

## 추출조건에 따른 오징어추출물의 유리당조성에 관한 연구

김동수 · 김영명

한국식품개발연구원

## Studies on the Free Sugars Composition of Squid Extracts by Extract Condition

Dong-Soo Kim and Young-Myung Kim

Korea Food Research Institute, Banwol-myun, Kyungki-do, 445-820, Korea

### Abstract

The extracts of the fresh and dried squid(*Sepiella manidroni*) were prepared with water and 70% ethanol at different extraction time and temperature, and the major free sugars in the squid extracts and the effects of extract condition on the composition of free sugars were investigated. Major free sugars in the extracts were glucose, fructose and ribose, and these components was above 80% of total free sugars. Amount of free sugar in the extracts of fresh squid extracted with water were higher than that of extracted with 70% ethanol, but 70% ethanol, in the dried squid, was more effective than extracted with water. The free sugar contents in the extracts increased until 2 to 3 hours of extraction at below 100°C and then decreased slowly, but in the high temperature as 120°C, showed a remarkably decrease after 1 hour of extraction.

### 서론

어패류는 원료가 다양하고 독특한 향미를 가지고 있어 오래 전부터 각종 조리식품의 조미소재로서 뿐만 아니라 최근에는 연제품, 스낵류등의 가공식품의 첨가소재로 많이 활용되고 있다.

또한 앞으로도 계속 자연의 맛을 충족시키기 위한 천연의 조미소재로 더욱 많이 활용될 전망이다.

이와같은 조미소재화를 위한 연구는 이미 오래전부터 진행되어 왔고 그 결과 어패류엑기스의 제조기술이 개발되고<sup>1~2)</sup> 이들의 정미성분도 많이 구명되었다.

그러나 이들의 정미성분중 유리아미노산이나<sup>3~5)</sup> 핵산관련물질<sup>6~8)</sup> 그리고 기타질소화합물에<sup>9~10)</sup> 대해서는 많은 연구가 진행되었으나 어패류엑기스의 일부향미에 관여하는 유리당의 조성에 대해서는 그리

많지 않은듯 하다.

Jone과 Burt<sup>11)</sup>에 따르면 어패류의 주요유리당은 glucose와 ribose이고 Tsuchiya<sup>12)</sup>는 glucose가 어패류속에 가장 많이 함유된 성분이며 몇종의 어육에서 fructose도 함유되어 있다고 보고하고 있다.

한편 새우, 게등의 갑각류에는 glucose가 역시 가장 많이 함유되어 있고 그외에 ribose, arabinose 및 fructose도 다량 함유되어 있다고 보고했다. 그외에 오징어, 낙지등 연체류의 당 함량에 대한 연구는 찾아보기 힘들다.

본 시험에서는 많은 어패류자원중 기호도가 비교적 높고 독특한 향미를 가지고있는 오징어를 원료로하여 추출용매와 추출시간등에 따른 추출물의 유리당조성의 변화를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

노랑진 수산시장에서 1988년 5월 연안산 선동오징어(*Sepiella maindroni*, 체장: 평균 45cm, 몸통길이: 22cm, 중량: 257±20g)를 구입하여 본 시험의 원료로 사용하였다.

동결된 원료를 해동하여 내장, 입부위 등 불가식 부위를 제거한 다음 세절기에다 넣고 0.5cm크기로 절단하여 -18℃에 저장하면서 생체시료로 사용하였고, 건조시료는 해동된 오징어를 절개하여 내장을 제거한 다음 수세후 수분함량이 20% 정도되도록 50~55℃에서 풍속 2m/sec로 건조하여 분쇄기로 마쇄(20mesh 크기)하였다.

마쇄된 건조오징어분말을 -18℃에서 보관하면서 시료로 사용하였다.

### 추출물의 제조

시료중량의 2배의 물과 70% 에탄올을 각각 가하여 추출온도와 추출시간에 따라 추출물을 제조하였다. 추출중 향미성분과 용매의 감소를 막기 위하여 추출조상부에 냉각관을 설치하였다.

각 조건별로 제조한 추출물을 2,560g로 20분간 원심분리하여 상등액을 취해 분석용시료로 사용하였다.

### 일반성분, pH, 휘발성염기질소(VBN) 및 트리메틸아민(TMA)의 측정

일반성분과 pH는 상법<sup>13)</sup>에 따라 측정하였다. VBN과 TMA는 콘웨이유니트를 이용한 미량확산법<sup>14-15)</sup>으로 측정하였다.

### 유리당의 분석

추출물의 유리당분석은 최등<sup>16)</sup>과 Wilson<sup>17)</sup>등의 방

법에 따라 분석용 시료를 제조하였다. 즉 추출시료 20ml에 에탄올 50ml를 가하여 균질화한 다음 3,690g로 20분간 원심분리하여 침전물은 제거하고 상등액을 농축, 건조시켰다.

증류수로 다시 5ml로 정용한 후 0.2µm membrane filter로 여과하여 분석용 시료로 하였고 표준품은 xylose, rhamnose, ribose, rhamnose, glucose, fructose, galactose, sucrose, maltose, lactose, inositol 등 11종을 사용하였다. 이들 표준용액을(5mg/ml) 각각 5, 10, 15, 20, 25, 50ml씩 injection하여 검량곡선을 작성하고 이 검량곡선을 이용하여 각 시료용액의 유리당함량을 조사하였다.

### 원료의 일반성상

본 시험의 원료로 사용한 오징어의 수분, 단백질 등의 일반성분과 VBN, TMA 및 pH등은 Table 1과 같다.

생오징어는 수분이 78.60%, 단백질이 17.66%, 회분 및 조지방이 각각 1.06% 및 1.4%로 나타났다.

건조원료의 경우 수분이 19.50%였고 수분의 감소에 따라 기타 일반성분은 증가하여 단백질은 67.64% 지방과 당이 각각 4.50%, 2.16%였다.

한편 선도의 지표가 될 수 있는 VBN과 TMA는 생원료의 경우 11.80mg%와 3.96mg%로 비교적 선도는 양호한 편이었으며 건조원료의 경우는 53.16mg%와 31.31mg%였다. 오징어의 VBN, TMA에 관하여 Tanikawa 등은<sup>18,19)</sup> 어획직후 VBN양은 10mg% 내외이나 상온에 하룻밤 방치하면 20~30mg%로 초기 부패시기로 가공용원료로는 부적당하다고 보고하였고, TMA는 주로 TMAO에서 유래되고 그 양은 어종, 어획시기에 따라 크게 다르게 나타난다고 보고하고 있다.

Table 1. Chemical composition, volatile basic nitrogen(VBN), trimethylamine(TMA) and pH value of raw materials

Raw materials	Moisture (%)	Protein (%)	Lipid (%)	Carbohydrates (%)	Ash (%)	VBN (mg%)	TMA (mg%)	pH
Fresh Squid	78.60	17.66	1.40	0.74	1.06	11.80	3.96	6.28
Dried Squid	19.50	67.64	4.50	2.16	6.20	53.16	31.31	6.90

추출물의 유리당조성의 변화

Table 2, 3, 4는 생오징어를 원료로 하여 추출용매와 추출온도 및 시간에 따른 추출물의 유리당조성의 변화를 나타낸 것이다.

Table 2는 생오징어를 원료로하여 100℃ 열수로 추출했을 때 추출시간별 유리당의 변화를 나타낸 것이다. 유리당중 glucose 함량이 가장 높고 그 다음이 fructose, ribose, mannose, 및 xylose 순이었고 galactose도 함유되어 있었다.

추출시간별 유리당량의 변화를 보면 추출1시간에는 1,099.3mg%였고 추출2시간과 3시간에는 1,152.1mg%와 1,163.1mg%로 거의 비슷한 수준이었고 추출 4시간에는 1,022.8mg%로 약간 감소하는 현상을 보였으며 ribose를 제외하고 대부분은 추출 2시간과 3시간에 추출량이 가장 많았다. 주요 구성유리당의 량을 보면 glucose가 월등히 많이 함유하여 전체 총 유리당의 50% 이상을 차지하고 있었으며 그 다음이 fructose로 전체의 25% 이상을 함유하고 있었다.

Table 3은 생오징어를 70%에탄올로 비등점에서 추출했을 때 추출시간별 유리당조성의 변화를 조사

주요 구성 유리당은 glucose, fructose, ribose, mannose, xylose 순이었고 전체적인 총 유리당은 Table 2에 나타난 100℃ 열수추출했을 때의 양 보다 다소 감소하였다.

Ribose의 경우 100℃ 열수추출에 있어서는 그 양이 추출시간이 경과함에 따라 점차로 증가하였으나 알코올로 추출했을 때는 추출 3시간까지 증가하다가 추출 4시간에는 다소 감소하는 경향이였다.

Fructose는 추출2시간에 274.5mg%로 가장높았고

Table 3. Sugars and inositol contents in the extracts of fresh squid by 70% ethanol extraction at boiling point(86℃). (mg%, moisture free basis)

Sugars	Extraction time (hrs)			
	1	2	3	4
Ribose	70.3	118.4	125.3	107.2
Fructose	253.2	274.5	262.7	204.4
Glucose	694.7	612.5	627.1	587.3
Galactose	19.7	20.2	16.4	15.7
Xylose	20.3	25.2	22.5	22.0
Mannose	25.3	29.0	31.2	10.3
Inositol	Trace	Trace	Trace	Trace
Total	983.5	1,079.9	1,085.2	954.9

결과 및 고찰

한 것이다. 100℃ 열수로 추출했을 때와 마찬가지로

Table 2. Sugars and inositol contents in the extracts of fresh squid by water extraction at 100℃. (mg%, moisture free basis)

Sugars	Extraction time (hrs)			
	1	2	3	4
Ribose	99.8	125.8	130.7	133.2
Fructose	284.4	296.3	301.4	260.1
Glucose	650.1	654.2	665.1	574.1
Galactose	12.4	20.2	17.3	15.1
Xylose	24.3	24.3	22.5	21.9
Mannose	28.3	31.1	26.1	18.4
Inositol	Trace	Trace	Trace	Trace
Total	1,099.3	1,152.1	1,163.1	1,022.8

Table 4. Sugars and inositol contents in the extracts of fresh squid by water extraction at 120℃ (mg%, moisture free basis)

Sugars	Extraction time (hrs)			
	1	2	3	4
Ribose	167.7	171.2	111.7	94.0
Fructose	293.1	286.5	193.1	153.4
Glucose	648.1	571.3	512.8	472.1
Galactose	14.3	12.1	12.8	7.3
Xylose	25.7	25.0	18.3	7.1
Mannose	25.1	15.3	12.0	9.7
Inositol	Trace	Trace	Trace	Trace
Total	1,173.2	1,081.4	857.7	747.6

**Table 5. Sugar contents in the extracts of dried squid by water extraction at 100°C**  
(mg%, moisture free basis)

Sugars	Extraction time (hrs)			
	1	2	3	4
Ribose	147.4	173.9	125.4	74.5
Fructose	286.2	307.7	317.2	274.3
Glucose	724.2	738.1	702.5	638.0
Galactose	23.1	25.3	18.3	13.4
Xylose	21.6	38.3	17.5	5.0
Mannose	18.6	19.4	17.2	10.3
Total	1,122.1	1,302.7	1,178.1	1,012.5

**Table 6. Sugar contents in the extracts of dried squid by 70% ethanol extraction boiling point(86°C)**  
(mg%, moisture free basis)

Sugars	Extraction time (hrs)			
	1	2	3	4
Ribose	148.0	155.0	120.9	105.3
Fructose	287.1	301.9	357.7	301.7
Glucose	609.8	716.6	631.7	529.4
Galactose	11.2	14.3	10.7	8.4
Xylose	16.5	32.3	17.3	10.7
Mannose	17.6	20.3	19.2	14.3
Total	19.2	1,240.4	1,157.5	968.8

**Table 7. Sugar contents in the extracts of dried squid by water extraction at 120°C.**  
(mg%, moisture free basis)

Sugars	Extraction time (hrs)			
	1	2	3	4
Ribose	180.2	202.3	105.2	53.2
Fructose	333.0	305.2	302.1	270.5
Glucose	622.6	571.0	480.3	454.3
Galactose	24.5	18.2	9.1	4.3
Xylose	33.1	16.2	10.3	7.2
Mannose	21.3	18.2	15.3	10.9
Total	1,214.7	1,145.1	922.3	800.4

mannose는 추출 3시간에 31.2mg%로 가장 높았다.

Xylose는 추출시간의 경과에 따라 큰 변화는 없었고 inositol도 역시 소량 검출되기는 하였으나 그 양은 매우 미비하였다. 전체적인 양은 추출2시간에 1,079.9mg%, 추출3시간에는 1,085.2mg%로 큰 차이는 없었으나 추출 4시간에는 954.9mg%로 감소하는 현상이었다. Fructose와 glucose의 양이 전체유리당의 80%이상을 차지하였고 그중 glucose는 약 60%이상을 차지하였다.

Table 4는 생오징어를 120°C에서 물로서 가압추출(1.5kg/cm<sup>2</sup>)했을 때 추출물의 유리당조성의 변화를 나타낸 것이다. 가압추출에 있어서도 주요 유리당은 glucose와 fructose로 전체 총 유리당의 80% 이상을 차지하였으며 추출1시간에 1,173mg%로 가장 높게 나타났으며 추출2시간에는 1,081.4mg%, 3시간에는 858.7mg%로 추출시간이 경과함에 따라 그 양은 크게 감소하고 있다.

Table 5, 6, 7은 건오징어를 원료로 하여 추출조건별로 추출물의 유리당조성의 변화를 조사한 것이다.

Table 5에 나타난 바와같이 100°C 열수추출의 경우 역시 주요 구성 유리당은 glucose, fructose, ribose, galactose, xylose, mannose 등이었으며, 추출1시간에는 총 유리당이 1,221.1mg%였고 추출2시간에는 1,302.7mg% 추출3시간에는 1,178.1mg%였으며 추출4시간에는 1,012.5mg%로 약간 감소하는 경향이였다. 당종류별 변화를 보면 ribose는 추출 1시간에는 147.4mg%였으나, 추출 3시간 이후 급격히 감소하여 추출 4시간에는 74.5mg%로 약 50%정도가 소실되었다. Glucose는 추출2시간에, fructose는 추출3시간에 가장 높아 각각 738.1mg%와 317.2mg%였으며 galactose와 mannose는 추출2시간에서 가장 높게 나타났다.

Xylose는 다른 유리당보다 분해속도가 빨라 추출 4시간에는 5.0mg%로 추출2시간에 비해 그 잔존율이 13%밖에 되지 못하여 ribose와 함께 추출시간의 경과에 따른 분해정도가 다른 유리당보다 빠른 것을 알 수 있다.

Table 6은 건조된 오징어를 원료로하여 70% 에탄올로 비등점에서 추출했을 때 추출시간별 유리당조성의 변화를 나타낸 것이다. 추출시간별 추출량을 보면 추출1시간에는 1,090.2mg%, 2시간은 1,240.4mg%,

3시간에는 1,157.5mg%, 그리고 추출 4시간에는 968.8mg%으로 추출2시간에 가장 높은 함량을 나타냈고 반면 추출4시간에는 가장 낮게 나타났다.

Table 7은 건조 시료를 가압상태 120℃로 추출했을 때 추출시간별 유리당 조성의 변화를 나타낸 것이다. 가압추출경우 추출1시간에 1,214.7mg%였으며 추출2시간이후는 감소하여 추출4시간에는 800.4mg%로 추출1시간에 비해 414.3mg%가 감소하였다. 전체적인 추출량도 100℃열수추출이나 70% 에탄올 추출보다 감소하는 현상을 보였다.

이상과 같이 당류의 변화는 사후의 생화학적특성 특히 ATP의 분해에 의한 ribose 등의 생성과 당-아미노산반응 등 여러가지 요인이 있다고 大塚<sup>20)</sup> 등은 주장하였고 특히 주요한 당류로는 glucose와 ribose라고 주장하였다.

또한, 須山<sup>21)</sup> 등은 건조오징어 표피에서 추출한 유리당의 조성중 glucose가 전체의 46%로 가장 많다고 보고하고 있어 오징어 육조직과 표피의 주요 유리당은 glucose임을 알 수 있었고 그 외에는 galactose가 21%, mannose와 xylose가 각각 13.5%였으며 ribose는 흔적에 불과하였다고 한다.

이러한 유리당의 추출량은 추출온도와 추출용매에 따라서 각기 다르게 나타남을 알 수 있었다.

## 요 약

오징어육속에 함유되어 있는 주요유리당 성분을 조사하고 이들 성분의 추출용매와 추출시간에 따른 변화를 조사하였다.

오징어육의 주요 유리당성분은 glucose, fructose, ribose이며 이들의 양이 전체의 80%이상을 차지하였고 galactose, xylose, mannose도 소량 검출되었다.

추출조건에 따라서는 생오징어의 경우는 물로서 추출하는 것이, 건조오징어의 경우는 70%에탄올로 추출하는것이 유리당의 추출량을 증가시킬 수 있었다.

추출시간에 따른 유리당의 추출량은 추출온도 100℃ 이하에서는 추출용매에 관계없이 2~3시간 추출한 것이 가장 높게 나타났고, 120℃의 고온에서는 추출 1시간에 가장 높고, 그 이후에서는 급속히 감소하는 현상을 보였다.

## 문 헌

1. 大塚忠志, 野保洋: イワシ煮汁の有効利用試験, 北水試鈞路年報, 51(1986).
2. 古賀毅: 水産加工製品八の 水産エキスの 利用, *New Food Industry*, 26, 11(1985).
3. Ito, K: Amino acids composition of the muscle extracts of aquatic animal I, *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 23, 497(1957).
4. Arakaki, t., and Suyama, M.: Free and conjugated amino acids in extract of anchovy. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 32, 74(1966).
5. Konosu, S., Yamaguchi, K., and Hayashi, t.: Studies on flavor components in boiled crab I. Amino acid and related compounds in the extracts. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 44, 505(1-978A).
6. Saito, t.: Taste of fishes, Fishery products and inosinic acid, *Kagaku*(Kyoto), 15, 101(1960).
7. Kuninaka, A.: Studies on taste of ribonucleotides derivatives, *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*. 34, 489(1960).
8. Arai, K.: Nucleotides in the muscle of marine invertebrates. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 32, 174(1966).
9. Konosu, S.: Extracts of fish muscle. *J. fish sausage* 206, 23(1976).
10. Konosu, S.: Distribution of nitrogenous constituents in the extract aquatic animal. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.* 37, 763(1971).
11. Jones, N.R., and Burt, J.R.: The separation and determination of sugar phosphates with particular reference to extract of fish tissue. *Analyst*(London), 85, 810(1960).
12. Tsuchiya, Y: *Fishery chemistry*, Koseisa Kos-eikaku Publishing Co., Kokyo, Japan, 447(1962).
13. AOAC: "Official methods of analysis", 134 ed., Association of official analytical chemists, Washington, D.C.(1980).
14. 日本厚生省編: 食品衛生検事指針 I. 30(1960).
15. 河瑞俊治, 梅山滋, 内山均, 齊藤恒行: 水産生物化学, 食品學實驗書, 恒生社 厚生閣, 東京, 125(1974).
16. 최진호, 장진규, 박길동, 박명환, 오성기: HPLC에 의한 인삼 및 인삼제품의 유리당의 정량, 한국식품과학회지, 13, 107(1981).
17. Wilson, A. M., and Work, T.M.: HPLC determination of fructose, glucose and sucrose in potato, *J. Food Sci.*, 46, 300(1981).
18. Tanikawa, E., Akiba, M., and Numakura, T.: Studies on the complete utilization of squid.

- XI. Studies on the manufacture of dried squid. *Bull. Fac. Fisheries Hokkaido Univ.* 4(4), 323 (1954).
19. Tanikawa, E., Motohiro, T., and Tomita, K.: Relations between the freshness of raw squid and the quality of the merchandise of the dried squid. *Bull. Fac. Fisheries Hokkaido Uni.* 7(1), 165(1956).
20. 高塚進: 魚介肉の ニキスの 性質と利用, 食品工業, 3下, 44(1969).
21. 須山三千三, 鴻榮章二: イカの利用, 恒星社厚生閣, 94(1983).

(Received April 11, 1989)