

굴비제조중 핵산관련물질의 변화에 관한 연구

나안희 · 신말식 · 전덕영 · 홍윤호

전남대학교 자연과학대학 식품영양학과

Studies on the changes in Nucleotides and their related compound of Yellow corvenia (*Pseudosciaena manchurica*) during Gulbi processing.

An-Hee Na, Mal-Shick Shin, Doek-Young Jhon and Youn-Ho Hong

Department of Food Science and Nutrition,
College of Natural Science, Chonnam National University

Abstract

Gulbi were made by salting Yellow corvenia (*Pseudosciaena manchurica*) with the in three ways: the dry salting method with bay salt, the dry salting method with purified salt or with the abdominal brine injection method with purifie salt. The half of the sample was dried by the control system of temperature and humidity: the other part was dried by the natural condition. In fresh muscle, the content of IMP, hypoxanthine, inosine and AMP were 13.40, 9.28, 3.01 μ mole/g and trace amount, dry basis, respectively. In fresh egg, the content of AMP, hypoxanthine, inosine and IMP were 13.98, 6.56, 1.98 and 1.93 μ mole/g, dry basis, respectively. During the drying process of Yellow corvenia, the content of hypoxanthine increased remarkably, while the content of AMP, IMP and inosine decreased and remained as trace amount. It can be suggested that the characteristic flavor of Gulbi is not attributed to the nucleotides and their related compounds but rather to free amino acids.

서 론

조기는 민어과에 속하는 생선으로 우리나라 서해안에서 주로 어획되는데 그 대표적인 염건가공품인 굴비는 독특한 맛과 텍스처를 갖는 건통수산가공식품이다. 굴비에 대한 연구로는 몇가지 보고¹⁻⁷⁾가 있으나 굴

비의 제조방법에 따른 핵산관련물질변화에 관한 연구는 아직 보고된 바 없다. 일반적으로 수산식품가공중에 핵산관련물질은 adenosine triphosphate 분해경로⁸⁾에 따라 분해되는데 어류의 종류에 따라 inosine 축적형, hypoxanthine 축적형 및 그 중간형으로 나눌수 있다⁹⁾. Komata¹⁰⁾는 성계의 정미성분에 관한 omission test 결과 inosine 과 hypoxanthine 은 맛이 없었다고 보고하였다 이¹¹⁾등은 굴비는 명태¹¹⁾와 같이

hypoxanthine 축적형이며 hypoxanthine 은 굴비의 맛에 큰 구실을 하지 못하리라 추정하였다. 이에 반해 최근 김¹²⁾은 바지락젓, 구¹³⁾등은 밴뱅이 및 주둥치젓에 대한 연구에서 증가된 hypoxanthine 이 쓴맛을 갖는 leucine, isoleucine 등과 더불어 독특한 맛을 내는데 기여할 것이라고 추정하였다.

따라서 본 연구에서는 굴비의 정미성분에 대한 기초 자료를 얻고자 식염의 종류와 염장 및 건조조건을 달리하여 굴비를 제조하는 과정에서 근육과 알의 핵산관련물질변화를 분석, 비교하였다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

참조기 : 전라남도 영광군 법성포 칠산 앞바다에서 어획되어 -20°C 에서 보관된 참조기, *Pseudosciaena manchurica*, 200마리를 구입하여 시료로 하였다.

굴비제조 : 냉동참조기는 온도 20°C , 습도 60%로 조절된 실내에서 해동시킨 다음 3군으로 나누어 염장하였다. 염장농도는 천일염 30%(w/w), 정제염 24%(w/w)를 기준으로 하여 정제염건염법 정제염복강주입법, 천일염건염법으로 염장하였다. 염장시간은 식염의 침투속도를 고려하여 정제염은 12시간, 천일염은 24시간으로 하였다. 각 염장방법에 따라 염장된 조기는 일광을 이용한 자연건조조건과 조절된 실내건조 조건으로 나누어 25일간 건조하였다. 건조기간 중 온도·습도의 변화는 조절된 건조조건에서는 온도 $19 \pm 1^{\circ}\text{C}$, 습도 60% 범위를 유지하였고 자연건조조건의 경우에는 온도 $15 \sim 28^{\circ}\text{C}$, 습도 $78 \sim 90\%$ 범위였다.

시료처리 : 생시료는 해동된 참조기의 머리와 점질을 제거하고 근육과 알을 구분하여 잘게 썰어 섞은 것으로서 일정량씩 무게를 단 후 폴리에틸렌 접주머니로 포장하여 -15°C 의 냉동고에 보관하면서 사용하였다. 굴비시료는 각 염장방법과 건조조건에서 건조기간(1일, 15일, 25일)마다 5마리씩 무작위로 선정 후 생시료와 동일한 방법으로 처리하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) 수분 정량

수분함량은 AOAC법¹⁴⁾으로 분석하였다.

2) 핵산관련물질의 추출 및 정량¹⁵⁾

가) 핵산관련물질의 추출

시료 5g 을 취하여 약 4°C 의 perchloric acid(PCA) 45ml 를 가해 막자사발로 30분간 마쇄한 후 3,600rpm

Table 1. Conditions for HPLC analysis of nucleotides and their related compounds.

Column	μ -Bondapak
Detector	UV detector(254nm)
Mobile phase	1% triethylamine.phosphoric acid(pH6.5)
Flow rate	2.5ml/min.
Chart speed	0.5cm/min.
Column temperature	40°C

에서 10분간 원심분리하여 수용액층을 취하였다. 다시 침전물에 10% PCA 20ml 를 가해 마쇄한 후 3,600rpm 에서 10분간 원심분리하여 상층액을 취하였다. 상층액을 모두 합한 다음 약 4°C 의 5NKOH 로 pH6.5로 조절한 다음 NaOH 로 중화시킨 PCA용액(pH6.5)으로 100ml로 하였다. 약 30분간 방치시킨 후 일부를 취하여 10,000rpm 에서 10분간 원심분리한 다음 상층액을 millipore filter($0.45\mu\text{m}$)로 여과하여 고속액체크로마토그래피(HPLC)분석용 시료로 하였다.

나) 핵산관련물질의 정량

핵산관련물질은 고속액체크로마토그래피(Waters liquid chromatograph)로 분석하여 정량하였다. 이때의 분석조건은 Table 1과 같으며 기지물질은 adenosine monophosphate(AMP), inosine monophosphate (IMP), inosine(Ino), hypoxanthine(Hx)을 일정량 주입하여 나온 peak 의 머무름시간과 비교하고 표준곡선을 이용하여 각 시료용액의 peak 면적으로부터 환산하였다.

결과 및 고찰

1. 수분함량

굴비제조중 수분함량변화는 Table 2와 같다. 근육은 생시료에서 76.8%였고 25일 건조 후 53.2~61.2% 범위로 감소하였다. 알은 생시료에서 68.2%였고 25일 건조 후 42.2~46.8% 범위로 감소하였다.

2. 핵산관련물질의 분리양상

핵산관련물질표준품, 생시료, 건조시료의 근육과 알에서 분리된 핵산관련물질의 크로마토그램은 Fig. 1과 같다. 생시료 및 건조 1일시료의 알층에 몇가지 알려지지 않은 peak 가 있었으나 동정하지 못하였다.

3. 근육중에 함유된 핵산관련물질의 변화

근육에 함유된 핵산관련물질의 변화는 Table 3과 같

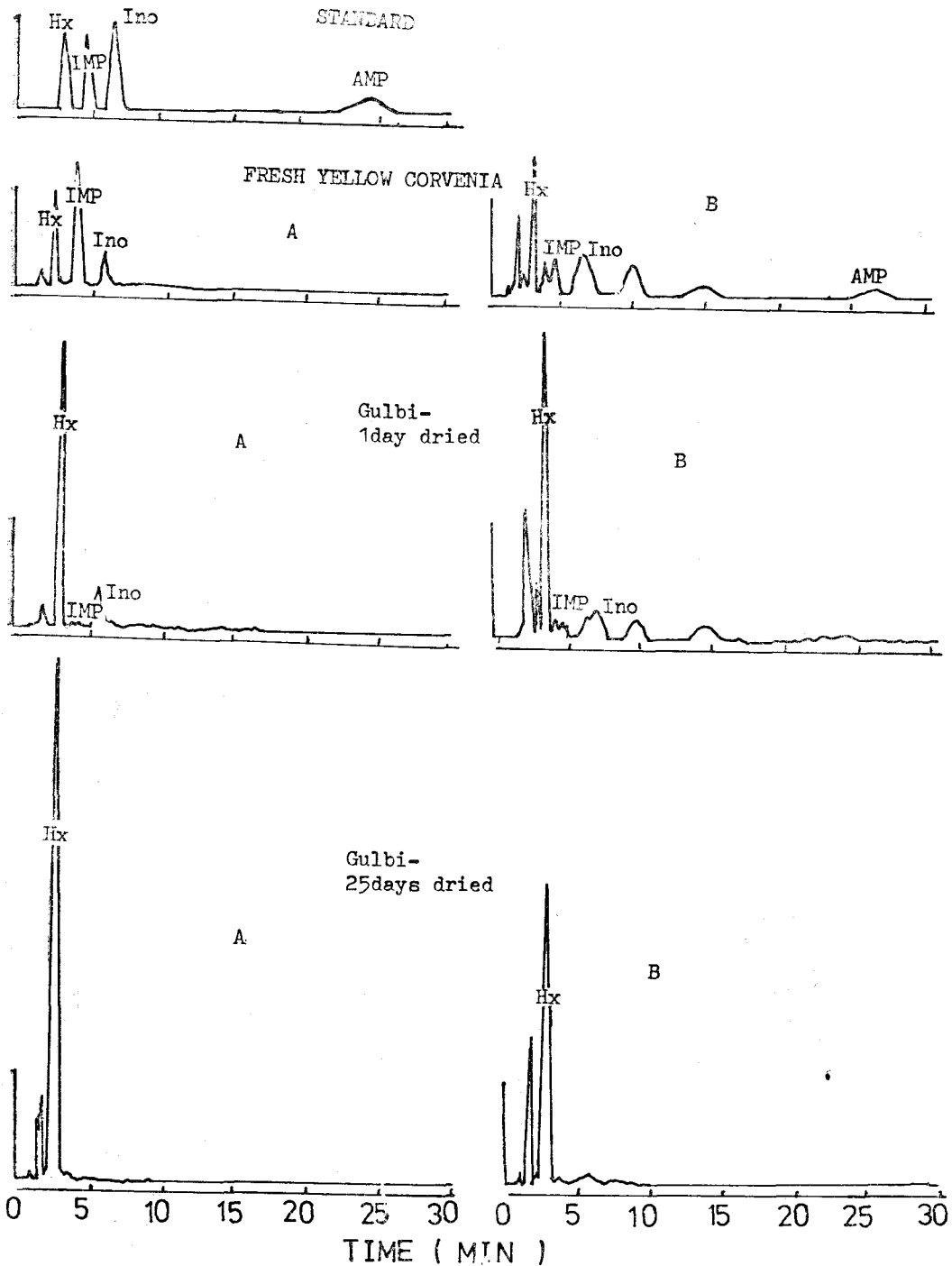


Fig. 1. Chromatograms of nucleotides and their related compounds of standard and fresh Yellow corvenia 1 day and 25 days dried Galbi: A: Muscle, B: Egg, Hx: hypoxanthine, Ino: inosine, IMP: inosine monophosphate, AMP: adenosine monophosphate

Table 2. Changes of moisture content in *Yellow corvenia* during Gulbi processing. (%)

Dry & salting condition	Drying period(days)		1		15		25	
	Portion		Muscle	Egg	Muscle	Egg	Muscle	Egg
Controlled	A		73.1	57.3	66.5	49.9	61.2	43.0
	B		73.4	63.0	62.8	54.4	53.6	42.3
	C		69.5	61.4	60.0	49.5	57.3	46.8
Natural	A		72.8	57.9	60.5	48.8	53.2	42.8
	B		74.9	57.6	57.8	52.6	54.1	48.4
	C		71.6	6.15	56.0	46.3	56.4	43.5

A: Dry salted with purified salt

B: Dry and injection salted with purified salt

C: Dry salted with bay salt

Table 3. Contents of nucleotides and their related compounds in *Yellow corvenia* muscle during Gulbi processing. (μ mole/g, dry basis)

			Hypoxanthine	Inosine	IMP	AMP
Fresh			9.28	3.01	13.40	trace
Drying period(days)						
1	Controlled	A	21.60	4.22	0.54	trace
		B	29.82	6.85	0.40	trace
		C	11.78	trace	trace	trace
	Natural	A	12.15	6.58	0.50	trace
		B	20.03	2.46	0.40	trace
		C	17.83	3.24	0.30	trace
15	Controlled	A	24.62	0.10	0.10	trace
		B	32.02	0.32	0.40	trace
		C	14.82	trace	trace	trace
	Natural	A	28.75	0.14	0.40	trace
		B	22.88	trace	0.20	trace
		C	28.64	0.14	0.20	trace
25	Controlled	A	31.37	0.20	0.20	trace
		B	27.60	trace	trace	trace
		C	31.23	trace	trace	trace
	Natural	A	28.54	trace	trace	trace
		B	16.60	trace	trace	trace
		C	19.10	trace	0.18	trace

A: Dry salted with purified salt

B: Dry and injection salted with purified salt

C: Dry salted with bay salt

Table 4. Contents of nucleotides and their related compounds in *Yellow corvenia* egg during Gulbi processing. ($\mu\text{mole/g}$, dry basis)

			Hypoxanthine	Inosine	IMP	AMP
Fresh			6.56	1.98	1.93	13.98
Drying period(days)						
1	Controlled	A	16.93	2.31	1.25	0.74
		B	17.49	1.50	1.10	0.80
		C	20.70	7.54	8.49	3.15
	Natural	A	11.37	0.89	1.17	0.75
		B	15.37	1.05	2.45	0.70
		C	22.53	1.67	0.40	trace
15	Controlled	A	11.79	0.11	0.20	trace
		B	18.56	0.41	0.40	trace
		C	11.90	0.17	0.50	trace
	Natural	A	28.16	0.17	0.50	trace
		B	17.79	0.11	0.41	trace
		C	11.67	0.32	0.62	trace
25	Controlled	A	11.59	0.10	0.13	trace
		B	29.03	0.20	0.27	trace
		C	25.92	0.10	0.29	trace
	Natural	A	12.12	0.10	0.13	trace
		B	13.04	0.10	0.15	trace
		C	11.84	0.10	0.13	trace

A: Dry salted with purified salt
C: Dry salted with bay salt

B: Dry and injection salted with purified salt

다. 생시료근육에는 IMP가 $13.4\mu\text{mole/g}$, dry basis로 가장 많았고 다음 Hx에 $9.28\mu\text{mole/g}$, Ino이 $3.01\mu\text{mole/g}$, 그리고 AMP는 미량이었다. 이처럼 생시료중에 AMP 함량이 적고 IMP, Hx의 함량이 많은 것은 어획 후 냉동저장되었다가 해동한 시료를 원료로서 용함으로서 핵산관련물질의 분해경로에 따라 분해된 것이라 생각된다^{16,17)}.

1일건조후, 모든 염장 및 건조조건에서 생시료중에 다량 존재하던 IMP는 평균 $0.5\mu\text{mole/g}$ 이하로 급격히 감소하는 경향을 보였으며 Ino는 평균 $3.89\mu\text{mole/g}$ 으로 일시적으로 증가하였고 Hx는 평균 $18.87\mu\text{mole/g}$ 으로 상당량 증가하였다.

건조중 핵산관련물질의 변화는 IMP와 Ino의 경우, 계속 감소하여 25일 건조했을 때 IMP는 조절된 건조조건에서의 천일건염법에만 각각 $0.2\mu\text{mole/g}$ 과 $0.18\mu\text{mole/g}$ 함유되었고, Ino는 조절된 건조조건에서의 정제

건염법에만 $0.2\mu\text{mole/g}$ 함유되었다. Hx은 건조중 더욱 증가하여 15일 건조했을 때 평균 $25.27\mu\text{mole/g}$ 으로 생시료 보다 2.7배 증가하였다. 염장 및 건조조건 별로 보면 조절된 건조조건에서의 정제건염법은 $24.62\mu\text{mole/g}$, 정제복강주입법은 $32.02\mu\text{mole/g}$, 천일건염법은 $14.82\mu\text{mole/g}$ 이었고, 자연건조조건에서의 정제건염법은 $28.75\mu\text{mole/g}$, 정제복강주입법은 $22.88\mu\text{mole/g}$, 천일건염법은 $28.64\mu\text{mole/g}$ 이었다. 다음 25일 건조했을 때 조절된 건조조건에서의 정제건염법과 천일건염법에서는 각각 $31.37\mu\text{mole/g}$ 과 $31.23\mu\text{mole/g}$ 으로 15일 건조한 경우에 비해 증가하였고 정제복강주입법은 $27.60\mu\text{mole/g}$ 으로 감소하였다. 자연건조조건에서의 정제건염법은 $28.54\mu\text{mole/g}$ 으로 함량의 변화가 없었으나 정제복강주입법과 천일건염법은 각각 $16.60\mu\text{mole/g}$ 과 $19.10\mu\text{mole/g}$ 으로 감소하였다.

위의 결과로 미루어 보아 들비는 Hx 축적형으로

핵산관련물질의 분해경로 $ATP \rightarrow ADP \rightarrow AMP \rightarrow IMP \rightarrow Ino \rightarrow Hx$ 에 따라 분해되어 Hx의 함량이 증가됨으로서 건조 15일에 그 절정에 달한 것 같다. 그후 건조 25일까지 Hx의 함량은 조절된 건조조건에서의 정제 및 천일건염법인 경우에는 서서히 계속 증가하였고 반면 자연건조조건인 경우 모두 감소하였는데 이것은 Hx에 xanthine oxidase에 의해 uric acid로 전환된 것으로 생각된다¹⁾.

4. 알중에 함유된 핵산관련물질의 변화

알중에 함유된 핵산관련물질변화는 Table 4와 같다. 생시료의 알 중에는 AMP가 $13.98 \mu\text{mole/g}$ 으로 가장 많았고 Hx이 $6.56 \mu\text{mole/g}$ 으로 두번째였으며 Ino과 IMP는 함량이 적어 각각 $1.98 \mu\text{mole/g}$ 과 $1.93 \mu\text{mole/g}$ 이었다. 즉, 알에는 생시료 근육에 비해 IMP와 Ino 함량이 적은 반면 상당량의 AMP를 함유하고 있었다.

1일 건조후, AMP는 격감되어 평균 $1.02 \mu\text{mole/g}$ 이었고 Hx은 증가되어 평균 $17.40 \mu\text{mole/g}$ 이었다. Ino과 IMP는 각각 평균 $1.48 \mu\text{mole/g}$ 과 $1.06 \mu\text{mole/g}$ 으로 거의 변화가 없었으나 조절된 건조조건에서의 천일건염법은 Ino이 $7.54 \mu\text{mole/g}$, IMP가 $8.49 \mu\text{mole/g}$ 으로 많이 증가되었다.

건조중 변화를 보면 AMP는 건조중 더욱 분해되어 모든 염장 및 건조조건에서 미량이었다. Hx은 건조중 계속 완만한 증가를 보인 것과 감소한 것이 있었는데 이는 근육에서와 마찬가지로 핵산관련물질의 분해경로에 의한 것으로 사료된다^{1), 18), 19)}. 염장 및 건조조건에 따라 Hx의 변화를 살펴보면 15일 건조했을 때 자연건조조건에서의 정제건염법의 경우 $28.16 \mu\text{mole/g}$ 으로 급격히 증가하였고 조절된 건조조건에서의 정제복강주입법과 자연건조조건에서의 정제복강주입법은 각각 $18.56 \mu\text{mole/g}$, $17.79 \mu\text{mole/g}$ 으로 완만한 증가를 보였다. 반면에 조절된 건조조건에서의 정제건염법과 천일건염법, 자연건조조건에서의 천일건염법은 각각 $11.79 \mu\text{mole/g}$, $11.90 \mu\text{mole/g}$, $11.67 \mu\text{mole/g}$ 으로 건조 1일의 함량에 비해 감소하였다. 25일 건조했을 때 Hx은 조절된 건조조건에서의 정제복강주입법과 천일건염법의 경우 각각 $29.03 \mu\text{mole/g}$, $25.92 \mu\text{mole/g}$ 이었으며, 기타 건조방법의 경우에는 $11.79 \sim 13.04 \mu\text{mole/g}$ 범위였다.

건조과정중 Ino과 IMP는 모든 염장 및 건조조건에서 감소하였는데 15일 건조했을 때는 각각 평균 $0.22 \mu\text{mole/g}$ 과 $0.43 \mu\text{mole/g}$ 이었고, 25일 건조했을 때는 각각 평균 $0.12 \mu\text{mole/g}$ 과 $0.18 \mu\text{mole/g}$ 으로 아주

적은 양이 함유되어 있었다.

이상의 결과로 보아 생시료의 경우에 Hx, IMP, Ino은 근육에 많았고 AMP는 알에만 상당량 함유되어 있었다. 그러나 염장 및 건조중 이들 핵산관련물질은 근육과 알에서 곧 분해되어 Hx으로 축적되었다. 한편 알의 경우 AMP는 곧 분해되었으나 Ino과 IMP의 분해속도가 근육에 비해 느리게 나타났다.

본 실험 결과 알비는 Hx 축적형으로 이¹⁾등의 보고와 일치하였으며 따라서 핵산관련물질은 알비의 맛에 크게 관여하지 않으리라 사료된다.

요 약

알비는 참조기 (*Pseudosciaena manchurica*)를 정제건염법, 정제복강주입법, 천일건염법에 의해 염장한 후 절반씩 나누어 온도·습도가 조절된 실내건조조건과 자연건조조건에서 25일간 건조하여 제조하였다. 이 과정에서 근육과 알의 핵산관련물질변화를 분석·비교하였다.

1. 근육의 핵산관련물질함량은 생시료의 경우 IMP가 $13.40 \mu\text{mole/g}$ 으로 가장 많고 hypoxanthine은 $9.28 \mu\text{mole/g}$, inosine은 $3.01 \mu\text{mole/g}$, AMP는 미량이었다. 25일 건조했을 때 hypoxanthine은 증가하여 평균 $25.74 \mu\text{mole/g}$ 이고 IMP, inosine, AMP는 미량이었다.

2. 알의 핵산관련물질함량은 생시료에서 AMP가 $13.98 \mu\text{mole/g}$ 으로 가장 많고 hypoxanthine이 $6.56 \mu\text{mole/g}$, inosine은 $1.98 \mu\text{mole/g}$, IMP는 $1.93 \mu\text{mole/g}$ 이었다. 생시료 근육에 비해 hypoxanthine, IMP, inosine 함량은 적고 AMP가 상당량 함유되어 있었다. 25일 건조했을 때, 근육과 마찬가지로 hypoxanthine은 증가하여 평균 $17.27 \mu\text{mole/g}$ 이고 IMP와 inosine은 감소하여 각각 평균 $0.12 \mu\text{mole/g}$ 과 $0.18 \mu\text{mole/g}$, AMP는 미량이었다.

3. 염장 및 건조조건에 따른 핵산관련물질의 변화는 뚜렷하지 않았으며 알비제조중 hypoxanthine을 제외하고는 극히 미량 존재하여 알비의 주된 맛성분으로는 작용하지 않으리라 생각된다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 이응호·김수현, 굴비제조중의 핵산관련물질의 변화, 부산수산대학연구보고(자연과학), 14(2):29, 1975.
2. 이응호·성낙주·하진한·정승용, 굴비 가공중의 유리아미노산변화, 한국식품과학회지, 8(4):225, 1975.
3. 조용계, 굴비의 세균학적연구—굴비의 저장중에 일어나는 미생물군의 변화와 그 호염성세균에 관하여, 부산수산대학원 석사학위논문, 1968.
4. 염초애, 굴비의 지방산조성과 malonaldehyde 함량변화에 관한 연구, 한국영양학회지, 13(3):145, 1980.
5. 변재형·이응호, 굴비제조과정중의 지방의 이동에 대한 조직학적 관찰, 한국수산학회지, 1(2):63, 1968.
6. 신말식·전덕영·홍윤호, 제조방법을 달리한 굴비의 품질에 관한 연구—관능검사를 통한 굴비의 맛에 관하여—, 전남대학교 논문집(가정학편), 30:7, 1985.
7. 전광식·김민주, 영광굴비의 가공방법 개선에 관한 연구, 전라남도 과학전남회산업기술(농수산), 30:1984.
8. Fennema, Owen R., Food chemistry, second edition, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 756, 1985.
9. Ehira, S., Uchiyama H., Uda F. and Matsumiya H., A rapid method for determination of the acid soluble nucleotides in fish muscle by concave gradient elution. Bull. Japan. Soc. Fish., 36:491, 1970.
10. Komata, Y., Studies on the Extractives of “UNI”—IV. Taste of each component in the Extractives. Bull. J. Soc. Sci. Fish.:30(9):749, 1964.
11. 이응호·한봉호·김용근·양승택·김경삼, 인공건조법에 의한 마른 명태의 품질개선에 관한 연구, 열풍 건조중의 명태의 유핵산관련 물질 및 유리아미노산의 변화, 부산수대연보, 12(1):25, 1972.
12. 김행자, 바지락젓 숙성중의 핵산관련물질의 변화, 한국영양학회지, 17(3):169, 1984.
13. 구재근·이응호·안창범·차용준·오광수, 밴댕이 및 주둥치젓의 정미성분, 한국식품과학회지, 17(4):283, 1985.
14. AOAC, “Official Method of Analysis”, 14th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC., 1980.
15. 이응호·구재근·안창범·차용준·오광수, HPLC에 의한 시판수산건제품의 ATP 분해생성물의 고속정량법, 한국수산학회, 17(5):368, 1984.
16. Kassemarn, B.O., Perez, B.S., Murray, J. and Jones, N.R., Nucleotides degradation in the muscle of Iced Haddock(*Gadus aeglefinus*), Lemon sole(*Pleuronectes microcephalus*), and Plaice(*Pleuronectes platessa*). J. Food Sci., 28:28, 1962.
17. Suyama, M. and Yoshizama, Y., Free amino acid composition of the skeletal muscle of migratory fish. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 39(12):1339, 1973.
18. 차용준·이응호, 저식염 수산발효식품의 가공에 관한 연구 -6. 저식염 멸치젓 및 조기속젓의 정미성분, 한국수산학회지, 18(4):325, 1985.
19. 정승용·성낙주·이영경, 조기속젓의 핵산관련물질 및 유리아미노산조성, 한국영양학회지, 13(3):285, 1984.