

가염 및 분해기간에 따른 멸치의 가수분해

최임순 · 김구영

동덕여자대학 식품영양학과

Hydrolysis of Anchovy (*Engraulis Japonicus*) Homogenate with Salting and Digestion Time

Im-Soon Choi and Gu-Young Kim

Department of Food and Nutrition, Dongduk Women's University, Seoul 132

Abstract

Anchovy homogenates with or without salt were autolyzed at various pH and temperature conditions. In the initial hydrolysis during 20 hours, the highest autolysis of anchovy homogenate was achieved at pH 4 and 50°C. However, the addition of 20% salt changed the optimum condition to pH 6 and 50°C. When the digestion time was prolonged to 8 days, the most favorable temperature for the autolysis of salted anchovy was lowered to 40°C compared with 50°C of initial hydrolysis while the optimum pH was unchanged. Under the best conditions described above, 60.5% of anchovy nitrogen was converted to TCA-soluble nitrogen in 20 hr-incubation without salting, but it was reduced to 49.8% with salting. In the 8 days hydrolysis of salted anchovy, as much as 83.1% of total nitrogen was transformed into TCA-soluble nitrogen. Slight increase in the degree of hydrolysis up to 89.6% was occurred during subsequent ripening period of 52 days at ambient temperature.

서 론

멸치젓갈은 생멸치에 약 20%의 식염을 가하여 부패를 방지하면서 실온에서 2개월이상 숙성시킴으로써 자체 효소에 의한 자가소화와 숙성 미생물이 분비한 효소 작용에 의하여 특유의 향미를 갖게된 가수분해물로서 부식으로 직접 식용되거나 마쇄 또는 여과하여 액체상태로 김치등의 제조시 조미용으로 많이 이용되고 있다.

한편 동남아시아에서 널리 생산, 소비되고 있는 Vietnam의 Nuoc-mam, Philippines의 Patis, Thailand의 Nampla등⁽¹⁾ 어류소오스의 제법을 보면 대체적으로 멸치등과 같은 작은 종류의 원료어에 어체량의 25~50%에 달하는 식염을 가하고 실온에서 1~15개월간 숙성시킨 후 여과하여 액체상의 어류소오스를 제조하고 있다.

어류소오스나 어류싸이레지 제조시 그 가수분해율을 높이거나 제조기간을 단축시키기 위해서는 bromelain,⁽²⁾ papain, ficin,⁽³⁾ pepsin,⁽⁴⁾ bacterial alcalase⁽⁵⁾ 등 외부에서 단백질 가수분해 효소를 첨가함으로써 가수분해

촉진시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 외부 효소에 의한 가수분해는 쓴맛을 나타내는 펩타이드등을 생성하는 경우가 자주 보고되어 제품의 관능적 품질에 문제가 제기되므로 이때 생성되는 쓴맛 성분을 제거하는 방법에 관해서 많은 연구가 진행되고 있다.⁽⁶⁾ 한편 산을 첨가하여 가수분해를 촉진시키는 경우는 제품화하기 위해서 이 산을 다시 중화시켜야 하는 번거로움이 있는 것으로 알려져 있다.⁽⁷⁾

멸치젓갈에 관한 국내의 연구로는 이⁽⁸⁾가 멸치 가수분해액중 글루탐산과 lysine등 16종의 아미노산을 정량하였고, 최적 식염 첨가농도로 20~25%를 제시하였다. 한편, 이등⁽⁷⁾은 멸치젓 중 5'-IMP가 52.4mg/100g으로 다량 함유되어 멸치젓의 구수한 맛에 주된 역할을 하는 것으로 보고 하였으며, 송⁽⁹⁾은 멸치젓 숙성중 유리아미노산의 변화와 함께 지질의 지방산 조성 변화를 보고하고 있다. 또한 이등⁽⁹⁾은 멸치젓갈의 숙성 미생물에 관해서 연구를 수행한 바 있다.

본 연구에서는 멸치의 자가효소에 의한 가수분해시

그 가수분해율을 증가시키고 숙성기간을 단축시킬 수 있는 실용적인 방안을 제시할 것을 목표로 식염첨가, pH 변화, 온도변화등의 제 요인이 분해 시기별로 가수분해율에 미치는 영향을 조사하여 보고한다.

재료 및 방법

실험재료

1982년 5월에 충무근해에서 어획한 6~8cm크기의 멸치를 구입하여 빙냉 운반하여 구경 3mm의 meat chopper를 사용하여 마쇄한 후 비닐로 포장하여 -20℃의 냉동고에 단기간 보관하면서 사용직전에 유수로 해동하여 시료로 사용하였다. 시료멸치의 일반조성분을 상법에 의해 분석한 결과 수분 74.1%, 조단백 18.6%, 조지방 3.6%, 회분 3.3%였다.

한편 식염은 염도 99%의 정제염을 구입하여 사용하였다.

TCA-가용성질소의 분석

시료 10g에 10% trichloroacetic acid (TCA) 용액 10ml를 가하여 혼합한 다음 30분 후에 여과하여 얻은 여액의 질소를 Micro-Kjeldahl법⁽¹⁾으로 정량하였다.

멸치의 무염, 초기 가수분해 실험

멸치 어체의 자가분해를 위한 적정온도 및 pH를 조사하기 위하여 멸치 마쇄물 100g에 증류수 50ml를 가한 다음 미생물에 의한 부패작용을 방지하기 위하여 toluene 1ml를 첨가한 후 5N-HCl과 5N-NaOH로 pH를 3,4,5,6(멸치 어체pH), 9로 조절하였다. 이어서 30°, 40°, 50° 및 60℃의 항온조에서 가수분해 시키면서 1, 3, 6, 20시간별로 시료를 채취하여 TCA-가용성질소를 측정함으로써 자가분해 정도를 조사하였다.

멸치의 가염, 자가분해 및 숙성실험

마쇄한 멸치 100g에 증류수 50ml과 30g의 식염을 가하여 혼합한 후 pH를 3, 4, 5, 6으로 조절하여 30℃, 40℃, 50℃ 및 60℃의 항온조에서 무염, 가수분해의 경우와 같이 1, 3, 6, 20시간별로 TCA-가용성질소를 측정하여 초기 가수분해 조건을 조사하였다. 또한 상기조건에서 8일간 자가분해 시키면서 2, 4, 6, 8일에 시료를 채취하여 분해율을 측정하였고 계속하여 실온에서 52일간 숙성시키면서 가수분해도를 조사하였다.

결과 및 고찰

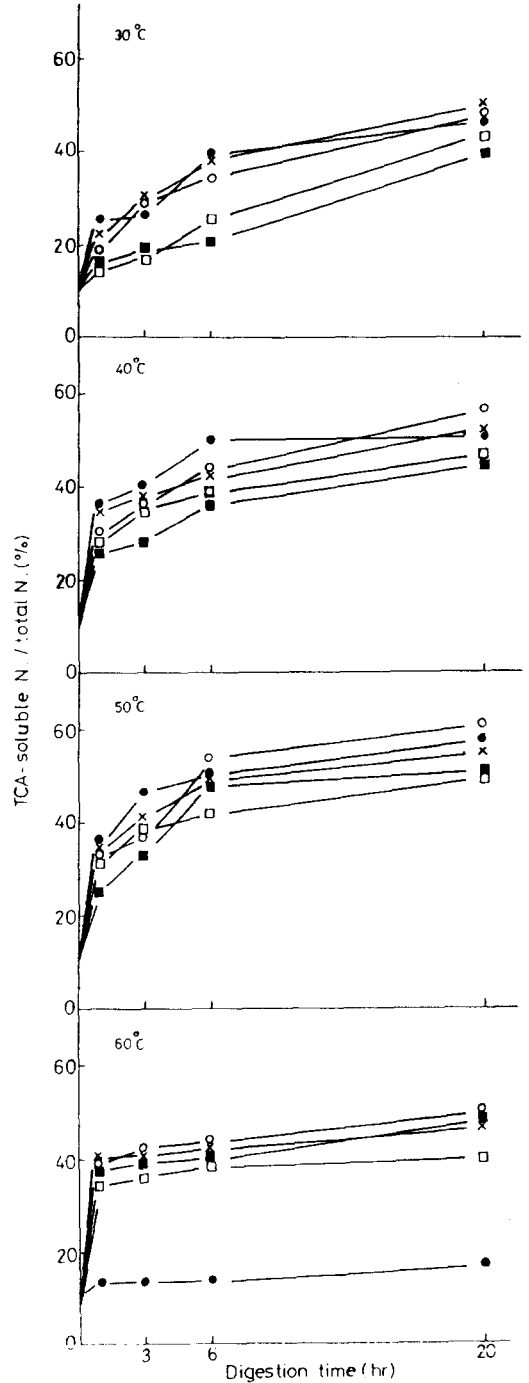


Fig. 1. Initial autolysis of anchovy homogenates without salt at various temperatures

- pH 3
- pH 4
- pH 5
- pH 6
- ×-× pH 9

멸치의 무염, 초기 가수분해

멸치마쇄물에 염을 가하지 않고 20시간동안 자가분해를 진행시킨 결과 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 30℃에서는 pH 9와 pH 4~3에서 비교적 가수분해도가 높고 40℃에서는 pH 4에서 가장 높고 이어서 pH 9와 3에서 가수분해율이 높다. 50℃에서도 pH 4,3 및 9에서 높고 pH 5와 6에서는 분해율이 낮아지는 것을 볼 수 있으며 각 pH구에서 모두 타 온도구에 비하여 가수분해가 많이 행해진 것을 특기 할 수 있다. 한편 60℃에서는 pH 4, 5, 9, 6의 순서로 낮아지며 pH 3에서는 가수분해가 거의 진행되지 않는 것으로 나타났다. 가수분해 초기에 온도에 따라 약간색의 차이는 있으나 pH 4와 3의 강산성측과 pH 9의 알칼리측에서 가수분해가 많이 행해진 것은 산이나 알칼리에 의해서 단백질의 가수분해가 촉진되었거나 산성이나 알칼리성에서 멸치자체가 가지고 있는 단백질 분해효소가 활성화 되었기 때문으로 추정된다.

한편 20시간 동안의 가수분해 진행 경향을 비교해 보면 30℃에서는 20시간 동안 계속해서 TCA-가용성질소의 양이 증가하나 40℃ 및 50℃에서는 6시간까지는 급격하게 증가하다가 그 이후 완만하게 증가하고 있으며 69℃에서는 1시간까지 현저히 가수분해가 진행되다가 그후 거의 증가하지 않는 추세를 알 수 있다. 이러한 경향은 온도가 높아질수록 초기에 활발하게 가수분해가 발생하고 그 결과 분해산물 또는 효소의 작용을 억제시키는 물질이 생성되어 더 이상의 가수분해를 둔화시켰을 가능성이 크며⁽¹¹⁾ 특히 60℃의 경우는 일부 효소가 고온에 의해 불활성화 되었기 때문으로 생각된다.

그리고 가수분해 온도에 따른 TCA-가용성 질소량을 가수분해율이 높은 pH 4 시험구에서 살펴보면 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 50℃에서 가장 높고 이어서

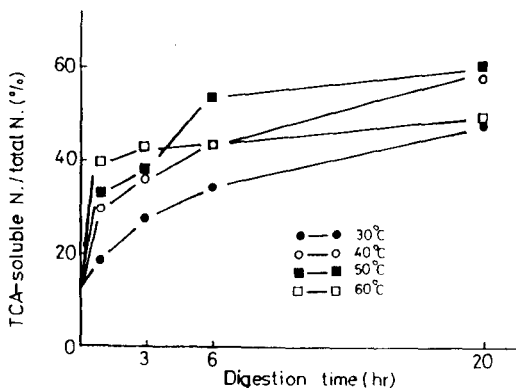


Fig. 2. Effect of temperature on the initial auto-lysis without salt at pH 4

서 40℃, 60℃, 30℃의 순서로 점차 낮아지는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 멸치에 염을 첨가하지 않고 초기 20시간동안 자가효소에 의해서 가수분해 시킬 경우 pH 4, 50℃가 가장 유리한 조건으로 나타났다.

멸치의 가염, 초기 가수분해

멸치것갈이나 어류쇼오스의 제조시에는 실제로 부패를 방지하기 위해서 식염을 첨가하고 있다. 따라서 가염이 멸치의 초기 가수분해에 미치는 영향을 조사하여 무염상태의 결과와 비교하였다.

Fig. 3에서 살펴보면 20시간까지의 초기 가수분해정도는 대체적으로 무염상태의 초기 가수분해율보다 60℃의 경우를 제외하고는 상당히 낮은 것을 알 수 있는데, 이는 주로 염의 첨가에 의해서 단백질 가수분해 효소의 활성이 저하되기 때문으로 알려졌다. bromelain 효소의 경우 20%의 식염첨가에 의해 그 활성이 65%나 떨어지고 10%첨가에 의해서도 45%정도가 낮아지는 것으로 밝혀졌고,⁽²⁾ 멸치것갈중 아미노태질소로의 분해율도 식염 15%첨가구에서는 가수분해액 100ml중 1,922mg 인것이 식염첨가량이 증가할 수록 점차 감소하여 30%첨가구에서는 565mg으로 현저히 감소하는 결과가 보고되고 있다.⁽⁶⁾ 한편 Round Scad의 발효에 의한 가용성 질소의 생성율은 가수분해액 1ml당 염을 첨가하지 않은 경우 19.3mg을 생성하고 10%첨가하면 21.0mg으로 높아졌다가 20%에서 16.0mg으로 저하하는 것이 보고되고 있다.⁽¹¹⁾ 그러나 실제로 식염첨가량을 20%이하로 내리기 위해서는 pH를 3 정도까지 낮추거나 타 방부제를 첨가하지 않고는 미생물에 의한 부패를 방지하기 어렵다. 그러므로 일부 연구에서는 가수분해 초기에 수시간 동안 무염상태에서 가수분해를 진행시킨 다음 적당한량의 식염을 첨가 한 후 나머지 가수분해 및 맛의 숙성을 완료시키려는 시도가 행해져 양호한 결과를 보고하고 있다.⁽¹²⁾

한편 Fig. 3에서 가염한 멸치마쇄물의 자가분해는 무염상태때와 마찬가지로 50℃에서 가장 잘 일어나지만 적정 pH는 대조적으로 무염, 분해에서 가장 분해율이 낮았던 pH 6에서 제일 높고 반면 pH 3에서 가장 적게 분해되는 것을 볼 수 있다. 이렇게 가염에 의해서 적정 가수분해 조건이 변화하는 사실은 매우 흥미있는 결과로써 재조과정상 필수적으로 가염하여 발효, 숙성시켜야 할 제품의 제조에 있어서는 무염상태에서 조사한 가수분해 조건을 참조하는 것이 위험하다는 것을 보여주고 있다.

가염시 적정 pH가 강산성측에서 원료자체의 pH인 6

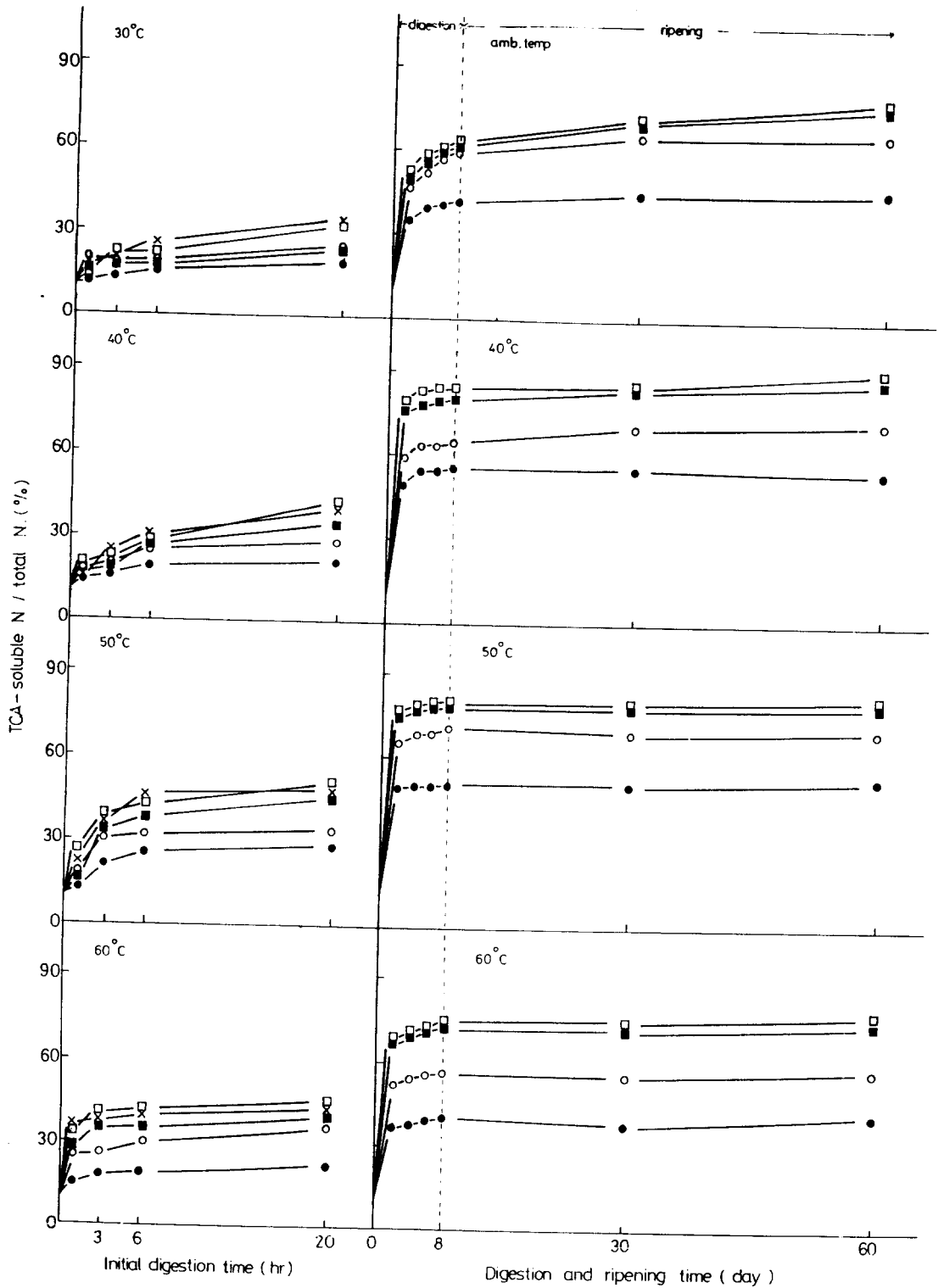


Fig. 3. Autolysis of anchovy homogenates with salt during initial and 8-day digestion at various temperatures and subsequent ripening at ambient temperature

●—● pH 3 ○—○ pH 4 ■—■ pH 5 □—□ pH 6 ×—× pH 9

부근으로 이동하고 있는 것은 염의 첨가에 의해서 산성에서 작용하는 효소가 민감하게 활성이 떨어지고 이에 따라 상대적으로 적정 pH가 중성부근으로 변화하였을 것으로 추측된다. Beddows⁽¹⁾ 등이 Ikanbilis어를 시료로 사용하여 30°C에서 6일간 자가분해시킨 결과 염을 첨가하지 않거나 염을 15%까지 첨가할 때에는 pH 2, 3, 4 등 강산성측에서 단백질의 가수분해가 촉진되나 식염 20%첨가구에서는 pH 5에서 양호한 단백질 전환이 일어나고 있다는 보고를 고려하면 염의 첨가영향으로 적정 pH가 중성측으로 변화되었을 것이라는 설명을 뒷받침해 주고 있다.

한편 20%정도의 식염을 첨가한 상태에서도 일부 내염성 세균들이 번식하여 단백질 가수분해 효소를 분비하여 단백질의 분해에 참여하는 것으로 알려져 있는데,^(6,7) 이들 세균들은 pH3.4의 강산성에서는 생육이 현저히 억제되는데 반하여 pH5, 6의 약산성 조건에서는 생육이 가능하므로 이들 미생물의 작용에 의해서 가수분해가 증가되었을 가능성도 있다.

가염, 자가분해 및 숙성중의 자가분해

멸치마쇄물에 20%의 식염을 첨가하고 혼합물의 pH를 3, 4, 5, 6으로 조절한 다음 실온, 40°C, 50°C, 60°C에서 비교적 장기간인 8일동안 반응시킨 후 실온에서 52일간 숙성시키면서 경시적으로 자가분해도를 측정하여 Fig. 3에 표시하였다.

그림에서 보면 실온에서 반응시켰을 경우 각 pH 시험구에서 모두 반응 4일까지 급격하게 가수분해가 일어나고 그 이후 숙성 60일까지 계속적으로 완만하게 증가하고 있음을 알 수 있으며, pH 6에서 TCA-가용성 질소가 78.7%로 가장 높고, pH 5, 4, 3의 순서로 낮아지고 있다.

한편 40°C에서 8일간 반응시킨 후 실온에서 52일동안 숙성시킨 시험구에서는 각 pH구에서 대체적으로 반응 6~8일에 일정수준의 가수분해율에 도달한 다음 그 이후의 숙성기간중에는 극히 완만한 가수분해가 진행되었음을 알 수 있다. 40°C의 경우에도 pH 6의 시험구에서 TCA-가용성질소의 비율이 89.6%로 제일 높고 pH 5에서 86.5%, pH 4에서는 71.9%, pH 3에서는 54.2%로 점차 낮아졌다.

50°C 시험구에서 TCA-가용성질소의 비율을 조사한 결과 pH변화에 따라 4~8일에 최고의 가수분해율을 나타내고 그 이후에는 TCA-가용성질소의 변화를 거의 발견할 수 없었다. 50°C 시험구에서도 실온이나 40°C 시험구에서와 마찬가지로 최고가수분해율이 pH 6에서 80.8%로 가장 높고 pH가 낮아짐에 따라 차례로 낮아지는

것을 알 수 있다.

60°C에서 반응시킨 시험구에서는 6~8일에 나타난 최고의 가수분해율이 40°C 및 50°C의 온도구보다 낮은 수준에 머물러 있음을 특기할 수 있다.

그리고 온도의 영향을 보다 뚜렷하게 비교하기 위해서 가장 가수분해율이 높은 pH 6에서 총 60일간의 자가분해, 숙성기간 동안, 각 온도별로 나타난 TCA-가용성질소의 비율을 그림으로 표시한 결과(Fig.4) 40°C에서 가장 가수분해율이 높고 이어서 50°C, 실온, 그리고 60°C에서 가장 낮은 값을 보여주고 있다.

이상의 결과로부터 비교적 장기간동안 가수분해 시킬 경우 적정산도는 가염, 초기 가수분해시와 마찬가지로 pH 6인데 반하여 가수분해온도는 초기 가수분해시 50°C에서 가장 많은 가수분해가 일어났으나 장기간분해, 숙성시킬 경우에는 40°C에서 보다 많은 가수분해가 행해지는 것을 특기할 수 있다. 이는 50°C에서 작용하는 가수분해효소들이 일정한 단기간동안에는 활발하게 작용하지만 장기간동안 작용시키면 일부가 열에 의해 불활성화되기 때문으로 추정된다. 이러한 경향은 가염상태에서 가수분해온도를 38°C보다 상승시키면 일부 protease의 역가가 감소한다는 보고⁽⁸⁾로서도 뒷받침될 수 있을 것으로 보인다. 특히 pH를 조절하지 않은(pH 6) 멸치마쇄물을 40°C에서 4일간만 가수분해 시켜도 총 단백질의 80% 이상이 TCA-가용성질소로 가수분해되어 실온에서 2개월간 분해, 숙성시킨 경우에 상당하는 가수분해율을 나타내고 있으므로 멸치젓이나 멸치 어간장의 발효, 숙성기간을 현저히 단축시킬 수 있음을 보여주고 있다.

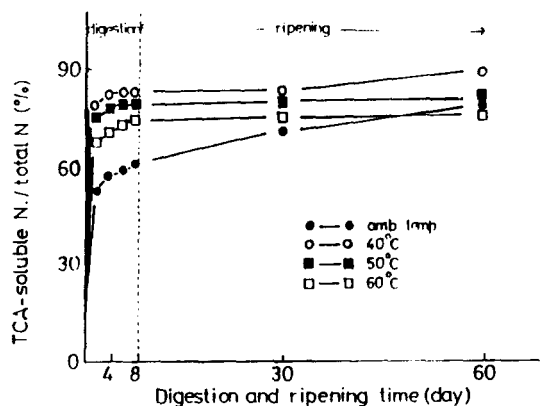


Fig. 4. Effect of digestion temperature on the autolysis of the salted anchovy homogenates at pH 6 during digestion and subsequent ripening period at ambient temperature

요 약

멸치를 마쇄하여 자가소화시킬 경우 무염상태에서 20시간까지는 50℃, pH 4가 최적조건이었고, 식염을 20% 첨가하였을 때는 50℃, pH 6에서 가수분해가 가장 잘 행해졌다. 한편 식염을 첨가하여 8일동안 가수분해시킬 경우 최적조건이 40℃, pH 6으로 변화하는 것으로 밝혀졌다.

상기한 최적조건에서 20시간동안 자가소화 시켰을 때 무염상태에서는 총질소중 60.5%가 TCA-가용성 질소를 가수분해되었으나 식염을 20% 첨가하였을 때는 49.8%로 낮아졌다. 그리고 가염상태에서 8일간 가수분해시킨 결과 총질소중 83.1%가 TCA-가용성 질소로 분해되었고 계속하여 실온에서 52일간 숙성시킨 결과 총질소중 89.6%가 분해되었다.

문 헌

1. Crisan, E. V. and Sands, A. : *Appl. Microbiol.*, 29 (11), 106 (1975)
2. Beddows, C. G., Ismail, M. and Steinkraus, K. H. : *J. Food Technol.*, 11, 379 (1976)
3. Beddows, C. G. and Ardesbir, A. G. : *J. Food Technol.*, 14, 603 (1979)
4. Tarky, W., Agarwala, O. P. and Pigott, G. M. : *J. Food Sci.*, 38, 917 (1973)
5. Lalasidis, G. and Sjöberg, L. B. : *J. Agric. Fd. Chem.*, 26, 742 (1978)
6. 이강호 : 부산수산대학연보, 8 (1), 51 (1968)
7. 이준영, 이제호, 김형수, 한인자, 김상순 : 한국식품과학회지, 1, 66 (1969)
8. 송영옥 : 부산수산대학대학원 석사학위 논문 (1979)
9. 이종갑, 최위경 : 한국수산학회지, 7, 105 (1974)
10. Joslyn, M. A. : *Methods in Food Analysis*, Academic Press, New York, p. 605 (1970)
11. Orejana, F. M. and Liston, J. : *J. Food Sci.*, 47, 198 (1981)
12. 이명모 : 한국과학원 석사학위 논문 (1976)

(1983년 9월 27일 접수)