

창오징어 2단 효소분해엑스분의 정미특성 및 기능성

오 광 수

경상대학교 해양생물이용학부 및 해양산업연구소

Taste Characteristics and Functionality of Two Stage Enzyme Hydrolysate from Low-Utilized Longfinned Squid

Kwang-Soo Oh

Division of Marine Bioscience and Institute of Marine Industry,
Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

Abstract

The taste characteristics and functionality of low-utilized small longfinned squid as affected by two stage enzyme hydrolysis were examined. In taste active-components, total free amino acid contents in hot-water and autolytic extract, two stage enzyme hydrolysate (TSEH) of longfinned squid were 2,792.5 mg%, 8,393.8 mg% and 9,186.1 mg%, respectively. The major free amino acids were Pro, Leu, Glu, Tau, Lys, Arg, Ala, Phe, Val and Ile. As for quarternary ammonium bases, betaine was the principal component (593.8 mg%) and also contents of TMAO, AMP in longfinned squid TSEH were 234.8 mg% and 51.0 mg%, respectively. The major inorganic ions in TSEH were Na (874.0 mg%), K (398.2 mg%), Cl (1,213.1 mg%) and PO₄ (995.9 mg%). From the results in sensory tests, TSEH was superior to other extracts on the aspects of taste characteristics such as umami intensity, sweetness, taste harmony and transparency of extract. Also TSEH of longfinned squid revealed very higher Angiotensin-I converting enzyme inhibition ratio (92.1%) than those of hot-water and autolytic extract.

Key words: extract, longfinned squid, enzyme hydrolysate, taste, functionality, ACE inhibition

서 론

우리나라의 생활수준이 향상되고, 식품의 안전성과 기호·영양적인 면에 대한 소비자들의 인식이 높아짐에 따라 조리 식품의 고유한 맛을 향상시키고 가공식품 자체의 자연적인 맛을 충족시키기 위해 천연풍미소재(天然風味素材)의 이용도는 날로 높아지고 있다(1-3). 저자는 전보(4)에서 가격이 저렴하고 상품가치가 떨어져 활용도의 개발이 요구되는 소형 창오징어를 원료로 하여 인스탄트 수프 소재나 천연맛 연제품이나 스낵 등을 가공할 때 핵심 조미소재로 활용할 수 있는 소형 창오징어 2단 효소분해엑스분의 최적 가공조건을 구명한 바 있다.

본 연구는 수산가공용 풍미소재 검색 및 인스탄트식품용 조미소재의 개발, 연안에서 생산되는 저활용 수산자원의 유효이용이라는 관점에서, 전보(4)에서 구명된 최적 조건에 따라 창오징어 열수추출엑스분, 자가소화엑스분 및 2단 효소분해엑스분들을 조제하여 이들의 정미특성 및 기능성을 분석·비교하였다.

재료 및 방법

재료

시료로 사용된 창오징어(*Doryteuthis kensaki*; 평균체장 27.8 cm, 평균체중 40.3 g)는 경남 통영시 수산시장에서 5-6월에 걸쳐 상품가치가 떨어지는 소형으로 구입하여 -25°C에서 동결저장하여 두고 실험에 사용하였다.

분석 엑스분의 조제

본 실험에 사용된 창오징어 엑스분은 전보(4)에서 구명된 각각의 최적 조건에 따라 열수추출(95°C, 3시간), 자가소화(55°C, 6시간) 및 2단 효소분해엑스분(1차 효소분해: aroase AP-10 0.2% w/w; 55°C 3시간; pH 7.5, 2차 효소분해: pan-didase NP-2 0.2% w/w; 45°C 2시간; pH 6.0)을 조제하여 실험에 사용하였다.

정미성분의 분석

유리아미노산은 각 추출 엑스분에 대해 약 10% 정도의 5'-sulfosalicylic acid를 첨가하여 제단백시켜 감압건고하고, li-

citrate buffer(pH 2.20, 0.20 M)로서 정용한 후 아미노산 자동 분석계(LKB-4150 α , LKB Biochrom. LTD, England)로 분석하였다.

ATP관련물질은 Oh 등(5)과 Ryder의 방법(6)에 따라 일정량의 시료 엑스분을 취해 제단백 및 탈지처리한 다음 5.0 N 수산화칼륨 용액을 넣어 pH를 6.5~6.8로 조정한 후 원심분리하고 중화과염소산 용액으로 100 mL로 정용하였다. 이를 5°C에서 3시간 이상 방치하여 결정성물질을 제거한 후 C₁₈ 칼럼(Waters 125A, particle size 10 μ m, ϕ 3.9×300 mm)을 사용하는 HPLC(Youngin HPLC 9500 system, Youngin Co., Korea)로써 분석하였으며, 이 때 분석조건은 이동상 0.04 M KH₂PO₄·0.06 M K₂HPO₄(pH 7.5), 유량 0.7 mL/min, 검출기는 UV 254 nm이었다.

트리메틸아민옥사이드(TMAO) 및 트리메틸아민(TMA)은 Hashimoto와 Okaichi의 방법(7), 총크레아티닌(total creatinine)은 佐藤과 福山の 방법(8)에 따라, 베타인(betaine)은 Konosu와 Kaisai의 방법(9)에 준하여 비색 정량하였다. 무기이온성분 중 양이온은 시료엑스분을 회분 도가니에 일정량 취해 회화로에서 회화시킨 다음(10), Inductively coupled plasma atomic emission spectromcter(ICP, Atomscan 25, TJA, USA)로써 Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu 및 P의 함량을 분석하였고, Cl의 함량은 Mohr법(11)으로, PO₄의 함량은 Fiske와 Subbarow의 방법(12)에 따라 정량하였다.

관능검사

창오징어 엑스분의 특성에 익숙하도록 훈련된 7인의 panel을 구성하여 시료 엑스분의 감칠맛, 단맛, 신맛, 쓴맛, 액즙의 투명도 및 종합평가를 5점 평점법(5: 아주 강함 혹은 아주 좋음, 4: 강함 혹은 좋음, 3: 보통, 2: 약함 혹은 싫음, 1: 아주 약함 혹은 아주 싫음)으로 평가한 후, 그 평균값으로 나타내었다.

Peptide-N 함량 및 angiotensin- I converting enzyme (ACE)의 저해능 측정

창오징어 엑스분 중의 peptide-N 함량은 개량 Biuret법(13)으로 측정하였고, angiotensin-I converting enzyme(ACE)의 저해능은 Cushman과 Cheung의 방법(14)에 따라 측정하였다.

결과 및 고찰

함질소엑스분의 조성

전보(4)에서 구명된 최적 추출조건에서 조제한 소형 창오징어 열수추출 및 자가소화엑스분 그리고 1, 2차 효소분해엑스분의 유리아미노산의 조성은 Table 1과 같다. 엑스분의 정미발현에 가장 중요한 taste-active components(15)로 알려진 유리아미노산의 총량은 열수추출, 자가소화, 1차 효소분해 및 2차 효소분해엑스분의 경우 각각 2,792.5 mg%, 8,393.8 mg%, 4,350.2 mg% 및 9,186.1 mg%로 2차 효소분해엑스분은 1차 효소분해 때에 비해 약 2배 이상 증가하였고, 열수추출

Table 1. Free amino acid contents of hot-water and autolytic extracts, and 2 stage enzyme hydrolysates (mg/100 g)

Amino acids	Extracts ²⁾			
	WE	AE	EH (I)	EH (II)
PS ¹⁾	24.0 ³⁾	35.9	49.1	56.9
Tau	247.5	656.8	284.1	621.0
Urea	17.6	26.3	21.1	36.7
Asp	71.5	344.5	142.4	306.4
Hypro ¹⁾	24.8	-	37.9	-
Thr	64.8	267.8	96.9	304.6
Ser	66.8	224.0	83.6	284.9
Asn	15.1	53.6	-	375.2
Glu	188.6	961.0	360.2	730.6
Gln	-	-	53.8	148.0
Sar ¹⁾	3.2	3.1	5.9	10.9
α -A.a ¹⁾	1.3	6.4	7.8	25.8
Pro	658.2	825.6	726.1	794.8
Gly	98.8	202.2	123.9	234.9
Ala	145.2	435.9	197.5	493.1
Cit ¹⁾	-	11.9	19.4	15.5
α -A.b ¹⁾	0.9	3.8	9.8	14.8
Val	77.8	353.5	154.5	454.5
Cys	91.7	170.1	168.9	196.3
Met	86.5	304.6	141.6	302.8
Cysta ¹⁾	0.9	0.9	5.0	-
Ile	69.8	347.5	139.6	415.3
Leu	195.7	804.2	356.1	760.4
Tyr	106.3	335.5	167.3	335.4
β -Ala	1.9	1.5	3.3	0.9
Phe	131.7	492.1	245.1	472.4
γ -A.b ¹⁾	3.9	17.8	5.1	13.9
NH ₃	9.9	29.0	11.0	21.7
Hyllys ¹⁾	0.7	2.7	4.0	2.4
Orn ¹⁾	7.5	22.0	29.3	40.4
Lys	88.8	404.8	221.9	599.7
His	49.3	154.9	90.0	189.4
3-M.h. ¹⁾	5.3	10.7	11.4	26.4
Ans	95.3	370.4	107.9	315.0
Car	23.3	-	-	3.2
Arg	117.9	512.8	268.7	581.9
Total	2,792.5	8,393.8	4,350.2	9,186.1

¹⁾PS: phosphoserine, Hypro: hydroxyproline, Sar: sarcosine, α -A.a: α -aminoadipic acid, α -A.b: α -aminoisobutyric acid, Cysta: cystathionine, γ -A.b: γ -aminoisobutyric acid, Hyllys: hydroxylysine, Orn: ornithine, 3-M.h.: 3-methylhistidine.

²⁾WE: hot-water extract, AE: autolytic extract, EII (I): 1st enzyme hydrolysate, EII (II): 2nd enzyme hydrolysate.

³⁾Mean value of duplicate.

엑스분에 비해 약 3.3배 정도, 그리고 자가소화엑스분보다는 약간 많았다. 열수추출엑스분의 주요 유리아미노산으로는 Pro의 함량이 가장 많아 전체의 23.6%를 차지하고 있었고, 그 외 Tau, Leu, Glu, Ala, Phe, Arg 및 Tyr 등의 함량이 많았다. 자가소화엑스분의 유리아미노산 조성은 열수추출에 비해 함량이 약 3배 이상 증가하였으며, 대체로 조성비는 2차 효소분해엑스분과 비슷하였다. 1, 2차 효소분해엑스분은 열수추출 엑스분에 비해 함량 및 조성비가 상당히 변화되었으며, Pro, Leu, Glu, Tau, Lys, Arg, Ala, Phe, Val 및 Ile 순으로 많이 함유되어 있었다. 특히, Asn이나 Gln 같은 열수추출엑스분에

는 없던 아미노산이 다량 생성되어 있었으며, Val, Ile 및 Lys 같은 아미노산은 열수추출엑스분에 비해 5배 이상 생성되어 있었으나, Pro는 함량면에서 별 차이가 없었다. 이러한 아미노산 농도의 변화는 단백질분해효소에 의한 창오징어 육성분의 분해 결과 때문으로, 이는 엑스분의 감칠맛의 강도 변화와 맛의 조화에 크게 기여하리라 생각되었다. 이들 아미노산 중 Asp와 Glu는 감칠맛에, Thr, Ser, Gln, Pro, Gly, Ala 및 Lys는 단맛에, Val, Met, Ile, Leu, Phe, His 및 Arg은 쓴맛에 관여하는 아미노산으로 알려져 있다(16). Hayashi 등(17)은 자숙 계육의 정미성분 중 유리아미노산류가 무기질과 더불어 가장 중요한 정미발현성분이었으며, 이 중 특히 Gly, Arg, Ala 및 Glu 등이 taste-active components이었다고 보고한 바 있다.

최적 추출조건에서 조제한 창오징어 열수추출 및 자가소화엑스분, 효소분해엑스분들의 ATP관련물질과 유기염기류의 함량을 Table 2에 나타내었다. ATP관련물질 중 아데닐산(AMP) 및 이노신산(IMP) 등은 어패류의 맛에 큰 영향을 미치기 때문에 엑스분을 식품소재로 할 때에는 유리아미노산과 더불어 중요한 정미성분이 된다(18). IMP는 시료 엑스분에서 22.9~46.8 mg%로 소량 검출되었고, AMP는 34.6~51.0 mg% 검출되었는데, AMP는 정미발현력이 IMP의 약 1/5~1/30 정도이고 함량이 소량인 점을 고려할 때 맛의 발현에 크게 영향을 미칠 것이라고는 생각되지 않았다.

유기염기 성분으로 수산물 엑스분의 시원한 감미에 관여하고 수산생물의 삼투압을 조절하는 성분인 TMAO는 196.4~324.5 mg%, 수산 무척추동물 엑스분의 상쾌한 맛의 주성분인 betaine은 시료 엑스분들에 469.2~593.8 mg%로 비교적 다량 함유되어 있었고, 추출조건에 따른 함량 차이는 크지 않았다. 수산물 엑스분의 짠맛에 관여하는 성분인 total creatinine(19)은 23.1~29.6 mg%로 소량이었고 추출방법에 따른 함량 차이는 거의 없었다.

무기이온의 조성

최적 추출조건에서 조제한 창오징어 열수추출 및 2차 효소분해엑스분의 무기이온 함량은 Table 3과 같다. 창오징어 2차

Table 3. Inorganic ions contents of hot-water extract and 2 stage enzyme hydrolysate (mg/100 g)

Inorganic ions	Extracts ¹⁾	
	WE	EH (II)
Na	328.8 ²⁾	874.0
K	383.4	398.2
Ca	13.8	10.3
Mg	38.6	40.2
Fe	0.4	0.6
Cu	1.5	1.7
P	411.1	370.7
Cl	655.8	1,213.1
PO ₄	379.5	995.9

¹⁾See footnote of Table 1.

²⁾Mean value of duplicate.

효소분해엑스분의 무기이온의 조성은 양이온으로서 Na (874.0 mg%), K(398.2 mg%) 및 P(370.7 mg%)가 양적으로 많았으며, 음이온으로는 Cl(1,213.1 mg%)과 PO₄(995.9 mg%)의 함량이 많았다. 무기이온 성분은 추출방법에 따라 함량 차이가 심했는데, 다량성분 중 Na, Cl 및 PO₄ 등은 열수추출에 비해 효소분해엑스분 쪽이 함량이 훨씬 많았다. 자숙 계육의 맛에는 무기질 특히 Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 PO₄³⁻ 등이 정미발현성분이라는 점(17)과 본 실험에 있어서 열수추출 및 효소분해 엑스분의 관능검사 결과와 무기성분 분석치와의 관계 등을 고려해 볼 때, 무기성분들은 유리아미노산류와 더불어 창오징어 효소분해엑스분에 양호한 맛을 부여하고 있는 것으로 추정되었다.

관능검사

소형 창오징어 열수추출 및 자가소화엑스분, 2차 효소분해 엑스분의 관능적 특성을 감칠맛, 단맛, 신맛, 쓴맛, 액즙의 투명도 및 종합평가 면에서 5점 평점법(5: 아주 좋음, 4: 좋음, 3: 보통, 2: 싫음, 1: 아주 싫음)으로 관능검사한 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서와 같이 창오징어 열수추출엑스분은 감칠맛과 단맛 등 맛의 강도가 약하였고, 자가소화엑스분의 경우는 대체로 맛이 열수추출엑스분과 비슷하였으나, 쓴맛의 생성이 관능적으로 인지되었다. 이에 비해 창오징어 2차 효소분해엑스분은 감칠맛과 단맛의 강도 및 그 조합력이 우수하였고, 엑스분의 투명도와 종합평가 또한 열수추출이나 자가소화엑스분에 비하여 높은 점수를 받았다.

펩티드 함량과 ACE 저해능

최근 식품성분 중 단백질 가수분해물인 펩티드류는 인체 내 혈압상승 원인 중의 하나인 angiotensin-I converting enzyme(ACE)의 작용을 저해한다는 것이 보고되고 있는데(20, 21), 창오징어 엑스분들도 이러한 기능성을 가지고 있는 지에 대하여 검토하였다. 소형 창오징어 열수추출 및 자가소화엑스분, 그리고 1, 2차 효소분해엑스분의 펩티드 함량과 ACE 저해능을 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다. 각 엑스분의 펩티드함량은 133.5~184.0 mg%로서, 효소분해엑스분 쪽의

Table 2. AMP, IMP and quaternary ammonium bases contents of hot-water and autolytic extracts and 2 stage enzyme hydrolysates (mg/100 g)

	Extracts ¹⁾			
	WE	AE	EH (I)	EH (II)
ATP related compounds				
AMP	50.6 ²⁾	34.6	50.4	51.0
IMP	22.9	25.1	46.8	34.8
Other bases				
TMAO	196.4	324.5	308.9	234.8
TMA	10.1	10.9	11.8	35.9
Total creatinine	27.2	23.1	24.8	29.6
Betaine	534.1	469.2	589.6	393.8

¹⁾See footnote of Table 1.

²⁾Mean value of duplicate.

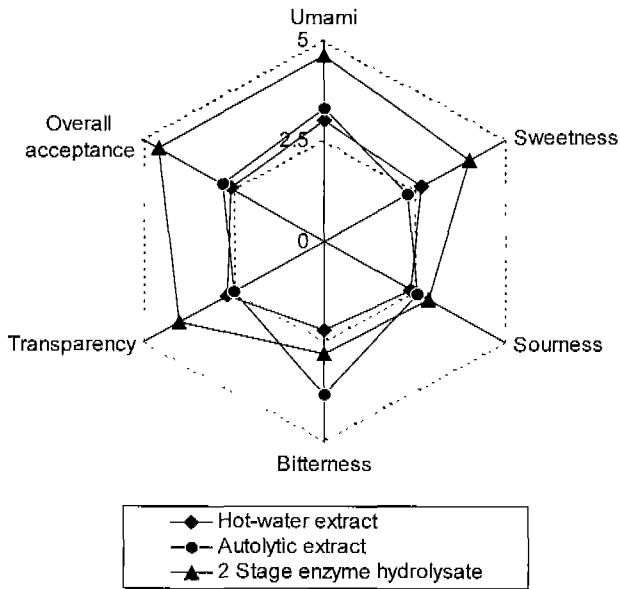


Fig. 1. Comparison of sensory evaluation in hot-water and autolytic extracts, 2 stage enzyme hydrolysate. 5 score scale (panel number n=7), 5: very strong or very good, 3: normal or acceptable, 1: very weak or very poor.

Table 4. Peptide-N contents and ACE inhibition effects in hot-water and autolytic extracts, 2 stage enzyme hydrolysates

	Extracts ¹⁾			
	WE	AE	EH (I)	EH (II)
Peptide content (mg/100 g)	133.5 ³⁾	159.0	184.0	179.5
ACE ²⁾ inhibition ratio (%)	10.1	84.2	87.5	92.1

¹⁾See footnote of Table 1.

²⁾Angiotensin-1 converting enzyme.

³⁾Mean value of duplicate.

펩티드 함량이 약간 많았다. ACE 저해능의 경우, 열수추출엑스분이 10.1%, 자가소화엑스분은 80.2%, 1차 효소분해엑스분은 87.5%, 2차 효소분해엑스분은 92.1%로서, 창오징어는 효소분해엑스분들이 월등히 높은 ACE 저해능을 나타내고 있으며, 이들은 펩티드 함량과 약간의 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 이는 첨가효소에 의해 육 단백질이 분해되어 생성된 펩티드의 양이 많고 그 종류가 열수추출엑스분과는 달리 다양하기 때문이라고 생각되는데, 시료 엑스분에서 ACE 저해능은 구성 아미노산의 조성 차이보다는 이들 아미노산의 배열순서, peptide의 길이나 구조에 의해서 영향을 받는 것으로 추정되었다(22-24).

요 약

본 연구는 수산가공용 풍미소재 검색 및 인스탄트식품용 조미소재의 개발, 연안에서 생산되는 저활용 수산자원의 유효이용이라는 관점에서 소형 창오징어를 원료로 열수추출

엑스분, 자가소화엑스분 및 2단 효소분해엑스분의 조제하여 이들의 정미특성과 기능성을 분석·비교하였다. 소형 창오징어 열수추출 및 자가소화엑스분, 2단 효소분해엑스분의 유리아미노산 총량은 각각 2,792.5 mg%, 8,393.8 mg% 및 9,186.1 mg%이었고, 2단 효소분해엑스분에는 Asn, Gln, Val, Ile 및 Lys이 다량 함유되어 있었다. ATP관련물질 중 AMP 함량은 34.6~51.6 mg%, TMAO 및 betaine은 각각 196.4~324.5 mg%, 496.2~593.8 mg% 함유되어 있었고, 추출에 따른 함량 차이는 크지 않았다. 무기이온 성분으로서 Na, Cl 및 PO₄의 함량이 많았고, 열수추출에 비해 효소분해엑스분 쪽의 함량이 훨씬 많았다. ACE 저해능의 경우, 열수추출엑스분이 10.1%, 자가소화엑스분은 80.2%, 1차 효소분해엑스분은 87.5%, 2차 효소분해엑스분은 92.1%로, 효소분해엑스분들이 월등히 높은 ACE 저해능을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 농림수산특정연구사업의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Hamada, S. : Extraction techniqui of fisheries extract. *New Food Industry*, **34**, 17-23 (1992)
- 越智宏倫: 魚介類エキスとオイスターソース. *New Food Industry*, **21**, 18-25 (1979)
- Oh, K.S. : Processing of flavoring substances from low-utilized shellfishes. *J. Korean Fish Soc.*, **31**, 791-798 (1998)
- Oh, K.S. : Processing of intermediate flavoring substance from low-utilized longfinned squid. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**, 663-668 (2000)
- Oh, K.S., Lee, E.H., Kim, M.C. and Lee, K.H. : Antioxidative activities of skipjack meat extract. *J. Kor. Fish Soc.*, **20**, 441-446 (1987)
- Ryder, J.M. : Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 678-680 (1985)
- Hashimoto, Y. and Okaichi, T. : On the determination of TMA and TMAO. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **23**, 269-272 (1957)
- 佐藤徳郎, 福山富太郎: 生化学領域における電光比色法. 南江堂, 東京, p.102-108 (1958)
- Konosu, S. and Kaisai, E. : Muscle extracts of aquatic animals-3. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **27**, 194-198 (1961)
- 小原哲二郎: 食品分析ハンドブック. 建帛社, 東京, p.264-267 (1982)
- 笹 敬: 分析化学 I. 新實驗化学講座 9. 丸善, 東京, p.240-243 (1976)
- Fiske, C.H. and Subbarow, Y. : The colorimetric determination of phosphorus. *J. Biol. Chem.*, **66**, 375-377 (1925)
- Umamoto, S. : A modified method for estimation of fish muscle protein by biuret method. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **32**, 427-435 (1966)
- Cushman, D.W. and Cheung, H.S. : Spectrophotometric assay and properties of angiotensin-I converting enzyme of rabbit lung. *Biochemical Pharmacology*, **20**, 1637-1648 (1971)
- 板口守彦: 魚介類のエキス成分. 恒星社厚生閣, 東京, p.104-

- 125 (1988)
16. Fuke, S. : *Science of taste*. Asakura-Shoten, Tokyo, p.46-61 (1994)
 17. Hayashi, T., Yamaguchi, K. and Konosu, S. : Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. *J. Food Sci.*, **46**, 479-483 (1981)
 18. 박영호, 김선봉, 강동석 : 수산가공이용학. 형설출판사, 서울, p.201-208 (1995)
 19. Russel, M.S. and Baldwin, R.E. : Creatine thresholds and implications for flavor meat. *J. Food Sci.*, **40**, 429-430 (1975)
 20. Ukeda, H., Matsuda, H., Kuroda, H., Osajima, K., Matsufuji, H. and Osajima, Y. : Preparation and separation of angiotensin-I converting enzyme inhibitory peptides. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **65**, 1223-1228 (1991)
 21. Suzuki, T., Ishikawa, N. and Meguro, H. : Angiotensin-I converting enzyme inhibiting activity in foods. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **57**, 1143-1146 (1983)
 22. Kim, T.J., Yoon, H.D., Lee, D.S., Jang, Y.S., Suh, S.B. and Yeum, D.M. : Angiotensin-I converting enzyme inhibitory activity of hot-water extract and enzymatic hydrolysate of fresh water fish. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **25**, 871-877 (1996)
 23. Kim, S.B., Lee, T.G., Park, Y.B., Yeum, D.M., Byun, H.S. and Park, Y.H. : Characteristics of angiotensin-I converting enzyme inhibitors derived from salted and fermented anchovy. *J. Korean Fish Soc.*, **26**, 321-329 (1993)
 24. Yeum, D.M. : Functional properties of enzymatic protein hydrolysates. *Ph.D. Dissertation*, Pukyong National University (1991)

(2001년 7월 24일 접수)