

低食鹽 水産醱酵食品의 加工에 관한 研究

7. 低食鹽 멸치젓 熟成중의 揮發性成分 및 脂肪酸組成의 變化

車 庸 準 · 李 應 昊 · 金 喜 衍*

釜山水産大學 食品工學科 · *慶尙大學校 大學院 食品加工學科
(1985년 9월 15일 수리)

Studies on the Processing of Low Salt Fermented Sea Foods

7. Changes in Volatile Compounds and Fatty Acid Composition during the Fermentation of Anchovy Prepared with Low Sodium Contents

Yong-Jun CHA, Eung-Ho LEE

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Nam-gu, Pusan 608, Korea

and

Hee-Yun KIM

Department of Food Processing, Graduate School, Geyongsang National University,
Chinju, Korea

(Received September 15, 1985)

As one of the sensory factors for characterizing food quality, volatile compounds have been particularly contributed to sensory evaluation of fermented sea foods in Korea. But no chemical investigation of the volatile compounds of fermented anchovy as one of the most favored fermented sea food products has been reported. Accordingly, for a series study of processing of low salt fermented sea foods, changes in volatile compounds and fatty acid composition of fermented anchovy with low salt contents (4% of salt contents) were experimented fermentation comparing with conventional fermented anchovy (20% of salt contents). Total lipid of raw anchovy was composed of 77.6% of neutral lipid, 22.1% of phospholipid and 0.3% of glycolipid. And polyenoic acid was held 39.8% of fatty acid composition of total lipid and the major fatty acids in those were C_{22:6}, C_{20:5}. During the fermentation of anchovy saturated fatty acid (C_{16:0}, C_{18:0}, C_{14:0}) and monoenoic acid (C_{16:1}, C_{18:1}) increased while polyenoic acid (C_{22:6}, C_{20:5}) decreased greatly. Thirty-eight kinds of volatile component from the whole volatile compounds obtained from fermented anchovy after 90 days fermentation were identified, and composed of some alcohols (8 kinds), carbonyl compounds (9 kinds), hydrocarbons (8 kinds) and fatty acids (8 kinds). During fermentation 8 kinds of volatile acids, 5 kinds of amines, 9 kinds of carbonyl compounds were also detected. Those volatile acids such as acetic acid, isovaleric acid, propionic acid, n-butyric acid were the major portion of total volatile fatty acids of 60 days fermented anchovy prepared with low salt contents. On the other hand, carbonyl compounds such as ethanal, 3-methyl butanal, hexanal, 2-methyl propanal were the major ones, while TMA held the most part of volatile amines in fermented anchovy with low salt contents after 60 days. Conclusively, there was little difference in composition of volatile components, but merely a little difference in content of those between low salt fermented anchovy and conventional fermented ones.

緒 論

냄새 성분은 식품 자체의固有的 맛이나 색깔과 함께 官能的으로 特定지어 지는 중요한 要素의 하나로서, 특히 우리나라에서 즐겨 利用하고 있는 것같은 그 냄새 성분이 것갈 特有的 風味에 무시할 수 없는 성분으로 인식되고 있다.

것갈의 냄새에 관한 研究로는, 오징어 및 가다랑어젓에서 7種의 低級脂肪酸과 4種의 揮發性鹽基를 分析한 Teshima 등¹⁾의 研究와 성게젓에서 揮發性物質을 分析한 三輪²⁾의 報告가 있다. 또 崔와 小林³⁾, 崔와 加藤⁴⁾은 새우젓 및 크릴젓의 全揮發性成分을 各 fraction 別로 分離 同定한 報告가 있으나 分離方法 등에 따라 상당한 差異를 보인다고 하였다. 우리나라에서는 것갈이 消費되고 있는 정도에 반하여 그 特有的 風味의 構成源인 냄새 성분에 대한 研究報告는 드문 實情이다. 따라서 本研究에서는 低食鹽水産 醱酵食品의 加工에 관한 一聯의 研究로서, 低食鹽 醱酵된 것갈을 담그어 熟成中의 揮發性成分과 脂肪酸의 變化를 在來式方法으로 담근 것갈과 함께 比較分析하였다.

材料 및 方法

試料調製: 慶南 機長面 大邊里 隣近海域에서 漁獲된 멸치(體長 12~13 cm, 體重 14~17 g)를 試料로 하여 Table 1과 같은 條件으로 配合한 후 前報⁵⁾와 같은 方法으로 實驗에 使用하였다.

Table 1. Formulas of ingredients for the preparation of fermented anchovy (%)^{a)}

Sample code	Salt	KCI	Lactic acid	Sor-bitol	EtOH extract ^{b)} (W/V)
A ₁	20				
A ₂	4	4	0.5	6	4

a) Ratio to the raw fish

b) Alcohol extract of red pepper, 100 ml EtOH with 25 g red pepper powder in flask was stirred for 24 hrs at room temp.

酸價 및 카르보닐價의 測定: 酸價는 常法, 카르보닐價는 440 nm에서 比色定量하는 Henick 등⁶⁾의 方法에 따랐다.

脂肪酸組成의 分析: Bligh와 Dyer 法⁷⁾에 準하여

試料油를 抽出한 다음, Rouser 등⁸⁾의 方法에 따라 中性脂質, 糖脂質 및 磷脂質로 分割하였다. 다음으로 總脂質과 分割된 中性脂質, 糖脂質 및 磷脂質을 검화 후 脂肪酸 메틸에스테르로 만든 다음 金 등⁹⁾의 方法에 따라 GLC (Shimadzu GC-7AG)로써 分析하였다.

全揮發性成分의 抽出 및 同定: 試料 500 g을 水蒸氣蒸溜하여 流出液을 NaCl로 飽和시킨 다음 ether로 抽出하여 얻어진 ether 抽出液을 脫水, 濾過 및 濃縮하여 5 ml의 全揮發性成分濃縮物을 얻어, Table 2 및 3과 같은 條件에서 GLC 및 GC-MS 分析을 하였으며 同定은 標準物質과의 retention time 比較 및 MS data에 의하였다.

Table 2. Conditions for GLC analysis of whole volatile compounds

Gas chromatography	Shimadzu 8A
Column	fused Silica WCOT capillary column (50m×0.25mm i. d.) coated with PEG-20M
Column temp.	60°C~190°C (4°C/min)
Injection temp.	200°C
Detector temp.	200°C, FID
Carrier gas	N ₂ , 1.5ml/min
Split ratio	1: 25
Chart speed	10mm/min

Table 3. Conditions for GC-MS analysis of whole volatile compounds

Instrument	JEOL JMS-DX 300 Mass spectrometer
Column	fused silica capillary column (50 m×0.25 mm i. d.) coated with PEG-20M
Column temp.	60°C~170°C (2°C/min)
Injection temp.	200°C
Detector temp.	200°C, FID
Carrier gas	N ₂ , 1.0 ml/min
Split ratio	1: 50
Ionization potential energy	70 eV
Ion source temp.	220°C
Chart speed	10 mm/min

揮發性酸의 抽出 및 同定: Teshima 등¹⁾과 Nonaka 등¹⁰⁾의 方法에 따라 水蒸氣蒸溜하였다. 이때 receiver에는 0.1 N NaOH 150 ml를 넣고서 蒸溜液을 捕集한 후 0.1 N HCl로 pH 7.0으로 調定하여 減壓乾固시켰다. 생성된 백색의 粉末을 모아 유리병(10 ml容)에 넣고 silicon 고무마개로 密封한 후 IN HCl 2

Table 4. Conditions for GLC analysis of volatile fatty acids, amines and carbonyl compounds

Items	Volatile fatty acids	Volatile carbonyl compounds	Volatile amines
Instrument	Shimadzu GC-7AG	Shimadzu GC-7AG	Shimadzu GC-7AG
Column	glass column (2.5 m×3 mm i. d.) packed with 5% Therman-100 + 0.5% H ₃ PO ₄ on Chromosorb W	the same column as left	glass column (2.1 m×3.2 i. d.) coated with 20% cetly alcohol+2% KOH on Chromosorb W
Column temp.	148°C	53°C-70°C(2°C/min)	52°C
Injection temp.	250°C	150°C	100°C
Detector temp.	250°C, FID	150°C, FID	100°C, FID
Carrier gas	N ₂ , 60 ml/min	N ₂ , 45 ml/min	N ₂ , 18 ml/min
Chart speed	10 mm/min	10 mm/min	5 mm/min

ml 를 넣어 鹽으로부터 遊離된 揮發性酸 head space gas 를 取하여 GLC 로 分析하였다. 이때의 GLC 分析 條件은 Table 4와 같으며 同定은 標準物質과의 retention time 으로 比較하였다.

揮發性아민의 抽出 및 同定 : 揮發性酸의 抽出方法과 同一하게 水蒸氣蒸溜하였으며, 이때 receiver 에는 0.1 N HCl 150 ml 를 넣었다. 그리고 捕集된 蒸溜液은 0.1 N NaOH 로 中和 및 減壓乾固한 후 生成된 粉末을 유리병에 넣고 1 N NaOH 2 ml 로써 揮發性아민의 head space gas 를 遊離시켜 Table 4와 같은 條件의 GLC 分析을 하였다.

揮發性카르보닐化合物의 抽出 및 同定 : Fig. 1과 같이 丸底 flask 에 試料 500 g 과 소량의 물을 넣고서 water bath (90°C) 상에서 4시간 동안 N₂ gas 를 通氣시켜 카르보닐化合物을 3개의 연속 trap 에 있는 2,4-dinitrophenyl hydrazine (DNPH) 용액에 吸着시켰다. 2,4-DNPH 와 反應하여 生成된 오렌지색 沈澱

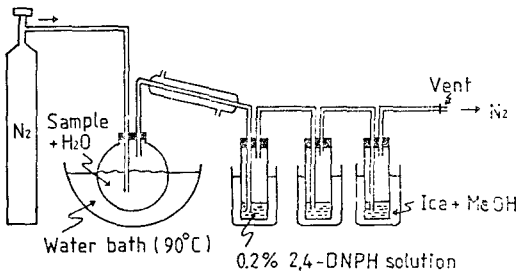


Fig. 1. Distillating apparatus for trapping volatile carbonyl compounds.

物을 濾過하여 모은 다음 30°C 에서 乾固시켜 유리병 (10 ml 容)에 넣고 silicon 고무마개로 密封하였다. 다음 주사기로써 2N H₂SO₄ 2 ml 를 넣고 2분간 水槽에서 加熱하여 酸加水分解된 카르보닐 head space gas 를 取하여 GLC 分析을 하였다. GLC 條件

은 Table 4와 같고 同定은 標準物質과의 retention time 으로 比較하였다.

結果 및 考察

酸價 및 카르보닐價의 變化 : 멸치젓 熟成中의 酸價 및 카르보닐價의 變化를 Fig. 2에 나타내었다. 酸價는 原料肉에서 10 부근이던 것이 熟成中 계속 增加하였으며 멸치젓 A₁은 熟成 90일 이후에는 增加가

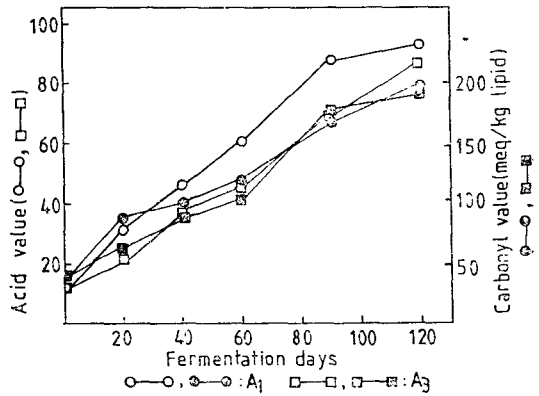


Fig. 2. Changes of acid value and carbonyl value during the fermentation of anchovy. Sample code refer to Table 1.

鈍化된 반면에 A₃은 계속해서 增加하여 120일경에는 85.5이었다. 熟成中 酸價가 增加하는 것은 酵素作用에 의한 脂質이 加水分解되어 遊離脂肪酸이 增加하기 때문이며, 本實驗의 경우 熟成微生物이 分泌하는 lipase 에 의한 역할이 클것으로 생각된다. 그리고 젓갈 A₃이 A₁보다 熟成初期에 그 增加정도가 낮았는데 이는 添加된 알코올에 의한 lipase 活性抑制에 緣由하는 것으로 생각된다.¹¹⁾ 한편 카르보닐價의 變化는 熟成初期에 약간 緩慢한 增加를 보이다가 60일

이후부터는 그 폭이 컸으며 熟成 120일경에는 190 meg/kg 範圍였다. 카르보닐化合物은 脂質 특히 不飽和脂肪酸이 加水分解 및 酸敗에 의해 生成된 低級化合物이며, lipase 作用으로 增加된 酸價는 카르보닐化合物이 增加하면 相對的으로 減少한다고 알려져 있다.¹²⁾

脂肪酸組成的 變化: 생멸치 및 멸치젓 熟成中の 脂肪酸組成은 각각 Table 5 및 6과 같다. 생멸치의 總脂質의 構成比率는 重量比로서 中性脂質이 77.6% 로 가장 많았으며, 다음이 磷脂質로서 22.1%, 糖脂質은 0.3%로 微量이었다. 總脂質의 組成은 polyene 酸이 39.8%로 가장 높았으며 飽和酸이 33.8%, monoene 酸이 26.5%였다. polyene 酸中에서도 C_{22:6}, C_{20:5} 가 대부분이었고 특히 C_{22:6} 은 磷脂質에서 33.3 %를 차지하였으며 磷脂質에서의 polyene 酸 比率는 52.9%로 赤色肉魚類의 典型的인 脂肪酸組成的 樣相을 보였다.¹³⁾ 熟成中에는 Table 6에서와 같이, polyene 酸의 比率이 減少한 반면에 飽和酸의 比率는 相對的으로 增加하여 熟成 90일 이후에는 멸치젓 A₁ 은 48.3% A₃ 은 42.1%를 차지하였다. 그리고 monoene 酸의 比率는 큰 變動없이 조금씩 增加하였다.

Table 5. Fatty acid composition of raw anchovy (area %)

Fatty acid	Total lipid	Phospholipid	Glycolipid	Neutral lipid
12:0	0.2	tr.	0.3	1.6
14:0	6.4	1.3	6.6	6.3
14:1	0.4	0.1	0.4	0.5
15:0	0.8	0.4	0.9	0.7
15:1	0.2	tr.	0.2	0.1
16:0	20.7	24.1	23.1	20.9
16:1	8.6	2.9	8.1	8.6
17:0	1.1	1.1	1.1	1.1
17:1	0.8	0.8	0.6	0.5
18:0	3.3	5.4	4.5	3.8
18:1	11.6	9.1	12.9	11.1
18:2	1.1	0.8	1.5	1.1
18:3	2.1	0.3	1.2	2.3
20:0	0.8	0.3	0.7	0.7
20:1	1.9	0.6	2.1	1.4
20:4	1.9	2.1	1.1	2.4
20:5	15.5	13.2	13.1	16.2
22:0	0.5	0.2	0.2	0.1
22:1	3.0	1.0	1.3	3.5
22:3	1.0	0.3	0.6	0.5
22:4	0.4	0.5	0.4	0.1
22:5	1.5	2.4	1.7	1.1
22:6	16.3	33.3	17.2	15.5
Sat.	33.8	32.8	37.4	35.2
Unsat. (mono)	26.5	14.5	25.6	25.7
Unsat. (poly)	39.8	52.9	36.8	39.2

Table 6. Changes in fatty acid composition during the fermentation of anchovy^{a)} (area %)

Fatty acid	Fermentation days									
	20		40		60		90		120	
	A ₁	A ₃	A ₁	A ₃	A ₁	A ₃	A ₁	A ₃	A ₁	A ₃
12:0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2
14:0	6.1	5.5	6.5	5.9	8.2	6.6	9.3	6.9	9.2	6.6
14:1	0.4	0.3	0.4	0.3	0.8	0.4	0.7	0.3	0.3	0.5
15:0	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	1.2	0.7	0.8	0.8
15:1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1
16:0	20.3	20.8	25.2	22.9	26.0	23.3	26.8	25.8	27.9	26.1
16:1	8.5	7.8	8.8	8.8	9.3	9.3	10.6	9.7	12.0	9.2
17:0	1.2	1.2	1.2	1.2	2.0	2.2	2.5	2.0	2.1	2.2
17:1	0.7	0.9	0.8	0.8	0.4	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4
18:0	3.6	3.9	3.7	3.8	4.9	4.4	4.8	5.2	5.4	5.5
18:1	12.0	12.2	12.0	12.4	13.0	11.0	12.4	12.3	14.0	14.9
18:2	1.4	3.2	1.4	3.0	1.3	3.0	1.8	2.6	1.4	2.8
18:3	1.9	1.8	2.1	1.9	1.9	2.2	1.1	1.9	1.9	2.0
20:0	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	1.0	2.2	0.9	0.9	1.2
20:1	2.3	2.2	1.9	1.9	2.0	1.8	2.8	2.8	2.5	2.6
20:4	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	1.4	1.7	1.9	1.9
20:5	14.1	13.7	9.3	10.5	8.8	9.7	6.7	8.2	6.5	7.4
22:0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	1.0	0.4	0.4	0.6
22:1	3.8	3.1	4.3	3.2	3.3	4.4	3.8	4.9	3.7	5.5
22:3	1.4	1.1	1.4	1.2	1.1	0.9	0.7	0.8	0.1	0.2
22:4	0.5	0.4	0.4	0.6	0.5	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1
22:5	2.0	2.0	0.8	1.4	0.9	1.0	0.7	0.8	0.1	0.6
22:6	15.6	15.7	15.7	15.9	11.4	14.1	7.6	11.1	7.0	8.2
Sat.	33.4	33.6	38.8	35.0	43.2	39.0	48.3	42.1	46.9	43.2
Unsat. (mono)	27.9	26.7	28.4	27.5	28.9	28.3	31.6	30.5	33.0	33.2
Unsat. (poly)	33.8	39.9	33.1	36.5	27.8	32.9	20.3	27.4	19.0	23.2

a) Sample code refer to Table 1.

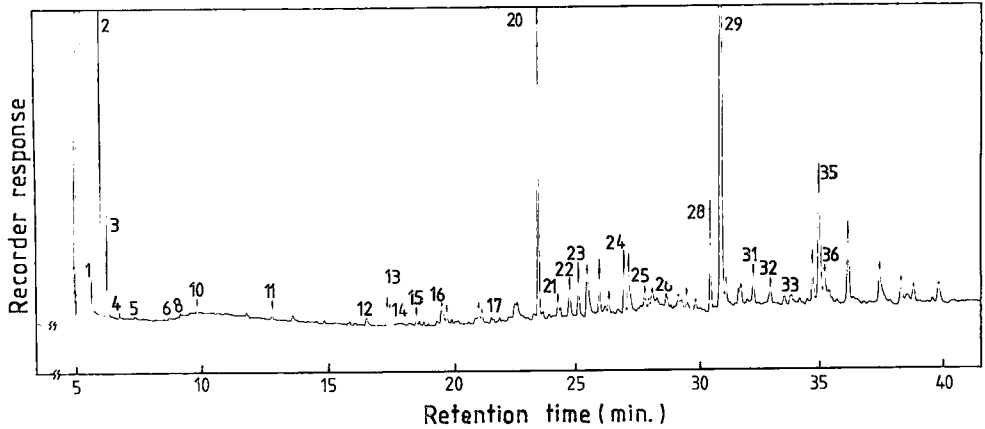


Fig. 3. Chromatogram of whole volatile compounds obtained from fermented anchovy A₁ at 90 days fermentation.
Peak number refer to Table 7.

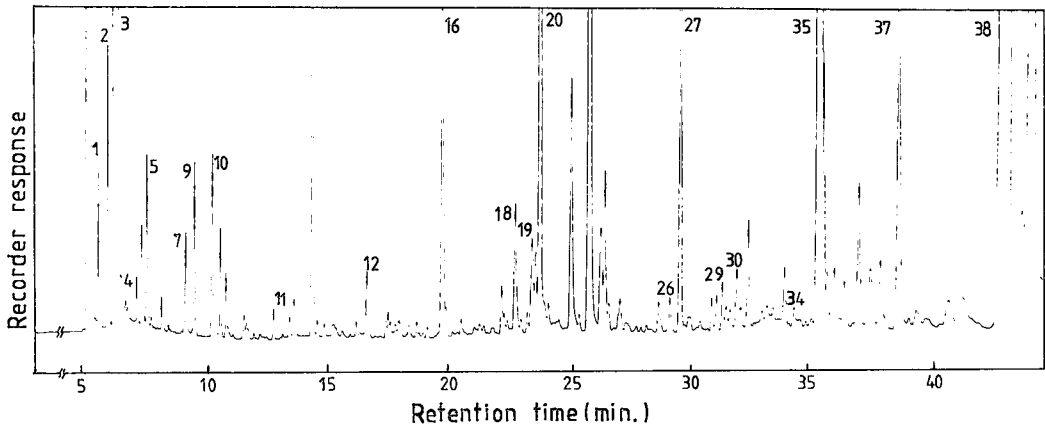


Fig. 4. Chromatogram of whole volatile compounds obtained from fermented anchovy A₃ at 90 days fermentation.
Peak number refer to Table 7.

polyene 酸中에서도 가장 큰 變化를 나타낸 것은 C_{22:6} 과 C_{20:5} 로서 이들은 熟成 120일경에는 절반 이상 이 減少하여, A₁ 의 경우 C_{22:6} 과 C_{20:5} 는 6.5%, 7.0%였고, A₃ 의 경우는 각각 7.4% 및 8.2%로 A₃ 이 A₁ 에 비하여 殘存量이 조금 높았다. polyene 酸 減少에 비해 相對的으로 飽和酸(C_{16:0}, C_{18:0}) 및 monoene 酸(C_{18:1}, C_{16:1})이 增加하였다. 高間등¹⁴⁾은 魚類貯藏中의 脂肪酸組成에서 高度不飽和脂肪酸이 酸化分解에 의해 消失되었으며 生成된 遊離脂肪酸과 減少된 磷脂質과는 어떤 相關性이 있다고 하였다. 本實驗의 경우 熟成中 加水分解 및 酸化에 의해 減少된 高度不飽和脂肪酸은 酸價 및 카르보닐값의 增加에 關與하는 것 같다.

全揮發性成分의 分析: 低食鹽것갈 A₃ 는 在來式것

갈 A₁ 과 比較해서 어떤 差異가 있는 가를 밝히기 위해 熟成中의 냄새成分을 分析하였다. 우선 熟成 90일경의 것갈 A₁, A₃ 에서 全揮發性成分을 抽出하여 GLC 로 分析한 chromatogram 을 각각 Fig.3 및 4에 나타내었으며, 각 peak 의 成分을 GC-MS 로 同定한 結果는 Table 7과 같다. 멸치것 A₁, A₃ 에서 分離한 全揮發性成分中에서 38種의 成分을 同定하였는데 이들 물질은 주로 알콜類(8種), 알데히드 및 케톤類(9種), 脂肪酸類(8種), 파라핀계炭化水素類(8種)와 그의 舍黃化合物, 페놀등의 成分으로 構成되어 있었다. 특히 알콜을 添加하여 담근 멸치것 A₃ 는 2-ethoxy ethanol, furfuryl alcohol, ethyl myristate 및 ethyl palmitate 가 全揮發性物質의 75% 이상을 차지하였으며, 멸치것 A₁ 에서는 炭化水素類가 43.7

Table 7. Identified components of whole volatile compounds obtained from fermented anchovy in Fig. 3, 4^{a)}

(area %)

Peak No.	Components	A ₁	A ₃
1	ethyl acetate	0.39	0.15
2	ethyl alcohol	5.14	0.35
3	2-ethoxy ethanol	1.39	27.34
4	undecane	0.08	0.01
5	2-methyl-2-pentenal	0.08	0.16
6	dodecane	0.08	
7	ethyl isopropyl ether		0.13
8	cis-4-heptenal	0.08	
9	2-buten-1-ol		0.22
10	acetoin	0.28	0.31
11	tridecane	0.36	0.04
12	tetradecane	0.29	0.14
13	1-octen-3-ol	0.58	
14	decanol	0.08	
15	benzaldehyde	0.43	
16	pentadecane	0.68	0.91
17	3,5-octadiene-2-one	0.15	
18	hexadecane		0.30
19	2-ethyl heptanoate		0.23
20	furfuryl alcohol	9.71	7.23
21	2-N-propyl thiophene	0.54	
22	1-octene-3-one	1.14	
23	gamma-caprolactone	1.36	
24	3,6-dimethyl-6-formyl-5, 6-dihydropyran	1.50	
25	1,5-di-T-butyl-3,3-dimethyl bicyclo(3,1,0) hexan-2-one	0.50	
26	heptadecane	0.58	0.03
27	dihydrocivetol		1.08
28	trimethyl valerolactone	2.71	
29	ethyl laurate	38.89	0.10
30	methyl 2,4,6-trimethyl octanoate		0.15
31	2-phenyl ethanol	1.01	
32	2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol	0.73	
33	nonadecane	0.32	
34	trimethyl silyl derivative of glycolic acid		0.04
35	ethyl myristate	4.81	15.96
36	2,5,5-trimethyl-1,3-cyclo hexane dione	0.76	
37	methyl 4,8,12-trimethyl tridecanoate		1.13
38	ethyl palmitate		24.85

a) Sample code A₁, A₃ refer to Table 1.

%를 차지하였고 알코올類도 16% 이상을 構成하고 있었다. 全般的으로 A₁, A₃ 모두 retention time 27 분이후 分子量 200이상의 物質들이 많이 檢出되었다. 崔와 小林⁹⁾, 崔와 加藤⁴⁾은 새우젓과 크릴젓의 냄새成分을 分析한 結果, 알코올이 主流를 이루고 그의 pyrazine, 케톤, 알레히드類와 硫黃化合物이 微量으로 檢出되었다고 報告하였으며, 냄새成分 抽出方法에 따라 그 構成이 상당히 달라진다고 하였다. 本實驗의 경우 低分子物質들 중에 일부는 溶劑抽出에 의한 前處理操作中에 揮發한 것으로 생각된다. 그래서 젓갈 熟成中의 低級揮發性酸, 鹽基 및 카르보닐化合物을 水蒸氣蒸溜法으로 分離한 結果는 Table 8과 같다. 熟成中 8種의 揮發性酸, 5種의 鹽基 및 9種의 카르보닐化合物이 分離同定되었는데 이는 오징어젓 및 가다랑어젓의 支配的인 냄새成分이라 밝힌 Tesh-

ima의 報告¹⁾와 魚醬油에 關連하는 주요 냄새成分을 밝힌 Nonaka 등¹⁰⁾ 및 Chayovan 등^{16,17)}의 報告와 比較하여 볼때 거의 같은 物質들로 構成되어 있다는 것을 알 수 있었다. 揮發性物質의 變化는, 熟成 40일에 揮發性酸의 25~32.3% 範圍였던 acetic acid는 官能檢査結果 맛이 가장 좋았던 熟成 60일에 멸치젓 A₁의 경우 56.8%로 增加하였고, 다음으로 isobutyric acid, isovaleric acid, n-butyric acid 順으로 많았다. 그리고 A₃에서도 acetic acid가 63.8%로 가장 많고 다음으로 isovaleric acid, propionic acid, n-butyric acid 順이었으며 A₁에 많았던 isobutyric acid는 1.3%정도로 微量이었다. 揮發性아민은 멸치젓 A₁, A₃ 모두 TMA가 거의 대부분을 차지하였으며, 熟成後期에는 mono-, dimethyl amine과 isopropyl amine이 微量 檢出되었다. 한편 熟成 60일경

Table 8. Changes in volatile compounds during the fermentation of anchovy^{a)} (area %)

Volatile compounds	Fermentation days							
	40		60		90		120	
	A ₁	A ₃	A ₁	A ₃	A ₁	A ₃	A ₁	A ₃
Volatile fatty acids								
acetic acid	25.0	32.3	56.8	63.8	64.6	74.4	69.5	27.4
propionic acid	8.0	8.4	3.1	6.1	5.9	2.8	6.3	8.9
iso-butyric acid	11.0	8.4	15.3	1.3	4.1	1.1	5.7	8.1
n-butyric acid	8.8	7.5	7.0	5.5	9.3	4.2	5.2	6.9
iso-valeric acid	10.0	16.6	7.7	13.2	7.5	10.3	5.2	26.5
n-valeric acid	10.6	6.5	2.4	2.4	3.8	2.6	4.1	7.2
iso-caproic acid	15.6	6.5	1.7	2.6	1.2	1.3	1.7	5.1
n-caproic acid	9.4	13.8	6.0	5.1	3.7	3.2	2.2	9.8
Volatile amines								
methylamine	tr.	tr.	tr.	0.1	2.4	0.5	0.1	tr.
trimethylamine	99.9	99.9	99.9	99.9	97.5	99.3	99.5	99.8
dimethylamine	—	—	—	—	—	—	0.2	tr.
ethylamine	—	—	—	tr.	—	—	0.1	0.1
isopropylamine	—	—	—	—	0.1	0.2	0.1	0.1
Volatile carbonyl compounds								
ethanal	13.5	27.4	39.9	54.6	36.8	21.4	26.0	24.1
propanal	18.5	15.2	8.2	3.8	18.7	2.8	8.2	8.7
2-methylpropanal	29.4	28.9	25.5	5.2	7.0	41.9	14.4	36.0
butanal	5.6	0.2	2.1	2.0	7.5	22.5	44.9	11.0
2-butanone	31.2	26.3	1.0	1.6	14.2	2.6	4.3	6.6
3-methylbutanal	—	—	19.2	18.0	3.9	3.1	tr.	4.2
pentanal	1.9	0.9	1.1	2.3	2.1	2.3	tr.	4.6
2-methylpentanal	—	0.8	—	1.7	1.5	2.5	2.2	3.2
hexanal	—	0.3	0.6	10.8	0.5	0.8	tr.	tr.

^{a)} Sample code A₁ A₃ refer to Table 1.

의 揮發性카르보닐 化合物은 멸치젓 A₁의 경우 ethanal (39.9%), 2-methylpropanal (25.5%), 3-methylbutanal (19.2%) 및 propanal (8.2%) 이 主流를 이룬 반면에 멸치젓 A₃에서는 ethanal이 54.6%, 다음으로 3-methylbutanal, hexanal, 2-methylpropanal 및 propanal 順으로서 전체의 88.6%를 차지하였다. 그리고 熟成이 進行됨에 따라 A₁, A₃ 모두 butanal의 含量比가 增加하였으며 특히 A₃은 2-methylpropanal이 상당히 增加하였다. 젓갈의 냄새成分은 西堀¹⁹⁾가 分類한 것처럼 酵素作用을 받아 生成되는 非加熱時의 魚臭로서 이 魚臭의 構成成分으로는 前驅物質인 TMAO 나 아미노酸에 의해 生成되는 아민類, 不飽和脂肪酸의 酸化나 아미노-카르보닐反應에 의해 生成되는 카르보닐化合物, 不飽和脂肪酸의 酸化 또는 카르보닐化合物이 變化되어 生成되는 低級脂肪酸類, 아미노酸이 細菌의 作用에 의해 生成되는 含黃化合物類와 그의 alcohol, ether, phenol 등이 서로 組合되어 特有的 냄새를 이룬다고 하였다. 한편 水中에서의 閾値는 硫黃化合物이 0.2~0.3 ppb 정도로 상당히 낮고 다음으로 알데히드類 (0.1~10 ppb)이며, 아민중에서 TMA가 600 ppb, 그

리고 揮發酸에서 valeric acid가 1,100 ppb이며 分子量이 적을수록 높아 acetic acid는 34,200 ppb 라고 池田¹⁹⁾은 報告하였다. 이상의 結果로 보아 멸치젓의 냄새는 어느 한 特定成分에 의한 것으로 斷定하기는 힘들며 여러 揮發性成分들이 서로 調和를 이루어 젓갈 特有的 風味를 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 官能檢査(順位試檢法)結果, 멸치젓 A₁, A₃ 모두 냄새成分의 寄與度는 揮發性酸, 카르보닐化合物 및 鹽基의 順으로 컸으며, 各揮發性成分의 組成에는 差異가 없고 다만 含量比만 약간의 差가 있었다.

要 約

냄새成分은 食品의 品質을 特定짓는 官能的要素의 하나로서, 특히 우리나라에서 즐겨 利用하는 젓갈에서는 그 寄與度가 크다고 볼 수 있다. 따라서 젓갈의 品質改善을 目的으로 食鹽의 一部를 KCl로 代替하여 담근 低食鹽멸치젓 熟成中의 揮發性成分을 在來式(20% 食鹽含量)과 함께 比較分析하였으며, 또한 脂肪酸組成의 變化도 實驗하였다.

原料멸치의 構成脂肪酸은 中性脂質이 77.6%로 가

장 많았으며 다음으로 磷脂質이 22.1%, 糖脂質은 0.3%였다. 그리고 總脂質의 組成은 polyene 酸이 39.8%로 가장 높았으며 polyene 酸中에서도 C_{22:6}, C_{20:5}가 대부분이었다. 熟成中에는 polyene 酸(C_{22:6}, C_{20:5})의 比率이 減少하는 반면에 飽和酸(C_{16:0}, C_{18:0}, C_{14:0})의 比率이 增加하였고 monocene 酸中에서는 C_{16:1} 및 C_{18:1}의 增加를 제외하고는 큰 變動이 없었다. 그리고 酸價와 카르보닐價 등도 熟成中 增加하였으며 알콜을 添加한 低食鹽멸치젓의 경우는 在來式 젓보다 그 含量이 낮았다.

멸치젓(熟成 90일경)의 全揮發性成分에서 38種의 成分을 同定할 수 있었는데 그 主體는 알콜類, 알데히드와 케톤類, 炭化水素類와 脂肪酸類 등으로 構成되어 있었다. 그리고 熟成期間中 低殺揮發性酸(8種), 아민(5種), 카르보닐化合物(9種)을 檢出同定하였는데 完熟期(熟成 60일경)의 低食鹽멸치젓에서는 acetic acid, isovaleric acid, propionic acid, n-butyric acid가 揮發性酸의 主流이었으며, 카르보닐에서는 ethanal, 3-methyl butanal, hexanal, 2-methyl propanal 등이고 아민에서는 TMA가 대부분이었다. 그리고 在來式젓과 比較하여 볼 때 各揮發性成分組成에는 差異가 없고 含量比가 약간의 差異가 있었으며 멸치젓의 냄새成分은 어느 特定成分에 의한 것이라기 보다 여러 揮發性成分들의 相互調和에 의하여 젓갈 特有의 風味를 나타내는 것으로 볼 수 있었다.

文 獻

1. Teshima, S. I., A. Kanajawa and K. I. Kashiwada. 1967. Volatile fatty acids and volatile bases in shiokara from commercial source. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 33(12), 1147—1152.
2. 三輪勝利. 1970. 冷凍ウニと鹽辛ウニのカルボニルの比較. 日水誌. 36(9), 932—939.
3. 崔聖姬 · 小林彰夫. 1983. 市販品アミ鹽辛の加熱臭に關する研究. 日食工誌. 30(7), 404—408.
4. 崔聖姬 · 加藤博通. 1983. ツノナシオキアミ鹽辛の香氣成分. 日農化學誌. 57(11), 1121—1125.
5. 車庸準 · 李應吳. 1985. 低食鹽멸치젓 및 조기젓의 加工條件. 韓水誌. 18(3), 206—213.
6. Henick, A. S., M. F. Benca and J. H. Michell Jr. 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 88—91.
7. Bligh, E. G and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Bio. Physiol. 37, 911—917.
8. Rouser, G., G. Kritchevsky and A. Yamamoto, 1967. Lipid chromatographic analysis. Vol. 1, p. 99, Dekker, New York.
9. 金敬三 · 吳光秀 · 李應吳. 1984. 養殖 및 天然産 鰾장어의 脂質成分. 韓水誌. 17(6), 506—510.
10. Nonaka, J., L. t. M. Dieu and C. Koizumi. 1975. Studies on volatile constituents of fish sauces, NUOC-MAM and SHOTTTSURU. J. Tokyo Univ, Fish. 62(1), 1—10.
11. 岡田安司 · 好井久雄 · 竹内徳男. 1981. 低食鹽たまりの品質について. 日食工誌. 28(4), 208—215.
12. Haymon, L. W. and J. C. Acton. 1978. Flavors from lipids by microbiological action. ACS symposium series No. 75, pp. 94—115.
13. 上田正. 1967. 33種の魚油の構成脂肪酸について. 水大研報. 16(1), 1—10.
14. 高間浩藏 · 座間宏一 · 五十嵐久尚. 1972. 數種魚類筋肉脂質. 北大水産彙報. 22(4), 290—300.
15. Choi, S. H. and H. Kato. 1984. Volatile components of *Sergia lucens* and its fermented product. Agric. Biol. Chem. 48(6), 1479—1486.
16. Chayovan, S., R. M. Rao, J. A. Liuzzo and M. A. Khan. 1983. Fatty acids and sensory acceptance of a dietary sodium-potassium fish sauce, J. Agric. Food Chem. 31(1), 14—17.
17. Chayovan, S., R. M. Rao, J. A. Liuzzo and M. A. Khan. 1983. Chemical characteristics and sensory evaluation of a dietary sodium-potassium fish sauce. J. Agric. Food Chem. 31(4), 859—863.
18. 西畑幸吉. 1976. 魚臭成分. J. Fish. Sausage No. 205, 65—91.
19. 池田静徳. 1981. 魚介類の微量成分, pp. 110—138, 恒星社厚生閣.