게 향미제의 저장중 품질특성 변화

백정화 · 정은정 · 전선영 · 차용준*

창원대학교 식품영양학과

Changes in the Quality of Crab-like Flavorants during Storage

Jeong-Hwa Baek, Eun-Jeong Jeong, Seon-Young Jeon and Yong-Jun Cha*

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

Crab-like flavorants (CFs) were made from snow crab cooker effluent (SCCE) using response surface methodology (RSM) and reaction flavoring technology (RFT). Type A CF was made from SCCE via RSM, RFT, adding starch syrup, centrifugation, and microfiltration. Type B was made from type A by adding the food additives dimethyl sulfide, ethyl valerate and fish sauce. The stability of the CFs was evaluated in terms of the color values, sensory evaluation, and flavor profiles after storage for 90 days at three different temperatures: 10, 20, and 30°C. The compounds, ethanol and 3-methyl-1-butanol, were considered key components of off-flavor and a decrease in dimethyl-2-vinylpyrazine affected the occurrence of off-flavor. It may be a microbial metabolite arising from contamination and lab-scale micro-filtration. At the lowest temperature (10°C), the decrease in volatile compounds, such as pyrazines, was not as dramatic as at 20°C and 30°C and alcohol formation was prevented or delayed. Therefore, it is necessary to store CFs at < 10°C with suitable sterilization to preserve volatile flavor compounds and prevent off-flavor from occurring.

Key words: Crab-like flavorant, Snow crab cooker effluent, Reaction flavoring technology

서 론

일반적으로 식품의 flavor는 효소나 미생물에 의하여 식품성분이 분해되거나, 발효과정 동안 새로이 생성되는 화학적 중간물질을 새로운 반응재료로 하여 생성되거나, Maillard reaction으로 알려진 비효소적 갈변반응(non-enzymatic browning reaction)에 의해 생성되는 것으로 알려져 있는데, 대부분의 가공식품이나 조리식품의 향기는 이러한 열처리에 의한 반응의 결과로 생성된다(Yoo, 2001).

특히 가열에 의해 생산된 향을 reaction flavor라고 하며, reaction flavoring 기술은 현재 향료업계에서 삶은 쇠고기향이나 savory향을 생산하는데 많이 이용되고 있다(Manley and Ahmedi, 1995). 이러한 reaction flavoring 기술은 복제가 불가능할 뿐 아니라 천연적인 방법으로 식품향을 제조하는 최신의 방법 중 하나이다(Yoo, 2001). 그러나 산업적인 이유로 reaction flavoring의 recipe 공개는 꺼려지고 있으며, 특히나 know-how의 형태로 전해지고 있는 실정이다.

한편, 수산식품의 경우 특유의 불쾌취로 소비자의 기호성이나 상품성에 제약이 따르므로 reaction flavoring 기술을 통하여 목적하는 향은 강하게 발현시키며 불쾌취는 차폐시키는 것이 더욱 더 요구된다.

식품에 사용되는 향료는 식품의 고유한 향기를 강화, 보강 또는 masking 시킴으로써 기호성을 높여주며 최근에는 생활수

준의 향상으로 고급화, 다양화가 요구되고 있다. 그러나 제품의 선호도에 절대적인 영향을 주는 flavor는 거의가 인공적인 aroma chemical로 구성되며, 국내 업체에서는 주로 외국향료의 key base원료를 수입 후 blending하여 판매하고 있다. 따라서 조합향료는 물론 조합향료를 대체할 천연소재의 향료개발이 시급한 것으로 사료된다. 또한 aroma-chemical로 구성된 조합향료와는 달리 동물성 유래 향미제는 미생물의 급원이 되는 성분이 풍부하므로 그로 인한 품질저하의 우려성이 있으나 이러한 향미제의 저장성 검토를 분석적으로 시도한 경우는 아직까지 없었으며, 식물성 정유의 경우 저장중 향기성분의 변화를 통해 저장안정성을 검토한 사례가 보고된 바 있다(Chung, 2006; Chung, 2007).

본 연구는 홍게의 가공부산물인 자숙액으로부터 반응표면분석법과 reaction flavoring 기술을 이용한 천연 유래의 게 향미제를 개발하고자 하는 일련의 연구로서, 본 논문에서는 제조한 게향미제의 저장중 품질특성을 분석하여 향미제의 품질안정성의 지표설정을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

홍게자숙액 침전물로부터 게 향미제의 제조

홍게 자숙액의 침전물로부터 게향미제의 제조는 전보(Baek et al., 2011)의 방법으로 제조된 가수분해물에 Cha et al. (2011)의 방법에 따라 fructose (ADM Co., IL, USA) 및 proline, argi-

*Corresponding author: yjcha@changwon.ac.kr

nine (AJINOMOTO Co., Inc., Tokyo, Japan), glycine (KBF Co., Ltd., Gimhae, Korea), taurine (NEO CREMAR Co., Ltd., Seongnam, Korea) 을 첨가한 reaction flavor 기술을 적용하여 게 향미제용 base를 제조하였다. 다음으로 게 향 base에 향기성분의 안정성 및 보존성 향상을 위하여 D.E. 값이 21인 starch syrup (Daesang Co., Ltd., Gunsan, Korea)을 3:7의 비율(w/w)로 혼합한 다음 원심분리(15,000×g)하여 열처리시 생성된 침전물을 제거하였으며, 0.45 µm filter (Membrane filter, Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Tokyo, Japan)를 통과시켜 비가열살균처리한 것을 type A의 제품으로 하였다. 그리고 제품 type A에 게 향의 특징을 나타내면서 관능성과 기호성을 부여할 수 있는 향미증진제로서 dimethyl sulfide, ethyl valerate (Sigma Co., St Louis MO, USA) 및 액젓(Doodo Food Co., Goseong, Korea)을 첨가하여 type B의 제품으로 하였다.

향미제의 저장조건 및 저장실험

제조된 두 종류의 제품(type A 및 B)은 100 mL 갈색병에 50 mL씩 담아 type A의 제품은 10℃, 20℃ 및 30℃의 항온배양기(Lab-line Instruments, Korea)에서, type B의 제품은 10℃의 항온배양기에서 90일 동안 저장하며 30일 간격으로 pH, 색도, 휘발성 향기성분 분석 및 관능검사를 통한 저장중의 품질변화를 검토하였다.

pH 및 색도

pH는 pH meter (530-pH meter, Corning Pinnacle CO., NY, USA)를 이용해 측정하였으며, 색도는 색차계(CM-3600d, KONICA MINOLTA, Japan)를 사용하여 L (명도)값, a (적색도)값, b (황색도)값 및 ΔE (갈변도)를 구하였다. 이때 표준 백판은 L값이 97.56, a값이 -0.14, b값은 -0.06 이었다.

무기질 및 중금속 분석

무기질(Ca, K, Mg, Na, P, Fe, Cu, Mn 및 Zn)은 식품공전(KFDA, 2010b)에 따라 건식회화법으로, 중금속 Pb와 Cd는 건식회화법 그리고 Hg은 황산-질산환류법으로 전처리하였으며 무기질과 중금속의 분석은 모두 유도결합 플라즈마 방출분광기(Inductively Coupled plasma spectrometer, Perkin-Elmer 7000 DV, Massachusetts, USA)를 이용하였다.

SPME법에 따른 휘발성 향기성분 분석

휘발성 향기성분의 흡착은 SPME 장치(Supelco™ Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)를 사용하였으며, 흡착용 fiber는 Polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber (0.65 µm thickness)를 사용하였다. SPME fiber는 분석 직전에 250℃의 GC injection port에서 30분동안 활성화시켰으며 시료는 20 mL screw cap

vial (Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)에 5 g씩 담아 내부 표준물질인 1-dodecene을 1,895 ng 넣고 screw cap (Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)으로 밀봉하였다. 그런 후 SPME needle을 vial 내로 삽입하여 40℃를 유지하며 휘발성 향기성분을 30분 동안 흡착시켜 GC/MSD로 분석하였으며 각 시료에 대하여 3회 반복실험을 수행하였다.

Gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS) 분석 및 휘발성 향기성분 동정

휘발성 향기성분은 HP 6890 GC/5973 mass selective detector (MSD, Hewlett-packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. Column은 DB-Wax™ capillary column (60 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였다. 향기성분 흡착 후 SPME fiber를 직접 injection port에 주입하여 220℃에서 5분간 탈착시켰으며 splitless mode로 분석하였다. 휘발성 화합물의 잠정적인 동정은 GC/MSD 분석으로 얻은 mass spectrum을 retention index (RI) 및 standard MS library data (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., USA)와 비교하였으며 휘발성 화합물의 함량은 내부 표준물질을 이용하여 상대적 함량으로 환산하였다(factor=1, ng/g).

게 향미제의 저장기간에 따른 관능적 평가

저장 기간일에 따른 게 향미제의 관능적인 품질특성은 다시료 비교검사법(multiple comparison test)으로 평가하였다. 게 향에 익숙한 8명의 패널요원에게 시료와 함께 저장기간 0일의 제품을 기준시료로 제공하였다. 평가한 특성은 savory와 off-flavor의 두 가지였으며, 조리한 게 향을 savory로, 기준 시료에서 나지 않던 이취를 off-flavor라 정의하여 각각 9점 평점법으로 평가하였다(1점:대단히 약하다, 5점:약하지도 강하지도 않다, 9점:대단히 강하다). 평가 방법은 각 특성의 강도가 기준시료와 같은 것은 5점, 기준시료보다 특성의 강도가 낮으면 1-4점, 높으면 6-9점으로 평가하였다.

통계적 분석

실험결과는 SPSS program (Statistical Package, IBM Co., NY, USA)을 이용한 분산분석(ANOVA) 실시 후 Duncan's multiple range test로 유의성을 검증하였으며, Pearson's 상관분석으로 요인간의 상관성을 분석하였다.

결과 및 고찰

게 향미제의 무기질 및 중금속

수산가공부산물로부터 향미제의 제조는 원료자체의 식품위생학적인 문제가 우선되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 두 종류 게 향미제의 무기질과 중금속을 분석한 결과는 Table 1

Table 1. Contents of minerals and heavy metals in the crab-like flavorants (mg/kg)

		Samples	
		Type A ¹	Type B ¹
Minerals	Ca	41.72±2.93 ²	36.09±0.74
	K	82.86±2.20	60.40±5.68
	Mg	37.76±2.19	34.78±0.60
	Na	521.76±50.98	535.66±28.84
	P	56.94±1.66	46.69±1.41
	Fe	1.26±0.06	1.51±0.43
	Cu	0.80±0.02	0.73±0.04
	Mn	0.13±0.02	0.22±0.15
Heavy metals	Zn	- ³	-
	Pb	0.02±0.02	-
	Cd	0.02±0.02	<0.01
	Hg	-	-

¹Type A: crab-like flavorant made from snow crab cooker effluent via the reaction flavor technology, thermal treatment, adding starch syrup, centrifugation and micro filtration. Type B: added dimethyl sulfide, ethyl valerate and fish sauce to type A.

²Mean±S.D (n=3).

³Not detected.

과 같다. Na은 type A에서 521.76 mg/kg, type B에서 535.66 mg/kg으로 제품의 무기질 중 가장 많은 함량을 차지하고 있었다. 다음으로 K이 각각 82.86 mg/kg 및 60.40 mg/kg, P은 56.94 mg/kg 및 46.69 mg/kg이었고 Ca은 41.72 mg/kg 및 36.09 mg/kg 이었으며 Mg은 37.76 mg/kg 및 34.78 mg/kg이었다. Fe은 1.26 mg/kg 및 1.51 mg/kg, Cu는 0.80 mg/kg 및 0.73 mg/kg이었고 Mn은 0.13 mg/kg 및 0.22 mg/kg의 함량이었으며 Zn은 검출되지 않았다. Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 PO₄³⁻ 등과 같은 무기염류는 수산물의 특징적인 풍미의 발현에 상당한 영향을 미치는 taste active components (Hayashi et al., 1981)로 알려져 있으며, 영덕 대게육(Kim et al., 2004)에서도 Na, K, Ca 및 P은 다량원소로서 높은 함량을 나타내었다.

또한 제조한 게 향미제의 식품소재로서의 안전성을 검토하기 위하여 중금속(Hg, Cd, Pb)을 분석한 결과 두 종류의 향미제에서 수은은 모두 검출되지 않았으며, 납과 카드뮴은 type A의 향미제에서만 각각 0.02 mg/kg으로 검출되었다. 일반적으로 중금속 기준은 그 함량 보다는 지속적으로 섭취해 노출빈도가 높은 품목을 우선적으로 설정하지만 어패류 중에서도 홍게 등과 같은 갑각류는 다른 품목에 비해 상대적으로 노출빈도가 낮아 중금속 기준이 설정되어 있지 않은 상태이고 우리나라 수산물 검사 법규(KFDA, 2010 a)에서 정하고 있는 중금속 기준에서는 납과 카드뮴은 2.0 mg/kg 이하, 수은은 0.5 mg/kg 이하로 설정되어 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 게 향미제는 중

Fig. 1. Changes in color value of crab-like flavorants during 90 days of storage.

—○—, type A (10°C); —●—, type A (20°C); —□—, type A (30°C); —■— type B (10°C).

Sample types (A and B) are refer to comment in Table 1.

금속에 대한 위해요소에 어느 정도 안전할 것으로 사료되었다.

게 향미제의 저장 중 색도 및 pH의 변화

제조된 두 종류의 향미제 중 type A는 10℃, 20℃ 및 30℃에서, type B는 10℃의 항온배양기에 각각 저장하면서 30일 간격으로 시료를 채취하여 실험에 사용하였다. 그러나 30℃에 저장한 type A 향미제는 저장 30일에 심한 이취 및 부유물 생성으로 저장의 의미가 없다고 판단되어 그 시점에서 저장을 중단하였으며 10℃ 와 20℃에서는 그대로 실험을 진행하였다.

게 향미제의 저장기간에 따른 색도의 변화는 Fig. 1과 같다. type A의 저장온도 10℃, 20℃ 저장군에서는 명도(L값)가 76.29에서 저장 30일에는 각각 80.56과 84.52로 증가한 후 감소하거나 일정수준을 유지하였다. 첨가물을 첨가한 type B에서는 명도값이 76.43에서 저장 60일에는 88.00까지 증가하였다가 90일에는 87.32로 일정수준을 유지하였다. 적색도(a값)는 type A의 10℃ 저장군에서는 저장 초기값이 11.91에서 저장 30일차에 13.62로 증가하여 그 이후로는 일정수준을 유지하였고, 20℃ 및 30℃ 조건에서는 저장일수가 증가함에 따라 그 값이 점차 증가하여 저장 90일에는 27.05까지 증가하였고, 30℃ 조건에서는 저장 30일차에 48.25로 큰 증가를 보였다. 황색도(b값)는 저장일수가 증가함에 따라 그 값이 모두 증가하는 경향을 나타내어, type A의 경우 저장초기값이 57.89에서 10℃ 저장군에서는 66.91, 20℃ 저장군에서는 82.75 그리고 30℃ 저장군에서는 30일에 99.10까지 증가하여 적색도와 마찬가지로 저장온도가 높을수록 큰 폭의 변화를 나타내었다. type B에서는 저장초기 56.08에서 90일에는 64.68까지 증가하였다. 갈변도(ΔE값)에서도 이러한 경향이 나타나 저장온도가 높을수록 갈변도 값의 증가가 커 type A의 경우 저장초기값은 62.90이었으나 10℃ 저장군과 20℃ 저장군에서 저장 90일에 각각 70.00, 88.19로 증가하였으며 30℃ 저장군에서는 저장 30일에 115.70을 나타내었다.

저장기간에 따른 게 향미제의 pH 변화는 Fig. 2에 나타내었다. Type A 향미제의 초기 pH는 8.24였으며, 저장일의 증가에 따라 점차 감소하여 10℃에서는 저장 90일에 7.72를 나타내었고, 20℃에서는 7.12였다. 30℃에서는 저장 30일차에 6.76으로 저장 온도가 높을수록 pH의 감소속도가 빠름을 알 수 있었다. Type B의 향미제는 초기 pH가 8.19였으며 저장 90일째에는 pH가 6.49까지 떨어졌다.

게 향미제의 저장 중 관능적 특성의 변화

저장중 savory향의 변화는 Table 2에 나타내었다. 10℃에 저장한 type A 향미제의 savory향은 저장 30일차에 4.50점으로 낮아졌지만 유의적인($P<0.05$) 차이 없이 유지되었고, 저장 60일부턴 3.87로 감소하여 90일까지 유지되었다. 20℃의 type A 향미제에서는 저장 30일차부터 savory향이 감소하여 0일차와 유의적인($P<0.05$) 차이를 나타내었으며, 저장일수의 증가

Fig. 2. Changes in pH of crab-like flavorants during 90 days of storage.

—○—, type A (10℃); —●—, type A (20℃);
—□—, type A (30℃); —■— type B (10℃).

Sample types (A and B) are refer to comment in Table 1.

Table 2. Mean scores of sensory evaluation (savory and off-flavor) of crab-like flavorants during 90 days of storage

Odor	Sample types ¹	Storage temperature (°C)	Storage period (days)			
			0	30	60	90
Savory	A	10	5.00 ^{a,2}	4.50 ^a	3.87 ^b	3.75 ^b
		20	5.00 ^a	3.25 ^b	2.63 ^c	2.38 ^c
		30	5.00 ^a	2.50 ^b	-	-
Off-flavor	A	10	5.00 ^c	4.63 ^c	5.63 ^b	6.25 ^a
		20	5.00 ^c	6.50 ^b	7.25 ^a	7.38 ^a
		30	5.00 ^b	7.75 ^a	-	-
	B	10	5.00 ^b	4.75 ^b	6.25 ^a	6.38 ^a

¹Sample types are refer to comment in Table 1.

²Mean values having the same superscript in each row are not significantly different ($P<0.05$) by Duncan's test.

에 따라 60일에는 그 강도가 2.63으로 더욱 약해져 90일까지 그 강도가 유지되었다. 10℃에 저장한 type B 향미제의 savory향은 저장 초기와 비교하였을 때 저장 30일까지 그 특성이 유지되었으며, 60일차부터는 3.63으로 유의적인 감소($P<0.05$)를 보여 90일까지 유지되었다. 저장 중 off-flavor의 변화를 보면, 10℃에서 저장한 type A 향미제는 저장 30일차에 4.63점을 받아 저장 초기의 값과 유의적인 차이가 없었으나 저장 60일차부터는 off-flavor ($P>5.00$)가 발생하여 저장일의 증가에 따라 off-flavor도 증가하는 경향을 나타내었다. 20℃에서는 저장 30일차에서부터 off-flavor (6.50)가 발생하여 60일에는 더욱 증가한(7.25) 후 유지되는 경향이였다. 10℃에 저장한 type B 향미제의 off-flavor는 저장 30일까지 발생하지 않았다가 60일 이후부터 발생(6.25)하였다.

저장조건에 따른 향기성분 변화

저장조건에 따른 향미제의 휘발성 향기성분 분석결과를 type A는 Table 3에, type B는 Table 4에 나타내었다. Type A에서는 pyrazine류 11종, alcohol류 8종, 방향족 화합물 2종, 기타

화합물 4종으로 모두 25종의 화합물이 검출되었고 type B에서는 pyrazine류 12종, 함황화합물 10종, alcohol류 3종, 방향족 화합물 2종, 기타화합물 5종으로 총 32종의 화합물이 검출되었다.

Table 3. Volatile flavor compounds in crab-like flavorant (type A) during 90 days of storage

(ng/g)

Compounds	RI ²	0 day	30 days			60 days		90 days	
			10 °C	20 °C	30 °C	10 °C	20 °C	10 °C	20 °C
Pyrazines (11)									
Methylpyrazine	1283	16.99 ^{a,1}	16.14 ^a	16.35 ^a	16.00	7.18 ^b	4.37 ^b	6.16 ^b	3.74 ^b
2,5-Dimethylpyrazine	1332	349.89 ^{a,3}	330.36 ^a	253.80 ^b	213.24 ^b	140.25 ^b	84.42 ^c	137.90 ^b	80.15 ^c
2,6-Dimethylpyrazine	1337	49.48 ^a	42.22 ^b	25.77 ^b	30.64 ^b	14.38 ^c	7.88 ^c	12.38 ^c	7.41 ^c
2,3-Dimethylpyrazine	1355	22.64 ^a	14.31 ^b	11.08 ^b	9.40 ^b	7.46 ^c	2.93 ^c	6.83 ^c	2.82 ^c
2-Ethyl-5-methylpyrazine	1404	42.07 ^a	35.61 ^b	32.54 ^b	32.70 ^b	13.51 ^c	5.99 ^c	9.93 ^c	5.96 ^c
Trimethylpyrazine	1419	1626.87 ^a	1486.85 ^a	1156.03 ^b	1017.96 ^b	612.11 ^b	415.04 ^c	566.79 ^b	349.30 ^c
3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	1458	76.78 ^a	58.37 ^b	52.85 ^b	81.39 ^a	21.37 ^c	15.31 ^c	17.47 ^c	11.59 ^c
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	1474	134.67 ^a	117.93 ^b	91.93 ^b	90.73 ^b	39.43 ^c	29.05 ^c	38.49 ^c	24.32 ^c
Tetramethylpyrazine	1489	166.73 ^a	149.35 ^a	132.95 ^b	276.07 ^a	55.65 ^b	79.84 ^c	49.65 ^b	70.16 ^c
2,3-Diethyl-6-methylpyrazine	1526	33.19 ^a	33.71 ^a	23.47 ^b	168.38 ^a	6.59 ^b	6.43 ^c	5.14 ^b	8.01 ^c
Dimethyl-2-vinylpyrazine	1554	60.23 ^a	37.96 ^b	21.78 ^b	8.63 ^b	11.50 ^c	3.48 ^c	10.06 ^c	1.46 ^c
Alcohols (8)									
Ethanol	943	- ⁴	-	33.11 ^c	367.85	-	54.20 ^b	-	125.15 ^a
2-Methyl-1-propanol	1101	-	-	105.96 ^a	113.34	-	46.28 ^b	-	48.85 ^b
2-Methyl-1-butanol	1221	-	-	-	-	4.61	897.99 ^a	-	221.04 ^b
3-Methyl-1-butanol	1222	-	-	5127.07 ^c	5369.38	-	1568.75 ^b	9.95	1686.05 ^b
2-Ethyl-1-hexanol	1501	37.28 ^a	31.75 ^a	26.55 ^b	26.28 ^b	11.36 ^b	6.42 ^c	8.77 ^b	6.08 ^c
2-Furanmethanol	1682	-	-	-	22.15	-	-	-	-
2-Phenylethanol	1937	-	-	610.07 ^a	699.01	-	272.96 ^b	-	331.52 ^b
2-Phenyl-1-propanol	1952	-	-	28.18 ^a	121.77	-	12.12 ^c	-	17.10 ^b
Aromatic compounds (2)									
Benzene	940	0.07 ^a	0.02 ^b	-	-	-	-	-	-
Styrene	1265	21.75 ^a	13.41 ^b	9.82 ^b	1.20 ^b	0.58 ^c	0.17 ^c	0.14 ^c	-
Miscellaneous (4)									
Diacetyl	987	-	-	62.80 ^a	29.31		21.38 ^b	-	8.26 ^c
Acetoin	1304	-	-	-	-		422.74 ^a	-	37.80 ^b
Benzaldehyde	1541	23.79 ^a	11.59 ^b	3.91 ^b	5.10 ^b	0.49 ^c	0.03 ^c	0.19 ^c	0.06 ^c
Acetophenone	1672	36.36 ^a	28.26 ^b	21.92 ^b	24.44 ^b	9.14 ^c	3.88 ^c	5.76 ^d	3.58 ^c

¹Concentration of each compound was calculated as a relative content to 1-dodecene (1,895 ng) put in sample (factor=1).

²Retention index on DB-WaxTM capillary column (60m×0.25mm i.d.×0.25 μ m film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA).

³Mean values having the same superscripts in the same storage temperature in each row are not significantly different ($P>0.05$) by Duncan's test.

⁴Not detected.

Table 4. Volatile flavor compounds in crab-like flavorant (type B) during 90 days of storage at 10°C (ng/g)

Compounds	RI ²	Storage period (days)			
		0	30	60	90
Pyrazines (12)					
Methylpyrazine	1283	6.66 ^{b,1}	11.39 ^a	3.60 ^c	5.08 ^{b,c}
2,5-Dimethylpyrazine	1332	163.11 ^{b,3}	232.07 ^a	101.87 ^c	112.73 ^c
2,6-Dimethylpyrazine	1337	15.11 ^b	27.27 ^a	9.66 ^c	10.05 ^c
2,3-Dimethylpyrazine	1355	7.09 ^b	10.02 ^a	4.58 ^c	4.81 ^c
2-Ethyl-5-methylpyrazine	1404	19.08 ^b	24.53 ^a	7.77 ^c	7.57 ^c
Trimethylpyrazine	1419	748.37 ^b	1,074.93 ^a	508.93 ^c	466.05 ^c
3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	1458	40.73 ^b	50.75 ^a	19.11 ^c	13.53 ^c
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	1474	67.13 ^b	92.71 ^a	33.48 ^c	35.38 ^c
Tetramethylpyrazine	1489	104.84 ^b	133.39 ^a	55.32 ^c	36.49 ^c
2-Ethylthio-3-methylpyrazine	1513	44.16 ^a	15.52 ^b	— ⁴	-
2,3-Diethyl-6-methylpyrazine	1526	5.30 ^b	26.75 ^a	6.20 ^b	3.69 ^c
Dimethyl-2-vinylpyrazine	1554	28.99 ^b	35.11 ^a	8.72 ^c	6.21 ^c
S-containing compounds (10)					
Dimethyl sulfide	746	30,254.95 ^a	12,689.23 ^b	2,165.45 ^c	91.42 ^d
Ethyl sulfide	902	38.71 ^a	16.47 ^b	2.77 ^c	-
Dimethyl disulfide	1075	63.77 ^a	41.50 ^b	4.62 ^c	0.73 ^c
Ethyl methyl disulfide	1147	230.73 ^a	185.87 ^b	30.81 ^c	9.01 ^c
Methyl propyl disulfide	1174	34.56 ^a	33.72 ^a	5.18 ^b	0.78 ^b
Diethyl disulfide	1217	204.74 ^a	224.98 ^a	44.07 ^b	11.60 ^b
Methyl isopropyl disulfide	1235	25.91 ^a	23.47 ^a	2.58 ^b	3.75 ^b
Ethyl isopropyl disulfide	1240	45.07 ^a	42.94 ^a	7.35 ^b	-
Methyl butyl disulfide	1279	16.20 ^b	25.51 ^a	2.71 ^c	0.43 ^c
Dimethy sulfoxide	1618	31.24 ^a	20.87 ^b	5.30 ^c	0.05 ^c
Alcohols (3)					
2-Methyl-1-butanol	1221	— ⁴	—	24.21 ¹	46.54
3-Methyl-1-butanol	1222	—	—	64.91	82.94
2-Ethyl-1-hexanol	1501	21.33 ^{a,1}	25.76 ^a	8.23 ^b	7.29 ^b
Aromatic compounds (2)					
Benzene	940	178.63 ^{a,3}	87.34 ^b	12.24 ^c	0.75 ^d
Styrene	1265	3.03 ^a	2.79 ^a	0.22 ^b	—
Miscellaneous (5)					
Diacetyl	987	—	—	—	2.84
Ethyl valerate	1138	2640.10 ^a	3228.14 ^b	753.38 ^c	492.18 ^d
Acetoin	1304	—	—	—	84.50
Benzaldehyde	1541	10.91 ^a	7.77 ^b	0.13 ^c	0.13 ^c
Acetophenone	1672	21.47 ^b	26.56 ^a	6.58 ^c	5.16 ^c

¹Concentration of each compound was calculated as a relative content to 1-dodecene (1,895 ng) put in sample (factor=1).²Retention index on DB-WaxTMcapillary column (60 m×0.25 mm i.d.×0.25 mm film thickness, J&W Scientific, Folsom, CA, USA).³Mean values having the same superscript in each row are not significantly different ($P>0.05$) by Duncan's test.⁴Not detected.

1) Type A

10℃에서 저장한 경우, 총 16종의 화합물이 검출되었으며 대부분의 식품에 고소한 향/볶은 향/알몬드 향을 부여한다고 알려진(Whitfield, 1992; Maga and Sizer, 1973) pyrazine류 11종이 동정되었고, 전체 향기성분의 95.58-97.26%로 대부분의 함량을 차지하였다. 특히 홍계 및 가재와 같은 갑각류의 부산물에서는 황 및 질소를 함유하는 heterocyclic 화합물이 좋은 향을 가진다고 알려져 있는데(Cha et al., 1992; Cha et al., 1993), 이 중 methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine, tetramethylpyrazine 및 2,3-diethyl-6-methylpyrazine은 저장 30일까지 일정량을 유지하다가 60일째에 감소한 후 다시 유지되는 경향을 나타내었으며, 2,6-dimethylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine 및 dimethyl-2-vinylpyrazine은 저장 60일까지 그 함량이 유의적으로 감소하다가($P<0.05$) 90일까지 유지되는 경향을 보였다. Alcohol류에서는 총 3종이 동정되었다. 저장 초기에는 검출되지 않았던 2-methyl-1-butanol이 관능검사시 유의적인 savory향의 감소와 off-flavor의 증가가 나타난 시점인(Table 2) 저장 60일째에 4.61 ng/g으로 검출되었으며, 저장 90일에는 3-methyl-1-butanol이 9.95 ng/g으로 검출되었다. 2-ethyl-1-hexanol은 저장 초기함량이 37.28 ng/g이었으며 저장일이 증가함에 따라 유의적으로 함량이 감소하였다($P<0.05$). 또한 방향족 화합물인 benzene과 styrene, 기타 화합물 중 benzaldehyde와 acetophenone은 저장일이 증가함에 따라 함량이 유의적으로($P<0.05$) 감소하였다.

20℃에서 저장한 경우, 저장일에 따라 총 21-23종의 화합물이 검출되었으며 pyrazine류는 10℃ 저장군과 마찬가지로 총 11종이었다. 그 중 methylpyrazine을 제외한 나머지 화합물들은 모두 저장 30일차에 함량이 유의적으로($P<0.05$) 감소하여 60일까지 감소경향을 나타내다가 90일차에는 유지되는 경향을 보였다. Alcohol류는 총 7종이 확인되었다. 이 중 2-ethyl-1-hexanol을 제외한 6종의 화합물은 모두 저장과정 중 새롭게 형성된 물질로 10℃저장군과 마찬가지로, 유의적인 savory향의 감소나 off-flavor가 발생한 시점인 저장 30일째부터 검출되었다. 당류로부터 EMP 경로에 의해 형성되는 ethanol은 저장 30일부터 발생하여 저장일의 증가와 함께 유의적인 함량의 증가를 나타내었다($P<0.05$). 와인같은 향을 가진(Sigma-Aldrich, 2004) 2-methyl-1-propanol은 저장 30일차에 발생하기 시작하여 60일차에 감소하였고 fusel oil류 성분으로 whiskey같은 향을 가진(Sigma-Aldrich, 2004) 3-methyl-1-butanol은 저장 초기에는 발견되지 않았으나 저장 30일차에 5,127.07 ng/g의 함량 검출되었으나 그 후로는 감소하였다. 2-Methyl-1-butanol도 저장 60일차에 897.99 ng/g 검출되었으며 진도 홍주나 이강주의 주요한 향미성분으로 알려진(In et al., 1995) 2-phenylethanol은 저장 30일에 610.07 ng/g의 농도로 검출된 후 저장일의 증가와 함께 함량이 줄어들었다. 이

러한 alcohol류는 본 실험의 계향미제에서는 이취로 간주되었다. 방향족화합물인 benzene과 styrene, 기타화합물 중 benzaldehyde와 acetophenone은 저장일에 따라 감소 또는 유지되는 경향을 보였다. 또한 10℃에서 저장한 시료와는 달리 저장과정 중, diacetyl과 acetoin이 새롭게 생성되었는데, diacetyl은 glucose가 methylacetylcarbinol을 거쳐 발효할 때 생성되며(Budavari, 1989a), 저장 30일차에 62.80 ng/g 검출되었으며 그 이후 지속적으로 감소하였다. 버터취를 내고 새우 및 새우젓갈에서도 동정된(Choi and Kato, 1984) acetoin은 효모의 작용으로 diacetyl로부터 생성될 수 있다고 알려져 있으며(Budavari, 1989b), 저장 60일차에 422.74 ng/g으로 검출되었고 그 후에는 감소하였다.

30℃에서 저장한 향미제의 휘발성 향기성분을 분석한 결과 총 22종의 화합물이 검출되었으며 특히적으로 methylpyrazine은 저장 초기에 비하여 저장 30일차에 그 함량이 유지되었고, tetramethylpyrazine과 2,3-diethyl-6-methylpyrazine은 오히려 함량이 증가하였으나 전체적인 pyrazine류 함량은 감소하는 경향을 나타내어 저장 초기 전체 향기성분의 95.58%를 차지하던 것이 저장 30일차에는 22.29%로 크게 감소하였다. Alcohol류에서는 총 7종의 화합물이 검출되었다. 2-methyl-1-butanol은 검출되지 않았고 특히적으로 2-furanmethanol이 동정되었다. 계향에서 이취로 간주된 전체적 alcohol류의 생성량은 다른 실험군에 비하여 많았다.

방향족 화합물과 기타화합물 중 benzaldehyde 및 acetophenone의 함량은 다른 실험군과 마찬가지로 저장일의 증가에 따라 감소하였으며 저장 30일차에 diacetyl이 29.31 ng/g으로 검출되었다.

2) Type B

10℃에서 저장한 type B 향미제의 휘발성 향기성분 분석결과를 Table 4에 나타내었다. pyrazine류로는 type A의 향미제에서 동정된 11종의 pyrazine류와 함께 특히적으로 2-ethylthio-3-methylpyrazine이 검출되어 총 12종이었다. 저장일별로 pyrazine류의 변화를 살펴보면(Table 4, Fig. 3A), type A에서와는 달리 저장 초기보다 저장 30일째에 2-ethylthio-3-methylpyrazine을 제외한 모든 pyrazine류의 함량이 늘어났으며 그 이후로 감소한 후 90일까지 유지되는 경향을 나타내었다. 이는 액젓에 함유된 풍부한 아미노산이 저장 과정 중 향기성분의 안정성 및 보존성을 높이기 위하여 첨가해 준 당과 Maillard reaction을 일으켜 pyrazine류의 형성이 지속되었기 때문인 것으로 사료된다. 실제로 Maillard reaction은 외부에서 가열과 같은 에너지 공급이 있어야 일어나는 화학반응과는 달리 자연발생적으로도 일어나기 때문에 식품 가공과정에서는 물론 저장시에도 계속 일어날 수 있다. 또한 2-ethylthio-3-methylpyrazine은 화학적으로 불안정하고 반응성이 강한 dimethyl sulfide가 함황화합물을 생성하고 남은 잉여의 황 성분과 향미제에 존재

하던 pyrazine이 결합하여 생성된 것으로 보이며 저장 30일째에는 그 함량이 유의적으로 감소하였으며($P<0.05$) 그 이후로는 불검출 되었다.

Type B의 향미제에서는 10종의 함황화합물이 검출되었는데(Table 5, Fig. 3C), 이는 첨가물로 첨가한 dimethyl sulfide로부터 유래한 것으로 추정되며 함황화합물류의 대부분을 dimethyl sulfide가 차지하고 있었다. Dimethyl sulfide는 저장 0일차에 30,254.95 ng/g이었던 것이 저장 30일차에는 12,689.23 ng/g, 저장 90일차에는 91.42 ng/g 으로 급격한 감소를 나타내었는데(Fig. 3C), 이는 dimethyl sulfide가 37℃에서 끓는점을 가지는 휘발성이 매우 강한 물질이기 때문에 저장중 휘발된 것으로 사료된다. 그 외 ethyl sulfide, dimethyl disulfide, ethyl methyl disulfide, ethyl isopropyl disulfide, methyl butyl disulfide, dimethyl sulfoxide는 저장 60일까지 감소하다가 저장 90일경에는 유지되었고, methyl propyl sulfide, diethyl disulfide 및 methyl isopropyl disulfide는 저장 30일차까지 그 함량을 유지하다가 60일차에서 감소하여 이후로는 함량을 유지하였다.

Alcohol류에서는 총 3종의 화합물이 검출되었으며, 저장 60일차에 2-methyl-1-butanol과 3-methyl-1-butanol이 각각 24.21 ng/g, 46.54 ng/g으로 발생하여 90일째에는 각각 64.91 ng/g, 82.94 ng/g으로 증가하였다. 기타화합물에서는 ethyl

Table 5. Pearson's correlation of among the flavor compounds, color value, pH and sensory evaluation in crab-like flavorants during 90 days of storage

Factor	Savory	Off-flavor
Flavor compounds		
Alcohols	-0.672*	0.706*
Ethanol	-0.619*	0.683*
3-Methyl-1-butanol	-0.616*	0.652*
2-Phenylethnaol	-0.694	0.723**
2-Phenyl-1-propanol	-	0.620*
2,5-Dimethylpyrazine	-	-0.579*
2,3-Dimethylpyrazine	0.584*	-
Dimethyl-2-vinylpyrazine	0.807**	-0.788**
Ethyl valerate	0.580*	-
Benzene	0.585*	-
Color value		
L	-0.843*	-
a	-0.893**	0.833*
b	-0.932**	0.939**
ΔE	-0.916**	0.917**
pH	0.754**	-0.785**

* $P<0.05$, ** $P<0.01$.

Fig. 3. Changes in volatile flavor compounds in crab-like flavorants during 90 days of storage.

□, 0 day; ▒, 30 days; ■, 60 days; ▨, 90 days. A-10, A-20 and A-30: storage temperature at 10, 20 and 30°C, respectively, of type A. B-10: storage temperature at 10°C of type B. Type A and B are refer to comment in Table 1.

valerate가 저장 초기 2,640.10 ng/g이었던 것이 저장 30일차에 3,228.14 ng/g으로 증가하였다가 60일차부터는 다시 감소하는 양상을 나타내었다. Diacetyl과 acetoin은 저장 90일차에 발생하여 각각 2.84 ng/g, 84.50 ng/g으로 검출되었으며, benzaldehyde와 acetophenone은 다른 실험군에서와 마찬가지로 저장일에 따라 감소하였다.

이와 같은 결과를 종합해 볼 때, 계 향료의 중요한 향기성분으로 간주된 pyrazine류의 함량은 type A 향미제의 모든 온도조건에서 저장 30일차부터 감소하기 시작하였으나 저온 조건일수록 그 감소폭이 작은 것을 알 수 있었다(Fig. 3A). 또한 type B의 향미제에서는 dimethyl sulfide가 저장일에 따라 그 함량이 지속적으로 줄어드는 것을 알 수 있었다(Fig. 3C). 따라서 향미제에 top note를 보강하기 위해 휘발성이 강한 물질을 첨가할 경우, 제품 출고 직전에 첨가하여야 할 것으로 사료되었다. 또한 alcohol류나 diacetyl 및 acetoin과 같은 물질이 저장과정 중 발생한 것은 실험실 scale로 0.45 µm filter를 통한 비가열 살균 공정상 2차오염에 의한 미생물의 발효작용에 의한 것으로 추정되므로 향료의 산업적인 생산시에는 적절한 살균공정의 적용이 이취의 생성을 방지하거나 줄일 수 있을 것이라 판단된다. 또한 비교적 저온인 10℃에서 저장한 경우, alcohol류나 diacetyl, acetoin의 생성이 방지되거나 지연되었고 생성량도 적었으므로(Fig. 3B, 3D) 냉장 및 냉동 온도에서의 저장은 미생물에 의한 오염으로부터의 방안이 될 수 있을 것이며, pyrazine류의 함량변화를 줄이기 위해서도 바람직할 것으로 사료되었다.

향미제 저장중 품질변화에 영향을 미치는 인자

향미제 저장중 관능적인 품질변화에 영향을 미치는 인자를 알아보기 위해 관능검사 결과와 향기성분 분석치, 색도 및 pH 값으로 Pearson's 상관분석을 실행하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Savory향과의 상관관계에서 총 알콜류, ethanol, 3-methyl-1-butanol, 2-phenylethanol, L값, a값, b값 및 ΔE값은 음의 상관관계를 나타내었고, 반면에 2,3-dimethylpyrazine과 dimethyl-2-vinylpyrazine, ethyl valerate, benzene, pH와는 양의 상관관계를 나타내었다. 한편 off-flavor에서는 이와는 반대로 양의 상관관계에서 총 alcohol, ethanol, 3-methyl-1-butanol, 2-phenylethanol, 2-phenyl-1-propanol, a값, b값 및 ΔE값과 양의 상관관계를 보였고, 2,5-dimethylpyrazine과 dimethyl-2-vinylpyrazine, pH와는 음의 상관관계를 보였다. 관능검사에서 savory의 감소와 off-flavor의 발생은 같은 시기에 나타났는데, 실제 상관성 분석에서도 savory와 off-flavor는 서로 역의 관계를 나타내는 것이 많았다. 이는 savory향의 주요한 화합물인 pyrazine류가 감소함에 따라 상대적으로 off-flavor를 차폐하는 능력이 떨어져 관능적으로도 off-flavor가 발생한 것으로 생각된다. 외관상의 변화로는 색도값(a, b 및 E값)의 증가가 off-flavor의 발생 및 savory감소에 영향

을 주는 인자라고 생각되었고, 이화학적으로는 pH의 감소가 off-flavor 발생에 영향을 미치는 것으로 생각되었다. 향기성분과 관능검사와의 상관관계에서는 특히 3-methyl-1-butanol이 모든 실험군에서 저장일의 증가에 따라 검출되었으며 ethanol은 20℃와 30℃에서 저장 30일차 이후에 발생하여 저장 중의 off-flavor의 발생에 있어 중요한 인자라고 생각되었다. 또한 Dimethyl-2-vinylpyrazine은 저장중 그 감소에 따라 off-flavor의 발생에 영향을 미치는 화합물로 생각되었다.

사 사

본 연구는 2010년 한국연구재단 일반연구자 지원사업(2010-0010900)의 지원을 받아 수행된 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Budavari S. 1989a. The Merck Index. 11th ed. O'Neil MJ and Smith A, eds. Merck & Co., Rahway, NJ. U.S.A., 50.
- Budavari S. 1989b. The Merck Index. 11th ed. O'Neil MJ and Smith A, eds. Merck & Co., Rahway, NJ. U.S.A., 468.
- Baek JH, Jeong EJ, Jeon SY and Cha YJ. 2011. Optimal conditions for enzymatic hydrolysate of snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent using response surface methodology. Kor J Fish Aquat Sci 44, 99-103.
- Cha YJ, Jeong EJ, Jeon SY and Baek JH. 2011. Crab flavoring agent using red snow crab cooker effluent and method for preparing the same. Korea patent pending No. 10-2011-0097728.
- Cha YJ, Baek HH and Hsieh TC-Y. 1992. Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. J Sci Food Agric 58, 239-248.
- Cha YJ, Cadwallader KR and Baek HH. 1993. Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate. J Food Sci 58, 525-530.
- Choi SH and Kato H. 1984. Volatile components of *Sergia lucens* and its fermented products. Agric Biol Chem 48, 1479-1486.
- Chung MS. 2006. Compositional changes in essential oil of *Zanthoxylum piperitum* A.P.DC. during storage. Korean J Food Culture 21, 433-438.
- Chung MS. 2007. Changes in the volatile compounds of *Artemisia capillaris* essential oil during storage. Korean J Food Cookery Sci 23, 413-422.
- 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, 479-493.
- In HY, Lee TS, Lee DS and Noh BS. 1995. Volatile components and fusel oils of soju and mashes brewed by Korean traditional method. Korean J Food Sci Technol 27, 235-240.
- KFDA. 2010a. Korea Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul. Korea. 6-1-1~6-1-4.

- KFDA. 2010b. Korea Food Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul. Korea. 10-1-56, 10-7-1~10-7-17.
- Kim HS, Yeum DM, Kang KT, Oh HS, Kim JS and Heu MS. 2004. Comparison of food components of muscles and viscera from queen crab (*Chionectes opilio*) caught near Yeongdueok. J Ins Marine Industry 17, 59-63.
- Maga JA, Sizer CE. 1973. Pyrazines in foods. A review. J Agric Food Chem 21, 22-30.
- Manley CH, Ahmedi S. 1995. The development of process flavors. Trends Food Sci Technol 6, 46-51.
- Sigma-Aldrich. 2004. Flavors and Fragrances, int. ed. Milwaukee, WI. USA., 38-39.
- Tanchotikul U and Hsieh TC-Y. 1989. Volatile flavor components in crayfish waste. J Food Sci 54, 1515-1520.
- Whitfield FB. 1992. Volatiles from interactions of maillard reaction and lipids. Crit Rev Food Sci Nutr 32, 1-58.
- Yoo SS. 2001. Reaction flavor technique for generation of food flavor. Food industry and Nutrition 6, 27-32.

2012년 1월 25일 접수
2012년 2월 27일 수정
2012년 3월 5일 수리