

저염 오징어 젓갈의 숙성에 따른 휘발성염기질소 및 유리아미노산의 변화

오성천* · 조정순** · 남혜영***

*대원과학대학 식품기술연구소, **명지대학교 식품영양학과

***대원과학대학 식품영양과

Changes of the Volatile Basic Nitrogen and Free Amino Acids according to the Fermentation of Low Salt Fermented Squid

Sung-Cheon Oh*, Jung-Soon Cho** and Hae-Young Nam***

*Food Technical Research Institute, Daewon Science College, Korea

**Dept. of Food and Nutrition, Myongji University, Korea

***Dept. of Food and Nutrition, Daewon Science College, Korea

Abstract

To understand the influences of NaCl concentration and fermentation temperature on the ripening process of low salt fermented squids, squid with 5%, 7% and 9% salt were fermented at 10°C and 20°C. The result of the changes of volatile basic nitrogen and free amino acids during the fermentation of squids are as follows. As a result of the observations on the changes of physicochemical components during the fermentation process of the low-salted squids, all the pH, VBN and $\text{NH}_2\text{-N}$ were increased and therefore the fermentation was promoted. Considering the changes of net components according to the fermentation, ATP (Adenosine triphosphate) and ADP (Adenosine diphosphate) lost and could not be detected among the nucleotides and their related compounds. Besides, AMP (Adenosine monophosphate) existed only in the initial stage and inosine, hypoxanthine were the main components of nucleotides and their related compounds. Nonvolatile organic acids are mainly lactic acid, acetic acid and also they occupied more than 80%. Seeing the composition of free amino acid, the major amino acids are proline, arginine, methionine, alanine and glutamic acid.

Key word: low salt fermented squid, volatile basic nitrogen, phycochemical components, free amino acids, non-volatile organic acids

I. 서 론

우리나라의 전통적인 발효식품인 장류, 김치류, 젓갈류는 우리나라 3대 염장발효식품이라 일컬을 수 있는 것으로 장류와 젓갈류는 단백질과 지방의 공급원으로, 김치류는 비타민과 무기질의 공급원으로 이용되어 왔으며, 쌀을 주식으로 하는 우리나라를 비롯한 동남아 각국에서 옛부터 기호식품으로서 젓갈류가 애용되어 왔다¹⁾.

젓갈은 어패류에 소금을 첨가하여 발효시켜 저장성을 높인 염장발효식품으로 염분에 의해 부패균의 번식이 억제되고 자가소화효소나 미생물이 생산하는 효소작용으로 육단백질을 주된 성분들을 분해시켜 특유의 향미와 감칠맛을 내는 우리나라 전통의 수산발효식품이다. 이들 제품은 숙성발효 방법, 형태, 용도, 제법 등에 따라 다시

젓갈, 식해, 어장유, 양념젓갈 등으로 대별된다. 현재 우리나라에서 알려진 젓갈의 종류는 약 145종으로 보고되고 있으며 산업적으로 양산되고 있는 주요 젓갈로서는 새우젓, 멸치젓, 오징어젓, 명란젓 등을 들 수 있다^{2,3)}.

젓갈의 제조 원리는 기본적으로 정선된 원료를 소금 및 침장원과 고루 혼합하여 밀봉한 후 일정기간 발효숙성 시킴으로써 원료 육질의 부분적 가수분해에 의한 특유의 향미성분의 생성 및 조직감의 변화로 식미 기호성을 증가시키는 것으로 요약 될 수 있다.

젓갈은 상온에서의 장기 저장을 목적으로 원료인 어패류에 20% 이상의 식염을 첨가하여 장기간 숙성시켜 고유풍미를 내도록 하는 것이 전통적인 제법이지만 짠맛이 너무 강한 것이 문제점으로 지적되고 있다. 소금의 과다 섭취는 신장병, 고혈압을 유발시키는 원인이 될 수 있기

때문이다^{6,7)}. 이러한 건강상의 최근 소비자의 기호 패턴의 변화 등으로 이와같이 제조한 고염젓갈은 점점 적어지고 저염 추세에 따라 식염농도가 5-7% 정도의 저염젓갈이 주류를 이루고 있다. 이러한 추세를 감안할 때 식염농도를 낮춘 저염젓갈의 품질에 대한 연구는 매우 뜻있는 것으로 간주할 수 있다. 오징어의 간을 첨가하면 숙성이 촉진되어 아미노산의 생성이 빨라지며, cathepsin계의 단백질 분해효소^{8,12)}가 존재하고 있어 육단백질의 자가분해가 촉진되며 감미와 지미가 개선된다¹³⁾. 오징어 젓갈은 첨가하는 식염량이나 숙성온도에 따라 풍미성분의 생성패턴과 저장성이 달라진다. 일반적으로 아미노산과 젓산의 생성속도는 식염농도가 낮고 숙성온도가 높을수록 증가하고 부패취의 발생속도는 빠르다¹⁴⁾. 오징어젓갈의 구성아미노산의 비율은 숙성 전 단계에서 변화가 적으며 mono-amino-nitrogen의 증가가 현저히 높으므로 오징어젓갈의 맛에 관련된 일차적 화학성분이라 보고되고 있다¹⁵⁾.

본 연구에서는 오징어 젓갈의 저장성과 품질향상을 목적으로 5%, 7%, 9%의 식염을 첨가한 저염 젓갈을 시험 제조하여 실온인 20°C 및 저온인 10°C에서 숙성시켰을 때 영양성분의 변화와 핵산관련물질, 비휘발성 유기산 및 유리아미노산 등을 분석함으로써 숙성에 따른 염도 및 온도의 영향을 종합적으로 검토하고자 하였으며 저염식품을 선호하는 소비자의 소비욕구와 전통발효식품의 위상제고를 위해 풍미가 우수한 저염 오징어 젓갈의 개발에 기여하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 원료

오징어 젓갈의 원료는 서울 가락동 수산시장에서 1998년 11월에 어획된 냉동 오징어를 구입하여 사용하였으며 원료 오징어의 크기는 평균적으로 중량이 540.5 g, 길이는 몸통부 17.4 cm, 지느러미부 10.1 cm, 다리부 32.1 cm이었다.

2) 분석용 시료의 제조

냉동된 오징어를 흐르는 물에 해동하여 Fig. 1과 같은 방법으로 오징어 젓갈을 제조하였으며 Table 1과 같은 조성으로 젓갈을 시험 제조하였다. 숙성 온도는 10°C와 20°C로 각각 유지하며 숙성시켰다.

2. 실험방법

1) 일반성분분석

일반성분은 A.O.A.C법¹⁶⁾에 따라 측정하였다. 수분정량은 상압가열건조법(105°C 건조법), 조단백질의 정량은

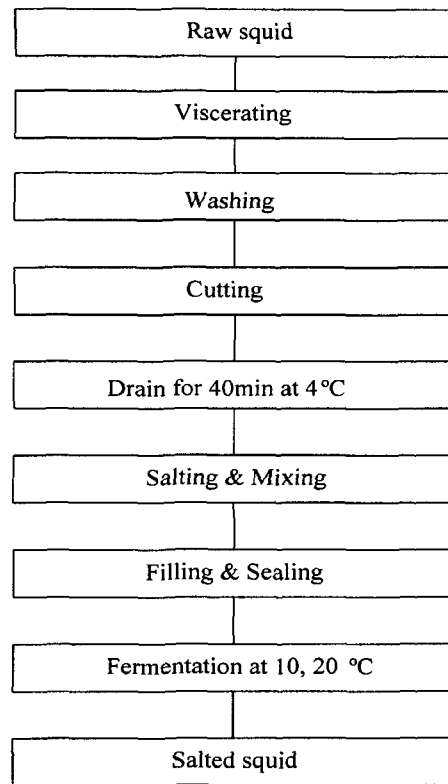


Fig. 1. Flow diagram of preparation of low salt fermented squid.

Table 1. The compositions of low salted squid samples before fermented (%)

Fermentation temperature(°C)	Squid meat(%)	Sodium chloride(%)
10	95	5
	93	7
	91	9
20	95	5
	93	7
	91	9

semimicro-Kjeldahl법, 조지방의 정량은 Soxhlet추출법, 회분의 정량은 직접회화법으로 측정하였다.

2) pH 측정

시료 10 g에 증류수 90 ml를 가해 충분히 교반한 후 pH meter(Orion, Model 320)를 이용하여 측정하였다.

3) 적정 산도¹⁷⁾

발효 중 생성된 산을 시료 5 g에 증류수 5 ml를 가해 충분히 교반한 후 0.1 N-NaOH로 적정하여 lactic acid 함량 %로 산출하였다.

4) 휘발성 염기질소(volatile basic nitrogen : VBN)
Conway unit를 이용한 micro diffusion method¹⁸⁾로 측정하였다. 즉, 시료 5 g을 정평하여 4% trichloroacetic acid 20 ml와 혼합하여 30분간 방치한 다음 단백질을 침전시키고 여과하여 1 ml를 conway unit의 외실에 첨가하고 내실에 N/150-HCl 1 ml와 포화 K₂CO₃ 1 ml를 첨가한후 37°C에서 90분간 방치 한 다음 N/70 Ba(OH)₂로 적정하여 VBN양을 계산하였다.

5) 아미노태 질소(NH₃-N)

Formol 적정법¹⁹⁾에 따라 다음과 같이 측정하였다. 즉, 시료 5 g에 증류수 200 ml를 넣고 균질화하여 250 ml로 정용한후, 여과지 NO. 2를 이용하여 여과하였다. 여과액 20 ml를 취하여 0.1 N NaOH용액으로 pH 8.5로 맞추어 적절한 양과 여과액 20 ml와 미리 pH 8.5로 조절하여둔 포르마린 용액 25 ml를 가하고 다시 0.1 N NaOH용액으로 pH 8.5가 될때까지 적정하여 소비된 양의 차이 값으로 아미노태 질소 함량을 계산하였다.

6) 핵산관련물질

분석용 시료의 조제는 이 등²⁰⁾의 방법에 따라 행하였다. 즉, 시료 5 g을 0.6 N HClO₄ 용액 50 ml와 혼합하여 균질화한 다음 여과하여 시험관에 여과액 5 ml와 인산완충용액(pH 7.6) 5 ml를 혼합하고 상정액을 취하여 membrane filtration(0.2 μ)한 후 HPLC를 이용하여 분석하였다. HPLC의 분석조건은 Valentine등²¹⁾의 방법을 일부 변경하여 사용하였으며 시험에 사용한 핵산관련 표준물질(5'-ATP, 5'-ADP, 5'-AMP, 5'-IMP, 5'-GMP, Inosine, Hypoxanthine)은 Sigma Chemical Co.의 표준시약을 구입하여 사용하였으며 정량은 표준품과 시료의 retention time을 비교하여 각 시료용량의 peak 면적으로 환산하였다. HPLC 분석 조건은 Table 2와 같다.

7) 비휘발성 유기산

시료 20 ml에 75% ethyl alcohol 80 ml를 가하여 균질화한 다음 원심분리 (3,000 rpm, 20 min)하여 상정액을 분리하고 잔사에 다시 75% ethyl alcohol 50 ml를

가하여 동일조건으로 원침한 후 원침액을 수거하여 감압 농축하였다. 이것을 일정량의 물로서 녹인다음 Byrant 등²²⁾ 및 Resnick 등²³⁾의 방법에 따라 이온교환수지 처리를 하였다. 즉 회석된 시료 40-50 ml를 Amberlite IRA-410 column(100-200 mesh)에 1-2 ml/min.의 속도로 흘린 다음, 수세하고 1.5 N(NH₄)₂CO₃ 100 ml를 1-2 ml/min.의 속도로 흘려 흡착되어 있는 유기산을 용출시켜 용출액을 rotary evaporator로서 암모니아냄새가 없어질 때까지 농축하였다. 다음 이것을 소량의 물로서 회석하여 건조한 다음 Hautala 등²⁴⁾ 및 Alegric²⁵⁾등의 방법에 준하여 다음과 같이 하였다.

즉, 건조한 시료에 14% BF₃-methylalcohol 2 ml를 가하고 환류 냉각기를 붙여 65°C에서 10분간 가온후 실온에 20분간 방치하여 ester화하였다. 이것을 시험관에 옮겨 포화 (NH₄)₂SO₄ 4 ml 및 CH₂Cl₂ 2 ml를 가하여 진탕하고 방치한 후 CH₂Cl₂층을 취하여 무수 Na₂SO₄로서 탈수처리하였다. 여기에 내부표준물질인 methylaurate의 표준용액 1 ml를 가한 후 감압농축하여 GC분석시료로 하였으며 GC의 분석조건은 다음 Table 3과 같다.

한편 유기산의 정량시 각 표준유기산의 면적 보정계수 K값 즉, 표준유기산과 내부 표준물질의 peak 면적비를 중량비로 나눈 값은 Table 4와 같다.

8) 유리아미노산

시료중의 아미노산 분석은 phenylisothiocyanate(PITC) 유도체를 만들어 HPLC로 분석하는 Pico.tag 아미노산 분석방법²⁶⁾에 의해 행하였다. 즉, 유리아미노산은 시료 20 ml를 95% 에탄올 80 ml와 혼합하여 균질화한 다음 다시 25%의 TCA용액을 가하여 단백질을 침전시킨후 3,000 rpm에서 20분간 원심분리(MSE사의 EK-352 원심분리기 사용)하여 얻은 상정액을 Amberlite IR-120 column(100-200 mesh, 2 cm×20 cm)에 1-2 ml/min의 속도로 흘려 아미노산을 흡착시킨 후 이를 2 N NH₄OH

Table 2. Operating conditions for the analysis of nucleotides and its related compounds by HPLC

Instrument	Waters Associates HPLC System
Column	μ-bondapack C18(3.9 mm i.d. × 30 cm)
Column temp.	37°C
Injection volume	5 μl/min
Mobile phase	1% triethylamine. Phosphoric acid(pH 6.5)
Flow rate	2.0 ml/min
Chart speed	0.25 cm/min
Detector	UV detector at 254 nm

Table 3. Operating conditions for the analysis of non-volatile organic acids by GC

Instrument	Hewlet packard GC Model 5890
Column	Supelcowax 10, 0.33 mm×30 m
Oven temp.	70°C(hold, 1 min), 5°C/min., 210°C(hold, 5 min)
Carrier gas	Hydrogen, 12 psi
Make-up gas	Nitrogen(l/min)
Detector	Flame Ionization Detector
Injector temp.	250°C
Detector temp.	270°C
Injection volume	5 μl/min
Flow rate	1.0 ml/min

Table 4. K-value for the calibration of standard organic acids

Organic acids	K value ^(a)
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
α -ketoglutaric acid	0.1430
Lactic acid	0.0920
Pyroglutamic acid	0.0743

(a) Ratio of peak area of GC chromatogram vs weight of standard organic acids.

Table 5. Operating conditions for the analysis of amino acid by HPLC

Instrument	HP 1090 HPLC(Waters Associates Inc.USA)
Column	Aminoquaat $\Phi 2.1 \times 200$ mm(Waters Associates Inc. USA)
Solvent	Channels A: 200 μ M Sodium acetate buffer containing 0.018% TEA + 0.3% tetra-hydrofuran, pH 7.2 Channels B: 20% 100 mM sodium acetate buffer, pH 7.2 and 40% acetonitrile + 40% MeOH
Detector	HP 1046A UV detector at 254 nm
Column temp.	37°C
Injection volume	5 μ l/min

용액에서 용출시켜 감압농축 한 다음 일정량을 취하여 각각 phenylisothiocyanate(PITC) 유도체를 만든 후 pH 2.2의 citric acid buffer를 가하여 5 mmol의 농도가 되도록 희석한 후 0.2 m의 membrane filter로 여과하여 분석용 시료로 하였으며 HPLC의 작동조건은 다음 Table 5와 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 일반성분

본 실험에 사용한 원료 오징어의 일반성분분석 결과는 Table 6과 같다.

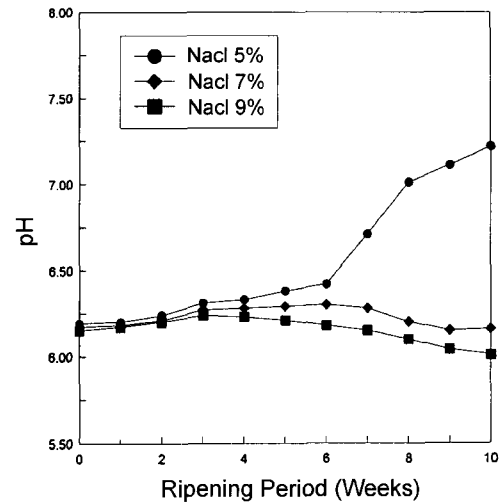
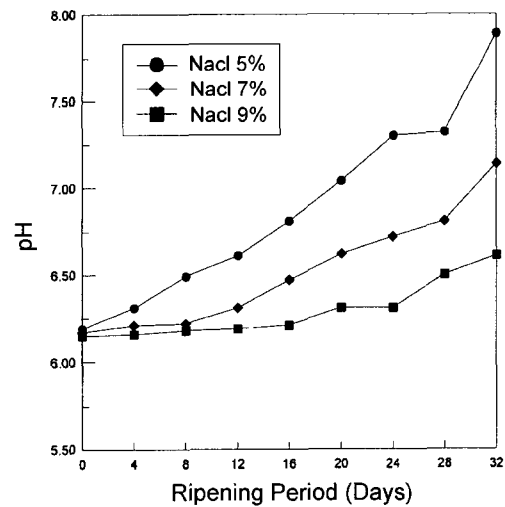
원료 오징어의 수분함량은 79.2%, 조단백질, 조지방, 조회분함량은 각각 17.3%, 1.0%, 1.7%이었다.

2. pH

10°C에서 염농도를 달리하여 제조한 오징어 젓갈의 숙

Table 6. Proximate composition of raw squid (%)

Components	Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude ash
Raw squid	79.2	17.3	1.0	1.7

**Fig. 2. Changes of the pH value of salted squid in the ripening process at 10°C.****Fig. 3. Changes of the pH value salted squid in the ripening process at 20°C.**

성중 pH의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다. 염 5% 첨가처리구는 pH 6.19에서 숙성 10주째 7.22까지 숙성기간중 계속해서 증가하였으며 염 7% 첨가처리구는 숙성 초기부터 5주째까지 pH가 6.17에서 6.30까지 완만하게 상승하다가 감소하는 경향을 보였다. 염 9% 첨가처리구는 숙성 초기부터 4주까지 완만하게 상승하다가

감소하였다.

20°C에서 pH 변화를 나타낸 결과는 Fig. 3과 같다. 염 5% 첨가처리구는 숙성 초기에 pH 6.19에서 숙성 4주째 7.32까지 계속 증가하며 그 이후에는 급격히 증가하였다. 염 9% 첨가처리구는 숙성 3주까지 pH 6.15에서 6.31까지 완만하게 증가하고 4주째는 pH 6.56으로 되었다.

오징어 젓갈의 숙성중 나타나는 pH의 변화는 염농도가 낮을수록, 온도가 높을수록 급격히 상승하였다. 염도 5% 첨가처리구에 비하여, 염도 9% 첨가처리구에서 pH값이 낮게 유지되는 것은 이 조건에서 산 생성균의 활성이 활발하기 때문이며 오징어 젓갈의 pH가 7.0이상이 되면 상품성을 잃는다고 김 등²⁷⁾이 보고하였음에 본 연구에서 5% 염첨가처리구는 10°C에서 8주 이후, 20°C에서 3주 이후에 pH 7.0으로 상승하여 부패로 진행되는 것으로 보였다.

3. 적정 산도

10°C에서 적정산도의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 4와 같다. 5% 염첨가처리구는 숙성초기에 0.97%에서 숙성 10주에 0.65%로 감소하는 경향을 보이며 9% 염첨가처리구는 완만하게 증가하였다.

20°C에서 적정산도의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 5와 같다. 5% 염첨가처리구는 숙성초기에 0.97%에서 숙성 4주에 0.64%로 감소하며, 9% 염첨가처리구에서는 숙성 초기에 완만하게 감소하여 4주에 0.81%를 나타내었다.

조²⁸⁾는 산도의 꾸준한 증가에도 불구하고 pH의 변화가 적은 것은 유리 아미노산과 기타 유기물질의 완충작용때

문이라고 했으며, 이는 저온에서 숙성시 이 이론이 적용되며 숙성온도가 높을때는 설명을 할 수 없다. 따라서 숙성기간 및 온도에 따른 pH 변화 및 적정산도의 경향을 보면 숙성 중의 pH 변화는 주로 젓산 생성량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

4. 휘발성 염기질소(volatile basic nitrogen : VBN)

오징어 젓갈을 10°C에서 숙성시키면서 휘발성 염기질소의 변화를 측정한 결과는 Fig. 6과 같다. 염 5% 첨가처리구는 숙성 2주부터 급격히 증가하여 숙성 10주에

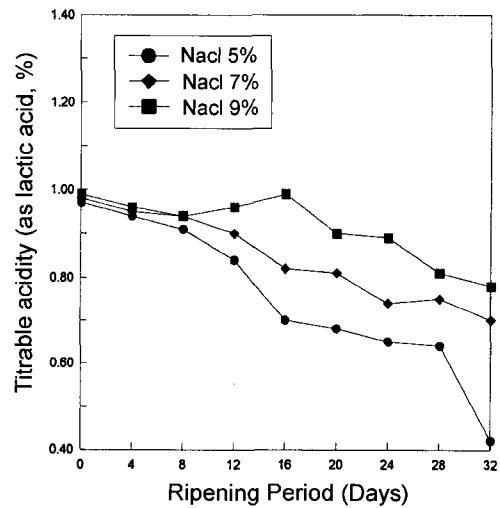


Fig. 5. Changes of the titrable acidity of salted squid in the ripening process at 20°C.

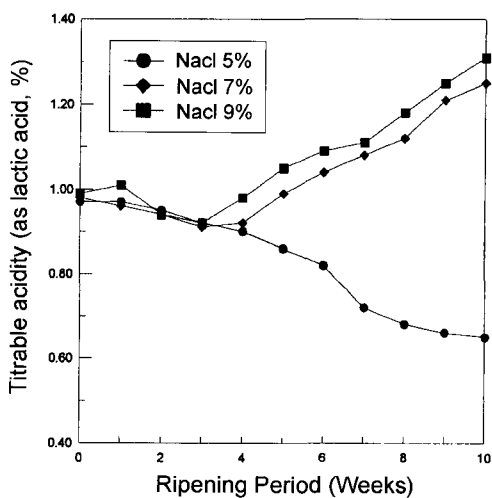


Fig. 4. Changes of the titrable acidity of salted squid in the ripening process at 10°C.

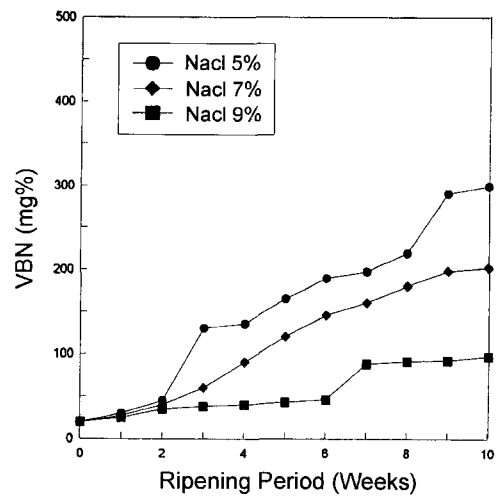


Fig. 6. Changes of the volatile basic nitrogen content of salted squid in the ripening process at 10°C.

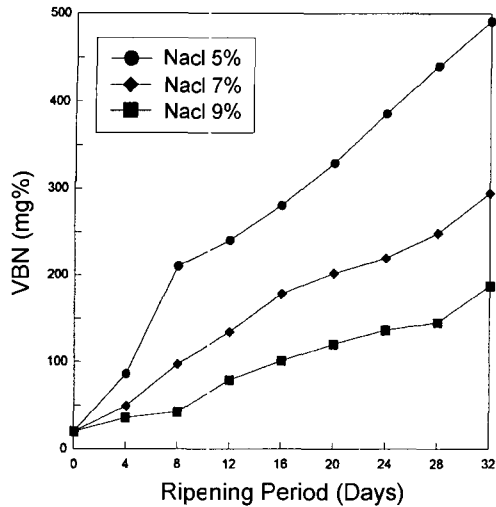


Fig. 7. Changes of the volatile basic nitrogen content of salted squid in the ripening process at 20°C.

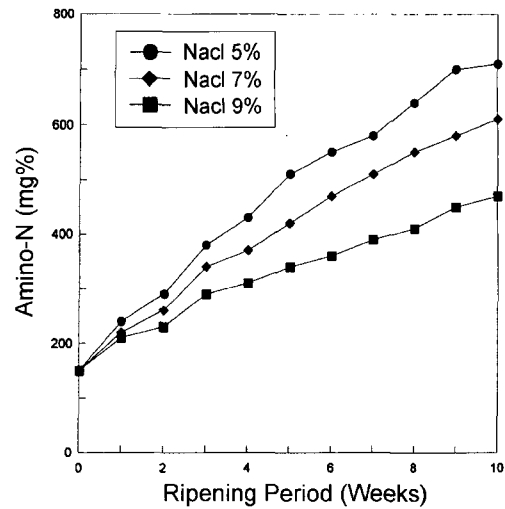


Fig. 8. Changes of the amino nitrogen ($\text{NH}_2\text{-N}$) content of salted squid in the ripening process at 10°C.

299.2 mg%에 달하였다. 염 9% 첨가처리구는 점차 증가하여 숙성 8주에 88.1 mg%를 나타내었다. 염농도에 따른 VBN함량 차이가 크게 나타났다.

오징어 젓갈을 20°C에서 숙성 시키면서 VBN의 변화를 측정된 결과는 Fig. 7과 같다. 염 5% 첨가 처리구는 숙성 1주에 210.4 mg%를 나타내고 4주에는 440.4 mg%를 나타내므로 급격히 증가하는 양상을 보이며 염 9% 첨가처리구는 1주에 42.5 mg%, 4주에 145.3 mg%로 증가하였다. VBN량의 변화는 저장온도에 따라 차이가 분명하게 나타났으며 전반적으로 저장온도가 높을수록 증가하는 경향을 보였다. 차 등²⁹⁾은 저염 멸치젓 가공에 관한 연구에서 VBN량이 저장기간의 경과에 따라 비교적 일정하게 증가하는 현상을 나타냈다.

5. 아미노태 질소($\text{NH}_2\text{-N}$)

젓갈 중 아미노태 질소 함량은 숙성도의 지표로 사용될 뿐 아니라 향미와 깊은 관련이 있기 때문에 중요한 품질 지표로 인식되고 있다. 염농도를 달리하여 제조한 오징어 젓갈을 10°C와 20°C에서 저장하면서 아미노태 질소량의 변화를 측정된 결과는 Fig. 8, Fig. 9와 같다.

모든 처리구에서 발효가 진행되면서 아미노태 질소량은 점진적인 증가를 보였는데, 차³⁰⁾는 멸치젓 및 조기젓 실험에서 숙성 20일까지는 아미노태 질소량은 급격히 증가하고, 숙성 60일까지는 서서히 증가하며 그 후 감소한다는 보고와 같은 결과가 나왔다. 아미노태질소는 10°C에서는 숙성 8주 후에 염농도 5, 7, 9%에서 각각 0.64%, 0.55%, 0.41%를 나타냈고, 20°C에서는 숙성 4주 후에

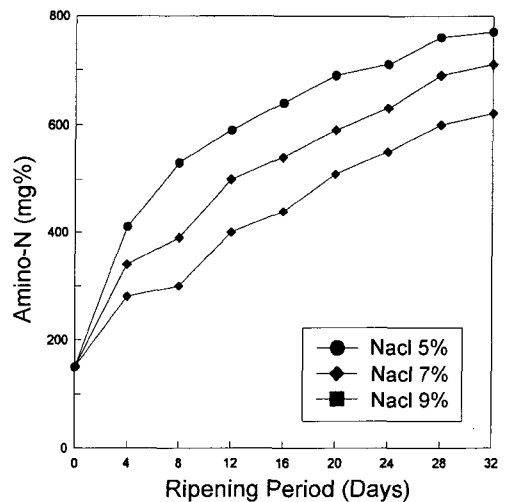


Fig. 9. Changes of the amino nitrogen ($\text{NH}_2\text{-N}$) content of salted squid in the ripening process at 20°C.

염농도 5, 7, 9%에서 각각 0.76%, 0.69%, 0.60%로 염농도가 낮을수록, 숙성온도가 높을수록 아미노태 질소량의 증가속도는 빨랐다.

6. 핵산관련물질

젓갈류의 맛과 관련된 주요성분으로서 유리아미노산, 유기산과 등과 함께 정미성 핵산 관련물질은 중요한 성분으로 인식되고 있다. 오징어젓갈의 숙성중 주요 핵산관련물질의 함량 변화는 Table 7에 나타내었다.

Table 7은 10°C에서 식염 5%를 첨가한 저염 오징어

Table 7. Changes in nucleotides and their related compounds during the fermentation of squid with 5% NaCl at 10°C
(Unit : mg%)

Nucleotides and their related compounds	Ripening period(weeks)		
	0	4	8
ATP	T	T	T ^{a)}
ADP	T	T	T
AMP	0.40	0.03	T
HxR ^{b)}	0.21	0.29	0.17
Hx ^{c)}	2.38	3.67	3.23

a) Trace, b) Inosine, c) Hypoxanthine.

젓갈을 대상으로 하여 측정된 결과이다. 핵산관련물질 중 ATP와 ADP는 완전히 분해되어 측정되지 않았으며 AMP는 숙성 4주까지에만 검출되었으며 그 이후로는 아주 미량으로 존재하였다. 오징어 젓갈의 경우 Inosine (HxR) 및 Hypoxanthine(Hx)이 핵산관련 물질의 주성분으로 나타났으며 HxR은 숙성 4주까지 증가하고 그후에 감소하는 하였으며, Hx는 숙성과정 중 증가하였으나 8주째에 감소하였다. HxR함량에 비해 Hx함량이 월등이 많으므로 Hx측정형임을 알 수 있다. 본 연구에서 숙성 0일부터 Hx가 많이 검출되는 것은 원료가 냉동 오징어이고 식염첨가후의 탈수기간 동안에 발효가 많이 진행되었다고 사료된다.

오징어는 핵산관련물질 중 ATP에서 HxR까지는 분해 속도가 아주 빠르고 HxR 및 Hx가 핵산관련물질의 대부분을 차지하는 어종이기 때문이다. 척추동물의 ATP 주 분해경로는 ATP-ADP-AMP-IMP-HxR-Hx의 경로로 분해되나, 무척추동물은 다른 경로인 ATP-ADP-AMP-AdR (adenosine ribose)-HxR-Hx의 경로로 분해되기 때문에 IMP가 나타나지 않았다. 오징어와 같은 연체동물의 ATP분해경로는 어류와는 달라 AMP deaminase가 거의 없거나 활성이 현저히 약한 대신 adenosine mono-phosphatase 활성이 높기 때문에 ATP-ADP-AMP-Adenine-HxR-Hx로 분해되므로 ATP의 감소에 따라 HxR 및 Hx가 측정되고 IMP는 측정되지 않는다.

한편, 이³¹⁾는 조기젓 등 시판젓갈 4종을 대상으로 하여 RNA의 분해 경로를 추적한 결과 젓갈 원료 및 젓갈에 존재하는 RNA-depolymerase가 젓갈중의 RNA를 nucleotide 및 유리 인산까지 분해하므로 정미성이 강한 5'-mononucleotides의 측적이 어렵다고한 보고와 같은 경향으로 본 연구의 결과와 비슷하였다.

또한 유 등³²⁾은 조개젓 실험에서 숙성이 진행됨에따라 ATP, ADP 및 AMP는 나타나지 않았다고 하였으며, Hx는 숙성 초기에는 감소하였다가 숙성이 진행될수록 증가

Table 8. Contents of non-volatile organic acids in salted squid at 10°C for 5weeks
(Unit : mg%)

Organic acids	Salted squid with 5% NaCl
Oxalic acid	29.8
Citric acid	72.0
Lactic acid	672.8
Acetic acid	151.2
Pyroglutamic acid	21.6
Total acid	947.4

하였다고 보고와 이 등³³⁾은 멸치젓의 정미성분에 관한 연구결과 원료멸치중에 다량으로 함유되어 있는 정미성분 IMP(5'-inosine monophosphate)가 2개월간 숙성한 멸치젓에는 원료의 1/10수준으로 감소하였으며 ATP는 거의 소실되었고 hypoxanthine이 다량 축적되었다고 보고는 본 연구와 같은 결과를 나타냈다.

7. 비휘발성 유기산

식품 중의 유기산은 그 자체로서 신맛의 원인 성분일 뿐 아니라 유리아미노산이나 정미성 핵산관련물질의 감칠맛, 단맛등과 조화를 이루므로 젓갈의 풍미에도 상당한 기여성분으로 인식된다^{34,35)}.

Table 8은 10°C에서 식염 5%를 첨가한 저염 오징어 젓갈을 대상으로 하여 5주째 시료의 유기산 함량을 조사

Table 9. Contents of free amino acids in salted squid products at 10°C for 5 weeks

Amino acids	Salted squid with 5% NaCl	
	content(mg%)	ratio(%)
Asp	252.1	5.89
Glu	307.4	7.19
Ser	150.6	3.52
Gly	226.8	5.31
His	259.8	6.08
Arg	481.3	11.26
Thr	74.8	1.75
Ala	361.2	8.45
Pro	891.8	20.87
Tyr	176.4	4.13
Val	139.8	3.27
Met	401.2	9.40
Cys	-	-
Ile	122.8	2.87
Leu	216.3	5.06
Phe	70.2	1.64
Lys	141.6	3.31
Total	4274.1	100.00

한 결과인데, 주로 생성되는 유기산은 lactic acid와 acetic acid가 전체의 80% 이상을 나타내어 주요 유기산이었다. 또한, Citric acid와 pyroglutamic acid, oxalic acid 등의 유기산도 미량 검출되었다.

8. 유리아미노산

유리아미노산은 젓갈류의 향미에 가장 중요한 영향을 미치는 단백질의 분해산물로서 발효시에도 중요한 품질지표로 활용되고 있다. Table 9는 10°C에서 염 5% 첨가 구를 대상으로 하여 5주째 시료의 유리아미노산 함량을 조사한 결과이다.

오징어 젓갈의 주요 유리아미노산은 proline, arginine, methionine, alanine, glutamic acid이었으며 cysteine은 검출되지 않았다. 이는 이³⁶⁾가 보고한 오징어의 유리아미노산 함량과 비슷한 패턴이었다. 이 중 proline은 오징어의 담백한 단맛을 내는데 관여하며, glycine, alanine 등이 오징어류의 식미와 밀접한 관계가 있을 것이라고 생각된다. 유리아미노산은 수산동물의 종류에 따라 현저하게 다르고, 한 두 종류의 아미노산이 총 유리아미노산의 50%를 차지하는 경우가 많다.

IV. 결 론

저염 오징어 젓갈에서 숙성발효에 미치는 염도와 발효 온도의 영향을 파악하기 위해 염농도 5%, 7% 및 9%를 각각 첨가하고 10°C와 20°C에서 발효 시험을 실시하여 발효 중의 휘발성염기질소와 유리아미노산의 변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

저염 오징어 젓갈의 숙성과정 중의 이화학적 성분변화를 관찰한 결과 염도가 낮고 발효 온도가 높을수록 pH, VBN 및 NH₂-N이 모두 증가하여 숙성이 촉진 되었다.

숙성발효에 따른 정미성분의 변화를 보면, 핵산관련물질 중 ATP 및 ADP는 소실되어 검출되지 않았으며 초기에만 AMP가 존재하였고 inosine 및 hypoxanthine이 핵산관련물질의 대부분을 차지했다. 휘발성 유기산은 주로 lactic acid와 acetic acid가 전체의 80% 이상을 나타내어 주요 유기산이며 citric acid, oxalic acid 및 pyroglutamic acid도 미량 검출되었다. 유리 아미노산의 조성을 보면 proline, arginine, methionine, alanine, glutamic acid가 주요 아미노산이었다.

참고문헌

1. 이철호, 이응호, 임무현, 김수현, 채수규, 이근우, 고경희 : 우리나라 수산발효기술의 특색. 한국식문화학회지, 1(3):

- 267, 1986
2. 윤서석 : 한국식품사 연구. 신광출판사, 59, 1974
3. 이성우 : 고려이전의 한국식생활사 연구. 향문사, 180, 1986
4. 장지현 : 우리나라 전래의 양념류. 식품과학과 산업, 19(2):5, 1986
5. 김영명, 김동수 : 한국의 젓갈. 창조, 15, 1990
6. A. C. : Marsh, Process and Formulation that affect the sodium content of foods. *Food Technol.*, 37(7):45, 1983
7. F. R. Shank, F. E. Scarbrough, J. E. : Vanderveen, and A. L. Forbes, FAD prospective on sodium. *Food Technol.*, 37(7):73, 1983
8. G. Siebert and A. Schemitt : Fish tissue enzyme and their role in detriorative change in fish. In "FAO international symposium on the technology of fish utilization", Ed. Kreuzer, R., Fishing News Ltd, London. 47, 1965
9. G. Siebert : Enzyme of marine fish muscle and their role in fish spoilage. In "FAO international symposium on fish in nutrition" Ed. Heen, E. and Kreuzer, R., Fishing News Ltd, London. 80, 1962
10. T. Inaba, N. Shindo and M. Fuji : Purification pf cathepsin B from squid liver. *Agr. Biol. Chem.*, 40(6): 1159, 1976
11. T. Takahashi : Biochemical studies on the viscera od cuttlefish, *Ommastrephes sloani pacificus*-III. On the proteolytic enzymes of viscera. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 26(5):500, 1960
12. T. Takahashi : Biochemical studies on the viscera od cuttlefish, *Ommastrephes sloani pacificus*-VI. On the some properties of proteolytic enzymes of the liver. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 27(1):500, 1960
13. Y. Z. Lee and B. K. Simpson : Supplementation of squid fermentaation with proteolytic enzymes. *J. Food Biochem.*, 6:127, 1982
14. K. Shimada and R. Baba : The relation between the chemical changes and the salt-content in ripening of "Ika-Shiokara". *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 1(6):287, 1932
15. S. Nagasaki, and T. Yamamoto : Studies on the influences on salt on microbial metabolism-IV. Some chemical observations in the course of ripening of "Ika-Shiokara". *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 20(7):617, 1954
16. A.O.A.C. : Official methods of analysis, 13th ed. Association of official analytical chemists. Washington, D.C. 1984
17. A.O.A.C. : Official Methods of analysis, 11th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 875, 1970
18. 日本厚生省編, 食品衛生検査指標. I 揮發性鹽基窒素, 32, 1960
19. 日本藥學會編, 衛生試驗法註解. 金原出版株式會社, 東京, 164, 1980

20. E. H. Lee, J. G. Koo and C. B. Ahn. : A rapid method for determination of ATP and its related compounds in dried fish and shell-fish products using HPLC. *Bull. Korea Fish. Soc.*, **17**(5):368, 1984
21. D. Valentine. : Sandwich student report. Determination of ATP and its degradation products in fish muscle by HPLC. Torry Research Station, United Kingdom. 1977
22. F. Bryant and B. T. Ovell. : Quantitative chromatographic analysis of organic acids in plant tissue extracts. *Biochem. Biophysics*, **10**:471, 1953
23. F. E. Rensick, L. Lee and W. A. : Power, Chromatography of organic acids in cured tobacco. *Anal. Chem.*, **30**:928, 1955
24. E. Hautala and M. L. Weaver : Separation quantitative determination of lactic, pyruvic, succinic, malic and citric acids by gas chromatography. *Anal. Biochem.*, **30**: 32, 1969
25. S. Alegre, E. Yair and P.M. Shaul, Gas liquid chromatography of organic acids in citrus tissues. *J. Agric. Food Chem.*, **24**:625, 1976
26. D. H. Spackman, W. H. Stein and S. Moore. : Automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acid. *Anal. Chem.*, **30**:1190, 1958
27. Y. M. Kim,, Y. M. Jeong and J. H. Hong : Processing Conditions for Low-Salted Squid Jeotkal. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **26**(4):312, 1993
28. 조합숙 : 가지미 식해에 관한 연구. 고려대학교 식품공학과 학위논문. 1982
29. 차용준, 박향순, 조순영, 이용호 : 저염 멸치젓 가공에 관한 연구. *한국수산학회지*, **16**(4):363-367, 1983
30. 차용준 : 저식염 멸치젓과 조기젓 제조조건 및 제품의 품질에 관한 연구. 수산대학교 학위논문. 1985
31. 이계호 : 젓갈 등속의 향미 성분에 관한 미생물학적 및 효소학적 연구. *한국농화학회지*, **11**:1, 1969
32. 유병진, 장미화 : 구연산 전처리에 의한 개량조개의 저염 젓갈가공. *한국식품과학회지*, **24**(6):541-546, 1992
33. 이용호, 김세권, 전중균, 김수현, 김정균 : 멸치젓의 정미 성분. *부산수대연보*, **22**(1):13, 1982
34. T. Mizutani, A. Kimizuka, K. Ruddle and N. Ishige : A chemical analysis of fermented fish products and discussion of fermented flavours in asian cuisines. *Bull. National Museum of Ethnology*, **12**(3):801, 1987
35. K. H. Steinkraus : Indigenous fermented amino acid/peptide sauces and pastes with meatlike flavours in "Handbook of indigenous fermented foods". Marcel Dekker, Inc. New York. 433, 1983
36. E. H. Lee : A study on taste compounds in certain dehydrated sea foods. *Bull. Pusan Fish. Coll.*, **8**(1):63, 1968

(2000년 3월 18일 접수)