

감태 효소 가수분해물을 이용한 고품질 간고등어의 개발 및 특성

윤민석, 김형준, 박권현, 신준호, 이정석¹, 전유진¹, 손희진², 허민수³, 김진수*
경상대학교 해양식품생명공학과/해양산업연구소, ¹아쿠아그린텍, ²설인수산,
³경상대학교 식품영양학과/해양산업연구소

Development and Characterization of High Quality Salted Mackerel Using Enzyme Hydrolysates of *Ecklonia cava*

Min Seok Yoon, Hyung Jun Kim, Kwon Hyun Park,
Joon Ho Shin, Jeong-Suk Lee¹, You-Jin Jeon¹, Hee Jin Son²,
Min Soo Heu³ and Jin-Soo Kim*

Dept. of Seafood Science and Technology/Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea
¹Aqua Green Technology Co., Jeju 690-150, Korea
²Seolinsusan Co., Jeju 690-012, Korea

³Dept. of Food Science and Nutrition/Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

This study was conducted to develop and characterize of a high quality salted mackerel using enzymatic extracts of *Ecklonia cava* (EEC). In this study, potential antioxidative properties of EEC were evaluated by DPPH free radical scavenging activity, hydrogen peroxide scavenging activity, peroxide value, and fatty acid composition, and the antimicrobial properties were also measured by analysis for volatile basic nitrogen, pH, viable cells, *Escherichia coli* and biogenic amine. Compared to EEC-untreated salted mackerel, the salted mackerel with EEC was superior in antioxidative properties, while was negligible in the difference of antimicrobial properties. These results suggested that the high quality salted mackerel with antioxidative activity could be developed by treatment of EEC.

Key words: *Ecklonia cava*, Enzyme hydrolysate, Mackerel, Salted mackerel

서 론

제주특별자치도는 청정해역을 가지고 있어 연근해 어업 및 양식 등과 같은 1차 수산업이 발달되어 있고, 이로 인하여 연간 수산물 생산량은 약 12,000 MT에 달하고 있으며, 이들의 주요 어획물은 갈치 및 고등어이다 (<http://www.greensea.go.kr/index.html>). 그러나, 제주특별자치도의 수산산업은 이들 어획물을 가공할 수 있는 2차 산업이 발달되어 있지 않아 아무런 전처리를 하지 않거나 단순히 냉동하는 정도에 그쳐 2차 산업으로의 전환이 절실한 실정이다. 한편, 제주특별자치도 연안의 주요 어획물 중 하나인 고등어는 축육과 같은 광우병, 돼지 콜레라 및 조류 독감 등과 같은 여러 가지 질병의 위험이 없으면서 동맥경화, 뇌혈전 및 심근경색 등과 같은 성인병 예방 효과가 있는 EPA 및 DHA, 곡류 제한아미노산인 lysine과 threonine, 혈압강하, 정신의 안정화 및 뇌졸중의 예방 효과가 있는 taurine, 인체세포의 활성화에 필수 무기질인 셀레늄, 세포 분열 및 복제에 관여하는 핵산 등이 다량 함유되어 있어 건강 기능성이 아주 우수한 수산자원 중의 하나이다 (Kim

et al., 2002). 이와 같은 식품성분 특성을 가지고 있는 고등어는 통조림과 간고등어의 제조를 위한 원료로 대부분 이용되고 있으나, 이들 원료의 일부는 중국 등에서 수입한 선도가 낮은 것을 이용하여 수입산에 대한 불안감 이외에 histamine을 비롯한 biogenic amine이 다량 생성되어 allergy를 야기시키기도 하여 저급 제품의 원인이 되기도 한다 (Tsai et al., 2005). 또한, 고등어 지질을 구성하고 있는 건강기능성을 가진 고도불포화 지방산 (EPA 및 DHA)이 선도저하 등으로 인하여 이를 구성하고 있는 지질이 산패되어 비린내를 야기하는 등 몇 가지 문제점을 가지고 있어 (Yoon, 2009) 근년 신세대를 위시한 일부 소비자들의 경우 이들 고등어 가공품을 외면하고 있다. 따라서 간고등어의 소비 활성화를 위하여는 필히 신선한 원료와 천연 항산화 물질을 사용하여 최종 제품의 allergy 및 지질산화에 의하여 발생할 수 있는 비린내에 대한 개선 대책이 절실히 요구되고 있다. 한편, 청정 해역인 제주특별자치도에는 우뚝가사리, 툯, 감태, 갈래곰보, 미역, 참도박, 구멍갈파래, 모자반 등과 같이 해조류가 아주 다양하게 분포되어 있고, 그 생산량은 약 3,000 M/T에 이르고 있어 해조류의 유효이용에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다 (<http://fs.fips.go.kr>). 이 중

*Corresponding author: jinsukim@gnu.ac.kr

Athukorala et al. (2006)은 제주산 감태를 활용하여 식품효소로 세포벽을 파괴시키면서 수율이 40-50%로 비교적 높고, 유기용매를 전혀 사용하지 않아 안전하며, 수용성으로 관련 산업에 활용도가 높은 효소분해공법으로 건강 기능성 가수분해물을 제조하고, 이의 특성을 살펴본 바 있다. 이러한 일면에서 제주특별자치도가 주체가 되어 연안에서 어획되어 고선도·청정 이미지를 가진 고등어를 원료로 하고, 감태 효소 추출물을 이용하여 지질산화를 억제하면서, 각종 기능성이 부여된 간고등어를 개발하고 유통한다면 제주특별자치도의 향토산업 브랜드 상품이 될 것으로 기대된다.

한편, 고등어를 이용한 염장품의 개발에 관한 연구로는 잔가시와 어취로 인하여 섭취하지 않고 있는 미국과 유럽 등에서는 Goulas and Kontominas (2005)의 고등어 품질 유지를 위한 염장 및 훈연 방법에 대한 연구와 고등어의 염장 중 histamine 형성에 대한 한정적인 연구가 있을 뿐이고, 우리나라를 제외한 동양권에서도 Tsai et al. (2005)의 염장 고등어에서 histamine 생성 미생물에 대한 연구와 같이 한정되어 있는 정도이다. 그러나, 고등어를 간고등어와 같이 즐겨 식용하고 있는 국내에서는 Youn et al. (2007), Shin et al. (2006) 및 Hong et al. (2005) 등의 감잎, 곱향 및 초피 등과 같은 한방재료 추출물 처리와 저장방법에 따른 간고등어의 물성 및 기타 식품품질 변화에 대한 연구, Kim et al. (2008)의 해양심층수를 이용한 간고등어의 제조 및 품질 특성 변화에 대한 연구, Hwang and Kim (2005)의 염장 고등어에서 histamine 분해능을 가진 세균의 분리 및 동정에 대한 연구, Kim et al. (1997)의 고등어 염장 중 콜레스테롤 산화물의 생성에 대한 아스코르빈산 및 BHA의 영향에 대한 연구, Ahn et al. (1991)의 셀로판 필름 포장에 반염건 고등어의 가공 및 저장 중의 품질에 미치는 효과에 대한 연구 등과 같이 다양하게 진행된 바 있으나, 이 모두 염장 고등어의 위생적 연구이거나 한방 소재 등으로부터 단순히 열수추출하여 기능성을 개선한 정도에 그치고 있어, 감태 및 손바닥 선인장과 같은 소재로부터 효소를 이용하여 가수분해물을 제조한 다음 위생성을 가지면서 건강 기능성을 부여한 간고등어의 제조를 시도한 연구는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 제주특별자치도의 청정해역에서 어획된 고등어를 원료로 하고, 건강 기능성 소재인 감태 효소 추출물을 이용하여 고품질 간고등어를 제조한 다음 이의 성분 특성을 시판 고등어와 비교 검토하고자 한다.

재료 및 방법

재료

고등어는 제주 연근해에서 2008년 12월에 어획된 것을 제주특별자치도 제주시 소재 제주시협 공판장에서 구입한 다음 빙장하여 30분 이내에 제주특별자치도 제주시 소재 설인수산으로 운반하여 기능성 간고등어의 생산을 위한 시료로 사용하였다.

감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 추출물은 Athukorala et al. (2006)가 언급한 방법에 따라 제주특별자치도 제주시 소재 아쿠아 그린텍 주에서 제조한 것을 2008년 11월에 구입하여

사용하였고, 제조방법은 다음과 같다. 즉, 감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 추출물의 제조를 위하여 감태 및 손바닥 선인장과 같은 두 원료를 제주특별자치도 연안 또는 내륙에서 구입한 다음 수세 및 동결건조하고 이를 마쇄기 (MFC SI mill, Janke and Kunkel Ika-Wreck, Staufen, Germany)로 마쇄한 다음 체거름 (50-mesh)한다. 이어서 마쇄 시료 100g에 물 2 L를 첨가 및 마쇄한 다음 여기에 AMG 300L의 1 mL를 다시 첨가하고 적정조건 (pH 4.5 및 60°C)에서 12시간 동안 반응시킨 후 효소의 불활성화를 위하여 100°C에서 10분 동안 자숙한다. 그리고, 시료는 잔사의 제거에 의한 투명화를 위하여 원심분리 (3,000 rpm, 20분, 4°C)하고, 이의 상층액을 pH 7.0으로 조정하여 추출물을 제조하며, 이 추출물의 240 mL에 99.5% 에탄올 480 mL를 혼합 및 실온에서 30분 동안 방치한 다음 원심분리 (10,000 g, 20분, 4°C)에 의하여 polysaccharide를 제거한다. 이후 상층액은 에탄올의 제거를 위하여 감압농축 (40°C)한 다음 물에 다시 가용화시켜 감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 추출물을 각각 제조한다.

Biogenic amine의 분석을 위하여 표준품으로 사용한 agmatine (AGM) sulfate (97%), putrescine (PUT) dihydrochloride (98%), cadaverine (CAD) (95%), spermidine (SPD), spermine (SPM), tryptamine (TRY), tyramine (TYR) hydrochloride (99%), histamine (HIS) dihydrochloride (99%), β -phenylethylamine (PHE) hydrochloride, dopamine (DOP) hydrochloride와 내부표준물질로서 사용되는 1,7-diaminoheptane (I.S.) 및 유도체 시약인 dansyl chloride는 모두 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. 그리고, 이동상인 acetonitrile과 ether도 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA)에서 HPLC 급과 특급으로 각각 구입하여 사용하였고, 기타 시약은 분석급으로 사용하였다.

간고등어의 제조

간고등어의 제조는 다음과 같은 공정으로 제조하였다. 제주 연안에서 어획된 고등어를 시료로 하여 내장을 제거하고, 두부를 절단한 다음 지느러미 및 중골을 제거하여 두 편의 육편을 취하였다. 이어서 고등어 fillet에 묻어 있는 혈액과 이물질의 제거를 위하여 가볍게 수세 및 탈수를 한 다음 대조구의 경우 단지 6% 식염수에, 감태 효소 가수분해물 및 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 제품의 경우 대조구에 감태 효소 가수분해물 및 손바닥 선인장 효소 가수분해물이 각각 1.5%가 되도록 첨가한 식염수 용액에 4시간동안 침지하고 탈수하여 제조하였다. 이어서 저장 안정성을 살펴보기 위한 간고등어는 진공포장한 다음 5°C에 저장하여 두고 시료로 사용하였다.

일반성분, 휘발성염기질소, pH 및 염도

일반성분은 AOAC법 (1995)에 따라 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법, 조지방은 건식회화법 및 조지방은 Soxhlet법으로 각각 측정하였다.

pH는 분쇄 간고등어의 일정량을 취한 다음 여기에 10배에 해당하는 순수를 가하고 마쇄하여 pH meter (Model P25, Istek

Co., Korea)로 측정하였고, 휘발성염기질소는 Conway unit를 사용하는 미량확산법 (Ministry of Social welfare of Japan, 1960)으로 측정하였다.

염도는 일정량의 시료를 취한 다음 10배량의 탈이온수를 가하고 균질화한 다음 염도계 (Model 460CP, Istek Co., Korea)로 측정하였다.

생균수 및 대장균

생균수는 APHA법 (1970)에 따라 표준한천평판배지를 사용하여 배양 (35±1℃, 48시간)한 후, 집락수를 계측하여 나타내었다. 그리고, 대장균은 APHA법 (1970)에 따라 5개 시험관법으로 실시하였으며, 추정시험의 경우 lauryl tryptose broth를, 확정시험의 경우 brilliant green lactose bile (2%) broth를 사용하여 배양 (35±1℃, 24~48시간)한 후, 최확수 (most probable number, MPN)/100 g으로 나타내었다.

항산화 활성

항산화 활성을 평가하기 위한 시료는 동결건조 시킨 염장 고등어 분말 8 g에 증류수 100 mL를 첨가한 다음 상온에서 24시간 동안 교반한 다음 원심분리 (3,000 rpm, 20분) 및 여과한 후 그 여액을 농축하여 사용하였다.

감태 효소 가수분해물 및 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 간고등어의 DPPH free radical 소거 활성은 Nanjo et al. (1996)의 방법에 따라 eppendorf tube (1.7 mL)에 시료 용액 30 µL와 메탄올에 용해한 60 µM DPPH 용액 30 µL를 각각 가하고, 상온에서 2.5분 동안 반응시켜 capillary tube에 옮긴 다음 electron spin resonance (ESR) spectrometer (JES-PX 2300, JEOL, Japan)로 측정하였다. 이 때 ESR spectrophotometer의 측정조건은 magnetic field의 경우 336.5±5 mT, power의 경우 5 mW, modulation frequency의 경우 9.41 GHz, modulation amplitude의 경우 1 x 1000, sweep time의 경우 30초이었고, 항산화 시료에 대한 DPPH free radical 소거 활성 (%)은 (ESR signal intensity for medium containing the additives of concern/ESR signal intensity for the control medium) x 100으로 계산하였다.

감태 효소 가수분해물 및 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 간고등어의 hydrogen peroxide 소거 활성은 Muller et al. (1995)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, hydrogen peroxide 소거 활성을 측정하기 위하여 96-microwell plate에 시료 용액 80µL, 10 mM hydrogen peroxide 20µL 및 0.1 M phosphate buffer (pH 5.0) 100µL를 각각 넣고 혼합한 다음 37℃로 조정된 water bath에서 5분 동안 반응시켰다. 이어서 반응물에 신선하게 제조된 1.25 mM ABTS 30µL와 peroxidase (1 U/mL) 30µL를 각각 가한 후 37℃로 조정된 water bath에서 10분간 반응시켜 ELISA reader를 사용하여 405 nm에서 측정된 흡광도를 간고등어의 hydrogen peroxide 소거 활성으로 하였다.

과산화물값 및 지방산 조성

과산화물값 및 지방산 조성의 분석에 사용하기 위한 지질 추출은 Bligh and Dyer법 (1959)으로 실시하였다.

과산화물값은 추출한 일정량의 지질을 시료로 하여 포화 KI 용액을 사용하는 AOCS법 (1990)에 따라 측정하였다.

지방산 조성은 추출한 일정량의 지질을 시료로 하여 AOCS법 (1990)으로 methyl ester화 한 후에 이를 capillary column (i.d., 0.32 mm x 30 m, Omegawax 320 fused silica capillary column, Supelco Park, Bellefonte, PA, USA)이 장착된 gas chromatography (Shimadzu GC 14A, Shimadzu Seisakusho, Co. Ltd., Kyoto, Japan)를 이용하여 분석하였다. 지방산의 분석을 위한 GC의 operation condition은 injector 및 detector (FID) 온도를 각각 230℃까지 승온시키고, 15분간 유지한 다음 실시하였다. 그리고, carrier gas는 He (1.0 kg/cm²)을 사용하였으며, split ratio는 1:50으로 하였다.

Biogenic amine 함량

Biogenic amine의 분석은 일본위생시험법 (The Pharmaceutical Society of Japan, 2005)의 불휘발성부패아민 분석법을 약간 수정하여 사용하였다. 즉, 일정량의 시료 (약 2~5 g)에 산성용액 (0.1 N 염산 또는 0.4 M 인산 또는 5% trichloroacetic acid) 20 mL를 가하고, 균질화 및 원심분리(8,832 x g, 4℃, 20 min)한 후 상층액을 취하고 잔사에 다시 산성용액 20 mL를 가하여 위의 조작을 반복한 다음 얻은 상층액을 합쳐 산성용액 50 mL로 한 것을 추출용액으로 하였다. Dansyl chloride를 이용한 유도체화는 혼합 표준용액 및 추출용액 각각 1 mL를 마개 달린 시험관에 취한 다음 내부 표준용액 (100 mg/L) 100µL를 가한 후 포화 탄산나트륨 용액 0.5 mL와 1% dansyl chloride 아세톤 용액 1 mL를 가하여 혼합한 후 마개를 하여 45℃에서 1시간동안 유도체화 하였다. 유도체화 후 10% proline 용액 0.5 mL를 가하여 과잉의 dansyl chloride를 제거하였다. 이어서, 시험관에 에테르 5 mL를 가하여 3분간 진탕하고 상층액을 취하여 질소농축한 후 acetonitrile 1 mL를 가하여 0.45 µm로 여과한 것을 시험용액으로 하였다.

Biogenic amine의 분석은 5C₁₈-AR column (i.d., 4.6 x 250 mm, 5 µm, Waters Co., Massachusetts, USA)이 장착된 HPLC (L-2000 serise system, Hitachi Co., Tokyo, Japan)를 사용하였고, dansyl chloride 유도체의 이동상 조건은 55% acetonitrile을 최초 10분간 유지 후 15분까지 65%, 20분까지 80%로 상승시킨 다음 여기서 5분간 유지 후, 30분까지 90%로 상승시키고, 다시 5분간 유지시켰다. 이 때, 유속은 1 mL/min로 하였고, UV detector (L-2400, Hitachi Co., Tokyo, Japan)의 파장은 254 nm로 하였다.

통계처리

각 실험에서 얻은 데이터는 SPSS 12.0을 사용하여 통계처리 하였으며, 각각의 시료에 대하여 평균 ± 표준편차로 나타내었다. 각 시료군에 대한 유의차 검정은 ANOVA test를 이용하여 분산 분석한 후 P<0.05 수준에서 Duncan의 다중위검정으로 실시하였다.

결과 및 고찰

일반성분, 염도 및 대장균

Table 1. Proximate composition, salinity, volatile basic nitrogen (VBN), viable cells and *Escherichia coli* of salted mackerels treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* and cactus

| | Salted mackerels in this experiment ¹⁾ | | | Commercial products ²⁾ |
|---------------------------|---|---------------------|---------------------|--|
| | Control | Cav | Cac | |
| Moisture | 60.5±0.8 | 59.0±0.7 | 60.0±0.8 | 62.7-69.5 (66.1) ⁴⁾ |
| Crude protein | 19.3±0.4 | 19.9±0.3 | 19.5±0.5 | 18.3-20.0(19.1) |
| Crude lipid | 17.4±0.3 | 18.1±0.3 | 17.7±0.4 | 6.9-12.7(10.4) |
| Ash | 2.2±0.3 | 2.1±0.2 | 2.5±0.2 | 2.3-4.6(3.3) |
| Salinity (g/100g) | 2.4±0.2 | 2.2±0.3 | 2.0±0.3 | 2.1-4.7(3.3) |
| VBN (mg/100g) | 6.1±0.5 | 6.9±0.8 | 6.1±0.8 | 15.6-29.7(22.9) |
| Viable cells (CFU/g) | 2.6×10 ³ | 1.8×10 ³ | 2.5×10 ³ | 1.6×10 ⁵ -7.9×10 ⁵ (4.6×10 ⁵) |
| <i>E. coli</i> (MPN/100g) | NE ³⁾ | NE | NE | NE-1.3 ×10 ³ (2.5×10 ³) |

¹⁾Control: salted mackerel untreated enzymatic hydrolysates, Cav: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava*, Cac: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from cactus, Commercial : commercial salted mackerel.

²⁾The data was quoted by Yoon et al. (2009).

³⁾NE: negative.

⁴⁾The values in parentheses indicate mean.

감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물을 처리하거나 무처리한 간고등어의 일반성분, 염도, 휘발성염기질소, 생균수 및 대장균을 이들의 시판 간고등어와 비교하여 나타낸 결과는 Table 1과 같다. 무처리구 및 처리구에 관계없이 모든 간고등어의 일반성분은 수분의 경우 59.0-60.5% 범위, 조단백질의 경우 19.3-19.9% 범위, 조지방의 경우 17.4-18.1% 범위, 조회분의 경우 2.1-2.5% 범위로, 염도 및 휘발성염기질소의 경우 각각 2.0-2.4% 범위 및 6.1-6.9 mg/100g 범위로 세 제품 간에 5% 유의수준에서 차이가 없었다. 그리고, 대조구, 감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물 처리 간고등어의 생균수는 각각 2.6×10³ CFU/g, 1.8×10³ CFU/g 및 2.5×10³ CFU/g으로, 세 제품이 유사한 범위에 있었다. 시제 간고등어의 대장균은 효소 가수분해물의 처리 유무 및 종류에 관계없이 전체제품이 음성 (18 MPN/100g 이하)으로 차이가 없어, 위생적으로 처리되었음을 알 수 있었다. 이와 같이 일반성분, 염도, 휘발성염기질소, 생균수 및 대장균이 세 제품 간에 차이가 없는 것은 단지 침지액에 첨가한 기능성 물질 (감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물)의 첨가 이외에 제조공정에서 차이가 없었기 때문이라 판단되었다. 본 실험에서 제조한 건강 기능성 물질 무처리 및 처리 간고등어는 시판 냉장 간고등어에 비하여 수분의 경우 낮았고, 조지방의 경우 높았으며, 기타 조단백질, 조회분 및 염도의 경우 동일한 범위에 있었다. 또한, 간고등어의 선도와 관련이 있는 휘발성염기질소, 생균수 및 대장균은 시제 간고등어가 시판 간고등어에 비하여 낮았다. 이와 같이 선도관련 항목에서 시제 간고등어가 시판 간고등어에 비하여 낮은 것은 시제 간고등어의 경우 제조 직후 제품인데 반하여 시판 제품의 경우 유통을 위하여 다소의 기간이 소요되었기 때문이라 판단되었다. 한편, 간고등어

살은 KFDA(2008)의 식품공전에서 냉동전 비가열 및 섭취시 가열식품으로 분류하여 생균수의 경우 3.0 × 10⁶ CFU/g 이하, 대장균의 경우 음성으로 규정하고 있고, Korean Standards Association (2006)의 KS규격에서 식염의 경우 3.0% 이하, 휘발성염기질소 함량의 경우 50.0 mg% 이하, 생균수의 경우 1.0×10⁶ CFU/g 이하, 그리고 대장균의 경우 음성이어야 한다고 규정하고 있다. 이와 같은 간고등어에 대한 KFDA (2008)의 식품공전과 Korean Standards Association (2006)의 KS규격을 본 시제품에 적용하는 경우 모두 충족하여 본 시제품의 경우 KS 규격을 충족하는 고품질 간고등어로 판단되었다.

항산화 활성

감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물 무처리 및 처리 간고등어의 DPPH free radical 소거 활성 및 hydrogen peroxide (H₂O₂) 소거 활성을 살펴 본 결과는 Fig. 1과 같다.

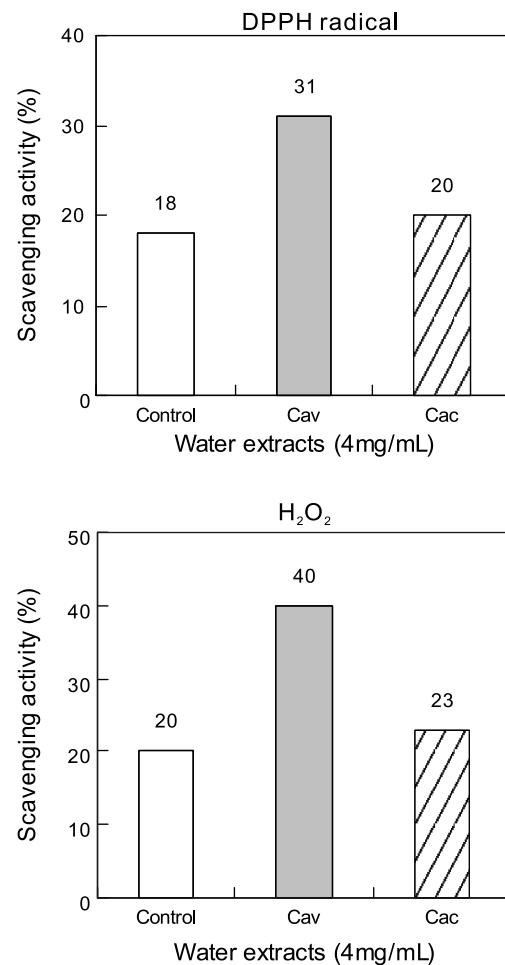


Fig. 1. Antioxidative ability of salted mackerels treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* and cactus. Control: salted mackerel untreated enzymatic hydrolysates, Cav: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* Cac : salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from cactus

DPPH free radical 및 hydrogen peroxide 소거 활성은 감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물 무처리 간고등어의 경우 각각 18% 및 20%인데 반하여 감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물 처리 간고등어의 경우 각각 31% 및 40%, 20% 및 23%로, 대조구에 비하여 감태 효소 가수분해물 처리 간고등어의 경우 각각 1.72배 및 2.00배로 개선되었으나 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 간고등어의 경우 각각 1.11배 및 1.15배로 거의 인정되지 않았다. 이상의 결과로 미루어 보아 고품질 간고등어의 제조를 위하여 처리하고자 하는 항산화 물질은 감태 효소 가수분해물이 적절하리라 판단되었다.

관능검사

감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물 무처리 및 처리 간고등어 (6일간 냉장 처리)를 전자렌지에서 5분간 조리 한 후 색조, 어취, 조직감 및 맛에 대하여 관능검사를 실시한 결과는 Table 2와 같다. 관능검사 결과 감태 및 손바닥 선인장 유래 효소 가수분해물 무처리 제품인 대조구에 비하여 색의 경우 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 간고등어는 유의적인 차이가 없었으나 감태 효소 가수분해물 처리 간고등어의 경우 유의적으로 낮았고, 비린내의 경우 감태 효소 가수분해물 처리 제품 및 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 제품이 모두 유의적인 차이가 없었다. 이와 같이 감태 효소 가수분해물 처리 제품이 무처리구인 대조 제품에 비하여 색에 대한 관능평점이 낮았던 것은 감태 효소 가수분해물 특유의 암갈색이 제품으로 이행되었기 때문이라 판단되었다. 그러나, 이는 관능검사시 건강 기능성의 고려없이 단지 대조구에 비하여 색상이 선호적인지 또는 비선호적인지를 물었기 때문이라 생각되며, 본 제품이 건강 기능성이 우수한 감태 효소 가수분해물 처리 제품이라고 인지시킨 후 관능검사를 시킨 결과 암갈색은 패널들의 기호도에 오히려 좋은 영향을 미쳤다 (테이타 미세시). 대조구에 비하여 조직감은 감태 효소 가수분해물 처리 제품이 우수하였으나, 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 제품은 오히려 열악하였다. 그리고, 맛은 대조제품에

Table 2. Result on the sensory evaluation of salted mackerels treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* and cactus

| Sample code ¹⁾ | Sensory evaluation ²⁾ | | | |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Color | Fish odor | Texture | Taste |
| Control | 3.0±0.0 ^{a3)} | 3.0±0.0 ^a | 3.0±0.0 ^b | 3.0±0.0 ^b |
| Cav | 1.6±0.4 ^b | 3.3±0.5 ^a | 4.1±0.4 ^a | 4.4±0.4 ^a |
| Cac | 3.3±0.5 ^a | 3.3±0.5 ^a | 2.4±0.5 ^c | 3.9±0.5 ^a |

¹⁾Control: salted mackerel untreated enzymatic hydrolysates, Cav: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava*, Cac: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from cactus, Commercial : commercial salted mackerel.

²⁾Samples, which were stored at 5°C for 6 days, were evaluated after cooking in a microwave oven for 5 min.

³⁾Different superscript letter in the column indicate a significant difference at $P<0.05$.

비하여 감태 효소 가수분해물 및 손바닥 선인장 효소 가수분해물 처리 제품과 같은 두제품이 모두 우수하였다.

이와 같은 관능검사의 결과로 미루어 보아 건강 기능성 간고등어로 인지하는 경우 감태 효소 가수분해물 처리 간고등어가 소비자들로부터 가장 선호 받으리라 추정되었다.

수분함량, 휘발성염기질소, pH 및 생균수의 변화

수산가공품의 저온저장 중에는 제품의 수분함량이 감소하고, 이로 인하여 여러 가지 이화학적 특성이 동반하여 변화하는 것이 일반적이다. 이러한 일면에서 저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 수분함량, 휘발성염기질소, pH 및 생균수의 변화는 Table 3과 같다. 저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 수분함량은 제조 직후 각각 59.0% 및 60.5%이었고, 18일간 저장 후에도 각각 59.1% 및 58.9% 범위로 5% 유의수준에서 차이가 없었다. 이와 같이 저온저장 중 간고등어의 수분함량이 변화가 없었던 것은 진공포장하여 저장하였기 때문이라 판단되었다. 한편, 시제 간고등어의 수분함량은 저장기간에 관계없이 모두 냉장 시판 간고등어의 62.7-69.5% (평균 66.1%) (Table 1)에 비하여 낮아 차이가 있었는데, 이는 여러 가지 요인이 있겠으나 원료 고등어의 일반성분 차이 (Leu et al., 1981) 때문이라 판단되었다.

저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 휘발성염기질소 함량은 제조 직후 각각 6.9 mg/100g 및 6.1 mg/100g이었고, 저장 3일째에는 거의 변화 없었으나 이후 서서히 증가하여 저장 18일째에 각각 19.8 mg/100g 및 20.3 mg/100g에 도달하였다. 한편, 전 저온저장 기간 중 감태 효소 가수분해물 처리 유무에 관계없이 시제 간고등어 제품의 휘발성염기질소 함량이 냉장 시판 간고등어의 휘발성염기질

Table 3. Changes in moisture content, volatile basic nitrogen (VBN), pH and total viable cell of salted mackerels treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* during storage at 5°C

| Storage days | Sample codes ¹⁾ | Moisture (g/100g) | VBN (mg/100g) | pH | Viable cells (CFU/g) |
|--------------|----------------------------|-------------------|---------------|------|----------------------|
| 0 | Control | 60.5±0.8 | 6.1±0.5 | 5.92 | 2.6x10 ³ |
| | Cav | 59.0±0.7 | 6.9±0.8 | 5.85 | 1.8x10 ³ |
| 3 | Control | 61.4±0.7 | 6.1±0.5 | 5.91 | 7.2x10 ² |
| | Cav | 58.9±0.8 | 7.5±0.1 | 5.80 | 5.6x10 ² |
| 6 | Control | 59.9±1.1 | 10.4±0.5 | 5.96 | 4.2x10 ³ |
| | Cav | 60.4±1.2 | 11.7±0.0 | 5.89 | 5.4x10 ³ |
| 9 | Control | 60.7±0.9 | 12.8±0.1 | 6.09 | 9.1x10 ³ |
| | Cav | 58.6±1.2 | 13.1±0.0 | 6.05 | 7.6x10 ³ |
| 12 | Control | 61.3±1.2 | 16.7±0.0 | 6.15 | 8.1x10 ⁴ |
| | Cav | 61.0±1.3 | 17.5±0.1 | 6.17 | 8.7x10 ⁴ |
| 18 | Control | 58.9±1.3 | 20.3±0.1 | 6.25 | 1.8x10 ⁵ |
| | Cav | 59.1±1.4 | 19.8±0.0 | 6.31 | 5.8x10 ⁵ |

¹⁾Control: salted mackerel untreated enzymatic hydrolysates, Cav: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava*.

소 함량 (15.6-29.7 mg/100g, 평균 22.9 mg/100g, Table 1)에 도달하는 시기는 저장 10일 또는 11일로 판단되었고, 평균치인 22.9 mg/100g에 도달하는 시기는 약 18일이후로 추정되었다. 일반적으로 어육은 휘발성염기질소 함량이 5-10 mg%인 경우 신선한 것으로 판정하고, 15-25 mg%인 경우 보통 선도로 판정하며, 30-40 mg%인 경우 초기부패, 그리고 50 mg% 이상인 경우 부패로 판정하고 있다 (Kim et al., 2007). 저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 pH는 제조 직후 각각 5.85 및 5.92이었고, 저장 6일째까지는 거의 변화 없었으나 이후 휘발성염기질소 함량이 증가함에 따라 저장 18일째까지 서서히 증가하여 저장 18일째에 각각 6.31 및 6.25를 나타내었고, 감태 효소 가수분해물 처리 유무에 따른 차이는 거의 인정되지 않았다.

저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 생균수는 제조 직후 각각 1.8×10^3 CFU/g 및 2.6×10^3 CFU/g이었고, 저장 3일째에는 약간 감소하였으며, 이후 저장 12일째까지는 서서히 증가하여 저장 18일째에 각각 5.8×10^5 CFU/g 및 1.8×10^5 CFU/g을 나타내었다. 이와 같이 전체품에서 저장 직후에 비하여 저장 3일째 다소 감소하는 경향은 일반적으로 저온에 저장함으로 인하여 최적온도가 30-40°C인 중온성 균의 발육 억제에 의한 영향이라 판단되었다. 한편, 생균수는 냉장 시판 간고등어 (1.6×10^5 - 7.9×10^5 CFU/g 범위이고, 평균 4.6×10^5 CFU/g) (Table 1)에 비하여 저온저장 중 시제 간고등어가 저장 12일째까지는 감태 효소 가수분해물 처리 유무에 관계없이 두 제품이 모두 낮았으나, 저장 18일째에는 그 범위보다 높았다. 따라서 고품질 간고등어 제품을 유통하기 위하여는 적어도 유통기한을 12일 이내로 하여야 할 것으로 판단되었다.

한편, 휘발성염기질소, pH 및 생균수의 결과로 미루어 보아 저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 휘발성염기질소 함량 및 pH의 증가는 trimethylamine oxide의 환원 및 인지질의 산화에 의하여 생성되는 저급 염기성 물질의 생성과 세균의 증식에 의하여 단백질이 분해되어 생성되는 암모니아 질소 등에 기인되었기 때문이라 판단되었다 (Kim et al., 1998).

Biogenic amine 함량의 변화

일반적으로 어류, 특히 고등어, 꽂치, 정어리, 참치 등과 같은 어류나 육류 제품은 가공 및 저장 중 미생물에 의해 아미노산의 탈탄산작용, aldehyde와 ketone의 아미노화와 아미노기 전이반응에 의하여 biogenic amine (지방족 화합물; putrescine, cadaverine, agmatine, spermine 및 spermidine, 방향족 화합물; tyramine 및 2-phenylethylamine, 헤테로 환상 화합물; histamine 및 tryptamine)이 생성되고, 이와 같이 생성된 biogenic amine은 N-nitrosamine과 같은 발암물질로 전환될 수 있는 잠재성을 가지고 있다고 알려져 있다 (Halasz et al., 1994). 또한, biogenic amine들 중 지방족 화합물은 부패지표 물질들로서 주로 이용되고 있으며, 방향족 및 헤테로고리 화합물은 과량 섭취시 신경계 및 혈관계를 자극하여 독성을 유발하는 vasoactive amine으로 알려져 있어 biogenic amine은

Table 4. Changes in biogenic amine of salted mackerels treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* during storage at 5°C

| Biogenic amine ³⁾ (mg/kg) | 0 day | | 6 day | | 12 day | |
|---|-----------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Control ¹⁾ | Cav ²⁾ | Control | Cav | Control | Cav |
| AGM | 187.0±2.4 | 196.2±2.5 | 254.1±3.2 | 272.8±3.9 | 321.4±5.7 | 313.4±6.3 |
| TRY | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| PHE | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| PUT | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| CAD | 7.7±0.3 | 8.4±0.4 | 10.6±1.5 | 11.3±0.8 | 13.2±2.3 | 12.1±2.2 |
| HIS | 31.7±2.0 | 30.0±0.9 | 33.7±0.7 | 35.8±0.7 | 37.2±3.2 | 38.4±2.8 |
| TYR | 5.6±0.5 | 7.7±0.4 | 10.9±0.9 | 9.2±0.9 | 11.2±1.4 | 9.9±0.6 |
| SPD | 2.3±0.2 | 4.6±0.3 | 8.7±0.4 | 5.0±0.2 | 9.3±0.8 | 7.2±0.7 |
| DOP | 25.8±0.4 | 32.2±1.1 | 37.9±2.4 | 31.7±4.9 | 41.2±5.2 | 36.4±2.8 |
| SPM | 2.6±0.2 | 3.1±0.2 | 3.0±0.8 | 2.9±0.9 | 4.2±0.3 | 3.6±0.6 |

¹⁾Control: salted mackerel untreated enzymatic hydrolysates

²⁾Cav: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava*.

³⁾AGM: Agmatine sulfate, PHE: 2-Phenylethylamine, PUT: Putrescine, CAD: Cadaverine, His: Histamine, TYR: Tyramine, SPD: Spermidine, DOP: Dopamine, SPM: Spermine.

소비자들로부터 부정적인 시각에서 주목을 받고 있다고 알려져 있다 (Cho et al., 2006). 이러한 일면에서 저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 위생성을 살펴보기 위하여 biogenic amine 함량을 HPLC로 분석한 결과는 Table 4와 같다. 제품의 종류와 저장 일수에 관계없이 biogenic amine은 agmatine sulfate, cadaverine, histamine, tyramine, spermidine, dopamine 및 spermine과 같은 7종이 검출되었고, 주요 성분으로는 agmatine sulfate (187-321 mg/kg 범위), histamine (30-38 mg/kg 범위) 및 dopamine (26-41 mg/kg) 등이었다. 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 biogenic amine은 제조 직후 agmatine sulfate의 경우 각각 196.2 mg/kg 및 187.0 mg/kg, tryptamine, 2-phenylethylamine 및 putrescine의 경우 모두 불검출, cadaverine의 경우 각각 8.4 mg/kg 및 7.7 mg/kg, histamine의 경우 각각 30.0 mg/kg 및 31.7 mg/kg, tyramine의 경우 7.7 mg/kg 및 5.6 mg/kg, spermidine의 경우 각각 4.6 mg/kg 및 2.3 mg/kg, dopamine의 경우 각각 32.2 mg/kg 및 25.8 mg/kg, spermine의 경우 각각 3.1 mg/kg 및 2.6 mg/kg이었고, 저장 중 변화가 없거나 서서히 증가하여 저장 12일째에는 agmatine sulfate의 경우 각각 313.4 mg/kg 및 321.4 mg/kg, tryptamine, 2-phenylethylamine 및 putrescine의 경우 모두 불검출, cadaverine의 경우 각각 12.1 mg/kg 및 13.2 mg/kg, histamine의 경우 각각 38.4 mg/kg 및 37.2 mg/kg, tyramine의 경우 각각 8.9 mg/kg 및 11.2 mg/kg, spermidine의 경우 각각 7.2 mg/kg

및 9.3 mg/kg, dopamine의 경우 각각 36.4 mg/kg 및 41.2 mg/kg, spermine의 경우 각각 3.6 mg/kg 및 4.2 mg/kg이었으며, 저장 중 시제품 간에 biogenic amine 함량은 거의 차이가 없었다. 과량 섭취시 신경계 및 혈관계를 자극하여 독성을 유발하는 vasoactive amine으로 알려져 있는 biogenic amine 중 소비자들로부터 부정적인 시각에서 주목을 받고 있는 histamine (Tylor, 1986)의 함량은 감태 효소 가수분해물 처리 유무에 관계없이 두 제품 모두 30-38 mg/kg 범위를 나타내었다. Yoon et al. (2009)는 시판 냉장 간고등어의 biogenic amine을 분석한 결과 시료에 따라 차이가 있어 6-9종이 검출되었고, 이들의 함량은 agmatine sulfate의 경우 116-2,041 mg/kg 범위 (평균 646 mg/kg), tryptamine의 경우 0-9 meq/kg 범위 (평균 2 meq/kg), 2- phenylethylamine의 경우 0-18 meq/kg 범위 (평균 3 meq/kg), putrescine의 경우 0-68 meq/kg 범위 (평균 20 meq/kg), cadaverine의 경우 8-243 meq/kg 범위 (평균 84 meq/kg), histamine의 경우 30-243 meq/kg 범위 (평균 84 meq/kg), tyramine의 경우 0-68 meq/kg 범위 (평균 26 meq/kg), spermidine의 경우 0-12 mg/kg 범위 (평균 7 mg/kg), dopamine의 경우 0-67 meq/kg 범위 (평균 14 meq/kg), spermine의 경우 0-8 meq/kg 범위 (평균 5 meq/g)이었다고 보고한 바 있다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 감태 효소 가수분해물 처리 유무에 관계없이 시제 간고등어의 경우 시판 간고등어에 비하여 histamine에 대한 안전성은 우수한 편이라고 판단되었다. 한편, Yeo (2005), Yongsawatdigul et al. (2007), Veciana-Nogues et al. (1997) 및 Kim et al. (1999)은 식품의 histamine 규격을 미국의 경우 FDA에서 HACCP 적용을 위한 guideline으로 50 ppm을, 식중독 발생 예방을 위한 규정으로 200 ppm을, 유럽 연합과 스페인의 경우 신선한 어류 및 이들 제품이 1,000 ppm을, 그리고 젓갈 제품이 2,000 ppm을, 캐나다의 경우 액젓 제품이 200 ppm을, 우리나라에서는 적절한 법규는 없으나 잠정적으로 1,000 ppm을 제시하고 있다고 보고한 바 있고, Bartholomew et al. (1987)은 식품에서 histamine의 함량이 50 ppm 이하이면 안전하고, 50-200 ppm 범위이면 독성을 나타낼 가능성이 있으며, 200-1,000 ppm이면 독성을 나타내고, 1000 ppm 이상이면 위험하다고 보고한 바 있다. 또한, Rossi et al. (2002)은 histamine의 독성의 경우 본 실험에서 8-13 mg/kg 범위 및 불검출되어진 cadaverine과 putrescine dihydrochloride 과 같은 amine들의 존재에 의하여 강화 되어진다고 보고한 바 있다. 이와 같은 규격과 독성 강화에 대한 보고와 본 실험의 간고등어에 대한 biogenic amine의 결과로 미루어 보아 histamine에 대한 각국의 실제 규격은 물론이고, 미국에서 제시한 HACCP 적용을 위하여 제시한 guideline 마저도 만족하여, 시제 감태 효소 가수분해물 처리 유무에 관계없이 제주특별자치도 연안에서 어획된 신선 원료로 간고등어를 제조하는 경우 histamine 중독에 대한 문제는 없으리라 판단되었다.

과산화물값의 변화

저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 과산화물값은 Fig. 2와 같다. 시제 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 과산화물값은 제조 직후에 각각

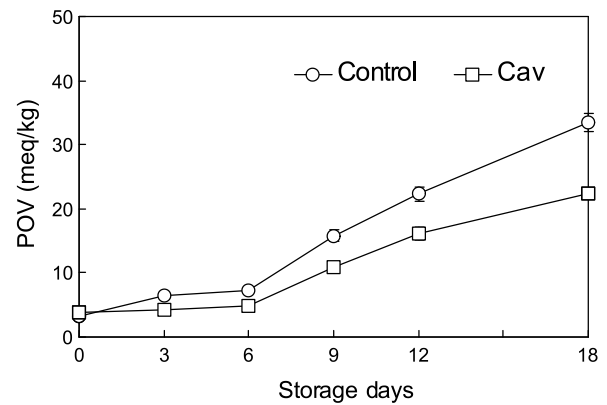


Fig. 2. Changes in peroxide value (POV) of salted mackerels treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* during storage at 5°C.

Control: salted mackerel untreated enzymatic hydrolysates, Cav: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava*.

3.8 meq/kg 및 3.2 meq/kg이었고, 저장 6일째까지는 서서히 증가하여 저장 6일째 각각 4.9 meq/kg 및 7.2 meq/kg을 나타내었으며, 이후 신속히 증가하여 저장 18일째에 각각 22.3 meq/kg 및 33.4 meq/kg에 달하였다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 지질 산화의 정도는 감태 효소 가수분해물 처리 간고등어가 무처리 간고등어에 비하여 적게 진행되었다. 이러한 결과는 간고등어의 제조시 감태 효소 가수분해물이 천연 항산화제로 이용 가능하다는 것을 시사하여, 신선 고등어와 감태 주산자인 제주특별자치도에서 간고등어의 제조시 감태 효소 가수분해물을 응용하는 경우 시판 간고등어에 비하여 차별화할 수 있으리라 판단되었다. 한편, Yoon et al.(2009)은 냉장 시판 간고등어의 과산화물값이 9.9-60.5 meq/kg 범위이고, 평균 31.6 meq/kg이었다고 보고한 바 있다. 따라서 시판 간고등어의 과산화물값에 비하여 시제 간고등어의 과산화물값은 저장 18일째에 감태 효소 가수분해물 무처리 간고등어의 경우 33.4 meq/kg을 나타내어 평균치에 유사하였으나, 가수분해물 처리 간고등어의 경우 22.3 meq/kg을 나타내어 평균치 이하의 고품질을 유지하였다.

지방산 조성 및 (20:5n-3 + 22:6n-3)/16:0의 변화

저온저장 중 감태 효소 가수분해물 처리 간고등어로부터 추출한 총지질의 지방산 조성을 GLC로 분석한 결과는 Table 5와 같다. 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 지방산 조성은 저장 6일째에 폴리엔산이 각각 37.7% 및 37.3%로 가장 높았고, 다음으로 모노엔산 (각각 36.1% 및 35.1%) 및 포화산 (각각 26.2% 및 27.6%)의 순이었으며, 주요 지방산은 16:0 (각각 17.0% 및 17.4%), 18:1n-9 (각각 23.2% 및 22.7%) 및 22:6n-3 (각각 20.0% 및 19.2%)으로 지방산의 종류 및 조성에 있어서 차이가 없었다. 6일동안 저장한 시제 간고등어의 지방산 조성에 비하여 18일동안 저장한 시제 간고등어의 지방산 조성은 감태 효소 가수분해물 처리 유무에 관계없이 모두 폴리엔산은

Table 5. Changes in fatty acid composition (area %) of salted mackerels treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava* during storage at 5°C

| Fatty acid | 6 days | | 18 days | | Commercial ²⁾ |
|---------------------|-----------------------|-------------------|---------|------|--------------------------|
| | Control ¹⁾ | Cav ¹⁾ | Control | Cav | |
| 14:0 | 5.0 | 4.5 | 5.5 | 4.7 | 4.9-8.7 |
| 15:0 | 1.2 | 0.6 | 1.2 | 0.6 | 0.9-1.6 |
| 16:0 | 17.4 | 17.0 | 19.6 | 18.6 | 13.2-22.4 |
| 17:0 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.2 | 0.3-1.5 |
| 18:0 | 3.3 | 3.4 | 2.3 | 3.5 | 1.8-5.2 |
| 20:0 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | ND-0.4 |
| Saturated | 27.6 | 26.2 | 29.4 | 27.7 | 28.5-36.5 |
| 16:1n-7 | 7.1 | 7.7 | 8.4 | 9.1 | 4.6-6.5 |
| 18:1n-9 | 22.7 | 23.2 | 22.4 | 23.4 | 11.7-23.1 |
| 18:1n-7 | 1.6 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | 1.4-3.4 |
| 20:1n-9 | 1.4 | 1.2 | 1.7 | 1.6 | 1.5-7.5 |
| 22:1n-9 | 2.3 | 2.2 | 2.4 | 2.1 | 0.8-10.4 |
| Monoenes | 35.1 | 36.1 | 36.8 | 38.2 | 27.7-36.2 |
| 16:2n-4 | 0.4 | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.2-1.5 |
| 16:4n-3 | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 0.7-2.0 |
| 18:2n-6 | 2.3 | 1.6 | 2.3 | 1.3 | 1.0-2.5 |
| 18:3n-4 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | ND-0.8 |
| 18:3n-3 | 2.0 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.1-3.7 |
| 18:4n-3 | 1.3 | 1.7 | 1.6 | 1.8 | 1.5-6.2 |
| 20:2n-6 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | ND-1.8 |
| 20:3n-6 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1-1.8 |
| 20:4n-3 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.4-1.3 |
| 20:5n-3 | 7.7 | 7.2 | 6.6 | 6.6 | 6.0-9.9 |
| 21:5n-3 | 0.9 | 1.1 | 0.6 | 0.5 | ND-0.9 |
| 22:5n-6 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.5 | 0.1-1.3 |
| 22:5n-3 | 1.3 | 1.2 | 1.4 | 1.4 | 0.2-1.6 |
| 22:6n-3 | 19.2 | 20.0 | 17.4 | 18.1 | 13.5-20.4 |
| Polyenes | 37.3 | 37.7 | 33.8 | 34.1 | 33.9-42.5 |
| EPA+DHA | 26.9 | 27.2 | 24.0 | 24.7 | 19.5-28.8 |
| Ratio ³⁾ | 1.55 | 1.60 | 1.22 | 1.33 | 0.87-1.60 |

¹⁾Control: salted mackerel untreated enzymatic hydrolysates, Cav: salted mackerel treated with enzymatic hydrolysates from *Ecklonia cava*, Commercial: commercial salted mackerel.

²⁾The data were quoted by Yoon et al. (2009).

³⁾Ratio = (20:5n-3 + 22:6n-3)/16:0.

감소하였고, 포화산 및 모노엔산은 증가하는 경향을 나타내었으며, 또한 주요 지방산 중 22:6n-3는 감소하였고, 16:0 및 18:1n-9는 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, Ahn et al. (3)은 셀로판필름 포장인 반염건 고등어의 저장 중 품질에 미치는 효과를 검토하는 연구에서 저장 중 폴리엔산은 감소하였고, 포화산 및 모노엔산은 증가하였다고 보고한 바 있다. 한편, Yoon et al.(2009)은 시판 간고등어의 지방산 조성을 살펴 본 결과 포화산이 28.5-36.5% 범위, 모노엔산이 27.7-36.2% 범위, 폴리엔산이 33.9-42.5% 범위이었고, 주요 지방산은 16:0 (13.2-22.4%), 18:1n-9 (11.7-23.1%) 및 22:6n-3 (13.5-20.4%)이었다고 보고한 바 있다.

감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 (20:5n-3

+ 22:6n-3)/16:0 조성비는 저온저장 6일째 각각 1.60 및 1.55이었고 저장 18일째 각각 1.33 및 1.22를 나타내어 감태 효소 추출물 처리 유무에 관계없이 저장일수가 경과할수록 감소하는 경향을 나타내었고, 이들의 감소 정도는 감태 효소 처리 제품이 무처리 제품에 비하여 낮았다. 이와 같은 경향은 감태 효소 가수분해물의 항산화능 때문이라고 판단되었다. 한편 시판 간고등어의 (20:5n-3 + 22:6n-3)/16:0 조성비는 0.87-1.60 범위이어서 본 시제 감태 효소 가수분해물 처리 간고등어의 경우 지질산화 면에서는 고품질을 유지하고 있다고 판단되었다.

이상의 감태 효소 가수분해물 처리 및 무처리 간고등어의 휘발성염기질소, pH, 생균수 및 biogenic amine의 결과로 미루어 보아 감태 효소 가수분해물은 선도유지 효과의 경우 인지되지 않았고, DPPH free radical 및 hydrogen peroxide 소거 활성으로 살펴 본 항산화능, 과산화물값, 지방산 조성 및 20:5n-3 + 22:6n-3/16:0의 결과로 미루어 보아 항산화 효과의 경우 인정되었다. 따라서, 선도가 우수한 고등어와 지역 명산 품인 감태를 이용한 효소 가수분해물을 이용하여 간고등어를 제조하는 경우 고품질 간고등어의 생산이 가능하리라 판단되었다.

사 사

본 연구는 제주특별자치도 (대행기관 : 제주대 RIC)에서 시행한 향토산업 브랜드 전략제품 기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Ahn CB, Kim BG, Lee CH, Lee HY and Lee EH. 1991. The effect of cellophane film packing on quality of semi-salted and dried mackerel during processing and storage. J Korean Soc Food Nutr 20, 139-147.
- AOAC. 1995. Official Methods of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington DC. pp. 69-74.
- AOCS. 1990. AOCS official method Cd 8-53, in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, fourth edition, vol I. American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA.
- APHA. 1970. Recommended procedures for the bacteriological examination of seawater and shellfish. 3rd ed. APHA Inc. New York, USA, pp. 17-24.
- Athukorala Y, Kim KN and Jeon YJ. 2006. Antiproliferative and antioxidant properties of an enzymatic hydrolysate from brown alga, *Ecklonia cava*. Food Chem Toxicol 44, 1065-1074.
- Bartholomew BA, Berry PR, Rodhouse JC and Gilbert

- RJ. 1987. Scombrototoxic fish poisoning in Britain: features of over 250 suspected incidents from 1976-1986. *Epidem Inf* 99, 775-782.
- Bligh EG and Dyer WJ. 1959. A rapid method of lipid extraction and purification. *Can. J Biochem Physiol* 37, 911-917.
- Cho TY, Han GH, Bahn KN, Son YW, Jang MR, Lee CH, Kim SH, Kim DB and Kim SB. 2006. Evaluation of biogenic amines in Korean commercial fermented foods. *Korean J Food Sci Technol* 38, 730-737.
- Goulas AE and Kontominas MG. 2005. Effect of salting and smoking-method on the keeping quality of chub mackerel (*Scomber japonicus*): biochemical and sensory attributes. *Food Chem* 93, 511-520.
- Halasz A, Barath A, Simson-Sarkadi L and Holzapfel W. 1994. Biogenic amines and their production by microorganisms in food. *Trands Food Sci* 5, 42-48.
- Hong JY, Nam HS, Huh SM and Shin SR. 2005. Changes on the rheology of salted mackerel by treatment of Korean herbal extracts and methods of storage. *Korean J Food Preserv* 12, 578-582.
- Korea National Statistical Office: <http://fs.fips.go.kr>
Ministry for food, Agriculture, Forestry and Fisheries. <http://www.greensea.go.kr>. index. htm
- Hwang SJ and Kim YM. 2005. Isolation and identification of a histamine- degrading bacteria from salted mackerel. *J Life Sci* 15, 743-748.
- KFDA (Korea Food and Drug Administration). 2008. 2008 Food code. vol I. KFDA, Seoul, p 3-1-2.
- Kim GW, Kim HK, Kim JS, An HY, Hu GW, Son JK, Kim OS and Cho SY. 2008. Characterizing the quality of salted mackerel prepared with deep seawater. *J Kor Fish Soc* 41, 163-169.
- Kim JS, Choi JD and Yeum DM. 1998. Quality stability of emulsion curd-added surimi gel from fish with a red muscle during storage. *Food Engineering Process* 2, 102-107.
- Kim JS, Heu MS, Kim HS and Ha JH. 2007. Fundamentals and Applications of Seafood Processing. Hyoil Publishing Co., Seoul, Korea, pp. 19-23.
- Kim SH, An H and Price RJ. 1999. Histamine formation and bacterial spoilage of albacore harvested off the US Northwest coast. *J Food Sci* 64, 340-343.
- Kim JS, Yeum DM, Kang HG, Kim IS, Kong CS, Lee TG and Heu MS. 2002. Fundamentals and applications for canned foods. Hyoil Publishing Co., Seoul, pp. 32-36.
- Kim YS, Lee IS, Lee JH and Sung NJ. 1997. Effect of ascorbic acid or BHA on the formation of cholesterol oxidation products during storage of salted mackerel, *Scomber japonicus*. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 26, 261-269.
- Korean Standards Association. 2006. Korean Industrial Standards KSH 6029. Korean Standards Association, Seoul, Korea.
- Leu SS, Jhaveri SN, Karakoltsidis P and Constantinides SN. 1981. Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*, L): seasonal variation in proximate composition and distribution of chemical nutrients. *J Food Sci* 46, 1635-1638.
- Ministry of Social Welfare of Japan. 1960. Guide to Experiment of Sanitary Infection. III. Volatile basic nitrogen. Kenpakusha, Tokyo, Japan, pp. 30-32.
- Muller HE. 1995. Detection of hydrogen peroxide produced by microorganism on ABTS-peroxidase medium *Zentralbl Bakterio. Mikrobiologie and Hygiene* 259, 151-158.
- Nanjo F, Goto K, Seto R, Suzuki M, Sakai M and Hara Y. 1996. Scavenging effects of tea catechins and their derivatives on 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. *Free Radical Biology Medicine* 21, 895-902.
- Rossi S, Lee C, Ellis PC and Pivarnik LF. 2002. Biogenic amines formation in bigeye tuna steaks and whole skipjack tuna. *J Food Sci* 67, 2056-2060.
- Shin SR, Hong JY, Nam HS, Huh SM and Kim KS. 2006. Chemical changes of salted mackerel by Korean herbal extracts treatment and storage methods. *Korean J Food Preserv* 13, 18-23.
- The Pharmaceutical Society of Japan. 2005. Methods of Analysis in Health Science. Kanehara & Co., Ltd., Tokyo, Japan, pp. 180-182.
- Tsai YH, Lin CY, Chang SC, Chen HC, Kung HF, Wei CI and Hwang DF. 2005. Occurrence of histamine and histamine-forming bacteria in salted mackerel in Taiwan. *Food Microbiology* 22, 461-467.
- Tylor SL. 1986. Histamine food poisoning: toxicology and clinical aspects. *Crit Rev Toxicol* 17, 91-128.
- Veciana-Nogues MT, Marine-Font A and Vidal-Carou MC. 1997. Changes in biogenic amine during the storage of mediterranean anchovies immersed in oil. *J Agric Food Chem* 45, 1385-1389.
- Yeo HK. 2005. Histamine and other biogenic amine contents of dark-fleshed fishes and manufactured

- goods. MS Phesis. Pukyong National University, Busan, Korea.
- Yongsawatdigul J, Rodtong S and Raksakulthai N. 2007. Acceleration of thai fish sauce fermentation using proteinase and bacterial starter cultures. J Food Sci 72, M382-390.
- Yoon MS, Kim HJ, Park KH, Park JY, Lee JS, Jeon YJ, Son HJ, Heu MS and Kim JS. 2009. Food quality characterizations of commercial salted mackerel. J Kor Fish Soc 42, 123-130.
- Yoo KY, Hong JY, Kim MH, Cho YS and Shin SR. 2007. Changes on the characteristics of salted mackerel treated extracted of edible plants during storage. Korean J Food Preserv 14, 439-444.

2009년 8월 2일 접수
2009년 8월 24일 수정
2009년 12월 10일 수리