J. KOREAN SOC. FOOD NUTR.
14(4) 370~374 (1985)

마른 가오리의 風味成分

車庸準・安昌範・李泰憲・鄭永勳・李應昊・金世權*
釜山水產大學 食品工學科・*釜山水產大學 應用化學科
(1985년 8월 18일 접수)

Flavor Components in Sun-Dried Ray

Yong-Jun Cha, Chang-Bum Ahn, Tae-Hun Lee, Young-Hoon Chung, Eung-Ho Lee, and Se-Kwon Kim*
Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan
**Department of Applied Chemistry, National Fisheries University of Pusan*
(*Received August* 18, 1985)

Abstract

To investigate the flavor components of sun-dried ray, *Raja ţcraśc*, the contents of such as free amino acids, nucleotides and their related compounds, total creatinine, betaine, TMAO, fatty acids, and volatile compounds were analysed. The content of total free amino acids was 1773.3 mg% on dry basis and the abundant amino acids were taurine, lysine, leucine, alanine, glycine, glutamic acid, proline, and valine in order and these amino acids accounted for 80% of total free amino acids in sun-dried ray. In the nucleotides and their related compounds, hypoxanthine was the most abundant. Ammonia-N was the most abundant, resulting 26.4% of extractive nitrogen which was 1965.6mg% and next free amino acid-N, total creatinine-N, and nucleotide-N in order. In the fatty acid composition of total lipid and neutral lipid, polyenoic acid was abundant holding 42.0%, 45.3% respectively. In phospholipid, the ratio of polyenoic acid and saturated fatty acid were similar to 39% respectively. The predominant fatty acids in total lipid, neutral lipid, and phospholipid were $C_{16:0}$, $C_{22:6}$, $C_{18:1}$, $C_{18:0}$, and $C_{20:4}$. In the volatile compounds, isocaproic acid, caproic acid, isobutyric acid, and butyric acid were the major portion of the 8 kinds of volatile fatty acids detected and 2-butanone, pentanal, and 2-methylpropanal were the major portion of the 8 kinds of volatile carbonyl compounds detected and also trimethylamine was the major portion of 2 kinds of volatile amines detected. It was presumed from the results that the reciprocal action of taste compounds such as free amino acids, nucleotides and their related compounds total creatinine, betaine, and TMAO and volatile compounds such as volatile carbonyl compounds, volatile fatty acids, volatile amines, and ammonia played an important role for the characteristics of flavor of sun-dried ray.

서 언

우리나라 연근해에서 어획되어 주로 선어로서 이용되거나 건제품형태로 유통되고 있는 가오리는 그 독특한 맛과 냄새 때문에 남도지방의 특산물로서 이용되고 있으나 이에 대한 식품학적인 연구는 드물다.

본 연구는 마른가오리의 풍미성분(風味成分)을 밝힐 목적으로 유리아미노산, 핵산관련물질, 총크레아티닌 및 베타인등의 정미성분(呈味成分)과 지방산 그리고 휘발성성분을 분석하였다.

재료 및 방법

재료 : 내장을 제거하고 천일건조한 후 3개월째 되는 마른가오리, *Raja porasa*(素乾品)를 경남 삼천포시 건어물시장에서 구입하여 실험에 사용하였다.

일반성분의 분석 : 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 Semimicro Kjeldahl 법, 조지질은 Soxhlet 법, 회분은 건식회화법, 염도는 Mohr 법으로 정량하였다.

휘발성염기질소(volatile basic nitrogen, VBN) 아미노질소, pH 및 카르보닐값의 측정 : 휘발성염기질소는 미량확산법[1], 아미노질소는 Spies 등[2]의 동염법(銅鹽法)으로 비색정량하였고 pH는 pH meter (Fisher model 630), 카르보닐값은 Henick 등[3]의 방법으로 측정하였다.

유리아미노산 및 엑스분질소의 정량 : 마쇄한 시료 5g을 정평하여 Lee등[4]의 방법으로 유리아미노산 분석시료를 조제하여 아미노산자동분석계(LKB-4150-α)로써 아미노산을 정량하였다. 그리고 엑스분질소량은 Semimicro Kjeldahl 법으로 정량하였다.

핵산관련물질의 정량 : 李등[5]의 방법에 따라 고속액체크로마토그래피(HPLC, Waters Asso., Model-244)로 분석하였다.

베타인, TMAO, TMA 및 총크레아티닌의 정량 : 시료 10g을 삼염화아세트산으로 추출하여 에테르로서 삼염화아세트산을 제거한 후 얻어진 엑스분을 일정량 취하여 감압농축한 다음 ampoule에 넣어 동결보존하여 두고 베타인, TMAO, TMA 및 총크레아티닌시료로 하였다. 베타인은 Konosu 등[6]의 방법에 따라 정량하였으며, TMAO 및 TMA는 Dyer법[7]에따라 정량하였고, 크레아티닌은 佐藤와 福山[8]의 방법에따라 비색정량하였다.

지방산조성분석 : Bligh와 Dyer법[9]에 따라 시료유를 추출하여 金등[10]의 방법에 따라 중성지질, 인지질로 분획한 다음 이들을 1N KOH-95%EOH로 검화한 후 14%BF_3-MeOH 3ml를 가하여 95°C에서 30분간 환류가열하여 지방산 methyl ester로 만든 다음 GLC(Shimadzu GC-7AG)로써 분석하였으며, 동정은 표준지방산의 retention time과 비교하는 tentative 방법에 의하였다.

냄새성분의 분석 : 휘발성지방산, 휘발성아민 및 휘발성카르보닐화합물은 車[11]의 방법으로 추출하여 GLC(Shimadzu GC-7AG)로써 분석하였고 동정은 표준물질과의 Retention time을 비교하는 tentative 방법에 의하였다.

결과 및 고찰

일반성분 : 마른가오리의 일반성분은 Table 1에 나타난 바와 같이 수분함량은 15.4%, 조단백질은 71.3%, 조지질은 2.8%, 회분은 5.4%, 염도는 3.1%로서 조단백질이 대부분이었으며 염도는 일반 수산건제품과 비슷한 수준이었다.

Table 1. Proximate composition of sun-dried ray (g/100g)

Moisture	Crude protein	Crude lipid	Crude ash	Salinity
15.4	71.3	2.8	5.4	3.1

Table 2. Contents of VBN, amino-N, CoV and pH in sun-dried ray

VBN* (mg%)	Amino-N (mg%)	pH	CoV** (meq/kg)
60.98	95.82	7.17	97.67

* volatile basic nitrogen
** carbonyl value

휘발성염기질소(volatile basic nitrogen, VBN) 아미노질소, pH 및 카르보닐값 : Table 2에 표시한 바와 같이 VBN 및 아미노질소함량은 각각 60.98mg%, 95.82mg%로서 높은 값을 나타내었는데 이는 판새류에 속하는 마른가오리의 삼투압조절에 관여하는 요소, TMAO 등과 또 이들이 건조 및 상온유통중에 분해되어 특유한 냄새를 풍기는 암모니아 및 TMA와 같은 비단백태질소화합물의 함량에 의해 영향을 미친 것으로 생각된다. 한편 坂口[12]도 연골어류근육에는 비단백태질소화합물이 많으며 이는 요소나 TMAO등이 많이 존재하기 때문이라고 하였다. 그리고 飯田등[13]은 어육의 pH가 6.8이상이면 TMA가 급격히 휘발한다고 하였는데 마른가오리의 pH가 7.17인 것으로 보아 마른가오리의 특유한 냄새성분에 TMA의 휘발성분이 어느정도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 또한 카르보닐값은 97.67meq/kg으로서 건조분쇄한 말쥐치를 35°C에서 2개월간 저장했을때 카르보닐값이 30meq/kg이라고 한 俞와 李[14]의 보고와 비교하여 보면 저장중 지질의 산패가 많이 일어난 것으로 생각되며 또 휘발성카르보닐화합물의 생성과 관련이 있을 것으로 추정된다.

유리아미노산 : 마른가오리의 유리아미노산함량은 Table 3과 같다, 총유리아미노산함량은 1773.3mg%이었으며 검출된 18종의 유리아미노산중 taurine이 17.1%로 가장 많았고 다음으로 lysine, leucine,

Table 3. Contents of free amino acids in sun-dried ray

Amino acids	mg%	N-mg%	% to total A.A
Ile	42.6	4.6	2.4
Leu	193.1	20.6	10.9
Lys	216.2	41.4	12.2
Phe	42.4	3.6	2.4
Met	28.1	2.6	1.6
Thr	33.5	3.9	1.9
Val	102.1	12.2	5.8
His	95.2	25.8	5.4
Arg	21.2	6.8	1.2
Tau	303.4	34.0	17.1
Asp	34.4	3.6	1.9
Ser	40.7	5.4	2.3
Glu	137.6	13.1	7.8
Pro	112.9	13.7	6.4
Gly	154.3	28.8	8.7
Ala	192.4	30.2	10.8
Cys	20.2	2.3	1.1
Tyr	3.0	0.2	0.2
Total	1773.3	252.8	100.0

alanine, glycine, glutamic acid, proline 및 valine 순이었으며 이들 8종이 전체의 80%정도를 차지하였다. 그리고 lysine, leucine, valine과 같은 필수아미노산의 함량도 전체의 29%를 차지하였다. 이러한 사실은 수산동물육에서 몇가지 아미노산이 전유리아미노산의 태반을 차지한다는 보고들과[4,11,15] 일치하였다. 또한, 유리아미노산은 정미성분과 깊은 관련이있다고 알려져 있는데,[4,11,12] 본 실험의 결과 양적으로 많은 lysine, glycine, alanine과 같은 단맛을 나타내는 아미노산, glutamic acid와 같은 감칠맛을 나타내는 아미노산과 leucine과 같은 쓴맛을 나타내는 아미노산들이 서로 어울려 마른가오리의 風味에 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

핵산관련물질 : 마른가오리의 핵산관련물질함량은 Table 4와 같다. hypoxanthine이 12.1μmole/g으로써

Table 4. Contents of nucleotides and their related compounds in sun-dried ray

Nucleotides and their related compounds	Content (μmole/g)
ATP	0.1
ADP	0.4
AMP	0.1
IMP	0.8
Inosine	0.9
Hypoxanthine	12.1

가장 많았는데 이는 건조 및 상온유통과정중에 전형적인 ATP 분해경로를 따라 ATP, ADP, AMP등이 분해되어 축적되었기 때문이라 생각되며 inosine보다 hypoxanthine이 훨씬 많은 것으로 보아 hypoxanthine 축적형인 것을 알 수 있었다.

엑스분질소합물 : 마른가오리의 엑스분질소화합물의 함량은 Table 5와 같다. 전엑스분질소는 1965.5 mg% 이었으며 분석된 핵산관련물질질소, 유리아미노산질소, 암모니아질소, TMA 질소, TMAO 질소, betaine질소, 및 총크레아티닌질소등이 전엑스분질소의 64.5%를 차지하였다. 그 중에서도 암모니아질소

Table 5. Contents of nitrogenous compounds of extract in sun-dried ray

(mg/100g)

Component	Content	% to Ex-N
Ex-N	1965.6	
Nucleotide-N	177.0	9.0
Free amino acid-N	253.0	12.9
Ammonia-N	519.0	26.4
TMA-N	2.1	0.1
TMAO-N	12.0	0.6
Betaine-N	121.4	6.2
Total creatinine-N	183.0	9.3
Recovery(%)		64.5

가 519.0mg%로 가장 많았는데 이는 가오리육중에 다량 함유되어 있는 요소와 TMAO가 건조나 상온유통과정중 분해되어 암모니아가 많이 생성되었기 때문으로 생각되어진다.[12] 그리고 일반건제품[16]과 비교할 때 함량이 많은 TMAO는 단맛을 가지며 수산동물육의 정미성분의 일종으로 알려져 있고, betaine은 동식물계에 널리 분포하는 염기성화합물로서 野中[17]등은 시원한 단맛을 가진다고 하였다. 또 총크레아티닌의 대부분을 차지하는 크레아틴은 Russel 등[18]이 떫은 맛을 나타낸다고 하였다. 한편 李등[16]은 시판멸치의 정미성분을 분석하여 omission test로 구명한 결과 유리아미노산 및 핵산관련물질이 주된 구실을 한다고 하였다. 본 실험의 경우도 양적으로 많은 유리아미노산이 주된 구실을 할 것으로 생각되며 다음으로 핵산관련물질, 총크레아티닌, 베타인 및 TMAO 등이 서로 조화되어 보조적 구실을 할 것으로 생각되며 암모니아는 마른가오리의 독특한 냄새에 크게 기여할 것으로 생각된다.

지방산조성 : 마른가오리의 총지질 구성비율은 중량비로 중성지질이 92.5%, 인지질이 5.5%였다. 大

鶴등[19]은 수산동물의 지방산조성은 신선한 어육일때 중성지질과 인지질의 비는 8:2라고 보고하였으며 高間등[20]은 어육저장중 인지질은 여러가지 요인에 의하여 차차 감소하고 상대적으로 유리지방산이 증가하며, 일부는 저급지방산으로 분해되어 휘발한다고 하였다. 한편 이들 마른가오리의 총지질, 중성지질 및 인지질의 지방산조성을 분석한 결과는 Table 6과 같다. 총지질과 중성지질에서는 폴리엔산이 각각

Table 6. Fatty acid composition of total lipid, neutral lipid and phospholipid separated from sun-dried ray

(area %)

Fatty acid	Total lipid	Neutral lipid	Phospho-lipid
12:0	trace	0.1	trace
14:0	0.9	1.2	1.5
15:0	0.5	0.6	2.0
16:0	22.6	20.6	25.3
17:0	1.5	1.3	1.9
18:0	10.0	9.1	8.5
20:0	0.2	0.1	0.2
22:0	0.4	0.4	0.3
Saturated	36.1	33.4	39.7
14:1	0.2	0.2	0.6
15:1	0.8	0.2	0.2
16:1	3.2	3.5	3.4
17:1	1.5	1.1	2.1
18:1	16.0	16.1	14.6
20:1	0.2	0.3	0.2
Monoenoic	21.9	21.4	21.1
18:2	1.3	1.5	1.4
18:3	1.4	1.5	1.2
18:4	0.3	0.3	0.4
20:2	0.5	0.4	0.5
20:4	7.0	8.3	5.4
20:5	4.6	5.4	3.6
22:2	1.9	1.8	2.4
22:4	1.0	1.0	1.1
22:5	3.5	3.7	3.4
22:6	20.5	21.4	19.8
Polyeonic	42.0	45.3	39.2

42.0%, 45.3%로써 가장 많았고 인지질에서는 포화산과 폴리엔산이 각각 39.7%, 39.2%로 비슷한 양이었다. 또한 총지질, 중성지질 및 인지질의 경우 양적으로 많은 지방산은 $C_{16:0}$, $C_{22:6}$, $C_{18:1}$, $C_{18:0}$, $C_{20:4}$ 순이었고 필수지방산중에서는 $C_{20:4}$가 가장 많은 량을 차지하고 있었다.

냄새성분 : 마른가오리의 냄새성분은 Table 7과 같다. 휘발성지방산은 8종이 동정되었으며 이들중 isocaproic acid(19.9%), caproic acid(13.9%), isobutyric acid(13.5%) 및 butyric acid(11.9%) 등이

Table 7. Contents of volatile compounds in sun-dried ray

(area %)

Volatile compounds	Content
Volatile fatty acids	
unknown	7.6
acetic acid	9.3
propionic acid	5.3
isobutyric acid	13.5
buytric acid	11.9
isovaleric acid	8.1
valeric acid	11.4
isocaproic acid	19.9
caproic acid	13.9
Volatile carbonyl compounds	
ethanal	2.1
propanal	5.2
2-methylpropanal	19.8
butanal	4.4
2-butanone	26.5
pentanal	20.2
unknown	7.0
2-methylpentanal	5.6
hexanal	9.1
Volatile amines	
methylamine	7.6
trimethylamine	92.4

많은 비율을 차지하였다. 휘발성카르보닐화합물의 경우도 8종이 동정되었는데 이들중 2-butanone(28.5%), pentanal(20.2%) 및 2-methylpropanal(19.8%) 등이 주류를 이루고 있었으며, 휘발성아민은 methylamine과 trimethylamine의 2종류만 동정되었는데 이중 trimethylamine이 92.4%로써 대부분을 차지하였다. 한편 3군의 휘발성물질을 분획할 때에 각 휘발성물질의 냄새를 맡아 마른가오리의 냄새에 가장 가까운 성분을 조사한 결과 역치가 매우 낮은 휘발성 카르보닐화합물이 가장 가까웠고 휘발성아민 및 산은 비슷하였다. 車[11]는 조기젓과 멸치젓의 냄새성분을 분석한 결과 이들 3군의 성분이 서로 조화되어 각각 특유의 냄새를 나타낸다고 하였다.

요 약

독특한 맛과 냄새성분때문에 남도지방의 특산물로

서 우리나라에서 즐겨 이용되고 있는 마른가오리의 풍미성분을 밝힐 목적으로 유리아미노산, 핵산관련물질, 총크레아티닌 및 베타인등의 정미성분과 지방산 그리고 냄새성분을 분석하였다.

마른가오리의 VBN 및 아미노질소는 각각 60.98mg% 및 95.82mg%였으며, 카르보닐값은 97.67meq/kg였고 pH는 7.18이었다. 유리아미노산함량은 1773.3 mg%이었고 이중 taurine, lysine, leucine, alanine, glycine, glutamic acid, proline 및 valine 등이 전체의 80%정도를 차지하였다. 핵산관련물질중에서는 hypoxanthine의 함량이 가장 많았다. 전엑스분질소 함량은 1965.6mg% 이었으며 이중 암모니아질소가 519.0mg%로써 가장 많았고 다음으로 유리 아미노산질소, 총크레아티닌질소 및 핵산관련물질질소 순이었다. 총지질에 대한 구성비는 중성지질이 92.5%, 인지질이 5.5%였으며 총지질과 중성지질에서는 폴리엔산이 각각 42.0%, 45.3%로써 가장 많은 량을 차지하였고 인지질에서는 포화산과 폴리엔산이 39% 정도로서 비슷한 양이었다, 총지질, 중성지질 및 인지질에서 양적으로 많은 지방산은 $C_{16:0}$, $C_{22:6}$, $C_{18:1}$, $C_{18:0}$, $C_{20:4}$ 순이었다. 또한 냄새성분중 휘발성지방산은 8종이 동정되었는데 이중 고린내 특유의 냄새성분을 나타내는 isocaproic acid, caproic acid, isobutyric acid 및 butyric acid등이 많은 비율을 차지하였고 휘발성카르보닐화합물에서도 8종이 동정되어 이중 2-butanone, pentanal 및 2-methylpropanal등이 많은 비율을 차지하였다.

문 헌

1. 日本厚生省編: 食品衛生檢查指針 I, 30-32 (1960)
2. Spies, T. R. and Chamber, D. C.: *J. Biol. Chem.*, **191**, 787(1951)
3. Henick, A. S., Benca, M. F. and Michell Jr, J. H.: *J. Am. Oils Chem. Soc.*, **31**, 88(1954)
4. Lee, E. H., Cho, S. Y., Cha, Y. J., Jeon, J. K. and Kim, S. K.: *Bull. Korean Fish. Soc.*, **14**, 201(1981)
5. 李應昊·具在根·安昌範·車庸準·吳光秀: 韓水誌, **17**, 368(1984)
6. Konosu, S. and Kasai, E.; *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **27**, 194(1961)
7. Dyer, W. J.: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **6**, 351(1945)
8. 佐江德·福山富太郎: 生化學領域における光電比色法(南江堂, 東京), 102(1958)
9. Bligh, E. G. and Dyer, W. J.: *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911(1959)
10. 金敬三·吳光秀·李應昊: 韓水誌, **17**, 506(1984)
11. 車庸準: 釜山水產大學博士學位請求論文(1985)
12. 池田靜德·川合眞一郎·坂口守彦·佐藤守·秩之段保夫·吉中禮二·山本義和: 魚介類の微量成分, (恒星社厚生閣, 東京), 2-28(1981)
13. 飯田盛·德永俊夫·中村弘二·太田佳子: 昭和55年度日本水產學會秋季大會講演要旨集, 157(1980)
14. 俞炳眞·李康鎬: 韓水誌, **15**(1), 83(1982)
15. 鴻巢章二·橘本芳郎: 日水誌, **25**, 301(1959)
16. 李應昊·金世權·錢重均·車庸準·鄭淑鉉: 韓水誌, **14**(4), 194(1981)
17. 野中順三九·橘本芳郎·高橋豊雄·須山三千三: 水產食品學, (恒性社厚生閣, 東京), 37(1973)
18. Russel, M. S. and Baldwin, R. E.: *J. Food Sci.*, **40**, 429(1975)
19. 大鶴藤·藤井美田紀·石永正隆·鬼頭誠: 日本農藝化學會誌, **58**(1), 39(1984)
20. 高間浩藏·座間宏一·五十嵐久尚: 北大水產彙報 **22**(4), 290(1972)