

## 밴댕이 및 주둥치젓의 휘발성성분

李應昊 · 具在根 · 車庸準 · 安昌範 · 吳光秀

釜山水産大學 食品工學科

# Volatile Constituents of Fermented Big Eyed Herring and Slimy

Eung-Ho Lee, Jae-Keun Koo, Yong-Jun Cha, Chang-Bum Ahn and Kwang-Soo Oh

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan

### Abstract

In order to elucidate the flavor compounds of fermented big eyed herring, *Harengula zunasi* (BLEEKER), and slimy, *Leiognathus nuchalis* (TEMMINCK et SCHEGEL), the volatile constituents of products were analysed by GLC. In the volatile compounds of fermented big eyed herring, eight kinds of volatile fatty acids, nine kinds of volatile carbonyls, and five kinds of volatile amines were identified. While in the fermented slimy, seven kinds of volatile fatty acids, six kinds volatile carbonyls, and five kinds of volatile amines were also identified. In the volatile fatty acids and volatile amines, n-butyric acid and trimethylamine were the most dominant component in both fermented products. In the fermented big eyed herring 2-methylpropanal, ethanal, and propanal were abundant holding 36.2%, 28.5%, and 16.2%, while in the fermented slimy ethanal, 2-methylpropanal, and propanal were abundant holding 44.7%, 24.1%, and 14.4% of total volatile carbonyls, respectively. From the experimental results, it was concluded that n-butyric acid, trimethylamine and volatile carbonyls such as 2-methylpropanal, ethanal and propanal played an important role in the flavor of the fermented big eyed herring and slimy.

### 서 론

젓갈류의 정미성분에 관한 연구는 많이 보고<sup>1,2,3,4,5,6</sup>되어 있으나 정미성분과 냄새성분을 같이 분석한 보고는 드물다. 따라서 본보에서는 밴댕이 및 주둥치젓의 정미성분을 보고한 전보<sup>7</sup>에 이어 냄새성분인 휘발성지방산, 휘발성아민 및 휘발성카르보닐화합물을 분석하고 관능검사를 하여 이들 각 냄새성분이 밴댕이 및 주둥치젓의 풍미에 기여하는 정도를 검토하였다.

### 재료 및 방법

재료

실험에 사용한 시료는 전보<sup>7</sup>와 동일한 밴댕이 및 주둥치젓을 사용하였다.

### 실험방법

가. 휘발성지방산의 추출 및 동정

Teshima 등<sup>8</sup>과 Nonaka 등<sup>9</sup>의 방법을 병용하였다. 즉 Fig. 1 과 같은 장치를 이용하여 수증기증류법으로 3 시간동안 휘발성지방산을 포집하였다. 포집액을 0.1N HCl로 중화시킨 후 50℃에서 감압전고한 다음 생성된 액분말을 에틸아세테이트로 녹여 가스크로마토그래피 (Shimadzu GC-7 AG) 로 분석하였다. 이때 분석조건<sup>10</sup>은, 컬럼은 5% Thermon-1000+0.5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(3.1m×3.2mm i. d.)를 사용하였고, 컬럼온도는 148℃로, 시료

주입구온도 및 검출기 (FID) 온도는 250℃로, 질소유량은 60ml/min로 하였다. 또 휘발성지방산의 동정은 표준물질과의 머무름시간 (retention time)으로 비교하였다.

나. 휘발성아민의 추출 및 동정

Fig. 1의 장치를 이용하여 수증기증류법으로 3시간 동안 휘발성아민을 포집하였다. 포집액은 0.1N NaOH로 중화시킨 후 50℃에서 감압전고한 다음 유리병 (10 ml)에 넣고 실리콘 고무마개로 밀봉한 뒤에 주사기로 1N NaOH 2ml를 넣어 휘발성아민을 유리시킨 후 상부간격가스 (head space gas)를 3ml 취하여 아래와 같은 조건으로 가스크로마토그래피 분석을 하였다. 칼럼은 李 등의 보고<sup>(17)</sup>를 참고하여 20% cetyl alcohol + 2% KOH (Chromosorb W)를 충전한 유리칼럼 (3.1m×3.2mm i.d.)를 사용하였고, 칼럼온도는 52℃, 시료주입구 및 검출기 (FID) 온도는 100℃로 하였으며 질소유량은 60ml/min로 하였다. 또 동정은 표준물질과의 머무름시간으로 비교하였다.

다. 휘발성카르보닐화합물의 추출 및 동정

Chayovan 등<sup>(18)</sup>과 笠原와 西堀<sup>(11)</sup>의 방법을 병용하였다. 즉 Fig. 2와 같은 장치를 이용하여 4시간 동안 질소를 통기하면서 카르보닐화합물을 0.2% 2,4-dini-

trophenyl hydrazine 용액으로 포집하였다. 이때 생성된 오렌지색 침전물을 여과 (whatman No. 40)하여 모은 다음 건고시켜, 이것을 유리병 (10ml)에 넣고 실리콘 고무마개로 밀봉한 후 주사기로 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2ml를 넣어 카르보닐화합물을 유리시켜 상부간격가스를 3ml 취하여 다음과 같은 조건으로 가스크로마토그래피 분석을 하였다. 칼럼은 5% Thermon-1000 + 0.5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (80/100 mesh Chromosorb W)를 충전한 유리칼럼 (3.1m×3.2mm i.d.)을 사용하였고 칼럼온도는 53℃에서 70℃까지 2℃/min로 승온분석하였다. 시료주입구 및 검출기 (FID) 온도는 150℃로 하였으며, 질소유량은 45ml/min로 하였다. 또 동정은 표준물질과 머무름시간을 비교하였다.

라. 냄새성분의 관능검사

笠原와 西堀<sup>(11)</sup>의 방법에 준하여 통기법으로 실시하였다. 즉 90℃로 조정된 수조상에서 가열하면서 질소가스를 불어넣어 이때 휘발하는 냄새성분을 0.1N NaOH 용액이 채워진 트랩 (trap)을 통과시켜 휘발성지방산을 제거하였으며, 0.1N HCl 용액에 통과시켜 휘발성아민을, 2, 4-디니트로페닐 히드라진 용액에 통과시켜 휘발성카르보닐화합물을 제거한 후, 원래의 냄새를 대조로 하여 관능검사를 하였다. 관능검사는 각 냄새성분을 10인의 관능검사요원을 구성하여 5단계평점법으로 평가한 후 이를 최소유의차점<sup>(12)</sup>을 하였다.

결과 및 고찰

휘발성지방산의 조성

Table 1에 나타낸 바와 같이 맨병이 및 주둥치젓 모두 총 9개의 물질이 검출되었으며, 그 중 8개의 물질이 동정되었다. 맨병이젓은 n-부티르산 90.5%, 아세트산 4.8%, 프로피온산 3.9% 순이었으며, 그 외 발레르산, 이소부티르산, 이소발레르산, 이소카프로산, n-카프로산이 동정되었고, 주둥치젓은 n-부티르산 90.4%, 프로피온산 4.2%, 아세트산 2.2%였으며 그 외 이소발레르산, n-발레르산, n-카프로산, 이소부티르산, 이소카프로산이 동정되었다. 즉 맨병이젓 및 주둥치젓 모두 n-부티르산이 거의 대부분을 차지하였다. 宮原<sup>(11)</sup>는 선도가 양호한 어류에서도 포름산, 아세트산, 프로피온산이 소량 존재하지만 선도저하와 함께 전휘발성지방산이 증가하고 고급지방산이 나타난다고 하였고, Teshima 등<sup>(8)</sup>은 오징어젓갈의 냄새성분을 분석하여 포름산, 아세트산, 프로피온산, 이소부티르산, n-부티르산, n-카프로산을 동정하였고 가다랑어젓갈에선 오징어젓에서 동정한 6개의 휘발성지방산외에 이소발레르산을 동정하였

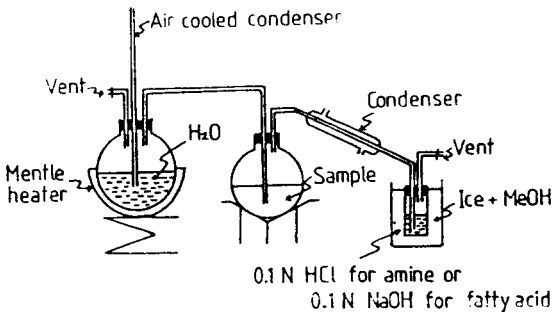


Fig. 1. Distillation apparatus for trapping volatile fatty acid and amine compounds

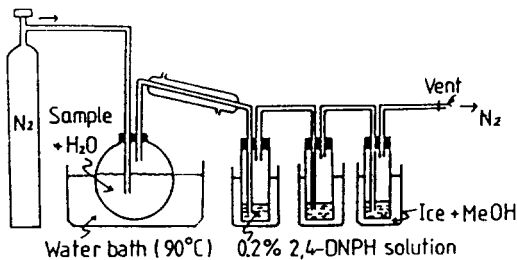


Fig. 2. Distillation apparatus for trapping volatile carbonyl compounds

**Table 1. Composition of volatile fatty acid in fermented big eyed herring and slimy**

(area %)				
Peak No.	tR	Volatile fatty acid	Fermented big eyed herring	Fermented slimy
1	2.25	Acetic acid	4.8	2.2
2	2.70	Propionic acid	3.9	4.2
3	2.89	Iso-butyric acid	0.2	0.1
4	3.40	n-Butyric acid	90.5	90.4
5	3.85	Iso-valeric acid	0.2	1.7
6	4.25	Unknown	0.1	0.9
7	4.74	n-Valeric acid	0.3	0.5
8	5.95	Iso-caproic acid	0.1	trace
9	6.78	n-Caproic acid	0.1	0.2

tR : Retention time (min.)

다. 또 李<sup>(17)</sup>은 살오징어 자숙취를 분석하여 아세트산, 부티르산, 이소발레르산, n-발레르산, 카프로산을 동정, 보고한 바 있다. 그리고 笠<sup>(14)</sup>은 쿠사야(Kusaya)의 냄새성분을 분석하여 휘발성지방산 중 특히 n-부티르산이 가장 중요한 냄새성분이라고 보고하였다. 본 실험에서도 n-부티르산이 휘발성지방산의 대부분을 차지하였으므로 밴맹이 및 주둥치젓의 중요한 냄새성분일 것으로 추정된다. 다만 본 실험에서는 수증기증류법을 사용하였기 때문에 자연적인 냄새성분과는 다른 부가적 성분이 같이 측정되었을 가능성을 전혀 배제할 수는 없다고 본다.

**휘발성아민의 조성**

밴맹이 및 주둥치젓의 휘발성아민 조성을 Table 2에 나타내었다. 밴맹이와 주둥치젓 모두 대부분이 트리메

틸아민이고, 그의 모노메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민이 검출되었다. 李<sup>(17)</sup>은 살오징어 자숙취를 분석하여 메틸아민, 트리메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민을 동정 보고한 바 있다. 德<sup>(16)</sup>은 휘발성아민은 어류냄새성분 중 중요한 화합물 군이나 그 조성이 비교적 간단하여 암모니아, 트리메틸아민, 디메틸아민이 주성분이고 그 외 피페린계 모노메틸아민 등이 검출되며, 암모니아는 양적으로는 많으나 역치(閾值)가 다른 성분에 비해 현저히 낮아 냄새에 기여도가 적다고 하였다. 본 실험에서는 밴맹이젓 및 주둥치젓 모두 트리메틸아민의 함량이 월등히 많은 것으로 미루어 트리메틸아민이 중요한 냄새성분일 것으로 추정된다. 다만 앞에서도 지적한 바와 같이 수증기증류법의 결점인 부가적성분에 대한 것을 전혀 배제할 수

**Table 2. Composition of volatile amines in fermented big eyed herring and slimy**

(area %)				
Peak No.	tR	Volatile amines	Fermented big eyed herring	Fermented slimy
1	4.18	Methylamine	0.2	0.3
2	4.82	Trimethylamine	99.2	98.9
3	6.72	Dimethylamine	0.1	0.2
4	8.25	Ethylamine	0.1	0.2
5	12.67	Iso-propylamine	0.3	0.4

tR : Retention time (min.)

Table 3. Composition of volatile carbonyl compounds in fermented big eyed herring and slimy

Peak No.	tR	Volatile carbonyl compounds	(area %)	
			Fermented big eyed herring	Fermented slimy
1	1.91	Ethanal	28.5	44.7
2	2.23	Propanal	16.2	14.4
3	2.38	2-methylpropanal	36.2	24.1
4	2.83	Butanal	4.3	8.2
5	3.05	2-butanone	4.5	5.9
6	3.67	3-methylbutanal	0.8	—
7	4.13	Pentanal	7.2	2.6
8	4.95	Unknown	0.6	—
9	5.50	2-methylpentanal	1.1	trace
10	6.47	Hexanal	0.1	trace
11	7.85	Unknown	0.5	—

tR : Retention time (min.)

는 없다.

#### 휘발성카르보닐화합물의 조성

Table 3에 나타낸 바와 같이 밴딩이것은 총 11개의 피이크(peak)가 검출되었으며 그 중 9개 물질이 동정되었는데 그 함량이 많은 것은 2-메틸프로판알 36.2%, 에탄알 28.5%, 프로판알 16.2%였고 다음으로 펜탄알, 2-부탄알, 부탄알, 2-메틸펜탄알, 3-메틸부탄알, 헥산알 순이었다. 주둥치것은 총 8개의 피이크가 검출되었으며, 함량이 많은 것은 에탄알 44.7%, 2-메틸프로판알 24.1%, 프로판알 14.4%였으며, 다음으로 부탄알, 2-부탄논, 펜탄알이었다. 3-메틸부탄알은 주둥치것에선 검출되지 않았다. 여기서도 90°C에서 4시간 처리하에 포집했기 때문에 부가적 성분(附加的成分)이 같이 측정되었을 가능성을 전혀 배제할 수는 없다. 太田<sup>11)</sup>는 고등어, 정어리 및 잉어근육을 실온에서 저장하면서 휘발성카르보닐화합물의 변화를 실험하여, 선도가 좋을 때는 카르보닐화합물이 거의 검출되지 않고, 선도저하와 함께 휘발성카르보닐화합물 이 증가하나, 후기에는 다시 약간 감소한다고 하였다. Nonaka등<sup>12)</sup>은 어장유의 일종인 Nuoc-man과 Shottsuru의 휘발성카르보닐의 조성은 포름알데히드, 아세트알데히드, 아세톤, 푸로피온알데히드, 이소프로피온알데히드, 메틸에틸케톤 및 이소발레르알데히드로 구성되며 아세트알데히드가 지배적이라 하였다. 주둥치것은 포름알데히드가 가

장 많고, 그 조성이 Nuoc-mam과 Shottsuru와 비슷함을 알 수 있었다.

#### 냄새성분의 관능검사

시료간의 최소유의차검정을 한 결과를 Table 4에 나타내었다. 양시료 모두 1% 및 5% 수준에서 유의성이 있었으며 냄새성분에 기여도는 휘발성지방산, 휘발성카르보닐, 휘발성아민 순으로 컸다.

#### 요 약

우리나라 전통적인 수산발효식품의 풍미성분을 밝힐 목적으로 밴딩이것 및 주둥치것의 냄새성분을 분석하고 각 성분들이 냄새에 미치는 기여도를 검토하였다. 휘발성 지방산과 휘발성 아민은 수증기증류법으로 포집하여 분석하였고, 휘발성 카르보닐은 90°C에서 4시간 처리하여 포집하여 GLC로 분석동정하였다.

휘발성 지방산은 밴딩이것 및 주둥치것 모두 n-부티르산이 90.4~90.5%로 대부분을 차지하였고, 휘발성아민은 트리메틸아민이 대부분을 차지하였다. 휘발성카르보닐은 밴딩이것은 2-메틸프로판알 36.2%, 에탄알 28.5%, 프로판알 16.2%로 이 세 성분이 80.9%를 차지하였고, 주둥치것은 에탄알 44.7%, 2-메틸프로판

**Table 4. Least significant difference (LSD) test on the odor score evaluated by sensory test of fermented big eyed herring and slimy**

Sample*	Fermented big eyed herring		Fermented slimy	
	Mean score	LSD	Mean score	LSD
B	1.4	**	1.2	**
C	2.5	***	2.7	***
D	3.8		4.0	
A	5.0		5.0	

- \* B : The odor from which volatile fatty acids were eliminated
- C : The odor from which volatile carbonyl compounds were eliminated
- D : The odor from which volatile amines were eliminated
- A : The original odor
- \*\* : Significant at the 5% level
- \*\*\* : Significant at the 1% level

알 24.1%, 프로판알 14.4%로 82.2%를 차지하였다. 관능검사결과 밴명이젓, 주둥치젓 모두 휘발성지방산, 휘발성카르보닐, 휘발성아민 순으로 중요한 구실을 하는 성분이라는 것을 알았다.

문헌

1. 鄭承鏞, 李應昊 : 韓國水産學會誌, 9(12), 79 (1976)
2. 李應昊, 成洛珠 : 한국식품과학회지, 9(4), 225 (1977)
3. 李應昊, 金世權, 錢重均, 金洙賢, 金理均 : 釜山水産大學研究報告, 22(1), 13 (1982)
4. 李應昊, 鄭善珪, 錢重均, 車庸準, 鄭秀烈 : 한국식품과학회지, 13(1), 1 (1983)
5. 車庸準, 吳光秀, 李應昊 : 韓國水産學會誌, 16(2), 140 (1983)
6. 梁升澤, 李應昊 : 韓國水産學會誌, 15(4), 303 (1982)
7. 具在根, 安昌範, 車庸準, 吳光秀, 李應昊 : 한국식품과학회지, 17(4), 283 (1985)
8. Teshima, S.I., A. Kanajawa and K.I. Kashiwada: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 33 (12), 1147 (1967)
9. Nonaka, J., L.T.M. Dieu and C. Koijumi: *J. Tokyo Univ. Fish.*, 62 (1), 1 (1975)
10. Chayovan, S., R.M. Rao, J.A. Liuzzo and M.A. Khan: *J. Agric. Food Chem.*, 31 (4), 859 (1983)
11. 笠原賀代子, 西堀幸吉 : 日本水産學會誌, 41(10), 1009 (1975)
12. 中山照雄 : 化学と生物, 17(2), 131 (1979)
13. 宮原照二郎 : 日本水産學會誌, 27(1), 42 (1961)
14. 笠原賀代子, 西堀幸吉 : 日本水産學會誌, 44(4), 385 (1978)
15. 徳永俊夫 : 魚臭・畜肉臭, 恒星社厚生閣, 東京, 73 (1980)
16. 太田冬雄 : 日本水産學會誌, 24(5), 338 (1958)
17. 李應昊, 小泉千秋, 野中順三九 : 韓國水産學會誌, 11 (4), 183 (1978)

(1985년 8월 13일 접수)