

다시마와 효소처리 고등어육을 이용한 조미소재의 제조 조건

이강호 · 송병권 · 정인학* · 홍병일 · 정병천 · 이동호
부경대학교 식품공학과, 강릉대학교 수산자원개발학과*

Processing Condition of Seasoning Material of the Mixture of Laminaria and Enzyme-Treated Mackerel Meat

Kang-Ho Lee, Byung-Kwon Song, In-Hak Jeong*, Byeong-Il Hong,
Byung-Chun Jung and Dong-Ho Lee

Department of Food Science and Technology, Pukyong National University

*Department of Fisheries Resource Development, Kangreung National University

Abstract

In order to develop a new type of natural seasoning material combining fish meat with seaweed, a processing method of the mixture of enzyme treated mackerel meat and Laminaria powder was studied. Mackerel meat previously boiled and deboned was treated with proteolytic enzyme to enhance taste of meat by proper hydrolysis. The enzyme-treated meat was dried at $100 \pm 2^\circ\text{C}$ for 4 hrs, and finally mixed with kelp powder, moistened in advance, plus binding agents (0.02% calcium carbonate) to aid the formation of pellets by extrusion. Boiled mackerel meat of enzyme treated (0.03% Protease-A) at 50°C for 90 min was adequate to result an increase in 6 times of total free amino acid content and about 10% increase of taste-enhancing amino acids such as glutamic acid, glycine, arginine, lysine.

Key words: Laminaria, mackerel, processing, seasoning

서 론

다시마는 우리나라의 동해안과 남해안에서 대량으로 생산하는 갈조류로 칼슘, 인, 철, 마그네슘 등의 무기질이 풍부할 뿐만 아니라, 정미성분도 풍부하여 예로부터 조미재료로 이용되고 있다^(1,2). 갈조류에는 알긴산이 풍부하여 콜레스테롤 배출작용, 카드뮴과 같은 중금속 및 방사선 물질의 체내 흡수억제와 배출작용, 또한 고혈압에 효과적인 laminine 등을 함유하고 있다^(3,4). 현재 국내에서 다시마의 소비형태는 대부분이 생체로 이용되고 있으며, 가공품으로는 라면 등의 수우프 원료나 건제품으로 이용되고 있는 정도이다. 한편, 일시 다회성 어류인 고등어는 n-3계열의 고도불포화지방산과 핵산 및 아미노산이 풍부하여 영양적인 면은 우수하지만 선도저하가 빠르고, 자가소

화효소의 활성이 높아 가공적성이 낮기 때문에 보다 효율적인 이용을 위한 연구가 요청되고 있다. 근래 가공식품 및 외식산업의 발전과 소비자들의 기호가 다양해 짐으로서 글루탐산 소다 및 핵산계 조미료 만으로는 미각의 다양화를 피하거나 독특한 풍미를 낼 수 없으며, 또한 합성조미료 등은 안전성에 논란이 있어 천연조미료를 이용하려는 추세이다. 이와관련된 연구로는 천연조미료의 성질과 이용⁽⁵⁾, 어류가공 잔사를 이용한 조미료 제조 및 상업적인 공정화연구⁽⁶⁾, 크릴간장 제조에 관한 연구⁽⁷⁾, 알칼리 처리에 의한 멸치 추출액의 제조⁽⁸⁾, 어패류의 정미성분 및 조미료 소재 개발에 관한 연구^(9,10), 천연물의 엑기스와 천연조미료⁽¹¹⁾ 등이 보고 되고 있다. 본 연구에서는 미이용 수산자원의 효율적인 활용방안의 하나로 정미성분, 무기질 등 영양성분이 풍부한 다시마와 효소처리한 고등어육을 혼합, 성형 및 건조하여 조미재료로서의 이용가능성을 살펴보았다.

Corresponding author: Kang-Ho Lee, Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Daeyeon-dong, Nam-gu, Pusan 608-737, Korea

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 다시마(*Laminaria japonica*, 전장: 75~170 cm, 무게: 40~110 g)는 1994년 강릉부근 바다에서 채취하여 수세, 탈수, 천일 건조하고, 분쇄기를 이용하여 50 mesh정도로 분쇄한 후 실험에 사용하였다. 고등어(*Scomber japonicus*, 체장: 34~36 cm, 체중: 360~370 g, 휘발성염기질소: 12.3 mg/100 g)는 부산수산센타에서 구입하여 dress상으로 처리한 후 100°C 정도의 끓는물에서 15분간 자숙하고 겹질과 뼈를 제거하여 채육한 다음 실험에 사용하였다. 자숙하여 채육한 고등어육에 papain(和光純藥工業株式會社, 日本), bromelain(和光純藥工業株式會社, 日本), protease-A(太平洋化學, 韓國) 등 3가지 단백질 분해효소를 50-55°C 영역에서 효소농도별, 시간별로 처리하여 고등어육 가수분해 최적조건을 설정한 다음, 열풍건조기(Jeio Tech, FOG-2, 게이지온도: 100±2°C, 풍속: 1.8 m/sec)에서 4시간 동안 건조하였는데, 매 1시간 마다 시료를 뒤집어 표면경화를 최소화하였다.

다시마와 고등어육을 이용한 조미소재 조건

다시마분말과 효소처리고등어분말의 혼합조미재료의 제조: 다시마와 효소처리한 고등어의 분말을 혼합하여 혼합조미재료에 제조하였다(Fig. 1). 먼저 분말 다시마에 대해 150% (w/w)량의 물을 가하고 잘 혼합하여 30분간 팽윤시킨 다음, 여기에 건조된 효소처리 고등어육을 다시마에 대해서 150% (w/w)를 첨가하여 혼합한 것을 제품A로 하였고, 여기에 결합력을 주기 위해 알긴산나트륨을 다시마-효소처리 고등어육의 혼합물에 대해 0.08% (w/w)를 첨가하여 혼합한 것을 제품B로, 제품B에 다시마-효소처리 고등어육의 혼합물에 대해 탄산칼슘 0.02% (w/w)를 첨가하여 알긴산 나트륨의 binding효과를 높인 것을 제품C로 하였다 이상의 혼합물을 잘 반죽하여 압출기(Model Y 37, 아룩산업)로 면의 형태로 압출하여 일정크기로 절단하여, 이들을 열풍 건조기(온도: 34~36°C, 풍속 1.8 m/sec)에서 20시간 동안 건조하였는데, 매 3시간 마다 시료를 뒤집어 고르게 건조시켰다.

일반성분 및 아미노질소의 정량: 일반성분은 상법에 따라, 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 Semi-micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 건식회화법, 아미노질소는 Spies와 Chamber⁽¹²⁾의 동염법에 따라 비색 정량하였다.

갈색화도, 탁도 및 유리아미노산과 관능검사: 갈색

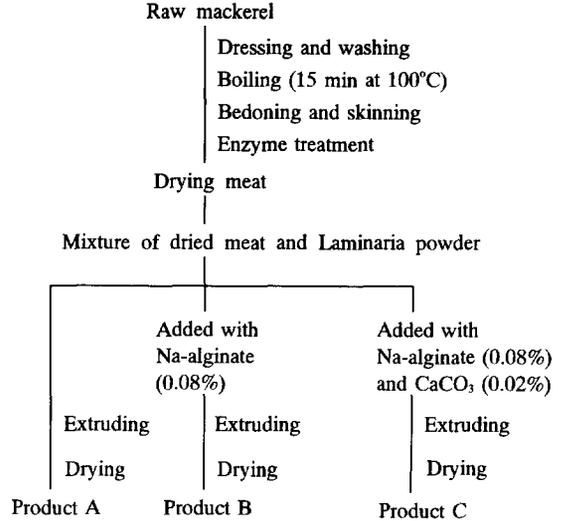


Fig. 1. Preparation procedure for the three types of sample with dried enzyme treated mackerel meat and Laminaria powder.

화도의 측정은 林과 高木의 방법⁽¹³⁾에 따랐다. 즉, 시료 0.2 g을 취하여 5% KOH-Methanol을 25 mL 가하여 냉암소에서 24시간동안 추출하여 여과한 다음 분광광도계(Bausch & Lomb Spectronic 20)로 파장 440 nm에서 흡광도를 측정하였다. 탁도는 시료를 3% 용액으로 하여 100°C에서 10분간 끓인 다음 냉각하고 여과(Toyo No. 2)하여 분광광도계(Bausch & Lomb Spectronic 20)로 파장 540 nm에서 흡광도를 측정하였다. 한편 유리 아미노산의 조성은 이 등⁽¹⁴⁾의 방법에 따라 분석하였다. 관능검사는 10인의 panel member를 구성하여 맛, flavor 및 종합평가를 5단계 평점법으로 평가하였으며, 얻어진 결과의 유의성 검토는 분산분석법에 의하였고 각 시료간 유의성은 Duncan's multiple range test⁽¹⁵⁾로 통계처리 하였다.

결과 및 고찰

시료의 일반성분

원료 다시마와 고등어육 및 이들의 건조, 자숙후의 일반성분은 Table 1과 같다. 다시마의 생시료 수분함량은 82.2%, 탄수화물과 회분이 각 9.0%, 6.0%로 건물고형분로서 약 85%를 차지한 반면, 단백질과 지질은 1.6%와 0.9%였다. 그러나 건조 분말화 하였을 때 수분은 8.2%로 감소한 반면, 탄수화물이 46.3%로 가장 많았으며, 회분이 31.8%로 다음이었고, 단백질과 지질은 각각 6.2% 및 4.4%를 차지하였다. 고등어의

Table 1. Proximate composition of Laminaria and mackerel

| Compositions | Laminaria | | Mackerel | |
|---------------------|-----------|-------|----------|--------|
| | Raw | Dried | Raw | Boiled |
| Moisture (%) | 82.2 | 8.2 | 63.3 | 59.8 |
| Protein (%N × 6.25) | 1.6 | 6.2 | 16.5 | 29.9 |
| Lipid (%) | 0.9 | 4.4 | 18.5 | 8.6 |
| Ash (%) | 6.0 | 32.8 | 1.7 | 1.6 |
| Carbohydrate (%) | 9.0 | 48.3 | | |

경우는 생시료의 수분함량 63.3%, 단백질 16.5%, 지질 18.5%이었고, 회분이 1.7%였으나, 자숙한 시료는 수분함량이 58.8%, 단백질이 25.2%, 지질이 5.9%, 회분이 1.6%로 성분의 조성이 변화하였다.

자숙한 고등어육의 적정 가수분해조건

고등어육을 조미 재료화하기 위해 먼저 자숙한 후 단백질 가수분해효소로 부분가수분해를 행하였다. 실험에 사용한 효소는 모두 중성영역 단백질 분해효소로 최적 pH가 6.0부근이고, 최적온도 50~65°C 부근이었다. 자숙한 고등어육의 pH가 6.0부근이기 때문에 특별히 pH조절은 하지 않았으며, 채택한 온도는 50°C와 55°C로 하였다. 효소 첨가는 자숙한 고등어육에 대해 0.01~0.1% 농도로 첨가하였는데, protease-A는 50°C, papain과 bromelain은 55°C에서 3시간 처리하였다. Fig. 2는 이때 생성된 아미노질소 함량을 나타내었다. 효소의 농도가 높아짐에 따라 아미노질소의 생성량이 증가하였는데, bromelain과 papain의 경우는 0.02%까지 급속히 증가하다가 이후 완만하게 증가하는 경향이였으나, protease-A의 경우는 비교적 꾸준하게 증가하는 경향이였다. 이 결과에서 고등어육을 가수분해하여 정미성 아미노산을 증가시켜 조미재료로 이용하기 위해서는, 가수분해 효율이나 경제적인면 등을 고려하여 0.03%정도의 효소 처리가 바람직 한 것으로 생각되었다. 단백질 가수분해효소의 적정 첨가농도를 0.03%로 하였을 때 처리시간에 따른 가수분해의 정도는 Fig. 3에 나타내었다. 아미노질소의 함량은 효소처리 30분경에 급격히 증가하였으나, 이후 처리시간이 경과함에 따라 완만하게 증가하는 경향이였다. Protease-A로 처리한 경우가 다른 두 효소보다 높은 값을 보였으며 처리 3시간 후의 아미노질소 함량은 protease-A, bromelain, papain 순으로 각각 1300 mg/100 g, 1100 mg/100 g, 700 mg/100 g의 값을 나타내었다. 한편, 자숙고등어육을 효소로 처리함에 따라 갈색화도의 값은 처리시간이 증가함에 따라 증가하는 경

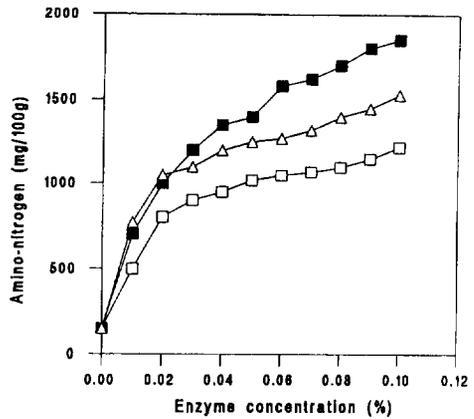


Fig. 2. Changes of amino nitrogen of boiled mackerel meat by the level of enzyme concentration. □—□: Papain, ■—■: Bromelain, △—△: Protease-A.

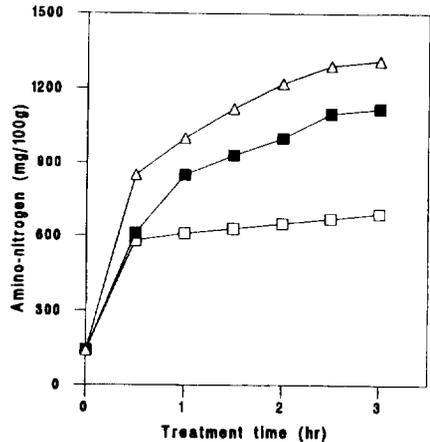


Fig. 3. Changes of amino nitrogen of boiled mackerel meat according to enzyme treatment time. □—□: Papain, ■—■: Bromelain, △—△: Protease-A.

향을 나타내었다. 이상의 결과로부터 효소처리의 효율면과 이에 따른 갈색화의 진행 정도를 고려하여, papain은 30분, protease-A와 bromelain은 1시간 30분 정도 처리가 바람직한 것으로 생각되었다.

효소처리 고등어육의 건조 조건

효소처리한 고등어육의 적절한 건조 조건을 설정하기 위해 건조 온도와 건조 시간에 따른 처리육의 수분함량은 Fig. 4에 나타내었다. 전반적으로 건조 온도가 높을수록 수분함량은 급격히 감소하였고, 관능적으로 건조가 충분히 되었을 때의 수분함량을 약 9%하였을 때, 60°C는 약 16시간 30분, 80°C는 약 9시간 30분, 100°C는 약 4시간, 120°C는 약 3시간 15분이 소요되었

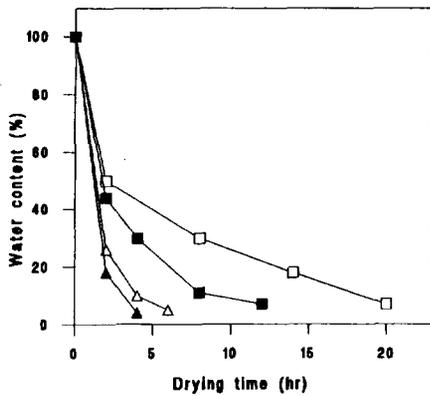


Fig. 4. Decrease in water content of boiled and enzyme treated mackerel meat according to drying time. □—□: 60°C, ■—■: 80°C, △—△: 100°C, ▲—▲: 120°C.

Table 2. Extent of browning in boiled and enzyme-treated mackerel meat according to drying conditions

| Drying | | Browning index (O.D. at 440 nm) |
|-----------|-----------|------------------------------------|
| Temp (°C) | Time (hr) | |
| 60 | 20 | 2.57 |
| 80 | 10 | 1.7 |
| 100 | 4 | 1.25 |
| 120 | 3.5 | 1.2 |

다. 한편, 효소처리한 고등어육을 각 온도대에서 수분 함량 9%까지 건조하였을 때의 갈색화도 값은 Table 2에 나타내었다. 60°C처리구에서 2.57로 최고값을 나타낸 반면, 120°C에서는 1.2로 최저값을 나타내었다. 따라서 처리시간이 비교적 적게 걸리고 갈색화도 값도 비교적 낮은 100°C처리구의 것을 선택하여, 이 후 실험에 사용하였다.

다시마 및 효소처리 고등어육의 유리아미노산 조성

다시마분말과 자숙 건조한 고등어 및 효소처리한 고등어육의 유리아미노산 조성은 Table 3에 나타내었다. 다시마의 경우 glutamic acid가 2,243 mg/100 g으로 전체유리아미노산 5,281.8 mg/100 g중의 약 42.5%를, aspartic acid가 1,652.9 mg/100 g로 약 31.3%를 나타내어 이 두성분이 70%이상을 차지하였다. 한편, 자숙한 고등어육은 histidine 함량이 392 mg/100 g으로 전체의 약 42.1%를 나타내어 거의절반 정도를 차지하였고, 그 외에 glutamic acid, lysine, threonine 순으로 함유되었다. Protease-A로 처리한 고등어육의 유리아미노산은 histidine, lysine, threonine, leucine, arginine 등이 주요 아미노산으로 전체의 약 62%를 차지하였

Table 3. Composition of free amino acid of raw, boiled and enzyme-treated mackerel, Laminaria powder and product C (mg/100 g, wet basis)

| Amino acid | A ¹⁾ | B | C | D | E | F |
|------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Tar | 21.2 | 25.4 | 19.8 | 17.4 | 13.2 | 33.5 |
| Asp | 24.4 | 182.2 | 359.8 | 103.0 | 1,652.9 | 1,702.4 |
| Thr | 53.5 | 480.4 | 258.9 | 71.2 | 95.3 | 540.9 |
| Ser | 26.1 | 185.8 | 99.8 | 33.7 | 44.4 | 212.6 |
| Glu | 76.1 | 243.7 | 469.5 | 102.8 | 2,243.0 | 2,345.7 |
| Pro | 16.4 | 132.5 | 121.4 | 89.6 | 824.0 | 905.4 |
| Gly | 31.6 | 34.7 | 48.3 | 22.6 | 16.7 | 39.8 |
| Ala | 35.3 | 183.3 | 119.1 | 29.5 | 151.4 | 330.2 |
| Val | 7.5 | 210.8 | 44.0 | 76.4 | 13.4 | 217.1 |
| Met | 20.7 | 236.6 | 298.0 | 72.5 | 13.0 | 238.6 |
| Ile | 17.9 | 167.6 | 128.4 | 104.5 | 22.4 | 175.5 |
| Leu | 24.8 | 613.9 | 418.8 | 74.2 | 16.1 | 621.4 |
| Tyr | 12.2 | 87.2 | 37.7 | 23.6 | 13.7 | 90.3 |
| Phe | 16.5 | 236.3 | 60.6 | 56.8 | 14.2 | 240.8 |
| His | 392.0 | 797.9 | 900.7 | 660.9 | 18.9 | 825.7 |
| Lys | 62.0 | 754.7 | 360.8 | 89.2 | 28.5 | 771.8 |
| Arg | 13.5 | 434.3 | 150.1 | 124.8 | 100.7 | 488.7 |
| - Total | 851.7 | 5,007.3 | 3,895.7 | 1,752.7 | 5,281.8 | 9780.4 |

¹⁾A: Boiled mackerel, B: Treated with protease-A, C: Treated with bromelain, D: Treated with papain, E: Laminaria powder, F: Product C.

고, glutamic acid, glycine, alanine, arginine 등의 정미성 아미노산은 약 33.0%를 차지하였다. Bromelain처리구는 histidine, glutamic acid, leucine, lysine, aspartic acid 등이 주요 아미노산이었고, 총유리아미노산 3,895.7 mg/100 g중의 약 64.5%를 차지하였고, 정미성 아미노산은 약 31.1%를 차지하였다. Papain처리구는 histidine, glutamic acid, leucine, lysine, aspartic acid 등이 주요 아미노산으로 전체의 약 52.7%를 차지하였다. 이상의 결과에서 protease-A처리구가 총유리아미노산 함량이 5,007.3 mg/100 g로 가장 높을 뿐만 아니라 glutamic acid, glycine, alanine, lysine, arginine 등의 정미성 아미노산 함량도 약 33.0%를 차지하였다. 따라서 protease-A가 papain이나 bromelain에 비해 우수하여, 적합한 효소라고 생각되었다.

시제품의 품질 평가

시제품의 품질평가를 위하여 열수로 추출하였을 때 추출액의 농도(탁도)와 관능검사한 결과를 다음과 같다. 먼저, 추출액의 탁도는 다시마와 효소처리 고등어육의 분말만으로 제조한 제품 A가 가장 흐렸고($A_{540}=0.305$), 다음이 제품 B였으며($A_{540}=0.295$), 제품 C가 비교적 맑았다($A_{540}=0.277$). 한편, 이들 3가지의 시제품과 시장에서 판매하는 건조멸치를 열수로 추출하여

Table 4. Sensory evaluation data¹⁾ of extracts of three products and dried anchovy

| | Product A | Product B | Product C | Dried anchovy |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Flavor | 2.8 | 2.7 | 2.7 | 3.1 |
| Taste | 3.3 | 3.5 | 3.7 | 3.1 |
| Overall acceptance | 3.8 ^b | 3.8 ^b | 4.5 ^a | 3.3 ^b |

¹⁾Numericals having same shoulder letter are not significantly different in $p < 0.05$. Score: 5=excellent, 4=good, 3=fair, 2=poor, 1=very poor.

그 추출액의 관능검사 결과는 Table 4에 나타내었다. 3가지의 시제품과 시판멸치의 flavor는 시제품들과 시판멸치간의 유의적 차이가 없었으나, 시제품이 시판멸치보다 낮은 값을 나타내었다. Taste는 시제품들과 시판멸치간의 유의적 차이는 없었으나, 3가지 시제품 모두 시판멸치보다 높은값을 보였는데, 제품 C > 제품 B > 제품 A의 순이었다. 그리고 overall acceptance에서는 제품 C가 시판멸치와 시제품(A, B)에 비해 유의적 차이를 보였다. 한편, 제품 C의 유리아미노산 조성을 보면 glutamic acid의 함량이 2,345.7 mg/100 g으로 가장 풍부하여, 제품의 맛에 깊이 관여 할 것으로 생각되었으며 이밖에 Asp, Pro, His 등이 주요 아미노산이었다(Table 3). 이상의 결과로 볼때 제품 C가 추출액의 농도(탁도)나 관능검사에서 우수하여 멸치 대용품으로 이용 가능성을 나타내었다. 그러나 시제품의 flavor에서는 약간의 이취가 발생하므로, 이취의 제거를 위한 연구가 필요하다고 생각되었다.

요 약

다시마와 효소 처리한 고등어육으로 조미료 소재를 제조하기 위해 가공조건을 검토한 결과는 다음과 같다. 적절한 자숙고등어육을 얻기위해 papain, bromelain, ptease-A의 처리 결과 효소의 첨가농도는 0.03%, 효소처리시간은 90분정도가 적당하였다. 건조에 따른 효소처리 고등어육의 영향은 온도가 높을수록 건조속도가 빨랐으며, 적절한 건조 조건은 100°C에서 4시간 처리였다. 자숙고등어육을 효소처리 하였을 때의 protease-A 처리구의 총유리아미노산 함량이 5,007.3 mg/100 g으로 가장 높았고, glutamic acid, glycine,

alanine, arginine 등의 정미성 아미노산이 약 33.0%를 차지하였다. Bromelain처리구와 papain처리구는 histidine, glutamic acid, aspartic acid, leucine, arginine 등이 주요아미노산이었다. 다시마의 총유리아미노산의 함량은 5281.8 mg/100 g으로, 주요 유리아미노산으로 glutamic acid, aspartic acid이었다. 시제품의 관능검사 및 탁도실험에서 제품 C가 멸치나 제품 A와 B보다 종합평가에서 우수하였으나, flavor에서 약간의 이취가 느껴져 이에 대한 보완이 필요하다고 생각되었다.

문 헌

1. 한국수산진흥회 : 수산연감. 진명사, p.390 (1990)
2. 국립수산물품질관리원 : 한국수산물성분표, 예문사, p.66 (1989)
3. 太田靜行 : ワカメ. *New Food Industry*, **29**, 33(1987)
4. 笠原文雄 : アルギン酸の生理作用について. *New Food Industry*, **22**, 30 (1980)
5. 石田賢吾 : 天然調味料の性質と利用, 日本食品工業學會誌, **25**, 167 (1978)
6. 三宅義章 : 魚類加工殘渣利用による調味料製造の工業化實驗, 日本食品工業學會誌, **29**, 428 (1982)
7. 이응호, 조순영, 차용준, 박향숙, 권칠성 : 크릴간장 제조에 관한 연구. 한국영양식량학회지, **13**, 97 (1984)
8. 김우정, 박주영 : 알칼리와 효소처리에 의한 멸치추출액의 수율 및 관능적성질의 향상. 한국식품과학회지, **20**, 433 (1988)
9. 김영명, 김동수, 김영동 : 어패류를 이용한 조미료 소재 개발에 관한 연구. 한국식품개발연구원 사업보고서, E 1017 (1988)
10. 구재근, 이응호, 안창범, 차용준, 오광수 : 밴댕이 및 주둥치젓의 정미성분. 한국식품과학회지, **17**, 283 (1985)
11. 太田靜行 : 天然調味料-天然物のエキスと天然調味料. *New Food Industry*, **32**, 1 (1990)
12. Spies, T. R. and D. C. Chamber: Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with copper salt. *J. Biol. Chem.*, **191**, 787 (1951)
13. 林賢治, 高木徹 : 調味加工品サキイカの褐變に關する研究-II. 日本水産學會誌, **46**, 87 (1980)
14. 이강호, 김민기, 정병천, 정우진 : 우렁쟁이 이용에 관한 연구. 3. 우렁쟁이의 정미성분, 한국수산학회지, **26**, 150 (1993)
15. Elizabeth, L.: *Method for the Sensory Evaluation of Food*. Canada Dept. of Agriculture, p.19 (1970)

(1996년 6월 18일 접수)