

GC-olfactometry를 이용한 돼지간의 비린내불쾌취 성분 연구

임성임¹ · 최성희*

동의대학교 식품영양학과, ¹동의대학교 한방식품연구소

Study on Fishy Off-flavor in Porcine Liver by GC-O

Sung Im Im¹ and Sung Hee Choi*

Department of Food Science and Nutrition, Dongeui University

¹Dongeui Food Research Institute, Dongeui University

Volatile compounds of porcine liver were collected by simultaneous steam distillation and extraction and steam distillation under reduced pressure. Volatiles were analyzed by gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry. Key aroma compounds of off-flavor in porcine liver were characterized using GC-olfactometry technique. Concentrates of cooked porcine liver had odor of a typical liver, fishy, and metallic off-flavor. Aroma concentrates showed over 90 peaks, of which 69 compounds were positively and/or tentatively identified. 1-Octen-3-one, 1-hexanol, (*E*)-2-nonenal, (*Z*)-4-decenal, (*E,E*)-2,4-heptadienal and (*E,E*)-2,4-decadienal were newly identified in this study. These compounds seem to be produced from unsaturated fatty acids of porcine liver by oxidation. 1-Octen-3-one (metallic), 1-hexanol (metallic) and (*E,E*)-2,4-heptadienal (fishy) have been implicated in fishy and metallic off-flavor in cooked porcine liver.

Key words: porcine liver, fishy off-flavor, metallic off-flavor, gas chromatography-olfactometry, 1-octen-3-one

서 론

돼지의 간(porcine liver)은 단백질, 지질, 비타민 A, D, E, 비타민 B군 및 풍부한 철분을 함유하고 있어 식품으로서 영양적 가치가 높으나, 그 특유의 불쾌취(비린내·금속취)로 인해 식생활에서의 이용률은 낮은 편이다. 매우 신선한 상태의 간은 비린내가 적거나 거의 없으며, 냄새의 특성도 일괄적으로 불쾌취는 아니다. 그러나, 철제기구를 사용하여 간 내부 조직을 파괴하면 간에서만뿐만 아니라 철제기구에서도 강한 비린내불쾌취(fishy off-flavor)를 나타낸다. 특히, 조직이 파괴된 간보다는 철제기구의 표면이 강렬한 금속취(metallic off-flavor)를 나타낸다. 이러한 간에서의 비린내·금속취의 생성은 간 조직에 포함된 성분과 철과의 성분간 반응에 의한 것으로 생각되어진다. 간의 조리법은 지역에 따라 다양하지만 한국과 일본의 경우, 생으로 또는 구워서 먹는 등의 비교적 특별한 양념이나 조리조작 없이 먹게 되어 원료간의 성질인 특이한 냄새가 식미(食味) 전반에 직접 영향을 주는 경향이 많다. 한편, 간소제지, 간페이스트등의 조리방법은 혈액을 제거한 후

조미·조작하여 굽거나, 향신료 등을 사용해 조미한 후 혼연하므로 간의 독특한 냄새가 부드럽게 완화되어 식미성이 향상된다. 이와 같은 식품재료로서의 특징을 가진 간을 이용한 신선 조리 및 가열 조리에 있어 기호성에 관한 영향은, 간 특유의 비린내불쾌취에 있다고 할 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해, 탈취효과 및 조리·가공 등의 제 조건과 간의 식미성과의 관계·조리조작의 전처리로서 초음파세정, 혈액의 제거, 또는 조미조작에 의한 간특유의 비린내성분 마스킹(masking)에 의한 기호성 향상과 조직감의 개선·등에 관한 연구가 보고되어 있다⁽¹⁻³⁾. 한편, 간의 휘발성성분에 관한 연구로는 가압조리 돼지간(pressure cooked pork)의 휘발성성분⁽⁴⁾ 및 양의 간의 휘발성성분⁽⁵⁾이 보고되어 있지만, 이들 연구에서도 간 특유의 불쾌취 형성에 관여하는 휘발성성분에 관한 언급은 되어 있지 않다. 따라서, 간의 비린내불쾌취를 화학적 관점에서 해명하는 것은 식품으로서 간의 이용성을 높인다는 점에서도 상당히 중요하다고 생각된다.

본 연구에서는 전형적인 간의 냄새를 가진 돼지간을 이용하여, 간의 냄새성분 특히 가열 후에도 잔존하는 간의 가열 휘발성성분을 정성·정량분석하며, gas chromatography(GC) 분석시 GC-olfactometry를 이용하여 각 휘발성화합물의 냄새의 특징을 확인함과 함께 비린내·금속취에 관여하는 key compound를 명확하게 밝히는 것을 목적으로 한다. 또한, 감압수증기증류를 이용하여 미가열 상태의 돼지간 휘발성성분에 관하여 검토하였다. 본 연구결과를 통해 식품으로서 돼지

*Corresponding author : Sung Hee Choi, Dept. of Food Science and Nutrition, Dongeui University, San 24, Gaya-dong, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea
Tel: 82-51-890-1590
Fax: 82-51-890-1579
E-mail: choish@dongueui.ac.kr

간의 이용범위를 넓히는 계기가 되는 것과 동시에 가공조리에 있어서 유효한 이용법 개발 등 간의 이용률 향상을 모색하고 식품학적 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

재료 및 시약

실험에는 지역 슈퍼(Santoku, Tokyo, Japan)에서 구입한 선도 양호한 돼지간을 이용하였다. 돼지간은 구입 직후, 흐르는 수돗물에 표면을 씻은 후, 세라믹 칼로 잘게 썰어 쿠킹믹서(MX-V 100, National Co., Japan)에서 균질화하여 각 실험 조건에 사용하였다. 각 휘발성성분의 동정에 이용한 알칸, 방향족탄화수소, 알카날 및 알카놀류의 표준시약은 각각 시판의 시약(Sigma Chemical Co., (St. Louis, MO, USA), Aldrich Chemical Co., (Milwaukee, WI, USA), Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan)을 사용하였다. 그리고, 1-octen-3-one은 Takasago Int. Co., (Tokyo, Japan)에서 제공받은 시약을 이용하였다.

휘발성성분 추출

연속수증기증류법: 가열한 간의 휘발성성분 추출은 연속수증기증류장치(simultaneous steam distillation and extraction: SDE법)를 사용하였다⁶⁾. 즉, 증류용 둥근 플라스크에 균질화한 간 시료 100 g, 증류수 500 mL 및 내부 표준물질로서 cyclohexanol 용액(2 mg/1 mL EtOH) 50 μ L를 넣고 증류하였다. 이때, 보온을 위해 증류용 플라스크에는 섬유재질의 천과 알루미늄 호일을 이중으로 덮어, 증류용 플라스크 용기의 온도를 일정하게 유지하였다. 용매플라스크에는 60 mL의 정제한 diethyl ether와 비등석을 넣고, 38-40°C의 수욕 온도에서 에테르증기를 환류하였다. 추출시간은 휘발성 농축물의 수량을 높이고, 가온에 의한 변화를 되도록 피하기 위해 2시간으로 설정하였다. 이 장치에 의해 2시간 연속증류를 행한 후, 얻어진 에테르추출물은 무수황산나트륨을 가해 하룻밤 탈수 후, 상압에서 에테르를 제거, 농축한 후 연속수증기증류법에 의한 휘발성성분 농축물(Volatile concentrate by SDE, 이하 VCSDE 라고 함)을 얻었다. 얻어진 VCSDE는 연한 황색 오일상태의 에테르용액이었으며, 그 일부는 직접 GC-olfactometry(GC-O)분석에 제공하고, 남은 농축물은 관능평가, GC 및 GC-mass spectrometry(MS)분석에 제공하였다.

감압수증기증류법: 미가열한 간의 휘발성성분 추출은 감압수증기증류장치(steam distillation under reduced pressure: SDR법)를 사용하였다. 즉, 3 L의 시료용 둥근 플라스크에 균질화한 간 200 g과 600 mL의 증류수, 내부 표준물질로서 octadecane 용액(2 mg/1 mL ether) 30 μ L를 넣고 증류하였다. 증류용 플라스크에는 증류수 2 L를 넣은 후 40-42°C, 25 mmHg의 감압하에서 발생시킨 수증기를 시료용 둥근 플라스크로 보내어 2시간 감압수증기증류를 실시하였다. 휘발성성분의 포집은 얼음 + 식염(-10°C, 1차 포집) 및 드라이아이스 + 아세톤(-80°C, 2차 포집)의 냉각트랩을 이용하였다. 1차 포집에 의해 얻어진 추출액은 염화나트륨으로 포화한 후, 정제된 diethyl ether로 3회 추출하였다. 여기에 2차 포집한 추출액을 diethyl ether로 추출한 후 합하였다. 얻어진 추출액은

SDE 추출물과 동일한 방법으로 에테르를 제거한 후 농축하여 감압수증기증류에 의해 얻어진 휘발성성분 농축물(Volatile concentrate by SDR, 이하 VCSDR 이라고 함)을 얻었다.

휘발성성분의 분리 및 동정

연속수증기증류 및 감압수증기증류에 의해 얻어진 휘발성 농축물 VCSDE와 VCSDR은 상압에서(수욕 온도 38-40°C) 농축한 후, Shimadzu GC-9A gas chromatography에 의해 휘발성성분을 분리하였다. 휘발성성분의 검출에는 FID(불꽃이온화검출기), 칼럼은 FS-WCOT capillary column(CP-WAX 52CB, 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m film thickness: Chrompack, Netherlands)을 사용하였으며, 칼럼온도는 60°C에서 4분간 유지한 후, 200°C까지 2°C/min의 속도로 승온하였으며, GC의 주입부는 200°C를 유지하였다. 운반기체로서는 질소가스를, 칼럼내의 유속은 1.0 mL/min으로 유지하였다. GC-MS 분석장치는 GCQ (Finnigan MAT, USA) 이온트랩형으로 분석조건은 다음과 같다. GC주입부와 interface온도는 200°C, mass range는 25-450 m/z, linear velocity는 40 cm/sec, multiplier voltage는 1500 V, ionization voltage는 70 eV로 설정하고, 운반기체로는 헬륨가스를 사용하였으며, 그 이외의 조건은 GC의 분석조건과 동일하게 설정하였다. 휘발성성분의 동정은, GCQ library search system(NIST Mass Spectra Data Base)에 의한 검색, Wiley/NBS Registry of Mass Spectra Data, Eight Peak Index of Mass Spectra에 의한 문헌의 질량분석 데이터 검색으로 물질을 추정하여, 표준물질의 retention time의 비교에 의해 각 성분을 동정하였다.

GC-Olfactometry (GC-O)

간의 휘발성성분 농축물을 구성하고 있는 각 화합물의 냄새성분 확인에는 GC-O를 이용하였다. 즉, GC 분석시 GC-Olfactometry(연결기 ODO-1, GL-Science, Tokyo, Japan)를 장착한 Shimadzu 9A gas chromatograph를 사용하여, GC 주입구의 기화실에서 기화된 후 칼럼(FS-WCOT capillary column, CP-WAX 52CB, 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m film thickness: Chrompack, Netherlands)을 통과하여 분리되어 나온 각 휘발성성분을 칼럼의 출구에서 분지하여, FID 검출기를 통해 나오는 크로마토그램의 결과인 peak를 모니터하면서 동시에 olfactometry adaptor를 통해 나오는 휘발성화합물의 냄새를 확인하여, 각 peak에서 감지되는 냄새를 평가하였다.

결과 및 고찰

가열 간의 휘발성성분

연속수증기증류에 의해 얻어진 농축물 VCSDE의 수량은 13.8 mg%이었다. 가열한 휘발성성분 농축물 VCSDE 및 표준시약의 관능평가는 농축물 VCSDE 및 각 표준시약을 여지에 흡착시킨 후, 용매를 충분히 휘산시킨 다음, 그 냄새를 평가하였다. 농축물 VCSDE의 냄새 특징으로서는, 간 특유의 강한 비린내 및 가열에 의해 생성된 육류의 구수한 냄새가 톱노트(top note)로서 느껴졌다. 그 외에, 코끝을 자극하는 볼캐취, 약간의 산취 및 피라진류의 탄듯한 냄새등을 나타내었다. 이와 같은 관능적 특징은, 휘발성성분의 포집시

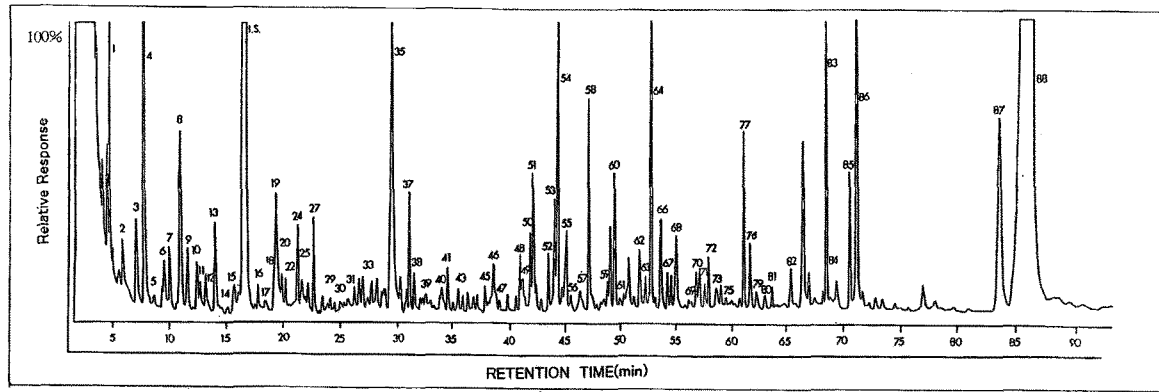


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile compounds in porcine liver collected by steam simultaneous distillation and extraction.

온에 의해 생성된 가열취와 지질산화로 인해 생성된 산화 분해생성물인 것으로 생각되었다. 그러나, 가열에 의해 얻어진 농축물 VCSDE에는 가열 후에도 여전히 잔존하는 비린내불쾌취가 확인되어, 간의 비린내불쾌취는 가열에 의해 완전히 소실되지 않는 것이 시사되었다. 따라서, 농축물 VCSDE에는 가열에 의해서도 완전히 소실되지 않은 비린내불쾌취와 가열시의 성분간 반응에 의해 새롭게 생성된 성분도 포함되어 있는 것으로 생각되었다.

연속수증기증류에 의해 얻어진 농축물 VCSDE의 가스 크로마토그램은 Fig. 1과 같으며 peak 성분은 GC-O에 의해 각 성분의 냄새를 확인함과 함께 GC-MS 분석에 의해 얻어진 각 peak 성분의 데이터 해석 및 문헌데이터와의 비교에 의해 화합물을 추정하였다. 추정된 화합물 중 표준물질이 입수된 경우에는, GC에 의한 머무름시간(t_R) 및 GC-MS 데이터의 일치 여부를 확인하는 것에 의해 동정을 실시하였다. 그 결과, 미소한 peak 성분을 포함하여 9종 이상의 휘발성 성분이 검출되었다. 알데히드류 14성분, 케톤류 10성분, 알코올류 7성분, 산류 9성분, 피라진류 8성분, 티오펜류 5성분, 페놀류 4성분, 티아졸류 4성분, 인돌류 2성분, 피롤류 2성분, 에스테르류, 락톤 등 총 69성분의 화합물을 동정 또는 추정하였다. 동정된 각 화합물은 Table 1에 나타내었다. 먼저, GC-O의 결과, peak 9 및 peak 13의 화합물은 강한 금속취를 나타내어, 간의 특징적인 냄새에 관여할 가능성이 추정되었다. GC-MS의 분석 결과, 이들 peak는 각각 1-octen-3-one 및 hexanol로 동정되었다. 특히, 낮은 한계값(T)을 나타내는 C₈의 케톤인 1-octen-3-one(0.005 ppb)⁽⁷⁾은 유제품의 산화에 의해 생성되는 금속취로⁽⁸⁾, Hammond와 Hill은 1-octen-3-one을 첨가한 우유를 균질화함에 따라 금속취가 생성되는 것을 보고하였으며⁽⁹⁾, 그의 자동산화한 대두유에서의 생성 등이 보고되어 있다⁽¹⁰⁾. 동정된 1-octen-3-one 및 hexanol의 경우 단독으로도 금속취를 나타내었으며, 간의 특이한 불쾌취 형성에는 불가결한 것으로 평가되었다. 케톤류로는 1-octen-3-one을 포함하여, 2-heptanone, 3-octanone, 2-octanone, 6-methyl-5-hepten-2-one, cyclohexanone, 2-nonanone, 3-nonen-2-one, 2-undecanone 및 2-pentadecanone의 10성분이 검출되었다. 알코올류는 전술한 hexanol 이외, 1-octen-3-ol, heptanol, 6-methyl-5-hepten-2-ol, 6-tetradecanol, furfuryl alcohol, phenylethyl alcohol의 7성분이었다.

한편, 알데히드류의 주요 성분으로는, hexanal, heptanal, decanal, pentadecanal 등의 alkanal류, (E)-2-octenal, (E)-2-nonenal, (Z)-4-decenal, (Z)-9-octadecenal 등의 alkenal류, (E,E)-2,4-heptadienal, (E,E)-2,4-decadienal 등의 2,4-dienal류 및 3-methylthiopropional, benzaldehyde, 5-methyl-2-phenyl-2-hexenal, phenylacetaldehyde의 14성분이었다. Alkanal류의 GC-O 결과, hexanal (T = 4.5 ppb)⁽¹¹⁾, heptanal (T = 31 ppb)⁽¹²⁾은 특징적인 풀냄새를 갖는 것으로 간에 포함된 냄새의 일부이지만, 간의 비린내를 연상시키는 것은 아니었다. Alkenal류는 (E)-2-octenal, (E)-2-nonenal(T = 0.08 ppb)⁽¹¹⁾ 및 (Z)-4-decenal (T = 0.5 ppb)⁽¹³⁾은 각각 지방취와 cardboard-like를 나타내어, 간장의 불쾌취 형성에 관여하는 것으로 평가되었다. 이들 alkenal 중, (Z)-4-decenal의 경우, 아라키돈산의 산화생성물로 알려져 있다⁽¹⁴⁾. 또한, GC-O의 결과, (E,E)-2,4-heptadienal은 비린내를, (E,E)-2,4-decadienal은 진한 지방취를 나타내었다. 이와같이, C₇, C₁₀의 알데히드류인 (E,E)-2,4-heptadienal (T = 49 ppb)⁽¹⁵⁾ 및 (E,E)-2,4-decadienal(T = 0.5 ppb)⁽¹⁶⁾은 신선한 해산물에 존재하며, 다가불포화지방산(PUFA)의 자동산화에 의해 증가하는 것이 보고되어 있다⁽¹⁴⁾. 또한, (E,E)-2,4-heptadienal의 경우 황금조류의 어취(fishy)를 느끼게 하는 물질로 호수 등지에서 대량으로 발생하는 것이 보고되어 있다⁽¹⁷⁾. 또한, 2,4-heptadienal 및 2,4-decadienal은 저농도에서는 신선어류의 냄새성분에 기여하지만, 고농도에서는 산화어취를 나타내는 것으로 알려져 있다⁽¹⁴⁾.

이와 같이, 극히 낮은 한계값을 나타내는 enal류 및 dienal류는 간의 휘발성 성분으로서 양적으로는 미량이지만, 간의 비린내 형성에 있어서 중요한 역할을 하고 있는 것으로 생각된다. 또한, 간에 포함되어 있는 불포화지방산의 산화가 alkanol, alkenal 및 2,4-dienal류의 생성에 관여하는 것으로 추정되었다. 이상의 결과로서도 알 수 있듯이, 간에서 동정된 성분 중에는 2,4-dienal류가 간의 비린내형성과 관련성이 있는 것으로 사료된다.

GC-O의 결과, 락톤의 경우는 약한 비린내가 느껴져 가열한 간의 라스트노트(last note)가 되는 미미한 비린내형성에 관여하고 있는 것으로 평가되었다.

이상과 같이 Fig. 1에 나타난 가스 크로마토그램의 각 peak 성분 중, 고비점영역의 머무름시간이 긴 성분을 제외한, 저비점 및 중비점의 주요성분의 대부분은 동정되었다. 또한,

Table 1. Volatile components identified in porcine liver as determined GC-O and GC/MS

| Peak no. ¹⁾ | f_R (min) | Compound | Odor quality | Peak area (%) ²⁾ | | ID ³⁾ |
|------------------------|-------------|---|------------------|-----------------------------|-------|------------------|
| | | | | VCSDE | VCSDR | |
| Aromatics | | | | | | |
| 2 | 6.07 | Xylene ⁴⁾ | | 0.06 | 1.05 | ms(2) |
| Alcohols | | | | | | |
| 13 | 13.92 | 1-Hexanol | metallic, grassy | 0.09 | 2.52 | ms(1)(2) |
| 19 | 19.29 | 1-Octen-3-ol | mushroom | 0.15 | 8.72 | ms(1)(2) |
| 21 | 20.23 | 6-Methyl-5-hepten-2-ol ⁴⁾ | musty | 0.01 | 0.94 | ms(1)(2) |
| 24 | 21.23 | 1-Heptanol | unpleasant | 0.07 | 0.74 | ms(1)(2) |
| 37 | 30.48 | Furfuryl alcohol ⁴⁾ | woody | | 0.10 | ms(1)(2) |
| 51 | 41.96 | 6-Tetradecanol | | 0.17 | | ms(3) |
| 53 | 44.19 | Phenylethyl alcohol | | 0.10 | 0.42 | ms(2) |
| Aldehydes | | | | | | |
| 1 | 4.97 | Hexanal ⁴⁾ | green | 0.13 | | ms(1)(2) |
| 4 | 7.88 | Heptanal ⁴⁾ | unpleasant | 0.52 | | ms(1)(2) |
| 16 | 17.40 | (<i>E</i>)-2-Octenal ⁴⁾ | tallowy, nutty | 0.01 | | ms(1)(2) |
| 18 | 18.53 | 3-Methylthiopropanal | potato | 0.05 | | ms(1)(3) |
| 22 | 20.46 | (<i>E,E</i>)-2,4-Heptadienal | fishy | 0.01 | | ms(1)(2) |
| 25 | 21.56 | Decanal | orange peel | 0.35 | | ms(1)(2) |
| 27 | 22.24 | Benzaldehyde ^{4),5)} | almond-like | 0.07 | | ms(1)(2) |
| 28 | 23.48 | (<i>E</i>)-2-Nonenal | cardboard-like | 0.01 | | ms(1)(2) |
| 29 | 23.95 | (<i>Z</i>)-4-Decenal | cardboard-like | 0.01 | | ms(1)(2) |
| 35 | 29.69 | Phenylacetaldehyde ⁴⁾ | hyacinth | 0.52 | | ms(1)(2) |
| 47 | 39.17 | (<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal | deep-fried | 0.01 | | ms(1)(2) |
| 62 | 52.20 | 5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal ⁴⁾ | grapefruit-peel | 0.07 | | ms(1)(3) |
| 68 | 55.40 | Pentadecanal ^{4),5)} | | 0.10 | | ms(3) |
| 82 | 65.74 | (<i>Z</i>)-9-Octadecenal | | 0.03 | | ms(3) |
| Ketones | | | | | | |
| 3 | 7.21 | 2-Heptanone ⁴⁾ | green | 0.10 | | ms(1)(2) |
| 6 | 9.18 | 3-Octanone ⁴⁾ | varnish | 0.06 | 2.10 | ms(1)(2) |
| 7 | 10.04 | 2-Octanone | varnish, walnut | 0.07 | | ms(1)(2) |
| 8 | 10.97 | Cyclohexanone | almond-like | 0.20 | | ms(1)(2) |
| 9 | 11.56 | 1-Octen-3-one | metallic | 0.05 | | ms(1)(2) |
| 12 | 13.14 | 6-Methyl-5-hepten-2-one | green/estery | 0.04 | 0.09 | ms(1)(2) |
| 15 | 15.60 | 2-Nonanone | ketone | 0.05 | | ms(1)(2) |
| 26 | 22.16 | 3-Nonen-2-one | orange-peel | 0.02 | | ms(1)(2) |
| 32 | 26.80 | 2-Undecanone | | 0.02 | | ms(2) |
| 61 | 50.24 | 2-Pentadecanone | | 0.01 | | ms(3) |
| Pyrazines | | | | | | |
| 10 | 12.35 | 2,5-Dimethylpyrazine ⁴⁾ | | 0.05 | | ms(3) |
| 11 | 12.64 | 2,6-Dimethylpyrazine ^{4),5)} | | 0.05 | | ms(3) |
| 14 | 15.05 | 2-Ethyl-6-methylpyrazine ⁴⁾ | | 0.01 | | ms(3) |
| 17 | 18.10 | 2,5-Diethylpyrazine ⁴⁾ | | 0.01 | | ms(3) |
| 23 | 20.54 | 2,3-Diethyl-5-methylpyrazine ⁴⁾ | | 0.01 | | ms(3) |
| 33 | 27.46 | 5-Methyl-6,7-dihydro-5H-cyclopentapyrazine ^{4),5)} | | 0.01 | | ms(3) |
| 34 | 27.84 | 2-Methyl-5-propylpyrazine | | 0.02 | | ms(3) |
| 36 | 29.57 | 2,3-Dimethyl-isopentylpyrazine | | 0.02 | | ms(3) |

peak 70 및 peak 72는 성분이 동정되지는 않았지만, GC-O의 결과 비린내와 급속취를 나타내었다. 그 외에 동정된 화합물의 생성은 이하와 같이 추측할 수 있다. 즉, Alkanal 및 alkenal류는 간장에 포함된 불포화지방산의 산화 분해생성물인 것으로 추정되며⁽¹³⁾, 2-alkanone류도 동일하게 지방산의 산

화 분해생성물인 것으로 사료된다. 또한, 2-acetylthiazole은 돼지간⁽⁴⁾, 양의 간⁽⁵⁾ 및 조리된 아스파라거스⁽¹⁸⁾ 등에서, benzothiazole은 볶은 땅콩⁽¹⁹⁾ 등의 가열 처리한 식품 중에서 보고된 것으로 보아 돼지간의 가열에 의한 반응생성물로 사료된다.

Table 1. Continued

| Peak no. ¹⁾ | <i>t_R</i> (min) | Compound | Odor quality | Peak area (%) ²⁾ | | ID ³⁾ |
|------------------------|----------------------------|---|-----------------|-----------------------------|-------|------------------|
| | | | | VCSDE | VCSDR | |
| Thiazoles | | | | | | |
| 40 | 33.32 | 2-Ethylthiazole | laver-like | 0.04 | | ms(1)(2) |
| 43 | 35.55 | 2-Acetylthiazole ^{4),5)} | nutty | 0.02 | | ms(1)(3) |
| 56 | 45.74 | Benzothiazole | | 0.01 | 1.05 | ms(3) |
| 77 | 61.49 | Phenyl-1,2,3-thiazole | | 0.14 | | ms(3) |
| Thiophenes | | | | | | |
| 39 | 32.31 | 2-Thiophenecarboxaldehyde ⁴⁾ | | 0.02 | | ms(3) |
| 41 | 34.03 | 3-Thiophenecarboxaldehyde ⁴⁾ | | 0.03 | | ms(3) |
| 45 | 37.93 | 5-Methyl-2-thiophene-carboxaldehyde ⁴⁾ | | 0.02 | | ms(3) |
| 46 | 38.69 | 2,5-Diethylthiophene | | 0.07 | | ms(3) |
| 67 | 54.62 | 2-Phenylthiophene | | 0.03 | | ms(3) |
| Lactones | | | | | | |
| 60 | 49.74 | (γ)-Dodecalactone | weak-fishy | 0.13 | | ms(1)(3) |
| Furans | | | | | | |
| 5 | 8.26 | 2-Pentylfuran ⁴⁾ | green bean-like | 0.01 | | ms(1)(3) |
| Phenols | | | | | | |
| 59 | 48.84 | Phenol ^{4),5)} | | 0.01 | 1.78 | ms(2) |
| 64 | 53.02 | o-Cresol ⁵⁾ | | 0.27 | 5.67 | ms(2) |
| 65 | 53.40 | m-Cresol ⁵⁾ | | 0.01 | 1.26 | ms(2) |
| 81 | 64.08 | 2,5-Di-tert-butylphenol | | 0.02 | | ms(3) |
| Pyrroles | | | | | | |
| 52 | 48.17 | 1-Pentylpyrrole | | 0.03 | | ms(3) |
| 58 | 47.36 | 2-Acetylpyrrol ⁵⁾ | pungent | 0.17 | | ms(1)(3) |
| Esters | | | | | | |
| 87 | 83.87 | Dibutylphthalate | | 0.41 | | ms(2) |
| Indoles | | | | | | |
| 83 | 68.82 | Indole | | 0.21 | 2.83 | ms(2) |
| 85 | 70.87 | 4-Methylindole | | 0.10 | 0.84 | ms(2) |
| Acids | | | | | | |
| 20 | 19.81 | Acetic acid ⁴⁾ | vinegar | 0.02 | 0.13 | ms(1)(2) |
| 38 | 31.57 | Butanoic acid | buttery | 0.04 | | ms(1)(2) |
| 57 | 46.57 | 2-Ethylhexoic acid | | 0.03 | | ms(3) |
| 71 | 57.51 | Nonanoic acid | | 0.04 | 1.47 | ms(2) |
| 78 | 62.08 | Decanoic acid | | 0.07 | 2.21 | ms(3) |
| 79 | 62.67 | 2-Methyldecanoic acid | | 0.03 | | ms(3) |
| 84 | 69.14 | Benzoic acid | | 0.01 | | ms(2) |
| 86 | 71.53 | Dodecanoic acid ⁵⁾ | | 0.37 | 4.62 | ms(2) |
| 88 | 86.74 | Tetradecanoic acid | | 6.36 | 1.68 | ms(2) |

¹⁾Peak number in Figure 1. ²⁾Estimated conc. with respects to the internal standard. ³⁾Compounds identified on the basis of the following criteria: ms; mass spectra were consistent with of Wiley/NBS user generated libraries, (1); odor quality evaluated at the sniffing port, (2); GC retention time was confirmed with that of standard sample, (3); tentative identification based solely on mass spectral characteristics. ^{4),5)}Referenced studies on other liver volatiles in which the compound has been reported (Ref. 4. and Ref. 5.).

미가열 간의 휘발성 성분

감압수증기증류에 의해 얻어진 VCSDR의 수량은 2.0 mg% 이었다. 각 성분의 동정결과와 정량치는 Table 1에 나타내었다. Alcohol류는 hexanol, 1-octen-3-ol, heptanol, 6-methyl-5-hepten-2-ol 및 phenylethyl alcohol로, 이 중 heptanol (T = 1.0 ppm)은 냄새의 한계값이 높고 전체적으로 nutty flavor⁽²⁰⁾ 또는 불쾌취를 나타내는 것으로 간의 비린내 불쾌취와의 관련성은 적은 것으로 생각되었다. 또한, 연속수증기증류 시 금속취로서 확인된 hexanol이 감압수증기증류 중에도 검

출되었다. 한편, 송이버섯 알코올로서 알려져 있는 1-octen-3-ol⁽²¹⁾은, 산화된 유제품의 독특한 mushroom flavor의 원인물질로^(8,22), 산화된 리놀산 에스테르, 대두유, 산화된 아자유 등에서의 분리⁽²³⁾ 및 저장한 생선 지질의 휘발성화합물로서의 존재가 보고되었다⁽²⁴⁾. 이와 같이, 1-octen-3-ol은 지질을 함유한 식품의 산화에 의해 생성되는 성분으로, mushroom flavor로서 리놀산 및 아라키돈산등의 PUFA의 산화에 의한 생성이 알려져 있다. 또한, 이 물질은 수중농도 10 ppm에 있어서 약한 금속취를 갖는 버섯취를 나타내고, 1 ppm에서는 약

한 버섯냄새를 나타내는 것으로 보고되어 있다⁽²⁵⁾. Ketone류는 3-octanone, 6-methyl-5-hepten-2-one이었고, 6-methyl-5-hepten-2-one(T = 0.5 ppm)은 맥주의 저장에 의해 증가하며, 맥주의 불쾌취(off-flavor)성분으로서 보고되어 있다⁽²⁶⁾. 그러나, 가열 간의 강한 금속취를 나타낸 1-octen-3-one은 검출되지 않았다.

Acid류는, dodecanoic acid, decanoic acid, tetradecanoic acid, nonanoic acid 및 acetic acid의 순으로 함유량이 많았다. 이들 휘발성지방산은 가열한 돼지의 지방 또는 신선한 돼지의 지방에서도 보고되어 있다⁽²⁷⁾.

요 약

지금까지 거의 보고되지 않은 동물간의 비린내 불쾌취를 밝히는 것을 목적으로, 연속수증기증류에 의해 얻어진 가열 돼지간의 휘발성 농축물중에 포함된 화합물을 분리·동정하여, 가열에 의해서도 없어지지 않고 잔존하는 비린내불쾌취를 검토하였다. 또한, GC 분석시, GC-O를 이용하여 각 휘발성화합물의 냄새를 평가하였다. 그 결과, 간은 가열하는 것에 의해 특이적인 비린내불쾌취가 소실되지 않으며, 여전히 잔존함이 확인되었다. 동정된 69종의 화합물중 비린내를 갖는 (*E,E*)-2,4-heptadienal(fishy) 및 금속취를 갖는 1-octen-3-one, hexanol의 존재를 확인하였다. 또한 가열돼지간의 불쾌취 형성에 기여하는 것으로 생각되어지는 (*E*)-2-nonenal(cardboard-like), (*Z*)-4-decenal(cardboard-like), (*E,E*)-2,4-decadienal(deep-fried) 등 낮은 한계값을 갖는 aldehyde류의 생성을 확인하였다. 동정된 69종의 화합물중 40종류의 성분은 본 연구에서 처음으로 가열 돼지간의 휘발성성분으로 동정되었다. 1-Octen-3-one, hexanol, (*E*)-2-nonenal, (*Z*)-4-decenal, (*E,E*)-2,4-heptadienal 등은 특징적인 냄새를 나타내며, 돼지간의 불쾌취 형성에 있어 중요한 화합물로 사료된다. 이들 alkanal, alkenal 및 alkanone류는 돼지간에 다량 함유된 불포화지방산의 산화 반응생성물로, 그 일부는 가열처리에 의한 분해생성물인 것으로 사료된다.

문 헌

1. Kimura, T. and Ogawa, Y. Effect of ultrasonic wave irradiation on cooking (part 3). A study on removal of blood from chicken liver and its deodorizing effect. J. Home Econ. Japan 36: 851-860 (1985)
2. Kimura, T., Kagaya, M., Fukuya, Y. and Kosugi, S. Properties of chicken liver preserved in Miso. J. Home Econ. Japan 41: 629-636 (1990)
3. Kimura, T., Fukuya, Y. and Kagaya, M. Changes in properties of chicken liver cured in aged sake lees. J. Cookery Sci. Japan 23: 267-274 (1990)
4. Mussinan, C.J. and Walradt, J.P. Volatile constituents of pressure cooked pork liver. J. Agric Food Chem. 22: 827-831 (1974)
5. Lorenz, G., Stern, D.J., Flath, R.A., Haddon, W.F., Tillin, S.R. and Teranishi, R. Identification of sheep liver volatiles. J. Agric.

- Food Chem. 31: 1052-1057 (1983)
6. Nickerson, G.B. and Likens, S.T. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatogr. 21: 1-5 (1966)
7. Buttery, R.G. Vegetable and fruit flavors. pp.175-211. In :Flavor Research-Recent Advances, Teranishi, R., Flath, R. A. and Sugisawa, H.(eds.), Marcel Dekker, New York, USA (1981)
8. Stark, W. and Forss, D.A. A compounds responsible for metallic flavour in dairy products. J. Dairy Res. 29: 173-180 (1962)
9. Hammond, E.G. and Hill, F.D. The oxidized-metallic and grassy flavor components of autoxidized milk fat. J. Am. Oil Chem. Soc. 41: 180-184 (1964)
10. Hill, F.D. and Hammond, E.G. Studies on the flavor of autoxidized soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 42: 1148-1150 (1965)
11. Frazzolari, F.A. Compilations of Odor and Taste Threshold Value Data, p. 130. Am. Soc Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1978)
12. Sick, T.J. and Lindsay, R.C. Semiquantitative analysis of fresh sweet cream butter volatiles. J. Dairy Sci. 53: 700-703 (1970)
13. Bading, H.T. Cold-storage defects in butter and their relation to the autoxidation of unsaturated fatty acids. Neth. Milk Dairy J. 24: 146-256 (1970)
14. Josephson, D.B. Seafood. pp. 179-256. In: Volatile Compounds in Foods and Beverages. Maarse, H. (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1991)
15. Lillard, D.A., Montgomery, M.W. and Day, E.A. Flavor threshold values of certain carbonyl compounds in milk. J. Dairy Sci. 45: 660 (1962)
16. Patton, S., Barnes, I.J. and Evans, L.E. n-Deca-2,4-dienal, its origin from linoleate and flavor significance in fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 36: 280-283 (1959)
17. Nakahara, M., Takano, R., Ito, H., Yano, H., Hirase, S. and Hara-maya, K. Volatile constituents of *Uroglena americana* (Chytrorhizaceae). Nippon Nogei Kagaku Kaishi 62: 157-159 (1988)
18. Tressl, R., Bahri, D., Holzer, M. and Kossa, T. Formation of flavor components in asparagus. 2. Formation of flavor components in cooked asparagus. J. Agric. Food Chem. 25: 459-463 (1977)
19. Walradt, J.P., Pittet, A.O., Kinlin, T.E. Muralidhara, R. and Sanderson, A. Volatile components of roasted peanuts. J. Agric. Food Chem. 19: 972-979 (1971)
20. Meilgaard, M.C. Flavor chemistry of beer. Part II. Flavor and threshold of 239 aroma volatiles. Tech. Quart., Master Brewers Ass. Am. 12: 151-168 (1975)
21. Murahashi, S. Uber die riechstoffe des matsutake (*Armillaria Matsutake* Ito et Imai Agaricaceae). Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 34: 155-172 (1938)
22. Stark, W., Forss, D.A. A compound responsible for mushroom flavour in dairy products. J. Dairy Res. 31: 253-259 (1964)
23. Hoffmann, G. 1-Octen-3-ol and its relation to other oxidative cleavage products from esters of linoleic acid. J. Am. Oil Chem. Soc. 39: 439-444 (1962)
24. Honkanen, E. and Moisiso, T. On the occurrence of oct-1-en-3-ol in clover plants. Acta Chem. Scand. 17: 858 (1963)
25. Cronin, D.A. and Ward, M.K. The characterisation of some mushroom volatiles. J. Sci. Food Agric. 22: 477-479 (1971)
26. Markl, K.S. and Palamand, S.R. New flavor compounds and their relationship to aging. Tech. Quart., Master Brewers Ass. Am. 10: 184-189 (1973)
27. Watanabe, K. and Sato, Y. Volatile acidic compounds in heat-degraded pork fat. Agric. Biol. Chem. 33: 1411-1418 (1969)

(2003년 4월 9일 접수; 2003년 6월 4일 채택)