

붉은 대게 가공부산물 농축중의 휘발성 향기성분 변화

안준석 · 조우진 · 정은정 · 차용준*
 창원대학교 식품영양학과

Changes in Volatile Flavor Compounds in Red Snow Crab *Chionoecetes japonicus* Cooker Effluent during Concentration

Jun-Suck AHN, Woo-Jin CHO, Eun-Jeong JEONG and Yong-Jun CHA*
 Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

To develop natural crab-like flavorants from red snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent (RSCCE), the flavor was analyzed during the concentration of RSCCE up to 40 °Brix. Using solid phase microextraction (SPME)/gas chromatography (GC)/mass selective detection (MSD), 30 volatile flavor compounds were detected in four RSCCE samples (10, 20, 30, and 40 °Brix). These comprised 12 aromatic compounds, 5 N-containing compounds, 2 S-containing compounds, 2 alcohols, 2 aldehydes, and 7 miscellaneous compounds. The amounts of all volatiles except alcohols and aldehydes increased significantly with the concentration ($p < 0.05$). Of the volatiles detected, the most abundant was a dimethyl trisulfide with an odor like onion/cooked cabbage. Of the N-containing compounds (nutty, roasted peanut-like odor), 2-ethyl-5-methylpyrazine was the most abundant, followed by 2,5-dimethylpyrazine and 2-methyl-5-isopropylpyrazine in that order ($p < 0.05$). The N- and S-containing compounds with characteristic odors detected in this experiment are thought to play a positive role in RSCCE during concentration.

Key words: Red snow crab cooker effluent, Processing by-products, Volatile compounds, Flavor, Solid phase microextraction

서 론

붉은 대게 (*Chionoecetes japonicus*)는 대게와는 달리 수심 500-2,000 m에서 어획되어 주로 통조림 가공용으로 많이 이용되고 있으며, 전 세계에서 많은 사람들이 선호하고 있다 (Cha et al., 1993). 이러한 기호도에 힘입어 인조 계향 (Chemicals)을 첨가하여 개발된 제품이 게 맛살류인데, 이 또한 폭넓은 수요층을 확보하고 있으며, 계속해서 고급화한 천연 계향을 첨가하여 제품의 질을 높이려는 연구가 많이 시도되고 있는 실정이다 (Cha et al., 2005; Cha et al., 2006).

게 맛살에 첨가되는 계향은 외국으로부터 수입에 의존하고 있으며, 우리나라에서는 이를 이용하여 인조 향을 가미 또는 용도에 맞게 보장하는 수준에 있으며, 일부에서는 게 엑기스를 제조하여 조미용으로 납품하고 있는 실정이다.

게 향기성분에 대한 연구로는 주로 꽃게 육 (Matiella and Hsieh, 1990)과 가공부산물 (Chung and Cadwallader, 1993)에 대한 휘발성성분 분석, 대게 (king crab)육의 가열에 의한 향미성분 분석 (Hayashi et al., 1990)과 홍게의 가공 부산물의 휘발성성분 (Cha et al., 1993) 등에 국한되었다. 이들로부터 밝혀진 휘발성 물질의 그룹별로 보면 주로 알데히드, 케톤, 방향족화합물, 알콜, 함황화합물 및 함질소화합물 등이었는데, 게 육과 가공 부산물에서의 휘발성성분은 조성면에서 큰 손색이 없었고, 다만 휘발성성분의 분석방법에 따라 차이가 있음을 알

수 있었다.

따라서 본 연구에서는 붉은 대게 가공부산물인 자숙수로부터 천연 계 향료 개발을 위한 기초연구로서, 자숙수의 농축 조건에 따른 휘발성 향기성분을 solid phase microextraction (SPME)법으로 분석하여 산업현장에서의 적용성을 높이고 시도하였다.

재료 및 방법

재 료

붉은 대게 (*Chionoecetes japonicus*) 자숙액은 경북 영덕군 강구면 소재 (주) 대호수산에서 2004년 4월 중에 작업한 것을 이용하였으며, 실험실로 운반하여 이중 솥 (98 °C)에서 40 °Brix 될 때까지 교반 농축하면서 농축과정 중에 시료를 일정량 취하였고, 나머지는 냉동고 (-26 °C)에 보관하였다.

휘발성 화합물의 추출

붉은 대게 자숙액의 휘발성 향기성분의 흡착은 solid phase microextraction (SPME)장치 (Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)를 사용하였으며, 흡착용 fiber는 polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber (65 μm coating thickness)를 사용하였다. 시료 3 mL와 내부표준물질 2,4,6-trimethylpyridine 0.3 mL (13.65 μg)을 20 mL 용headspace glass vial (Supelco Inc., USA)에 넣고 aluminum crimp seal (20 mm, open center)과 polytetrafluoroethylene (PTFE)/silicone septum (60 mils)으로

*Corresponding author: yjcha@changwon.ac.kr

밀봉한 후 40°C에서 30분간 fiber를 vial내에서 노출시켜 휘발성 화합물을 흡착시켰다. 탈착은 220°C GC injection port에서 5분간 fiber를 노출시켰으며, SPME법에 의한 휘발성 성분의 추출은 시료 당 3회씩 수행하였다.

휘발성 화합물의 분석, 동정 및 통계분석

SPME법에 의해 흡착된 휘발성 성분은 HP 6890 GC/5973 mass selective detector (MSD, Hewlett-packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. 분석용 column은 Supelcowax 10TM capillary column (60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm film thickness, Supelco Inc., USA)를 사용하였으며, 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 cm/sec, Electron multiplier voltage는 1500 V였으며, 기타 자세한 GC/MSD분석조건은 Cha et al. (2000) 등의 방법에 따랐다.

각 휘발성 화합물의 잠정적인 동정은 retention index (RI) 및 standard MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., USA)에 의하였으며, 휘발성 화합물의 함량은 내부표준물질을 이용하여 상대적 함량으로 환산하였다 (factor=1, ng/g).

휘발성 화합물의 함량변화는 SPSS 통계프로그램 (Statistical Package, SPSS Inc., USA)을 이용하여 분산분석 (ANOVA)으로 95% 유의수준에서 수행하였다.

결과 및 고찰

붉은 대게 자숙액의 농축 정도에 따른 휘발성 향기성분을 GC/MSD로 분석 및 동정한 결과는 Table 1과 같다. 40 °Brix까지 교반 농축한 결과, 4개의 시료 (10, 20, 30, 40 °Brix)에서 총 30종의 휘발성 화합물이 검출되었다. 이들 화합물을 그룹별로 보면 방향족화합물류 (12), 할질소화합물류 (5종), 알콜류 (2종), 합황화합물류 (2종), 알데히드류 (2종) 그리고 기타 화합물류 (7종)으로 구성되었다.

방향족화합물은 붉은 대게 가공 자숙액에서 총 12종이 검출되었는데, 검출된 화합물수에 비해 함량은 다른 그룹의 화합물류에 비해 높지는 않았다. 그러나 농축과정에서 °Brix가 증가 할수록 함량은 증가되었다. 방향족화합물 중에서는 Toluene과 xylene류가 함량이 많았고 농축과 함께 증가하였다. 일반적으로 phenol을 포함한 방향족화합물은 일반 식품의 냄새에서는 바람직하지 못한 물질로 간주되고 있으나, 자숙한 갑각류 등의 수산식품에서는 없어서는 안 될 특징적인 물질로 보고되고 있다 (Cha et al., 1993; Matiella and Hsieh, 1990).

동정된 5종의 할질소화합물류는 모두 pyrazine류 이었는데 이러한 heterocyclic화합물은 가열하는 동안 Maillard 반응에 의해 형성되며, 가열식품에서는 많이 검출되는 대표적인 화합물이다 (Maga and Sizer, 1973; Cha et al., 1992). 한편 Shibamoto and Bernhard (1976)는 모델실험을 통하여 pyrazine의 생성은 반응온도와 함께 상대적으로 증가한다고 하였다. 본 실험에서는 2-ethyl-5-methylpyrazine이 pyrazine류 중에서 가장 많은 화합물이었다고, 농축과 함께 증가하여 40 °Brix로 농축된 붉은

대게 자숙액에서는 전체 pyrazine 함량의 2/3를 차지하였다 (p<0.05). 다음으로 2,5-dimethylpyrazine과 2-methyl-5-isopropylpyrazine 등이 농축과 함께 함량이 유의적으로 증가하였다 (p<0.05). 그러나 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine은 농축에 의한 함량 증가는 없었다. 본 실험에서 검출된 pyrazine류는 일반적으로 대부분의 식품에 고소한 향/볶은 향/알몬드 향을 부여하며, 새우 및 가재등과 같은 갑각류의 주요한 냄새성분으로 알려 알려져 있다 (Maga and Sizer, 1973; Cha and Cadwallader, 1995). 특히 낮은 역치 (threshold)로 인하여 농축된 붉은 대게 자숙액이 천연 계향의 제조를 위한 기본소재로서의 가능성이 기대되었다 (Maga and Sizer, 1973; Cha and Baek, 1995).

알콜류는 20 °Brix를 기준으로 증가를 하다가 그 후로는 유의적으로 감소하였는데 (p<0.05), 일반적으로 알콜류는 지방산의 2차적 분해산물로 알려져 있다 (Maga and Sizer, 1973). 그러나 알콜올은 높은 역치를 가지기 때문에 많은 양이 존재하지 않는 한 식품의 향기에 크게 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다 (Cha and Cadwallader, 1995; Cha et al., 1992).

동정된 2종의 합황화합물 중 dimethyl trisulfide는 붉은 대게 자숙액의 농축과정에서 가장 많은 양이 검출되었다. Dimethyl trisulfide는 가재 부산물 (Tanchotikul and Hsieh, 1989)이나 꽃게 (Chung and Cadwallader, 1993) 등에서 양파/삶은 양파, 양배추 냄새를 가지며, dimethyl disulfide는 부패한 양파냄새를 가지는 것으로 보고되었다. 한편 Chung and Cadwallader (1993)는 꽃게 육에서 dimethyl disulfide나 dimethyl trisulfide 같은 합황화합물이 고농도에서는 바람직한 향을 masking시킴으로 식품의 전체적인 향에 좋지 못한 영향을 미치게 될 것이라고 하였다. 하지만 본 실험의 경우 붉은 대게 자숙액이 계향의 제조를 위한 기초로 응용될 경우 합황화합물의 역할은 큰 의미를 가진다고 생각되며, 이러한 직쇄상의 합황화합물은 불포화지방산과 합황아미노산의 가열반응 중에 생성된다고 알려져 있다 (Verellotti et al., 1989).

2종의 알데히드 중에서 benzaldehyde는 많은 양이 검출되었는데, 알몬드/고소한 향을 가지고 있으나 높은 역치 때문에 붉은 대게 냄새에 대한 기여도는 크지 않을 것으로 생각된다 (Cha et al., 1993). 한편 붉은 대게 자숙액에서 동정된 기타 화합물 7종류 가운데서 trimethylamine이 가장 많은 함량이 검출되었는데, 생선 및 갑각류의 주요한 휘발성화합물로 알려져 있고 (Cha et al., 1993), Josephson and Lindsay (1986)는 trimethylamine의 역치가 매우 낮으며 삶은 계의 향에 중요한 화합물이라고 하였다.

이상의 결과를 보면, 붉은 대게 자숙액의 농축과정에서 검출된 휘발성 향기성분 중 할질소화합물류와 합황화합물류가 붉은 대게 특유의 향기성분에 매우 중요한 인자로 추정되었으며, 여기에 trimethylamine 역할도 매우 중요할 것으로 기대되었다. 하지만 붉은 대게 자숙액에서 검출된 이러한 화합물들은 다른 계 향 분석결과와 비교하여 볼 적에 함량이 적어 천연향료로 개발하기 위해서는 인위적인 생성의 반응이 추가

Table 1. Changes of volatile flavor compounds in red snow crab cooker effluent during concentration¹⁾

Compounds	RI ²⁾	°Brix			
		10	20	30	40
Aromatic compounds (12)					
Toluene	1,041	260.5	392.5	386.40	459.57
Ethylbenzene	1,125	136.7±27.4 ^{3),4)}	138.3±3.7 ^a	156.1±19.0 ^a	121.1±19.5 ^a
p-Xylene	1,129	7.8±1.9 ^a	38.8±7.5 ^b	16.8±1.1 ^a	47.7±0.3 ^b
m-Xylene	1,142	48.2±2.5 ^{ab}	31.5±5.7 ^a	59.1±13.9 ^b	37.4±10.6 ^{ab}
o-Xylene	1,187	24.5±0.1 ^a	117.3±22.6 ^c	67.6±6.8 ^b	142.3±33.0 ^c
1,3,5-Trimethylbenzene	1,220	2.8±1.1 ^a	24.01±2.5 ^b	42.9±5.3 ^c	73.5±2.2 ^d
Styrene	1,257	4.4±0.5 ^a	7.0±0.4 ^b	4.1±0.4 ^a	3.5±0.2 ^a
1,2,4-Trimethylbenzene	1,280	11.0±0.6 ^b	7.8±0.9 ^a	9.9±1.5 ^a	13.1±0.9 ^c
Methoxybenzene	1,345	12.5±1.5 ^b	13.9±1.5 ^b	12.5±2.7 ^b	5.6±0.8 ^a
m-Dichlorobenzene	1,415	2.4±0.6 ^a	2.0±0.2 ^a	3.0±0.3 ^a	3.0±0.7 ^a
Naphthalene	1,734	2.1±0.9 ^a	3.6±1.7 ^{ab}	5.0±1.8 ^b	5.9±1.2 ^b
Phenol	2,006	4.7±0.2 ^b	3.0±0.3 ^a	4.8±0.6 ^b	4.2±0.7 ^b
N-Containing compounds (5)					
2,5-Dimethylpyrazine	1,322	47.6	97.4	100.2	324.2
2-Ethyl-5-methylpyrazine	1,390	3.1±0.6 ^a	6.8±1.4 ^a	34.8±7.4 ^b	79.9±1.7 ^c
Trimethylpyrazine	1,403	19.7±3.7 ^a	69.9±5.8 ^b	23.6±14.1 ^a	200.8±28.5 ^c
2-Methyl-5-isopropylpyrazine	1,409	6.9±1.4 ^a	9.3±3.1 ^a	15.9±11.7 ^a	5.4±2.3 ^a
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	1,443	3.5±1.5 ^a	6.4±0.7 ^a	21.5±5.1 ^b	28.8±0.5 ^b
Alcohols (2)					
2-Ethylhexanol	1,485	22.8	48.2	20.7	15.7
Benzenemethanol	1,866	14.5±2.0 ^{ab}	23.5±2.9 ^c	12.2±1.4 ^a	9.4±1.0 ^a
S-Containing compounds (2)					
Dimethyl disulfide	1,073	8.2±0.7 ^{ab}	24.8±1.0 ^c	8.5±0.5 ^{ab}	6.3±0.8 ^a
Dimethyl trisulfide	1,382	169.9	334.9	155.8	1,637.1
Aldehydes (2)					
Benzaldehyde	1,527	24.4±3.0 ^a	18.5±2.9 ^a	25.8±3.7 ^a	24.1±5.3 ^a
Phenylacetaldehyde	1,632	137.7±19.8 ^a	316.4±0.8 ^b	130.0±35.7 ^a	1,613.0±8.3 ^c
Miscellaneous compounds (7)					
Trimethylamine	<1,000	557.8	637.18	437.3	115.1
Decane	1,000	552.8±54.7 ^c	628.7±96.5 ^c	422.7±31.7 ^b	104.2±0.9 ^a
Dodecane	1,197	5.0±1.5 ^a	8.5±1.0 ^a	14.6±9.6 ^a	10.8±1.1 ^a
Tridecane	1,291	137.8	463.74	833.86	834.49
(Z)-3-Hexenyl acetate	1,315	92.1±1.7 ^a	391.9±0.8 ^b	753.1±161.8 ^c	764.6±6.7 ^c
2,3-Dihydrobenzofuran	1,590	4.4±0.5 ^a	16.0±1.6 ^c	4.0±0.3 ^a	8.3±0.4 ^b
Phenylethanone	1,638	14.7±1.4 ^b	4.7±2.4 ^a	8.6±2.2 ^{ab}	23.0±0.1 ^c
		3.2±0.9 ^a	2.7±0.2 ^a	5.1±1.6 ^a	4.7±0.3 ^a
		2.4±0.6 ^a	6.8±1.1 ^{ab}	9.3±8.3 ^{ab}	17.8±0.2 ^b
		4.1±1.5 ^a	3.2±0.3 ^a	2.5±0.9 ^a	2.5±0.8 ^a
		16.9±1.1 ^a	38.5±2.1 ^b	51.3±3.6 ^b	13.7±1.5 ^a

¹⁾Concentration of each compound was calculated as a relative content to 2,4,6-trimethylpyridine (I.S., 13.65 µg) put in sample (factor=1).

²⁾Retention index on Supelcowax 10TM capillary column (60 µm length×0.25 mm I.D.×0.25 µm film thickness, Supelco Co., USA).

³⁾Mean value±S.D. (n=3).

⁴⁾Mean values having same superscript alphabet in each row are not significantly different (p<0.05) by Duncan's test.

적으로 필요하다고 생각된다.

사 사

본 연구는 2003년도 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업 (KRF-2003-041-F00049)에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Cha, Y.J., J.S. Ahn, E.J. Jeong, W.J. Cho, H.Y. Lee and H. Kim. 2005. Comparison of crab-like flavor components produced from snow crab cooker effluents by reaction flavor system. 2005. Abstract, Ann. Meet.

Jap. Soc. Sci. Fish., 281.
 Cha, Y.J. and H.H. Baek. 1995. Quantitative analysis of alkylpyrazine in snow crab cooker effluents. J. Kor. Soc. Food Nutr., 24, 454-458.
 Cha, Y.J., H.H. Baek and T.C.-Y. Hsieh. 1992. Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. J. Sci. Food Agric., 58, 239-248.
 Cha, Y.J. and K.R. Cadwallader. 1995. Volatile components in salt-fermented fish and shrimp pastes. J. Food Sci., 60, 19-24.
 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.

- Cha, Y.J., W.J. Cho, E.J. Jeong, H.Y. Lee and H. Kim. 2006. Volatile flavor compounds obtained from thermal processing in snow crab cooker effluents. 2006. Abstract, Ann. Meet. Institute Food Technol., 52.
- 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. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 29, 1050-1056.
- 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.
- Hayashi, T., H. Ishii and A. Shinohara. 1990. Novel model experiment of cooking flavor research on crab leg meat. Food Rev. Internat., 6, 521-536.
- Josephson, D.B. and R.C. Lindsay. 1986. Enzymic generation of volatile aroma compounds from fresh fish. In: Biogenesis of Aroma, Parliment T.H. and R. Croteau, eds. ACS Symposium series, No. 317, 201-219.
- Maga, J.A. and C.E. Sizer. 1973. Pyrazine in foods. A review. J. Agric. Food Chem., 21, 22-30.
- Matiella, J.E. and T.C.-Y. Hsieh. 1990. Analysis of crab meat volatile compounds. J. Food Sci., 55, 962-966.
- Shibamoto, T. and R.A. Bernhard. 1976. Effect of time, temperature and reaction ratio on pyrazine formation in model system. J. Agric. Food Chem., 24, 847-852.
- Tanchotikul, U. and T.C.-Y. Hsieh. 1989. Volatile flavor components from crayfish waste. J. Food Sci., 54, 1515-1520.
- Vercellotti, J.R., J.W. Kuan, A.M. Spanier and St. A.J. Angelo. 1989. Thermal generation of sulfur-containing flavor compounds in beef. In: Thermal Generation of Aromas, Parliment, T.H., R.J. McGorin and C.T. Ho, eds. ACS Symposium series, No. 409, 452-459.

2006년 10월 23일 접수
2006년 12월 16일 수리