

## 유기산에 의한 조개젓 비린내 억제효과에 관한 연구

이 영은 · 이 혜수  
서울대학교 식품영양학과  
(1981년 5월 25일 수리)

### Effect of Organic Acids on Suppression of Fishy Odor in Salted Clam Pickle

Young Eun Lee and Hei Soo Rhee

Department of Food and Nutrition, Seoul National University, Seoul 151

(Received May 25, 1981)

#### Abstract

To investigate the effect of organic acids on suppression of fishy odor, the change of the odor and the remaining amount of trimethylamine (TMA), selected as the representative component of fishy odor in clam pickle (15.5% NaCl) were examined by sensory evaluation and gas chromatography.

The fishy odor linearly decreased as the amount of vinegar increased at  $\alpha=0.01$ , but there was no significant difference of fishness score for the changes of storage period and kinds of acid. Overall acceptability score was found to be the best when 8 ml vinegar added to 100 g clam pickle. The remaining amount of TMA showed the tendency to decrease as the amount of acetic acid and storage time increased and kinds of acid were changed in order of acetic, malic and citric acid. However when 4  $\mu\text{l/ml}$  acetic acid (=8 ml vinegar/100 g clam pickle) was added, the percentage of the remaining amount of TMA showed little decrease from about 95% for 72 hours of storage time. From the results of sensory evaluation and gas chromatography, it was considered that acids have the effect on suppression of fishy odor by producing non-volatile salts by combining with TMA chemically and that the effect of acids on suppression of fishy odor is mainly due to the masking effect at the concentration commonly used.

#### 서 론

어류의 냄새는 생선이 가지고 있는 자연적인 냄새, 사후 세균에 의한 부패과정에서 생기는 냄새, 그리고 생선유의 불포화 지방산의 산화물에 의한 냄새등 복합적인 것이다<sup>(1)</sup>.

어깨류에는 냄새가 없는 트리메틸아민 산화물(trimethylamine oxide, TMAO)가 존재하는데 사후 미생물들의 효소와 화학반응에 의해 이 물질이 환원되어 트

리메틸아민(trimethylamine, TMA)으로 변하여 비린내를 낸다<sup>(2~4)</sup>. 이제까지 TMA에 관한 연구로는 어류의 신선도를 판정하기 위한 목적으로 주로 저장중 TMA 함량을 측정하는 것은 많았지만, 향신료에 의한 TMA 냄새 억제 효과에 관한 연구는 미미한 편이다. Kikuchi 등<sup>(5,6)</sup>과 Niwa 등<sup>(7)</sup>은 향신료의 정유(essential oil)와 TMA와의 반응성을 연구하였으며, 장 등<sup>(8)</sup>은 식초와 생강 정유의 고등어 비린내 억제효과에 관하여 연구 보고하였다.

것같은 독특한 풍미를 지닌 우리나라의 저장성 발효

식품임에도 불구하고 이에 대한 연구는 일반성분이나 정미성분을 정성적으로 확인 또는 정량하였을 뿐 것 종류의 비린내 억제효과에 관한 연구는 건무한 편이다.

본 논문에서는 조개젓을 양념할 때 유기산에 의한 비린내 억제효과를 관능검사와 가스 크로마토그래피에 의해 TMA량을 측정함으로써 알아보고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재 료

1979년 봄에 바지락(*Tapes japonica*)으로 담근 숙성기간이 15개월 이상되는 조개녹젓을 노량진 수산시장에서 구입하여 냉장고에 보관하면서 시료로 사용하 관능검사

식초 첨가량 및 저장기간에 따라서, 또한 첨가하는 산의 종류에 따라서 조개젓 무침의 비린내 정도가 감지할 수 있을 정도로 다른지 여부를 결정하기 위하여 관능검사를 실시하였다.

조개젓 무침이 조리법(recipe) 변화된 처리로 하고, 평가자를 block으로 하여 2회 block 반복 실험을 행하였다<sup>(9)</sup>.

평가자는 서울대학교 식품영양학과 대학원생 12명을 선택하여 일정기간 훈련을 거친후 조개젓 무침의 비린내 정도, 신장도, overall acceptability 등 3가지 항목에 대해서는 7단계로 구분하여 7점 만점으로 하고, 이상 풍미(off-flavor)의 존재 여부 및 그 정도에 대해서는 5단계로 구분하여 5점 만점으로 한 scalar scoring test를 실시하였다. 평가자의 특이한 기호에 따른 실험 오차를 줄이기 위하여, 미리 질문지 조사를 실시하여 비린내이나 신맛을 극단으로 싫어하거나 좋아하는 평가자는 본 실험의 관능검사에서 제외시켰다. 실험오차를 줄이기 위하여<sup>(10,11)</sup>, 칸막이를 사용하였으며, 시료는 다른 양념들의 효과를 막기 위하여 조개녹젓에 식초만을 첨가하여 준비하였으며 같은 용기(foil cup)에 담아 미각이 예민한 오후 3시에 검사를 실시하였다. 젓갈은 워낙 고염도 식품이므로 각 시료를 시험하는 사이에 실온의 물로 입안을 헹구도록 하였으며, 2회 반복 사이에 carrier로써 찬밥을 사용하였다. 시료의 제시순서는 2회 반복 중 부분적으로 균형을 이루도록 하였으며 시료는 3자리 임의의 수로써 식별하도록 하였다<sup>(12)</sup>.

가. 식초첨가량에 따른 변화

조개녹젓 100g당 총산도가 6.5~7%인 식초의 첨가량을 0, 2, 5, 8 및 10 ml의 5가지 수준으로 변화시켜 검사하였다.

나. 저장기간에 따른 변화

조개녹젓 100g당 식초 8 ml씩을 첨가하고, 저장기간

을 0, 1, 2, 4 및 7일 등 5수준으로 변화시켜 검사하였다.

다. 유기산의 종류에 따른 변화

조개녹젓 100g에 1M 아세트산(acetic acid, 6%) 8 ml와 총산도가 같도록 1M의 말산(malic acid) 및 시트르산(citric acid)를 첨가하여 검사하였다.

트리메틸아민의 정량

TMA의 정량은 평균 회수율이 98% 이상인 Nonaka 등<sup>(13)</sup>의 방법을 약간 변형시켜 실시하였다. 이때 가스 크로마토그래피에 의한 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Instrument conditions for gas chromatography analysis

Instrument	Yanaco gas chromatograph, Model G 80
Column	Glass column(2m×3mm I.D.)
Packing material	20% Cetylalcohol+2% KOH on Chromosorb P(A/W DMCS (100/120 mesh))
Column temperature	52°C
Injection port temp.	140°C
Flow rate: He	22.5 ml/min
H <sub>2</sub>	0.5 kg/cm
Air	1.4 l/min
Sensitivity	4×10
Chart speed	1 cm/min

### 산과 메틸아민과의 반응성 측정

가. 아세트산 첨가량에 따른 TMA량의 변화

TMA추출액 1 ml에 6% 아세트산 4, 40, 60, 80, 100 및 120 μl를 증류수로 희석하여 1 ml로 만든 용액을 가한 후 밀봉한 뒤 흔들어 주면서 실온에 20분간 방치하고, 10분간 냉장고에서 정지한 후 가스 크로마토그래피에 의하여 분석하였다.

나. 저장기간에 따른 TMA량의 변화

TMA추출액 1 ml와 6% 아세트산 희석용액 40 μl/ml와 4 μl/ml를 각각 1 ml씩 혼합한 후 위와 동일하게 처리하여 시간별로 가스 크로마토그래피에 의하여 분석하였다.

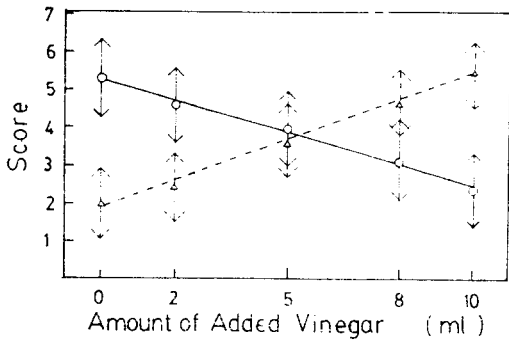
다. 산의 종류에 따른 TMA량의 변화

TMA추출액 1 ml와 6% 아세트산 희석용액 40 μl/ml와 총산도가 같도록 말산 및 시트르산의 희석용액을 각각 1 ml씩 혼합한 후 위와 동일하게 처리하여 가스 크로마토그래피에 의하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 관능검사

가. 식초 첨가량에 따른 변화



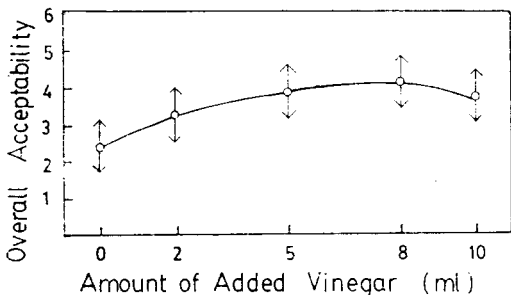
**Fig. 1. Effect of addition of vinegar on fishness and sourness**  
 —○—, fishness; —△—, sourness

비린내에 대하여 분산분석을 행하고 유의도 검정을 한 결과 처리들 사이에 매우 유의적인 차이가 있었다 ( $\alpha=0.01$ ). 즉, 조개젓 무침에서 식초 첨가량을 변화 시킴에 따라 감지할 수 있는 비린내 정도에는 차이가 있었다. 따라서 처리의 각 수준에서 모평균을 추정하여 구간 추정법<sup>(14)</sup>에 의하여 비린내 억제효과의 경향을 살펴본 결과 Fig. 1에서와 같이 조개젓 무침에 첨가량을 증가시키면서 실험을 행한 범위 내에서는 비린내 강도는 직선적으로 감소하였다.

반복 사이에 유의적인 차이가 있어 ( $\alpha=0.05$ ), 분산성분을 추정한 결과 12%이었다. 이는 조개젓의 염도가 15.5%로 매우 짜서 평가자들이 미미한 비린내 정도의 차이를 구별할 때 혼란을 준 데 기인한다고 생각된다.

신맛의 정도에 대해서도 매우 유의적인 차이가 있어 ( $\alpha=0.01$ ), 식초 첨가량이 증가함에 따라 실험을 행한 범위 내에서는 신맛을 느끼는 정도는 직선적으로 증가하였다(Fig. 1).

Overall acceptability도 매우 유의적인 차이가 있어 ( $\alpha=0.01$ ), 실험을 행한 범위 내에서는 조개젓 100g 당 식초를 8ml 첨가하였을 때 가장 적당하다고 느끼



**Fig. 2. Effect of addition of vinegar on overall acceptability score**

는 것으로 나타났다(Fig. 2). 이 결과로 부러 모든 실험여건의 신의 첨가량을 조절하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 식초를 8ml 첨가하였을 때 신맛을 느끼는 정도가 비린내를 느끼는 정도보다 약간 컸는데 이는 평가자들이 신맛을 선호하는 경향이 있다는 것과 신맛이 비린내를 압도할 때 적당하다고 느낀다는 것을 보여준다.

나. 저장기간에 따른 변화

분산분석 결과 저장기간을 변화시키기도 하되, 신맛, overall acceptability에 대한 유의적인 차이가 없었다.

다. 산의 종류에 따른 변화

분산분석 결과 산의 종류를 아세트산, 말산 및 시트르산 등으로 변화시켰을 때 비린내 정도와 overall acceptability에 대해서는 유의적인 차이가 없었으나, 신맛에 대해서는 매우 유의적인 차이가 있었다( $\alpha=0.01$ ). 아세트산과 말산에 비해 시트르산이 더 시게 느껴지는 것은 이들 3종류의 산들의 총산도가 모두 같으므로 시트르산이 다른 산들에 비해 쓰는듯한 느낌이 더 강한데 기인하는 것 같다.

산과 메틸아민과의 반응성

가. 아세트산 첨가량에 따른 TMA량의 변화

조개젓의 TMA추출액에 6% 아세트산의 첨가량을 달리하여 TMA량을 비교한 결과는 Table 2와 같다.

본 실험에 사용된 조개젓의 TMA-N 함량은 5.9 mg%, TMA함량은 24.8 mg%이었다. 이는 생선에서 TMA함량이 3 mg% 이상이면 냄새가 나고, 30 mg%에 도달하면 강취가 나며, 100 mg% 이상이면 먹지 못한다는 것<sup>(15)</sup>과 비교해 본 때 매우 높은 양이나 고염도로 발효시켰으므로 이와는 다른 기준에서 평가하여야 한다. 이는 관능검사 결과 평가자들이 이상품미의 존재를 거의 느끼지 못하였으며 변 등<sup>(16)</sup>과 이 등<sup>(17)</sup>이 숙성 식기의 멸치젓과 꼴뚜기젓의 TMA-N함량이 각각 10 mg%와 26.2 mg%로 일정하게 유지되었다고 보

**Table 2. Changes of the residual TMA in the mixture of TMA and 6% acetic acid**

Amount of acetic acid (ul)	TMA-N(mg/100g)	Residual TMA(%)
Control	5.88	100
4	5.60	95.2
40	5.60	95.2
60	5.13	87.2
80	4.13	70.2
100	2.48	42.2
120	1.03	17.5

**Table 3. Changes of the residual TMA in the mixture of TMA and 6% acetic acid during storage**

Storage time (hr)	40 $\mu$ l/ml acetic acid		4 $\mu$ l/ml acetic acid	
	TMA-N (mg/100g)	Residual TMA (%)	TMA-N (mg/100g)	Residual TMA (%)
Control	5.88	100	5.88	100
0	5.60	95.2	5.60	95.2
2	5.33	90.6	—	—
4	3.85	65.5	—	—
6	2.60	44.2	5.55	94.4
24	2.43	41.3	5.60	95.2
48	2.13	36.2	—	—
72	1.30	22.1	5.63	95.7

고한 것으로 보아도 알 수 있다.

6% 아세트산을 4  $\mu$ l/ml (=8 ml vinegar/100 g clam-pickle) 첨가하였을 때 TMA잔존량은 95.2%로 TMA가 거의 감소하지 않았으나, 80  $\mu$ l 첨가 시에는 거의 30%의 TMA가, 120  $\mu$ l 첨가 시에는 80%이상의 TMA가 감소하여 식초 첨가량이 증가함에 따라 TMA가 감소하는 경향을 보였다. 이는 식초에 의한 생성 TMA의 변화<sup>(8)</sup>와 비슷한 결과이었다.

나. 저장기간에 따른 TMA량의 변화

조개껍질의 TMA추출액에 6% 아세트산 희석용액 40  $\mu$ l/ml와 4  $\mu$ l/ml를 각각 혼합한 후 저장기간을 변화시켰을 때의 결과는 Table 3과 같다.

4  $\mu$ l 첨가 시에는 반응시간을 충분히 주어도 TMA 감소효과가 없었으며, 40  $\mu$ l 첨가 시에는 초기에는 거의 TMA 감소효과가 없었으나 시간이 경과함에 따라 TMA 감소효과가 분명하여져 4시간 후에는 80  $\mu$ l 첨가 시와, 24시간 후에는 100  $\mu$ l 첨가 시와 동일한 효과를 보였다. 따라서 아세트산은 화학적으로 TMA와 결합하여 불휘발성 염을 만들어 TMA냄새 억제효과를 가지며, 이 결합을 빨리 일으키는 속효성 향신료에 속하겠으므로 생각된다. 4  $\mu$ l 첨가 시에 관능검사에서는 분명히 비린내 억제효과가 있었으나, 가스 크로마토그래피에서는 TMA량의 변화가 거의 없는 것으로 보아, 이 수준에서는 식초의 방향에 의한 가리움(masking) 효과가 더 우세한 것으로 생각된다. Stanby<sup>(1)</sup>는 TMA에 의한 비린내는 후각기관 점막의 pH가 약한 알칼리성으로 되었을 때 자극되는 단순한 감각(sensation)이며, pH가 어떤 임계값 이상 올라가면 그 감각은 암모니아 기체의 특징인 찌르는 듯한 강력한 냄새로 바뀐다는 가설을 제안 하였다. 따라서 식초에 의하여 점막의 pH가 중성 내지 약산성으로 되어 TMA에 의한 비린내

**Table 4. Changes of the residual TMA in the mixture of TMA and various organic acids**

Kinds of acid	TMA-N (mg/100g)	Residual TMA (%)	pH	pKa	K <sub>t</sub>
Control	5.88	100			
Acetic acid	5.60	95.2	2.32	4.75	2.45 $\times 10^1$
Malic acid	3.10	52.7	1.57	3.40	7.01 $\times 10^2$
Citric acid	1.55	26.4	1.39	3.13	7.67 $\times 10^2$

를 느끼지 못하는 것으로 추측된다.

다. 산의 종류에 따른 TMA량의 변화

산의 종류를 달리하였을 때 TMA량의 변화를 비교한 결과 아세트산, 말산 및 시트르산의 순으로 현저한 감소효과를 보였다(Table 4).

이는 아세트산, 말산 및 시트르산의 순으로 점점 세 산이므로 각극적인 양성자 주개(proton donor) 역할을 하여 생성된 불휘발성 염을 안정화시키기 때문이다.

## 요 약

유기산에 의한 조개껍질(염분 15.5%)의 비린내 억제효과를 연구하기 위하여 비린내의 변화과 트리메틸아민(TMA)의 잔존량을 관능검사와 가스 크로마토그래피에 의하여 측정하였다.

1. 관능검사 결과 식초 첨가량을 조개껍질 100g당 0, 2.5, 8 및 10 ml 순으로 증가시키에 따라 비린내 억제효과가 있었으며 ( $\alpha=0.01$ ), 저장기간과 산의 종류(acetic, malic 및 citric acid)의 변화에 대해서는 비린내를 느끼는 정도에 유의적인 차이가 없었다.

조개껍질 100g당 식초가 8 ml 첨가되었을 때 overall acceptability가 가장 좋은 것으로 나타났다.

2. 가스 크로마토그래피로 분석한 결과 아세트산 첨가량이 증가함에 따라, 경과시간이 증가함에 따라 또한 산의 종류를 아세트산, 말산 및 시트르산 순으로 변화시키에 따라 TMA잔존량이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 4  $\mu$ l/ml 아세트산(8 ml vinegar/100 g clam pickle)를 첨가하였을 때에는 반응시간을 충분히 주어도 TMA잔존율이 95% 정도로 거의 변화가 없었다.

3. 관능검사와 가스 크로마토그래피 분석 결과로부터 산은 TMA와 화학적으로 결합하여 불휘발성 염을 생성하여 억제효과를 가진다는 것과 평상시 사용하는 농도에서 유기산의 비린내 억제효과는 주로 가리움

효과에 기인한다는 것을 추정하였다.

### 문 헌

1. Stanby, M. E.: *Food Technol.*, **16**(4), 28 (1962)
2. Yamada, K. and Amano, K.: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **31**(1), 60 (1965)
3. Yamada, K.: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **34**(6), 541 (1968)
4. Yamada, K., Harada, K. and Amano, K.: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **35**(2), 227 (1969)
5. Kikuchi, T., Hirai, K. and Sudarso, A. S.: *J. Japan. Soc. Fd. Nutr.*, **21**(4), 253 (1968)
6. Kikuchi, T. and Hirai, K.: *J. Japan. Soc. Fd. Nutr.*, **22**(4), 228 (1969)
7. Niwa, E., Shibata, M., Nakamura, M. and Miyake, M.: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **37**(4), 312 (1971)
8. 이영숙 : 서울대학교 석사학위논문 (1979)
9. Amerine, M. A., Pangborn, R. M. and Roessler, E. B.: *Principles of Sensory Evaluation of Food*, Academic Press, New York (1965)
10. IFT committee on sensory evaluation.: *J. Food Sci.*, **36**, 544 (1971)
11. Prell, P. A.: *Food Technol.*, **30**(11), 40 (1976)
12. Sidel, J. L. and Stone, H.: *Food Technol.*, **30**(11), 32 (1976)
13. Nonaka, J., Mitani, H. and Koizumi, C.: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **33**(8), 753 (1967)
14. 한국공업표준협회 : 실험계획법 I, II
15. 모수미, 이혜수, 현기순 : 조리학 원리 및 실습, 교문사, p.76 (1977)
16. 변재형, 정보영, 황금소 : 한국수산학회지, **9**(4), 223 (1976)
17. 이용호, 성낙주 : 한국식품과학회지, **9**(4), 255 (1977)