

## 민꽃게 및 꽃새우 효소가수분해물의 풍미발현성분

오광수<sup>†</sup> · 강수태\* · Chi-Tang Ho\*\*

경상대학교 해양생물이용학부 및 해양산업연구소

\*부경대학교 식품생명공학부

\*\*뉴저지주립대학 식품과학과

## Flavor Constituents in Enzyme Hydrolysates from Shore Swimming Crab and Spotted Shrimp

Kwang-Soo Oh<sup>†</sup>, Su-Tae Kang\* and Chi-Tang Ho\*\*

Division of Marine Bioscience and Institute of Marine Industry,  
Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

\*Faculty of Food Science and Biotechnology, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

\*\*Dept. of Food Science, The State University of New Jersey, NJ08903, USA

### Abstract

For the developing natural fisheries flavoring substances using crustacea, the flavor constituents of enzyme hydrolysates from shore swimming crab (crab) and spotted shrimp (shrimp) were investigated. In taste-active compounds of both enzyme hydrolysates, total free amino acid contents of crab and shrimp enzyme hydrolysates were 5,226.7 mg% and 8,757.3 mg%, respectively. The major amino acids were taurine, glutamic acid, proline, asparagine, glycine, alanine, valine, leucine, lysine, anserine and arginine. As for ATP related compounds, AMP was the principal component and small amounts of IMP was detected in both enzyme hydrolysates. In the quarternary ammonium bases, betaine was the principal component (593.8 mg%), and contents of TMAO and betaine in both samples were 60.7 mg% and 850.0 mg%, 124.1 mg% and 755.9 mg%, respectively. The major components were Na, K, P and Cl in inorganic ions. The major fatty acids of both sample were 14:0, 16:0, 16:1n7, 18:1n9, 20:5n3 and 22:6n3, and composition ratio of n3 polyunsaturated fatty acids of were 27.8% and 28.5%, respectively. Total 99~109 volatile compounds were detected as a cooked odor of crab and shrimp enzyme hydrolysates by SDE apparatus/gas chromatography/mass spectrometry. The volatile flavor compounds identified from cooked crab enzyme hydrolysate were composed of 6 acids, 10 alcohols, 7 aldehydes, 11 ketones, 1 ester, 5 phenols, 4 benzenes, 22 hydrocarbons, 1 furan, 21 nitrogen containing compounds and 11 micellaneous compounds. And the volatile flavor compounds identified from cooked shrimp enzyme hydrolysate were composed of 13 acids, 10 alcohols, 6 aldehydes, 10 ketones, 3 esters, 2 phenols, 5 benzenes, 36 hydrocarbons, 1 furan, 14 nitrogen containing compounds and 8 micellaneous compounds.

**Key words:** crab, shrimp, crustacea, enzyme hydrolysate, taste, odor, flavor, extract

### 서론

게나 새우와 같은 갑각류는 어류와는 달리 특유의 맛과 냄새를 지니고 있는데, 이 맛과 냄새들은 대부분의 경우 기호적인 측면에서 환영을 받아왔고 오래전부터 수산가공이용에 있어서도 흥미를 끌어난 풍미(風味)성분들이다. 이러한 특유의 맛과 냄새를 갖는 수산물의 풍미성분을 분석하고, 인간의 관능적인 면에 바람직한 풍미성분을 탐색, 핵심풍미발현성분을 밝혀 천연과 유사한 풍미를 발현시키고, 이를 토대로 핵심풍미소재를 개발하려는 flavor에 관한 연구는 국내외에서 관심이 깊은 과제가 되어 왔다(1-3). 이러한 수산식품의 풍미성분에 대한 국내의 연구동향을 보면, 수산물의 정미발현(문

味發現)성분에 대해서는 그간 상당한 양의 연구가 수행 보고되어 있으나, 향기성분의 경우는 분석기기의 미비로 인해 그동안 충분한 연구가 수행되지 않았고, 수산식품의 경우는 일부 수산물의 자숙취나 수산가공식품의 향기성분에 대한 연구가 보고되어 있을 뿐이다(4-8). 한편, 바람직한 맛과 향기를 갖는 갑각류나 연체류의 풍미성분에 관한 분석 자료의 축적은 풍미계 가공식품용 핵심소재와 같은 고부가가치의 수산가공품을 개발하기 위해서도 꼭 필요하며, 이에 관한 연구는 앞으로도 계속 진행되어야 할 것으로 본다.

본 연구는 인간의 기호에 바람직한 풍미를 지니고 있는 수산물의 풍미발현물질을 구명하고, 이러한 풍미를 이용한 수산가공용 핵심풍미소재를 개발할 목적으로 가격이 저렴하고

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: kwangsoo@gshp.gsnu.ac.kr  
Phonc: 82-55-640-3116, Fax: 82-55-640-3111

갑각류 특유의 바람직한 풍미를 갖는 민꽃게와 꽃새우의 효소가수분해물을 조제하여, 이들의 정미성분을 분석하였고, 아울러 SDE apparatus, GC 및 GC/MS를 이용하여 이들 효소가수분해물 특유의 향기성분을 추출, 분리 및 동정하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

본 실험에 사용한 시료는 우리나라 연안에서 생산되는 갑각류 중 비교적 활용도가 낮고 가격이 저렴하나, 갑각류 특유의 풍미를 갖는 민꽃게와 꽃새우로 선정하였고, 원료 민꽃게 (*Charybdis japonica*, 갑폭: 5.5~8.5 cm, 체중: 31.2~74.9 g)와 꽃새우 (*Trachypenaeus curvirostris*, 전장: 3.5~5.5 cm, 체중: 2.5~4.8 g)는 통영시 소재 수산시장에서 활(活)상태 혹은 선도가 양호한 동결품으로 구입하여 -25°C의 동결고에 동결시켜 두고 실험에 사용하였다.

### 효소가수분해물의 조제

민꽃게와 꽃새우의 효소가수분해물은 전보(9)와 같은 방법으로 효소가수분해물을 조제하여 풍미발현성분 분석용 시료로 하였고, 이 때 사용된 시판상업효소는 Yakurt Pharmaceutical Industry사(Japan)의 내알칼리성 단백분해효소(aroase AP-10)와 중성 단백분해효소(pandidase NP-2)를 구입하여 사용하였다. 민꽃게와 꽃새우 효소가수분해물의 조제 공정도는 Fig. 1과 같다.

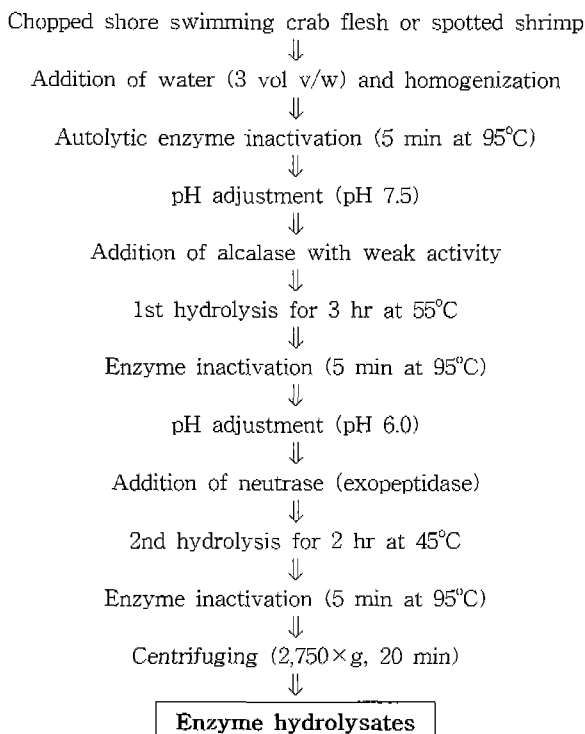


Fig. 1. Flow sheet of preparation of shore swimming crab and spotted shrimp enzyme hydrolysates.

### 일반성분, pH 및 휘발성염기질소(VBN)의 측정

수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl 법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 회분은 건식회화법으로 측정하였고, pH는 10배량의 순수수를 가해 시료를 균질화한 다음 pH meter(Fisher Basic, USA)로써 측정하였다. 휘발성염기질소(VBN)는 Conway unit를 사용하는 미량화산법(10)으로 측정하였다.

### 구성지방산 조성의 분석

지방질은 Bligh와 Dycr의 방법(11)에 따라 민꽃게와 꽃새우 육으로부터 총지방질을 추출한 후, A.O.C.S Official method(12)에 의해 겹화 및 메틸에스테르화시킨 다음, 이소옥탄을 가해 지방산을 분리시켜 capillary column(Supelcowax-10 fused silica WCOT column, 30 m×0.25 mm i.d., Supelco Japan Ltd.)이 장착된 GC(Shimadzu GC-14A, Japan)로써 분석하였다. 이 때 GC의 분석조건은 전보(13)와 같았고, 각 구성지방산의 동정은 표준품과의 머무름시간 비교 및 equivalent chain length법에 의해 동정하였다.

### 정미성분의 분석

유리아미노산은 시료 효소가수분해물을 일정량 취하고 여기에 약 10% 정도의 5'-sulfosalicylic acid를 첨가하여 제단백시켜 감압건조하고, Li-citrate buffer(pH 2.20, 0.20 M)로서 정용한 후 아미노산 자동분석계(LKB-4150  $\alpha$ , LKB Biochrom LTD, England)로 분석하였다.

ATP관련물질은 Oh와 Lee(14) 및 Ryder의 방법(15)에 따라 일정량의 시료 엑스분을 취해 제단백 및 탈지처리한 다음 5.0 N 수산화칼륨 용액을 넣어 pH를 6.5~6.8로 조정한 후 원심분리하고 중화과염소산 용액으로 100 mL로 정용하였다. 이를 5°C에서 3시간 이상 방치하여 결정성물질을 제거한 후 C<sub>18</sub> 칼럼(Waters 125A, particle size 10  $\mu$ m,  $\phi$  3.9×300 mm)을 사용하는 HPLC(Youngin HPLC 9500 system, Youngin Co., Korea)로써 분석하였으며, 이 때 분석조건은 이동상 0.04 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·0.06 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(pH 7.5), 유량 0.7 mL/min, 검출기는 UV 254 nm이었다.

트리메틸아민옥사이드(TMAO) 및 트리메틸아민(TMA)은 Hashimoto와 Okaichi의 방법(16), 총크레아티닌(total creatinine)은 佐藤과 福山の 방법(17)에 따라, 베타인(betaine)은 Konosu와 Kaisai의 방법(18)에 준하여 비색 정량하였다. 무기이온성분 중 양이온은 시료 효소가수분해물을 회분도가 너에 일정량 취해 500~550°C에서 건식회화시킨 다음(19), Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer(ICP, Atomscan 25, TJA, USA)로써 Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu 및 P의 함량을 분석하였고, Cl의 함량은 Mohr법(20)으로 정량하였다.

### 휘발성성분의 추출 및 포집

휘발성성분의 추출은 시료 효소가수분해물 300 mL와 내부표준물질인 cyclohexanol(Merck제) 9.2 mg을 함께 추출

용기(1 L)에 넣고, 추출용매로서 재증류한 diethyl ether를 사용하여 Lickens-Nickerson형 simultaneous steam distillation and solvent extraction(SDE) 장치로 상압하에서 3시간 동안 증류, 추출하였다. 이 추출액을 -20°C에서 하룻밤 방치하여 얼음층을 제거하고, Kuderna-Danish 농축장치로써 농축한 다음 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 탈수한 후 일정량으로 재농축하여 휘발성성분 분석용 SDE 추출액으로 하였다.

휘발성성분의 GC, GC-MS 분석 및 동정

**Gas Chromatography** : SDE 추출액 3 µL를 DB-1 fused silica gel column(60 m×0.32 mm i.d., film thickness 0.25 µm, J & W Scientific Co., USA)이 장착된 HP 5890 GC에 주입하여 분석하였고, 이때의 분석조건은 injector 온도는 270 °C, detector 온도 300°C, helium carrier gas의 유량은 분당 1.0 mL이었고, oven 온도는 40°C에서 5분간 머문 후 260°C까지 분당 2°C의 속도로 승온시킨 다음 260°C에서 10분간 머물렀다.

**Gas Chromatography-Mass Spectrometry** : GC/MS 분석은 DB-1 capillary column이 장착된 HP 5890A GC /5970 MS(Hewlett-Packard Co., USA)에 SDE 추출액을 주입하여 splitless mode로 분석하였다. MS의 조건으로는 electron ionization energy는 70 eV, ion source 온도 250°C, mass range는 20~400 a.m.u.이었고, 이 외의 분석조건은 상기의 GC 분석조건과 동일하였다. 분리된 화합물은 mass spectrum data book과의 spectrum 일치 및 화합물의 mass spectrum을 Standard MS library database, Wiley 138(21)에 의해 search하여 relative similarity가 85% 이상인 화합물에 대하여 동일물질로서 유의성을 인정하였고, 각 화합물의 함량은 cyclohexanol을 내부표준물질로 이용하여 그의 상대함량으로 나타내었다.

결과 및 고찰

원료의 일반성분과 구성지방산 조성

민꽃게육 및 꽃새우 마쇄시료의 일반성분 조성은 Table 1과 같다. 이들 시료의 수분함량은 각각 77.9% 및 73.0%, 조단백질의 경우는 17.5% 및 21.4% 정도였고, 지방함량은 대체로 1% 이하로 나타났다. 민꽃게 및 꽃새우 육의 pH는 7.78 및 7.98, 휘발성염기질소 함량은 20.8 mg% 및 21.4 mg%로서 선도는 양호하였다.

Table 1. Proximate composition, pH and volatile basic nitrogen of the raw material fleshes (%)

Samples	Moisture	Crude protein	Crude lipid	Ash	pH	VBN (mg%)
Shore swimming crab	77.9 <sup>1)</sup>	17.5	0.8	2.3	7.78	20.8
Spotted shrimp	73.0	21.4	1.0	4.0	7.98	21.4

<sup>1)</sup>Mean value of triplicate.

민꽃게와 꽃새우 생시료에서 추출한 총지질의 구성지방산 조성은 Table 2와 같다. 수산물의 지질은 영양학적인 면에서 중요할 뿐만 아니라, body effect로서 맛 및 조직감에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 시료 민꽃게와 꽃새우 육의 구성지방산 조성은 양자가 서로 비슷하여, 모두 16:0, 16:1n7, 18:0, 18:1n9, 20:5n3 및 22:6n3 등이 주요 구성지방산이었고, n3계열의 고도불포화지방산의 조성비도 각각 27.75% 및 28.46%로서 양시료가 서로 비슷하였다. 이러한 고도불포화 지방산은 가열조리할 때 산화분해되어 시료 중의 유리아미노산류와 반응하여 향미에 좋은 영향을 미치는 heterocyclic compounds를 생성하는 것으로 알려져 있다(22).

정미발현성분

시료 민꽃게와 꽃새우 효소가수분해물의 핵심정미발현성

Table 2. Fatty acid composition of total lipid separated from raw material fleshes (area%)

Fatty acids	Shore swimming crab	Spotted shrimp
12:0	0.93 <sup>1)</sup>	0.18
14:0	3.13	2.90
15:0	0.68	0.76
15:1	0.20	0.17
16:0iso	0.29	0.31
16:0	15.75	17.06
16:1n7	8.19	11.50
16:1n5	1.14	0.75
16:2n4	0.50	0.39
17:0iso	0.25	0.21
17:0	0.82	0.75
16:3n4	0.69	0.76
16:3n9	0.50	0.37
16:4n9	1.33	1.00
18:0	4.53	4.83
18:1n9	11.50	18.25
18:1n7	5.06	0.37
18:1n5	0.36	0.11
18:2n6	1.01	0.72
18:2n4	0.48	0.36
18:3n6	0.28	0.20
18:3n3	0.85	0.69
18:4n3	0.75	0.53
22:0	0.27	0.26
20:1n9	3.03	1.93
20:1n7	2.65	0.90
20:2NMID	0.71	0.53
20:2n6	0.13	0.09
20:3n6	0.25	0.13
20:4n6	4.02	2.25
20:3n3	0.28	0.15
20:4n3	0.38	0.37
20:5n3	12.81	11.46
22:1n9	0.56	1.20
22:1n7	0.73	0.50
22:1n5	1.45	0.30
22:4n6	0.46	0.47
22:5n6	0.40	0.45
22:4n3	0.36	0.51
22:5n3	1.26	1.33
22:6n3	11.06	13.42
24:1n9	0.21	0.47
n3 PUFA	27.75	28.46

<sup>1)</sup>Mean value of duplicate.

분(taste-active compounds)으로 알려져 있는 유리아미노산의 조성은 Table 3과 같다. 유리아미노산의 총량은 각각 5,226.7 mg% 및 8,757.3 mg%로 꽃새우 효소가수분해물의 함량이 다소 많았다. 주요 유리아미노산은 양 시료 모두 taurine, asparagine, glutamic acid, glycine, alanine, isoleucine, leucine, phenylalanine, lysine 및 arginine 등의 함량이 많았고, dipeptide인 anserine도 비교적 많이 함유되어 있었다. 이들 아미노산 중 aspartic acid와 glutamic acid는 감칠맛에, threonine, serine, glutamine, proline, glycine, alanine 및 lysine은 단맛에, valine, methionine, isoleucine, leucine, phenylalanine, histidine 및 arginine은 쓴맛에 관여하는 아미노산으로 알려져 있다(23,24). 시료간의 유리아미노산 조성의 차이를 보면, 대부분의 아미노산이 꽃새우 쪽에 많이 함유되어 있었으며, 특히 asparagine, glutamic acid 및 proline 등은 꽃새우 쪽에 2배 이상 함유되어 있었다. 이러한 유리아미노산 농도의 차이는

**Table 3. Free amino acid contents in shore swimming crab and spotted shrimp enzyme hydrolysates** (mg/100 g)

	Shore swimming crab	Spotted shrimp
Phosphoserine	36.4 <sup>1)</sup>	44.7
Taurine	308.7	372.7
Phosphoethanolamine	6.4	7.2
Urea	34.3	69.9
Aspartic acid	122.6	170.7
Hydroxyproline	190.7	252.0
Threonine	186.6	271.6
Serine	160.4	302.6
Asparagine	262.9	728.4
Glutamic acid	268.8	546.3
Glutamine	111.6	199.1
Sarcosine	2.5	36.3
$\alpha$ -Aminoadipic acid	25.5	38.3
Proline	174.6	395.5
Glycine	205.0	371.7
Alanine	302.3	483.8
Citrulline	46.0	5.7
$\alpha$ -Aminoisobutyric acid	1.9	13.3
Valine	241.3	402.0
Cystine	51.1	36.8
Methionine	129.1	231.8
Isoleucine	200.5	363.6
Leucine	404.6	677.1
Tyrosine	207.0	319.4
$\beta$ -Alanine	1.3	1.3
Phenylalanine	278.8	422.3
$\gamma$ -Aminoisobutyric acid	6.5	7.7
Ammonia	18.0	24.0
Ornithine	45.0	109.5
Lysine	337.9	576.4
Histidine	117.2	175.0
3-Methylhistidine	7.6	14.3
Anserine	213.8	347.2
Carnosine	tr	tr
Arginine	519.4	739.1
Total	5,226.7	8,757.3

<sup>1)</sup>Mean value of duplicate.

민꽃게와 꽃새우 효소가수분해물의 감칠맛 강도나 조화 등 식미(食味)에 직접 영향을 미칠 것으로 생각된다. Hayashi 등(25)은 자숙 계육의 정미성분 중 유리아미노산류가 무기질과 더불어 가장 중요한 정미발현성분이었으며, 이 중 특히 glycine, arginine, alanine 및 glutamic acid 등이 taste-active components이었다고 보고한 바 있다.

양시료 효소가수분해물 중의 ATP관련물질 및 4급암모니아 염기성분을 분석한 결과는 Table 4와 같다. ATP관련물질은 양적으로 다른 성분에 비해 적었지만, 아데닐산(AMP) 및 이노신산(IMP) 등은 맛에 큰 영향을 미치지 때문에 맛의 발현에 중요한 성분이 될 수 있다(26). Glutamic acid와 더불어 어패류 감칠맛의 발현에 관여하는 IMP는 32.8 mg% 및 32.1 mg%로 양시료 모두 적은 양이 검출되었고, AMP의 함량은 61.7 mg% 및 49.9 mg% 정도였으나, AMP의 정미발현력이 IMP에 비해 약 1/5~1/30 정도임을 고려할 때(27), 이들 갑각류 맛의 발현에 크게 영향을 미칠 것이라고는 생각되지 않았다. 한편, 새우나 게 등의 갑각류에는 사후 ATP의 분해에 있어서 두가지 분해경로가 있는 것으로 알려져 있다(28). 유기 염기 성분으로 수산물 엑스분의 시원한 감미에 관여하고 수산생물의 삼투압을 조절하는 성분인 TMAO는 60.7 mg% 및 124.1 mg%로 꽃새우 효소가수분해물에 비교적 많이 함유되어 있었고, 이의 환원물질인 동시에 어취의 주성분이 되는 TMA는 소량 함유되어 있었다. 패류, 연체류나 갑각류 엑스분의 상쾌한 맛의 주성분인 betaine 함량은 각각 850.0 mg% 및 755.9 mg%로 다량 함유되어 있었다. 그리고, 어패류의 떫은맛에 관여하는 성분(29)인 total creatinine은 소량 함유되어 있었다.

양시료 육중의 무기이온의 조성을 ICP로써 분석한 결과는 Table 5와 같다. 양시료 모두 양이온으로서 Na, K, P가 양적으로 많았으며, 그외 Ca의 함량도 비교적 많았다. 음이온인 Cl도 상당량 함유되어 있었다. Hayashi 등(25)의 보고 및 Cl<sup>-</sup>과 Na<sup>+</sup>은 인간이 식품의 다양한 맛을 느끼는데 필수성분이라는 점(30) 등을 고려할 때 무기이온 성분들은 민꽃게 및 꽃새우 효소가수분해물의 맛에 양호한 정미를 부여하고 있는 것으로 추정되었다.

#### 향기성분의 조성

Lickens-Nickerson SDE 장치를 이용하여 민꽃게와 꽃새

**Table 4. ATP breakdown materials, TMA (O), total creatinine and betaine contents in shore swimming crab and spotted shrimp enzyme hydrolysates** (mg/100 g)

	Shore swimming crab	Spotted shrimp
AMP	61.7 <sup>1)</sup>	49.9
IMP	32.8	32.1
TMAO	60.7	124.1
TMA	25.7	14.0
Total creatinine	40.6	15.3
Betaine	850.0	755.9

<sup>1)</sup>Mean value of duplicate.

Table 5. Inorganic ions contents in shore swimming crab and spotted shrimp enzyme hydrolysates (mg/100 g)

	Shore swimming crab	Spotted shrimp
Na	667.8 <sup>1)</sup>	656.4
K	212.1	265.8
Ca	144.5	99.6
P	124.5	185.2
Mg	47.3	35.4
Cu	1.4	1.1
Fe	0.7	0.4
Cl	868.1	890.3

<sup>1)</sup>Mean value of duplicate.

우 효소가수분해물의 자숙취 성분을 추출하고, 이를 GC 및 GC-MS로써 분석·동정한 결과를 Fig. 2, 3 및 Table 6, 7에 나타내었다. 민꽃게 효소가수분해물의 자숙취 성분으로 총 99 성분이, 꽃새우 효소가수분해물의 경우는 총 109 성분이 동정되었고, 그 총합량은 cyclohexanol을 기준으로 각각 15.76 mg% 및 18.79 mg%이었다.

Table 7에 나타난 바와 같이 민꽃게 효소가수분해물의 자숙취 성분을 group별로 분류하면, acid류 6종, alcohol류 10종, aldehyde류 7종, ketone류 11종, ester류 1종, phenol류 5종, benzene류 4종, hydrocarbon류 22종, furan류 1종, 합질소화합물 21종 및 기타 11종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 alkane류를 위주로 한 hydrocarbon류 및 pyrazine류를 위주로 한 합질소성분이었다.

Acid류는 tetradecanoic acid, 4-(1-methylethyl)-benzoic acid 등 6종으로 종류에 따라서 불쾌한 자극적인 냄새 혹은 상쾌한 과일향을 내는 것으로 알려져 있다(31). Alcohol 화합물 중에서는 1-pentanol이 가장 함량이 많았으며, 이외에 주요 alcohol로서 ethanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol 등 10종이 발견되었는데, alcohol류는 높은 역치 때문에 양이 많지 않을 경우 냄새에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 보인다(32). Aldehyde 화합물로는 butanal류, hexanal, heptanal, benzaldehyde류 등 7종이 발견되었는데, 이들은 주로 고도불포화지방산의 산화분해에 의해 생성된 것으로 보이며, 2-methyl-butanal이나 3-methyl-butanal 같은 branched aldehyde는 아미노산이 strecker 분해반응에 의해 생성된 것으로 보인다(22). 땅콩향을 내는 benzaldehyde류는 식품의 고소한 냄새 중의 하나인 heterocyclic compounds의 전구물질로 작용한다는 것이 알려져 있다(33). Cyclobutanone 등 11종이 발견된 ketone 화합물은 aldehyde류와 마찬가지로 고도불포화지방산의 산화분해물로서, 갑각류 자숙취의 감미있는 달콤한 냄새발현에 기여한다고 보고되어 있다(34). 과일향과 유사한 냄새로 알려진 ester 화합물로서는 1-methylethyl ester 1종만이 동정되었으며, 자숙 중 maillard 반응에 의해 유도생성되는 aroma 화합물인 furan 화합물도 dimethyl-5-benzofuran 1종만이 검출되었다. Benzene류와 phenol류 등 방향족화합물은 1,2-dimethylbenzene, phenol, 2-methoxyphenol

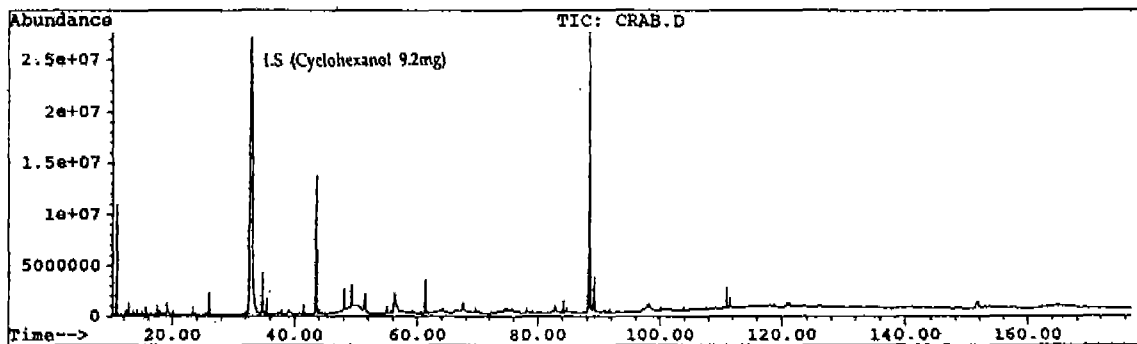


Fig. 2. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked shore swimming crab enzyme hydrolysate.

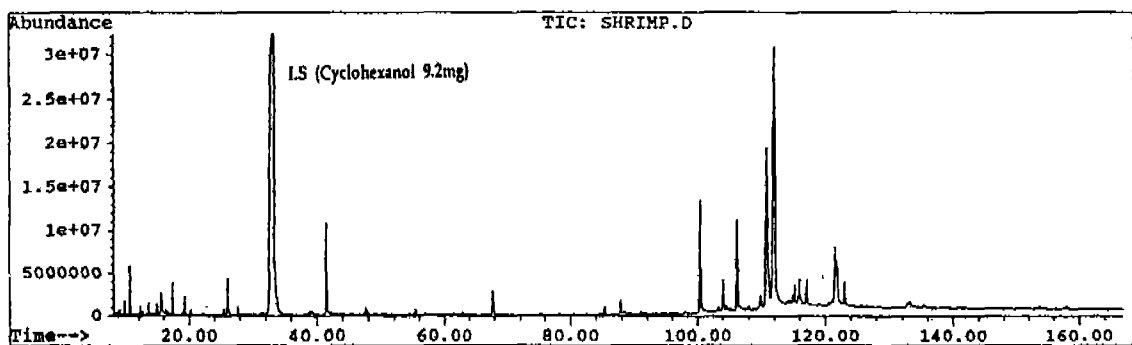


Fig. 3. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked spotted shrimp enzyme hydrolysate.

Table 6. Contents of volatile compounds identified from cooked shore swimming crab enzyme hydrolysate (mg% as cyclohexanol)

Peak no.	tR	Content <sup>1)</sup>	Compounds	Peak no.	tR	Content <sup>1)</sup>	Compounds
1	10.76	0.834	Chloroform	51	59.22	0.026	5,6-Dimethyl-pyran-2-one
2	11.46	0.016	2-Methyl-1-propanol	52	60.64	0.032	5-Methyl 4-hexanal
3	12.06	0.011	2,2-Dimethyl-pentane	53	61.31	0.388	3,5,6-Trimethyl-dithiazine
4	12.26	0.029	Methyl-cyclopentane	54	62.16	0.011	4-Methyl-benzaldehyde
5	12.42	0.013	2,4-Dimethyl-pentane	55	62.49	0.008	2-Methoxy-3-(1-methylethyl)-pyrazine
6	12.71	0.074	3-Methyl-butanal	56	64.09	0.045	2,4,6-Trimethyl-dithiazine
7	13.39	0.029	2-Methyl-butanal	57	66.95	0.045	Trimethyl-pyrrole 1-oxide
8	13.63	0.013	1-Butanol	58	67.38	0.117	1,3-Cyclooctadiene
9	14.08	0.053	Pyrrolidine	59	67.68	0.141	Indole
10	14.96	0.255	2-Methyl-hexane	60	67.76	0.032	3-Methoxy-4-methyl-benzoic acid
11	15.60	0.053	3-Methyl-hexane	61	69.57	0.098	3-(3-Methyl)-cyclohexene
12	15.60	0.050	2-Ethyl-1-butanol	62	69.95	0.029	3-(2-Furanyl)-3-penten-2-one
13	15.78	0.021	2-Butanol	63	72.28	0.029	2-Methyl-benzene
14	17.46	0.071	Heptane	64	73.29	0.040	2-Methoxy-phenol
15	17.90	0.037	Pyrazine	65	73.62	0.070	4-(1-Methylethyl)-benzoic acid
16	18.63	0.021	(Diethylamino)-acetonitrile	66	74.58	0.194	2-Methoxy-4-propenyl-phenol
17	19.12	0.090	Pyridine	67	75.65	0.138	2-Methoxyethylene
18	19.29	0.045	Methyl-cyclohexane	68	76.63	0.045	Pentane
19	19.42	0.021	2-Methyl-1-butanol	69	76.87	0.048	Tetrathiacyclohexane
20	20.13	0.050	Pyrrole	70	78.14	0.053	Tetradecane
21	23.39	0.061	Cyclobutanone	71	80.45	0.010	2-Methoxy-4-ethyl-methylphenol
22	23.91	0.015	4,5-Dimethyl-pyrazole	72	82.81	0.054	Heptanal
23	25.68	0.026	2,4-Dimethyl-cyclobutanone	73	84.18	0.130	3-Heptadecen-5-yne
24	26.06	0.186	Methyl-pyrazine	74	84.61	0.050	Dimethylethyl-phenol
25	27.60	0.021	4-Methyl-2-pentanone	75	85.14	0.013	2-Isopropyl-6-methyl-pyrimidine
26	31.97	0.045	1,2-Dimethyl-benzene	76	88.50	4.445	3-Tridecen-1-yne
27	34.04	0.016	2-Methyl-cyclopentanol	77	90.98	0.027	Thio-butyric acid
28	34.21	0.013	1,3-Dimethyl-benzene	78	91.71	0.040	Hexadecane
29	34.75	0.351	2,5-Dimethyl-pyrazine	79	92.71	0.032	Nonadecane
30	35.11	0.019	2-Butene-1,4-diol	80	97.45	0.031	5-Methyl-thiazole
31	35.44	0.132	2,3-Dimethyl-pyrazine	81	98.18	0.361	3,4-Dihydroxy-benzaldehyde
32	37.90	0.063	1-Methylethyl ester	82	100.15	0.045	Tetradecanoic acid
33	39.02	0.120	Ethanol	83	100.92	0.019	1,2-Benzisothiazole
34	40.74	0.032	2-Propanol	84	105.27	0.027	Ethylphenylsulfide
35	40.74	0.032	3-(Methylthio)-propanal	85	106.82	0.032	Cyclopentene
36	41.53	0.125	Phenol	86	107.70	0.053	1-Heptadecene
37	43.56	1.352	Trimethyl-pyrazine	87	108.70	0.053	3-Eicosene
38	44.06	0.058	2-Acetylthiazole	88	109.13	0.037	2-Acethoxymethyl-3-biphenylene
39	44.50	0.026	2-Acetylpyrazine	89	110.43	0.045	1-methyl-2-phenyl-indole
40	45.96	0.021	2-methyl-2-propen-1-one	90	110.97	0.226	1,2-Benzenedicarboxylic acid
41	48.08	0.367	2,5-dimethyl-2-hexene	91	111.50	0.149	Tetradecanoic acid
42	48.60	0.154	1-Pentanol	92	114.80	0.045	2-Methyl-3-phenyl-indole
43	49.34	0.622	2,4-Dimethyl-cyclopentanone	93	115.37	0.080	8-Methylisothiazole
44	50.04	0.688	1-Pentene	94	118.01	0.117	Dimethyl-5-benzofuran
45	51.43	0.351	Tetramethyl-pyrazine	95	121.02	0.165	Propiophenone
46	51.92	0.029	2-Nonanone	96	122.85	0.050	Acetamide
47	54.99	0.120	2-Methyl-azetidione	97	126.09	0.064	2,4-Cyclohexadien-1-one
48	55.69	0.045	3,5-Dimethyl-trithiolane	98	131.29	0.032	Trimethylsilyl-benzene
49	56.24	0.781	3-Methyl-furanone	99	153.54	0.070	6-Methyl-2-phenylindole
50	57.45	0.015	3,4,5-Trimethylpyrazole				
				Total		15.763	

<sup>1)</sup>Mean value of duplicate.

등 9종이 발견되었는데 이들 성분은 훈제품에서는 중요한 향기성분이 되나(3), 일반식품에 있어서는 그리 바람직하지 않은 것으로 알려져 있다(35). 한편, hydrocarbon 화합물은 alkane, alkene 및 alkyne류 등 22종이 발견되었는데, hydrocarbon 화합물들은 대부분이 역치가 높아 민꽃계 효소가수분해물의 자숙취 발현에 크게 관여하지 않을 것으로 추정된다.

Pyrazine류를 위주로 한 합질소화합물은 모두 21종이 검출되었고, 이 중 대부분이 pyrazine류로서, pyrazine류는 땅콩냄새, 볶은내, 탄내 등 가열식품의 향기발현에 기여한다고 하며, pyridine류는 식품에 있어서 다소 불쾌한 냄새를, pyrrole류는 chloroform과 유사한 냄새를 가지는 것으로 보고되어 있다(36). 이 합질소화합물은 주로 strecker 분해를 통한 ma-

Table 7. Contents of volatile compounds identified from cooked spotted shrimp enzyme hydrolysate  
(mg/100 g as cyclohexanol)

Peak no.	tR	Content <sup>1)</sup>	Compounds	Peak no.	tR	Content <sup>1)</sup>	Compounds
1	9.12	0.028	2-Methyl-pentane	56	50.50	0.017	2,5-Octadiene
2	9.79	0.042	3-Methyl-pentane	57	50.72	0.017	4-Methyl-pyrimidine
3	10.12	0.017	Acetic acid	58	51.10	0.016	2,6-Dimethyl-pyrazine
4	10.60	0.246	Hexane	59	51.66	0.003	2,5-Dihydro-furan
5	10.92	0.023	3-Buten-1-ol	60	52.00	0.005	3-Amino-1-propanol
6	11.42	0.020	2-Methyl-1-propanol	61	54.44	0.011	Undecane
7	11.92	0.011	2,2-Dimethyl-pentane	62	54.81	0.012	Eicosane
8	12.02	0.010	2,4-Dimethyl-hexane	63	55.37	0.042	2-Cyclohexen-1-one
9	12.21	0.040	Methyl-cyclopentane	64	56.86	0.014	3-Ethoxy-1-butanol
10	12.65	0.017	3-Methyl-butanal	65	60.66	0.012	2-Chloro-5-methylpyrimidine
11	12.79	0.020	Pentanal	66	61.31	0.014	3,5,6-Trimethyl-dithiazin
12	13.04	0.005	2-Methyl-butanal	67	62.87	0.017	Dodecane
13	13.34	0.009	2-Propen-1-ol	68	63.58	0.003	Trimethylpyrazole
14	13.57	0.060	1-Butanol	69	67.01	0.009	Cyclopentane
15	14.10	0.017	2-Methyl-2-propenamide	70	67.74	0.223	1H-Indole
16	14.40	0.011	2-Methyl-1-pentene	71	68.82	0.011	2-Undecanone
17	14.56	0.010	Cyclohexane	72	69.96	0.009	Dimethyl-1H-Indene
18	14.89	0.045	2-Methyl-hexane	73	70.78	0.013	Tridecane
19	15.07	0.019	2,3-Dimethyl-pentane	74	71.12	0.011	Tetradecane
20	15.55	0.090	3-Methyl-hexane	75	75.51	0.009	4-(1-Methylethyl)-benzoic acid
21	15.72	0.119	3-Hydroxy-2-butanone	76	75.90	0.010	Butanoic acid, hexylester
22	16.04	0.028	3-Ethyl-pentane	77	76.24	0.014	2-Methoxyethylene
23	16.34	0.027	3,4-Dimethyl-heptane	78	78.21	0.062	Eicosane
24	16.61	0.028	Isooctane	79	79.05	0.008	Cyclohexyl hexanoate
25	16.91	0.028	Tetramethyl-hexane	80	80.50	0.020	Geranyl acetone
26	17.42	0.136	Heptane	81	82.48	0.011	Thiazolopyrimidine
27	18.52	0.014	1-Cyclopropyl-ethanone	82	84.39	0.008	3-Methyl-5-pyrazolone
28	18.91	0.010	3-Penten-2-one	83	84.65	0.017	1,1-Dimethylethyl-phenol
29	19.25	0.130	Methyl-cyclohexane	84	87.81	0.096	Dodecanamide
30	20.18	0.031	Ethyl-cyclopentane	85	88.45	0.048	(1-Butylidene)cyclohexane
31	22.19	0.011	Methyl-benzene	86	89.27	0.022	Cycloheptadiene
32	24.12	0.006	Hexanal	87	90.05	0.028	2-Methyl-propanoic acid
33	25.38	0.042	2,4,5-Trimethyl-oxazol	88	91.05	0.025	2-Furanmethanol
34	26.01	0.247	Acetic acid, butylester	89	91.55	0.039	Tetradecanal
35	27.63	0.042	4-Methyl-2-pentanone	90	94.16	0.005	Tridecanoic acid
36	31.15	0.011	Ethyl-benzene	91	99.51	0.008	Pyrido[2,3-d]pyrimidine
37	31.60	0.019	1,3-Dimethyl-benzene	92	100.50	1.567	Tetradecanoic acid
38	31.97	0.017	1,4-Dimethyl-benzene	93	101.91	1.198	Octadecanoic acid
39	32.12	0.015	1,2-Dimethyl-benzene	94	102.81	0.117	2-Methyl-3-phenyl-1H-indole
40	34.88	0.011	2,6-Dimethyl-pyrazine	95	103.25	0.135	9-Octadecenoic acid
41	35.50	0.006	Cycloheptane	96	104.03	0.352	Octadecanal
42	38.12	0.014	2-Hexanone	97	106.23	0.864	Pentadecanoic acid
43	39.06	0.068	2,2-Oxybis-ethanol	98	106.82	0.068	Dodecanoic acid
44	40.17	0.008	Dimethyl-disulfide	99	107.93	0.096	1-Hexadecene
45	40.87	0.008	2-Methoxy-propanol	100	108.83	0.045	5-Methyl-2-phenyl-1H-indole
46	41.17	0.009	3-Thiopenecarboxaldehyde	101	110.90	3.243	9-Hexadecenoic acid
47	41.47	0.674	Phenol	102	112.16	5.299	Undecanoic acid
48	44.06	0.022	2-Acetylthiazole	103	114.14	0.265	Cycloeicosane
49	45.48	0.009	Benzotriphenylene	104	114.84	0.175	3-Eicosane
50	46.60	0.006	Cyclopentadiene	105	115.94	0.695	5-Octadecene
51	47.47	0.037	Cyclohexyl ester	106	120.44	0.140	6-Methyl-2-phenylindole
52	47.84	0.036	dl-Limonene	107	121.05	0.155	9,12-Octadecadienoic acid
53	48.89	0.006	Dimethyl-3-oxazoline	108	121.61	0.781	Tetracosenoic acid
54	49.19	0.014	2,5-Dimethyl-3-hexene	109	153.72	0.062	2,2-Diphenyl-benzopyran
55	50.15	0.017	Thiopyran-3-one				
					Total	18.792	

<sup>1)</sup>Mean value of duplicate.

illard 반응이나 pyrolysis 반응에 의해 생성된다고 알려져 있는데(37), 그 관능적 특성 및 역치 등을 고려할 때 합질소화합물은 민꽃게 자숙취의 특징적인 냄새발현에 주요한 역할을 할 것으로 생각된다. 이외에 기타 화합물은 11종이 검출되었는데, 이 중 8종이 함황화합물로서, 함황화합물은 역치가 낮아 적은 양으로도 식품의 특징적인 냄새발현에 영향을 미치며, 대체로 화악냄새나 고소한 냄새를 내는데, 민꽃게 자숙취로 검출된 thiazole류는 불쾌한 냄새를 내는 것으로 보고되어 있다(38). 이상의 분석 결과 및 각 냄새성분의 관능적 특성을 고려해 볼 때, 민꽃게 효소가수분해물의 자숙취는 pyrazine류와 같은 합질소화합물과 alcohol류 등 중성화합물을 위주로, 함황아미노산에서 유래된 함황화합물과 지방의 산화생성물인 저급카르보닐화합물들 사이에서 상호반응 결과 생성된 상호반응물질이 어울려 발현될 것으로 생각된다.

한편, 꽃새우 효소가수분해물의 자숙취 성분으로는 Table 7에서와 같이 총 109 성분이 동정되었으며, 이들 화합물을 group별로 분류하면 acid류 13종, alcohol류 10종, aldehyde류 6종, ketone류 10종, ester류 3종, phenol류 2종, benzene류 5종, hydrocarbon류 36종, furan류 1종, 합질소화합물 14종 및 기타 8종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 alkane류를 위주로 한 hydrocarbon류 및 합질소성분들이었다. Choi(4)는 젓새우 및 새우젓갈의 향기성분을 분석하여 이들 가열향기의 character-impact compound는 2,5-dimethylpyrzone와 같은 pyrazine류 3종 및 thiolane 같은 함황화합물이라고 보고한 바 있다. 따라서 Table 7 및 기존의 연구 결과(3,4,22,31-39) 등을 종합하여 볼 때, 꽃새우 효소가수분해물의 감미있고 부드러운 자숙향기는 pyrazine류와 alcohol류, 함황화합물을 위주로 하여, 여기에 aldehyde류 및 ketone류 등이 복잡하게 관여하여 발현된다고 생각된다.

## 요 약

인간의 기호에 바람직한 풍미를 지니고 있는 갑각류의 풍미발현성분을 살펴보기 위해 민꽃게와 꽃새우를 시료로 하여 효소가수분해물을 조제하고, 이들의 정미성분 및 자숙취 성분을 분석하였다. Body effect로서 맛 및 조직감에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 구성지방산의 조성은 민꽃게와 꽃새우 생시료의 경우 양자가 서로 비슷하여, 모두 16:0, 16:1n7, 18:0, 18:1n9, 20:5n3 및 22:6n3 등이 주요 구성지방산이었고, n3계열의 고도불포화지방산의 조성비도 각각 27.75% 및 28.46%로서 서로 비슷하였다. 민꽃게와 꽃새우 효소가수분해물의 유리아미노산 총량은 각각 5,226.7 mg% 및 8,757.3 mg%이었고, 주요 유리아미노산은 양 시료 모두 taurine, asparagine, glutamic acid, glycine, alanine, isoleucine, leucine, phenylalanine, lysine 및 arginine의 함량이 많았고, dipeptide인 anserine도 비교적 많이 함유되어 있었다. 대부분의

아미노산이 꽃새우 쪽에 많이 함유되어 있었으며, 특히 asparagine, glutamic acid 및 proline 등은 꽃새우 쪽에 2배 이상 함유되어 있었다. 그리고 수산무척추동물 엑스분의 상쾌한 맛의 주성분인 betaine 함량은 각각 850.0 mg% 및 755.9 mg%로 다량 함유되어 있었다. ATP관련물질 중 AMP의 함량이 약간 많았으나, 양시료 모두 정미발현에 큰 영향을 주지는 못할 정도였다. 무기이온성분으로는 양시료 모두 Na, K, P 및 Cl 이온이 양적으로 많았으며, 그외 Ca 이온도 비교적 많이 함유되어 있었다. 민꽃게 효소가수분해물의 자숙취 성분은 acid류 6종, alcohol류 10종, aldehyde류 7종, ketone류 11종, ester류 1종, phenol류 5종, benzene류 4종, hydrocarbon류 22종, furan류 1종, 합질소화합물 21종 및 기타 11종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 alkane류를 위주로 한 hydrocarbon류 및 pyrazine류를 위주로 한 합질소성분이었다. 그리고 꽃새우 효소가수분해물의 자숙취 성분으로는 acid류 13종, alcohol류 10종, aldehyde류 6종, ketone류 10종, ester류 3종, phenol류 2종, benzene류 5종, hydrocarbon류 36종, furan류 1종, 합질소화합물 14종 및 기타 8종이 동정되었다.

## 감사의 글

이 논문은 농림수산특정연구사업의 연구비 지원으로 수행된 연구의 일부로서, 연구비 지원에 감사드리며, 향기성분 분석에 많은 도움을 주신 본 대학 최병대 교수님께도 감사드립니다.

## 문 헌

1. 坂口守彦: 魚介類のエキス成分. 恒星社厚生閣, 東京 (1988)
2. Hayashi, T., Ishii, H. and Shinohara, A.: Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat. *Food Reviews International*, **6**, 521-536 (1990)
3. 徳永俊夫: 魚臭·畜育臭. 恒星社厚生閣, 東京 (1981)
4. Choi, S.H.: Cooked odor components of *Sergia lucens* and its fermented product. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **19**, 157-163 (1987)
5. Oh, K.S. and Lee, E.H.: Volatile flavor components of powdered Katsuo-bushi. *J. Korean Fish. Soc.*, **22**, 169-176 (1989)
6. Koizumi, C., Ohshima, T. and Lee, E.H.: Volatile constituents of processed squid product. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **19**, 547-554 (1990)
7. Choi, B.D. and Ho, C.T.: Volatile compounds of *Ascidian, Halocynthia roretzi*. *Korean Fish. Soc.*, **28**, 761-769 (1995)
8. Cha, Y.J. and Kim, E.J.: Flavor compounds in powdered skipjack hydrolysate. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **25**, 617-626 (1996)
9. Oh, K.S.: Processing of intermediate flavoring substance from low-utilized longfinned squid. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 663-668 (2000)
10. 日本厚生省: 食品衛生指針-I. 揮発性塩基窒素. 日本厚生省, 東京, p.30 (1960)
11. Bligh, E.G. and Dyer, W.G.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**,



- 911-917 (1959)
12. AOCS : *AOCS. Official method Ce 1B-89*, Fatty acid composition by GLC in official methods and recommended practices of the AOCS, 4th edition, Champaign, Illinois, Vol. 1, p.471 (1990)
  13. Kim, D.S., Koizumi, C., Chung, B.Y. and Cho, K.S. : Studies on the lipid contents and fatty acid composition of anchovy sauce prepared by heating fermentation. *J. Korean Fish Soc.*, **27**, 469-475 (1994)
  14. Oh, K.S. and Lee, E.H. : Processing conditions of powdered Katsubushi and its taste compounds. *J. Korean Fish Soc.*, **21**, 21-29 (1988)
  15. Ryder, J.M. : Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 678-680 (1985)
  16. Hashimoto, Y. and Okaichi, T. : On the determination of TMA and TMAO. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **23**, 269-272 (1957)
  17. 佐藤徳郎, 福山富太郎 : 生化学領域における電光比色法. 南江堂, 東京, p.102-108 (1958)
  18. Konosu, S. and Kaisai, E. : Muscle extracts of aquatic animals-3. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **27**, 194-198 (1961)
  19. 小原哲二郎 : 食品分析ハンドブック. 建帛社, 東京, p.51-55 (1982)
  20. 桂敬 : 分析化学 I. 新实验化学讲座 9. 丸善, 東京, p.240-243 (1976)
  21. Hewlett-Packard Co. : *Wiley/NBS database (PBM format)*. Palo Alto, CA. (1988)
  22. Ho, C.T., Bruechert, L.J., Zhang, Y. and Chiu, E.M. : *Thermal generation of aromas*. American Chemical Society, Washington, D.C., p.105 (1989)
  23. Fuke, S. : *Science of taste*. Asakura-Shoten, Tokyo, p.46-61 (1994)
  24. 김동훈 : 식품화학. 탐구당, 서울, p.155-157 (1985)
  25. Hayashi, T., Yamaguchi, K. and Konosu, S. : Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. *J. Food Sci.*, **46**, 479-483 (1981)
  26. 박영호, 장동석, 김선봉 : 수산가공이용학. 형설출판사, 서울, p.147 (1995)
  27. 板口守彦 : 魚介類のエキス成分. 恒星社厚生閣, 東京, p.25 (1988)
  28. 박영호, 장동석, 김선봉 : 수산가공이용학. 형설출판사, 서울, p.156-159 (1995)
  29. Russel, M.S. and Baldwin, R.E. : Creatine thresholds and implications for flavor meat. *J. Food Sci.*, **40**, 429-430 (1975)
  30. Gillette, M. : Flavor effects of sodium chloride. *Food Technol.*, **39**, 47-55 (1985)
  31. Furia, T.E. and Bellanca, N. : *Handbook of Flavor Ingredients*. CRC press, Ohio, Vol.1 (1975)
  32. Heath, H.B. and Reineccius, G. : *Flavor Chemistry and Technology*. MacMillan Pub., LTD, Basingstoke, p.121 (1986)
  33. Collin, S., Osman, K., Delambre, S. and Dufour, J.P. : Investigation of volatile flavor compounds in fresh and ripened domitati cheese. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1659-1962 (1993)
  34. Cha, Y.J., Baek, H.H. and Hsieh, T.C.-Y. : Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. *J. Sci. Food Agric.*, **58**, 239-243 (1992)
  35. Cha, Y.J., Cadwallader, K.R. and Baek, H.H. : Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate. *J. Food Sci.*, **58**, 525-529 (1993)
  36. Moga, J.A. and Sizer, C.E. : Pyrazines in foods. A review. *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 22-26 (1973)
  37. Ho, C.T. and Carlin, J.T. : *Flavor Chemistry, Trend and Developments*. American Chemical Society, Washington, D.C., p.92 (1989)
  38. Furia, T.E. and Bellanca, N. : *Handbook of Flavor Ingredients*. CRC press, Ohio (1975)

(2001년 7월 24일 접수)