

피등어꼐뚜기의 煮熟臭에 관한 研究

李應昊* · 小泉千秋** · 野中順三九**

VOLATILE CONSTITUENTS OF COOKED SQUID

Eung-Ho LEE*, Chiaki KOIZUMI** and Junsaku NONAKA**

In this study, gas chromatographic analysis was carried out on volatile constituents of cooked squid for the object of obtaining information on the characteristic flavor of the cooked squid meat. The results obtained are as follows;

- 1) Methanol was the most effective solvent for the extraction of volatile constituents of squid meat.
- 2) Twenty five and thirty two peaks were detected from the condensate collected in cold traps which were immersed in ice water and dry ice-acetone, respectively. In these compounds, five kinds of volatile organic acids such as acetic acid, butyric acid, iso-valeric acid, valeric acid, and caproic acid were identified.
- 3) Eleven peaks were detected from the head space vapor collected in cold trap which is immersed in liquid nitrogen. Volatile amines identified in these components are as follows; methylamine, trimethylamine, dimethylamine, ethylamine, and iso-propylamine.

緒 言

생선을 利用·加工할 때 魚臭問題를 고려하지 不能하다. 피등어꼐뚜기는 冷凍고기꼐뚜로써 魚肉소시지 등으로 加工할 때 피등어꼐뚜기 特有의 煮熟臭가 問題가 된다. 이 피등어꼐뚜기를 加熱加工할 때 發生하는 臭氣를 除去할 目的으로 우선 Nonaka 등(1975)의 fish sance에 관한 報告를 참고로하여 피등어꼐뚜기 煮熟臭에 관한 實驗을 하였다.

材料 및 方法

1. 材料

體重이 平均 325g 정도되는 新鮮한 피등어꼐뚜기, *Ommastrepe sloani pacificus* 를 魚市場에서 購入하여 試料로 使用하였다.

2. 臭氣除去試驗

試料의 內臟 및 足部를 除去하고 나머지部分을 脫

皮한 다음 chopper로써 細切하였다. 細切肉 30g을 取하여 水, 70% methanol, 70% ethanol, 70% n-propanol, chloroform-methanol(2:1, v/v) 등의 各種 溶媒를 각각 200ml 加하여 homogenizer 로써 均化한 後 遠心分離(2000rpm, 20min)하여 上層液을 除去하였다. 이 操作을 2回 反復하여 殘渣를 取하였다. 이 抽出殘渣를 rotary evaporator 로써 溶劑를 完全히 除去한 다음 三角플라스크에 넣고 마개를 닫아 -78°C에서 凍結貯藏하였다.

이 抽出殘渣를 넣은 三角플라스크에 生肉狀態와 같이 되도록 水를 加하여 솜마개를 하고 그 위에 알미늄 foil을 덮어 씌워서 加壓솜에 넣어 100°C에서 30分間 加熱한 後 官能檢査를 實施하였다. 이때 對照區로서는 피등어꼐뚜기 生肉을 細切한 것을 使用하였다.

3. 臭氣成分抽出

臭氣除去試驗 結果 臭氣가 가장 잘 除去되는 溶媒를 使用하여 臭氣成分을 多量 抽出하였다. 細切肉 150g을 大型 homogenizer에 넣어 99.5% methanol

* 釜山水産大學 食品工學科 Dept. of Food Sci. and Technol., National Fisheries Univ. of Busan

** 東京水産大學 食品生産化學科 Dept. of Food Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Fisheries, Japan

300ml 를 넣어 均質化시킨 다음 5分間 교반 抽出하여 遠心分離하고 上層液을 따로 모았다. 殘渣에는 다시 methanol 300ml 를 넣어 같은 方法으로 抽出 遠心分離하여 上層液을 같이 합했다. 殘渣에는 다시 methanol 250ml 를 넣어 같은 方法으로 抽出 하여 上層液을 모두 합하였다. 이와같은 方法으로 피둥어 팔뚜기肉 6kg 를 抽出하여 rotary evaporator 로써 methanol 을 蒸發시켜 -78°C 凍結庫에 貯藏하였다.

4. 臭氣成分 捕集

methanol 抽出後 methanol 을 除去한 것을 丸底三口플라스크에 넣어 솜마개를 하고 그 위에 알루미늄 foil 을 씌워 加壓술에서 100°C , 30分間 加熱處理하여 Fig.1 과 같은 裝置를 使用하여 臭氣成分을 捕集하였다. 水槽의 溫度는 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ 에서 6時間, 그後 溫度를 50°C 까지 上昇시켜서 2時間동안 窒素를 통하면서(水銀柱差 4mm) 臭氣成分을 捕集하였다.

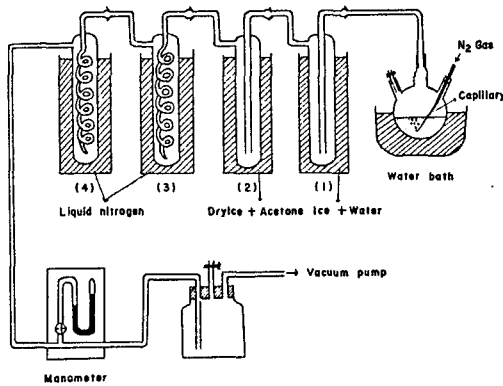


Fig.1. Apparatus for the collection of volatile constituents of cooked squid meat.

trap(2)의 管子 凍結하여 막힐 때는 trap管을 解凍시켜 50ml 三角플라스크에 모았다. 捕集操作이 끝나면 trap(1), trap(2) 는 각각 마개있는 三角플라스크에 모아 密封하여 -78°C 凍結庫에 貯藏하였고 trap(3) 과 trap(4)는 각각 양쪽 管口를 封한 다음 그대로 -78°C 凍結庫에 貯藏하였다.

trap(1)과 trap(2)에서 捕集한 것은 亞硝酸으로 飽和시킨 後 小型分液알대기를 利用하여 再精製한 에틸에민을 原液의 약 0.7 倍 정도 加하여, 세

계 약 80~100 回 振盪시킨 다음 에틸층을 分取하였다. 이 操作을 3回 反復하여 에틸층을 모아 無水醋酸 소오다로써 약 3 時間 脫水하여 小型三角플라스크에 넣고 마개를 하여 -78°C 凍結庫에 貯藏하였다. 이것을 40°C 水槽上에서 에틸蒸溜裝置를 써서 에틸만을 蒸發시키고 GLC 用 試料로 하였다. trap(3)과 trap(4)는 trap 속의 가스를 바로 GLC 用 試料로 하였다.

5. GLC 條件

Table 1 과 같은 條件에서 實施하였고 島津 6AH 型을 使用하였다.

結果 및 考察

1. 溶劑抽出에 의한 臭氣除去

各種 溶劑로써 臭氣成分을 抽出한 殘渣를 rotary evaporator 로써 溶劑를 완전히 蒸發시킨 後 高壓술에서 100°C , 30分間 加熱處理하여 官能檢査를 實施한 結果 피둥어팔뚜기 特有的 蒸餾臭가 잘 除去되는

Table 1. Operation conditions for GLC

(1) Carbowax 20M

Column	3m×3mm i. d. (glass)
N ₂ flow rate	15ml/min.
Column temp.	70~210°C
Program rate	2°C/min.
Detect. temp.	250°C
Chart speed	5mm/min.
(Fr-1, Fr-2, Fr-3)	

(2) 5% Therman 1000+H₃PO₃ (0.5%)

Column	3m×3mm i. d. (glass)
N ₂ flow rate	15ml/min.
Column temp.	100~180°C
Program rate	2°C/min.
Detect. temp.	250°C
Chart speed	5mm/min.
(Fr-1, Fr-2)	

(3) Cetylalcohol+20% KOH (Amine)

Column	3m×3mm i. d. (glass)
N ₂ flow rate	15ml/min.
Initial temp.	52°C
Final temp.	80°C
Detect. temp.	100°C
Chart speed	5mm/min.
(Fr-3, Fr-4)	

順序는 다음과 같았다. 즉 常溫에서 抽出했을 경우 methanol과 물이 가장 抽出效果가 좋았고 다음이 ethanol(常溫 및 80°C) 抽出, propyl alcohol(常溫 및 80°C) 抽出이고 chloroform-methanol이 가장 抽出效果가 적었다.

이와 같은 結果로 보아 피둥어꼴뚜기 蒸熟臭의 前驅物質은 alcohol 또는 水可溶性成分이라고 推測된다. 그런데 물로써 抽出했을 경우 水溶性蛋白質이 많이 溶出되어 이것을 除去하기 어려웠기 때문에 methanol로써 抽出하기로 하였다.

2. 蒸熟臭成分의 同定

methanol로써 피둥어꼴뚜기肉의 臭氣成分을 抽出하여, 이 抽出物을 rotary evaporator로써 溶劑를 除去하고 加壓솥을 利用하여 100°C에서 30分間 熱處理한 다음 Fig. 1과 같은 臭氣成分捕集裝置로써 臭氣成分을 捕集한 結果 trap(1) 및 trap(2)에서 量的으로 많이 捕集되었다. trap(2)의 경우 물이 凍結되어 窒素가스 通氣管이 막혔을 경우에는 解凍시켜 捕集하였다. trap(3) 및 trap(4)는 最後에 裝置를 液体窒素단지에서 꺼집어 내어 연결부를 헹때 순간적으로 一部는 窒素와 함께 放出되는 것을 피할 수 없었다. trap(3)의 coil管은 密閉하여 -78°C 凍結庫에 貯藏한 結果 結晶이 생겨 있었다.

Carbowax 20M를 利用한 GLC chromatogram을 보면 trap(1)에서 捕集한 fraction(1)은 Fig. 2와 같이 23個 peak, trap(2)에서 捕集한 fraction(2)는 Fig. 3과 같이 27個 peak, trap(3)에서 捕集한 fraction(3)은 Fig. 4와 같이 10個의 peak가 각각 檢出되었다.

5% Therman 1000+H₃PO₄(5~0.5%)를 使用한 GLC chromatogram을 보면 fraction(1)은 Fig. 5와 같이 25個 peak, fraction(2)는 Fig. 6과 같이 32個의 peak가 각각 檢出되었다.

揮發酸標準物質의 retention time(Fig. 7)과 Fig. 6의 retention time을 比較한 結果 acetic acid(peak No. 7) butyric acid(peak No. 13), iso-valeric acid(peak No. 14), valeric acid(peak No. 16), caproic acid(peak No. 20)를 同定할 수가 있었다.

Cetylalcohol+20% KOH를 使用한 GLC chromatogram을 보면 trap(3)의 head space gas(fraction 3)는 Fig. 8, Fig. 10과 같이 9~11個의 peak가 檢出되었다. 揮發性아민標準物質의 retention time(Fig. 9)과 Fig. 8 및 Fig. 10의 retention time을 比較한 結果 monomethylamine(peak No. 3), trimethylamine(peak No. 4), dimethylamine(peak No. 5), ethylamine(peak No. 6), isopropylamine(peak No. 9)을 同定할 수 있었다. fraction 4는

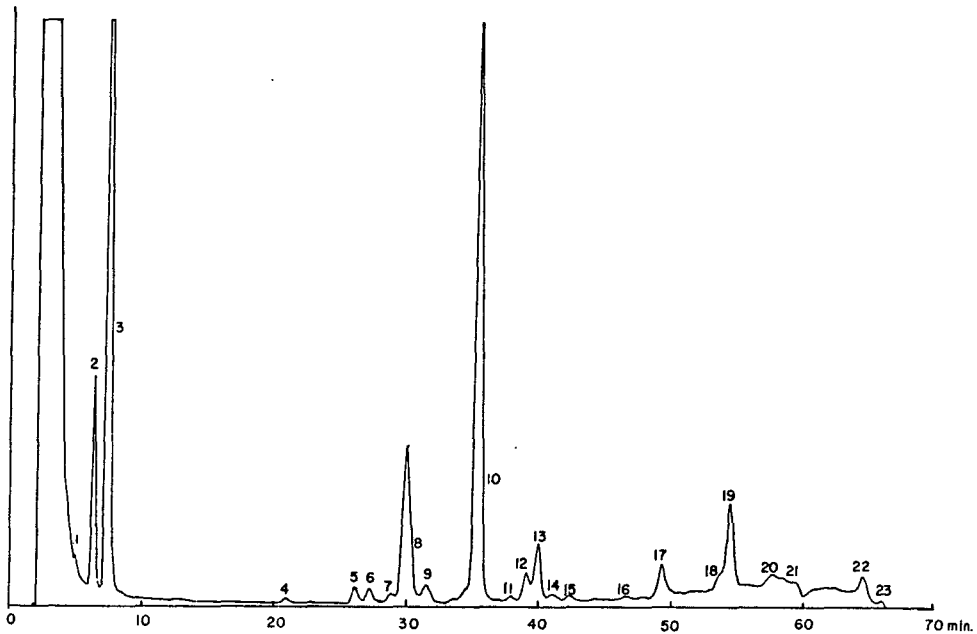


Fig. 2. Gas chromatograms of volatile constituents of cooked squid on Carbowax 20M at 70~210°C (Fraction 1).

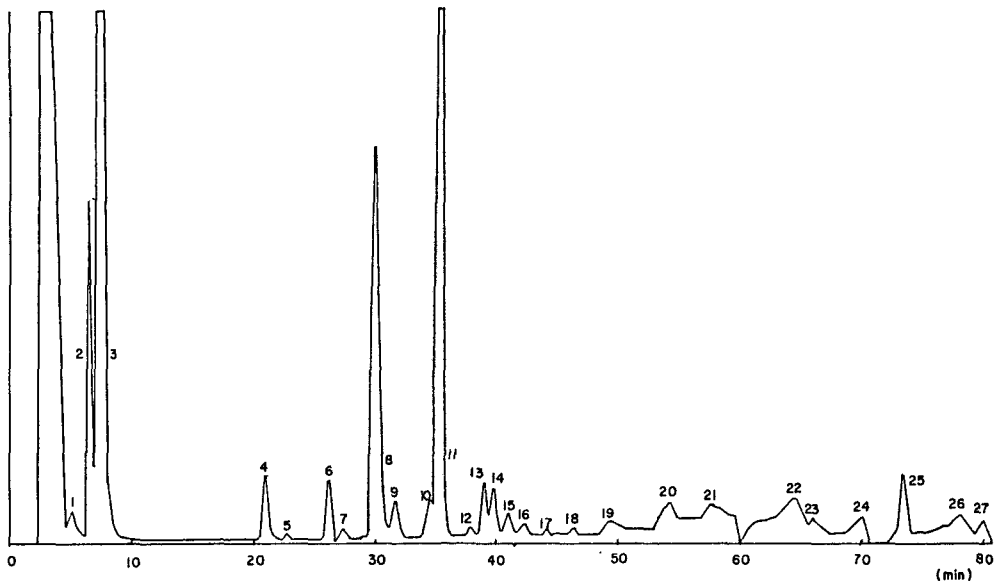


Fig. 3. Gas chromatograms of volatile constituent of cooked squid on Carbowax 20M at 70~210°C (Fraction 2).

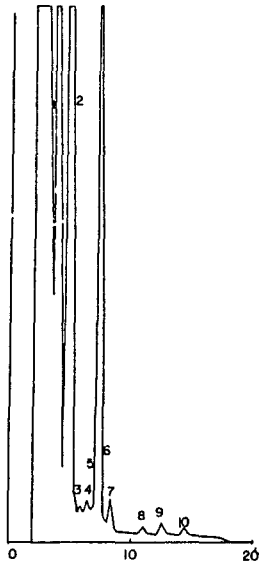


Fig. 4. Gas chromatograms of volatile constituent of cooked squid on Carbowax 20M at 70~210°C (Fraction 3).

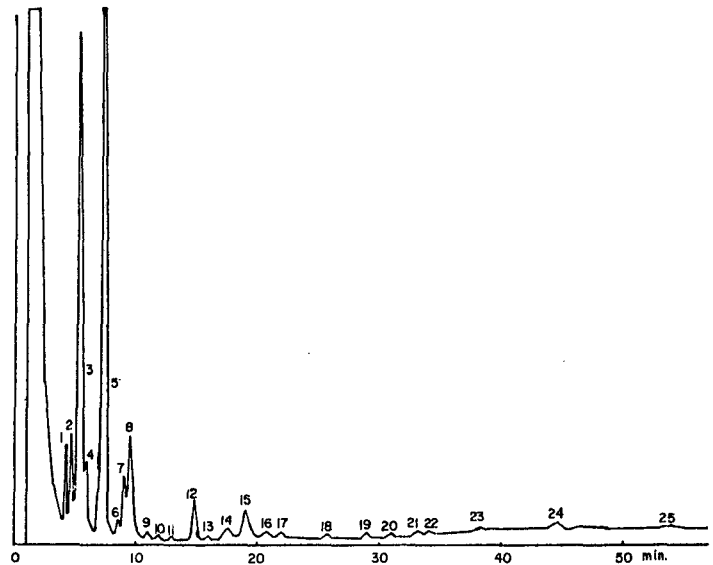


Fig. 5. Gas chromatograms of volatile constituents of cooked squid on 5% Therman 1000+H₃PO₃ at 100~180°C (Fraction 1).

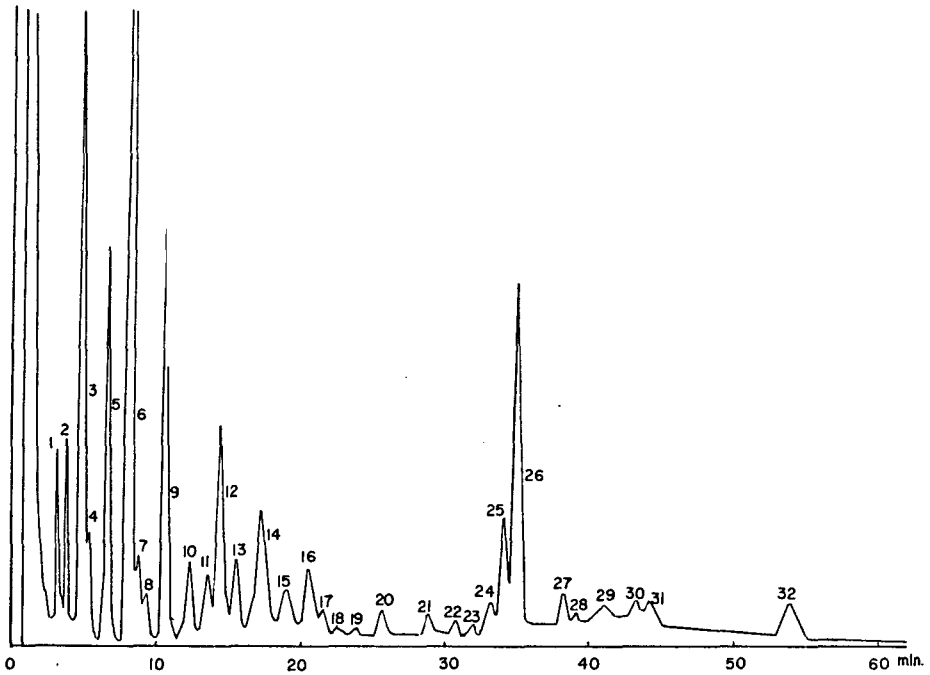


Fig. 6. Gas chromatograms of volatile constituents of cooked squid on 5% Therman 1000+ H_3PO_3 at 100~180°C (Fraction 2).
(7) acetic acid, (13) butyric acid, (14) isovaleric acid, (16) valeric acid, (20) caproic acid.

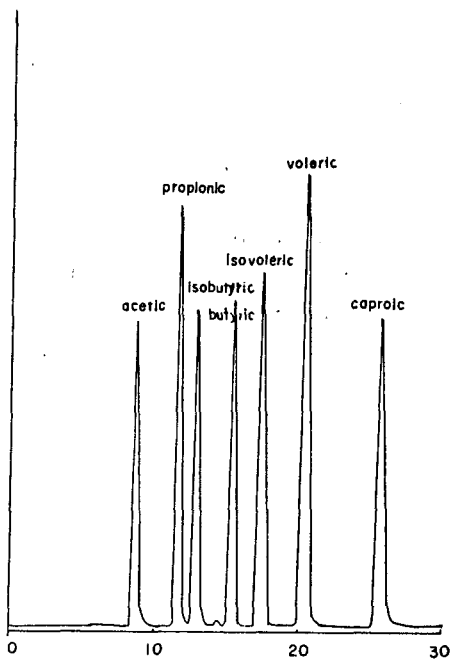


Fig. 7. Gas chromatograms of authentic volatile acids on 5% Therman 1000+ H_3PO_3 at 100~180°C.

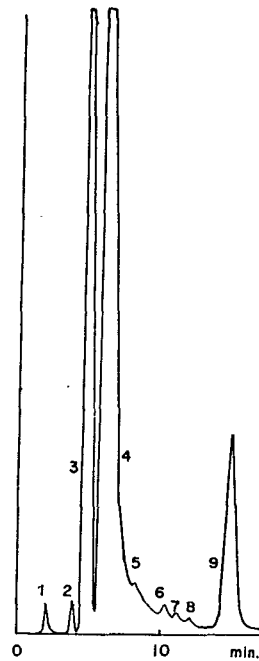


Fig. 8. Gas chromatograms of volatile amines of cooked squid on Cetylalcohol+20% KOH at 52°C (Fraction 3).
(3) MA, (4) TMA, (5) DMA, (6) EA

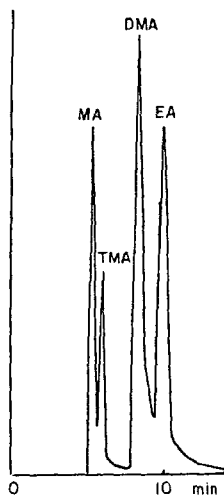


Fig. 9. Gas chromatograms of authentic volatile amines on Cetylalcohol +20% KOH at 52°C.

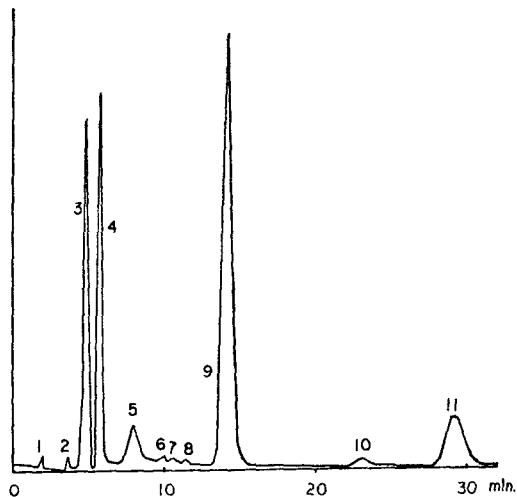


Fig. 10. Gas chromatograms of volatile amines of cooked squid on Cetylalcohol+20% KOH at 52°C (Fraction 3). (3) MA, (4) TMA, (5) DMA, (6) EA, (9) iso-PA

fraction 3 과 chromatogram 은 같았으나 量이 적었다. 상세한 것은 앞으로 gas chromatography 및 mass spectrometry 로 分析해야 겠지만 우선 短報로서 報告한다.

要 約

피둥어꼴뚜기를 加熱加工할 때 發生하는 臭氣를 除去할 目的으로 臭氣成分을 gas chromatography로 分析한 것을 短報로서 要約하면 다음과 같다.

1. 피둥어꼴뚜기 臭氣成分 抽出에는 methanol이 가장 適合하였다.

2. 氷水trap에서 25個 peak, dry ice-acetone trap에서 32個 peak가 檢出되었고, 그 중 acetic

acid, butyric acid, iso-valeric acid, valeric acid, caproic acid 등 5成分을 同定하였다.

3. 液体窒素 trap의 head space vapor에서 11個 peak가 檢出되었고, 그 중 methylamine, trimethylamine, dimethylamine, ethylamine, iso-propylamine 등 5成分을 同定하였다.

文 献

- Nonaka, J., Le thi Minh Dieu and C. Chiaki (1975): Studies on volatile constituents of fish sauces, Nuoc-Mam and Shottsuru. J. Tokyo Univ. Fish. 62(1), 1-10.