

효소분해법에 의한 키조개부산물 젓갈의 제조

姜燾二 · 姜泰中 · 裴泰進 · 金賢珠

麗水水産大學校 食品工學科

Processing of Fermented Squeezed-type Pen Shell By-product by Proteolytic Enzyme

Hoon-I KANG, Tae-Joong KANG, Tae-Jin BAE and Hyun-Ju KIM

Department of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries University, Yosu 550-749, Korea

A processing method for fermented paste of favorable flavor and texture using pen shell by-product was investigated. The pen shell by-product was homogenized with the addition of water and hydrolyzed with 5% of Protin P(105 PU/g) at 55°C for 1 hour. Flavor of the hydrolysate could be improved by thermal treatment at 100°C for 40 minutes with 10% of invert sugar. 2% of agar-agar and 6% of starch added to hydrolysate emulsified by 8% of polyglycerol condensed ricinoleate(PGDR) were significantly effective for the improvement of rheological properties such as hardness, springiness and chewiness of the fermented paste. 15% of table salt was finally added to the product of fermented pen shell paste. The contents of moisture, protein, lipid, carbohydrate and salinity of the product were 62.7%, 3.2%, 4.4%, 10.6% and 15.6%, respectively. The major free amino acids were glutamic acid, arginine, aspartic acid, leucine, lysine, glycine and alanine. The product was stable for the storage of 60 days at 23 ± 3°C on bacterial growth.

서 론

우리 나라 남서해안중 전라남도 득량만, 여자만 및 보성만 일대에서 대량으로 생산되는 키조개는 가식부의 비율이 높아 식품학적으로 높이 평가되며, 우리 나라에서 생산되는 2매패중 경제성이 높은 패류에 속한다. 키조개는 우리 나라 패류생산량 중에서 동족, 굴에 이어 3위의 주요 수산자원이며, 또한 전체 키조개 생산량의 95% 정도가 전라남도 권 해역에서 생산된다(농림수산부, 1993). 그럼에도 불구하고 실제 이용에 있어서는 가공기술의 미흡으로 전패체중에서 극히 일부인 패주(패각근)부분만이 헛감용 등으로 이용되고 또 일부 식용으로 쓰이나, 나머지 대부분이 부산물로서 취급되어 사료 등의 비식용 원료로써 사용되거나, 또는 폐기

되고 있는 실정이다.

따라서 이용율이 극히 낮은 키조개 가공부산물을 이용하여 속성 젓갈화를 시도 하였다. 즉, 키조개 가공부산물에 효소를 첨가하여 가수분해시켜 특유의 맛과 풍미를 지니게 한 후, 물성개량제를 이용하여 적당한 점성과 식감을 부여하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

시료: 키조개, *Atrina pectinata japonica*, (평균길이, 27.3cm; 폭, 14.2cm; 중량, 309.6g)는 1993년 12월에 전남 여수시 소재의 제3, 4구 잠수기 수산업 협동조합 위판장에서 활패(活貝)로 제공받아 실험

실로 운반하여 패각 및 패주를 제외한 나머지 부분을 실험에 사용하였다.

젓갈의 속성제조: 키조개 가공부산물을 단시간 이내에 발효시켜 젓갈 특유의 맛과 풍미를 내기 위하여 효소를 첨가하여 가수분해시켰다. 즉, chopper로 마쇄한 키조개부산물 100g에 물 30g을 가하여 blender로 균질화시킨 후, 단백질분해효소 Protein P(日本 大和化成製, 力價 10^5 PU/g) 5%를 넣어 pH 7.0으로 맞추고 55℃에서 flask shaker를 사용하여 1시간 동안 가수분해시켰다. 또한 대량처리를 감안하여 4매의 baffle plate와 6매의 날개깃이 부착된 5L용의 원통형 가수분해 장치로서 온도조절이 가능한 발효장치(韓國 醱酵株, KF-5L)를 이용하였다. 가수분해후 효소작용의 불활성화와 멸균을 위하여 100℃에서 40분간 열처리시키되, 풍미를 개선하기 위하여 10%의 invert sugar와 glucose, 5%의 ethyl alcohol과 flavonoid를 각각 첨가하였으며, 또한 제품의 물성개량은 다소의 조직감을 갖는 반고형상태로 하기 위하여 유화제인 polyglycerol condensed ricinoleate(PGDR)를 8% 되게 첨가하여 40℃에서 homogenizer로 10,000 rpm, 30분간 교반하여 유화를 시킨 후 2%의 한천과 6%의 전분을 함께 첨가하였다. 그리고 식염농도는 최종적으로 15%로 조절하였다.

2. 방 법

일반성분, 휘발성 염기질소, 아미노질소 및 TBA 값: 일반성분의 분석은 상법에 따랐으며, 휘발성 염기질소는 미량확산법(日本厚生省, 1960), 아미노질소는 동염법(Spies and Chamber, 1951)으로 정량하였고, TBA값은 Tarladgis 등(1960)의 방법에 따라 측정하였다.

유리아미노산: 시료 5g을 달아서 1% 피크린산 80ml를 가하여 homogenizer로 균질화한 다음 원심분리(4,000rpm)하여 추출하고 물로써 100ml로 하였다. 그 중에서 일정량을 취하여 Dowex 2×8(Cl⁻ form, 100~200mesh) 수지칼럼에 통과시켜 피크린산을 제거하고 유출액을 모아 물로써 50ml로 하였다. 이 중 30ml를 취하여 Amberlite IR-120 수지칼럼(H⁺ form, 100~200mesh, $\phi 1.5 \times 15cm$)에 흡착시켜 물 150ml로 수세한 다음 2N-NH₄OH로 용출시켜 이를 감압농축하였으며, pH 2.2 구연산 완충액으로써 25ml로 하여 ampoule에 넣고 봉입하여 Speckman *et al.*(1958)의 방법에 따라 아미노산 자동분석기(LKB alpha plus)로써 분석 정량하였고, 총 질소량은 semi-micro kjeldahl법으로 측정하였다.

생균수: 미호염성 세균을 중심으로 한 생균수 측정을 위하여 시료 20g을 무균적으로 취하여 3% 식염수 180ml를 가하고 2분간 균질화 한 후 10진 희석한 다음, A·P·H·A(1962)의 표준한천평판 배지(Difco사제)를 써서 배양하여 측정하였다.

유화안정성: 押田(1976)의 진동원심법을 약간 수정하여 사용하였다. 100℃에서 10분간 가열후 시간별로 원심분리(2,000×G)시켜 얻어진 각 층별의 부피를 측정하여, 분리되지 않는 emulsion층의 부피를 백분율로 하여 유화안정성을 나타내었다.

텍스추어: 젓갈 페이스트를 일정한 크기(2.0cm×2.0cm×2.0cm)로 만든 후, 직경 6mm의 실린더가 부착된 texture analyzer(TX.XT2, England)를 이용하여 hardness, springiness, chewiness를 측정하였다.

관능검사: 가수분해물의 비린내 개선의 정도는 10인의 panel member가 관능적으로 묘사하게 하고, 7단계 평점법으로 평가한 후 분산분석법으로 시료간의 유의차검정을 행하였다.

결과 및 고찰

시료의 일반성분

탈각시킨 키조개의 전내용고형물의 평균중량은 127.8g이었고, 시료로 사용한 부산물은 패주를 제외한 나머지 부분으로 전내용고형물 중량의 51.6%를 차지하였으며, 측정된 일반성분의 조성은 Table 1과 같았다. 조단백질의 함량은 8.1%였고, 조지방은 1.0%로 매우 낮았다.

Table 1. Proximate composition of the pen shell by-product (%)

Component	Composition
Moisture	86.8
Crude protein	8.1
Crude lipid	1.0
Total sugar	1.1
Crude ash	2.9
Amino-N(mg%)	10.1
VBN(mg%)	8.5
pH	6.7

풍미개선

젓갈의 품질을 좌우하는 요인중 냄새는 주요요

인의 하나로서 그 생성은 젓갈제조 또는 숙성중의 화학적 및 미생물상의 변화에 기인한다. 수산물을 이용한 fish soluble 제조시의 불쾌취는 합황화합물이 주로 관련하며(中村 等, 1978), 가열시에는 고도 불포화지방산이 산화되어 불쾌취가 강한 알데히드 및 불포화 탄화수소가 생성된다고 한다(小泉 等, 1979). 따라서 젓갈의 품질면에서 볼 때 불쾌취는 교정시켜야 하며, 방향성분이 없거나 약한 경우에는 바람직한 방향성분의 부여가 필요하다. 본 실험에서는 먼저 효소를 첨가하여 가수분해시킨 후, 풍미개선이 기대되는 첨가제를 가하여 100℃에서 40분간 열처리할 때의 효과를 관능적인 묘사 및 7단계 평점법으로 평가하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Effect of additives on the fishy odor of pen shell by-product hydrolysate

Additives	Mean scores	Remark
Control	2.4	strongly fishy odor, bitter taste
10% Glucose	6.3	weakly fishy odor, sweet taste
10% Invert sugar	6.6	weakly fishy and refreshing odor, sweet taste
5% Ethyl alcohol	4.8	odor of cabbage soup
5% Flavonoid	5.6	pungent odor

Insignificant in 5% level, significant in 1% level. 1~7 scale: 7, very acceptable; 1, very unacceptable.

키조개 부산물을 마쇄시킨 직후 보다 단백질 분해효소를 첨가하여 1시간 동안 분해시켰을 때가 비린내를 더 강하게 풍겼으며, 열처리후 첨가제에 의한 비린내제거 효과는 10%의 glucose와 invert sugar 첨가가 효과적이었으며, 관능검사의 점수도 매우 높았다. 오징어 내장에 당류를 첨가하여 숙성시키면 휘발성산의 생성이 감소되어 악취발생이 억제되며(東秀 等, 1951), 그리고 당을 가열시키면 수많은 휘발성화합물이 생성되고, 특히 마이알반응은 식품가공 및 조리중 flavor생성에 큰 역할을 한다(Walter and Fageron, 1968; Arroyo and Lillard, 1970). 본 실험에서도 가수분해물에 당을 첨가하여 가열함으로써 마이알반응에 의한 특유의 향기가 생성되어 비린내를 교정시킨 것으로 판단되며, glucose보다 invert sugar를 첨가한 것이 더 상쾌한 냄새를 풍겼다. 한편 효소에 의한 가수분해물은 종종 바람직하지 못한 쓴맛을 나타내기도 하는데

(Umetsu and Ichishima, 1985), 이러한 쓴맛은 peptide의 분자량과 아미노산의 조성에 좌우되며 그 정도는 가수분해효소의 종류에 따라 달라진다(Hevia et al., 1976). 어패류에는 유리당의 함량이 매우 적기 때문에 발효중에 당의 첨가가 필요하며 (Owens and Mendoza, 1985), 그리고 당의 첨가는 단맛의 부여 뿐 아니라 맛의 상승 또는 억제효과를 나타내어 쓴맛을 감소시킬 수 있다(金과 成, 1985). 따라서 본 실험에서 invert sugar의 첨가는 쓴맛의 억제에도 적당하였다.

물성개선

효소의 불활성화 마이알반응을 위한 100℃에서 40분간의 열처리를 통하여 굳어진 가수분해물을 생육과 같은 조직감을 가지도록 하기 위하여 유화를 시켰다. 즉 가수분해물에 5%의 대두유와 유화제인 PGDR을 가하여 40℃에서 homogenizer를 이용하여 10,000rpm에서 30분간 교반하여 유화를 시켰다. 이어서 100℃에서 10분간 가열후 원심분리(2,000×G)시켜 시간별로 분리되지 않는 emulsion층의 부피를 백분율로 하여 유화안정성을 검토하였다.

Fig. 1은 PGDR을 농도별로 첨가하여 유화를 시켰을 때 생성된 emulsion층이 원심분리의 시간에

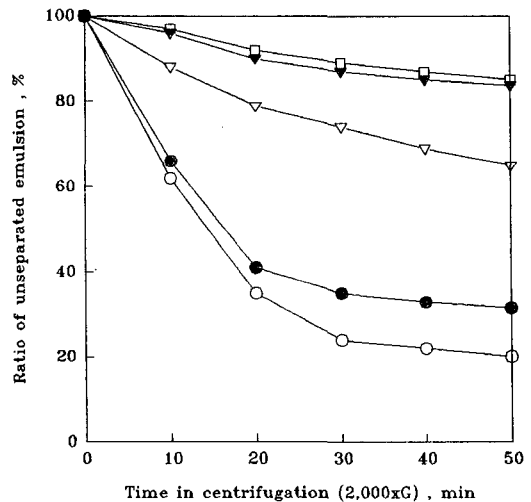


Fig. 1. Influence of centrifugation emulsion stability in pen shell by-product hydrolysate emulsified by PGDR.

Symbols: ○, 2% PGDR; ●, 4% PGDR; ▽, 6% PGDR; ▼, 8% PGDR, □, 10% PGDR.

따라 분리되지 않고 잔존하는 정도를 나타낸 것이다. 원심분리를 50분간 시켰을 때 PGDR 2% 첨가는 잔존하는 emulsion층이 20.2%였고, 4% 첨가는 31.6%였다. 그리고 PGDR을 6% 첨가하였을 때는 잔존 emulsion층이 64.8%로 다소 높긴 하나 유화상태가 불안정하였고, PGDR을 8% 첨가하였을 때는 83.7%로 상당히 안정하였다. 그리고 PGDR의 첨가량을 10%로 높였을 때는 emulsion층이 84.6%가 잔존하여 PGDR의 첨가량이 8%인 경우에 비하여 큰 증가를 보이지 않았다. 따라서 본 실험에서 열처리한 가수분해물의 유화에는 PGDR 8%의 첨가가 적당하였다.

이어서 squeeze 용기에서 짜먹을 수 있는 정도로 다소의 조직감을 갖는 반고형상태로 하기 위하여 2%의 한천과 6%의 전분을 각각 및 함께 첨가하여 균질화시키고 텍스투어를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 대조구인 A에 비하여 한천을 2% 첨가

Table 3. Results of texture profile analysis(TPA) of pen shell by-product hydrolysate treated by additives

Product	Hardness (Kg)	Springiness (Kg·s)	Chewiness (Kg·s)
A	0.02	0.03	0.06
B	0.09	0.10	0.21
C	0.34	0.40	0.04
D	0.29	0.31	0.18

- A: Control.
- B: Added 2% agar in control.
- C: Added 6% starch in control.
- D: Added 2% agar and 6% starch in control.

한 제품B는 hardness와 springiness에서는 큰 변화가 없었고 chewiness를 0.21kg·s로 높이는 효과가 있었다. 전분을 6% 첨가한 제품 C는 hardness를 0.34kg, springiness를 0.40kg·s으로 크게 높였으며, 반면에 chewiness는 오히려 감소시켰다. 그리고 한천 2%와 전분 6%를 함께 첨가한 제품 D는 대조구에 비하여 hardness, springiness 및 chewiness를 0.29kg, 0.31kg·s 및 0.18kg·s로 고루 개선시키는 효과를 보였다.

저장중의 변화

키조개 부산물에 단백질효소인 Protin P 5%를 가하여 55℃에서 1시간 가수분해시키고, 10%의 invert sugar를 첨가하여 100℃에서 40분간 효소 불

활성화와 멸균을 겸하여 열처리하였다. 이어서 5%의 대두유와 8%의 PGDR을 가하여 40℃에서 유화시키고 다시 2%의 한천과 6%의 전분을 가하여 균질화하여 페이스트형의 젓갈을 제조하였다. 여기에 식염농도를 15%로 조절하여 실온(23±3℃)에서 저장하였을 때의 일반성분 및 세균수를 측정하여 Table 4에 나타내었다. 생시료에서는 수분함량

Table 4. Changes in chemical composition, salinity and viable cell counts of the fermented pen shell by-product prepared with 5% Protin P

	Storage time ¹ (days)		
	0	60	90
Moisture, %	62.7	62.4	62.2
Crude protein, %	3.2	3.0	3.1
Crude lipid, %	4.4	4.2	4.3
Total sugar, %	10.6	10.6	10.2
Crude ash, %	14.3	14.2	14.3
pH	6.5	6.7	6.8
Salinity, %	15.6	15.3	15.5
Viable cell counts/ml	ND ²	ND	5.2 · 10

- *1. The samples were stored at 23 ± 3℃.
- *2. Not detected.

이 86.8%이든 것이 부재료의 첨가로 인하여 젓갈 제품에서는 62.7%로 상당히 낮아졌으며, 조단백질의 함량도 다소 감소한 것은 효소에 의한 가수분해 때문이다. 그리고 조지방과 전분은 풍미개선 및 물성개량을 위하여 첨가한 부재료로 인하여 함량이 증가하였고, 회분함량은 식염의 첨가로 증가하였으나 저장 90일 동안 이들 성분의 함량변화는 거의 없었다. 또한 염도와 pH도 저장중 거의 변화가 없었으며, 제품의 pH는 6.5~6.8로 거의 중성에 가까운 범위였다. 그리고 세균수는 저장 60일까지는 검출되지 않았고 90일째는 5.2 · 10 cfu/ml로 나타났다.

Fig. 2에는 저장중 지질산화를 나타낸 것이다. TBA값 및 산가는 저장초기 각각 0.32 및 1.21에서 저장 90일째는 0.48 및 4.19로 증가하였다. 이들의 초기값이 다소 높은 것은 풍미개선을 위한 열처리 동안에 지질산화가 약간 일어난 것으로 생각되었다.

Table 5는 저장중 유리아미노산의 변화를 나타낸 것이다. 키조개부산물로 제조한 젓갈중의 주요

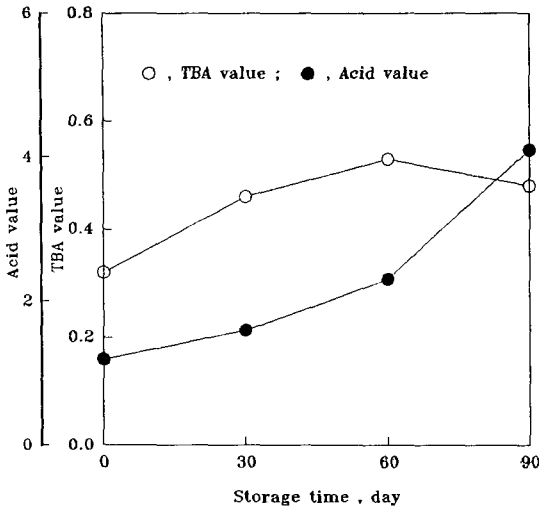


Fig. 2. Changes in TBA and acid values of fermented pen shell by-product prepared with 5% Protin P.
*1; TBA unit(absorbance at 530 nm)
Acid value(mg/g lipid)
*2; Condition of storage; refer to the footnote of Table 4.

Table 5. Changes in free amino acid composition of fermented pen shell by-product prepared with 5% Protin P (mg/100g)

	Storage time*(days)	
	0	90
Lys	248.9	276.1
His	90.8	68.5
Arg	305.8	293.6
Asp	278.6	327.4
Thr	163.5	191.7
Ser	160.1	183.4
Glu	464.7	493.9
Pro	132.0	108.2
Gly	202.3	206.6
Ala	184.7	179.7
Val	129.3	151.5
Met	94.2	113.7
Ile	166.5	157.8
Leu	251.3	240.1
Tyr	115.1	146.4
Phe	121.4	130.6
Try	35.8	31.3
Cys	43.6	62.9
Total	3,188.6	3,363.4

*Condition of storage; refer to the footnote of Table 4.

아미노산들은 Glu, Arg, Asp, Leu, Lys, Gly 및 Ala 순으로, 전체 유리아미노산 함량의 60% 이상을 차지하였고, 반면에 Cys과 Try은 매우 적게 함유되어 있었다. 가장 함유량이 높은 Glu는 바지락, 북방대합(高木 等, 1970)보다도 훨씬 높은 함량을 보였고, Arg은 백합(高木 等, 1970), 진주조개(藤田 等, 1968)보다도 많은 함량을 보였다. 일반적으로 수산동물에 있어 단백질의 구성아미노산은 동물의 종류에 따라 대체적으로 비슷하나 유리아미노산은 차이가 다소 있다. 그리고 전체 유리아미노산 함량 중에서 대부분을 차지하는 Glu, Arg, Asp, Leu, Lys, Gly 및 Ala 등은 저장 90일후에도 양적순서와 함량이 크게 변하지 않았다. 또한 저장 90일후 각각의 유리아미노산 함량의 변화는 약간 있지만 실온에서의 저장온도와 90일이라는 긴 저장기간을 고려하고 저장중 특히 protease의 작용이 강력하지 않는 한 유리아미노산 함량에는 변화가 없다(Gould, 1971)는 것으로 미루어 볼 때 이러한 유리아미노산 함량의 변화는 가수분해에 의한 것으로 보여지지는 않아, 재래식 젓갈에서처럼 저장 및 유통중 계속적인 분해로 인한 품질저하를 방지할 수 있고 제품의 표준화를 이룰 수 있다.

요 약

키조개 부산물을 이용하여 속성 젓갈화를 시도하였다. 마쇄한 키조개부산물에 Protin P 5%를 가하여 pH 7.0, 55℃에서 1시간 동안 가수분해시킨 후 불활성화를 위하여 100℃에서 40분간 열처리시키되, 풍미를 개선하기 위하여 10%의 invert sugar를 첨가하였다. 또한 제품의 물성개선을 위하여 PGDG을 8% 가하여 유화시킨 후 2%의 한천과 6%의 전분을 함께 첨가하여 조직감을 갖는 반고형 상태로 하고 최종적으로 식염농도를 15%로 조절하였다.

시료로 사용한 키조개부산물은 패주를 제외한 나머지 부분으로 전내용고형물 중량의 51.6%를 차지하였다. 풍미개선을 위하여 10%의 invert sugar를 첨가하여 열처리한 것이 비린내와 쓴맛을 억제시켰다. 또한 한천 2% 및 전분 6%의 첨가는 대조구에 비하여 hardness, springiness 및 chewiness를 개선시키는 효과를 보였다. 그리고 23 ± 3℃에서 저장하였을 때 생균수는 60일째까지 검출되지 않았다. 키조개부산물로 제조한 젓갈중의 주요 아미노산들은 Glu, Arg, Asp, Leu, Lys, Gly 및 Ala 순

으로, 전체 유리아미노산 함량의 60% 이상을 차지하였고, 저장 90일후에도 양적순서와 함량이 크게 변하지 않았다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구된 것으로 지원해 주신 재단에 사의를 표합니다. 그리고 본 연구의 수행을 위하여 시료를 제공해 주신 제 3, 4구 잠수기 수산업 협동조합 박 인규 조합장께도 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

- American Public Health Association. 1962. Recommended procedures for the bacteriological examination of sea water and shellfish. 3rd. Amer. Publ. Health Assoc., p. 1.
- Arroyo, P. T. and Lillard. 1970. Identification of carbonyl and sulfur copounds from nonenzymic browning reaction of glucose and sulfur-containing amino acids. *J. Food Sci.*, 35, 769~770.
- Gould, E. 1971. Testing the freshness of frozen. Fishing News Ltd., London. pp. 23~24.
- Hevia, P., J. R. Whitaker and H. S. Olcott. 1976. Solubilization of a fish protein concentrate with proteolytic enzyme. *J. Agric. Chem.*, 24, 383~385.
- Owens, J. D. and L. S. Mendoza. 1985. Enzymically hydrolysed and bacterially fermented fishery products. *J. Food Technol.*, 20, 273~293.
- Speckman, D. H., W. H. Stein and S. Moore. 1958. Automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acid. *Anal. Chem.*, 30, p. 1190.
- Spies, T. R. and D. C. Chamber. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.*, 191, p. 787.
- Tarladgis, B. G., B. M. Watts and M. T. Younathan, 1960. A distillation method for quantitative determination of malonaldehyde in rancid food. *J. Am. Oils Chem. Soc.*, 37, p. 44.
- Umetsu, H. and E. Ichishima. 1985. Mechanism of digestion of bitter peptide from a fish protein concentrate by wheat carboxypeptidase. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 32, 281~287.
- Walter, R. H. and I. S. Fagerson. 1968. Volatile compounds from heated glucose. *J. Food Sci.*, 33, 294~297.
- 藤田眞夫 · 葉 守仁 · 池田靜徳. 1968. アコヤガイ肉の化學成分に關する研究. *日水誌*, 34, 146~149.
- 小泉千秋 · C. T. Kieu-Thu · 野中順三九. 1979. マイワシ普通肉の加熱臭氣について. *日水誌*, 45, 1307~1312.
- 中村弘二 · 飯田 遙 · 徳永後夫 · 三輪勝利. 1978. フイツシユ, ソリュフルの臭氣成分. *東海水研報*, 93, 95~101.
- 日本厚生省編. 1960. 食品衛生検査指針 I. 揮發性鹽基窒素. p. 30.
- 押田一夫. 1976. マヨネズの製造に關する基礎的研究. 3. 卵黃のhigh-density fraction及びhigh-density fractionの乳化力と安定性に及ぼす食鹽及び醋酸の影響について. *日本食品工業學會誌*, 23, 250~257.
- 高木光送 · 飯田 優 · 村山花子. 1970. 貝肉の鮮度低下および腐敗に伴う不揮發性アミン類の消長. *北大水産彙報*, 21, 127~132.
- 東秀 雄 · 岡田 捻 · 山田充阿彌. 1951. 魚肉腐敗の化學的研究. *日水誌*, 16, 377~387.
- 金友政 · 成綯淳. 1985. 온도 및 당의 첨가가 인삼차의 향미에 미치는 영향. *韓食科誌*, 17, 304~310.
- 농림수산부. 1993. 농림수산물통계연보. pp. 289~290, 338~339.

1994년 8월 5일 접수

1994년 9월 10일 수리