

가열 겔 형성능을 가진 오징어 Surimi와 Surimi-based 제품을 위한 첨가물의 최적화

김병균·최영준^{1*}

(주) 한성기업, ¹경상대학교 해양식품공학과 / 해양산업연구소

Formulation of Surimi and Surimi-based Products with Acceptable Gelling Ability from Squid Muscle

Byeong Gyun Kim and Yeung Joon Choi^{1*}

Hansung Enterprise Co. Ltd., Gimhae 621-914, Korea

¹Department of Seafood Science and Technology / Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

We investigated the optimum formulation to improve the gelling ability of squid, *Dosidicus gigas*, surimi. The solubility of minced squid muscle was highest at pH 10.7, and lowest at pH 5.0. The yields of conventional surimi and protein recovery after alkaline pH-shift processing were 68.1±2.4% and 65.3±2.6%, respectively, whereas the protein recovery with acidic pH-shift processing was only 21.2±1.6%. The addition of 5% starch decreased the breaking force regardless of the kind of starch, while the mixture of corn, potato, and wheat starch (total 15%) increased the breaking force by up to 1.9 fold. The addition of 5% egg white, 5% porcine plasma protein, 0.3% CaCl₂, and 0.3% Polymix GA significantly increased the breaking force ($P<0.05$). None of the ingredients examined in this study significantly affected the deformation value ($P<0.05$). The optimum concentrations of egg white and CaCl₂ to obtain a breaking force of 55 g and a whiteness of 70 were 2.69% and 0.22%, respectively.

Key words: Squid surimi, Gelling ability, Ingredients, Gel properties

서 론

고급 연제품 생산을 위한 백색육 어류의 세계 어획량은 1995년 약 900만톤에서 2004년 약 650만톤까지 감소하였으며 (Guenneugues and Morrissey, 2004), 다른 어장이 개발되지 않는 한 감소 추세는 지속될 것으로 예상하고 있다 (Surimi forum, 2008; Surimi forum Japan, 2010). 달러화에 대한 유로화의 강세가 지속됨에 따라 유럽인들이 선호하는 필렛과 H&G의 수요가 크게 증가하여 수산가공업체는 가공 단가가 비싼 surimi 생산을 포기하고 단순가공으로 제조 단가가 저렴하고 수익성이 높은 필렛과 H&G의 생산에 주력함으로써 세계적인 surimi 공급 부족 현상을 더욱 심화시켰다 (Surimi forum, 2008). 이 같은 현상은 연제품의 단가 압력을 초래하였고 저급 surimi의 수요를 증가시켰다 (Surimi forum Japan, 2010). 한편 전 세계적으로 2백만톤 이상이 어획되고 있으며, 총 어획량보다 더 많은 양을 포식하는 것으로 알려진 향유고래의 먹이까지 합치면 오징어 자원은 약 400백만 톤 이상 일 것으로 추정하고 있다. 이 같은 오징어 자원은 상업적인 이용 가능성 뿐 아니라 고품질의 단백질 자원이 될 수 있기 때문에 지난 20년 동안 많은 주목을 받고 있다 (Caddy, 2003). 그러나 현재 오징어는 마른오징어, 조미오징어, 젓갈류, 조미건제품, 염장품 등의 제한적인 수산가공품으로 이용될 뿐이며 한국을 포함한 일부의 국가에서만 소비하고 있다. 오징어류는 백색도가

뛰어나기 때문에 적절한 가열 겔형성능을 가진 surimi로 가공한다면 백색육 어류를 대체할 수 있는 유용한 자원이 될 수 있다. 다량의 대형 오징어를 어획하고 있는 멕시코, 아르헨티나 및 남미와 밀접한 관계를 갖고 있는 스페인과 일본을 중심으로 현재까지 오징어를 이용한 surimi 및 surimi-based 제품 개발을 위한 연구가 꾸준히 지속되고 있다 (Gomez-Guillen et al., 2002, 2003; Konno et al., 2002, 2003; Yoshioka et al., 2005; Dublan-Garcia et al., 2006; Kuwahara et al., 2006; Burns, 2010). 그러나 오징어 육의 형태는 사문근이고, 다량의 paramyosin을 함유하고 있으며, myosin을 신속하게 분해하는 단백질 분해효소를 포함하고 있기 때문에 다른 어류와 달리 가열시 점탄성의 겔을 형성하지 못한다. 이 같은 이유로 인해 현재까지 오징어 육만을 이용한 surimi 및 surimi-based 제품의 개발에 성공한 연구는 거의 없는 실정이다.

오징어 육을 이용한 신제품 개발에 관한 연구는 1993-1994년 오징어의 선어 가격이 폭락함에 따라 일시적으로 진행되어 오징어 냉동마쇄물의 제조 (Hong et al., 1996)에 관하여 보고된 바 있다. 오징어 연제품 제조에 관한 국내 연구는 Lee et al. (1999)이 국외산 대형 오징어와 명태 혼합 어묵의 가열겔 형성에 따른 최적 혼합비를 보고하였으나, 명태 surimi겔 (2×2 cm)의 jelly 강도는 500 g.cm인 반면, 오징어 surimi의 혼합비율이 20%를 상회할 경우 jelly 강도는 200 g.cm 이하로 급속히 감소하였다. 그리고 2% NaCl과 5%의 옥수수 전분을 첨가하여 90℃에서 30분 동안 가열하여 제조한 국내산 화살 오징어

*Corresponding author: yjchoi@gnu.ac.kr

및 대형 오징어 젤 (3×3 cm)의 파괴강도는 약 350~450 g의 범위 (Kang et al., 2000)로서 surimi-based 제품의 품질 지표인 변형 값과 surimi의 수분함량을 제시하지 않아 표준 값과 비교하기 어려우나, 전분의 첨가를 고려할 때 surimi의 품질은 6등급 이하 (Lanier and Lee, 1992)인 것으로 판단된다.

국외의 연구로서 자가소화 효소에 의한 myosin의 분해를 억제하기 위해 단백질 분해효소 저해제인 소혈청 단백질, 감자분말, EDTA 및 sodium pyrophosphate를 사용한 결과 pyrophosphate가 가장 큰 자연응고 효과를 보였고, 소혈청 단백질이 가장 높은 겔 rigidity를 나타내었다 (Ayensa et al., 2002). Gomez-Guillen et al. (2002)은 오징어의 자가소화에 관여하는 효소를 serine 계열로 보고한 반면, Dublan-Garcia et al. (2006)은 serine, cysteine 및 금속계열 단백질분해효소일 가능성을 제시하였고, Konno et al. (2003)은 EDTA에 의해 저해되는 것에 미루어 금속계열 단백질분해효소임을 보고하여 일치된 견해를 보이지 않고 있다. 한편 단백질분해효소 저해제로서 소혈청 단백질은 광우병의 위험 때문에 현재는 세계적으로 사용이 금지되었으며, 인산염은 체내 P/Ca 비율의 균형 때문에 특히 유럽에서는 육제품에 사용하는 것을 제한하고 있다. 이 같은 추세는 세계적으로 확산되고 있기 때문에 강력한 식품급 단백질 분해효소 저해제와 비인산염의 개발이 절실하다. Myosin 단백질의 가교연결을 통한 가열 젤의 강도 증가와 관련하여 미생물 기원의 transglutaminase를 첨가하였고 (Gomez-Guillen et al., 2002; Park et al., 2005; Tsujioka et al., 2005), Na-citrate가 오징어 근원섬유단백질의 자가소화를 방지하면서 근육 단백질을 가용화시키는 능력이 있음을 보고한 바 있다 (Kuwahara et al., 2006). 이상의 연구 결과에 미루어 오징어 육의 가열 젤화에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 단백질분해효소의 저해와 가열에 의한 근원섬유단백질의 중합화에 의한 cross-linking의 형성임을 확인할 수 있다. 그러나 현재까지 오징어 육을 이용하여 경제적 가치가 있는 가열 형성능을 가지는 surimi의 제조와 surimi-based 제품에 성공한 예는 없다 (Surimi forum, 2008).

따라서 본 연구는 오징어 surimi 가공방법과 오징어 육 가열 젤의 강도증강에 미치는 최적의 전분, 비근육 단백질 및 화학첨가물의 종류를 조사하고, 요인분석으로 최적의 첨가물을 선정하여 최대의 겔 강도를 생성하는 첨가물의 최적화를 시도하였다.

재료 및 방법

재료

2009년 10월 조제한 마쇄 동결 오징어육 블록 (Surimi Tech, Ltd, Hongkong)은 한성식품 (Dangjin, Korea)에서 구입하여 연구실로 운반한 후 전기톱 (Makita, 5740NB, Japan)으로 약 10×10 cm의 크기로 잘라 -20℃의 동결고 (LG, GC-124HGFP, Korea)에 보관하면서 surimi 가공 및 가열 젤 형성을 위한 시료로 사용하였다. 옥수수, 감자 및 밀전분은 삼양제넥스 (Inchon, Korea)에서 구입하였으며, 비근육 단백질로서 유장

단백질 (Nutrilac SU-7723, Arla Co, USA), 대두 단백질 (Promine HV, Central Soya Co., Inc, Fort Wayne, IN, USA), 활성 밀글루텐 (중국산), 난백단백질 (중국산), 돼지혈청단백질 (Proliant, Poligono Industrial Congost, San Julian, Spain)을 사용하였으며, 화학제로 Transglutaminase (ACTIVA TI, Ajinomoto Co, Japan), CaCl₂·2H₂O (USB, USB Co., Cleveland, OH, USA), 혼합인산염 (Polymix GA, SD BNI Co., Ltd, Ansan, Korea)를 각각 사용하였다.

Surimi의 제조

Surimi는 마쇄 오징어 육을 사용하여 세 가지 방법으로 제조하였다. 즉 수세 surimi의 제조는 마쇄육에 2배량의 증류수를 가하여 Ultra Trux homogenizer (IKA25 basic, IKA Works Inc, Wilmington, NC, USA)로 8000 rpm에서 2분 동안 마쇄한 후 원심분리 (10,000×g, 20분)하여 침전물을 수세하였으며, 이 조작을 2회 반복하고 회수한 침전물을 수세 surimi로 사용하였다. 산처리 공정은 마쇄 오징어 육에 2배량의 증류수를 첨가하고 Ultra Trux로 균질액을 만든 후 5 N HCl 용액으로 pH 2.1로 조절하여 육 단백질을 녹인 후 원심분리 (10,000 × g, 20분)하고, 용해한 가용성 단백질을 회수한 후 5 N NaOH 용액을 이용하여 pH 5.5로 조절하여 실시하였다. 침전단백질은 원심분리 (10,000 × g, 20분)하여 회수하였다. 침전한 단백질을 회수하여 2 N NaOH 용액으로 pH 7.0으로 조절하고 냉동변성 방지제 (4% sucrose, 5% sorbitol, 0.3% polyphosphate)를 첨가하고 1분 동안 믹서기 (Shinil Co, Korea)로 잘 혼합하여 산처리 회수단백질로 사용하였다. 그리고 알칼리 처리 회수 단백질은 pH 11.2에 마쇄 오징어 육을 용해시킨 후, pH 5.5에서 단백질을 회수하고 회수단백질을 5 N NaOH 용액으로 pH 7.0으로 조정 한 후 상기의 냉동변성방지제를 첨가하여 제조하였다.

수율과 점도의 측정

Surimi와 회수단백질의 수율은 제조한 surimi의 수분함량을 적외선 수분측정계 (FD-600, Kett Electric Laboratory, Tokyo, Japan)로 측정하고, 수분을 제외한 고형물의 함량으로 환산하여 마쇄 오징어 육에 대한 고형물 중량 %로 표시하였다.

점도는 surimi와 회수단백질 페이스트를 용기 (지름 6×길이 9 cm)에 충전하고 22±0.5℃의 항온항습실에서 spindle No. S06를 장착한 Brookfield 점도계 (HBDV-II+ type, Brookfield Eng. Labs, Inc, Middleboro, MA, USA)로 측정하였다.

용해도의 측정

오징어 마쇄육 100 g에 증류수 200 mL를 가하고 Ultra Trux homogenizer 로 8000 rpm에서 2분 동안 균질화시킨 후, 균질용액 10 mL를 씍을 분취하여 5 N HCl과 5 N NaOH 용액으로 pH 2.0-11.5까지 조절하고 원심분리 (2,000 × g, 15분)하여 얻은 상등액의 단백질 농도를 측정하였다. 단백질 농도는 Biuret 법 (Umemoto, 1966)으로 측정하였으며, bovine serum albumin으로 작성한 검량곡선에 따라 계산하였다. 단백질의 용해도는 pH 조절에 사용한 용액을 포함한 총 부피 중의 가용성 단백질 함량으로 표시하였다.

가열 겔의 제조

수세 surimi와 회수 단백질의 수분함량은 각종 첨가물을 포함한 상태에서 80%가 되게 조절하였으며 얻은 최종농도가 2%되게 첨가하였다. 동결한 surimi를 약 2×2×2 cm의 크기로 잘라 Stephan mixer (UMC5, Stephan U. Sohne GMBM & Co., Hameln, Germany)에 넣고 수분 함량 조절을 위한 얼음물과 전분, 비근육단백질 및 화학제를 첨가한 후 300 rpm에서 2분, 800 rpm에서 6분 동안 균질화하였다. 균질화한 surimi 페이스트를 비닐 백에 넣고 진공포장기로 surimi 페이스트에 남아있는 공기를 제거한 후 sausage stuffer (Sausage Maker, Buffalo, NY, USA)를 사용하여 스테인리스 tube (2 × 20 cm)에 충전하였다. 충전한 tube는 90℃의 항온수조에서 15동안 가열한 후 즉시 얼음물에서 충분히 냉각시켰다. 스테인리스 tube에서 제거한 가열 겔을 비닐 백에 넣어 하룻밤 냉장 보관한 후 가열 겔의 특성 실험에 사용하였다.

조직특성과 Lab color의 측정

Punch test는 Okada의 방법 (1964)에 따라 Rheometer (CR-100D, Sun Scientific Co., Tokyo, Japan)로 측정하였다. 즉 실린더 형의 시료 (2 × 2 cm)위에 지름 5 mm의 구형 plunger를 장착하고 60 mm/min의 속도로 올리면서 파괴강도 (g)과 변형 값 (mm)을 측정하였다. 가열 겔 표면의 CIE Lab color는 색차계 (ZE-2000, Nippon Denshoku, Tokyo, Japan)으로 측정하였으며, 백색도는 Park의 방법 (1994)에 따라 L^*3b^* 의 식으로 계산하였다. 색차계는 색 plate ($L^*=96.83$, $a^*=-0.36$, $b^*=0.62$)로 표준화하였다.

SDS-polyacrylamide 전기영동 (SDS-PAGE)

수세 surimi와 산과 알칼리 공정으로 회수한 단백질 각각 2 g에 10 mL의 1% SDS 용액을 가하고 homogenizer로 8000 rpm에서 30초 동안 균질화하여 60℃의 항온수조에서 30분 동안 항온하였다. 용해된 단백질을 원심분리 (2,000 × g, 15분) 하여 회수하고 증류수로 단백질 농도를 1.25 mg/mL로 조절한 후 시료 용액 1 mL에 0.25 mL의 SDS-PAGE 시료 완충액 (0.1% bromophenol blue, 14.4 mM 2-mercaptoethanol, 2% SDS, 50% glycerol을 포함하는 60 mM Tris-HCl, pH 6.8)을 첨가하였다. 90℃에서 3분 동안 시료 용액을 변성시킨 후 -20℃의 동결고에 보관하면서 전기영동용 시료로 사용하였다.

SDS-PAGE는 5%의 농축겔과 7.5%의 분리겔에서 Laemmli의 방법 (1970)에 따라 실시하였다. 전기영동 겔은 1% Coomassie brilliant blue R-250을 포함한 염색용액에서 하룻밤 염색한 후, methanol:acetic acid:증류수 (1:1:8, v/v/v)의 탈색액으로 배경이 깨끗해질 때까지 탈색하였다. 분자량 측정을 위해 광범위 표준단백질 혼합물 (M 4038, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)를 사용하였다.

첨가물의 최적화와 통계분석

전분, 비근육 단백질 및 화학제가 겔의 파괴강도와 변형값에 미치는 요인 분석은 개별 첨가를 통해 얻은 결과 (Table 3)를 근거로 감자전분, 난백 단백질 및 CaCl₂의 3 요인을 설정

하고 각각 0-5%, 0-5% 및 0-0.3%의 2수준 농도에서 1 block으로 부분 실시하였으며, 첨가물의 최적화는 요인분석을 통해 유의성이 있는 것으로 판정한 난백 단백질과 CaCl₂의 두 인자로 난백 단백질 0-10%, CaCl₂ 0-1.0%의 2 수준에서 중심합성계획법으로 실시하였다 (Table 1). 실험 설계와 분석은 통계프로그램 Mintab 15 (Minitab Inc, PA, USA)를 사용하였다.

Table 1. Surface response analysis of egg white and calcium chloride for optimum formulation (unit; g)

Run	Egg white	CaCl ₂	Squid surimi	Potato starch	Salt	Ice/Water	Breaking force, g	Deformation, mm	Whiteness
1	15	1.5	134	15	6	130	47.2±7.0	4.90±0.04	66.44±1.29
2	15	3.63	123	15	6	140	33.6±0.5	4.08±0.36	72.55±1.80
3	0	1.5	213	15	6	65	19.8±4.0	4.32±0.29	72.02±1.32
4	30	3	47	15	6	202	57.6±4.7	4.91±0.11	63.79±2.52
5	15	1.5	134	15	6	130	47.4±3.9	4.89±0.12	71.51±1.63
6	15	0	142	15	6	124	44.1±2.3	4.65±0.16	67.02±0.40
7	15	1.5	134	15	6	130	40.4±1.7	4.62±0.04	72.18±0.99
8	15	1.5	134	15	6	130	37.6±3.0	4.37±0.03	71.97±1.38
9	0	3	205	15	6	72	24.2±2.9	3.01±0.10	74.21±1.10
10	0	0	300	15	6	0	50.2±4.9	4.67±0.25	64.53±0.84
11	15	1.5	134	15	6	130	38.2±3.1	4.46±0.21	71.74±1.68
12	36	1.5	29	15	6	216	90.2±4.4	4.31±0.11	70.86±0.97
13	30	0	63	15	6	188	67.1±3.0	4.80±0.25	61.91±1.26

결과 및 고찰

단백질 용해도에 미치는 pH의 영향

단백질 용해도는 pH 3.5 이하와 pH 10.7 이상에서 크게 증가하였으며, pH 11.2에서의 용해도는 pH 2.3에 비하여 2.37 배 높은 것으로 나타나 산성 영역의 pH에 비하여 알칼리 영역의 pH에서 높은 용해도를 보였다 (Fig. 1). 한편 pH 5.0과 5.6에서 총 단백질 함량은 각각 14.59 mg과 15.34 mg으로서 가장 낮았다. 그러나 pH 9.6과 10.0에서 오징어 단백질은 불투명한 상태로 응집하여 원심분리 (2,000×g, 15분) 조건 아래에서 분리

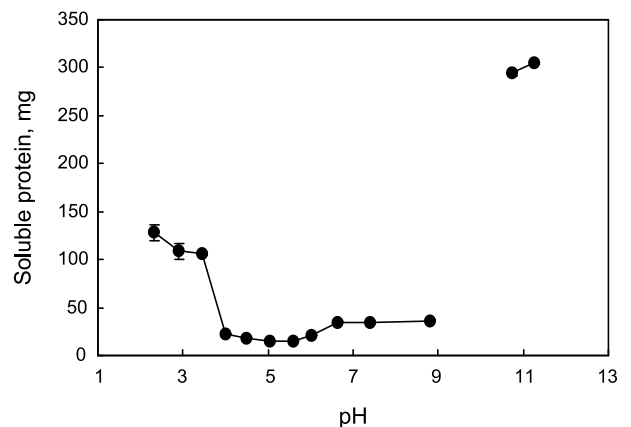


Fig. 1. Solubility of minced squid muscle with pH. The solubility could not be measured because of gelation at pH 9.6 and 10.0.

되지 않았다. 이 같은 결과는 오징어 마쇄육에서 단백질을 회수하기 위한 단백질의 용해와 침전 조작의 최적 pH 조건은 pH 10.7 이상의 알칼리 조건과 pH 5.0-5.6의 범위임을 제시한다. 민대구 육은 pH 11.0과 pH 5.0에서 각각 최대와 최소의 용해도를 보였고 (Choi and Park, 2002), catfish 육 단백질의 용해도는 pH 2.5와 11.0에서 가장 높았으며 pH 5.5에서 가장 낮았다 (Kristinsson et al., 2005). 오징어 마쇄육은 경골어류와 달리 paramyosin을 포함하고 있음에도 불구하고 (Mignino and Paredi, 2006), 최소의 용해도를 보이는 pH 범위는 상기의 보고와 차이가 없었다.

회수단백질의 수율과 점도

마쇄육에서 얻은 수세 surimi의 수율은 68.1±2.4%로서 산처리 공정으로 회수한 단백질의 수율 21.2±1.6%에 비하여 약 3.2배에 높았으나, 알칼리 처리공정으로 회수한 단백질의 수율과는 유의적인 차이를 보이지 않았다 ($P<0.05$) (Table 2). 산처리 공정으로 회수한 민대구 단백질의 수율은 1회 혹은 3회 수세 처리하여 제조한 surimi의 수율에 비하여 높았으나 (Choi and Park, 2002), 냉동 부세의 산처리 공정 회수율은 수세법에 비하여 다소 낮았다 (Park et al., 2003). 한편 알칼리 공정으로 회수한 단백질의 수율은 어종에 따라 다소 차이는 있으나 27.7-30.9%의 범위로서 동일 어종의 수세 surimi의 수율 20.2-30.7%의 범위보다 높다고 보고하였다 (Jang et al., 2006). 산 처리 및 알칼리 처리에 의한 pH 전이공정으로 회수한 어육 단백질의 회수율이 수세 surimi에 비하여 높은 것은 근형질 단백질을 회수할 수 있기 때문이다 (Choi and Park, 2002; Park et al., 2003; Kim et al., 2003; Jang et al., 2006).

본 연구의 결과 산 처리 공정의 수율이 수세공정에 비하여 상당히 낮은 것은 산성 pH에서 용해한 단백질을 pH 5.0-5.5에서 침전시켜 회수하는 단계에서 충분히 침전하지 않거나 오징어 육의 특성 때문으로 판단되었다. 한편 알칼리 처리 공정으로 회수한 단백질의 수율이 수세 surimi와 유의적인 차이를 보이지 않은 것은 오징어 마쇄육 제조 시에 오징어 육을 미세하게 마쇄한 후 NH_4Cl 을 제거하기 위해 물로 희석하는 과정에서 근형질 단백질이 일부 유출되었기 때문이라 판단되었다 (Burns, 2010).

Table 2. Yield of conventional surimi, acidic and alkaline recovery protein from squid minced muscle

Sample	Yield, %	Moisture, %	Viscosity, cP
Conventional surimi	68.1±2.4	81.1±0.6	55760±2224
Acidic recovery protein	21.2±1.6	73.1±0.2	19163±1126
Alkaline recovery protein	65.3±2.6	73.0±0.1	28960±1817

회수단백질의 수분 함량은 수세 surimi에 비하여 낮았으며, 산과 알칼리 처리 공정에 따른 유의적인 차이는 보이지 않았다 (Table 2). 수세 surimi의 점도는 55760±2224 cP로서 pH 전이공정으로 회수한 산과 알칼리 회수단백질의 약 1.9-2.9배에 달하였다. 이 같은 결과는 pH 전이공정으로 회수한 단백질의 점도가 수세 surimi에 비하여 낮다는 보고 (Lanier, 2010)와

일치한다. 이 같이 pH 전이공정으로 회수한 단백질의 점도가 낮은 것은 극단적인 pH 처리에 의한 염용성 단백질의 변성에 기인하는 것으로 추정된다 (Funatsu and Arai, 1992; Undeland et al., 2002; Kristinsson and Hultin, 2003; Kristinsson et al., 2005).

Table 3. Breaking force, deformation value and whiteness of heat-induced squid surimi gel from conventional processing with ingredients

Ingredients	Concentration, %	Breaking force*, g	Deformation, mm	Whiteness	
Starch	Corn	5	41.8±4.0 ^c	4.09±0.35 ^b	74.61±0.48 ^a
	Potato	5	42.0±3.7 ^c	4.13±0.30 ^b	75.01±0.55 ^a
	Wheat	5	40.8±2.1 ^c	4.10±0.29 ^b	73.65±0.34 ^a
	All	15	105.7±3.7 ^a	4.87±0.08 ^a	66.63±0.36 ^b
	Control	0	55.8±4.8 ^b	4.79±0.21 ^a	68.48±3.61 ^b
Non-muscle protein	Whey	5	48.7±6.2 ^b	4.57±0.37 ^b	63.38±0.89 ^b
	Soy protein concentrate	5	55.5±7.7 ^b	4.82±0.12 ^{ab}	52.60±1.25 ^c
	Wheat gluten	5	57.3±6.7 ^b	4.61±0.21 ^b	51.18±3.61 ^c
	Egg white powder	5	77.7±5.3 ^a	4.89±0.10 ^{ab}	72.41±0.36 ^a
	Pork plasma protein	5	80.6±5.8 ^a	4.87±0.27 ^a	32.59±0.62 ^d
Control	0	55.8±4.8 ^b	4.79±0.21 ^{ab}	68.48±3.61 ^{ab}	
Chemicals	TGase	1	64.8±4.1 ^b	4.89±0.11 ^a	67.17±0.91 ^b
	CaCl ₂	0.3	72.3±3.5 ^a	4.84±0.11 ^a	74.22±0.57 ^a
	Polymix GA	0.3	70.5±3.4 ^a	4.89±0.07 ^a	66.44±1.69 ^b
Control	0	62.5±4.9 ^b	4.89±0.07 ^a	67.22±1.51 ^b	

* Size of surimi gel for determination of texture was 2×2 cm (diameter×length). Moisture content of surimi was adjusted to 80%.

Breaking force, deformation and whiteness of Pacific whiting surimi gel without starch were 83.4±5.6 g, 7.36±0.25 and 67.64 as reference.

가열 겔의 조직 및 백색도에 미치는 첨가물의 영향

5%의 전분을 첨가한 겔이 전분을 첨가하지 않은 대조군에 비하여 파괴강도와 변형값은 유의적으로 낮았으나, 백색도는 유의적으로 높았다 ($P<0.05$) (Table 3). 한편 각각 5%의 옥수수, 감자 및 밀전분을 혼합한 전분 (15%)를 첨가하여 제조한 가열 겔 파괴강도는 105.7±3.7 g으로서 대조군의 파괴강도 값에 비하여 약 1.9배 증가하였으나, 변형값은 대조군과 유의적인 차이를 보이지 않았다 ($P<0.05$). 그리고 전분을 첨가하지 않은 수분함량 78%, 지름 2 cm의 Maruha AO급과 민대구 surimi (1회 수세) 가열 겔의 파괴강도는 각각 117±7 g과 83.4±5.6 g이며, 변형값은 6.43±0.30 mm과 7.36±0.25 mm였고, 오징어 가열 겔의 파괴강도와 변형값은 민대구의 67-75%와 66%의 범위에 해당하였다. 북양명태 surimi 가열 겔의 압축강도는 수식감자전분의 첨가량이 증가함에 따라 증가하며 8%

첨가 시에 최대 압축강도를 보이거나, 침투력은 거의 증가하지 않았다 (Chen et al., 1993). 가열 오징어 육페이프로 제조한 오징어 가열 겔의 파괴강도는 전분 함량의 증가와 더불어 증가하나 변형값은 감소하였다 (Park et al., 2005). 본 연구 결과의 전분 첨가에 따른 파괴강도와 차이를 보이는 것은 Park et al. (2005)이 전분의 첨가에 상관없이 surimi 페이스트의 단백질 농도를 일정하게 유지한 반면, 본 연구에서는 가열 겔 형성을 위한 페이스트의 최종 수분함량을 80%로 유지했기 때문에 전분 첨가 시 대조군에 비하여 오징어 육 surimi의 양이 상대적으로 감소하였기 때문이다. 백색도는 옥수수와 감자전분의 첨가에 의해 유의적으로 증가하였다.

오징어 surimi에 각각 최종농도가 5%가 되도록 첨가한 비근육 단백질인 난백분말과 돼지혈청단백질은 파괴강도를 유의적으로 증가시켰으나 ($P<0.05$), 유장단백질, 대두 단백질 농축물과 밀글루텐 첨가 겔은 비첨가군과 차이를 보이지 않았다 ($P<0.05$). 한편 변형값은 돼지혈청 단백질 첨가 겔은 비첨가군보다 다소 높은 값을 보였다 (Table 3). 난백 단백질, 대두 단백질 단리물, 카제인 및 밀글루텐과 최종농도가 2.5% 되도록 가열하여 제조한 정어리 가열 겔의 파괴강도와 변형값은 비첨가군에 비하여 모두 낮았으며, 비근육 단백질이 actomyosin의 망상구조 형성을 방해하기 때문인 것으로 추정하였다 (Gomez-Guillen et al., 1996). Bighead carp surimi의 가열겔은 대두단백질 단리물의 첨가비율이 증가함에 따라 파괴강도와 변형값이 감소하였다 (Luo et al., 2004). 3-5% 난백 단백질의 첨가는 민대구 가열겔의 경도를 크게 증가시키나, 1-5% 유장 단백질 농축물과 대두단백질 단리물의 첨가는 가열겔의 경도에 유의적인 영향을 미치지 않았다는 보고 (Chang-Lee et al., 1990)와 본 연구의 결과는 일치하였다. 소 혈장 단백질의 α_2 -macroglobulin이 풍부한 획분은 민대구 surimi의 단백질 가수분해를 저해하고 transglutaminase (TGase)가 풍부한 획분은 겔을 강화하기 때문에 혈장 단백질의 첨가는 가열 겔의 강도를 증가시키며 (Seymour et al., 1997; Chen, 2000), 혈장 단백질의 L-kininogen이 myosin의 분해를 억제하기 때문인 것으로 보고하였다 (Lee et al., 2000). 본 연구에서 돼지 혈장단백질의 첨가에 의한 파괴강도와 변형값의 유의적인 증가는 오징어 surimi에 포함된 단백질 분해효소의 가수분해활성의 억제 효과에 기인한 것으로 추정된다. 백색도는 난백을 첨가함으로써 유의적으로 증가한 반면, 돼지 혈장단백질의 첨가에 의해 현저하게 감소하였다. 이 같은 백색도의 현저한 감소는 hemoglobin 색소 (Alvarez et al., 2009)에 의한 황색도 증가에 기인한다.

오징어육 수세 surimi의 파괴강도는 0.3% CaCl_2 및 0.3% 혼합인산염의 첨가에 의해 크게 증가한 반면, 1% TGase의 첨가는 유의적인 영향을 미치지 않았으며, TGase, CaCl_2 및 혼합인산염은 변형값에 영향을 미치지 않았다 ($P<0.05$). 한편 CaCl_2 의 첨가는 가열겔의 백색도를 유의적으로 증가시켰다 ($P<0.05$) (Table 3). 본 연구의 결과, TGase 첨가에 의해 파괴강도와 변형 값에 유의적인 증가를 보이지 않은 것은 TGase의 첨가량이 단백질 g 당 5.5 units로서 겔 강도 증가를 위해서는

낮은 단위이기 때문으로 추정된다. Park et al. (2005)은 단백질 g 당 7-9 units의 TGase 첨가는 파괴강도에 유의적인 차이가 없었고, 5-9 units의 범위에서는 변형값에 유의적인 차이를 보이지 않는다고 보고하였다. 조직 개선을 위한 TGase 농도는 최종제품 중량의 0.1-0.3%로 제시하였으나 (Maruyama, 2010), 어종에 따라 차이가 있다 (Sakamoto et al., 1995; Park et al., 2005). 본 연구의 결과는 CaCl_2 를 첨가한 후 실온에서 2시간 정도의 자연응고를 실시한 후의 가열처리가 파괴강도를 증가시키는 것으로 나타났다. CaCl_2 를 첨가한 민대구와 북양명태 surimi 겔은 자연응고 후 가열하면 전단응력은 증가하나, 전단 변형에는 영향을 미치지 않았고, 북양명태의 경우 최적 첨가량은 0.05%였다 (Lee and Park, 1998). 혼합인산염의 첨가는 인산염의 조성에 따라 차이는 있으나 겔 강도를 증가시킨다 (Nielsen and Pigott, 1994). 혼합인산염에 의한 파괴강도의 증가는 pH 상승에 따른 actomyosin의 용해도 증가에 기인하는 것으로 추정된다.

Ingredients의 최적화

전분, 비근육 단백질과 화학제 중에서 파괴강도의 증가 효과 뿐 아니라 surimi 제품 제조시 오징어 surimi의 사용 목적 중인 하나인 백색도를 감소시키지 않는 감자전분, 난백분말과 CaCl_2 를 인자로 선택하여 3개의 인자가 물성 특성에 미치는 요인분석을 일부실시법으로 실시하였다.

요인분석의 결과, 파괴강도의 증가는 난백 ($P=0.015$)과 CaCl_2 ($P=0.001$)이 유의적 ($P<0.05$)인 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 변형값은 감자전분 ($P=0.045$), 백색도는 3개의 인자 모두 유의적인 영향을 미치는 것으로 나타났다 ($P<0.05$) (Table 4). 요인분석의 결과에 따라 오징어 surimi 가열겔의 파괴강도와 백색도에 가장 큰 영향을 미치는 난백단백질 분말과 CaCl_2 를 인자로 선택하여 2인자 2수준의 표면반응분석법으로 이들 인자의 최적화를 시도하였다. 난백 분말 단백질 (X1)과 CaCl_2 (X2)의 첨가범위는 각각 0-10%와 0-1%로 설정하였다.

Table 4. Factor analysis of potato starch, egg white and calcium chloride on texture of squid surimi gel

	Items	DF	Seq SS	P
Breaking force, g	Main effect	3	10.24.92	0.003
	Potato starch			0.514
	Egg white			0.015
	CaCl_2			0.001
Deformation, mm	Main effect	3	0.1675	0.162
	Potato starch			0.045
	Egg white			0.486
	CaCl_2			0.486
Whiteness	Main effect	3	115.19	0.000
	Potato starch			0.001
	Egg white			0.001
	CaCl_2			0.003

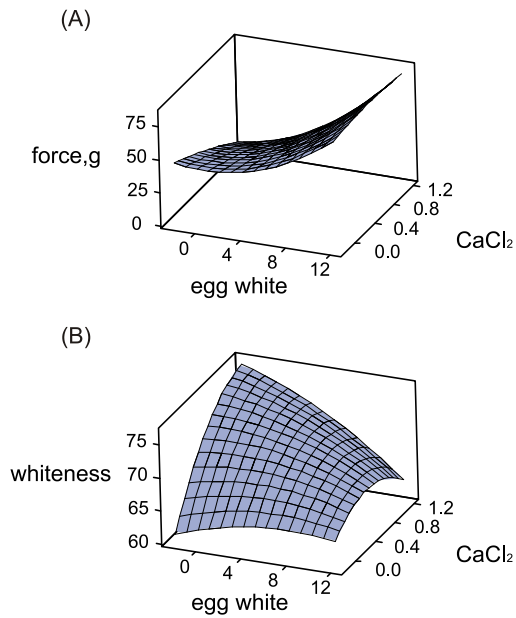


Fig. 2. Surface plot of breaking force for egg white and CaCl₂ (A), whiteness for egg white and CaCl₂ (B).

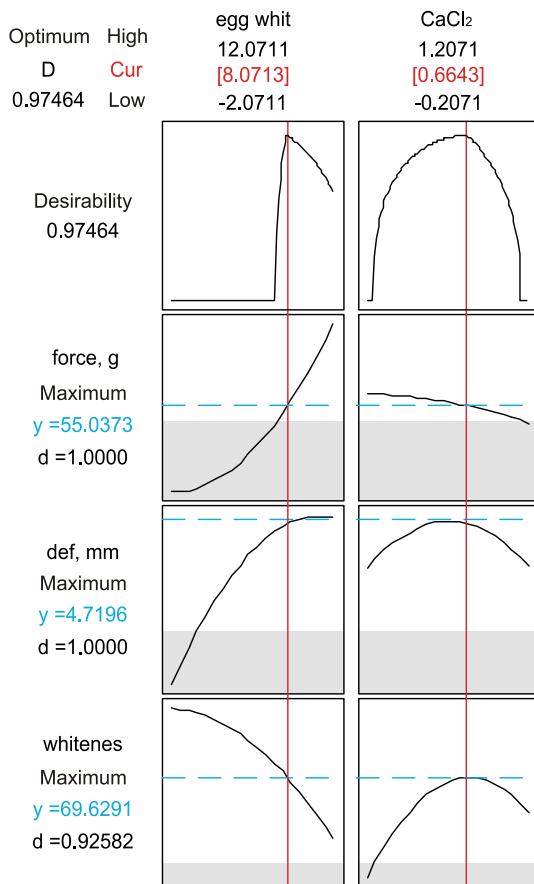


Fig. 3. Optimum concentration of egg white and calcium chloride for a target breaking force, deformation value and whiteness.

반응 표면도 (Fig. 2)에서 파괴강도는 난백과 CaCl₂의 첨가량이 증가함에 따라 증가 하는 것으로 나타났으며, 백색도는 난백의 함량이 감소하고 CaCl₂의 함량이 증가함에 따라 증가 하는 것으로 나타났다. 파괴강도와 백색도에 대한 분산분석의 결과 정규 확률도는 거의 직선인 것에 미루어 회귀모형은 적합한 것으로 판정하였다. 선형, 제곱 및 교호작용은 유의성이 있는 것으로 나타났으며 ($P < 0.05$), 조사한 난백단백질과 CaCl₂의 농도 범위에서 파괴강도 값은 비교적 높은 0.85의 결정 계수값을 보였으나, 백색도는 0.52의 결정 계수값을 보였다. 80%의 수분함량에서 파괴강도와 백색도는 난백과 CaCl₂의 함수로서 다음과 같은 2차 최소 회귀식으로 나타났다.

$$\text{파괴강도 (g)} = 39.99 + 0.01X_1 - 16.52X_2 + 1.74X_1X_2 + 0.28X_1^2 - 4.37X_2^2$$

$$\text{백색도} = 65.77 + 0.34X_1 + 15.52X_2 - 0.78X_1X_2 - 0.03X_1^2 - 6.72X_2^2$$

파괴강도와 백색도의 최소값과 목표값을 각각 50.0 g과 55.0 및 65 g와 70으로 설정했을 때 이를 만족시키는 난백단백질과 CaCl₂의 함량은 각각 2.69% (첨가량 8.07 g)와 0.22% (첨가량 0.66 g)로서 예측반응의 만족도는 각각 1.00과 0.93으로 종합만족도 0.97에 상당하였다 (Fig. 3).

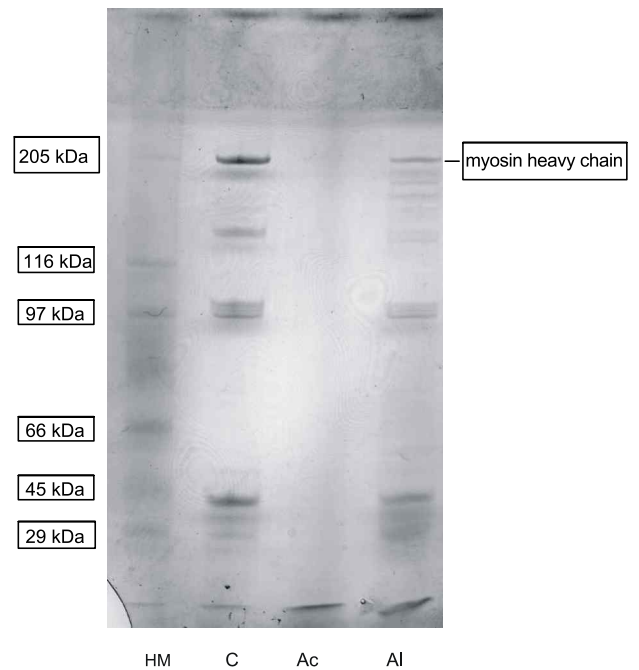


Fig. 4. SDS-PAGE of surimi and recovered protein by conventional (C), acidic (Ac) and alkaline (Al) processing from squid minced muscle in 7.5% gel. HM represented a high molecular weight marker.

SDS-Polyacrylamide gel 전기영동

Myosin heavy chain은 수세공정과 알칼리 처리공정으로 회수한 단백질에서 확인되었으며 수세공정이 알칼리 공정에

비하여 뚜렷한 단백질 띠를 보이고 있는 반면, 산처리 공정으로 회수한 단백질에서 myosin heavy chain은 확인되지 않았다 (Fig. 4). 이 같은 결과는 각 공정별로 회수한 단백질의 점도 값의 감소 순서 및 파괴강도의 감소 순서인 수세공정>알칼리 공정>산 처리공정과 일치하였다. 오징어 육은 산처리 회수공정의 경우 산 분해로 인하여 myosin heavy chain이 급속히 분해되는 것으로 추정되며, myosin heavy chain의 분해로 인하여 적절한 가열 겔을 형성할 수 없음을 제시한다. 한편 알칼리 공정으로 회수한 단백질은 myosin heavy chain이 상당량 남아 있음에 미루어 부원료의 최적화를 통해 적절한 가열 겔을 형성할 수 있었다.

사 사

본 연구는 2009년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (과제번호 KRF-2009-013-F00009).

참고문헌

- Alvarez C, Bances M, Renduels M and Diaz M. 2009. Functional properties of isolated porcine blood proteins. *Int J Food Sci & Technol* 44, 807-814.
- Ayensa MG, Montero MP, Borderias AJ and Hurtado JL. 2002. Influence of some protease inhibitors on gelation of squid muscle. *J Food Sci* 67, 1636-1641.
- Burns B. 2010. Giant squid surimi by pH shift technology. In: *Proceedings of the 1st surimi forum*, Park JW, ed. Tokyo, Japan.
- Caddy JF. 2003. The cephalopods: factors relevant to their population dynamics and to the assessment of stocks. p. 416-452. In: *Advances in assessment of world cephalopod resources*. Caddy JF, ed. FAO Fisheries Technical Paper, No. 231, 452.
- Chang-Lee MV, Lampila LE and Crawford DL. 1990. Yield and composition of surimi from Pacific whiting (*Merluccius productus*) and the effect of various protein additives on gel strength. *J Food Sci* 55, 83-86.
- Chen HH. 2000. Effect of non-muscle protein on the thermal gelation of horse mackerel surimi and the resultant cooking tolerance of kamaboko. *Fisher Sci* 66, 783-788.
- Chen JS, Lee CM and Crapo C. 1993. Linear programming and response surface methodology to optimize surimi gel texture. *J Food Sci* 58, 535-538.
- Choi YJ and Park JW. 2002. Acid-aided protein recovery from enzyme-rich Pacific whiting. *J Food Sci* 67, 2962-2967.
- Dublan-Garcia O, Cruz-Camarillo R, Guerrero-Legarreta I and Ponce-Alquicira E. 2006. Effect of refrigerated storage on proteolytic activity and physicochemical and microstructural properties of giant squid (*Dosidicus gigas*) mantle muscle. *J Muscle Foods* 17, 291-310.
- Funatsu Y and Arai KI. 1992. Changes in gel forming ability and myosin heavy chain of salt-ground meat by acid treatment of surimi from walleye pollack. *Nippon Suisan Gakkaishi* 58, 349-357.
- Gomez-Guillen MC, Borderias AJ and Montero P. 1996. Rheological properties of gels made from high- and low-quality sardine (*Sardina pilchardus*) mince with added nonmuscle proteins. *J Agric Food Chem* 44, 746-750.
- Gomez-Guillen MC, Hurtado JL and Montero P. 2002. Autolysis and protease inhibition effects on dynamic viscoelastic properties during thermal gelation of squid muscle. *J Food Sci* 67, 2491-2496.
- Gomez-Guillen MC, Martinez-Alvarez O and Montero P. 2003. Functional and thermal gelation properties of squid mantle proteins affected by chilled and frozen storage. *J Food Sci* 68, 1962-1967.
- Guenneugues P and Morrissey MT. 2004. Surimi resources. In: *Surimi and Surimi Seafood*. Park JW, ed. Taylor & Francis, New York, U.S.A., 3-32.
- Hong SP, Yang SY, Lee NH and Kim DS. 1996. Cryo-grinding characteristics of frozen fish meat at different temperature. *J Kor Fish Soc* 29, 578-585.
- Jang YB, Kim GB, Lee KW and Choi YJ. 2006. Alkaline pilot processing for recovery of fish muscle protein and properties of recovered protein. *J Kor Soc Food Sci Nutr* 35, 1045-1050.
- Kang HL, Bae TJ, Kang DS, Cho YC and Choi OS. 2000. Processing conditions of squid meat paste product and manufacture of fish meat paste products using pelagic squid. Ministry of Maritime Affairs & Fisheries. Seoul, Korea.
- Konno K, Cho YJ, Yoshioka T, Park S and Seki N. 2003. Thermal denaturation and autolysis profiles of myofibrillar proteins of mantle muscle of jumbo squid *Dosidicus gigas*. *Fisher Sci* 69, 204-209.
- Konno K, Nakajima A, Koseki H and Sakai T. 2002. Effects of sorbitol on the autolysis profile of squid mantle muscle. *Fisher Sci* 68, 215-221.
- Kim YS, Park JW and Choi YJ. 2003. New approaches for the effectiveness recovery of fish proteins and their physicochemical characteristics. *Fisher Sci* 69, 1231-1239.
- Kristinsson HG and Hultin HO. 2003. Effect of low and

- high pH treatment on the functional properties of cod muscle proteins. *J Agric Food Chem* 51, 5103-5110.
- Kristinsson HG, Theodore AE, Demir N and Ingadottir B. 2005. A comparative study between acid- and alkali-aided processing and surimi processing for the recovery of proteins from channel catfish muscle. *J Food Sci* 70, C298-C306.
- Kuwahara K, Osako K, Okamoto A and Konno K. 2006. Solubilization of myofibrils and inhibition of autolysis of squid mantle muscle by sodium citrate. *J Food Sci* 71, C358-C362.
- Laemmli UK. 1970. Cleavage of structural proteins during assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature* 227, 680-685.
- Lanier TC. 2010. Fish protein isolate. In: Proceedings of the 1st surimi forum Japan, Park JW, ed. Tokyo, Japan.
- Lanier TC and Lee CM. 1992. Surimi technology, Marcel Dekker, Inc., N.Y., U.S.A., 123-163.
- Lee JJ, Tzeng SS, Wu J and Jiang ST. 2000. Inhibition of thermal degrading of mackerel surimi by pig plasma protein and L-kininogen. *J Food Sci* 65, 1124-1129.
- Lee NG and Park JW. 1998. Calcium compounds to improve gel functionality of Pacific whiting and Alaska pollack surimi. *J Food Sci* 63, 969-974.
- Lee NG, Yoo SG and Cho YJ. 1999. Optimum rheological mixed ratio of jumbo squid and Alaska pollock surimi for gel product process. *J Kor Fish Soc* 32, 718-724.
- Luo YK, Pan DD and Ji BP. 2004. Gel properties of surimi from bighead carp (*Aristichthys nobilis*): Influence of setting and soy protein isolate. *J Food Sci* 69, E374-E378.
- Maruyama A. 2010. Magic role of transglutaminase. In: Proceeding of the 1st surimi forum Japan, Park JW, ed. Tokyo, Japan.
- Mignino LA and Paredi ME. 2006. Physico-chemical and functional properties of myofibrillar proteins from different species of molluscs. *LWT* 39, 35-42.
- Okada M. 1964. Effect of washing on the jelly forming ability of fish meat. *Bull Jap Soc Sci Fish* 30, 255-261.
- Nielsen RG and Pigott GM. 1994. Gel strength increased in low-grade heat-set surimi with blended phosphates. *J Food Sci* 59, 246-250.
- Park JD, Yoon SS, Jung CH, Cho MS and Choi YJ. 2003. Effect of sarcoplasmic protein and NaCl on heating gel from fish muscle surimi prepared by acid and alkaline processing. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32, 567-573.
- Park JW. 1994. Functional protein additives in surimi gels. *J Food Sci* 59, 525-527.
- Park SH, Cho SY, Kimura M, Nozawa H and Seki N. 2005. Effects of microbial transglutaminase and starch on the thermal gelation of salted squid muscle paste. *Fisher Sci* 71, 896-903.
- Sakamoto H, Kumazawa Y, Toiguchi S, Seguro K, Sodea T and Motoki M. 1995. Gel strength enhancement by addition of microbial transglutaminase during onshore surimi manufacture. *J Food Sci* 60, 300-304.
- Seymour TA, Peters MY, Morrissey MT and An H. 1997. Surimi gel enhancement by bovine plasma proteins. *J Agric Food Chem* 45, 2919-2923.
- Surimi forum. 2008. OSU Surimi school. Oregon State University, Astoria, U.S.A.
- Surimi forum Japan. 2010. Proceeding of the 1st surimi forum Japan. Tokyo, Japan.
- Tsujioka E, Ehara T, Kanzawa N, Noguchi S and Tsuchiya T. 2005. Effects of additives on the thermal gelation of Japanese common squid natural actomyosin. *Fisher Sci* 71, 688-690.
- Umemoto S. 1966. A modified methods for estimation of fish muscle protein by Biuret method. *Bull Jap Soc Sci Fish* 32, 427-435.
- Undeland I, Kelleher SD and Hultin HO. 2002. Recovery of functional proteins from herring (*Clupea harengus*) light muscle by an acid or alkaline solubilization process. *J Agric Food Chem* 50, 7371-7379.
- Yoshioka T, Kinoshita Y, Kato S, Cho YJ and Konno K. 2005. Preparation of heavy chain meromyosin from the autolyzed squid mantle muscle homogenate. *Fisher Sci* 71, 213-219.

2010년 12월 22일 접수
 2011년 1월 31일 수정
 2011년 2월 10일 수리