

상업적 효소를 이용한 연어 Frame 유래 고탕 유사 제품의 기능성 개선

허민수¹ · 박신호² · 김혜숙¹ · 지성준¹ · 이재형¹ · 김형준¹ · 한병욱³ · 김진수^{1*}

¹경상대학교 해양생명과학부/해양산업연구소

²경상대학교 해양산업연구소

³한성수산식품(주)

Improvement on the Functional Properties of *Gomtang*-like Product from Salmon Frame Using Commercial Enzymes

Min Soo Heu¹, Shin Ho Park², Hye-Suk Kim¹, Seung Joon Jee¹, Jae Hyoung Lee¹,
Hyung Jun Kim¹, Byung Wook Han³, and Jin-Soo Kim^{1*}

¹Dept. of Marine Bioscience/Institute of Marine Industry, and

²Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

³Hasang Fishery Co., LTD., Pohang 790-800, Korea

Abstract

This study was conducted to improve functional properties of salmon frame extracts using various commercial enzymes (Alkalase 2.4 L FG, Flavourzyme 500 MG, Neutrase 0.8 L and Protamex 1.5 MG). The ACE (angiotensin I converting enzyme) inhibitory activity was the highest (IC₅₀=0.67 mg/mL) in the product incubated with Neutrase for 4 hrs (N4-treated hydrolysates) among the various extracts incubated with commercial enzymes for different times. However, antioxidant activities of all salmon frame extracts were less than 15%. There were no significant differences in the proximate composition and sensory evaluation of the fish odor and taste. However, N4-treated hydrolysate was improved in the extractive-nitrogen content and transmission compared to the other enzymatic hydrolysates. When compared to commercial *Gomtang* products, N4-treated hydrolysate was also high in protein, extractive-nitrogen, total amino acid, and calcium contents, while low in taste sensory score. There were no differences in transmission and sensory score on the fish odor between N4-treated hydrolysates and commercial *Gomtang*.

Key words: fish frame, salmon, salmon frame, *Gomtang*, by-products

서 론

우리나라는 전통적으로 축육뼈를 장시간 끓여서 그 용출액을 이용한 탕요리 문화가 발달하여 왔고, 그 대표적인 가공식품이 고탕 및 설렁탕(1)이다. 이와 같은 고탕 및 설렁탕은 성장기 어린이, 임산부, 노인 등을 막론하고 다양한 연령대에서 섭취가 이루어지고 있다. 이러한 소비자들의 기호로 인해 고탕 및 설렁탕은 식품분야의 대기업들에 의해 통조림이나 레토르트파우치 식품으로 제조되어 대량 유통되고 있다. 하지만 근년에 대부분의 소비자들은 식품에 대하여 식품의 개념을 초월한 약의 개념 즉 건강 기능성 식품을 요구하고 있고, 고농도의 지질과 콜레스테롤이 다량 분포되어 있어 성인병을 야기할 뿐만 아니라, 광우병 및 조류독감 등의 매개체인 축육뼈 및 이를 원료로 한 축산가공식품의 섭취를 꺼려하고 있는 실정이다.

한편, 수산가공 부산물 중 fish frame(수산물을 가공하기 위하여 fillet로 제조하는 경우 두 편의 근육부와 한편의 근육이 약간 붙어 있는 뼈부분이 분리되는데, 이중 근육부가 일부 붙어 있는 뼈부분을 말함)은 뼈 유래의 콜라겐(2,3)과 칼슘 및 인 등과 같은 건강 기능성 성분(4)은 물론이고, 근육 유래 추출물(5) 및 근원섬유 단백질(6) 등이 다량 함유되어 있어 유용 식품 재자원이다. 하지만, fish frame은 가수분해물 소재 및 surimi 증량제료의 이용을 위한 연구(7,8)가 진행된 바 있으나, 단가와 품질 등의 요인에 의해 아직까지 식품 재자원과 같이 효율적으로 이용되지 못하고, 대부분이 폐기되어 환경오염의 주원인 물질로 되고 있는 실정이다. 이러한 일면에서 광우병 및 조류독감 등의 위험인자를 함유하고 있지 않은 fish frame을 적정시간 가열하여 맛성분을 용출시키고, 이어서 효소 분해에 의하여 유리아미노산 및 건강 기능성 성분의 강화에 의한 설렁탕 및 고탕 유사 제품을 제조할

*Corresponding author. E-mail: jinsukim@gnu.ac.kr
Phone: 82-55-640-3118, Fax: 82-55-640-3111

수 있다면 환경 오염원의 근원적 제거 이외에도 식품산업분야 및 국민건강 유지 분야에서 그 의미가 상당히 크리라 판단된다.

한편, 곰탕 및 곰탕 유사 제품의 개발에 관한 연구로는 국외의 경우 동양권과 달리 탕문화권이 아니어서 전혀 이루어진 바 없다. 하지만 곰탕의 유사 제품에 해당하는 soup stock(축산물의 육이나 뼈로 제조하며, soup 제조를 위한 base로 이용됨)은 서구에서도 이용되고 있어, soup stock의 제조시 단백질 용출 및 지질에 대한 가열온도, 속도, 염 및 추출부위의 영향과 저장 중 유리아미노산과 ATP 관련물질의 변화에 대하여 Mariko(9), Hiromi와 Kinji(10), Keiko 등(11) 및 Miller 등(12)에 의하여 일부 진행된 바 있다. 한편, 곰탕의 개발에 관한 국내 연구는 곰탕이 우리나라 전통 식문화에 해당하여 다양한 형태의 곰탕 제조조건(13-18) 및 영양성분(19-22)에 대하여 연구가 진행된 바 있다. 하지만, 국외의 soup stock 및 국내의 곰탕과 이의 유사 제품 모두 축산물의 육 또는 뼈로부터 추출을 시도하였거나 이의 영양성분에 대하여 살펴보았을 뿐이다. 어류뼈로부터 곰탕의 추출을 시도하거나 이의 영양성분을 검토한 예는 단지, Han(23)의 국내에서 수산가공 중 많이 발생하는 7종의 fish frame의 곰탕 유사 제품의 소재로서 가능성과 연어 frame을 이용한 곰탕 유사 제품 베이스로서 사용 가능성을 검토한 예가 있을 뿐이다.

본 연구에서는 건강 기능성을 고려한 연어 frame 유래 곰탕 유사 제품의 베이스를 제조할 목적으로 연어 frame 열수 추출물에 대한 효소처리 조건(종류 및 시간)과 이의 최적 조건으로 제조한 추출물의 식품성분 특성에 대하여 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

재료

연어 frame은 2005년 4월에 부산광역시 사하구 장림동 소재 우영수산에서 연어(노르웨이 양식산 연어) 훈제품 가공 부산물을 구입하여 실험에 사용하였다. 추출물의 가수분해물 제조를 위한 상업적 효소 즉 Alcalase 2.4 L FG(최적 pH 6.5~8.5, 최적온도 55~70°C; 이후 Alcalase로 칭함), Flavourzyme 500 MG(pH 7.0, 최적온도 50°C; 이후 Flavourzyme으로 칭함), Neutrase 0.8 L(pH 6.0, 최적온도 45~55°C; 이후 Neutrase로 칭함), Protamex 1.5 MG(pH 6.0~7.0, 최적온도 40°C; 이후 Protamex로 칭함)는 Novozymes Co.(Novonordisk Bioindustrials, Inc., Denmark)에서 구입하여 사용하였다.

효소처리 연어 frame 추출물의 제조

효소처리 연어 frame 추출물은 연어 frame에 대하여 가공용수와 두유를 각각 동량(v/w) 가하여 1시간 동안 침지한 다음, 두유 침지 연어 frame에 대하여 6배(v/w)에 해당하는

가공용수를 가하고, 가열(30분)한 후 액상을 제거한 다음 남은 연어 frame을 원통형 스테인리스 용기에 넣었다. 이어서 피를 제거한 연어 frame에 대하여 12배(v/w)에 해당하는 가공용수를 가한 다음 자숙처리(99°C±1°C)로 12시간 추출하였다. 대조군으로 사용할 추출물은 거즈로 여과하여 최초 사용 가공용수의 25%(v/v)가 되게 정용하여 제조하였다. 그리고 효소처리 연어 frame 추출물의 기능성 개선을 위하여 원료 frame의 단백질 함량에 대하여 1%에 해당하는 4종의 상업적 효소(Alcalase, Flavourzyme, Neutrase 및 Protamex)를 가하고, 상업적 효소를 제공한 회사에서 제시한 해당 효소의 최적온도에서 1~8시간 동안 가수분해한 다음 거즈로 여과하여 최초 사용 가공용수의 25%(v/v)가 되게 정용하여 제조하였다.

TCA soluble index

TCA(trichloroacetic acid) soluble index의 측정을 위하여 연어 frame 추출물의 가수분해물에 동량의 20%(v/v) TCA를 넣고, 혼합하여 단백질을 제거하였다. 이어서 원심분리(7,080×g, 20 min)한 다음 상층액의 일정량을 취하여 AOAC(24)법에 따라 semimicro Kjeldahl 법으로 정량한 후, 다음 식으로부터 TCA soluble index를 계산하였다.

$$\text{TCA soluble index (\%)} = \frac{10\% \text{ TCA 가용성 질소량}}{\text{총 질소량}} \times 100$$

일반성분 및 추출물 질소

일반성분은 AOAC(24) 법에 따라, 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl 법, 조지방은 Soxhlet 법으로 측정하였고, 회분은 건식회화법으로 측정하였다.

추출물 질소를 측정하기 위한 시료는 추출물에 동량의 20% TCA를 가한 다음 15분간 충분히 vortexing한 후 원심분리(8,000 rpm, 20 min)하여 상층액으로 하였다. 추출물 질소 함량은 시료의 일정량을 AOAC(24) 법에 따라 semimicro Kjeldahl 법으로 측정하였다.

휘발성염기질소 및 투과도

휘발성염기질소는 Conway unit를 사용하는 미량확산법(25)으로 측정하였다. 투과도는 시료를 여과지로 여과한 다음 분광광도계(Shimadzu, UV-140-02, Japan)로 투과도(660 nm)를 측정하여 투과율(%)로 나타내었다.

총아미노산 및 유리아미노산

총아미노산의 분석을 위한 시료는 액상 시료 2 mL에 진한 HCl 2 mL를 가하고, 밀봉 및 heating block(HF-21, Yamato Scientific Co., Ltd. Japan)에서 가수분해(110°C, 24시간)한 후 glass filter로 여과, 감압 농축 및 sodium citrate buffer(pH 2.2)로 정용하여 제조하였다.

유리아미노산의 분석을 위한 시료는 추출물 시료에 동량의 20% TCA를 가하고 균질화 및 여과한 다음 정용하고,

여기에 에테르(ether)를 분액여두에 가한 후 격렬히 흔들어 TCA를 제거한 다음 농축 및 lithium citrate buffer(pH 2.2)로 정용(25 mL)하여 제조하였다.

아미노산의 분석은 전처리 시료의 일정량을 아미노산 자동분석기(Biochrom 20, Pharmacia Biotech., England)를 사용하였다.

Taste value

Taste value는 Kato 등(26)이 제시한 유리아미노산의 역치(taste threshold)를 이용하여 Cha 등(27)과 같은 방법으로 계산하였다.

무기질

무기질(칼슘, 인, 마그네슘 및 칼륨)은 Tsutagawa 등(28)의 방법에 따라 시료를 질산으로 습식분해한 후 ICP(inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, Thermo Electron Co., Waltham, Mass., USA)로 분석하였다.

항산화능 및 ACE 저해능

항산화능은 ferric thiocyanate(29)로 측정하였다. 자동산화물은 5 mL tube에 가수분해물(농도: 3.3 mg/mL) 0.25 mL, 증류수 0.25 mL, 0.1 M sodium phosphate buffer(pH 7.0) 1 mL 그리고 ethanol을 용매로 하는 50 mM linoleic acid 1 mL를 각각 넣어 혼합하여 제조한 후 60°C로 조정된 항온기에서 24시간 동안 자동산화시켜 제조하였다. 과산화물의 생성량은 산화시료 50 μ L, 75% ethanol 2.35 mL, 30% ammonium thiocyanate 50 μ L 그리고 20 mM ferrous chloride solution 50 μ L를 각각 시험관에 넣어 3분 동안 혼합한 후 spectrophotometer(UV-1601, Shimadzu, Japan)로 흡광도를 측정(500 nm)하였다. 이어서 산화안정성은 대조구(대두유, 동방유량 주, 한국) 흡광도에 대한 시료 흡광도의 상대 비율(%)로 나타내었다.

Angiotensin I converting enzyme(ACE) 저해능은 Horiuchi 등(30)의 방법으로 전처리한 후 Zorbax 300SB C₈ column(Hewlett Packard Co., 4.6×150 mm)이 장착된 HPLC(Shimadzu Co, LC-10Avp, Japan)로 분석하였다. ACE 저해능은 ACE의 활성을 50% 저해하는데 요구되는 저해제의 양인 IC₅₀(mg/mL)로 나타내었다.

관능검사 및 통계처리

관능검사는 잘 훈련된 panel member 10인을 통하여 냄새 및 맛에 대하여 가수분해하지 않은 제품을 기준점인 5점으로 하고, 이보다 우수한 경우 6~9점으로, 이보다 열악한 경우 4~1점으로 하는 9점 척도법으로 평가한 다음 평균값으로 나타내었다. 데이터의 통계처리는 ANOVA test를 이용하여 분산분석한 후 Duncan의 다중위검정(31)으로 최소유의차 검정(5% 유의수준)을 하였다.

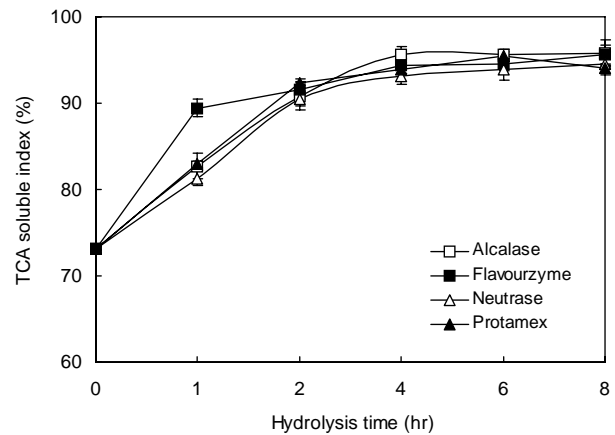


Fig. 1. TCA soluble index of hydrolysates from salmon frame incubated with various enzymes for different times. Bar shows standard error of mean value.

결과 및 고찰

곰팡 유사 제품의 베이스 물질로서 연어 frame에 대한 상업적 효소 처리 조건

일반적으로 단백질 가수분해물은 여러 가지 건강 기능을 가지고 있고, 그 중에서도 특히 항산화성과 angiotensin I converting enzyme(ACE) 억제능이 널리 알려져 있다(32,33). 이러한 일면에서 본 실험에서도 연어 frame 추출물의 건강 기능을 부여할 목적으로 연어 frame 열수 추출물에 대하여 효소 가수분해를 시도하였다. 가수분해 시간 및 상업적 효소의 종류에 따른 연어 frame 가수분해물의 TCA(trichloroacetic acid) soluble index(TSI)는 Fig. 1과 같다. 연어 frame 추출물의 가수분해 처리 직전의 TSI는 73.2%이었다. 이를 건강 기능성 부여를 위하여 4가지 종류의 상업적 효소(Alcalase, Flavourzyme, Neutrase 및 Protamex)로 가수분해를 실시한 결과 Flavourzyme 처리 가수분해물을 제외한 나머지 3종의 가수분해물의 TSI는 가수분해 2시간에서 90.4~91.6%로 거의 정점을 이루었고, 이후 서서히 증가하거나 감소하였다. 하지만, Flavourzyme 처리 가수분해물의 TSI는 1시간 처리 후, 89.4%로 거의 정점에 도달하였고, 이후 서서히 증가하는 경향이였다.

상업적 효소 처리에 의한 연어 frame 가수분해물의 angiotensin I converting enzyme(ACE)의 저해능은 Table 1과 같다. 연어 frame 가수분해물의 ACE 저해능은 상업적 효소의 종류에 관계없이 가수분해 시간에 따른 의존성, 즉 TSI에 따른 의존성은 없다고 판단되었다. 이와 같은 결과는 단백질 가수분해물의 기능성은 peptide를 구성하는 아미노산의 종류에 의하여 결정되므로 적정 수준 이상으로 가수분해되는 경우 기능성 함유 peptide가 오히려 분해되었기 때문이라 판단되었다. 한편, Byun과 Kim(32)도 상업적 효소를 이용하여 명태 껍질 가수분해물을 제조하여 ACE 저해능을

Table 1. Angiotensin I converting enzyme (ACE) inhibitory activity (IC₅₀) of hydrolysates from salmon frame incubated with various enzymes for different times (mg/mL)

Enzyme	Incubation time (hr)				
	1	2	4	6	8
Alcalase	1.10±0.12 ¹⁾	1.98±0.13	3.82±0.09	1.34±0.11	2.30±0.14
Flavourzyme	1.65±0.03	1.36±0.05	1.01±0.04	2.81±0.07	4.20±0.12
Neutrase	1.79±0.07	0.95±0.05	0.67±0.02	1.00±0.08	1.39±0.10
Protamax	1.72±0.08	1.87±0.03	1.35±0.01	3.11±0.12	0.84±0.10

IC₅₀ value was defined as the concentration of inhibitory activity. ¹⁾Mean±SD.

살펴 본 결과, 가수분해도와 ACE 저해능 간에는 상관성이 없었다고 보고한 바 있다. 효소의 종류를 달리하여 2시간 동안 가수분해 처리한 연어 frame 가수분해물의 ACE 저해능 (IC₅₀)은 Neutrase 처리 제품이 0.95 mg/mL로 가장 낮았고, 다음으로 Flavourzyme 처리 제품(1.36 mg/mL) 및 Protamax 처리 제품(1.87 mg/mL)의 순이었으며, Alcalase 처리 제품이 1.98 mg/mL로 가장 높았다. 이와 같이 효소의 종류를 달리하여 제조한 가수분해물에 대한 ACE 저해능의 차이는 가수분해를 위하여 사용한 상업적 효소의 기질 특이성에 의해 생성된 peptide의 구조 차이 때문이라 판단되었다 (34). 본 실험에서 4종의 상업적 효소를 이용하여 8시간 동안 가수분해한 제품들 중에서 ACE 저해능은 Neutrase로 4시간 동안 가수분해한 제품이 가장 우수하였고, 이 때 이 제품의 ACE 저해능(IC₅₀)은 0.67 mg/mL이었다. 이와 같은 결과로부터 건강 기능성 함유 곰탕 유사 제품의 베이스 물질로 사용하기 위한 연어 frame 추출물은 연어 frame으로부터 추출물을 추출한 다음, 건강 기능성 개선을 위하여 Neutrase로 4시간동안 가수분해하여 제조하는 것이 적절하리라 판단되었다. 한편, Byun과 Kim(32)은 명태껍질을 기질로 하여 Pronase E로 2시간 동안 처리한 가수분해물의 ACE 저해능 (IC₅₀)은 0.66 mg/mL이었다고 보고한 바 있고, Ukeda 등(33)은 정어리 근육을 기질로 한 pepsin 가수분해물의 ACE 저해능(IC₅₀)은 0.62 mg/mL이었다고 보고한 바 있다. 상업적 효소 처리에 의한 연어 frame 가수분해물의 항산화능 결과는 Table 2와 같다. 효소 종류에 따른 연어 frame 가수분해물 (측정 농도: 3.3 mg/mL)의 항산화능은 상업적 효소의 종류에 관계없이 15% 미만으로, 20 mM ascorbic acid의 항산화능(55.3%)에 비하여는 아주 낮은 억제능을 나타내었다. 따라서 연어 frame 가수분해물로 제조한 곰탕 유사 제품의 섭

취에 의한 항산화능의 기대는 어려우리라 판단되었다.

이상의 ACE 저해능과 항산화능의 결과로 미루어 보아 건강 기능성 개선을 위한 연어 frame 추출물과 잔사에 대한 효소처리는 Neutrase로 4시간 처리하는 것이 가장 적절하리라 판단되었다.

연어 frame 가수분해물의 식품학적 성분 특성

건강 기능성 개선을 위하여 Neutrase로 4시간 동안 가수분해 처리한 연어 frame 가수분해물의 일반성분, 추출물 질소, 휘발성염기질소, 투과도 및 어취와 맛에 대한 관능검사의 결과는 Table 3과 같다. 일반성분은 건강 기능성 개선을 위하여 Neutrase로 4시간 동안 처리한 연어 frame 가수분해물(수분 96.0%, 조회분 0.1%, 조단백질 3.3% 및 조지방 0.1%)이 효소 무처리 연어 frame 추출물의 일반성분(수분 96.4%, 조회분 0.1%, 조단백질 3.2% 및 조지방 0.1%)에 비하여 거의 차이가 없었으나, 축육과 뼈로 제조한 시판 곰탕의 일반성분(수분의 경우 97.1%, 조회분의 경우 0.7%, 조단백질의 경우 1.8%, 조지방의 경우 0.2%)에 비하여는 조단백질 함량이 높아 차이가 있었다. 추출물 질소 함량은 Neutrase 처리 가수분해물이 392.6 mg/100 mL로, 효소 무처리 곰탕 유사 제품의 368.4 mg/100 mL에 비하여 약 7% 증가하였는데, 이는 추출물과 이의 잔사가 Neutrase에 의해 일부 가수분해되어 저분자화 되었기 때문이라 판단되었다. 또한, Neutrase로 4시간 동안 처리한 가수분해물의 추출물 질소 함량은 시판 곰탕의 추출물 질소 함량인 117.8 mg/100 mL에 비하여는 훨씬 높아 맛이 진하리라 추정되었다. 휘발성염기질소 함량은 효소 무처리 추출물, 효소 가수분해물 및 시판 곰탕이 각각 5.2 mg/100 mL, 5.3 mg/100 mL 및 4.3 mg/100 mL로 제품의 종류에 관계없이 모두 6 mg/100 mL 이하의 낮은 함량이었다. 한편, Neutrase로 4시간 처리한 연어 frame 가수분해물의 투과도는 68.2%로, 효소 무처리 추출물의 53.9%에 비하여 훨씬 개선되었는데, 이는 효소 처리에 의하여 추출물과 이의 잔사에 함유되어 있는 많은 불용성 단백질이 가용화 되었기 때문이라 판단되었다. 하지만, Neutrase로 4시간 처리한 가수분해물의 투과도도 시판 곰탕의 투과도인 84.0%에 비하여는 낮았다. Neutrase 4시간 처리 가수분해물의 비린내와 맛에 대한 관능검사(효소 무처리 추출물의 비린내와 맛을 각각 기준점인 5점으로 하여 평가)를 실시한 결과, 효소 처리 유무간에 5% 유의수준에서 차이

Table 2. Antioxidative activity (inhibition ratio of lipid peroxidation) of hydrolysates from salmon frame incubated with various enzymes for different times (%)

Enzyme	Incubation time (hr)				
	1	2	4	6	8
Alcalase	5.0±1.1 ¹⁾	5.1±1.2	3.6±0.9	2.4±0.6	3.7±1.1
Flavourzyme	2.5±0.9	3.4±1.0	2.9±1.2	6.2±1.2	2.9±0.4
Neutrase	6.4±0.9	12.1±1.4	8.8±1.0	6.5±0.6	6.4±1.1
Protamax	2.4±0.8	1.2±0.9	0.9±0.6	2.6±0.8	0.2±0.2

The sample concentration was used 3.3 mg/mL for measuring antioxidative activity. ¹⁾Mean±SD.

Table 3. Proximate composition, extractive-N (Ex-N), volatile basic nitrogen (VBN), transmission and sensory evaluation extracts from salmon frame, its hydrolysates and commercial Gomtang

Components	Salmon extracts		Commercial Gomtang
	Extracts ¹⁾	Hydrolysates ¹⁾	
Moisture (g/100 mL)	96.4±0.1 ²⁾	96.0±0.1	97.1±0.0
Crude ash (g/100 mL)	0.1±0.0	0.1±0.1	0.7±0.0
Crude protein (g/100 mL)	3.2±0.0	3.3±0.0	1.8±0.0
Crude lipid (g/100 mL)	0.1±0.0	0.1±0.0	0.2±0.2
Ex-N (mg/100 mL)	368.4±6.9	392.6±3.8	117.8±7.8
VBN (mg/100 mL)	5.2±0.5	5.3±0.6	4.3±0.0
Transmission (at 660 nm)	53.9±0.1	68.2±0.8	84.0±1.3
Sensory evaluation	Odor	5.0±0.0 ³⁾	5.1±0.5 ^a
	Taste	5.0±0.0 ^b	5.0±0.6 ^b
			5.5±0.4 ^a
			5.9±0.6 ^a

¹⁾Extracts: Product untreated with Neutrase, Hydrolysates: Product incubated with Neutrase for 4 hrs.

²⁾Mean±SD.

³⁾Means within each line followed by the same letter are not significantly different (p<0.05).

가 인정되지 않았고, 시판 곱탕과 비교하는 경우 비린내에 대하여는 차이가 없었으나 맛에 있어서는 약간 기호도가 낮았다. 이와 같은 맛에 대한 기호도의 차이는 관능요원들의 축육 곱탕에 대한 기존 관념과 축육 곱탕의 조미 영향이라 판단되어, 후후 제품화 하는 경우 조미에 의하여 맛의 보강 필요성이 제기되었다.

효소 처리 연어 frame 가수분해물의 유리아미노산 및 taste value

건강 기능성 개선을 위하여 Neutrase 4시간 처리 연어 frame 가수분해물의 유리아미노산 함량과 이를 토대로 산출한 taste value의 결과는 각각 Table 4 및 Table 5와 같다. Neutrase 처리(4시간) 가수분해물 및 무처리 추출물과 시판 곱탕의 유리 아미노산은 세 제품 모두 25종이 동정되어 차이가 없었으나, 총함량은 Neutrase 처리 가수분해물이 652.6 mg/100 mL로 가장 많았고, 다음으로 효소 무처리 추출물(587.4 mg/100 mL), 시판 곱탕(391.2 mg/100 mL)의 순이었다. 한편, Neutrase 처리 유무에 관계없이 가수분해물과 추출물의 주요 아미노산은 anserine(효소 처리 제품, 24.8%; 무처리 제품 31.7%), taurine(효소 처리 제품, 11.6%; 무처리 제품 8.6%) 및 glutamic acid(효소 처리 제품, 7.4%; 무처리 제품 7.8%) 등으로 두 제품 간에 종류에 있어 차이가 없었으나, 조성에 있어서는 약간의 차이가 있었다. 한편, 시판 곱탕의 주요 유리아미노산은 taurine(7.5%), threonine(7.5%), glutamic acid(10.8%), glycine(9.0%), alanine(7.5%) 및 anserine(8.3%)으로 효소 처리 유무에 관계없이 가수분해물과 추출물과는 종류와 농도에 있어 차이가 있었다.

Neutrase 처리 가수분해물 및 무처리 연어 frame 추출물의 맛의 주성분과 강도를 확인하기 위하여 유리아미노산 함량을 토대로 taste value를 환산한 결과, 총 taste value는 Neutrase 처리 가수분해물의 경우 18.17을 나타내었고, 무처리 추출물의 경우 16.26을 나타내어, 시판 곱탕 제품의 13.64에 비하여 시제품인 두 제품이 모두 높았다. 효소 처리 유무

Table 4. Free amino acid contents of extracts from salmon frame, its hydrolysates and commercial Gomtang

Unit: mg/100 mL (g/100 g free amino acids)

	Salmon frame		Commercial Gomtang
	Extracts ¹⁾	Hydrolysates ¹⁾	
Phosphoserine	5.7 (1.0)	8.6 (1.3)	4.5 (1.2)
Taurine	50.6 (8.6)	75.8 (11.6)	29.4 (7.5)
Aspartic acid	11.1 (1.9)	12.1 (1.9)	8.1 (2.1)
Hydroxyproline	5.4 (0.9)	8.1 (1.2)	21.3 (5.4)
Threonine	19.9 (3.4)	29.8 (4.6)	29.3 (7.5)
Serine	16.4 (2.8)	24.5 (3.8)	12.2 (3.1)
Asparagine	0.3 (0.1)	0.5 (0.1)	9.3 (2.4)
Glutamic acid	45.8 (7.8)	48.6 (7.4)	42.3 (10.8)
Proline	30.8 (5.2)	6.9 (1.1)	26.7 (6.8)
Glycine	21.8 (3.7)	12.6 (1.9)	35.4 (9.0)
Alanine	40.5 (6.9)	35.9 (5.5)	29.4 (7.5)
Cysteine	4.2 (0.7)	3.8 (0.6)	7.0 (1.8)
α-Amino adipic acid	0.8 (0.1)	1.3 (0.2)	5.5 (1.4)
Valine	14.7 (2.5)	22.1 (3.4)	7.4 (1.9)
Methionine	5.1 (0.9)	21.1 (3.2)	2.8 (0.7)
Isoleucine	7.7 (1.3)	11.5 (1.8)	12.8 (3.3)
Leucine	15.9 (2.7)	23.9 (3.7)	8.9 (2.3)
Tyrosine	18.2 (3.1)	27.2 (4.2)	0.7 (0.2)
β-Alanine	7.7 (1.3)	22.9 (3.5)	6.5 (1.7)
Phenylalanine	13.5 (2.3)	13.5 (2.1)	14.3 (3.7)
Ethanolamin	3.2 (0.5)	4.7 (0.7)	3.9 (1.0)
Lysine	32.4 (5.5)	30.9 (4.7)	19.6 (5.0)
Histidine	14.3 (2.4)	21.4 (3.3)	4.0 (1.0)
Anserine	186.1 (31.7)	161.7 (24.8)	32.4 (8.3)
Arginine	15.6 (2.7)	23.4 (3.6)	17.5 (4.5)
Total	587.4 (100.0)	652.6 (100.0)	391.2 (100.0)

¹⁾Extracts: Product untreated with Neutrase, Hydrolysates: Product incubated with Neutrase for 4 hrs.

에 관계없이 가수분해물과 추출물의 유리아미노산이 taste value의 값이 밝혀져 있지 않아 환산에 고려되지 않는 taurine과 anserine의 함량이 많았음에도 불구하고 taste value가 높은 것은 두유 처리에 의해 일부 두유의 질소 화합물이 연어 frame으로 이행된 다음 추출 공정 중에 추출물로 이행되었을 뿐만이 아니라 효소 분해에 의해 저분자 물질이 증가되었기 때문이라 판단되었다. 한편, Park 등(36)은 anserine

Table 5. Taste values of extracts from salmon frame, its hydrolysates and commercial *Gomtang*

Amino acid	Taste threshold (g/100 mL) ²⁾	Salmon frame		Commercial <i>Gomtang</i>
		Extracts ¹⁾	Hydrolysates ¹⁾	
Aspartic acid	0.003	3.70	4.03	2.70
Threonine	0.260	0.08	0.11	0.11
Serine	0.150	0.11	0.16	0.08
Glutamic acid	0.005	9.16	9.72	8.46
Proline	0.300	0.10	0.02	0.09
Glycine	0.130	0.17	0.10	0.27
Alanine	0.060	0.68	0.60	0.49
Valine	0.140	0.11	0.16	0.05
Methionine	0.030	0.17	0.70	0.09
Isoleucine	0.090	0.09	0.13	0.14
Leucine	0.190	0.08	0.13	0.05
Phenylalanine	0.090	0.15	0.15	0.16
Lysine	0.050	0.65	0.62	0.39
Histidine	0.020	0.72	1.07	0.20
Arginine	0.050	0.31	0.47	0.35
Total		16.26	18.17	13.64

¹⁾Extracts: Product untreated with Neutrase, Hydrolysates: Product incubated with Neutrase for 4 hrs.

²⁾This value is quoted by Kato et al. (26).

의 경우 맛에 관여하며, 특히 glutamic acid와 같은 맛난 맛의 강화에 기여한다고 보고한 바 있다. Taste value의 결과로 미루어 보아 연어 frame 가수분해물의 주요 맛성분은 glutamic acid와 aspartic acid로 판단되었고, 시판 제품과 비교하였을 때 강도의 차이는 있으리라 판단되었으나, 종류 (glutamic acid와 aspartic acid)에 있어서는 차이가 없었다.

효소처리 연어 frame 가수분해물의 영양성분 특성

Neutrase로 처리(4시간) 연어 frame 가수분해물의 총아미노산 및 무기질의 함량은 Table 6과 같다. 총아미노산 함량은 Neutrase 처리 가수분해물이 3.15 g/100 mL로, 효소 무처리 추출물의 3.08 g/100 mL와는 거의 차이가 없었으나, 시판 제품의 1.70 g/100 mL에 비하여는 훨씬 높았다. 총아미노산을 구성하는 주요 아미노산은 Neutrase 처리 가수분해물이 aspartic acid(9.8%), glutamic acid(11.7%), proline(11.3%), glycine(11.8%) 및 arginine(8.0%) 등이었고, 이들은 전체의 약 53%를 차지하였으며, 효소 무처리 추출물의 그것들과 조성에 있어서는 미미한 정도에 있어 차이가 있었으나, 종류에 있어서는 차이가 없었다. 효소 처리 유무에 관계없이 가수분해물과 추출물이 콜라겐의 주요 구성아미노산인 glycine, proline 및 glutamic acid(2,37)가 주성분이라는 사실로 미루어 가수분해물과 추출물이 콜라겐 가수분해물질인 젤라틴 및 그 관련물질도 주요 성분이라 판단되었다. 한편, 시판 곰탕의 주요 총아미노산은 aspartic acid를 제외한다면 가수분해물과 추출물의 주요 구성아미노산이었던 glutamic acid(16.9%), proline(6.6%), glycine(7.3%) 및 arginine(12.2%)이 여기에 해당되었고, Maillard 반응 생성에 의한 향미 물질의 생성을 유도(38)하는 경우에도 주요 물질

Table 6. Total amino acid and mineral contents of extracts from salmon frame, its hydrolysates and commercial *Gomtang*
Unit: mg/100 mL(g/100 g total amino acid)

	Salmon frame		Commercial <i>Gomtang</i>
	Extracts ¹⁾	Hydrolysates ¹⁾	
Aspartic acid	258.1 (8.4)	307.6 (9.8)	101.2 (5.9)
Threonine	134.2 (4.4)	151.8 (4.8)	104.3 (6.1)
Serine	105.5 (3.4)	111.2 (3.5)	69.6 (4.1)
Glutamic acid	397.6 (12.9)	369.1 (11.7)	286.9 (16.9)
Proline	378.5 (12.3)	355.5 (11.3)	111.7 (6.6)
Glycine	373.4 (12.1)	370.2 (11.8)	124.5 (7.3)
Alanine	252.3 (8.2)	235.1 (7.5)	94.7 (5.6)
Cysteine	2.0 (0.1)	2.3 (0.1)	91.5 (5.4)
Valine	121.4 (3.9)	157.4 (5.0)	97.6 (5.7)
Methionine	93.3 (3.0)	102.5 (3.3)	89.0 (5.2)
Isoleucine	97.5 (3.2)	102.8 (3.3)	44.8 (2.6)
Leucine	123.8 (4.0)	140.5 (4.5)	55.3 (3.3)
Tyrosine	51.2 (1.7)	65.2 (2.1)	2.9 (0.2)
Phenylalanine	146.3 (4.7)	157.6 (5.0)	103.0 (6.1)
Histidine	54.4 (1.8)	65.5 (2.1)	7.9 (0.5)
Lysine	182.4 (5.9)	200.9 (6.4)	107.2 (6.3)
Arginine	309.2 (10.0)	253.2 (8.0)	208.1 (12.2)
Total	3081.2 (100.0)	3148.4 (100.0)	1,701.3 (100.0)
Mg	5.8±3.9 ²⁾	5.6±0.4	4.2±0.6
K	71.4±9.4	75.9±2.8	88.0±1.1
Ca	30.4±1.6	35.5±2.9	11.4±0.2
P	25.9±2.5	24.4±1.4	18.2±0.2
Ca/P	1.17	1.45	0.63

¹⁾Extracts: Product untreated with Neutrase, Hydrolysates: Product incubated with Neutrase for 4 hrs.

²⁾Mean±SD.

로 자주 이용되는 함황아미노산의 하나인 cysteine 및 methionine의 조성(각각 5.4% 및 5.2%)도 높아 가수분해물과 추출물과는 향미에 다소 차이가 있으리라 판단되었다. Kim 등(22)은 사과 및 잡곡으로 제조한 곰탕의 총아미노산은 glycine, proline 및 glutamic acid가 주성분이었다고 보고하여 본 실험의 결과와 잘 일치하였다.

무기질 함량은 Neutrase 처리 가수분해물(마그네슘 5.6 mg/100 mL, 칼륨 75.9 mg/100 mL, 칼슘 35.5 mg/100 mL 및 인 24.4 mg/100 mL)이, 대조 제품인 효소 무처리 추출물(마그네슘, 5.8 mg/100 mL; 칼륨, 71.4 mg/100 mL; 칼슘, 30.4 mg/100 mL; 인, 25.9 mg/100 mL)에 비하여 무기질 종류에 관계없이 차이가 없었으나, 시판 곰탕(마그네슘 4.2 mg/100 mL, 칼륨 88.0 mg/100 mL, 칼슘 11.4 mg/100 mL, 인 18.2 mg/100 mL)에 비하여는 칼륨을 제외한 마그네슘, 칼슘 및 인의 함량이 높아, Neutrase 4시간 처리 가수분해물은 유용 무기질 면에서 그 함량이 의미가 있다고 판단되었다. 한편, 신체 지지기능, 세포 및 효소의 활성화에 의한 근육의 수축 등에 관여하는 칼슘과 인(39,40)의 30~49세에 해당하는 한국 성인의 1일 권장량이 모두 700 mg인 것에 미루어 본 두유 전처리 frame으로부터 추출한 가수분해물을 500 mL(시판 제품에서 1~2인용으로 시판되는 용량) 섭취하는 경우 1일 권장량의 약 25.4% 및 17.4%에 해당하여,

이들의 섭취원으로 의미가 있을 뿐만 아니라, 칼슘/인의 비율이 1.45로 이상적인 흡수율인 0.5~2.0의 범위 내에 있어 흡수율에 있어서도 의미가 있는 영양식품으로 사료되었다.

요 약

연어 frame 추출물에 대하여 건강 기능성 개선을 위하여 4종의 상업적 효소(Alcalase, Flavourzyme, Neutrase 및 Protamex) 처리에 의한 건강 기능성 연어 frame 가수분해물의 개발을 시도하였다. 연어 frame 가수분해물의 ACE 저해능(IC₅₀)은 Neutrase로 4시간 처리한 가수분해물이 0.67 mg/mL로 가장 우수하였으나, 항산화성은 기대 이하의 범위(15% 이하)이었다. Neutrase 처리 연어 frame 가수분해물은 무처리 추출물에 비하여 일반성분과 관능적 특성(비린내 및 맛)에 있어서 차이가 없었으나 추출물 질소 함량은 높았고, 투과도는 개선되었다. 효소처리 연어 frame 가수분해물은 축육과 뼈로 제조한 시판 곰탕에 비하여 단백질 함량, 추출물 질소, 구성아미노산과 칼슘 함량이 높았고, 투과도, 관능적 비린내 등에서는 차이가 없었으며, 추후 조미 등에 의하여 보강 가능한 관능적 맛은 기호도에 있어 약간 차이가 있었다. 이상의 결과로 미루어 보아 연어 frame 추출물에 Neutrase로 4시간 처리함으로써 투과도와 ACE 저해능과 같은 건강 기능성은 기대할 수 있으리라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2005년 경상북도/울진군 해양바이오산업기술 개발사업(어골을 이용한 레토르트 제품 및 콜라겐 펩티드 기능성 소재 개발)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Yoo IJ, Yoo SH, Park BS. 1994. Comparison of physicochemical characteristics among *Han Woo*. *Korean J Anim Sci* 36: 507-514.
2. Kim JS, Park JW. 2004. Characterization of acid-soluble collagen from Pacific whiting surimi processing byproducts. *J Food Sci* 69C: 637-642.
3. Nagai T, Suzuki N. 2000. Preparation and characterization of several fish bone collagens. *J Food Biochem* 24: 427-436.
4. Ezawa I. 1994. Osteoporosis and foods. *Food Chemical* 1: 42-26.
5. Montecalvo JR J, Constantinides SM, Yang CST. 1984. Optimization of processing parameters for the preparation of flounder frame protein product. *J Food Sci* 49: 172-176, 187.
6. Wendel A, Park JW, Kristbergsson K. 2002. Recovered meat from pacific whiting frame. *J Aquatic Food Product Technol* 11: 5-18.
7. Wendel AP. 1999. Recovery and utilization of pacific whiting frame meat for surimi production. *PhD Dissertation*. Oregon State University, USA.
8. Crapo C, Himelbloom B. 1994. Quality of mince from Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) frames. *J Aqua Food Prod Technol* 3: 7-17.
9. Mariko T. 1991b. Heat-induced effect on soluble protein in meat soup stock. *J Home Economic Japan* 42: 967-972.
10. Hiromi S, Kinji E. 1990. Changes of amino acids and ATP-related compounds in chicken muscle during storage and their relationship to the taste of chicken soup. *J Home Economic Japan* 41: 933-938.
11. Keiko H, Setsuko A, Fujiko Y, Ikuko K, Yukiko T. 1981. Effect of heating rate (slow and fast) on physical and chemical properties of cooked chicken leg meat and soup. *J Home Economic Japan* 32: 515-519.
12. Miller GJ, Frey MR, Kunsman JE, Field RA. 1982. Bovine bone marrow lipids. *J Food Sci* 47: 657-665.
13. Cho EJ, Yang MK. 1999. Effects of herbs on the taste compounds of *Gom-Kuk* (beef soup stock) during cooking. *Korean J Soc Food Sci* 15: 483-489.
14. Park DY, Lee YS. 1983. The effect of acid and alkali treatment on extracting nutrients from beef bone. *Korean J Food & Nutr* 12: 146-149.
15. Kim JH, Lee JM, Park BY, Cho SH, Yoo YM, Kim HK, Kim YK. 1999. Effect of portion and times of extraction of shank bone from *Hanwoo* bull on physicochemical and sensory characteristics of *Komtang*. *Korean J Food Sci Ani Resour* 19: 253-259.
16. Kim JH, Cho SH, Yoo YM, Chae HS, Park BY, Lee JM, Ahn JN, Kim HK, Kim YG. 2000. Effect of extraction times with bones from *Hanwoo* bull on physico-chemical, sensory and nutritional characteristics. *Korean J Food Sci Ani Resour* 20: 236-241.
17. Kim JH, Park BY, Cho SH, Yoo YM, Chae HS, Lee JM, Ahn CN, Kim HK, Kim YG, Yun SG. 2000b. Effect of parity of Hanwoo cow on physico-chemical, sensory and nutritional characteristics of Sulluntang. *Korean J Food Sci Ani Resour* 20: 87-92.
18. Kim NY, Kim MJ. 2000. Effect of the extraction times on physicochemical characteristics of Hanwoo shank bone soup (*Komtang*). *J Natural Sci Joongbu Univ* 9: 1-7.
19. Cho EZ. 1984. Changes in fatty acid and cholesterol composition of Korean styled beef broths (*Gom-Guk*) during cooking. *J Korean Soc Food Nutr* 13: 363-371.
20. Park DY. 1986. Minerals, total nitrogen and free amino acid contents in shank bone stock according to boiling time. *J Korean Soc Food Nutr* 15: 243-248.
21. Park DY, Lee YS. 1982. An experiment in extracting efficient nutrients from Sagol bone stock. *Korean J Nutr Food* 11: 47-52.
22. Kim JH, Park BY, Cho SH, Yoo YM, Chae HS, Kim HK, Lee JM. 2002. Comparison of physico-chemical, sensory and nutritional characteristics for water extract from bull's bones of different breed. *Korean J Food Sci Ani Resour* 22: 358-362.
23. Han BW. 2006. Development of functional *Gomtang*-like product and snack using fish frames. *MS Thesis*. Gyeongsang National University, Korea.
24. AOAC. 1995. *Official Methods of Analysis*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington DC. p 69-74.
25. Conway EJ. 1950. *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error*. Cosby Lochwood and Son, London.
26. Kato H, Rhue MR, Nishimura T. 1989. Role of free amino acids and peptides in food taste. In *Flavor Chemistry: Trends and Developments*. American Chemical Society,

- Washington, DC. p 158-174.
27. Cha YJ, Kim H, Jang SM, Park JY. 1999. Identification of aroma-active compounds in Korean salt-fermented fishes by aroma extract dilution analysis. 1. Aroma-active components in salt-fermented anchovy on the market. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 312-318.
 28. Tsutagawa Y, Hosogai Y, Kawai H. 1994. Comparison of mineral and phosphorus contents of muscle and bone in the wild and cultured horse mackerel. *J Food Hyg Soc Japan* 34: 315-318.
 29. Mitsuda H, Yasumoto K, Iwami K. 1996. Antioxidative action of indole compounds during the autoxidation of linoleic acid. *Eiyoto Shokuryo* 19: 210-214.
 30. Horiuchi M, Fujimura KI, Terashima T, Iso T. 1982. Method for determination of angiotensin converting enzyme activity in blood and tissue by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr* 233: 123-130.
 31. Steel RGD, Torrie JH. 1980. *Principle and Procedures of Statistics*. 1st ed. McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo. p 187-221.
 32. Byun HG, Kim SK. 2001. Purification and characterization of angiotensin I converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) skin. *Process Biochem* 36: 1155-1162.
 33. Ukeda H, Matsuda H, Osajima K, Matsufuji H, Matsui T, Osajima Y. 1992. Peptides from peptic hydrolysate of heated sardine meat that inhibit angiotensin I converting enzyme. *Nippon Nogeikagaku Kaishii* 66: 25-29.
 34. Wu HC, Chen HM, Shiau CY. 2003. Free amino acids and peptides as related to antioxidant properties in protein hydrolysates of mackerel (*Scomber austriasicus*). *Food Res Int* 36: 949-957.
 35. Jeong BY, Choi BD, Moon SK, Lee JS, Jeong WG. 1998. Fatty acid composition of 35 species of marine invertebrates. *J Fish Sci Technol* 1: 153-158.
 36. Park YH, Chang DS, Kim SB. 1995. *Seafood Processing and Utilization*. Hyungsul Publishing Co., Seoul, Korea. p 153, p 204.
 37. Kim JS, Park JW. 2005. Partially purified collagen from refiner discharge of Pacific whiting surimi processing. *J Food Sci* 70: C511-516.
 38. Oh KS, Kang ST, Ho CT. 2001. Flavor constituents in enzyme hydrolysates from shore swimming crab and spotted shrimp. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 787-795.
 39. Okiyoshi H. 1990. Function of soybean milk as a source of calcium supply. *New Food Ind* 32: 58-64.
 40. Ezawa I. 1994. Osteoporosis and foods. *Food Chem* 1: 42-46.

(2007년 9월 18일 접수; 2007년 11월 11일 채택)