

오징어 가공중의 향기성분

이종호 · 최병대* · 이강호** · 류홍수***

경상대학교 식품영양학과

Flavor Components in the Squid Processing

Jong-Ho LEE, Byeong-Dae CHOI*, Kang-Ho LEE** and Hong-Soo RYU***

*Department of Food and Nutrition, National Kyeongsang University,
Jinju 660-701, Korea*

Volatile components in natural and basic fraction of the steam distillation extraction method from squid during processing were analyzed by GC and GC-MS equipped with a fused silica capillary column. Thirty eight compounds were identified; they were 31 compounds from neutral, 7 compounds from basic fraction. The main components flavor of squid were 3-methylthiophene, 2-methyl-2-hexanthiol, 1-penten-3-ol, 3-penten-2-ol, 3-ethyl-1,4-hexadiene, 1-hydroxy-2-propanone, hexenal and benzaldehyde etc.. Especially, (E, E)-3,5-octadecanal were detected during the boiled. 2,5-dimethyl pyrazine, 2-ethyl-6-pyrazine, 2,3,5-trimethyl pyrazine and 2-ethyl-3,5-dimethyl pyrazine basic compounds, which have respectively a burnt and roasted odor, are considered to be important for the characteristic basic fraction of squid.

서 론

오징어는 옛부터 일건품으로써 많이 소비되어 왔으나 최근 훈제품 및 조미제품의 소비가 급격히 증가하고 있다. 이는 조미 혼연시 조미액의 조성에 따라 특유의 향기를 나타낼 뿐만 아니라 texture가 개선되기 때문이다. Kolodziejska 등(1987)은 오징어 외투막은 collagen 함량이 11%에 이르며 여러 층의 독특한 구조를 가지고 있어 texture에 직접 영향을 미친다고 하였고, Otwell과 Hammann(1979)은 외투막의 구조는 가열온도 및 시간에 따라 다른 구조를 형성한다고 하였으며, Rodger 등(1984)은 조미 오징어는 부분적인 단백질 가수분해에 의하여 texture가 변한다고 하였다. 한편, Kalikstein 등(1974)은 딱딱하고 고무같은 texture를 가지지만 일부 미국인들에게 새로운 식품으로써 각광을 받기 시작했다고 하였다.

오징어의 외투막은 유리 아미노산 및 관련화합물이 풍부할 뿐만 아니라 고도불포화 지방산이 많이 함유되어 있어 조미 가공 및 저장중 갈변의 원인이 되기도 한다. Hayashi 등(1980)은 수종의 오징어 근육단백질의 아미노산 조성 및 지방산 조성을 비교하여 조미공정 및 저장조건에 따른 갈변의 정도를 연구하였지만 갈변의 주인자는 찾아내지

*통영수산전문대학 식품영양과

**부산수산대학 식품공학과

***부산수산대학 식품영양학과

**Department of Food and Nutrition, National Tong-Yeong Fisheries Technical College, Chungmu 650-160, Korea*

***Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea*

****Department of Nutrition and Food Science, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea*

못하였다. 이와같이 flavor의 형성은 texture, color, taste, odor 및 sound 등 뿐만 아니라 아미노산, 단백질 및 지질의 상호작용 및 분해에 의하여 생성되는 물질도 flavor의 구성인자가 된다.

본 연구는 오징어 생시료 및 건제품의 각종 화학성분의 변화를 측정함과 동시에 생성된 향기성분을 동정하여 오징어향기 발현에 기여하는 주된 화합물을 찾아 내고자 하였고 그 중 향기성분에 관한 부분을 발표하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

오징어(*Todarodes pacificus*)는 주문진 어시장에서 체장 $30 \pm 5\text{cm}$, 체중 $130 \pm 20\text{g}$ 의 신선한 근해산 오징어를 구입하여 deep freeze에서 -80°C 로 냉동한 후 실험실로 운반하여 유수해동 시킨 다음 내장을 제거하여 일부는 천일건조하고 일부는 -20°C 에 저장하면서 실험에 사용하였다.

2. 향기능축출물의 조제 및 분석·동정

생시료 250g을 해동하여 재증류수 2l와 함께 30초간 마쇄하여 Nikerson형 연속증류·추출장치(Simultaneous steam distillation-extraction, SDE)로 100°C 에서 재증류한 diethyl ether로 2시간 연속추출하여 총 15kg의 생시료를 증류하였다. 추출물은 무수황산나트륨으로 탈수하고 Chung 등(1987)의 방법에 따라 중성, phenolic, 염기성 및 산성획분으로 분획하고 중성, 염기성획분을 분석용 시료로 하였다. PEG 20M을 도포한 석영 capillary column($25\text{m} \times 0.25\text{mm}$ I.D.)을 이용한 GC 및 GC-MS에 의해서 얻어진 data를 표준물질의 머무름 시간 및 mass spectrum을 비교하여 동정하였다. 분석조건은 60°C 에서 200°C 까지 매분 4°C 의 속도로 승온하였으며 EI-MS의 이온화전압은 70eV로 설정하였다.

결과 및 고찰

1. 중성획분의 향기성분

오징어 중성획분을 GC 분석한 Mass chromatogram을 Fig. 1에 나타내었으며 GC-MS로 분석하여 동정된 31성분을 Table 1에 나타내었는데 hydrocarbons 11종, aldehydes 7종, alcohols 7종, ketones 4종, thiophene 1종 및 thiol 1종이 검출되었다. 탄소수가 8인 mono- 혹은 diunsaturated alcohol과

mono- 혹은 diunsaturated ketone은 거의 같은 농도의 역치를 가지며 주로 버섯류의 향기성분으로 알려져 있는데 오징어에서는 (E,E)-3,5-octadiene-2-one 및 2,5-octadiene-1-ol, (Z)-2-octen-1-ol이 동정되었다. 이들의 flavor 성분은 plant, plant-like향을 내며 Josephson 등(1983, 1984)은 굴, finfish, 바닷가재의 냄새성분 중에서도 동정하였다.

탄소수가 9인 (E)-2-nonenal, (E,E)-2,6-monadienal 및 (Z,Z)-3,6-nonadien-1-ol은 각각 오이향(Kemp 등; 1974), 수박향(Kemp 등; 1972)과 비슷하며 담수어인 whitefish(Josephson 등; 1983)에서도 검출되었다. 그러나 오징어 가열시료에서는 이들의 alcohol 및 aldehyde류의 존재에도 불구하고 오징어 향기성분의 중성획분에서 오이, 수박향과 비슷한 향은 나타나지 않았다.

Min 등(1979)은 배소육의 중성획분에서 다량의 합산소 furan 화합물을 동정하였으며 hydroxy기를 함유하는 아미노산이 전구체가 된다고 하였고, 당의 Amadori 전위나 glucose와 cysteine의 가열시에도 형성된다고 하였는데 오징어에서는 구수한 냄새성분의 주체가 되는 furan 화합물을 동정하지 못하였다. Mabrouk(1976)는 glucose와 합황아미노산을 함께 가열하면 thiazole, thiazoline, pyridine등이 생성된다고 하였는데 이는 furan의 탄소 및 산소원자가 황 및 질소로 치환되었기 때문이라 하였다. 특히 오징어 중성획분에서 몇 가지의 합황화합물이 검출되었는데 그 중 thiophene은 thiamine과 furan을 함께 가열하면 생성되는 물질이고(Dwizidi와 Arnold; 1973), methylthiophene류는 어육단백질의 가열이나 xylose-cysteine-water 모델계를 가열하는 도중생성되기도 하며, Kato 등(1973)은 3-methylthiophene을 cysteine-pyruvaldehyde 반응계에서 검출하기도 하였다. Arnold 등(1966)은 2-methylthiophene은 가열양과나 황 냄새를 유발한다고 하였으나, Ouweland와 Peer(1975)는 GC-sniff시험 결과 sweet, tetrachloride, 가열양과 향을 갖으며 방향성 맛과 함께 과일향도 갖는다고 하였다. 그 외 1-methylisopropylbenzene, benzaldehyde 및 ethylbenzene도 검출되었다.

오징어 육에 존재하는 질소화합물과 합황화합물의 상호작용과 탄소수 5인 1-penten-3-ol, 3-penten-2-ol, 4-methyl-3-pentenal, 4-methyl-1-pentene, 탄소수 3인 3-methyl-1,2-propandiol, 1-hydroxy-2-propanone 등과 이외에 탄소수가 8과 9인 alcohol, ketone, aldehyde 등의 화합물이 동정되어 이들의 상호반응으로 오징어 flavor 형성에 기여할 것으로 생각된다.

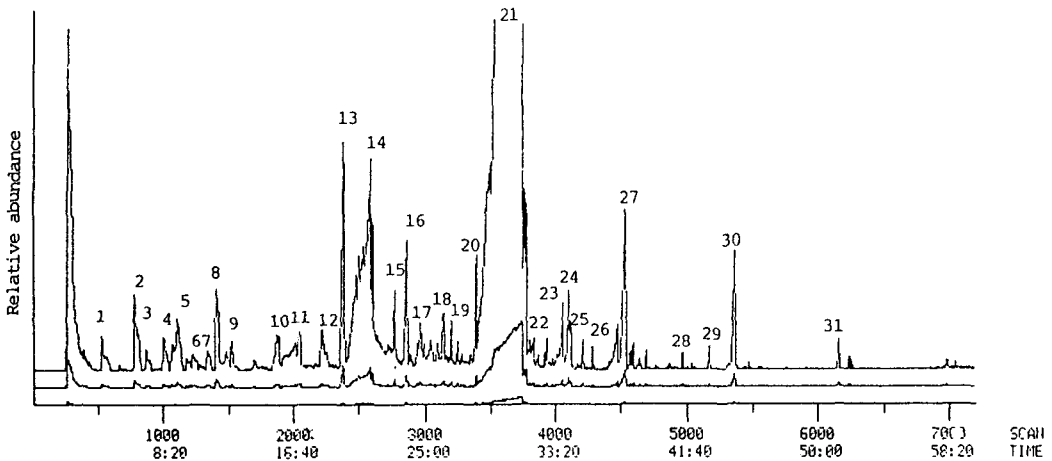


Fig. 1. GC-MS total ion intensity chromatogram of the neutral fraction obtained from the whole steam volatile concentrate of squid.

Table 1. Volatile components identified from the neutral fraction of squid

Peak No.	Compounds	Identification means	Peak No.	Compounds	Identification means
1	Hexanal	GC, GC-MS	17	3-Decene-2-one	GC, GC-MS
2	1-Penten-3-ol	GC, GC-MS	18	2-Methyl-2-hexanethiol	GC, GC-MS
3	3-Penten-2-ol	GC, GC-MS	19	(E)-2-Nonenal	GC, GC-MS
4	4-Methyl-3-pentanal	GC, GC-MS	20	2-Ethyl-2-propylhexanol	GC, GC-MS
5	1,2-Propandienyl cyclohexane	GC, GC-MS	21	2,6-Dimethylheptadecene	GC, GC-MS
6	4-Methyl-1-pentene	GC, GC-MS	22	(Z)-2-Octen-1-ol	GC, GC-MS
7	2-Methylthiophene	GC, GC-MS	23	Benzaldehyde	GC, GC-MS
8	Ethylbenzene	GC, GC-MS	24	(E,E)-3,5-Octadiene-2-one	GC, GC-MS
9	1-Methyl-3-isopropylbenzene	GC, GC-MS	25	(E,E)-2,6-Nonadienal	GC, GC-MS
10	3-Methyl-1,2-propandiol	GC, GC-MS	26	(Z,Z)-3,6-Nonadien-1-ol	GC, GC-MS
11	(Z)-8-Methyl-2-decene	GC, GC-MS	27	(E)-9-Octadecene	GC, GC-MS
12	3-Methylhexanal	GC, GC-MS	28	2,5-Octadien-1-ol	GC, GC-MS
13	3-Ethyl-1,4-hexadiene	GC, GC-MS	29	(E)-3,3-Dimethyl-1,4-hexadiene	GC, GC-MS
14	1-Hydroxy-2-propanone	GC, GC-MS	30	Octadecanal	GC, GC-MS
15	6-Methyl-5-hepten-2-one	GC, GC-MS	31	2-Heptylheptadecene	GC, GC-MS
16	3,3,5-Trimethylhexadiene	GC, GC-MS			

2. 열기성획분의 향기성분

열기성획분의 GC-MS Chromatogram 및 GC-MS 분석결과를 Fig. 2 및 Table 2에 각각 나타내었다. Amine류로써 trimethylamine이 약간량 검출되었는데 Tokunaya(1975)에 따르면 purine 염기가 자가 소화되면서 다량의 ammonia가 생성되며 가열에 의하여 trimethylamine과 dimethylamine이 생성된다고 하였다. Pyrazine류로써는 6종이 확인되었으며 2,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-6-methyl pyrazine,

2,3,5-trimethyl pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl pyrazine 및 5-methyl furfuryl alcohol 등이 분리·동정되었다. 오징어 가열취에 직접 관련이 되는 이들 pyrazine류는 가열온도에 매우 민감한 성분이다. Kim 등(1988)은 D-glucose+DL-alanine 모델계의 온도를 100℃에서 120℃ 및 140℃로 높이면 2-ethyl-3,6- 및 2-ethyl-2,5-dimethyl pyrazine, 2,5-dimethyl pyrazine 그리고 2,3,5-trimethyl pyrazine이 크게 증가하였으며, 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-

one도 역시 온도가 증가함에 따라 급격한 증가를 나타냈다고 보고하고 있다. Methylpyrazine류의 생성 mechanism은 pyruvaldehyde와 아미노산이 strecker 분해반응을 거쳐 amino reducton을 만들고 이것이 몇 단계를 거치면서 자가축합 및 산화에 의하여 dimethyl pyrazine을 형성하게 된다(Walter와 Fargerson; 1968).

Table 2. Volatile components identified from the basic fraction of squid

Peak No.	Compounds	Identification means
1	Trimethylamine	GC, GC-MS
2	Pyrazine	GC, GC-MS
3	2,5-Dimethyl pyrazine	GC, GC-MS
4	2-Ethyl-6-methyl pyrazine	GC, GC-MS
5	2,3,5-Trimethyl pyrazine	GC, GC-MS
6	2-Ethyl-3,5-dimethyl pyrazine	GC, GC-MS
7	5-Methyl furfuryl alcohol	GC, GC-MS

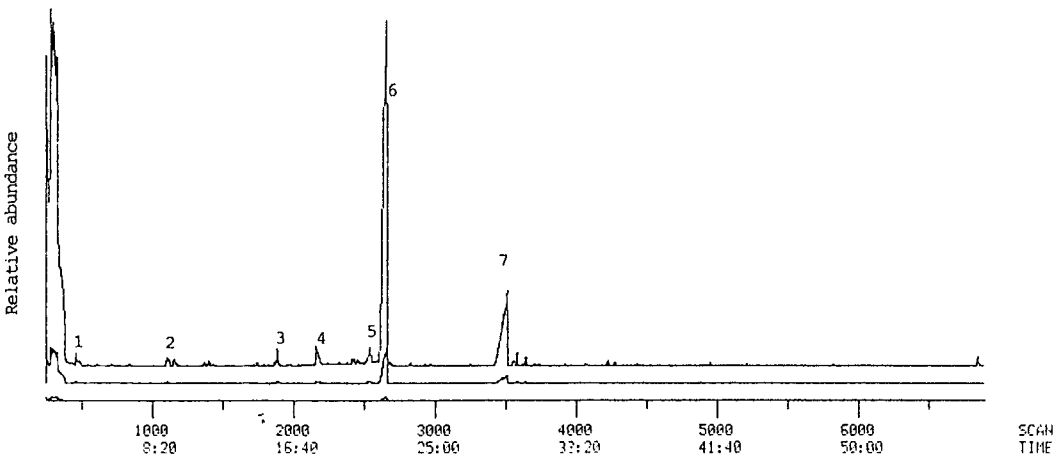


Fig. 2. GC-MS total ion intensity chromatogram of the basic fraction obtained from the whole steam volatile concentrate of squid.

요 약

오징어 가공중의 향기성분의 변화를 알아보기 위하여 Nikerson형 연속추출장치(SDG)를 이용하여 시료의 향기성분을 추출한 후 중성, phenol성, 염기성 및 산성획분으로 나누어 중성 및 염기성획분을 GC 및 GC-MS로 분석·동정한 결과 중성획분에서 31성분, 염기성 획분에서 7성분 분석·동정되었다. 오징어 가열시료에서 3-methylthiophene, 2-methyl-2-hexanethiol 등의 함황화합물이 검출되었고 탄소수 5인 1-penten-3-ol, 3-penten-2-ol, 4-methyl-3-pentanal 및 탄소수 3인 3-methyl-1,2-propanediol, 1-hydroxy-2-propanone과 hexanal, benzaldehyde를 비롯한 탄소수가 8과 9인 alcohol, ketone 등이 검출되었다.

염기성획분에서는 trimethylamine을 비롯한 6종의 pyrazine류가 분리·동정되었으며 2,5-dimethyl pyrazine, 2-ethyl-6-methyl pyrazine, 2,3,5-trimethyl

pyrazine 등과 특히 2-ethyl-3,5-dimethyl pyrazine의 함량이 많아 염기성획분의 주된 향기성분으로 나타났다.

문 헌

Arnold, R. G., L. M. Libby and E. A. Day. 1966. Identification of components in the stale flavour fraction of sterilized concentrated milk. J. Food Sci. 31, 566~573.
 Chung, T. Y., J. L. Kim, F. Hayase and H. Kato. 1987. Flavor components in the bellflower roots(*Platycodon glaucum* Nakai). J. Korean Soc. Food Nutr. 16(2), 136~146.
 Dwizidi, B. K. and R. G. Arnold. 1973. Chemistry of thiamine degradation in food products and model system. A review. J. Agric. Food Chem.

- 21, 54~58.
- Hayashi, K. and T. Takai. 1980. Browning of dried seasoned squid product-II. On the color-evaluation of dried-seasoned squid product and examples of the method. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 46(1), 87~90.
- Josephson, D. B., R. C. Lindsay and Stuibler. 1983. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh witefish(*Coregonus clupeaformis*). J. Agric. Food Chem. 31, 320~330.
- Josephson, D. B., R. C. Lindsay and D. A. Stuibler. 1984. Variation in the occurrence of enzymically derived volatile aroma compounds in salt- and freshwater fish. J. Agric. Food Chem. 32, 1344~1347.
- Kalikstein, P. H. 1974. The marketability of squid. M. I. T. Sea Grant Rept. No. 74~24.
- Kato, S., T. Kurata and M. Fujimaki. 1973. Volatile compounds produced by the reaction of L-cysteine or L-cystine with carbonyl compounds. Agric. Biol. Chem. 37, 539~544.
- Kemp, T. R., D. E. Knaval and L. P. Stoltz. 1974. Identification of some volatile compounds from cucumber. J. Agric. Food Chem. 22, 717~718.
- Kemp, T. R., L. P. Stoltz and D. E. Knaval. 1972. Volatile components of muskmelon fruit. J. Agric. Food Chem. 20, 196~198.
- Kim, Y. H., O. C. Kim, J. I. Lee and K. K. Yang. 1988. Formation of volatile compounds from mailed reaction of D-glucose with DL-alanine in proplene glycol solution. Korean J. Food Sci. Technol. 20(2), 157~163.
- Kolodziejska, I., Z. E. Sikorski and E. Maria. 1987. Texture of cooked mantle of squid *Illex argentinus* as influence by specimen characteristic and treatments. J. Food Sci. 52, 932~935.
- Mabrouk, A. F. 1976. Nonvolatile nitrogen and sulfur compounds in red meats and their relation to flavor and taste. In Charalambous and Katz.
- Min, D. B. S., K. Ina, R. J. Peterson and S. S. Chary. 1979. Preliminary identification of volatile flavor compounds in the neutral fraction beef. J. Food Sci. 44, 639~643.
- Otwell, W. S. and D. D. Hamann. 1979. Textural characterization of squid (*Loligo pealei* L.). Instrumental and panel evaluations. J. Food Sci. 44, 1636~1643.
- Ouweland, G. A. M. and H. G. Peer. 1975. Components contributing to beef flavor. Volatile compounds produced by the reaction of 4-hydroxy-5-methyl-3-(2H)-furanone and its thioanalogue with hydrogen sulfide. J. Agric. Food Chem. 23, 501~509.
- Rodger, G., R. B. Weddle, P. Craig and R. Hastings. 1984. Effect of alkaline protease activity on some properties of communicated squid. J. Food Sci. 49, 117~123.
- Tokunaga, T. 1975. On the thermal decomposition of trimethylamineoxide in muscle of some marine animals. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 41(5), 535~546.
- Walter, R. H. and I. S. Fargerson. 1968. Volatile compounds from heated glucose. J. Food Sci. 33, 284~297.

1989년 5월 31일 접수

1989년 9월 25일 수리