ISSN : 1225-9918
Journal of Life Science 2010 Vol. 20. No. 12. 1829~1837 DOI : 10.5352/JLS.2010.20.12.1829

Flavor Modification of Mideoduck (*Styela clava*) Drips by Maillard Reaction

Seok-Joong Kang[1], Sung-Ju Jung[2], Yeung Joon Choi and Byeong-Dae Choi*

Deartment of Seafood Science and Technology/Institutue of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea
[1]Deartment of Marine Life Science, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea
[2]Department of Aqualife Medicine, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea

Received August 25, 2010 / Accepted November 3, 2010

Mideoduck drips were mixed with amino acids (Met, Tau, Gly, Ala, Thr, Cys), thiamine and sugars (Glucose, Ribose) for flavor modification and evaluation using the Maillard reaction. To mask the seafood flavor, onions, spring onions, garlic, ginger, citric orange and green tea were mixed with Mideoduck drips at 160°C for 2.5 hr in a stainless still reaction bomb. The glucose/thiamine model reaction system was estimated to be lower than the ribose/thiamine model system, and an extreme case is the ribose/Met model system. Mixed system of glucose, ribose and taurine containing sulfur compounds showed fair results. Among the Mideoduck drips mixed with sugars and amino groups, only thiamine model systems were estimated to be normal. The flavor composition of Mideoduck drips/sugars model system, and long chain fatty acids were composed of 31.32~62.71% total flavor content. The 1,2-benzenedicarboxylic acid dibutylester contents made up more than 20% of the model system in groups A, B and C. From the model system in this study, drip/glucose, drip/ribose, drip/glucose/citric orange, and drip/glucose/glycine/cystine groups showed most intense good flavor.

Key words : Mideoduck drip, Maillard reaction, amino acids, sugars

서 론

우리나라의 생활수준이 향상되고, 식품의 안전성과 기호·영양적인 면에 대한 소비자들의 인식이 높아짐에 따라 조리식품의 고유한 맛을 향상시키고 가공식품 자체의 자연적인 맛을 충족시키기 위한 천연 풍미소재의 이용은 날로 높아지고 있다. 이러한 천연 풍미소재는 서구에서 보편화된 쇠고기 가수분해물(beef extracts)에서 그 원류를 찾을 수 있으나, 원료의 다양성, 독특한 풍미 및 영양성분이 많이 함유되어 있는 어패류가 천연 풍미소재의 원료로서 널리 이용되고 있다[3,8,12].

게, 새우, 오징어 및 조개와 같은 수산물은 다른 어류와 달리 특유의 맛과 냄새를 지니고 있는데, 이 맛과 냄새는 대부분의 경우 기호적인 면에서 환영을 받아왔고 오래 전부터 수산가공 이용에 있어서 흥미를 끌어온 기능성 성분들이었다[6,10,20, 23]. 수산식품의 풍미성분에 관한 연구는 주로 맛을 나타내는 물질에 집중되어 왔다. 그러나 1970년 초반에 와서 기체크로마토그라피(GC) 및 질량분석기(GC/MS) 등의 분석기기가 발달되면서 향미성분에 대한 관심이 고조되기 시작하였다. 수산식품의 특징적인 것은 신선할 때의 자체 냄새와 요리하였을 때의 냄새는 서로 다르다는 것이다. 신선할 때의 냄새는 소비자가 느끼는 냄새이므로 매우 중요한 요소가 되며, 특히 신선한 어류와 패류의 냄새는 지질성분에 관여하는 lipoxygenase 기원의 냄새가 큰 영향을 미친다고 하였다[13]. 그러나 생태환경에 따라 생성되는 아민, 특히 trimethylamines는 신선한 수산식품의 냄새에 미치는 영향이 큰 물질이기도 하다[8].

비효소적 갈변반응을 Maillard반응이라고 하며 색소형성 및 풍미의 변화에 큰 역할을 한다. 이 반응의 특징은 aldehyde류, ketone류와 amine을 함유한 환원당류와 peptide류 및 단백질류가 서로 반응하는 것이다[15]. 이 반응을 통하여 식품의 가치를 증진시키고, 커피 및 초코렛 향과 같은 기호성을 증진시킨다[9]. 미더덕 체액의 냄새는 평가결과 바람직하지 못한 것으로 나타났다. 미더덕 체액에는 다량의 아미노산 및 단백질 분해물질이 포함되어 있으나[17], 당의 함량이 낮아 가열하더라도 갈변반응과 Maillard반응이 일어나지 않는다. 따라서 본 연구에서는 체액에 일정량의 당을 첨가하고 고온에서 반응시켜 바람직한 풍미를 나타내는 조건을 찾고 반응물을 이용하여 조미료 등의 조제에 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

미더덕 체액을 활용한 풍미개선 물질의 개발

최적 풍미개선 물질을 만들기 위한 반응조건을 설정하기 위하여 체액을 Brix 10.0으로 농축한 다음, 0.1 M의 glucose, ribose 및 fructose 100 ml와 0.05 M의 thiamine, methionine, taurine, glycine, alanine, threonine 및 cystine을 혼합하고 0.1 N NaOH로 pH 7.0~7.2로 조절하여 반응조(stainless steel, 300 ml)에 넣어 온도 160°C에서 2.5 hr 반응시켜 미더덕 체액 풍미개선 물질을 제조하였다(Table 1).

*Corresponding author
Tel : +82-55-640-3173, Fax : +82-55-648-2038
E-mail : bdchoi@gnu.ac.kr

미더덕 향기물질의 추출 및 농축

제조된 풍미개선 물질을 500 ml 비이커에 취한 다음 여기에 methylene dichloride 50 ml를 넣은 후 약 12시간 동안 미더덕 향기성분을 추출하였다. 추출된 향기성분은 Kurdena-Danishi 농축기(Cole-Parmer Co., Vernon Hills, IL, USA)를 사용하여 40°C 이하에서 용매를 날려 보내고 1 ml가 될 때까지 농축하였다.

향기물질의 패널평가

미더덕 향기에 익숙하게 훈련된 7인의 panel을 구성하여 시료의 맛과 향 등 종합적 기호도 평가(overall acceptance) 등에 대하여 5단계 평점법(+++++, 아주 좋음; ++++, 좋음; +++, 보통; ++, 싫음; +, 아주 싫음)으로 평가하고, 그 결과를 평균값으로 나타내었다.

향료물질의 GC 및 GC-MSD분석

향기물질의 조성은 capillary column (Omegawax-320, 30 m×0.32 mm i.d., 0.25 μm thickness, Supelco, St. Louis. MO, USA)과 FID를 부착한 GC (Shimadzu 17A, Kyoto, Japan)로 분석하였다. 분석조건은 column 온도를 최초 5분간은 60°C로 유지하다가 3°C/min로 240°C까지 승온한 다음 40분간 유지하였다. Injector 250°C, detector 260°C, carrier gas (He)는 1

Table 1. Flavor characteristics of sugar-amino acid-Mideoduck drip solutions after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr

Reaction conditions*	Sensory test
0.1 M Glu 100 ml	++++
0.1 M Rib 100 ml	++++
0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml	+++
0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml	++++
0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	+++
0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	+
0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Tau 100 ml	+++
0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Tau 100 ml	+++
0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Gly 100 ml	++
0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Fru 100 ml	++
0.1 M Glu 100 ml + MSG 10 g	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml	+++++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml	+++++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Tau 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Tau 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml + 0.05 M Thi 100 ml + 0.05 M Met 100 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + onion 10 g	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + garlic 10 g	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml + onion 10 g	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml + garlic 10 g	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + ctirc orange 10 g	+++++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + ginger 10 g	++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + green tea 10 g	+++++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + spring onion 10 g	++++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 50 ml + 0.1 M Gly 50 ml + 0.1 M Tau 50 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 50 ml + 0.1 M Thr 50 ml + 0.1 M Tau 50 ml	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 50 ml + 0.1 M Ala 50 ml + 0.1 M Tau 50 ml	++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 50 ml + 0.1 M Gly 50 ml + 0.1 M Cys 50 ml	+++++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 50 ml + 0.1 M Thr 50 ml + 0.1 M Cys 50 ml	+++
Drip 100 ml + 0.1 M Glu 50 ml + 0.1 M Ala 50 ml + 0.1 M Cys 50 ml	++

*Glu; glucose, Rib; ribose, Fru; fructose, Thi; thiamine, Met; methionine, Tau; taurine, Gly; glycine, Ala; alanine, Thr; threonine, Cys; cystine. Symbols mean odor of intensity: + very poor, ++ poor, +++ fair, ++++ good, +++++ excellent.

ml/min로 유지하였고, split ratio는 50:1로 하였다. 질량분석은 JEOL GC/MSD (JMS-GC MATEⅡ, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)로 분석하였다. Column은 DB-Wax™ capillary column (60 m length × 0.25 mm I.D × 0.25 μm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였다. GC/MSD 분석조건은 GC와 같은 조건으로 하였고, EI mode로 행하였다. 각 화합물의 잠정적인 동정은 standard MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., USA)에 의하였다.

향기성분의 동정 및 정량

GC profile에 나타난 각 향기성분의 peak에 해당하는 휘발성 화합물의 linear retention indices를 결정하기 위하여 탄화수소 (*n*-paraffins, C_5-C_{25}, Alltech Associates Inc., Bannockbum, IL, USA)를 표준물질로 사용하였고, 시료의 향기성분을 분석할 때와 동일한 조건으로 GC에 주입하여 C5-C25의 표준 머무름 시간을 구하였다. 각 휘발성 화합물에 대한 잠정적인 동정은 retention index 및 standard MS library data (Wiely 275K, Hewlett-Packard Co., USA)에 의하였다.

결과 및 고찰

최적조건 설정을 위한 반응모델

미더덕 조미료를 조제하기 위한 반응조건을 설정하기 위하여 미더덕 가공 시 회수되는 체액을 Brix 10.0으로 농축한 다음, 여러 종류의 당과 아미노산, 양파, 녹차, 생강 등과 혼합하여 여러 조건의 온도에서 실시하여 가장 높은 평가를 얻은 160°C에서 2시간 30분 동안 stainless steel 반응조에서 반응시켜 얻어진 반응액에 대하여 7인의 panel이 평가하도록 하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Maillard 반응의 기본이 되는 당과 아미노산을 결정하기 위하여 미더덕 체액, 6탄당인 glucose와 5탄당인 ribose를 기본으로 하여, thiamine과 아미노산으로는 methionine, taurine, glycine, alanine, threonine 및 cystine 등을 사용하였고, 실용적인 방안을 강구하기 위하여 식용하는 양파, 마늘, 감귤, 생강, 녹차, 파 등을 첨가하여 반응액을 만들었다. Ribose와 thiamine 구가 패널로부터 가장 높은 평가를 받았고, 이어서 glucose와 thiamine 구가, ribose와 methionine 구는 아주 나쁜 풍미를 형성하는 것으로 나타났다. 함황화합물인 taurine을 첨가한 glucose 및 ribose구는 보통의 평가로 나타났고, 체액에 당과 아미노산을 첨가한 경우도 thiamine 구만 보통으로 평가되었으나 나머지 아미노산의 경우 싫어하는 것으로 나타났다. 환원당과 아미노산 간에는 비효소적 갈변반응인 Maillard 반응이 일어나기 쉬운데 이 반응은 식품의 색깔뿐만 아니라 맛이나 향과 같은 관능적 요소에도 영향을 주기도 하나, lysine과 같은 필수 아미노산의 파괴 등 영양가의 손실을 일으키는 것으로도 알려져 있다[1].

Ribose와 glucose를 160°C에서 2.5시간 가열한 결과 특이한 차이를 나타내지 않았고, 체액에 양파, 마늘, 파 첨가는 보통으로, 감귤, 녹차 첨가는 매우 좋은 결과를 보여 주었다. 그리고 체액과 glucose, glycine, cystine 구가 가장 좋은 평가를 보여주어 이들 5개에 대하여 향기성분의 분석을 실시하였다(Table 2). Song 등[22]은 glucose와 glycine 혼합계의 Maillard반응에 대하여 농도, pH 및 온도가 반응에 미치는 영향을 조사한 결과 Maillard 반응이 일어나는 과정에 반응물의 pH및 온도가 큰 영향을 미치는 것으로 구명하였고, Lee and Han [16]은 fructose와 glycine의 모델반응에서 일어나는 색의 변화와 당과 아미노산의 정량적 변화가 바람직한 풍미 형성에 기여한다고 하여 본 실험결과와 유사한 결과를 나타내었다.

반응모델에서 얻어진 반응액의 향기성분

총 91개 성분을 분리·동정하였으며, hydrocarbon류 29종, aldehyde류 11종, alcohol류 8종, ketone류 7종, pyrazine류 2종, 함황화합물 5종, ester류 3종, acid류 13종, 기타 13종을 확인하였다(Table 3). A구에서는 5-methylfurfural 3.12%, 5-methyl-2(3H)-furanone 2.13%, 2-methoxy-3-ethyl-pyrazine 3.15%로 생성되었고, ester 화합물인 1,2-bezenedicarboxylic acid dibutylester가 20.83%, (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid methylester가 6.41%였고, 그 외 tertadecanoic acid 1.71%를 비롯한 (Z)-octadecenoic acid 8.93% 등 장쇄지방산 및 이들 이성체가 전체 향기성분의 43.99%를 차지하였다. B구에서는 5-methylfurfural이 31.44%로 6탄당인 glucose보다는 5탄당인 ribose가 효과적이었고, 5-methyl-2(3H)-furanone 2.51%, 2-methoxy-3-ethylpyrazine 2.42%가 생성되었다. 그리고 ester 화합물인 1,2-bezenedicarboxylic acid dibutylester가 20.05%,

Table 2. Good flavor components by panel member of sugar-amino acid-Mideoduck drip solutions after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr

	Reaction conditions*	Sensory test
A	Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml	+++++
B	Drip 100 ml + 0.1 M Rib 100 ml	+++++
C	Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + citric orange 10 g	+++++
D	Drip 100 ml + 0.1 M Glu 100 ml + green tea 10 g	+++++
E	Drip 50 ml + 0.1 M Glu 50 ml + 0.1 M Gly 50 ml + 0.1 M Cys 50 ml	+++++

*Glu; glucose, Rib; ribose, Gly; glycine, Cys; cystine. Symbols mean odor of intensity: + very poor, ++ poor, +++ fair, ++++ good, +++++ excellent.

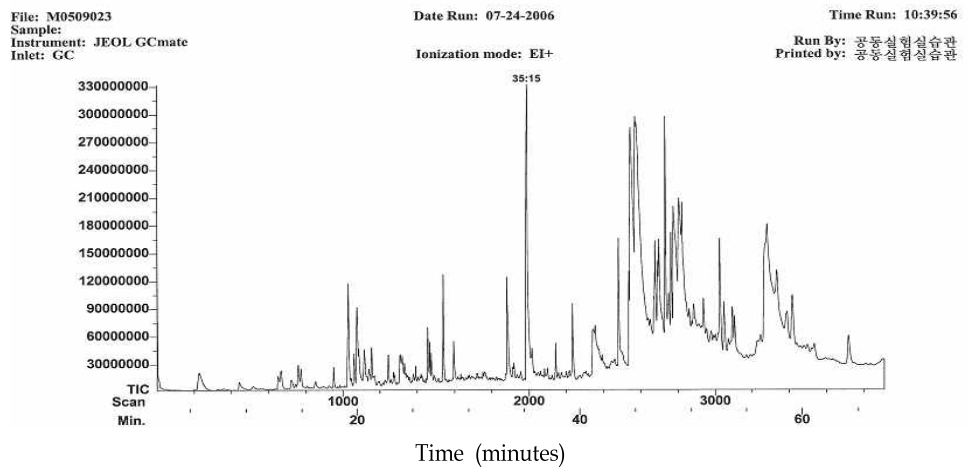

Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor from Mideoduck drip and glucose solutions after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr.

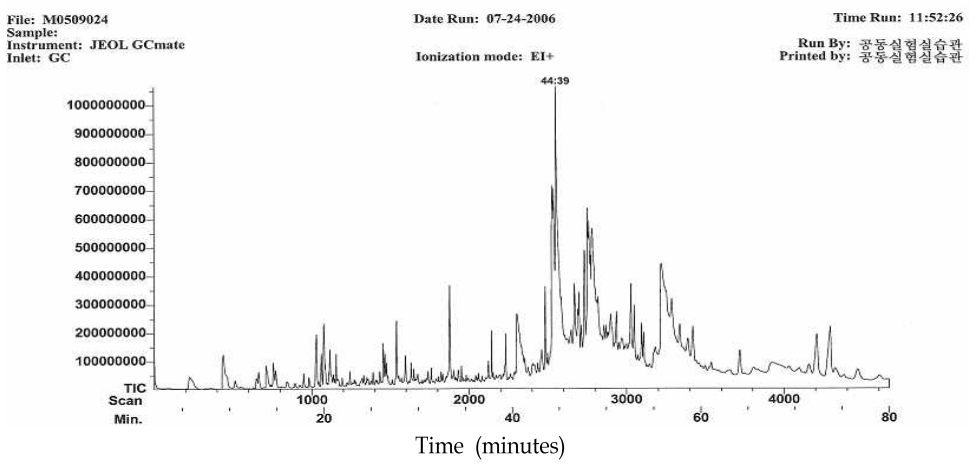

Fig. 2. Total ion chromatogram of volatile flavor from Mideoduck drip and ribose solutions after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr.

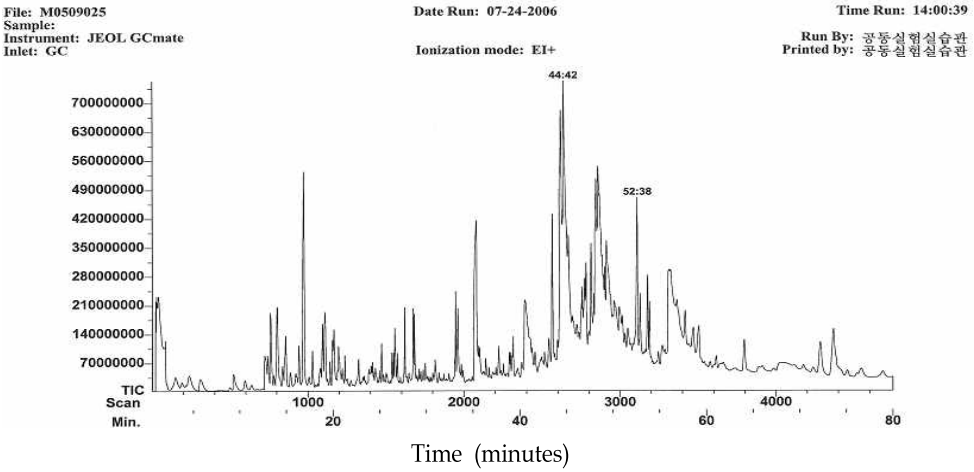

Fig. 3. Total ion chromatogram of volatile flavor from Mideoduck drip, glucose solutions and citric orange after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr.

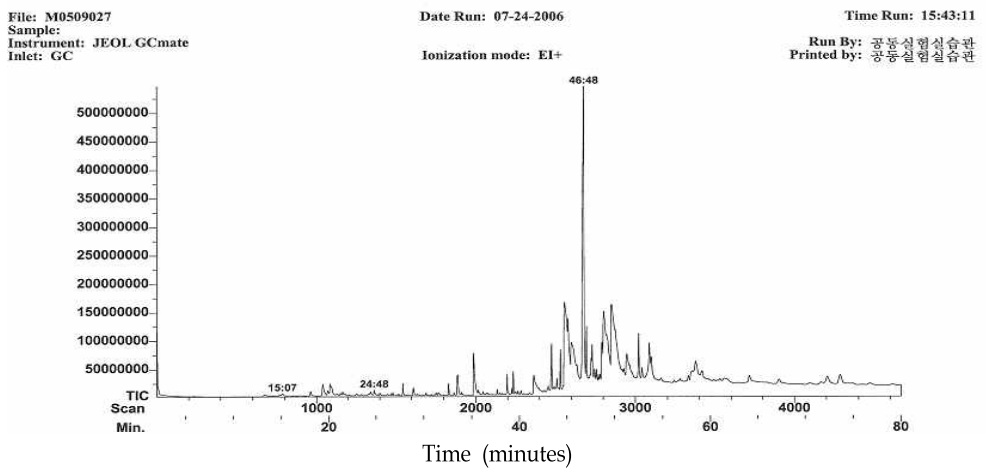

Fig. 4. Total ion chromatogram of volatile flavor from Mideoduck drip, glucose solutions and green tea after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr.

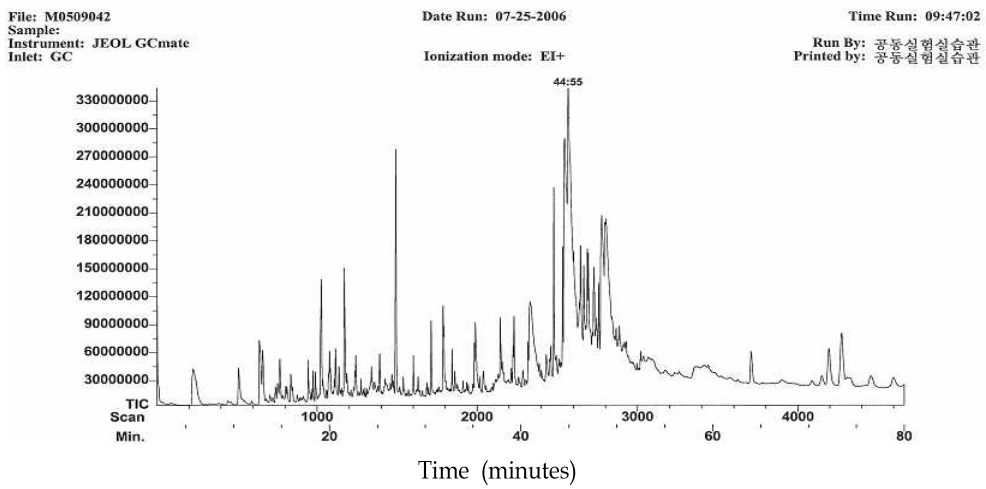

Fig. 5. Total ion chromatogram of volatile flavor from Mideoduck drip, glucose, glycine and cystine solutions after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr.

(Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid methylester가 7.06%로 이와 같은 체액-당 반응에서는 ester 화합물의 형성에 좋은 조건을 제공하는 것으로 나타났다. 그 외 tertadecanoic acid 1.12%를 비롯한 (Z)-octadecenoic acid 6.34% 등 장쇄지방산 및 이들 이성체가 전체 향기성분의 31.32%를 차지하였다.

Maillard 반응의 주 기질인 당과 아미노산은 반응과정 중 pyrazine, oxazoles, thiophenes, thiazoles 그리고 또 다른 heterocyclic sulfur 화합물 등과 같은 meat flavor에 기여하는 향기물질이 생성된다[19]. 따라서 amino 화합물과 carbonyl 화합물의 종류와 첨가비율, pH, 가열온도에 따른 Maillard 반응속도 연구[4], 그리고 반응영향인자에 대한 연구가 이루어졌다[21]. 높은 분자량의 지방산 ester류인 ethyl myristate, ethyl palmitate 및 ethyl oleate는 발효과정에 원 시료에서 유래된 지방효소에 의하여 생성된 유리 지방산이 ethanol과 ester화되어 생성되는 것으로 밝혔고[5], 또한 이들은 된장 가열 시 mild waxy와 같은 풍미를 발현하는데도 기여하는 것으로 보고되었다[11].

기본 반응구에 오렌지 껍질을 첨가하여 반응시킨 C구에서는 octenal 2.02%, 1,1,2,3-tetramethylyclohexane 3.88%로 hydrocarbon 화합물의 형성이 두드려졌고, ester 화합물인 1,2-bezenedicarboxylic acid dibutylester가 20.13%, (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid methylester가 2.82%로 A, B구와 비슷하였다. 그러나 tetradecanoic acid가 20.11%로 급격히 증가하여 오렌지에 함유된 유기산이 반응조건에 큰 영향을 미친 것으로 나타났고, (Z)-octadecenoic acid 2.42% 등 장쇄지방산 및 이들 이성체가 전체 향기성분의 44.38%를 차지하였다. D구에는 좀 다른 풍미성분을 형성시키기 위하여 녹차를 첨가하여 반응시켰다. 5-Methyl-2(3H)-furanone 3.97%, octenal

Table 3. Whole volatile compounds from Mideodeok extract and glucose solutions after Maillard reaction at 160°C for 2.5 hr (unit: area %)

RT (min)	Compounds name[1)]	A[2)]	B	C	D	E
9.25	2-Furfural	0.13	0.20	0.44	0.04	0.05
10.37	1-(2-Furanyl)ethanone	0.04	0.05	-	0.03	-
12.52	5-Methylfurfural	3.12	31.44	0.07	0.02	-
13.06	1-Octanol	0.09	0.06	0.02	0.12	-
14.06	2-Methoxy-6-methylpyrazine	0.08	0.08	0.01	0.04	-
14.25	1-Propenylcyclohexane	0.02	0.12	0.01	0.31	-
14.36	Benzeneacetaldehyde	0.03	0.15	0.04	0.42	0.02
14.40	(Z)-5-Octen-1-ol	1.31	0.12	-	1.33	0.20
14.52	2-Methyl-4-pentenal	0.08	0.23	-	0.21	-
14.55	5-Methyl-1-hexene	0.03	0.09	0.02	0.14	-
15.28	5-Methyl-2(3H)-furanone	2.13	2.51	0.02	3.97	0.20
15.36	2-Thiophenecarboxaldehyde	0.38	0.04	0.01	0.02	-
15.41	Octenal	1.03	2.93	2.02	1.08	0.03
15.56	2-Methoxy-3-ethylpyrazine	3.15	2.42	0.63	0.15	0.10
16.14	Nonanol	0.11	0.19	0.02	0.08	0.07
16.38	2-Formyl-5-methylthiophene	0.38	1.15	0.02	0.06	0.03
16.54	(E)-3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene	-	-	0.01	0.18	-
16.57	1-Butyl-1H-Pyrrole	0.10	0.12	0.44	0.28	-
17.24	2,6-Dimethyl-3-heptene	0.94	0.52	1.05	0.83	0.26
17.29	1,5-Dimethylcyclooctane	0.27	0.31	1.03	0.53	0.03
18.08	1-(3-Thienyl)ethanone	0,02	0.03	0.30	0.22	-
18.14	1,2,3,5-Tetramethylcyclohexane	0.16	0.19	0.10	0.25	-
18.25	5-Ethyl-4-methyl-2H-pyran-2-one	0.04	0.03	0.18	0.50	-
19.13	4,8-Dimethyl-1-nonanol	0.27	0.04	0.63	0.72	-
19.28	Butylcyclopentane	0.03	0.03	0.05	0.12	-
19.43	2,6-Dimethyl-1-heptene	0.05	0.03	0.04	0.29	0.02
19.59	1-Hexyl-3-methylcyclopentane	-	-	0.01	-	0.10
20.10	Cyclodecene	0.06	0.06	0.16	-	-
20.39	3-Nonyne	0.26	0.15	0.13	0.69	0.14
20.50	2-Ethyl-1,1-dimethylcyclopentane	0.16	0.04	0.40	0.36	0.01
21.02	1,1,2,3-Tetrametnylcyclohexane	0.11	0.02	3.88	0.16	-
21.20	1-Cyclohexyl-1-butyne	-	0.01	1.04	0.14	-
21.30	7-Methyl-3,4-octadiene	1.45	0.98	0.08	0.44	0.47
21.34	5-Methyl-3-octyne	1.03	0.98	0.11	0.41	0.65
21.48	Dihyrothienothiophene	1.92	2.04	0.44	2.18	-
21.51	Octadecane	1.05	0.87	1.03	0.16	-
21.57	1-Ethyl-2-methylcyclododecane	1.51	1.08	1.12	0.44	0.45
22.18	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	0.17	0.11	0.13	0.28	-
22.30	1,2-Benzisorhiazole-3(2H)-one	0.40	0.34	0.22	0.36	0.14
22.48	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol	1.10	0.83	0.84	0.18	0.41
23.10	3,5,5-Trimethyl-4-(3-oxo-1-butenyl)-2-cyclohexen-1-one	-	0.11	1.11	1.11	0.03
23.39	3-Methyl-2,6-dioxo-4-hexenoic acid	0.75	0.44	0.06	0.89	0.06
23.53	5-Methyl-1,3-benzenediol	0.70	0.40	0.41	0.58	0.05
24.04	5-Methyl-2-pyrazinylmethanol	0.05	0.16	0.13	0.39	0.15
24.35	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde	0.49	0.32	0.43	0.57	0.08
25.01	1-Methyl-4-(1-methylethyl)cyclohexene	0.35	0.22	0.42	0.33	-
25.13	(E)-2-Decen-1-ol	-	0.03	0.18	1.92	-
25.38	4-Ethyl-5-methylthiazole	0.05	0.02	0.32	0.32	-
25.57	3-Methyl-2-ethyl-1-phenyl-1-butene	0.03	0.02	0.05	0.37	0.02
26.21	5-Acetyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine	0.11	0.01	0.10	0.22	0.28
26.31	Cyclododecyne	0.07	0.02	0.04	0.19	0.02
26.40	7-Methyl-3,4-Octadiene	0.06	0.01	0.03	0.04	0.14

Table 3. (Continued)

RT (min)	Compounds name[1)]	A[2)]	B	C	D	E
27.29	1,13-Tetradecadiene	0.30	0.25	-	0.39	-
27.43	1,2-Propadienylcyclohexane	0.50	0.02	0.17	0.04	0.13
28.36	Tetradecanal	0.27	0.39	0.11	0.94	0.11
28.44	5-Methyl-2-(1-methylethyl)phenol	0.12	0.08	0.04	-	-
29.15	6-Methyl-3-pyridinol acetate	-	0.02	0.11	0.18	-
29.34	1-Furfuryl-2-formylpyrrole	-	0.10	0.06	0.31	-
29.57	1,12-Tridecadiene	0.39	0.43	0.39	0.57	0.04
30.09	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenz-aldehyde	0.23	0.20	0.19	0.16	0.06
30.34	4-(Propylthio)pyridine	0.06	0.08	0.15	4.68	0.15
31.04	1,13-Tetradecadiene	0.90	0.25	0.09	0.15	0.23
32.28	5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthalenamine	0.10	0.11	0.06	0.07	0.05
33.26	1,4,8-Dodecatriene	0.04	0.10	0.08	0.12	0.03
34.04	1-Hexadecene	0.03	0.05	0.08	0.12	0.01
34.36	5-Formyl-N-methylindoloin	0.04	0.02	0.11	0.52	0.13
35.43	1-Hydroxy-9H-carbazole	0.58	0.41	0.40	0.02	0.03
36.06	2-Acetylthiazole	0.65	0.43	0.06	1.10	0.30
36.24	1-Butyl-4-methoxybenzene	0.07	0.04	0.04	0.31	0.11
37.29	1-Methoxy-4-(2-propenyl)benzene	0.05	0.10	0.03	0.09	0.03
37.46	3-(2-Furanyl)-2-phenyl-2-propenal	-	0.08	0.07	0.07	-
37.49	2-Methylene-3-methylbenzothiazoline	-	0.04	0.04	0.11	-
38.52	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	0.04	0.11	0.16	0.07	0.03
39.01	2,7-Dimethylbenzo[b]thiophene	0.09	0.12	0.12	0.63	0.01
39.22	1,2-Bezenedicarboxylic acid dibutylester	20.83	20.05	20.13	1.38	2.81
40.42	2-Thienyl-3-thieny ketone	-	0.09	0.04	0.17	0.04
41.13	Tetradecanoic acid	1.71	1.12	20.11	0.29	2.01
42.18	Pentadecanoic acid	3.22	2.07	2.31	0.89	2.36
43.30	Hexadecanoic acid	3.39	2.04	2.13	0.22	5.45
44.24	9-Hexadecenoic acid	1.77	1.69	1.84	1.10	3.85
44.35	1-Octadecene	2.41	1.92	1.04	3.75	5.13
44.58	Heptadecanoic acid	2.39	2.14	2.13	6.69	5.64
46.19	9-Octadecenoic acid	5.53	3.76	3.88	3.76	3.79
46.42	Isomer	8.93	5.12	1.18	4.57	3.07
48.11	Octadecanoic acid	2.24	1.33	1.09	6.24	8.41
48.28	Isomer	5.53	3.73	2.14	30.31	4.27
49.09	(Z)-9-Octadecenoic acid	8.93	6.34	2.42	1.95	1.31
50.29	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	1.12	1.03	2.83	1.72	2.40
51.03	Isomer	0.94	0.95	1.28	1.22	1.21
52.37	(Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatrienoic acid methyl ester	2.41	3.75	1.76	3.54	29.26
53.45	Isomer	4.00	3.31	1.06	3.49	9.79

[1)]These compounds were tentatively identified by MS Library data (Wiley 275 K. Hewlett-Packard Co., USA).
[2)]The abbreviations were shown in Table 2.

1.08%, 2-acetylthiazole 1.10% 등 다른 구와는 다른 향기성분의 형성을 나타내었고, 특히 1,2-bezenedicarboxylic acid dibutylester가 1.38% 밖에 형성되지 않아 향기형성의 변화를 나타내었다. 그러나 octadecanoic acid가 30.01%로 나타나 오렌지 첨가구와는 전혀 다른 성상을 보였으며, tetradecanoic acid를 포함한 장쇄지방산의 함량이 62.71%로 높았고 panel 요원들의 평가도 우수하여 미더덕 체액을 활용한 조미료 개발의 가능성을 제시하였다.

쇠고기에서 대부분 발견되는 hydrocarbon류는 단독기질 반응액보다 lactose와 xylose 혼합 반응액에서 많은 양을 나타내었고, 삶은 고기 향의 형성에는 cystine에 lactose와 maltose를 혼합하여 가열한 반응액이 효과적이었다고 하였다[14]. 조리된 고기 냄새에는 thiophenes이 관여하였으며, 쇠고기 향의 형성에는 3-methyl thiophene과 2-thiophene carboxaldehyde 이외에 2-formyl 유도체도 존재하였고, 닭고기 향의 형성에는 이외에도 ketones류가 관여한다고 하였다[19]. Ketones 화합

물 중에는 2-heptanone이나 2-nonanone이 존재하였고, furan 화합물에서는 3-methylfuran과 2-pentylfuran이 주성분이었다. 특히 amadori 생성물의 deamination이나 dehydration에 의해 생성되는 2-furfural은 모든 반응액에 존재하였으며, 고기 향의 형성에 주성분은 아니지만 함황화합물과 함께 고기의 향 형성에 기여한다는 보고[7,18]처럼 함황화합물과 xylose와의 반응액에서 고기 향미 부여에 더욱 효과적이었다고 하여 본 실험에서와 같이 함황화합물이 미더덕 체액과의 반응결과 풍미형성에 영향을 미치는 것으로 나타났다 [14].

Maillard 반응은 온도에 관계없이 반응초기에 환원당과 아미노산의 급격한 반응이 일어나며, 첨가된 아미노산의 종류에 따라 큰 차이가 나는 것으로 알려져 있다[24]. 따라서 이들 반응계를 활용하기 위하여 E구와 같이 체액-glucose-glycine-cysteine계를 만들고 반응시킨 결과, 체액에 의한 heterocyclic 화합물의 형성은 저조하였으나 패널평가에서는 높은 기호도를 보였으며, (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid methylester가 29.26%로 가장 높았으며 이를 포함한 장쇄지방산의 함량은 48.90%를 차지하였다. Xylose, cysteine, thiamine의 Maillard 반응계에서 항황화합물의 형성 정도를 파악하기 위하여 [$^{13}C_5$]xylose를 이용하여 145°C에서 20 min간 반응시킨 결과 2-furfural과 2-furfurylthiol은 xylose로부터 기원된 것이고, 3-mercapto-2-butanone, 4,5-dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone, 4,5-dihydro-2-methyl-3-furanthiol, 4,5-dihydro-2-methyl-3(2H)-thiophene은 thiamine으로부터 기원된 것이며, 2-methyl-3-furanthiol, 3-mercapto-2-pentanone은 cysteine 기원인 것으로 밝혀져[2] A 및 B구에서 얻어진 furfural, furanone 등은 당 기원으로 형성되었고, D구의 thiophene은 녹차에 함유된 thiamine에 의한 영향으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 수산특정연구개발사업(과제번호: MNF22004012-3-2-SB010)의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Carpenter, K. J. 1973. Damage to lysine in food processing: Its measure and its significance. *Nutr. Abstr. Rev.* **43,** 424-428.
2. Cerny, C. 2007. Origin of carbons in sulfur-containing aroma compounds from the Maillard reaction of xylose, cysteine and thiamine. *LWT* **40**, 1309-1315.
3. Cha, Y. J. and H. H. Baek. 1995. Quantitative analysis of akylpyrazines in snow crab cooker effluents. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **24**, 454-458.
4. Chou, C. C. and C. H. Hwan. 1994. Effect of ethanol on the hydrolysis of protein and lipid during the aging of a Chinese fermented soya bean curd-sufu. *J. Sci. Food Agric.* **66**, 393-398.
5. Chun, Y. H., C. K. Kim, and W. J. Kim. 1986. Effect of temperature, pH and sugars on kinetic property of Maillard reaction. *Korean J. Food Sci. Technol.* **18**, 55-60.
6. 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.
7. Evers, W. J., H. H. Heisohn Jr., B. J. Mayers, and A. Sanderson. 1976. Furans substituted in the three position with sulfur, pp. 184-196, In Charalabous G. and I. Katz (eds.), Phenolic, Sulfur and Nitrogen Compounds in Food Flavours. ACS Symposium series No. 26, Washington DC.
8. Hirano, T., S. Yamazawa, and M. Suyama. 1978. Chemical composition of gonad extract of sea urchin, *Strongloocentrotus nudus. Bull. Japan Soc. Sci. Fish* **44**, 1037-1042.
9. Hodge, J. E. 1953. Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agric. Food Chem.* **1**, 928-932.
10. Hsieh, T. C. Y., W. Vejaphan, S. S. Williams, and J. E. Matiella. 1989. Volatile flavor components in thermally processed Louisiana red swamp crayfish and blue crab, pp 386-395, In Parliament, T. H., R. J. McGorrin, and C. T. Ho (eds.), Thermal Generation of Aromas. ACS Symposium series, No. 409, Washington DC.
11. Jeong, E. J., W. J. Cho, and Y. J. Cha. 2008. Volatile flavor compounds in *Omandungi* (*Stylea plicata*)-*Doenjang* (Soybean paste) soups and stew by cooking. *J. Life Sci.* **18**, 1570-1577.
12. Josephson, D. B., and R. C. Lindsay. 1986. Enzymic generation of volatile aroma compounds from fresh fish, pp 201-219, In Parliament, T. H. and R. Croteau (eds.), Biogeneration of Aroma. ACS Symposium series No. 317, Washington DC.
13. Josephson, D. B. and R. C. Lindsay. 1985. Retro-aldol degradation of unsaturated aldehydes: Role in the formation of c4-heptenal from t2,c6-nonadienal in fish, oyster, and other flavours. *JAOCS* **64**, 132-138.
14. Ko, S. N., S. H. Yoon, S. K. Yoon, and W. J. Kim. 1997. Development of meat-like flavor by Maillard reaction of model system with amino acids and sugars. *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**, 827-838.
15. Kwon, T. W., D. B. Menzel, and H. S. Olcott. 1965. Reactivity of malonsldehyde with food constituents. *J. Food Sci.* **30**, 808-809.
16. Lee, J. H. and K. W. Han. 1989. The amino-carbonyl reaction in the fructose-glycine mixture system. *Korean J. Food Sci. Technol.* **21**, 351-359.
17. Loda, N. M., J. S. Lee, S. J. Kang, and B. D. Choi. 2006. Seasonal variation in the nutritional content of Mideodeck *Styela clava. Fish Aqua. Sci.* **9**, 49-56.
18. Mega, J. A. 1975. The role of sulfur compounds in food flavor. Par II. Thiophenes. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **6**, 241-270.
19. Nursten, H. E. 1987. Aroma compounds from the Maillard reaction, pp. 173-186, In Birch, G. G. and M. G. Lindley (eds.), Developments in Food Flavours. Elsevier Science Inc., New York.
20. Oh, K. S., S. T. Kang, and C. T. Ho. 2001. Flavor constituents

in enzyme hydrolysates from shore swimming crab and spotted shrimp. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **30**, 787-795.
21. Pham, C. B. and J. C. Cheftel. 1990. Influence of salts, amino acids and urea on the non-enzymatic browning of the protein-sugar system. *Food Chem.* **37**, 251-260.
22. Song, P. S., C. O. Chichester, and F. H. Stadman. 1966. Kinetic behavior and mechanism of inhibition in the Maillard reaction: Kinetic behavior of the reaction between D-glucose and glycine. *J. Food Sci.* **31**, 906-913.
23. Tanchotikul, U. and T. C. Y. Hsieh. 1989. Volatile flavor components from crayfish waste. *J. Food Sci.* **54**, 1515-1520.
24. Yoon, S. H., J. K. Lee, H. S. Nam, and H. J. Lee. 1994. Formation of meatlike flavors by Maillard reaction using hydrolyzed vegetable protein (HVP). *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**, 781-786.

초록 : Maillard 반응에 의한 미더덕 체액의 풍미개선

강석중[1] · 정성주[2] · 최영준 · 최병대*
(경상대학교 해양식품공학과/해양산업연구소, [1]경상대학교 생명과학과, [2]전남대학교 수산생명의학과)

Maillard 반응의 기본이 되는 당과 아미노산을 결정하기 위하여 미더덕 체액, 6탄당인 glucose와 5탄당인 ribose를 기본으로 하여, thiamine, 아미노산으로는 methionine, taurine, glycine, alanine, threonine, cystine 등을 사용하였고, 실용적인 방안을 강구하기 위하여 식용하는 양파, 마늘, 감귤, 생강, 녹차, 파 등을 첨가하여 반응액을 만들었다. Ribose와 thiamine 구가 패널로부터 가장 높은 평가를 받았고, 이어서 glucose와 thiamine 구가, ribose와 methionine 구는 아주 나쁜 풍미를 형성하는 것으로 나타났다. 함황화합물인 taurine을 첨가한 glucose 및 ribose 구는 보통의 평가로 나타났고, 체액에 당과 아미노산을 첨가한 경우도 thiamine 구만 보통으로 평가되었으나 나머지 아미노산의 경우 싫어하는 것으로 나타났다. 기본의 액즙-당 반응구에서는 장쇄지방산의 함량이 31.32-62.71%로 가장 높은 함량을 보였고, A, B, C구에서는 1,2-bezenedicarboxylic acid dibutyl ester의 함량도 20%를 상회하는 것으로 나타나 이들 화합물이 전체 향기성분의 50% 이상으로 이들이 체액-당 반응계의 주된 화합물로 생성되어, 체액을 활용한 조미료의 생산을 저렴한 비용으로 할 수 있는 것으로 나타났다.