

酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 研究

3. 정어리 全魚體를 이용한 魚醬油의 速成製造 및 品質

裴泰進* · 韓鳳浩 · 趙顯德 · 金炳三** · 李賢淑***

釜山水產大學校 工科學科 食品工學科 · *麗水水產大學 食品工學科

韓國食品開發研究院 · *韓星企業

Conditions for Rapid Processing of Modified Fish Sauce using Enzymatic Hydrolysis and Improvement of Product Quality

3. Fish Sauce from Whole Sardine and Its Quality.

Tae-Jin BAE* · Bong-Ho HAN · Hyun-Duk CHO, Byeong-Sam KIM**
and Hyun-Suk LEE***

*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608-737, Korea*

**Department of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries College,
Yosu 195, Korea*

***Korea Food Research Institute, Kyunggi-Do 445-820, Korea*

****Han-Sung Enterprise Co. Ltd. Kyungsang Nam-Do 280-060, Korea*

Processing conditions of whole sardine into modified fish sauce were investigated. Thawed and chopped sardine was homogenized and hydrolyzed using commercial proteolytic enzymes such as complex enzyme-2000($2.18 \cdot 10^4$ U/g solid) and alcalase($1.94 \cdot 10^4$ U/g solid) in a cylindrical vessel with 4 baffles and 6-bladed impeller.

Optimal pH, enzyme concentration and temperature for the hydrolysis with complex enzyme-2000 were 7.0, 7% (W/W) and 52°C, and those with alcalase were 8.0, 6% (W/W) and 60°C. In both cases, the reasonable amount of water for homogenization, agitation speed and hydrolyzing time were 100% (W/W), 100 rpm and 210 minutes.

Thermal treatment of the filtered hydrolysate at 90°C for 2 hours with 6% of invert sugar was adequate to inactivation of the enzymes and pasteurization of the hydrolysate. Flavor, taste and color of the hydrolysate were improved during the heating process in which the browning products might participate.

The content of free amino nitrogen in the fish sauce seasoned with 15% of table salt was ca. 1,640 mg%. Yield of the fish sauce based on the contents of proteinous and free amino nitrogen in the raw whole sardine was ca. 86%, and ca. 96% of these compounds of the fish sauce was in the form of free amino nitrogen. The pH, salinity and histamine content of the fish sauce were 6.1~6.3, 14.2~14.3% and less than 10 mg%.

緒 論

魚類의 이용도를 높이기 위한 연구의 일환으로서 前報(韓 등, 1990; 裴 등, 1990)에서는 고등어와 정어리의 가공 廢棄物을 速成으로 魚醬油化하는 방법과 魚醬油의 품질에 관하여 보고하였다. 그 결과를 이용하여 본 연구에서는 이용도가 낮은 어류의 고도 이용을 목적으로 정어리 全魚體를 효소분해법에 의하여 速成으로 魚醬油化하고자 하였다.

材料 및 方法

I. 試料 정어리

체장 18~22 cm, 체중 74~85 g의 정어리, *Sardinops melanosticta*, 를 1987년 4월 25일 부산공동어시장에서 선도가 양호한 것으로 구입, 폴리에틸렌 필름으로 이중 포장하여 -30℃의 동결고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다.

II. 實驗方法

1. 魚醬油의 製造

(1) 加水分解

정어리 全魚體를 해동, 마쇄한 후 前報(韓 등, 1990; 裴 등, 1990)에서와 같이 균질화시키고 pH를 조절한 후 항온 수조에서 complex enzyme-2000($2.18 \cdot 10^4$ U/g solid, Pacific Chem. Co.)과 alcalase($1.94 \cdot 10^4$ U/g solid, Novo)로 가수분해시켰다. 대량 처리를 감안하여서는 Fig. 1과 같이 4매의 減勢板과 6매의 날개깃이 부착된 2 l의 원통형 가수분해 장치에 내용물의 전체량이 1,700 g이 되도록 하고 open bladed disk형의 임펠러로 교반하였으며, 교반속도에 따른 동력소요량도 추정하였다. 加水分解裝置의 形狀因數들은 $D_a/D_t=0.4$, $H/D_t=1$, $J/D_t=1/12$, $E/D_a=1$, $W/D_a=1/5$ 및 $L/D_a=1/4$ 이었다.

(2) 魚醬油製品

가수분해물은 여과(Toyo No. 5A)하고 여액에다 風味改善 효과가 기대되는 invert sugar 또는 glucose(韓 등, 1990; 裴 등, 1990)를 6%씩 첨가하여 90℃에서 열처리한 후 원심분리(1,600·g, 30 min)하여 침전물을 분리하고 상층의 지방층을 여과(Toyo No. 5A), 제거한 다음 15%의 식염을 첨가하여 어장유 제품으로 하였다.

2. 一般成分, 아미노窒素 및 揮發性鹽基窒素의 定量

수분은 常壓加熱乾燥法, 조단백질은 semi-micro

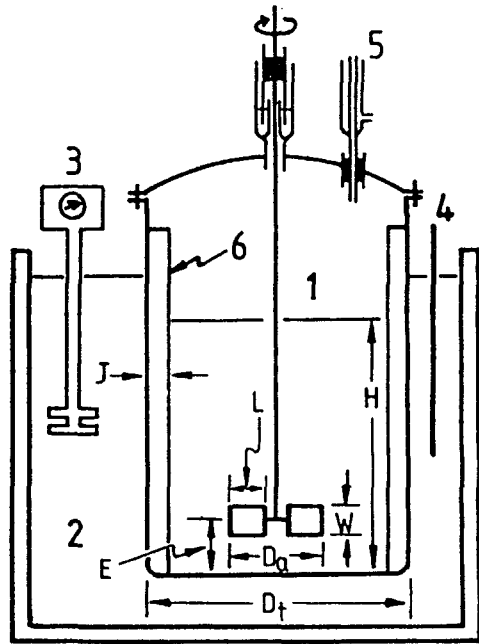


Fig. 1. Schematic illustration of apparatus for enzymatic hydrolysis of chopped whole sardine.

1: reactor, 2: water bath, 3: circulating thermoregulator, 4: thermometer, 5: reflux condenser, 6: baffle plate.

Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 乾式炭灰法, 당은 Somogyi법(日本食品工業學會, 1982), 염도는 Mohr법(日本食品工業學會, 1982), pH는 pH meter(Fisher model 630)로 측정하였다.

순단백질은 Barnstein법(小原 등, 1975), 아미노窒素는 Spies and Chamber(1951)의 銅鹽法으로 比色 定量하였고, 揮發性鹽基窒素(volatile basic nitrogen, VBN)는 微量擴散法(日本 厚生省, 1973)으로 측정하였다.

3. 히스타민, 核酸關聯物質의 定量 및 褐變度の 測定

前報(韓 등, 1990; 裴 등, 1990)에서와 같이 히스타민은 Hardy and Smith(1976)의 방법으로, 그리고 核酸關聯物質은 李 등(1984)과 Ryder(1985)의 방법에 따라서 定量하였다. 褐變度는 파장 400~700 nm 범위에서 측정된 흡광도 변화와 직시 색차계(日本電色, model ND-1001 DP)로 측정된 色調의 색차(ΔE -value) 변화로 측정하였다.

4. 生菌數의 測定

생균수는 前報(韓 등, 1990; 裴 등, 1990)에서와

같이 30℃에서 48시간 배양한 표준 한천 평판배지 상의 집락수로써 계산하였다.

5. 密度 및 粘度의 測定

밀도는 비중계(25 ml, 日本相互理化學製)를 이용, 52℃ 및 60℃에서 5회 반복 측정한 평균값을 취하였다. 점도는 Brookfield rotary viscometer(RTV type, U. S. A.)를 사용, Borderias *et al*(1985)의 방법으로 측정하였다.

結果 및 考察

1. 정어리의 一般成分

정어리의 일반성분은 Table 1에 나타내었으며, VBN 값으로 보아 원료 정어리의 선도는 양호한 편이었다.

2. 加水分解條件

(1) 適正 pH

마쇄한 정어리에 complex enzyme-2000 7%, 또는 alcalase 6%를 첨가하여 시료와 添加水量的 비가 1:1이 되게하고 pH를 달리하여 균질화한 후 52℃에서

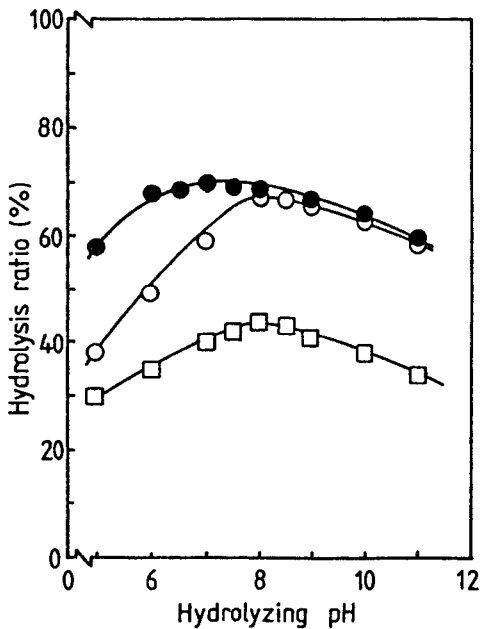


Fig. 2. Influence of pH on the hydrolysis ratio.

—●—: Complex enzyme-2000
 —○—: Alcalase
 —□—: Autolysis

Table 1. Chemical composition, pH, volatile basic nitrogen(VBN), contents of nitrogenous compounds of chopped whole sardine.

Moisture	75.5 %	Crude protein	15.1 %
Crude lipid	5.9 %	Carbohydrate	0.3 %
Ash	3.2 %		
pH	6.2	VBN	15.2 mg%
Free amino-N	194.3 mg%	Total-N*	1,988.2 mg%

*Total-N is the sum of proteinous and free amino nitrogen

4시간 가수분해시켰으며, 그 때의 가수분해율을 식(1)로 계산하여 Fig. 2에 나타내었다.

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

여기서

H. R. : Hydrolysis ratio, %

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

$N_{A,t=0}$: Free amino-nitrogen in chopped whole sardine, mg%

$N_{pp,t=0}$: Proteinous nitrogen in chopped whole sardine, mg%

정어리 廢棄物 魚醬油의 경우(裴 등, 1990)에는 complex enzyme-2000 또는 alcalase를 첨가하였을 때 첨가 효소의 종류에 관계없이 모두 pH 8.0 부근에서 최대 가수분해율을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 정어리 全魚體를 가수분해시켰을 때 complex enzyme-2000을 첨가한 것은 pH 7.0, alcalase를 첨가한 것은 pH 8.0 부근에서 최대 가수분해율을 나타내었다. 이와 같이 원료가 廢棄物일 때와 全魚體일 때 최대 가수분해율의 pH가 서로 다른 것은 원료 자체의 단백질 함량 및 내장계 효소(大西와 村山, 1960; 大西 등, 1973; Murakami and Noda, 1981)와 단백질 분해 효소(Makinodan and Ikeda, 1969; Iwata *et al.*, 1974; 牧之段 등, 1983)의 함량 차이 때문으로 생각되었다.

(2) 添加酵素의 適正 濃度

정어리 마쇄물에 같은 양의 물과 서로 다른 농도의 효소를 첨가하고 적정 pH로 조절한 후 52℃에서 4시간 가수분해시키고, 그 때의 첨가 효소의 농도 증가에 따른 가수분해 속도의 변화를 식(2)로 해석되는 효소 활성의 변화로서 Fig. 3에 나타내었다.

$$H. A._{app} = \frac{N_{A,t=t} - N_{A,t=0}}{t \cdot c} \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서

$H_{A,app}$: Apparent hydrolyzing activity, *mg* amino-nitrogen/(*min* · *mg* enzyme)

$N_{A,t=0}$: Free amino-nitrogen in chopped whole sardine, *mg*%

$N_{A,t=t}$: Free amino-nitrogen in hydrolysate, *mg*%

t : Hydrolyzing time, *min*

c : Enzyme, *mg*

첨가 효소의 농도가 낮은 구간과 높은 구간은 가수분해율의 감소율을 기준으로 서로 다른 두개의 직선 구간으로 구분되었다. 이러한 현상은 첨가 효소의 기질에 의한 飽和度 때문에 생각되어서 韓 등(1990), 裴 등(1990)의 방법에 따라 포화도가 높은 구간과 낮은 구간의 두 직선이 교차하는 점의 농도를 첨가 효소의 적정 농도로 하였으며, 그 농도는 complex enzyme-2000의 경우 약 7%, alcalase의 경우는 약 6%였다.

(3) 適正 加水分解溫度

같은 양의 물과 함께 균질화한 후 complex enzyme-2000을 7% 첨가한 정어리 마쇄물은 pH를 7.0으로, alcalase를 6% 첨가한 것은 pH를 8.0으로 조절하고 온도를 달리하면서 4시간 동안 가수분해시켰을 때의 가수분해 효과를 Fig. 4에 나타내었다.

Complex enzyme-2000을 첨가한 것과 alcalase를 첨가한 것 모두 자체의 최대 활성 온도인 52℃ 및

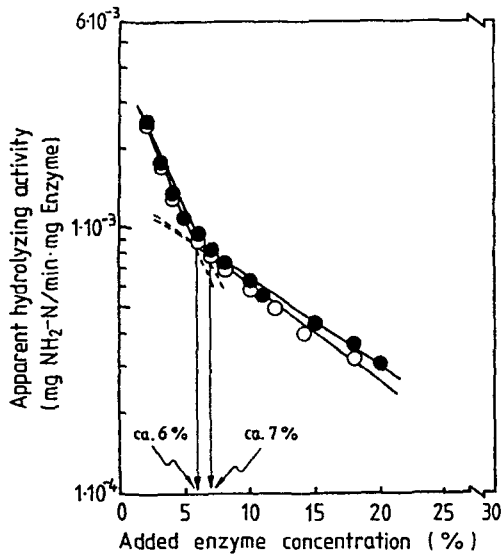


Fig. 3. Influence of commercial enzyme concentration on the apparent hydrolyzing activity.
 —●—: Complex enzyme-2000
 —○—: Alcalase

60℃에서 최대 활성을 보였다. 이들 온도는 정어리 廢棄物의 가수분해 경우(裴 등, 1990)와는 서로 다른 결과로서, 원료 자체의 단백질 및 각종 내장계 효소(大西와 村山, 1969; 大西 등, 1973; Murakami and Noda, 1981)와 단백질 분해 효소(Makinodan and Ikeda, 1969; Iwata *et al.*, 1974; 牧之段 등, 1983)의 함량 차이 때문에 생각되었다.

(4) 適正 添加水量

어류 단백질의 가수분해율은 가수분해시의 添加水量에 따라 서로 좌우된다고 한다(Owens and Mendoza, 1985). 따라서 정어리 마쇄물에 대하여 complex enzyme-2000을 7% 첨가한 것은 pH 7.0%, 52℃에서, alcalase를 6% 첨가한 것은 pH 8.0, 60℃에서 가수분해시키되, 添加水量을 달리하였을 때의 결과를 가수분해 활성을 기준으로 Fig. 5에 나타내었다.

고등어 또는 정어리 廢棄物의 경우(韓 등, 1990; 裴 등, 1990)와 같이 添加水量의 비가 커질수록 첨가 효소의 가수분해 활성은 점차 커지다가, 어느 한계점 이상에서는 거의 일정한 값을 유지하였다. 따라서 첨가 효소의 적정 농도 결정방법과 같이, 添加水量의 증가분에 대한 가수분해 활성의 증가율을 기울기로 하여 전체 구간을 두개의 직선 구

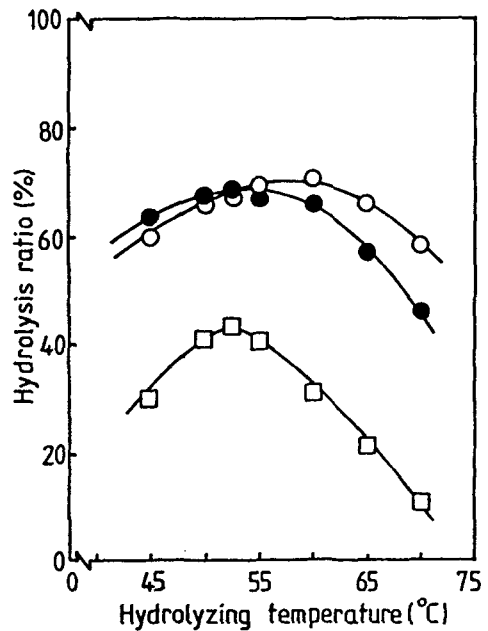


Fig. 4. Influence of temperature on the hydrolysis ratio.
 —●—: Complex enzyme-2000
 —○—: Alcalase
 —□—: Autolysis

간으로 구분하고 두 직선이 교차하는 점에서의 添加水量 즉, 100% (W/W)를 적정 添加水量으로 하였다.

(5) 攪拌의 影響과 加水分解 時間
가. 攪拌速度와 加水分解速度

Fig. 1의 장치를 이용하여 添加水量, 첨가 효소의 농도, pH, 온도 등의 최적 조건에서 정어리 마쇄물을 가수분해시키되, 임펠러 회전 속도를 달리하였을 때의 시간에 따른 실질적 가수분해 활성의 변화를 구하여 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

가수분해 시간 480분까지의 전체 구간은 기울기가 서로 다른 2개의 직선 구간으로 구분되었으며, 이 때의 기울기는 가수분해 속도의 감속율을 의미하였다. 가수분해 초기에는 감속율이 컸으나 100 rpm일 때는 210분 정도, 그리고 200~300 rpm일 때는 200분 정도를 경계로하여 감속율이 작아졌다. 이는 초기에는 기질의 농도가 커서 효소의 飽和度가 크므로 가수분해가 급격하게 진행되었으나, 200~210분 후에는 효소에 대한 기질 농도의 상대적 감소에 따라 효소의 飽和度가 작아졌고 그 결과로 가수분해 속도도 점차 작아졌기 때문으로 생각되었다. 이 때 교반속도에 따라 가수분해 시간이 200분에서 210분으로 길어지는 경우 확인된 가수분해율의 증가는 6~10% 정도였다.

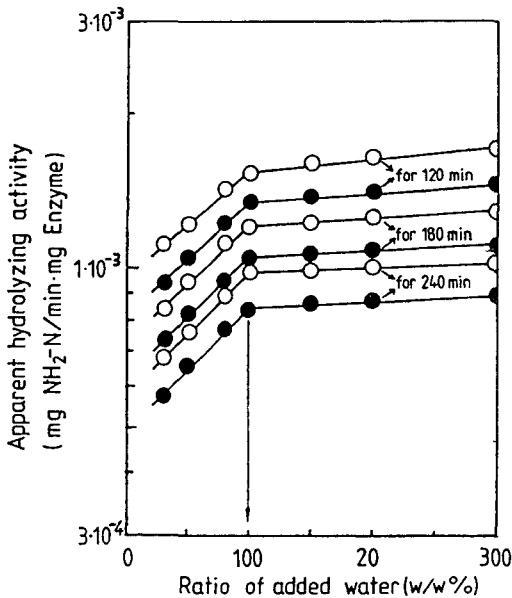


Fig. 5. Influence of dilution ratio of the chopped whole sardine on the apparent hydrolyzing activity.
—●—: Complex enzyme-2000
—○—: Alcalase

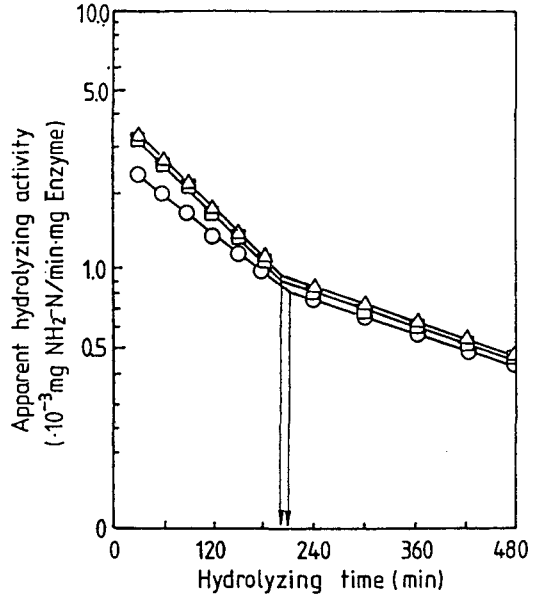


Fig. 6. Influence of agitation on the apparent hydrolyzing activity of 7% of Complex enzyme-2000 during hydrolysis.
—○—: 100 rpm —□—: 200 rpm
—△—: 300 rpm

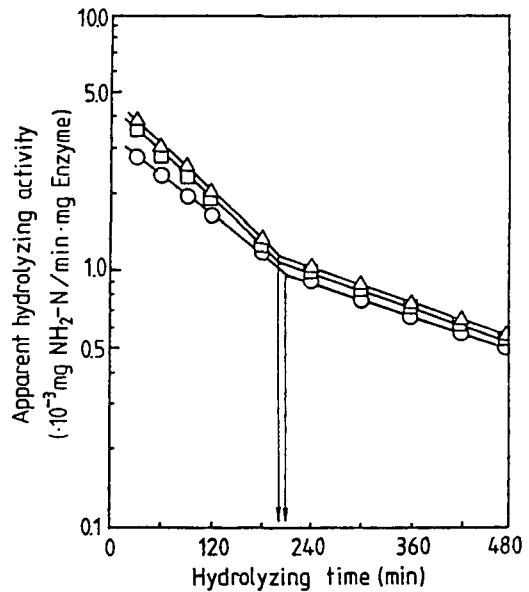


Fig. 7. Influence of agitation on the apparent hydrolyzing activity of 6% of Alcalase during hydrolysis.
—○—: 100 rpm —□—: 200 rpm
—△—: 300 rpm

나. 攪拌速度와 粘度變化

Tatterson and Windsor(1974)는 어육의 자가소화 때 점도의 저하를 측정함으로써 가수분해율의 증가 정도를 알 수 있다고 하였다. 본 연구에서도 첨가 효소의 가수분해 활성 변화와 기질의 점도 변화를 비교하고 기질의 점도 변화를 기준으로 가수분해 정도의 예측을 시도하였다.

Fig. 8 및 Fig. 9에는 최적 조건에서 가수분해시켰을 때의 시간에 따른 기질의 점도 변화를 나타내었다.

교반 속도에 따라 다소 차이는 있으나, 첨가 효소의 종류에 관계없이 초기에 점도 저하가 급격하였고 80~90분 정도를 경계로 하여 완만하여 졌다. 이러한 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7의 가수분해 활성 변화 결과와 비교하여 보면, 초기에는 교반에 의한 시료의 물리적 파쇄와 효소적 가수분해가 동시에 진행되어 점도의 저하가 급격하였고 80~90분 이후 200~210분까지는 물리적 파쇄 효과는 없었으나 효소의 飽和度가 커서 가수분해가 빠르게 진행되었던 것으로 판단되었다. 따라서 점도 저하율과 첨가 효소의 가수분해 활성 감소율의 변환점은 서로 일치하지 않았으며 점도 변화를 기준으로하는

가수분해 정도의 예측은 곤란하였다.

다. 攪拌과 動力所要

일반적으로 유체의 攪拌에서 임펠러의 形狀因數(shape factor)들이 고정되면 動力數(Power number, N_p)는 프라우드數(Froude number, N_{Fr})와 레이놀즈數(Reynolds number, N_{Re})의 함수로 나타내어진다.

$$N_p = f(N_{Fr}, N_{Re}) \dots\dots\dots (3)$$

또한 power function, Φ 와 動力數 및 프라우드數와의 관계는 식(4)와 같다(Brennan *et al.*, 1976; Coulson and Richardson, 1976; McCabe and Smith, 1976).

$$\Phi = N_p / N_{Fr}^m \dots\dots\dots (4)$$

그리고 본 연구에서와 같이 반응조에 감세관이 존재하거나 레이놀즈數가 300 이하이면 중력에 의한 영향은 없어지게 되어 프라우드數는 무시되고 식(4)는 다음과 같이 된다.

$$\Phi = N_p = f(N_{Re}) \dots\dots\dots (5)$$

식(3), (4) 및 (5)에서 각 無次元數의 정의는 다음과 같다.

$$N_p = P \cdot g_c / (n^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho) \dots\dots\dots (6)$$

$$N_{Fr} = (n^2 \cdot D_a) / g \dots\dots\dots (7)$$

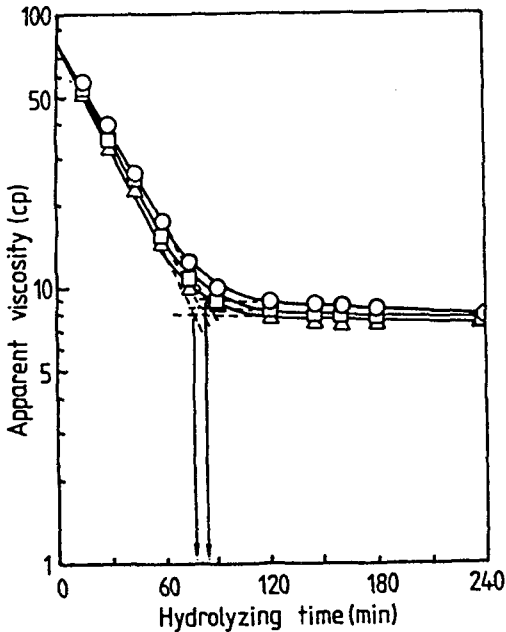


Fig. 8. Changes in viscosity of chopped whole sardine during hydrolysis with 7% of Complex enzyme-2000.
 —○—: 100 rpm —□—: 200 rpm
 —△—: 300 rpm

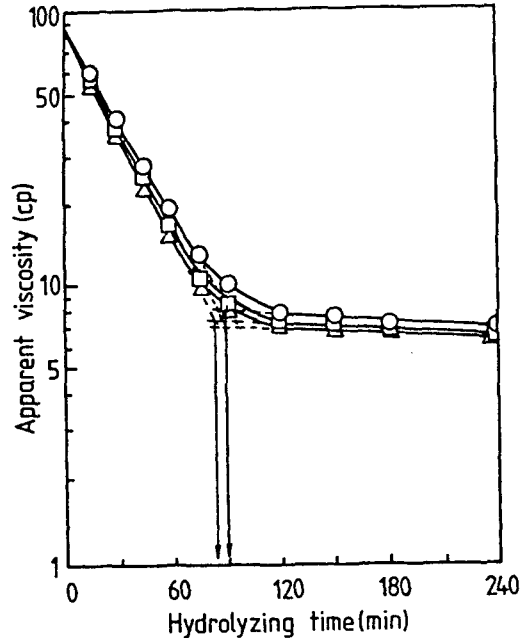


Fig. 9. Changes in viscosity of chopped whole sardine during hydrolysis with 6% of Alcalase.
 —○—: 100 rpm —□—: 200 rpm
 —△—: 300 rpm

$$N_{Re} = (n \cdot D_a^2 \cdot \rho) / g_c \dots\dots\dots (8)$$

여기서

- D_a : diameter of impeller, *m*
- g : gravitational acceleration, *m/s*
- g_c : Newton's-law proportionality factor, $Kg \cdot m / Kg_f \cdot s^2$
- n : rotation speed, *r/s*
- P : power, *Kw*
- μ : viscosity, *P*
- ρ : density, Kg/m^3

식(5)에서 $\Phi = N_p$ 이므로 동력은 다음과 같이 나타내어 진다.

$$P = \frac{\Phi n^3 D_a^5}{g_c} \dots\dots\dots (9)$$

즉, 식(9)에서 동력 P는 식(5)에서와 같이 레이놀즈數의 함수이므로 power function과 레이놀즈數의 관계로부터 구할 수 있다. 본 연구에서 사용한 Fig. 1의 반응조에는 감세판이 설치되어 있고, 기질인 정어리 마쇄물은 일종의 콜로이드 현탁액이며 Fig. 8 및 Fig. 9에서와 같이 가수분해 시간에 따라 점

도가 변하기 때문에 비뉴튼 유체(non-Newtonian fluid)로 간주할 수 있다. 따라서 동력 소요량은 McCabe and Smith(1976)가 제시한 비뉴튼 유체에 대한 power function과 레이놀즈數의 관계로부터 구하여야 한다.

Fig. 10에는 complex enzyme-2000 또는 alcalase를 첨가하고 최적 조건에서 정어리 마쇄물을 가수분해시키되 교반 속도를 달리하였을 때 가수분해 시간에 따른 레이놀즈數를, Fig. 11에는 식(9)로부터 구한 교반 속도에 따른 동력 소요량을 나타내었다.

Fig. 11에서 교반 속도가 동일한 경우에는 가수분해 시간 80~90분까지는 동력 소요량이 점차 증가하였지만 그 이후로는 거의 일정하였다. 이는 동력 소요량이 점도의 크기에 따른 교반의 저항에 의해 좌우되었기 때문으로서, 가수분해 초기에 기질의 점도 저하가 급격하게 일어나고 80~90분 이후에는 기질의 점도 저하가 극히 완만하였던 사실(Fig. 8 및 Fig. 9)과 잘 일치하였다. 그러나 교반 속도에 따른 동력 소요량의 차이는 심하여서 100 rpm의 경우를 기준으로하면 200 rpm일 때는 약 10

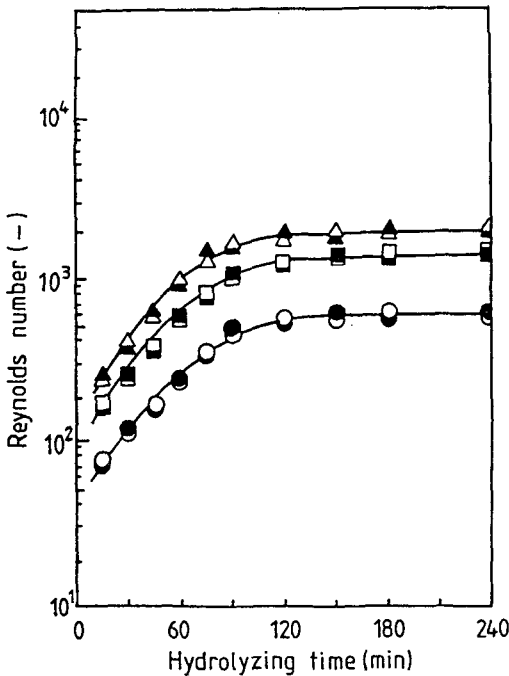


Fig. 10. Changes in Reynolds number during the hydrolysis of chopped whole sardine.

- | | | |
|------------------------|-------------|------------|
| 7% Complex enzyme-2000 | 6% Alcalase | <i>rpm</i> |
| —●— | —○— | 100 |
| —■— | —□— | 200 |
| —▲— | —△— | 300 |

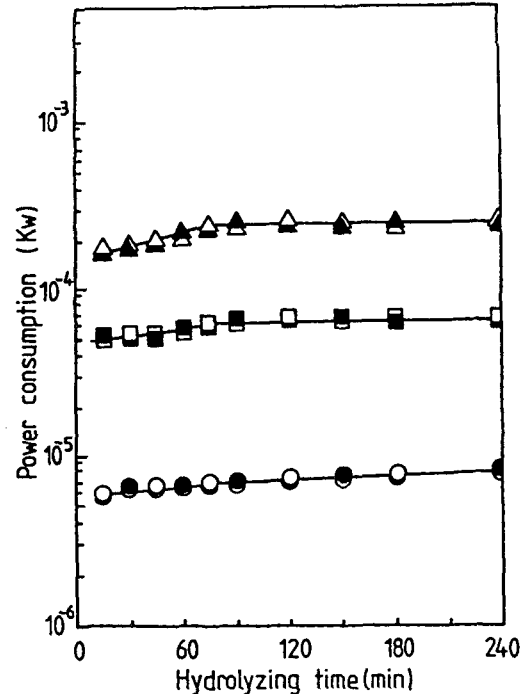


Fig. 11. Power consumption during the hydrolysis of chopped whole sardine.

- | | | |
|------------------------|-------------|------------|
| 7% Complex enzyme-2000 | 6% Alcalase | <i>rpm</i> |
| —●— | —○— | 100 |
| —■— | —□— | 200 |
| —▲— | —△— | 300 |

배, 300 rpm일 때는 약 40배 정도의 동력이 소요되었다. 이 결과는 가수분해 시간 210분, 100 rpm을 기준으로 하였을 때 200 rpm과 300 rpm에서 가수분해율이 6~10% 정도 증가하였던 결과(Fig. 6 및 Fig. 7)와 비교하면, 동력 소요량의 증가는 가수분해율의 증가에 비하여 매우 큰 것이었다. 따라서 기질과 효소가 접촉할 기회가 커질 수 있는 최소한의 교반 속도로는 100 rpm이 타당한 것으로 믿어졌으며, 그 경우의 210분(Fig. 8 및 Fig. 9)이 최적 가수분해 시간으로 생각되었다.

3. 加水分解物의 風味 및 色

(1) 냄새와 맛

小幡彌 등(1949), 三輪 등(1976)이 보고한 어류 가공품에서의 불쾌취는 당류를 첨가, 휘발성 산의 생성을 감소시킴으로서 억제시킬 수 있다고 한다(東秀 등, 1951). 또한 어육 가수분해물에 수반되는 쓴 맛(Hevia *et al.*, 1976; Hevia and Olcott, 1977; Umetsu and Ichishima, 1985)의 제거에도 당의 첨가가 효과적이라 한다(小幡彌 등, 1949; Van Veen,

1965; Owens and Mendoza, 1985).

본 연구에서도 정어리 가수분해물의 냄새와 맛을 개선하기 위하여 가수분해물의 여액에 6%의 glucose 또는 6%의 invert sugar를 첨가하여 maillard 반응을 유도하였다. 원심분리 및 여과후 최종 식염 농도를 9%로 하여 간장과 같이 짠맛이 나도록 하였을때 두 종류의 당 모두가 당을 첨가하지 않은 것에 비해 비린내 제거와 맛의 개선에 효과적이었다. 그러나 glucose를 첨가한 것은 다소 끈적끈적한 촉감을 나타내어서 6%의 invert sugar를 첨가하는 것이 glucose 보다는 관능적 기호성의 증진에 보다 유리함을 알 수 있었다.

(2) 色

정어리 가수분해물에 6%의 invert sugar를 첨가하고 90℃에서 시간을 달리하여 환류 가열시켰을 때의 褐變度 변화를 Fig. 12 및 Fig. 13에 나타내었다.

전체적으로 可視光線의 단파장 영역에서 높은 흡광도를 나타내었고 가열 시간이 길어질수록 흡광도가 커져서 魚醬油의 색깔이 대부분 가열에 의

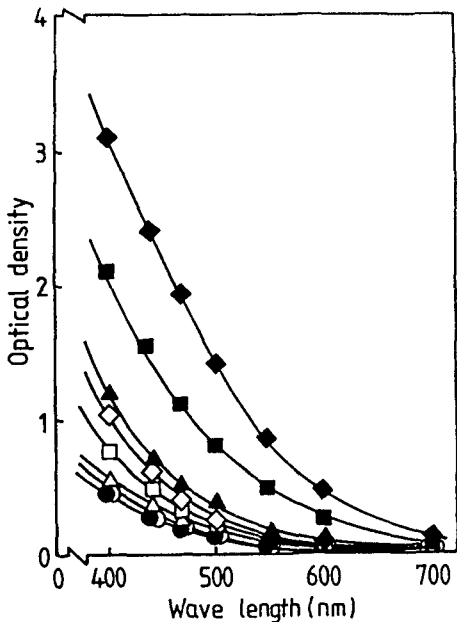


Fig. 12. Changes in absorbance of browning substances in fish sauce prepared with Complex enzyme-2000.

Control	Add invert sugar (6%, w/v)	Heating time
—○—	—●—	30 min
—△—	—▲—	60 min
—□—	—■—	120 min
—◇—	—◆—	180 min

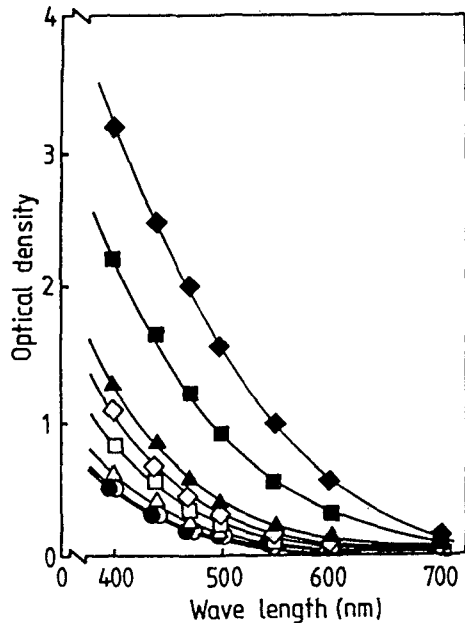


Fig. 13. Changes in absorbance of browning substances in fish sauce prepared with Alcalase.

Control	Add invert sugar (6%, w/v)	Heating time
—○—	—●—	30 min
—△—	—▲—	60 min
—□—	—■—	120 min
—◇—	—◆—	180 min

하여 형성됨을 알 수 있었으며, 魚醬油의 색은 주로 가열갈변에 의하여 형성되며(Eagerman *et al.*, 1973) amino carbonyl 반응에 의한다는 보고(大赤과澤動, 1967)와 잘 일치하였다.

4. 魚醬油의 品質

(1) 製品의 成分組成

마쇄한 정어리를 최적 조건에서 가수분해시켜 여과하고 6%의 invert sugar를 첨가하여 90℃에서 2시간 열처리한 후 원심분리하여 지방층을 제거하고 최종적으로 15%의 식염을 첨가한 魚醬油의 일반성분 조성 및 염도, pH, 히스타민 함량, 440 nm에서의 흡광도 등을 Table 2에 나타내었다.

원료 정어리에서 함량이 극히 적었던 탄수화물이 魚醬油에서 4.6~4.7%나 되는 것은 가열 처리 때 invert sugar를 첨가하였기 때문이며 회분함량이 14.8~14.9% 정도로 많아진 것은 원료가 뼈, 지느러미, 아가미 등을 함유하였을 뿐만 아니라 식염을 15% 첨가하였기 때문으로 생각되었다. 지방함량은 0.2%였으나 열처리 과정에서 갈변반응이 일어나는 점을 고려한다면 품질에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각되었다. 魚醬油의 단백질 및 유리 아미노 질소량의 총량은 원료 정어리 중의 단백질 및 유리 아미노 질소 1,988.2 mg%의 85.8~86.1% 정도였고 이 중 96% 정도가 유리 아미노 질소였다. 魚醬油의 히스타민 함량도 10 mg% 이하여서 중독 한계치인 100 mg%에 훨씬 미달되었다.

Table 3에는 魚醬油 중의 核酸關聯物質의 함량을 나타내었다. 전반적으로 Hypoxanthine이 16.11~16.

72 μmole/g으로 함량이 가장 많았다. 이를 원료 정어리에서의 13.43 μmole/g과 비교하면 원료에서 이미 대부분의 核酸關聯物質들이 거의 Hypoxanthine으로 분해되었으며, 가수분해와 이어지는 처리 과정에서 잔존 IMP 및 Inosine 등이 계속 Hypoxanthine으로 분해된 결과로 생각되었다.

(2) 貯藏中の 魚醬油의 品質

Table 4에는 식염 농도를 달리한 魚醬油의 저장 중의 품질 변화를 나타내었다.

魚醬油의 염도 즉, 첨가된 식염의 농도에 따라서 수분, 탄수화물, 지방 및 회분의 농도에 다소 차이가 있었으나, 60일까지의 저장 중에 이들 성분의 농도 변화는 거의 없었다. 단백질 및 유리 아미노 질소의 총량도 거의 변화가 없었으며, 이 중 96% 정도가 유리 아미노 질소였다. 또한 pH는 저장 중 6.0 부근에서 거의 변화없이 약산성을 유지하였다. 지

Table 3. Nucleotides and their related compounds in fish sauce prepared with chopped whole sardine (μmole/g)

	Raw whole sardine	Hydrolyzed with	
		C. E.-2000	alcalase
ATP	0.42	0.43	0.37
ADP	1.42	1.52	1.43
AMP	0.95	0.63	0.71
IMP	4.95	3.26	3.62
Inosine	4.95	3.36	3.72
Hypoxanthine	13.43	16.11	16.72

C. E.-2000: Complex enzyme-2000

Table 2. Chemical composition and some characteristic values of fish sauce prepared from chopped whole sardine

	Raw whole sardine	Hydrolyzed with	
		7% C. E.-2000	6% alcalase
Moisture, %	75.5	72.4	72.2
Carbohydrate, %	0.3	4.7	4.6
Ash, %	3.3	14.8	14.9
Crude lipid, %	5.9	0.2	0.2
Total-N*, mg%	1,998.2	1,711.6	1,705.8
Free amino-N, mg%	194.3	1,642.3	1,637.5
Salinity, %	0.7	14.2	14.3
pH	6.2	6.1	6.3
Histamine, mg%	6.4	7.8	7.9
Optical density, 440 nm	-	2.6	2.7
ΔE-value	-	79.3	90.1

C. E.-2000: Complex enzyme-2000

Totan-N* means the sum of proteinous-N and free amino-N

방함량은 0.18~0.23%로서 극히 낮았고 단백 및 유리 아미노 질소 중 96% 정도가 유리 아미노산의 형태로 존재한다는 사실과 제조 과정에서 6%의 invert sugar가 첨가, 가열 처리되어 maillard 반응이 일어난다는 점을 감안한다면 지방에 의한 魚醬油의 품질 변화는 문제가 되지 않으리라 생각되었다. 이와 같은 invert sugar 첨가의 저장 중의 효과를 Table 5에 나타내었다.

히스타민 함량은 invert sugar의 첨가 여부와 관계없이 10 mg% 미만으로서 일정하였다. 魚醬油의 흡광도와 ΔE-value 역시 거의 변화가 없어서, 6%의 invert sugar를 첨가한 魚醬油의 갈변은 저장 중보다는 대부분 가열 처리 중에 일어난 것으로 생각되었다.

생균수에 대한 영향을 보면 invert sugar를 첨가한 것이 미생물의 증식 억제에 효과적이었으며, 이는 褐變反應生成物의 抗菌効果로 여겨졌다. Invert sugar를 첨가한 魚醬油에서도 식염 농도가 높은 것이 효과적이어서 15%의 식염을 첨가한 것은 저장 60일에도 미생물의 증식이 억제되었으나, 식염 농도 12%의 魚醬油는 60일만에, 9%의 것은 40일 후에 미생물이 검출되었다. 魚醬油에서 검출되는 주된 미생물은 耐熱性 및 耐鹽性이 강한 *Bacillus*屬이기 때문에(Saisithi *et al.*, 1966; Crisan and Sands, 1975; 藤井과 酒井, 1984), 본 연구의 결과로 미루어 보아 魚醬油의 貯藏性을 높이기 위한 熱處理條件은 식염 농도에 따라 달리하여야 할 것으로 생각되었다.

Table 4. Changes in chemical composition, pH, total and amino nitrogen and salinity of fish sauce prepared with Complex enzyme-2000 and stored at 26 ± 3°C

Storage time(day)	0			20			40			60		
	9%	12%	15%	9%	12%	15%	9%	12%	15%	9%	12%	15%
Moisture, %	76.2	74.3	72.4	76.1	74.3	72.5	75.8	74.4	72.1	76.0	74.2	72.2
Carbohydrate, %	4.74	4.77	4.74	4.69	4.76	4.73	4.72	4.74	4.71	4.70	4.73	4.74
Crude lipid, %	0.21	0.19	0.23	0.18	0.20	0.23	0.20	0.21	0.21	0.21	0.19	0.20
Crude ash, %	9.27	11.9	14.9	9.24	12.0	14.9	9.16	12.0	14.8	9.18	11.9	15.0
Total-N*, mg%	1,728	1,744	1,712	1,742	1,736	1,740	1,750	1,738	1,727	1,738	1,743	1,736
Amino nitrogen, mg%	1,634	1,656	1,642	1,627	1,646	1,651	1,621	1,638	1,649	1,641	1,638	1,632
pH	5.97	5.84	6.09	6.01	5.92	5.98	5.94	5.92	6.03	6.01	5.91	5.97
Salinity, %	8.1	11.7	14.2	7.9	11.9	14.6	8.2	11.9	14.3	8.1	11.8	14.1

Total-N* means the sum of proteinous-N and free amino-N

Table 5. Influence of invert sugar on the changes in histamine content, viable cell counts, optical density at 440 nm and ΔE-value of fish sauce stored at 26 ± 3°C

Storage time(day)	0			20			40			60		
	9%	12%	15%	9%	12%	15%	9%	12%	15%	9%	12%	15%
Without invert sugar												
Histamine, mg%	7.3	6.9	8.1	7.7	8.5	8.8	8.5	7.0	7.9	9.0	7.9	8.2
Viable cells/ml	NV*	NV	NV	NV	NV	NV	2.4·10 ³	2.0·10 ³	NV	3.6·10 ⁴	1.7·10 ³	4.3·10
O.D.(440 nm)	0.76	0.83	0.71	0.82	0.79	0.81	0.83	0.81	0.76	0.82	0.83	0.73
ΔE-value	77.3	78.2	79.6	74.6	78.6	78.3	78.1	77.9	78.4	77.9	78.5	78.2
With 6% of invert sugar												
Histamine, mg%	7.4	7.1	7.1	7.5	8.2	7.6	8.9	8.0	8.2	8.4	8.3	7.6
Viable cells/ml	NV	NV	NV	NV	NV	NV	4.8·10 ²	NV	NV	1.3·10 ³	4.3·10	NV
O.D.(440 nm)	2.60	2.77	2.71	2.71	2.69	2.80	2.63	2.73	2.76	2.70	2.71	2.79
ΔE-value	78.8	80.0	79.3	79.1	81.3	79.6	78.6	79.8	80.1	79.2	82.1	81.6

*NV: Not detected or less than 30 colonies in a plate

結論 및 要約

정어리의 이용도를 높이기 위하여 全魚體를 魚醬油化하고 이의 풍미를 개선하고자 하였다. 마쇄한 정어리에 물과 complex enzyme-2000($2.18 \cdot 10^4$ U/g solid) 또는 alcalase($1.94 \cdot 10^4$ U/g solid)를 혼합하고 가수분해시켜 여과하였다. 여액에 첨가물을 넣어 가열하고 원심분리한 후 식염을 첨가하여 魚醬油製品으로 하였으며 그 결과는 다음과 같이 요약할 수 있었다.

1. Complex enzyme-2000을 첨가한 경우의 최적 pH, 효소 농도 및 가수분해 온도는 7.0, 7% 및 52℃였으며, alcalase를 첨가한 경우에는 8.0, 6% 및 60℃였다. 최적 添加水量, 교반 속도 및 가수분해 시간은 첨가 효소의 종류에 관계없이 100% (w/w), 100 rpm 및 210분이었다.

2. 가수분해물 여액에 6%의 invert sugar를 첨가, 90℃에서 2시간 열처리함으로써 잔존 효소의 불활성화, 맛의 개선, 비린내의 제거 및 魚醬油 고유의 色發現을 기할 수 있었으며, 열처리 정도는 魚醬油의 식염 농도에 따라 결정되어야 하였다.

3. 열처리 후 원심분리하고 15%의 식염을 첨가한 魚醬油의 단백질 및 유리 아미노 질소의 총량은 원료 정어리 중의 함량 1,988.2 mg%의 86%인 1,710 mg% 정도였으며, 이 중 96% 정도가 유리 아미노 질소였다. 지방함량은 0.2%로 극히 적었고 히스타민 함량도 10 mg% 미만이었다.

4. 식염 농도가 15%인 魚醬油는 저장 실험 기간인 60일까지 지방 및 히스타민의 양, 色 등의 품질에 변화가 전혀 없었으며 미생물의 증식도 억제되었다.

文 獻

Borderias, A. J., F. Jimenez-Colmerero and M. Tejada. 1985. Viscosity and emulsifying ability of fish and chicken muscle protein. *J. Food Technol.*, 20, 31~42.

Brennan, J. G., J. R. Butters, N. D. Cowell and A. E. V. Lilly. 1976. Food engineering operations. Applied Sciences Publishers Ltd., pp. 90~91.

Coulson, J. M. and J. F. Richardson. 1976. Chemical engineering. Vol. 2. Pergamon Press, pp. 721~729.

Crisan, E. V. and A. Sands. 1975. The microbiology of four fermented fish sauces. *J. Sci. Food Ag-*

ric., 26, 887~894.

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

Hardy, R. and J. C. M. Smith. 1976. The storage mackerel development of histamine and rancidity. *J. Sci. Food Agric.*, 27, 595~599.

Hevia, P., J. R. Whitaker and H. S. Olcott. 1976. Solubilization of a fish protein concentrate with proteolytic enzyme. *J. Agric. Chem.*, 24, 383~385.

Hevia, P. and H. S. Olcott. 1977. Flavor of enzyme solubilized fish protein concentrate fraction. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 772~773.

Iwata, K., K. Kobashi and J. Hase. 1974. Studies on muscle alkaline protease. II. Some enzymatic properties of carp muscular alkaline protease. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 40, 189~200.

Makinodan, Y. and S. Ikeda. 1969. Purification and properties of proteinase active in acid pH range. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 35, 758~766.

McCabe, W. L. and J. C. Smith. 1976. Unit operations in chemical engineering. McGraw Hill, Inc., pp. 235~244.

Murakami, K. and M. Noda. 1981. Studies on proteinases from the digestive organs of sardine. 1. Purification and characterization of three alkaline proteinases from the pyloric caeca. *Biochem. Biophys. Acta.*, 658, 17~26.

Owens, J. D. and L. S. Mendoza. 1985. Enzymatically hydrolysed and bacterially fermented fishery products. *J. Food Technol.*, 20, 273~293.

Ryder, J. M. 1985. Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 678~680.

Saisithi, P., B. O. Kasemsarn, J. Liston and A. M. Dollar. 1966. Microbiology and chemistry of fermented fish. *J. Food Sci.*, 31, 105~110.

Spies, T. R. and D. C. Chambers. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.*, 191, 787~789.

Tatterson, I. N. and M. L. Windsor. 1974. Fish silage. *J. Sci. Food Agric.*, 25, 369~379.

Umetsu, H. and E. Ichishima. 1985. Mechanism of digestion of bitter peptide from a fish protein concentrate by wheat carboxypeptidase. *Nippon*

- Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 32, 281~287.
- Van Veen, A. G. 1965. Fermented and dried seafood products in South-East Asia. In "Fish as Food" (ed. Borgstrom G.), Vol. 3, Academic Press, New York, pp. 227~250.
- 大赤正次郎・澤勳. 1967. 醬油製造中の酸化還元單位の變化と色調變化の關係. 日食工誌, 14, 25~27.
- 大西登史良・村山繁雄. 1969. 養殖マス類における酵素的研究. 1. Protease, amylase, arginase, GTPおよび活性の魚種別比較. 東海區水研報, 59, 111~119.
- 大西登史良・村山繁雄・竹内昌昭. 1973. コイ消化酵素活性の攝餌後の經時變化. 1. 消化管内容物および肝臓の amylase, protezaseについて. 東海區水研報, 75, 23~31.
- 小原哲二郎・鈴木隆雄・岩尾裕之. 1975. 食品分析ハンドブック, 建綿社, 日本, p. 800.
- 小幡彌太郎・座間宏一・白島 刀・内海修藏. 1949. 水産蛋白質の利用試験. 日水誌, 14, 292~298.
- 日本食品工業學會. 1982. 食品分析法. pp. 168~170.
- 日本厚生省. 1973. 食品衛生検査指針(I). 揮發性鹽基窒素. pp. 30~32.
- 東秀 雄・岡田 稔・山田充阿彌. 1951. 魚肉腐敗の化學的研究. 2. 腐敗生産物に對する外圍條件の影響. 日水誌, 16, 377~387.
- 藤井建夫・酒井久夫. 1984. しよつつの化學成分と微生物相. 日水誌, 50, 1061~112.
- 牧之段保夫・農原治彦・池田靜德. 1983. 魚類の筋肉における酸性, 中性, アルカリ性フロテアーゼ存在について. 日水誌, 49, 109~112.
- 三輪勝利・徳永俊夫・飯田 遙. 1976. 水産加工場の惡臭防除に關する研究. 2. 魚の煮熟および乾燥臭氣. 東海區水研報, 86, 7~26.
- 李應昊・具在根・安昌範・車庸準・吳光秀. 1984. HPLC에 의한 시판 수산 건제품의 ATP 분해 생성물의 신속 정량법. 韓水誌, 17, 368~372.
- 韓鳳浩・裴泰進・趙顯德・金鐘鐵・金炳三・崔秀逸. 1990. 酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 연구. 1. 고등어 廢棄物을 이용한 魚醬油의 速成製造 및 品質. 韓水誌, 23(2), 109~124.
- 裴泰進・韓鳳浩・趙顯德・金鐘鐵・金炳三・崔秀逸. 1990. 酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 연구. 2. 정어리 廢棄物을 이용한 魚醬油의 速成製造 및 品質. 韓水誌, 23(2), 125~136.

1990년 10월 7일 접수

1990년 11월 10일 수리