

어장유의 속성발효와 동력학적 고찰

金炳三 · 朴相珉 · 崔秀逸 · 金章亮 · 韓鳳浩
釜山水産大學 食品工學科
(1985년 12월 5일 수리)

Rapid Fermentation of Fish Sauce and Its Kinetics

Byeong-Sam KIM, Sang-Min PARK, Soo-Il CHOI, Chang-Yang KIM
and
Bong-Ho HAN

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608, Korea

(Received December 5, 1985)

A study on the rapid fermentation of fish sauce has been carried out for effective utilization of sardine. The frozen sardine was thawed at room temperature, chopped, homogenized with equal amount of water and then hydrolyzed by addition of commercial proteolytic enzymes such as bromelain, papaya protease, ficin and a enzyme mixture under different conditions of hydrolysis.

The effect of wheat gluten for masking fishy odor and color development during thermal treatment were also tested. The reaction mixture was heated for 30 minutes at 100°C for enzyme inactivation, pasteurization and color development and then centrifuged for 20 minutes at 4,000 rpm. Finally, table salt and benzoic acid were added for bacteriostatic effect.

The results were summarized as follows;

1. The hydrolyzing temperature, time, pH and the concentration of enzymes based on the weight of whole sardine for optimal hydrolysis were as follows: autolysis, 52.5°C, 4 hours, pH 8.0: with 0.25% bromelain, 52.5°C, 4 hours, pH 6.6 :with 0.25% ficin, 52.5°C, 4 hours, pH 6.8: with 0.3% papaya protease, 52.5°C, 4 hours, pH 6.6: with 6% enzyme mixture, 52.5°C, 4 hours, pH 6.9, respectively. But pH control was not much beneficial in increasing yield.
2. The hydrolytic reaction of chopped sardine with proteolytic enzymes could be interpreted as a first order reaction that divided into 2 periods with different reaction rate constants. Q_{10} values of the first period prior to 4 hours were 1.23 to 1.31, and those of post 4 hours were 1.25 to 1.55. The corresponding activation energies were 1.81×10^4 to 2.34×10^4 kJ/kmol and 1.92×10^4 to 3.77×10^4 kJ/kmol, respectively.
3. The reasonable amount of 75% vital wheat gluten for addition was 9% of chopped sardine.
4. The dark brown color was mainly developed during the thermal treatment for 30 minutes at 100 °C and not changed during storage.

서 론

어장유는 동남 아시아 및 유럽의 일부 지역에서 생산되는 어패류를 원료로한 발효식품이다. 이에 관한 연구로는 Saisithi 등 (1966)의 어장유의 flavor

와 aroma, 藤井 등 (1980)의 미생물상에 관한 연구들을 들 수 있으며, 제조방법에 관하여서도 많은 연구가 진행되어 왔다. 즉, 재래식 어장유 제조법의 단점인 발효기간의 단축을 위하여 Amano (1962)는 발효온도를 상승시킴으로써, Beddows 와 Ardeshir

어장유의 속성발효와 동력학적 고찰

(1979-a)는 산을 첨가함으로써 발효기간을 단축시키 고자 하였다. 또한 Beddows 와 Ardeshir (1976, 1979-b)는 어장유의 발효과정에 단백질분해효소를 첨가함으로써 속성발효를 시도하였으며, 韓 등(1982), 李 등 (1984)도 이와 유사한 방법에 대하여 보고한 바 있다.

본 연구에서는 식량자원으로서의 이용도가 극히 낮은 정어리의 신속한 어장유화를 시도하였으며, 산업적으로 응용가능한 제조조건에 대하여 검토하였다.

재료 및 방법

1. 시료어

정어리, *Sardinops melanosticta*, 를 1983년 8월 25 일에 부산시 중무동 소재 진영수산(주)에서 구입하여, -30°C 의 동결고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다. 시료어의 체장은 16~20 cm, 체중은 68~84 g 이었다.

2. 실험방법

1) 어장유의 제조

동결된 정어리를 실온에 방치, 해동한 후 통째로 chopper 로서 마쇄하고 이를 韓 등 (1982)의 방법에 따라 가수분해시켰다. 즉 마쇄육 70 g에 물 42 g을 혼합, 충분히 균질화하고 이중 8 g을 가수분해용 시험관에 넣었다. 여기에다 마쇄육량에 대하여 일정 비율의 단백질분해효소를 함유한 물 2 g을 가하여서, 마쇄육량과 물의 혼합비가 1 : 1이 되도록하고 Fig. 1 과 같은 진탕수조에서 가수분해시켰다. 이 때 첨가된 효소는 bromelain (Sigma, B-2252), papaya protease (Sigma, p-4880), ficin (FOIO, TCI-GR) 및

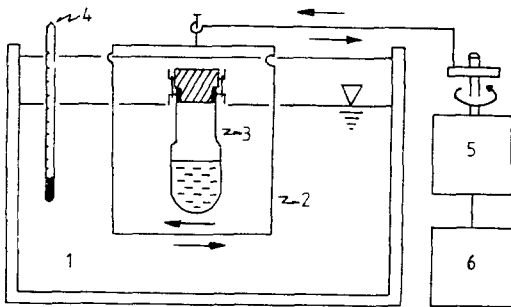


Fig. 1. Illustration of hydrolyzing apparatus. 1, constant temperature bath; 2, test tube basket; 3, hydrolyzing test tube; 4, thermometer; 5, motor; 6, transformer

enzyme mixture (태평양 화학제, 복합효소 2000)였 으며, pH는 구연산 및 수산화칼륨으로 조절하였다.

가수분해시의 온도, 시간, 효소의 농도, pH에 따 른 가수분해정도는 다음과 같이 나타내었다.

$$R.H. = \frac{N_{A,t=t} - N_{A,t=0}}{N_{PP,t=0}} \times 100 \quad (1)$$

R.H. : Ratio of hydrolysis, %

$N_{A,t=t}$: Amino-nitrogen in hydrolysate, mg%

$N_{A,t=0}$: Amino-nitrogen in chopped sardine meat, mg%

$N_{PP,t=0}$: Pure protin-nitrogen in chopped sardine meat, mg%

식(1)에 따라 가수분해조건을 결정한 후 마쇄육량을 50배인 250 g 으로서하고 Fig. 2와 같은 용기를 이용하여 대량 가수분해를 행하였다.

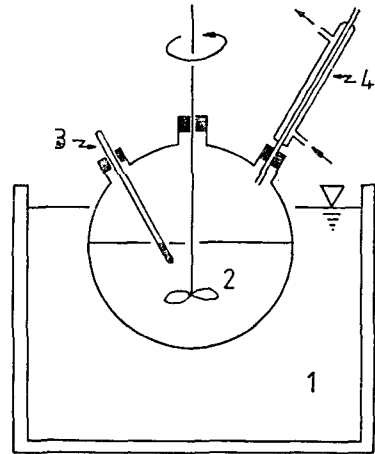


Fig. 2. Apparatus for mass production of hydrolysate from whole sardine.

1, constant temperature bath; 2, agitator; 3, thermometer; 4, condensor

어장유의 풍미개선을 위하여서는 최적 가수분해조 건에서 75% vital wheat gluten (Fiedler Gillespie Ltd., Australia)을 마쇄육량에 대하여 일정 비율로 첨가하는 방법을 검토하였으며, 최적 첨가량은 최종 가수분해물에 대한 관능검사로써 결정하였다. 이처 럼 일정 조건에서 가수분해를 마친 후, 100°C 의 수 조에서 30분간 열처리하여 효소의 불활성화, 멸균 및 발색을 동시에 행하였다. 이어서 원심분리(4000 rpm, 20 min)하여 침전물을 분리하고, 액은 다시 여과하여 지방층을 제거하였다. 여기서 얻어진 가수 분해액에 일정량의 식염과 보존료를 첨가하여서 어 장유 제품으로 하였다.

2) 일반성분의 분석

수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl 법, 조지방은 Soxhlet 법, 전당은 Somogyi 법, 회분은 전석회화법, 휘발성 염기질소량은 미량 확산법(日本厚生省, 1973)으로 정량하였다. 또한 순단백질은 Barnstein 법(小原 等, 1975), 아미노질소는 Spies와 Chambers(1951)의 銅藍法에 따라 비색 정량하였으며, pH는 Fischer accument pH meter (model 630)를 써서 측정하였다.

3) 발색정도의 측정

가열 중의 발색정도는 400~650 nm의 파장에서의 흡광도 변화로써 측정하였다.

4) 관능검사

10인의 panel member를 구성하여 색깔, 맛, 냄새 및 종합평가(overall acceptance) 등에 대하여 5단계 평점법으로 평가하였다.

결과 및 고찰

1. 시료어의 일반성분

시료 정어리의 일반성분 조성은 Table 1에서와 같이, 통째로 마쇄한 것이 fillet 마쇄육에 비하여 조단백질 함량이 다소 적은 반면 지방함량은 2배 이상이

Table 1. Chemical composition, volatile basic nitrogen (VBN) and pH of sardine

	Sardine fillet	Sardine
Moisture, %	76.0	73.8
Crude protein, %	17.8	14.4
Crude lipid, %	4.0	9.2
Total sugar, %	0.4	0.2
Ash, %	1.8	2.4
pH	6.0	6.3
VBN, mg %	19.0	

였다. Fillet 마쇄육의 휘발성 염기질소량으로 미루어 보아 시료어의 선도는 아주 양호하였다.

2. 어장유의 제조조건

단백질 가수분해물의 쓴 맛은 가수분해시에 생성되는 peptide의 분자량의 크기에 좌우된다(Hevia와 Olcott, 1977; Lalasidis 등 1978). 따라서 본 연구에서는 쓴 맛을 제거함과 동시에 가수분해율을 높일 목적으로 상업적 단백질분해효소를 첨가하여서 가수분해시키면서 최적 조건을 검토하였다.

1) 온도의 영향

마쇄육에 일정 농도의 효소를 함유한 동량의 물을 가하고 균질화한 후, 서로 다른 온도에서 4시간 가수분해시켰을 때의 가수분해율을 Fig. 3에 나타내었다.

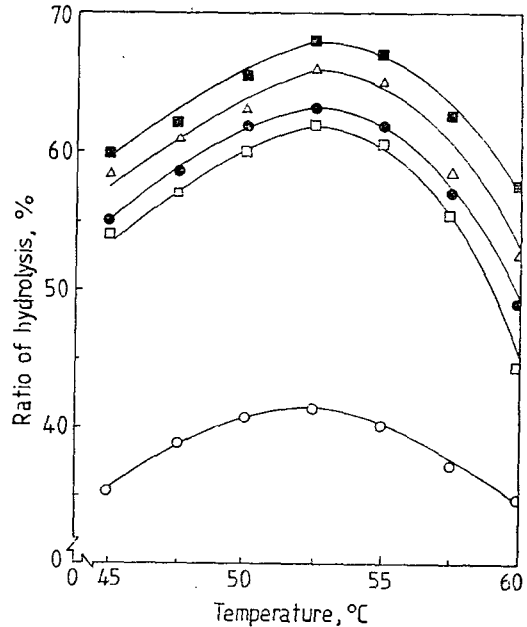


Fig. 3. Influence of temperature on the hydrolysis of chopped sardine.

- : autolysis, 4 hrs
- : 0.2% bromelain, 4 hrs
- : 0.2% papaya protease, 4 hrs
- △: 0.2% ficin, 4 hrs
- : 7% enzyme mixture, 4 hrs

Iseki 등 (1968)은 천경이, 고등어, 꽂치 마쇄육이 50°C 부근에서, 韓 등 (1982)은 정어리를 통째로 마쇄한 육이 55°C 부근에서, 崔와 金(1984)은 멸치육이 50°C 부근에서 가수분해율이 가장 높다고하였다. 단백질분해효소를 첨가하여서 가수분해를 행한 예를 보면, 金 등 (1979)은 papain, papaya protease, bromelain, ficin을 정어리 배육에 첨가한 경우 55°C 부근에서 가수분해율이 가장 높다고하였다. 韓 등 (1982)도 정어리를 통째로 마쇄한 육에 bromelain, papaya protease를 첨가한 것은 55°C 부근에서, enzyme mixture의 경우에는 50°C 부근에서 최대 활성을 나타낸다고 하였다. 三宅(1982-a, -b, -c) 역시 고등어 잔사에 단백질분해효소를 첨가하면 50~55°C 범위에서 가수분해율이 가장 높다고 하였다.

어장유의 속성발효와 동력학적 고찰

본 연구에서는 자가소화 및 효소첨가시료 모두가 52.5°C에서 가수분해율이 가장 높았다. 이는 전체 가수분해율은 자가소화에 의하여 결정되며, 미량으로 첨가된 단백질분해효소는 보조역할만을 하였음을 의미하였다.

어장유 제조공정은 단백질의 가수분해가 주된 과정이지만, 관련효소의 성질 및 활성을 조절하는 본질적 인자는 명확히 알려져 있지 않다(Orejana와 Liston, 1980). 그러나 주로 내장계효소(Alm, 1965; Voskresensky, 1965)가 가수분해에 관여하며, 근육 중의 Cathepsin 계효소(Siebert, 1962; Siebert와 Schmitt, 1965)와 미생물의 효소(Alm, 1965)도 관여하는 것으로 여겨지고 있다. 본 연구에서는 정어리를 통째로 마쇄하였으므로, 이들 각종 효소와 함께 첨가한 단백질분해효소가 복합적으로 가수분해에 영향을 미쳤을 것이나, 최대 가수분해율의 온도범위는 대부분의 연구보고와 잘 일치하였다.

2) 시간의 영향

자가소화 및 효소첨가 시료 모두를 온도 52.5°C에서 가수분해시키되 시간을 달리하였을 때의 가수분해율을 Fig. 4에 나타내었다. 자가소화구와 효소첨

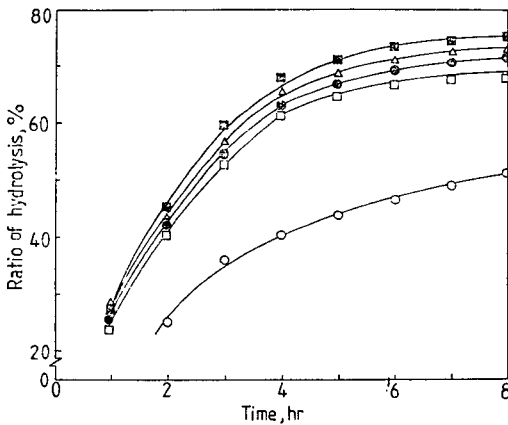


Fig. 4. Influence of time on the hydrolysis of chopped sardine.

- : autolysis, 52.5°C
- : 0.2% bromelain, 25.5°C
- : 0.2% papaya protease, 52.5°C
- △: 0.2% ficin, 52.5°C
- : 7% enzyme mixture, 52.5°C

가구 모두 52.5°C에서 4시간까지는 가수분해가 활발하다가 그 이후에는 완만하게 진행되었다.

3) 온도와 시간의 관계

일반적으로 효소반응의 해석에는 Michaelis-Men-

ten 식 혹은 Altman과 King의 방법이 적용된다. 그런데 본 연구에서의 기질은 통째로 마쇄한 정어리 육으로써, 단백질외에도 지방, 탄수화물, 무기질, 미생물 등이 공존하는 불균일계 기질이었다. 또한 가수분해에 관여하는 효소도 내장계, Cathepsin계, 미생물의 효소 등으로 복잡하여, 이들 효소에 대한 저해제 또는 활성제 등 반응에 영향을 미치는 인자들의 규명이 대단히 어렵다(Orejana와 Liston, 1980). 따라서 정어리 마쇄육의 가수분해과정을 1차반응식으로 해석하고자하였다. 즉,

$$\frac{d[N_{PP}]}{dt} = -k[N_{PP}] \quad (2)$$

t : time, s

k : rate constant, s^{-1}

N_{PP} : pure protein-nitrogen, mg/g

식(2)를 $t=0$, $[N_{PP}]_0$ 및 $t=t$, $[N_{PP}]$ 의 조건을 이용, 적분하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log[N_{PP}] = -\frac{k}{2.303} \times t + \log[N_{PP}]_0 \quad (3)$$

식(3)의 반응속도 상수 (k)를 Hansen (1978), Villota 등 (1980), Gossett 등 (1984)의 단계적 회귀분석(stepwise regression)에 의하여 구한 결과, 정어리마쇄육의 가수분해과정을 서로 다른 두개의 반응속도상수를 가지는 1차반응으로 해석할 수 있었다. Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7은 식(3)의 가수분해시간 (t)과 순 단백질 질소농도 $[N_{PP}]$ 와의 관계를 나타낸 것으로서, 이들 직선의 기울기로부터 반응속도상수를 구하였다.

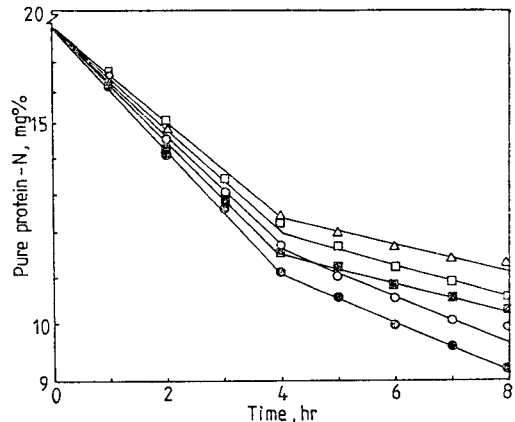


Fig. 5. Semilog plot of pure protein-N as a function of time and temperature during autolysis of chopped sardine.

- : 44.5°C
- : 48.5°C
- : 52.5°C
- : 56.5°C
- △: 60.5°C

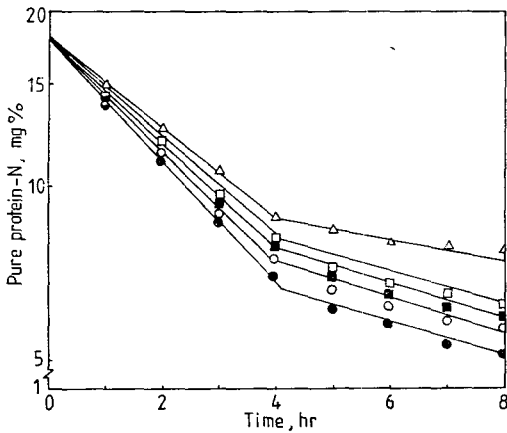


Fig. 6. Semilog plot of pure protein-N as a function of time and temperature during hydrolysis of chopped sardine with 0.2% bromelain.
 □: 44.5°C ○: 48.5°C ●: 52.5°C
 ■: 56.5°C ▲: 60.5°C

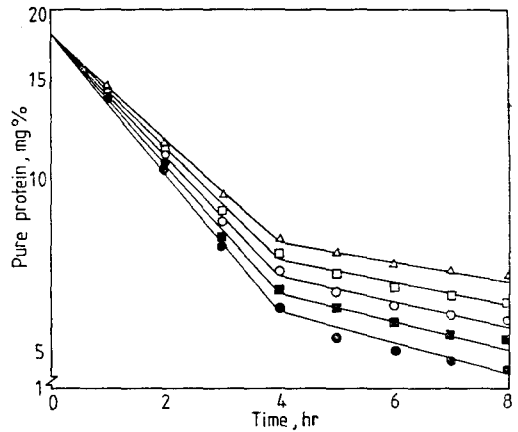


Fig. 7. Semilog plot of pure protein-N as a function of time and temperature during hydrolysis of chopped sardine with 7% enzyme mixture.
 □: 44.5°C ○: 48.5°C ●: 52.5°C
 ■: 53.5°C ▲: 60.5°C

Table 2. First-order rate constants for enzymatic hydrolysis of chopped sardine

Enzyme	Temperature °C	$k_1 \times 10^5$ s ⁻¹	$k_2 \times 10^5$ s ⁻¹	Time* s
Autolysis	44.5	2.905	0.984	14,400
	48.5	3.337	1.267	14,400
	52.5	3.608	1.388	14,400
	56.5	3.341	0.820	14,400
	60.5	2.877	0.664	14,400
Range of r ² for regression		0.98-0.99	0.96-0.99	
With 0.2% bromelain	44.5	5.860	1.601	14,400
	48.0	6.447	1.774	14,400
	52.5	6.930	1.914	14,400
	56.5	6.087	1.959	14,400
	60.5	4.991	0.852	14,400
Range of r ² for regression		0.97-0.99	0.89-0.95	
With 7% enzyme mixture	44.5	6.436	1.237	14,400
	48.5	6.737	1.330	14,400
	52.5	7.883	1.758	14,400
	56.5	7.441	1.290	14,400
Range of r ² for regression		0.98-0.99	0.91-0.97	

*Time at which first step "ends" and second step "starts".

r²: Coefficient of determination

Table 2는 가수분해온도에 대한 반응속도상수 (k_i)를 열거한 것으로서, 자가소화, bromelain첨가구, enzyme mixture 첨가구 모두가 52.5°C에서 최대 반응속도상수를 나타내었다. 그리고 가수분해시간 4시간을 전후한 두 구간의 반응속도상수의 비 (k_2/k_1)는

자가소화의 경우 0.23~0.38, bromelain 첨가구는 0.17~0.32, enzyme mixture 첨가구는 0.16~0.22였다. 즉, 가수분해 4시간 이후에는 분해속도가 급격히 감소하였으며, enzyme mixture 첨가구가 가장 심하여서 가수분해율의 증가를 감안한다면 4시간 이상의 가수분해는 의미가 없는 것으로 생각되었다. 이러한 경향은 온도가 높아질수록 가수분해는 초기에 활발하게 진행되고, 그 결과 기질의 감소와 함께 분해생성물 또는 효소의 작용을 억제하는 물질이 생성되어 그 이상의 가수분해를 둔화시켰을 것으로 생각되었다. 또한 Orejana와 Liston(1930)의 지적과 같이 고온에서는 효소의 불활성화가 일어났으리라 생각되었다.

반응속도에 대한 온도의 영향은 온도계수 (Q_{10})와 Arrhenius 식으로 검토하였다.

즉,

$$Q_{10} = \frac{k_{\theta+10}}{k_{\theta}} \quad (4)$$

θ : temperature, °C

또는,

$$\log Q_{10} = \frac{10}{n} \log Q_n \quad (5)$$

n =temperature range

Arrhenius 식은

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (6)$$

A : frequency factor, s⁻¹

E_a : activation energy, kJ/k mol

R : gas constant, kJ/k mol·K

T : absolute temperature, K

Arrhenius 식을 이용하여 가수분해온도와 반응속도 상수와의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 일반적으로 최적 온도 이상에서는 효소의 불활성화가 일어나기

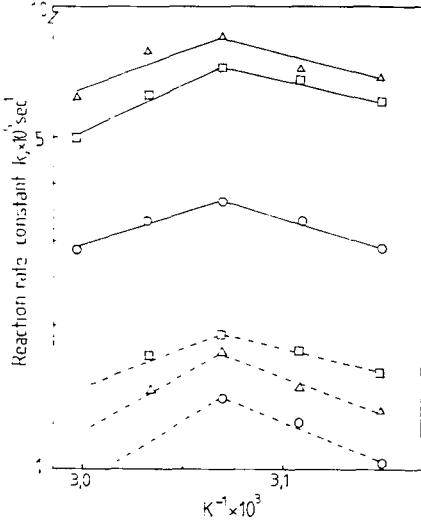


Fig. 8. Arrhenius plot of rate constant versus reciprocal absolute temperature.

○: autolysis ———: k_1
 □: 0.2% bromelain: k_2
 △: 7.0% enzyme mixture

때문에, 52.5~60.5°C의 범위에서는 온도에 따른 반응속도상수의 변화를 나타내는 직선의 기울기는 양(+)의 값을 갖게되며, 그 결과 활성화에너지(E_a)는 음(-)의 값을 갖게 된다. 따라서 활성화에너지는 44.5~52.5°C의 영역에서 구하였다. 52.5°C 이상에서의 음(-)의 활성화에너지는 효소의 불활성정을 나타내는 것으로서, Hustard 등 (1973)은 soluble β -galactosidase가 37°C 이상에서 이와 같은 현상을 보인다고 하였다. 또한 Laing 등 (1978)은 95~105°C에서 ascorbic acid가 분해할 때 음(-)의 활성화에너지를 나타낸다고 하였고, Siezer와 Maga (1976)도 음(-)의 활성화에너지에 대하여 보고한 바 있다. 그러므로 최적 반응온도 이상의 온도에서는 효소의 불활성화와 어육의 가수분해가 동시에 일어나기 때문에 반응메카니즘이 변하는 것으로 생각되었다.

Table 3에는 정어리 마쇄육의 효소적 가수분해에 대한 활성화에너지와 온도계수를 나타내었다.

4) 첨가효소의 농도

가수분해온도와 시간을 각각 52.5°C, 4시간으로

Table 3. Activation energy and Q_{10} for enzymatic hydrolysis of chopped sardine in the temperature range of 44.5°C to 52.5°C

Enzyme	Rate constant	Activation energy $E_a \times 10^{-4}$ kJ/kmol	Q_{10}	r^2 for regression
Autolysis	k_1	2.34	1.31	0.97
	k_2	3.71	1.54	0.93
With 0.2% bromelain	k_1	1.81	1.23	0.99
	k_2	1.92	1.25	0.99
With 7% enzyme mixture	k_1	2.18	1.29	0.90
	k_2	3.77	1.55	0.89

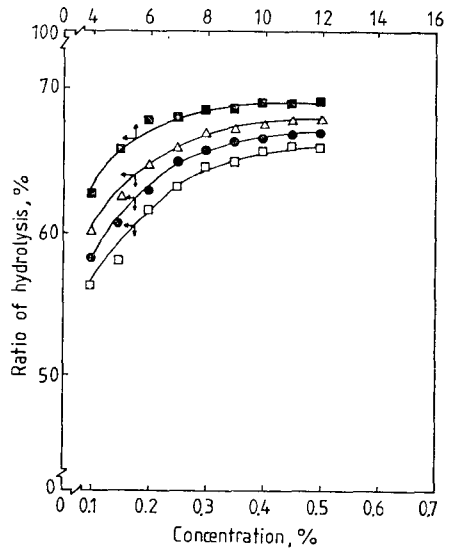


Fig. 9. Influence of enzyme concentration on the hydrolysis of chopped sardine.

●: bromelain, 52.5°C, 4 hrs
 □: papaya protease, 52.5°C, 4 hrs
 △: ficin, 52.5°C, 4 hrs
 ■: enzyme mixture, 52.5°C, 4 hrs

하고 첨가효소의 농도를 달리하였을 때의 가수분해율을 Fig. 9에 나타내었다. bromelain과 ficin은 0.2% 정도, papaya protease는 0.3% 정도 그리고 enzyme mixture는 6% 정도까지는 효소농도의 증가에 따라 가수분해율이 증가하다가 그 이상의 농도에서는 거의 일정하였다. Beddows 등(1976)은 고등어육을 38°C에서 14일간 가수분해시켰을 때 bromelain 첨가농도는 0.2%가 적당하다고 하였다. 또 韓 등 (1982)은 정어리를 통째로 마쇄한 경우 bromelain 및 papaya protease는 0.2%, enzyme mixture는 7%를 첨가하는 것이 알맞다고 하였다. 이와 같이 연

구자에 따라 첨가효소의 농도에 다소 차이를 보이는 것은, 시료 자체의 단백질분해효소 및 미생물의 효소의 함량차이에 기인한 것으로 생각되었다.

자가소화에 의한 가수분해효과를 제외하고, 첨가한 효소 단독에 의한 가수분해속도를 Fig.10에 나타내었다. 첨가효소의 농도가 낮을 때는 효소농도의

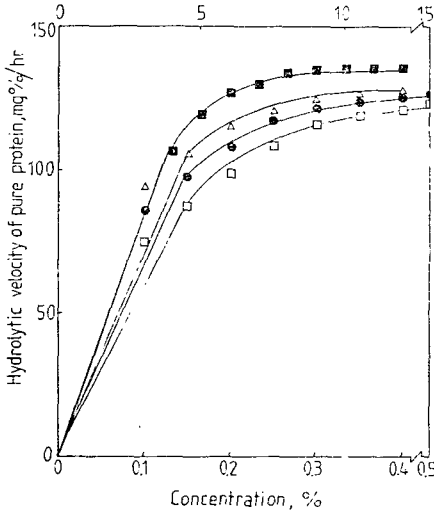


Fig. 10. Influence of enzyme concentration on the hydrolytic velocity without autolytic effect of chopped sardine.

- : bromelain, 52.5°C, 4 hrs
- : papaya protease, 52.5°C, 4 hrs
- △: ficin, 52.5°C, 4 hrs
- : enzyme mixture, 52.5°C, 4 hrs

증가에 따라 가수분해속도는 거의 비례하여 증가하였다. 그러나 효소의 농도가 높아질수록 가수분해속도는 점점 완만한 증가를 보이다가 일정 농도 즉, bromelain 및 ficin은 0.25% 부근, papaya protease는 0.30% 부근, enzyme mixture는 6% 부근에 이르러서는 거의 변화가 없었다. 이러한 현상은, 효소농도의 증가에 따른 기질량의 감소와 분해생성물의 형성에 의한 가수분해반응의 둔화에 인한 것으로 생각되었다(Heimann, 1972). 그러므로, 이들 농도를 최적 첨가농도로 결정하였다.

5) pH의 영향

가수분해온도, 시간, 첨가효소의 농도를 최적 조건으로 고정하고 pH를 변화시켰을 때의 가수분해율을 Fig. 11에 나타내었다. 자가소화구는 pH 8.0부근, 효소첨가구는 pH 6.6~6.9 부근에서 최대 가수분해율을 보였다. 효소의 pH 의존성은 기질에 따라 다소 차이가 있으나, ficin, bromelain은 pH 6~8에서

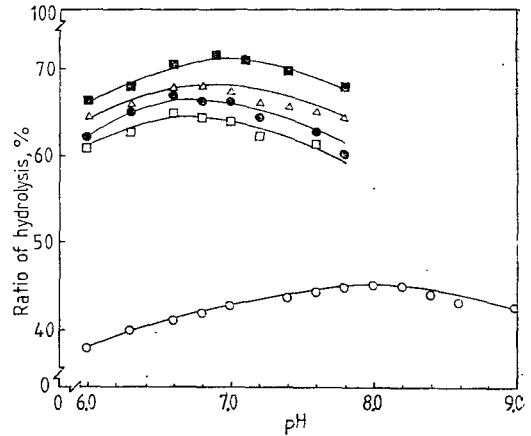


Fig. 11. Influence of pH on the hydrolysis of chopped sardine.

- : autolysis, 52.5°C, 4 hrs
- : 0.25% bromelain, 52.5°C, 4 hrs
- : 0.3% papaya protease, 52.5°C, 4 hrs
- △: 0.25% ficin, 52.5°C, 4 hrs
- : 6% enzyme mixture, 52.5°C, 4 hrs

최대 활성을 나타낸다고 한다(Yamamoto, 1975). 김중등(1983)은 내장계 효소를 이용하여 정어리 어장유를 제조하는 경우에 최적 pH는 8.0이라고 하였는데, 본 연구의 결과는 이들 보고와 잘 일치하였다. 한편,崔와 金(1984)은 멸치육의 가수분해가 pH 3~4의 강산성측과 pH 9의 알칼리성측에서 활발하다고 하였다. 이는 산이나 알칼리에 의하여 단백질의 가수분해가 촉진되었으리라 추정되었다. 일반적으로 어육의 자가소화는 pH 4~5에서 가장 왕성하다고 한다(朴, 1981). 그러나 본 연구에서의 기질은 정어리를 통째로 마쇄한 것으로서 그 자체의 pH가 6.3이었으며, 근육 중의 효소뿐만 아니라 내장계 효소와 첨가한 단백질분해효소가 복합적으로 작용하였기에 최적 pH가 중성측으로 옮겨졌으리라 생각되었다.

자가소화구 및 효소첨가구의 pH를 8.0 및 6.6~6.9로 조절함으로써 가수분해율은 각각 5.0% 및 1~2% 정도 증가되었다. 그러나 육자체의 pH보다 pH를 높게 조절하면 水和性이 상대적으로 증가하여 가수분해 후에 가수분해물의 분리가 어려워진다(朴, 1981). 따라서 pH 조절은 사실상 수율의 감소를 가져오기 때문에 실제 제품의 생산에 있어서는 pH의 조절이 필요치 않을 것으로 생각되었다.

3. Gluten에 의한 풍미개선

어장유 제조시 문제가되는 TMA (trimethylamine)

어장유의 숙성발효와 동력학적 고찰

등에 의한 불쾌한 냄새를 억제(masking)하기 위하여 마쇄육에 대하여 일정 비율의 gluten을 첨가하였다. gluten 첨가량에 따른 관능적 특성의 변화는 Table 4와 같으며, gluten 첨가량이 많아질 수록 풍미가 좋아지는 경향을 보였다. 이는 gluten 중에 다량 함유

Table 4. Panel scores of odor, taste, color and overall acceptance of each product as gluten added

Item of score	Product	Added 75% vital wheat gluten (w/w), %				
		0	3	6	9	12
Odor	A	2.1	2.1	2.9	3.7	3.7
	B	1.6	1.9	2.9	3.8	3.8
	C	1.8	2.1	2.5	3.9	3.8
	D	1.5	1.9	2.6	3.6	3.6
	E	2.2	2.4	3.1	4.1	4.0
Taste	A	2.1	2.4	3.0	3.9	3.7
	B	1.6	1.8	2.9	4.0	3.9
	C	1.6	2.0	2.7	4.0	3.7
	D	1.7	2.0	3.0	3.3	3.2
	E	1.8	2.1	2.7	4.1	4.0
Color	A	3.7	3.0	3.4	3.9	3.7
	B	2.8	3.1	3.5	3.8	3.7
	C	3.3	2.9	3.2	4.1	3.7
	D	2.9	2.9	3.0	3.3	3.1
	E	3.4	3.3	3.3	4.3	3.9
Overall acceptance	A	2.2	2.6	3.1	4.1	3.9
	B	1.8	2.2	2.7	3.8	3.7
	C	1.8	2.2	3.0	4.0	3.9
	D	1.8	2.3	2.9	3.7	3.6
	E	1.6	2.2	3.5	4.2	4.0

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

A: autolysis, B: with 0.25% bromelain, C: with 0.25% ficin, D: with 0.3% papaya protease, E: with 6% enzyme mixture

Reference: soybean sauce (odor: 3.0, taste: 3.3, color: 3.1, overall acceptance: 3.4)

되어 있는 glutamic acid 등의 아미노산이 가수분해물 중에 다량 유리되었기 때문에 여겨졌다. 그러나 첨가량이 9%를 넘어서면旨味가 너무 강하고, wheat gluten 자체의 독특한 flavor 때문에 어장유 고유의 flavor가 감쇄됨으로 어장유 제조시의 gluten 첨가량으로는 9% 정도가 적당한 것으로 생각되었다. 三宅(1982-a, -b, -c)과 白石等(1982)은 어장유 제조시에 bran-koji를 어체중량에 대하여 4% 정도 첨가함으로써 koji 중의 유기산, 아미노산에 의하여 TMA의 냄새억제가 이루어진다고 하였다. 또한 이들은 축육 및 어패류의 비린내의 억제에는 양념과 혼련처

리 등도 효과가 있으며, 양념중의 phenol 희분에 의한 효과가 크고, TMA의 냄새억제를 위하여서는 분자중에 -OH기가 필요하다고 하였다.

4. 발색정도의 변화

가수분해물을 100°C의 수조에서 진탕가열시켰을 때의 시간에 따른 발색정도를 Fig. 12에 나타내었다.

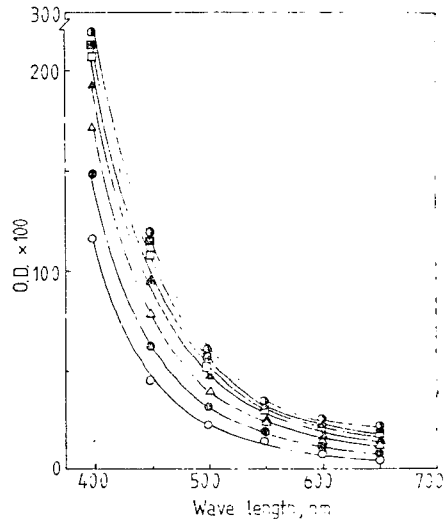


Fig. 12, Changes in absorption spectra of browning substances in hydrolysate after heating at 100°C.

- : no heating
- : after 10 min
- △: after 20 min
- ▲: after 30 min
- : after 40 min
- : after 50 min
- ⊙: after 60 min

가열시간 30분까지는 흡광도가 급격한 증가를 보이다가, 그 이후에는 완만하였다. 발색물질의 흡수spectra는 단파장 영역에서는 급격한 증가를 보인 반면, 장파장 영역에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 발색물질의 대부분이 가열에 의하여 형성된 갈변물질에 기인하며, 상대적으로 산화갈변은 거의 일어나지 않았기 때문으로 생각되었다. Eagerman 등(1973)은 간장의 색은 숙성중에 40~50%, 달이는 과정에서 50~60%가 형성되며 대부분이 가열갈변에 의하여 형성된다고 하였다. 또한 Clark와 Tannenbaum(1974)은 melanoidin은 적색에서 청색에 걸쳐 흡수가 연속적으로 조금씩 변하는 많은 색소들의 복합체이기 때문에 일반적인 흡수곡선을 나타내며, 적색, 녹색, 청색의 단독 착색색소는 분리되지 않는다고 하였다. 한편 간장의 색은 맛, 향과

더불어 식감을 자극하는 중요한 요소인데, 본 연구에서와 같은 붉은 빛의 짙고 밝은 색에 의하여 식감이 증대되는 경향이 있다고도 한다(茂田, 1976).

결론 및 요약

정어리의 효율적 이용방안으로써, 자가소화 및 상업적 단백질분해효소의 첨가에 의한 어장유의 속성 발효를 시도하였다. 통째로 마쇄한 정어리육에 동량의 물과 일정농도의 효소를 첨가하여 가수분해시켰을 때의 최적 가수분해조건과 75% vital wheat gluten의 첨가에 따른 풍미개선효과 및 열처리 중의 발색정도를 요약하면 다음과 같다.

1. 정어리 마쇄육의 최적 가수분해조건은 다음과 같았다.

- 자가소화구: 52.5°C, 4 hrs, pH 8.0
- bromelain 첨가구: 0.25%, 52.5°C, 4 hrs, pH 6.6
- ficin 첨가구: 0.25%, 52.5°C, 4 hrs, pH 6.8
- papaya protease 첨가구: 0.30%, 52.5°C, 4 hrs, pH 6.6
- enzyme mixture 첨가구: 6%, 52.5°C, 4 hrs, pH 6.9

실제 제품화의 경우, 수율증가를 감안하면 pH 조절은 필요치 않았다.

2. 정어리 마쇄육의 가수분해는 1차 반응에 따라 진행되었으며, 서로 다른 반응속도의 두 구간으로 구분되었다. 반응시간 4시간을 전후한 제1구간의 Q_{10} 은 1.23~1.31, 제2구간의 Q_{10} 은 1.25~1.55, 활성화에너지는 각각 $1.81 \times 10^4 \sim 2.34 \times 10^4 \text{ kJ/k mol}$, $1.92 \times 10^4 \sim 3.77 \times 10^4 \text{ kJ/k mol}$ 이었다.

3. 어장유의 풍미개선을 위해서 75% vital wheat gluten은 육량에 대하여 9%정도 첨가하는 것이 적절하였다.

4. 가수분해물의 색은 100°C에서 30분간 가열함으로써 관능적으로 적합한 밝은 붉은 색을 띄었으며, 이는 주로 가열갈변에 기인하였다.

문 헌

Alm, F. 1965. Scandinavian anchovies and herring tidbits, In "Fish as Food" (ed. Borgstrom, G.). Vol. III. Academic Press, New York, San Francisco, London.

Amano, K. 1962. The influence of fermentation

on the nutritive value of fish with special reference to fermented fish products of South-east Asia. F. A. O. Intern. Symp. On Fish in Nutrition P. 180—203.

Beddows, C. G., M. Ismail and K. H. Steinkraus 1976. The use of bromelain in the hydrolysis of mackerel and the investigation of fermented fish aroma. J. Food Technol. 11, 379—388.

Beddows, C. G. and A. G. Ardeshir. 1979-a. The production of soluble fish protein solution for use in fish sauce manufacture. The use of acids at ambient temperature. J. Food Technol. 14, 613—623.

Beddows, C. G. and A. G. Ardeshir. 1979-b. The production of soluble fish protein solution for use in fish sauce manufacture. 1. The use of added enzymes. J. Food Technol. 14, 603—612.

최임순 · 김구영. 1984. 가열 및 분해기간에 따른 멸치의 가수분해, 한국식품과학회지 16(1), 23—28.

Clark, A. V. and S. R. Tannenbaum. 1974. Isolation and characterization of pigments from protein-carbonyl browning systems. Models for two insulin-glucose pigments. J. Agric. Food Chem. 22(6), 1089—1093.

Eagerman, B. A., F. M. Clydesdale and F. J. Francis. 1973. Comparison of color scales for dark colored beverages. J. Food. Sci. 38(6), 1051—1055.

藤井建夫 · S. Bambang Basuki · 戸澤晴己. 1980. フイリピン産魚醬油の化學組成および微生物相, 日水誌. 46(10), 1235—1240.

Gossett, P. W., S. S. H. Rizvi and R. C. Baker. 1984. Quantitative analysis of gelation in egg protein systems. Food Technol. 5, 67—74.

韓鳳浩 · 卞在亨 · 李根泰 · 崔秀逸 · 趙舜榮. 1932. 정어리 醬油製造에 관한 研究. 국립수산진흥원 연구보고 29, 59—70.

Hansen, J. R. 1980. Degradation and hydration kinetics of soybean protein. J. Agric. Food Chem. 26(2), 297—301.

Heimann, W. 1972. Grundzüge der Lebensmittel-

- chemie. DR. Dietrich Steinkopff Verlag. Darmstadt p. 216—217.
- Hevia, P. and H.S. Olcott. 1977. Flavor of enzyme solubilized fish protein concentrate fractions. *J. Agric. Food Chem.* 25 (4), 772—774.
- Hustard, G. O., T. Richardson and N.F. Olson. 1973. In “Enzymes in Food processing” (ed. Reed, G.). p. 32—33. Academic Press. New York, San Francisco, London.
- Iseki, S., T. Watanabe and T. Kinumaki. 1968. Studies on “Liquefied fish protein”—IV. Examination of processing conditions for industrial production. *Bull. Tokai. Reg. Fish. Res. Lab.* 53, 81—99.
- 金章亮·韓鳳浩·李根泰·趙德濟·金世權·金洙賢. 1979. 酵素를 이용한 경어리 액화蛋白質濃縮物の製造 및 利用에 관한 研究. *韓水誌.* 12 (3), 143—153.
- Laing, B. M., D.L. Schlueter and T.P. Labuza. 1978. Degradation kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity. *J. Food Sci.* 43(5), 1440—1443.
- Lalasisdis, G., S. Bostrom and L.B. Sjoberg. 1978. Low molecular weight enzymatic fish protein hydrolysates: Chemical composition and nutritive value. *J. Agric. Food Chem.* 26(3), 751—756.
- 李應昊·趙舜榮·車蔚準·朴香淑·權七星. 1984. 크릴간장 製造에 관한 研究. *韓國營養食糧學會誌* 13(1), 97—106.
- 茂田井宏. 1976. 醬油의 褐變. *日本食品工業學會誌* 23(8), 372—383.
- 三宅義章. 1982-a. 魚類加工殘渣의 酵素處理による可溶化. *日食工誌.* 29(2), 117—122.
- 三宅義章. 1982-b. 魚類加工殘渣의 酵素分解と分解液の精製. *日食工誌* 29(5), 316—319.
- 三宅義章. 1982-c. 魚類加工殘渣의 利用による調味料 製造의 工業化試驗. *日食工誌.* 29(7), 428—434.
- 日本厚生省. 1973. 食品衛生檢査指針(Ⅰ)揮發性 鹽基窒素 p. 30—32.
- Orejana, F.M. and J. Liston, 1980. Agents of proteolysis and its inhibition in patis(fish sauce) fermentation. *J. Food Sci.* 47, 198—203.
- 小原哲二郎·鈴木隆雄·岩尾裕之. 1975. 食品分析ハンドブック. 建帛社. 日本, p. 800.
- 朴榮浩. 1981. 水産食品加工學, 螢雪出版社. 서울, p. 112, 145—146.
- Saisithi, P., B. Kasemsarm, J. Liston and A.M. Dollar. 1966. On the origins and development of typical flavor and aroma in Thai fish sauce. *J. Food Sci.* 31, 105—110.
- 白石久二雄·今田一夫·杉澤博. 1982. フェノール化合物のトリメチルアミン抑臭作用, *日本食品工業學會誌* 29(7), 426—427.
- Siebert, G. 1962. Enzymes in marine fish muscle and their role in fish spoilage. In “F. A. O. Intern. Symp. Fish in Nutrition,” (ed. Heen, E. and R. Kreuzer), p. 80. Fishing News (Books) Ltd., London.
- Sizer, C.E. and J.A. Maga. 1976. Destruction of ascorbic acid and thiamine in extruded potato flakes. Presented at the 37th annual meeting of the Institute of Food Technologist, Anaheim, CA. June 6—8.
- Spies, T.R. and D.C. Chambers. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acids and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.* 191, 787—797.
- Villota, R., I. Saguy and M. Karel. 1980. An equation correlating shelf-life of dehydrated vegetable products with storage conditions. *J. Food Sci.* 45, 398—401.
- Voskresensky, N.A. 1965. Salting of herring. In “Fish as Food“, (ed. Borgstrom, G.). Vol. III. Academic Press. New York, San Francisco, London.
- Yamamoto, A. 1975. Proteolytic enzymes. In “Enzymes in Food Processing”. (ed. Reed, G.). 123—147. Academic Press. New York, San Francisco, London.
- 吉中禮二·佐藤守·土谷望·池田静徳. 1983. 内臓酵素を利用した マイワ 魚醬の試作, *日水誌.* 49(3), 463—469.