

알칼리 처리가 멸치 추출액의 품질에 미치는 영향

김혜경 · 박주영 · 김우정
세종대학교 식품과학과

Effects of Alkaline Treatment on Some Quality of Anchovy Extract

Hye-Kyung Kim, Joo-Young Park and Woo-Jung Kim
Department of Food Science, King Sejong University, Seoul

Abstract

Alkaline treatment during preparation of anchovy extracts was studied for its changes in some of the physicochemical and sensory qualities. The dried anchovy was blended in 0-0.5N NaOH solutions and then incubated at 60°C for 6 hours. After extraction the suspensions were neutralized and centrifuged. The results showed that the yields of solids and protein were increased by 3-5 fold of those of water extract as alkaline concentration and treatment time increased. The intrinsic viscosity showed little changes for the extracts prepared with 0-0.2N NaOH solution while the extracts prepared with over 0.3N NaOH resulted a initial small decrease followed by a rapid increase to the maximum point. The changes in color expressed as Hunter 'L', 'a' and 'b' values showed that the L value increased rapidly until 3 hours of treatment followed by a decrease, and 'a' and 'b' values were increased a little. The intensities of odor and taste were markedly increased by 2-3 fold for all of the descriptions investigated where clam-like odor and taste and sea complex odor were particularly significant.

Key words: anchovy extract, alkaline treatment, solid and protein, color viscosity, sensory characteristics

서 론

우리나라 남해안에서 주로 어획되는 멸치는 건제품 또는 염장품으로 그 대부분이 가공되며 단백질 및 무기질의 공급이라는 영양적인 측면에서 뿐만 아니라 그 정미효과에 의한 조미료로서의 이용면에서도 식품학적으로 많은 기여를 하여온 어종이다. 특히 마른 멸치는 멸치 특유의 맛과 함께 지시 첨가했을 때 전체적인 맛을 향상시켜 주는 효과가 있어 멸치를 원료로 한 조미료의 개발 등 잠재적인 개발 가능성이 많은 식품소재라고 할 수 있다. 현재 시판되고 있는 멸치조미료는 미세하게 마쇄한 분말형태로서 조리시에 잔사가 남을 뿐만 아니라 다른 가공 식품에 첨가할 때 물리적 품질에 영향을 주는 등 결점이 많아, 품질면에서 개량된 멸치를 농축 조미료의 개발이 필요한 실정이다.

Corresponding author: Woo-Jung Kim, Department of Food Science, King Sejong University, Kunja-dong, Sungdong-gu, Seoul 133-150

멸치의 맛과 관련있는 연구로는 일반성분 및 향미물질⁽¹⁾, 건조중 핵산 관련 물질의 변화⁽²⁾, 멸치젓의 정미성분⁽³⁾이 보고된 바 있다. 본 연구에서와 같이 수산식품 원료에 알칼리 처리를 한 연구는 주로 추출 수율의 향상을 위하여 많이 이루어져 왔다. 어육 농축 단백질 제조시 0.2N NaOH 의 알칼리 처리가 단백질 추출 수율을 현저히 증가시켰다는 보고⁽⁴⁾와 가자미뼈에 불어 있는 어육단백질을 활용하고자 Ca(OH)₂ 및 NaOH로 처리하여 추출할 때 NaOH 처리가 더 효과적이었으며⁽⁵⁾, 크릴 마쇄액의 pH를 11로 조정하여 추출하면 80%이상의 단백질이 회수된다는 보고⁽⁶⁾가 있다. 그 외에 육류, 곡류 및 유량 총자(oilseeds)의 고형분과 단백질에 알칼리로 처리하여 이용코자 한 연구가 발표된 바 있다⁽⁷⁻¹¹⁾.

이상과 같이 알칼리처리가 관능적 맛과 냄새에 미치는 영향에 관해서는 연구된 바가 거의 없으며, 특히 마른 멸치에 알칼리처리를 하여 추출액의 고형분이나 단백질의 수율 그리고 물리적 및 관능적 성질에 미치는 영향을 연구한 것은 보고된 바 없다.

그리하여 본 연구에서는 마른 멸치에 알칼리 처리를 하여 추출된 고형분과 단백질의 수율, 색과 점도 그리고 맛과 냄새의 관능적 성질에 미치는 영향을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 마른 멸치는 1985년 3~4월에 충무암바다에서 어획하여 상업적으로 자속 건조하여 만든 마른 중멸치(*Engraulis japonica*)를 구입하여 사용하였고, 시료액의 제조용 시약은 모두 일급시약이었으며 멸치의 추출에 사용된 증류수로 하였다.

멸치추출액의 조제

마늘 멸치 30g에 210ml의 증류수 또는 0.1N, 0.2N, 0.3N, 0.4N, 0.5N의 NaOH 용액을 넣어 블렌더로 마쇄한 후 60°C의 항온기에서 6시간 알칼리처리 추출하였다. 알칼리 용액으로 처리하여 추출한 시료는 처리 시간별로 멸치마쇄액을 꺼내서 증류수로 추출한 멸치액과 같은 pH 6.5로 4N HCl을 첨가하여 중화시킨 다음 10,000×g에서 20분간 원심분리하여 분리한 상등액을 -20°C에 저장하였다.

고형분 및 단백질 수율의 측정

멸치 추출액의 고형분 함량은 80°C의 열탕에서 예비 건조시킨 다음, 상압건조법⁽¹²⁾으로 정량하였고, 조단백질은 Micro-Kjeldahl 법⁽¹²⁾으로 정량한 뒤 다음식에 의하여 수율을 계산하였다. 모든 측정은 3번 반복을 하여 평균치를 취하였다.

$$\text{고형분 수율} (\%) = \frac{\text{추출액에 회수된 고형분의 양}}{\text{원료 중 고형분의 양}} \times 100$$

$$\text{단백질 수율} (\%) = \frac{\text{추출액에 회수된 단백질의 양}}{\text{원료 중 단백질의 양}} \times 100$$

점도와 색의 측정

멸치 추출액의 점도는 증류수의 흐름시간(flow time)이 37.7초인 ostwald 점도계를 사용하여 고형분 양이 2%가 되도록 증류수로 회석한 뒤 20°C에서 흐름시간을 6번 측정하였다. 그 중 흐름시간이 가장 가까운 5개만을 취하여 평균을 계산한 뒤 고유점도(intrinsic viscosity)로 표시하였다. 추출액의 색은 Digital Color Measuring/Difference Calculating Meter(Model ND-1001 DP, Nippon Denshoku Kogyo Co., LTD.)를

사용하여 Hunter 'L', 'a' 및 'b'값을 측정하였다.

관능검사

과별의 선정은 관능검사에 흥미를 갖고 있는 본 대학의 식품공학과 대학원생들에게 향미묘사법(flavor profile method)에 의하여 멸치 추출액의 맛과 냄새에 대하여 느끼는대로 묘사케 한 다음, 비슷한 표현을 정리하고 관능적 품질을 대표할 수 있는 10개의 묘사를 선택하였다 (Table 1). 또한 선정된 각묘사의 강도를 전체 평균치에 가깝게 평가하였으며 시료간의 차이를 지속적을 판별할 수 있는 9명의 판별원을 최종적으로 선발하여 본 관능시험을 실시하였다. 시료는 증류수로 추출한 멸치 추출액을 표준시료(R)로 하였으며 알칼리처리 시료는 향미 강도가 높아 2배 회석한 뒤 다시 표준시료 비교법(multiple comparison test)에 의하여 7점 채점법으로 비교하였다. 맛과 냄새의 강도가 R보다 지극히 약한 것은 1, 4는 R과 같은 그리고 7은 R보다 지극히 강함으로 하였다. 시료의 소금농도는 알칼리 중화에 의하여 생성되는 소금의 농도로 전체시료를 조절하였고 검사온도는 30°C로 하였다. 관능평가는 3회 반복 평가하였으며 얻어진 결과의 유의성 검정은 분산분석법(ANOVA)과 Duncan의 다수위 검정법으로 통계 분석하였다^(13~15).

Table 1. Description selected for sensory evaluation of anchovy extract

taste	order
생선 비린맛 (fishy)	바닷물 냄새 (sea complex)
신맛 (sweet)	마른멸치 냄새 (dried anchovy)
소라맛 (clam-like)	해조류 냄새 (seaweed-like)
마른멸치 맛 (dried anchovy)	소라냄새 (clam-like)

결과 및 고찰

수율

본 실험에 사용된 마른멸치의 일반성분의 조성은 수분이 20.3%, 단백질이 61.6%, 지방질은 3.0% 그리고 화분이 15.1%이었다. 마른멸치를 60°C에서 증류수로 추출한 것과 각 농도의 NaOH 용액으로 시간별로 처리한 멸치 추출액으로 회수된 고형분 수율은 Fig. 1과 같다. 알

칼리 처리를 하지 않은 시료의 고형분 수율은 15.8%이 었던 것이 알칼리 처리시 NaOH 용액의 농도나 처리시간이 증가되수록 고형분 함량이 증가됨을 보여 주었다. 알칼리의 농도가 0.1N NaOH 일 때는 증류수로 처리하는데 조구에 비하여 큰 차이가 없었으나 0.2N 이상에서는 반응시간이 길어짐에 따라 고형분 함량이 현저하게 증가되었으며 4시간 이상의 0.5N NaOH 의 처리는 약 78%의 고형분 수율을 보여 약 5배의 수율향상 결과를 얻었다. 이러한 경향은 어류 농축 단백질을 0.2N NaOH로 처리하여 pH 가 12.5로 되었을 때 총고형분 함량이 70~80% 증가하였다는 Tannenbaum 등⁽⁴⁾의 보고보다 본 실험의 결과가 더욱 효과적이었음을 알 수 있었다.

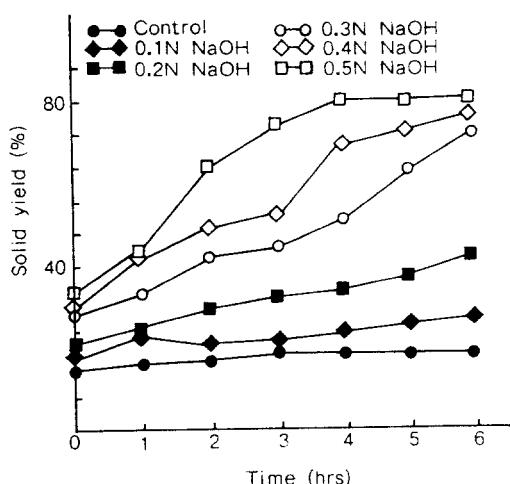


Fig. 1. Effect of alkaline treatment at 60°C on solid yield of anchovy extract.

Fig. 2는 알칼리의 처리가 단백질 수율에 미치는 영향을 보여준 결과로 알칼리의 농도와 반응시간이 증가할 수록 단백질 수율이 증가하는 경향은 고형분 수율향상과 비슷한 경향였다. 농도가 0.4N 까지 높아질 때 처리시간이 경과하면서 지속적인 증가를 보였으나 0.5N로 처리하였을 때는 0.4N의 경우와 비슷한 증가만 보이다가 4시간 이후부터는 거의 변화가 없었다. 이와 같은 경향은 pH 가 증가함에 따라 단백질의 peptide bond 가 알칼리 용액에 의하여 끊어져서 단백질의 용해성이 증가된 것으로 믿어진다. 본 실험의 결과는 크릴 단백질을 추출할 때 pH 12의 알칼리 용액으로 추출하면 80.7%의 단백질이 용해되어 약 25% 증가가 있었고⁽⁶⁾ 가자미뼈를 NaOH

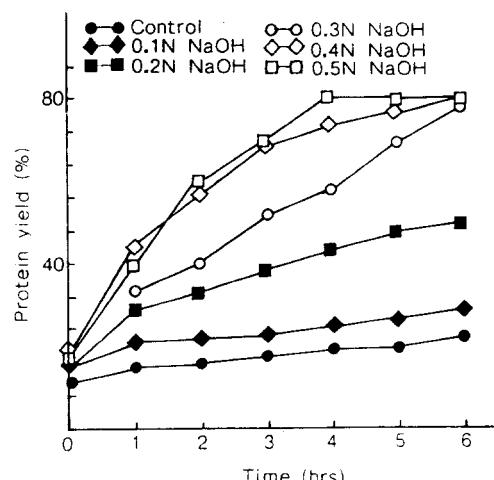


Fig. 2. Effect of alkali treatment at 60°C on protein yield of anchovy extract.

로 처리하면 pH 8에서는 32%의 단백질만이 용해되었던 것이 pH 12에서는 85%정도가 추출되었다는 보고⁽⁵⁾와 비슷한 경향을 나타내었다.

색과 점도

Fig. 3-5는 멸치 추출액의 색을 알칼리처리 시간에 따라 측정된 Hunter 값의 변화^(1,3) 비교한 결과로서, Hunter 'L'값은 처리시간이 경과하면서 초기에 'L'값이 증가를 하다가 후기에는 점차 감소하는 경향이 나타내었으며, 이러한 현상은 알칼리 농도가 높을 수록 더욱 두렷하였다. 0.1N이나 0.2N NaOH의 낮은 알칼리 농도에서는 이러한 경향은 있었으나 초기에서 'L'값의 증가 전에 약간 감소하였고 그 뒤의 변화는 중감 폭이 완만해지고 있음을 볼 수 있었다. 적색과 녹색의 범위를 측정하는 Hunter 'a'값은 처리기간 초기에 -2내외의 값을 가져 연한 녹색을 보여 주었다가 알칼리 처리시간이 경과되면서 증가되어 3시간 후에는 +2이상이 되어 멸치추출액은 연한 붉은색으로 변화되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 a 값의 증가는 증류수로 추출하였을 때는 변화가 없었으나 알칼리 농도가 높아지면서 현저하였고, 특히 0.3N 이상에서는 3시간만에 최고점에 도달하였다가 그 후 완만한 감소를 보였다. 한편 'b'값의 변화는 'a'값의 경우와 비슷한 경향이었으나 다른 점은 초기 단계부터 비교적 빠르게 증가하는 현상이었다. b 값의 증가 및 감소에서도 알칼리

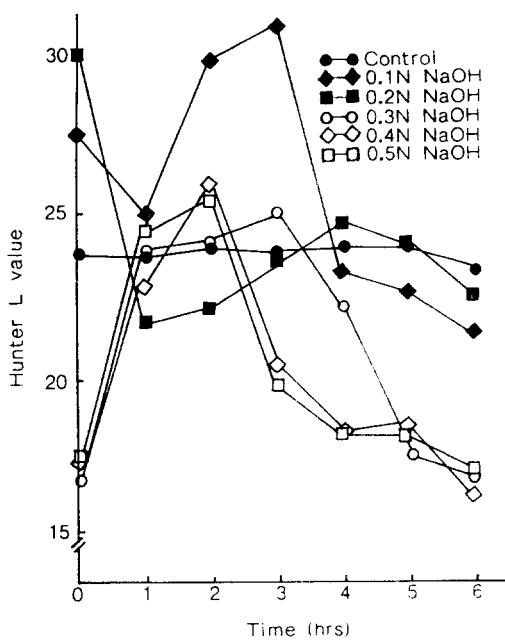


Fig. 3. Effect of alkaline treatment on Hunter L value of anchovy extract.

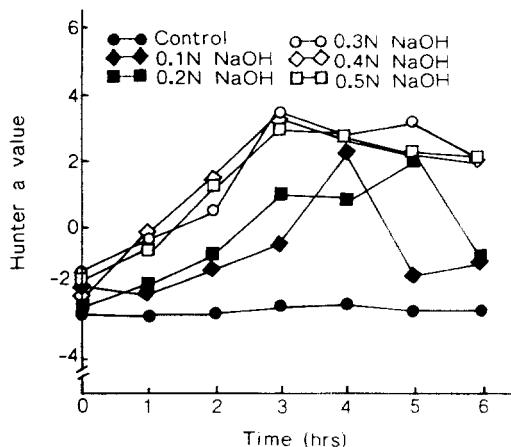


Fig. 4. Effect of alkaline treatment on Hunter a value of anchovy extract.

농도가 0.3N 이상에서 낮은 농도보다 더욱 현저하였다. b값의 범위는 +4~+10사이로서 청색이 비교적 높았다. 이러한 색의 변화는 마른 멸치원료중 탄수화물이 검출되지 않았음을 고려할 때 가열과정중 환원당이 관여

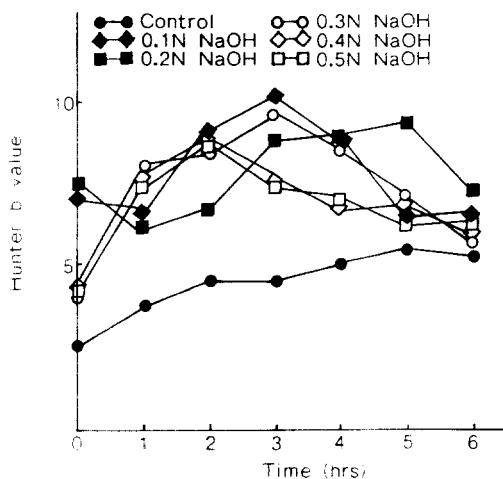


Fig. 5. Effect of alkaline treatment on Hunter b value of anchovy extract.

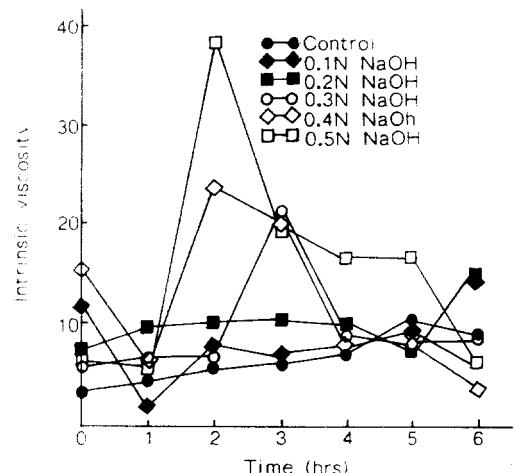


Fig. 6. Effect of alkaline treatment at 60°C on intrinsic viscosity of anchovy extract at 20°C

되지 않은 일종의 비효소적 갈색화 반응이 일어나고 있음을 추측할 수 있다.

멸치 추출과정중 멸치추출액의 점도 Fig. 6과 같이 두 가지의 변화곡선을 보여 주었다. 즉 0.3N NaOH 이상의 알칼리 용액에서는 알칼리 처리가 시작되면서 약간 감소하였다가 급격히 증가하여 최고점에 도달한 후 다시 감소하는 경향을 나타내었으나 종류수와 0.1N 및 0.2N NaOH의 처리는 뚜렷한 경향이 없이 약간의 변화만이 있었다. 또한 점도의 변화는 농도가 0.3N 이상으로 증가

하면서 그 변화폭이 커졌으며, 최고점으로 도달하는 시간이 짧아짐과 동시에 최고점의 점도도 증가함을 알 수 있었다. 즉 0.3N로 처리하였을 경우에는 3시간 동안에 걸쳐 최고점인 21.35에 도달한 반면 0.5N의 경우는 불과 2시간 만에 38.20의 최고점에 도달하였다. 이러한 현상은 NaOH의 농도가 증가하면서 추출된 단백질의 양이 다

른 뿐만 아니라 NaOH에 의하여 양이 다른 뿐만 아니라 NaOH에 의하여 일부 분해된 단백질들이 알칼리 용액의 중화과정 중에서 형성된 NaCl이 단백질이나 peptides의 물리적 성질에 영향을 주어 일어나는 점도의 변화라고 생각된다.

Table 2. Effect of reaction time and concentration of NaOH on taste or odor of anchovy extract

Description	Conc. of NaOH	Reaction time (hrs)				
		0	1	2	3	4
Total intensity	0.1	1.8 ^a	3.2 ^b	4.1 ^{bc}	4.2 ^{bc}	3.9 ^{bc}
	0.3	2.6 ^a	4.2 ^b	4.2 ^b	5.6 ^c	5.4 ^c
	0.5	3.8 ^a	5.2 ^b	5.6 ^c	5.6 ^c	5.8 ^c
Fishy	0.1	2.2 ^a	2.9 ^{ab}	3.8 ^{bc}	4.1 ^{bc}	3.6 ^c
	0.3	2.6 ^a	4.1 ^b	4.0 ^{bc}	5.1 ^{bcd}	4.8 ^{cd}
	0.5	3.2 ^a	4.2 ^{ab}	4.1 ^b	4.8 ^b	4.7 ^b
Taste Bitter	0.1	1.4 ^a	3.0 ^b	3.6 ^{bc}	4.0 ^{bc}	3.8 ^c
	0.3	2.1 ^a	3.8 ^b	3.9 ^b	5.2 ^c	4.9 ^c
	0.5	3.7 ^a	4.4 ^a	4.8 ^a	5.9 ^b	5.8 ^b
Clam-like	0.1	1.8 ^a	2.9 ^b	3.3 ^{bc}	3.8 ^{bc}	3.8 ^{bc}
	0.3	2.4 ^a	3.8 ^b	4.3 ^b	5.3 ^c	5.3 ^c
	0.5	3.9 ^a	4.7 ^a	4.4 ^a	5.7 ^b	5.8 ^b
Dried anchovy	0.1	2.1 ^a	3.1 ^{ab}	3.9 ^b	3.6 ^b	3.4 ^b
	0.3	2.3 ^a	4.3 ^b	3.9 ^b	4.6 ^b	4.7 ^b
	0.5	3.6 ^a	4.4 ^a	3.9 ^a	4.4 ^a	4.1 ^a
Total intensity	0.1	2.8 ^a	3.4 ^{ab}	4.0 ^b	3.9 ^b	4.1 ^b
	0.3	3.1 ^a	3.9 ^a	3.9 ^a	5.1 ^b	5.4 ^b
	0.5	3.3 ^a	4.0 ^{ab}	4.4 ^b	5.7 ^c	5.9 ^c
Sea complex	0.1	2.6 ^a	3.1 ^{ab}	3.9 ^{bc}	3.8 ^{bc}	3.9 ^{bc}
	0.3	3.3 ^a	3.8 ^a	4.2 ^{ab}	4.3 ^{ab}	5.1 ^{bc}
	0.5	3.2 ^a	4.2 ^b	4.1 ^b	5.1 ^c	5.2 ^c
Odor Dried	0.1	3.2 ^a	3.2 ^a	3.7 ^a	3.5 ^a	3.5 ^a
	0.3	2.6 ^a	3.9 ^b	3.6 ^b	4.4 ^b	4.5 ^b
	0.5	2.8 ^a	4.4 ^{ab}	3.7 ^b	4.8 ^b	4.7 ^b
Seaweedlike	0.1	2.5 ^a	3.2 ^{ab}	3.6 ^{ab}	3.7 ^b	3.6 ^b
	0.3	2.7 ^a	3.7 ^b	4.0 ^{bc}	4.9 ^{cd}	4.8 ^{cd}
	0.5	3.1 ^a	4.2 ^b	3.9 ^b	5.3 ^c	5.4 ^c
Clam-like	0.1	2.6 ^a	3.0 ^{ab}	3.7 ^b	3.7 ^b	3.9 ^b
	0.3	2.9 ^a	3.9 ^b	4.2 ^b	4.7 ^{bc}	5.4 ^c
	0.5	2.9 ^a	5.0 ^b	4.3 ^{bc}	5.4 ^c	5.7 ^c

abcd: Means within row followed by the same letter are not significantly different at the 1% level using Duncan's Multiple Range Test

맛과 냄새

알칼리 처리가 멸치 추출액의 맛과 냄새에 어떠한 영향을 주는지 알기 위하여 중류수로 추출한 추출액의 각 항미평점율을 4(보통)로 하여 2배 회석한 알칼리 처리의 멸치 추출액을 비교한 결과는 Table 2와 같다. 맛과 냄새의 각 묘사 평점을 알칼리 용액으로 멸치를 마쇄한 직후 2배 회석한 추출액은 알칼리 농도와 관계없이 모두 4보다 낮았으나 알칼리 처리시간이 경과함에 따라 전반적으로 현저히 증가하는 현상을 보였다. 또한 처리시간에 따른 판능적 성질의 강도 증가는 낮은 알칼리 농도에서 보다 높은 농도로 처리한 것이 높았다. 알칼리 처리를 1시간 하였을 때, 낮은 농도에서의 몇 가지 묘사를 제외하고는 대부분의 강도가 4천후의 평가를 받아 이때부터 전체적인 맛과 냄새의 농도가 2배 정도 진하게 되었음을 알 수 있었다. 특히 전체적인 맛과 냄새의 강도가 일반적으로 높게 나타났으며 냄새에서는 소라냄새와 바닷물 냄새가, 또한 맛의 묘사중에서는 소라맛과 쓴맛이 알칼리 농도의 증가에 따라 현저히 증가됨을 보여주었다. 반응시간에 따라 고찰해 보면 0.1N NaOH는 3~4시간 후부터 대조구와 비슷하게 0.3N은 2시간 그리고 0.5N은 1시간 후부터 대조구보다 월등히 높게 증가하였다.

이와 같은 결과로 미루어 보아 멸치에 알칼리를 처리하여 추출함은 전반적인 향미의 농도가 2배 이상의 증가를 보여 멸치 천연조미료 제조에 좋은 효과가 있음을 알 수 있었다.

요 약

마른 멸치를 0~0.5N의 NaOH 용액과 함께 마쇄한 뒤 60°C에서 0~6시간까지 처리시키면서 원심분리하여 얻어진 멸치 추출액의 고형분 수율과 몇몇 물리적 품질과 판능적 품질의 변화를 측정하였다. 그 결과 NaOH의 농도와 처리시간이 증가할 수록 고형분과 단백질의 수율은 증가하였으며 고유점도는 급격히 증가하여 최고 값에 도달하였다가 서서히 감소하였다. Hunter 값으로 표시된 추출액의 색의 변화는 'L'값이 반응초기에 증가하여 색이 밝아졌다가 그 후 감소하였으며 'a'값과 'b'값은 약간 증가하는 경향을 보여 주었다. 알칼리 처리가 멸치추출액의 맛과 냄새에 미치는 영향은 알칼리 농도와 처리시간이 증가할 수록 맛과 냄새의 강도가 현저히 상승하였으며 맛과 냄새중 소라맛, 쓴맛 그리고 소라냄새, 바닷물 냄새에서 특히 높은 강도를 보여 주었다.

문 헌

- 三宅議章: 어류가공 残滓이용による조미료 제조의 공업화 시험, 일본식품공업학회지, 29(7), 428(1982)
- 이웅호, 박영호: 수산식품의 가공 및 보장증의 핵산관련 물질의 변화에 관한 연구, (1) 마른멸치 제조과정증의 핵산관련 물질의 변화, 한국수산학회지, 4(1), 31(1971)
- 차용준, 이웅호: 저 식염 수산발효식품의 가공에 관한 연구, 5 저식염 멸치젓 및 조기젓의 가공조건 한국수산학회지, 18(3), 206(1985)
- Tannenbaum, S.R., Ahern, M. and Bates, R.P.: solubilization of fish protein concentrate. *Food Technol.*, 24(5), 604(1970)
- Montecalvo, J.Jr., Constantinides, S.M. and Yang, C. S.T.: Optimization of processing parameters of the preparation of flounder frame protein product. *J. Food Sci.*, 49, 172(1984)
- 이성기, 김영명, 민병용: 남방양산 크릴 단백질의 추출조건, 한국식품과학회지, 17(2), 65(1985)
- Prusa, K.J. and Bowers, J.A.: Protein extraction from frozen, thawed turkey muscle with sodium nitrite, sodium chloride, and selected sodium phosphate salts. *J. Food Sci.*, 49, 709(1984)
- Ozimek, G., Jelen, P., Ozimek, L., Sauer, W. and McCarty, M.: A comparison of mechanically separated and alkali extracted chicken protein for functional and nutritional properties. *J. Food Sci.*, 51, 748(1986)
- Nichols, D.J. and Cheryan, M.: Production of soy isolates by ultrafiltration : Factors affecting yield and composition. *J. Food Sci.*, 46, 367(1981)
- Savoie, L. and Parent, G.: Susceptibility of protein fractions to lysinoalanine formation. *J. Food Sci.*, 48, 1876(1983)
- Edwards, R.H., Saunders, R.M. and Kohler, G.O.: Pilot scale preparation of protein concentrates from wheat millrun and wheat shorts using a wet alkaline process. *J. Food Sci.*, 45, 860(1980)
- A.O.A.C.: *Official methods of analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 14th ed(1984)
- 이영춘: 식품공업의 품질관리, 한연사(1983)
- 이철호, 차주규, 이진근, 박봉상: 식품공업 품질관리론, 송림문화사(1982)
- Larmond, E.: *Methods for Sensory Evaluation of Foods*, Canada Department of Agriculture(1970)