

---

碩士學位論文

# 고등어부시의 製造 및 呈味成分

濟州大學校 大學院

食品工學科



1993年 12月

# 고등어부시의 製造 및 呈味成分

指導教授 河 雄 桓

高 臣 孝

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

1993年 12月

高臣孝의 工學 碩士學位 論文을 認准함

제주대학교 중앙도서관  
제주대학교 중앙도서관  
审查委員長 金 珠 賢  
委 員 송 대 희  
委 員 河 雄 桓

濟州大學校 大學院

1993年 12月

---

Studies on the Processing of Mackerel-bushi  
and Its Taste Compounds

Shin-Hyo Ko

(Supervised by Professor Jin-Hwan Ha)



제주대학교 중앙도서관  
A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL

FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE  
DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING  
IN FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1993. 12.

# 목 차

Summary .....	1
서 론 .....	2
재료 및 방법 .....	5
1. 재 료 .....	5
1) 실험재료 .....	5
2) 고등어부시의 제조 및 저장 .....	5
2. 실험방법 .....	5
1) 일반성분의 분석, 염도, pH 및 수분활성의 측정 .....	5
2) 휘발성염기질소, 아미노질소의 분석 및 적정산도의 측정 .....	6
3) 히스타민의 정량 .....	6
4) 과산화물값, 카르보닐값, TBA값의 측정 .....	7
5) 정미성분의 분석 .....	8
(1) 핵산관련물질의 정량 .....	8
(2) 유리아미노산의 정량 .....	9
(3) 불휘발성유기산의 정량 .....	11
(4) Trimethylamine oxide (TMAO), Thimethylamine (TMA)의 정량 .....	13
(5) Betaine의 정량 .....	13
6) 무기질의 정량 .....	13
7) 색조의 측정 .....	14

결과 및 고찰 .....	15
1. 고등어부시 제조중 식품 성분의 변화 .....	15
1) 일반성분, 염도, pH, 휘발성염기질소, 히스타민, 아미노질소 및 산도 .....	15
2) 핵산관련물질 .....	17
3) 유리아미노산의 함량 변화 .....	18
4) 불휘발성 유기산함량 .....	19
5) TMAO, TMA 및 betaine의 함량 변화 .....	22
6) 무기질의 함량변화 .....	22
2. 고등어부시 저장중의 품질안정성 .....	24
요 약 .....	34
참고문헌 .....	36



---

## Summary

Mackerel-bushi was manufactured as an ingredient of instant soup, and taste compounds in each processing step and stability of products during storage were measured. The results are as follows.

1. General compositions of mackerel-bushi were 8.1% for moisture, 77.9% for crude protein, 7.8% for crude lipid, and 5.4% for crude ash. pH and total acidity were 5.67 and 22.2ml.
2. Nucleotide-related compounds of mackerel-bushi were 65.3mg/100g for IMP, 456.7mg/100g for inosine, trace for ADP on dry basis. Seventeen amino acids were isolated and identified. The contents of major four amino acids were 467.6mg/100g for lysine, 465.4mg/100g for taurine, 234.1mg/100g for phenylalanine, and 160.5mg/100g for alanine, and their amount was 74.4% of total free amino acids. The contents of isoleucine, aspartic acid, tyrosine, and leucine were small and, that of glycine was traced.
3. Citric and lactic acids were 95% of total nonvolatile organic acids, and malonic, oxalic, and  $\alpha$ -ketoglutaric acids were small. TMAO and TMA were 11.9mg/100g and 13.5mg/100g on dry basis and betaine was 93.1mg /100g. The major minerals were Ca, Na, K and Mg.
4. The addition of oxygen absorber in packing prevented lipid rancidity and discolorization of mackerel-bushi, thereby increased the stability of products during storage.

## 서 론

근래에 생합성 조미료인 글루탐산나트륨, 핵산계 조미료 등이 널리 보급되어 조리시 이들이 차지하는 비중이 크나 최근 생합성조미료의 안전성 문제, 미각의 다양화, 고급화등 식생활의 변화에 수반하여 다양한 풍미를 지닌 축육, 어패류등 천연소재를 원료로 이용한 과일 또는 분말상의 조미료, 농축엑스분과 같은 풍미계 조미료들이 또 다른 형태의 조미료로서 수요가 늘고 있다.

풍미계조미료의 대표적인 것으로는 가다랑어, 고등어, 정어리등의 부시류(節類)를 들 수 있는데, 이 중 가다랑어를 원료로 한 가쓰오부시는 일본 전통 수산가공품 중에서도 우수한 풍미를 가지고 있는 제품으로서 각종 수우프의 재료로 널리 사용 되고 있다. 부시류의 풍미에 대해서는 오래전부터 연구되어져 왔고 근년에는 gas chromatography 에 의한 분석기술의 진보로 가쓰오부시의 향기에 관한 연구까지 진행되고 있는 실정이다 (Chuyen과 Kato, 1983).

藤田과 橋本 (1959)는 가쓰오부시의 정미성분의 주체라고 생각되는 IMP는 가쓰오부시 제조중 煮熟 및 훈건시 약 30%가 감소한다고 하였고, Konosu와 Hashimoto (1959)는 가쓰오부시의 또 하나의 정미성분인 유리아미노산의 함량 역시 자숙할 때 일부 유실되나 훈건중에는 거의 변화가 없고 histidine만은 약간씩 감소한다고 하였다. Konosu 등 (1960)은 IMP, histidine 그리고 histidine 이외의 아미노산을 서로 조합하여 미각검사한 결과 IMP는 가쓰오부시의 旨味성분과 비슷한 맛을 내지만 아미노산의 경우 단독으로는 거의 맛이 없었다고 하였으며 아미노산과 IMP가 공존할 때 감칠맛의 상승효과는 histidine이외의 아미노산에 의한 것이라고 보고하였다. Koizumi와 Nonaka (1960)는 가쓰오부시 품질악화현상의 하나인 회백색화(Shirata)현상에 대하여 분광학적 및 조직학적 검사를 통하여 이는 제품 저장중 공기중의 산소의 영향으로 가쓰오부시 근육 색소의 porphyrin환이 파괴되거나 또는 육의 산화생성물등이 porphyrin환에 작용함으로써 일어난다고 하였고, Koizumi (1962)는 이 때 유리아미노산을 주체로 한 가용성 질소화합

물이 감소하여 가쓰오부시의 정미성에 어느 정도 영향을 미치나 제품의 IMP함량과는 무관하다고 하였다. 한편 Oishi 등 (1959,a,b,c)은 가쓰오부시의 품질과 유리아미노산 함량과는 전혀 관계가 무관하고 품질을 결정하는 인자는 제품의 지방함량, 외관, 국물로 우려냈을 때 국물의 혼탁도 및 향기 등이라고 하였다.

Tsuyuki와 Abe (1980)는 가쓰오부시 제조 중 유기산 함량은 자숙시 일부 유기산이 煮熟水로 유실, 감소되나 훈건 때 다시 증가하며 훈건처리가 가쓰오부시에 특유의 신맛을 부여한다고 하였다. 石川 (1976)은 훈건과정 중 phenol류, aldehyde류 및 각종 유기산이 제품표면에 흡착, 내부로 침투하여 가쓰오부시에 색조 및 향기를 부여하고 한편으로 육단백질이 분해되어 유리아미노산, 유기산 등이 증가한다고 하였다.

한편 가쓰오부시의 향기성분에 대하여 Nishibori (1965 a, b), Nishibori와 Okamoto (1971)는 훈건처리에서 유래된 phenol성분의 유도체가 향기에 중요한 역할을 한다고 지적하였고, Nonaka 등 (1968)은 가쓰오부시의 향기성분을 질소가스 통기법으로 포집하여 이중 휘발성 carbonyl을 2,4-dinitrophenylhydrazine(2,4-DNPH)로 전환시켜 GC로써 분석 하였고, Imai 등 (1982)은 아라부시(荒節)와 혼부시(本節) 향기성분의 GC 패턴 해석을 시도하여 두 시료사이에 각 향기성분의 peak는 높은 유사성을 보인다고 하였으며 Chuyen과 Kato (1983)는 훈연성분중에 함유되어 있는 phenol류중 저.중비점 phenol류는 훈제품의 풍미성분에 관여하고 고비점 phenol류는 항산화성이 크다고 하였다.

고등어 (1991년 어류어획량의 5.9%)는 쥐치 (4.5%), 갈치 (6.2%), 멸치 (11%) 등과 더불어 우리나라 연근해에서 어획되는 4대 주요 어종의 하나로 중요한 수산 식량자원이다 (농림수산통계연보, 1992). 그러나 고등어는 일시 다획성 어종이어서 계획생산이 어렵고, 어획후 선도저하가 빠르고, 혈합육이 많으며, 연중 지방함량 변화폭이 커서 선어로서 대량 소비하기에는 많은 문제점이 있고, 또한 어묵 형성능이 떨어지는 결점을 지니고 있어서 이용면에서 많은 제약을 받고 있다. 이러한 고등어를 효율적으로 이용하기 위한 연구로는 고등어 조직단백질 농축물의 가공조건 (李와 金, 1979), 냉동고기품의 가공기술 (李, 1981), 레토르트파우치 고등어 튀김어묵의 제조 및 품질안정성 (李, 1985) 그리고 고등어버어거의 가공



조건 및 품질안정성에 대한 李 등 (1989)의 연구등 많은 보고가 있으나 부시류나 조미료 형태로서의 이용에 관하여는 李 등 (1987)의 고등어 분말수우프의 제조에 대한 연구정도가 있는 실정이다.

본 연구에서는 천연소재를 원료로한 조미료의 제조 및 이들 다핵성 적색 어류를 일시 다량 소비할 수 있고 보다 효율적으로 이용하기 위한 방안으로, 고등어를 원료로하여 재래식 부시와 같이 형상을 중요시 하지 않으며, 우리나라 사람의 기호에 맞고 즉석 수우프의 원료로 이용할 수 있는 고등어부시를 제조하여 제조 공정중 정미성분의 변화와 저장중 품질변화에 대해 검토 하였다.

# 재 료 및 방 법

## 1. 재 료

### 1) 실험재료

동결 고등어, *Scomber japonicus* (체장 14-16.5cm, 체중 22-42g, 체고 2.3-3.7cm)를 남제주군 안덕면 소재 제일냉장에서 구입하여 해동한 다음 시료어로 사용하였다.

### 2) 고등어부시의 제조 및 저장

시료 고등어의 머리, 내장을 제거한 후 95℃ 열수에서 10분간 자숙, tray 위에서 수분을 제거하고 훈연실에서 80℃, 8시간 훈연 및 실온에서 15시간 엄증을 3차례 반복하여 수분함량이 8-10%가 되도록 하였다. 이를 분쇄기로 50mesh 정도 크기로 분쇄한 후 PET/Al - foil/ CPP (12 $\mu$ m/9 $\mu$ m/70  $\mu$ m, 13 x 19cm, 삼아알루미늄사製) 적층 필름 주머니에 100g씩 충전하여 포장한 제품을 고등어부시 합기포장제품(含氣包裝製品) C, 포장용기 내의 산소를 화학반응에 의해 흡수시켜 지질의 산패 및 호기성미생물에 의한 변화를 억제시킬 수 있는 탈산소제(Fine Tec.製)를 포장용기내에 봉입한 것을 탈산소제 봉입포장제품 O 로 하였으며, 시중에 유통되는 slice 형태의 제품과 제조직후의 형태인 막대기 모양(stick)의 것도 같은 방법으로 포장하여 25±3℃의 상온에 저장하여 두고 저장실험시료로 사용하였다.

## 2. 실험방법

### 1) 일반성분의 분석, 염도, pH 및 수분활성의 측정

수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet추출법, 조단백질은 semi-micro-

Kjeldahl법, 회분은 건식회화법, 염도는 Mohr법, pH는 시료의 약 10배에 해당하는 증류수를 가하여 균질화한후 pH meter (동우 model DP-215M)로 측정하였다. 수분활성은 대형 conway unit (87mm i.d.)를 사용하는 개량간이수분활성법 (小泉 등, 1980)으로 측정하였다.

## 2) 휘발성염기질소, 아미노질소의 분석 및 적정산도의 측정

휘발성염기질소는 conway unit 를 사용하는 미량확산법 (日本厚生省編, 1960)으로 정량하고, 아미노질소는 Spies와 Chamber (1951)의 동염법에 따라 비색정량하였다. 적정산도는 pH를 측정후 0.1N 수산화나트륨용액으로 pH 7.0이 될때까지 적정시 소모된 ml수를 산도 1로 나타내고 산도 2는 산도 1을 측정후 다시 계속 적정하여 pH 8.3이 될 때까지 소모된 수산화나트륨용액의 ml수로 나타내어 산도 1과 2를 합하여 적정산도로 하였다 (日本醬油研究所, 1985).

## 3) 히스타민의 정량

河端 등 (1960)의 방법에 따라 ion exchange chromatography를 사용 실험하였다. 즉 세절 혼합한 시료 10g을 소량의 석영사와 함께 마쇄하고 증류수 20ml을 가하여 잘 교반한 다음 10분간 방치후 여과하여 여액을 50ml로 하였다. 이 액 10ml를 10% 수산화나트륨으로 pH 4.5-4.7로 조절한 다음 0.4N 초산완충액 (pH 4.6) 10ml를 가하여 Amberlite CG-50 (Sigma製, 100-200 mesh) column에 주입하고 이어서 80ml의 0.2N 초산 완충액으로 세정하였다. 다음 수지에 흡착된 histamine을 0.2N 염산용액 8ml로 용출시키고 용리액은 1.5 N 탄산나트륨용액으로 pH 8로 조절하여 10ml로 하였다. 1.1N 탄산나트륨 5ml이 들어 있는 시험관에 diazo 시액 2ml을 가하고 1분이 경과후 10ml로 정용한 column 용리액 2ml을 가하여 격렬히 흔들고 5분후 분광광도계 (Shimadzu UV-140-02)로 510nm에서 흡광도를 측정하고, 표준용액의 검량선으로부터 histamine양을 산출하였다.

표준용액의 검량곡선은 Fig.1 과 같다.

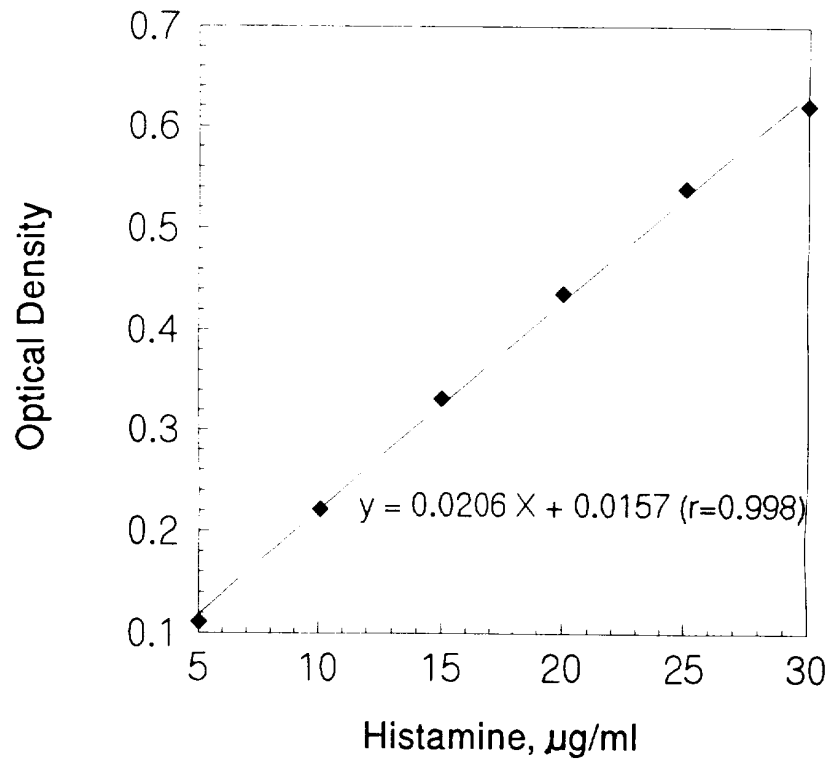


Fig. 1. Histamine concentration vs. optical density at 510nm.

4) 과산화물값(Peroxide value), 카르보닐값(Carbonyl value), TBA값의 측정

과산화물값은 AOAC (1975)법에 따라 공전 삼각플라스크에 시료유 0.1-1 g을 취하여 acetic acid : chloroform ( 3 : 2 )혼합용액 35ml, 포화 요오드카리 용액 1ml을 정확히 가하여 즉시 마개하고 섞은 다음 상온 암소에 10분간 방치후 증류수 30ml를 가하고 1% 전분용액을 지시약으로 0.01N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  용액으로 적정하여 그 소비량으로 계산하였다.

카르보닐값은 Henick 등 (1954)의 법에 따라 시료유 30-50mg을 공전삼각플라스크에 취하고 4.3% TCA/benzene용액 5ml, 0.05% 2,4-DNPH/benzene 용액 (2,4- dinitrophenyl hydrazine) 5ml를 가하여 60℃ 항온수조에서 30분간 반응시킨후 실온에서 방냉시켰다. 여기에 4% KOH/EtOH용액 10ml를 가하고 무수에탄올로 50ml로 한 다음 10분 후 최고흡수파장인 430nm에서 흡광도를 측정하였다.

TBA값은 시료 2g을 취하여 Tarladgis 등 (1960)의 수증기증류법으로 530nm에서 흡광도를 측정하였다.

## 5) 정미성분의 분석

### (1) 핵산관련물질의 정량

李 등 (1984)의 방법을 약간 수정하여 핵산관련물질을 정량하였다. 李 등 (1984)은 이동상의 pH와 칼럼의 온도 조건이 분리도에 가장 영향이 크다고 보고한 바 있다. 즉 pH가 6.5보다 산성 측에서는 머무름 시간이 길어졌고 6.5보다 알칼리 측에서는 hypoxanthine (Hx), IMP, inosine의 분리능이 떨어져 이동상의 pH는 6.5로, 그리고 온도는 40℃보다 낮을수록 머무름 시간이 길어져 ATP 용출 시간이 오래 걸리고 peak가 퍼지게 되어 40℃가 좋다고 하였다. 본 실험에서도 위와 같은 경향이었으나 이동상의 pH는 6.9 그리고 칼럼온도 45℃일 때가 머무름 시간도 짧았고 분리도도 가장 좋아 이 조건으로 분석하였다. 즉 시료 10g에 10% 냉과염소산용액 25ml를 가하여 15분간 균질화 시켜 원심분리 상층액을 모으고 잔사는 같은 방법으로 2회 더 반복처리하여 모은 액을 5.0 N KOH용액으로서 pH 6.9 로 조정 여과하였다. 다음 중화과염소산용액으로 100ml로 하여 5℃에서 30분간 방치한 후 일부를 millipore filter (0.45  $\mu$ m)로 여과, Table 1의 분석조건에서 HPLC로 분석하였으며, 핵산관련물질표준 chromatogram은 Fig. 2와 같다.

Table 1. Conditions for HPLC analysis of nucleotides and their related compounds

---

Instrument : Waters Associates HPLC system (Detector Model- 486)  
Column :  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> ( 30.0 cm × 3.9 mm I.D.)  
Eluent : 1% triethylamine phosphoric acid (pH 6.9)  
Flow rate : 2 ml/min  
Chart speed : 0.25 cm/min  
Detector : UV 254 nm  
Sample load : 10  $\mu$ l  
Temp. : 45 °C

---

(2) 유리아미노산의 정량

시료 5g을 정량하여 1% 피크린산 용액 80ml를 가하고 균질화 시킨 다음 물로써 100ml로 한 후 원심분리 (4,000rpm, 15min) 하였다.

그 중에서 일정량을 취하여 Dowex 2 × 8 (Cl<sup>-</sup>-form, 100-200 mesh) 수지칼럼에 통과시켜 피크린산을 제거하고 유출액을 모아 물로써 50ml로 하였다. 이 중 30ml를 취하여 Amberlite IR-120 수지칼럼 (H<sup>+</sup>form, 100-200mesh)에 흡착시켜 물 150ml 세척한 다음 2N NH<sub>4</sub>OH 용액으로 용출시켜 이를 감압농축하고, pH 2.2 citrate buffer 용액으로 25ml로 하여 Spackman 등 (1958)의 방법에 따라 고속아미노산 자동분석계 (Hitachi model 835)로 정량하였다.

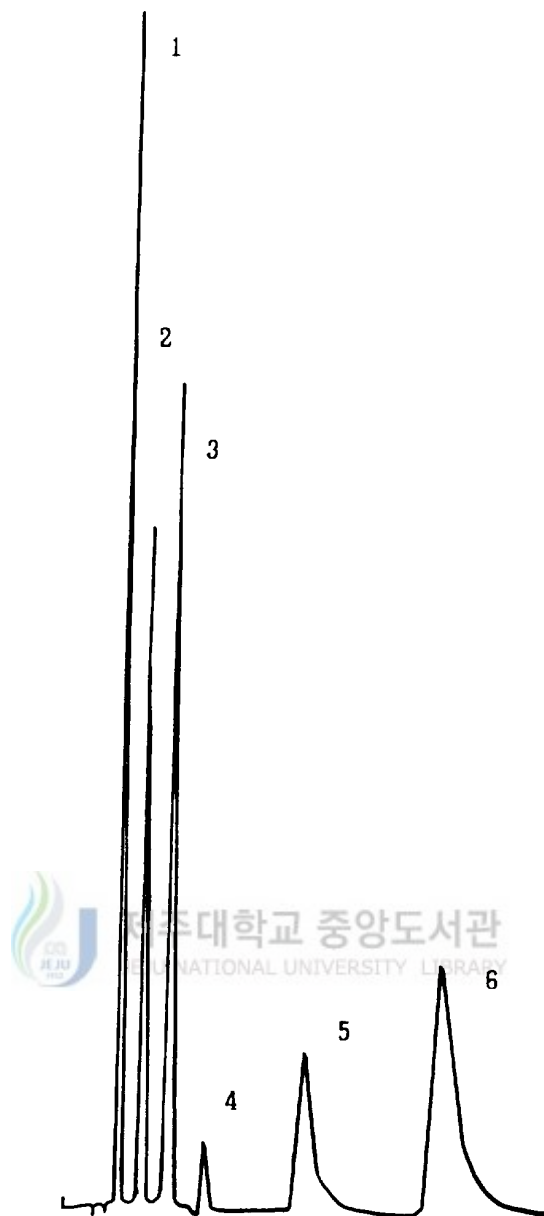


Fig. 2. High performance liquid chromatograms of nucleotides and their related compounds of standard mixture.

1.Hx(hypoxanthine), 2.IMP, 3.HxR(inosine), 4.AMP  
5.ADP, 6.ATP

### (3) 불휘발성 유기산의 정량

Mirocha 등 (1961)의 방법에 따라 시료 30-50g을 75% 에탄올 용액 100 ml로 3시간 교반추출후 여과하여 상층액을 모으고 잔사는 2회 반복 추출하여 모은 상층액을 합하여 40℃에서 감압농축한 후 물로써 100ml로 하였다.

이 중 50ml를 취하여 Amberlite IRA-410 (Fluka,  $\text{CO}_3^{2-}$  form, 20-50mesh) column에서 1.5N 탄산암모늄용액 100ml를 1-2 ml/min 속도로 흘려 유기산을 용출하고 암모니아 냄새가 없어질 때까지 감압 농축한 다음 이를 Amberlite IR-120 (Fluka,  $\text{H}^+$  form, 20-50 mesh) column에서 1-2ml/min 속도로 흘려 아미노산을 흡착, 제거시킨 후 소량의 물로 세척하여 합하고 감압농축건고하여 오산화인 진공 데시케이터에서 24시간동안 건조하였다.

건조시킨 유기산 시료를 Sasson 등 (1976)의 방법에 따라 14%  $\text{BF}_3$ -Methanol 용액 3ml를 가하여 65℃ 에서 10분간 환류가열하고 chloroform으로 추출, 감압농축하여 methyl ester화 하였다. 유기산은 Table 2의 분석조건에서 GC로 분석하였으며, 표준유기산의 chromatogram은 Fig. 3과 같다.



Table 2. Conditions for GC analysis of nonvolatile organic acids

---

Instrument : Hewlett Packard 5890 A - series II
Column : Fused silica capillary column - FFAP (polyethylene glycol-TPA phase, 25m x 0.2 mm x 0.3 $\mu\text{m}$ )
Column Temp. : 105℃(2min)-200℃(5℃/min)-230℃(10℃/min)
Injector Temp. : 250℃
Detector Temp. : 280℃, FID
Carrier gas : Nitrogen (30ml/min)
Chart speed : 0.5 cm/min

---



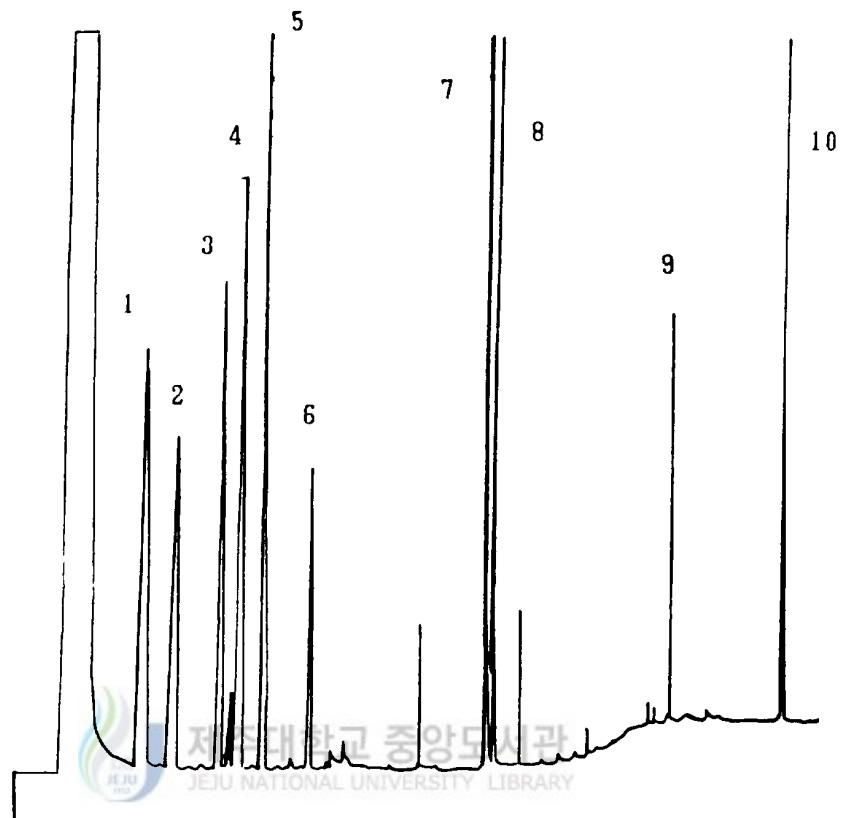


Fig. 3. Gas Chromatograms of methyl esters of nonvolatile organic acid mixture of standard.

- |                 |                                |                  |
|-----------------|--------------------------------|------------------|
| 1. Lactic acid  | 2. Oxalic acid                 | 3. Malonic acid  |
| 4. Fumalic acid | 5. Succinic acid               | 6. Itaconic acid |
| 7. Malic acid   | 8. $\alpha$ -ketoglutaric acid |                  |
| 9. Citric acid  | 10. Pyroglutamic acid          |                  |

(4) Trimethylamine oxide(TMAO) 및 Trimethylamine(TMA)의 정량  
혼합마쇄한 시료 10 g을 정평하여 homogenizer에 넣고 20% 삼염화아세트산 용액 40ml를 가하여 15분간 교반추출한 후 다시 10% 삼염화아세트산 용액 40ml를 가하여 상기와 같은 방법으로 추출한 다음 물로써 100ml로 하여 원심분리(4,000rpm)하였다. 상층액 80ml을 취하여 분액깔때기에 넣고 동량의 에틸을 가한 후 진탕하여 삼염화아세트산을 제거하였으며 이 조작을 4회 반복하여 삼염화아세트산을 완전히 제거하고 감압농축하여 물로써 25ml로 한 것을 시료용액으로 하였으며 trimethylamine oxide (TMAO) 및 trimethylamine (TMA)의 정량은 Dyer (1945)법에 기초를 둔 佐佐木 등 (1953), Hashimoto와 Okaichi (1957)의 방법에 따랐다.

#### (5) Betaine의 정량

TMAO 및 TMA의 경우와 같이 엑스분을 조제한 다음 Konosu와 Kasai (1961)의 방법에 따라 정량하였다. 즉 시료 10ml를 Dowex 50W x 12( H<sup>+</sup> form, 200-400 mesh) 수지칼럼을 1-2ml의 속도로 통과시키고 1N 염산용액 30ml을 같은 속도로 흘려 betaine을 용출시켰다. 이를 약 20ml로 농축시킨 후 다시 Amberlite IRA-400 (OH<sup>-</sup> form, 100-200 mesh) 수지칼럼을 통과시켜 proline을 제거하였다. 이 액 5ml을 15분간 냉장고에서 냉각시킨 후 ammonium reineckate 용액 5ml를 가하고 2시간 동안 냉장고에 방치 후 유리여과기로 여과, 70% 아세톤으로 25ml로 하여 525nm에서 흡광도를 측정, 계산하였다.

#### 6) 무기질의 정량

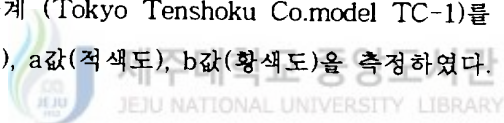
건식회화법으로 시료 약 5g을 취해 600℃에서 회화시킨 후 염산 (1+1)를 약 10ml를 가하여 수욕상에서 완전히 증발건고시켰다. 이 건고물을 염산 (1+3)용액 10ml로 녹이고 물로써 100ml로 정용하여 원자흡광광도계 (Perkin Elmer-2380 ) 로 Table 3의 분석조건에서 표준품과 비교, 정량하였다.

Table 3. Conditions for analysis of minerals with atomic absorption spectrophotometer

Element	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Na	K	Ca	Mg
Wave length (nm)	228.8	324.8	283.3	213.9	279.5	589.0	766.5	422.7	285.2
Lamp current(mA)	4	15	10	15	20	8	12	15	15
Slit width (mm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.2
Air flow rate (l/min)			40						
Acetylene flow rate (l/min)			15						

#### 7) 색조의 측정

색조는 색차계 (Tokyo Tenshoku Co.model TC-1)를 사용하여 시료의 색조에 대한 L값(명도), a값(적색도), b값(황색도)을 측정하였다.



## 결 과 및 고 찰

### 1. 고등어부시 제조중 식품성분의 변화

#### 1) 일반성분, 염도, pH, 휘발성염기질소, 히스타민, 아미노질소, 및 산도

고등어부시 제조중 일반성분, 염도, pH, 아미노질소, 휘발성염기질소, 산도의 변화는 Table 4와 같다. 수분 함량은 원료어가 76.3%였는데 고등어부시 제품은 3차례의 훈건처리 결과 8.1%로 감소한 반면, 조단백질은 17.1%에서 77.9%로, 조지방은 2.4%에서 7.8%로, 조회분은 1.7%에서 5.4%로 증가 하였고 염도 또한 생시료 2.0%에서 제품은 2.4%로 약간 증가 하였다.

원료어의 pH는 5.8이었으나 제품에서는 5.7로 약간 낮아졌고, 산도는 원료어 13.4ml에서 제품 22.2ml로 증가 하였다. [李 등 \(1987\)](#)은 고등어분말수우프 제조중 그리고 [뒗와 李 \(1988\)](#)는 분말가쓰오부시의 제조에 관한 연구에서 같은 결과를 보고하면서 이는 훈건시 혼연성분중 유기산, phenol류 등이 제품 표면에 흡착, 침투 하였기 때문이며, 이들 성분이 어취를 차폐시키고 제품에 산미(酸味)등 독특한 풍미를 부여해 분말가쓰오부시의 맛성분에 영향을 미친다고 하였다. 고등어부시에 있어서도 이러한 성분들이 영향을 끼칠 것이라 생각된다.

휘발성염기질소는 원료어에서 18.5mg/100g이었고 자숙, 훈연 과정을 거치는 동안 상당히 증가해 제품은 80.6mg/100g이 되었는데, 이는 자숙, 훈연처리중 육성분, TMAO등이 분해되어 NH<sub>3</sub>, TMA, DMA등의 휘발성 염기가 생성 되었기 때문으로 추정된다. 히스타민은 원료어에서 건물량 기준으로 4.6mg/100g 이었으나 자숙시료에서는 5.7mg/100g 으로 약간 증가하였다가 다시 감소하여 제품의 함량은 5.2mg/100g으로 큰 변화가 없었다. 이들 함량은 [Arnold와 Brown \(1978\)](#)이 보고한 히스타민의 증독한계점인 100mg/100g 보다 훨씬 적은 값이었다. [高 \(1982\)](#)

는 적색육어류 통조림의 histamine 함량을 실험하여 고등어와 정어리의 histamine 함량은 통조림 제조전후, 저장온도, 저장기간에 관계없이 10-20mg/100g의 범위로 큰 변화가 없었다고 보고하면서 이는 통조림 제조시 살균처리 되기 때문에 육내의 histidine decarboxylase는 불활성화 되고, histamine 생성 미생물은 거의 사멸되기 때문이라고 하였다. 아미노질소는 원료어가 96.4mg/100g이었으나 자숙시 24.6mg/100g으로 아주 많이 감소하였다가 훈건처리 중 점차 증가되어 제품에서의 함량은 103.7mg/100g이었다. 가쓰오부시 제조중에도 같은 결과를 볼 수 있는데 이러한 경향을 뜻와 **李 (1988)**는 훈연처리에 의해서 육단백질이 분해되기 때문이라고 하였다.

Table 4. Changes in proximate composition, salinity, volatile basic nitrogen(VBN), histamine, NH<sub>2</sub>-N and total acidity during processing of mackerel-bushi

(%)

	Fresh mackerel	Boiled mackerel	1st smoked mackerel	Mackerel-bushi (Final product)
Moisture	76.3	70.4	20.4	8.1
Crude protein	17.1	22.2	66.7	77.9
Crude lipid	2.4	5.2	7.2	7.8
Crude ash	1.7	1.5	4.4	5.4
Salinity	2.0	1.7	2.2	2.4
pH	5.79	5.73	5.62	5.67
VBN(mg/100g)	18.5	29.8	41.2	80.6
Histamine(mg/100g)*	4.6	5.7	5.6	5.2
NH <sub>2</sub> -N(mg/100g)*	96.4	24.6	68.5	103.7
Tatal acidity(ml)	13.4	12.8	18.9	22.2

\*: dry basis

## 2) 핵산관련물질

고등어 부시 제조중 핵산관련물질의 변화를 HPLC로 분석한 결과는 Table 5와 같다. 원료 고등어의 경우 IMP가 944.4mg/100g으로 가장 많았고 inosine이 560.8mg/100g, hypoxanthine이 521.8mg/100g으로 함량이 많았으나 AMP는 14.8mg/100g에 불과 하였다. 고등어부시 제조 과정중 IMP는 자숙 공정후 614.7mg/100mg으로 약 35%가 감소하였다. IMP는 열에 상당히 안정한 점으로 보아 (藤井, 1969) 열에 의한 분해보다는 자숙액중으로의 유실이 IMP량의 감소의 주 원인이라고 생각된다. 藤田과 橋本 (1959)도 가쓰오부시 제조에 있어서 자숙 훈건때 IMP함량이 격감하며 또한 곰팡이 붙이기 공정 중에서도 약간 감소하나 상당량의 IMP가 잔존한다고 보고 하였다. Konosu 등 (1960)은 가쓰오부시의 맛은 IMP와 유리아미노산이 공존하면 감칠맛의 상승작용이 있다고 하였고 李 (1960)는 수산 염건품 중에 잔존하는 IMP량은 생선때와 비교하면 현저히 적지만 관능검사 결과 아미노산과의 상승효과가 있어 건제품의 독특한 맛에 어떤 구실을 한다고 하였다. Kuninaka 등 (1960)은 5'-monophosphate의 정미성은 5'-GMP > 5'-IMP > 5'-XMP의 순으로 강하며 이들 5'-mono nucleotides와 L-mono sodium glutamate와는 상승효과가 있다고 보고 하였으며, Jones와 Murraray (1960)도 어육에 있어서 정미성분이 가장 강한 GMP함량은 극히 미량이고 ATP나 AMP는 분해속도가 빨라 곧 소실되므로 실제 정미성 nucleotide로는 IMP만이 대상이 된다고 하였다. 제품에서 inosine과 hypoxanthine 도 IMP 못지않게 많이 검출되었는데 Komata (1964)는 성계의 정미성분을 분석하여 omission test를 한 결과 inosine과 hypoxanthine이 모두 맛이 없다고 하였고, Kuninaka (1967)는 inosine은 전혀 맛이 없다고 하였으며, Fraser 등 (1968)은 IMP 함량이 많을수록 그리고 hypoxanthine 함량이 적을수록 맛이 좋다고 보고한 바 있다. 그러나 Kassensarn 등 (1963)은 hypoxanthine은 쓴맛이 있다고 하였다. 고등어부시에는 IMP와 hypoxanthine 함량이 전체 핵산관련물질의 60% 정도 되므로 이들이 어우러져 고등어부시의 독특한 맛에 어떤 역할을 할 것이라고 추정된다.

Table 5. Changes in nucleotides and their related compounds during processing of mackerel-bushi

( mg/100g , dry basis )

	Fresh mackerel	Boiled mackerel	1st smoked mackerel	Mackerel-bushi (Final product)
A T P	156.1	-	-	-
A D P	162.9	198.8	53.4	trace
A M P	14.8	24.9	24.9	35.5
I M P	944.4	614.7	576.0	465.3
Inosine	560.8	436.2	420.3	456.7
Hypoxanthine	521.8	571.0	484.5	347.0

### 3) 유리아미노산의 함량 변화

원료 고등어와 제조 공정중의 시료에서 모두 17종의 유리아미노산이 검출, 동정 되었으며 그 조성은 Table 6에 나타낸 것과 같다. 원료 고등어에서 함량이 많은 것은 lysine, taurine 및 phenylalanine 등이고 다음으로 methionine, alanine, glutamic acid 그리고 cystine 이었으며 isoleucine, glycine, aspartic acid, leucine 은 함량이 적었다. 특히 함량이 많은 아미노산의 전유리아미노산에 대한 비율을 보면 lysine이 27.2%, taurine이 17.7% 그리고 phenylalanine이 14.3%를 나타냄으로서 이들 3종 아미노산이 전체 유리아미노산의 59.2%를 차지하였다. 수산동물의 체단백질 구성아미노산은 종류에 따라 크게 다르지 않다고 알려져 있으나 유리아미노산은 현저하게 다르고, Lee (1968) 및 李 등 (1972)은 수산동물의 종류에 따라 몇 종류의 아미노산이 총유리아미노산의 태반을 차지하는 경우가 많다고 하였다. 고등어부시 제조중 총유리아미노산 함량은 원료 고등어가 3203.1mg/100g

인데 비하여 자숙시료는 1418.0mg/100g으로 크게 감소하였으나 훈건 공정중 그 함량이 약간씩 증가하여 제품제조 직후의 함량은 1782.4mg/100g이었다. 자숙시료의 총유리아미노산 함량이 크게 감소한 것은 열분해 및 자숙수 증으로의 유실이 그 원인일 것으로 생각된다. 제품 제조중 대부분의 아미노산이 상당량 감소하였으나 원료 고등어에서 함량이 많았던 lysine, taurine, phenylalanine 이외에도 glutamic acid와 alanine 등이 비교적 잔존율이 높았다. Randal과 Bratzler (1970)는 육단백질을 가열처리 하였을 때 유리 SH기, 아미노질소, ninhydrin 양성물질이 증가하나 훈연처리를 하면 이들 성분이 약간씩 감소하며 특히 lysine은 훈연 성분중의 aldehyde와 반응하여 그 함량이 격감한다고 하였다. 본 실험에서도 제품에서의 lysine 함량은 격감하였으나 전체에 대한 비율은 원료고등어와 비슷하였다. 제조공정중의 시료에서도 lysine, taurine 그리고 phenylalanine의 함량이 높아 전유리아미노산의 65-77%를 차지하여 그 함량으로 미루어 이들 3종 아미노산이 고등어부시 맛의 조화에 기여할 것으로 생각된다. Konosu 등(1960)은 가쓰오부시의 유리아미노산의 정미효과를 검토하여 유리아미노산 단독으로는 거의 맛이 없지만 IMP와 공존하면 맛의 상승효과가 크다고 하였다.

#### 4) 불휘발성 유기산함량

고등어부시 제조중 불휘발성 유기산 함량의 변화를 GC로서 분석한 결과는 Table 7과 같다. 원료 고등어의 유기산 조성은 lactic acid가 건물량 기준으로 3084.5 mg/100g으로서 전체 유기산의 89.0%를 차지하였고 다음으로 citric acid가 247.5 mg/100g, succinic acid가 40.0 mg/100g, malic acid 39.4 mg/100g, pyroglutaric acid가 35.9 mg/100g이었고 그 외에 oxalic acid, malonic acid, fumaric acid, itaconic acid등이 미량 검출되었다.



Table 6. Changes in free amino acid contents during processing of mackerel-bushi

(mg/100g, dry basis)

Amino acid	Fresh mackerel	Boiled mackerel	1st smoked mackerel	Mackerel-bushi (Final product)
Lys	871.9 (27.2)	471.2 (33.2)	621.4 (40.3)	467.6 (26.2)
His	66.8 (2.1)	17.2 (1.2)	18.9 (1.2)	35.6 (2.0)
Arg	87.8 (2.7)	35.1 (2.5)	44.4 (2.9)	36.2 (2.0)
Tau	566.6 (17.7)	338.3 (23.9)	274.3 (17.8)	465.4 (26.1)
Asp	23.7 (0.7)	7.8 (0.6)	5.1 (0.3)	13.2 (0.8)
Thr	44.4 (1.4)	12.7 (0.9)	10.3 (0.7)	23.6 (1.3)
Ser	71.3 (2.2)	17.4 (1.2)	16.5 (1.1)	46.5 (2.6)
Glu	139.1 (4.4)	46.9 (3.3)	39.5 (2.5)	83.9 (4.7)
Gly	32.6 (1.0)	7.0 (0.5)	7.3 (0.5)	trace
Ala	212.7 (6.6)	79.4 (5.6)	60.0 (3.9)	160.5 (9.0)
Cys	131.6 (4.1)	41.8 (3.0)	38.0 (2.5)	77.2 (4.3)
Val	81.4 (2.5)	9.0 (0.6)	10.2 (0.7)	19.9 (1.1)
Met	229.2 (7.2)	38.2 (2.7)	43.8 (2.8)	72.1 (4.1)
Ile	38.3 (1.2)	8.4 (0.6)	8.6 (0.5)	15.0 (0.9)
Leu	22.5 (0.7)	1.4 (0.1)	1.3 (0.1)	1.8 (0.1)
Tyr	43.8 (1.4)	13.2 (0.9)	13.9 (0.9)	9.8 (0.6)
Phe	458.0 (14.3)	231.7 (16.3)	289.2 (18.7)	234.1 (13.1)
NH <sub>3</sub>	81.4 (2.6)	41.3 (2.9)	39.6 (2.6)	20.0 (1.1)
Total	3,203.1(100.0)	1,418.0(100.0)	1,542.3(100.0)	1,782.4(100.0)

( ) : % to total amino acid

Table 7. Changes in nonvolatile organic acid contents during processing of mackerel-bushi

( mg/100g, dry basis)

Organic acids	Raw mackerel	Boiled mackerel	1st Smoked mackerel	Mackerel-bushi (Final product)
Lactic acid	3084.5 (89.0)	541.9 (67.9)	656.8 (43.1)	1155.3 (58.8)
Oxalic acid	1.9 (0.1)	trace	3.4 (0.2)	2.6 (0.1)
Malonic acid	1.6 (0.1)	trace	53.1 (3.5)	0.5 (0.0)
Fumaric acid	5.2 (0.1)	trace	3.9 (0.3)	5.1 (0.3)
Succinic acid	40.0 (1.2)	12.1 (1.5)	15.3 (1.0)	25.2 (1.3)
Itaconic acid	10.9 (0.3)	trace	4.9 (0.3)	7.7 (0.4)
Malic acid	39.4 (1.1)	4.8 (0.6)	4.4 (0.3)	6.7 (0.3)
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	0.6 (0.0)	0.3 (0.1)	2.1 (0.1)	3.2 (0.2)
Citric acid	247.5 (7.1)	234.0 (29.3)	759.5 (49.8)	706.5 (36.0)
Pyroglutamic acid	35.9 (1.0)	5.0 (0.6)	20.4 (1.4)	51.0 (2.6)
Total	3,467.5(100.0)	798.1(100.0)	1,523.8(100.0)	1,963.8(100.0)

( ) : % to total non-volatile organic acids

총 불휘발성 유기산 함량은 원료 고등어가 3467.5 mg/100g이었고 자숙시료는 798.1 mg/100g으로 자숙할 때 다량의 유기산이 자숙수증으로 유실된 것으로 생각된다. 그러나 훈건시 점차 증가하여 제품 제조 직후의 총 불휘발성 유기산함량은 1963.8 mg/100g이었다. 이중 lactic acid가 1155.3 mg/100g으로 전체의 58.8%를 차지하였고 citric acid가 706.5 mg/100g, pyroglutamic acid가 51.0 mg/100g,

succinic acid가 25.2 mg/100g으로 이들 유기산도 제품의 정미성분에 어느 정도 기여할 것으로 보여진다. 李 등(1987), 吳와 李(1987), Tsuyuki와 Abe(1980)등은 제품가공 중 자숙처리할 때 자숙액 중으로 유기산의 상당량이 유실되지만 혼건 시 혼연성분중의 유기산류가 제품에 부착되어 유기산량이 급증하여 제품에 특유의 맛을 부여할 것이라고 보고한 바 있다.

#### 5) TMAO, TMA 및 betaine의 함량 변화

고등어부시 제조중의 TMAO, TMA 및 betaine 함량의 변화는 Fig. 4와 같다.

TMAO 및 TMA의 함량은 원료 고등어가 23.5mg/100g, 5.8mg/100g 이었으나 제조중 TMAO는 점차 감소하여 제품에서는 11.9mg/100g 이었으며 TMA는 약간씩 증가하여 13.5mg/100g 이었다. TMAO는 담백한 단맛을 가지는 수산동물의 정미성분으로 알려져 있지만 함량이 적어 고등어부시의 맛에는 큰 영향이 없을 것으로 생각된다. betaine 함량은 원료 고등어에서 133.8mg/100g 이었으나 자숙 때 일부 유실되며 혼연시 약간 감소하는 경향을 보여 제품에서는 93.1mg/100g 이었다. betaine은 감미성 유리아미노산인 alanine, lysine과 더불어 고등어부시 맛의 조화에 관련할 것으로 생각된다.

#### 6) 무기질의 함량 변화

Table 8는 무기질 함량을 측정한 것이다. 원료 고등어의 경우 Ca, Na, Mg, K의 함량은 각각 건물량으로 8120.4ppm, 6710.9ppm, 3323.9ppm 그리고 2692.8ppm으로 Ca, Na, Mg, K등이 전체 무기질 함량의 99% 이상을 차지하였다. Yang과 Lee (1982)는 담수어의 정미성분에 관한 연구에서 Ca, Na, Mg, K등 양이온은 맛에 크게 영향을 준다고 보고 하였고, Hayashi 등 (1979)은 자숙한 계류의 무기질 중 Na과 K 이온이 게맛의 중요한 성분이라 보고 하였다. 본 실험에서도 고등어 부시중 Ca이 4077.0 ppm, Mg은 1118.4 ppm, Na은 2649.5 ppm 그리고 K는 1916.5 ppm으로 아주 많은 양이 검출되었는데 이들도 부시의 맛에 어느정도 영향을 끼칠 것이라 생각된다. 그리고 전 공정을 통하여 Mg, Na, K 는 감소하는

현상을 나타내었으나 Ca은 제조과정중 감소하다가 제품에서는 증가하는 경향이  
 었다.

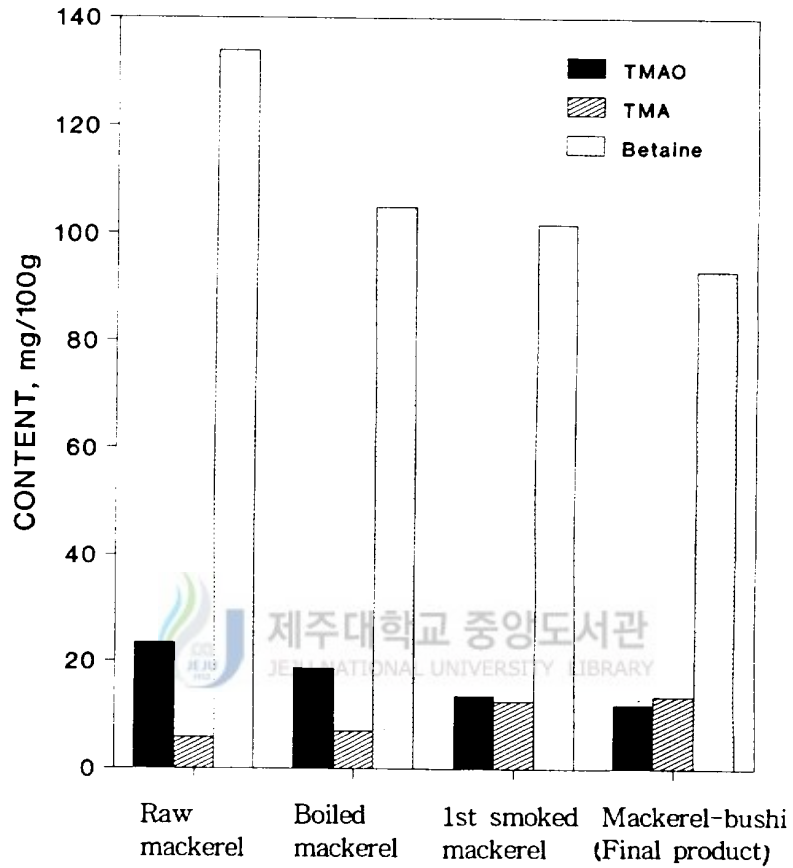


Fig. 4. Changes in TMAO, TMA, and betaine during processing of mackerel-bushi (dry basis).

Table 8. Changes in mineral contents during processing of mackerel-bushi (ppm, dry basis)

	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ca	Mg	Na	K
Raw mackerel	0.38	8.84	4.15	39.87	0.74	3,323.9	2,692.8	8,120.4	6,710.9
Boiled mackerel	0.30	7.62	1.76	38.94	1.39	3,014.9	1,991.3	5,197.7	4,632.4
1st Smoked mackerel	0.32	10.43	1.96	20.26	1.47	2,695.1	1,033.9	3,008.5	2,156.1
Mackerel -bushi (Final product)	0.37	7.16	3.39	18.05	1.34	4,077.0	1,118.4	2,649.5	1,916.5

## 2. 고등어부시 저장중의 품질안정성

재래식 부시류는 저장성이 상당히 좋은 편이지만 이를 얇게 깎거나 분말로 할 경우는 특유의 향기가 쉽게 소실되며 유지산화 변색이나 산패취의 발생등 품질 악화현상이 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 재래식 저장방법인 막대기 모양 (stick 형태), 시중에 유통되는 얇게 깎은 상태 (slice 형태) 그리고 분말상태 (powder 형태)의 고등어부시를 기체 차단성이 있는 포장재를 사용하여 합기포장 (제품, C)하거나 탈산소제를 봉입포장 (제품, O)하여 저장하면서 제품의 저장안정성에 대하여 검토하였다.

고등어부시 제품의 저장중의 일반성분, 염도, pH, 휘발성염기질소, 아미노질소 및 산도의 변화는 50일 후의 결과를 Table 9에 그리고 100일 후의 것은 Table 10에 나타내었다. 제품의 수분함량은 8.3-10.3%의 범위로서 100일 저장한 제품

중 얇게 깎은 형태와 막대기 모양의 것이 10% 내외의 값을 나타내었지만 큰 변화는 없었다. 조단백질, 조지방 그리고 조회분의 함량은 각각 77.0-78.9%, 7.8-8.0% 및 5.3-5.5%의 범위로 저장중 전제품 모두 큰 변화가 없었다. 한편 수분활성은 0.52-0.55의 범위로 비슷하였다. 이로 미루어 포장재를 통한 수분 및 기체 이동은 거의 없었다고 생각되며 이러한 알루미늄적층 필름의 수분, 기체 이동 차단성은 제품의 저장 안정성에 큰 역할을 한 것으로 생각된다.

Table 9. Changes in proximate composition, salinity, volatile basic nitrogen (VBN),  $\text{NH}_2\text{-N}$ , total acidity and water activity of mackerel-bushi during storage for 50 days

Component	Product	Powdered		Sliced		Sticked	
		C	O **	C	O	C	O
Moisture	8.1	8.4	8.3	9.3	9.2	9.4	9.4
Crude protein	77.9	77.9	78.4	78.1	78.9	77.1	77.4
Crude lipid	7.8	7.8	7.9	7.9	8.0	7.9	8.0
Crude ash	5.4	5.4	5.3	5.4	5.4	5.5	5.5
Salinity	2.4	2.5	2.5	2.4	2.4	2.4	2.5
pH	5.67	5.81	5.80	5.75	5.79	5.77	5.78
VBN(mg/100g)	80.6	98.8	88.3	98.8	84.7	110.6	103.6
$\text{NH}_2\text{-N}$ (mg/100g)*	103.7	114.0	119.9	114.3	120.5	114.5	120.6
Total acidity(ml)	22.2	22.8	22.8	23.2	23.2	23.1	23.0
Water activity	0.54	0.54	0.53	0.54	0.55	0.53	0.53

\* : dry basis

\*\* : Legend C is packing product with air and O is with oxygen absorber

Table 10. Changes in proximate composition, salinity, volatile basic nitrogen(VBN), NH<sub>2</sub>-N, total acidity and water activity of mackerel-bushi during storage for 100 days

(%)

Component	Powdered		Sliced		Sticked	
	C	O **	C	O	C	O
Moisture	8.8	8.6	10.1	9.9	10.3	10.2
Crude protein	77.7	78.3	77.5	78.1	77.0	77.2
Crude lipid	7.8	7.9	7.9	8.0	7.9	8.0
Crude ash	5.4	5.3	5.4	5.4	5.5	5.5
Salinity	2.5	2.4	2.3	2.4	2.4	2.5
pH	5.78	5.77	5.79	5.80	5.81	5.78
VBN(mg/100g)	120.0	116.5	120.0	120.0	120.0	116.5
NH <sub>2</sub> -N(mg/100g)*	123.7	130.0	124.5	130.2	124.7	130.7
Total acidity(ml)	22.4	22.5	22.3	22.2	22.1	22.5
Water activity	0.52	0.54	0.52	0.53	0.52	0.54

\* : dry basis

\*\* : Legends are the same as shown in Table 9

저장중 각 제품의 pH는 약간 증가하였으나 5.77-5.81의 범위였고 산도는 저장 50일의 제품에서는 약간 증가하여 22.8-23.1ml을 나타내었으나 100일째에는 다시 감소하여 22.1-22.5ml의 범위로 제조 직후의 것과 비슷한 값이었다.

휘발성염기질소함량은 저장기간을 통하여 각 제품에서 모두 증가하였는데 이는 저장중 육단백질 및 인지질이 분해되어 생성되는 NH<sub>3</sub>, TMA등에 기인된 것이라 여겨진다 (座間, 1970). 아미노질소도 계속 증가하여 제조직후에는 건물량

기준으로 103.7mg/100g이던 것이 100일째에는 123.7-130.7mg/100g을 나타내었는데 이로서 제품 저장중 단백질 분해가 서서히 일어나고 있음을 짐작할 수 있다. 한편 전 제품에서 탈산소제를 봉입한 제품이 휘발성염기질소함량은 낮고 아미노질소함량은 높은 공통적인 경향을 보였는데 뒷 (1987)는 합기포장제품의 아미노질소량이 저장기간동안 탈산소제 봉입제품보다 대체로 낮은 것은 아미노질소와 포장용기내에 생성된 지질 산화물과의 반응이 더 많이 일어났기 때문일 것이라고 보고한 바 있다.

고등어부시 저장중의 히스타민의 함량변화를 Fig. 5에 나타내었다. 히스타민은 제조직후의 제품에서 건물량 기준으로 5.19mg/100g 이었으나 저장 50일째에 4.00-4.21mg/100g으로 약간 감소하였으나 이후 거의 변화가 없었다. Omura 등 (1978)과 Taylor 등 (1979)은 히스타민은 선도저하와 더불어 어육중의 histidine이 *Proteus morganii*, *Hafnia alvei* 및 *Klebsiella pneumoniae* 와 같은 부패세균의 증식에 따라 생성된 histidine decarboxylase에 의하여 탈탄산 반응을 받아 생성된다고 하였고 Arnold와 Brown (1978)은 근육조직속에 존재하는 자기소화효소의 작용으로는 거의 히스타민이 생성되지 않고 주로 세균이 생성한 효소에 의하여 생성되며 30℃ 이상에서는 세균의 작용에 의한 히스타민 생성은 거의 없고, 40℃ 이상에서는 *Proteus morganii*의 생육이 일어나지 않는다고 하였다. 高 (1982)도 고등어와 정어리 통조림의 제조 및 저장실험에서 histamine함량은 10-20mg/100g의 범위로 저장온도, 저장기간에 관계없이 거의 변화가 없었다고 보고한 바 있다. 본 연구에서 저장중 히스타민의 함량이 거의 변화하지 않는 것은 제조과정중 자숙시에 부패성세균의 사멸온도 보다 높은 80-90℃에서 열처리되고 훈건되었기 때문에 육내의 histidine decarboxylase는 불활성화되고 히스타민 생성미생물도 거의 사멸되었기 때문이라고 생각된다.

제품 저장중의 TBA값, 과산화물값 그리고 카아보닐값의 변화는 Table 11과 같다. TBA값은 저장중 모두 감소하는 경향이었는데 Crawford 등 (1967)은 이같은 현상은 제품제조시 생성되었던 malonaldehyde가 저장중 제품의 단백질성분과 점차 결합하여 thiobarbituric acid와의 반응성이 약해져서 감소된 때문이라고 보고한 바 있다. 과산화물값의 경우 제품 제조 직후 34.7meq/kg 이었으나 저장기



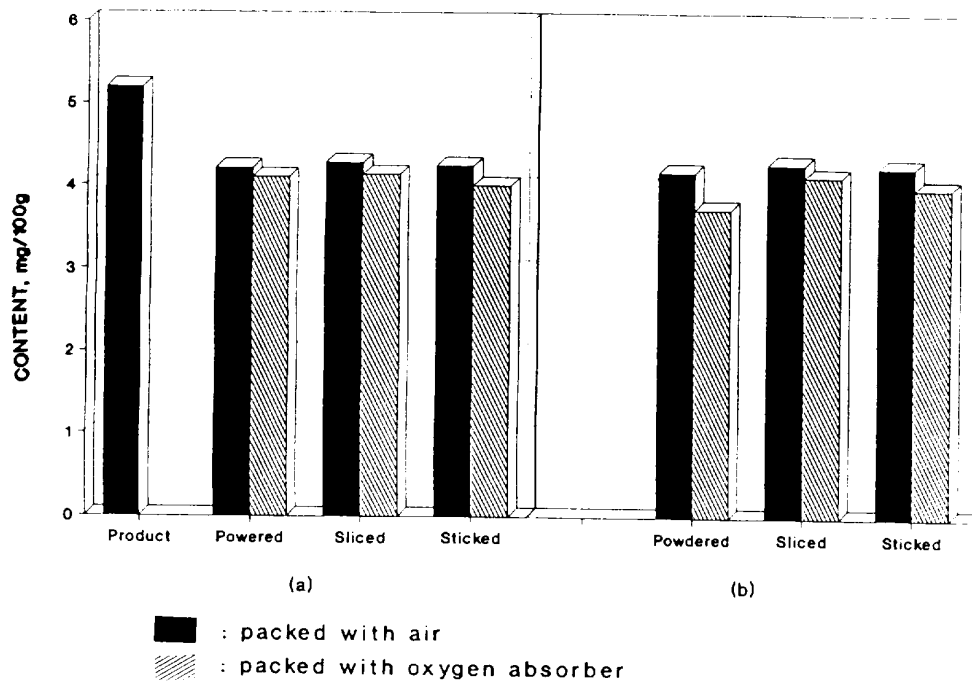
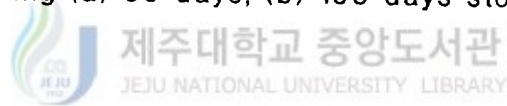


Fig. 5. Changes in histamine contents of mackerelbushi during (a) 50 days, (b) 100 days storage (dry basis).



간 동안 전 제품이 감소하여 탈산소제를 봉입한 분말시료의 경우 저장 100일째에 4.0meq/kg을 나타내었다.

한편 카아보닐값은 전 제품이 저장기간 동안 증가하는 경향을 보였다. Table 11에서와 같이 저장중의 TBA 값, 과산화물값 및 카아보닐값으로 미루어 탈산소제를 봉입하면 고등어부시제품의 지방산 산화를 효율적으로 억제시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Table 11. Changes in peroxide value (POV), carbonyl value (COV) and TBA value of mackerel-bushi during storage

Component	Storage days	Powdered		Sliced		Sticked	
		C	O	C	O	C	O
TBA*	0	0.70					
	50	0.61	0.51	0.68	0.64	0.68	0.53
	100	0.58	0.56	0.41	0.32	0.31	0.23
POV**	0	34.7					
	50	26.4	10.8	23.6	10.3	13.8	12.7
	100	8.0	4.0	16.9	5.4	12.0	10.7
COV**	0	24.5					
	50	28.7	24.5	37.0	33.6	29.8	23.1
	100	30.8	29.3	35.1	31.1	39.9	36.8

\*\* : Legends are the same as shown in Table 9

\* O. D. at 530nm

\*\* meq/kg



부시류의 주된 정미성분으로 알려진 핵산관련물질의 100일 저장후의 변화는 Table 12에 나타내었다. 전 제품 모두 IMP와 hypoxanthine은 증가하고 inosine은 감소하는 경향이었으나 AMP는 비슷한 함량을 나타내었다.

100일 저장한 고등어부시의 불휘발성유기산함량은 Table 13과 같다. 제품 제조 직후의 불휘발성유기산의 총량이 1963.8mg/100g인데 비하여 분말제품은 그 함량

Table 12. Changes in nucleotides and their related compounds of mackerel-bushi during storage for 100 days

( mg/100g , dry basis )

Product	Powdered		Sliced		Sticked	
	C	O	C	O	C	O
A T P	-	-	-	-	-	-
A D P	-	-	-	-	-	-
A M P	35.5	30.1	31.7	38.2	34.6	37.2
I M P	465.3	589.2	580.4	613.2	612.0	575.0
Inosine	456.7	251.2	275.3	331.9	294.3	326.5
Hypoxanthine	347.0	489.5	461.6	404.3	387.0	302.6

Legends are the same as shown in Table 9

이 27.5% 정도까지 감소하였으나 얇게 깎은 제품과 막대기 모양의 것은 총 함량이 11.2-22.6%까지 증가하였다. 전 제품에서 모두 lactic acid 의 함량이 가장 많았으며 다음이 citric acid, pyroglutamic acid, succinic acid 순으로 이들 4종이 총 불휘발성유기산함량의 99% 정도를 차지하였다. oxalic acid, malonic acid, itaconic acid 그리고  $\alpha$ -ketoglutaric acid 등은 제조 직후의 제품에서는 미량 검출되었으나 저장 제품에서는 검출되지 않았다.

TMAO 함량은 제조 직후 11.9mg/100g 이던 것이 저장중 서서히 감소하여 저장 100일째 시료에서는 5.4-6.7mg/100g을 나타냄으로서 약 절반정도로 감소하였다 (Table 14). TMA도 서서히 감소하여 저장 100일째의 것에서는 6.3-8.2mg/100g으로 제조 직후의 함량에 비하여 47-64% 수준이었다. 이렇게 저장중 TMAO가 감소하는데 비해 TMA의 생성이 거의 없는 것으로 볼 때 TMAO가

Table 13. Changes in nonvolatile organic acid contents of mackerel-bushi during storage for 100 days

( mg/100g, dry basis )

Product	Powdered			Sliced			Sticked			
	C	O		C	O		C	O		
Lactic acid	1155.3 (58.8)	1188.1 (83.5)	1355.4 (86.2)	1735.0 (79.4)	1832.1 (79.9)	1535.3(63.7)	1446.0 (62.0)			
Oxalic acid	2.6 (0.1)	-	-	-	-	-	-			
Malonic acid	0.5 (0.0)	-	-	-	-	-	-			
Fumalic acid	5.1 (0.3)	2.4 (0.2)	-	-	10.8 (0.4)	4.1 (0.2)	5.6 (0.2)			
Succinic acid	25.2 (1.3)	13.4 (0.9)	17.5 (1.1)	29.5 (1.3)	32.2 (1.4)	22.4 (0.9)	28.3 (1.2)			
Itaconic acid	7.7 (0.4)	-	-	-	-	-	-			
Malic acid	6.7 (0.3)	4.1 (0.3)	5.8 (0.4)	8.7 (0.4)	9.0 (0.4)	6.6 (0.3)	6.0 (0.3)			
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	3.2 (0.2)	-	-	-	-	-	-			
Citric acid	706.5 (36.0)	189.7 (13.3)	163.1 (10.4)	380.0 (17.4)	370.5 (16.2)	813.4(33.8)	814.6 (34.9)			
Pyroglutamic acid	51.0 (2.6)	25.2 (1.8)	31.3 (2.0)	32.0 (1.5)	38.5 (1.7)	26.2 (1.1)	33.1 (1.4)			
Total	1963.8(100.0)	1422.9(100.0)	1573.1(100.0)	2185.2(100.0)	2293.1(100.0)	2408.0(100.0)	2333.6(100.0)			

Legends are the same as shown in Table 9

( ) : % to total nonvolatile organic acids

제품의 갈변에 관계하는 것으로 보인다. 李 등 (1982)은 건어육 저장중의 갈변에 관한 연구에서 저장온도에 따른 차이는 있지만 유리 lysine 및 TMAO는 저장초기에 격감하였고 저장기간에 따른 TMAO의 감소에 비해 TMA의 생성이 크지 않았으므로 TMAO가 초기갈변에 영향할 것이라고 하였고, Koizumi와 Hashimoto (1965)도 가다랑어에 있어서 TMAO가 갈변에 관여한다고 지적하였다. 또한 저장중 TMA와 betaine함량도 약간씩 감소하는 경향이였다. Fiddler 등 (1972)은 betaine이 분해되어 TMAO등의 3급 아민을 형성 한다고 보고한 바 있는데 본 실험에서 저장중 betaine과 TMAO, TMA가 모두 감소하는 것은 betaine에 의해서 생성되는 TMAO의 양 보다는 DMA등의 저급물질로 분해되는 양이 더 많았기 때문이라고 생각된다.

Table 14. Changes in TMAO, TMA and betaine contents of mackerel-bushi during storage  
(mg/100g, dry basis)

Component	Storage days	Powdered		Sliced		Sticked	
		C	O	C	O	C	O
TMAO	0	11.9					
	50	9.4	11.2	10.7	10.9	10.4	11.7
	100	5.7	6.7	5.4	6.2	6.3	5.8
TMA	0	13.5					
	50	11.6	11.1	10.9	11.2	11.5	9.8
	100	8.7	8.2	6.9	7.2	6.8	6.3
Betaine	0	93.1					
	50	88.4	88.2	85.4	85.7	84.9	85.5
	100	83.7	86.3	84.6	83.1	82.8	83.0

Legends are the same as shown in Table 9

색도의 변화는 Table 15에 나타낸 것과 같이 저장 50일까지는 제조 직후의 제품과 큰 차이가 없었으나 저장 100일째 막대기 모양의 제품은 명도와 황색도가 감소하는 반면 적색도는 증가하는 경향이었다.

Table 15. Changes in L,a and b values of mackerel-bushi during storage

Color value	Storage days	Powdered		Sliced		Sticked	
		C	O	C	O	C	O
L	0	56.9					
	50	56.7	57.0	54.8	56.1	53.1	55.4
	100	56.6	56.6	54.3	55.8	49.3	48.8
a	0	4.4					
	50	4.5	4.4	4.8	4.8	4.9	5.1
	100	4.6	4.6	5.2	5.3	6.1	5.7
b	0	18.5					
	50	18.8	18.8	18.3	18.6	19.0	19.3
	100	18.5	18.5	18.5	19.2	16.7	16.5

Legends are the same as shown in Table 9

## 요 약

생합성 조미료의 안정성 문제 및 미각의 고급화, 다양화 추세에 따라 천연소재를 원료로 하는 풍미계 조미료의 수요가 늘고 있다. 본 연구에서는 고등어를 원료로하여 재래식 부시와 같이 형상을 중요시 하지 않고 우리나라 사람의 기호에 맞고 즉석 수우프의 원료로 이용할 수 있는 고등어 부시를 제조하여 제조공정중의 정미성분의 변화와 저장중의 품질안정성에 대하여 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 고등어부시 제품의 수분함량은 8.1%, 조단백질, 조지방, 조회분은 각각 77.9%, 7.8%, 5.4%였으며, pH는 5.67 산도는 22.2ml이었다.
2. 고등어부시 제품의 핵산관련물질 함량은 IMP가 건물량 기준으로 65.3mg/100g, inosine이 456.7mg/100g이었으며 ADP는 혼적량에 불과하였다. 유리아미노산은 17종이 분리, 동정 되었는데 함량이 많은 것은 lysine, taurine 그리고 phenyl-alanine, alanine으로 건물량 기준으로 467.6mg/100g, 465.4mg/100g, 234.1mg/100g, 160.5mg/100g을 나타냄으로써 이들 4종의 아미노산이 총 유리아미노산의 74.4%를 차지하였으며 iso-leucine, aspartic acid, tyrosine 및 leucine은 그 함량이 적었고 glycine은 혼적량이었다.
3. 불휘발성유기산 중에는 lactic acid, citric acid의 함량이 높아 이 2종의 유기산이 총 불휘발성유기산 함량의 95% 정도를 차지하였으며 malonic acid, oxalic acid,  $\alpha$ -ketoglutaric acid는 미량 함유되어 있었다. TMAO, TMA는 건물량 기준으로 11.9mg/100g 및 13.5mg/100g으로 미량 존재하였

으며 betaine의 함량은 93.1mg/100g이었다. 무기질 중에서는 Ca, Na, K, Mg의 함량이 비교적 많았다.

4. 제품 저장중의 품질안정성을 검토한 결과 탈산소제를 봉입함으로써 저장중의 지질 산패나 색도의 변화등 품질악화를 억제 시킬 수 있었다.





## 참 고 문 헌

- A.O.A.C., 1975. Official method of analysis, 12th ed. Assoc. of Offic. Agr-Chemist, Washington D. C. p.487
- Arnold, H. and D. Brown, 1978. Histamine(?) toxicity from fish products. *Advan. Food Res.* 24. pp. 113-154. Academic Press. New York
- Chuyen, N. and H. Kato, 1983. Recent studies on smoke flavor. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi*, 30(12), 722-728.
- Crawford, O. L., T. C. Yu and R. O. Sinhuber, 1967. Reaction of malonaldehyde with protein, *J. Food Sci.*, 32. 332-335.
- Dyer, W. J., 1945. Amines in fish muscle I . Colorimetric determination of TMA as picrate salt . *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 6(5), 351-358.
- Fiddler, W., J. W. Pensabene, R. C. Doerr and A. E. Wassermann, 1972. Formation of N-nitrosodimethylamine from naturally occurring quaternary ammonium compounds and tertiary amines. *Nature*, 236, 307.
- Fraser, D. I., D. P. Pitts and W. J. Dyer, 1968. Nucleotide degradation and organoleptic quality in fresh and thawed mackerel muscle held at and above ice temperature. *J. Fish. Res. Bd. Canada*. 25. 239-253.
- Hashimoto, Y. and T. Okaichi, 1957. On the determination of TMA and TMAO. A modification of the Dyer method. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 23(5), 269-272.

- Hayashi, J., A. Asakawa and K. Yamaguchi, 1979. Studies on flavor components in boiled crabs-3, Sugars, organic acids and minerals in the extracts. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 45(10), 1325-1329.
- Henick, A. S., M. F. Benca and J. H. Michell Jr., 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fat and foods. *J. Am. Oils Chem. Soc.*, 31, 88-91
- Imai, H., T. Aishima and A. Nobuhara, 1982. Key factors in Katsuobushi(dried bonito) aroma formation. *Agric. Biol. Chem.*, 46(2), 419-428.
- 藤井豊, 1969. 呈味核酸関連物質の變化とその防止. *New Food Industry*, 11(4), 13-22.
- 石川正人. 1976. かつお節類の焙乾をめぐって. *New Food Industry*, 14, 6-11.
- 藤田孝夫, 橋本芳朗, 1959. 食品のイノッソ酸含量-II. かつお節. *日水誌*, 25(4), 312-315.
- 座間宏一, 1970. 水産動物リン脂質の酸化. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 36(8), 826-831.
- Jones, N. R. and F. Murray, 1960. The acid-soluble nucleotides of codling (*Gadus callarias*) muscle. *Biochem. J.* 77, 567-571.
- 河端俊治, 内田大, 赤野多恵子, 1960. イオン交換樹脂(Amberlite CG-50)によるヒスタシンの簡易定量法. *日水誌*, 26(12), 1183-1191.
- Koizumi, C., 1962. Studies of the *shirata* in Katsuobushi-V. Analysis of the main tasteful components in *shirata*, Inosinic acid. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 28(4), 431-434.

- Koizumi, C. and Y. Hashimoto, 1965. Studies on "Green" tuna II. Discoloration of cooked tuna meat due to TMAO. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 31(6), 439-447.
- Koizumi, C. and J. Nonaka, 1960. Studies of the *shirata* in Katsuobushi-I. Spectrophotometric studies into the discoloration of Katsuobushi under storage. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 26(12), 1210-1215.
- 小泉千秋・和田俊・野中順三九, 1980. 食品の簡易水分活性測定法の改良ならびに水分活性に及ぼす食品成分の影響について. *J. Tokyo Uni. Fish.*, 67(1), 29-34.
- 高光倍, 1982. 赤色魚肉통조림의 Histamine 含量에 관한 研究. 釜山水産大學大學院 工學碩士學位 請求論文.
- Komata, Y., 1964. Studies on the extractives of "Uni"-IV. Taste of each component in the extractives. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 30, 749-756.
- Konosu, S. and Y. Hashimoto, 1959. Change of free amino acids during the manufacturing process of Katsuobushi(dried bonito), *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 25(4), 307-311.
- Konosu, S., Y. Maeda and T. Fugita, 1960. Evaluation of inosinic acid and free amino acids as tasting substance in the Katsuobushi stock. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 26(1), 45-48.
- Konosu, S. and E. Kasai, 1961. Muscle extracts of aquatic animals-III, On the method for determination of betaine and its content of some marine animals. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 27(2), 194-198.
- 國中明, 1960. 核酸關聯化合物の呈味作用に関する研究. *日農化誌*. 34, 489-492.

- Kuninaka, A., 1967. Flavor potentiators. in "The chemistry and physiology of flavors." edited Schultz, H. W. E. A. Day and L. W. Libbeg. 1967. AVI Pub. Co. 515-535.
- Lee, E. H., 1968. A study on taste compounds in certain dehydrated sea foods. *Bull. Pusan Fish Coll.*, 8, 63-86.
- 李應昊, 1981. 정어리 고등어의 冷凍고기풀 加工技術. *食品技術*, 20, 11-21.
- 李應昊, 1985. 레토르트파우치 고등어 튀김어묵의 제조 및 품질안전성. *食品工業*, 제80호, 30-35.
- 李應昊, 韓鳳浩, 金用根, 梁升澤, 金敬三, 1972. 인공건조법에 의한 마른 명태의 품질개선에 관한 연구. I. 열풍건조중의 명태의 핵산관련물질 및 유리아미노酸的 變化. *釜水研報*, 12(1), 25-36.
- 李應昊, 金世權, 1979. 명태 및 고등어의 畜肉과 유사한 魚肉組織蛋白質濃縮物의 加工條件. *韓水誌*, 12(2), 103-111.
- 李應昊, 金善奉, 安昌範, 金珍珠, 李瓘熙, 金明贊, 鄭富吉, 1989. 고등어 버어거의 加工條件 및 品質安全性. *大型旋網組合報告書*, pp 1-37.
- 李應昊, 具在根, 安昌範, 車庸準, 吳光秀, 1984. HPLC에 의한 市販水産 乾製品의 ATP 分解生成物의 迅速定量法. *韓水誌*, 17(5), 368-372
- 李應昊, 吳光秀, 安昌範, 鄭富吉, 裒有京, 河璉桓, 1987. 고등어 粉末 수우프의 製造 및 呈味成分에 關한 研究. *韓水誌*, 20(1), 41-51.
- 李康鎬, 宋東叔, 俞炳眞, 金武男, 1982. 乾魚肉 貯藏中の 有效 lysine 및 Ex분 窒素의 變化와 褐變. *韓水誌*, 15(4), 271-282.
- Mirocha, C. J. and J. E. Devey, 1961. A rapid gas chromatographic method for determining fumalic acid in fungus cultures and diseased plant tissue. *Phytopath.* 51, 274-276.

- 日本醤油研究所, 1985. しょうゆ試験法. 三雄舎印(株). pp. 20-21.
- 日本厚生省編, 1960. 食品衛生指針 I. 揮發性鹽氣窒素, pp. 30-32
- 농림수산부, 1992. 농림수산통계연보. pp 278-291.
- Nishibori, K., 1965a. Studies on flavor of Katsuobushi- I. On the acidic, basic and phenolic components. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 31(1), 41-46.
- Nishibori, K., 1965b. Studies on flavor of "Katsuobushi"- II. Relation between flavor of smoke and of Katsuobushi. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 31(1), 47-50.
- Nishibori, K. and K. Okamoto, 1971. Studies on flavor of "Katsuobushi"-IV. Variation of phenolic compounds during processing. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 37(7), 610-613.
- Nonaka, J., H. Kawakami and C. Koizumi, 1968. Volatile carbonyl compounds of Katsuobushi. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 34(8), 712-715.
- 吳光秀, 1987. 粉末가쓰오부시 風味成分에 관한 研究. 釜山水産大學大學院 博士學位請求論文.
- 吳光秀, 李應昊, 1988. 粉末가쓰오부시 風味成分에 관한 研究. 1. 粉末 가쓰오부시의 加工條件 및 呈味成分. *韓水誌*, 21(1), 21-29.
- Oishi, K., Y. Tamura and K. Murata, 1959a. On the quality of Katsuobushi- II. Relations between the quality and the amino acid composition of the extractive of Katsuo-bushi. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 25(10-12), 639-643.
- Oishi, K., Y. Tamura and K. Murata, 1959b. On the quality of Katsuobushi-3. Relations between the quality and the amount of

- inosinic acid and related compounds. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 25(10-12), 644-645.
- Oishi, K., Y. Tamura and K. Murata, 1959c. On the quality of Katsuobushi-5. On the relations between the quality and histidine inosinate, thrice. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 25(10-12), 649-651.
- Omura, Y., R. J. Price and H. S. Olcott, 1978. Histamine-forming bacteria isolated from spoiled skipjack tuna and jackmackerel. *J. Food Sci.*, 43(6), 1779-1781.
- Randal, C. J. and L. J. Bratzler, 1970. Changes in various properties of pork muscle during the smoking process. *J. Food Sci.*, 35(2), 248-249.
- 佐佐木林治郎. 勝巻正生. 小田切敏, 1953. 肉のトリメチルアミノに關する化學的研究(其の2), 肉の加熱にとつてするトリメチルアミノについて日農化誌, 27(7), 424-428.
- Sasson, A., Y. Erner and S. P. Monselise, 1976. GLC of organic acids in citrus tissues. *J. Agric. Food Chem.* 24(3), 652-654.
- Spies, T. R. and D. C. Chamber, 1951. Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.*, 191, 787-797
- Taradgis, B. G., B. M. Watts and M. T. Younathan, 1960. A distillation method for quantitative determination of malonaldehyde in rancid food. *J. Am. Oils Chem. Soc.*, 37(1), 44-48.
- Taylor, S. L., L. S. Guthertz, M. Leatherwood and E. R. Lieber, 1979. Histamine production by *Klebsiella pneumoniae* and an incident of Scombroid fish poisoning. *Appl. Environ. Microbiol.*, 37(2), 274-278.

---

Tsuyuki, H. and T. Abe, 1980. Studies on the free organic acids in Katsuobushi. *Bull. Coll. Agr. and Vet. Med. Nihon Univ.*, 37, 312-318.

Yang, S. T. and E. H. Lee, 1982. Sensory evaluation of taste components in the extract of wild common carp and snakehead meat. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 15(4), 303-311.



## 감사의 글

본 논문이 완성되기까지 시중·성심껏 지도하여 주신 하진환 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

그리고 항상 지도와 충고를 아끼지 않으신 송대진 교수님, 김수현 교수님, 김재하 교수님, 강영주 교수님, 고영환 교수님, 임상빈 교수님들께도 깊은 감사를 드립니다.

또한 학업을 마칠 수 있도록 배려해 주신 보건환경연구원 고용구 원장님, 임희웅 과장님, 양철신 연구사, 강미수 연구사를 비롯한 여러 직원들과 식품공학 실험실 후배들에게도 감사를 드립니다.

끝으로 지성으로 돌봐주신 부모님과 가족 모두에게 고마움을 전하며 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

