

굴 자숙향의 발현성분

강진영·노태현·황석민·김영아¹·최종덕·오광수*
경상대학교 해양식품공학과 / 해양산업연구소, ¹국립수산물품질검사원

The Precursors and Flavor Constituents of the Cooked Oyster Flavor

Jin-Yeong Kang, Tae-Hyun Roh, Seok-Min Hwang, Yeong-A Kim¹
Jong-Duck Choi and Kwang-Soo Oh*

Dept. of Seafood Science and Technology / Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

¹National Fisheries Products Quality Inspection Service, Tongyeong 650-826, Korea

In order to elucidate a mechanism responsible for the development of the odor characteristics of cooked, desirable-flavored shellfish, oysters were extracted using various solvents and the resulting extracts were evaluated organoleptically after cooking. The 80% aqueous methanol extract was found to produce a desirable cooked flavor. This oyster extract was fractionated using ion-exchange column chromatography and dialysis, and each of the fractions was subjected to cooking, followed by organoleptic evaluation. The outer dialysate fraction such as acidic and amphoteric water-soluble fractions produced a cooked oyster flavor. The volatile flavor compounds identified from cooked oyster included 29 hydrocarbons, 20 alcohols, 16 acids, 12 aldehydes, nine nitrogen-containing aromatic compounds, eight ketones, five furans, three esters, three phenols, and one benzene.

Key words: Oyster flavor, Flavor precursor, Volatile compound

서론

수산물에는 다양한 정미성분이나 향기성분이 함유되어 있기 때문에 그들의 풍미는 매우 다양하다. 특히 굴이나 각종 조개와 같은 패류는 어류와는 달리 상쾌하면서 시원한 맛과 자숙향을 지니고 있는데, 이러한 맛과 자숙향들은 대부분의 경우 기호적인 측면에서 환영을 받아왔고 오래전부터 수산 가공이용 분야에서 핵심 엑스성분으로서 흥미를 끌어난 풍미(風味)성분들이다. 따라서 이러한 특유의 맛과 자숙향을 갖는 수산물의 풍미성분을 분석하고, 인간의 관능적인 면에 바람직한 풍미성분을 탐색, 핵심풍미발현성분을 밝혀 천연과 유사한 풍미를 발현시키고, 이를 토대로 핵심풍미소재를 개발하려는 flavor에 관한 연구는 전부터 국내외에서 관심의 대상이 되어 왔다. 이러한 수산식품의 풍미발현성분에 대한 연구 중 수산물의 정미발현(呈味發現)성분에 대해서는 그간 상당한 양의 연구가 수행 보고되어 있으나, 향기성분의 경우는 수산물의 자숙향이나 수산식품 자체의 향기성분에 대한 연구가 단편적으로 보고되어 있다 (Hayashi et al., 1990; Cha et al., 1993; Choi and Ho, 1995; Cha and Kim, 1996; Chung, 1999; Oh et al., 2001). 한편, 고부가가치의 수산가공품용 풍미계 핵심소재를 개발하기 위해서는 바람직한 맛과 자숙향을 갖는 갑각류나 패류의 정미·향미발현 원인물질 즉, 풍미성분의 전구물질부(前驅物質部)에 관한 연구가 필요하나, 오징어 (Ohshima et al., 1991)와 게 (Oh, 2002)의 향기성분 전구물질에 관한 연구보

고 이외에는 이와 관련된 연구가 거의 수행되어 있지 않다. 일반적으로 식품의 향기에 관한 연구에서는 대상 식품으로부터 휘발성성분을 포집하고, 이것을 GC나 GC/MS로써 분석하여 향기성분을 분석하는데, 이러한 방식으로는 향기에 기여하는 정도에 관계없이 극히 다수의 휘발성 성분을 동정하게 되고, 이들 성분 중에 어떤 성분이 식품의 향기 발현에 관여하는 핵심전구물질 (character impact precursor) 인가를 판정하는 것은 극히 곤란한 경우가 많다.

본 연구에서는 우리나라 사람들이 즐겨먹고 있는 대표적인 패류 중의 하나인 굴을 시료로 하여 바람직한 굴 자숙향에서 유래하는 바람직한 핵심 향기발현의 전구물질부를 분리·구명하였고, 아울러 SDE apparatus, GC 및 GC/MS를 이용하여 굴의 자숙향성분을 추출·분리, 동정 및 정량하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 원료로 사용한 참굴 (*Crassostrea gigas*, 체중; 17.9±2.6 g, 체장; 6.0±0.6 cm)은 통영인근 해역에서 양식된 것으로, 2009년 1월 탈각한 활(活)상태로 구입하여 -25°C에 저장하면서 시료로 사용하였다.

일반성분, pH, 휘발성염기질소(VBN) 및 아미노질소의 측정

수분은 상압가열건조법, 조단백질 및 총질소량은 semimicro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조회분은 건식회화법으

*Corresponding author: ohks@gnu.ac.kr

로 측정하였고 (AOAC, 1995), 환원당은 Bertrand법 (Ohara, 1982)으로 분석한 후 Bertrand 당류정량표로부터 glucose 함량을 환산하여 나타내었다. pH는 시료를 균질화한 다음 pH meter (Basic, Fisher Co., USA)로써 측정하였고, 휘발성염기질소 (VBN) 함량은 Conway unit를 사용하는 미량확산법 (KSFSN, 2000)으로, 아미노질소 함량은 Formol 적정법 (Ohara, 1982)으로 측정하였다.

향기성분 전구물질의 추출, 가열처리 및 관능검사

마쇄한 시료 굴 30 g에 acetone, 냉수, chloroform:methanol (2:1) 혼합용액, methanol 및 ethanol과 같은 추출용제 150 mL를 가해 5분간 균질화한 후 1,000×g에서 20분간 원심분리하여 추출액을 얻었고, 추출잔사에 대하여 이 조작을 2회 반복하였다. 추출용제 중 냉수의 경우는 3,000×g에서 20분간 원심분리하였다. 모든 추출액은 용제취가 나지 않을 때까지 40℃ 이하

에서 용제를 감압제거한 후, 시료 생굴의 수분함량이 80% 내외가 되도록 탈이온수를 가해 24 mL로 하였다. 추출잔사도 같은 방법으로 용제를 제거한 후 소량의 탈이온수를 가해 생굴과 같은 수분함량이 되도록 하였다. 각종 용제추출액, 추출잔사 및 대조구로서 마쇄한 무처리 생굴을 각각 삼각플라스크에 넣어 솜마개를 하고 이를 알루미늄박으로 씌운 후, 100℃ 수조 상에서 30분간 가열하고, 실온까지 냉각한 다음 삶은 패류 냄새에 익숙하도록 숙달시킨 7인의 panel을 구성하여 각 추출용제별로 얻어진 시험구에서 나는 냄새를 대조구와 비교하여 그 관능적 특징을 기술하도록 하였다.

향기성분 전구물질부의 분획 및 관능검사

굴 자숙향의 전구물질부를 구명하기 위해 전보 (Ohshima et al., 1991; Oh, 2002)와 같은 방법으로 Fig. 1과 같이 각 전구물질부를 추출한 후 투석 및 이온교환수지법으로 분획하였다.

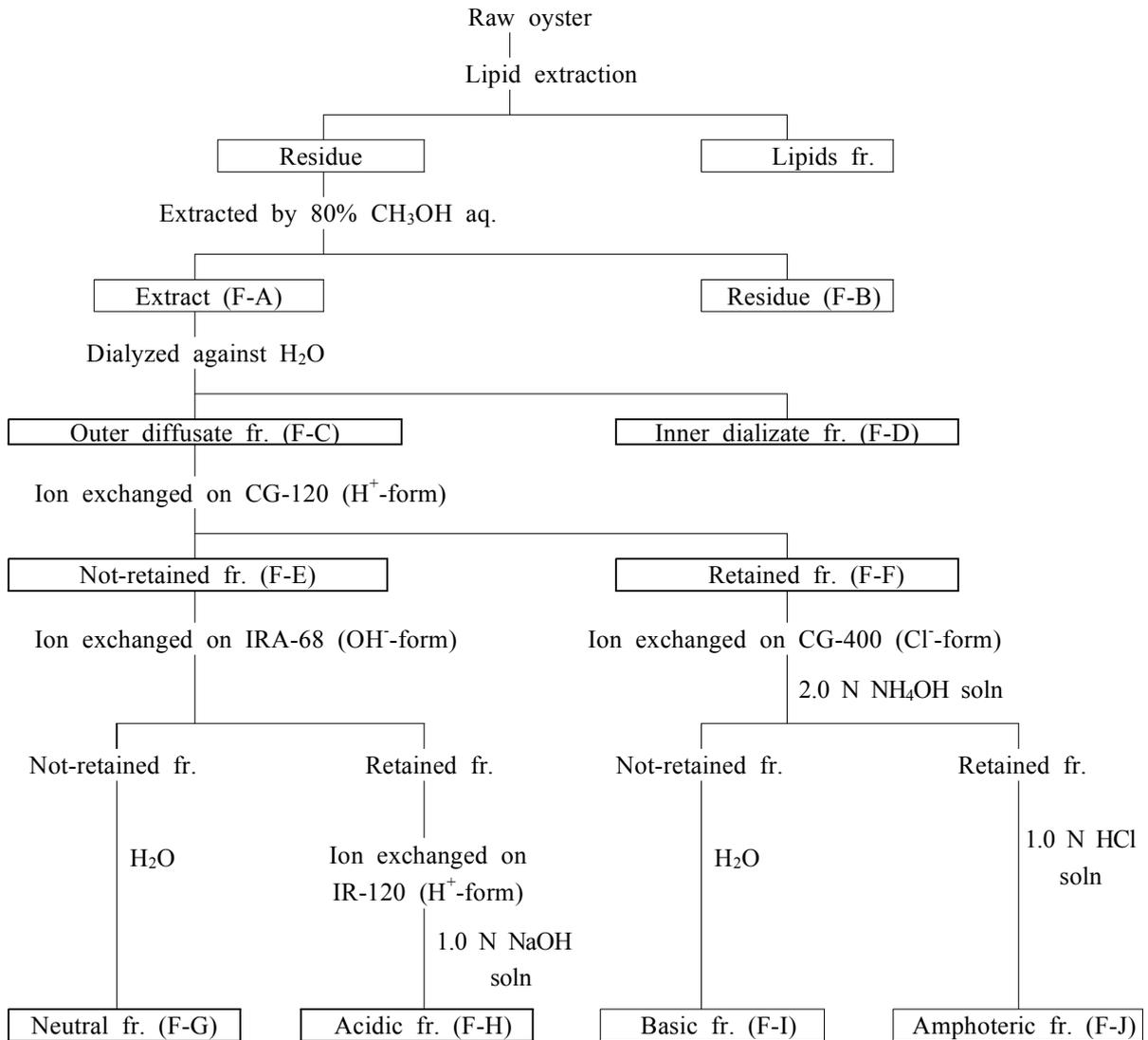


Fig. 1. Schem of extraction and fractionation of precursors of the cooked oyster flavor.

각 획분 1 mL에 순수 3 mL를 가하여 pH를 7.5로 조정 한 후 삼각플라스크에 옮겨 솜마개로 막고 이를 알루미늄박으로 싸 다음 100°C 수조에서 30분간 가열하여 실온까지 방냉한 후, 동일한 방법으로 가열처리한 대조구 냄새와 비교하였다. 각 획분별로 얻어진 시험구에서 나는 냄새를 7인의 panel이 대조구와 비교하여 그 관능적 특징을 기술하도록 하였다.

향기 전구물질부의 가열에 의한 변화

Fig. 1의 방법과 같이 처리하여 얻은 생굴의 투석외액 (F-C 획분)을 동결건조한 후 일정량의 순수에 녹여 냄새성분의 수용성 전구물질부를 조제하였다. 이를 100°C에서 30분간 가열 처리하였고, 가열 전후의 수용성 전구물질부의 성분 변화를 분석함으로써, 굴 자숙향의 발현에 미치는 수용성 전구물질부의 영향에 대하여 검토하였다.

유리아미노산, 베타인 및 무기이온의 분석

유리아미노산은 시료 엑스분을 일정량 취하고 여기에 5'-sulfosalicylic acid를 10% 첨가하여 제단백시켜 감압건고하였고, Li-citrate buffer (pH 2.20, 0.20 M)로서 정용한 후 아미노산 자동분석계 (LKB-4150a, LKB Biochrom LTD., England)로 분석하였다. 베타인 (betaine)은 Konosu and Kaisai의 방법 (1961)에 준하여 Dowex 50 w×20 (H⁺-form) 양이온 교환수지를 이용한 column chromatograph 및 ammonium reineckate염과의 반응을 이용한 비색법으로 정량하였다.

무기성분 중 양이온은 시료 엑스분을 회분 도가니에 일정량 취해 500~550°C에서 5~6시간 건식회화 (Ohara, 1982) 시킨 후 ashless filter paper로 여과하여 일정량으로 정용한 다음, ICP (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, Atomscan 25, TJA Co., USA)로써 Na, K, Ca, P, Cu, Mg, Fe 및 Zn의 함량을 분석하였고, PO₄의 함량은 Fiske and Subbarow의 방법 (1925)에 따라 정량하였다.

휘발성성분의 추출 및 포집

휘발성성분의 추출은 세절된 참굴 300 g과 내부표준물질인 cyclohexanol(Merck제) 9.2 mg을 함께 추출용기(1 L)에 넣고, 추출용매로서 재증류한 diethyl ether를 사용하여 Lickens-Nickerson형 simultaneous steam distillation and solvent extraction (SDE) 장치로 상압하에서 3시간 동안 증류, 추출하였다. 이 추출액을 -20°C에서 하룻밤 방치하여 얼음층을 제거하고, Kuderna-Danish 농축장치로써 농축한 다음 무수 Na₂SO₄를 가하여 탈수한 후 일정량으로 재농축하여 휘발성성분 분석용 SDE 추출액으로 하였다.

굴 자숙향 성분의 GC, GC-MS 분석

GC 분석은 SDE 추출액 3 µL를 DB-1 fused silica gel column (60 m × 0.32 mm i.d., film thickness 0.25 µm, J&W Scientific Co., USA)이 장착된 HP 5890 GC (Hewlett-Packard Co., USA)에 주입하여 분석하였고, GC/MS 분석은 상기의 DB-1 capillary column이 장착된 HP 5890A GC /5970 MS (Hewlett-Packard Co., USA)에 SDE 추출액을 주입하여 GC와 같은 분석

조건 (Oh et al., 2001)으로 splitless mode에서 분석하였다. 분리된 화합물은 Mass Spectrum Data Book과의 spectrum 일치 및 화합물의 mass spectrum을 Standard MS Library Database에 의해 검색하여 relative similarity가 85% 이상인 화합물에 대하여 동일물질로서 유의성을 인정하였다. 한편, 각 화합물의 함량은 cyclohexanol을 내부표준물질로 하여 GC chromatogram 상의 각 peak 면적비를 계산하여 상대함량으로 나타내었다.

결과 및 고찰

일반성분 조성, pH와 휘발성염기질소 함량

시료 생굴의 일반성분 조성, pH와 휘발성염기질소 (VBN) 함량은 Table 1과 같다. 시료 굴 육의 수분함량은 82.1%, 조단백질은 11.4%, 지방함량은 0.9%, 그리고 환원당의 함량은 4.6%로 나타났다. 한편, 시료 생굴의 pH와 VBN 함량은 각각 7.48 및 12.8 mg/100 g으로 선도는 극히 양호하였다.

Table 1. Proximate composition, pH and volatile basic nitrogen(VBN) content of the raw oyster

Proximate composition (%)					pH	VBN (mg %)
Moisture	Crude protein	Crude lipid	Ash	Reducing sugar		
82.1±0.9	11.4±0.3	0.9±0.1	1.0±0.2	4.6±0.6	7.48	12.8±0.5

Body size: 5.3~6.0 cm, body weight: 15.4~20.7 g.
All data are mean of triplicate.

Table 2. Descriptions and intensity of cooked odors evolved from oyster extracts* with several solvents

Solvent	Description	Intensity
Acetone	Burnt, Oxidized fish oil	Moderate
Chloroform-methanol (2:1)	Burnt and fishy, Oxidized fish oil	Strong
Cold water	Oyster odor	Weak
Ethanol	Amines and fishy, Cooked Oyster odor	Strong
Methanol (80%)	Sweet and green, Cooked Oyster odor	Strong

*Cooking condition : 100°C, 30 min.

굴 자숙향의 전구물질부 추출 및 관능검사

시료 생굴의 각종 용제추출액을 100°C 수조 상에서 30분간 가열한 다음, 실온까지 냉각한 후 관능검사에 의해 각 시험구에서 나는 냄새를 대조구와 비교하여 그 특징을 기술한 결과는 Table 2와 같다. Acetone 및 chloroform:methanol 추출액은 양자 모두 약간의 탄내, 약간의 어유 산패취 및 비린내가 났으며, 삶은 굴향과 비슷한 냄새는 전혀 감지되지 않았다. 따라서 지질구 (脂質區)는 전구물질이 아니라고 여겨졌다. 이를 보완하기 위해 별도의 실험으로 생굴을 Bligh and Dyer의 방법 (1959)으로 지질을 추출한 후, 지질구 및 수세액인 수용성 물질구로 나누어 가열처리하고 관능검사를 실시하여 본 결과,

지질구에서는 역시 약간의 어유 산패취가 감지되었고, 수용성 물질구에서는 강한 감미를 띠는 탄내와 굴 자숙향 특유의 냄새가 감지되었다. 한편, 냉수추출물에서는 미약한 굴 향이 감지되었고, ethanol 추출물은 탄내 및 비린내가 비교적 강한 굴 향이 발생하였으나, 대조구와는 차이가 있었다. 80% methanol 추출물의 경우는 강한 감미를 띠는 은은한 굴 자숙향이 다른 시험구에 비해 가장 강하게 발생하였으나, 역시 대조구의 냄새와는 약간의 차이를 보였다 (Table 2).

각종 용제로 추출하고 남은 잔사가 굴 자숙향 발현에 미치는 영향을 살펴보기 위해 각 추출잔사를 100°C 수조 상에서 30분간 가열한 다음 관능검사에 의해 각 시료에서 나는 냄새의 특징을 살펴본 결과는 Table 3과 같다. 각 시험구 모두 냄새의 강도에 있어서 차이는 있었으나, 대부분 자숙한 굴과 유사한 냄새가 감지되었고, 그 강도는 80% methanol 추출잔사가 가장 약했고, ethanol 추출잔사, 냉수 추출잔사, chloroform:methanol 추출잔사 순으로 점차 강해졌다. Acetone 추출잔사의 경우는 용제의 제거가 완전히 되지 않아 냄새 감지에 어려움이 있었다. Table 2와 3의 결과에서 알 수 있듯이 굴의 지질성분은 냄새발현의 전구물질로서 관계가 없었으며, methanol 추출이 굴 자숙향의 추출에 가장 적합하였다. 그리고 이와 관련하여 methanol 추출의 횟수 (1~5차) 및 농도 (60~100%)에 대해 추가 관능검사한 결과, 추출횟수는 3회 정도로 완전추출이 가능하였으며, methanol 용액 농도는 80%일 때가 냄새의 강도가 가장 강한 것으로 나타났다.

Table 3. Descriptions and intensity of cooked odors evolved from oyster extracts* with several solvents

Solvent	Description	Intensity
Acetone	Sweet, cooked oyster odor	Strong
Chloroform-methanol (2:1)	Sweet and green, cooked oyster odor	Strong
Cold water	Oyster odor	Moderate
Ethanol	Cooked oyster odor	Weak
Methanol (80%)	Cooked oyster odor	Weak

*Cooking condition : 100°C, 30 min.

굴 자숙향 전구물질부의 분획 및 관능검사

굴 자숙향의 전구물질부를 구명하기 위해 Fig. 1과 같이 투석 및 이온교환수지 등을 이용해 냄새성분의 전구물질부를 분획하고, 이를 100°C 수조 상에서 30분간 가열한 다음 관능검사에 의해 각 시료에서 나는 냄새의 특징을 살펴본 결과는 Table 4 및 5와 같다. 지질구 (lipid fr.), F-A (methanol 가용구)와 F-B (추출잔사) 획분을 관능검사한 결과, 지질구에서는 약간의 탄내 및 어유산패취가 났고, 역시 자숙한 굴향은 감지되지 않았다. F-A 획분에서는 대조구 냄새와는 약간의 차이는 있었으나 자숙한 굴향과 유사한 냄새가 발생하였으며, F-B 획분은 아무 냄새도 감지되지 않았다. F-A 및 F-B 획분을 합하여 가열하였을 경우 대조구와 비슷한 온화하며 조화를 이룬 자숙한 굴향이 발생하였다. 한편, F-A 획분을 투석하여 얻은 F-C (투석외액) 획분의 가열 후 냄새는 연한 소독취를 띤 자숙한

굴향과 유사한 냄새가 발생하였고, F-D 획분 (투석내액)의 경우는 거의 냄새가 없었다. 그리고, F-B와 F-C 획분을 합한 경우는 대조구와 아주 유사한 냄새가 발생하였으나, F-B와 F-D 획분을 합하여 가열했을 때는 F-D 획분과 같이 거의 냄새가 없었다. 이상의 결과에서 굴 자숙향의 전구물질부는 수용성이고 투석성의 저분자 성분일 것으로 추정되었다.

Table 4. Descriptions of odors evolved from cooked oyster extract fractions separated by ion exchange column chromatography

Fractions*	Description
Lipid fraction	Burnt and oxydized odor
F-A	Cooked oyster-like odor (strong)
F-B	Odorless
(F-A)+(F-B)	Cooked oyster odor (moderate and harmony)
F-C	Medicine-like(weak)+Cooked oyster odor (strong)
F-D	Odorless
(F-B)+(F-C)	Cooked oyster odor, pleasant (moderate)
(F-B)+(F-D)	Odorless

*Refer to the comment in Fig. 1.

Cooking condition : 100°C, 30 min.

투석외액 중 강산성 양이온교환수지에 흡착되지 않은 F-E 획분과 흡착된 F-F 획분을 가열처리 후 관능검사를 한 결과는 Table 5와 같다. F-E 획분에서는 자숙한 굴향과는 전혀 다른 약하고 구수한 캐러멜향이, F-F 획분에서는 굴 자숙향과 유사한 냄새가 감지되었으나 그 강도는 현저히 약했다. 또 F-F 획분에 추출잔사인 F-B 획분을 가하여 가열할 경우 굴 자숙향이 발생하였고, 그 강도는 이온교환수지 처리 전에 비해 비교적 약했다. 따라서 굴 자숙향의 전구물질부는 주로 F-F 획분이라고 생각되었으나, F-F 획분 만으로는 원래의 굴 냄새 강도가 나오지 않았으므로 F-E 획분도 굴 자숙향의 강도 증진 면에서 영향을 미치는 것으로 추정되었다. 이를 좀 더 명확히 하기 위해 F-E 획분을 약염기성 이온교환수지에 흡착되지 않는 F-G 획분 (중성획분)과 흡착되는 F-H 획분 (산성획분)으로 분획하고, 이들을 각각 F-F 획분에 첨가하여 가열하고 그 냄새들을 관능검사한 결과, 전자의 경우 구운 굴 향기가 약하게, 후자는 굴 자숙향이 약하게 발생하였다. 특히 후자에 F-B 획분을 가하여 가열할 경우, 감미롭고 조화를 이룬 냄새가 발생하였으며 강도도 강해졌다. 따라서 굴 자숙향의 강도와 조화, 감미로움에는 F-H 및 F-C 획분이 관여할 것으로 보인다. 다음으로 F-F 획분을 강염기성 음이온교환수지에 흡착되지 않는 F-I 획분 (염기성획분)과 흡착되는 F-J 획분 (양성획분)으로 분획 후, 이들을 각각 또는 F-F 및 F-B 획분에 첨가하여 가열하고 그 냄새들을 관능검사한 결과, Table 5와 같이 F-I, F-J 획분 단독으로는 굴 자숙향이 인지되지 않았으나, F-J 획분에 F-H 및 F-B 획분을 가하여 가열할 경우 상쾌함과 달콤함이 있는 굴 자숙향이 발생하였고, 냄새 강도는 중간 정도이었다. 이상의 결과로 미루어 볼 때 굴 자숙향기는 특정 단일성분보다는 산성 및 양성의 수용성성분을 주체로 여러 가지 성분이 동시에 가열될 때 발생하는 것이라고 생각된다.

Table 5. Descriptions of odors evolved from the cooked outer diffusate fractions separated by dialysis

Fractions*	Description
F-I	Odorless
F-J	Odorless
(F-I)+(F-H)	Sweet (weak)
(F-J)+(F-H)	Cooked oyster odor (weak)
(F-I)+(F-B)	Odorless
(F-J)+(F-B)	Odorless
(F-I)+(F-H)+(F-B)	Sweet and green (weak)
(F-J)+(F-H)+(F-B)	Cooked oyster odor, pleasant (moderate)
F-E	Caramel-like (weak)
F-F	Cooked oyster odor (slight)
(F-E)+(F-B)	Sweet and green (slight)
(F-F)+(F-B)	Cooked oyster odor (weak)
(F-F)+(F-G)	Burnt oyster odor (weak)
(F-F)+(F-H)	Cooked oyster odor (weak)
(F-F)+(F-G)+(F-B)	Cooked oyster odor (weak)
(F-F)+(F-H)+(F-B)	Cooked oyster odor, pleasant and harmony (moderate)

*Refer to the comment in Fig. 1.

Cooking condition : 100°C, 30 min.

가열에 따른 굴 자숙향 전구물질부의 변화

굴 자숙향의 전구물질을 확인하기 위해 80% methanol 추출성 엑스분을 100°C에서 30분간 가열처리한 후 굴 엑스분 조성의 변화를 살펴본 결과를 Table 6-8에 나타내었다. 80% methanol 추출성 굴 엑스분의 총질소량은 가열처리 후 약간 감소하였으며, 아미노질소량 역시 약간 감소하는 경향을 보였는데, 이는 유리아미노산 등 저분자량의 질소성분들이 가열처리 중 일부 분해되었거나, Maillard 반응에 관여하여 약간씩 감소한 것으로 생각된다. 일반적으로 식품을 가열할 때 발생하는 냄새를 가열향기라고 부르는데, 이는 주로 식품성분 중 당-아미노기 성분 상호간에 일으키는 Maillard 반응에 의한 것으로 생각되고 있다 (Ho et al., 1989). 굴 자숙향도 가열처리할 때 발생하는 것이기 때문에 Maillard 반응의 관여를 고려해 볼 필요가 있다고 생각된다. 그러나, 환원당의 함량은 가열처리에 따른 변화가 거의 없었는데, 이는 Maillard 반응의 중간생성물 중에는 강한 환원력을 나타내는 물질이 생성된다는 점 (Kim, 1985)을 고려할 때 가열향기의 생성에 환원당이 일부 관여함에도 불구하고 환원당 함량에 변화가 없었던 것으로 생각된다. 휘발성염기질소량의 경우는 가열처리에 의해 상당량 증가하였는데, 이는 단백질의 일부가 열분해되어 생성된 아민류나 암모니아와 같은 저분자 염기성물질에서 기인한 것으로 보이며, 이에 따라 pH 값 역시 약간의 증가를 나타내었다.

Table 6. Changes in total-N, amino-N, reducing sugar, VBN, acidity and pH of oyster extract before and after cooking*

	Raw	Cooked
Total-N (g/100 mL)	2.04±0.09	1.77±0.10
NH ₂ -N (mg/100 mL)	61.7±1.9	54.8±2.2
Reducing sugar (mg/100 mL as glucose)	103.2±4.5	105.0±3.0
VBN (mg/100 mL-sample)	11.2±0.2	14.1±0.1
pH	5.57	5.74

*Cooking condition : 100°C, 30 min.

All data are mean of triplicate.

가열처리에 따른 굴 엑스분에 함유된 유리아미노산 조성의 변화를 Table 7에 나타내었다. 가열에 따른 유리아미노산 총량의 변화는 약간 감소하는 경향을 보였으나 양자 간에 큰 차이는 없었다. 80% methanol 추출성 굴 엑스분의 주요 유리아미노산으로는 Tau, urea, Glu, Pro, Gly 및 Ala 등의 함량이 비교적 많았다. 대부분의 중성아미노산류는 가열처리에 의해서 거의 함량 변화가 없었으나, 함황아미노산인 Tau, Met 및 cystathionine과 염기성아미노산인 ornithine 등이 약간씩 감소하였는데, 이는 가열 중 Maillard 반응에 선택적으로 관여하여 감소한 것으로 추정되었다. 그러나 Maillard 반응에 주로 관여하는 염기성 아미노산인 Lys 이나 Arg은 거의 변화가 없었는데, 이 중 Arg의 경우는, 연체류나 갑각류 등에 많이 분포한 것으로 알려진 octopine의 일부가 가열처리 중 분해되어 Arg을 생성하였기 때문에 변화가 없었던 것으로 생각되었다 (Ohshima et al., 1991).

Table 7. Changes in free amino acid contents of oyster extract before and after cooking* (mg/100 mL)

Amino acids	Raw	Cooked
Phosphoserine	3.6	3.9
Taurine	102.0	88.9
Phosphoethanolamine	-	-
Urea	30.7	27.2
Aspartic acid	13.3	12.8
Hydroxyproline	-	-
Threonine	14.4	14.0
Serine	9.3	9.3
Asparagine	4.0	5.6
Glutamic acid	52.2	50.1
Glutamine	16.5	16.6
Sarcosine	2.4	2.4
α-amino adipic acid	3.1	2.8
Proline	51.0	52.0
Glycine	47.3	46.5
Alanine	42.6	41.8
Citrulline	0.4	0.7
α-aminoisobutyric acid	-	-
Valine	4.1	4.1
Cysteine	-	-
Methionine	2.8	1.5 0.2
Cystathionine	1.9	2.1
Isoleucine	2.4	4.1
Leucine	4.2	4.4
Tyrosine	4.5	13.5
β-Alanine	14.1	2.1
Phenylalanine	3.4	0.4
β-aminoisobutyric acid	1.0	2.1
γ-aminoisobutyric acid	3.9	2.1
NH ₃	2.0	-
DL-Allohydroxylysine	-	1.1
Ornithine	2.4	4.9
Lysine	5.8	-
1-methylhistidine	-	5.3
Histidine	5.4	0.2
3-methylhistidine	0.2	5.8
Anserine	6.1	-
Carnosine	-	17.9
Arginine	18.2	-
Total	567.2	535.0

*Cooking condition : 100°C, 30 min.

All data are mean of duplicate.

가열처리에 따른 굴 엑스분에 함유된 betaine과 무기이온 조성의 변화를 Table 8에 나타내었다. Betaine의 경우 가열처리를 통해 상당량 감소하였고, 무기성분 중 다량 원소인 Na와 P도 가열처리를 통해 모두 상당량 감소하였으나, K 등 그 외의 성분들은 거의 함량 변화가 없었다. 한편, PO₄³⁻ 과 같은 음이온 무기성분도 가열처리를 통해 비교적 많이 감소하는 것으로 나타났다. 여기서 betaine이나 Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 PO₄³⁻ 등과 같은 무기염류는 수산무척추 동물의 특징적인 풍미발현에 상당한 영향을 미치는 character impact precursor로 알려져 있다(Hayashi et al., 1981). Ohshima et al (1991)은 엑스분의 각 구성성분이 오징어 자숙향의 발현에 관여하는 정도를 평가하기 위해 구성성분 중 group 별 또는 한 성분씩을 빼고 합성엑스분을 조제하여 가열한 후 대조구의 냄새와 관능적 특징을 비교한 결과, 합성엑스분에서 중성, 산성, 염기성 및 함황아미노산과 ribose를 제거하였을 경우 대조구와는 완전히 다른 냄새가 발생하였으며, 여러 전구물질 중 ribose와 염기성아미노산 간에 일어나는 Maillard 반응에 의해 생성되는 휘발성물질이 오징어 자숙향의 주요 요소가 될 것으로 추정된 바 있다. 그러나 함황아미노산의 대부분을 차지하는 Tau은 오징어 자숙향의 발현에 거의 영향을 미치지 않았다고 하였다.

Table 8. Changes in betaine and inorganic ion contents of oyster extracts before and after cooking (mg/100 mL)

	Raw	Cooked*
Betaine	444.2	304.5
Na	276.1	229.5
K	69.5	61.6
Ca	1.9	1.7
P	171.3	108.7
Cu	tr	tr
Mg	3.3	3.0
Fe	tr	tr
Zn	tr	tr
PO ₄	316.6	260.9

*Cooking condition : 100°C, 30 min.

All data are mean of duplicate.

굴 자숙향의 조성

Lickens-Nickerson SDE 장치를 이용하여 굴 자숙향의 전휘발성성분을 추출하고, GC 및 GC-MS로써 분석·동정한 결과는 Fig. 2와 3, 그리고 Table 9와 같다. 굴의 자숙향기성분으로 총 106 성분이 동정되었으며, 총합량은 cyclohexanol을 기준으로 26.773 mg/100 g 이었다.

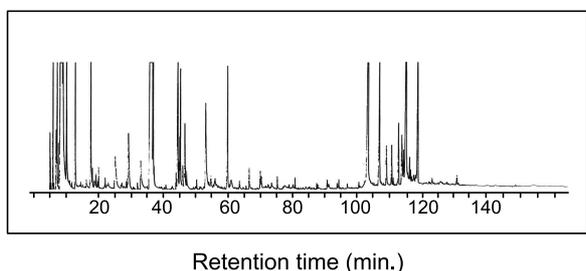


Fig. 2. GC chromatogram of whole volatile flavor components of cooked oyster.

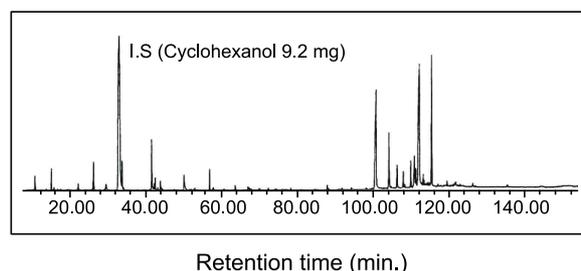


Fig. 3. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked oyster.

Table 9. Contents of volatile compounds identified from cooked oyster (mg/100 g as cyclohexanol)

Peak No.	tR	Content	Compounds
1	8.24	0.834	1-Propanol
2	9.05	0.019	2-Methyl-1-propanol
3	10.10	0.034	Acetic acid
4	10.65	0.225	Ethyl ester
5	13.66	0.034	1-Butanol
6	15.00	0.244	1-Pentaen-3-ol
7	15.62	0.023	3-Methyl-hexane
8	15.80	0.049	3-Hydroxy-2-butanone
9	16.21	0.045	2-Methyl-propanol
10	16.69	0.026	2-Ethyl-furan
11	17.11	0.019	Propanoic acid
12	17.48	0.026	Heptane
13	19.29	0.034	Methyl-cyclohexane
14	19.77	0.026	2-Pentanal
15	20.10	0.029	4-Methyl-3-penten-2-one
16	21.89	0.023	3-Methyl-1-butanol
17	22.09	0.019	1,6-Hexanediol
18	23.09	0.150	2-Penten-1-ol
19	23.77	0.015	1,2-Butanediol
20	24.11	0.010	2-Methyl-propanoic acid
21	24.75	0.008	Hexanal
22	25.70	0.023	Propanoic acid
23	26.09	0.567	2-Pentanol
24	28.93	0.026	2-Methyl-2-propenal
25	29.41	0.270	2-Furanomethanol
26	32.70	0.496	4-Heptenal
27	33.70	0.030	3,4-Dimethylfuran
28	34.09	0.094	Heptanal
29	37.80	0.023	2-Pyridinone
30	39.57	0.019	1,4-Pentadiene
31	40.15	0.010	2-Methyl-furan
32	40.77	0.019	2-Cyclohexen-1-one
33	41.06	0.026	2-Methyl-1-butanol
34	41.28	0.015	1-Heptanol
35	41.77	0.943	Octa-1,5-dien-3-ol
36	42.09	0.120	7-Octen-4-ol
37	42.37	0.229	3-Octanone
38	43.06	0.049	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene
39	43.72	0.240	3-Octanol
40	44.29	0.041	Phenol
41	45.00	0.029	Methyl-pyrazine
42	45.99	0.019	1H-Pyrazole
43	46.34	0.012	2,3-Pentadiene
44	46.96	0.011	Benzeneacetaldehyde
45	47.46	0.023	Cyclohexyl ester
46	50.10	0.499	1,3-Cyclooctadiene
47	51.02	0.045	3,5-Octadien-2-one
48	51.52	0.035	4-Methyl-2-propyl-furan
49	51.93	0.026	2-Nonanone
50	52.66	0.038	1-Penten-3-ol

Table 9. Continued

Peak No.	tR	Content	Compounds
51	52.96	0.071	2,4-Octadienal
52	53.59	0.055	2-Ethyl-furan
53	56.87	0.357	2,6-Nonadienal
54	57.81	0.116	3-Heptadecen-5-yne
55	60.66	0.053	1,4-Cyclooctadiene
56	62.87	0.007	Dodecane
57	63.56	0.098	3-Methyl-2-pentene
58	66.98	0.105	Cyclooctene
59	67.41	0.049	1,3-Trans-5-octatriene
60	67.75	0.138	1H-Indole
61	69.95	0.067	2,6-Dimethoxy-pyridine
62	72.32	0.041	3-Decen-2-one
63	73.90	0.026	Decanoic acid
64	74.36	0.056	3-Undecen-1-yne
65	75.80	0.026	3,3-Diethyl-cyclopropene
66	76.14	0.030	2,4-Dimethyl-phenol
67	78.17	0.049	Heptadecane
68	78.65	0.030	Hexadecane
69	80.97	0.026	Undecanoic acid
70	84.62	0.034	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol
71	85.19	0.550	Eicosane
72	86.74	0.101	2-Hydroxyethyl-dodecanamide
73	87.14	0.050	Dodecanoic acid
74	88.17	0.049	1,4-Cyclooctadiene
75	90.40	0.026	Thio, decyl ester
76	91.11	0.020	3-Penten-2-ol
77	91.50	0.226	Octadecanal
78	92.02	0.110	1-Hexadecanol
79	94.13	0.053	Tridecanoic acid
80	100.60	3.883	Tetradecanoic acid
81	101.86	0.053	Hexadecanoic acid
82	102.56	0.485	Octadecanoic acid
83	103.98	1.056	Tetramethyl-hexadecane
84	104.59	0.109	Nonadecane
85	105.16	0.049	1-Cyclohexylmethyl-cyclohexane
86	105.45	0.165	2-Methyl-3-phenyl-1H-indole
87	107.73	0.379	1,13-Tetradecadiene
88	108.21	0.426	Octadecanol
89	109.72	0.597	16-Octadecenal
90	110.64	0.894	9-Hexadecenoic acid
91	111.05	0.503	1,2-Benzenedicarboxylic acid
92	111.97	5.058	Pentadecanoic acid
93	113.68	0.207	2,10-Dimethyl-dodecanoic acid
94	114.13	0.222	1-Pentadecene
95	114.60	0.135	2-Tridecanal
96	114.91	0.098	Heptadecane
97	115.25	2.854	Hexadecanal
98	118.88	0.128	Methyl-2 phenylindole
99	119.32	0.173	1,12-Tridecadiene
100	121.62	0.113	1-Hexadecene
101	122.23	0.180	5-Nitrobenzofuran-2-carboxylic acid
102	126.14	0.139	9-Octadecenal
103	126.78	0.041	Nonadecane
104	135.33	0.075	2H-1-Benzopyran
105	144.48	0.064	6 Methyl-2 phenylindole
106	150.33	0.199	1-Hexyl-4-nitro-benzene
Total		26.773	

이들 화합물을 group별로 분류하면 acid류 16종, alcohol류 20종, aldehyde류 12종, ketone류 8종, ester류 3종, phenol류 3종, benzene류 1종, hydrocarbon류 29종, furan류 5종 및 합질소화합물 9종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 alkane류를 위주로 한 hydrocarbon류, alcohol류 및 acid류 순이었다.

Acid류는 acetic acid, propanoic acid 등 16종이 검출되었으며, 타 화합물에 비해 양적으로 월등히 많이 함유되어 있었다. 휘발성 저급지방산은 종류에 따라서 다소 불쾌한 자극적인 냄새 혹은 상쾌한 과일향을 내는 성분으로 알려져 있다.

Alcohol류로는 1-propanol, 2-pentanol 및 octa-1,5-dien-3-ol 등이 가장 함량이 많았으며, 이외에 alcohol로서 1-butanol, 1-pentanol-3-ol, 2-methyl-propanol, 2-furanomethanol 등 20종이 발견되었다. Alcohol류는 높은 역치 때문에 양이 많지 않을 경우 냄새에 크게 영향을 미치지 않으나, 그 함량 및 종류로 보아 굴 자숙향기의 특징적인 냄새보다는 일반적인 은은하고 달콤한 풍미를 부여할 것으로 보인다 (Heath and Reineccius, 1986).

Aldehyde류로는 2-pentanal, hexanal, heptanal, benzaldehyde 등 12종이 동정되었는데, 이들은 주로 고도불포화지방산의 산화분해에 의해 생성된 것으로 보이며, 3-hydroxy-2-butanone 등 8종이 동정된 ketone 화합물은 aldehyde류와 마찬가지로 고도불포화지방산의 산화분해물로서, 특징적인 냄새 보다는 갑각류 자숙취의 감미있는 달콤한 향기발현에 기여한다고 보고되어 있다 (Cha et al., 1992).

과일향과 유사한 냄새로 알려진 ester류는 ethyl ester 등 3종만이 검출되었으며, 자숙 중 Maillard 반응에 의해 유도 생성되는 은은한 aroma 화합물인 furan류는 2-ethylfuran, 3,4-dimethylfuran, 2-methylfuran 등 5종이 검출되었다.

Benzene과 phenol류 등 방향족화합물은 phenol, 2,4-dimethylphenol 등 4종이 발견되었는데 이들 성분은 혼제품의 경우 중요한 향기성분이 되나, 일반식품에 있어서는 그리 바람직하지 않은 것으로 알려져 있다 (Cha et al., 1993).

한편, hydrocarbon류는 alkane, alkene 및 alkyne류 등 계수적으로 가장 많은 29종이 발견되었는데, hydrocarbon 화합물들은 대부분이 역치가 높아 굴의 자숙향 발현에 크게 관여하지 않을 것으로 추정된다.

Methyl-pyrazine, pyrazole, 2,6-dimethoxy-pyridine 및 indole 류 등을 위주로 한 합질소 방향족화합물은 모두 9종이 검출되었고, 이 중 pyrazine류는 땅콩냄새, 볶은내, 탄내 등 가열식품의 향기발현에 기여하는 반면, pyridine류와 indole류는 다소 불쾌한 냄새를 내는 것으로 보고되어 있다 (Moga and Sizer, 1973). 이 합질소화합물은 주로 Strecker 분해를 통한 Maillard 반응이나 pyrolysis 반응에 의해 생성된다고 알려져 있는데 (Ho and Carlin, 1989), 그 관능적 특성 및 역치, Ohshima et al (1991)의 보고 등을 고려할 때 이들은 굴 자숙향의 특징적인 냄새발현에 주요한 역할을 할 것으로 생각된다.

함황화합물의 경우 역치가 낮아 적은 양으로도 식품의 특징적인 냄새발현에 영향을 미치며, 대체로 탄내나 고소한 냄새

를 내는데, 본 굴 자숙향 성분으로 발견되지 않았다. 이상의 분석 결과 및 각 냄새성분의 관능적 특성을 고려해 볼 때, 굴 자숙향은 pyrazine류와 같은 합질소 방향족화합물과 저급 지방산류, 그리고 alcohol류, furan류 등 중성화합물을 위주로, 지방의 산화생성물인 저급 카르보닐화합물들이 서로 상호반응하여 발현되는 것으로 나타났다.

참고문헌

- AOAC. 1995. Official Methods of Analysis. 16th ed., Association of Official Analytical Chemists. Washington DC, U.S.A., 69-74.
- Bligh EG. and Dyer WG. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can J Biochem Physiol 37, 911-917.
- Cha YJ, Baek HH and Hsieh TC. 1992. Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. J Sci Food Agric 58, 239-243.
- Cha YJ, Cadwallader KG and Baek HH. 1993. Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate. J Food Sci 58, 525-529.
- Cha YJ and Kim EJ. 1996. Flavor compounds in powdered skipjack hydrolysate. J Korean Soc Food Sci Nutr 25, 617-626.
- Choi BD and Ho CT. 1995. Volatile compounds of ascidian, *Halocynthia roretzi*. Korean Fish Soc 28, 761-769.
- Chung HY 1999. Volatile components in crab meat of *Charybdis feriatus*. J Agric Food Chem 47, 2280-2287.
- Fiske CH and Subbarow Y. 1925. The colorimetric determination of phosphorus. J Biol Chem 66, 375-377.
- Hayashi T, Yamaguchi K and Konosu S. 1981. Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. J Food Sci 46, 479-483.
- Hayashi T, Ishii H and Shinohara A. 1990. Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat. Food Reviews International 6, 521-536.
- Heath HB and Reineccius G. 1986. Flavor Chemistry and Technology. MacMillan Pub., Basingstoke, U.K., 121.
- Ho CT, Bruechert LJ, Zhang Y and Chiu EM. 1989. Thermal Generation of Aromas. American Chemical Society, Washington D.C., U.S.A., 5.
- Ho CT and Carlin JT. 1989. Flavor Chemistry, Trend and Developments. American Chemical Society, Washington D.C., U.S.A., 92.
- Kim DH. 1985. Food Chemistry. Tamgudang, Seoul, Korea, 155-157.
- Koizumi C, Ohshima T and Lee EH. 1990. Volatile constituents of processed squid product. J Korean Soc Food Nutr 19, 547-554.
- Konosu S and Kaisai E. 1961. Muscle extracts of aquatic animals-3. Bull Japan Soc Sci Fish 27, 194-198. KSFSN(Korean Society of Food Science and Nutrition). 2000. Handbook of Experimental in Food Science and Nutrition. Hyoil Pub. Co., Seoul, Korea, 627-629.
- Moga JA and Sizer CE. 1973. Pyrazines in foods. J Agri Food Chem 21, 22-26.
- Oh KS, Kang ST and Ho CT. 2001. Flavor constituents in enzyme hydrolysates from shore swimming crab and spotted shrimp. J Korean Soc Food Sci Nutr 30, 787-795.
- Oh KS. 2002. The character impact compounds of odor evolved from cooked shore swimming crab flesh. J Korean Fish Soc 35, 122-129.
- Ohara T. 1982. Food Analysis Handbook. Kenpakusha Pub. Co., Tokyo, Japan 51-55, 205-209, 264-267.
- Ohshima T, Yokohama T, Wada S, Lee EH and Koizumi C. 1991. Studies on precursors of the odor evolved from cooked squid mantle flesh. Bull Japan Soc Sci Fish 57, 1743-1752.

2010년 10월 5일 접수

2010년 11월 3일 수정

2010년 12월 6일 수리