

콩치과메기의 건조조건에 따른 Amine의 변화

오승희 · 김덕진* · 최경호**

포항전문대학 식품영양과, *대구대학교 식품공학과

**호성가톨릭대학교 식품영양학과

Changes in Amine Constituents of Kwamaege Flesh by Different Drying for Pacific Saury, *Cololabis saira*

Seung-Hee Oh, Duk-Jin Kim* and Kyung-Ho Choi**

Dept. of Food and Nutrition, Pohang College, Pohang 791-940, Korea

*Dept. of Food Sci. and Technology, Daegu Univ., Kyungsan 712-714, Korea

**Dept. of Food and Nutrition, Catholic Univ. of Taegu-Hyosung, Kyungsan 712-702, Korea

Abstract

We investigated a DMA, TMA, TMAO, a toxic substance to human body can be generated during drying, in a Pacific saury, *Cololabis saira*. Changes of amine during drying showed a rapid increasing trend until a day of ninth according to an increasing of ambient temperature. And a content of DMA, TMA, TMAO during artificial drying is lower than during natural drying. A case of TMAO contents showed that it was decreased during TMA component is generated in drying process. Also they can be generated in a drying process. Thus we concluded that an improvement in a general distribution of Kwamaege is needed for preventing a generation of a toxic component such as a DMA, TMA.

Key Words : pacific saury, *Cololabis saira*, DMA, TMA, TMAO, Kwamaege.

서 론

최근 한국 사회는 식생활의 수준이 지속적으로 향상되고 식품 소비의 증가 및 품질의 고급화가 되면서 영양성 식품에서 기호성 식품을 거쳐 기능성 식품으로 되어 가고 있는 실정^{1,2)}이다. 과메기가 기능성 식품으로서의 각광을 받는 이유는 콩치과메기에는 혈중 cholesterol 저하작용, 혈액점도 저하작용, 심근경색 방지, 뇌경색 방지, 혈압 저하작용, 혈관 확장작용, 혈소판 응집억제 작용 등을 하는 성분이 많이 함유되어 있기 때문에 성인병 예방식품으로서의 가치가 인정되고 또한 어린이 성장촉진이나 두뇌발달과 여성 피부에 효과가 있는 성분이 다량 들어 있다는 학설이 발표되었기 때문이다^{3~6)}. 그러나 이러한 기능성 식품이라도 가공중 부주의나 유통중 부주의 때문에 인체에 유해한 물질이 발생할 수 있다고 생각하여 건조 조

건에 따른 인체에 유해한 물질인 DMA, TMA, TMAO를 검사하여 제품 전반에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

1995년 10월경 일본북방 4개섬 근처에서 어획한 콩치(Pacific saury, *Coloabis saira*)중 어선에서 즉시 $-70 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 급속동결한 것 중 중량 $97.5 \pm 2\text{g}$, 체장 $20 \pm 2\text{cm}$ 의 시료를 선별한 후 $-30 \pm 2^\circ\text{C}$ 냉동고에서 62일 동안 저장한 것을 시료로 사용하였다.

2. 건조방법

콩치 10마리씩을 1군으로 하여 배를 위쪽으로 한 후 새끼로 묶어 자연 및 인공건조하였다. 건조 당시의

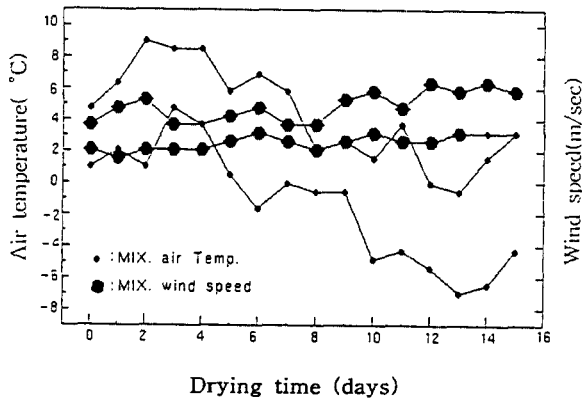


Fig. 1. Diagram of temperature and wind speed during the natural drying Pacific saury, *Colabis saira*.

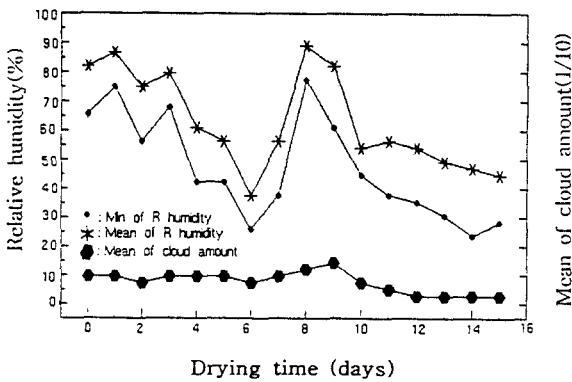


Fig. 2. Diagram changes of relative humidity and cloud amount during natural drying of Pacific saury, *Cololabis saira*. 0.0~2.4(맑음), 2.5~5.4(구름 조금), 5.5~7.4(구름 많음), 7.5~10.0(흐림, 비)

온도, 습도 및 풍속 등의 변화는 Fig. 1, 2와 같다.

3. 자연건조

포항지역의 과메기 건조덕장을 임대하여 1996년 1월 6일 부터 1월 21일 까지 Fig. 1, 2와 같은 자연건조의 음지에서 건조하면서 각각 3, 6, 9, 12, 15일 건조시료를 채취하여 $-70 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 보관하면서 시료로 사용하였다.

4. 인공건조

콩치를 오전 7시부터 자연건조 덕장에서 건조하였고, 오후 6시 이후 부터 $-10 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 냉동기에서 다음날 오전 7시까지 저장하였으며, 그 후부터 오후

6시까지 자연건조법에 의해 건조하면서 3일 간격으로 시료를 채취하여 $-70 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 보관하면서 시료로 사용하였다.

5. 시료 해동

동결된 시료 ($-70 \pm 2^\circ\text{C}$)는 4°C 로 조정된 저온 저장고에서 4시간 해동하여 시료로 사용하였다.

6. 시료의 채취방법

시료는 생체와 각각 3일 간격으로 자연건조 및 인공건조한 것을 각각 5회 채취하였다. 채취한 시료 중 10마리를 껍질, 머리, 내장, 뼈, 꼬리 등을 제거한 후 근육 부위만을 혼합, 분쇄하여 얻은 시료를 일정량을 취하여 사용하였다.

7. Amine 분석용 시료의 전처리

생체 및 각 건조 기간별 시료의 DMA, TMA, TMAO의 함량을 측정하기 위한 시료의 전처리는 다음과 같이 행하였다. 즉 생체 및 각 건조기간 중의 시료 약 10g을 취하고 여기에 증류수 50ml를 첨가하여 약 5분간 분쇄하였다. 이를 증류수 10ml로 수세한 후 20% TCA용액 10ml를 첨가하여 30분간 정치한 후 원심분리(3,000rpm, 20min)하고 그 상정액은 분리하였다. 잔류물은 다시 2% TCA 용액 20ml를 첨가한 후 잘 교반하고 재차 원심분리(3,000rpm, 20min)하여 상정액을 앞서 분리한 상정액과 합쳐서 증류수로 100ml로 하여 이를 DMA, TMA, TMAO 값의 측정을 위한 시료용액으로 하였다.

8. DMA의 정량

생체 및 각 건조기간별 콩치의 DMA 값은 전처리한 시료를 Cu-dithiocarbamate법⁷⁾으로 정량하였다. 즉, 50ml 분액여두에 전처리한 시료용액 5ml를 넣고 여기에 2% TCA 용액 1ml, $\text{CS}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ 용액 (5% CS_2 in chloroform) 10ml, 알칼리시약(40% NaOH : Conc. $\text{NH}_4\text{OH}=1:1, v/v$) 0.2ml를 첨가한 후 약 2분간 강하게 흔들고 여기에銅시약(20% citric acid : $\text{NH}_4\text{OH}=3:2, 50\text{ml} + \text{CuSO}_4 0.4\text{g}$) 1ml와 30% acetate 용액 1ml를 넣은 후 수초간 강하게 흔들고 층 분리를 위해 수분간 정치한다. 분리된 층의 하층부(CHCl_3 층)를 시험관에 취해 무수 Na_2SO_4 를 넣고 잘 흔들어 탈수를 행하고 여과시킨 후 435nm에서 흡광도를 측정하여 DMA 표준용액에 대한 환산값으로 정량하였다.

9. TMA의 정량

생체 및 각 건조기간별 시료의 TMA정량은 Hasimoto와 Okaichi의 방법⁸⁾으로 정량하였다. 즉, 전처리한 시료용액 1ml를 cap tube에 넣고 증류수 1ml, toluene 3ml, 45% KOH 용액 1ml을 각각 첨가하여 단단히 밀봉한 후 약 15초간 강하게 흔들어 혼합시키고 그 후 약 5분간 정치한 후 상층의 toluene층을 무수 Na₂SO₄ 0.1g을 넣은 다른 cap tube에 옮긴 후 수분간 정치하여 0.02% picric acid · toluene용액 3ml를 첨가한 후 단단히 밀봉하여 수초간 혼합시켜서 이를 410nm에서 흡광도를 측정하여 TMA 표준용액에 대한 값으로 환산하여 정량하였다.

10. TMAO 정량

생체 및 각 건조기간에 대한 시료의 TMAO의 정량은 Wekell 등의 방법⁸⁾으로 행하였다. 즉, 전처리한 시료용액 1ml를 cap tube에 취해 증류수 1ml, toluene 3ml, 1% TiCl₃ 1ml를 각각 첨가한 후 단단히 밀봉하여 80℃에서 5분간 환원 반응시킨 다음 상온에서 15분간 냉각시킨 용액을 그 후 TMA정량과 같이 동일하게 처리하여 TMA값을 정량하여 환원 후의 TMA값과 환원 전의 TMA값의 차이로 TMAO 값으로 환산하였다.

결과 및 고찰

1. Amine의 함량 변화

생체 및 건조기간 중의 각 시료의 DMA, TMA, TMAO의 함량값은 Table 1과 같으며, 이들의 함량 변화는 Fig. 3과 같다. 생체 시료의 경우 DMA 함량값이 시료 100g당 0.4mg, TMA가 0.5mg, TMAO는 28.4mg로 나타났다. 대개 어류 중의 DMA는 주로 열풍, 동결건조 및 저장과정 중 TMAO에서 내부 구성효소에 의한 분해로 생성되는 것으로 알려져 있다⁹⁻¹¹⁾. Table 1에서와 같이 본 실험의 자연건조 기간 중의 DMA의 함량 변화에서 건조 3일째 시료 100g당 0.9mg에서 6일째 1.8mg으로 9일째의 경우 2.2mg으로 급격한 증가가 일어났으며, 그 후 15일째에 2.5mg의 함량을 보여 완만한 변화를 나타내었다. 인공건조 3일째는 0.7mg에서 6일째 1.7mg, 9일째 1.2mg였으며 15일째는 2.3mg으로 자연건조와 비슷한 증가 추세를 보였으나 함량은 다소 적은 것으로 나타났다. 한편 건조 3일째에서 9일째까지 급격한 DMA 함량 증가를 보인 것은 건조기간 중의 급격한 온도 상승으로 인하여 DMA의 함량값이 크게 증가한 것으로 사료된다.

Table 1. Changes in contents of dimethylamine, trimethylamine and trimethyl amine oxide in flesh of Pacific saury, *Cololabis saira*, during natural and artificial drying periods.

(mg /100g f. w.)

Amines		Drying periods (days)					
		0(Raw)	3	6	9	12	15
DMA ¹⁾	ND	0.38 ±0.05 ^c	0.85 ±0.13 ^b	1.84 ±0.06 ^c	2.23 ±0.11 ^a	2.33 ±0.08 ^{ab}	2.52 ±0.15 ^b
	AD	0.38 ±0.02 ^a	0.73 ±0.17 ^b	1.72 ±0.15 ^c	1.99 ±0.06 ^d	2.18 ±11 ^{de}	2.33 ±0.08 ^e
TMA ²⁾	ND	0.53 ±0.04 ^a	0.81 ±0.08 ^b	1.97 ±0.24 ^c	2.79 ±1.11 ^c	3.03 ±0.08 ^a	3.28 ±0.25 ^a
	AD	0.53 ±0.04 ^a	0.93 ±0.09 ^b	1.81 ±0.17 ^c	2.54 ±0.10 ^d	2.88 ±0.09 ^e	3.09 ±0.19 ^e
TMAO ³⁾	ND	28.37 ±0.81 ^{SD1}	25.85 ±1.07	21.63 ±0.91	15.41 ±0.93	17.32 ±0.45	10.40 ±0.63
	AD	28.37 ±0.81 ^a	26.57 ±1.19 ^a	22.09 ±1.03 ^c	19.38 ±0.60 ^d	17.32 ±0.73 ^b	16.62 ±0.58 ^b

ND : natyral drying, AD : artificial drying. · All vaues are the mean ± SD of triplicate determination. Means within a column with different superscripts are significantly different at p<0.05 level by Duncan's multiple range test.

SD : All values are significantly different.

1) DMA : Dimethylamine 2) TMA : Trimethylamine 3) TMAO : Trimethylamine oxide.

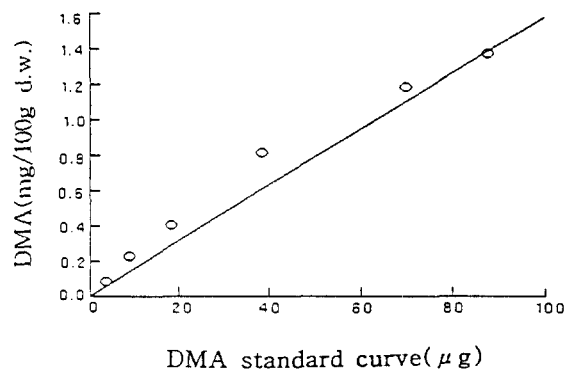


Fig. 3. DMA standard curve for determination of DMA analysis is in flesh of Pacific saury during drying.

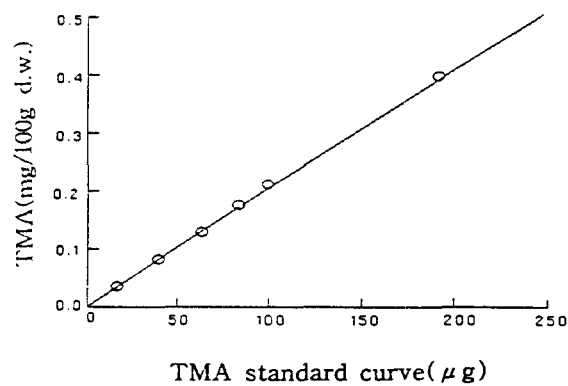


Fig. 4. TMA standard curve for determination of TMA analysis is in flesh of Pacific saury during drying.

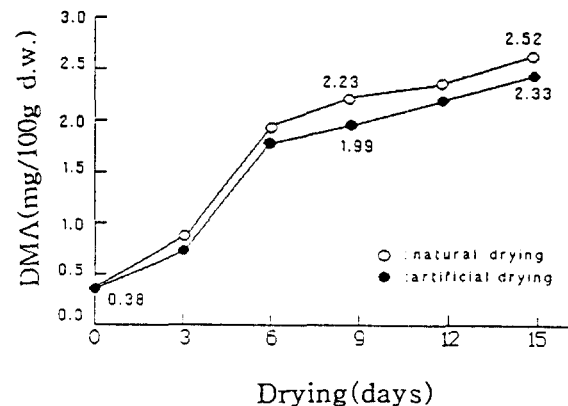


Fig. 5. Changes in contents of DMA in flesh of Pacific saury, *Cololabis saira*, during natural and artificial drying.

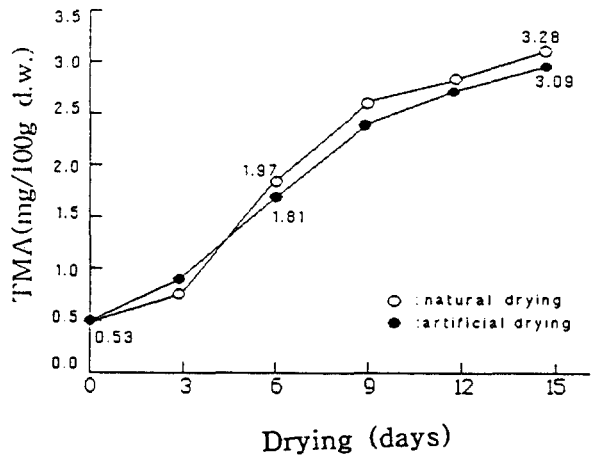


Fig. 6. Changes in contents of TMA in flesh of Pacific saury, *Cololabis saira*, during natural and artificial drying.

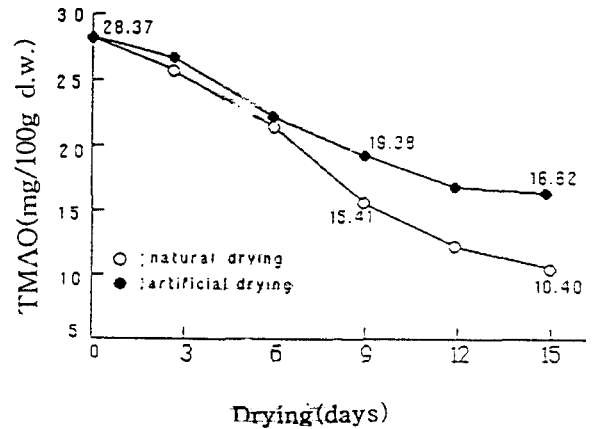


Fig. 7. Changes in contents of TMAO in flesh of Pacific saury, *Cololabis saira*, during natural and artificial drying.

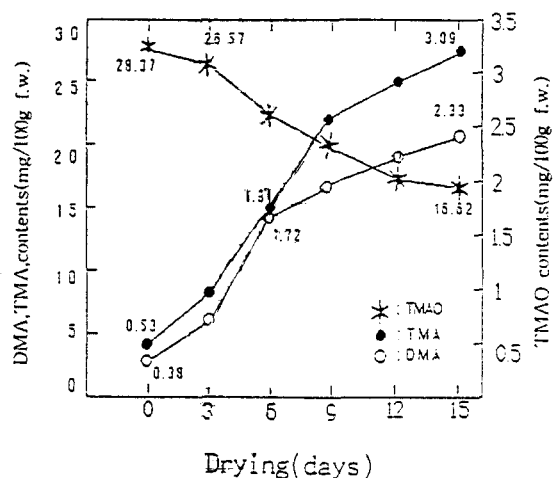


Fig. 8. Changes in contents of DMA, TMA, TMAO in flesh of Pacific saury, *Cololabis saira*, during natural and artificial drying.

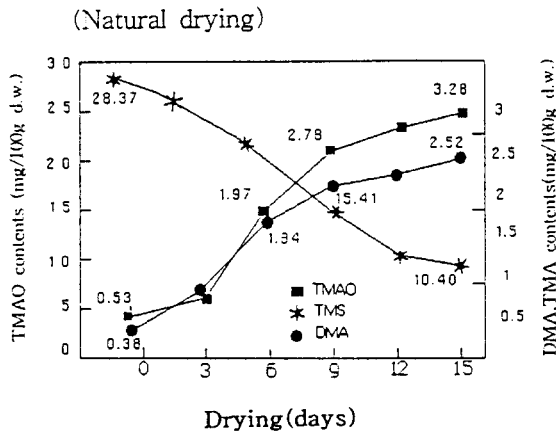


Fig. 9. Changes in contents of DMA, TMA, TMAO in flesh of Pacific saury, *Cololabis saira*, during a natural drying.

어류 중의 TMA는 어류 부패 환경의 기준치의 하나로써^{10,11)} 주로 신선어류 및 냉장어류는 세균의 분해 효소에 의한 TMAO의 분해로 형성된다^{12~14)}. 자연건조 중의 TMA 함량변화를 살펴보면 자연건조 3일째 시료 100g당 0.8mg에서 6일째 1.2mg, 9일째 2.8mg으로 급격히 증가하였고 12일째와 15일째는 각각 3.0mg, 3.3mg으로 증가량이 완만하게 나타났다. 또한 인공건조 역시 3일째에서 9일째까지 급격한 증가를 보였으며 9일째의 경우 2.5mg으로 나타나 TMA도 DMA의 경우와 마찬가지로 건조과정 중 건조초기의 온도상승의 영향이 큰 것으로 사료되며 자연건조보다 인공건조의 경우가 건조 중 DMA 및 TMA 함량을 줄일 수 있을 것이라고 생각된다. 어류의 경우 TMA 함량이 4~5mg을 초과할 경우 대개 초기부패로 간주되는데¹⁵⁾ 본 실험의 경우는 이 기준치에는 미달되는 것으로 나타났다.

須山 등은 꽂치를 0℃에서 7일간 저장했을 경우, DMA 함량은 1mg, TMA의 경우는 2mg이었고, 6℃ 저장시는 TMA의 생성을 억제하였고, DMA는 큰 변화가 없다고 보고하여 0℃조건과 본 실험치와 비교하면 본 실험이 건조 6일째 DMA 함량이 다소 높았으나, TMA 함량은 본 실험이 다소 낮게 나타났으나 큰 차이는 없었다. 또 Tokunaku 등¹⁶⁾은 대개 회유성 어류의 경우 DMA, TMA 등은 보통육보다 적색육에 함량이 많다고 보고하였고, 꽂치의 경우 보통육에도 미량의 DMA, TMA를 함유하고 있고, 저장과정 중에는 보통육에는 별다른 증거가 없고, 적색육에는 저장 중 함량이 증가하며 특히 TMA 함량이 저장초기에 상당히 증가한다고 하여 본 실험의 경우도 이와 유사한 결과라 생각된다. 각종 어류들 중에서

꽂치의 DMA, TMA 및 TMAO의 함량은 기타 어류와 비교하면 대개 낮은 편에 속하는 것으로 알려져 있다^{16,17)}.

한편 어류의 TMAO는 건조·저장과정 중에 분해되어 TMA 및 DMA를 생성하는 것으로 알려져 있는데^{9~11,18)} 특히 DMA, TMA 함량과 무관하지 않는 관계이고 역시 혈합육에 많이 존재하며 꽂치내 TMAO는 다른 어육보다 함량이 적은 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 또 Tokunaga¹⁷⁾는 TMAO 분해속도는 저장온도에 의해 큰 영향을 받는 것으로 보고하고 있다. 건조과정 중 TMAO의 함량변화를 살펴보면 자연건조의 경우 3일째 25.9mg에서 급격한 감소를 보여, 건조기간 중 DMA, TMA의 함량변화와 역상관계를 보이는 것으로 나타났다. 그러나 건조 12일 이후의 감소는 자연건조 및 인공건조 공히 그 감소치가 둔화되어 건조 15일째의 경우 각각 9.4mg과 16.6mg으로 건조 15일 동안 TMAO의 완전한 분해는 일어나지 않는 것으로 나타났다.

요 약

건조과정 중의 amine의 함량 변화는 초기건조 온도의 상승으로 DMA와 TMA의 함량이 건조 9일째까지 급격히 증가하였고, 인공건조의 경우가 자연건조보다 DMA, TMA 함량이 낮게 나타났다. TMAO의 경우, 건조과정 중 분해되어 함량이 감소되어 DMA, TMA 함량과 역상관계를 보였다. DMA와 TMA의 생성은 건조과정에서 생성되고 있으며 유통과정에서 더욱 많이 발생된 것으로 사료되므로 유통에 따른 유해성 문제점을 심각하다고 판정되므로 유통방법 개선이 필요하다고 생각된다.

감사의 말

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 지역사회개발 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 한국농촌경제연구원 : 식품수급표, 서울, p. 88(1985).
2. 허갑범 : 영양과 관련된 질환의 현황과 대책, *한국영양학회지*, 23(3), 197 (1990).
3. Uhei, N., Sumiko, K. and Kunitoshi, S. : Effect of Pacific saury (*Cololabis saira*) on serum cholesterol and component fatty acid in humans, *Eiy-*

- ogaku Zasshi*, **48**(5), 233(1990).
4. Hideo, T. : Eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid in marine animal lipids, *Japan Eiyogaku Zasshi*, **42**(2), 81(1984).
 5. 박영호, 최수안, 이철우, 양영기 : 적색 육어류의 저장 및 가공중의 amine류의 변화 : 2. 콩치·삼치 염장 및 건제품의 DMA와 TMA함량, *한국수산학회지*, **14**(1), 7(1981).
 6. Tokunaga, T. : Biochemical and scientific study on trimethylamine oxide and related substances in marine fishes, *Bull. Tokai Fish. Res. Lab.*, **101**, 18 (1980).
 7. Kawabata, T., Ishibashi, T. and Nakamura, M. : Studies on secondary amines in foods: I. Modified Cu-dithiocarbamate colorimetric method for the determination of secondary amines, *Japan. J. Food Hyg.*, **14**(1), 31(1973).
 8. Hashimoto, Y. and Okaichi, T. : On the determination of TMA and TMAO : A modification of the dyer method, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **23**, 269(1957).
 9. Spinelli, J. and Koury, B. : Non enzymic formation of dimethylamine in dried fishery products, *J. Agric. Food Chem.*, **27**(5), 1104(1979).
 10. Krzymien, M. E. and Elisa, L. : Feasibility study on the determination of fish freshness by trimethylamine headspace analysis, *J. Food Sci.*, **55**(5), 1228(1990).
 11. Tokunaga, T. : The effect of decomposed products of trimethylamine oxide on quality of frozen Alaska pollack fillet : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **40**(2), 167(1974).
 12. Licciardello, J. J., Ravesi, E. M. and Allsup, M. G. : Quality aspects of commercial frozen minced fish blocks, *J. Food Protec.*, **1**(1), 23(1979).
 13. Kawabata, T. : Studies on the trimethylamine oxide reductase : I. Reduction of trimethylamine oxide in the dark muscle of pelagic migration fish under aseptic condition, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **19**(4), 502(1953).
 14. 須山三千三 : 白身の魚と赤身の魚, 水産學シリーズ, No. 13, 恒星社厚生閣, 東京, p. 68 (1976).
 15. 박영호 : 수산식품가공학, 형설출판사, p. 128 (1979).
 16. Tokunaga, T. : Trimethylamine oxide and its decomposition in the formation of DMA and TMA during storage, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **36**(5), 510(1970).
 17. Kawamura, T., Sakai, K. and Miyazawa, F. : Studies on nitrosamines in foods : IV. Distribution of secondary amines in foods, *Japan. J. Food Hyg.*, **12**(3), 192(1971).
 18. Spinelli, J. and Koury, J. B. : Some new observation on the pathways of formation of dimethylamine in fish muscle and liver, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 327(1981).

(1997년 11월 10일 접수)