

향미 개선 저식염 우렁쉥이(*Halocynthia roretzi*) 젓갈의 휘발성 향기성분

차용준 · 정은정¹ · 유대웅*

창원대학교 식품영양학과, ¹창신대학교 식품영양학과

Volatile Flavor Compounds in Low Salt-Fermented Ascidians *Halocynthia roretzi* Made by Flavor Enhancing

Yong-Jun Cha, Eun-Jeong Jeong¹ and Daeung Yu*

Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

¹Department of Food and Nutrition, Changshin University, Changwon 51352, Korea

Volatile compounds in fermented ascidians *Halocynthia roretzi* were analyzed to identify key flavor compounds using SPME/GC/MSD (solid phase microextraction/gas chromatography/mass selective detector) after 60 days of fermentation at 5°C. The control was chopped ascidians subject to anti-browning and 4% salt treatment. Product A was made from product C by adding an alcohol extract of red peppers and onion peel, 0.1% of glucose, and 0.55% of mixed amino acids (MAA; 0.05% Glu, 0.1% Pro, 0.3% Ala, and 0.1% Gly). After blanching and anti-browning treatment of chopped ascidians, Product B1 was made by adding 3% anchovy sauce and 6% sorbitol. Product B2 was made by adding 0.1% glucose and 0.55% MAA to Product B1. In total, 78 compounds were identified, including 31 alcohols, 15 aldehydes, and 10 ketones. The alcohols included 12 compounds from the C8-C10 series with floral and fruit odors, including octanol, 3-methyloctanol, 2,6-dimethyl-1-heptanol, (E)-5-octen-1-ol, 6-methyloctanol, (E)-3-octen-1-ol, (E)-3-decen-1-ol, (Z)-1,5-octadien-3-ol, and nonanol. These were detected in high amounts in ascidians and all fermented products. Aldehydes (octanal, (E)-2-octenal, 2,4-heptadienal, and nonanal) and ketones (1-octen-3-one and 2-heptanone) with fatty and mushroom odors were detected as major compounds, whereas nine ethyl esters were detected only in product A.

Keywords: *Halocynthia roretzi*, Low salt-fermented ascidian, Volatile flavor, Alcohols

서론

미색류는 원색동물에 속하는 생물로서 전 세계적으로 약 2,000종이 알려져 있으며, 이 중에서 우렁쉥이(*Halocynthia roretzi*)는 특유의 향과 맛으로 인해 우리나라에서 식용으로 널리 애용하고 있다(Watanabe and Konosu, 1989; Kim et al., 2006). 최근 2011년부터 2019년까지 우리나라에서 우렁쉥이는 천해 양식어업으로 년간 7,037-37,312톤이 수확되었고, 일반해면업으로 936-1,730톤이 수확되었는데, 이중에서 64.9-86.8%가 경상남도에서 생산되었다(KOSIS, 2020). 우렁쉥이는 근막과 내장을 주로 식용하며 엑스분 함량이 가장 풍부한 여름철이 가장 맛있는 것으로 알려져 있는데(Watanabe et al., 1985), 6월에

수확된 우렁쉥이의 식품학적 조성을 보면, 수분(77.5%), 조단백질(11.3%), 조지방(1.1%), 조회분(2.5%) 및 글리코젠(6.6%) 등으로 동물성 탄수화물이 많이 존재하고, 무기질은 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ 및 PO₄³⁻ 등이 대부분이었다(Oh et al., 1997). 지방산 조성에서는 ω-3계의 polyunsaturated fatty acid (PUFA)가 39% 이상을 차지하며, 특히 eicosapentaenoic acid (EPA) 및 docosa hexaenoic acid (DHA)가 31% 이상이라고 보고되었다(Oh et al., 1997). 또한 우렁쉥이 정미성분의 주체인 유리아미노산은 taurine, glutamic acid, proline, alanine 및 glycine의 함량이 지배적이며, 핵산관련물질에서는 adenosine monophosphate (AMP)의 함량이 높다(Lee et al., 1993c; Oh et al., 1997). Omission test를 통한 우렁쉥이의 맛은 유리아미노산이 가장 지

*Corresponding author: Tel: +82. 55. 213. 3513 Fax: +82. 55. 287. 7924

E-mail address: duyuc@changwon.ac.kr



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2020.0273>

Korean J Fish Aquat Sci 53(3), 273-280, June 2020

Received 17 April 2020; Revised 12 May 2020; Accepted 19 May 2020

저자 직위: 차용준(명예교수), 정은정(교수), 유대웅(교수)

배적이며, 다음으로 betaine류, 핵산관련물질, 비휘발성 유기산 등의 순이었다고 하였다(Lee et al., 1993c).

이와 같이 우렁쟁이는 식품 및 영양학적으로 매우 우수한 수산물이나 저장성은 상온에서 2-3일 이내로 매우 짧기 때문에 상품가치를 유지하고 부가가치를 높이기 위한 저장방법으로 우렁쟁이 젓갈의 가공에 관한 연구가 많이 시도되었다 (Lee et al., 1993c; Oh et al., 1997). 현재까지 연구된 우렁쟁이 젓갈의 제조는 상온에서 저장 및 유통하기 위해서는 식염농도가 20% 이상이 필요하며, 저온에서 저장 및 유통하기 위해서는 적어도 5-10%의 식염이 요구되며 숙성 50일까지 저장성이 있다고 보고되었다(Lee et al., 1993a). 한편 상업용 단백질분해효소를 이용하여 육질을 분해한 후 저온 숙성시킨 경우는 40일까지 관능적 품질이 유지되었다고 하였다(Lee et al., 1993b). 우렁쟁이의 품질유지를 위해서는 변색이 가장 중요한 문제가 되었는데, 우렁쟁이 육의 퇴화방지를 위하여 1% sodium erythorbate 및 0.1% sodium bisulfate 용액에 각각 20분 및 1분간 침지한 다음 저온숙성시킨 경우에는 20일동안 변색이 없었다고 하였다 (Kim et al., 2006).

앞으로 우렁쟁이 젓갈의 연구방향은 저식염화 및 향미개선을 부여한 고부가가치성의 제품으로 개발되어야 소비자의 관능적 기호도를 만족시킬 것으로 사료되며, 고급화와 풍미를 부여하는 제품으로 거듭나야 다양한 연령층에 부합하는 식품으로 간

주될 것이다. 이에 향기성분의 연구는 제품의 품질 고급화에 크게 기여할 것으로 사료된다. 현재까지 이에 대한 연구는 우렁쟁이 젓갈의 휘발성 성분과 우렁쟁이의 향기성분(Fujimoto et al., 1982; Choi and Ho, 1995)이 유일하다.

이에 본 연구에서는 우렁쟁이 젓갈의 향미 개선 및 품질향상을 목적으로 선행연구의 조건을 개선한 젓갈을 제조하여 숙성 중 향기성분을 비교분석 및 규명하여 제품의 품질개선의 기초 자료로 제시하고자 한다.

재료 및 방법

재료

우렁쟁이(*Halocynthia roretzi*)는 경상남도 통영시에 소재한 (주)명계전략사업단(Tongyeong, Korea)에서 육만을 취하여 블록상태로 동결된(10 kg)것을 제공받아 사용하였다. 젓갈 제조에 사용된 첨가물인 천일염, 멸치액젓 및 고춧가루는 창원시 반송동의 재래시장에서 구입하였으며, D-sorbitol은 LG생활건강(Ulsan, Korea), KCl은 (주)미화(Icheon, Korea), 주정은 우리주조(Busan, Korea), sodium bisulfate는 C&G화학(Changwon, Korea)를 통하여 구입하였고, glucose는 Daesang (Seoul, Korea)에서, 아미노산류(glutamic acid, proline, alanine, glycine)은 Dongeun Co. (Pyeongtek, Korea)에서 제공받았다.

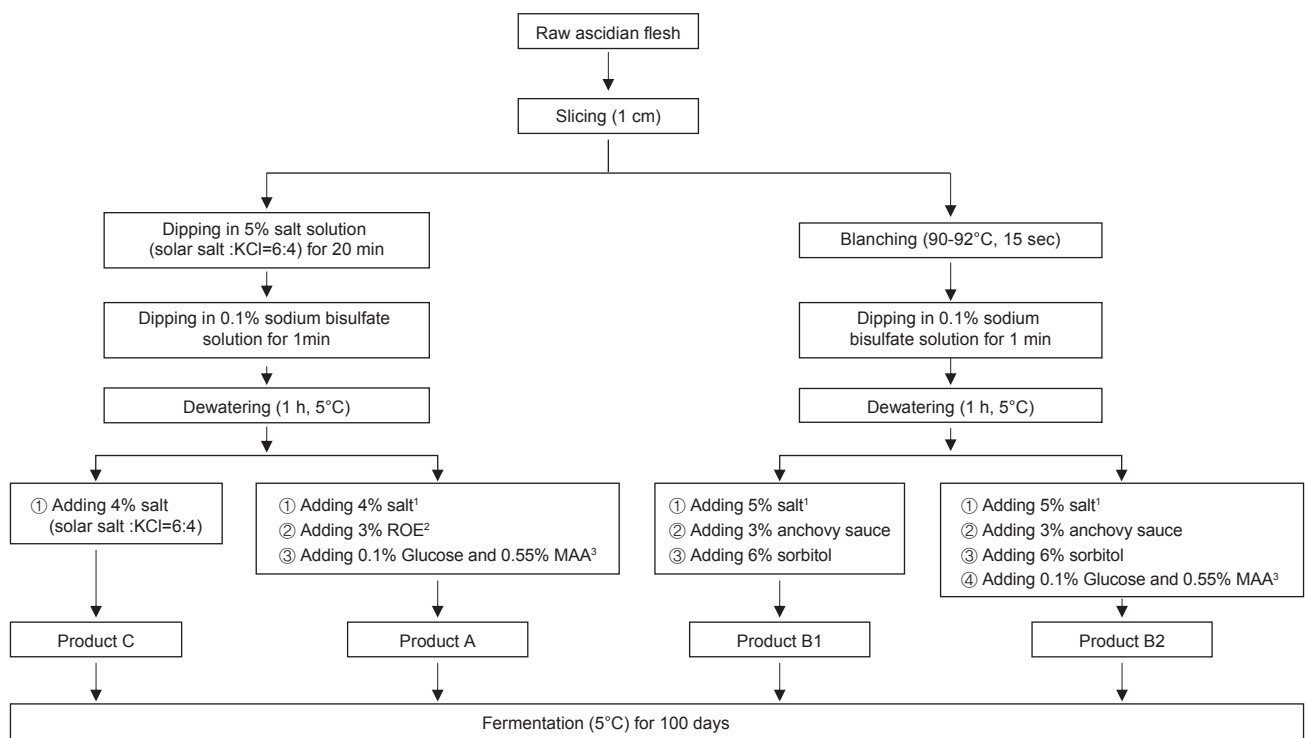


Fig. 1. Processing conditions of low salt fermented ascidian. ¹Solar salt: KCl=6:4 ratio (w/w). ²Red pepper, onion peel powder: fermented alcohol=10:1:89 ratio (w:w:v). ³Mixed amino acids=0.05% glutamic acid, 0.1% proline, 0.3% alanine and 0.1% glycine (w/w).

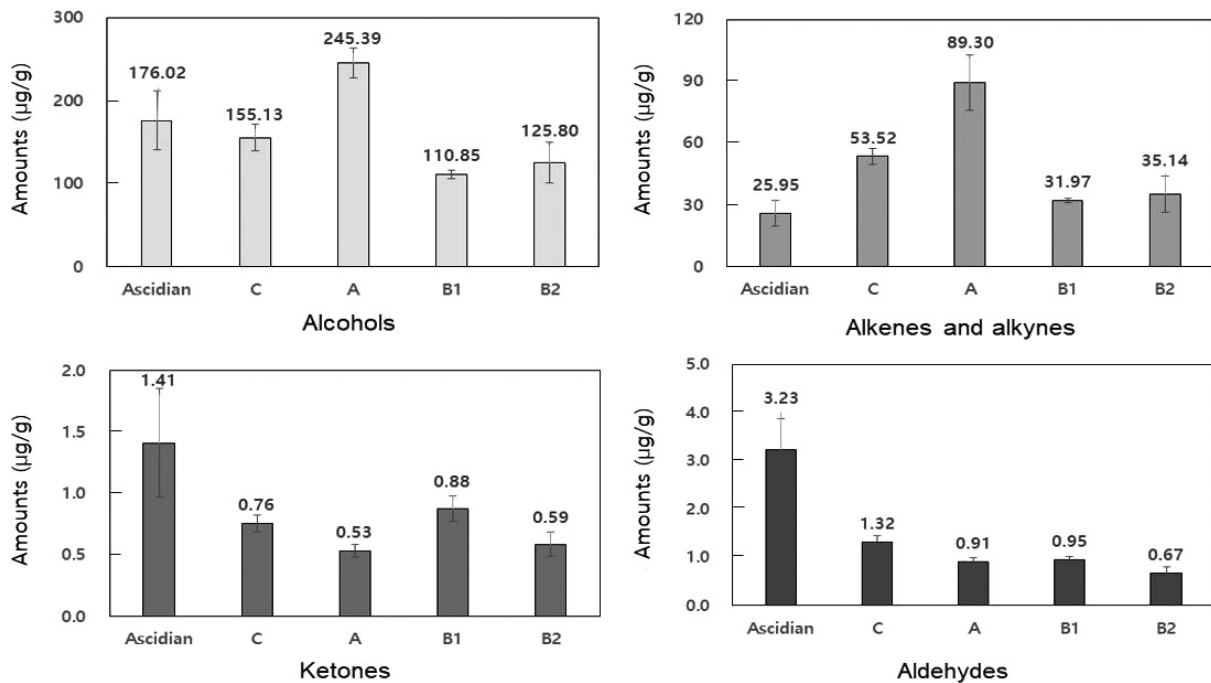


Fig. 2. Mean amounts of volatile compounds in low salt fermented ascidians after 60 days of fermentation. Ascidian, ascidian flesh; C, A, B1 and B2 refer to Fig. 1.

저식염 우렁쉥이 젓갈의 제조

동결된 우렁쉥이는 자연 해동한 후 Fig. 1의 방법에 따라 젓갈을 제조하였다. 즉, 세절(1 cm 이내), 5% 염용액(천일염:KCl=6:4, w/w)에 20분간 침지 및 0.1% sodium bisulfate에 1분간 담금 처리한 다음, 탈수(5°C 이하, 1시간)처리 후 우렁쉥이 육에 4% 염(천일염:KCl=6:4, w/w)을 첨가하여 저식염 우렁쉥이 젓갈 대조구(C)로 하였다. 대조구 C에 3% 고춧가루 및 양파껍질 혼합주정추출물(고춧가루:양파껍질물:주정=10:1:89, w:w:v/v), 0.1% glucose 및 0.55% 아미노산 혼합물(0.05% glutamic acid, 0.1% proline, 0.3% alanine, 0.1% glycine)을 첨가하여 향미 개선용 우렁쉥이 젓갈 제품A로 하였다. 한편 우렁쉥이 육을 blanching처리(96°C, 15초) 후 0.1% sodium bisulfate에 1분간 침지, 탈수(5°C이하, 1시간) 및 5% 가염(천일염:KCl=6:4, w/w), 3% 멸치액젓 및 6% sorbitol을 첨가한 것을 젓갈 제품B1로 하였고, 제품B1에 0.1% glucose 및 0.55% 아미노산 혼합물을 첨가한 것을 젓갈 제품B2로 하여 5°C에서 100일동안 저온숙성시켰다.

휘발성 향기성분의 추출

휘발성향기성분은 solid phase microextraction (SPME)법에 의해 분석하였다. 즉, 우렁쉥이 및 우렁쉥이 젓갈의 휘발성 향기성분의 흡착은 SPME장치(Supelco™ Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)

에 polydimethylsiloxane/divinylbenzen (PDMS/DVB) fiber (0.65 µm coating thickness)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fiber는 220°C에서 30 분동안 GC (gas chromatography) injection port에서 활성화한 다음 사용하였다. 20 mL headspace glass vial (Supelco, Inc., St. Louis, MO, USA)에 시료 5 g과 2,4,6-trimethylpyridine (22.70 µg)을 내부표준물질로 첨가한 후 aluminum crimp seal (Supelco, Inc., St. Louis, MO, USA) 과 polytetrafluoroethylene (PTFE)/silicone septum (60 mils)로 capping한 후, 40°C에서 40분 동안 fiber를 vial내에서 노출해 휘발성 화합물을 흡착하였다(Cha, 1994). SPME법에 의한 휘발성 성분의 추출은 시료당 3회 반복실험을 수행하였다.

휘발성 향기성분의 분석 및 동정

SPME법에 의해 흡착된 휘발성 성분의 분석은 HP6890 GC/5973 mass selective detector (MSD) (Hewlett-packard Co., Palo Alto, CA, USA)를 사용하였고, column은 DB-WAX™ capillary column (60 m length × 0.25 mm I.D. × 0.25 µm film thickness, Agilent J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였다. 향기성분 흡착 후 SPME fiber를 직접 주입하여 injection port에서 220°C, 5분간 탈착시켰으며, splitless mode로 분석하였다. MSD분석조건은 capillary direct interface 온도, 220°C, ion source 온도, 204°C, ionization energy, 70 eV; mass range, 33-350 amu; electron multiplier voltage, 1,500 V로 하였다.

각 화합물이 동정은 표준품과의 retention index (RI) 대조 및 standard MS library database (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)로 검색하였고, 동정된 휘발성 화합물의 정량은 내부표준물질(2,4,6-trimethylpyridine)을 이용하여 상대적 함량(factor=1, ng/g)으로 계산하였다.

통계분석

모든 실험결과는 SPSS (12 version, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 평균과 표준편차로 나타냈으며, Duncan's multiple range test로 5% 유의수준에서 수행하였다.

결과 및 고찰

우렁쉥이 젓갈류의 휘발성 향기성분

우렁쉥이 및 향미 개선을 목적으로 조건별로 제조한 우렁쉥이 젓갈 4종류(C, A, B1 및 B2)의 숙성 60일경의 휘발성 성분을 분석한 결과 총 78종의 화합물이 동정되었다(Table 1). 이 중에서 알코올류가 31종으로 가장 많았으며, 함량면에서도 거의 대부분을 차지하였다(Fig. 2). 다음으로 알데히드류 15종, 알켄류와 알킨류 및 케톤류가 각각 10종, 에스테르류 9종 및 기타 화합물류 3종의 순이었다. 반면에 종류면에서는 알켄 및 알킨류가 알코올 다음으로 많았고, 다음으로 알데히드류, 케톤류 및 기타 화합물류 순이었다(Table 1, Fig. 2). 시중에 판매 중인 젓갈류에서도 비슷한 휘발성 향기성분이 검출되었다(Cha, 1994). 숙성 60일경의 우렁쉥이 젓갈에서 알코올 함량은 제품A를 제외하고는 원료인 우렁쉥이에 비해 감소된 것으로 나타났는데, 이는 제품A 제조시 첨가된 3% 함량의 주정이 발효숙성기간 중에 여전히 잔존하였기 때문이라 생각된다(Table 1). 알켄 및 알킨류 함량도 제품A에서만 증가하였고, 나머지 제품(C, B1, B2)은 숙성 동안에 모두 감소하였다. 케톤류 및 알데히드류도 전체적으로 숙성과정에서 4제품 모두 감소하였다(Fig. 2).

알코올류

알코올류는 우렁쉥이 육에서 총 29종이 동정되었고, 대조구(제품C)에서는 29종, 제품A에서는 30종, 제품B1 및 B2에서는 각각 28종이 동정되었다. 우렁쉥이에서는 octanol (rose, green 향), 3-methyloctanol, 2,6-dimethyl-1-heptanol (floral향), (E)-5-octen-1-ol, 6-methyloctanol, (E)-3-octen-1-ol (green, meaty 향), (E)-3-decen-1-ol, (Z)-1,5-octadien-3-ol (metallic향), nonanol (rose-orange향), 3-methylheptanol, 1-octen-3-ol (mushroom향) 및 (Z)-5-octen-1-ol과 같은 12종의 C₈-C₁₀ 알코올류가 함량면에서 지배적이었다(Qian and Wang, 2005; Senger-Emonnot et al., 2006; Conurso et al., 2012). 특히 이중에서 sweet, rose향(또는 green향)을 가진 octanol의 함량이 우렁쉥이에서 40.77 µg/g으로 가장 많았다. 일반적으로 알코올의 역치(threshold)는 높아 식품에 미치는 향의 기여도가 낮다고 보

고되고 있으나(Cha, 1998), octanol의 역치는 875 ng/g으로 알코올류 중에서 비교적 낮아(Qian and Wang, 2005), odor value (함량을 역치로 나눈 값)로 환산한다면 우렁쉥이의 향기성분에 지배적인 역할을 할 것으로 생각되었다. 그러나 60일간 숙성된 우렁쉥이 젓갈 제품(A, B1, B2, C)에서는 8.93-14.30 µg/g 범위의 함량으로 우렁쉥이 원물에 비해 감소하였다(P<0.05). Floral향을 가진 2,6-dimethyl-1-heptanol (Parchem, 2020)도 매우 많은 함량이 검출되었으나, 제품B1을 제외한 나머지 젓갈 제품에서는 오히려 유의하게 증가하였고, 3% 주정을 첨가하여 제조한 제품A에서 그 함량이 2.7배나 증가하였다. 반면에 우렁쉥이에서 함량이 많았던 3-methyloctanol은 모든 젓갈제품에서 유의하게 감소하였다(P<0.05). 향미개선을 목적으로 제조된 제품A에서는 ethanol (ethanol, sweet향)과 2,6-dimethyl-1-heptanol 두 화합물이 알코올 전체 함량의 43.7%를 차지하였으나, ethanol은 역치가 100,000 ng/g으로 매우 높아 그 기여도 매우 낮을 것으로 사료되었다(Cha et al., 2019). 알코올류 함량은 다른 제품(C, B1 및 B2)에 비하여 여전히 높은 것으로 보아 알코올류가 향기에 상당히 기여할 것으로 추정되나, 관능 검사 결과와 비교하여 볼 때 알코올류 함량과는 무관하게 대조구인 제품C에 비하여 오히려 낮았다(자료 미제시) (Jeon et al., 2012). 우렁쉥이와 같은 미색류에 속하는 오만둥이(*styela plicata*, 흰멍게)에서도 C₈-C₁₀ 알코올류(2,6-dimethylheptanol, octanol, 9-decenol, 6-decenol)의 함량이 높게 검출되었으며(Jeong et al., 2008b), 특히 1-octen-3-ol (earth, mushroom향), 6-nonenol (omandungi향), 9-decenol (omandungi향), 6-decenol (omandungi향) 등은 오만둥이의 aroma-active물질이라고 하였다(Jeong et al., 2008a). 또한 simultaneous distillation extraction (SDE)법으로 추출/동정한 우렁쉥이 및 우렁쉥이젓갈에서도 1-octanol의 함량이 가장 많이 검출되었고, 다음으로 C₅-C₁₂의 알코올류가 많이 검출되었다고 하였는데(Choi and Ho, 1995), 향기성분의 추출방법이 다른 경우에도 C₈-C₁₀ 알코올류가 여전히 많이 검출되는 것으로 보아, 이들 화합물이 우렁쉥이 및 우렁쉥이 젓갈의 향기성분에 기여도가 클 것으로 사료되었다.

본 연구에서 동정된 octanol (sweet, rose향, 역치 875 ng/g), nonanol (rose-orange향, 1,000 ng/g), decanol (fruity, floral향, 775 ng/g), 1-octen-3-ol (mushroom향, 1 ng/g) 등을 포함한 C₈ 이상의 20종의 알코올류는 비교적 역치가 낮으므로 우렁쉥이의 독특한 향기성분에 크게 기여할 것으로 사료된다(Qian and Wang, 2005). 또한 C₅-C₇ 알코올류인 1-penten-3-ol (green향, 400 ng/g), 3-methylbutanol (wine향, 410 ng/g), hexanol (fruity향, 2,500 ng/g), heptanol (fatty, pungent향, 330 ng/g) 등도 C₈-C₁₀ 알코올류에 비해 함량은 적었으나, 그 역치가 대체로 낮기 때문에(Cha et al., 1999; Qian and Wang, 2005; Liu et al., 2014), 우렁쉥이 젓갈 제품의 특유한 향에 어느 정도 기여할 것으로 사료되었다. 우렁쉥이 젓갈에서 검출된 C₅-C₁₀ 알코올류

Table 1. Volatile flavor compounds in low salt fermented ascidian after 60 days of fermentation ($\mu\text{g/g}$)

Compounds	RI ¹	Ascidian	C ²	A	B1	B2
		Means (\pm SD)	Means (\pm SD)	Means (\pm SD)	Means (\pm SD)	Means (\pm SD)
Alcohols (31)						
Ethanol	<1,000	0.08 (\pm 0.05) ^a	0.20 (\pm 0.03) ^a	30.88 (\pm 7.73) ^b	0.07 (\pm 0.01) ^a	0.11 (\pm 0.03) ^a
1-Penten-3-ol	1,164	0.18 (\pm 0.05) ^{ab}	0.19 (\pm 0.03) ^b	0.19 (\pm 0.02) ^b	0.16 (\pm 0.03) ^{ab}	0.12 (\pm 0.02) ^a
3-Methyl-6-hepten-1-yn-3-ol*	1,251	0.33 (\pm 0.04) ^b	0.24 (\pm 0.04) ^b	0.06 (\pm 0.02) ^a	0.34 (\pm 0.06) ^b	0.30 (\pm 0.03) ^{ab}
3-Methylbutanol*	1,254	- ³	0.06 (\pm 0.01) ^b	0.03 (\pm 0.00) ^a	-	-
(Z)-2-Penten-1-ol	1,325	0.10 (\pm 0.03) ^b	0.06 (\pm 0.01) ^a	0.04 (\pm 0.01) ^a	0.05 (\pm 0.01) ^a	0.04 (\pm 0.01) ^a
Hexanol	1,356	1.28 (\pm 0.24) ^b	0.11 (\pm 0.02) ^a	0.09 (\pm 0.01) ^a	0.07 (\pm 0.01) ^a	0.06 (\pm 0.01) ^a
(E)-4-Methylcyclohexanol*	1,368	0.63 (\pm 0.14) ^a	-	-	-	-
3-Methylhexanol*	1,421	-	-	0.03 (\pm 0.01)	-	-
1-Octen-3-ol	1,454	2.20 (\pm 0.61) ^b	1.21 (\pm 0.19) ^a	1.04 (\pm 0.11) ^a	1.04 (\pm 0.11) ^a	0.88 (\pm 0.13) ^a
Heptanol	1,459	0.22 (\pm 0.05) ^b	0.11 (\pm 0.04) ^a	0.10 (\pm 0.01) ^a	0.09 (\pm 0.02) ^a	0.06 (\pm 0.02) ^a
(Z)-1,5-Octadien-3-ol	1,491	3.15 (\pm 1.10)	2.99 (\pm 0.53)	2.19 (\pm 0.20)	2.60 (\pm 0.39)	1.98 (\pm 0.30)
3-Methylheptanol*	1,516	2.43 (\pm 0.59) ^b	2.40 (\pm 0.35) ^b	1.28 (\pm 0.06) ^a	1.91 (\pm 0.18) ^{ab}	1.58 (\pm 0.27) ^a
2,6-Dimethyl-1-heptanol*	1,553	28.34 (\pm 6.13) ^a	40.12 (\pm 4.46) ^b	76.37 (\pm 4.27) ^c	26.04 (\pm 1.71) ^a	43.69 (\pm 8.35) ^b
Octanol	1,562	40.77 (\pm 10.60) ^b	14.30 (\pm 1.86) ^a	8.93 (\pm 0.43) ^a	11.78 (\pm 0.73) ^a	9.92 (\pm 2.01) ^a
(E)-3-Octen-1-ol	1,565	11.89 (\pm 3.16) ^a	19.94 (\pm 2.87) ^c	13.58 (\pm 0.71) ^{ab}	17.77 (\pm 1.42) ^{bc}	16.72 (\pm 3.19) ^{bc}
(Z)-3-Octen-1-ol	1,590	0.75 (\pm 0.20) ^a	1.46 (\pm 0.21) ^c	1.10 (\pm 0.06) ^b	1.31 (\pm 0.09) ^{bc}	1.33 (\pm 0.24) ^{bc}
3-Octen-2-ol	1,605	0.15 (\pm 0.03) ^a	0.20 (\pm 0.02) ^b	0.25 (\pm 0.01) ^c	0.16 (\pm 0.01) ^{ab}	0.18 (\pm 0.04) ^{ab}
(Z)-5-Octen-1-ol	1,610	2.19 (\pm 0.54) ^c	1.76 (\pm 0.22) ^{bc}	1.02 (\pm 0.07) ^a	1.27 (\pm 0.06) ^{ab}	0.80 (\pm 0.17) ^a
3-Methyl-6-hepten-1-ol*	1,614	0.63 (\pm 0.15) ^a	0.94 (\pm 0.13) ^c	0.60 (\pm 0.02) ^a	0.85 (\pm 0.06) ^{ab}	0.69 (\pm 0.15) ^{ab}
3-Methyloctanol*	1,618	28.85 (\pm 8.31) ^b	15.77 (\pm 1.67) ^a	12.34 (\pm 1.06) ^a	10.61 (\pm 0.32) ^a	9.22 (\pm 2.13) ^a
(E)-5-Octen-1-ol*	1,622	18.65 (\pm 4.43) ^b	10.45 (\pm 1.37) ^a	6.21 (\pm 0.23) ^a	9.08 (\pm 0.48) ^a	7.37 (\pm 1.58) ^a
6-Methyloctanol	1,633	18.62 (\pm 5.21) ^b	10.35 (\pm 1.13) ^a	8.37 (\pm 0.86) ^a	7.00 (\pm 0.25) ^a	6.21 (\pm 1.45) ^a
Nonanol	1,664	2.88 (\pm 0.94) ^{bc}	3.71 (\pm 0.39) ^c	2.97 (\pm 0.38) ^{bc}	2.25 (\pm 0.03) ^{ab}	1.87 (\pm 0.46) ^a
(Z)-6-Nonen-1-ol	1,722	0.45 (\pm 0.12) ^b	0.12 (\pm 0.01) ^a	0.10 (\pm 0.01) ^a	0.06 (\pm 0.02) ^a	0.03 (\pm 0.01) ^a
Decanol	1,766	0.36 (\pm 0.11) ^a	0.81 (\pm 0.10) ^b	2.89 (\pm 0.43) ^c	0.32 (\pm 0.02) ^a	0.50 (\pm 0.14) ^{ab}
Citronellol	1,771	0.24 (\pm 0.10) ^a	0.34 (\pm 0.06) ^a	0.90 (\pm 0.18) ^b	0.19 (\pm 0.01) ^a	0.25 (\pm 0.07) ^a
(E)-3-Decen-1-ol*	1,791	4.79 (\pm 1.47) ^a	13.60 (\pm 1.13) ^b	36.80 (\pm 5.98) ^c	8.15 (\pm 0.22) ^{ab}	12.45 (\pm 3.38) ^b
(Z)-3-Decen-1-ol*	1,801	0.41 (\pm 0.11) ^a	0.68 (\pm 0.06) ^a	2.55 (\pm 0.40) ^b	0.36 (\pm 0.01) ^a	0.54 (\pm 0.17) ^a
(E)-5-Decen-1-ol*	1,814	1.83 (\pm 0.62) ^a	3.85 (\pm 0.31) ^b	4.40 (\pm 0.79) ^b	2.39 (\pm 0.05) ^a	2.30 (\pm 0.59) ^a
2-Penylpropen-1,2-diol*	1,820	2.61 (\pm 0.72) ^a	8.29 (\pm 0.66) ^b	28.32 (\pm 4.47) ^c	4.49 (\pm 0.16) ^{ab}	6.09 (\pm 1.59) ^{ab}
(Z)-5-Decen-1-ol*	1,823	0.87 (\pm 0.26) ^b	0.77 (\pm 0.07) ^b	1.54 (\pm 0.26) ^c	0.36 (\pm 0.02) ^a	0.40 (\pm 0.09) ^a
Esters (9)						
Ethyl pentanoate	1,138	-	-	0.04 (\pm 0.00)	-	-
Ethyl hexanoate	1,238	-	-	0.20 (\pm 0.04)	-	-
Ethyl heptanoate	1,338	-	-	0.08 (\pm 0.01)	-	-
Ethyl octanoate	1,440	-	-	0.63 (\pm 0.14)	-	-
Ethyl (Z)-4-Octanoate*	1,483	-	-	0.38 (\pm 0.09)	-	-
Ethyl nonanoate	1,541	-	-	0.16 (\pm 0.03)	-	-
Ethyl decanoate	1,643	-	-	0.16 (\pm 0.03)	-	-
Ethyl 9-decanoate	1,695	-	-	0.59 (\pm 0.07)	-	-
Ethyl undecanoate	1,746	-	-	0.09 (\pm 0.02)	-	-

Table 1. Continued

Compounds	RI ¹	Ascidian	C ²	A	B1	B2
		Means (±SD)	Means (±SD)	Means (±SD)	Means (±SD)	Means (±SD)
Alkenes and alkynes (10)						
2-Octene	<1000	0.17 (±0.08) ^b	0.05 (±0.01) ^a	0.06 (±0.03) ^a	0.05 (±0.01) ^a	0.05 (±0.01) ^a
2,4-Octadiene	<1,000	1.37 (±0.29) ^c	0.43 (±0.05) ^b	0.11 (±0.02) ^a	0.29 (±0.07) ^{ab}	0.18 (±0.03) ^{ab}
2,4-Octadiene (isomer)	<1,000	0.86 (±0.20) ^c	0.26 (±0.03) ^b	0.06 (±0.01) ^a	0.18 (±0.04) ^{ab}	0.11 (±0.01) ^{ab}
1,3-(E)-5-(E)-Octatriene	1,104	1.23 (±0.30) ^b	0.18 (±0.02) ^a	0.04 (±0.01) ^a	0.20 (±0.04) ^a	0.13 (±0.00) ^a
1,3-(E)-5-(E)-Octatriene (isomer)	1,107	0.61 (±0.10) ^b	0.12 (±0.01) ^a	0.04 (±0.02) ^a	0.11 (±0.02) ^a	0.08 (±0.00) ^a
3,3,5-Trimethylcyclohexene*	1,429	0.14 (±0.03) ^a	-	-	-	-
Octyne*	1,593	0.32 (±0.08) ^b	0.31 (±0.04) ^b	0.19 (±0.02) ^a	0.25 (±0.01) ^{ab}	0.18 (±0.04) ^a
(E)-4-Tridecen-6-yne*	1,854	0.87 (±0.23) ^a	2.54 (±0.18) ^b	5.16 (±0.80) ^c	1.83 (±0.06) ^b	2.08 (±0.55) ^b
(E)-4-Tridecen-6-yne (isomer)*	1,860	1.26 (±0.35) ^a	2.56 (±0.17) ^a	12.50 (±2.04) ^b	1.22 (±0.06) ^a	1.64 (±0.43) ^a
(E)-4-Tridecen-6-yne (isomer)*	1,869	19.12 (±5.48) ^a	47.07 (±3.52) ^b	71.14 (±10.47) ^c	27.83 (±1.02) ^a	30.88 (±7.90) ^a
Aldehydes (15)						
Butanal	<1,000	0.03 (±0.01) ^b	0.02 (±0.00) ^{ab}	-	0.02 (±0.00) ^{ab}	0.01 (±0.00) ^a
2-Pentanal	<1,000	0.04 (±0.02) ^a	0.03 (±0.00) ^a	0.09 (±0.01) ^b	0.03 (±0.00) ^a	0.03 (±0.01) ^a
Hexanal	1,086	0.07 (±0.03) ^{ab}	0.08 (±0.01) ^{ab}	0.10 (±0.01) ^b	0.06 (±0.01) ^a	0.05 (±0.01) ^a
(E)-2-Pentenal	1,136	0.11 (±0.04) ^b	0.03 (±0.00) ^a	0.03 (±0.01) ^a	0.05 (±0.00) ^a	0.03 (±0.00) ^a
Heptanal	1,190	-	-	0.05 (±0.01)	-	-
(E)-2-Hexenal	1,226	0.06 (±0.01) ^b	0.04 (±0.00) ^{ab}	0.04 (±0.00) ^{ab}	0.04 (±0.01) ^{ab}	0.03 (±0.01) ^a
Octanal	1,295	1.48 (±0.36) ^b	0.06 (±0.00) ^a	0.04 (±0.01) ^a	0.04 (±0.01) ^a	0.03 (±0.01) ^a
2-Heptenal	1,332	0.07 (±0.01) ^c	0.04 (±0.00) ^{ab}	0.06 (±0.01) ^{bc}	0.04 (±0.01) ^{ab}	0.03 (±0.01) ^a
Nonanal	1,400	0.12 (±0.01) ^c	0.02 (±0.00) ^a	0.04 (±0.01) ^b	-	-
(E)-2-Octenal	1,440	0.74 (±0.16) ^c	0.46 (±0.05) ^b	-	0.36 (±0.00) ^{ab}	0.24 (±0.04) ^a
(E,Z)-2,4-Heptadienal	1,477	0.14 (±0.04) ^b	0.08 (±0.01) ^a	0.05 (±0.01) ^a	0.09 (±0.01) ^a	0.06 (±0.01) ^a
(E,E)-2,4-Heptadienal	1,506	0.23 (±0.04) ^b	0.25 (±0.04) ^b	0.34 (±0.04) ^c	0.17 (±0.02) ^a	0.12 (±0.03) ^a
Benzaldehyde	1,541	-	0.06 (±0.01) ^b	0.05 (±0.01) ^a	0.04 (±0.01) ^a	0.04 (±0.01) ^a
(E,E)-2,4-Octadienal	1,603	-	0.10 (±0.02) ^c	0.06 (±0.01) ^b	0.05 (±0.01) ^{ab}	0.03 (±0.01) ^a
2-Decenal	1,655	0.16 (±0.03) ^b	0.11 (±0.01) ^a	-	-	-
Ketones (10)						
2-Buten-2-one*	<1,000	0.03 (±0.01) ^c	0.02 (±0.00) ^{ab}	-	0.02 (±0.00) ^b	0.01 (±0.00) ^a
2-pentanone	<1,000	0.04 (±0.01)	0.03 (±0.00)	-	0.04 (±0.01)	0.03 (±0.01)
1-Penten-3-one*	1,026	0.11 (±0.05)	-	-	-	-
2-Heptanone	1,185	0.29 (±0.05) ^b	0.16 (±0.01) ^a	0.10 (±0.02) ^a	0.31 (±0.04) ^b	0.13 (±0.04) ^a
6-Methyl-2-heptanone	1,243	-	0.05 (±0.01) ^b	0.03 (±0.00) ^a	0.06 (±0.01) ^c	0.04 (±0.00) ^b
3-Octanone	1,259	0.03 (±0.01) ^a	-	0.03 (±0.01) ^a	0.04 (±0.01) ^a	0.08 (±0.01) ^b
1-Octen-3-one	1,308	0.85 (±0.32) ^b	0.14 (±0.01) ^a	0.04 (±0.01) ^a	0.21 (±0.02) ^a	0.13 (±0.01) ^a
(E)-2-Nonanone	1,396	0.05 (±0.01) ^a	0.09 (±0.01) ^b	0.09 (±0.01) ^b	0.05 (±0.01) ^a	0.08 (±0.01) ^b
3,5-Octa-2-one*	1,531	-	0.18 (±0.02) ^c	0.18 (±0.00) ^c	0.09 (±0.01) ^b	0.06 (±0.01) ^a
3,5-Octadiene-2-one (isomer)*	1,583	-	0.09 (±0.02) ^c	0.07 (±0.02) ^c	0.05 (±0.00) ^b	0.02 (±0.01) ^a
Miscellaneous compounds (3)						
Chloroform	1,027	0.18 (±0.06) ^a	0.53 (±0.09) ^b	3.44 (±0.27) ^c	0.39 (±0.11) ^{ab}	0.33 (±0.03) ^{ab}
Methylbenzene	1,044	0.04 (±0.00) ^b	0.04 (±0.01) ^b	0.11 (±0.01) ^c	0.03 (±0.01) ^{ab}	0.02 (±0.00) ^a
Ethylbenzene	1,266	-	0.03 (±0.01) ^b	0.07 (±0.00) ^c	0.02 (±0.00) ^a	0.02 (±0.00) ^a

¹Retention index on DB-WAXTM column (60 m length×0.25 mm I.d×0.25µm film thickness, Agilent J&W Scientific, Folsom, CA, USA).

²C, A, B1, B2 refer to Fig. 1. ³Not detected. *These compounds were tentatively identified by MS library data. ^{a-d}Means(±S.D) in a row by different superscripts are significantly different at 5% significance level by Duncan's multiple range test.

는 PUFA의 분해산물로 사료되며(Pennarun et al., 2011), 우렁쉥이 내장에 존재하는 전구물질로부터 효소적 분해에 의해 생성된다고 보고되었다(Fujimoto et al., 1982).

에스테르, 알켄 및 알킨류

9종의 에스테르류는 우렁쉥이 젓갈 제품A에서만 검출되었다. 에스테르는 발효과정에서 지방산과 알코올의 에스테르화 반응을 통하여 생성되는데(Cha and Cadwallader, 1995), 제품A에서는 젓갈 제조시 첨가된 주정이 반응을 촉진시킨 것으로 사료된다. Cha et al. (1997)은 propanoate에서 octanoate까지 저분자의 ethyl ester류가 달콤한 과일 및 캔디향으로 멸치젓의 향기성분에 기여한다고 하였다.

탄화수소화합물 중에서는 총 10종의 알켄 및 알킨류가 검출되었는데, 대부분이 octane계열 및 decane계열의 알켄 및 알킨류 이성질체 화합물이었다(Table 1). 이 중에서 (E)-4-tridecen-6-yne화합물이 우렁쉥이에서 가장 많이 검출되었다. 그러나 우렁쉥이 젓갈 제품에서는 그 함량이 증가되었는데, 제품A에서 3.7배 이상으로 가장 많았고, 대조구(C)에서는 2.5배, 그리고 우렁쉥이를 blanching하여 제조한 제품B1 및 B2은 함량의 증가 폭이 상대적으로 낮았다 (Table 1). 일반적으로 알켄 및 알킨류는 지방산의 산화에 의하여 생성된다고 알려져 있으며, 탄화수소의 분자구조 특성상 우렁쉥이 젓갈 제품의 향기성분에는 기여도가 낮을 것으로 추정된다(Piveteau et al., 2000).

알데히드, 케톤 및 방향족화합물류

우렁쉥이에서는 총 12종의 알데히드가 동정되었고, 우렁쉥이 젓갈 제품C에서 13종, 그의 제품A, B1 및 B2에서는 각각 11종이 동정되었다. 함량면에서는 숙성 60일 후의 젓갈에서는 우렁쉥이에 비해 알데히드류가 0.4-0.2배로 감소하였다(Fig. 2). 우렁쉥이에서 함량(1.4 µg/g)이 가장 많았던 octanal(lemongrass향, 0.7 ng/g)은 젓갈제품에서 0.06-0.03 µg/g 범위로 감소하였다. 그리고 다음으로 함량이 많았던 (E)-2-octenal(fatty향), 2,4-heptadienal (green fruity향, 778 ng/g), nonanal(melon향, 1.0 ng/g), (E)-2-pentenal 등의 화합물도 숙성된 젓갈류에서는 대체로 함량이 낮았다(Liu et al., 2014). 이러한 알데히드류는 n-3, n-6 및 n-9계열의 PUFA 산화과정에서 생성된다고 알려져 있으며(Piveteau et al., 2000), 비록 미량이라도 역치가 낮아 우렁쉥이 젓갈의 향기성분에 어느 정도 기여할 것으로 추정되었다(Liu et al., 2014; Cha et al., 1999).

케톤류에서도 우렁쉥이에서 7종, 젓갈 제품에서 7-9종이 동정되었는데, 알데히드류에서처럼 우렁쉥이 원물에 비하여 젓갈에서 0.6-0.4배로 적게 검출되었다(Fig. 2). 그 중에서 함량이 가장 많은 1-octen-3-one (mushroom향, 0.09 ng/g), 2-heptanone (fruity향, 1 ng/g)은 매우 낮은 역치 및 냄새 특성으로 인하여 우렁쉥이 젓갈의 향기성분에 positive하게 기여할 것으로 추정되었다(Cha et al., 1997; Qian and Wang, 2005). 기타 화합물에서는 2종의 방향족화합물(methyl-, ethylbenzene)

과 chloroform이 아주 적은 양(0.33-3.44 µg/g) 모든 시료에서 검출되었다.

이상의 결과를 보면, 우렁쉥이 및 우렁쉥이 젓갈 제품의 향기 성분 분석 결과 총 78종의 화합물이 동정되었고, 이 중에서 알코올 화합물이 31종으로 가장 많았고, 함량면에서도 지배적이었다. 특히 12종의 C₈-C₁₀ 알코올류인 octanol, 3-methyloctanol, 2,6-dimethyl-1-heptanol, (E)-5-octen-1-ol, 6-methyloctanol, (E)-3-octen-1-ol, (E)-3-decen-1-ol, (Z)-1,5-octadien-3-ol, nonanol, 3-methylheptanol, 1-octen-3-ol 및 (Z)-5-octen-1-ol 등은 함량과 역치로 보아 우렁쉥이 젓갈의 향기성분에 크게 기여할 것으로 사료되었다. 또한 C₇-C₁₀ 계열의 알코올부터 유도된 알데히드류(octanal, (E)-2-octenal, 2,4-heptadienal, nonanal)와 케톤류(1-octen-3-one, 2-heptanone) 등이 함량은 적으나 낮은 역치로 인하여 우렁쉥이 젓갈의 향기성분에 기여할 것으로 사료되었다.

사 사

본 연구는 2012년 (주)명계전략식품사업단의 연구과제로 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사드립니다.

References

- Cha YJ. 1994. Volatile flavor compounds in salt-fermented fishes on the market. *Food Sci Biotechnol* 3, 189-197.
- Cha YJ and Cadwallader KR. 1995. Volatile components in salt-fermented fish and shrimp pastes. *J Food Sci* 60, 19-24. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1995.tb05597.x>.
- Cha YJ, Lee GH and Cadwallader KR. 1997. Aroma-active compounds in salt-fermented anchovy. In: Flavor and lipid chemistry of sea foods. Shahidi F and Cadwallader KR, eds. ACS Symposium Series 674, American Chemical society, Washington DC, U.S.A., 131-147. <https://doi.org/10.1021/bk-1997-0674.ch013>.
- Cha YJ, Kim H, Jang SM and Park JY. 1999. Identification of aroma-active compounds in Korean salt-fermented fishes by aroma extract dilution analysis. 1. Aroma-active components in salt-fermented anchovy on the market. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28, 312-318.
- Cha YJ, Kim H, Cho WJ and Jeong EJ. 2019. Volatile flavor compounds and nutritional values in Alaska pollack sikhae made by two-stage fermentation. In: Chemistry of Korean foods and beverages. Do CH, Rimando AM and Kim YM, eds. ACS Symposium Series 1303, American Chemical Society, Washington DC, U.S.A., 25-42. <https://doi.org/10.1021/bk-2019-1303.ch003>.
- Choi BD and Ho CT. 1995. Volatile compounds of ascidian, *Halocynthia roretzi*. *J Korean Fish Soc* 28, 761-769.
- Conduro C, Verzera A, Dima G, Tripodi G, Crino P, Paratore A and Romano D. 2012. Effects of different rootstocks

- on aroma volatile compounds and carotenoid content of melon fruits. *Scientia Horticulturae* 148, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2012.09.015>.
- Fujimoto K, Miyayama Y and Kaneda T. 1982. Mechanism of the formation of ascidian flavor in *Halocynthia roretzi*. *Bull Japan Soc Sci Fish* 48, 1323-1326. <https://doi.org/10.2331/suisan.48.1323>.
- Jeon SY, Baek JH, Jeong EJ and Cha, YJ. 2012. Volatile flavor compounds in commercial black garlic extracts. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 41, 116-122. <https://doi.org/10.3746/jkfn.2012.41.1.116>.
- Jeong EJ, Cho WJ and Cha YJ. 2008a. Aroma-active compounds in omandungi *Styela plicata*-doenjang (soybean paste) stew. *Korean J Fish Sic* 41, 414-418. <https://doi.org/10.5657/kfas.2008.41.6.414>.
- Jeong EJ, Cho WJ and Cha YJ. 2008b. Volatile flavor compounds in omandungi *Styela plicata*-doenjang (soybean paste) soup and stew by cooking. *J Life Sci* 18, 1570-1577. <https://doi.org/10.5352/JLS.2008.18.11.1570>.
- Kim YA, Kang ST, Kang JG, Kang JY, Yoo UK and Oh KS. 2006. Processing and quality characteristics of low-salt fermented ascidian *Halocynthia roretzi*. *Korean J Fish Sic* 39, 283-291. <https://doi.org/10.5657/kfas.2006.39.3.283>.
- KOSIS (Korean Statistical Information Service). 2020. Statistic database for fisheries production. Retrieved from http://kosis.kr/statisticsList/statisticsListIndex.do?menuId=M_01_01&vwcd=MT_ZTITLE&parmTabId=M_01_01&statId=2002027&themaId=F#SelectStatsBoxDiv on Mar 29, 2020.
- Lee KH, Cho HS, Lee DH, Ryuk JH, Cho YJ, Suh JS and Kim DS. 1993a. Utilization of ascidian, *Halocynthia roretzi*. 5. Processing and quality evaluation of fermented ascidian (I). *Bull Korean Fish Soc* 26, 221-229.
- Lee KH, Cho HS, Lee DH, Kim MG, Cho YJ, Suh JS and Kim DS. 1993b. Utilization of ascidian, *Halocynthia roretzi*. 7. Processing and quality evaluation of fermented ascidian (III). *Bull Korean Fish Soc* 26, 340-345.
- Lee KH, Kim MG, Jung BC, Jung WJ. 1993c. Utilization of ascidian, *Halocynthia roretzi*. 3. Taste compounds of ascidian, *Halocynthia roretzi*. *Bull Korean Fish Soc* 26, 150-158.
- Liu XS, Liu JB, Yang ZM, Song HL, Liu Y and Zou TT. 2014. Aroma-active compounds in Jinhua ham produced with different fermentation periods. *Molecules* 19, 19097-19113. <https://doi.org/10.3390/molecules191119097>.
- Oh KS, Kim JS and Heu MS. 1997. Food constituents of edible ascidians *Halocynthia roretzi* and *Pyura michaelsoni*. *Korean J Food Sci Technol* 29, 955-962.
- Parchem. 2020. Dimetol (dimethylheptanol) product description. Retrieved from <https://www.parchem.com/chemical-supplier-distributor/Dimetol-Dimethyl-Heptanol—023065.aspx> on Apr 05, 2020.
- Pennarun AL, Prost C, Haure J and Demaimay M. 2011. Comparison of two microalgal diets. 2. Influence on odorant composition and organoleptic qualities of raw oysters *Crassostrea gigas*. *J Agric Food Chem* 51, 2011-2018. <https://doi.org/10.1021/jf020549c>.
- Piveteau F, Le Guen S, Gandemer G, Baud JP, Prost C and Demaimay M. 2000. Aroma of fresh oysters *Crassostrea gigas*: composition and aroma notes. *J Agric Food Chem* 48, 4851-4857. <https://doi.org/10.1021/jf991394k>.
- Qian MC and Wang Y. 2005. Seasonal variation of volatile composition and odor activity value of morion *Rubus* spp. *hyb* and thornless evergreen *R. laciniatus* L. blackberries. *J Food Sci* 70, c13-20. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09013.x>.
- Senger-Emonnot P, Rochard S, Pellegrin F, George G, Fernandez and Lizzani-Cuvelier L. 2006. Odour active aroma compounds of sea fig *Microcosmus sulcatus*. *Food Chem* 97, 465-471. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.026>.
- Watanabe K and Konosu S. 1989. Extractives of ascidians. *Chem Org* 27, 96-103.
- Watanabe K, Uehara H, Sato M and Konosu S. 1985. Seasonal variation of extractive nitrogenous constituents in the muscle of ascidian, *Halocynthia roretzi*. *Bull Japan Soc Sci Fish* 51, 1293-1298. <https://doi.org/10.2331/suisan.51.1293>.