

## 한국산 멸치젓의 휘발성 향기성분에 관한 연구

### 차 용 준

창원대학교 화학과

## Volatile Flavor Components in Korean Salt-Fermented Anchovy

Yong-Jun Cha

Dept. of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

### Abstract

Volatile components in Korean salt-fermented anchovy were analyzed by simultaneous steam distillation-solvent extraction/gas chromatography/mass spectrometry. Seventy-three volatile compounds were detected in sample. Among these, 58 compounds were positively identified and were composed mainly of aldehydes, ketones, alcohols, nitrogen-containing compounds, esters, sulfur-containing compounds, furans and miscellaneous compounds. The amounts of aldehydes was the highest in flavor compounds detected in sample and next followed by alcohols, furans, esters and ketones. In particular, the following high ratios were observed : 3-methylbutanal, 1-penten-3-ol, ethylacetate, 2-ethylfuran.

**Key words :** volatile flavor compounds, salt-fermented anchovy

### 서 론

우리나라 전통 수산발효식품인 젓갈류의 종류는 54종으로 조사되었으며, 새우젓, 멸치젓을 비롯한 7종이 산업적으로 많이 유통되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 생산현황을 보면 총 수산가공품의 2~3%에 해당하는 것으로 1970년대부터 현재에 이르기 까지 증감이 없이 일정수준에 머물러 있다<sup>2)</sup>. 최근 GATT/UR 농수축산물협상이 구체화됨에 따라 최근 5년(1985~1990년)간 가공식품 수입증가 만으로도 국내 가공업체에 상당한 피해를 가져왔으며<sup>3)</sup>, 이에 우리나라 전통식품의 현대화 연구와 전통식문화의 계승에 역점을 두어야 한다고 생각한다<sup>4)</sup>. 젓갈분야에서는 이와 연관되어 젓갈의 가공조건, 정미성분에 관한 연구 및 미생물을 이용한 속성제조 등에 대해 주로 많이 보고<sup>5~8)</sup> 되어 있으나 젓갈의 휘발성성분에 관한 연구는 거의 보고되어 있지 않다.

따라서 본 연구는 현대인의 기호에 맞고 산업적으로 품질을 유지할수 있는 젓갈을 제조하기 위한 기초자료로서 시판 젓갈의 휘발성 향기성분을 분석 보고하는 바이다.

### 재료 및 방법

#### 재료

기장산 멸치젓(Wang사 제조, 500g 용량)을 1992년 7월에 수퍼마켓에서 구입하여 분석용 시료로 하였다. 표준 flavor 화합물은 상업적으로 구입하였으며 일부는 Aldrich Flavor and Fragrance사(Milwaukee, WI)에서 기증받았다.

#### 휘발성성분의 추출

젓갈 500g과 증류수 250ml을 Waring blender로 1분

간 마쇄한 후 Likens-Nickerson simultaneous steam distillation-solvent extraction (SDE) 장치<sup>9</sup>에 넣고 다시 중류수 1.25L와 내부표준물질로서 2, 4, 6-trimethyl-1-pyridine (TMP) 1ml(91.7μg)를 넣었다. 추출용매로는 100ml의 재증류한 diethyl ether을 사용하여 상압하여 3시간동안 추출하였다. 휘발성성분이 포집된 추출액은 -20°C에서 하룻밤 저장하여 얼음층을 제거하고 질소가스로 농축한 다음 무수황산나트륨으로 탈수 후 1ml까지 다시 농축하여 분석시료로 하였다.

GC/MS분석, 동정 및 co-eluting 화합물의 면적 계산

SDE 추출액 5μl를 HP 5792A GC/5970B mass selective detector (MSD) (Hewlett – Packard Co.)에 주입하여 분석하였다. 칼럼은 Supelcowax 10 capillary column (60m long × 0.25 mm ID × 0.25m film thickness) 을 사용하였으며, 운반기체인 He의 선상속도는 25.7cm/sec 였다. 오븐온도는 40°C에서 5분간 머문 후

175°C까지 2°C/min 속도로 승온한 다음 30분간 머물렀다. 그리고 195°C 까지 5°C/min 속도로 승온하여 25분간 머물렀다. MSD 조건으로는 capillary direct interface 온도, 200°C ; ion source 온도, 200°C ; ionization energy, 70eV ; mass range, 33~300 a.m.u. ; electron multiplier voltage, 2000 V ; scan rate, 1.60/sec 였다. 각 화합물은 동일조건하에서 표준품과의 retention indices (RI)<sup>10</sup>에 의해 동정하였으며 잠정적인 동정은 standard MS library data<sup>11</sup>에 의하였다. 각 화합물의 함량은 내부표준물질에 대한 상대적 면적비로 계산하였고 co-eluting 화합물의 피크는 Hites 와 Biemann<sup>12</sup>의 방법에 따라 오차를 최대한 줄였다.

## 결과 및 고찰

SDE법에 의해 얻어진 멀치젓 휘발성 성분의 total ion chromatogram 은 Fig. 1과 같다. 총 73개의 화합물

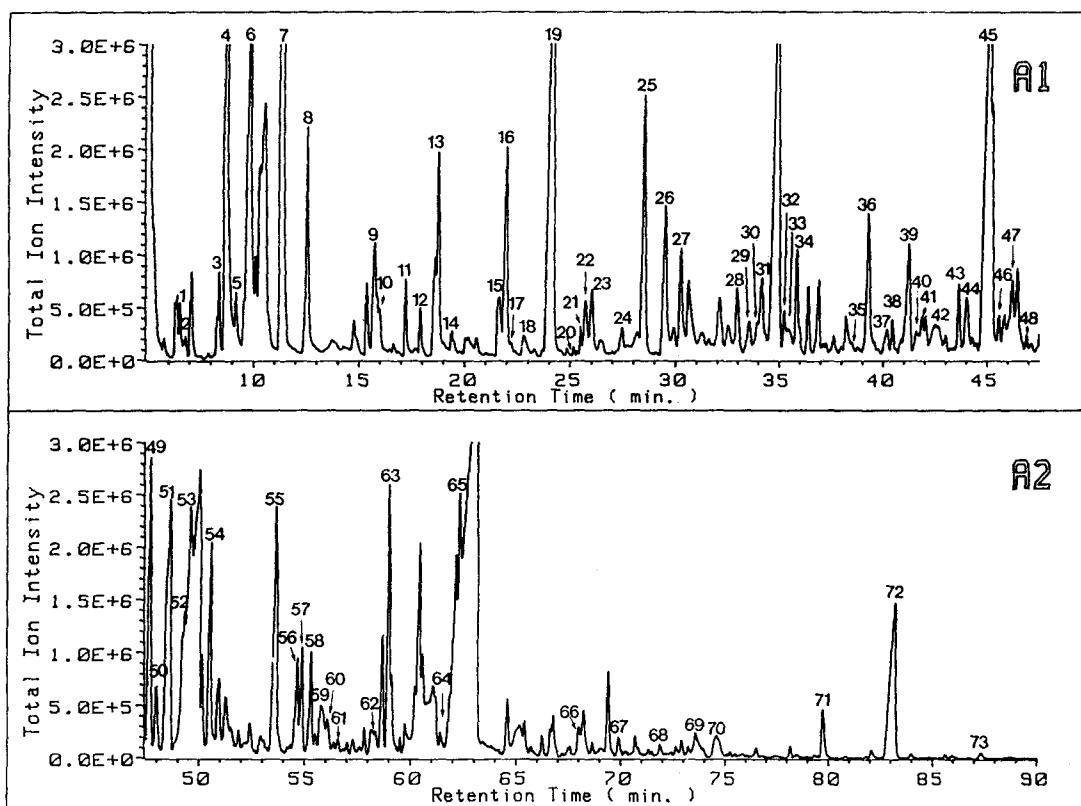


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile components in Korean salt-fermented anchovy. The peak number correspond to those listed in Table 1.

Table 1. Volatile components in Korean salt-fermented anchovy

Peak No.	Compound name by class	Retention index		Peak area ratio <sup>a)</sup>
		Sample	Standard	
Aldehydes(17)				
2	2-Methylpropanal <sup>b)</sup>	813		12.43
3	Butanal	875	574	0.10
6	3-Methylbutanal	920	921	0.36
10	(E)-2-Butenal	1041	1042	3.64
13	Hexanal	1082	1080	0.23
14	2-Methyl-(E)-2-butenal	1095	1096	1.41
16	(E)-2-Pentenal	1131	1132	0.14
23	Heptanal	1186	1184	1.17
27	(Z)-4-Heptenal	1243	1242	0.42
30	Octanal	1291	1292	0.67
40	Nonanal	1396	1396	0.13
44	(E)-2-Octenal	1431	1428	0.12
51	(E, E)-2,4-Heptadienal	1464	1466	0.33
54	Benzaldehyde	1527	1527	1.46
56	(E, E)-2,6-Nonadienal	1589	1590	0.97
57	(E, )-2,4-Octadienal <sup>b)</sup>	1592	1590	0.51
65	Ethylbenzaldehyde	1710	1710	0.49
Kones(10)				
8	2,3-Butanedione	982	982	5.81
11	2,3-Pentanedione	1061	1064	1.11
15	(E)-3-Penten-2-one	1126	1126	0.32
22	2-Heptanone	1182	1182	0.43
29	2-Octanone	1286	1287	0.37
33	1-(3-Ethylcyclobutyl)-ethanone <sup>b)</sup>	1311		0.19
39	2-Nonanone	1391	1392	0.16
43	5-Ethylcyclopent-2-en-1-one <sup>b)</sup>	1425		0.80
55	(E,E)-3,5-Octadien-2-one <sup>b)</sup>	1573		0.27
58	2-Undecanone	1599	1601	1.66
Alcohols(12)				
18	Butanol	1142	1142	0.50
19	1-Octen-3-ol	1156	1156	0.19
24	3-Methyl-1-butanol	1205	1203	3.89
32	(Z)-2-Penten-1-ol	1309	1310	0.21
34	(E)-2-Penten-1-ol	1317	1319	0.18
35	Hexanol	1353	1352	0.55
45	1-Octen-3-ol	1353	1352	0.05
46	Heptanol	1447	1447	1.03
49	(5Z)-Octa-1,5-dien-3-ol <sup>b)</sup>	1484		0.09
50	2-Ethyl-1-hexanol	1488	1486	1.46
60	(Z)-2-Octen-1-ol <sup>b)</sup>	1611		0.32
68	Benzylalcohol	1876	1873	0.19
N-Containing compounds(8)				
21	Pyridine	1178	1180	0.05
28	2-Ethylpyridine	1278	1278	0.09
36	2,4,6-Trimethylpyridine(I.S.) <sup>b)</sup>	1364	1362	0.41
37	3-Ethylpyridine	1376	1373	1.00
41	Trimethylpyrazine	1399	1398	0.17
48	Tetramethylpyrazine	1472	1474	0.21
53	3,5-Diethyl-2-methylpyrazine	1512	1514	0.05
61	3-Ethyl-1H-pyrrole <sup>b)</sup>	1618		1.35
				0.08

Peak No.	Compound name by class	Retention index		Peak area ratio <sup>3)</sup>
		Sample	Standard	
Esters (7)				
4	Ethylacetate	895	892	3.85
9	Ethylbutanoate	1037	1038	0.87
25	Butylbutanoate	1220	1223	1.45
31	Ethyl-(Z)-3-hexenoate <sup>1)</sup>	1294		0.42
67	Ethyldodecanoate <sup>1)</sup>	1841		0.10
72	Ethyltetradecanoate <sup>1)</sup>	2048		0.28
73	Ethylhexadecanoate <sup>1)</sup>	2100		0.04
S-Containing compounds(5)				
12	Dimethyldisulfide	1072	1071	0.21
20	2-Ethylthiophene <sup>1)</sup>	1174		0.02
38	Dimethyltrisulfide	1380	1381	0.16
62	2-Acethylthiazole	1647	1645	0.09
64	2-thiophenecarboxaldehyde	1695	1696	0.07
Furans (5)				
7	2-Ethylfuran	956	953	4.74
17	2-Butylfuran <sup>1)</sup>	1134		0.09
26	2-Pentylfuran	1233	1231	1.03
47	Furfural	1463	1463	0.48
63	Fufurylalcohol	1657	1656	1.19
Miscellaneous compounds(9)				
1	Octane	805	800	0.19
5	Nonane	903	900	0.05
42	Tetradecane	1405	1400	0.45
52	Pentadecane	1506	1500	0.20
59	Hexadecane	1605	1600	0.47
66	Octadecane	1805	1800	0.16
69	Nonadecane	1904	1900	0.14
70	Nonadecene <sup>1)</sup>	1922		0.24
71	Phenol	2004	2002	0.28

<sup>1)</sup> Tentatively identified by MS data<sup>2)</sup> Internal standard<sup>3)</sup> Compound peak area/internal standard peak area

이 검출되었는데 이는 주로 aldehyde류 (17종), ketone류 (10종), alcohol류 (12종), N-함유 화합물류 (8종), ester류 (7종), S-함유 화합물류 (5종), furan류 (5종) 및 기타화합물류 (9종)로 구성되어 있었다. 특히 이중에서 58종의 화합물은 표준품과의 mass spectrum과 RI로서 확인하였고 나머지는 database에 의한 PBM search (Hewlett-Packard Co.)<sup>11)</sup>에 의하여 잠정적으로 동정하였으며 그 결과는 Table 1과 같다. 내부표준물질 (TMP)에 대한 각 화합물의 상대적 면적비로 환산하였을 경우, aldehyde류 (17종)는 12.43배를 차지하였는데 이중 함량이 높은 것으로는 3-methylbutanal (3.64배), (E, E)-2,4-heptadienal (1.46배), 2-methyl-(E)-2-butenal (1.41배)이었다. Hexanal, heptanal, octanal, (E, E)-2,

4-heptadienal, (E, Z)-2,6-nonadienal, (E)-2-pentenal 및 (Z)-4-heptenal과 같은 straight-chain의 alkanal이나 alkenal류가 많이 검출되었는데 이는 고도불포화지방산의 산화에 의한 것이라 추정되며<sup>13)</sup>, 대부분의 식품에 불쾌한 산화취를 내는 원인물질로 알려져 있다<sup>14-16)</sup>. 그러나 Ho 등<sup>17)</sup>은 일부 aldehydes는 중요한 향기성분인 heterocyclic 화합물의 전구물질로 작용한다고 보고하였다. 고소한 알몬드나 땅콩향을 가지고 있는 benzaldehyde도 상당량 검출되었는데 이는 옥에 의해 생성된 휘발성물질로서 자숙한 개의 특징적인 냄새성분으로 알려져 있다<sup>18,19)</sup>. 이러한 aldehydes는 함량 및 냄새특징으로 보아 멸치젓의 냄새성분에 크게 기여할 것으로 추정되었다.

동정된 10종의 ketone류 가운데 (E,E)-3,5-octadien-2-one(1.66배)의 함량이 가장 많았는데, 이는 지방산화생성물로 알려져 있으며<sup>13)</sup>, fatty-fruity 냄새를 가지며 crayfish(새우일종) 향기에 중요한 역할을 한다고 Cha 등<sup>19)</sup>은 보고하였다. 다음으로 2,3-butanedione, 2-nonenone 순으로 함량이 많았으며, ketone류는 갑각류의 달콤한 꽃향기나 과실향에 기여한다고 보고되고 있다<sup>16,19)</sup>.

Normal alcohol류(C4~C8)뿐만 아니라 방향족, 함황alcohol을 포함한 12종의 alcohols의 함량은 내부표준물질(TMP)의 8.22배였으며, 이중 1-penten-3-ol의 함량이 가장 많았다. Alcohol은 지방산의 2차적 과산화물의 분해에 의하여 생성된다고 알려져 있으며<sup>15)</sup>, Heath와 Reineccius<sup>14)</sup> 그리고 Hsieh 등<sup>16)</sup>에 의하면 alcohol은 높은 역치때문에 많은 양이 존재하지 않는한 식품의 향기에 크게 영향을 미치지 않는다고 하였다.

동정된 8개의 N-함유 화합물 중 대부분의 식품의 고소한 땅콩맛에 관여하는 tri-, tetra-, 3,5-diethyl-2-methylpyrazine<sup>20)</sup>과 같은 3개의 alkylpyrazine류가 검출되었는데, 갑각류 등<sup>15,16,18,19)</sup>에서 검출된 화합물의 종류와 함량과 비교하여 볼 때 상대적으로 적었다. 그외 pyridines와 pyrrole이 검출되었는데, pyrazines 와 마찬가지로 이들 heterocyclic 화합물은 가열중 Strecker 분해과정을 통한 Maillard나 pyrolysis reaction에 의해 생성된다고 보고되고 있다<sup>21)</sup>.

Alcohol과 carboxylic acid의 ester화에 의해 생성되는 ester류 화합물은 7종이 동정되었는데 ethylacetate를 제외하고는 현재까지 수산가공품에서는 보고되지 않은 것으로, Lee 등<sup>22)</sup>은 carbonyl화합물, acid류, alcohol류와 함께 발효유제품의 특징적인 냄새성분이라고 보고하였다. 특히 ethylacetate(3.85배), butylbutanoate(1.45배), ethylbutanoate(0.87배)의 함량이 많았는데 이는 멸치젓의 독특한 냄새성분에 기여할 것으로 추정되었다.

미량의 S-함유 화합물(0.55배)과 많은량의 furan류(7.53배)가 본 실험에서 동정되었다. 특히 furan 중에서 2-ethylfuran(4.74배)이 가장 많았으며 다음으로 furfurylalcohol(1.19배), 2-pentylfuran(1.03배) 순이었는데 이들 furan류는 촉촉 및 수산가공품에 있어 탄냄새, 달콤한 냄새, 쓴냄새에 관여하는 것으로 알려져 있다<sup>16,23)</sup>. 그리고 S-함유 화합물은 수산가공품에서 강한 황냄새나 조리한 양배추냄새에 관여하는 것으로 알려져

있고<sup>15,16)</sup>, 또한 낮은 역치때문에 멸치젓의 냄새성분에 상당히 기여할 것으로 생각된다. 그외 8종의 alkane류가 검출되었는데 이들은 높은 역치때문에 멸치젓의 냄새성분에 거의 관여하지 않을 것으로 추정되었다.

## 요 약

한국산 멸치젓의 휘발성 성분을 SDE/GC/MSD로 분석한 결과 총 73개의 화합물이 검출되었으며 aldehyde류(17종), ketone류(10종), alcohol류(12종), N-함유 화합물류(8종), ester류(7종), S-함유 화합물류(5종), furan류(5종) 및 alkane류를 포함한 9종의 기타화합물로 구성되어 있었다. 이중 58종의 화합물은 표준품과의 RI로서 동정되었으며 나머지는 database에 의한 PBM search로서 잠정적으로 동정되었다. 함량면에서는 aldehyde류가 가장 많았고 다음으로 alcohol류, furan류, ester류, ketone류 순이였다. 특히 3-methylbutanal, 1-penten-3-ol, ethylacetate, 2-ethylfuran 등의 화합물의 함량이 많았다.

## 감사의 글

본 연구는 1992년도 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의하여 수행된 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 문 헌

1. 이철호, 이옹호, 임무현, 김수현, 체수규, 이근우, 고경희 : 한국의 수산발효식품. 유림문화사, p.9(1987)
2. 한국수산회 : 수산연감. p. 188(1990)
3. 조웅제 : UR 이후 국내 식품산업의 발전방향. 식품과학과 산업, 24(2), 3(1991)
4. 신현경 : UR 대용 식품가공기술 연구개발방향. 식품과학과 산업, 24(2), 10(1991)
5. 차용준, 이옹호 : 저식염 멸치젓 및 조기젓의 가공조건. 한국수산학회지, 18, 206(1985)
6. 차용준, 이옹호 : 저식염 멸치젓 및 조기젓의 정미성분. 한국수산학회지, 18, 325(1985)
7. 차용준, 이옹호, 김희연 : 저식염 멸치젓 숙성중의 휘발성성분 및 지방산조성의 변화. 한국수산학회지, 18, 511(1985)
8. 차용준, 이강희, 이옹호, 김진수, 주동식 : 단백질분해세균을 이용한 저식염 멸치젓의 제조 및 저장중의 품질안정성. 한국농화학회지, 33, 330(1990)

9. Likens, S. T. and Nickerson, G. B. : *Detection of certain hop oil constituents in brewing products*. Amer. Soc. Brew. Chem. Proc, p.5 (1964)
10. Van den Dool, H. and Kratz, P. D. : A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas liquid partition chromatography. *J. Chromatogr.*, **2**, 463 (1963)
11. Hewlett-Packard Co. : Wiley/NBS database (PBM format), Palo Alto, CA. (1988)
12. Hites, R. A. and Biemann, K. : Computer evaluation of continuously scanned mass spectra of gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.*, **42**, 855 (1970)
13. Karahadian, C. and Lindsay, R. C. : Role of oxidation in the formation and stability of fish flavors. In "Flavor chemistry : trends and developments" Teranishi, R., Butterly, R. G. and Shahidi, F. (eds.). ACS, p.60 (1989)
14. Heath, H. B. and Reineccius, G. : Off-flavors in foods. In "Flavor chemistry and technology" Heath, H. B. and Reineccius, G. (eds.) Macmillan Pub., p. 121 (1986)
15. Tanchotikul, U. and Hsieh, T. C.-Y. : Volatile flavor components from crayfish waste. *J. Food Sci.*, **54**, 1515 (1989)
16. Hsieh, T. C.-Y., Vejaphan, W., Williams, S. S. and Matiella, J. E. : Volatile flavor components in thermally processed Louisiana red swamp crayfish and blue crab. In "Thermal generation of aromas" Parliment, T. H., McGorrin, R. J. and Ho, C. T. (eds.), ACS, p.386 (1989)
17. Ho, C. T., Bruechert, L. J., Zhang, Y. and Chiu, E. M. : Contribution of lipid to the formation of heterocyclic compounds in model systems. In "Thermal generation of aromas" Parliment, T. H., McGorrin, R. J. and Ho, C. T. (eds.), ACS, p.105 (1989)
18. Hayashi, T., Ishii, H. and Shinohara, A. : Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat. *Food Reviews International*, **6**, 521 (1990)
19. Cha, Y. J., Baek, H. H. and Hsieh, T. C.-Y. : Volatile components in flavour concentrates from crayfish processing waste. *J. Sci. Food Agric.*, **58**, 239 (1992)
20. Maga, J. A. and Sizer, C. E. : Pyrazines in foods : A review. *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 22 (1973)
21. Ho, C. T. and Carlin, J. T. : Formation and aroma characteristics of heterocyclic compounds in foods. In "Flavor chemistry : trend and developments" Teranishi, R., Butterly, R. G. and Shahidi, F. (eds.), ACS, p.92 (1989)
22. Lee, K. C. M., Shi, H., Huang, A. S., Carlin, J. T., Ho, C. T. and Chang, S. S. : Production of a Romano cheese flavor by enzymic modification of butterfat. In "Biogeneration of aromas" Parliment, T. H. and Croteau, R. (eds.), ACS, p.370 (1986)
23. Ho, C. T., Lee, K. N. and Jin, Q. Z. : Isolation and identification of volatile flavor compounds in fried bacon. *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 336 (1983)

(1992년 11월 5일 접수)