

패육의 건조 및 저장중 유기산 함량의 변화

주옥수* · 이종원** · 김홍출*** · 하영래**** · 강군중* · 심기환†

경상대학교 식품공학과, *진주산업대학교 식품가공학과
한국인삼연초연구소, *진주산업대학교 미생물공학과
****경상대학교 농화학파

Changes in Organic Acid Contents during Drying and Storage of Shellfish Meat

Ok-Soo Joo*, Jine-Won Lee**, Hong-Chul Kim***, Yeoung-Lae Ha****,
Goon-Gjung Kahng* and Ki-Hwan Shim†

Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

*Dept. of Food Processing, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea

**Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Daejeon 305-345, Korea

***Dept. of Microbiological Engineering, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea

****Dept. of Agricultural Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

Abstract

The changes in organic acid contents of sea mussel and baby clam during drying at 40, 50 and 60°C and storage at low temperature(4°C) and room temperature(20°C) were investigated. Organic acids of 8 varieties were determined and the content of succinic acid occupied over 90% of total organic acids in sea mussel(410.9mg%) and baby clam(96.5mg%). Malic acid was in order in sea mussel(41.2mg%) and lactic acid was in order in baby clam(61.9mg%). The content of organic acids was decreased during drying and rate of decreasing was higher at low drying temperature(40 and 50°C) than that of high drying temperature(60°C). The decreasing rate was higher at room temperature(20°C) storage and long storage periods than that of low temperature(4°C) storage and short storage periods.

Key words: organic acid, drying, storage, sea mussel, baby clam

서 론

유기산은 식품의 풍미를 좌우하는 중요한 성분 중의 한가지로 산미를 줄 뿐만 아니라 어패류에 있어서 독특한 맛을 내게 하는 주요 정미성분 중의 하나이며 식품의 pH, 산화 및 변색 등에 영향을 미치는 인자이다(1-3). 靑木(4), Osada(5)는 특히 패류 중에는 succinic acid가 많이 함유되어 있어 패류의 독특한 맛을 내는데 기여한다고 보고하였으나 이 succinic acid가 맛과의 관계에 있어서 뚜렷한 역할을 하지 못한다는 의문성도 제기되고 있고, glutamic acid, glycine, arginine, AMP, succinic acid, Na⁺, K⁺ 등이 주요 정미성분으로 알려져 있다. 국내에서는 조와 박(6)이 소라, 전복, 대합의

유기산 함량을 조사한 바가 있으며, 그 외에도 허(7), 유와 이(8)는 재첩과 진주담치의 유기산 조성에 관하여 조사한 바가 있다. 또한 Hayashi 등(9)과 Konosu 등(10)은 어류와 갑각류에 있어서 lactic acid와 succinic acid가 전체 유기산의 90% 이상을 차지한다고 보고한 바가 있다. 우리나라에서는 주로 과일류의 유기산 조성 및 함량 변화에 관한 연구보고는 많이 있지만 수산물의 유기산 함량에 관한 연구는 많지가 않으며, 특히 건조온도별, 저장온도 및 저장기간별에 따른 유기산의 함량 변화에 관한 연구는 적은 편이다. 따라서 본 연구는 가정에서 많이 요리하여 먹는 홍합과 바지락을 원료로하여 건조온도별, 저장온도 및 저장기간별에 따른 유기산의 함량 변화를 조사하였다.

†To whom all correspondence should be addressed

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 패류는 홍합(Mytilus edulis, 체장; 22cm, 체중; 8g) 및 바지락(Tapes japonica, 체장; 18cm, 체중; 5g)으로써 부산 남천동 해변시장에서 신선한 것을 구입하여 얼음을 채운 아이스박스에 담아 실험장소로 운반하여 사용하였다.

시료의 전처리

신선한 생시료를 수도물에 잘 씻고 100°C 끓는 물에 약 10분간 자숙하여 탈각한 후 건조 중 표면 경화를 막기 위하여 육의 중심을 +자형으로 절개한 후 상자형 열풍건조기(풍속 : 1.8m/sec)를 이용하여 40°C, 50°C 및 60°C에서 각각 건조하였으며 불균일한 건조를 막기 위하여 2시간 마다 시료를 뒤집어 주었다. 저장시료는 각 건조한 시료를 최종 수분 함량이 10% 전후가 되도록 조절하여 폴리에틸렌필름으로 합기포장하여 암소에 두고 저온(4°C)과 실온(20°C)에서 각각 4개월 동안 저장하면서 실험에 사용하였다.

유기산의 함량분석

유기산은 Mirocha와 Devay(11)의 방법에 준하여 다음과 같이 추출물을 조제하였다. 즉, 마쇄한 시료(Waring blender로 60초간 마쇄) 50g과 75% ethanol 500ml를 함께 삼각플라스크에 취한 후 magnetic stirrer를 사용하여 3시간 추출하고 원심분리(3,000rpm, 20min.)하였다. 잔사는 75% ethanol 500ml를 가하여 1시간, 300ml를

가하여 1시간씩 2회 반복추출하여 원심분리(3,000rpm, 20min.)한 후 3회의 추출액을 합하여 여과하고 그 여액을 감압농축하여 250ml로 정용하여 분석용 시료로 하였으며, 이 추출액을 Bryant와 Ovell(12) 및 Rensick 등(13)의 방법에 준하여 다음과 같이 처리하여 분석을 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 없어질 때까지 농축하였다. 농축 후 소량의 물로써 희석하여 Amberlite IR-120 column에 흘리고 다시 수세하여 건조시켰다. 건조시킨 유기산 시료를 14% BF₃-methanol 2ml를 가하고 메틸에스테르화하였다. 이것을 다시 포화 (NH₄)₂SO₄ 4ml 및 CH₂Cl₂ 2ml를 가하여 진탕하고 방치한 다음 CH₂Cl₂층을 취하여 무수 Na₂SO₄로써 탈수처리하고 여기에 내부표준물질로서 methyl laurate 표준용액 1ml를 가한 후 GLC의 분석용 시료로 하였다. 분석기기는 GC-14A(Shimadzu, Japan)였으며, 칼럼은 DEGS sus column을 사용하였고, injection 및 detection temp.는 260°C, detector는 FID였다. 유기산의 동정은 표준유기산의 retention time과 비교하여 동정하였으며, 정량은 methyl laurate를 사용한 내부표준법으로 하였다.

결과 및 고찰

건조조건에 따른 유기산의 함량 변화

홍합과 바지락의 생시료와 40°C, 50°C 및 60°C로 건조하였을 때의 유기산 함량 변화를 분석한 결과는 Table 1

Table 1. The changes in organic acid contents of shellfish meats on during conditions (mg%, dry basis)

Shellfish	Organic acids	Fresh	Drying Temp.(°C)		
			40	50	60
Sea mussel	Lactic acid	11.4	7.2	5.6	5.1
	Oxalic acid	4.6	2.4	1.9	1.6
	Fumaric acid	3.0	1.7	1.2	1.2
	Succinic acid	410.9	326.4	239.7	211.8
	Malic acid	41.2	19.6	12.4	10.9
	α -Ketoglutaric acid	4.7	2.9	1.6	0.7
	Citric acid	6.5	3.1	1.9	0.9
	Pyroglutamic acid	11.6	4.9	2.2	1.4
Baby clam	Lactic acid	61.9	42.1	21.6	17.4
	Oxalic acid	6.4	5.2	3.1	1.9
	Fumaric acid	4.4	1.3	0.6	0.30
	Succinic acid	96.5	69.8	52.4	46.2
	Malic acid	21.7	11.4	6.5	2.8
	α -Ketoglutaric acid	0.7	0.1	trace	trace
	Citric acid	1.2	0.4	trace	trace
	Pyroglutamic acid	59.8	21.7	9.3	8.1

과 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 홍합과 바지락 모두 8종의 유기산을 분석하였으며, succinic acid의 함량이 가장 높게 나타났으며 바지락 보다 홍합에서 총 유기산의 함량이 더 많았다. 홍합의 경우 생시료에서는 succinic acid가 410.9mg%로 총 유기산 함량의 85% 이상을 차지하였으며, 그외 malic acid, pyroglutamic acid, lactic acid, citric acid, α -ketoglutaric acid, oxalic acid 및 fumaric acid가 각각 41.2, 11.6, 11.4, 6.5, 4.7, 4.6 및 3.0mg%로 나타났다. 40°C, 50°C 및 60°C로 건조함에 따라 lactic acid의 경우 생시료에서는 410.9mg%이었던 것이 326.4, 239.7 및 211.8mg%로 감소하였으며 다른 유기산의 함량도 약 20~50%까지 감소함을 보였다. 또한 각 유기산의 감소율은 succinic acid가 가장 적었으며, pyroglutamic acid가 가장 많이 감소하였다. 바지락의 경우는 succinic acid가 96.5mg%로 가장 많은 함량을 나타내었으며 lactic acid, pyroglutamic acid, malic acid, oxalic acid, fumaric acid, citric acid 및 α -ketoglutaric acid가 61.9, 59.8, 21.7, 6.4, 4.4, 1.2 및 0.7mg%의 함량을 나타내었다. 홍합의 경우와는 달리 총 유기산 함량에 있어서 succinic acid가 차지하는 비율이 그다지 높지 않는 반면에 lactic acid 및 pyroglutamic acid가 차지하는 비율이 상대적으로 높게 나타났다. 총 유기산 함량은 252.3mg%를 나타내었으며 40°C, 50°C 및 60°C로 건조함에 따라 40~70%까지 함량이 감소하였으며, 이 중 pyroglutamic acid의 함량이 가장 많이 감소하였고 α -ketoglutaric acid와 citric acid는 50°C 이상의 온도에서 건조하였을 때에는 흔적만 남을 정도로 감소하였다.

저장조건에 따른 유기산의 함량 변화

40°C, 50°C 및 60°C로 건조한 홍합과 바지락을 4°C 및 20°C에서 4개월 저장하였을 때의 함량 변화를 분석한 결과는 Table 2~7과 같다. 40°C에서 건조한 홍합을 4°C 및 20°C에서 4개월 저장하였을 때에는 Table 2에서 보는 바와 같이 succinic acid의 경우 저장 초기에는 326.4mg%이었던 것이 4°C에서 저장할 때 저장 1개월에 312.7mg, 저장 2개월에 309.4mg%, 저장 4개월에 310.2mg%로 감소하였고, 20°C에서 저장할 때에는 저장 1개월에 330.2mg%, 저장 2개월에 319.6mg% 및 저장 4개월에 320.1mg%로 감소하였다. 4°C에서 저장하였을 때에 함량의 감소가 더 많이 일어났으며 저장 1개월 후에 대부분의 함량 감소가 일어나고 2개월 후에는 감소율이 낮았다. Table 3 및 4에서 보는 바와 같이 50 및 60°C로 건조한 홍합을 4°C 및 20°C에서 4개월 저장하였을 때에도 40°C에서 건조한 홍합의 경우와 비

교해 볼 때 양적인 차이는 약간 있지만 대체적으로 비슷한 경향을 나타내었으며, 건조 온도가 높을수록 함량 감소가 더 많이 일어났고, 20°C에서의 저장 보다 4°C에서의 저장에서 더 많은 함량의 감소가 일어났다.

40°C로 건조한 바지락을 4°C 및 20°C에서 4개월 저장하였을 때에는 Table 5에서 보는 바와 같이 succinic acid의 경우에 저장 초기에는 69.8mg%이었던 것이 4°C에서 저장하였을 때에 저장 1개월에는 72.4mg%,

Table 2. The changes in organic acid contents of sea mussel meats dried at 40°C during the storage (mg%, dry basis)

Storage temp.	Organic acids	Storage period(months)			
		0	1	2	4
4°C	Lactic acid	7.2	6.6	6.2	5.7
	Oxalic acid	2.4	2.1	1.6	1.7
	Fumaric acid	1.7	1.9	1.3	1.0
	Succinic acid	326.4	312.7	309.4	310.2
	Malic acid	19.6	17.4	17.9	15.3
	α -Ketoglutaric acid	2.9	2.1	1.9	1.8
	Citric acid	3.1	3.0	3.4	2.7
	Pyroglutamic acid	4.9	4.4	4.7	4.5
20°C	Lactic acid	7.2	7.0	7.6	7.1
	Oxalic acid	2.4	2.6	2.8	2.5
	Fumaric acid	1.7	1.6	1.8	1.7
	Succinic acid	326.4	330.2	319.6	320.1
	Malic acid	19.6	21.4	18.7	19.2
	α -Ketoglutaric acid	2.9	2.8	2.6	2.4
	Citric acid	3.1	2.7	2.8	2.5
	Pyroglutamic acid	4.9	4.4	4.7	4.5

Table 3. The changes in organic acid contents of sea mussel meats dried at 50°C during the storage (mg%, dry basis)

Storage temp.	Organic acids	Storage period(months)			
		0	1	2	4
4°C	Lactic acid	5.6	5.3	5.1	5.2
	Oxalic acid	1.9	1.9	2.1	1.8
	Fumaric acid	1.2	1.4	0.9	1.1
	Succinic acid	239.7	245.1	239.5	240.7
	Malic acid	12.4	11.9	11.2	10.6
	α -Ketoglutaric acid	1.6	1.4	1.1	1.2
	Citric acid	1.9	1.8	2.1	1.6
	Pyroglutamic acid	2.2	1.9	2.0	2.2
20°C	Lactic acid	5.6	5.4	5.7	5.5
	Oxalic acid	1.9	1.8	1.7	2.1
	Fumaric acid	1.2	1.5	1.3	1.1
	Succinic acid	239.7	232.6	240.1	233.5
	Malic acid	12.4	12.1	11.9	12.8
	α -Ketoglutaric acid	1.6	1.4	1.3	1.4
	Citric acid	1.9	1.9	2.1	1.6
	Pyroglutamic acid	2.2	2.3	1.9	1.8

저장 2개월에는 70.6mg% 및 저장 4개월에는 68.1mg%로 감소하였고, 20°C에서 저장하였을 때에는 저장 1개월에 68.8mg%, 저장 2개월에 70.2mg% 및 저장 4개월에 65.1mg%로 함량이 미량 감소하거나 증가하였다. Table 6 및 7에서 보는 바와 같이 50°C 및 60°C로 건조한 바지락은 4°C와 20°C에서 4개월 저장하였을 때에도 40°C에서 건조한 바지락을 저장한 경우와 비슷한 경향을 보였으며, 4°C에서 보다는 20°C 저장에서 더 많은

함량의 감소가 일어났다. 홍합과 바지락의 경우를 비교해 보면 총 유기산 함량은 홍합에서 더 높게 나타났으며 저장기간에 비례하여 유기산의 함량이 감소하는 것은 유사하였으나, 홍합은 20°C에서 저장하였을 때 보다는 4°C에서 저장하였을 때에 더 많은 변화가 일어난 반면에 바지락은 4°C에서 저장하였을 때 보다는 20°C에서 저장하였을 때에 더 많은 함량의 변화를 나타내는 것이 차이점이었다.

Table 4. The changes in organic acid contents of sea mussel meats dried at 60°C during the storage (mg%, dry basis)

Storage temp.	Organic acids	Storage period(months)			
		0	1	2	4
4°C	Lactic acid	5.1	4.7	4.4	4.2
	Oxalic acid	1.6	1.5	1.7	1.3
	Fumaric acid	1.2	1.4	1.1	1.1
	Succinic acid	211.8	208.4	201.7	200.6
	Malic acid	10.9	10.4	9.9	10.2
	α -Ketoglutaric acid	0.7	0.5	0.2	trace
	Citric acid	0.9	0.7	0.4	0.4
	Pyroglutamic acid	1.4	1.6	1.2	1.1
	20°C	Lactic acid	5.1	4.4	4.7
Oxalic acid		1.6	1.5	1.4	1.6
Fumaric acid		1.2	0.9	0.9	1.2
Succinic acid		211.8	204.6	199.1	202.7
Malic acid		10.9	9.8	10.2	9.5
α -Ketoglutaric acid		0.7	0.4	0.1	trace
Citric acid		0.9	0.5	trace	trace
Pyroglutamic acid		1.4	1.1	1.3	0.9

Table 5. The changes in organic acid contents of baby clam meats dried at 40°C during the storage (mg%, dry basis)

Storage temp.	Organic acids	Storage period(months)			
		0	1	2	4
4°C	Lactic acid	42.1	41.9	39.4	40.6
	Oxalic acid	5.2	5.0	4.4	4.9
	Fumaric acid	1.3	1.5	1.2	1.0
	Succinic acid	69.8	72.4	70.6	68.1
	Malic acid	11.4	10.5	8.2	8.7
	α -Ketoglutaric acid	0.1	trace	trace	trace
	Citric acid	0.4	0.2	0.2	trace
	Pyroglutamic acid	21.7	19.9	19.4	20.4
	20°C	Lactic acid	42.1	40.6	38.4
Oxalic acid		5.2	4.9	4.1	3.5
Fumaric acid		1.3	1.1	0.7	0.5
Succinic acid		69.8	68.8	70.2	65.1
Malic acid		11.4	9.9	8.8	7.2
α -Ketoglutaric acid		0.1	trace	trace	trace
Citric acid		0.4	trace	trace	trace
Pyroglutamic acid		21.7	20.9	19.1	18.8

Table 6. The changes in organic acid contents of baby clam meats dried at 50°C during the storage (mg%, dry basis)

Storage temp.	Organic acids	Storage period(months)			
		0	1	2	4
4°C	Lactic acid	21.6	20.7	20.4	19.6
	Oxalic acid	3.1	2.9	3.0	2.5
	Fumaric acid	0.6	0.4	0.4	0.1
	Succinic acid	52.4	50.9	51.4	50.1
	Malic acid	6.5	6.1	5.6	6.0
	α -Ketoglutaric acid	trace	trace	trace	trace
	Citric acid	trace	trace	trace	trace
	Pyroglutamic acid	9.3	8.8	8.1	7.9
	20°C	Lactic acid	21.6	19.4	18.9
Oxalic acid		3.1	2.7	2.6	2.1
Fumaric acid		0.6	0.3	trace	0.1
Succinic acid		52.4	54.1	50.9	49.4
Malic acid		6.5	5.9	6.2	4.9
α -Ketoglutaric acid		trace	trace	trace	trace
Citric acid		trace	trace	trace	trace
Pyroglutamic acid		9.3	9.1	8.2	8.4

Table 7. The changes in organic acid contents of baby clam meats dried at 60°C during the storage (mg%, dry basis)

Storage temp.	Organic acids	Storage period(months)			
		0	1	2	4
4°C	Lactic acid	17.4	16.9	15.4	16.2
	Oxalic acid	1.9	1.7	1.6	1.3
	Fumaric acid	0.3	0.1	trace	trace
	Succinic acid	46.2	47.1	49.2	44.7
	Malic acid	2.8	2.4	2.1	2.0
	α -Ketoglutaric acid	trace	trace	trace	trace
	Citric acid	trace	trace	trace	trace
	Pyroglutamic acid	8.1	9.0	8.3	7.7
	20°C	Lactic acid	17.4	15.6	14.9
Oxalic acid		1.9	1.2	0.9	0.8
Fumaric acid		0.3	0.1	trace	trace
Succinic acid		46.2	44.9	45.1	44.3
Malic acid		2.8	2.1	2.9	2.0
α -Ketoglutaric acid		trace	trace	trace	trace
Citric acid		trace	trace	trace	trace
Pyroglutamic acid		8.1	7.7	7.9	7.1

위의 결과들은 바지락의 유기산을 분석한 결과 succinic acid의 함량이 가장 많았다는 鴻巢 등(14,15)의 보고와 거의 일치하였으며, succinic acid, fumaric acid 및 lactic acid 등이 패류의 주된 유기산이며 succinic acid가 패류의 맛과 깊은 관련이 있다는 유 등(16)의 보고와 유사하였다. 조(17)는 소라를 자숙한 후 건조가 공처리하였을 때 생원료에 비하여 많은 양의 유기산들이 건조가공에 의해 감소한다고 하였는데 본 결과와 거의 유사한 결과를 나타내었다. 그리고 홍합과 바지락에 있어서의 뚜렷한 차이점은 크게 없었으며, 생체에 함유되어 있는 구성아미노산의 차이점으로 인하여 건조와 저장 중에 약간의 차이점이 나타나는 것으로 생각되었다.

요 약

건조온도(40, 50 and 60°C), 저장온도(4 and 20°C) 및 저장기간(0, 1, 2, 4months)에 따른 홍합과 바지락의 유기산 함량의 변화는 다음과 같았다. 두 시료 모두 8종의 유기산을 분석하였으며, 홍합에서는 succinic acid의 함량이 410.9mg%로 전체 유기산의 90% 이상을 차지하였으며, malic acid가 41.2, pyroglutamic acid가 11.6, lactic acid가 11.4mg%의 순으로 많았으며, 바지락에서는 succinic acid가 96.5mg%로 가장 많았으며 lactic acid가 61.9, pyroglutamic acid가 59.8, malic acid가 21.7mg%로 많았다. 건조에 의하여 유기산의 함량이 전체적으로 감소하였으며 건조온도가 높을수록 함량 감소가 더 크게 나타났다. 그리고 저장온도가 높을수록, 저장기간이 길수록 함량 감소율이 더 크게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 특정기초과제(92-24-00-13) 연구조성비에 의해 수행된 연구 결과의 일부이며, 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사드립니다.

문 헌

1. Deobald, H. J. : The effect of antioxidants and synergists on the stability of precooked dehydrated sweet-potato flakes. *Food Tech*, December, 146(1964)
2. 渡邊尙夫 : 酸化防止劑と有機酸の併用效果. *New Food Industry*, **10**, 14(1968)
3. 天野晴之 : 有機酸界面活性劑. *New Food Industry*, **10**, 6(1968)
4. 青木克 : 貝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 products. *Toyo junior College of Food Tech*, **7**, 271(1966)
6. 조길수, 박영호 : 패류의 유기산 조성에 관한 연구. *한국수산학회지*, **18**, 227(1985)
7. 허우덕 : 채첩의 정미성분에 관한 연구. *부산수산대학교 석사학위논문*(1978)
8. 유병호, 이응호 : 배전담치의 정미성분에 관한 연구. *한국수산학회지*, **11**, 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. Mirocha, C. J. and Devay, J. E. : A rapid gas chromatography methods for determining fumaric acids in fungus cultures and diseased plant tissues. *Phytopath*, **51**, 274(1961)
12. Bryant, F. and Ovell, B. T. : Quantitative chromatographic analysis of organic acids in plant tissue extracts. *Biochem. Biophys. Acta*, **10**, 471(1953)
13. Rensick, F. E., Lee, L. and Power, W. A. : Chromatography of organic acids in cured tobacco. *Anal. Chem.*, **30**, 928(1955)
14. 鴻巢章二, 紫生田正樹, 橋本芳郎 : 貝類の有機酸とくにコハク酸含量について. *營養食糧*, **20**, 18(1967)
15. 鴻巢章二, 渡邊勝子 : 養成および天然マガイのエキソ成分の比較. *日本水産學會誌*, **42**, 1263(1976)
16. 유영상, 고영수 : 패류성분에 관한 연구. *대한가정학회지*, **22**, 75(1984)
17. 조길석 : 패류의 불취발성 유기산 조성과 가공중의 변화. *부산수산대학교 석사학위논문*(1983)

(1996년 4월 9일 접수)