

## 저염 오징어젓갈 제조 방법 및 향미성분

### 1. 저염 오징어젓갈의 휘발성 향기성분

최성희<sup>†</sup> · 임성임 · 혀성호\* · 김영만

동의대학교 식품과학연구소

\*동의공업전문대학 식품공학과

## Processing Conditions of Low Salt Fermented Squid and its Flavor Components

### 1. Volatile Flavor Components of Low Salt Fermented Squid

Sung-Hee Choi<sup>†</sup>, Sung-Im Im, Sung-Ho Hur\* and Young-Man Kim

Institute of Food Science, Dongeui University, Pusan 614-714, Korea

\*Dept. of Food Technology, Dongeui Technical Junior College, Pusan 614-715, Korea

#### Abstract

Low-salted and fermented squid product, squid jeotgal was prepared with the addition of 10% salt and fermented for 50 day at 10°C. During fermentation of squid, sensory evaluation and changes of volatile components were examined. Volatile flavor components in raw squid and low-salted squid jeotgal were extracted using a rotary evaporating system. The volatile concentrates were identified by GC and GC-MS. Major volatile components of raw squid were methional and 2-methyl-2-propanol. However, alcohols such as propanol, isoamyl alcohol, methionol and phenylethyl alcohol increased during the period of fermentation. The model reaction using microorganism was carried out, in order to confirm formation mechanism of volatile flavor compounds of the squid during fermentation. The main volatile components of *Pseudomonas* sp. D2 model system were isoamyl alcohol and acetoin. Those of *Staphylococcus xylosus* model system were isoamyl alcohol and phenylacetalddehyde.

**Key words :** fermented squid product, methional, isoamyl alcohol

#### 서 론

국내에서 오징어는 주로 전제품, 조미훈제품, 젓갈 및 스낵류 등으로 소비 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 우리나라에서 젓갈은 주로 자가 제조되어 전승되어 왔으나, 현대에는 공장에서 생산하여 판매하는 양이 증대되고 있다<sup>2)</sup>. 그러나 젓갈의 소비증가 추세에 비해 제조과정이 재래식 방법을 답습하고 있다. 대부분의 젓갈은 장기보존을 목적으로 가공 중에 약 20~25%의 식염을 첨가하기 때문에 짠맛이 강하여 성인병을 유발하는 원인이 될 가능성이 있다. 따라서 최근에 젓갈류에서 식염농도를 낮추려는 연구가 시도되고 있다<sup>3~6)</sup>.

지금까지 오징어의 휘발성 향기성분에 관해서는 오징어 가공품의 냄새성분에 관한 연구는<sup>7)</sup> 있으나 오징

어젓갈의 휘발성 향기성분과 향기성분 생성 메카니즘에 관한 연구 보고는 없다. 본 연구에서는 선도 좋은 오징어 (*Tedarodes pacificus*)를 이용하여 저염 10%의 저염 오징어젓갈을 제조하여 휘발성 향기성분을 분석하고 젓갈 숙성에 관여하는 미생물 중 2종의 균주를 선택, 배양하여 오징어 및 오징어젓갈의 휘발성 농축물의 분석시와 거의 같은 조건으로 배양액의 휘발성 성분을 분석하여 저염 오징어젓갈의 휘발성 성분 생성 메카니즘을 규명하고자 하였다.

#### 재료 및 방법

##### 저염 오징어젓갈의 제조 및 숙성

##### 원료의 선정

1994년 부산 자갈치시장에서 선도 좋은 오징어 (*Te-*

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

*darodes pacificus*)를 구입하여 장자, 먹통 및 다리를 제거시킨 후 20kg을 세절하여 사용하였다.

#### 오징어젓갈의 제조<sup>6)</sup>

저염 젓갈의 제조는 원료에 대하여 무게 비율로 식염 10%를 가하여 균일하게 혼합한 후 10±1°C의 저온에서 50일 동안 숙성시키면서 1일 1회 고루 섞어 주었다.

#### 휘발성 향기성분의 추출

휘발성 향기성분의 추출은 rotary evaporating system을 이용한 감압 증류법으로 사용하였다<sup>8)</sup>. 즉 시료 100g에 증류수 500ml를 가하여 감압하(40°C, 25~30mm Hg)에서 2시간 증류하여 얻어진 추출액은 trap을 통과하여 얼음-소금으로 냉각한 수기에 포집하였다. 포집한 추출액은 상법에 따라 식염으로 포화시킨 후 diethyl ether로 추출하고 무수황산나트륨으로 탈수한 뒤 상압에서 증류 농축한 후 휘발성 향기성분 분석 시료로 사용하였다.

#### 휘발성 향기성분의 분석 및 동정

휘발성 향기성분의 분석과 동정은 gas chromatography(GC)와 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)법에 의하였다. GC는 Shimadzu 9A로 PEG 20M을 도포한 fused silica capillary column(50m×0.25mm)을 사용하였고, carrier gas는 질소를 1ml/min으로 흘리고, 승온조건은 60°C(8min Hold)에서 190°C 까지 4°C/min으로 하였다. GC-MS장치는 Hewlett-packard 5890 MS이고 이온화전압은 70eV로 하였다. GC-MS의 GC는 ultra-2 (HP-5) capillary column(50m×0.2mm×0.11 μm)을 사용하였으며, GC분석에 의하여 분리된 각 peak성분의 동정은 표준물질의 머무름 시간 및 GC-MS에 의한 mass spectrum으로부터 NBS Registry of mass spectral data와 비교하여 확인하였다.

#### 균주를 이용한 저염 오징어젓갈의 휘발성 향기성분 생성계

##### 사용 균주

저염 오징어젓갈의 숙성에 주로 관여하는 균주를 분리, 동정하여<sup>6)</sup> 액체 배양법과 고체 배양법으로 배양한 후 실험실의 숙련된 9인의 패널에 의해 관능검사를 실시하였다. 관능검사에서 오징어젓갈의 향기성분과 관련이 깊다고 인정되는 간균 *Pseudomonas* sp. D2와 구균 *Staphylococcus xylosus*를 선택하여 실험용 균주로

사용하였다.

#### 배양액조성 및 배양조건

휘발성 향기성분 생성을 위한 기본 배양액은 brain heart infusion(Disco Co., USA, NaCl 6.0%)을 사용하였다. 배양액 500ml에 간균과 구균을 각각 접종하여 72시간 30°C 전배양한 후 연속 3회 계대 배양하여 사용하였다.

#### 배양액의 휘발성 향기성분 농축물의 조제

배양액의 휘발성 향기성분 추출은 오징어젓갈의 휘발성 향기성분의 실험 방법과 동일한 방법을 이용하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 저염 오징어젓갈의 휘발성 향기성분

저염 오징어젓갈을 제조하여 50일 동안 숙성시키면서 각 30, 40 및 50일 째의 향기, 색택, 질감, 맛, 전체적 품질을 포함하여 각 항목에 대하여 5등급 5점 만점으로 평가한 결과 숙성 40일 째의 전체적 품질이 3.7로 가장 우수하였으며 숙성 30일 째는 3.4, 숙성 50일 째는 3.0으로 향미가 뒤떨어졌으므로 30일, 40일 째의 오징어젓갈을 휘발성 향기성분의 시료로 하였다. pH는 원료의 5.8에서 숙성 30일 째는 5.9, 50일 째는 6.0으로 약간 증가하였다. 원료 오징어와 그것의 저염젓갈 휘발성 향기성분 농축물의 Gas chromatogram은 Fig. 1과 같고, 동정된 화합물은 Table 1과 같다. 원료 오징어의 휘발성 향기성분으로 탄화수소를 비롯하여 총 26종을 동정하였다. 탄화수소는 멸치젓의 휘발성 성분으로 밝혀진 바 있고<sup>9)</sup>, 가쓰오부시의 향기성분으로도 밝혀진<sup>10)</sup> 것으로 지방산의 탈 이산화탄소 반응에 의해 생성된다고 생각되지만, 탄소수가 많은 칙색상의 탄화수소는 역치가 크기 때문에 오징어 냄새에 크게 기억하지 않는 것으로 생각된다. 원료 오징어는 신선할 때 그 자체에서는 특이한 냄새가 별로 없으나 휘발성 성분으로 동정된 것 중 특이한 것으로 methional(3-methyl thiopropenal)이 있다. Methional은 잔장과 동남아시아의 어간장인 뇌크만<sup>11)</sup>, 국산 시판 갈치 순태젓<sup>12)</sup> 및 새우의 신선 향기성분으로도 소량 동정된 것으로 GC-sniff를 하면 잔장과 같은 냄새가 난다<sup>13)</sup>.

저염 오징어젓갈 숙성 30일 째의 휘발성 향기성분을 원료와 비교하면 propanol, isoamyl alcohol, methionol, benzyl alcohol, phenylethyl alcohol류가 증가했고, 특

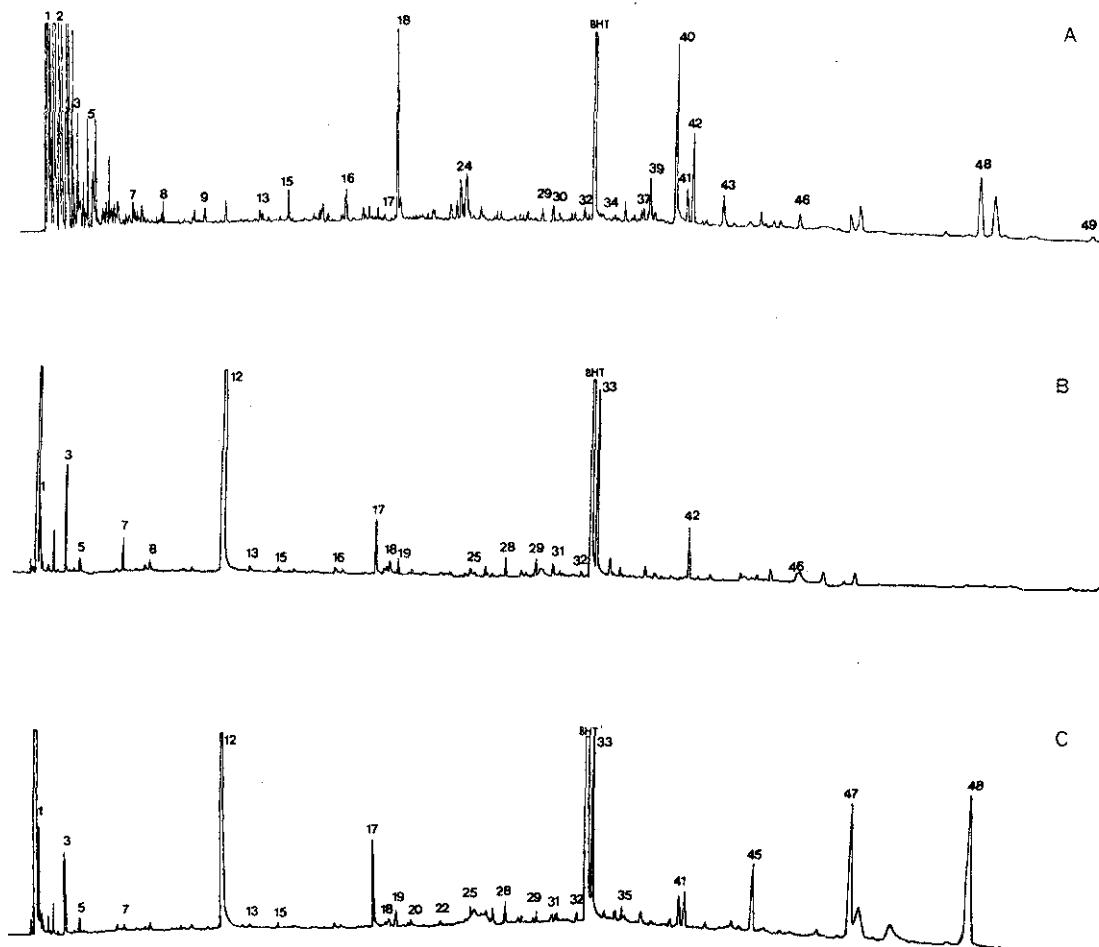


Fig. 1. Gas chromatograms of the volatile flavor concentrates of raw squid and its fermented products.

A : raw      B : 30 days product      C : 40 days product

\*BHT is a contaminant originating from the ether used a solvent.

히 isoamyl alcohol, phenylethyl alcohol류는 현저하게 증가하였다. 이것은 새우젓 숙성 중의 결과와 일치하였다<sup>13)</sup>. Isoamyl alcohol은 간장<sup>14,15)</sup>과 된장<sup>16,17)</sup>의 특징적인 향기성분으로 알려져 있다. 또한 n-butyl alcohol과 isobutyl alcohol과 더불어 향기좋은 된장에서 더 많이 생성된다고 하였다<sup>18)</sup>.

Methionol(3-methylthio-1-propanol)은 간장의 합성화합물로 동정된 바 있고<sup>11)</sup>, phenylethyl alcohol은 장미의 향기를 뛴 것으로 발효식품 뿐 아니라 여러식품의 flavor로 중요한 화합물이다<sup>19)</sup>. 발효취에 관계하는 알콜류 등의 생성은 저염 오징어젓갈의 좋은 냄새에 기여한다고 생각한다. 저염 오징어젓갈 숙성 40일 째의 휘발성 향기성분 농축물은 숙성 30일 째와 큰 차

이점은 없으나 acetic acid의 양이 증가되었으며, peak 45, 47, 48의 탄화수소가 증가되었다.

#### 균주를 이용한 저염 오징어젓갈의 휘발성 향기성 분 생성

##### 휘발성 향기성분의 분석

Fig. 2는 간균 *Pseudomonas* sp. D2와 구균 *Staphylococcus xylosus* 모델계 농축물의 gas chromatogram이다. 배양액만의 휘발성 향기성분을 제외한 특징적인 성분으로는 isoamyl alcohol과 acetoin(3-hydroxy-2-butanone)이 있었다. Isoamyl alcohol은 저염 오징어젓갈 숙성 중에 현저히 증가했으며, acetoin은 원료 오징어에서도 있었던 성분으로 버터취를 나타내며 diace-

Table 1. Identified compounds of volatile flavor concentrate of raw squid and its fermented products

Peak No.*	Compounds	Evidence	Rt (min)	Peak area (%)		
				Raw	Fermentation day 30	40
1	1,1-Dimethyl-2-ethyl hydrazine	MS	6.3	2.7	0.5	0.7
2	2-Methyl-2-propanol	GC, MS	6.9	3.5	-	-
3	Ethyl acetate	GC, MS	8.0	0.3	1.1	0.1
5	Ethanol	GC, MS	8.6	0.3	0.2	0.2
7	Propanol	GC, MS	11.7	0.1	0.4	0.1
8	Undecane	GC, MS	13.6	0.2	0.2	0.1
9	Toluene	GC, MS	15.8	0.2	-	-
12	Isoamyl alcohol	GC, MS	18.3	-	78.6	53.9
13	1-Pentanol	GC, MS	20.1	0.2	0.1	0.1
15	Acetoin	GC, MS	22.0	0.6	0.1	0.1
16	Tetradecane	GC, MS	25.8	0.5	0.1	-
17	Acetic acid	GC, MS	28.3	0.1	0.9	1.9
18	Methional	GC, MS	29.2	3.0	0.2	0.1
19	Isoamyl propionate	MS	29.6	-	0.2	0.2
20	Benzaldehyde	GC, MS	30.0	-	-	0.1
22	Hexadecane	GC, MS	32.5	-	-	0.2
24	1-Methylene-2-vinyl-cyclopentane	MS	33.7	1.3	-	-
25	Phenylacetaldehyde	GC, MS	34.5	-	0.2	0.3
28	Methionol	GC, MS	36.8	-	0.3	0.3
29	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	MS	38.7	0.2	0.3	0.2
30	Cyclopentane	MS	39.4	0.3	-	-
31	4-Octyne	GC, MS	39.8	-	0.2	0.1
32	Benzylalcohol	GC, MS	41.5	0.3	0.1	0.2
33	Phenylethyl alcohol	GC, MS	42.4	-	3.3	4.7
34	Ethylhexoic acid	MS	42.5	0.2	-	-
35	Heptanoic acid	GC, MS	44.4	-	-	0.3
37	3,5-Dimethyl benzenamine	MS	45.4	0.3	-	-
39	1,3-Cyclooctadiene	MS	45.8	0.8	-	-
40	Thiazol (5,4-d)pyridine,5-(ethylamine)	MS	47.5	4.1	-	-
41	Heneicosane	GC, MS	48.3	0.6	-	0.6
42	4-Methyl-1,1-dimethyl-ethylphenol	MS	48.7	1.8	1.1	-
43	2,6-Dimethyl-1,4-dihydro pyridine	MS	50.7	0.8	-	-
45	Docosane	GC, MS	52.8	-	-	1.6
46	Phenol-2(1,1-dimethyl-ethyl)-5-methyl	MS	55.8	0.5	0.3	-
47	Tricosane	GC, MS	59.1	-	-	4.9
48	Tetraicosane	GC, MS	67.5	2.5	-	7.6
49	Indole	GC, MS	75.0	0.4	-	-

\*Peak numbers in this table correspond to the numbers in Fig. 1.

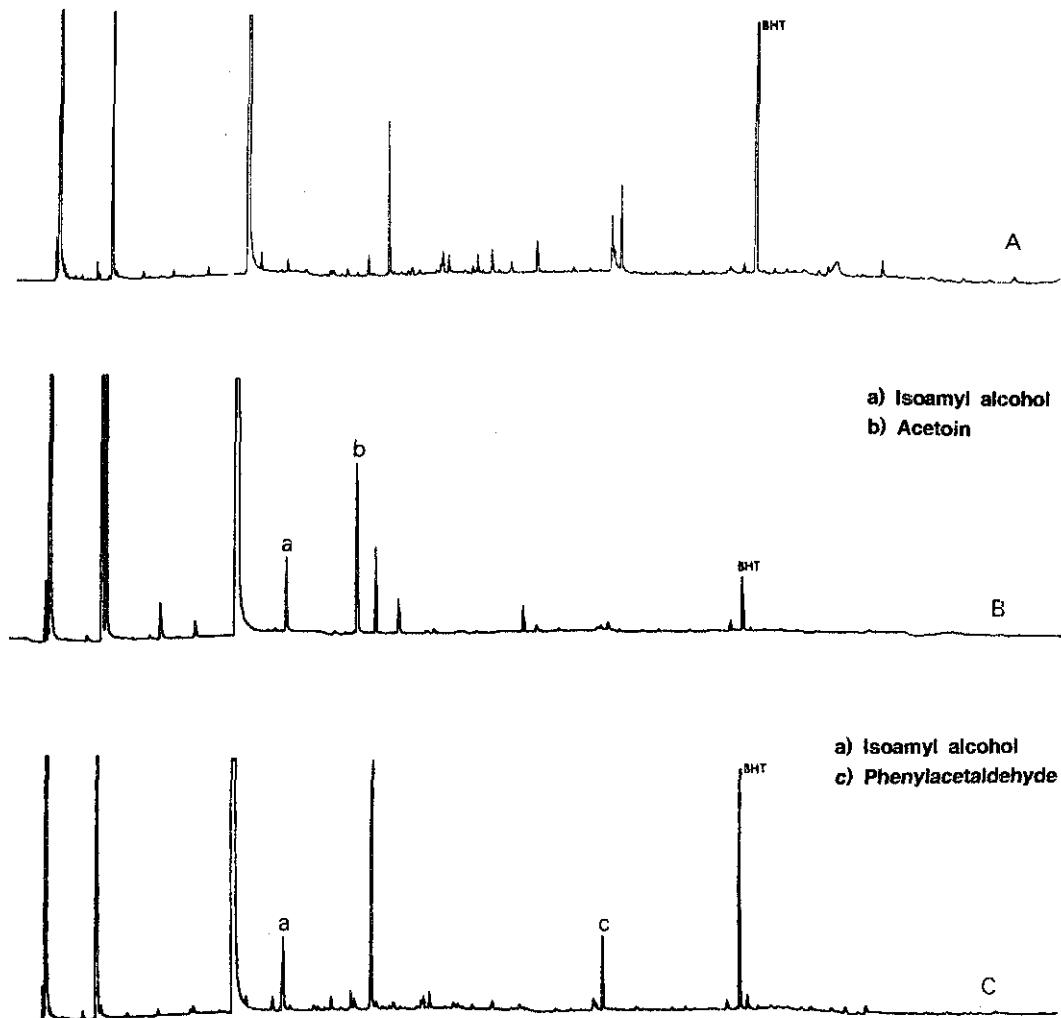


Fig. 2. Gas chromatograms of the volatile flavor concentrates from model reaction using microorganism.  
 A : Broth culture (blank test)      B : *Pseudomonas* sp. D2 G5.55      C : *Staphylococcus xylosus* G1.68

tyl의 합성과정 중 중간산물로 생성되며 새우 및 새우젓 갈에서도 동정되었다<sup>13)</sup>. 구균 *Staphylococcus xylosus* 모 엔제의 휘발성 향기성분으로는 배양액의 냄새성분을 제외하면 isoamyl alcohol과 phenylacetaldehyde가 특징적으로 나타났다. Phenylacetaldehyde는 허야신스 향기를 띠는<sup>20)</sup> 것으로, 국산 멸치젓에서도 동정되었다<sup>12)</sup>. 이것은 젓갈 숙성 중에 생성된 phenylethyl alcohol이 이 균에 의해 산화된 것이라고 생각된다. 오징어젓갈 향기의 생성메카니즘을 규명하기 위해서는 사용한 2 가지 균 뿐 아니라 여러가지 균들이 향기성분 생성에 기여하리라 생각되므로 앞으로 연구되어야 할 과제라고 생각된다. 오징어 및 오징어젓갈의 향기성분에 기

여하는 몇가지 중요한 화합물의 mass spectra는 Fig. 3 과 같다.

## 요 약

오징어 및 저염 오징어젓갈을 시료로 사용하여 휘발성 향기성분과 향기성분 생성 메카니즘을 규명하고자 한 것으로 저염발효법 (NaCl 10%, 10°C)을 이용하여 저염 오징어젓갈을 만들고, rotary evaporating system을 이용하여 저염 오징어젓갈 숙성 중의 향기성분을 분석하고, 저염 오징어젓갈의 휘발성 향기성분 생성 메카니즘을 규명하기 위하여 균주를 이용하여 향기성분 생성

모델계를 만들었다. 원료 오징어는 신선할 때 그 자체에서는 특이한 냄새가 별로 없으나, 휘발성 성분으로 동정된 것 중 특이한 것으로 methional(3-methyl thiopropanal) 및 2-methyl-2-propanol이 있었다. 30일 숙성된 저염 오징어젓갈은 원료 오징어와 비교하여 propanol, isoamyl alcohol, methionol 및 phenylethyl alcohol 등의

알콜류가 증가하였고, 특히 isoamyl alcohol과 phenylethyl alcohol이 현저히 증가하였다.

저염 오징어젓갈의 휘발성 향기성분의 생성 메카니즘을 규명하기 위하여 균주를 이용한 향기성분의 생성 모델계를 만들었다. 즉, 저염 오징어젓갈 숙성에 관여하는 미생물 중 관능적으로 젓갈냄새에 기여한다고 생

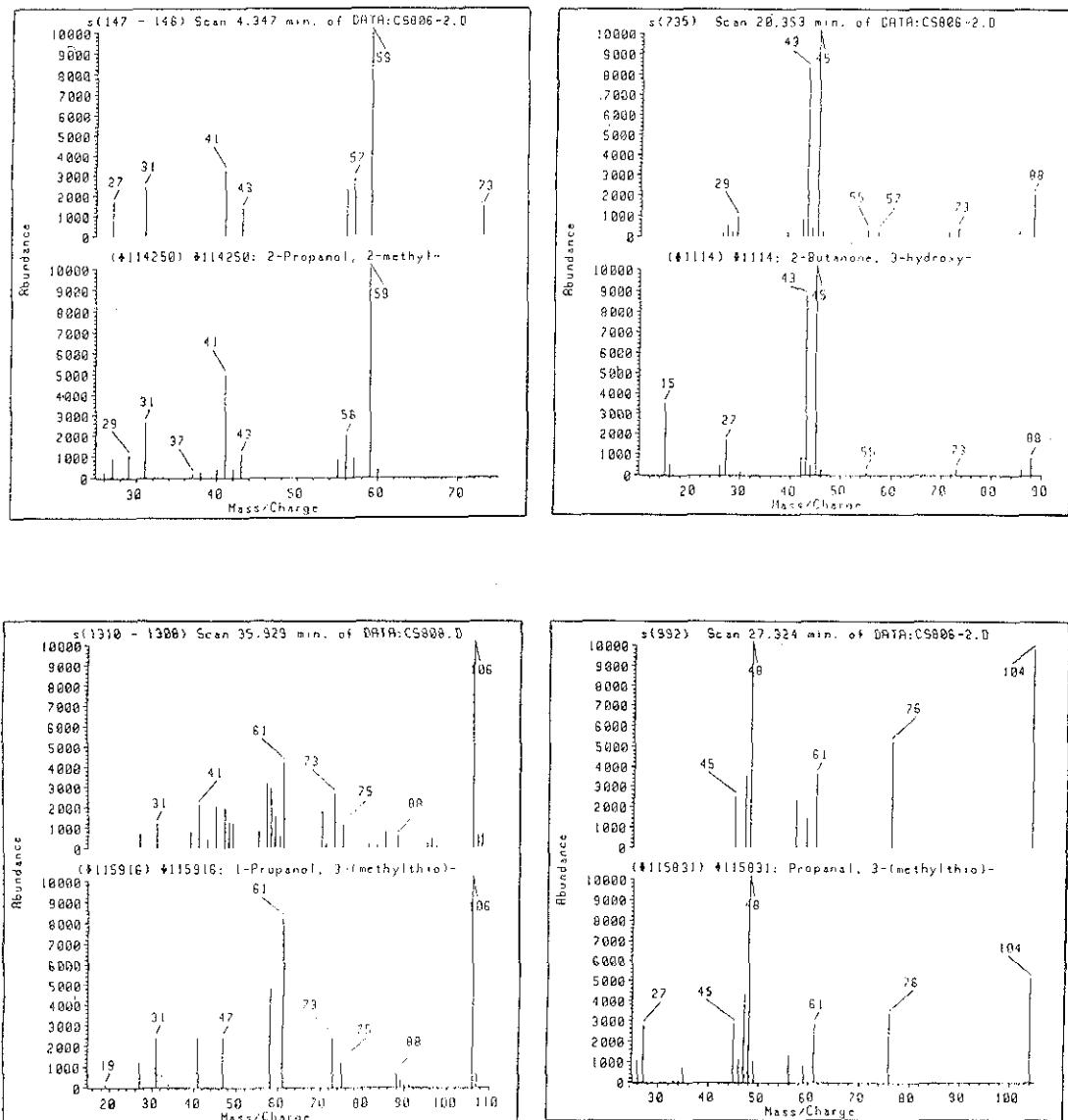


Fig. 3. Mass spectra of major volatile components isolated from raw spuid and its fermented products.

각되는 간균과 구균을 선택, 배양한 배양액의 휘발성 성분을 추출, 분석하였다. 그 결과 간균 *Pseudomonas* sp. D2의 휘발성 향기성분으로는 isoamyl alcohol과 acetoin이 동정되었고, 구균 *Staphylococcus xylosus*의 휘발성 향기성분으로는 isoamyl alcohol과 phenylacet-aldehyde가 동정되었다. 이는 간균과 구균이 저염 오징어젓갈의 숙성 중 생성된 isoamyl alcohol과 phenylacet-aldehyde와 같은 향기성분 생성에 기여하는 것으로 나타났다.

### 감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 대학 부설 연구소 연구과제 연구비 지원의 일부이며 이에 깊이 감사드립니다.

### 문 헌

- 식품기술 : 오징어 자원의 식품학적 특성과 이용기술. 제5권, 제4호, p.5(1992)
- 수산년감 : 사단법인 한국수산회, p.514(1993)
- 이웅호, 차용준, 이종대 : 저식염 수산발효식품의 가공에 관한 연구. 1. 저염 정어리젓의 가공 조건. 한국수산학회지, 16, 133(1983)
- 차용준, 박향숙, 정무영, 이웅호 : 저식염 수산발효식품의 가공에 관한 연구. 4. 저염 멸치젓의 가공. 한국수산학회지, 16, 363(1983)
- 차용준, 이웅호 : 저식염 수산발효식품의 가공에 관한 연구. 5. 저식염 멸치젓 및 조기젓의 가공조건. 한국수산학회지, 18, 206(1985)
- Kim, Y. M., Jeong, Y. M. and Hong, J. H. : Prosessing

condition for low-salted squid jeotkal. *Bull. Korea Fish Soc.*, 26, 312(1993)

- 小泉天秋, 大島敏明, 李應昊 : 오징어 가공품의 복제성 분에 관한 연구. 한국영양식량학회지, 19, 547(1990)
- Kobayashi, A., Kawamura, M., Yamamoto, Y., Shimadzu, K., Kubota, K. and Yamanishi, T. : Methyl epijasmone in the essential oil of tea. *Agric. Biol. Chem.*, 52, 2299(1988)
- 차용준 : 한국산 멸치젓의 휘발성 향기성분에 관한 연구. 한국영양식량학회지, 21, 719(1992)
- 石塚茂樹 : 水産物の香氣成分. 香料, 163, 107(1989)
- 布村伸武, 佐佐木正興 : 醬油の香味成分に関する研究. 日本農藝化學會講演要旨集, p.237(1982)
- Cha, Y. J. : Volatile flavor compounds in salt-fermented fishes on the market. *Foods and Biotechnology*, 3, 189(1994)
- Choi, S. H. and Kato, H. : Volatile components of *Serigia lucens* and its fermented products. *Agric. Biol. Chem.*, 48, 1479(1984)
- Yoshida, M., Kurihara, E. and Yamanishi, T. : Components of topnote aroma of soy sauce. *Eijo to Shokuyo*, 33, 39(1980)
- Nunomura, N., Sasaki, M., Asao, Y. and Yokotsuka, T. : Identification of volatile compounds in soy sauce by GC-MS. *Agric. Biol. Chem.*, 40, 485(1976)
- Yokotsuka, T., Sasaki, N., Nunomura, N. and Asao, Y. : Studies on the aroma of soy sauce. *Nippon Jozu Kyokai Zasshi*, 75, 717(1980)
- Iwabushi, S. and Shibasaki, K. : Studies on the aroma of miso. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 20, 48(1973)
- 山内文男 : 大豆の科學. 朝創書店, p.117(1982)
- 藤巻正生 : 香料の事典. 朝倉書店, p.198(1980)
- 赤星亮一 : 香氣の化學. 大日本圖書, p.148(1983)

(1995년 1월 11일 접수)