

건오징어 추출물의 유기산 조성에 관한 연구

김동수 · 김영명 · 우상규*

한국식품개발연구원

*한양대학교 식품영양학과

Studies on the Nonvolatile Organic Acids in the Extracts of Dried Squid

Dong-Soo Kim, Young-Myoung Kim and Sang-Gyu Woo*

Korea Food Research Institute, Banwol, Kyungki-Do, 445-820, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, Hanyang University, Seoul, 133-070, Korea

Abstract

The extracts of dried squid (*Sepiella maindroni*) were prepared with water and 70% ethanol at boiling point, and the major nonvolatile organic acids in the extracts were investigated. Eight kinds of nonvolatile organic acid were identified as lactic, oxalic, succinic, malic, citric, pyroglutamic, malonic, and β -ketoglutaric acid. Total amount of nonvolatile organic acid in the extracts prepared with water changed from 205.2mg% to 310.1mg% with extraction time, while the extracts prepared with 70% ethanol were 272.4mg% ~ 347.6mg%. The major components were in the range of 61.7% ~ 70.9% lactic acid, 16.4 ~ 22.6% pyroglutamic acid, 5.0 ~ 9.9% succinic acid, 4.0 ~ 8.2% citric acid, and total amount of nonvolatile organic acids in the extracts increased until 2 hour of extraction regardless of extraction solvent, and then decreased slowly.

서 론

어패류중의 유기산은 독특한 맛에 영향을 주는 정미성분의 하나이고 산화 및 변색 등에도 영향을 미치는 인자로 알려져 있다¹⁻³⁾. 특히 패류중에는 succinic acid가 많이 함유되어 있어, 이것이 패류의 독특한 맛과 밀접한 관련이 있다고 青木⁴⁾, Osada 등⁵⁾이 주장하였고, 국내에서도 조 등⁶⁾은 소라, 전복, 대합의 가공에 따른 유기산함량을 조사한 바 3종류 모두 succinic acid가 가장 많이 함유되어 있었다고 보고하였다. 그 외에도 허⁷⁾와 유 등⁸⁾의 재첩과 진주담치의 유기산함량에 관한 연구가 있고 또한 어류와 갑각류의 경우 lactic

acid와 succinic acid가 전체의 90% 이상을 차지하며 기타의 유기산은 흔적에 불과하다고 알려져 있다^{9,10)}. 그러나 국내에서 생산되는 소건품중 가장 생산량이 많고¹¹⁾ 독특한 향미를 가지고 있어 비교적 기호도가 높은 건오징어의 유기산함량에 관한 연구는 없는 듯 하다.

본 연구는 건오징어를 시료로 하여 추출조건에 따른 유기산의 조성변화를 조사하였다.

재료 및 방법

시 료

노랑진 수산시장에서 1988년 11월 연안산 선

동오징어(*Sepiella maindroni*), 평균체장 45cm, 평균몸통길이 22cm, 평균중량 257g을 구입하여 건조오징어의 가공원료로 사용하였다.

건조 및 처리

오징어의 복부를 절개하여 내장, 입부위 등 비가식부위를 제거하고 수세한 후, 수분함량이 20% (wet basis) 정도 되도록 50~55°C에서 풍속 3m/sec로 건조하였다. 건조된 오징어는 분쇄기로 20mesh의 크기로 마쇄하여 polyethylene film속에 밀봉하여 -18°C에 저장하면서 본 시험의 시료로 사용하였다.

추출물의 제조

추출용매는 물과 에탄올(70%)을 각각 사용하였고 용매첨가량은 마쇄된 건조오징어 중량의 2배 (v/w)를 가하여 추출조 상부에 냉각관을 설치한 다음 비등점에서 추출시간별에 따른 추출물을 제조하였다. 추출물은 2,560×9에서 20분간 원심 분리하여 상정액을 취하여 분석용 시료로 사용하였다.

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

일반성분과 pH는 상법¹²⁾에 따라 측정하였다. VBN과 TMA는 conway unit를 이용한 미량확산법으로 측정^{13, 14)}하였다.

유기산의 정량

추출액은 Bryant와 Ovell¹⁵⁾ 및 Rensick 등¹⁶⁾의 방법에 준하여 다음과 같은 처리를 하였다. 즉 추출원액 50ml를 Amberlite IRA-410 column에 1~2ml/min의 속도로 흘린 다음 수세하고 1.5N (NH₄)₂CO₃ 100ml를 1~2ml/min의 속도로 흘려

흡착되었던 유기산을 용출시켜 용출액을 암모니아의 냄새가 없어질때까지 농축하였다. 농축 후 소량의 물로써 희석하여 Amberlite IR-120 column에 흘리고 다시 수세하여 건조시켰다. 건조시킨 유기산시료를 Hautala와 Weaver¹⁷⁾ 및 Alegre 등¹⁸⁾의 방법에 준하여 14% BF₃-metyl alcohol 2ml를 가하여 메틸에스테르화 하였다.

이것을 다시 포화 (NH₄)₂SO₄ 4ml 및 CH₂Cl₂ 2ml를 가하여 진탕하고 방치한 다음 CH₂Cl₂층을 취하여 무수 Na₂SO₄로써 탈수처리하고 여기에 내부표준물질인 methyl laurate의 표준용액 1ml를 가한 후 감압농축하여 GLC의 분석시료로 하였다. 분석기기는 varian VISTA 402 capillary GC였으며 column은 supelcowax ϕ 0.33mm×30m, injection temp.는 260°C, detector는 FID였고, carrier gas와 make-up gas는 hydrogen과 nitrogen을 사용하였다.

유기산의 동정은 표준유기산과 시료의 gas chromatogram상의 retention time이 일치하는 peak는 동일한 물질로 추정하였다. 정량은 내부표준법에 의하였으며, 내부표준물질은 methyl laurate를 사용하였다.

결과 및 고찰

원료의 일반성상

본 시험의 원료로 사용한 오징어의 수분, 단백질 등의 일반성분과 VBN, TMA 및 pH 등은 Table 1과 같다. 생오징어는 수분이 78.60%, 단백질이 17.66%, 지방 및 회분이 각각 1.40% 및 1.06%였다.

건조원료는 수분이 19.50%, 단백질 및 지방량이 각각 67.74%, 4.50%였고 회분은 6.20%였다. 한편 선도의 지표가 될 수 있는 VBN과 TMA는

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	3.76	6.28
Dried Squid	19.50	67.74	4.50	2.16	6.20	39.41	19.20	6.90

생원료는 11.80mg%와 3.76mg%로 선도는 비교적 양호한 편이었으며 건조한 오징어는 VBN이 39.41 mg%, TMA는 19.20mg%였다.

추출물의 유기산정량

유기산의 정량에 있어서 각 표준유기산의 면적보정계수인 K값 즉 표준유기산과 내부표준물질의 peak의 면적비를 중량비로써 나눈 값은 Table 2와 같다. 그리고 표준 유기산메틸에스테르의

Table 2. K value of standard nonvolatile organic acids

Organic acids	K value
Fumaric acid	0.6543
Maleic acid	0.4542
Oxalic acid	0.3471
Succinic acid	0.3087
Malonic acid	0.3012
Malic acid	0.2984
Citric acid	0.1872
Ketoglutaric acid	0.1430
Lactic acid	0.0920
Pyroglutamic acid	0.0743

retention time은 Fig. 1의 gas chromatogram과 같다. Table 3은 건조오징어를 100°C의 물로써 추출했을 때 추출시간에 따른 유기산조성의 변화를 나타낸 것으로 lactic, oxalic, succinic, malic, citric, pyroglutamic, malonic 및 β -ketoglutaric acid가 동정되었고 이들중 주 유기산은 lactic, py-

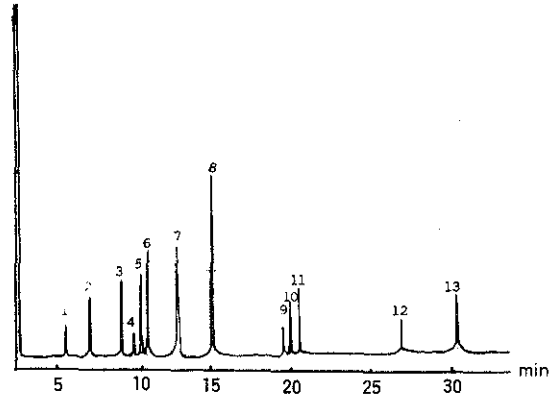


Fig. 1. Gas chromatograms of methyl esters of standard nonvolatile organic acid mixture.

1 : Lactic acid, 2 : Oxalic acid, 3 : Malonic acid, 4 : 5 : Fumaric acid, 6 : Succinic acid, 7 : Malic acid, 8 : Methyl laurate, 9 : Malic acid, 10 : α -ketoglutaric acid, 11 : β -ketoglutaric acid, 12 : Citric acid, 13 : Pyroglutamic acid.

Table 3. Contents of nonvolatile organic acids in the extracts of dried squid by water extraction at 100°C (mg/100g, moisture free basis)

Organic acids	Extraction time(hrs)			
	1	2	3	4
Lactic acid	182.3 (70.9)	204.2 (65.9)	169.7 (68.6)	136.4 (66.5)
Oxalic acid	trace	—	—	—
Succinic acid	22.4 (8.7)	30.7 (9.9)	19.7 (8.0)	12.0 (5.8)
Malic acid	trace	—	—	—
Citric acid	10.3 (4.0)	12.5 (4.0)	10.3 (4.2)	10.4 (5.1)
Pyroglutamic acid	42.3 (16.4)	62.7 (20.2)	47.5 (19.2)	46.4 (22.6)
Malonic acid	trace	—	—	—
β -Ketoglutaric acid	trace	—	—	—
Total	257.3 (100.0)	310.1 (100.0)	247.2 (100.0)	205.2 (100.0)

Values in parentheses represent the percentage of total organic acid contents.

roglutamic, succinic 및 citric acid이었으며 그 중 가장 함량이 많은 lactic acid는 추출 1시간에 182.3 mg%로 전체 유기산의 70.9%를 차지하였다. 그 다음이 pyroglutamic acid 42.3mg% (16.4%), succinic acid 22.4mg% (8.7%) 및 citric acid 10.3mg% (4.0%) 순이었다. 그 외 oxalic, malic, malonic 및 β -ketoglutaric acid는 흔적에 불과하였다. 추출시간의 경과에 따른 총유기산의 양을 보면 추출 1시간에는 257.3mg%였으나 추출 2시간에는 310.1mg%로 추출 1시간에 비해 52.8mg%가 증가하였고 반면 추출 3시간에는 247.2mg%로 추출 1시간에 비해 오히려 감소하는 현상을 보였다. 추출 4시간에는 205.2mg%로 추출 2시간에 비해 104.9mg%가 감소하여 약 33%의 감소율을 보이고 있다.

이러한 감소율은 조와 박⁶⁾이 소라를 대상으로 자숙 후 건조가공처리하여 유기산을 조사한 바 생원료에 비해 약 38%정도 유기산이 감소하였다고 보고하였고 주요 유기산은 succinic, pyroglutamic, 및 malic acid가 전체 유기산의 89.1%였다고 주장하였다. 그러나 그 감소원인에 대해서는 각

유기산의 열에 대한 안전성과 생체내에 있어서의 존재상태가 다르기 때문이라고 추정하였을 뿐 정확히 규명되지는 못한듯 하다.

본 시험의 경우에는 추출시간에 따른 유기산의 총량은 다소 차이가 있으나 전체 유기산중 lactic acid가 차지하는 비중이 추출시간의 경과에 따라 66.5~70.9%로 가장 높았고 그 다음이 pyroglutamic acid로 16.4~22.6%, succinic acid 5.8~9.8%로 나타나 건조오징어의 주요 유기산은 lactic acid와 pyroglutamic acid로 전체의 85% 이상을 차지하였다.

小促 등¹⁹⁾도 성게의 주요 유기산은 lactic acid와 pyroglutamic acid로 이들이 전체의 51~71%에 달한다고 보고하였고, Hayashi 등²⁰⁾도 게를 열수추출했을 때 추출물의 유기산은 거의 90% 이상이 lactic acid였다고 주장하였다.

Table 4는 건조된 오징어를 70% 에탄올로 추출했을 때 추출시간에 따른 유기산의 함량변화를 나타낸 것이다. 에탄올로 추출했을 때의 주요 유기산은 물로서 추출했을 때와 거의 비슷한 결

Table 4. Contents of nonvolatile organic acids in the extracts of dried squid by 70% ethanol at boiling point

Organic acids	Extraction time(hrs)			
	1	2	3	4
Lactic acid	194.7 (65.5)	230.4 (66.3)	176.4 (61.7)	175.0 (64.2)
Oxalic acid	trace	—	—	—
Succinic acid	24.8 (8.3)	31.4 (9.0)	20.3 (7.1)	13.7 (5.0)
Malic acid	5.4 (1.8)	5.9 (1.7)	5.3 (1.9)	3.2 (1.2)
Citric acid	18.5 (6.2)	22.7 (6.5)	23.7 (8.2)	21.3 (7.9)
Pyroglutamic acid	54.0 (18.2)	57.2 (16.5)	60.3 (21.1)	59.2 (21.7)
Malonic acid	trace	—	—	—
β -Ketoglutaric acid	trace	—	—	—
Total	297.4 (100.0)	347.6 (100.0)	286.0 (100.0)	272.4 (100.0)

Values in parentheses represent the percentage of total organic acid contents.

과를 나타냈다.

Lactic acid와 pyroglutamic acid의 량이 추출시간에 관계없이 85% 이상을 차지하였다. 그러나 물로써 추출했을 때 흔적에 불과했던 malic acid가 추출시간에 따라 3.2~5.9mg% 정도 검출이 되었다. 전체적인 추출량을 보면 추출 1시간에는 297.4mg%, 2시간에는 347.6mg%로 가장 높은 추출율을 보였다가 추출 3시간에는 286.0mg%로 추출 2시간에 비해 61.6mg%가 감소하는 현상을 보였고 추출 4시간에는 272.4mg%로 나타나 추출 2시간 이후에는 추출시간이 경과할수록 감소하는 경향을 보였다.

한편 물로써 추출했을 때와 에탄올로 추출했을 때 추출량의 차이는 유기산의 용매에 대한 용해도의 차이 뿐만 아니라 추출온도에 있어 물과 70% 에탄올의 비등점의 차이에서 오는 온도의 차이에서 기인한 것으로 사료되었다. 한편 長田²¹⁾은 어패류의 유기산함량을 어종, 생산시기 및 성별과 추출조건에 따라 차이가 있다고 하였다. 본 연구의 결과로 보아 건조오징어의 주요 유기산은 lactic acid였고 그 다음이 pyroglutamic acid와 succinic acid였음을 알 수 있었고 추출방법과 추출시간에 따라 다소 차이가 있었다. 그러나 전체적인 유기산조성의 비는 추출방법에 따라 큰 차이는 나타나지 않았다.

요 약

건조오징어의 주요 유기산성분을 조사하고 이들 성분의 추출용매와 추출시간에 따른 함량의 변화를 조사하였다. 건조오징어의 주요 유기산 성분은 lactic acid, pyroglutamic acid, succinic acid 및 citric acid였고 이들중 lactic acid와 pyroglutamic acid가 전체 유기산의 85% 이상을 차지하였다. 물로써 추출했을 때 추출 2시간에 310.1mg%로 가장 높았고 70% 에탄올로 추출했을 때 동일 추출시간에서 347.6mg%로 가장 높게 나타났으며 그 이후에는 점차 감소하는 경향을 보였다.

한편 추출시간의 경과에 따라 전체적인 유기산의 총량은 다소 차이가 있었으나 개별 유기산의 조성비는 큰 차이가 없었다.

문 헌

1. Deobald, H. J. : The effect of antioxidants and synergists on the stability of precooked dehydrated sweetpotato flakes. *Food Tech.*, December, 146(1964)
2. 渡邊尚夫 : 酸化防止劑と有機酸の併用效果. *New Food Ind.*, 10, 14(1968)
3. 天野晴之 : 有機酸と界面活性劑. *New Food Ind.*, 10, 6(1968)
4. 青木 克 : 具類中の琥珀酸の存在について. *日本農化學會誌*, 8, 867(1932)
5. Osada, H. : Studies on the organic acids in marine product. *Toyo Junior College of Food Tech.*, 7, 271(1966)
6. 조길석, 박영호 : 패류의 유기산조성에 관한 연구. *한국수산학회지*, 18(3), 227(1985)
7. 허우덕 : 재첩의 정미성분에 관한 연구. 부산수산대학 석사학위논문, (1978)
8. 유병호, 이응호 : 焙乾담치의 정미성분에 관한 연구. *한국수산학회지*, 11(2), 65(1978)
9. Hayashi, T., Asakawa, A., Yamaguchi, K. and Konosu, S. : Study on the flavor components in boiled crab. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 45, 1325(1979)
10. Konosu, S., Shibota, M. and Hashimoto, Y. : Concentration of organic acids in shellfish. *J. Jpn. Soc. Sci. Food Nutr.*, 20, 186(1967)
11. 농림수산부통계연보 : 농림수산부(1989)
12. AOAC : *Official methods of analysis*, 13 ed., Association of official analytical chemist, Washington, D. C.(1980)
13. 日本厚生省編 : 食品衛生検査指針 I, 30(1960)
14. 河端俊治, 梅山 滋, 内山均, 齊藤恒行 : 水産生物化學, 食品學實驗書, 恒星社厚生閣, 東京, 125(1974)
15. Bryant, F. and Ovell, B. T. : Quantitative chromatographic analysis of organic acids in plant tissue extracts. *Biochem. Biophys. Acta.*, 10, 471(1953)
16. Rensick, F. E., Lee, L. and Power, W. A. : Chromatography of organic acids in cured tobacco. *Anal. Chem.*, 30, 928(1955)
17. Hautala, E. and Wealver, M. L. : Separation quantitative determination of lactic, pyruvic, fumaric, succinic, malic and citric acids by gas chromatography. *Anal. Biochem.*, 30, 32(1969)

18. Alegre, S., Yair, E. and Shaul, P. M. : Gas liquid chromatography of organic acids in citrus tissues. *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 652(1976)
19. 小足青, 向井明, 岡田勇三 : ウニの有機酸および糖類に関する研究. **28**, 747(1962)
20. Hayashi, T., Asakawa, A. and Yamaguchi, K. : Studies on the flavor components in boiled crabs. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **45**, 1325 (1979)
21. 長田博光 : 水産物の有機酸分布について. 東洋食品工業短大研究報告, **7**, 274(1966)

(1990년 3월 8일 접수)