

## 플두기전의 呈味成分

李 應 昊 · 成 洛 珠

釜山食水産大學 食品工學科

(1977년 7월 22일 수리)

# The Taste Compounds of Fermented Squid, *Loligo kobeiensis*

by

Eung-Ho Lee and Nak-Ju Sung

Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries

University of Busan, Busan, Korea,

(Received July 22, 1977)

### Abstract

Fermented squid, *Loligo kobeiensis*, is widely used and occupies an important position in foods of this country. But no study on its taste compounds has been reported. This study was attempted to establish the basic data for evaluating taste compounds of fermented squid.

The changes of such compounds during fermentation as free amino acids, nucleotides and their related compounds, TMAO, TMA and betaine were analysed.

The sample was prepared with 20% salt content and fermented at a controlled temperature of  $15 \pm 3^\circ\text{C}$ .

ADP, AMP and inosine tended to degrade rapidly while hypoxanthine increased more than four times as compared with raw sample at 91 day fermentation.

In the free amino acid composition of fresh squid, abundant amino acids were proline, taurine, alanine, arginine, serine, glutamic acid, lysine, glycine, leucine and valine in order. Such amino acids like phenylalanine, methionine, tyrosine, isoleucine, and histidine were poor. In squid extract, proline and taurine were dominant holding 40.2% and 32.0% of total free amino acids respectively. The total free amino acid nitrogen in fresh squid was 33.6% of its extract nitrogen.

The changes of free amino acid composition in the extract of squid during fermentation was not observed. In the extract of fermented product, abundant amino acids were proline, leucine, lysine, serine, arginine, alanine, valine, isoleucine, phenylalanine, methionine and glycine in order. Glutamic acid and histidine were poor and taurine and tyrosine were trace in content.

The increase of total free amino acids during 63 day fermentation reached approximately more than 1.8 times as compared with that of raw sample and then decreased slowly.

The amount of betaine increased more than 1.2 times as compared with that of raw sample during 91 day fermentation. TMA increased while TMAO decreased during fermentation.

The amount of TMAO nitrogen in 91 days fermented squid was 402.4mg% on moisture and salt free base. Betaine and TMAO known as sweet compounds were abundant in fermented squid. It is supposed that these compounds could also play a role as important taste compounds of fermented squid.

It is concluded that the major taste compounds of fermented squid were amino acids like proline, leucine, serine, lysine, arginine, alanine and betaine. Other compounds such as valine, isoleucine and TMAO and hypoxanthine could also not be excluded as taste supporters in fermented squid.

結 論

젓갈은 옛부터 즐겨 먹어 왔고, 그 種類도 많으며, 우리나라에서만 볼 수 있는 獨特한 風味를 가진 것이 많다. 젓갈은 우리나라에서 傳統있는 食品이고 우리나라 國民의 食生活에 重要한 位置를 차지하고 있음에도 不拘하고 이들의 風味成分에 대한 詳細한 研究는 不聞다.

島田와 馬場<sup>(1)</sup>은 오징어젓 熟成 中の 아미노窒素에 대하여, 長崎와 山本<sup>(2)</sup>은 오징어젓의 유리아미노酸에 대하여, 森等<sup>(3)</sup>은 가다랭이젓의 유리아미노酸에 대하여 李<sup>(4)</sup>는 눈돔젓의 유리아미노酸에 대하여 그리고 李<sup>(5)</sup>는 市販되는 4種의 水産物젓갈의 유리아미노酸 및 呈味性 mono nucleotides에 대하여 報告하였고, 鄭과 李<sup>(6)</sup>은 새우젓의 風味成分에 대한 詳細한 研究등이 있으나 우리나라에서 嗜好食品으로 愛用되고 있는 꼴뚜기젓의 風味成分에 대한 研究報告는 없다. 그래서 꼴뚜기젓의 食品學的인 基礎資料를 얻기 위하여, 鮮度 좋은 꼴뚜기를 原料로써 꼴뚜기젓 熟成 中の 유리아미노酸, 核酸關聯物質, trimethylamine oxide(TAMO), trimethylamine(TMA) 및 betaine의 變化를 實驗하였다.

材料 및 方法

1. 젓갈製造

原料: 東海岸에서 漁獲한 꼴뚜기, *Loligo kobienesis*, 를 1976年 2月 17日 釜山 자갈치魚市場에서 購入하여, 먹주머니, 눈 그리고 軟骨을 除去하고 細切하여 實驗에 使用하였다.

젓갈製造: 原料에 대하여 岩鹽을 20% 加하여 700ml 들이 유리병 30個에 각각 채워넣고 密封하여 15±3°C 地下室에서 貯藏하여 熟成시키면서 一定期間別로 한병씩 磨碎한 다음 두께 0.03mm 폴리에틸렌 겹주머니에 넣어 凍結貯藏하여 두고 一定量을 採取하여 分析하였다.

2. 官能檢査

熟成期間 中 6人의 panel member를 構成하여 맛, 색, 냄새, texture, 外觀등에 대하여 官能檢査를 하였다.

3. 一般成分, 아미노窒素 및 揮發性鹽基窒素의 定量

一般成分은 常法에 準하였고, 아미노窒素는 Spies<sup>(7)</sup>

의 銅鹵法에 따라 比色定量하였으며, 揮發性鹽基窒素는 微量擴散法<sup>(8)</sup>으로 定量하였다.

4. 엑스分窒素 定量

磨碎한 試料 3~5g를 1%피크린酸 80ml를 加하여 homogenizer로서 교반 抽出한 後 100ml로 하여 遠心分離한 다음 上層液 20ml를 取하여 Dowex 2×8, Cl<sup>-</sup> (100~200mesh)칼럼을 통과시켜 피크린酸은 除去하고 semimicro-kjeldahl法으로 定量하였다.

5. 核酸關聯物質의 定量

1) 核酸關聯物質의 抽出

生原料: 中島등<sup>(9)</sup> 및 李와 朴<sup>(10)</sup>의 方法에 따라 抽出하였다.

젓 試料: 松野<sup>(11)</sup>의 方法에 따라 生原料와 마찬가지로 抽出하여, Fig. 1과 같이 上段에는 Duolite S-30(30

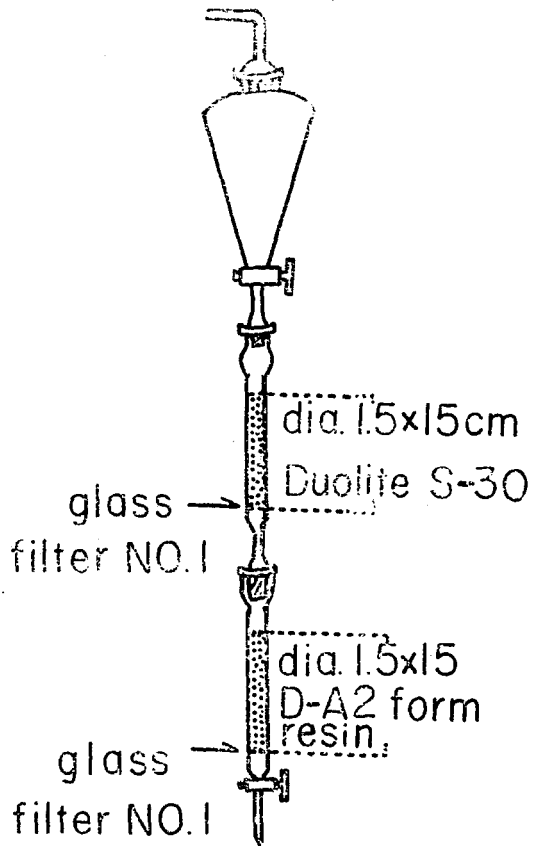


Fig. 1. Apparatus for decoloration and desalting of fermented squid.

~60mesh) 脫色樹脂를 그리고 下段에는 D劑 A-2型 (30~60mesh) 脫鹽樹脂를 充填하여 脫鹽하였다.

2) 核酸關聯物質의 分離同定

이온交換樹脂칼럼 : 精製한 Dowex 1×8(formic form, 200~400mesh) 이온交換樹脂를 6cm 높이로 칼럼에 充填시키고 약 10倍量의 2M HCOOH와 2M HCOONa 混合液을 흘린 後 中性이 될때 까지 水洗하였다.

分劃溶出 : Bergkvist와 Dentsch<sup>(12)</sup>, 中島등<sup>(13)</sup>의 方法에 따라 stepwise elution system에 의하여 分劃溶출시켰다.

Inosine과 hypoxanthine의 分劃定量 : 新井와 齊藤<sup>(13)</sup>, 關등<sup>(14)</sup>의 方法에 따라 Dowex 1×8, Cl<sup>-</sup>(200~400mesh) 樹脂를 6cm 높이로 充填하고, inosine과 hypoxanthine混合분을 吸着시킨 다음 A液(0.1N NH<sub>4</sub>OH+0.07N HCl+0.005N Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), B液(0.001N HCl+0.0002N Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)을 차례로 흘려 分劃溶출시켰다. 流出速度는 0.5ml/min로 하고 fraction collector를 使用하여 10ml씩 分劃하였다.

吸光度測定 및 濃度計算 : 分光光度計로써 260nm에서 吸光度를 測定하였다. 濃度는 分子吸光係數를 使用하여 計算하였으며, 分子吸光係數는 溶離液을 260nm에서 吸光度를 測定하였을 때 ATP, ADP, AMP는 pH 2일 때의 값인 14.2×10<sup>3</sup>, inosine은 pH 2~7일 때의 값인 7.4×10<sup>3</sup>(江平등<sup>(15)</sup>)을, hypoxanthine은 10.4×10<sup>3</sup>(新井와 齊藤<sup>(13)</sup>)을 使用하였다.

各 劃分の 同定 : 標準物質과의 溶出位置 比較, Avicel SF를 使用한 박층크로마토그래피를 行하여 標準物質과 Rf值의 比較 그리고 紫外部自動記錄分光光度計로써 吸光曲線을 그려 標準物質과 比較하여 同定하였다(鄭과 李<sup>(6)</sup>).

6. 유리아미노酸 및 構成아미노酸의 定量

유리아미노酸分析用 試料調製 : 試料 약 3~5g을 精評하여 1%피크린酸 80ml를 加하여 homogenizer로서 교반 抽出한 다음 遠心分離하여 물로써 100ml로 하였다. 그 중에서 一定量을 取하여 Dowex 2×8Cl<sup>-</sup>(100~200mesh) 樹脂칼럼에 통과시켜 피크린酸을 除去하고 流出液을 모아 물로써 50ml로 하였다. 이것은 30ml 取하여 Amberlite 1R-120樹脂칼럼(H form, 100~200mesh, ϕ1.5×5cm)에 吸着시켜 물 150ml로써 세척한 다음 2N NH<sub>4</sub>OH로써 溶出시켜, 이를 減壓濃縮하여 pH 2.2 구연酸 완충액으로써 25ml로 하여 ampoule에 封入하여 -20°C에서 凍結시켜두고 分析에 使用하였다.

構成아미노酸 分析用 試料調製 : 試料 약 0.5g을 精評하여 6N HCl 10ml를 加한 後 ampoule에 封入하여 sand bath를 利用 110±1°C에서 24時間 加水分解시켜

鹽酸을 除去하고, pH 2.2 구연酸 완충액으로써 25ml로 하여 分析에 使用하였다.

아미노酸 定量 : Spackman등<sup>(16)</sup>의 方法에 따라 아미노酸 自動分析計(JLC-6AH, No. 310)로써 定量하였다.

7. Betaine, TMAO 및 TMA의 定量

betaine의 定量 : 試料 10~20g을 20%三鹽化謀酸 40ml 및 10% 三鹽化醋酸 40ml로써 homogenizer를 利用하여 차례로 抽出하고, 그 중 一定量을 取하여 에텐로써 三鹽化醋酸을 除去한 後 減壓濃縮하여 一定量으로 한 다음 ampoule에 封入하여 -20°C에서 凍結하여 두고 分析하였다. 定量은 konosu와 Kasai<sup>(17)</sup> 및 Focht등<sup>(18)</sup>의 方法에 따라 定量하였다.

TMAO 및 TMA의 定量 : betaine과 같은 方法으로 抽出한 것을 Dyer法<sup>(19)</sup>에 基礎를 둔 佐佐木등<sup>(20)</sup> 및 橋本와 剛市<sup>(21)</sup>의 方法에 따라 定量하였다.

結果 및 考察

1. 一般成分, 揮發性鹽基窒素, 아미노窒素 및 엑스분窒素의 變化

一般成分 : 꽃두기질 熟成 중의 一般成分의 變化는 Table 1과 같이 熟成期間 중 큰 變化는 없었다.

揮發性鹽基窒素 : 꽃두기질 熟成 중의 揮發性鹽基窒素의 變化는 Table 2와 같이 熟成 153일까지 계속 增加하는 傾向을 나타내었고, 熟成 153日 後에는 原料에 比하여 15.5倍로 增加하였다. 이러한 傾向은 먼치젯(李와 崔<sup>(22)</sup>)과 오징어젯(宇野<sup>(23)</sup>)에 관한 報告와 一致하였다.

아미노窒素 : Table 2에서와 같이 아미노窒素는 熟成 29日까지는 천천히 增加하다가 그 後부터는 急增하여 熟成 91日에 最高值에 達하였다가 그 後 약간 減少하는 傾向이었다.

Table 1. Changes in the content of moisture, crude protein, crude lipid, total sugar and salt during the fermentation of squid

(g/100g)

	Raw	Fermentation days				
		29	63	91	111	153
Moisture	85.4	69.7	69.9	69.1	70.1	69.0
Crude lipid	1.7	1.2	1.2	1.6	1.3	1.4
Total sugar	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8
Crude protein	13.3	10.7	10.2	10.0	10.0	10.0
Salt	0.4	18.5	19.2	19.3	19.3	19.0

Table 2. Changes of volatile basic nitrogen(VBN), amino nitrogen(NH<sub>2</sub>-N) and extract nitrogen(Ex-N) during the fermentation of squid

	Raw	Fermentation days				
		29	63	91	111	153
VBN	34.2	221.1	296.6	380.5	450.2	530.4
NH <sub>2</sub> -N	2176.1	2556.4	3797.0	4169.5	3821.9	3520.7
Ex-N	3557.2	4150.7	5330.6	5702.5	5520.6	5293.2

(moisture and salt free base, mg/100g)

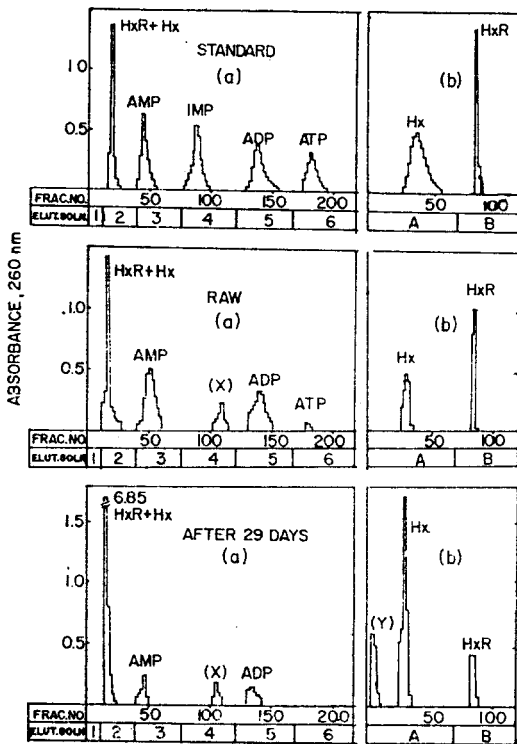


Fig. 2. (a) Elution diagram of nucleotides and their related compounds in the mixture of authentics, raw squid and squid after 29 day fermentation.

(b) Rechromatography for separation of inosine (HxR) and hypoxanthine (Hx) of authentics, raw squid and squid after 29 day fermentation.

엑스분窒素: 엑스분窒素도 熟成 91일까지 계속 增加 하고 그 後는 약간 減少하는 傾向이었다.

2. 核酸關聯物質의 變化

核酸關聯物質의 同定: 標準物質의 混合溶液을 만들어 이온交換칼럼크로마토그래피를 行한 結果는 Fig. 2 와 같고, 原料 및 29日間熟成시킨 것의 이온交換크로

장 많았고, 다음이 AMP와 hypoxanthine, ADP의 順이며, ATP는 흔적에 不過하였다. 이처럼 生原料 중에 ATP의 量이 적은 것은 漁獲한 後 魚市場까지 運搬하는 동안에 ATP의 分解經路를 따라 分解되었기 때문이라고 推定 된다.

新井(24)(25)는 貝類, 보리새우, 게, 피등어꼴뚜기 등 마트로그래피 結果를 乾物量 0.5g基準으로 溶離曲線을 그리면 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 溶出位置는 IMP溶出區劃의 劃分을 除外하면 標準物質과 一致하였다. X劃分과 Y劃分은 박층크로마토그래피를 行한 結果 Fig. 3과 같이 斑點이 나타나지 않았다. 그리고 Fig. 4와 같이 紫外部吸光曲線도 다른 것은 標準物質과 Rf值가 一致하였으나 X劃分은 IMP와 一致하지 않았다. 그래서 X 및 Y劃分은 同定하지 못하였다.

核酸關係物質의 變化: Table 3에서와 같이 生原料 중에서 乾物量 基準으로 inosine이 4.1μmole/g로서 가

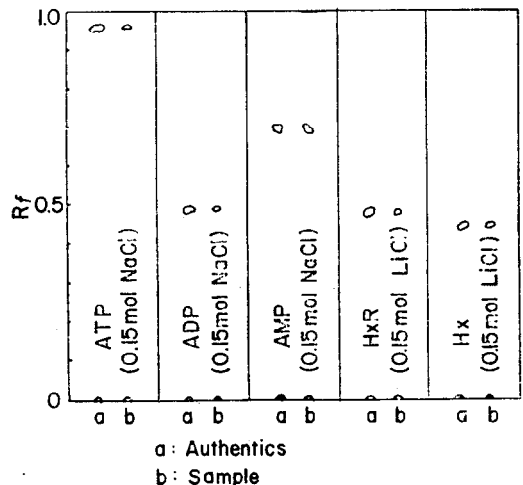


Fig. 3. Thin-layer chromatograms of nucleotides and their related compounds of fermented squid.

**Table 3. Nucleotide degradation in squidduring fermentation**

( $\mu$  mole/g, moisture and salt free base)

Nucleotides and their related compounds	Raw	Fermentation days		
		29	63	91
ATP	trace			
ADP	2.0	0.6	0.4	0.3
AMP	2.4	0.6	0.5	0.3
Inosine	4.1	1.7	1.0	0.8
Hypoxanthine	2.4	6.5	8.8	9.3

의 5'-nucleotide의 分布를 實驗한 結果 貝類 및 게에는 ATP, ADP, AMP外에 UMP가 存在하고, 보리새우에는 ATP, ADP, AMP外에 IMP가 存在한다고 하였다. 本實驗 結果를 보면 IMP는 전혀 生成되지 않으므로 꽃두기 筋肉 중의 ATP分解徑路는 ATP→ADP→AMP→adenosine→inosine→hypoxanthine이라고 推定된다.

Table 3에서 보는 바와 같이 꽃두기젓 熟成 중 ADP, AMP 및 inosine이 현저히 減少하는 反面 原料에 적었던 hypoxanthine은 상당히 增加하여 乾物量 基準으로 原料에 2.4 $\mu$ mole/g였던 것이 29日 後에는 6.5 $\mu$ mole/g로서 原料에 比하여 2.7倍, 熟成 63日만에는 8.8 $\mu$ mole/g로서 3.7倍, 熟成 91日만에는 9.3 $\mu$ mole/g로서 3.9倍

로 增加하였다.

李 등<sup>(26)</sup>은 멸치젓에는 5'-IMP가 많다고 하였고, 李<sup>(5)</sup>는 조기젓에는 5'-IMP, 조개젓에는 5'-AMP, 오징어 및 굴젓에는 5'-AMP가 많다고 報告하였으며, 鄭과 李<sup>(6)</sup>는 새우젓에는 hypoxanthine이 많다고 報告하였다. 꽃두기젓의 경우도 새우젓과 마찬가지로 hypoxanthine의 量이 다른 核酸關聯物質에 比하여 含量이 월등히 많았다.

hypoxanthine의 呈味性에 대하여 kassemarn 등<sup>(27)</sup>은 대구에서 나타나는 쓴맛과 같다고 하였고, Dyer 등<sup>(28)</sup>은 황새치의 核酸關聯物質을 調査한 結果 쓴맛을 나타낸다고 하였다. 이와 같은 結果로 미루어 보아 다른 呈味成分과 더불어 꽃두기젓의 맛에 어떤 구실을 할 것이라고 推定된다.

3. 유리아미노酸의 變化

原料의 유리아미노酸: 原料 엑스分の 유리아미노酸 組成은 Table 4와 같고, 含量이 많은 것은 Pro, Tau이고 다음이 Ala, Arg, Ser, Glu, Lys, Gly, Leu 및 Val이며, 含量이 적은 것은 Phe, Met, Tyr, Ileu, His의 順이었다. 特別 含量이 많은 아미노酸의 全유리아미노酸에 대한 比率를 보면 Pro이 40.1%, Tau 32.0%로서 이들 2種의 아미노酸이 全유리아미노酸의 72.1%를 차지하였다.

**Table 4. Changes in free amino acids during the fermentation of squid (moisture and salt free base)**

Amino acid (A.A.)	Raw		Fermentation days							
			29		63		91		153	
	mg%	% to total free A.A.	mg%	% to total free A.A.	mg%	% to total free A.A.	mg%	% to total free A.A.	mg%	% to total free A.A.
Lys	210.8	2.2	947.0	10.2	1707.7	9.8	1966.1	15.3	1483.4	14.1
His	48.6	0.5	153.9	1.7	292.7	1.7	316.8	2.5	200.8	1.9
Arg	346.2	3.5	893.7	9.6	1443.4	8.4	1388.7	10.8	1123.4	10.6
Tau	3133.3	32.0	trace		trace		trace		trace	
Ser	309.2	3.2	1003.7	10.8	1635.8	9.5	1276.2	9.9	1214.4	11.5
Glu	270.8	2.8	288.2	3.1	349.3	2.0	1459.8	11.4	1365.0	12.9
Pro	3931.6	40.2	2083.3	22.5	5245.9	30.5	1142.9	8.9	831.6	7.9
Gly	209.4	2.1	278.2	3.0	492.2	2.9	453.0	3.5	322.2	3.1
Ala	589.1	6.0	822.7	8.9	1371.6	8.0	1145.9	8.9	806.5	7.7
Val	147.8	1.5	319.6	3.4	878.7	5.1	885.3	6.9	420.5	3.9
Met	109.7	1.1	378.8	4.1	514.6	3.0	586.3	4.6	326.4	3.1
Ileu	81.6	0.8	408.4	4.4	741.9	4.3	695.8	5.4	473.8	4.5
Leu	182.1	1.9	1242.9	13.4	1910.6	11.1	287.2	2.2	1183.0	11.2
Tyr	101.7	1.0	trace		trace		198.4	1.5	109.8	1.0
Phe	121.7	1.2	449.8	4.9	639.6	3.7	1060.0	8.2	696.6	6.6
Total	9793.6	100.0	9270.2	100.0	17224.0	100.0	12862.4	100.0	10557.4	100.0

Table 5. The results of organoleptic test of fermented squid

	Fermentation days				
	29	63	91	111	153
Color	light reddish pink	reddish pink	reddish pink	reddish pink	pale reddish pink
Odor	slightly fishy odor	good	good	inferior	inferior
Separation of liquid	slight	considerable	remarkable	remarkable	remarkable
Commercial quality	inferior	excellent	good	inferior	inferior

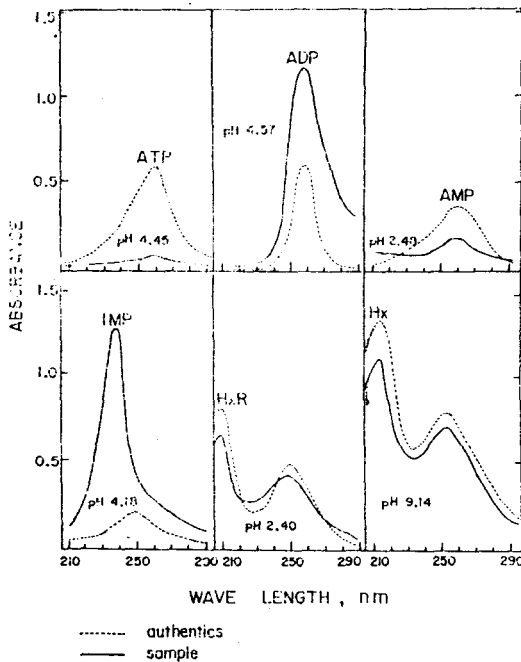


Fig. 4. UV-absorption spectra of ATP, ADP, AMP, IMP, inosine(HxR) and hypoxanthine (Hx).

水産動物의 體蛋白質構成아미노酸은 種類에 따라 크게 變하지 않는다는 것이 많히지 있지만, 유리아미노酸은 顯저하게 다르고, 種類에 따라 한 두 種類의 아미노酸이 全유리아미노酸의 對半을 차지하는 경우가 많다는 報告가 많이 있다(鴻巢<sup>(20)</sup>; 李<sup>(30)</sup>; 李와 金<sup>(31)</sup>).

Lee<sup>(32)</sup>는 피둥어꼴뚜기의 엑스分 中에는 Pro, Arg, Tau이 特히 많아, 이들이 全유리아미노酸의 67%를 차지하며, 이들이 피둥어꼴뚜기의 맛에 支配的인 구실을 할 것이라고 하였고, 遠藤等<sup>(33)</sup>은 6種의 오징어에 대하여 엑스分 中의 유리아미노酸, TMAO, TMA를 調査한 結果 種類에 따라 含量은 다르지만 一般으로 Gly, Ala, Pro, Tau, Arg. 그리고 TMAO 및 betaine이 많다고 報告하였으며, Gly, Ala, Pro등이 오징어類의 食味와 밀접한 關係가 있을 것이라고 推定하였다. 本 實驗

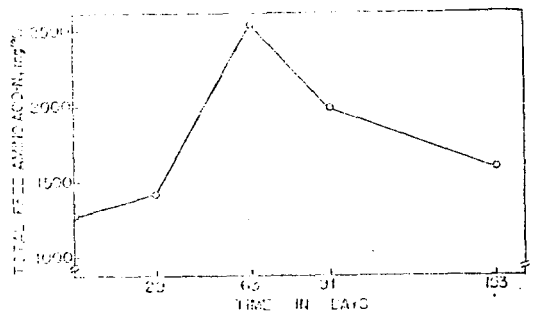


Fig. 5. Changes of total free amino acid nitrogen during the fermentation of squid.

結果로 볼 때, Tau, Pro, Ala등의 아미노酸이 꼴뚜기의 맛에 重要한 구실을 한것이라고 推定된다.

유리아미노酸의 變化: 꼴뚜기젓 熟成中의 유리아미노酸의 變化는 Table 4에서 보는 바와 같이 熟成期間 中 原料와 比較하여 볼 때, 아미노酸 組成에는 變化가 없으나 原料에 많았던 Tau이 熟成 中 漸次적으로 減少하였고, Tyr은 熟成期間 中 相當량 增加하는 傾向이 있었다. 그 外 大部分의 아미노酸은 熟成 63日까지는 增加하다가 그 後 서서히 減少하는 傾向이었고, 꼴뚜기젓 中에 量的으로 많은 아미노酸은 Pro, Leu, Ser, Lys 및 Arg등 이었다.

Fig.5에서 보면 유리아미노酸窒素는 熟成 63日까지 계속 增加하여 乾物量 基準으로 2558.5mg%로서 原料에 比較하여 2倍가량 增加하였으며, 그 後 153日까지는 漸次히 減少하는 傾向이였다. 한편 官能檢査 結果 Table 5에서와 같이 29日間 熟成시킨 것은 다소 비린냄새가 있었고, 153日間 熟成시킨 것은 약간 腐敗臭가 있었으며, 63日間 熟成시킨 것이 가장 風味가 좋았다.

鄭과 李<sup>(6)</sup>는 새우젓 熟成 中의 유리아미노酸을 定量한 結果 熟成期間 中 유리아미노酸 組成에는 變化가 없고, 量的變化만 있었다고 하였다. 꼴뚜기젓의 경우도 새우젓과 마찬가지로 熟成 中 유리아미노酸 組成에는 變化가 없고 量的變化만 있었다.

李<sup>(6)</sup>는 市販 조개젓에는 Glu, Ala, Asp, Gly, Lys등

이 많고, 조기젓에는 Leu, Val, Ileu, Glu, Arg이 많고, 굴젓에는 Ala, Lys, Ileu, Leu 및 Gly이 많으며, 오징어젓에는 Ala, Lys, Glu, Cys, Leu 및 Ileu등의 含量이 많다고 하였는데 完熟期라고 보아지는 熟成 63日의 꽃뚜기젓의 경우는 Glu의 含量이 적은 편이며, 反面 Pro, Ser, Lys, Arg의 含量이 많았다.

63日間 熟成시킨 꽃뚜기젓 중의 필수아미노酸의 含量은 상당히 많은 편에 속하며, Leu, Ileu, Lys, Met, Phe 및 Val등의 含量을 합하면 全유리아미노酸의 약 37%를 차지하므로 쌀을 主食으로 하는 우리나라 食生活 實情으로 볼 때 꽃뚜기젓은 營養學的으로도 意義가 크다고 생각된다.

鄭과 李<sup>(6)</sup>는 食鹽濃度 20%, 30% 및 40%의 새우젓을 15°C에서 140日間 熟成시킨 結果 完熟期라고 생각되는 72日까지는 大部分의 아미노酸이 增加하며, 含量이 많은 呈味性 아미노酸인 Lys, Pro, Ala, Gly, Glu 및 Leu등이 組合되어 새우젓의 獨特한 風味에 큰 구실을 할 것이라고 하였다. 꽃뚜기젓에 많이 들어 있는 유리아미노酸은 Pro, Leu, Ser, Lys, Arg 및 Ala등으로서 이들이 꽃뚜기젓의 特有한 風味에 支配的인 구실을 할 것이라고 생각된다.

原料의 構成아미노酸과 原料의 유리아미노酸 및 完

熟朝라고 볼 수 있는 63日間 熟成시킨 꽃뚜기젓의 유리아미노酸을 比較하여 보면 Table 6과 같다. 構成아미노酸은 모두 17種의 아미노酸이 定量되었으며, 量的으로 많은 아미노酸은 Glu, Asp, Lys, Phe, Arg, Leu, Pro, Ala, Gly, Ileu, Thr의 順이며, 量이 적은 것은 Val, Ser, His, Tyr, Met, Tau의 順이었다. Table 6에서 보면 原料와 젓의 유리아미노酸에 없었던 Asp와 Thr이 構成아미노酸 중 16.9%나 차지하였다. 그리고 熟成된 꽃뚜기젓의 유리아미노酸중 含量이 많았던 Pro, Leu, Lys, Arg, Ala 및 Phe이 構成아미노酸 중에도 역시 含量이 많다는 것을 알 수 있었다.

4. Betaine, TMAO 및 TMA의 變化

betaine의 變化: 꽃뚜기젓 熟成 중의 betaine窒素의 含量變化는 Table 7에서 보는 바와 같이 原料 중에는 betaine窒素로서 乾物量基準 520.8mg%였던 것이 91日間 熟成시킨 것은 639.4mg%로서 1.2倍增加하였으며, 153日間 熟成시킨 것은 620.3mg%로서 약간 減少하였다.

水産動物에 널리 分布하고 있는 betaine은 軟體類나 甲殼類등의 筋肉에 많다고 清水와 遠藤<sup>(8)</sup>는 報告하였다. Kanosu와 Kasai<sup>(17)</sup>는 오징어에는 571mg%, 문어는 821mg%, 대합은 808mg% 그리고 닭새우는 410mg

Table 6. Comparison of amino acid composition of free amino acid content of raw and 63 days fermented squid

(moisture and salt free base)

Amino acid (A.A.)	A.A. composition		Free A.A. of raw		Free A.A. of 63 days fermented squid	
	mg%	% to total A.A.	mg%	% to total free A.A.	mg%	% to total free A.A.
Lys	5512.7	9.2	210.8	2.2	1707.7	9.8
His	1290.6	2.2	48.6	0.5	292.7	1.7
Arg	4683.4	7.9	346.2	3.5	1443.4	8.4
Tau	523.8	0.9	3133.3	32.0	trace	
Asp	7320.5	12.3	—		—	
Thr	2727.1	4.6	—		—	
Ser	2255.3	3.8	309.2	3.2	1635.8	9.5
Glu	8738.1	14.7	270.8	2.8	349.3	2.0
Pro	3758.0	6.3	3931.6	40.2	5245.9	30.5
Gly	2932.6	4.9	209.4	2.1	492.2	2.9
Ala	3099.5	5.1	589.1	6.0	1371.6	8.0
Val	2713.3	4.5	147.8	1.5	878.7	5.1
Met	818.2	1.4	109.7	1.1	514.6	3.0
Ileu	2808.3	4.7	81.6	0.8	741.9	4.3
Leu	4591.2	7.7	182.1	1.9	1910.6	11.1
Tyr	1085.7	1.8	101.7	1.0	trace	
Phe	4783.4	8.0	121.7	1.2	639.6	3.7
Total	59641.7	100.0	9793.6	100.0	17224.0	100.0

Table 7. Changes in nitrogenous compounds of the extract during the fermentation of squid  
(moisture and salt free base)

Component	Raw		Fermentation days							
			29		63		91		153	
	mg%	% to Ex-N	mg%	% to Ex-N	mg%	% to Ex-N	mg%	% to Ex-N	mg%	% to Ex-N
Extract(Ex)-N	3557.2		4150.7		5330.6		5702.5		5293.2	
Free amino acid-N	1267.0	35.6	1394.4	33.6	2558.5	48.0	1992.6	34.9	1605.3	30.3
Ammonia-N	43.6	1.2	206.6	5.0	270.4	5.1	572.9	10.0	699.0	13.2
TMAO-N	478.0	13.4	459.9	11.1	432.3	8.1	402.4	7.1	357.3	6.8
TMA-N	2.0	0.1	14.5	0.4	26.2	0.5	48.7	0.9	62.1	1.2
Betaine-N	520.8	14.6	592.0	14.3	614.4	11.5	639.4	11.2	620.3	11.7
Recovered-N		64.9		64.4		73.2		64.1		63.2

%로서 이들은 다른 魚貝類보다 상당히 많이 함유되어 있다고 하였다. Abe와 Kaneda<sup>(35)</sup>는 가리비와 굴의 內臟에 함유되어 있는 betaine의 含量을 調査한 結果 가리비는 閉殼筋에, 굴은 內臟에 많이 分布하고 있다고 하였다. 또한 遠藤等<sup>(33)</sup>은 6種의 오징어에 대하여 betaine을 定量한 結果 betaine의 含量에 따라 오징어의 食慾에 미치는 영향이 크다고 報告하였다.

betaine의 呈味성에 관하여 清水와 遠藤<sup>(34)</sup>는 食味에 시원한 단맛을 부여한다고 하였고 遠藤等<sup>(36)</sup>은 betaine은 오징어의 食味에 크게 영향을 미칠 것이라고 하였으며, 鄭과 李<sup>(6)</sup>는 betaine은 새우젓의 맛에 아미노酸 및 TMAO와 더불어 큰 貢獻을 할 것이라고 하였다.

本 實驗 結果로 보면 完熟된 것이라고 보아지는 63日間 熟成시킨 醗투기젓에는 betaine窒素로서 乾物量基準 614.4mg%로서 生魚貝類보다 많은 含量이었다. 따라서 betaine은 Pro, Ser, Lys등과 같은 아미노酸과 더불어 醗투기젓의 特有한 맛에 參與할 것이라고 생각된다.

**TMAO 및 TMA의 變化:** Table 7에서와 같이 TMAO窒素는 熟成과 더불어 서서히 減少하는 反面 TMA는 增加하였다. 이처럼 TMAO가 熟成期間 중 減少하고 TMA가 增加하는 것은, TMAO가 還元되어 TMA를 生成하기 때문이며, 鄭과 李<sup>(6)</sup>가 報告한 새우젓에 있어서도 역시 TMAO가 減少하는 反面 TMA가 增加한다고 하였다.

大塚等<sup>(37)</sup>도 脊椎動物, 貝類, 甲殼類의 TMAO의 分布와 貯藏 중의 含量變化를 實驗한 結果 모두 貯藏 중 TMAO는 減少하고 TMA는 增加한다고 하였다.

TMAO는 海産動物에는 널리 分布하지만 淡水魚에는 거의 含有되어 있지 않으며, 海産魚 중에서도 頭足類와 節足動物에 많고 棘皮動物과 原索動物에는 거의 存

在하지 않으며, 同一種이라도 部位에 따라 含量에 큰 差異가 있다고 報告되어 있다(高橋<sup>(38)</sup>, Grontnger<sup>(39)</sup>, Dyer<sup>(40)</sup>, 原田<sup>(41)</sup>).

TMAO는 淡泊한 甘味性物質로서 水産動物의 맛에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Lee<sup>(32)</sup>는 天日 乾燥한 醗투기젓에는 TMAO含量이 많고, 이는 아미노酸, betaine과 더불어 다른 오징어의 맛에 크게 參與한 것이라고 하였다. 그리고 小侯<sup>(42)</sup>는 새우類의 맛은 Gly등을 비롯한 甘味性 아미노酸이 主體를 이루고 여기에 TMAO 및 betaine등이 補助的으로 參與하여 形成된다고 하였다.

醗투기젓에 있어서도 TMAO窒素가 完熟期라고 볼 수 있는 熟成 63日 後의 것에는 乾物量基準으로 432.2 mg%로서 醗투기젓의 맛에 補助的인 貢獻을 할 것이라고 생각된다.

## 要 約

젓갈은 우리나라에서 옛부터 즐겨 먹은 水産醗酵食品으로서 우리나라 固有의 젓갈이 많지만, 이에 대한 詳細한 研究報告는 意外로 적다.

本 實驗에서는 醗투기젓의 呈味成分을 밝히기 위하여 鮮度 좋은 醗투기를 原料로써 젓갈 熟成 중의 核酸關聯物質, 유리아미노酸, TMAO, TMA 및 betaine의 變化를 實驗하였다.

醗투기젓 熟成 중 ADP, AMP 및 inosine은 현저히 減少하는 反面 hypoxanthine은 急增하여 熟成 91日 後에는 乾物量基準 9.3 $\mu$ mole/g로서 原料에 比하여 3.9倍 增加하였다.

原料의 유리아미노酸 組成을 보면, 含量이 많은 것은 Pro, Tau이고 다음이 Ala, Arg, Ser, Glu, Lys, Gly,



Leu 및 Val이며, 含量이 적은 것은 Phe, Met, Tyr, Ileu, His의 順이었다. 含量이 特히 많은 아미노酸의 全 유리아미노酸에 대한 比率를 보면, Pro 40.2%, Tau 32.0%로서 이들 2種의 아미노酸이 72.2%를 차지하였고, 엑스分窒素 중 全유리아미노酸窒素가 차지하는 比率도 64.9%로서 높은 편이었다.

꿀뚜기젓 熟成 중 유리아미노酸의 量的 變化는 있으나 組成에는 變化가 없었다. 꿀뚜기젓의 유리아미노酸 중 含量이 많은 것은 Pro, Leu, Lys, Ser, Arg, Ala, Val이고, Ileu, Phe, Met등도 상당히 많았으며, Glu, His등은 含量이 적었고 Tau과 Tyr은 痕跡량에 不過하였다.

betaine은 젓의 熟成과 더불어 增加하기 시작하여 熟成 91일까지 增加하다가 그 後 약간 減少하였다. TMAO는 熟成 중 減少하는 反面 TMA는 增加하였다. 63日間 熟成시킨 꿀뚜기젓에는 乾物量基準으로 TMAO窒素가 432.3mg%로서 상당히 많은 含量이었다.

꿀뚜기젓의 呈味成分으로서 Pro, Leu, Ser, Lys, Arg, Ala, Val, Ileu, Phe, Met 및 Gly등과 같은 유리아미노酸과 단맛을 가진 betaine, TMAO 그리고 核酸關聯物質로서는 hypoxanthine등이 重要的 呈味成分이라는 結論을 얻었다.

## 文 獻

- 1) 島田 清, 馬場良助: 日水誌, 1(6), 287(1933).
- 2) 長崎 龜, 山本龍男: 日水誌, 20(7), 617(1954).
- 3) 森高次郎, 橋本芳郎, 小侯 靖, 江口貞也: 日水誌, 23(1), 37(1957).
- 4) 李康鎭: 釜水大研報, 8(1), 51(1968).
- 5) 李啓瑚: 韓農化誌, 11, 1(1969).
- 6) 鄭承鎭, 李應昊: 韓水誌, 9(2), 79(1976).
- 7) Spies, T.R.: *J. Biol. Chem.*, 191, 781(1951).
- 8) 日本厚生省編: 食品衛生檢査指針Ⅲ. 揮發性鹽基窒素, p. 13(1960).
- 9) 中島宜郎, 市川恒平, 鎌田政喜, 藤田榮一郎: 日農化誌, 35(9), 803(1961).
- 10) 李應昊, 朴榮浩: 韓水誌, 4(1), 31(1971).
- 11) 松野武夫: 調理科學, 3(3), 39(1970).
- 12) Bergkvist, R and A. Deutsch: *Acta. Chem. Scand.*, 8, 1877(1954).
- 13) 新井健一, 齊藤恒行: 日水誌, 29(2), 168(1963).
- 14) 關 伸夫, 金谷俊夫, 齊藤恒行: 日水誌, 35(7), 692(1969).
- 15) 江平重男, 內山 均, 宇田文昭, 松宮弘幸: 日水誌, 36(5), 491(1970).
- 16) Spackman, D.H., W.H. Stein and S. Moore: *Anal. Chem.*, 30, 1190(1958).
- 17) Konosu, S. and E. Kasai: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 27(2), 194(1961).
- 18) Focht, R.L., F.H. Schmidt and B.B. Dowling: *J. Agric. Food Chem.*, 4, 546(1956).
- 19) Dyer, W.J.: *J. Fish. Res. Bd. Canada.*, 6(5), 351(1945).
- 20) 佐佐木林治郎, 藤卷正生, 小田切敏: 日農化誌, 27(7), 424(1953).
- 21) 橋本芳郎, 剛市友利: 日水誌, 23(5), 269(1957).
- 22) 李鍾甲, 崔涓卿: 韓水誌, 7(3), 105(1974).
- 23) 宇野 勉: 北水試月報, 30(6), 23(1973).
- 24) 新井健一: 北大水產彙報, 11, 67(1961).
- 25) 新井健一: 北大水產彙報, 11, 225(1961).
- 26) 李春寧, 李啓瑚, 金榮洙, 金尙淳: 韓國食品과학회지, 1(1), 66(1969).
- 27) Kassemarn, B., B.S. Perez, J. Murray and N.R. Jones: *J. Food Science*, 28, 28(1963).
- 28) Dyer, W.J.: *J. Fish. Res. Bd. Canada.*, 23, 1821(1966).
- 29) 鴻巢章三, 橋本芳郎: 日水誌, 25(4), 307(1959).
- 30) 李應昊: 釜水大研報, 8(1), 59(1968).
- 31) 李應昊, 金洙賢: 釜水大研報, 14(2), 29(1975).
- 32) Lee, E.H.: *Bull. Pusan Fish. Coll.*, 8(1), 63(1968).
- 33) 遠藤金次, 藤田眞夫, 清水 亘: 日水誌, 28(11), 1099(1962).
- 34) 清水 亘, 遠藤金次: 日水誌, 22(7), 413(1956).
- 35) Abe, S. and T. Kaneda: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 41(4), 467(1975).
- 36) 遠藤金次, 藤田眞夫, 清水 亘: 日水誌, 28(11), 1099(1962).
- 37) 大塚 滋, 富永哲彦, 岡藤育代: 東洋食品工業短大研報, 8, 310(1968).
- 38) 高橋豐雄: 日水誌, 4, 94(1935).
- 39) Grontnger, H.S.: U.S. fish and wildlife service No. 333, 22(1959).
- 40) Dyer, W.J.: *J. Fish. Res. Bd. Canada.*, 8(5), 314(1952).
- 41) 原田勝彦: 下關水大研報, 23(3), 163(1975).
- 42) 小侯 靖: 日本食品工業學會第16回特別講演集, p. 9(1969).