KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 47, No. 2, pp. 176~183 (2015)
http://dx.doi.org/10.9721/KJFST.2015.47.2.176

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향의 향미특성

서원호 · 김영권 · 장성호 · 백형희[1,*]
(주)아워홈 식품연구원, [1]단국대학교 식품공학과

Aroma Characterization of Roasted *Bulgogi* Reaction Flavor Manufactured by a High-temperature Reaction Apparatus

Won-Ho Seo, Young-Kwon Kim, Seong-Ho Jang, and Hyung Hee Baek[1,*]
OURHOME Co. Ltd., Food R&D Center
[1]*Department of Food Engineering, Dankook University*

Abstract To characterize the aroma properties of roasted *bulgogi* reaction flavor obtained by using a high-temperature reaction apparatus, the volatile flavor and aroma-active compounds were analyzed using simultaneous steam distillation and solvent extraction (SDE)-gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O). One hundred five volatile compounds were detected in roasted *bulgogi* reaction flavor using GC-MS. Out of these compounds, furfural was the most abundant volatile compound, followed in order of abundance by 5-methyl furfural, phenylacetaldehyde, and nonanal. Of the volatile compounds identified in roasted *bulgogi* reaction flavor, 33 aroma-active compounds were detected using GC-O. 2,3-Butanedione and furfural were the most intense aroma-active compounds detected. Other relatively intense odorants included hexanal, octanal, nonanal, undecanal, phenylacetaldehyde, 5-methyl furfural, 2,6-dimethyl pyrazine, and dimethyl trisulfide. These were important aroma-active compounds that contributed to the aroma of roasted *bulgogi* reaction flavor because of their potency and aroma properties. The concentrations of the aroma-active compounds increased as the reaction temperature increased, whereas those of the sulfide compounds decreased.

Keywords: *bulgogi,* roasted *bulgogi* flavor, volatile flavor compound, reaction flavor, aroma-active compound

서 론

전구물질로부터 열처리 및 효소작용 등의 가공기술을 통해 생산된 향을 가공향(process flavor)이라 하며, 특히 가열에 의해 생산된 향을 반응향(reaction flavor)이라고 한다(1). 이러한 반응향 기술은 주로 식품업계에서 고기향이나 세이버리향(savory flavor)을 생산하는데 주로 이용되고 있다(2). 가공향은 생성 기작에 따라 분류되며 주로 이용되는 가공기술은 가열가공과 효소에 의한 가공이며, 특히 가열가공은 고기향이나 세이버리향을 생산하는데 이용된다(1). 식생활패턴의 변화에 따른 간편 편의 식품의 수요 증가는 고기향이나 세이버리향에 대한 수요를 증가시키고 있다. 이러한 변화로 인해 직접가열 또는 다른 열원을 통해 조리 시 생성되는 '조리향'에 관한 관심이 커지고 있으며 이를 화학적 또는 분석적인 방법으로 해결하고 발전시키려는 노력이 이루어지고 있다(3).

반응향은 주로 가열에 의해 생성되는 향으로서, 다양한 방법에 의해 제조된다. 주로 사용되는 반응향 제조 기술은 액상반응(수용성, 지용성, 유화상), 롤러건조기, 페이스트반응, 압출성형기 및 분무건조기 등이 있으며, 반응 전구물질의 특징, 반응향의 특성, 반응 조건 및 최종 반응향의 성상에 따라 다양하게 이용되고 있다(4). 특히 압출성형기를 이용한 반응향 제조 기술은 가장 대표적인 고온반응기술로서 다양한 향미 생산 및 생성기술 연구에 응용되고 있다(5). Izzo와 Ho (6)는 자기분해된 효모추출물(autolyzed yeast extract)과 포도당 및 ammonium bicarbonate를 전구물질로 이용하여 전구물질에 따른 압출성형을 실시한 후 pyrazine 화합물의 생성에 미치는 요인을 알아보았다. Kim과 Baek (7)은 반응향 기술을 이용하여 구운 쇠고기 향을 개발하고 반응표면분석법을 통해 전구물질의 양을 최적화할 수 있음을 제시하였다. Baek 등(8)은 효소 분해한 대두단백질에 전구물질을 첨가한 후 압출성형시켜 고기향을 제조하였으며, 2-methyl-3-furanthiol, 2-methyl-3-(methylthio) furan, 2-methyl-3-(methyldithio) furan, bis (2-methyl-furyl) disulfide, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 2,6-diethylpyrazine 및 3,5-diethyl-2-methyl pyrazine 등이 압출성형에 의해 제조된 반응향의 특징적인 향기성분으로 중요한 역할을 한다고 밝힌 바 있다. 또한 Kim 등(9)은 압출성형에 의해 제조된 구운 쇠고기 반응향의 특징적인 향기성분을 동정하였다.

불고기는 전통적인 우리나라의 대표적 요리로서, 쇠고기를 다양한 간장, 설탕, 양파, 마늘, 생강 등으로 제조된 양념에 재웠다가 가열 조리하여 섭취한다(10). Cho 등(11)은 불고기의 휘발성 성분을 분석하여, pyrazine 등의 헤테로고리 화합물이 불고기의 중요한 휘발성 성분이라고 보고하였다. 또한 Cho 등(12)은 조리방법에 따른 불고기의 휘발성 성분의 차이를 비교분석하여, 열처

*Corresponding author: Hyung Hee Baek, Department of Food Engineering, Dankook University Cheonan, Chungnam 330-714, Korea
Tel: 82-41-550-3565
Fax: 82-41-559-7868
E-mail: baek@dankook.ac.kr
Received December 26, 2014; revised January 6, 2015; accepted January 15, 2015

리, 조리온도에 따라 휘발성 성분이 차이를 나타낸다고 보고하였다. 또한 Ko 등(13)은 불고기의 향 활성 화합물을 분석하여, methional, 2-acetyl-2-thiazoline, furaneol 및 2-ethyl-2,5-dimethylpyrazine 등이 불고기의 중요한 향 활성 화합물이라고 밝힌 바 있다. 이처럼 불고기의 특징적인 향기성분에 대한 연구는 이루어졌지만 불고기 반응향의 향미 특성에 대한 연구는 현재까지 수행된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 간편 편의 식품에서 이용 가능성이 높은 구운 불고기향을 반응향 기술을 이용하여 개발하기 위하여, 구운 불고기 반응향의 휘발성 성분 및 향 활성 화합물을 gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O)법을 이용하여 분석하였으며, 또한 반응온도가 구운 불고기 반응향 생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도에 따른 구운 불고기 반응향의 향 활성 성분을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 구운 불고기 반응향 제조에 전구물질로 사용한 간장(Sempio Foods Co., Seoul, Korea), 마늘분(Taewon Foods Industry Co. Ltd., Ansan, Gyeonggi, Korea), 양파분(Taewon Foods Industry Co. Ltd., Ansan, Gyeonggi, Korea), 정백당(TS Corporation Co. Ltd., Seoul, Korea), 물엿(Jinmifoods Co. Ltd., Daejeon, Korea), 생강엑기스(MSC Co. Ltd., Yangsan, Gyeongnam, Korea) 및 우지는 경기도 성남시 소재 마트에서 구입하여 사용하였다. 고온반응을 위한 시료의 전처리는 수용성 반응액의 경우 간장, 정백당, 물엿, 마늘분, 양파분, 생강엑기스는 배합비율을 설정하여 100°C에서 2시간 가열처리하였다(Table 1). 또한 우지는 80°C에서 용융시키고 이후 여과하여 고온반응을 위한 유용성 반응액으로 이용하였다.

구운 불고기 반응향 제조

고온에서 반응시킨 구운 불고기 반응향을 생산하기 위하여 고온반응기를 이용하여 구운 불고기 반응향을 제조하였다. 고온반응기는 (주)아워홈에서 개발한 직접 가열식 액상 향 제조장치를 사용하였다(Fig. 1). 구운 불고기 반응향 제조를 위한 반응액 조성은 수용성 반응액 80% 및 유용성 반응액 20%로 구성하였다. 반응을 위한 반응액 투입은 연동펌프(Baoding Longer Precision Pump Co. Ltd., Hebei, China)를 이용하여 12 mL/min의 속도로 고온반응기에 투입하였고 250°C에서 15분간 반응시켰다. 또한 반응온도에 따른 구운 불고기 반응향의 향 특성 변화를 알아보기 위하여, 반응온도를 230 및 280°C로 달리하여 15분간 반응을 진행하였고, 반응온도에 따른 구운 불고기 반응향의 휘발성 향기성분의 변화를 비교분석 하였다.

Table 1. Amounts of ingredients for the production of the roasted *bulgogi* reaction flavor

Ingredient	Amount (g)
Soy sauce	8.4
Sugar	10.0
Corn syrup	3.3
Garlic powder	2.3
Onion powder	2.3
Ginger extract	0.3
Water	73.4

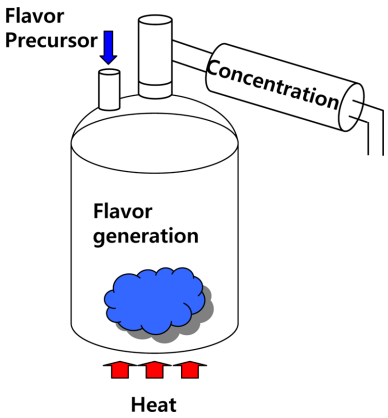

Fig. 1. High-temperature reaction apparatus.

수증기증류 및 용매 동시추출법(Simultaneous steam distillation and solvent extraction, SDE)

고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향 75 g을 1 L의 냄새가 제거된 증류수에 현탁하고 내부표준물질로 97.2 μg의 3-heptanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)을 첨가한 후 100 mL의 dichloromethane (J.T. Baker, Center Valley, WI, USA)으로 3 시간 동안 SDE 장치(Kontes, Vineland, NJ, USA)로 추출하였다. 추출액을 –20°C에서 12시간 냉동시켜 수분을 제거한 후 용매 층을 3 g anhydrous sodium sulfate (Duksan Pure Chemicals Co. Ltd., Ansan, Gyeonggi, Korea)를 통과시켜 여분의 수분을 제거하고 수분이 제거된 추출액은 질소 gas를 이용하여 500 μL까지 농축하여 분석시료로 사용하였다. 추출은 duplicate로 실시하였다.

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

SDE를 이용하여 추출한 구운 불고기 반응향의 휘발성 향기성분 동정은 Agilent 6890N GC-Agilent 5973N mass selective detector (MSD) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. Column은 DB-wax (60 m×0.25 mm×0.25 μm: J & W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였으며, 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지한 후 200°C까지 2°C/min 속도로 승온시켜 20분간 유지하였다. 인젝터 온도는 200°C, 검출기 온도는 250°C로 유지하고 이동상은 helium을 사용하였으며, 유속은 1 mL/min로 하였다. 시료는 1 μL를 취하여 GC에 주입하였다. Ionization voltage는 70 eV, 분석할 분자량의 범위(*m/z*)는 33-350으로 분석하였다. 분석은 duplicate로 실시하였다.

Gas chromatography-olfactometry (GC-O)

GC-O는 Varian 3800 (Varian Instrument Group, Walnut Creek, CA, USA)을 사용하였다. 검출기는 FID (flame ionization detector)를 사용하였고 column으로부터 분지시켜 nose cone을 이용하여 sniffing을 실시하였다. Column은 DB-wax (30 m×0.25 mm×0.25 μm: J & W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였다. 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지한 후 200°C까지 5°C/min 속도로 승온시켜 10분간 유지하였다. Injector 온도는 200°C, 검출기 온도는 250°C이며 이동상은 helium을 사용하였고 유속은 1.4 mL/min으로 하였다. 시료는 1 μL를 취하여 GC에 주입하였다. 각각의 향기성분 중 향의 상대적인 강도를 확인하기 위해 GC-O를 수행하면서 향의 강도는 1에서 7점까지로 표시하였다.

휘발성 향기성분의 동정

구운 불고기 반응향의 휘발성 향기성분 동정은 retention index (RI)(14)와 Wiley/7n mass spectral database (Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하였다(positive identification). 또한 GC-O 상에서 향기 성분이 감지된 부분과 RI를 비교하고, 문헌상의 RI와 spectrum을 비교하여 향기성분을 확인하였다.

휘발성 향기성분 정량

구운 불고기 반응향의 휘발성 향기성분 농도는 추출 시 내부표준물질로 사용한 3-heptanol의 피크면적과 동정된 휘발성 향기성분의 피크면적의 피크면적 비를 가지고 다음 식에 의해 정량하였다. 이때 피크면적 비와 함량 비의 상관계수는 1이라고 가정하였다.

$$\text{농도(ppm)} = \frac{\text{peak area ratio} \times \mu\text{g of 3-heptanol}}{\text{g of sample}}$$

결과 및 고찰

고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향의 휘발성 성분

고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향의 휘발성 성분을 SDE로 추출하고, GC-MS를 이용하여 동정하였다. 동정된 구운 불고기 반응향의 휘발성 성분은 Table 2에 나타내었다.

고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향에서는 105종의 휘발성 성분이 확인되었다. 작용기 별로 살펴보면 aldehyde류가 23종, ketone류가 17종, furan류가 14종, hydrocarbon류가 12종, alcohol류가 9종, pyrazine류가 8종, acid류가 7종, 황 함유 화합물이 7종이 동정되었으며, 이밖에 terpene, methoxy phenol 등도 동정되었다. 이 중 furfural (no. 45)이 1,782 ppm으로 가장 높은 함량을 나타내었으며, 5-methyl furfural (no. 48), phenylacetaldehyde (no. 16) 및 nonanal (no. 9)도 500 ppm 이상의 높은 함량을 나타내었다. 그 외에 2-tridecenal (no. 18), 2,3-butanedione (no. 25), 2-acetyl furan (no. 46) 및 2-furanmethanol (no. 50)도 높은 함량으로 존재하는, 구운 불고기 반응향의 중요한 휘발성 성분이었다.

Aldehyde류는 23종이 동정되었고, 이중 phenylacetaldehyde가 가장 높은 함량을 나타내었다. 구운 불고기 반응향에 존재하는 aldehyde류의 대부분은 지방족 aldehyde로 확인되었으며 그 중에서 nonanal의 함량이 가장 높았으며, 이 외에 heptanal (no. 4), octanal (no. 7), (E)-2-octenal (no. 10), undecanal (no. 15), dodecanal (no. 17) 및 2-tridecenal도 100 ppm 이상의 높은 함량을 나타내었다. 지방족 aldehyde류는 산화에 의해 생성되는 대표적인 휘발성 성분으로, 불포화지방산의 산화에 의해 생성된다(15). 구운 불고기 반응향의 전구물질로 사용한 우지의 불포화지방산이 고온 반응에 의해 산화되어 이러한 aldehyde 화합물을 생성한 것으로 생각된다. Cho 등(11)은 지방족 aldehyde가 불고기의 중요한 휘발성 화합물이라고 보고하였다. 또한 Ba 등(16)은 가열 조리한 한우의 휘발성 성분을 분석한 결과 22종의 aldehyde 화합물을 확인하였고 이들의 대부분은 지방산의 산화에 의해 생성된 지방족 aldehyde라고 보고하였다. 즉, 불고기 및 구운 소고기에서 중요한 역할을 하는 지방족 aldehyde류의 대부분은 구운 불고기 반응향에도 존재하였다.

Ketone류는 17종이 동정되었으며, 대부분 지방족 ketone류로 확인되었다. 이 중 2,3-butanedione이 145 ppm으로 가장 높은 함량을 나타내었고, 2,3-pentanedione (no. 26), 3-heptanone (no. 28)

Table 2. GC-MS identification of volatile flavor compounds of roasted *bulgogi* reaction flavors manufactured by high-temperature reaction apparatus

No[1)]	RI[2)]	Compound name	Concentration (ppm)[3)]
		Aldehyde	
1	1040	2-butenal	39.3±1.7
2	1085	hexanal	65.9±3.6
3	1132	2-pentenal	16.0±0.9
4	1189	heptanal	115.2±6.5
5	1209	3-methyl butanal	6.3±1.1
6	1222	2-hexenal	41.3±5.3
7	1293	octanal	170.9±1.2
8	1327	(E)-2-heptenal	trace
9	1400	nonanal	469.1±17.8
10	1435	(E)-2-octenal	195.9±2.1
11	1495	2,4-heptadienal	trace
12	1502	decanal	190.1±17.8
13	1527	benzaldehyde	44.3±8.5
14	1540	2-nonenal	64.4±6.9
15	1610	undecanal	140.8±13.3
16	1652	phenylacetaldehyde	785.4±63.7
17	1716	dodecanal	110.5±12.6
18	1761	2-tridecenal	303.8±73.4
19	1818	2,4-decadienal	37.1±4.8
20	1823	tridecanal	57.5±12.3
21	1928	tetradecanal	27.4±7.2
22	2034	pentadecanal	16.2±5.3
23	2139	hexadecanal	9.9±2.1
		Ketone	
24	932	3-buten-2-one	3.8±1.4
25	955	2,3-butanedione	145.3±10.5
26	1063	2,3-pentanedione	36.9±1.8
27	1128	3-penten-2-one	3.4±0.0
28	1157	3-heptanone	27.4±7.2
29	1186	2-heptanone	9.2±1.2
30	1229	4-octanone	10.2±4.2
31	1289	2-octanone	10.3±3.1
32	1371	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	12.1±6.8
33	1377	1-hydroxy-2-butanone	6.8±1.7
34	1408	4-methyl-1-pentene-3-one	trace
35	1492	2-decanone	35.9±5.8
36	1601	2-undecanone	15.5±1.4
37	1814	2-tridecanone	11.9±2.5
38	1841	3-octanone	13.5±3.1
39	2016	4-hydroxy-3-methylacetophenone	10.4±1.0
40	2025	2-pentadecanone	12.9±4.0
		Furan	
41	1136	2-butyl furan	trace
42	1235	2-pentyl furan	8.6±1.7
43	1334	2-hexyl furan	trace
44	1439	5-methyl-2(3H)-furanone	trace
45	1479	furfural	1782.6±61.3
46	1511	2-acetyl furan	209.3±10.1
47	1538	2-octyl furan	72.6±6.8
48	1586	5-methyl furfural	816.2±32.6
49	1619	2-acetyl-5-methyl furan	20.3±7.2

Table 2. continued

No[1)]	RI[2)]	Compound name	Concentration (ppm)[3)]
50	1668	2-furanmethanol	177.8±1.0
51	1685	5-methyl-2(3H)-furanone	28.2±2.5
52	1956	4-(2-furanyl)-3-buten-2-one	13.7±0.9
53	2037	5-pentyl-dihydro-2(3H)-furanone	11.9±1.5
54	2152	5-hexyl-dihydro-2(3H)-furanone	4.3±0.7
		Hydrocarbon	
55	1000	decane	30.0±1.6
56	1100	undecane	52.7±3.8
57	1144	1-undecene	46.8±3.6
58	1200	dodecane	71.2±5.1
59	1244	1-dodecene	3.2±4.6
60	1300	tridecane	35.8±13.2
61	1350	3-undecene	3.8±0.1
62	1446	tetradecene	51.8±12.9
63	1500	pentadecane	85.4±20.5
64	1700	heptadecane	13.3±4.3
65	1721	8-heptadecene	69.0±15.8
66	2074	eicosene	7.7±2.2
		Alcohol	
67	1113	2-propen-1-ol	14.7±0.5
68	1252	1-pentanol	28.9±5.1
69	1354	1-hexanol	33.1±10.1
70	1459	1-heptanol	102.6±13.5
71	1562	1-octanol	68.7±10.8
72	1663	1-nonanol	30.4± 5.4
73	1766	1-decanol	18.9±3.4
74	1869	1-undecanol	13.8±3.1
75	1992	5-methyl-1,3-benzenediol	9.6±0.8
		Pyrazine	
76	1214	pyrazine	13.7±2.7
77	1268	2-methyl pyrazine	96.0±10.8
78	1323	2,5-dimethyl pyrazine	13.4±0.9
79	1329	2,6-dimethyl pyrazine	92.4±7.7
80	1336	ethyl pyrazine	21.5±8.4
81	1347	2,3-dimethyl pyrazine	25.0±3.5
82	1386	2-ethyl-6-methyl pyrazine	2.2±3.1
83	1490	2-ethenyl-6-methyl pyrazine	2.0±0.0
		Acid	
84	1456	acetic acid	35.0±6.2
85	1542	propanoic acid	64.8±3.8
86	1743	pentanoic acid	58.5±5.1
87	1853	hexanoic acid	60.9±4.9
88	1960	heptanoic acid	66.4±10.7
89	2066	octanoic acid	84.9±28.7
90	2173	nonanoic acid	54.9±16.4
		Sulfur-containing compound	
91	1075	dimethyl disulfide	2.4±0.1
92	1122	3-methyl thiophene	trace
93	1382	dimethyl trisulfide	10.7±2.2
94	1458	allyl propyl disulfide	trace
95	1464	methional	14.2±3.0
96	1485	diallyl disulfide	8.8±1.6
97	1796	diallyl trisulfide	8.6±3.7

Table 2. continued

No[1)]	RI[2)]	Compound name	Concentration (ppm)[3)]
		Miscellaneous	
98	1305	methyl acetate	69.9±12.6
99	1621	isomaltol	31.3±5.0
100	1645	2-methoxy phenol	5.8±0.1
101	1724	zingiberine	10.2±0.0
102	1774	β-sesquiphellandrene	11.5±2.5
103	1779	α-curcumene	14.8±3.0
104	1925	δ-octalactone	28.5±2.5
105	1981	2-acetylpyrrole	15.2±1.6

[1)]Numbers correspond to those in Table 3 and 4.
[2)]Retention indices were determined on DB-wax using C8-C22 as external references.
[3)]Mean±standard deviation

및 2-decanone (no. 35)도 높은 함량을 나타내었다. 2,3-Butanedione 및 2,3-pentanedione 같은 dicarbonyl 화합물은 Maillard 반응의 α-dicarbonyl 쪼개짐에 의해 생성되는 중간 반응물질로 알려져 있으며(17), 간장, 설탕, 물엿 등에 존재하는 아미노산과 당에 의한 Maillard 반응에 의해 생성된 것으로 판단된다. 또한 대부분의 지방족 ketone류는 우지의 지방 산화에 의해 생성된 것으로 생각되어 진다.

Furan류는 14종이 동정되었고, 이 중 furfural이 가장 높은 함량을 나타내었다. 이 외에 2-acetyl furan, 5-methyl furfural 및 2-furanmethanol이 100 ppm 이상의 함량을 나타내었다. Furan 화합물은 Maillard 반응에 의해 생성되는 대표적인 화합물로서 당의 열분해에 의해 생성된다고 보고되고 있으며(4), 구운 불고기 반응향에 사용된 설탕, 물엿 등이 가열 반응에 의해 생성된 것으로 판단된다.

Hydrocarbon 및 alcohol류는 각각 12종 및 9종이 확인되었다. Pentadecane (no. 63) 및 1-heptanol (no. 70)이 중요한 휘발성 성분으로 동정되었고, 지방 산화에 의해 생성된 것으로 판단된다. Cho 등(11)은 불고기의 휘발성 화합물을 분석한 결과 10종의 지방족 hydrocarbon류를 동정하였으며, Ba 등(16)도 12종의 alcohol 및 31종의 hydrocarbon을 조리한 한우에서 동정하였으며, 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다.

Pyrazine류는 8종, acid류는 7종 그리고 황 함유 화합물은 7종이 각각 동정되었으며, 2-methyl pyrazine (no. 77), 2,6-dimethyl pyrazine (no. 79), propanoic acid (no. 85), octanoic acid (no. 89), dimethyl trisulfide (no. 93) 및 methional (no. 95)이 중요한 휘발성 성분으로 확인되었다. Pyrazine은 Maillard 반응에 의해 생성되는 대표적인 헤테로고리 화합물로서, 가열 조리한 육류(18) 및 압출성형으로 제조된 쇠고기 반응향(8)에서 중요한 향기 성분으로 보고되고 있다. Acid는 대부분의 carbonyl 화합물과 마찬가지로 지방의 산화에 의해 생성된 화합물로 판단되어지며, Ba 등(16)의 연구에서도 acetic acid 및 propanoic acid가 동정되었다. 또한 Rssner 등(19)은 Strecker 반응 중 아미노산의 분해에 의해 acetic acid와 propanoic acid 등이 생성된다고 보고하였다. 황 함유 화합물은 구운 불고기 반응향의 전구물질로 사용한 마늘 및 양파분에서 유래되어 생성된 화합물로 판단된다.

이 외에 methyl acetate (no. 98), 2-methoxy phenol (no. 100) 및 α-curcumene (no. 103)도 구운 불고기 반응향의 휘발성 성분으로 동정되었다.

Table 3. Aroma-active compounds identified from roasted *bulgogi* reaction flavor using GC-O

No[1)]	RI[2)]	compound name	Aroma description	Intensity[3)]
		Aldehyde		
1	1040	2-butenal	plastic	1
2	1085	hexanal	green	4
3	1132	2-pentenal	plastic	1
4	1189	heptanal	curcumber	2
5	1209	3-methyl butanal	plastic	2
6	1222	2-hexenal	solvent	1
7	1293	octanal	soap	4
9	1400	nonanal	green, soap	4
10	1435	(E)-2-octenal	curcumber	3
12	1502	decanal	oily	4
14	1540	2-nonenal	soap	3
15	1610	undecanal	oily	4
16	1652	phenylacetaldehyde	floral	4
17	1716	dodecanal	oily	3
19	1818	2,4-decadienal	lipid	2
		Ketone		
25	955	2,3-butanedione	burnt sugar	5
		Furan		
45	1479	furfural	nutty	5
48	1586	5-methyl furfural	burnt	4
		Pyrazine		
76	1214	pyrazine	nutty	1
77	1268	2-methyl pyrazine	nutty	3
78	1323	2,5-dimethyl pyrazine	roasted nutty	1
79	1329	2,6-dimethyl pyrazine	roasted nutty	4
80	1336	ethyl pyrazine	roasted nutty	2
81	1347	2,3-dimethyl pyrazine	roasted nutty	2
82	1386	2-ethyl-6-methyl pyrazine	roasted nutty	1
83	1490	2-ethenyl-6-methyl pyrazine	roasted nutty	1
		Acid		
84	1456	acetic acid	sour	1
85	1542	propanoic acid	sour	1
		Sulfur-containing compound		
93	1382	dimethyl trisulfide	onion	4
95	1464	methional	soy sauce	3
96	1485	diallyl disulfide	garlic	2
97	1796	diallyl trisulfide	garlic	2
		Misellaneous		
100	1645	2-methoxy phenol	smoke	3

[1)]Numbers correspond to those in Table 2 and 4.
[2)]Retention indices were determined on DB-WAX using C8-C22 as external references.
[3)]Intensity was expressed as hedonic scale (from the weakest 1 to the strongest 7).

고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향의 향 활성 성분

구운 불고기 반응향의 향미특성에 중요한 역할을 하는 향 활성 성분을 동정하기 위하여 GC-O를 행하였고, 감지된 향 활성 화합물은 Table 3에 나타내었다. 구운 불고기 반응향의 향 활성 성분은 33종이 확인되었으며, 작용기 별로 살펴보면 aldehyde류가 15종, pyrazine류가 8종, 황 함유 화합물이 4종, furan류가 2종, acid류가 2종 그리고 ketone 및 phenol 화합물이 각각 1종이 확인되었다. 구운 불고기 반응향의 향 활성 성분 중 2,3-butanedione (burnt sugar)과 furfural (nutty)이 가장 높은 강도를 나타내었으며, hexanal (green), octanal (soap), nonanal (green, soap), undecanal (oily), phenylacetaldehyde (floral), 5-methyl furfural (burnt), 2,6-dimethyl pyrazine (roasted nutty) 및 dimethyl trisulfide (onion)도 상대적으로 높은 강도를 나타내어 구운 불고기 반응향의 중요한 향 활성 성분으로 확인되었다. 2,3-Butanedione은 천연에서는 알콜 음료의 발효과정 중 또는 Maillard 반응에 의해 생성되어 버터향을 부여하는 화합물로서, 구운 불고기 반응향의 burnt note를 부여하는 중요한 향 활성 화합물로 판단된다. 주로 버터 등의 유제품에서 중요한 향 활성 화합물로 알려져 있으며(20), 압출성형으로 제조된 쇠고기 반응향(8)에서도 중요한 향 활성 화합물로 동정된 바 있다. Furfural은 구운 불고기 반응향의 고소한 향미에 기여할 것으로 생각된다.

Aldehyde류는 대부분 지방족 aldehyde로서, hexanal, octanal, nonanal 및 undecanal 등이 중요한 향 활성 화합물로 확인되었으며, oily note, 산패취 등의 향미특성을 나타내었다. 지방족 aldehyde 이외에 phenylacetaldehyde가 확인되었는데 Maillard 반응에 의해 생성되는 대표적인 화합물로 floral 계열의 향미특성을 나타내었다. Phenylacetaldehyde는 phenylalanine의 Strecker aldehyde로서(21), Ko 등(13)은 불고기의 중요한 향 활성 화합물로 보고하였다.

구운 불고기 반응향의 특징적인 향기성분으로 pyrazine류가 8종 확인되었으며, 대부분 roasted, nutty 계열의 고소한 풍미 및 구운 풍미를 나타내었다. 이러한 pyrazine은 Maillard 반응에 의해 생성되는 중요한 휘발성 성분으로, Cerny와 Grosch(22)는 구운 소고기의 중요한 향 활성 화합물이라고 보고하였다. 2,6-Dimethyl pyrazine이 가장 강한 강도를 나타내는 pyrazine 화합물로 확인되었다. Ko 등(13)은 pyrazine 화합물을 불고기의 중요한 향 활성 화합물로 동정하였으며, Cho 등(11)도 다양한 pyrazine 화합물을 불고기의 중요한 휘발성 화합물이라고 보고하였다.

황 함유 향 활성 화합물로 dimethyl trisulfide, diallyl disulfide (no. 96, garlic) 및 diallyl trisulfide (no. 97, garlic)의 sulfide 계통과 methional (roasted)이 동정되었다. Sulfide 화합물은 부재료인 마늘분 및 양파분에 존재하는 화합물로서 구운 불고기 반응향의 채소 느낌을 부여하였다. Diallyl sulfide는 *S*-(2-propenyl)-L-cysteine sulfoxide가 효소작용에 의해 분해되어 생성되는데, 이는 마늘에서만 나타나는 전구물질로서 효소작용에 의해 allyl 기를 나타내는 sulfide 화합물을 생성하게 된다(23). 또한 Maillard 반응의 대표적 황 함유 화합물인 methional은 구운 풍미 및 불고기 간장 냄새에 기여하였다. Methional은 methionine의 Strecker aldehyde로서(21) 불고기에서도 중요한 향 활성 화합물로 알려져 있다(13).

Furan류는 furfural 과 5-methyl furfural (burnt)이 확인되었다. Furfural 및 5-methyl furfural은 process flavor에서 나타나는 대표적인 화합물로 구운 냄새 및 고소한 향을 나타내며, 구운 불고기 반응향의 전구물질의 반응에 의해 생성된 것으로 판단된다.

불고기를 숯불에서 고온 조리한 느낌의 2-methoxy phenol (no. 100, smoky)도 향 활성 화합물로 동정되었다. Methoxy phenol은 lignin의 열분해에 의해 생성되는 화합물로 알려져 있다. Cho 등(12)은 조리방법에 따른 불고기의 휘발성 화합물을 비교 분석 하였는데 숯(charcoal)을 이용하여 조리한 불고기 뿐 아니라 오븐 및 pan을 이용하여 조리한 불고기에서도 확인되었는데, 이는 2-methoxy phenol이 고온조리에 의해서도 생성되며, 구운 불고기 반응향에서도 전구물질의 고온 반응에 의하여 생성되었다고 판단된다.

Table 4. Concentrations of aroma-active compounds of roasted *bulgogi* reaction flavors manufactured at different reaction temperatures

No[1)]	RI[2)]	Compound name	Concentration (ppm)[3)]		
			230°C[4)]	250°C	280°C
		Aldehyde			
1	1040	2-butenal	16.4±3.0	39.3±1.7	47.0±2.5
2	1085	hexanal	24.6±0.1	65.9±3.6	69.1±10.1
3	1132	2-pentenal	2.3±0.0	16.0±0.9	13.6±0.6
4	1189	heptanal	26.4±2.0	115.2±6.5	145.8±12.3
5	1209	3-methyl butanal	3.1±0.2	6.3±9.0	14.8±0.3
6	1222	2-hexenal	18.7±0.4	41.3±5.3	57.7±3.5
7	1293	octanal	42.9±8.4	170.9±1.2	162.1±0.7
9	1400	nonanal	133.1±2.0	469.1±17.8	567.0±5.2
10	1435	(E)-2-octenal	37.5±0.4	195.9±2.1	234.4±1.8
12	1502	decanal	85.6±4.8	190.1±17.8	204.9±29.0
14	1540	2-nonenal	40.1±11.9	64.4±6.9	82.6±4.0
15	1610	undecanal	56.3±5.8	140.8±13.3	169.8±5.1
16	1652	phenylacetaldehyde	590.2±94.7	785.4±63.7	944.1±27.2
17	1716	dodecanal	48.6±0.5	110.5±12.6	141.5±9.8
19	1818	2,4-decadienal	20.1±0.2	37.1±4.8	47.4±3.5
		Ketone			
25	955	2,3-butanedione	89.9±6.1	145.3±10.5	189.6±17.0
		Furan			
45	1479	furfural	1595.0±69.7	1782.6±61.3	2042.0±179.9
48	1586	5-methyl furfural	709.4±32.0	816.2±32.6	992.4±27.8
		Pyrazine			
76	1214	pyrazine	9.0±1.1	13.7±2.7	15.9±1.1
77	1268	2-methyl pyrazine	91.6±7.5	96.0±10.8	118.8±15.6
78	1323	2,5-dimethyl pyrazine	7.0±0.2	13.4±0.9	17.6±0.5
79	1329	2,6-dimethyl pyrazine	47.5±8.9	92.4±7.7	119.7±1.4
80	1336	ethyl pyrazine	7.0±1.0	21.5±8.4	25.7±0.4
81	1347	2,3-dimethyl pyrazine	12.9±3.2	25.0±3.5	35.3±0.9
82	1386	2-ethyl-6-methyl pyrazine	2.7±0.4	2.2±3.1	6.5±0.6
83	1490	2-ethenyl-6-methyl pyrazine	1.1±0.0	2.0±0.0	2.2±0.0
		Acid			
84	1456	acetic acid	24.8±0.7	35.0±6.2	38.1±5.7
85	1542	propanoic acid	46.9±2.9	64.8±3.8	87.8±6.7
		Sulfur-containing compound			
93	1382	dimethyl trisulfide	27.6±0.9	10.7±2.2	11.5±5.0
95	1464	methional	11.6±0.9	14.2±3.0	18.3±2.0
96	1485	diallyl disulfide	14.9±0.6	8.8±1.6	6.6±2.6
97	1796	diallyl trisulfide	16.8±1.0	8.6±3.7	7.8±2.3
		Miscellaneous			
100	1645	2-methoxy phenol	4.5±1.3	5.8±0.0	12.5±3.2

[1)]Numbers correspond to those in Table 2 and 3.
[2)]Retention indices were determined on DB-wax using C8-C22 as external references.
[3)]Mean±standard deviation
[4)]Reaction temperatures for roasted *bulgogi* reaction flavor

이 밖에 acetic acid (no. 84, sour) 및 propanoic acid (no. 85, sour) 등의 acid 화합물도 구운 불고기 반응향에서 동정되었다. 특히 propanoic acid는 식품에서 보존료로 사용되는 화합물로서, Maillard 반응 및 지방의 열분해에 의해 생성되어진 것으로 판단된다.

반응온도에 따른 구운 불고기 반응향의 향 활성 성분 변화

반응온도가 구운 불고기 반응향의 향미특성에 미치는 영향을 알아보고자 230, 250 및 280°C에서 제조한 구운 불고기 반응향의 향 활성 성분의 함량변화를 비교하였다(Table 4). 반응온도에 따른 구운 불고기 반응향의 향 활성 성분의 함량변화를 작용기별로 비교해 보면 Fig. 2와 같다.

구운 불고기 반응향의 향 활성 성분 대부분은 반응온도가 높을수록 증가하였다. 지방의 산화에 의해 생성되는 aldehyde 화합물의 함량은 반응온도의 증가로 인하여 급격한 함량의 증가를 나타내었다. 대표적인 화합물인 nonanal은 230°C에서 제조한 구운 불고기 반응향에서는 133.1 ppm 이었으나, 280°C에서는 567.0

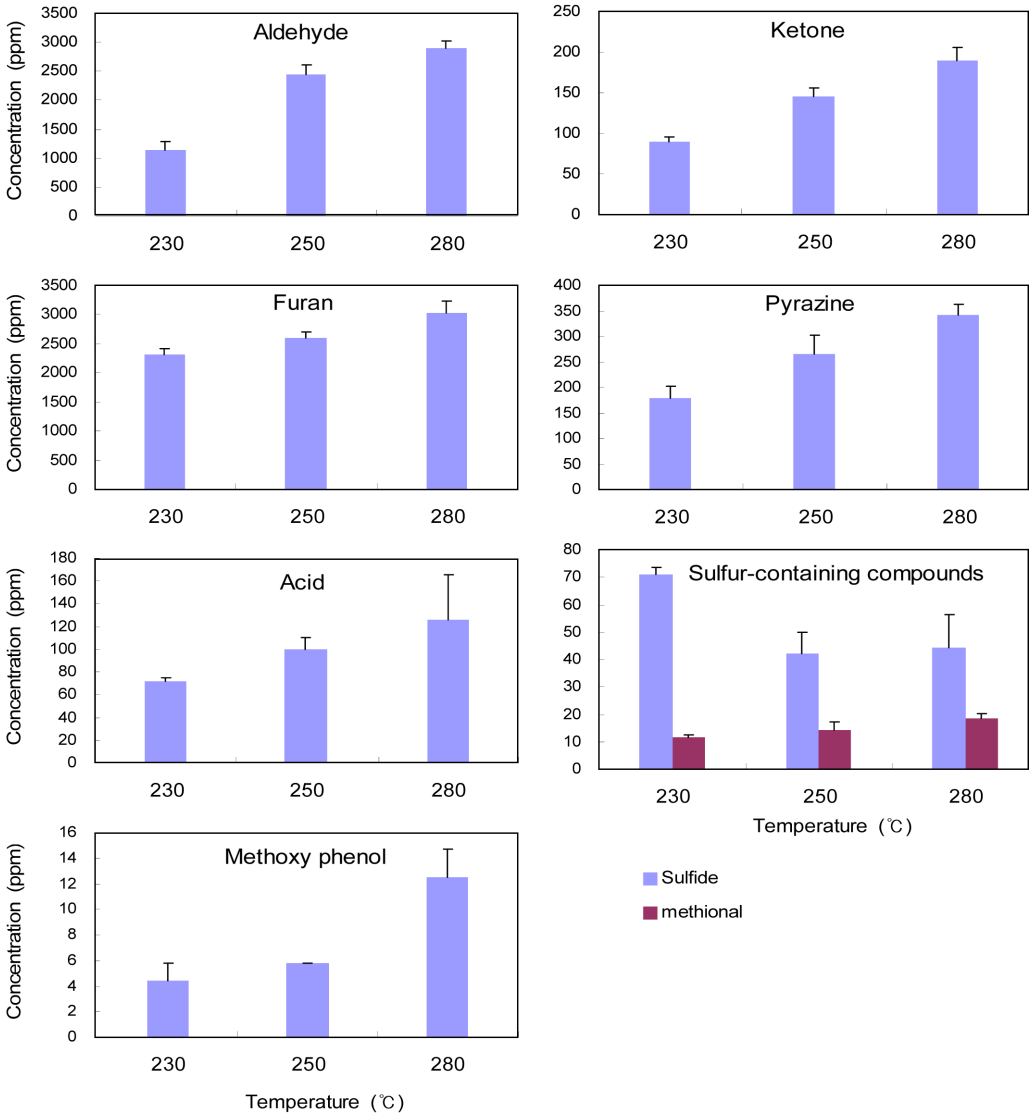

Fig. 2. Changes in aroma-active compounds of roasted *bulgogi* reaction flavors depending on reaction temperatures.

ppm으로 4.3배 증가하였다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 aldehyde 화합물의 함량은 반응온도가 높을수록 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 Maillard 반응에서 유래한 pyrazine 화합물, furan 화합물, 황 함유 화합물인 methional 및 2-methoxy phenol도 반응온도가 상승함에 따라 생성량 또한 크게 증가하였다. 대표적인 pyrazine 화합물인 2-methyl pyrazine과 2,6-dimethyl pyrazine은 230°C에서 제조한 구운 불고기 반응향에서는 91.6 ppm 및 47.5 ppm이었으나, 280°C에서는 118.8 ppm 및 119.7 ppm으로 화합물의 차이는 나타내었으나 전체적으로 증가함을 보였다. 또한 대표적인 furan 화합물인 furfural도 230°C에서 제조한 구운 불고기 반응향에서는 1,595.0 ppm이었으나, 280°C에서는 2,042.0 ppm으로 증가하였다. Jousse 등(24)은 반응온도의 증가는 Maillard 반응의 반응속도를 증가시키고, 이로 인해 반응생성물의 생성량이 증가한다고 보고하였는데, 이로 인해 pyrazine 화합물 등의 Maillard 반응생성물이 증가한 것으로 판단된다. Acid류 또한 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응온도가 높을수록 생성량이 증가하였는데, acetic acid는 24.8 ppm (230°C)에서 38.1 ppm (280°C)으로, propanoic acid는 46.9 ppm (230°C)에서 87.8 ppm (280°C)으로 증가하였다. 그러나 황 함유 화합물인 sulfide류는 반응온도가 증가함에 따라 함량이 감소하였다. 이는 Maillard 반응 및 고온 반응에 의해 반응성이 높은 sulfide 화합물이 열분해되어 감소한 결과라고 생각된다.

요 약

고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향의 향미특성을 확인하기 위하여 휘발성 성분 및 향 활성 화합물을 동정하고 반응온도에 따른 향 활성 화합물의 변화를 확인하기 위하여 수증기증류 및 용매 동시추출법(SDE)을 이용하여 휘발성 향기성분을 추출하고, gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O)를 통하여 비교 분석하였다. 고온반응기로 제조한 구운 불고기 반응향에서는 105종의 휘발성 성분이 동정되었으며, 이 중 furfural이 가장 높은 함량을 나타내었으며, 5-methyl furfural, phenylacetaldehyde 및 nonanal 등이 구운 불고기 반응향에 중요한 휘발성 성분으로 확인되었다. 또한 GC-MS-O를 통해 향 활성 성분을 분석한 결과 33종이 동정되었으며, 2,3-butanedione과 furfural이 중요한 향 활성 화합물로 밝혀졌다. Hexanal, octanal, nonanal,

undecanal, phenylacetaldehyde, 5-methyl furfural, 2,6-dimethyl pyrazine 및 dimethyl trisulfide도 구운 불고기 반응향의 향미특성에 중요한 역할을 하는 향 활성 성분으로 확인되었다. 반응온도에 따른 향 활성성분을 비교분석한 결과, 반응온도가 증가할수록 향 활성 성분도 증가하였으나, sulfide 화합물은 반응온도가 증가함에 따라 감소하였다.

References

1. Manley CH. Process flavor. pp. 139-154. In: Source Book of Flavors. Reineccius GR (ed). Chapman & Hall, New York, NY, USA (1994)
2. Manley CH, Ahmedi S. The development of process flavors. Trends Food Sci. Tech. 6: 46-51 (1995)
3. Manley CH. Process flavors and precursor systems: commercial preparation and use. pp. 16-25. In: Thermally Generated Flavors: Maillard, Microwave, and Extrusion Processes. Parliment TH, Morello MJ, McGorrin RJ (eds). American Chemical Society, Washington, DC, USA (1994)
4. Manley CH, Choudhury BH, Mazeiko P. Thermal process flavorings. pp. 283-322. In: Food Flavorings. Ashurst PR (ed). Aspen Publishers, Gaithersburg, ML, USA (1999)
5. Camire ME, Belbez EO. Flavor formation during extrusion cooking. Cereal Food. World 41: 734-736 (1996)
6. Izzo HEV, Ho CHT. Ammonia affects Maillard chemistry of an extruded autolyzed yeast extract: Pyrazine aroma generation and brown color formation. J. Food Sci. 57: 657-659 (1992)
7. Kim KW, Baek HH. Development of a burnt beef flavor by reaction flavor technology. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 1045-1052 (2003)
8. Baek HH, Kim CJ, Ahn BH, Nam HS, Cadwallader KR. Aroma extract dilution analysis of a beeflike process flavor from extruded enzyme-hydrolyzed soybean protein. J. Agr. Food Chem. 49: 790-793 (2001)
9. Kim KW, Seo WH, Baek HH. Identification of characteristic aroma-active compounds from burnt beef reaction flavor manufactured by extrusion. Korean J. Food Sci. Technol. 38: 621-627 (2006)
10. Kang IH. Taste of Korea. Daehan Textbook Co., Seoul, Korea. pp. 178-179 (1987)
11. Cho IH, Kim TH, Kim Cho SM, Lee HJ, Kim YS. Analysis of volatile compounds in *bulgogi*. Food Sci. Biotechnol. 11: 303-309 (2002)
12. Cho IH, Lee HJ, Kim YS. Analysis of volatile compounds in *bulgogi* prepared by different heating procedures. Food Sci. Biotechnol. 14: 428-432 (2005)
13. Ko HS, Kim TH, Cho IH, Yang JY, Kim YS, Lee HJ. Aroma active compounds of *bulgogi*. J. Food Sci. 70: c517-c522 (2005)
14. van den Dool H, Kratz PD. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. J. Chromatogr. A 11: 463-471 (1963)
15. Ho CT, Chen Q. Lipids in food flavors: an overview. Vol. 558, pp. 2-18. In: Lipids in Food Flavors. Ho CT, Hartman TG (eds). ACS Symposium Series, New York, NY, USA (1994)
16. Ba HV, Oliveros MC, Ryu KS, Hwang IH. Development of analysis condition and detection of volatile compounds from cooked *hanwoo* beef by SPME-GC/MS analysis. Korean J. Food Sci. An. 30: 73-86 (2010)
17. Tressl R, Rewicki D. Heat generated flavors and precursors. pp. 305-325. In: Flavor Chemistry: Thirty Years of Progress. Teranishi R, Wick EL, Hornstein I (eds). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY, USA (1999)
18. Mottram DS. The chemistry of meat flavor. pp. 5-26. In: Flavor of Meat, Meat Products and Seafood. Shahidi F (ed). Blackie Academic & Professional, London, UK (1998)
19. Rssner J, Veliöek J, Pudil F, Davidek J. Strecker degradation products of aspartic and glutamic acids and their amides. Czech J. Food Sci. 19: 41-45 (2001)
20. Schrader J. Microbial flavor production. Vol. 558, pp. 507-574. In: Flavors and Fragrances. Berger RG (ed). Springer, New York, NY, USA (2007)
21. Weenen H, Van Der Van JGM. The formation of Strecker aldehydes. Vol. 558, pp. 183-195. In: Aroma Active Compounds in Foods. Takaoka GR, Gntert M, Engel KH (eds). ACS Symposium Series, New York, NY, USA (2001)
22. Cerny C, Grosch W. Evaluation of potent odorants in roasted beef by aroma extract dilution analysis. Z. Lebensm. Unters. For. 194: 322-325 (1992)
23. Lindsay RC. Flavors. pp. 723-765. In: Food Chemistry. Fennema OR (ed). Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA (1996)
24. Jousse F, Jongen T, Agterof W, Russell S, Braat P. Simplified kinetic scheme of flavor formation by the Maillard reaction. J. Food Sci. 67: 2534-2542 (2002)