

시판 미역 및 쌀엿의 異臭成分 규명

김현위 · 이윤경 · 심건섭 · 장윤경
오투기 중앙연구소

Identification of Off-Flavor in Sea Mustard and Rice Syrup Sold in the Markets

Hyeon-Wee Kim, Yoon-Kyoung Lee, Gun-Sub Shim and Youn-Kyung Chang
Ottogi Research Center

Abstract

The purpose of this study was to identify off-flavor compounds in sea mustard and rice syrup sold in the markets. Naphthalenes such as naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, 1,5-dimethylnaphthalene, 1,8-dimethylnaphthalene, 2,7-dimethylnaphthalene, 1,4,6-trimethylnaphthalene, 2,3,6-trimethylnaphthalene etc., were present in sea mustard, while free fatty acids such as butanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid and 2-furanmethanol, 2-furancarboxaldehyde etc. in rice syrup. The former (naphthalenes) have been supposed to be contaminants from paint of ship and the latter (free fatty acids) derived from deteriorated rice for saccharification. From the results of the samples studied, formation of their off-flavor compounds seems to be related with the condition of storage, the process of production and circulation in the markets.

Key words: off-flavor, sea mustard, rice syrup

서 론

식품의 품질을 결정하는 요소는 영양성, 안전성, 기호성으로 크게 분류되며, 특히 기호성을 구성하는 요소로서는 맛, 색깔과 함께 식품을 섭취할 때 제1의 인상을 좌우한다고 하는 향을 들 수 있다^(1,4). 이러한 식품의 향은 천연으로 존재하거나 또는 인위적인 첨가에 의한 경우 good-flavor로서, 그리고 대부분의 가공식품류에서 경험하듯이 불량한 원료를 사용하거나 부적합한 가공조건에서 제조하거나 생산, 가공, 유통과정에서 오염 또는 변질에 의해 생성되어 품질에 악영향을 미치는 경우 off-flavor로서 작용한다(Table 1)^(5,6).

일반적으로 소비자들은 특정식품의 고유 향이나 냄새에 익숙해 있기 때문에 異臭(off-flavor)가 발생되면 거부감을 느끼게 되어 식품을 수용하지 않게되므로 이러한 이취의 생성과정에 대한 원인을 알아내고 이를 방지하는 것은 품질향상 측면에서 매우 중요하다고 본다. 따라서 본 연구는 시판되고 있는 가공식품 중

異臭 미역 및 異臭 쌀엿의 냄새성분을 규명하고, 이의 발생원인을 밝히고자 하였다.

재료 및 방법

재료

시판 이취 미역과 이취 쌀엿 및 각각의 이취가 나지 않는 시판 정상 제품을 시중 슈퍼마켓에서 97년 9월에 구입하여 시료로 비교 실험하였으며, 미역의 경우는 냉동저장 물미역의 오염 여부를 밝히고자 원조채취 후 냉동고(냉동온도 -15~-20°C)에 저장 중인 반제품에 대하여도 병행 실험을 실시하였다.

관능평가

훈련된 관능검사원 20명을 선정하여 실험의 취지를 인식시킨 후 이취미역 및 이취쌀엿에 대하여 품미묘사시험법⁽⁴⁾으로 측정하였다. 즉, 냄새를 표현하는 용어를 통일하기 위하여 acid (fermented), ester (sweet), green, terpenoid, spicy, floral, brown (burnt), woody, lactonic, sulfury, petroleum-like, seaweed-like로 분류 지정하고, 냄새강도는 5단계로 나타내도록 하였다.

Corresponding author: Hyeon-Wee Kim, Ottogi Research Center, 166-4 Pyeongchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyeonggi-do 430-070, Korea

Table 1. Formation of food flavor⁽⁶⁾

	Cause of formation	Example of food
good-flavor	① Enzyme reaction	Fruits, Vegetables, Spice, Ripened meat
	② Fermentation by microorganism	Butter, Cheese, Beer, Wine, Kimchi
	③ Mixed type ① and ②	Black tea, Sausage
	④ Chemical reaction by heat	Sesame, Barley tea, Cooked meat
	⑤ Mixed type ①,② and ④	Bread, Cocoa, Coffee
	⑥ Addition of natural and artificial flavor	Processed foods
off-flavor	① Bad raw material	Processed foods
	② Unfit for the processing condition	
	③ Contamination on production and distribution	

연속 증류추출법에 의한 휘발성 성분의 분리^(9, 10)

Likens & Nickerson장치를 사용하여 simultaneous distillation extraction법으로 실시하였다. 즉, 증류용플라스크에 시료(미역의 경우 잘게 부순후 50 g, 쌀엿의 경우 50 g) 및 증류수 100 mL를, 추출용플라스크에 재증류한 dichloromethane 100 mL를 넣은 후, 각각 oil bath상에서 130°C, water bath상에서 50°C를 유지하면서 3시간동안 추출하였다. 추출액을 sodium sulfate, anhydrous로 탈수한 후 kuderna-danish농축기를 이용하여 농축하였고, rotary evaporator로 50°C를 유지하면서 0.5 mL로 재농축하여, 이를 GC 및 GC/MS분석 시료로 사용하였다.

휘발성성분의 동정

GC/MS분석으로 얻은 mass spectrum을 GC/MS의 software로 내장된 wiley library와 비교하여 동정하였다.

GC 및 GC/MS 분석조건

Table 2 및 Table 3과 같다.

결과 및 고찰**관능적 특성**

이취 미역 및 이취 쌀엿의 관능적 특성을 평가한 결과(Table 4), 미역에서는 석유 냄새가 나고, 쌀엿에서는 치즈 발효취(코린내)가 나는 것으로 나타났으며, 이는 제조나 유통 과정 중 외부로부터 흡수되어 발생한 것으로 보여진다.

이취 미역

대조 미역, 이취 미역(Fig. 1) 및 냉동저장 물미역을 분석한 결과(Table 5), 공통성분으로서 pentadecane, β -ionone, 5,8,10,14-eicosatetraenoic acid ethyl ether, 8-meth-

Table 2. Operating Condition for GC Analysis

Instrument	: Hewlett Packard 6890 GC (USA)
Column	: CBP20 (polyethylene glycol) 50 m \times 0.2mm \times 0.2 μ m
Carrier	: Helium, 0.9ml/min constant flow Makeup flow 19 mL/min
Oven	: 50°C (4 min) \rightarrow 2.5°C/min \rightarrow 210°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 230°C (25 min)
Injection	: Split mode (15:1), Split flow 13.1 mL/min Inlet 230°C
DET	: FID 230°C
Inj. vol.	: 0.2 μ L

Table 3. Operating Condition for GC/MS Analysis

Instrument	: Hewlett Packard 6890 GC /5972 MSD (USA)
Column	: HP-INNOWax(crosslinked polyethylene glycol) 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m
Carrier	: Helium, 1.2 mL/min constant flow
Oven	: 50°C (4 min) \rightarrow 5°C/min \rightarrow 230°C (20 min)
Injection	: Split mode, Split flow 13 mL/min Inlet 250°C
DET	: MSD 280°C
Ion Source	: EI (70 eV)

Table 4. Sensory characteristics of off-flavor in sea mustard and rice syrup

Samples	Characteristics
Sea mustard	Petroleum-like
Rice syrup	Fermented cheese-like, Malty

ylene-dispiro[2,1,2,4]-undecane이 검출되었고, 이취 미역에서는 naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, 1,5-dimethylnaphthalene, 1,8-dimethylnaphthalene, 2,7-dimethylnaphthalene, 1,4,6-trimethylnaphthalene, 2,3,6-trimethylnaphthalene 등이 검출되었다. 반면, 냉동저장 물미역에서는 이취 미역에서 검출된 성분이 모두 검출되었으나 함량은 다소 낮은 것으로 나타났는데, 이는 건미역(수분함량 13.1%)에 비해 냉동저장 물미역(수분함량 85.2%)의 경우 다량의 수분함량에 의한 희석효과 때문인 것으로

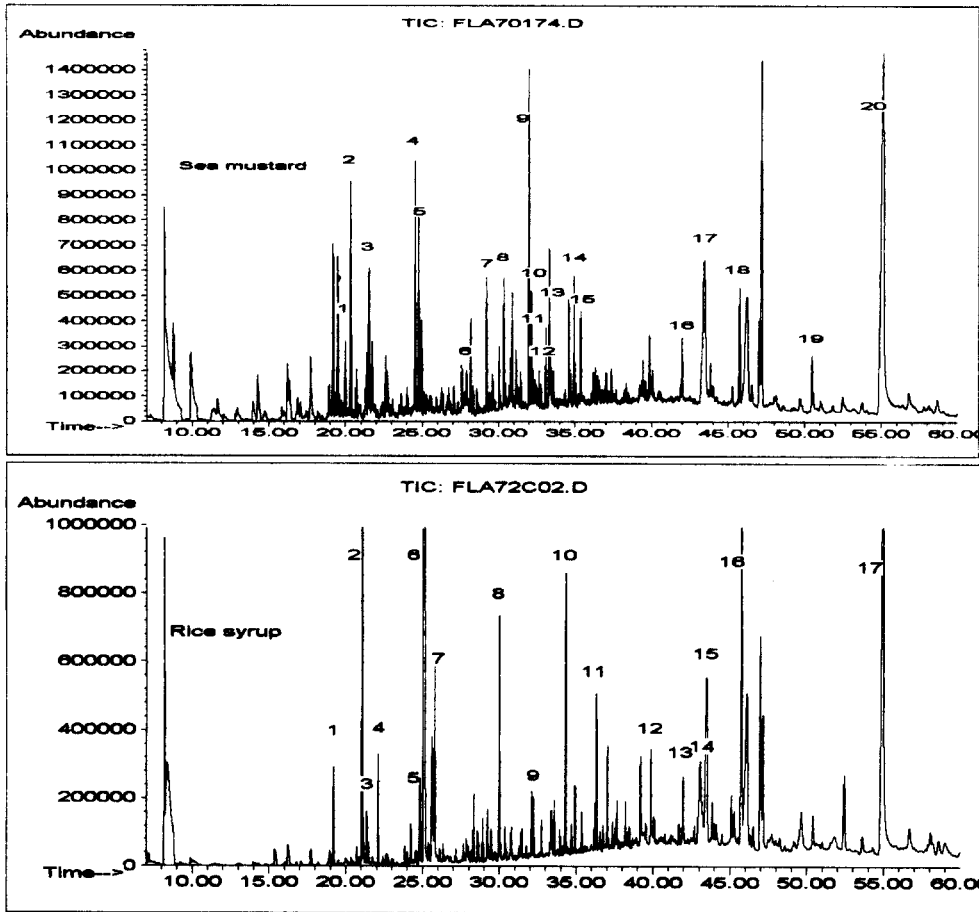


Fig. 1. Total ion chromatograms of off-flavorous sea mustard and rice syrup. Peak numbers refer to Table 5 and Table 6.

로 생각되었다. β -ionone은 woody 또는 seaweed-like 향을 나타낸다고 하므로^(11,12) 이취와는 관련이 없는 것으로 보인다. 따라서, 이취 원인은 나프탈렌계화합물들이고, 이들은 석탄계 방향족 탄화수소의 일종으로 코울타르를 증류하여 얻은 中油를 정제할 경우 얻어지는 산물⁽¹³⁾로서 木船의 썩음을 방지하고자 도색한 페인트에서 유래한 것으로 추정되므로 플라스틱션으로 대체 사용할 경우 개선 가능하다고 판단된다.

이취 쌀엿

대조 쌀엿 및 이취 쌀엿(Fig. 1)을 분석한 결과(Table 6), 공통성분으로서 cyclohexanol, 2-ethyl-1-hexanol, 1-(2-furanyl)ethane, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 2,6,10,15,19,23-hexamethylenetetraicosane, 2-phenyloxazole, hexadecanoic acid 등이 검출되었고, 대조 쌀엿에서는 hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic

acid, 2-furanmethanol 등이 불검출된데 반해 이취 쌀엿에서는 검출되었다. 또한 이취 쌀엿의 경우 2-furancarboxaldehyde, butanoic acid, hexanoic acid 등이 다량으로 검출되었다. 일반적으로 butanoic acid는 당질발효로 생성되며 관능적으로 산패취를, hexanoic acid는 乳脂肪에서 얻어지며 산양취를, octanoic acid, decanoic acid도 관능적으로 산패취를 낸다. 2-furancarboxaldehyde (furfural)은 자극적인 냄새를, 2-furanmethanol (furfuryl alcohol)은 타는 냄새와 쓴맛을 내며, 이들은 곡류에 함유된 당의 가공 중 생성된다^(14,15). 이 중에서 특히 유리지방산은 트리글리세라이드의 일부가 장기간 저장되거나 가열살균되거나 여러 가공공정을 거치는 동안 가수분해되어 형성되는 물질들로서⁽¹⁶⁾ 치즈의 특징적인 냄새와 일치하므로 이들 때문에 고린내로 느껴지게 된 것으로 본다. 즉, 오래된 쌀을 사용하거나 쌀의 보관상태가 불량하여 수분이 다량 함유된 산패취나는 쌀을 당화의 원료로 사용한데서 비롯된 것으

Table 5. Comparison of control, off-flavorous and tank stored sea mustard

Peak No.	RT (min)	Compounds	control	off-flavorous	tank stored
1	19.99	(E)-2-octenal	○	○	○
2	20.34	1-octen-3-ol	○	○	○
3	21.54	pentadecane	○	○	○
4	24.57	5,8,10,14-eicosatetraenoic acid ethyl ether	○	○	○
5	24.80	8-methylene-dispiro[2,1,2,4]undecane	○	○	○
6	27.91	naphthalene	×	○	△
7	29.23	2-methylnaphthalene	×	○	△
8	30.36	1-methylnaphthalene	×	○	△
9	32.00	β-ionone	○	○	○
10	32.14	2,6-dimethylnaphthalene	×	○	△
11	32.65	1,5-dimethylnaphthalene	×	○	△
12	33.10	1,8-dimethylnaphthalene	×	○	△
13	33.33	2,7-dimethylnaphthalene	×	○	△
14	34.95	1,4,6-trimethylnaphthalene	×	○	△
15	35.38	2,3,6-trimethylnaphthalene	×	○	△
16	42.00	dodecanoic acid	○	○	○
17	43.46	octadecanoic acid	◎	◎	○
18	45.76	8-quinolinol	○	○	○
19	50.50	pentadecanoic acid	○	○	○
20	55.15	tetradecanoic acid	◎	◎	○

◎: higher detected (peak area $\geq 50.0 \times 10^6$), ○: moderate detected ($5.0 \times 10^6 \leq$ peak area $< 50.0 \times 10^6$), △: slightly detected ($1.0 \times 10^6 \leq$ peak area $< 5.0 \times 10^6$), ×: not detected

control: normal (off-flavor free) product which was purchased in the markets

off-flavorous: abnormal product which was purchased in the markets

tank stored: half processing product which was stored in freezer (-15~-20°C).

Table 6. Comparison of control and off-flavorous rice syrup

Peak No.	RT (min)	Compounds	control	off-flavorous
1	19.19	cyclohexanol	○	○
2	21.05	2-furancarboxaldehyde	○	◎
3	21.37	2-ethyl-1-hexanol	△	△
4	22.10	1-(2-furyl)ethanol	○	○
5	24.82	2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	○	○
6	25.04	butanoic acid	○	◎
7	25.78	2-furanmethanol	×	○
8	29.99	hexanoic acid	×	○
9	32.09	heptanoic acid	×	△
10	34.31	octanoic acid	×	○
11	36.31	nonanoic acid	×	○
12	39.86	decanoic acid	×	○
13	41.96	dodecanoic acid	×	○
14	43.08	tetradecanoic acid	×	○
15	43.48	2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane	○	○
16	45.76	2-phenyloxazole	○	○
17	54.97	hexadecanoic acid	○	○

◎: higher detected (peak area $\geq 50.0 \times 10^6$), ○: moderate detected ($5.0 \times 10^6 \leq$ peak area $< 50.0 \times 10^6$), △: slightly detected ($1.0 \times 10^6 \leq$ peak area $< 5.0 \times 10^6$), ×: not detected

control: normal (off-flavor free) product which was purchased in the markets

off-flavorous: abnormal product which was purchased in the markets

로 추측되므로 이를 방지하기 위해서는 쌀의 보관상태를 체크하고 양호한 원료쌀을 사용하여야 할 것이다.

따라서, 식품제조공장에서는 이취의 생성요인(원료 검수, 제조가공조건, 생산,가공,유통과정에서의 오염) 관리 및 이와 관련된 품질관리체계를 마련함으로써 異常製品의 발생을 근절하고 아울러 품질 향추면에서

의 개선을 위하여 지속적인 연구를 하여야 할 것이다.

요 약

시판되고 있는 가공식품 중 異臭 미역 및 異臭 쌀엿의 냄새성분을 규명하고, 이의 발생원인을 밝히고자

하였다. 이취 미역에서는 naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, 1,5-dimethylnaphthalene, 1,8-dimethylnaphthalene, 2,7-dimethylnaphthalene, 1,4,6-trimethylnaphthalene, 2,3,6-trimethylnaphthalene 등 나프탈렌계화합물들이 검출되었으며, 이취 쌀엿에서는 butanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid 등 유리지방산 및 2-furanmethanol, 2-furancarboxaldehyde 이 검출되었다. 미역의 이취 생성원인은 채취선박의 페인트 오염으로부터, 쌀엿은 변패된 쌀을 당화의 원료로 사용하는데 기인한 것으로 본다.

문 헌

1. 박승국 : 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?. 식품과학과 산업, **24**(4), 88-93 (1991)
2. 박승국 : 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?. 식품과학과 산업, **25**(1), 48-63 (1992)
3. Saxby M.J.: Taints and off flavours in foods. p.437-457 [I.D. Morton, A.J. Macleod: Food flavours. Part A. Introduction. Elsevier Scientific Publishing Co. (1982)]
4. 小林彰夫 : 食品の嗜好とにおい. 日本食品工業學會誌, **41**(2), 165-171 (1994)
5. 李哲鎬, 李晨權, 蔡洙圭 : 食品工業品質管理論, 裕林文化社, p.8-16 (1994)
6. 假治義延 : 香りの分類法. 食の科學, p.41-47 (1986)
7. 河野友美 : 食べもの香りと味. 食の科學, p.48-54 (1986)
8. James Giese: Modern alchemy: use of flavors in food. *Food Technol.*, February, p.106-116 (1994)
9. 小林彰夫 : フレーバ-研究における香気分析の進展. 食品と開發, **28**(6), 9-11 (1993)
10. 岩淵 久克 : 香り成分の抽出と分析. 食品工業における科學・技術の進歩(IV), 光琳, p.1-20 (1988)
11. Sugisawa H., Nakamura K. and Tamura H.: The aroma profile of the volatiles in marine green algae (*Uva pertusa*). *Food Reviews International*, **6**(4), 573-589 (1990)
12. Tamura H., Nakamoto H., Yang H.R.. and Sugawara H.: Characteristic aroma compounds in green algae (*Uva pertusa*) volatiles (in Japanese). *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi*, **42**(11), 887-891 (1995)
13. 日本化學會編 : 化學便覽(應用編), 改訂2版, 丸善, p. 762-774 (1973)
14. Yasumatsu K. et al.: Stale flavor of stored rice. *Agr. Biol. Chem.* (in Japanese), **30**, 483-487 (1966)
15. John J.P.: Off-Flavors in Foods and Beverages. Elsevier Science Publishing Co. (1992)
16. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, p.202-209 (1994)

(1998년 1월 30일 접수)