* (1994)는 evaporating method를 이용해 마늘의 풍미유를 GC로 분석한 결과 diallyl trisulfide(35.76%), diallyl disulfide(23.38%), allyl trisulfide(9.80%)를 차지하였고 그 중 diallyl disulfide와 diallyl trisulfide가 60% 이상을 차지한 것으로 보고하였다. Jo *et al*(1990)은 마늘 정유물을 유기 용매에 용해한 후 GC-MSD로 분석한 결과 diallyl trisulfide, diallyl disulfide, allyl methyl sulfide 등이 마늘 정유물의 주요한 휘발성 성분이라고 보고하였다. Shin *et al*(1999)은 garlic power에서 head space법에 따라 41개의 향기 성분을 분석하여 보고하였고, Kim & Mo(1995)는 마늘을 아세트산에 침잠하여 저장한 후 용매 추출법에 의한 휘발성 함황 화합물의 변화를 GC-MSD로 분석하여 보고하였다. 그러나, 여러 가지 생리 활성이 있는 마늘을 쉽게 섭취할 수 있는 장아찌로 담가 마늘 장아찌 특유의 함황 화합물을 head space법으로 비교 분석한 연구가 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 우리나라 전통 식품인 마늘 장아찌를 아세트산에 담근 후 간장과 소금물에 각각 침잠하여 저장시킨 후 마늘 장아찌의 향기 성분을 head space 법에 따라 포집하고 향기 성분을 분리 동정하여 휘발성 함황 화합물의 발현 정도의 차이를 살펴보고자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 연구에 사용한 마늘은 경북 의성 지역에서 수확된 것을 가락동 농수산물 시장에서 구입하여 사용하였으며, 소금은 해표 꽃소금, 식초는 acetic acid(Dong Yang Chemical Co.), 간장은 웅가네를 실험에 사용하였다. 마늘 장아찌 제조시 통마늘을 사용하였으며, 줄기는 2 cm만 남기고 껍질은 두 겹만 남겨 벗겨서 사용하였다. 처리된 통마늘을 3% acetic acid에 이를 동안 담가 놓았다가 꺼내 습기를 제거한 후(전희정 1987, 방신영 1960, Kim & Mo 1995), 간장과 8.3% 농도의 소금물을 마늘 중량에 2배 만큼 준비하여 처리하였다. 처리 A는 마늘을 간장에 처리한 것이고(전희정 1987, 방신영 1960), 처리 B는 마늘을 8.3% 소금물(윤서석 1980)에 담가 실온에서 저장(전희정 1987, 방신영 1960, 윤서석 1980)하면서 1일, 15일, 30일, 60일마다 확인해 분석에 사용하였다.

2. 일반 성분

마늘의 일반 성분은 A.O.A.C 법(AOAC 1999)에 따라 분석하였다. 수분 함량은 105°C 상압 가열 건조법으로, 조단백질 함량은 Kjeldahl법으로, 조지방은 시료를 105°C에서 건조시킨 후 Soxhlet 추출법으로 회분은 550°C 직접 회화법을 이용하여 분석하였다.

3. 마늘 장아찌의 특성

1) pH 및 산도

pH는 마늘 장아찌 50 g에 증류수 100 mL를 넣고 마쇄한 후 원심 분리기(VS-5500, Vision Scientific Co, Ltd, Korea)를 사용하여 2,000 rpm으로 원심 분리시켰다. 그리고 이를 200 mL로 정용한 후 pH meter(pH/ion meter 150, Coring, USA)를 사용하여 측정하였다. 산도는 마늘 장아찌 50 g에 80% 에탄올 100 mL를 넣고 마쇄 후 원심 분리기(VS-5500, Vision Scientific Co, Ltd, Korea)를 사용하여 2,000 rpm 원심 분리하였으며, 250 mL로 정용하여, 이의 상징액 10 mL를 취하여 0.1% 페놀프탈레인 지시약 1 mL를 첨가한 후 0.1N-NaOH 용액으로 적정하였다.

2) Textrometer를 이용한 경도 측정

마늘 장아찌의 경도는 textrometer model(4301-H2766, Instron Universal Testing Machine, USA)를 이용하여 측정하였다. 마늘 장아찌의 경도는 시료가 압착되었을 때 얻어지는 force distance curve의 최대 peak로부터 얻어진 높이로 나타났다.

3) 향기 성분 분석

(1) 향기 성분 포집 및 분석

마늘 장아찌의 향기 성분 포집을 위하여 headspace법(Yu *et al* 1989)에 따라 purge and trap system(LSC 2000, Tekmar, Cincimati Co, USA)을 사용하였고, 생마늘과 마늘 장아찌를 마쇄한 후 시료 1 g을 시료병(55 mm OD×120 mm)에 취하여 질소로 purging하면서 향기성분을 추출하였다. Purge and trap system의 mount, bottom, valve 및 line 등 각 부분의 온도는 100℃로 고정하였다. Purging하는 동안 water bath의 온도는 40℃로 하였으며, purging은 30psi의 질소를 분당 100 mL속도로 12분간 실시하여 60~80 mesh의 Tenax GC(polymer of 2,6-diphenyl-p-phenyl oxide)가 충전된 흡착관에 향기 성분을 흡착시켰다. 흡착관은 50℃로 예비 가열하였고, 220℃에서 4분간 가열 탈착을 실시하였으며 휘발성 성분들의 잔류 가능성을 방지하기 위하여 시료가 주입된 시료병을 완전세척 후 120℃의 건조기에서 2시간 정도 건조시켜 잔여 향기 성분을 없앤 후 사용하였다. 휘발성 향기 성분의 상대적인 함량 차이를 비교하기 위하여 Table 1과 같은 조건에서 GC를 이용하여 분석하였다.

(2) 향기 성분의 동정

포집한 향기 성분을 동정하기 위하여 GC-MSD(GC/MS : Hewlett-Packard 5972 system, CA, USA)를 사용하여 분석하였다. GC에서 MSD로 시료를 도입하기 위한 interface 온도는 200℃로 하였으며, 이때 사용된 GC-MSD의 조작 조건은 Table 2와 같다. 향기 성분의 동정은 GC/MS에 내장된 Wiley library의 mass spectrum과 비교하여 확인하였다.

4. 관능 평가

Table 1. Operating conditions for analysis by GC

1. Instrument	HP 5890 series II plus
2. Column	DB-5 fused silica capillary column (0.32 mm I.d×50m, 0.25 μm film thickness)
3. Oven temp	40℃(held 3min)-----220℃(held 10min)
4. Injector temp	200℃
5. Detector temp	250℃
6. Detector	Flame ionization detector(FID)
7. Carrier gas	He, 1.2 mL/min
8. Split ratio	1 : 20
9. Make up gas	He, 25 mL/min

Table 2. Operating conditions of mass spectrometer used for the identification of flavor compounds

1. Instrument	HP 5972 Mass selective detector(MSD)
2. Electron voltage	70eV
3. Scan range	30~359 m/e
4. Library	WileyNbs(National bureau of Standard, Washington D.C)
5. GC condition	
1) Column	DB 5 fused silica capillary column (0.32 mm I.d×50 m, 0.25 μm film thickness)
2) Oven temp	40℃(held 3min)-----220℃(held 10min) 2℃/min
3) Injector temp	200℃
4) Detector temp	280℃
5) Carrier gas	He, 1.2 mL/min
6) Split ratio	1 : 20

관능 검사를 위한 관능 요원으로 식품영양학과 대학원생 12명을 선정 후 실시하였고 관능 평가 내용은 5점 평점법(김 등 1993)으로 평가하였다.

5. 통계 처리

관능 검사는 SAS package(성내경 1994)를 이용한 분산 분석과 Duncan's multiple range test에 의해 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 일반 성분

본 실험에서 사용한 마늘의 수분, 단백질, 지질, 회분을 측정된 결과, 마늘의 수분 함량은 69.1%, 단백질은 5.0%, 지질은 0.3% 및 회분 함량은 1.2%로 구성되어 있었다. 식품성분표(2001)에 보고된 생마늘의 수분은 62.5%, 단백질은 7.3%, 지질은 0.2%, 회분은 1.5%와 Kim *et al*(2004)의 연구에서 분석된 의성산 생마늘의 수분은 64.8%, 단백질은 8.8%, 지질은 0.9%와 비교할 때 사용된 마늘의 수분 함량이 높은 편이었다.

2. pH 및 산도

간장과 소금에 처리한 마늘 장아찌의 7간별 pH와 산도 변화를 관찰한 결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 마늘 장아찌의 pH의 변화는 숙성 초기에 약간 저하되나 숙성이 되면서 완만한 변화를 보였다. 이 결과는 소금에 처리한 통마늘 장

아찌를 실험한 Joung AR(1993)의 연구와 아세트산에 처리한 마늘 장아찌를 실험한 Soung MJ(1989)의 연구에서 숙성 초기에 pH 변화 정도가 급격히 떨어지지는 않았지만 그 이후에는 완만한 변화를 보인다는 경향을 보여준 결과와 비슷하였다. 간장과 소금에 처리한 마늘 장아찌 각각에 대한 비교 결과 간장에 처리한 마늘 장아찌가 소금에 처리한 마늘 장아찌보다 pH가 높았다. 이는 소금물의 pH가 간장보다 낮기 때문에 숙성이 되면서 용액 중에 있던 산이 마늘 속에 침투하여 pH 변화를 보인 것으로 사료된다. 산도의 변화는 pH가 낮아짐에 따라 산도가 높아짐을 알 수 있었다.

3. 경 도

Forced-distance curve에 나타나는 마늘 장아찌의 숙성 기간에 따른 경도 측정 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 숙성이 진행됨에 따라 경도가 계속 감소함을 알 수 있었으며, 소금에 처리한 통마늘 장아찌를 Instron에 의한 two-bite 압착

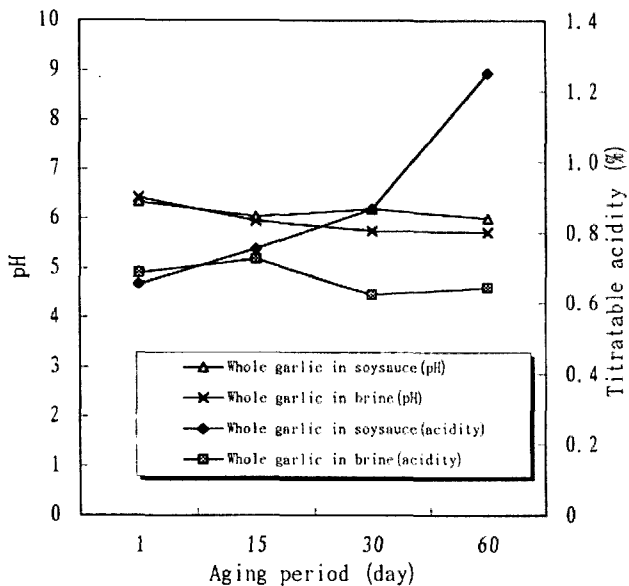


Fig. 1. Change of pH and acidity in whole garlic in soy sauce and in brine.

Table 3. Change in the hardness of various pickled garlic during aging

Sample	Hardness			
	Raw	15days	30days	60days
A ¹⁾	22.2	12.5	8.1	6.1
B ²⁾	22.2	11.9	7.6	4.5

¹⁾ A : Whole garlic in soy sauce, ²⁾ B : Whole garlic in brine.

시험을 한 Joung AR(1993)의 실험과 비슷한 결과가 나타났다. 간장에 처리한 마늘 장아찌의 경우 15일이 지난 후 경도가 초기보다 56%가 감소하였으며, 60일 후에는 초기와 비교하여 77% 정도 경도가 감소하였다. 소금에 처리한 마늘 장아찌의 경우 60일 후에는 80% 정도 감소하였다. 따라서 저장 60일을 기준으로 볼 때 간장에 처리한 마늘 장아찌가 소금에 처리한 마늘 장아찌보다 경도가 단단함을 알 수 있었다.

4. 마늘 장아찌의 향기 성분

1) 생마늘의 향기 성분 및 동정

처리 조건을 달리한 마늘 장아찌의 향기 성분 변화를 살펴보기 전 생마늘의 향기 성분을 purge and trap system으로 포집한 다음 GC로 분석한 chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. 실험에서 분리된 peak중 10개는 sulfide 화합물인데 마늘의 주요 향기 성분으로 알려져 확인된 것으로서 allyl-2,3-epoxypropyl sulfide, ally methyl disulfide, trans propenyl methyl disulfide, diallyl disulfide, dimethyl trisulfide, ally methyl trisulfide, diallyl trisulfide, 2-methyl-1,3-dithiane, 3, 4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane, 2-vinyl-4H-1,3-dithine이었고 기타로는 3,3-thiobis-1-propene, benzaldehyde, 3-allythio propionic acid, furan 등이었다. 생마늘에서는 diallyl disulfide와 allyl methyl disulfide가 84%, 11%를 차지하였고 diallyl trisulfide, 3,3-thiobis-1-propene이 1% 정도를 차지한 것으로 나타났다. Kim & Mo (1995)는 용매 추출법에 의한 마늘 분석으로 향기 성분 대부분이 3-vinyl-4H-1,2-dithiin, diallyl disulfide, 3,4-dimethylthiophene, methyl allyl sulfide, 1,2-dithiacyclopent-3-ene 등 이라는 결과와 Bae & Chun(2002)은 diallyl disulfide, 2-vinyl-4H-1,3-dithine, diallyl sulfide, diallyl trisulfide 등 이라는 결과와 차이가 있었는데 이는 마늘의 품종 및 본 연구의 경우 시료에 열을 가하지 않는 headspace 방법으로 향기 성분을 추출한 때문으로 사료된다.

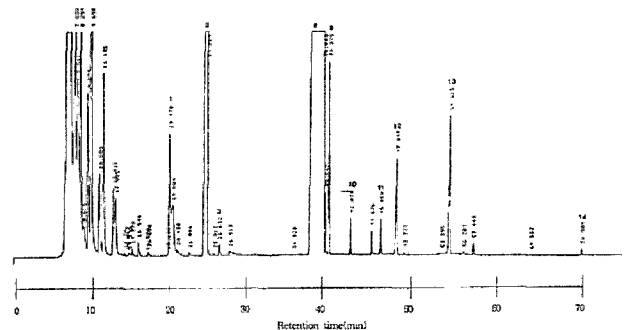


Fig. 2. Gas chromatogram of flavor compounds in raw garlic.

2) 생마늘과 간장에 처리한 마늘 장아찌의 향기 성분 비교

생마늘과 간장에 처리한 마늘 장아찌의 향기 성분의 변화를 본 결과는 Table 4와 같다. 간장에 처리한 마늘 장아찌에서의 향기 성분들의 증감 변화를 살펴보면 숙성이 진행됨에 따라 trans propenyl methyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide, 3,3-thiobis-1-propene 등이 증가함을 알 수 있었고, 특히 이들 중 diallyl trisulfide가 다른 화합물들에 비해 상대적으로 두드러지게 증가함을 볼 수 있었다. 이들 sulfide중에서 dimethyl disulfide나 methyl allyl trisulfide는 pickle like odor로 보고되었으므로(Nishimura *et al* 1988) 마늘 장아찌 특유의 flavor는 이들 di-, trisulfide들에 기인된 것으로 사료된다. 이들 sulfide중 숙성 초기에는 각각의 향기 성분들이 아무런 변화가 없다가 숙성 15일째부터 갑자기 변화가 나타나기 시작하여 30일째 peak를 이루고 있는데 이는 마늘 장아찌가 숙성함에 따라 15일 전에는 아무런 향기 변화가 없으나, 15일 이후부터 마늘 장아찌 숙성에 따라 독특한 향기가 발산되는 것으로 사료된다. Sulfide중에서 allyl-2,3-epoxypropyl sulfide는 숙성에 따라서 함량이 증가하였는데 methyl-

allyl sulfide, diallyl sulfide 등의 monosulfide는 마늘 장아찌 (2% 아세트산에 밀봉하여 20±1℃의 항온조에 저장)의 저장 기간이 증가함에 따라 점차 감소한다는 Kim & Mo(1995)의 연구보고와는 차이를 보였다.

3) 생마늘과 소금에 처리한 마늘 장아찌의 향기 성분 비교

소금에 처리한 마늘 장아찌에서의 향기 성분들의 증감 변화를 살펴보면 Table 5와 같다. 숙성이 진행됨에 따라 Trans propenyl methyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide, dimethyl trisulfide, allyl-2,3-epoxypropyl sulfide, 2-methyl-1,3-dithiane 등이 생마늘의 향기 성분에 비해 증가함을 알 수 있었고, allyl methyl disulfide, diallyl disulfide는 숙성이 진행됨에 따라 감소하였으며 2-vinyl-4H-1,3-dithiine 성분은 숙성 15일에 최고치를 나타내었다(Fig. 3).

4) 간장과 소금에 처리한 통마늘 장아찌의 향기 성분 변화

간장에 담근 마늘 장아찌와 소금에 담근 마늘 장아찌 간의

Table 4. Identification of volatile compounds in whole garlic in soysauce

No	Flavor compound	Aging period(days)									
		Raw	Area%	1	Area%	15	Area%	30	Area%	60	Area%
1	3,3-thiobis-1-propene	5927162 ¹⁾	1.3	10455104	4.2	8625389	3.0	49592064	12.0	84433040	35.0
2	Allyl methyl disulfide	50775776	11.0	15170744	6.1	11686192	4.1	9503034	2.3	17085152	3.2
3	Trans propenyl methyl disulfide	358995	0.1	202804	0.1	398980	0.1	1277480	0.3	1735020	0.3
4	Benzaldehyde	279309	0.1	760370	0.3	1061550	0.4	1111107	0.3	2773037	0.5
5	Dimethyl trisulfide	0	0	0	0	0	0	1090524	0.3	1384870	0.3
6	Allyl-2,3-epoxypropyl sulfide	0	0	0	0	756837	0.3	1359093	0.3	492607	0.1
7	2-methyl-1,3-dithiane	0	0	0	0	220247	0.1	1484472	0.4	1109288	0.2
8	Diallyl disulfide	385033440	83.5	200479120	81.2	181697120	63.5	213930080	51.8	138816880	26.3
9	3-allythio propionic acid	5664125	1.2	2893338	1.2	8247011	2.9	149666320	3.6	18862960	3.6
10	Allyl methyl trisulfide	1010106	0.2	1010355	0.4	5432458	1.9	28331312	6.9	44741728	8.5
11	3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane	1038211	0.2	1454699	0.6	5021984	1.8	536416	0.1	537326	0.1
12	2-vinyl-4H-1,3-dithiine	3773242	0.8	5427562	2.2	16854160	5.9	1683297	0.4	1424883	0.3
13	Diallyl trisulfide	6255757	1.4	6906355	2.8	45503040	15.9	87621568	21.2	13315560	21.5
14	Furan	175484	0.0	131468	0.1	273802	0.1	778323	0.2	753696	0.1

¹⁾ Value mean area count.

Table 5. Identification of volatile compounds in whole garlic in brine

No	Flavor compound	Aging period(days)									
		Raw	Area%	1	Area%	15	Area%	30	Area%	60	Area%
1	3,3-thiobis-1-propene	59271621)	1.3	15267504	4.8	1437762	0.7	21876848	10.2	123726920	26.5
2	Allyl methyl disulfide	50775776	11.0	42356416	13.4	7087712	3.5	5014531	2.3	13417744	2.9
3	Trans propenyl methyl disulfide	358995	0.1	281138	0.1	177881	0.1	201403	0.1	2333218	0.5
4	Benzaldehyde	279309	0.1	0	0.0	366780	0.2	166432	0.1	2561950	0.5
5	Dimethyl trisulfide	0	0	0	0.0	0	0	133432	0.1	1140476	0.2
6	Allyl-2,3-epoxypropyl sulfide	0	0	0	0.0	213175	0.1	370527	0.2	273227	0.1
7	2-methyl-1,3-dithiane	0	0	0	0.0	757624	0.4	1508087	0.7	4525146	1.0
8	Diallyl disulfide	385033440	83.5	240329360	76.3	150861680	75.2	118124840	55.2	118162040	25.3
9	3-allylthio propionic acid	5664125	1.2	3279504	1.0	6267130	3.1	4049077	1.9	31367008	6.7
10	Allyl methyl trisulfide	1010106	0.2	1743404	0.6	2428669	1.2	5472941	2.6	41200096	8.8
11	3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane	1038211	0.2	682633	0.2	2179262	1.1	621657	0.3	889131	0.2
12	2-vinyl-4H-1,3-dithiine	3773242	0.8	2667557	0.8	6765978	3.4	2084655	1.0	2214853	0.5
13	Diallyl trisulfide	6255757	1.4	7154640	2.3	21764288	10.9	53755296	25.1	124248840	26.6
14	Furan	175484	0.0	132603	0.0	231045	0.1	566562	0.3	357802	0.0

1) Value mean area count.

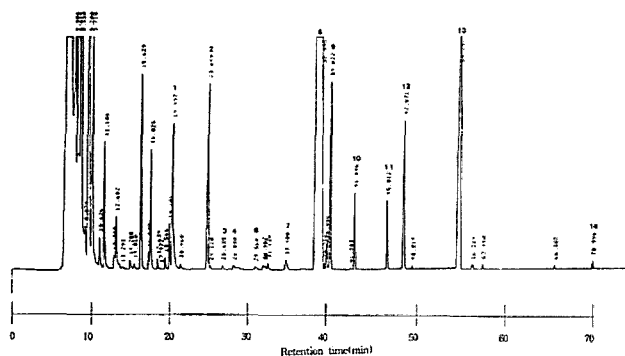


Fig. 3. Gas chromatogram of flavor compounds in whole garlic in brine 15 days.

향기 성분의 변화는 증가하는 경향과 감소하는 경향은 대체적으로 일치하였으나 양적인 변화에는 차이가 있었다. Allyl-methyl trisulfide, 3,3-thiobis-1-propene의 성분 변화는 간장에 처리한 마늘 장아찌가 소금에 처리한 마늘 장아찌보다 상대적으로 많이 나타났다. Dimethyl trisulfide, allyl-2,3-epoxypropyl sulfide의 경우 저장 15일까지는 변화가 적다가, 저장 30일째부터 변화가 나타났고, 간장에 처리한 마늘 장아찌가 소

금에 처리한 마늘 장아찌보다 상대적으로 많이 증가함을 알 수 있었다. Diallyl disulfide, allyl methyl disulfide의 경우 숙성이 진행됨에 따라 감소하였는데 소금에 처리한 마늘 장아찌가 간장에 처리한 마늘 장아찌 향기 성분보다 상대적으로 많이 감소됨을 알 수 있었다. Trans propenyl methyl disulfide, 3-allylthio propionic acid, diallyl trisulfide의 경우 저장 30일까지는 간장에 처리한 마늘 장아찌가 소금에 처리한 마늘 장아찌의 향기 성분들보다 상대적으로 높게 나타났지만 저장 60일째에서는 소금에 처리한 마늘 장아찌의 향기 성분들이 간장에 처리한 향기 성분들보다 더 높게 나타났다. Dimethyl disulfide나 methyl allyl trisulfide는 pickle like odor로 보고 (Nishimura *et al* 1988)된 바 마늘 장아찌 특유의 향은 이들 di- 또는 trisulfide들에 기인한다는 연구(Kim & Mo 1995)와 일치하는 경향이 있었다.

5. 마늘 장아찌의 관능 평가

간장에 처리한 마늘 장아찌(A군)와 소금에 처리한 마늘 장아찌(B군)의 관능 검사 결과는 Table 6에 나타나 있다. 색에 있어서는 A군과 B군의 처리간 유의적 차이가 없었으나, A군

Table 6. Sensory evaluation of whole garlic in soysauce and in brine during aging

	Storage day	A ¹⁾	B ²⁾
Color	1	^a 3.3±1.34 ^{3)a}	^a 2.7±1.16 ^a
	15	^a 2.5±1.18 ^{ab}	^a 3.1±1.37 ^a
	30	^a 2.6±1.43 ^{ab}	^a 1.9±1.29 ^a
	60	^a 1.8±0.92 ^b	^a 2.5±1.08 ^a
Flavor	1	^a 3.1±1.29 ^{ab}	^b 2.2±1.03 ^b
	15	^a 2.5±0.97 ^b	^b 3.2±0.92 ^b
	30	^a 3.5±1.08 ^a	^b 3.2±0.42 ^a
	60	^a 3.9±0.57 ^a	^b 3.6±0.84 ^a
Hardness	1	^a 4.4±0.84 ^a	^b 4.4±1.07 ^a
	15	^a 4.6±0.52 ^a	^b 4.5±0.97 ^a
	30	^a 3.1±0.99 ^b	^b 3.5±0.53 ^b
	60	^a 1.7±0.67 ^c	^b 3.0±1.05 ^b
Taste	1	^a 1.6±0.84 ^b	^a 2.1±1.21 ^b
	15	^a 1.6±1.26 ^b	^a 2.2±1.14 ^b
	30	^a 3.6±0.97 ^a	^a 3.0±1.41 ^{ab}
	60	^a 2.5±1.18 ^b	^a 3.7±0.82 ^a
Saltness	1	^a 1.1±0.32 ^c	^a 1.8±1.14 ^c
	15	^a 1.4±0.52 ^b	^a 2.4±1.17 ^b
	30	^a 3.1±0.99 ^a	^a 2.8±0.92 ^{ab}
	60	^a 4.0±0.94 ^a	^a 3.8±0.92 ^a
Sourness	1	^a 1.2±0.63 ^b	^a 1.6±1.07 ^b
	15	^a 1.5±0.97 ^b	^a 1.7±0.95 ^{ab}
	30	^a 2.5±0.97 ^a	^a 2.2±1.40 ^a
	60	^a 3.3±1.06 ^a	^a 3.1±0.99 ^a
Overall quality	1	^a 2.1±1.29 ^b	^a 2.0±0.82 ^b
	15	^a 2.3±1.25 ^{ab}	^a 2.0±0.82 ^b
	30	^a 3.3±1.16 ^a	^a 2.7±1.06 ^b
	60	^a 3.1±0.88 ^{ab}	^a 3.6±1.07 ^a
After swallow	1	^a 1.6±0.71 ^b	^a 1.5±0.97 ^b
	15	^a 1.8±0.63 ^b	^a 1.9±0.74 ^b
	30	^a 3.7±0.32 ^a	^a 3.1±0.88 ^a
	60	^a 3.1±0.99 ^a	^a 3.6±1.07 ^a

¹⁾ A : garlic in soysauce, ²⁾ B : garlic in brine.

³⁾ All values are mean±Std.

Means with different letters at right side within a column are significantly different at $\alpha=0.05$.

Means with different letters at left side within a row are significantly different at $\alpha=0.05$.

의 저장 기간별에서는 담근 후 1일 저장과 60일 저장사이에 차이를 나타냈다($p<0.05$). 향기에 있어서는 A군 저장 60일이 향기가 좋다고 평가되었으며 전반적으로 숙성이 진행됨에 따라 향이 좋아짐을 알 수 있었고 A군과 B군 간에 유의적 차이가 있었다($p<0.05$). 단단한 정도에 A군 저장 60일이 가장 무른 것으로 평가되었고, 숙성이 진행됨에 따라 단단한 정도는 감소하였으며 A군과 B군 간에 유의적 차이가 있었다($p<0.05$). 맛에 있어서는 B군 저장 60일이 좋다고 평가되었고 A군과 B군간에 유의적 차이는 없었다. 짠맛에 있어서 B군 저장 60일이 짠맛이 가장 강하다고 평가되었는데 이는 숙성이 진행됨에 따라 간장의 짠맛이 마늘 속으로 침투한 것으로 사료된다. 삼킨 후의 느낌에서는 A군 저장 30일이 가장 좋다고 평가되었으며 신맛에 있어서 A군 저장 60일이 신맛이 강하게 평가되었다. 전반적인 평가에서 소금에 처리한 마늘장아찌 숙성 60일이 가장 좋다고 평가되었다.

요약 및 결론

본 연구는 한국 전통 음식인 마늘 장아찌를 여러 가지 방법으로 처리하여 60일간 저장하면서 휘발성 함황 화합물의 변화를 headspace 법을 사용하여 GC-MS로 분석하였다. 생마늘에서 11개의 향기 성분들이 분석되었고 숙성이 진행됨에 따라 3개의 향기 성분들이 추가로 분석되어 14개의 향기 성분들을 숙성에 따라 처리 간 변화를 살펴본 결과, 간장과 소금에 처리한 마늘 장아찌에서 숙성이 진행됨에 따라 생마늘의 향기 성분에 비해 trans propenyl methyl disulfide, allyl methyl trisulfide, diallyl trisulfide 등이 증가함을 알 수 있었고, 특히 이들 중 diallyl trisulfide가 다른 화합물들에 비해 상대적으로 두드러지게 증가함을 볼 수 있었다. 간장에 담근 마늘장아찌와 소금에 담근 마늘 장아찌 간의 향기 성분의 변화는 증가하는 경향과 감소하는 경향은 대체적으로 일치하였으나 allyl-methyl trisulfide, 3,3-thiobis-1-propene의 성분 변화는 간장에 처리한 마늘 장아찌의 향기 성분들이 소금에 처리한 마늘 장아찌의 향기 성분보다 상대적으로 많이 나타났다. Trans propenyl methyl disulfide, diallyl trisulfide의 성분 변화는 소금에 처리한 마늘 장아찌 저장 60일째에 간장에 처리한 마늘 장아찌보다 더 높게 나타났으며, 전반적인 관능 평가 결과 소금에 처리한 마늘 장아찌 저장 60일째가 가장 좋다고 평가되었다. 이상의 모든 결과를 종합해 볼 때, 마늘 장아찌 제조 시 간장보다는 소금에 처리한 장아찌가 마늘 장아찌 특유의 flavor인 di- 또는 trisulfide에 영향을 받아 저장 60일째인 마늘 장아찌의 향미가 가장 좋다는 것을 알 수 있었다.

문헌

- 김광옥, 김상숙, 성내경, 이영춘 (1993) 관능검사 방법 및 응용. 신광출판사, 서울. pp 96-100.
- 농촌진흥청 농촌생활연구소 (2001) 식품성분표. 제 6차 개정판.
- 방신영 (1960) 우리나라 음식만드는 법. 장충도서출판사, 서울. pp 170-171.
- 성내경 (1994) SAS를 이용한 통계적 자료분석. 자유아카데미, 서울. pp 229-250.
- 윤기석 (1991) 한국의 음식용어. 민음사, 서울. pp 271-275.
- 윤서석 (1980) 한국 음식 역사와 조리. 수학사, 서울. pp 419-420.
- 이성우 (1978) 고려 이전의 한국 식생활사 연구. 향문사, 서울. pp 121-124.
- 전희정 (1987) 개정증보 조리백과. 계몽사, 서울. pp 656-657.
- Ariga T, Osihira S, Tamada T (1981) Platelet aggregation inhibit or in garlic. *Lancet* 1: 150-151.
- Association of Official Analytical Chemist (1999) *Official Methods Analysis*. 14th ed. Association of Official Chemists, Washington DC. p 31.
- Bae HJ, Chun HJ (2002) Changes in volatile sulfur components of garlic under various cooking conditions. *Korean J Soc Food Cookery Sci* 18: 365-371.
- Brodnitz MH, Pascale JV, Van DL (1971) Flavor components of garlic extract. *J Agr Food Chem* 19: 273-275.
- Chen GW, Chung JG, Hsieh CL, Lin JG (1998) Effects of the garlic components diallyl sulfide and diallyl disulfide on arylamine N-acetyltransferase activity in human colon tumour cells. *Food Chemical Toxicology* 36: 761-770.
- Chun HJ, Lee SW (1986) Studies on antioxidative action of garlic components isolated from garlic (*Allium stivum* L.). *Korean Home Economic Assoc* 24: 43-51.
- Chun HJ, Pack JE (1997) Effect of garlic added diet on the blood chemistry and tissues of spontaneously hypertension rat. *J Korean Food Nutr Sci* 26: 103-111.
- Chun SY (1973) Some aspects of dietary garlic, selenium and tocopherol, in the nutrition of animal. *Korean J Food Sci Tech* 5: 119-128.
- Imai J, Ide N, Nagae S, Morguchi T (1994) Antioxidant and radical scavenging effects of aged garlic extracts of aged garlic extract and its constituents. *Plant Med* 60: 417-420.
- Jang JH (1988) The future prospect of traditional Korean fermented foods. *Korean J Dietary Culture* 3: 341-345.
- Jo KS, Kim HK, Ha JH, Park HM, Shin HS (1990) Flavor compounds and storage stability of essential oil from garlic distillation. *Korean J Food Sci Tech* 22: 840-845.
- Joung AR (1993) Change in physicochemical properties of pickled garlic during the aging. *MS Thesis Chonnam National University*. Gwangju. pp 17-31.
- Kim MR, Mo EK (1995) Volatile sulfur compounds in pickled garlic. *Korean J Soc Food Sci* 11: 133-139.
- Kim YD, Kim KM, Hur CK, Kim ES, Cho IK, Kim KJ (2004) Antimicrobial activity of garlic extracts according to different cooking methods. *Korean J Food & Nutr* 17: 237-245.
- Kim YS (1974) The effect of serum cholesterol levels of experimental rats fed by Vit. E, garlic and different the levels of proteins in their diet. *Korean Nutr Soc* 7: 45-50.
- Koo BS, Ahn MS, Lee KY (1994) Changes of volatile flavor components in garlic-seasoning oil. *Korean J Food Sci Tech* 26: 520-525.
- Kunal B, Santosh Y, Thilo P, Dietmar S, Qamar R (2004) Reduction of chrysotile asbestos-induced genotoxicity in human peripheral blood lymphocytes by garlic extract. *Toxicology Letters* 53: 327-332.
- Lawson LD, Hughes BG (1990) Characterization of the formation of allicin and other thiosulfinates from garlic. *Planta Medica* 58: 345-350.
- Nagabhushan M (1992) Anticarcinogenic action diallyl sulfide in hamster buccal pouch and forestomach. *Cancer-lett* 66: 207-216.
- Nishimura H, Wijaya CH, Mizutani J (1988) Volatile flavor components and antithrombotic agents: Vinyl-thiins from *Allium victorialis* L. *J Agri Food Chem* 36: 563-566.
- O'Gara EA, Hill DJ, Maslin DJ (2000) Activities of garlic oil, garlic powder and their diallyl constituents against *Helicobacter pylori*. *Applied and Environmental Microbiology* 66: 2269-2273.
- Saghir RA, Mann LK, Bernhard RA, Jacobson JV (1964) 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.
- Shin DB, Seog HM, Kim JH, Lee YC (1999) Flavor composition of garlic from different area. *Korean J Food Sci Tech* 31: 293-300.
- Singh SV, Pan SS, Srivastava SK, Xia H, Hu X, Zaren HA, Orchard JL (1998) Differential induction of NADz(P)H:

- quinone oxidoreductase by anticarcinogenic oranosulfides from garlic. *Biochem Biophys Res Commun* 244: 917-920.
- Sivam GP (2001) Protection against *Helicobacter pylori* and other bacterial infections by garlic. *J Nutr* 131: 1106-1108.
- Soung MJ (1989) Change of alliinase activity in pickled garlic during storage. *MS Thesis* Chungnam National University. Daejeon. p 11-28.
- Stoll A, Seebeck E (1951) Chemical investigation on alliin the specific principle of garlic. *Advan Enzyol* 11: 377-400.
- Tsao SM, Yin MC (2001) *In vitro* activity of garlic oil and four diallyl sulfides against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae*. *J Antimicrob Chemother* 47: 665-670.
- Whitaker JR (1976) Development of flavor, odor, pungency in onion and garlic. In "Advances in food Research" Academic Press, New York. 22: 73-133.
- Wu CC, Chung JG, Tsai SJ, Yang JH, Sheen LY (2004) Differential effects of allyl sulfides from garlic essential oil on cell cycle regulation in human liver tumor cells. *Food and Chemical Toxicology* 42: 1937-1947.
- Yu Th, Wu CM (1989) Stability of allicin in garlic juice. *J Food Sci* 54: 977-981.
- Yu Th, Wu CM, Lion YC (1989) Volatile sulfur compounds from garlic. *J Agric Food Chem* 37: 725-728.
- (2006년 1월 16일 접수, 2005년 6월 5일 채택)