단보

Headspace 법을 이용한 생굴 및 굴 자숙액의 감마선 조사에 의한 휘발성 냄새 성분 변화 분석

최종일, 김현주, 이주운*

Analysis of Volatile Flavor Compounds in Raw Oyster and Oyster Cooking Drips by Gamma Irradiation Using Headspace Method

Jong-il Choi, Hyun-Joo Kim, and Ju-Woon Lee*

접수: 2009년 5월 25일 / 게재승인: 2011년 4월 8일
© 2011 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

Abstract: This study was conducted to investigate the effects of gamma irradiation on the change of volatile flavor compounds of raw oyster and its cooking drips using headspace methods. Major volatile flavor compounds of the raw oyster were identified as methylthiomethane and 1,5-hexadiene. When the raw oyster was irradiated at the dose of 5 kGy, 1-pentane was newly detected. On the other hand, 9 compounds including N-methoxy-formaldehyde were identified as the major volatile compounds of cooking drips from oyster. Among them, N-methoxy-formaldehyde contents in cooking drip was decreased by the gamma irradiation. By the gamma irradiation above 30 kGy, new heterocyclic compounds was found in oyster cooking drips. Therefore, the amount of volatile flavor compounds in the raw oyster and cooking drips were changed by gamma irradiation, and these results could be potentially used in the seasoning industry.

Keywords: oyster, cooking drips, gamma irradiation, volatile flavor compounds, gas chromatography

1. 서론

굴은 연체동물 부족류 빈치목 굴과에 속하는 패류로서 우리

나라의 연간 굴 생산량은 각부 굴 기준으로 20만톤 내외에 이르고 있으며, 글리코겐 함량이 많고 맛이 좋아지는 11~3월에 주로 생굴로서 식용하고, 산란 직전인 4~6월에 수확한 굴은 통조림과 개채동결품 등의 가공원료로 이용된다 [1]. 그러나 이와 같은 제품의 제조 중에는 다량의 자숙액이 발생하는데 다양한 영양성분이 함유되어 있음에도 불구하고 별다른 활용 방안 없이 폐기되고 있다.

굴과 같은 수산물은 특유의 맛과 냄새를 지니고 있으며, 이들의 맛과 냄새는 대부분의 경우 기호적인 측면에서 환영 받아 왔으며 풍미성분은 오래 전부터 수산가공 이용에 있어서도 흥미를 끌고 있다. 이러한 수산물 내 풍미성분에 관한 연구로 새우, 게 등의 냄새 성분의 분석이 이루어졌으며 [2,3], 붉은 대게 자숙액을 조미 소스로 산업화하기 위하여 자숙액 내 냄새 성분을 평가한 연구 [4]가 발표된 바 있다. 그러나 굴 및 굴 자숙액의 경우 다양한 영양성분이 함유되어 있음에도 불구하고 조미 산업으로의 활용은 미진한 실정이며, 특히 가공 처리에 따른 성분 변화 연구는 부족한 실정이다.

감마선 조사는 식품의 영양적인 측면과 관능적 특성의 변화 없이 식품의 위생성 및 저장성을 증진하는데 있어 좋은 방법으로 알려져 있으며 그 이용이 세계적으로 확대되고 있다 [5,6]. 뿐만 아니라 천연 추출물에 감마선 조사를 적용하여 첨가제 등으로 사용하기에 적합하도록 색상을 개선하며 본래 가지고 있던 생리활성을 유지한다는 연구결과가 발표되었다 [7]. 최근에는 감마선 조사에 의해 문어 및 참치 자숙액의 생리활성을 개선하여 식품 및 의약산업에서의 이용 가능성을 제시한 바 있다 [8,9].

따라서 본 연구에서는 굴 및 굴 자숙액의 조미산업에서의 활용을 증대시키기위하기 위한 기초기반 연구로 굴 및 굴 자숙

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소
Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy
Research Institute, Jeongeup, 580-185, Republic of Korea
Tel: +82-63-570-3204, Fax: +82-63-570-3207
e-mail: sjwlee@kaeri.re.kr

액의 주요 냄새 성분을 headspace법을 이용하여 분석하고 감마선 조사에 의하여 각 시료의 냄새 성분 패턴 변화를 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 굴은 국내 (전라북도 정읍시, 한국)시판 중인 굴을 사용하여 구입 후 4℃에 보관하였으며, 3일 이내에 실험을 수행하였다. 굴 자숙액은 대일수산 (경상남도 거제, 한국)에서 구입하여 사용하였다. 준비한 시료는 실험 전까지 4℃에 보관하였다.

2.2. 감마선 조사

감마선 조사는 한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 (Jeongeup, Republic of Korea) 내 선원 11.1 PBq, ^{60}Co 감마선 조사시설 (point source AECL, IR-79, MDS Nordion International Co. Ltd., Ottawa, ON, Canada)을 이용하여 실온 ($14 \pm 1^\circ\text{C}$)에서 시간당 10 kGy의 선량율로 굴은 0, 1, 3, 5 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다. 굴 자숙액의 경우 자숙액 내 고유의 냄새가 감마선 조사에 의해 미치는 영향을 명확히 파악하기 위해 생굴에서 사용된 선량보다는 높은 0, 10, 30, 50 kGy의 흡수선량으로 실험하였다. 흡수선량 확인은 alanine dosimeter (5 mm, Bruker Instruments, Rheinstetten, Germany)를 사용하였다. Dosimetry 시스템은 국제원자력기구 (IAEA)의 규격에 준용하여 표준화한 후 사용하였으며, 총 흡수선량의 오차는 2% 이내였다.

2.3. 휘발성 냄새 성분의 추출

휘발성 냄새 성분을 추출하기 위하여 multi-purpose sampler와 purge & trap concentrator (Gerstel Inc. USA)를 사용하였다. 시료 5 g을 vial에 담은 후 40℃에서 250 rpm으로 5분간 농축하였다. 35℃로 승온된 syringe를 이용하여 시료의 headspace법으로 추출한 추출물 1 mL을 취하여 분석하였다.

2.4. 휘발성 냄새 성분의 분석

굴 및 굴 자숙액에서 추출한 냄새 성분은 GC-MSD를 이용하여 분석하였다. 분석기기는 Agilent사의 GC (Agilent GC 6890, Palo Alto, CA)에 연결된 MSD (Agilent MSD 5975B)를 사용하였다.

분석 컬럼으로 HP-5MS capillary ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, Hewlett-Packard, Wilmington, Delaware)를 사용하였고, 컬럼 온도는 40℃에서 5분간 유지하고 이어서 60℃까지 분당 5℃ 승온한 후 5분간 유지하였으며, 주입구의 온도는 150℃로 유지하였다. 운반기체는 헬륨가스 (0.5 mL/min)를 사용하였고 시료의 주입량은 1 mL이었으며 split mode (split ratio = 20 : 1)로 분석하였다.

2.5. 통계 분석

모든 실험은 3회 반복 실시하였으며, 얻어진 결과들은 SPSS

software [10]에서 프로그램된 general linear model procedure를 수행하고 유의적인 차이가 보일 때 평균값 간의 차이를 Duncan의 multiple range test법을 사용하여 평가하였다 ($p < 0.05$).

3. 결과 및 고찰

현재 향을 측정하기 위한 방법으로 관능검사, 전자코, GC-O 및 GC-MSD 분석법 등이 사용되고 있으나, 관능검사는 훈련이 잘 된 관능검사 패널 요원이 필요하고 기호도 차이, 표현 방법의 차이 등에 의해 재현성 있는 결과를 얻기 힘들다 [11]. 전자코는 일종의 화학적 센서를 내장한 것으로 시료의 휘발성 물질과 반응하여 특징적 반응을 나타내어 냄새 패턴을 보여주는 방법으로 향 성분의 정확한 동정은 알 수 없는 단점이 있다 [12]. 사람의 관능검사와 GC를 병행하여 실시하는 GC-O 방법의 경우, 실제적으로 어떤 성분이 그 물질의 지배적인 향인지는 알 수 없다 [13]. GC-MSD에 의한 분석법은 향에 관여하는 여러 성분의 종류와 농도를 밝힐 수 있는 물리적으로 의미 있는 절대값을 재현성 있게 얻을 수 있다 [14]. 시료 내 휘발성 성분을 추출하는 방법은 수증기 증류법, solid phase micro-extraction (SPME)법과 headspace 법이 있다 [15]. SPME법은 유기용매를 사용하지 않고 적은 양의 시료로도 간단하게 처리할 수 있어 headspace 법을 대신하여 많이 사용되고 있으나 headspace법에 비해 효율이 많이 떨어지는 것으로 보고되고 있다 [16]. 본 연구에서는 headspace GC-MSD를 이용하여 감마선 조사에 의한 생굴 및 굴 자숙액의 냄새 성분 변화를 알아보았다.

Table 1. Changes of volatile flavor compounds in raw oyster by gamma irradiation

Compounds	Relative contents (%)			
	0 kGy	1 kGy	3 kGy	5 kGy
Methylthiomethane	90.75 ^a	84.09 ^b	69.11 ^c	53.07 ^d
1-Pentane	- ^b	- ^b	- ^b	4.80 ^a
1,5-Hexadiene	9.25 ^d	15.91 ^c	30.89 ^b	42.13 ^a

^{a-d} Values with different letters within the same column differ significantly ($p < 0.05$).

Table 2. Changes of volatile flavor compounds in oyster cooking drips by gamma irradiation

Compounds	Relative contents (%)			
	0 kGy	10 kGy	30 kGy	50 kGy
Methylphosphine	- ^b	- ^b	1.13 ^a	1.79 ^a
2-Propen-1-amine	9.36 ^b	18.07 ^a	7.04 ^c	9.68 ^b
Propanal	25.45 ^c	26.87 ^b	23.83 ^d	32.17 ^a
N-Methoxy-formaldehyde	65.19 ^a	42.03 ^b	30.66 ^c	19.40 ^d
Dimethylhydrazine	- ^c	- ^c	4.81 ^b	6.23 ^a
2-Propenoic acid	- ^c	- ^c	3.74 ^b	11.34 ^a
1,3-Butadiene	- ^b	- ^b	3.03 ^a	3.38 ^a
2-Methyl-1-aziridine	- ^d	13.03 ^c	19.79 ^a	16.01 ^b
2-Norbornene	- ^b	- ^b	5.97 ^a	- ^b

^{a-d} Values with different letters within the same column differ significantly ($p < 0.05$).

Fig. 1. GC chromatograms of gamma irradiated raw oyster at various absorbed doses. (a) 0 kGy, (b) 1 kGy, (c) 3 kGy, (d) 5 kGy.

Fig. 2. GC chromatograms of gamma irradiated oyster cooking drips at various absorbed doses. (a) 0 kGy, (b) 10 kGy, (c) 30 kGy, (d) 50 kGy.

감마선 조사에 따른 생굴 및 굴 자숙액 냄새 성분의 기체 크로마토그램을 Fig. 1 및 2에 제시하였다. 생굴의 조사 선량은 미국에서 허용한 조사선량을 기준으로 1, 3, 5 kGy로 정하였으며, 자숙 과정 중에 생굴로부터 빠져나온 소량의 유용성분을 갖는 굴 자숙액의 경우는 낮은 성분 농도로 인하여 방사선 조사 영향을 확인하기 위하여 10, 30, 50 kGy로 설정하였다. 그 결과 굴 및 굴 자숙액 모두 조사선량이 증가함에 따라 피크의 변화를 관찰할 수 있었다. 이를 토대로 시료의 휘발성 냄새 성분을 GC-MS로써 동정한 결과를 Table 1 및 2에 나타내었다. 생굴의 경우 조사선량이 증가함에 따라 methylthiomethane 함량이 감소하였고, 1,5-hexadiene의 함량이 증가하였다. 또한 5 kGy로 조사하였을 때, 1-pentane이 생성되었다. 1 kGy의 선량으로 조사한 시료에서도 1-pentane의 retention time에 상응하는 피크는 관찰되었으나, 낮은 농도로 인하여 동정되지 않았다. 이 본 실험에서는 감마선 조사에 의해 패류와 같은 수산물의 급속한 신선도 저하로 인해 발생하는 aldehyde류의 휘발성 성분은 나타나지 않았다 [3]. 또한 굴 내에 anisaldehyde 및 n-hexanal을 비롯한 약 17종의 성분이 검출되었다는 다른 연구와는 상반된 결과를 보였다 [17]. 이는 굴의 양식 과정과 운반 및 저장 조건의 차이에 따른 것이라 사료된다.

굴 자숙액의 휘발성 냄새 성분 물질 동정 결과 2-propen-1-amine, propanal, N-methoxy-formaldehyde 등이 검출되었다. 특히 N-methoxy-formaldehyde는 감마선 조사에 의해 그 함량이 감소하였으며, propanal은 조사선량이 증가함에 따라 그 함량이 증가하는 경향을 보였다. 아민류는 생선과 같은 수산물의 주요 휘발성 성분으로 Cha et al. [18]은 붉은 대게 자숙액에서 아민류의 일종인 trimethylamine이 가장 많은 함량이 검출되었다고 보고한 바 있다. 또한 자숙액 내에서 패류의 신선도 저하로 인해 발생하는 aldehyde류가 검출되었는데 이는 굴 자숙공정에서 발생한 것으로 사료된다 [3]. 또한 methylphosphine, dimethylhydrazine, 2-propenoic acid 및 1,3-butadiene은 30 kGy 이상의 조사처리 시 발생하였다. 본 연구 결과 일부 heterocyclic 화합물이 검출되었는데 이 화합물은 가열하는 동안 Maillard 반응에 의해 형성되며, 가열식품에는 많이 검출되는 대표적인 화합물로 알려져 있다 [18,19]. 그리고 Shibamoto and Bernhard [20]는 모델실험을 통하여 pyrazine류와 같은 heterocyclic 화합물의 생성은 반응온도와 함께 상대적으로 증가한다고 보고한 바 있다.

이상의 결과에서, 생굴의 경우 methylthiomethane 및 1,5-hexadiene이 검출되었으며, 굴 자숙액의 경우 N-methoxy-formaldehyde를 비롯한 9종의 화합물이 검출되었다. 특히 감마선 조사에 의해 패류의 신선도 저하 원인 물질인 N-methoxy-formaldehyde가 감소된 것으로 나타났다 [3].

4. 결론

본 논문에서는 굴 및 굴 자숙액을 조미산업에서의 활용을 증가하기 위하여 생굴 및 굴 자숙액의 주요 냄새 성분을 Headspace법을 이용해 분석하고 감마선 조사에 의하여 각 시료의 냄새 성분 패턴 변화를 비교 분석하였다. 굴의 경우

methylthiomethane 및 1,5-hexadiene이 검출되었으며, 5 kGy 선량의 감마선 조사에 의해 동정할 수 있는 농도의 1-pentane이 생성되었다. 굴 자숙액의 경우, 패류의 신선도 저하 원인 물질인 N-methoxy-formaldehyde가 검출되었으며, 이는 감마선 조사에 의해 함량이 감소하였다. 또한 30 kGy 이상의 감마선 조사에 의해 heterocyclic 화합물이 생성된 것으로 나타났다.

감사

본 연구는 한국원자력연구원 기본연구사업에 의해 수행되었습니다.

References

- Kim, S. M., S. T. Kang, Y. A. Kim, D. J. Choe, G. H. Nam, and K. S. Oh (2004) Optimal fermentation conditions for processing of the salt-dermented oysters in olive oil. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 33: 1390-1397.
- Matiella, J. E. and T. C. Y. Hsieh (1990) Analysis of crab meat volatile compounds. *J. Food Sci.* 55: 962-966.
- Lee, K. I., J. E. Cho, and H. K. Ahn (2007) Volatile flavor compounds identified from the sauces made with waste of shrimp, crab and lobster. *The Korean J. Culinary Res.* 13: 119-128.
- Ahn, J. S., W. J. Cho, E. J. Jeong, and Y. J. Cha (2006) Changes in volatile flavor compounds in red snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent during concentration. *J. Kor. Fish. Soc.* 39: 437-440.
- Byun, M. W. (1994) Application of irradiation techniques to food industry. *Radioisotope News* 9: 32-37.
- Thayer, D. W. (1990) Food irradiation; Benefits and concerns. *J. Food Qual.* 13: 147-169.
- Jo, C., J. H. Son, and M. W. Byun (2003) Irradiation application for color removal and purification of green tea leaves extracts. *Radiat. Phys. Chem.* 66: 179-184.
- Kim, H. J., J. Choi, H. S. Lee, J. H. Kim, M. W. Byun, B. S. Chun, D. H. Ahn, H. S. Yook, and J. W. Lee (2007) Improvement of physiological activity of the ethanol extract from boiled-water of *Enteroctopus dofeni* by gamma irradiation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 36: 1612-1616.
- Lee, H. S., H. J. Kim, J. Choi, J. H. Kim, J. K. Kim, B. S. Chun, D. H. Ahn, Y. J. Chung, Y. J. Kim, M. W. Byun, and J. W. Lee (2008) Antioxidant activity of the ethanol extract from cooking drips of *Thunnus thynnus* by gamma irradiation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37: 810-814.
- SPSS (1997) Statistical Package for the Social Sciences, Norman.
- Zhu, L., R. A. Seburg, E. Tsai, S. Puech, and J. C. Mifsud (2004) Flavor analysis in a pharmaceutical oral solution formulation using an electron nose. *J. Pharm. Biomed. Analysis* 34: 453-461.
- Noh, B. S., Y. M. Yang, T. S. Lee, H. K. Hong, C. H. Kwon, and Y. K. Sung (1998) Prediction of fermentation time of Korean style soybean paste by using the portable electronic nose. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30: 356-362.
- Han, K. Y. (2006) *Quality evaluation and prediction of shelf-life of food by using the electronic nose*. Ph.D. Thesis, Seoul Women's University, Seoul, Korea.
- Lee, B. Y., J. S. Yuk, S. R. Oh, and H. K. Lee (2000) Aroma

- pattern analysis of various extracts of *Agastache rugosa* O. Kuntice by electronic nose. *Korean J. Food Sci. Tehcnol.* 32: 9-16.
15. Baranauskiene, R., P. R. Venskutomis, A. Galdikas, D. Senuliene, and A. Setkus (2005) Testing of microencapsulated flavours by electronic nose and SPME-GC. *Food Chem.* 92: 45-54.
16. Sarrazin, C., J. L. Quere, C. Gretsch, and R. Liardon (2000) Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. *Food Chem.* 70: 99-106.
17. Venkateshwarlu, G., M. V. Chandravadana, M. Pandey, R. P. Tewari, and Y. Selvaraj (2000) Volatile flavour compounds from oyster mushroom (*Pleurotus florida*) in submerged culture. *Flavour Fragr. J.* 15: 320-322.
18. Cha, Y. J., H. H. Baek, and T. C. Y. Hsieh (1992) Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. *J. Sci. Food Agric.* 58: 239-248.
19. Maga, J. A. and C. E. Sizer (1973) Pyrazine in foods. A review. *J. Agric. Food Chem.* 21: 22-30.
20. Shibamoto, T. and R. A. Bernhard (1976) Effect of time, temperature and reaction ratio on pyrazine formation in model system. *J. Agric. Food Chem.* 24: 847-852.