

TM
7K80
125
=2

工學碩士學位論文

새우껍질을 이용한 향신료 개발과
취발성 성분에 의한 품질평가

指導教授 李 養 鳳



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2000 年 2 月

釜慶大學校 大學院

食 品 工 學 科

李 美 貞

2000. 2. 15

李美貞의 工學碩士 學位論文을
認准함

1999 年 12 月 18 日

主 審 農學博士

김 선 봉



委 員 農學博士

양 지 영



委 員 農學博士

이 양 봉



목 차

Abstract	3
서론	5
재료 및 방법	14
1. 실험 재료	14
2. 실험 방법	14
2.1 동시 증류 추출법	14
2.2 Solid phase microextraction법	15
2.3 지방산 분석	15
2.3.1 동결건조	15
2.3.2 조지방 추출	15
2.3.3 Methylation	18
2.3.4 GC-FID로 분석	18
2.4 Gas chromatography-flame ionization detector에 의한 분석	18
2.5 GC-mass selective detector에 의한 휘발성 성분의 동정	19
2.6 Sniffing test	19
결과 및 고찰	21

1. 휘발성 성분 분석·비교	21
1.1 SDE를 이용한 시료의 부위별 비교	21
1.2 SDE를 이용한 시료 전처리별 비교	21
1.2.1 가압 가열 처리	21
1.2.2 마쇄 처리	25
1.3 SPME를 이용한 상업적 제품의 휘발성 성분 분석	25
1.3.1 GC-FID	25
1.3.2 GC-MSD	25
2. GC/O를 이용한 sniffing test	32
3. 지방산 조성	32
3.1 부위에 따른 지방산 조성 비교	40
3.2 전처리에 따른 지방산 조성 비교	40
요약	45
References	47
감사의 글	55

Development of Shrimp Flavor by Maillard Reaction and its Evaluation by Quantitative Analysis of Volatile Compounds

Mi-Jeong Lee

*Department of Food Science and Technology, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The volatile compounds of shrimp whole body(SWB) or shrimp shell waste(SSW) in shrimps were isolated and separated by SDE (simultaneous distillation and solvent extraction) and GC (gas chromatography, HP-5890+). The peak numbers isolated from SWB or SSW in shrimps were 26 and 54, respectively. The amounts of the volatile compounds isolated from SSW were higher than those of SWB in shrimps. The ratios and shapes were different from each other. SWB may make more pyrazine compounds to improve the yield in an economical aspect. The volatile compounds from shrimp shell waste extracted with SDE were 9 pyrazines, 5 acids, 4 aldehydes and 4 alcohols. The kinds of the identified pyrazines were pyrazine, methyl pyrazine, 2,6-dimethyl pyrazine, 2,3-dimethyl pyrazine, 2-ethyl-5-methyl pyrazine, trimethyl pyrazine, 2-ethyl-3,5-

dimethyl pyrazine, 2,6-diethyl pyrazine and tetramethyl pyrazine. SWB and SSW were boiled at high pressure, extracted and analyzed. SWB produced more low-boiling compounds of below 70°C and SSW did more high boiling compounds of over 100°C by twice, respectively. The headspace volatile compounds of the commercial shrimp extract were isolated, separated and identified by SPME(solid phase microextraction), GC with capillary column(Hp-Innowax or HP-5 column) and mass selective detector. The peak numbers identified from the commercial shrimp extract were 38 and 65 in polar and nonpolar columns, respectively. The most abundant compounds in nonpolar column were 12 alcohols. The kinds of the identified alcohols were 2-butanol, propylene glycol, 1,2-propanediol, benzyl alcohol, 2-methyl-phenol, 2,4,6-trimethyl-4-heptanol, 1,4-pentadien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-phenol, 3-decen-1-ol, 4-heptyn-3-ol, 1-hexadecanol and 11-hexadecen-1-ol. Others were 6 ketones, 5 acids, 4 ester and 12 aliphatic hydrocarbons. The important compounds for the cooked shrimp may be pyrazines and the identified pyrazines were 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-pyrazine and 2-methyl-6-(methylthio)-pyrazine. And, the amines were trimethylamine and triethylamine. The study on relationship between these volatile compounds and the cooked shrimp aroma will contribute to the shrimp flavor processing.

서 론

수산물은 그 원료가 다양하고, 영양가 또한 풍부하며 독특한 정미성분과 향미성분을 가지고 있다. 특히, 그 중에 게, 새우 등의 수산 무척추 동물은 맛이 담백하고, 독특한 향을 가지고 있으며, 영양가가 풍부한 등의 이유로 많은 사람들이 선호하지만, 조리·가공 중에 생기는 부산물의 양이 많으므로 이것을 유용한 식량자원으로 이용하고자 하는 연구가 주로 이루어지고 있는 실정이다.

식품가공기술의 발달과 소비자들의 의식수준이 높아짐에 따라 가공식품의 다양성과 천연성이 강조되고 있다. 이와 같은 요구에 부응하기 위한 각종 동식물성 가수분해물과 효모 추출물의 천연 extract 제조기술이 개발되고 있다. 그러나, 수산물의 가공은 주로 통조림, 어묵, 건어물 또는 젓갈 등의 제품으로 발전해 왔으나 천연소재의 개발에 관한 제품화가 미비한 실정이므로 수산 부산물의 천연소재로의 제품화와 산업화가 요구되고 있다. 수산가공 부산물 중에 함유되어 있는 유용성분을 이용하여 부가가치가 높은 향료 및 새로운 기능성 식품을 개발하고, 농산물과 같이 일정기간에 많은 양의 공급으로 보관하는 문제점을 소재개발로 해결할 수 있어 저렴한 가격으로 shelf-life를 많이 연장시킬 수 있을 것이다. 그리고, 요즘 화학조미료와 천연조미료 시장의 판도는 경제성의 이유로 MSG 사용시대를 지나 화학조미료복합시대를 거쳐 천연계 복합조미료시대를 지나 점차 천연계 조미료시대로 변화하고 있다. 수산물의 가공으로부터 생기는 많은 양의 부산물을 유용한 자원으로 최대한 회수하여 이를 식량자원으로 이용하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 예전에는 대부분의 연구가 식품소재로서의 개발이 주류를 이루고 있으나 최근 식품 소재

의 개발은 맛과 향 이외에 식품이 가지고 있는 영양학적 가치 중 특히 기능적 특성까지 요구하고 있어 단백질 가수 분해물의 생리활성 작용에 관한 연구가 큰 관심의 대상이 되고 있다. 또한, 최근에는 건강과 관련하여 천연에서의 신소재를 개발하는 실정이며 수산식품이 갖는 고유의 조직감, 맛 그리고 향, 이외에 생리활성에 관여하는 기능적 특성까지도 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

우리나라 서해안에서 어획되는 고급 수산식품인 새우류는 주로 대하와 보리새우류를 들수 있으며, 그 생산량은 양식기술의 발달로 인하여 1996년에는 총생산량이 116,795M/T로 나타났고, 그 중에 대하가 1242M/T, 보리새우 1783M/T였다(한국수산회, 1996). 따라서 이의 처리와 이용은 자원의 효율적 이용과 동시에 환경적인 문제를 해결한다는 점에서도 중요하다고 볼 수 있다.

새우류는 전세계에 약 3000여종이 알려져 있으며, 수산업에서 특히 중요한 것은 보리새우류이다. 그 중에도 보리새우속 *Penaeus*의 종이 어획량의 약 40%를 차지한다고 알려져 있다. 소비량은 매년 증가하나 어획량은 변동이 없고 오히려 감소 경향에 있어 소형종의 이용과 심해성 새우류의 개발에 힘을 쏟고 있다고 한다. 새우는 길이가 수 mm부터 20cm 이상까지 다양하며, 평균크기는 약 4~8cm이다. 몸은 좌우대칭이고 키틴질을 포함하는 외골격으로 덮여 있으며, 크게 머리·가슴·배의 3부분으로 구분되고 여러 개의 몸마디로 되어 있다. 머리와 가슴은 유합하여 머리가슴(두흉부)을 이루며, 이 머리가슴은 갑각(甲殼)이라고 하는 석회질화한 껍데기로 싸여 있다. 새우류중에서도 특히 보리새우과(Penaeidae)에 속하는 새우들은 타 종류의 새우들에 비하여 크기 때문에 상업적 이용성이 높아 집중적으로 어획이 되고 있다. 현재 멕시코만, 인도의 서해안, 일본 및 황해연안이 어획산지로서, 이곳에서의 어획량이 전세계

보리새우류 어획량의 60%를 차지하고 있는 것으로 알려지고 있다. 상업적으로 어획이 되고 있는 새우의 종류들로서는 현재 약 11속에 52종이 되는 것으로 추정되며 이들 중에서도 보리새우과에 속하는 종류들이 단연 으뜸이다. 한국 연해와 민물에서는 약 80여종의 새우류가 알려져 있는데 이 중 경제성이 높은 것들은 동해의 도화새우·북쪽분홍새우·진흙새우, 남해의 보리새우·꽃새우·자주새우, 서해의 대하·중하·중국젓새우·밀새우, 제주도의 닭새우·펄닭새우 등이다. 많은 종류가 식용으로서 상업적으로 중요하고, 양식 대상이 되지만 우리나라에서는 보리새우와 대하 2종이 기업적으로 양식되고 있다고 한다.

수산물 중에 새우껍질은 독특한 향을 가지고 있고 지방에 의한 산패가 적게 일어나 천연소재 개발에 향으로 인한 문제점이 적어 다른 부산물에 비해 쉽게 이용가치를 높일 수 있는 장점이 있다. 또한, 새우는 여러 가공 식품으로서의 이용이 가능하여 가공으로 많이 사용되어지나 껍질은 단단하기 때문에 사용하지 않고 폐기처리한다. 공업적으로 chitin의 원료로 공급되는 게, 새우의 껍질은 산업폐기물로 알려져 있어 chitin을 만들어 사용하는 것이 폐기물처리라는 측면에서도 관심의 대상이 되고 있기는 하다(안 등, 1992). Chitin(poly- β -(1,4)-N-acetyl-D-glucosamine) 및 chitosan(poly- β -(1,4)-D-glucosamine)은 지구상에서 cellulose 다음으로 풍부한 biomass로, 분자량 100만 이상의 천연 고분자 물질이다(Muzzarelli, 1973; 양 등, 1992). 그동안 미활용 생물자원으로 방치되어 있던 이들은, 최근 chitin, chitosan의 공업적 제조방법의 정립과 더불어 응집제, 효소고정화제, 화장품, 의약품, 토양개량제 등으로 활용코자 하는 응용연구가 활발히 진행되고 있다(Knorr, 1984; Sugano, 1980; Sannan, 1964; Hackman, 1954). 특히 항균력, 항암력, 면역활성 및 cholesterol 저하효과 등의

생리활성이 알려짐에 따라 새로운 식품소재로서의 활용에 대한 관심이 주목되고 있다. 그러나, 새우의 소비가 많음에도 불구하고 그 부산물에 대한 연구는, 앞에서 언급한 바와 같이, 새우 껍질을 이용한 chitin 및 그 유도체들(Knorr, 1984)에 대한 연구들만이 보고되고 있다.

새우는 단백질이 풍부하고 지방이 적어 세계 각국에서 귀중한 식품으로 인정되고 있고, 기호성이 뛰어나 날것이나 튀김으로, 혹은 건조식품과 스낵과자류로 많이 이용되고 젓갈로서의 이용도도 높다. 새우를 소금에 절여 저장하여 만드는 젓갈은 단백질이 발효·분해되어 특수한 맛과 향을 낸다. 우리나라에서는 대개 김치·각두기를 담거나 찌개나 국의 간을 맞추는 때 혹은 편육이나 상추쌈을 먹을 경우에 긴요하게 쓰인다. 특히 지방이 많은 돼지고기의 소화작용을 돕는다. 새우젓은 그 독특한 풍미와 영양가 때문에 우리나라에서는 물론 동남아일대에도 널리 이용되고 있다(Van veen, 1965; 최, 1987).

식품은 인간의 건강유지를 위한 것이지만 섭취할 때 그 맛을 즐긴다는 면에서 약품과 다르다. 즉, 아무리 영양적으로 우수한 식품이라 하더라도 그맛이 우리에게 거부감을 준다면 먹지 않게 된다. 최근 사람들은 식품을 선정할 때 맛을 우선적으로 들고 있다. 과거에 가격과 양 그리고 영양가를 맛보다 중요시 하던 때와 비교하면 현대인들의 경제적 여유와 맛에 대한 관심도가 높아진 것을 알 수 있다. 우리가 흔히 말하는 맛은 혀로 느끼는 맛을 비롯하여 냄새, 텍스처, 색 그리고 씹을 때의 소리까지도 포함된 식품의 관능적 특성을 의미하는 것으로 원료에서부터 제조 과정, 최종식품에 이르기까지 전과정이 관여한다.

식품의 향 연구(박, 1991)라 하면 언뜻 식품에 첨가하는 오렌지향이나 파인에 플향과 같이 인위적으로 첨가하는 단순한 향에 대한 연구라고 생각하기 쉽다.

그러나 일반적으로 생각하는 단순한 첨가물에 대한 것이 아닌 식품 자체가 갖고 있는 고유향과 또는 원료식품에는 없으나 가공과정에서 발생하는 향에 대한 연구방법과 결과에 대한 논의가 그 목적이다. 식품에서 향의 중요성은 색깔(color), 조직감(texture)과 함께 품질을 평가하는 데에 대단히 중요한 요소이다. 특히 요즈음과 같이 소비자들의 소비수준이 높아져서 식품의 선택이 고급화 되고 또한 다양한 제품을 요구할 때에는 제품의 독특한 맛과 향이 품질 평가에 우선적으로 중요한 비중을 차지하게 된다. 식품의 향은 신선한 과일과 같이 천연 그대로의 신선한 향기가 중요한 경우가 있고, 커피와 같이 원래는 향이 없으나 가열함으로써 향이 발생하는 경우, 또는 우리가 일상 먹고 있는 간장, 된장, 김치, 각종 주류등 대부분의 발효식품과 같이 미생물에 의해 생성되는 향이 중요한 경우와 같이, 우리가 기치를 부여하는 중요한 향은 식품 종류, 가공 및 사용방법에 따라 다양하다. 그러나 이처럼 다양한 단계에서 중요한 것은 우리가 원하는 좋은 향이 식품에 있어야 하고 이러한 좋은 향이 최종 섭취될 때까지 가능하면 없어지거나 변질됨이 없어야 한다. 그런데 대부분의 식품향은 대단히 불안정 하기 때문에 식품의 가공과 저장과정에 각별한 주의를 하지 않으면 원하는 품질의 향을 얻을 수가 없다. Hall(1968)은 향(Flavor)을 "음식물을 입으로 섭취 할 때, 기본적으로 느껴지는 맛(taste)과 냄새(smell) 그리고 입안에서 느끼는 모든 감촉 등이며, 이러한 모든 요소는 뇌로 전달되어 판단되고 느껴진다"라고 정의하였다. 따라서 향에 대한 연구는 향 자체에 대한 화학적인 면과, 감각기관에 대한 생리적인 것, 그리고 심리적인 면 등 그 연구분야는 대단히 복잡하고도 다양하다.

식품향 연구가 어렵다고 느껴지는 이유는, 향이 식품에 미량으로(ppm에서 ppt) 존재하기 때문에 값비싼 정밀기기와 이를 다룰 수 있는 고도의 기술이

필수적이라는 이유도 있지만, 이미 언급한 바와 같이 향의 복잡한 면과 각 개인에 따라 다르게 향을 감지하는 주관적인 요인이 많기 때문이다. 향은 또한 색깔과는 달리 느낀 향에 대한 표현이 거의 불가능하다. 따라서 우리는 향에 대한 느낌을 표현할 때 "장미꽃과 같은 냄새" 또는 "구수한 송늬맛" 등 과거의 경험을 통한 간접적이 비유방법을 써서 표현을 하고 있다. 그러므로 주관적인 것을 객관화시키는 것은 향연구에서 필수적으로 중요한 과제이다. 향연구의 결과가 결국은 객관화되어야만 식품의 향품질을 향상시키는데에 도움이 될 수 있기 때문이다. 더군다나 요즈음과 같이 수입이 자유화되어서 식품이나 화장품 등 향이 생명인 제품들이 외국으로부터 많이 국내로 유입되므로 국내에서 생산되는 제품의 향에 대한 연구의 중요성이 그 어느때보다도 시급하다.

향을 분석하는 목적은 여러 가지가 있으나 그 중 중요한 목적은, 좋은 향 또는 나쁜 향의 생성을 분석을 통해 이해함으로써 좋은 향을 유지 또는 증가시키고 나쁜 향의 발생을 억제 또는 제거하는 데에 있다. 좋은 향을 유지 또는 증가시켜서 식품의 품질을 향상시킨 경우로는, 감자칩(potato chip)에서 감자칩 향의 주요성분으로써 2,5-dimethylpyrazine과 여러종류의 pyrazine계열의 성분을 확인함으로써(Deck and Chang, 1965), 감자칩의 제조에 pyrazine 관련 향성분을 널리 사용하고 있다. 나쁜 향의 생성을 억제하는 경우로는, cake mix에서 확인된 iodocresol화합물이 있는데(Sevenants and Saunders, 1984), 이 화합물은 cake mix에 첨가한 레몬향의 성분 중에 있는 cresol과 iodized salt에 있는 iodine이 반응해서 생성된 화합물으로써, cake mix에 약냄새와 같은 좋지 않은 냄새를 나게 한다. 이 경우에는 iodized salt가 아닌 순수한 소금을 사용하므로써 제품으로부터 좋지 않은 약냄새가 나는 것을 방지할 수 있다고 한다. 브라질 커피콩을 사용한 커피에서 종종 문제가 되어 왔던 곰팡이 냄새는

문제가 된 커피콩을 분석해 본 결과, 2,4,5-trichloroanisole(TCA) 성분이 가공된 커피에 곰팡이 냄새를 내게하는 성분으로 확인되었다(Spadone 등,1990)고 한다. 이 (TCA) 성분은 쌀, 밀가루, 건조된 과일, 코코아, 콜크 마개를 사용한 와인이나 브랜디 등에서도 자주 발견되는 성분으로써 제품의 품질을 크게 손상시킬 수있다.

일반적으로 식품에서의 맛에 영향을 미치는 성분은 휘발성 성분과 비휘발성 성분으로 구분할 수 있다. 휘발성 성분(volatile compounds)은 코에 있는 감각기관에 의해서 감지되며 비휘발성 성분(non-volatile compounds)은 혀에 있는 미각에 의해 감지되어 진다고 구분하고 있다. 따라서 향기 성분에 대한 연구는 대략 부분만 연구하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 단지 끓는 온도에 의해서 비휘발성 내지 휘발성에 대한 명확한 구분이 어려우며 또한 휘발성 성분이 코에 의한 감각에만 영향을 미치는 것은 사실이나 우리가 음식을 섭취할 때에는 향과 맛을 동시에 느끼게되므로 휘발성 물질과 비휘발성 물질에 의한 감각적인 영향을 구분하기가 쉬운 것이 아니다. 이때에 맛이라 하는 것은 교과서적인 기본적인 네가지의 맛(짠맛, 신맛, 쓴맛, 단맛)을 의미하기 보다는 일반적으로 말하는 맛이 있다 없다 하는 표현을 의미하는 것이다. 간단한 예를 들면, 향을 첨가하지 않은 사이다나 콜라의 경우는 당연히 향이 없겠지만 맛도 없게 되고, 구운 원두로부터 바로 추출한 신선한 커피의 경우, 실온에서 5 내지 10분 정도 지난 후 마실 경우 바로 마실 때보다 향도 좋지않고 또한 맛도 없다는 것은 누구나 흔히 경험하는 일이다. 따라서 향의 연구가 반드시 휘발성 성분과 냄새 성분에 대한 연구이기 때문에 맛과는 직접적으로 관련이 없다고 한정한다기 보다는 식품의 향과 맛에 대한 연구라고 보는 것이 더 타당한 정의일 수도 있다.

향의 일반적인 분석적 연구의 단계를 간단히 보면 첫째, 시료에서 우리가 목적하는 중요한 향을 선정하고, 둘째, 향을 분리 농축하며, 세째, 향을 개개의 성분으로 분리해서, 네째, 분리한 향의 화학적 성분을 규명 확인한 후 다섯째, 관능검사를 통하여 분리된 향의 특성을 확인하고, 마지막으로 분석결과를 해석하는 것이다. 즉, 예를 들면 신선한 오렌지 향이 나는 음료를 만들 목적일 때는 우리는 신선한 오렌지에 어떠한 화학구조를 갖고 있는 향성분이 얼마만큼 존재하는지를 정밀분석을 통해 확인한 후 이를 바탕으로 천연이나 인공적으로 합성한 향을 첨가해야 하고, 또한 천연적으로 오렌지에서 즙을 짜내서 만들 경우에는 착즙 과정에서 좋지않은 향이 나오지 않도록 각 공정에서의 가공조건과 이에 따른 향의 변화 상황을 분석하여야 한다. 가공과정에서 뿐만 아니라 포장 후 소매점에서의 운송과 최종적으로 소비자의 손에 닿을 때까지 원래의 향이 가능한 변질이 되지 않아야 한다. 이처럼 원래 존재하는 향이 중요한 경우가 있고, 식용유지의 경우처럼 신선한 원래의 유지에는 냄새가 거의 없으나 산패가 되어 나쁜 냄새가 나는 경우도 있다. 만일 이와같이 약간이라도 산패한 식용유를 사용해서 마요네스나 마아가린과 같이 식용유를 사용하는 이차 가공식품을 만들었을 때, 최종 제품에 결정적이 악영향을 미칠 수도 있다. 이것은 식품에서 나쁜 향의 발생에 대한 간단한 예인데 이와같이 나쁜 향의 발생과정에 대한 원인과 이를 방지하는 기술도 향연구의 중요한 분야의 하나이다. 식품의 포장재료도 종종 포장 제품에서 나는 비닐 냄새나 포장 재료에 사용한 잉크 성분이 비닐을 투과해서 식품에 흡착되어 불쾌한 냄새를 내는 경우도 있다. 또한 식품의 향이 포장 재료에 흡착되어서 중요한 향이 손실되는 경우도 있다. 특히 오렌즈 주스일 경우에 포장에 사용된 재료가 주요 향성분인 limonene을 흡착해서 향이 손실되는 경우도 있다. 그리고, 우리가 즐겨마

시는 인스턴트 커피의 경우, 볶은 커피에 있는 향긋한 향이 여러 단계의 가공 공정단계를 거치는 동안 쉽게 손실될 수 있으므로, 이를 최종 제품까지 보존시키는 것도 향연구의 중요한 연구분야이다.

식품의 향분석 결과가 중요하게 응용되는 또다른 분야로는 식품의 가공공정의 조정을 들 수 있다. 예를들어 인스턴트 커피나 신선한 과일의 가공공정에는 많은 열이 가해지므로 자연히 향의 손실이나 변질이 있게 된다. 따라서 열이 가해지기 전에 향을 분리한 후에 나중에 다시 첨가하여 제품의 품질을 월등히 향상시키는 기술도 현재 널리 사용되고 있다. 이 경우 향분리 공정에서 원하는 좋은 향만을 선택적으로 분리하는 것이 중요한데 이때에는 향의 정밀 분석결과가 유용하게 사용될 수 있다. 향의 분석적 연구는 또한 식품의 제조에 사용하기 위해 구입한 천연향이 진짜인지 아니면 화학적으로 합성한 싼값의 인공향이 의도적으로 첨가되었는지 여부도 가릴 수 있다.

최근에는 효소(enzyme)를 이용해서 좋은 향을 증가시키는 연구도 활발히 진행중이며, 천연향의 선호경향과 이에 따른 천연향의 공급부족 때문에 식물 조직을 배양해서 천연향을 생산하는 flavor biotechnology 분야도 많이 연구가 되고 있어 앞으로의 향연구의 전망은 밝다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 새우로부터 나오는 부산물을 이용해서 휘발성 향기성분 및 맛 성분을 분석하고 기능성을 가지고 있는 신소재를 개발하는 데에 도움이 되고자 한다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

1.1 동시 증류 추출법(Simultaneous steam distillation & solvent extraction)에 사용된 재료는 부산시 남구 남천동 활어시장에서 구입한 15cm가량의 새우(대롱수염새우, *Solenocera prominentis*)를 500g씩 나누어 -70℃의 심은 냉동고에 보관하였다. 각 시료는 실험에 앞서 흐르는 물에 3회 수세한 후, 증류수로 헹구어 사용하였다.

1.2 Solid phase microextraction(SPME)법에 쓰인 재료는 상업적 제품의 새우향 농축액을 사용했다.

2. 실험방법

향의 분리방법에는 Likens-Nikerson 장치에 의한 동시 증류 추출법(SDE), 용매 추출법, 흡착방법등이 대표적인데, 본 실험에서는 동시 증류 추출법, solid phase microextraction법을 사용하였다.

2.1 동시 증류 추출법

장치를 돌리기 전에 Cooling기를 작동시키고 냉각수를 돌린다. 초기의 휘발성 성분의 유실을 막기 위함이다. 냉각관이 차가워지면 바깥쪽에 물방울이 생긴다. Fig. 1에서 오른쪽 편에 있는 둥근 플라스크(3000ml)에 적당한 크기로 절단하거나 처리한 시료를 500g 주입하고 증류수를 1000ml 첨가한다. 향기 성분의 휘발이 있을 수 있으므로 조금이라도 방지하기 위해 시료용 플라스크를 차갑게 유지하는 것이 좋다. 그리고, 왼편에 있는 둥근 플라스크(100ml)에는

ether를 50ml를 주입한다. 시료가 들어있는 플라스크를 먼저 가열한다. 이때의 온도는 100℃로 하고 넘치지 않도록 주의한다. 시료가 끓기전에 ether가 든 쪽의 온도를 높여준다. 시료가 끓기 시작하면, ether가 활발히 증발할 수 있도록 온도를 60-70℃로 한다. 이후로 시간을 재어 2시간 가량 실험을 계속한다. 그 다음 ether가 든 등근 플라스크를 분리하여 질소로 농축시키고, sodium sulfate, anhydrous를 사용하여 수분을 제거하였다. 그리고 난 후, 10 μ l syringe를 이용하여 sandwich기법으로 정확히 1 μ l를 GC에 주입하였다.

2.2 Solid phase microextraction법

각각의 시료 10ml씩을 시료병(바닥 지름 4cm × 높이 4.5cm)에 magnetic bar(2cm)와 함께 넣고 밀봉을 한다. 이것을 1시간동안 50℃로 heating시켰다. 후반 30분간은 Fig. 2에서처럼 샤프펜슬모양의 플린저를 눌러서 화이버(fiber assembly 100 μ m polydimethylsiloxane coating for manual holder red)가 밖으로 나오도록 고정한 후, headspace법으로 휘발성 물질을 고정상에 흡착·추출했다. 플린저를 다시 위로 올려 화이버가 들어가고 GC주입구의 고온으로 열탈착 후 분리하였다. 이상의 조건으로 3회 반복 실험하였다.

2.3 지방산 분석

2.3.1 동결건조

-40℃이하로 얼린 다음, Freeze dryer(일신 엔지니어링, 한국)를 이용하여 48시간동안 건조 시켰다.

2.3.2 조지방 추출(S Soxhlet 추출법)

동결건조를 한 시료를 mixer로 곱게 갈아서 정확히 7g씩을 칭량하여 원통여지(No. 84, 28×100mm)에 넣는다. 수기의 flask는 미리 100~105℃의 dry oven desiccator에 옮겨 방냉한 다음 칭량과 건조를 반복하여 정확한 칭량으

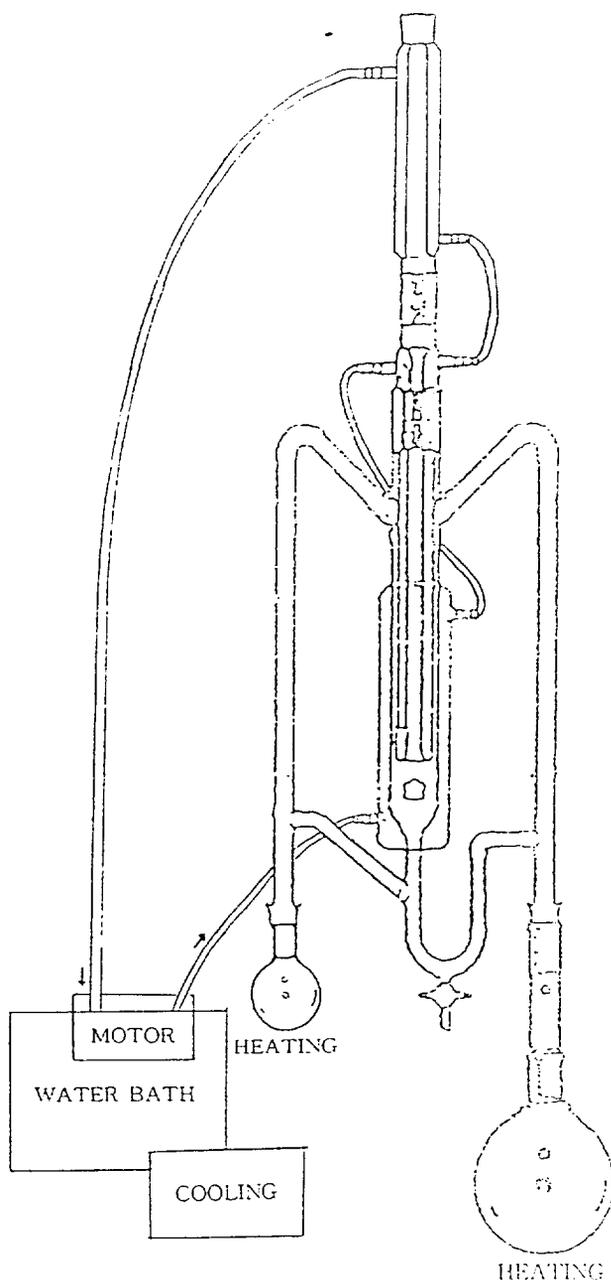


Fig. 1. Simultaneous steam distillation & solvent extraction system.

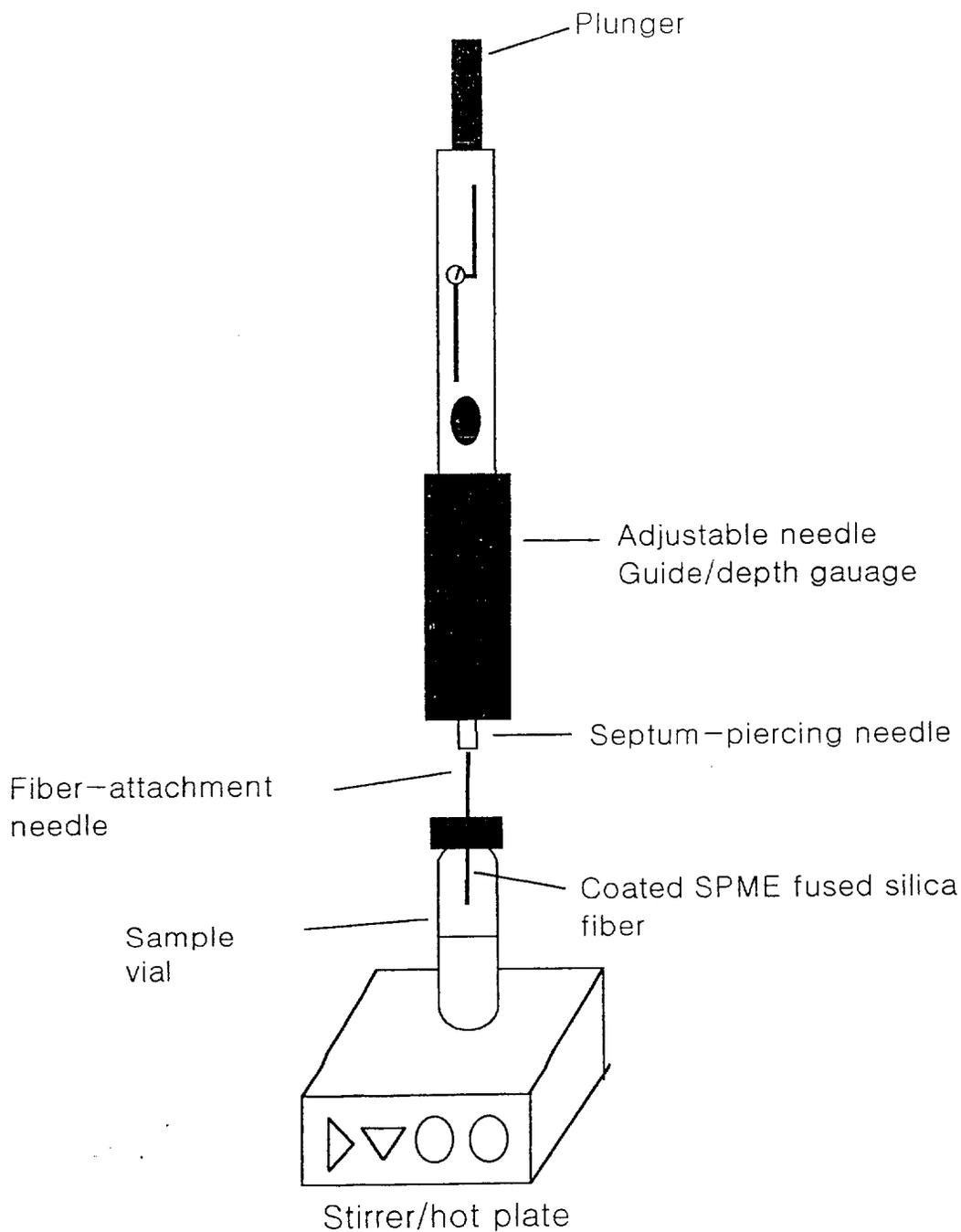


Fig. 2. Solid phase microextraction.

로 항량을 구한 것을 추출관에 연결한다. 그리고, 용매를 수기 flask용적의 약 2/3가 되게끔 가하고 냉각관을 연결한 후 지방정량용의 전기 가열기로 16시간 동안 지방을 추출하였다. 추출이 끝난 후, rotary evaporator를 이용하여 수기 flask 내에 잔존하고 있는 용매를 휘발시킨 후, 100~105℃의 dry oven에서 약 1시간동안 건조한다. 건조가 끝나면 desiccator에서 30분간 방냉하였다가 항량을 구했다.

2.3.3 Methylation

원 시료로부터 추출한 지방산 혼합시료 0.2g을 수기에 취한 후, 0.5N NaOH-methanol 6ml를 가하여 100℃에서 중탕한다. 10분후 10% BF₃ in methanol을 7ml 가한다. 5분후 n-hexane 6ml를 가하고 2분간 방치한 후 separator funnel에 옮긴 후, 포화 NaCl용액 2ml를 가하여 30초간 shaking한 후, 방치한다. 윗부분의 hexane 층을 분리하여 둔다. 아랫부분은 다시 2ml의 hexane을 첨가하여 추출한 것을 미리 앞에서 분리해 둔 hexane과 합친다. 이 동작을 한 번 더 반복한 후, 분리해 낸 hexane 층에 동량의 증류수를 넣어 씻어내고, sodium sulfate, anhydrous를 이용하여 물을 제거한후, 10 μ l syringe를 이용하여 sandwich기법으로 정확히 1 μ l를 GC에 주입하였다.

2.3.4 GC-FID로 분석

GC오븐(HP 5890II)의 온도 조건은 초기온도 150℃에서 10분간 머무른 다음, 분당 3℃씩 승온시켜 201℃에서 12분간 머무르고, 다시 분당 3℃씩 승온시켜 마지막 온도 210℃에서 15분간 머물렀다. Column은 HP-INNOWax(30m \times 0.32mmI.D. \times 0.15 μ m film thickness)를 사용하였다.

2.4 Gas Chromatography-flame ionization detector에 의한 분석

추출액을 다음의 GC조건으로 분리하였다. GC오븐(HP-5890 plus)의 온도

조건은 초기온도 30℃에서 5분간 머무른 다음 3℃/min의 속도로 증가하다가 200℃에서 5분간 머무른 다음 작동이 멈춘다. Column은 HP-INNOWax(30m×0.25mmI.D.×0.25μm film thickness)와 SW-10TM (60m×0.32mmI.D.×1.0μm film thickness)의 polar column을 사용하였다.

2.5 GC-mass selective detector에 의한 휘발성 성분의 동정

GC의 주입부에 주입된 총휘발성 성분은 GC-MSD에 의해 분리·동정하였고 GC오븐(HP-5890 plus)과 MSD(HP-5972)의 작동 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.6 Sniffing test

GC-Olfactory detector를 이용하여 분리된 휘발성 성분의 sniffing test를 실시하였다. GC-FID를 통해 휘발성 성분을 분리한 chromatogram을 참고로 해서, sniffing port를 통하여 나타나는 냄새와 chromatogram상의 peak를 비교·분석하였다. 원액을 시작으로 3배씩 희석하여 냄새가 나지 않을 때까지 계속하였다. Flavor dilution factor에 따라 그래프로 나타내었다.

Table 1. GC-MSD conditions for analysis of volatile compounds

Column	:	HP-5 or HP-INNOWAX (30m×0.25mm×0.25µm)
Carrier gas	:	He, 1ml/min
Split ratio	:	50 : 1
Temp. program	:	Initial temp. : 30°C Initial time : 5 min Rate : 3°C/min Final temp. : 200°C Final time : 5 min
Injection port temp.	:	210°C
Solvent delay	:	3 min
Mass range	:	22-200a.m.u.
Ionization V.	:	70eV
Electron multiplier V.	:	1800V
Mass spectrum library	:	NBS75K.L(Wiley)

결과 및 고찰

1. 휘발성 성분 분석 · 비교

1.1 SDE를 이용한 시료의 부위별 비교

새우를 육과 껍질 부분을 분리하지 않은 것(shrimp whole body, SWB)과 폐기되고 있는 껍질 부분(shrimp shell waste, SSW)만을 모아 Likens-Nickerson 장치를 이용해서 휘발성 성분을 추출하였다. Fig. 3에 그 결과를 나타내었는데, 각각 26개와 54개의 성분이 분리된 것을 알 수 있었다. 휘발성 성분의 양적인 면에서도 껍질 부분만을 처리한 시료에서 훨씬 더 많은 것을 볼 수 있었고, 휘발성 성분의 조성비와 형태가 서로 다른 것을 알 수 있었다. 그러므로, 껍질 부분에 휘발성 성분이 많이 함유되어 있을 것으로 추측된다. 특징적인 것은 SWB의 분석 결과에서 고비점 화합물의 조성비가 30% 이상 차지한다는 것이었다.

1.2 SDE를 이용한 시료 전처리별 비교

1.2.1 가압 가열 처리

두가지 종류의 새우, 즉 red shrimp와 white prawn을 가압가열처리를 한 후, 추출된 휘발성 성분을 비교하였다. 분리된 휘발성 성분의 종류와 수는 별 차이를 보이지 않았으나, Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 양적인 면과 조성면에서 많은 차이를 보였다. 우세한 추출물을 보인 red shrimp를 가지고 SSW와 SWB로 나누어 휘발성 성분을 비교하였다. Fig. 5에 나타내었는데, 비점에 따라 서로 상반되는 경향을 보였다. 저비점 부분에서는 SWB가, 고비점 부분에서는 SSW의 휘발성 성분이 약 2배가량 많은 것으로 나타났다.

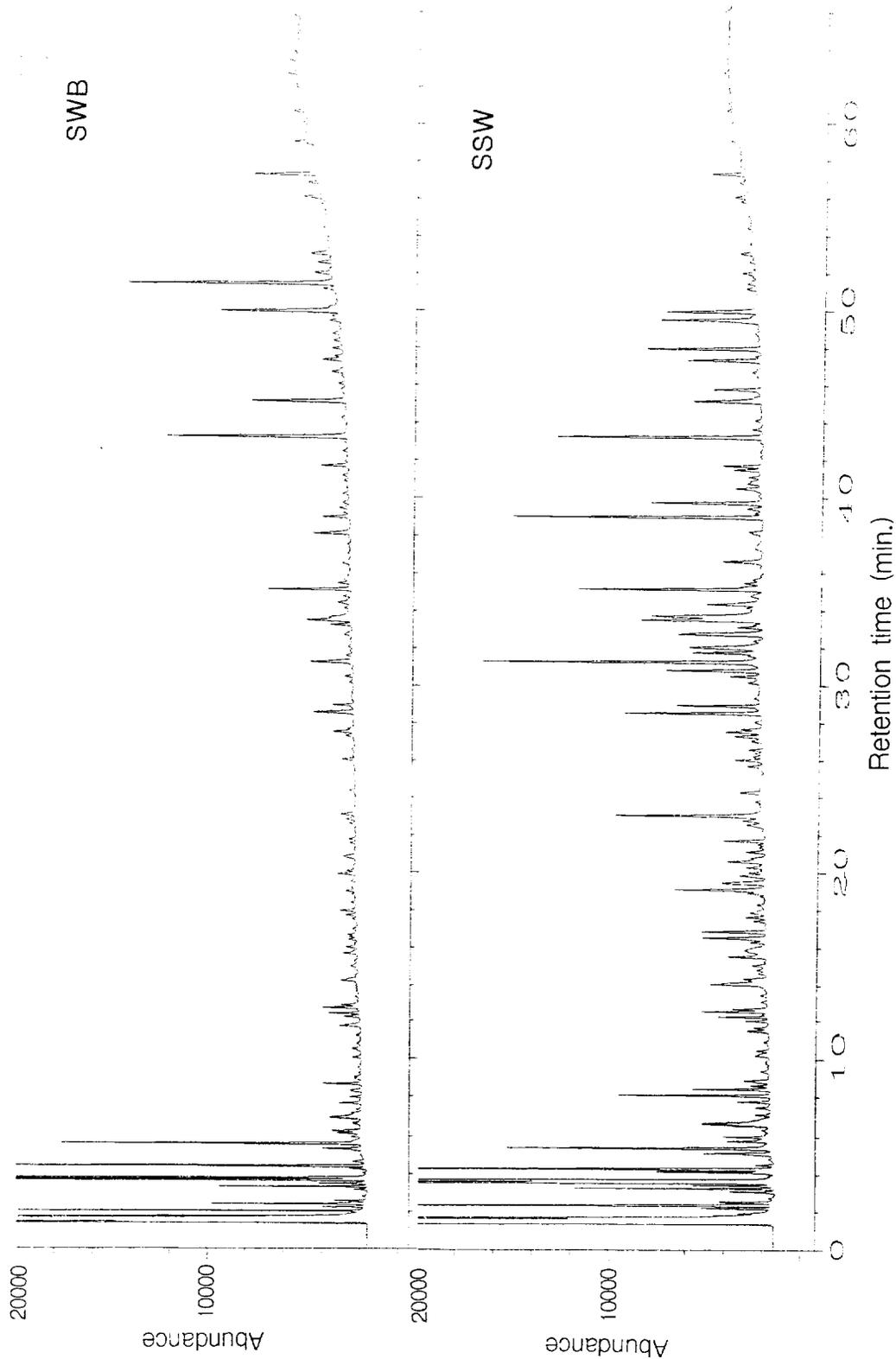


Fig. 3. Gas chromatograms of volatiles separated from shrimp with SDE.

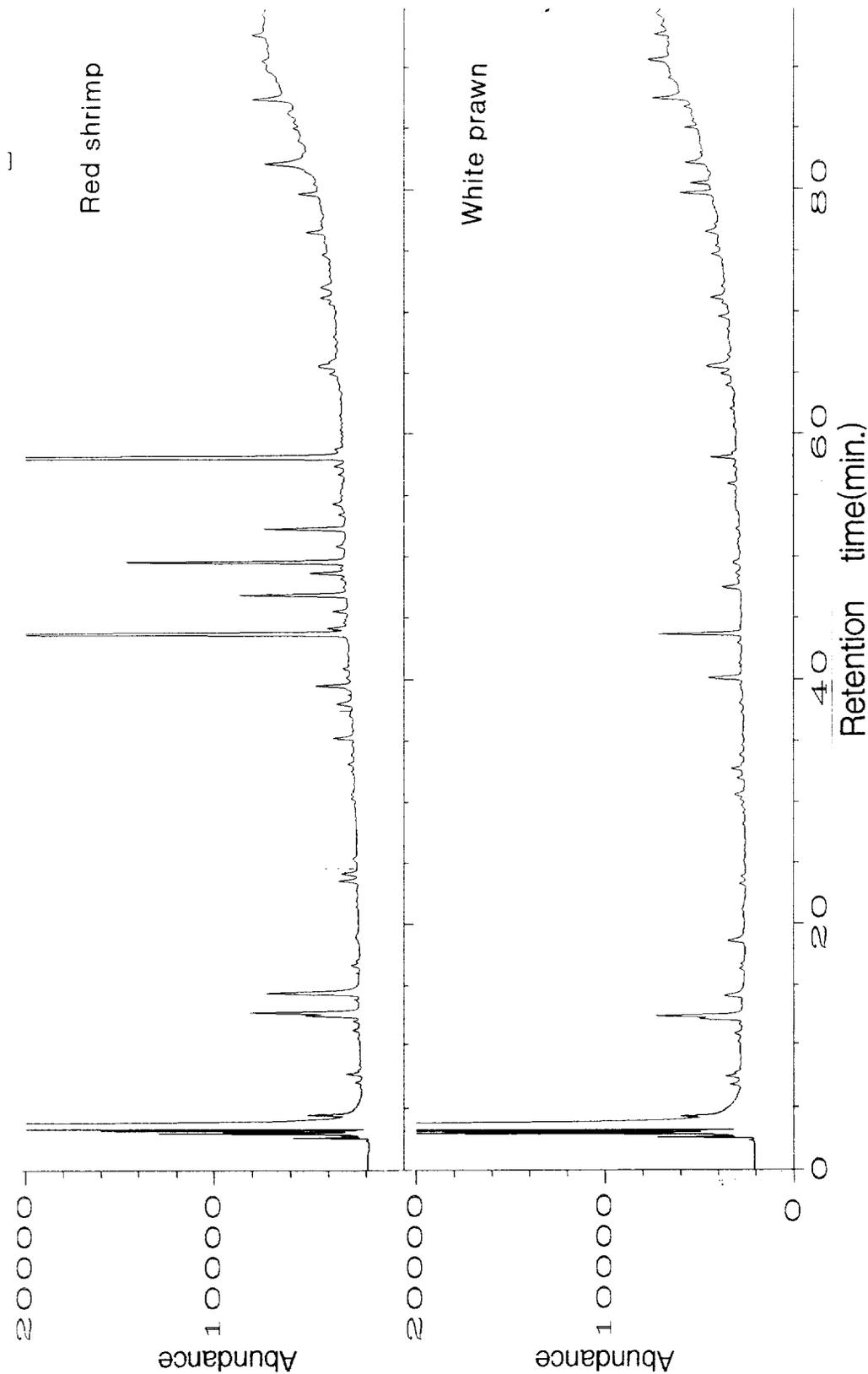


Fig. 4. Gas chromatograms of shrimp extracts from red shrimp & white prawn.

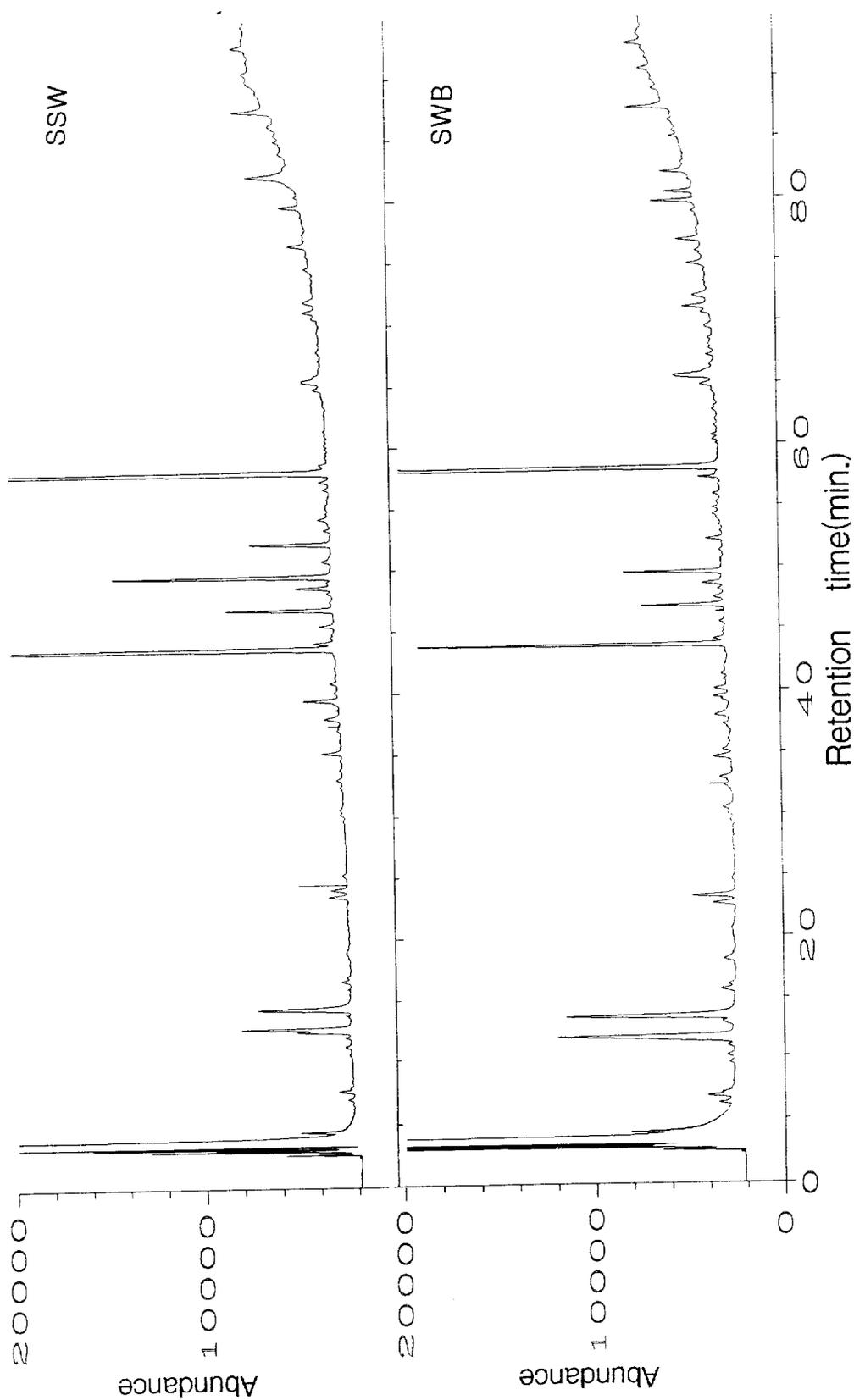


Fig. 5. Gas chromatograms of aroma extracts from processed shrimp flavor.

1.2.2 마쇄 처리

SSW와 SWB를 그대로 추출을 하고, 비교하기 위하여 믹서기로 갈아서 휘발성 성분을 추출하였다. SSW만을 모아서 추출한 경우에는 눈에 띄게 휘발성 성분의 양이 늘어난 것을 알 수가 있었다. 그러나, SWB의 경우에는 휘발성 성분의 양적인 면에서는 별 차이를 보이지 않았다. Fig. 6와 7에 나타내었다.

SSW만을 모아 믹서기로 갈아서 휘발성 성분을 추출한 경우의 시료를 GC-MSD로 45개의 compounds를 분리·동정하여 Fig. 8과 Table 2의 결과를 얻었다. 분리된 휘발성 성분 중 pyrazine류가 9개로 가장 많았고, acids가 5개, aldehydes 4개, alcohols 4개, pyridines 2개로 나타났다.

1.3 SPME를 이용한 상업적 제품의 휘발성 성분 분석

1.3.1 GC-FID

Fig. 9와 Table 3은 시판되고 있는 새우 향 추출물을 SPME를 이용하여 GC-FID로 분석한 결과이다. 뒤에 언급할 MSD로 분석한 결과와 차이가 많아서 각 peak의 성분을 알기가 어려웠다. 같은 HP-INNOWax column을 사용하였는데, 두 detector의 감도차 때문인 것으로 생각된다.

1.3.2 GC-MSD

SPME를 이용해서 상업적 제품으로 시판되고 있는 새우 향 추출제품의 휘발성 성분을 포집하여 GC-MSD로 분리·동정하였다. 분석방법 중 column이 가지는 극성의 차를 이용하여 같은 시료에서도 다른 성분들을 유도해 낼 수 있는데, 본 실험에서는 polar column인 HP-INNOWax와 nonpolar column인 HP-5를 이용해 분리·동정하였다. 그 결과, polar column을 사용한 경우에는 38개의 휘발성 성분이 검출되었는데, nonpolar column을 사용했을 때는 거

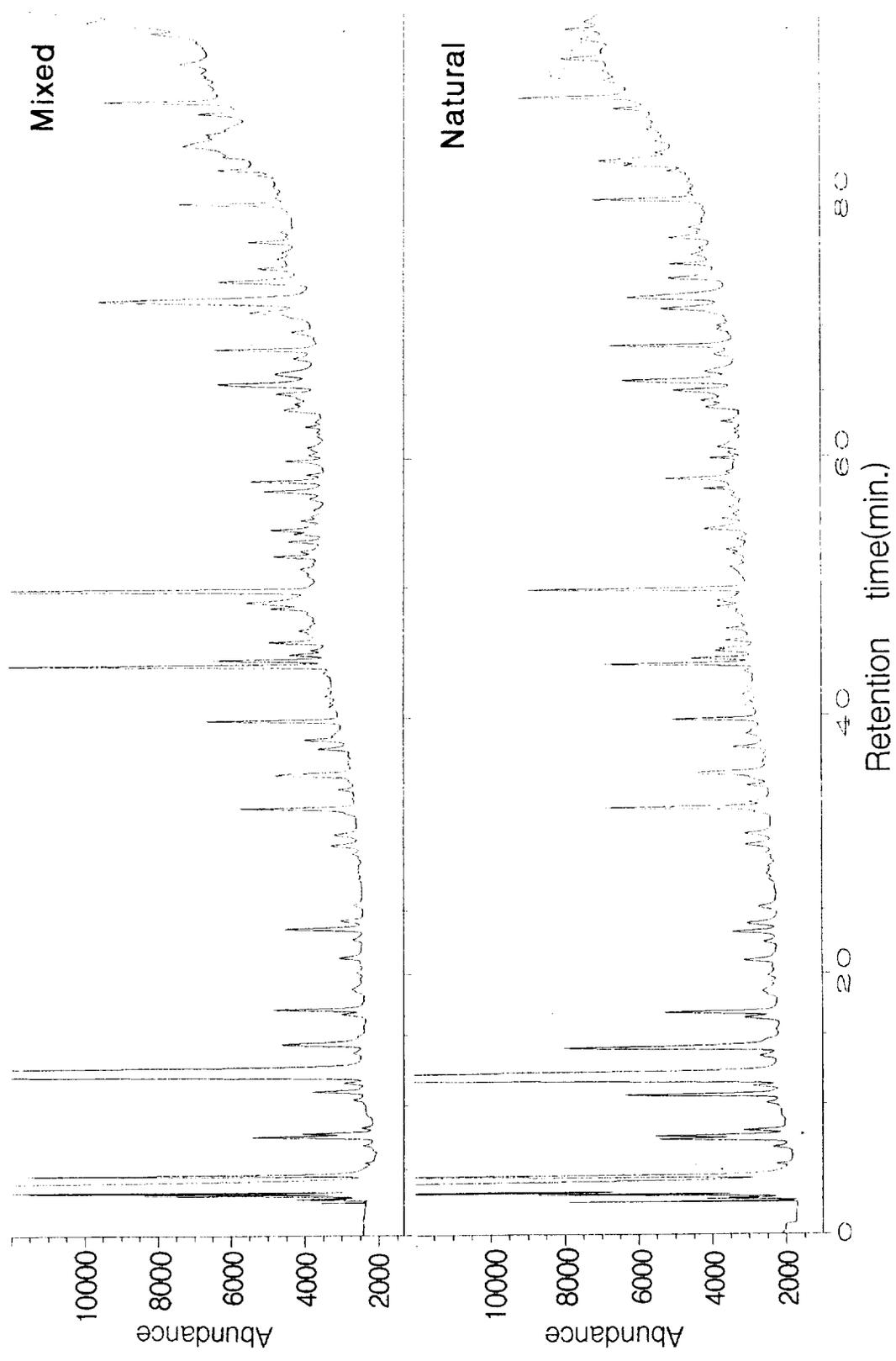


Fig. 6. Gas chromatograms of volatiles extracted from shrimp shell waste.

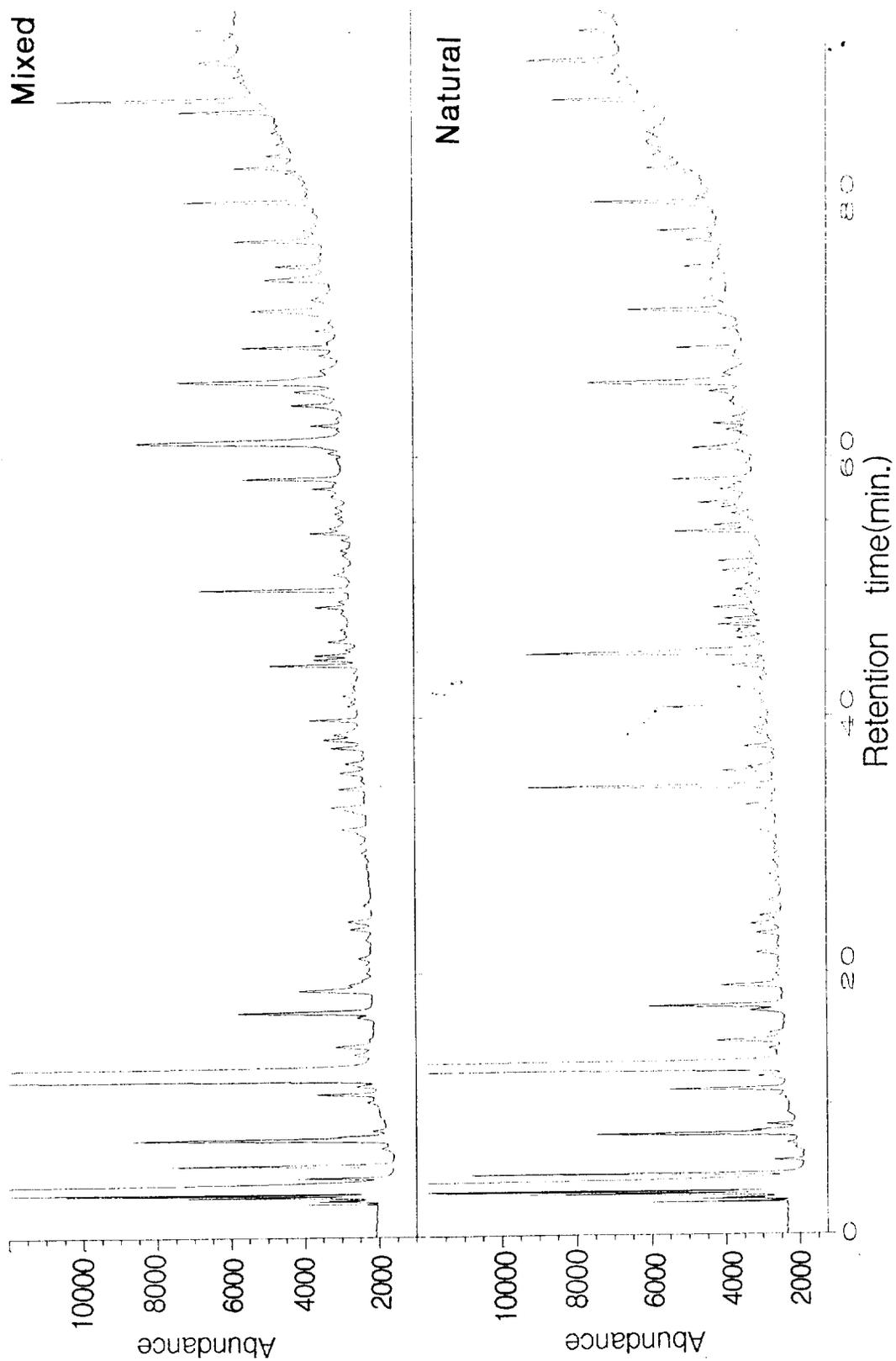


Fig. 7. Gas chromatograms of volatiles extracted from shrimp whole body.

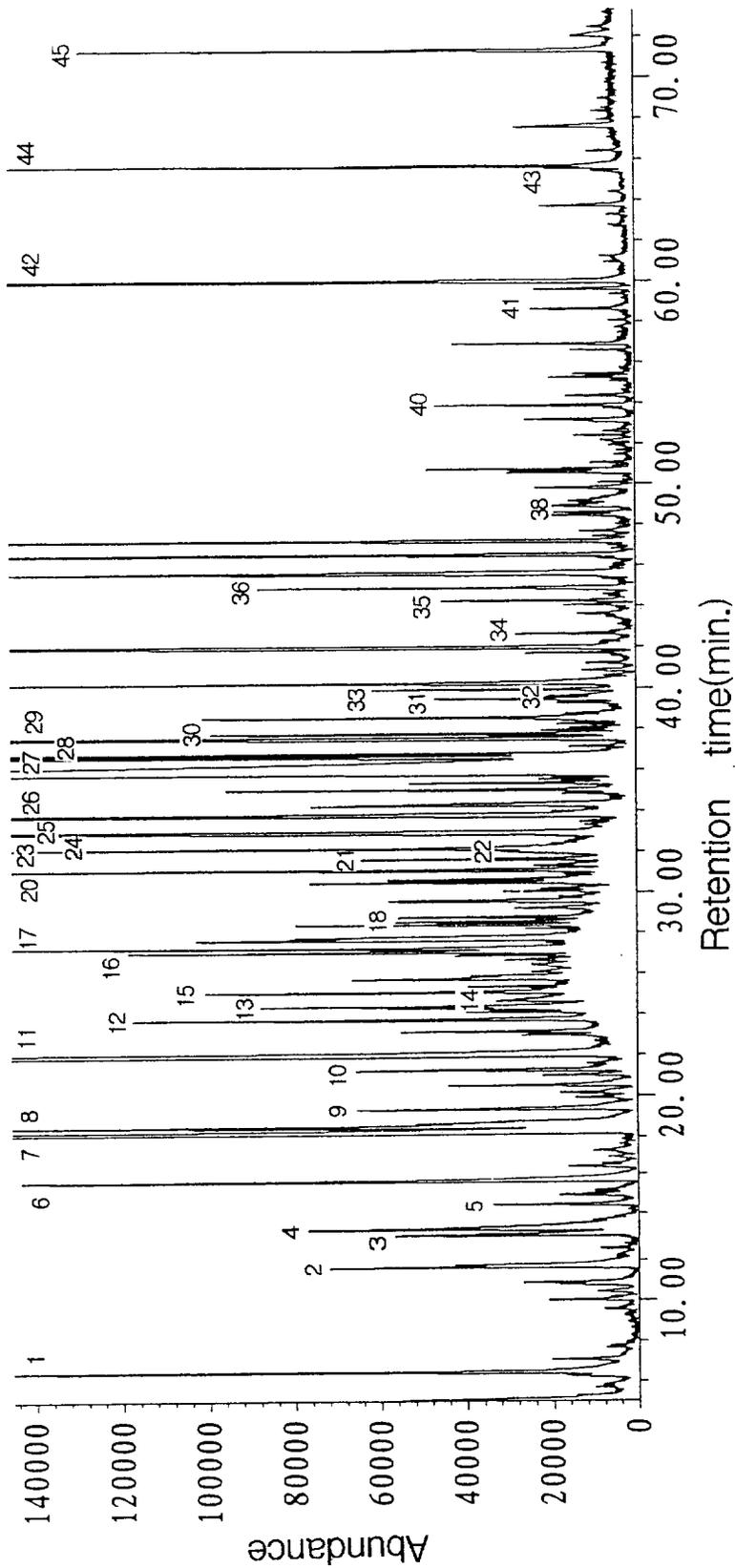


Fig. 8. Total ion chromatograms of volatiles extracted from shrimp shell waste with SDE.

Table 2. Composition of volatiles extracted from shrimp shell waste with SDE

Peak no. ¹⁾	Compounds	Area($\times 10^6$)	Area%
1	Dimethyl disulfide	9.27	1.84
2	Pyridine	3.83	0.76
3	Pyrazine	3.63	0.72
4	3-Methyl pyridine	4.92	0.98
5	(Z)-4-Heptenal	1.90	0.38
6	Methyl pyrazine	9.98	1.98
7	2,6-Dimethyl pyrazine	26.79	5.31
8	4,6-Dimethyl pyrimidine	8.68	1.72
9	2,3-Dimethyl pyrazine	4.94	0.98
10	2-Ethyl-5-methyl pyrazine	3.18	0.63
11	Trimethyl pyrazine	54.11	10.73
12	2-Ethyl-3,5-dimethyl pyrazine	5.61	1.11
13	2,6-Diethyl pyrazine	4.51	0.90
14	Acetic acid	0.37	0.07
15	Tetramethyl pyrazine	4.29	0.85
16	Benzaldehyde	5.78	1.15
17	2-Octanol	8.04	1.59
18	2-Methyl-1H-pyrrole	2.07	0.41
19	3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolane	3.61	0.72
20	4-Methyl-1-heptanol	7.36	1.46
21	cis-1,4-Dimethyl-cyclohexane	2.68	0.53
22	Benzeneacetaldehyde	0.13	0.03
23	2-Acetylthiazole	6.13	1.22
24	1-Nonanol	6.50	1.29
25	5-Propyl tridecane	6.19	1.23
26	2-Cyclohexen-1-one	17.04	3.38
27	10-Dodecenol	11.44	2.27
28	Nonyl cyclopropane	7.06	1.40
29	1-Pentadecyne	18.42	3.65
30	(2-Methylpropyl)-cyclopentane	4.24	0.84
31	1,4-Octadiene	2.53	0.50
32	1-Methyl naphthalene	1.53	0.30
33	6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	2.67	0.53
34	α -Ethyl benzeneacetaldehyde	1.03	0.20
35	1-Methyl-1,3-cyclopentadiene	1.61	0.32

Table 2. Continued

Peak no. ¹⁾	Compounds	Area($\times 10^6$)	Area%
36	2-Adamantanone	4.33	0.86
37	1,3,5,8-Undecatetraene	8.83	1.75
38	1,9-Decadiyne	0.77	0.15
39	(E)-5-Octadecene	1.80	0.36
40	Decanoic acid	2.02	0.40
41	Indole	0.82	0.16
42	Dodecanoic acid	22.03	4.37
43	Dibutyl phthalate	0.53	0.11
44	Tetradecanoic acid	6.64	1.32
45	Hexadecanoic acid	6.65	1.32

¹⁾Peak number is in Fig. 6.

의 polar의 두 배에 가까운 65개의 peak가 나타났다. 먼저, nonpolar column에서 분리된 결과를 보면, alcohols류가 모두 12개로 그 종류로는 2-butanol, propylene glycol, 1,2-propanediol, benzyl alcohol, 2-methyl-phenol, 2,4,6-trimethyl-4-heptanol, 1,4-penta-dien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-phenol, 3-decen-1-ol, 4-heptyn-3-ol, 1-hexadecanol, 11-hexadecen-1-ol 등이 분포해 있었다. 다음으로 많이 차지한 성분은 ketones류에서는 2,6-dimethyl-6-nitro-2-hepten-4-one, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-2-propanone, 3-ethyl-2-hydroxyl-2-cyclopenten-1-one, 6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-one, 2-methyl-2-nonen-4-one, 2-amino-4H-1-benzopyran-4-one 등으로 나타났다. 나머지 성분들을 살펴보면, acids류가 5개로 3-(3-methyl)-cyclopropanecarboxylic acid, linalyl butanoate, ethyl acetate, benzoic acid, isobornyl acetate 등이 있었고, 4개의 ester 그리고 12개의 aliphatic hydrocarbons류가 차지하고 있었다. 그리고, 가공된 새우의 휘발성 성분에 있어서 중요한 성분으로 작용하는 것은 pyrazines류로 추정되는데, 동정된 pyrazines의 종류에는 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-pyrazine, 2-methyl-6-(methylthio)-pyrazine 등이 존재해 있었다. 또한, amines류로 trimethylamine과 triethylamine 성분이 분리되었다. 이상은 Table 4에 나타내었다. 다음, polar column에서 분리된 휘발성 성분을 조사해 본 결과, 총 38개의 성분 중 alcohols류가 9개로 가장 많았고, 다음이 pyrazines류로 7개의 성분들이 포함되어 있었다. 다음은 acids 4개, esters와 ketones은 각각 3개의 성분들이 나타났다. alcohols류에는 ethanol, 2-(2-methoxyethoxy)-ethanol, benzyl alcohol, 2,6-dimethyl-phenol, maltol, 1-dodecanol, 2,4-dimethyl-4-heptanol, 4-methyl-5-thiazoleethanol, 1-octade

canol 등의 성분들이 포함되어 있었고, 고소한 향을 내는 대표적 성분인 pyrazines류에는 methyl pyrazine, 2,5-dimethyl pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine, 2-methyl-3-(methylthio)-pyrazine, 2-methyl-4-(methylthio)-pyrazine, 3-ethyl-2,6-dimethyl-pyrazine, 2-methyl-6-(methylthio)-pyrazine 등이 있었고, pyridine, 4,6-dimethyl pyrimidine, 3-methyl-5-nitropyrazole 등의 성분도 나타났다. 다음 acids에는 ethyl acetate, acetic acid, octanoic acid, benzoic acid 등의 성분들이 있었고, amines에는 trimethyl-amine과 1,2-ethanediamine 성분이 각각 검출되었다. 이상의 결과를 Table 5에 나타냈다.

2. GC/O를 이용한 sniffing test

새우 껍질만을 모아서 SDE 추출한 시료를 단계적으로 희석하여 sniffing port를 통해 냄새를 직접 맡아서 Fig. 10의 결과를 얻었다. Table 6에는 특징적인 휘발성 성분의 강도와 냄새를 묘사하였다. RI 928의 경우, GC-FID를 통해 얻은 chromatogram상에는 peak로 나타나지는 않았지만, 강한 새우 냄새가 나는 것을 알 수 있었다. 이처럼, peak의 크기와 상관없이 강한 향을 내는 성분들이 몇 종류 있는 것으로 나타났다. 낮은 온도에서 새우 냄새가 났을 뿐이고, 온도가 올라갈수록 시료와 상관 없이 고소한 냄새, 향기로운 냄새 등 여러 가지가 나타났으며, 고온에서는 불쾌한 기름냄새가 났다.

3. 지방산 조성

결과는 Fig. 11과 12, Table 7과 8에 나타내었다.

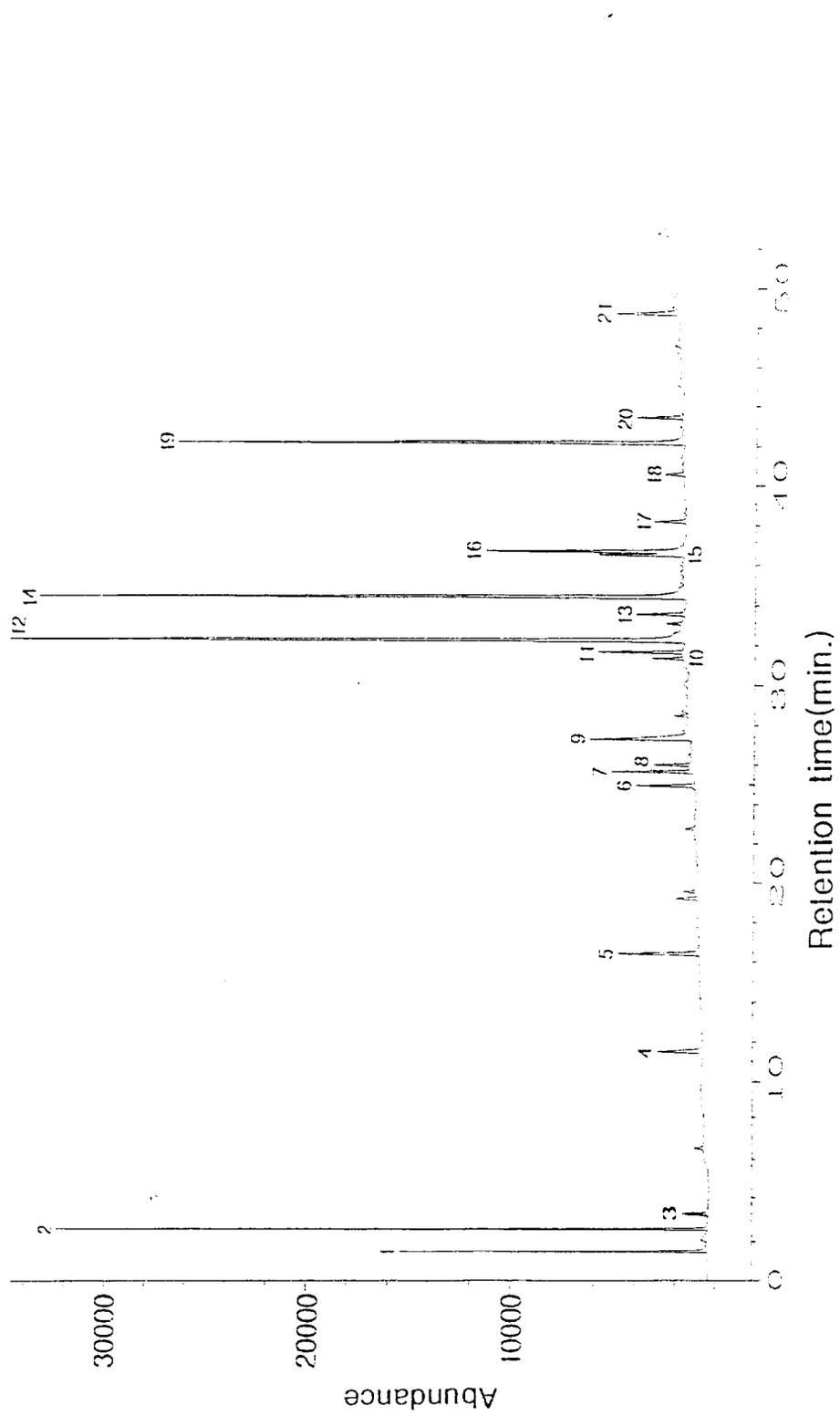


Fig. 9. Gas chromatograms of headspace volatile compounds in commercial shrimp by solid phase microextraction.

Table 3. Volatile compounds identified from commercial shrimp by solid phase microextraction(SPME)

Peak no. ¹⁾	Retention time	Peak area	Peak area%
1	1.46	34188	3.02
2	2.57	84823	7.48
3	3.39	3698	0.33
4	11.53	16756	1.48
5	16.41	24528	2.16
6	24.95	16896	1.49
7	25.65	22781	2.01
8	25.99	11005	0.97
9	27.27	41902	3.70
10	31.36	7350	0.65
11	31.68	21974	1.94
12	32.30	243877	21.51
13	33.58	12291	1.08
14	34.45	183175	16.16
15	36.56	24551	2.17
16	36.72	59581	5.26
17	38.22	9312	0.82
18	40.60	6088	0.54
19	42.20	133749	11.80
20	43.47	11599	1.02
21	48.73	23560	2.08

¹⁾Peak number is in Fig. 9.

Table 4. Volatile compounds identified from commercial shrimp by SPME with GC-MSD(HP-5 column)

No.	Peak area($\times 10^8$)	Compounds
1	2.09	trimethylamine
2	4.89	ethyl acetate
3	7.34	trimethylamine
4	3.14	2-butanol
5	10.64	acetic acid
6	2.64	triethylamine
7	47.23	propylene glycol
8	6.72	1,2-propanediol
9	1.87	benzyl alcohol
10	1.59	2-methyl-phenol
11	3.06	3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine
12	1.73	2-ethyl-3,5-dimethyl-pyrazine
13	6.86	acetic acid, phenylmethyl ester
14	0.90	2-methyl-6-(methylthio)-pyrazine
15	5.46	2-butenic acid, 2-methyl-, propyl ester
16	0.61	benzoic acid, 2-amino-, methyl ester
17	4.23	6-azathymine
18	1.79	ethyl cyclohexane
19	4.43	1-ethyl-1-methyl-cyclopentane
20	1.01	2,4,6-trimethyl-4-heptanol
21	1.61	octahydro-1,4-divinyl-pentalene
22	9.57	tricyclo[3.2.1.0 ^{1.5}]octane
23	1.65	1-methylene-2-vinylcyclopentane
24	2.56	octanoic acid, 3-methylbutyl ester
25	3.71	3,7,11-trimethyl-1,3,6,10-dodecatetraene
26	1.58	β -myrcene
27	8.17	5- <i>t</i> -butyl-1,2,3-trimethylbenzene
28	2.61	2-amino-4H-1-benzopyran-4-one
29	4.03	camphene
30	5.66	1,4-pentadien-3-ol
31	2.61	hexamethyl-1,3,5-cyclononatriene
32	5.01	1,3-bis(1-methylpropyl)-benzene
33	11.40	isobornyl acetate
34	1.13	3-heptadecen-5-yne
35	2.51	5,7-diethyl-5,6-decadien-3-yne
36	1.53	linalyl butanoate

Table 4. Continued

No.	Peak area($\times 10^8$)	Compounds
37	12.75	3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene
38	6.05	1-ethylideneoctahydro-7a-methyl-1H-indene
39	1.76	2,6-dimethyl-6-nitro-2-hepten-4-one
40	2.39	1-(1-cyclohexen-1-yl)-2-propanone
41	3.01	3-(3-methyl)-cyclopropanecarboxylic acid
42	1.60	1-pentyl-1H-pyrrole
43	10.61	1-methyl-1H-1,2,4-triazole
44	3.78	9-(1-methylethyl)-1,5-cycloundecadiene
45	1.43	2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-phenol
46	0.67	5,7-diethyl-5,6-decadien-3-yne
47	11.28	3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol
48	13.07	6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-one
49	8.30	3,4-dimethyl-pyridine
50	0.73	thymine
51	4.98	3-ethyl-2-hydroxyl-2-cyclopenten-1-one
52	12.73	1-dodecene
53	1.72	camphene
54	4.35	2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptane
55	7.56	3,5-dimethyl-pyridine
56	1.82	(z)-3-decen-1-ol
57	0.58	2,6-dimethyl-6-nitro-2-hepten-4-one
58	0.67	2-allyl-2-methyl-1,3-cyclopentanedion
59	0.57	2-methyl-2-nonen-4-one
60	0.59	4-heptyn-3-ol
61	0.88	2,4-dimethyl-2-decene
62	0.83	1,13-tetradecadiene
63	2.69	1-hexadecanol
64	1.09	1,13-tetradecadiene
65	0.61	11-hexadecen-1-ol

Table 5. Volatile compounds identified from commercial shrimp by SPME with GC-MSD(HP-INNOWAX)

No.	Peak area($\times 10^8$)	Compounds
1	13.29	trimethylamine
2	4.80	ethyl acetate
3	0.60	ethanol
4	0.22	dimethyl disulfide
5	0.03	trimethylene oxide
6	0.71	pyridine
7	1.99	methyl pyrazine
8	1.33	1,2-ethanediamine
9	0.60	2,5-dimethyl pyrazine
10	0.71	4,6-dimethyl pyrimidine
11	0.13	octanoic acid, methyl ester
12	40.78	acetic acid
13	7.91	3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine
14	6.02	3-ethyl-2,6-dimethyl-pyrazine
15	0.18	benzaldehyde
16	45.84	2-methyl-3-(methylthio)-pyrazine
17	4.82	2-methyl-4-(methylthio)-pyrazine
18	0.51	1-ethyl-1-methyl-cyclohexane
19	2.65	2-methyl-6-(methylthio)-pyrazine
20	2.28	acetic acid, phenylmethyl ester
21	0.50	4-(1-methylethyl)-benzaldehyde
22	0.09	2-(2-methoxyethoxy)-ethanol
23	0.15	3-ethyl-4-heptanone
24	18.07	benzyl alcohol
25	0.87	2,6-dimethyl-phenol
26	0.12	maltol
27	0.39	1-dodecanol
28	0.10	2-pyrrolidinone
29	0.69	octanoic acid
30	0.27	1,4-bis(1-methylethyl)-benzene
31	0.08	2,4-dimethyl-4-heptanol
32	0.06	3-methyl-5-nitropyrazole
33	0.08	tetrahydro-6-pentyl-2H-pyran-2-one
34	0.28	cyclododecane
35	0.07	octanoic acid, phenylmethyl ester
36	0.15	4-methyl-5-thiazoleethanol
37	0.05	1-octadecanol
38	0.15	benzoic acid

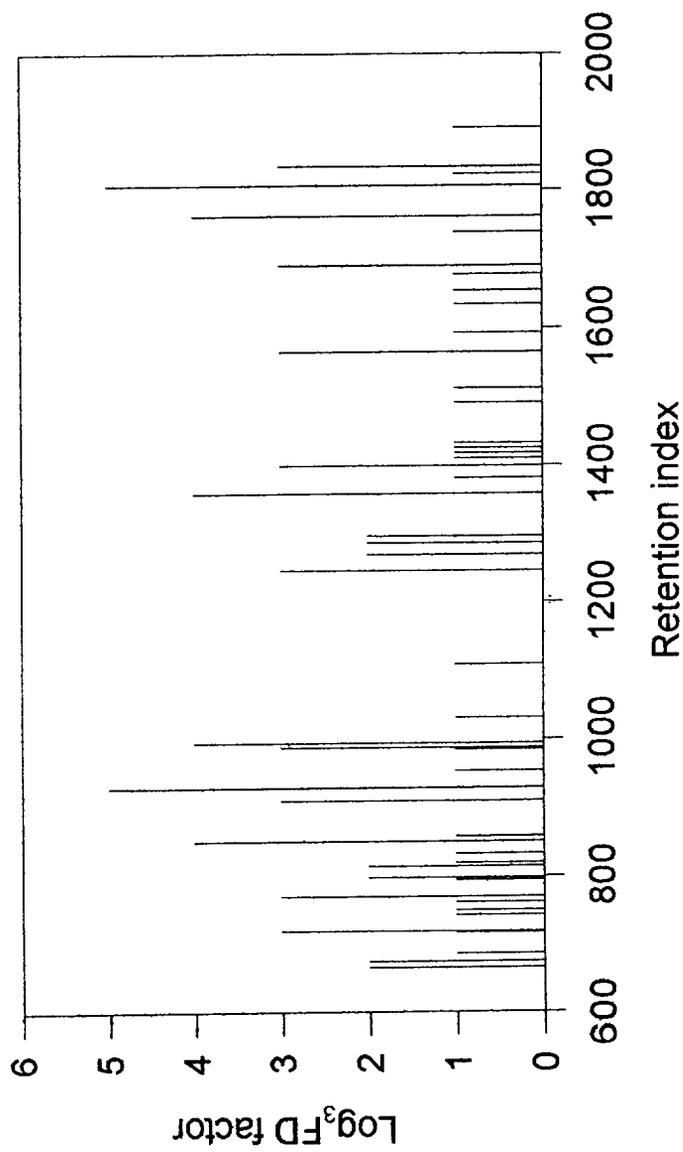


Fig. 10. Flavor dilution chromatograms of volatiles isolated from shrimp shell waste by SDE/GC/O and AEDA.

Table 6. Odor-active description and intensity of shrimp shell waste by sniffing port

Retention index ¹⁾	Intensity	Odor quality
717	9(3 ²)	nutty
771	9(3 ²)	nutty, shrimp
851	27(3 ³)	shrimp
928	81(3 ⁴)	strong shrimp
994	27(3 ³)	yogurt
1286	3(3 ¹)	jeot-gal
1358	27(3 ³)	sweet shrimp
1762	27(3 ³)	rotten fried oil
1807	81(3 ⁴)	rotten fried oil

¹⁾Retention index is in Fig. 10.

3.1 부위에 따른 지방산 조성 비교

SWB와 SSW를 동결건조하여 먼저 조지방을 추출하고, 그 추출물을 methylation 해서 지방산 조성을 알아보았다. 육을 포함한 시료가 그렇지 않은 시료보다 더 많은 지방산을 가지고 있음을 알수 있었다.

3.2 전처리에 따른 지방산 조성 비교

시료를 날 것과 가열처리한 것으로 구분하여 지방산 조성을 비교하였다. 삶은 것보다는 날 것의 경우가 1.3배 가량 더 많은 지방산을 가지는 것으로 나타났다. 전체적으로 포화 지방산과 불포화 지방산의 비는 약 1 : 2로 나타났다. 조성면에서는 대체적으로 비슷하게 나타났으나, 처리를 하지 않은 SWB의 경우, DHA가 다른 처리구에 비해 1/2정도 밖에 되지 않는 것으로 나타났다.

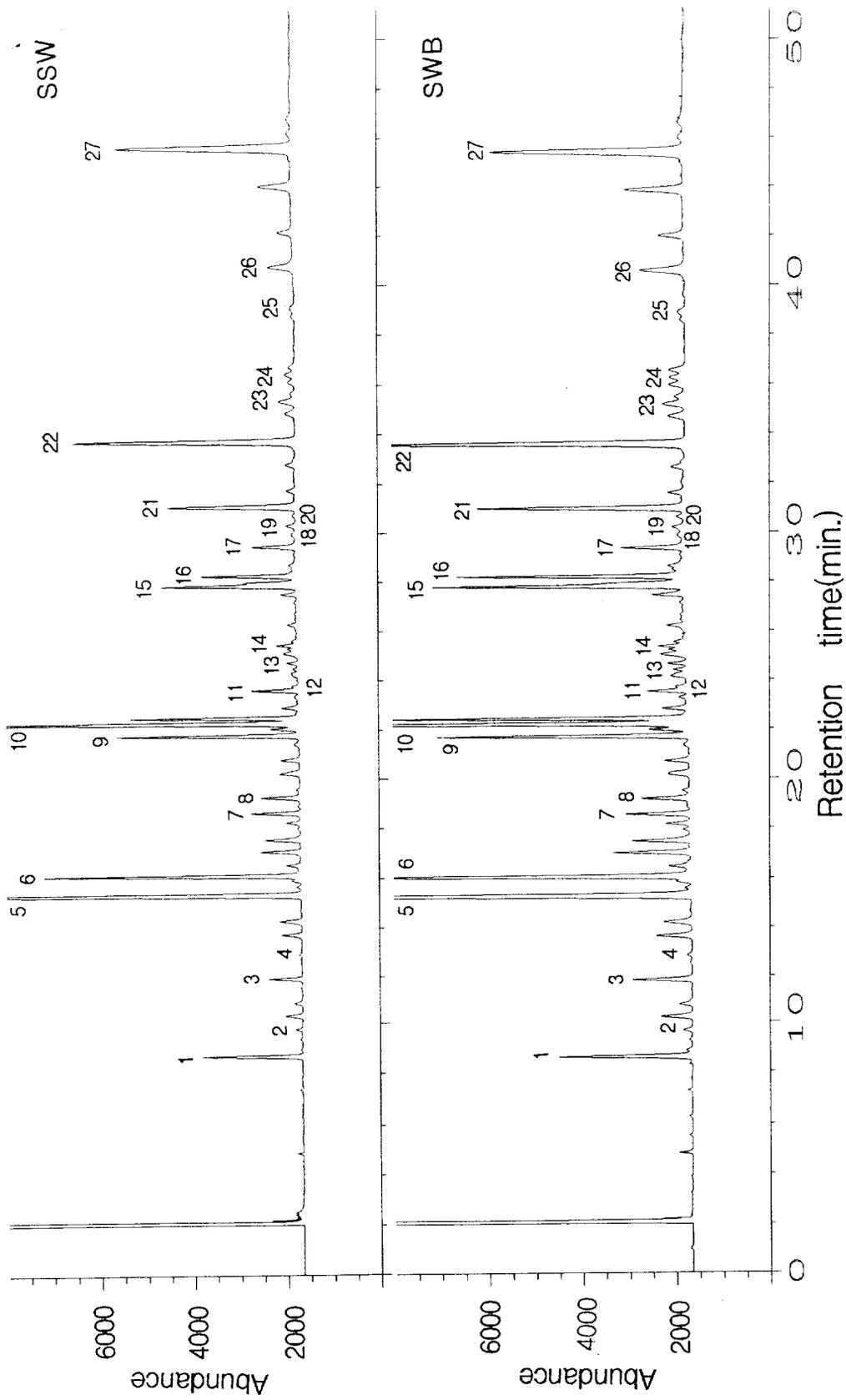


Fig. 11 . Gas chromatograms of fatty acids from raw samples.

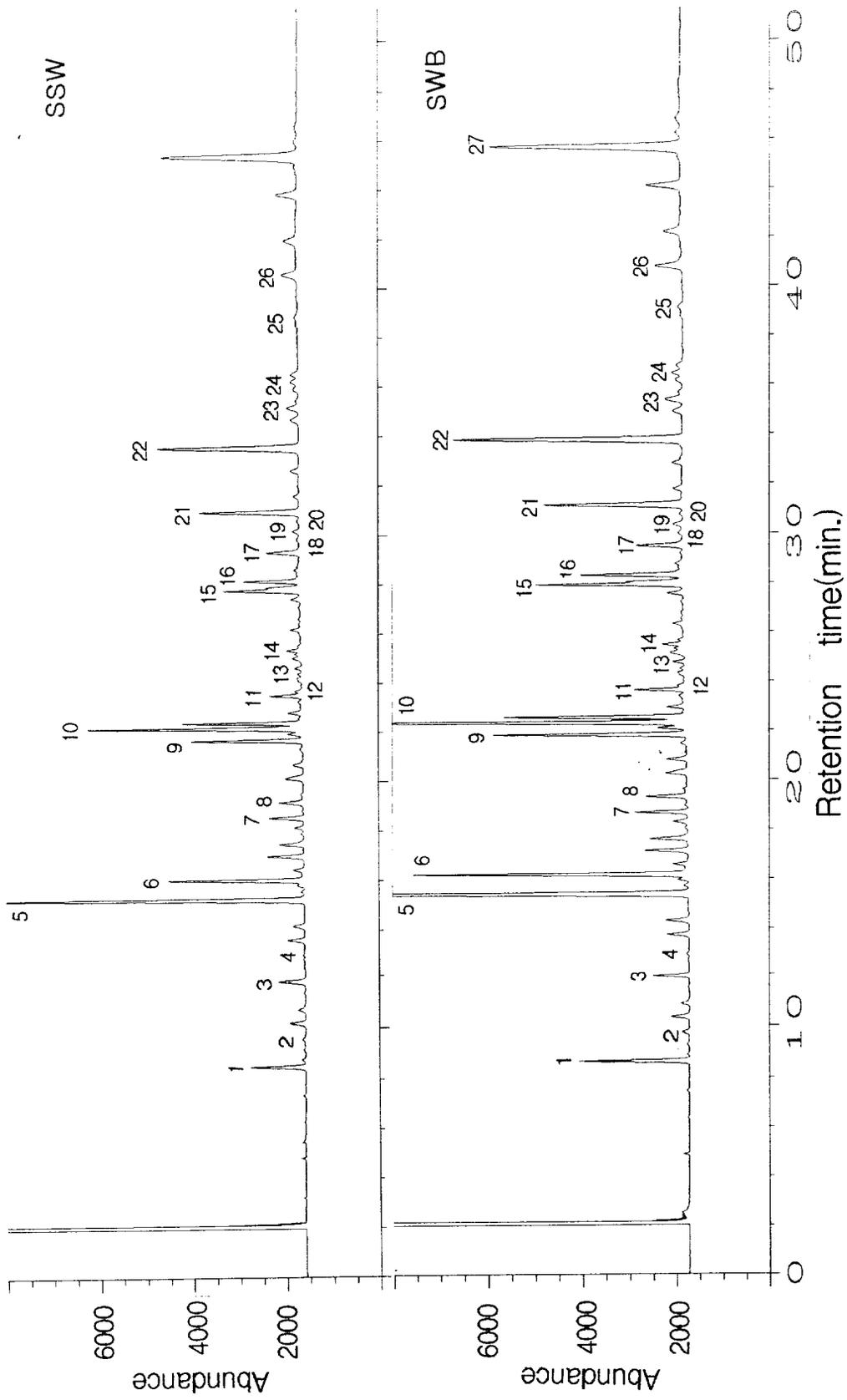


Fig. 12. Gas chromatograms of fatty acids from cooked samples.

Table 7. Composition of fatty acids in extracted lipids from each sample after freeze-drying

(unit : peak area $\times 10^4$)

Peak no. ¹⁾	Fatty acids	Raw		Cooking	
		SSW ²⁾	SWB ³⁾	SSW ²⁾	SWB ³⁾
1	14:0	1.18	1.90	0.69	1.31
2	14:1	0.08	0.14	tr.	0.09
3	15:0	0.47	1.01	0.38	0.51
4	15:1	tr.	tr.	tr.	tr.
5	16:0	7.37	11.03	4.52	7.90
6	16:1	3.55	6.53	1.94	3.81
7	17:0	0.68	0.98	0.47	0.72
8	17:1	0.54	0.68	0.34	0.56
9	18:0	2.42	3.60	1.50	2.56
10	18:1	5.08	7.08	2.92	5.37
11	18:1(trans-9)	0.54	0.55	0.36	0.56
12	18:2	tr.	0.17	tr.	tr.
13	18:2(trans-9,12)	0.13	0.25	0.09	0.14
14	18:3	0.29	0.37	0.20	0.30
15	18:3(γ)	2.56	4.68	1.10	2.76
16	20:0	1.34	3.41	0.79	1.44
17	20:1	0.71	1.06	0.53	0.75
18	20:2	tr.	tr.	tr.	tr.
19	20:3(cis-11,14,17)	0.17	0.24	tr.	0.18
20	20:3(cis-8,11,14)	tr.	0.12	tr.	tr.
21	20:4	2.33	3.78	1.76	2.45
22	20:5	4.67	6.94	3.00	4.85
23	21:0	0.34	0.60	0.24	0.37
24	22:0	0.17	0.40	0.20	0.19
25	22:1	tr.	0.24	tr.	tr.
26	22:2	0.71	1.24	0.40	0.75
27	22:6	5.10	5.57	3.85	5.45

¹⁾Peak number is in Fig. 11 and 12.

²⁾SSW means shrimp shell waste.

³⁾SWB means shrimp whole body.

Table 8. Composition of fatty acids in extracted lipids from each sample after freeze-drying

(unit : peak area%)

Peak no. ¹⁾	Fatty acids	Raw		Cooking	
		SSW ²⁾	SWB ³⁾	SSW ²⁾	SWB ³⁾
1	14:0	2.40	2.35	2.15	2.49
2	14:1	0.17	0.17	tr.	0.18
3	15:0	0.95	1.25	1.20	0.97
4	15:1	tr.	tr.	tr.	tr.
5	16:0	14.93	13.66	14.12	15.00
6	16:1	7.19	8.08	6.05	7.24
7	17:0	1.38	1.21	1.46	1.38
8	17:1	1.09	0.84	1.06	1.07
9	18:0	4.90	4.46	4.68	4.86
10	18:1	10.29	8.77	9.11	10.19
11	18:1(trans-9)	1.09	0.68	1.11	1.07
12	18:2	tr.	0.21	tr.	tr.
13	18:2(trans-9,12)	0.27	0.31	0.28	0.27
14	18:3	0.59	0.45	0.63	0.56
15	18:3(γ)	5.18	5.80	3.44	5.24
16	20:0	2.71	4.22	2.46	2.74
17	20:1	1.45	1.31	1.65	1.43
18	20:2	tr.	tr.	tr.	tr.
19	20:3(cis-11,14,17)	0.34	0.30	tr.	0.34
20	20:3(cis-8,11,14)	tr.	0.14	tr.	tr.
21	20:4	4.72	4.68	5.50	4.65
22	20:5	9.46	8.60	9.37	9.22
23	21:0	0.68	0.75	0.74	0.70
24	22:0	0.35	0.49	0.62	0.37
25	22:1	tr.	0.29	tr.	tr.
26	22:2	1.44	1.54	1.24	1.43
27	22:6	10.33	6.89	12.03	10.34

¹⁾Peak number is in Fig. 11 and 12.

²⁾SSW means shrimp shell waste.

³⁾SWB means shrimp whole body.

요 약

수산물 중에 새우껍질은 독특한 향을 가지고 있고, 지방에 의한 산패가 적게 일어나 천연소재 개발에 있어 쉽게 이용가치를 높일 수 있는 장점이 있다. 또한, 새우는 여러 가공 식품으로서의 이용이 가능하여 가공으로 많이 사용되어지고 남은 껍질은 폐기하는 실정이다.

본 실험에서는 향의 분리 방법으로 많이 사용되는 동시증류 추출법과 solid phase microextraction을 사용하여 휘발성 성분을 분리·동정하였다. 추출된 성분들을 sniffing port를 통하여 test 하였고, 시료 처리 방법에 따른 지방산의 변화도 알아보았다.

1. 새우를 육과 껍질 부분을 분리하지 않은 것(shrimp whole body, SWB)과 폐기되고 있는 껍질 부분(shrimp shell waste, SSW)만을 모아 SDE 장치를 이용해서 휘발성 성분을 조사해 본 결과, 각각 26개와 54개의 성분이 분리된 것을 알 수 있었다. 휘발성 성분의 양에서도 껍질 부분만을 처리한 시료에서 훨씬 더 많은 것을 볼 수 있었다.
2. Red shrimp를 가압하에서 30분간 가열처리한 뒤, SDE로 휘발성 성분을 추출하였더니, 저비점 부분에서는 SWB가, 고비점 부분에서는 SSW의 휘발성 성분이 약 2배가량 많은 것으로 나타났다.
3. 시료의 전처리를 달리하여 휘발성 성분의 추출율을 살펴보았다. SSW의 경

우에는 눈에 띄게 휘발성 성분의 양이 늘어난 것을 알 수가 있었다. GC-MSD로 분리·동정한 결과, pyrazines이 9개, acids 5개, aldehydes 4개, alcohols 4개, pyridines 2개로 나타났다.

4. SPME를 이용해서 상업적 제품으로 시판되고 있는 새우 향 추출제품의 휘발성 성분을 포집하여 GC-MSD로 분리·동정하였다. 그 결과, polar column을 사용한 경우에는 38개의 휘발성 성분이 검출되었는데, nonpolar column을 사용했을 때는 65개의 peak가 나타났다.

5. SPME를 이용해서 상업적 제품으로 시판되고 있는 새우 향 추출제품의 휘발성 성분을 포집하여 polar column에서 분리된 휘발성 성분을 조사해 본 결과, alcohols류가 9개로 가장 많았고, 다음이 pyrazines류로 7개, acids 4개, esters와 ketones은 각각 3개가 있었다.

6. SSW의 휘발성 성분을 추출하여, AEDA법으로 단계적 희석을 통해 sniffing test를 행하였다. 낮은 온도에서는 진한 새우 냄새가 지배적이었고, 온도가 올라갈수록 고소한 냄새, 향기로운 냄새 등이 나다가 고온에서는 불쾌한 기름냄새가 났다.

7. 시료를 날 것과 삶은 것으로 구분하여 지방산 조성을 비교하였다. 삶은 것 보다는 날 것의 경우가 더 많은 지방산을 가지는 것으로 나타났고, 껍질부분만 모은 것보다는 육을 포함하는 시료에서 지방산 함량이 더 높게 나타났다.

References

- Angel, S., D. Basker, J. Kanner and B. J. Juven. 1981. Assessment of shelf life of fresh water prawns stored at 0°C. *J. Food Technol.*, 16(4), 357
- Ando, T., A. Kanazawa, S. I. Teshima, J. Patrois and H. J. Ceccaldi. 1977. Variation in the lipids of tissues during the molting cycle of prawn. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 43(12), 1445
- Bligh, E. G. and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37(8), 911
- Bottino, N. R., M. L. Lilly and G. Finne. 1979. Fatty acid stability of Gulf of Mexico brown shrimp (*Penaeus aztecus*) held on ice and in frozen storage. *J. Food Sci.*, 44(6), 1778
- Chamugam, P., J. Donovan, C. J. Wheeler and D. H. Hwang. 1983. Differences in the lipid composition of fresh water prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) and marine shrimp. *J. Food Sci.*, 48(5), 1440
- Cobb, B. F., III., C. Vanderzant and K. Hyder. 1974. Effect of ice

storage upon the free amino acid contents of tails of white shrimp (*Penaeus setiferus*). *J. Agric. Food Chem.*, 22(6), 1052

Deck, R. E. and S. S. Chang. 1965. Identification of 2,5-dimethyl pyrazine in the volatile flavor compounds of potato chips. *Chem. and Indus.*, 1345

Enzler, L., V. Smith, J. S. Lin and H. S. Olcott. 1974. The lipids of Mono Lake, California, brine shrimp (*Artemia salina*), *J. Agric. Food Chem.*, 22(2), 330

Giddings, G. G. and L. H. Hill. 1978. Relationship of freezing preservation parameters to texture-related structural damage to thermally processed crustacean muscle. *J. Food Process. Preserv.*, 2(4), 249

Gopakumar, K. and M. R. Nair. 1975. Lipid composition of five species of Indian prawns. *J. Sci. Food Agric.*, 26(3), 319

Guary, J. C., M. Kayama and Y. Murakami. 1974. Lipid class distribution and fatty acid composition of prawn, *Penaeus japonicus* Bate. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 40(10), 1027

- Hackman, P. H. 1954. Studies on chitin. *Aust. J. Biol. Sci.*, 7, 168
- Hall, R. L. 1968. Foods flavors: Benefits and problems. *Food Technol.*, 22, 1388
- Hirano, S. 1994. Biological functions of chitin and chitosan in animal organs and tissues. *Food & Food Ing. J. Japan*, 159, 65
- Hyle, N. T. and Merritt, J. H. 1994. Quality of fish protein hydrolysates from Herring (*Cupea harengus*). *J. Food Sci.*, 59, 76
- Johnston, J. J., H. A. Ghanbari, W. B. Wheeler and J. R. Kirk. 1983. Characterization of shrimp lipids. *J. Food Sci.*, 48(1), 33
- Kayama, M., M. Hirata, A. Kanazawa, S. Tokiwa and M. Saito. 1980. Essential fatty acids in the diet of prawn. III. Lipid metabolism and fatty acid composition. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 46(4), 483
- Knorr, D. 1984. Use of chitinous polymers in food. *Food Technol.*, 38(1), 85-97

- Krzeczkowski, R. A. 1970. Fatty acids in raw and processed Alaska pink shrimp. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 47(11), 451
- Lannelongue, M., G. Finne, M. O. Hanna, R. Nickelson and G. Vanderzant. 1982. Storage characteristics of brown shrimp (*Penaeus aztecus*) stored in retail packages containing CO₂-enriched atmospheres. *J. Food Sci.*, 47(3), 911
- Ma, L. Y., J. C. Deng, E. M. Ahmed and J. P. Adams. 1983. Canned shrimp texture as a function of its heat history. *J. Food Sci.*, 48(2), 360
- Manjusri, D. and Richard, L. S. 1975. Pulmonary angiotensin converting enzyme. *J. Biol. Chem.*, 250, 6762
- Metcalfe, L. D., A. A. Schmitz and J. R. Pelka. 1966. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, 38(3), 514
- Moorhouse, B. R. and H. Salwin. 1970. Effect of freeze-drying and cooking on shrimp quality. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 53(5), 899

Muzzarelli, R. A. A. 1973. Natural chelating polymers. Pergamon press, Oxford, pp. 108

Pearson, J. A. 1977. Cholesterol and fatty acids in Australian seafoods. *CSIRO Food Res. Q.*, 37(3), 33

Reddy, S. K., W. K. Nip and C. S. Tang. 1981. Changes in fatty acids and sensory quality of fresh water prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) stored under frozen conditions. *J. Food Sci.*, 46(2), 353

Sannan, T., K. Kurita and J. Iwakura. 1964. Studies on chitin. *Makromol. Chem.*, 176, 1191

Sevenants, M. R. and R. A. Saunders. 1984. Anatomy of an off flavor investigation the "medicinal" cake mix. *Anal. Chem.*, 24, 293A

Spadone, J. C., G. Takeoka and R. Liardon. 1990. Analytical investigation of ryo-flavor in green coffee. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 226

Sugano, M., T. Fujikawa, Y. Hiratsuji, K. Nakashima, N. Fukuda and Y. Hasegawa. 1980. A novel use of chitosan as a hypocholesterolemic agent in rats. *Am. J. Clin. Nutr.*, 33, 787

- Teshima, S., A. Kanazawa and H. Okamoto. 1976. Analysis of fatty acids of some crustaceans. *Memoirs of Faculty of Fisheries Kagoshima University(Japan)*, 25(1), 41
- Van veen, A. G. 1965. Fish as food. Academic press, London, 3, pp. 227
- Zama, K., T. Maruyama and K. Takahashi. 1976. Lipids of the Crustacea. I. Lipids of the muscle and the egg of the prawn (*Pandalopsis japonica*). *Bull. Fac. Fish, Hokkaido University (Japan)*, 27(3), 181
- 김성민, 하정옥. 1989. 가다랑어 내장 단백질 가수분해물의 이용. 한국식품과학회지 27, 141
- 김세권, 양현필, 이응호. 1991. 어피의 효소적 가수분해물의 이용한 천연조미료의 개발. 한국생물공학회지 6, 327
- 김은정, 차용준. 1996. 참치 가공부산물로부터 단백질 분해효소를 이용한 기능성 천연조미료 제재의 개발 (1. 참치 가공부산물로부터 단백질 가수분해물의 제조). 한국식품영양과학회지 25(4), 608-616
- 김현구, 조길석, 신호선. 1989. 가열 및 건조방법이 새우의 극성지방질 조성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 21(1), 25-31.

- 김현구, 허우덕, 신호선. 1989. 가열 및 건조방법이 새우의 지방질 함량과 중성지방질 조성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 21(1), 17-24
- 류병호, 이상훈. 1995. Protease의 전처리에 의한 새우껍질로부터 키틴의 분리와 정제. 한국식품과학회지, 27(1), 6-10
- 박승국. 1991. 향 연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가? -제1부 식품향연구란 무엇이며 어떻게 하는 것인가?- 식품과학과 산업, 24(4), 88
- 변희국, 강옥주, 김세권. 1992. 키틴 및 키토산 유도체의 합성과 그 물리화학적 특성. 한국농화학회지, 35, 265
- 안창범, 이용호. 1992. 갑각류부산물을 이용한 키틴의 제조 및 이용에 관한 연구. 한국수산학회지, 25(1), 45-50
- 안창원, 남희섭, 이형재, 신용철. 1994. 차아염소산나트륨을 이용한 새우 키틴의 탈색. 한국식품과학회지, 26(6), 787-790
- 양용, 현준호, 황윤희. 1992. Chitin의 산업적 이용을 위한 기초연구. 한국식품과학회지, 24(1), 14-24
- 오광수. 1989. 분말 가쓰오부시의 제조 및 풍미성분에 관한 연구. 부산수산대학교 대학원 박사학위논문

이용호, 이태현, 김진수, 안창범. 1989. 가다랑어잔사를 이용한 어간장 제조 및 정미성분. 한국수산학회지 22, 25

차용준, 김은정. 1995. 키조개 부산물 단백질 가수분해물의 휘발성 향기성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, 27(6), 964-971

최성희. 1987. 새우 및 새우젓의 향기성분. 한국식품과학회지, 19(2), 157-163

한국수산회. 1996. 수산연감

감사의 글

본 논문이 완성될 때까지 아낌없는 지도와 격려를 보내주신 이양봉 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한, 부족한 제 논문심사를 맡아서 세심하게 지도해 주신 김선봉 교수님, 양지영 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 그리고, 학문의 길을 걸을 수 있도록 격려와 지도를 아끼지 않으신, 98년 여름에 정년 퇴임하신 이강호 교수님, 그리고 올 99년 여름에 정년 퇴임하신 이응호 교수님을 비롯하여 고 한봉호 교수님, 장동석 교수님, 이근태 교수님, 조영제 교수님, 전병수 교수님, 안동현 교수님께 진심으로 감사 드리며, 저에게 기회를 주신 마산대학 식품영양과 박우포 교수님, 박규동 교수님, 김종현 교수님께도 감사의 말씀을 올립니다. 그리고, 항상 깊은 관심을 주시는 권혜순 박사님, 윤정로 교수님께도 고개 숙여 감사드립니다.

석사 2년 과정을 끝맺음 하며, 많은 아쉬움이 남습니다. 저에게 항상 믿음과 관심을 주신, 마산대학에 계신 조용범 교수님, 조지은 선생님, 양훈석 선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 멀리 있지만, 항상 걱정해 주고 바쁜 와중에도 여러 가지를 신경 써 주신 박해룡 선배님, 조봉수 선배님, 손현창 선배님, 친언니 같은 이인희 선배님, 조선미 선배님, 든든한 후원자 같은 김종필 선배님, 이주은 언니, 후배 김민아 언니에게도 고마움을 전합니다. 그리고, 사랑하는 후배들! 한해를 마감하고 다시 시작하려는 지금, 집을 떠나 고생중인 멋있는 남자들, 의철, 승진, 창봉, 또한 멋진 실험실 지킴이들, 해진, 선경, 소향, 혜은, 연주에게도 고마운 마음 전하면서, 잘들 해 나갈꺼라는 믿음을 줘서 너무너무 고맙다는 말 하고 싶어요. 다가오는 21세기를 열어갈 후배님들, 성숙언니, 형일씨, 은주, 신조에게는 부탁의 말과 격려의 마음을 전하고자 합니다.

마지막으로, 세상에서 가장 존경하는 부모님과 하나뿐인 사랑하는 동생, 상훈
그리고 무심한 날 잊지 않고 찾아주는 친구들에게도 진심 어린 고마움을 전합
니다.