가열조리한 오만둥이된장찌개의 휘발성 향기성분

정은정 · 조우진¹ · 차용준*

창원대학교 식품영양학과, ¹부산지방식품의약품안전청

Received September 10, 2008 / Accepted November 10, 2008

Volatile Flavor Compounds in Omandungi (*Styela plicata*)-Doenjang (Soybean paste) Soups and stew by Cooking. Eun-Jeong Jeong, Woo-Jin Cho¹ and Yong-Jun Cha*. Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea, ¹Center for Food & Drug Analysis, Busan Regional Korea Food and Drug Administration, Busan 608-829, Korea - For useful basic data in developing of Omandungi (*Styela plicata*) processed products, volatile flavor compounds were analyzed to identify the key reaction flavor compounds induced through heat treatment (100°C, 10 min) in Omandungi -Doenjang (soybean paste) soups and stew. A total of 128 flavor compounds were identified and composed mainly of esters (16), aromatic compounds (14), N-containing compounds (11), alcohols (34), terpenes (5), carbonyl compounds (23), furans (4), hydrocarbons (13), acids (5) and miscellaneous compounds (3). Three groups including aromatic compounds, alcohols and acids were detected in high amounts in Doenjang. However, the levels of C4-C6 series acids (i.e., pentanoic acid having off-flavor) decreased by cooking (100°C, 10 min), whereas that of furans (i.e., furfural) as heat induced compounds increased 2 times. Alcohols were detected the major group in Omandungi and followed by hydrocarbons and aromatic compounds in that order. In particular, 3 compounds including decenol, 2,6-dimethylheptanol and octanol were the major alcohols of Omandungi. By cooking, the compounds known heat-induced compound, 2-acetyl-2-thiazoline and benzothiazole, were newly formed in Omandungi-Doenjang stew. The alcohols (i.e., decenol, 2,6-dimethylheptanol), hydrocarbons and aromatic compounds derived from Omandungi were supposed to enhance a seafood-like flavor in Omandungi-Doenjang stew.

Key words : Omandungi, *Styela plicata*, Doenjang, soybean paste, volatile flavor

서 론

미더덕과(*Styelidae*)에 속하는 오만둥이(또는 흰명게, *Styela plicata*)는 찜이나 된장찌개 등의 재료로 널리 이용되는 우렁쟁이와 같은 미생류에 속하는 부착생물로서 마산을 비롯한 진해만을 중심으로 채취되고 있는데, 독특한 맛과 향긋한 향 때문에 중장년층 뿐 만 아니라 젊은 층에도 그 선호도는 매우 높다.

현재까지 오만둥이에 관한 식품학적 연구로는 유리아미노산(proline, alanine, glutamic acid, serine), 핵산관련물질(IMP), betaine, TMAO 및 총 creatinine 등이 정미성분의 주체라고 밝혀졌고[19], 생리기능성과 관련하여서는 오만둥이 추출물의 항산화력과 항암활성효과가 보고된 바 있다[17]. 그러나 이용 가공면에서는 오만둥이 술의 제조[16]를 제외하고는 단순 1차가공의 범주를 벗어나지 못하고 있는 실정이다. 앞으로 양식기술의 발달로 인하여 그 생산량은 증대될 것으로 예측되므로 부가가치가 높은 제품을 제조하기 위한 연구기술의 개발이 시급하다고 생각된다.

오만둥이는 우리 식탁에서 주로 해물탕이나 해물된장의

소재로 많이 애용되고 있다. 이러한 조리법은 예부터 우리의 식탁문화로부터 습득한 우수한 과학기술이라고 생각된다. 즉, 조리형태는 오만둥이와 같은 해물이 가지고 있는 이취가 부원료인 된장의 일부분을 첨가함으로써 조리하는 도중에 열유도 반응에 의해 상쇄시키기 때문이며, 동시에 이취와 같은 전구물질은 열처리과정에서 새로운 향기로운 물질로 전환되기 때문이라고 생각된다[14,20,27]. 따라서 이러한 감칠맛(savory aroma)나는 향미생성 메커니즘과 이에 관련된 열유도 반응 요인을 밝혀낸다면 앞으로 감칠맛을 가지는 천연 해물향의 추적에 유리한 기술을 축적할 수 있고 응용성의 폭은 무한하다고 본다.

따라서 본 연구에서는 오만둥이를 된장에 첨가한 해물된장찌개의 향기성분을 분석 비교함으로써 오만둥이를 이용한 상업용 제품의 가공기술에 기초 자료를 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 시료로 사용한 오만둥이(*Styela plicata*)는 마산시 진동면 고현리에 소재한 미더덕 영어조합에서 구입한 후 즉시 수송하여 창원대학교 식품영양학과에 냉동고(-26±3°C)에 냉동 후 보관하면서 실험에 사용하였으며, 된장

*Corresponding author

Tel : +82-55-213-3513, Fax : +82-55-281-7480

E-mail : yjcha@changwon.ac.kr

은 창원시에 소재한 대형 매장에서 구입(H사 제품, 한국)하여 사용하였다.

시료는 예비실험을 통하여 대중적으로 많이 사용하는 레시피에 준하여 오만동이 된장찌개를 조리하였다. 즉 된장 및 오만둥이를 원료로 된장스프(된장 5 g+물 50 ml), 오만둥이 스프(오만둥이 20 g+물 50 ml) 및 오만둥이된장찌개(오만둥이:된장:물=50:25:500)를 100°C에서 10분간 조리하여 총 5개 시료로 하였다.

SAFE (solvent assisted flavor evaporation)법에 의한 휘발성 성분의 추출 및 GC/MSD 분석

SAFE법은 Wu와 Cadwallader의 방법[25]에 따라 실험하였다. 즉 내부표준물질(cyclohexanone) 3 ml (141.09 µg)를 첨가한 후 dichloromethane (200 ml)으로 휘발성 성분을 포함한 유기물을 추출하였다. 추출한 시료는 round flask에 담아 3개의 cooling trap과 1개의 safety blank trap(-180°C 유지)과 연결하여, 진공(4×10^{-4} torr) 하에서 2시간 추출 후 분석 시료 용기인 round flask를 2시간동안 가열(항온수조 50°C)하여 추출하였다. 휘발성 성분은 질소 gas로 농축(1ml)하여, GC/MSD (Gas Chromatography/Mass Selective Detector, HP 6890 GC/5973 mass selective detector, Hewlett-Packard Co., USA)로 분석하였다. Column은 Supelcowax 10TM capillary column (60 m length $\times$ 0.25 mm i.d. $\times$ 0.25 µm film thickness)를 사용하였고, GC 및 MSD분석 조건은 Cha와 Cadwallader의 방법[4]에 따랐다.

휘발성 성분의 동정

각 화합물은 표준품과의 retention index (RI)로 동정하였으며, 잠정적인 동정은 standard MS library data base (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., USA)에 의하였다. 동정된 휘발성 화합물의 정량적 분석은 total ion chromatogram에서 나타난 내부표준물질(cyclohexanone)을 이용하여 시료 g당의 각 화합물의 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 계산하였다.

결과 및 고찰

가열조리에 따른 오만둥이된장찌개의 향기 성분

본 실험에서는 SAFE (solvent assisted flavor evaporation)법으로 향기성분을 추출하였는데, 이는 감압 하에서 -40°C에서 시료의 향기성분을 추출하므로 비용이 많이 든다는 단점이 있지만, 종전(SDE, V-SDE)의 향기추출방법에 비해 가열에 의한 인위적 향기성분이 생성되지 않는 장점이 있다. 오만둥이된장찌개의 가열조리에 따른 향기성분 분석결과 총 128종의 휘발성 향기성분이 검출되었고, 에스테르류(16종), 방향족화합물류(14종), 합질소화합물류(11종), 알콜류

(34종), 테르펜류(5종), 카르보닐화합물류(23종), 퓨란류(4종), 탄화수소류(13종), 산류(5종) 및 기타화합물류(3종)로 구성되어 있었다.

에스테르 및 방향족 화합물류

에스테르화합물류 중 된장에서는 총 15종이 검출되었다(Table 1). 주로 강한 과일향과 꽃향을 가진 화합물로 된장의 향긋한 냄새에 영향을 주는 ethyl butanoate, ethyl heptanoate, ethyl lactate, ethyl octanoate 및 ethyl benzoate 등과 같은 C₆-C₉ 에스테르가 높은 함량을 차지하였다. 또한 유리 지방산과 에탄올의 에스테르화로 인해 생성된[18] ethyl esters 화합물들이 주류를 이루었다. 특히 높은 분자량의 지방산 에스테르류인 ethyl myristate, ethyl palmitate 및 ethyl oleate는 콩의 균에서 유래된 지방효소에 의해 생성된 유리 지방산이 에탄올과 에스테르화에 의한 것으로 판단되었다[5]. 이러한 것들은 mild waxy와 같은 향미를 제공하여 된장의 향미를 증진시킬 것으로 생각되었다. 가열처리한 된장스프의 경우 전체적으로 에스테르화합물이 감소하였다. 신선한 과일향이나 꽃향과 같은 향들이 소실되었는데 이는 된장 가열 시에 저급에스테르화합물이 증기와 함께 휘발 소실된 것으로 생각되었다. 한편 생오만둥이에서는 butyl acetate (과일향), ethyl palmitate (mild waxy) 및 propyl acetate (셀러리향)와 같은 3종의 에스테르화합물만 검출되었는데 가열처리한 오만둥이스프에서도 저급 에스테르류인 butyl acetate 및 propyl acetate는 감소하거나 소실되어 가열처리한 된장스프의 결과와 비슷하였다. 오만둥이된장찌개의 에스테르류는 된장과 오만둥이의 영향으로 ethyl palmitate의 함량이 가장 높았으며 그 외 된장에서 존재한 저급에스테르류도 검출되어 된장스프의 부드럽고 향긋한 냄새 영향을 미쳤을 것으로 판단되었다.

방향족화합물류의 경우 된장에서는 총 14종의 화합물이 검출되었다. hot plastic, paint 향을 가진 toluene과 xylene계열이 높게 검출되었으나 이러한 화합물은 식물체의 자체 내에서도 흔히 발견이 되는 성분으로 carotenoids계의 색소성분의 분해에 의한 것으로[11], 된장의 향기성분에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각되었다. 한편 식품에 negative한 색감을 주기도 하지만 항산화효능을 가져 식품뿐만 아니라 생리적인 대사과정에서도 유용한 페놀성화합물류[11]에서는 4-vinyl-2-methoxyphenol, 와인의 향미에 있어서 효모에 의해서 생성되는 주요 향기성분인 ethylphenol류(4-ethyl-2-methoxyphenol, 4-ethylphenol) [7] 및 기타 phenol류 등이 다소 검출되었다. 된장스프에서는 방향족화합물류의 전반적인 조성비는 유사하였으나 함량은 감소하였다. 오만둥이에서는 총 9종의 방향족 향기성분이 검출이 되었고 이중 carotenoids계의 색소성분에서 유도된 것으로 되는 toluene과 xylene계의 성분들이 대부분을 차지하였고[11], 가열반응 후에도 이와 유사한 조성비를 가

Table 1. Changes of volatile flavor compounds in *Omandungi* (*Styela plicata*)-Doenjang (soybean paste) soups and stew by cooking

Compounds	RI ²⁾	Concentration (ng/g) ¹⁾				
		Soybean paste (SP)	SP soup	Omandungi	Omandungi soup	Omandungi-SP stew
		Mean (S.D) ³⁾	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)
Esters (16)						
Propyl acetate	<1,000	- ⁵⁾	-	69.2(7.0)	-	-
Ethyl butanoate	1043	175.4(19.9)	28.3(2.3)	-	-	13.6(0.8)
Ethyl 2-methyl butanoate	1059	58.2(3.7)	4.9(0.6)	-	-	5.1(0.6)
Ethyl isovalerate	1074	71.5(6.4)	6.8(1.3)	-	-	7.6(0.6)
Butyl acetate	1081	120.8(5.2)	59.3(5.2)	511.1(16.9)	93.2(3.3)	44.3(1.9)
Isoamyl acetate	1129	19.3(1.4)	-	-	-	-
Ethyl hexanoate	1241	192.3(17.4)	4.3(0.7)	-	-	5.8(1.2)
Ethyl heptanoate	1340	22.2(2.3)	-	-	-	-
Ethyl lactate	1350	521.9(13.3)	63.5(12.7)	-	-	42.8(5.3)
Ethyl octanoate	1444	33.3(6.7)	13.5(3.8)	-	-	5.0(0.5)
Ethyl benzoate	1683	238.0(19.7)	55.9(8.4)	-	-	44.1(7.1)
Ethyl phenylacetate	1800	66.0(5.6)	17.2(4.6)	-	-	18.1(1.2)
Ethyl dodecanoate	1849	13.1(2.1)	9.8(1.7)	-	-	4.9(1.1)
Ethyl myristate	2054	45.2(8.9)	27.8(3.7)	-	-	17.1(3.6)
Ethyl palmitate	2261	760.1(95.1)	711.1(84.7)	317.0(41.7)	412.5(87.6)	314.2(56.6)
Ethyl oleate	2487	245.0(26.7)	268.1(16.2)	-	-	106.4(17.8)
Aromatic compounds (14)						
Toluene	1049	4,396.4(296.9)	3,847.9(283.4)	5,695.6(531.1)	2,582.7(188.5)	3,049.1(342.1)
Ethylbenzene	1137	115.8(8.7)	84.4(2.6)	472.3(15.4)	121.9(10.8)	59.5(3.5)
p-Xylene	1144	187.8(7.2)	153.3(10.7)	268.1(30.4)	253.0(11.9)	103.3(3.0)
m-Xylene	1151	84.0(1.2)	58.1(1.8)	113.8(8.6)	96.6(5.9)	39.9(3.7)
o-Xylene	1196	206.3(9.1)	211.7(31.7)	234.9(37.4)	292.0(20.8)	114.7(1.9)
3-Ethyltoluene	1237	11.1(2.1)	7.3(0.8)	29.4(2.9)	6.7(0.9)	9.6(1.8)
Styrene	1269	58.6(5.6)	37.8(5.4)	34.4(3.6)	41.5(8.2)	17.8(1.1)
1,2,4-Trimethylbenzene	1295	36.8(1.9)	22.0(2.8)	46.5(4.9)	41.8(9.5)	13.5(2.2)
Naphthalene	1764	27.8(3.3)	17.5(1.7)	-	-	8.1(0.4)
2-Methoxyphenol	1875	130.1(15.0)	23.8(1.4)	- ⁵⁾	-	19.3(0.9)
Phenol	2025	279.2(53.4)	46.7(5.0)	59.8(10.3)	65.4(20.1)	86.3(4.2)
4-Ethyl-2-methoxyphenol	2045	245.4(44.0)	68.8(13.9)	-	-	40.9(4.3)
4-Ethylphenol	2189	357.4(58.8)	51.5(7.6)	-	-	36.8(4.9)
4-Vinyl-2-methoxyphenol	2213	1,942.3(188.6)	551.5(45.0)	-	-	264.5(67.0)
Nitrogen-containing compounds (11)						
Allynitrile	1103	349.1(15.3)	- -	-	-	-
Allynitrile (isomer)	1164	161.3(10.6)	- -	-	-	-
Allynitrile (isomer)	1188	321.5(55.5)	- -	-	-	-
2,5-Dimethylpyrazine	1328	296.3(31.8)	25.7(5.0)	-	-	23.9(1.5)
2-Methoxy-3-methylpyrazine	1381	37.8(8.8)	25.9(2.3)	-	-	19.2(5.0)
Trimethylpyrazine	1413	435.9(36.4)	6.4(0.2)	-	-	5.5(0.5)
Tetramethylpyrazine	1483	717.7(88.8)	17.5(2.9)	-	-	43.1(4.0)
3,5-Diethyl-2-methylpyrazine	1519	75.4(4.0)	-	-	-	-
Methyl-2-pyrrolidinone	1686	242.0(31.2)	70.3(6.6)	-	-	49.9(7.4)
2-Acetylpyrrole	1983	52.7(1.0)	96.9(18.6)	-	-	268.5(41.3)
4-Hydroxybenzeneacetonitrile	2341	-	264.2(30.2)	-	-	99.1(18.8)
Terpenes (5)						
Pinene	1007	9.1(1.8)	12.0(2.4)	12.9(1.7)	11.0(2.1)	4.7(1.0)
Limonene	1207	316.2(71.5)	226.5(40.0)	319.7(11.9)	182.5(18.5)	94.6(11.8)
α-Copaene	1504	120.5(14.5)	44.6(6.7)	-	-	40.3(10.6)
Linalool	1550	60.8(8.7)	-	-	-	-
β-Caryophyllene	1614	203.6(12.2)	123.8(12.6)	-	-	83.6(11.6)

Table 1. continued

Compounds	RI ²⁾	Concentration (ng/g) ¹⁾				
		Soybean paste (SP)	SP soup	Omandungi	Omandungi soup	Omandungi-SP stew
		Mean (S.D) ³⁾	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)
Alcohols (34)						
2-Methylpropanol	1092	196.0(26.2)	-	-	-	-
3-Pentanol	1112	-	-	77.4(1.2)	-	-
Butanol	1145	49.5(5.0)	9.3(1.2)	-	-	7.5(0.7)
2-Methyl-3-pentanol	1161	-	-	460.7(5.7)	-	-
1-Penten-3-ol	1165	-	-	419.1(11.9)	132.6(22.7)	52.4(10.5)
3-Methylbutanol	1209	1,698.3(125.8)	69.0(14.6)	-	-	63.2(6.7)
Pentanol	1254	-	-	32.2(6.8)	208.6(42.7)	67.0(6.9)
(Z)-2-Pentenol	1327	-	-	447.5(4.7)	45.2(5.5)	48.7(7.1)
Hexanol	1358	81.1(2.4)	-	47.4(5.9)	29.9(3.7)	13.4(1.4)
3-Octanol	1396	37.3(6.6)	-	-	-	-
Cyclohexanol	1411	451.2(71.2)	351.8(49.3)	274.5(26.5)	310.7(42.4)	361.8(38.2)
1-Octen-3-ol	1455	174.5(18.4)	53.7(8.5)	77.1(15.2)	44.68(3.54)	40.1(4.2)
(Z)-1,5-Octadien-3-ol	1492	-	-	129.1(21.5)	102.3(34.2)	24.8(4.3)
2-Ethylhexanol	1495	103.3(14.1)	62.2(9.6)	66.9(6.4)	57.8(10.0)	38.0(4.3)
2,6-Dimethylheptanol*	1554	-	-	8,447.7(906.7)	6,082.8(426.5)	3,248.3(751.3)
Octanol	1563	-	-	4,196.7(82.9)	790.8(55.4)	397.9(49.7)
(E)-3-Octenol*	1566	-	-	542.4(13.8)	469.2(61.8)	146.9(21.6)
(Z)-3-Octenol*	1592	-	-	514.8(29.8)	581.0(49.8)	173.9(11.0)
C8-Alkenealcohol	1623	-	-	1,162.9(59.7)	685.11(41.35)	261.8(45.3)
6-Nonenol*	1643	-	-	109.6(5.1)	93.7(25.8)	33.5(6.4)
Nonanol	1665	-	-	513.0(24.9)	149.8(30.3)	36.9(1.7)
2-Furanmethanol	1668	710.7(118.9)	711.4(78.8)	-	-	522.3(16.2)
2-Nonen-1-ol	1692	-	-	637.1(15.6)	136.8(17.8)	89.2(5.3)
3-(Methylthio)propanol	1726	123.8(14.5)	68.1(14.9)	-	-	31.8(7.3)
(E,E)-3,6-Nonadien-1-ol	1759	-	-	434.6(11.5)	170.0(13.1)	59.3(10.4)
Decanol	1767	-	-	1,150.9(12.9)	998.2(87.6)	515.7(41.2)
9-Decenol*	1793	-	-	10,699.3(163.6)	5,553.4(228.0)	1,120.3(95.7)
6-Decenol*	1815	-	-	2,707.7(59.8)	1,103.8(142.9)	189.3(33.1)
3-Dodecenol*	1824	-	-	338.7(50.8)	151.9(22.3)	70.0(3.7)
Benzenemethanol	1894	151.4(19.7)	42.2(4.2)	71.3(11.1)	13.6(2.0)	39.9(9.9)
Benzenethanol	1924	422.5(47.8)	257.1(17.5)	-	-	119.9(5.1)
Dodecanol	1968	40.8(3.8)	11.6(1.8)	-	-	11.6(1.5)
Methylmaltol	1974	122.2(19.9)	81.9(10.7)	-	-	56.5(7.8)
Maltol	1981	3,631.6(260.9)	2,856.0(153.4)	-	-	1,945.4(115.9)
Carbonyl compounds (23)						
Pentanal	<1,000	81.5(5.7)	107.2(1.6)	63.1(12.5)	188.4(20.1)	112.3(8.8)
2-Hexanone	1005	-	-	150.1(11.2)	-	-
1-Penten-3-one	1031	-	-	397.2(64.3)	-	-
Hexanal	1092	102.5(7.3)	50.4(0.6)	306.1(9.4)	84.3(1.7)	33.0(2.2)
(E)-4-Pentenal	1117	-	-	62.0(7.4)	-	-
3-Penten-2-one	1132	-	16.9(0.8)	-	-	9.1(0.3)
(E)-2-Pentenal	1140	-	-	55.7(6.7)	-	-
3-Octanone	1262	32.0(1.6)	-	-	-	-
3-Hydroxy-2-butanone	1296	402.8(13.5)	252.6(18.8)	-	-	149.7(8.4)
1-Hydroxy-2-propanone	1320	102.7(11.5)	128.1(19.9)	-	-	102.4(5.2)
(E)-2-Heptenal	1334	57.8(9.9)	29.0(3.3)	-	-	29.5(3.6)
Nonanal	1405	77.8(10.7)	59.9(6.5)	234.3(27.2)	59.3(5.4)	31.1(4.4)
3-(methylthio)propanal	1472	131.1(19.0)	317.5(35.6)	-	-	204.2(11.5)
(E,E)-2,4-Heptadienal	1480	-	-	66.4(8.1)	9.6(1.3)	7.1(0.3)
Decanal	1510	30.5(1.0)	25.3(4.1)	142.3(13.7)	72.3(4.3)	15.18(1.67)

Table 1. continued

Compounds	RI ²⁾	Concentration (ng/g) ¹⁾				
		Soybean paste (SP)	SP soup	Omandungi	Omandungi soup	Omandungi-SP stew
		Mean ³⁾ (S.D) ⁴⁾	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)	Mean (S.D)
Benzaldehyde	1540	157.3 (20.3)	151.3 (17.5)	106.8 (12.4)	87.4 (13.5)	122.3 (5.6)
(E,Z)-2,6-Nonadienal	1603	-	-	33.0 (6.6)	-	-
Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone	1630	61.8 (10.0)	42.7 (9.7)	-	-	44.3 (1.8)
Dihydro-2(3H)-furanone	1650	297.2 (23.0)	249.5 (35.9)	-	-	165.8 (6.2)
Benzeneacetaldehyde	1666	327.3 (38.0)	773.1 (122.1)	-	-	472.0 (11.2)
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	1841	38.7 (6.5)	25.3 (1.6)	-	-	25.4 (1.9)
2-Phenyl-2-butenal	1950	79.7 (9.6)	-	-	-	-
2-Cyclohexylidenecyclohexanone*	2086	-	-	188.9 (18.8)	78.4 (7.4)	23.3 (1.4)
Furans (4)						
2-Pentylfuran	1239	93.2 (13.4)	37.3 (4.4)	-	-	23.7 (0.7)
Furfural	1479	126.4 (36.6)	1,019.1 (38.1)	-	-	676.1 (6.7)
5-Methylfurfural	1587	-	100.8 (12.3)	-	-	55.1 (6.3)
2,3-dihydrobenzofuran	2409	549.1 (99.2)	317.3 (34.0)	-	-	151.3 (5.1)
Hydrocarbones (13)						
1,1-Dimethoxybutane	<1,000	138.0 (4.6)	-	-	-	-
Propylcyclohexane	<1,000	-	38.3 (3.0)	-	-	32.9 (2.6)
Decane	1006	62.4 (3.7)	43.8 (4.6)	68.3 (5.2)	46.1 (7.2)	46.9 (15.7)
Dodecane	1201	137.7 (36.8)	116.0 (29.5)	51.29 (7.89)	53.68 (9.21)	68.2 (3.5)
Tetradecane	1400	255.4 (13.8)	281.8 (28.0)	214.9 (26.0)	228.3 (29.0)	114.7 (17.7)
1,2,3-Trichloropropane	1,469	111.8 (16.5)	74.8 (9.0)	-	-	48.6 (5.0)
1,2-Dichlorocyclohexane	1,476	238.1 (7.0)	260.8 (38.9)	-	-	182.6 (10.3)
Pentadecane	1500	97.2 (18.1)	61.5 (9.6)	236.4 (8.6)	206.5 (15.2)	34.3 (9.5)
Hexadecane	1601	73.8 (11.3)	72.5 (7.0)	77.1 (5.9)	99.4 (14.3)	39.7 (7.8)
2-Ethyl-1,1-dimethylcyclopentane*	1620	-	-	3,621.2 (62.8)	1,499.0 (266.2)	629.9 (53.5)
1,1-Dimethyl-cyclohexane*	1634	-	-	2,483.7 (50.7)	1,065.3 (192.6)	334.6 (64.3)
Spiro[2,9]dodeca-5,9-diene*	1915	-	-	1,826.4 (16.7)	640.3 (67.6)	130.7 (30.4)
1(E)-8(Z)-10-Tridecatiene*	2081	-	-	186.0 (19.9)	83.5 (7.9)	25.9 (1.5)
Acids (5)						
Isobutyric acid	1606	596.7 (80.5)	78.8 (13.8)	-	-	53.6 (5.2)
Butyric acid	1676	555.7 (67.9)	101.7 (8.6)	-	-	76.7 (5.1)
2-Methylbutyric acid	1695	891.3 (71.9)	188.7 (11.4)	-	-	132.2 (34.9)
Pentanoic acid	1698	4,252.8 (609.9)	587.3 (21.4)	-	-	377.8 (28.3)
Hexanoic acid	1892	182.9 (26.0)	75.7 (12.4)	-	-	51.9 (2.9)
Miscellaneous compounds (3)						
2-Acetyl-2-thiazoline	1777	-	-	-	20.1 (2.8)	8.2 (1.1)
Isomer	1868	-	-	951.5 (35.7)	456.6 (82.5)	123.4 (24.1)
Benzothiazole	1955	-	-	-	12.2 (2.4)	4.0 (0.9)

¹⁾Concentration of each compound was calculated with relative content to cyclohexanone concentration put in sample (141.09 µg) (factor=1).

²⁾Retention Index on Supelcowax 10TM capillary column (60 m length×0.25 mm i.d.×0.25 µm film thickness).

³⁾Mean (S.D)=Mean concentration of 2 SAFE extraction and 2 injection of each extract, and standard deviation of mean concentration.

⁴⁾Not detected.

*These compounds were tentatively identified by MS library data (Wiley 27.5K, Hewlett-Packard Co., USA) only.

졌다. 오만둥이된장찌개의 방향족화합물은 총 14종이 검출되었는데, 미더덕과 된장에 의한 toluene과 xylene계의 성분이 많이 검출되었고, 4-vinyl-2-methoxyphenol과 leather, paint 향을 가진 phenol도 일부 검출되었다.

함질소화합물 및 테르펜류

된장에서 함질소화합물은 총 10종이 검출되었는데 전형적인 maillard reaction의 환원당과 아미노산의 상호작용으로 생성되는 C₃~C₅ pyrazine류 등이 많이 검출되었다[1]. 휘발

성 nitrile류는 식물체 자체내 glucosinolates에서 유출될 수 있는 성분[2]으로 본 실험의 ally nitrile은 된장 제조 시 사용한 콩, 밀쌀 및 소맥분과 같은 재료에서 잔존되어 발생한 것으로 추정되었다. Melanoidins의 가열 시에 발견되어지는 1-methyl-2-pyrrolidinone [23]과 가열처리를 통해 생성되는 고소한 향의 acetylpyrrole도 일부 검출되었다. 이와 같이 본 실험에 사용된 시판된장은 된장 제조 시의 당화 및 살균공정을 통한 열반응이 유도된 향기성분과 발효 유통기간에 따른 비효소적 갈변반응에서 유래된 합질소화합물들이 함께 검출되었다. 가열반응 후에는 양과냄새를 부여하는 ally nitrile들이 대부분 소실되고 pyrazine류도 감소한 반면 4-hydroxybenzene acetonitrile은 가열반응 후 미량이지만 검출되었다. 이는 Borek와 Morra [3]가 탈지한 종자에서 많이 발견되어지는 glucosinolates가 수분과 pH의 변화에 의해 4-hydroxybenzyl cyanide로 전환된다고 보고한 결과와 같이 본 실험에서 사용한 된장의 재료인 대두나 밀쌀과 같은 곡물에 잔존되어 있던 glucosinolates의 가수분해에 의해서 새로이 발생된 것으로 생각되었다.

한편 오만둥이에서는 된장과 달리 합질소화합물이 검출되지 않았고, 오만둥이된장찌개의 경우는 2-acetylpyrrole이 된장에 비해 크게 증가하였는데 이는 된장의 아미노산에 미더덕의 아미노산이 더해짐으로서 나타난 상승효과로 판단되어졌다. 이외 오만둥이된장찌개에는 된장에서 기인된 roasted nuts나 baked potato와 같은 향미를 가진 pyrazine류 (2,5-dimethylpyrazine, 2-methyl-3-methylpyrazine, trimethylpyrazine, tetramethylpyrazine)가 검출되었다.

테르펜류는 된장에서 5종이 검출되었는데 이중 limonene (레몬향) 및 β -caryophyllene (woody향) 등이 높은 함량을 차지하였다. 된장스프의 경우는 총 4종의 테르펜류가 검출이 되었고 가열 전 된장에 비해 크게 감소하거나 소실되었다. 오만둥이의 경우 2종의 테르펜류만이 검출이 되었는데 이중 limonene이 주된 화합물로 이는 carotinoids의 색소의 분해로 생성된 물질[21]이다. 한편 가열반응 후 테르펜류의 함량은 감소하였지만 생오만둥이와 조성은 유사하였다. 일반적으로 테르펜류는 미생물에 의한 생성물[3]로 된장의 향기성분에 기여한 것으로 보이나, 오만둥이에서의 limonene은 색소성분의 분해에 의한 것으로 추정되었다.

알콜 및 카르보닐화합물류

알콜류의 경우 된장에서는 15종의 화합물이 검출되었으며 malt, sweet한 향을 가진 maltol과 cooked sugar향을 가진 2-furanmethanol이 높은 함량을 나타내었다. 이는 된장제품의 정미를 위해 일부 첨가되었거나 된장가공 중 당화나 살균처리 공정 중 sugar dehydration이나 strecker degradation을 통해 생성된 것으로 추정되었다[13]. 또한 3-methylbutanol의 함량도 높았는데, 이는 당 발효에 의한 것으로 사료되었다[9].

그 외 benzeneethanol (honey, fruity향), 1-octen-3-ol (버섯향) 및 strecker degradation에 의해 생성되는 3-(methylthio)propanol(baked potato향) 등이 다소 검출되었다. 가열반응 후 된장스프의 알콜 함량은 전체적으로 감소하였으나 주성분인 2-furanmethanol, maltol 및 benzenethanol들이 잔존하여 된장의 가열 후에도 sweet한 향에 기여할 것으로 생각되었다. 오만둥이에서는 총 24종의 알콜이 검출되었으며 오만둥이의 향기성분 중 가장 많은 함량을 차지하였다. 이중 2,6-dimethylheptanol, octanol, 9-decenol, 6-decenol과 같은 $C_8 \sim C_{10}$ 알콜류의 함량이 높게 검출되었으며 n-3계 PUFA의 분해산물[22]로 추정되는 1-penten-3-ol, (Z)-2-pentenol, (Z)-1,5-octadien-3-ol과 n-6계 PUFA의 분해산물[21]로 예측되는 pentanol, 1-octen-3-ol 등의 알콜류도 다소 검출되었다. 가열반응한 오만둥이스프의 경우 총 22종의 알콜류가 검출되었으며 생오만둥이의 주된 알콜 조성비와 유사하였으나 가열 반응 후 함량은 크게 감소하였다. 반면 pentanol의 함량은 증가하였는데 이는 가열 반응에 따른 n-6계 PUFA의 분해가 가속화되었기 때문으로 생각되었다. 오만둥이된장찌개에서는 총 30종의 알콜류가 검출되었고, 오만둥이에서 유래된 2,6-dimethylheptanol을 비롯한 decanol, 9-decenol의 함량이 높았으며 된장의 sweet한 향의 주된 성분인 maltol도 다량 검출되었다.

카르보닐화합물은 된장에서 총 15종이 검출되었다. 이중 당 분해산물인 3-hydroxy-2-butanone (버터향), MSG의 분해나 전이물질로 추정되는 dihydro-2(3H)-furanone [24] 및 대두단백질에서 불쾌한 향으로 알려졌으나 장미향과 같은 독특한 향미를 가진 benzeneacetaldehyde [6] 등의 물질이 많이 검출되었다. 그외 benzaldehyde (bitter almond향), 3-(methylthio)propanal (baked potato향) 등이 다소 검출되었다. 가열반응 후 된장스프에서는 methionine의 strecker degradation의 생성물로 사료되는 3-(methylthio)propanal [12] 및 D-glucose/L-phenylalanine 혼합물의 pyrolysate나 L-phenylalanine amadori 화합물로 생성될 수 있는 benzeneacetaldehyde [26]가 크게 증가하였다. 오만둥이의 경우 카르보닐화합물은 총 12종의 화합물이 검출되었다. 이중 PUFA의 산화물이나 분해물인 1-penten-3-one (green향), hexanal (grass향), nonanal (floral, citrus향) 등과 같은 화합물[21,22]이 다량 검출되었다. 가열처리 한 오만둥이스프에서는 pentanal (fried onions향)의 함량이 증가하였지만 대부분의 카르보닐화합물은 감소하거나 소실되었다. 그러나 오만둥이된장찌개의 경우 총 16종의 카르보닐화합물이 검출되었으며 된장의 가열시 증가되었던 3-(methylthio)propanal 및 benzeneacetaldehyde가 높은 함량을 나타내었으며, dihydro-2(3H)-furanone 및 3-hydroxy-2-butanone 등도 다소 검출되었다.

퓨란, 탄화수소 및 산류

퓨란류는 된장에서 3종이 검출되었는데 이중 2,3-dihy-

drobenzofuran이 가장 높은 함량을 나타내었고, 2-pentylfuran (green bean향) 및 furfural (baked bread 향) 등이 미량 검출되었다. 된장스프에서는 당분해 및 카라멜화에 의한 furfural이 급격히 증가하였고 proline-glucose의 maillard reaction으로 생성될 수 있는 5-methylfurfural이 상당량 생성되었다[8]. 한편 오만둥이에서는 퓨란류가 검출되지 않았으나, 오만둥이된장찌개에서는 된장의 가열반응으로 증가된 furfural 및 5-methylfurfural을 포함한 4종의 퓨란류가 검출이 되었다.

탄화수소류는 된장에서 총 8종이 검출되었다. Tetradecane과 1,2-dichlorocyclohexane등의 화합물이 높은 함량을 나타내었고 가열조리 후 된장스프에서도 이 두화합물의 함량이 높았다. 오만둥이의 경우 2-ethyl-1,1-dimethylcyclopentane, 1,1-dimethyl-cyclohexane, spiro[2,9]dodeca-5,9-diene 등과 같은 고리탄화수소물들의 함량이 높게 검출되었다. 이러한 화합물들은 오만둥이의 색소나 당단백질과 같이 탄화수소류의 가지를 가진 고분자물질들의 분해산물로 추정되었다. 또한 오만둥이된장찌개의 경우 총 12종의 탄화수소류가 검출되었는데 이중 오만둥이에서 유래된 2-ethyl-1,1-dimethylcyclopentane과 1,1-dimethyl-cyclohexane 등의 화합물이 주된 화합물이었다.

산류는 된장에서 5종이 검출되었는데 주로 불쾌취의 pentanoic acid가 가장 높은 함량이었으며, 상한 버터, 땀 냄새 등의 불쾌취를 가진 isobutyric acid, butyric acid, 2-methyl butyric acid 및 hexanoic acid와 같은 저급지방산이 많이 검출되었다. 가열반응 한 된장스프의 경우 이러한 저급지방산의 함량이 감소하여, 가열반응으로 인한 된장의 off-flavor 일부가 제거된 것으로 생각되었다. 기타화합물에서는 cysteine과 환원당의 maillard reaction통해 생성되는 2-acetyl-2-thiazoline (meaty, popcorn) [10]이 가열 후 오만둥이스프 및 된장찌개에서 생성되었다.

요 약

오만둥이된장찌개의 가열조리에 따른 열유도반응물질들을 규명하여 오만둥이를 이용한 가공기술의 기초자료를 제공하고자 향기성분을 분석하였다. 총 128종의 휘발성 향기성분은 에스테르류(16종), 방향족화합물류(14종), 합질소화합물류(11종), 알콜류(34종), 테르펜류(5종), 카르보닐화합물류(23종), 퓨란류(4종), 탄화수소류(13종), 산류(5종) 및 기타화합물류(3종)로 구성되어 있었다. 된장의 향기성분은 방향족화합물, 알콜류 및 산류의 순으로 많았고, 가열 반응 후 pentanoic acid (불쾌취)는 감소하였으며 열유도 화합물인 furfural을 주로 한 퓨란류가 약 2배로 증가하였다. 오만둥이의 향기성분은 decenol, 2,6-dimethylheptanol 및 octanol이 주된 성분인 알콜류, 탄화수소류 및 방향족화합물 순으로 많았다. 가열 반응 후에는 pentanol의 함량이 증가하였고, 합질소아미노산과 카

르보닐화합물의 열유도화합물인 2-acetyl-2-thiazoline 및 benzothiazole과 같은 함황고리화합물이 생성되었다. 오만둥이 된장국에서는 오만둥이에서 유리되는 decenol 및 2,6-dimethylheptanol을 주로한 알콜류, 방향족화합물, 탄화수소류 및 된장가열 후 생성된 benzeneacetaldehyde가 주된 카르보닐 화합물이 많았다. 즉 오만둥이 된장국은 독특한 오만둥이향을 함유한 동시에 된장의 구수한 향미를 보유함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업(과제번호 F00055)의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Alli, E. A. and S. Kermasha. 1997. Characterization of the pyrazines formed during the processing of maple syrup. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3358-3373.
- Bendimerad, N. and S. A. T. Bendib. 2005. Composition and antibacterial activity of *Pseudocytisus integrifolius* (Salisb.) essential oil from Algeria. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 2947-2952.
- Borek, V. and M. J. Morra. 2005. Ionic thiocyanate (SCN⁻) production from 4-Hydroxybenzyl glucosinolate contained in *Sinapis alba* seed meal. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 8650-8654.
- Cha, Y. J. and K. R. Cadwallader. 1998. Aroma-active compounds in skipjack tuna sauce. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 1123-1128.
- Chou, C. C. and C. H. Hwan. 1994. Effect of ethanol on the hydrolysis of protein and lipid during the aging of a Chinese fermented soya bean curd-sufu. *J. Sci. Food Agric.* **66**, 393-398.
- Chung, H. Y. 2000. Volatile flavor components in red fermented soybean (*Glycine max*) curds. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 1803-1809.
- Cullere, L., A. Escudero, J. Cacho and V. Ferreira. 2004. Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality spanish aged Red wines. *J. Agric. Food Chem.* **52**, 1653-1660.
- Cutzach, I., P. Chatonnet, R. Henry and D. Dubourdieu. 1997. Identification of volatile compounds with a "toasty" aroma in heated oak used in barrelmaking. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 2217-2224.
- El-sayed, A. M., V. J. Heppelthwaite, L. M. Manning, A. R. Gibb and D. M. Suckling. 2005. Volatile constituents of fermented sugar baits and their attraction to Lepidopteran species. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 953-958.
- Engel, W. and P. Schieberle. 2002. Identification and quantitation of key aroma compounds formed in Maillard-type

- reactions of fructose with cysteamine or isothiaproline (1,3-Thiazolidine-2-carboxylic Acid). *J. Agric. Food Chem.* **50**, 5394-5399.
11. Galindo-Cuspinera, V., M. B. Lubran and S. A. Rankin. 2002. Comparison of volatile compounds in water- and oil-soluble annatto (*Bixa orellana* L.) extracts. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 2010-2015.
 12. Griffith, R. and E. G. Hammond. 1989. Generation of Swiss cheese flavor components by the reaction of amino acids with carbonyl compounds. *J. Dairy Sci.* **72**, 604-613.
 13. Heath, H. B. and G. Reineccius. 1986. Changes in Food due to processing, pp. 71-111, In Heath, H. B. and G. Reineccius (Eds), *Flavor Chemistry and Technology*. Machillan publishers, England.
 14. Hwang, H. I., T. G. Hartman and C. T. Ho. 1995. Relative reactivities of amino acids in pyrazine formation. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 179-184.
 15. Imeh, U. and S. Khokhar. 2002. Distribution of conjugated and free phenols in fruits: antioxidant activity and cultivar variations. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 6301-6306.
 16. Jung, E. S. and S. C. Lee. 2007. Preparation and characterization of liquors prepared with *Styela clava* and *Styela plicata*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **36**, 1038-1042.
 17. Kim, J. J., S. J. Kim, S. H. Kim, H. R. Park and S.C. Lee. 2005. Antioxidant and anticancer activities of extracts from *Styela plicata*. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **34**, 937-941.
 18. Ku, K. L., T. P. Chen and R. Y. Y. Chiou. 2000. Apparatus used for small-scale volatile extraction from ethanol-supplemented low-salt miso and GC-MS characterization of the extracted flavors. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 3507-3511.
 19. Lee, E. H., S. K. Chung, J. K. Jeon, Y. J. Cha and S. Y. Chung. 1983. A study on the taste compounds of an Ascidian, *Styela plicata*. *Korean J. Food Sci Technol.* **15**, 1-5.
 20. Oh, Y. C., T. G. Hartman and C. T. Ho. 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.
 21. Pennarun, A. L., C. Prost, J. Haure and M. Demaimay. 2003. Comparison of two microalgal diets. 2. influence on odorant composition and organoleptic qualities of raw oysters (*Crassostrea gigas*). *J. Agric. Food Chem.* **51**, 2001-2018.
 22. Piveteau, F., S. L. Guen, G. Gandemer, J. P. Baud and M. Demaimay. 2000. Aroma of fresh oysters, *Crassostrea gigas*, composition and aroma notes. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 4851-4857.
 23. Tehrani, K. A., M. Kersiene, A. Adams, R. Venskutonis and N. K. Kimpe. 2002. Thermal degradation studies of glucose/glycine melanoidins. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 4062-4068.
 24. Wu, C. M., Z. Wang and Q. H. Wu. 2000. Volatile compounds produced from monosodium glutamate in common food cooking. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 2438-2442.
 25. Wu, Y. F. G. and K. R. Cadwallader. 2002. Characterization of the aroma of a meatlike process flavoring from soybean-based enzyme-hydrolyzed vegetable protein. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 2900-2907.
 26. Yaylayan, V. A. and G. Matni. 1997. Microwave-assisted synthesis and extraction of selected Maillard reaction products. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 149-152.
 27. Yoo, S. S. 2001. Reaction flavor technique for generation of food flavor. *Food Industry and Nutrition* **6**, 27-32.