

酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 研究

4. 정어리 全魚體를 이용한 魚醬油의 냄새 成分

裴泰進* · 韓鳳浩 · 趙顯德 · 金炳三** · 李賢淑***

釜山水產大學校 工科學科 食品工學科 · *麗水水產大學 食品工學科

韓國食品開發研究院 · *韓星企業

Conditions for Rapid Processing of Modified Fish Sauce using Enzymatic Hydrolysis and Improvement of Product Quality

4. Flavor Components of Fish Sauce from Whole Sardine

Tae-Jin BAE* · Bong-Ho HAN · Hyun-Duk CHO, Byeong-Sam KIM**
and Hyun-Suk LEE***

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

**Department of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries College,
Yosu 195, Korea*

***Korea Food Research Institute, Kyunggi-Do 445-820, Korea*

****Han-Sung Enterprise Co. Ltd. Kyungsang Nam-Do 280-060, Korea*

Volatile components of whole sardine sauce which was prepared with 7% of complex enzyme-2000($2.18 \cdot 10^4$ U/g solid), mixed with 6% of invert sugar and heated at 90 °C for 2 hours were compared with those of without invert sugar.

Thirty seven kinds were identified from the whole volatile components of hydrolysate heated without invert sugar and forty three kinds were identified from the hydrolysate heated with 6% of invert sugar.

Amines were not detected from the whole volatile components of the chopped whole sardine hydrolysate.

Considerable amount of 2,3-dihydrobenzofuran and 2-acetylpyrrole, a little amount of 2,5-hydrofuran, 2-ethylbutanol, 2-pyrone, 2-acetylfuran, 2,6-dimethylpyrazine, 2-acetylpyrazine, 5-methyl-2-furfural, furfuryl acetate, butylpyrrole and 2-methyl-3-hydroxypyrene were detected in the hydrolysate thermally treated with 6% of invert sugar while these were not found in the hydrolysate heated without invert sugar. But the amount of 2-methyl-1-propanol, hexane, butyl acetate and butyl alcohol were decreased, and acetic acid and butanoic acid were detected as volatile fatty acids.

緒 論

魚類의 이용도를 높이기 위한 연구의 일환으로서 前報(韓 등, 1990; 裴 등, 1990-a, -b)에서는 고등어와 정어리의 가공 廢棄物 및 정어리 全魚體를 속성으로 魚醬油化하는 방법과 魚醬油의 品質에 관하여 보고하였다. 이들 보고의 공통적인 결과 중의 하나는 魚醬油의 品質을 좌우하는 가장 큰 요인이 될 수 있는 비린내가 당의 첨가에 의한 褐變反應 생성물에 의하여 제거된 점이였다. 따라서 본 연구에서는 褐變反應에 따른 정어리 全魚體 魚醬油의 냄새 성분의 변화를 원료 정어리의 냄새 성분과 비교, 검토하였다.

材料 및 方法

I. 試料魚 및 魚醬油

시료 정어리, *Sardinops melanosticta*, 는 1987년 4월 25일 釜山共同魚市場에서 구입한 것으로서 선도가 양호한 체장 18~22cm, 체중 74~85g의 것이었다. 시료 魚醬油는 韓 등(1990), 裴 등(1990-a, -b)의 방법에 따라 마쇄한 정어리 全魚體를 魚醬油化한 것이였다. 즉, 마쇄한 정어리에 같은 양의 물을 가한후 균질화고 pH를 7.0으로 조절하였다. 이 혼합물 1,700g을 4개의 感勢板이 부착된 2l 들이 용기에 담고 complex enzyme-2000($2.18 \cdot 10^4$ U/g solid, Pacific Chem. Co.)을 7% 가하여 6개의 open bladed disk로 구성된 임펠러로 100rpm의 속도로 교반하면서 210분간 가수분해시켰다. 가수분해물은 여과(Toyo No. 5A)하고 여액을 90℃에서 2시간 열처리하였다. 열처리 후 원심분리(1,600 · g, 30 min)하여 침전물을 제거하고 이어서 여과(Toyo No. 5 A)하여 지방층을 제거한 후 15%의 식염을 첨가하여 魚醬油 제품으로 하였다. 이 때 가수분해물의 열처리 과정에서 전화당을 첨가한 것과 첨가하지 않은 두 종류를 魚醬油 시료로 하였다.

II. 實驗方法

鄭 등(1979)의 방법에 따라 Fig. 1의 장치를 사용하여 시료 500g을 감압 수증기 증류하여 유출액 2l을 포집하였다. 유출액을 염화나트륨으로 포화시킨 다음 에틸에테르로서 3회 추출하고, 에테르 추출액을 모아 무수 망초를 가하여 실온에서 하룻밤 방치한 후 탈수된 에테르 층을 여과하였다. 이 여액을 농축시켜 5ml의 全揮發性成分 濃縮物(whole volatile concentrate)을 얻었으며, 全揮發性成分의

동정은 Table 1에 나타낸 GLC 조건에서 표준 물질과의 retention time을 비교하고 Table 2의 조건에서 GC-MS 분석을 병행하였다.

結果 및 考察

정어리 가공품의 불쾌취의 원인으로는 함황화합물(中村 등, 1978), 고도 불포화 지방산이 산화된 aldehyde 및 불포화 탄화수소(小泉 등, 1979) 등을 들 수 있는데, 魚醬油의 악취 성분은 methyl mercaptan과 TMA가 주체로서 함황화합물이 관여하며 methyl mercaptan은 aldehyde류와 반응하면 醬油臭를 발생하고 TMA는 유지와 결합 또는 유지 중에 용해되어 잔류성 악취의 원인이 된다(小幡彌 등,

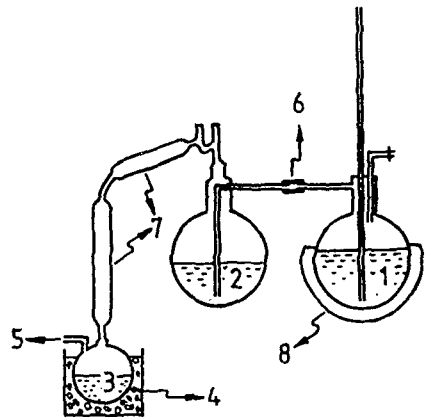


Fig. 1. Distilling apparatus for trapping whole volatile compounds.

1: water, 2: sample and water, 3: distillate, 4: ice and sodium chloride, 5: aspirator, 6: teflon tube, 7: condenser, 8: heating mantle.

Table 1. Conditions for GLC analysis of volatile compounds

Instrument	Hewlett packard MSD 5890
Column	Capillary column filmed with crosslinked methylsilicone gum (50m×0.2mm i.d., 0.5 μm film thickness)
Column temperature	60℃~200℃(5℃/min)
Injection temperature	250℃
Detector temperature	250℃, FID
Carrier gas	He(30 ml/min)

Table 2. Conditions for GC-MS analysis of volatile compounds

Instrument	Hewlett packard MSD 5970
Column	Capillary column filmed with crosslinked methylsilicone gum (50m×0.2mm i.d., 0.5 μm film thickness)
Column temperature	60 °C~200 °C(5 °C/min)
Injection temperature	250 °C
Detector temperature	250 °C, FID
Carrier gas	He(30 mil/min)
Split ratio	1 : 200
Ion source temperature	260 °C
Ionization voltage	70eV(EI)

1949). 아민류 중에서 TMA는 농도에 따라 냄새의 질이 달라지며 어취를 느끼게 하는 가장 중요한 성분이기도 하다(三輪 등, 1976).

이러한 불쾌취의 개선 또는 제거와 관련하여, 蛋白分解酵素나 酸을 이용한 速成魚醬油에는 芳香成分이 거의 존재하지 않음이 보고되었으며(Tarky et al., 1973; Ooshiro et al., 1981), 糖類를 이용한(東秀 등, 1951) 褐變反應이 풍미의 개선에 효과적임이 확인되었다(Walter and Fagerson, 1968; Arroyo and Lillard, 1970; 韓 등, 1990; 裴 등, 1990-a, -b).

본 연구에서는 당으로서 전화당을 사용하였을 때의 정어리 全魚體를 이용한 速成魚醬油의 비린내 제거에 따른 냄새 성분의 변화를 알아보고자,

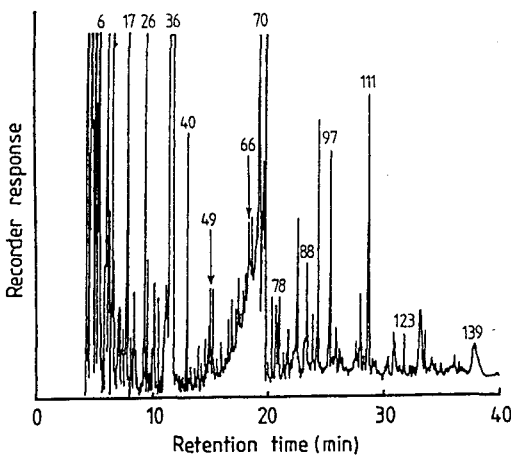


Fig. 2. Gas chromatogram of whole volatile concentration obtained from whole sardine.

全揮發性成分을 추출하여 GLC로써 분석하고 그 결과를 Fig. 2, 3 및 4에 나타내었다. 그리고 chromatogram에서의 각 peak에 대하여 GC-MS로써 분석, 동정한 결과를 Table 3에 나타내었다.

원료 정어리에서 추출한 全揮發性 물질 중에서는 33종, invert sugar를 첨가하지 않고 열처리한 魚醬油에서는 37종, 그리고 전화당 6%를 첨가하고 열처리한 魚醬油에서는 43종의 성분이 동정되었다. 그리고 전통적으로 장기간 숙성시켜 제조한 魚醬油에서는 저급지방산과 아민류들이 다수 검출되는 것(Teshima et al., 1967; Nonaka et al., 1975; McIver et al., 1982)과는 달리 숙성 魚醬油에서는 아민

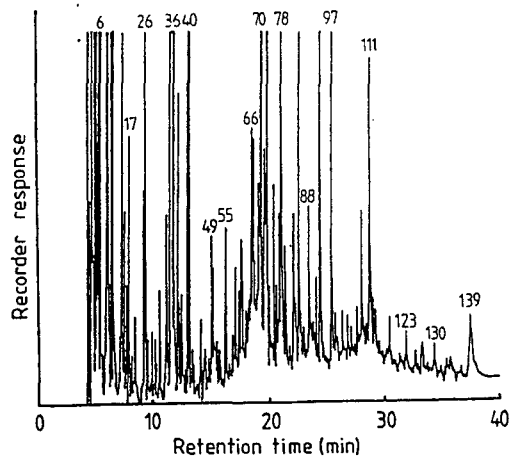


Fig. 3. Gas chromatogram of whole volatile concentration obtained from whole sardine sauce heated at 90 °C for 2 hours without invert sugar.

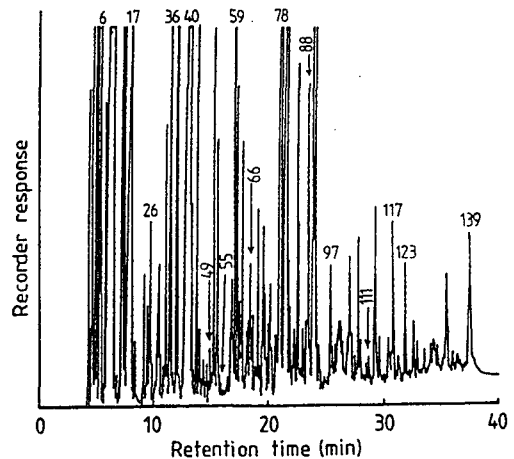


Fig. 4. Gas chromatogram of whole volatile concentration obtained from whole sardine sauce heated at 90 °C for 2 hours with 6% of invert sugar.

Table 3. Identified components of whole volatile compounds obtained from whole sardine sauce

Peak No.	Components	Peak area(%)		
		RWS	SSC	SSI
1	Propane	0.04	0.07	0.07
3	Sulfur dioxide	0.08	0.06	0.05
4	Ethanal	0.08	0.48	0.62
5	2-Methyl-1-propanol	0.75	0.42	0.48
6	Ethanol	0.12	0.89	0.75
7	Acrolein	-	-	0.08
8	Ethyl ether	0.11	0.14	0.23
9	Dimethyl sulfide	0.21	0.18	0.19
10	2-Methylpropanal	0.34	0.41	0.28
12	Isopropyl ether	0.36	-	-
13	Acetic acid	-	0.03	0.12
14	Propionic acid	0.20	0.17	-
15	Ethyl acetate	0.70	0.93	0.82
16	Trichloromethane	0.34	0.25	0.23
17	2,5-Hydrofuran	-	-	0.30
18	Pentanol	0.11	0.12	0.18
19	2-Pentanone	0.12	0.09	0.16
23	Hexane	0.28	0.25	0.07
24	Propyl formate	0.08	0.14	0.21
25	3-Methyl-2-butanol	0.27	0.09	0.14
26	Butanoic acid	0.42	0.31	0.17
27	Toluene	0.17	0.10	-
28	2-Ethylbutanal	-	-	0.03
31	Hexanal	0.39	0.25	-
36	Butyl acetate	2.32	1.93	1.59
38	Furfural	0.11	0.17	1.63
39	Pentanoic acid	0.08	0.06	0.02
40	Furfuryl alcohol	0.51	0.82	3.11
42	2-Pyrone	-	-	0.37
46	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylene	0.13	0.08	-
51	-Methylmercaptopropion-aldehyde	-	-	0.29
52	2-Acetylfuran	-	-	0.06
59	2,6-Dimethylpyrazine	-	0.03	0.36
60	2-Acetylpyrazine	-	-	0.27
62	5-Methyl-2-furfural	-	-	0.28
66	Benzaldehyde	0.11	0.16	0.12
68	Furfuryl acetate	-	-	0.12
70	Benzyl alcohol	0.63	0.58	0.08
74	2,3-Dihydrobenzofuran	-	-	0.66
78	Phenylacetaldehyde	0.13	0.24	0.46
79	2-Acetylpyrrole	-	0.04	1.71
85	Butylpyrrole	-	0.04	0.35
88	1-Ethoxy-1-propoxyethane	0.11	0.13	0.21
117	2-Methyl-3-hydroxypyrene	-	0.02	0.18
123	Naphthalene	0.07	0.06	0.11
130	Pentadecane	0.04	0.04	0.03
133	Heptadecane	0.03	0.02	0.03
139	Diocetyl phthalate	0.09	0.10	0.12

RWS: Raw whole sardine

SSC : Whole sardine sauce thermally treated without invert sugar

SSI : Whole sardine sauce thermally treated with 6% of invert sugar

류들은 검출되지 않았으며, 휘발성 지방산은 acetic acid, butanoic acid 등이 검출되었을 뿐이다.

전화당을 첨가하지 않고 90℃에서 2시간 가열시킨 魚醬油의 휘발성 성분은 원료 정어리에 비하여 미량의 2,6-dimethylpyrazine 및 ethanol은 상당히 증가한 반면에 2-methyl-1-propanol, hexanal 및 butylacetate는 다소 감소하였다.

전화당 6%를 첨가하여 90℃에서 2시간 가열 처리한 魚醬油의 휘발성 성분은 전화당을 첨가하지 않은 魚醬油와는 다소 상이한 결과를 나타내었다. 특히 2,3-dihydrobenzofuran과 2-acetylpyrrole은 상당한 양이 생성되었고, 2,5-hydrofuran, 2-ethylbutanal, 2-pyrone, 2-acetylfuran, 2,6-dimethylpyrazine, 2-acetylpyrazine, 5-methyl-2-furfural, furfuryl acetate, butylpyrrole 및 2-methyl-3-hydroxypyrene 등도 다소 생성되었다. 또 ethanal, ethanol, furfural, furfuryl alcohol 및 phenylacetaldehyde 등은 상당량이 증가한 반면에 2-methyl-1-propanol hexane, butyl acetate 및 butyl alcohol 등은 다소 감소하였다.

Langer and Tobias(1967)는 당류와 아미노산의 혼합물을 가열시키면 褐變反應에 의하여 2-furfural, 2-acetylpyrrole, 2-acetylfuran, acetaldehyde 등의 향미 성분이 생성된다고 하였으며, Walter and Fargerson(1968)은 glucose를 가열시키면 furan, 2-methylfuran, furfural, 2-acetylfuran, 5-methyl-2-furfural 등의 휘발성 성분이 생성된다고 하였다. 또한 Hodge *et al.*(1972)은 가열처리에 의하여 식품 중의 당류, 아미노산, 지질 성분 등의 분해 또는 상호 반응에 의하여 향기 성분이 생성되며, 그 중에서 특히 褐變反應이 향기 성분의 생성과 밀접한 관계가 있다고 하였다.

따라서 본 연구에서 invert sugar를 6% 첨가하여 가열 처리할 때 생성되는 화합물들은 褐變反應과 동시에 첨가된 invert sugar의 가열 분해물의 생성에 기인하며, 이러한 반응 생성물들은 魚醬油가 갖는 특유의 냄새를 masking시키는 역할을 하는 것으로 생각되었다.

結論 및 要約

일시 다핵성 어종인 정어리의 대량 소비의 한 방안으로서 complex enzyme-2000(2.18 · 10⁴ U/g solid)을 사용하여 최적 조건하에서 가수분해시켜 여과하고, 여액을 90℃에서 2시간 열처리한 후 원심분리하여 침전물을 제거하고 여과하여 지방층을

제거하였으며 15%의 식염을 첨가하여 魚醬油 제품으로 하였다. 여액을 열처리할 때 invert sugar 6%를 첨가한 魚醬油와 그렇지 않은 魚醬油의 냄새 성분을 분석한 결과는 다음과 같았다.

숙성 魚醬油의 휘발성 성분에서는 전통적으로 장기간 숙성시켜, 제조한 魚醬油에서와는 달리 아민류들이 검출되지 않았다.

원료 정어리에서 추출한 전취발성 물질 중에서는 33종, 전화당을 첨가하지 않은 魚醬油에서는 37종, 그리고 전화당을 6% 첨가한 魚醬油에서는 43종의 성분이 동정되었다.

전화당을 첨가한 魚醬油에서는 그렇지 않은 것에 비하여 2,3-dihydrobenzofuran과 2-acetylpyrrole이 상당량 검출되었고, 2,5-hydrofuran, 2-ethylbutanal, 2-pyrone, 2-acetylfuran, 2,6-dimethylpyrazine, 2-acetylpyrazine, 5-methyl-2-furfural, furfuryl acetate 및 2-methyl-3-hydroxypyronone 등은 다소 생성되었으며, 2-methyl-1-propanol, hexane, butyl acetate 및 butyl alcohol 등은 다소 감소하였다. 그리고 휘발성 지방산으로는 acetic acid와 butanoic acid가 검출되었다.

文 獻

- Arroyo, P. T. and D. A. Lillard. 1970. Identification of carbonyl and sulfur compounds from non-enzymatic browning reaction of glucose and sulfur-containing amino acids. *J. Food Sci.*, 35, 769~770.
- Hodge, J. E., F. D. Mills and B. E. Fisher. 1972. Compounds of browned flavor derived from sugar-amine reaction. *Cereal Sci. Today*, 17, 34.
- Langer, E. H. and L. B. Sjöberg. 1978. Two new methods of debittering protein hydrolysates and a fraction of hydrolysates with exceptionally high content of essential amino acids. *J. Agric. Food Chem.*, 26, 742~749.
- McIver, R. C., R. I. Brooks and G. A. Reineccius. 1982. Flavor of fermented fish sauce. *J. Agric. Food Chem.*, 30, 1017~1020.
- Nonaka, J., L. T. M. Dieu and C. Koizumi. 1975. Studies on volatile constituents of fish sauces, NUOC-MAM and SHOTTSURU. *J. Tokyo Univ. Fish.*, 62, 1~10.
- Ooshiro, Z., T. Ok, H. Une and S. Hayashi. 1981. Study on use of commercial proteolytic enzymes in production of fish sauce. *Mem. Fac. Fish., Kagoshima Univ., Japan*, 30, 383~394.
- Tarky, W., O. P. Agarwala and G. M. Piggot. 1973. Protein hydrolysate from fish waste. *J. Food Sci.*, 38, 917.
- Teshima, S., A. Kanazawa and K. Kashiwada. 1967. Volatile fatty acids and volatile bases in shio-kara from a commercial source. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 33, 1147~1152.
- Walter, R. H. and I. S. Fargerson. 1968. Volatile compounds from heated glucose. *J. Food Sci.*, 33, 294~297.
- 小幡彌太郎·座間宏一·白鳥 刀·内海修藏. 1949. 水産蛋白質の利用試験. *日水誌*, 14, 292~298.
- 東秀 雄·岡田 稔·山田充阿彌. 1951. 魚肉腐敗の化學的研究. 2. 腐敗生産物に對する外圍條件の影響. *日水誌*, 16, 377~387.
- 三輪勝利·德永俊夫·飯田 遙. 1976. 水産加工場の惡臭防除に關する研究. 2. 魚の煮熟および乾燥臭氣. *東海區水研報*, 86, 7~26.
- 裴泰進·韓鳳浩·趙顯德·金鍾鐵·金炳三·崔秀逸. 1990-a. 酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 研究. 2. 정어리 廢棄物을 이용한 魚醬油의 速成製造 및 品質. *韓水誌*, 23(2), 125~136.
- 裴泰進·韓鳳浩·趙顯德·金鍾鐵·金炳三·李賢淑. 1990-b. 酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 研究. 3. 정어리 全魚體를 이용한 魚醬油의 速成製造 및 品質. *韓水誌*, 23(5), 361~372.
- 鄭泰永·倉田忠男·可藤博通·藤券正生. 1979. 토마토果實의 追熟過程におけるフレーバー成分의 變化について. *日本農藝學會誌*, 53, 391~400.
- 韓鳳浩·裴泰進·趙顯德·金鍾鐵·金炳三·崔秀逸. 1990. 酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 研究. 1. 고등어 廢棄物을 이용한 魚醬油의 速成製造 및 品質. *韓水誌*, 23(2), 109~124.

1990년 10월 7일 접수

1990년 11월 10일 수리