

패류 건제품의 향기성분에 관한 연구

1. 건조가공에 따른 패류의 합질소화합물의 조성변화

제외권 · 김영숙* · 이종호* · 정병천**
동명전문대학 식품가공과 · *경상대학교 식품영양학과 · **부경대학교 식품공학과

Flavor Compounds of Dried Shellfishes

1. Changes of Nitrogenous Compounds in Shellfishes During Drying Process

Yoi-Kwon JE, Young-Sook KIM*, Jong-Ho LEE* and Byung-Chun JUNG**

Department of Food Technology, Dong Myung Junior College, Pusan 608-080, Korea

*Department of Food Science and Nutrition, Gyeongsang University, Jinju 660-701, Korea

**Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Level of nitrogenous compounds in dried shellfish related to the formation of flavors during processing and storage was investigated. Fresh samples of blue mussel, short-necked calm and pacific oyster showed relatively low levels of ATP, ADP and AMP, but high levels of IMP and inosine. Relatively high content of TMAO in fresh samples was markedly reduced in the samples broiled samples, but TMA content was rather elevated in the samples broiled, which was a lowered result of TMAO content. The degree of reduction of TMAO and enhancement of TMA contents was relatively small in the hot-air dried samples during storage periods. Glycinebetaine content in fresh samples was slightly decreased by boiling and broiling. Contrast to glycinebetaine content, hormaline and trigonelline contents were severely reduced by boiling and broiling. Twenty-nine kinds of amino acids and their derivatives were identified in the sample of blue mussel, short-necked calm. Among them, glycine, alanine, arginine, glutamic acid and lysine were major amino acids, but contents of these amino acids was greatly decreased in the samples after drying and boiling processes.

Key words : dried shellfishes, nitrogenous compounds, amino acids, TMAO, ATP

서 론

식품의 가공 및 저장중에는 갈변반응이나 지질의 산화 및 분해등에 의하여 식품의 구성성분에 기인된 특징적인 flavor가 형성된다(次田·加藤, 1983 ; Heath, 1986).

식품의 가공중에 생성되는 향기성분에 관한 연구에서는 주로 쇠고기, 돼지고기 및 닭고기에 관한 연구가 대부분이고 지금까지 연구에서 유리당, 핵산, 유리아미노산, 펩티드 및 creatine과 creatinine등의 저분자 수용성 화합물들이 flavor성분의 전구물질로서 밝혀지고 있다(奥村, 1988). 식품의 가열중에 생성되는 fla-

vor성분중에서 합황화합물은 cystine, cystein 및 methionine등의 열분해나 다른 화합물과의 반응에 의하여 생성되며(倉田, 1983) 가열식품의 향기에 크게 기여하는 것으로 밝혀진 이성 환상화합물은 당 골격의 탈수로 생성되는 furan류와 pyrazine, pyrrole, thiopen 및 thiazole류가 동정되고 있다(Shibamoto, 1989). 또한 지질의 산화생성물인 hydroperoxide의 이성체들은 휘발성 분해산물의 전구체로서 탄화수소계, 카아보닐계 및 알콜과 락톤계등의 분해산물을 생성한다(Frankel, 1982, 1985).

어패류의 건조 및 가열중에는 각종 화학성분의 변화와 더불어 저급의 휘발성 성분들이 생성되어 신선

1. 건조가공에 따른 패류의 합질소화합물의 조성변화

한 상태의 것과는 다른 flavor가 형성되는데 건조 및 가열가공품의 flavor는 어패류의 종류에 따라 다를 뿐만 아니라 같은 종류에서도 가공 및 저장조건에 따라 차이가 있다. 패류의 향기성분에 관한 연구로서는 굴과 바지락등에서 dimethyl sulfide와 전구물질인 dimethyl- β -propiothetin의 함량을 조사한 연구 보고 (Ronald and Thomson, 1964 ; Brooke et al., 1968)가 있고 Josephson et al. (1985)은 태평양산 굴의 특징적인 향기성분을 밝혔으며 Kubota et al. (1991)은 바지락류의 가열에 의하여 생성되는 휘발성성분의 특징을 검토한 바 있다. 이 밖에도 패류의 향기성분과 관련된 연구보고는 몇편 더 있으나 우리나라에서 많이 이용되고 있는 패류 건조제품의 가공 및 저장중의 향기성분의 변화에 대한 연구는 찾아 볼 수 없다.

따라서 본 연구에서는 풍미가 뛰어나 우리의 식생활에서 이용도가 높은 몇종의 패류에 대하여 자숙, 건조 및 저장중의 flavor의 형성과 변화의 기구를 밝히기 위한 기초자료를 얻기 위하여 우선 flavor의 형성과 관련되는 각종 화학성분의 함량 및 변화를 분석 검토하였으므로 본보에서는 합질소화합물에 대한 분석결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

시 료

본 실험에 사용한 시료는 홍합 (*Mytilus coruscus*), 바지락 (*Ruditapes philippinarum*) 및 굴 (*Crassostrea gigas*)의 3종류로써 홍합과 바지락은 부산시 자갈치 어패류처리조합에서 살아있는 신선한 상태의 것을 구입하여 이들 패류를 바로 탈각하여 생시료로 하였고, 굴은 고성만에서 양식하여 탈각한 알굴상태의 것을 구입하여 생시료로 하였다. 이들 생시료를 100°C 증기상에서 20분정도 자숙한 후 탈각하여 자숙시료로 하였다. 자숙시료를 다시 150°C 전열건조기에서 30분간 배소한 것을 배건시료로, 열풍건조기 (50±2°C, 0.5m/s)에서 5~10시간동안 건조시킨 것을 열풍건조시료로 하였다. 이들 시료를 polyethylene 포장지에 넣고 -30°C에서 보관하면서 각종 화학성분의 분석용 시료로 사용하였고 저장실험에서는 건조시료를 30°C의 항온기에서 28일간 저장하면서 7일 간격으로 시료를 채취

하여 분석하였다.

핵산관련물질의 정량

시료중의 핵산관련물질의 함량은 Lee et al. (1984)과 Ryder (1985)의 방법을 병용하여 분석하였다. 즉, 시료 10 g에 10% 냉 과염소산용액 25 ml를 가하여 빙냉중에서 15분간 균질화한 후 원심분리하여 상층액을 취하고 잔사는 같은 방법으로 2회 반복처리하여 모은 상층액을 1M KOH용액으로써 pH 6.5~6.8로 조정 한 후 원심분리 (10,000rpm, 10분)하였다. 상층액을 중화 과염소산용액으로써 100 ml로 정용한 후 일부를 취하여 millipore filter (0.45 μ m)로 여과하고 HPLC (Hitachi L-600)로써 분석하였다.

Glycinebetaine, hormaline 및 trigonelline의 정량

Konosu et al. (1986)의 방법에 따라 분석하였다. 즉, 일정량의 시료에 메탄올을 가하여 균질화한 후 원심분리 (4000rpm, 10분)하고 잔사는 메탄올로써 2회 반복 추출하여 모은 추출액을 감압하에서 농축하여 메탄올을 제거하고 디에칠에테르로써 탈지한 후 물로써 용해하여 25 ml로 정용하였다. 이 수용액을 일정량 취하여 Amberlite CG-400 (acetate form)과 Amberlite IRC-50 (H⁺ form)을 1:1로 혼합한 수지 5 ml에 통과시킨 후 물로써 씻어서 25 ml로 정용하여 hormaline, trigonelline의 분석에 사용하였다. glycinebetaine의 분석에서는 메탄올 추출물의 수용액을 취하여 100 mM KH₂PO₄용액 50 μ l을 가한 다음 감압하에서 건조시키고 *p*-bromophenacyl bromide (5 mg/ml)와 18-crown-6 (1 mg/ml)를 함유하는 acetonitrile 1 ml를 가하여 80°C에서 30분간 가열하였다. 가열후에 방냉하고 다시 감압건조시킨 것에 0.1 M H₂SO₄ 3 ml와 chloroform 2 ml를 가하여 진탕한 후 2000rpm에서 2분간 원심분리하여 수용액층을 분취하여 분석하였다. 분석에는 HPLC (Hitachi L-6200)를 사용하였고 분석조건은 Table 1과 같다.

Trimethylamine (TMA) 및 Trimethylamine oxide (TMAO)의 정량

Bullard and Collins (1980)의 방법에 따라 분석하였다. 즉, 시료 7.5 g에 8.2% TCA용액 9 ml를 가하여 5 분간 균질화한 다음 여과한 여액과 잔사에 5% TCA

Table 1. Instrumental conditions for HPLC analysis of Glycinebetaine, Hormarine and Trigonelline

	Glycinebetaine	Hormarine and Trigonelline
Instrument	Hitachi L-6200	Hitachi L6200
Column	Shim-pack FLC-CN (4.6×50mm)	Whatman partisol 10-SCX
Mobile phase	10 mM KH ₂ PO ₄ +2% acetonitrile (pH2.1)	30 mM KH ₂ PO ₄ +2% acetonitrile (pH2.1)
Flow rate	1.0 ml/min	1.0 ml/min
Detector	UV 262 nm	UV 262 nm

용액을 7 ml 가하고 균질화하여 여과한 여액을 합하여 25 ml로 정용하였다. 정용한 여액중 4 ml을 취하고 toluene 10 ml와 3.7% formalin 10 ml 을 가하여 빙수중에서 5분간 방냉한 후 45% KOH 3 ml를 가하여 -15 °C brine-ice에서 2분간 냉각시키고 격렬하게 진탕하는 조작을 3회 반복한 다음 toluene층을 7 ml 취하여 무수 Na₂SO₄ 0.5 g으로 탈수하고 0.02% picric acid 5 ml를 가하여 415 nm에서 흡광도를 측정하여 표준품에 의해서 구해진 아래식을 이용하여 TMA함량을 구하였다.

$$\frac{(Y-0.025) (25 \text{ ml}) (100) (K)}{(0.073) (7.5\text{g}) (1000 \text{ ug/mg})} = \text{mg TMA-N/100g flesh}$$

(단, K; dilution factor, Y; absorbance)

TMAO의 함량은 시료의 TCA추출액 4 ml에 5% TCA용액 10 ml와 1% TiCl₃ 3 ml를 가하여 10분간 방치한 다음 5% TCA용액으로써 25 ml로 정용하고 TMA와 같은 방법으로 분석하여 환원후의 총TMA량에서 환원전의 TMA량을 뺀 값으로 구하였다.

유리아미노산의 분석

시료에 75% 에탄올을 가하여 3회 반복추출하고 추출액을 여과하였다. 여액을 감압하에서 농축하여 건조시킨 후 디에칠에테르로써 지용성성분을 제거하고 잔사를 0.02N-HCl용액으로 용해하여 100 ml로 정용하고 일정량을 취하여 millipore filter (0.45 um)를 통과시켜 아미노산 자동분석기(Hitachi model 835)로써 유리아미노산의 함량을 분석하였다.

결과 및 고찰

핵산관련물질의 함량

핵산관련물질은 어육의 생체성분으로써 맛을 나타낼 뿐만 아니라 그 분해산물인 ribose는 갈변반응의 인자로써 어육의 갈변과 밀접한 관계가 있으며 활성이 매우 강하여 방향성 화합물 형성에도 관여한다.

홍합, 바지락 및 굴의 생시료 중의 핵산관련물질의 함량변화를 측정된 결과 (Table 2)를 보면 홍합의 경우를 제외하고는 ATP와 ADP의 함량은 흔적이나 극

Table 2. Contents of nucleotide and its related compounds of raw and boiled shellfishes (mg/100g solid)

Compounds	Blue mussel		Short-necked clam		Pacific oyster	
	Raw ¹	Boiled ²	Raw	Boiled	Raw	Boiled
ATP	39.7	107.6	tr	25.4	tr	46.6
ADP	tr	89.1	17.3	125.4	tr	71.1
AMP	12.4	148.7	48.0	205.5	14.7	163.6
IMP	198.6	56.6	283.8	12.1	53.6	52.6
Ino ³	58.1	8.2	126.3	8.4	166.6	tr
Hyp ⁴	41.9	21.1	50.4	1.6	18.5	1.9

¹commercially alive or fresh shellfish. ²steamed at 100°C for 20 min.

³Inosine, ⁴Hypoxanthine

1. 건조가공에 따른 패류의 합질소화합물의 조성변화

히 미량이었지만 IMP와 inosine의 함량은 높게 나타났다. 그 중에서 홍합과 바지락의 IMP함량은 현저하게 높아 핵산관련물질 전체함량의 57.6%와 61.4%를 차지하였고 굴의 경우는 IMP (21.2%)보다 inosine이 많이 축적되어 전체함량의 65.7%에 달하였다. 이와같이 홍합과 바지락에서 IMP함량이 높은 것은 탈각 후의 시간의 지체나 성분의 추출과정중 AMP deaminase의 활성이 강하여 ATP 분해경로에서 생긴 AMP가 곧 IMP로 분해되어 버리기 때문으로 추정된다. 굴의 생시료에서 inosine의 함량이 높은 것은 탈각된 상태로 유통되는 것을 구입하여 사용하였기 때문에 시료중의 ATP의 분해가 상당히 진행되었던 것으로 생각된다.

홍합, 바지락 및 굴의 자숙시료에서는 ATP, ADP 및 AMP의 함량이 상당히 높게 나타났고 그중에서 AMP의 함량이 가장 높아 핵산관련물질 전체함량의 34.7%, 53.9% 및 48.1%를 차지하였다. 이와 반면에 IMP, inosine 및 hypoxanthine의 함량은 상당히 낮은 값을 보였는데 藤田·橋本(1960)의 보고에 의하면 어패류의 자숙시료는 대부분 IMP가 축적되어 있는 생체의 상태로 자숙되므로 IMP의 분해에 관여하는 효소계는 파괴되고 IMP는 열안정성이 높아 IMP의 함량이 높게 유지되는 것으로 밝혀져 있으나 본 실험에서 IMP의 함량이 낮게 나타난 것은 탈각을 하지 않고 살아 있는 상태로 자숙하였기때문에 IMP가 축적되지 않았던 것으로 생각된다.

일반적으로 IMP는 해산의 무척추 연체동물에는 거의 없는 것으로 알려져있으나 패류의 ATP분해경로는 척추동물의 분해경로와 같은 것으로 보아 IMP는 패류의 중요한 맛성분일 뿐만 아니라 향기성분의 생성

에도 중요한 역할을 할 것으로 보여지며 특히 IMP의 잔존률이 높다는 것은 풍미의 질적인 유지면에서 대단히 중요할 것으로 생각된다.

자숙 및 배소중의 TMAO, TMA 및 Betaine류의 함량

어육중에 함유된 질소화합물은 선도와 풍미의 형성에 관련되는 것으로 밝혀져 있는데 홍합, 바지락 및 굴 생시료와 자숙 및 배소에 의한 질소화합물의 함량변화를 측정된 결과는 Table 3과 같다. 생시료중의 TMAO함량은 건물중량으로 각각 111.8 mg/100 g, 102.8 mg/100 g, 173.7 mg/100 g으로 굴에서는 높았고 바지락에서는 낮게 나타났으며 자숙후 배건시료에서는 각각 66.4 mg/100 g, 62.8 mg/100 g, 119.3 mg/100 g으로 크게 감소하였다.

TMA함량을 보면 생시료에서 각각 42.0 mg/100 g, 43.6 mg/100 g, 66.2 mg/100 g으로써 바지락에서는 TMAO의 함량에 비하여 높은 값을 나타내어 TMAO 분해속도가 빠르다는 것을 알 수 있었고 배건시료에서는 각각 67.7 mg/100 g, 98.5 mg/100 g, 86.9 mg/100 g으로 TMAO의 함량에 반하여 크게 증가하였다. glycinebetaine, hormarine 및 trigonelline등의 betaine류는 연체동물이나 갑각류와 같은 해산 무척추동물중에 특이적으로 함유되어 있는 화합물로서 육의 정미성분으로서 중시되고 있으며 특히 전복육의 감미(Hashimoto, 1965)와 게육의 풍미(Hayashi et al., 1978)에 크게 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 홍합, 바지락 및 굴중에 함유된 glycinebetaine의 함량을 보면 생시료에서는 각각 2213.2 mg/100 g, 2015.9 mg/100 g, 4468.6 mg/100 g으로 참치, 정어리 및 고등어 등(平野,

Table 3. Contents of nitrogenous compounds in various of dried shellfishes (mg/100g solid)

Compounds	Blue mussel			Short-necked clam			Pacific oyster		
	Raw ¹	Boiled ²	Broiled ³	Raw	Boiled	Broiled	Raw	Boiled	Broiled
TMAO	111.8	95.9	66.4	102.8	84.4	62.8	173.7	146.6	119.3
TMA	42.0	39.5	67.7	43.6	74.8	98.5	66.2	76.3	86.9
Glycinebetaine	2,213.2	2,159.4	2,047.9	2,015.9	1,993.1	1,891.6	4,468.6	4,355.2	4,202.4
Hormarine	208.7	180.4	142.4	374.7	337.2	251.8	460.5	418.6	334.0
Trigonelline	55.8	45.6	22.7	134.5	110.3	89.4	107.5	87.3	64.8

^{1,2} refer to table 2, ³ broiled in dry oven at 150°C for 30 min.

Table 4. Contents of nitrogenous compounds of hot air-dried shellfishes during storage at 30°C (mg/100g solid)

Compounds	Days of storage*				
	0	7	14	21	28
Blue mussel					
TMAO	88.2	85.7	76.1	77.6	65.3
TMA	45.3	49.0	48.6	55.2	58.2
Glycinebetaine	2,265.1	1,853.3	2,159.0	1,956.4	1,931.6
Hormarine	169.6	109.0	95.8	44.5	23.4
Trigonelline	40.6	15.7	5.8	4.9	3.3
Short-necked clam					
TMAO	80.2	78.3	80.4	75.6	73.3
TMA	51.6	52.3	54.7	59.3	62.4
Glycinebetaine	1,943.3	2,158.5	2,642.8	2,632.7	2,679.7
Hormarine	294.2	199.1	168.2	168.0	164.2
Trigonelline	94.5	29.9	18.3	12.1	9.9
Pacific oyster					
TMAO	145.3	148.2	143.9	135.6	131.8
TMA	79.4	69.4	74.7	82.9	101.7
Glycinebetaine	4,770.6	4,682.3	4,685.0	4,907.2	5,250.3
Hormarine	381.3	280.1	237.1	195.5	175.8
Trigonelline	108.4	38.3	21.1	18.0	19.7

*hot-air dried in convection oven at 50°C for 5-10hrs.

1990)의 혈합육종의 함량 (99 mg/100 g, 12 mg/100 g, 20 mg/100 g; wet base)에 비하여 월등히 높은 값을 나타내었고 자숙 및 배건시료에서는 감소하는 경향을 보였다.

환상 betaine인 hormarine과 그 이성체인 trigonelline의 생시료중의 함량은 홍합에서 208.7 mg/100 g과 55.8 mg/100 g, 바지락에서 374.7 mg/100 g과 113.5 mg/100 g, 굴에서 460.5 mg/100 g과 107.5 mg/100 g을 나타내었고 자숙 및 배건시료에서는 감소하는 경향을 보였는데 특히 trigonelline의 감소폭이 크게 나타났다.

건제품 저장중의 TMAO, TMA 및 Betaine류의 함량

자숙한 후에 열풍건조하여 제조된 홍합, 바지락 및 굴의 건제품을 30°C의 항온기에 저장하고 1주일 간격으로 질소화합물의 함량을 측정하였다 (Table 4).

열풍건조한 시료중의 TMAO의 함량을 보면 각각 88.2 mg/100 g, 80.2 mg/100 g, 145.3 mg/100 g으로 바지락과 굴에서는 자숙후의 함량에 비하여 증가하였으나 홍합에서는 감소하였다. 홍합의 경우에는 다른 시료와는 달리 생시료에서 TMAO의 함량이 높은 값을 유지하고 있을 뿐 만 아니라 자숙과 건조후에도 크게 감소하지 않으므로 가공중에 TMAO의 분해가 더디게 진행되는 것으로 생각된다. 저장중에는 모든 시료에서 TMAO의 함량이 감소하는 경향을 보였다.

열풍건조한 후의 각 시료중의 TMA함량은 45.3 mg/100 g, 51.6 mg/100 g, 79.4 mg/100 g으로써 자숙후의 함량 39.5 mg/100 g, 74.8 mg/100 g, 76.3 mg/100 g에 비하여 크게 증가하였으며 저장중에도 완만하게 증가하는 경향을 보였다.

열풍건조한 후의 glycinebetaine의 함량을 보면 자숙후의 함량에 비하여 홍합과 굴에서는 큰 변화가 없

1. 건조가공에 따른 패류의 합질소화합물의 조성변화

Table 5. Free amino acid contents in the processed and stored Blue mussel (mg/100g solid)

Amino acid	Raw ¹	Boiled ²	Broiled ³	Hot-air dried(storage day) ⁴			
				0	7	14	28
Phosphoserine	254.6	35.7	28.6	54.3	40.1	70.9	65.1
Taurine	7,757.4	4,006.1	2,479.6	2,457.3	2,541.2	2,521.1	2,523.0
Aspartic acid	626.8	205.4	212.1	17.5	233.7	218.6	214.0
Hydroxyproline	58.2	52.9	37.9	30.4	37.5	33.0	35.1
Threonine	411.6	105.0	228.9	248.5	241.6	212.0	213.2
Serine	844.9	149.4	186.7	166.1	25.9	20.1	20.0
Asparagine	382.8	308.7	295.2	286.5	324.2	273.3	284.4
Glutamic acid	1,034.0	328.2	363.4	456.1	514.0	512.8	514.7
Proline	742.0	676.0	656.0	591.3	583.8	658.4	677.7
Glycine	4,562.3	1,739.4	976.7	957.5	984.3	930.6	929.6
Alanine	2,119.1	715.1	839.9	775.0	808.2	835.2	821.5
Citrulline	-	-	434.5	491.7	518.8	432.5	505.4
α -Aminobutyric acid	-	-	-	-	-	-	-
Valine	208.4	31.4	63.0	62.5	66.8	63.4	64.3
Cystine	198.0	14.2	8.5	8.5	8.8	7.9	8.2
Methionine	42.2	29.1	37.5	12.3	12.7	12.3	11.8
Cystathionine	53.3	19.7	3.9	3.0	3.6	3.2	3.0
Isoleucine	228.7	46.0	51.8	56.2	58.0	49.1	49.8
Leucine	290.7	52.2	80.8	92.4	94.1	82.0	82.4
Tyrosine	238.0	89.9	146.2	140.5	149.7	137.9	136.3
Phenyl alanine	183.2	33.9	46.9	53.3	52.7	46.5	45.5
β -Alanine	105.0	46.1	30.8	29.9	31.6	32.7	34.4
β -Aminoisobutyric acid	-	-	-	-	-	-	-
γ -Aminobutyric acid	-	-	2.3	-	-	3.1	3.2
Ethanolamine	-	-	6.9	3.3	6.6	14.1	14.5
Ammonia	221.3	88.5	67.9	52.0	65.6	111.5	39.4
Ornithine	270.7	199.3	195.8	184.3	285.3	256.9	264.8
Lysine	1,423.0	123.3	103.7	110.8	99.5	114.9	113.7
Histidine	82.2	32.5	78.1	37.8	40.0	48.6	46.0
Carnosine	105.0	56.7	57.2	39.6	61.8	59.7	81.6
Arginine	1,093.1	117.1	143.5	118.7	21.8	25.6	22.1
Total	23,536.6	9,371.0	7,864.3	7,737.2	7,911.6	7,788.2	7,824.8

^{1,2,3} refer to table 2 and 3, ⁴ refer to table 4

었고 바지락에서는 증가하였으며 저장중에는 혼합에 보면 건조후에는 약간의 감소를 보였으나 저장중에는 서는 감소하는 경향을 보인 반면 바지락과 굴에서는 이들 화합물이 모두 현저하게 감소하였다. 계속 증가하였다. hormarine과 trigonelline의 함량을

건제품 가공 및 저장중의 유리아미노산 함량의 변 로 밝혀져 있다 (Lane and Nurstein, 1983 ; Hwang, 1986).

유리아미노산은 어육류의 정미성분으로 중요할 뿐 Table 5~7은 3종 패류의 자숙시료 및 자숙하여 열만 아니라 가열 가공시 당-아미노 반응에 관여하여 풍건조한 자건시료의 유리아미노산 함량과 저장중의 flavor생성의 전구물질로서 중요한 역할을 하는 것으 변화를 나타낸 것이다. 총합 (Table 5)에서는 생시료

Table 6. Free amino acid contents in the processed and stored Short-necked clam (mg/100g solid)

Amino acid	Raw ¹	Boiled ²	Broiled ³	Hot-air dried(storage day) ⁴			
				0	7	14	28
Phosphoserine	212.7	26.6	46.6	81.4	76.0	63.1	84.7
Taurine	9,600.9	3,370.6	2,914.3	2,962.4	2,882.4	2,712.6	3,026.5
Aspartic acid	223.7	137.9	130.8	119.5	134.4	112.6	138.3
Hydroxyproline	46.8	41.4	18.3	31.1	37.2	40.3	46.8
Threonine	320.6	58.4	34.2	41.7	45.1	40.3	46.8
Serine	265.8	37.3	36.8	30.3	44.3	31.4	38.0
Asparagine	72.4	45.6	25.4	25.0	25.9	27.4	37.1
Glutamic acid	887.0	269.6	126.9	421.4	443.1	433.5	466.0
Proline	663.3	598.9	158.9	99.3	52.0	46.2	39.1
Glycine	4,746.0	1,772.0	385.9	1,386.4	1,558.1	1,318.8	1,593.1
Alanine	2,481.7	655.4	1,441.6	334.5	551.5	356.4	102.3
Citrulline	-	-	196.8	192.4	199.2	173.3	195.7
α -Aminobutyric acid	53.5	47.6	4.6	3.3	4.6	2.5	1.9
Valine	256.7	11.0	22.8	23.6	29.0	10.3	28.6
Cystine	59.6	46.4	8.0	8.3	15.3	-	3.7
Methionine	200.3	47.8	10.9	7.8	6.5	4.5	4.7
Cystathionine	59.1	26.7	-	3.3	3.2	-	-
Isoleucine	229.2	34.7	14.0	17.6	18.4	12.9	17.3
Leucine	323.8	56.2	24.4	32.2	38.1	32.9	36.8
Tyrosine	287.8	76.9	20.0	29.0	29.0	25.1	28.4
Phenyl alanine	257.1	40.6	15.5	25.1	21.8	14.5	21.8
β -Alanine	23.9	21.3	6.2	9.5	7.4	5.6	5.7
β -Aminoisobutyric acid	-	-	5.5	-	-	-	-
γ -Aminobutyric acid	-	-	-	-	-	-	-
Ethanolamine	-	-	-	-	2.1	-	2.9
Ammonia	164.9	100.0	34.8	22.5	13.8	31.3	27.0
Ornithine	268.1	200.3	47.9	181.6	43.2	92.7	62.2
Lysine	502.3	43.3	37.0	37.3	51.3	40.4	48.0
Histitine	79.6	16.1	10.4	11.8	18.0	12.2	14.4
Carnosine	229.8	102.5	40.4	38.3	16.1	34.1	70.0
Arginine	961.3	379.7	352.2	391.4	519.2	303.7	408.7
Total	23,478.0	8,265.6	6,171.4	6,568.3	6,886.4	5,971.0	6,586.0

^{1,2,3} refer to table 2 and 3, ⁴ refer to table 4

1. 건조가공에 따른 패류의 합질소화합물의 조성변화

Table 7. Free amino acid contents in the processed and stored Pacific oyster (mg/100g solid)

Amino acid	Raw ¹	Boiled ²	Broiled ³	Hot-air dried(storage day) ⁴			
				0	7	14	28
Phosphoserine	242.3	47.0	131.5	425.4	507.3	704.3	820.8
Taurine	9,890.1	6,005.5	4,278.8	4,588.0	4,047.3	3,559.3	4,694.2
Aspartic acid	67.5	213.1	139.8	151.7	136.0	121.3	187.6
Hydroxyproline	46.0	35.4	16.6	28.4	27.0	24.2	29.5
Threonine	456.3	146.8	207.4	244.3	209.2	170.7	262.7
Serine	466.3	119.8	139.1	152.4	171.6	141.8	163.1
Asparagine	375.4	350.1	248.1	247.3	53.1	132.8	229.6
Glutamic acid	1,127.1	547.8	768.6	1,056.7	888.3	711.9	1,055.5
Sarcosine	-	-	18.5	18.1	27.4	18.1	20.5
Proline	1,409.2	944.2	659.5	683.0	810.1	661.9	764.2
Glycine	1,443.9	792.7	782.3	885.5	811.5	643.7	947.1
Alanine	2,736.2	1,242.2	664.4	680.7	751.1	639.1	713.4
Citrulline	-	-	173.6	288.9	293.1	241.3	398.2
α -Aminobutyric acid	42.3	13.3	11.7	12.5	13.1	12.8	13.5
Valine	376.8	58.7	98.9	102.5	92.9	73.8	116.9
Cystine	49.4	14.2	-	13.6	24.5	22.9	-
Methionine	245.3	66.8	30.5	6.7	5.8	2.7	-
Cystathionine	25.5	22.3	5.2	4.9	9.1	6.0	5.9
Isoleucine	295.8	55.2	61.6	68.9	63.2	48.2	79.7
Leucine	507.3	91.5	107.3	120.1	139.4	96.5	142.3
Tyrosine	339.3	97.1	78.3	84.2	100.9	76.6	98.0
Phenyl alanine	316.0	56.7	60.2	68.3	71.1	57.6	80.1
β -Alanine	321.3	164.8	141.8	138.2	126.9	99.4	151.5
β -Aminoisobutyric acid	-	-	17.1	8.7	10.2	9.9	26.0
γ -Aminobutyric acid	-	-	7.3	16.0	8.0	8.6	10.3
Ethanolamine	-	-	6.1	5.9	6.9	5.5	11.2
Ammonia	191.7	99.8	84.0	78.7	48.9	38.0	86.9
Ornithine	112.8	230.0	171.3	171.4	71.9	117.5	89.3
Lysine	728.6	172.0	122.1	132.7	133.5	106.6	146.7
Histitine	122.0	49.1	91.8	60.1	65.0	54.4	78.0
Carnosine	241.4	96.5	59.6	58.2	42.5	113.0	147.2
Arginine	652.0	250.0	281.3	317.4	345.2	289.7	363.9
Total	22,467.9	12,200.9	9,664.4	10,920.0	10,214.3	9,013	11,933.7

^{1,2,3} refer to table 2 and 3, ⁴ refer to table 4

의 유리아미노산중 함량이 높은 아미노산은 glycine, alanine, lysine, arginine 및 glutamic acid로 전 유리아미노산에 대한 비율이 각각 19.23%, 9.00%, 6.05%, 4.64%, 4.39%를 나타내었고 이들 5종의 아미노산이 총

유리아미노산의 43.4%를 차지하였으며 특히, 자숙한 패류 향기의 주성분으로 알려져 있는 황화합물인 dimethyl-sulfide (Medelsohn and Brooke, 1964)의 전구물질로 알려져 있는 함황아미노산인 cystine과 me-

thionine의 함량은 각각 198.9 mg/100 g, 42.2 mg/100 g으로 나타났다. 자숙후에는 대부분의 아미노산의 함량이 자숙액중으로 유출이나 가열분해로 인하여 크게 감소하였고 배소나 열풍건조처리 후에도 대부분의 아미노산이 큰폭으로 감소하였다. 저장중에는 현저한 변화는 볼 수 없었으나 serine, arginine 등의 함량이 다소 감소하였고 citrulline이 배건시료 및 열풍건조시료에서 다량으로 검출되었다.

바지락 (Table 6)에서는 생시료의 유리아미노산 함량을 보면 glycine이 4746.0 mg/100 g으로 가장 높았고 다음으로 alanine, arginine순이었으며 가열 자숙 후에는 자숙액중으로 유출로 대부분의 아미노산이 크게 감소하였고 배소 및 열풍건조과정중에도 valine, arginine 등을 제외한 대부분이 감소하는 경향을 보였다. Proline이나 hydroxyproline등은 가열 배소중에 생성되는 pyridine, pyrrole등의 배소향기 성분의 전구체 (Kobayashi and Fujimaki, 1965)로 알려져 있는데 생시료중에는 각각 663.3 mg/100 g, 46.8 mg/100 g이었으나 배건시료와 열풍건조시료에서는 각각 158.9 mg/100 g, 18.3 mg/100 g과 99.3 mg/100 g, 31.1 mg/100 g으로 많은 양이 소실되어 건제품의 향미성분에 크게 영향을 미칠 것으로 추정된다.

굴 (Table 7)에서는 생시료의 총유리아미노산 함량은 22467.9 mg/100 g으로써 바지락 23478.0 mg/100 g과 진주담치의 23536.6 mg/100 g과 비슷한 함량을 보였고 특히 함량이 높은 아미노산은 alanine, glycine, glutamic acid등 이었다. 자건시료에서는 sarcosine, α -aminobutyric acid, γ -aminobutyric acid, ethanotamine등이 소량 검출되었고 다른 패류에서와 마찬가지로 생시료에는 검출되지 않았던 citrulline이 다량으로 검출되었다.

수산식품의 향미에 관여하는 taurine은 아미노산과 유사한 화합물로서 대체로 수산동물 중 패류에 많이 분포하고 있는 것으로 알려져 있는데 (坂口 · 村田, 1987) 3종 패류의 생시료에서는 7757.4~9890.1 mg/100 g으로 많은 양이 함유되어 있으므로 패류의 섭취는 신경조직을 원활히 하게하고 간장이나 혈청 콜레스테롤치를 감소시키는 등의 생리적 작용에 유효할 것으로 생각된다 (Sturman, 1987 ; Yamanaka et al., 1986).

요 약

패류건제품의 가공 및 저장중의 flavor의 형성에 관련된 각종 질소화합물의 함량변화를 조사하였다. 홍합, 바지락 및 굴의 생시료에서는 ATP, ADP 및 AMP의 함량은 낮았고 IMP와 inosine의 함량은 높게 나타났다.

TMAO함량은 생시료에서는 높았으나 배건시료에는 크게 감소하였고, TMA함량은 TMAO의 경우와 상반된 경향을 나타내었으며 열풍건조시료의 저장중에는 TMAO의 감소 및 TMA의 증가량은 적었다. 생시료중의 glycinebetaine의 함량은 참치, 고등어 등의 어류에 비하여 월등히 높은 값을 나타내었고, 자숙 및 배소에 의한 감소는 적었으며 hormalin과 trigonelline의 함량은 자숙 및 배소에 의하여 크게 감소하였다. 홍합, 바지락 및 굴에서는 각각 29종의 유리 아미노산 및 아미노산 유도체가 분석되었는데 주요 아미노산은 glycine, alanine, arginine, glutamic acid 및 lysine등이었으며 자숙후와 건조후에는 대부분의 아미노산의 함량이 크게 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 핵심전문연구과제 (921-1500-025-2)연구조성에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Brooke, R.O., J.M. Mendelsohn and F.J. King. 1968. Significance of dimethyl sulfide to the odor of soft-shell clams. J. Fish. Res. Bd. Canada, 25 (11) 2453~2460.
- Bullard, F.A. and J. Collins. 1980. An improved method to analyzed trimethylamine in fish and the interference of ammonia and dimethylamine. Fish. Bull. 78 (2), 465~473.
- Frankel, E.N. 1982. Volatiles lipids oxidation pro-

1. 건조가공에 따른 패류의 합질소화합물의 조성변화

- ducts. *Prog. Lipid Res.* 22, 1~33.
- Frankel, E.N. 1985. Chemistry of Autoxidation: Mechanism, Products and Flavor Significance in "Flavor chemistry of fats and oils" ed. by Min. D.B. and Smouse, T. H. AOCS. U.S.A., pp.1~37.
- Hashimoto, Y. 1965. in "The technology of fish utilization" ed. R.Kreuzer, Fishing News (Books), London, pp. 57~61.
- Hayashi, T., K. Yamaguchi and S. Konosu. 1978. Proc. 5th Int. Cong. Food Sci. Technol. Kyoto, 159.
- Heath, H.B. 1986. Changes in food flavor due to processing. in "Flavor chemistry and technology" Macmillian publishers. London, pp. 71~111.
- Hwang, S · S. 1986. "A study of the reaction flavors". Ph. D. thesis, Rutgers University. New Brunswick. New Jersey. U.S.A.
- Josephson, D.B., R.C. Lindsay and D.A. Stuibler. 1985. Volatile compounds characterizing the aroma of fresh atlantic and pacific oysters. *J. Food. Sci.* 50, 5~9.
- Kobayashi, N. and M. Fujimaki. 1965. On the formation of mercaptoaldehyde, hydrogen sulfide and acetaldehyde in boiling cysteine with carbonyl compounds. *Agric. Biol. Chem.* 29, 698~699.
- Konosu, S., A. Shinagawa and K. Yamaguchi. 1986. Determination of ω -Betaines in aquatic animal by High Performance Liquid Chromatography. *Bull. of the Japan. Soc. of Sci. Fish.* 52 (5), 869~873.
- Kubota, K., A. Nakamoto, M.moriguchi, A. kobayashi and H. Ishii. 1991. Formation of pyrrolidino[1,2-e]-4H-2, 4-dimethyl-1,3,5-dithiazine in the volatiles of boiled short-necked clam, clam, and corbicula. *J. Agric. Food Chem.* 39, 1120~1130.
- Lane, M.J. and H.E. Nurstein. 1983. in "The maillard reaction in foods and nutrition" ACS. Symp. Ser. 215. ed by G.R. Waller and M.S feather. ACS. Washington, D.C. pp. 141~158.
- Lee, E.H., J.G Koo, C.B. Ahn, Y.J Cha and K.S. Oh. 1984. A rapid method for determination of ATP and its related compounds in dried fish and shellfish products using HPLC. *Bull. Korean Fish. Soc.* 17 (5), 368~372.
- Medelsohn, J.M. and R.O. Brooke. 1964. Radiation, processing and storage effects on the head gas components in clam meats. *Food Technol.* 22, 1162~1166.
- Ronald, A.P. and W.A.B. Thomson. 1964. The volatile sulphur compounds of oysters. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 21 (6), 1481~1487.
- Ryder, J.M. 1985. Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.* 33 (3), 678~680.
- Shibamoto, T. 1989. in "Thermal Generation of Aromas" ACS Symp. Ser. 409. ed. by T.H. Parliement, R.J. MacGorin and C-T.Ho. ACS., 134~142.
- Sturman, J.A. 1987. Taurine in Infant physiology and nutrition. *J. Nutr.* 45 (1), 3~4.
- Yamanaka, Y. T. Keisuk, I. Tomio, N. Yasue and K. Masako. 1986. Effect of dietary taurine on fecal steroid excretion and bile acid pool size in hypercholesterolemic mice. *J. Nutr.* 44 (2), 87~93.
- 次田隆志. 加藤博通. 1983. 新しいフレバ分析技術とその應用. *食品工業* 26 (2), 57~62.
- 奥村丞司. 1988. "最新食品フレバ技術. 工業技術會, 234~258
- 倉田忠男. 1983. 含硫アミノ酸と食品の加熱香氣. *調理科學* 16 (4), 207~213.
- 藤田孝夫. 橋本芳郎. 1960. 食品のイノシン酸含量-3, 各種水産食品. *日水誌* 26, 907~950.
- 平野行. 1990. 魚類におけるベタインの分布と濃度. 水産物健康性 機能有効利用 開發研究の成果の概要. 水産廳研究部 研究課, 63~70.
- 坂口守彦. 村田都代. 1987. 魚介類の組織中におけるタウリンの含有量について. *東大食研報告* 50, 23~26.

1996년 4월 27일 접수

1996년 7월 2일 수리