

굴젓갈 熟成中 글리코겐과 蛋白質의 分解

金 章 亮 · 卞 在 亨 · 南 澤 正

釜山水産大學 食品工學科 東萊女子專門大學 食品營養學科

Decomposition of Glycogen and Protein in Pickled Oyster during Fermentation with Salt

Chang-Yang KIM and Jae-Hyeung PYEUN

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Busan, 599-1 Daeyeun-dong, Nam-gu, Busan, 601-01 Korea

Taek-Jeung NAM

Department of Food and Nutrition, Dongrae Women's Junior college, 640 Bansong-dong, Haeundae-gu, Busan, 607-05 Korea

In order to study the decomposition process of glycogen and protein of oyster during fermentation with salt, and the relationship between their breakdown products, the amounts of free reducing sugars and lactic acid were determined, and amino acid compositions were analysed.

In addition, the amount of the available lysine which may help us to estimate the reaction of the free reducing sugars with the free amino acids was also determined.

Glycogen and protein were gradually decomposed to free reducing sugars and lactic acid, and free amino acids, respectively, and the available lysine was slightly decreased during the fermentation process.

Glutamic acid, aspartic acid, lysine and proline were relatively rich in the amino acid composition of raw oyster protein while amino acids such as tryptophan, methionine, histidine and tyrosine were poor. It was noted that the decreased amino acids in the protein from the fermented oyster were valine, histine, isoleucine and lysine.

As a respect to the free amino acids, proline, taurine, glycine, glutamic acid and alanine were abundant in the raw oyster and reached up to 69% of the total free amino acids. In the fermented oyster, proline, glutamic acid, glycine, alanine, aspartic acid and lysine were prevalently contained and marked about 65% of the total free amino acids.

The contents of free amino acids such as lysine, arginine, aspartic acid, glutamic acid, cysteine, isoleucine and tyrosine increased during fermentation while those of taurine, proline and leucine decreased.

緒 論

捕獲은 례를 거듭한수육 增加 趨勢를 보이고 있다 (農水産部, 1979).

본은 一部 동포임으로써 加工 輸出되고 있지만, 內 需中의 相當量은 젓갈로 加工 消費되고 있는 實情

이다.

굴에 관한 食品學的研究에는 朴等(1967)에 의하여 研究된 養殖굴의 成分組成的 季節的變化, 李等(1974)에 의한 加工原料로서의 굴의 肥滿度, 成分組成, 重金屬含量 等の 採取時期別 變化, 그리고 高木와 清水(1963)에 의한 $-2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 의 溫度條件에서 貯藏中 엑스분의 變化에 관한 報告 등이 있으며, 동조림 굴의 變色에 관한 研究로는 長田(1974)와 李(1974), 崔(1974), 그리고 李等(1976)의 報告가 있다.

그러나 우리나라 南海岸地方에서 흔히 生産되며, 즐겨 食用하는 굴것갈에 關하여는 生굴이 글리코겐과 蛋白質을 많이 含有하므로 것갈로 熟成할 때는 이들 兩成分의 分解와 더불어 分解生成物 相互間의 關係 等に 비추어 많은 問題點들이 內包되고 있을 것인데도 充分한 研究가 이루어져 있지 않다.

著者들은 原料굴의 成分이 것갈로 熟成되는 中에는 어떤 徑路를 거치게 되며, 熟成된 것갈에는 어떤 狀態로 分布하는지를 밝히기 위하여 蛋白質의 分解에 따른 아미노酸의 組成과 글리코겐의 解糖 主生成物인 젖酸의 生成 및 有效性라이신의 變化 等を 分析 檢討하여 굴것갈의 食品營養學的 評價 資料로서 도움이 될수 있는 몇가지 結果를 얻었기에 報告한다.

材料 및 方法

1. 材料

慶南忠武近海의 垂下式養殖場에서 1979年 4月 26日에 採取한 2年生 참굴(*Crassostrea gigas*; 平均 殼長, 9.2cm; 殼高, 5.0cm; 內容物重量, 8.5g)을 實驗室로 運搬하여 수도물로서 外殼을 씻은 다음, 開殼하고 알갈을 切取하여 試料로 하였다. 이렇게 얻어진 試料알갈의 一部는 그대로 磨碎하여 生試料로써, 그리고 다른 一部는 22%에 該當하는 精製鹽을 高魯撒鹽하여 그 250g씩을 各各 密封瓶에 넣고, $21\sim 24^{\circ}\text{C}$ 의 溫度條件에서 熟成시키면서 熟成 日程別로 磨碎하여 分析用 試料로 使用하였다.

2. 分析方法

1) 一般成分

水分, 灰分, 脂肪은 常法으로, 그리고 粗蛋白質은 semi-micro Kjeldahl法으로 測定한 總窒素量에 蛋白質換算係數 6.25를 곱하여 나타내었다.

또 蛋白質窒素는 Barnstein法(峯와 林, 1971)으

로, 그리고 글리코겐은 Pflüger法(東京大學農藝化學教室, 1960)으로 各各 測定하였다.

2) 아미노態窒素, 有效性라이신, 遊離還元糖 및 젖酸

Minced sample

add 3 vols. of ethanol
homogenize
centrifuge (2, 200×g, 15 min) } ×2

Precipitate

add 10 vols. of 75% ethanol
homogenize
centrifuge (2, 200×g, 15 min)

Precipitate

add 10 vols. of acetone
stir
centrifuge (2, 200×g, 10 min) } ×2

Precipitate

add 10 vols. of hot benzene
stir
centrifuge (2, 200×g, 10 min)

Precipitate

add 10 vols. of hot ethanol
stir
centrifuge (2, 200×g, 10 min) } ×2

Precipitate

extract with ether in Soxhlet apparatus

Residue

add 10 vols. of cold 21% HCl
stir
centrifuge (2, 200×g, 10 min)

Precipitate

add 10 vols. of distilled water
stir
centrifuge (2, 200×g, 10 min) } ×3

Precipitate

add 10 vols. of acetone
stir
centrifuge (2, 200×g, 10 min) } ×2

Precipitate

dry in vacuum desiccator with P_2O_5 desiccant

Protein sample

Fig. 1. Procedure for preparing fat-and carbohydrate-free oyster protein.

아미노態窒素는 Spies와 Chamber (1951)의 銅鹽法으로, 有效性라이신은 Carpenter(1960)의 方法으로, 遊離還元糖은 Shaffer-Somogyi의 微量法(Horwitz, 1975)에 의하여, 그리고 젓酸은 Barker의 方法(Colowick and Kaplan, 1957)으로 測定하였다.

3) 蛋白質 構成아미노酸과 遊離아미노酸의 組成

磨碎한 生굴과 30日間 熟成시킨 굴젓갈은 試料속에 含有되어 있는 蛋白質의 아미노酸 組成을 測定하기 위하여 Fig. 1의 方法으로 액소분窒素, 脂肪, 글리코겐을 包含하는 糖類 및 無機物을 除去하는 過程을 거친 다음, 分析用의 아미노酸 試料를 만들었다. 곧 磨碎試料의 3倍容의 에틸 알코올로서 2回 均質化 抽出過程을 거친 後에, 다시 75%의 에틸 알코올로서 均質化하고 抽出 遠心分離하였다. 얻어진 殘渣는 아세톤으로 2回, 熱벤젠으로 1回, 그리고 熱에틸 알코올로서 2회에 걸쳐 各기 抽出 遠心分離하고 沈澱에는 다시 에틸로서 2回 3時間 속스레 장치 속에서 抽出한 다음, 21%의 炭 鹽酸을 添加하여 2時間동안 攪拌하였다.

다음 遠心分離하여 얻은 沈澱을 蒸溜水로서 3回 洗淨하고, 아세톤으로 2回 脱水한 다음, 乾燥爐(50℃)中에서 아세톤을 蒸發시킨 것을 다시 減壓乾燥한 後에 얻어진 蛋白質을 6 N, HCl로 110°에서 24時間

加水分解하여 蛋白質의 아미노酸組成 分析用 試料를 만들었다.

遊離아미노酸 組成 分析用 試料는 磨碎 試料約 3.0g을 精粹하여 70%의 에틸 알코올로서 充分히 抽出하고 피크린酸으로 蛋白質을 沈澱 除去한 다음, Dowex 2×8, Cl⁻ form 樹脂 컬럼(2×4cm)와 Amberlite IR-120 樹脂 컬럼을 順次通過시켜 除蛋白, 脫鹽한 試料를 拘緣酸 緩衝液(pH 2.2)으로 定容, 아미노酸 分析 試料로 하였다.

위에서 만든 試料들은 아미노酸 自動分析計(日本 電子製, JLC-6AH, No. 310)로써 各 아미노酸의 組成을 測定하였다.

結果 및 考察

一般成分의 組成: 開殼하여 摘出した 生굴과 젓갈로서 熟成中인 9日째 및 30日째의 各 試料에 대한 一般成分의 組成은 Table 1과 같다. 蛋白質과 글리코겐의 量은 8.31%와 2.76%로서 李 等(1974)이 비슷한 時期에 採取하여 分析한 結果에 比하면 多少 낮은 값을 보였다.

食鹽을 22% 該當量으로 添加하여 9日동안 熟成시킨 試料에서는 添加한 食鹽의 比率만큼 灰分以外의 成分은 줄어들었으며, 특히 글리코겐은 加鹽量의 比率에 比하여 顯著的 減少를 보였다.

Table 1. General composition of fresh and salted-fermented oyster (Unit: %)

Days of fermentation	Moisture	Crude protein	Lipid	Ash	Glycogen(Free reducing sugar, mg%)
0*	81.54	8.31	2.29	2.75	2.76(149.86)
9	66.23	6.44	1.86	18.39	0.83(223.29)
30	66.25	6.13	1.80	18.29	0.21(389.63)

* Fresh sample without salt.

이같은 變化는 熟成 30日째에도 비슷하였으나, 글리코겐의 分解 中間生成物로 보이는 遊離還元糖은 增加하는 趨勢이었다.

아미노態窒素, 有效性라이신, 遊離還元糖 및 젓酸: 굴젓갈 熟成 30日 동안에 測定한 蛋白質態窒素와 아미노態窒素 및 有效性라이신의 含量變化를 보면 Fig. 2와 같다. 蛋白質態窒素는 熟成中의 分解로 인하여 繼續 減少하였으며, 相對的으로 아미노態窒素는 蛋白質態窒素의 減少와 相應하여 增加하였다. 이같은 關係는 水産動物을 原料로 한 젓갈의 熟成中에 一般的으로 볼수 있는 現像이지만(鄭과 李, 1976: 李 等, 1976), 遊離아미노酸과 糖이 共存하므로써 敏感하게 影響을 받을 것으로 豫想되는 有效性라이신은 豫想

에 比하여 그 減少量이 微微하였다.

이같은 現像은 Lea와 Hannon(1949), 그리고 Underwood, et al(1959)이 報告한 酸性條件에서는 糖-아미노反應이 일어나기 어려웠다는 報告와도 關連되는 結果인데, 本實驗의 結果도 다음에 說明하는바와 같이 글리코겐의 分解와 더불어 젓酸이 增加함으로써 굴젓갈의 pH가 酸性化한 것이 有效性라이신이 微微하게 減少한 原因인 것으로 생각된다.

다음에 굴젓갈 熟成에 따른 글리코겐의 分解와 그 過程中 遊離還元糖 및 젓酸의 量과, 그리고 pH의 變化를 보면 Fig. 3과 같다.

글리코겐은 熟成中 急激히 減少하였으며, 熟成 30日째에는 生試料中에 含有되어 있던 量의 10% 未

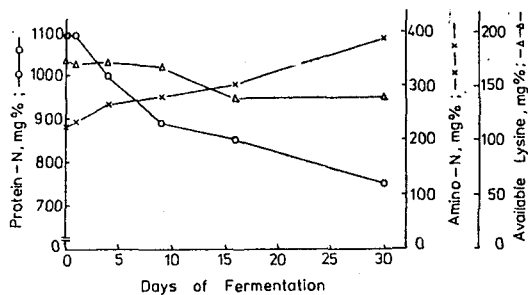


Fig. 2. Variation of protein-N and amino-N contents in pickled oyster during fermentation with salt.

滿까지 減少하였다. 이에 反하여 遊離還元糖과 젖酸的 量은 相對的으로 增加하는 傾向을 보였다.

특히 遊離還元糖의 增加 趨勢는 熟成 4日以後 부터 두드러졌으며, 젖酸的 生成量은 熟成의 進行과 同時에 增加하여 繼續 增加하는 傾向을 보였다.

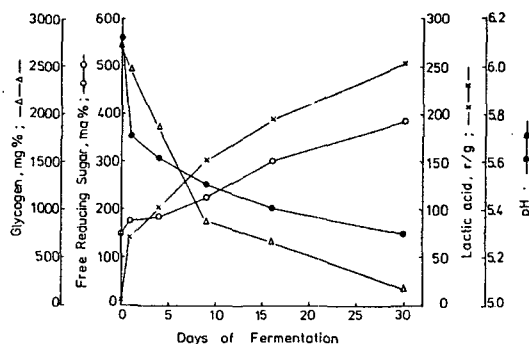


Fig. 3. Variation of glyco-gen, free reducing sugar and lactic acid contents, and pH in pickled oyster during fermentation with salt.

pH는 生굴일때는 6.0 前後이던 것이 熟成과 더불어 漸次 酸性으로 기울어져 熟成 30日째에는 5.35까지 下降하였다.

다른 것같, 특히 魚類나 甲殼類의 것같은 熟成과 더불어 알칼리性化하는데 대하여(李와 崔, 1974, 鄭과 李, 1969), 굴것같은 生굴中的 굴리코겐의 分解로서 젖酸的 蓄積이 原因으로 되어 酸性化하는 特徵

을 보였다.

蛋白質을 構成하는 아미노酸과 遊離아미노酸의 組成: 生굴과 젖갈熟成 30日째의 試料에 대하여 Fig. 1의 過程에 따라 엑스態窒素化合物, 脂肪 및 糖質과 그 밖의 鹽類 등을 除去하고 蛋白質만을 分離한 다음, 6 N HCl으로 加水分解하여 蛋白質을 이루는 아미노酸의 組成을 測定한 結果를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Amino acid composition of proteins prepared from raw and salted-fermented oyster

(g/16g of N)		
Amino acid	Raw oyster	Salted-fermented oyster (aged for 30 days)
<i>Essential amino acid</i>		
Ileu	4.69	3.52
Leu	5.08	6.75
Lys	10.22	8.45
<i>aromatic amino acid</i>		
{ Phe	5.08	4.74
{ Tyr	3.40	3.70
<i>sulfur-containing amino acid</i>		
{ 1/2 Cys	trace	trace
{ Met	2.60	3.16
Thr	5.53	5.41
Trp	0.87	1.12
Val	5.29	3.97
<i>Non-essential amino acid</i>		
Arg	6.52	6.33
Gly	4.28	4.22
Asp	11.58	10.83
Ser	5.99	5.62
His	3.12	2.92
Ala	5.08	4.97
Glu	14.63	12.87
Pro	9.19	8.00
NH ₃	0.88	0.78
Total nitrogen in the protein samples (%)		
	13.00	13.21

生굴의 蛋白質을 構成하는 아미노酸 組成은 酸性 아미노酸에 屬하는 glutamic acid와 aspartic acid가 특히 많은 것이 特徵이며, 鹽基性아미노酸에 屬하는 lysine과 arginine도 相當히 많은 比率로 含有되어 있음을 알수 있었다. 이밖에 많은 것으로는 proline과 serine, threonine 및 valine 등을 들수 있었다. 量的으로 적은 아미노酸은 tryptophan과 methionine 및 histidine 등이었다.

그러나 必須아미노酸의 組成만으로 본다면 大部分

이 營養上 標準型蛋白質의 아미노酸組成보다는 그 量이 많았으나 tryptophan은 조금 적었으며, 含黃 아미노酸中の cysteine은 鹽酸加水分解中에 破壞되어 痕跡量만이 檢出되었다.

젓갈로서 30日間 熟成시킨 다음, 蛋白質을 分離하여 그 鹽酸加水分解 試料의 아미노酸 組成을 測定한 結果를 보면, 大體로 生굴과는 비슷한 값을 보였으나, leucine과 methionine은 조금 많은 값을 보였고, lysine, valine, histidine, glutamic acid 및 proline은 조금 적은 값을 보였으며, 그밖의 아미노酸은 큰 變動이 없었다.

生굴과 30日間 熟成시킨 젓갈 試料의 遊離아미노酸의 組成을 나타내면 Table 3 과 같다.

生굴中에 特히 많은 遊離아미노酸은 proline, taurine, glycine, glutamic acid, alanine을 들수 있었으며, 이 5種 아미노酸의 全體 생굴 遊離아미노酸에 대한 比率은 約 69%에 達하였다. 生굴中에 그 量이 特히 적은 遊離아미노酸은 phenylalanine, cysteine, tyrosine 및 isoleucine이었다.

Table 3. Free amino acid composition of alcohol extracts from fresh and salted-fermented oyster (mg/100g of minced sample)

Amino acid	Raw oyster	Salted-fermented oyster (aged for 30 days)
Lys	53.81	115.38
His	29.16	41.47
Arg	41.08	66.52
Tau	178.67	40.65
Asp	71.88	138.78
Thr	87.49	89.92
Ser	66.54	81.71
Glu	134.31	190.52
Pro	461.25	374.87
Gly	141.70	144.94
Ala	125.27	144.12
Cys	4.93	89.10
Val	25.06	42.70
Met	34.09	28.74
Ilen	15.20	62.41
Leu	26.29	16.84
Tyr	9.86	30.38
Phe	trace	10.68
Total	1,506.58	1,709.73

30日間 熟成시킨 젓갈 試料中에는 proline, glutamic acid, glycine, alanine, aspartic acid 및 lysine이 特히 많았으며 全體 遊離아미노酸의 約 65

%에 達하였다.

이같은 結果는 李(1969)가 市販 굴젓으로 測定한 遊離아미노酸의 組成에서 alanine, lysine, isoleucine, leucine 및 glycine이 많이 含有되고 있었다는 報告와 比較할 때, 本實驗에서는 적은 量이 檢出된 leucine과 isoleucine이 많은 量 測定되었다는 差異點을 들수 있다.

한편 30日間 熟成시킨 젓갈 試料中에 그 量이 두드러지게 적은 遊離아미노酸은 phenylalanine과 leucine을 들수 있었다.

그리고 生굴中에는 一定水準으로 含有되어 있던 것이 젓갈로 熟成시키므로써 그 量이 越等히 늘어난 遊離아미노酸으로는 lysine, arginine, aspartic acid, glutamic acid, cysteine, isoleucine, tyrosine 등을 들수 있고, 逆으로 顯著히 줄어든 遊離아미노酸으로는 taurine, proline, leucine 등을 들수 있었다.

要 約

굴의 主要構成成分인 글리코겐과 蛋白質의 굴젓갈 熟成中의 分解過程과 分解生成物 相互間의 關係를 알아보기 위하여, 글리코겐의 分解生成物인 遊離還元糖과 젓酸의 生成, 遊離아미노酸과 蛋白質 構成아미노酸의 젓갈 熟成 前後의 組成變化 및 遊離還元糖과 遊離아미노酸間의 젓갈 熟成條件에서의 反應性的 指標로서 有效性라이신의 量的變化 등을 分析 檢討 하였다.

굴젓갈 熟成中 글리코겐과 蛋白質은 分解生成物인 遊離還元糖과 젓酸, 그리고 遊離아미노酸으로 分解하여 갔으며, 有效性라이신의 量은 微微하게 減少하였다.

蛋白質을 構成하는 아미노酸의 組成을 分析한 結果, 生굴 蛋白質 構成아미노酸中에는 glutamic acid, aspartic acid, lysine, proline이 많았으며, tryptophan과 methionine, histidine 및 tyrosine은 少 量에 含有되어 있었다. 굴젓갈 蛋白質 構成아미노酸中에는 生굴蛋白質 構成아미노酸中에 valine과 histidine, isoleucine 및 lysine이 減少된 것이 注目을 끌었다.

遊離아미노酸의 組成을 보면 生굴中에는 proline, taurine, glycine, glutamic acid, alanine이 特히 많이 含有되어 있었으며, 이들 아미노酸의 全體 生굴 遊離아미노酸에 대한 比率은 約 69%에 達하였다. 그리고 젓갈中에는 proline, glutamic acid, glycine,

alanine, aspartic acid 및 lysine이 많이 함유되어 있었으며, 이들 遊離아미노酸은全體 굴젓갈 遊離아미노酸의 約 65%에 達하였다.

굴젓갈 熟成中에 增加한 遊離아미노酸은 - lysine, arginine, aspartic acid, glutamic acid, cysteine, isoleucine, tyrosine等을, 그리고 減少한 아미노酸은 taurine, proline, leucine等을 들수 있었다.

文 献

- Carpenter, K. J. 1960. The estimation of the available lysine in animal protein foods. *Biochem. J.* 77, 604~610.
- 鄭承鏞·李應吳. 1976. 새우젓의 呈味成分에 관한 研究. *韓水誌* 9(4), 223-231.
- Colowick, S. P. and N. O. Kaplan. 1957. *Methods in enzymology*. Vol. III, 241-246, Academic Press Inc. New York, U. S. A.
- 葵忠夫·林力丸. 1971. *アミノ酸・タソパク質の分析*. P. 12, 講談社, 東京, 日本.
- Horwitz, W. 1975. *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*. 12th ed., 574-575, The association of official analytical chemists, Washington, U. S. A.
- Lea, C. H. and R. S. Hannan. 1949. Studies of the reaction between proteins and reducing sugars in the "dry" state. I. The effect of activity of water, of pH and of temperature on the primary reaction between casein and glucose. *Biochim. Biophys. Acta* 3, 313.
- 農水産部. 1979. *水産統計年報*, p. 63
- 李鍾甲·崔渭卿. 1974. 멸치젓갈 熟成에 따른 微生物相의 變化에 대하여. *韓水誌* 7(3), 105~114.
- 李應吳·鄭承鏞·金洙賢. 1974. 수출용 패류의 가공적성에 관한 연구. R-74-37, 1-33, 과학기술처
- 李啓開. 1969. 젓갈等屬의 呈味成分에 관한 微生物學的 및 酵素學的研究. *韓農化誌* 11, 1~27.
- 李康鎬·崔渭卿·卞在亨·金武男. 1976. 굴통조림의 變色과 그 防止. *韓水誌* 9(2), 111-119.
- 李泰寧. 1974. 굴통조림 貯藏中의 變色機構에 관한 研究. I. 褐變 굴통조림 色素의 分離 및 吸光特性. *韓食科誌*. 6(4), 209-215.
- 長田博光. 1974. 貝類岳詰の緣變に關する研究(第12報)·かきの綠色色素量と一般成分との關係. *東洋食品短大. 東洋食品研究所研究報告*. 11, 112-115.
- 朴東根·崔佑鉉·張東錫·李相洙. 1967. 養殖굴의 시기적인 화학성분 變化에 대하여. *수산진흥원 연구보고* 2, 21-29.
- 卞在亨·鄭甫泳·黃金小. 1976. 멸치젓갈 熟成中의 dimethylamine의 生成. *韓水誌* 9(4), 223-231.
- Spies, J. R. and D. C. Chamber. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acids and peptides with their copper salts. *J. Biol. Chem.*, 191, 787-797.
- 高木一郎·清水亘. 1963. 水産動物肉に關する研究—XXXVI. マガキ成分の貯藏中におがる變化. *日本試會* 29(1), 71-74.
- 東京大學農藝化學教室. 1960. *實驗農藝化學*. 下卷, 11版, p. 675., 朝倉書店, 東京, 日本.
- Underwood, J. C., H. G. Lento and C. O. Willits. 1959. Browning of sugar solutions. 3. Effect of pH on the color produced in dilute glucose solutions containing amino acids with the amino group in different positions in the molecule. *Food Res.* 24, 181.