

올리고당의 수리미 냉동변성방지제로의 개발

어중혁 · 이경숙* · 이현규** · 박관화

서울대학교 식품공학과, 농업생물신소재센터,

*호서대학교 식품영양가공학부, **한양대학교 식품영양학과

Development of Branched Oligosaccharides as a Cryoprotectant in Surimi

Joong Hyuck Auh, Kyoung-Sook Lee*, Hyeon-Gyu Lee** and Kwan-Hwa Park

Department of Food Science & Technology & Research Center for
New Bio-Materials in Agriculture, Seoul National University,

*Division of Nutrition & Food Technology, Hoseo University,

**Department of Food & Nutrition, Hanyang University

Abstract

Cryoprotection of surimi by three commercial oligosaccharides (isomalto-, fructo- or galacto-, oligosaccharides) was investigated and compared with commercially used cryoprotectants (sucrose, sucrose+sorbitol). Surimis were made with oligosaccharides as cryoprotectants, and gels were prepared after 3 months of storage at -18°C. After gel preparation, various physical properties (texture, water holding capacity, color, and microstructures) were measured. The gels containing oligosaccharides showed similar water holding capacities and microstructure as the commercially used cryoprotectants. They also showed similar lightness and whiteness as the commercial ones. In TPA(texture profile analysis), gels prepared with fructooligosaccharides showed highest fracturability than gels with sucrose, sucrose+sorbitol, or other oligosaccharides. These results showed a applicability of commercial oligosaccharides as a cryoprotectant in surimi processing.

Key words: commercial oligosaccharide, cryoprotectants, surimi gel

서 론

생선 단백질은 냉동 상태에서 변성이 쉽게 되기 때문에 냉동 저장시의 품질 저하가 문제가 되고 있다. 이러한 단백질의 변성을 방지하기 위해 어묵 및 맛살 등의 원료인 수리미(surimi)는 냉동변성방지제(cryoprotectant)를 첨가하여 저장기간을 연장시키고 있다. 수리미 제조에 일반적으로 사용되고 있는 냉동변성방지제는 저분자의 당들과 당알콜들로서, 설탕(sucrose)과 솔비톨(sorbitol)이 1:1의 비율로 8%(w/w) 첨가된 것이 사용되고 있다^(1,2). 이것은 상대적으로 값이 싸고, 이용이 쉬우며, 갈변화 반응을 적게 일으키고, 또한 우수한 물성을 보여 cooking loss, drip loss의 감소와 경도를 증가시키는 장점도 가지고 있어 상업적으로 널리 사용되고 있다⁽³⁾. 그러나, 다량으로 첨가할 때는 감미도가 높

아지는 단점으로 인해, 이들과 동일한 효과를 가지는 저감미도의 새로운 소재 개발이 활발히 진행되고 있다^(4,8). 본 연구진은 시판 올리고당들이 pollock actomyosin에서 냉동변성방지 효과를 가짐을 확인하였다⁽⁹⁾. 그러나 이러한 물질들이 실제 식품인 수리미에서 어떠한 반응을 보이는지 살펴보는 것은 중요하다. 설탕에 비하여 저감미도를 나타내는 고분자들인 polydextroseTM와 maltodextrins이 냉동변성방지 효과를 보인다는 것이 알려졌으나, maltodextrins은 근섬유 단백질들의 겔형성을 방해하였으며⁽¹⁾, sodium lactate도 설탕에 비해 2배의 우수한 단백질 냉동변성방지 효과를 보였으나 역시 수리미의 겔형성을 방해하였다⁽¹⁰⁾. 또한 포도당은 설탕에 비하여 비교적 저감미도를 나타내고 냉동변성방지 효과도 확인되며 겔 형성력도 양호하나 수리미 겔에서 갈변화 반응을 일으켜 색도에 문제가 된다⁽³⁾. 그러므로 본 연구는 수리미에서 시판 올리고당들의 냉동변성방지 효과 및 겔 형성 능력에 대하여 설탕 및 설탕+솔비톨과 비교 검토하고자 하였다.

Corresponding author : Hyeon-Gyu Lee, Department of Food & Nutrition, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

재료 및 방법

수리미의 제조

본 실험에 사용한 수리미는 신선한 명태(*Alaska pollock*)를 원료로 Fig. 1과 같은 공정으로 제조하였다. 냉동변성방지제는 프락토, 이소말토, 갈락토 올리고당, 설탕, 혹은 설탕+술비톨을 각각 8%(w/w)로 사용하였다.

수리미 겔의 제조

위와 같이 제조한 수리미를 일정 기간 -18°C에 저장한 후, Fig. 1과 같은 방법으로 겔을 제조하였다. 냉동상태의 수리미를 해동시킨 후, 2%(w/w)의 소금을 가하고 온도가 올라가지 않도록 주의하면서 5분간 chopping하였으며, 이때 수분 함량이 78%가 되게 조절하였다. Chopping이 끝난 paste를 실험실 규모의 sausage stuffer에 넣고, stainless steel tube(길이, 20 cm; 내경, 1.8 cm)에 충전시키고 밀봉한 후, 90°C에서 15분간 가열하였다. 가열 후 tube를 얼음물에서 냉각시키고, 성형된 겔을 일정한 크기(길이, 2 cm; 내경, 1.8 cm)로 잘라서 실험에 사용하였다.

수리미 겔의 물성

위에서와 같이 제조된 겔의 물성을 상온에서 TPA(texture profile analysis) test를 통하여 알아보았다. 사

용된 기기는 Texture Analyser(TA-XT2, Stable Micro System, UK)였고, Bourne⁽¹¹⁾의 방법을 사용하여 다음과 같이 측정하였다. 길이 2 cm, 내경 1.8 cm의 크기로 준비된 시료를, 5 kg의 head, 75% deformation, 1 mm/min의 속도로 하여 측정하였다. 이때 모든 실험구들의 결과는 7~9번 반복한 결과의 평균값으로 사용하였다.

수리미 겔의 수분 보유능

Kocher 등에 의해 개발된, 원심분리법에 의한 방법을 사용하였다^(12,13). Pore size 4.5 μm의 filter unit가 장착되어 있는 1.5 mL의 microcentrifuge tube에 시료를 높이 1 cm, 직경 0.48 cm로 준비하여 넣은 후, 2,575 x g에서 15분간 원심분리하였다. 분리된 수분의 양으로부터 아래와 같은 계산식에 의해 수분 보유능(water holding capacity)를 구하였다. 이 때 시료의 수분 함량은 AOAC⁽¹⁴⁾ 방법에 의해 78°C에서 건조하여 구하였고, 모든 실험은 3번씩 반복하였다.

Water holding capacity(%) =

$$\frac{\text{total g water in sample} - \text{g water release}}{\text{total g of sample}} \times 100$$

수리미 겔의 색 분석

겔의 색을 관찰하기 위하여 Minolta CR-300 색도계(Minolta Co. Ltd., Osaka, Japan)를 사용하였다. CIE 색체계의 L*(black[0] to light[100]), a*(red[60] to green[-60]), b*(yellow[60] to blue[-60]) 값들을 측정하였으며, 백색도(whiteness index)는 미국 NFI(National Fisheries Institute)의 방법⁽¹⁵⁾으로 비교하였다.

$$\text{Whiteness} = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$$

수리미 겔의 미세구조

겔의 미세 구조를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(TEM, JEL 1010, JEOL, Japan)을 사용하였으며, Sato 등⁽¹⁶⁾의 방법에 의해 시료를 준비하였다. 잘게 자른 시료를 2.5% glutaraldehyde(in 0.1 mM, pH 7.0 phosphate buffer) 용액에 2시간 침지하여 고정한 후, phosphate buffer로 수세하고, 다시 1% OsO₄ (in phosphate buffer) 용액에 침지하여 고정하였다. 시료를 다시 buffer로 수세하고, ethanol(30~100%)에 침지하여 탈수한 후, propylene oxide에 침지하였고, 마지막으로 spurr-용액에 침지하고 70°C에서 8시간 동안 가열하였다. 준비된 시료를 microtome으로 thin sectioning한 후 2% uranyl acetate와 lead citrate로 염색하고, 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

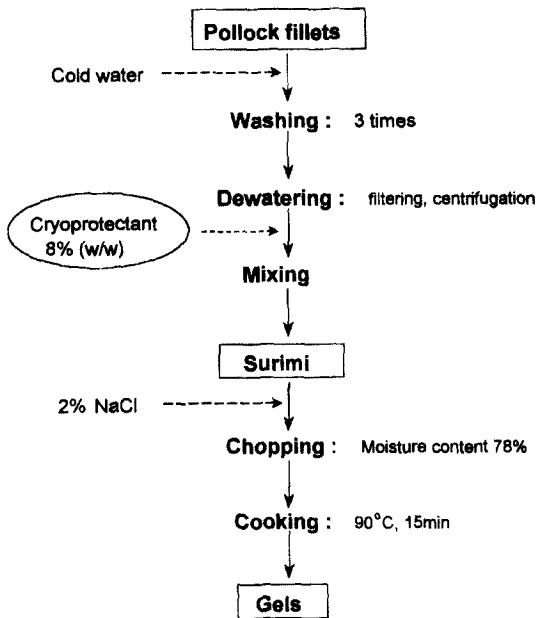


Fig. 1. Diagram of surimi and surimi-gel preparation.

통계처리

본 실험의 측정 결과들은 SigmaStat for Windows, version 1.0(1993, Jandel Corporation, CA, USA)를 이용하여 분산 분석 및 Bonferroni 검정으로 통계처리 하였다.

결과 및 고찰

수리미 겔의 물성

겔 형성능을 비교하기 위해 실험에 사용된 당들을 첨가하여 제조한 수리미를 -18°C에서 3개월간 저장한 후 수리미 겔을 제조하였으며, 이들 간에는 외관상 차이를 발견할 수 없었다. 겔 강도는 TPA test로 측정하였다. TPA test는 비록 경험적인 방법으로 기본적인 방법들보다 정확성 및 자료 상호성이 낮으나⁽¹⁷⁾ 아직도 수리미나 갈아만든 육제품의 겔에 널리 이용되고 있다^(11,17). 전체적으로 본 실험에 사용된 수리미는 실험실에서 제조되어 공장에서 제조된 수리미보다 겔의 접탄성이 낮았으며 그 결과는 Table 1에 나타났다. 이소말토 및 갈락토 올리고당을 첨가한 수리미 겔들은 설탕이나 설탕+솔비톨 혼합물을 첨가한 수리미 겔들과 비슷한 fracturability, hardness, cohesiveness, springiness, chewiness를 보였다. 그러나 프락토 올리고당을 첨가한 수리미 겔은 설탕이나 설탕+솔비톨 혼합물을 첨가한 수리미 겔들보다 hardness와 fracturability 측정값이 유의적으로 높은 값을(p<0.05) 나타내었다. 이러한 결과는 시판 올리고당들이 상용되는 냉동변성방지제들과 유사하거나 높은 겔 물성을 보인 점을 고려할 때, 시판 올리고당들은 어육 근섬유 단백질들의 겔 형성을 방해하지 않는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Texture Profile Analysis(TPA) of surimi gels

	Sucrose	Sucrose+Sorbitol	FO ¹⁾	GO ²⁾	IMO ³⁾
Hardness(N)	7.16 ^{ab} (±0.800)	6.83 ^{ab} (±0.774)	7.63 ^a (±0.771)	6.35 ^b (±1.157)	5.90 ^b (±0.375)
Fracturability(N)	4.55 ^b (±0.201)	4.38 ^b (±0.167)	5.24 ^a (±0.226)	4.18 ^{bc} (±0.0975)	4.07 ^c (±0.0815)
Springiness(mm)	7.93 ^{ab} (±1.134)	8.91 ^a (±0.744)	8.75 ^{ab} (±0.566)	7.90 ^{ab} (±0.418)	7.83 ^b (±0.438)
Cohesiveness	0.220 ^a (±0.297)	0.232 ^a (±0.0238)	0.225 ^a (±0.0160)	0.224 ^a (±0.0279)	0.219 ^a (±0.0134)
Gumminess(N)	1.60 ^a (±0.367)	1.60 ^a (±0.338)	1.73 ^a (±0.267)	1.45 ^a (±0.440)	1.31 ^a (±0.134)
Chewiness(10 ⁻² J)	1.28 ^{ab} (±0.377)	1.42 ^{ab} (±0.220)	1.52 ^a (±0.297)	1.14 ^{ab} (±0.341)	1.03 ^b (±0.137)

¹⁾ Fructooligosaccharides

²⁾ Galactooligosaccharides

³⁾ Isomaltooligosaccharides

a,b,c: values with different letters are significantly different (p<0.05)

수리미 겔의 수분 보유능

수분 보유능의 측정에는 원심분리 후 무게를 재는 방법이 일반적으로 많이 사용되고 있으나, 이러한 방법은 겔 구조의 파괴, 여지의 사용에 의한 오차 발생 등의 문제점을 가지고 있었다. 이러한 단점들을 보완하고자 근래에는 원심분리와 여과를 동시에 가하는 방법^(12,13)이 개발되었으며, 이들의 방법으로 측정된 결과를 Table 2에 정리하였다. Fracturability와는 다르게 설탕+솔비톨 혼합물의 경우가 가장 높은 수분 보유능을 보였으며, 시판 올리고당들은 설탕과 비슷한 수치를 보였고, 두 시료들 간에는 통계적으로도 차이가 없었다(p>0.05). 이러한 결과는 상용되는 냉동변성방지제들과 비슷한 결과를 보인점을 고려할 때 시판 올리고당들이 수리미 겔의 수분 보유능에 방해되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

수리미 겔의 색 측정

많은 소비자들이 백색이 높은 제품을 선호하므로 백색도가 수리미 겔에서 중요한 요인으로 작용된다. 냉동변성방지제로의 이용시에도 첨가물이 백색도를 떨어뜨리게 되면 산업적으로 이용이 어렵다. 포도당은 pollock actomyosin 에서 우수한 냉동변성방지 효과를

Table 2. Water holding capacities of surimi gels

	Sucrose	Sucrose+Sorbitol	FO ¹⁾	GO ²⁾	IMO ³⁾
Held Water(%)	32.6 (±1.569)	39.2 (±1.332)	35.8 (±2.202)	34.2 (±0.659)	35.7 (±3.462)

¹⁾ Fructooligosaccharides

²⁾ Galactooligosaccharides

³⁾ Isomaltooligosaccharides

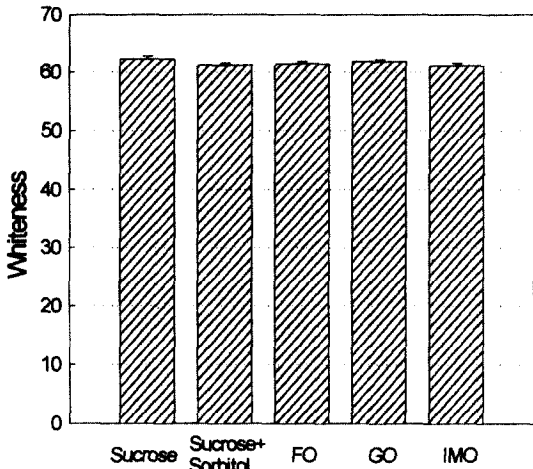


Fig. 2. Color Analysis of surimi gels. FO: fructooligosaccharides, GO: galactooligosaccharides, IMO: isomaltooligosaccharides.

보였으며 수리미 겔 형성시에도 방해하지 않아 수리미에 냉동변성방지제로의 이용가능성이 높았으나, 포도당은 수리미 겔을 만들 때 가열에 의한 Maillard reaction이 발생되어 겔의 색깔을 변하게 한다고 알려져 이의 산업화에 문제점으로 지적되고 있다⁽³⁾. 이러한 요인을 고려하여 겔의 색을 측정하였으며 이의 결과는 Fig. 2에 나타냈다. 백색도(whiteness)의 계산은 CIE L*, a*, and b* values를 기본으로 하였으며 시판 올리고당과 상용 냉동변성방지제들간의 유의차가 없어(p>0.05), 시판 올리고당들이 수리미에 효과적인 냉동변성방지제로 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

수리미 겔의 미세구조

투과전자현미경(TEM)으로 겔의 미세 구조를 관찰한 결과는 Fig. 3과 같았다. 모든 겔에서 단백질의 농도가 높은 부분과 낮은 부분이 관찰되었으나, 겔 구조

의 전체적인 면에서 시판 올리고당들의 경우는 설탕과 유사하게 치밀하고 균일한 모습을 보였으며, 이것은 앞의 물성 측정 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 따라서, 이러한 미세 구조의 관찰을 통해, 시판 올리고당들이 겔의 형성에 있어서 기존의 단백질 냉동변성방지제들에 비하여 뒤지지 않는 것을 확인할 수 있었다.

수리미 냉동변성방지 효과

수리미 겔의 형성은 소금을 첨가하여 마쇄하면 염용성 단백질인 근섬유 단백질이 녹으며, 가열중 근섬유 단백질의 network이 형성되는 과정으로 요약될 수 있다⁽²⁾. 그러므로 겔형성 특성은 단백질의 변성이 외에 여러 요인들이 작용한다고 할 수 있다⁽⁵⁾. 이러한 이유로 Park 등⁽⁵⁾은 첨가제의 냉동변성방지력의 측정은 단백질용해도를 측정하는 것이 겔의 물성 분석보다 더욱 효과적이라고 언급하였다. 그들의 결과에 의하면 저감미도의 maltodextrin은 Alaska pollock 수리미의 냉동저장 중에는 단백질 용해도를 유지하였지만 겔 형성은 방해하였다. 그러나 시판올리고당들은 Pollock actomyosin에서 우수한 냉동변성방지효과를 나타냈으며⁽⁹⁾, 상용되는 설탕이나 설탕+솔비톨 혼합물과 유사한 효과를 나타냈을 뿐만 아니라 겔 형성도 방해하지 않는 우수한 냉동변성방지제임을 확인할 수 있었다. 특히 프락토올리고당은 높은 hardness와 fracturability를 보였으므로 올리고당의 저감미도, 저칼로리, bifidus 증식인자 등의 기능성을 고려한다면 수리미 산업 등에 적용가능성이 높다고 생각되었다.

요 약

본 연구는 시판 올리고당들 중 이소말토올리고당, 프락토올리고당, 및 갈락토올리고당들을 8% 첨가하여

Fig. 3. Transmission Electron micrographs of surimi gels. (x10,000) S: Sucrose 8%, SS: Sucrose+Sorbitol 8%, FO: fructooligosaccharides 8%, GO: galactooligosaccharides 8%, IMO: isomaltooligosaccharides 8%

수리미를 제조한 후 3개월간 냉동저장하여 수리미에 냉동변성방지제로의 이용가능성을 살펴보았다. 준비된 수리미로 겔을 만든 후, 이들의 물성, 수분 보유능, 미세구조, 그리고 겔의 색깔을 측정하였으며 현재 상업적으로 이용되는 냉동변성방지제들(설탕, 설탕+솔비톨 혼합물)과 겔 특성을 비교하였다. TPA test에서 시판 올리고당들 중 프락토올리고당의 경우 가장 높은 hardness와 fracturability를 보였고, 다른 올리고당들은 기존의 냉동변성방지제들과 유사한 특성을 나타내었다. 또한 수분 보유능, 미세구조 그리고 겔의 색깔에 있어서도 시판 올리고당들은 기존의 냉동변성방지제들과 유사한 결과를 나타내어 시판 올리고당들의 수리미 냉동변성방지제로의 이용가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모(신진교수)과제 연구비에 의하여 수행된 연구이므로 이에 감사사를 드립니다.

문헌

- Lanier, T.C. Functional properties of surimi. *Food Technol.* 40: 107-114 (1986)
- Lee, C.M. Surimi processing technology. *Food Technol.* 38: 69-80 (1984)
- MacDonald, G.A. and Lanier, T.C. Carbohydrates as cryoprotectant for meat and surimi. *Food Technol.* 45: 150, 152-154, 156, 158-159 (1991)
- Park, J.W. and Lanier, T.C. Combined effects of phosphates and sugar or polyol on protein stabilization of fish myofibrils. *J. Food Sci.* 52: 1509-1513 (1987)
- Park, J.W., Lanier, T.C. and Green, D.P. Cryoprotective effects of sugar, polyols and/or phosphate on *Alaska pollock* surimi. *J. Food Sci.* 53: 1-3 (1988)
- Sych, J., Lacroix, C., Adambounou, L.T. and Castaigne, F. Cryoprotective effect of lactitol, palatinit, and polydextrose on cod surimi proteins during frozen storage. *J. Food Sci.* 55: 356-360 (1990a)
- Sych, J., Lacroix, C., Adambounou, L.T. and Castaigne, F. Cryoprotective effect of some materials on cod surimi proteins during frozen storage. *J. Food Sci.* 55: 1222-1227, 1263 (1990b)
- Sych, J., Lacroix, C., Adambounou, L.T. and Castaigne, F. The effect of low- or non-sweet additives on the stability of protein functional properties of frozen cod surimi. *Int. J. Food Sci. & Technol.* 26: 185-197 (1991)
- Auh, J.H., Lee, K.S., Lee, H.G. and Park, K.H. Cryoprotectancy of branched oligosaccharides in fish actomyosin. *Food Sci. Biotechnol.* 8: 103-107 (1998)
- MacDonald, G.A. Mechanisms for the cryoprotection and stabilization of myofibrillar protein. Ph.D. dissertation. North Carolina State Univ. Raleigh, NC., USA (1992)
- Bourne, M.C. Texture profile analysis. *Food Technol.* 32: 62-66, 72 (1978)
- Kocher, P.N. and Foegeding, E.A. Microcentrifuge-based method for measuring water-holding of protein gels. *J. Food Sci.* 58: 1040-1046 (1993)
- Northcutt, J.K., Foegeding, E.A. and Edens, F.W. Water-holding properties of thermally preconditioned chicken breast and leg meat. *Poultry Sci.* 73: 308-316 (1994)
- A.O.A.C. Official Methods of Analysis.: 14th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA., USA (1984)
- NFI. A manual of Standard Methods for Measuring and Specifying the Properties of Surimi. Lanier, T.C., Hart, K., and Martin, R.E. (eds.). National Fisheries Institutes, Washington, D.C., USA (1991)
- Sato, S., Nakagawa, N., Tsuchiya, T. and Matsumoto, J.J. Electron microscopic study on the processes of preparation of kamaboko. *Nippon Suisan Gakkaishi* 53: 649-658 (1987)
- Hamann, D.D. and MacDonald, G.A. Rheology and textural properties of surimi and surimi-based foods. pp. 429-500. In: *Surimi Technology*. Lanier, T.C. and Lee, C.M., (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1992)

(1998년 9월 25일 접수)