

경상도 전통마른오징어 식해의 향기성분 및 기능성

최 청 · 이희덕 · 최희진 · 손준호 · 김 성 · 손규목* · 차원섭**
영남대학교 식품가공학과, *창원전문대학 식품영양과, **상주대학교 식품공학과

Functional and Volatile Flavor Compounds in Traditional Kyungsando Squid *sikhe*

Cheong Choi, Hee-Duck Lee, Hee-Jin Choi, Jun-Ho Son,
Sung kim, Gyu-Mok Son* and Woen-Suep Cha**

Department of Food Science & Technology, Yeungnam University
*Divison of Food Science, Changwon junior College
**Department of Food Engineering, Sangju university

The volatile compounds of traditional Kyungsando squid *sikhe* were identified by GC-MS. The amount of α -zincibirene among identified volatile compounds was 19.73 mg/kg. The major volatile compounds of *sikhe* were (Z)-Di-2-propenyl disulfide, α -curcumene, methyl allyl disulfide, (E, E)-a-farnesene, pentanol, z-citral, 3-ethyl-1,2-dithi-5-ene- β -elemene, β -elemene, acetic acid, and β -phellandrene. The volatile compounds of *sikhe* were compose of 49 including hydrocarbone groups, 15 aldehydes groups, 33 alcohol groups kinds, 11 ketone and ester groups. The fraction obtained from *sikhe* were tested for electron donating ability, angiotensin converting enzyme inhibitory activity and xanthine oxidase inhibitory activity. There were no electron donating abilities(SC₅₀) in hexane and water soluble fractions. On the other hand, the angiotensin converting enzyme abilities of ethylacetate and butanol soluble fractions were 310.64 μ g/mL and 1096.49 μ g/mL, respectively. Angiotensin converting enzyme inhibitory activities(IC₅₀) of ethylacetate butanol soluble fractions were 1.623 mg/mL and 1.303 mg/mL, respectively. Xanthine oxidase inhibitory activities(IC₅₀) of ethylacetate fraction and butanol soluble fractions were 3.591 mg/mL and 2.083 mg/mL, respectively.

Key words : *sikhe*, functional food, volatile flavor compounds

서 론

우리조상들의 지혜와 슬기로 전승해 발전하여 온 귀중한 전통식품의 하나인 경상도 마른고기 식해는 경상도 동해안 연안을 중심으로 하여 계승해온 전통 향토 수산 식품의 일종으로 일반화되지 못하고 이 지역에서 명맥만을 유지하고 있는 실정이다. 경상도 마른고기 식해⁽¹⁾는 일종의 젓갈류로써 일반 젓갈류와 특이하게 다른 점은 마른 오징어와 마른 명태에 조 또는 멍쌀밥, 무채, 엿기름, 고춧가루, 마늘 및 일정량의 소금 부재료를 넣어 일정기간 동안 숙성시켜 자체 발효에 의한 자가소화와 숙성 중 미생물의 발효작용에서 독특한 정미성분을 나타내는 것이 특징이다.

경상도 마른오징어 식해에 관하여서는 아시아 속의 한국

어장 문화에 관한 연구⁽²⁾와 문헌에 기록된 식해의 분석적 고찰의 식품사 측면에서 향토음식의 식해의 종류 등에 관한 보고가 있을 뿐이다.^(3,4) Lee 등⁽⁵⁾의 가자미 식해에 관한 연구와 무사 등⁽⁶⁾은 가자미 식해 발효에 관여하는 미생물을 보고한 바 있었으며 Chung 등⁽⁶⁾은 함경도 지방의 전통 가자미 식해의 소금수준에 따른 숙성 중 맛 성분의 변화를 보고하였다. Kim 등^(7,8)의 강릉지방의 오징어 식해 개발에 관한 연구에서 숙성온도 및 기간에 따른 화학적 변화, 미생물변화 및 단백질 분해효소를 정제하였다. Chae⁽⁹⁾는 오징어를 이용한 강릉 식해의 상품화 증진을 위한 연구와 Lee 등⁽¹⁰⁾의 오징어 식해 숙성 중 단백질 화학적 변화를 보고한 바 있다. Kim 등⁽¹¹⁾의 명태식해의 발효과정 중 품질 특성 등의 보고가 있으나 대부분 숙성과정 중 미생물적인 연구가 수행되었으며 경상도 전통 마른고기 식해의 향기성분 및 이에 관여하는 미생물과 생리활성에 관한 연구 등은 이루어지지 않고 있는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 우리나라 경상도의 마른고기식해의 전통적인 제조법을 계승, 보존하고 그 식품의 품질을 향상하기 위하여 경상도 동해안 연안에서 마른 오징어를 주원료로한 식해의 향기성분 및 기능성을 검토하였다.

Corresponding author : Cheong Choi, Yeungnam university, 214-1 Daedong Kyongsan, 712-749, Korea
Tel: 82-53-810-2952
Fax: 82-53-815-1891
E-mail: cchoi@yu.ac.kr

재료 및 방법

재료 및 전통마른오징어 식해 제조

경북 동해안 연안의 감포에서 문화재 관리국의 도움으로 강구군 감포읍 4리 210-3의 임정진 맥에서 1999년 2월부터 5월까지 현지에서 직접 참여하여 경상도 전통 마른 오징어 식해(이하 식해)를 제조하였다. 이 때 사용된 식해 재료는 대구 수성구 농협 공판장에서 멥쌀, 고춧가루, 생강, 무, 소금 및 엿기름을 구매하여 식해를 제조하였다. 식해를 만드는데 사용되는 재료의 함량은 멥쌀밥 255 g, 고춧가루 60 g, 무 1.2 kg, 엿기름가루 72 g, 생강 60 g 및 소금 30 g이었다.

식해의 제조 공정은 상피를 제거한 썬 마른오징어에 2 cm 간격으로 썬 무채와 멥쌀밥을 넣어 혼합하면서 고춧가루, 마늘, 생강과 함께 혼합하면서 소금을 가하였다. 혼합된 식해 재료에 엿기름가루를 체를 써서 준비한 가루를 뿌려 혼합한 후 실온에서 10 일 가량 20°C에서 숙성시켜 식해를 제조하여 실험재료로 하였다.

휘발성 향기성분의 추출 및 농축

본 연구에 사용된 모든 표준시약은 미국 Sigma사에서 구입하였으며, 추출 및 chromatography에 사용한 유기용매는 wire spiral packed double distilling 장치로 재증류한 것을 사용하였다. 또한 물은 순수재증류장치(Millipore Milford, USA)에서 얻은 Milli Q water를 사용하였다. 유기용매의 탈수에 사용된 무수 Na_2SO_4 는 105°C의 건조기에서 미리 4 시간 동안 건조시켰다.

시료 각 200 g과 증류수 1 L를 혼합하여 Waring blender로 분쇄하여 2L의 둥근 플라스크에 옮겨 담았다. pH meter를 이용하여 pH를 측정하였으며, pH의 보정을 위해 1% NaOH 수용액을 첨가하여 약 pH 6.5로 조정하여 이를 휘발성 향기 성분 추출용 시료로 사용하였다.

휘발성 향기성분의 추출은 연속수증기증류추출장치를 상압에서 2 시간 동안 추출하였다. 이때 휘발성 향기성분의 추출 용매는 재증류한 n-pentane과 diethylether 혼합용매(1:1, v/v) 200 mL를 사용하였으며 냉각수의 온도는 4°C로 유지하였다. 추출 후 추출용매에 무수 Na_2SO_4 를 첨가하여 4°C에서 하룻밤 동안 방치하여 수분을 제거하였다. 정량분석을 위한 n-

buthylbenzene 1 μL 를 내부표준물질로서 시료에 첨가하였다.

향기성분의 유기용매 분획분은 Vigreux column을 사용하여 약 2 mL까지 농축하고 GC용 vial에 옮긴 후 질소가스 기류하에서 약 0.2 mL까지 농축하여 GC와 GC/MS의 분석시료로 하였다.

머무름 지수(retention index)의 수립

머무름 지표를 구하기 위하여 탄소수 7개부터 30개까지의 n-alkane 표준물질을 구입하여 각각 10 μL 씩 재증류된 10 mL의 n-hexane에 희석하였으며, $\text{C}_7\text{-C}_{17}$ (mixture I), $\text{C}_{13}\text{-C}_{22}$ (mixture II), $\text{C}_{23}\text{-C}_{30}$ (mixture III) 세등분의 혼합액으로 조제하였다. 조제된 혼합액 1 μL 를 Hewlett-Packard 5890 II Plus로 분석하였다. Column은 DB-WAX(J&W, 60 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μL film thickness)을 사용하였으며, detector 및 injector의 온도는 300°C와 250°C로 하였다. 분석에 이용한 온도 조건은 40°C에서 3 분간 유지한 다음 2°C/min의 속도로 150°C까지 다시 4°C/min의 속도로 220°C까지 상승시켰다. Detector는 FID를 사용하였고, carrier gas는 helium을 1.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ 유속으로 하였다. 시료의 양은 1 μL 를 주입하여 split ratio는 1:20으로 설정하였다.

GC chromatogram에서 확인된 n-alkane 표준물질의 머무름 시간(retention time, RT)을 Chromopak 6A integrator에 basic program을 작성하여 입력하였다.

휘발성 향기성분의 GC/MS에 의한 확인

질량분석에 사용한 GC/MS 분석기기는 Shimadzu GC/MS QP-5000을 사용하였으며 시료의 ion화는 electron impact ionization(EI)방법⁽¹²⁾으로 행하였다. GC/MS 분석조건은 Table 1에서 보는 바와 같이 ionization voltage를 70 eV로 하였고, ion source temperature는 230°C로 하였다. 또한 분석할 분자량의 범위(m/z)는 41~450으로 설정하였다. 다른 분석조건들은 GC의 분석조건과 동일한 조건으로 분석하였다. Total ionization chromatogram(TIC)에 분리된 각 peak의 성분분석은 mass spectrum library(WILEY 139, NIST 62와 NIST 12)와 mass spectral data book^(12,13)의 spectrum과의 일치 및 GC-FID의 분석에 의한 retention index⁽¹⁴⁾와 문헌상의 retention index^(15,16)와의 일치 및 표준물질의 분석 data를 비교하

Table 1. Conditions of GC and GC/MS analysis for volatile flavour components

Instrument	GC	GC/MS
Model	Hewlett-Packard II Plus	Shimadzu GC/MS QP-5000
Column	DB-WAX (J&W, 60 m \times 0.25 mm i.d., μm film thickness)	DB-WAX (J&W, 60 m \times 0.25 mm i.d., μm film thickness)
Detector	FID	FID
Carrier gas	Helium (1.0 mL/min)	Helium (1.0 mL/min)
Temp. program	40°C(3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-220°C	40°C(3 min)-2°C/min-150°C-4°C/min-220°C
Detector temp.	300°C	-
Injector temp.	250°C	250°C
Split ratio	1:20	1:20
Ionization	-	Electron impact Ionization (EI)
Ionization voltage	-	70 eV
Cathod strom	-	0.8 mA
Mass range (m/z)	-	41~450
Injection volume	1 μL	1 μL

여 확인하였다.

결과 및 고찰

휘발성 향기성분의 정량

정량을 위하여 시료 200 g에 내부표준물질로 첨가된 *n*-buthylbenzene과 각각 동정된 향기성분의 peak area%를 이용하여 시료 1 kg에 함유된 휘발성 향기성분을 상대적으로 정량하였다.

식해의 기능성

시료전처리: 본 시료를 70% 메탄올로 추출하여 수용성인 물질만 모은 후 hexane, ethyl acetate, butanol 및 물을 사용하여 순차적으로 추출하여 각각 분획층을 50°C에서 감압농축하여 냉동고에 보관하면서 실험시 일정농도로 녹인 후 실험을 실시하였다.

전자공여능(DPPH) 측정: 각 추출물의 전자공여작용은 Blois¹⁷⁾의 방법을 변형하여 측정하였다. 각 시료 1 mL에 2 × 10⁻⁴ M α,α'-diphenyl-β-picryl-hydrazyl(DPPH) 1 mL를 넣고 교반한 후 30 분 동안 방치한 다음 517 nm에서 흡광도를 측정하였다.

$$\text{전자 공여능} = \left(1 - \frac{\text{시료첨가구의 흡광도}}{\text{무첨가구의 흡광도}} \right) \times 100$$

Angiotensin converting enzyme(ACE) 저해활성 측정

ACE 저해효과 측정은 Cushnam과 Ondetti¹⁸⁾의 방법에 따라 실험하였다. 즉, 반응구는 0.3 M NaCl을 함유하는 0.1 M potassium phosphate buffer(pH 8.3)에 기질(Hippuryl-L-histidyl-L-leucine: HHL) 2.5 mL, ACE 0.1 mL와 메탄올추출한 식해 0.1 mL를 혼합하며, 대조구는 메탄올 추출한 식해 대신 증류수 0.1 mL를 첨가하여 37°C에서 30분간 반응시키고 1 N-HCl 0.35 mL 첨가로 반응을 중지시킨 뒤 3 mL의 ethylacetate를 첨가하였다. Ethylacetate 층으로부터 용매를 증류시킨 잔사에 2 mL의 증류수를 첨가하여 추출된 hippuric acid를 흡광도 280 nm에서 측정한 후 다음 식에 따라 저해율(%)을 구하였다.

$$\text{저해율}(\%) = 1 - \frac{\text{반응구의 hippuric acid 생성량}}{\text{대조구의 hippuric acid 생성량}} \times 100$$

Xanthine oxidase 저해

Xanthine oxidase 활성 저해 측정은 Stirpe와 Corte¹⁹⁾의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 반응구는 0.1 M potassium phosphate buffer(pH 7.5)에 xanthine 2 mM을 녹인 기질액 0.4 mL에 xanthine oxidase(0.2 unit/mL) 0.2 mL와 시료액 0.2 mL를 가하고 대조구에는 시료액 대신 증류수를 0.2 mL 첨가하여 37°C에서 5 분간 반응시키고 20% trichloroacetic acid(TCA) 1 mL를 가하여 반응을 종료시키고 원심분리하여 단백질을 제거한 후 반응액 중에 생성된 uric acid를 흡광도 292 nm에서 측정하여, 다음 식으로 저해율(%)을 구하였다.

$$\text{저해율}(\%) = 1 - \frac{\text{반응구의 uric acid 생성량}}{\text{대조구의 uric acid 생성량}} \times 100$$

향기성분 분리 및 동정

식해의 향기성분을 Nickerson과 Likens²⁰⁾의 개량형의 연속 수증기유출장치로 포집하여 측정한 gas chromatogram은 Fig. 1과 같고 GS/MS에 의해 향기성분을 동정한 결과는 Table 2와 같다. 식해의 숙성과정 중 7 일째 분리동정한 향기성분을 기능별로 살펴보면 camphene, β-elemene등을 포함하는 hydro-carbone류 49종, 2-methyl 2-butanol, pentanal을 포함하는 알데히드류 15종, propanol, 2-propen-1-ol, 2-nonanol 등을 포함하는 알콜류 33종, 2-propanone, 2-nonanone을 포함하는 케톤류 9종, ethyl acetate 및 3-buthyl isothiocyanate 등을 포함하는 에스테르류 11종 등 총 162종을 확인 동정하였다.

식해에서 동정된 물질 중에서 Table 2에서 보는 바와 같이 α-zingibirene이 19.73 mg/kg으로 전체 상대농도에서 가장 높았으며 (E)-Di-2-propenyl disulfide(14.18 mg/kg), α-curcumene(9.92 mg/kg), methyl allyl disulfide(6.07 mg/kg), (E-E)-α-farnesene(5.17 mg/kg), pentanol(4.91 mg/kg), Z-citral(4.79 mg/kg), 3-ethyl-1,2-dithi-5-ene-β-elemene(4.44 mg/kg), β-Elemene(3.59 mg/kg), acetic acid(3.10 mg/kg) 및 β-phellandrene(3.10 mg/kg)의 함량 순으로 동정되어 이러한 11종류의 성분들이 식해의 주요성분의 나타났다. 식해의 향기성분은 예측한 바와 같이 첨가된 향신료에 의하여 생성된 생강의 α-zingibirene, camphene과 고춧가루에 의한 E-di-propenyl-disulfide, methyl allyl disulfide가 상당량 검출되었다.

쌀에서 향기 성분이 발생되는 경로는 아미노산의 Strecker 분해와 지질의 자동산화에 의해 short chain carbonyl 화합물과 산에 의해 향기가 생성되고^(21,22) Yajima 등⁽²³⁾은 밥의 중요 향기 성분으로 알려진 알데히드는 지질의 산화에 의해, 케톤은 지방산의 β-oxidation에 의해 생성된다고 보고하였다. 알데히드류와 알콜류의 주성분인 hexanal, hexanol과 같은 C₆화합물은 green note로 불포화 지방산의 전구체로부터 lipoxygenase(LOX)에 의한 가수분해를 통해 생성된다고 알려져 있다⁽²⁴⁾. 천연물의 향기는 수십 또는 수백개의 휘발성 성분들이 복합적으로 작용하여 발현한다고 알려져 있으므로⁽²⁵⁾ 역가가 낮은 알데히드류, 케톤류와 알콜류 등의 휘발성 성분들이 복합적으로 작용하여 특징적인 차이를 나타낸다고 생각된다.

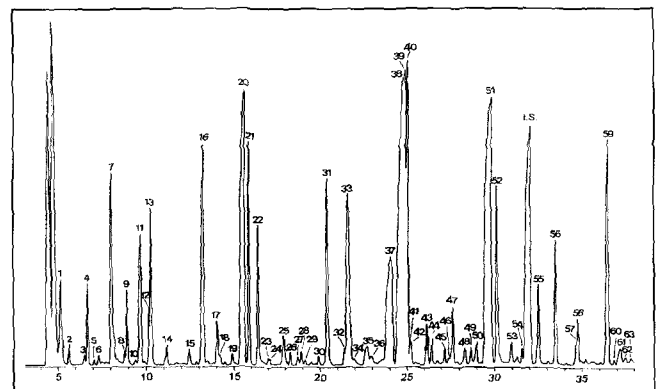


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from traditional Kyungsando squid *sikhe* at 7 days

Table 2. Identified volatile compound in traditional Kyungsando squid *sikke* fermentation and storage at 5°C

Peak No.	Compound Name	RT ^a	RI	Area (%)	mg/kg
1	Acetaldehyde	5.147	702	0.36	0.631
2	Dimethyl sulfide	5.612	749	0.06	0.104
3	2-Propanone	6.99	818	0.04	0.062
4	Ethyl formate	6.667	827	0.27	0.478
5	2-Propenal	7.048	846	0.02	0.028
6	2-Methyl-2-heptene	7.322	859	0.04	0.062
7	Ethyl acetate	8.055	891	0.92	1.608
8	2-Methylbutanal	8.776	915	0.04	0.065
9	3-Methylbutanal	8.910	919	0.24	0.417
10	Propylene sulfide	9.375	931	0.02	0.031
11	Ethanol	9.717	940	0.7	1.227
12	2-Ethylfuran	10.167	952	0.17	0.297
13	Allylmethyl sulfide	10.290	955	0.52	0.911
14	Pentanal	11.166	975	0.09	0.157
15	Tricyclene	12.422	1002	0.07	0.124
16	α -Pinene	13.256	1019	1.16	2.026
17	Methylbenzene	14.032	1035	0.18	0.307
18	Propanol	14.192	1038	0.05	0.081
19	2-Methyl-4-Pentanal	14.913	1051	0.04	0.069
20	Camphene	15.622	1064	2.49	4.346
21	Dimethyl disulfide	15.899	1069	0.82	1.435
22	Hexanal	16.420	1077	0.51	0.882
23	2-Methyl-2-butanal	17.011	1087	0.06	0.101
24	2-Methyl-1-propanol	17.100	1088	0.05	0.083
25	2- β -Pinene	17.890	1101	0.16	0.281
26	2-Propen-1-ol	18.295	1108	0.04	0.070
27	Sabinene	18.729	1115	0.04	0.061
28	2-Pentanol	18.926	1119	0.06	0.098
29	4-Pentenal	19.153	1123	0.02	0.027
30	P-Xylene	19.933	1135	0.03	0.052
31	Diallyl sulfide	20.444	1143	0.78	1.364
32	1-Penten-3-ol	21.388	1158	0.05	0.92
33	β -Myrcene	21.642	1162	1.34	2.339
34	α -Fenchene	22.017	1167	0.03	0.054
35	2-Heptanone	22.712	1177	0.15	0.262
36	Heptanone	22.898	1180	0.05	0.090
37	α -Limonene	24.058	1195	1.41	2.464
38	Pentanol	24.800	1206	2.81	4.914
39	β -Phellandrene	24.947	1209	1.78	3.102
40	1,8-Cineol	25.091	1211	1.17	2.046
41	(E)-Phellandrene	25.199	1213	0.07	0.124
42	2-Buten-1-ol	25.275	1214	0.05	0.088
43	2-Pentyl furan	26.136	1228	0.19	0.331
44	(Z)- β -Ocimene	26.461	1232	0.08	0.144
45	r-Terpinene	27.202	1243	0.05	0.083
46	1,3,5-Tris(methylene) cycloheptane	27.400	1246	0.02	0.028
47	(E)- β -Ocimene	27.673	1250	0.24	0.424
48	(Z)-1-Propenyl methyl disulfide	28.329	1260	0.07	0.120
49	1-Nitropropane	28.672	1265	0.06	0.110
50	p-Cymene	28.986	1269	0.11	0.185
51	Methyl allyl disulfide	29.835	1280	3.48	6.071
52	(E)-1-Propenyl methyl	30.179	1285	0.69	1.200
53	Isolimonene	30.968	1295	0.09	0.162
54	2-Methyl-1,6-heptadiene	31.585	1304	0.05	0.084

Table 2. Continued

Peak No.	Compound Name	RT ^a	RI	Area (%)	mg/kg
I.S	Butylbenzene	32.073	1312	2.46	
55	2-Heptanol	32.539	1319	0.33	0.581
56	6-Methyl-5-hepten-2-one	33.524	1334	0.5	0.881
57	2-Allyl-1,3-dioxolane	34.692	1351	0.09	0.158
58	Hexanol	34.790	1353	0.13	0.231
59	Dimethyl trisulfide	36.518	1377	1.22	2.133
60	(E)-3-Hexen-1-ol	36.864	1382	0.01	0.025
61	2-Nonanone	37.198	1386	0.13	0.219
62	Nonanal	37.527	1390	0.04	0.068
63	Piperitenone	37.817	1394	0.03	0.049
64	Perillene	39.050	1414	0.03	0.058
65	Dipropyl disulfide	39.841	1427	0.46	0.798
66	α -p-Dimethylstyrene	40.249	1434	0.11	0.196
67	Acetic acid	40.628	1440	1.78	3.109
68	3-Butenyl isothiocyanate	41.439	1453	0.17	0.297
69	Furfural	41.870	1460	0.13	0.226
70	(Z)-di-2-propenyl disulfide	42.311	1466	0.64	1.113
71	6-Methyl-5-hepten-2-ol	42.621	1471	0.1	0.175
72	(E)-di-2-Propenyl disulfide	43.600	1486	8.12	14.183
73	3-Ethyl-1,2-dithi-5-ene	44.242	1496	2.55	4.445
74	α -Elemene	44.333	1497	0.21	0.367
75	α -Copaene	44.537	1500	0.43	0.752
76	2-Acetylfuran	44.793	1504	0.04	0.071
77	Camphor	45.950	1522	0.28	0.498
78	2-Nonanol	46.025	1523	0.31	0.547
79	Diethyl mercaptole acetone	46.208	1526	0.18	0.307
80	Methyl propyl trisulfide	46.545	1531	0.05	0.092
81	(E)-2-Nonenal	46.886	1536	0.08	0.148
82	4-Methylpentyl isothiocyanate	47.060	1539	0.03	0.058
83	Linalool	47.777	1550	0.81	1.413
84	(E)- β -Bergamotene	48.457	1560	0.16	0.277
85	2-Butyl-1,3-dioxolane	48.940	1567	0.25	0.433
86	(E)- β -Caryophyllene	49.257	1571	0.2	0.343
87	Dimethyl sulfoxide	49.807	1579	0.18	0.323
88	Bornyl acetate	50.187	1584	0.41	0.715
89	β -Elemene	50.608	1590	2.06	3.595
90	Methyl-2-propenyl trisulfide	50.725	1592	1.42	2.489
91	2-Undecanone	50.993	1596	0.92	1.598
92	4-Terpeneol	51.326	1600	0.35	0.605
93	α -Pinene oxide	51.545	1604	0.14	0.247
94	β -Bisabolene	52.147	1614	0.06	0.110
95	β -Cyclocitral	52.393	1618	0.01	0.025
96	1,2-Ethanediol	52.871	1626	0.28	0.489
97	1-Hydroxy-2-propanone	53.067	1630	0.04	0.072
98	α -Humulene	53.474	1636	0.38	0.670
99	(E)-2-Decenal	53.703	1640	0.24	0.411
100	Safranal	53.899	1643	0.15	0.254
101	Junipene	54.132	1647	0.25	0.445
102	(E)- β -Farnesene	54.400	1652	0.1	0.168
103	Furfuryl alcohol	54.618	1655	0.09	0.161
104	Citronellyl acetate	54.907	1660	0.62	0.084
105	3-Methylbutanoic acid	55.196	1665	1.11	1.931
106	Crptone	55.583	1671	0.43	0.747
107	Aromadrene	55.810	1674	0.15	0.254

Table 2. Continued

Peak No.	Compound Name	RT ^a	RI	Area (%)	mg/kg
108	(Z)-Citral	56.266	1682	2074	4.791
109	Acoradiene	26.592	1687	0.1	0.180
110	β -Himachlene	56.904	1692	1.62	2.821
111	α -Terpineol	57.223	1696	1.33	2.316
112	Borneol	57.588	1703	1.42	2.484
113	Germacrene D	57.858	1708	0.11	0.196
114	Heptadecane	58.058	1712	0.1	0.168
115	δ -Selinene	28.193	1714	0.12	0.201
116	α -Zingibirene	58.800	1726	11.3	19.732
117	Valencene	59.787	1745	0.21	0.366
118	α -Cedrene	59.963	1748	0.57	1.002
119	(E,E)- α -Farnesene	60.480	1758	2.96	5.173
120	Geranyl acetate	60.601	1760	0.83	1.455
121	γ -Cadinene	60.897	1766	0.16	0.276
122	δ -Cadinene	61.071	1769	0.84	1.463
123	Methyl salicylate	61.425	1775	1.07	1.866
124	α -Curcumene	62.000	1786	5.68	9.926
125	Cuminaldehyde	62.100	1788	0.08	0.134
126	Diallyl trisulfide	62.415	1793	1.49	0.607
127	Myrtenol	62.533	1795	0.12	0.204
128	Nerol	62.533	1795	0.22	0.388
129	2-Tridecanone	62.701	1798	0.17	0.298
130	3-Methylbutyl decanoate	63.106	1808	0.02	0.028
131	Undecanol	63.292	1812	0.03	0.056
132	β -Cedren oxide	64.003	1892	0.4	0.702
133	(E)-2-Decen-1-ol	64.237	1835	0.14	0.239
134	Calamenene	64.363	1838	0.12	0.209
135	Hexanoic acid	64.771	1847	0.8	0.391
136	Geraniol	65.070	1854	0.26	0.459
137	(E)Geranyl acetone	65.347	1861	0.09	0.160
138	4,5-dehydro-isolongifolene	65.596	1867	0.33	0.573
139	3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol acetate	65.905	1874	0.61	1.058
140	2-Methyl-2-phenylundecane	66.073	1878	0.15	0.263
141	2-Methyl-2-phenylundecane	66.073	1878	0.03	0.058
142	Phenethyl alcohol	66.843	1911	0.09	0.153
143	1-Ethoxy-1-(cis-hex-3-enoxy)-ethane	67.698	1919	0.75	1.315
144	4,4-Dimethyltricyclo[6.3.2.0-(2,5)-trideca-8-en-1-ol	68.056	1929	0.05	0.080
145	1-Cyclopentyl-1-propanol	68.282	1935	0.21	0.360
146	β -Ionone	68.644	1946	0.13	0.230
147	2-Ethylhexanoic acid	68.892	1953	0.03	0.046
148	Heptanoic acid	68.947	1954	0.1	0.166
149	1-Phenyl-1,2-ethanediol	69.517	1970	0.02	0.036
150	2-Acethylpyrrole	69.623	1973	0.07	0.126
151	2-Pyrrolidinethione	70.176	1989	0.05	0.079
152	Butanenitrile	70.392	1995	0.03	0.046
153	β -Ionone epoxide	70.562	1999	0.05	0.093
154	Methyl pentadecanoate	70.884	2008	0.23	0.396
155	(E)-Nerolidol	71.845	2033	0.68	1.184
156	Ethyl tetradecanoate	72.196	2043	0.44	0.773
157	Octanoic acid	72.500	2051	0.47	0.821
158	Elemol	73.364	2073	0.29	0.513
159	Veridiflorol	74.420	2100	0.19	0.326
160	Tetradecanol	74.930	2122	0.77	1.341

Table 2. Continued

Peak No.	Compound Name	RT ^a	RI	Area (%)	mg/kg
161	4-(Methylthio)-butanenitrile	75.050	2128	0.60	1.042
162	Levomenol	75.300	2138	0.03	0.045
TOTAL				97.04	165.064

RT: retention time, RI: retention index

Table 3. Electron donating abilities of traditional Kyungsando squid *sikhe* extracts

Sample	SC ₅₀ * (µg/mL)
Hexane extracts	-
Ethylacetate extracts	310.64
Butanol extracts	1,096.49
Water extracts	-

*SC₅₀ notes the concentration which is required to scavenging 50% of 200 µM DPPH radicals.

Table 4. The inhibitory effects of angiotensin converting enzyme by traditional Kyungsando squid *sikhe* extracts

Sample	IC ₅₀ (mg/mL)
Hexane extracts	-
Ethylacetate extracts	1.623
Butanol extracts	1.303
Water extracts	-

Table 5. The inhibitory effects of xanthine oxidase by traditional Kyungsando squid *sikhe* extracts

Sample	IC ₅₀ (mg/mL)
Hexane extracts	-
Ethylacetate extracts	3.592
Butanol extracts	2.083
Water extracts	-

식해의 기능성

전자공여능(DPPH) 측정: 산화과정 중 생성하는 free radical 은 근본적으로 자기방어 기구인 생체내 제거기작에 의해 대부분 소멸되지만, 조직의 방어능을 초월한 free radical의 생성은 최근 성인병이라 불려지는 류마티스성 관절염, 심장병, 파킨슨씨병, 순환기장애 뿐만 아니라 암 등과 같은 여러 질환의 원인이 되고 있다⁽²⁶⁾. 이러한 free radical의 소거능을 알아보기 위하여 경상도 마른오징어 식해의 메탄올 추출물을 용매 분획 하여 얻은 각 분획물의 전자공여능을 측정한 결과는 Table 3에서 보는 바 같이 200 µM DPPH radical을 50% 환원시키는데 필요한 SC₅₀ 값이 hexan과 물추출물에서는 효과가 나타나지 않았으며, 에틸아세테이트층은 310.64 µg/mL, 부탄올층은 1096.49 µg/mL으로 나타나 에틸아세테이트층에서 높은 free radical 소거능을 보였다. 유와 조⁽²⁷⁾가 보고한 고추의 매운맛 capsaicin이 생체내 실험에서 간 마이크로솜에서 지질의 과산화를 억제한다⁽²⁸⁾는 결과를 미루어 보아 마른오징어 식해에서 메탄올 추출물의 항산화성을 갖는 이유 중의 하나는 고추의 capsaicin에 의한 것으로 생각된다. 이러한 capsaicin의 성질이 생체내 지질대사와 어떤 관련을 갖는 지에 대해 지속적인 연구가 기대된다.

ACE저해효과: 경상도 마른오징어식해의 각 분획별 ACE 저해효과를 실험한 결과로 Table 4에서 보는 바와 같다. 마른오징어로 제조된 식해의 저해효과는 hexan과 물분획물에서는 전혀 효과를 보이지 않았으며 에틸아세테이트층에서는 IC₅₀가 1.623 mg/mL, 부탄올층에서는 1.303 mg/mL의 저해효과를 나타내었다.

최근 성인병으로 많은 문제가 야기되고 있는 고혈압 치료 내지는 예방을 위하여 이 특정 효소의 작용 메커니즘에 관한 연구가 지대한 관심사로 되어 오고 있으며, 특히 이 효소 활성도를 억제하기 위한 효소 저해제의 개발에 많은 노력이 투입되고 있는 실정이다. 이렇듯 고혈압 현상과 직접 연관된 요인은 다양하고 복잡하나 그 중에서도 신장기능과 renin-angiotensin계의 활성화에 의한 요인이 가장 중요시 된다⁽²⁹⁾. ACE 저해제는 일반 식품 중에 쌀단백질, 정어리의 근육단백

질, 난백알부민, 탈지크림유 및 대두단백질 7S에 존재하는 것으로 알려져 있다⁽²⁹⁾. 따라서 angiotensin I, decapeptide로부터 강력한 혈압상승제 angiotensin II, octapeptide를 생성하는 ACE의 조절 기능에 대한 연구는 장기적인 혈압조절 내지는 혈압 강하작용을 도모하는데 경상도 마른오징어 식해로부터 얻은 추출물들이 커다란 기여를 할 것으로 생각된다.

Xanthine oxidase 저해: Xanthine oxidase와 xanthine, hypoxanthine과 같은 기질과의 반응은 일반적인 라디칼 형성 반응으로 알려져 있다. Xanthine oxidase cytochrome c 반응계에서 측정되는 superoxide anion radical에 대한 소거효과는 어떤 물질에 의해 반응계 자체가 억제될 경우, 즉 xanthine oxidase의 활성이 저해되는 경우 그 물질의 실제 라디칼 소거효과보다 높은 활성으로 나타나게 된다. 통풍을 일으키는 원인 물질인 요산은 hypoxanthine과 xanthine에서 xanthine oxidase의 촉매로 산화되어 요산이 되며 요산 생성 효소인 xanthine oxidase는 Mo와 Fe를 함유하는 flatoprotein이다. 요산이 혈장내에 증가되면 낮은 용해성으로 인하여 혈액 및 세포조직에 축적되어 통풍을 유발할 뿐만 아니라 신장에 침착되어 신장질환을 일으키기도 한다. 이러한 요산을 생성하는 xanthine oxidase에 대한 활성저해능을 측정한 결과 Table 5에서 나타난 것과 같이 xanthine oxidase의 활성을 50% 저해하는 농도 IC₅₀은 에틸아세테이트층은 3.591 mg/mL, 부탄올층은 2.083 mg/mL로 나타났다.

Kim 등⁽³⁰⁾이 보고한 해조류 추출물의 xanthine oxidase 저해작용에서 밝힌 메탄올 추출물이 400 ppm 농도에서 53.1%로 나타나 오징어 식해의 저해율과 유사하게 나타났다. 따라서 본 연구에서는 메탄올 추출물을 정제하여 xanthine oxide 저해기작을 규명할 예정이다.

요 약

경상도 전통마른오징어 식해를 제조하여 5°C에서 보관하면서 GC와 GC-MS를 이용하여 향기성분의 원인 물질을 분석, 동정하였다. 식해에서 동정된 물질 중에서 α -zingibirene 이 19.73 mg/kg으로 전체상대 농도에서 가장 높았으며 (Z)-Di-2-propenyl disulfide, α -curcumene, methyl allyl disulfide, (E-E)- α -farnesene, pentanol, z-citral, 3-ethyl-1,2-dithi-5-ene- β -elemene, acetic acid 및 β -phellandrene의 함량 순으로 동정되어 이러한 성분들이 식해의 주요성분으로 나타났다. 식해의 향기성분은 hydrocarbony류가 49 종, 알데히드류가 15 종, 알콜류가 33 종, 케톤류 및 에스테류 11 종을 포함하여 총 162 종을 동정하였다. 식해의 메탄올 추출물을 용매 분획하여 얻은 각 분획물의 전자공여능을 측정된 결과 200 μ m DPPH radical을 50% 환원시키는데 필요한 SC₅₀ 값이 헥산과 물층에서는 효과가 나타나지 않았으며, ethylacetate 층은 310.64 μ g/mL, butanol 층은 1096.49 μ g/mL으로 나타났다. 혈압상승 억제효과를 살펴본 결과 헥산과 물 분획물에서는 전혀 효과가 없었으며 ethylacetate층에서는 IC₅₀이 1.623 mg/mL, butanol 층에서는 1.303 mg/mL의 저해효과를 나타내었으며, xanthine oxidase에 대한 IC₅₀은 ethyl acetate 층은 3.591 mg/mL, butanol 층은 2.083 mg/mL로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2000년 대산 농촌문화재단 학술 연구비에 의해 이루어진 결과의 일부로써 이에 감사드립니다.

문 헌

- Lee, S.W. Korean food in history. Hyungmun-Sa. Seoul p.136 (1990)
- Lee, S.W. Syudy of En-jang (Korean fermented aquatic product) culture in Asia. Korean J. Dietary Culture 1: 371-382 (1986)
- Lee, M.Y. and Lee, H.G. A bibliographic study on the *Shikhe*. Korean J. Dietary culture 4: 39-43 (1989)
- Lim, B.S. Rard D trend of traditional fermented food in Korean J. Dietary culture 4: 265-289 (1989)
- Lee, C.H., Cho, T.S., Lim, M.H., Kang, J.W. and Yang, H.C. Studies on the *sikhae* fermentation made by flat-fish. Kor. J. Appl. Microbiol. Bioeng. 11: 53-58 (1983)
- Jung, C.H., Lee, S.H. and Woo, K.L., Effect of salting levels on the changes of taste constituents of domestic fermented flounder. Kor. J. Food Sci. Technol. 24: 59-64 (1992)
- Kim, S.M., Jeong, I.H. and Cho, Y.J. The development of squid (*Todarodes pacificus*) *sikhae* in Kangnung District. 1. The effects of fermentation temperatures and periods on the properties of squid sik-hae. Bull. Kor. Fish. Soc. 27: 215-222 (1994)
- Kim, S.M., Cho, Y.J. and Lee, K.T. The development of squid (*Todarodes pacificus*) *sikhae* in Kangnung District. 2. The effects of fermentation temperatures and periods on chemical and microbial changes, and the partial purification of protease. Bull. Kor. Fish. Soc. 27: 223-231 (1994)
- Chae, Y.S. A study on *sikhae* in Kangnung district for development of goods. Korean Food Research Foundation. Korea (1990)
- Lee, N.H., Oh, S.W. and Kim, Y.M. Biochemical changes in muscle protein of squid *sikhae* during fermentation. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 292-297 (1996)
- Kim, Sang-Moo. Hee-Yun. Choi, Sung-Hee: Quality characteristics of Myung-Tae(Alaska Pollack) *sikhae* during fermentation, Food Sci. Biolecgnol. 9(1): 5-9 (2000)
- Thomas, H.S., Robert, A.F., Richard, M., Sue, B.E. and Roy, T.: Isolation of volatile components from a model system, J. Agric. Food Chem. 25: 446 (1977)
- Schultz, T. H., Flath, R.A., Mon, T.R., Enggling, S.B. and Teranishi, R.: Isolation of volatile components from a model system. J. Agric. Food Chem. 25: 446-449 (1977)
- Robert P.A.: Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. Allured Publishing Corporation. (1995)
- Stehagen, E., Abrahamsom, S. and Malafferty, F.W.: The Wiley/NBS registry of mass spectral data, N.Y. John Wiley and Sons (1974)
- Davies, N.W.: Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases, J. Chromatography, 503: 1-24 (1990)
- Blois, M.S.: Antioxidant determination by use of a stable free radical. Nature. 26: 1198-1204(1958)
- Cushman, D.W. and Ondetti, M.A.: Inhibitors of angiotensin convertingenzyme for treatment of hypertension. Biochem. Pharmacology 29: 1871-1877 (1980)
- Strip, F. and Corte, E.D.: The regulation of rat liver xanthine oxidase. J. Biol. Chem. 244: 3855-3859 (1969)
- Nikerson, G.B. and Likens, S.T.: Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatography 21: 1-5 (1966)
- Karahadian, C. and Johnson, K.A. Analysis of headspace volatiles and sensory characteristics of fresh corn tortillas made from fresh dough and spray-dried masa flour. J. Agric. Food Chem. 41: 791-799 (1995)
- Maga, J.A. Cereal volatiles-A review. Cereal Chem. 26: 175-178 (1978)
- Yajima, T., Yanai, T., Nakamura, M., Sakakibara, H. and Habu, T. Volatile flavor componets of cooked rice. Agric. Biol. Chem. 42: 1229-1234(1978)
- Kim, J.H., Kim, K.R., Kim, J.J. and Oh, C.H. Comparative sampling procedures for the volatile flavor components of *codonopsis lanceolata*. Korean J. Food Sci. Technol. 24: 171-176 (1992)
- Han, O.K., Cho, C.H. and Chae, J.C. Identification and evaluation of flavor components and their difference among wheat varieties. Korean J. Breed. 30: 273-282 (1998)
- Halliwel, B. Drug antioxidant effects, Drugs 42: 569-605 (1991)
- Ishibash, N. and Shimamura, S. Research and developmint in Japan. Food Technol. 47(6): 126-136 (1993)
- Page, H. and Bumpus, F.M. Angiotensin. Spring-verlag. New York. p. 7-13 (1986)
- Schmidt, M.K. and Labuza, T.P. Medical food. Food Technol. 46(4): 87-96 (1992)
- Kim, O.K., Lee, T.G., Park, Y.B., Park, D.C., Lee, Y.W., Yeo, S.G., Kim, I.S., Park, Y.H. and Kim, S.B. Inhibition of xanthine oxidase by seaweed extract. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr. 25(6): 1069-1073 (1996)

(2001년 3월 17일 접수)