

생 멸치의 함질소 엑스성분조성 및 지역과 계절에 따른 변동

박 춘 규
여수대학교 식품공학과

Comparison of Seasonal and Regional Variation in Extractive Nitrogenous Constituents of the Raw Anchovy (*Engraulis japonica*)

Choon-Kyu PARK

Department of Food Science and Technology, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

In order to investigate the composition, seasonal and regional variation of extractive nitrogenous components in the raw anchovy (*Engraulis japonica*) harvested from June 1991 to June 1992 at Nam-hae and Ki-jang in the southern coast of Korea, the contents of extractive nitrogen (EN), free amino acids (FAA), oligopeptides (OP), ATP and its related compounds (ARC), quaternary ammonium bases, and guanidino compounds were measured. The EN contents of raw anchovy were 444~773 mg/100 g. Thirty-four kinds of FAA were found and their total amount were 1,049~2,079 mg/100 g. Histidine, taurine, alanine, leucine and glutamic acid were the major free amino acids in the anchovy extracts. The amount of ARC was average 5.02 μ mol/g, and IMP was the major compound among them. TMAO and creatine contents in the extracts of raw anchovy were average 164 and 229 mg/100 g, respectively. The contents of glycinebetaine, β -alaninebetaine, γ -butyrobetaine, homarine, TMA, and creatinine were extremely small. As for the regional and seasonal disparities, the Nam-hae samples contained more EN, FAA, OP, betaines and creatine than the Ki-jang samples. On the other hand the Ki-jang samples contained more ARC and TMAO. The spring samples contained more EN, FAA, OP, ARC and betaines than the autumn samples. On the other side the autumn samples contained more TMAO and creatine.

Key words: anchovy, *Engraulis japonica*, seasonal variation, free amino acids, oligopeptides, ATP and its related compounds, betaines, TMAO, creatine

서 론

멸치는 청어목 멸치과에 속하는 연근해산 회유어로, 몸길이는 약 15 cm까지 성장하며, 우리나라 전역에 고루 분포하는 어종으로서 특히 남해안에서 많이 어획되고 있다 (Heo et al, 1986). 최근 10년간, 즉 1988~1997년 사이의 멸치류 어획량은 126,112~249,209 M/T (평균 190,592 M/T) 으로서 일반 해면어업 총 어류 생산량의 8.3~16.9% (평균 13.1%)를 차지하는 중요한 어종이다 (Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, 1992; Ministry of Marine Affairs and Fisheries, 1998). 멸치의 산란기는 겨울을 제외한 봄부터 가을까지이며, 많은 량의 산란은 봄과 가을 두 차례에 걸쳐 이루어진다 (Myong, 1988). 우리나라에서 멸치의 생산 사기는 주년 계속되나, 주 어기는 3~6월 사이에 나는 봄멸치와 9~11월에 나는 가을멸치가 생산량이 많다 (Lee, 1971; NFRDA, 1972).

우리 근해에서 어획되고 있는 생 멸치의 맛 성분에 관한 연구로는 유리아미노산 (Lee et al, 1982; Song, 1982; Oh et al, 1989; Park, 1995), oligopeptide류 (Park, 1995), ATP 관련 화합물 (Lee et al, 1982; Park, 1995), Betaine류 (Lee et al, 1982; Park, 1995), TMAO와 TMA (Lee et al, 1982; Park, 1995), creatine과 creatinine (Park, 1995) 등 일부 성분에 대한 보고가 있다. 그러나 생 멸치의 맛과 밀접한 관계가 있는 함질소 엑스성분을 어획 장소나 계절별로 검토한 연구는 아직 없었다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 남해안에서 3~11월 사이에 주로 어획되고 있는 봄멸치, 여름멸치, 가을멸치를 대상으로 경남 남해와 기장 근해에서 어획 시기별로 시료를 수집하고, 함질소 엑스 성분을 분석하여 맛 성분

조성을 밝힘으로써 식품화학, 비교생화학 및 고도 이용가공을 위한 자료를 얻고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시료

생 멸치 (*Engraulis japonica*)는 1991년 6월부터 1992년 6월까지 경남 남해군 이동면 근해와 경남 양산군 기장면 대변리 근해에서 어획된 것을 각각 4회씩 구입하여 ice box에 채우고 실험실까지 운반한 다음, 즉시 전처리하여 -40°C 동결고에 보관하여 두고 시료로 사용하였으며 시료의 조성은 Table 1과 같다.

2. 엑스분 조제 및 엑스분 질소 측정

Stein and Moore (1954) 방법에 따라 1% picric acid 엑스분을 조제하여 엑스분질소, 유리아미노산, oligopeptide류, trimethylamine oxide (TMAO), trimethylamine (TMA), creatine 및 creatinine 분석용 시료로 사용하였다. 그리고 ATP관련 화합물의 측정을 위하여 Nakajima et al. (1961)의 방법에 따라 5% perchloric acid 엑스분을 별도로 조제하였으며, 엑스분 질소량은 micro-Kjeldahl법 (Japanese Society of Food Science and Technology, 1984)으로 측정하였다.

3. 유리 아미노산 분석

앞에서 조제한 1% picric acid 엑스분을 Hitachi 835 model의 자동 아미노산분석기를 사용하는 생체액 분석법 (Hitachi, 1987)

Table 1. Physical properties of raw anchovy (*Engraulis japonica*)

Sample	Sampled area	Season	Sampling date	n	Body length (cm)	Body weight (g)
A-1	Nam-hae	Summer	Jul. 4, '91	10	8.7~12.2 (10.3 ± 1.2)	6.5~18.8 (11.0 ± 4.3)
A-2	"	Autumn	Oct. 28, '91	10	10.0~11.5 (10.8 ± 0.6)	8.6~12.2 (10.5 ± 1.1)
A-3	"	Spring	Apr. 12, '92	10	10.2~11.6 (12.7 ± 0.5)	9.5~14.4 (12.0 ± 1.6)
A-4	"	Summer	Jun. 3, '92	10	11.1~12.5 (11.9 ± 0.6)	12.3~15.5 (13.4 ± 1.4)
B-1	Ki-jang	Summer	Jun. 7, '91	10	9.6~12.0 (10.5 ± 0.7)	9.0~15.2 (11.5 ± 1.9)
B-2	"	Autumn	Oct. 28, '91	10	10.6~12.3 (11.2 ± 0.5)	15.6~21.3 (17.4 ± 2.2)
B-3	"	Spring	Apr. 8, '92	10	9.7~11.7 (10.7 ± 0.7)	8.5~16.5 (12.9 ± 2.7)
B-4	"	Summer	Jun. 3, '92	10	10.6~11.5 (11.0 ± 0.4)	9.3~11.1 (10.1 ± 0.8)

에 따라 분석하였다. 엑스분 시료는 농도에 따라 회석하여 $50\text{ }\mu\text{l}$ 를 분석하였으며, 표준 아미노산으로는 Pierce Chem. Co. (Illinois) 조제의 생체용 아미노산 표준시약 Physiological A/N 및 B를 사용하였다.

4. Oligopeptide류 분석

엑스분 시료에 염산을 가하여 6N로 한다음 유리 ampoule에 넣고 밀봉하여 110°C에서 16시간 가수분해하고 유리 아미노산과 같은 방법으로 분석하여 가수분해 전후의 분석치로 계산하였다.

5. ATP관련 화합물 분석

고속 액체 크로마토그래피 (HPLC, Hitachi model L-6200)를 사용하여 분석하였으며, buffer로는 2% triethylamine-phosphoric acid (pH 7.0)를 사용하였고 (Kitada et al., 1983), 유속은 0.8 mL/min, 검출 파장 254 nm, column 온도 40°C, 그리고 column은 μ Bondapak C₁₈ (ϕ 3.9×300 mm, USA)을 사용하였다.

6. Betaine류 분석

HPLC를 사용하는 Park et al. (1990)의 방법에 따라 분석하였다.

7. TMAO와 TMA 분석

TMA는 Bullard and Collins (1980) 방법, 그리고 TMAO는 titaniumous chloride를 가하여 TMA로 환원 후 정량하는 Bystedt et al. (1959)의 방법에 따라 분석하였다.

8. Creatine 및 creatinine 분석

Creatine은 Niiyama (1961)의 비색법, 그리고 creatinine은 Yatidis (1974)의 방법으로 분석하였다.

9. 일반분석

수분은 상압가열 건조법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조회분은 건식회화법, 지방은 Soxhlet법, 그리고 glycogen은 Hanes (1929) 방법으로 정량하였다.

결과 및 고찰

1. 일반 성분

생 멸치의 일반 분석결과는 Table 2와 같다. 본 연구에서 생 멸치의 수분 함량은 $74.2 \pm 2.8\%$ ($n=8$), 단백질 $15.5 \pm 2.5\%$ ($n=8$),

지질 $6.9 \pm 1.7\%$ ($n=8$), 회분 $3.3 \pm 0.4\%$ ($n=8$), glycogen $0.1 \pm 0.0\%$ ($n=8$)였다. 본 연구 결과를 다른 문헌치 (Lee et al., 1965; Ha, 1970; Lee et al., 1982; Song et al., 1982; Cha et al., 1983; Oh et al., 1989; Lee et al., 1989a, 1989b; NFRDA, 1995; Park, 1995)와 비교하여 보면 수분은 $74.3 \pm 3.6\%$ ($n=10$)로서 같은 수준이었으며, 단백질은 $17.6 \pm 3.2\%$ ($n=10$)로서 본 연구에서 2.1% 낮았다. 그리고 지질은 $4.7 \pm 1.6\%$ ($n=10$)로서 본 연구에서 2.2% 높게 나타났으며, 회분은 $3.2 \pm 1.0\%$ ($n=9$)로서 본 연구 결과와 유사한 수준이었다.

남해산 멸치의 수분함량은 $74.7 \pm 3.3\%$ ($n=4$)였고, 기장산은 $73.7 \pm 2.4\%$ ($n=4$)로서 지역별로 큰 차이가 없었다 ($p>0.10$). 남해산 봄멸치 (A-3)의 수분함량은 76.3%로서 가을멸치 (A-2)보다 2.3% 낮았으나, 기장산 봄멸치 (B-3)는 가을멸치 (B-2)보다 오히려 3.5% 높았다. 또한 남해산 여름멸치 (A-1, A-4)는 봄멸치와 가을멸치 보다 수분함량이 낮았으나, 기장산 여름멸치 (B-1, B-4)는 봄멸치나 가을멸치보다 수분함량이 높아서 지역에 따라 다르게 나타났다.

남해산 멸치의 단백질 함량은 $15.7 \pm 3.6\%$ ($n=4$)였으며, 기장산 멸치는 $15.3 \pm 1.2\%$ ($n=4$)로서 별 차이가 없었다. 남해산 봄멸치의 단백질 함량은 14.9%로서 가을멸치보다 높고, 기장산에서도 봄멸치의 단백질 함량이 가을멸치보다 높았다. 남해산 여름멸치의 단백질 함량은 평균 18.3% ($n=2$)로서 봄멸치나 가을멸치보다 높았으나 기장산 여름멸치에서는 평균 15.0% ($n=2$)로서 지역차를 보였다.

남해산 멸치의 지질함량은 $6.2 \pm 1.3\%$ ($n=4$)로서 기장산의 7.6 ± 1.9% ($n=4$)보다 1.4% 낮았다. 남해산 봄멸치의 지방함량 5.3%

Table 2. Proximate composition of raw anchovy (*Engraulis japonica*) (%)

Sample* ¹	Moisture	Protein	Lipid	Ash	Glycogen
A-1	71.7	19.9	4.8	3.5	0.06
A-2	78.6	11.3	7.2	2.8	0.07
A-3	76.3	14.9	5.3	3.4	0.07
A-4	72.2	16.6	7.5	3.6	0.07
Mean ± SD	(74.7 ± 3.3)	(15.7 ± 3.6)	(6.2 ± 1.3)	(3.3 ± 0.4)	(0.07 ± 0.01)
B-1	76.3	13.6	7.0	3.0	0.05
B-2	70.4	15.2	10.4	3.9	0.09
B-3	73.9	16.1	6.7	3.1	0.11
B-4	74.0	16.3	6.4	3.2	0.08
Mean ± SD	(73.7 ± 2.4)	(15.3 ± 1.2)	(7.6 ± 1.9)	(3.3 ± 0.4)	(0.08 ± 0.03)

*¹Refer to Table 1.

는 가을산 7.2%보다 낮았으며, 기장산에서도 봄멸치가 가을멸치보다 낮았다. 남해산 여름멸치의 지질 함량은 평균 6.2%로서 봄멸치와 가을멸치에서 서로 유사한 수준이었고, 기장산 여름멸치의 지질 함량은 평균 6.7%로서 봄멸치와 같았으나, 가을멸치보다는 3.7% 낮았다.

남해산 멸치의 glycogen 함량은 $0.07 \pm 0.01\%$ ($n=4$) 였고, 기장산에서는 $0.08 \pm 0.03\%$ ($n=4$)로서 지역에 따른 차이는 미약하였다.

2. 엑스분 질소

생 멸치의 엑스분 질소 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 본 연구에서 생 멸치의 엑스분 질소 함량 범위는 444~773 mg/100 g ($n=8$)으로서 낮은 때는 높은 때의 1.7배 이상의 차이를 보였다. 그리고 평균치는 $605 \pm 113\text{ mg}$ ($n=8$) 수준이었다. 엑스분 질소 함량은 추출법에 따라 다소의 차이는 있으나, 경끌어에서는 적색육 어류에 많고 (500~800 mg), 백색육 어류에 적으며 (240~400 mg) 일부 적색육 어류 및 중간색어류에서는 그 중간 (400~500 mg)이라고 보고한 바 있는데 (Hujita, 1988), 본 연구에서 멸치의 엑스분 질소 함량은 경끌어인 적색육 어류 중에서도 높은 수준이었다.

지역별로 보면 남해산에서는 $625 \pm 41\text{ mg}$ ($n=4$)으로서 기장산의 $585 \pm 164\text{ mg}$ ($n=4$) 보다 약간 높은 편으로서 지역에 따라 차이를 보였다. 남해산과 기장산 봄멸치의 엑스분 질소 함량은 가을멸치에서 보다 높았다. 그리고 남해산과 기장산 여름멸치의 엑스분 질소 함량은 모두 봄멸치와 가을멸치의 중간 수준이었다. Park (1995)은 남해산 가을멸치의 엑스분 질소를 578 mg으로 보고 한 바 있으며, 한편 일본산 생멸치의 엑스분 질소 함량에 대하여는 Simidu (1961)가 530.2 mg, 그리고 Arakaki and Suyama (1966)는 481 mg으로 보고하고 있어 본 연구 결과 보다 낮은 범위에 속하였다.

3. 유리아미노산

생 멸치에서 유리아미노산 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 본 연구에서 분석한 멸치 시료에서는 24~33종의 다양한 유리아미노산이 검출 되었으며, 그 총량은 $1,591 \pm 438\text{ mg}/100\text{ g}$ ($n=8$) 이었다. 함량이 풍부한 유리아미노산으로서는 histidine 244 ± 62 mg, taurine 235 ± 57 mg, alanine 137 ± 34 mg, leucine 109 ± 38 mg, glutamic acid 86 ± 31 mg, lysine 75 ± 50 mg, valine 64 ± 22 mg의 순이었다.

남해산 멸치에서는 34종의 유리 아미노산이 검출되었으며, 그 총량은 평균 $1,625 \pm 281\text{ mg}$ ($n=4$)이었다. 함량이 많은 유리아미노산으로서는 taurine 249 ± 47 mg, histidine 230 ± 75 mg, alanine 153 ± 26 mg, leucine 119 ± 23 mg, glutamic acid 102 ± 27 mg의 순이었다. 남해산 봄멸치의 유리아미노산 총량은 1,803 mg이었으며, 가을 멸치에서는 1,211 mg으로서 봄멸치에서 약 1.5배 높았다. 여름멸치는 평균 1,744 mg으로서 봄멸치와 가을멸치의 중간 수준이었다.

기장산 멸치에서는 33종의 유리아미노산이 검출되어, 그 총량은 평균 $1,558 \pm 604\text{ mg}$ ($n=4$)이었다. 함량이 많은 것은 histidine 258 ± 52 mg, taurine 220 ± 69 mg, alanine 122 ± 38 mg, leucine 98 ± 51 mg, glutamic acid 71 ± 29 mg의 순이었다. 기장산 봄멸치

의 유리아미노산 총량은 2,066 mg으로서 가을멸치 1,049 mg보다 약 2배 높게 나타났다. 여름멸치는 평균 1,558 mg으로서 봄멸치와 가을멸치의 중간 수준이었다.

남해산과 기장산 멸치의 유리아미노산 총량을 서로 비교해보면 평균 1,625 mg과 1,558 mg으로서 유사한 수준이었으나, 봄멸치에서는 기장산에서 높은 반면 여름멸치와 가을 멸치에서는 오히려 남해산에서 높게 나타나고 있어 지역에 따라 차이를 보였다.

우리 나라에서 멸치의 생산시기는 주년 계속되나 주 어기는 봄과 가을로 구분하고 있다. 본 연구에서 계절별로 유리아미노산 함량을 분석한 결과 여름시료에 있어서도 봄, 가을 시료에 손색이 없었으며, 다만 여름멸치를 효율적으로 이용 가공하기 위하여 선도관리가 매우 중요할 것으로 판단되었다.

Park (1995)은 경남 남해 정치방에서 구입한 생 멸치에서 21종의 유리아미노산을 분석하여 그 총량은 1,146 mg으로 보고하였으며, 함량이 많았던 것은 taurine, histidine, alanine, leucine, glutamic acid 등이라 하였다. Lee et al. (1982)은 6월 거제산 멸치에서 17종의 유리 아미노산을 보고한 바 있는데 특히 taurine 함량이 적은 것이 특징이었으며, Song et al. (1982)은 6월 기장산 멸치에서 유리 아미노산 16종을 보고하는데 arginine 함량이 특이하게 많이 검출되었다. 또한 Oh et al. (1989)은 충무 근해산 멸치에서 16종의 유리아미노산을 보고하였는데 그 총량은 345.89 mg으로서 본 연구에서의 $1,591 \pm 438\text{ mg}$ ($n=8$)에 대한 21.7% 수준에 불과하였다. Arakaki and Suyama (1966)는 12월 일본동경만산 생 멸치 (*E. japonicus*)에서 20종의 유리아미노산을 보고하였는데 그 총량은 751.7 mg으로서, 본 연구에서의 47.2% 수준이었으며, taurine, alanine, lysine 등이 많다고 하였고, taurine은 보통육보다 혈합육에 더욱 많아 엑스분 질소에 대해 약 14%를 차지한다고 하였다.

4. Oligopeptide류

생 멸치 엑스분에서 oligopeptide류를 분석한 결과는 Table 3의 괄호속에 나타내었다. 생 멸치에서 추출한 엑스분의 가수 분해물에서 15~20종의 아미노산이 증가되었으며, 그들의 총량은 $1,076 \pm 391\text{ mg}/100\text{ g}$ ($n=8$)으로서 유리아미노산 총량의 67.6%를 차지하였다. 함량 증가가 많은 아미노산으로서는 glutamic acid 184 ± 79 mg, glycine 125 ± 34 mg, aspartic acid 117 ± 44 mg, alanine 114 ± 32 mg, lysine 91 ± 27 mg의 순이었다.

남해산 멸치에서의 oligopeptide류 유래의 아미노산 총량은 $1,206 \pm 201\text{ mg}$ ($n=4$)로서 유리아미노산 총량의 74.2%였으며, 봄 멸치에서는 82.6%, 가을멸치에서는 94.7%로서 가을멸치에서 더 풍부하였다. 한편 여름 멸치에서는 62.8%로서 봄멸치나 가을멸치에서보다 낮았다. 기장산 멸치에서 oligopeptide류 유래의 아미노산 총량은 $946 \pm 522\text{ mg}$ ($n=4$)으로서 유리아미노산 총량의 60.7%를 차지하였다. 봄멸치에서는 79.9%, 그리고 가을멸치에서는 49.3%였다. 그리고 여름멸치는 51.9%로서 봄멸치와 가을멸치의 중간 수준이었다. 기장산 멸치의 oligopeptide류 함량은 전반적으로 남해산에 비해 낮은 편이었다. Park (1995)은 남해산 가을멸치의 oligopeptide류 함량 (1,164 mg)은 유리아미노산 총량의 101.6%로서, 함량이 많은 것은 glutamic acid, aspartic acid, alanine, lysine, glycine의 순으로 보고한 바 있다.

Table 3. Nitrogenous constituents in the extracts of raw anchovy (*Engraulis japonica*)^{*1} (mg/100 g)

Sampled area	Nam-hae				Ki-jang			
Sample ^{*2}	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
Extractive nitrogen	613	578	676	631	444	451	773	671
Free amino acids and oligopeptides								
Phosphoserine	5 (15)	4 (20)	8 (15)	5 (6)	4 (12)	2 (16)	7 (22)	6 (7)
Taurine	203	219	307	268	189	142	252	298
Aspartic acid	39 (83)	43 (150)	58 (151)	54 (123)	3 (61)	25 (67)	59 (183)	55 (114)
Hydroxyproline	—	15	29	—	—	—	—	—
Threonine	57 (54)	34 (52)	48 (79)	65 (55)	21 (28)	28 (23)	49 (102)	64 (59)
Serine	31 (42)	19 (58)	51 (66)	50 (44)	3 (33)	23 (28)	52 (79)	42 (49)
Glutamic acid	130 (287)	72 (162)	87 (227)	117 (194)	50 (91)	42 (66)	93 (275)	100 (173)
Glutamine	47	26	58	51	17	22	65	78
Sarcosine	3	3	—	7	—	—	19	27
α -Aminoadipic acid	—	1 (2)	2 (4)	1 (9)	3	—	4 (6)	6 (1)
Proline	—	2	2 (130)	2 (130)	30	—	46 (112)	49
Glycine	40 (135)	28 (123)	33 (143)	45 (147)	21 (92)	21 (57)	35 (162)	52 (139)
Alanine	149 (109)	176 (149)	118 (140)	169 (97)	78 (70)	115 (79)	124 (157)	170 (108)
Citrulline	9	—	1	1	—	—	2	54
α -Amino-n-butyric acid	2	— (3)	+	1	—	—	—	2
Valine	69 (40)	51 (56)	70 (92)	91 (66)	33 (29)	36 (32)	80 (107)	82 (70)
Cystine	14	7	7	15	8	7	7	11
Methionine	58	32	43	67	26	17	54	67
Cystathionine	1	—	5	7	1	—	10	10
Isoleucine	52 (30)	40 (41)	52 (55)	67 (36)	21 (18)	27 (15)	58 (64)	69 (33)
Leucine	121 (47)	95 (69)	110 (87)	150 (53)	51 (27)	58 (26)	133 (98)	150 (51)
Tyrosine	51	19	11 (25)	26 (8)	23	22	55	22 (8)
Phenylalanine	55 (30)	30 (40)	18 (51)	72 (6)	31 (20)	24 (20)	63 (29)	73 (4)
β -Alanine	1	6	1	1	—	—	1	1
β -Aminoisobutyric acid	15	8	15	14	8	—	22	20
γ -Amino-n-butyric acid	1	6 (4)	2 (1)	13 (1)	6 (2)	—	2 (1)	15 (1)
Ethanolamine	2 (4)	— (4)	2 (14)	2 (11)	1 (8)	1 (2)	1 (15)	2 (11)
Ornithine	24 (1)	1 (16)	8 (7)	29	5 (10)	19	10 (9)	29 (60)
Lysine	88 (87)	30 (124)	120 (115)	75 (85)	8 (56)	49 (56)	164 (123)	62 (81)
Histidine	310 (30)	186 (36)	275 (43)	149 (43)	290 (8)	286 (17)	274 (58)	180 (31)
τ -Methylhistidine	7	9	2	10	2	3	6	5
Anserine	9	13	75	38	39	26	94	147
Carnosine	87	12	94	132	32	24	135	122
Arginine	8 (23)	24 (38)	91 (45)	2 (56)	17 (21)	30 (13)	90 (48)	27 (32)
ATP and related compounds								
ATP	1	1	1	2	2	1	1	1
ADP	3	1	1	1	1	4	1	2
AMP	4	2	3	6	3	1	4	11
IMP	14	20	84	23	43	109	96	21
Inosine	83	40	16	20	59	17	21	23
Hypoxanthine	32	15	13	24	12	13	13	36
Others								
Glycinebetaine	23	9	9	32	—	15	23	19
β -Alaninebetaine	—	—	—	—	—	—	17	—
γ -Butyrobetanine	—	—	47	29	—	17	—	22
Homarine	4	1	2	4	2	1	4	12
Trimethylamine oxide	204	236	95	114	232	224	110	93
Trimethylamine	17	15	8	30	9	7	9	29
Creatine	158	355	262	210	135	262	233	215
Creatinine	7	6	6	5	11	6	4	9
Ammonia	49	28	40	60	34	28	34	58

*1The amounts of oligopeptides are given in parentheses. Marks used: +, trace; —, not detected.

*2Refer to Table 1.

5. ATP관련 화합물

생 멸치 엑스분의 ATP관련 화합물 분석 결과는 Table 3과 같다. 모든 시료에서 ATP, ADP, AMP, IMP, inosine 및 hypoxanthine이 검출되었다. 단위는 편의상 시료 1g중의 μmol 로 표시하였으며, 생 멸치에서 ATP 관련 화합물의 총량은 $5.02 \pm 1.00 \mu\text{mol}$ ($n=8$)이었다. 그리고 대부분의 시료에서 IMP함량이 가장 많아 $1.91 \pm 1.45 \mu\text{mol}$ ($n=8$)로서 ATP 관련 화합물 전체의 38.1%를 차지하였다. 남해산 멸치의 ATP 관련 화합물 함량은 $4.63 \mu\text{mol}$ ($n=4$)로서 기장산에서의 $5.41 \mu\text{mol}$ ($n=4$)보다는 다소 낮게 나타나고 있어 지역에 따라 상이하였다. 남해산 봄멸치의 ATP 관련 화합물 총량은 $4.86 \mu\text{mol}$ 로서 가을멸치에서의 $3.56 \mu\text{mol}$ 보다 높았으나, 여름멸치의 $5.05 \mu\text{mol}$ 보다는 약간 낮은 편이었다. 기장산 봄멸치와 가을멸치에서는 각각 $5.54 \mu\text{mol}$ 과 $5.85 \mu\text{mol}$ 로서 비슷한 수준이었으며, 여름멸치 $5.14 \mu\text{mol}$ 과도 큰 차이가 없었다. Park (1995)은 남해산 가을멸치의 ATP 관련 화합물 총량을 $3.88 \mu\text{mol}$ 로 보고한 바 있다.

6. Betaine류

생 멸치에서 betaine류를 분석한 결과는 Table 3과 같다. Betaine류로서는 일부 시료에서 glycinebetaine $19 \pm 8 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ($n=7$), β -alaninebetaine 17 mg , γ -butyrobetaine $29 \pm 13 \text{ mg}$ ($n=4$), homarine $4 \pm 4 \text{ mg}$ ($n=8$)검출되었다. 남해산과 기장산 멸치의 betaine류 함량은 미량이었으므로 지역차나 계절변동에 대한 고찰이 어려웠다. Park (1995)은 남해산 가을멸치에서 glycinebetaine 15 mg 과 γ -butyrobetaine 17 mg 을 보고한 바 있다. 그리고 멸치 이외의 어종에 있어서는 Park et al. (1996)이 한국산 연어의 일부 시료에서 glycinebetaine $28 \pm 9 \text{ mg}$ ($n=5$), β -alaninebetaine $5 \pm 4 \text{ mg}$ ($n=2$), homarine 1 mg 을 검출하였고, Park et al (1998)은 넙치의 일부 시료에서도 glycinebetaine $1 \sim 2 \text{ mg}$, β -alaninebetaine $40 \pm 11 \text{ mg}$ ($n=3$), homarine $21 \pm 15 \text{ mg}$ ($n=3$)을 확인한 바 있다.

7. TMAO와 TMA

생 멸치의 TMAO와 TMA함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. TMAO는 $164 \pm 66 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ($n=8$), 그리고 TMA는 $16 \pm 9 \text{ mg}$ ($n=8$)검출되었다. 남해산 생 멸치에서는 TMAO $162 \pm 68 \text{ mg}$ ($n=4$), 그리고 기장산에서는 $165 \pm 73 \text{ mg}$ ($n=4$)로서 지역에 따른 차이가 미약하였다. 남해산 봄멸치에서는 95 mg 이었으나, 가을멸치는 236 mg 으로서 가을멸치에서 많았으며, 여름멸치는 159 mg 으로서 중간 수준이었다. 한편 기장산 봄멸치는 110 mg , 가을멸치는 224 mg 으로서 가을에 높고, 여름멸치는 163 mg 으로서 그 중간 수준이었다. 생 멸치의 TMAO함량은 남해산과 기장산 모두 봄보다 가을 멸치에서 그 함량이 많았다. Park (1995)은 남해산 가을멸치에서 TMAO와 TMA함량을 각각 222 mg 과 29 mg 으로 보고하였고, Oh et al. (1989)은 충무 근해산 봄멸치에서 TMAO와 TMA 25.46 과 3.32 mg 으로 보고하여 본 연구에서 보다 낮은 수준이었다.

8. Creatine 및 creatinine

생 멸치의 creatine과 creatinine 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 멸치의 creatine과 creatinine 함량은 각각 229 ± 68

mg ($n=8$)과 $7 \pm 2 \text{ mg}$ ($n=8$)이었다. 남해산 멸치의 creatine함량은 $246 \pm 84 \text{ mg}$ ($n=4$)로서 기장산 $211 \pm 54 \text{ mg}$ ($n=4$)보다 다소 높았다. 남해산 봄멸치의 creatine함량은 262 mg 으로서 가을산 355 mg 보다 낮았고, 기장산 봄멸치와 가을멸치에서도 각각 233 mg 과 262 mg 으로서 가을멸치에서 높게 나타났다. 남해산과 기장산 여름멸치의 creatine함량은 각각 184 mg 과 175 mg 으로서 봄과 가을멸치에서보다 낮았다. Park (1995)은 남해산 가을멸치의 creatine과 creatinine함량을 각각 355 mg 과 6 mg 으로 보고한 바 있다.

9. 엑스분중의 질소 분포

앞에서 분석한 각 시료의 엑스 성분을 시료 100 g 중의 mg 질소로 환산하여 각 성분군별로 Table 4에 나타내었다. 생 멸치의 각 성분들에 대한 질소분포의 조성은 지역이나 계절에 관계없이 거의 유사한 경향으로 나타났다. 생 멸치에서 가장 많은 비중을 차지하는 함질소 엑스 성분으로는 유리아미노산 질소로서 $45.2 \pm 5.6\%$ ($n=8$)를 차지하였으며, 그 다음으로는 oligopeptide류 질소가 $24.6 \pm 4.6\%$ ($n=8$)로서 이 두 성분군을 합하면 전체 질소분포의 $69.8 \pm 7.0\%$ ($n=8$)를 차지하고 있어 가장 중요한 질소성분이었다. 다음은 creatine과 creatinine 질소로서 $12.9 \pm 4.3\%$ ($n=8$), TMAO와 TMA질소 $6.1 \pm 3.0\%$, ATP관련 화합물 $4.3 \pm 1.3\%$, betaine류 $0.6 \pm 0.3\%$ 의 순이었다. 생 멸치 엑스분의 질소 회수율은 $93.7 \pm 2.6\%$ ($n=8$)로서 함질소 엑스분조성을 거의 분석된 것으로 생각된다.

Table 4. Distribution of various nitrogen-compounds in the extracts of raw anchovy (*Engraulis japonica*) (%)

Sampled area	Nam-hae				Ki-jang			
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
Free amino acids	48.8	33.5	43.9	46.9	44.5	43.9	47.0	52.8
Oligopeptides	21.7	26.6	28.5	24.2	20.8	18.0	32.5	24.7
ATP and its related compounds	5.6	3.2	3.4	3.1	5.7	6.1	3.4	3.8
Betaines	0.5	0.2	0.9	1.1	0.1	0.8	0.6	0.8
TMAO and TMA	6.8	8.2	29	4.5	10.2	9.6	2.9	3.6
Creatine and creatinine	8.7	20.1	12.8	11.0	10.7	19.1	9.9	10.8
Unknown	7.9	8.2	7.6	9.2	8.0	2.5	3.7	3.5
Recovery of extractive nitrogen	92.1	91.8	92.4	90.8	92.0	97.5	96.3	96.5

*¹Refer to Table 1.

Table 5. Comparison of major extractive nitrogenous constituents by seasonally and regionally harvested raw anchovy (*Engraulis japonica*)* (mg/100 g)

Region	Season			
	Nam-hae	Ki-jang	Spring	Autumn
Extractive nitrogen	625	585	725	515
Free amino acids	1,625	1,558	1,935	1,130
Oligopeptides	1,206	946	1,570	832
ATP and its related compounds	101	123	127	112
Betaines	40	33	51	21
TMAO	162	165	103	230
Creatine	246	211	248	309

*¹Average value of 2~4 specimens.

10. 생 멸치의 지역별 및 계절별 함질소 엑스성분 비교

Table 5는 앞에서 분석한 함질소 엑스성분을 지역별 및 계절별로 비교하기 위하여 평균치로 나타내었다. 남해산 멸치와 기장산 멸치의 함질소 엑스성분에 대한 지역차를 보면, 남해산은 기장산 보다 엑스분 질소, 유리아미노산, oligopeptide류, betaine류 및 creatine 함량이 다소 높은 편이나, ATP 관련화합물과 TMAO는 오히려 약간 낮은 편이었다. 우리 나라에서 멸치의 생산시기는 주년 계속되나 주로 봄멸치와 가을멸치의 생산량이 많으므로 이때에 어획되는 원료에서의 함질소 엑스성분을 비교하여 보면 봄멸치는 가을멸치보다 엑스분 질소, 유리아미노산, oligopeptide류, ATP 관련화합물 및 betaine류가 약간 높은 편이었으며, TMAO와 creatine 함량은 약간 낮았다.

요 약

우리 나라 남해안에서 어획되고 있는 생 멸치의 함질소 엑스성분 조성을 밝히기 위하여 1991년 6월부터 1992년 6월까지 경남 남해군 이동면 근해와 양산군 기장면 대변리 근해어장에서 어획된 생 멸치를 계절별로 각각 4회 수집하여 맛과 밀접한 관계가 있는 함질소 엑스성분 조성을 분석하여 비교하였다. 생 멸치의 엑스분 질소 함량 범위는 444~773 mg/100 g으로서 높은 때는 낮은 때의 1.7배 이상의 차이가 있었다. 유리아미노산 총량은 1,049~2,079 mg/100 g이었고, 함량에 있어서 histidine, taurine, alanine, leucine, glutamic acid가 많았다. Oligopeptide류 유래의 아미노산은 517~1,650 mg/100 g에 달하였고, 유리아미노산 총량의 평균 67.6%를 차지하였다. ATP 관련화합물 총량은 평균 5.02 μ mol/g이었으며, 그 중 IMP가 대부분을 차지하였다. Betaine류는 glycinebetaine, β -alaninebetaine, γ -butyrobetaine, 및 homarine 이 검출되었으나, 미량에 불과하였다. TMAO와 TMA는 평균 164 mg과 16 mg/100 g 검출되었고, creatine과 creatinine은 평균 229 mg과 7 mg/100 g 검출되었다. 엑스분 중의 질소분포는 지역이나 계절별로 유사한 조성을 나타내었으며, 질소의 회수율은 평균 93.7%이었다. 멸치의 함질소 엑스성분에 대한 지역차를 보면 남해산은 기장산 보다 엑스분 질소, 유리아미노산, oligopeptide류, betaine류 및 creatine 함량이 높았으나, ATP 관련화합물과 TMAO는 낮았다. 봄멸치는 가을멸치보다 엑스분 질소, 유리아미노산, oligopeptide류, ATP 관련화합물 및 betaine류가 높았으며, TMAO와 creatinine 함량은 낮았다.

참 고 문 헌

- Arakaki, J. and M. Suyama. 1966. Free and conjugated amino acids in the extractives of anchovy. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish. 32 (1), 74~79.
- Bullard, F.A. and J. Collins. 1980. An improved method to analyze trimethylamine in fish and the interference of ammonia and dimethylamine. Fish Bull., 78, 465~473.
- Bystedt, J., L. Swenne and H.W. Aas. 1959. Determination of trimethylamine oxide in fish muscle. J. Sci. Food Agric., 10,

- 301~304.
- Cha, Y.J., H.S. Park, S.Y. Cho and E.H. Lee. 1983. Studies on the processing of low salt fermented anchovy. Bull. Korean Fish. Soc. 16 (4), 363~367 (in Korean).
- Ha, B.S. 1970. Enzyme activity and acidity in venegar pickling of anchovy. Bull. Korean Fish. Soc. 3 (4), 207~212 (in Korean).
- Hanes, C.S. 1929. An application of the method of Hagedon Jensen to the determination of large quantities of reducing sugars. Biochem. J., 23, 99~106.
- Heo, H.T., J.M. Kim, J.S. Hong, Y.J. Kang, C.H. Son and J.K. Lee. 1986. In Marine biology. Ministry of Education. p.225 (in Korean).
- Hitachi Ltd. 1987. In *Operating manual for the Hitachi model 835 high-speed amino acid analyzer*. Tokyo, 155pp (in Japanese).
- Hujita, M. 1988. Nitrogenous Compounds of vertebrates. In *Extractive Components of Fish and Shellfish*. M. Sakaguchi ed. The Japanese Society of Fisheries Science. Tokyo. pp.25~43 (in Japanese).
- Japanese Society of Food Science and Technology. 1984. In *Analyzing methods of food*. Korinzensho. Tokyo. 929pp. (in Japanese).
- Kim, J.Y. 1991. The Anchovy, in ecology and resources. J. Saeemin. No.281, 108~109p (in Korean).
- Kitada, Y., M. Sasaki, K. Tanigawa, Y. Naoi, T. Fukuda, Y. Katoh and I. Okamoto. 1983. Analysis of ATP-related compounds in fish by reversed-phase liquid chromatography and investigation of freshness of commercial fish. J. Food Hyg. Soc. Jpn., 24, 225~229 (in Japanese).
- Lee, E.H., H.U. Chang and K.U. Chin. 1965. On the effect of boiled-dried anchovy treated with BHA from deterioration due to the oxidation of oil. J. Korean Agric. Chem. Soc. 6, 25~28 (in Korean).
- Lee, E.H., S.K. Kim, J.K. Jeon, S.H. Kim and J.G. Kim. 1982. The taste compounds of fermented anchovy. Bull. Nat. Fish. Busan. 22 (1), 13~18 (in Korean).
- Lee, E.H., J.S. Kim, C.B. Ahn, D.S. Joo, S.W. Lee, C.W. Lim and H.Y. Park. 1989a. Comparisons in food quality of anchovy snacks and its changes during storage. Bull. Korean Fish. Soc. 22 (2), 49~58 (in Korean).
- Lee, E.H., J.S. Kim, C.B. Ahn, K.H. Lee, M.C. Kim, B.K. Chung and H.Y. Park. 1989b. The processing conditions of extracts from rapid fermented anchovy sauce. J. Korean Soc. Food Nutr. 18 (2), 167~174 (in Korean).
- Lee, S.M. 1971. In *The Eomin and Kisul*, No. 1. p.80~83 (in Korean).
- Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries. 1992. In *Statistical Yearbook of Agriculture Forestry and fisheries*. Republic of Korea. 428pp (in Korean).
- Ministry of Marine Affairs and Fisheries. 1998. In *Statistical Year Book of Marine Affairs and fisheries*. Republic of Korea. 1132pp (in Korean).
- Myong J.G. 1988. The Anchovy, In *The Saeemin* (in Korean).
- Nakajima, N., K. Ichikawa, M. Kamada and E. Fujita. 1961. Food chemical studies on 5'-ribonucleotides. Part II. On the 5'-ribonucleotides in foods. (2) 5'-ribonucleotides in fishes, shellfishes and meats. Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 35, 803~808 (in Japanese).
- National Fisheries Research and Development Agency. 1972. In *Processing of Alaska pollack and Anchovy*. p.31~59 (in Korean).

- National Fisheries Research and Development Agency. 1995. In *Supplemented Chemical Composition of Marine Products in Korea*. p.36 (in Korean).
- Niiyama, Y. 1961. Studies on the method of creatine determination and its practice. J. Osaka City Med. C., 10, 565~573 (in Japanese).
- Oh, K.S., R.H. Ro, E.H. Lee and H.Y. Park. 1989. Processing of the intermediate product (frozen seasoned anchovy meat) derived from anchovy. Korean J. Food Sci. Technol. 21 (4), 498~504 (in Korean).
- Park, C.K., T. Matsui, K. Watanabe, K. Yamaguchi and S. Konosu. 1990. Seasonal variation of extractive nitrogenous constituents in ascidian *Halocynthia roretzi* tissues. Nippon Suisan Gakkaishi, 56, 1319~1330.
- Park, C.K. 1995. Extractive nitrogenous constituents of anchovy sauce and their quality standardization. Korean J. Food Sci. Technol. 27 (4), 471~477 (in Korean).
- Park, C.K., S.B. Souh and E.H. Lee. 1995. Studies on the extractive nitrogenous constituents of chum salmon, *Oncorhynchus keta* in Korea. J. Korean Fish. Soc. 29 (1), 51~63 (in Korean).
- Park, C.K., S. Rho, S.U. Shin, J.N. Park, Y.D. Lee, P.Y. Kim and W. P. Kim. 1998. Extractives nitrogenous constituents of olive flounder *Paralichthys olivaceus* cultured by recombinant bovine somatotropin. Fisheries Science. 64 (6), 952~958.
- Simidu, W. 1961. Nonprotein nitrogenous compounds. In *Fish as Food*. Vol. I. Academic Press. p.353~384.
- Stein, W.H. and S. Moore. 1954. The free amino acids of human blood plasma. J. Biol. Chem., 211, 915~926.
- Song, Y.O., D.S. Byeun and J.H. Byeun. 1982. Lipid oxidation and proteolysis of anchovy pickle during ripening. Korean J. Nutrition and Food. 11 (1), 1~11 (in Korean).
- Yatzidis, H. 1974. New method for direct determination of "true" creatinine. Clin. Chem., 20, 1131~1134 (in Japanese).

1999년 7월 24일 접수

1999년 12월 17일 수리