

굴젓 熟成中 核酸 關聯物質의 變化

成 洛 珠

慶尙大學 食品營養學科

Degradation of Nucleotides and Their Related Compounds During the Fermentation of Oyster

Nak-Ju Sung

Dept. of Food and Nutrition, Gyeongsang National Univ.

Abstract

Changes of nucleotides and their related compounds during the fermentation of oyster were analyzed by high speed liquid chromatography.

In raw oyster, dominant 5'-UMP was 26.1 μ mole/g and the content of uracil, hypoxanthine, 5'-GMP were 5.2, 3.8, 2.8 and 2.7 μ mole/g on moisture and salt free base, respectively. The content of cytosine, 2',3'-CMP, 5'-AMP and 2',3'-GMP were lower than 1.0 μ mole/g and guanine were detected in trace amount.

5'-UMP, uracil, hypoxanthine, 5'-IMP and 5'-GMP were abundant in both raw sample and fermented products. 5'-UMP and 5'-IMP were decreased slowly while 5'-AMP, 2',3'-CMP, cytosine and guanine were increased during the fermentation, and the increase of 5'-GMP and uracil were fluctuated. The content of hypoxanthine in raw oyster was increased to 3.1, 4.2 and 7.7 times of raw sample after 19, 36 and 68 days of fermentation, respectively.

緒 論

굴은 古代 Greece, Rome 사람들이 즐겨먹어온 貝類 中の 하나로서 옛부터 養殖되어 왔고, 우리나라에서도 舊韓未부터 養殖했다는 記錄이 있다(朴, 1966).

이처럼 굴이 古大衆의인 食品으로서 愛好되어진 이유는 바다의 魚類中 가장 시원한 맛과 香氣를 지니고 있고, 또한 비타민, 無機質, 遊離아미노酸등이 豊富하여 어린이나 여성, 노인, 허약자의 食品으로 適當하기 때문이라 할 수 있겠다.

특히 굴엔 칼슘과 인의 比率이 이상적인 1:4를 유지하고 있어 血液의 酸性化 防止에 重要한 역할을 한다고 알려져 있다. 또 蛋白質, 脂肪, glycogen등 여러 가지 營養素가 골고루 들어있어 가장 이상적인 營養食品이라고 할 수 있다.

굴에 關한 研究로서 McCarmack(1956)은 凍結貯藏中 桃色斑點이 생기는 原因, Schwarty와 Watt(1959)는 굴의 酸敗에 影響을 미치는 ascorbic acid의 效果를 檢討, 木村와 鹽田(1963)는 脂肪酸化 防止에 關한 研究, Furia(1964)는 굴의 變色에 對한 EDTA의 效果, 山崎 등(1965)은 抗酸化劑 및 重合磷酸鹽등에 의한 굴보일드 騰조림의 變色 效果에 關한 實驗, Wijlie와 Smith

(1964)는 참굴의 nucleotide 함량에 관한 연구,李 등(1975)은 굴의 加工適性에 관한 연구,鄭 등(1977)은 굴젓의 遊離아미노酸에 관한 연구등이 있으나 굴젓의 核酸關聯物質에 관한 연구는 찾아볼 수 없다. 그래서 굴젓 熟成中 核酸關聯物質의 變化를 實驗하였다.

材料 및 方法

1. 材料

原料는 거제産 養殖굴, *Crassostrea gigas*을 1978年 3月 20日 三千浦 魚市場에서 購入하여 脫殼水洗한 後 곧 實驗에 使用하였으며, 것갈은 原料에 對하여 岩鹽을 20% 加하여 500ml들이 유리병에 채워놓고 20±2°C의 地下室에서 貯藏 熟成시키면서 一定期間別로 한병씩 磨碎한 後 一定量을 取하여 實驗에 使用하였다.

2. 官能檢査

熟成期間中 研究室員 10人으로서 panel member를 構成하여 맛, 色, 냄새, 外觀에 對하여 官能檢査를 하였다.

3. 核酸關聯物質의 定量

核酸關聯物質의 抽出: 原料는 中島 등(1961) 및 李와 朴(1971)의 方法에 따라 混合磨碎한 原料 約 10g을 精稱하여 10% 冷過鹽素酸 40ml를 加하여 水冷하면서 homogenizer에서 20分間 均質化한 後 4,000rpm에서 10分間 遠心分離하여 上層液을 分離하였다. 殘渣는 5%의 冷過鹽素酸 40ml를 加하여 水冷하면서 上記한 方法으로 均質化한 後 遠心分離하여 上層液을 分取하였다.

이 再抽出 操作을 한번 더 反復하고, 分取한 上層液을 모두 合하여 冷 60% 수산화칼륨으로 中和하고, 生成된 過鹽素酸칼륨 沈澱은 4,000rpm에서 遠心分離하여 上層液과 分離하였다. 沈澱은 冷水로서 洗滌하여 다시 遠心分離한 後 洗滌液은 上層液과 合하여 150ml로 한 後 一定量을 取하여 實驗에 使用하였다.

것갈試料는 原料와 같이 冷過鹽素酸으로 抽出한 後 다음과 같은 方法으로 脫色 脫鹽하였다.

上段에는 Duolite S-30(30-60mesh) 脫色樹脂를 內徑 1.3cm의 칼럼에 15cm 높이로 充塡하고 下段에는 上段 칼럼과 같은 規格의 칼럼에 D劑 A-2型(30~60 mesh) 脫鹽樹脂를 15cm 높이로 充塡하고 것갈試料 抽出液 一定量을 取하여 진한 鹽酸으로써 pH 3.0으로 調節하여 0.5ml/min의 流速으로 吸着시키고, 다음에 pH 3.0 鹽酸溶液 100ml를 흘려 核酸關聯物質을 完全히 下

段칼럼의 D劑 A-2型 樹脂層으로 移行시킨 後 上段 칼럼을 除去하고 물 150ml로서 洗滌하여 0.3N 암모니아水 150ml로서 溶離시켰다(松野, 1970).

核酸關聯物質의 定量: 上記와 같이 抽出한 溶液을 Table 1과 같은 條件으로 high speed liquid chromatography로 定量하였다.

Table 1. Analysis of nucleotides and their related compounds by high speed liquid chromatography

Type	Water ALC/244
Sample No.	Standard, Raw, Fermented oyster
Sample size	5-10 μl
Column	μ bondapak C II8
Column temp.	Room temp.
Liquid	0.1M(NH ₄) ₂ HPO ₄
Chart speed	0.5 cm/min.
*AUFS	0.15-0.20

* Absorbance unit full scale

結果 및 考察

標準物質: 10種(5'-UMP, 2', 3'-GMP, 2', 3'-CMP, 5'-GMP, 5'-IMP)는 0.1% 溶液, hypoxanthine, 5'-AMP, cytosine, uracil, guanine은 0.025% 溶液을 混合한 標準物質과 試料溶液을 各各 high speed liquid chromatography를 行한 結果 Fig. 1과 같은 chromatogram을 얻었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 生試料와 것갈試料 모두 peak 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 16은 標準物質가 溶出位置가 잘 一致하여 同定할 수 있었으나 peak 1, 2, 4, 10, 13, 15은 同定하지 못하였다.

核酸關聯物質의 含量變化는 Table 2와 같이 原料에 5'-UMP가 乾物量基準으로 26.1 μmole/g로 다른것에 比하여 월등히 많았고, 다음이 uracil(5.2 μmole/g), hypoxanthine(3.8 μmole/g), 5'-IMP(2.8 μmole/g), 5'-GMP(2.7 μmole/g)의 順이었다.

含量이 적은 것은 cytosine, 2', 3'-CMP, 5'-AMP, 2', 3'-GMP로서 이들은 모두 1.0 μmole/g 以下였고, guanine은 痕跡量에 不遇하였다.

原料中에 5'-UMP가 월등히 많은것은 상당히 흥미있는 結果라고 생각된다. 新井(1961)의 報告에 依하면 鮓, 피동어, 꼰뚜기 中에는 5'-UMP가 存在하지 않으나 貝類에는 5'-UMP가 상당량 存在한다고 하였다. 그

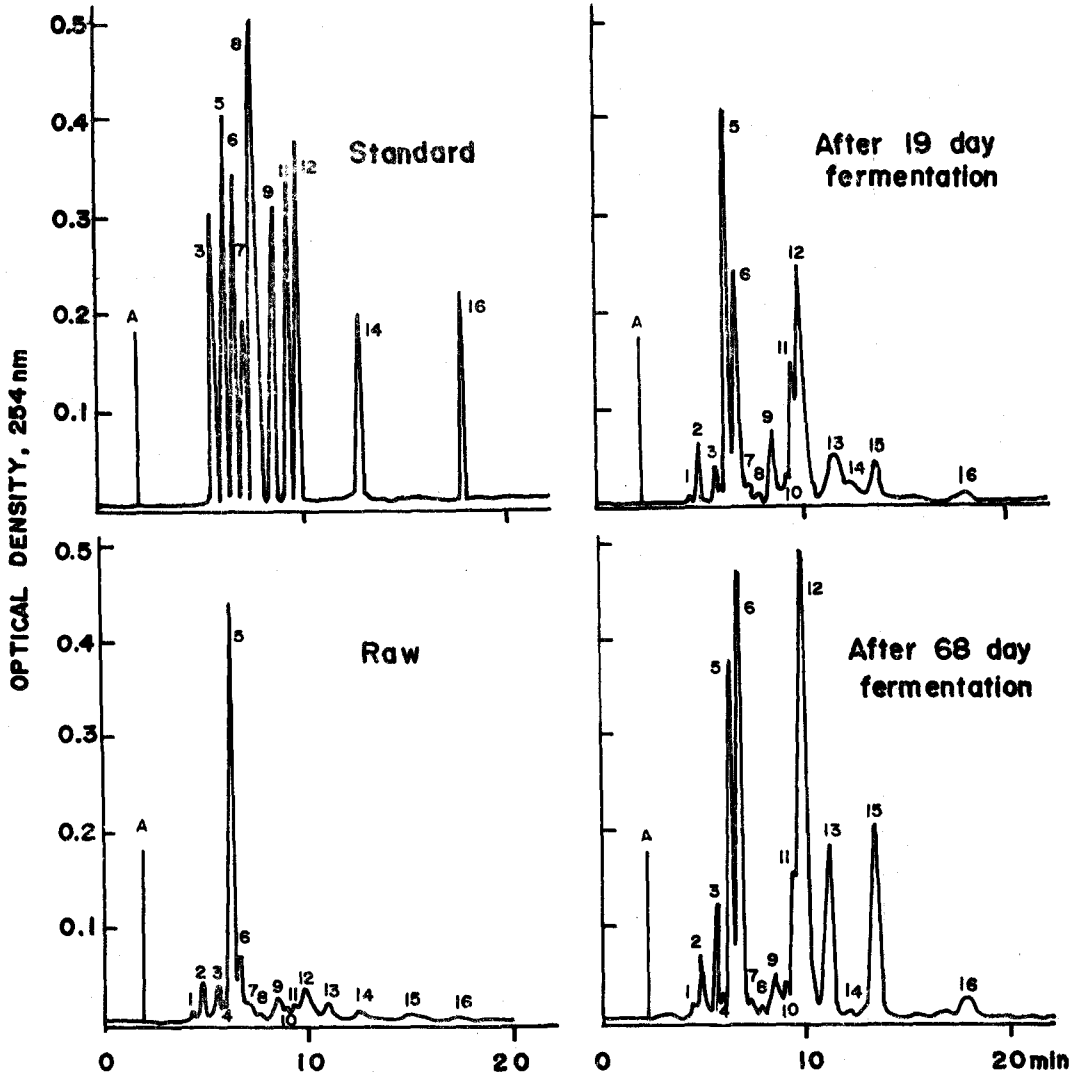


Table 2. Degradation of nucleotides and their related compounds during the fermentation of oyster(μ mole/g, moisture and salt free base)

Nucleotides and their related compounds	Raw	Fermentation days		
		19	36	68
5'-UMP	26.1	15.4	13.8	13.3
5'-IMP	2.8	3.4	2.9	2.2
5'-AMP	0.9	0.9	1.7	1.8
5'-GMP	2.7	2.9	3.3	1.2
2', 3'-CMP	0.9	1.3	1.6	1.6
2', 3'-GMP	0.1	trace	trace	trace
Hypoxanthine	3.8	11.9	16.1	29.1
Cytosine	0.9	1.9	3.8	5.8
Uracil	5.2	8.5	18.5	9.9
Guanine	trace	7.4	10.1	10.1

Fig.1 Chromatograms of nucleotides and their related compounds from the mixture of authentic and fermented oyster.

- 1. ? 2. ? 3. cytosine 4. ?
- 5. 5'-UMP 6. uracil 7. 2', 3'-CMP
- 8. 5'-GMP 9. 5'-IMP 10. ?
- 11. guanine 12. hypoxanthine 13. ?
- 14. 2', 3'-GMP 15. ? 16. 5'-AMP A. AUFS

리고 原料에 5'-IMP가 存在하는 것도 特異한 現象인데 남치 및 진주담치(柳와 李, 1976), 왜문어(朴과 李, 1972), 꼴뚜기(李와 成, 1977)와 같은 軟体動物의 筋肉中에는 IMP가 存在하지 않는다는 報告와는 달리 IMP가 生試料에 2.8 μ mole/g 存在하였다.

甲殼類(Tarr와 Comer, 1965, Suryanarayana, 1969)와

魚類(新井, 1961)에서는 ATP 關聯物質의 分解에 의해서 IMP를 生成하나 無脊椎動物은 AMP deaminase의 活性이 없거나 아주 弱하여 IMP는 生成되지 않는다고 報告되어 있다. 그럼에도 不拘하고 鰓에 IMP가 存在한다는 것은 AMP deaminase 活性이 다소간 作用한다고 생각된다. 그러나 軟體動物에 있어서 IMP가 存在한다는 報告는 거의 찾아볼 수 없으며, 단지 成 등(1978)이 報告한 鰓 肉에서 IMP가 存在한다는 報告가 있을 뿐이다. 軟體動物의 IMP存在 有無에 關해서는 AMP deaminase 活性을 測定하는 것이 先決 問題라고 생각되나 이에 對해서는 좀더 研究할 豫定이다.

水産動物肉中 核酸關聯物質의 特徵을 보면 脊椎動物에는 IMP 含量이 많은 反面 無脊椎動物에는 거의 없고(藤田와 橋本, 1960, 李 등, 1974), 貝類에는 ATP, AMP의 含量이 많고(新井, 1960, 田代 등, 1970), 새우와 같은 甲殼類에는 含量이 적기는 하나 IMP가 存在한다고 報告되어 있다(毛利 등, 1965).

갈것 熟成中 核酸關聯物質의 變化를 살펴보면 Table 2와 같이 原料에 含量이 많았던 5'-UMP, uracil, hypoxanthine, 5'-IMP, 5'-GMP가 熟成中에도 대체로 含量이 많았다. 그리고 熟成中 減少하는 것은 5'-UMP 및 5'-IMP, 增減이 不規則한 것은 5'-GMP 및 uracil, 此外 5'-AMP, 2', 3'-GMP, hypoxanthine, cytosine, guanine은 모두 增加하는 傾向을 찾아 볼 수 있었다. 熟成中 많이 增加하는 것은 生試料에 痕跡量이었던 guanine이 熟成 19日 後에는 7.4 $\mu\text{mole/g}$ (乾物量 基準), 熟成 36日 後에는 10.1 $\mu\text{mole/g}$ 였고 cytosine은 熟成 36日 後에는 3.8 $\mu\text{mole/g}$, 熟成 68日 後에는 5.8 $\mu\text{mole/g}$ 로서 生試料 0.9 $\mu\text{mole/g}$ 에 比하여 約 6.4倍 增加하였다. 이처럼 guanine, cytosine이 增加하는 것은 nucleotidase에 의한 것으로 推定된다. 그리고 特히 많이 增加하는 것은 生試料에 3.8 $\mu\text{mole/g}$ 였던 hypoxanthine이 熟成 19日 後에는 約 3.1倍(11.9 $\mu\text{mole/g}$) 36日 後에는 約 4.2倍(16.1 $\mu\text{mole/g}$) 68日 後에는 29.1

$\mu\text{mole/g}$ 로서 約 7.7倍 增加하였다. 이처럼 hypoxanthine이 熟成中 계속해서 增加하는 것은 ATP가 分解하여 hypoxanthine로 蓄積되기 때문이라 생각된다.

江平과 內山(1969)는 魚類는 inosine 蓄積型 hypoxanthine 蓄積型으로 나눌수 있다고 報告하였는데, 갈것의 경우는 hypoxanthine이 월등히 많고 熟成中 계속 增加하는 것으로 보아 乾燥명게(成 등, 1978), 바지락젓(金과 許, 1978 처럼 hypoxanthine 蓄積型이라고 생각된다.

各種젓갈中 nucleotide 含量을 보면 李 등(1969)은 熟成 멸치젓에는 5'-IMP의 含量이 가장 많고 AMP deaminase가 存在하므로 5'-IMP가 많은 IMP type이라 하였고, 李(1969)는 市販 젓갈에 대한 5'-nucleotide의 含量을 實驗한 結果 조개젓에는 5'-AMP가 많은 AMP type, 조기젓에는 5'-IMP가 많은 IMP type, 오징어젓에는 5'-AMP가 많은 AMP type라고 하였다. 또한 鄭과 李(1977)은 새우젓 熟成中 ADP, AMP 및 IMP는 현저히 減少하고 반면 hypoxanthine은 熟成 27日 後 월등히 增加하였다가 72日 後에는 약간 減少된다고 하였고, 李와 成(1977)은 꼰뚜기젓 熟成中 ADP, AMP 및 inosine은 현저히 減少하고, hypoxanthine은 急增하여 熟成 91日 後에는 乾物量基準 9.3 $\mu\text{mole/g}$ 으로서 原料에 比하여 約 3.9倍 增加 하였다.

IMP dephosphorylation은 肉의 呈味성에 크게 關여 한다는 Fraser 등(1968)의 報告, ATP, AMP는 肉中의 遊離아미노酸과 맛의 上乘作用이 있다는 Hashimoto(1964)의 報告 IMP는 아미노酸과 맛의 上乘作用이 있다는 Konosu 등(1960)의 報告, 그리고 inosine 및 hypoxanthine이 맛에 미치는 영향에 대하여 小俣(1964)는 성계의 呈味成分을 分析하여 omission test를 한 結果 inosine과 hypoxanthine은 모두 맛이 없다고 하였고, Schultz 등(1968)은 IMP의 含量이 많을수록 hypoxanthine의 含量은 적을수록 맛이 좋다고 報告하였다. 그리고 새우젓(鄭과 李, 1976), 꼰뚜기젓(李와 成 1977)

Table 3. The results of organoleptic test of fermented oyster

	Fermentation days				
	10	19	36	50	68
Color	yellowish white	yellowish white	yellowish white	yellowish white	yellowish white
Flavor	good, slightly sweet taste, too saline taste	excellent, sweet taste, too saline taste	good, sweet taste, too saline taste	inferior, slightly putrefactive order, too saline taste	inferior, putrefactive order, too saline taste
Texture	moderate	soft	soft	soft	soft
Separation of liquid	remarkable	remarkable	remarkable	remarkable	remarkable
Commercial quality	good	excellent	good	inferior	inferior

및 바지락젓(金과 許, 1978)에서 hypoxanthine은 遊離 아미노酸과 더불어 젓갈의 맛에 重要한 구실을 할것이라고 報告하였다. 이와 같은 報告들로 미루어 볼 때, 굴젓에 월등히 含量이 많은 hypoxanthine은 굴젓의 獨特한 맛에 어떤 구실을 할 것이라 생각된다.

Table 3에 제시한 官能檢査 結果를 보면 젓갈의 색 같은 熟成初期에는 매우 연한 黃色이었으나, 熟成함에 따라 탁한 黃色으로 變했는데, 이것은 熟成함에 따라 內臟色素가 계속해서 溶出되기 때문이라 생각된다.

맛은 熟成 19일의 젓갈이 가장 좋았고, 다음이 熟成 10日, 36日의 젓갈이었다. 36日以後의 젓갈은 腐敗臭가 있었고, 組織이 너무 柔軟하고 액즙의 溶出量이 지나치게 많아 風味가 떨어졌다. 그리고 20%의 食鹽을 加할 경우 짠맛이 너무 強한 것이 흠이었다.

그래서 製品의 風味를 고려한다면 10~15%의 食鹽을 加하는 것이 적당하다고 생각된다.

要 約

鮮度 좋은 거제産 養殖굴, *Crassostrea gigas*을 原料로 하여, 굴젓 熟成中 核酸關聯物質의 變化를 high speed liquid chromatography로 分析한 結果를 要約하면

原料에는 5'-UMP가 26.1 μ mole/g(乾物量基準)로서 월등히 많았고, 다음이 uracil(5.2 μ mole/g), hypoxanthine(3.8 μ mole/g), 5'-IMP(2.8 μ mole/g), 5'-GMP(2.7 μ mole/g)의 順이었다. 含量이 적은 것은 cytosine, 2', 3'-CMP, 5'-AMP, 2', 3'-GMP로서 이들은 모두 1.0 μ mole/g 以下였고 guanine은 痕跡量에 不過하였다. 젓갈에는 原料에 많았던 5'-UMP, uracil, hypoxanthine, 5'-IMP, 5'-GMP가 熟成中에도 含量이 많았다. 그리고 熟成中 減少하는 것은 5'-UMP 및 5'-IMP, 增減이 不規則한 것은 5'-GMP 및 uracil, 此外 5'-AMP, 2', 3'-CMP, cytosine 및 guanine은 熟成中 모두 增加하였다. 熟成中 hypoxanthine은 특히 많이 增加하여, 熟成 19日 後에는 生試料에 比하여 約 3.1倍, 熟成 36日 後에는 約 4.2倍, 그리고 熟成 68日 後에는 7.7倍 增加하였다.

文 獻

- 1) 新井健一(1960): 水産無脊椎動物筋肉中の酸可溶核酸成分 1. 貝類筋肉中の酸可溶核酸成分に及ぼす貯藏温度の影響. 日北大水産學報., 11, 225~229.
- 2) 鄭承鏞, 李鍾美, 李鍾祐, 成洛珠(1977): 굴젓의 呈味成分(I), 굴젓 熟成中の 遊離아미노

- 酸의 變化. 韓營食會誌., 10(4), 97~103.
- 3) 鄭承鏞, 李應昊(1976): 새우젓의 呈味成分에 관한 研究. 韓水會誌., 9(2), 79~110.
- 4) 江平重男, 內山均(1969): 魚類鮮度簡易判定法としてのイノシン, ヒポキサンチンの迅速定量法. 日水誌., 35(11), 1080~1085.
- 5) Frasier, D. I., D. P. Pitts and W. J. Dyer(1968): Nucleotide degradation and organoleptic quality fish and thawed mackerel muscle held and above ice temperature. J. Fish. Res. Bd. Canada., 25, 239~253.
- 6) 藤田孝夫, 橋本芳郎(1960): 食品のイノシン酸含量 III. 各種水産食品. 日水誌., 34(2), 164~149.
- 7) Furia, T. E. (1964): EDTA in foods. Food Technol. 18(2), 50~58.
- 8) Hashimoto, Y. (1964): Tastes giving substance in marine products. FAO symposium on the significance of fundamental research in the utilization of fish. Husum, Germany, Paper No. WP/11/6.
- 9) Kassemarn, B., B. S. Perez, J. Murray and N. R. Jones(1963): Nucleotide degradation in the muscle of iced haddock, Lemon sole and plaice. J. Food Sci., 28, 28~37.
- 10) 金幸子, 許必淑(1978): 바지락젓의 呈味成分. 啓明大學大學院 碩士學位請求論文
- 11) 木村進, 鹽田和子(1963): 凍結乾燥食品の貯藏に關する研究(第3報). 日食工會誌, 10(5), 169~174.
- 12) 小侯靖(1964): ウニのエキス成分關する研究. IV. エキス構成成分の呈味性. 日水誌. 30(9), 749~756.
- 13) Konosu, S., Y. Maeda and T. Fujita(1960): Evaluation of inosinic acid and free amino acids as tasting substance in the Katsuwobushi stock. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 26, 45~48.
- 14) 李春寧, 李啓珊, 金焚洙, 韓仁子, 金尙淳(1969), 멸치젓의 呈味性 5'-mononucleotides에 관한 研究, 한국식과학회지., 1(1), 66~73.
- 15) 李應昊, 朴榮浩 (1971): 水産食品의 加工 및 保藏中の 核酸關聯物質의 變化에 관한 研究. 韓水誌., 4(1), 31~41.
- 16) 李應昊, 鄭承鏞, 金洙賢, 柳炳浩, 河璉桓, 吳厚

- 圭, 成洛珠, 梁升澤(1975): 貝類의 加工適性. 3. 굴의 加工適性. 韓水誌, 8(2), 90~100.
- 17) 李應昊, 鄭承鏞, 金用根, 梁升澤, 金洙賢 (1974): 水産食品의 加工 및 保藏中의 核酸關聯物質의 變化에 關한 研究. 韓國 食品과학회지 6(3), 177~184.
- 18) 李應昊, 成洛珠(1977): 꼰뚜기젓의 呈味成分 韓國食品과학회지, 9(4), 255~263.
- 19) 李啓瑚(1969): 첫갈 等屬의 呈味成分에 關한 微生物學的 및 酵素學的研究. 韓農化誌, 11, 1~27.
- 20) 松野武夫(1970): 크로마토그래이(Ⅲ), 調理科學, 3(3), 39~47.
- 21) McCormack, G. (1956): Technical note No. 34-Growth characteristics of the pink yeast that causes discoloration of oysters. Commercial Fisheries Review. 18(11), 21~23.
- 22) 毛利威德, 橋田度, 志賀岩雄, 寺本四郎(1965) 食品中の核酸成分に關する研究(第3報). 日糧酵工誌., 43, 35~43.
- 23) 中島宜郎, 市川恒平, 鎌田政喜, 藤田榮一郎 (1961): 5'-리보ヌクオチド의 食品化學的研究 (第2報). 日農化誌., 35(9), 803~808.
- 24) 朴九秉(1966): 韓國水産史, 太和出版社
- 25) 朴榮浩, 李應昊 (1972): 왜문어 鱗일건조 및 저장중의 핵산관련물질의 變化. 韓國食品과학회지, 4(4), 317~321.
- 26) Schultz, H. W., E. A. Day and L. M. Libbey (1968): The chemistry and physiology of flavors. Avi. Pub. Co., pp. 515~535.
- 27) Schwartz, M. G. and B. M. Watt(1957): Application of the thiobarbitric acid test as a quantitative measure of deterioration in cooked oysters. Food Research. 22, 76~82.
- 28) 成洛球, 李鍾祐, 鄭承鏞(1978): 乾燥명제의 呈味成分., 韓營會誌. 11(3).
- 29) Suryanarayana Rao, S. V., J. R. Rangaswamy and N. L. Lahiry(1969): Nucleotides and their related compounds in canned shrimp. J. Fish. Res. Bd. Canada., 26(3), 704~706.
- 30) Tarr, H. L. A. and A. G. Comer(1965): Nucleotides and related compounds, sugar and homarine in shrimp. J. Fish. Res. Bd. Canada., 22(2), 307~311.
- 31) 田代豐雄, 松井知波, 靖水悦子, 長野智加惠 (1970): ひぬがいの 食品化學的研究. 日食工會誌. 17(2), 12-15.
- 32) Wijlie, V. and M. Smith(1965): Nucleotides of the pacific oyster. Commercial Fisheries Abstracts. 18(1), 17.
- 33) 山崎潤, 井山滿雄, 砂川滿男, 今井寛(1965): かさボイルト缶詰における貝肉の變色現象に關する研究. 缶詰時報, 44(3), 39~49.