



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

Plackett-Burman과 혼합물
실험계획법을 활용한
천연 육수 조미료 제조의 최적화



2020년 8월

부 경 대 학 교 글 로 벌 수 산 대 학 원

식 품 공 학 과

구 나 은

공 학 석 사 학 위 논 문

Plackett-Burman과 혼합물
실험계획법을 활용한
천연 육수 조미료 제조의 최적화

지 도 교 수 이 양 봉

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2020 년 8 월

부 경 대 학 교 글 로 벌 수 산 대 학 원

식 품 공 학 과

구 나 은

구나은의 공학석사 학위논문을 인준함.

2020 년 8 월

위 원 장 농학박사 김 선 봉

(인)

위 원 농학박사 양 지 영

(인)

위 원 농학박사 이 양 봉

(인)



목차

List of Figure	iv
List of Table	vi
Abstract	viii
제 1장. Plackett-Burman Design을 이용한 천연 옥수 조미료 레시피의 최적화	1
I. 서론	1
II. 재료 및 방법	6
1. 실험재료	6
2. 실험방법	6
2.1. Plackett-Burman Design을 이용한 천연 옥수 조미료 제조	6
2.2. 관능평가	9
2.3. 통계처리	11
III. 결과 및 고찰	12
1. 천연 옥수 조미료의 관능평가에 의한 구성성분에 대한 영향	12
2. Plackett-Burman Design을 이용한 천연 옥수 조미료 관능평가 결과	15

IV. 결론.....	18
 제 2장. 혼합물 계획법을 이용한 천연 육수 조미료 제조의 최적화.....	19
I. 재료 및 방법.....	19
1. 실험재료	19
2. 실험방법	20
2.1. 혼합물 계획법을 이용한 천연 육수 조미료 제조.....	20
2.2. 관능평가.....	24
2.3. 통계처리	25
2.4. 일반성분	25
2.5. 색도 측정	26
2.6. pH 측정	26
2.7. 식염 함량	26
2.8. GC-MS를 이용한 천연 육수 조미료의 휘발성 향기성분 분석.....	27
2.9. 천연 육수 조미료 유리아미노산 분석	29
II. 결과 및 고찰	31
1. 혼합물 계획법을 이용한 천연 육수 조미료 분석 결과	31
2. 혼합물 계획법을 이용한 천연 육수 조미료 관능평가 결과.....	34
3. 일반성분 결과.....	41

4. pH 및 색도, 식염 결과.....	41
5. 최적화된 천연 육수 조미료의 휘발성 향기성분 측정 결과.....	43
6. 최적화된 천연 육수 조미료의 유리아미노산 분석 결과.....	48
III. 결론.....	51
IV. 참고문헌.....	54



List of Figure

Fig. 1.	Plot of main effects on appearance of natural stock seasoning	13
Fig. 2.	Plot of main effects on fishy smell of natural stock seasoning.....	13
Fig. 3.	Plot of main effects on salty taste of natural stock seasoning.....	14
Fig. 4.	Plot of main effects on umami of natural stock seasoning.....	14
Fig. 5.	Plot of main effects on overall preference of natural stock seasoning.....	16
Fig. 6.	Residual plots for overall preference	33
Fig. 7.	Trace plot of cox response of shrimp, mushroom and green onion	35
Fig. 8.	Mixture surface plot of natural stock seasoning	36
Fig. 9.	Overlaid contour plot of natural stock seasoning.....	37
Fig. 10.	Response optimizer of natural stock seasoning	38

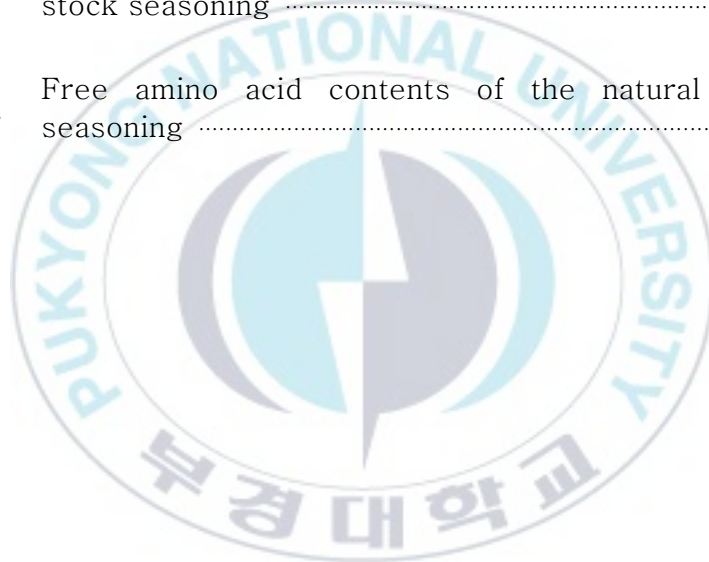
Fig. 11.	Total ion chromatogram of headspace volatile compounds isolated from natural stock seasoning	44
Fig. 12.	Chromatograph for the analysis of free amino acids in natural stock seasoning	50



List of Table

Table 1.	Ingredients quantity used on tasty natural stock seasoning	7
Table 2.	Ten variables and twelve runs of Plackett–Burman Design	8
Table 3.	Low and high amounts of Ingredients	10
Table 4.	Sensory responses of tasty natural stock seasoning ..	17
Table 5.	Recipe of experimental combinations for natural stock seasonings and data under various conditions of X_1 (shrimp), X_2 (mushroom), X_3 (green onion) for extreme vertices design	22
Table 6.	Ingredients quantity used on tasty natural stock seasoning	23
Table 7.	Operating conditions of automatic thermal desorber and GC–MS	28
Table 8.	Instrument and operating conditions of free amino acid analyzer	30
Table 9.	R-square and p-value according to overall preference	32
Table 10.	Analysis of variance for response of dependent variables	32

Table 11.	Sensory responses of tasty natural stock seasoning...	40
Table 12.	General composition of the natural stock seasoning ..	42
Table 13.	pH and color of natural stock seasoning	42
Table 14.	Aldehyde, alcohol and alkane compounds of natural stock seasoning	45
Table 15.	Free amino acid contents of the natural stock seasoning	49



Processing Optimization of Natural Stock Seasoning Using Plackett–Burman
and Mixture Designs

Na Eun Gu

Department of Food Science and Technology Industry
Graduate School of Global Fisheries
Pukyong National University

Abstract

The convenience food market is growing due to social changes such as single-person households, women-entering society, and increasing nuclear families. In order to develop a natural seasoning product according to the social flow, the optimization of the mixing ratio was studied. Through statistical methods, it was possible to reduce the time and cost part by proceeding with minimal experiments. Using Plackett–Burman design among statistical methods, it was confirmed that shrimp, mushrooms and green onions are the main factors influencing taste and preference. When shrimp content was small and mushroom and green onion amounts were high, overall preference was high. Shrimp, mushroom and green onion were designated as independent variables, and the optimum ratio of independent variables was confirmed through the mixture experiment planning. The best recipe was 0.25g anchovy, 0.15g dipori, 0.1g kelp, 0.09g shrimp, 0.15g mushroom, 0.05g garlic, 0.05g onion, 0.05g salt, 0.05g white radish and 0.06g green onion. The volatile fragrance components of the seasoning with the optimal blending ratio were detected with 9 aldehydes, 3 alcohols, 12 alkanes, and 6 others. The main fragrance components were propanal, 3-methylbutanal, allyl alcohol, and trimethylamine. 21 free amino acids were detected, and glutamic acid,

the representative umami component, was the highest with 437.05 mg/100g, followed by taurine, arginine, aspartic acid, glutamin, alanine, histidine, and so on. This study can be used as a basis for developing a seasoning product that minimize time and cost consumption with a small number of experiments using statistical methods.



제 1장

Plackett-Burman Design 을 이용한

천연 육수 조미료 레시피의 최적화

I. 서론

조미료는 복합 조미식품에 해당하며, 종합 조미료(일반 조미료, 자연 조미료)와 발효 조미료로 구분하여 분류한다. 조미료는 식품의 가공 및 제조 또는 음식물을 조리할 때 첨가하여 그 맛을 돋워주는 물질 또는 식품의 충칭을 말한다(Food Information Statistic System, 2019). 그러나 1980년 이후 식품의 기호성 향상을 위해 사용되고 있는 조미료들에 대해 안전성 문제가 제기됨에 따라 소비자들은 자연식품의 고유한 맛을 가지는 천연 조미료를 선호하는 움직임이 나타났다(Rha, 2005). 건강 중시 트렌드와 제품의 성분 등을 꼼꼼히 따지는 소비자가 증가하면서 천연 원료의 조미료가 강세를 나타내고 있다(Food Information Statistic System, 2019). 천연 조미료는 화학조미료에 비하여 양질의 필수 지방산과 비타민, 미네랄 등이 풍부하여 영양적으로 유지해준다(Rha, 2005). 이러한 이유로 천연 조미료의 시장은 확대되어가고 있다. 1인가구, 핵가족화, 맛별이 가구, 여성의 사회진출

이라는 변화로 간편식 시장이 성장하고 있다. 조미료 또한 간편한 소용량 제품이 증가하고 있다(Food Information Statistic System, 2019).

화학조미료인 MSG는 아미노산의 일종인 글루탐산 과 나트륨이 결합된 염이라 하여 글루타민산나트륨 이라고 불려왔다. 이 물질은 1908년 일본 동경대학교 화학자인 이케다가 다시마의 열탕 추출물에서 분리해 낸 감칠맛 성분이다. 1913년 또 다른 감칠맛 물질을 발견하였다. 그것이 바로 핵산(뉴클레오티드)의 하나인 이노신산(IMP)이다. 1957년 표고버섯에 있는 핵산(뉴클레오티드)의 일종인 구아닐산(GMP)도 감칠맛을 낸다는 것이 밝혀졌다. 즉 글루타민산을 많이 함유한 음식이 핵산(뉴클레오티드)도 함께 풍부하게 지닐 경우 그 맛의 강도는 두 성분을 합한 수치보다 높은 시너지 효과를 나타낸다(Oh, 2014). 따라서 현재 핵산만을 사용한 단독 조미료 보다는 이 시너지 효과를 이용하기 위해 이노신산(IMP)과 구아닐산(GMP)를 용해한 후 이 두 물질을 MSG 코팅하는 핵산복합 조미료가 많이 사용되는 추세이다. 핵산과 MSG의 맛의 상승작용에 대한 관계는 MSG에 대한 핵산 함량이 높아지면 전체적인 풍미 활성 정도는 상승하지만 그 경향은 정비례 관계가 아니며 MSG에 대한 핵산 함량이 높아질수록 풍미 활성의 상대적 상승 폭이 둔화된다고 한다(Yamaguchi et al., 1971; Heijden et al., 1983). IMP와 GMP의 풍미 활성이 크다는 것이 밝혀졌다(Nakao, Ogata, 1963). 핵산은 그 자체가 고기맛을 가지고

있으며 식품 내의 특정 풍미를 변화시킨다(Titus, 1963; Titus, 1964). IMP는 가쓰오부시와 멸치에 많이 함유되어 있다. 또 다른 핵산계 조미료인 GMP는 느타리버섯, 송이버섯, 표고버섯에 함유되어 있다. 글루탐산(MSG)은 고기와 다시마에 많이 함유되어 있다. 감칠맛을 낼 때 다른 재료와 궁합을 잘 맞춰 배합하면 감칠맛이 증가한다. 이노신산(IMP)가 MSG와 5:5로 만나면 감칠맛이 7배 증가한다. 이러한 상승효과는 구아닐산(GMP)이 더욱 강력하다. 5:5 혼합이면 감칠맛이 30배 증가한다 (<http://www.seehint.com/word.asp?no=13090>, 2020.05.30).

조미료를 제조하는데 사용되는 재료의 비율에 따라 맛의 상승효과가 천차만별이다. 이러한 이유로 다양한 재료와 비율 덕에 제조 할 수 있는 실험의 횟수는 매우 다양하기 때문에 많은 실험을 일일이 관능평가 하며 선호도가 우수한 것을 선별하는 것이 어려우며 시간도 많이 소요된다. 관능학적으로 선호도가 우수한 배합비를 최적화하기 위해서는 통계적인 방법을 이용하여 제조 횟수를 최소화하여 비용적, 시간적 부분을 절약 할 수 있다(Ryu, 2014). 본 연구에서는 제조 실험 횟수를 최소화하기 위해 통계 방법 중 하나인 Plackett-Burman Design 과 혼합물 실험계획법을 이용하여 실험 규모를 최소화하여 천연 육수 조미료 제조의 최적화 비율을 알아내고자 한다.

Plackett-Burman Design은 통계학자 Robin L. Plackett와 JP Burman이 1946년에 개발한 실험계획법으로 실험 단계 초기에 가장 중요한 요소를 식별하는데 사용된다(Plackett, Burman, 1946) 2수준으로 주 효과만을 고려 할 수 있는 실험계획법이며, 실험 횟수는 4의 배수가 되며, 주로 Screening을 위해 사용한다. 그리고 다수의 인자를 대상으로 주 효과만을 분석하여 중요한 인자를 선별하는 용도로 사용되는 ‘선별설계’의 일종이며, 요인변수는 3개에서 47개까지 상당히 많은 개수까지 설정이 가능하며, 그에 따라 실험구는 4회에서 48회까지 설정할 수 있다(<http://support.minitab.com>. Plackett-Burman Design). 이 실험계획법의 장점은 최단 시간과 최소실험으로 최적 조건을 빠르게 알아볼 수 있다는 것으로 다양한 주요 요인변수의 효과를 경제적으로 알아볼 수 있다(Ryu, 2014). 혼합물 실험계획법은 종속변수가 독립변수들의 절대량이 아닌 독립변수들 간 상대적인 혼합비율에 의해 결정되는 실험이다. X_i 를 i 번째 실험성분이라 정의하면 q 개의 혼합물은 다음과 같은 제약 조건을 갖는다(Park, 2019).

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_q = 1 \quad X_i > 0, \quad i = 1, 2, \dots, q$$

모든 성분의 합은 1이며, 개별 성분은 0보다 크다. 혼합물 성분의 합이 1이라는 가정 때문에 회귀모델은 절편값이 없는 모델을 사용한다. 이와

같은 모델을 Scheffe 모델이라 한다. 혼합물 실험의 Scheffe 특수 3차 다항 모델은 다음과 같다(Park, 2019).

$$\sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

본 연구에서는 Plackett-Burman Design 과 혼합물실험계획법을 이용하여 천연 육수 조미료 제조 비율을 최적화하는 것으로 Plackett-Burman Design 을 이용하여 천연 조미료의 재료가 관능적 결과에 대해 미치는 영향요인에 대해 분석하여 독립변수를 스크리닝하며, 영향력 있는 요인을 독립변수로 지정하여 혼합물 실험계획법을 실시하여 선호도가 높은 최적의 제조 비율을 연구하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1 실험재료

실험에는 멸치, 디포리, 다시마, 새우, 표고버섯, 마늘, 양파, 무, 파, 분말가루는 인터넷에서 구입하여 사용하였고, 소금은 부경대학교 응비관 1402 호 실험실에 보유하고 있는 것을 사용하였다.

2 실험 방법

2.1. Plackett-Burman Design 을 이용한 천연 육수 조미료 제조

천연 육수 조미료 기준은 시중에 팔고 있는 천연 육수 조미료의 비율을 참고하여 제조하였으며 그 재료의 비율은 Table 1 과 같다. 이러한 비율을 기준으로 하여 10 가지의 독립변수(멸치, 디포리, 다시마, 새우, 표고버섯, 마늘, 양파, 소금, 무, 파)와 그에 따른 12 개의 실험 횟수로 구성된 Minitab 의 Plackett-Burman Design 계획법을 이용하였다 (Table 2).

Table 1. Ingredients quantity used on tasty natural stock seasoning

Ingredients	Quantity (%)
Anchovy	30
Dipory	15
Kelp	15
Shrimp	10
Mushroom	5
Garlic	5
Onion	5
Salt	5
White radish	5
Green onion	5

Table 2. Ten variables and twelve runs of Plackett–Burman Design

No	Anch onvy	Dipoy	Kelp	Shri mp	Mush room	Garlic	Onion	Salt	White radish	Green onion
1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1
2	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
3	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
4	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1
5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
6	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
8	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
9	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
10	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1
11	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1
12	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1

‘-1’은 기준량보다 적은 양인 낮은 수준 (low)이며, ‘+1’은 기준량보다 많은 양인 높은 수준 (high)로 정하여 제조실험을 하였다(Ryu, 2014). ‘-1’과 ‘+1’의 양은 Table 3과 같다.

천연 육수 조미료의 제조 방법은 멸치, 디포리, 다시마, 새우, 표고버섯, 마늘, 양파, 소금, 무, 파를 정해진 비율대로 넣어 100mL 물을 넣고 강한 불에서 끓여 식혀서 냉장 보관하여 시료로 사용하였다. 독립변수 10 가지에 의해 영향을 받는 종속 변수는 관능평가 결과 값으로 하였다.

2.2. 관능평가

관능적 특성을 평가하기 위해 패널 12명을 선발하여 검사표를 작성하여 관능평가를 진행하였다. 관능평가는 천연 육수 조미료 기준과 12가지 시료에 대해 7점 차이 척도 검사법을 사용하여 평가하였다. 외관, 침전물, 향, 짠맛, 감칠맛, 종합적인 선호도 순위를 평가하였으며 외관에 관해서는 1점: 기준보다 매우 나쁘다. 4점: 기준과 같다. 7점 기준 보다 매우 좋다. 라고 정하였다. 비린내, 짠맛, 감칠맛에 관해서는 1점: 기준보다 매우 없다. 4점: 기준과 같다. 7점: 기준보다 매우 강하다 라고 평가하였다. 종합적인 선호도에 대해서는 순위법을 이용하여 순위를 매기도록 하였다.

Table 3. Low and high amounts of Ingredients

(Unit: gram)

Experimental no.	Ingredients	−1	+1
1	Anchovy	0.25	0.35
2	Dipory	0.1	0.2
3	Kelp	0.1	0.2
4	Shrimp	0.05	0.15
5	Mushroom	0.025	0.075
6	Garlic	0.025	0.075
7	Onion	0.025	0.075
8	Salt	0.025	0.075
9	White radish	0.025	0.075
10	Green onion	0.025	0.075

2.3. 통계처리

통계처리는 외관, 침전물, 향, 감칠맛, 종합적인 선호도 순위 값을 종속변수(Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5)로 하여 Minitab (Version 19, Minitab Inc., Pennsylvania, USA)을 이용하여 ANOVA 처리를 하여 주 효과 그래프를 만들어 관능평가 값에 대한 10 가지 실험 인자에 대해 영향력을 서로 비교 및 스크리닝 하였다. 실험 결과의 통계처리는 SAS 9.4 (SAS Institute Inc., Cary, USA) 프로그램을 사용하여 결과값의 평균과 표준편차를 구하였다. 실험 결과의 유의성 검정은 Duncan 의 multiple comparison test 를 통해서 유의수준 ($P < 0.05$)에서 시료 간의 유의적인 차이를 분석하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 천연 육수 조미료의 관능평가에 의한 구성성분에 대한 영향

주 효과 그래프로부터 외관(y_1)에 의미 있는 영향을 주는 인자는 새우(X_4) 표고버섯(X_5)이며, 낮은 수준에서 외관의 평가점수가 높다(Fig. 1). 비린 맛(y_2) 주 효과 그래프로부터 비린 맛(y_2)에 의미 있는 영향을 주는 인자는 멸치(X_1), 마늘(X_6), 소금(X_8), 무(X_9)이며, 멸치, 마늘, 무는 높은 수준에서 비린 맛이 강하고 낮은 수준에서 약하다. 소금 높은 수준에서 비린 맛이 약하고 낮은 수준에서 강하다(Fig. 2). 짠맛(y_3) 주 효과 그래프로부터 짠맛에 의미 있는 영향을 주는 인자는 마늘(X_6), 무(X_9)이며, 모두 높은 수준일 때 짠맛이 강하다(Fig. 3). 감칠맛(y_4) 주 효과 그래프로부터 감칠맛에 의미 있는 영향을 주는 인자는 다시마(X_3), 양파(X_7), 소금(X_8), 무(X_9)이며, 다시마, 양파, 무가 높은 수준에서 감칠맛이 강하고 낮은 수준에서 약하다. 소금은 높은 수준일 때 감칠맛이 약하고 낮은 수준일 때 강하다(Fig. 4). 종합선호도(y_5) 주 효과 그래프로부터 종합선호도에 영향을 주는 인자는 새우(X_4), 표고버섯(X_5), 파(X_{10})이며 새우가 낮은 수준에서 선호도가 높으며 높은 수준에서는

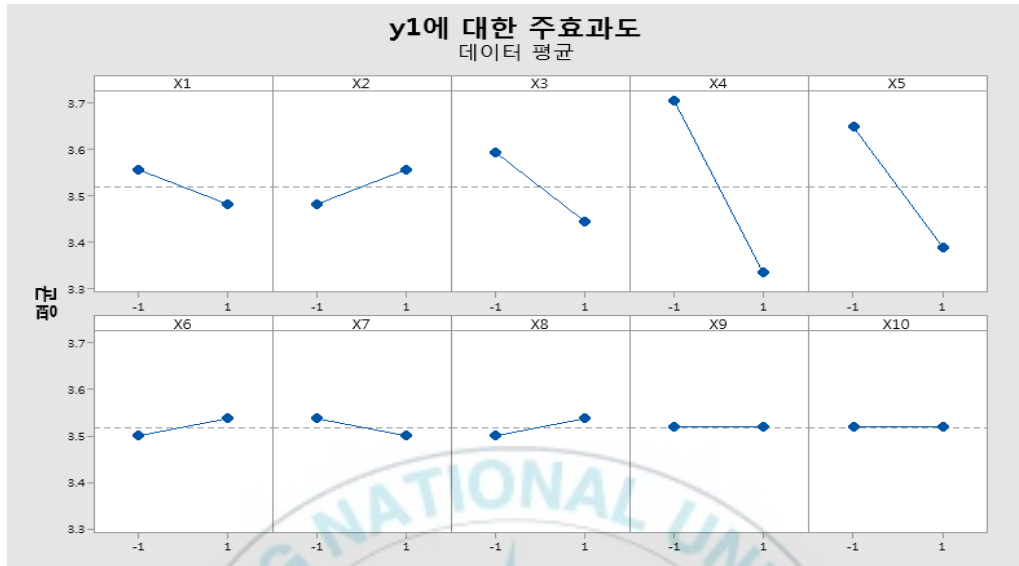


Fig. 1. Plot of main effects on appearance of natural stock seasoning

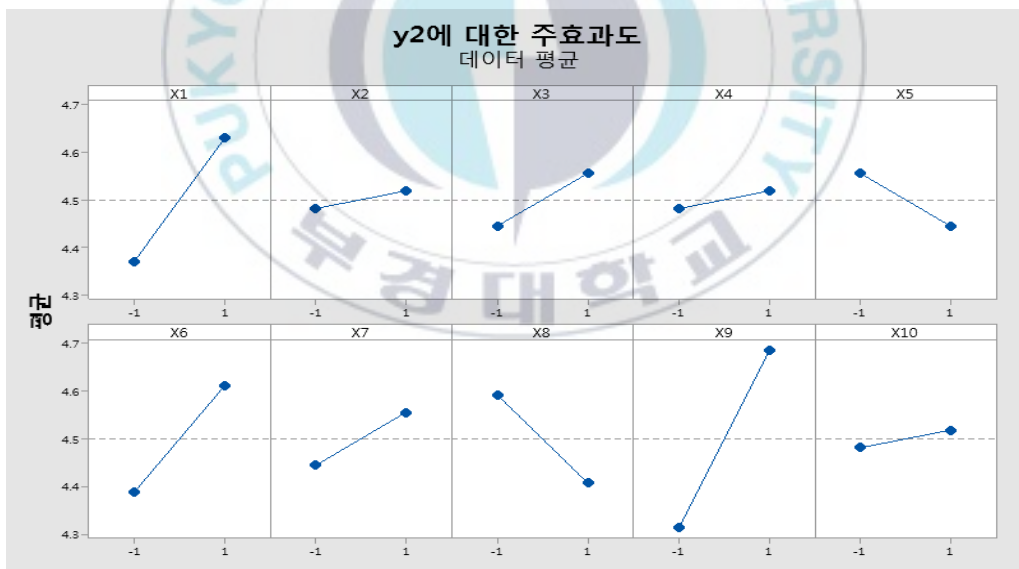


Fig. 2. . Plot of main effects on fishy smell of natural stock seasoning

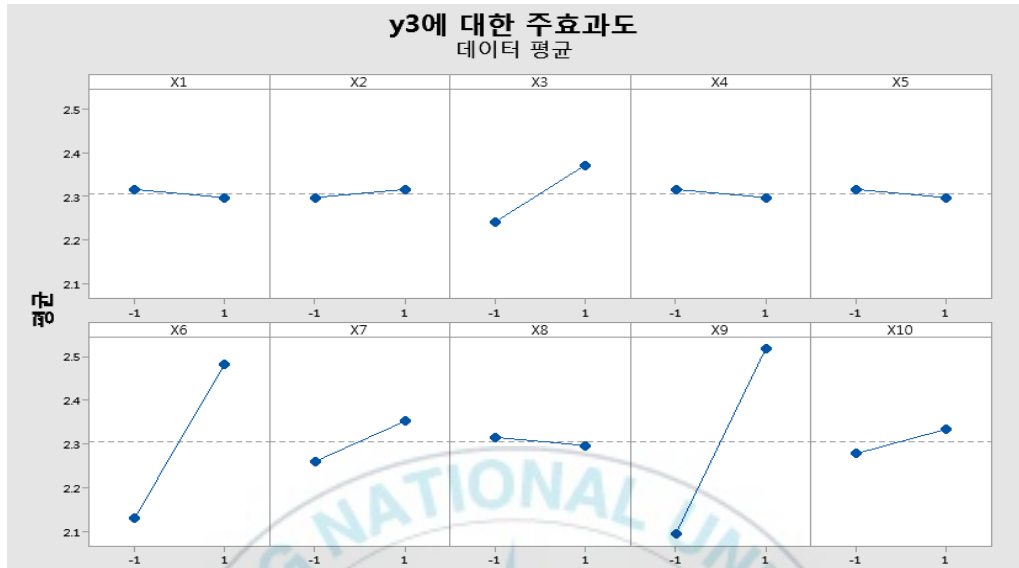


Fig. 3. Plot of main effects on salty taste of natural stock seasoning

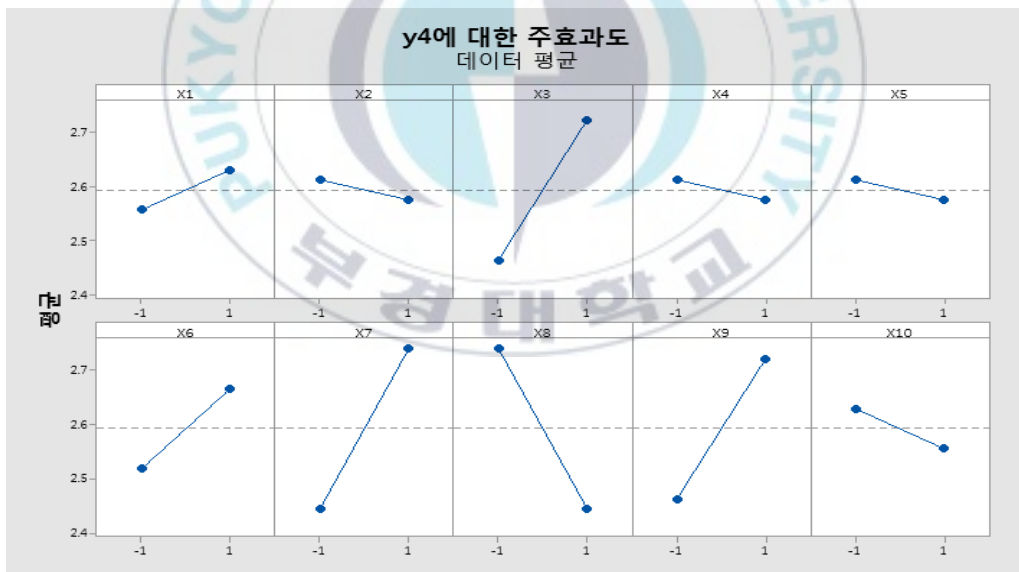


Fig. 4. Plot of main effects on umami of natural stock seasoning

낮다. 표고버섯(X_5), 파(X_{10})는 높은 수준에서 선호도가 높으며 낮은 수준에서는 낮다(Fig. 5).

2. Plackett-Burman Design을 이용한 천연 육수 조미료 관능평가 결과

Table 4 는 Plackett - Burman 에 따라 제조된 천연 육수 조미료 12 가지의 관능평가 결과이다. 종합 선호도 순위에서 가장 높은 순위를 받은 시료는 7 번 시료이며 3.4 ± 2.7 점수를 받았다. 7 번 시료는 외관, 짠맛에서는 평균보다 낮은 값을 얻었으며 비린 맛, 감칠맛은 평균보다 높게 나타나는 것으로 평가되었다.

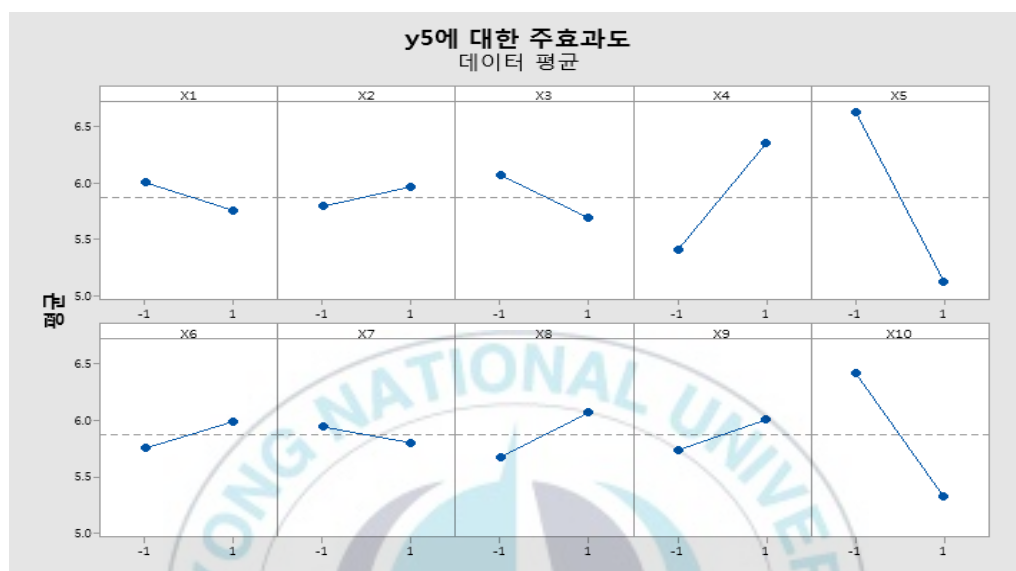


Fig. 5. Plot of main effects on overall preference of natural stock seasoning

Table 4. Sensory responses of tasty natural stock seasonings

No	Appearance	Fishy smell	Salty taste	Umami	Overall preference
1	3.6 ± 1.2^b	4.4 ± 1.3^b	2.2 ± 1.4^b	2.3 ± 1.5^b	7.3 ± 2.9^{ab}
2	3.5 ± 1.0^b	4.8 ± 1.5^b	2.4 ± 1.2^b	2.7 ± 1.4^b	6.1 ± 2.2^{ab}
3	3.6 ± 1.4^b	4.2 ± 1.0^b	2.2 ± 1.4^b	2.5 ± 1.7^b	5.5 ± 3.3^{ab}
4	3.8 ± 1.2^b	4.4 ± 1.9^b	2.3 ± 1.4^b	2.2 ± 1.3^b	5.7 ± 2.1^{ab}
5	4.0 ± 1.1^b	3.8 ± 1.7^b	1.7 ± 1.0^b	2.4 ± 1.7^b	6.8 ± 2.7^{ab}
6	3.2 ± 1.4^b	4.5 ± 1.3^b	2.5 ± 1.8^b	2.2 ± 1.3^b	6.5 ± 4.3^{ab}
7	3.4 ± 1.0^b	4.6 ± 1.7^b	2.4 ± 1.3^b	3.0 ± 1.6^b	3.6 ± 2.6^a
8	3.1 ± 1.2^b	4.5 ± 1.0^b	1.8 ± 1.1^b	2.4 ± 1.1^b	5.4 ± 1.7^{ab}
9	3.5 ± 1.2^b	4.7 ± 1.3^b	2.7 ± 1.7^b	3.3 ± 1.3^b	8.0 ± 4.0^b
10	3.2 ± 1.3^b	1.8 ± 0.6^b	2.3 ± 1.6^b	2.5 ± 1.5^b	5.6 ± 3.2^{ab}
11	3.6 ± 1.4^b	4.7 ± 0.8^b	2.6 ± 1.8^b	3.1 ± 1.6^b	4.4 ± 2.2^{ab}
12	3.2 ± 1.0^b	3.8 ± 1.2^b	2.0 ± 1.1^b	2.5 ± 1.2^b	5.1 ± 2.4^{ab}
p-value	0.9269	0.8414	0.9580	0.8899	0.4955

^{a-b}Means with different letters in superscripts are significantly different ($P < 0.05$) by Duncan's multiple comparison test.

IV. 결론

열 가지의 독립변수를 이용하여 Plackett-Burman Design 계획법에 따라 12가지 방법으로 천연 육수 조미료를 제조하였고, 종속변수로 종합적인 선호도로 하고 관능평가를 진행하였다. 관능평가를 통해 7번 시료가 종합적인 선호도가 높은 것으로 나타났으며 외관, 짠맛에서는 평균보다 낮은 값을 얻었으며 비린 맛, 감칠맛은 비교적 다른 시료보다 높은 편이었다. 가장 높은 선호도를 나타낸 7번 시료의 비율은 멸치 분말 0.25g, 디포리분말 0.2g, 다시마 분말 0.2g, 새우 분말 0.05g, 표고버섯 분말 0.075g, 마늘 분말 0.025g, 양파 분말 0.025, 소금 0.025g, 무 분말 0.075g, 파 분말 0.075g이다. 외관에 영향을 주는 독립변수는 새우, 표고버섯이며 비린 맛에 영향을 주는 독립변수는 멸치, 마늘, 소금, 무이다. 짠맛에 영향을 주는 독립변수는 마늘, 무이며 감칠맛에 영향을 주는 독립변수는 다시마, 양파, 소금, 무이다. 그리고 종합적인 선호도를 종속변수로 하여 주 효과도 그래프를 그렸을 때 새우, 표고버섯, 파가 종합선호도 순위에 영향을 주는 독립변수로 나타났다. 그러므로 새우, 표고버섯, 파는 제 2장에서 혼합물 실험계획법의 독립변수로 지정하였다.

제 2장

혼합물 계획법을 이용한 천연 육수 조미료 제조의 최적화

I. 재료 및 방법

1 실험재료

실험에는 멸치, 디포리, 다시마, 새우, 표고버섯, 마늘, 양파, 무, 파, 분말 가루는 인터넷에서 구입하여 사용하였고, 소금은 부경대학교 응비관 1402 호 실험실에 보유하고 있는 것을 사용하였다.

2 실험방법

2.1. 혼합물계획법을 이용하여 천연 육수 조미료 제조

제 1장에서 관능평가 결과 종합선호도 부분에서 영향을 미치는 인자가 3가지인 새우, 표고버섯, 파인 것을 알 수 있었다. 이러한 3가지 인자들의 최적 조건의 제조 비율을 구하기 위하여 Minitab (Version 19, Minitab Inc., Pennsylvania, USA)을 이용하여 혼합물 실험계획법 중 꼭지점 실험계획법 (Extreme vertices design)을 실시하였다. 혼합물 실험계획법은 식품의 개발과 최적화를 위한 중요한 방법으로 사용된다(Ellekjae et al., 1996; Næs T et al., 1998). 대부분의 식품 혼합물은 3~8개 혹은 10개 이상의 중요한 혼합성분들로 구성되는데 각 혼합성분의 양이 문제가 아니라 혼합비율이 문제가 된다. 어떠한 성분이 종속변수에 유의한 영향을 미치고 종속변수의 반응량을 최대 또는 최소로 만드는 재료 혼합비의 최적을 찾고자 할 때 혼합물 실험계획법을 사용하게 된다(Næs T et al., 1999). 실험성분이 제약조건을 갖게 되면 제약조건에 의해 더 이상 등 간격으로 나눌 수 있는 심플렉스(simplex)가 아닌 경우에 꼭지점 실험법을 이용한다. 영역이 가지는 모든 꼭지점과 이 꼭지점들의 선형조합으로 이루어지는 몇 개의 점을 적절히 선택하는

실험계획법이다. 모든 인자의 합은 1이 되어야 하며 상한 제약조건과 하한 제약조건을 설정하였다(Park, 2019). 새우(X_1)의 상한 제약조건은 0.17, 하한 제약조건은 0.09로 설정하였다. 표고버섯(X_2)의 상한 제약조건은 0.15, 하한 제약조건은 0.09로 설정하였다. 파(X_3)의 상한 제약조건은 0.10, 하한 제약조건은 0.04로 설정하였다. 꼭지점 실험계획법을 통해 10가지의 실험 횟수로 진행하였다. 독립변수 3가지의 인자의 비율은 Table 5과 같다. 나머지 7가지의 인자의 비율은 Table 6과 같다.



Table 5. Recipe of experimental combinations for natural stock seasonings and data under various conditions of X_1 (shrimp), X_2 (mushroom), X_3 (green onion) for extreme vertices design

(Unit: g)

Experimental no	X_1 (Shrimp)	X_2 (Mushroom)	X_3 (Green onion)
1	0.14	0.09	0.07
2	0.17	0.09	0.04
3	0.1	0.15	0.05
4	0.11	0.15	0.04
5	0.11	0.09	0.1
6	0.09	0.13	0.08
7	0.09	0.15	0.06
8	0.14	0.12	0.04
9	0.09	0.11	0.1
10	0.1	0.1	0.1

Table 6. Ingredients quantity used on tasty natural stock seasoning

Ingredients	Quantity (%)
Anchovy	25
Dipory	15
Kelp	10
Garlic	5
Onion	5
Salt	5
White radish	5



각 재료는 Table 5과 6에서의 비율에 따라 100mL 물을 넣고 강한 불에서 끓여 체를 이용하여 거른 후 냉장 보관하여 시료로 사용하였다.

2.2. 관능평가

천연 육수 조미료에 대한 관능평가 요인으로 12명의 패널을 선정하여 본 실험에 응하도록 하였다. 시료는 9점 척도법을 이용하여 평가 항목은 외관, 비린 맛, 짠맛, 감칠맛, 종합선호도로 하였으며 외관, 종합적인 선호도에 관해서는 1점: 극도로 나쁘다. 2점: 매우 나쁘다. 3점: 보통 나쁘다. 4점: 약간 싫다. 5점: 보통이다. 6점: 약간 좋다. 7점: 보통 좋다. 8점: 대단히 좋다. 9점: 극도로 좋다 라고 평가하였다. 비린내, 짠맛, 감칠맛에 관해서는 1점: 극도로 없다. 2점: 매우 약하다. 3점: 보통 약하다. 4점: 약간 약하다. 5점: 보통이다. 6점: 약간 강하다. 7점: 보통 강하다. 8점: 대단히 강하다. 9점: 극도로 강하다라고 평가하였다.

2.3. 통계처리

10가지의 시료의 종합선호도 값을 종속변수로 하여 Minitab (Version 19, Minitab Inc., Pennsylvania, USA)을 이용하여 Scheffe 특수 3차 모형을 확인하고 반응표면도, COX 궤적도, 최적해를 알아보았다. 새우, 표고버섯, 파의 최적 조건의 비율을 찾기 위한 관능평가의 결과는 통계 소프트웨어 SAS (9.3 SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 평균과 표준편차를 계산하였고 분산분석과 Duncan의 다범위 검정을 실시하여 5%의 유의수준에서 각 시료 간의 유의차를 검정하였다.

2.4. 일반성분

꼭지점 실험법을 통해 제조된 천연 육수 조미료 시료 중 관능평가를 통해 가장 최적으로 평가된 시료로 하였으며 일반성분은 AOAC법으로 진행하였으며 수분함량은 105℃ 통풍상압건조법, 조회분은 회화로를 이용하여 550℃에서 건식회화법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조단백질은 Kjeldahl법으로 분석하였다. 탄수화물은 Mattila 등 (2002)의 계산법 (Mattila et al., 2002)에 따라 100에서 수분, 조단백질, 조지방, 조회분을 빼 값으로 계산하였다.

2.5. 색도 측정

천연 육수 조미료의 색도는 색차계 (CR-400, Konica Minolta, Japan)를 사용하여 L(lightness), a(redness), b(yellowness) 값으로 3회 반복 측정하여 평균값으로 나타냈다. 측정하기 전 백색 보정하여 측정하였다

2.6. pH 측정

추출물의 pH 측정은 pH meter (Orion star A211, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 측정하였으며, 측정 전 표준 완충용액으로 pH 4, 7, 10 으로 보정한 후 사용하였다.

2.7. 식염 함량

식염 정량은 Mohr 법을 사용하여 분석하였다. 시료 5g 을 증류수로 50mL 가하여 실온에서 진탕 시킨 후 여과지 No. 2 (Advantec, Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)로 여과된 용액 10mL 를 취한 후 10% K_2CrO_4 를 1mL 첨가 후 $AgNO_3$ 를 이용하여 침전 적정하여 아래의 식에 적용하여 NaCl 함량을 산출하였다.

$$\text{식염}(\%) = \frac{0.00585 * T * F * D}{S} * 100$$

T: 0.1 N AgNO₃ 용액의 적정량 (ml)

F: Factor of 0.01N AgNO₃

D: 희석배수

S: 시료 양 (g)

2.8. GC-MS를 이용한 천연 육수 조미료의 휘발성 향기성분 분석

Dynamic headspace analysis법을 이용하여 추출물의 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound; VOCs)을 측정하였다. 250 mL sample bottle에 시료 5g를 담은 후 가스 흡착 펌프를 이용하여 headspace 에 천연 육수 조미료 휘발성 성분들을 Tenax -TA가 있는 흡착관에 진공펌프를 이용하여 흡착시켰다. 이를 자동열탈착기 (ATD-650, Perkin Elemer, USA)를 통해 흡착 방향의 역방향으로 탈착하여 GC-MS(QP2010 Plus, Shimazu, Japan)를 이용하여 정성분석 하였다. GC 조건은 다음 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Operating conditions of automatic thermal desorber and GC-MS

parameters		conditions
ATD650 (Perkin Elemer, USA)	Primary tube type	Tenax-TA
	Cold trap type	Tenax-TA 20 mg
	1 st Desorption	350°C, 4min
	2 nd Cryo temp.	-30°C
	2 nd Desorption	350°C, 1min
	Desorb flow	50.2 mL/min
	Inlet split	No
	Outlet split	11.5mL/min
GC-MS (QP2010+) (Shimazu, Japan)	Oven temp	35°C, 10min
		8°C/min-120°C, 10min
		12°C/min-80°C, 7min
		15°C/min-230°C, 10min
	Column	AT1 (60m×0.32mm×1.0 μm)
	Column pressure	15.9 psi
	Interface temp.	250°C
	IonSource temp.	200°C
	Mass range	20~350 m/z
	Carrier gas	He (99.9999%)
	Mass filter type	Quadrupole

2.9. 천연 육수 조미료 유리아미노산 분석

분말 시료를 증류수로 50배 용해하여 10분간 Vortexing 한 후 2시간 냉장 방치한 후 다시 10분간 Vortexing을 하였다. 원심분리 (3,000 rpm, 5 min)하여 상등액을 사용하였다. 상등액과 5% trichloroacetic acid(TCA)를 1:1로 희석하여 원심분리(12,000 rpm, 20 min)하여 상등액만 사용하였다. n-Hexane 처리하여 비극성 물질을 제거한 후 하층액 만을 사용하여 0.2 μ m syringe filter 처리 후 아미노산 분석기(Hitachi L-8900, Hitachi High Technologies America, Inc., USA)로 분석하였다. 유리아미노산 분석 조건은 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Instrument and operating conditions of free amino acid analyzer

Item	Condition
Instrument	HITACHI L-8900 Amino Acid Analyzer
Main column	HITACHI HPLC Packed Column #2622PF Column (4.6x60) Ion Exchange column
Column temp	30~70℃
Column pressure	2~15Mpa
Detector	570nm ,440nm uvdetector
Mobile phase	Pump1: KANTO HITACHI High Speed Amino Acid Analyzer PF-1, 2,3,4, RG
	Pump2 : Wako Ninhydrin Coloring Solution Kit for HITACHI
Flow rate	Pump 1 : 0.35 ml/min
	Pump 2 : 0.3 ml/min
Injection volume	20 μ l

II. 결과 및 고찰

1. 혼합물 계획법을 이용한 천연 육수 조미료 분석 결과

3개의 실험인자 새우, 표고버섯, 파의 혼합비율에 따른 종합선호도 점수가 최대가 되는 최적의 혼합비율을 구하기 위해 혼합물 실험법의 꼭지점 실험계획법으로 10개의 실험점을 구하여 관능평가 결과 중 종합선호도를 종속변수로 하고 새우, 표고버섯, 파를 독립변수로 하여 Minitab (Version 19, Minitab Inc., Pennsylvania, USA)를 이용하여 Scheffe 특수 3차 모형을 구하였다. 그 결과 독립변수의 결정계수는 0.9697로서 실험결과를 96.97% 설명하는 것으로 나타났다 (Table 9). 또한, P-value 는 0.010으로 높은 유의성을 나타내 5% 유의수준에서 유의성이 인정되었다 (Table 9).

liner에서의 P-value는 0.010이며 quadratic과 Special cubic P-value는 각각 0.011, 0.010으로 모두 5% 유의수준에서 유의성이 인정되었다 (Table 10). 추정된 Scheffe 특수 3차 모형의 잔차분석 (residual analysis) 결과 모형이 정규성, 등분산성, 독립성이 위배된다는 정황이 보이지 않음으로 모형은 실험결과를 설명하는 데 적합하다 (Fig. 6).

Table 9. R-square and p-value according to overall preference

Responses	R^2	P-Value
Overall preference	0.9697	0.010

Table 10. Analysis of variance for response of dependent variables

Source	DF	SS	MS	F-value	P-value
Regression	6	5.40067	0.90011	16.03	0.022
Linear	2	0.25204	1.77385	31.58	0.010
Quadratic	3	3.19965	1.54842	27.57	0.011
Special Cubic	1	1.94899	1.94899	34.70	0.010
Residual Error	3	0.16849	0.05616	—	—
Total	9	5.56916	—	—	—

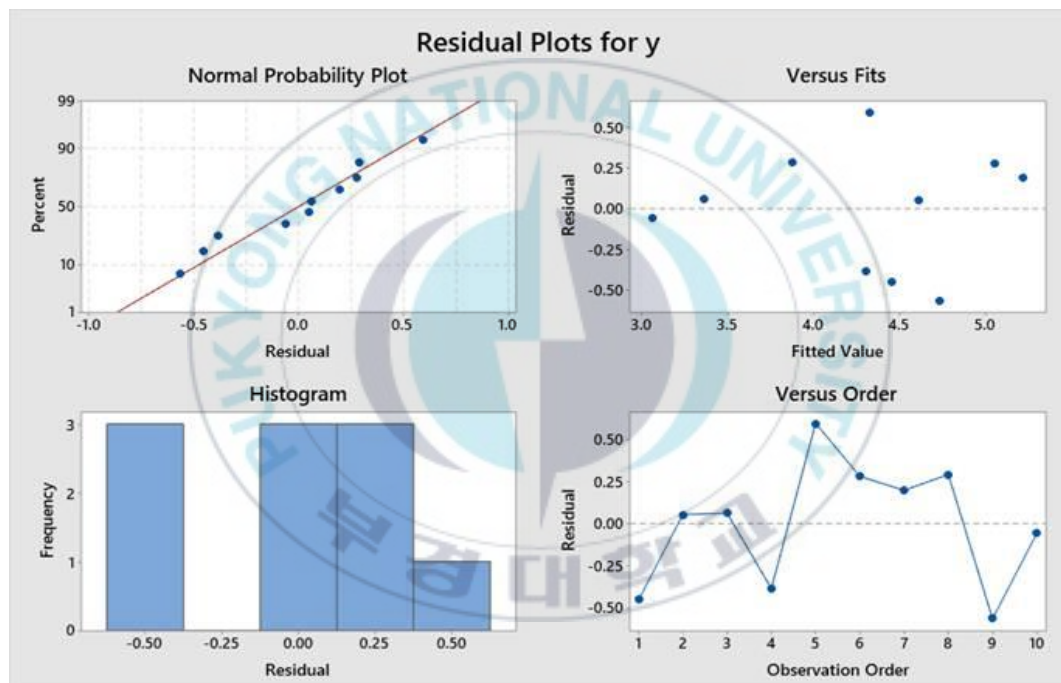


Fig. 6. Residual plots for overall preference

개별 성분의 효과 부분에서 종합선호도에 가장 크게 영향을 주는 성분은 새우, 버섯, 파 순으로 높다. 또한 3 개 성분 모두 중심점에서는 종합선호도가 가장 낮고 양 끝점에서 높다. 이것은 특정 성분이 다른 2 개의 성분 대비 높은 혼합된 육수를 선호한다는 의미이다(Fig. 7). 반응표면도 부분에서는 두 방향으로 반응이 뚜렷하게 차이가 난다(Fig. 8). 새우가 많이 혼합되고 나머지 두 성분이 적게 혼합되는 방향과 또 다른 방향으로 새우가 적게 혼합되고 나머지 두 성분이 많이 혼합되는 방향이 선호도 점수가 증가 하는 것으로 나타났다(Fig. 9). Minitab 으로 구한 최적해 추정 부분은 새우가 0.09g, 표고버섯은 0.15g, 파는 0.06g 으로 혼합할 때이며 종합선호도 점수는 5.22 로 예측된다(Fig. 10).

2. 혼합물 계획법을 이용한 천연 육수 조미료 관능평가 결과

꼭지점 실험계획법을 이용하여 제조한 10개의 천연 육수 조미료 시료를 12명을 대상으로 관능평가를 하였을 때 결과는 Table 11와 같다. 관능평가 결과 5, 6, 7번 시료가 종합적인 선호도 부분에서 좋은 평가를 얻었다. 그 중 7번 시료가 5, 6번 시료보다 감칠맛이 강한 것으로 나타나 최적의 비율을 가진 시료가 7번이라고 결론지었다. 7번 시료 배합비는 멸치 분말 0.25g, 디포리 분말 0.15g, 다시마 분말 0.1g, 마늘 분말 0.05g, 양파 분말 0.05g, 소금 0.05g, 무 분말 0.05g, 새우 분말 0.09g

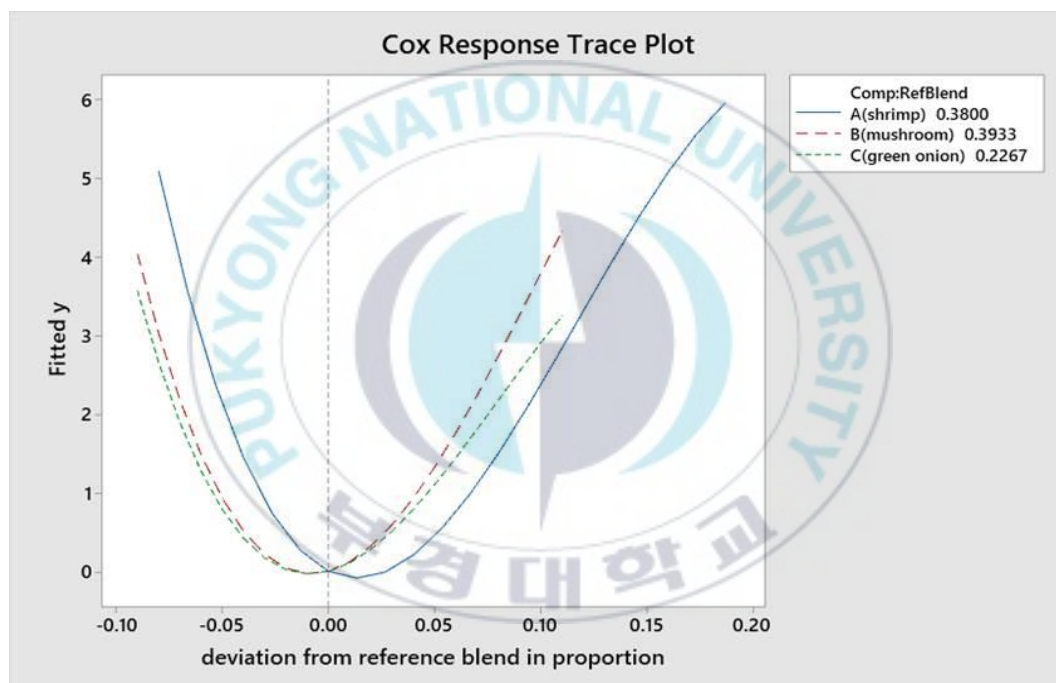


Fig. 7. Trace plot of cox response of shrimp, mushroom and green onion

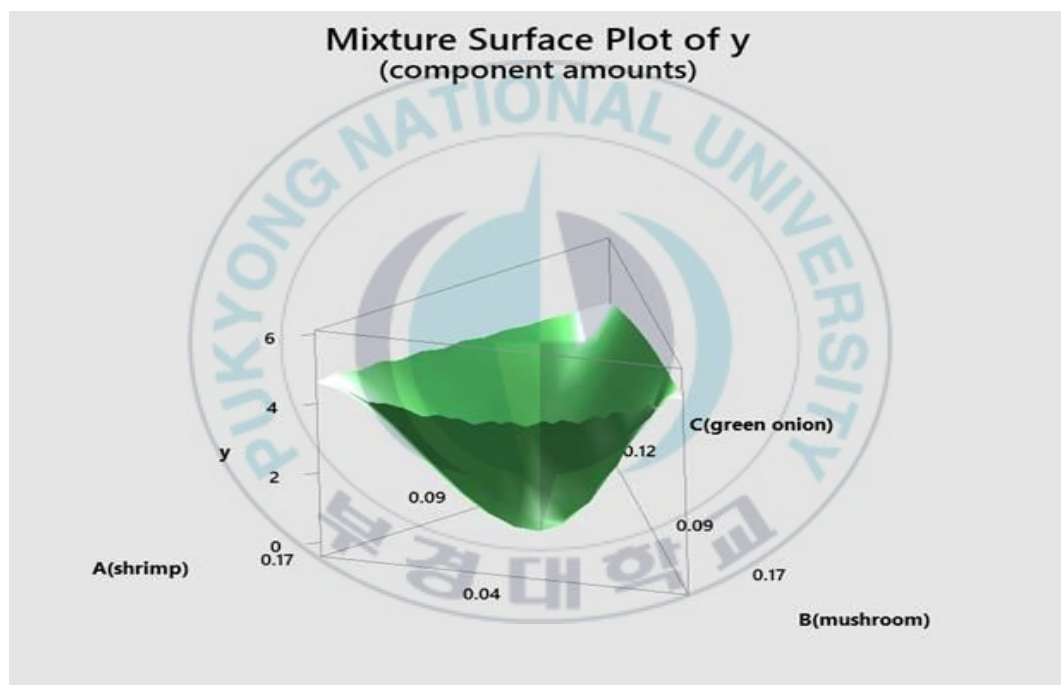


Fig. 8. Mixture surface plot of natural stock seasoning

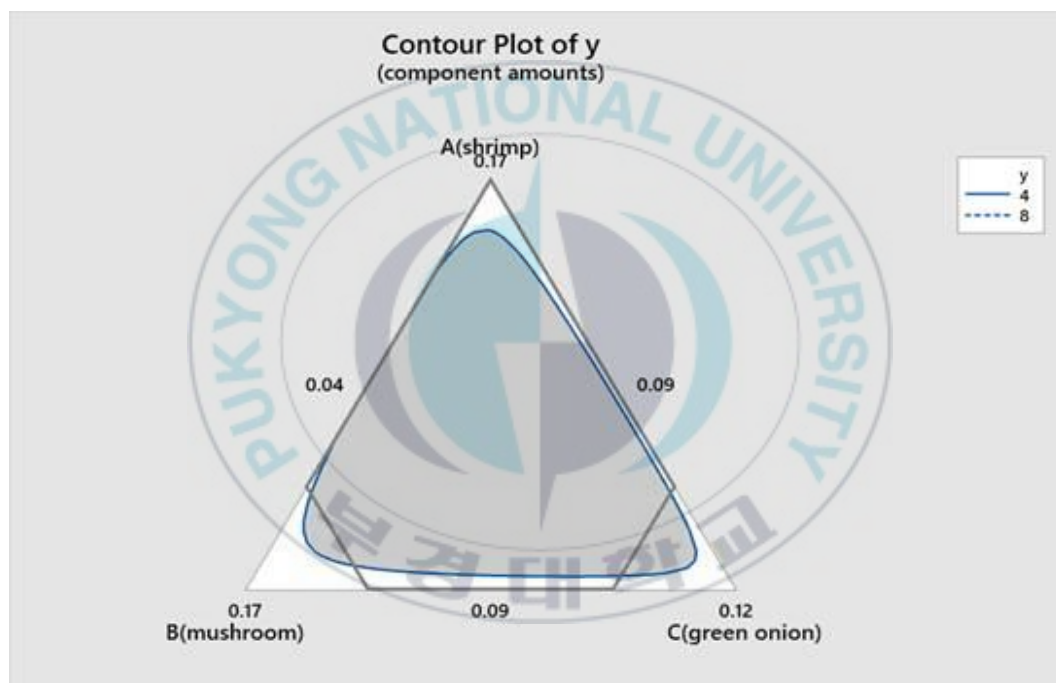


Fig. 9. Overlaid contour plot of natural stock seasoning

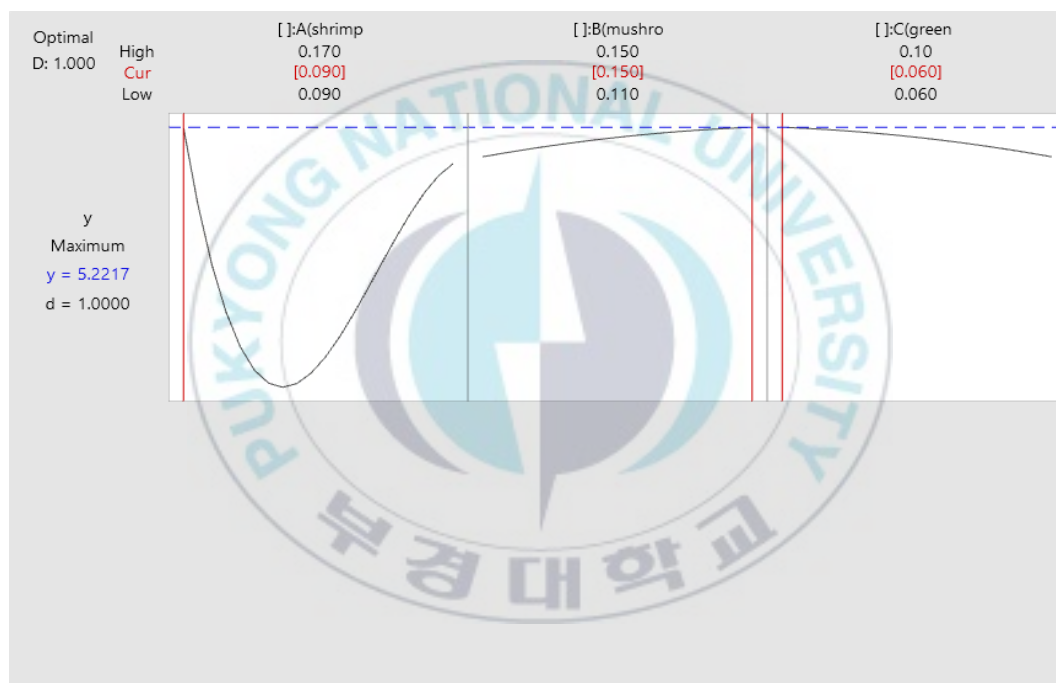


Fig. 10. Response optimizer of natural stock seasoning

표고버섯 분말 0.15g, 파 분말 0.06g 이다.

따라서 7번 시료를 최종 천연 육수 조미료 제품으로 선정하여 일반성분
및 유리아미노산, 향미 분석을 위한 시료로써 이용하여 품질에 대한
평가를 진행하였다.



Table 11. Sensory responses of tasty natural stock seasoning

Experimental no	Appearance	Fishy smell	Salty taste	Umami	Overall preference
1	4.3 ± 1.0^b	2.2 ± 1.5^b	1.3 ± 0.4^b	2.6 ± 1.5^b	4.0 ± 1.3^{abc}
2	3.6 ± 1.7^b	2.3 ± 1.2^b	1.8 ± 0.7^{ab}	2.7 ± 1.2^b	4.6 ± 1.6^{abc}
3	3.7 ± 1.2^b	2.2 ± 1.3^b	1.5 ± 0.6^{ab}	2.8 ± 1.7^b	3.4 ± 1.5^{bc}
4	4.0 ± 1.6^b	2.1 ± 1.4^b	1.8 ± 0.9^{ab}	2.6 ± 1.4^b	3.9 ± 1.3^{abc}
5	4.1 ± 1.1^b	2.7 ± 1.3^b	1.5 ± 0.6^b	2.7 ± 1.7^b	4.9 ± 2.1^{abc}
6	4.0 ± 1.7^b	2.6 ± 1.6^b	1.9 ± 0.9^{ab}	2.7 ± 1.2^b	5.3 ± 2.7^{ab}
7	3.0 ± 1.4^b	2.3 ± 1.3^b	1.9 ± 0.9^{ab}	3.0 ± 1.5^b	5.4 ± 2.3^a
8	3.0 ± 1.4^b	3.0 ± 1.7^b	2.2 ± 0.6^a	3.1 ± 1.5^b	4.1 ± 2.6^{abc}
9	3.6 ± 1.4^b	2.0 ± 0.8^b	1.8 ± 0.5^{ab}	2.6 ± 1.1^b	4.1 ± 2.3^{abc}
10	4.0 ± 1.3^b	1.7 ± 0.6^b	2.0 ± 0.4^{ab}	3.0 ± 1.4^b	3.0 ± 2^c
p-value	0.4000	0.5764	0.1089	0.9934	0.0778

^{a-c}Means with different letters in superscripts are significantly different ($P < 0.05$) by Duncan's multiple comparison test.

3. 일반성분 결과

천연 옥수 조미료의 일반성분 분석결과는 Table 12과 같다. 천연 옥수 조미료 분말의 일반성분은 수분 8.9%, 조회분 17.64%, 조단백질 37.32%, 조지방 3.78%이었으며, 이를 바탕으로 탄수화물을 계산한 결과 32.36%로 탄수화물 함량을 나타내었다.

4. pH 및 색도, 식염 결과

천연 옥수 조미료 pH, 색도, 식염 분석 결과는 Table 13와 같다. 천연조미료의 pH 는 7.28로 중성의 성향을 나타낸다. 색차의 측정 결과 L(lightness)는 64.00, a(redness)는 1.09, c(yellowness)는 17.55로 나타났다. 식염은 8.05%로 나타났다.

Table 12. General composition of the natural stock seasoning

(Unit: %)

Moisture	Crude ash	Crude protein	Crude lipid	Carbohydrate
8.9	17.64	37.32	3.78	32.36

Table 13. pH and color of natural stock seasoning

L(lightness)	a(redness)	b (yellowness)	pH	Salt
64.00	1.09	17.55	7.28	8.05%

5. 최적화된 천연 육수 조미료의 휘발성 향기성분 측정 결과

GC-MS를 이용하여 천연 육수 조미료의 휘발성 향기성분을 측정한 결과 GC chromatogram은 Fig. 11에 나타내었다. 알데하이드 9종, 알코올 3종, 알케인 12종, 그 외 6종으로 총 30종의 화합물이 동정되었다 (Table 14). 알데하이드류는 지방함량이 높을수록 생성량이 많은 것으로 알려져 있는데 지방산화에 의해 생성되기 때문이다(kim et al, 2003). 알데하이드의 propanal은 생양파의 휘발성 향기성분으로 알려져 있으며(Boelens et al., 1971) 3-methylbutanal은 다크초콜릿 휘발성 향기성분으로 알려져 있다(Cha et al., 2019). hexanal은 신선한 어류에서 풀 냄새에 관여하고(Josephson, et al., 1884, 32) 꽃내, 수지, 지방의 풍미를 나타낸다(Kim et al., 2019). 일부 aldehydes는 중요한 향기성분인 heterocyclic 화합물의 전구물질로 작용한다고 보고하였다(Ho, 1989). 알코올의 함량이 높게 나왔지만, 알코올은 역치가 높기 때문에 향기에 큰 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다 (Heath and Reineccius, 1986). allyl alcohol은 흑마늘의 휘발성 향기성분으로(Jeon et al., 2014) 천연 육수 조미료 제조 시 첨가되는 마늘가루에 의한 것으로 생각된다. 알케인류가 많이 검출되었지만, 탄화수소 계열로 높은 역치로 향기에 큰

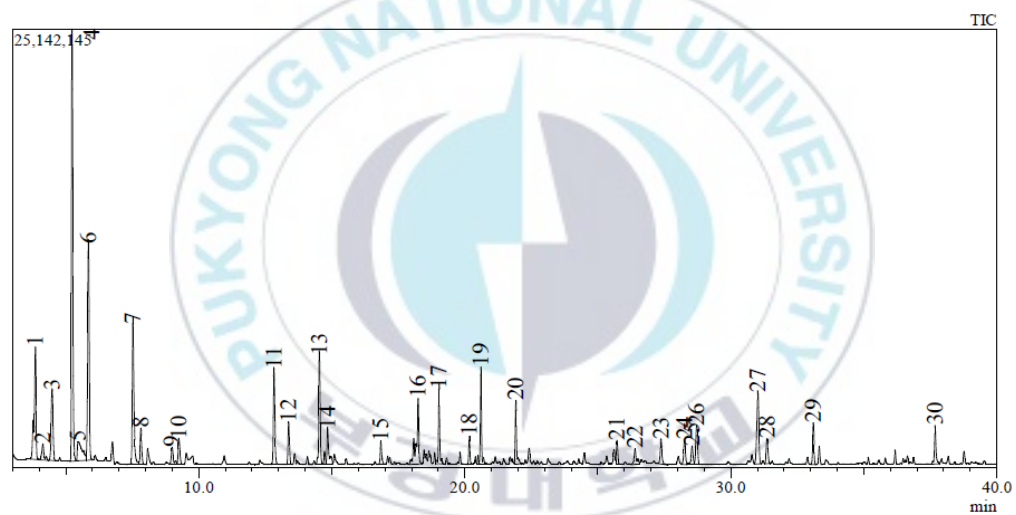


Fig. 11. Total ion chromatogram of headspace volatile compounds isolated from natural stock seasoning

Table 14. Aldehyde, alcohol and alkane compounds of natural stock seasoning

Compounds	RT	Area (x10 ⁶)
Aldehydes(9)		
Acetaldehyde	4.48	19.26
Propanal	5.85	51.64
Isobutanal	7.82	9.03
Butanal	9.25	6.72
3-Methylbutanal	12.82	21.58
Methylethylacetaldehyde	13.37	9.20
Tiglaldehyde	16.84	5.46
Hexanal	19.03	13.17
2-Methyl-2-pentenal	20.17	4.64
Sub total		140.7
Alcohols(3)		
Ethanol	5.23	87.06
Allyl alcohol	7.52	35.20
1-Penten-3-ol	14.53	22.83
Sub total		145.09
Alkanes(12)		
Propane	4.13	4.65
2,4-Dimethylheptane	20.60	15.58
4-Methyloctane	21.92	11.33
2-Methylnonane	25.72	5.16
2,4,6-Trimethyloctane	26.40	3.90
Undecane	27.37	6.10
2,5-Dimethylnonane	28.26	6.16
2,5-Dimethylnonane	28.54	5.49
4-Methyldecane	28.71	10.46
3,7-Dimethyldecane	31.01	22.04
5-Ethyl-2-methyloctane	31.36	6.89
3,7-Dimethyldecane	33.10	8.77
Sub total		106.53

Table 14. Continued

Compounds	RT	Area ($\times 10^6$)
Others (6)		
Carbon dioxide	3.85	22.48
Trimethylamine	5.45	10.50
2,3-Butanedione	8.99	4.63
1H-Imidazole	14.84	7.73
Toluene	18.24	12.74
1,3-Ditertiarybutylbenzene	37.68	8.21
Sub total		66.29



영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다(Shahidi et al., 1986). trimethylamine은 생선의 비린내의 향기성분으로 멸치, 디포리 가루에 의한 것으로 생각된다, 케톤류도 알데하이드와 마찬가지로 지방산화분해물의 일종이며, 갑각류 에서는 달콤한 꽃향기나 과실향에 기여한다고 보고되고 있다(Cha, Baek, Hsieh, 1992). 1H-imidazole, toluene, 1,3-ditertiarybutylbenzene은 방향족류 이며 향기에 큰 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다(Shahidi et al., 1986).



6. 최적화된 천연 육수 조미료의 유리아미노산 분석 결과

아미노산 분석기를 이용하여 천연 육수 조미료의 유리아미노산 분석한 결과 총 21종이 검출되었으며 Table 15 와 같다. 아미노산 분석기를 이용하여 천연 육수 조미료의 유리아미노산 분석한 결과 chromatogram은 Fig. 12에 나타내었다. 간을 보호하고 위장을 강화시키며 좋은 맛을 낸다고 보고되는 아미노산인(Park et al., 2011) glutamic acid, aspartic acid는 물에 잘 녹기 때문에 감칠맛을 내는 유리아미노산 성분이다. 대표적 감칠맛 성분인 glutamic acid가 437.05mg/100g으로 가장 많았으며 다음으로 taurine, arginine, aspartic acid, glutamine, alanine, histidine 등의 순으로 많이 함유되어 있다. taurine은 멸치에 많이 있는 유리아미노산으로 322.25mg/100g 함유되어있다. 멸치의 taurine 함량은 767~1,307mg/100g 이다(National Rural Living Science Institute, 1996). 멸치와 디포리 가루에 의해서 생성된 것으로 생각된다. alanine은 단맛을 내는 유리아미노산 이며, 정미성 아미노산으로 알려져 있다. 146.42mg/100g 함유되어 있다. 염기성 아미노산인 histidine, arginine은 쓴맛을 나타내는 유리 아미노산이며 (Shou, 1976; Kato, Rhue, Nishimura, 1989) 112.83mg/100g, 274.44mg/100g 함유되어 있다.

Table 15. Free amino acid contents of the natural stock seasoning

Amino acid	RT	mg/100g
Taurine	2.53	322.55
Aspartic acid	12.05	219.51
Threonine	17.09	50.92
Serine	18.83	44.90
Asparagine	21.80	59.46
Glutamic acid	23.94	437.05
Glutamine	25.30	169.37
Glycine	38.40	89.62
Alanine	40.36	146.42
Valine	45.70	50.10
Methionine	48.52	5.14
Isoleucine	51.97	35.98
Leucine	53.72	55.29
Tyrosine	55.93	37.49
Phenylalanine	59.28	37.44
γ - Amino - n - butyric acid	68.88	58.70
Ammonia	80.30	39.32
Ornithine	90.88	33.81
Lysine	94.10	76.19
Histidine	99.47	112.83
Arginine	116.48	274.44

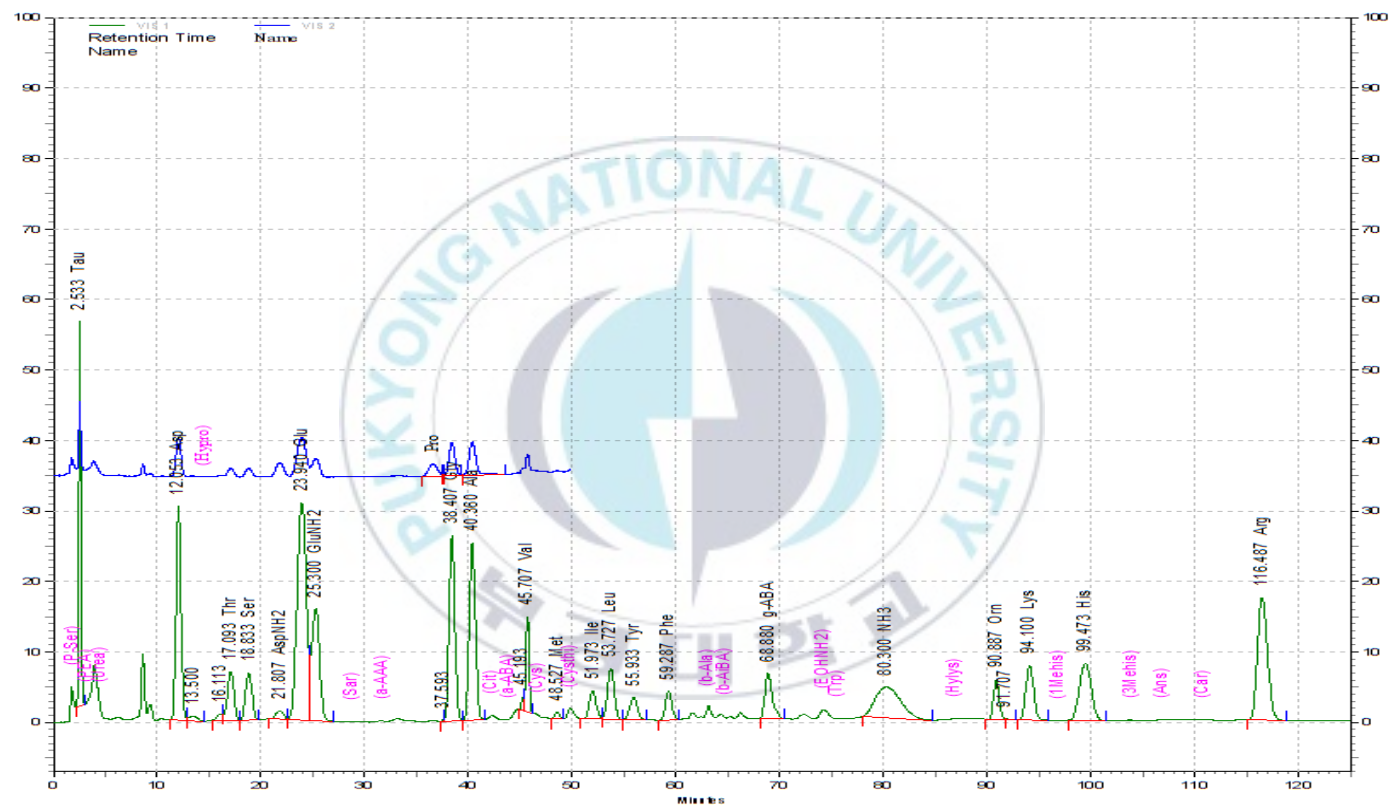


Fig. 12. Chromatogram for the analysis of free amino acids in natural stock seasoning

Ⅲ. 결론

본 연구에서는 Plackett-Burman Design을 통해 관능평가 중 종합선호도 부분에서 영향을 주는 요인이 새우, 표고버섯, 파이며, 새우가 적고 표고버섯, 파가 많은 양일 때 종합선호도가 높다는 것을 확인하였다. 혼합물 실험계획법에서 새우, 표고버섯, 파를 독립변수로 설정하여 최적의 혼합 비율을 알 수 있었다. 혼합물 실험계획법의 관능평가 중 종합선호도 결과에 대한 3차 특수 모형, 반응표면도, COX 궤적도, 최적해 추정 및 확인을 하였다. 3차 특수 모형은 결정계수는 0.9697이며 실험결과를 96.97% 설명해준다. 잔차분석 결과 모형의 정규성, 등분산성, 독립성이 위배된다는 뚜렷한 정황은 보이지 않음으로 모형을 실험결과를 설명하는데 적합하다. 반응표면도에서는 실험의 중심점에서 선호도 점수가 가장 낮고 두 방향으로 뚜렷한 차이를 보여준다. 새우가 많이 혼합되고 나머지 성분이 적게 혼합되는 방향과 새우가 적게 혼합되고 나머지 두 성분이 많이 혼합되는 방향으로 선호도 점수가 증가 하는 것으로 보인다. COX 궤적도에서는 종합선호도에 가장 크게 영향을 주는 성분은 새우, 표고버섯, 파 순으로 높았다. 또한 3개의 성분 모두 중심점에서 선호도가 가장 낮고 양 끝점에서 높다. 즉 특정 성분이 다른 두 성분보다 높게 혼합된 것에 선호도가 높다는 것을 의미한다.

Minitab으로 구한 최적해는 새우 0.09g, 표고버섯 0.15g 과 0.06g이며 종합선호도 점수는 5.22로 예측 할 수 있다. 관능평가와 최적해 결과를 종합해보면 천연 육수 조미료 최적의 비율은 멸치 0.25g, 디포리 0.15g, 다시마 0.1g, 마늘 0.05g, 양파 0.05g, 소금 0.05g, 무 0.05g, 새우 0.09g, 표고버섯 0.15g, 과 0.06g이다. 최적의 비율을 가진 조미료에 대한 일반성분, pH, 식염, 휘발성 향기성분, 유리아미노산을 측정하였다. 일반성분은 수분 8.9%, 조회분 17.64%, 조단백질 37.32%, 조지방 3.78%, 탄수화물 32.36%, 염도 8.05%로 확인되었고 pH는 7.28로 중성을 띄었다. 휘발성 향기성분을 측정한 결과 알데하이드, 알코올, 알케인 등 총 30종이 검출되었으며 propanal, 3-methylbutanal, ethanol, allyl alcohol, 1-penten-3-ol, 3,7-dimethyldecane, 1H-imidazole의 함량이 높게 검출되었다. allyl alcohol은 흑마늘 향기성분, propanal은 양파 향기성분, 3-methylbutanal은 다크초콜렛 향기성분으로 알려져 있으며 알코올과 탄화수소, 방향족류 는 높은 역치로 인해 향기에 큰 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다. 유리아미노산을 측정한 결과 총 21종이 검출되었으며 감칠맛을 내는 glutamic acid과 aspartic acid는 437.05mg/100g, 219.51mg/100g 함량으로 확인되었으며 단맛을 내는 alanine은 146.42mg/100g 함량이 검출되었다. 쓴맛을 내는 histidine과

arginine은 112.83mg/200g, 274.44mg/100g 함량으로 확인되었으며,
멸치에서 많이 검출되는 taurine은 322.55mg/100g 함량으로 확인되었다.
본 연구는 통계법을 이용하여 적은 실험 횟수로 시간적, 비용적 소비를
최소화하는 조미료 소재 개발 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.



IV. 참고문헌

- Boelens M, De Valois PJ, Wobben HJ and Van der Gen A. 1971. Volatile flavor compounds from onion. J Agric Food Chem 19, 984-991.
- Cha YJ, Baek HH and Hsieh TC -Y. 1992. Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. Journal of the Science of Food and Agriculture 58, 239-240.
- Ellekjæ MR, Næs T, Baardesrth P. 1996. Milk protein affect yield and sensory quanlity of cooked sausages. Journal of Food Science 61, 660-666.
- Heath H and Reineccius G. 1986. Off-flavor in foods, In Flavor Chemistry and Technology. Mac-Millan , 121-130.
- Heijen AV, Brussel LBP, Heidema J, Kosmeijer, JG, Peer HG. 1983. Interrelationships among synergisms, potentiation, enhancement

and expanded perceived intensity vs concentration. Journal Food Sci 48, 1192–1196.

Ho CT, Bruechert LJ, Zhang Y and Chiu EM. 1989. Contribution of lipid to the formation of heterocyclic compounds in model systems. In “Thermal generation of aromas” Parliament TH, McGorin RJ and Ho CT (eds.), ACS, 105–110.

IMP, GMP Nucleotide seasoning, [Http:// www.seehint.com/ word.asp? no=11456](http://www.seehint.com/word.asp?no=11456), 2020.05.30.

Jeon SY, Baek JH, Jeong EJ, Cha YJ. 2012. Volatile flavor compounds in commercial black garlic extracts. Journal of Korean Society Food Science Nutrition 41(1), 116–122.

Josephon DB, Lindsay RC and Stuber DA. 1884. Variations in the occurrences of enzymatically derived volatile aroma compounds in salt-and freshwater fish. Journal of Agric Food Chem 32, 1334–1335

- Kato H, Rhue MR, Nishimura T. 1989. Role of free amino acids and peptides in food taste. Amer Chem Soc 388, 158–174.
- Kim Hun, Cho Woo-jin, Ahn Jun-Suck, Cho Doo-Hee, Kim Ji-Hye, Cha Yong-Jun. 2003. Analysis of volatile compounds in national sweet Smelt by LLce method. J Human Ecology Res 7(1), 165–173.
- Kim Juntae, Dicky Tri Utama, Jeong Hae Seong, Barido Farouq Heidar, Jang Area, Pak Jae In, Kim Yeong Jong and Lee Sung Ki. 2019. Development of Samgyetang broth from air-dried and oven-roasted chicken feet. Koran J Poult Sci 46(3), 137–154.
- Mattila P, Salo-Väänänen P, Könkö K, Aro H and Jalava T. 2002. Basic composition and amino acid contents of mushrooms cultivated in Finland. Journal of Agriculture and Food Chemistry 50, 6419– 6422.
- Minitab(<http://support.minitab.com>). 2014. Plackett– Burman Designs.

Nakao Y, Ogata K. 1963. Synthesis of compounds related to inosine 5'-monophosphate and their flavor enhancing property. Ann Rept Takeda Res Lab 22, 47.

National Rural Living Science Institute. 1996. R.D.A. *Food composition Table*. Fifth revision.

Næs T, Færegstad EM, Cornell J. 1998. A comparison of methods for analyzing data from a three component mixture experiment in the presence of variation created by two process variable. Chemometr Intell Lab Syst 41, 221–235.

Næs T, Bjerke F, Færegstad EM. 1999. A comparison of design and analysis techniques for mixture. Food Quality Preference 10, 209–217.

Oh Hanjin. 2014. MSG and Health. Journal of the Electric World 446, 84–85.

Park Seonghyeon, Kim Jonghyeon. 2019. Modern Design of Experiments Using MINITAB. Minyoungsa, 415–520.

Park MS, Park JH, Oh HD. 2011. Quality and volatile-flavor compound characteristics of *Hypsizigus marmoreus*, Korean J Food preserve 18(4), 552–558.

Plackett RL, Burman JP. 1946. The design of optimum multifactorial experiments. Biometrika 33(4), 305–325.

Pyun Jin won and Hwang In kyeong. 1987. Study on the Taste Characteristics of the Chemical Seasoning (MSG) Mixed with the Various Contents of Nucleotides KOREAN J SOC FOOD SCI 3, 71–72.

Rha Young–Ah. 2005. Trend and future of natural seasoning in Korea. 한국조리학회 정기추계학술세미나 90–91.

Ryu Mina. 2014. Processing Optimization of Tasty Soy Sauce Using Plackett–Burman Design and Response Surface Methodology. Department of Food Industrial Engineering, Graduate School of Industry, 6–10.

Seasoning –newsletter. (2019). Food Information Statistics system

Shahidi F, Rubin LJ and D'souza LA. 1986. Meat flavor volatiles: A review of the composition, techniques of analysis and sensory evaluation. CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition 24, 141–243.

Shou H. 1969. Food component and taste. J Food Indu Jap 16, 83–87.

Synergistic effect of umami, [Http://www.seehint.com/word.asp?no=13090](http://www.seehint.com/word.asp?no=13090). 2020.05.30.

Titus, DS. 1964. The nucleotide story. In symposium on flavor potentiation. Arthur D. Little, INC., Cambridge.

Titus DS, Klism JB. 1936. Product improvement with new flavor enhancers. Food Proc 24(5), 150–154.

Yamaguchi S, Yoshikawa T, Ikeda S, Nimomiya T. 1971. Measurement of the relative taste intensity of some L- α -amino acids and 5' - nucleotides. Journal Food Sci 36, 846–849.

