동해안 저서어 곱치와 풍덕구이의 영양성분 및 중금속의 계절적 변화

이병용 · 서정희*

강원대학교 식품영양학과

Seasonal Variations in the Nutritional Compositions and Heavy Metals in Two Demersal Fish, *Liparis tessellatus* (Cubed Snailfish) and *Hemitripterus villosus* (Shaggy Sea Raven)

Byung Yong Lee and Jeonghee Surh*

Department of Food and Nutrition, Kangwon National University

Abstract Two species of demersal fish, *Liparis tessellatus* (cubed snailfish) and *Hemitripterus villosus* (shaggy sea raven), were investigated in relation to seasonal chemical composition. Total fat contents of the two fish were very low and were not appreciably different throughout the year, whereas their fatty acid compositions were significantly different depending on season. Noticeable changes in the moisture and protein contents in the two fishes were observed before and after spawning. Cubed snailfish showed relatively high amounts of total amino acids and free amino acids during summer months, whereas the levels of those in shaggy sea raven remained relatively unchanged throughout the year. Regardless of season, the major fatty acid of the two fishes was palmitic acid and most of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) were n-3 PUFAs. Lead was over the legislative limit in some samples of the two fishes.

Keywords: cubed snailfish, shaggy sea raven, seasonal variation, chemical composition, heavy metal

서론

지방자치제 실시 이후 각 자치 단체는 그 지역에서 특이적으로 생산되는 식품 소재를 관광 상품으로 개발함으로써 지역경제를 활성화시키기 위해 많은 노력을 기울이고 있다(1,2). 이러한 일환으로, 바다와 인접해 있는 동해안 지역의 경우는 이 지역에서 특이적으로 서식하는 어종을 지역의 특산 식품 소재로 개발하고자 하는 움직임을 보이고 있다(2). 이는 어류가 (i) 단백질 등 1차 영양성분이 풍부할 뿐 아니라, (ii) eicosapentaenoic acid(EPA) 및 docosahexaenoic acid(DHA)와 같은 기능성 지질성분을 특이적으로 함유하고 있어(3,4), 평균수명의 연장과 노화 관련 질환의 증가로 웰빙 식생활에 대해 높은 관심을 보이는 현대인의 건강 지향적인 욕구를 충족시킬 가능성을 시사하였기 때문이다. 그러나, 어류는 다른 식품군과는 달리, 지방, 단백질 등 영양성분의 함량이 같은 종(species)이라도 수집 시기, 수온, 수집 지역, 생리적 단계(예: 산란기), 먹이의 접근 가능성 등 계절 및 지리적 위치에 따른 변동 인자들에 의해 영향을 받을 수 있으므로(5-8), 지역을 대표하는 식품 소재로 개발하고자 할 경우, 이러한 요인들을 고려하여 해당 어종의 화학적 조성을 평가하는 일이 선행되어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 동해안에 서식하는 대표적 저서어(demersal fish)인 곱치(*Liparis tessellatus*)와 풍덕구이(*Hemitripterus villosus*)(Fig. 1)를 지역을 대표하는 식품 소재로 활용하기에 앞서, 두 어종의 화학적 조성을 일반성분과 무기질 및 중금속을 중심으로 하여 평가하고자 하였다. 특히, 곱치와 풍덕구이는 동해안 지역에서 주로 서식하는 저서어로 전국 어디서나 쉽게 섭취할 수 있는 식품 소재가 아닌 이유로, 이들 어류에 대한 식품영양적 가치를 평가한 연구는, Jeong 등(9)과 Surh 등(2)이 각각 통영산 곱치와 삼척산 곱치에서 일반성분을 분석한 연구 이외에는 거의 전무한 실정이다. 물메기라는 이름으로도 알려져 있는 곱치(*Liparis tessellatus*)는 쏨뱅이목 곱치과의 해수어로, 피부와 살이 연하며, 조리 시 특유의 풍미를 지니고 있어 동해안 지역에서 국과 탕의 소재로 사용되고 있다. 풍덕구이(*Hemitripterus villosus*)는 쏨뱅이목 삼세기과에 속하는 어류로, 머리부분은 뭉툭하지만 강한 가시가 여러 개 있고, 돌기가 있으며, 울퉁불퉁하고, 피부 전체에 미세한 가시를 가진 작은 돌기가 덮여 있어, 실제 가식부 함량이 높지 않아, 매운탕이나 국의 재료로만 활용되고 있는 실정이다(2).

곱치와 풍덕구이의 일반 성분에 대한 정보가 식품성분표에 제시되어 있으나(10), 어류에 있어서는, 수분, 지질, 단백질, 탄수화물 등의 일반성분들이 계절 및 지역에 의해 변동될 가능성이 있으므로, 궁극적으로 그 어종을 어획한 계절 및 지역에 따라 섭취하게 될 영양성분이 일정하지 않을 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 동해안 지역에서 수집한 이 두 어종의 화학적 조성을 일반 성분, 무기질 조성, 아미노산 조성, 지방산 조성을 중심으로 연중 모니터링 함으로써, 계절적 인자에 의한 이들 성분의 변화를 탐색하고, 이를 근거로 하여 동해안의 대표적 저서어인 곱치와 풍덕구이의 식품영양적 가치를 평가하고자 하였다.

*Corresponding author: Jeonghee Surh, Department of Food and Nutrition, College of Health and Welfare, Kangwon National University, Samcheok, Gangwon 245-711, Korea

Tel: 82-33-570-6884

Fax: 82-33-570-6889

E-mail: jsurh@kangwon.ac.kr

Received February 16, 2011; revised March 29, 2011;

accepted March 31, 2011

Fig. 1. Cubed snailfish (A) and shaggy sea raven (B).

재료 및 방법

실험재료 및 시약

강원도 동해안 지역의 특산물인 곶치(*Liparis tessellatus*)와 풍덕구이(*Hemirhamphysa villosus*)는 2009년 10월부터 2010년 8월까지 1년에 걸쳐 4계절이 모두 포함될 수 있도록 강원도 삼척 수산시장에서 구입되었다. 분석에 사용된 곶치는 2009년 10, 11, 12월, 2010년 1, 5, 6, 8월 산으로 총 7회 수집되었으며, 풍덕구이는 2009년 10, 11, 12월, 2010년 1, 4, 5, 6, 8월 산으로 총 8회 수집되었다. 수집한 달을 제외한 나머지 달에는 곶치와 풍덕구이가 어획되지 않아 구입할 수 없었다. 곶치와 풍덕구이(5마리/월)는 구입 당일에 흐르는 물에 씻고 물기를 닦아낸 후 가식부만 분리한 후 가정용 블렌더(HM-331N, Hanil, Incheon, Korea)를 사용하여 약 1분에 걸쳐 균질화 하였다. 균질화된 시료는 당일에 수분, 조지방, 조단백, 조회분은 분석되었고, 일부는 아미노산 및 지방산 조성, 무기질과 중금속 정량을 위하여 분석 전까지 -80°C 의 냉동고(Froma -86°C ULT freezer, Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA)에 보관되었다. 실험에 사용된 diethyl ether, sulfuric acid, potassium sulfate, copper(II) sulfate pentahydrate, sodium hydroxide, boric acid, nitric acid, potassium carbonate는 Showa Chemical Industry Co(Tokyo, Japan)에서 특급시약으로 구입하였으며, tridecanoic acid, acetyl chloride는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였다. 8종 무기질과 4종 중금속 정량을 위한 표준시약은 AccuStandard(New Haven, CT, USA)로부터 구입하여 사용하였으며, 지방산 분석을 위한 fatty acid methyl ester 표준물질은 Supelco(Bellefonte, PA, USA)로부터 구입하였다. 아미노산 분석을 위한 표준물질인 amino acid mixture standard solutions(유리아미노산: Type AN-2 & Type B, 구성아미노산: Type H)은 Wako Pure Chemical Industries(Osaka, Japan)로부터 구입하여 사용하였다. 시약 조제에는 탈염·탈이온수가 사용되었다.

곶치와 풍덕구이의 일반성분 분석

1년에 걸쳐 수집된 곶치와 풍덕구이의 영양성분이 계절에 따라 유의적 차이를 나타내는지를 확인하고자, 수분, 조지방, 조단백질, 탄수화물, 그리고 무기질의 총량을 대표하는 조회분의 함량을 AOAC 방법에 준하여 분석하였다(11). 수분은 105°C 건조기(OF-12, Jeio Tech, Gimpo, Korea)를 이용한 상압가열건조법으로, 조회분은 백색에서 회백색의 회분이 얻어질 때까지 600°C 회화로(MF31G, Jeio Tech)에서 시료를 총 22시간 동안 완전 회화시킨 직접회화법으로 분석하였다. 조단백질은 킬달분해 장치(Digestion unit K-424, Büchi, Flawil, Switzerland), 증류 장치(Kjelflex K-

360, Büchi), 적정 장치(702 SM Titrino Metrohm, Büchi)를 연속적으로 사용하여 micro-Kjeldahl법으로 분석한 후, 질소계수 6.25를 곱하여 시료의 조단백질 함량을 산출하였다. 조지방 함량은 diethyl ether를 용매로 하여 Soxhlet 장치(E-816, Büchi)를 사용하여 추출하였다. 탄수화물은 $100 - (\text{수분} + \text{조회분} + \text{조단백질} + \text{조지방})$ 의 식으로 계산하여 그 값을 표시하였고, 에너지는 탄수화물(g) $\times 4$ kcal+지방(g) $\times 9$ kcal+단백질(g) $\times 4$ kcal의 식으로 산출하였다. 모든 일반성분의 분석은 3회 반복 실시하여 평균값을 취하였다.

무기질 및 중금속 분석

곶치와 풍덕구이의 영양성분 중, 조회분을 구성하는 무기질이 그 조성 및 함량에 있어 계절적 변이를 갖는지를 평가하고자, 본 실험에서는 1년에 걸쳐 수집된 시료로부터, 5종의 다량 무기질(Ca, Mg, P, Na, K)과 3종의 미량 무기질(Fe, Zn, Cu)을 분석하였다. 또한, 두 어종의 안전성 확보를 위해, 자체 독성이 강하고, 노출 시 체내 축적성이 높은 4종의 중금속인 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 주석(Sn)을 분석하였다. 먼저, 시료의 가식부를 균질하게 혼합한 후, 일정량(0.2 g)을 취하여 H_2O_2 7 mL, HNO_3 2 mL를 가한 후 마이크로파 시료용해장치(Microwave Digestion System, Ethos Touch Control, Milestone Inc., Sorisole, Italy)를 사용하여 시료를 다음의 온도 조건으로 분해 추출하였다. 먼저 시료의 온도를 5 min 동안 200°C 까지 상승 시킨 후, 그 온도에서 5 min 동안 유지시키고, 이후 다시 5 min 동안 220°C 까지 올려 그 온도에서 10 min 동안 유지시켰다. 이렇게 분해된 시료를 증류수로 20배 희석한 후 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Vista-Pro, Varian, Palo Alto, CA, USA)에 주입하여 reflected power는 1.2 kW, flow gas는 argon, plasma flow는 15 L/min, auxiliary gas flow rate는 1.5 L/min, nebulizer gas flow rate는 0.7 L/min의 조건으로, multi-channel detector(Simultaneous polychromators, Echelle polychromator)를 거쳐 8종의 무기질과 4종의 중금속을 분석하였다. 각 원소 별 측정 파장은, Ca(396.847, 393.366 nm), P(213.618, 177.434 nm), Mg(279.553, 280.270 nm), Na(589.592, 588.995 nm), K(766.491, 769.897 nm), Fe(238.204, 259.940 nm), Zn(213.857, 202.548 nm), Cu(327.395, 324.754 nm), Pb(220.353, 182.143 nm), Hg(184.887, 194.164 nm), Cd(214.439, 226.502 nm), Sn(189.927, 283.998 nm)이었다. 각 원소의 농도는, 표준물질의 농도 범위를 8종 무기질과 Pb, Cd, Sn은 0-10 ppm으로, Hg는 0-0.1 ppm으로 하여, 각 원소 별 standard 3점을 이용하여 표준곡선을 작성한 후 회귀직선 방정식을 이용하여 계산하였다.

유리아미노산과 구성아미노산 분석

어류의 단백질질을 구성하는 아미노산의 조성 및 함량은 그 식품의 영양적 관능적 특성에 영향을 주므로, 곰치와 풍덕구이의 아미노산 조성이 계절적 변이를 갖는지를 확인하고자, 균질화된 시료로부터 구성아미노산과 유리아미노산을 분석하였다. 전처리 는 Hitachi사에서 공급한 매뉴얼에 수록된 방법을 일부 변형하여 수행하였다(Instruction manual, Hitachi, 2001, Tokyo, Japan). 먼저, 구성아미노산 분석을 위한 전처리는, 시료 약 400-500 mg에 6N HCl를 약 10 mL 첨가한 후 110°C에서 22시간 동안 가수분해 하였다. 이후 진공 농축과 건조과정을 통해 HCl을 제거하였고 증류수를 첨가하여 100 mL로 정용한 후 0.45 µm syringe filter로 여과시켜 아미노산 분석기에 주입하였다. 유리아미노산 분석을 위해서는, 50 mL 원심분리관에 시료 약 5 g과 70% 에탄올 30 mL를 넣어 1시간 동안 교반한 후 10 min 동안 방치시켰다. 이 추출물을 15,000 rpm에서 15 min 동안 원심분리한 후 상정액은 농축플라스크로 옮기고, 남은 침전물에는 70% 에탄올 25 mL를 넣어 교반과 원심분리 과정을 2회 추가 반복하여 얻어진 상정액을 모두 합하였다. 농축플라스크에 모은 추출액을 진공농축한 후 증류수를 첨가하여 150 mL로 정용하고 0.45 µm syringe filter로 여과한 후 아미노산 분석기에 주입하였다.

구성아미노산 분석을 위한 산 가수분해시료와 유리아미노산 분석을 위한 에탄올 추출시료를 유리아미노산법으로 분석하였다. 즉 각 시료를 이온교환수지 컬럼(Ion exchange column, lithium form, 4.6 mm×60 mm)에 통과시킨 후, 다양한 pH와 이온강도를 가진 buffer를 칼럼에 흘려 아미노산들이 분리하고, 이들 아미노산을 고온의 reaction coil에서 ninhydrin과 반응시켜 발색 화합물을 형성시켰다. 형성된 화합물들을 570와 440 nm의 파장에서 흡광도를 측정함으로써 각각의 아미노산들을 정량하였다. 실험에 사용된 아미노산 분석기는 Hitach L-8800 Amino acid(Hitachi), 컬럼 오븐 온도는 30-70°C, 반응코일 온도는 135°C, 유속은 0.35 mL/min, 시료 주입액은 20 µL이었다. 정량을 위한 표준물질의 농도는 유리아미노산 중 phosphoserine, taurine, phosphoethanolamine, α-amino adipic acid, α-amino-n-butyric acid, cystathionine은 1.25 µmol/mL, urea 50 µmol/mL, sarcosine 6.25 µmol/mL이었으며, 그 외의 모든 유리아미노산 및 구성아미노산의 농도는 2.5 µmol/mL이었다. 시료 속 아미노산의 함량은 표준용액 1점을 주입하여 얻어진 크로마토그램을 이용하여 농도와 면적의 비례식을 이용하여 계산되었다.

지방산 조성 및 함량 분석

시료의 지방산은 Lepage G와 Roy CC(1986)방법에 따라 분석하였다(12). 균질화된 시료 0.1 g에 내부 표준물질로 tridecanoic acid(C13:0)를 100 µL 함유한 methanol:benzene 4:1(v/v) 혼합용액 2 mL를 넣고 vortex(KMC-1300V, Vision Scientific, Bucheon, Korea)로 교반 하면서, 200 µL의 acetyl chloride를 drop-wise로 천천히 첨가하였다. 이 후, 이 반응액을 100°C에서 1시간 동안 열처리함으로써 methanolysis반응을 유도하였다. 반응 시간이 경과한 후, 찬물로 식혀 반응액을 실온으로 유지시키고, 6% K₂CO₃ 5 mL를 천천히 넣어주면서 반응액을 중화시켜 methanolysis반응을 종결시켰다. 그 후, 원심분리기(5810R, eppendorf, Hamburg, Germany)를 사용하여 10°C, 1,811×g에서 10 min 동안 원심분리한 후 상정액을 취해 GC-FID(Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector)에 주입하였다.

지방산 분석을 위한 GC는 YL 6100GC(Young lin, Anyang, Korea), 컬럼은 J&W DB-17(30.0 m length×320 µm I.D.×0.25 µm

film thickness) (J&W Scientific, Folsom, CA, USA)를 사용하였다. 시료 주입구(injector)와 검출기(detector, FID) 온도는 모두 200°C, 시료주입량은 1 µL, 이동상 기체 N₂의 유속은 1 mL/min이었다. 컬럼 온도는 90°C에서 5 min 동안 유지하고 180°C까지 10°C/min의 속도로 상승시켜 3분간 유지하고, 180°C에서 195°C까지는 3°C/min, 195°C에서 199°C까지는 1°C/min, 199°C에서 202°C까지는 4°C/min으로 상승시킨 뒤 5분간 유지하였다. 이후 212°C에서 240°C까지 1°C/min으로 상승시킨 후, 최종온도 240°C에서 20 min 동안 유지하는 temperature-programming 분석조건으로 설정하여, 총 33개의 지방산에 대해 분석하였다. 포화지방산과 불포화지방산을 동일한 양으로 GC-FID에 주입하여 peak 면적을 비교 확인하여 각 지방산의 FID response를 평가한 결과, 포화지방산의 FID response가 동일한 양의 불포화지방산의 response보다 높았다고 보고되었다(12). 검출된 모든 지방산들의 peak 면적을 합하여 100으로 하고, 각 지방산의 함량은 해당 peak의 상대적 면적비로 정량한 기존의 방법을 적용하지 않고, 본 실험에서는 33개의 개별지방산 각각에 대해, “농도 vs. peak 면적”의 표준정량곡선들을 작성하여 정량하였다.

자료의 통계처리

실험 결과들은 통계처리 프로그램 SAS(version 9.1 for windows, Cary, NC, USA)를 이용하여 평균값과 표준편차로 나타내었으며, ANOVA, Duncan's multiple range test로 유의적인 차이가 있는지를 검증하였다.

결과 및 고찰

일반성분의 계절적 변화

1년에 걸쳐 수집된 곰치(*Liparis tessellatus*)와 풍덕구이(*Hemirhamphys villosus*)의 일반성분을 분석한 연중 모니터링 결과는 Table 2와 같다. 연중 두 어종의 주요 일반성분의 함량은, 곰치의 경우는, 수분 88.2-92.5%, 단백질 7.0-9.9%, 지방 0-0.1%, 회분 0.9-1.1%, 탄수화물 0-1.2%의 분포를 보였으며, 풍덕구이는, 수분 79.9-84.0%, 단백질 14.7-21.6%, 지방 0-0.3%, 회분 1.0-1.7%, 탄수화물 0-2.1%의 분포를 보였다. 두 어종의 수분, 단백질, 지방, 회분은 모두 유의적 수준으로 계절적 차이를 나타내었으며, 지방의 경우는 그 함량이 연중 내내 매우 낮은(<0.5%) 특성을 나타내었다. 이는, 곰치와 풍덕구이가 이동성이 낮은 저서어(demersal fish)라는 사실과 관련이 있을 것으로 사료된다. 일반적으로 저서어는 대부분 정착성 어류로서 이동성이 낮아 활동을 위한 에너지가 크게 필요하지 않기 때문에, 지방의 함량이 낮고, 연중 그 함량의 변화가 표층층 회유어를 포함한 다른 어류에 비해 미미한 것으로 알려져 있다(9,13). 국내에서 어획된 12종 어류를 대상으로 일반성분의 계절적 변화를 관찰한 Jeong 등(13)의 연구에 따르면, 어류의 지질 함량은 산란 및 활동성(회유)에 의해 뚜렷한 계절적 변화를 나타내고, 수분 함량과는 역의 상관관계가 있다고 보고되었다. 그러나, 곰치와 풍덕구이의 지방 함량 및 변화추이는 그 통계적 유의성과는 관계없이, 지방 함량 자체가 극히 낮아 산란에 의한 두 어종의 유기물 변화를 지방의 함량에 국한하여 해석하기는 어려울 것으로 사료되었다. 실제로, El-faer 등(14)은, 지방의 함량이 5% 미만인 저지방 어류(lean fish)는 체내 지방의 대부분을 간에 저장하게 되므로, 가식부에 해당하는 근육 조직에서 지방 함량의 계절적 변화를 관찰하기는 어렵다고 보고하였다. 곰치의 수분 함량을 살펴보면, 10월부터 1월까지 수집된 곰치는 다른 달에 수집된 곰치에 비해 수분 함량이 상대적으로 약간 높아, 이

Table 1. Profiles of cubed snailfish and shaggy sea raven

Common name	Genus species	Local name	Spawning	Consumption (g/day) ¹⁾
Cubed snailfish	<i>Liparis tessellatus</i>	Gomchi, Moolmegi	Dec-March	0.0
Shaggy sea raven	<i>Hemitripterus villosus</i>	Poongdukgui, Samsegi	Nov-March	- ²⁾

¹⁾Values were referred to 'In-Depth Analysis on the 3rd Korean Health and Nutrition Examination Survey: Nutrition Survey' (35).

²⁾Information was not available from the 'Korean Health and Nutrition Examination Survey'.

Table 2. Seasonal changes in the proximate compositions (%) of cubed snailfish and shaggy sea raven

Fish	Year	Month	Moisture	Crude protein	Crude fat	Ash	Carbohydrate	Energy (kcal)
Cubed snailfish	2009	Oct	91.7±0.0 ^b	7.0±0.4 ^d	-0.2±0.0 ^{bc}	1.1±0.1 ^a	0.4±0.4	28.2±0.7 ^b
		Nov	91.3±0.0 ^c	8.6±0.5 ^{ab}	-0.1±0.0 ^{abc}	0.9±0.1 ^c	- ¹⁾	30.7±0.3 ^b
		Dec	92.5±0.2 ^a	9.1±1.7 ^{ab}	0.0±0.0 ^{ab}	1.1±0.1 ^a	-	27.5±2.7 ^b
	2010	Jan	91.9±0.1 ^b	7.3±0.1 ^{cd}	0.1±0.1 ^a	1.0±0.0 ^{ab}	-	28.2±0.9 ^b
		May	89.7±0.0 ^c	8.6±0.1 ^{ab}	0.0±0.0 ^{abc}	1.1±0.0 ^a	0.7±0.1	36.8±0.1 ^a
		Jun	90.3±0.1 ^d	8.3±0.2 ^{bc}	0.1±0.1 ^a	1.0±0.0 ^{ab}	0.6±0.4	37.1±1.8 ^a
		Aug	88.2±0.3 ^f	9.9±0.3 ^a	0.0±0.2 ^c	1.0±0.0 ^{bc}	1.2±0.2	40.6±4.0 ^a
		Pr ²⁾	***	**	*	***	NS	***
Shaggy sea raven	2009	Oct	80.9±1.9 ^{cd}	15.6±1.1 ^{de}	0.3±0.1 ^a	1.1±0.1 ^{bc}	2.1±2.8 ^a	73.5±7.6 ^{ab}
		Nov	82.7±0.1 ^{ab}	21.6±1.0 ^a	0.2±0.1 ^b	1.0±0.0 ^d	-	66.1±0.2 ^{cd}
		Dec	82.8±0.3 ^{ab}	18.3±0.4 ^b	0.0±0.04 ^c	1.2±0.0 ^b	-	64.4±1.4 ^{cd}
	2010	Jan	81.7±0.4 ^{bc}	15.7±0.1 ^{cde}	0.1±0.0 ^{bc}	1.3±0.0 ^a	1.4±0.3 ^a	69.3±1.2 ^{bc}
		Apr	82.0±0.0 ^{bc}	16.5±0.1 ^{cd}	0.1±0.0 ^{cd}	1.7±0.0 ^b	0.2±0.1 ^b	67.7±0.3 ^{bc}
		May	82.1±0.2 ^{bc}	16.8±0.2 ^c	0.0±0.0 ^{de}	1.1±0.0 ^{cd}	0.1±0.4 ^b	67.8±1.1 ^{bc}
		Jun	84.0±0.1 ^a	14.7±0.1 ^e	0.1±0.0 ^{cd}	1.1±0.0 ^{bc}	0.1±0.1 ^b	59.6±0.5 ^d
		Aug	79.9±0.6 ^d	18.0±0.1 ^b	0.0±0.0 ^{de}	1.2±0.0 ^b	1.2±0.0 ^a	77.0±0.0 ^a
		Pr ²⁾	**	***	***	***	**	**

¹⁾The sum of moisture, crude protein, crude fat, and ash amounted to be over 100, and thus the carbohydrate content was below zero.

²⁾*, **, and *** represent significance at 0.05, 0.01, and 0.001, respectively. NS means not significant.

시기에 수집된 곶치의 고형분(solid content) 함량이 상대적으로 낮음을 알 수 있었다(Table 2). 특히, 10월에서 12월까지 증가하는 경향을 나타낸 곶치의 단백질 함량이 1월로 넘어가면서 유의적으로 감소하는 현상이 함께 관찰되었는데, 이는 곶치의 산란시기가 12-3월 사이라는 사실과 연관되었을 것으로 보인다(Table 1). 즉, 어류는 산란이 시작되는 시점부터 모든 조직에서 단백질과 지방 등 유기물이 현저하게 감소하기 시작하여 산란이 끝나는 시점에는 이들 함량이 최소에 이르러, 산란기를 전후하여 각 영양성분의 함량이 현저하게 변하는 현상을 나타내기 때문이다(15,16). 곶치의 경우 (i) 고형분 중 무기물에 해당하는 회분의 함량이 연중 내내 약 1% 정도를 유지한 점과, (ii) 지방의 함량이 연중 매우 낮은 점을 고려하면, 산란기를 전후하여 곶치에서 관찰된 고형분 감소는 유기물 중 단백질 함량의 변화로 일부 해석할 수 있을 것으로 보인다. 실제로, 연중 모니터링 된 곶치의 수분함량과 단백질 함량 사이에 뚜렷한 음의 상관관계가 관찰됨에 따라 ($r = -0.7915$, Table 2), 수분의 함량이 높게 관찰된 시기에 단백질 함량은 유의적으로 감소하였음을 알 수 있었다. 이는 저서어에서 관찰될 수 있는 또 하나의 특이적 현상으로 볼 수 있다. 선행연구에 따르면, 표층층 회유어, 담수어, 연안 암초어 등을 포함한 대부분의 어류에서는 수집 시기에 따른 수분 함량의 변화가 지방 함량과 뚜렷한 역의 상관관계를 보였으나, 저서어의 경우는 이들 어종과 달리 단백질 함량이 수분 함량과 역의 상관관계를 나타내었다고 보고되었다(9). 한편, 본 실험에서 분석된 동해산 곶치의 연중 일반 성분의 분포량은, 식품성분표에 제공된 수치(수분 81.6%, 조단백질 16.4%, 조지방 0.9%, 회분 1.0%) 및 통영

연안 해역에서 어획된 곶치의 일반 성분 함량(수분 85.6%, 조단백질 11.5%, 조지방 0.5%, 회분 1.8%)과 비교하면, 수분 함량은 높았고, 단백질과 지방의 함량은 상대적으로 낮은 특성을 보였다(9,10). 이러한 결과는, 어류의 일반성분은 종(species), 산란, 회유 활동성 및 계절에 의해 영향을 받을 뿐 아니라, 동종 안에서도 수온, 먹이의 접근성(food availability) 등 수집된 지역의 지리적 위치 및 조건에 의해서도 영향을 받을 수 있음을 시사하고 있다(5-8).

저서어의 일종인 풍덕구이 역시 연중 지방의 함량 분포가 0-0.3%로 그 함량이 매우 낮아, 통계적 유의성과 관계없이, 산란에 의한 일반성분의 변화를 지방 함량의 변화로만 해석하기에는 충분하지 않았다. 풍덕구이의 단백질 함량은 11월에 21.6%로 최고치를 나타내었으며, 이후 6월까지 감소하다가, 8월에 일시적으로 다소 증가하는 biphasic한 양상을 나타내었다. 풍덕구이의 산란이 11-3월 사이에 이루어진다는 사실을 고려하면(Table 1), 단백질의 함량이 11월을 경과하면서 감소한 것은 산란에 의한 영향으로 해석할 수 있다. 또한, 8월에 나타난 일시적 증가는 풍덕구이가 어획된 장소의 지리적 조건이 일부 영향을 미친 것으로 보인다. 즉, 풍덕구이가 주로 서식하는 강릉, 동해, 삼척을 포함한 동해안 일대의 해수 저층의 온도는 5월에 최저치(4.7-6.5°C)를 나타내었고, 이후 8월에 다시 증가하기 시작하여 11월에 최고치(10.9-14.0°C)를 나타내었으며(17), 이러한 현상은 북한한류의 유입에 의한 영향으로 알려져 있다. 수온의 상승은 영양 염류와 해조류를 번성시켜, 접근 가능한 먹이의 양을 증가시킬 수 있으므로(5,8), 8월에 관찰된 풍덕구이 단백질 함량의 일시적 증가는 해수 저층

Fig. 2. Seasonal changes in the amino acid contents of cubed snailfish (A) and shaggy sea raven (B). Rectangular bars with different letters in the graph are significantly different at $p < 0.05$. Contents of total amino acids in shaggy sea raven were not significantly different among samples.

의 수온 상승이 일부 기여한 것으로 해석될 수 있다. 한편, 풍덕구이에서는, 곰치에서 관찰된 저서어의 특성인 수분과 단백질간의 상관성이 전혀 관찰되지 않았다($r < 0.04$).

이러한 결과들은, 어류의 일반성분은 수집 시기 및 수집 지역의 지리적 조건에 의해 달라질 수 있음을 보여주었으며, 이로써 지역 특산물인 어류를 식품소재화 할 경우에는, 해당 지역에서 직접 수집된 어류를 연중 모니터링 한 정보를 근거로 하여 그 영양적 가치 평가가 이루어져야 함을 시사하였다.

무기질 및 중금속의 계절적 변화

일반성분 분석 결과에 의하면(Table 2), 곰치와 풍덕구이에 함유된 조회분(crude ash) 함량은 각각 0.9-1.1%와 1.0-1.7%로 비교적 좁은 범위로 분포하였다. 조회분은 회화 이후 남겨진 무기물들의 총량으로 일반적으로 총 무기질 함량을 대표할 수 있다. 따라서, 이 결과는 두 저서어의 무기질 함량이 통계적 유의성에 관계없이 수집 시기에 따라 뚜렷한 차이를 나타내지 않을 것을 시사하였다. 그러나, (i) 식품의 영양적 가치 평가에 있어서는 무기

질의 총량뿐 아니라 무기질의 조성(compositions) 및 개별 무기질의 함량이 중요하고(18), (ii) 어류의 무기질 조성은 종(species) 뿐만 아니라 동종 안에서도 수집된 지역의 지리적 조건(geographical location)에 의해 영향을 받을 수 있으므로(14,19,20), 본 실험에서는 5종의 다량무기질(quantity elements), 칼슘(Ca), 인(P), 마그네슘(Mg), 나트륨(Na), 칼륨(K)과 3종의 미량무기질(minor elements), 철(Fe), 아연(Zn), 구리(Cu)를 분석하여 비교하였다(Table 3). 이 중 P와 Na를 제외한 6종의 무기질은 영양학적 중요성에 비해 식생활로부터 공급이 높지 않아, 식이를 통해 충분히 섭취될 것이 권장되고 있는 대표적 영양소이다(18). 1년에 걸쳐 수집된 곰치는 그 무기질 조성에 있어, $\text{Na}(86.7\text{-}308.5 \text{ mg}/100 \text{ g}) > \text{K}(168.8\text{-}520.6) > \text{P}(80.6\text{-}193.6) > \text{Ca}(23.7\text{-}36.4) > \text{Mg}(10.6\text{-}29.8) > \text{Fe}(0.4\text{-}1.9) > \text{Zn}(0.2\text{-}1.1) > \text{Cu}(0.0\text{-}0.2)$ 의 분포를 보였으며, 풍덕구이는 $\text{K}(198.8\text{-}533.3 \text{ mg}/100 \text{ g}) > \text{P}(96.3\text{-}210.2) > \text{Na}(75.5\text{-}257.4) > \text{Ca}(24.7\text{-}63.9)$, $\text{Mg}(14.8\text{-}56.9) > \text{Fe}(0.6\text{-}3.2) > \text{Zn}(0.3\text{-}1.3) > \text{Cu}(0.0\text{-}0.3)$ 의 분포를 나타내었다(Table 3). 수집 시기에 관계없이, 곰치와 풍덕구이 두 어종 모두에서 전체 무기질 중 K, Na, P가 가장 높은 비율을 구성함으로써, 어류에서 관찰되는 전형적인 무기질 패턴을 두 저서어에서도 관찰할 수 있었다(14,20). 또한, 6월을 제외한 시료에서, 개별 무기질의 절대량은 수집 시기에 따라 다소 차이를 보이고 있으나, 양적 측면에서 8종의 무기질은 동일한 순서로 검출되었다. 해수, 먹이, 침강물 등에 존재하는 무기질이 어류의 정상적인 대사 과정에 의해 어체 내로 유입되어 어류의 무기질 조성에 영향을 주게 되고(20), 따라서, 어류가 수집되는 지역의 환경적 요인(먹이 접근성, 오염 여부)이 어류 무기질 결정에 중요한 인자라는 점을 고려한다면, 이 결과는, 수집 지역의 환경적 요인이 이 시기에 큰 변동 없이 비교적 안정된 상태를 유지하였음을 시사하고 있다. 반면, 6월에 수집된 곰치와 풍덕구이는 다른 시기에 수집된 시료와 상이한 패턴을 보였다(Table 3). 즉, 전반적으로 K에 비해 Na 함량이 높았던 곰치는, 6월에 K 함량이 Na보다 6배나 높게 관찰되었으며, Na에 비해 K 함량이 높았던 풍덕구이는 이 시기에 Na 함량이 K보다 더 높은 수치를 나타내었다. 이 결과는, 6월에 관찰된 Na와 K의 분포 변화가 곰치와 풍덕구이에서 고유하게 나타나는 생리적 현상인지, 혹은 수집 지역에서 발생한 환경적 변화인지를 확인하기 위한 추가 연구가 필요함을 시사하였다.

해수 환경이 광범위하게 수온에 의해 오염된 사례가 보도된 이후, 해수로부터 공급되는 식품인 어류의 중금속 오염 정도에 대한 연구는 많은 관심을 받고 있다(19). 이로써, 어류의 무기질 조성은 영양적 측면 뿐 아니라 위해도(hazard) 측면에서도 평가되어야 할 중요한 항목으로 인식되고 있다(14,19-21). Table 4는 1년에 걸쳐 수집된 곰치와 풍덕구이로부터 검출된 4종 중금속의 함량을 나타내고 있다. 곰치의 경우는, $\text{Pb}(0.0\text{-}2.0 \text{ mg}/\text{kg})$, $\text{Hg}(0.0\text{-}0.4 \text{ mg}/\text{kg})$, $\text{Cd}(0.0\text{-}0.4 \text{ mg}/\text{kg})$, $\text{Sn}(4.5\text{-}8.2 \text{ mg}/\text{kg})$ 의 분포를 보였으며, 풍덕구이는 $\text{Pb}(0.0\text{-}5.3 \text{ mg}/\text{kg})$, $\text{Hg}(0.0\text{-}0.4 \text{ mg}/\text{kg})$, $\text{Cd}(0.0\text{-}0.2 \text{ mg}/\text{kg})$, $\text{Sn}(2.4\text{-}8.2 \text{ mg}/\text{kg})$ 의 분포를 나타내었다. 어류에서 검출되는 이러한 중금속은 해수에 존재하는 중금속이 어류의 피부와 아가미를 통해 내부로 유입되거나, 혹은 먹이에 의해 내부로 유입되어 축적된 결과로 알려져 있다(22). 2010년에 개정된 우리나라 식품공전에서 규정하고 있는 수산물에 대한 납(Pb) 규격치는 $0.5 \text{ mg}/\text{kg}$ 으로(23), 10, 11, 1, 5월에 수집된 곰치 시료와 4, 6월에 수집된 풍덕구이 시료는 모두 이 규격을 초과하였다. 납은 축적독성이 강하고, 필수 금속과 경쟁하여 헤모글로빈과 같은 생체 내 중요 고분자들과 결합하여 그 기능을 방해하는 것으로 알려져 있으므로(24,25), 안전성이 확보된 식품소재로서의 개발 및 활용을 위해서는 두 어종에서 납 함량에 대한 주기적 모니터링이 필요

Table 3. Seasonal changes in the nutritional minerals present in cubed snailfish and shaggy sea raven

Fish	Year	Month	Major elements (mg/100 g)					Minor elements (mg/100 g)		
			Ca	P	Mg	Na	K	Fe	Zn	Cu
Cubed snailfish	2009	Oct	36.4±19.3	85.2±3.2 ^c	14.1±0.9 ^{bc}	308.5±69.1 ^a	168.8±6.3 ^d	0.4±0.1 ^c	1.0±0.3 ^a	0.1±0.1
		Nov	31.8±4.7	116.0±3.4 ^c	12.8±1.1 ^{cd}	283.0±49.3 ^{ab}	228.3±9.6 ^c	0.5±0.3 ^c	1.1±0.6 ^a	0.1±0.2
		Dec	23.7±5.1	98.0±8.9 ^d	10.6±1.5 ^c	275.1±75.0 ^{ab}	183.1±6.9 ^d	0.5±0.3 ^c	1.0±0.7 ^a	0.2±0.2
	2010	Jan	32.8±2.9	80.6±2.3 ^c	11.0±0.4 ^{dc}	219.4±4.5 ^b	181.2±2.0 ^d	1.1±0.1 ^b	0.2±0.0 ^b	0.0±0.0
		May	25.1±8.1	117.3±2.8 ^{bc}	15.7±0.8 ^b	246.5±10.3 ^{ab}	288.2±10.7 ^b	1.9±0.1 ^a	0.4±0.1 ^{ab}	0.1±0.0
		Jun	31.1±1.8	193.6±13.9 ^a	29.8±1.9 ^a	86.7±5.8 ^c	520.6±25.6 ^a	1.2±0.2 ^b	0.4±0.1 ^{ab}	0.0±0.0
		Aug	32.1±17.2	128.4±2.3 ^b	16.0±0.2 ^b	202.8±3.5 ^b	273.9±4.7 ^b	1.9±0.3 ^a	0.5±0.0 ^{ab}	0.0±0.0
		Pr ¹⁾	NS	***	***	***	***	***	*	NS
Shaggy sea raven	2009	Oct	26.8±1.1	186.3±8.4 ^{ab}	24.4±0.5	93.5±20.8 ^c	412.2±48.1 ^b	0.6±0.0 ^d	0.9±0.2	0.2±0.2
		Nov	24.7±1.5	192.4±17.3 ^{ab}	24.3±1.0	75.5±21.0 ^c	428.9±56.4 ^b	0.6±0.2 ^d	0.9±0.1	0.1±0.1
		Dec	32.5±5.6	202.2±4.8 ^{ab}	29.1±0.1	136.5±31.7 ^b	431.8±11.1 ^b	0.8±0.3 ^{cd}	1.3±0.6	0.3±0.2
	2010	Jan	25.8±2.1	155.5±8.3 ^c	35.6±2.0	233.8±13.1 ^a	415.3±15.0 ^b	1.8±0.3 ^{bc}	0.5±0.0	0.1±0.0
		Apr	30.4±1.3	184.6±1.4 ^{ab}	31.4±0.6	89.9±0.8 ^c	492.8±0.8 ^a	1.2±0.2 ^{cd}	0.4±0.0	0.1±0.0
		May	63.9±68.2	182.2±14.1 ^b	29.4±1.0	78.0±6.7 ^c	494.2±42.1 ^a	3.2±1.4 ^a	0.9±0.7	0.2±0.3
		Jun	42.4±8.5	96.3±10.1 ^d	14.8±1.4	257.4±15.7 ^a	198.8±12.7 ^c	1.4±0.1 ^{cd}	0.3±0.0	0.0±0.0
		Aug	37.4±23.7	210.2±26.5 ^a	56.9±44.0	97.1±6.7 ^c	533.3±37.4 ^a	2.5±0.9 ^{ab}	1.0±0.8	0.1±0.0
		Pr ¹⁾	NS	***	NS	***	***	***	NS	NS

¹⁾*, **, and *** represent significance at 0.05, 0.01, and 0.001, respectively. NS means not significant.

Table 4. Seasonal changes in the heavy metals accumulated in cubed snailfish and shaggy sea raven

Fish			Pb (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Sn (mg/kg)
Cubed snailfish	2009	Oct	1.0±0.2 ^b	0.4±0.1	0.0±0.0 ^b	4.5±2.0 ^b
		Nov	1.8±0.4 ^a	0.4±0.1	0.1±0.0 ^b	8.2±1.9 ^a
		Dec	0.0±0.0 ^c	0.2±0.2	0.1±0.1 ^b	6.3±0.6 ^{ab}
	2010	Jan	2.0±0.5 ^a	0.2±0.2	0.1±0.1 ^b	6.3±1.7 ^{ab}
		May	1.2±0.3 ^b	0.0±0.0	0.1±0.1 ^b	4.5±1.2 ^b
		Jun	0.0±0.0 ^c	0.2±0.4	0.4±0.1 ^a	7.9±0.4 ^a
		Aug	0.0±0.0 ^c	0.3±0.1	0.1±0.1 ^b	6.4±0.3 ^{ab}
		Pr ¹⁾	***	NS	**	*
Shaggy sea raven	2009	Oct	0.0±0.0 ^b	0.1±0.1	0.1±0.1 ^b	2.4±1.1 ^c
		Nov	0.0±0.0 ^b	0.2±0.2	0.0±0.0 ^c	5.1±1.1 ^{cd}
		Dec	0.4±0.3 ^b	0.4±0.1	0.0±0.0 ^c	4.1±0.1 ^d
	2010	Jan	0.1±0.1 ^b	0.0±0.0	0.2±0.0 ^a	7.0±0.9 ^{ab}
		Apr	1.4±0.3 ^b	0.4±0.3	0.1±0.1 ^b	5.7±0.6 ^{bcd}
		May	0.0±0.0 ^b	0.3±0.2	0.1±0.1 ^b	8.3±0.9 ^a
		Jun	5.3±4.1 ^a	0.4±0.4	0.1±0.1 ^b	6.0±1.1 ^{bc}
		Aug	0.4±0.5 ^b	0.0±0.0	0.0±0.0 ^c	5.3±1.0 ^{bcd}
		Pr ¹⁾	**	NS	***	***

¹⁾*, **, and *** represent significance at 0.05, 0.01, and 0.001, respectively. NS means not significant.

할 것으로 보인다. 그 외, 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 주석(Sn)은 모든 시료에서 식품공전의 규격인 Hg(0.5 mg/kg 이하), Cd(2.0 mg/kg 이하), Sn(150 mg/kg 이하, 캔 제품에 한함)을 충족시켰다(23).

아미노산의 계절적 변화

곶치와 풍덕구이로부터 질소를 정량하여 산출된 조단백질 분석 결과에 의하면, 두 어종 모두에서 산란기를 전후하여 단백질 함량의 유의적 변화가 관찰되었다(Table 2). Table 2에 제시된 조단백질 함량에는 단백질뿐 아니라 비단백 질소 화합물(non-protein nitrogen compounds)도 함께 포함되어 있으므로, 단백질 분해산물

인 아미노산의 조성을 추가적으로 분석하여 Fig. 2에 제시하였다. 1년에 걸쳐 수집된 곶치와 풍덕구이의 총아미노산 함량은 각각 5,643-12,616 mg/100 g과 13,546-17,945 mg/100 g의 분포를 보였으며, 아미노산 총량의 95% 이상이 구성아미노산의 형태로 존재하였다(Fig. 2). 곶치의 아미노산 함량은, 수분 함량이 적고 유기물인 단백질 함량이 상대적으로 높았던 여름철에 유의적으로 가장 높게 나타났다. 반면, 풍덕구이는 산란기를 전후하여 단백질 함량이 유의적으로 변한 것과는 달리, 수집 시기에 따라 총 아미노산 함량은 유의적인 차이를 나타내지 않았다(Table 2, Fig. 2). 이 결과는, 풍덕구이에서 관찰된 조단백질 함량의 변화는 아민(amine),

Table 5. Seasonal changes in the predominant amino acids and sweet or umami tastes-providing amino acids in cubed snailfish and shaggy sea raven

Fish	Year	Month	Predominant amino acids (mg/100 g)				Sweet or umami taste-providing amino acids (mg/100 g)					
			Aspartic acid		Glutamic acid		Glycine		Alanine		Carnosine ²⁾	
			Stru	Free	Stru	Free	Stru	Free	Stru	Free	Stru	Free
Cubed snailfish	2009	Oct	548 ^c	3	908 ^c	12	296	16 ^c	335 ^c	14 ^{cd}	-	2 ^{bc}
		Nov	676 ^b	4	1,179 ^{bc}	5	374	10 ^c	397 ^{bc}	12 ^d	-	2 ^{cd}
		Dec	661 ^b	3	1,071 ^{bc}	8	397	6 ^c	409 ^{bc}	19 ^{bc}	-	3 ^{ab}
	2010	Jan	805 ^b	4	1,274 ^{bc}	8	486	6 ^c	502 ^{abc}	20 ^b	-	4 ^a
		May	989 ^{ab}	7	1,818 ^{ab}	15	520	54 ^b	615 ^{ab}	19 ^{bc}	-	1 ^{cd}
		Jun	1,282 ^a	7	2,188 ^a	9	560	22 ^c	768 ^a	20 ^b	-	2 ^{bc}
		Aug	1,013 ^{ab}	6	1,674 ^{abc}	16	571	116 ^a	701 ^a	89 ^a	-	1 ^d
		Pr ¹⁾	**	NS	*	NS	NS	***	*	***		**
Shaggy sea raven	2009	Oct	1,537	2	2,504	5	726	7	896	19 ^b	-	9 ^b
		Nov	1,354	2	2,797	5	668	5	897	10 ^c	-	15 ^a
		Dec	1,623	6	2,609	4	677	7	906	12 ^d	-	9 ^b
	2010	Jan	1,620	4	2,338	3	650	9	916	16 ^c	-	6 ^{bc}
		Apr	1,751	8	2,985	9	729	18	1,055	23 ^a	-	3 ^c
		May	1,758	5	2,935	3	735	8	1,044	21 ^{ab}	-	2 ^c
		Jun	1,369	7	2,465	9	591	22	820	20 ^{ab}	-	5 ^{bc}
		Aug	1,775	6	2,947	9	712	16	1,074	21 ^{ab}	-	3 ^c
		Pr ¹⁾	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	***		**

¹⁾*, **, and *** represent significance at 0.05, 0.01, and 0.001, respectively. NS means not significant.

²⁾Carnosine as a structural amino acid was not quantified due to its breakdown during acid-hydrolysis of sample.

저분자 펩타이드(low molecular weight peptides), 핵산(nucleic acids) 등을 포함한 비단백 질소 화합물로부터 기인되었을 가능성을 시사하고 있다(26). 한편, 일부 특정 아미노산은 (i) 섭취 후, 체내에서 생체 활성 물질의 구성성분으로 작용할 수 있고(27), (ii) 어류의 풍미 특히 단맛과 감칠맛을 부여할 수 있으므로(28), 수집 시기에 따라 관련 아미노산의 변화를 살펴보았다(Table 5). 곰치와 풍덕구이에서 가장 많은 비율을 차지한 아미노산은 산성 아미노산인 glutamic acid와 aspartic acid로, 수집 시기와 관계없이 총 아미노산 함량의 25-28%를 차지해 일정한 수준을 유지하였다. 그러나, 이 두 아미노산의 절대적 함량은, 곰치의 경우 총 아미노산의 함량이 가장 높았던 여름철에 높게 나타났고, 풍덕구이는 총 아미노산 함량과 동일한 패턴으로 수집시기에 따른 유의적 차이를 나타내지 않았다(Table 5, Fig. 2). 이 두 종의 저서어에는 aspartic acid, glutamic acid와 함께 그 다음으로 상당량의 glycine(곰치 312-687, 풍덕구이 613-747 mg/100 g)이 함유되어 있었다. Glycine은 사람의 피부를 구성하는 콜라겐 단백질의 주요 구성성분으로 다른 필수 아미노산들과 polypeptide를 형성하여 피부 재생에 관여함으로써, glutamic acid, aspartic acid와 더불어 상처 치유(wound healing)를 촉진시키는 아미노산으로 최근 많은 관심을 받고 있다(27). 특히, 이 아미노산들이 어류에 존재하는 주요 아미노산으로 확인되면서, 특정 어종이 나타내고 있는 생리활성을 이들 아미노산에 근거하여 탐색한 연구도 있다(29). 한편, 곰치의 경우, 6월에서 8월로 넘어가면서 특유의 풍미와 감칠맛을 부여하는 것으로 알려져 있는 glycine과 alanine이, 구성아미노산으로 존재하는 양은 차이가 없었으나, 유리아미노산 형태는 유의적으로 증가하는 현상이 관찰되었다(Table 5). 일반적으로 유리아미노산의 함량이 증가되는 시기가 어류의 풍미가 가장 좋은 시기임을 고려할 때(30), 이러한 변화는 주목할만하다. 특히, 이 시기는, 증가된 유리형태의 glycine과 alanine에 의해 제공되는 곰치

의 단맛과 감칠맛이, 자신은 맛이 거의 없으나 상승작용이 강한 glutamic acid에 의해 그 풍미가 더 증가될 것으로 사료되었다. 반면, β -alanine과 histidine의 축합체인 dipeptide로 감칠맛이 두드러진 성분인 carnosine은, 유리 형태로 존재하는 양이 곰치와 풍덕구이에서 각각 1-4와 2-15 mg/100 g으로, glycine과 alanine에 비해 상대적으로 매우 낮았다(Table 5).

다른 시기에 비해 여름철에 아미노산의 총량 및 단맛과 감칠맛을 부여하는 유리 아미노산의 함량이 높았던 곰치와는 대조적으로, 풍덕구이는 단백질 및 아미노산의 총량은 곰치에 비해 높았으나, 유리아미노산 함량은 상대적으로 낮았으며, 수집 시기에 따른 아미노산 총량의 유의적 차이도 관찰되지 않아, 두 저서어 사이에 차이를 나타내었다.

지방산의 계절적 변화

곰치와 풍덕구이는 지방 함량이 매우 낮은 저서어로, 수집 시기에 따른 지방 함량의 현저한 변화가 거의 관찰되지 않았다(Table 2). 그러나, 지방산 조성에 있어서는, 곰치는 포화지방산(saturated fatty acids, SFA) 70.4-81.4%, 단일불포화지방산(monounsaturated fatty acids, MUFA) 6.8-11.6%, 다불포화지방산(polyunsaturated fatty acids, PUFA) 7.2-20.8% 였으며, 풍덕구이는 SFA 59.3-74.1%, MUFA 10.7-22.0%, PUFA 9.6-25.0%로, 두 종 모두 비교적 넓은 범위로 분포하였으며, 수집 시기에 따른 유의적 차이가 관찰되었다(Table 6). 총 지방의 함량과 달리, 지방산 조성에서 관찰된 이러한 차이는, 곰치와 풍덕구이가 저서어라는 사실과 관련되어 있을 것으로 보인다. 즉, 어류를 구성하는 지방은 크게 중성지방과 인지질로 구분되며, 이 중 어류의 회유 활동성, 산란 등과 관련하여 계절적 변동을 일으키는 중성지방은, 활동성이 거의 없는 저서어에 있어서는 그 함량이 매우 낮고 변화가 없는 것으로 알려져 있다(31). 반면, 해수어는 바다의 온도가 낮아지는 경

Table 6. Seasonal variations in the predominant fatty acids and classified fatty acids compositions of cubed snailfish and shaggy sea raven

Fish	Year	Month	Predominant fatty acids (% of total fatty acids)		Types of fatty acids (% of total fatty acids)				
			Palmitic acid	Stearic acid	SFA	MUFA	PUFA	n-3 PUFA	P/S
Cubed snailfish	2009	Oct	58.3 ^a	20.9 ^b	81.4 ^a	11.4 ^a	7.2 ^d	7.0 ^d	0.09 ^c
		Nov	52.4 ^b	20.6 ^b	74.4 ^{bc}	11.1 ^a	14.5 ^{bc}	14.1 ^{bc}	0.19 ^b
		Dec	52.9 ^b	24.4 ^a	78.4 ^{ab}	9.4 ^{ab}	13.2 ^c	13.0 ^c	0.17 ^b
	2010	Jan	53.9 ^{ab}	15.6 ^c	70.4 ^c	10.8 ^{ab}	18.8 ^{ab}	18.0 ^{ab}	0.27 ^a
		May	56.7 ^{ab}	14.5 ^c	72.3 ^{bc}	8.7 ^{ab}	19.0 ^{ab}	18.7 ^{ab}	0.26 ^a
		Jun	58.4 ^a	13.1 ^c	72.5 ^{bc}	6.8 ^b	20.8 ^a	20.0 ^a	0.29 ^a
		Aug	56.5 ^{ab}	13.1 ^c	70.5 ^c	11.6 ^a	17.9 ^{ab}	17.3 ^{ab}	0.26 ^a
		Pr ²⁾	*	***	**	NS	***	***	***
Shaggy sea raven	2009	Oct	49.0 ^a	20.1 ^a	74.1 ^a	16.3 ^{bc}	9.6 ^c	9.1 ^c	0.13 ^c
		Nov	42.1 ^d	17.8 ^b	65.1 ^c	22.0 ^a	12.9 ^c	12.3 ^c	0.20 ^d
		Dec	44.9 ^{cd}	20.6 ^a	70.0 ^b	18.7 ^b	11.3 ^c	10.9 ^c	0.16 ^{de}
	2010	Jan	42.8 ^d	13.8 ^{de}	59.3 ^d	15.8 ^{bc}	24.9 ^a	24.0 ^a	0.42 ^a
		Apr	46.1 ^{bc}	13.1 ^e	64.4 ^c	18.0 ^{bc}	17.6 ^b	17.0 ^b	0.27 ^c
		May	46.2 ^{bc}	15.7 ^c	64.3 ^c	10.7 ^c	25.0 ^a	24.5 ^a	0.39 ^{ab}
		Jun	43.8 ^{cd}	15.1 ^{cd}	62.5 ^{cd}	15.2 ^{cd}	22.4 ^a	22.1 ^a	0.36 ^{ab}
		Aug	48.7 ^{ab}	13.7 ^{de}	65.5 ^c	12.1 ^{de}	22.5 ^a	21.8 ^a	0.35 ^b
		Pr ²⁾	***	***	***	***	***	***	***

¹⁾*, **, and *** represent significance at 0.05, 0.01, and 0.001, respectively. NS means not significant.

우, 자신의 세포막에 존재하는 지방산의 불포화도를 증가시킴으로써, 세포막 유동성을 증가시켜 극심한 환경에 대한 적응성을 높이는 것으로 알려져 있다(5,32). 따라서, 저서어의 일종인 곶치와 풍덕구이에서 관찰된 지방산의 유의적 변화는 중성지방보다는 세포막 구성 성분인 인지질에서 기인했을 것으로 예상되었다. 실제로, 곶치와 풍덕구이 모두 10-1월 사이에 PUFA 함량이 급격하게 증가되는 현상이 관찰되었다. 또한, 이 시기에 SFA의 함량은 PUFA와 상반되는 변동 추이를 보였다. 이에 따라, P/S(PUFA/SFA)의 급격한 변화가 이 시기에 동일하게 관찰되었다(Table 6). 한편, 수집 시기에 관계없이 곶치와 풍덕구이는 SFA가 전체 지방산 중 가장 많은 비율을 차지하였다. 이 결과는, Jeong 등(31)이 도다리, 붕장어, 넙치, 말쥐치 등 4종의 저서어에서 주요 지방산을 PUFA로 보고한 결과와는 대조적으로, 서식 환경이 비슷한 저서어라 하더라도 어류의 종에 따라 지방산 조성은 다를 수 있음을 시사하고 있다. 곶치와 풍덕구이에 존재하는 개별 지방산의 분포를 살펴보면, SFA에 속하는 palmitic acid(C16:0)와 stearic acid(C18:0)가 연중 내내 가장 많은 비율을 차지함으로써 이들 어류의 주요 지방산으로 확인되었다(Table 6). 특히 palmitic acid는 어류의 주요 대사체(key metabolite)로 *de novo* 합성 과정을 통해 생성되므로, 어류가 섭취하는 먹이에 의해 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다(31,33). 곶치와 풍덕구이의 palmitic acid 함량은 각각 52.4-58.4%와 42.1-49.0%로 분포하였으며, SFA와 동일한 패턴으로 수집 시기에 따른 유의적 차이가 관찰되었다. 곶치와 풍덕구이에서 관찰된 PUFA는 대부분이 n-3 PUFA로 확인되었으며(Table 6), 이는 Jeong 등(31)이 4종의 저서어에서 주요한 PUFA를 DHA(docosahexaenoic acid)와 EPA(eicosapentaenoic acid)로 보고한 결과와 일치하였다. 어류에 특이적으로 존재하는 이 DHA와 EPA등의 n-3 PUFA는, (i) n-6 PUFA에서 기인하는 eicosanoids의 합성을 억제하거나 (ii) n-3 PUFA로 부터 항응고 작용이 있는 prostacyclins의 생성을 증가시킴으로써 심혈관계 질환

에 대한 보호 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다(3,4,34). 그러나, 곶치와 풍덕구이는, (i) 존재하는 PUFA의 대부분이 n-3 PUFA라는 사실과, (ii) 그 PUFA의 함량이 수집 시기에 따라 유의적 차이를 나타내었다는 사실에도 불구하고, 두 어종 모두 지방 함량 자체가 극히 낮으므로(Table 2), 영양적 측면에서는 이들 두 어종을 통한 n-3 PUFA의 섭취량이 해당 어종의 수집 시기에 의해 거의 영향을 받지 않을 것으로 사료되었다.

요 약

본 연구에서는, 동해안에 서식하는 대표적 저서어인 곶치와 풍덕구이의 영양성분 및 중금속 함량의 계절적 변동을 관찰하였다. 이 두 어종의 지방 함량은 0.3% 이하로 연중 내내 매우 낮은 특성을 나타내어 계절적 변동을 관찰하기 어려웠으나, 산란기를 전후하여 수분이 증가되고 단백질이 유의적으로 감소되는 현상이 관찰되었다. 수집 시기에 관계없이 1% 가량의 비교적 일정한 회분 함량을 나타내었던 두 어종은, 무기질 조성에 있어서는 연중 내내 칼륨(K), 나트륨(Na), 인(P)의 분포량이 가장 높게 나타남으로써, 어류의 전형적인 무기질 패턴을 나타내었다. 한편, 두 어종은 중금속 함량에 있어, 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 주석(Sn)은 식품공전이 정한 규격을 충족시켰으나, 일부 시료에서 납(Pb)이 규격치 이상 검출됨에 따라, 두 어종에서 Pb 성분에 대한 지속적인 모니터링이 필요함을 시사하였다. 아미노산 분석 결과, 1년에 걸쳐 수집된 곶치와 풍덕구이 두 어종 모두에서 가장 많은 양으로 존재하는 아미노산은 glutamic acid, aspartic acid, glycine으로 확인되었다. 또한, 곶치의 경우에는, 수분의 함량이 적고 단백질의 함량이 높았던 여름철에 총 아미노산과 단맛 및 감칠맛을 부여하는 유리아미노산의 함량이 높게 나타나는 계절적 특성을 나타내었다. 풍덕구이는 단백질 및 총 아미노산의 함량은 곶치보다 높았으나, 어류의 풍미를 부여하는 유리아미노산의 함량

은 곱치보다 현저히 낮은 특성을 나타내었다. 곱치와 풍덕구이 두 어종 모두 10-1월 사이에, PUFA는 급격히 증가하고, SFA는 감소하여, 다른 시기에 비해 상대적으로 높은 P/S를 나타냄에 따라, 지방과 달리 지방산 조성에 있어서는 계절적 특성이 관찰되었다. 이러한 결과들은, 종, 계절, 수집 지역의 지리적 조건에 의해 그 화학적 조성이 영향을 받게 되는 어류를 식품 소재화할 경우, 특정 지역에서 수집된 어류의 식품영양적 가치 평가는 개별 어류에 대해 연중 모니터링이 되어야 정확한 정보가 제공될 수 있음을 시사하였다.

문 헌

- Chang SK, Kim JH, Oh HS. The development of functional cold buckwheat noodles using biological activities of hot water extracts of *Ligularia fischeri* and *Angelica gigas Nakai*. Korean J. Food Culture 23: 479-488 (2008)
- Surh J, Kim JO, Kim MH, Lee JC, Lee BY, Kim MY, Yang HW, Yun S, Jeong HR. Nutritional properties, as food resources for menu development, of cubed snailfish, shaggy sea raven, and two kinds of wild vegetables that are staple products in Samcheok. Korean J. Food Cookery Sci. 25: 690-702 (2009)
- Leaf A, Weber PC. Cardiovascular effects of n-3 fatty acids. New Engl. J. Med. 318: 549-557 (1988)
- Simopoulos AP. Summary of NATO advanced research workshop on dietary ω -3 and ω -6 fatty acids: Biological effects and nutritional essentiality. J. Nutr. 19: 521-528 (1989)
- De Moreno JEA, Moreno VJ, Brenner RR. Lipid metabolism of the yellow clam, *Mesodesma mactroides*: 1. Composition of the lipids. Lipids 11: 334-340 (1976)
- Surh J, Kwon H. Fatty acid content and composition of various Korean shellfish. Food Sci. Biotechnol. 12: 83-87 (2003)
- Surh J, Ryu JS, Kwon H. Seasonal variations of fatty acid compositions in various Korean shellfish. J. Agr. Food Chem. 51: 1617-1622 (2003)
- Surh J, Lee HJ, Kwon H. Regional difference in fatty acid content of Korean shellfish. Food Sci. Biotechnol. 18: 367-373 (2009)
- Jeong BY, Choi BD, Lee JS. Proximate composition, cholesterol and α -tocopherol content in 72 species of Korean fish. J. Korean Fish Soc. 31: 160-167 (1998)
- NRRDI. Food Composition Table. National Rural Resources Development Institute RDA. Seoul, Korea. pp. 100-325 (2007)
- AOAC. Official Methods of Analysis of the AOAC. The Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC. USA. pp. 774-784 (1990)
- Lepage G, Roy CC. Direct transesterification of all classes of lipids in a one-step reaction. J. Lipid Res. 27: 114-120 (1986)
- Jeong BY, Choi BD, Lee JS. Seasonal variation in proximate composition, cholesterol and α -tocopherol content of 12 species of Korean fish. J. Korean Fish Soc. 31: 707-712 (1998)
- El-Faer MZ, Rawdah TN, Attar KM, Arab M. Mineral and proximate composition of some commercially important fish of the Arabian Gulf. Food Chem. 45: 95-98 (1992)
- Ahn CB, Shin TS. Seasonal variation of lipids and fatty acids of sharp toothed eel (*Muraenesox cinereus*). Korean J. Life Sci. 12: 233-241 (2002)
- Ahn IY, Surh J, Park YG, Kwon H, Choi KS, Kang SH, Choi HJ, Kim KW, Chung H. Growth and seasonal energetics of the antarctic bivalve *Laternula Elliptica* from King George Island, Antarctica. Mar. Ecol.-Prog. Ser. 257: 99-110 (2003)
- National Fisheries Research Development Institute. <http://portal.nfrdi.re.kr/envirodata> Accessed date Jan. 11. 2011.
- KNS. Dietary Reference Intakes for Koreans. The Korean Nutrition Society, Seoul, Korea. pp. 199-311 (2005)
- Teeny FM, Gauglitz EJ, Hall AS, Houle CR. Mineral composition of the edible muscle tissue of seven species of fish from the Northeast Pacific. J. Agr. Food Chem. 32: 852-855 (1984)
- Özden Ö, Erkan N, Ulusoy Ş. Determination of mineral composition in three commercial fish species (*Solea solea*, *Mullus surmuletus*, and *Merlangius merlangus*). Environ. Monit. Assess. 170: 353-363 (2010)
- Gordon DT, Roberts GL. Mineral and proximate composition of Pacific coast fish. J. Agr. Food Chem. 25: 1262-1268 (1977)
- Pierce GJ, Stowasser G, Hastie LC, Bustamante P. Geographic, seasonal and ontogenetic variation in cadmium and mercury concentrations in squid (Cephalopoda: Teuthoidea) from UK waters. Ecotox. Environ. Safe. 70: 422-432 (2008)
- KFDA. Food Code. Korea Food Drug Administration. Seoul, Korea (2010)
- WHO. Environmental Health Criteria 3-Lead. World Health Organization, Geneva, Switzerland. pp. 30-40 (1997)
- Reilly C. Metal Contamination of Food. Blackwell Science Ltd. London, UK. pp. 81-94 (2002)
- Shahidi F, Synowiecki J, Dunajski E, Chong X. Nonprotein nitrogen compounds in harp seal (*Phoca groenlandica*) meat. Food Chem. 46: 407-413 (1993)
- Chyun JH, Griminger P. Improvement of nitrogen retention by arginine and glycine supplementation and its relation to collagen synthesis in traumatized mature and ageing rats. J. Nutr. 114: 1705-1715 (1984)
- Lindsay RC. Flavors. pp. 639-687. In: Food Chemistry. Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR (eds). CRC Press. Boca Raton, FL, USA (2008)
- Zuraini A, Somchit MN, Solihah MH, Goh YM, Arifah AK, Zakaria MS, Somchit N, Rajion MA, Zakaria ZA, Mat Jais AM. Fatty acid and amino acid composition of three local Malaysian *Channa* spp. fish. Food Chem. 97: 674-678 (2006)
- Kim HY, Shin JW, Park HO, Choi SH, Jang YM, Jang YM, Lee SO. Comparison of taste compounds of red sea bream, rockfish, and flounders differing in the localities and growing conditions. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 550-563 (2000)
- Jeong BY, Moon SK, Choi BD, Lee JS. Seasonal variation in lipid class and fatty acid composition of 12 species of Korean fish. J. Korean Fish. Soc. 32: 30-36 (1999)
- Wang YJ, Miller LA, Perren M, Addis PB. Omega-3 fatty acids in Lake Superior fish. J. Food Sci. 55: 71-73 (1990)
- Ackman RG, Eaton CA. Some commercial Atlantic herring oils: Fatty acid composition. J. Fish. Res. Board Can. 23: 991-1006 (1966)
- Bronsgest-Schoute HC, Van Gent CM, Luten JB, Ruiter A. The effect of various intakes of w-3 fatty acids on the blood lipid composition in healthy human subjects. Am. J. Clin. Nutr. 34: 1752-1757 (1981)
- Korea Health Industry Development Institute. Report on national health and nutrition survey (Dietary intake survey). Ministry of Health and Welfare. Seoul, Korea. pp. 387-447 (2007)