

단백분해효과를 지닌 과실의 동결건조와 저장 중의 품질 변화

노정해* · 이성희 · 권희경

한국식품개발연구원

The Quality Change of Fruits Containing Proteolytic Activity during Storage and Lyophilization

Jeong-Hae Rho[†], Seong-Hee Lee and Hee-Kyung Kwon

Korea Food Research Institute, Songnam 463-420, Korea

Abstract

This research was performed to develop Korean type tenderizer using domestic fruits. The quality changes of fig, pear, kiwi and pineapple were studied during 9 week storage at room temperature after lyophilization. The moisture contents of fresh fruits were nearly the same, while crude protein contents of fig and kiwi were twice of those of pear and pineapple. Moisture removal during lyophilization caused increasing crude protein content (7.48%, 5.46%, 11.83%, 7.57%) and total sugar content (64.1%, 48.1%, 45.3%, 54.4%). The yields of freeze-dried kiwi and fig were about 15%, while those of pear and pineapple were about 10%. Protease activity of kiwi after drying was reduced 1.8% of the first protease activity, which induced to consider that kiwi might be the most appropriate fruit for meat tenderizer. During 9 week storage at room temperature, protease activity was reduced in three weeks. Chemical compositions of powders from fig, pear, kiwi, and pineapple were readily stable. These results conclude the feasibility of primary processing and storage domestic fruits and the possibility of meat tenderizer from seasonal farm products.

Key words: meat tenderizer, domestic fruits, lyophilization, protease activity

서 론

외식산업이 증가하고 특히 외식산업이 육류위주로 이루어짐과 더불어 우리나라에서의 연육제 사용은 증대되고 있다. 물론 질 좋은 고기를 사용한 고급 음식점도 많이 있겠지만 다소 질이 낮은 고기를 이용하여 연화를 시킨 후 사용하는 비중도 매우 크다 특히 육류외식산업의 급증으로 연육제의 수요가 증가하고 있다. 국내산으로서 연육효과를 갖는 과실은 키위나 무화과, 배, 파인애플 등이 있으나 이들의 단백질분해효과(1-10)에 대해서는 체계적인 연구가 미흡하고 그 맛이나 질이 우수함에도 불구하고 효과적 인 추출방법과 효소작용 조절 등 산업적인 면에서의 이론과 기술이 부족한 편이다. 아열대 과실은 저장성이 약하고 수확기간이 짧아 재배나 판매에서 애로 사항을 겪고 있으며 1989년 농수산물 수입개방 이후 생산 위기를 맞고 있는 실정이다. 따라서 단백질분해효과를 가진 국내산 과실의 연육제 개발은 계절농산물인 과실의 저장성 향상과 더불어 1차 가공의 직접적인 연계가능성을 제시하여 농가의 이익증대에 기여할 것으로 사료된다.

본 연구는 단백질분해효과를 가진 국내산 과실을 이용한 연육제 개발을 목표로, 한국 실정에 맞는 enzyme mixture powder를 개발하고자 하였다 이에 국내산 무화과, 배, 키위, 파인애플을 동결건조시킨 후 건조에 의해 야기되는 변화와 일반상온에서 9주 동안 저장 보관하면서 저장 중 이화학적 성질을 연구하였고 이를 과실 내 단백질분해효소를 이용한 가공품 생산에 기초자료로 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 주재료는 국내산 무화과(봉래시와 마쓰이도후인 품종, 전남 영암), 배(신고 품종, 경기 안성), 키위(전남 해남), 파인애플(제주도)을 -20°C 냉동고에 보관하면서 사용하였다.

일반성분분석

수분의 함량은 AOAC법(11)에 준하여 105°C의 dry

[†]To whom all correspondence should be addressed

oven에서 상압건조법으로 측정하였다.

과실 내 조단백 함량은 가장 일반적으로 이용되는 Kjeldahl법으로 측정하였다(12)

과실의 전당함량은 시료 0.1 g을 취하여 1000 mL의 증류수로 희석시킨 것을 시료용액으로 하여 Phenol-H₂SO₄법(13)으로 측정하였다. 시료용액 0.5 mL(10~100 µg의 탄수화물을 함유)에 5% phenol 용액 0.5 mL을 가하여 잘 혼합하고 conc-H₂SO₄ 2.5 mL를 직접 액면에 가하여 강하게 발열시켜 잘 혼합한 후 실온에 30분간 방치하였다가 470 nm의 spectrophotometer(UVIDEC-610, Jasco, Japan)에서 흡광도를 측정하였다.

조효소액의 조제

과실 1 kg의 가식부분을 blender(K5SS, KitchenAid Inc, USA)로 갈아 2배의 0.1 M sodium phosphate buffer(pH 7.0), 5 mM cysteine, 2 mM EDTA를 가하여 믹서(FM-707F, Hanil, Korea)로 균질화한 후 cheese cloth로 여과하였고 이 여과한 액을 5112×g에서 20분간 원심분리한 후 상등액을 조효소액으로 사용하였다(9).

단백분해효소의 활성 측정

과실 내에 존재하는 단백질분해효소의 효소활성은 Kim(7)에 의한 방법에 따라 측정하였다. Hammastein casein을 0.1 M sodium phosphate buffer(pH 7.0), 5 mM cysteine, 2 mM EDTA에 1% 농도가 되도록 용해하여 90°C에서 15분간 열처리 후 냉각시켜 기질용액으로 하고 사용할 때에는 37°C water bath에서 가온하여 사용하였다. 시험관에 1% casein 기질 1 mL에 효소액 2 mL를 가하고 40°C에서 20분간 반응시킨 다음 5% TCA 용액 3 mL를 넣고 실온에서 30분 방치하여 Whatman No. 40 여과지로 여과시킨 후 여액을 280 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이때 건조 후 효소활성을 측정하는 경우 효소액 2 mL는 동결건조분말 1 g을 0.1 M sodium phosphate buffer(pH 7.0)에 잘 혼합한 후 tyrosine 표준곡선에 포함되도록 희석시킨 후 사용하였고, 효소활성단위는 효소액 1 mL가 생성하는 tyrosine의 µM(tyrosine 1 M = 181.19 g/l, 1 M HCl)으로 정하였다(2,9,10).

결과 및 고찰

동결건조에 따른 과실의 이화학적 특성변화

연육제 개발을 목표로 분말형태로 가공하기 위해 국내산 무화과, 배, 키위, 파인애플을 동결건조하였고, 동결건조에 의해 야기되는 과실 내 이화학적 변화를 관찰하기 위해 동결건조 전후의 수분함량, 조단백함량, 전당함량을 측정하여 비교분석하였다 Fig 1에서 동결건조 전

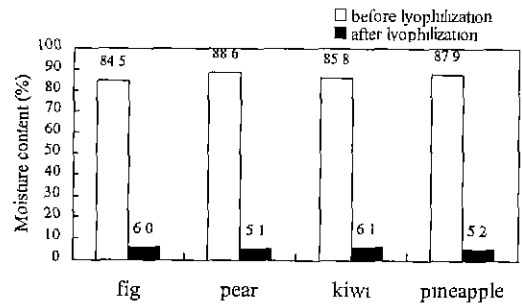


Fig. 1 Moisture content of fruits before and after lyophilization.

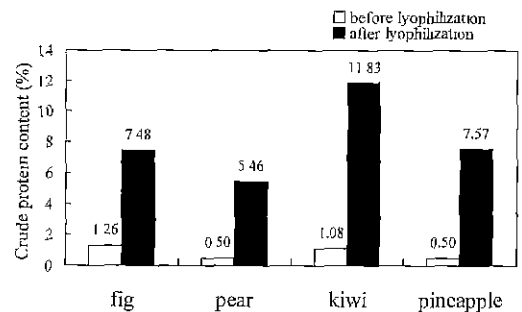


Fig. 2. Crude protein content of fruits before and after lyophilization.

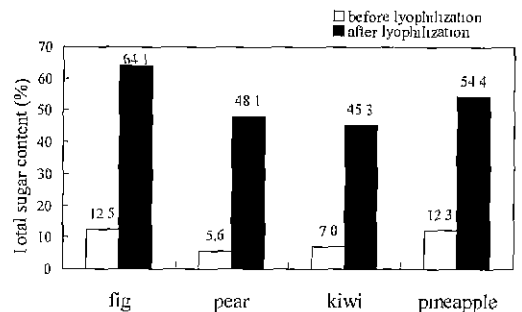


Fig. 3. Total sugar content of fruits before and after lyophilization.

과실 내 수분함량은 배와 파인애플이 무화과나 키위에 비해 약간 높은 함량을 보여준 반면 Fig. 2와 Fig 3에서 나타났듯이 조단백함량은 무화과(1.26%)나 키위(1.08%)가 배(0.50%)와 파인애플(0.50%)에 비해 2배 이상의 함량을 나타내었고 전당함량은 무화과(12.5%)가 배(5.6%)에 비해 6.9%나 더 많이 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 무화과의 경우 Kim 등(2)에 의하면 무화과 유액의 수분함량은 65.6%. 조단백함량은 9.0%로 보고하였고 이들의 차이는 품종과 성숙도 제배조건 그리고 실험방법 등에 따른 것으로 판단된다 반면 동결건조 후 수분함량

은 배와 파인애플이 5.0% 정도로 무화과와 키위에 비해 오히려 더 낮은 수분함량을 보여주어(Fig. 1) 건조과정 중 초기 조단백과 당함량이 적은 배와 파인애플의 수분 제거가 더 용이하였던 것으로 사료되었다. 그러나 동결 건조 후 이들 과실별 수분함량의 차이는 극히 적었다. 건조과정 중 수분의 제거는 상대적으로 동결건조 후 과실 내 조단백함량과 전당함량을 증가시켰다. 특히 조단백함량은 건조 전보다 5.9~15.1배 증가하였고 전당함량은 4.4~86배로 증가하였는데 이 중 배가 가장 높은 증가율을 보여주었다. 그러나 과실 내 당함량은 연육제 개발 시 caking 영향인자로 작용하기 때문에 동결건조 후 45.3%의 가장 낮은 전당함량을 가진 키위가 다른 과실에 비해 분말가공 시 가장 적합한 과실로 사료되었다. 또한 건조 후 증가된 당함량으로 인해 야기되는 caking을 방지하기 위해 anticaking agent의 첨가가 요구되며 이후 이에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 1에서 동결건조를 하였을 때 과실의 건조분말 수율은 키위와 무화과는 약 15%, 배와 파인애플은 약 10% 정도의 낮은 수율을 나타내었다 이러한 수율의 차이는 동결건조로 인해 배와 파인애플의 과실 내 수분 제거가 키위나 무화과에 비해 더 많이 이루어지고(Fig. 1), 그 결과 야기된 조단백함량과 전당함량의 일반성분비의 변화에 의해 발생하는 것으로 사료된다

동결건조 후 과실 내 단백질효소의 활성비교

과실 내 단백질효소의 활성은 casein을 기질로 하였을 때 효소에 의해 생성되는 tyrosine의 양으로 나타내었고(Table 1), 동결건조 전후의 효소활성을 비교함으로써 건조과정을 거친 경우 과실 내 단백질효소 잔존량을 비교 분석하여 연육제 제품가공에 적합한 과실을 예측하고자 하였다. 특히 Cho 등(9)에 의하면 키위 내 존재하는 단백질효소의 기질특이성은 casein이 다른 기질에 비해 가장 높은 활성을 나타내었다고 보고하였고, Choi 등(10)에 의해서 파인애플 내 단백질효소의 casein에 대한 기질특이성도 연구되었다. 이에 본 연구도 과실내의 단백질효소 작용을 casein을 기질로 하였을 때의 단백질활성을 측정하여 비교분석하였다. 동결건조 전 효소 활성 측정은 각각의 과실을 조효소액으로 제조한 후 이 효소액으로 실시하였고 그 결과 파인애플>키위>무화과

>배 순으로 단백질활성을 나타내었다 특히 파인애플의 경우 키위보다 1.9배, 배보다 22.9배 높은 활성치를 나타내어 과실 내 가장 많은 단백질효소를 함유하고 있는 것이 확인되었다. 한편 건조 후 효소활성측정은 건조분말 1 g을 sodium phosphate buffer(pH 7.0)에 혼합하여 제조한 효소액을 tyrosine 표준곡선에 포함되도록 희석한 후 측정하였다. 측정된 효소활성은 건조전 과실의 활성결과 양상과 동일하였으나 그 값은 감소되었다. 특히 Table 1에서 보면 건조 전 가장 높은 활성을 나타내었던 파인애플은 건조 후 그 활성이 40%나 감소된 반면 키위는 1.8% 감소된 값을 보여주었다. 따라서 실제 동결건조 전후 모두에서 과실 내 잔존하는 단백질효소량은 파인애플이 가장 많았으나 동결건조에 의한 과실 내 효소감소율은 키위가 가장 낮은 비율을 보여주었다. 이에 연육제 개발 시 단백질활성으로만 보면 키위나 파인애플이 가장 적합한 과실로 판단되지만 국내산 파인애플은 키위나 다른 국내산 과실에 비해 제주도 일부지역에서 관광용으로 아주 소량만 생산되는 한계를 가지고 있고, 또한 Kim과 Rho(14)에 의하면 근원섬유 단백질에 키위 조효소액을 처리한 결과 대조구에 비해 myosin heavy chain 밴드가 붕괴되고 23,000~30,000 D 사이의 분자량을 갖는 새로운 밴드가 나타났음이 보고되어, 연육제로서 고기의 결합조직에 대한 기질특이성을 고려할 때 키위가 연육제 가공 시 더 적합한 것으로 사료된다.

저장기간에 따른 과실의 이화학적 변화

일반 상온에서 9주 저장하는 동안 단백질효과의 지표인 효소활성은 Fig. 4에서 보여주듯이 저장기간에 따라 점차 감소되었다. 동결건조 직후 건조분말 1 g당 각각 큰 값의 차이를 보여주었던(Table 1) 과실별 효소활성의 변화는 배를 제외하고서 공통적으로 저장 3주일일 경과하는 동안 초기 활성에 비해 20~40% 감소하였고 그 이후 저장기간 동안은 10% 내외의 감소율을 보여주었다. 따라서 9주 저장 후 과육별 활성잔존율을 고려해볼 때 동결건조 후 배와 파인애플은 31%, 키위나 무화과는 40% 이상 감소되어 키위와 무화과가 비교적 더 많은 감소율을 나타내었다. 이에 과실의 분말연육제품 개발 시 일반 상온저장 중 초기 감소율만 조절된다면 실질적인 사용기간 동안 제품내 단백질효과는 거의 변화되지 않

Table 1 Yield of enzyme activity of fruits after lyophilization

	Before lyophilization			After lyophilization		
	Crude extract /flesh	Enzyme activity	Total enzyme activity/flesh	Yield (%)	Enzyme activity/powder	Total enzyme activity/flesh
	1 kg (mL)	($\mu\text{M}/\text{mL}$)	1 kg ($\mu\text{M}/\text{mL}$)		1 g ($\mu\text{M}/\text{mL}$)	1 kg ($\mu\text{M}/\text{mL}$)
Fig	2,000	19,411	38,822,000	14.9	161,667	24,088,309
Pear	2,460	1,797	4,420,620	10.9	31,797	3,465,274
Kiwi	2,220	24,600	54,612,000	15.0	357,500	53,625,000
Pineapple	2,160	46,861	101,219,760	10.0	607,320	60,732,000

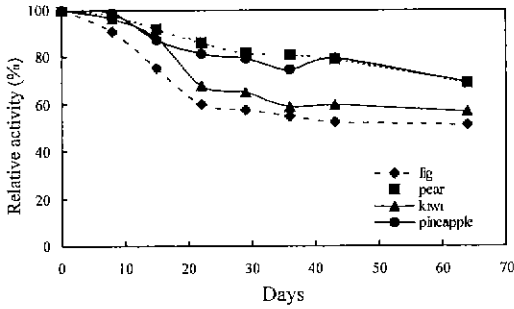


Fig. 4. Protease activity change of freeze dried fruits during 9 week storage.

을 것으로 판단된다.

수분함량의 경우는 Fig 5에서 보여주듯이 일반 상온에서 저장함에 따라 주위의 온도와 습도에 의해 매우 불규칙적인 변화를 나타내었으나 저장기간이 길어질수록 점차 증가하는 양상을 보여주었고 6주와 9주 사이에서 급격한 수분증가가 모든 과육에서 관찰되었다. 그러나 초기 수분함량이 매우 낮고 9주 보관 후 수분함량도 모두 14% 이하이기 때문에 분말제품 보관 시 수분에 의해 야기되는 악영향은 관찰되지 않을 것으로 사료된다.

한편 과실 내 전당함량의 변화는 9주 저장하는 동안 비교적 안정된 양상을 보여주었다.

9주 저장기간 중 무화과, 배, 키위, 파인애플은 전체적으로 이화학적 특성이 변화되지 않는 양상을 보여주었다. 주위 저장환경에 의한 약간의 수분함량의 변화는 분말제품에 큰 영향을 미치지 않으며 특히 당함량은 저장기간이 증가될수록 변화량이 적어 제품제조 시 적절한 anticaking agent만 선택한다면 저장기간 동안 분말의 고형화를 충분히 방지할 수 있으리라 사료된다. 이로서 식육의 결합조직이나 근육 단백질의 peptide에 작용하여 peptide bond의 가수분해를 촉매하는 효소(9)를 가진 과실의 동결건조와 건조분말의 저장에 따른 결과는 계절농산물인 국내산 무화과, 배, 키위, 파인애플의 저장보관과 1차 가공의 직접적인 연계가능성 뿐만 아니라 연육분말제품의 개발가능성을 높여줄 수 있을 것으로 사료된다

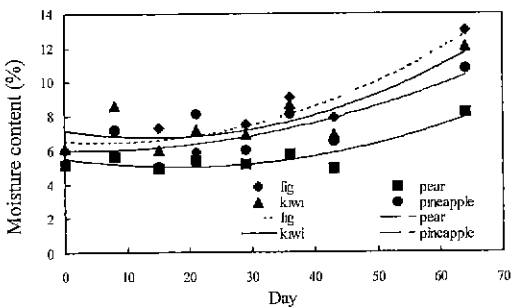


Fig. 5. Moisture content change of freeze dried fruits during 9 week storage.

요 약

단백분해효과를 가진 국내산 과실을 이용한 연육제 개발을 목표로 한국 실정에 맞는 enzyme mixture powder를 개발하고자 무화과, 배, 키위, 파인애플을 동결 건조 시킨 후 일반상온에서 9주 동안 저장 보관하면서 품질변화를 관찰한 결과는 다음과 같다. 일반과육의 수분은 거의 일정한 값(약 3% 차이)을 보여주었으나 조단백함량과 전당함량은 키위와 무화과가 배와 파인애플보다 높은 값을 나타내었다 따라서 동결건조 중 수분제거로 건조 후 과실 내 조단백함량(7.48%, 5.46%, 11.83%, 7.57%)과 전당함량(64.1%, 48.1%, 45.3%, 54.4%)의 증가를 보여주었다. 동결건조된 과육의 건조분말 수율은 키위와 무화과가 약 15.0%, 배와 파인애플은 약 10% 정도의 낮은 수율을 보여주었다. 동결건조를 통해 과실 내 남아있는 단백분해효소 잔존여부 비교를 위해 측정된 단백분해효소의 활성은 동결건조 전후 단백분해효소의 잔존량은 파인애플이 가장 높았으나 단백분해효소 감소율은 1.8%로 키위가 가장 낮은 비를 보여주었다. 따라서 모든 조건들을 고려해 볼 때 연육제 가공 시 가장 효율적인 과실로는 키위가 적합하다고 사료되었다 일반 상온에서 9주 저장하는 동안 과육별 효소활성 변화는 공통적으로 저장 3주일 동안 감소되는 양상을 보여주었고 그 이후의 감소율은 매우 낮았다. 수분함량의 경우는 주위의 온도와 습도에 따라 매우 불규칙적인 변화를 나타내었으나 저장기간이 길어질수록 점차 증가하였고 당함량은 비교적 안정한 양상을 보여주어 9주 저장기간 중 전체적으로 무화과, 배, 키위, 파인애플의 이화학적 성분은 커다란 변화가 관찰되지 않았다. 이상으로 단백분해효과를 가진 과실의 동결건조와 저장은 계절농산물인 국내산 과실의 저장과 1차 가공의 직접적인 연계가능성 뿐만 아니라 연육분말제품의 개발가능성을 높여줄 수 있을 것으로 사료된다.

문 헌

- 1 Park, B.H. and Park, W.K. A study on the manufacturing of fig conserves for beef tenderizing. *Korean Soc. Food Nutr.*, **23**, 1027-1031 (1994)
- 2 Kim, J.P., Suh, J.S. and Kim, J.S. Isolation and purification of ficin from fig latex. *Korean J. Food Sci Technol.*, **18**, 270-277 (1986)
- 3 Kim, J.S. and Kim, J.P. Studies on the digestion of beef by ficin treatment. *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **30**, 210-218 (1987)
- 4 Kee, H.J., Hwang, Y.S., Kim, K.H. and Hong, Y.H. Application of fig protease to foods. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.*, **18**, 19-26 (1998)
- 5 Cheo, I.S. and Park, Y.J. A study on the utilization as meat tenderizer from Korean pear protease. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.*, **16**, 89-93 (1996)

- 6 Cheo, I.S. and Park, Y.J., Ishuoroshi, M. and Samejima, K : A new protease in korean pears as meat tenderizer. *Anim. Sci. Technol (Jpn.)*, **67**, 43-46 (1995)
7. Kim B J : Purification and characterization of kiwifruit protease. *Korean J Food Sci. Technol.*, **21**, 569-574 (1989)
8. Yoon, S., Choi, H.J and Lee, J.S. . Modification of functional properties of casein by kiwifruit protease *Korean J Soc Food Sci.*, **7**, 93-101 (1991)
9. Cho, S.J, Chung, S.H., Suh, H.J., Lee, H, Kang, D.H. and Yang H.C . Purification and characterization of a protease actinidin isolated from cheju kiwifruit *Korean J Food & Nutrition*, **7**, 87-94 (1994)
- 10 Choi, J, Son, K.M., Cho, Y.J., Cheon, S.S., Yum, S.Y. and Seok, Y.R : Purification and Characterization of bromelain isolated from Korean pineapple. *J. Korean Agric. Chem Soc*, **35**, 23-29 (1992)
- 11 A O A C. : *Official Method analysis*. 16th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C . Vol 4, p.1-2 (1995)
- 12 A.O.A.C. . *Official Method Analysis* 16th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C , Vol 2, p.13-14 (1995)
13. Dubois, M., Gilles, K., Hamilton, J.K., Robers. P.A. and Smith, F . Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal Chem*, **28**, 350-354 (1956)
14. Kim, H.J and Rho, J.H. . Protease effect of kiwifruits. *Korean J Soc. Food Sci.* 63th, Abstract P6-44 (1999)

(2000년 7월 14일 접수)