J Korean Soc Food Sci Nutr
43(1), 102~109(2014)

한국식품영양과학회지
http://dx.doi.org/10.3746/jkfn.2014.43.1.102

반응향을 적용한 게향미제 Base의 휘발성 향기성분

안준석[1] · 정은정[2] · 차용준[2†]

[1](주)눌천
[2]창원대학교 식품영양학과

Volatile Flavor Compounds of a Crab-like Flavoring Base Made Using Reaction Flavor Technology

Jun-Suck Ahn[1], Eun-Jeong Jeong[2], and Yong-Jun Cha[2†]

[1]Nulchen Company, Gyeongnam 627-842, Korea
[2]Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Gyeongnam 641-773, Korea

ABSTRACT Crab-like flavoring base (CFB) was made from a concentrated snow crab cooker effluent (SCCE) containing five food additives (proline, glycine, arginine, methionine, fructose) using reaction flavor technology (RFT). The volatile flavor compounds in CFB were compared between raw (SCCE) and control (without food additives) samples using solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography with mass selective detector. A total of 74 compounds were detected in all samples (30 raw samples, 34 control samples, 55 CFB samples). A total of 22 nitrogen-containing compounds, including 19 pyrazines and 3 pyridines, were formed through RFT and increased 27 times compared to the control. Dimethyl trisulfide and dimethyl disulfide were predominant sulfur-containing compounds that increased through RFT, while aromatic compounds decreased through RFT. Seven compounds, tetramethylpyrazine, 2-ethyl-3,5,6-trimethylpyrazine, 2,3,5-trimethyl-6-(3-methylbutyl)pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 2,5-dimethyl-3-(3-methylbutyl)pyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, and 2-decanone potentially have a role in CFB odor by Pearson's correlation analysis.

Key words: crab-like flavoring base, volatile compound, reaction flavor, snow crab

서 론

홍게(*Chionoecetes japonicus*, 또는 붉은 대게로도 불림) 가공 시 발생하는 자숙액은 유리아미노산, 유기산, 일부 핵산관련물질 등과 같은 용출성 영양성분들이 많지만 현재까지 단순 농축 및 정제단계의 공정을 거쳐 국내용 조미액 등으로 소비되거나 일부는 폐기되고 있는 실정이다(1). 또한 해양 환경오염 등 외부적인 요인으로 인하여 홍게의 자원량이 감소하고 있고, 가식부인 게육의 수율이 약 10%에 불과하여 부산물의 가공효율을 높이는 연구가 시급하다고 생각되지만(2,3), 더 이상의 부가가치가 높은 제품으로는 개발되지 못하고 있는 실정이다.

홍게 가공부산물에 대한 연구로는 홍게(붉은 대게) 자숙액의 농축에 따른 휘발성 향기성분(4), 정미성분의 특성에 대한 연구(1), 자숙액 및 기타 부산물인 내장 등의 정미적 특성을 밝힌 연구(3) 및 가공부산물의 식품학적 특성(2) 등이 보고되었다. 또한 최근에는 홍게 자숙수로부터 등전점 침전법(원료에서부터 순차적으로 pH 10에서 3으로 처리 후 각 단계별 원심분리)으로 얻어진 유효성 단백질을 상업용 효소(Flavourzyme® 500 MG, Protamex® 및 Alcalase® 2.4L FG, Novozymes, Bagsvaerd, Denmark)를 처리하여 향미소재를 얻으려는 Baek 등의 일련의 연구(5-7) 등도 보고되었다.

일반적으로 가공 및 조리식품에서의 좋은 향기는 열처리에 의한 반응향(reaction flavor) 결과인데, 이러한 반응향에 대한 연구로서 Maillard 반응 및 Strecker degradation에 영향을 미치는 반응 시스템인 아미노산류와 당의 조성과 같은 반응물질의 반응속도 및 반응영향인자에 관련된 연구뿐만 아니라(8-10), 열처리에 의한 Maillard 반응을 통하여 아미노화합물들과 당을 포함한 카르보닐화합물의 모델실험에 의해 생성된 휘발성성분의 비교분석이 많이 다뤄졌다(11-13).

한편 꽃게육(14)과 그 가공부산물(14,15) 및 홍게 가공부산물(4,16)의 휘발성 향기성분을 비교한 결과, 대부분이 알데히드, 알칸류, 방향족화합물류, 알콜류, 케톤류, 함황화합물류, 함질소화합물류 및 테르펜류로 구성되었으며, 성분 상호 간에는 큰 차이가 없었고, 전반적인 조성의 차이로 게육의 경우 trimethylamine과 4개의 alkanes(C_{15}~C_{17}, C_{19})가 높게 검출된 반면 가공부산물은 trimethylamine, limonene, γ-terpinene styrene, nonanal 및 benzaldehyde와

Received 2 September 2013; Accepted 24 December 2013
†Corresponding author.
E-mail: yjcha@changwon.ac.kr, Phone: +82-55-213-3513

같은 화합물이 주된 화합물로 검출되었다. 또한 가재류(crayfish)(17)에서도 대체로 비슷한 결과를 나타내었다.

한편 Ahn 등(1)은 농축한 홍게 자숙액의 정량적 묘사분석(quantitative description analysis, QDA) 결과 20°Brix 농도에서 게향(crab meat-like odor)이 맛과 향에서 가장 높은 점수였으며, 육상 동물육의 향과는 달리 비린내(fishy)도 해물향에서는 필수적인 요소로 간주하였다. 현재까지 반응향 모델실험을 통하여 향기성분의 메카니즘 연구는 많이 시도되었으나(8-13), 산업화를 목적으로 한 현장적용형 모델로는 Ahn(18) 및 Baek(19)의 연구(홍게 자숙수로부터 반응인자 조건별에 따른 천연 게향 개발) 등이 보고되었을 뿐이다. 따라서 본 연구에서는 Ahn(18)이 제시한 최적조건에서의 반응향(reaction flavor)을 유도한 게향미제 base반응 전후의 휘발성 향기성분을 분석비교 함으로써 반응향에 대한 효과 및 게향미제 개발을 위한 기초 자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

홍게(*Chionoecetes japonicus*) 자숙액은 경북 영덕군 강구면 (주)대호수산에서 가공 중에 발생한 것을 사용하였으며, 시료를 실험실로 운반하여 이중 솥(98°C)에서 20°Brix까지 농축한 것을 게 향료 제조를 위한 시료로 사용하였다(4). 원료의 수분함량은 81.47%, 염도 9.32%, 총산 및 아미노질소는 각각 83.76 mg/100 g, 488.68 mg/100 g이었으며, 색도는 백색(L)도가 47.58, a값은 24.17, b값은 72.07 및 ⊿E값은 92.33이었다. 그리고 반응향 분석용에 사용된 첨가물인 proline과 arginine은 아지노모토사(Ajinomoto Co., Tokyo, Japan) 제품을, glycine, methionine 및 fructose는 고려식료(Korea Biofood Co., Ltd., Jinyoung, Korea)에서 지원받아 사용하였다.

반응향을 적용한 천연 게 향미제 base의 제조

원료물질인 홍게 농축자숙액(20°Brix)으로부터 천연 게향의 풍미를 발현시키고자 반응향(reaction flavor)을 적용하였다. 반응향 유도물질인 5종의 첨가물(proline, glycine, arginine, methionine 및 fructose)을 독립변수로 두고 중심합성계획법(central composite design)에 따라 fractional 2^{5-1} factorial design 16점, star point 10점 및 central point 5점의 총 31개 실험구간으로 반응표면분석법으로 수행하여(Table 1)(18), 최적 가공조건으로 얻어진 홍게 농축자숙액(20°Brix)에 각각 proline 0.29%(w/v), glycine 0.63%(w/v), arginine 0.61%(w/v), methionine 0.02%(w/v) 및 fructose 1.07%(w/v)로 첨가하여 스테인리스 스틸 용기(300 mL 용량, 25 cm length×∅4.5 cm)에 넣어 130 °C에서 90분 동안 상압에서 가열시킨 것을 천연 게 향미제 base(CFB)로 하였다.

휘발성 향기성분의 추출

홍게 농축자숙액의 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. 분석 직전에 SPME fiber는 220°C에서 30분 동안 GC injection port에서 활성화한 다음 사용하였다. 시료 3 mL와 내부표준물질 2,4,6-trimethylpyridine 0.3 mL(13.65 μg)를 20 mL용 headspace glass vial(Supelco, Inc.)에 넣은 후 aluminum crimp seal(20 mm, open center)과 polytetrafluoroethylene(PTFE)/silicone septum(60 mils)으로 밀봉한 후, 40°C에서 30분 동안 fiber를 vial 내에서 노출시켜서 휘발성화합물을 흡착하였다. 탈착은 220°C GC injection port에서 5분간 fiber를 노출시켰으며, SPME법에 의한 휘발성 성분의 추출은 시료당 3회 반복실험을 수행하였다.

휘발성 향기성분의 분석 및 동정

SPME법에 의해 흡착된 휘발성 성분은 HP 6890GC/5973 mass selective detector(MSD, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여, injection port에서 5분간 탈착시켰으며 splitless mode로 분석하였다. 분석용 column은 Supelcowax-10™ capillary column(60 m× 0.25 mm i.d.×0.25 μm film thickeness, Supelco, Inc.)을 사용하였으며, 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 cm/sec, 오븐의 온도는 40°C에서 5분간 머문 후 200°C까지 3°C/min 속도로 승온한 다음 20분간 머물도록 조정하였다. MSD 분석 조건은 capillary direct interface 온도, 220°C; ion source 온도, 204°C; ionization energy, 70 eV; mass range, 33~350 amu; electron multiplier voltage, 1,500 V로 하였다(20).

각 화합물의 잠정적인 동정은 retention index(RI) 및 standard MS library data base(Wiley 275k, Hewlett-Packard Co.)로 검색하였고, 동정된 휘발성 화합물의 정량은 내부표준물질(2,4,6-trimethylpyridine)을 이용하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 계산하였다. 그리고 co-eluting된 화합물의 peak는 Hites와 Biemann의 방법(21)에 따라 오차를 최대한 줄였다.

관능검사 및 통계분석

반응향을 적용시킨 반응표면분석법에 의한 31개의 실험에 대한 종속변수는 냄새와 종합적 기호도를 9점 평점법(1점: 대단히 나쁘다, 5점: 나쁘지도 좋지도 않다, 9점: 대단히 좋다)으로 평가하였다(Table 1)(18). 관능검사요원은 창원대학교 식품영양학과 각 실험실에 상주하는 대학원생과 학부생 중 관능평가 훈련을 받은 12명으로 구성하여 게 추출물과 게향에 대한 예비실험을 통해 미리 훈련을 시켜 실시하였다. 모든 실험 결과는 통계프로그램인 SPSS ver. 12

Table 1. Central composite design consisting of 31 experiments for making natural crab-like flavorants with 5 independent factors[1)]

Run No.	Independent variables[2)]					Dependent variable[3),4)]	
	Proline	Glycine	Arginine	Methionine	Fructose	Odor	Overall acceptance
1	0.16	0.35	0.35	0.01	0.55	5.13	5.31
2	0.44	0.35	0.35	0.01	1.45	6.15	6.15
3	0.16	0.85	0.35	0.01	1.45	6.08	6.13
4	0.44	0.85	0.35	0.01	0.55	5.58	5.63
5	0.16	0.35	0.85	0.01	1.45	6.18	6.00
6	0.44	0.35	0.85	0.01	0.55	6.50	6.40
7	0.16	0.85	0.85	0.01	0.55	6.33	6.10
8	0.44	0.85	0.85	0.01	1.45	6.80	6.70
9	0.16	0.35	0.35	0.03	1.45	6.20	6.45
10	0.44	0.35	0.35	0.03	0.55	5.30	5.30
11	0.16	0.85	0.35	0.03	0.55	5.91	5.91
12	0.44	0.85	0.35	0.03	1.45	5.93	5.98
13	0.16	0.35	0.85	0.03	0.55	6.00	5.70
14	0.44	0.35	0.85	0.03	1.45	5.67	5.75
15	0.16	0.85	0.85	0.03	1.45	6.79	6.89
16	0.44	0.85	0.85	0.03	0.55	5.46	5.60
17	0.02	0.60	0.60	0.02	1.00	6.28	6.11
18	0.58	0.60	0.60	0.02	1.00	6.19	6.22
19	0.30	0.10	0.60	0.02	1.00	6.50	6.40
20	0.30	1.10	0.60	0.02	1.00	6.25	6.14
21	0.30	0.60	0.10	0.02	1.00	6.74	6.68
22	0.30	0.60	1.10	0.02	1.00	6.02	6.45
23	0.30	0.60	0.60	0.00	1.00	6.36	6.45
24	0.30	0.60	0.60	0.04	1.00	6.17	6.22
25	0.30	0.60	0.60	0.02	0.10	5.71	5.81
26	0.30	0.60	0.60	0.02	1.90	6.50	6.30
27	0.30	0.60	0.60	0.02	1.00	7.10	7.20
28	0.30	0.60	0.60	0.02	1.00	7.06	7.06
29	0.30	0.60	0.60	0.02	1.00	7.06	7.13
30	0.30	0.60	0.60	0.02	1.00	7.23	7.27
31	0.30	0.60	0.60	0.02	1.00	7.32	7.32

[1)]The data were cited from reference no. 18.
[2)]g % (w/v) to snow crab cooker effluents (20°Brix).
[3)]Dependent variables were performed by acceptance test of 12 panelists with 9 hedonic scale (1: dislike extremely, 5: neither like nor dislike, 9: like extremely).
[4)]Mean value (n=24).

(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)으로 5% 유의수준에서 수행하였으며, 게향 발현을 위한 반응향을 적용시킨 홍게 농축자숙액의 휘발성 향기성분과 관능특성 간의 상관성을 Pearson's 상관분석으로 분석하였다.

결과 및 고찰

게 향미제 base(crab-like flavoring base, CFB)의 휘발성 향기성분

4개의 아미노산류(proline 0.29 g, glycine 0.63 g, arginine 0.61 g, methionine 0.02 g)와 과당(fructose 1.07 g)을 홍게 농축자숙액(20°Brix) 100 mL에 첨가하여 130°C의 상압에서 90분 동안 반응향을 유도하여 CFB를 얻었으며, 이 제품의 향기성분의 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 이때 원료물질(raw)은 20°Brix의 홍게 농축자숙액을 사용하였고, 대조구(control)는 5개의 첨가물을 첨가하지 않고 단지 홍게 농축자숙액(20°Brix)을 동일조건(130°C에서 90분 동안 상압가열)에서 반응시켰다.

총 74종의 휘발성 성분이 검출되었는데 원료에서는 30개의 화합물이, 대조구에서는 34개, CFB에서는 55종의 화합물이 검출되었으며, 아미노산 및 당의 첨가에 의한 반응향 유도 가열반응에 의해 많은 휘발성 화합물이 생성된 것을 알 수 있었다. 그룹별로 보면 함질소화합물이 22종으로 가장 많이 검출되었으며, 함황화합물 7종, 케톤류 7종, 알콜류 8종, 방향족화합물 13종, 알데히드류 3종 그리고 기타화합물이 13종으로 검출 동정되었다.

함질소화합물에서는 원료 및 대조구가 각각 5종, 7종 검출된 반면에 CFB에서는 22종의 화합물이 동정되었다. 이중에서 4종의 pyridine을 제외하면 나머지 19종의 화합물은 모두 pyrazine류로서, 이들 함질소 heterocyclic 화합물은 Strecker degradation을 통한 Maillard 반응 및 pyrolysis

Table 2. Volatile flavor compounds in crab-like flavoring base (CFB) on applying reaction flavor technology from snow crab cooker effluents (SCCE)

Compounds	RI[4)]	Conc. (ng/g)		
		Raw[1)]	Control[2)]	CFB[3)]
Nitrogen-containing compounds (22)		47.6	76.7	2,075.6
2-Methylpyrazine	1,265	–[5)]	5.3[a]	14.0[b]
2-Methylpyridine	1,290	–	–	3.2
2,5-Dimethylpyrazine	1,317	3.1[b]	1.6[a]	27.5[c]
2,6-Dimethylpyrazine	1,322	–	5.6[a]	9.8[b]
2,3-Dimethylpyrazine	1,340	–	1.9[a]	59.6[b]
2-Ethyl-5-methylpyrazine	1,382	19.7[a]	56.9[b]	492.0[c]
Trimethylpyrazine	1,393	6.9[a]	–	596.3[b]
2-Methyl-5-isopropylpyrazine	1,399	3.5[a]	4.0[b]	5.8[c]
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	1,422	14.4[a]	–	49.1[b]
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	1,449	–	1.4[a]	123.8[b]
Tetramethylpyrazine	1,463	–	–	415.1
2-Ethyl-3,5,6-trimethylpyrazine	1,499	–	–	84.2
2,5-Dimethyl-3-isobutylpyrazine	1,510	–	–	14.1
4-(1,1-Dimethylethyl)pyridine	1,529	–	–	6.0
3,5-Diisopropylpyridine	1,572	–	–	13.5
3,5-bis(1-Methylethyl)pyridine	1,594	–	–	2.2
2,5-Dimethyl-3-(2-methylbutyl)pyrazine (isomer)	1,614	–	–	16.9
2-Isoamyl-6-methylpyrazine	1,623	–	–	2.6
2,5-Dimethyl-3-(3-methylbutyl)pyrazine (isomer)	1,641	–	–	76.8
2,3,5-Trimethyl-6-(2-methylbutyl)pyrazine (isomer)	1,685	–	–	15.4
2,3,5-Trimethyl-6-(3-methylbutyl)pyrazine (isomer)	1,712	–	–	43.7
2-Acetyl-3,5,6-trimethylpyrazine	1,769	–	–	4.0
Sulfur-containing compounds (7)		334.9	461.5	2,650.6
Dimethyl disulfide	1,077	18.5[a]	68.9[b]	564.9[c]
Dimethyl trisulfide	1,375	316.4[a]	345.9[b]	1,870.5[c]
Methylmethylthiomethyl disulfide	1,656	–	46.8[a]	180.6[b]
Methylbutyl disulfide	1,676	–	–	10.2
1,1-bis(Methylthio)ethane	1,813	–	–	9.1
S-Methylthio benzoate	1,914	–	–	7.4
Benzylmethyl disulfide	2,029	–	–	8.1
Ketones (7)			100.3	106.4
2-Octanone	1,281	–	3.0[b]	1.1[a]
2-Decanone	1,481	–	14.5[a]	19.5[b]
2-Undecanone	1,580	–	5.2	5.6
Acetophenone	1,645	–	68.9[b]	57.1[a]
Propiophenone	1,725	–	4.0[b]	2.5[a]
Phenylacetone	1,728	–	4.7[a]	9.4[b]
Butyrophenone	1,803	–	–	11.1
Alcohols (8)		48.2	52.8	73.0
1-Octen-3-ol	1,435	–	12.4	–
2-Ethylhexanol	1,474	23.5[b]	9.5[a]	23.3[b]
Octanol	1,539	–	3.1[b]	2.4[a]
5-Decanol	1,555	–	16.4	14.5
4-Methyl-4-heptanol	1,693	–	–	27.8
Benzenemethanol	1,866	24.8	–	–
Benzylalcohol	1,887	–	11.3[b]	2.5[a]
Dodecanol	1,971	–	–	2.4
Aromatic compunds (13)		392.5	13.5	22.9
Toluene	1,041	138.3	–	–
Ethylbenzene		38.8	–	–
ρ-Xylene	1,129	31.5[b]	1.6[a]	–
m-Xylene	1,130	117.3[b]	2.0[a]	–
o-Xylene	1,137	24.0	–	–
1,3,5-Trimethylbenzene	1,220	7.0	–	–
Styrene	1,256	7.0[b]	–	4.7[a]

Table 2. Continued

Compounds	RI	Conc. (ng/g)		
		Raw	Control	CFB
1,2,4-Trimethylbenzene	1,280	13.9	−	−
Methoxybenzene	1,345	2.0	−	−
1,3-Dichlobenzene	1,415	3.6	−	−
1-(Ethoxymethyl)-4-methylbenzene	1,454	−	−	14.9
Naphthalene	1,734	3.0	−	−
Phenol	2,023	6.2[b]	9.9[c]	3.3[a]
Aldehydes (4)		637.2	622.8	206.1
Benzaldehyde	1,517	628.7[c]	596.6[b]	204.4[a]
Phenylacetaldehyde	1,632	8.5	−	−
2-Phenylpropanal	1,810	−	22.0	−
2-Phenyl-2-butenal	1,855	−	4.2[b]	1.7[a]
Miscellaneous compounds (13)		463.7	400.7	1,015.5
Trimethylamine	<1,000	391.9[b]	346.1[a]	952.0[c]
Decane	1,000	16.0	−	−
Dodecane	1,197	4.7	−	−
2-Pentylfuran	1,229	−	9.1[b]	1.8[a]
Tridecane	1,291	2.7	−	−
Pentadecane	1,478	−	−	3.3
3-Methoxydecane	1,560	−	23.9[a]	26.0[b]
(Z)-3-Hexenyl acetate	1,315	6.8	−	−
2,3-Dihydrobenzofuran	1,590	3.2	−	−
Phenylethanone	1,638	38.5	−	−
(Z,Z)-5,11-Hexadecadiene	1,747	−	5.4[a]	16.2[b]
3-Phenylfuran	1,864	−	5.2[a]	12.8[b]
Phenylacetonitrile	1,946	−	7.9[b]	2.5[a]
4-Methylquinoline	2,131	−	3.2[b]	1.0[a]

[1)]Raw: 20°Brix of SCCE base.
[2)]Control: reacted raw base (without additives) at 130°C for 90 min in a hot air dry oven.
[3)]CFB: flavorant made under optimal RSM condition, namely, adding of proline (0.29 g), glycine (0.63 g), arginine (0.61 g), methionine (0.02 g) and fructose (1.07 g) to SCCE (100 mL), and heated as same on control.
[4)]Retention index on Supelcowax-10™ capillary column (60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm film thickeness, Supelco, Inc.).
[5)]Not detected.
[a-c]Means in a row with different superscripts are significantly different at 5% significance level by Duncan's multiple range test.

반응에 의한 생성물로 사료된다(22-24). 또한 pyrazine 및 pyridine류는 갑각류의 중요한 향기성분에 관여하는 물질로 보고되었는데(17,24,25), 특히 pyrazine은 대부분의 식품에서 nutty, roasted, toasted aroma에 관여한다고 알려져 있고(26), alkylpyridine류는 가열 조리한 식품의 향미에 긍정적 또는 부정적인 성분으로 관여한다고 보고된다(27). 홍게 농축자숙액을 단지 가열만 한 대조구에서는 원료에 비해 methyl-, 2,6-dimethyl-, 2,3-dimethyl-, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine 등 4종의 pyrazine류가 생성되었고, 2-ethyl-5-methylpyrazine은 2.9배 이상 함량이 증가하였다. 그러나 아미노산 및 당을 첨가하여 반응향을 유도시킨 CFB에서는 trimethylpyrazine이 596.3 ng/g으로 가장 많은 양이 생성되었으며, 다음으로 2-ethyl-5-methyl-(492.0 ng/g), tetramethyl-(415.1 ng/g), 2-ethyl-3,5-dimethyl-(123.8 ng/g), 2-ethyl-3,5,6-trimethyl-(84.2 ng/g), 2,5-dimethyl-3-(3-methylbuthyl)-(76.8 ng/g), 2,3-dimethyl-(59.6 ng/g), 2-ethyl-3,6-dimethyl-(49.1 ng/g) 및 2,3,5-trimethyl-6-(3-methylbutyl)pyrazine (43.7 ng/g) 등의 순으로 많이 검출되었고, 이들 9종의 화합물은 동정된 함질소화합물의 93% 이상을 차지하였다. Hayashi 등(28)은 자숙한 대게 다리육의 flavor 모델실험에서 glycine은 pyrazine 생성에 관여하는 전구물질로서, 2-ethyl-3,5,6-trimethylpyrazine은 3배, 2-methyl-5-ethylpyrazine은 2배 이상 발생되며, arginine은 3배 이상의 2,5-dimethyl-3-ethylpyrazine 생성에 기여한다고 하였다. Tanchotikul과 Hsieh(29)는 가재(crayfish)의 향기성분에서도 유사한 결과를 보고하였다. Shibamoto와 Bernhard (22)는 모델계에서 농축하는 과정에서 pyrazine의 생성은 반응온도에 의해 발생된 열에 의해서 상대적으로 증가한다고 하였다. Cha와 Baek(30)은 tetramethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine 및 2,6-dimethylpyrazine이 비교적 높은 온도에서 형성이 잘 된다고 하였다. 또한 Wong과 Bernhard(31)는 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine이 ammonium hydroxide, ammonium formate, ammonium acetate 및 glycine의 혼합계에서, 그리고 glucose-glycine 모델계(31)에서도 잘 생성된다고 하였다.

함황화합물은 7종이 검출되었는데, 원료 및 대조구에서는 각각 2종, 3종이었으나 CFB에서는 7종이 검출되어, Maillard reaction을 통하여 4종이 새로이 검출되었다. 세 시료 모두에서 dimethyl trisulfide가 가장 많은 양이 검출되었고 다음으로 dimethyl disulfide 순이었는데, 본 실험에서 반응향 유도에 따른 이들 화합물의 함량 증가는 유의성이 있었다. 특히 CFB에서 함황화합물의 함량은 2,650.6 ng/g으로 가장 많은 양이 동정되었는데, 이는 본 실험에서 첨가된 methionine의 분해로부터 생성된 반응향의 화합물로 사료된다(32). 함황화합물은 독특한 냄새를 가지며 낮은 역치로 인하여 축육의 향에 중요한 역할을 하는 화합물로 알려져 있고(33), Hayashi 등(28)은 함황화합물들이 삶은 대게육에서 조리한 양배추 냄새라고 하였다.

케톤류는 원료에서는 검출되지 않았으나 대조구 및 CFB에서 각각 6종 및 7종이 비슷한 함량으로 검출되어, Maillard 반응조건보다는 가열반응을 통하여 생성된 것으로 추정되었다. 이들 화합물 중 달콤하고 장미향을 가진 acetophenone의 함량이 가장 많이 검출되었다(16). 케톤류는 지방산화 분해물의 일종으로 알려져 있는데(16,17), 각 실험구 간에 따라 통계적으로 유의성이 있었다.

6종의 알코올류가 CFB 시료에서 동정되었는데, 이들은 지방산의 2차적 분해산물로서(29) 높은 역치 때문에 많은 양이 존재하지 않는 한 식품의 향기에 크게 영향을 미치지 않는다고 하였다(34).

홍게 농축자숙액에서 검출된 12종의 aromatic 화합물은 대조구 및 CFB에서는 모두 3종만이 동정되었다. 이는 가열반응을 통하여 휘발되든가 Maillard 반응을 통하여 pyrazine류나 sulfur계통의 물질로 전환된 것으로 추정되었는데, Kubota 등(35)은 phenol이 조리된 새우에서 바람직하지 않는 약품 냄새를 가진다고 하였고, Cha 등(16)은 대게 자숙액의 농축 시 방향족물질은 오히려 증가된다고 하였다.

알데히드류에서는 아몬드/고소한 향을 가지는 benzaldehyde는 본 실험에서 많은 양이 검출되었는데, Hayashi 등(28)은 대게육의 독특한 풍미에 기여하는 화합물이라고 하였다. 그리고 동정된 13종의 기타 화합물 중에서 trimethylamine이 세 시료 중에서 가장 많은 양이 검출되었다. Josephson과 Lindsay(36)는 trimethylamine이 물에서는 낮은 역치를 가지며, 삶은 게의 향에 중요한 화합물이라고 하였다.

CFB의 관능검사에 영향을 미치는 향기성분

CFB 제조를 위해 31개구간의 실험조건(Table 1)(18)에서의 관능검사(odor 및 overall acceptance)와 휘발성 향기성분(Table 2)과의 Pearson's 상관분석을 실시하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

Odor에서는 7종의 화합물들이 양의 상관성을 가졌고($P<0.05$), overall acceptance에서는 9종의 화합물들이 양의 상관성($P<0.05$)을 가졌다. 특히 tetramethylpyrazine은 odor 및 overall acceptance에서 모두 상관성이 가장 높았고($P<0.01$), 2-ethyl-3,5,6-trimethylpyrazine 다음 순이었다. Odor에서는 2,3,5-trimethyl-6-(3-methylbutyl)pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 2,5-dimethyl-3-(3-methylbutyl)pyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine 및 2-decanone 순이었다. 반면 overall acceptance에서는 odor에서 상관성이 있었던 7종 이외에 trimethylpyrazine 및 3,5-diisopropylpyridine도 양의 상관성으로 나타나, 이들 물질들이 천연 게 향미제 base의 관능적 향의 특성을 강화시킨 reaction flavor로 판단되었다.

Table 3. Pearson's correlation between flavor components and sensory scores obtained from acceptance test

Flavor components	Odor	Overall acceptance
Trimethylpyrazine	NS[1)]	0.37*
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	0.36*	0.39*
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.40*	0.48*
Tetramethylpyrazine	0.47**	0.49**
2-Ethyl-3,5,6-trimethylpyrazine	0.46*	0.49*
3,5-Diisopropylpyridine	NS	0.37*
2,5-Dimethyl-3-(3-methylbutyl) pyrazine (isomer)	0.37*	0.42*
2,3,5-Trimethyl-6-(3-methylbutyl) pyrazine (isomer)	0.42*	0.45*
2-Decanone	0.36*	0.37*

[1)]NS: no significance.
*$P<0.05$, **$P<0.01$.

반면 반응향 유도에 따른 함황화합물의 화합물의 함량변화는 뚜렷한 변화를 가졌으나 관능특성(odor, overall acceptance)에서는 유의적인 상관관계가 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서는 홍게 농축자숙액을 Maillrad 반응을 통하여 생성된 pyrazine계 화합물이 게 향미제 base에 크게 기여하는 중요한 화합물로 추정되었다.

요 약

4개의 아미노산류(proline 0.29 g, glycine 0.63 g, arginine 0.61 g, methionine 0.02 g)와 과당(fructose 1.07 g)을 홍게 농축자숙액(100 mL, 20°Brix)에 넣고 반응향(reaction flavor)을 유도한 게 향미제 base(CFB)의 휘발성 향기성분을 분석하였다. 총 74종의 휘발성 성분이 검출되었는데, 원료에서는 30개의 화합물이, 대조구에서는 34개, CFB에서는 55종의 화합물이 검출되었으며, 반응향 유도 가열반응에 의해 많은 휘발성 화합물이 생성된 것을 알 수 있었다. 그룹별로 보면 함질소화합물(19종의 pyrazine류, 4종의 pyridine류)이 반응향 유도를 통하여 가장 많이 검출되었고, 대조구에 비해 27배 이상의 함량 증가가 있었다. 함황화합물류(7종)에서는 dimethyl trisulfide 및 dimethyl disulfide 등 2종의 화합물이 전체 함량의 대부분을 차지하였고 반응을 통하여 유의성 있게 증가하였다. 방향족화합물의 종

류와 함량은 원료(12종) 및 대조구(3종)에서 반응향 반응을 통하여 CFB(3종)에서는 오히려 감소하였다. Pearson's 상관분석 결과 tetramethylpyrazine, 2-ethyl-3,5,6-trimethylpyrazine 2,3,5-trimethyl-6-(3-methyl butyl) pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 2,5-dimethyl-3-(3-methylbutyl)pyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine 및 2-decanone 등 7종의 화합물이 CFB의 관능적 향에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2011~2013년도 창원대학교 연구과제 및 일부는 학진 선도연구사업(KRF-2003-041-F00049) 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ahn JS, Kim H, Cho WJ, Jeong EJ, Lee HY, Cha YJ. 2006. Characteristics of concentrated red snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent for making a natural crab-like flavorant. *J Korean Fish Soc* 39: 431-436.
2. Kim HS, Park CH, Choi SG, Han BW, Kang KT, Shim NH, Oh HS, Kim JS, Heu MS. 2005. Food component characteristics of red-tanner crab (*Chionoecetes japonicus*) paste as food processing source. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 1077-1081.
3. Cha YJ, Cho WJ, Jeong EJ. 2006. Characteristics of taste compounds of red snow crab cooker effluent and hepatopancreas for developing a crab-like flavorant. *Korean J Food & Nutr* 19: 466-472.
4. Ahn JS, Cho WJ, Jeong EJ, Cha YJ. 2006. Changes in volatile flavor compounds in red snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent during concentration. *J Korean Fish Soc* 39: 437-440.
5. Baek JH, Jeong EJ, Jeon SY, Cha YJ. 2011. Optimal conditions for enzymatic hydrolysate of snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent using response surface methodology. *Korean J Fish Aquat Sci* 44: 99-103.
6. Baek JH, Jeong EJ, Jeon SY, Cha YJ. 2012. Taste components of the hydrolysate of snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent as precursors of crab flavorings. *Korean J Fish Aquat Sci* 45: 232-237.
7. Baek JH, Jeong EJ, Jeon SY, Cha YJ. 2012. Changes in the quality of crab-like flavorants during storage. *Korean J Fish Aquat Sci* 45: 104-113.
8. Oh YC, Hartman TG, Ho CT. 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.
9. Hwang HI, Hartman TG, Ho CT. 1995. Relative reactivities of amino acids in pyrazine formation. *J Agric Food Chem* 43: 179-184.
10. Yu TH, Ho CT. 1995. Volatile compounds generated from thermal reaction of methionine and methionine sulfoxide with or without glucose. *J Agric Food Chem* 43: 1641-1646.
11. Zheng Y, Brown S, Ledig WO, Mussinan C, Ho CT. 1997. Formation of sulfur-containing flavor compounds from reactions of furaneol and cysteine, glutathione, hydrogen sulfide, and alanine/hydrogen sulfide. *J Agric Food Chem* 45: 894-897.
12. Tai CY, Ho CT. 1997. Influence of cysteine oxidation on thermal formation of maillard aromas. *J Agric Food Chem* 45: 3586-3589.
13. Weenen H, van der Ven JGM. 2001. The formation of strecker of aldehyde. In *Aroma Active Compounds in Foods, Chemistry and Sensory Properties*. Takeoka GR, Güntert M, Engel KH, eds. ACS symposium series No. 794, American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 183-195.
14. Chung HY, Cadwallader KR. 1993 Volatile components in blue crab (*Callinectes sapidus*) meat and processing by-product. *J Food Sci* 58: 1203-1207.
15. Cha YJ, Cho WJ, Jeong EJ. 2006. Comparison of volatile flavor compounds in meat of the blue crab using V-SDE and SPME methods. *J Korean Fish Soc* 39: 441-446.
16. Cha YJ, Cadwallader KR, Baek HH. 1993. Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate. *J Food Sci* 58: 525-530.
17. Cha YJ, Baek HH, Hsieh TC-Y. 1992. Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. *J Sci Food Agric* 58: 239-248.
18. Ahn JS. 2004. Reaction technology for making natural crab-like flavorant from snow crab processing by-products. *MS Thesis*. Changwon National University, Changwon, Korea. p 1-64.
19. Baek JH. 2011. Processing of crab-like flavorant from snow crab cooker effluents and its quality. *MS Thesis*. Changwon National University, Changwon, Korea. p 1-99.
20. Cha YJ, Kim H, Park SY, Kim SJ, Yoo YJ. 2000. Identification of irradiation-induced volatile flavor compounds in beef. *J Korean Soc Food Nutr* 29: 1042-1049.
21. Hites RA, Biemann K. 1970. Computer evaluation of continuously scanned mass spectra of gas chromatographic effluents. *Anal Chem* 42: 855-860.
22. Shibamoto T, Bernhard RA. 1976. Effect of time, temperature, and reactant ratio on pyrazine formation in model systems. *J Agric Food Chem* 24: 847-852.
23. Ho CT, Carlin JT. 1989. Formation and aroma characteristics of heterocyclic compounds in foods. In *Flavor Chemistry: Trends and Developments*. Teranishi R, Buttery RG, Shahidi F. eds. ACS symposium series No. 388, American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 92-104.
24. Kubota K, Shijimaya H, Kobayashi A. 1986. Volatile components of roasted shrimp. *Agric Biol Chem* 50: 2867-2873.
25. Vejaphan W, Hsieh TC-Y, Williams SS. 1988. Volatile flavor components from boiled crayfish (*Procambarus clarkii*) tail meat. *J Food Sci* 53: 1666-1670.
26. Maga JA, Sizer CE. 1973. Pyrazines in foods. Review. *J Agric Food Chem* 21: 22-30.
27. Shibamoto T. 1989. Volatile flavor chemicals formed by the Maillard reaction. In *Thermal Generation of Aromas*. Parliment TH, McGorrin RJ, Ho CT, eds. ACS symposium series No. 409, American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 134-142.
28. Hayashi T, Ishii H, Shinohara A. 1990. Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat. *Food Rev Int* 6: 521-536.
29. Tanchotikul U, Hsieh TC-Y. 1989. Volatile flavor components in crayfish waste. *J Food Sci* 54: 1515-1520.
30. Cha YJ, Baek HH. 1995. Quantitative analysis of alkylpyrazines in snow crab cooker effluents. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 24: 454-458.

31. Wong JM, Bernhard RA. 1988. Effect of nitrogen source on pyrazine formation. *J Agric Food Chem* 36: 123-129.
32. Schutte L, Teranishi R. 1974. Precursors of sulfur-containing flavor compounds. *CRC Crit Rev Food Technol* 4: 457-505.
33. Güentert M, Brüening J, Emberger R, Köepsel M, Kuhn W, Thielmann T, Werkhotf P. 1990. Identification and formation of some selected sulfur-containing flavor compounds in various meat model systems. *J Agric Food Chem* 38: 2027-2041.
34. Heath HB, Reineccius G. 1986. Off-flavors in foods. In *Flavor Chemistry and Technology*. Heath HB, Reineccius G, eds. MacMillan Pub., Ltd., Hampshire, UK. p 121-127.
35. Kubota K, Kobayashi A, Yamanishi T. 1982. Basic and neutral compounds in the cooked odor from Antarctic krill. *Agric Biol Chem* 46: 2835-2839.
36. Josephson DB, Lindsay RC. 1986. Enzymic generation of volatile aroma compounds from fresh fish. In *Biogeneration of Aroma*. Parliment TH, Croteau R, eds. ACS symposium series No. 317, American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 201-219.