

새우 및 새우젓의香氣成分

崔聖姬

동의대학교 식품영양학과

Cooked Odor Components of *Sergia Lucens* and Its Fermented Product

Sung Hee Choi

Department of Food and Nutrition, Donggeui University, Pusan.

Abstract

Changes in the odor components of *Sergia Lucens* during fermentation were studied by simultaneous distillation and extraction method. Forty seven components were identified by GC and GC-MS. Major cooked odor components of raw material were alkyl pyrazines and thialdine. Alkyl pyrazines, furfuryl alcohol, isoamyl alcohol and sulfide compounds, such as dimethylsulfide and dimethyltrisulfide increased during the period of fermentation. On the other hand, thialdine content decreased as the period of fermentation was extended. Sensory evaluation of cooked *Sergia Lucens* odor was carried out by GC-sniff analysis. The odors of GC effluents at the sniffing port were sniffed in order to find out the key compound of cooked *Sergia Lucens* odor components. The results of the GC-sniff analysis indicated that 2,5-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine and 2,3-dimethylpyrazine had dried or roast shrimp-like odor and thialdin had dried small sardine-like odor. The result showed that pyrazines and thialdine could play an important role in the formation of cooked *Sergia Lucens* odor.

序 論

새우는 水産物중에서도 嗜好性이 뛰어나, 날것이나 튀김으로, 혹은 乾燥食品과 스낵과자류로 많이 利用되고 젓갈로서의 利用度도 높다. 새우젓은 그 독특한 風味와 榮養價때문에 우리나라에서는 물론 東南亞일대에도 널리 利用되고 있다.^(1,2)

그러나 새우 및 새우젓의 독특한 香氣成分에 관한 研究는 극기 적기 때문에 著者는 몇가지 작은 새우 種類와 새우젓에 관해 新鮮香氣와 加熱香氣成分을 分離 同定하여 報告한 바 있다.⁽³⁻⁷⁾

본 研究에서는 体長 35~45mm로 살아 있을 때는 몸체가 투명하고, 껍질이 얇으며 담홍색으로 嗜好性이 탁월하고 國産 젓새우에 해당되는 桜새우(*Sergia Lucens* Hansen)를 試料로 했다. 著者는 이미 이 새우로 젓갈을 담아 熟成中의 香氣成分의 變化에 대해 Tenax GC에 의한 headspace법과 減壓水蒸氣蒸溜法을 利用, 新鮮香氣成分을 同定, 報告⁽⁶⁾한 바가 있으나 加熱香氣成分에 관해서는 밝히지 않았다.

새우 種類를 利用한 加工食品중에는 加熱工程을 거치는 일이 많고, 젓갈도 加熱料理의 調味料로서 使用하는 일이 있으므로 본 研究는 桜새우와 이것을 熟成시

켜 만든 젓갈에 대하여 連續蒸溜抽出法에 의한 加熱香氣成分을 分析 同定하였다.

또 桜새우의 독특한 加熱香氣에 기여하는 香氣成分을 찾기 위해 GC-Sniff analysis法에 의하여 官能檢査를 하였다.

材料 및 方法

試料

桜새우(*Sergia Lucens* Hansen): 日本 駿河灣에서 魚獲한 것을 使用 直前까지 -25°C 이하로 保存한 것을 이용하였다.

새우젓의 調製: 凍結 桜새우를 解凍시켜 純度 95% 이상의 食鹽을 加하여 熟成시켰다. 熟成 1개월, 3개월 짜의 젓갈을 試料로 했으며 桜새우와 각 試料의 特徵은 Table 1에 기술한 바와 같다.

加熱香氣成分 濃縮物의 調製

加熱香氣成分의 調製에는 Nickerson에 의해 報告⁽⁸⁾된 連續蒸溜抽出裝置를 利用하였다. 各 試料 1kg + 內部標準物質(heptadecane 1mg/ether 1ml)에 蒸溜水 1 l를 加하고 抽出溶劑로서 ether 50ml를 使用하여 2時

Table 1. Changes in sensory properties during fermentation of *S. Lucens*

Raw	Fermented product	
	30 days	90 days
Color reddish pink	reddish pink	reddish pink
Odor slightly fishy shrimp like	fermented odor shrimp like	fermented odor shrimp like
pH 7.8	7.1	7.2

間 加熱還流했다. Ether抽出液은 두수 황산나트륨으로 脫水한 後, ether를 留去하여 香氣成分濃縮物을 얻었다.

香氣成分의 分析, 同定

分析과 同定은 GC와 GC-MS에 의하였다. GC裝置는 Shimadzu GC-9A型을 利用하였으며, 分析條件은 다음과 같다. 즉, column은 PEG20M을 도포한 석영 capillary column(0.25mm×50m)를 使用하였고, Carrier gas는 N₂, 1.56ml/min split ratio 21.6:1로 하고 昇溫條件은 60°C (8分hold)→190°C (4°C/min)로 하였다. 使用한 GC-MS裝置는 日本電子DX300이고, 이온화 전압은 70ev로 하였다.

GC에 의한 官能評價

桜새우의 加熱香氣濃縮物은 次田⁽⁹⁾들에 의해 고안된 냄새맡기용으로 개조된 glass capillary column을 裝置한 GC에 의해 流出되어 나오는 각 peak成分의 냄새를 맡았다. 官能評價에는 flavor 研究者 4~5人的 판별을 利用하였고, GC의 分析條件은 다음과 같다. 즉, GC裝置는 가스크로공업 모델 350을 使用하여 column은 carbowax 20M glass capillary column(40m×0.28mm)을 使用하였으며, carrier gas는 N₂, 2.9ml/min로 하고 昇溫條件은 60°C→180°C (4°C/min)로 하

였으며, injection port는 200°C, detector temp는 300°C로 하였다.

結果 및 考察

桜새우젓갈 熟成中の 加熱香氣成分

田桜새우와 이 젓갈의 香氣濃縮物의 數量 및 香氣特徵은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 香氣濃縮物의 數量은 젓갈熟成에 따라 增加했다. 桜새우의 냄새는 부드러운 새우향을 느끼게 하였으나 젓갈은 독특한 새우 스페냄새와 醞酵臭를 느끼게 하였다. 桜새우와 이 젓갈의 香氣濃縮物에 관한 gas chromatogram을 Fig1에 나타내었다. 또 GC-MS分析을 하여, 각 peak成分을 推定하고 標準物質의 retention에 time과 비교하여 同定한 結果를 Table3에 나타내었다. 桜새우와 이 젓갈에서 含窒素化合物 13種, alcohol類 8種, ketone類 7種, aldehyde類 5種, 含黃非窒素化合物 6種과 含黃含窒素化合物 3種과 그외의 化合物 5種으로 合計 47成分을 同定했다. 各成分의 定量은 香氣化合物의 內部標準物質로서 잘 使用되는 hydrocarbon(本 實驗에서는 GC의 retention time이 香氣化合物과 중복되지 않는 heptadecane을 使用하였다.)의 peak面積에 대한 비율로 계산하였다.

桜새우와 이 젓갈의 香氣成分의 組成은 대체로 같았으나 各成分의 含量 차이는 컸다. 桜새우의 香氣成分으로는 pyrazine類 등의 含窒素化合物과 dihydro-2,4,6-trimethyl-4H-1,3,5-dithiazine(thialdine) 등의 含黃化合物이 全 peak面積의 大部分을 차지했다. peak41의 thialdine의 香氣는 쇠고기를 구운 것과 같은 냄새 성분으로 알려져 있고⁽¹⁰⁾ 食品에서는 加熱肉類⁽¹¹⁾, 南極 크릴⁽¹⁰⁻¹²⁾의 加熱臭로 存在하는 것이 報告되어 있다. pyrazine類와 含黃化合物은 桜새우의 加熱香氣에 기여하는 重要한 成分이라고 생각된다. 젓갈 熟成中の 變化를 보면 pyrazine類의 增加는 가장 커서, 1개월째

Table 2. Yields and odor descriptions of cooked odor concentrate from *S. Lucens* and its fermented products

	Raw	Fermented product	
		30 days	90 days
Yield (mg %)	0.6	1.3	2.1
Odor	mild shrimp like favorable	shrimp containing cracknel-like fermented odor	shrimp containing cracknel-like strongly fermented odor

Table 3. Identified compounds and their relative amounts in cooked odor concentrates of *S. Lucens* and its fermented products

Peak No	Compound	Raw	Fermented	
			1 Month*	3 Months*
1	Ethanol and Isovaleraldehyde	87.7	141.2	176.5
2	2,3-Butanedione	0.9	1.8	0.5
3	pentanal	4.1	14.7	1.0
4*	2-Methylcyclopentanone	1.6	8.4	12.1
5	Toluene	2.8	2.6	0.6
6	Dioxane	0.4	t	t
7	Dimethyldisulfide	1.8	7.0	5.7
8	Tiglic aldehyde	0.7	0.4	0.4
9	Butanol	5.4	1.0	0.3
10	1-Penten-3-ol	1.4	1.4	1.5
11	Pyridine	5.7	2.0	1.0
12	2-Heptanone	0.7	t	0.8
13	Isoamylalcohol	7.9	4.9	130.2
14	Pyrazine	1.5	9.1	6.1
15	cis-4-Heptenal	2.5	1.9	0.3
16	Thiazole	3.5	2.6	4.9
17	Methyl pyrazine	3.8	20.2	15.3
18*	Methylphenylpropylether	1.9	0.6	1.9
19	Acetoin	0.2	0.6	0.7
20	2,5-Dimethyl pyrazine	3.3	16.2	34.9
21	2,6-Dimethyl pyrazine	2.8	23.5	31.0
22	2-Ehyl pyrazine	1.7	1.2	3.2
23	2,3-Dimetyl pyrazine	1.7	16.3	10.3
24	Dimethyltrisulfide	1.0	2.5	2.2
25	2-Ethyl-5-methyl pyrazine	0.2	5.5	10.5
26	Trimethyl pyrazine	11.7	166.3	97.6
27	2-Ethyl-3,6-dimethyl pyrazine	t	23.9	1.4
28	Mehtional	t	0.8	2.3
29	2-Ethyl-3,5-dimethyl pyrazine	1.4	26.2	11.2
30	Tetramethyl pyrazine	0.6	8.2	7.4
31*	Isooctyl alcohol	0.7	0.6	1.7
32	2-Methyl-3,5-diethyl pyrazine	1.4	0.9	2.0
33	Benzaldehyde	1.8	2.5	12.8
34	trans-3,5-Dimethyltrithiolane	2.1	0.8	0.3
35	cis-3,5-Dimethyltrithiolane	t	t	t
36*	1-Methyl-4-ethylbenzene	2.3	7.2	5.1
37	Acetyl thiazole	4.7	15.0	14.7
38	Furfuryl alcohol	t	15.3	13.2
39	Thiophene carboxaldehyde	2.0	13.6	3.7
40	3,5-Octadien-2-one	2.2	1.6	2.3
41	Thialdine	8.9	t	t
42	Benzyl alcohol	1.3	2.0	5.2
43	Phenylethyl alcohol	t	1.1	6.7
44	Phenol	0.6	1.4	1.7
45	trans-5,8,11-Tetradecatrien-2-one	7.0	2.0	3.0
46	cis-5,8,11-Tetradecatrien-2-one	7.5	3.0	7.2

a; peak area of each compound \times 100/peak area of the internal standard (heptadecane 1mg/diethyl ether 1ml)

* Tentatively identified

t; trace

10배, 3개월째는 약 8배로 증가하였다. 含黃化合物은 dimethyldisulfide(peak7), dimethyltrisulfide(peak 24), acetylthiazole(peak37)이 同定되어, 이것들은 熟成에 의해 증가하였고, sulfide化合物은 젓갈의 자극성 있는 냄새에 기여하리라 생각된다. thiolane類(peak

34, 35), thialdine(peak41)은 젓갈熟成에 따라 그 量이 減少하였으며, 櫻새우의 비린내에 관여하는 cis-4-heptenal(peak15)은 젓갈 熟成 中에 減少하였다. 대구의 冷凍貯藏 中의 off-flavor^(13, 14) 成分으로 알려져 있는 cis-4-heptenal은 3개월 熟成 후에 현저한 減少를

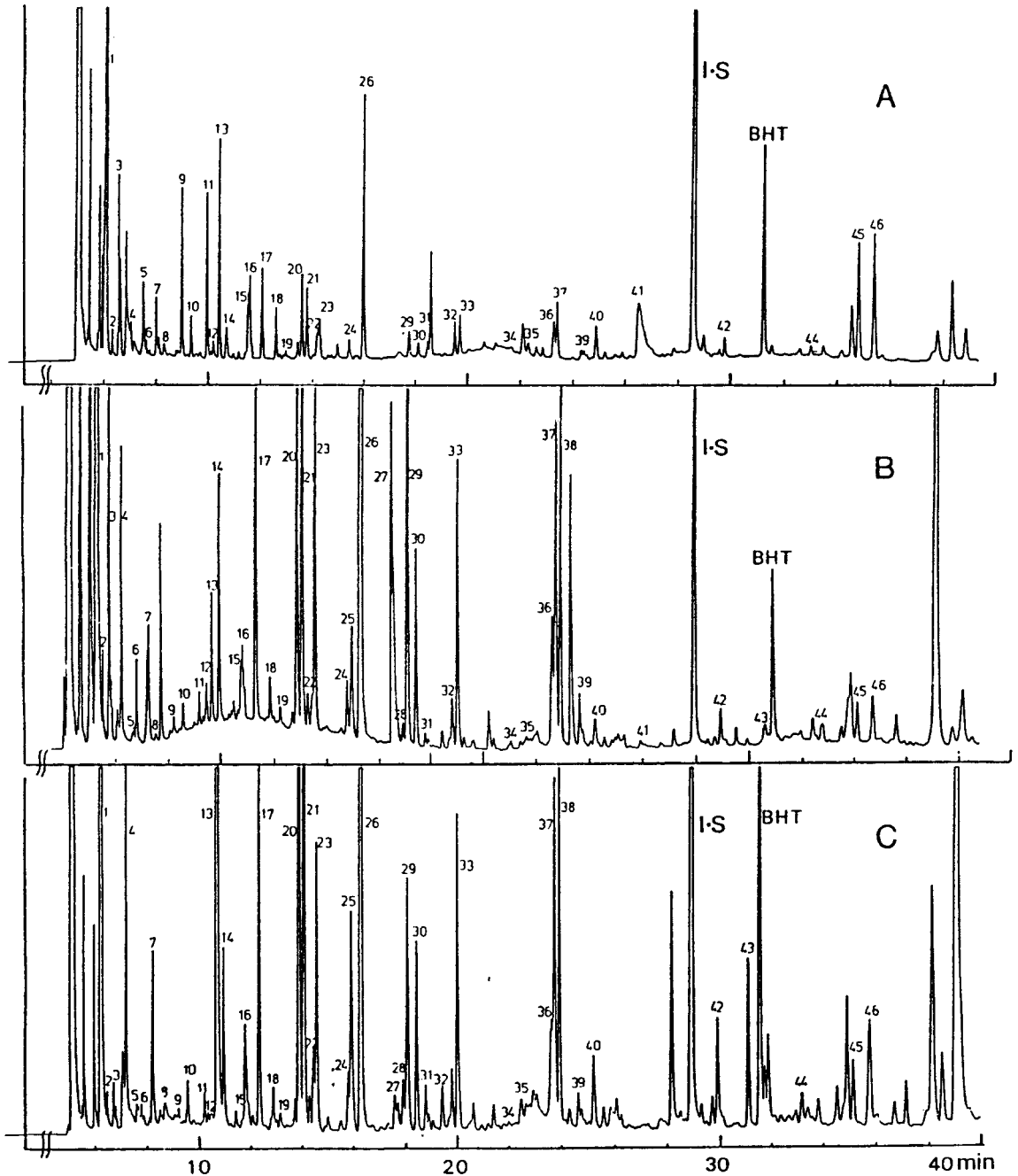


Fig. 1. Gas chromatograms of the cooked odor concentrate of *S. Lucens* and its fermented products A) raw, B) 1-month fermented *S. Lucens* and C) 3-months fermented *S. Lucens*

보이지만 完全히 없어지지 않는 점을 고려할때 桜새우 및 이 젓갈의 off-flavor 成分으로 작용할 것으로 생각된다. 또, isoamyl alcohol(peak 13)은 젓갈 熟成 3개월째 현저하게 增加 하였는데, 이 化合物은 젓갈의 醱酵臭에 관여 하리라 생각된다. 그의 젓갈의 醱酵臭에 기여 한다고 생각되는 isoctanol(peak 31), furfuryl alcohol(peak 38), benzyl alcohol(peak 42)과 phenylethyl alcohol(peak 43)도 增加 하였다. 또 methyl phenyl propyl ether(peak 18)가 桜새우와 이 젓갈에도 同定되었지만, 이 成分은 linoleic acid와 그 ester의 熱分解物로 부터 同定된⁽¹⁵⁾ 사실로 보아 새우脂質의 酸化分解에 의해 生成되었다고 생각된다. 이상의 結果를 綜合하여 볼때 桜새우의 부드러운 加熱香氣는 pyrazine類와 thialdine등의 成分이 重要な香氣成分으로 생각되며, 또 여기에 alcohol類와 sulfide 化合物들이 복잡하게 관여하여 젓갈의 냄새에 기여한다고 생각된다.

桜새우 加熱香氣의 GC에 의한 評價

桜새우의 香氣濃縮物은 aldehyde類, ketone類, alcohol類, pyrazine類, sulfide류, thialdine 등의 많은 化合物들로 構成되어 있지만, 그 中에서 character-impact compound(key compound:特徵的인 香氣成分)⁽¹⁶⁾를 찾기 위해서 냄새맡기用으로 改造한 GC로 GC-sniff(냄새맡기)를 하였다. 桜새우 加熱香氣 濃縮物에 대한 GC-Sniff用 GC의 Chromatogram과 각 化合物의 odor description의 結果를 Fig 2와 Table 4에

각각 나타내었다. peak 7의 앞 부분은 trimethyl amine에 의한 amine臭, methyl mercaptan에 의한 독특한臭, 자극臭와 탄냄새 등이 났지만, Fig1의 gas chromatogram의 peak와 잘 대응 시킬 수가 없었다. peak 14의 pyrazine, peak 17의 methyl pyrazine, peak 20의 2,5-dimethyl pyrazine, peak23의 2,3-dimethyl pyrazine, peak 29의 2-ethyl-3,5-dimethyl pyrazine과 peak30의 tetramethyl pyrazine은 어느 것이나 焙燒臭(roast aroma), 탄냄새(burnt), 고소한 냄새(nutty)등의 냄새를 나타내었지만, 특히 peak 20의 2,5-dimethyl pyrazine, peak21의 2,6-dimethyl pyrazine은 乾燥 새우냄새, peak23의 2,3-dimethyl pyrazine은 구운 새우냄새를 풍겼다. 특히 2,5-dimethyl pyrazine은 냉동대구의 GC-Sniff에서 강력한 動物性食品의 香氣를 된다고 報告⁽¹⁷⁾된 사실과 一致했다. peak34, 35의 trans, cis-dimethyl trithiolane은 구운 肉類의 냄새를 띄었지만, 어느 것이나 조금씩 풀냄새도 함께 났다. peak37의 acetylthiazole은 焙燒단백질과 땅콩과 같은 고소한 냄새도 함께 났다. peak41의 thialdine은 멸치다시의 냄새가 강하였다. 이상의 結果로 부터 桜새우의 加熱臭의 key compound로서 단독의 成分으로 생각되는 化合物은 發見할 수 없었지만 peak20, 21, 23의 pyrazine類, peak 34, 35의 thiolane 과 peak41의 thialdine등의 hetero고리 化合物이 桜새우의 特徵的인 加熱香氣의 重要な 成分으로 기여한다는 사실을 알 수 있었다.

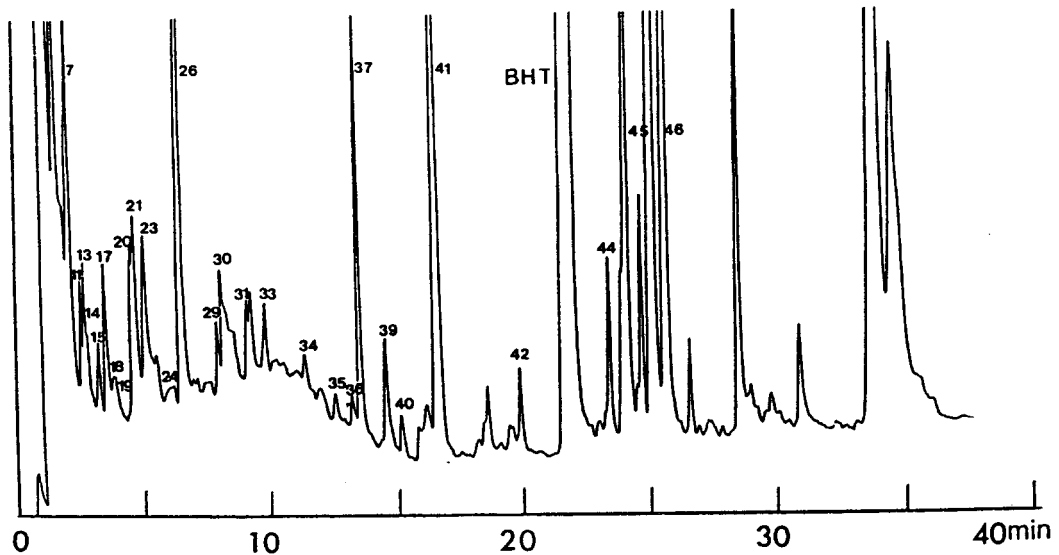


Fig. 2. GC-sniff analysis of the cooked odor of *S. Lucens*

Table 4. Results of the sniff test obtained from *S. Lucens* by GC

Peak No.	Compound	sensory odor
7	Dimethyldisulfide	sulfury
11	Pyridine	burnt, amine
13	Isoamyl alcohol	pungent
14	Pyrazine	burnt
15	cis-4-Heptenal	fishy
17	Methyl pyrazine	nutty, roast
18	Methylphenylpropyl ether	pungent
20	2,5-Dimethyl pyrazine	dried shrimp
21	2,6-Dimethyl pyrazine	dried shrimp
23	2,3-Dimethyl pyrazine	roast shrimp
24	Dimethyltrisulfide	sulfury, pungent
26	Trimethyl pyrazine	sesame, roast
29	2-Ethyl-3,5-dimethyl pyrazine	burnt
30	Tetramethyl pyrazine	burnt
34	trans-3,5-Dimethyltrithiolane	roast meat, slightly green
35	cis-3,5-Dimethyltrithiolane	roast meat, slightly green
36	1-Methyl-4-ethylbenzene	burnt, animal
37	Acetylthiazole	nutty, roast protein
39	Thiophene carboxaldehyde	burnt
40	3,5-Octadine-2-one	green, mold
41	Thialdine	dried small sardines
42	Benzyl alcohol	alcohol
44	Phenol	burnt
45	trans-5,8,11-Tetradecatrien-2-one	pungent, green
46	cis-5,8,11-Tetradecatrien-2-one	pungent, green

要 約

桜새우와 이것을 이용한 새우젓갈에 대해加熱에 의한香氣成分의變化를 GC와 GC-MS에 의해分析, 同定하였다. 連續蒸溜抽出法으로 얻은香氣濃縮物을 同定하고 内部標準物質을 넣어 定量을 行하였다. 그 結果 桜새우와 이 젓갈에서 各各 47種類의 化合物을 同定하였다. 桜새우의 加熱香氣 化合物으로는 pyrazine類와 thiolane, thialdine 등의 含黃化合物이 대부분을 차지하였다. 또 젓갈 熟成에 따라 pyrazine類는 漸次하게 增加하고 醞酵臭에 關여한다고 생각되는 alcohol類도 多少 增加하였다. 含黃化合物에 있어서는 Sulfide類는 熟成에 따라 增加하고 thialdine은 減少하였다. 또, 桜새우의 독특한 加熱香氣에 기여하는 key compound를 찾기 위해 連續蒸溜抽出法에 의해 加熱香氣濃縮物을 얻어 냄새맡기로 改造된 GC를 利用하여 官能적으로 檢

討한 結果 桜새우의 加熱香氣成分 中 새우냄새 또는 焙燒의 고소한 냄새를 띄는 것은 2,5-dimethyl pyrazine, 2,6-dimethyl pyrazine 과 2,3-dimethyl pyrazine의 3種類와 thiolane, thialdine 등의 含黃含窒素化合物이라는 것이 糾明 되었다.

文 獻

1. 三輪勝利: Sakana NO20, (1977)
2. Van veen, A.G.: *Fish as Food*, Academic Press, London, vol.3., p.227(1965)
3. Choi, S.H, Kobayashi, A. and Yamanishi, T.: *Agric Biol. Chem.*, 47, 337(1983)
4. 崔聖姬, 小林彰夫: 日本食品工業會誌, 30(7), 404(1983)
5. 崔聖姬, 加藤博通: 日本農藝化學會誌, 57(11),

- 1121(1983)
6. Choi, S.H. and Kato. H. : *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1479(1984)
 7. Choi, S.H. and Kato. H. : *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.*, **32**, 274(1985)
 8. Nickerson, G.B and Likens, S.T.:*J.Chromato*, **21**, 1(1966)
 9. 次田隆志, 加藤博通 : 日本食品工業, **26**, 54(1983)
 10. Kubota, K., Kobayashi, A. and Yamanishi. T.: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2677(1980)
 11. Macleod, G and Coppok, B.M.:*J.Agric. Food. Chem.*, **25**, 113(1977)
 12. 久保田 紀久枝, 山西貞 : 日本食品工業, **24**, 1(1981)
 13. McGill, A.S, Hardy, R and Burt, J.R.:*J. Sci. Fd. Agric.*, **25**, 1477(1974)
 14. McGill, A.S, Hardy, R. and Gunston. F.D.:*J. Sci. Fd. Agric.*, **28**, 200(1977)
 15. Henderson, S.K.:*J. Am. Oil. Chemist's Soc.*, **57**, 409(1980)
 16. Land, O.G and Nursten, H.E:Progress in *Flavor Research*, Applied Science Publishers, New York, p.346(1979)
- (1987년 1월 21일 접수)