

홍게 자숙액으로부터 게향 제조를 위한 반응향의 최적화

안준석¹ · 정은정² · 조우진³ · 차용준^{2*}

¹(주)눌첸

²창원대학교 식품영양학과

³부산지방식품의약품안전처 시험분석센터

Optimal Conditions of Reaction Flavor for Synthesis of Crab-like Flavorant from Snow Crab Cooker Effluent

Jun-Suck Ahn¹, Eun-Jeong Jeong², Woo-Jin Cho³, and Yong-Jun Cha^{2*}

¹Nulchen Company, Gyeongnam 627-842, Korea

²Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Gyeongnam 641-773, Korea

³Center for Food & Drug Analysis, Busan Regional Ministry of Food and Drug Safety, Busan 608-829, Korea

ABSTRACT To develop a crab-like flavorant from snow crab cooker effluent (SCCE, 20°Brix), optimal reaction conditions were determined using response surface methodology (RSM) combined with reaction flavoring technology (RFT). Using five variables (proline, glycine, arginine, methionine, fructose), RSM based on a five-level central composite design was applied to evaluate sensory acceptance (odor, taste, and overall acceptance) as dependent variables. A model equation obtained from RSM showed 0.88 of R-square for odor, 0.90 for taste, and 0.95 for overall acceptance with 0.07 lack of fit in overall acceptance ($P < 0.05$). Odor score (predicted value) was 7.21 in the saddle point. Optimal flavoring conditions for making a crab-like flavorant were as follows: addition of 0.29 g of proline, 0.63 g of glycine, 0.61 g of arginine, 0.02 g of methionine, and 1.07 g% (w/v) of fructose into SCCE with RFT (90 min at 130°C). Odor score obtained under optimal conditions was 7.56, which was higher than the predicted value.

Key words: snow crab cooker effluent, response surface methodology, reaction flavor

서 론

홍게(*Chionoecetes japonicus*, 또는 붉은 대게로도 불림)는 우리나라 동해안의 수심 200~2,000 m에 어획되는 갑각류로서, 맛이 진하고 담백할 뿐만 아니라 갑각조직이 유연하고 게육의 분리가 용이하여 게 통조림 등의 가공용으로 이용되어 왔으나, 최근에는 단순히 증자하여 많은 양이 소비자에게 직접 시판되고 있다(1).

한편 홍게 가공 시 발생하는 자숙액은 현재까지 단순 농축하여 국내용 조미액 등으로 소비되거나 폐기되고 있는 실정이다. 그러나 해양 환경오염 등 외부적인 요인으로 인하여 홍게의 자원량이 감소하고 있고(2), 가식부인 게육의 수율이 약 10%에 불과하여 부산물의 가공효율을 높이는 연구가 시급하다고 생각된다(1,3).

수산물 가공 부산물을 재활용하고자 하는 연구로는 굴, 키조개, 새조개, 진주담치의 자숙수로부터 유리아미노산, 유기산 및 핵산 관련 물질 등과 같은 용출성 영양 성분들을

기능성 물질로 재이용하여 조미료 소재로 개발하려는 시도가 보고된 바 있다(4,5). 그러나 단순히 자숙액의 농축 및 정제 단계의 공정을 거침으로써 더 이상의 부가가치가 높은 제품으로는 개발되지 못하고 있는 실정이다.

일반적으로 가공 및 조리 식품에서의 향기는 열처리에 의한 반응향(reaction flavor) 결과인데, 이러한 반응향에 대한 연구로서 Maillard reaction 및 Strecker degradation에 영향을 미치는 반응 시스템인 아미노산과 당의 조성 및 같은 반응물질의 반응속도 및 반응영향인자에 관련된 연구뿐만 아니라(6-8), 아미노화합물과 카르보닐화합물의 모델실험에 의한 휘발성 성분의 분석이 가장 많이 다루어졌고 많은 결과가 응용되었다(9-11). 아미노그룹과 함께 주요한 반응물인 당에 대해서 주로 amino-sugar 모델을 이용한 연구가 많이 이루어져 왔으며, 단당류의 당의 반응성은 xylose > arabinose > glucose > lactose, maltose > fructose 순이라고 밝혀졌다(12). 또한 함황화합물인 cysteine, methionine 및 proline 등이 좋은 가열향을 가지고 있어 이러한 아미노산을 이용한 연구도 많이 시도되었다(11).

한편 꽃게육(13)과 그 가공 부산물(13,14) 및 홍게 가공 부산물(15,16)의 휘발성 향기성분을 비교한 결과, 대부분이 알데히드, 알칸류, 방향족화합물류, 알콜류, 케톤류, 함황화

Received 2 September 2013; Accepted 13 November 2013

*Corresponding author.

E-mail: yjcha@changwon.ac.kr, Phone: +82-55-213-3513

합물류, 합질소화합물류 및 테르펜류로 구성되었으며 성분 상호 간에는 큰 차이가 없었고 함량 면에서 차이가 있었으며, 가재(crayfish)(17)에서도 대체로 비슷한 결과를 나타내었다.

한편 Ahn 등(2)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(6-12), 홍게 가공 부산물로부터 직접 게향 제조를 위한 연구로는 홍게 자숙액 농축 단계별에 따른 휘발성 향기성분(15) 및 정미성분의 특성(2)에 대한 연구, 자숙액 및 기타 부산물인 내장 등의 정미적 특성을 밝힌 연구(1) 등이 보고되었고, 최근에는 홍게 자숙수로부터 등전점 침전법으로 얻어진 유효성 단백질을 상업적 효소를 처리하여 향미소재를 얻으려는 Baek 등의 연구(18-20) 등이 보고되었다.

그러나 실제로 수산 가공 부산물인 게 자숙수를 직접 모델로 하여 반응인자의 조건별에 따른 천연 게향으로의 개발가능성을 적용한 예는 아직까지 시도된 적이 없었다.

따라서 본 연구에서는 천연 게향료 개발을 위한 연구로서 홍게 자숙액을 최적조건으로 농축한 조건(2,15)을 원료로 반응향 기술 및 반응표면분석법을 이용하여 관능적 선호도를 강화시킬 수 있는 최적반응조건을 설정함으로써 향료 개발을 위한 기초 자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

홍게(일명 붉은 대게, *Chionoecetes japonicus*) 자숙액은 경북 영덕군 강구면 (주)대호수산에서 작업하여 발생한 것을 사용하였으며, 시료를 실험실로 운반하여 이중 스텔(98°C)에서 농축하면서 게향료 제조를 위한 최적 조건으로 선정된 20°Brix의 농축액(2,15)을 원료로 사용하였다. 사용된 원료의 수분함량 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 ΔE값은 92.33이었다. 그리고 반응향 분석용에 사용된 첨가물인 proline과 arginine은 아지노모토사(Ajinomoto Co., Tokyo, Japan) 제품을 사용하였고 glycine, methionine 및 fructose는 고려식품(Korea Biofood Co., Ltd., Jinyoung, Korea)에서 지원받아 사용하였다.

반응표면분석법에 의한 게향 제조를 위한 최적 가공 조건의 실험

홍게 농축자숙액(20°Brix)으로부터 인위적 게향을 증진시키기 위하여 반응향을 적용하였다. 예비실험을 통하여 설

Table 1. Coded level of independent variables in experimental design

Coded level	Independent variables ¹⁾				
	Proline	Glycine	Arginine	Methionine	Fructose
2	0.58	1.10	1.10	0.04	1.90
1	0.44	0.85	0.85	0.03	1.45
0	0.30	0.60	0.60	0.02	1.00
-1	0.16	0.35	0.35	0.01	0.55
-2	0.02	0.10	0.10	0.00	0.10

¹⁾The content (w/v) was g % of each additive per 100 mL of snow crab cooker effluent (20°Brix).

정된 5종의 첨가물(proline, glycine, arginine, methionine 및 fructose)을 독립변수로 두고 종속변수로는 향, 맛 및 종합적 기호도를 반응표면분석법으로 수행하였다. 5종의 독립변수는 예비실험을 통하여 실험영역을 설계하였으며 Table 1과 같이 1단위로 code화(-2에서 +2까지)하였다. 그리고 이러한 변수와 code를 이용하여 반응표면 실험계획을 중심합성계획(central composite design)인 2차 모형으로 작성하였다. 그리고 Table 2에서와 같이 각 변수에 있어 5개의 code unit(-2에서 +2까지)에 의한 fractional 2⁵⁻¹ factorial design 16점, star point 10점 및 central point 5점의 총 31개 실험구간을 설정하여 무작위로 수행하였으며, 각 조건에 따라 첨가물을 혼합한 후 자체 제작한 스테인리스 스틸 용기(300 mL 용량, 25 cm length×Ø4.5 cm)에 넣어 마개를 잠근 후, 130°C에서 90분 동안 상압에서 가열시킨 후 관능검사를 수행함으로써 종속변수 값을 구하였다.

휘발성 향기성분의 분석 및 동정

홍게 농축자숙액의 휘발성 향기성분의 분석은 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)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 성분 분석은 HP 6890GC/5973 mass selective detector(MSD, Hewlett-packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 splitless mode로 분석하였다. 분석용 column은 Supelcowax-10TM capillary column(60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm film thickness, Supelco, Inc.)을 사용하였으며, 운반기체인 He의 선속속도는 1.0 cm/sec, 오븐의 온도는 40°C에서 5분간 머문 후 200°C까지 3°C/min 속도

Table 2. Central composite design consisting of 31 experiments for making natural crab-like flavorants with 5 experimental factors in coded units

Run No.	Independent variables ^{1,2)}					Dependent variable ^{3,4)}		
	Proline	Glycine	Arginine	Methionine	Fructose	Odor	Taste	Overall acceptance
1	-1	-1	-1	-1	-1	5.13	6.36	5.31
2	1	-1	-1	-1	1	6.15	6.50	6.15
3	-1	1	-1	-1	1	6.08	6.33	6.13
4	1	1	-1	-1	-1	5.58	5.92	5.63
5	-1	-1	1	-1	1	6.18	6.50	6.00
6	1	-1	1	-1	-1	6.50	6.80	6.40
7	-1	1	1	-1	-1	6.33	5.90	6.10
8	1	1	1	-1	1	6.80	5.85	6.70
9	-1	-1	-1	1	1	6.20	6.60	6.45
10	1	-1	-1	1	-1	5.30	5.50	5.30
11	-1	1	-1	1	-1	5.91	6.11	5.91
12	1	1	-1	1	1	5.93	6.20	5.98
13	-1	-1	1	1	-1	6.00	5.64	5.70
14	1	-1	1	1	1	5.67	5.75	5.75
15	-1	1	1	1	1	6.79	6.68	6.89
16	1	1	1	1	-1	5.46	6.33	5.60
17	-2	0	0	0	0	6.28	6.19	6.11
18	2	0	0	0	0	6.19	6.28	6.22
19	0	-2	0	0	0	6.50	6.20	6.40
20	0	2	0	0	0	6.25	6.53	6.14
21	0	0	-2	0	0	6.74	6.32	6.68
22	0	0	2	0	0	6.02	6.45	6.45
23	0	0	0	-2	0	6.36	6.74	6.45
24	0	0	0	2	0	6.17	6.03	6.22
25	0	0	0	0	-2	5.71	6.21	5.81
26	0	0	0	0	2	6.50	6.60	6.30
27	0	0	0	0	0	7.10	7.30	7.20
28	0	0	0	0	0	7.06	7.33	7.06
29	0	0	0	0	0	7.06	7.04	7.13
30	0	0	0	0	0	7.23	7.00	7.27
31	0	0	0	0	0	7.32	7.21	7.32

¹⁾The coded levels of independent variables are same as represented in Table 1.

²⁾This experiment was conducted at 130°C for 90 min in a hot air dry oven.

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).

로 승온한 다음 20분간 머물도록 조정하였다. MSD분석 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.

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.

관능검사 및 통계처리

반응향을 적용시킨 반응표면분석법에 의한 31개의 실험 디자인에 대한 중속변수는 맛, 냄새 그리고 종합적 기호도를 9점 평점법(1점: 대단히 나쁘다, 5점: 나쁘지도 좋지도 않

다, 9점: 대단히 좋다)으로 평가하였다. 관능검사요원은 창원대학교 식품영양학과 각 실험실에 상주하는 대학원생과 학부생 중 관능평가 훈련을 받은 12명으로 구성하여 게추출물과 게향에 대한 예비실험을 통해 미리 훈련을 시켜 실시하였다.

중심합성계획에 따른 반응표면분석은 SAS ver. 9.2(SAS institute Inc., Cary, NC, USA)을 사용하였으며 모든 실험 결과는 SPSS ver. 12(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 분산분석(ANOVA)으로 5% 유의수준에서 수행하였다.

결과 및 고찰

반응표면분석법에 의한 게향의 최적 가공조건

본 실험에서는 시료인 홍게 농축자숙액에 게향과 맛을 크

게 강화하고자, 선행연구 및 예비실험을 통하여 Table 1에 서처럼 4종의 아미노산류(proline, glycine, arginine, methionine)와 당당류(fructose)를 선정하여 반응향을 유도하고자 하였다.

먼저 실험원료인 홍게 농축자숙액(20°Brix)의 정미성분의 특성을 보면(2), L-tyrosine, L-alanine, glycine, glutamic acid, sarcosine, α-amino adipic acid 및 L-cystine 등 7종이 총 유리아미노산에 대해 높은 함량(63.0%)을 보였으며, 핵산관련물질 중에서는 5'-IMP 및 5'-AMP 성분이 80.4%를, 불휘발성 유기산에서는 lactic acid와 malic acid가 전체의 85.7%였다.

Konosu 등(21)은 삶은 게 다리육의 유리아미노산을 분석한 결과 glycine, arginine, proline 및 taurine 등이 비교적 많은 함량을 나타낸다고 하였으며, 특히 glycine 및 proline은 게 요리에 있어 정미성분에 크게 기여하는 물질이라고 하였다. 또한 Hayashi 등(22)이 보고한 합성게육엑기스의 조성은 천연 홍게육 자숙추출물과 비교할 때 짠맛 강도만 제외하면 매우 유사하였다고 하였다.

다음으로 원료인 홍게 농축자숙액(20°Brix) 휘발성 향기 성분 결과(15)를 보면, 총 30여 종류의 휘발성 성분이 동정되었다. 이 중에서 갑각류의 주요한 냄새성분에 크게 기여하는 물질로 알려진 pyrazine류(23,24)가 5종류(2-ethyl-5-methylpyrazine, trimethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2-methyl-5-isopropylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine) 검출되었다. Hayashi 등(25)은 자숙한 대게육의 모델 실험에서 pyridine 및 pyrazine 계열이 주된 향기성분이며, 또 정미성분에 기여하는 glycine, arginine, proline, taurine 및 inosine monophosphate 등이 많은 양으로 존재하였다고 하였다.

따라서 본 실험에서는 4종의 아미노산류(proline, glycine, arginine, methionine)와 당당류(fructose)를 반응향 유도물질로 선정하였다. 다음으로 반응표면분석법을 이용하여 게향에 영향을 미치는 각각의 독립변수에 대하여 최적으로 판단되는 조건 값을 각 변수의 중심영역으로 두고 -2에서 +2까지 실험영역을 설계하였다.

Table 1과 Table 2에서 디자인한 중심합성계획에 따라 얻어진 odor, taste 및 overall acceptance의 결과 값은 Table 2와 같으며, 다중회귀분석 결과는 Table 3과 같다. 5개의 독립변수들(proline, glycine, arginine, methionine 및 fructose)을 조합한 2차 방정식 모델의 결정계수(R-square)는 odor에서는 0.88, taste에서는 0.90, overall acceptance에서는 0.95로 나타났다. 적합결여검증(lack of fit)($P < 0.05$)에서는 odor(0.01)를 제외하고는 2차 식으로의 설계가 유의함을 알 수 있었다($P < 0.05$). 그러나 odor에서도 결정계수 값이 0.88로서 전체적인 식은 만족할 만하였다. 한편 이러한 RSM 결과로부터 얻어진 식은 다음과 같다. Odor score는 $7.17 - 0.24[\text{Pro}]^2 - 0.21[\text{Gly}]^2 - 0.21[\text{Arg}]^2 - 0.23[\text{Met}]^2 - 0.27[\text{Fru}]^2$ 의 식으로 나타났으며, 각각 독

Table 3. Model coefficients estimated by multiple linear regression for dependent variables

Factor	Coefficient		
	Odor	Taste	Overall acceptance
Constant	7.17	7.16	7.20
Linear			
Pro	-0.04	0.01	0.04
Gly	0.06	0.02	0.04
Arg	0.08	0.04	0.09
Met	-0.07	-0.15*	-0.07
Fru	0.19	0.08	0.13
Quadratic			
Pro ²	-0.24*	-0.22*	-0.26*
Gly ²	-0.21*	-0.19*	-0.24*
Arg ²	-0.21*	-0.18*	-0.16*
Met ²	-0.23*	0.24*	-0.22*
Fru ²	-0.27*	-0.18*	-0.29*
Cross product			
Gly×Pro	-0.12	-0.04	-0.19*
Arg×Pro	-0.01	0.16	0.13
Arg×Gly	0.02	0.04	0.03
Met×Pro	-0.27	-0.16	-0.33*
Met×Gly	0.01	0.24*	0.06
Met×Arg	-0.13	-0.04	-0.13
Fru×Pro	0.02	-0.13	-0.08
Fru×Gly	0.19	0.08	0.16
Fru×Arg	-0.19	-0.14	-0.18
Fru×Met	0.07	0.13	0.18
Model			
Linear	0.04*	0.08	<0.01*
Quadratic	0.001*	0.001*	<0.01*
Cross product	0.50	0.17	0.12
R ²	0.88	0.90	0.95
Total regression (>F)	0.02	0.01	<0.01
Lack of fit	0.01	0.95	0.07

* $P < 0.05$.

립변수의 2차항(quadratic)만이 모두가 유의성($P < 0.05$)을 나타내었다. 또한 정상점(stationary point)에서의 odor 값은 7.21을 나타내어 정상점이 최고점이었다. 한편 taste score의 경우 유의성($P < 0.05$)을 가진 식은 $7.16 - 0.15[\text{Met}] - 0.22[\text{Pro}]^2 - 0.19[\text{Gly}]^2 - 0.18[\text{Arg}]^2 + 0.24[\text{Met}]^2 - 0.18[\text{Fru}]^2 + 0.24[\text{Met}][\text{Gly}]$ 이었고, overall acceptance 식은 $7.20 - 0.26[\text{Pro}]^2 - 0.24[\text{Gly}]^2 - 0.16[\text{Arg}]^2 - 0.22[\text{Met}]^2 - 0.29[\text{Fru}]^2 - 0.19[\text{Gly}][\text{Pro}] - 0.33[\text{Met}][\text{Pro}]$ 으로 나타났다. Taste와 overall acceptance의 경우 odor에서와는 달리 2차항 및 교차항(cross product)이 일부 유의성($P < 0.05$)을 가진 것으로 나타났다. 반응표면분석에서 얻어진 유의성이 있는 반응계수를 이용하여 독립변수 두 개 간의 상관관계를 알아보기 위하여 나머지 변수를 zero level에 두고 3차원 반응표면도를 Fig. 1에 나타내었다. Taste에서 methionine의 첨가 농도 증가는 negative 효과가 나타났으며 glycine의 기여도가 오히려 높음을 알 수 있었고, overall acceptance에서는 저농도의 glycine에서 proline의 효과가 높았으며 methionine의 첨

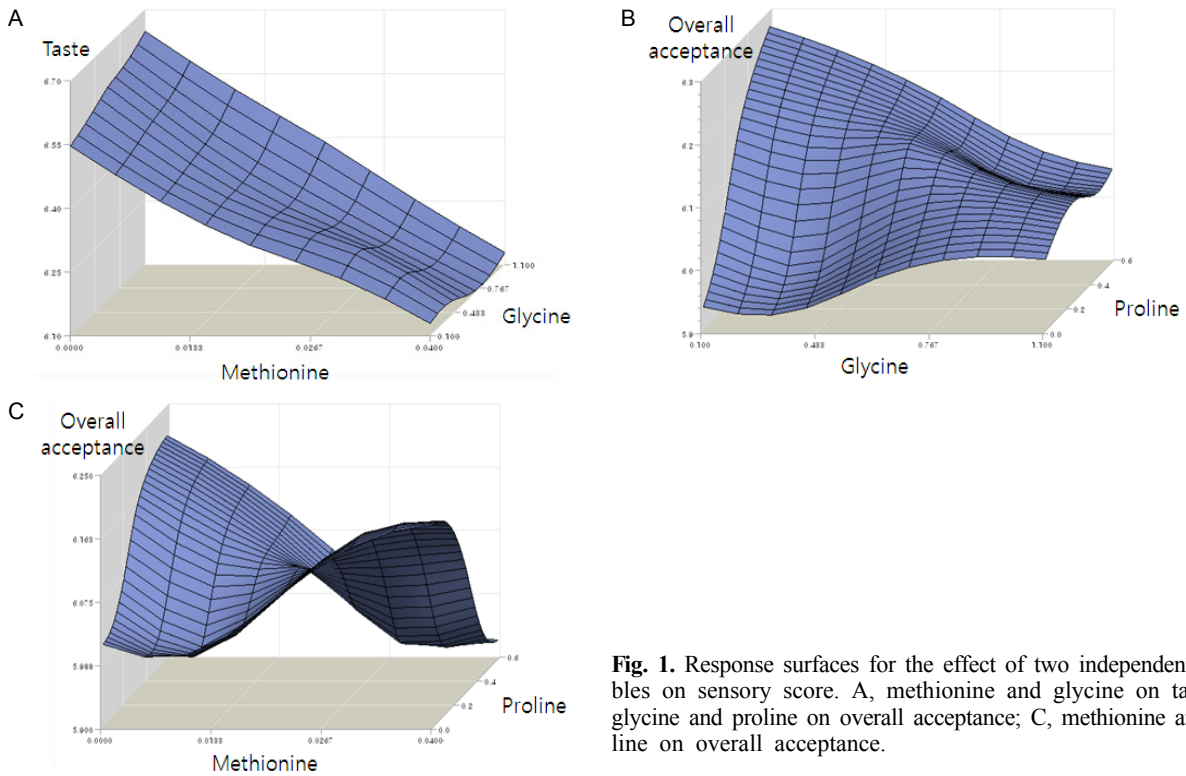


Fig. 1. Response surfaces for the effect of two independent variables on sensory score. A, methionine and glycine on taste; B, glycine and proline on overall acceptance; C, methionine and proline on overall acceptance.

가 정도는 proline의 기여 효과를 낮추는 결과를 보여, 각각의 독립변수의 맛의 강도가 확실히 나타남을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서도 methionine 농도를 다른 아미노산에 비해 16~35배 정도 낮게 설정한 것이 적절함을 알 수 있었다(Table 1). 그리고 taste와 overall acceptance는 정상점이 각각 7.17 및 7.22로서 안장점(saddle point)을 나타내고 있었다. 안장점인 경우 능선분석(ridge analysis)을 통하여 반경(coded radius) 1.0 이내에서 최대점을 잡는 것이 좋겠으나 standard error 값을 고려했을 경우 반경 0.0 이내와

큰 차이가 없었다. 더구나 본 연구에서의 목적은 천연 계향과 유사한 제품을 제조하는 것이므로 무엇보다 odor가 먼저 고려되어야 할 것으로 생각되어, 중심합성계획에 의한 정상점을 최적의 조건으로 선정하였다.

실험구간의 휘발성 향기성분 분석

Table 2에 제시한 31개의 실험구간의 휘발성 성분을 분석한 결과는 Table 4와 같으며, 함량을 Fig. 2에 나타내었다. 총 56개의 화합물이 검출되었는데, 합질소화합물이 22

Table 4. Volatile compounds in 31 experiments of crab-like flavorant base as shown in Table 2

Nitrogen-containing compounds (22)	Ketones (7)
2-methylpyrazine, 2-methylpyridine, 2,5-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine, trimethylpyrazine, 2-methyl-5-isopropylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, tetramethylpyrazine, 2-ethyl-3,5,6-trimethylpyrazine, 2,5-dimethyl-3-isobutylpyrazine, 4-(1,1-dimethylethyl)pyridine, 3,5-diisopropylpyridine, 3,5-bis(1-methylethyl)pyridine, 2,5-dimethyl-3-(2-methylbutyl)pyrazine (isomer), 2-isoamyl-6-methylpyrazine, 2,5-dimethyl-3-(3-methylbutyl)pyrazine (isomer), 2,3,5-trimethyl-6-(2-methylbutyl)pyrazine (isomer), 2,3,5-trimethyl-6-(3-methylbutyl)pyrazine (isomer), 2-acetyl-3,5,6-trimethylpyrazine	2-octanone, 2-decanone, 2-undecanone, acetophenone, propiophenone, phenylacetone, butyrophenone
Sulfur-containing compounds (7)	Alcohols (6)
dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, methylmethyl thiomethyl disulfide, methylbutyl disulfide, 1,1-bis(methylthio) ethane, S-methylthio benzoate, benzylmethyl disulfide	2-ethylhexanol, octanol, 5-decanol, 4-methyl-4-heptanol, benzylalcohol, dodecanol
	Aldehydes (2)
	benzaldehyde, 2-phenyl-2-butenal
	Aromatic compounds (3)
	styrene, 1-(ethoxymethyl)-4-methylbenzene, phenol
	Miscellaneous compounds (9)
	trimethylamine, 2-pentylfuran, pentadecane, 3-methoxydecane, (Z,Z)-5,11-hexadecadiene, 3-phenylfuran, nonadecane, phenylacetonitrile, 4-methylquinoline

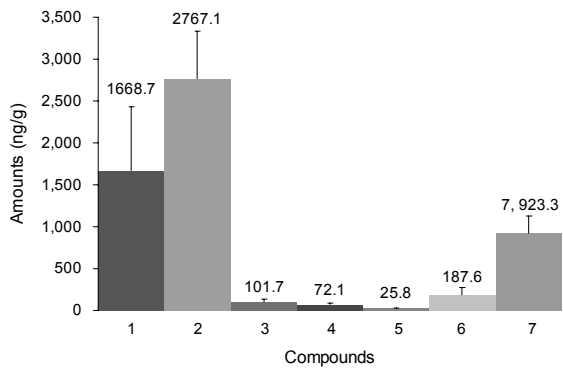


Fig. 2. Mean amounts of volatile compounds in 31 experiments of crab-like flavorant base. 1, N-containing compounds; 2, S-containing compounds; 3, ketones; 4, alcohols; 5, aromatic compounds; 6, aldehydes; 7, miscellaneous.

종으로 가장 많았으며, 다음으로 함황화합물 및 케톤류가 각각 7종씩 검출되었다. 다음으로 알콜류 6종, 알데히드류 2종, 방향족화합물류 3종과 기타 화합물류 9종이 동정되었다. 원료인 홍게 농축자숙액에서 5종의 pyrazine류(2-ethyl-5-methylpyrazine, trimethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2-methyl-5-isopropylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine)가 검출된 것(15)에 비해 본 실험에서는 22종의 함질소화합물이 검출되었고 함량 면에서도 함황화합물 다음으로 많은 것을 보면, 이는 4종의 아미노산 및 당의 첨가로 인한 반응향의 효과를 확실하게 알 수 있었다.

Hwang 등(7)은 몇몇 아미노산류(glycine, glutamic acid, arginine, phenylalanine, lysine, isoleucine) 등의 반응향 생성에 대한 모델실험에서 glycine 자체와 당류(glucose) 만으로도 고소한 향을 가지는 pyrazine류가 14종 생성되었으며, glycine을 포함한 복합적인 반응을 통하여 pyrazine류의 생성량과 함량이 상대적으로 증가하였다고 하였고, Yu 와 Ho(8)는 methionine을 단독으로 반응시켰을 때는 함황화합물만 생성되었지만 glucose와 반응시켰을 때는 많은 양의 pyrazine류가 생성되었다고 하였다. 대체적으로 아미노산류와 당류와의 반응향을 통하여 생성되는 pyrazine류는 공통적으로 저분자의 methyl-, 2,5(6)-dimethyl-, 2,3-dimethyl-, trimethyl-, 2-ethyl-5(6)-methylpyrazine 등은 모두가 검출되었다(7-10). 한편 Weenen과 van der Ven(11)은 proline이 당류와 반응할 경우 불안정한 Strecker aldehyde를 거쳐 최종적으로는 팍콘향을 가지는 1-pyrroline, 2-acetyl-1-pyrroline, 2-acetyl-tetrahydropyrroline 등으로 생성된다고 하였으며, fructose와 같은 ketose형이 aldose형보다 효과적이라고 하였다.

반면 함황화합물의 함량은 가장 많은 양으로 검출되었으나 이 중에서 dimethyl disulfide 및 dimethyl trisulfide의 함량이 대부분을 차지하였고, 나머지 5개 함황화합물은 미량 검출되었다. 원료인 홍게 자숙액(15)에서도 이들 dimethyl disulfide 및 dimethyl trisulfide 성분만이 검출되었다는 결과와 비교하여 볼 때, 본 실험에서의 함황화합물의

Table 5. Results of sensory evaluation in the optimal model system obtained from response surface methodology

	Sensory score	Optimal content (g/100 mL) ¹⁾				
		Pro	Gly	Arg	Met	Fru
Odor	7.21	0.29	0.63	0.61	0.02	1.07
Taste	7.17	0.29	0.63	0.61	0.02	1.07
Overall acceptance	7.22	0.29	0.63	0.61	0.02	1.07

¹⁾Optimal ratio of each additive to 100 mL of snow crab cooker effluent (20°Brix) obtained from results of response surface methodology.

Table 6. Comparisons of sensory properties in crab-like flavorant made from results of response surface methodology (RSM)

	Odor	Taste	Overall acceptance
Predicted value ¹⁾	7.21	7.17	7.22
Actual value ²⁾	7.56	7.19	7.69

¹⁾Predicted value: predicted sensory scores of crab-like flavorant obtained by polynomial equation of RSM.

²⁾Actual value: real sensory scores of crab-like flavorant made by results of RSM.

기여도는 낮을 것으로 사료되며, 오히려 함질소화합물이 향기성분의 주된 역할을 할 것으로 추정되었다.

최적 가공조건에서의 관능검사 비교 분석

반응표면분석법을 통하여 선정된 최적의 가공조건은 중심합성계획에 의한 정상점이었다. 이 조건에서의 각 독립변수의 첨가량은 Table 5에 나타난 바와 같이, 홍게 농축자숙액(20°Brix)에 proline 0.29 g/100 mL(w/v), glycine 0.63 g/100 mL(w/v), arginine 0.61 g/100 mL(w/v), methionine 0.02 g/100 mL(w/v) 및 fructose 1.07 g/100 mL(w/v)를 첨가하여 130°C의 상압에서 90분간 반응하여 얻었다. 이러한 반응 제조물(flavorant)의 통계분석에 의하여 얻어진 관능검사 값은 Table 5와 같이 odor는 7.21, taste는 7.17 그리고 overall acceptance는 7.22로서 taste가 다소 떨어졌다.

한편 반응 제조물의 실제적인 관능검사의 값을 확인하고자 실제의 조건으로 제조하여 통계적 결과치와 비교 분석한 결과는 Table 6과 같다. Odor에서는 7.21(통계치)에서 7.56으로 실측치 값이 증가하였고, overall acceptance에서도 7.22(통계치)에서 7.69로 실측치가 매우 많이 증가하였다. 반면 taste에서는 실측치와 추정치가 거의 비슷한 수준이었다. 따라서 본 실험에서 반응표면분석법으로 수행한 천연 게향 제조를 위한 반응 제조물의 제조 조건은 실험계획과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

요 약

천연 게향을 제조하기 위하여 홍게 농축가공 자숙액(20°Brix)을 원료로 여기에 4종류의 아미노산(proline, gly-

cine, arginine, methionine)과 단당류(fructose)를 선정하여 반응향을 유도하고자 하였다. 4종류의 아미노산과 fructose를 각각 독립변수로 두고 종속변수로는 odor, taste 및 overall acceptance를 두고 중심합성계획법에 따라 반응표면분석법으로 최적 가공조건을 선정하였다. 모델식의 결정계수(R-square)는 odor가 0.88, taste는 0.90, overall acceptance는 0.95였고, 적합결여검증(lack of fit)($P < 0.05$)에서는 odor(0.01)를 제외하고는 2차식으로의 설계가 유의함을 알 수 있었다($P < 0.05$). 그러나 odor에서도 결정계수 값이 0.88로서 전체적인 식은 만족할 만하였다. Odor score는 $7.17 - 0.24[\text{Pro}]^2 - 0.21[\text{Gly}]^2 - 0.21[\text{Arg}]^2 - 0.23[\text{Met}]^2 - 0.27[\text{Fru}]^2$ 의 식으로 나타났으며, 각각 독립변수의 2차항 만이 모두가 유의성($P < 0.05$)을 나타내었다. 정상점에서의 odor 값은 7.21로 정상점이 최고점이었다. 얻어진 모델식에서의 최적농도는 홍게 농축자숙액(20°Brix)에 proline 0.29 g/100 mL(w/v), glycine 0.63 g/100 mL(w/v), arginine 0.61 g/100 mL(w/v), methionine 0.02 g/100 mL(w/v) 및 fructose 1.07 g/100 mL(w/v)이었으며, 이 조건에서의 실제 관능검사(odor) 값은 7.56이었다.

감사의 글

본 연구는 2011~2013년도 창원대학교 연구과제에 의하여 수행되었으며, 일부는 학진 선도연구사업(KRF-2003-041-F00049) 지원에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Kim WJ, Bae TJ, Choi JD, Choi JH, Ahn MH. 1994. A study of exploiting raw material of seasoning by using fish and shells. 1. On composition of seasoning material in cooking by-product. *J Korean Fish Soc* 27: 259-264.
5. Cha YJ, Kim EJ, Baek HH. 1995. Processing of pen shell by-product hydrolysate using response surface methodology. *Korean J Food Sci Technol* 27: 958-963.
6. 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.
7. Hwang HI, Hartman TG, Ho CT. 1995. Relative reactivities of amino acids in pyrazine formation. *J Agric Food Chem* 43: 179-184.
8. 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.
9. 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.
10. Tai CY, Ho CT. 1997. Influence of cysteine oxidation on thermal formation of maillard aromas. *J Agric Food Chem* 45: 3586-3589.
11. Weenen H, van der Ven JGM. 2001. The formation of strecker of aldehydes. In *Aroma Active Compounds in Foods, Chemistry and Sensory Properties*. Takeoka GR, Güntert M, Engel KH, eds. American Chemical Society, Washington, DC, USA. p 183-195.
12. Whitfield FB. 1992. Volatiles from interactions of maillard reaction and lipids. *Crit Rev Food Sci Nutr* 31: 1-58.
13. Chung HY, Cadwallader KR. 1993. Volatile components in blue crab (*Callinectes sapidus*) meat and processing by-product. *J Food Sci* 58: 1203-1207.
14. 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.
15. 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.
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. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Konosu S, Yamaguchi K, Hayashi T. 1978. Studies on flavor components in boiled crabs. I. Amino acids and related components in the extracts. *Bull Japan Soc Sci Fish* 44: 505-510.
22. Hayashi T, Yamaguchi K, Konosu S. 1981. Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. *J Food Sci* 46: 479-483.
23. Maga JA, Sizer CE. 1973. Pyrazines in foods. Review. *J Agric Food Chem* 21: 22-30.
24. Cha YJ, Baek HH. 1995. Quantitative analysis of alkylpyrazines in snow crab cooker effluents. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 24: 454-458.
25. Hayashi T, Ishii H, Shinohara A. 1990. Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat. *Food Rev Int* 6: 521-536.