

酵素分解法에 의한 改良魚醬油의 速成製造 및 品質에 관한 研究

1. 고등어 廢棄物을 이용한 魚醬油의 速成製造 및 品質

韓鳳浩 · 裴泰進* · 趙顯德 · 金鍾鐵 · 金炳三** · 崔秀逸***

釜山水產大學校 工科大學 食品工學科 · *麗水水產大學 食品工學科 ·

韓國食品開發研究院 · *東明專門大學 食品加工科

Conditions for Rapid Processing of Modified Fish Sauce using Enzymatic Hydrolysis and Improvement of Product Quality

1. Fish Sauce from Mackerel Waste and Its Quality

Bong-Ho HAN, Tae-Jin BAE*, Hyun-Duk CHO, Jong-Chul KIM,
Byeong-Sam KIM** and Soo-Il CHOI***

*Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608-737, Korea*

**Department of Food Science and Technology, Yosu National Fisheries College,
Yosu 195, Korea*

***Korea Food Research Institute, Kyunggi-Do 445-820, Korea*

****Department of Food Technology, Dong Myung Junior College,
Pusan 608-080, Korea*

A rapid processing method for fish sauce of high quality stability and favorable flavor was investigated using mackerel waste as starting material. The chopped waste was homogenized with water and hydrolyzed by commercial proteolytic enzymes such as Complex enzyme-2000 ($2.18 \cdot 10^4$ U/g solid, Pacific Chem. Co.) and Alcalase ($1.94 \cdot 10^4$ U/g solid, Novo) in a cylindrical vessel with 4 baffles and 6-bladed turbine impeller.

Optimal pH and temperature for the hydrolysis with Complex enzyme-2000 were 8.0 and 50 °C, and those with Alcalase were 9.0 and 55 °C. In both cases, the reasonable amount of added water and enzyme concentration based on the waste weight were 40%, 3% and hydrolyzing time was 100 min.

Thermal treatment of the hydrolysate with 6% of invert sugar for 2 hours at 90 °C was adequate to inactivation of the enzymes and pasteurization of the hydrolysate. Flavor, taste and color of the hydrolysate were improved during the thermal treatment in which the browning reaction products might participate and result in antioxidative and bactericidal effects. Combined use of 0.005% of *Caryophylli flos* with 6% of invert sugar was also effective for the improvement of taste.

Yield of the fish sauce based on the total nitrogen of the raw waste was 93.7~94.9%, and 87.6~87.9% of the total nitrogen in the fish sauce was in the form of amino nitrogen.

The pH, salinity and histamine content of the fish sauce prepared with 15% of table salt were 6.1~6.2, 14.0~14.5% and less than 10 mg%, respectively. The fish sauce was stable on bacterial growth during the storage of 60 days at 26±3℃ and the quality was also maintained.

緒 論

魚醬油는 소형의 魚貝類를 원료로 하는 醱酵醬油로서 원료 魚貝類의 체내 효소와 내장 및 표면의 미생물이 분비하는 효소의 작용을 이용하거나 외부에서 효소를 첨가하여 어패류를 加水分解시킨 醱酵食品으로서, 醱酵熟成中에 생성된 저분자량의 펩티드, 아미노산 및 각종 반응 생성물에 의하여 독특한 風味를 가지며 원료의 종류와 제조 방법에 따라서 그 종류가 다양하다.

魚醬油에 관한 연구는 주로 화학적 성분(Auret and Vialard-Goudou, 1939; Vialard-Goudou, 1941; Vialard-Goudou *et al.*, 1954), 微生物相의 변화(Saisithi *et al.*, 1966; Crisan and Sands, 1975; 藤井 등, 1980; 藤井와 酒井, 1984), 風味(Boez and Guillerm, 1930; 小幡彌 등, 1949; Dougan and Howard, 1975), 안전성(Cousin and Noyer, 1944; Saisithi *et al.*, 1966; Beddows, 1985) 등에 관하여 이루어져 왔다. 그리고 魚醬油의 제조 기간을 단축하기 위한 연구로는 숙성 온도를 높이는 방법(Sen *et al.*, 1962; Hale, 1969; Tarkey *et al.*, 1973; Beddows and Ardeshir, 1979-a), Koji 첨가법(Tagano *et al.*, 1978), 高壓酸分解法(Beddows and Ardeshir, 1979-b; Hall *et al.*, 1985), 어육을 마쇄시키거나(Ooshiro *et al.*, 1981), 교반을 행하면서 加水分解시키는 방법(Embisan, 1977), 해양세균의 蛋白分解酵素를 이용하는 방법(中野 등, 1986) 등이 보고되어 있다.

魚醬油의 速成製造를 위한 국내에서의 연구로는 韓 등(1982)이 정어리를 대상으로 速成魚醬油製造를 시도한 이래 李 등(1984-a, 1984-b)이 크릴과 정어리 廢棄物로서 같은 방법을 시도하였으며, 金 등(1986-a, 1986-b)은 速成魚醬油製造를 動力學的으로 고찰한 바 있다. 그러나 魚醬油의 風味 및 嗜好性의 改善이나 毒性 여부에 대하여서는 거의 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 산업적으로 응용 가능한 速成魚醬油의 製造方法을 확립하고 맛과 냄새를 개선하되, 특히 비린내를 제거하여 嗜好性을 증진시키고자 하였다.

材料 및 方法

I. 試料廢棄物

고등어, *Scomber japonicus*,를 1987년 4월 25일 釜山共同魚市場에서 선도가 양호한 것으로 구입, 폴리에틸렌 필름으로 이중 포장하여 -30℃의 동결고에 저장하여 두고 실험에 사용하였으며, 머리, 내장, 지느러미 및 꼬리를 취하여 廢棄物試料로 하였다.

II. 實驗方法

1. 魚醬油의 製造

(1) 加水分解

고등어 廢棄物을 Fig. 1의 방법에 따라 魚醬油로 製造하였다. 마쇄한 廢棄物을 기준으로 일정 비율의 蛋白分解酵素와 물을 첨가, 균질화시키고 온도 조절이 가능한 진탕 항온 수조(90 stroke/min, 15 cm stroke length)에서 加水分解시켰다. 이때 添加

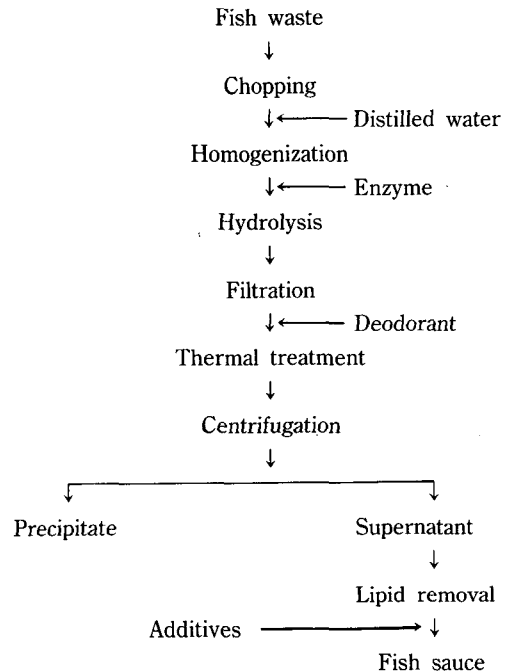


Fig. 1. Procedure for preparation of fish sauce.

酵素로는 Complex enzyme-2000(Pacific Chem. Co.)과 Alcalase(Novo)를, pH 조절에는 구연산과 수산화칼륨을 사용하였다. 대량 처리를 감안하여서는 Fig. 2와 같이 4매의 減勢板(baffle plate)과 6매의 날개깃(blade)이 부착된 2 l의 원통형 加水分解裝置를 이용하였으며, 물과 효소를 혼합한 廢棄物의 양이 1,700 g이 되도록 하고 항온수조에서 임펠러로 교반시키면서 加水分解시켰다. 임펠러는 open bladed disk형으로써 전제 직경 $D_a=5.20\text{ cm}$, 길이 $L=1.30\text{ cm}$, 폭 $W=1.04\text{ cm}$ 였으며, 회전속도는 回轉速度計(Tecklock, Ser. No. 11907, Japan)로 조절, vortex 현상이 심하게 일어나지 않는 200 rpm으로 하였다.

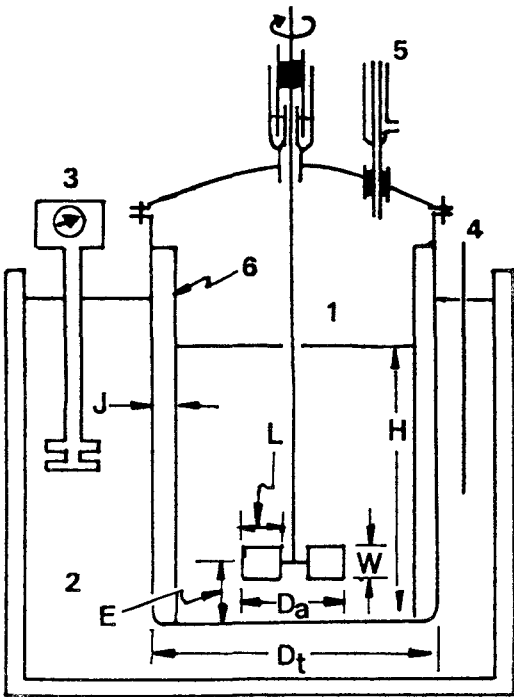


Fig. 2. Schematic illustration of apparatus for enzymatic hydrolysis of chopped mackerel waste.
1: reactor, 2: water bath, 3: circulating thermoregulator, 4: thermometer, 5: reflux condenser, 6: baffle plate.

(2) 風味의 改善

비린내의 제거 또는 냄새의 개선을 위하여서는 시료 廢棄物과 몇가지 첨가물을 혼합하고 최적 조건에서 加水分解시킨 후 이를 여과(Toyo No. 5A)하고 열처리하는 방법, 加水分解後의 여액에 첨가물을 혼합하고 열처리하는 방법, 그리고 흡착제가

충진된 칼럼에 加水分解後의 여액을 통과시키는 방법을 검토하였다.

(3) 魚醬油製品

風味改善을 위한 처리 후의 加水分解物 여액을 원심분리(1,600 · g, 30 min)하여 침전물을 분리하고 상층의 지방층을 여과(Toyo No. 5A), 제거한 다음 9%, 12% 및 15%의 식염을 첨가, 魚醬油製品으로 하였다.

2. 一般成分, 아미노窒素 및 揮發性鹽基의 定量
수분은 常壓加熱乾燥法, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 乾式灰化法, 당은 Somogyi법(日本食品工業學會, 1982), 염도는 Mohr법(日本食品工業學會, 1982), pH는 pH meter(Fisher model 630)로 측정하였다. 그리고 순단백질은 Barnstein법(小原 등, 1975), 아미노窒素는 Spies and Chamber(1951)의 銅鹽法으로 比色定量하였고 揮發性鹽基窒素(volatile basic nitrogen, VBN)는 微量擴散法(日本 厚生省, 1973)으로 측정하였다.

3. 添加酵素的 活性測定

添加酵素的 活性은 Anson(1938)의 방법을 수정하여 측정하였다. 즉, 0.6%의 카제인 용액 1 ml를 시험관에 취하여 37℃의 항온 수조에 미리 넣어 보온하고, 여기에 檢液 1 ml를 정확히 넣어 37℃에서 10분간 반응시킨 후, 0.4M 삼염화초산 용액 2 ml를 가하여 다시 37℃에서 25분간 방치시켰다가 여과(Whatman No. 42)하였다. 여액 1 ml를 취하여 0.4 M 탄산나트륨 용액 5 ml 및 Folin 試液 1 ml를 넣고 37℃의 항온 수조에서 20분간 發色시킨 다음 파장 660 nm에서 흡광도를 측정하여서 활성을 계산하였다. 활성은 주어진 반응 조건에서 1분 동안에 1 μmole의 tyrosine에 해당하는 非蛋白質物質을 생성하는 역가를 1 Unit로 하여, 1 g의 효소가 유리시킨 tyrosine의 μmole수를 固有活性으로 나타내었다.

4. 히스타민의 定量

Hardy and Smith(1976)의 방법에 따라 정량하였다. 마쇄육 10 g 또는 魚醬油 10 ml에 2.5% 삼염화초산 용액 50 ml를 가해 여과시킨 것을 시료로 하였다. Amberlite CG-50(100~200 mesh) 이온교환수지 1 g에 0.2N 초산 완충액(pH 4.6) 10 ml를 가하여 슬러리 형태로 만들어 칼럼(i.d.=1.2 cm, l=15 cm)에 충전시키고, 여기에 시료액을 흘렸다. 이어서 0.2N 초산 완충액(pH 4.6) 150 ml로 씻은

후, 1N 수산화칼륨 용액으로써 pH 7.0으로 조절한 2.5% 삼염화초산 용액 75 ml 이상을 칼럼에 흘렸다. 방해물질을 제거하기 위해 다시 0.2N 초산 완충액(pH 4.6) 150 ml를 칼럼에 흘렸으며, 정확히 25 ml의 0.2N 염산 용액을 흘려 히스타민을 용리시켰고, 동시에 같은 양의 2.5% 삼염화초산 용액으로 동일한 조작을 거쳐 바탕시험을 행하였다. 그리고 미리 0℃로 냉각시킨 5% 질산나트륨 용액 15 ml를 마개 달린 시험관에 취하고, 여기에 용리된 0.2N 염산 용액 1 ml와 미리 0℃로 냉각시킨 diazo 시약 2 ml를 가하여 0℃에서 10분간 방치한 후 495 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 검량선으로 부터 히스타민의 양을 산출하였다. 이 때 사용한 0.2N 초산 완충액은 빙초산 120 g에 수산화나트륨 40 g을 용해시켜 1 l로한 2N 초산 완충액을 1/10로 희석한 것이다.

5. 核酸關聯物質의 定量

李 등(1984-c)과 Ryder(1985)의 방법에 따라 시료 10 g에 10% 冷過鹽素酸 용액 25 ml를 가하여 빙냉하면서 15분간 균질화시켜 원심분리(4,000 · g, 5 min)하였으며, 상층액을 모으고 잔사는 같은 방법으로 2회 반복 처리하였다. 상층액에 5N 수산화칼륨 용액을 가하여 pH를 6.5로 조절한 후 중화된 過鹽素酸溶液으로 전량을 100 ml로 하였다. 이를 5℃에서 30분간 방치한 후 일부를 취하여 다시 4,000 · g에서 10분간 원심분리하고 membrane filter (0.45 μm millipore)로 여과하여 HPLC로써 정량하였으며, 각 核酸關聯物質의 含量은 external standard법에 따라 표준품과의 retention time을 비교, 검량선을 이용하여 그 양을 계산하였다.

6. 褐變度 및 色調의 測定

가열 또는 저장 중의 褐變度는 파장 400~700 nm 범위에서 측정한 흡광도의 변화와 직시색차계(日本電色, model ND-1001 DP)로 측정한 色調의 색차(ΔE-value) 변화로 측정하였다.

7. 生菌數의 測定

魚醬油 저장 중의 生菌數는 표준 한천 평판 배지에 십진 단계 희석한 시료액 1 ml를 도말하고, 30℃에서 48시간 배양한 다음 집락수로써 계산하였다. 이 때 식염을 첨가한 魚醬油를 위한 배지 중의 식염 농도는 5%, 無鹽魚醬油의 경우에는 0.5%로 하였다.

8. 品質의 官能檢査

加水分解物의 비린내 개선 정도는 10인의 panel member가 官能적으로 묘사하였으며, 제품의 품질은 맛, 냄새, 색깔 및 종합조건(overall acceptance)의 성적을 7단계 평점법으로 평가한 후 분산 분석법으로 검정하였다.

結果 및 考察

1. 고등어 廢棄物의 一般成分

고등어 廢棄物의 一般成分은 Table 1에 나타내었으며, VBN 값으로 보아 原料 고등어의 鮮度는 양호한 편이었다.

Table 1. Chemical composition, pH, volatile basic nitrogen(VBN) and amino nitrogen(NH₂-N) of mackerel waste

| | | | |
|-------------|-------|----------------|--------|
| Moisture | 72.6% | Amino nitrogen | 105mg% |
| Crude lipid | 8.7% | Crude protein | 13.6% |
| Ash | 3.7% | Carbohydrate | 0.4% |
| pH | 6.3 | VBN | 19mg% |

2. 添加酵素의 活性

두 효소의 활성은 큰 차이가 없었으나(Table 2), 최적 pH와 최적 온도는 Complex enzyme-2000이 7.0 및 52℃, Alcalase가 8.0 및 60℃로서 서로 다른 값을 나타내었다.

Table 2. Specific activity of enzymes used for production of fish sauce

| | Complex enzyme-2000 | Alcalase |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| Specific activity (U/g solid) | 2.18 × 10 ⁴ | 1.94 × 10 ⁴ |
| Optimum pH | 7.0 | 8.0 |
| Optimum temperature | 52℃ | 60℃ |

3. 加水分解條件

加水分解率을 높이려면 最適加水分解條件을 설정해 주어야 하는데(Sen et al., 1962; Hale, 1969), 自家消化酵素에 의한 加水分解效果외에 工業적 蛋白分解酵素의 첨가에 의하여 加水分解速度를 빠르게 하고자 하였을 때의 加水分解條件은 다음과 같았다.

(1) 添加酵素의 適正濃度

고등어 廢棄物에 서로 다른 농도의 Complex en-

zyme-2000 또는 Alcalase를 첨가하고, 시료 廢棄物과 添加水量의 비가 60 : 40이 되게하여 52℃에서 1시간 加水分解시켰을 때의 添加酵素의 농도에 따른 加水分解率을 Fig. 3에 나타내었으며, 이때 加水分解率은 다음과 같이 계산하였다.

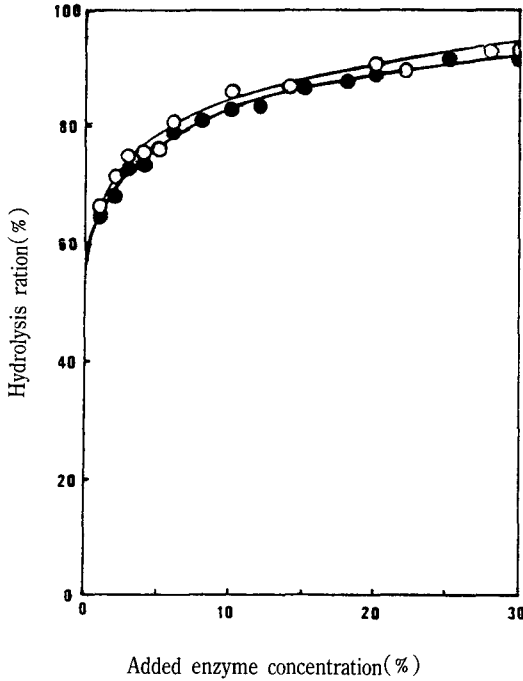


Fig. 3. Influence of commercial enzyme concentration on the hydrolysis ratio.

- : Complex enzyme-2000.
- : Alcalase

$$H. R. = \frac{N_{A_t=t} - N_{A_t=0}}{N_{PP,t=0}} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

여기서

- H. R. : Hydrolysis ratio, %
- $N_{A_t=0}$: Amino-nitrogen in chopped mackerel waste, mg %
- $N_{A_t=t}$: Amino-nitrogen in hydrolysate, mg %
- $N_{PP,t=0}$: Pure protein-nitrogen in chopped mackerel waste, mg %.

어류 체내 효소는 내장과 頭部에 많이 함유되어 있어서 내장을 제거시킨 것보다 全魚體가 加水分解에 유리하다고 한다(Guillerm, 1928; Meike and Mattil, 1973; Backhoff, 1976). 또한 재래식 魚醬油의 제조시에 단백질의 분해에 관여하는 효소는 주

로 内腸係 효소라고 알려져 있다(Orejano and Liston, 1980).

본 연구에서도 加水分解率은 添加酵素의 농도가 높아짐에 따라 증가하였으나, 고등어 廢棄物 자체의 체내 효소만에 의한 自家酵素의 경우 加水分解率이 58% 정도였다. 이는 Complex enzyme-2000이나 Alcalase를 첨가하였을 때의 최대 加水分解率 92~94%의 62%로서, 加水分解의 대부분은 自家消化酵素에 의하여 이루어졌으며 添加酵素는 실제 加水分解에서 보조적 역할을 하였음을 알 수 있었다.

添加酵素의 적정 농도를 결정하기 위하여 添加酵素濃度の 증가에 따른 加水分解速度의 변화를 구하여 Fig. 4에 나타내었으며, 이때 加水分解速度는 酵素活性의 개념으로 다음과 같이 나타내었다.

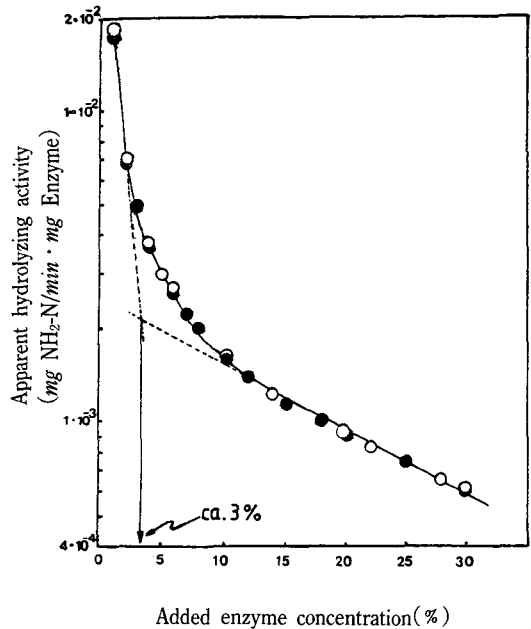


Fig. 4. Influence of commercial enzyme concentration on the apparent hydrolyzing activity.

- : Complex enzyme-2000.
- : Alcalase

$$H. A._{app} = \frac{N_{A_t=t} - N_{A_t=0}}{t \cdot c} \dots\dots\dots (2)$$

여기서

- H. A. _{app} : Apparent hydrolyzing activity, mg

amino-nitrogen/(min · mg enzyme)

t : Hydrolyzing time, min

c : Enzyme, mg

Complex enzyme-2000과 Alcalase 모두 첨가 농도가 낮은 구간에서 높은 가수분해 활성을 보였으며 농도의 증가에 따라 가수분해 활성은 급격하게 감소하였고, 첨가 농도가 높은 구간에서는 가수분해 활성이 완만하게 감소하였다. 이들 두 구간은 기울기가 서로 다른 두개의 직선구간으로 구분되었다. 기울기가 작은 구간 즉, 添加酵素의 농도가 높은 구간에서는 기질의 상대적농도가 낮으므로 효소의 기질에 의한 飽和度가 낮아 효소의 이용 효율이 낮은 것으로 생각되었으며, 기울기가 큰 구간은 효소의 飽和度가 높은 것으로 생각되었다. 따라서 두 구간의 직선이 교차하는 점의 농도를 添加酵素의 適正濃度로 하였으며, Complex enzyme-2000과 Alcalase 모두 그 濃度가 3% 였다.

Fig. 5에는 自家消化效果를 제외하고 添加酵素만에 의하여 이루어진 加水分解效果를 酵素活性의 개념으로 나타내었으며, 이때 添加酵素의 加水分解活性은 다음과 같이 계산하였다.

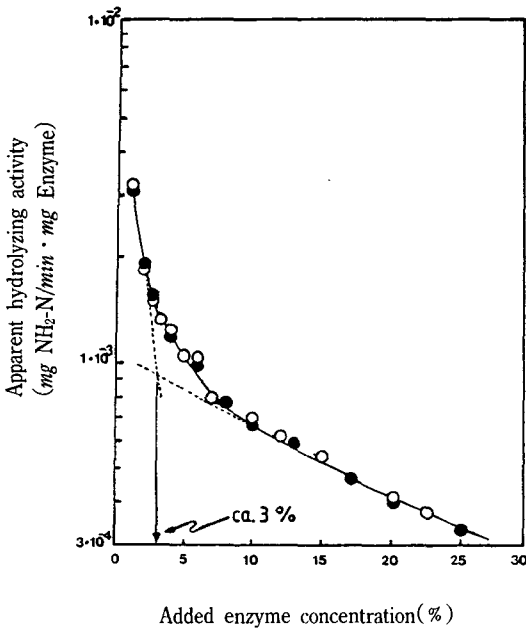


Fig. 5. Intrinsic hydrolyzing activity of commercial enzyme.
 —●—: Complex enzyme-2000.
 —○—: Alcalase

$$H. A. = \frac{N_{A,t} - N_{A,t,Auto.}}{t \cdot c} \dots\dots\dots (3)$$

여기서

H. A. : Hydrolyzing activity, mg amino-nitrogen/(min · mg enzyme)

$N_{A,t,Auto.}$: Amino-nitrogen produced by autolytic enzyme, including amino-nitrogen in chopped mackerel waste, mg %

이 경우에도 自家消化效果를 포함한 경우인 Fig. 4와 동일한 결과를 확인할 수 있었다.

(2) 加水分解溫度

시료 廢棄物에 효소를 각각 3%씩 첨가하고 시료 廢棄物과 添加水量의 비를 60 : 40으로 하여 온도를 달리하면서 1시간 동안 加水分解시켰을 때의 加水分解效果를 Fig. 6에 나타내었다.

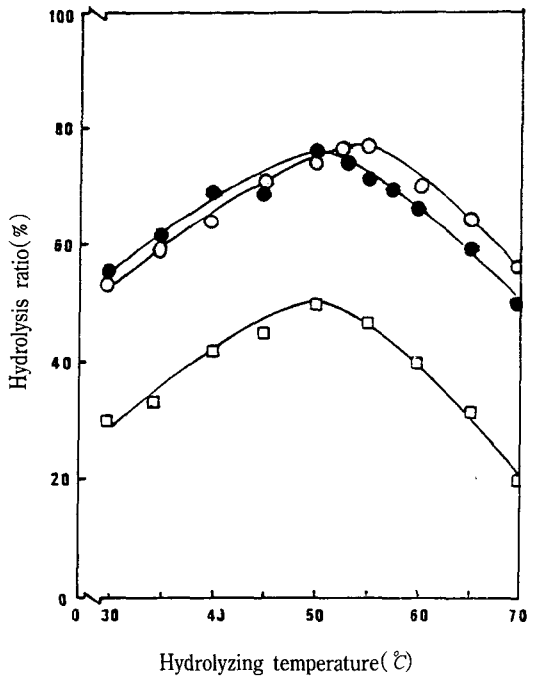


Fig. 6. Influence of temperature on the hydrolysis ratio.
 —●—: 3% Complex enzyme-2000.
 —○—: 3% Alcalase
 —□—: Autolytic enzyme.

井關 등(1969)은 고등어의 最適自家消化溫度는 50°C라고 하였고, 三宅(1982)도 고등어 잔사에 蛋白分解酵素를 첨가하여 加水分解시켰을 때 50~55

℃의 범위에서 加水分解率이 가장 높았다고 하였으며, 본 연구에서의 最適自家消化溫度 50℃와 잘 일치하였다. 그러나 Complex enzyme-2000을 3% 첨가한 것은 효소 자체의 最大活性溫度가 52℃임도 50℃ 부근에서, 그리고 Alcalase를 3% 첨가한 것도 자체의 最大活性溫度는 60℃이지만 55℃ 부근에서 최대 활성을 보였다. 이는 自家消化酵素가 전체적으로 加水分解를 주도하였으므로 添加酵素의 最大活性溫度가 最適自家消化溫度에 접근할 결과로 생각되었다.

(3) 適正添加水量

魚類蛋白質의 加水分解率은 마쇄 정도(Embisan, 1977; Ooshiro, 1981) 및 加水分解時의 添加水量에 따라서도 분해율이 좌우된다고 한다(Owens and Mendoza, 1985). 본 연구에서 고등어 廢棄物에 대하여 Complex enzyme-2000 또는 Alcalase를 각각 3%씩 첨가하고 添加水量을 달리하여 50℃와 55℃에서 1시간 加水分解시켰을 경우의 加水分解活性을 Fig. 7에 나타내었다.

효소와 함께 첨가하는 물의 양이 많아질수록 添

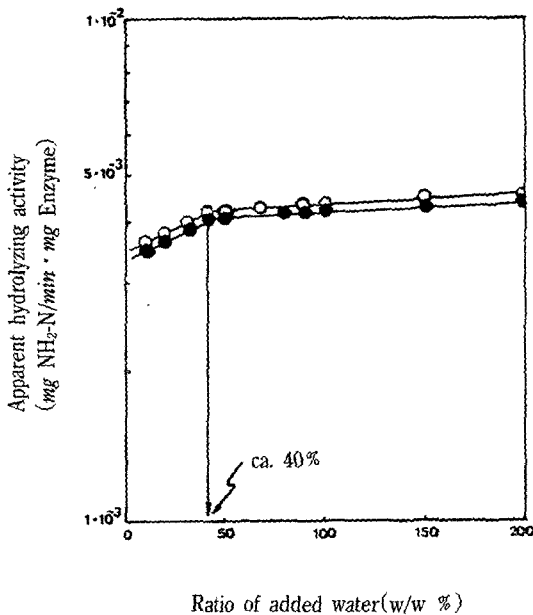


Fig. 7. Influence of dilution of the wastes on the apparent hydrolyzing activity.
 —●—: 3% Complex enzyme-2000.
 —○—: 3% Alcalase

加酵素의 加水分解活性은 점차 커지다가 거의 일정한 값을 유지하였다. 그러므로 添加水量의 增加분에 대한 加水分解活性의 增加率을 기울기로 하여 전체 구간을 두개의 직선 구간으로 구분하였으며, 두 직선이 교차하는 점에서의 添加水量 40% (W/W)를 適正添加水量으로 하였다.

(4) 適正 pH

Complex enzyme-2000 또는 Alcalase를 3%씩 첨가하고 고등어 廢棄物과 添加水量의 비가 60:40이 되게 한 후 구연산과 수산화칼륨으로 pH를 달리 하여 Complex enzyme-2000을 첨가한 것은 50℃, Alcalase를 첨가한 것은 55℃에서 1시간 加水分解시켰을 때의 加水分解率을 Fig. 8에 나타내었다.

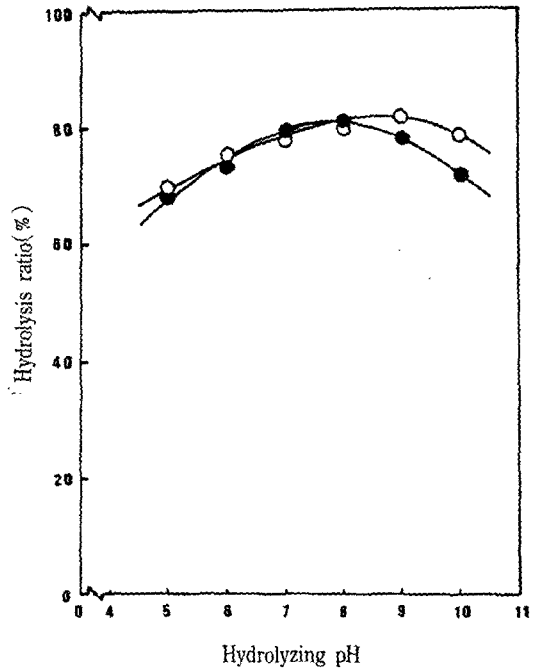


Fig. 8. Influence of pH on the hydrolysis ratio.
 —●—: 3% Complex enzyme-2000.
 —○—: 3% Alcalase

Complex enzyme-2000을 첨가하였을 때는 pH 8.0 부근에서 최대 加水分解率을 보였으나, Alcalase를 첨가하였을 때는 pH 9.0 부근에서 최대 加水分解率을 나타내었다. Complex enzyme-2000과 Alcalase의 最適 pH는 7.0 및 8.0이지만, 실제 加水分解時에 이와 같이 최대 加水分解率의 pH가 달라진

것은 고등어 廢棄物이 肉蛋白質 및 내장을 함유하고 있기 때문에 생각되었다. 즉, 고등어 廢棄物 中の 효소는 筋肉組織中の 蛋白分解酵素인 cathepsin계 효소(Makinodan and Ikeda, 1969), 알칼리성 蛋白分解酵素(大西와 村山, 1969; 大西 등, 1973; Iwata *et al.*, 1974; Murakami and Noda, 1981)들이며, 산성, 약산성 및 알칼리성의 서로 다른 pH 영역에서 최대 활성을 나타내는데(牧之段 등, 1983), 이들 최대 활성 pH 領域이 서로 다른 효소들과 添加酵素가 동시에 복합적으로 작용하여서 Fig. 8에서와 같은 결과가 나타난 것으로 생각되었다.

(5) 加水分解時間

마쇄한 고등어 廢棄物에 3%의 Complex enzyme-2000 또는 Alcalase와 40%(W/W)의 물을 첨가하고, Complex enzyme-2000을 첨가한 것은 pH를 8.0으로하여 50℃에서, Alcalase를 첨가한 것은 pH를 9.0으로하여 55℃에서 加水分解시키되, 시간을 달리하였을 때의 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

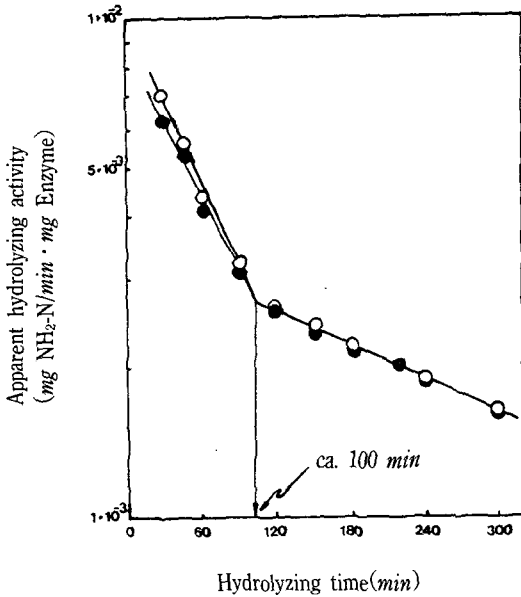


Fig. 9. Influence of hydrolyzing time on the apparent hydrolyzing activity.
 —●—: 3% Complex enzyme-2000.
 —○—: 3% Alcalase

加水分解時間에 따른 加水分解速度的 減少率을 기준으로 한 適正加水分解時間은 첨가 효소의 종류

에 관계없이 100분 정도였다. 試料魚種이 다르기는 하지만 金 등(1986-a)은 정어리 魚醬油의 速成醱酵에서 適正時間을 4시간 정도라고 보고한 바 있다. 이와 같이 加水分解時間이 차이를 보이는 것은 金 등(1986-a)은 魚類를 통째로 처리하였으나 본 연구에서는 시료가 고등어 廢棄物이어서 자체의 蛋白質含量은 낮은 반면에 내장 등에서 유래하는 自家消化酵素의 농도는 상대적으로 높았기 때문으로 생각되었다.

4. 히스타민의 생성

마쇄한 고등어 廢棄物을 최적 조건에서 加水分解시킬 때의 加水分解時間에 따른 히스타민 생성량은 Fig. 10에 나타내었다.

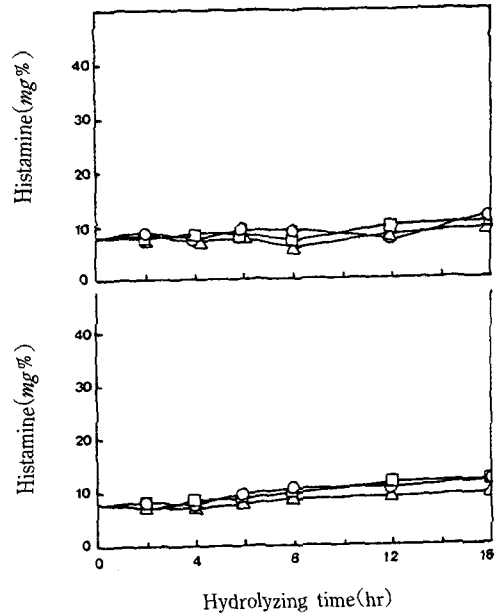


Fig. 10. Changes in histamine content during hydrolysis.
 —●—: 3% Complex enzyme-2000.
 —○—: 3% Alcalase
 —△—: 3% Complex enzyme-2000; after boiling at 100°C 20 min
 —▲—: 3% Alcalase; after boiling at 100°C for 20 min
 —□—: Autolysis

自家消化시킨 것, 3%의 Complex enzyme-2000 또는 Alcalase를 첨가하여 加水分解시킨 것, 그리고

미리 100℃에서 20분간 열처리한 후 효소를 첨가하여 加水分解시킨 것 모두가 16시간 동안 加水分解 시켜도 히스타민 생성에는 차이를 보이지 않았으며 최대 생성량은 10 mg% 정도였다. Lerke *et al.* (1983)은 주요 히스타민 생성균인 *P. morgani*의 최적 생육온도는 37℃이고 pH 7.6~8.7 정도의 알칼리성에서는 활성이 약 10% 정도로 감소하며 이균이 생성하는 histidine decarboxylase의 활성은 25℃에서 최대라고 하였다. 또한 輿積 등(1984)도 저온 호염성의 히스타민 생성 세균의 히스타민 생성 최적 조건은 35~40℃, pH 5.4라고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서의 加水分解條件인 50℃ 및 55℃와 pH 8.0 및 9.0에서는 히스타민 생성균이 거의 사멸되었고 加水分解時間에 관계없이 유지되는 10 mg% 정도의 히스타민은 고등어 廢棄物 자체의 히스타민 함량인 것으로 생각되었다.

5. 加水分解物의 風味

小幡彌 등(1949)에 따르면 魚醬油의 惡臭成分은 methyl mercaptan과 TMA가 주체로서 舍黃化合物이 관여하며, methyl mercaptan이 aldehyde류와 반응하면 醬油臭가 발생하고, TMA는 油脂와 결합하거나 油脂에 용해되어 殘留性惡臭의 원인이 된다고 한다. 또한 TMA의 농도에 따라 냄새의 질이 달라지기는 하지만 TMA가 魚臭를 느끼게 하는 가장 중요한 성분이라고 한다(三輪 등, 1976). 고등

어를 이용한 魚醬油의 제조에서 bromelain을 첨가하면 芳香成分이 생성된다고도 하지만, 蛋白分解酵素나 酸을 이용하여 速成으로 제조한 魚醬油에서는 芳香成分이 거의 존재하지 않는다고도 보고되어 있다(Tarky *et al.*, 1973; Ooshiro *et al.*, 1981).

본 연구에서 加水分解物의 비린내를 없애기 위하여 마쇄한 고등어 廢棄物에 몇가지 첨가물을 혼합한 후 이를 最適條件에서 加水分解시키고 여과하였을 때의 결과를 Table 3에 나타내었다.

20%의 perlite와 diatomite의 첨가가 비교적 효과적이었으나, 비린내 제거와 동시에 醬油로서 바람직한 냄새마저 제거되어 버리는 결점이 있었다.

Table 4에는 각종 添加物을 加水分解物의 여액에 첨가하고 100℃에서 30분간 가열하였을 때의 비린내 제거 효과를 나타내었다.

각종 첨가물 중 glucose 및 invert sugar가 비린내 제거에 가장 효과적이어서 간장으로서 바람직한 향내마저 풍겼으나 invert sugar를 첨가한 것이 상쾌한 냄새가 더 강하였고 glucose를 첨가한것은 열처리 후의 加水分解物이 다소 끈적끈적한 감을 주었다.

東秀 등(1951)에 의하면 오징어 내장에 당류를 첨가하면 揮發性酸의 생성이 감소되어 오징어 惡臭의 發生이 억제된다고 한다. 또한 glucose를 가열시키면 수많은 揮發性化合物이 생성되며(Walter and Fagerson, 1968) 특히 褐變反應은 식품의 가공

Table 3. Effect of some chemicals on the removal of fishy odor during hydrolysis

| Chemicals | Effect | Remark |
|------------------------|-----------|--|
| Hydrolysis for 1.5 hrs | | |
| Control | little | strong fishy odor |
| 2% citric acid | little | strong fishy odor |
| 2% acetic acid | little | strong fishy odor |
| 1% yeast | slight | fishy and fermented odor |
| 20% koji | slight | fish and foul odor |
| 20% perlite | effective | simultaneous removal of favorable odor |
| 20% diatomite | effective | simultaneous removal of favorable odor |
| 20% active carbon | slight | foul odor and decoloration |
| Hydrolysis for 15 hrs | | |
| Control | slight | strong fishy odor |
| 2% citric acid | slight | fishy odor |
| 2% acetic acid | slight | fishy odor |
| 1% yeast | slight | fishy and fermented odor |
| 20% koji | slight | weak fishy odor |
| 20% perlite | effective | simultaneous removal of favorable odor |
| 20% diatomite | effective | simultaneous removal of favorable odor |
| 20% active carbon | slight | weak fishy odor and decoloration |

Table 4. Effect of some additives on the removal of fishy odor upon heating at 100 °C for 30 min

| Additives | Effect | Remark |
|--|------------------|-------------------------------|
| Control | little | |
| 2% acetic acid | slight | acidic odor |
| 2% citric acid | slight | fishy odor |
| 4% skim milk | effective | milky odor |
| 6% glucose | highly effective | favorable odor and viscous |
| 6% invert sugar | highly effective | favorable and refreshing odor |
| 60 mg% Na ₂ S ₂ O ₃ | considerable | chemicals odor |
| 5% ethyl alcohol | slight | odor of beansprout soup |
| Carotenoid* | effective | pungent odor |
| 2% cyclodextrin | slight | fishy odor |

*Carotenoid is extracted from carrot.

및 조리 중 flavor 생성에 중요한 역할을 하는데 (Arroyo and Lillard, 1970), 본 연구에서도 加水分解物에 당을 첨가함으로써 褐變反應이 일어나서 특유의 향기가 생성된 것으로 생각되었다.

加水分解物의 여액을 흡착제가 충전된 칼럼에 통과시켰을 때의 비린내 제거 효과는 Table 5에 나타내었으며, Table 4에서의 glucose나 invert sugar의 효과와 비교하여 흡착제를 이용하는 방법은 비린내 제거에 그다지 효과적이지 아니었다.

Table 5. Effect of some adsorbents on the removal of fishy odor

| Adsorbent | Effect | Remark |
|---------------|--------------|--|
| Perlite | considerable | simultaneous removal of favorable odor |
| Active carbon | slight | foul odor and weak decoloration |
| Diatomite | considerable | weak fishy odor |

이상의 몇가지 결과로 미루어 보아 고등어 廢棄物의 加水分解物은 여과후 6% invert sugar를 첨가하여 열처리함으로써 가장 효과적으로 비린내를 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

魚肉加水分解物은 대개 monosodium glutamate와 유사한 맛을 갖는데 (Noguchi *et al.*, 1975), 종종 바람직하지 못한 쓴맛을 수반하기도 한다 (Umetsu and Ichishima, 1985; Hevia and Olcott, 1977). 이 쓴맛은 加水分解物의 分子量과 아미노산 조성에 기인하며, 그 정도도 加水分解酵素의 종류에 따라서 달라진다 (Hevia *et al.*, 1976). 이러한 쓴맛의 제거를 위하여 Van Veen (1975)은 budu 제조시에 tamarind와 palm sugar를 첨가하여 단맛이 남을 확

인하였고, Owens and Mendoza (1985)도 魚類에는 遊離糖의 함량이 매우 낮기 때문에 발효 중에 糖의 첨가가 필요하다고 하였다. 小幡彌 등 (1949)은 알칼리 분해한 魚肉의 쓴맛을 glucose의 첨가로 상당히 감소시킬 수 있다고 하였으며, 金과 成 (1985)도 식품에 糖을 첨가하면 맛의 부여 뿐만 아니라, 맛의 상승 또는 억제 효과를 나타내어 쓴맛을 감소시킬 수 있다고 하였다.

본 연구에서는 加水分解物의 맛과 냄새를 더욱 개선하기 위하여, 加水分解物의 여액에 6%의 invert sugar를 첨가하여 Maillard 반응을 유도하되 香辛料로서 0.03%의 木香, *Costi Radix*, 와 0.005%의 丁香, *Caryophylli Flos*, 를 함께 넣고 가열하였으며, 그 효과를 官能적으로 평가하여 Table 7에 나타내었다. 이 때 최종 加水分解物에는 9%의 식염을 첨가하여 간장과 같은 짠맛이 나도록 하였는데, 전반적으로 加水分解物의 여액에 6%의 invert sugar와 0.005%의 丁香을 함께 첨가하는 것이 官能의特性的 개선과 嗜好性的 증진에 유리함을 알 수 있었다.

Eagerman *et al.* (1973)은 醬油의 색이 熟成中에 40~50%, 달이는 열처리 중에 40~60% 정도 형성되며 그 대부분이 加熱褐變에 의한다고 하였으며, 大赤과 澤勤 (1967)은 魚醬油의 褐變이 주로 amino carbonyl 반응에 의한다고 하였다.

본 연구에서 加水分解物에 6%의 invert sugar를 첨가하고 90 °C에서 시간에 따라 환류 가열시켰을 때의 褐變도를 400~700 nm에서의 흡광도로 측정하여 Fig. 11 및 Fig. 12에 나타내었다. 전체적으로 可視光線의 단파장 영역에서 높은 흡광도를 나타내었으며 가열시간이 길어질수록 높은 흡광도를 나타내어서 魚醬油의 색깔은 대부분 가열에 의하여 형성되었음을 알 수 있었다.

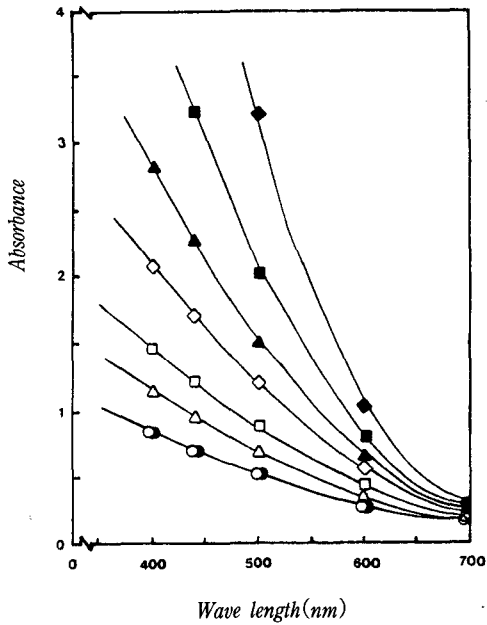


Fig. 11. Changes in absorbance of browning substances in the hydrolysate produced by the addition of complex enzyme-2000 during heating at 90°C.

White mark: control, Black mark: with 6% of invert sugar

—◇—, —◆—: 180 min
 —□—, —■—: 120 min
 —△—, —▲—: 60 min
 —○—, —●—: 30 min

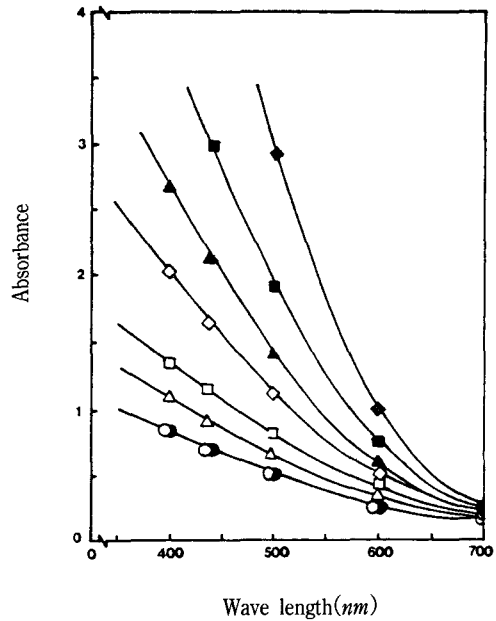


Fig. 12. Changes in absorbance of browning substance in the hydrolysate produced by addition of Alcalase during heating at 90°C.

White mark: control, Black mark: with 6% of invert sugar

—◇—, —◆—: 180 min
 —□—, —■—: 120 min
 —△—, —▲—: 60 min
 —○—, —●—: 30 min

Table 6. Sensory evaluation scores of taste, odor, color and overall acceptance of mackerel waste sauce treated by reflux heating at 90°C for 2 hours

| Sauce prepared with | Taste | Odor | Color | Ov. Ac. |
|-----------------------------------|-------|------|-------|---------|
| Enzyme mixture & 9% NaCl | | | | |
| Control | 2.1 | 3.0 | 4.1 | 3.2 |
| 6% I. S. | 6.0 | 5.9 | 6.4 | 6.1 |
| 6% I. S.+0.03% C. R. | 6.0 | 6.2 | 6.2 | 6.2 |
| 6% I. X.+0.005% C. F. | 6.1 | 6.6 | 6.4 | 6.6 |
| 6% I. S.+0.03% C. R.+0.005% C. F. | 6.1 | 6.1 | 6.3 | 6.3 |
| Alcalase & 9% NaCl | | | | |
| Control | 2.2 | 3.3 | 4.2 | 3.3 |
| 6% I. S. | 6.3 | 5.8 | 6.2 | 6.1 |
| 6% I. S.+0.03% C. R. | 6.2 | 6.1 | 6.1 | 6.1 |
| 6% I. S.+0.005% C. F. | 6.3 | 6.7 | 6.3 | 6.5 |
| 6% I. S.+0.03% C. R.+0.005% C. F. | 6.1 | 6.3 | 6.3 | 6.3 |

Score: 7, very good; 6, good; 5, slightly good; 4, fair; 3, slightly poor; 2, poor; 1, very poor
 I. S.: invert sugar, C. R.: *Costi Radix*, C. F.: *Caryophylli Flos*, Ov. Ac.: overall acceptance

Table 7. Chemical composition and some characteristics of fish sauce prepared from mackerel waste

| | Raw mackerel waste | Hydrolyzing enzyme | |
|---------------------|--------------------|---------------------|----------|
| | | Complex enzyme-2000 | Alcalase |
| Moisture, % | 72.6 | 70.15 | 70.96 |
| Carbohydrate, % | 0.4 | 4.63 | 4.48 |
| Crude ash, % | 3.7 | 14.10 | 13.96 |
| Crude lipid, % | 8.7 | 0.11 | 0.15 |
| Total nitrogen, mg% | 1,730 | 1,621 | 1,641 |
| Amino nitrogen, mg% | 305 | 1,425 | 1,437 |
| Salinity, % | 0.9 | 14.1 | 14.2 |
| pH | 6.3 | 6.11 | 6.19 |
| Histamine, mg% | 6.0 | 7.3 | 7.4 |
| Optical density | - | 3.238 | 3.192 |
| ΔE-value | - | 81.3 | 80.9 |

6. 魚醬油의 品質

(1) 製品의 成分組成

마쇄한 고등어 廢棄物을 最適條件에서 加水分解시켜 여과하고 6%의 invert sugar를 첨가하여 90℃에서 2시간 열처리한 후 遠心分離하여 脂肪層을 제거하고 최종적으로 15%의 식염을 첨가한 魚醬油의 一般成分組成, 鹽度, pH, 히스타민 함량, 440 nm에서의 흡광도 등을 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Nucleotides and their related compounds in fish sauce from mackerel waste

| | Raw mackerel waste | Hydrolyzing enzyme | |
|--------------|--------------------|---------------------|----------|
| | | Complex enzyme-2000 | Alcalase |
| | | (μmole/g) | |
| ATP | 0.85 | 0.63 | 0.61 |
| ADP | 0.84 | 0.71 | 0.82 |
| AMP | 1.11 | 0.82 | 0.86 |
| IMP | 0.75 | 0.81 | 0.95 |
| Inosine | 0.87 | 1.15 | 1.27 |
| Hypoxanthine | 13.86 | 13.39 | 13.28 |

試料廢棄物에서 함량이 극히 적었던 탄수화물이 魚醬油에서 4% 정도되는 것은 加熱處理時에 invert sugar를 첨가하였기 때문으로, 그리고 灰分含量이 많아진 것은 원료가 뼈, 지느러미, 아가미 등을 함유한 廢棄物이었기 때문으로 생각되었다. 脂肪含量은 魚醬油에서 0.1~0.2% 정도여서 품질에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각되었다. 魚醬油의 총질소량은 原料廢棄物에서의 1,730 mg%의 93.7~94.9%였으며 이 중 87.6~87.9%가 아미노 질

소였다. 魚醬油의 히스타민 함량도 原料에서와 같이 10 mg% 이하여서 中毒限界值인 100 mg%에 훨씬 미달하였다.

Table 9에는 魚醬油中の 核酸關聯物質의 함량을 나타내었다. 전반적으로 Hypoxanthine이 13.28~13.39 μmole/g으로 함량이 가장 많았는데, 이는 原料가 魚類廢棄物이어서 原料中の 核酸關聯物質이 이미 거의 Hypoxanthine으로 분해되었기 때문으로 생각되었다.

(2) 貯藏中の 魚醬油의 品質

Table 9와 10에는 식염 농도를 달리한 魚醬油의 저장 중의 품질 변화를 나타내었다.

魚醬油의 鹽度 즉, 첨가된 식염의 농도에 따라서 수분, 탄수화물, 지방 및 회분의 농도에 다소 차이가 있었으나, 60일까지의 저장 중에 이들 성분의 농도 변화는 거의 없었다. 총질소 및 아미노 질소의 양도 거의 변화가 없었으며, 總窒素量에 대한 아미노 질소의量は 86.2~88.4%였다. pH는 저장 중 6.02~6.15의 범위에서 거의 변화없이 弱酸性을 유지하였다. 脂肪含量은 0.11~0.27%로서 극히 낮았고 총질소 중 86.2~88.4%가 유리 아미노산의 형태로 존재한다는 사실과 제조 과정에서 6% invert sugar가 첨가되고 加熱處理되어 Maillard 반응이 일어난다는 점을 감안한다면 지방에 의한 魚醬油의 品質變化는 문제가 되지 않으리라 생각되었다.

이와같은 invert sugar 첨가의 저장 중의 효과를 Table 11에 나타내었다.

히스타민 함량은 invert sugar의 첨가 여부와 관계없이 10 mg% 미만으로서 일정하였다. 魚醬油의 흡광도와 ΔE-value 역시 거의 변화가 없어서, 6%의 invert sugar를 첨가한 魚醬油의 褐變은 대부분 加熱處理중에 일어난 것으로 생각되었다.

Table 9. Changes in chemical composition, pH, nitrogen contents and salinity of sauce prepared with Alcalase and stored at $26 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Storage time (day) | 0 | | | 20 | | | 40 | | | 60 | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% |
| Added content of NaCl, % | | | | | | | | | | | | |
| Moisture, % | 75.3 | 72.1 | 70.2 | 75.4 | 71.4 | 69.8 | 75.5 | 72.5 | 70.6 | 75.6 | 71.5 | 70.7 |
| Carbohydrate, % | 4.72 | 4.15 | 4.63 | 4.93 | 4.83 | 4.72 | 4.11 | 4.42 | 4.80 | 4.64 | 4.54 | 4.32 |
| Crude lipid, % | 0.16 | 0.13 | 0.11 | 0.18 | 0.19 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.17 | 0.13 | 0.14 |
| Crude ash, % | 8.68 | 11.4 | 14.1 | 8.49 | 11.3 | 13.8 | 8.37 | 12.1 | 14.3 | 9.30 | 11.5 | 13.8 |
| Total nitrogen, mg% | 1,643 | 1,637 | 1,621 | 1,643 | 1,628 | 1,620 | 1,634 | 1,636 | 1,624 | 1,628 | 1,636 | 1,630 |
| Amino nitrogen, mg% | 1,438 | 1,426 | 1,425 | 1,434 | 1,429 | 1,422 | 1,427 | 1,431 | 1,423 | 1,431 | 1,423 | 1,429 |
| pH | 6.08 | 6.03 | 6.11 | 6.12 | 6.03 | 6.02 | 6.04 | 6.07 | 6.16 | 6.09 | 6.08 | 6.11 |
| Salinity, % | 7.6 | 11.6 | 14.1 | 7.5 | 11.5 | 13.9 | 7.7 | 11.4 | 14.2 | 7.6 | 11.5 | 14.0 |

Table 10. Changes in chemical composition, pH, nitrogen contents and salinity of sauce prepared with Complex enzyme-2000 and stored at $26 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Storage time (day) | 0 | | | 20 | | | 40 | | | 60 | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% |
| Added content of NaCl, % | | | | | | | | | | | | |
| Moisture, % | 76.8 | 74.1 | 73.3 | 77.3 | 74.0 | 73.0 | 76.9 | 74.0 | 72.9 | 77.2 | 73.8 | 72.8 |
| Carbohydrate, % | 4.24 | 4.26 | 4.18 | 4.27 | 4.20 | 4.19 | 4.26 | 4.23 | 4.21 | 4.21 | 4.19 | 4.18 |
| Crude lipid, % | 0.23 | 0.22 | 0.15 | 0.24 | 0.14 | 0.17 | 0.22 | 0.20 | 0.27 | 0.23 | 0.19 | 0.23 |
| Crude ash, % | 9.24 | 12.4 | 14.9 | 9.30 | 12.5 | 14.8 | 9.41 | 12.7 | 15.1 | 9.21 | 12.6 | 15.1 |
| Total nitrogen, mg% | 1,648 | 1,637 | 1,651 | 1,652 | 1,640 | 1,649 | 1,645 | 1,630 | 1,653 | 1,651 | 1,633 | 1,656 |
| Amino nitrogen, mg% | 1,439 | 1,427 | 1,424 | 1,446 | 1,430 | 1,434 | 1,454 | 1,425 | 1,432 | 1,446 | 1,420 | 1,428 |
| pH | 6.13 | 6.12 | 6.09 | 6.08 | 6.13 | 6.09 | 6.15 | 6.08 | 6.11 | 6.14 | 6.06 | 6.08 |
| Salinity, % | 7.4 | 11.1 | 14.5 | 7.7 | 11.3 | 14.3 | 7.6 | 11.1 | 14.2 | 7.7 | 11.1 | 14.2 |

생균수에 대한 invert sugar의 添加效果를 보면 invert sugar를 첨가한 것이 미생물의 증식 억제에 효과적이었으며, 이는 褐變反應生成物の 抗菌效果로 여겨졌다. Invert sugar를 첨가한 魚醬油에서는 식염 농도가 높은 것이 효과적이어서, 15%의 식염을 첨가한 것은 저장 60일에도 미생물의 증식이 억제되었다. 식염 농도 12%의 魚醬油는 60일만에, 9%의 것은 40일 후에 미생물이 검출되었다. 魚醬油에서 검출되는 주된 미생물이 耐熱성과 耐鹽성이 강한 *Bacillus*屬이라는 Saisithi *et al.* (1966), Crisan and Sands (1975), 藤井과 酒井 (1984) 등의 보고와 본 연구의 결과로 미루어 보아 魚醬油의 貯藏性を 높이기 위한 熱處理는 식염농도에 따라 고온에서 適正時間 행하여져야 할 것으로 생각되었다.

結論 및 要約

고등어의 이용도를 높이기 위하여 加工廢棄物의 魚醬油化와 品質 및 風味改善方法을 모색하고자 하였다. 廢棄物을 마쇄하고 적당량의 물과 工業적 효소인 Complex enzyme-2000 ($2.18 \cdot 10^4 \text{ U/g solid}$) 또는 Alcalase ($1.94 \cdot 10^4 \text{ U/g solid}$)를 첨가하여 교반을 행하면서 加水分解시킨 후 이를 여과하였다. 여액에 침가제를 가하여 환류 가열시키고 이를 다시 원심분리하여 고형물과 지방층을 제거한 후 일정 농도의 식염을 첨가하여 제품화하였으며 그 결과는 다음과 같이 요약할 수 있었다.

1. 最適加水分解條件은 添加酵素의 종류에 관계없이 酵素濃度 3%, 添加水量 40% (W/W), 加水分

Table 11. Influence of invert sugar on the changes in histamine contents, viable cell counts, optical density and ΔE -value of sauce prepared with Complex enzyme-2000 and stored at $26 \pm 3^\circ\text{C}$.

| Storage time (day) | 0 | | | 20 | | | 40 | | | 60 | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|------------------|
| | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% | 9% | 12% | 15% |
| 0% I. S. | | | | | | | | | | | | |
| Histamine, mg% | 7.2 | 7.0 | 7.3 | 8.6 | 7.1 | 8.0 | 8.9 | 8.6 | 7.7 | 9.4 | 7.8 | 8.1 |
| Viable cell counts/ml | NV | NV | NV | NV | NV | NV | 2.9×10^3 | 2.4×10^2 | NV | 4.0×10^4 | 1.7×10^3 | 3.81×10 |
| Optical density (440 nm) | 1.46 | 1.45 | 1.44 | 1.45 | 1.45 | 1.44 | 1.51 | 1.49 | 1.46 | 1.51 | 1.51 | 1.49 |
| ΔE -value | 81.1 | 80.8 | 81.3 | 81.9 | 82.1 | 81.5 | 82.1 | 81.9 | 82.0 | 82.4 | 81.7 | 81.6 |
| 6% I. S. | | | | | | | | | | | | |
| Histamine, mg% | 7.4 | 7.1 | 7.1 | 7.6 | 8.3 | 7.7 | 8.3 | 8.1 | 9.0 | 7.8 | 8.5 | 8.6 |
| Viable cell counts/ml | NV | NV | NV | NV | NV | NV | 5.3×10^2 | NV | NV | 1.7×10^3 | 5.1×10 | NV |
| Optical density (440 nm) | 3.22 | 3.12 | 3.19 | 3.22 | 3.12 | 3.21 | 3.37 | 3.22 | 3.27 | 3.34 | 3.21 | 3.30 |
| ΔE -value | 84.2 | 84.1 | 83.6 | 84.0 | 84.6 | 84.2 | 84.6 | 84.2 | 83.9 | 84.7 | 84.6 | 84.9 |

NV: Not detected or less than 30 colonies in a plate

I. S.: Invert sugar

解時間 100분이었고,加水分解溫도와 pH는 Complex enzyme-2000을 첨가한 것이 50°C 및 8.0, Alcalase를 첨가한 경우에는 55°C 및 pH 9.0이었다.

2. 加水分解物の 濾液에 6%의 invert sugar와 0.005%의 丁香을 첨가, 90°C 에서 2시간 熱處理함으로써 殘存酵素의 不活性化, 맛의 개선, 비린내의 제거 및 魚醬油 고유의 色發現을 기할 수 있었으며, 熱處理程度는 최종 제품의 식염 농도에 따라 결정되어야 하였다.

3. 90°C 에서 2시간의 熱處理後에 遠心分離하고 15%의 식염을 첨가한 魚醬油의 總窒素含量은 원료 廢棄物의 1,730 mg%의 93.7~94.9%인 1,621~1,641 mg%였으며, 이 중 87.6~87.9%가 아미노 질소였다. 脂肪含量은 0.11~0.15%로 극히 적었고 히스타민 함량도 10 mg% 미만이었다.

4. 食鹽濃도가 15%인 魚醬油는 저장 실험 기간인 60일까지 脂肪含量, 히스타민의 양 및 變色 등의 品質變化가 전혀 없었으며 미생물의 증식도 억제되었다.

謝 辭

본 연구는 大型旋網組合의 1987年度 研究費 支

援에 의하여 수행되었음을 밝혀두며, 李金雨 組合 長님께 感謝드립니다.

參 考 文 獻

- Anson, M. L. 1938. The estimation of pepsin, papain and cathepsin with hemoglobin. *J. Physiol.*, 22, 79~89.
- Arroyo, P. T. and D. A. Lillard. 1970. Identification of carbonyl and sulfur compounds from nonenzymatic browning reaction of glucose and sulfur-containing amino acids. *J. Food Sci.*, 35, 769~770.
- Auret, M. and A. Vialard-Goudou. 1939. Les acides amines du "nuoc-mam". *Rev. Me. Fran. d'Extreme Orient, Hanoi*, 17, 1031~1039.
- Backhoff, P. H. 1976. Some chemical changes in fish silage. *J. Food Technol.*, 11, 353~363.
- Beddows, C. G. and A. G. Ardeshir. 1979-a. The production of soluble fish protein solution for use in fish sauce manufacture. 1. The use of added enzymes. *J. food. Technol.*, 14, 603~612.
- Beddows, C. G. and A. G. Ardeshir. 1979-b. The

- production of soluble fish protein solution for use in fish sauce manufacture. 2. The use of acids at ambient temperature. *J. Food Technol.*, 14, 613~623.
- Beddows, C. G. 1985. Fermented fish and fish products. In "Microbiology of Fermented Foods" (ed. Wood, B. J. B.), Vol. II. Elsevier Appl. Sci. Publ., London, New York, pp. 1~39.
- Boez, L. and J. Guillerm. 1930. Le facteur microbien dans la fabrication de la saumure indochinoise (nuoc-mam). *C. R. Acad. Sci.*, 190, 534~535.
- Cousin, E. and B. Noyer. 1944. Mise en 'evidence et dosage biologique de l'histamine dans de "nuoc-mam". *Rev. Med. Frans. d'Extreme Orient, Hanoi*, 22, 382~385.
- Crisan, E. V. and A. Sands. 1975. The microbiology of four fermented fish sauces. *J. Sci. Food Agric.*, 29, 106~114.
- Dougan, J. and G. Howard. 1975. Some flavoring constituents of fermented fish sauces. *J. Sci. Food Agric.*, 22, 106~114.
- Eagerman, B. A., F. M. Clydesdale and F. J. Francis. 1973. Comparison of color scales for dark colored beverages. *J. Food. Sci.*, 38, 1051.
- Embisan, E. A. 1977. A shortcut to "patis" processing. *Small Industry Journal*, 10, 10~11.
- Guillerm, J. 1928. Le "nuoc-mam" et l'industrie Samuriere en Indochine. *Arch. Inst. Pasteur Indochine*, 7, 21~60.
- Hale, M. B. 1969. Relative activities of commercially available enzymes in the hydrolysis of fish protein. *Food Technol.*, 23, 107~110.
- Hall, G. M., D. Keeble, D. A. Ledward and R. A. Lawrie. 1985. Silage from tropical fish. 1. Proteolysis. *J. Food Technol.*, 20, 561~572.
- Hardy, R. and J. C. M. Smith. 1976. The storage mackerel development of histamine and rancidity. *J. Sci. Food Agric.*, 27, 595~599.
- Hevia, P. and H. S. Olcott. 1977. Flavor of enzyme solubilized fish protein concentrate fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 772~774.
- 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.
- Iwata, K., K. Kobashi and J. Hase. 1974. Studies on muscle alkaline protease. II. Some enzymatic properties of carp muscular alkaline protease. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 40, 189~200.
- Lerke, P. A., M. N. Porcuna and H. B. Chin. 1983. Screening test for histamine in fish. *J. Food Sci.*, 48, 155~157.
- Makinodan, Y. and S. Ikeda. 1969. Purification and properties of proteinase active in acid pH range. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 35, 758~766.
- Meike, W. W. and K. H. Mattil. 1973. Autolysis as a factor in the production of protein isolates from whole fish. *J. Food Sci.*, 38, 864~866.
- Murakami, K. and M. Noda. 1981. Studies on proteinases from the digestive organs of sardine. 1. Purification and characterization of three alkaline proteinases from the pyloric caeca. *Biochem. Biophys. Acta.*, 658, 17~26.
- Noguchi, M., S. Arai, M. Yamashita, H. Kato and M. Fujimaki. 1975. Isolation and identification of acidic oligopeptides occurring in a flavor potentiating fraction from a fish protein hydrolysate. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 49~53.
- Ooshiro, Z., T. Ok, H. Une and S. Hayashi. 1981. Study on use of commercial proteolytic enzymes in production of fish sauce. *Mem. Fac. Fish.*, 62, 1~10.
- Orejana, F. M. and J. Liston. 1980. Agents of proteolysis and its inhibition in patis (fish sauce) fermentation. *J. Food Sci.*, 47, 198~203.
- Owens, J. D. and L. S. Mendoza. 1985. Enzymatically hydrolysed and bacterially fermented fishery products. *J. Food Technol.*, 20, 273~293.
- Ryder, J. M. 1985. Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 678~680.
- Saisithi, P., B. O. Kasemsarn, J. Liston and A. M. Dollar. 1966. Microbiology and chemistry of fermented fish. *J. Food Sci.*, 31, 105~110.
- Sen, D. C., N. V. Sripathy, N. L. Lahiry, A. Sreenivasin and V. Subramanyan. 1962. Fish hydrolysates. 1. Rates of hydrolysis of fish flesh with papain. 2. Standardization of digestion conditions. *Food Technol.*, 16, 138~142.
- Spies, T. R. and D. C. Chambers. 1951. Spectrophotometric analysis of amino acid and peptides with their copper salt. *J. Biol. Chem.*, 191, 787~789.

- Tagano, T., M. Nagamura and P. C. Sanchez. 1978. Fish sauce in S. E. Asia. 5th Int. Congr. Food Sci. and Technol., Kyoto, Japan, p. 300.
- Tarky, W., O. P. Agarwala and G. M. Piggot. 1973. Protein hydrolysate from fish waste. J. Food Sci., 38, 917.
- 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.
- Van Veen, A. G. 1965. Fermented and dried seafood products in South-East Asia. In "Fish as Food" (ed. Borgstrom G.), Vol. 3, Academic Press, New York, pp. 227~250.
- Vialard-Goudou, A. 1941. Teneur en bases volatiles et en acides volatiles de la saumure indochinoise "nuoc-mam". Rev. Med. Franc. d'Extreme Orient, Hanoi, 19, 1061~1066.
- Vialard-Goudou, A., S. Lambin, A. German and J. Brigean. 1954. Etudes de l'activite vitaminique B₁₂ de la sauce poisson vietnamienne nuoc-mam. C. R. Acad. Sci., 238, 2193~2198.
- Walter, R. H. and I. S. Fargerson. 1968. Volatile compounds from heated glucose. J. Food Sci., 33, 294~297.
- 井關重夫・渡邊武彦・依券豊輔. 1969. 魚類液化たんぱくに關する研究. 東海水研報, 59, 81~89.
- 大赤正次郎・澤 勤. 1967. 醬油製造中の酸化還元電位の變化と色調變化の關係. 日食工誌, 14, 25~27.
- 奧積昌世・栗野正石・大木田美. 1984. N 菌群細菌(低溫-好鹽性ヒスタミン生成菌)のヒスタミン生成に及ぼす溫度, pH および NaCl 濃度の影響. 日水誌, 50, 1757~1762.
- 大西登史良・村山繁雄. 1969. 養殖マス類における酵素的研究. 1. Protease, amylase, arginase, GTPおよび活性の魚種別比較. 東海水研報, 59, 111~119.
- 大西登史良・村山繁雄・竹内昌昭. 1973. コイ消化酵素活性の攝餌後の經時變化. 1. 消化管内容物および肝臓の amylase, protease について. 東海水研報, 75, 23~31.
- 小原哲二郎・鈴木隆雄・岩尾裕之. 1975. 食品分析ハンドブック, 建綿社, 日本, p. 800.
- 小幡彌太郎・座間宏一・白鳥 刀・内海修藏. 1949. 水産蛋白質の利用試験. 日水誌, 14, 292~298.
- 中野智夫・渡邊 宏・泰滿 夫・D. V. Qua, 三浦トシ. 1986. 海洋細菌が生産するフロテアーゼの魚醬油速醸への利用. 日水誌, 52, 1581~1587.
- 日本食品工業學會. 1982. 食品分析法, pp. 168~170, 372~373.
- 日本厚生省. 1973. 食品衛生検査指針(I). 揮發性鹽基窒素, pp. 30~32.
- 東秀 雄・岡田 稔・山田充阿彌. 1951. 魚肉腐敗の化學的研究. 2. 腐敗生産物に對する外圍條件の影響. 日水誌, 16, 377~387.
- 藤井建夫・S. Bambang Basuki・戸澤晴巳. 1980. フィリピン産魚醬油の化學組成および微生物相. 日水誌, 46, 1235~1240.
- 藤井建夫・酒井久夫. 1984. しょつつの化學成分と微生物相. 日水誌, 50, 1061~1066.
- 牧之段保夫・豊原治彦・池田靜徳. 1983. 魚類の筋肉における酸性, 中性, アルカリ性フロテアーゼ存在について. 日水誌, 49, 109~112.
- 三輪勝利・徳永俊夫・飯田 遙. 1976. 水産加工場の惡臭防除に關する研究. 2. 魚の煮熟および乾燥臭氣. 東海水研報, 86, 7~26.
- 三宅義章. 1982. 魚類加工殘渣の酵素處理による可溶化. 日食工誌, 29, 117~122.
- 金炳三・朴相珉・崔秀逸・金章亮・韓鳳浩. 1986-a. 魚醬油의 速成醱酵의 動力學的 考察, 韓水誌, 19, 10~19.
- 金炳三・朴相珉・崔秀逸・金章亮・韓鳳浩. 1986-b. 魚醬油의 品質과 貯藏 安定性. 韓水誌, 19, 20~26.
- 金友政・成綯淳. 1985. 온도 및 당의 첨가가 인삼차의 향미에 미치는 영향. 韓食科誌, 17, 304~310.
- 李應昊・趙舜榮・河在浩・朴香淑・權七星. 1984-a. 크릴 간장 製造에 관한 研究. 韓國食糧營養學會誌, 13, 97~106.
- 李應昊・趙舜榮・河在浩・吳光秀・金章亮. 1984-b. 정어리 殘渣를 利用한 정어리 간장의 製造. 韓水誌, 17, 117~124.
- 李應昊・具在根・安昌範・車庸準・吳光秀. 1984-c. HPLC에 의한 시판 수산 건제품의 ATP 분해 생성물의 신속 정량법. 韓水誌, 17, 368~372.
- 韓鳳浩・卞在亨・李根泰・崔秀逸・趙舜榮. 1982. 정어리 醬油製造에 關한 研究. 국립수산진흥원 연구보고, 29, 59~70.

1990년 4월 11일 접수

1990년 6월 4일 수리