

참치 가공부산물로부터 단백질 분해효소를 이용한 기능성 천연조미료 제재의 개발

2. 분말 참치 가수분해물의 향미성분

김은정 · 차용준[†]

창원대학교 식품영양학과

Development of Functional Seasoning Agents from Skipjack Processing By-product with Commercial Proteases

2. Flavor Compounds in Powdered Skipjack Hydrolysate

Eun-Jeong Kim and Yong-Jun Cha[†]

Dept. of Food Science and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Abstract

Nitrogenous compounds in hydrolysate of skipjack processing by-product (SPB) was increased 6.4 times in amount comparing that of raw SPB. The major compounds in hydrolysate were anserine, histidine, leucine, hydroxyproline, arginine, phenylalanine and taurine, and composed 56.25% of total nitrogenous compounds. In fatty acid composition, the highest amount was saturated fatty acids in both samples. Polyunsaturated fatty acids such as C_{20:5} and C_{22:6} were increased after hydrolysis. A total of 99 volatile compounds was detected in raw and hydrolysate of SPB by vacuum simultaneous steam distillation-solvent extraction/gas chromatography/mass chromatography. Of these, 75 compounds were identified in raw SPB, while 72 compounds were identified in hydrolysate of SPB. These compounds were composed mainly of 28 aldehydes, 20 ketones, 19 alcohols, 5 nitrogen containing compounds, 5 aromatic hydrocarbons, 4 furans and 12 miscellaneous compounds. Levels of aldehydes and aromatic hydrocarbons decreased after hydrolysis, whereas heterocyclic compounds such as pyrazines, furans increased.

Key words: hydrolysate, skipjack processing by-product, flavor compounds, nitrogenous compounds

서 론

최근 WTO 출범 이후 세계 선진각국들은 자국의 자원량 확보나 미이용자원의 식량화에 심혈을 기울이고 있다(1). 특히 삼면이 바다인 우리나라의 입지적 여건에서 수산물 가공시에 얻어지는 다량의 부산물은 유용한 식량자원으로서의 이용가능성을 충분히 가지고 있다. 현재 수산물 가공 중에 생성되는 부산물을 보면 주로 어체의 두부, 어피, 내장, 뼈 등으로 전 어체의 절반 이상을 차지하고 있으므로 이를 식량자원으로 이용하기 위한 많은 연구가 진행중이다. 김 등(2)은 이러한 부산물 중의 하나인 대구껍질로부터 천연조미료의 개발을 시도하였고, 이 등(3)은 가다랑어 잔사를 이용

한 어간장 제조 실험을 하였다. 그리고 김과 하(4)는 가다랑어 내장 단백질의 가수분해물에 대한 어간장 원료로서의 이용가능성을 검토하였고, 이 등(5)은 고등어 필레 가공시 얻어지는 부산물을 마쇄하여 가수분해에 의한 어간장 제조를 시도한 바 있다. 더구나 일본 뿐만 아니라 유럽 각국에서도 이러한 수산 가공 부산물로부터 식량전환이 가능한 creamy fish protein(6)이나 bio-fish flour(7) 등과 같은 단백질의 가수분해에 의한 식품소재의 개발에 주력하고 있으며, 수산 폐기물이나 부산물로부터 유효한 자원을 최대한 회수하자는 것이 국제적인 공통 관심사로 나타나고 있다(8). 따라서 본 연구에서는 전보(9)에서 제조한 참치 가수분해물 제품에 대한 휘발성 향기성분 및 정미성분을 분석 구명하

[†]To whom all correspondence should be addressed

여, 이용가치가 낮은 부산물로부터 고부가가치의 향미제를 제조하기 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

참치(*Katsuwonus pelamis*) 통조림 가공 도중에 생성되는 부산물 중 혈합육만을 동원산업(주) 창원공장에서 제공받아 폴리에틸렌 필름에 포장한 채로 30분 이내에 실험실로 운반하여 냉동고(-20°C)에 저장하여 두고 실험에 사용하였으며 이들 생시료(혈합육)와 전보(9)에서 제조된 참치 가수분해물을 분석용 원료로 하였다.

유리아미노산 및 지방산 분석

유리아미노산 분석은 생시료(15g)와 가수분해물(30ml)을 10% TCA용액으로 제단백한 다음 diethyl ether로 지질 및 지용성 성분을 제거하였다. 다음으로 진공증발기로 농축한 다음 citric buffer(pH 2.2)에 녹여 25ml로 정용하여 아미노산 자동분석기(Pharmacia Biochrom 20, Li type high performance ultra pack, U.K.)로 정량 분석하였다.

지방산 분석은 Bligh와 Dyer법(10)에 의해 생시료와 가수분해물의 지질을 추출하였으며, 각 시료유 200mg을 0.1N KOH-95% ethanol로 비누화하고 14% BF₃-methanol로 지방산 methyl ester화 한 다음 HP 5890A Gas Chromatography(Hewlett-Packard, USA)로 분석하였다. 이때의 분석조건은 fused silica open-tubular column(FSOT)(Supelcowax 2330, 30m length×0.25mm i.d.×0.20µm film thickness)을 이용하여 injector 온도; 230°C, detector(FID) 온도; 240°C, carrier gas; He(11psi)으로 180°C에서 220°C까지 5°C/min로 승온하였으며 초기 온도 및 최종 온도에서 머무름 시간은 14min으로 하였다. 각 지방산의 동정은 표준지방산(Applied Science Lab. Inc. 제품)의 retention time과 비교하였다.

Flavor 성분의 추출

기존 SDE(simultaneous steam distillation-solvent extraction)추출법에서 생성되는 artifact formation을 최대한 줄이기 위해 Lickens-Nickerson SDE 장치(11)에 진공라인을 설치한 vacuum SDE 장치로 개조하였다(12). 즉 SDE 장치의 U-joint 부분과 맨 상단에 두개의 진공밸브를 부착시켰고, 액화질소용 cold trap을 진

공펌프와 SDE 장치간에 설치하여 용제의 펌프로의 유입을 차단하였다. 균질화한 생시료(400g) 및 가수분해물(1L)을 내부표준물질 2,4,6-trimethylpyridine (TMP) 2ml(91.7µg)와 함께 시료용기에 넣고, 최종적으로 생시료인 경우 증류수를 1.5L, 가수분해물에는 0.9L를 넣었다. 추출용매로는 200ml의 재증류한 diethyl ether를 사용하여 진공하(24~26 inch Hg)에서 2.5시간 동안 추출하였고, 이때의 비등점은 45~60°C였다. 휘발성 성분이 포집된 추출액은 -20°C에서 하룻밤 저장하여 얼음층을 제거하고 질소가스로 농축한 다음 무수황산나트륨으로 탈수 후 0.4ml까지 재농축하여 분석용 시료로 하였다.

GC/MSD 분석, 동정 및 co-eluting 화합물의 면적계산

Cha의 방법(13)에 따라 vacuum-SDE 추출액 4µl를 HP 5890A GC/5971 mass selective detector(MSD)(Hewlett-Packard Co., USA)에 주입하여 splitless mode (valve delay 30sec)로 분석하였다. 칼럼은 Supelcowax 10 FSOT column(60m length×0.25mm i.d.×0.25µm film thickness)을 사용하였으며, 운반기체인 He의 선상 속도는 26cm/sec였다. 오븐온도는 40°C에서 5분간 머문 후 175°C까지 2°C/min의 속도로 승온시킨 다음 20분간 머물렀다. 그리고 195°C까지 5°C/min의 속도로 승온시켜 10분간 머물렀다. MSD 조건으로는 capillary direct interface 온도, 200°C; ion source 온도, 200°C; ionization energy, 70eV; mass range, 40-500 a.m.u.; electron multiplier voltage, 2200V; scan rate, 2.60/sec였다. 각 화합물은 동일조건하에서 표준품과의 retention indices(RI)(14)에 의해 동정하였으며, standard MS library data(15)에 의해 추정되었다. 각 화합물의 함량은 내부표준물질을 이용하여 상대적 함량으로 환산하였고, co-eluting 화합물의 피크는 Hites와 Biemann의 방법(16)에 따라 오차를 최대한 줄였다.

결과 및 고찰

유리아미노산 함량 및 지방산 분석

참치 가공부산물 및 그 가수분해물의 질소화합물 분석 결과는 Table 1과 같다. 건물량 기준으로 생시료에서는 질소화합물이 3.91%인 반면에 가수분해물의 경우 24.94%로서 6.4배 이상의 높은 함량을 보였다. 각 아미노산 조성비를 살펴 보면 생시료에서는 lysine

Table 1. Content of nitrogenous compounds in raw and hydrolysate of skipjack processing by-product(dark muscle)
(dry basis, mg/100g)

Compound	Raw	Hydrolysate
Phosphoserine	7.37(0.19) ¹⁾	142.51(0.57) ¹⁾
Taurine	736.60(18.83)	1,470.68(5.90)
Urea	13.28(0.34)	129.31(0.52)
Aspartic acid	11.50(0.29)	211.80(0.85)
Hydroxyproline	12.76(0.33)	1,868.21(7.49)
Threonine	30.00(0.77)	697.78(2.80)
Serine	34.81(0.89)	421.18(1.69)
Asparagine	203.24(5.20)	1,211.00(4.86)
Glutamic acid	15.70(0.40)	472.55(1.89)
α-Aminoadipic acid		65.52(0.26)
Proline	115.27(2.95)	438.00(1.76)
Glycine	58.29(1.49)	189.64(0.76)
Alanine	204.65(5.23)	789.64(3.20)
α-Aminoisobutyric acid	3.21(0.08)	108.47(0.43)
Valine	64.76(1.66)	1,073.87(4.31)
Cystine	10.98(0.28)	162.16(0.65)
Methionine	53.14(1.36)	1,068.62(4.26)
Cystathionine	5.31(0.14)	300.85(1.21)
Isoleucine	48.74(1.25)	820.62(3.29)
Leucine	99.08(2.53)	2,179.05(8.74)
Tyrosine	32.04(0.82)	640.23(2.57)
β-Alanine		31.51(0.13)
Phenylalanine	58.67(1.50)	1,554.61(6.23)
β-Aminoisobutyric acid	75.50(1.93)	41.02(0.16)
γ-Aminoisobutyric acid	13.56(0.35)	149.40(0.60)
Ammonia	21.33(0.55)	73.88(0.30)
DL + Allohydroxylysine	21.82(0.56)	141.69(0.57)
Ornithine	113.73(2.91)	5.02(0.02)
Lysine	889.13(22.73)	1,411.34(5.66)
Histidine		2,191.92(8.79)
3-Methylhistidine	462.48(11.83)	74.13(0.30)
Anserine	328.66(8.40)	3,041.12(12.19)
Carnosine	136.69(3.49)	32.05(0.13)
Arginine	28.68(0.73)	1,724.71(6.91)
Total	3,910.96(100.0)	24,942.91(100.0)

¹⁾% ratio to total nitrogenous compounds

이 889.13mg%로서 전체 질소화합물 함량의 22.73%를, taurine이 736.60mg%로서 18.83%의 높은 함량을 나타내었다. 그의 생시료에서는 3-methylhistidine(462.48 mg%), anserine(328.66mg%), alanine(204.65mg%), asparagine(203.24mg%)의 순으로 많았고, 전체 함량의 30.7%를 차지하였다. 그러나 가수분해물에서는 anserine이 3041.12mg%로서 전체 함량의 12.19%를, histidine이 2191.92mg%로 8.79%를 나타내었다. 다음으로 leucine(2179.05mg%), hydroxyproline(186 8.21mg%), arginine(1724.71mg%), phenylalanine(15 54.61mg%), taurine(1470.68mg%)의 순으로 이들은 전체 함량의 35.3%를 차지하였다.

小渥 등(17) 및 오와 이(18)는 가쓰오부시의 유리아미

노산을 분석한 결과에서 histidine이 가장 높은 함량을 보였고 다음으로 anserine이 차지하고 있다고 보고하였는데, 이는 참치 혈합육의 특징적인 현상으로 보여진다. 특히 taurine은 두 시료의 경우 각각 736.60mg%, 1470.68mg%로써 가수분해물에서는 생시료에 비하여 약 2배의 높은 함량을 보였다. 이러한 taurine은 정미성분의 효과는 결여(19)되어 있는 반면에 신경조직내의 정보전달계를 조정하는 역할을 하며, 본태성 고혈압 환자의 혈장 및 뇨중의 나트륨염을 이노측진시키는 효과가 있다고 알려져 있다(20). 차와 김(21)은 키조개 부산물로부터 제조한 단백질 가수분해물의 유리아미노산을 분석한 결과, taurine이 가장 많이 함유되어 있다고 보고하였는데 이는 어패류의 전형적인 양상이라

고 생각된다(22). 한편 Fuke(23)는 가쓰오부시의 특징적인 정미성분을 omission test한 결과 핵산계에서는 IMP이며 여기에 유리아미노산으로서 glutamic acid, histidine, lysine, carnosine 등이 기여한다고 보고하였는데 참치 가수분해물에서도 이들의 성분이 가수분해도중에 증가하는 경향을 보였다. 참치 가수분해물의 지방산 조성은 Table 2와 같다. 생시료의 경우 포화지방산이 55.14%로 가장 높았으며 monoene산 28.8%, polyene산 15.29% 순이었고, 가수분해물에서는 포화지방산이 49.28%로 가장 많은 함량을 차지하였고, monoene산 28.90%, polyene산 21.07% 순이었다. 생시료의 주요 구성지방산은 16 : 0, 18 : 1, 18 : 0, 22 : 6 순으로 함량이 많았으며 전체 함량 중 75.5%를 차지하였고, 가수분해물에서는 16 : 0, 18 : 1, 22 : 6, 18 : 0이 주요 지방산으로서 전체 함량 중 75%를 차지하였다. 특히 가수분해물에서는 polyene산이 생시료에 비해 비율면에서 1.4배 증가하였는데 이는 가수분해도중 유리된 것으로 생각된다. 오(24)는 분말 가쓰오부시 제조과정중의 지방산 함량 변화에서 포화지방산의 함량은 증가

Table 2. Fatty acids composition in raw and hydrolysate of skipjack processing by-product(dark muscle) (area%)

Fatty acid	Raw	Hydrolysate
C14 : 0	2.98	2.75
C16 : 0	32.84	29.61
C17 : 0	4.22	4.05
C18 : 0	14.37	12.39
C20 : 0	0.69	0.48
Saturated	55.14	49.28
C14 : 1	1.66	1.29
C16 : 1	4.05	4.18
C17 : 1	1.11	1.13
C18 : 1	17.85	18.16
C20 : 1	0.82	0.71
C24 : 1	3.31	3.43
Monoene	28.80	28.90
C18 : 2	1.37	1.37
C20 : 4	1.34	1.79
C20 : 5	1.61	2.24
C22 : 5	0.52	0.76
C22 : 6	10.45	14.91
Polyene	15.29	21.07

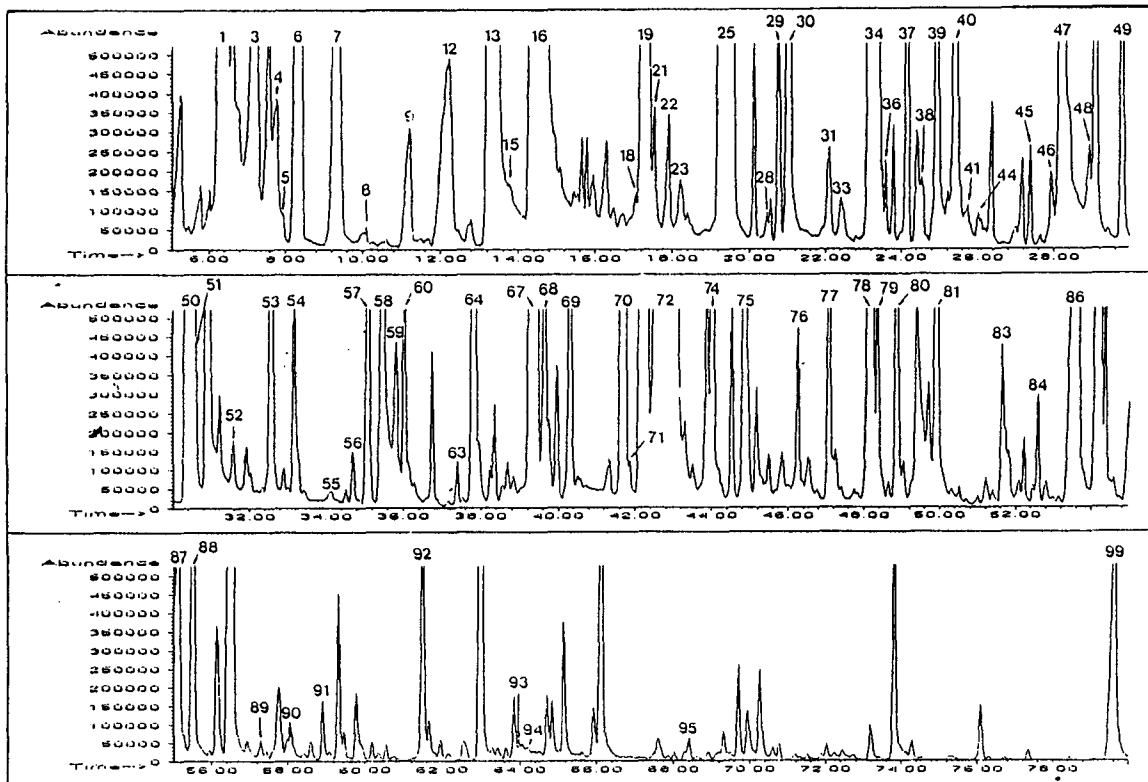


Fig. 1. Total ion chromatogram of volatile flavor components in raw skipjack processing by-product. The peak numbers are correspond to those listed in Table 3.

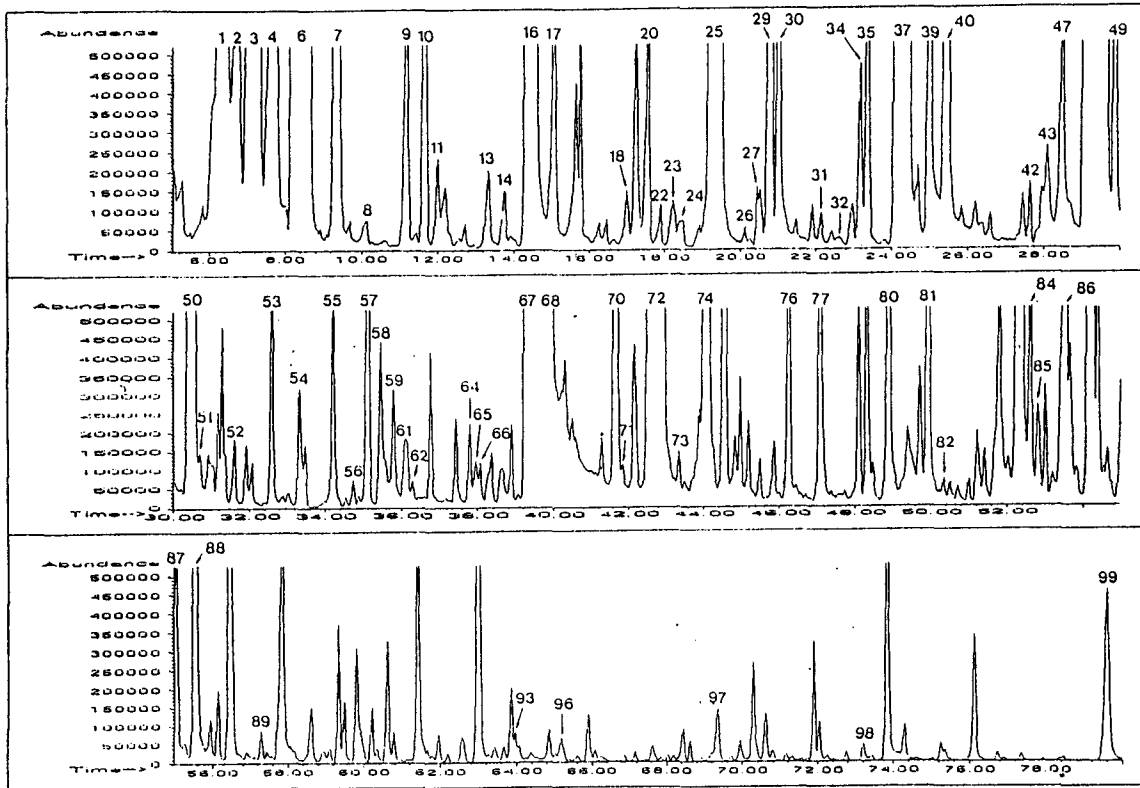


Fig. 2. Total ion chromatogram of volatile flavor components in hydrolysate of skipjack processing by-product produced with Protease P. The peak numbers are correspond to those listed in Table 3.

하고 polyene산의 함량은 감소한다고 보고하였는데 본 실험의 경우 생시료인 혈합육은 통조림 제조과정인 자숙 공정을 거치는 동안 지질의 가수분해에 의하여 불포화지방산이 증가한 것으로 생각되며, 이들 물질의 일부나 가수분해 도중에 증가된 불포화지방산은 가수분해물의 유리아미노산 등과 반응하여 참치 가수분해물의 향미에 좋은 영향을 미치는 heterocyclic compounds 등을 생성하는데 기여할 것으로 예상된다(25).

참치 가수분해물의 휘발성 향기성분

참치 가수분해물의 GC/MSD 분석 결과 얻어진 휘발성 향기성분의 total ion chromatogram은 Fig. 1 및 2에, 그리고 동정된 휘발성 향기성분은 Table 3에 나타내었다. 총 99종의 화합물이 동정되었는데 참치 부산물인 원료에서는 총 75개의 화합물이 동정되었으며 가수분해물에서는 총 72개의 화합물이 동정되었다. 이들 동정된 화합물을 그룹별로 분류하면 알데히드류 28종, 케톤류 20종, 알콜류 19종, 합질소화합물류 5종, 방향족화합물류 10종, 퓨란류 4종 및 기타 화합물류 12종으

로 구성되어 있었다. 특히 이중에서 78종의 화합물은 표준품과의 mass spectrum과 RI로서 확인하였고 나머지는 Mass library에 의하여 추정하였다. 본 실험에서 동정된 물질 중에서 가장 많은 종류의 화합물은 알데히드였다. 생시료에서는 24종의 알데히드가 동정되었는데 특히 이중에서 hexanal, (E)-2-hexenal, (E)-2-pentenal, octanal, heptanal 등의 함량이 많았다. 이들 straight chain의 alkanal이나 alkenal류는 고도 불포화 지방산의 산화에 의한 것이라 추정되고(26), 특히 branched aldehyde인 3-methylbutanal은 아미노산의 strecker degradation 또는 미생물학적인 분해에 의해서 생성된다고 알려져 있다(27). 그러나 17종이 동정된 가수분해물의 경우는 이들 straight chain 이외에도 고소한 알몬드나 땅콩향기를 가지고 있는 benzaldehyde도 상당량 검출되었다(28). 특히 2-methylbenzaldehyde는 가수분해물에서만 검출되었다. Ho 등(25)은 이들 straight chain의 일부는 고소한 향기성분의 하나인 heterocyclic 화합물의 전구물질로 작용한다고 보고하였다.

Table 3. Volatile flavor compounds in raw and hydrolysate of skipjack processing by-product(dark muscle)

Peak No.	Compound name by class	Retention Index			Raw(R)		Hydrolysate(H)	
		R	H	Std	Mean area ratio ³⁾	S.D. ²⁾	Mean area ratio ³⁾	S.D. ²⁾
Aldehydes(28)								
3	3-Methylbutanal	918	917	914	0.85	0.07	6.10	0.76
7	Pentanal	980	980	978	0.96	0.76	1.19	0.01
12	(E)-2-Butenal	1040		1042	0.35	0.25		
16	Hexanal	1088	1083	1082	18.89	2.42	2.41	0.09
17	2-Methyl-(E)-2-butenal		1094	1096			0.22	0.02
19	(E)-2-Pentenal	1131		1132	2.37	0.35		
24	2-Methyl-2-pentenal		1147	1158			0.03	0.02
30	Heptanal	1186	1185	1186	1.02	0.14	0.32	0.08
34	(E)-2-Hexenal	1221	1217	1222	2.92	2.16	0.06	0.07
39	(Z)-4-Heptenal	1243	1244	1248	0.80	0.26	0.40	0.05
47	Octanal	1291	1294	1291	1.30	0.27	0.24	0.04
51	(E)-2-Heptenal	1324	1325	1325	0.13	0.08	0.02	0.02
58	Nonanal	1396	1394	1394	0.47	0.17	0.11	0.04
60	(E,E)-2,4-Hexadienal	1404		1403	0.12	0.14		
63	(E)-2-Octenal	1432	1430	1435	0.48	0.22	0.03	0.03
69	(E,E)-2,4-Heptadienal ¹⁾	1469			0.46	0.06		
74	Benzaldehyde	1526	1527	1523	0.52	0.01	1.57	0.38
75	(E)-2-Nonenal	1539		1537	0.36	0.23		
78	(E,Z)-2,6-Nonadienal	1593		1594	0.48	0.49		
79	(E,E)-2,4-Octadienal ¹⁾	1593			0.16	0.07		
82	2-Methylbenzaldehyde ¹⁾		1626				0.01	0.01
83	(E)-2-Decenal ¹⁾	1646			0.08	0.08		
88	Ethylbenzaldehyde ¹⁾	1710	1711		0.42	0.10	0.46	0.07
90	(E)-2-Tridecenal ¹⁾	1754			0.02	0.02		
91	(E,E)-2,4-Decadienal ¹⁾	1768			0.04	0.01		
92	(E,Z)-2,4-Decadienal	1814		1820	0.15	0.13		
98	Pentadecanal ¹⁾		2027				0.01	0.01
99	Hexadecanal	2133	2132	2128	0.23	0.26	0.07	0.08
Ketones(20)								
2	2-Butanone ¹⁾		903				0.21	0.08
9	1-Penten-3-one	1020	1021	1025	0.46	0.32	0.24	0.04
10	1-(2-Furanyl)-ethanone ¹⁾		1030				0.31	0.21
13	2,3-Pentanedione	1064	1061	1064	7.60	0.34	0.08	0.02
15	2-Hexanone	1069		1073	0.23	0.08		
29	2-Heptanone	1182	1183	1182	0.29	0.08	0.52	0.08
38	6-Methyl-2-heptanone ¹⁾	1237			0.03	0.03		
41	3-Octanone	1254		1259	0.04	0.03		
43	2-Octanone		1284	1280			0.03	0.02
46	3-Hydroxy-2-butanone	1286		1282	0.06	0.04		
52	6-Methyl-5-hepten-2-one	1339	1339	1339	0.04	0.04	0.06	0.01
57	2-Nonanone	1390	1390	1389	0.30	0.04	0.25	0.04
62	3-Octene-2-one		1407	1412			0.01	0.01
63	5-Ethylcyclo-2-penten-1-one ¹⁾	1424			0.09	0.16		
65	2-Cyclohexen-1-one		1433	1441			0.03	0.01
73	2-Nonen-2-one		1515	1518			0.02	0.02
77	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	1574	1573	1570	0.27	0.08	0.29	0.02
80	2-Undecanone	1602	1602	1601	0.35	0.03	0.34	0.02
93	Geranylacetone	1858	1858	1863	0.01	0.01	0.01	0.01
95	beta-Ionone	1940		1941	0.01	0.01		
Alcohols(19)								
4	Ethanol	933	932	924	0.22	0.04	0.42	0.13
23	Butanol	1143	1143	1145	0.09	0.06	0.04	0.00

Table 3. Continued

25	1-Penten-3-ol	1164	1162	1162	13.06	2.71	4.51	0.81
28	3-Penten-2-ol	1177		1177	0.02	0.02		
33	3-Methyl-1-butanol	1206		1206	0.08	0.01		
40	Pentanol	1250	1251	1249	0.82	0.09	0.56	0.11
49	(E)-2-Penten-1-ol	1313	1314	1310	0.38	0.02	0.28	0.05
50	(Z)-2-Penten-1-ol	1323	1323	1317	2.24	0.24	1.12	0.20
53	Hexanol	1353	1353	1354	0.57	0.02	0.12	0.02
56	(Z)-3-Hexen-1-ol	1384	1384	1380	0.03	0.02	0.02	0.01
67	1-Octen-3-ol	1456	1455	1453	3.01	0.28	1.81	0.84
68	Heptanol	1459	1459	1461	0.36	0.03	0.68	0.32
70	(5Z)-Octa-1,5-dien-3-ol ¹⁾	1491	1490		1.84	0.17	0.62	0.15
71	2-Ethyl-1-hexanol	1492	1492	1496	0.04	0.03	0.02	0.02
76	Octanol	1560	1560	1560	0.14	0.05	0.21	0.03
81	(E)-2-Octen-1-ol ¹⁾	1619	1619		0.55	0.16	0.36	0.06
84	Nonanol	1662	1661	1660	0.06	0.03	0.17	0.00
85	2-Furanmethanol ¹⁾		1665				0.08	0.00
96	Benzenemethanol		1880	1873			0.02	0.00
N-Containing compounds(5)								
27	Pyridine		1177	1175			0.04	0.03
32	Pyrazine		1210	1206			0.01	0.01
42	2-Ethylpyridine ¹⁾		1281				0.04	0.01
54	2,4,6-Trimethylpyridine(I.S.) ⁴⁾	1362	1363	1368	0.12	0.12	0.07	0.01
55	3-Ethylpyridine	1375	1377	1373	0.01	0.01	0.11	0.02
61	Trimethylpyrazine		1404	1401			0.04	0.04
Aromatic compounds(10)								
5	Benzene	937		937	0.01	0.03		
11	Toluene		1036	1038			0.06	0.01
18	Ethylbenzene	1125	1124	1124	0.07	0.05	0.03	0.03
21	p-Xylene	1133		1137	0.12	0.08		
22	m-Xylene	1138	1138	1144	0.12	0.08	0.02	0.01
35	4-Ethyltoluene		1220	1226			0.29	0.01
36	3-Ethyltoluene ¹⁾	1222			0.06	0.05		
44	2-Ethyltoluene ¹⁾	1258			0.01	0.01		
45	1,2,4-Trimethylbenzene	1278		1278	0.05	0.04		
89	Naphthalene	1740	1740	1743	0.01	0.01	0.01	0.01
Furans(4)								
6	2-Ethylfuran	952	955	955	7.04	5.95	26.58	5.00
20	2-Butylfuran ¹⁾		1133				0.24	0.05
37	2-Pentylfuran	1232	1236	1237	0.69	0.32	7.46	0.63
66	2-Hepthylfuran ¹⁾		1433				0.03	0.01
Miscellaneous compounds(12)								
1	Ethylacetate	901	897	890	4.14	2.93	0.96	0.49
8	Decane	1000	1000	1000	0.01	0.01	0.01	0.01
14	Dimethyldisulfide		1069	1072			0.05	0.01
26	2-Ethylthiophene ¹⁾		1172				0.01	0.01
31	Dodecane	1202	1202	1200	0.09	0.07	0.01	0.01
48	Tridecane	1300		1300	0.08	0.06		
59	Tetradecane	1400	1399	1400	0.19	0.01	0.08	0.02
72	Pentadecane	1504	1502	1500	3.90	1.99	2.17	0.46
86	2,6,10,14-Tetramethylpentadecane	1679	1677	1670	0.85	0.49	0.58	0.26
87	Heptadecane	1703	1701	1700	0.38	0.21	0.24	0.08
94	Hexanoic acid	1862		1850	0.01	0.01		
97	Benzothiazole		1957	1953			0.04	0.01

¹⁾Compound tentatively identified by MS data only

²⁾Standard deviation of mean area ratio

³⁾Compound peak area/I.S. peak area from the average of 2 SDE extractions, and 2 injection of each extract

⁴⁾Internal standard

동정된 케톤류 20종 가운데 생시료에서는 14종, 가수분해물에서도 14종이 검출되었으며 이 중에서 환상 화합물의 케톤류가 많이 검출되었다. 케톤류도 알데히드와 마찬가지로 지방산화분해물의 일종이며, 각각류에서는 달콤한 꽃향기나 과일향에 기여한다고 보고되고 있다(29). 특히 식물에서 나타나는 terpene 유도체인 geranyl acetone(30)은 두 시료 모두 검출되었으며, 해양식이성분인 plankton으로 부터 유입된 것으로 보여진다.

알콜류는 생시료에서 17종, 가수분해물에서도 17종이 검출되었다. 두 시료 모두 약간의 산화취를 가지는 1-penten-3-ol(31), 향긋한 버섯향을 가지는 1-octen-3-ol(31)의 함량이 많았으며, 가수분해물에서도 비슷한 경향이었다. 그러나 가수분해물의 경우 생시료에서 검출되지 않았던 2-furanmethanol과 benzenmethanol이 검출되었다. 일반적으로 알콜은 지방산의 2차적 과산화물의 분해에 의해 생성된다고 알려져 있으며(31), Heath와 Reineccius(32)는 알콜은 높은 역치 때문에 많은 양이 존재하지 않는 한 식품의 향기에 크게 영향을 미치지 않는다고 하였다.

동정된 5종의 합질소화합물(표준물질 제외)의 경우 생시료에서는 1종, 가수분해물에서는 5종의 화합물이 검출되었는데, 특히 이들 합질소화합물의 경우 3종이 alkyipyridine 계열이었으며 2종이 alkyipyrazine 계열이었다. Pyrazine은 많은 식품에 있어 nutty, roasted, toasted aroma에 기여한다고 보고되고 있는데(33) 이들 pyridine, pyrazine 계열 화합물은 가열 중 Strecker degradation을 통한 Maillard 반응이나 Pyrolysis 반응에 의하여 생성된다고 알려져 있다(34). 본 실험의 경우에서도 생시료에서는 검출되지 않았던 가수분해물 중의 4종의 화합물이 단백질 분해효소에 의하여 참치 부산물의 단백질이 가수분해됨으로서 생성된 아미노산류 등이 향미 증진을 목적으로 첨가된 포도당과 함께 고온에서 Maillard 반응을 통하여 이들 heterocyclic 화합물의 생성에 기여한 것으로 추정된다.

Benzene, toluene과 같은 방향족화합물 중에서는 생시료에서 10종, 가수분해물에서 5종이 동정되었다. 가수분해물에서는 화합물의 수나 함량에서 생시료에 비하여 적게 검출되었는데, 이는 가수분해함으로써 이들 불쾌취(Off-flavor) 성분이 제거되는 효과를 기대할 수 있었다. 그러나 toluene과 phenol과 같은 몇몇 바람직하지 않은 방향족화합물은 여러 다른 수산식품에서도 나타난다고 보고되고 있다(28,35,36).

그외 4종의 furan류가 검출되었는데 생시료에서 2종이, 가수분해물에서 4종이 동정되었으며 특히 가수

분해물에서는 함량면에서 약 5배의 증가가 있었다. 이는 burnt, sweet, bitter 및 coconut 향기로서 보고되고 있고(37), 2-ethylfuran과 2-pentylfuran이 많은 양으로 검출되었다. 이는 합질소화합물과 마찬가지로 가열도 중 Maillard 반응에 의해 aroma 화합물이 유도 생성된 것으로 생각된다.

기타화합물에서는 12종이 동정되었는데 알칸류가 대부분이었으며, 그외 3종의 합황화합물, 2종의 acid 화합물이 검출되었다. 알칸류의 경우 대부분이 역치가 높아 참치 가수분해물의 향기성분에는 크게 관여하지 않을 것으로 추정되는 반면에 가수분해물에서만 검출되었던 합황화합물은 그들의 낮은 역치 때문에 적은 양으로도 식품의 전체적인 향기에 영향을 준다고 알려져 있다. Shankaranarayana 등(38)은 이들 합황화합물이 채소, 고기, 생선에서 화약냄새, 또는 익은 양배추 냄새를 가진다고 보고하고 있으며, Vercellotti 등(39)은 이들 물질이 불포화지방산과 합황아미노산으로부터 가열반응에 의해 생성된다고 하였다.

요 약

참치 가공 부산물로부터 제조한 가수분해물의 질소화합물의 경우 생시료에서는 3.91g%인 반면에, 가수분해물에서는 24.94g%로서 생시료에 비해 6.4배 이상의 높은 함량을 나타내었다. 생시료에서는 lysine이 889.13mg%로서 전체 아미노산 함량의 22.73%를 차지하였고, 그외 taurine, 3-methylhistidine, anserine, alanine, asparagine의 순으로 함량이 많았으나 가수분해물에서는 anserine이 3,041.12mg%로서 전체 함량의 12.19%를 차지하였고 그의 histidine, leucine, hydroxyproline, arginine, phenylalanine, taurine의 순으로 높은 함량을 나타내었다. 지방산 분석결과에서는 두 시료 모두 포화지방산의 함량이 각각 55.14%와 49.28%로 높았다. 주요 지방산으로는 C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{22:6}가 주요 지방산으로서 전체 함량의 75% 정도를 차지하였으며 특히 가수분해물 중의 polyene산은 생시료에 비해 1.4배 높게 나타났다. 휘발성 향기성분을 분석한 결과 총 99종의 화합물이 동정되었는데 이 중에서 생시료에서는 75종의 화합물이, 가수분해물에서는 72종의 화합물이 검출되었다. 그리고 이들은 주로 알데히드류(28종), 케톤류(20종), 알콜류(19종), 합질소화합물류(5종), 방향족화합물류(10종), 퓨란류(4종)와 기타 화합물류(12종)으로 구성되어 있었다. 특히 산화취 성분인 알데히드류 및 방향족화합물은 생시료에 비하여 가수분해물에서는 상당량 감소된 반면, 고소한 향

기성분인 heterocyclic 화합물이 상대적으로 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 자유공모 과제 연구비 지원에 의한 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문헌

- 정상원 : GATT/UR 협상에 따른 국내 식품 가공 산업의 대응방안. 식품과학과 산업, **24**, 14(1991)
- 김세권, 양현필, 이용호 : 어피의 효소적 가수분해물을 이용한 천연조미료의 개발. 한국생물공학회지, **6**, 327(1991)
- 이용호, 이태현, 김진수, 안창범 : 가다랑어잔사를 이용한 어간장제조 및 정미성분. 한국수산학회지, **22**, 25(1989)
- 김성민, 하정옥 : 가다랑어 내장 단백질 가수분해물의 이용. 한국식품과학회지, **27**, 141(1995)
- 이용호, 박향숙, 안창범, 황규철 : 고등어가공잔사를 이용한 어간장의 제조. 한국영양식량학회지, **15**, 201(1986)
- Shoji, Y. : Creamy fish prot ein. In "Making profits out of seafood waste" Keller, S.(ed.), p.87(1990)
- Uchida, Y., Hukuhara, H., Shirakawa, Y. and Shoji, Y. : Bio-fish flour. In "Making profits out of seafood wastes" Keller, S.(ed.), p.95(1990)
- Mel, M. : The Raver, the Blackfish, and future of Alaska. In "Making profits out of seafood wastes" Keller, S.(ed.), p.5(1990)
- 김은정, 차용준 : 참치 가공 부산물로부터 단백질 분해효소를 이용한 기능성 천연 조미료 제제의 개발. 1. 참치 가공 부산물로부터 단백질 가수분해물의 제조. 한국영양식량학회지, **25**, 608(1996)
- Bligh, E. G. and Dyer, W. J. : A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911(1959)
- Likens, S. T. and Nickerson, G. B. : Detection of certain hop oil constituents on brew products. *Am. Soc. Brew. Chem. Proc.*, 5(1964)
- Chung, H. Y. and Cadwallader, K. P. : Aroma extract dilution analysis of blue crab claw meat volatiles. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2867(1995)
- Cha, Y. J. : Volatile compounds in oyster hydrolysate produced by commercial protease. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **24**, 420(1995)
- Van den Dool, H. and Kratz, P. D. : A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas liquid partition chromatography. *J. Chromatogr.*, **2**, 463(1963)
- Hewlett-Packard Co. : Wiley/NBS database(PBM format), Palo Alto, CA.(1988)
- Hites, R. A. and Biemann, K. : Computer evaluation of continuously scanned mass spectra of gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.*, **42**, 855(1970)
- 小渥, 積山昇司, 山本康之 : 血合肉のエキス成分組成. 日水誌, **51**, 1461(1995)
- 오광수, 이형주 : 혼건멸치 분말수프의 가공 및 정미성분. 한국식품과학회지, **26**, 393(1994)
- 坂口守彦 : 非タンパク態窒素化合物. "魚介類の微量成分" (池田静徳編集), 恒星社 厚生閣, 日本, p.2(1981)
- 板倉弘重, 吉村學, 安本教傳 : 高齢化社會に向けて. 成人病と營養, 光生館, p.128(1992)
- 차용준, 김은정 : 키조개 부산물 단백질 가수분해물의 휘발성 향기성분에 관한 연구. 한국식품과학회지, **27**, 964(1995)
- Fuke, S. and Konosu, S. : Taste-active components in some foods : A review of Japanese research. *Physiology & Behavior*, **49**, 863(1991)
- Fuke, S. : Taste-active components of seafoods with special reference to umami substances. In "Seafoods : Chemistry, processing technology and quality" Shahidi, F. and Botta, J. R.(eds.), Blackie Academic & Professional Co., London, p.127(1994)
- 오광수 : 분말 가쓰오부시의 제조 및 풍미성분에 관한 연구. 부산수산대학교 대학원 박사학위논문(1989)
- Ho, C. T., Bruechert, L. J., Zhang, Y. and Chiu, E. M. : Contribution of lipid to the formation of heterocyclic compounds in model systems. In "Thermal generation of aromas" Parliment, T. H., McGorin, R. J. and Ho, C. T.(eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., p.105(1989)
- Karahadian, C. and Lindsay, R. C. : Role of oxidation in the formation and stability of fish flavors. In "Flavor chemistry : Trends and developments" Teranishi, R., Buttery, R. G. and Shahidi, F.(eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., p.60(1989)
- Collin, S., Osman, K., Delambre, S., El-Zayat, A. I. and Dufour, J. P. : Investigation of volatile flavor compounds in fresh and ripened domiati cheeses. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1659(1993)
- Vejaphan, W., Hsieh, T. C. -Y. and Williams, S. S. : Volatile flavor components from boiled crayfish (*Procambarus clarkii*) tail meat. *J. Food Sci.*, **53**, 1666(1988)
- Cha, Y. J., Baek, H. H. and Hsieh, T. C. -Y. : Volatile components in flavour concentrates from crayfish processing waste. *J. Sci. Food Agric.*, **58**, 239(1992)
- Chen, C. C. and Ho, C. T. : Volatile compounds in ginger oil generated by thermal treatment. In "Thermal generation of aromas" Parliment, T. H., McGorin, R. J. and Ho, C. T.(eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., p.366(1989)
- Tanchotikul, U. and Hsieh, T. C. -Y. : Volatile flavor components from crayfish waste. *J. Food Sci.*, **54**, 1515(1989)
- Heath, H. B. and Reineccius, G. : Off-flavors in foods. In "Flavor chemistry and technology" Heath, H. B. and Reineccius, G.(eds.), MacMillan Pub., LTD, Basing stoke, England, p.121(1986)
- Maga, J. A. and Sizer, C. E. : Pyrazines in foods. A review. *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 22(1973)
- Ho, C. T. and Carlin, J. T. : Formation and aroma characteristics of heterocyclic compounds in foods. In "Flavor chemistry : Trend and developments" Ter-

- anishi, R., Buttry, R. G. and Shahidi, F.(eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., p.92(1989)
35. Cha, Y. J., Cadwallader, K. R. and Baek, H. H. : Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate. *J. Food Sci.*, **58**, 525(1993)
36. Kubota, K., Kobayashi, A. and Yamanishi, T. : Basic and neutral compounds in cooked odor from Antarctic Krill. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2835(1982)
37. Maga, J. A. : Furans in food. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **11**, 400(1979)
38. Shankaranarayana, M. L., Raghavan, B., Abraham, K. O. and Natarajan, C. P. : Sulphur compounds in flavors. In "*Food flavours, Part A. Introduction*" Morton, I. D. and Macleod, A. J.(eds.), Elsevier, New York, p.169(1989)
39. Vercellotti, J. R., Kuan, J. W., Spanier, A. M. and St. Angelo, A. J. : Thermal generation of sulfur-containing flavor compounds in beef. In "*Thermal generation of aromas*" Parliment, T. H., McGorin, R. J. and Ho, C. T.(eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., p.452(1989)

(1996년 2월 21일 접수)