

크릴간장 製造에 관한 研究*

李應昊 · 趙舜榮 · 車庸準 · 朴香淑 · 權七星

釜山水產大學 食品工學科
(1984년 1월 27일 접수)

Studies on the Processing of Krill Sauce

Eung-Ho Lee, Soon-Yeong Cho, Yong-Jun Cha, Hyang-Suk Park,
and Chil-Sung Kwon

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan
(Received January 27, 1984)

Abstract

The Antarctic krill, *Euphausia superba*, is drawing attention over the world as the largest source of unutilized proteins in the ocean. For the use of krill as a human food, processing conditions of krill sauce by autolysis and/or commercial proteolytic enzyme digestion were examined. The krill was chopped and mixed with equal weight of water, and hydrolyzed by autolysis and/or commercial proteolytic enzyme digestion. The optimal conditions for hydrolysis of krill were 52.5°C, pH 7.0-7.5, 3 hours by autolysis, 52.5°C, pH 6.5, 3 hours by bromelain (0.5%) digestion, and 52.5°C, pH 7.0-7.5, 3 hours by commercial complex enzyme (5%) digestion, respectively. The maximum hydrolyzing rate of protein were 83.2% by autolysis, 89.7% by bromelain digestion, 92.7% by commercial complex enzyme digestion. After krill meat hydrolyzed by autolysis at optimum condition, inactivated at 100°C for 20 minutes and filtered with Büchner funnel. Two kinds of products were prepared with krill hydrolysate and preservatives: one contained 10% of sodium chloride and 0.06% of benzoic acid and the other 10% of sodium chloride and 3% of ethyl alcohol. These products were filled in the sterilized glass bottle and sealed. The pH, volatile basic nitrogen amino nitrogen, color value (L, a and b values) and viable counts of bacteria were determined during storage at 37°C. The results showed that the products could be preserved in good condition during one month at 37°C. As a method to reduce the sodium level in krill sauce, it is convinced that sodium chloride could be replaced half in partially by potassium chloride. In the products prepared from krill by autolysis, bromelain or commercial complex enzyme digestion, hypoxanthine and 5'-IMP were abundant among the nucleotides and their related compounds as 15.3-20.4 μmole/g, dry solid, 2.2-2.5 μmole/g, dry solid, respectively. The abundant free amino acids were lysine, leucine, proline, alanine and valine. The contents of these amino acids were 67.4%, 69.4%, 69.8% of the total free amino acids of each products. And TMAO, betaine and total creatinine were low in contents. The flavor of krill sauce prepared from krill by autolysis or enzyme digestion was not inferior to that of traditional Korean soy sauce by sensory evaluation.

* 本研究는 1983年度 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

緒 言

南大洋에 많이 서식하는 크릴(Krill)은 動物性 浮游生物의 일종으로서 자원량이 풍부하여 年間 3,000만톤 가량 여획하여도 그 자원량이 감소되지 않을 것이라 한다¹⁾. 이 때문에 현재 새로운 動物性 蛋白質食糧資源으로서 世界各國에서 주목하고 있다. 그래서 우리나라에서도 정부의 재정적 지원과 협조아래 4차에 걸쳐 南大洋에서 시험조업을 하여 많은 어획고를 올린 바 있다. 크릴은 영양적으로 우수한 蛋白質과 脂肪을 함유하고 있으나, 그 자체의 강력한 활성을 지닌 自家消化酵素 때문에 육질의 연화 및 흑변 등의 鮮度저하가 급격히 일어나는 特性이 있다^{1,2)}. 그래서 食品素材로서 효율적으로 이용할 수 있는 여러가지 加工方法이 試圖된 바 있다¹⁾. 그러나 우리나라 사람의 食習慣에 들어맞는 좋은 加工方法의 開發이 계속 要望되고 있는 實情이다.

本研究에서는 크릴을 原料로 하여 船上 또는 陸上에서 손쉽게 處理加工할 수 있는 方法으로서 크릴간장製造를 試圖하였다. 從來의 傳統的인 어간장은 모두 食鹽濃度가 높고 酸酵期間이 긴 短點이 있으므로, 이를 단축시키기 위한 方法으로서 本實驗에서는 크릴自體의 自家酵素作用을 利用하는 自家消化法에 의한 製造法과 蛋白質分解酵素劑를 첨가하는 酵素分解法에 의한 製造法 및 製品의 貯藏安定性을 檢討하였으며, 아울러 製品의 呈味成分도 分析하였다.

材料 및 方法

1. 材 料

本實驗에 使用한 크릴, *Euphausia superba* (체장; 4.2~5.6cm, 체중; 0.7~1.2 g), 은 大皓號(大皓遠洋實業株式會社)가 1982年 11月부터 1983年 3月 17日 사이에 南緯 60°以南, 東經 55°~95°의 南大洋에서 어획하여 -35°C에서 급속동결한 것으로서, 1983年 6月 14일에 실험실로 옮겨 -30°C의 凍結庫에 貯藏하여 두고 일정량씩 취하여 實驗에 사용하였다.

2. 實驗方法

(1) 크릴간장 製造

동결된 크릴을 chopper로 마쇄하여 50 ml 들이 마개있는 시험판에 일정량 넣고 同量의 물을 섞은 뒤 일정량의 蛋白質分解酵素를 加하고, 진탕항온조에서

溫度, 時間, 蛋白質分解酵素의 濃度 및 食鹽量을 달리하여 加水分解시킨 뒤 그 加水分解 정도를 마쇄크릴 中의 蛋白質含量에 대한 加水分解物 중의 蛋白質含量을 測定하여 最適加水分解條件를 決定하였다. 이와 같이 일정조건 하에서 加水分解한 후 水槽에서 100°C, 20分間 열처리하여 酵素를 불활성화시키고 원심분리(3,000 rpm, 10 min)하여 침전물과 지방층을 분리하여 얻은 액을 加水分解物로 하였다. 이때 加水分解는 크릴 중 自家消化酵素나 bromelain (Sigma製), complex enzyme(太平洋化學製) 등 蛋白質分解酵素로 행하였다. 그리고 이 加水分解物에 일정량의 食鹽과 保存料를 첨가하여 製品으로 하였다.

(2) 一般成分, 鹽度 및 アミノ酸의 定量

水分은 上昇가열건조법, 粗蛋白質은 semimicro kjeldahl法, 粗脂肪은 Soxhlet法, 全糖은 Somogyi變法, 灰分은 乾式灰化法, 鹽度는 Mohr法³⁾, 그리고 アミノ酸은 Spies 등⁴⁾의 銅鹽法에 따라 比色定量하였다.

(3) 色調의 測定

直視色差計(日本 電色工業, Model ND 1001 DP)로 製品에 대해 L(明度), a(적색도), b(황색도) 및 ΔE(갈변도) 값을 測定하였다.

(4) 生菌數의 測定

표준화한 배지를 사용하여 10진회석법으로 評定하고, 35°C에서 24時間 배양하여 나타난 集落數를 계측하였다⁵⁾.

(5) 核酸關聯物質의 定量

李와 朴⁶⁾의 方法에 따라 核酸關聯物質을 抽出한 후 Dowex 1×8 鹼이온교환수지(Cl⁻ form, 200~400 mesh)를 利用한 칼럼크로마토그래피法으로 分別定量하였다.

(6) 遊離아미노酸 및 엑스분窒素의 定量

試料 5 g을 정평하여 Lee 등⁷⁾의 方法으로 遊離아미노酸分析用試料를 調製하여 아미노酸自動分析計(Hitachi No. 835)로서 아미노酸을 定量하였다. 한편 엑스분窒素量은 semimicro kjeldahl法으로 定量하였다.

(7) TMAO (trimethylamine oxide), TMA (trimethylamine) 및 총 creatinine의 定量

TMAO 및 TMA는 橋本와 岡市⁸⁾의 方法에 따라 定量하였고, 총 creatinine은 佐藤와 福山⁹⁾의 方法으로 定量하였다.

(8) 官能検査

10인의 panel member를 구성하여 색깔, 맛, 냄새 및 종합평가(overall acceptance) 등에 대하여 5 단계評點法으로 평가한 뒤 分散分析法¹⁰⁾으로 檢定하였다.

結果 및 考察

1. 加水分解條件

Table 1과 같은 一般成分을 가진 原料 크릴을 chopper로 마쇄하였다.

Table 1. Proximate composition, volatile basic nitrogen (VBN) and pH of raw whole krill

Moisture (%)	Crude protein (%)	Crude lipid (%)	Carbohydrates (%)	Ash (%)	pH	VBN (mg%)
78.9	13.1	3.7	0.6	2.8	7.8	42.3

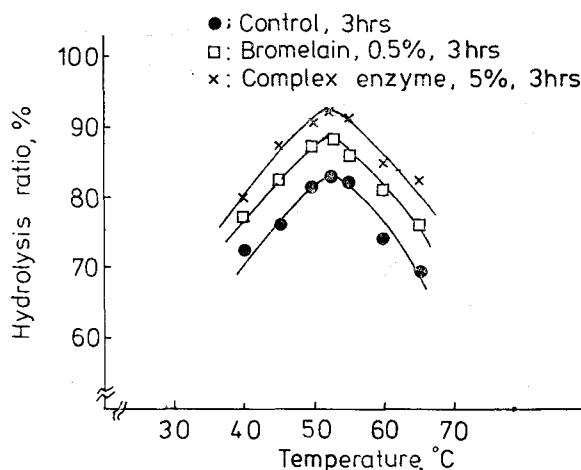


Fig. 1. Influence of temperature on the hydrolysis of whole krill.

時間：自家消化區, bromelain이나 complex enzyme첨가구 모두 52.5°C에서 加水分解시켜 時間別에 따른 加水分解率을 Fig. 2에 나타내었다. 自家消化區, bromelain 또는 complex enzyme첨가구 모두 3時間까지 分解率이 상승하다가 그후 거의 변화가 없었다.

酵素의 濃度：最適加水分解 溫度 및 時間條件에서 酵素添加濃度에 따른 加水分解率의 变化를 Fig. 3에 나타내었다. Bromelain 및 complex enzyme 모두 각각 0.5%, 5%濃度까지는 加水分解率이 증가하다가

溫度：마쇄크릴에 대해 同量의 물을 加한 다음 일정濃度의 酵素를 加하고 溫度를 달리하여 各溫度에서 각각 3時間동안 加水分解시켰을 때의 加水分解率을 Fig. 1에 나타내었는데, 自家消化시킨 경우와 bromelain이나 complex enzyme첨가구 모두 52.5°C 부근에서 加水分解率이 가장 높았다. 小長谷²⁾은 남극크릴내의 protease는 50~55°C에서 가장 높은 활성을 나타내었다고 하였으며, 韓等¹¹⁾은 정어리를 통채로 마쇄하여 自家消化시켰을 때와 bromelain첨가구의 경우 55°C부근에서 가장 높은 加水分解率을 나타내었다고 하였다.

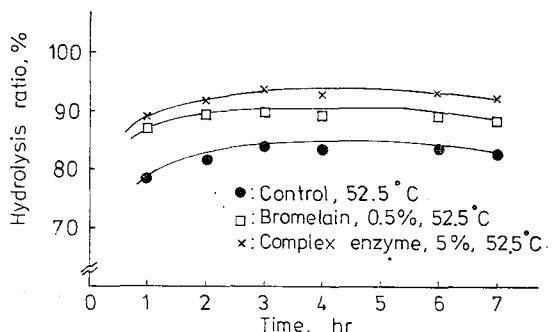


Fig. 2. Influence of time on the hydrolysis of whole krill.

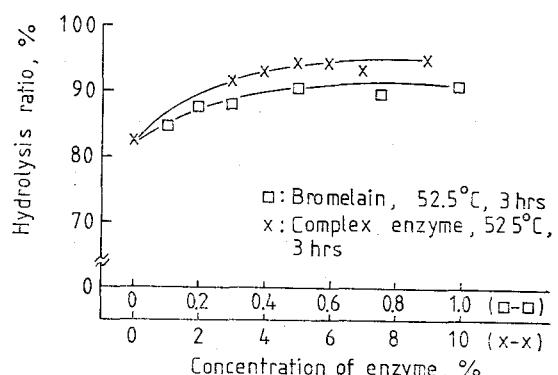


Fig. 3. Influence of enzyme concentration on the hydrolysis of whole krill.

그 이상의濃度에서는 거의 변화가 없었다. 그러므로 酵素의 添加量은 마쇄한 크릴량에 대해 bromelain은 0.5%, complex enzyme는 5%가 적당하다고 생각된다.

pH : 最適加水分解溫度, 時間 및 酵素濃度하에서 pH에 따른 加水分解率의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 自家消化區와 complex enzyme는 pH 7.0~7.5에서 bromelain은 6.5부근에서 加水分解率이 높았으며, 이때 加水分解率은 각각 83.2, 89.7, 92.7%이다.

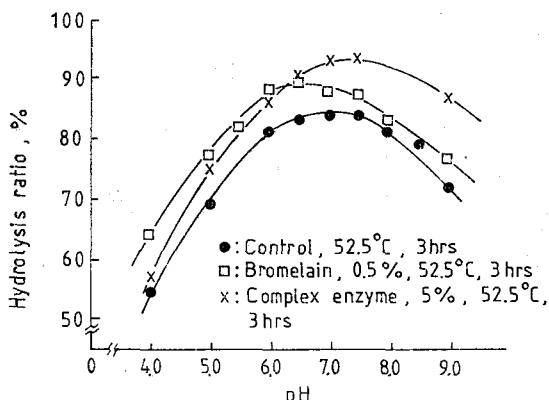


Fig. 4. Influence of pH on the hydrolysis of whole krill.

었다. 일반적으로 酵素의 pH의 존성은 基質에 따라 다소 차이가 나지만 bromelain의 경우는 pH 6~8에서 최대 활성을 나타내며¹²⁾, 남극産크릴의 蛋白質分解酵素의 경우는 크릴체액의 生理 pH인 7.6부근에서 활성이 가장 높다고 關 등¹³⁾이 보고한 바 있다. 그런데 本實驗에서 同量의 물과 함께 마쇄한 크릴의 pH가 보통 7.3~7.4정도이었으므로 크릴을 자가소화나 complex enzyme으로 加水分解시킬 때 특별한 pH의 조정은 필요없을 것으로 생각된다.

食鹽의濃度 : 最適加水分解溫度, 時間, pH 및 酵素濃度하에서 마쇄한 크릴량에 대해 食鹽濃度를 달리하였을 때 加水分解에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 自家消化에 의한 것은 食鹽濃度에 거의 영향을 받지 않았으나, 酵素첨가구(bromelain, complex enzyme)는 食鹽濃度가 증가함에 따라 加水分解率이 현저히 감소하였다. 그러므로 이와같이 食鹽에 의해 加水分解率이 저하되는 것을 막으면서 동시에 食鹽에 의한 保藏性과 맛을 부여하기 위해서는 우선 酵素에 의해 3時間정도 加水分解시킨 뒤 그 加水分解物에 일정량의 食鹽을添加하는 것이 바람직

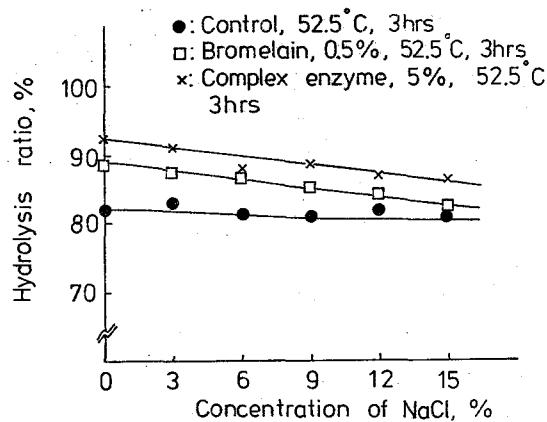


Fig. 5. Influence of NaCl concentration on the hydrolysis of whole krill.

하고 생각된다¹¹⁾.

2. 크릴간장 중의 나트륨鹽을 칼륨鹽으로 대체

일반적으로 나트륨鹽의 과다섭취는 고혈압, 신장염 등 성인병 발병의 원인이 된다고 하며, 그 반면에 食品保藏性 등 食品加工上 나트륨鹽과 거의 비슷한 역할을 하는 칼륨鹽은 그 독특한 쓴맛이 加工食品에 첨가하였을 때 장애요인이 될 뿐 그의 영양상의 문제점은 거의 없는 것으로 알려져 있다^{14~16)}. 그래서 앞서 실펴본 Table 2와 같은 最適加水分解條件에서 自家消化로 얻어진 크릴加水分解物에 NaCl만 10% 첨가한 것을 대조제품으로 하고 또한 NaCl

Table 2. Hydrolysis conditions for preparation of krill sauce with whole krill

	Control	Bromelain	Complex enzyme
Temperature	52.5°C	52.5°C	52.5°C
Time	3 hrs	3 hrs	3 hrs
Concentration	—	0.5%	5.0%
pH	7.0~7.5	6.5	0.7~7.5

10%에 각각 3, 5, 7%의 KCl을 대체하여 첨가한 크릴간장을 만들어 그 맛 특히 쓴맛에 대해 官能検査를 하여 分散分析을 행하였는데 그 결과는 Table 3과 같다. 즉 NaCl 10%만 첨가한 대조제품에 비해 3% 및 5% KCl 대체첨가제품들은 관능적으로 거의 순색이 없었으나 7% KCl 대체첨가제품은 1% 유의수준으로 쓴맛이 강하게 느껴짐을 알 수 있었다. 그러므로 크릴간장 製造時 NaCl 10%를 기준으로 해서 5%까지는 KCl로 대체첨가하는 것이 관능적으로 가능

Table 3. Analysis of variance on sensory evaluation of krill sauce made replacing various levels of NaCl with KCl

	Mean sensory score*				F-ratio
	Control (10 % NaCl)	7 % NaCl/ 3 % KCl	5 % NaCl/ 5 % KCl	3 % NaCl/ 7 % KCl	
Aftertaste	4.1* ³	3.8	3.7	3.3* ³	4.54* ²

*¹ Scale(bitter intensity) : 5 ; imperceptible, 4 ; slightly bitter, 3 ; moderately bitter, 2 ; very bitter, 1 ; extremely pronounced

*² Mean sensory scores are significantly different ($p < 0.01$).

*³ Significantly different from control ($p < 0.01$)

능하다고 생각된다.

3. 각종 保存料가 첨가된 크릴간장의 貯藏中 변화

일반간장의 경우 貯藏時 가장 문제가 되는 것은 간장 표면에 번식하는 產膜酵母라고 한다¹⁷⁾. 그런데 이 酵母나 곰팡이 등은 本實驗의 크릴加水分解物製造시 행하는 100°C, 20分間의 불활성조작으로 거의 사멸될 것으로 추정되지만¹⁸⁾ 그 이후의 2차오염에 의해 충분히 번식할 수도 있기 때문에, Table 2와 같은 最適條件下에서 自家消化시킨 크릴加水分解物을 불활성화하고 Büchner여과기로 여과한 뒤, 그 여액에 Table 4와 같은 비율의 각종 保存料를 첨가하고 미리 살균해 둔 150 ml 들이 마개있는 병에 분취하여

이것들을 다시 80°C, 30分間 또는 120°C, 15分間 살균하여 貯藏中의 변화를 살펴보았다.

먼저 크릴간장을 120°C, 15分間 再殺菌하여 상온 (20±3°C)에서 90일간 貯藏하였을 때는 Table 5에서와 같이 대조제품(C)과 食鹽 10 %에 벤조산 0.06 %나 알코올 3 %를 첨가한 제품들(S-1~S-3) 모두 pH, 휘발성염기窒素, 아미노窒素, 갈변도(色差計로 测定한 ΔE값) 등의 변화가 거의 없었으며 生菌數도 검출되지 않았다. 그리고 그의 TBA값이나 官能検査결과에서도 제품의 산패나 부패의 기미는 찾아볼 수 없었다. 또한 크릴간장을 80°C, 30分間 再殺菌하거나 100°C, 20分間 불활성만 시키고 再殺菌을 하지 않은 채 37°C 부란기에서 1개월간 貯藏하였을 때도 Table 6, 7에서 보는 바와 같이 화학적으로나 미생

Table 4. Formulas of additives for storage stability of krill sauce

(%)*

Sample No.	NaCl	KCl	Benzoic acid	Ethyl alcohol
C	20	—	—	—
S-1	5	5	0.06	—
S-2	5	5	—	3
S-3	5	5	0.06	3

* Ratio to the hydrolyzed liquid of whole krill

Table 5. Changes of pH, volatile basic nitrogen(VBN), amino nitrogen(NH₂-N), color value(ΔE value) and viable cell counts of krill sauce reheated at 120°C for 15 minutes during storage at 20±3°C

Storage days	pH				VBN(mg%)			NH ₂ -N(mg%)			ΔE value			Viable cell counts		
	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3
0	7.55	7.63	7.76	7.57	71.0	79.5	75.8	77.2	384.5	415.0	417.9	418.2	83.5	83.8	83.8	83.8
15	7.52	7.60	7.73	7.51	71.4	76.9	74.1	75.5	391.3	410.7	418.8	415.9	83.8	83.8	83.4	83.4
30	7.54	7.67	7.68	7.52	72.8	81.0	75.5	79.6	334.5	412.5	417.0	415.8	83.8	83.8	83.6	83.6
60	7.52	7.62	7.73	7.63	72.5	79.6	76.9	76.9	370.3	416.0	416.6	410.8	—	—	—	0
90	7.60	7.66	7.79	7.66	72.5	76.5	74.2	76.9	399.3	413.9	415.7	83.7	83.7	83.7	83.7	0

* C, S-1, S-2, S-3 : refer to comment in Table 4

Table 6. Changes of pH, volatile basic nitrogen(VBN), amino nitrogen(NH₂-N), color value (ΔE value) and viable cell counts for krill sauce reheated at 80°C for 30 minutes during storage at 37°C

Storage days	pH				VBN(mg%)				NH ₂ -N(mg%)				ΔE value				Viable cell counts							
	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3
0	7.65	—	7.61	—	52.2	—	54.9	—	378.2	—	402.7	—	83.8	—	83.8	—	0	—	0	—	0	—	0	—
15	7.53	7.45	7.62	7.58	52.2	53.5	52.2	53.5	358.9	407.5	408.4	414.9	83.7	83.7	83.7	83.7	0	0	0	0	0	0	0	0
30	7.59	7.52	7.66	7.68	52.2	55.3	55.3	54.5	358.2	404.4	408.1	414.6	83.8	83.8	83.8	83.6	0	0	0	0	0	0	0	0

* C, S-1, S-2, S-3 : refer to comment in Table 4

Table 7. Changes of pH, volatile basic nitrogen(VBN), amino nitrogen(NH₂-N), color value (ΔE value) and viable cell counts for krill sauce not reheated during storage at 37°C

Storage days	pH				VBN(mg%)				NH ₂ -N(mg%)				ΔE value				Viable cell counts							
	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3	C	S-1	S-2	S-3
0	7.57	—	7.61	—	50.7	—	52.4	—	366.6	—	384.9	—	83.4	—	83.5	—	0	—	0	—	0	—	0	—
15	7.53	7.41	7.68	7.49	53.3	52.2	52.1	51.8	355.1	404.4	386.4	408.2	83.5	83.5	83.6	83.5	0	0	0	0	0	0	0	0
30	7.53	7.47	7.61	7.51	52.2	53.0	52.2	52.2	367.7	412.0	391.8	412.9	83.5	83.5	83.5	83.2	0	0	0	0	0	0	0	0

* C, S-1, S-2, S-3 : refer to comment in Table 4

물적으로 모든 제품(C, S-1~S-3)이 안정하였다. 즉 最適加水分解條件에서 分解시킨 크릴加水分解物을 100°C, 20分間 불활성화시켜 여과한 다음 食鹽 10%와 베조산(0.06%)이나 알코올(3%)을 첨가하여 밀봉貯藏하면 37°C에서 한달간 貯藏하여도 품질에 손색이 없음을 알 수 있었다.

4. 크릴간장제품의 품질

마쇄한 크릴 250g에 同量의 물을 加하고 Table 2와 같은 條件으로 加水分解시킨 다음 100°C의 水槽에서 20分間 열처리하여 酵素불활성화와 갈변을 동시에 시키고, Büchner여과기로써 여과한 다음 그 여액에 食鹽 10%를 첨가하여 제품으로 하였다. 이와

같이 크릴로 만든 어간장의 一般成分, 呈味成分, 아미노窒素, 色調 등을 分析한 결과는 다음과 같다.

一般成分 : 크릴간장제품의 一般成分은 Table 8과 같이 自家消化시킨 경우와 酵素(bromelain, complex enzyme) 첨가구가 서로 큰 차이가 없으며 단지 complex enzyme의 경우 당이 다소 많았다. 이는 complex enzyme에 酵素安定劑나 增量劑로서 첨가된 전분이 추출되었기 때문인 것으로 생각된다.

呈味成分 : 크릴간장제품의 核酸關聯物質은 Table 9에 나타낸 바와 같이 自家消化시킨 경우와 酵素(bromelain, complex enzyme) 첨가구 모두 hypoxanthine이 가장 많았고 그 다음 IMP, inosine 순으로 함유되어 있었으며 특히 IMP는 일반 것과

Table 8. The composition of krill sauce prepared from whole krill

(%)

Raw whole kill	Krill sauce prepared with		
	Control	Bromelain	Complex enzyme
Moisture	78.9	82.5	82.8
Crude protein	13.1	6.1	6.5
Crude lipid	3.7	—	—
Carbohydrates	0.6	0.1	0.1
Ash	2.8	9.8	9.9
Salinity	—	9.2	9.2

Control : autolysed

Table 9. Nucleotides and their related compounds of krill sauce prepared from whole krill
(moisture and salt free basis, $\mu\text{mole/g}$)

Krill sauce prepared with			
	Control	Bromelain	Complex enzyme
ATP	0.7	0.4	0.8
ADP	2.2	2.2	2.8
AMP	1.6	1.8	2.8
IMP	6.7	6.5	7.1
Inosine	2.2	2.5	2.5
Hypoxanthine	15.3	16.2	20.4

Control : autolyzed

비해 다소 많은 함량이었다¹⁹⁾. 그리고 IMP자체의呈味性에 대해서는 이미 많은 보고^{20, 21)}가 있으며 글루탐산과 같은遊離아미노酸 등과共存하면 맛의상승작용이 있다²²⁾는 것이 밝혀져 있다.

일반적으로 水產醣酵食品의呈味에 주된 역할을하는 것으로 알려져 있는遊離아미노酸組成은 Table 10과 같이自家消化區와 酵素(bromelain, complex enzyme)첨가구간에 큰 차이가 없었으며 단지 거의

대부분의 아미노酸이 酵素첨가구가 다소 높은 경향이었다. 그리고 酵素첨가구에서는 complex enzyme 첨가구가 bromelain 첨가구보다 alanine, valine, isoleucine, leucine 등 몇몇 아미노酸이 많이 함유되어 있었다. 또한 전 제품 모두 lysine, arginine 및 aspartic acid와 histidine은 함량이 적었다. 이 함량이 많은遊離아미노酸의 전 遊離아미노酸에 대한 비율은自家消化區는 58.8%, bromelain첨가구는 56.0%, 그리고 complex enzyme첨가구는 55.3%이었으며, 특히 lysine 등의 필수아미노酸의 전 遊離아미노酸에 대한 비율이自家消化제품, bromelain이나 complex onzyme첨가제품 모두 각각 51.2, 51.3, 53.2%로서 높은 편이었다. 그리고 이를遊離아미노酸이 세 제품의 전 엑스分窒素에 대해 차지하는 비율은 Table 11에 나타낸 바와 같이 67.4~69.8%나 되어 크릴로 만든 어간장의 가장 중요한呈味成分이라 생각된다. 鄭과 李¹⁹⁾도 lysine, proline, alanine, glutamic acid 등呈味性아미노酸이 새우젓의 독특한風味에 큰 구실을 할 것이라고 보고한 바 있다.

TMAO는淡白한 단맛을, betaine은 상쾌한 단맛을 갖는水產動物肉의呈味成分으로 알려져 있는데²³⁾, 크릴로 만든 어간장의 경우 Table 11에 나타

Table 10. Contents of free amino acids in the extract of krill sauce prepared from whole krill
(moisture and salt free basis)

Amino acid	Krill sauce prepared with					
	Control		Bromelain		Complex enzyme	
	mg%	% to total amino acid	mg%	% to total amino acid	mg%	% to total amino acid
Lys	4417.2	14.2	4345.8	12.5	4284.8	11.7
His	316.8	1.0	468.1	1.3	454.2	1.2
Arg	3410.8	11.0	3529.8	10.2	3132.2	8.6
Asp	638.4	2.1	860.3	2.5	881.4	2.4
The	1477.1	4.7	1695.3	4.9	1871.2	5.1
Ser	1318.6	4.2	1606.7	4.7	1844.1	5.0
Glu	1295.4	4.2	1594.1	4.6	1572.9	4.3
Pro	2646.6	8.5	2644.2	7.6	2684.8	7.4
Gly	1863.8	6.0	2005.3	5.8	1972.9	5.4
Ala	2576.7	8.3	2859.3	8.2	3132.2	8.6
Val	2273.9	7.3	2593.6	7.5	3084.8	8.4
Met	997.1	3.2	1214.6	3.5	1227.1	3.4
Ile	1868.5	6.0	2188.7	6.3	2583.1	7.1
Leu	2949.5	9.5	3479.2	10.0	3891.6	10.6
Tyr	1015.8	3.3	1315.8	3.8	1430.5	3.9
Phe	2031.6	6.5	2296.3	6.6	2515.3	6.9
Total amino acid	31097.8		34697.1		36563.1	

Control : autolyzed

Table 11. Nitrogenous compounds in the extract of krill sauce prepared from whole krill
(moisture and salt free basis)

	Krill sauce prepared with					
	Control		Bromelain		Complex enzyme	
	mg%	% to Ex-N	mg%	% to Ex-N	mg%	% to Ex-N
Extract-N	7084.0		7560.1		7658.8	
Free amino acid-N	4774.7	67.4	5245.5	69.4	5346.0	69.8
Nucleotide-N	164.4	2.3	171.6	2.3	210.6	2.7
Betaine-N	98.9	1.4	155.0	2.0	115.8	1.5
TMAO-N	33.7	0.5	38.6	0.5	29.6	0.4
TMA-N	52.2	0.7	51.1	0.7	50.7	0.7
Total creatinine-N	177.2	2.5	166.7	2.2	136.9	1.8
Ammonia-N	448.9	6.4	474.0	6.3	513.6	6.7
Recovered-N		81.2		83.4		83.6

Control : autolysed

Table 12. Amino nitrogen(NH₂-N) of krill sauce prepared from whole krill
(moisture and salt free basis, mg%)

Soybean sauce	Krill sauce prepared with		
	Control	Bromelain	Complex enzyme
NH ₂ -N	1648.0	5347.0	5821.9

Control : autolysed

엔 바와 같이 TMAO는 29.6~33.7 mg%, betaine은 98.9~115.8 mg %로서 전 엑스분窒素에 대해 각각 0.4~0.5 %, 1.4~2.0 %를 차지하였으며, Russel과 Baldwin²⁴⁾이 食品의 쓴맛과 수렴에 관여하는 물질이라 한 creatine은 136.9~177.2 mg%로서 엑스분窒素에 대해 1.8~2.5 %를 차지하였다. 그러므로 이들 betaine 및 creatine등도 크릴간장의 독특한 맛에 보조적으로 관여하리라 推定된다.

아미노窒素, 色調 및 官能検査: 自家消化나 酵素첨가법에 의해 크릴로써 製造한 어간장의 아미노窒素는 Table 12와 같이 自家消化區가 乾物量기준으로 5347.0 mg%로서 가장 낮고 그 다음 bromelain첨가

구, complex enzyme첨가구 순으로 높았으나, 自家消化제품도 재래식간장에 비해서는 매우 높았다.

크릴간장제품의 色調는 Table 13과 같이 갈변의 정도를 나타내는 色差計로 测定한 ΔE 값으로 볼 때 제품 서로간에 큰 차이가 없으며 재래식 간장에 비해서도 큰 차이가 없었다. 그리고 이를 제품을 콩으로 만든 재래식 간장과 색깔, 맛, 냄새 등에 대해 官能検查로써 비교해 본 결과 Table 14에서와 같이 自家消化시킨 제품은 酵素첨가제품에 비해 손색이 없었으며, 또한 재래식 간장에 비해서도 손색이 없었다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 크릴은 蛋白質分解酶

Table 13. Color value of krill sauce prepared from whole krill

Soybean sauce	Krill sauce prepared with		
	Control	Bromelain	Complex enzyme
L	12.9	13.1	12.7
a	-1.4	-0.9	-1.1
b	1.3	2.0	1.6
ΔE	83.8	83.5	84.2

Control : autolysed

Table 14. The results of sensory evaluation of krill sauce prepared from whole krill

Soybean sauce	Krill sauce prepared with		
	Control	Bromelain	Complex enzyme
Odor	2.7	3.4	3.4
Taste	2.5	3.6	3.7
Color	3.2	3.4	3.6
Overall acceptance	3.0	3.8	3.9

Control : autolysed

Score : 5 ; very good, 4 ; good, 3 ; fair, 2 ; poor, 1 ; very poor

素를 첨가하지 않은自家消化만으로도 재래식 간장에 비해 손색없는 어간장을製造할 수 있다고 생각되어진다.

要 約

南大洋에 다량 서식하고 있는 중요한蛋白質資源인 크릴을 보다 유효하게 食糧으로 이용하기 위한 방안의 하나로 크릴을 원료로 하여 그자체에 존재하는 활성이 높은自家消化酵素나蛋白質分解酵素로써 크릴간장製造를試圖하였다. 마세한 크릴에 同量의 물을 첨가하여 加水分解시킬 때의 最適加水分解條件 및 貯藏安定性을 檢討하고 아울러 제품의 呈味成分을 分析하였다.

自家消化에 의한 경우와 bromelain, complex enzyme을 첨가한 試料 모두 52.5°C에서 최대활성이 나타내었고, 分解時間은 3時間이 적합하였으며, 酵素濃度는 bromelain의 경우 0.5%, complex enzyme은 5%가 가장 좋았다. 그리고 pH는自家消化나 complex enzyme을 첨가하여 分解하였을 경우는 7.0~7.5, bromelain을 첨가하여 分解하였을 때는 6.5부근에서 가장 활성이 높았다. 이와같은 最適加水分解條件에서 크릴을自家消化시킨 후 100°C, 20分間 불활성화한 다음 여과한 加水分解物에 食鹽(10%)과 벤조산(0.06%)이나 알코올(3%)을 첨가하여 멸균한 유리병에 밀봉貯藏한 결과 37°C에서 한달간 貯藏하여도 화학적, 미생물적 및 관능적으로 안정하였다. 또한 관능적인 맛으로 보아 食鹽 10% 중 5% 정도까지는 나트륨鹽 대신 칼륨鹽을 대체첨가할 수 있었다. 크릴간장의蛋白質加水分解率은自家消化法인 경우 83.2%, bromelain첨가구는 89.7%, complex enzyme첨가구는 92.7%이었다. 自家消化法, bromelain 또는 complex enzyme첨가에 의해 製造된 크릴간장의 遊離아미노酸 중 함량이 많은 것은

lysine, arginine, leucine, proline, alanine 및 valine으로서 전 遊離아미노酸에 대해 각각 58.8%, 56.0%, 55.3%를 차지하였다. 그리고 전액스분窒素에 대하여 遊離아미노酸이 차지하는 비율은 각각 67.4%, 69.4%, 69.8%이었다. 核酸關聯物質 중 함량이 가장 많은 것은 hypoxanthine이었고, 다음이 5'-IMP였다. TMAO, betaine, 총 creatinine은 함량이 적었다. 官能検査結果自家消化시킨 크릴간장은 酵素처리한 것이나 재래식 콩간장에 비하여 품질면에서 손색이 없고 貯藏性이 좋은 크릴간장을製造할 수 있다는 결론을 얻었다.

文 獻

- 李應昊: 南大洋의 크릴, (韓國水產學會誌別冊) 33(1977)
- 小長谷史郎: 日本水產學會誌, 46(2), 1975(1980)
- 日本藥學會編: 衛生試驗法注解, (金原出版株式會社, 東京) 62(1980)
- Spies, T. R. and Chamber, D. C.: *J. Biol. Chem.*, 191, 787(1951)
- A.P.H.A.: *Recommended Procedures for the Bacteriological Examination of Sea Water and Shellfish*, Am. Pub. Health Assoc. Inc., New York, 17(1970)
- 李應昊, 朴榮浩: 韓國水產學會誌, 4(1), 31(1970)
- Lee, E. H., Cho, S. Y. Cha, Y. J., Jeon, J. K. and Kim, S. K.: *Bull. Korean Fish. Soc.*, 14(4), 201(1981)
- 橋本芳郎, 剛市友利: 日本水產學會誌, 23(5), 269(1957)
- 佐藤徳郎, 福山富太郎: 生化學領域における光電比色法(名論 2), (南江堂, 東京) 102(1958)

10. 鄭英鎮： 實用現代統計學，(先進文化社，서울)，211(1980)
11. 韓鳳浩，卞在亨，李根泰，崔秀逸，趙舜榮：국립 수산진흥원 연구보고，29，59(1982)
12. Yamato A.: Proteolytic enzymes. In "Enzymes in Food Processing", Academic Press, New York, 147(1975)
13. 關伸夫，酒谷博史，小野澤鐵彦：日本水產學會誌 43(8), 955(1977)
14. 加藤明：New Food Industry, 23(6), 42(1981)
15. Chayovan, S., Ramu, M. R., Joseph, A. L. and Mahmood, A. K.: J. Agric. Food Chem., 31(4), 859(1983)
16. Camirand, W., Randall, J., Popper, K. and Andich, B.: Food Tech., 37(4), 81(1983)
17. 朱永河，劉太鍾，柳洲鉉：한국식품과학회지, 7(2), 61(1975)
18. 海老根英雄：總合食料工業，(恒星社厚生閣，東京) 575(1970)
19. 鄭承鏞，李應昊：韓國水產學會誌，9(2), 79(1976)
20. 遠藤金次，岸田日出子，荒木郁子，門脇蓉子，山本喜男：日本家政學會誌，16(5), 263(1965)
21. 國中明：日本農藝化學會誌，34, 489(1960)
22. Konosu, S., Maeda, Y. and Fujita, T.: Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 26(1), 45(1960)
23. 野中順三九，橋本芳郎，高橋豊雄，須山三千三：新版水產食品學，(恒星社 厚生閣，東京) 46(1976)
24. Russel, M. S. and Baldwin, R. E.: J. Food Sci., 40(2), 429(1975)