

오만동이 된장찌개의 Aroma-active 화합물

정은정 · 조우진¹ · 차용준*

창원대학교 식품영양학과, ¹부산지방식품의약품안전청

Aroma-Active Compounds in *Omandungi (Styela plicata)-Doenjang* (Soybean Paste) Stew

Eun-Jeong JEONG, Woo-Jin CHO¹ and Yong-Jun CHA*

Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

¹Center for Food & Drug Analysis, Busan Regional Korea Food and Drug Administration, Busan 608-829, Korea

Volatile compounds in *Omangdungi (Styela plicata)-Doenjang* (soybean paste) stew were analyzed using solvent-assisted flavor evaporation/gas chromatography/mass-selective detection/olfactometry (SAFE/GC/MSD/O) and aroma extract dilution analysis (AEDA). The GC/O analysis detected 37 volatile compounds, of which 32 were positively identified, and included 9 aldehydes, 5 alcohols, 4 aromatic hydrocarbons, 4 ketones, 3 esters, 3 N-containing compounds, 2 acids, 1 S-containing compound, and 1 furan. Nine aroma-active odorants ($\log_3 FD \geq 3.0$) in the sample included six compounds derived from *Doenjang* (3-methyl(thio)propanal, tetramethylpyrazine, 4-vinyl-2-methoxyphenol, 2-acetylpyrrole, butyric acid, and 2-methoxyphenol) and three compounds from *Omangdungi* (2-acetyl-2-thiazoline, 9-decanol, and 6-decenol). Three compounds derived from *Omangdungi* (9-decanol, 6-decenol, and 6-nonanol) were thought to enhance the seafood-like flavor of *Omangdungi-Doenjang* stew.

Key words: *Omangdungi*, *Styela plicata*, *Doenjang*, Soybean paste stew, Aroma-active flavor, volatile compound

서 론

일반적으로 미더덕 (*Styela clava*)을 참미더덕이라 부르는 반면에, 흰명게 (*Styela plicata*)는 오만동이로 일반인에게 널리 알려져 있다. 이용 가공면에서 보면 미더덕은 껍질을 잘 먹지 않는 편이지만 오만동이는 독특한 맛과 향 뿐만 아니라, 껍질이 부드럽고 쫄깃하여 씹는 맛이 좋아 껍질째로 쪘이나 된장찌개의 재료로 널리 애용되고 있다.

오만동이에 관한 식품학적 연구로는 proline, alanine, glutamic acid, serine 등과 같은 유리아미노산과 핵산관련물질 (IMP), betaine, TMAO 및 총 creatinine 등이 주된 정미성분이며 (Lee et al., 1983), 오만동이 추출물의 항산화능 및 항암활성 등의 생리기능성 효과가 우수하다고 밝혀져 있으나 (Kim et al., 2005), 이용 가공면에서는 현재까지 단순 1차가공의 벼주를 벗어나지 못하고 있어 부가가치가 높은 제품을 제조하기 위한 가공기술이 시급하다고 생각된다.

한편 식품의 향기성분은 공통적으로 식품의 주요성분인 단백질, 탄수화물, 지방을 제 1차 전구체로 하며, 이를 세가지 성분의 부분 분해 산물인 아미노산, 웨티드, 당 및 지방산은 가열에 의해 다른 형태로 전환되어 중간 분해 산물인 제 2차 전구물질을 생성하기도 하고, 일련의 반응에 의해 향기성분을 형성하기도 한다 (Yoo, 2001). 그러므로 이러한 전구물질은 식품이 조리시 가열되는 과정에서 여러 요인에 의해 최종

화합물의 생성경로가 결정되어지며, 같은 양의 동일한 전구물질이 존재하더라도 적절히 조절할 수 있다면 원하는 향으로 생산하든가 또는 원치 않는 향을 다른 향기성분으로 형성할 수도 있다 (Yoo, 2001; Oh et al., 1992; Hwang et al., 1995).

특히 오만동이 된장찌개의 경우 해물이 가지고 있는 이취를 부원료인 된장의 첨가로 조리과정의 열유도 반응에 의해 상쇄시키기 때문이며, 동시에 이취와 같은 전구물질은 열처리과정에서 감칠맛 (savory aroma)나는 향미를 생성하므로, 이에 관련된 열유도 반응 요인을 밝혀낸다면 앞으로 감칠맛을 가지는 천연 해물향료를 생산하는데 유리한 기술을 축적할 수 있다고 본다.

따라서 본 연구에서는 오만동이 된장찌개에 지배적으로 관여하는 aroma-active 화합물을 구명함으로서 천연 해물향료를 생산하는데 기초 자료를 제시하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 시료로 사용한 오만동이 (*Styela plicata*)는 마산시 진동면 고현리에 소재한 미더덕 영어조합에서 구입한 후 즉시 수송하여 창원대학교 식품영양학과의 냉동고 (-26±3°C)에 냉동 후 보관하면서 실험에 사용하였으며, 된장 (H사제품, 한국)은 창원시에 소재한 대형 매장에서 구입하여 사용하였다.

오만동이 된장찌개는 예비실험을 통하여 대중적인 레시피

*Corresponding author: yjcha@changwon.ac.kr

에 준하여 조리하였다. 즉, 오만동이 : 된장 : 물 = 50:25:500의 비율 (w/w)로 100°C에서 10분간 조리하였다.

일반성분 분석

오만동이와 된장의 수분 정량은 AOAC 방법(1995)에 따라 수분은 상압 가열건조법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 전당의 경우 된장은 Betrand법, 오만동이는 Somogyi법을 변형하여 분석하였다.

SAFE (solvent assisted flavor evaporation)법에 의한 휘발성성분의 추출 및 GC/MSD분석

SAFE법은 Wu and Cadwallader (2002)의 방법에 따라 실험하였다. 즉 내부표준물질(cyclohexanone) 3 mL (141.09 µg)를 첨가한 후 dichloromethane (200 mL)으로 휘발성 성분을 포함한 유기물을 추출하였다. 추출한 시료는 round flask에 담아 3개의 cooling trap과 1개의 safety blank trap (-180°C 유지)과 연결하여, 진공(4×10^{-4} torr)에서 2시간 추출 후 분석 시료 용기인 round flask에서 2시간 동안 가열(항온수조 50°C)하여 추출한 다음, 질소 gas로 농축하여, GC/MSD (Gas Chromatography/Mass Selective Detector, HP 6890 GC/5973 mass selective detector, Hewlett-Packard Co., USA)로 분석하였다. Column은 Supelcowax 10™ capillary column (60 m length \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 µm film thickness)을 사용하였고, GC 및 MSD분석 조건은 Cha and Cadwallader (1998)의 방법에 따랐다.

휘발성 성분의 동정

각 화합물은 표준품과의 retention index (RI)로 동정하였으며, 잠정적인 동정은 standard MS library data base (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., USA)에 의하였다. 동정된 휘발성 화합물의 정량적 분석은 total ion chromatogram에서 나타난 내부표준물질(cyclohexanone)을 이용하여 시료 g당의 각 화합물의 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 계산하였다.

AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis) 및 GC/O (GC/Olfactometry) 분석

SAFE법으로 얻은 휘발성 물질 추출액을 dichrolomethane을 이용하여 1:3의 비율로 단계별로 희석(Flavor Dilution; FD)하였으며 희석비는 Log₂FD로 표시하였다. GC/O분석은 Varian series 3300 GC (Varian Instrument Group, USA)를 이용하였고 검출기로는 FID, column은 DB-WAX capillary column (30 m length \times 0.32 mm i.d. \times 0.25 µm film thickness, J&W Scientific Inc., USA)를 이용하여 Chung and Cadwallader (1994)의 방법에 따랐다. 그리고 column조건 및 기타 자세한 분석조건은 Cha et al. (1998)의 방법에 의하였다.

결과 및 고찰

오만동이와 된장의 일반성분

오만동이와 된장의 일반성분의 결과는 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 오만동이의 수분함량은 91.75%로 계절별에 따른 미더덕의 일반성분(수분: 83.6-86.8%, 지방: 1.7-3.9%, 단백질: 6.8-8.5%, 회분: 2.6-3.1%) (Lee et al., 1995)에 비하여 높은 반면, 지방(0.3%), 단백질(4.5%), 회분(2.3%) 및 전당(0.8%)은 낮은 함량을 보여 오만동이의 서식지나 생식생활 등의 환경적인 요인에 따라 다소 차이를 나타내는 것으로 판단되었다.

한편, 된장의 수분함량은 50.7%, 지방 2.3%, 단백질 15.0%, 전당 17.7 및 회분 12.6%였다.

AEDA (aroma extract dilution analysis)/GC/O (olfactometry)에 의한 aroma-active 화합물의 구명

오만동이 된장찌개를 시료로 AEDA/GC/O분석을 한 결과 총 37개의 화합물이 검출되었고, 이중 32개의 화합물이 MS (mass spectrum), RI 및 표준품과의 냄새확인에 의하여 동정되었다 (Table 2). 그리고 AEDA분석을 통하여 검출된 flavor dilution (FD)은 Fig. 1 및 Table 2에 나타내었다.

동정된 화합물은 알데히드류(9) 및 케톤류(4)를 포함한 카르보닐화합물이 13종으로 가장 많았고, 알콜류(5), 방향족화합물류(4), 에스테르류(3), 함질소화합물류(3), 산류(2)와 함황화합물 및 퓨란이 각각 1종이었다. 이는 오만동이 된장찌개의 휘발성화합물을 분석한 결과 (Jeong et al., 2008)와 비교하여 볼 때 단지 GC/MSD의 정량적 분석치와 실제로 냄새성분을 맡는 것과는 매우 큰 차가 있음을 알 수 있었다.

오만동이 된장찌개에서 가장 강한 강도(FD=4.5)에서 검출된 화합물은 3-(methylthio)propanal (양조간장 또는 구운감자향, 역치: 0.2 ng/g)과 2-acethyl-2-thiazoline (고소하고 팜콘향, 역치: 0.02 ng/L in air)의 2종이었다. 이러한 화합물은 역치가 매우 낮아 소량만 존재하여도 그 식품의 특징적인 향기성분에 기여하는데, 일반적으로 아미노산의 Strecker degradation반응 및 가열반응을 통하여 생성되는 것으로 알려져 있다 (Morton et al., 1990). 특히 3-(methylthio)propanal은 methionine의 Maillard reaction을 통해 형성된다고 알려져 있다 (Collin et al., 1993). 따라서 전보 (Jeong et al., 2008)의 결과와 비교하여 볼 때, 3-(methylthio)propanal은 된장의 가열반응으로부터 유도되었으며, 특히 2-acethyl-2-thiazoline이 오만동이 국에서만 검출된 점 (Jeong et al., 2008)으로 보아 오만동이 된장찌개에서의 이들 화합물의 역할은 오만동이와 된장 상호간의 열반응으로부터 조화를 이룬 것으로 생각된다.

Table 1. Proximate composition of *Omangdungi* (*Styela plicata*) and *Doenjang* (soybean paste)

Sample	Moisture	Crude lipid	Crude protein	Total sugar	Ash	(g/100 g)
<i>Omangdungi</i>	91.75 (± 0.03) ¹⁾	0.30 (± 0.06)	4.49 (± 0.01)	0.83 (± 0.28)	2.32 (± 0.06)	
<i>Doenjang</i>	50.67 (± 0.06)	2.31 (± 0.03)	14.99 (± 0.02)	17.70 (± 0.20)	12.56 (± 0.04)	

¹⁾Mean value (\pm S.D.) (n=3).

Table 2. Aroma-active compounds in *Omandungi* (*Styela plicata*)-Doenjang (soybean paste) stew by AEDA analysis

No.	Compound	RI/RT ¹⁾	Identification	average Log ₃ (FD factor) ²⁾	Odor description
1	Butanal	(2.97 min)	RI, Odor	1.0	chocolate
2	3-Methylbutanal	(3.77 min)	RI, Odor	2.0	dark chocolate
3	2,3-Butanedione	(4.31 min)	RI, Odor	1.5	butter, rancid, sour
4	Unknown	1029		1.5	metallic, pungent
5	Ethyl 2-methylbutanoate	1053	MS, RI, Odor	1.0	fruit, sweet, koji
6	Ethyl isovalerate	1071	MS, RI, Odor	1.0	sweet, floral
7	Hexanal	1096	MS, RI, Odor	1.0	green, cut-grass
8	3-Penten-2-one	1138	MS, RI, Odor	2.5	burned paper, sulfurous, red wine
9	Unknown	1177	MS, RI, Odor	1.0	fungi, sulfurous
10	2-Pentylfuran	1217		1.5	metallic, green, fatty
11	Ethyl hexanoate	1233	MS, RI, Odor	1.0	Omandungi, seawater, fruit
12	Styrene	1273	MS, RI	1.0	Omandungi, seawater
13	3-Hydroxy-2-butanone	1289	MS, RI, Odor	1.0	fatty, sour
14	2,5-Dimethylpyrazine	1303	MS, RI, Odor	1.0	grainy, nutty
15	(E)-2-Heptenal	1340	MS, RI, Odor	2.0	pungent, green onion, spicy
16	1-Octen-3-ol	1389	MS, Odor	2.5	earthy, mushroom
17	3-(Methylthio)propanal	1445	MS, RI, Odor	4.5	soy sauce, baked potato
18	Furfural	1452	MS, RI, Odor	1.0	nutty, baked bread
19	(E,E)-2,4-Heptadienal	1468	MS, RI, Odor	1.0	nutty, traditional soy sauce, grainy
20	Tetramethylpyrazine	1484	MS, RI, Odor	4.0	nutty, roasted soybean paste
21	Benzaldehyde	1537	MS, RI, Odor	2.0	nutty, sweet, burnt
22	5-Methylfurfural	1567	MS, RI, Odor	1.0	sweet, sugar candy
23	Unknown	1581		0.5	salty, sea water
24	6-Nonenol	1615	MS, Odor	2.5	Omandungi
25	Unknown	1643		1.0	floral, fresh, green
26	Butyric acid	1659	MS, RI, Odor	3.0	salty, indole, traditional soybean paste
27	Pentanoic acid	1694	MS, RI, Odor	1.5	salty, stale, sweat, indole
28	2-Acetyl-2-thiazoline	1774	MS, RI, Odor	4.5	nutty, popcorn
29	9-Decanol	1804	MS, RI	4.0	Omandungi
30	6-Decenol	1822	MS, RI	3.0	Omandungi
31	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	1836	MS, RI	1.0	sweet, sugar candy
32	2-Methoxyphenol	1861	MS, RI, Odor	3.0	hospital
33	Benzenethanol	1910	MS, RI, Odor	2.0	sweet, floral
34	Maltol	2018	MS, Odor	2.5	sweet, sugar candy
35	2-Acetylpyrrole	2048	MS, Odor	3.5	burnt sugar, sugar candy
36	Unknown	2201		1.0	sugar cane, fresh, sweet
37	4-Vinyl-2-methoxyphenol	2241	MS, RI, Odor	4.0	bitter, Chinese medicine

¹⁾RI, retention index; RT, retention time. Numbers in parentheses represent average retention times.

²⁾The average FD factor (N) of each compound was estimated by the equation 3N.

다음으로 FD=3.5~4.0에서는 tetramethylpyrazine (nutty, roasted soybean paste 향), 9-decanol (오만등이 향), 4-vinyl-2-methoxyphenol (bitter, Chinese medicine 향)과 2-acetylpyrrole (burnt sugar, sugar candy 향) 등 총 4종의 화합물이 동정되었다. 오만등이의 특징적인 냄새성분인 9-decanol을 제외한 나머지 3개의 화합물은 된장 제조시 사용된 콩, 밀쌀 및 소백분과 같은 재료로부터 당화, 살균공정을 거치는 동안 형성된 것으로 보여지며, 2-acetylpyrrole은 된장 및 오만등이의 당 및 아미노산류가 열유도반응을 통한 상승효과에 의해 형성된 것으로 추정된다. 따라서 오만등이 유래 일콜류가 가열반응을 통하여 생성된 reaction flavor 물질과 조화를 이루어 오만등이 된장찌개의 주된 향기성분으로의 역할을 하는 것으로 사료되었다.

FD=2.5~3.0에서는 butyric acid (전통적인 된장냄새, indole 향), 6-decenol (오만등이 향), 2-methoxyphenol (병원 냄새), maltol (달콤한 향, 솜사탕 향), 6-nonanol (오만등이 향),

3-penten-2-one (sulfurous, red wine 향) 및 1-octen-3-ol (흙냄새, 버섯 향) 등 7종의 화합물이 동정되었다. 전보 (Jeong et al., 2008)에서는 butyric acid는 된장에서 많이 검출되었으나 가열한 된장국에서는 그 함량이 많이 감소하였다고 하였으며, 된장의 달콤한 향미에 관여하는 maltol도 같은 경향을 보였다고 하였다. 이를 된장에서 유래된 산 또는 방향족화합물 (2-methoxyphenol)과 오만등이 유래 일콜류 (6-decenol, 6-nonanol)가 가열과정에서 일부가 Maillard reaction을 통하여, 오만등이 유래 해물향이 가미된 구수한 된장찌개의 향기 성분 발현에 기여하는 것으로 생각되었다.

FD=1.5~2에서는 미동정된 화합물 (RI=1029) 1개를 포함하여 총 8개의 화합물 (3-methylbutanal, 2,3-butanedione, 2-pentylfuran, (E)-2-heptenal, benzaldehyde, pentanoic acid, benzenethanol)이 동정되었다. 이중 카르보닐류는 지방산화에 의해 생성된 물질로 알려졌는데 (Cha et al., 2006; Karahadian

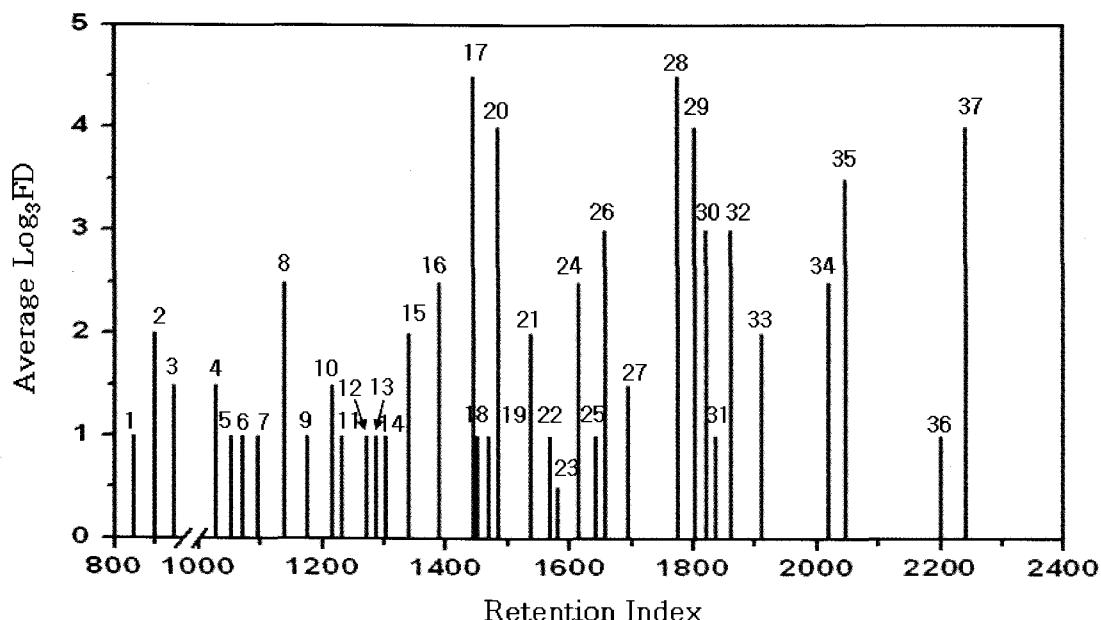


Fig. 1. Flavor dilution (FD) chromatograms of aroma-active compounds in *Omandungi* (*Styela plicata*)-*Doenjang* (Soybean paste) stew by AEDA analysis.

and Lindsay, 1989), 이들 물질은 가열된 오만동이된장찌개의 향기생성의 전구물질로 작용한 것으로 추정된다. 즉 된장발효 과정으로부터 생성된 유리아미노산과 당으로부터 유리된 저분자당 및 일부의 핵산관련물질로부터 유리된 환원당물질이 오만동이로부터 유리된 유리아미노산 등과 함께 가열반응을 통하여 불쾌한 화합물은 휘발 및 소실되고 동시에 reaction flavor 물질은 생성되어 오만동이된장찌개의 주된 향기성분에 직접적으로 관여하는 것으로 생각되었다 (Jeong et al., 2008).

사 사

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업(과제번호 F00055)의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- AOAC. 1995. Official Methods of Analysis. 16th ed., Association of Official analytical Chemists, Washington. DC., USA, 69-74.
- Cha, Y.J. and K.R. Cadwallader. 1998. Aroma-active compounds in skipjack tuna sauce. J. Agric. Food Chem., 46, 1123-1128.
- Cha, Y.J., W.J. Cho and E.J. Jeong. 2006. Comparison of volatile flavor compounds in meat of the blue crab using V-SDE and SPME methods. J. Kor. Fish. Soc., 39, 441-446.
- Cha, Y.J., H. Kim, S.M. Jang and Y.J. Yoo. 1998. Identification of aroma-active components in salt-fermented big-eyed herring on the market. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 27, 1053-1058.
- Chung, H.Y. and K.R. Cadwallader. 1994. Aroma extract dilution analysis of cooked blue crab meat volatiles. J. Agric. Food Chem., 42, 2867-2870.
- Collin, S., K. Osman, S. Delambre, A.T. El-Zayat and J.P. Dufour. 1993. Investigation of volatile flavor compounds in fresh and ripened domiati cheeses. J. Agric. Food Chem., 41, 1659-1663.
- Hwang, H.I., T.G. Hartman and C.T. Ho. 1995. Relative reactivities of amino acids in pyrazine formation. J. Agric. Food Chem., 43, 179-184.
- Jeong, E.J., W.J. Cho and Y.J. Cha. 2008. Volatile flavor compounds in *Omandungi* (*Styela plicata*)-*Doenjang* (soybean paste) soups by cooking. J. Life Sci., 18, in reviewing
- Karahadian, C. and R.C. Lindsay. 1989. Role of oxidation in the formation and stability of fish flavors. In: Flavor Chemistry: Trend and Developments. Teranishi, R., R.G. Butterly and F. Shahidi, eds. ACS Symposium series No. 388, 60-75.
- Kim, J.J., S.J. Kim, S.H. Kim, H.R. Park and S.C. Lee. 2005. Antioxidant and anticancer activities of extracts from *Styela plicata*. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 34, 937-941.
- Lee, E.H., S.K. Chung, J.K. Jeon, Y.J. Cha and S.Y. Chung. 1983. A study on the taste compounds of an ascidian, *Styela plicata*. Korean J. Food Sci. Technol., 15, 1-5.

- Lee, K.H., C.S. Park, B.I. Hong, B.C. Jung, H.S. Cho and Y.G. Jae. 1995. Seasonal variations of nutrients in warty Sea Squirt (*Styela clava*). J. Kor. Soc. Food Nutr., 24, 268-273.
- Morton, I.D., P. Akroyd and C.G. May. 1990. Flavoring substances. U.S. Pat. 2,934,437, April 26.
- Oh, Y.C., T.G. Hartman and C.T. Ho. 1992. Volatile compounds generated from the Maillard reaction of pro-gly, gly-pro, and a mixture of glycine and proline with glucose. J. Agric. Food Chem., 40, 1878-1880.
- Wu, Y.F.G. and K.R. Cadwallader. 2002. Characterization of the aroma of a meatlike process flavoring from soybean-based enzyme-hydrolyzed vegetable protein. J. Agric. Food Chem., 50, 2900-2907.
- Yoo, S.S. 2001. Reaction flavor technique for generation of food flavor. Food Industry Nutr., 6, 27-32.

2008년 9월 13일 접수
2008년 11월 28일 수리