

소형 갈전갱이를 이용한 풍미소재의 정미성분

오광수 · 문수경* · 허민수*

경상대학교 수산가공학과 · 해양산업연구소,
*경상대학교 식품과학과 · 해양산업연구소

Taste Compounds and Functionality of Flavoring Substances from Small Kingfish

Kwang-Soo Oh, Soo-Kyung Moon* and Min-Soo Heu*

Department of Marine Food Science and Technology · Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University

*Department of Food Science · Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University

Abstract

The flavor constituents and functionality of small kingfish were studied as affected by two stage enzyme hydrolysis (TSEH). Total free amino acid contents in water extract, autolytic extract and TSEH of small kingfish were 541.3 mg%, 8,245.3 mg% and 6,636.6 mg%, respectively. Major free amino acids in TSEH were hydroxyproline, glutamic acid, proline, leucine, phenylalanine, lysine, arginine. As for nucleotides and other bases, IMP, TMAO and total creatinine were principal components in TSEH. And the major inorganic ions in TSEH were Na, K, P, Cl and PO₄. Also TSEH of small kingfish revealed very higher Angiotensin-I converting enzyme inhibition effect than those of water and autolytic extract.

Key words: kingfish, enzyme hydrolysate, taste compound, ACE inhibition

서 론

어패류는 풍미가 독특 다양하고 영양성분이 많이 함유되어 있기 때문에 천연 풍미소재의 원료로서 널리 이용되고 있다. 어패류의 정미성분과 천연조미료 소재화를 위한 연구는 비교적 많이 진행되어 있으나, 이에 관한 연구는 엑스분을 추출하는 일반적인 방법에 관한 것이 대부분이며, 어패류 조미소재의 개발 및 이용에 관한 연구는 대개 기업체의 노하우로 되어 있으므로 이를 활용하기에는 상당한 어려움이 있다. 따라서 수산가공식품의 품질개선 및 국산화를 꾀하고 부가가치가 높은 핵심 풍미소재를 개발한다는 측면에서 볼 때 수산물의 flavor technology에 관한 연구 및 자료의 축적은 지속적으로 진행되어야 할 것으로 본다.

본 연구는 전보¹⁾에서 확립한 2단계 효소분해엑스분의 풍미성분 구명 및 수산물의 flavor의 자료 축적에

관한 일련의 연구로서, 소형 갈전갱이를 원료로 가공한 2단계 효소분해엑스분의 정미성분 및 기능성을 분석, 평가하였다.

재료 및 방법

재료

시료로 사용된 소형 갈전갱이(*Caranx equula*, 평균 체장; 10.3 cm, 평균체중; 11.0 g)는 우리나라 연안에서 생산된 것으로, 1996년 9월 통영시 소재 수산시장에서 구입하여 실험에 사용하였다.

분석 엑스분

본 실험에 사용된 소형 갈전갱이 엑스분은 전보¹⁾에서 구명된 각각의 최적 조건에 따라 열추출(95°C, 3시간), 자가소화(55°C, 6시간) 및 2단계 효소분해엑스분(1단계 효소분해: Yakurt Pharma. Aroase AP-10 0.3% w/v; 50°C 3시간; pH 8.0, 2단계 효소분해: Yakurt Pharma. Pandidase NP-2 0.3% w/v; 45°C 2시간; pH 6.0)

Corresponding author: Kwang-Soo Oh, Department of Marine Food Science and Technology, Gyeongsang National University, 445 Inpyung-dong, Tongyeong, Kyongnam 650-160, Korea

을 조제하여 실험에 사용하였다.

정미성분의 분석

유리아미노산은 시료액에 대해 약 10% 정도의 5'-sulfosalicylic acid를 첨가하여 제단백시키고 감압건조한 후, Li-citrate buffer로서 정용하여 아미노산 자동분석기(LKB-4150 α , LKB Biochrom. LTD)로 분석하였다. 핵산관련물질은 Oh 등⁽²⁾과 Ryder의 방법⁽³⁾을 병용하여 C₁₈ 칼럼을 사용하는 HPLC (Yeongin HPLC 9500 system)로써 분석하였다. TMAO 및 TMA는 Hashimoto와 Okaichi의 방법⁽⁴⁾, total creatinine은 Sato와 Fukuyama의 방법⁽⁵⁾으로, betaine은 Konosu 등의 방법⁽⁶⁾에 준하여 비색 정량하였다.

무기성분의 분석

무기질 중 양이온은 시료액을 회분 도가니에 일정량 취해 회화로서 회화시킨 다음, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP, Atomscan 25, TJA, USA)로써 Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu 및 P의 함량을 분석하였다⁽⁷⁾. Cl의 함량은 Mohr법⁽⁸⁾으로, PO₄의 함량은 Fiske와 Subbarow의 방법⁽⁹⁾에 따라 정량하였다.

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

시료 엑스분 중의 Peptide-N 함량은 개량 biuret법⁽¹⁰⁾으로 측정하였다. Angiotensin-I 전환효소(ACE)의 저해능은 Cushman과 Cheung의 방법⁽¹¹⁾에 따라, 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°C에서 5분간 preincubation시키고, 여기에 기질로서 12.5 mM (50 mg/9.31 mL-sodium borate buffer) Hippuryl-His-Leu용액 50 μ L를 가하여 37°C에서 30분간 반응시킨 후 1N HCl 용액 500 μ L를 가하여 반응을 정지시켰다. 다음 ethyl acetate 1.5 mL를 가하여 15초간 잘 교반한 후, 3,000 rpm에서 5분간 원심 분리시켜 상층액 1 mL를 취하였다. 이 상층액을 감압 데시케이터에 넣어 완전히 건조시킨 후 증류수 5 mL를 가하여 용해시키고 228 nm에서 흡광도를 측정하여 시료 엑스분 첨가 전후의 백분율로서 ACE 저해율을 나타내었다.

결과 및 고찰

전보⁽¹⁾에서 구명된 적정 추출조건에서 추출한 열수추출 및 자가소화엑스분, 효소분해엑스분의 유리아미

Table 1. Comparison of free amino acids of small kingfish extracts as affected by water extraction, autolysis and enzymatic hydrolysis
(Unit: mg%)

	Water extract	Autolytic extract	Enzyme hydrolysate (I)	Enzyme hydrolysate (II)
PS ¹⁾	7.3	18.4	14.8	21.7
Tau	167.8	381.3	211.6	270.8
PE ¹⁾	4.5	5.1	-	6.4
Urea	19.4	29.7	16.9	18.3
Asp	4.3	294.3	31.2	120.7
Hypro ¹⁾	6.6	-	54.1	670.3
Thr	12.0	368.8	19.5	165.0
Ser	9.5	322.9	15.6	143.3
Glu	26.4	637.5	105.3	546.2
Sarco ¹⁾	-	16.2	2.7	16.9
α -AA ¹⁾	0.5	5.5	1.0	0.8
Pro	2.5	74.7	33.7	413.7
Gly	22.6	165.8	26.6	86.1
Ala	32.2	498.5	61.4	280.3
Cit ¹⁾	-	22.1	8.0	27.3
α -AB ¹⁾	0.2	1.4	1.8	19.7
Val	8.1	485.9	30.3	275.4
Cys	-	108.3	14.9	67.4
Met	4.5	356.4	43.3	238.3
Cysta ¹⁾	0.4	3.2	1.4	-
Ile	10.5	467.8	25.9	314.8
Leu	10.4	894.9	108.5	619.1
Tyr	6.1	454.3	31.6	173.4
β -Ala	0.2	-	3.1	5.5
Phe	7.0	607.6	61.3	447.1
γ -AB ¹⁾	0.3	5.8	45.2	48.9
(NH ₃)	8.4	29.1	8.9	17.2
DL-Al ¹⁾	0.5	4.5	2.4	51.0
Orn ¹⁾	1.1	7.8	24.4	14.6
Lys	22.1	675.8	47.4	513.7
His	80.9	275.7	89.4	214.0
3-MH ¹⁾	-	3.6	12.1	43.0
Ans	42.9	229.2	110.0	322.9
Arg	22.1	793.2	90.3	462.8
Total	541.3	8,245.3	1,354.6	6,636.6

¹⁾PS: phosphoserine, PE: phosphoethanolamine, Hypro: hydroxyproline, Sar: sarcosine, α -AA: α -aminoadipic acid, Cit: citulline, α -AB: α -aminoisobutyric acid, Cysta: cysta-thionine, γ -AB: γ -aminoisobutyric acid, DL-Al: DL-allohydroxylysine, Orn: ornithine, 3-MH: 3-methylhistidine

노산의 조성을 Table 1에 나타내었다. 엑스분의 가장 중요한 맛성분으로 알려진 유리아미노산의 총량은 열수추출 및 자가소화엑스분, 1, 2차 효소분해엑스분이 각각 541.3 mg%, 8,245.3 mg%, 1,354.6 mg% 및 6,636.6 mg%으로, 자가소화엑스분의 경우가 가장 함량이 많았다. 열수추출엑스분의 주요 아미노산은 tau, glu, gly, lys, his, ans 및 arg 등이었으나, 그 함량은 타 엑스분에 비해서 아주 적었다. 가장 함량이 많은 tau

는 고농도로 분포하는 유리아미노산의 하나로 정미에의 기여도는 거의 없다는 것이 판명되어 있지만, 합황아미노산이기 때문에 가열시에 분해되어 엑스분의 특 징적인 냄새 형성에 기여할 것으로 생각되었다.

자가소화엑스분은 아미노산 총량은 열수추출에 비해 약 15배 정도 많아졌고, 주요 아미노산은 tau, thr, ser, glu, ala, val, met, Ile, leu, tyr, phe, lys 및 arg 등으로 asp, thr, ser, val, met, Ile, leu, tyr 및 phe 등 열수추출엑스분 중에서는 저농도로 존재하던 아미노산도 함량이 극히 많아졌다. 이 중 glu, pro, gly, ala 및 arg 등은 맛에 관여하는 아미노산으로 알려져 있다⁽¹²⁾.

2차 효소분해엑스분은 아미노산 총량이 열수추출에 비해 약 12배 정도 증가하였고, hydroxyproline, glu, pro, leu, phe, lys 및 arg 등이 주요 아미노산이었다. 특히 주요 아미노산 외의 다른 아미노산의 함량 증가가 현저하여 아미노산 농도의 변화가 컸다. Hydroxyproline의 경우, 열수추출이나 자가소화엑스분에서 극히 저농도로 존재하였으나, 2차 효소분해엑스분에서는 상당량 함유되어 있었는데, 이는 어피나 연골 등에 존재하던 콜라겐이 효소에 의해 분해되어 생성된 것으로 추정된다. 이러한 아미노산 농도의 변화는 단백질분해효소에 의한 육성분의 분해 결과 때문으로, 이는 엑스분의 감칠맛의 강도 변화와 맛의 조화에 크게 기여하리라 생각되었다. Hayashi 등은 자숙 계육의 정미성분 중 유리아미노산류가 무기질과 더불어 가장 중요한 정미발현성분이었으며, 이 중 특히 gly, arg, ala 및 glu 등의 역할이 컸다고 보고한 바 있다⁽¹³⁾.

적정 조건에서 추출한 각 엑스분들의 핵산관련물질과 유기염기류의 조성을 Table 2에 나타내었다. 핵산관련물질은 AMP 및 IMP 등이 맛에 큰 영향을 미치기 때문에 엑스분을 식품소재로 볼 때에는 중요한 성분이 되는데, IMP는 292.2~335.2 mg% 검출되어 각 엑

스분간에 큰 차이는 없었으나, IMP의 정미발현력을 고려할 때 맛의 발현에 크게 영향을 미칠 것으로 생각되었다. 한편, AMP는 5.2~10.7 mg%로 미량 검출되었다.

유기염기 성분으로 수산물 엑스분의 시원한 감미에 관여하고 수산생물의 삼투압을 조절하는 성분인 TMAO는 각각 145.2~219.7 mg%로 비교적 많이 함유되어 있었고, 이의 환원물질인 TMA는 소량으로 자가소화엑스분 쪽에 약간 많이 함유되어 있었다. 수산 엑스분의 짙은맛에 관여하는 성분인 total creatinine⁽¹⁴⁾은 290.7~342.6 mg%로 추출방법에 따른 함량 차이는 크지 않았고, 양적인 면으로 보아 양시로 엑스분의 맛의 조화에 일부 기여할 것으로 보이나, 이들 유기염기류가 정미성에 미치는 영향은 그다지 크지 않을 것으로 생각되었다. 한편, 수산 무척추동물에 있어서 사패한 맛의 주성분인 betaine 함량은 43.8~55.2 mg%로 엑스분 추출에 따른 함량 차이는 거의 없었다.

열수추출 및 2차 효소분해엑스분의 무기성분의 조성을 ICP로써 분석한 결과는 Table 3과 같다. 소형 갈전갱이 엑스분에는 양이온으로서 Na, K 및 P가 양적으로 많았으며, 그 외 Ca, Mg 및 Fe 등도 미량 함유되어 있었고, 음이온으로는 Cl과 PO₄의 함량이 많았다. 추출방법에 따라 무기성분의 함량 차이가 심했는데, Na, Cl 및 PO₄ 등 다량 성분들은 열수추출에 비해 효소분해엑스분 쪽이 함량이 훨씬 많았다. Cl이온과 Na이온은 인간이 식품의 다양한 맛을 느끼는데 필수성분이라는 점이 확인되어 있고, 자숙 계육의 맛에는 무기질 특히 Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 PO₄³⁻ 등이 정미발현성분이라는 점⁽¹⁵⁾과 열수추출 및 효소분해엑스분의 판능검사 결과⁽¹⁾와 무기성분 분석치와의 관계 등을 고려해 볼 때, 무기성분들은 시료 엑스분의 맛에 어떤 양호한 정미(呈味)를 부여하고 있는 것으로 추정되었다.

최근 식품성분이 갖는 여러가지 생체조절기능 중

Table 2. Comparison of nucleotides, TMA(O), total creatinine and betaines in small kingfish extracts as affected by water extraction, autolysis and enzymatic hydrolysis
(Unit: mg%)

	Water extract	Autolytic extract	Enzyme hydrolysate (I)	Enzyme hydrolysate (II)
AMP	10.7	5.2	9.0	8.7
IMP	323.5	292.2	335.2	317.2
TMAO	145.2	168.6	219.7	174.4
TMA	15.8	47.6	7.6	11.7
Total creatinine	342.6	290.7	340.9	304.7
Betaine	55.2	43.8	47.7	53.6

Table 3. Comparison of inorganic ions in small kingfish extracts as affected by water extraction and enzymatic hydrolysis
(Unit: mg%)

	Water extract	Enzyme hydrolysate (II)
Na	293.9	514.6
K	392.5	397.0
Ca	12.5	20.0
P	312.8	311.9
Mg	19.9	24.3
Cu	0.7	0.2
Fe	1.0	0.8
Cl	570.7	818.9
PO ₄	336.3	587.9

Table 4. Comparison of peptide-N and ACE¹⁾ inhibition effects in small kingfish extracts as affected by water extraction, autolysis and enzymatic hydrolysis

	Water extract	Autolytic extract	Enzyme hydrolysate (I)	Enzyme hydrolysate (II)
Peptide content (mg%)	109.0	163.0	189.5	160.5
ACE inhibition ratio (%)	22.2	74.2	87.2	89.9

¹⁾Angiotensin-I converting enzyme.

단백질 가수분해물이 혈압상승 원인 중의 하나인 Angiotensin-I 전환효소(ACE)의 작용을 저해한다는 것이 알려져 있는데^(15,16), 본 실험에서 조제한 엑스분들도 이러한 기능성을 가지고 있는 지에 대하여 실험하였다. 열수추출 및 자가소화엑스분, 효소분해엑스분의 펩티드 함량과 ACE 저해능을 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다.

엑스분 중의 펩티드 함량은 109.0~189.5 mg%로서 열수추출, 자가소화, 효소분해엑스분 순으로 함량이 많았다. ACE 저해능은 22.2~89.9%로서, 2차 효소분해엑스분이 열수추출이나 자가소화엑스분에 비해 월등히 높은 저해능을 나타내었다. 여기서 펩티드 함량과 ACE 저해능과의 상관관계에 약간의 차이를 보이고 있는데, 이는 ACE 저해능이 펩티드 함량에도 영향을 받으나 첨가효소에 의해 육단백질이 분해되어 생성된 펩티드의 종류나 아미노산 배열과 같은 펩티드의 특성에 더 큰 영향을 받기 때문이라고 생각된다^(17,18).

요 약

새로운 수산가공용 풍미소재의 개발과 품질개선, 연안에서 생산되는 저활용 수산자원의 유효 이용이라는 관점에서, 소형 갈전갱이를 원료로 가공한 2단계 효소분해엑스분의 정미성분 및 기능성을 분석 평가하였다. 소형 갈전갱이의 열수추출 및 자가소화엑스분, 1, 2차 효소분해엑스분의 유리아미노산 총량은 각각 541.3, 8,245.3, 1,354.6 mg% 및 6,636.6 mg%이었고, hydroxyproline, glu, pro, leu, phe, lys 및 arg 등이 주요 아미노산이었다. IMP는 292.2~335.2 mg% 검출되어 각 엑스분간에 큰 차이는 없었으며, TMAO 함량은 145.2~219.7 mg%로 비교적 많이 함유되어 있었다. 또한, total creatinine은 290.7~342.6 mg%로 추출방법에 따른 함량 차이는 크지 않았고, betaine 함량은 43.8~

55.2 mg%로 역시 엑스분 추출에 따른 함량 차이는 거의 없었다. 소형 갈전갱이 엑스분에는 양이온으로서 Na, K 및 P가 양적으로 많았으며, 음이온으로는 Cl과 PO₄의 함량이 많았고, 추출방법에 따라 무기성분의 함량 차이가 심했다. 시료 엑스분의 펩티드함량은 열수추출, 자가소화, 효소소화엑스분 순으로 함량이 많았으며, ACE 저해효과는 2차 효소분해엑스분이 89.9%로서 열수추출이나 자가소화엑스분에 비해 상당히 높아 ACE 저해능이 우수한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 농림부에서 지원한 1995~96년도 농림수산특정연구사업의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Oh, K.S., Kim, J.S. and Hur, J.W.: Processings of flavoring substances from small kingfish (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **31**, 1339-1344 (1999)
- Oh, K.S., Lee, E.H., Kim, M.C. and Lee, K.H.: Antioxidative activities of skipjack meat extract (in Korean). *J. Korean Fish. Soc.*, **20**, 441-446 (1987)
- Ryder, J.M.: Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 678-680 (1985)
- Hashimoto, Y. and Okaichi, T.: On the determination of TMA and TMAO (in Japanese). *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **23**, 269-272 (1957)
- Sato, T. and Fukuyama, F.: *Electrophotometry*, **34**, 269-272 (1957)
- Konosu, S. and Kaisai, E.: Muscle extracts of aquatic animals-3 (in Japanese). *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **27**, 194-198 (1961)
- 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**, 141-145 (1984)
- 桂 敬: 分析化學 I. 新實驗化學講座 9. 丸善, 東京, pp. 240-243 (1976)
- Fiske, C.H. and Subbarow, Y.: The colorimetric determination of phosphorus. *J. Biol. Chem.*, **66**, 375-377 (1925)
- Umemoto, S.: A modified method for estimation of fish muscle protein by biuret method (in Japanese). *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **32**, 427-435 (1966)
- Cushman, D.W. and Cheung, H.S.: Spectrophotometric assay and properties of Angiotensin-I converting enzyme of rabbit lung. *Biochemical Pharmacology*, **20**, 1637-1648 (1971)
- Kim, D.H.: Food chemistry. Tamgudang, Seoul, p.30 (1985)
- 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**, 479-483 (1981)
14. Russel, M.S. and Baldwin, R.E.: Creatine thresholds and implications for flavor meat. *J. Food Sci.*, **40**, 429-430 (1975)
 15. Ukeda, H., Matsuda, H., Kuroda, H., Osajima, K., Matsufuji, H. and Osajima, Y.: Preparation and separation of Angiotensin I converting enzyme inhibitory peptides. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **65**, 1223-1228 (1991)
 16. Suzuki, T., Ishikawa, N. and Meguro, H.: Angiotensin I converting enzyme inhibiting activity in foods. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **57**, 1143-1146 (1983)
 17. Kim, T.J., Yoon, H.D., Lee, D.S., Jang, Y.S., Suh, S.B. and Yeum, D.M.: AngiotensinI converting enzyme inhibitory activity of hot-water extract and enzymatic hydrolysate of fresh water fish (in Korean). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **25**, 871-877 (1996)
 18. Kim, S.B., Lee, T.G., Park, Y.B., Yeum, D.M., Byun, H.S. and Park, Y.H.: Characteristics of Angiotensin-I converting enzyme inhibitors derived from salted and fermented anchovy (in Korean). *J. Korean Fish. Soc.*, **26**, 321-329 (1993)

(1998년 7월 27일 접수)