

GOVP1199802205

664.94
L2938

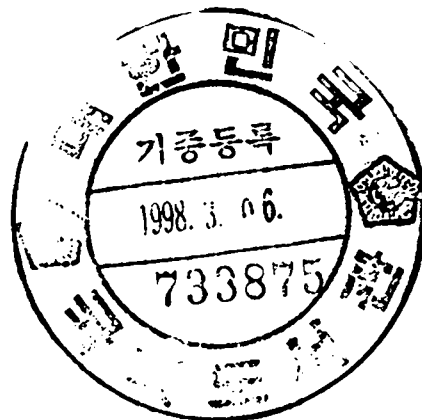
최 종
연구보고서

연안 미이용 수산자원을 이용한 기능성
풍미소재의 검색 및 발현기술의 개발

Studies on the Search and Reappearance
Technology of Flavoring Substance Derived
from Unutilized Marine Products

연구기관

경 상 대 학 교



농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “연안 미이용 수산자원을 이용한 기능성 풍미소재의
검색 및 발현기술의 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1997. 12. 29.

주 관 연구 기 관 : 경상대학교
총괄연구책임자 : 오 광 수
연 구 원 : 김 진 수
 허 민 수
 최 병 대
 주 동 식
 김 풍 호

요 약 문

1. 제 목

연안 미이용 수산자원을 이용한 기능성 풍미소재의 검색 및
발현기술의 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 연구개발 목적

새로운 고기능성 풍미소재의 개발 및 연안 미이용 수산자원의 유효이용이라는 면에서, 저활용 수산자원이나 가공부산물, 또는 수산물 특유의 바람직한 풍미를 지닌 수산물로부터 핵심 유용 풍미성분을 추출하고, 이들 성분의 분석, 재조합 및 합성 등 이화학적 실험을 통하여 기능성 풍미소재로서의 이용과 수산물의 Flavor technology에 대한 자료 축적 및 활용 기술을 확립한다.

2. 연구개발의 중요성

게, 새우, 오징어 및 조개와 같은 수산물은 다른 어류와는 달리 특유의 맛과 냄새를 지니고 있는데, 이 맛과 냄새는 대부분의 경우 기호적인 면에서 환영을 받아왔고 오래전부터 수산가공이용에 있어서 흥미를 끌어온 기능성성분들이다. 주로 수용성 성분이라고 추정되는 이들 기능성 성분의 Key flavor의 전

구물질의 추출 및 지용성 성분과의 상호 관계를 구명하고, 이를 인위적으로 조제·재처리하여 천연과 유사한 맛과 냄새를 발생시킬 수 있다면 부가가치가 높은 새로운 기능성 수산가공식품을 개발할 수 있고, 수입에 의존하고 있는 수산물의 핵심 풍미성분을 국내에서 생산 대체할 수 있으며, 또한 이 기술들은 첨가물, 향료, 조미료 및 발효식품 등 기타 여러분야에서 실제로 활용될 수 있는 등 획기적인 연구 업적이 될 수 있으리라고 생각된다.

또한, 미이용 수산자원의 유효이용이라는 입장에서 수산가공부산물로부터 기능성 엑스성분을 추출하고, 바람직한 풍미성분과 관련이 있는 수용성, 지용성 성분의 화학 조성을 분석하는 동시에, 이 자료들을 토대로 하여 연안 저활용 수산자원을 이용하여 수산물 특유의 향미를 갖는 기능성 풍미소재의 실용화 가능성을 검토할 필요가 있다. UR협상 타결 이후 수입 수산물의 물량은 해마다 증가될 것이며, 1997년 이후에는 거의 모든 수산물의 수입이 자유화될 것에 대비하여 수입 수산물에 비해 선도가 뛰어난 저가의 연안 어획물을 원료로 고부가가치의 가공품을 생산하거나, 이들로부터 유효성분을 추출하여 기능성 소재를 제조하기 위한 기술을 확립해야 할 것이다.

특히 일부 수산선진국이 보유 또는 개발 중에 있으며 기술이전을 거부하고 있는 수산 기능성 Flavor에 대한 응용기술 및 합성기술 등은 우리들이 습득해야 하는 핵심기술 분야로 앞으로 이 기술들은 수산물의 가공분야에 꼭 도입되어야 하며, 수산가공식품의 품질개선을 꾀하고 부가가치가 높은 새로운 제품을 개발한다는 측면에서도 이에 관한 연구는 필히 진행되어야 할 것으로 본다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 1차년도 (고기능성 정미소재의 탐색 및 발현기술 개발)

1차년도 연구에서는 새로운 고기능성 풍미소재의 개발 및 연안 미이용 수산 자원의 유효이용이라는 면에서, 이용도가 낮은 연안수산물로 부터 엑스성분을 조제하고, 맛과 관련이 있는 수용성 성분의 화학 조성을 분석하는 동시에, 관능검사를 통하여 각 구성 엑스성분의 정미성을 평가하고, 미이용자원을 활용하여 각 수산물 특유의 풍미를 갖는 조미소재를 실용화할 수 있는 방안을 검토한다. 아울러 이들의 맛성분의 기능성 Key factor의 전구물질(前驅物質)을 밝히고, 이를 인위적으로 조제·재처리하여 천연과 유사한 맛을 재현시킬 수 있는 조건을 구명함으로써 새로운 고기능성 풍미소재를 개발할 수 있는 수산물의 Flavor technology에 대한 기술을 검토하고자 한다.

2. 2차년도 (바람직한 향미소재의 탐색 및 발현기술 개발)

2차년도 연구에서는 풍미계 수산물인 소형 게, 새우, 굴 등 갑각류 및 연체류를 시료로 하여 이들의 바람직한 수산물 향기성분의 기능성 전구물질부를 분리·탐색하고, 구성 수용성 및 지용성 전구물질부의 Key factor를 조사함과 동시에, 전구물질부의 합성에 의한 향기 발현의 최적 합성조건을 구명하고, 이 조건하에서 전구물질들을 조합 재처리하여 발생하는 인공 휘발성성분을 GC 및 GC-MS를 통한 천연의 향기성분과의 비교분석 및 전구물질부의 향기 발현에 미치는 영향 등에 대해 조사한다. 또한, 수산가공 부산물을 이용하여 고기능성 조미소재의 가공 및 실용화 여부를 검토한다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

1) 열수추출법, 자가소화법 및 2단계 효소분해법으로 엑스분을 조제하고, 각 엑스분의 특성을 서로 비교 검토한 결과, 시료 엑스분의 관능적 특성은 열수추출엑스분에서는 대체로 감칠맛과 단맛이 낮으나 맛의 강도가 약하였고, 자가소화엑스분의 경우는 감칠맛 이외에 쓴맛과 부패취가 현저하였다. 2단계 효소분해엑스분은 열수추출 혹은 자가소화엑스분과는 비교가 되지 않을 정도로 각 시료가 가지는 특징적인 강한 감칠 맛과 맛의 조화를 나타내었고, 쓴맛이나 부패취의 생성 등이 억제되었으며, 엑스분의 투명도나 점도 저하 등이 현저히 개선되어 제품의 품질을 기존의 방법에 비해 현저하게 향상시킬 수 있었다. 또한, 이화학적 실험 결과, 2단계 효소분해엑스분으로 가공된 엑스분들은 열수추출, 자가소화, 기존의 효소분해엑스분에 비해 정미성분 특성 및 ACE저해능도 훨씬 우수한 것으로 나타났다.

특히, 2단계 효소분해법으로 가공한 멩게엑스분은 적절한 포장처리를 한다면 새로운 고영양·기능성을 지닌 기호음료로서의 활용도 기대되었다.

2) 2단계 효소분해엑스분은 적정 가공공정은 다음과 같다. 시료를 초퍼로써 세절한 후 약 3배량의 물을 가하고, 98℃에서 5분간 자숙하여 자가소화효소를 불활성화시킨 후, 시료액의 pH를 8.0으로 조정하고 여기에 내알칼리성 단백질분해효소(Yakurt Pharma., Aroase AP-10)를 0.3% 가하여 교반하면서 55℃에서 3시간 동안 가수분해시켰다. 이어 자숙처리하여 효소를 불활성화시킨 후 다시 pH를 6.0으로 조정하고, 여기에 시료액에 대해 0.3%의 중성 단백질분해효소(Yakurt Pharma., Pandidase NP-2)를 가한 다음 55℃에서 교반하면서 2시간

동안 가수분해시키고, 효소를 불활성화시켜 원심분리하여 상등액을 취함으로써 효소분해엑스분을 얻을 수 있었다.

3) 게 효소분해엑스분의 분석치를 기초로 하여 조제한 합성엑스분은 맛의 온화성 및 조화성이 약간 떨어지나 천연 굴 엑스분과 큰 차이가 없었으며, 조미소재로 이용하고자 할 때에는 천연엑스분을 이에 일정량 첨가하여 맛의 조화성 및 냄새를 보완하면 충분히 조미소재로 이용가능하였다.

4) 게맛의 발현에 미치는 영향을 미치는 성분으로 아미노산류 중에서는 Glu, Gly, Arg의 영향이 컸으며, 무기질에서는 Cl^- , Na^+ , K^+ 의 영향이 컸다. 다음으로 영향을 미치는 성분은 AMP, PO_4^{3-} , Ala, TMAO, betaine, IMP 등이었고, Tau과 Pro이 게맛에 미치는 영향은 아주 미미하였다.

5) 2단계 효소분해법에 따라 가다랑어 자숙액, 가다랑어 잔사, 붕장어 두부, 명태 잔사 등 수산가공부산물을 원료로 하여 제조한 4가지 부산물 엑스분은 모두 감칠 맛이 진하게 났으며, 종래 가다랑어자숙액 이용시 문제점인 collagen에 의한 점도증가, 비린내 생성, 다지어류(多脂魚類)를 원료로 하였을 때의 지방 부상(浮上) 등 문제점을 해결할 수 있었고, 액즙도 극히 투명해 지는 것으로 나타났다. 그리고 이들 엑스분을 분무건조하여 분말화하거나 농축할 경우, 천연조미 엑스분의 소재로 충분히 이용 가능하다는 결론을 얻었다.

6) Methanol이 냄새성분의 전구물질 추출에 가장 적합한 것으로 나타났고, 추출횟수는 3회 정도로 완전 추출이 가능했으며, methanol 농도는 80%일 때가 냄새의 강도가 가장 강한 것으로 나타났다.

7) 시료 계의 냄새성분의 전구물질부를 구명하기 위해 투석 및 이온 교환수지 방법등을 이용해 냄새성분 전구물질부를 분획하고 관능검사한 결과, 자숙 계육 냄새의 전구물질은 수용성이고 투석성의 저분자 성분으로, 산성 및 양성 성분의 물질을 주체로 여러가지 성분이 동시에 가열될 때 발생하는 것이라고 생각되었다.

8) 계육 엑스분 특유의 냄새를 발현시킬 목적으로, 계육의 80% methanol 추출성분의 조성을 근거로 하여, 합성 계육 엑스분의 조제하여 100℃에서 30분간 열처리하여 발생하는 냄새는 천연 자숙 계육의 냄새와 비교하여 냄새의 조화성에서는 다소 떨어지나 양시료 사이에는 거의 차이가 없었다. 한편, GC chromatogram pattern을 비교한 결과 저·중비점 물질의 경우 양자가 서로 유사한 것으로 나타났다.

9) 계육의 methanol 추출성분의 각 구성성분이 계육 자숙취를 내는데 관여하는 정도를 평가하기 위해, 구성성분 중 군(group)별 또는 한 성분씩을 빼고 합성엑스분을 조제하여 가열한 후 대조 계육의 냄새와 관능적 특징을 비교한 결과, 냄새 발현에는 특히 염기성아미노산을 비롯한 아미노산류의 역할이 컸으며, ribose와 염기성아미노산 간에 일어나는 Maillard 반응에 의해 생성되는 휘발성화합물, 그리고 4급 암모니움염기가 자숙 계육 냄새의 주요 요소가 될 것으로 추정되었다.

10) 자숙 계육의 휘발성성분은 hydrocarbon류 및 합질소성분을 주로 한 총 99 성분이 동정되었으며, 자숙 새우의 휘발성성분 역시 hydrocarbon류 및 합질소성분을 주로 한 총 109 성분, 자숙 굴의 휘발성성분은 hydrocarbon 및

alcohol류를 주로 한 총 106 성분, 자숙 멧게의 휘발성성분은 hydrocarbon 및 alcohol류를 주로 한 총 104 성분, 자숙 오징어의 휘발성성분의 경우는 hydrocarbon 및 acids류를 주로 한으로 총 75 성분이 동정되었고, 그 총 함량은 cyclohexanol을 기준으로 게 15.76mg/100g, 새우 18.79mg/100g,, 굴 22.77mg/100g, 멧게 54.01mg/100g, 및 오징어 11.88mg/100g으로서 멧게가 가장 휘발성 성분이 많았고, 다음이 굴, 새우, 게, 오징어 순이었다.

2. 연구결과 활용에 대한 건의

① 본 연구결과를 고기능성 우렁쉥이 음료 및 우렁쉥이 조미소재의 개발에 활용할 수 있다.

② 효율적인 이용이 필요한 바다장어를 이용하여 기호성을 살린 고기능성, 고영양 성분의 바다장어 엑스분 제품을 개발할 수 있다.

③ 수산가공부산물(머리, 내장, 껍질 등)을 이용하여 고부가가치의 풍미계 수산물엑스분을 가공할 수 있다.

④ 수산물을 원료로 한 기능성 풍미계소재의 가공기술 개발 및 제품화, 실용화에 필요한 자료를 제시할 수 있고, 나아가 바람직한 수산물의 풍미성분을 인위적으로 합성, 발현시킬 수 있는 향료기술의 발전을 꾀할 수 있다.

⑤ 고기능성 Flavor technology 기술이 개발, 확립됨으로서 소비자의 기호를 충족시킬 수 있는 고부가 가치의 다양한 기능성 수산풍미제품의 개발이 가능해진다.

⑥ 부수적 효과로서 어패류의 선도저하취, 지질산패취 등 Off- Flavor의 원인 전구물질, 가공 저장 중의 냄새 변화의 전구체의 구명 및 이의 방지에 관한 자료를 제시할 수 있다.

⑦ 게맛어묵이나 새우맛어묵 등에 대량 사용되나, 전량 수입에 의존하고 있는 게, 새우의 핵심엑스분 및 향료의 국산화가 가능해져 수입 대체 효과가 있으며, 우리 고유의 기능성 수산물 풍미소재의 제조기술을 확립할 수 있는 자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

SUMMARY

Studies on the Search and Reappearance Technology of Flavoring Substance Derived from Unutilized Marine Products

This study was carried out to develop natural flavoring substances and flavor technology using low-utilized marine products and fisheries by-products. We have examined optimal processing conditions and quality of two stage enzyme hydrolysates(TSEH), their flavor constituents and functionality, and also examined flavor technology such as search flavor compounds of the desirable flavoring fisheries materials and reappearance of flavors through reparation of individual flavor constituents.

Among water extracts, autolytic extracts and enzyme hydrolysates tests, TSEH method using alcalase(Aroase AP-10) and neutrase(Pandidase NP-2) was superior to other methods on the aspect of yield, nitrogen contents, taste such as umami and control of off-flavor formation, and transparency of products. From the results of chemical experiments and sensory evaluation, we may conclude that TSEH derived from low-utilized marine products and fisheries by-products is more favorable compared the conventional enzyme hydrolysis extracts, it could be commercialized as the seasoning substance and taste drink especially in the case of ascidian TSEH extract.

A synthetic crab(Ishigani) extract, prepared from 35 pure chemicals on the basis of the analytical data on the TSEH of crab, satisfactorily reproduced the taste of the natural extract except for a slight lack of mildness and odor. A series of taste panel assessments on the synthetic extracts by omitting extractive components were carried out by a triangle difference test were assessed. Only 9 components, Gly, Arg, Ala, Glu, AMP, Na⁺, Cl⁻, K⁺ and PO₄³⁻ were found to contribute more or less toward producing the characteristic taste of crab. The synthetic crab extract could be also utilized after harmonization with the natural crab extract.

In order to elucidate a mechanism responsible for the development of the odor characteristics of cooked desirable flavoring materials such as crab, shrimp, oyster, ascidian and squid, these flesh were extracted with various solvents and resulting extracts were evaluated organoleptically after cooking. As a result, 80% aqueous methanol extract(AME) was found to produce a cooked desirable flavoring odor.

The crab(Ishigani) extract was fractionated by means of ionexchange column chromatography and dialysis, and each of the fraction obtained was subjected to cooking, followed by organoleptic evaluation. The outer dialyzate fraction, acidic and amphoteric fraction produced a cooked crab-like odor.

On the basis of the composition of 80% AME, an artificial crab extract was prepared with pure chemicals. The artificial crab extract thus obtained closely resembled 80% AME in respect of the cooked odor. To elucidate the role of individual components, the artificial extracts from which certain components alone

or as group were omitted were subjected to organoleptic evaluation after cooking. All of neutral, acidic, basic, and sulfur containing amino acids and quarternary base compounds were involved in the development of the cooked crab-like odor. The cooked odor of artificial extract without addition ribose was lacking in the characteristics of cooked crab odor, and phosphorus compound accelerated the development of the cooked crab-like odor.

Total 75~109 volatile compounds were detected as a cooked odor of crab, shrimp, oyster, ascidian and squid by SDE apparatus/gas chromatography/mass spectrometry. The volatile flavor compounds identified from cooked crab were composed of 6 acids, 10 alcohols, 7 aldehydes, 11 ketones, 1 ester, 5 phenols, 4 benzenes, 22 hydrocarbons, 1 furan, 21 nitrogen containing compounds and 11 micellaneous compounds. The volatile flavor compounds identified from cooked shrimp were composed of 13 acids, 10 alcohols, 6 aldehydes, 10 ketones, 3 esters, 2 phenols, 5 benzenes, 36 hydrocarbons, 1 furan, 14 nitrogen containing compounds and 8 micellaneous compounds. The volatile flavor compounds identified from cooked oyster were composed of 14 acids, 20 alcohols, 12 aldehydes, 8 ketones, 5 esters, 3 phenols, 1 benzene, 29 hydrocarbons, 5 furans, 9 nitrogen containing compounds. The volatile flavor compounds identified from cooked ascidian were composed of 15 acids, 30 alcohols, 12 aldehydes, 4 ketones, 1 ester, 2 benzenes, 38 hydrocarbons, 1 nitrogen containing compound and 1 micellaneous compound. And the volatile flavor compounds identified from cooked oyster were composed of 18 acids, 12 alcohols, 4 aldehydes, 5 ketones, 2 esters, 1 phenol, 1 benzene, 26 hydrocarbons, 3 nitrogen containing compounds and 2 micellaneous compounds.

여 백

CONTENTS

| | |
|--|----|
| List of Tables | 23 |
| List of Figures(Photo) | 27 |
| Chapter I . Introduction | 29 |
| Section 1. Study purpose and extents | 29 |
| Section 2. Study background | 31 |
| Chapter II . Materials and Methods | 33 |
| Section 1. Materials | 33 |
| Section 2. Methods | 34 |
| 1. Preparation of analytical extracts | 34 |
| 1) Water extracts | 34 |
| 2) Autolytic extracts | 34 |
| 3) Crude enzyme extraction and measurement of proteolytic activity | 34 |
| 4) Two stage enzyme hydrolysates | 35 |
| 2. Measurement of proximate composition, total-N, pH, acidity and yields ... | 36 |
| 3. Measurement of VBN, amino-N and color difference | 36 |
| 4. Measurement of amino acid content and fatty acid composition | 38 |
| 5. Analysis of taste compounds | 38 |
| 6. Analysis of minerals | 39 |
| 7. Measurement of peptide-N and inhibition activity of ACE | 39 |
| 8. Preparation of synthetic extract and sensory evaluation | 39 |
| 9. Extraction of odor precursors | 40 |
| 10. Heating treatment of odor precursors and sensory evaluation | 41 |

| | |
|--|----|
| 11. Fractionation of odor precursors and sensory evaluation | 41 |
| 12. Changes in odor precursors composition during heat treatment | 44 |
| 13. Sensory evaluation of odor evolved from artificial extract and comparison of GC pattern | 44 |
| 14. Extraction and holding of volatile flavor compounds | 46 |
| 15. Analysis and identification of volatile flavor compounds | 46 |
| 1) Gas chromatography | 46 |
| 2) Gas chromatography and Mass spectrometry | 46 |
| Chapter III. Results and Discussion | 49 |
| Section 1. Search and Reappearance of functional flavoring substances derived from low-utilized marine products | 49 |
| 1. Food components of materials | 49 |
| 2. Optimum extraction conditons of extracts | 53 |
| 1) Optimum extraction conditons of water extracts | 53 |
| 2) Optimum extraction conditons of autolytic extracts | 57 |
| 3) Optimum hydrolysis conditons of two stage enzyme hydrolysates ... | 60 |
| 3. Specific characteristics of taste compounds of extracts | 68 |
| 4. Inhibition activity of ACE of extracts | 80 |
| 5. Preparation of synthetic crab extract and sensory evaluation | 82 |
| 6. Influences of taste components for reappearance of crab-like taste | 86 |
| Section 2. Processing of functional flavoring substances derived from fisheries by-products | 91 |
| 1. Food components of materials | 91 |
| 2. Optimum extraction conditions of extracts | 91 |

| | |
|--|-----|
| 3. Specific characteristics of taste compounds of extracts | 98 |
| 4. Inhibition activity of ACE of extracts | 103 |
| Section 3. Search and reappearance of desirable flavors derived from marine products | 103 |
| 1. Extraction of odor precursors and sensory evaluation | 104 |
| 2. Fractionation of odor precursors and sensory evaluation | 106 |
| 3. Changes of odor precursors during heat treatment | 111 |
| 4. Preparation of artificial extract and sensory evaluation | 113 |
| 5. Comparison of GC pattern between natural crab and artificial crab extract | 117 |
| 6. Influences of odor precursors for reappearance of crab-like odor | 117 |
| 7. Analysis and identification of volatile flavor compounds | 120 |
| 1) Volatile flavor compounds of cooked crab | 122 |
| 2) Volatile flavor compounds of cooked shrimp | 128 |
| 3) Volatile flavor compounds of cooked oyster | 128 |
| 4) Volatile flavor compounds of cooked ascidian | 128 |
| 5) Volatile flavor compounds of cooked squid | 135 |
| Chapter IV. Conclusion and Summary | 141 |
| References | 145 |

여 백

목 차

| | |
|---|----|
| 표 목차 | 23 |
| 그림 목차 | 27 |
| 제 1 장 서 론 | 29 |
| 제1절 연구개발의 목적과 범위 | 29 |
| 제2절 연구배경 | 31 |
| 제 2 장 연구개발의 내용 | 33 |
| 제1절 실험 재료 | 33 |
| 제2절 실험 방법 | 34 |
| 1. 분석 엑스분의 조제 | 34 |
| 1) 열수추출엑스분 | 34 |
| 2) 자가소화엑스분 | 34 |
| 3) 조효소의 추출과 단백질분해효소 활성의 측정 | 34 |
| 4) 효소분해엑스분 | 35 |
| 2. 일반성분, 총질소, pH, 산도 및 수율의 측정 | 36 |
| 3. 휘발성염기질소, 아미노질소 및 색조의 측정 | 36 |
| 4. 구성아미노산 및 구성지방산의 측정 | 38 |
| 5. 정미성분의 분석 | 38 |
| 6. 무기성분의 분석 | 39 |
| 7. Peptide-N 함량 및 Angiotensin- I 전환효소의 저해능 측정 | 39 |
| 8. 전합성엑스분의 조제 및 관능검사 | 39 |
| 9. 향미성분 전구물질의 추출 | 40 |
| 10. 향미성분 전구물질의 가열처리 및 관능검사 | 41 |

| | |
|---|----|
| 11. 향미성분 전구물질부의 분획 및 관능검사 | 41 |
| 1) 추 출 | 41 |
| 2) 투석에 의한 분획 | 43 |
| 3) 이온교환수지에 의한 분획 | 43 |
| 4) 관능검사 | 44 |
| 12. 냄새 전구물질부의 가열에 의한 변화 | 44 |
| 13. 합성엑스분에서 발생하는 휘발성성분의 관능검사 및 GC pattern 비교 | 44 |
| 1) 계육 합성엑스분의 조제 및 관능검사 | 44 |
| 2) 각 성분의 냄새에 미치는 영향 검토 | 45 |
| 3) 계육 합성엑스분의 휘발성성분의 포집 | 45 |
| 4) 휘발성성분의 GC 분석 | 45 |
| 14. 휘발성성분의 추출 및 포집 | 46 |
| 15. 휘발성성분의 GC, GC-MS 분석 및 동정 | 46 |
| 1) Gas Chromatography | 46 |
| 2) Gas Chromatography-Mass Spectrometry | 46 |
| 제 3 장 연구개발의 결과 및 고찰 | 49 |
| 제1절 연안 저활용 수산자원을 이용한 기능성 정미소재의 검색 및 발현 | 49 |
| 1. 시료 수산물의 성분 조성 | 49 |
| 2. 시료 수산물 엑스분의 적정 추출조건 | 53 |
| 1) 열수추출법에 의한 적정 추출조건 설정 | 53 |
| 2) 자가소화법에 의한 적정 추출조건 설정 | 57 |
| 3) 2단계 효소분해법에 의한 적정 분해조건 설정 | 60 |
| 3. 시료 수산물 엑스분의 정미성분 특성 | 68 |

| | |
|--|-----|
| 4. 수산물 엑스분의 Angiotensin- I 전환효소의 저해능 | 80 |
| 5. 게 전합성엑스분의 조제 및 관능검사 | 82 |
| 6. 수산물 엑스분의 정미성분 발현에 미치는 구성성분의 영향 | 86 |
| 제2절 수산가공부산물을 이용한 기능성 조미성분의 가공 | 91 |
| 1. 시료 부산물의 성분 조성 | 91 |
| 2. 부산물 엑스분의 이화학적 특성 | 91 |
| 3. 부산물 엑스분의 정미성분 특성 | 98 |
| 4. 부산물 엑스분의 Angiotensin- I 전환효소의 저해능 | 103 |
| 제3절 연안 수산자원을 이용한 바람직한 향미의 검색 및 발현 | 103 |
| 1. 향미성분 전구물질부의 추출 및 관능검사 | 104 |
| 2. 향미성분 전구물질부의 분획 및 관능검사 | 106 |
| 3. 향미성분 전구물질부의 가열에 의한 변화 | 111 |
| 4. 합성 향미성분의 조제 및 관능검사 | 113 |
| 5. 합성 및 천연 향미성분의 GC pattern 분석 | 117 |
| 6. 향미 특성에 미치는 전구물질부의 영향 | 117 |
| 7. 수산물 향미성분의 GC 및 GC-MS 분석 | 120 |
| 1) 게의 휘발성성분 | 122 |
| 2) 새우의 휘발성성분 | 128 |
| 3) 굴의 휘발성성분 | 128 |
| 4) 멍게의 휘발성성분 | 128 |
| 5) 오징어의 휘발성성분 | 135 |
| 제4장 결론 및 요약 | 141 |
| 참고 문헌 | 145 |

여 백

List of Tables

| | |
|--|----|
| Table 1-1. Characteristics of the used commercial enzymes | 37 |
| Table 1-2. Name and characteristics of raw sample specimen analyzed | 50 |
| Table 1-3. Proximate composition of the used raw materials | 50 |
| Table 1-4. Amino acid contents of raw materials | 52 |
| Table 1-5. Fatty acid composition of TL separated from raw materials | 54 |
| Table 1-6. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of water extracts by different extraction time | 55 |
| Table 1-7. Changes in color values of water extracts by different extraction time | 56 |
| Table 1-8. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of autolytic extracts by different autolytic time | 58 |
| Table 1-9. Changes in color values of autolytic extracts by different autolytic time | 59 |
| Table 1-10. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of enzyme hydrolysates(I) by different hydrolysis time | 63 |
| Table 1-11. Changes in color values of enzyme hydrolysates(I) by different hydrolysis time | 64 |
| Table 1-12. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of enzyme hydrolysates(II) by different hydrolysis time | 65 |
| Table 1-13. Changes in color values of enzyme hydrolysates(II) by different hydrolysis time | 66 |
| Table 1-14. Comparison in qualities of each extracts obtained by optimum processing conditions | 69 |

| | |
|---|----|
| Table 1-15. Comparison in qualities of each extracts obtained by optimum processing conditions | 70 |
| Table 1-16. Comparison in qualities of enzyme hydrolysates obtained by various enzymes under optimum processing conditions | 71 |
| Table 1-17. Free amino acid contents of water extracts | 74 |
| Table 1-18. Free amino acid contents of autolytic extracts | 75 |
| Table 1-19. Free amino acid contents of enzyme hydrolysates(I) | 76 |
| Table 1-20. Free amino acid contents of enzyme hydrolysates(II) | 77 |
| Table 1-21. ATP related compounds, TMA(O), total creatinine and betaine contents in water and autolytic extracts | 78 |
| Table 1-22. ATP related compounds, TMA(O), total creatinine and betaine contents in enzyme hydrolysates | 79 |
| Table 1-23. Inorganic ions contents in water extracts and enzyme | 81 |
| Table 1-24. Peptide-N contents and ACE inhibition effects in water and autolytic extracts, enzyme hydrolysates of samples | 83 |
| Table 1-25. Composition of complete synthetic crab extract | 84 |
| Table 1-26. Sensory evaluation of taste of natural and synthetic crab extracts | 85 |
| Table 1-27. Results of omission tests on each group in synthetic crab extracts | 87 |
| Table 1-28. Results of omission test on each components in synthetic crab extracts | 88 |
| Table 2-1. Proximate composition, pH and volatile basic nitrogen of the used raw fisheries by-products | 92 |
| Table 2-2. Amino acids contents of fisheries by-products | 93 |
| Table 2-3. Fatty acids composition in TL of fisheries by-products | 94 |
| Table 2-4. Degree of hydrolysis, total-N, amino-N, VBN, acidity, pH and color values in water extracts of fisheries by-products | 95 |

| | |
|---|-----|
| Table 2-5 Degree of hydrolysis, total-N, amino-N, VBN, acidity, pH and color values in enzyme hydrolysates of fisheries by-products | 96 |
| Table 2-6. Free amino acid contents in water extracts and enzyme hydrolysates of fisheries by-products | 99 |
| Table 2-7. IMP, TMA(O), total creatinine and betaine contents in water extracts and enzyme hydrolysates of fisheries by-products | 100 |
| Table 2-8. Inorganic ion contents in water extracts and enzyme hydrolysates of fisheries by-products | 101 |
| Table 2-9. Peptide-N contents and ACE inhibition effects in water extracts of fisheries by-products | 102 |
| Table 2-10. Peptide-N contents and ACE inhibition effects in enzyme hydrolysates of fisheries by-products | 102 |
| Table 3-1. Descriptions and intensity of odors evolved from cooked extracts of crab flesh extracted with several solvents | 105 |
| Table 3-2. Descriptions and intensity of odors evolved from of cooked crab flesh residues extracted with several solvents | 107 |
| Table 3-3. Descriptions of odors evolved from cooked crab extract separated by ionexchange column chromatography | 108 |
| Table 3-4. Odor descriptions of the cooked fractions separated from the outer diffusate fraction in dialysis of crab extract | 109 |
| Table 3-5. Changes in total-N, amino-N, reducing sugar, VBN, acidity and pH of sample fresh extracts before and after cooking | 112 |
| Table 3-6. Changes in free amino acid contents of sample fresh extracts before and after cooking | 114 |

| | |
|--|-----|
| Table 3-7. Changes in IMP, TMA(O), total creatinine and betaine contents of sample fresh extracts before and after cooking | 115 |
| Table 3-8. Changes in inorganic ion contents of sample fresh extracts before and after cooking | 116 |
| Table 3-9. Composition of complete artificial extract for reappearance of crab Flavor | 119 |
| Table 3-10. Descriptions of odors evolved from cooked artificial extracts of crab flesh when certain components were omitted | 121 |
| Table 3-11. Contents of whole volatile compounds identified from cooked samples | 123 |
| Table 3-12. Contents of volatile compounds identified from cooked crab flesh | 125 |
| Table 3-13. Contents of volatile compounds identified from cooked shrimp | 130 |
| Table 3-14. Contents of volatile compounds identified from cooked oyster | 133 |
| Table 3-15. Contents of volatile compounds identified from cooked ascidian | 136 |
| Table 3-16. Contents of volatile compounds identified from cooked squid | 140 |

List of Figures(Photo)

| | |
|---|-----|
| Fig. 1-1. Sheme of fractionation of precursors of the cooked crab-like odor | 42 |
| Fig. 1-2. Lickens-Nickerson type simultaneous steam distillation extraction (SDE) apparatus | 47 |
| Fig. 1-3. Effects of reaction time on the hydrolysis of casein by the tissue extracts from raw samples | 61 |
| Fig. 1-4. Flow sheet of preparation of enzyme hydrolysates for marine flavoring substances | 72 |
| Fig. 1-5. Summary of omission tests. The components enclosed in boxes were judged to contribute to the taste of crab | 90 |
| Fig. 3-1. GC chromatograms of whole volatile flavor components of cooked natural and artificial crab extracts | 118 |
| Fig. 3-2. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked crab | 124 |
| Fig. 3-3. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked shrimp | 129 |
| Fig. 3-4. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked oyster ... | 132 |
| Fig. 3-5. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked ascidian | 137 |
| Fig. 3-6. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked squid | 139 |
| Photo 2-1. Water extract and enzyme hydrolysates of fisheries by-products | 97 |

여 백

제 1 장 서 론

제1절 연구개발의 목적과 범위

1. 연구개발의 목적

우리나라의 생활수준이 향상되고, 식품의 안전성과 기호·영양적인 면에 대한 소비자들의 인식이 높아짐에 따라 조리식품의 고유한 맛을 향상시키고 가공식품 자체의 자연적인 맛을 충족시키기 위해 천연 풍미소재(風味素材)는 그 이용도가 날로 높아지고 있다. 이러한 천연 풍미소재는 서구에서 보편화된 쇠고기 가수분해물(beef extract)에서 그 원료를 찾을 수 있으나, 원료의 다양성, 독특한 풍미 및 영양성분이 많이 함유되어 있는 어패류가 천연 풍미소재의 원료로서 널리 이용되고 있다.

어패류의 정미(呈味)성분과 천연조미료 소재화를 위한 연구는 비교적 많이 진행되어 있으나⁽¹⁾, 추출 복합기법을 통한 천연 풍미소재의 품질개선 등에 관한 전반적인 응용기술은 미흡한 편이며, 이 중 수율면에서 우수한 효소분해법으로 제조된 엑스분은 과도한 분해에 따른 쓴맛 생성 등 향미가 불량하여 그 이용도가 저조한 실정이다.

대부분의 연구 보고는 수산물로부터 엑스분을 추출하는 일반적인 방법에 관한 총설이 많고, 천연 조미소재의 개발에 관한 연구는 대개 기업체에서 연구되어 자사의 노하우로 되어 있으므로 확실한 결과를 체계적으로 보고하고 있지 않다. 따라서 천연 풍미소재의 제조 방법이나 문제점에 관한 종합적이고 자세한 보고는 거의 찾아보기 힘들다.

한편, 패류, 연체류 및 갑각류 등의 무척추 수산물을 조리할 때 생기는 특

유의 맛과 향기는 다소 차이는 있으나 기호 특성상 아주 바람직한 성분이기 때문에 지금까지 세계 각지에서 식품의 풍미계 조미소재로서 널리 이용되어져 왔다²⁾. 그러나, 현재 시장에 유통되고 있는 이러한 수산물들은 근년들어 급격히 자원량이 감소하고, 가격이 극히 비싸졌기 때문에 이들을 가공소재의 원료로서 이용하는 것은 여러가지 면에서 거의 불가능하게 되었다.

본 연구에서는 새로운 고부가가치의 식품가공용 풍미소재의 개발과 품질 개선, 연안에서 생산되는 저활용 수산자원의 유효이용이라는 관점에서, 저활용 연안 수산자원이나 가공부산물, 수산물 특유의 바람직한 풍미를 지닌 수산물을 원료로 하여 핵심유용 정미·향미성분을 추출하고, 이들 성분의 분석, 구성 전구물질(前驅物質)의 재조합을 통한 정미·향미성분 재발현(再發現) 등 수산물의 기능성 Flavor technology에 대한 자료 축적 및 활용기술, 풍미계 조미소재로서의 활용 가능성을 등을 검토하고자 한다.

2. 연구개발의 범위

1) 고기능성 정미소재의 탐색 및 발현기술 개발

새로운 고기능성 풍미소재의 개발 및 연안 미이용 수산자원의 유효이용이라는 면에서, 활용도가 낮은 연안 수산물로 부터 엑스성분의 최적 추출조건을 구명·조제하고, 맛과 관련이 있는 수용성성분의 화학조성을 분석하는 동시에, 관능검사를 통하여 각 구성 엑스성분의 정미성을 평가하며, 각 수산물 특유의 풍미를 갖는 조미소재를 실용화할 수 있는 방안을 검토한다. 아울러 이들의 맛성분의 기능성 Key factor의 전구물질(前驅物質)을 밝히고, 이를 인위적으로 조제·재처리하여 천연과 유사한 맛을 재현시킬 수 있는 조건을 구명함으로써 새로운 천연과 유사한 고기능성 풍미소재를 개발할 수 있는 수산물의 Flavor technology에 대한 기술을 검토하고자 한다.

또한, 이와 별도로 수산가공 부산물(副産物)을 이용하여 고기능성 조미소재를 가공하고, 이의 실용화 여부를 검토한다.

2) 바람직한 수산물 향미의 탐색 및 발현기술 개발

풍미계 수산물인 소형 게, 새우, 굴 등 갑각류 및 연체류를 시료로 하여 이들의 바람직한 수산물 향기성분의 기능성 전구물질부를 분리·탐색하고, 구성 수용성 및 지용성 전구물질부의 Key factor를 조사함과 동시에, 전구물질부의 합성에 의한 향기 발현의 최적 합성조건을 구명하고, 이 조건하에서 전구물질들을 조합 재처리하여 발생하는 인공 휘발성성분을 GC 및 GC-MS를 통한 천연의 향기성분과의 비교분석 및 전구물질부의 향기발현에 미치는 영향 등에 대해 조사한다.

제2절 연구 배경

수산물에는 여러가지 기능성 정미성분이나 냄새성분이 함유되어 있기 때문에 풍미가 극히 다양하다. 그 중 정미성분인 엑스분에 대한 연구는 국내외에서 활발히 진행되어 왔고, 그 성과는 천연조미료 등의 개발에 활용되고 있으나, 그 기술은 대부분이 특허로 등록되어 있거나 기업의 Know-how로 되어 있어 일반 중소기업이 그 기술을 습득하기에는 여러가지로 어렵게 되어 있다.

한편, 냄새성분에 관한 연구는 휘발성 화합물의 포집 및 분석의 어려운 점 때문에 정미성분에 비해 미흡한 편이었으나, 포집방법 및 분석기기의 발달에 힘입어 1980년 이후부터 식품 중의 휘발성 성분을 분리·동정하는 연구가 활발히 진행되고 있고, 최근에는 식품 중의 향기성분은 물론, 불쾌취의 원인물질의 규명 및 제거, 또한 향기성분을 분리·농축 이용하려는 연구가 국외에서 일부 시도되고 있다. 국내에서도 최근 분석기기가 보급됨에 따라 식품 중의 향기성분에 관한 연구가 활기를 띄고 있으나, 대부분이 농산물에 국한되어 있

는 실정이고, 수산물의 경우는 선도저하취, 지질산패취, 가공 저장 중 냄새성분의 변화, 전통 수산발효식품의 향기성분 등에 관해서 연구 결과가 일부 보고되고 있으나 극히 제한되어 있는 편이다.

특히 본 연구와 같이 연안의 저활용 수산자원이나 특유의 풍미를 갖는 수산물을 이용하여 맛과 향기 성분을 분석하고, 인간의 관능적인 면에 바람직한 기능성 풍미성분의 전구물질부를 탐색하며, Key flavor 성분을 밝혀 천연과 유사한 풍미를 발현시키고, 이를 토대로 기능성 인공 풍미성분을 합성하려는 연구는 국내외에서 별로 시도된 바 없으며, 일부 진행 중인 것으로 알려져 있는 과제도 현재까지 그 결과가 보고된 바 없다.

따라서 이러한 기능성 Flavor technology의 응용기술은 확립되어야 할 것이며, 앞으로 고부가 가치의 수산가공품을 개발하기 위해서는 수산가공 분야에 꼭 도입되어야 한다. 개방화·세계화 시대에 대비하여 수산가공식품의 품질개선 및 국산화를 꾀하고 부가가치가 높은 기능성 핵심제품을 개발한다는 측면에서도 이에 관한 연구는 필히 진행되어야 할 것으로 본다.

제 2 장 연구개발의 내용

제1절 실험 재료

본 실험에 사용한 실험 재료는 우리나라 연안에서 생산되는 수산물 중 비교적 활용도가 낮고 가격이 저렴하며 선어로서는 상품가치가 떨어지는 것, 또는 그 원료 특유의 특이한 풍미를 갖는 것으로 선정하여 1996년 2월~7월에 걸쳐 통영시, 거제시 및 부산시 소재 수산시장에서 갈전갱이(매가리, *Caranx equula*), 줄복(*Takifugu pardalis*), 민꽃게(*Charybdis japonica*, 이하 게), 꽃새우(*Trachypenaeus curvirostris*, 이하 새우), 홍합(*Mytilus corscus*), 창오징어(*Doryteuthis kensaki*, 이하 오징어), 굴(*Crassostrea gigas*), 우렁쉥이(*Hallocyntia roretzi*, 이하 멍게) 등 8종의 시료를 활(活)상태 혹은 선도가 양호한 것으로 구입하여, -25°C 의 동결고에 동결시켜 두고 실험에 사용하였다. 굴의 경우는 수산연제품, 진미스낵식품, 중화요리 및 조미냉동식품의 천연 조미소재로 이용할 수 있는 최고급 굴소스(oyster sauce)⁽³⁾의 향미 발현을 목적으로 1996년 12월에 활(活)상태로 구입하여, -25°C 의 동결고에 동결시켜 두고 향미성분의 구명 및 발현 실험에 사용하였다.

한편, 수산가공 부산물을 이용한 기능성 정미소재의 제조에 사용된 재료는 가다랑어(*Katsuwonus pelamis*) 통조림 제조시 부산물로 나오는 가다랑어 잔사(殘渣)와 자숙액, 명태(*Theragra chalcogramma*) 필레 가공부산물인 명태 잔사, 봉장어(*Astroconger myriaster*) 냉동필레 부산물로 나오는 봉장어 두부(頭部) 등을 인근 가공공장(고성물산, 근봉물산) 및 수산시장에서 선도가 양호한 것으로 구입하여, 초퍼(chopper)로써 균질화한 다음 -25°C 의 동결고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다.

제2절 실험 방법

1. 분석 엑스분의 조제

1) 열수추출 엑스분

각 동결시료를 200g씩 정평하여 초퍼(chopper)로써 세절한 후, 환류냉각관이 부착된 반응조에서 3배량의 물을 가해 잘 교반하고 95℃에서 각각 1, 2, 3, 4시간 동안 가열하였다. 가열한 다음 1ℓ로 정용하고 원심분리(7,500rpm, 15분, 3℃)하여 상등액을 취해 열수추출 엑스분으로 하였다. 이때 가수량(加水量)은 예비실험을 통해 결정하였는데, 추출효율 면에서 원료에 대해 물을 3배량 첨가하는 것이 가장 적합하였다.

2) 자가소화 엑스분

각 동결시료를 200g씩 정평하여 초퍼로써 세절한 후 여기에 3배량의 물을 가해 55℃에서 2, 4, 6, 8, 10시간 동안 교반하면서 자가소화시킨 다음 1ℓ로 정용하고, 효소불활성화처리 및 원심분리하여 상등액을 취해 자가소화 엑스분으로 하였다.

3) 조효소의 추출과 단백질해효소 활성의 측정

시료 육에 대하여 약 2배량의 추출용액(0.02% sodium azide · 1mM 2Na-EDTA · 1% NaCl)과 0.2배량의 CCl₄를 가하여 균질화 한 후 40℃의 수조에서 3시간 동안 교반하면서 조효소액을 추출하고 원심분리(12,000×g, 15min.)하였다. 다음 추출상등액을 취해 포화 (NH₄)₂SO₄으로 염석하여 각 시료들의 조효소액을 얻었다. 각 시료들의 조효소액의 천연기질에 대한 활성은 casein(pH 6.0)을 사용하여 Anson 등의 방법⁽⁴⁾에 따라 측정하였다.

4) 효소분해 엑스분

본 연구에서는 풍미, 수율 및 경제적인 면에서 실용화가 가능한 천연 풍미 소재를 가공하기 위해 원료육을 peptide급으로 분해시키는 최적 시판 상업효소의 선정하고, 이를 이용하여 육성분을 분해시키는 2단계 효소분해법의 적정 조건을 검토하였다. 먼저 시료를 98℃ 이상에서 열처리하여 원료 중의 자가소화효소를 불활성화시킨후 pH를 8.0부근으로 조절하고 1차로 여기에 육을 peptide로 분해시키는 내알칼리성 단백분해효소를 가하여 단백질을 액화시킨 후, 다시 pH를 6.0으로 조절하고, 2차로 중성 단백질분해효소를 가하여 적정하게 분해시킴으로서 엑스분이 투명하고 정미성분이 강하며 기존의 시판 효소의 단점인 쓰고 짧은 맛이 강하게 나는 점을 해결한 수산물 조미엑스분을 가공하고자 하였다.

(1) 1차 효소분해 엑스분

각 동결시료를 200g씩 정평하여 초퍼로써 세절한 후 3배량의 물을 가하고, 98℃에서 5분간 자숙하여 자가소화효소를 불활성화시켰다. 다음 시료액의 pH를 8.0으로 조정하고 여기에 시료액에 대해 0.3%가 되도록 내알칼리성 단백분해효소(Yakurt Pharma., Aroase AP-10)를 가하여 교반하면서 55℃에서 각각 1, 3, 5시간 동안 반응시켰다. 이어 자숙처리하여 효소를 불활성화시킨 다음 1ℓ로 정용하고 원심분리하여 상등액을 취해 1차 효소분해 엑스분으로 하였다.

(2) 2차 효소분해 엑스분

1차 효소분해 후 효소를 불활성화시킨 다음, 다시 pH를 6.0으로 조정하고 여기에 시료액에 대해 0.3%의 중성 단백분해효소(Yakurt Pharma., Pandidase NP-2)를 가한 다음 55℃에서 교반하면서 각각 1, 2, 3시간 동안 반응시켰다. 이어 효소를 불활성화시킨 후 1ℓ로 정용하고 원심분리하여 상등액을 취해 2차 효소분해 엑스분으로 하였다. 이때 1, 2차 효소의 반응온도와 pH는 제조회사(Yakurt Pharma. Co.)의 권장사항에 따라 행하였다.

한편, 본실험에서 확립한 2차 효소분해법의 유효성을 입증하기 위해, 현재 업체에서 널리 사용되고 있는 Novo제의 alcalase 및 neutrase, 태평양화학(주)의 protease 등 3종의 단백분해효소를 구입하여 효소 제조회사가 제시한 최적 조건 하에서 시료를 분해시켜 각 엑스분을 조제하고, 얻어진 엑스분들의 이화학적 및 관능적 특성을 비교 분석하였다. 실험에 사용된 시판 상업효소의 종류 및 특성을 Table 1-1에 나타내었다.

2. 일반성분, 총질소, pH, 산도(酸度) 및 수율의 측정

수분은 상압가열건조법, 조단백질 및 총질소량은 semimicro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조회분은 건식회화법으로 측정하였고, pH는 시료를 균질화한 다음 pH meter(Metrohm 691)로써 측정하였다. 산도는 pH를 측정할 시료 100ml에 0.1N NaOH 용액을 적가하여 pH가 8.3이 될 때까지 소요된 용액의 ml수로 나타내었다⁽⁵⁾. 수율은 엑스분 중의 가용성 질소를 측정하여 원료 중의 총질소량에 대한 백분율로 나타내었다.

3. 휘발성염기질소, 아미노질소 및 색조의 측정

휘발성염기질소(VBN)는 Conway unit를 사용하는 미량확산법⁽⁶⁾으로 측정하였고, 아미노질소 함량은 Formal 적정법⁽⁷⁾으로 측정하였다. 색조는 직시색차계(日本電色, ND-1001DP)를 사용하여 시료 엑스분의 투과(透過) 색조에 대한 L값(明度), a값(赤色度), b값(黄色度) 및 ΔE값(色差)을 측정하였다. 이때 표준백판(Standrd plate)은 L=91.6, a=0.28, b=2.69이었다.

Table 1-1. Characteristics of the used commercial enzymes(protease)

| Commercial name | Opt. Temp (°C) | Opt. pH | Manufacturer | Origin |
|------------------------------|----------------|---------|------------------|------------------------|
| Alcalase (Aroase AP-10) | 50~55 | 7.0~8.0 | Yakurt Pharma. | <i>B.subtilis</i> |
| Neutrase (Pandidase NP-2) | 45~50 | 6.5~7.0 | " | <i>Asp.oryzae</i> |
| Alcalase 0.6L | 50~60 | 8.5 | Novo Nordisk | <i>B.licheniformis</i> |
| Neutrase | 40~50 | 6.0~7.0 | " | <i>B.subtilis</i> |
| Protease NP | 45~55 | 7.0 | Pacific Chemical | |

¹⁾ W: water extract, A: autolytic extract, E: enzyme hydrolysate(II)

²⁾ 5 scale: 5, very good; 3, acceptable; 1, very poor

4. 구성아미노산 및 구성지방산의 분석

구성아미노산은 시료에 6N HCl을 넣어 heating block을 사용하여 24시간 분해시킨 후 감압건고하고 citrate buffer로 정용한 후 아미노산 자동분석계 (LKB-4150 α , LKB Biochrom. LTD)로써 측정하였다. 구성지방산의 조성은 시료유를 Bligh와 Dyer법⁽⁸⁾으로 추출한 후 메틸에스테르화시킨 다음, Supelcowax-10 capillary column을 사용하는 GC(Shimadzu GC-14A)로써 분석하였다. 이때 GC의 분석조건은 전보와 같다⁽⁹⁾.

5. 정미성분의 분석

유리아미노산은 시료액에 대해 10% 정도의 5'-sulfosalicylic acid를 첨가하여 제단백시키고 감압건고한 다음, Li-citrate buffer로서 정용한 후 아미노산 자동 분석계(LKB-4150 α , LKB Biochrom. LTD)로 분석하였다⁽¹⁰⁾. 핵산관련물질은 붓 등⁽¹¹⁾, Ryder의 방법⁽¹²⁾에 따라 C₁₈ 컬럼을 사용하는 HPLC(Yeongin HPLC 9500 system)로써 분석하였다. 트리메틸아민옥사이드(TMAO) 및 트리메틸아민(TMA)은 Hashimoto와 Okaichi의 방법⁽¹³⁾, 총크레아티닌은 Sato와 Fukuyama의 방법⁽¹⁴⁾에 따라, 베타인은 Konosu 등의 방법⁽¹⁵⁾에 준하여 비색 정량하였다.

시료 게육 중의 lactic acid와 succinic acid의 함량 측정은 시료 엑스분을 IRA-410 수지로 이온교환 처리한 후⁽¹⁶⁾ Sasson 등의 방법⁽¹⁷⁾에 따라 메틸화하여 Supelcowax-10 capillary column을 사용하는 GC(Shimadzu GC-14A)로써 분석하였고, 내부표준물질로서는 methyl myristic acid(Sigma제)를 사용하였다. 이때 GC의 분석조건은 전보와 같다⁽¹⁸⁾.

6. 무기성분의 분석

무기질 중 양이온은 시료액을 회분 도가니에 일정량 취해 회화로에서 회화시킨 다음⁽¹⁹⁾, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP, Atomscan 25, TJA, USA)로써 Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu 및 P의 함량을 분석하였다⁽²⁰⁾. Cl의 함량은 Mohr법으로⁽²¹⁾, PO₄의 함량은 Fiske -Subbaro법⁽²²⁾에 따라 정량하였다.

7. Peptide-N 함량 및 Angiotensin- I 전환효소(ACE)의 저해능 측정

시료 엑스분 중의 Peptide-N 함량은 개량 Biuret법⁽²³⁾으로 측정하였다. Angiotensin - I 전환효소(ACE)의 저해능은 Cushman과 Cheung의 방법⁽²⁴⁾에 따라 측정하였다. 시료 엑스분 50 μ l에 2% ACE 조효소액(acetone lung powder, Sigma제) 및 sodium borate buffer(pH 8.3) 100 μ l를 가한 후 37 $^{\circ}$ C에서 5분간 preincubation 시키고, 여기에 기질로서 12.5mM (50mg/9.31ml -sodium borate buffer) Hippuryl-His-Leu용액 50 μ l를 가하여 37 $^{\circ}$ C에서 30분간 반응시킨 후 1N HCl 용액 500 μ l를 가하여 반응을 정지시켰다. 다음 ethyl acetate 1.5ml를 가하여 15초간 잘 교반한 후, 3,000rpm에서 5분간 원심분리시켜 상층액 1ml를 취하였다. 이 상등액을 감압 데시케이터에 넣어 완전히 건조시킨 후 증류수 5ml를 가하여 용해시키고 228nm에서 흡광도를 측정하여 시료 엑스분 첨가 전후의 백분율로서 ACE 저해율을 나타내었다.

8. 전합성 엑스분의 조제 및 관능검사

전합성 엑스분은 표준시약(Sigma제)으로서 각 시료 엑스분의 분석치를 기초로 하여 천연엑스분과 같은 농도가 되도록 조제하였다. 단, 무기질의 경우는 KCl, NaCl, NaH₂PO₄, NaH₂PO₄를 사용하여 각 이온의 정량치와 같도록 인

위의 무기염류 조성을 정하였고, omission test를 위한 합성엑스분은 군(Group)별 또는 한 성분씩을 빼고 전합성 엑스분의 경우와 같은 방법으로 조제하였다. 합성엑스분의 pH 조절은 Hayashi 등의 방법⁽²⁵⁾에 따라 5% NaOH 및 5% HCl 용액으로 pH를 조절하였다.

천연 및 합성 엑스분의 비교는 시료 엑스분의 맛에 익숙하도록 훈련된 7인의 panel을 구성하여 양 시료 맛의 유사성을 검사하였다.

Omission test는 3점식별시험법(Triangle difference test)⁽²⁶⁾으로 7인의 panel에 의해 3회 반복 실시하였으며(n=21), 소정의 관능검사 질문지에 답하도록 하였다. 관능검사 질문지는 3개의 시료 중 맛이 다른 1개의 시료를 골라내도록 하였으며, 골라낸 시료가 나머지 2개의 시료와 맛이 다른 정도를 수치로서 표시하게 하고(2: 완전히 다름, 1: 약간 다름, 0: 구별 안됨), 그 다른 맛의 특성을 관능적인 면에서 비교 기술토록 하였다. 한편, 골라낸 정답수는 3점식별시험법의 검정표에 의해 유의차 검정처리를 하였다⁽²⁶⁾.

9. 향기성분 전구물질의 추출

초퍼(chopper)로써 마쇄한 신선한 시료 육 30g에 추출용제 150ml를 가해 5분간 균질화한 후 3,000rpm에서 20분간 원심분리하여 추출액을 얻었고, 추출잔사에 대하여 이 조작을 2회 반복하였다. 추출용제 중 냉수의 경우는 7,000rpm에서 20분간 원심분리하였다. 모은 추출액은 용제취가 나지 않을 때까지 40℃ 이하에서 용제를 감압제거한 후, 시료 육의 수분(80% 내외)이 되도록 증류수를 가해 24ml로 정용하였다. 추출잔사도 같은 방법으로 용제를 제거한 후 소량의 증류수를 가해 생육의 상태로 하였다.

10. 향기성분 전구물질의 가열처리 및 관능검사

각종 용제추출액, 추출잔사 및 대조구로서 무처리 시료육을 각각 삼각플라스크에 넣고 솜마개를 하고 알루미늄박으로 씌운 후, 100℃ 수조 상에서 30분간 가열한 다음, 실온까지 냉각한 후 관능검사에 의해 각 시료에서 나는 냄새를 대조시료와 비교하여 그 특징을 기술하였다.

11. 향기성분 전구물질부의 분획 및 관능검사

시료 계의 냄새성분 전구물질부를 구명하기 위해 Batzer⁽²⁷⁾ 및 Wasserman 등의 방법⁽²⁸⁾을 참조하여 Fig. 1-1과 같이 냄새성분 전구물질부의 분획을 시도하였다.

1) 추 출

신선한 계육을 마쇄하여 Fig. 1-1과 같이 추출, 분획하였다. 즉, 마쇄 계육 200g에 chloroform:methanol(2:1) 혼합용액을 420ml 가해 균질화한 후 흡입 여과하고, 잔사는 동일 용제를 가해 2회 반복 추출하였다. 다음 추출액을 모아 증류수를 100ml 가하여 충분히 혼합 후 원심분리하여 상하층으로 분리하고, 하층의 chloform층에 300ml의 증류수를 가해 수세한 다음 감압하에서 chloform을 제거하고 이를 지질 전구물질부(lipid fraction)로 하였다. Chloroform 추출잔사는 400ml의 80% methanol 용액을 가해 균질화하여 15분간 방치후 흡입 여과하고, 잔사는 동일 용제 300ml를 가해 2회 반복 추출하였다. 이 추출액과 전술한 chloroform:methanol 추출액의 수세액(수용성획분)을 합하여 감압농축 후 동결건조기(Eyela, freeze dryer FDU-540)로써 동결건조한 다음, 이 동결건조물을 증류수에 녹여 40ml로 정용하여 이를 F-A 획분으로 하였다. 80% methanol 추출잔사는 그대로 동결건조한 후 분쇄하여 F-B 획분으로 하였다.

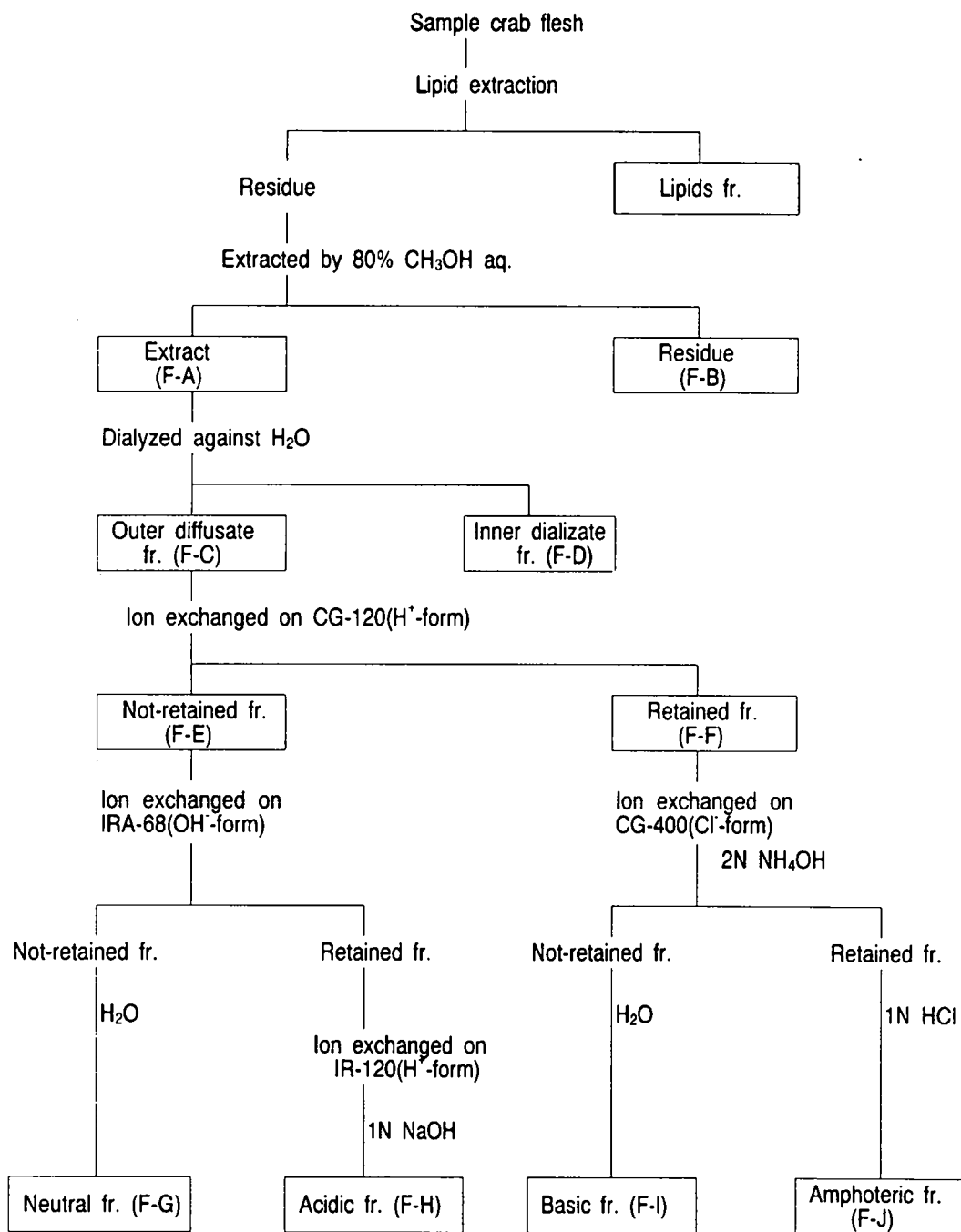


Fig. 1-1. Sheme of fractionation of precursors of the cooked crab-like odor.

2) 투석에 의한 분획

F-A 획분 36ml을 투석용 cellulose tubing (Sigma제, dia 16mm)에 넣고 증류수 300ml에 대하여 냉장고 중에서 교반하면서 40시간 투석하였다. 투석 중 증류수는 8시간마다 교환하였고, 얻어진 투석 외액은 동결건조시킨 후 소량의 증류수에 녹여 전량을 36ml로 한 것을 F-C 획분으로 하였다. 투석 내액도 동일한 방법으로 처리하여 36ml로 한 것을 F-D 획분으로 하였다.

3) 이온교환수지에 의한 분획

Amberlite CG-120(H⁺) Type- I (Organo제)을 채운 유리컬럼(Ø1.8×10cm)에 F-C 획분 10ml을 흡착시키고 증류수 100ml를 2ml/min. 속도로 유출시킨 다음, 이 유출액을 동결건조한 후 증류수로서 10ml로 정용하여 F-E 획분으로 하였다. 한편, 수지에 흡착된 성분은 2N NH₄OH 용액으로 유출시켜 감압하에서 암모니아를 제거한 다음, 동결건조시켜 증류수로서 10ml로 정용한 것을 F-F 획분으로 하였다.

다음으로, 휘발성 전구물질부를 중성, 산성, 염기성, 양성(兩性)성분으로 분리하기 위해 Amberlite CG-120을 채운 유리컬럼(Ø1.8×20cm)에 Amberlite IRA-68(OH, Organo제)을 채운 유리컬럼(Ø1.8×20cm)을 연결하여 F-C 획분 20ml을 흡착시키고 증류수 200ml를 2ml/min 속도로 유출시켰다. 여기서 염기성 및 양성성분은 CG-120 컬럼에, 산성 성분은 IRA-68 컬럼에 흡착되고 중성 성분은 유출되는데, 이 유출액을 동결건조시켜 증류수로서 20ml로 정용한 중성획분을 F-G 획분으로 하였다.

한편, 산성성분이 유출되지 않고 흡착되어 있는 IRA-68 컬럼에 Amberlite IR-120(H⁺, Sigma제)을 채운 유리컬럼(Ø1.8×30cm)을 연결하고 1.0 NaOH 200ml과 증류수 300ml를 흘려 Na 이온이 제거된 산성성분을 용리시켰다. 이 유출액을 동결건조시켜 증류수로서 20ml로 정용한 산성성분을 F-H 획분으로 하였다.

또, F-G 획분의 분리에 이용되었던 CG-120 컬럼에는 염기성 및 양성성분이 흡착되어 있는데, 이 컬럼에 2.0 NH₄OH 용액 150ml를 흘려 이 성분들을 유출시켰다. 다음 감압 하에서 과잉의 암모니아를 제거한 후 Amberlite CG-400(Cl⁻) Type- I (Organo제)을 채운 유리컬럼(Ø1.8×12cm)에 흡착시키고 증류수 100ml를 가해 염기성성분을 유출시켰으며, 이어 1.0N HCl 용액을 흘려 양성성분을 용리시켰다. 이 염기성 및 양성성분을 동결건조시킨 후 소량의 증류수에 녹여 각각 20ml로 정용한 것을 F-I 및 F-J 획분으로 하였다.

4) 관능검사

전술한 각 획분 1ml에 증류수 3ml를 가하여 pH를 6.8로 조정한 후 삼각플라스크에 옮겨 솜마개로 막고 알루미늄박으로 씌운 다음 100℃ 수조에서 30분간 가열하여 실온까지 방냉한 후, 동일한 방법으로 가열처리한 대조 계육의 냄새와 비교하였다. 각 용제추출액에서 나는 냄새를 관능검사를 통해 대조시료와 비교하여 그 특징을 기술하고 점수로 표시하였다.

12. 향기 전구물질부의 가열에 의한 변화

생 계육을 전술한 Fig. 1-1의 방법과 같이 처리하여 얻은 계육의 투석 외액(F-C획분)을 동결건조한 후 일정량의 증류수에 녹여 계육 냄새성분의 수용성 전구물질부를 조제하였다. 이를 100℃에서 30분간 가열처리하고, 가열 전후의 성분 변화를 분석함으로써, 계 가열향기의 생성에 미치는 각 구성성분의 영향을 검토하였다.

13. 합성엑스분에서 발생하는 휘발성성분의 관능검사 및 GC pattern 비교

1) 계육 합성엑스분의 조제 및 관능검사

계육 합성엑스분은 80% methanol 추출성 계육 엑스분의 수용성 전구물질

부의 분석치를 기초로 하여 표준시약(Sigma제)으로서 분석치의 2배 농도가 되도록 합성엑스분을 조제하였다. 단, 환원당은 ribose를 사용하였으며, 이 중 10 ml를 삼각플라스크에 취해 솜마개 및 알루미늄박으로 씌운 후 100℃에서 30분간 가열처리하여 방냉한 다음 동일조건에서 가열처리한 천연 계육의 냄새와 관능검사에 의해 비교하였다.

2) 각 성분의 냄새에 미치는 영향 검토

계육 엑스분의 각 성분의 냄새에 미치는 영향을 검토하기 위해 다음과 같은 방법으로 omission test를 실시하였다. 즉, 계육 합성엑스분의 구성성분 중 군(group)별 또는 한 성분씩을 빼고 합성엑스분을 조제하여 100℃에서 30분간 가열한 후 실온까지 방냉한 다음, 동일한 방법으로 가열처리한 대조 계육의 냄새와 관능적 특징을 비교하였다.

3) 계육 합성엑스분의 휘발성성분의 포집

2배 농도로 조제한 계육 합성엑스분 100ml를 밀폐형 추출용기(Sample reaction cylinder, 0.3L Hoke SS-DOT, stainlesssteel제)에 넣고 150℃에서 3시간 동안 반응시킨 다음, dichloromethane으로 약 1시간 교반하면서 추출하였다. 추출액은 Na₂SO₄로 탈수시킨 후 Kuderna-Danish 농축장치로 일정량까지 농축하여 GC 분석용 휘발성성분 시료로 하였다. 한편, 천연 계육의 휘발성성분은 후술하는 휘발성성분의 추출 및 포집방법에 따라 행하여 GC 분석용 시료를 조제하였다.

4) 휘발성성분의 GC 분석

GC 분석용 시료 3 μ l를 Fused silica gel column(60m \times 0.32mm i.d., film thickness 0.25 μ m, DB-1; J&W Scientific Co., USA)이 장착된 HP 5890 GC에 주입하여 분석하였고, 나타난 양시료의 GC chromatogram pattern을 비교하였다. 이 때의 분석조건은 후술하는 휘발성성분의 GC 분석조건과 동일하였다.

14. 휘발성성분의 추출 및 포집

생시료육 100g과 순수 200ml를 내부표준물질인 Cyclohexanol (Merck제) 9.2 mg과 함께 추출용기(1 l)에 넣고, 추출용매로서 재증류한 diethyl ether를 사용하여 3시간 동안 Fig. 1-2와 같은 개량형 Lickens-Nickerson SDE 장치를 이용하여 추출하였다. 이 추출액을 -20℃에서 하루밤 방치하여 얼음층을 제거하고, Kuderna-Danish 농축장치로써 농축한 다음 Na₂SO₄를 가하여 탈수한 후 일정량으로 재농축하여 휘발성성분 분석용 SDE 추출액으로 하였다.

15. 휘발성성분의 GC, GC-MS 분석 및 동정

1) Gas Chromatography

SDE 추출액 3 μ l를 Fused silica gel column (60m \times 0.32mm i.d., film thickness 0.25 μ m, DB-1; J&W Scientific Co., USA)이 장착된 HP 5890 GC에 주입하여 분석하였고, 이때의 분석조건은 injector 온도는 270℃, detector 온도 300℃, helium carrier gas의 유량은 1.0ml/min.이었고, oven 온도는 40℃에서 5분간 머문 후 260℃까지 2℃/min.의 속도로 승온시킨 다음 260℃에서 10분간 머물렀다.

2) Gas Chromatography-Mass Spectrometry

GC/MS 분석은 DB-1 capillary column이 장착된 HP 5890A GC /5970 MS (Hewlett-Packard Co., USA)에 SDE 추출액을 주입하여 splitless mode로 분석하였다. MS의 조건으로는 electron ionization energy는 70eV, ion source 온도 250℃, mass range는 20~400 a.m.u.이었고, 이 때의 분석 조건은 상기의 GC 분석조건과 동일하였다.

각 화합물은 동일 조건하에서 표준품과 retention time을 비교하여 동정하였거나, 각 화합물의 mass spectrum을 Standard MS library database, Wiley

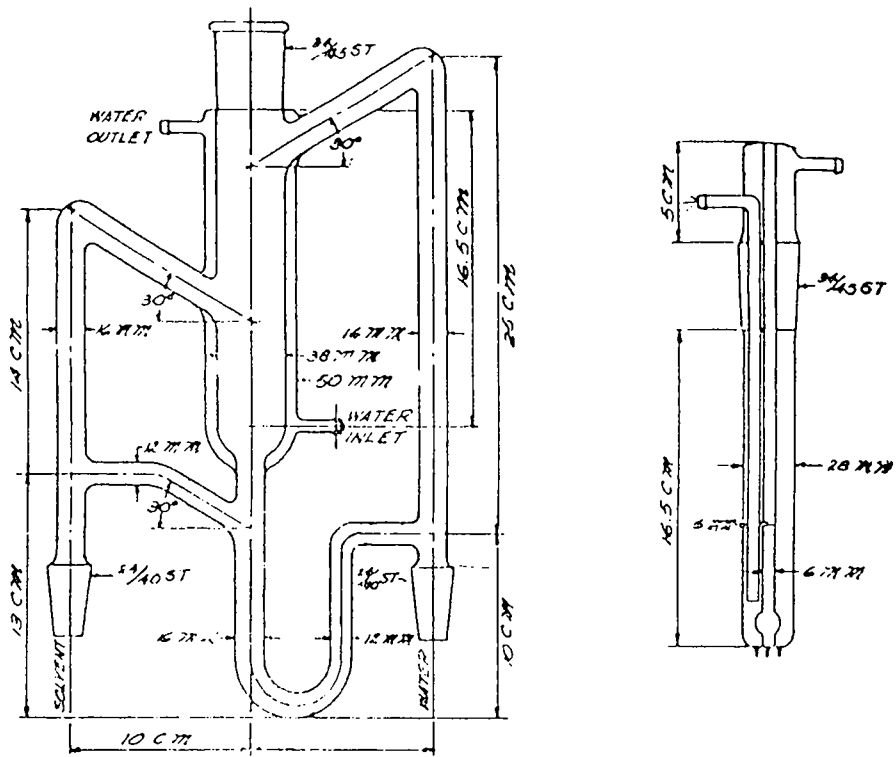


Fig. 1-2. Lickens-Nickerson type simultaneous steam distillation extraction(SDE) apparatus.

138에 의해 search하여 relative similarity가 85% 이상인 화합물에 대하여 동일물질로서 유의성을 인정하였다. 한편, 각 화합물의 함량은 내부표준물질 (Cyclohexanol)을 이용하여 그의 상대적 함량으로 나타내었다.

제 3 장 연구개발의 결과 및 고찰

제1절 연안 저활용 수산자원을 이용한 기능성 정미소재의 검색 및 발현

1. 시료 수산물의 성분 조성

본 실험에 사용한 실험 재료는 우리나라 연안에서 생산되는 수산물 중 비교적 활용도가 낮고 가격이 저렴하며 선어로서는 상품가치가 떨어지는 것, 또는 그 원료 특유의 특이한 풍미를 갖는 것으로 선정하여 1996년 2월~7월에 걸쳐 통영시, 거제시 및 부산시 소재 수산시장에서 갈전갱이(매가리), 줄복, 민꽃게(이하 게), 꽃새우(이하 새우), 홍합, 창오징어(이하 오징어), 굴, 우렁쉥이(이하 멍게) 등 8종의 시료를 활(活)상태 혹은 선도가 양호한 것으로 구입하여, -25°C 의 동결고에 동결시켜 두고 실험에 사용하였다.

이들 시료 수산물의 성상 및 일반성분 조성을 Table 1-2 및 1-3에 나타내었다. 이들 시료의 수분함량은 70.5~80.1%, 조단백질의 경우는 11.4~21.4% 정도였고, 지방함량은 대체로 2% 미만이었다. 당의 함량은 0.5~5.0%의 범위로써 오징어가 가장 함량이 적었고, 멍게가 가장 많았다.

시료 수산물의 구성아미노산의 조성은 Table 1-4와 같다. 구성아미노산의 총 함량은 굴이 10,994mg/100g으로 가장 함량이 적었고, 새우가 19,995.5mg/100g으로 가장 많았다. 시료들의 구성아미노산 조성은 다소의 차이는 있으나 대체로 Asp, Glu, Pro, Gly, Val, Leu, Lys 및 Arg 등의 함량이 많았고, 다른 아미노산들도 상당량 함유되어 있었다. 이러한 구성아미노산의 조성은 시료의 육성분을 분해시켜 엑스분을 조제할 때, 각 엑스분이 지니는 특유한 맛의 생성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Table 1-2. Name and characteristics of raw sample specimen analyzed

| Samples | Scientific name | Body size (Ave), cm | Body weight (Ave), g | pH | VBN (mg/100g) |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|------|---------------|
| Kingfish | <i>Caranx equula</i> | 10.0 ~ 10.5 (10.3) | 9.9 ~ 11.4 (11.0) | 7.21 | 20.7 |
| Panther puffer (Puffer) | <i>Takifugu pardalis</i> | 10.5 ~ 13.0 (11.7) | 27.3 ~ 35.1 (30.7) | 6.73 | 13.3 |
| Ishigani (Crab) | <i>Charybdis japonica</i> | 14.5 ~ 20.5 (17.2) | 31.2 ~ 74.9 (45.5) | 7.78 | 20.8 |
| Spotted shrimp (Shrimp) | <i>Trachypenaeus curvirostris</i> | 4.5 ~ 6.5 (5.4) | 2.5 ~ 4.8 (3.3) | 7.98 | 21.4 |
| Mussel | <i>Mytilus coruscus</i> | 5.0 ~ 6.6 (5.6) | 9.0 ~ 14.3 (11.8) | 6.66 | 15.9 |
| Longfinned squid (Squid) | <i>Doryteuthis kensaki</i> | 24.0 ~ 29.0 (27.8) | 34.3 ~ 60.3 (40.3) | 6.84 | 14.9 |
| Oyster | <i>Crassostrea gigas</i> | 5.3 ~ 6.0 (5.5) | 15.4 ~ 20.7 (17.9) | 6.68 | 13.4 |
| Ascidian | <i>Hallocynthia roretzi</i> | 4.4 ~ 5.6 (5.1) | 16.2 ~ 19.9 (17.6) | 6.47 | 15.0 |

Table 1-3. Proximate composition(%) of the used raw materials

| Samples | Moisture | Crude protein | Crude lipid | Ash | Carbo-hydrate |
|----------|----------|---------------|-------------|-----|---------------|
| Kingfish | 75.5 | 18.9 | 2.3 | 2.5 | 0.7 |
| Puffer | 78.5 | 17.4 | 0.5 | 2.3 | 1.3 |
| Crab | 77.9 | 17.5 | 0.8 | 2.3 | 1.5 |
| Shrimp | 70.5 | 21.4 | 1.0 | 6.5 | 0.6 |
| Mussel | 78.3 | 15.8 | 0.7 | 1.4 | 3.8 |
| Squid | 78.5 | 18.4 | 1.0 | 1.6 | 0.5 |
| Oyster | 82.1 | 11.4 | 0.9 | 1.0 | 4.6 |
| Ascidian | 80.4 | 11.9 | 1.1 | 1.6 | 5.0 |

Table 1-4. Amino acid contents(mg/100g) of raw materials

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Oyster | Ascidian |
|-----------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Asp | 1884.3 | 1743.7 | 1825.8 | 2100.9 | 1572.5 | 1838.7 | 1208.1 | 1153.5 |
| Thr | 901.8 | 805.4 | 871.4 | 929.8 | 750.0 | 805.1 | 557.1 | 521.7 |
| Ser | 796.9 | 710.5 | 751.5 | 789.5 | 782.2 | 731.5 | 506.7 | 508.5 |
| Glu | 2754.5 | 2690.5 | 2715.6 | 3288.2 | 2535.5 | 3028.4 | 1926.0 | 1752.9 |
| Pro | 1143.3 | 1075.2 | 1417.4 | 1188.8 | 1176.3 | 1000.7 | 773.6 | 607.2 |
| Gly | 866.7 | 1076.4 | 958.7 | 1269.8 | 1287.5 | 931.6 | 545.4 | 1343.9 |
| Ala | 988.5 | 1158.3 | 978.5 | 1303.1 | 1035.1 | 1099.0 | 589.2 | 658.3 |
| Val | 1409.2 | 1198.2 | 1226.4 | 1352.8 | 897.5 | 1255.8 | 727.1 | 732.3 |
| Met | 336.6 | 366.5 | 355.3 | 383.2 | 265.0 | 312.5 | 178.4 | 217.0 |
| Ile | 905.8 | 807.3 | 863.3 | 958.0 | 542.3 | 874.3 | 572.9 | 505.2 |
| Leu | 1426.5 | 1313.0 | 1199.4 | 1558.0 | 1076.3 | 1441.9 | 783.3 | 778.4 |
| Tyr | 147.7 | 161.5 | 179.8 | 134.3 | 176.1 | 111.1 | 147.5 | 112.9 |
| Phe | 905.9 | 779.7 | 776.7 | 870.7 | 611.8 | 783.6 | 502.2 | 460.6 |
| His | 570.2 | 589.0 | 449.9 | 503.7 | 424.6 | 413.9 | 270.8 | 254.7 |
| Lys | 1383.9 | 1605.8 | 1235.3 | 1923.1 | 1012.9 | 1647.9 | 863.4 | 808.5 |
| NH ₃ | 247.5 | 186.2 | 266.9 | 233.7 | 183.1 | 247.5 | 228.7 | 179.0 |
| Arg | 1334.9 | 991.6 | 923.1 | 1208.3 | 1170.1 | 969.1 | 614.4 | 845.0 |
| Total | 18004.2 | 17258.8 | 16995.0 | 19995.9 | 15498.8 | 17492.6 | 10994.8 | 11439.6 |

시료 수산물의 구성지방산의 조성은 Table 1-5와 같다. Body effect로서 맛 및 조직감에 영향을 미치는 것으로 알려진 지질의 지방산 조성은 시료 수산물이 서로 비슷하여, 모두 16:0, 16:1n7, 18:0, 18:1n9, 20:5n3 및 22:6n3 등이 주요 구성지방산이었고, n3계열의 고도불포화지방산의 조성비는 27.75%~55.42% 범위로서 게가 가장 적었고 오징어의 조성비가 높았다. 이러한 고도불포화지방산은 가열조리할 때 산화분해되어 시료 중의 유리아미노산과 반응하여 향미에 좋은 영향을 미치는 heterocyclic compounds를 생성하는 것으로 알려져 있다⁽²⁹⁾.

2. 시료 수산물 엑스분의 적정 추출조건

본 실험에서는 열수추출법, 자가소화법 및 효소분해법으로 각 시료 수산물의 엑스분을 추출 조제하고, 각 엑스분의 이화학적 및 관능적 특성을 서로 비교 검토함으로써 엑스분의 적정 추출 조건을 구명하였다.

1) 열수추출법에 의한 적정 추출조건의 설정

열수추출에 의한 엑스분의 적정 추출조건을 설정하기 위해 가열시간별에 따라 얻어진 엑스분에 대해 pH, 산도, 아미노질소, 총질소, 수율 및 관능검사를 한 결과를 Table 1-6에, 추출액의 색조를 측정된 결과를 Table 1-7에 나타내었다. Table 1-6에서와 같이 각 시료 모두 약간의 차이는 있으나 추출시간이 경과함에 따라 휘발성염기질소의 증가로 인해 pH는 약간씩 증가하였고, 산도(酸度)는 추출 1 시간경에 그 값이 가장 높아 주로 유기산류가 열수추출 초기에 용출되고 그 후에 염기성 물질이 생성됨에 따라 그 값이 감소됨을 알 수 있었다. 엑스분의 맛을 좌우한다고 추정되는 유리아미노산의 양을 나타내는 아미노질소와 총질소량은 각 시료 모두 열수추출 3시간까지 증가하다가 그 후 약간씩 감소하였는데, 이는 추출 3시간까지는 원료육 중에 함유된 아미노

Table 1-5. Fatty acid composition of TL separated from raw materials

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Oyster | Ascidian |
|-----------------|----------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|----------|
| 12:0 | 0.08 | | 0.93 | 0.18 | | | 0.12 | |
| 13:0 | | | | 0.04 | | | | |
| 14:0 | 3.43 | 1.70 | 3.13 | 2.90 | 2.43 | 2.29 | 3.83 | 8.99 |
| 15:0 | 0.45 | 0.42 | 0.68 | 0.76 | 0.46 | 0.52 | 0.49 | 0.72 |
| 15:1 | 0.10 | | 0.20 | 0.17 | | 0.05 | 0.12 | 0.18 |
| 16:0 <i>iso</i> | 0.18 | 0.71 | 0.29 | 0.31 | 0.34 | 0.34 | 0.08 | 0.24 |
| 16:0 | 21.15 | 18.33 | 15.75 | 17.06 | 17.21 | 23.30 | 18.82 | 14.74 |
| 16:1 <i>n7</i> | 6.84 | 7.16 | 8.19 | 11.50 | 5.01 | 2.08 | 3.96 | 7.96 |
| 16:1 <i>n5</i> | 0.48 | 0.50 | 1.14 | 0.75 | 0.26 | 0.29 | 0.70 | 0.65 |
| 16:2 <i>n4</i> | 0.13 | 0.22 | 0.50 | 0.39 | 0.81 | 0.11 | 0.30 | 1.00 |
| 17:0 <i>iso</i> | 0.32 | 0.17 | 0.25 | 0.21 | 0.55 | 0.08 | 0.20 | 0.31 |
| 17:0 | 0.70 | 0.77 | 0.82 | 0.75 | 0.79 | 0.77 | 0.78 | 0.87 |
| 16:3 <i>n4</i> | 0.25 | 0.43 | 0.69 | 0.76 | 0.58 | 0.17 | 0.45 | 0.49 |
| 16:3 <i>n9</i> | 0.20 | 0.20 | 0.50 | 0.37 | 0.22 | 0.15 | 0.42 | 0.44 |
| 16:4 <i>n9</i> | 0.28 | 0.80 | 1.33 | 1.00 | 5.60 | 0.33 | 1.71 | 0.20 |
| 18:0 | 6.98 | 8.41 | 4.53 | 4.83 | 4.97 | 4.08 | 2.37 | 4.13 |
| 18:1 <i>n9</i> | 12.67 | 12.30 | 11.50 | 18.25 | 4.30 | 3.75 | 3.55 | 4.83 |
| 18:1 <i>n7</i> | 3.69 | 4.12 | 5.06 | 0.37 | 2.34 | 1.47 | 3.04 | 7.62 |
| 18:1 <i>n5</i> | 0.23 | 0.16 | 0.36 | 0.11 | | 0.15 | 0.30 | 0.18 |
| 18:2 <i>n6</i> | 0.72 | 0.77 | 1.01 | 0.72 | 1.71 | 0.29 | 1.36 | 1.75 |
| 18:2 <i>n4</i> | 0.12 | 0.12 | 0.48 | 0.36 | | | 0.15 | 0.33 |
| 18:3 <i>n6</i> | 0.13 | | 0.28 | 0.20 | 1.58 | | 0.77 | 0.32 |
| 18:3 <i>n3</i> | 0.68 | 0.45 | 0.85 | 0.69 | 0.20 | 0.21 | 0.98 | 2.03 |
| 18:4 <i>n3</i> | 1.32 | 0.61 | 0.75 | 0.53 | 2.28 | 0.35 | 3.40 | 4.62 |
| 18:4 <i>n9</i> | | | | 0.03 | | | 0.08 | |
| 22:0 | 0.31 | 0.18 | 0.27 | 0.26 | 1.02 | 0.08 | 0.33 | 0.27 |
| 20:1 <i>n9</i> | 1.01 | 1.53 | 3.03 | 1.93 | 1.83 | | 1.75 | 0.99 |
| 20:1 <i>n7</i> | 0.32 | 0.66 | 2.65 | 0.90 | 2.49 | 2.70 | 2.29 | 0.52 |
| 20:2NMID | 0.25 | 0.33 | 0.71 | 0.53 | 0.46 | 0.23 | 1.18 | |
| 20:2 <i>n6</i> | | | 0.13 | 0.09 | 0.30 | | 0.31 | 0.25 |
| 20:3 <i>n6</i> | 0.09 | 0.16 | 0.25 | 0.13 | | | 0.12 | 0.16 |
| 20:4 <i>n6</i> | | 3.66 | 4.02 | 2.25 | 2.03 | 1.18 | 0.97 | 1.27 |
| 20:3 <i>n3</i> | 0.13 | 0.20 | 0.28 | 0.15 | 0.25 | 0.27 | 0.07 | 0.19 |
| 20:4 <i>n3</i> | 0.57 | 0.33 | 0.38 | 0.37 | 0.35 | 0.17 | 0.54 | 0.50 |
| 20:5 <i>n3</i> | 13.60 | 8.64 | 12.81 | 11.46 | 15.80 | 12.67 | 17.70 | 18.41 |
| 22:1 <i>n9</i> | | 0.35 | 0.56 | 1.20 | | 0.47 | 0.20 | 0.52 |
| 22:1 <i>n7</i> | 0.13 | 0.15 | 0.73 | 0.50 | 0.35 | | | |
| 22:1 <i>n5</i> | | 0.40 | 1.45 | 0.30 | 1.43 | 0.09 | 2.47 | |
| 22:4 <i>n6</i> | 0.42 | 0.23 | 0.46 | 0.47 | 0.74 | 0.18 | 0.97 | 0.96 |
| 22:5 <i>n6</i> | 0.30 | 1.60 | 0.40 | 0.45 | 0.28 | 0.12 | | |
| 22:4 <i>n3</i> | 0.37 | 0.45 | 0.36 | 0.51 | 0.32 | 0.27 | 0.24 | 0.17 |
| 22:5 <i>n3</i> | 1.91 | 5.19 | 1.26 | 1.33 | 2.13 | 0.65 | 0.78 | 0.87 |
| 22:6 <i>n3</i> | 18.62 | 17.28 | 11.06 | 13.42 | 18.67 | 40.83 | 22.10 | 12.30 |
| 24:1 <i>n9</i> | 0.67 | 0.27 | 0.21 | 0.47 | | 0.28 | | |
| <i>n3</i> PUFA | 37.20 | 33.15 | 27.75 | 28.46 | 40.00 | 55.42 | 42.75 | 39.09 |

Table 1-6. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of water extracts by different extraction time at 95°C

| Sample | Extraction time(hrs) | pH | Acidity (ml/100g) | Amino-N (mg/100g) | Total-N (mg/100g) | Yield ¹⁾ (%) | Taste (Intensity) ²⁾ |
|----------|----------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Kingfish | 1 | 6.35 | 89.8 | 207.5 | 1.35 | 44.5 | Sourness (3.2) |
| | 2 | 6.66 | 85.8 | 217.8 | 1.47 | 48.7 | Sourness, (1.5) umami (2.0) |
| | 3 | 6.62 | 78.8 | 218.1 | 1.51 | 49.9 | Sweetness, (2.0) umami (2.8) |
| | 4 | 6.61 | 79.0 | 229.2 | 1.53 | 50.4 | Umami (2.7) |
| Puffer | 1 | 4.79 | 69.0 | 83.2 | 0.76 | 27.2 | |
| | 2 | 6.62 | 31.6 | 86.0 | 0.97 | 35.0 | |
| | 3 | 6.61 | 32.4 | 96.8 | 1.09 | 39.3 | |
| | 4 | 6.60 | 32.2 | 98.8 | 1.15 | 41.4 | |
| Shrimp | 1 | 8.17 | 14.6 | 311.9 | 1.34 | 39.3 | Sourness (2.0) |
| | 2 | 8.98 | - | 327.0 | 1.42 | 41.6 | Umami (2.0) |
| | 3 | 9.06 | - | 333.1 | 1.44 | 42.1 | Sweetness, (2.2) umami (3.0) |
| | 4 | 9.05 | - | 326.7 | 1.39 | 40.8 | Umami (3.0) |
| Squid | 1 | 5.22 | 161.2 | 324.4 | 1.59 | 54.0 | |
| | 2 | 6.65 | 106.6 | 371.3 | 1.66 | 57.4 | |
| | 3 | 6.70 | 91.8 | 375.8 | 1.68 | 57.4 | |
| | 4 | 6.71 | 92.0 | 346.6 | 1.57 | 53.5 | |
| Ascidian | 1 | 3.37 | 98.0 | 160.4 | 0.39 | 20.9 | |
| | 2 | 6.55 | 32.2 | 169.7 | 0.42 | 22.4 | |
| | 3 | 6.54 | 32.4 | 167.7 | 0.44 | 22.9 | |
| | 4 | 6.50 | 33.2 | 164.1 | 0.42 | 21.8 | |

¹⁾ Yield(%)=Total-N(extract) / Total-N(raw sample)

²⁾ 5: very strong, 3: normal, 1: very weak

Table 1-7. Changes in color values of water extracts by different extraction time at 95°C

| Sample | Extraction time(hrs) | Color values | | | |
|----------|----------------------|--------------|-------|-------|------------|
| | | L | a | b | ΔE |
| Kingfish | 1 | 16.5 | - 5.4 | 5.8 | 75.2 |
| | 2 | 16.6 | - 4.6 | 6.6 | 75.2 |
| | 3 | 16.8 | - 3.9 | 6.5 | 74.9 |
| | 4 | 16.4 | - 3.9 | 6.7 | 75.3 |
| Puffer | 1 | 17.3 | - 2.4 | 4.6 | 74.2 |
| | 2 | 16.6 | - 2.9 | 4.7 | 75.2 |
| | 3 | 15.7 | - 3.1 | 5.8 | 75.9 |
| | 4 | 15.5 | - 3.2 | 5.7 | 76.1 |
| Shrimp | 1 | 20.7 | - 2.3 | 3.7 | 70.4 |
| | 2 | 21.2 | - 1.8 | 4.1 | 70.4 |
| | 3 | 21.5 | - 1.2 | 4.5 | 70.0 |
| | 4 | 21.9 | - 0.7 | 5.7 | 70.5 |
| Squid | 1 | 23.3 | - 1.3 | 3.7 | 68.1 |
| | 2 | 20.3 | - 1.2 | 4.1 | 71.2 |
| | 3 | 18.9 | - 1.1 | 4.7 | 72.9 |
| | 4 | 18.7 | - 0.4 | 4.7 | 72.9 |
| Ascidian | 1 | 30.4 | - 2.6 | - 5.9 | 61.7 |
| | 2 | 21.9 | - 1.7 | - 2.9 | 69.8 |
| | 3 | 20.9 | - 1.2 | - 2.1 | 70.8 |
| | 4 | 20.7 | - 0.6 | - 1.8 | 71.2 |

L: lightness, a: redness, b: yellowness, ΔE : color difference

산류가 용출되어 질소량이 증가하여 평형상태에 달하였다가 점차 추출시간이 길어짐에 따라 일부 추출된 아미노산이 다시 육 중으로 흡수되기 때문인 것으로 생각되었다⁽³⁰⁾. 수율(收率)의 경우도 추출 3시간 쯤에 매가리 49.9%, 졸복 39.3%, 새우 42.1%, 오징어 57.4%, 멧게 22.9%로서 가장 높았다. 관능검사는 매가리와 새우 엑스분에 대해서만 실시하였는데, 추출 1시간 쯤에 신맛이 강하게 감지되었으며, 그 이후 신맛은 점차 감소한 반면 단맛과 감칠맛이 약간씩 증가함을 알 수 있었고, 추출 3시간 쯤의 엑스분이 관능적으로 가장 적합하였다. 추출액의 색조는 추출시간이 경과함에 따라 갈변도가 약간씩 증가하는 경향을 나타내었으나 매가리와 새우 엑스분은 거의 변화가 없었다. 이상의 실험 결과에서 각 시료 수산물의 열수추출 조건은 3시간이 가장 적합한 것으로 나타났다.

2) 자가소화법에 의한 적정 추출조건의 설정

자가소화에 의한 적정 추출조건을 설정하기 위해 자가소화 시간별에 따라 얻어진 엑스분의 이화학적 특성 및 관능검사를 한 결과를 Table 1-8에, 추출액의 색조를 측정된 결과를 Table 1-9에 나타내었다. 자가소화엑스분은 대체로 자가소화 시간이 경과함에 따라 pH는 약간씩 증가하였고, 산도 역시 자가소화 6시간까지 증가하다가 그 후 감소하는 경향을 나타내었으나 큰 변화는 없었다. 이는 자가소화엑스분의 추출시는 자가소화 시간이 경과함에 따라 유기산류 등이 지속적으로 용출되고 있음을 나타내고 있는 것으로 추정된다. 아미노질소와 총질소량은 시료에 따라 약간의 차이는 있으나, 자가소화 8시간까지 점차 증가하다가 그 후 약간씩 감소하였다.

매가리와 새우 자가소화엑스분의 관능검사 결과, 자가소화 초기에 짠맛이 나고 자가소화 시간이 경과함에 따라 쓴맛이 점차 강해졌고, 자가소화 8시간 쯤부터 부패의 징후가 감지되었다. 열수추출에 비해 감칠맛은 비교적 강하였고, 각 시료의 자가소화 분해시간은 6시간 정도가 가장 적합한 것으로 나타났

Table 1-8. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of autolytic extracts by different autolytic time at 55 °C

| Sample | Autolytic time(hrs) | pH | Acidity (m ℓ /100g) | Amino-N (mg/100g) | Total-N (mg/100g) | Yield ¹⁾ (%) | Taste (Intensity) ²⁾ |
|----------|---------------------|------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Kingfish | 2 | 6.69 | 163.6 | 543.2 | 2.02 | 66.8 | Saltiness, (2.0) umami (1.6) |
| | 4 | 6.70 | 181.0 | 720.4 | 2.21 | 73.4 | Umami (2.1) |
| | 6 | 6.71 | 185.2 | 827.2 | 2.32 | 76.9 | Umami, (3.0) bitterness (1.5) |
| | 8 | 6.61 | 194.2 | 925.1 | 2.20 | 72.9 | Putrid, (2.0) bitterness (2.3) |
| | 10 | 6.66 | 185.2 | 985.9 | 2.17 | 72.0 | Putrid, (3.7) bitterness (3.8) |
| Puffer | 2 | 6.51 | 40.4 | 83.7 | 0.87 | 35.1 | |
| | 4 | 6.56 | 41.8 | 90.2 | 0.99 | 35.6 | |
| | 6 | 6.53 | 45.6 | 96.3 | 1.08 | 38.7 | |
| | 8 | 6.55 | 47.0 | 103.8 | 1.19 | 42.6 | |
| | 10 | 6.55 | 41.2 | 98.6 | 0.93 | 33.4 | |
| Shrimp | 2 | 8.19 | 22.0 | 483.0 | 1.85 | 53.9 | Saltiness, (4.0) |
| | 4 | 8.21 | 25.8 | 570.6 | 1.92 | 56.1 | Umami (2.8) |
| | 6 | 8.28 | 22.6 | 598.6 | 1.93 | 56.3 | Umami, (3.7) bitterness (1.0) |
| | 8 | 8.22 | 26.8 | 646.5 | 1.73 | 50.5 | Putrid, (2.4) bitterness (2.8) |
| | 10 | 8.02 | 33.2 | 654.6 | 1.68 | 49.0 | Putrid, (3.3) bitterness (3.5) |
| Squid | 2 | 6.35 | 178.4 | 568.1 | 1.95 | 66.3 | |
| | 4 | 6.39 | 188.0 | 634.5 | 2.20 | 74.7 | |
| | 6 | 6.36 | 199.2 | 704.2 | 2.32 | 78.8 | |
| | 8 | 6.29 | 185.8 | 747.6 | 2.20 | 74.7 | |
| | 10 | 6.57 | 186.8 | 792.2 | 2.18 | 74.0 | |
| Ascidian | 2 | 6.48 | 41.8 | 168.8 | 0.47 | 24.8 | |
| | 4 | 6.49 | 44.6 | 183.6 | 0.44 | 23.0 | |
| | 6 | 6.45 | 46.2 | 187.6 | 0.46 | 23.9 | |
| | 8 | 6.37 | 53.8 | 187.1 | 0.46 | 24.2 | |
| | 10 | 5.15 | 82.8 | 185.3 | 0.41 | 21.4 | |

^{1),2)} refer to the comment in Table 1-6

Table 1-9. Changes in color values of autolytic extracts by different autolytic time at 55°C

| Sample | Autolytic time(hrs) | Color values | | | |
|----------|---------------------|--------------|-------|-------|------------|
| | | L | a | b | ΔE |
| Kingfish | 2 | 19.1 | - 0.4 | 4.4 | 72.5 |
| | 4 | 19.2 | - 1.0 | 4.0 | 72.9 |
| | 6 | 19.0 | - 2.3 | 4.1 | 72.7 |
| | 8 | 19.1 | - 2.3 | 2.0 | 72.5 |
| | 10 | 18.7 | - 2.3 | 0.7 | 72.9 |
| Puffer | 2 | 23.9 | - 1.8 | - 0.4 | 67.7 |
| | 4 | 23.0 | - 1.7 | - 0.1 | 68.8 |
| | 6 | 22.7 | - 1.7 | 0.0 | 69.1 |
| | 8 | 21.7 | - 1.7 | 0.6 | 69.9 |
| | 10 | 21.2 | - 1.7 | 1.3 | 70.4 |
| Shrimp | 2 | 42.1 | - 4.6 | 9.1 | 50.1 |
| | 4 | 38.1 | - 3.6 | 5.5 | 53.6 |
| | 6 | 37.7 | - 3.3 | 5.2 | 54.1 |
| | 8 | 37.1 | - 3.3 | 5.2 | 54.0 |
| | 10 | 36.3 | - 2.6 | 2.0 | 55.3 |
| Squid | 2 | 18.5 | - 0.3 | 3.9 | 73.0 |
| | 4 | 18.5 | - 0.3 | 4.2 | 73.6 |
| | 6 | 18.1 | 0.9 | 4.2 | 73.5 |
| | 8 | 17.9 | 1.0 | 4.4 | 73.0 |
| | 10 | 17.9 | 1.0 | 4.6 | 73.6 |
| Ascidian | 2 | 42.1 | - 4.6 | 9.1 | 50.1 |
| | 4 | 38.1 | - 3.3 | 5.5 | 53.6 |
| | 6 | 37.7 | - 3.6 | 5.2 | 53.7 |
| | 8 | 38.1 | - 3.6 | 4.0 | 54.1 |
| | 10 | 36.3 | - 2.6 | 2.0 | 55.3 |

L: lightness, a: redness, b: yellowness, ΔE : color difference

다. 자가소화 6시간 췌의 수율은 매가리 76.9%, 졸복 38.7%, 새우 56.3%, 오징어 78.8%, 멧게 23.9%로서 열수추출에 비해 다소 높았다. 색조는 추출시간이 경과함에 따라 갈변도가 약간씩 증가하는 경향이었으나 거의 변화가 없었다.

한편, 자가소화시간 별에 따른 각 시료 중에 함유된 자가소화효소의 casein 천연기질에 대한 단백분해 활성의 변화를 Fig. 1-3에 나타내었다. 대체로 각 시료 모두 자가소화 2시간 이후부터 거의 자가소화효소가 활성화되었으며, 그 후 효소의 활성에는 큰 변화가 없었다.

3) 2단계 효소분해법에 의한 적정 분해조건의 설정

본 실험에서는 종래의 효소분해의 단점인 과도한 분해에 따른 쓴맛 생성과 분해 중 자가소화효소에 의한 이미취의 발생과 같은 문제점을 해결하고자, 먼저 시료를 열처리하여 자가소화효소를 불활성화시킨후 1차로 육을 분자량이 큰 peptide로 분해시키는 내알칼리성 단백분해효소를 가하여 단백질을 액화시킨 후, 다시 2차로 중성 단백질분해효소를 가하여 적정하게 분해시킴으로서 쓴맛의 생성을 억제시키고 투명하고 감칠맛이 강한 수산물 조미엑스분을 가공할 수 있는 조건을 구명하였다.

본 실험에 도입한 2단계 효소분해법에 의한 적정 분해조건을 설정하기 위해 2단계 효소분해의 시간별로 얻어진 1, 2차 효소분해엑스분의 이화학적 특성과 관능검사, 분해액의 색조를 측정된 결과를 Table 1-10~13에 나타내었다.

1차 효소분해시, 시간별로 얻어진 1차 효소분해엑스분의 이화학적 특성과 관능검사, 분해액의 색조를 측정된 결과는 Table 1-10, 11과 같다. 1차 효소분해엑스분의 pH는 7.3~8.4 수준으로 새우 및 오징어 엑스분의 pH가 타 시료에 비해 다소 높았으며, 분해시간별에 따른 pH의 변화는 거의 없었다. 산도는 새우 엑스분을 제외한 나머지 시료들은 분해시간이 경과함에 따라 증가하는 경향이였다. 1차 효소분해엑스분의 아미노질소량과 총질소량은 시료에 따라 다소의 차이는 있으나 대체로 열수추출이나 자가소화분해에 비해 그다지 함

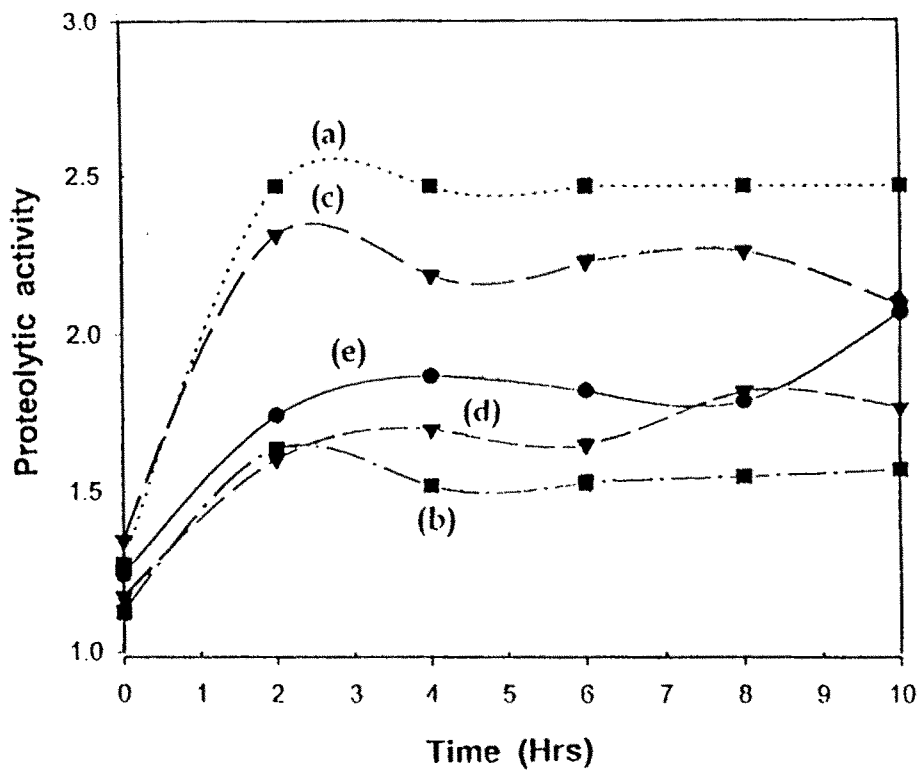


Fig. 1-3. Effects of reaction time on the hydrolysis of casein by the tissue extracts from raw samples.

(a) Kingfish (b) Puffer (c) Shrimp (d) Squid (e) Ascidian

량이 많지 않았는데 이는 사용효소가 시료 육을 분자량이 큰 peptide 절단하였기 때문으로 생각되었다. 여기서 분해 1시간 짜의 아미노질소량과 총질소량 함량이 비교적 높았는데, 그 이유로는 효소에 의한 육질의 가수분해와 병행하여 원료 중에 존재해 있던 수용성 질소화합물이 분해액 중으로 유출되었기 때문이라고 추정되었다. 한편, 분해시간에 따른 엑스분의 색조 변화는 거의 없었다. Table 1-10, 11의 결과로 미루어 각 시료의 1차 효소분해의 적정 조건은 2차 효소분해를 고려할 때 3시간이 가장 적합한 것으로 나타났다. 각 시료의 1차 효소분해엑스분의 관능적 특성은 이미취가 거의 생기지 않았고, 감칠맛이 강한 것이 특징적이었다.

1차 효소분해엑스분 중에 함유되어 있는 미분해단백질, polypeptide 내지 oligopeptide류에 작용해 좀더 저분자화시킴으로서 정미력이 강한 조미엑스분을 가공하고자, 효소활성이 비교적 약한 시판 중성 단백분해효소를 사용하여 엑스분의 2차 분해를 시도하였다.

2차 효소분해시 시간별로 얻어진 2차 효소분해엑스분의 이화학적 특성과 관능검사, 분해액의 색조를 측정한 결과는 Table 1-12, 13과 같다. 2차 효소분해 엑스분의 pH는 5.4~6.5 수준으로 분해시간별 차이는 없었다. 산도는 102.4~252.0ml/100g 범위로 시료에 따라 차이가 컸는데, 1차 효소분해 엑스분에 비해 훨씬 증가하였다. 2차 효소분해엑스분의 아미노질소량은 1차 효소분해 엑스분에 비해 매가리엑스분은 약 2.6배, 졸복엑스분은 약 2.0배, 새우엑스분은 약 1.3배, 오징어엑스분은 약 1.8배, 멩게엑스분은 약 1.1배 증가하였다.

각 시료의 2차 효소분해엑스분의 관능적 특성은 열수추출 혹은 자가소화엑스분과는 비교가 되지 않을 정도로 각 시료가 가지는 특징적인 강한 감칠맛과 맛의 조화를 나타내었고, 자가소화효소 및 세균의 작용이 억제되어 쓴맛이나 부패취의 생성 등이 억제되었으며, 현 시판효소의 결점인 과도 분해에 따른 쓴맛 생성도 없었다. 또한, 엑스분의 투명도나 점도 저하 등이 현저히 개

Table 1-10. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of enzyme hydrolysates(I) by different hydrolysis time at 50 °C

| Sample | Hydrolysis time(hrs) | pH | Acidity (mL/100g) | Amino-N (mg/100g) | Total-N (mg/100g) | Yield ¹⁾ (%) | Taste (Intensity) ²⁾ |
|----------|----------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Kingfish | 1 | 7.38 | 86.6 | 176.4 | 1.44 | 47.7 | Sweetness, umami (2.0) (2.5) |
| | 3 | 7.32 | 89.2 | 185.6 | 1.51 | 50.1 | Umami (4.2) |
| | 5 | 7.28 | 117.0 | 218.2 | 1.71 | 56.6 | Umami (4.3) |
| Puffer | 1 | 7.21 | 79.4 | 158.2 | 1.52 | 54.7 | |
| | 3 | 7.26 | 91.8 | 185.6 | 1.63 | 58.5 | |
| | 5 | 7.01 | 115.0 | 185.2 | 1.79 | 64.3 | |
| Shrimp | 1 | 8.36 | 13.8 | 473.2 | 1.44 | 42.1 | Sweetness, umami (1.8) (3.0) |
| | 3 | 8.37 | 14.0 | 518.0 | 1.52 | 44.2 | Umami (4.5) |
| | 5 | 8.38 | 12.2 | 559.7 | 1.55 | 45.3 | Umami (4.5) |
| Squid | 1 | 7.84 | 67.2 | 393.4 | 1.77 | 60.1 | |
| | 3 | 7.92 | 61.4 | 410.2 | 1.80 | 61.1 | |
| | 5 | 7.77 | 84.8 | 421.8 | 1.82 | 61.8 | |
| Ascidian | 1 | 7.49 | 40.2 | 264.6 | 0.75 | 39.3 | |
| | 3 | 7.51 | 48.8 | 342.7 | 0.88 | 45.9 | |
| | 5 | 7.46 | 55.0 | 403.2 | 0.92 | 48.7 | |

^{1),2)} refer to the comment in Table 1-6

Table 1-11. Changes in color values of enzyme hydrolysates(1) by different hydrolysis time at 50°C

| Sample | Hydrolysis time(hrs) | Color values | | | |
|----------|----------------------|--------------|-----|-----|------------|
| | | L | a | b | ΔE |
| Kingfish | 1 | 20.0 | 2.3 | 2.9 | 71.5 |
| | 3 | 19.6 | 2.0 | 2.7 | 71.9 |
| | 5 | 19.6 | 1.9 | 3.0 | 71.7 |
| Puffer | 1 | 19.6 | 2.1 | 3.0 | 71.9 |
| | 3 | 19.5 | 2.0 | 3.0 | 72.1 |
| | 5 | 19.5 | 2.0 | 2.4 | 72.1 |
| Shrimp | 1 | 19.8 | 3.8 | 5.1 | 71.8 |
| | 3 | 20.2 | 3.1 | 5.5 | 71.7 |
| | 5 | 19.3 | 2.7 | 4.6 | 72.2 |
| Squid | 1 | 18.1 | 5.4 | 4.6 | 73.6 |
| | 3 | 18.5 | 5.5 | 4.2 | 73.2 |
| | 5 | 17.3 | 5.0 | 4.3 | 74.4 |
| Ascidian | 1 | 20.2 | 3.1 | 3.1 | 71.4 |
| | 3 | 22.4 | 3.6 | 1.9 | 69.3 |
| | 5 | 22.5 | 3.6 | 1.7 | 69.2 |

L: lightness, a: redness, b: yellowness, ΔE : color difference

Table 1-12. Changes in pH, acidity, amino-N, total-N, yields and quality of taste of enzyme hydrolysates(II) by different hydrolysis time at 45 °C

| Sample | Hydrolysis time(hrs) | pH | Acidity (m ^l /100g) | Amino-N (mg/100g) | Total-N (mg/100g) | Yield ¹⁾ (%) | Taste (Intensity) ²⁾ |
|----------|----------------------|------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| Kingfish | 1 | 5.90 | 240.6 | 413.6 | 1.73 | 57.1 | Umami (harmony) (4.3) |
| | 2 | 5.87 | 248.8 | 454.7 | 1.76 | 63.1 | Umami (harmony) (4.6) |
| | 3 | 5.85 | 252.0 | 475.4 | 1.60 | 53.1 | Umami, bitterness (4.3) (1.8) |
| Puffer | 1 | 5.36 | 220.8 | 303.8 | 1.70 | 61.0 | |
| | 2 | 5.37 | 231.8 | 343.6 | 1.72 | 61.7 | |
| | 3 | 5.38 | 235.2 | 362.3 | 1.69 | 60.7 | |
| Shrimp | 1 | 6.50 | 142.2 | 637.8 | 1.65 | 47.5 | Umami (harmony) (4.6) |
| | 2 | 6.44 | 157.8 | 660.5 | 1.69 | 49.6 | Umami (harmony) (4.8) |
| | 3 | 6.46 | 147.6 | 675.9 | 1.67 | 49.0 | Umami, bitterness (3.8) (2.2) |
| Squid | 1 | 5.95 | 239.0 | 712.6 | 2.01 | 68.3 | |
| | 2 | 5.99 | 242.2 | 721.5 | 2.03 | 69.0 | |
| | 3 | 5.97 | 247.0 | 742.8 | 2.05 | 69.6 | |
| Ascidian | 1 | 5.86 | 102.4 | 371.9 | 1.08 | 56.7 | |
| | 2 | 5.88 | 106.6 | 389.2 | 1.10 | 57.7 | |
| | 3 | 5.92 | 102.4 | 389.8 | 1.11 | 58.3 | |

^{1),2)} refer to the comment in Table 1-6

Table 1-13. Changes in color values of enzyme hydrolysates(II) by different hydrolysis time at 45°C

| Sample | Hydrolysis time(hrs) | Color values | | | |
|----------|----------------------|--------------|-----|-----|------------|
| | | L | a | b | ΔE |
| Kingfish | 1 | 19.8 | 2.5 | 3.2 | 71.8 |
| | 2 | 19.8 | 2.5 | 3.8 | 71.8 |
| | 3 | 20.9 | 2.3 | 5.3 | 70.7 |
| Puffer | 1 | 19.1 | 4.0 | 2.9 | 72.5 |
| | 2 | 19.1 | 3.4 | 2.9 | 72.5 |
| | 3 | 19.5 | 3.4 | 3.1 | 71.9 |
| Shrimp | 1 | 18.7 | 3.5 | 3.8 | 72.9 |
| | 2 | 18.9 | 2.8 | 4.1 | 72.7 |
| | 3 | 20.9 | 2.3 | 4.5 | 70.7 |
| Squid | 1 | 17.7 | 4.9 | 4.8 | 73.4 |
| | 2 | 18.3 | 5.6 | 4.5 | 73.4 |
| | 3 | 18.3 | 5.1 | 4.8 | 73.7 |
| Ascidian | 1 | 18.1 | 2.9 | 4.0 | 73.3 |
| | 2 | 18.1 | 3.6 | 4.0 | 73.5 |
| | 3 | 18.3 | 3.0 | 3.7 | 73.5 |

L: lightness, a: redness, b: yellowness, ΔE : color difference

선되어 제품의 품질을 기존의 방법에 비해 현저하게 향상시킬 수 있었다. 그러나, 분해 3시간째에는 시료 엑스분 모두 약간씩 쓴맛이 발생하였다. 각 시료의 2차 효소분해엑스분의 색조는 분해시간이 경과함에 따라 갈변도가 오히려 약간씩 감소하는 경향을 나타내거나 혹은 거의 변화를 보이지 않았다. 이상의 결과로 볼 때, 각 시료의 2차 효소분해의 적정 분해시간은 2시간이 가장 적합하였다. 이 때의 수율은 매가리 63.1%, 졸복 61.7%, 새우 49.6%, 오징어 69.0%, 멧게 42.9%였다.

앞에서 설정된 적정 열수추출, 자가소화 및 2단계 효소분해 조건하에서 조제된 매가리, 졸복, 새우, 오징어, 멧게, 홍합 및 게 엑스분의 이화학적 특성과 색조, 맛과 투명도에 대해 관능검사한 결과를 요약하여 Table 1-14, 15에 나타내었다.

본 실험에서 구명한 2단계 효소분해법의 유효성을 입증하기 위해, 현재 업체에서 널리 사용되고 있는 3종의 시판 단백질효소를 구입하여 효소 제조회사가 제시한 적정 조건 하에서 매가리, 졸복, 새우, 오징어 및 멧게 원료를 분해시켜 각 엑스분을 조제하고, 얻어진 엑스분들의 이화학적 특성 및 관능적 특성을 비교 검토한 결과를 Table 1-16에 나타내었다. Table 1-16에서 알 수 있듯이, 3종의 시판상업효소들을 이용하여 조제한 각 시료 엑스분들은 2차 효소분해엑스분에 비해 아미노질소, 총질소 및 수율면에서 다소 낮았으며, 관능적인 면에서 감칠맛의 강도도 낮았다. 또한, 맛의 조화도 부족하였고 효소의 종류에 따라서 쓴맛도 다소 생성되었다.

2단계 효소분해엑스분은 열수추출 혹은 자가소화엑스분과는 비교가 되지 않을 정도로 각 시료가 가지는 특징적인 강한 감칠 맛과 맛의 조화를 나타내었고, 쓴맛이나 부패취의 생성 등이 억제되었으며, 엑스분의 투명도나 점도 저하 등이 현저히 개선되어 제품의 품질을 기존의 방법에 비해 현저하게 향상시킬 수 있다는 결론을 얻었다.

여기서 이 2단계 효소분해법으로 가공한 명계엑스분은 적절한 포장처리를 한다면 새로운 고영양성분의 기호음료로서의 활용도 기대되었다. 본 연구에서 확립한 수산물 조미엑스분을 제조하기 위한 2단계 효소분해엑스분의 가공공 정도는 Fig. 1-4와 같다.

3. 시료 수산물 엑스분의 정미성분 특성

앞의 적정 조건에서 조제한 열수추출 및 자가소화엑스분, 효소분해엑스분의 유리아미노산의 조성을 Table 1-17~20에 나타내었다. 유리아미노산은 엑스분의 가장 중요한 정미성분으로, 각 시료 유리아미노산의 총량은 각 시료에 따라서 다소의 차이는 있었으나, 대체로 열수추출 엑스분의 경우가 가장 작았고, 2차 효소분해 엑스분의 유리아미노산 총량이 가장 많았다. 열수추출엑스분들의 주요 아미노산은 Tau, Glu, Pro, Gly, Ala Arg 등으로 이들이 전체의 절반 이상을 점하고 있었다. 이 중 Glu, Pro, Gly, Ala, Arg 등은 맛에 관여하는 아미노산으로 알려져 있다⁽³¹⁾. 한편, Tau는 가장 고농도로 분포하는 유리아미노산의 하나로 정미에의 기여도는 거의 없다는 것이 판명되어 있지만⁽³²⁾, 삼투압 조절⁽³³⁾ 이외에 다른 생리적 작용이 있다는 것이 알려져 있고⁽³⁴⁾, 또한 함황아미노산이기 때문에 가열시에 생기는 각 시료의 특징적인 냄새의 형성에 기여할 것으로 생각된다⁽³⁵⁾.

자가소화엑스분은 유리아미노산 총량이 열수추출에 비해 약 1.1~16.6배 정도 많았고, 주요 아미노산의 함량도 많아졌으며, Asp, Thr, Ser, Val, Met, Ile, Leu, Tyr, Phe, Car 등 열수추출엑스분 중에서는 저농도로 존재하던 아미노산의 함량도 증가하였다.

2차 효소분해엑스분은 유리아미노산 총량이 열수추출에 비해 약 2.2~12.7배 정도 증가하였고, 특히 주요 아미노산을 비롯하여 다른 아미노산의 함량 증가

Table 1-14. Comparison in qualities of each extracts obtained by optimum processing conditions

| Sample | Ext-racts ¹⁾ | pH | VBN (mg/100g) | Amino-N (mg/100g) | Total-N (mg/100g) | Yield (%) | Color values | | | | Sensory evaluations ²⁾ | |
|----------|-------------------------|------|------------------|----------------------|----------------------|--------------|--------------|------|------|------|-----------------------------------|---------|
| | | | | | | | L | a | b | ΔE | Taste | Clarity |
| Kingfish | W | 6.66 | 40.3 | 218.1 | 1.51 | 49.9 | 16.8 | -3.9 | 6.5 | 74.9 | 2.7 | 2.8 |
| | A | 6.70 | 76.9 | 720.4 | 2.21 | 73.4 | 19.2 | -1.0 | 4.0 | 72.9 | 2.4 | 2.7 |
| | E | 5.87 | 38.8 | 454.7 | 1.76 | 63.1 | 20.9 | 2.3 | 5.3 | 70.9 | 3.7 | 4.2 |
| Puffer | W | 6.61 | 21.6 | 96.8 | 1.09 | 39.3 | 16.8 | -3.9 | 6.5 | 75.9 | 3.9 | 3.3 |
| | A | 6.56 | 44.0 | 90.2 | 0.99 | 35.6 | 23.0 | -1.7 | -0.1 | 68.8 | 3.0 | 3.0 |
| | E | 5.37 | 23.1 | 343.6 | 1.72 | 61.7 | 19.5 | 3.4 | 3.1 | 71.9 | 4.5 | 4.4 |
| Shrimp | W | 9.06 | 69.4 | 333.1 | 1.44 | 42.1 | 21.5 | -12. | 4.5 | 70.0 | 3.5 | 3.7 |
| | A | 8.21 | 78.3 | 570.6 | 1.92 | 56.1 | 38.1 | -3.6 | 5.5 | 53.6 | 3.3 | 3.0 |
| | E | 6.44 | 49.9 | 660.5 | 1.69 | 49.6 | 20.9 | 2.3 | 4.5 | 70.7 | 4.5 | 4.7 |
| Squid | W | 6.70 | 76.8 | 375.8 | 1.68 | 57.4 | 18.9 | -1.1 | 4.7 | 72.9 | 3.5 | 3.9 |
| | A | 6.39 | 115.6 | 634.5 | 2.20 | 74.7 | 18.5 | -0.3 | 4.2 | 73.6 | 3.0 | 3.4 |
| | E | 5.99 | 54.5 | 721.5 | 2.03 | 69.0 | 18.3 | 5.1 | 4.8 | 73.7 | 4.3 | 4.7 |
| Ascidian | W | 6.54 | 20.1 | 167.7 | 0.44 | 22.9 | 20.9 | -1.2 | -1.8 | 70.8 | 3.5 | 3.7 |
| | A | 6.49 | 20.9 | 183.6 | 0.44 | 23.0 | 38.1 | -3.3 | 5.5 | 53.6 | 2.4 | 3.0 |
| | E | 5.88 | 15.7 | 289.2 | 1.10 | 57.7 | 18.3 | 3.0 | 3.7 | 73.5 | 4.8 | 4.5 |

¹⁾ W: water extract, A: autolytic extract, E: enzyme hydrolysate(II)

Table 1-15. Comparison in qualities of each extracts obtained by optimum processing conditions

| Sample | Ext-racts ¹⁾ | pH | VBN (mg/100g) | Amino-N (mg/100g) | Total-N (mg/100g) | Yield (%) | Color values | | | | Sensory evaluations ²⁾ | |
|--------|-------------------------|------|------------------|----------------------|----------------------|--------------|--------------|------|-----|------|-----------------------------------|---------|
| | | | | | | | L | a | b | ΔE | Taste | Clarity |
| Mussel | W | 6.56 | 33.6 | 230.0 | 0.50 | 15.8 | 22.5 | -2.0 | 1.1 | 69.1 | 2.7 | 2.8 |
| | A | 6.39 | 47.0 | 240.8 | 0.64 | 25.3 | 21.8 | -2.1 | 1.0 | 69.8 | 2.4 | 2.7 |
| | E | 4.10 | 33.5 | 360.9 | 0.98 | 38.5 | 23.0 | -2.0 | 0.3 | 69.6 | 3.7 | 4.2 |
| Crab | W | 8.88 | 51.4 | 267.0 | 0.86 | 17.5 | 21.0 | -1.5 | 3.0 | 70.6 | 3.5 | 3.7 |
| | A | 8.33 | 70.8 | 375.2 | 1.25 | 44.6 | 20.5 | -5.1 | 2.6 | 71.3 | 3.3 | 3.0 |
| | E | 6.88 | 42.5 | 416.6 | 1.32 | 47.1 | 22.2 | -2.1 | 2.9 | 69.4 | 4.5 | 4.7 |

¹⁾ W: water extract, A: autolytic extract, E: enzyme hydrolysate(II)

²⁾ 5 scale: 5, very good; 3, acceptable; 1, very poor

Table 1-16. Comparison in qualities of enzyme hydrolysates obtained by various enzymes under optimum processing conditions

| Sample | Enzymes ¹⁾ | pH | Amino-N (mg/100g) | Total-N (mg/100g) | Yield (%) | Color values | | | | Sensory evaluation |
|----------|-----------------------|-----|-------------------|-------------------|-----------|--------------|------|------|------|--------------------|
| | | | | | | L | a | b | ΔE | |
| Kingfish | AP | 5.9 | 454.7 | 1.76 | 63.1 | 20.9 | 2.3 | 5.3 | 70.7 | Umami (harmony) |
| | TP | 6.5 | 191.8 | 1.43 | 47.3 | 20.8 | 0.2 | 4.1 | 70.7 | Umami |
| | NN | 6.5 | 202.4 | 1.53 | 50.7 | 20.8 | -0.3 | 3.3 | 70.7 | Umami |
| | NA | 6.5 | 211.4 | 1.54 | 50.9 | 20.3 | 1.5 | 3.7 | 71.3 | Umami (bitterness) |
| Puffer | AP | 5.4 | 343.6 | 1.72 | 61.7 | 19.5 | 3.4 | 3.1 | 71.9 | Umami (harmony) |
| | TP | 6.4 | 196.6 | 1.59 | 57.4 | 20.6 | 0.2 | 2.8 | 70.9 | Umami |
| | NN | 6.5 | 199.8 | 1.59 | 57.1 | 20.8 | 0.8 | 2.5 | 70.7 | Umami |
| | NA | 6.4 | 201.6 | 1.69 | 61.7 | 20.5 | 2.7 | 2.8 | 71.1 | Umami |
| Shrimp | AP | 6.4 | 660.5 | 1.69 | 49.6 | 20.9 | 2.3 | 4.5 | 70.7 | Umami (harmony) |
| | TP | 8.5 | 445.0 | 1.39 | 40.7 | 20.6 | -0.9 | 4.4 | 70.9 | Umami |
| | NN | 8.4 | 458.4 | 1.44 | 42.0 | 20.1 | 2.1 | 4.8 | 71.5 | Umami |
| | NA | 8.3 | 701.9 | 2.03 | 59.3 | 19.9 | 0.3 | 5.7 | 71.7 | Umami (bitterness) |
| Squid | AP | 6.0 | 721.5 | 2.03 | 69.0 | 18.3 | 5.1 | 4.8 | 73.7 | Umami (harmony) |
| | TP | 6.2 | 423.0 | 1.71 | 58.1 | 19.6 | -0.2 | 4.2 | 72.0 | Umami |
| | NN | 6.3 | 409.8 | 1.71 | 58.1 | 19.4 | 2.9 | 4.2 | 72.2 | Umami |
| | NA | 6.3 | 477.4 | 1.95 | 66.2 | 19.4 | 4.8 | 4.5 | 72.3 | Umami (bitterness) |
| Ascidian | AP | 5.9 | 289.2 | 1.10 | 57.4 | 18.3 | 3.0 | 3.7 | 73.5 | Umami (harmony) |
| | TP | 6.2 | 170.5 | 0.70 | 36.5 | 22.3 | -0.4 | 0.7 | 69.2 | Umami |
| | NN | 6.2 | 168.8 | 0.69 | 36.2 | 25.4 | 1.8 | -2.7 | 66.4 | Umami |
| | NA | 6.2 | 167.7 | 0.70 | 36.4 | 25.7 | 1.7 | -1.8 | 66.1 | Umami |

¹⁾ AP: Aroase + Pandidase, TP: Protease NP, NN: Novo Neutrased, NA: Novo Alcalase, Refer to the comment in Table 1.
Hydrolysis conditions: NP(50°C, 5hrs, 0.5%), NE(45°C, 5hrs, 0.5%), AL(55°C, 5hrs, 0.5%, pH8.5)

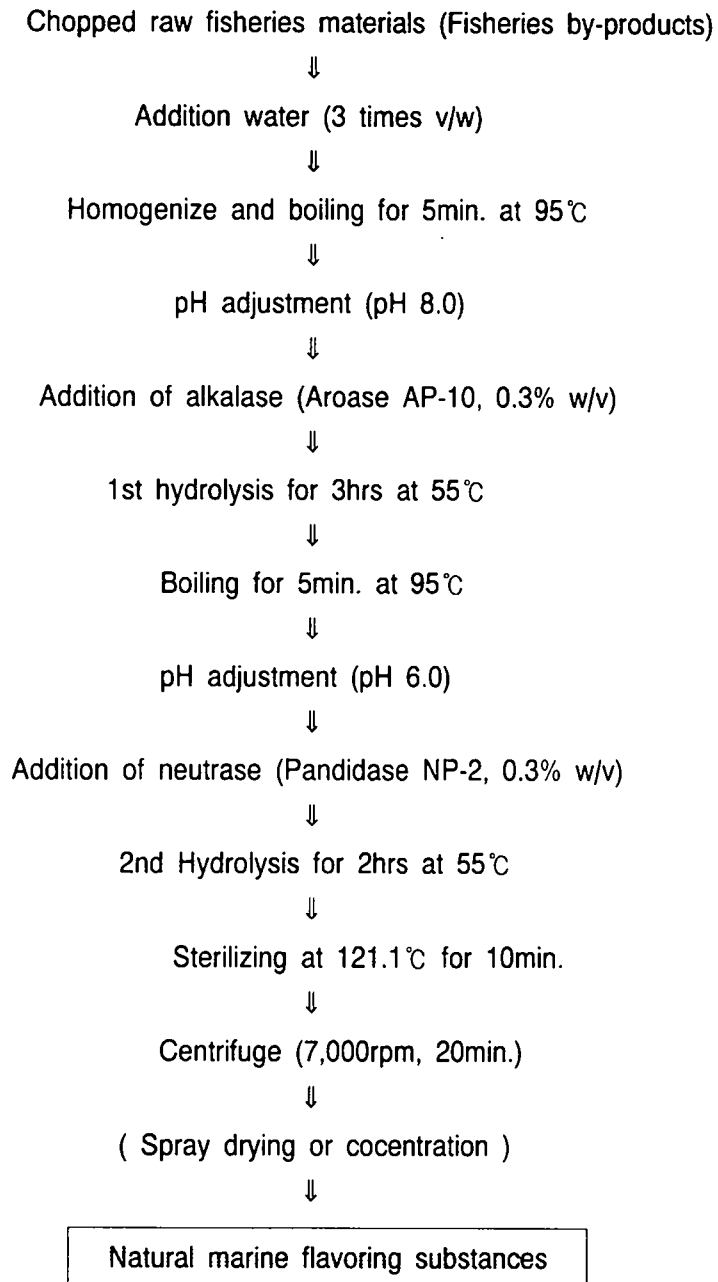


Fig. 1-4. Flow sheet of preparation of enzyme hydrolysates for marine flavoring substances.

가 현저하여 아미노산 농도의 변화가 컸다. 이러한 아미노산 농도의 변화는 단백질분해효소에 의한 육성분의 분해 결과 때문으로, 이는 각 수산물 엑스분의 감칠맛의 강도 변화와 맛의 조화에 크게 기여하리라 생각되었다.

적정 조건에서 추출한 열수추출 및 자가소화엑스분, 효소분해엑스분의 핵산 관련물질, 유기염기류의 조성을 Table 1-21, 22에 나타내었다. 핵산관련물질은 양적으로 다른 엑스성분에 비해 적었지만, 아데닐산(AMP) 및 이노신산(IMP) 등은 맛에 큰 영향을 미치기 때문에⁽³⁶⁾ 엑스분을 식품소재로 볼 때에는 중요한 성분이 된다. IMP는 매가리 및 졸복과 같은 어류에서는 다량 검출되었으나, 그외 다른 시료 엑스분에서 적은 양이 검출되었고, AMP는 어류를 제외한 시료 엑스분들에서 다소 많은 양이 검출되었다. 엑스분 추출 방법에 따른 함량 차이는 거의 없었다. 여기서, AMP는 정미발현력이 IMP의 약 1/5~1/30 정도임을 고려할 때^(37,38), 일부 시료 엑스분의 경우를 제외하고는 맛의 발현에 크게 영향을 미칠 것이라고는 생각되지 않았다. 한편, IMP의 경우 지금까지의 연구 보고에 따르면 두족류나 패류는 ATP 분해경로 상 IMP가 생성되지 않고 대신 adenosine이 생성되는 것으로 알려져 있으나⁽³⁹⁾, 본 실험에서는 각 시료에 따라 IMP가 어느 정도 검출되었는데, 이는 분석방법의 차이에 기인한 것인지, 아니면 이들 시료에 양방(兩方)의 분해경로가 있는 것인지에 관해 앞으로 충분히 검토해 볼 필요가 있다고 생각된다. 새우나 게 등에서는 IMP가 검출되어 양방의 분해경로가 있는 것으로 알려져 있다⁽⁴⁰⁾.

유기염기 성분으로 수산물 엑스분의 시원한 감미에 관여하고 수산생물의 삼투압을 조절하는 성분인 TMAO⁽⁴¹⁾는 각 시료 엑스분에 비교적 많이 함유되어 있었고, 이의 환원물질인 TMA는 소량 함유되어 있었다. 수산 무척추동물 엑스분의 상쾌한 맛의 주성분인 betaine 함량은 어류 엑스분에는 비교적 소량 함유되어 있었고, 다른 시료 엑스분에는 다량 함유되어 있었으며, 열수추출이나 자가소화엑스분에 비해 효소분해엑스분에 약간 많이 함유되어 있었다. 그

Table 1-17. Free amino acid contents(mg/100g) of water extracts

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|-----------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| PS* | 7.3 | 4.4 | 20.3 | 19.1 | 28.7 | 24.0 | 6.8 |
| Tau | 167.8 | 184.7 | 215.0 | 211.8 | 246.3 | 247.5 | 216.1 |
| PE* | 4.5 | 4.6 | | 2.8 | | | |
| Urea | 19.4 | 20.5 | 25.2 | 64.3 | 96.6 | 17.6 | 18.7 |
| Asp | 4.3 | 3.7 | 11.4 | 19.5 | 55.6 | 71.5 | 7.8 |
| Hxpro* | 6.6 | | 5.0 | 7.5 | 2.5 | 24.8 | 26.4 |
| Thr | 12.0 | 10.3 | 39.2 | 66.2 | 61.4 | 64.8 | 27.3 |
| Ser | 9.5 | 9.1 | 43.3 | 59.5 | 67.5 | 66.8 | 27.7 |
| Asn | 0.3 | 1.7 | 28.6 | 130.3 | 79.3 | 15.1 | 58.9 |
| Glu | 26.4 | 9.9 | 33.3 | 103.2 | 147.3 | 188.6 | 101.2 |
| Gln | | 0.1 | | | 11.1 | | |
| Sarco* | | 1.3 | 5.0 | 17.9 | 0.1 | 3.2 | 0.6 |
| α -AA* | 0.5 | 1.7 | 2.4 | 1.0 | 4.2 | 1.3 | 3.2 |
| Pro | 2.5 | 14.6 | 191.1 | 304.7 | 48.5 | 658.2 | 148.3 |
| Gly | 22.6 | 19.6 | 128.5 | 157.6 | 145.8 | 98.8 | 45.8 |
| Ala | 32.2 | 29.0 | 132.7 | 153.7 | 126.3 | 145.2 | 66.6 |
| Cit* | | 2.9 | 60.2 | | | | 1.6 |
| α -AB* | 0.2 | 0.1 | 3.3 | 0.8 | 2.4 | 0.9 | 2.5 |
| Val | 8.1 | 8.2 | 45.3 | 97.8 | 25.3 | 77.8 | 20.2 |
| Cys | | | 0.7 | 1.4 | 8.5 | 91.7 | |
| Met | 4.5 | 5.2 | 40.3 | 67.7 | 24.1 | 86.5 | 11.3 |
| Cysta* | 0.4 | 3.1 | 1.4 | 0.8 | 2.1 | 0.9 | 3.1 |
| Ile | 10.5 | 10.9 | 30.2 | 67.8 | 16.8 | 69.8 | 11.4 |
| Leu | 10.4 | 11.3 | 62.6 | 127.0 | 24.9 | 195.7 | 18.5 |
| Tyr | 6.1 | 6.6 | 46.2 | 73.2 | 37.0 | 106.3 | 24.6 |
| β -Ala | 0.2 | | 3.4 | 3.6 | 16.3 | 1.9 | 1.6 |
| Phe | 7.0 | 6.3 | 46.6 | 73.0 | 16.7 | 131.7 | 13.3 |
| β -AB* | | | | | 0.6 | | 0.5 |
| γ -AB* | 0.3 | 0.1 | 2.2 | 2.0 | 0.2 | 3.9 | |
| NH ₃ | 8.4 | 7.9 | 10.4 | 11.3 | 8.5 | 9.9 | 4.5 |
| DL-Al* | 0.5 | 1.8 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.7 | 1.3 |
| Orn* | 1.1 | 3.3 | 39.7 | 92.5 | 11.9 | 7.5 | 2.2 |
| Lyr | 22.1 | 34.2 | 77.5 | 108.8 | 58.3 | 88.8 | 23.7 |
| 1-MH* | | | | 1.7 | | | 1.5 |
| His | 80.9 | 2.6 | 15.2 | 33.7 | 24.6 | 49.3 | 26.3 |
| 3-MH* | | | 17.4 | 35.5 | 0.9 | 5.3 | 1.5 |
| Ans | 42.9 | | 51.5 | 84.4 | 18.1 | 95.3 | 40.7 |
| Car | | | | 38.2 | 5.2 | 23.3 | |
| Arg | | 13.4 | 303.6 | 226.3 | 105.4 | 117.9 | 5.7 |
| Total | 541.6 | 433.1 | 1739.3 | 2467.1 | 1529.5 | 2792.5 | 971.4 |

* PS:phosphoserine, PE:phosphoethanolamine, Hxpro:hydroxyproline, Sar:sarcosine, α -AA: α -aminoadipic acid, Cit:citulline, α -AB: α -aminoisobutyric acid, Cysta:cystathionine, β -AB: β -aminoisobutyric acid, γ -AB: γ -aminoisobutyric acid, DL-Al:DL-allohydroxylysine, Orn:ornithine, 1-MH:1-methylhistidine, 3-MH:3-methylhistidine

Table 1-18. Free amino acid contents(mg/100g) of autolytic extracts

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|-----------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| PS* | 18.4 | 2.1 | 28.0 | 25.3 | 15.6 | 35.9 | 5.2 |
| Tau | 381.3 | 181.7 | 424.9 | 402.9 | 280.2 | 656.8 | 247.2 |
| PE* | 5.1 | | 9.0 | 7.6 | | | 2.2 |
| Urea | 29.7 | 7.3 | 34.9 | 101.6 | 93.1 | 26.3 | 56.0 |
| Asp | 494.3 | 1.4 | 68.9 | 123.7 | 76.8 | 344.5 | 35.8 |
| Hxpro* | | 2.8 | | 33.3 | | | 40.1 |
| Thr | 368.8 | 1.0 | 128.5 | 243.2 | 64.9 | 267.8 | 72.2 |
| Ser | 322.9 | 1.1 | 91.6 | 231.0 | 72.9 | 224.0 | 54.0 |
| Asn | 6.5 | 1.0 | 140.8 | 539.6 | 10.9 | 53.6 | 148.3 |
| Glu | 837.5 | 31.5 | 203.2 | 536.9 | 139.5 | 961.0 | 252.0 |
| Gln | 293.8 | 0.2 | 121.4 | 246.3 | 53.9 | | 20.7 |
| Sarco* | 16.2 | 1.4 | 4.0 | 18.0 | | 3.1 | 0.9 |
| α -AA* | 5.5 | 0.8 | 3.3 | 9.2 | 3.7 | 6.4 | 0.7 |
| Pro | 74.7 | 23.5 | 222.6 | 445.1 | 56.6 | 825.6 | 291.6 |
| Gly | 165.8 | 38.1 | 251.8 | 381.5 | 170.7 | 202.2 | 102.9 |
| Ala | 498.5 | 50.3 | 356.7 | 487.2 | 151.3 | 435.9 | 149.3 |
| Cit* | 22.1 | 6.1 | 175.2 | | 10.5 | 11.9 | 15.3 |
| α -AB* | 1.4 | 1.0 | | 0.8 | 4.3 | 3.8 | 1.9 |
| Val | 485.9 | 20.6 | 163.0 | 325.0 | 29.7 | 353.5 | 51.0 |
| Cys | 158.3 | | 29.7 | 10.3 | 12.1 | 170.1 | 9.8 |
| Met | 356.4 | 20.5 | 124.1 | 210.7 | 24.1 | 304.6 | 28.6 |
| Cysta* | 3.2 | 1.8 | 1.0 | | 0.5 | 0.9 | 3.6 |
| Ile | 467.8 | 19.7 | 139.5 | 269.9 | 20.0 | 347.5 | 35.6 |
| Leu | 894.9 | 29.5 | 290.2 | 523.9 | 30.7 | 804.2 | 58.3 |
| Tyr | 454.3 | 16.3 | 149.0 | 206.6 | 40.8 | 335.5 | 68.5 |
| β -Ala | | 0.2 | 2.4 | 2.5 | 15.8 | 1.5 | 5.5 |
| Phe | 607.6 | 17.7 | 182.0 | 262.9 | 21.6 | 492.1 | 46.6 |
| β -AB* | | | | | | | 0.6 |
| γ -AB* | 5.8 | 0.2 | 0.7 | 0.5 | 0.2 | 17.8 | 6.0 |
| NH ₃ | 29.1 | 8.1 | 23.7 | 24.2 | 9.9 | 29.0 | 6.3 |
| DL-Al* | 4.5 | 2.4 | 0.7 | 0.7 | 0.3 | 2.7 | 2.6 |
| Orn* | 7.8 | 0.8 | 68.1 | 249.0 | 11.9 | 22.0 | 6.4 |
| Lyr | 675.8 | 46.2 | 345.3 | 477.5 | 75.2 | 404.8 | 48.0 |
| 1-MH* | | | | | | | |
| His | 275.7 | 6.2 | 55.6 | 68.7 | 24.5 | 154.9 | 46.5 |
| 3-MH* | 3.6 | 0.5 | 3.0 | 3.1 | 0.7 | 10.7 | 2.0 |
| Ans | 229.2 | | 123.0 | 173.8 | 16.5 | 370.4 | 92.4 |
| Car | | | | | | | |
| Arg | 793.2 | 2.0 | 509.5 | 437.7 | 103.7 | 512.8 | 20.2 |
| Total | 8995.6 | 544.0 | 4475.3 | 7080.2 | 1643.1 | 8393.8 | 2034.8 |

* refer to the comment in Table 1-17

Table 1-19. Free amino acid contents(mg/100g) of enzyme hydrolysates(I)

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|-----------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| PS* | 14.8 | 15.6 | 41.9 | 48.7 | 35.0 | 49.1 | 29.4 |
| Tau | 211.6 | 221.5 | 218.8 | 383.4 | 291.6 | 284.1 | 266.6 |
| PE* | | | 3.4 | 7.5 | | | |
| Urea | 16.9 | 18.6 | 30.4 | 112.0 | 146.4 | 21.1 | 21.4 |
| Asp | 31.2 | 26.3 | 72.3 | 96.3 | 165.1 | 142.4 | 67.5 |
| Hxpro* | 54.1 | | 9.7 | 35.3 | | 37.9 | 134.8 |
| Thr | 19.5 | 31.4 | 125.8 | 224.2 | 139.9 | 96.9 | 151.5 |
| Ser | 15.6 | 32.6 | 98.1 | 192.0 | 105.7 | 83.6 | 136.0 |
| Asn | 28.0 | 37.9 | 34.9 | 513.1. | 43.4 | | 305.1 |
| Glu | 105.3 | 82.2 | 169.9 | 416.6 | 255.8 | 360.2 | 256.5 |
| Gln | 8.6 | 14.3 | 74.3 | 136.1 | 92.8 | 53.8 | 59.7 |
| Sarco* | 2.7 | 6.9 | 5.5 | 19.0 | | 5.9 | 7.5 |
| α -AA* | 1.0 | 11.3 | | 4.5 | | 7.8 | 19.7 |
| Pro | 33.7 | 49.5 | 159.1 | 345.5 | 59.7 | 726.1 | 180.3 |
| Gly | 26.6 | 40.5 | 138.7 | 359.1 | 6.7 | 123.9 | 90.4 |
| Ala | 61.4 | 102.7 | 186.6 | 474.6 | 224.7 | 197.5 | 171.6 |
| Cit* | 8.0 | 15.8 | 39.3 | | 242.1 | 19.4 | 9.1 |
| α -AB* | 1.8 | | 1.3 | 3.0 | 8.2 | 9.8 | 9.3 |
| Val | 30.3 | 68.9 | 159.6 | 308.3 | 106.8 | 154.5 | 200.7 |
| Cys | 14.9 | 11.5 | 17.6 | 14.1 | 18.3 | 168.9 | 69.6 |
| Met | 43.3 | 71.6 | 124.4 | 211.5 | 48.4 | 141.6 | 102.4 |
| Cysta* | 1.4 | 6.5 | 1.2 | | 0.5 | 5.0 | 2.0 |
| Ile | 25.9 | 58.1 | 138.1 | 281.9 | 99.7 | 139.6 | 171.5 |
| Leu | 108.5 | 141.5 | 294.6 | 542.3 | 162.0 | 356.1 | 260.6 |
| Tyr | 31.6 | 38.7 | 160.4 | 232.0 | 138.4 | 167.3 | 152.2 |
| β -Ala | 3.1 | | 0.9 | 2.0 | 13.9 | 3.3 | 2.0 |
| Phe | 61.3 | 98.9 | 182.2 | 282.3 | 88.3 | 245.1 | 175.6 |
| β -AB* | | | | | | | |
| γ -AB* | 45.2 | 34.3 | 1.9 | 0.8 | 4.8 | 5.1 | 8.3 |
| NH ₃ | 8.9 | 7.9 | 12.2 | 25.5 | 11.0 | 11.0 | 6.9 |
| DL-Al* | 2.4 | 16.0 | 7.7 | 5.7 | 4.0 | 4.0 | 17.0 |
| Orn* | 24.4 | 27.7 | 47.3 | 244.0 | 15.4 | 29.3 | 4.2 |
| Lyr | 47.4 | 100.6 | 216.8 | 423.8 | 153.3 | 221.9 | 213.0 |
| 1-MH* | | | | | | | |
| His | 89.4 | 30.2 | 70.2 | 80.9 | 44.0 | 90.0 | 86.4 |
| 3-MH* | 12.1 | 7.7 | 1.1 | 1.5 | 1.2 | 11.4 | 11.9 |
| Ans | 110.0 | 125.8 | 192.6 | 181.3 | 96.6 | 107.9 | 209.7 |
| Car | | | 5.5 | | | | |
| Arg | 90.3 | 85.6 | 19.8 | 383.3 | 260.4 | 268.7 | 238.7 |
| Total | 1391.2 | 1638.6 | 3064.1 | 6592.1 | 3084.1 | 4350.2 | 3849.1 |

* refer to the comment in Table 1-17

Table 1-20. Free amino acid contents(mg/100g) of enzyme hydrolysates(II)

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|-----------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| PS* | 21.7 | 13.0 | 36.4 | 44.7 | 32.4 | 56.9 | 24.8 |
| Tau | 270.8 | 300.7 | 308.7 | 372.7 | 277.6 | 621.0 | 476.9 |
| PE* | 6.4 | 7.7 | 6.4 | 7.2 | | 11.0 | 2.5 |
| Urea | 18.3 | 28.0 | 34.3 | 69.9 | 145.2 | 36.7 | 53.3 |
| Asp | 120.7 | 69.5 | 122.6 | 170.7 | 174.5 | 306.4 | 112.2 |
| Hxpro* | 670.3 | 352.2 | 190.7 | 252.0 | | | |
| Thr | 165.0 | 105.1 | 186.6 | 271.6 | 147.2 | 304.6 | 212.5 |
| Ser | 143.3 | 93.6 | 160.4 | 302.6 | 112.7 | 284.9 | 202.9 |
| Asn | 321.3 | 111.3 | 262.9 | 728.4 | 76.3 | 375.2 | 434.2 |
| Glu | 346.2 | 199.3 | 268.8 | 546.3 | 300.5 | 730.6 | 477.6 |
| Gln | 100.8 | 54.2 | 111.6 | 199.1 | 95.1 | 148.0 | 55.6 |
| Sarco* | 16.9 | 12.9 | 2.5 | 36.3 | 0.7 | 10.9 | 1.7 |
| α -AA* | 0.8 | | 25.5 | 38.3 | 11.7 | 25.8 | 6.3 |
| Pro | 413.7 | 482.3 | 174.6 | 395.5 | 101.8 | 794.8 | 353.2 |
| Gly | 86.1 | 96.3 | 205.0 | 371.7 | 180.1 | 234.9 | 184.0 |
| Ala | 280.3 | 213.1 | 302.3 | 483.8 | 189.5 | 493.1 | 324.8 |
| Cit* | 27.3 | 19.1 | 46.0 | 5.7 | 12.2 | 15.5 | 13.8 |
| α -AB* | 19.7 | 13.1 | 1.9 | 13.3 | | 14.8 | 5.4 |
| Val | 275.4 | 191.3 | 241.3 | 402.0 | 123.5 | 454.5 | 229.1 |
| Cys | 67.4 | 35.7 | 51.1 | 36.8 | 33.6 | 196.3 | 28.1 |
| Met | 238.3 | 156.2 | 129.1 | 231.8 | 64.9 | 302.8 | 132.6 |
| Cysta* | | 51.9 | | | 0.1 | | 2.4 |
| Ile | 314.8 | 145.0 | 200.5 | 363.6 | 98.6 | 415.3 | 237.6 |
| Leu | 619.1 | 389.2 | 404.6 | 677.1 | 172.9 | 760.4 | 360.2 |
| Tyr | 173.4 | 97.5 | 207.0 | 319.4 | 154.0 | 335.4 | 246.9 |
| β -Ala | 5.5 | | 1.3 | 1.3 | 16.0 | 0.9 | 4.3 |
| Phe | 447.1 | 275.9 | 278.8 | 422.3 | 118.5 | 472.4 | 234.4 |
| β -AB* | | | | | | | |
| γ -AB* | 48.9 | 29.5 | 6.5 | 7.7 | 1.9 | 13.9 | |
| NH ₃ | 17.2 | 11.0 | 18.0 | 24.0 | 10.7 | 21.7 | 11.1 |
| DL-Al* | 51.0 | 9.2 | 5.4 | 7.1 | 6.1 | 2.4 | 6.9 |
| Orn* | 14.6 | 12.0 | 45.0 | 109.5 | 17.6 | 40.4 | 13.3 |
| Lyr | 513.7 | 360.2 | 337.9 | 576.4 | 200.5 | 599.7 | 270.0 |
| 1-MH* | | | | | | | |
| His | 214.0 | 83.6 | 117.2 | 175.0 | 51.8 | 189.4 | 96.9 |
| 3-MH* | 43.0 | 20.5 | 7.6 | 14.3 | 2.7 | 26.4 | 3.5 |
| Ans | 322.9 | 181.7 | 213.8 | 347.2 | 115.9 | 315.0 | 258.1 |
| Car | 9.8 | | 5.2 | | | 3.2 | |
| Arg | 462.8 | 280.4 | 519.4 | 739.1 | 291.6 | 581.9 | 254.1 |
| Total | 6868.5 | 4502.2 | 5236.9 | 8764.4 | 3338.4 | 9197.1 | 5331.2 |

* refer to the comment in Table 1-17

Table 1-21. ATP related compounds, TMA(O), total creatinine and betaine contents(mg/100g) in water and autolytic extracts

Water extracts

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|------------------|----------|--------|-------|--------|--------|-------|----------|
| AMP | 10.7 | 18.2 | 61.7 | 49.9 | 53.5 | 50.6 | 57.1 |
| IMP | 323.5 | 336.2 | 20.2 | 10.7 | 27.8 | 22.9 | 23.4 |
| TMAO | 145.2 | 40.0 | 67.0 | 126.1 | 5.3 | 196.4 | 15.5 |
| TMA | 15.8 | 7.7 | 25.7 | 14.0 | 3.8 | 10.1 | 6.3 |
| Total creatinine | 342.6 | 316.8 | 50.6 | 15.3 | 18.3 | 27.2 | 27.9 |
| Betaine | 55.2 | 43.5 | 850.0 | 755.9 | 564.0 | 534.1 | 294.1 |

Autolytic extracts

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AMP | 5.2 | 10.6 | 39.5 | 41.2 | 39.4 | 34.6 | 46.8 |
| IMP | 292.2 | 322.4 | 15.1 | 4.9 | 20.5 | 25.1 | 18.2 |
| TMAO | 168.6 | 28.3 | 65.5 | 100.0 | 4.8 | 324.5 | 12.0 |
| TMA | 47.6 | 18.4 | 28.6 | 32.4 | 3.9 | 10.9 | 7.8 |
| Total creatinine | 290.7 | 284.4 | 40.4 | 12.8 | 15.5 | 23.1 | 24.5 |
| Betaine | 43.8 | 30.5 | 721.3 | 604.8 | 442.4 | 469.2 | 252.3 |

Table 1-22. ATP related compounds, TMA(O), total creatinine and betaine contents(mg/100g) in enzyme hydrolysates

Enzyme hydrolysates (I)

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|------------------|----------|--------|-------|--------|--------|-------|----------|
| AMP | 9.0 | 15.1 | 52.5 | 50.1 | 49.8 | 50.4 | 53.9 |
| IMP | 335.2 | 403.9 | 33.5 | 31.5 | 23.7 | 46.8 | 60.0 |
| TMAO | 219.7 | 53.0 | 69.8 | 156.0 | 1.9 | 308.9 | 17.6 |
| TMA | 7.6 | 1.3 | 20.8 | 6.8 | 8.2 | 11.8 | 5.5 |
| Total creatinine | 340.9 | 293.2 | 19.2 | 15.1 | 30.1 | 24.8 | 28.9 |
| Betaine | 47.7 | 37.5 | 935.0 | 867.9 | 606.5 | 589.6 | 278.4 |

Enzyme hydrolysates (II)

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AMP | 8.7 | 13.9 | 50.1 | 48.8 | 47.2 | 51.0 | 43.2 |
| IMP | 317.2 | 372.7 | 32.8 | 32.1 | 25.9 | 34.8 | 30.7 |
| TMAO | 174.4 | 43.4 | 60.7 | 124.1 | 0.4 | 234.8 | 15.8 |
| TMA | 11.7 | 2.5 | 19.3 | 8.3 | 4.8 | 35.9 | 5.3 |
| Total creatinine | 304.7 | 277.9 | 15.2 | 14.8 | 26.6 | 29.6 | 27.8 |
| Betaine | 53.6 | 40.7 | 920.7 | 823.1 | 595.6 | 593.8 | 290.5 |

리고, 수산물 엑스분의 떼은맛에 관여하는 성분인 total creatinine⁽⁴²⁾은 어류 엑스분에 다량 함유되어 있었고, 대체로 추출방법에 따른 함량 차이는 거의 없었으며, 시료 엑스분의 맛의 조화에 일부 기여할 것으로 보인다. 유기산류는 본 실험에서는 검토하지 않았지만 관능검사와 관련시켜보면, 유기산류는 열수추출 때 주로 초기에 용출되는 신맛과 관련이 있으며, 시료 엑스분의 맛의 조화에 기여할 것으로 생각되는데, 林 등⁽⁴³⁾은 유기산류는 산미(酸味)물질로서 악취원이 될 수 있으며, 어패육에 그 양이 많을 경우 특히 조미소재로서의 이용에 방해가 될 수 있는 물질이라고 추정하였다⁽⁴⁴⁾.

적정 조건에서 추출한 열수추출 및 2차 효소분해 엑스분의 무기질의 조성을 ICP로써 분석한 결과는 Table 1-23과 같다. 시료 엑스분에는 양이온으로서 Na, K, P가 양적으로 많았으며, 그외 Mg, Fe, Cu 등도 미량 함유되어 있었고, 음이온으로는 Cl과 PO₄의 함량이 많았다. 추출방법에 따라 무기성분의 함량 차이가 심했는데, Na⁺, Cl과 PO₄³⁺의 경우는 열수추출엑스분에 비해 효소분해엑스분 쪽이 함량이 훨씬 많았다. Cl 이온과 Na 이온은 인간이 식품의 다양한 맛을 느끼는데 필수성분이라는 점이 확인되어 있고⁽⁴⁵⁾, 열수추출 및 효소분해엑스분의 관능검사 결과와 무기성분 분석치와의 관계 등을 고려해 볼 때, 무기성분들은 시료 엑스분의 맛에 어떤 양호한 정미(呈味)를 부여하고 있는 것으로 추정되었다.

4. 수산물 엑스분의 Angiotensin- I 전환효소의 저해능

최근 식품성분, 즉 단백질 가수분해물이 갖는 여러가지 생체조절기능 중 혈압상승 원인 중의 하나인 Angiotensin- I 전환효소(ACE)의 작용을 저해한다는 것이 보고되고 있는데^(46,47), 본 실험에서 조제한 엑스분들도 이러한 기능성을 가지고 있는 지에 대하여 검토하였다.

열수추출 및 자가소화엑스분, 효소분해엑스분의 펩티드 함량과 ACE 저해능

Table 1-23. Inorganic ions contents(mg/100g) in water extracts and enzyme hydrolysates(II)

Water extracts

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|-----------------|----------|--------|-------|--------|--------|-------|----------|
| Na | 293.9 | 660.6 | 448.1 | 566.9 | 594.4 | 328.8 | 558.5 |
| K | 392.5 | 293.8 | 253.0 | 373.2 | 350.7 | 383.4 | 108.5 |
| Ca | 12.5 | 15.5 | 84.1 | 112.8 | 71.4 | 13.8 | 10.3 |
| P | 312.8 | 285.5 | 124.5 | 185.2 | 324.1 | 411.1 | 343.5 |
| Mg | 19.9 | 46.6 | 32.4 | 41.3 | 61.2 | 38.6 | 54.7 |
| Cu | 0.7 | 0.6 | 1.1 | 0.9 | 0.6 | 1.5 | 0.5 |
| Fe | 1.0 | 0.9 | 0.6 | 0.4 | 0.9 | 0.4 | 0.3 |
| Cl | 570.7 | 909.9 | 655.1 | 620.4 | 856.7 | 655.8 | 681.6 |
| PO ₄ | 336.3 | 759.5 | 515.1 | 500.9 | 677.9 | 379.5 | 636.5 |

Enzyme hydrolysates (II)

| | | | | | | | |
|-----------------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Na | 514.6 | 949.2 | 667.8 | 656.4 | 766.3 | 874.0 | 760.8 |
| K | 397.0 | 222.0 | 212.1 | 265.8 | 379.6 | 398.2 | 320.5 |
| Ca | 20.0 | 52.2 | 144.5 | 99.6 | 12.1 | 10.3 | 19.7 |
| P | 311.9 | 273.2 | 81.5 | 76.1 | 328.5 | 370.7 | 216.4 |
| Mg | 24.3 | 50.8 | 47.3 | 35.4 | 44.7 | 20.2 | 53.8 |
| Cu | 0.2 | 0.2 | 1.4 | 1.1 | 0.5 | 0.9 | 0.7 |
| Fe | 0.8 | 0.7 | 0.7 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 0.4 |
| Cl | 818.9 | 1180.2 | 868.1 | 890.3 | 1083.9 | 1213.1 | 1039.9 |
| PO ₄ | 587.9 | 1081.1 | 759.8 | 746.3 | 871.9 | 995.9 | 869.4 |

을 측정된 결과를 Table 1-24에 나타내었다.

각 시료의 열수추출엑스분의 펩티드함량은 0.109~0.267mg/ml, 자가소화엑스분은 0.196~0.326mg/ml, 1차 효소분해엑스분은 0.288~0.379mg/ml, 2차 효소분해엑스분은 0.244~0.359mg/ml으로, 효소분해엑스분의 함량이 다소 많았다. ACE 저해능은 열수추출엑스분이 0~32.7%,자가소화엑스분은 0~84.2%, 1차 효소분해엑스분은 24.5~92.2%, 2차 효소분해엑스분은 70.7~92.1%으로, 2차 효소분해엑스분의 경우, 각 시료 엑스분 모두 열수추출이나 자가소화엑스분에 비해 월등히 높은 저해능을 나타내었다. 이는 첨가효소에 의해 육 단백질이 분해되어 생성된 펩티드의 양이 많고 그 종류가 다양하기 때문이라고 생각되며, 이 ACE 저해능은 시료 엑스분 중의 펩티드 함량 및 종류와 관련이 있을 것으로 추정되었다⁽⁴⁸⁾.

5. 게의 전합성엑스분의 조제 및 관능검사

현재 고부가가치의 수산가공소재로 이용되고 있는 게 엑스분의 독특하고 다양한 풍미를 재발현할 목적으로, 게 효소분해엑스분의 분석치를 기초로 하여 Table 1-25와 같이 표준시약(Sigma제, Aldrich제)으로서 천연엑스분과 같은 농도가 되도록 전합성(全合成)엑스분을 조제하였다.

게 천연엑스분과 전합성엑스분의 풍미에 대해 관능검사한 결과는 Table 1-26과 같다. Table 1-26에서 알 수 있듯이, 맛에 있어서는 게 천연 엑스분과 전합성 엑스분 사이에 거의 차이가 없어 맛을 재현시켰다고 할 수 있었으나, 냄새의 경우는 양자 사이에 뚜렷한 차이가 있는 것으로 나타났다. Panel들이 천연엑스분과 합성엑스분의 맛의 특성을 비교해 본 결과, 합성엑스분은 천연엑스분에 비해 맛의 온화성 및 조화성이 약간 떨어지는 것으로 나타났으나, 합성엑스분 만으로도 게 엑스분임을 확인할 수 있었다.

따라서 합성엑스분을 조제하여 이용하고자 할 때에는 천연엑스분을 이에 일

Table 1-24. Peptide-N contents and ACE¹⁾ inhibition effects in water and autolytic extracts, enzyme hydrolysates of samples

Water extracts

| | Kingfish | Puffer | Crab | Shrimp | Mussel | Squid | Ascidian |
|---------------------------|----------|--------|------|--------|--------|-------|----------|
| Peptide content (mg/100g) | 109.0 | 112.5 | 94.0 | 79.5 | 54.5 | 133.5 | 62.0 |
| ACE inhibition ratio (%) | 22.2 | 10.9 | - | 32.7 | 2.7 | 10.1 | - |

Autolytic extracts

| | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| Peptide content (mg/100g) | 163.0 | 139.5 | 98.0 | 0.196 | 104.5 | 159.0 | 75.0 |
| ACE inhibition ratio (%) | 77.2 | 18.5 | 67.8 | 60.9 | 18.7 | 84.2 | - |

Enzyme hydrolysates (I)

| | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Peptide content (mg/100g) | 189.5 | 166.0 | 158.0 | 153.5 | 155.0 | 184.0 | 144.0 |
| ACE inhibition ratio (%) | 87.2 | 92.2 | 70.2 | 76.3 | 50.4 | 87.5 | 24.2 |

Enzyme hydrolysates (II)

| | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Peptide content (mg/100g) | 159.5 | 160.0 | 147.0 | 140.0 | 135.0 | 179.5 | 122.0 |
| ACE inhibition ratio (%) | 87.9 | 90.2 | 78.2 | 85.3 | 70.7 | 92.1 | 76.3 |

¹⁾ Angiotensin- I converting enzyme

Table 1-25. Composition(mg/100mℓ) of complete synthetic crab extract

| Components | Amount | Components | Amount |
|----------------|--------|----------------------------------|--------|
| Taurine | 309 | AMP | 50 |
| Aspartic acid | 123 | IMP | 33 |
| Hydroxyproline | 191 | | |
| Threonine | 187 | Betaine | 921 |
| Serine | 164 | Trimethylamineoxide | 67 |
| Glutamic acid | 269 | Trimethylamine | 26 |
| Sarcosine | 3 | Creatinine | 51 |
| Proline | 175 | | |
| Glycine | 205 | Lactic acid | 96 |
| Alanine | 302 | Succinic acid | 8 |
| Citrulline | 46 | | |
| Valine | 241 | NaCl | 1003 |
| Cystine | 51 | KCl | 407 |
| Methionine | 129 | NaH ₂ PO ₄ | 253 |
| Isoleucine | 201 | Na ₂ HPO ₄ | 684 |
| Leucine | 405 | | |
| Tyrosine | 207 | | |
| Phenylalanine | 279 | | |
| Ornithine | 45 | | |
| Lysine | 338 | | |
| Histidine | 117 | | |
| Anserine | 214 | | |
| Arginine | 519 | | |

Except glycine, all amino acids used are L-form. Abbreviations used: AMP, adenosine 5'- monophosphate; TMA, trimethylamine. All the reagents were analytical grade and purchased from SIGMA, Aldrich Chemical Company.

Table 1-26. Sensory evaluation¹⁾ of taste of natural and synthetic crab extracts

| Extracts | Taste | Odor |
|-------------------|------------------|------|
| Natural extract | 4.8 ^a | 4.1 |
| Synthetic extract | 4.5 ^a | 2.7 |

¹⁾ 5 scale: 5, very good; 3, acceptable; 1, very poor means(n=7) within each column followed by the same letter are not statistically different (p <0.05)

정량 첨가하여 맛의 조화성 및 냄새를 보완하면 충분히 조미소재로 이용 가능하며, 전술한 어류, 새우, 홍합, 오징어 및 명 효소분해엑스분의 분석치를 기초로 하여 천연의 맛을 재현할 수 있는 전합성엑스분의 조제가 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

6. 수산물 엑스분의 정미 발현에 미치는 구성성분의 영향

엑스분 개개의 구성성분이 게맛을 내는데 관여하는 정도를 omission test법으로 실험하여 맛의 발현에 관여하는 몇가지 중요한 정미성분과 group에 대하여 관능검사한 결과한 결과를 Table 1-27, 28에 나타내었다.

Omission test의 첫단계로 Table 1-25의 전합성 엑스분의 조성을 아미노산류, 핵산관련물질, 4급 암모니움염기 및 불휘발성유기산류 등 5개의 group으로 나누고, 한 group을 제거한 게 합성엑스분을 각각 조제하여 이들 각 group이 게맛 발현에 미치는 영향을 검토하였다. Table 1-27에서 알 수 있듯이 게맛에 미치는 영향은 아미노산류와 무기질이 가장 컸고, 다음이 핵산관련물질, 4급 암모니움염기, 유기산 순이었다. 이 때의 관능적 특징을 기술하면 다음과 같다. 먼저, 아미노산류를 제거했을 때에는 주로 감미와 감칠맛, 짠맛이 현저히 감소한 반면, 뽀은맛과 신맛이 증가했으며 전반적으로 맛의 조화, 강도가 저하하며, 게의 특징적인 맛이 소실되었다. 무기질을 제거한 경우에는 짠맛과 감칠맛이 저하하였고, 역시 게의 특징적인 맛의 조화가 소실되었다. 핵산관련물질을 제거하였을 때에는 주로 게 특유의 감미있는 맛이 떨어졌고, 뽀은 맛과 쓴맛이 증가하였다. 4급 암모니움염기를 제거하였을 경우는 수산물에서 전반적으로 풍기는 fishy-taste가 떨어지며, 맛의 조화성이 저하하였고, 유기산류를 제거하였을 때에는 대조구와 큰 차이는 없었으나, 맛의 수렴성에 문제가 있는 것으로 나타났다.

다음, 각 group의 주요 구성성분이 게맛 발현에 미치는 영향을 검토하기 위

Table 1-27. Results of omission tests on each group in synthetic crab extracts

| Omitted groups | No. of correct identifications (n=21) | Level of significance | Degree of difference ¹⁾ | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|---|---|
| | | | 2 | 1 | 0 |
| Amino acids | 21 | 0.001 | 7 ²⁾ | 0 | 0 |
| Nucleotides and related compounds | 18 | 0.001 | 3 | 4 | 0 |
| Quaternary ammonium bases | 13 | 0.001 | 0 | 5 | 2 |
| Minerals | 21 | 0.001 | 7 | 0 | 0 |
| Inorganic acids | 11 | 0.05 | 0 | 2 | 5 |

¹⁾ 2, obvious; 1, slight; 0, indistinguishable

²⁾ Numbers of panels reporting each degree of difference

Table 1-28. Results of omission test on each components in synthetic crab extracts

| Omitted compounds | No. of correct identifications (n=21) | Level of significance | Degree of difference ¹⁾ | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|---|---|
| | | | 2 | 1 | 0 |
| Arginine | 17 | 0.001 | 2 ²⁾ | 4 | 1 |
| Taurine | 7 | 0.05 | 0 | 1 | 6 |
| Proline | 11 | 0.01 | 0 | 1 | 6 |
| Alanine | 15 | 0.001 | 0 | 5 | 2 |
| Glycine | 21 | 0.001 | 3 | 4 | 0 |
| Glutamic acid | 20 | 0.001 | 5 | 2 | 0 |
| IMP | 10 | 0.05 | 0 | 2 | 5 |
| AMP | 16 | 0.001 | 0 | 6 | 1 |
| Betaine | 13 | 0.01 | 0 | 3 | 4 |
| TMAO | 12 | 0.01 | 0 | 4 | 3 |
| Na ⁺ | 20 | 0.001 | 6 | 1 | 0 |
| Cl ⁻ | 21 | 0.001 | 7 | 0 | 0 |
| K ⁺ | 14 | 0.001 | 3 | 4 | 0 |
| PO ₄ ³⁻ | 16 | 0.01 | 0 | 5 | 2 |

¹⁾ 2, obvious; 1, slight; 0, indistinguishable

²⁾ Numbers of panels reporting each degree of difference

하여 아미노산류 중에서는 비교적 함량이 많고 맛과 관련이 있는 Arg, Tau, Pro, Ala, Gly 및 Glu를, 핵산관련물질로는 IMP, AMP를, 4급 암모니움염기에서는 betaine, TMAO를, 그리고 무기질에서는 Na^+ , Cl^- , K^+ , PO_4^{3-} 을 1개씩 제거한 게 합성엑스분을 조제하여 이들 각 성분이 게맛의 발현에 미치는 영향을 검토하였다. Table 1-28에서와 같이 아미노산류 중에서는 Glu, Gly, Arg의 영향이 컸으며, 무기질에서는 Cl^- , Na^+ , K^+ 의 영향이 컸다. 다음으로 영향을 미치는 성분은 AMP, PO_4^{3-} , Ala, TMAO, betaine, IMP 등이었고, Tau과 Pro이 게맛에 미치는 영향은 아주 미미하였다. 이상의 omission test 결과를 Fig. 1-5에 나타내었다.

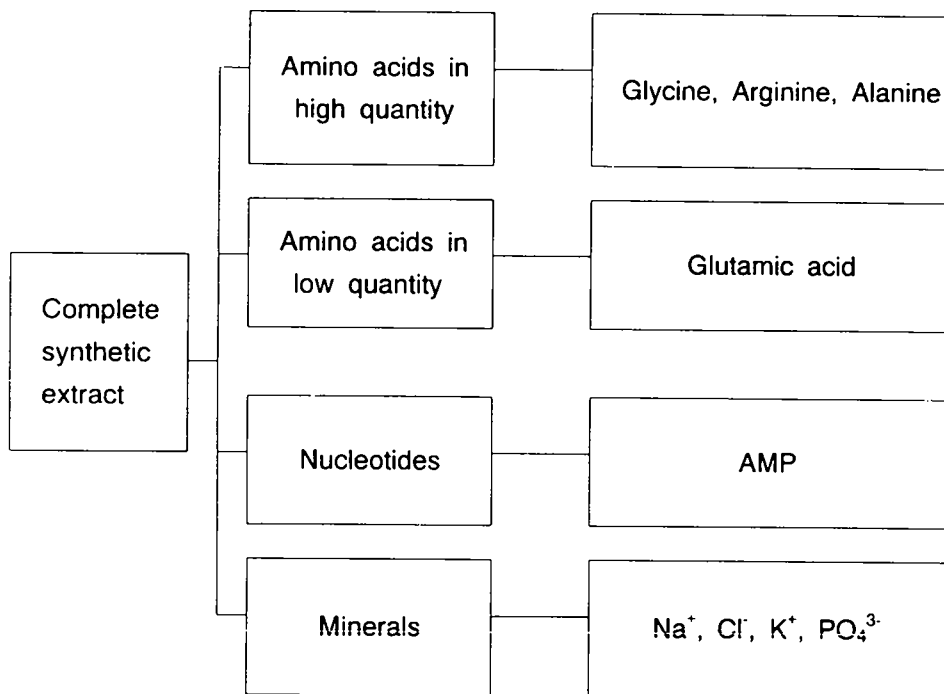


Fig. 1-5. Summary of omission tests.

The components enclosed in boxes were judged to contribute to the taste of crab.

제2절 수산가공 부산물을 이용한 기능성 조미 소재의 가공

가다랑어통조림 가공시 부산물(副産物)로 나오는 가다랑어 잔사 및 자숙액, 명태필레 가공의 부산물인 명태 잔사, 붕장어 냉동 필레(fillet)의 부산물로 나오는 붕장어 두부(頭部)의 효율적인 이용을 위하여 이들을 원료로 하여 본 실험에서 확립한 2단계 효소분해법을 적용하여 기능성 조미소재의 가공을 시도하였다.

1. 시료 부산물의 성분 조성

시료로 사용한 가다랑어자숙액, 가다랑어잔사, 붕장어두부, 명태잔사의 일반 성분 조성, pH 및 휘발성염기질소의 함량은 Table 2-1과 같다. 가다랑어자숙액의 조단백질 함량은 2.7%, 나머지 시료의 경우는 14.9~16.7% 정도였다.

시료 부산물의 구성아미노산의 조성은 Table 2-2와 같다. 구성아미노산의 총 함량은 가다랑어 잔사가 15,254.4mg/100g로 가장 함량이 많았고, 자숙액의 경우는 2,257.8mg/100g이었다. 시료들의 구성아미노산 조성은 다소의 차이는 있으나 대체로 Asp, Glu, Gly, Ala, Leu, His 및 Arg 등의 함량이 많았고, 다른 아미노산들도 골고루 함유되어 있었다.

시료 부산물의 구성지방산의 조성은 Table 2-3과 같다. 시료 부산물의 지방산 조성은 16:0, 16:1n7, 18:1n9, 20:5n3 및 22:6n3 등이 주요 구성지방산이었고, n3계열의 고도불포화지방산의 조성비는 14.4~35.0% 범위로서 명태 잔사가 가장 적었고, 가다랑어 잔사의 조성비가 가장 높았다.

2. 부산물 엑스분의 이화학적 특성

앞에서 설정된 적정 열수추출 및 2단계 효소분해 조건하에서 조제된 부산물 엑스분의 이화학적 특성과 색조에 대해 실험한 결과를 요약하여 Table 2-4, 5

Table 2-1. Proximate composition (g/100g), pH and volatile basic nitrogen (VBN) of the used raw fisheries by-products

| Samples | Moisture | Crude protein | Crude lipid | Ash | Carbo-hydrate | pH | VBN (mg/100g) |
|-----------------------|----------|---------------|-------------|-----|---------------|------|---------------|
| Skipjack cooker drain | 95.1 | 2.2 | - | 1.4 | 1.2 | 5.98 | 8.4 |
| Skipjack residue | 74.7 | 15.7 | 1.7 | 4.6 | 3.3 | 6.19 | 31.6 |
| Eel head | 73.0 | 14.9 | 3.5 | 5.4 | 3.2 | 7.03 | 23.4 |
| Pollack residue | 76.4 | 14.0 | 3.0 | 4.0 | 2.5 | 7.05 | 33.5 |

Table 2-2. Amino acids contents(mg/100g) of fisheries by-products

| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
|-----------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| Asp | 154.16 | 1508.10 | 1375.16 | 1457.88 |
| Thr | 72.98 | 740.32 | 631.02 | 654.58 |
| Ser | 97.92 | 697.76 | 773.44 | 778.46 |
| Glu | 289.92 | 1995.66 | 2018.20 | 2125.66 |
| Pro | 119.40 | 827.5 | 665.94 | 748.40 |
| Gly | 376.34 | 1090.28 | 1829.88 | 793.54 |
| Ala | 281.22 | 1020.94 | 1215.78 | 963.34 |
| Val | 75.50 | 721.86 | 633.24 | 732.26 |
| Met | 24.50 | 396.38 | 355.54 | 481.50 |
| Ile | 40.08 | 657.00 | 476.94 | 625.92 |
| Leu | 83.06 | 1117.54 | 912.90 | 1011.30 |
| Tyr | 50.96 | 409.32 | 405.50 | 386.70 |
| Phe | 62.86 | 787.52 | 724.92 | 726.02 |
| Lys | 222.76 | 914.20 | 430.90 | 288.90 |
| His | 116.26 | 1282.88 | 1137.42 | 1065.92 |
| NH ₃ | 37.22 | 332.46 | 175.00 | 302.88 |
| Arg | 152.62 | 754.64 | 986.92 | 788.48 |
| Total | 2257.76 | 15254.36 | 14748.70 | 13931.74 |

Table 2-3. Fatty acids composition(area%) in TL of fisheries by-products

| | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
|----------|------------------|----------|-----------------|
| 12:0 | 0.08 | 0.11 | 0.09 |
| 13:0 | 0.04 | - | 0.01 |
| 14:0 | 3.40 | 5.22 | 7.10 |
| 14:1n5 | - | 0.15 | 0.27 |
| 15:0iso | 0.11 | 0.24 | 0.21 |
| 15:0 | 1.01 | 0.54 | 0.30 |
| 16:0iso | 0.08 | 0.11 | 0.07 |
| 16:0 | 22.38 | 18.63 | 11.52 |
| 16:1n7 | 5.33 | 9.64 | 11.88 |
| 16:1n5 | 0.45 | 0.37 | 0.28 |
| 16:2n5 | - | 0.19 | - |
| 17:0iso | 1.08 | 0.35 | 0.74 |
| 17:0 | 1.44 | - | 1.21 |
| 16:3n4 | 0.71 | 0.69 | 0.52 |
| 16:3n9 | 0.18 | 0.27 | 0.27 |
| 16:4n9 | 0.16 | 0.13 | - |
| 18:0 | 6.05 | 2.61 | 1.67 |
| 18:1n9 | 12.80 | 33.57 | 21.15 |
| 18:1n7 | 2.19 | 0.33 | 5.80 |
| 18:1n5 | 0.18 | - | - |
| 18:2n5 | 0.13 | 0.20 | 0.57 |
| 18:2n6 | 1.06 | 1.18 | 0.86 |
| 18:2n4 | 0.30 | 0.18 | 0.15 |
| 18:3n6 | 0.26 | 0.07 | - |
| 18:3n4 | 0.26 | 0.26 | 0.08 |
| 18:3n3 | 0.39 | 0.88 | 0.38 |
| 18:4n3 | 0.50 | - | - |
| 20:0 | 0.26 | 0.15 | 0.16 |
| 20:1n9 | 0.81 | 1.79 | 0.03 |
| 20:1n7 | 0.09 | 0.23 | 11.22 |
| 20:2NMID | 0.21 | 0.18 | - |
| 20:2n6 | 0.07 | 0.08 | 0.16 |
| 20:3n6 | 0.13 | 0.14 | 0.03 |
| 20:4n6 | 2.31 | 1.20 | 0.40 |
| 20:3n3 | 0.12 | 0.14 | 0.06 |
| 20:4n3 | 0.29 | 0.92 | 0.47 |
| 20:5n3 | 4.81 | 4.58 | 8.56 |
| 22:0 | 0.21 | 0.07 | - |
| 22:1n9 | 0.06 | 0.62 | - |
| 22:1n7 | 0.06 | 0.29 | 4.03 |
| 22:1n5 | - | - | 1.04 |
| 22:1n3 | 0.11 | 0.09 | 0.06 |
| 22:4n6 | 0.17 | 0.22 | 0.32 |
| 22:5n6 | 0.25 | 0.24 | - |
| 22:4n3 | 2.23 | 0.35 | 0.10 |
| 22:5n3 | 0.93 | 1.73 | 0.68 |
| 22:6n3 | 25.60 | 10.80 | 7.16 |
| 24:1n9 | 0.71 | 0.25 | 0.40 |
| n3 PUFA | 34.98 | 19.49 | 17.41 |

Table 2-4. Degree of hydrolysis, total-N, amino-N, VBN, acidity, pH and color values in water extracts of fisheries by-products

| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| Degree of hydrolysis (%) | - | 36.7 | 40.6 | 40.1 |
| Total-N (g/100g-sample) | - | 0.98 | 1.03 | 0.97 |
| Formal-N (mg/100g-sample) | 13.6 | 26.3 | 16.8 | 25.9 |
| VBN (mg/100g-sample) | 8.4 | 12.4 | 14.0 | 16.4 |
| Acidity (ml/100g-sample) | 36.8 | 77.0 | 30.0 | 39.0 |
| pH | 5.98 | 6.17 | 6.82 | 7.04 |
| Color values | | | | |
| L | 20.4 | 21.0 | 13.3 | 30.8 |
| a | -3.0 | -2.1 | -4.0 | -3.2 |
| b | 4.7 | 2.1 | 1.5 | 7.6 |
| ΔE | 76.4 | 75.6 | 60.3 | 66.3 |

Table 2-5. Degree of hydrolysis, total-N, amino-N, VBN, acidity, pH and color values in enzyme hydrolysates of fisheries by-products

| | Enzyme hydrolysates(I) | | | | Enzyme hydrolysates(II) | | | |
|--|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
| Degree of hydrolysis (%) | - | 52.1 | 67.7 | 64.0 | - | 66.5 | 75.1 | 67.8 |
| Total-N (g/100g-sample) | - | 1.39 | 1.72 | 1.53 | - | 1.78 | 1.91 | 1.61 |
| Formal-N (mg/100g-sample) | 61.0 | 32.5 | 32.0 | 48.7 | 56.0 | 82.6 | 82.3 | 81.7 |
| VBN (mg/100g-sample) | 17.6 | 16.8 | 19.6 | 28.0 | 16.8 | 16.8 | 15.2 | 18.2 |
| Acidity (m ^l /100g-sample) | 30.8 | 96.0 | 113.0 | 132.0 | 41.0 | 257.0 | 262.0 | 212.0 |
| pH | 6.69 | 7.20 | 6.83 | 6.93 | 6.20 | 6.31 | 6.22 | 6.32 |
| Color values | | | | | | | | |
| L | 19.6 | 22.4 | 24.2 | 23.7 | 18.7 | 19.4 | 25.3 | 21.3 |
| a | -1.3 | -1.1 | -0.2 | -0.5 | 0.3 | -0.1 | 0.7 | 0.9 |
| b | 3.3 | 3.7 | 3.6 | 5.5 | 4.1 | 4.9 | 5.5 | 7.5 |
| ΔE | 76.9 | 74.2 | 72.5 | 73.1 | 78.1 | 77.4 | 71.6 | 75.7 |

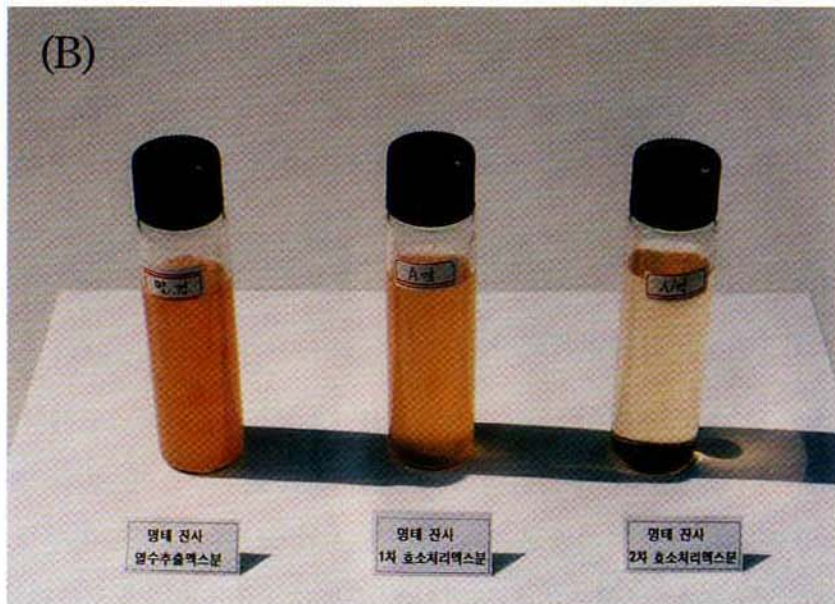


Photo 2-1. Water extract and enzyme hydrolysates of fisheries by-products

(A) Skipjack residue (B) Pollack residue

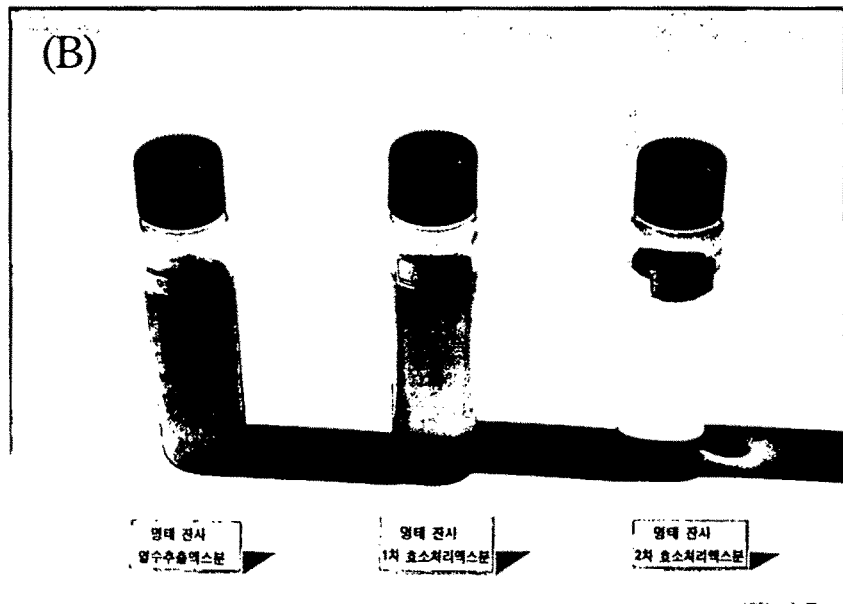
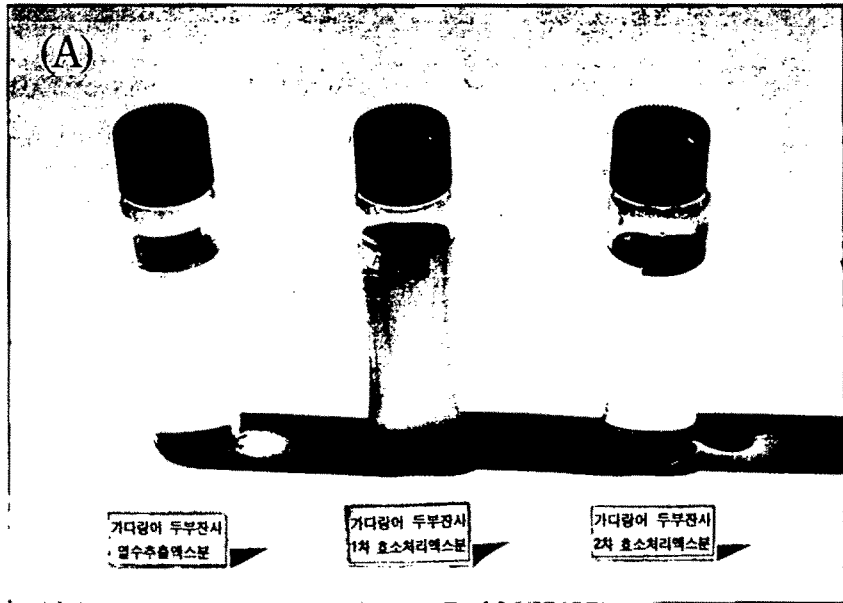


Photo 2-1. Water extract and enzyme hydrolysates of fisheries by-products

(A) Skipjack residue (B) Pollack residue

에 나타내었다.

열수추출엑스분의 경우, 가다랑어잔사 엑스분의 수율은 36.7%, 붕장어두부 엑스분은 40.6%, 명태잔사의 수율은 40.1%였고, 2차 효소분해엑스분의 수율은 각각 66.5%, 75.1% 및 67.8%였다. 한편, 가다랑어 자숙액의 경우 아미노질소 함량을 보면, 효소분해는 56.0mg/100g으로 열수추출의 13.6mg/100g에 비해 월등히 증가하였는데, 이는 자숙액 중의 polypeptide류가 저분자의 peptide로 분해된 것으로 생각되며, 이러한 변화는 엑스분 맛의 변화에 주된 원인이 된다고 생각된다. 휘발성염기질소 함량은 오히려 효소분해 쪽이 낮아서 휘발성 성분의 생성도 적었던 것으로 추정된다.

2단계 효소분해법에 따라 제조한 4가지 부산물 엑스분의 관능검사 결과, 모두 감칠 맛이 진하게 났으며, 종래 가다랑어자숙액 이용시 문제점인 collagen에 의한 점도증가, 비린내 생성, 다지어류(多脂魚類)를 원료로 하였을 때의 지방 부상(浮上) 등 문제점을 해결할 수 있었고, 사진 2-1에서와 같이 액즙도 극히 투명해 지는 것으로 나타났다. 그리고 이들 엑스분을 분무건조하여 분말화하거나 농축할 경우, 천연조미 엑스분의 소재로 충분히 이용 가능하다는 결론을 얻었다.

3. 부산물 엑스분의 정미성분 특성

각 부산물의 열수추출 및 2차 효소분해엑스분의 유리아미노산의 조성을 Table 2-6에 나타내었다. 유리아미노산의 총량은 열수추출의 경우, 가다랑어 자숙액 407.7mg/100ml, 가다랑어잔사 엑스분 1,029mg/100g, 붕장어두부 엑스분 296mg/100g, 명태잔사 엑스분은 630.4mg/100g이었고, 2차 효소분해엑스분의 총함량은 각각 711.0mg/100ml, 4,758.4mg/100g, 3,957.9mg/100g, 66.5%, 3,878.5mg/100g으로 월등히 유리아미노산류가 증가하였음을 나타내었다. 주요 아미노산은 시료에 따라 다소의 차이는 있으나 Tau, Thr, Asn, Glu, Pro, Ala, Val,

Table 2-6. Free amino acid contents(mg/100g) in water extracts and enzyme hydrolysates of fisheries by-products

| | Water extract | | | | Enzyme hydrolysates(II) | | | |
|-----------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
| PS* | 2.1 | 8.3 | 3.1 | 9.3 | 3.2 | 20.5 | 20.2 | 23.4 |
| Tau | 46.9 | 31.3 | 69.8 | 185.9 | 49.1 | 198.4 | 191.2 | 180.4 |
| PE* | | | | | | | | |
| Urea | 2.4 | 3.4 | 3.4 | 7.7 | 2.8 | 18.5 | 7.3 | 14.6 |
| Asp | 3.1 | 9.5 | 1.6 | 10.3 | 7.8 | 48.1 | 36.8 | 50.6 |
| Hxpro* | | | | | 22.0 | 382.6 | 62.1 | 52.9 |
| Thr | 5.2 | 20.5 | 1.8 | 20.9 | 15.7 | 118.3 | 98.3 | 109.5 |
| Ser | 4.6 | 18.0 | 2.0 | 14.6 | 9.0 | 92.7 | 90.2 | 90.6 |
| Asn | | | | | 14.5 | 206.6 | 200.9 | 173.7 |
| Glu | 10.6 | 41.4 | 11.4 | 29.8 | 23.4 | 138.1 | 107.9 | 140.6 |
| Gln | | | | | 6.8 | 57.3 | 72.2 | 55.0 |
| Sarco* | 0.2 | 0.7 | 0.1 | 5.0 | 1.1 | 12.3 | 19.5 | 11.0 |
| α -AA* | | | 0.9 | 2.0 | | | | |
| Pro | 7.0 | 30.8 | 5.6 | 20.1 | 35.8 | 215.8 | 235.2 | 263.7 |
| Gly | 4.4 | 16.7 | 13.2 | 45.4 | 19.2 | 47.6 | 69.2 | 76.4 |
| Ala | 12.0 | 46.6 | 21.3 | 47.7 | 40.0 | 155.6 | 156.7 | 146.9 |
| Cit* | 0.6 | 3.9 | 1.9 | | 6.3 | 37.9 | 40.8 | 29.1 |
| α -AB* | 0.7 | | 3.6 | 1.5 | 9.5 | | 13.1 | 11.8 |
| Val | 6.9 | 30.4 | 6.5 | 16.0 | 35.6 | 239.3 | 200.3 | 223.6 |
| Cys | | | | | | 18.6 | 29.0 | 88.9 |
| Met | 4.2 | 22.2 | 3.9 | 6.4 | 17.8 | 150.3 | 135.8 | 133.3 |
| Cysta* | 0.2 | 5.5 | 0.8 | 2.1 | 34.4 | 134.2 | 89.1 | 78.0 |
| Ile | 6.0 | 24.1 | 6.5 | 13.0 | 18.3 | 203.2 | 190.2 | 204.1 |
| Leu | 11.5 | 43.4 | 5.4 | 20.1 | 41.3 | 350.0 | 338.2 | 352.7 |
| Tyr | 6.8 | 24.4 | 4.4 | 8.8 | 8.7 | 115.7 | 87.6 | 93.6 |
| β -Ala | 0.1 | 0.5 | 45.9 | 14.1 | 0.5 | 12.3 | 47.8 | 17.5 |
| Phe | 9.2 | 33.5 | 2.3 | 10.8 | 27.6 | 264.8 | 247.3 | 229.4 |
| β -AB* | | | | | | | | |
| γ -AB* | 0.7 | 3.1 | 1.2 | 4.3 | 2.7 | 44.2 | 33.0 | 24.4 |
| NH ₃ | 2.1 | 36.0 | 3.2 | 8.8 | 3.7 | 16.2 | 12.1 | 13.1 |
| DL-All* | | 0.5 | 0.2 | 4.7 | 3.4 | 41.9 | 77.6 | 39.2 |
| Orn* | 0.8 | 10.4 | 4.7 | 5.0 | 5.7 | 11.0 | 25.0 | 15.5 |
| Lys | 13.7 | 44.2 | 5.8 | 25.4 | 34.3 | 311.2 | 291.4 | 275.3 |
| 1-MH* | | | | | | | | |
| His | 94.5 | 253.3 | 49.7 | 5.9 | 98.9 | 383.3 | 151.3 | 78.8 |
| 3-MH* | | 2.3 | 10.2 | 0.7 | 2.3 | 25.7 | 42.9 | 22.5 |
| Ans | 133.4 | 229.9 | 5.2 | 78.0 | 43.4 | 217.8 | 199.0 | 254.1 |
| Car | 6.6 | 25.2 | | | 17.9 | 121.2 | 12.0 | 6.3 |
| Arg | 11.1 | 9.8 | 0.4 | 6.1 | 48.3 | 347.2 | 326.7 | 298.0 |
| Total | 407.6 | 1029.8 | 296.0 | 630.4 | 711.0 | 4758.4 | 3957.9 | 3878.5 |

* refer to the comment in Table 1-17

Table 2-7. IMP, TMA(O), total creatinine and betaine contents(mg/100g) in water extracts and enzyme hydrolysates of fisheries by-products

| | Water extracts | | | | Enzyme hydrolysates(II) | | | |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
| IMP | 61.7 | 158.6 | 177.5 | 222.3 | 59.9 | 145.1 | 160.1 | 202.6 |
| TMAO | 34.7 | 33.2 | 70.5 | 121.0 | 21.4 | 28.1 | 64.4 | 83.3 |
| TMA | 22.3 | 22.9 | 21.0 | 75.6 | 12.2 | 17.4 | 13.6 | 60.1 |
| Total creatinine | 52.1 | 161.5 | 153.7 | 159.0 | 46.7 | 143.3 | 125.0 | 140.1 |
| Betaine | 10.2 | 50.3 | 49.0 | 31.7 | 5.5 | 12.3 | 19.6 | 14.7 |

Table 2-8. Inorganic ion contents(mg/100g) in water extracts and enzyme hydrolysates of fisheries by-products

| Samples Elements | Water extracts | | | | Enzyme hydrolysates(II) | | | |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
| Na | 273.3 | 826.8 | 373.4 | 773.2 | 204.9 | 757.3 | 288.7 | 509.7 |
| K | 26.5 | 293.8 | 93.7 | 244.4 | 15.9 | 108.4 | 91.4 | 134.9 |
| Ca | 0.3 | 1.0 | 1.7 | 0.7 | 0.1 | 0.9 | 0.9 | 0.3 |
| P | 23.8 | 86.9 | 94.9 | 81.7 | 23.5 | 69.7 | 67.5 | 83.0 |
| Mg | 0.1 | 7.6 | 1.8 | 6.9 | 0.1 | 4.4 | 1.7 | 0.5 |
| Cu | tr | tr | 0.1 | tr | tr | tr | 0.1 | tr |
| Fe | tr | tr | 0.1 | tr | tr | tr | 0.1 | 0.1 |
| Cl | 445.6 | 1540.6 | 658.9 | 1412.2 | 329.7 | 1264.8 | 529.2 | 909.7 |
| PO ₄ | 310.5 | 938.3 | 424.7 | 878.1 | 231.8 | 861.9 | 329.0 | 581.2 |

Table 2-9. Peptide-N contents and ACE¹⁾ inhibition effects in water extracts of fisheries by-products

| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| Peptide content (mg/100g) | 16.9 | 103.8 | 110.3 | 130.0 |
| ACE inhibition ratio (%) | 9.5 | 20.9 | 15.1 | 13.6 |

¹⁾ Angiotensin- I converting enzyme

Table 2-10. Peptide-N contents and ACE¹⁾ inhibition effects in enzyme hydrolysates of fisheries by-products

| | Enzyme hydrolysates(I) | | | | Enzyme hydrolysates(II) | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------|
| | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue | Skipjack cooker drain | Skipjack residue | Eel head | Pollack residue |
| Peptide content (mg/100g) | 42.3 | 202.1 | 198.0 | 211.5 | 42.3 | 276.8 | 265.0 | 294.4 |
| ACE inhibition ratio (%) | 60.9 | 70.2 | 60.6 | 56.3 | 63.3 | 90.0 | 87.9 | 91.1 |

¹⁾ Angiotensin- I converting enzyme

Met, Ile, Leu, Phe, Lys, Ans, Arg 등으로 대부분의 아미노산류가 고루 분포되어 있었다.

각 부산물 엑스분의 IMP, TMA(O), total creatinine 및 betaine의 함량은 Table 2-7에, 무기질의 조성은 Table 2-8에 나타내었다.

4. 부산물 엑스분의 Angiotensin- I 전환효소의 저해능

각 부산물 엑스분의 펩티드 함량과 ACE 저해능을 측정한 결과를 Table 2-9, 10에 나타내었다. 각 시료의 열수추출엑스분의 펩티드함량은 16.9~130.0 mg/100g, 2차 효소분해엑스분은 42.3~294.4mg/100g으로, 효소분해엑스분의 함량이 월등히 많았다. ACE 저해능은 열수추출엑스분이 9.5~20.9%, 2차 효소분해엑스분은 63.3~91.1%으로 2차 효소분해엑스분의 경우 각 시료 엑스분 모두 열수추출엑스분에 비해 월등히 높은 저해능을 나타내어 기능성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 육 단백질이 분해되어 생성된 펩티드의 양이 많고 그 종류가 다양해졌기 때문이라고 생각된다.

제3절 연안 수산자원을 이용한 바람직한 향미의 검색 및 발현

우리나라 사람들에게 예로부터 기호적으로 향기가 바람직하다고 평가 받아왔고, 또한 가격이 저렴하고 생산량이 많은 수산물 중 게, 오징어, 굴, 새우, 그리고 특특한 향미가 있는 멍게 등 5종의 수산물을 시료로 하여 바람직한 수산물 향기성분의 전구물질의 Key factor 검색 및 향기의 재발현에 대하여 검토하였다.

1. 향기성분 전구물질부의 추출 및 관능검사

향기성분 전구물질의 최적 추출조건을 구명하기 위해 처리한 각종 용제추출액을 100℃ 수조 상에서 30분간 가열한 다음, 실온까지 냉각한 후 관능검사에 의해 각 시료에서 나는 냄새를 대조시료와 비교하여 그 특징을 기술한 결과를 Table 3-1에 나타내었다.

Acetone 및 chloroform:methanol 추출액은 양자 모두 탄내, 어유 산패취(酸敗臭) 및 비린내가 났으며, 대조 자숙계의 냄새는 전혀 감지되지 않았다. 따라서 지질구(脂質區)는 전구물질이 아니라고 판단되었는데, 이를 보완하기 위해 계육을 Bligh와 Dyer법⁽⁸⁾으로 추출한 후, 지질구 및 수세액인 수용성물질구로 나누어 가열처리하고 관능검사를 실시하였다. 그 결과 지질구에서는 어유산패취가 감지되었고, 수용성물질구에서는 강한 감미를 띠는 탄내와 자숙계육 특유의 냄새가 감지되었다. 다음으로 냉수추출물에서는 계 냄새가 미약하게 감지되었고, ethanol 추출물은 탄내 및 비린내를 띤 계 냄새가 강하게 발생하였으나, 대조구와는 차이가 있었다. Methanol 추출물의 경우는 강한 감미를 띠는 은은한 계 냄새가 다른 시험구에 비해 가장 강하게 발생하였으나, 대조구인 천연 계 냄새와는 약간의 차이를 보였다.

대조구와 가장 유사한 냄새를 보인 methanol 추출물의 경우도 약간의 차이를 보였으므로, 각종 용제로 추출하고 남은 잔사(殘渣)와의 관계를 알아보기 위해 각 추출잔사를 100℃ 수조 상에서 30분간 가열한 다음 관능검사에 의해 각 시료에서 나는 냄새의 특징을 살펴본 결과는 Table 3-2와 같다. Table 3-2에서 알 수 있듯이 각 시료 모두 냄새의 강도에 있어서 차이는 있으나, 자숙계육과 유사한 냄새가 감지되었고, 그 강도는 methanol 추출잔사가 가장 약했고, ethanol 추출잔사, 냉수추출잔사, chloroform:methanol 추출잔사 순으로 점차 강해졌다. Acetone 추출잔사의 경우는 용제의 제거가 완전히 되지 않아 냄새 감지에 어려움이 있었다. 이처럼 각 추출잔사에서 약하나마 자숙 계

Table 3-1. Descriptions and intensity of odors evolved from cooked extracts of crab flesh extracted with several solvents

| Solvents | Odor description | Odor intensity |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Acetone | Burnt, Oxidized fish oil | Moderate |
| Chloroform-methanol(2:1) | Burnt and fishy, Oxidized fish oil | Strong |
| Cold water | Crab odor | Weak |
| Ethanol | Amines and fishy, Cooked crab odor | Strong |
| Methanol(80%) | Sweet and green, Cooked crab odor | Strong |

Cooking condition: 100°C, 30min.

냄새가 감지되는 것은 추출처리가 불충분함을 나타낸 것으로 생각되었다. Table 3-1, 3-2의 결과에서 알 수 있듯이 지질성분은 냄새의 전구물질과 관계가 없으며, methanol이 냄새성분의 전구물질 추출에 가장 적합한 것으로 나타났다. 그리고 methanol 추출횟수(1~5차) 및 농도(60~100%)에 대해 예비실험한 결과, 추출횟수는 3회 정도로 완전 추출이 가능했으며, methanol 농도는 80%일 때가 냄새의 강도가 가장 강한 것으로 나타났다.

2. 향기성분 전구물질부의 분획 및 관능검사

시료 계의 냄새성분의 전구물질부를 구명하기 위해 Fig. 1-2에서와 같이 투석 및 이온 교환수지 방법등을 이용해 냄새성분 전구물질부를 분획하고 이를 100℃ 수조 상에서 30분간 가열한 다음 관능검사에 의해 각 시료에서 나는 냄새의 특징을 살펴본 결과는 Table 3-3 및 3-4와 같다.

지질구(lipid fr.), F-A(methanol 가용구) F-B(추출잔사) 획분을 관능검사한 결과, 지질구에서는 약간의 탄내 및 어유산패취가 났고, 자숙 계육 냄새는 감지되지 않았다. F-A 획분에서는 대조구 냄새와는 약간의 차이는 있었으나 자숙 계육과 유사한 냄새가 발생하였으며, F-B 획분은 아무 냄새도 감지되지 않았다. F-A 및 F-B 획분을 합하여 가열하였을 경우 대조구와 비슷한 온화하며 조화를 이룬 냄새가 발생하였다. 한편, F-A 획분을 투석하여 얻은 F-C(투석외액) 획분의 가열 후 냄새는 연한 소독취를 띤 자숙 계육과 유사한 냄새가 발생하였고, F-D 획분(투석내액)의 경우는 거의 냄새가 없었다. 그리고, F-B와 F-C 획분을 합한 경우는 대조구와 아주 유사한 냄새가 발생하였으나, F-B와 F-D 획분을 합하여 가열했을 때는 F-D 획분과 같이 거의 냄새가 없었다.

이상의 결과에서 자숙 계육 냄새의 전구물질은 수용성이고 투석성(透析性)의 저분자 성분일 것으로 추정되었다.

투석외액 중 강산성 양이온교환수지에 흡착되지 않은 F-E 획분과 흡착된

Table 3-2. Descriptions and intensity of odors evolved from of cooked crab flesh residues extracted with several solvents

| Solvent | Odor description | Odor intensity |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------|
| Acetone | Sweet, cooked crab odor | Strong |
| Chloroform-methanol(2:1) | Sweet and green, cooked crab odor | Strong |
| Cold water | Crab odor | Moderate |
| Ethanol | Cooked crab odor | Weak |
| Methanol(80%) | Cooked crab odor | Weak |

Table 3-3. Descriptions of odors evolved from cooked crab extracts separated by ion exchange column chromatography

| Fractions | Odor description |
|----------------|---|
| Lipid fraction | Burnt and oxydized odor |
| F-A | Cooked crab-like odor (strong) |
| F-B | Odorless |
| (F-A) + (F-B) | Cooked crab odor (moderate and harmoney) |
| F-C | Medicine-like(weak) + Cooked crab odor (strong) |
| F-D | Odorless |
| (F-B) + (F-C) | Cooked crab odor, Pleasant (moderate) |
| (F-B) + (F-D) | Odorless |

Table 3-4. Odor descriptions of the cooked fractions separated from the outer diffusate fraction in dialysis of crab extracts

| Fractions | Odor description | Fractions | Odor description |
|-------------------|---|-------------------|---------------------------------------|
| F-E | Caramel-like (weak) | F-I | Odorless |
| F-F | Cooked crab odor (slight) | F-J | Odorless |
| (F-E)+(F-B) | Sweet and green (slight) | (F-I)+(F-H) | Sweet (weak) |
| (F-F)+(F-B) | Cooked crab odor (weak) | (F-J)+(F-H) | Cooked crab odor (weak) |
| (F-F)+(F-G) | Burnt crab odor (weak) | (F-I)+(F-B) | Odorless |
| (F-F)+(F-H) | Cooked crab odor (weak) | (F-J)+(F-B) | Odorless |
| (F-F)+(F-G)+(F-B) | Cooked crab odor (weak) | (F-I)+(F-H)+(F-B) | Sweet and green (weak) |
| (F-F)+(F-H)+(F-B) | Cooked crab odor, pleasant and harmony (moderate) | (F-J)+(F-H)+(F-B) | Cooked crab odor, pleasant (moderate) |

F-F 획분을 가열처리 후 관능검사를 한 결과를 Table 3-4에 나타내었다. F-E 획분에서는 자숙 계육 냄새와는 전혀 다른 약한 카라멜취가 발생하였고, F-F 획분에서는 자숙 계육과 유사한 냄새가 감지되었으나 그 강도는 현저히 약했다. 또 F-F 획분에 추출잔사인 F-B 획분을 가하여 가열할 경우, 자숙 계육과 같은 냄새가 발생하였고, 그 강도는 이온교환수지 처리 전에 비해 비교적 약했다. 따라서 자숙 계육 냄새의 전구물질은 주로 F-F 획분이라고 생각되나, F-F 만으로는 원래의 계육 냄새 강도가 나오지 않으므로 F-E 획분의 성분도 냄새의 강도 증진 면에서 영향을 미치는 것으로 추정되었다.

이를 좀더 명확히 하기 위해 F-E 획분을 약염기성 이온교환수지에 흡착되지 않는 F-G 획분(中性劃分)과 흡착되는 F-H 획분(酸性劃分)으로 분획하고, 이들을 각각 F-F 획분에 첨가하여 가열하고 그 냄새들을 관능검사한 결과, 전자의 경우 구운 계육 냄새가 약하게, 후자는 자숙 계육의 냄새가 약하게 발생하였다. 특히 후자에 F-B 획분을 가하여 가열할 경우, 감미롭고 조화를 이룬 자숙 계육과 같은 냄새가 발생하였으며 냄새의 강도도 강해졌다. 따라서 자숙 계육의 냄새 강도와 조화, 감미로움에는 F-H 및 F-C 획분이 관여할 것으로 추정되었다.

다음으로 F-F 획분을 강염기성 음이온교환수지에 흡착되지 않는 F-I 획분(鹽基性劃分)과 흡착되는 F-J 획분(兩性劃分)으로 분획하고, 이들을 각각, 또는 F-F 및 F-B 획분에 첨가하여 가열하고 그 냄새들을 관능검사한 결과는 Table 3-4와 같이 F-I, F-J 획분 단독으로는 특징적인 냄새가 인지되지 않았으나 F-J 획분에 F-H 및 F-B 획분을 가하여 가열할 경우 상쇄함이 있는 자숙 계육 특유의 냄새가 발생하였다. 이 때의 냄새 강도는 중간 정도였다.

이상의 결과에서 볼 때 자숙 계육의 특징적인 냄새는 특정 단일성분에서 발생하는 것이 아니고, 산성 및 양성성분의 물질을 주체로 여러가지 성분이 동시에 가열될 때 발생하는 것이라고 생각된다.

3. 향기성분 전구물질부의 가열에 의한 변화

가열향기의 전구물질을 특정지우기 위해, 게, 새우, 굴, 멍게 및 오징어 등 수산가공상 바람직한 향기성분을 지닌 수산물을 시료로 하여 80% methanol 추출성 엑스성분 조성을 분석하고, 이를 100℃에서 30분간 가열처리한 후 이에 따른 엑스성분 조성의 변화를 살펴본 결과를 Table 3-5~8에 나타내었다.

각 시료의 methanol 추출성 엑스성분 중 총질소 성분은 가열처리 후 모두 약간씩 감소하였으며, 아미노질소량 역시 전 시료 모두 약간씩 감소하는 경향을 보였는데, 이는 유리아미노산 등 저분자량의 질소성분들이 가열처리 중 일부 분해되었거나, Maillard 반응에 관여하여 약간씩 감소한 것으로 생각된다.

일반적으로 식품을 가열할 때 발생하는 냄새를 가열향기라고 부르는데, 이는 주로 식품성분 중 당-아미노기 성분 상호간에 일으키는 Maillard 반응에 의한 것으로 생각되고 있다⁽⁴⁸⁾. 자숙 계육 특유의 냄새도 생 계육의 가열처리에 수반하여 발생하는 것이기 때문에 Maillard 반응의 관여를 고려해 볼 필요가 있다고 생각된다. 그러나, 가열처리에 따른 환원당의 함량은 전 시료에서 거의 변화가 없었는데, 이는 Maillard 반응의 중간생성물 중에는 강한 환원력을 나타내는 물질이 생성된다는 점⁽⁵⁰⁾을 고려할 때 가열향기의 생성에 환원당이 관여함에도 불구하고 환원당 함량에 변화가 없었던 것으로 생각된다.

휘발성염기질소량의 경우는 가열처리에 의해 일부 시료를 제외하고는 상당량 증가하였는데, 이것은 저분자 펩티드나 아미노산 등에서 생성된 것으로 보이며, 이에 따라 pH값 역시 전 시료에서 약간의 증가를 나타내고 있었다.

가열처리 전후의 각 시료의 유리아미노산 조성을 Table 3-6에 나타내었다. 각 시료의 유리아미노산 총량의 변화는 시료 마다 다소의 차이는 있었으나 전 시료 모두 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 각 시료의 주요 유리아미노산은 Tau, Glu, Pro, Gly, Ala 및 Arg 등의 함량이 비교적 많았다. 대부분의 중성아미노산류는 가열처리에 의해서 거의 함량 변화가 없었으나, 함황아미노산

Table 3-5. Changes in total-N, amino-N, reducing sugar, VBN, acidity and pH of sample fresh extracts before and after cooking

| | Raw | | | | | Cooking | | | | |
|---|-------|--------|--------|----------|-------|---------|--------|--------|----------|-------|
| | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid |
| Total-N (g/100g-sample) | 2.10 | 1.61 | 1.90 | 0.91 | 3.05 | 2.08 | 1.59 | 1.90 | 0.90 | 3.02 |
| NH ₂ -N (mg/100g-sample) | 51.37 | 41.00 | 61.74 | 23.17 | 66.49 | 48.27 | 39.16 | 56.87 | 24.81 | 64.75 |
| Reducing sugar (mg/100g-sample, as glucose) | 59.1 | 27.2 | 103.2 | 96.9 | 23.5 | 60.0 | 27.9 | 105.0 | 98.5 | 25.1 |
| VBN (mg/100g-sample) | 4.2 | 16.8 | 11.2 | 14.0 | 11.2 | 5.6 | 22.4 | 14.1 | 28.5 | 18.2 |
| pH | 8.23 | 6.33 | 5.57 | 5.74 | 6.13 | 8.30 | 6.36 | 5.57 | 5.74 | 6.17 |

인 Tau, Met, 및 cystathionine과 염기성아미노산인 ornithine 및 His 등이 약간씩 감소하였는데, 이는 가열 중 Maillard 반응에 관여하여 약간씩 감소한 것으로 추정되었다. 그러나 염기성 아미노산인 Lys 이나 Arg은 거의 변화가 없었는데, 이 중 Arg의 경우는, 본실험에 있어서 분석방법상의 차이로 인해 검출되지 않았으나 연체류나 갑각류 등에 많이 분포한 것으로 알려진 octopine의 일부가 가열처리 중 분해되어 Arg을 생성하였기 때문에 변화가 없었던 것으로 생각되었다. 이 octopine은 시료 수산물의 자숙 냄새를 특징지을 수 있는 성분을 가열할 때 발생시킬 수 있다는 가능성도 충분히 고려해볼 필요가 있다고 본다. 가열처리 전후의 각 시료의 핵산관련물질, TMA(O), total creatinine, 및 betane 함량을 Table 3-7에 나타내었다. AMP 및 IMP 등 ATP 관련물질과 total creatinine은 가열처리를 통해 약간씩 감소하였으나 대체로 가열에 대해 안정하였다. 4급 암모니움염기 중 TMAO와 betaine의 경우 전 시료 모두 가열처리를 통해 상당량 감소하였고, 반면 TMA는 증가하는 경향을 나타내었다.

가열처리 전후의 각 시료의 무기성분 조성을 ICP로써 분석한 결과는 Table 3-8과 같다. 다량 원소인 Na와 P는 가열처리를 통해 전 시료 모두 상당량 감소하였으나, K 등 그 외의 성분들은 거의 함량 변화가 없었다. 한편, Cl⁻ 및 PO₄³⁻ 과 같은 음이온 무기성분도 가열처리를 통해 모두 상당량 감소하는 것으로 나타났다. 여기서 Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 PO₄³⁻ 등과 같은 무기염류는 수산물의 특징적인 풍미의 발현에 상당한 영향을 미치는 taste active component로 알려져 있다⁽²⁵⁾.

4. 합성 향기성분의 조제 및 관능검사

계육 엑스분 특유의 냄새를 발현시킬 목적으로, Table 3-6, 7, 8에 나타난 계육의 80% methanol 추출성분의 조성을 근거로 하여 조제한 합성 계육 엑스

Table 3-6. Changes in free amino acid contents(mg/100g) of sample fresh extracts before and after cooking

| | Raw | | | | | Cooking | | | | |
|-----------------|-------|--------|--------|----------|-------|---------|--------|--------|----------|-------|
| | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid |
| PS* | 2.0 | 1.2 | 3.6 | 1.2 | 2.6 | 1.5 | 0.8 | 3.9 | 1.2 | 3.1 |
| Tau | 88.1 | 58.1 | 102.0 | 98.7 | 86.8 | 74.4 | 57.5 | 98.0 | 93.4 | 85.7 |
| PE* | - | 1.5 | | | | - | 1.3 | | | 1.3 |
| Urea | 6.1 | 6.7 | 30.7 | 11.1 | 4.8 | 5.8 | 7.6 | 27.2 | 10.1 | 8.0 |
| Asp | 2.0 | 1.5 | 13.3 | 4.4 | 10.5 | 1.6 | 1.6 | 12.8 | 4.6 | 10.3 |
| Hxpro* | - | | | | | | | | | |
| Thr | 13.8 | 9.9 | 14.4 | 10.3 | 17.4 | 13.1 | 10.2 | 14.0 | 10.4 | 17.0 |
| Ser | 10.1 | 4.5 | 9.3 | 8.5 | 15.7 | 10.6 | 4.9 | 9.3 | 8.6 | 15.3 |
| Asn | 13.2 | 4.6 | 4.0 | 20.6 | | 14.1 | 4.9 | 5.6 | 21.0 | |
| Glu | 10.4 | 19.4 | 52.2 | 31.1 | 29.8 | 10.7 | 19.7 | 50.1 | 30.6 | 29.8 |
| Gln | 21.7 | 7.7 | 16.5 | 2.7 | 10.6 | 22.4 | 7.4 | 16.6 | 2.8 | 10.9 |
| Sarco* | 0.7 | 0.1 | 2.4 | 0.2 | 2.9 | 0.8 | 0.2 | 2.4 | 0.2 | 1.7 |
| α -AA* | 1.5 | 0.5 | 3.1 | 0.3 | 1.6 | 1.6 | 0.6 | 2.8 | 0.4 | 1.0 |
| Pro | 57.9 | 29.4 | 51.0 | 46.6 | 128.6 | 57.8 | 29.1 | 52.0 | 46.4 | 131.2 |
| Gly | 55.9 | 63.1 | 47.3 | 20.1 | 26.3 | 55.2 | 62.6 | 46.5 | 20.0 | 26.0 |
| Ala | 47.3 | 30.8 | 42.6 | 20.2 | 42.6 | 46.9 | 30.8 | 41.8 | 19.9 | 41.6 |
| Cit* | - | 29.3 | 0.4 | 0.4 | | - | 28.3 | 0.7 | 0.5 | |
| α -AB* | 0.6 | 0.1 | | | 3.5 | 0.6 | | | | 3.5 |
| Val | 12.4 | 11.2 | 4.1 | 6.9 | 18.4 | 12.4 | 11.2 | 4.1 | 6.9 | 18.8 |
| Cys | 0.5 | 0.4 | | 1.2 | 21.1 | 0.4 | 0.2 | | 0.8 | 20.6 |
| Met | 11.8 | 7.2 | 2.8 | 4.2 | 15.4 | 10.0 | 6.5 | 1.7 | 3.6 | 14.1 |
| Cysta* | 1.3 | 1.9 | 1.5 | 2.1 | 1.3 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 1.1 | 0.4 |
| Ile | 7.5 | 6.2 | 2.4 | 4.8 | 16.1 | 7.5 | 6.1 | 2.1 | 4.9 | 16.5 |
| Leu | 13.7 | 13.6 | 4.2 | 7.2 | 30.8 | 13.7 | 13.7 | 4.1 | 7.1 | 30.6 |
| Tyr | 10.4 | 6.7 | 4.5 | 9.3 | 14.2 | 9.9 | 6.9 | 4.4 | 9.6 | 14.0 |
| β -Ala | 2.6 | 0.3 | 14.1 | 0.8 | 0.9 | 2.4 | 0.3 | 13.5 | 0.7 | 0.8 |
| Phe | 7.6 | 6.6 | 3.4 | 5.4 | 17.9 | 7.1 | 6.1 | 2.1 | 5.3 | 18.0 |
| β -AB* | | | 1.0 | 0.2 | | 0.1 | | 0.4 | 0.2 | |
| γ -AB* | 2.9 | 1.9 | 3.9 | 1.3 | 2.2 | 1.8 | 0.6 | 2.1 | 0.3 | 1.1 |
| NH ₃ | 1.1 | 2.0 | 2.0 | 1.1 | 2.3 | 1.6 | 2.2 | 2.1 | 1.5 | 2.7 |
| DL-All* | 0.1 | 0.8 | | | 2.1 | 0.1 | 1.2 | | | 2.0 |
| Orn* | 6.2 | 12.7 | 2.4 | 1.5 | 7.8 | 5.7 | 10.7 | 1.1 | 0.6 | 6.8 |
| Lys | 10.6 | 12.6 | 5.8 | 9.1 | 18.6 | 10.5 | 12.5 | 5.9 | 9.4 | 18.0 |
| 1-MH* | - | | | | | - | | | | |
| His | 5.3 | 5.1 | 5.4 | 10.5 | 23.2 | 5.5 | 5.0 | 5.3 | 10.4 | 21.1 |
| 3-MH* | 1.1 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 1.1 | 0.7 | 0.6 | 0.2 | 0.4 | 1.1 |
| Ans | 7.9 | 8.2 | 6.1 | 22.9 | 15.2 | 7.9 | 7.5 | 5.8 | 22.0 | 15.1 |
| Car | - | | | | | - | | | | |
| Arg | 132.5 | 62.5 | 18.2 | 5.7 | 51.8 | 130.9 | 62.8 | 18.2 | 5.6 | 51.5 |
| Total | 566.8 | 428.8 | 474.8 | 371.1 | 644.1 | 545.6 | 422.1 | 457.0 | 360.5 | 639.6 |

* refer to the comment in Table 1-17

Table 3-7. Changes in IMP, TMA(O), total creatinine and betaine contents(mg/100g) of sample fresh extracts before and after cooking

| | Raw | | | | | Cooking | | | | |
|------------------|-------|--------|--------|----------|-------|---------|--------|--------|----------|-------|
| | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid |
| AMP | 40.0 | 50.3 | 79.9 | 42.3 | 37.3 | 36.6 | 45.5 | 70.8 | 40.9 | 33.1 |
| IMP | 15.2 | 13.2 | 20.4 | 17.4 | 16.9 | 13.0 | 12.5 | 18.0 | 16.1 | 15.3 |
| TMAO | 80.8 | 82.6 | 64.5 | 27.2 | 131.8 | 58.6 | 67.4 | 40.0 | 21.4 | 105.2 |
| TMA | 12.8 | 14.7 | 28.3 | 6.4 | 26.5 | 24.6 | 32.4 | 29.8 | 13.4 | 33.9 |
| Total creatinine | 20.2 | 9.2 | 22.8 | 19.0 | 19.6 | 19.7 | 7.9 | 21.4 | 17.4 | 18.5 |
| Betaine | 833.3 | 705.9 | 444.2 | 294.1 | 402.0 | 773.9 | 666.7 | 274.5 | 254.9 | 264.7 |

Table 3-8. Changes in inorganic ion contents(mg/100g) of sample fresh extracts before and after cooking

| | Raw | | | | | Cooking | | | | |
|-----------------|-------|--------|--------|----------|-------|---------|--------|--------|----------|-------|
| | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid |
| Na | 205.5 | 264.5 | 276.1 | 417.6 | 193.8 | 115.2 | 199.0 | 229.5 | 257.8 | 115.1 |
| K | 43.4 | 20.8 | 69.5 | 32.4 | 15.3 | 42.2 | 18.5 | 61.6 | 38.4 | 15.1 |
| Ca | 1.9 | 1.7 | 1.8 | 3.2 | 2.5 | 1.4 | 1.0 | 1.7 | 2.6 | 2.3 |
| P | 53.5 | 87.3 | 171.3 | 143.5 | 169.1 | 30.0 | 65.0 | 108.7 | 111.4 | 95.0 |
| Cu | tr | tr | tr | 1.1 | 0.4 | tr | 0.1 | tr | tr | 0.4 |
| Mg | 1.3 | 2.3 | 3.3 | 6.3 | 4.4 | 1.5 | 2.0 | 3.2 | 5.8 | 2.3 |
| Fe | 0.6 | 0.9 | tr | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 0.1 | tr | tr | 0.2 |
| Zn | tr | tr | tr | tr | 0.2 | tr | tr | tr | tr | 0.2 |
| Cl | 255.5 | 308.2 | 349.0 | 480.9 | 228.2 | 217.2 | 327.8 | 455.5 | 436.6 | 130.7 |
| PO ₄ | 238.1 | 299.9 | 316.6 | 475.8 | 219.3 | 130.9 | 228.1 | 260.9 | 292.9 | 137.6 |

분의 조성은 Table 3-9와 같다. 이 합성엑스분을 100℃에서 30분간 열처리하여 발생하는 냄새를 천연 자숙 계육의 냄새와 비교하여 관능검사한 결과, 냄새의 조화성에서는 다소 떨어지나 양시료 사이에는 거의 차이가 없었으며, 계육 냄새임을 확인 할 수 있었다.

5. 합성 및 천연 향기성분의 GC pattern 분석

합성 및 천연 계육 엑스분의 전취발성성분을 추출하여 capillary GC로써 분석하여 얻은 GC chromatogram pattern을 비교한 결과는 Fig. 3-1과 같다. Fig. 3-1에서와 같이 합성 및 천연 계육 엑스분의 전취발성성분은 고비점 물질은 서로 상당히 달랐으나, 주로 관능적으로 감지되는 저·중비점 물질의 경우는 양자가 서로 유사한 것으로 나타났는데, 이를 양자 간의 관능검사 결과와 비교해 볼 때 서로 상관성이 있는 결과라고 평가되었다.

6. 향기 특성에 미치는 전구물질부의 영향

계육의 methanol 추출성 엑스분의 각 구성성분이 계육 자숙취를 내는데 관여하는 정도를 평가하기 위해, 구성성분 중 군(Group)별 또는 한 성분씩을 빼고 합성엑스분을 조제하여 가열한 후 대조 계육의 냄새와 관능적 특징을 비교한 결과를 Table 3-10에 나타내었다.

합성엑스분에서 중성아미노산군을 제거하였을 경우에는 유화수소취가 강하게 나는 무덤덤한 냄새가 약하게 발생하였으며, 산성아미노산, 함황아미노산을 제거하였을 때에도 Table 3-10과 같이 대조구와는 다른 냄새가 발생하였으며, 특히 염기성아미노산을 제거하였을 경우는 대조구와는 완전히 다른 냄새가 발생하였다.

4급암모늄염기와 ATP관련화합물을 제거하였을 때에는 유화수소취가 나는

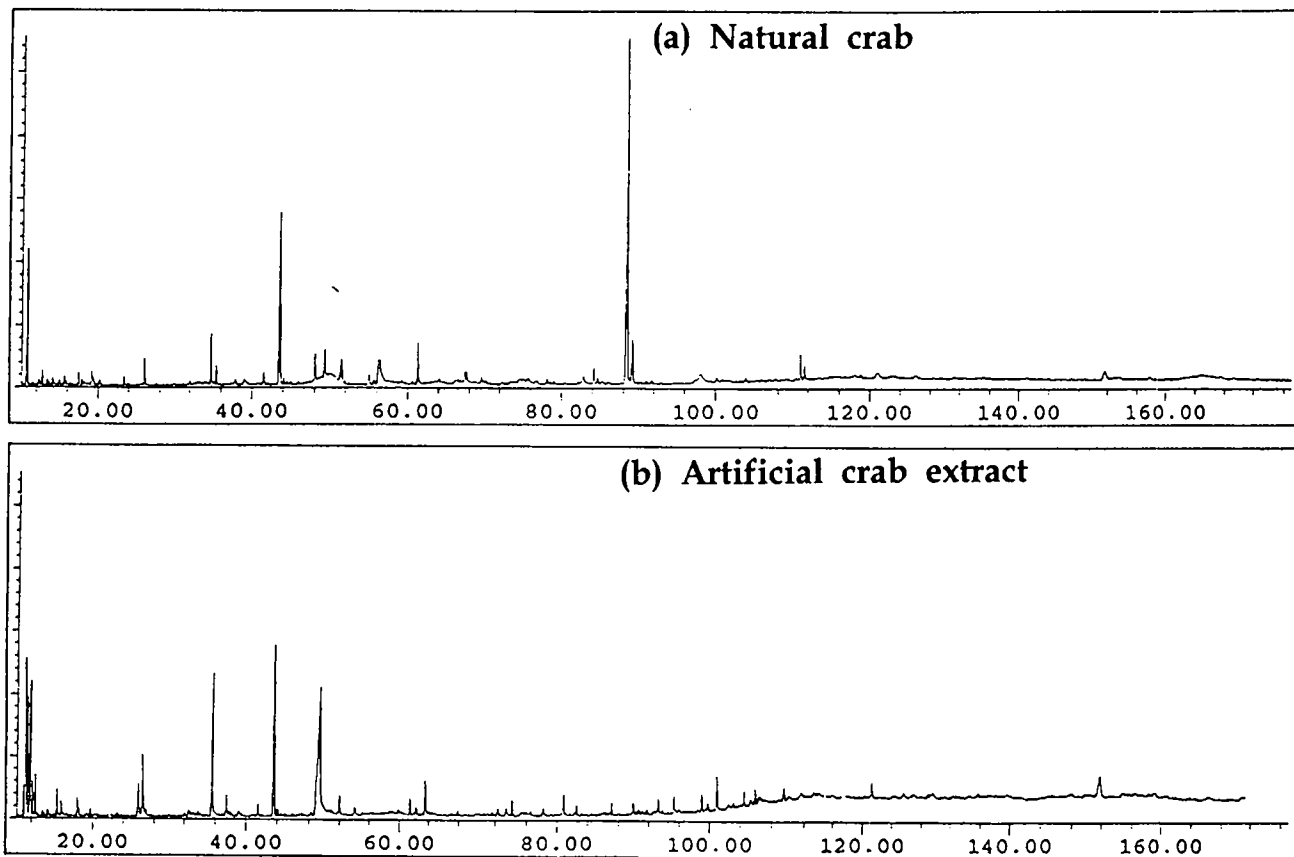


Fig. 3-1. GC chromatograms of whole volatile flavor components of cooked natural and artificial crab extracts.

Table 3-9. Composition(mg/100ml) of complete artificial extract for reappear-ance of crab Flavor

| Components | Amounts | Components | Amounts |
|--------------------|---------|--|---------|
| Taurine | 176 | AMP | 80 |
| Aspartic acid | 4 | IMP | 30 |
| Threonine | 28 | Hx | 50 |
| Serine | 20 | Betaine | 1667 |
| Glutamic acid | 21 | TMAO | 162 |
| Glutamine | 44 | TMA | 26 |
| Proline | 116 | Creatinine | 40 |
| Glycine | 112 | Lactic acid | 167 |
| Alanine | 95 | Succinic acid | 21 |
| Valine | 26 | NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O | 232 |
| Cystine | 1 | Ribose | 138 |
| Methionine | 24 | | |
| Isoleucine | 15 | | |
| Leucine | 27 | | |
| Tyrosine | 21 | | |
| Phenylalanine | 15 | | |
| Ornithine | 12 | | |
| Lysine | 21 | | |
| Anserine | 16 | | |
| Histidine | 11 | | |
| Arginine | 265 | | |
| NH ₄ OH | 2 | | |

Except glycine, all amino acids used are L-form.

Abbreviations used: AMP, adenosine 5'-monophosphate; TMA, trimethylamine.

All the reagents were analytical grade and purchased from SIGMA Chemical Company

자숙 계육 냄새가 약하게 발생하여 이들 성분은 아미노산류에 비해 냄새 발현에의 기여도는 다소 떨어진다고 추정되었다. 그러나 일반적으로 수산물의 냄새에는 염기성물질들이 어취의 주성분을 이루는 점으로 볼 때, 이들 물질의 기여도를 간과 할 수는 없다고 생각된다. 자숙 계육 냄새 발현에는 감미를 띠는 아민취가 큰 역할을 하는데, 그 전구물질은 주로 TMA와 같은 4급 암모니움염기일 것으로 생각된다.

한편, ribose를 제거한 경우에는 대조구와는 완전히 다른 냄새가 발생하였는데, 이로 미루어 볼 때 ribose와 염기성아미노산 간에 일어나는 Maillard 반응에 의해 생성되는 휘발성화합물이 자숙 계육 냄새의 주요 요소가 될 것으로 생각된다. 인산염을 제거한 경우에는 약한 자숙 계육 냄새가 발생하여 인산염은 냄새의 강도와 관련이 있을 것으로 보아지며, 함황아미노산의 일종인 Tau를 제거하였을 때에는 대조구와 별 차이가 없어 Tau은 냄새 발현에 그다지 역할을 하지 않는 것으로 나타났다.

7. 수산물 향기성분의 GC 및 GC-MS 분석

각종 수산가공식품의 천연 조미소재로 이용할 수 있는 최고급 수산물 소스(sauce)의 풍미에 관한 기초자료를 얻을 목적으로, 게, 새우, 굴, 멍게 및 오징어 등 5종의 수산물을 시료로 하여 개량형 Lickens-Nickerson SDE 장치를 이용하여 휘발성성분을 추출하고, 이를 GC 및 GC-MS로써 분석·동정한 결과를 Fig. 3-2~6 및 Table 3-11~16에 나타내었다. 이 때 각 휘발성성분의 함량은 내부표준물질로서 첨가한 Cyclohexanol에 대한 상대적 함량으로 표시하였다.

게, 새우, 굴, 멍게 및 오징어 등 5종 시료의 전휘발성성분의 총합량은 Table 3-11과 같다. 자숙 계육의 휘발성성분으로 총 99 성분이 동정되었으며, 자숙 새우의 휘발성성분으로 총 109 성분, 자숙 굴의 휘발성성분으로 총 106 성분, 자숙 멍게의 휘발성성분으로 총 104 성분, 자숙 오징어의 휘발성성분으로

Table 3-10. Descriptions of odors evolved from cooked artificial extracts of crab flesh when certain components were omitted

| Treatments | Odor description |
|---------------------------------------|---|
| None (Control) | Cooked crab odor |
| Omitted neutral amino acids | Water-like and sulfur compounds-like different from control |
| Omitted acidic amino acids | Sulfur compounds-like, different from control |
| Omitted sulfur-containing amino acids | Different from control |
| Omitted basic amino acids | Completely different from control |
| Omitted quarternary ammonium salts | Sulfur compounds-like (strong), cooked crab odor (weak) |
| Omitted ATP-related compounds | Sulfur compounds-like (moderate), cooked crab odor (weak) |
| Omitted ribose | Different from control |
| Omitted sodium phosphate | Cooked crab odor (weak) |
| Omitted taurine | Cooked crab odor (moderate) |

로 총 75 성분이 동정되었고, 그 총합량은 cyclohexanol을 기준으로 계 15.76 mg/100g, 새우 18.79mg/100g,, 꿀 22.77mg/100g, 멧개 54.01mg/100g, 및 오징어 11.88mg/100g으로서 멧개가 가장 휘발성성분이 많았고, 다음이 꿀, 새우, 계, 오징어 순이었다.

1) 계의 휘발성성분

자숙 계육의 휘발성성분을 GC-MSD로써 분석하여 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 3-2에, 그리고 동정된 휘발성 향기성분은 Table 3-12에 나타내었다.

자숙 계육의 휘발성성분으로 총 99 성분이 동정되었으며, 이들 화합물을 group별로 분류하면, acid류 6종, alcohol류 10종, aldehyde류 7종, ketone류 11종, ester류 1종, phenol류 5종, benzene류 4종, hydrocarbon류 22종, furan류 1종, 합질소화합물 21종 기타 11종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 alkane류를 위주로 한 hydrocarbon류 및 pyrazine류를 위주로 한 합질소성분이었다.

Acid류는 Tetradecanoic acid, 4-(1-methylethyl)-benzoic acid 등 6종으로 종류에 따라서 불쾌한 자국적인 냄새 혹은 상쾌한 과일향을 내는 것으로 알려져 있는데⁽⁵¹⁾ 저급지방산은 발견되지 않았다. Alcohol 화합물 중에서는 1-pentanol이 가장 함량이 많았으며, 이외에 주요 alcohol로서 ethanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol 등 10종이 발견되었는데, alcohol류는 높은 역치 때문에 양이 많지 않을 경우 냄새에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 보인다⁽⁵²⁾. Aldehyde 화합물로는 butanal류, hexanal, heptanal, benzaldehyde류 등 7종이 발견되었는데, 이들은 주로 고도불포화지방산의 산화분해에 의해 생성된 것으로 보이며⁽⁵³⁾, 2-methyl-butanal이나 3-methyl-butanal 같은 branched aldehyde는 아미노산이 strecker 분해반응에 의해 생성되는 것으로 보인다⁽⁵⁴⁾. 땅콩 향기를 지니는 benzaldehyde류는 식품의 고소한 향기성분 중

Table 3-11. Contents of whole volatile compounds identified from cooked sample flesh

(Unit: mg/100g as cyclohexanol)

| Samples | Crab | Shrimp | Oyster | Ascidian | Squid |
|----------|-------|--------|--------|----------|-------|
| Contents | 15.92 | 18.79 | 22.77 | 54.01 | 11.88 |

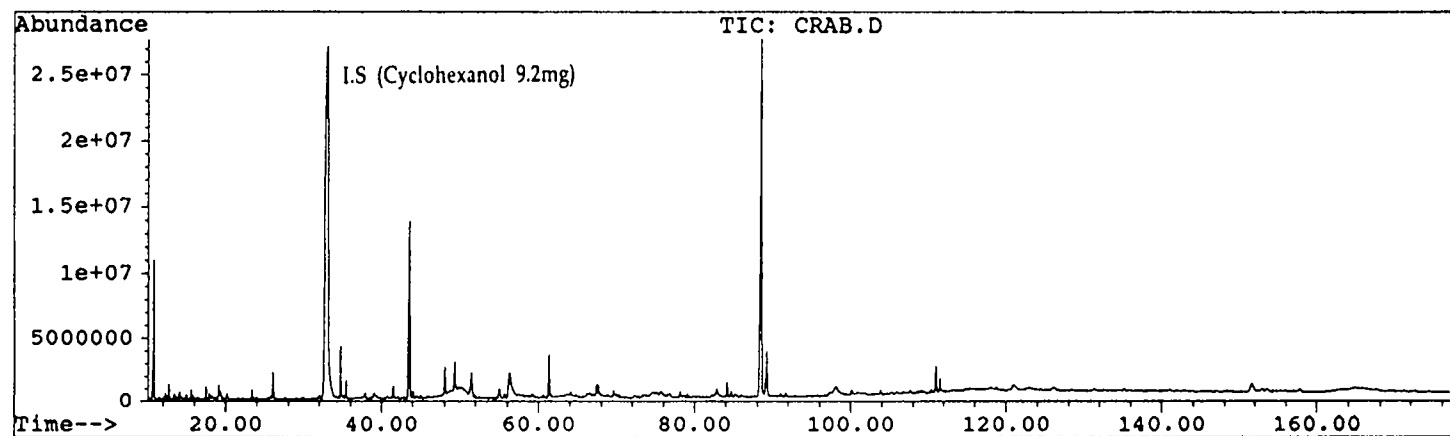


Fig. 3-2. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked crab.

Table 3-12. Contents of volatile compounds identified from cooked crab flesh

(Unit: mg/100g as cyclohexanol)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|-------|---------|-----------------------------|----------|--------|---------|--------------------------------------|
| 1 | 10.76 | 0.834 | Chloroform | 42 | 48.60 | 0.154 | 1-Pentanol |
| 2 | 11.46 | 0.016 | 2-Methyl-1-propanol | 43 | 49.34 | 0.622 | 2,4-Dimethyl-cyclopentanone |
| 3 | 12.06 | 0.011 | 2,2-Dimethyl-pentane | 44 | 50.04 | 0.688 | 1-Pentene |
| 4 | 12.26 | 0.029 | Methyl-cyclopentane | 45 | 51.43 | 0.351 | Tetramethyl-pyrazine |
| 5 | 12.42 | 0.013 | 2,4-Dimethyl-pentane | 46 | 51.92 | 0.029 | 2-Nonanone |
| 6 | 12.71 | 0.074 | 3-Methyl-butanal | 47 | 54.99 | 0.120 | 2-Methyl-azetidine |
| 7 | 13.39 | 0.029 | 2-Methyl-butanal | 48 | 55.69 | 0.045 | 3,5-Dimethyl-trithiolane |
| 8 | 13.63 | 0.013 | 1-Butanol | 49 | 56.24 | 0.781 | 3-Methyl-furanone |
| 9 | 14.08 | 0.053 | Pyrrolidine | 50 | 57.45 | 0.015 | 3,4,5-Trimethylpyrazole |
| 10 | 14.96 | 0.255 | 2-Methyl-hexane | 51 | 59.22 | 0.026 | 5,6-Dimethyl-pyran-2-one |
| 11 | 15.60 | 0.053 | 3-Methyl-hexane | 52 | 60.64 | 0.032 | 5-Methyl-4-hexanal |
| 12 | 15.60 | 0.050 | 2-Ethyl-1-butanol | 53 | 61.31 | 0.388 | 3,5,6-Trimethyl-dithiazine |
| 13 | 15.78 | 0.021 | 2-Butanol | 54 | 62.16 | 0.011 | 4-Methyl-benzaldehyde |
| 14 | 17.46 | 0.071 | Heptane | 55 | 62.49 | 0.008 | 2-Methoxy-3-(1-methylethyl)-pyrazine |
| 15 | 17.90 | 0.037 | Pyrazine | 56 | 64.09 | 0.045 | 2,4,6-Trimethyl-dithiazine |
| 16 | 18.63 | 0.021 | (Diethylamino)-acetonitrile | 57 | 66.95 | 0.045 | Trimethyl-pyrrole 1-oxide |
| 17 | 19.12 | 0.090 | Pyridine | 58 | 67.38 | 0.117 | 1,3-Cyclooctadiene |
| 18 | 19.29 | 0.045 | Methyl-cyclohexane | 59 | 67.68 | 0.141 | Indole |
| 19 | 19.42 | 0.021 | 2-Methyl-1-butanol | 60 | 67.76 | 0.032 | 3-Methoxy-4-methyl-benzoic acid |
| 20 | 20.13 | 0.050 | Pyrrole | 61 | 69.57 | 0.098 | 3-(3-Methyl)-cyclohexene |
| 21 | 23.39 | 0.061 | Cyclobutanone | 62 | 69.95 | 0.029 | 3-(2-Furanyl)-3-penten-2-one |
| 22 | 23.91 | 0.015 | 4,5-Dimethyl-pyrazole | 63 | 72.28 | 0.029 | 2-Methyl-benzene |
| 23 | 25.68 | 0.026 | 2,4-Dimethyl-cyclobutanone | 64 | 73.29 | 0.040 | 2-Methoxy-phenol |
| 24 | 26.06 | 0.186 | Methyl-pyrazine | 65 | 73.62 | 0.070 | 4-(1-Methylethyl)-benzoic acid |
| 25 | 27.60 | 0.021 | 4-Methyl-2-pentanone | 66 | 74.58 | 0.194 | 2-Methoxy-4-propenyl-phenol |
| 26 | 31.97 | 0.045 | 1,2-Dimethyl-benzene | 67 | 75.65 | 0.138 | 2-Methoxyethylene |
| 27 | 34.04 | 0.016 | 2-Methyl-cyclopentanol | 68 | 76.63 | 0.045 | Pentane |
| 28 | 34.21 | 0.013 | 1,3-Dimethyl-benzene | 69 | 76.87 | 0.048 | Tetrathiacyclohexane |
| 29 | 34.75 | 0.351 | 2,5-Dimethyl-pyrazine | 70 | 78.14 | 0.053 | Tetradecane |
| 30 | 35.11 | 0.019 | 2-Butene-1,4-diol | 71 | 80.45 | 0.010 | 2-Methoxy-4-ethyl-methylphenol |
| 31 | 35.44 | 0.132 | 2,3-Dimethyl-pyrazine | 72 | 82.81 | 0.054 | Heptanal |
| 32 | 37.90 | 0.063 | 1-Methylethyl ester | 73 | 84.18 | 0.130 | 3-Heptadecen-5-yne |
| 33 | 39.02 | 0.120 | Ethanol | 74 | 84.61 | 0.050 | Dimethylethyl-phenol |
| 34 | 40.74 | 0.032 | 2-Propanol | 75 | 85.14 | 0.013 | 2-Isopropyl-6-methyl-pyrimidine |
| 35 | 40.74 | 0.032 | 3-(Methylthio)-propanal | 76 | 88.50 | 4.445 | 3-Tridecen-1-yne |
| 36 | 41.53 | 0.125 | Phenol | 77 | 90.98 | 0.027 | Thio-butyric acid |
| 37 | 43.56 | 1.352 | Trimethyl-pyrazine | 78 | 91.71 | 0.040 | Hexadecane |
| 38 | 44.06 | 0.058 | 2-Acetylthiazole | 79 | 92.71 | 0.032 | Nonadecane |
| 39 | 44.50 | 0.026 | 2-Acetylpyrazine | 80 | 97.45 | 0.031 | 5-Methyl-thiazole |
| 40 | 45.96 | 0.021 | 2-methyl-2-propen-1-one | 81 | 98.18 | 0.361 | 3,4-Dihydroxy-benzaldehyde |
| 41 | 48.08 | 0.367 | 2,5-dimethyl-2-hexene | 82 | 100.15 | 0.045 | Tetradecanoic acid |

Table 3-12. Continued(crab flesh)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|--------|---------|--------------------------------|----------|----|---------|-----------|
| 83 | 100.92 | 0.019 | 1,2-Benzisothiazole | | | | |
| 84 | 105.27 | 0.027 | Ethylphenylsulfide | | | | |
| 85 | 106.82 | 0.032 | Cyclopentene | | | | |
| 86 | 107.70 | 0.053 | 1-Heptadecene | | | | |
| 87 | 108.70 | 0.053 | 3-Eicosene | | | | |
| 88 | 109.13 | 0.037 | 2-Acethoxymethyl-3-biphenylene | | | | |
| 89 | 110.43 | 0.045 | 1-methyl-2-phenyl-indole | | | | |
| 90 | 110.97 | 0.226 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid | | | | |
| 91 | 111.50 | 0.149 | Tetradecanoic acid | | | | |
| 92 | 114.80 | 0.045 | 2-Methyl-3-phenyl-indole | | | | |
| 93 | 115.37 | 0.080 | 8-Methylisothiazole | | | | |
| 94 | 118.01 | 0.117 | Dimethyl-5-benzofuran | | | | |
| 95 | 121.02 | 0.165 | Propiophenone | | | | |
| 96 | 122.85 | 0.050 | Acetamide | | | | |
| 97 | 126.09 | 0.064 | 2,4-Cyclohexadien-1-one | | | | |
| 98 | 131.29 | 0.032 | Trimethylsilyl-benzene | | | | |
| 99 | 153.54 | 0.070 | 6-Methyl-2-phenylindole | | | | |
| Total | | 15.763 | | | | | |

의 하나인 heterocyclic compounds의 전구물질로 작용한다는 것이 알려져 있다⁽²⁹⁾. Cyclobutanone 등 11종이 발견된 ketone 화합물은 aldehyde류와 마찬가지로 고도불포화지방산의 산화분해물로서, 감각류의 감미있는 달콤한 냄새 발현에 기여한다고 보고되어 있다⁽⁵⁵⁾. 과일향을 연상시키는 냄새로 알려진 ester 화합물⁽⁵⁶⁾로서는 1-methylethyl ester 1종 만이 발견되었으며, 자숙 중 Maillard 반응에 의해 유도생성되는 aroma 화합물인 furan 화합물⁽⁵⁷⁾도 dimethyl-5-benzofuran 1종 만이 검출되었다. Benzene류와 phenol류 등 방향족화합물은 1,2-dimethylbenzene, phenol, 2-methoxyphenol 등 9종이 발견되었는데 이들 물질의 방향성은 식품에 있어서 그리 바람직하지 않은 것으로 보고되어 있다^(58,59). 한편, hydrocarbon 화합물로 alkane, alkene 및 alkyne류 21종이 발견되었는데, hydrocarbon 화합물들은 대부분이 역치가 높아 자숙 계육의 냄새에 크게 관여하지 않을 것으로 추정된다. Pyrazine류를 위주로 한 함질소화합물은 모두 21종이 검출되었는데 이 중 대부분이 pyrazine류로서, pyrazine류는 땅콩냄새, 볶은내, 탄내 등 가열식품의 향기에 기여한다고 하며^(60,61), pyridine류는 식품에 있어서 다소 불쾌한 냄새를, pyrrole류는 클로로포름과 유사한 냄새로 조사되어 있다. 이 함질소화합물은 주로 strecker 분해를 통한 Maillard 반응이나 Pyrolysis 반응에 의해 생성된다고 알려져 있는데⁽⁶²⁾, 그 관능적 특성 및 역치 등을 고려할 때 자숙 계육의 특징적인 냄새 발현에 주요한 역할을 할 것으로 생각된다. 기타 화합물은 11종이 검출되었는데, 이 중 8종이 함황화합물로서, 함황화합물은 낮은 역치로 인해 적은 양으로도 식품의 전체적인 냄새에 영향을 미치며, 대체로 화약냄새, 익은 양배추 냄새와 같은 냄새를 가지는데⁽⁶³⁾, 본 실험에서 수 종 검출된 thiazole류의 관능적 특징은 불결한 냄새를 내는 것으로 조사되어 있다⁽⁵⁶⁾. 자숙 계육의 향기에는 함황 아미노산에서 유래된 함황화합물과 지방의 산화생성물인 여러가지 카르보닐 화합물들 사이에서 상호반응 결과 생성된 상호반응물질도 기여할 것으로 생각된다.

2) 새우의 휘발성성분

자숙 새우의 휘발성성분을 GC-MSD로써 분석하여 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 3-3에, 그리고 동정된 휘발성 향기성분은 Table 3-13에 나타내었다.

자숙 새우의 휘발성성분으로 총 109 성분이 동정되었으며, 이들 화합물을 group별로 분류하면 acid류 13종, alcohol류 10종, aldehyde류 6종, ketone류 10종, ester류 3종, phenol류 2종, benzene류 5종, hydrocarbon류 36종, furan류 1종, 합질소화합물 14종 기타 8종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 alkane류를 위주로 한 hydrocarbon류 및 합질소성분들이었다.

3) 굴의 휘발성성분

각종 수산가공식품의 천연 조미소재로 이용할 수 있는 최고급 굴소스 (sauce)⁽³⁾의 풍미에 관한 기초 자료를 얻은 목적으로, 자숙 굴의 휘발성성분을 GC-MSD로써 분석하여 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 3-4에, 그리고 동정된 휘발성 향기성분은 Table 3-14에 나타내었다.

자숙 굴의 휘발성성분으로 총 106 성분이 동정되었으며, 이들 화합물을 group별로 분류하면 acid류 14종, alcohol류 20종, aldehyde류 12종, ketone류 8종, ester류 5종, phenol류 3종, benzene류 1종, hydrocarbon류 29종, furan류 5종 및 합질소화합물 9종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 hydrocarbon류 및 alcohol류이었다. 그리고, 다른 시료에 비해 ester 및 furan 화합물이 각각 5종씩 검출된 점이 특징적이었다.

4) 멧게의 휘발성성분

자숙 멧게의 휘발성성분을 GC-MSD로써 분석하여 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 3-5에, 그리고 동정된 휘발성 향기성분은 Table 3-15에 나타내었다.

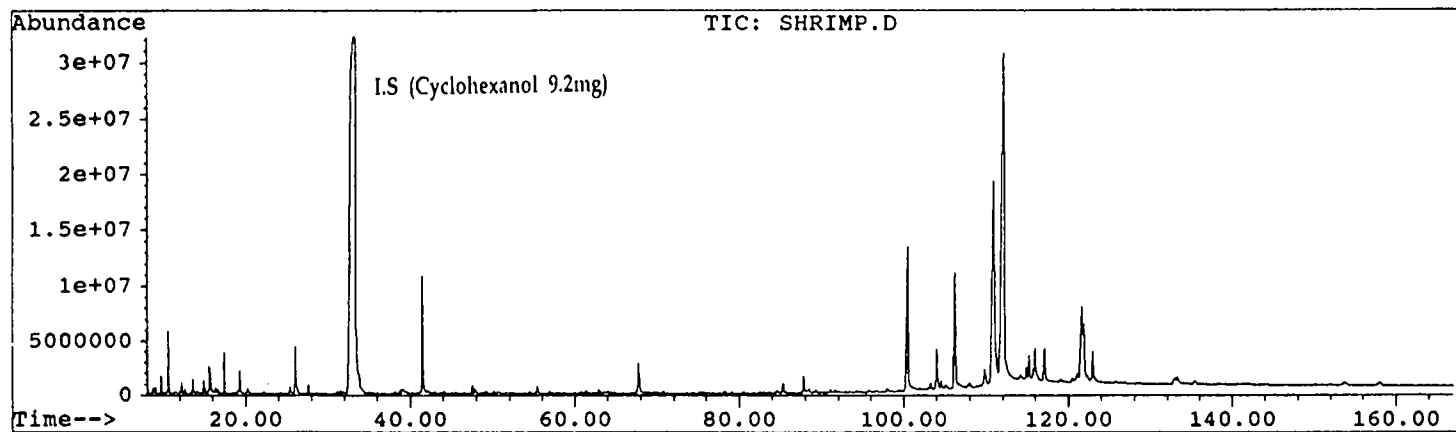


Fig. 3-3. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked shrimp.

Table 3-13. Contents of volatile compounds identified from cooked shrimp

(Unit: mg/100g as cyclohexanol)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|-------|---------|-------------------------|----------|-------|---------|--------------------------------|
| 1 | 9.12 | 0.028 | 2-Methyl-pentane | 42 | 38.12 | 0.014 | 2-Hexanone |
| 2 | 9.79 | 0.042 | 3-Methyl-pentane | 43 | 39.06 | 0.068 | 2,2-Oxybis-ethanol |
| 3 | 10.12 | 0.017 | Acetic acid | 44 | 40.17 | 0.008 | Dimethyl-disulfide |
| 4 | 10.60 | 0.246 | Hexane | 45 | 40.87 | 0.008 | 2-Methoxy-propanol |
| 5 | 10.92 | 0.023 | 3-Buten-1-ol | 46 | 41.17 | 0.009 | 3-Thiopenecarboxaldehyde |
| 6 | 11.42 | 0.020 | 2-Methyl-1-propanol | 47 | 41.47 | 0.674 | Phenol |
| 7 | 11.92 | 0.011 | 2,2-Dimethyl-pentane | 48 | 44.06 | 0.022 | 2-Acetylthiazole |
| 8 | 12.02 | 0.010 | 2,4-Dimethyl-hexane | 49 | 45.48 | 0.009 | Benzotriphenylene |
| 9 | 12.21 | 0.040 | Methyl-cyclopentane | 50 | 46.60 | 0.006 | Cyclopentadiene |
| 10 | 12.65 | 0.017 | 3-Methyl-butanal | 51 | 47.47 | 0.037 | Cyclohexyl ester |
| 11 | 12.79 | 0.020 | Pentanal | 52 | 47.84 | 0.036 | dl-Limonene |
| 12 | 13.04 | 0.005 | 2-Methyl-butanal | 53 | 48.89 | 0.006 | Dimethyl-3-oxazoline |
| 13 | 13.34 | 0.009 | 2-Propen-1-ol | 54 | 49.19 | 0.014 | 2,5-Dimethyl-3-hexene |
| 14 | 13.57 | 0.060 | 1-Butanol | 55 | 50.15 | 0.017 | Thiopyran-3-one |
| 15 | 14.10 | 0.017 | 2-Methyl-2-propenamide | 56 | 50.50 | 0.017 | 2,5-Octadiene |
| 16 | 14.40 | 0.011 | 2-Methyl-1-pentene | 57 | 50.72 | 0.017 | 4-Methyl-pyrimidine |
| 17 | 14.56 | 0.010 | Cyclohexane | 58 | 51.10 | 0.016 | 2,6-Dimethyl-pyrazine |
| 18 | 14.89 | 0.045 | 2-Methyl-hexane | 59 | 51.66 | 0.003 | 2,5-Dihydro-furan |
| 19 | 15.07 | 0.019 | 2,3-Dimethyl-pentane | 60 | 52.00 | 0.005 | 3-Amino-1-propanol |
| 20 | 15.55 | 0.090 | 3-Methyl-hexane | 61 | 54.44 | 0.011 | Undecane |
| 21 | 15.72 | 0.119 | 3-Hydroxy-2-butanone | 62 | 54.81 | 0.012 | Eicosane |
| 22 | 16.04 | 0.028 | 3-Ethyl-pentane | 63 | 55.37 | 0.042 | 2-Cyclohexen-1-one |
| 23 | 16.34 | 0.027 | 3,4-Dimethyl-heptane | 64 | 56.86 | 0.014 | 3-Ethoxy-1-butanol |
| 24 | 16.61 | 0.028 | Isooctane | 65 | 60.66 | 0.012 | 2-Chloro-5-methylpyrimidine |
| 25 | 16.91 | 0.028 | Tetramethyl-hexane | 66 | 61.31 | 0.014 | 3,5,6-Trimethyl-dithiazin |
| 26 | 17.42 | 0.136 | Heptane | 67 | 62.87 | 0.017 | Dodecane |
| 27 | 18.52 | 0.014 | 1-Cyclopropyl-ethanone | 68 | 63.58 | 0.003 | Trimethylpyrazole |
| 28 | 18.91 | 0.010 | 3-Penten-2-one | 69 | 67.01 | 0.009 | Cyclopentane |
| 29 | 19.25 | 0.130 | Methyl-cyclohexane | 70 | 67.74 | 0.223 | 1H-Indole |
| 30 | 20.18 | 0.031 | Ethyl-cyclopentane | 71 | 68.82 | 0.011 | 2-Undecanone |
| 31 | 22.19 | 0.011 | Methyl-benzene | 72 | 69.96 | 0.009 | Dimethyl-1H-Indene |
| 32 | 24.12 | 0.006 | Hexanal | 73 | 70.78 | 0.013 | Tridecane |
| 33 | 25.38 | 0.042 | 2,4,5-Trimethyl-oxazol | 74 | 71.12 | 0.011 | Tetradecane |
| 34 | 26.01 | 0.247 | Acetic acid, butylester | 75 | 75.51 | 0.009 | 4-(1-Methylethyl)-benzoic acid |
| 35 | 27.63 | 0.042 | 4-Methyl-2-pentanone | 76 | 75.90 | 0.010 | Butanoic acid, hexylester |
| 36 | 31.15 | 0.011 | Ethyl-benzene | 77 | 76.24 | 0.014 | 2-Methoxyethylene |
| 37 | 31.60 | 0.019 | 1,3-Dimethyl-benzene | 78 | 78.21 | 0.062 | Eicosane |
| 38 | 31.97 | 0.017 | 1,4-Dimethyl-benzene | 79 | 79.05 | 0.008 | Cyclohexyl hexanoate |
| 39 | 32.12 | 0.015 | 1,2-Dimethyl-benzene | 80 | 80.50 | 0.020 | Geranyl acetone |
| 40 | 34.88 | 0.011 | 2,6-Dimethyl-pyrazine | 81 | 82.48 | 0.011 | Thiazolopyrimidine |
| 41 | 35.50 | 0.006 | Cycloheptane | 82 | 84.39 | 0.008 | 3-Methyl-5-pyrazolone |

Table 3-13. Continued(shrimp)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|--------|---------|-----------------------------|----------|----|---------|-----------|
| 83 | 84.65 | 0.017 | 1,1-Dimethylethyl-phenol | | | | |
| 84 | 87.81 | 0.096 | Dodecanamide | | | | |
| 85 | 88.45 | 0.048 | (1-Butylidene)cyclohexane | | | | |
| 86 | 89.27 | 0.022 | Cycloheptadiene | | | | |
| 87 | 90.05 | 0.028 | 2-Methyl-propanoic acid | | | | |
| 88 | 91.05 | 0.025 | 2-Furanmethanol | | | | |
| 89 | 91.55 | 0.039 | Tetradecanal | | | | |
| 90 | 94.16 | 0.005 | Tridecanoic acid | | | | |
| 91 | 99.51 | 0.008 | Pyrido[2,3-d]pyrimidine | | | | |
| 92 | 100.50 | 1.567 | Tetradecanoic acid | | | | |
| 93 | 101.91 | 1.198 | Octadecanoic acid | | | | |
| 94 | 102.81 | 0.117 | 2-Methyl-3-phenyl-1H-indole | | | | |
| 95 | 103.25 | 0.135 | 9-Octadecenoic acid | | | | |
| 96 | 104.03 | 0.352 | Octadecanal | | | | |
| 97 | 106.23 | 0.864 | Pentadecanoic acid | | | | |
| 98 | 106.82 | 0.068 | Dodecanoic acid | | | | |
| 99 | 107.93 | 0.096 | 1-Hexadecene | | | | |
| 100 | 108.83 | 0.045 | 5-Methyl-2-phenyl-1H-indole | | | | |
| 101 | 110.90 | 3.243 | 9-Hexadecenoic acid | | | | |
| 102 | 112.16 | 5.299 | Undecanoic acid | | | | |
| 103 | 114.14 | 0.265 | Cycloeicosane | | | | |
| 104 | 114.84 | 0.175 | 3-Eicosane | | | | |
| 105 | 115.94 | 0.695 | 5-Octadecene | | | | |
| 106 | 120.44 | 0.140 | 6-Methyl-2-phenylindole | | | | |
| 107 | 121.05 | 0.155 | 9,12-Octadecadienoic acid | | | | |
| 108 | 121.61 | 0.781 | Tetracosenoic acid | | | | |
| 109 | 153.72 | 0.062 | 2,2-Diphenyl-benzopyran | | | | |
| Total | | 18.792 | | | | | |

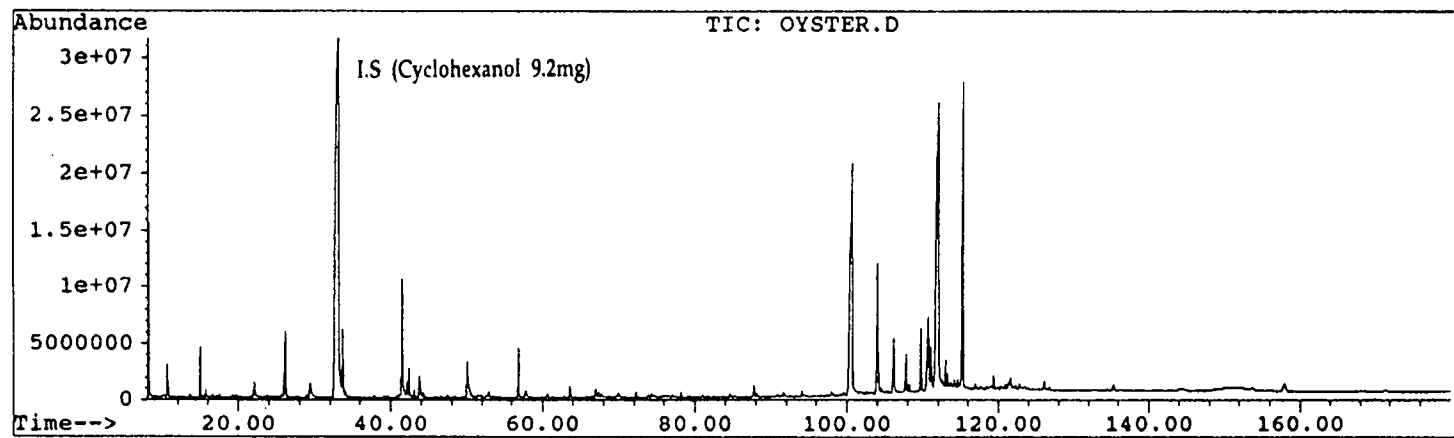


Fig. 3-4. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked oyster.

Table 3-14. Contents of volatile compounds identified from cooked oyster

(Unit: mg/100g as cyclohexanol)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|-------|---------|------------------------------|----------|--------|---------|-----------------------------------|
| 1 | 8.24 | 0.834 | 1-Propanol | 42 | 45.99 | 0.019 | 1H-Pyrazole |
| 2 | 9.05 | 0.019 | 2-Methyl-1-propanol | 43 | 46.34 | 0.012 | 2,3-Pentadiene |
| 3 | 10.10 | 0.034 | Acetic acid | 44 | 46.96 | 0.011 | Benzeneacetaldehyde |
| 4 | 10.65 | 0.225 | Acetic acid, ethyl ester | 45 | 47.46 | 0.023 | Acetic acid, cyclohexyl ester |
| 5 | 13.66 | 0.034 | 1-Butanol | 46 | 50.10 | 0.499 | 1,3-Cyclooctadiene |
| 6 | 15.00 | 0.244 | 1-Pentaen-3-ol | 47 | 51.02 | 0.045 | 3,5-Octadien-2-one |
| 7 | 15.62 | 0.023 | 3-Methyl-hexane | 48 | 51.52 | 0.035 | 4-Methyl-2-propyl-furan |
| 8 | 15.80 | 0.049 | 3-Hydroxy-2-butanone | 49 | 51.93 | 0.026 | 2-Nonanone |
| 9 | 16.21 | 0.045 | 2-Methyl-propanol | 50 | 52.66 | 0.038 | 1-Penten-3-ol |
| 10 | 16.69 | 0.026 | 2-Ethyl-furan | 51 | 52.96 | 0.071 | 2,4-Octadienal |
| 11 | 17.11 | 0.019 | Propanoic acid, ethyl ester | 52 | 53.59 | 0.055 | 2-Ethyl-furan |
| 12 | 17.48 | 0.026 | Heptane | 53 | 56.87 | 0.357 | 2,6-Nonadienal |
| 13 | 19.29 | 0.034 | Methyl-cyclohexane | 54 | 57.81 | 0.116 | 3-Heptadecen-5-yne |
| 14 | 19.77 | 0.026 | 2-Pentanal | 55 | 60.66 | 0.053 | 1,4-Cyclooctadiene |
| 15 | 20.10 | 0.029 | 4-Methyl-3-penten-2-one | 56 | 62.87 | 0.007 | Dodecane |
| 16 | 21.89 | 0.023 | 3-Methyl-1-butanol | 57 | 63.56 | 0.098 | 3-Methyl-2-pentene |
| 17 | 22.09 | 0.019 | 1,6-Hexanediol | 58 | 66.98 | 0.105 | Cyclooctene |
| 18 | 23.09 | 0.150 | 2-Penten-1-ol | 59 | 67.41 | 0.049 | 1,3-Trans-5-octatriene |
| 19 | 23.77 | 0.015 | 1,2-Butanediol | 60 | 67.75 | 0.138 | 1H-Indole |
| 20 | 24.11 | 0.010 | 2-Methyl-propanoic acid | 61 | 69.95 | 0.067 | 2,6-Dimethoxy-pyridine |
| 21 | 24.75 | 0.008 | Hexanal | 62 | 72.32 | 0.041 | 3-Decen-2-one |
| 22 | 25.70 | 0.023 | Propanoic acid, propyl ester | 63 | 73.90 | 0.026 | Decanoic acid |
| 23 | 26.09 | 0.567 | 2-Pentanol | 64 | 74.36 | 0.056 | 3-Undecen-1-yne |
| 24 | 28.93 | 0.026 | 2-Methyl-2-propenal | 65 | 75.80 | 0.026 | 3,3-Diethyl-cyclopropene |
| 25 | 29.41 | 0.270 | 2-Furanomethanol | 66 | 76.14 | 0.030 | 2,4-Dimethyl-phenol |
| 26 | 32.70 | 0.496 | 4-Heptenal | 67 | 78.17 | 0.049 | Heptadecane |
| 27 | 33.70 | 0.030 | 3,4-Dimethylfuran | 68 | 78.65 | 0.030 | Hexadecane |
| 28 | 34.09 | 0.094 | Heptanal | 69 | 80.97 | 0.026 | Undecanoic acid |
| 29 | 37.80 | 0.023 | 2-Pyridinone | 70 | 84.62 | 0.034 | 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol |
| 30 | 39.57 | 0.019 | 1,4-Pentadiene | 71 | 85.19 | 0.550 | Eicosane |
| 31 | 40.15 | 0.010 | 2-Methyl-furan | 72 | 86.74 | 0.101 | 2-Hydroxyethyl-dodecanamide |
| 32 | 40.77 | 0.019 | 2-Cyclohexen-1-one | 73 | 87.14 | 0.050 | Dodecanoic acid |
| 33 | 41.06 | 0.026 | 2-Methyl-1-butanol | 74 | 88.17 | 0.049 | 1,4-Cyclooctadiene |
| 34 | 41.28 | 0.015 | 1-Heptanol | 75 | 90.40 | 0.026 | Butyric acid, thio, decyl ester |
| 35 | 41.77 | 0.943 | Octa-1,5-dien-3-ol | 76 | 91.11 | 0.020 | 3-Penten-2-ol |
| 36 | 42.09 | 0.120 | 7-Octen-4-ol | 77 | 91.50 | 0.226 | Octadecanal |
| 37 | 42.37 | 0.229 | 3-Octanone | 78 | 92.02 | 0.110 | 1-Hexadecanol |
| 38 | 43.06 | 0.049 | 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene | 79 | 94.13 | 0.053 | Tridecanoic acid |
| 39 | 43.72 | 0.240 | 3-Octanol | 80 | 100.60 | 3.883 | Tetradecanoic acid |
| 40 | 44.29 | 0.041 | Phenol | 81 | 101.86 | 0.053 | Hexadecanoic acid |
| 41 | 45.00 | 0.029 | Methyl-pyrazine | 82 | 102.56 | 0.485 | Octadecanoic acid |

Table 3-14. Continued(oyster)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|--------|---------|-------------------------------------|----------|----|---------|-----------|
| 83 | 103.98 | 1.056 | Tetramethyl-hexadecane | | | | |
| 84 | 104.59 | 0.109 | Nonadecane | | | | |
| 85 | 105.16 | 0.049 | 1-Cyclohexylmethyl-cyclohexane | | | | |
| 86 | 105.45 | 0.165 | 2-Methyl-3-phenyl-1H-indole | | | | |
| 87 | 107.73 | 0.379 | 1,13-Tetradecadiene | | | | |
| 88 | 108.21 | 0.426 | Octadecanol | | | | |
| 89 | 109.72 | 0.597 | 16-Octadecenal | | | | |
| 90 | 110.64 | 0.894 | 9-Hexadecenoic acid | | | | |
| 91 | 111.05 | 0.503 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid | | | | |
| 92 | 111.97 | 5.058 | Pentadecanoic acid | | | | |
| 93 | 113.68 | 0.207 | 2,10-Dimethyl-dodecanoic acid | | | | |
| 94 | 114.13 | 0.222 | 1-Pentadecene | | | | |
| 95 | 114.60 | 0.135 | 2-Tridecanal | | | | |
| 96 | 114.91 | 0.098 | Heptadecane | | | | |
| 97 | 115.25 | 2.854 | Hexadecanal | | | | |
| 98 | 118.88 | 0.128 | Methyl-2 phenylindole | | | | |
| 99 | 119.32 | 0.173 | 1,12-Tridecadiene | | | | |
| 100 | 121.62 | 0.113 | 1-Hexadecene | | | | |
| 101 | 122.23 | 0.180 | 5-Nitrobenzofuran-2-carboxylic acid | | | | |
| 102 | 126.14 | 0.139 | 9-Octadecenal | | | | |
| 103 | 126.78 | 0.041 | Nonadecane | | | | |
| 104 | 135.33 | 0.075 | 2H-1-Benzopyran | | | | |
| 105 | 144.48 | 0.064 | 6 Methyl-2 phenylindole | | | | |
| 106 | 150.33 | 0.199 | 1-Hexyl-4-nitro-benzene | | | | |
| Total | | 26.773 | | | | | |

자숙 멩게의 휘발성성분으로 총 104 성분이 동정되었으며, 이들 화합물을 group별로 분류하면 acid류 15종, alcohol류 30종, aldehyde류 12종, ketone류 4종, ester류 1종, benzene류 2종, hydrocarbon류 38종, 합질소화합물 1종 및 기타 1종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 hydrocarbon류 및 alcohol류였다. 특히, alcohol 화합물이 극히 많아 이들이 멩게 특유의 냄새에 미치는 영향이 지대할 것으로 생각되었다⁽⁶⁴⁾.

5) 오징어의 휘발성성분

자숙 오징어의 휘발성성분을 GC-MSD로써 분석하여 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 3-6에, 그리고 동정된 휘발성 향기성분은 Table 3-16에 나타내었다.

자숙 오징어의 휘발성성분으로 총 75 성분이 동정되었으며, 이들 화합물을 group별로 분류하면 acid류 18종, alcohol류 12종, aldehyde류 4종, ketone류 5종, ester류 2종, benzene류 1종, phenol류 1종, hydrocarbon류 26종, 합질소화합물 3종 및 기타 2종으로 구성되어 있었고, 계수적인 측면에서 가장 많은 종류의 화합물은 hydrocarbon류 및 acid류였다. 자숙 오징어의 향기성분에는 acid류가 많이 함유되어 있고, 레몬향을 내는 dl-limonene이 검출된 점이 특징적이었다.

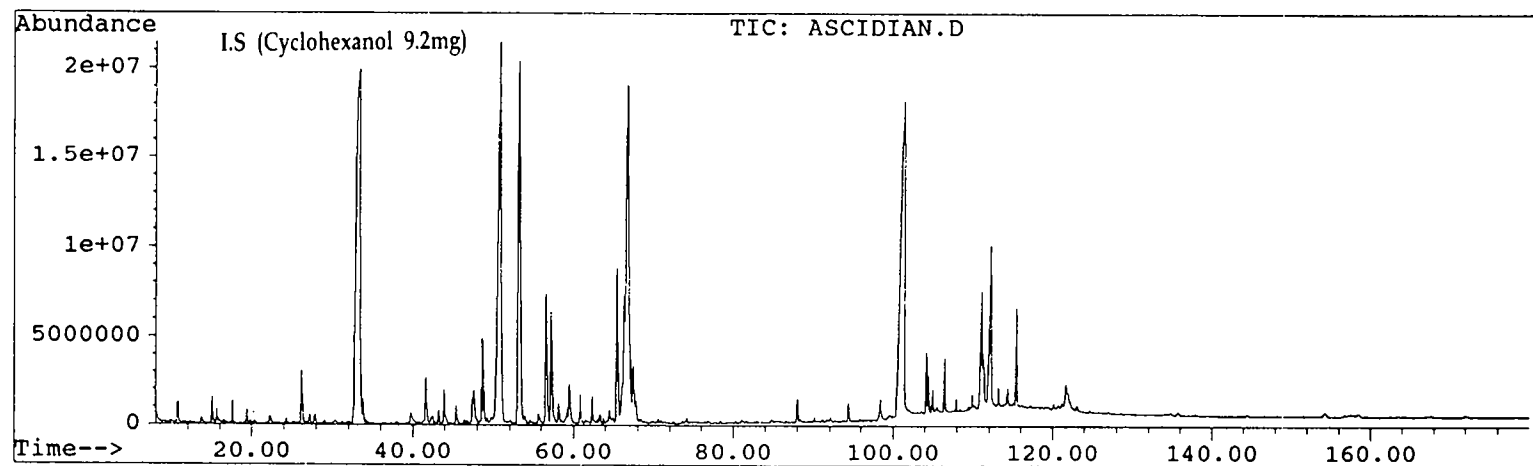


Fig. 3-5. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked ascidian.

Table 3-15. Contents of volatile compounds identified from cooked ascidian

(Unit: mg/100g as cyclohexanol)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|-------|---------|-------------------------------|----------|-------|---------|----------------------------|
| 1 | 9.90 | 0.013 | 3-Methyl-pentane | 41 | 48.66 | 0.988 | 3-Octen-1-ol |
| 2 | 10.10 | 0.026 | Acetic acid | 42 | 49.83 | 0.097 | 1,10-Decanediol |
| 3 | 10.70 | 0.110 | Acetic acid, ethylester | 43 | 50.82 | 8.741 | 1-Octanol |
| 4 | 10.86 | 0.097 | Chloroform | 44 | 53.16 | 4.949 | 2-Methyl-1-butanol |
| 5 | 12.35 | 0.013 | Methyl-cyclopentane | 45 | 53.93 | 0.103 | Trimethyl-1,4-pentadiene |
| 6 | 13.73 | 0.071 | 1-Butanol | 46 | 54.62 | 0.019 | Decane |
| 7 | 15.08 | 0.194 | 1-Penten-3-ol | 47 | 55.63 | 0.058 | 2-Cyclohexen-1-one |
| 8 | 15.68 | 0.078 | 3-Methyl-hexane | 48 | 55.81 | 0.058 | 2,6-Dimethyl-5-hepten-1-ol |
| 9 | 15.87 | 0.032 | 3-Propanol | 49 | 56.50 | 1.525 | Trimethyl-cyclohexane |
| 10 | 16.46 | 0.013 | 2-Ethyl-1-butanol | 50 | 57.16 | 1.357 | 1-Dodecanol |
| 11 | 17.00 | 0.010 | 3-Ethyl-pentane | 51 | 58.49 | 0.026 | Methylenecyclooctane |
| 12 | 17.54 | 0.103 | Heptane | 52 | 59.23 | 0.174 | Octanoic acid |
| 13 | 19.38 | 0.090 | Methyl-cyclohexane | 53 | 59.47 | 0.459 | 1-Nonanol |
| 14 | 19.84 | 0.026 | 3,4-Dihydropyran | 54 | 60.87 | 0.239 | 1,4-Cyclooctadiene |
| 15 | 20.32 | 0.026 | Ethyl-cyclopentane | 55 | 61.56 | 0.032 | 1,6-Octadiene |
| 16 | 22.21 | 0.110 | 2-Penten-1-ol | 56 | 62.70 | 0.026 | 2H-Pyran-2-methanol |
| 17 | 24.32 | 0.026 | Hexanal | 57 | 63.02 | 0.032 | Dodecane |
| 18 | 25.21 | 0.026 | 3-Hexen-1-ol | 58 | 63.28 | 0.090 | 2-Furanmethanol |
| 19 | 26.16 | 0.614 | 1-Propoxy-2-propanol | 59 | 63.59 | 0.100 | 2-Penten-2-ol |
| 20 | 27.24 | 0.071 | 3-Methyl-1,4-heptadiene | 60 | 63.94 | 0.039 | (Z)-3-Methyl-2-pentene |
| 21 | 27.76 | 0.045 | 4-hydroxy-4methyl-2-pentanone | 61 | 64.24 | 0.039 | 1-Octadecanol |
| 22 | 27.94 | 0.052 | Cyclopentene | 62 | 64.51 | 0.136 | 2,3-Dimethyl-1-butene |
| 23 | 29.02 | 0.026 | (E)-2-Hexenal | 63 | 64.93 | 0.078 | 1,10-Decanediol |
| 24 | 30.34 | 0.058 | (Z)-3-Hexen-1-ol | 64 | 65.41 | 1.874 | 9-Decen-1-ol |
| 25 | 31.28 | 0.019 | Ethyl-benzene | 65 | 66.30 | 1.641 | (E)-3-Decen-1-ol |
| 26 | 32.10 | 0.045 | 1,4-Dimethyl-benzene | 66 | 66.71 | 7.184 | (Z)-2-Pentadecen-4-yne |
| 27 | 33.80 | 0.187 | (Z)-4-Heptenal | 67 | 67.46 | 0.665 | (E)-6-Nonen-1-ol |
| 28 | 34.19 | 0.039 | Heptanal | 68 | 67.76 | 0.220 | Cyclooctane |
| 29 | 37.93 | 0.006 | 2(1H)-Pyridinone | 69 | 68.40 | 0.039 | 4-Ethyl-cyclooctene |
| 30 | 39.74 | 0.174 | 2,2'-Oxybis-ethanol | 70 | 69.91 | 0.032 | Bicycloheptane |
| 31 | 41.63 | 0.433 | Octa-1,5-dien-3-ol | 71 | 70.55 | 0.052 | Trimethyl-octane |
| 32 | 42.29 | 0.065 | 1-Octen-3-ol | 72 | 70.92 | 0.026 | Hexadecane |
| 33 | 42.47 | 0.052 | 3-Octanone | 73 | 72.50 | 0.019 | 6-Methyl-1-octene |
| 34 | 43.21 | 0.090 | (E)-4-Hexen-1-ol | 74 | 73.57 | 0.026 | 1,4-Cyclooctadiene |
| 35 | 43.92 | 0.317 | Octanal | 75 | 74.17 | 0.058 | Decanoic acid |
| 36 | 45.38 | 0.194 | 2-Methyl-3-buten-2-ol | 76 | 78.34 | 0.026 | Undecane |
| 37 | 46.39 | 0.026 | 2-Methyl-pentanal | 77 | 81.04 | 0.045 | 3-Methyl-1,6-hexadiene |
| 38 | 46.74 | 0.026 | Benzeneacetaldehyde | 78 | 85.35 | 0.006 | 1-Chloro-octadecane |
| 39 | 47.57 | 0.543 | 5-Methyl-1-hexene | 79 | 88.02 | 0.181 | Dodecanoic acid |
| 40 | 48.32 | 0.026 | Cyclooctanol | 80 | 88.37 | 0.026 | (Z,Z)-1,4-Cyclooctadiene |

Table 3-15. Continued(ascidian)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|--------|---------|------------------------------------|----------|----|---------|-----------|
| 81 | 91.17 | 0.019 | 1,1-Dimethoxy-octadecane | | | | |
| 82 | 91.71 | 0.019 | (Z)-9-Octadecen-1-ol | | | | |
| 83 | 91.92 | 0.058 | 1-Chloro-octadecane | | | | |
| 84 | 92.15 | 0.059 | 9-Octadecenoic acid | | | | |
| 85 | 94.40 | 0.155 | Tridecanoic acid | | | | |
| 86 | 99.63 | 0.032 | 1-Dodecene | | | | |
| 87 | 101.37 | 9.918 | Tetradecanoic acid | | | | |
| 88 | 103.56 | 0.086 | S-(2-Aminoethyl)-thiosulfuric acid | | | | |
| 89 | 104.20 | 0.452 | Tetradecanal | | | | |
| 90 | 104.47 | 0.621 | Pentadecanoic acid | | | | |
| 91 | 107.93 | 0.090 | 1,13-Tetradecadiene | | | | |
| 92 | 109.92 | 0.362 | Octadecanal | | | | |
| 93 | 110.24 | 0.078 | (Z)-9,17-Octadecadienal | | | | |
| 94 | 111.03 | 1.609 | 9-Hexadecenoic acid | | | | |
| 95 | 111.28 | 0.620 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid | | | | |
| 96 | 112.16 | 2.313 | Hexadecanoic acid | | | | |
| 97 | 114.32 | 0.297 | (Z)-9-Octadecenal | | | | |
| 98 | 114.80 | 0.092 | 1-Hexadecene | | | | |
| 99 | 115.41 | 0.749 | Hexadecenal | | | | |
| 100 | 117.19 | 0.013 | Heptadecanoic acid | | | | |
| 101 | 121.19 | 0.084 | (E)-5-Eicosane | | | | |
| 102 | 121.73 | 0.465 | Heptadecene-(8)-carbonic acid | | | | |
| 103 | 122.20 | 0.137 | (Z)-9-Octadecenoic acid | | | | |
| 104 | 127.04 | 0.026 | Nonadecane | | | | |
| Total | | 54.011 | | | | | |

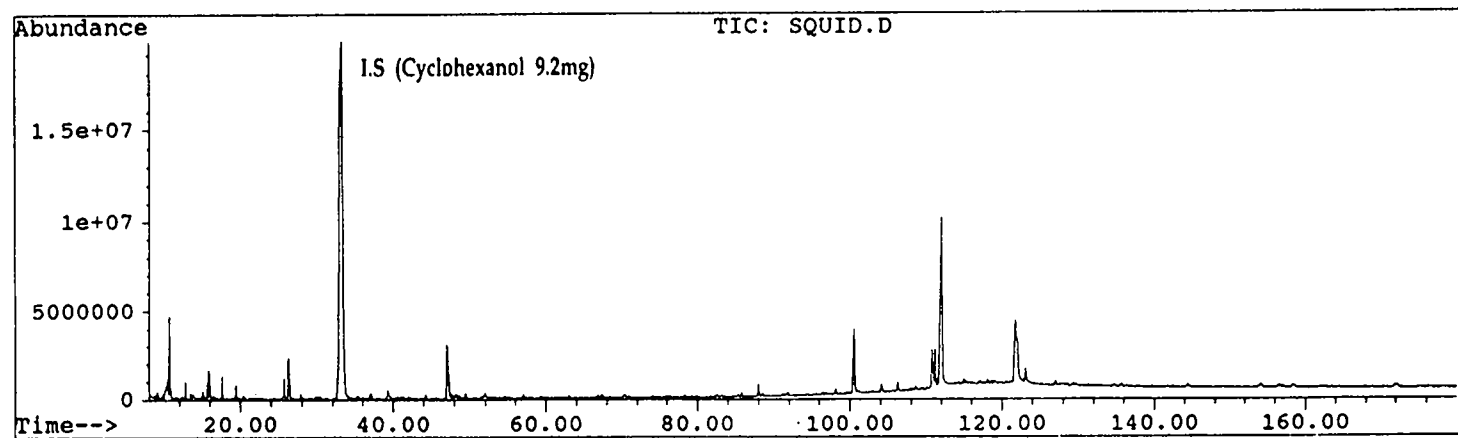


Fig. 3-6. Total ion chromatogram of whole volatile flavor components of cooked squid.

Table 3-16. Contents of volatile compounds identified from cooked squid
(Unit: mg/100g as cyclohexanol)

| Peak No. | tR | Content | Compounds | Peak No. | tR | Content | Compounds |
|----------|-------|---------|--------------------------------|----------|--------|---------|--|
| 1 | 9.16 | 0.038 | 3-Methyl-2-butanone | 42 | 78.34 | 0.019 | Heptadecane |
| 2 | 9.94 | 0.017 | 3-Methyl-pentane | 43 | 82.55 | 0.021 | 1-Methyl-2-propenyl-benzene |
| 3 | 10.54 | 0.345 | Acetic acid | 44 | 85.31 | 0.023 | Dotriacontane |
| 4 | 10.74 | 0.476 | Acetic acid, ethyl ester | 45 | 85.79 | 0.036 | 1-Methoxy-propane |
| 5 | 12.38 | 0.017 | Methyl-cyclopentane | 46 | 87.98 | 0.112 | Dodecanoic acid |
| 6 | 12.84 | 0.555 | 3-Methyl-butanal | 47 | 91.18 | 0.023 | 2,2-Dimethyl-1-butanol |
| 7 | 13.52 | 0.028 | 3-Ethoxy-1-propene | 48 | 91.56 | 0.023 | 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol |
| 8 | 13.82 | 0.068 | 1-Butanol | 49 | 91.19 | 0.028 | Hexatriacontane |
| 9 | 14.32 | 0.065 | 2-Propyl-furan | 50 | 96.42 | 0.028 | Isoamyl heptanoate |
| 10 | 15.08 | 0.068 | 2-Methyl-hexane | 51 | 96.78 | 0.017 | 1-Hexadecanol |
| 11 | 15.73 | 0.078 | 3-Methyl-hexane | 52 | 98.15 | 0.057 | Tritetracontane |
| 12 | 15.94 | 0.176 | 3-Hydroxy-2-butanone | 53 | 99.66 | 0.013 | (Z)-Octadecenoic acid |
| 13 | 16.51 | 0.017 | 3-Ethyl-pentane | 54 | 100.57 | 0.736 | Tetradecanoic acid |
| 14 | 17.03 | 0.020 | Pyrrolidine | 55 | 101.06 | 0.034 | Thiosulfuric acid |
| 15 | 17.59 | 0.119 | Heptane | 56 | 104.11 | 0.104 | 1-Chloro-octadecane |
| 16 | 19.43 | 0.099 | Methyl-cyclohexane | 57 | 106.25 | 0.089 | Petadecanoic acid |
| 17 | 20.37 | 0.038 | Ethyl-cyclopentane | 58 | 107.90 | 0.539 | (Z)-9-Octadecenoic acid |
| 18 | 22.37 | 0.023 | Methyl-benzene | 59 | 108.34 | 0.019 | (E)-9-Eicosane |
| 19 | 25.72 | 0.136 | 3-Methyl-2-butanol | 60 | 108.68 | 0.049 | 3-Methylene-heptane |
| 20 | 26.22 | 0.395 | 2-Pentanol | 61 | 109.68 | 0.062 | Eicosane |
| 21 | 27.83 | 0.040 | 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone | 62 | 111.24 | 0.378 | 2-Methoxyethyl-1,2-benzene dicarboxylic acid |
| 22 | 29.88 | 0.049 | Heptanal | 63 | 112.10 | 2.783 | Hexadecanoic acid |
| 23 | 30.31 | 0.030 | 3-Methyl-butanoic acid | 64 | 113.68 | 0.114 | Heptadecene-carbonic acid |
| 24 | 39.27 | 0.138 | 2,2'-oxybis-ethanol | 65 | 114.30 | 0.023 | 8-Octadecenal |
| 25 | 41.04 | 0.015 | Propanoic acid | 66 | 115.02 | 0.072 | Nonadecane |
| 26 | 44.29 | 0.038 | 2-Acetylthiazole | 67 | 115.74 | 0.013 | Hexadecane |
| 27 | 47.05 | 0.836 | 2-Ethyl-1-hexanol | 68 | 117.15 | 0.040 | Heptadecanoic acid |
| 28 | 47.64 | 0.038 | Acetic acid, cyclohexyl ester | 69 | 118.60 | 0.023 | 15-Octadecenoic acid |
| 29 | 48.01 | 0.034 | dl-Limonene | 70 | 119.03 | 0.034 | 9-Octadecenoic acid |
| 30 | 48.27 | 0.047 | 3-Methyl-cyclohexanone | 71 | 120.58 | 0.030 | 5-Methyl-2-phenyl-indole |
| 31 | 48.65 | 0.034 | 2,3-Butanediol | 72 | 121.81 | 1.614 | 9-Hexadecenoic acid |
| 32 | 51.71 | 0.017 | 3-Pyrrolidinol | 73 | 123.16 | 0.242 | Octadecanoic acid |
| 33 | 51.96 | 0.068 | 2,6-Pyridinediol | 74 | 129.35 | 0.034 | 1-Chloro-Octadecane |
| 34 | 54.62 | 0.015 | Tetradecane | 75 | 135.67 | 0.045 | 6-Methyl-2-phenylindole |
| 35 | 57.01 | 0.030 | 1,1-Diethoxy-ethane | | | | |
| 36 | 59.32 | 0.032 | 3-Ethylpentan-2-one | | | | |
| 37 | 63.04 | 0.028 | Dodecane | | | | |
| 38 | 67.37 | 0.047 | 2-Methyl-propanal | | | | |
| 39 | 70.42 | 0.047 | 2-Pentanol | | | | |
| 40 | 70.93 | 0.023 | Hexadecane | | | | |
| 41 | 74.11 | 0.021 | Benzenecarbothioic acid | Total | | 11.882 | |

제 4 장 결 론 및 요 약

본 연구에서는 새로운 고부가가치의 식품가공용 풍미소재의 개발과 품질 개선, 연안에서 생산되는 저활용 수산자원의 유효 이용이라는 관점에서, 저활용 연안 수산자원이나 가공부산물, 수산물 특유의 바람직한 풍미를 지닌 수산물을 원료로 하여 핵심유용 정미·향미성분을 추출하고, 이들 성분의 분석, 구성 전구물질(前驅物質)의 재조합을 통한 정미·향미성분 재발현(再發現) 등 수산물의 기능성 Flavor technology에 대한 자료 축적하고, 이들의 풍미계 조미소재로서의 활용 가능성을 등을 검토하였다.

1. 현재 잘 이용되지 않거나 가격이 저렴하고 상품가치가 떨어지는 연안 수산물과 수산가공 부산물을 원료로 열수추출, 자가소화 및 효소분해 엑스분을 조제하여 엑스분의 최적 추출 조건을 구명하고, 바람직한 풍미성분과 관련이 있는 수용성성분의 화학 조성을 분석하는 동시에, 관능검사를 통해 이들 엑스분의 정미성을 평가하고, 풍미계 조미소재로서의 실용화 가능성을 살펴해보았다.

1) 열수추출법, 자가소화법 및 2단계 효소분해법으로 엑스분을 조제하고, 각 엑스분의 특성을 서로 비교 검토한 결과, 시료 엑스분의 관능적 특성은 열수추출엑스분에서는 대체로 감칠맛과 단맛이 낮으나 맛의 강도가 약하였고, 자가소화엑스분의 경우는 감칠맛 이외에 쓴맛과 부패취가 현저하였다. 2단계 효소분해엑스분은 열수추출 혹은 자가소화엑스분과는 비교가 되지 않을 정도로 각 시료가 가지는 특징적인 강한 감칠 맛과 맛의 조화를 나타내었고, 쓴맛이나 부패취의 생성 등이 억제되었으며, 엑스분의 투명도나 점도 저하 등이 현

저히 개선되어 제품의 품질을 기존의 방법에 비해 현저하게 향상시킬 수 있었다. 또한, 이화학적 실험 결과, 2단계 효소분해엑스분으로 가공된 엑스분들은 열수추출, 자가소화, 기존의 효소분해엑스분에 비해 정미성분 특성 및 ACE저해능도 훨씬 우수한 것으로 나타났다.

특히, 2단계 효소분해법으로 가공한 멧게엑스분은 적절한 포장처리를 한다면 새로운 고영양·기능성을 지닌 기호음료로서의 활용도 기대되었다.

2) 2단계 효소분해엑스분은 적정 가공공정은 다음과 같다. 시료를 초퍼로써 세절한 후 약 3배량의 물을 가하고, 98℃에서 5분간 자숙하여 자가소화효소를 불활성화시킨 후, 시료액의 pH를 8.0으로 조정하고 여기에 내알칼리성 단백분해효소(Yakurt Pharma., Aroase AP-10)를 0.3% 가하여 교반하면서 55℃에서 3시간 동안 가수분해시켰다. 이어 자숙처리하여 효소를 불활성화시킨 후 다시 pH를 6.0으로 조정하고, 여기에 시료액에 대해 0.3%의 중성 단백분해효소(Yakurt Pharma., Pandidase NP-2)를 가한 다음 55℃에서 교반하면서 2시간 동안 가수분해시키고, 효소를 불활성화시켜 원심분리하여 상등액을 취함으로써 효소분해엑스분을 얻을 수 있었다.

3) 게 효소분해엑스분의 분석치를 기초로 하여 조제한 합성엑스분은 맛의 온화성 및 조화성이 약간 떨어지나 천연 굴 엑스분과 큰 차이가 없었으며, 조미소재로 이용하고자 할 때에는 천연엑스분을 이에 일정량 첨가하여 맛의 조화성 및 냄새를 보완하면 충분히 조미소재로 이용가능하였다.

4) 게맛의 발현에 미치는 영향을 미치는 성분으로 아미노산류 중에서는 Glu, Gly, Arg의 영향이 컸으며, 무기질에서는 Cl^- , Na^+ , K^+ 의 영향이 컸다. 다음으로 영향을 미치는 성분은 AMP, PO_4^{3-} , Ala, TMAO, betaine, IMP 등이었고, Tau과 Pro이 게맛에 미치는 영향은 아주 미미하였다.

5) 2단계 효소분해법에 따라 가다랑어 자숙액, 가다랑어 잔사, 붕장어 두부, 명태 잔사 등 수산가공부산물을 원료로 하여 제조한 4가지 부산물 엑스분은 모두 감칠 맛이 진하게 났으며, 종래 가다랑어자숙액 이용시 문제점인 collagen에 의한 점도증가, 비린내 생성, 다지어류(多脂魚類)를 원료로 하였을 때의 지방 부상(浮上) 등 문제점을 해결할 수 있었고, 액즙도 극히 투명해 지는 것으로 나타났다. 그리고 이들 엑스분을 분무건조하여 분말화하거나 농축할 경우, 천연조미 엑스분의 소재로 충분히 이용 가능하다는 결론을 얻었다.

2. 게, 오징어, 굴, 새우, 멍게 등 5종의 수산물을 시료로 하여 바람직한 수산물 향미성분의 전구물질의 Key factor검색 및 향기의 재발현에 대하여 검토하였다.

1) Methanol이 냄새성분의 전구물질 추출에 가장 적합한 것으로 나타났고, 추출횟수는 3회 정도로 완전 추출이 가능했으며, methanol 농도는 80%일 때가 냄새의 강도가 가장 강한 것으로 나타났다.

2) 시료 게의 냄새성분의 전구물질부를 구명하기 위해 투석 및 이온 교환수지 방법등을 이용해 냄새성분 전구물질부를 분획하고 관능검사한 결과, 자숙계육 냄새의 전구물질은 수용성이고 투석성의 저분자 성분으로, 산성 및 양성 성분의 물질을 주체로 여러가지 성분이 동시에 가열될 때 발생하는 것이라고 생각되었다.

3) 계육 엑스분 특유의 냄새를 발현시킬 목적으로, 계육의 80% methanol 추출성분의 조성을 근거로 하여, 합성 계육 엑스분의 조제하여 100℃에서 30분간 열처리하여 발생하는 냄새는 천연 자숙 계육의 냄새와 비교하여 냄새의

조화성에서는 다소 떨어지나 양시료 사이에는 거의 차이가 없었다. 한편, GC chromatogram pattern을 비교한 결과 저·중비점 물질의 경우 양자가 서로 유사한 것으로 나타났다.

4) 계육의 methanol 추출성분의 각 구성성분이 계육 자숙취를 내는데 관여하는 정도를 평가하기 위해, 구성성분 중 군(Group)별 또는 한 성분씩을 빼고 합성엑스분을 조제하여 가열한 후 대조 계육의 냄새와 관능적 특징을 비교한 결과, 냄새 발현에는 특히 염기성아미노산을 비롯한 아미노산류의 역할이 컸으며, ribose와 염기성아미노산 간에 일어나는 Maillard 반응에 의해 생성되는 휘발성화합물, 그리고 4급 암모니움염기가 자숙 계육 냄새의 주요 요소가 될 것으로 추정되었다.

5) 자숙 계육의 휘발성성분은 hydrocarbon류 및 합질소성분을 주로 한 총 99 성분이 동정되었으며, 자숙 새우의 휘발성성분 역시 hydrocarbon류 및 합질소성분을 주로 한 총 109 성분, 자숙 굴의 휘발성성분은 hydrocarbon 및 alcohol류를 주로 한 총 106 성분, 자숙 멧게의 휘발성성분은 hydrocarbon 및 alcohol류를 주로 한 총 104 성분, 자숙 오징어의 휘발성성분의 경우는 hydrocarbon 및 acids류를 주로 한으로 총 75 성분이 동정되었고, 그 총 함량은 cyclohexanol을 기준으로 계 15.76mg/100g, 새우 18.79mg/100g, 굴 22.77mg/100g, 멧게 54.01mg/100g, 및 오징어 11.88mg/100g으로서 멧게가 가장 휘발성 성분이 많았고, 다음이 굴, 새우, 계, 오징어 순이었다.

참 고 문 헌

1. 板口守彦 : 魚介類のエキス成分. 恒尾社厚生閣, 東京 (1988)
2. 獅子倉祖憲 : カニ主要種の解説. 栗田書店, 東京, p.44 (1977)
3. 越智宏倫 : 魚介類エキスとオイスター-ソース. *New Food Industry*, 21, 18 (1979)
4. Anson, M.L., Bailey, K. and Edsall, J.T.: *Advanced in protein chemistry*, Vol.7, Academic press, New york, p.369 (1952)
5. 日本醤油研究所: しょうゆ試験法. 三雄舎印, 東京, p.20 (1985)
6. 日本厚生省 : 食品衛生指針-I. 揮発性鹽基窒素. 日本厚生省, p.30 (1960)
7. 小原哲二郎 : 食品 분석 핸드북. 建帛社, 東京, p. 51 (1982)
8. Bligh, E. G. and Dyer, W. J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911 (1959)
9. 김동수, 小泉千秋, 정보영, 조길석 : 멸치액젓 가온숙성 중 지질함량 및 지방산조성의 변화. *한국수산학회지*, 27, 469 (1994)
10. 吳光秀, 李應昊 : 粉末가쓰오부시의 加工條件 및 風味成分. *韓國水産學會誌*, 21, 21 (1988)
11. 오광수, 이응호, 김명찬, 이강희 : 가다랑어 자숙엑스분의 향산화성. *한국수산학회지*, 20, 441 (1987)
12. Ryder, J. M.: Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 678 (1985)
13. Hashimoto, Y. and Okaichi, T.: On the determination of TMA and TMAO. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 23, 269 (1957)
14. Sato, T. and Fukuyama, F.: *Electrophotometry*, 34, 269 (1957)
15. Konosu, S. and Kaisai, E.: Muscle extracts of aquatic animals-3. *Bull.*

- Japan. Soc. Sci. Fish.*, 27, 194 (1961)
16. Mirocha, C. J. and Devay, J. E.: A rapid gas chromatographic method for determining fumaric acid in fungus cultures and diseased plant tissue. *Phytopath.*, 51 274 (1961)
 17. Sasson, A., Erner, Y. and Shaul, P.M.: Gas-liquid chromatography of organic acids in cured citrus tissues. *J. Agric. Food Chem.*, 24, 652 (1976)
 18. 오광수, 이용호 : 분말가쓰오부시의 제조 및 풍미성분에 관한 연구-1. 한국수산학회지, 21, 21 (1988)
 19. Chemical Procedures : National shellfish sanitation program U.S. Dept. of Health Education and Welfare. Public Health Service, FDA (1975)
 20. Yoo, J. H., Kwon, D. J., Park, J. H. and Koo, Y. J.: Use of nisin as an aid reduction of thermal process of bottled Sikhae. *J. Microbial. and Biotech.*, 4, 141 (1984)
 21. 桂 敬 : 分析化學 I . 新實驗化學講座 9. 丸善, 東京, p.240 (1976)
 22. Fiske, C. H. and Subbarow, Y.: The colorimetric determination of phosphorus. *J. Biol. Chem.*, 66, 375 (1925)
 23. 梅本 滋 : ビュレット反應による魚肉ダン白定量改良. 日本水産學會誌, 32, 427 (1996)
 24. Cushman, D. W. and Cheung, H. S.: Spectrophotometric assay and properties of Angiotensin-converting enzyme of rabbit lung. *Biochemical Pharmacology*, 20, 1637 (1971)
 25. Hayashi, T., Yamaguchi, K. and Konosu, S.: Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. *J. Food Sci.*, 46, 479 (1981)
 26. 古川秀子 : おいしさを側る. 幸書房, 東京, p.22 (1994)

27. Batzer, O.F., Santoro, A.T. and Landoman, W.A.: *J. Agri. Food Chem.*, 10, 96 (1962)
28. Wasserman, A.E. and Gray N.: *J. Food Sci.*, 30, 801 (1965)
29. Ho, C.T., Bruechert, L.J., Zhang, Y. and Chiu, E.M.: Thermal generation of aromas. American Chemical Society, Washington, D.C., p.105 (1989)
30. 김동수, 김영철, 김영동, 김영명 : 수산물을 이용한 천연조미료 소재 개발에 관한 연구. 한국식품개발연구원사업보고서, p.75 (1988)
31. 김동훈 : 식품화학. 탐구당, 서울, p.30 (1985)
32. Hayashi, T., Yamaguchi, K. and Konosu, S.: Studies on flavor components in boiled crabs-II. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 44, 1357 (1978)
33. Sansone, G., Cotugno, M., Cosma, I. and Zatta, P.: The effect of β -alanine on the concentration of taurine and other free amino acids during osmotic stress of mytilus. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 67, 111 (1987)
34. Waarde, A.V.: Biochemistry of non-nitrogenous compounds in fish including the use of amino acids for anaerobic energy production. *Comp. Biochem. Physiol.*, 91B, 207 (1988)
35. Hayashi, T., Ishi, H. and Shinohara, A.: Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat. *Food Rev. International*, 6, 521 (1990)
36. Fuke, S. and Konosu, S.: Taste-active compounds in some food. *Physiol. Behavior*, 49, 863 (1991)
37. 新井綜一, 勝券正生 : 旨味の化学「味とにおいの化学」. 東京大學出版部, 東京, p.160 (1976)
38. Yamaguchi, S. and Kimizuka, A.: Psychometric studies on the taste of monosodium glutamate. "Glutamic acid". L. J. Filer, Jr., Raven Press,

New York, p.35 (1979)

39. 永山文男 : 魚類の物質代謝. 恒星社厚生閣, 東京, p.80 (1983)
40. 朴榮浩, 張東錫, 金善奉 : 水産加工利用學. 螢雪出版社, 서울, p.147 (1995)
41. 坂口守彦 : 魚介類の微量成分. 恒星社厚生閣, 東京, p.1174 (1985)
42. Russel, M.S. and Baldwin, R.E.: Creatine thresholds and implications for flavor meat. *J. Food Sci.*, 40, 429 (1975)
43. 林 哲仁, 任 惠峰, 秋葉友明, 渡辺悦生: 未利用小型カニ類のエキス 成分と調味素材としての評價. 日本水産學會誌, 59, 865 (1993)
44. 徳永俊夫 : 魚臭・畜育臭, 恒星社厚生閣, 東京, p.13 (1981)
45. Gillette, M.: Flavor effects of sodium chloride. *Food Technol.*, 39, 47 & 56 (1985)
46. 受田浩之, 松田秀喜, 黒田浩之, 箆勝 寛, 箆島 豊 : イワシ蛋白質 加水分解物からアンジオテンシン I 轉換酵素阻害ペプチドの精製とその分離. 日本農化學會誌, 65, 1223 (1991)
47. 受田浩之, 松田秀喜, 箆勝 寛, 松井利郎, 箆島 豊 : 加熱イワシ筋肉のペプシン加水分解物中に存在するアンジオテンシン I 轉換酵素阻害ペプチドの精製とその分離. 日本農化學會誌, 66, 25 (1992)
48. 김태진, 윤호동, 이두석, 장영순, 서상복, 염동민: 담수어 열수추출물 및 효소가수분해물의 Angiotensin- I 전환효소 저해작용. 한국식품영양과학회지, 25, 871 (1996)
49. 徳永俊夫 : 魚臭・畜肉臭. 恒星社厚生閣, 東京, p63 (1981)
50. 김동훈 : 식품화학. 탐구당, 서울, p.307 (1985)
51. Furia, T.E. and Bellanca, N.: Handbook of flavor ingredients. Vol.1, CRC press, Ohio, USA (1975)
52. Heath, H.B. and Reineccius, G.: Flavor Chemistry and Technology.

- MacMillan Pub., LTD, Basingstoke, England, p. 121 (1986)
53. Karahadian, C. and Lindsay, R.C.: *Flavor Chemistry, Trend and Developments*. American Chemical Society, Washington, D.C., p.60 (1989)
 54. Collin, S., Osman, K., Delambre, S. and Dufour, J.P.: Investigation of volatile flavor compounds in fresh and ripened domitati cheese. *J. Agri. Food Chem.*, 41, 1659 (1993)
 55. Cha, Y.J. Baek, H.H. and Hsieh, T.C.-Y.: Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste. *J. Sci. Food Agric.*, 58, 239 (1992)
 56. Furia, T.E. and Bellanca, N.: *Handbook of flavor ingredients*. Vol.2, CRC press, Ohio, USA (1975)
 57. Merck & Co., Inc.: *The Merck Index*. 11th ed., Rahway, NJ., USA (1989)
 58. Vejaphan, W., Hsieh, T.C.-Y. and William, S.S.: Volatile flavor components from boiled crayfish tail meat. *J. Food Sci.*, 53, 1666 (1965)
 59. Cha, Y.J., Cadwallader, K.R. and Baek, H.H.: Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate. *J. Food Sci.*, 58, 525 (1993)
 60. Moga, J.A. and Sizer, C.E.: Pyrazines in foods. A review. *J. Agri. Food Chem.*, 21, 22 (1973)
 61. Arctander, S.: *Perfume and Flavor Chemicals I, II*. Montclair, NJ. USA (1969)
 62. Ho, C.T., and Carlin, J.T.: *Flavor Chemistry, Trend and Developments*. American Chemical Society, Washington, D.C., p.92 (1989)
 63. Shankaranarayana, M.L., Raghavan, B., Abraham, K.O. and Natarajan,

- C.P.: Food flavors, *Part A. Introduction*. Morrton, I.D. & Macleod, A.J.(eds.), Elsevier, New York, p.169 (1989)
64. Fujimoto, K., Miyayama, Y. and Kaneda, T.: Mechanism of the formation of ascidian flavor in *Halocynthia roretzi*. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **48**, 1323 (1982)