

## 오징어 가공품의 냄새성분에 관한 연구

小泉千秋\* · 大島敏明\* · 李應昊

부산수산대학교 식품공학과

\*동경수산대학 식품생산학과

## Volatile Constituents of Processed Squid Product

Chiaki Koiiumi\*, Toshiaki Ohshima\* and Eung-Ho Lee

Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

\*Dept. of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries, Tokyo, Japan

### Abstract

The precursor substance and volatile components of cooked flavor of squid meat were studied. Volatile components were trapped by simultaneous distillation-extraction method, and these were fractionated into the neutral, basic, phenolic and acidic fraction. Volatile flavor components in these fractions were analyzed by GC and GC-MS. 80% methanol solution was the most effective solvent for extraction of the precursor substance for cooked flavor. The neutral and basic fraction, by organoleptic test, seem to have a major effect on squid-like flavor. Forty-four compounds, including 2 hydrocarbons, 10 alcohols, 5 aldehydes, 1 ketone, 1 furan, 3 sulfide compounds, 7 pyrazines, 2 pyridines, 1 amine, 2 phenols and 10 acids, identified as cooked flavor compounds of squid meat.

### 서 론

수산물에는 여러가지 정미성분이나 냄새성분이 함유되어 있기 때문에 풍미가 극히 다양하다. 그 중 정미성분인 엑스분에 대한 연구는 국내외에서 활발히 진행되어 왔고 그 성과는 천연조미료 등의 개발에 활용되고 있다. 반면 냄새성분에 관한 연구는 휘발성화합물의 포집 및 분석의 어려운 점 때문에 미흡한 편으로 수산물의 냄새성분에 대한 충분한 자료가 축적되어 있지 않다.

오징어 가공품에는 다른 수산가공품과는 달리 특유의 강한 냄새가 있는데, 이 냄새는 대부분의 경우 기호적인 측면에서 환영을 받아왔고 오래 전부터 수산가공에 있어서 흥미를 끌어들였다. 오징어 냄새성분에 관한 연구로서 山西等<sup>1,2)</sup>은

자숙오징어 냄새성분의 주체는 piperidine을 핵으로 하는 함황아민으로서 산과 알칼리의 작용에 의해 쉽게 분해되는 물질이며 이 냄새는 주로 냉수가용부(冷水可溶部)를 가열할 때 발생한다고 보고하였고, 李等<sup>3)</sup>은 피둥어꼴뚜기의 자숙취에 대하여, 또한 笠原·西堀<sup>4)</sup>는 훈연오징어 및 문어의 냄새성분을 분석 보고한 바 있다.

본 연구에서는 새로운 수산가공식품의 개발을 위한 냄새성분에 대한 기초자료를 제시하고자, 가열처리에 의해 발생하는 오징어 가열향기의 전구물질부를 탐색하고, 가열향기의 구성 휘발성성분을 capillary GC 및 GC-MS로써 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 재 료

선도가 좋은 한국 동해산 오징어, *Todarodes pacificus* (체중 300~350g)를 어시장에서 구입하여 동결저장하여 두고 일정량씩 취하여 실험에 사용하였다.

### 일반성분 및 휘발성염기질소의 측정

일반성분은 상법에 따라 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semimicro kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 건식회화법으로 측정하였고, 휘발성염기질소 함량은 Conway unit를 사용하는 미량확산법<sup>5)</sup>으로 정량하였다.

### 전구물질의 추출 및 관능검사

시료 오징어의 내장 및 껍질을 제거한 후 초퍼로써 육을 마쇄하였고, 마쇄육 30g에 대해 5배량의 추출용제를 150ml 가해 5분간 균질화한 다음 3,000rpm에서 15분간 원심분리하여 상층액을 취하였고, 냉수추출의 경우는 4,000rpm에서 30분간 원심분리하였다. 상층액은 40℃ 이하에서 감압농축하여 용제를 제거한 다음, 추출액의 수분함량이 시료 오징어육과 같은 수분함량이 되도록 증류수를 가해 전량을 24ml로 하여 추출액을 조제하였다. 각 추출액 및 대조구인 무처리 오징어 마쇄육을 각각 삼각플라스크에 넣고 마개를 한 후 98℃의 열탕중에서 30분간 가열하였다. 가열 후 실온까지 방치한 다음 관능검사에 의해 각 냄새를 비교하였다.

### 가열항기성분의 추출, 분획 및 분석

Nickerson형 연속증류 추출장치를 이용하였다. 매회시료 마쇄오징어육 약 500g에 증류수 2ℓ를 가하고 추출용제로서는 재증류한 에테르 50ml를 사용하여 2시간 환류가열하여 에테르추출액을 얻었고, 모두 20kg의 시료를 증류 추출하였다. 얻어진 에테르추출액은 부수황산나트륨을 가하여 탈수한 후 36~38℃의 수조에서 질소가스 통기하에 상압농축하여 가열항기 농축물을 얻었다.

Table 1. Analytical conditions for GC of volatile compounds

Instrument	Varian VISTA 6000 Capillary Gas Chromatography
Column	Fused silica capillary column(0.32mm ×30m) coated with DB-Wax
Column temp.	60℃(1 min.)~200℃, 3℃/min.
Injector temp.	250℃
Detector temp.	250℃, FID
Carrier gas	Nitrogen, 30ml/min.
Split ratio	1 : 30

얻어진 가열항기 농축물은 Chung et al.의 방법<sup>6)</sup>에 따라 중성구분, 염기성구분, 산성구분 및 페놀성구분으로 분획하여 상압하에서 농축하여 분석용 시료로 하였으며, Table 1과 같은 GC 조건으로 분석하였다.

중성, 염기성 및 페놀성구분은 그대로, 산성구분은 diazomethane으로 methylester화 한 후에 GC 분석용 시료로 하였다. 그리고 분리된 각 peak를 확인하기 위해서 표준물질들을 에테르용액에 적당한 농도로 희석하여 GC로 분석하여 retention time을 비교확인하였다.

GC-MS에 의한 분석은, 4가지 구분을 GC-MS로 분석하여 얻어진 TIC chromatogram상에 나타난 각 peak성분의 retention time과 전자충격이온화법(EI)에 의해서 얻어진 각 peak의 mass spectrum을 표준물질의 retention time 및 mass spectrum과의 일치에 의해서 동정하였고, 일부 성분은 Cornu et al.,<sup>7)</sup> Stenhagen et al.<sup>8)</sup> 및 Jennings et al.<sup>9)</sup>의

Table 2. Analytical conditions for GC-MS of volatile compounds

Instrument	Shmadzu GC-MS QP-1000
Column	Fused silica capillary column(0.32 mm×30m) coated with DB-Wax
Column temp.	60℃(1 min.)~180℃, 3℃/min.
Injector temp.	250℃
Detector temp.	250℃, FID
Carrier gas	Helium 30ml/min
Split ration	1 : 30
Ion source temp.	250℃
Ionization voltage	70 eV(EI)

mass spectrum data와 비교하여 동정하였다. GC-MS의 분석조건은 Table 2와 같다.

관능검사는 각 구분을 여지편에 소량씩 흡수시켜 에테르를 증발시킨 후 panel member 10인에게 냄새를 맡게하여 4가지 구분의 관능적 특성을 측정하였다.

### 결과 및 고찰

시료로 사용한 오징어육의 일반성분 및 휘발성염기질소 함량은 Table 3과 같다. 시료 오징어육의 수분함량은 81.3%, 조단백질 13.0%, 조지방 2.0% 및 조회분은 1.3%였고, 휘발성염기질소 함량은 10.8mg/100g이었다.

시료 오징어육을 각종 용제로 처리하여 얻은 추출물을 가열하였을 때 생성된 냄새의 관능적 특성은 Table 4와 같다. 클로로포름 : 메탄올(2 : 1) 및 아세톤추출물의 가열향기는 모두 약간의 탄내 및 어유산화취가 강하게 나 대조구와 같은 냄새는 느낄 수 없었다. 또한, 오징어육을 Bligh and Dyer법<sup>10)</sup>으로 추출처리한 후 위와 같은 방법으로 지질구분 및 수세액인 수용성물질구분으로 나누어 가열처리하여 관능검사한 결과, 수용

성물질 구분에서는 감미를 띠는 탄내와 오징어 가열향기와 비슷한 냄새를 감지할 수 있었다.

따라서 지질구분은 오징어 가열향기의 전구물질이 아니라고 판단된다. 에탄올추출물을 가열하였을 때는 약한 아민취를 동반한 가열취가 발생하였으나 대조구와는 약간 달랐다. 메탄올추출물의 경우는 다른 시료에 비해 강한 냄새가 발생하였고, 그 냄새는 강한 감미를 띤 오징어 특유의 가열향기와 비슷하였다. 여기서 메탄올의 농도를 달리하여 예비실험한 결과 80% 메탄올추출물의 냄새가 가장 강하였다. 또한, 냉수추출물의 가열에서도 메탄올추출물과 비슷한 향기가 발생하였으나 그 강도는 미약하였다. 이상의 결과에서 오징어 가열향기의 생성에는 80% 메탄올로서 추출되는 성분이 중요하며, 오징어육 중의 지질성분은 가열향기에 관여하지 않음을 알 수 있었다.

오징어 가열향기 성분을 4가지 구분으로 분획하여 관능검사한 결과를 Table 5에 나타내었다. 중성구분에서는 전취발성 성분에서 느낄 수 있었던 은은하면서도 감미로운 오징어 특유의 냄새

Table 3. Proximate composition and volatile basic nitrogen(VBN) content of squid meat (g/100g)

Moisture	Crude protein	Cruid lipid	Crude ash	VBN (mg/100g)
81.3	13.0	2.0	1.3	10.8

Table 5. Organoleptic characteristics of each fractions of cooked flavor squid meat

Fraction	Organoleptic characteristics
Whole	Cooked squid-like
Neutral	Sweet and green, squid-like
Basic	Fishy, burnt and nutty
Acidic	Rancid and pungent
Phenolic	Weak disinfectant-like

Table 4. Organoleptic characteristics in cooked flavor of squid meat extracts by various solvent extractions

Extraction solvents	Organoleptic characteristics	Intensity*
Chloroform : methanol(2 : 1)	Burnt and rancid	+++
Acetone	Burnt and rancid	+++
Ethanol	Pyridine, cooked squid-like	++
Methanol**	Sweet and green, cooked squid-like	+++
Cold water	Squid-like	+

\* +++ : strong, + : weak

\*\*80% methanol solution

새를 느낄 수 있었고, 염기성구분에서는 어취와 탄내 비슷한 냄새를, 산성구분에서는 산패취와 유사하며 약간의 자극성이 있는 냄새가 감지되었다. 한편 페놀성구분에서는 미약한 소독취 비슷한 냄새를 느낄 수 있었다.

Capillary GC 및 GC-MS로써 오징어 가열향기의

성분을 분석한 결과 모두 44종의 성분이 동정되었다. 중성, 염기성, 페놀성 및 산성구분의 GC chromatogram은 Fig. 1~4에 나타내었고, 동정 확인된 성분은 Table 6과 같다. GC의 FID chromatogram상에 나타나 peak수가 TIC chromatogram상에 나타난 peak수보다 많았지만, 몇몇

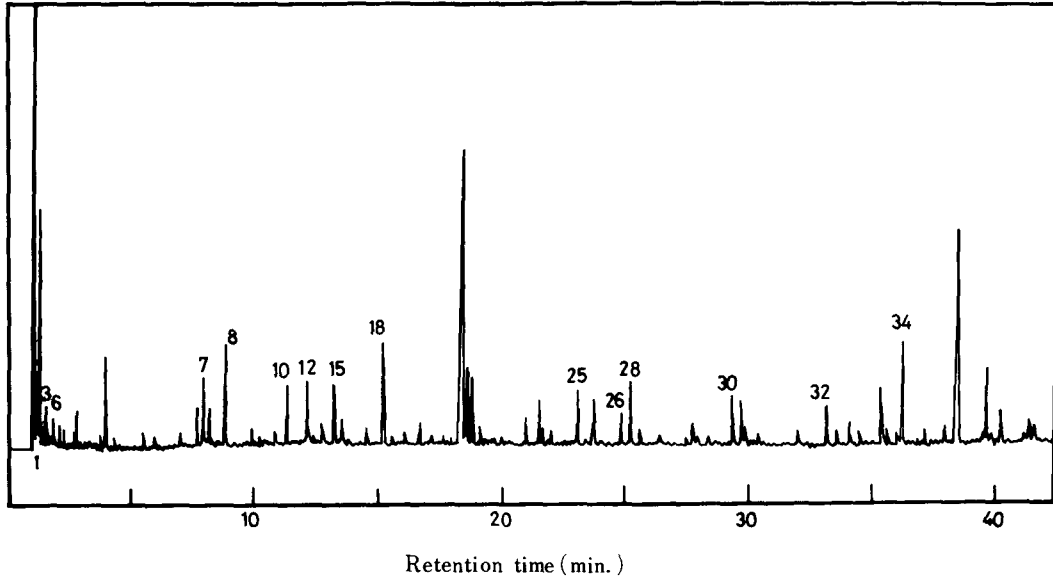


Fig. 1. Gas chromatogram of the neutral fraction of cooked flavor of squid meat.

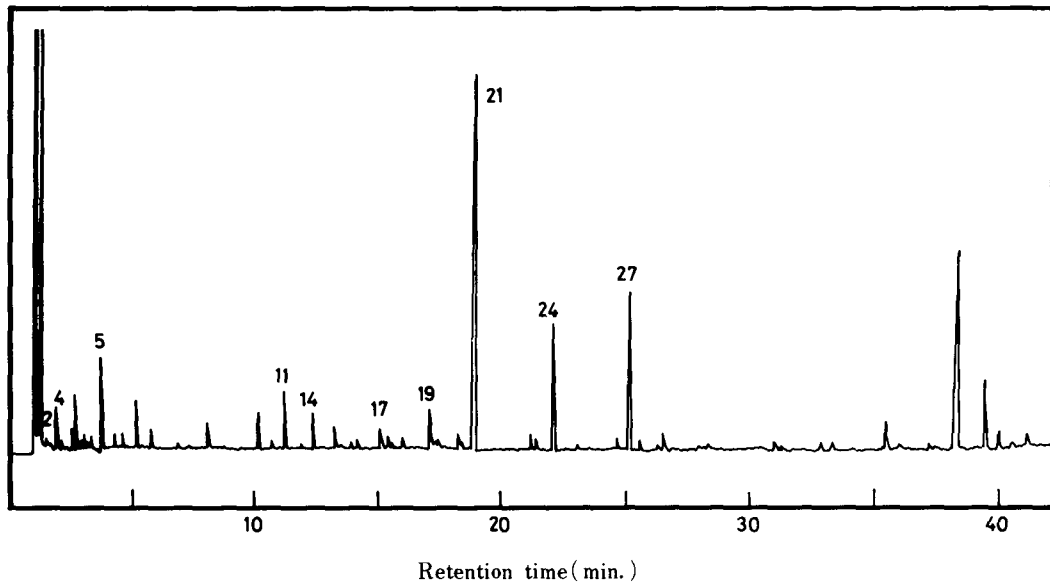


Fig. 2. Gas chromatogram of the basic fraction of cooked flavor of squid meat.

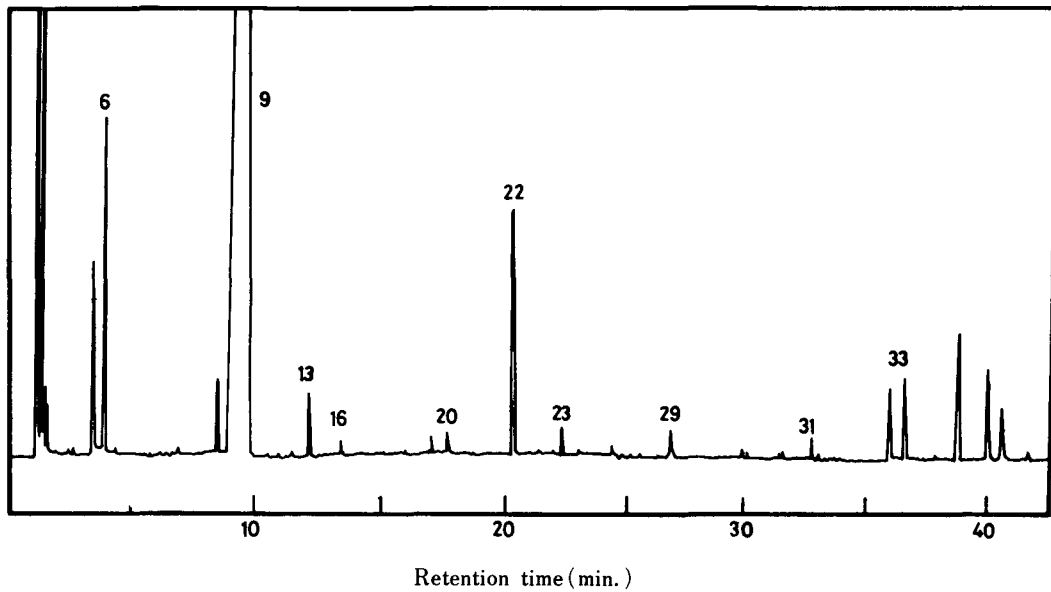


Fig. 3. Gas chromatogram of the phenolic fraction of cooked flavor of squid meat.

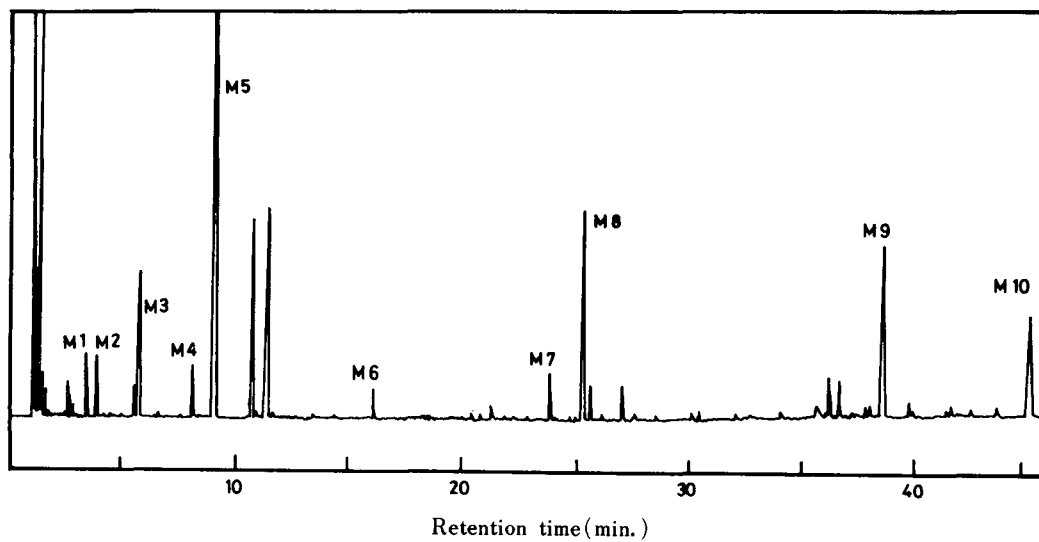


Fig. 4. Gas chromatogram of the acidic fraction of cooked flavor of squid meat.

peak는 GC-MS의 감도가 낮아 확인하지 못했고 mass spectrum이 불확실하여 동정하지 못하였다.

오징어육의 가열향기성분은 Table 6과 같이 탄화수소 2종, 알코올류 10종, 알코올류 10종, 알데히드류 5종, 케톤류 1종, 퓨란류 1종, 합황 화합물 3종, 합질소화합물 10종, 페놀류 2종 및

10종의 지방산 등 44성분이 검출되었다. 탄화수소로서는 pentadecane 및 2,5-dimethyl-1-hexene이 동정되었는데 오징어육의 구성지방산들이 가열 처리시 탈탄산되어 생성되었다고 추정되며, 이들은 역치가 높기때문에 향기형성에는 크게 관여하지 않을 것으로 보여진다. 알코올류로서는

Table 6. Identified compounds in cooked flavor of squid meat

Peak No.	Compounds	Identified* fraction	Peak No.	Compounds	Identified* fraction
1	Butanal	NF	2	Pyridine	BF
3	2-Butanone	NF	4	Pyrazine	BF
5	Dimethylsulfide	BF	6	Butanol	NF
7	Pentanal	NF	8	1-Pentene-3-ol	NF
9	2-Pentanol	PF	10	Octanal	NF
11	2-Methylpyrazine	NF	12	trans-2-Hexanal	NF
13	2-Methyl-1-butanol	PF	14	2-Methylpyridine	BF
15	Furfuryl alcohol	NF	16	Thiazole	PF
17	2, 5-Dimethylpyrazine	BF	18	Benzaldehyde	NF
19	2, 3-Dimethylpyrazine	BF	20	2-Hexanol	PF
21	2-Ethyl-5-methylpyrazine	BF	22	Phenol	PF
23	Dimethylthiazole	PF	24	Trimethylpyrazine	BF
25	Benzyl alcohol	NF	26	2-Phenylethanol	NF
27	2-Methyl-3, 5-diethyl-pyrazine	BF	28	2, 5-Dimethyl-1-hexene	NF
29	tert-Octylamine	PF	30	Benzofuran	NF
31	2, 4-Dimethylphenol	PF	32	Thymol	NF
33	1-Octanol	PF	34	Pentadecane	NF
M 1	Propionic acid	AF	M 2	Butanoic acid	AF
M 3	Isopentanoic acid	AF	M 4	2-Pentenoic acid	AF
M 5	n-Hexanoic acid	AF	M 6	4-Hexanoic acid	AF
M 7	Heptanoic acid	AF	M 8	Octanoic acid	AF
M 9	Myristic acid	AF	M 10	Palmitic acid	AF

\*NF : neutral fraction, BF : basic fraction, PF : phenolic fraction, AF : acidic fraction

butanol, 2-pentanol, furfuryl alcohol, 2-hexanol, benzyl alcohol 등 모두 10종이 동정되었다. 이들 성분은 비 carbonyl성 중성구분이라는 점으로 보아 오징어 가열향기의 은은하면서도 감미로운 향기 형성에 기여할 것으로 생각된다. 그리고 중성구분으로 pentanal, octanal, 2-hexanal 등 여러종의 저급알데히드류 및 케톤류가 검출되었는데, aliphatic aldehyde와 ketone이 산패우유나 연어기름의 냄새성분에서 검출된 점으로 미루어, 이들은 약한 산패취의 형성에 관여할 것으로 생각된다<sup>11)</sup>. 한편, dimethylsulfide, thiazole 및 dimethylthiazole 등 3종의 함황화합물이 동정되었는데, 이들은

자극취 등 가열향기 형성에 상당한 영향을 미칠 것으로 보여지는데, 崔<sup>12)</sup>는 새우젓의 가열향기 성분에서 thialdine, dimethyl sulfide 등 함황화합물이 함량도 많았으며 그 특성으로 보아 가열향기 형성에 중요한 성분이라고 보고한 바 있다. Dimethyl thiazole은 오징어육 중의 thiamine이 가열처리에 의해 thiazole ring부분이 이탈되어 생성된 것으로 생각되며, 은은한 땅콩냄새를 내며 커피, 흑차 및 가열쇠고기육의 냄새성분으로 알려져 있다<sup>13)</sup>.

오징어육 가열향기 성분의 함질소화합물로는 pyrazine, 2-methylpyrazine, 2,5-dimethyl-pyrazine 및 trimethyl pyrazine 등 pyrazine류 7종, pyri-

dine류 2종 및 amine류 1종이 검출되었다. pyrazine류는 오징어육 중의 glucose, 핵산에서 유래하는 ribose 등의 당류와 아미노산화합물이 가열 처리할 때 strecker분해반응에서 생성된 enaminol이 축합산화되어 생성되었다고 볼 수 있으며, 배소취, 고소한 냄새 등을 내는 점으로 보아 오징어육 가열향기 생성에 직접적인 영향을 미칠 것으로 생각된다<sup>12,14</sup>). 페놀성구분으로는 phenol, 2, 4-dimethyl-phenol 등 2성분이 검출되었다. 산성구분에서 동정된 성분으로는 propionic acid, butanoic acid, isopentanoic acid, n-hexanoic acid 등 10종의 지방산이 검출되었다. 이같은 지방산은 원료육 중의 지질 및 지질산화생성물이 가열분해에 의해 생성된 것으로 일종의 산패취, 자극취같은 냄새의 한부분을 이룰 것으로 추정된다<sup>15</sup>).

### 요 약

오징어 가열향기의 전구물질을 탐색하고, 연속증류장치로써 가열향기 성분을 추출한 후 증성, 염기성, 페놀성 및 산성구분으로 분획하여 GC 및 GC-MS로써 분석 동정하였다.

오징어 가열향기의 생성에는 80% 메탄올로서 추출되는 성분이 중요하였으며, 지질은 가열향기에 관여하지 않았다.

4가지 획분을 관능검사한 결과, 증성구분에서는 은은하면서 감미로운 냄새를, 염기성구분에서는 탄매, 배소취 및 어취를 느낄 수 있었다. 오징어 가열향기로서 44성분이 동정 확인되었으며, 이들은 탄화수소 2종, pentanal, furfuryl alcohol, hexanol, 2-phenylethanol 등 알데히드 5종, 케톤류 1종, 퓨란류 1종, dimethyl sulfide, dimethyl-thiazole 등 함황화합물 3종, pyrazine류 7종, pyridine류 2종 및 아민류 1종 등 10종의 함질소 화합물, 페놀류 2종, propionic acid, isopentanoic acid 및 n-hexanoic acid 등 10종의 지방산으로 구성되어 있었다.

### 사 사

본연구를 실시하는데 있어 시료조제와 실험에

협조하여준 통영수산전문대학 오광수교수, 한국 식품개발원 하재호연구관 그리고 동경수산대학 식품제조학연구실원들에게 깊은 사의를 표한다.

### 문 헌

1. 山西貞, 松坂任子: イカ肉の特臭に関する研究-I. 鹽基性物質について. 日水誌, 20, 850(1955)
2. 山西貞, 山下幸子, 山崎明子, 徳江洋子: イス肉の特臭に関する研究-II. 煮熟臭の發生部分及び發臭抑制について. 日水誌, 22, 480(1956)
3. 李應昊, 小泉千秋, 野中順三九: 피등어꼴뚜기의 煮熟臭에 관한 研究. 韓水誌, 11, 183(1978)
4. 笠原賀代子, 西堀幸吉: 燻煙イス・タコ香氣成分. 日水誌, 49, 913(1983)
5. 日本厚生省: 食品衛生指針-I. 揮發性鹽氣窒素. 東京, pp. 30-32(1960)
6. Chung, T. Y., Kurata, T., Kato, H. and Fujimaki, M.: Changes of flavor components of tomato fruits during artificial ripening. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 53, 391(1979)
7. Cornu, A. and Massort, R.: *Compilation of mass spectral data*. 2nd ed., Heyen & Son Limited(1982)
8. Stenhagen, E., Abrahamsson, S. and McLafferty, E. W.: *Registry of mass spectral data*. Vol. 1. 2., John Wiley and Sons. New York(1974)
9. Jennings, W. and Shibamoto, T.: *Quantitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*. Academic Press. New York(1980)
10. Bligh, E. G. and Dyer, W. J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911(1959)
11. Yajima, I., Nakamura, M., Sakakibara, H., Yanai, T. and Hayashi, K.: Volatile flavor components of dried bonito-2. From neutral fraction. *Agric. Biol. Chem.*, 47, 1755(1983)
12. 崔聖姬: 새우 및 새우젓의 香氣成分. 한국 식품과학회지, 19, 157(1987)
13. Yajima, I., Nakamura, M., Sakakibara, H., Yanai, T. and Hayashi, K.: Volatile flavor components of dried bonito-1. On acidic, basic, and weak acid fractions. *Agric. Biol. Chem.*, 45, 2761(1981)
14. 坂口稔: モデル反應系からの メイラード反應 フレーバー. *New Food Industry*, 30, 42

- (1988) 11(1976)  
15. 西堀幸吉：魚臭成分. *J. Fish Sausage*, 205, (1990년 10월 5일 접수)