

香辛料에 의한 생선 비린내 抑制效果에 關한 研究

식초 및 생강의 效果에 關하여

李 淑 永 · 李 惠 秀

서울대학교 家政大學 食品營養學科

(1979년 4월 6일 수리)

A Study on the Suppressing Effects of Spices for Fishy Odor

The Effect of Vinegar and Ginger

Sook-Young Lee and Hei-Soo Rhee

Dept. of Food and Nutrition, College of Home Economics,
Seoul National University

(Received April 6, 1979)

Abstract

The suppressing effects of vinegar and ginger for fishy odor were investigated by sensory test and gas chromatography. According to the results of sensory test, the fishy odor gradually decreased as the vinegar concentration increased. But the addition of more than 16ml of vinegar per 100 g of mackerel tasted very sour and tough. The addition of 6 ml of vinegar per 100g of mackerel tasted acceptable.

TMA content of 100 g of mackerel was found to be 0.4~0.7 mg.

It was identified by gas chromatography that the TMA content reduced as the vinegar concentration increased.

The amount of TMA in the mixture of TMA and phenolic fraction of ginger was reduced to 67.5% after standing 4 hours.

序 論

Yasuyuki Hoshika等⁽¹⁾에 의해 魚臭의 주요 원인물질이 Trimethylamine(TMA)과 H₂S로 밝혀졌으며, 魚類의 품질을 판정하기 위한 목적으로 주로 저장 中の TMA量을 측정 한 연구는 많으나, 향신료와 TMA과의 관계에 관해서는 불과 Takeaki Kikuchi,^(2,3) Michiko Shimomura,⁽⁴⁾ Kayoko Kasahara,⁽⁵⁾ Eiji Niwa⁽⁶⁾ 등의 연구보고가 있을 뿐이다. 특히 식초에 관한 연구보고는 없으며, 생강에 대해서는 Takeaki Kikuchi 등에 의

해 행하여 졌으나, TMA을 감소시키는 효과가 있다고 생각되는 Zingerone, Shogaol, Gingerone 등의 phenolic compounds는 비휘발물 中에 존재하는데, 이들의 연구 논문에서는 수증기 증류하여 얻은 精油를 시료로 택하여 실험하였다.

1971年 Michiko Shimomura 등에 의하면 魚類는 가열함에 따라 TMA量이 증가하지만, 다른 휘발성 성분의 증가로 인해 비린내가 cover되며, 간장이나 술을 첨가했을 때 TMA量이 감소하였다고 하였다.

또한 Takeaki Kikuchi 등은 11種의 향신료에 의한 ATM억제 효과를 관능검사와 gas chromatography에,

의해 측정된 결과, TMA량이 감소하였다. 이 감소는 TMA과 spice成分 間의 결합 때문으로, Sage와 Clove는 이 결합을 빨리 일으켰으며(速效性), Ginger는 느리게 결합(遲效性)하였다고 발표하였다. 또한 비린내 억제효과는 향신료의 covering效果, 향신료와 TMA과의 냄새 용화성(blending effect) 및 향신료에 대한 기호에 의해서도 좌우된다고 보고하고 있다.⁽⁸⁾

TMA을 측정하는 방법으로는 미량확산법,^(7,8,9) picric acid法,^(10,11) gas chromatography方法 등이 있다. picric acid法은 장비는 비싸지 않지만, DMA 등 다른 amine類의 방해를 받으므로 정확한 結果를 얻기가 어려워져서 최근에는 gas chromatography을 많이 사용하고 있다.

本 논문에서는 한국조리에서 흔히 사용되는 여러가지 향신료 中 식초와 생강에 의한 생선 비린내 억제효과를 관능검사와 더불어서, Junsaka Nonaka等⁽¹²⁾의 방법을 약간 수정하여 TMA 量을 측정함으로써 알아보고자 하였다.

實驗方法

1. TMA의 定量

TMA의 定量은 회수율이 높은 Junsaka Nonaka等⁽¹²⁾의 方法에 의해 행하였다.

① n-heptane의 精製

TMA의 溶媒로는 TMA에 대한 용해성이 큰 n-heptane을 methyl alcohol과 5 : 1의 비율로 섞은 다음 fractional distillation을 3回 반복 실시하여 精製하였다.

② 魚肉 抽出液의 調製

고등어를 다듬어서 셋은 後에 알, 중간, 뒷 부분 등의 3部位에서 2cm 두께로 채취하였다. 뼈를 제거하고 껍질은 포함한 채 칼로 곱게 다져 잘 섞어서 20g을 달았다. 이에 증류수 20ml와 10%의 TCA (Trichloroacetic acid) 40ml를 더하여 waring blender로 2分間 마쇄한 다음 때때로 흔들어서 주면서 냉장고에서 1時間 동안 방치하였다. 이것을 5% TCA 10ml로 씻어서 원심분리관에 옮겨 담고 10,000rpm에서 30分間 원심분리하여 上澄液中 50ml를 취하고 5% TCA를 가하여 1/2배로 희석하였다.

③ TMA의 抽出과 測定

20ml 공전시험관에 시료추출액 2ml와 精溜한 n-heptane 4ml를 취하고 여기에 50% KOH 溶液 2ml를 더하여 마개를 단단히 막았다. 이것을 30번 세게 흔들어서 55°C water bath에서 5分間 가온한 後 120번 세게 흔들어서 냉장고에서 10分間 靜置한 다음 맑은 heptane층에서 50μl를 microsyringe로 취하여 gas chromatogra-

phy에 注入하였다.

TMA의 量은 기저 농도의 standard solution을 사용하여 작성한 檢量線에서 산출하였다.

④ 檢量線

TMA溶液 (30% in water)과 염산 용액으로부터 합성한 TMA·HCl결정을 ethanol로 3回 再結晶하여 136.4 mg(=20mg of TMA-N)을 달은 後, 4.2% TCA용액 100ml에 녹여서 stock solution을 만들어서 그 中 1.5ml를 취한 다음 4.2% TCA용액을 가하여 100ml로 만들어서 working solution으로 하였다. 各種 농도의 standard solution을 사용하여 위와 같이 n-heptane으로 이행시킨 후 gas chromatography에 주입하여 TMA-N 농도와 peak 면적과의 관계를 구하였다.

2. 식초와 TMA과의 반응성 측정

1-③의 方法에 의해 n-heptane층으로 이행시킨 추출액 1ml를 취하여 20ml 공전시험관에 넣고, 5% Acetic acid 40 μl, 60 μl, 80 μl, 100 μl, 120 μl를 증류수로 희석하여 1ml로 만든 용액을 가한 後, 10分 간격으로 120번씩 세게 흔들어서 30分間 靜置한 다음 맑은 heptane층에서 50μl를 취하여 gas chromatography에 注入하였다

3. 생강과 TMA과의 반응성 측정

① 精油의 分劃

Eiji Niwa等⁽¹⁰⁾의 方法에 따라 Fig.1과 같은 과정으로 행하였다. 생강 235g을 잘게 썰어서 500ml ether로 추출한 다음 분액깔때기에 넣고 5% HCl용액을 가해 세게 흔든 후 방치하여 수층을 버리고 다시 5% NaHCO₃ 용액을 가해 흔든 다음 수층을 버렸다. 다음 5% NaOH를 가하고 흔들어서 방치한 후 수층을 도았다. 이

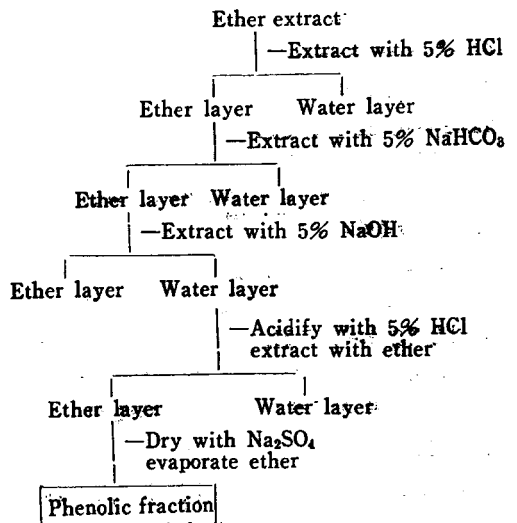


Fig. 1. Fractionation of ginger oil

것을 5% HCl용액으로 산성화시킨 후 ether로 다시 추출하였다. Ether층을 Na₂SO₄로 건조시킨 후 증발시켜서 phenolic fraction (Zingerone, Shogaol, Gingerone)을 얻었다.

② 반응성 측정

시료용액은 생강의 phenolic fraction을 10ml ethyl acetate에 용해시켰다. TMA용액은 3-③의 방법에 따라 추출하였는데, 용매로는 n-heptane대신 ethyl acetate를 사용하였다. ethyl acetate층으로 이행시킨 TMA추출액 1ml를 취하여 20ml 공전시험관에 넣고 1ml 시료용액을 가한 다음 10분 간격으로 흔들면서 방치하였다. 방치한 다음 4時間 後에 50μl의 반응용액을 취하여 미반응의 TMA 잔존량을 gas chromatography에 의해 측정하였다.

4. Gas chromatography의 條件

Gas chromatophy의 條件은 Table 1과 같은 기계조건 下에서 행하였다.

Table 1. Instrument condition for GC analysis

Instrument: Pye Unicam GCV-Chromatography
Detector: FID.
Column: Glass column(1.5m×φ4mm)
Packing material: 20% cetyl alcohol+2% KOH on chromosorb p (A/W DMCS (100~120 mesh))
Column temp.: 52°C
Injector temp.: 160°C
Detector temp.: 150°C
Carrier gas: N ₂ 30ml/min, H ₂ 35ml/min, Air 280ml/min.
Chart speed: 5mm/min.
Sensitivity: 128×10
Time between two injections: 60 min.

amine의 column흡착을 감소시키기 위하여 2% KOH로 coating하였다.

5. 고등어 조림의 製造

재료는 노랑진 시장에서 當日 구입한 싱싱한 고등어를 사용하였으며, Table 2과 같은 材料 및 分量을 기준으로 하여 Table 3에 표시한 바와 같이 식초(5% acetic acid)의 첨가량을 달리하여 5種類의 고등어 조림을 製造하였다.

고등어를 다듬어서 깨끗이 씻은 후 토막내어 各部位가 고르게 분배되도록 하여 냄비에 담고 양념장과 마늘, 식초등을 첨가하여 프로판가스 불에서 가열하여

Table 2. Ingredients ratio of boiled mackerel.

Mackerel	100	Garlic	3
Soy sauce	25	Water	20
Sugar	7		

Table 3. Vinegar amounts added to boiled mackerel

Kind of boiled mackerel	Variation (ml vinegar/100g fish)
Experimental A	0
Experimental B	6
Experimental C	12
Experimental D	16
Experimental E	20

끓기 시작하면 불을 약하게 조절하여 8分 동안 가열한 後 재빨리 뒤집어서 7分間 더 가열하였다.

6. 官能檢査

다섯 가지 고등어 조림에 대하여 식기 전에 10人의 평가자에 의해 예비실험을 거친 後에 관능검사를 실시하였다. 비린 정도, 신 정도, overall acceptability等 3가지 항목에 대해서는 5단계로 구분하여 5점 만점으로 하고, Texture에 대해서는 3단계로 구분하여 5점 만점으로 하여 descriptive analytical test method에 의해 평가하도록 하였다.

結果 및 考察

1. TMA의 定量

本 실험에서 사용한 gas chromatography의 조건으로 TMA, DMA, n-heptane의 분리가 가능하였다. 이것은 Fig.1에서 보여주고 있다.

Standard curve는 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 1~6 γ/2ml의 농도범위에서 직선관계가 얻어졌다.

本 실험에 사용된 고등어는 개체에 따라 TMA의 含量에 차이가 있었는데, 대개 0.4 mg%~0.7mg% 정도였다.

2. 식초와 TMA과의 반응성

4.06γ/2ml의 TMA·N에 식초 첨가량을 달리하여 TMA量을 측정한 結果는 Table 5와 같다. 表에서 보는 바와 같이 식초 첨가량이 증가함에 따라 TMA量이 감소하였는데, 이것은 관능검사의 結果와 일치된다.

3. 생강과 TMA과의 반응성

생강의 phenolic fraction과 TMA과의 반응을 측정해

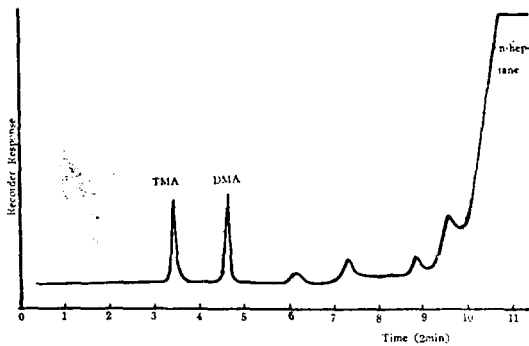


Fig 2. Separation of TMA, DMA and n-heptane

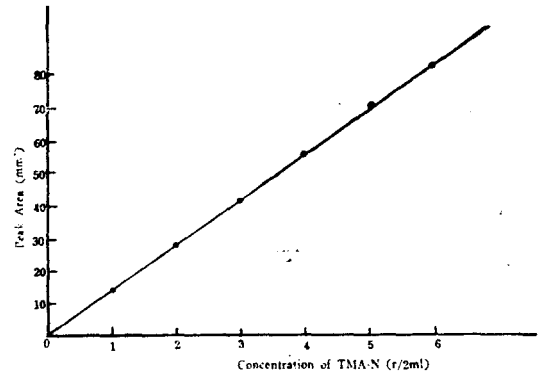


Fig 3. Calibration curve for the estimation of TMA

Table 4. Changes of the amount of TMA in the mixture of TMA and acetic acid

Variation	TMA-N (r/2ml)	Residual TMA(%)
No acetic acid added	4.06	100
40μl of 5% acetic acid added	3.80	93.3
60μl of 5% acetic acid added	3.61	88.4
80μl of 5% acetic acid added	3.41	83.5
100μl of 5% acetic acid added	3.15	76.8
120μl of 5% acetic acid added	1.93	47.4

본 結果, 4시간 後에 67.5%로 감소되었다. 반응초기에는 감소가 별로 일어나지 않았는데, 이것은 Takeaki Kikuchi의 실험결과와 일치한다.

4. 官能檢査

식초의 첨가량을 달리하여 製造한 5가지의 고등어조림에 대한 관능검사의 結果는 Table 5와 같다.

Table 5. Palatability score for boiled mackerel

Variation	Taste			Overall acceptability
	Fishy odor	Sourness	Texture	
Experimental A	3.3	4.9	4.0	3.9
Experimental B	3.7	4.2	4.0	3.7
Experimental C	3.9	3.1	3.0	3.2
Experimental D	4.1	2.8	3.4	3.4
Experimental E	4.1	2.3	2.4	2.5

(A;0, B;6, C;12, D;16, E;20 ml vinegar/100 g fish)

전반적으로 식초의 量을 많이 첨가할수록 생선 비린내는 감소되었으나, Texture가 단단해졌으며 신맛을 강하게 느끼는 경향이 있었다. 식초6ml (fish 100g當)를 첨가한 실험군 B는 비린내가 감소하여 비린내를 싫어하는 사람에게 있어서는 좋은 점수를 보여 주었다. 식초 12ml이상 첨가한 실험군들의 점수가 낮았는데, 이것은 평가자 10人 中 2人만이 비린내를 싫어하였으며 대체

로 좋아하는 경향 때문이라 생각된다. 신맛과 Texture는 overall acceptability에 크게 영향을 주었다.

要 約

향신료 中 식초와 생강의 생선 비린내 억제 효과에 관하여 관능검사를 실시하였으며, gas chromatography에 의해 TMA量을 측정하였다. 그 結果는 다음과 같다.

1. 관능검사의 결과, 식초 첨가량이 증가할수록 생선 비린내는 점점 감소되었으나, 고등어 100g當 식초를 16ml이상 첨가했을 때는 신맛이 강하게 느껴졌으며 Texture가 단단해져서 質이 저하되었다. 고등어 100g當 식초 6ml를 첨가한 것은 비린내를 싫어하는 사람에게 있어서 좋은 점수를 보여 주었다.
2. 고등어 100g 中에는 0.4~0.7mg의 TMA이 함유되어 있었다.
3. gas chromatography로 분석해 본 結果, 식초 첨가량이 증가할수록 TMA量은 감소되는 경향이 보여졌다.
4. 생강의 phenolic fraction과 TMA과를 4時間 동안 반응시켰을 때 TMA量은 67.5%로 감소되었다.

參 考 文 獻

1. Hoshika, Y., Kadowaki, S., Kojima, I., Koike, K. and Yoshimoto, K.: 油化學, 24(4), 233 (1975).
2. Kikuchi, T., Hirai, K. and Sudarso, A. S.: 營養と食糧, 21(4), 253 (1968).
3. Kikuchi, T. and Canh, Q. P.: 營養と食糧, 22(4), 228 (1969).
4. Shimomura, M., Yoshimatsu, F. and Matsumoto, F.: 家政學雜誌(日本) 22(2), 106 (1971).
5. Kasahara, K. and Nishibori, K.: 日本水産學會誌,

- 41(5), 535 (1975).
6. Niwa, E., Shibata, M., Nakamura, N. and Miyake, M.: 日本水産學會誌, 37(4), 312 (1971).
 7. Yanagata, M., Horimoto, K. and Nagaoka, C.: *Food Tech.*, 24(2), 198 (1970).
 8. Farber, L.: *Food Tech.*, 6(8), 320 (1952).
 9. Farber, L. and Cederguist, A.; *Food Tech.*, 7(12), 478 (1953).
 10. Boland, F. E. and Parige, D. D.: *J. AOAC*, 54(3), 725 (1971).
 11. Chang, G. W., Chang, W. L. and Lewi, K. B. K.: *J. Food Science*, 41, 723 (1976).
 12. Nonaka, J., Mitani, H. and Koizumi, C.: 日本水産學會誌, 33(8), 753 (1967).