

## 갯장어 효소 가수분해물의 제조 및 특성

조혜영 · 안창범\*  
여수대학교 식품영양학과

### Production and Characteristics of Protein Hydrolysate from Sharp Toothed Eel (*Muraenesox cinereus*)

Hye-Young CHO and Chang-Bum AHN\*

Department of food science and nutrition, Yosu national university,  
Yosu 550-749, Korea

Protein hydrolysate was prepared as a natural flavor stock from the sharp toothed eel (*Muraenesox cinereus*) mince using commercially available proteolytic enzymes, Alcalase, Neutrase, Protamex, and Flavourzyme. A 6 hr hydrolysis of mince, to which water of the equal weight of the mince was added, with 2% (w/w, protein weight) Flavourzyme at 50°C yielded a hydrolysate of the highest acceptability. Removing the access lipid in liquified hydrolysate (not dehydrated) after enzyme hydrolysis, five times repetitive extraction using n-hexane (liquified hydrolysate:n-hexane=4:1, v/v) was effective, resulting in less than 1% lipid content of the dehydrated-hydrolysate. The amino acid composition of the hydrolysate (prepared with Flavourzyme) was similar to that of the starting material. Hydrolysis led to an increase in concentration of not only total free amino acid but also free amino acid such as serine, glutamic acid, alanine, and methionine responsible for umami taste, especially up to about 40 times for methionine. Major free amino acids in amount were leucine, phenylalanine, valine, alanine, and isoleucine and they comprised about half of the total free amino acids. Moisture adsorption, fat adsorption, emulsifying capacity, and foaming capacity of the hydrolysate were  $870.1 \pm 7.9\%$ ,  $352.0 \pm 5.3\%$ ,  $50.3 \pm 1.2\%$ , and  $87.5 \pm 2.5\%$ , respectively, and solubility was 83~84% at acid pH range of 2~4.

**Key words:** Sharp toothed eel, Mince, Enzyme hydrolysate, Flavor

## 서 론

장어류는 예로부터 보신식품으로 널리 알려져 있으며 비타민 A와 단백질 및 지방이 풍부해 저항력을 높여 주고 피부가 거칠어지는 것을 예방하며 노화방지도 효과가 있다고 한다. 장어류 중에서도 갯장어 (Sharp toothed eel, *Muraenesox cinereus*)는 뱀장어, 붕장어와 함께 뱀장어목에 속하는 백색육어류로 다른 장어에 비해 특히 주둥이가 길고 3각형으로 돌출하며 양턱에는 2~3줄의 이빨이 있고, 특히 앞쪽에는 억세고 큰 송곳니가 있는 것이 특징이다. 우리나라 제주도 남방해역에서 겨울철을 보내고 봄이 되면 중국연안 또는 우리나라 서남해안으로 북상했다가 가을에 다시 남하한다 (Kim et al., 1994). 따라서 제주도를 제외한 다른 지역의 경우 겨울철에는 거의 찾아볼 수 없고 여름철에 주로 서남해 해안지방에서 소비되는데 그나마 최근의 경향이고 이전에는 어획되는 갯장어의 전량이 일본으로 수출되었다. 갯장어는 다른 장어에 비해 담백하고 독특한 맛이 있어 남도 지방, 특히 여수지역에서 회감으로 많이 소비되는 인기 있는 지역 특산물로 국내 생산량의 약 30% 정도는 고가 (국내 가격의 약 4배)로 일본으로 수출되고 있다. 그러나 우리나라뿐만 아니라 일본에서도 소비되는 시기가 6월에서 9월 정도로 한정되어 있고 9월경에는 소비가 잘 되지 않아 값이 폭락하여 10월이 넘어서면 출어를 포기하고 있는 실정이며 날씨에 따라서도 그 가격변동이 심하다. 따라서 가격이 폭락했을 시기의 갯장어를 부가가치 높은 가공품으로의 개발이 절실히 요

구되고 있다.

수산가공 분야에서는 효소를 이용해 부가가치 높은 가공 제품을 생산하는데 상당한 관심을 모아왔다. 단백질을 수식하거나 기능성을 향상시키는데 효소를 이용할 경우 가수분해 정도를 적절히 조절하는 것이 중요하다. 새로운 형태의 단백질을 식품원료로서 이용할 경우 단백질의 영양적 및 안전성에 대한 기준이 마련되어야 하고, 그 단백질의 관능적 및 기능특성은 성공적으로 식품산업에 적용시키거나 소비자들에게 다가가게 하는 데 중요한 역할을 한다. 효소를 이용한 단백질 가수분해물은 그 종류가 매우 다양하기 때문에 그 응용범위도 매우 넓다. 단백질 분해효소는 어류나 어류가공 부산물을 이용해 어육 단백질 농축물 (FPC, fish protein concentrate)을 제조하거나 뼈 부착 육을 기계적으로 분리하는데 아주 용이하게 이용될 수 있다 (Mohr, 1977).

수산 단백질을 가수분해하여 향미제로 개발하는데 있어 중요한 것은 기능특성 뿐만 아니라 이보다 더 우선적으로 우수한 관능적 특성을 갖게 하는 것이다. 효소로 단백질을 가수분해할 경우 유리 아미노산의 증가로 인한 바람직한 향미가 생기기도 하지만 쓴맛과 같은 이차 이취의 생성 가능성도 배제할 수 없다 (Kilara, 1985). 가수분해물의 관능적 특성은 여러 가지 인자에 의해 영향을 받는다. 원료의 종류나 상태가 매우 중요하고, 사용하는 효소의 특이성, 농도, 첨가하는 물의 양, pH 및 온도에 영향을 받는 가수분해의 정도도 관능적 특성에 영향을 미친다. 최근 가수분해물의 제조와 관련된 우수한 상업용 효소가 시판되고 있고, 그 최적 조건도 제조업자에 의해 어느 정도 제시되어 있다. 그러나 원료의 종류나 상태에 따라 그 최적 조건이 자세히 검토되어야 할 필요성이 있고

\*Corresponding author: a321@yosu.ac.kr

제조된 최종 가수분해물의 기능특성을 살펴봄으로서 응용 가능성 및 분야를 짐작할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 값이 폭락하였을 시기의 갯장어를 원료로 상업용 효소를 이용해 가수분해물 형태의 향미제를 제조하는 최적 조건을 확립하고 그 기능특성을 살펴보았다.

## 재료 및 방법

### 재 료

원료 갯장어 (*Muraenesox cinereus*, 체중 200~400g, 45~60cm)는 전남 여수시 가막만에서 어획된 것을 여수시 국동 소재 일오삼수산(주)에서 구입하여 드레스 (dressed) 상태로 한 다음 일정량씩  $-80 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 동결고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다.

### 갯장어육의 가수분해 및 분말화

드레스 상태로 동결저장된 갯장어를  $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 냉장고 내에서 하룻밤 방치하여 해동한 다음 homogenizer (Model 31BL91, Waring Commercial, USA)로 마쇄하고 반응조로 옮겨 효소를 첨가하기 전에 효소반응 온도까지 가온했다. 이어서 원료 중 단백질 함량의 2% (w/w)에 상당하는 효소를 서서히 교반 (50~100 rpm)하면서 적당한 물과 함께 첨가하여 가수분해하였다. 첨가한 4종류의 효소는 Alcalase 0.6 L<sup>TM</sup> (0.6 AU/g, Novo Nordisk Co. Ltd., Denmark), Neutrase 0.5 L<sup>TM</sup> (0.5 AU/g, Novo Nordisk Co. Ltd., Denmark), Protamex<sup>TM</sup> (1.5 AU/g, Novo Nordisk Co. Ltd., Denmark) 및 Flavourzyme MG<sup>TM</sup> (1,000 LAPU/g, Novo Nordisk Co. Ltd., Denmark)였으며 첨가량은 판매사의 추천에 의해 결정되었다. 효소반응 온도는 모든 효소의 최적온도 범위에 속하는  $50^\circ\text{C}$ 로 하였고, pH는 원료 갯장어육의 pH가 6.80이므로 사용한 효소의 최적 pH (Alcalase 0.6 L<sup>TM</sup>, 6.5~8.5; Neutrase 0.5 L<sup>TM</sup>, 5.5~7.5; Protamex<sup>TM</sup>, 5.5~7.5; Flavourzyme MG<sup>TM</sup>, 5.0~7.0) 범위에 들기 때문에 따로 조절하지 않았다. 가수분해 후  $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 에서 10분간 처리하여 효소를 불활성화시키고 가수분해물 중에 존재하는 척추뼈 등 굵은 뼈를 제거하기 위해 cheese cloth로 여과하였다. 상온에서 여액에 대해 일정비율의 n-hexane을 가하여 5분간 강하게 진탕하고  $1,800 \sim 2,000\text{g}$ 에서 10분간 원심분리하여 상층액을 제거하였는데 이 같은 조작을 5회 반복하였다. n-hexane처리 후의 가수분해액즙을  $-80 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 동결고에서 동결한 다음 동결건조기 (Model SFDSF 24, SAMWON Co. Ltd., Korea)로 건조하여 분말화하였다.

### 가수분해율

가수분해율은 분해완료 후 효소를  $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 에서 실험시키고, 20% TCA (trichloroacetic acid)를 동량 가하여 원심분리 (2,000g, 10분)한 다음 상층액의 가용성질소를 Kjeldahl법으로 정량하여 다음식에 따라 계산하였다. 이때 가용성질소는 10% TCA용액에 침전되지 않는 질소로 하였다.

$$\text{가수분해율 (DH, \%)} = \frac{(N_t - N_o)}{(N_{\text{max}} - N_o)} \times 100$$

Nt: t 시간 가수분해 후 10% TCA 가용성 질소

No: 효소반응 전 10% TCA 가용성 질소

Nmax: 염산 가수분해 후 10% TCA 가용성 질소

### 질소원료 및 분말제품의 일반성분

수분은 상압가열법, 조단백질은 semimicro-Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 건식회화법으로 측정하였으며, pH는 pH meter (Model 410A, ORION, USA)로 측정하였다.

### 총아미노산 및 유리아미노산의 정량

총아미노산은 시료 50 mg을 ampoule에 넣고 6 N HCl 2 mL를 가하여 봉한 후  $110^\circ\text{C}$ 에서 24시간 가수분해한 다음 분해액을 glass filter로 여과하고 감압, 건조하여 HCl을 제거한 다음 pH 2.2의 Na-citrate buffer용액으로 정용하여 아미노산자동분석계 (Pharmacia Bichrom 20, U.K)로 정량하였다.

유리아미노산은 시료 2g을 취하여 적당량의 75% ethanol 용액과 함께 homogenize하여 유리아미노산을 추출하고 원심분리 (2,000g, 30분)한 다음 상층액을 감압, 건조하여 ethanol을 제거하였다. 이를 증류수로 8 mL로 정용한 다음 5'-sulfosalicylic acid 0.2g을 가하고  $4^\circ\text{C}$ 에서 1시간 방치한 후 다시 원심분리 (2,000g, 30분)하고 pH 2.2의 Li-citrate buffer 용액으로 정용하여 아미노산자동분석계 (Pharmacia Bichrom 20, U.K)로 정량하였다.

### 갯장어 분말의 기능특성

용해도는 Chobert et al. (1988)의 방법을 약간 수정하여 측정하였다. 시료를 1% (w/v) 수용액으로 한 다음 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl로 수용액의 pH를 원하는 값으로 조절한 다음 실온에서 3분간 방치한 후 원심분리 (12,000g, 20분)하였다. 용해도는 Kjeldahl법으로 측정된 상층액의 가용성 질소와 시료중의 총 가용성 질소에 대한 백분율로 나타내었다 (AOAC, 1990).

보수력은 Lin et al. (1974)의 방법을 수정하여 측정하였다. 시료 1g을 원심관 (30 mm×110 mm)에 넣고 무게를 측정하고 원심관에 증류수 20 mL를 가하여 실온에서 1시간 방치하면서 vortex mixer상에서 15분마다 5초 동안 교반하였다. 이어서 시험관을 원심분리 (1,600g, 25분)하여 상층액을 버리고 원심관을  $45^\circ$  기울여 30분 동안 여과지 위에 방치한 후 무게를 측정하여 건조시료와 흡수시료의 무게차이를 계산하였다. 보수력은 건조시료의 무게증가 (%) 정도로서 나타내었다.

지방 흡수력도 Lin et al. (1974)의 방법을 수정하여 측정하였다. 시료 1g을 원심관 (30 mm×110 mm)에 넣고 무게를 측정하고 원심관에 대두유 (주, 신동방 제품) 12 mL를 가하여 vortex mixer상에서 1분간 교반하였다. 이를 실온에서 1시간동안 15분마다 5초 동안 교반하여 반응시킨 후 원심분리 (1,600g, 25분)하였다. 원심분리 후 원심관을  $45^\circ$  기울여 30분 동안 여과지 위에 방치한 후 무게를 측정하여 건조시료와 흡수시료의 무게차이를 계산하였다. 지방흡수력은 건조시료의 무게증가 (%) 정도로서 나타내었다.

유화성은 Wang and Kinsella (1976)의 방법을 약간 수정하여 측정하였다. 시료 3g에 증류수 50 mL를 가하여 균질기 (Ace homo-

genizer, AM-8)로 균질화 (5,000 rpm, 1분)시킨 후 대두유 50 mL를 가하여 15,000 rpm에서 5분간 분산시켰다. 생성된 유화액을 원심관 (12 mm×110 mm)에 넣고 원심분리 (1,600 g, 15분)하여 다음 식으로 유화성을 계산하였다. 유화성(%)=(원심관에 유화된 층의 높이/원심관내 총내용물의 높이)×100.

포말성과 포말안정성은 Sathe and Salunkhe (1981)의 방법을 약간 수정하여 측정하였다. 시료 6g에 증류수 200 mL를 가하여 마쇄시키고 25°C에서 10,000 rpm으로 5분간 균질기 (Ace homogenizer, AM-8, Japan)로 거품을 생성시킨 후 250 mL 메스실린더에 옮겨 전체량을 기록한 다음 0.5, 10, 40, 60, 80, 120, 150분 경과 후의 거품량을 측정하고, 다음 식과 같이 포말성을 계산하였으며 포말안정성은 일정 시간 후의 포말성으로 나타내었다. 포말성(%)=[(포립후의 부피(mL)-포립전의 부피(mL))/포립전의 부피(mL)]×100.

단백질 이용율 (PER, protein efficiency ratio)은 Alsmeyer et al. (1974)과 Lee et al. (1978a)이 제안한 식에 따라 계산하였다 (Table 1).

**Table 1. Prediction equation for the calculation of protein efficiency ratio (PER)**

Equation no.	Equation
1	-0.684 + 0.456[Leu] - 0.047[Pro]
2	-0.468 + 0.454[Leu] - 0.104[Tyr]
3	-1.816 + 0.435[Met] + 0.780[Leu] + 0.211[His] - 0.944[Tyr]
4	0.08084[ΣAA <sub>7</sub> ] - 0.1094
5	0.06320[ΣAA <sub>10</sub> ] - 0.1539

[ΣAA<sub>7</sub>]=Thr+Val+Met+Ile+Leu+Phe+Lys;

[ΣAA<sub>10</sub>]=His+Arg+Tyr.

**관능검사**

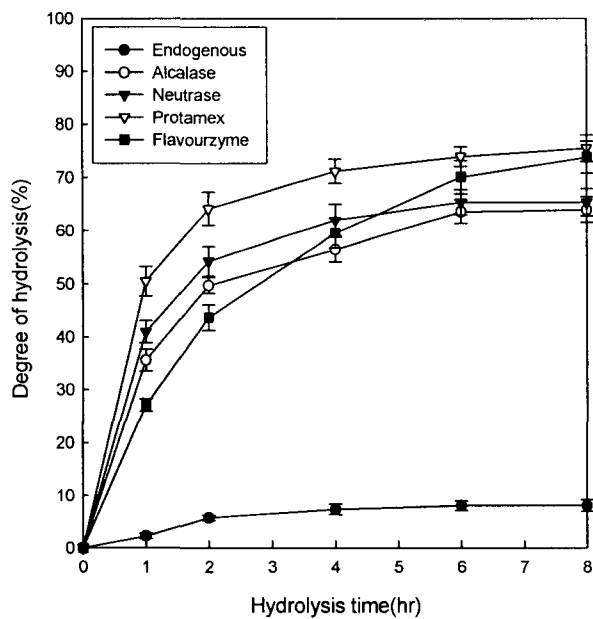
관능검사는 10인의 관능검사 요원에 의해 실시되었다. 관능검사 요원은 본 대학 식품영양학과 학부 및 대학원생들을 대상으로 여러 차례에 걸쳐 쓴맛, 감칠맛, 이미 및 이취 등에 대해 관능적으로 경험시켜 그 차를 구별할 수 있도록 훈련하였으며, 구별능력이 없는 사람을 배제한 남자 5명, 여자 5명으로 구성하였다. 관능평가는 좋은 정도 (“매우 좋다”에서 “매우 나쁘다”까지) 및 강도 (“매우 강함”에서 “매우 약함”까지)가 일정 간격으로 5단계로 표현되어 있고 (5 word anchor), 10단계 (10 point line scale)의 눈금이 그려져 있는 관능검사지에 낙점하는 방법으로 행하게 한 후 낙점된 위치를 수치화하여 최소유치차 검정하였다 (Steel and Torrie, 1980).

**결과 및 고찰**

**갯장어 육의 가수분해**

드레스 상태의 갯장어를 해동하여 동량의 물 (w/w)을 가하여 homogenizer (Model 31BL91, USA)로 마쇄한 다음 4종류의 상업효소 (Alcalase 0.6 L<sup>TM</sup>, Neutrase 0.5 L<sup>TM</sup>, Protamex<sup>TM</sup> 및

Flavourzyme MG<sup>TM</sup>)를 시료 단백질 함량의 2% (w/w)를 가하여 pH의 조정 없이 모든 효소의 최적 온도범위에 속하는 50°C에서 8시간 동안 가수분해한 결과는 Fig. 1과 같다. 반응 시간에 따라 가수분해율은 점차 증가하였으나 반응 6시간 후에는 큰 변화가 없었다. Protamex<sup>TM</sup>의 분해력이 가장 강하였고, Flavourzyme MG<sup>TM</sup>의 경우 초기에는 Neutrase 0.5 L<sup>TM</sup>이나 Alcalase 0.6 L<sup>TM</sup>에 비해 가수분해율이 낮았지만 반응 6시간 후에는 Protamex<sup>TM</sup>에 버금가는 수준이었다. Flavourzyme MG<sup>TM</sup>의 경우는 초기 분해율이 낮은 반면 꾸준히 증가하는 경향이어서 약 6시간 정도는 분해해야 할 것으로 판단되었다. 그리고 내인성 (endogenous) 효소에 의한 분해율은 약 7~8% 정도였다. 한편, 가수분해 과정 중 pH 변화를 살펴본 결과, 초기 pH는 6.82이었으나 모든 효소의 경우 점차 떨어져 반응 8시간 후에는 6.35 정도였다. 이는 사용된 모든 효소의 최적 pH 범위에 속하는 것으로 반응 중 pH 변화에 의한 효소활성의 감소 등은 없을 것으로 추정되며 갯장어 분말제품 제조시 특별히 pH 조정은 하지 않아도 가능할 것으로 판단되었다. Pommer (1995)는 soy protein을 가수분해할 때 flavourzyme과 같은 곰팡이 기원의 효소 복합제를 이용할 경우 인위적인 pH 조정보다는 자연적인 pH 변화 그대로 두는 것이 더 효과적으로 가수분해가 되었다고 보고하였고, Rebeca et al. (1991)도 mullet (송어 일종)을 세균생산 단백질분해효소를 이용하여 가수분해할 때 2시간까지는 pH를 조정하는 것이 가수분해가 빨랐으나 3시간 후에는 pH 조정하지 않은 시료와 비교해 질소함량에는 차이가 없었다고 보고한 바 있다.



**Fig. 1. Changes of DH (degree of hydrolysis) in mince treated with Alcalase, Neutrase, Protamex, Flavourzyme, and endogenous enzyme. Mince/water ratio of 1:2 and 2% (w/w, protein weight) of each enzyme were used for hydrolysis. Hydrolysis temp.; 50°C.**

가수분해물의 관능검사

드레스 상태의 갯장어육에 동량의 물을 가하고 4종류의 단백질 분해 효소로 50°C에서 6시간 가수분해시킨 직후 액즙상태의 가수분해물에 대한 관능검사 결과는 Table 2와 같다. 비린내는 효소가수분해로 다소 감소되었으며 단백질분해효소간의 유의적인 차이는 없었다. 쓴맛의 경우 가수분해물 B, C 및 D는 강하였고, A는 거부감이 있을 정도는 아니나 아주 미약하였다. 비린내는 가수분해로 인해 유의적으로 감소하였는데 Pedersen (1994)은 가수분해함으로써 원료 특유의 향이 소실될 수도 있으나 대두 및 어류의 경우는 비린내가 줄어드는 경우도 있다고 보고한 바 있다. Umami (MSG-like taste)는 Flavourzyme MG™로 만든 가수분해물 A의 경우 원료육에 비해 다소 향상되었으나 가수분해물 B, C 및 D는 원료육과 비교해 유의적인 차이가 없었다. 한편 각 시료에 0.5% (w/w)의 식염을 첨가한 다음 관능검사한 결과 가수분해물 A의 경우는 쓴맛이 거의 나지 않았고 umami는 원료육의 경우와 함께 증가하였다. Gillet (1985)도 식염첨가는 쓴맛이나 off-flavour를 상쇄하고 제품의 전반적인 관능적 만족도를 높인다고 보고하였다. 반면 다른 시료의 경우는 식염첨가의 효과가 유의적으로 인정되지 않았는데 이는 강한 쓴맛에 의한 umami의 상쇄효과 또는 관능검사요원들의 거부감 때문으로 생각된다. 이 같은 결과로 미루어 보아 갯장어 분말제품 제조시 Protamex보다 가수분해능은 약간 떨어지지만 기호적인 측면에서 Flavourzyme이 가장 우수한 것으로 판단되었다.

Flavourzyme MG™ 첨가량에 따른 가수분해율의 변화

Flavourzyme MG™를 갯장어 육 중의 단백질 함량에 대해 0.5~3.0%의 범위로 첨가했을 때의 가수분해율은 Fig. 2와 같다. 첨가량이 많을수록 가수분해율은 높았고, 6시간 가수분해 후 2%

Table 2. Sensory evaluation of hydrolysates prepared from mince of sharp toothed eel by four different enzymes

Attribute	Mince	Hydrolysate*			
		A	B	C	D
Bitterness	0.53 <sup>d</sup> (0.41 <sup>c</sup> )	1.55 <sup>c</sup> (0.65 <sup>c</sup> )	5.93 <sup>b</sup> (5.01 <sup>b</sup> )	6.08 <sup>b</sup> (5.09 <sup>b</sup> )	7.97 <sup>a</sup> (6.51 <sup>a</sup> )
Umami (MSG-like taste)	2.31 <sup>b</sup> (4.32 <sup>b</sup> )	4.90 <sup>a</sup> (6.42 <sup>a</sup> )	1.97 <sup>b</sup> (2.53 <sup>c</sup> )	2.05 <sup>b</sup> (2.92 <sup>c</sup> )	1.82 <sup>b</sup> (2.76 <sup>c</sup> )
Fish-like smell	7.26 <sup>a</sup> (7.50 <sup>a</sup> )	5.45 <sup>b</sup> (5.07 <sup>b</sup> )	5.67 <sup>b</sup> (5.52 <sup>b</sup> )	5.39 <sup>b</sup> (5.11 <sup>b</sup> )	5.56 <sup>b</sup> (5.33 <sup>b</sup> )

Means with different superscripts in a row are significantly different (p<0.05). Ten point line scale with 5 word anchors was used. "poor~very good" was used for the degree of liking, whereas "not at all~very strong" was for the determination of intensity.

\*A, B, C, and D are hydrolysates made with Flavourzyme, Protamex, Alcalase, and Neutrase, respectively. Mince/water ratio of 1:1 and 2% (w/w, protein weight) of each enzyme were used for hydrolysis. Hydrolysis temp.; 50°C, hydrolysis time; 6 hrs. Numbers in parentheses are sensory score with samples added 0.5% (w/w) NaCl.

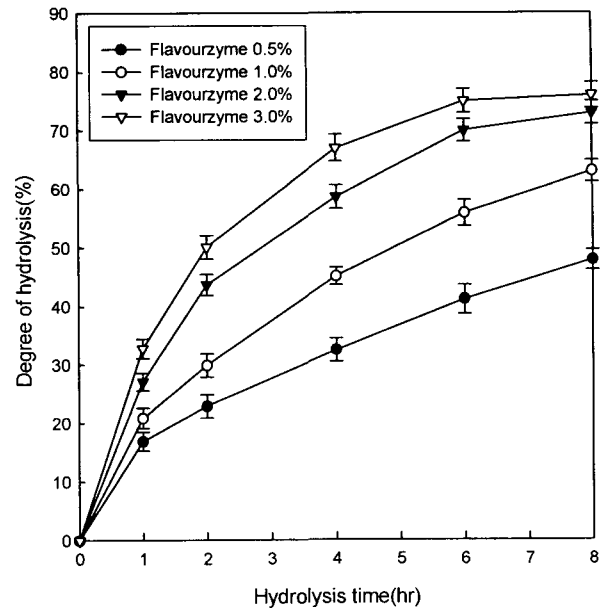


Fig. 2. Influence of Flavourzyme concentration on DH (degree of hydrolysis) of mince. The ratio of mince/water; 1:2, Hydrolysis temp.; 50°C. Hydrolysis time; 6 hrs.

와 3% 첨가 시료의 가수분해율이 큰 차이가 없어 경제적인 면을 고려한다면 2% 첨가가 적당하리라고 판단되었다.

가수량별 가수분해율

갯장어 육 가수분해시 첨가하는 물의 양에 따른 가수분해율은 Fig. 3과 같다. 가수량에 따라 유의적인 가수분해율의 차이를 보이지 않았다. Surowka and Fik (1994)도 가수량이 많으면 효소의 고른 분포가 이루어지고 가수분해율이 부분적으로 농축되는 일이 적어진다고 했으나 가수량에 따른 가수분해율의 뚜렷한 차이가 없다고 보고한 바 있다. 육과 물의 비율 1:1 (w/w) 이하로도 하여 예비실험한 결과 가수분해율에서의 차이는 거의 없었으나 마쇄, 여과 및 n-hexane처리 공정에서 작업성이 나빠 바람직하지 못하다는 결론을 얻었다. 따라서 본 실험에서는 건조공정에서의 에너지 절감을 위해 육과 물의 비율 1:1 (w/w)로 하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

갯장어육의 지방에 대한 n-hexane 처리 효과

어류를 원료로 분말제품을 제조할 경우 분말화를 용이하게 하고 저장 중 어취 등의 off-flavor의 생성 및 저장안정성을 위해서는 지방의 제거는 필수적이라 할 수 있다. 지방을 제거하기 위한 방법으로 자숙, 압착하는 등의 방법과 용제를 사용하는 방법이 있는데 사용되는 용제로서는 물과 공비물을 만드는 isopropyl alcohol, ethyl alcohol, acetone, methyl alcohol, ethylene dichloride, ethylene trichloride 등이 이용되고 있으며 탈수의 효과도 있다. 이 중에서도 isopropyl alcohol과 ethyl alcohol이 많이 사용되고 있으나 (李, 1985) 그 사용량이 많아야 한다 (원료에 대해 약 10배). 또한 추출온도도 약 80°C로 높아야 하며 (Lee, 1978b; Dambergs, 1959),

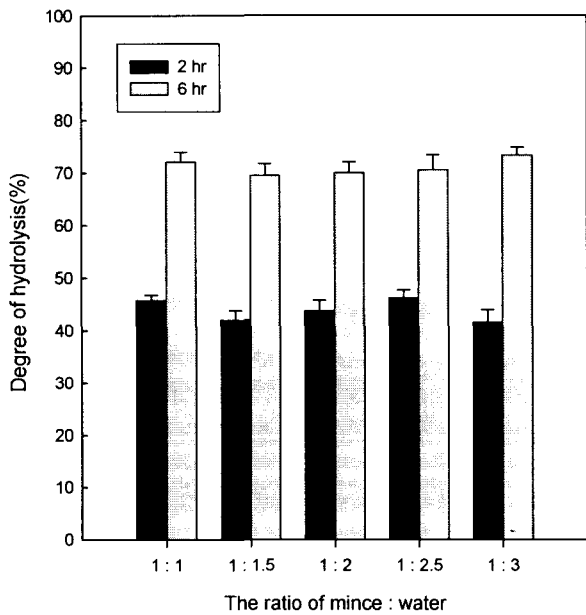


Fig. 3. Effect of mince/water ratio on DH (degree of hydrolysis). Water was added to the mince at the ratio (mince/water, w/w) of 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5, 1:3. Flavourzyme was added at 2% (w/w, protein weight). Hydrolysis temp.; 50°C, hydrolysis time; 6 hrs.

일부 저분자 정미성분이 용매로 이행되어 제거될 가능성이 있고, 용제의 회수율도 그다지 높지 않다. 본 연구에서는 이들 용매 외에 식용유 산업에서 잘 이용되고 있으며 일부 저분자 정미성분의 이행 가능성이 적다고 판단되는 n-hexane의 사용을 결정하고 유지 제거 정도를 살펴보았다.

효소가수분해 후 액화상태의 가수분해물에 일정 비율로 n-hexane을 첨가하고 진탕 및 원심분리한 다음 동결건조하여 분말화한 제품의 지질함량은 Fig. 4와 같다. n-hexane을 처리하지 않고 원심분리만 한 시료의 지질함량은 7.05%로 n-hexane처리나 원심분리도 하지 않은 시료의 지질함량 (28.9%)에 비해 상당히 낮아 원심분리만으로도 전체 지질의 약 75.6%를 제거할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 원료에 대해 동량의 n-hexane을 처리하였을 경우는 약 83.3%의 유지제거 효과가 있었고, 원료에 대한 n-hexane의 사용량의 비율을 낮출수록 유지제거효과는 유의적인 차이는 아니나 다소 높아지는 결과를 가져왔다. 그리고 원료에 대한 n-hexane의 첨가비율을 4:1로 하고 똑같은 방법으로 7차례 n-hexane 처리한 결과 (Fig. 5)를 살펴보면 회수가 증가할수록 유지제거효과는 커졌고 유지 함량을 1% 이하로 하기 위해서는 적어도 5회 이상의 처리가 필요한 것으로 나타났다. 이 같은 결과는 n-hexane을 한 번에 많이 사용하여 처리하는 것보다 적은 양을 여러 번 나누어 처리하는 것이 지방제거효과가 커진다는 것을 나타내고 있다. 따라서 갯장어육을 효소가수분해한 다음 분말화할 경우 n-hexane처리하는 원료에 대해 4:1 (원료:n-hexane=4:1, v/v)의 비율로 5회 처리하는 것이 적절하다고 판단되었다.

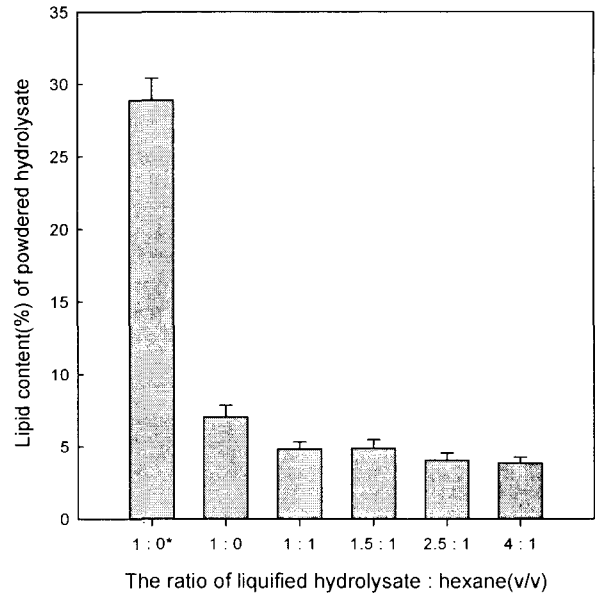


Fig. 4. Effect of the amount of added n-hexane to liquified hydrolysates on the lipid content of powdered hydrolysates. n-Hexane was added to the liquified hydrolysates produced by hydrolyzing mince, to which water of the equal weight of the mince was added, for 6 hrs at 50°C with 2% (w/w, protein weight) Flavourzyme. After adding n-hexane, the mixture was shook and centrifuged. And then the supernatant (n-hexane layer) including the lipid was removed and the precipitate powdered by freeze dryer.

제조된 갯장어 분말제품의 특성

일반성분: 원료 갯장어육과 제조된 갯장어 분말제품의 일반성분은 Table 3과 같다. 제조과정 중 탈지 및 탈수되어 분말제품의 수분함량은  $6.71 \pm 0.56\%$ 로 낮았고, 단백질함량은 상당히 높아 원료육에 비해 약 5.5배 증가한  $84.30 \pm 1.02\%$ 였다. 회분함량은  $7.22 \pm 0.14\%$ 로 그다지 높지 않았는데 이는 가수분해 후 여과과정에서 척추뼈 및 갯장어 근육 중에 많이 함유되어 있는 빗살 모양의 가시 등이 제거되었기 때문으로 판단된다.

아미노산 및 단백질 이용률: 가수분해물의 유리아미노산은 변화가 많고 정미성분과 관련이 깊어 제품의 풍미에 영향을 주기 때문에 그 양이나 조성이 매우 중요하다 (Fuke, 1994). 갯장어 분말제품의 유리아미노산은 Table 4에 나타낸 바와 같이 taurine, glycine,  $\beta$ -alanine, histidine 및 carnosine 등의 아미노산은 원료육보다 다소 감소하였는데 이는 체내 유리상태로 존재하다가 마쇄, 여과 및 원심분리 후 상등액의 제거와 같은 공정에서 일부 유실되었기 때문으로 생각되고 특히 taurine의 감소가 컸다. 그러나 다른 대부분의 유리아미노산은 가수분해로 인해 증가하여 전체적으로 약 3배 증가하였다. Serine, glutamic acid, alanine 및 methionine과 같은 umami를 내는 아미노산 (Fuke, 1994)도 역시 증가하였는데 그 중에서도 소수성 아미노산인 methionine의 증가가 뚜렷했다 (약 40배). 분말제품에 있어서 양적으로 많은 유리아

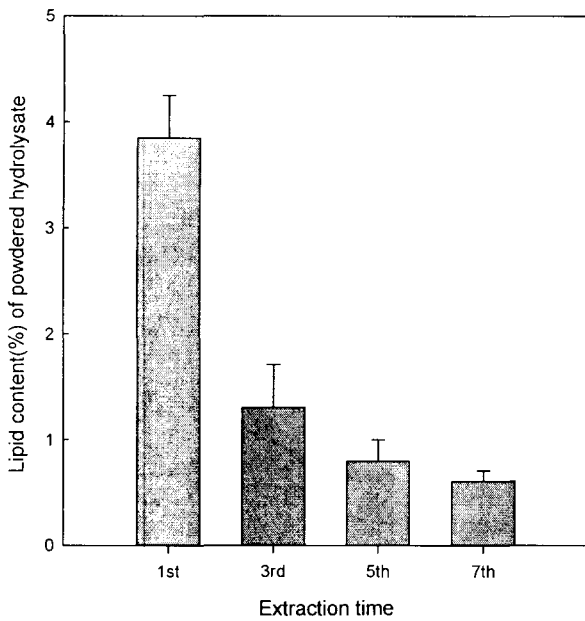


Fig. 5. Effect of extraction time with n-hexane (the ratio of liquified hydrolysate:n-hexane=4:1, v/v) on the lipid content of powdered hydrolysates. n-Hexane was added to the liquified hydrolysates produced by hydrolyzing mince, to which water of the equal weight of the mince was added, for 6 hrs at 50°C with 2% (w/w, protein weight) Flavourzyme. After adding n-hexane, the mixture was shook and centrifuged. And then the supernatant (n-hexane layer) including the lipid was removed and the precipitate powdered by freeze dryer.

Table 3. Proximate composition of sharp toothed eel and its powder (g/100g)

	Moisture	Crude lipid	Crude protein	Ash
Sharp toothed eel	74.50 ± 0.78	8.23 ± 0.13	15.24 ± 0.36	1.62 ± 0.08
Powdered-sharp toothed eel	6.71 ± 0.56	0.80 ± 0.07	84.30 ± 1.02	7.22 ± 0.14

Data are mean values of triplicate determinations standard deviation.

미노산은 소수성 아미노산인 leucine, phenylalanine, valine, alanine, isoleucine 등이었으며, 이중 alanine을 제외하고 모두 필수 아미노산이며 이들 5종의 아미노산이 전체의 약 반 (48.96%)을 차지하고 있는 것이 특징적이었다. 가수분해물의 쓴맛의 주된 원인은 소수성 펩타이드이며 펩타이드를 구성하는 소수성 아미노산이 펩타이드의 중간에 있을 때보다는 말단이나 유리상태로 존재하면 쓴맛이 잘 나지 않는다 (Pedersen, 1994; Clegg, 1973). 따라서 가수분해물 제조시 exopeptidase를 사용하면 소수성 아미노산의 노출 또는 유리가 용이해져 쓴맛 형성이 잘 되지 않을 가능성이 많다. 본 갯장어 분말제품의 경우도 사용된 효소가 exopeptidase의 성격이 강한 상업용 효소이며 유리아미노산의 함량 면에서도 소

Table 4. Free amino acid composition of raw and powdered sharp toothed eel

Amino acid	Composition (mg/100g)*	
	Raw sharp toothed eel	Powdered sharp toothed eel
Taurine	1,396.72 (28.30)	293.33 (2.04)
Phosphoethanolamine	9.87 (0.20)	22.49 (0.16)
Urea	200.05 (4.05)	128.74 (0.89)
Aspartic acid	6.81 (0.14)	151.62 (1.05)
Threonine	80.44 (1.63)	579.28 (4.02)
Serine	44.84 (0.91)	377.04 (2.62)
Asparagine	5.92 (0.12)	298.34 (2.07)
Glutamic acid	61.84 (1.25)	419.97 (2.92)
Sarcosine	trace (-)	73.51 (0.51)
α-Amino adipic acid	12.29 (0.25)	14.17 (0.10)
Proline	117.32 (2.38)	120.60 (0.84)
Glycine	616.26 (12.49)	363.10 (2.52)
Alanine	163.43 (3.31)	945.89 (6.57)
α-Aminobutyric acid	trace (-)	8.83 (0.06)
Valine	41.08 (0.83)	1,116.31 (7.75)
Cystine	1.53 (0.03)	86.74 (0.60)
Methionine	20.89 (0.42)	815.03 (5.65)
DL-Allocysthathione	5.67 (0.11)	12.76 (0.09)
Isoleucine	35.09 (0.71)	901.84 (6.26)
Leucine	62.67 (1.27)	2,891.89 (20.07)
Tyrosine	42.67 (0.86)	555.76 (3.86)
β-Alanine	525.44 (10.64)	284.63 (1.98)
Phenylalanine	36.81 (0.75)	1,194.80 (8.30)
β-Aminoisobutyric acid	38.09 (0.77)	175.45 (1.22)
Homocystine	20.51 (0.42)	108.84 (0.76)
γ-Aminobutyric acid	7.90 (0.16)	2.52 (0.02)
Ammonia	332.14 (6.73)	225.00 (1.56)
Hydroxylysine	8.28 (0.17)	160.06 (1.11)
Ornithine	4.20 (0.09)	24.48 (0.17)
Lysine	89.42 (1.81)	723.59 (5.02)
Histidine	686.00 (13.90)	449.10 (3.12)
3-Methylhistidine	34.46 (0.70)	167.37 (1.16)
Carnosine	201.71 (4.08)	50.10 (0.35)
Arginine	25.54 (0.52)	659.04 (4.58)
Total	4,935.89 (100.00)	14,402.22 (100.00)

\*Moisture, lipid and ash free basis. Data are means of triplicate measurements.

Numbers in parentheses are % to total content.

수성 아미노산이 많은 것으로 보아 다른 효소로 가수분해했을 경우에 비해 쓴맛이 적었던 것으로 짐작된다. 그리고 총아미노산의 경우 (Table 5)는 양적으로나 조성면에서 원료와 제품간에 큰 차이가 없었고, glutamic acid, aspartic acid, lysine, leucine, glycine 및 arginine 등의 아미노산이 풍부했다. Mackie (1982)도 구성아미노산의 경우 가수분해 후에도 cysteine, methionine과 같은 함황아미노산이 약간 소실될 뿐 거의 변화가 없다고 보고한 바 있다. 한편 갯장어 분말의 단백질 이용율은 2.35~2.87로서 원료의 경우 (2.42~2.90)나 대구 또는 capeline에 비해 큰 차이가 없었다 (Table 6).

기능특성: 갯장어 분말제품의 몇 가지 기능특성을 Table 7에 나타내었다. 수분흡수력과 지방흡수력은 각각 870.1 ± 7.9% 및 352.0 ±

**Table 5. Total amino acid composition of raw and powdered sharp toothed eel**

Amino acid	Composition (mg/100 g)*	
	Raw sharp toothed eel	Powdered sharp toothed eel
Aspartic acid	8,802.66 (9.49)	8,867.04 (9.29)
Threonine	4,029.41 (4.34)	4,099.62 (4.30)
Serine	3,823.51 (4.12)	3,841.28 (4.03)
Glutamic acid	13,730.91 (14.79)	14,109.31 (14.79)
Proline	4,023.10 (4.34)	4,295.80 (4.50)
Glycine	5,928.70 (6.39)	6,823.00 (7.15)
Alanine	5,692.30 (6.13)	5,892.05 (6.18)
Cystine	195.90 (0.21)	511.16 (0.54)
Valine	4,024.84 (4.34)	4,657.48 (4.89)
Methionine	2,995.20 (3.23)	2,899.66 (3.04)
Isoleucine	3,449.41 (3.72)	3,932.58 (4.12)
Leucine	7,219.69 (7.78)	7,091.32 (7.43)
Tyrosine	2,991.33 (3.22)	2,943.40 (3.08)
Phenylalanine	3,636.26 (3.92)	3,641.89 (3.82)
Histidine	2,862.61 (3.09)	3,181.33 (3.33)
Lysine	8,357.98 (9.01)	8,396.83 (8.80)
Ammonia	4,546.00 (4.90)	3,439.35 (3.60)
Arginine	6,479.36 (6.98)	6,787.89 (7.11)
Total	92,789.17 (100.00)	95,410.99 (100.00)

\*Moisture, lipid and ash free basis. Data are means of triplicate measurements. Numbers in parentheses are % to total content.

**Table 6. Calculated protein efficiency ratio (PER) values of raw and powdered sharp toothed eel and their comparison with those for capeline and cod**

Equations*	PER			
	Raw sharp toothed eel	Powdered sharp toothed eel	Cod**	Capeline***
1	2.42	2.35	2.86	2.86
2	2.50	2.45	2.87	2.88
3	2.90	2.87	3.24	3.25
4	2.62	2.70	2.99	2.98
5	2.76	2.86	2.90	2.86

\*See Table 1 for description of equations

\*\*From Shahidi et al. (1991)

\*\*\*From Shahidi et al. (1995).

5.3%로 높은 편이었으며, 유화성은 50.3 ± 1.2%였으나 유화안정성은 없었다. 포말성은 87.5 ± 2.5%였고, 150분 후에 소실되었다. 한편 용해도는 산성영역 (pH 2와 4)에서 약 83~84%로 높았으나 pH 6 이상에서는 44~50%로 낮아 (Fig. 6) 모든 pH 범위에서 높은 용해도를 나타내는 제품의 개발에 대해 검토가 있어야 할 것으로 생각된다.

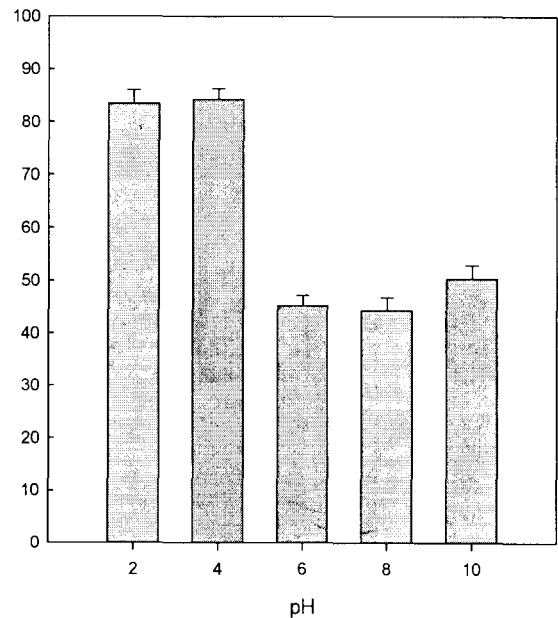
요 약

갯장어를 이용한 부가가치 높은 가공식품 개발의 일환으로 분말형태의 효소 가수분해물을 제조하고 그 특성을 살펴보았다.

**Table 7. Functional properties of powdered sharp toothed eel**

Functionality	%
Moisture adsorption	870.1 ± 7.9
Fat adsorption	352.0 ± 5.3
Emulsifying capacity	50.3 ± 1.2
Foaming capacity	87.5 ± 2.5
Foaming stability	
0.5 min	82.9 ± 3.1
10 min	32.3 ± 0.9
40 min	21.7 ± 1.6
60 min	18.6 ± 0.5
80 min	16.1 ± 1.1
120 min	2.8 ± 0.3
150 min	0.0

Data are mean values of triplicate determinations ± standard deviation.



**Fig. 6. Solubility of powdered sharp toothed eel in water with pH.**

분말제품의 정미성 및 소화성을 높이고 분말화를 용이하게 하기 위해 분말화하기 전에 원료육의 효소가수분해를 검토한 결과 상업용 효소인 Flavourzyme MG™가 관능적으로 쓴맛이 적고 정미성 또한 어느 정도 향상되어 가장 적절한 효소로 판명되었고, 사용농도는 원료 단백질 함량의 2% (w/w)로 하고, 원료에 대해 동량의 물을 가하여 마쇄한 다음 50°C에서 6시간 처리하는 것이 좋았다. 가수분해 후 저장 중 제품의 품질 안정성에 영향을 미치는 유지를 제거하기 위해 n-hexane을 처리한 결과 효과가 있었고, 처리방법으로는 가수분해액즙에 대해 n-hexane을 4:1 (가수분해액즙:n-hexane)의 비율로 첨가하여 진탕하고 원심분리 후 상층액을 제거하는 식으로 5회 반복하는 방법이 좋았다. 그 결과 분말상태의 제품의 유지함량을 1% 이하로 낮출 수 있었다.

분말제품의 총아미노산 조성은 원료육의 것과 비교해 거의 차

이가 없었고, glutamic acid, aspartic acid, lysine, leucine, glycine 및 arginine 등의 아미노산이 풍부했다. 유리아미노산은 가수분해로 인해 약 3배로 증가하였고, serine, glutamic acid, alanine 및 methionine과 같은 umami를 내는 아미노산도 역시 증가하였는데 그 중에서도 소수성 아미노산인 methionine의 증가가 뚜렷했다 (약 40배). 분말제품에 있어서 양적으로 많은 유리아미노산은 소수성 아미노산인 leucine, phenylalanine, valine, alanine, isoleucine 등이었으며, 이중 alanine을 제외하고 모두 필수아미노산이며 이들 5종의 아미노산이 전체의 약 반 (48.96%)을 차지하고 있는 것이 특징적이었다. 단백질 이용율은 2.35~2.87로 원료육과 큰 차이가 없었다.

그리고 갯장어 분말제품의 수분흡수력과 지방흡수력은 각각  $870.1 \pm 7.9\%$  및  $352.0 \pm 5.3\%$ 로 높은 편이었으며, 유화성은  $50.3 \pm 1.2\%$ 였으나 유화안정성은 없었다. 포말성은  $87.5 \pm 2.5\%$ 였고 용해도는 산성영역 (pH 2와 4)에서 약 83~84%로 높았으나 pH 6 이상에서는 44~50%로 낮았다.

### 감사의 글

본 연구는 2000년 산학협동 공동기술개발 지역컨소시움과제 수행에 의한 결과이며, 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

- Alsmeyer, R.H., A.E. Cunningham and M.L. Happich. 1974. Equations predicting PER from amino acid analysis. *Food Technol.*, 28, 34~40.
- AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA.
- Chobert, J.M., B.H. Catherine and M.G. Nicolas. 1998. Solubility and emulsifying properties of caseins and whey proteins modified enzymatically by trypsin. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 883~889.
- Clegg, K.M. 1973. Improvements in or relating to the production of pre-digested forms of protein. British Patent 1,338,936.
- Dambers, N. 1959. Extractives of fish muscle. 2. Solvent-water ratio in extraction of fat and water solubles. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 16, 63~71.
- Fuke, S. 1994. Taste active components of seafoods with special reference to umami substances. In *Seafoods: Chemistry, Processing Technology and Quality*; Shaihi, F., Botta, J.R., Eds; Blackie Academic & Professional: London, U.K.; Chapter 8.
- Gillet, M. 1985. Flavor effects of sodium chloride. *Food Technol.*, 39, 47~52, 56.
- Kilara, A. 1985. A enzyme-modified protein food ingredients. *Process Biochem.*, 20, 149~158.
- Kim, Y.U., Y.M. Kim and Y.S. Kim. 1994. Commercial fishes of the costal and offshore water in Korea. National fisheries research and development agency (South Korea), p. 51 (in Korean).
- Lee, Y.B., J.G. Elliot, D.A. Rickansrud and E.C. Mugberg. 1978a. Predicting protein efficiency ratio by the chemical determinations of connective tissue content in meat. *J. Food Sci.*, 43, 1359~1362.
- Lee, E.H., Y.H. Park, J.H. Pyeun, S.K. Kim, S.T. Yang and Y.O. Song. 1978b. Studies on the processing and utilization of sardine protein concentrate. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 11, 25~27 (in Korean).
- Lin, M.J.Y., E.S. Humbert and F.W. Sosulki. 1974. Certain function properties of sunflower meals. *J. Food Sci.*, 39, 368~371.
- Mackie, I.M. 1982. General review of fish protein hydrolysates. *Animal Feed Sci. Technol.*, 7, 113~124.
- Mohr, V. 1977. Fish protein concentrate production by enzyme hydrolysis. In *Biochemical Aspects of New Protein Food*, ed. J. Alder-Nissen, B.O. Eggum, L. Munck & H.S. Olsen, FEBS Federation Biochemical Societies, 11th Meeting, Copenhagen, Vol. 44, pp. 53~62.
- Pedersen, B. 1994. Removing bitterness from protein hydrolysates. *Food Technol.*, 48, 96~98, 76.
- Pommer, K. 1995. New proteolytic enzymes for the production of savory ingredients. *Cereal Foods World*, 40, 745~748.
- Rebeca, B., M.T. Pena-Vera and Diaz-Castaneda. 1991. Production of fish protein hydrolysates with bacterial proteases; yield and nutritional value. *J. Food Sci.*, 56, 309~314.
- Sathe, S.K. and D.K. Salunkhe. 1981. Functional properties of the great Northern bean proteins : Emulsion, foaming, viscosity and gelatin properties. *J. Food Sci.*, 46, 71~75.
- Shahidi, F., M. Nacz, R.B. Pegg and J. Synowiecki. 1991. Chemical composition and nutritional value of processing discards of cod (*Gauds morhus*). *Food Chem.*, 42, 145~151.
- Shahidi, F., X.Q. Han and J. Synowiecki. 1995. Production and characteristics of protein hydrolysates from capelin (*Mallotus villosus*). *Food Chem.*, 53, 285~293.
- Steel, R.G.D. and J.H. Torrie. 1980. Principles and procedures of statistics. 2nd ed. McGraw-Hill Co. New York.
- Surowka, K. and M. Fik. 1994. Studies on the recovery of proteinaceous substances from chicken head: II-Application of pepsin to the production of protein hydrolysate. *J. Sci. Food Agric.*, 65, 289~296.
- Wang, J.C. and J.E. Kinsella. 1976. Functional properties of novel protein: Alfalfa leaf protein. *J. Food Sci.*, 41, 286~292.
- 李應昊. 1985. 水産加工學, 先進文化社, pp. 287~332.

2001년 11월 24일 접수

2002년 1월 31일 수리