



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

공학석사 학위논문

명태와 고등어의 냉장저장 중
휘발성 성분의 변화



2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

이 다 선

공학석사 학위논문

명태와 고등어의 냉장저장 중 휘발성 성분의 변화

지도교수 이 양 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

이 다 선

李多善의 工學碩士 學位論文을 認准함

2011年 2月



主 審	農學博士	金 善 奉	㉠
委 員	藥學博士	金 榮 穆	㉠
委 員	農學博士	李 養 鳳	㉠

목 차

I. 서	론	1
II. 실험 재료 및 방법		5
1. 실험 재료		5
2. 실험방법		6
2.1. VBN		6
2.2. 휘발성 향기 성분		7
2.2.1. 휘발성 향기 성분의 추출		7
2.2.2. 휘발성 향기 성분의 분석		7
2.2.3 휘발성 향기 성분의 머무름 지수 확립		9
III. 결과 및 고찰		10
1. 명태와 고등어 저장 중의 VBN 변화		10
2. 휘발성 향기 성분 분석		13
2.1. 명태의 휘발성 향기 성분 분석		13
2.2. 고등어의 휘발성 향기 성분 분석		25
3. 휘발성 향기 성분의 특성		36
4. 휘발성 향기 성분의 관능기별 함량 비교		40
5. 휘발성 향기 성분의 변화		42
5.1. 명태의 휘발성 성분 변화		42
5.2. 고등어의 휘발성 성분 변화		49

IV. 요약.....	55
V. 참고문헌.....	57
VI. 감사의 글.....	62

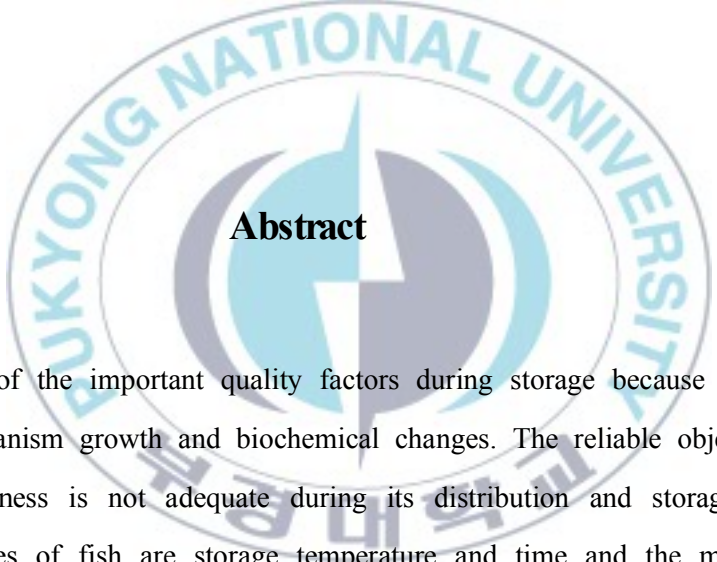


Headspace Volatile Compounds Identified from Alaska pollack and Mackerel during Storage

Da-Sun Lee

Department of Food Science and Technology, Graduate School

Pukyong National University, Busan 608-737, Korea



Abstract

Fish freshness is one of the important quality factors during storage because fish is easily decomposed by microorganism growth and biochemical changes. The reliable objective method for measuring fish freshness is not adequate during its distribution and storage. The main factors on quality changes of fish are storage temperature and time and the most important factor in sensory evaluation is off-smell of fish smell.

The headspace volatile compounds which were formed during their storage and distribution were isolated, separated and identified by using the combined system of dynamic headspace isolator, gas chromatography and mass selective detector and by matching their retention

index. Their changes were compared those of its freshness. As experimental materials, Alaska pollack and Mackerel of abundant species were chosen for white meat and red meat fishes. Based on the differences of their compositions, the changes of fish qualities were evaluated.

In Alaska pollack, there were 7 aldehydes, 5 ketones, 7 esters, 5 alcohols, 5 acids, 5 sulfur-containing compounds, 2 amines among the identified 45 volatile compounds. In Mackerel, there were 7 aldehydes, 7 ketones, 6 esters, 7 alcohols, 5 acids, 5 sulfur-containing compounds and an amine among the identified 60 volatile compounds. The changes of the headspace volatile compounds for two kind of fish were similar.

The amounts of aldehydes and sulfur-containing compounds and trimethylamine were sharply increased as storage temperature and time were changed, showing that the amount of sulfur-containing compounds were closely related with the changes of off-smell. The best compounds for evaluating the freshness of Alaska pollack and Mackerel were determined as ethanol, trimethylamine and dimethyl disulfide, respectively, showing high R^2 values and good difference intervals on several storage temperatures. The above results may help to develop a new biosensor for measuring fish quality.



I. 서 론

Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*)은 한국의 동해안으로부터 북미 캘리포니아 남부에 걸쳐 북태평양 및 동해, 오호츠크 해, 베링해의 대륙붕과 그 주변해역에 넓게 분포하는 한류성 어종이다 (Tsuzi, 1978). Alaska pollack은 미국 내에서 1990-1997 수산식품 소비량 3위에 해당할 만큼 소비량이 많은 어종(Lehrer et al., 2003)으로서 이에 따른 surimi의 원료로 많이 사용된다.

Mackerel (*Scomber japonicus*)은 우리나라 전 해역에 광범위하게 분포하는 회유성 어종으로 주로 대형 선망어업에 의해 연중 어획되며 2003년 2월부터 2007년 2월까지 최근 5년간의 어획량을 살펴보면 평균적으로 연간 14만여 톤에 이르는 산업적으로 중요한 어종이다 (해양수산부어업통계). 고등어는 고도불포화지방산이 다량 함유되어 영양 및 생리적 기능이 우수한 어류이지만 ‘살아있어도 썩는 생선’이라는 말이 있을 정도로 선도저하가 대단히 빠른 생선으로 어획후선도가 급속히 저하되어 유통기간이 짧고 가공 중에도 지질산화 및 단백질 변성으로 인해 쉽게 변질된다. 선도가 저하되면 trimethylamine oxide (TMAO)가 trimethylamine (TMA)으로 변하면서 특유의 비린내가 발생되고 histidine이라는 아미노산이 *Proteus morganii*와 같은 세균의 작용으로 알레르기성 식중독을 유발하는 histamine으로 변하게 된다.

명태의 경우는 북해도 어장에서 어획되어 스티로폼상자에 해수빙 빙장을 하여 포장하고 2박 3일 후 시모노세키에 도착하게 되면 다시 전용 운반선을 이용해 1박 2일후 부산 국제 수산물 도매시장에 도착하게 된다. 보냉탑차를 이용해 마트 또는 국내 소비지 어시장으로 운반된다. 고등어

의 경우, 제주도 또는 소흑산도에서 어획된 것을 운반선에 해수빙 빙장 또는 일반빙 빙장을 하고 10-15시간을 경과한 후 부산 공동어시장에 도착하게 된다. 경매를 시작하게 되면 나무상자에 빙장을 하고 약 4-5시간이 소요되고, 소매용인 경우 보냉탑차에 실려져 -5℃를 유지하여 보냉탑차에 실려 마트로 운송된다. 이처럼 유통 단계가 복잡하여 품질저하 요인이 많고 품질 인증이 미비하여, 전체 유통경로에 대한 생선의 신선도 및 품질을 객관적으로 관리하는 시스템이 필요함을 알 수 있다. 생선의 품질 평가는 생물학적, 이화학적 측정 방법 등의 다양한 평가 방법들이 있지만 실제 소비지에서 소비자의 구매를 결정짓는 요인은 주관적인 관능적 평가에 의한 것이 대부분이다. 따라서 관능적 성질을 대변할 수 있는 객관적인 품질인자를 고려해야 할 필요가 있다.

생선의 품질변화 요인으로는 온도와 시간이며, 관능적 품질 판정요인으로는 비린내 즉, 이취가 상당부분을 차지한다. 생선의 이취발생 화합물들은 주로 미생물에 의한 자연적 부패와 연관이 있다 (Shewan, 1962). 호기적인 조건과 냉동온도에서 저장된 생선은 *Pseudomonas* spp.와 *Shewanella putrefaciens*의 미생물이 주로 발생된다 (Gram and Huss, 1996). 그러나 이취발생은 미생물에 의해 발생하는 것뿐만 아니라 생선의 종과 그 서식지에 의존한다. 명태와 같은 온난기후 생선들의 부패취는 암모니아취 (ammoniacal), 생선취(fishy), 썩은취(rotten), 황화수소취(hydrogen sulfide)와 같은 네 가지로 분류된다 (Gram and Huss, 1996). 이미 알려진 유기화합물은 약 200만 종으로 그 중 1/5인 약 40만 종에는 냄새가 있다고 추정하고 있다. 냄새성분의 원인이 될 수 있는 물질은 그 종류가 대단히 많을 뿐만 아니라 물질 상호간의 복합적인 작용이나 후각의 개인적인 차이 등으로 인하여 느끼는 정도나 피해정도를 일률적으로 나타내기가 어려워 대기오염 중에서도 가장 까다롭고 해결하기 어려운 공해문제

중의 하나로 취급하고 있다 (Mao et al., 2006). 악취분자를 구성하는 관능기는 대부분 헥세로 고리의 화합물로, -OH (alcohol), -CHO (aldehyde), -NH₂ (amine), -COOR (ester), -CO (ketone), -SH (thiol), -COOH (carbonyl) 등으로 구별되어질 수 있다. 따라서 악취물질은 알콜류, 알데히드류, 아민류, 에스테르류, 케톤류, 황화합물류, 지방산류 등으로 구분할 수 있으며, 일반적인 탄화수소류에 비하여 최소감지 농도 (TLV, threshold limit value) 값이 매우 낮다. 매우 옅은 농도의 냄새는 아무 냄새를 느낄 수 없지만, 농도를 서서히 진하게 하면 무엇인지는 모르지만 냄새의 존재를 느끼는 농도가 되며, 이 농도를 최소감지농도로 정의하고 있다. 이 최소감지농도라고 불리우는 threshold값이 낮은 물질들을 분석하기 위해 본 실험에서는 purge & trap장치 및 GC-MS방법을 이용하여 시료추출과정 중에 발생할 수 있는 휘발성 향기성분의 손실을 최소화 하여 생선 중의 휘발성 향기성분을 검출 할 수 있는 분석조건을 연구하였다. 생선의 품질변화와 향기성분간의 변화양상을 대조하여 보고 얼마나 유의성을 가지고 있는지 어떤 인자가 품질변화에 관여하는 중요한 물질로 작용하는 지에 대하여 알아보려고 하였고 실험재료로서 명태와 고등어를 선정한 이유는 어류는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 흰 살 생선과 붉은 살 생선으로서 육의 구성성분에 따른 품질변화의 양상이 달라지는 요인이 될 수 있으므로 비교연구하려는 목적이며 명태와 고등어가 국내소비가 가장 많고 가장 쉽게 구할 수 있는 이점이 있기 때문이다.

명태의 기존 연구사례들은 명태 수리미의 품질연구나 수리미로부터 생성된 식용필름의 속성에 대한 연구가 대다수이다 (Velazquez et al., 2008; Jin et al., 2007; Weng et al., 2007; Shiku et al., 2004). 한편 전통적 명태 식해의 저온 발효 중 생물학적 활성에 대한 연구 (Cha et al., 2004), 명태의 frame protein 가수분해물로부터 나온 새로운 angiotensin I converting

enzyme 저해 펩타이드 연구 (Je et al., 2004) 등이 있다.

고등어에 관한 선행연구로는 포장방법이 고등어 제품의 저장성에 미치는 영향(Jo et al., 1988)과 고품질의 반건조고등어 제조 등에 관한 연구 (Lee et al., 1993) 및 시판 유통 중인 간고등어와 생고등어의 식품학적 품질평가(Park et al., 2009)등이 선행된 바 있고 한방재료 추출물처리와 저장방법에 따른 간고등어의 품질변화에 관한 연구(Shin et al., 2006), 고등어 저장 중 염분농도와 저장온도에 따른 adenosine triphosphate (ATP)관련 물질 및 유리아미노산의 변화 (Woo and Endo, 1996), 시판고등어의 지방산 조성 및 무기질함량(Park et al., 2006), 고등어 지질의 산화안정성에 관한 연구 Kim and Park, 1984)등이 보고된 바 있다.

수산물 유통과 품질분석에 관한 연구는 다음과 같이 수행된 바 있다. 진공으로 포장된 냉장참치의 유통기한의 최적화를 위한 TTI (Time Temperature Indicator)에 기반한 SMAS (Safety Monitoring and Assurance System)의 적용과 검증에 관한 연구가 유통시스템관리기법의 관점에서 이루어졌다 (Tsironi et al, 2008) 또한 냉장 유통에서 생선품질의 모니터링을 위한 TTI적용의 현장평가에 관한 연구는 실제 유통현장에 대한 simulation이 수행된 바 있다 (Giannakourou et al., 2005) 한편, dynamic 저장조건에서 냉장생선 및 냉동새우의 유통기한 조절을 위한 TTI의 사용과 예측모델링의 결과가 보고되었다 (Taukis, 1999; Tsironi, 2009).

본 연구에서는 명태와 고등어의 일반적 유통경로의 온도-시간 이력 하에서 발생된 휘발성 향기성분의 변화를 측정하여 수산물의 유통과 품질 분석에 관한 객관적인 지표로서 생선의 유통 중 품질관리에 적용할 수 있도록 제시하고자 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

1.1. 명태

본 연구에서는 일본 북해도에서 어획한 명태를 약 1℃ 전후의 온도를 유지한 채로 whole fish의 선어상태에서 부산 감천항 공동 어시장에서 구매하였다. 명태의 전장은 평균 44.3 ± 0.5 cm, 무게는 평균 451.3 ± 5.7 g을 기준으로 선택하였다.

1.2. 고등어

본 연구에서는 일본 북해도에서 어획한 고등어를 약 1℃ 전후의 온도를 유지한 채로 whole fish의 선어상태에서 부산 감천항 공동 어시장에서 구매하였다. 고등어의 전장은 평균 28.62cm, 무게는 평균 378.84g을 기준으로 선택하였다.

1.3. 저장실험

시료는 3마리씩 whole fish 형태로 비닐 팩 포장하여 보관하였다. 각 시료들은 5, 10, 15, 20℃로 설정된 항온배양기(SH-75B Biofree Co., Korea)에 보관하여 휘발성 성분분석에 한 마리씩 꺼내어 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. VBN

휘발성 염기 질소는 식품공전 (KFDA, 2002)의 Conway법을 이용하여 측정하였다. 마쇄한 시료 5g에 증류수 25mL을 넣고 잘 섞어 30분 간 침출 후 여과하고, 확산기 덮개에는 기밀제를 고루 발라주었다. 여과액에 5% 황산을 사용하여 약산성으로 중화시킨 후 확산기 외실 아래쪽에 1mL를 넣었다. 확산기 내실에 0.01N 황산을 1mL 가한 뒤, 확산기 외실 위쪽에 탄산칼륨 포화용액 1mL를 넣고 덮개를 덮어 외실의 용액을 혼합하여 주었다. 이때 외실과 내실의 용액이 혼합되지 않게 주의하여야 한다. 25℃에서 60분 정지 후 황산용액에 Brunswick 시약 (methyl red 0.2g 및 methylene blue 0.1g을 에탄올 300mL에 녹이고 여과한 시약)을 한 방울 떨어뜨렸다. 이어서 0.01N 수산화나트륨 용액으로 적정하여, 아래의 식 (2)를 이용하여 환산하였다.

$$VBN(mg/100g) = 0.14 \times \frac{(b-a) \times f}{W} \times 100 \times d(2)$$

여기서 a는 본 실험에서의 적정치(mL), b는 공실험의 적정치(mL), d는 회석배수, W는 시료의 양(g), f는 0.01N NaOH의 역가를 의미한다 (KFDA, 2002).

2.2. 휘발성 향기성분

2.2.1. 휘발성 성분의 추출

명태와 고등어의 육 부위를 잘게 chopping하여 20g씩 200ml의 screw ambor bottle (Supelco)에 넣고 dry oven에서 50℃, 10분간 휘발성 성분을 포집한 다음 Tenex tube(Supelco)에 5분간 흡착한다.

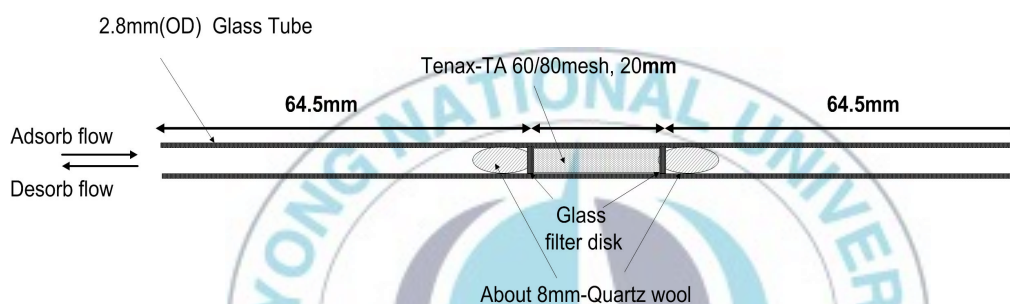


Fig. 1. Tenex Tube

2.2.2. 휘발성 성분의 분석

본 연구에서 이용된 시료를 채취 및 농축주입하기 위한 장치로는 흡착-채취 열탈착 시스템 (ATD 400, Perkin Elmer, USA)을 이용하였으며, 물질을 분리 검출하기 위하여 GC-MS를 이용하였다. 본 연구에서 사용된 자동열탈착장비와 GC-MS의 세부 분석조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Operating conditions of automatic thermal desorber(ATD) and GC-MS

Parameters		Conditions
ATD 400 (Perkin Elmer, UK)	Primary tube type	Tenax-TA, Triple-bed
	Cold trap type	Tenax-TA 20 mg
	1st Desorption	350 °C-4min
	2nd Cryo. temp.	-30 °C
	2nd Desorption	350 °C-1min
	Desorb flow	50.2 mL/min
	Inlet split	No
	Outlet split	11.5 mL/min
GC-MS (Shimadzu, Japan)		35 °C-10min
	Oven temp.	8 °C/min-120 °C-10min
		12 °C/min- 80 °C- 7min
		15 °C/min-230 °C-10min
	Column	AT1-60m×0.32mm×1.0µm
	Interface temp.	230 °C
	Mass range	20~350 m/z
	Column pressure	15.9psi
	MS det. temp.	250 °C
	Carrier gas	N ₂
	Mass filter type	Quadrupole

2.2.3. 휘발성 성분의 머무름 지수의 수립

머무름 지수의 합리적인 표시법으로 Kovats¹⁾가 제시한 머무름 지수 (retention index or Kovats index: RI)는 직쇄 알칸을 기준으로 하여 머무름 시간을 등간격으로 표시한 것이다. 머무름 지수는 크로마토그램으로부터 용질을 확인하기 위하여 사용된 파라미터로서 어떤 한 용질의 머무름 지수는 혼합물의 크로마토그램 위에서 그 요질의 머무름 시간의 앞과 뒤에 나타나는 두 개의 직쇄 알칸의 머무름 시간으로부터 구할 수 있다. 정의에 의하면 알칸의 머무름 지수는 관 충전제, 온도 및 다른 크로마토그래피 조건과 무관하게 그 화합물에 들어있는 탄소수 100배와 같은 값을 갖는다. 따라서 n-alkane 자신은 어느 분석 column에서도 항상 CH₄ (RI=100), C₂H₆ (RI=200)···C_nH_{2n+2} (RI=100n)이라는 표준 지표를 나타낸다.

$$RI = 100Z + 100 \left\{ \frac{\text{Log}V_{R(1)} - \text{Log}V_{R(2)}}{\text{Log}V_{R(Z+1)} - \text{Log}V_{R(Z)}} \right\}$$

RI : 화합물 I의 retention index

VR(1), VR(2), VR(Z+1) : 화합물 I, 탄소수가 각각 Z, Z+1인 직쇄알칸의
각 공간 보정 시간 ($VR(Z) \leq VR(Z+1)$)

머무름 지표를 구하기 위해서는 탄소수 7개로부터 30개까지의 alkane 표준물질을 구입하여 각각 10 μ l씩 재증류된 10ml의 n-hexane에 희석하였으며, C₇~C₁₇(mixture I), C₁₃~C₂₂(mixture II), C₂₃~C₃₀(mixture III) 세 등분의 혼합액으로 조제하였다. 조제된 혼합액 1 μ l를 예비실험에서 확립한 최적 분석조건하에서 GC로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 명태와 고등어의 저장 중의 VBN변화

명태의 저장온도 및 시간에 따른 VBN의 실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 저장시간에 따른 VBN의 함량의 변화는 VBN 초기 값은 2.10 ± 0.99 mg/100g 이었으나 저장시간의 경과할수록, 저장온도가 높을수록 급속하게 증가하였다. 저장 온도가 20℃일 경우 12~24시간, 15℃일 경우 12~24시간, 10℃일 경우 24~36시간, 5℃일 경우 24~36시간에서 VBN 값이 14 mg/100g 이상으로 증가하여 부패되었음을 알 수 있었다. 또한, 15℃에서 72시간일 때 최고치인 67.33mg/100g 을 기록하였다.

각각의 온도에서 실험 종료시점 직전에 행한 것을 초기 부패로 본다면 기존의 VBN으로 본 초기 부패기준인 30~40mg/100g에 결과 수치가 있는 것을 확인 할 수 있다. VBN의 함량이 11~15mg/100g 이상이 되면 이취가 발생한다고 보고 (Vaz-Pires et al., 2008)되었고, 참고로 식육 단백질 변성도 값은 국내 식품공전에서는 원료육 및 포장육은 20mg/100g이어야 한다고 보고하고 있다. 통상적으로 생태를 5℃에서 유통한다고 가정했을 때 저장 후 3일 이내 유통 소비 되는 것이 바람직하다고 볼 수 있다. 5℃에서 저장한 시점부터 60시간 경과까지의 수치인 2.10~26.60mg/100g 이 유통과 식용에 적합하였다. 72시간이 경과되면 수치의 상승폭이 30.10mg/100g에서 58.36mg/100g으로 28mg/100g이 증가하여 명태는 3일 이내 유통 소비가 바람직하다고 판단된다.

고등어의 저장 중의 VBN 변화에 대한 실험 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 전반적인 추이를 보면 5℃에 저장한 어육의 VBN 수치는 완만하게 증가하고 있는 것에 비해 높은 온도에 저장 할수록 동일시간대에 VBN의 수치는 높게 나타났다.

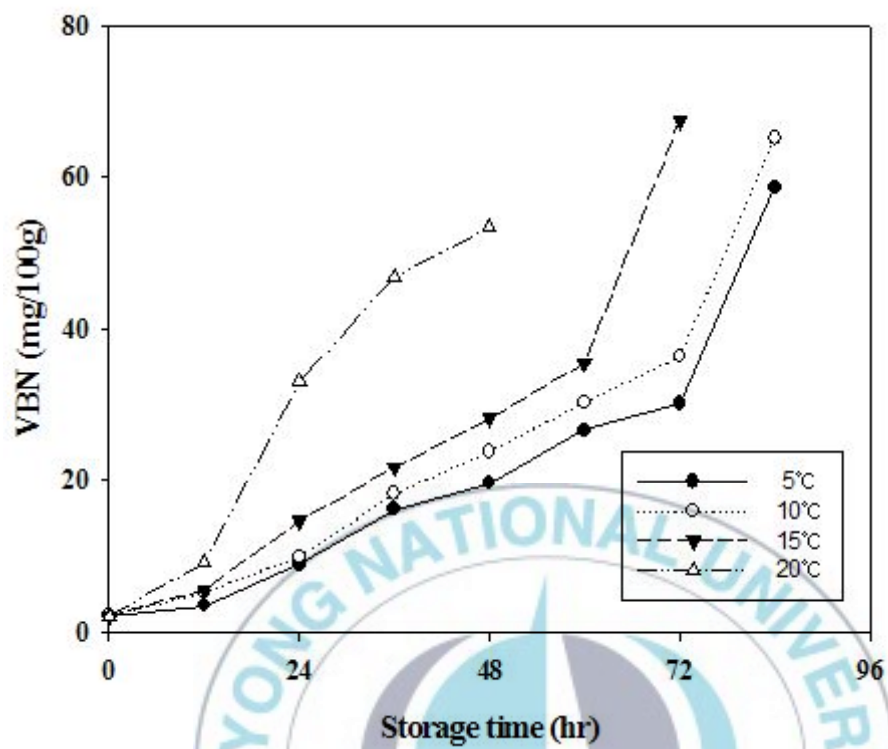


Fig. 2. Changes of VBN during storage of Alaska pollack at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

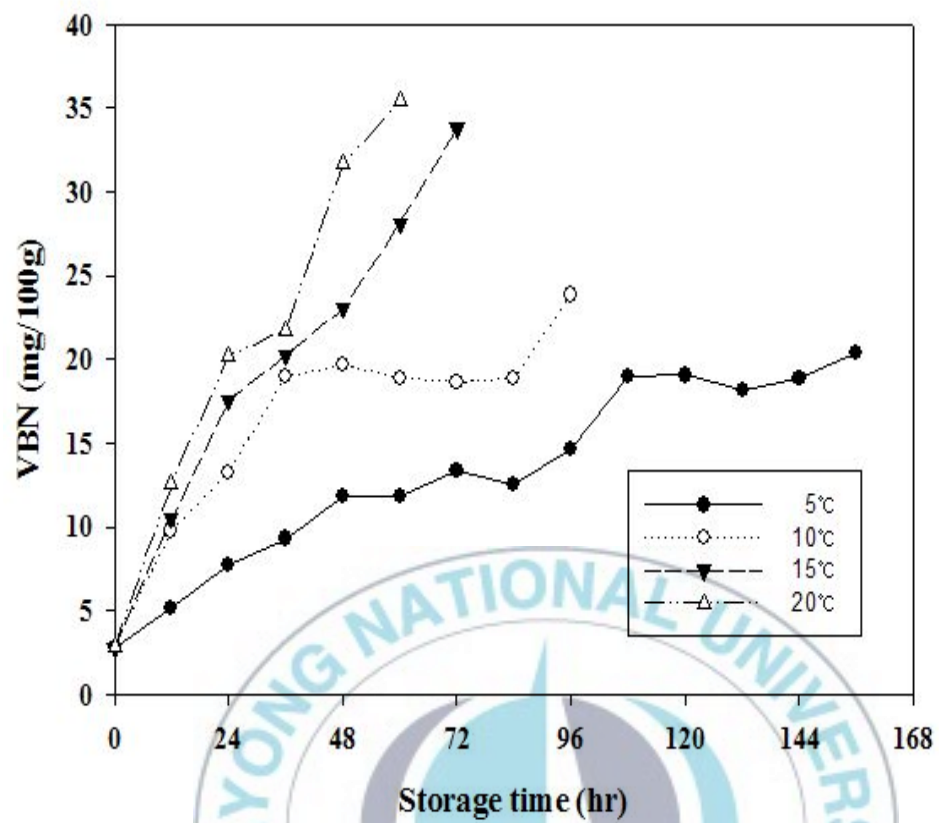


Fig. 3. Changes of VBN during storage of Mackerel at 5°C, 10°C, 15°C and 20°C.

20℃에 저장한 경우에는 12시간경과의 결과를 보면 초기에는 2.80 g/100g에서 12.56mg/100g으로 수치가 급상승하는 것을 알 수 있으며 실험종료 시에는 35.43mg/100g을 나타냈다. 높은 온도에 저장 한 것일수록 시간 경과에 따른 수치 상승폭이 컸으며 10℃와 15℃의 경우는 저장 초기에는 20℃와 비슷한 경향을 보이다가 시간의 경과에 따라 격차가 벌어지는 것을 알 수 있다. 저장 60시간에서 10℃, 15℃, 20℃ 각각 18.92mg/100g, 28.11mg/100g, 35.43mg/100g을 나타내어 시간이 경과 할수록 저장온도에 따른 VBN 함량의 차이도 커지는 것을 알 수 있었다.

본 실험에서는 5℃기준으로 2.80~13.38mg/100g의 구간이 식용과 유통에 매우 적합한 상태였으며, 13.38~18.20mg/100g의 구간도 식용과 유통은 가능하지만 관능평가 상으로 개인에 따른 편차가 존재하는 구간으로 나타났다.

2. 휘발성 향기성분

2.1. 명태의 휘발성 향기성분

Mass spectrum과 retention time index 값을 참고하여 물질을 분석한 결과는 Fig. 4와 같으며 GC-MS를 이용하여 동정한 성분과 이들의 상대적 농도를 5℃ 10℃ 15℃ 20℃의 저장 온도별로 Table 2, 3, 4와 5에 나타내었다. 동정된 휘발성 성분으로는 명태에서는 약 45종으로 7개의 aldehydes, 5개의 ketones, 7개의 esters, 5개의 alcohols, 5개의 acids, 황 함유 화합물 5종 및 amine류 2종 및 기타 등으로 나타났다.

관능기별로 분류하여 각각의 물질의 변화는 Peak area%로 나타내었다. 먼저 VBN을 통하여 확인된 시료의 초기부패시점까지를 기준으로 5℃에서는 0에서부터 96시간까지 24시간 간격으로 측정하였고, 10℃에서는 0~72시

간까지 12시간 간격으로 측정하였으며, 15℃에서는 0~60시간 20℃에서는 0~48시간까지 12시간 간격으로 측정하였다. 먼저 5℃에서는 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 1.80%, 1.05%, 3.80%, 6.95%로 시간-온도 이력 하에서 빠르게 증가하는 경향을 볼 수 있었고 ketone류 중에서 2,3-pentadione은 2.02%, 알콜류 중에서 ethanol 9.21%, 황 함유화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등이 각각 3.32%, 24.6%, 0.43%, 7.02%, 1.31%로 점차 증가하는 경향을 보였으며 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 18.7%로 96시간째에 이르기까지 상당한 양이 증가하였다.

이와 반대로 C₆-aldehyde류 중의 hexanal은 관능적으로 좋은 냄새를 나타내고 C₆-alcohol류는 천연물에서 꽃냄새를 내는데 이 물질들은 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 2-Hydroxy benzaldehyde, nonanal, decanal등이 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, ketone류 중의 acetone 역시 감소하는 경향을 나타내었으며 ester류 등은 확실한 증감 경향을 파악할 수 없었지만 상대적으로 황을 함유하고 있는 acid의 양이 비교적 많음을 알 수 있었다. Alcohol류 중에서 ethanol과 propanol 등의 양은 계속해서 상당한 양이 증가하는데 비해 methanol의 양은 점차 감소함을 알 수 있었다. 그리고 기타 toluene 및 styrene 과 styrene oxide가 검출되었으며 이외에도 furan 화합물 그리고 phenol 등이 미량 검출되었다.

10℃에서도 마찬가지로 0~72저장시간까지 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 2.04%, 1.52%, 3.36%, 4.27%로 시간-온도 이력 하에서 빠르게 증가하는 경향을 볼 수 있었고 ketone류 중에서 2,3-pentadione은 2.75%로 증가하였고, 알콜류 중에서

ethanol 11.4%, 황합유 화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등이 각각 5.08%, 32.4%, 3.44%, 9.6%, 1.75%로 점차 증가하는 경향을 보였으며 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 20.9%로 72시간째에 이르기까지 상당한 양이 증가하였다. 또한 15℃에서 0~60시간에 이르기까지 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 2.32%, 1.58%, 4.36%, 7.23%로 시간-온도 이력 하에서 빠르게 증가하는 경향을 볼 수 있었고 ketone류 중에서 2,3-pentadione은 3.15%로 증가하였고, 알콜류 중에서 ethanol 11.5%, 황합유 화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등이 각각 4.88%, 33.6%, 13.3%, 14.1%, 2.22%로 점차 증가하는 경향을 보였으며 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 19.4%로 60시간째에 이르기까지 상당한 양이 증가하였다.

20℃에서는 0~48저장시간까지 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 3.14%, 2.22%, 4.36%, 7.02%로 증가하였고, ketone류 중에서 2,3-pentadione은 3.02%로 증가하였고, 알콜류 중에서 ethanol 16.4%로 증가 및 황 합유화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등이 각각 5.17%, 29.0%, 2.24%, 10.7%, 3.88%로 점차 증가하는 경향을 보였으며 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 27.1%로 48시간째에 이르기까지 상당한 양이 증가하였다. 명태에서의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal, 2,3-pentadione, ethanol, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, trimethylamine 이 명태에서의 저장 중 일정한 증가경향을 보이며 선도서하에 따른 이취 발생 성분과 직접적인 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

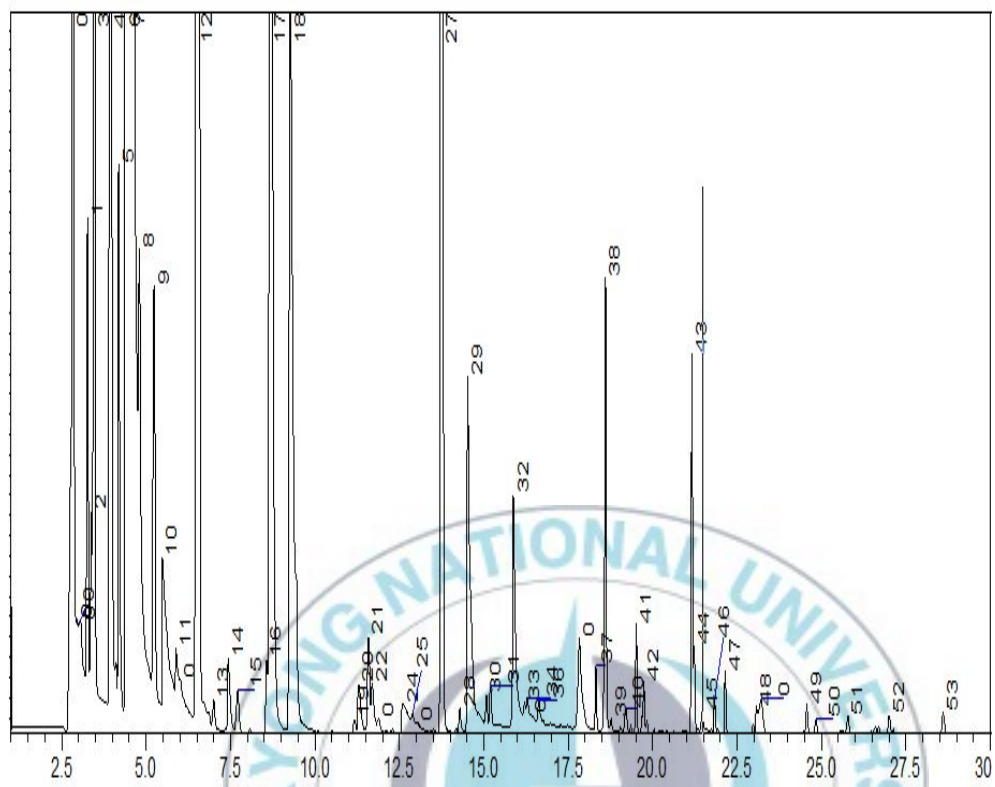


Fig. 4. Headspace volatile compounds identified from the stored Alaska pollack.

Table 2. Major volatile compounds of Alaska pollack stored at 5°C

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	24	48	72	96
<i>Aldehydes</i>								
1	Acetaldehyde	<600	3.2	0.41	0.83	1.22	1.47	1.80
9	Isobutanal	<600	5.2	0.20	0.44	0.67	0.90	1.05
17	2-Methyl butanal	646	8.6	1.10	1.32	1.71	2.06	3.80
18	3-Methyl butanal	657	9.2	0.21	1.29	3.31	4.89	6.95
47	2-Hydroxy benzaldehyde	1060	24.8	0.90	0.60	0.36	0.11	0.03
49	Nonanal	1107	27.0	0.51	0.35	0.42	0.19	0.04
51	Decanal	1201	32.4	0.82	0.61	0.30	0.21	0.00
<i>Ketones</i>								
5	Acetone	<600	4.1	2.11	1.92	1.28	1.07	1.00
19	2,3-Pentadione	691	11.1	0.10	0.73	0.99	1.32	2.02
20	2-Pentanone	693	11.2	0.20	0.21	0.19	0.11	0.17
22	3-Pentanone	697	11.6	0.0	0.12	0.06	0.02	0.07
48	Acetophenone	1066	25.7	0.63	0.54	0.20	0.01	0.03
<i>Esters</i>								
14	Acetic acid ethyl ester	625	7.4	0.06	0.12	0.23	0.36	0.22
21	Ethanethioic acid S-methyl ester	695	11.5	0.00	0.02	0.13	0.20	0.29
23	Isobutyl isopentanoic acid ester	700	11.9	0.20	0.17	0.18	1.02	2.03
31	2-Methyl-propanoic acid ethyl ester	775	15.1	0.00	0.06	0.11	0.19	0.08
36	Butanethioic acid S-methyl ester	857	18.3	0.03	0.09	0.26	0.13	0.11
37	3-Methyl-Butanoic acid ethyl ester	860	18.6	0.00	0.04	0.02	0.07	0.09
41	Pentanethioic acid S-propyl ester	937	21.1	0.00	0.25	0.42	0.66	0.68
<i>Alcohols</i>								
2	Methanol	<600	3.3	2.10	1.37	0.88	0.70	0.32
4	Ethanol	<600	3.9	4.50	6.87	7.99	8.12	9.21
11	Propanol	<600	5.8	0.00	0.02	0.13	0.29	0.16
16	2-methyl-1-Propanol	643	8.5	0.20	0.18	2.20	1.07	0.16
33	2-(Methylthio)ethanol	794	16.2	0.00	0.23	0.31	0.07	0.05
<i>Sulfur-containing groups</i>								
1	Methyl mercaptan	<600	3.4	0.01	1.12	2.56	3.15	3.32
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	1.90	9.89	15.7	21.9	24.6
8	Carbon bisulfide	<600	4.8	0.80	1.22	0.88	0.51	0.43
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.06	0.78	2.56	6.47	7.02
44	Dimethyl trisulfide	971	22.1	0.00	0.07	0.58	1.16	1.31

Table 2. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	24	48	72	96
	<i>Amines</i>							
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	2.60	7.44	16.6	18.7
34	2,4,4-Trimethyl-2-pentanamine	797	16.4	0.00	0.03	0.08	0.09	0.01
	<i>Acids</i>							
28	Propanoic acid	754	14.2	0.19	0.24	0.13	0.07	0.05
35	2-Methyl propanoic acid,	801	16.6	0.0	0.01	0.03	0.00	0.05
39	3-Methyl butanoic acid	891	19.2	1.2	0.99	1.20	0.71	0.07
	<i>Hydrocarbon</i>							
12	Hexane	600	6.5	55.7	31.9	21.0	12.2	14.4
15	Methyl cyclopentane	626	7.7	0.50	0.51	0.62	0.41	0.13
30	Toluene	771	15.0	0.80	0.60	0.12	0.02	0.04
38	Ethyl benzene	865	18.7	0.09	0.03	0.01	0.02	0.02
40	2,4-Dithiapentane	886	19.5	0.02	0.08	0.12	0.09	0.19
	<i>Furans</i>							
52	2,3-Dihydrofuran	1699	46.0	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01
	<i>Phenol</i>							
45	Phenol	1000	23.0	0.0	0.02	0.07	0.05	0.06
	<i>Others</i>							
13	Chloroform	611	7.0	0.41	0.22	0.18	0.09	0.06
42	Styrene	895	19.7	0.82	0.63	0.30	0.12	0.09
50	Styrene oxide	1037	24.5	0.08	0.05	0.01	0.04	0.02

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

Table 3. Major volatile compounds of Alaska pollack stored at 10°C

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)						
				0	12	24	36	48	60	72
<i>Aldehydes</i>										
1	Acetaldehyde	<600	3.2	0.41	0.66	1.02	1.25	1.51	1.88	2.04
9	Isobutanal	<600	5.2	0.20	0.49	0.60	0.86	1.03	1.21	1.52
17	2-Methyl butanal	646	8.6	1.10	1.89	1.86	2.55	3.05	3.17	3.36
18	3-Methyl butanal	657	9.2	0.21	1.05	1.41	1.89	2.68	3.51	4.27
47	2-Hydroxy benzaldehyde	1060	24.8	0.90	1.52	1.16	1.26	1.08	0.88	0.15
49	Nonanal	1107	27.0	0.51	0.45	0.22	0.08	0.05	0.07	0.09
51	Decanal	1201	32.4	0.82	0.17	0.09	0.04	0.01	0.02	0.03
<i>Ketones</i>										
5	Acetone	<600	4.1	2.11	1.85	1.43	1.22	0.75	0.15	0.07
19	2,3-Pentadione	691	11.1	0.10	0.56	1.21	1.57	1.66	2.34	2.75
20	2-Pentanone	693	11.2	0.20	0.52	0.47	0.64	0.57	0.59	0.50
22	3-Pentanone	697	11.6	0.00	0.32	0.41	0.27	0.18	0.16	0.31
48	Acetophenone	1066	25.7	0.63	0.85	0.41	0.31	0.27	0.11	0.18
<i>Esters</i>										
14	Acetic acid ethyl ester	625	7.4	0.06	0.15	0.18	0.25	0.34	0.78	1.29
21	Ethanethioic acid S-methyl ester	695	11.5	0.00	0.21	0.78	0.64	0.55	0.37	0.30
23	Isobutyl isopentanoic acid ester	700	11.9	0.20	0.54	0.75	0.95	0.44	0.23	0.16
31	2-Methyl-propanoic acid ethyl ester	775	15.1	0.00	0.08	0.04	0.12	0.15	0.18	0.21
36	Butanethioic acid S-methyl ester	857	18.3	0.03	0.10	0.08	0.06	0.11	0.04	0.08
37	3-Methyl-Butanoic acid ethyl ester	860	18.6	0.00	0.05	0.16	0.11	0.08	0.04	0.11
41	Pentanethioic acid S-propyl ester	937	21.1	0.00	0.12	0.22	0.31	0.54	0.77	0.75
<i>Alcohols</i>										
2	Methanol	<600	3.3	2.10	1.75	1.54	1.26	1.10	0.88	0.75
4	Ethanol	<600	3.9	4.50	5.15	7.58	8.6	9.7	10.2	11.4
11	Propanol	<600	5.8	0.00	0.12	0.25	0.34	1.23	2.21	3.12
16	2-methyl-1-Propanol	643	8.5	0.20	0.15	0.18	0.09	0.12	0.15	0.11
33	2-(Methylthio)ethanol	794	16.2	0.00	0.35	0.18	0.44	0.15	0.24	0.20
<i>Sulfur-containing groups</i>										
1	Methyl mercaptan	<600	3.4	0.01	1.85	2.36	3.41	4.59	6.06	5.08
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	1.90	9.08	14.9	20.2	26.3	30.8	32.4
8	Carbon bisulfide	<600	4.8	0.80	1.02	2.01	2.14	3.17	2.88	3.44
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.06	0.70	1.66	2.15	3.63	4.81	9.6
44	Dimethyl trisulfide	971	22.1	0.00	0.58	0.64	0.92	1.47	1.88	1.75

Table 3. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)						
				0	12	24	36	48	60	72
<i>Amines</i>										
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	5.17	10.6	14.4	19.1	21.4	20.9
34	2,4,4-Trimethyl-2-pentanamine	797	16.4	0.00	0.06	0.05	0.17	0.15	0.19	0.14
<i>Acids</i>										
28	Propanoic acid	754	14.2	0.19	0.25	0.32	0.18	0.19	0.11	0.13
35	2-Methyl propanoic acid,	801	16.6	0.00	0.05	0.04	0.07	0.15	0.18	0.17
39	3-Methyl butanoic acid	891	19.2	1.20	1.11	0.81	0.52	0.62	0.44	0.06
<i>Hydrocarbon</i>										
12	Hexane	600	6.5	55.7	43.1	31.7	24.2	36.3	18.9	13.8
15	Methyl cyclopentane	626	7.7	0.50	0.70	0.65	0.51	0.55	0.34	0.20
30	Toluene	771	15.0	0.80	0.25	0.14	0.20	0.13	0.17	0.10
38	Ethyl benzene	865	18.7	0.09	0.01	0.05	0.08	0.02	0.01	0.04
40	2,4-Dithiapentane	886	19.5	0.02	0.07	0.11	0.05	0.04	0.12	0.20
<i>Furans</i>										
52	2,3-Dihydrofuran	1699	46.0	0.00	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.05
<i>Phenol</i>										
45	Phenol	1000	23.0	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
<i>Others</i>										
13	Chloroform	611	7.0	0.40	0.15	0.20	0.18	0.24	0.22	0.12
42	Styrene	895	19.7	0.82	0.66	0.54	0.35	0.47	0.29	0.26
50	Styrene oxide	1037	24.5	0.08	0.12	0.12	0.15	0.17	0.06	0.03

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

Table 4. Major volatile compounds of Alaska pollack stored at 15°C

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)					
				0	12	24	36	48	60
<i>Aldehydes</i>									
1	Acetaldehyde	<600	3.2	0.41	1.58	1.60	1.99	2.12	2.32
9	Isobutanal	<600	5.2	0.20	0.25	0.45	0.67	1.14	1.58
17	2-Methyl butanal	646	8.6	1.10	1.88	2.26	3.15	3.67	4.36
18	3-Methyl butanal	657	9.2	0.21	2.30	3.45	4.57	6.88	7.23
47	2-Hydroxy benzaldehyde	1060	24.8	0.90	0.87	0.66	0.54	0.26	0.13
49	Nonanal	1107	27.0	0.51	0.48	0.31	0.22	0.13	0.06
51	Decanal	1201	32.4	0.82	0.71	0.25	0.33	0.18	0.19
<i>Ketones</i>									
5	Acetone	<600	4.1	2.11	1.87	1.55	1.21	0.57	0.48
19	2,3-Pentadione	691	11.1	0.10	0.26	1.34	2.20	2.99	3.15
20	2-Pentanone	693	11.2	0.20	0.25	0.37	0.54	0.68	0.80
22	3-Pentanone	697	11.6	0.0	0.22	0.62	0.54	0.47	0.61
48	Acetophenone	1066	25.7	0.63	0.54	0.20	0.17	0.15	0.12
<i>Esters</i>									
14	Acetic acid ethyl ester	625	7.4	0.06	0.12	0.42	0.66	0.78	1.20
21	Ethanethioic acid S-methyl ester	695	11.5	0.00	0.24	0.88	1.25	1.65	0.80
23	Isobutyl isopentanoic acid ester	700	11.9	0.20	0.87	1.56	2.64	3.44	3.08
31	2-Methyl-propanoic acid ethyl ester	775	15.1	0.00	0.25	0.67	0.22	0.35	0.77
36	Butanethioic acid S-methyl ester	857	18.3	0.03	0.26	1.02	0.81	0.60	0.61
37	3-Methyl-Butanoic acid ethyl ester	860	18.6	0.00	0.16	0.48	0.77	0.80	0.74
41	Pentanethioic acid S-propyl ester	937	21.1	0.00	0.62	1.80	0.99	0.58	0.44
<i>Alcohols</i>									
2	Methanol	<600	3.3	2.10	2.05	1.25	0.71	0.54	0.31
4	Ethanol	<600	3.9	4.50	6.23	8.89	9.5	10.8	11.5
11	Propanol	<600	5.8	0.00	2.31	2.88	3.14	2.85	3.11
16	2-methyl-1-Propanol	643	8.5	0.20	0.26	0.24	0.58	0.88	1.65
33	2-(Methylthio)ethanol	794	16.2	0.00	0.60	0.71	0.09	0.11	0.16
<i>Sulfur-containing groups</i>									
1	Methyl mercaptan	<600	3.4	0.01	0.15	0.25	2.59	3.18	4.88
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	1.90	5.89	8.74	12.5	19.7	33.6
8	Carbon bisulfide	<600	4.8	0.80	1.23	2.44	6.78	10.5	13.3
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.06	5.64	9.81	11.9	13.0	14.1
44	Dimethyl trisulfide	971	22.1	0.00	0.40	1.03	1.44	1.71	2.22

Table. 4. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)					
				0	12	24	36	48	60
	<i>Amines</i>								
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	1.56	5.54	8.90	13.7	19.4
34	2,4,4-Trimethyl-2-pentanamine	797	16.4	0.00	0.06	0.00	0.11	0.18	0.07
	<i>Acids</i>								
28	Propanoic acid	754	14.2	0.19	0.31	0.33	0.27	0.16	0.25
35	2-Methyl propanoic acid,	801	16.6	0.00	0.15	0.08	0.16	0.12	0.09
39	3-Methyl butanoic acid	891	19.2	1.20	0.88	0.64	0.52	0.14	0.13
	<i>Hydrocarbons</i>								
12	Hexane	600	6.5	55.7	45.8	34.4	28.1	11.0	15.4
15	Methyl cyclopentane	626	7.7	0.50	0.54	0.40	0.32	0.21	0.16
30	Toluene	771	15.0	0.82	0.61	0.35	0.50	0.18	0.08
38	Ethyl benzene	865	18.7	0.09	0.12	0.15	0.11	0.18	0.14
40	2,4-Dithiapentane	886	19.5	0.02	0.05	0.16	0.18	0.05	0.06
	<i>Furans</i>								
52	2,3-Dihydrofuran	1699	46.0	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
	<i>Phenol</i>								
45	Phenol	1000	23.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
	<i>Others</i>								
13	Chloroform	611	7.0	0.40	0.32	0.15	0.16	0.05	0.04
42	Styrene	895	19.7	0.82	0.67	0.64	0.52	0.47	0.22
50	Styrene oxide	1037	24.5	0.08	0.09	0.15	0.21	0.43	0.37

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

Table 5. Major volatile compounds of Alaska pollack stored at 20°C

Peak No.	Compounds	RT ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	12	24	36	48
<i>Aldehydes</i>								
1	Acetaldehyde	<600	3.2	0.41	0.77	1.26	2.44	3.14
9	Isobutanal	<600	5.2	0.20	0.42	0.57	0.89	2.22
17	2-Methyl butanal	646	8.6	1.10	1.56	2.05	2.76	4.36
18	3-Methyl butanal	657	9.2	0.21	0.84	1.99	3.05	7.02
47	2-Hydroxy benzaldehyde	1060	24.8	0.90	1.12	0.81	0.52	0.17
49	Nonanal	1107	27.0	0.51	0.31	0.18	0.12	0.16
51	Decanal	1201	32.4	0.82	0.48	0.45	0.20	0.06
<i>Ketones</i>								
5	Acetone	<600	4.1	2.11	2.08	1.54	1.03	0.42
19	2,3-Pentadione	691	11.1	0.10	0.60	1.43	2.17	3.02
20	2-Pentanone	693	11.2	0.20	0.49	1.02	1.88	2.20
22	3-Pentanone	697	11.6	0.0	0.16	0.16	0.19	0.18
48	Acetophenone	1066	25.7	0.63	0.25	0.16	0.07	0.20
<i>Esters</i>								
14	Acetic acid ethyl ester	625	7.4	0.06	0.11	0.13	0.22	0.31
21	Ethanethioic acid S-methyl ester	695	11.5	0.00	0.26	0.18	0.65	1.23
23	Isobutyl isopentanoic acid ester	700	11.9	0.20	1.02	1.62	1.44	2.41
31	2-Methyl-propanoic acid ethyl ester	775	15.1	0.00	0.23	0.65	0.71	0.78
36	Butanethioic acid S-methyl ester	857	18.3	0.03	0.04	0.15	0.47	0.61
37	3-Methyl-Butanoic acid ethyl ester	860	18.6	0.00	0.07	0.15	0.22	0.44
41	Pentanethioic acid S-propyl ester	937	21.1	0.00	0.14	0.05	0.20	1.40
<i>Alcohols</i>								
2	Methanol	<600	3.3	2.10	1.66	1.25	0.81	0.48
4	Ethanol	<600	3.9	4.50	6.76	11.4	13.9	16.4
11	Propanol	<600	5.8	0.00	0.83	1.05	2.56	3.29
16	2-methyl-1-Propanol	643	8.5	0.20	0.26	0.33	0.48	0.53
33	2-(Methylthio)ethanol	794	16.2	0.00	0.45	0.25	0.34	0.67
<i>Sulfur-containing groups</i>								
1	Methyl mercaptan	<600	3.4	0.01	0.42	2.09	4.11	5.17
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	1.90	5.88	11.2	17.9	29.0
8	Carbon bisulfide	<600	4.8	0.80	1.07	1.14	1.89	2.24
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.06	0.19	4.85	8.17	10.7
44	Dimethyl trisulfide	971	22.1	0.00	0.26	0.71	1.90	3.88

Table 5. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	12	24	36	48
<i>Amines</i>								
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	10.4	15.6	27.6	27.1
34	2,4,4-Trimethyl-2-pentanamine	797	16.4	0.00	0.06	0.15	0.11	0.15
<i>Acids</i>								
28	Propanoic acid	754	14.2	0.19	0.07	0.05	0.07	0.17
35	2-Methyl propanoic acid,	801	16.6	0.00	0.05	0.02	0.03	0.10
39	3-Methyl butanoic acid	891	19.2	1.20	1.25	1.08	0.84	0.08
<i>Hydrocarbon</i>								
12	Hexane	600	6.5	55.7	41.0	16.6	12.9	13.8
15	Methyl cyclopentane	626	7.7	0.50	0.32	0.15	1.02	0.20
30	Toluene	771	15.0	0.80	0.71	0.54	0.24	0.15
38	Ethyl benzene	865	18.7	0.09	0.10	0.07	0.05	0.04
40	2,4-Dithiapentane	886	19.5	0.02	0.10	0.12	0.09	0.08
<i>Furans</i>								
52	2,3-Dihydrofuran	1699	46.0	0.00	0.01	0.02	0.04	0.03
<i>Phenol</i>								
45	Phenol	1000	23.0	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01
<i>Others</i>								
13	Chloroform	611	7.0	0.4	0.8	0.11	0.15	0.12
42	Styrene	895	19.7	0.82	0.66	0.34	0.17	0.06
50	Styrene oxide	1037	24.5	0.08	0.05	0.01	0.01	0.00

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

2.2. 고등어의 휘발성 향기성분

고등어에서는 60여개의 휘발성 성분이 동정되었으며 7개의 aldehydes, 7개의 ketones, 6개의 esters, 7개의 alcohols, 3개의 acids, 함 황 화합물 5종 및 amine류 1종으로 나타났으며, 결과는 Fig. 5와 같고, 5℃ 10℃ 15℃ 20℃의 저장 온도별로 각각의 물질의 변화를 Table 6, 7, 8, 9에 관능기별로 분류하여 각각의 물질의 변화는 peak area%로 나타내었다. 먼저 VBN을 통하여 확인된 시료의 초기부패시점을 기준으로 5℃에서는 0에서부터 120시간까지 24시간 간격으로 측정하였고 10℃에서는 0~96시간까지 24시간 간격으로 측정하였으며 15℃에서는 0~60시간까지 12시간 간격, 20℃에서도 0~48시간까지 12시간 간격으로 측정하였다.

먼저 5℃에서는 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 3.0%, 0.88%, 5.52%, 3.0%로 시간-온도 이력 하에서 빠르게 증가하는 경향을 볼 수 있었고 ketone류 중에서 2,3-pentadione은 4.36%, 알콜류 중에서 ethanol 30.5%, 황함유 화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등이 각각 1.14%, 3.77%, 4.40%, 5.83%, 1.75%로 점차 증가하는 경향을 보였으며 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 4.32%로 120시간째에 이르기까지 그 양이 증가하였다. 10℃에서는 0~96시간에 이르기까지 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 2.89%, 0.77%, 5.08%, 2.78%로 시간-온도 이력 하에서 빠르게 증가하는 경향을 볼 수 있었고 ketone류 중에서 2,3-pentadione은 4.51%로 증가, 알콜류 중에서 ethanol 35.4%로 가장 많은 양을 차지하며 증가함을 알 수 있었다. 황함유 화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등은 각각 2.04%, 3.86%, 4.51%, 5.61%, 2.0%로 명태에서보다는 현저히 낮은 수준이지만 시간-온도

이력하에서 점차 증가하는 경향을 보였으며 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 5.32%로 72시간째에 이르기까지 상당한 양이 증가하였다. 또한, 15℃에서 0~60시간에 이르기까지 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 4.09%, 3.57%, 6.48%, 4.01%로 증가하였고 ketone류 중에서 2,3-pentadione은 4.65%로 증가, 알콜류 중에서 ethanol 32.4%로 증가하였으며, 황함유 화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등이 각각 1.24%, 8.18%, 6.45%, 5.71%, 2.78%로 점차 증가하는 경향을 보였다. 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 5.86%로 60시간째에 이르기까지 점차 그 양이 증가하였다.

20℃에서는 0~48시간에 이르기까지 aldehyde류 중의 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal 등이 각각 3.04%, 1.02%, 4.98%, 2.99%로 증가하였고, ketone류 중에서 2,3-pentadione은 5.06%로 증가, 알콜류 중에서 ethanol 40.7%까지 증가하였으며 황함유 화합물 중 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등이 각각 1.42%, 5.98%, 6.20%, 5.23%, 2.02%로, 그리고 amine류 중에서 trimethylamine이 5.77%로 48시간째에 이르기까지 그 양이 증가하였다. 명태와 비교하여 특징적인 것은 고등어에서는 명태에서 보다 많은 alcohol과 hydrocarbon류가 분리되었다. Isobutanal과 2-butanone, 3-hydroxy-2-butanone, 3,3-dimethyl-1-phenyl-1-butanone 및 butanoic acid를 포함한 ester류 및 butanol, d-limonene 등이 검출되었다. 이외에 acetaldehyde, isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal, 2,3-pentadione, ethanol, butanol, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, trimethylamine이 고등어에서의 저장 중 이취발생과 직접적인 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

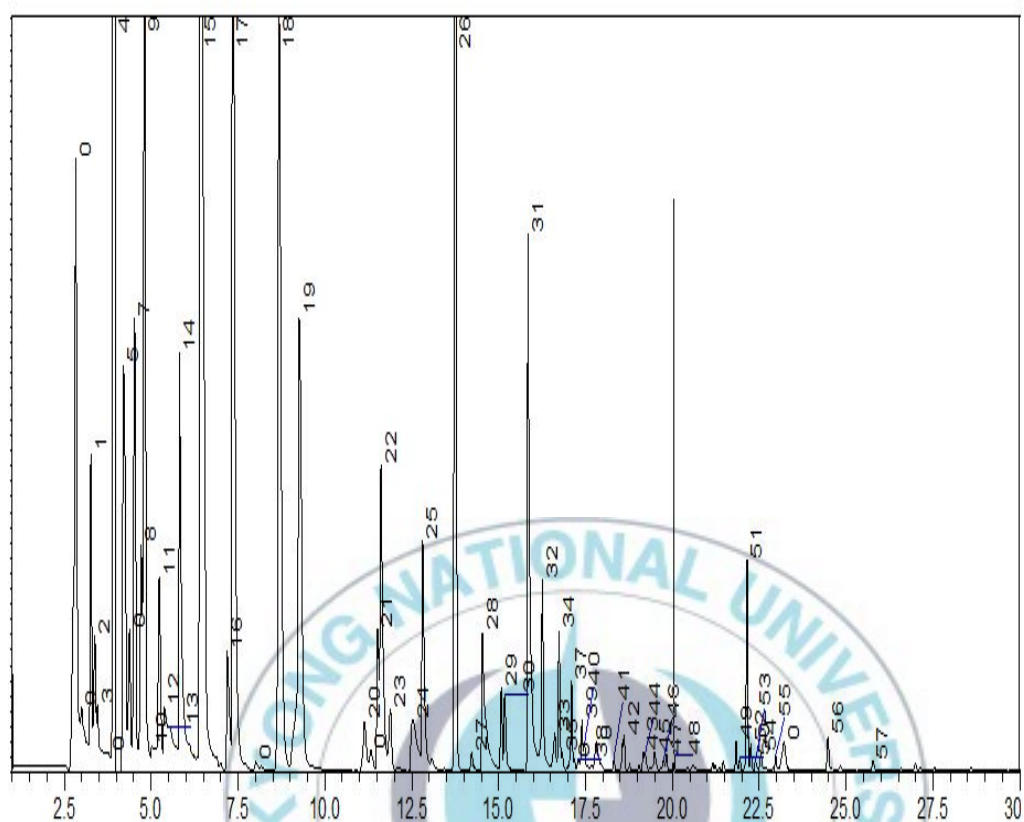


Fig. 5. Headspace volatile compounds identified from the stored mackerel.

Table 6. Major volatile compounds of Mackerel stored at 5°C

Peak No.	Compounds	RT ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)					
				0	24	48	72	96	120
Aldehydes									
1	Acetaldehyde	<600	3.2	1.25	1.57	2.30	2.61	2.80	3.00
9	Isobutanal	<600	5.2	0.13	0.21	0.53	0.69	0.79	0.88
17	2-methyl-1-Butanal	646	8.6	1.19	1.23	2.16	3.19	4.68	5.52
18	3-methyl-1-Butanal	657	9.2	0.26	0.79	0.91	1.03	1.72	3.00
34	Hexanal	794	16.2	4.13	2.96	1.82	1.06	0.48	0.63
49	Heptanal	893	19.8	0.19	0.12	0.08	0.02	0.15	0.04
57	Octanal	996	22.9	0.17	0.09	0.08	0.06	0.04	0.04
Ketones									
5	Acetone	<600	4.1	5.11	3.89	3.16	2.65	1.77	2.59
16	2-Butanone	603	6.4	48.9	42.0	31.2	32.4	18.9	16.1
21	2,3-Pentanedione	691	11.1	2.12	1.88	2.62	3.54	3.71	4.36
22	3-Pentanone	697	11.6	0.56	0.71	0.98	1.25	1.67	1.94
26	3-Hydroxy-2-Butanone	715	12.5	0.00	0.12	0.41	0.31	0.45	0.66
56	3-Decanone	978	22.5	0.22	0.17	0.08	0.09	0.04	0.05
59	3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanone	1066	25.7	0.05	0.07	0.01	0.05	0.01	0.03
Esters									
14	Aceticacid ethylester	625	7.4	0.00	0.19	2.56	4.12	6.70	7.31
31	2-Methyl-propanoicacid ethylester	775	15.1	0.51	0.32	0.41	0.26	0.19	0.29
36	Butanethioicacid S-methylester	875	18.3	0.04	0.15	0.26	0.18	0.11	0.03
37	3-Methylbutanoicacid ethylester	860	18.6	0.00	0.06	0.12	0.09	0.08	0.11
52	4-Methylpentanoicacid ethyl ester	960	21.9	0.12	0.19	0.12	0.08	0.10	0.04
54	Hexanethioicacid S-methyl ester	971	22.2	0.27	0.35	0.11	0.08	0.19	0.09
Alcohols									
2	Methanol	<600	3.3	1.02	1.00	0.71	0.55	0.57	0.49
4	Ethanol	<600	3.9	4.19	10.2	13.6	18.8	23.4	30.5
11	Propanol	<600	5.8	0.33	0.82	1.05	1.39	2.08	2.18
17	2-Butanol	626	7.1	0.00	0.20	0.34	0.61	0.75	0.70
23	1-Penten-3-ol	695	11.5	4.67	3.88	3.21	2.16	1.08	0.74
30	3-methyl-1-Butanol	761	14.5	0.03	0.09	1.07	0.08	0.19	1.07
40	2,3-Butanediol	817	17.2	0.00	0.02	0.06	0.11	0.07	0.04
Sulfur-containing groups									
1	Methyl marcaptane	<600	3.4	0.01	0.04	0.08	0.18	1.16	1.14
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	0.07	0.22	1.05	1.68	2.44	3.77
8	Carbonbisulfide	<600	4.8	0.50	1.12	2.25	3.16	4.26	4.40
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.00	1.27	2.56	3.75	4.59	5.83
44	Dimethyltrisulfide	971	22.1	0.20	0.18	0.29	0.68	1.73	1.75

Table 6. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)					
				0	24	48	72	96	120
	<i>Amine</i>								
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	0.80	1.58	2.64	3.37	4.32
	<i>Acids</i>								
28	Propanoic acid	954	14.2	0.13	0.12	0.09	0.11	0.07	0.06
42	Butanoic acid	827	17.4	0.09	1.14	1.09	0.71	0.21	0.08
47	2-Methyl-butanoic acid	885	19.4	0.02	0.12	0.17	0.09	0.11	0.12
	<i>Hydrocarbons</i>								
7	2-Methyl-1-butene	<600	4.5	2.07	2.18	1.77	1.19	1.00	1.14
9	Dichloromethane	<600	4.7	0.00	0.21	0.36	0.41	1.19	0.88
14	1-Pentene	<600	5.5	0.68	0.47	0.59	0.26	0.17	0.19
25	Heptane	703	11.8	1.09	0.78	0.69	0.44	0.27	0.36
31	Toluene	771	15.0	0.45	0.43	0.39	0.26	0.30	0.27
35	Octane	801	16.6	0.35	0.21	0.14	0.12	0.09	0.08
37	4-Octene	810	16.8	0.03	0.06	0.04	0.06	0.07	0.05
38	3,5-Octadiene	816	17.0	0.04	0.12	0.08	0.11	0.15	0.25
48	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	896	19.7	0.03	0.05	0.01	0.05	0.06	0.03
55	3,5,5-Trimethyl-2-hexene	976	22.3	0.21	0.17	0.12	0.09	0.05	0.03
60	Heptadecane	1501	41.3	0.16	0.23	0.19	0.17	0.09	0.04
	<i>Others</i>								
58	D-Limonene	1024	24.4	0.00	0.02	0.06	0.09	0.11	0.13

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

Table 7. Major volatile compounds of Mackerel stored at 10°C

Peak No.	Compounds	RT ⁽¹⁾	RT ⁽²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	24	48	72	96
Aldehydes								
1	Acetaldehyde	<600	3.2	1.25	1.61	1.99	2.34	2.89
9	Isobutanal	<600	5.2	0.13	0.22	0.34	0.64	0.77
17	2-methyl-1-Butanal	646	8.6	1.19	1.36	2.60	3.47	5.08
18	3-methyl-1-Butanal	657	9.2	0.26	0.75	1.09	1.89	2.78
34	Hexanal	794	16.2	4.13	3.31	2.25	1.58	0.96
49	Heptanal	893	19.8	0.19	0.21	0.23	0.18	0.14
57	Octanal	996	22.9	0.17	0.12	0.09	0.04	0.05
Ketones								
5	Acetone	<600	4.1	5.11	4.13	3.02	2.23	1.50
16	2-Butanone	603	6.4	48.9	40.0	31.1	20.4	16.7
21	2,3-Pentanedione	691	11.1	2.12	2.74	3.29	4.02	4.51
22	3-Pentanone	697	11.6	0.56	0.65	1.09	1.43	1.70
26	3-Hydroxy-2-Butanone	715	12.5	0.00	0.03	0.31	0.28	0.26
56	3-Decanone	978	22.5	0.22	0.18	0.07	0.09	0.05
59	3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanone	1066	25.7	0.05	0.07	0.12	0.13	0.03
Esters								
14	Aceticacid ethylester	625	7.4	0.00	1.34	2.74	5.21	7.04
31	2-Methyl-propanoicacid ethylester	775	15.1	0.51	0.33	0.27	0.19	0.09
36	Butanethioicacid S-methylester	875	18.3	0.04	0.06	0.11	0.08	0.05
37	3-Methylbutanoicacid ethylester	860	18.6	0.00	0.02	0.07	0.08	0.06
52	4-Methylpentanoicacid ethyl ester	960	21.9	0.12	0.20	0.14	0.17	0.10
54	Hexanethioicacid S-methyl ester	971	22.2	0.27	0.29	0.31	0.25	0.46
Alcohols								
2	Methanol	<600	3.3	1.02	0.88	0.49	0.55	0.39
4	Ethanol	<600	3.9	4.19	8.52	11.7	24.8	35.4
11	Propanol	<600	5.8	0.33	0.67	1.02	1.77	2.18
17	2-Butanol	626	7.1	0.00	0.20	0.32	0.58	0.64
23	1-Penten-3-ol	695	11.5	4.67	3.01	2.51	1.44	0.74
30	3-methyl-1-Butanol	761	14.5	0.03	0.24	0.62	0.35	0.97
40	2,3-Butanediol	817	17.2	0.00	0.08	0.11	0.03	0.04
Sulfur-containing groups								
1	Methyl marcaptane	<600	3.4	0.01	0.06	0.10	0.67	2.04
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	0.07	0.18	0.97	2.58	3.86
8	Carbonbisulfide	<600	4.8	0.50	0.90	1.74	3.88	4.51
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.00	1.09	2.96	4.48	5.61
44	Dimethyltrisulfide	971	22.1	0.20	0.29	0.55	1.21	2.00

Table 7. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	24	48	72	96
	<i>Amine</i>							
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	0.52	1.71	3.48	5.32
	<i>Acids</i>							
28	Propanoic acid	954	14.2	0.13	0.15	0.08	0.02	0.01
42	Butanoic acid	827	17.4	0.09	0.12	0.14	0.17	0.07
47	2-Methyl-butanoic acid	885	19.4	0.02	0.12	0.11	0.13	0.09
	<i>Hydrocarbons</i>							
7	2-Methyl-1-butene	<600	4.5	2.07	1.25	1.30	1.20	1.07
9	Dichloromethane	<600	4.7	0.00	0.02	0.36	0.68	0.79
14	1-Pentene	<600	5.5	0.68	0.72	0.62	0.51	0.39
25	Heptane	703	11.8	1.09	0.84	0.77	0.43	0.28
31	Toluene	771	15.0	0.45	0.33	0.26	0.14	0.08
35	Octane	801	16.6	0.35	0.29	0.15	0.12	0.10
37	4-Octene	810	16.8	0.03	0.05	0.17	0.22	0.07
38	3,5-Octadiene	816	17.0	0.04	0.11	0.25	0.18	0.21
48	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	896	19.7	0.03	0.15	0.09	0.11	0.13
55	3,5,5-Trimethyl-2-hexene	976	22.3	0.21	0.18	0.20	0.17	0.10
60	Heptadecane	1501	41.3	0.16	0.20	0.08	0.09	0.11
	<i>Others</i>							
58	D-Limonene	1024	24.4	0.00	0.06	0.22	0.57	0.82

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

Table 8. Major volatile compounds of Mackerel stored at 15°C

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)					
				0	12	24	36	48	60
<i>Aldehydes</i>									
1	Acetaldehyde	<600	3.2	1.25	2.03	2.56	3.07	3.66	4.09
9	Isobutanal	<600	5.2	0.13	0.78	1.66	2.14	2.93	3.57
17	2-methyl-1-Butanal	646	8.6	1.19	2.11	3.05	5.11	6.17	6.48
18	3-methyl-1-Butanal	657	9.2	0.26	0.84	1.52	1.69	3.47	4.01
34	Hexanal	794	16.2	4.13	2.51	2.61	1.77	1.28	1.08
49	Heptanal	893	19.8	0.19	0.12	0.08	0.12	0.07	0.14
57	Octanal	996	22.9	0.17	0.20	0.22	0.15	0.11	0.10
<i>Ketones</i>									
5	Acetone	<600	4.1	5.11	3.08	1.65	2.88	2.65	2.03
16	2-Butanone	603	6.4	48.9	41.2	36.1	28.4	15.1	17.5
21	2,3-Pentanedione	691	11.1	2.12	1.94	2.51	2.97	3.44	4.65
22	3-Pentanone	697	11.6	0.56	0.71	0.91	1.03	1.41	2.02
26	3-Hydroxy-2-Butanone	715	12.5	0.00	0.06	0.14	0.25	0.37	0.45
56	3-Decanone	978	22.5	0.22	0.21	0.09	0.15	0.17	0.16
59	3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanone	1066	25.7	0.05	0.07	0.15	0.24	0.19	0.17
<i>Esters</i>									
14	Aceticacid ethylester	625	7.4	0.00	0.55	1.69	3.47	5.47	6.69
31	2-Methyl-propanoicacid ethylester	775	15.1	0.51	1.25	1.82	2.04	1.89	2.45
36	Butanethioicacid S-methylester	875	18.3	0.04	0.08	0.10	0.15	1.08	1.15
37	3-Methylbutanoicacid ethylester	860	18.6	0.00	0.18	0.71	0.64	0.52	0.14
52	4-Methylpentanoicacid ethyl ester	960	21.9	0.12	0.26	0.18	0.21	0.05	0.05
54	Hexanethioicacid S-methyl ester	971	22.2	0.27	0.24	0.19	0.20	0.13	0.18
<i>Alcohols</i>									
2	Methanol	<600	3.3	1.02	0.77	0.80	0.62	0.50	0.52
4	Ethanol	<600	3.9	4.19	7.99	11.8	18.8	24.0	32.4
11	Propanol	<600	5.8	0.33	1.42	1.65	2.20	2.22	2.58
17	2-Butanol	626	7.1	0.00	0.21	0.17	0.60	0.72	0.91
23	1-Penten-3-ol	695	11.5	4.67	2.14	1.78	1.26	0.98	0.85
30	3-methyl-1-Butanol	761	14.5	0.03	0.44	0.85	0.80	1.22	1.12
40	2,3-Butanediol	817	17.2	0.00	0.11	0.21	0.05	0.09	0.07
<i>Sulfur-containing groups</i>									
1	Methyl marcaptane	<600	3.4	0.01	0.12	0.15	0.26	0.35	1.24
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	0.07	1.24	3.57	5.60	6.77	8.18
8	Carbonbisulfide	<600	4.8	0.50	1.52	2.80	4.21	6.01	6.45
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.00	1.08	2.56	3.44	4.77	5.71
44	Dimethyltrisulfide	971	22.1	0.20	0.55	0.71	1.99	2.41	2.78

Table 8. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)					
				0	12	24	36	48	60
	<i>Amine</i>								
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	1.77	2.95	3.77	5.04	5.86
	<i>Acids</i>								
28	Propanoic acid	954	14.2	0.13	0.10	0.07	0.05	0.05	0.09
42	Butanoic acid	827	17.4	0.09	0.12	0.24	0.17	0.16	0.12
47	2-Methyl-butanoic acid	885	19.4	0.02	0.05	0.18	0.16	0.09	0.08
	<i>Hydrocarbons</i>								
7	2-Methyl-1-butene	<600	4.5	2.07	1.65	0.95	0.55	0.47	0.27
9	Dichloromethane	<600	4.7	0.00	0.08	0.12	0.44	1.07	0.88
14	1-Pentene	<600	5.5	0.68	0.77	0.82	0.69	0.75	1.00
25	Heptane	703	11.8	1.09	0.78	0.99	0.47	0.25	0.18
31	Toluene	771	15.0	0.45	1.02	1.25	0.78	0.45	0.24
35	Octane	801	16.6	0.35	0.65	0.41	1.25	1.02	1.98
37	4-Octene	810	16.8	0.03	0.25	0.14	0.09	0.13	0.08
38	3,5-Octadiene	816	17.0	0.04	0.52	0.68	0.64	1.02	1.05
48	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	896	19.7	0.03	1.00	2.14	2.50	3.45	2.65
55	3,5,5-Trimethyl-2-hexene	976	22.3	0.21	0.51	0.12	0.35	0.67	2.03
60	Heptadecane	1501	41.3	0.16	0.17	0.21	0.22	0.18	0.24
	<i>Others</i>								
58	D-Limonene	1024	24.4	0.00	0.16	0.22	0.26	0.24	0.33

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

Table 9. Major volatile compounds of Mackerel stored at 20°C

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	12	24	36	48
<i>Aldehydes</i>								
1	Acetaldehyde	<600	3.2	1.25	1.53	2.11	2.66	3.04
9	Isobutanal	<600	5.2	0.13	0.30	0.46	0.86	1.02
17	2-methyl-1-Butanal	646	8.6	1.19	2.03	2.88	3.56	4.98
18	3-methyl-1-Butanal	657	9.2	0.26	0.57	1.07	2.11	2.99
34	Hexanal	794	16.2	4.13	3.50	1.24	0.82	0.63
49	Heptanal	893	19.8	0.19	0.11	0.08	0.05	0.05
57	Octanal	996	22.9	0.17	0.15	0.22	0.12	0.07
<i>Ketones</i>								
5	Acetone	<600	4.1	5.11	4.44	3.51	1.54	0.77
16	2-Butanone	603	6.4	48.9	38.3	18.7	16.0	16.8
21	2,3-Pentanedione	691	11.1	2.12	2.55	3.64	4.28	5.06
22	3-Pentanone	697	11.6	0.56	0.59	1.24	1.12	1.07
26	3-Hydroxy-2-Butanone	715	12.5	0.00	1.02	2.33	1.06	0.66
56	3-Decanone	978	22.5	0.22	0.24	0.88	1.69	1.15
59	3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanone	1066	25.7	0.05	0.16	0.12	0.08	0.03
<i>Esters</i>								
14	Aceticacid ethylester	625	7.4	0.00	0.05	2.52	5.44	7.15
31	2-Methyl-propanoicacid ethylester	775	15.1	0.51	0.44	0.59	0.27	0.19
36	Butanethioicacid S-methylester	875	18.3	0.04	0.06	0.24	0.35	0.43
37	3-Methylbutanoicacid ethylester	860	18.6	0.00	0.06	0.09	0.17	0.11
52	4-Methylpentanoicacid ethyl ester	960	21.9	0.12	0.15	0.25	0.14	0.12
54	Hexanethioicacid S-methyl ester	971	22.2	0.27	0.16	0.29	0.15	0.22
<i>Alcohols</i>								
2	Methanol	<600	3.3	1.02	0.74	0.52	0.25	0.15
4	Ethanol	<600	3.9	4.19	8.54	11.6	22.8	40.7
11	Propanol	<600	5.8	0.33	0.15	0.26	0.44	2.23
17	2-Butanol	626	7.1	0.00	0.80	1.19	1.25	1.60
23	1-Penten-3-ol	695	11.5	4.67	0.25	0.12	0.25	0.44
30	3-methyl-1-Butanol	761	14.5	0.03	0.15	0.71	0.90	1.07
40	2,3-Butanediol	817	17.2	0.00	0.02	1.05	1.02	1.06
<i>Sulfur-containing groups</i>								
1	Methyl marcaptane	<600	3.4	0.01	0.08	0.16	1.35	1.42
7	Dimethyl sulfide	<600	4.5	0.07	0.17	1.56	2.51	5.98
8	Carbonbisulfide	<600	4.8	0.50	1.52	2.65	5.09	6.20
27	Dimethyl disulfide	744	13.7	0.00	0.98	1.66	3.47	5.23
44	Dimethyltrisulfide	971	22.1	0.20	0.25	0.75	1.62	2.02

Table 9. (continued)

Peak No.	Compounds	RI ¹⁾	RT ²⁾	Storage time (Peak area %)				
				0	12	24	36	48
	<i>Amine</i>							
6	Trimethylamine	<600	4.3	0.00	1.77	2.95	3.77	5.04
	<i>Acids</i>							
28	Propanoic acid	954	14.2	0.13	0.22	0.25	0.19	0.05
42	Butanoic acid	827	17.4	0.09	0.15	0.25	0.07	0.10
47	2-Methyl-butanoic acid	885	19.4	0.02	0.05	0.08	1.09	1.16
	<i>Hydrocarbons</i>							
7	2-Methyl-1-butene	<600	4.5	2.07	1.55	1.25	1.03	1.24
9	Dichloromethane	<600	4.7	0.00	0.51	0.64	0.70	1.90
14	1-Pentene	<600	5.5	0.68	1.02	0.88	0.64	0.41
25	Heptane	703	11.8	1.09	0.94	0.75	0.61	0.50
31	Toluene	771	15.0	0.45	0.36	0.18	0.15	0.04
35	Octane	801	16.6	0.35	0.30	0.17	0.20	0.14
37	4-Octene	810	16.8	0.03	0.05	0.14	0.21	0.19
38	3,5-Octadiene	816	17.0	0.04	0.10	0.21	0.25	0.31
48	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	896	19.7	0.03	0.08	0.15	0.10	0.13
55	3,5,5-Trimethyl-2-hexene	976	22.3	0.21	0.16	0.13	0.70	0.10
60	Heptadecane	1501	41.3	0.16	0.14	0.10	0.09	0.06
	<i>Others</i>							
58	D-Limonene	1024	24.4	0.00	0.12	0.18	0.20	0.29

¹⁾ RI stands for retention index. ²⁾ RT is for retention time(min).

3. 휘발성 향기성분의 특성

명태에서 분리된 휘발성 성분 45가지 화합물 중에서 온도와 시간의 이력하에서 그 양이 점차 증가하여 생선의 이취발생에 영향을 준다고 판단되는 물질을 아래 Table 10에 나타내었다. 총 13가지 물질 중에서 aldehyde 4종 ketone 1종 ester 1종 alcohol 1종 황 함유화합물 5종 및 amine 1종으로 나타났으며, 이들은 가장 많은 양이 검출된 것은 trimethylamine과 같은 amine과 methyl mercaptan과 dimethyl sulfide 및 carbon disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 등의 황함유 화합물이었다.

Aldehyde류 중에서 가장 많은 양을 차지한 acetaldehyde 와 isobutanal 은 코를 찌르는 듯한 독특한 냄새를 발산하며, butanal은 꽃, 과일, 나뭇잎, 나무껍질의 정유성분으로 강한 특징적인 향기를 내고, 3-methyl butanal은 조리된 쇠고기의 휘발성 향기성분으로 알려져 있으며 역가가 0.2ppb로 매우 낮아 미량이지만 명태의 휘발성성분에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Ketone화합물 중에서 2,3-pentadione이 많이 검출 되었고 이는 cream이나 butter의 향기를 나타내는 것으로 알려져 있다. Alcohol류 중에서 다량 확인된 ethanol은 사과, 사과주스, 쇠고기 지방이나 그 추출액, 커피 등에서 동정되는 성분으로 알려져 있고 다량 분리되었다.

황을 함유한 화합물이 많이 발견되었는데 대부분이 sulfide류였다. Sulfide화합물 중 dimethyl sulfide는 sweet corn에서 중요한 향기성분으로 methionine의 분해에 의해 생성되는데 산화된 지질이 있을 때 methionine은 methionine sulfoxide로 쉽게 산화되어 dimethyl sulfide가 되고 매우 낮은 농도에서 onion, galic, cabbage 와 같은 향기가 나타난다.

Amine류 중에 대표적인 trimethylamine역시 생선타르의 비린향을 나타내는 주요물질로 잘 알려져 있다. 몇 가지 hydrocarbon류가 동정되었는데 그다지 많은 양이 분리되지는 않았고 hydrocarbon류 자체는 거의 향을 지니지 않고 있기 때문에 명태의 휘발성 향기성분에는 크게 기여를 하지 않을 것으로 생각된다.

고등어에서 분리된 휘발성 성분 60가지 화합물 중에서 온도와 시간의 이력하에서 그 양이 점차 증가하여 생선의 이취발생에 영향을 준다고 판단되는 물질을 아래 Table 11에 나타내었다. 총 17가지 물질 중에 aldehyde 4종 ketone 1종 ester 1종 alcohol 4종 황 함유화합물 5종 amine 1종 및 기타 1종으로 나타났으며, 명태의 휘발성 성분과 13가지 동일한 물질이 검출되었는데 이는 생선타르의 이취성분에는 동일한 물질이 작용할 것으로 판단되어진다.

고등어에서는 미량의 butanol과 D-limonene이 검출되었는데 이는 고등어에 특히 많은 고도불포화지방질의 포화로 인해 생성된 것으로 추정되며 특유한 향기를 가지는데 solvent와 fungent 향을 내는 것으로 알려져 있다. D-limonene의 경우는 고등어의 먹이인 플랑크톤에서 유래되어진 것으로 보이며 citrus나 mint 향을 내는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 동정된 주요 물질의 역가는 acetaldehyde 1.5ppb, isobutanol 0.3ppb, 2-methyl butanal 3ppb, 3-methyl butanal 0.2ppb, ketone류는 2,3-pentadione 8ppb, sulfide류는 dimethyl sulfide 3ppb, dimethyl disulfide 2ppb와 아민류는 trimethylamine 0.03ppb로 낮아서 미량이라도 천연물의 향기는 수십 또는 수백 개의 휘발성 성분들이 복합적으로 작용하여 발현한다고 알려져 있으므로 역가가 낮은 휘발성 성분이 복합적으로 작용하여 특징적인 차이를 나타낸다고 생각된다.

Table 10. Description of active odor compounds isolated from Alaska pollack

No	Compounds	RT ¹⁾	Molecular formular	Odorants
1	Acetaldehyde	3.2	CH ₃ CHO	Pungent, acescent
2	Isobutanal	5.2	C ₄ H ₈ O	Pungent, burnt acid
3	2-methyl butanal	8.6	C ₅ H ₁₀ O	Cocoa, almond
4	3-methyl butanal	9.2	C ₅ H ₁₀ O	Unripe, cheesy
5	2,3-Pentadione	11.1	C ₅ H ₈	Cream, butter
6	Acetic acid ethyl ester	7.4	C ₄ H ₈ O ₂	Pineapple
7	Ethanol	3.9	C ₂ H ₅ OH	Pungent, alcoholic
8	Methyl mercaptane	3.4	CH ₄ S	Sulfur, garlic
9	Dimethyl sulfide	4.5	CH ₃ 2S	Cabbage, sulfur
10	Carbonbisulfide	4.8	CS ₂	Sulfur
11	Dimethyl disulfide	13.7	C ₂ H ₆ S ₂	Onion, putrid
12	Dimethyl trisulfide	22.1	C ₃ H ₈ S ₃	Galic
13	Trimethylamine	4.3	C ₃ H ₉ N	Fish

¹⁾ RT is for retention time(min).

Table 11. Description of active odor compounds isolated from Mackerel.

No	Compounds	RT ¹⁾	Molecular formular	Odorants
1	Acetaldehyde	3.2	CH ₃ CHO	Pungent, acescent
2	Isobutanal	5.2	C ₄ H ₈ O	Pungent, green
3	2-Methyl butanal	8.6	C ₅ H ₁₀ O	Cocoa, almond
4	3-Methyl butanal	9.2	C ₅ H ₁₀ O	Unripe, cheesy
5	2,3-Pentadione	11.1	C ₅ H ₈	Onion
6	Acetic acid ethyl ester	7.4	C ₄ H ₈ O ₂	Pineapple
7	Ethanol	3.9	C ₂ H ₅ OH	Sweet
8	Propanol	5.8	C ₃ H ₆ O	Solvent, pungent
9	2-Butanol	7.1	C ₄ H ₁₀ O	Medicine, fruit
10	3-Methy-1-butanol	14.5	C ₅ H ₁₂ O	Malt
11	Methyl mercaptane	3.4	CH ₄ S	Sulfur, garlic
12	Dimethyl sulfide	4.5	CH ₃ 2S	Cabbage, sulfur
13	Carbonbisulfide	4.8	CS ₂	Sulfur
14	Dimethyl disulfide	13.7	C ₂ H ₆ S ₂	Onion, putrid
15	Dimethyl trisulfide	22.1	C ₃ H ₈ S ₃	Sulfur, fish, galic
16	Trimethylamine	4.3	C ₃ H ₉ N	Fish
17	Limonene	24.4	C ₁₀ H ₁₆	Citrus, mint

¹⁾ RT is for retention time(min).

4. 휘발성 향기성분의 관능기별 함량 비교

명태와 고등어의 관능기별 함량을 비교하기 위하여 5℃, 10℃, 15℃, 20℃ 별로 각각의 peak area%를 합산하여 백분율로 환산한 값을 아래 Table 12에 나타내었다.

먼저 명태에서의 aldehyde는 5℃에서 11.7%, 10℃에서 11.2%, 15℃에서 10.5%, 20℃에서 8.8로 비교적 많은 양이 분리되었으며 전체적으로는 감소하는 경향을 보였다. 고등어와 비교하였을 때 고등어에서도 비슷한 양상을 보였으며 동일한 양의 aldehyde가 검출되었음을 알 수 있었다.

Ketone의 경우 고등어에서는 평균 34.85%로 상당한 양이 검출 되었으며 명태에서는 평균 5.0%로 미량 검출 되었고 전체적으로는 aldehyde와 마찬가지로 감소하는 경향을 보였다. Ester류는 특징적인 경향은 없었으며 명태에서는 전체적으로 미량검출 되었고 고등어에서 상대적으로 많은 양이 검출 되었다.

Alcohol류 역시 ethanol 양의 증가로 인하여 명태에서 많은 양이 분리 되었고 고등어에서는 ethanol과 butanol의 증가로 인하여 명태보다 상대적으로 많은 양이 분리되었음을 알 수 있었다. 황함유 화합물은 명태 평균 21.2% 고등어 평균 8.6%로 비교적 많은 양이 분리되었으며 전체적으로 증가하는 경향을 보였다.

Amine 역시 명태에서는 평균 8.9% 고등어에서는 평균 2.6%로 차이가 나지만 명태에서의 2,4,4-trimethyl-2-pentanamine을 제외하고 trimethylamine만을 놓고 본다면 비슷한 양이 분리되었음을 추정할 수 있다. Acid류는 전체적으로 가장 적은 양이 분리되었는데 명태에서 평균 1.0%, 고등어에서 평균 0.5%였다. Hydrocarbon류는 명태에서 평균 26.3%, 고등어에서 평균 5.4%로 명태에서 상대적으로 많이 분리되었다.

Table 12. Comparison of relative concentration by functional groups

(Peak area %)

Compounds	Alaska pollack				Mackerel			
	5℃	10℃	15℃	20℃	5℃	10℃	15℃	20℃
Aldehydes	11.7	11.2	10.5	8.8	10.9	9.2	15.7	9.3
Ketones	5.1	5.9	4.9	4.4	44.3	39.4	28.6	27.1
Esters	1.7	2.7	6.5	3.2	5.1	4.1	5.7	3.4
Alcohols	9.4	15.2	15.6	14.1	16.8	22.0	22.1	21.4
Sulfur-containing groups	20	20.8	20.9	23.1	10.0	9.0	9.5	11.0
Amine	9.1	10.6	9.9	6.2	2.6	2.2	3.2	2.4
Acid	0.9	1.3	1.1	1.0	0.9	0.2	0.3	0.6
Hydrocarbon	17.9	25.9	29.2	32.5	4.8	4.1	8.0	4.9
Total	75.8	93.6	98.6	93.3	95.4	90.2	92.1	81.1

5. 휘발성 향기성분의 변화

5.1. 명태의 휘발성 향기성분 변화

다음은 명태에서의 주요 휘발성 성분 중 명태의 선도변화와 가장 관계가 있는 몇 가지 물질들을 선택하여 Fig. 6, 7과 8에 나타내었다. Aldehyde 중에서 acetaldehyde는 선도가 저하됨에 따라 5℃에서 0.4~1.8까지 10℃에서 0.4~2.0 그리고 15℃에서 0.4~2.3, 20℃에서 0.4~3.1까지 peak area % 기준 그 양이 점차 증가하는 경향을 볼 수 있었으며, 직선회귀식에서 R^2 값이 0.96~0.99범위였으며, isobutanol은 5℃에서 0.20~ 1.05%까지 10℃에서 0.20~1.52% 그리고 15℃에서 0.2~1.58%, 20℃에서 0.20~2.22%까지 상승하였고 R^2 값의 범위가 0.93~0.97로 저장기간에 따른 isobutanol의 함량변화가 직선관계를 유지하면서 증가하였다. Ethanol은 5℃에서 3.9~ 9.2%까지 10℃에서 3.9~11.4%, 15℃에서 3.9~11.5%, 20℃에서 3.9~16.4%까지 상승하였고, R^2 값의 범위는 0.88~0.98이었다.

Trimethylamine의 경우는 5℃에서 0.0~18.7%까지 10℃에서 20.9%그리고 15℃에서 19.4%, 20℃에서 27.1%까지 상승하였고, R^2 값의 범위는 0.93~0.97이었다. Dimethyl sulfide는 5℃에서 4.5~24.6%까지 10℃에서 4.5~32.4% 그리고 15℃에서 4.5~33.6%, 20℃에서 29.0%까지 상승하였고, R^2 값의 범위는 0.90~0.98이었다. Dimethyl disulfide는 5℃에서 0.06~7.02%까지 10℃에서 0.06~9.6% 그리고 15℃에서 0.06~12.1%, 20℃에서 10.7%로 상승하였고, R^2 값이 0.84~0.95로 나타내었다.

Activation energy(E_a)의 값은 acetaldehyde 60.4kJ/mol, isobutanol 149.2kJ/mol, ethanol 74.2kJ/mol, trimethylamine 47.7kJ/mol, dimethyl sulfide 57.6kJ/mol, dimethyl disulfide가 54.1kJ/mol로서 범위는 49~74kJ/mol이었으며, 저장온도와 기간에 따른 품질변화를 평가하고 예측하는 데 사용할 수 있는 지표성분이 됨을 확인하였고 Fig. 9, 10과 11에 나타내었다.

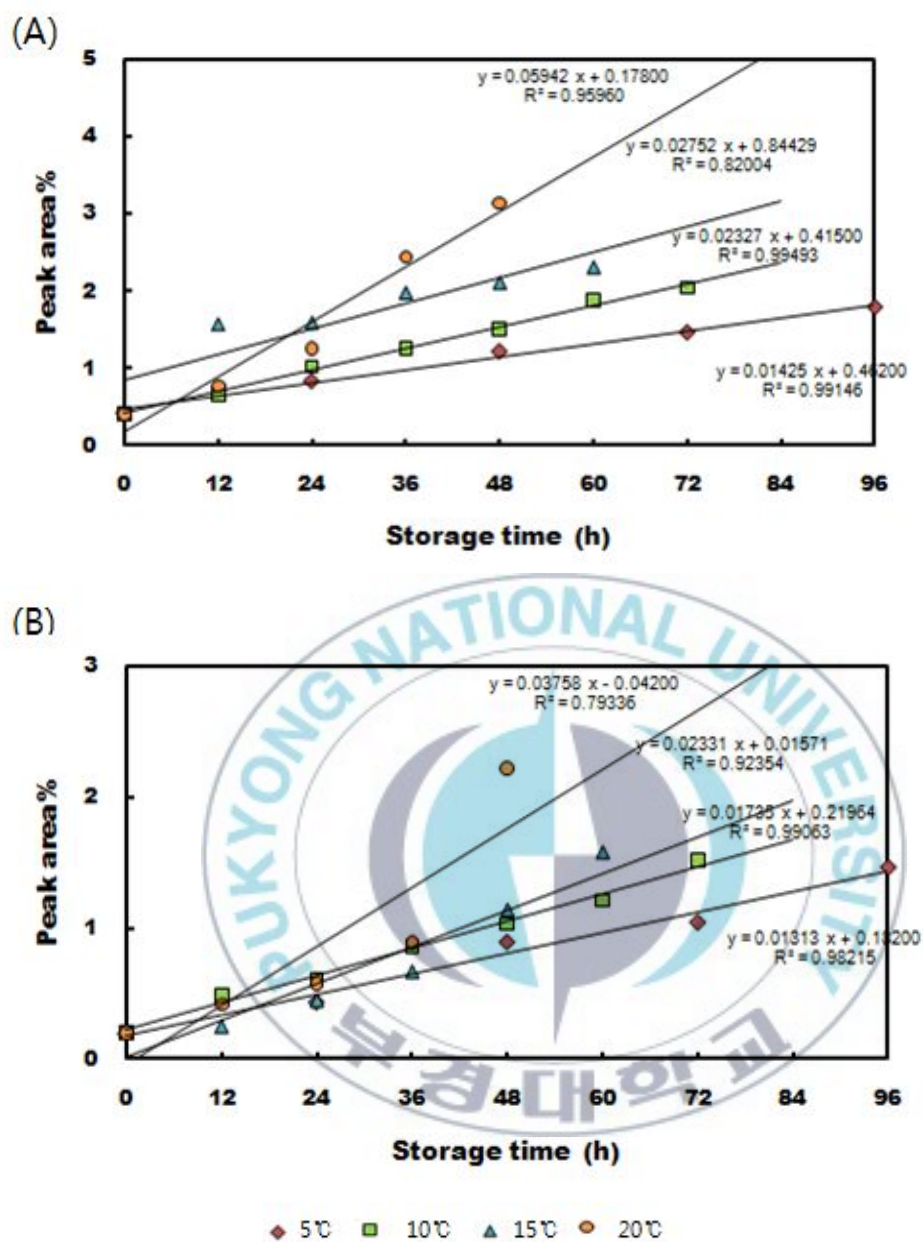


Fig. 6. Changes of peak areas of acetaldehyde (Fig. 6-A) and isobutanal (Fig. 6-B) during storage time of Alaska pollack.

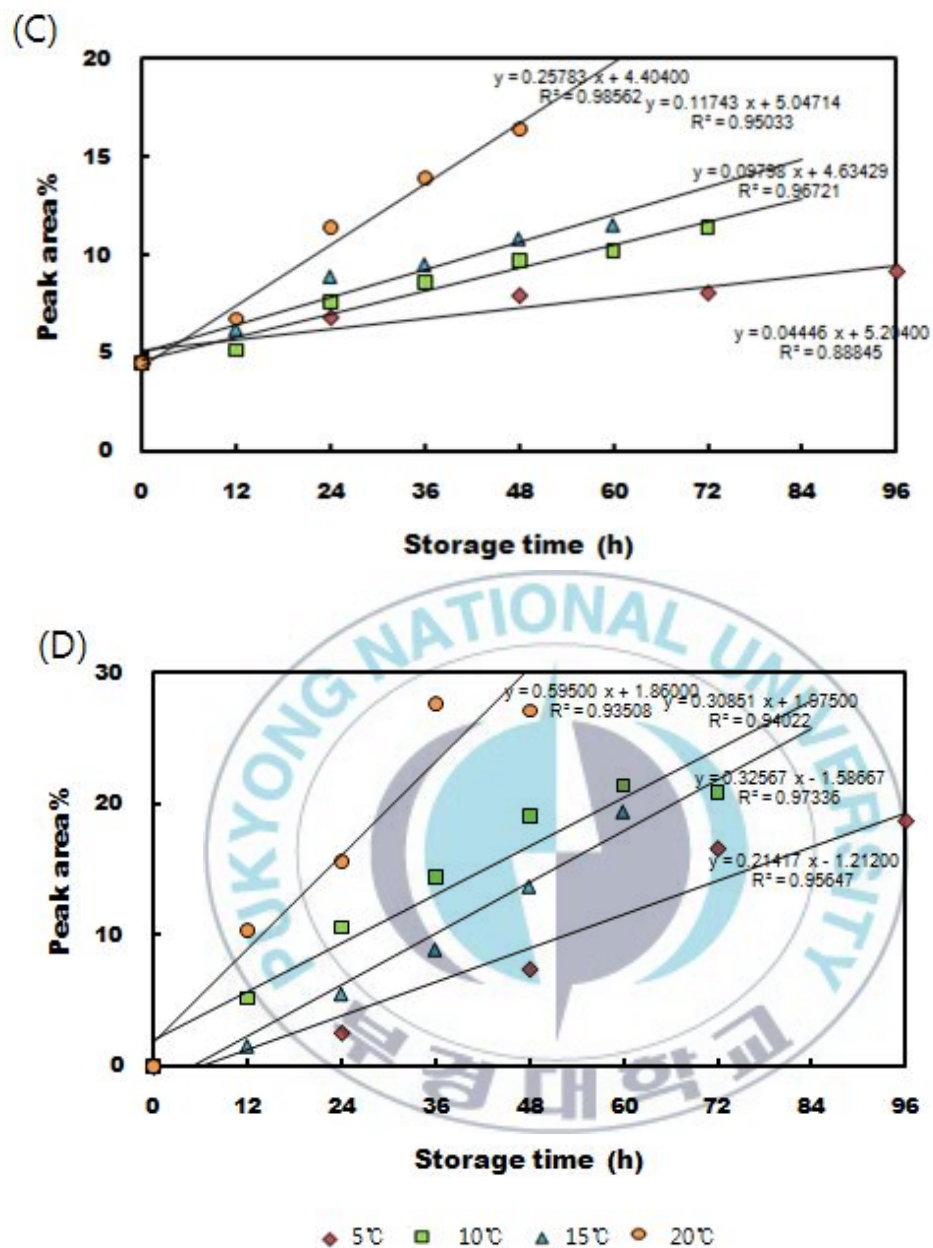


Fig. 7. Changes of peak areas of ethaol (Fig. 7-C) and trimethylamine (Fig. 7-D) during storage time of Alaska pollack.

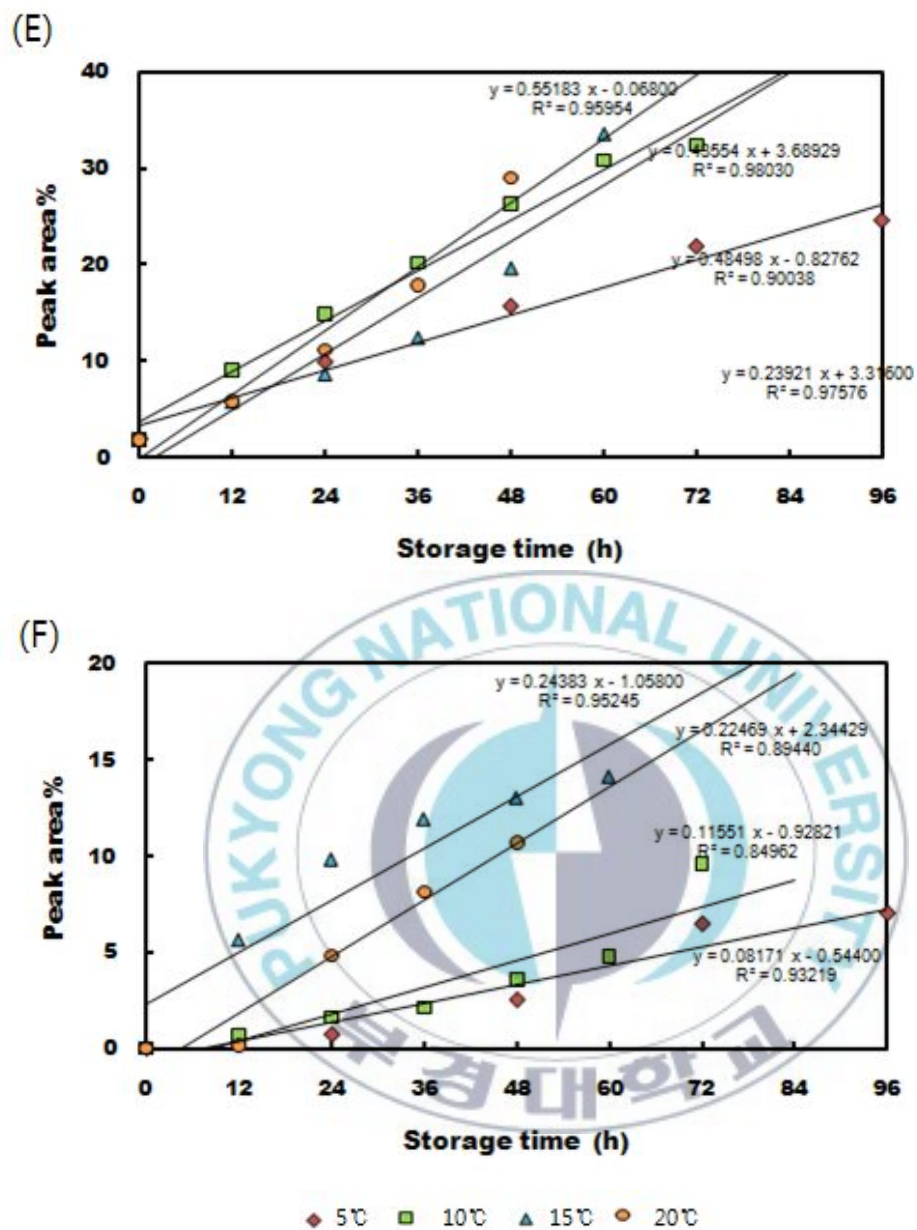


Fig. 8. Changes of peak areas of dimethyl sulfide (Fig. 8-E) and dimethyl disulfide (Fig. 8-F) during storage time of Alaska pollack.

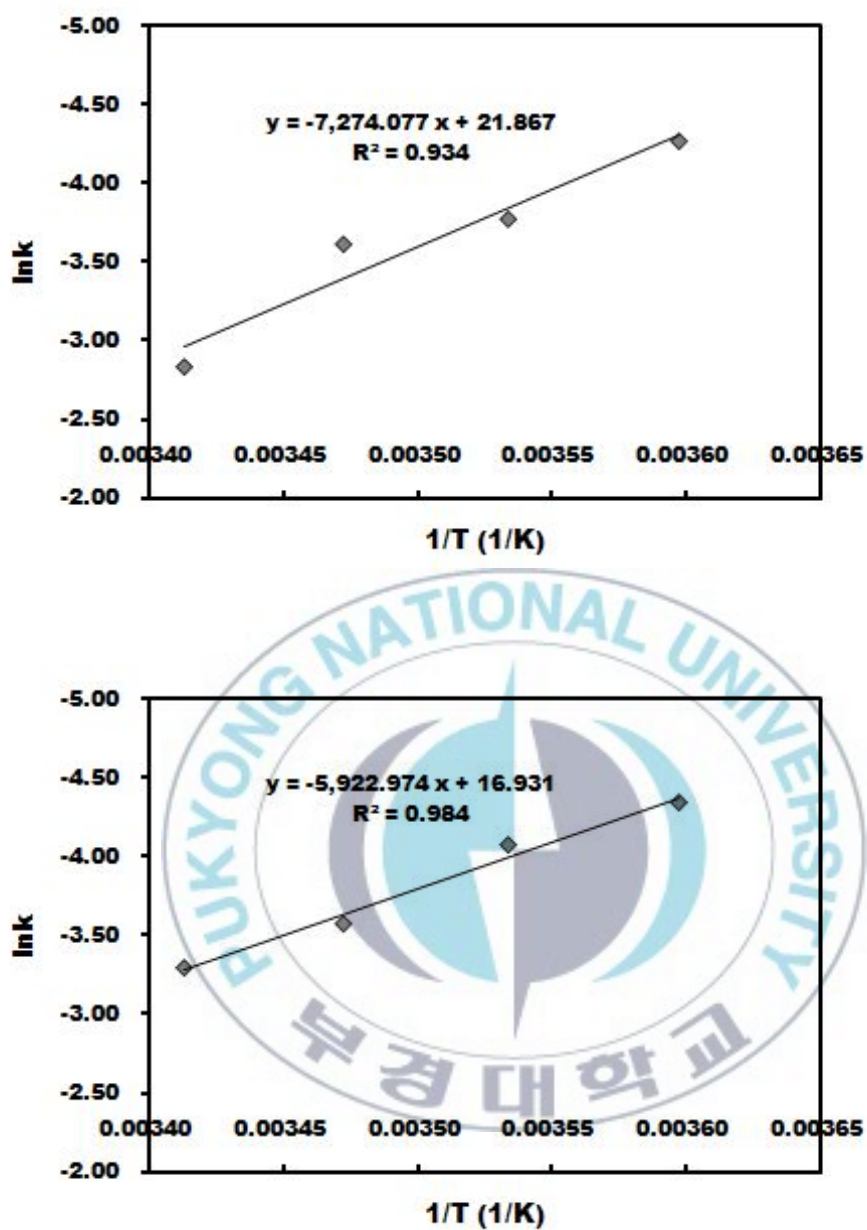


Fig. 9. Regression analysis for acetadehyde (above) and isobutanal (below) of Alaska pollack for calculating kinetic parameters from Arrhenius equation.

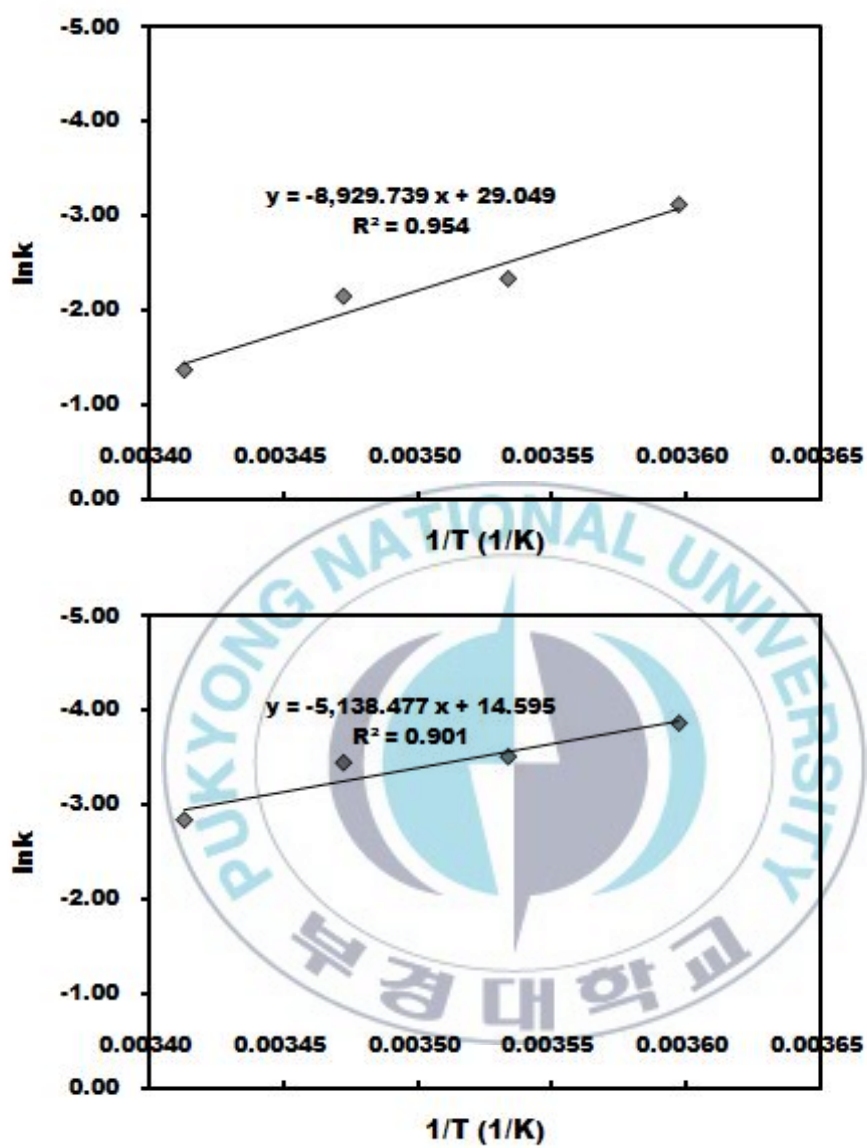


Fig. 10. Regression analysis for ethanol (above) and trimethylamine (below) of Alaska pollack for calculating kinetic parameters from Arrhenius equation.

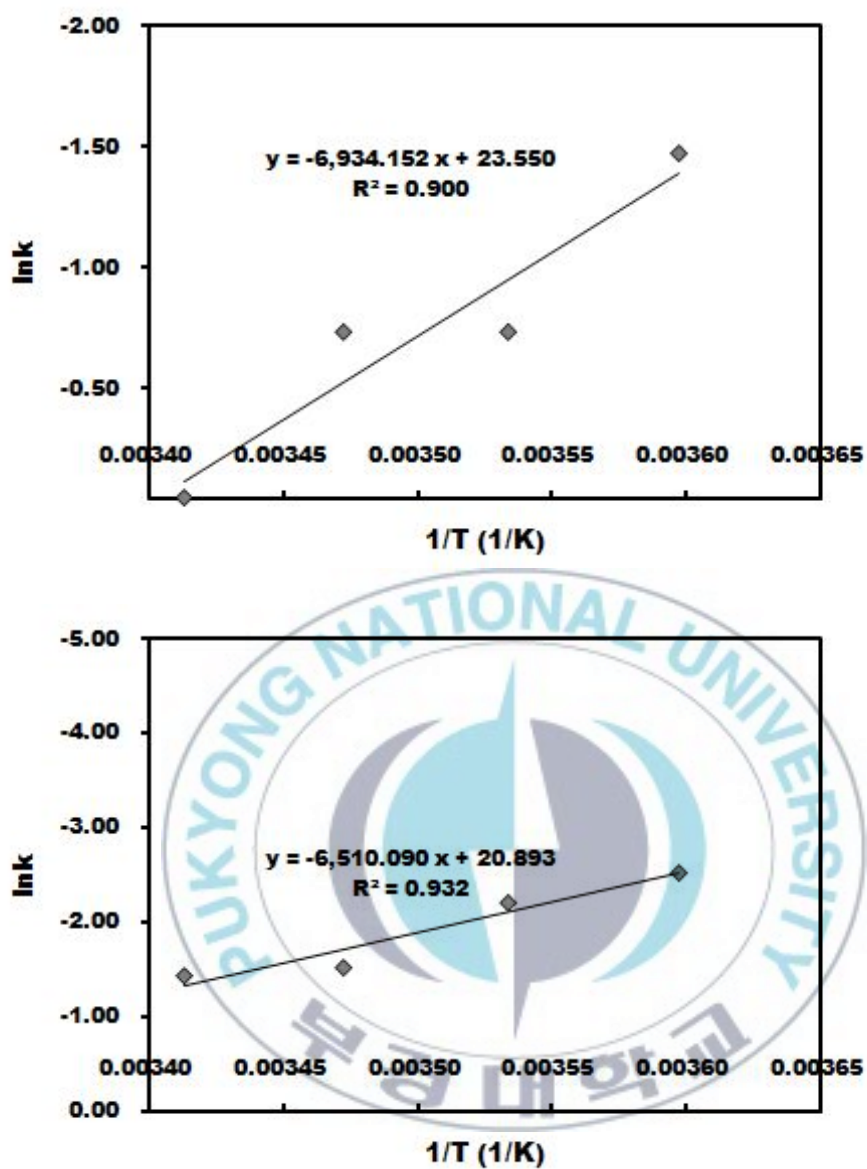


Fig. 11. Regression analysis for dimethyl sulfide (above) and dimethyl disulfide (below) of Alaska pollack for calculating kinetic parameters from Arrhenius equation.

5.2. 고등어의 휘발성 향기성분 변화

다음은 고등어에서의 주요 휘발성 성분 중 선도변화 및 이취발생과 관계가 있는 몇 가지 주요 물질들을 선택하여 각각의 물질들의 변화를 Fig. 12, 13과 14에 나타내었다. 먼저 acetaldehyde는 선도가 저하됨에 따라 5℃에서 1.25~3.0%까지 10℃에서 1.25~2.89% 그리고 15℃에서 1.25~4.09%, 20℃에서 1.25~3.04%까지 peak area% 기준 그 양이 점차 증가하는 경향을 볼 수 있었으며 직선회귀식에서 R^2 값의 범위는 0.96~0.99로 저장기간에 따른 acetaldehyde의 함량변화가 직선관계를 유지하면서 증가하였다. Isobutanal은 5℃에서 0.13~0.88%까지 10℃에서 0.13~0.77% 그리고 15℃에서 0.13~3.57%, 20℃에서 0.13~1.02%까지 상승하였고, R^2 의 범위는 0.95~0.99였다. Ethanol은 5℃에서 4.19~30.5%까지 10℃에서 4.19~35.4% 그리고 15℃에서 4.19~32.4%, 20℃에서 4.19~40.7%까지 상승하였으며, R^2 값이 0.88~0.99이었다. Trimethylamine은 5℃에서 0.0~4.32%까지 10℃에서 5.32% 그리고 15℃에서 5.86%, 20℃에서 5.0% 상승하였고 R^2 값이 0.95~0.99로 매우 유의적인 결과가 도출되었다. Dimethyl sulfide는 5℃에서 0.07~3.77%까지 10℃에서 0.07~3.86% 그리고 15℃에서 0.07~8.18%, 20℃에서 0.07~5.98%까지 상승하였으며, R^2 값의 범위는 0.85~0.98, dimethyl disulfide는 5℃에서 1.27~5.83%까지 10℃에서 1.27~5.61% 그리고 15℃에서 1.27~5.71%, 20℃에서 1.27~5.23%로 상승하였으며 R^2 값의 범위가 0.95~0.99로 함량변화가 직선관계를 유지하면서 증가하였다. 위의 데이터를 근거로 고등어에서는 activation energy (E_a)의 값이 ethanol 59.9kJ/mol, trimethylamine 56.5kJ/mol, dimethyl disulfide 96.2kJ/mol로서 56~96kJ/mol의 범위로 나타났고, 저장온도와 기간에 따른 품질변화를 평가하고 예측하는 데 사용할 수 있는 지표성분이 됨을 확인하였으며 결과는 Fig. 15와 16에 나타내었다.

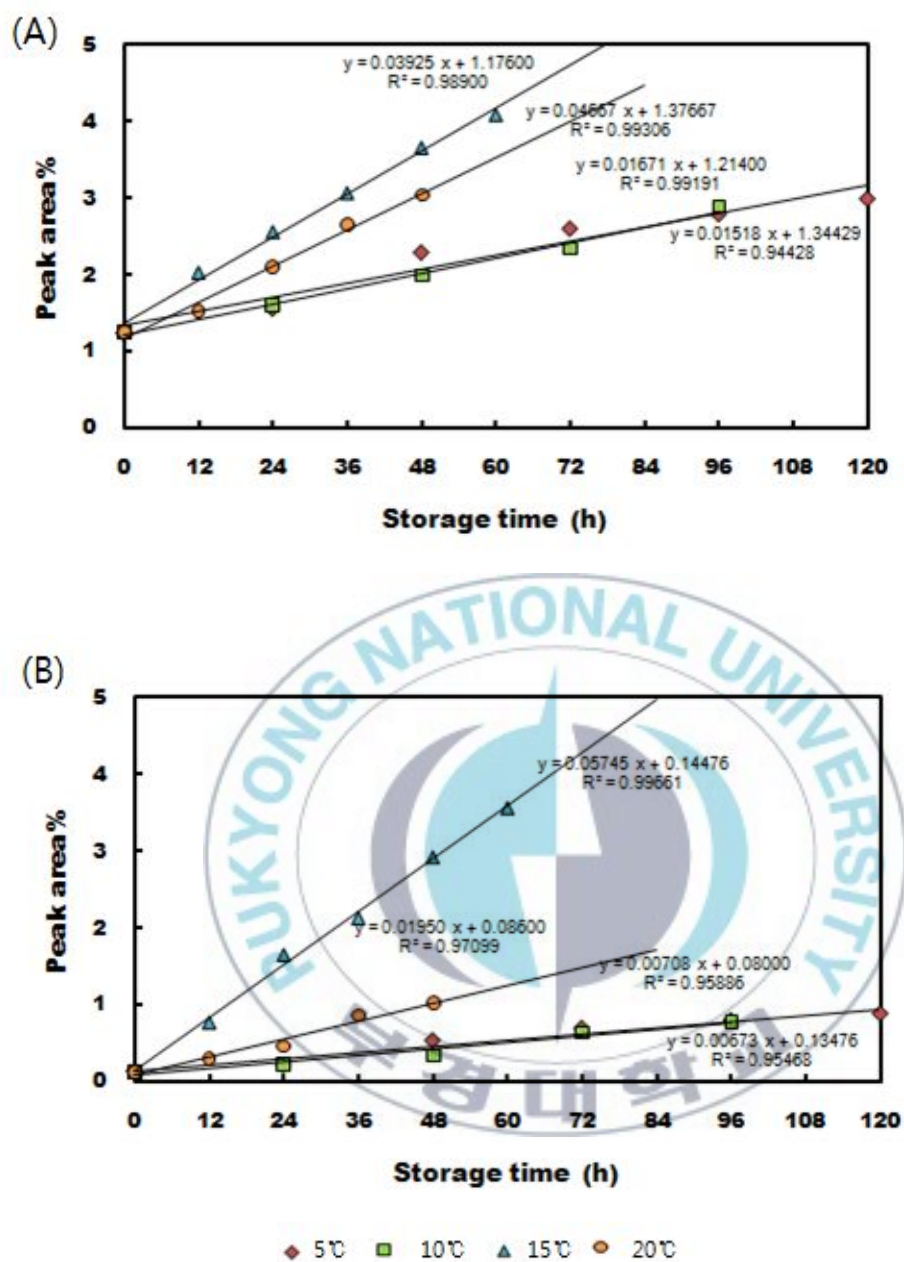


Fig. 12. Changes of peak areas of acetaldehyde (Fig. 12-A) and isobutanol (Fig. 12-B) during storage time of Mackerel.

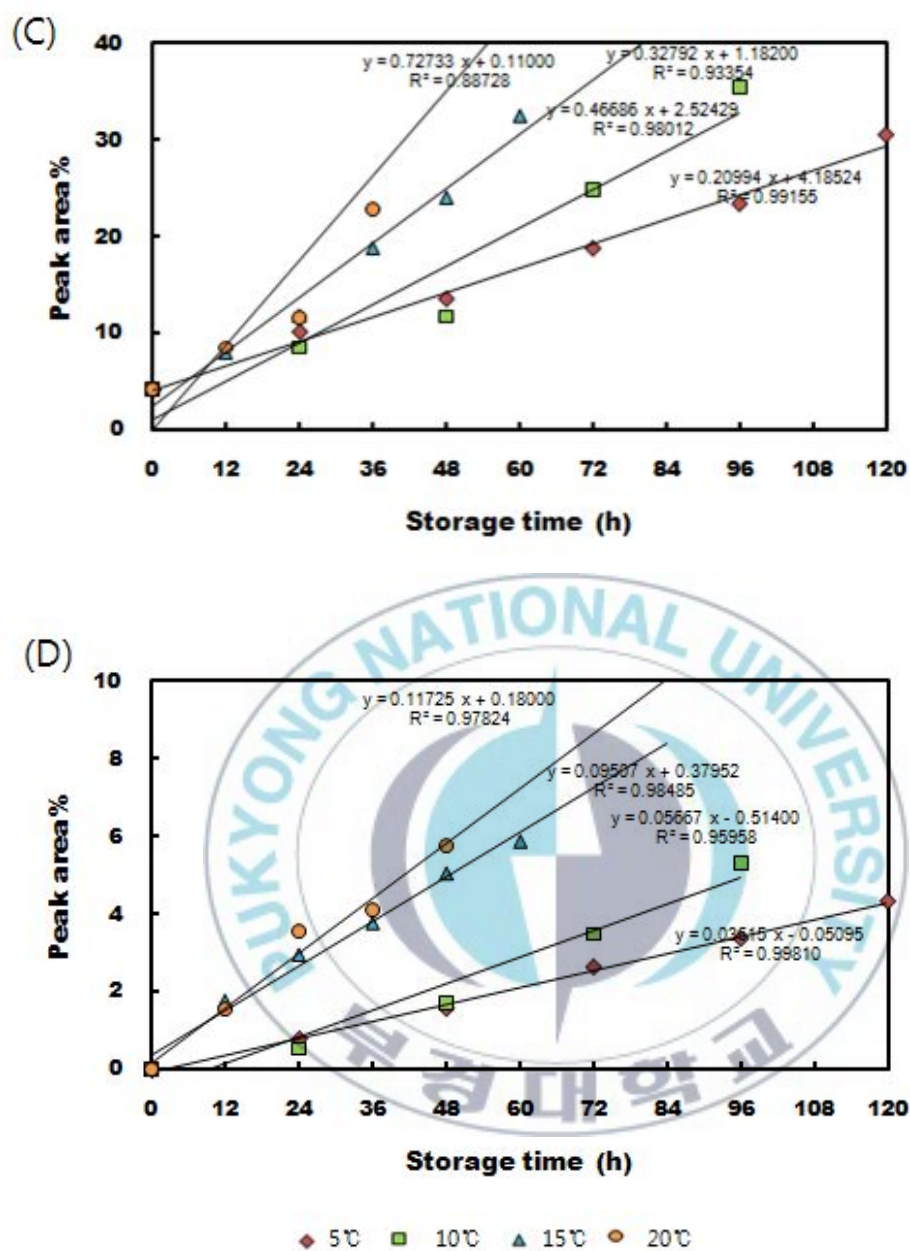


Fig. 13. Changes of peak areas of ethanol (Fig. 13-C) and trimethylamine (Fig. 13-D) during storage time of Mackerel.

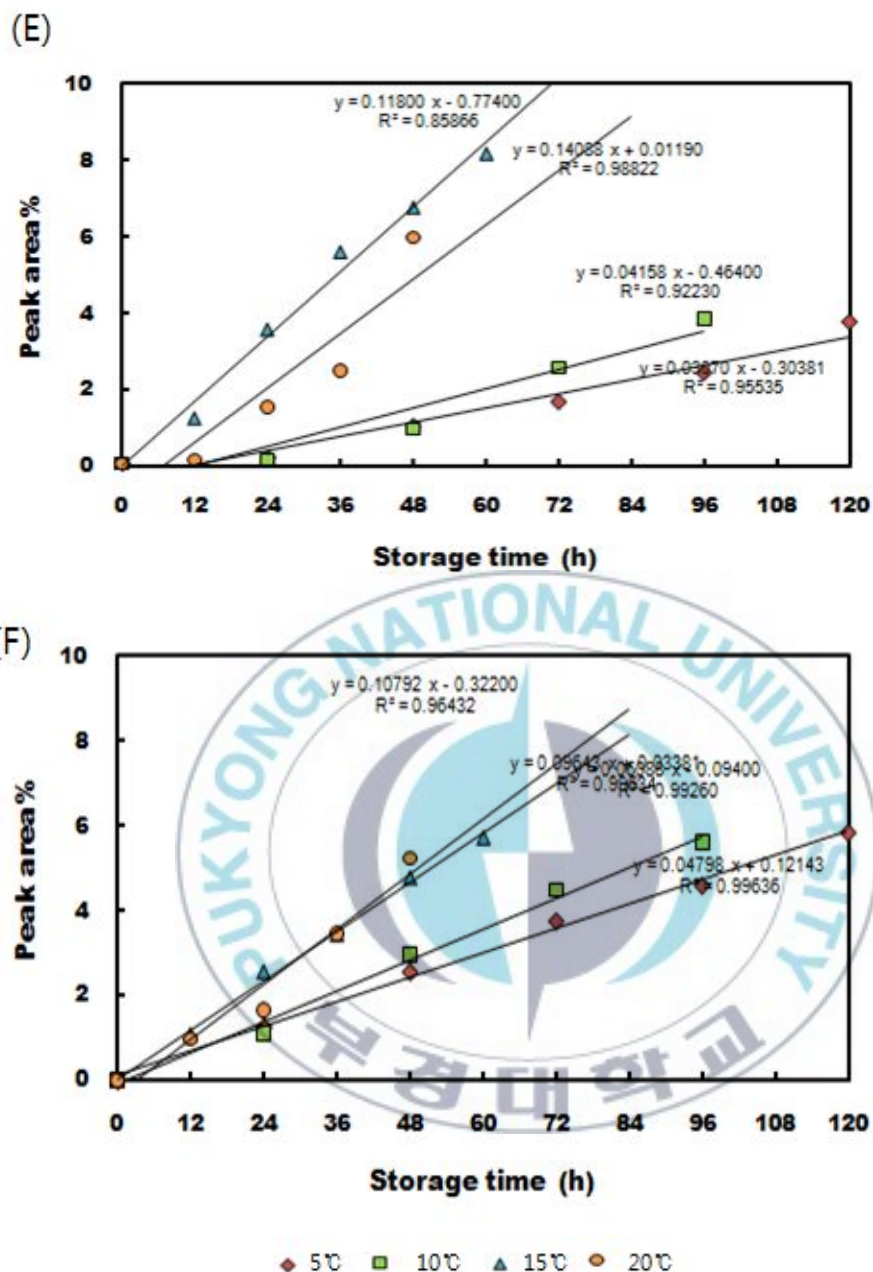


Fig. 14. Changes of peak areas of dimethyl sulfide (Fig. 14-E) and dimethyl disulfide (Fig. 14-F) during storage time of Mackerel.

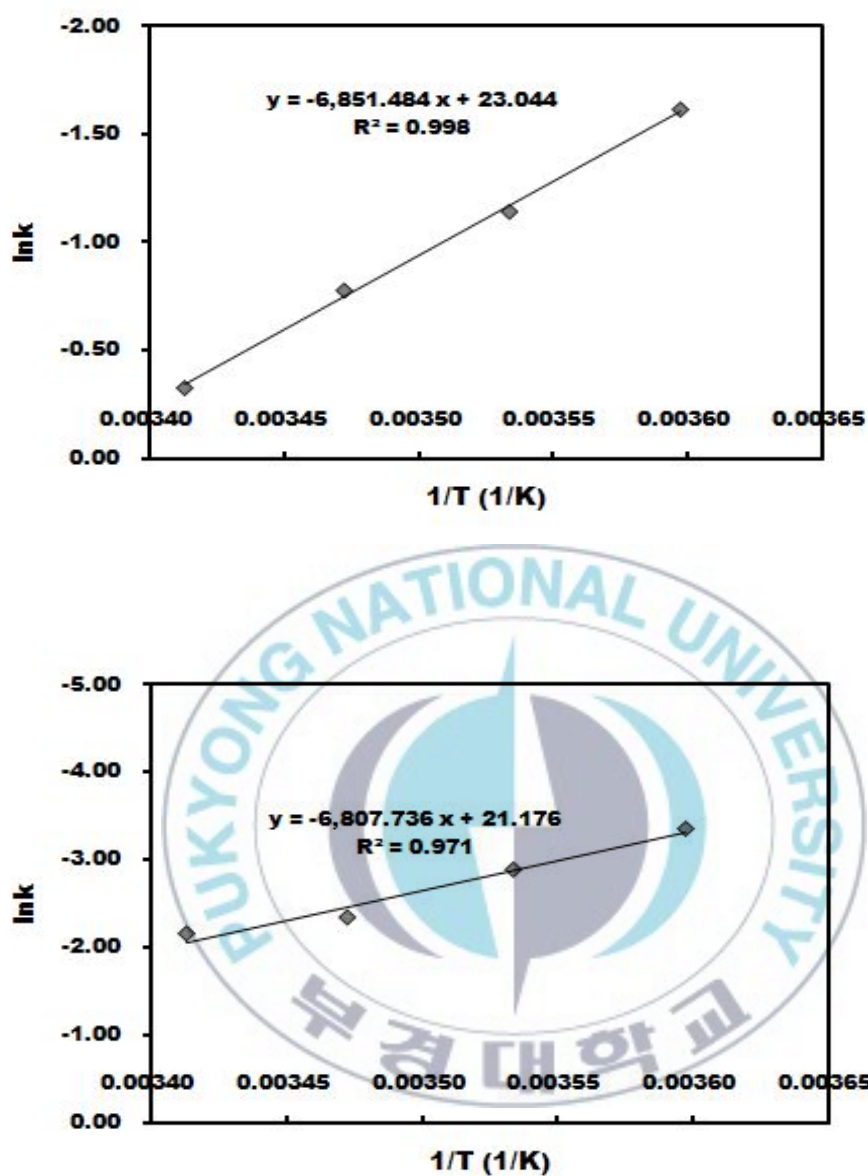


Fig. 15. Regression analysis for ethanol (above) and trimethylamine (below) of Mackerel for calculating kinetic parameters from Arrhenius equation.

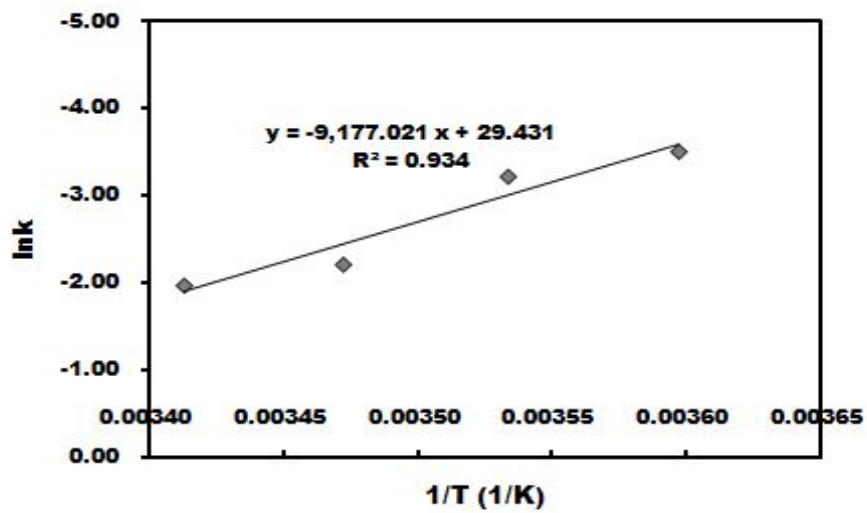
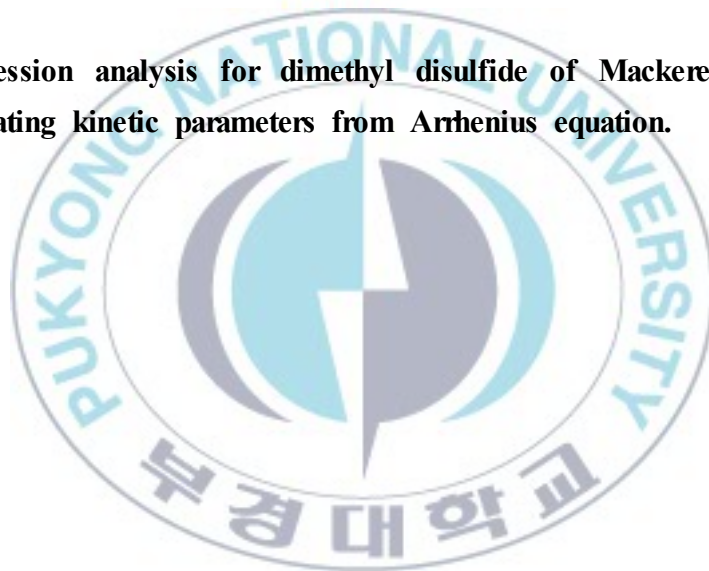


Fig. 16. Regression analysis for dimethyl disulfide of Mackerel for calculating kinetic parameters from Arrhenius equation.



IV. 요약

생선은 선도저하에 따라 생선의 표피에 부착된 부패세균의 증식 및 식품의 특성상 변질되기 쉬워 유통 중 선도관리가 매우 중요하다. 현재 생선의 유통과정에서 선도저하를 측정하는 방법은 미비하고 객관적인 판단이 어려운 실정이다. 생선의 품질변화 주요인으로는 온도와 시간이며 관능적 품질 판정요인으로는 비린내 즉, 이취가 상당부분을 차지한다.

본 연구에서는 이러한 생선의 저장유통 중의 품질변화에 따른 향기성분의 변화양상을 GC-MS를 이용하여 분석하여 이취발생 및 선도변화와 가장 관련 있는 물질을 알아보려고 하였으며, 실험재료로서 다확성 어종인 명태와 고등어를 선택하였고 5℃, 10℃, 15℃, 20℃에 저장하며 향기성분의 변화양상을 관찰하고 명태와 고등어는 흰 살 생선과 붉은 살 생선의 대표적 어종으로 이들 육의 성분함량 차이에 따른 품질변화의 양상을 비교 연구하고자 하였다.

Mass spectrum과 retention index 값을 참고하여 물질을 분석한 결과 동정된 휘발성 성분으로는 명태에서는 약 45종으로 7개의 aldehydes, 5개의 ketone, 7개의 ester, 5개의 alcohols, 5개의 acids, 함 황 화합물 5종 및 아민류 2종 및 기타 9종 등으로 나타났다. 고등어에서는 60개의 휘발성 성분이 동정되었으며 7개의 aldehydes, 7개의 ketones, 6개의 ester, 7개의 alcohols, 3개의 acids, 황함유 화합물 5종 및 아민류 1종 및 기타 으로 나타났다.

Acetaldehyde와 isobutanal, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal을 비롯한 알데하이드 성분과 ethanol과 butanol, propanol을 비롯한 알코올 그리고 2,3-pentadione과 같은 케톤류 및 methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon

disulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide와 같은 설파이드 류 그리고 trimethylamine과 같은 아민류는 그 역치가 낮고 따라서 이들은 악취나 냄새성분에 크게 관여하는데 명태와 고등어의 향기분석 결과 이러한 물질이 온도와 시간이 경과함에 따라 그 농도가 증가하면서 생선의 냄새성분에 관여하는 것을 알 수 있었다.

VBN과 비교하였을 때 일반적으로 고등어가 더 빨리 부패할 것으로 예상되었으나 명태보다 빠르다고 할 수 는 없었으며 시간이 지날수록 온도가 높아질수록 VBN값이 증가하는 동시에 생선특유의 불쾌한 냄새에 관여하는 휘발성 성분의 양도 늘어남을 알 수 있었고 최장 96시간에는 소비를 해야 함을 알 수 있었다.

위의 결과를 토대로 휘발성 향기성분과 비교해보았을 때 육의 구성성분 차이나 어종에 관계없이 두 어류의 휘발성 성분에 영향을 미치는 성분은 거의 같았고 변화하는 양상이 비슷하게 나타났다. 휘발성 성분의 변화양상을 직선회귀선으로 나타낸 결과 명태에서는 acetaldehyde와 isobutanol, ethanol, trimethyl amine 및 dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, 그리고 고등어에서는 ethanol과 trimethylamine 및 dimethyl disulfide가 R^2 값을 통하여 저장온도와 기간에 따른 품질변화를 평가하고 예측하는 데 사용할 수 있는 지표성분이 됨을 확인하였다.

이는 관능검사를 비롯한 다른 이화학적 비교분석 및 바이오센서의 개발에 이용될 수 있다고 판단되며, 특정한 온도에서 측정한 steady modelling뿐만 아니라 연속적인 온도변화 조건인 dynamic modelling을 추가적인 연구하여 통계프로그램을 이용한 수치해석 및 민감도 분석을 실시한다면 보다 정량적인 해석이 가능할 것이라고 판단된다.

V. 참고문헌

- Argaiz A, Pérez-Vega O and López-Malo A. 2005. Sensory detection of cooked flavor development during pasteurization of a guava beverage using R-index. J Food Sci 70, S149-S152.
- Barbuzzi G, Grimaldi F and del Nobile MA. 2009. Quality decay of fresh processed fish stored under refrigerated conditions. J Food Safe 29, 271-286.
- Byeon KE, An SR, Shim SD, Lee JY, Hong KW, Min SG and Lee SJ. 2009. Investigation on beef quality indicator of off-flavor development during storage. Korean J Food Sci Ani Resour 29, 325-333.
- Cha YJ, Jeong EJ, Kim H, Cho WJ and Nam GJ. 2004. Biological activity in traditional Alaska pollack *sikhae* during low temperature fermentation. Bio Factors 22, 319-321.
- Corradini MG and Peleg M. 2007. Shelf-life estimation from accelerated storage data. Trends in Food Sci Technol 18, 37-47.
- Fernández-Segovia I, Escriche I, Fuentes A and Serra JA. 2007. Microbial and sensory changes during refrigerated storage of desalted cod (*Gadus morhua*) preserved by combined methods. Inter J Food Microbiol 116, 64-72

- Giannakouroua MC, Kousoumanisb K, Nychasc GJE and Taoukis PS. 2005. Field evaluation of the application of time temperature intergrators for monitoring fish quality in the chill chain. Inter J Food Microbiol 102, 323-336.
- Gram L and Huss HH. 1996. Microbiological spoilage of fish and fish products. Inter J Food Microbiol 33, 121-137.
- Je JY, Park PJ, Kwon JY and Kim SK. 2004. A Novel angiotensin I converting enzyme inhibitory peptide from Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) frame protein hydrolysate. J Agric Food Chem 52, 7842-7845.
- Jin SK, Kim IS, Kim SJ, Jeong KJ, Choi YJ and Hur SJ. 2007. Effect of muscle type and washing times on physicochemical characteristics and qualities of surimi. J Food Eng 81, 618-623.
- Jo KS, Kim HK, Kang TS and Shin DS. 1988. Effect of packaging method on the storage stability of filleted Mackerel products. Korean J Food Sci Technol 20, 6-12.
- Kim IH and Park YH. 1984. Studies on the oxidative stabilities of mackerel lipids. Bull Korean Fish Soc 17, 313-320.
- Kang JH and Park YH. 1984. Effect of food additives on the histamine formation during processing and storage of mackerel.

- Bull Korean Fish Soc 17, 383-390.
- Lee JS, Joo DS, Kim JS, Cho SY and Lee EH. 1993. Processing of a good quality salted and semi-dried Mackerel by high osmotic pressureres in dehydration undercoldcondition. Korean J Food Sci Technol 25, 468-474.
- Mao IF, Tsai CJ, Shen SH, Lin TF, Chen WK and Chen ML. 2006. Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. Science of the Total Environment 370, 323-329.
- Morita K, Kubota K and Aishima T. 2003. Comparison of aroma characteristics of 16 fish species by sensory evaluation and gas chromatographic analysis. J Sci Food Agric 83, 289-297.
- Özogul F, Polat A and Özogul Y. 2004. The effects of modified atmosphere packaging and vacuum packaging on chemical, sensory and microbiological changes of sardines (*Sardina pilchardus*). Food Chem 85, 49-57.
- Park HJ and Lee SJ. 2008. Sensory detection of off-flavor development during pasteurization of Aloe vera gel using R-index. Food Eng Prog 12, 235-240.
- Park SJ and Kim KY, Kim SB, Yim MJ, Park BS, Kim YJ and Jeong YH. 2006. Fatty acid composition and mineral content of marketed mackerels. J East Asian Soc Dietary Life 16, 670-676.

- Robinson KM, Klein BP and Lee SY. 2004. Utilizing the R-index measure for threshold testing in model soy isoflavone solutions. *J Food Sci* 69, S1-S4.
- Scott EP and Heldman DR. 1990. Simulation of temperature dependent quality deterioration in frozen foods. *J Food Eng* 11, 43-65.
- Shewan JM. 1962. The bacteriology of fresh and spoiling fish and some related chemical changes. In: *Recent Advances in Food Science*. Hawthorn J and Leitch JM, eds. Butterworths, London, pp. 167-193.
- Shiku Y, Hamaguchi PY, Benjakul S, Visessanguan W and Tanaka M. 2004. Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska pollack. *Food Chem* 86, 493-499.
- Simeonidou S, Govaris A and Vareltzis K. 1998. Quality assessment of seven Mediterranean fish species during storage in ice. *Food Resear Inter* 30, 479-484.
- Shin SR, Hong JY, Nam HS, Huh SM and Kim KS. 2006. Chemical changes of salted mackerel by korean herbal extracts treatment and storage methods. *Korean J Food Preserv* 13, 18-23.
- Taoukis PS, Koutsoumanis K and Nychas GJE. 1999. Use of time-temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions. *Int J Food*

Microbio 53, 21-31.

Tsuzi S. 1978. Regarding Alaska pollack's phyletic group near the water of Hokkaido. Buksusi Monthly 35, 1-57.

Tsironi T, Gogou E, Velliou E and Taoukis PS. 2008. Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS (safty Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacumm packed chilled tuna. Inter J Food Microbio 128, 108-115.

Velazquez G, Miranda-luna P, López-echevarría G, Vázquez M, Antonio TJ and Ramírez JA. 2008. Effect of pacific whiting wash water proteins on alaska pollack surimi gels. J Text Stud 39, 296-308.

Weng WY, Hamaguchi PY, Osako K and Tanaka M. 2007. Effect of endogenous acid proteinases on the properties of edible films prepared from Alaska pollack surimi. Food Chem 105, 996-1002.

Woo KJ and K Endo. 1996. effects of salt and temperature on changes of adenosine triphosphate related compounds and free amino acid sin makerel muscle during storage. J. East Asian S oc. Dietary Li fe, 6, 93-103.

VI. 감사의 글

본 논문이 완성되기까지 지도하여 주시고 부족한 논문을 정성껏 다듬어 주신 이양봉 교수님께 먼저 깊은 감사를 드립니다. 본 연구가 이루어지기 까지 많은 조언과 격려를 해주신 김선봉 교수님께도 감사드립니다. 또한 석사 2년 과정 동안 평소 지도와 격려를 아끼지 않으신 식품공학과 조영제 교수님, 양지영 교수님, 안동현 교수님, 전병수 교수님, 김영목 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 무엇보다도 오늘이 있기까지 더우나 추우나 변함없이 옆에서 가장 많이 도움을 준 생화학실험실의 best staff 유홍석, 김호, 김민정, 박진용, 안수진, 이이슬, Makkhen Kheng, 신형섭, 정희예 후배님들께 감사드립니다. 또한 늘 후배들에게 격려를 아끼지 않으셨던 김명찬 박사님, 김경묘 박사님을 비롯하여 모든 실험실의 졸업생 선배님들께도 감사의 말씀을 드립니다.

이 외에도 실험을 하는 동안 시료구입을 위해 늘 바쁜 시간에도 시간을 내어주신 김대욱 선배님 그리고 저의 논문에 관심을 가져주시고 많은 조언을 해주신 서용수 박사님께도 감사의 말씀을 전하고 싶습니다.

끝까지 잘 할 수 있도록 용기를 주신 류은영 선생님, 김미숙 선생님, 김효진 선생님, 김돈수 선생님, 신윤길 교수님께 감사를 드립니다.

그리고 우리엄마 김영희씨, 아버지 이세운씨 감사합니다. 이모 김영미씨 감사합니다. 올동생 인애 보람이 찬영이 바쁘다고 놀러오지도 못하게 했는데 미안하고 사랑한다. 그리고 best partner 강대헌님께 감사를 드립니다. 그리고 강제수 아버지님, 윤경순 어머니님 감사합니다.

끝으로 너무나 사랑하고 보고 싶은 우리 할아버지 故김진권님께 이 작지만 소중한 결실을 드립니다.