

분석방법에 따른 시판 게향료의 휘발성 향기성분 비교

차용준* · 조우진 · 정은정

창원대학교 식품영양학과

Received November 11, 2006 / Accepted December 4, 2006

Comparison of Volatile Flavor Compounds in Commercial Crab-like Flavorants by Analyzing Methods. Yong-Jun Cha*, Woo-Jin Cho and Eun-Jeong Jeong. *Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea* – Volatile flavor compounds in commercial crab-like flavorants were compared by mean of solid phase microextraction (SPME) and liquid liquid continuous extraction (LLCE)/GC/MSD methods. A total of 86 volatile flavor compounds were detected. Of these, 71 were positively identified consisting mainly of sulfur-containing compounds (13), aldehydes (3), ketones (2), esters (26), alcohols (5), aromatic compounds (3), terpenes (8), acids (2) and miscellaneous compounds (9). SPME method was more effective than LLCE method in detection of volatile components in commercial crab-like flavorants. Eight S-, N-containing compounds such as dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, dipropyl disulfide, 3-(methylthio)propyl acetate, 3-(methylthio)propanal, 3-(methylthio)propanol, 2-methyl-3-(methylthio)pyrazine and 2-methyl-5-(methylthio)pyrazine, 8 esters such as styrallyl acetate, ethyl acetate, isoamyl acetate, benzyl acetate, ethyl pentanoate, butyl pentanoate, isoamyl pentanoate and furfuryl acetate were considered as major components in crab-like flavorants.

Key words – Crab-like flavorant, flavor, solid phase microextraction, liquid liquid continuous extraction

서 론

게맛살류는 명태 또는 white fish 등의 surimi에다가 게향 및 색소를 첨가하고 조미하여 만든 제품으로서 그동안 전세계적으로 소비가 확대되어 왔으며, 우리나라 수산물 수출품의 효자종목으로 그 자리를 지켜왔다. 그러나 게맛살에 첨가되는 게향은 전량 일본, 프랑스 등으로부터 수입에 의존하고 있으며, 국내 향료회사에서는 여기에 조향을 하거나, 게액기스를 조제하여 유통하고 있으며, 제조원가 당 가격이 높은 향료부분은 몇몇 선진국에서 독점하고 있는 실정이다.

국내 향료시장은 2000년 기준으로 약 1,200 억원 정도이며 매년 증가 추세에 있다[14]. 조합향료 중 55%를 식품향료가 차지하고 있으며, 향료 전체 수입 규모는 105백만 달러 규모로 국내 시장 전체의 90% 이상을 차지하고 있다. 게다가 국내 향료시장의 80% 이상을 외국기업들이 차지하고 있는 가운데 원료의 수입의존도는 100% 이르고 있어 국산화와 함께 점차 다양해지고 고급화되는 소비자의 기호를 따라 잡기 위해서는 새로운 향료기술 및 천연향료 개발에도 많은 연구를 기울여야 할 것으로 생각된다[14].

한편 휘발성 향기성분의 분석은 다양한 방법이 적용되고 있으나 최근에는 분석 시 가열추출로 인한 artificial flavor의 생성을 최대한 억제하는 방법을 많이 사용하고 있다. 이에

liquid-liquid continuous extraction (LLCE)법은 과채류의 향기성분 추출에 있어서 광범위하게 사용되는 방법으로서 추출용매의 종류에 따라 얻어지는 향기성분의 종류가 달라지는 단점이 있으나, 추출시 artificial flavor의 생성을 최소화할 수 있는 장점이 있다[23]. 그리고 solid phase microextraction (SPME)법은 기존의 휘발성 추출방법이 가지는 과도한 유기용매와 추출시간의 단점 등을 보완한 간단한 추출 방법이나, 시료의 headspace 부분에 향기성분을 흡착하는 fiber를 노출시켜 향기성분을 포집할 적에 fiber의 재질, 두께 등에 따라 포집하는 물질의 종류와 양이 영향을 받는다[21].

갑각류의 향기성분에 대한 연구는 많이 보고되었는데, 특히 게살[12,13,15,22] 및 게 가공부산물[2,3,5,11]에 관한 연구 결과, 대부분이 70-80종 이상의 휘발성 물질이 검출되며, 알데히드, 알칸류, 방향족화합물류, 알콜류, 케톤류, 함황화합물류, 테르펜류 및 heterocyclic화합물류로 구성되었다. 그러나 게살과 게 가공부산물과의 휘발성 향기성분의 조성 간에는 큰 차이가 없었고, 다만 분석방법에 따라 조성과 함량이 많은 차이가 있었다. 그러나 학술용을 제외한 산업용 게향 제조 기술은 기업의 보안을 이유로 거의 공개되지 않는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 게향에 대한 수산가공 산업분야에서의 기초자료로 활용하고자 시판중인 수입 게향을 이용하여 분석방법에 따른 휘발성 향기성분을 비교 분석하였다.

*Corresponding author

Tel : +82-55-279-7485, Fax : +82-55-281-7480

E-mail : yjcha@changwon.ac.kr

재료 및 방법

재료

시판 계향료는 국내 향료업체로부터 제공받아 실험에 사용하였으며, 프랑스산 1 개와 일본산 3 개 등 총 4 종류의 제품이었다.

Liquid liquid continuous extraction (LLCE)법에 의한 분석

Cha 등[10]의 방법에 따라 LLCE장치의 round flask에 계향료 5 g, 내부표준물질인 cyclohexanone 141.08 µg과 재증류한 diethyl ether 150 ml를 넣어 진탕(5분)하여 -70°C에서 3시간 저장한 다음 분석용 시료로 하였다. 그리고 3개의 cooling trap내에는 정제한 pentane을 각각 50 ml씩을 넣고 외부보온 용기에는 액체질소를 넣어 진공($<4 \times 10^{-4}$ torr) 및 극저온(-40°C)에서 휘발성 성분을 1.5시간 추출하였다. 이때의 추출효율은 98%였으며, 한 시료당 2번씩 추출하였다.

Solid phase microextraction (SPME) 법에 의한 분석

Kim 등[20]의 방법에 따라 SPME장치(Manual type, Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)를 사용하였으며, 흡착용 fiber는 polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber (65 µm coating thickness)를 사용하였다. 계향료 0.5 ml와 내부표준물질 cyclohexanone 47.03 µg을 20 ml용 headspace glass vial (Supelco Inc., USA)에 넣고 aluminum crimp seal (20 mm, open center)과 polytetrafluoroethylene (PTFE)/silicone septum (60 mils)으로 밀봉한 후 40°C에서 30분간 fiber를 vial내에서 노출시켜 휘발성 화합물을 흡착시켰다. 휘발성 성분의 추출은 시료 당 3회씩 수행하였다.

GC/MSD 분석, 동정 및 co-eluting 화합물의 면적계산

휘발성 성분은 Cha 등[10] 방법에 따라 HP 6890 GC/5973 mass selective detector(MSD, Hewlett-packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 분석용 column은 Supelcowax 10 capillary column (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness, Supelco Inc., USA)을 사용하였으며, 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 cm/sec, electron multiplier voltage는 1500 V였다. 각 휘발성 화합물의 잠정적인 동정은 retention index (RI) 및 standard MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)에 의하였으며, 휘발성 화합물의 함량은 내부표준물질을 이용하여 상대적 함량으로 환산하였고 (factor=1, ng/g), co-eluting 화합물의 피크는 Hites and Biemann[17]의 방법에 따라 오차를 최대한 줄였다.

결과 및 고찰

계향료의 휘발성 향기성분 비교분석

시판 수입 계향료를 시료로 하여 SPME법과 LLCE법에 의해 휘발성 향기성분을 GC/MSD로 동정한 결과는 Table 1과 같다. 계향료의 휘발성 향기성분은 총 86개의 화합물이 검출되었는데, 이 중에서 71개의 화합물이 표준품과의 RI에서 positive하게 동정되었으며, 나머지는 MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)에 의해 잠정적으로 동정되었다. 동정된 화합물을 그룹별로 분류하여 보면 함황화합물류(17종), 알데히드류(3종), 케톤류(4종), 에스테르류(26종), 알콜류(5종), 방향족화합물류(7종), 테르펜류(8종), 산류(2종) 및 기타화합물류(14종)로 구성되었다.

분석방법에서는 headspace에서의 휘발성물질을 포집하는 SPME법과는 달리 LLCE법에서는 용매가 휘발성물질에 같이 포집되므로 GC/MSD 프로그램에서 조정된 solvent delay시간에 검출되는 dimethyl sulfide와 같은 화합물은 동정되지 않았다(RI<900). 그리고 그룹별로 동정된 대부분의 화합물에서 보면 LLCE법이 SPME법에 비하여 검출감도가 낮음을 알 수 있었다. 그러나 산류를 포함한 휘발성이 낮은 화합물들은 LLCE법에서만 검출되었다. 계향료에서는 많은 종류의 함황화합물류, 에스테르류 및 테르펜류가 동정되었는데, 알데히드류, 케톤류 및 방향족화합물류가 많이 동정되었던 천연 계육[12,15,22] 및 게자숙 농축액[2,3,5,11]과는 다른 패턴을 보였다.

동정된 함황화합물(17종)에서는 dimethyl sulfide화합물이 SPME법에서 제품 B를 제외한 모든 제품에서 가장 많은 함량이 검출되었으며, 다음으로 dimethyl disulfide이 모든 제품에서 검출되었다. 그리고 methylethyl disulfide, diethyl disulfide, methylpropyl disulfide 및 dipropyl disulfide는 제품의 종류에 따라 서로 상이한 함량으로 검출된 것으로 보아 직쇄상의 함황화합물이 계향료에 있어 매우 중요한 화합물로 간주되었다. Cha 등은 시판 멀치젯[7]과 밴딩이젯[9]에서 dimethyl disulfide와 dimethyl trisulfide는 각각 상한 양파, 삶은양배추/간장 향을 가지며, 냄새역치(odor threshold)가 매우 낮아 aroma-active화합물이라고 하였다. 이러한 직쇄상의 함황화합물은 불포화지방산과 함황아미노산의 가열반응 중에 생성된다고 알려져 있다[24]. 한편 제품 A에서는 3-(methylthio)propyl acetate가 dimethyl sulfide와 거의 비슷한 함량(29,063 ng/g)으로 동정되었으며, 제품 B에서는 이와 유사한 관능기를 가지는 2-methyl-3-(methylthio)pyrazine과 2-methyl-5-(methylthio)pyrazine 등의 pyrazine류가 SPME법으로 매우 많은 량(각각 424.2, 258.5 ng/g)이 검출되었으나 LLCE법에서는 미량(3.2 ng/g) 검출되었다. 그리고 제품 D와 C에서도 같은 관능기를 가지는 3-(methylthio)propanal, methyl 3-(methylthio)propionate 등이 동정되었

Table 1. Volatile compounds in commercial crab-like flavorants by SPME and LLCE methods

(ng/g)¹⁾

Compound	RI ²⁾	SPME ³⁾				LLCE ⁴⁾			
		Product A	Product B	Product C	Product D	Product A	Product B	Product C	Product D
S-containing compounds (17)		61,984.1	905.6	24,192.9	3,126.6	8,951.1	21.5	2,181.5	208.1
Dimethyl sulfide	<900	30,919.1 ⁵⁾	- ⁶⁾	19,362.6	2,501.8	-	-	-	-
Dimethyl disulfide	1074	137.9	107.7	832.7	22.0	99.7	16.4	22.1	11.3
Methylethyl disulfide	1141	-	51.2	-	-	34.2	1.1	0.1	-
Diethyl disulfide	1202	184.9	-	-	-	12.7	-	-	-
Methylpropyl disulfide	1219	-	11.3	-	-	-	0.8	-	-
Dipropyl disulfide	1372	-	52.7	3,385.6	-	-	-	116.9	-
2-Methyl-5-(methylthio)furan	1385	22.5	-	-	-	7.3	-	-	-
3-(Methylthio)propanal	1468	246.8	-	-	34.7	-	-	-	7.2
2-Furfurylmethyl sulfide	1495	527.4	-	-	-	337.3	-	-	-
Methyl 3-(methylthio)propionate*	1534	-	-	-	568.1	-	-	-	189.6
3-(Methylthio)propyl acetate*	1660	29,063.2	-	287.0	-	7,230.0	-	46.8	-
Methyl 2-Methyl-3-furyl disulfide*	1683	-	-	37.6	-	-	-	-	-
2-Methyl-3-(methylthio)pyrazine	1694	-	424.2	-	-	-	3.2	-	-
2-Methyl-5-(methylthio)pyrazine	1755	-	258.5	-	-	-	-	-	-
3-(methylthio)propanol	1794	584.3	-	-	-	610.1	-	1,583.8	-
Bis(2-methyl-3-furyl)disulfide*	2171	5.3	-	60.9	-	-	-	-	-
4-Methyl-5-thiazoleethanol	2418	292.6	-	226.6	-	619.7	-	411.8	-
Aldehydes (3)		11.1	744.0	780.0	65.8	0.8	31.3	128.4	4.6
2-Butenal	1044	-	28.8	-	-	-	24.8	-	-
2,6-Dimethyl-5-heptenal	1351	-	655.3	-	-	-	5.4	-	-
Benzaldehyde	1539	11.1	59.9	780.0	65.8	0.8	1.1	128.4	4.6
Ketones (4)		2,566.2	622.6	12,986.0	0.0	463.9	27.7	1,910.6	91.3
6-Methyl-5-hepten-2-one	1340	2,334.9	622.6	12,845.5	-	463.9	27.7	1,910.6	-
6-Methyl-3,5-heptadiene-2-one*	1606	194.6	-	140.5	-	-	-	-	-
Acetophenone	1673	36.6	-	-	-	-	-	-	-
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one*	1844	-	-	-	-	-	-	-	91.3
Esters (26)		68,957.1	10,904.7	21,617.1	108.0	15,332.1	120.1	3,831.4	46.7
Ethyl acetate	<900	10,787.1	-	6,478.3	-	3,682.3	32.2	2,783.5	46.1
Ethyl isopentanoate	1069	-	-	314.1	-	-	2.0	152.2	-
Isoamyl acetate	1120	7,736.5	105.3	578.5	-	3,300.2	2.2	191.0	-
Ethyl pentanoate	1130	4,205.9	60.1	592.7	-	1,219.0	2.0	112.6	-
Amyl acetate	1174	-	-	-	-	4.1	-	-	-
Butyl 2-methylbutanoate	1224	-	-	68.8	-	-	-	2.1	-
Isoamyl isopentanoate	1288	-	-	22.4	-	-	-	-	-
Butyl pentanoate	1307	56.0	391.6	12,265.6	-	6.2	4.6	495.7	-
(Z)-3-Hexenyl acetate	1312	39.1	-	-	8.7	4.9	-	-	-
Isoamyl pentanoate	1358	1,871.9	-	18.9	-	187.9	-	-	-
Amyl pentanoate	1412	31.3	-	103.9	-	3.9	-	1.5	-

Continued on next page

Table 1. Volatile compounds in commercial crab-like flavorants by SPME and LLCE methods (continued)

(ng/g)¹⁾

Compound	RI ²⁾	SPME ³⁾				LLCE ⁴⁾			
		Product A	Product B	Product C	Product D	Product A	Product B	Product C	Product D
Ethyl octanoate	1436	-	293.7	-	47.3	-	2.1	-	-
Propyl octanoate	1519	-	37.6	-	-	-	-	-	-
Furfuryl acetate	1548	3,235.3	-	217.6	-	1,250.8	-	64.2	-
Ethyl decanoate	1645	-	2,159.1	-	45.4	-	1.7	-	-
Styrallyl acetate	1727	33,755.8	5,333.9	12.7	-	4,897.1	70.0	-	-
Benzyl acetate	1750	6,485.3	137.0	663.3	6.7	730.7	1.0	28.7	0.6
Propyl benzoate	1772	-	-	68.9	-	-	-	-	-
Furfuryl pentanoate	1780	701.2	-	-	-	45.0	-	-	-
Ethyl dodecanoate	1851	-	2,010.9	34.4	-	-	2.4	-	-
Benzyl butanoate	1883	-	-	14.4	-	-	-	-	-
Benzyl isopentanoate	1904	-	-	84.4	-	-	-	-	-
Benzyl pentanoate	1983	51.7	-	74.5	-	-	-	-	-
Isopropyl tetradecanoate	2043	-	130.5	-	-	-	-	-	-
Ethyl tetradecanoate	2055	-	203.8	-	-	-	-	-	-
Ethyl hexadecanoate	2262	-	41.2	3.6	-	-	-	-	-
Alcohols (5)		7,364.7	15,864.4	14,559.8	8,852.5	5,346.3	2,351.8	18,098.4	15,082.4
Ethanol	967	5,469.3	15,319.1	11,729.4	4,907.7	5,044.1	2,342.2	16,032.9	12,621.5
Isoamyl alcohol	1246	131.1	-	165.0	-	174.3	-	140.2	-
Furfuryl alcohol	1706	150.5	-	-	-	68.0	-	495.6	-
Styrallyl alcohol	1854	1,402.8	-	41.3	-	-	-	-	-
Benzyl alcohol	1906	211.1	545.3	2,624.0	3,944.8	59.9	9.6	1,429.7	2,460.9
Aromatic compounds (7)		319.4	395.0	46.3	6.2	0.0	0.0	3.0	0.0
Toluene	1038	-	-	-	-	-	-	3.0	-
Styrene	1253	319.4	20.6	-	-	-	-	-	-
C4-Alkylbenzene (isomer)*	1254	-	56.0	-	-	-	-	-	-
C3-Alkylbenzene (isomer)*	1478	-	15.6	-	-	-	-	-	-
Phenylbenzene*	2009	-	165.6	8.3	-	-	-	-	-
Phenol	2022	-	137.2	8.3	-	-	-	-	-
Benzylbenzene*	2034	-	-	29.6	6.2	-	-	-	-
Terpenes (8)		50.9	1,406.2	23.7	6.3	10.2	7.4	0.0	0.0
Limonene	1177	50.9	104.6	-	-	10.2	4.7	-	-
γ-Terpinene	1223	-	33.1	-	-	-	-	-	-
Fenchone	1403	-	-	-	6.3	-	-	-	-
α-Copaene	1486	-	119.9	-	-	-	-	-	-
γ-Caryophyllene	1576	-	271.1	-	-	-	2.8	-	-
α-Humulene	1676	-	475.1	-	-	-	-	-	-
β-Bisabolene	1731	-	217.7	23.7	-	-	-	-	-
δ-Cadinene	1764	-	184.6	-	-	-	-	-	-

Continued on next page

Table 1. Volatile compounds in commercial crab-like flavorants by SPME and LLCE methods (continued)

Compound	RI ²⁾	SPME ³⁾				LLCE ⁴⁾				(ng/g) ¹⁾
		Product A	Product B	Product C	Product D	Product A	Product B	Product C	Product D	
Acids (2)		0.0	0.0	0.0	0.0	6,888.0	0.0	3,135.2	0.0	
Acetic acid	1472	-	-	-	-	6,742.1	-	3,135.2	-	
Butanoic acid	1780	-	-	-	-	145.9	-	-	-	
Miscellaneous compounds (14)		108.1	5,451.5	818.5	42.6	133.1	0.0	213.6	33.0	
Dodecene	1213	-	72.3	-	-	-	-	-	-	
Hexadecane	1599	-	61.8	-	-	-	-	-	-	
2-Acetylpyridine	1617	-	-	-	42.6	-	-	-	-	
2-Furfurylfuran*	1619	58.4	-	64.4	-	14.5	-	-	-	
Propylene glycol	1632	-	2,450.9	-	-	-	-	-	-	
2-Acetylpyrazine	1646	-	-	-	-	-	-	-	13.1	
5-Methyl-2-furfurylfuran	1690	-	-	56.3	-	-	-	-	-	
4-Methyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolane*	1821	-	2,866.5	-	-	-	-	-	-	
Anethole	1843	-	-	14.9	-	-	-	-	-	
Benzaldehyde propylene glycol acetal*	1860	-	-	604.8	-	-	-	73.2	19.9	
Maltol	1987	-	-	-	-	118.6	-	123.0	-	
Difurfuryl ether*	1997	49.7	-	30.1	-	-	-	-	-	
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	2058	-	-	-	-	-	-	17.5	-	
1,2-Diphenylethane*	2124	-	-	48.0	-	-	-	-	-	

¹⁾Concentration (µg/g) of each compound was calculated as a relative content to cyclohexanone put in sample by extraction method (SPME: 47.03 µg and LLCE: 141.08 µg) (factor=1).

²⁾Retention index on Supelcowax 10TM (60 m length × 0.25 mm i.d × 0.25 µm film thickness, Supelco Co., USA) column.

³⁾Solid phase microextraction.

⁴⁾Liquid liquid continuous extraction.

⁵⁾Mean concentration (ng/g) of 3 SPME extractions, and 1 injection of each extract, Mean concentration (ng/g) of 2 LLCE extraction, and 2 injections of each extract.

⁶⁾Not detected.

*These compounds were tentatively identified by MS Library data (Wiley 275.K, Hewlett-Packard Co., USA). Product A~D: Imported flavorants (France and Japan products).

다. Chung and Cadwallader[13]는 3-(methylthio)-propanal (콩간장/구운 감자향)은 꽃게육의 냄새에 중요한 성분이라고 하였으며, Cha 등[7,8]은 멸치젓 향기성분의 지배적인 성분으로 보고하였다.

Cha 등[3,5]은 홍게 및 가재와 같은 갑각류의 부산물에서 황 및 질소를 함유하는 heterocyclic화합물이 좋은 향을 가진다고 하였는데, 본 실험에서도 역치가 낮은 함량 또는 함질소화합물이 게향료에 크게 기여할 것으로 생각된다.

알데히드류(3종) 중에서 benzaldehyde는 모든 제품에서 동정되었으며, SPME법과 LLCE법에서도 모두 검출되었다. Benzaldehyde는 알몬드/고소한 향을 가지고 있으며, 꽃게육, 삶은 가재, 젓갈류 등의 중요한 향기성분으로 보고되고 있다[12,3,4]. 나머지 2종의 alkenal류가 검출되었는데, 일반적으로 천연 계육에서는 고도 불포화지방산의 산화에 의해

생성된다고 알려져 있다[19].

동정된 4종의 케톤류에서 6-methyl-5-hepten-2-one (꽃/달콤한 향)[1]은 제품 D를 제외하고는 모두 검출되었으며, acetophenone은 제품 A에서만 검출되었다. Acetophenone은 새우젓에서 꽃/달콤향을 가지는 물질로 알려져 있다[6]. 케톤류도 알데히드와 마찬가지로 지방산화 분해물의 일종이며, 갑각류에서 달콤한 꽃향기나 과일향에 기여한다고 보고되고 있다[3,18].

에스테르류(26종)는 동정된 물질 중에서 가장 많은 화합물이 검출되었고, 함량도 많았다. 대표적으로 styrallyl acetate, ethyl acetate, isoamyl acetate, benzyl acetate, ethyl pentanoate, butyl pentanoate, isoamyl pentanoate, furfuryl acetate, ethyl dodecanoate 등의 순서로 SPME법에서 제품별로

따라 많은 량이 검출되었는데 반해, LLCE법에서는 검출감도가 상대적으로 매우 낮았다. 제품 A에서는 styrallyl acetate, ethyl acetate 및 isoamyl acetate의 함량이 동정된 에스테르류의 75% 이상을 차지하였다. 나머지 제품 B, C 및 D에서도 화합물에 따라 함량의 차이가 있었지만 함황화합물과 함께 인조 계향의 대표적인 물질로 추정되었다. Cha 등[8]은 멀치젯에서 저분자량의 에스테르류가 달콤한 향, 과일향 및 캔디향에 크게 영향을 미치고 고분자 에스테르는 큰 영향이 없다고 하였는데, 본 실험의 인조 계향에서는 소비자의 기호도에 부응하여 과일향이 보장된 것으로 추정되었다.

지방산의 2차적 분해산물로 알려진 알콜류에서는 ethanol과 benzyl alcohol이 모든 제품에서 검출되었으며, styrallyl alcohol과 isoamyl alcohol은 제품 A와 C에서만 검출되었다. Ethanol은 향료로서의 기능보다는 첨가된 비수용성 화합물의 용해를 위한 용도로 추정된다. 하지만 알콜류는 높은 역치를 가지므로 많은 함량이 존재하지 않는 한 식품의 향기에는 크게 영향을 미치지 않는다[16].

방향족화합물은 SPME법에서 제품 B에서 5종이 검출되었고, C에서는 3종, A와 D에서는 각각 1종이 검출되었다. 일반적으로 phenol을 포함한 방향족화합물은 일반 식품의 냄새에서는 바람직하지 못한 물질로 간주되고 있으나, 자숙한 갑각류 등의 수산식품에서는 없어서는 안 될 특징적인 물질로 보고되고 있다[5,22].

Terpene류는 제품 B에서 대부분이 동정되었으며, limonene은 제품 A에서도 상당량 동정되었다. Limonene을 포함한 terpene류는 대부분의 갑각류에서 동정되었는데[3,4,5,22], 이는 먹이사슬에 의해 플라크톤으로 유입된 것으로 추정되며[4], 따라서 인조 계향료에 첨가된 것으로 사료된다.

산류는 LLCE법에 의해 검출되었으나 휘발성이 낮은 계향의 냄새기여도는 낮을 것으로 추정되었다. 그리고 기타 화합물류에서는 단맛의 maltol(달콤한 향)[1]이 LLCE법에서 제품 A와 C에서 검출되었는데 향미를 보강하기 위한 것으로 추정되며, 2-acetylpyrazine(팝콘향)[1]도 LLCE법으로 제품 D에서 소량 검출되었다.

요 약

시판 수입 계향료 4종의 휘발성 향기성분을 SPME법과 LLCE법으로 비교분석하였다. 동정된 86개의 휘발성 화합물 중 71개가 positive하게 동정되었으며, 이들은 함황화합물류(13종), 알데히드류(3종), 케톤류(2종), 에스테르류(26종), 알콜류(5종), 방향족화합물류(3종), 테르펜류(8종), 산류(2종) 및 기타화합물류(9종)로 구성되었다. 인조 계향의 분석 및 동정에 있어서는 SPME법이 LLCE법에 비해 검출 감도가 매우 우수함을 알 수 있었고, 산류를 포함한 휘발성이 낮은 화합물들은 LLCE법에서만 검출되었다. 제품 A-D의 특성에 따라

화합물의 조성에 차이가 있었으나 대체로 인조 계향에서는 함황 및 함질소화합물류(dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, dipropyl disulfide, 3-(methylthio)propyl acetate, 3-(methylthio)propanal, 3-(methylthio)propanol, 2-methyl-3-(methylthio)pyrazine, 2-methyl-5-(methylthio)pyrazine)와 에스테르류(styrallyl acetate, ethyl acetate, isoamyl acetate, benzyl acetate, ethyl pentanoate, butyl pentanoate, isoamyl pentanoate, furfuryl acetate) 등이 대표적인 물질로 추정되었다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 마린바이오21사업의 해양바이오프로세스연구단 연구비 지원(과제관리번호 p-2004-05)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Arctander, S. 1969. Perfume and Flavor Chemicals (aroma chemicals) I, II. Montclair, N.J. USA.
2. Cha, Y. J. and H. H. Baek. 1995. Quantitative analysis of alkylpyrazines in snow crab cooker effluents. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **24**, 454-458.
3. Cha, Y. J., H. H. Baek and T. C.-Y. Hsieh. 1992. Volatile components in flavour concentrates from crayfish processing waste. *J. Sci. Food Agric.* **58**, 239-248.
4. Cha, Y. J. and K. R. Cadwallader. 1995. Volatile components in salt-fermented fish and shrimp pastes. *J. Food Sci.* **60**, 19-24.
5. Cha, Y. J., K. R. Cadwallader and H. H. Baek. 1993. Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate. *J. Food Sci.* **58**, 525-530.
6. Cha, Y. J., H. Kim, S. M. Jang and J. Y. Park. 1999. Identification of aroma-active compounds in Korean salt-fermented fishes by aroma extract dilution analysis. 2. Aroma-active components in salt-fermented shrimp on the market. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **28**, 319-325.
7. Cha, Y. J., H. Kim, S. M. Jang and J. Y. Park. 1999. Identification of aroma-active compounds in Korean salt-fermented fishes by aroma extract dilution analysis. 1. Aroma-active components in salt-fermented anchovy on the market. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **28**, 312-318.
8. Cha, Y. J., G. H. Lee and K. R. Cadwallader. 1997. Aroma-active compounds in salt-fermented anchovy, pp. 131-147, In Shahidi, F. and K. R. Cadwallader (eds.), *Flavor and Lipid Chemistry of Seafoods*, ACS symposium series No. 674, Washington, DC.
9. Cha, Y. J., H. Kim, S. M. Jang and Y. J. You. 1998. Identification of aroma-active compounds in salt-fermented big-eyed herring on the market. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **28**, 1053-1058.
10. Cha, Y. J., H. Kim, S. Y. Park, S. J. Kim and Y. J. Yoo.

2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **29**, 1042-1049.
11. Choi, S. H., Y. M. Kim and S. K. Hyun. 2001. Volatile flavor components in boiled snow crab (*Chionoecetes japonicus*) and its concentrated cooker effluent. *J. Food Sci. Nutr.* **6**, 87-90.
12. Chung, H. Y. and K. R. Cadwallader. 1993. Volatile components in blue crab (*Callinectes sapidus*) meat and processing by-product. *J. Food Sci.* **58**, 1203-1211.
13. Chung, H. Y. and K. R. Cadwallader. 1994. Aroma extract dilution analysis of blue crab claw meat volatiles. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 2867-2870.
14. Editor. 2001. Flavor industry. *The Monthly Food World* **2**, 62-65.
15. Hayashi T., H. Ishii and A. Shinohara. 1990. Novel model experiment of cooking flavor research on crab leg meat. *Food Reviews International*, **6**, 521-536.
16. Heath, H. B. and G. Reineccius. 1986. Off-flavors in foods, pp.112-141, In Heath, H. B. and G. Reineccius (eds.), *Flavor Chemistry and Technology*, Macmillan Pub. England.
17. Hites, R. A. and K. Biemann. 1970. Computer evaluation of continuously scanned mass spectra of gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.* **42**, 855-860.
18. Josephson D. B. and R. C. Lindsay. 1986. Enzymic generation of volatile aroma compounds from fresh fish, pp.201-219, In Parliment T. H. and R. Croteau (eds.), *Biogeneration of Aroma*, ACS symposium series, No. 317, Washington, DC.
19. Karahadian, C. and R. C. Lindsay. 1989. Role of oxidation in the formation and stability of fish flavors, pp.60-75, In Teranishi, R., R. G. Buttery and F. Shahidi (eds.), *Flavor Chemistry: Trends and Developments*, ACS symposium series No.388, Washington, DC.
20. Kim, H., J. S. Ahn, Y. M. Sin, Y. J. Lee, K. H. Lee, M. W. Byun and Y. J. Cha. 2005. Identification of irradiation-induced volatile marker compounds in irradiated red pepper powder. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **34**, 236-242.
21. KSFSN. 2000. Handbook of Experiments in Food Science and Nutrition. Food Science Part. The Korean Society of Food Science and Nutrition ed., pp.263-276. Hyoil Press Seoul.
22. Matiella J. E. and T. C.-Y. Hsieh. 1990. Analysis of crab meat volatile compounds. *J. Food Sci.* **55**, 962-966.
23. Nonato, E. A., F. Carazza, F. C. Silva, C. R. Carvalho and Z. de L. Cardeal. 2001. A headspace solid-phase microextraction method for the determination of some secondary compounds of brazilian sugar cane spirits by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 3533-3539.
24. Vercellotti, J. R., J. W. Kuan, A. M. Spanier and St. A. J. Angelo. 1989. Thermal generation of sulfur-containing flavor compounds in beef, pp.452-459, In Parliment T. H., R. J. McGorin and C. T. Ho (eds.), *Thermal Generation of Aromas*, ACS symposium series, No. 409, Washington, DC.