pISSN 1229-1153 *J. Fd Hyg. Safety*
Vol. 29, No. 1, pp. 73~77 (2014)
http://dx.doi.org/10.13103/JFHS.2014.29.1.073

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

흑마늘와인 제조과정 중 숙성칩의 종류에 따른 향기성분 변화

김경환 · 김진희[1] · 양지영[1]*
동의과학대학 호텔외식조리전공, [1]부경대학교 수산과학대학 식품공학과

Change in Flavor Components of Black-fermented Garlic Wine according to the Type of Chips during the Manufacturing Process

Gyeong-Hwan Kim, Jin-hee Kim[1], and Ji-young Yang[1]*
Division of Food Science Dong-eui institute of Technology,
[1]Department of Food Science and Technology Pukyoung National University Busan 608-737, Korea
(Received February 21, 2014/Revised March 5, 2014/Accepted March 13, 2014)

ABSTRACT - Black fermented garlic includes many pharmacological components. Therefore, in this study, black fermented garlic wine was manufactured and its flavor compounds were investigated difference of aging chips from America and France. The fermented wine was stored at 10°C for 6 months. GC/MS was used for the flavor components analysis. Wine using American chip contained 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, acetaldehyde, butanoic acid, octanoic acid, 1,1-diethoxyethane, and allyl methyl sulfide. 1-Propanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, acetaldehyde, acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, octanoic acid, 2-heptanone, 1,1-diethoxyethane, N-amino32-hydroxypropanamidate, n-butylamine, and chloroacetonitrile were detected as major flavor compounds using France chips. Especially, the wine contained allyl methyl sulfide that was resulted from black fermented garlic. There were more compounds that smell like fruit in the wine using American chips relatively. And allyl methyl sulfide was detected only in the wine using America chips. Whereas acetic acid was detected only in the wine using France chips.

Key words : black fermented garlic, wine, flavor compound

잘 익은 포도의 당분을 발효시켜 만든 알코올 음료로 어원은 라틴어 vinum(비눔: 포도를 발효시킨 것)에서 왔으며, 영어로는 와인(wine), 프랑스어로는 vin(뱅), 이탈리아어로는 vino(비노), 독일어로 wein(바인)이라고 한다. 사과, 복숭아, 라즈베리 등 다른 과실을 발효하여 만든 와인은 앞에 그 과실의 이름이 붙는다. 와인의 주요성분은 물, 설탕, 알코올이지만, 600가지 이상의 합성물이 포도주의 맛・향・색을 좌우하며, 타닌(tannin)의 구성요소인 프로시아니딘(procyanidin)과 레스베라트롤(resveratrol), 안토시아닌(anthocyanin) 등은 영양학적으로도 높은 가치를 지닌다. 최근 다양한 과실을 이용하여 와인을 만들고 있는데 딸기나 블루베리 등의 각종 베리류나 사과, 배, 오디, 감귤등 다양한 과일로 만들어진 와인이 있었는데 마늘을 이용한 와인은 아직 찾아보기가 어려웠다.

*Correspondence to: Ji-young Yang, Dept. of Food Science & Technology, Pukyoung National University Busan 608-737, Korea
Tel: 82-51-629-5828, E-mail: jyyang@pknu.ac.kr

마늘(*Allium sativum L.*)은 백합과에 속하는 구군식물이다. 마늘은 향균 및 살균 작용 항산화작용, 혈압 강하작용, 소화촉진, 피부질환 및 노화 억제 작용 등 다양한 효과가 보고되고 있다. 마늘은 특유의 냄새와 맛을 가지고 있다. 마늘의 냄새는 정유성분인 황화디알릴(diallyl sulfide) 때문이며 또한 매운 맛은 주로 알리신(allicin)이라는 성분에 의한 것으로 알려져 있다. 생마늘을 갈거나 다지면 알리인(alliin)의 분해가 급속히 진행되어 냄새가 강한 알리신(allicin)의 생성량이 많이 지므로 강한 냄새가 난다. 마늘의 냄새와 맛을 조절하기 위한 방법으로 열처리 방법이 이용되고 있는데, 열처리 공정 동안 마늘은 다양한 이화학적인 변화를 나타내게 된다. 이러한 이화학적 변화를 활용한 가공마늘인 흑마늘은 열처리 공정 동안 마늘 자체 성분에 의한 amino-carbony 반응에 의해 갈변물질이 생성되어 점차 검게 변하게 되고, 감미는 증가하며, 마늘의 매운 맛이나 향은 감소되어 섭취에 용이하게 된다[1]. 생마늘이 숙성되어 흑마늘로 변하는 동안 생마늘의 불안정하고 냄새나는 성분들이 보다 안정하고 냄새가 없는 수용성 물

질로 변화하여 S-allylcysteine (SAC), S-allylmercaptocysteine (SAMC), tetrahydro-β-carboline과 같은 유기 황화합물[2]과 diallyl sulfide (DAS), triallyl sulfide, diallyl disulfide (DADS), diallyl polysulfides 등의 지용성 물질이 함유하게 되며[3-5], 이러한 성분들에 의해 일반적인 생마늘보다 월등히 높은 항산화 활성을 나타내고 있다[6-8]. 이를 바탕으로 흑마늘 추출물을 첨가한 피부미용 제품의 효과에서도 주름 개선 및 미백 효과를 보인다는 결과가 있고[9], 흑마늘 추출액을 첨가하여 식빵을 제조할 경우 제빵 적성, 빵의 품질 개선 및 기호성과 기능성이 향상된 식빵을 제조할 수 있을 것으로 기대하는 연구가 있었다[10]. 또한 프락토 올리고당을 이용한 흑마늘잼의 항산화 능력을 조사하는 연구도 있다[11]. 하지만 다양한 제품 중 흑마늘을 이용하여 와인을 제조하는 연구는 없었다.

그러므로 이에 본 연구에서는 알코올 효모를 사용하여 흑마늘을 이용한 와인을 제조하여 와인의 향기성분에 주요한 영향을 끼치는 저장 과정 중에 미국산과 프랑스산 칩을 사용하여 저장 중 발생되는 향기성분에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 흑마늘은 원산지가 남해인 난지형 흑마늘을 구입하여 사용하였으며 반건조된 상태로 −40°C에서 냉동 보관하면서 실험에 사용하였다.

흑마늘의 추출물 제조

흑마늘 추출액은 껍질은 깐 흑마늘의 무게를 측정하여 10배 이내로 음용수를 첨가하여 직접추출방식으로 90°C의 온도로 추출하여 1차와 2차 추출액을 혼합하여 흑마늘 추출액의 시료로 사용하였다.

흑마늘 와인의 제조

흑마늘 와인의 제조는 앞서 제조된 흑마늘 추출액에 설탕을 가하여 당도를 25 brix로 조절하며 당도가 조절된 시료에 최소의 산 또는 알칼리를 첨가하여 초기 pH를 pH6.0으로 조절하였다. 흑마늘와인 제조에 사용되는 종효모는 *S. crevisiae*로서 원료의 10%를 첨가하여 와인 발효를 행하였다. 흑마늘와인 제조를 위한 알코올 발효는 25°C에서 행하였고, 알코올 발효가 더 이상 진행되지 않는 시점에서 최종 당도와 알코올을 확인한 후 막 여과기(Buon Vino Manufacturing INC. Ontario, Canada)를 사용하여 여과를 하였다. 여과된 와인액은 미국산과 프랑스산 오크칩을 사용하여 숙성시켰다. 오크칩은 와인액의 10% 전후로 첨가하여 10°C 이하의 저장실에서 6개월간 숙성하였다. 일정기간 숙성이 끝난 원액을 막여과기를 사용하여 여과하였으며 filter pad의 5inch × 5inch 사이즈의 coarseness는 grade #1(6microns)를 사용하였다. 이렇게 여과된 것을 시료로 사용하였다.

Table 1. Analytical condition of gas chromatography and mass selective detector

Gas chromatography	Shimadzu QP-5000
Column	Supelcowax 10 capillary column (60 m × 0.25 mm × 0.25 μl)
Oven temperature	35°C-5min 2°C/min -175°C-10min
Carrior gas	He
Flow rate	22.5 cm/sec
Column pressure	46.9 kPa
Mass range	45~350 a.m.u
Capillary direct interface Temperature	230°C
Ion source temperature	230°C
Electron multiplier voltage	1500 V
Scan rate	1 cm/sec

향기 성분 분석

휘발성 향기성분을 알아보기 위하여 2 ml의 시료를 purge & trap concentrator (Tekmar 3000, Automatic sampler 2016, Cincinnati, OH, U.S.A)의 시료관에 넣고 40°C로 유지하면서 helium gas(30 ml/min)로 20분간 purge하여 이를 Tenax TA (Chrompack, Inc., Raritan, NJ., U.S.A)로 충진된 column에 흡착하였다. 이 column을 225°C로 가열하고 이를 cryofocusing modue (Tekmar, Cincinnati, OH, U.S.A)을 사용하여 GC/MS에 주입하여 분석하였다. GC/MS 분석조건은 Table 1과 같았다.

결과 및 고찰

흑마늘의 향기 성분

흑마늘와인 제조 중 저장 과정에서 미국산 칩과 프랑스산 칩을 사용하여 저장한 와인의 향기 성분을 분석한 결과는 Table 2에 나타내었다. 미국산 칩을 사용한 경우 총 38종의 향기 성분이 검출되었으며, alcohol계 9종, aldehyde계는 3종, ester계는 11종, ketone계는 3종, ether계는 2종, aliphatic compound 2종, benzene계 1종, furan계 2종, 질소 함유 화합물로 2종, 황 함유 화합물 2종, 기타 1종이 검출되었다. 그리고 프랑스산 칩을 사용한 경우는 총 35종이 검출되었으며, alcohol계는 8종, aldehyde계는 2종, ester계는 12종, ketone계는 4종, ether계는 2종, benzene계는 1종, furan계는 2종, 질소 함유 화합물으로 3종, 기타 1종이 검출되었다. American chips를 사용한 경우에 더 많은 종류의 휘발성 물질을 확인할 수 있었고, 비율적으로 alcohol의 성분이 가장 많이 검출되었다.

Table 2. Flavor and volatile compound of Black-fermented garlic wine using American and France Chip[16)]

Compound	RT	Peak area		Odor
		American	France	
		Alcohol		
Isopropyl Alcohol	6.33	1.15	1.15	ethanol and acetone
1-Propanol	6.82	4.24	91.20	alcohol, pungent
Ethanol	9.05	1.44	-	wine or whiskey
2-Methyl-1-propanol	9.50	510.34	250.32	sweet, musty odor
1-Butanol	11.45	7.47	3.50	rancid, sweet
3-Methyl-1-butanol (impure)	14.52	559.11	813.47	disagreeable odor.
1-Acetoxy-2-propanol	18.47	2.18	2.35	-
3-Methyl-1-butanol	19.25	250.79	91.25	whiskey, malt, burnt
2-Methyl-1-butanol	19.35	10.29	6.93	wine, onion
Subtotal		1347.01(9)	1260.16(8)	
		Aldehyde		
Acetaldehyde	3.23	60.06	48.85	pungent, ether
Furfural	17.69	2.58	-	bread, almond, sweet
Benzaldehyde	21.76	0.56	0.23	almond, burnt sugar
Subtotal		63.19(3)	49.08(2)	
		Ester		
Methyltricyclo[6.2.1.0(2,7)] undeca-2(7),4-diene-4-carboxylate	2.08	114.61	-	-
Aceticacid, hydrazide	5.35	-	743.11	-
Ethyl butylate	5.47	-	1221.93	fruity, banana
Propanoic acid, ethyl ester	12.88	29.96	23.75	pungent, rancid, soy
n-Propylacetate	13.20	4.27	0.89	odor of pears, mild, fruity odor
Acetic acid, 2-methylpropyl ester	15.68	11.14	6.31	sour
2-Methylpropanoicacid, ethylester	15.83	13.27	1.31	sharp, butter-fat-like odor
Butanoic acid, ethyl ester	16.67	52.18	27.17	fruity odor with pineapple
2-Hydroxypropanoicacid, ethyl ester	17.32	1.21	1.42	odorless
Aceticacid, hexyl ester	23.35	0.56	0.43	-
2,4-Hexadienoic acid, ethyl ester	23.63	1.27	0.15	relatively odorless
Octanoicacid, ethyl ester	32.06	50.16	36.82	faint, fruity-acid odor
Aceticacid, 2-phenylethylester	34.48	1.59	-	-
Decanoicacid, ethyl ester	38.05	-	3.89	rancid odor
Subtotal		280.22(11)	2067.17(12)	
		Ketone		
1-(2,4,6-Trihydroxyphenyl)-ethanone	4.46	-	1020.52	-
β-propiolactone	6.41	501.33	-	pungent, slightly sweet odor.
Cyclopentanone	16.00	0.78	1.12	somewhat like peppermint
2-Heptanone	19.35	-	5.61	banana-like fruity odor
1-(2-Furanyl)-ethanone	20.36	-	0.21	-
6-Methyl-5-hepten-2-one	22.48	0.78	-	powerful, fatty, green, citrous odor
Subtotal		502.90(3)	1027.45(4)	
		Ether		
Methyl-d33-butenylEther	5.60	1352.70	-	-
Trideuteromethylethylether	5.83	-	320.57	-
1,1-Diethoxyethane	6.18	484.89	410.57	pungent, green, woody solvent odor
Subtotal		1837.59(2)	731.14(2)	
		Aliphatic compound		
Actylene-D2	1.76	0.02	-	garlic-like odor
2-Chlorobutane	14.50	336.35	-	-
Subtotal		336.37 (2)	0.00(0)	

Table 2. (Continued) Flavor and volatile compound of Black-fermented garlic wine using American and France Chip[16)]

Compound	RT	Peak area		Odor
		American	France	
		Benzene		
Benzene	9.19	2.27	-	gasoline-like odor, rather pleasant aromatic odor
Styrene	19.70	-	0.21	sweet, floral odor
Subtotal		2.27(1)	0.21(1)	
		Furan		
2,5-Dimethylfuran	12.15	0.27	0.61	-
2,2'-[Oxybis(methylene)]bis furan	13.35	0.63	0.34	-
Subtotal		0.90(2)	0.96(2)	
		Nitrogen compound		
Ethylnitrite	3.45	3.20	-	sweet, rum-like odor
N-Amino32-hydroxypropanamidate	4.46	-	1022.04	-
DL-threonine	4.63	946.59	-	-
n-Butylamine-D9	4.81	-	2508.33	fishy, ammonia-like odor
Chloracetonitrile	5.50	-	1010.40	pungent odor
Subtotal		949.80(2)	4540.77(3)	
		Sulfur containing compound		
L-Cysteinesulfinicacid	3.00	1.29	-	-
Allyl methyl sulfide	11.23	0.95	-	-
Subtotal		2.24(2)	0.00(0)	
		Etc.		
2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolane	13.83	95.96	62.21	
Subtotal		95.96(1)	62.21(1)	
Total		5416.18(38)	9739.15(35)	

미국산 칩을 사용한 와인의 경우 주요 향기 성분으로 alcohol계에서는 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, aldehyde계는 acetaldehyde, ester계는 butanoic acid, octanoic acid, ether계는 1,1-diethoxyethane, sulfur containing compound는 allyl methyl sulfide가 검출되었다. 그리고 프랑스산 칩을 사용한 경우에는 alcohol계 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, aldehyde계는 acetaldehyde, ester계는 acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, octanoic acid, ketone계는 2-heptanone, ether계는 1,1-diethoxyethane, 질소 함유 화합물으로는 N-amino32-hydroxypropanamidate, n-butylamine, chloroacetonitrile가 주요 향기 성분으로 검출되었다. GC 분석을 통하여 알아본 다른 과실와인인 체리 와인과 다른 주류인 우리나라 전통 증류수와 그 향을 비교했을 때, alcohol 성분인 1-butanol, 3-methyl-1-butanol 등이 공통적으로 검출되었다. 그리고 단향의 furfural 성분이나 almond 향의 benzaldehyde, 그 외에도 acetic acid나 butanoic acid, octanoic acid 등이 공통적으로 발견되어지는 휘발성 성분이다.[12-13)] 하지만 일반 과실 와인에서 발견할 수가 없는 성분으로 allyl methyl sulfide이 검출되었는데 이는 원료인 마늘에서 기인되었다고 판단된다.[15)]

2-Methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol이 미국산 칩과 프랑스산 칩을 사용한 와인 모두에서 공통적으로 나타났으며, 특히 3-methyl-1-butanol의 경우에는 burnt odor로 원료인 흑마늘에서 기인되었다는 것을 알 수 있었다. 그리고 aldehyde계에서는 공통적으로 acetaldehyde가 확인되었고, ester계에서도 butanoic acid, octanoic acid가 공통적 주요 향기 성분으로 과일향을 확인하였다. 특히 프랑스산 칩을 사용한 경우에서 특징적으로 acetic acid가 검출되어 자극적인 신맛을 주었고, 바나나와 같은 과일향을 내는 ketone계 물질인 2-heptanone은 검출되었다. Ether계에서는 1,1-diethoxyethane이 검출되었어 woody solvent odor를 내고, furan계와 sulfur containing compound는 원료에서 기인된 성분으로 추정된다.

과일향을 내는 성분인 n-propylacetate, butanoic acid, octanoic acid가 상대적으로 많이 검출되는 것과 마늘향인 allyl methyl sulfide가 검출된 것은 미국산 칩을 사용한 흑마늘 와인이었다.

그리고 참외를 이용한 와인의 제조 연구 과정에서 발효 후 와인의 향과 발효 숙성후 와인의 향을 비교하였을 때, 발효 후 와인에서는 확인할 수 없었던 시큼한 향의 acetic acid가 생성되어 검출되었다. 반면에 머스트 상태나 발효

후 와인에서는 관찰할 수 있었던 원재료의 향인 (6Z)-nonen-1-ol이 숙성 과정을 거친후에는 검출되지 않았다.[15] 이와 같이 시큼한 향의 acetic acid가 프랑스산 칩을 이용한 경우에 검출되었고, allyl methyl sulfide는 검출되지 않았다.

요 약

흑마늘을 이용하여 와인을 제조해보고 숙성 칩의 종류에 따른 향기 성분의 변화를 조사하였다. 흑마늘 와인을 제조한 후, 저장 조건으로 미국산 칩과 프랑스산 칩을 이용하여 3개월간 10ºC에서 숙성하여 흑마늘 와인을 완성하였다. 향기 성분을 분석을 위하여 GC/MS를 이용하였다. 미국산 칩을 사용한 경우 주요 향기성분으로 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-butanol, acetaldehyde, butanoic acid, octanoic acid, 1,1-diethoxyethane, allyl methyl sulfide가 검출되었다. 프랑스산 칩을 사용한 경우에는 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, acetaldehyde, acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, octanoic acid, 2-heptanone, 1,1-diethoxyethane, N-amino32-hydroxypropanamidate, n-butylamine, chloroacetonitrile, allyl methyl sulfide가 주요성분으로 검출되었다. 미국산 칩을 사용한 와인에서 과일향성분인 n-propylacetate, butanoic acid, octanoic acid가 상대적으로 높게 검출되었고, 흑마늘에서 기인된 allyl methyl sulfide는 미국산 칩을 사용한 경우에서만 검출이 되었다. Acetic acid는 프랑스산 칩을 이용한 경우에만 검출되었다.

감사의 글

이 논문은 동의과학대학교 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shin, J.H., Choi, D.J., Lee, S.J., Cha, J.Y., Sung, N.J.:Antioxidant Activity of Black Garlic (*Allium Sativum L.*). *J Korean SocFood Sci Nutr* **37**(8), 965-971 (2008).
2. Nagae S, Ushijima M, Hatono S, Imai J, Kasuga S, Matsuura H, Itakura Y, Higashi Y.: Pharmacokinetics of the Garlic Compound S-Allylcysteine. *Planta Med.* **6**(3), 214-217 (1994).
3. Amagase H, Milner JA.: Impact of Various Sources of Garlic and their Constituents on 7,12-Dimethylbenz[a]Anthracene Binding to Mammary Cell DNA. *Carcinogenesis*. **14**(8), 1627-1631 (1993).
4. Horie T, Awazu S, Itakura Y, Fuwa T.:Identified Diallyl Polysulfides from an Aged Garlic Extract which Protects the Membranes from Lipid Peroxidation. *Planta Med.* **58**(5), 468-469 (1992).
5. Amagase H, Petesch BL, Matsuura H, Kasuga S, Itakura Y.: Intake of Garlic and its Bioactive Components. *J. Nutr.* **131**(3), 955S-62S (2001).
6. Imai J, Ide N, Nagae S, Moriguchi T, Matsuura H, Itakura Y. Antioxidant and Radical Scavenging Effects of Aged Garlic Extract and its Constituents. *Planta Med.* **60**, 417-420 (1994).
7. Ide N, Lau B.:Aged Garlic Extract Attenuates Intracellular Oxidative Stress. *Phytomedicine*. **6**(2), 125-131 (1999).
8. Ide N, Ichikawa M, Ryu K, Ogasawara K, Yoshida J, Yoshida S, Sasaoka T, Sumi S, Sumiyoshi H. Antioxidants in Processed Garlic: II. Tetrahydro-β-Carboline Derivatives Identified in Aged Garlic Extract. Int. *Congr. Ser.* **1245**, 449-450 (2002).
9. 김선희, 전승철, 홍양희. 연구논문 : 흑마늘 화장품의 주름개선 및 미백에 대한 피부미용 효과. *한국미용학회지*. **15**, 1041-1050 (2009).
10. 양승미, 신정혜, 강민정, 김성현, 성낙주. 연구논문 : 흑마늘 추출액을 첨가한 식빵의 품질 특성. *한국식품조리과학회지*. **26**, 503-510 (2010).
11. Min Hee Kim, Chan Wok Son, Mi Yeon Kim, Mee Ree Kim. Physicochemical, Sensory Characteristics and Antioxidant Activities of Jam Prepared with Black Garlic. *J Korean Soc-Food Sci Nutr*. **37**, 1632-1639 (2008).
12. 이동선 박혜성 김건 이택수 노봉수. Gc - Ms 를 이용한 전통민속소주의 향기성분 분석과 다변량통계해석. *한국식품과학회지*. **26**, 750-758 (1994).
13. Niu Y, Zhang X, Xiao Z, Song S, Eric K, Jia C, Yu H, Zhu J. Characterization of Odor-Active Compounds of Various Cherry Wines by Gas chromatography-mass Spectrometry, Gas chromatography-olfactometry and their Correlation with Sensory Attributes. *J Chromatogra B*., **879**, 2287-2293 (2011).
14. 정지영, 우관식, 황인국, 윤향식, 이연리, 정헌상:산지별 마늘의 향기 항산화활성과 열처리 효과. *한국식품영양과학회지*. **36**(12), 1637-1642 (2007).
15. 조용준, 김옥미, 정용진.: SPME를 이용한 참외와인의 휘발성 향기성분의 모니터링. *한국식품저장유통학회*. **20**(2), 207-214 (2013).
16. http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/.