

고등어부시의 製造에 關한 研究

1. 製造中の 風味成分의 變化

高臣孝*, 任禧雄*, 高容九*, 河礎桓**

Studies on the Processing of Mackerel-bushi

1. Changes in Taste Compounds During Processing

Shin hyo Ko*, Hee ung Im*, Yong gu Ko*, Jin hwan Ha**.

ABSTRACT

Mackerel-bushi was manufactured as a natural flavoring substance and in each processing step the taste compounds including nucleotides and their related compounds, free amino acids, non-volatile organic acids, trimethylamine oxide, trimethylamine and betaine were determined.

IMP and inosine were abundant in Mackerel-bushi which marked 465.3mg/100g and 465.7 mg/100g on dry basis while ADP was trace in content. 17 species of free amino acids were isolated and identified from the extracts of raw material and its products. The abundant amino acids in the extracts were lysine, taurine, phenylalanine and alanine, and those were consisted of 65.8~80.7% of the total free amino acids while isoleucine, aspartic acid, tyrosine and leucine were poor, and glycine was trace in content.

Citric and lactic acids were 95% of total nonvolatile organic acids, and malonic, oxalic and α -ketoglutaric acids were poor. The content of TMAO and TMA in the extract of Mackerel-bushi were 11.9mg/100g and 13.5mg/100g on dry basis and that of betaine was 93.1mg/100g. The major minerals were Ca, Na, K, and Mg.

* 제주도 보건환경 연구원

** 식품공학과

서 론

근래에 생합성 조미료인 글루탐산나트륨, 핵산계 조미료등이 널리 보급되어 조리시 이들이 차지하는 비중이 크나 최근 생합성조미료의 안정성 문제, 미각의 다양화, 고급화 등 식생활의 변화에 수반하여 다양한 풍미를 지닌 축육, 어패류 등 천연소재를 원료로 이용한 과립 또는 분말상의 조미료, 농축엑스분과 같은 풍미계 조미료들이 또 다른 형태의 조미료로서 수요가 늘고 있다.

고등어(1991년 어류어획량의 5.9%)는 쥐치(4.5%), 갈치(6.3%), 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, 혈함율이 많으며, 연중 지방함량 변화폭이 커서 선어로서 대량 소비하기에는 많은 문제점이 있고, 또한 어육 형성능이 떨어지는 결점을 지니고 있어서 이용면에서 많은 제약을 받고 있다. 이러한 고등어를 효율적으로 이용하기 위한 연구로는 고등어 조직단백질 농축물의 가공조건 (李와 金, 1979), 냉동고기질의 가공기술 (李, 1981), 레토르트파우치 고등어 튀김어묵의 제조 및 품질안정성(李, 1985), 그리고 고등어버어거의 가공 조건 및 품질안정성에 대한 李 등 (1989)의 연구 등 많은 보고가 있으나 부시류나 조미료 형태로서의 이용에 관하여는 李 등 (1987)의 고등어 분말수우프의 제조에 대한 연구정도가 있는 실정이다.

본 연구에서는 우리나라 근해에서 많이 생산되는 이들 다획성 적색 어류를 일시 다량 소비할 수 있고 보다 효율적으로 이용하기 위한 방안으로, 고등어를 원료로 하여 재래식 부시와 같이 형상을 중요시하지 않으며, 우리나라 사람의 기호에 맞고 즉석

수우프의 원료로 이용할 수 있는 고등어부시를 제조하여 제공과정중 정미성분의 변화에 대해 검토하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

1) 실험재료

동결 고등어, *scomber japonicus* (체중 14-16 cm, 체중 22-42g, 체고 2.3-3.7cm)를 남제주군 안덕면 소재 제일냉동에서 구입하여 해동한 다음 시료어로 사용하였다.

2) 고등어부시의 제조

시료 고등어의 머리, 내장을 제거한 후 95℃열수에서 10분간 자숙, tray 위에서 수분을 제거하고 훈연실에서 80℃, 8시간 훈연 및 실온에서 15시간 업증을 3차례 반복하여 최종 제품의 수분함량이 8-10%가 되도록 제조하였다.

2. 실험방법

1) 일반성분의 분석, 염도 및 pH

수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet추출법, 조단백질은 semi-microKjeldahl법, 회분은 건식회화법, 염도는 Mohr법, pH는 시료의 약 10배에 해당하는 증류수를 가하여 균질화한 후 pH meter (동우 model DP-215M)로 측정하였다.

2) 휘발성염기질소, 아미노질소의 분석 및 적정산도의 측정

휘발성염기질소는 conway unit를 사용하는 미량확산법 (日本厚生省編, 1960)으로 정량하고,

아미노질소는 Spies와 Chamber (1951)의 동염법에 따라 비색정량하였다. 적정산도는 pH를 측정후 0.1N 수산화나트륨액으로 pH 7.0이 될 때까지 적정시 소모된 ml 수를 산도 1로 나타내고 산도 2는 산도 1을 측정후 다시 계속 적정하여 pH 8.3이 될 때까지 소모된 수산화나트륨용액의 ml 수로 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 사용하여 분광광도계 (Shimadzu UV-140-02)로 510 $m\mu$ 에서 흡광도를 측정하고, 표준용액의 검량선으로부터 histamine 양을 산출하였다.

4) 정미성분의 분석

李 등 (1984)의 방법을 약간 수정하여 핵산관련 물질을 정량하였다. 李 등 (1984)은 이동상의 pH

와 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°C보다 낮을수록 머무름 시간이 길어져 APT 용출시간이 오래 걸리고 peak가 퍼지게 되어 40°C가 좋다고 하였다. 본 실험실에서도 이와 같은 경향이었으나 이동상의 pH는 6.9 그리고 칼럼온도 45°C 일 때가 머무름 시간도 짧았고 분리도도 가장 좋아 이 조건으로 분석하였다. 즉 시료 10g에 10% 냉과염소산용액 25 ml 를 가하여 15분간 균질화 시켜 원심분리 상층액을 모으고 잔사는 같은 방법으로 2회 더 반복처리하여 모은 액의 5.0N KOH용액으로서 pH 6.9로 조정 여과하였다. 다음 중화과염소산용액으로 100 ml 로 하여 5°C에서 30분간 방치한 후 일부를 millipore filter (0.45 μm)로 여과, Table 1의 분석조건에서 HPLC로 분석하였다.

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

Instrument : Waters Associates HPLC system (Detector Model-486)
Column : μ -Bondapak C ₁₈ (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 μ 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 2X8 (Cl⁻ form, 100-200 mesh) 수지칼럼에 통과시켜 피크린산을 제거하고 유출액을 모아 물로써 50ml로 하였다. 이 중 30ml를 취하여 Amberlite IR-120 수지칼럼 (H⁺ form, 100-200 mesh)에 흡착시켜 물 150ml 세척한 다음 2N NH₄OH 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.

(3) 불휘발성 유기산의 정량

Mirocha 등 (1961)의 방법에 따라 시료 30-50g을 75% 에탄올 용액 100ml로 3시간 교반교출 후 여과하여 상층액을 모으고 잔사는 2회 반복 추

출하여 모은 상층액을 합하여 40℃로 감압농축한 물로써 100ml로 하였다.

이 중 50ml를 취하여 Amberlite IRA-410 (Fluka, CO₃²⁻ form, 20-50 mesh) column에서 1.5N 탄산암모늄용액 100ml를 1-2 ml/min 속도로 흘려 유기산을 용출하고 암모니아 냄새가 없어질 때까지 감압농축한 다음 이를 Amberlite IR-120 (Fluka, H⁺ form, 20-50 mesh) column에서 1-2ml/min 속도로 흘려 아미노산을 흡착, 제거시킨 후 소량의 물로 세척하여 합하고 감압농축건조하여 오산화인 진공 데시케이터에서 24시간동안 건조하였다.

건조시킨 유기산 시료를 Sasson 등 (1976)의 방법에 따라 14% BF₃-Methanol 용액 3ml를 가하여 65℃에서 10분간 환류가열하고 chloroform으로 추출, 감압농축하여 methyl ester화 하였다. 유기산은 Table 2의 분석조건에서 GC로 분석하였으며, 표준유기산의 chromatogram은 Fig. 1과 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 × 0.2mm × 0.3μm)
Column Temp. : 105℃ (2 min) - 200℃ (5℃/min) - 230℃ (10℃/min)
Injector Temp. : 250℃
Detector Temp. : 280℃, FID
Carrier gas : Nitrogen (30ml/min)
Chart speed : 0.5 cm/min

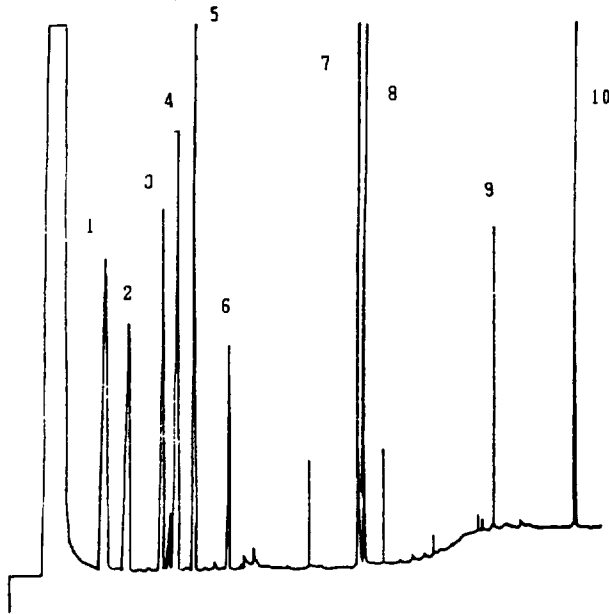


Fig. 1. Gas chromatograms of methyl esters of standard nonvolatile organic acid mixture.

- | | | |
|------------------|--------------------------------|------------------|
| 1. Lactic acid | 2. Oxalic acid | 3. Malonic acid |
| 4. Funmalic acid | 5. Succinic | 6. Itaconic acid |
| 7. Malic acid | 8. α -ketoglutaric acid | |
| 9. Citric acid | 10. Pyroglutamic acid | |

(4) Trimethylamine oxide (TMAO) 및

Trimethylamine (TMA)의 정량

혼합마쇄한 시료 10g을 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 80ml를 취하여 분액깔대기에 넣고 동량의 에틸을 가한 후 진탕하여 삼염화아세트산을 제거하였으며 이 조작을 4회 반복하여 삼염화아세트산을 완전히 제거하고 감압농축하여 물로써 25ml

로 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⁻ 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⁻ form, 100-200 mesh) 수지칼럼을 통과시켜 proline을 제거하였다. 이 액 5ml을 15분간 냉장고에 방치후 유리여과기로 여과, 70% 아세톤으로 25ml로 하여 525nm에서 흡광도를 측정, 계산하였다.

5) 무기질의 정량

전식회화법으로 시료 약 5g을 취해 600°C에서 회화시킨 후 염산 (1:1)를 약 10ml를 가하여 수욕상에서 완전히 증발건고시켰다. 이 건고물을 염산 (1:3)용액 10ml로 녹이고 물로서 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						

결과 및 고찰

1. 일반성분, 염도, pH, 휘발성염기질소, 히스타민, 아미노질소 및 산도의 변화

고등어부시 제조중 일반성분, 염도, pH, 아미노질소, 휘발성염기질소, 산도의 변화는 Table 4와 같다. 수분 함량은 원료어가 76.3%였는데 고등어부시 제품은 3차례의 혼건처리 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 증가하였고, 염도 또한 생시료 2.0%에서 제품은 2.4%로 약간 증가하였다.

원료어의 pH는 5.8이었으나 제품에서는 5.7로 약간 낮아졌고, 산도는 원료어 13.4ml에서 제품은

22.2ml로 증가하였다. 李 등 (1987)은 고등어분말수우프 제조중 그리고 릫와 李 (1988)는 분말가쓰오부시의 제조에 관한 연구에서 같은 결과를 보고하면서 이는 혼건시 혼연성분중 유기산, phenol류 등이 제품 표면에 흡착, 침투하였기 때문이며, 이들 성분이 어취를 차폐시키고 제품의 산미(酸味) 등 독특한 풍미를 부여해 분말가쓰오부시의 맛 성분에 영향을 미친다고 하였다. 고등어부시에 있어서도 이러한 성분들이 영향을 끼칠 것이라 생각된다.

휘발성염기질소는 원료어에서 18.5mg/100g이었고 자숙, 혼연 과정을 거치는 동안 상당히 증가해 제품은 80.6mg/100g이 되었는데, 이는 자숙, 혼연처리중 육성분, TMAO 등이 분해되어 NH₃,

TMA, DMA 등의 휘발성 염기가 생성 되었기때 문으로 추정된다. 히스타민은 원료어에서 건물량 기준으로 4.6mg/100g 이었으나 자숙시료에서는 5.7mg/100g으로 약간 증가하였다가 다시 감소하여 제품의 함량은 5.2mg/100g으로 큰 변화가 없었다. 이들 함량은 Arnold와 Brown (1978)이 보고한 히스타민의 증독한계점인 100mg/100g보다 훨씬 적은 값이었다. 高 (1982)는 적색육어류 통조림의 histamine 함량을 실험하여 고등어와 정어리의 histamine 함량은 통조림 제조전 후, 저장온도, 저장기간에 관계없이 10-20mg/100g의 범위로

큰 변화가 없었다고 보고하면서 이는 통조림 제 조시 살균처리 되기 때문에 육내의 histidine decarboxylase는 불활성화 되고, histidine 생성 미생물은 거의 사멸되기 때문이라고 하였다. 아미 노질소는 원료어가 96.4mg/100g이었으나 자숙시 24.6mg/100g으로 아주 많이 감소하였다가 혼건처 리중 점차 증가되어 제품에서의 함량은 103.7mg/ 100g이었다. 가쓰오부시 제조중에도 같은 결과를 볼 수 있는데 이러한 경우를 틸와 李 (1988)는 혼연처리에 의해서 육단백질이 분해되기 때문이라 고 하였다.

Table 4. Changes in proximate composition, salinity, volatile basic nitrogen (VBN), histamine, NH₂-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 ₂ -N (mg/100g)*	96.4	24.6	68.5	103.7
Total acidity (mg)	13.4	12.8	18.9	22.2

* : dry basis

2. 핵산관련물질의 변화

고등어 부시 제조중 핵산관련물질의 변화를 HPLC로 분석한 결과는 Table 5와 같다. 원료 고등어의 경우 IMP가 944.4mg/100g으로 가장 많

았고 inosine이 560.8mg/100g에 불과하였다. 고 등어부시 제조 과정중 IMP는 자숙 공정후 614.7 mg/100g으로 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 훈전 때 IMP가 잔존한다고 보고하였다. Konosu 등 (1960)은 가쓰오부시의 맛은 IMP와 유리아미노산이 공존하면 감칠맛의 상승작용이 있다고 하였고 Lee (1968)는 수산 염선품 중에 잔존하는 IMP량은 생선 때와 비교하면 현저히 적지만 관능검사 결과가 아미노산과의 상승효과가 있어 전체품의 독특한 맛에 어떤 구실을 한다고 하였다. 제품에서 inosine과 hypoxanthine도 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 Kassemarn 등 (1963)은 hypoxanthine은 쓴맛이 있다고 하였다. 고등어부시에는 IMP와 hypoxanthine 함량이 전체 핵산관련물질의 60% 정도 되므로 이들이 어우러져 고등어부시의 독특한 맛에 어떤 구실을 할 것으로 추정된다.

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, leucine은 함량이 적었다. 특히 함량이 많은 아미노산의 전유리아미노산에 대한 비율을 보면 lysine이 27.2%, taurine이 17.7% 그리고 phenylalanine이 14.3%를 나타냄으로서 이들 3종 아미노산의 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 수산물 동물의 종류에 따라 몇 종류의 아미노산이 총유리아미노산의 태반을 차지하는 경우가 많다고 하였다. 고등어부시 제조중 총유리아미노산 함량은 원료 고등어가 3203.1mg/100g이었

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

	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

다. 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 등은 비교적 잔존율이 높았다. 본 실험에서도 제품에서의 lysine 함량은 격감하였으나 전체에 대한 비율은 원료고등어

와 비슷하였다. 제조과정중의 시료에서도 lysine, taurine 그리고 phenylalanine의 함량이 높아 전 유리아미노산의 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.

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

Amino acid	(mg/100g, dry basis)							
	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 ₃	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

4. 불휘발성 유기산함량의 변화

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

총 불휘발성 유기산함량은 원료 고등어가 3467.5mg/100g이었고 자숙시료는 798.1mg/100g

으로 자숙할 때 다량의 유기산이 자숙수 증으로 유실된 것으로 생각된다. 그러나 훈건시 점차 증가하여 제품 제조 직후의 총 불휘발성 유기산함량은 1963.8mg/100g이었다. 이 중 lactic acid가 1155.3 mg/100g으로 전체의 58.8%를 차지하였고 citric acid가 706.5mg/100g, pyroglutamic acid가 51.0mg/100g, succinic acid가 25.2mg/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 증으로 유기산의 상당량이 유실되지만 훈건시 훈연성분증의 유기산류가 제품에 부착되어 유기산량이 급증하여 제품에 특유의 맛을 부여할 것이라고 보고한 바있다.

Table 7. Changes in nonvolatile organic acid contents during processing of Mackerel-bushi (mg/100g, dry basis)

Organic acids	Fresh mackerel		Boiled mackerel		1st smoked mackerel		Mackerel-bushi (final product)	
Lactic acid	3,084.5	(89.0)	541.9	(67.9)	656.8	(43.1)	1,155.3	(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)
α -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 nonvolatile organic acids

5. TMAO, TMA 및 betaine의 함량 변화

고등어부시 제조중의 TMAO, TMA 및 betaine 함량의 변화는 Table 8과 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 가진 수산동물의 정미성분으로 알려져 있지만 함량이 적어 고등어부시의 맛에는 큰 영향이 없을 것으로 생각된다. betaine 함량은 원료 고등어에서 133.8mg/100g이었으나 자숙때 일부 유실되고 훈연시 약간 감소하는 경향을 보여 제품에서는 93.1mg/100g이었다. betaine은 감미성 유리아미노산인 alanine, lysine과 더불어 고등어부시 맛의 조화에 관련할 것으로 생각된다.

Table 8. Changes in TMAO, TMA, and betaine contents during processing of Mackerel-bushi

	(mg/100g, dry basis)			
	Fresh mackerel	Boiled mackerel	1st smoked mackerel	Mackerel-bushi (final product)
T M A O	23.5	18.7	13.6	11.9
T M A	5.8	6.9	12.5	13.5
Betaine	133.8	104.9	101.8	93.1

6. 무기질의 함량 변화

Table 9는 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, K 등 양이온은 맛에 크게 영향을 준다고 보고하였고, Hayashi 등 (1979)은 자

숙한 계류의 무기질 중 Na과 K 이온이 계맛의 중요한 성분이라 보고 하였다. 본 실험에서도 고등어 부시중 Ca이 4077.0ppm, Mg은 1118.4ppm, Na은 22649.5ppm 그리고 K는 1916.5ppm이 검출되었는데 이들도 부시의 맛에 어느정도 영향을 끼칠 것이라 생각된다. 그리고 전 공정을 통하여 Mg, Na, K는 감소하는 현상을 나타내었으나 Ca은 제조과정중 감소하다가 제품에서는 증가하는 경향이었다.

Table 9. Changes in mineral contents during processing of Mackerel-bushi (ppm, dry basis)

	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ca	Mg	Na	K
Fresh 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

적 요

생합성 조미료의 안정성 문제 및 미각의 고급화, 다양화 추세에 따라 천연소재를 원료로 하는 풍미계 조미료의 수요가 늘고 있다. 본 연구에서는 고등어를 원료로하여 재래식 부시와 같은 형상을 중요시 하지 않고 우리나라 사람의 기호에 맞고 즉석수우프의 원료로 이용할 수 있는 고등어 부시를 제조하여 제조공정중의 정미성분의 변화에 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 465.3mg/100g, inosine이 456.7mg/100g이었으나 ADP는 흔적량에 불과하였다. 유리아미노산은 17종이 분리, 동정되었는데 함량이 많은 것은 lysine, taurine 그리고 phenylalanine, alanine으로 이 등 4종의 아미노산이 총 유리아미노산의 65.8-80.7%를 차지하였으며 isoleucine, aspartic acid,

tyrosine 및 leucine은 그 함량이 적었고 glycine은 흔적량이었다.

3. 불휘발성유기산 중에는 lactic acid, citric acid의 함량이 높아 이 2종의 유기산이 총 불휘발성유기산 함량의 95% 정도를 차지하였으며 malonic acid, oxalic acid, α -ketoglutaric acid는 미량 함유되어 있었다. TMAO, TMA는 건물량 기준으로 11.9mg/100g 및 13.5mg/100g으로 미량 존재하였으며 betaine의 함량은 93.1mg/100g이었다. 무기질 중에서는 Ca, Na, K, Mg의 함량이 비교적 많았다.

감사의 글

본 연구는 제주대학교 자체 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부로 심심한 사의를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

- Arnold, H. and D. Brown, 1978. Histamine (?) toxicity from fish products. *Advan. Food Res.* 24. pp.113-154. Academic Press, New York.
- 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.
- 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.
- 藤井豊, 1969. 呈味核酸關連物質の變化とその防止. *New Food Industry*, 11(4), 13-12.
- 藤田孝夫, 橋本芳朗, 1959. 食品のイノシシン酸含量-II. かつお節. *日本誌*, 25(4), 312-315.
- 河端俊治, 内田大, 赤野多恵子, 1960. イオン交換樹脂(Amberlite CG-50)によるヒスタシソノの簡易定量法. *日本誌*, 26(12), 1183-1191.
- 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., Y. Maeda and T. Fugita, 1960. Evaluation of inosinic acid and free amino acids as tasting substance in the Kastsuobushi 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.
- 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, 金敏三, 1972. 인공건조법에 의한 마른 명태의 품질 개선에 관한 연구. I. 열풍건조중의 명태의 핵산관련물질 및 유리아미노酸의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, 金珍洙, 李燦熙, 金明贊, 鄭富吉, 1989. 고등어버어거의 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, 裴有京, 河礎桓, 1987. 고등어 粉末 수우프의 製造 및 呈味成分에 關한 研究. 韓水誌, 20(1), 41-51.
- Mirocha, C. J. and J. E. Devey, 1961. A rapid gas chromatographic method for determining fumaric acid in fungus cultures and diseased plant tissue. *Phytopath.* 51, 274-276.
- 日本醫油研究所, 1985. しょうゆ試驗法. 三雄舎印(株). pp. 20-21.
- 日本厚生省編, 1960. 食品衛生指針. I. 揮發性鹽基窒素, pp. 30-32.
- 농림수산부, 1992. 농림수산통계연보. pp. 278-291.
- 吳光秀, 1987. 粉末가쓰오부시 風味成分에 關한 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 關한 研究. 1. 粉末 가쓰오부시의 加工條件 및 呈味成分. 韓水誌, 21(1), 21-29.
- 佐佐木林治郎, 膳卷正生, 小田切敏, 1953. 肉のトリメチルアミン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ンについて. 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.
- Spackman, D.H., W.H. Stein and S. Moore, 1958. Automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acids *Anal. Chem.*, 30, 1190-1206.
- 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.
- 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.