

어분 단백질의 기능성 개량

유병진 · 이강호*

강릉대학 식품과학과 · *부산수산대학교 식품공학과

Improving Functional Properties of Fish Meal Protein

Byeong-Jin YOU and Kang-Ho LEE*

Department of Food Science, Kangreung National University

Kangreung 210-702, Korea

**Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,*

Pusan 608-737, Korea

In order to assess fish meal as food protein source which contains heat denatured protein, functional properties of fish meal protein to be treated with alkaline were examined.

Ratio of fish meal to 0.2N NaOH solution for extract solvent which were 1:10 showed good results of extracted and recovered amount of fish meal protein. pH 4.5, solubility of protein treated with alkaline revealed the lowest value. Until concentrations of alkaline treated protein solution reached 0.7%, its emulsifying capacity steeply decreased. Emulsifying capacity of alkali treated protein were higher value at pH 9.0 than pH 4.0 and 7.0, and also were higher quantity in 0.5M NaCl solution than that of 0.1M. Heating time of fish meal protein to be treated with alkaline reached until 30 mins, its fat binding capacity indicated little change and that of heating time 60 mins decreased. Gel forming concentrations of fish meal protein to be treated with alkali for 15 mins or less were 20% but those of 30 and 60 mins were 25%. When treating time of fish meal protein with alkali solution reached till 20 mins, viscosity of alkali treated protein solution steeply decreased.

서 론

단백질의 기능성을 개량하는 것은 저품질의 단백질을 우수한 식품단백질로 전환시키거나 식품의 영양적 가치를 증진시키고 저장 기간을 연장할 목적으로 행하여져 왔다. 어육 단백질에서 추출한 myofibrillar protein을 succinyl화 및 acetyl화하여 그 기능성을 개량한 보고(Groniger, 1973; Groninger and Miller, 1979; Miller and Groninger, 1976; Groninger and Miller, 1975; Lee et al., 1981)에 의하면 본래의 단백질과 비교할 때 높은 열안정성을 나타내었고 emulsification capacity, gelation, water absorption, aeration 및 foam stability 등이 증가되었다고 한다. 또한 목화씨 분말과 해바라기씨 단백

농축물을 acyl화하여 얻은 단백질 역시 oil retention capacity, foaming property, emulsifying capacity가 향상되었다고 보고(Childs and Park, 1976; Canella et al., 1979)되어 있으며 Sase 등(1987)은 gelatin을 효소로써 modifying하여 소세지를 가공했을 경우 지방구의 분산성이 뛰어났으며 유연성과 부드러움이 오랫동안 지속되었다고 발표하고 있다. 그리고 과도하게 변성되어진 동물성 단백질의 기능성을 개량하기 위해 fish protein concentration (FPC)를 알칼리처리하여 흥미있는 기능성을 가진 단백질을 얻었다(Tannenbaum, 1970)고 보고된 바도 있다.

어분은 선어의 선도에는 거의 영향을 받지 않으며 가공하기 쉽고 일시에 대량처리할 수 있어서

제품의 품질이 균일하며 가공시 다량의 지방이 제거되어 안정성이 높음으로 상온에 저장하여도 저장기간이 길고 운송이 편리할 뿐 아니라 단백질 함량도 45~75% 정도로 매우 높아 선어상대 자원적 품성의 결점을 대부분 보완하고 있는 일차 가공품이다.

그러나 1984년 부터 1988년 까지 총 335,353 M/T 생산되어 연평균 67,000 M/T 이상 대량으로 제조되어지는 어분(한국농림수산통계연보, 1989)은 가공중에 고온 가열 건조 처리하므로 단백질의 기능성이 나빠져 식품소재로서 직접 이용하지 못하고 있으므로 어분을 새로운 식품소재로 이용하는 것이 단백질의 효율적 이용과 공급이라는 면에서 그의 중요성이 클 것으로 사료되므로 본 연구에서는 어분단백질을 식품소재로써 직접 이용할 수 있도록 하기 위하여 어분단백질을 알칼리처리하여 새로운 기능성을 가진 단백질을 제조하고 이것의 성질을 조사하였기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 시료의 조제

어분공장에서는 먼저 증기로 자숙하고 압착기로서 수분과 어유를 제거한 후 열풍건조기에서 건조하여 마쇄하는 공정을 거쳐서 제조된 정어리 어분은 제조공정의 조건이 정어리의 량과 크기에 따라 다르게 되는데 본 실험에 사용한 정어리 어분은 자숙의 온도와 시간은 85~95℃ 및 3시간, 열풍의 온도와 시간은 53~65℃ 및 5시간이었다. 이렇게 제조된 어분을 실험실로 운반하여 20mesh로 마쇄하여 Fig. 1에 도시한 공정과 같이 0.2N NaOH용액 100 ml에 각각 1, 5, 7.5, 10, 20 그리고 30% (w/w)로 되도록 가하여 microwave oven에서 일정시간 가열하여 원심분리한 후 상등액을 취하여 진공동결건조하여 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

- 1) 일반성분은 상법에 따라 측정하였다.
- 2) 가용성단백질의 정량은 Bradford(1976)의 방법을 수정한 Bio-Rad(1985)의 방법에 따라 albumin을 표준물질로 이용하여 Fig. 2와 같이 검량선을 구하고 비색정량하였다.
- 3) 단백질의 기능성 측정
Fat Binding Capacity의 측정: Thompson et al. (1982)의 방법에 따라 시료 5g에 대두유 10ml를 가하여 2,000g로 15분간 원심분리하여 원심관을 기

울여 흡착되지 아니한 상등액을 제거하고 10분동안 원심관을 기울인 상태로 유지한 후 무게를 측정하여 처음 대두유를 가했을 때와의 무게차이로써 흡수된 대두유의 양을 측정하였다.

Emulsifying Capacity의 측정: King et al.(1985)의 방법에 따라 homogenizer(Fisher社)에 일정농도로 조절한 시료단백질용액 200ml를 넣고 대두유를 1.5 ml/sec.의 속도로 가하고 1,750rpm으로 교반하면서 전기저항을 측정하여 전기저항이 무한대로 될 때까지 가하여준 oil량으로써 측정하였다.

Gelation Property의 측정: Sathe와 Salunkhe (1981)의 방법에 따라 증류수에 시료를 각각 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 및 20% (w/v)가 되도록 현탁액을 만들어 1시간 동안 끓는 물에서 가열한 후 급히 냉각시켜 4℃에서 2시간 동안 방치하여 gelation이 일어난 최소의 농도로써 표시하였다.

Viscosity의 측정: 증류수에 시료가 10% 되도록 용액을 조제하여 20℃에서 Ostwald viscometer로써 측정하였다.

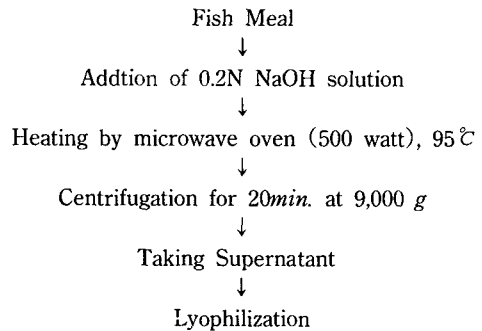


Fig. 1. Alkaline process of fish meal protein.

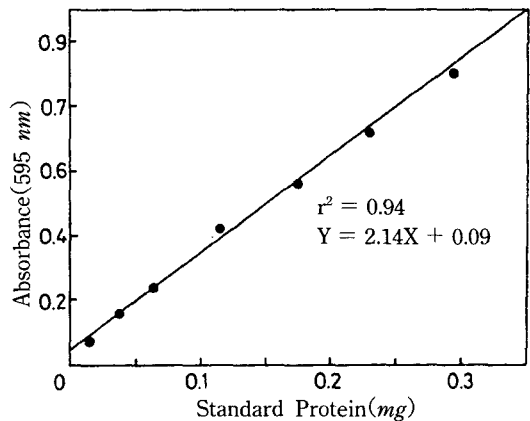


Fig. 2. Standard curve for soluble protein determination.

결과 및 고찰

1. 어분단백질의 추출조건

0.2N NaOH에 가용되는 어분단백질의 추출비율을 알기위하여 알칼리용액 100ml에 어분량을 1, 5, 7.5, 10, 20 그리고 30% 되도록 첨가하여 15분간 가열하였을 때 가용되어지는 단백질량을 Fig. 3에 도시하였다. 본 실험에 의하면 10%까지 첨가하였을 경우 시료 10g당 7g 이상의 단백질이 용해되었으나 15% 이상에서는 가용량이 4g 이하로 적게 나타났다. FPC를 알칼리처리한 Tannenbaum(1970)의 보고에서도 FPC의 함량이 증가함에 따라 가용량의 비율이 급격히 감소한다고 하였다. 그러므로 어분량과 추출용매와의 비율은 1:10으로 정하는 것이 적당하였다.

가용된 단백질을 회수하기 위한 조건을 정하기 위하여 추출된 단백질 용액의 pH에 따른 용해도 특성을 조사한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 이 결과에서 알 수 있듯이 pH 4.5에서 가장 낮은 용해도를 나타내어 알칼리용액에 가용된 단백질의 등전점은 pH 4.5 부근이었으며 pH 2.5 이하와 6.0 이상에서는 용해도의 큰 변화는 없었다.

어분단백질의 가용량을 최대로 할 수 있는 최적 가열시간을 정하기 위해 가열시간에 따라 추출되어지는 단백질의 량과 pH를 등전점으로 이동하였을 때 침전되어지는 단백질 량 및 침전되지 않는 량을 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 알칼리용액에 가용되어지는 단백질 량은 10분 가열하였을 때가 가장 높았으며 그 이상 가열시간이 증가함에 따라 감소되어지는 경향을 나타내었으며 가용된 단백질 용액의 pH를 등전점으로 이동하였을 때 침전되어지는 단백질 량은 가열시간 30분까지는 다소 빨리 감소하였으나 그 이후 완만해졌다. 또한 침전되지 않는 량은 가열시간 15분까지는 급히 증가하였으나 그 이상 가열시간이 증가함에 따라 크게 변화하지는 않았다. 이와 같이 침전되지 않는 단백질 량이 가열시간 30분 이후에는 크게 변화하지 않음으로 알칼리에 의해서 어분단백질이 침전가능한 가용성 단백질로 되어지는 속도와 이미 생성된 가용성 단백질이 알칼리에 의해 더 심한 가수분해로 인하여 침전되지 않는 단백질 혹은 Peptides로 전환되는 속도가 비슷하다는 것을 알 수 있다.

2. 알칼리처리된 단백질의 기능성

알칼리처리하여 얻은 단백질의 emulsifying capacity의 변화를 단백질의 농도에 따라 측정하였다

(Fig. 6). 이 결과, 단백질의 농도가 증가함에 따라 에멀전화되는 oil의 량은 거의 직선적으로 증가하지만 emulsifying capacity는 단백질 농도 0.7%까지는 급격히 감소하다가 그 이후로는 다소 완만한 감소속도를 나타내었다.

또한 가열처리에 따라 pH를 달리하였을 때 그리고 이온농도를 달리하였을 때의 단백질 emulsifying capacity의 변화, fat binding capacity 및 gelation property를 측정하여 Table 1에 나타내었다. pH 4와 7에 있어서는 가열시간에 따른 emulsifying capacity의 변화는 크지 않지만 pH 9에서는 가열시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이것은

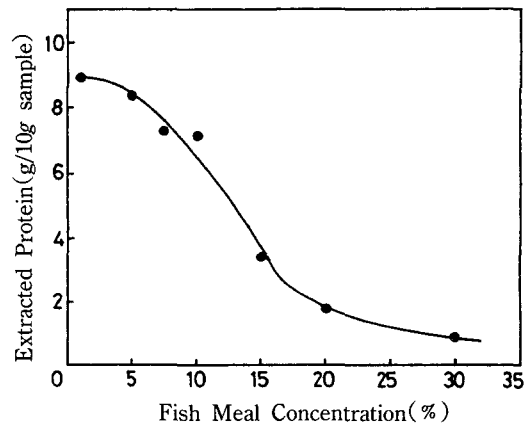


Fig. 3. Effect of fish meal concentration on the extent of solubilization (0.2N NaOH, 15min., 95°C).

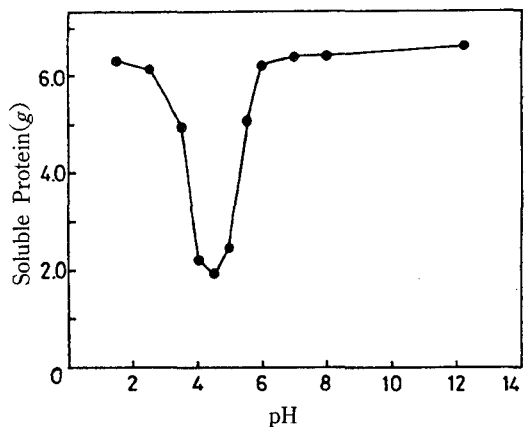


Fig. 4. Effect of pH on the extent of solubility of alkaline treated fish meal protein. (10 parts fish meal to 100 parts 0.2N NaOH, heating for 15 min., 95°C, pH adjusted with 0.1N NaOH and 0.1N HCl).

알칼리처리한 어분단백질의 표면에 많은 수의 소수성잔기로 인해 단백질의 물과의 친화력이 크지 않기 때문에 emulsifying capacity가 비교적 낮게 나타났으나 pH가 높아짐에 따라 단백질의 용해도가 증가하면서 친수성이 증가하기 때문(King et al., 1985)으로 생각되며, 이온농도에 따른 변화는 NaCl 0.1M일때 가열시간이 10분과 15분 일때 각각 118, 100ml/100mg protein으로 가장 높은 emulsifying capacity를 나타내었고 0.5M일때는 0.1M일때보다 적게는 약 2배에서 부터 많게는 약 9.3배에 이르기 까지 훨씬 높은 수치를 나타내었으며 가열시간에 따라 대체로 증가하는 경향이었는데 이 같은 사실은 본 실험에 사용한 emulsifying capacity 측정 방법이 전기저항이 무한대로 될때까지 가한 oil량으로써 emulsifying capacity를 계산하기 때문에 이온농도가 증가함에 따라 전기저항이 낮게 나타나므로 첨가되는 oil량이 증가하는 것으로 사료된다. Fat binding capacity는 가열시간 30분까지는 100ml oil/100g protein 이상으로 비슷하였으나 그 이상의 그 이상의 가열시간에서는 감소하였다. 이러한 사실로 미루어 30분 이상 가열하면 어분단백질이 알칼리에 의해 가수분해되어 소수성 잔기의 아미노산보다는 친수성 잔기의 아미노산이 단백질 표면

으로 더 많이 나타나 단백질의 수화능이 증가한 것(Nakai, 1983; Voutsinas et al., 1983)으로 생각된다. Gelation property에서는 가열시간 15분까지는 20%의 단백질농도에서 겔이 형성되었으나 그 이상의 가열시간에서는 25%에서 형성되어 가열시간이 증가함에 따라 gelation ability가 감소되었고 가열시간에 따른 단백질 용액의 점도를 Fig. 7에 도시하였는데 가열시간 20분까지 $0.183\mu_{sp}/C$ 로 급격히 감소하다가 그 이후로는 가열시간이 증가함에 따라 완만한 감소를 보였다. 이것은 pH를 등전점 부근으로 이동하였을 때 침전되지 아니하는 단백질의 량이 증가한 결과와 연관지어 보면 알칼리에 의해 어분 단백질의 과도하게 가수분해되어 비교적 저분자량의 단백질 혹은 peptides로 되기 때문으로 생각된다.

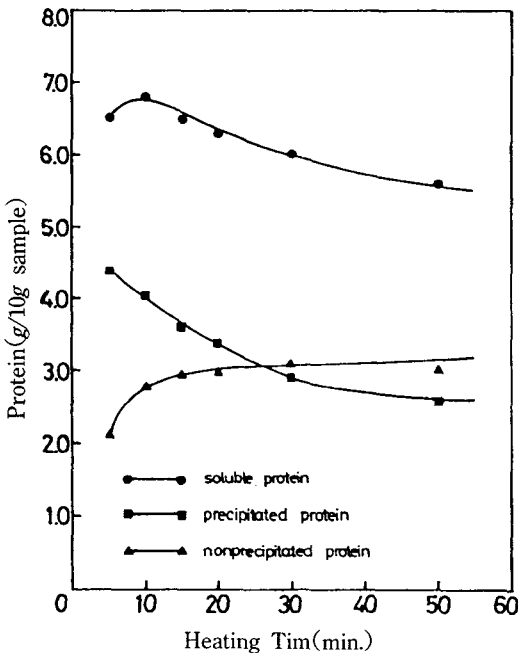


Fig. 5. Effect of heating time on recovery in fish meal alkaline solubilization process(10 parts fish meal to 100 parts 0.2N NaOH, 95°C).

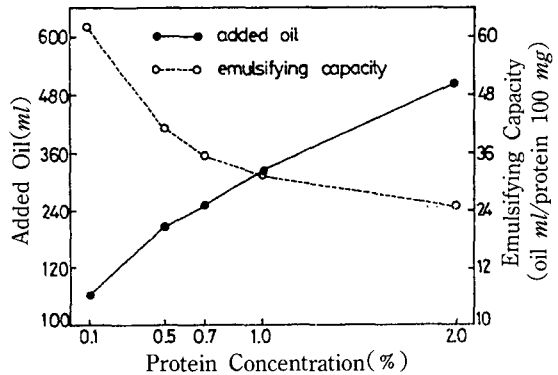


Fig. 6. Effect of alkaline extracted fish meal protein concentration on extent of emulsifying capacity (0.2N NaOH, 15min., 95°C).

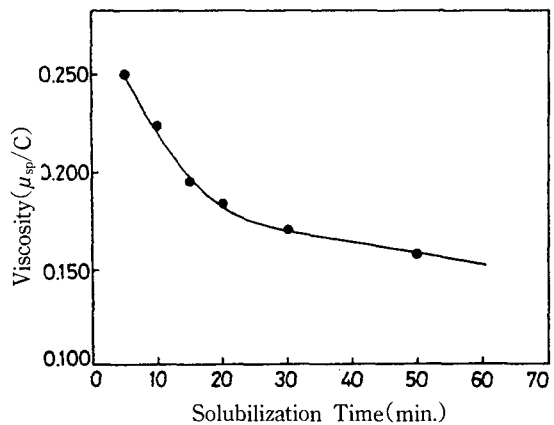


Fig. 7. Reduced viscosity of supernatant as a function of solubilization time(10% fish meal protein, 0.2N NaOH, 95°C).

Table 1. Functional properties of fish meal proteins treated with 0.2N NaOH solution at various heating times.

Heatint Time (min.)	Emulsifying Capacity ^a					Fat binding Capacity ^b (Oil g/100g protein)	Gelation property ^c (%)
	pH			NaCl(M)			
	4	7	9	0.1	0.5		
5	56	55	75	90	191	125.8	20
10	58	53	100	118	397	108.9	20
15	59	67	132	100	265	131.0	20
30	59	66	189	90	401	103.5	25
60	59	69	196	63	584	82.9	25

a: oil ml/100mg protein

b: adjust to pH 7

c: concentration of protein to be able to achieve gelation

결론 및 요약

가공처리 중에 과도한 열변성으로 인하여 기능성이 나빠진 어분단백질을 식품으로의 이용을 목적으로 알칼리처리하여 기능성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 어분단백질과 추출용매인 0.2N NaOH용액의 비율은 10%가 되도록하는 것이 추출되는 단백질량과 회수되는 량을 고려할때 가장 양호하였다.

2. 추출된 단백질의 용해도는 pH 4.5에서 가장 낮았다.

3. 알칼리 처리된 단백질의 emulsifying capacity는 용액 중에서 농도가 0.7%에 이르기까지는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

4. Emulsifying capacity는 pH 4.7 및 9중에서 pH 9에서 가장 높았으며 0.1M NaCl보다 0.5M에서 훨씬 증가하였다. 가열시간에 따른 변화는 대체적으로 가열시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

5. Fat binding capacity는 가열시간 30분까지 큰 변화가 없었고 60분 가열한 것은 감소하였다.

6. Gelation property에 있어서 가열시간 15분 이하에서는 20%의 농도에서 겔화가 일어났으나 30 및 60분에서는 25%에서 일어났다.

7. 점도는 가열시간 20분까지 급격히 감소하였으며 그 이후는 완만하게 감소하였다.

감사의 글

이 연구는 1990년도 강릉대학 학술 연구 조성비에 의해서 수행되었으므로 지원해 주신 강릉대학

에 감사를 드립니다.

문헌

- Bio-Rad. 1985. Instruction for the Bio-Rad Protein Assay. Bio-Rad Protein Assay for research use only instruction manual. 1~17.
- Bradford, M. M. 1976. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye-Binding. Analytical Biochemistry. 72, 248~254.
- Canella, M., G. Castriotta and A. Bernardi. 1979. Functional and Physicochemical of Succinylated and Acetylated Sunflower Protein. Lebensm.-Wiss.-Technol. 12(2), 95~101.
- Childs, E. A. and K. K. Park. 1976. Functional Properties of Acylated Glandless Cottonseed Flour. J. Food Sci., 41, 713~714.
- Groninger, H. S. 1973. Preparation and Properties of Succinylated Fish Myofibrillar Protein. J. Agric. Food Chem., 21(6), 978~981.
- Groninger, H. S. and R. Miller. 1975. Preparation and Aeration Properties of an Enzyme-Modified Succinylated Fish Protein. J. Food Sci., 40, 327~330.
- Groninger, H. S. and R. Miller. 1979. Some Chemical and Nutritional Properties of Acylated fish Protein. J. Agric. Food Chem., 27(5), 949~955.
- King, J., C. Aguirre and S. de Pablo. 1985. Functional Properties of Lupin Protein Isolates(Lupi-

- nus albus cv Multolupa). *J. Food Sci.*, 50(1), 82~87.
- Lee, K. H., H. S. Groninger and J. Spinelli. 1981. Acylation of Fish Protein; Effect of Reaction Conditions on Products. *Marine Fish. Review.*, 43(3), 204~209.
- Lin, C. S. and J. Zayas. 1987. Functionality of Defatted Corn Germ Proteins in a Model system; Fat Binding Capacity and Water Retention. *J. Food Sci.*, 52(5), 1308~1311.
- Miller, R. and Herman S. Groninger J. R. 1976. functional Properties of Enzyme-Modified Acylated Fish Protein Derivatives. *J. Food Sci.*, 41, 268~271.
- Nakai, S. 1983. Structure-Function Relationships of Food Proteins with an Emphasis on the Importance of Protein Hydrophobicity. *J. Agric. Food Chem.*, 31, 676~683.
- Sase, H. M. Watanabe, S. Arai and Y. Ogawa. 1987. Functional and Sensory Properties of Meat Emulsions Produced by Using Enzymatically Modified Gelatin. *J. Food Sci.*, 52(4), 893~895, 900.
- Sathe, S. K. and D. K. Salunkhe. 1981. Functional Properties of the Great Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Proteins; Emulsion, Foaming, Viscosity and Gelation Properties. *J. Food Sci.*, 46, 71~81.
- Tannenbaum, S. R., M. Ahern and R. P. Bates. 1970. Solubilization of Fish Protein Concentrate. 1. An Alkaline process. *Food Technol.*, 24(605), 96~99.
- Tannenbaum, S. R., R. P. Bates and L. Brodfeld. 1970. Solubilization of Fish Protein Concentrate. 2. Utilization of the Alkaline-Process Product. *Food Technol.*, 24(607), 99~101.
- Thompson, L. U., R. F. K. Liu and J. D. Jones. 1982. Functional Properties and Food Applications of Rapeseed Protein Concentration. *J. Food Sci.*, 47, 1175~1180.
- Voutsinas, L. P., E. Cheung and S. Nakai. 1983. Relationships of Hydrophobicity to Emulsifying Properties of Heat Denatured Proteins. *J. Food Sci.*, 48(1), 26~32.
- 한국농림수산통계연보. 1989. 농림수산부.

1990년 10월 7일 접수

1990년 11월 10일 수리