

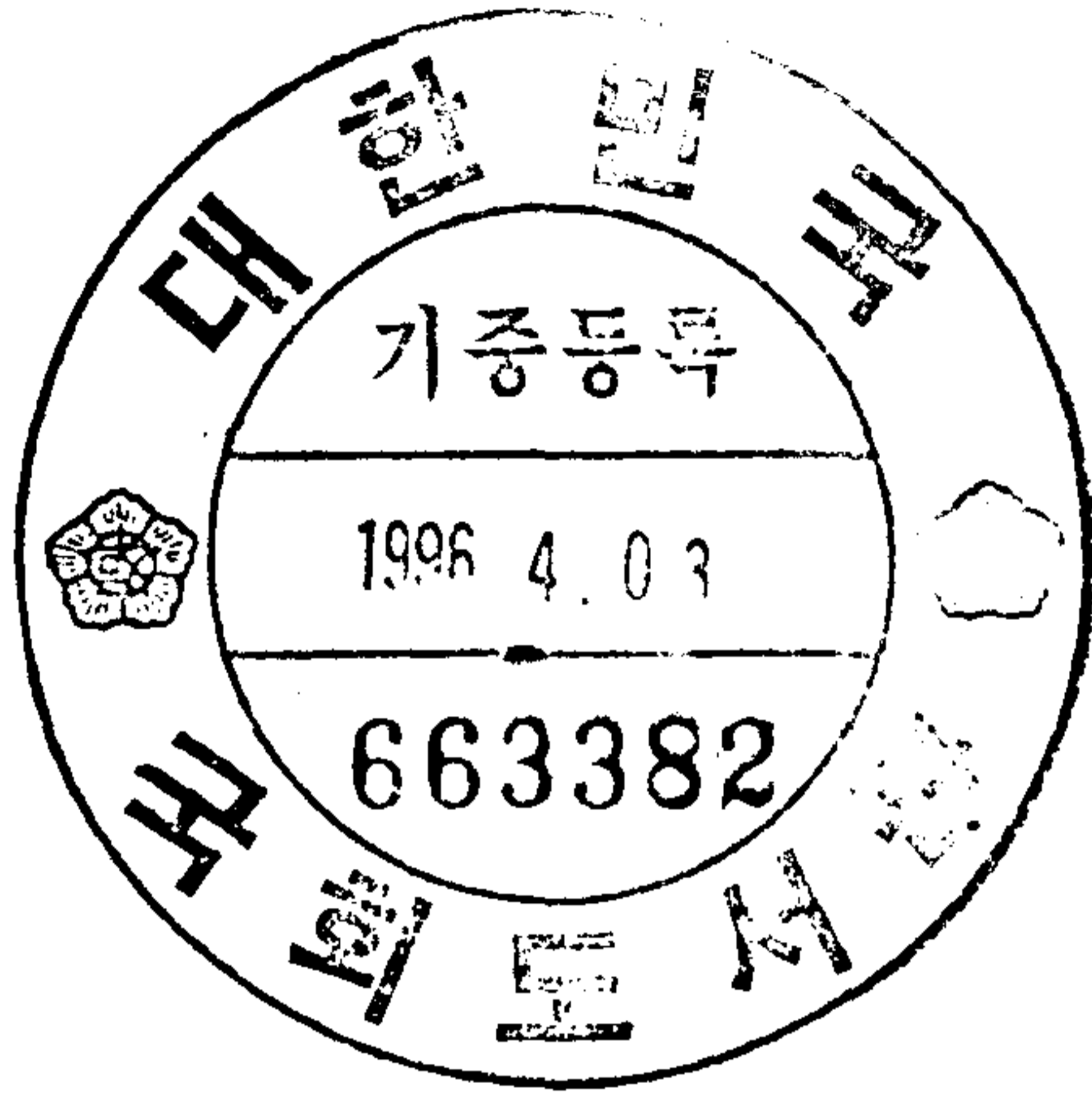
남해안산 패류로부터 반응표면분석법을 응용한
천연조미료 개발에 관한 연구

Development of Natural Flavor Agents from Shellfish
with Protease by Response Surface Methodology

1995년 12월

주관연구기관 창원대학교

농 립 수 산 부



제 출 문

농림수산부장관 귀하

본 보고서를 “남해안산 패류로부터 반응표면분석법을 응용한 천연조미료 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1995년 12월 13일

주관연구기관명 : 창원대학교
총괄연구책임자: 차 용 준
협동연구자: 최 영 현
협동연구자: 조 영 근

요 약 서

I. 제목(최종연구개발 사업목표 포함)

남해안산 패류로 부터 반응표면분석법을 응용한 천연조미료 개발에 관한 연구 (Development of Natural Flavor Agents from Shellfish with Protease by Response Surface Methodology)

해양환경의 오염과 육상에서 환경오염 유발물질의 유입에 의한 해수의 부영양화 때문에 우리나라 전 해역에 적조현상이 수시로 발생되고 있으며, 특히 우리나라 양식 패류 생산량의 대부분을 차지하고 있는 남해안의 경우는 더욱 심각한 현상이다. 따라서 앞으로 가공처리하지 않은 패류의 식용이나 유통은 점차로 감소하는 추세가 예견된다. 본 연구의 목표는 굴 및 진주담치의 이용 가공율을 증대시키고자 상업용 단백질 분해효소를 이용하여 굴 및 진주담치 가수분해물을 제조하여 천연조미료를 개발하는 것이며, 이때 효소의 반응조건 및 선정에 반응표면분석법을 응용하여 경제적이면서 효율적으로 산업현장에 적용될 수 있도록 하여 WTO출범 이후 선진국에서 유입되는 패류가공품에 대한 산업적인 경쟁력을 가지고자 한다.

II. 연구개발사업의 목적 및 중요성

굴은 우리나라 패류 생산량 중 1위로서 이들 생산량의 대부분이 경상남도 지역에서 양식에 의존하고 있으며, 진주담치의 경우도 굴 다음으로 많이 수확되는 패류 중의 하나이다. 그러나 이들 패류의 일부분(굴 5.5%, 진주담치 16.5%)만이 2차 가공되며 나머지는 거의 다 단순 노동 형태인 1차 가공에 의해서만 유통되고 있다. 이는 WTO출범 이후 외국에서의 패류 및 그 가공품의 수입개방이나 또 뒤이어 닥칠 Green round에 대한 행정 당국, 관련 업계 및 학계에서의 관심과 대응책 마련을 서둘러 준비하여야 할 것이다.

굴 및 진주담치의 조직은 어체와는 달리 보존성이 낮아 환경적인 면이나 미생물에 의해 오염을 받기 쉬우며, 특히 갈수록 심각해지는 해양 환경의 오염에 의하

여 봄에만 형성되던 남해안의 적조현상이 사계절 내내 형성되는 심각성을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 환경적인 오염이나 식중독 우려가 예견되는 시기에 수확되는 생굴 및 담치의 보다 효율적인 이용방안의 하나로써 이들을 단백질 분해효소를 이용하여 산업현장에서 최적화한 조건으로 가수분해시켜 부가가치가 높은 굴 및 진주담치 향미제(Flavor agent)를 개발하는 것이다. 이러한 처리와 이용은 자원의 유효 이용과 동시에 환경적인 문제와 국민 보건에 직결된 문제를 해결한다는 점에서도 중요한 과제라고 볼 수 있다.

III. 연구개발사업의 내용 및 범위

굴 및 진주담치를 경남 충무지역에서 구입하며, 단백질가수분해효소는 미국, 일본, 덴마크 및 한국에서 구입하여 패류에 대한 효소활성도, 가수분해물의 특성 및 가격을 고려하여 최적효소를 선정한다. 그리고 반응표면분석법 및 통계처리를 통하여 굴 및 진주담치 단백질의 최적 가수분해조건을 결정한다. 이들 가수분해물의 제조는 pilot scale로 처리하여 실험실에서의 조건과 비교 검토하며, 고압살균기에서 효소를 불활성화시키는 동시에 갈변반응(Maillard reaction)을 통하여 맛과 향기를 증진시킨다. 다음으로 제품의 저장 안정성을 높이기 위해 분무건조기를 이용하여 분말화한 다음 저장중의 품질변화를 화학적 실험으로, 또 위생적인 면에서는 미생물 실험을 통하여 분석 검토한다. 그리고 원료 및 제품의 위생적 안정성을 고려하여 굴 및 진주담치에서 자주 발생하고 있는 마비성 패류독소의 잔존 여부를 동물(생쥐) 실험을 통하여 검증한다. 제품의 품질면에서의 가장 큰 지배적인 요소인 맛과 향기성분을 분석하며, 저장중의 지방산화에 의한 품질변화도 동시에 측정하여 부가가치가 높은 향미제의 개발 가능성 여부를 고찰하여 수산가공 산업분야에 적용시킨다.

IV. 연구개발사업결과 및 활용에 대한 건의

수산 패류는 어류의 단백질 조성과는 달리 선정된 단백질분해효소에 의하여 단백질이 분해될 적에 제품의 품질에 영향을 미치는 고미성분의 양이 적다는 점이 원료 소재로서 우수하다고 볼 수 있다. 그리고 여러 종류의 효소중에서 선정된

APL 440 효소는 가수분해율이 다른 효소보다 높았고, 분말화한 제품을 일정량의 물에 타서 국물로 하였을 때 관능검사 결과에서 쓴맛을 인식하지 못하였다. 따라서 예상되는 활용 분야로서는 첫째 하절기 이후 맛성분이 떨어져 채취를 하지 않는 시기에도 이들 패류를 천연조미료 가공용 소재로 이용할 수 있어 자원의 효율적 이용면과 채취하지 않아 수중에서 폐기되는 패류에 의한 이차적 환경오염을 방지할 수 있으리라 생각된다. 둘째로 본 연구에서 제조한 향미제는 현재 단계에서는 원료만을 이용하여 분해율과 향미를 증진시킨 제품이다. 따라서 여기에 부원료로서 여러가지 첨가물을 첨가한 다면 제품의 중간소재로서 이용되든가, 가정의 식탁에 놓이는 조미료에서 냄새만을 이용할 수있는 용도로 개발이 가능할 것이다. 셋째로 형태적인 면에서 보면 본 제품은 분말화한 형태이나 가수분해물을 분말화 하지 않고 이중열교환기를 이용하여 농축하면 페이스트 상태의 소스로도 개발이 가능할 것이다. 따라서 본 제품을 기초로 하여 용도개발 실험이 응용된다면 제품의 부가가치를 더 높일 수 있을 것으로 생각된다. 네째로 옛부터 우리의 기호에 익숙하여진 수산발효식품의 대체용으로도 가능하리라 생각된다. 이는 농수산물의 수입 개방화에 따라 들어오는 외국제품에 비해 산업적으로도 경쟁력의 우위를 점할수 있다고 본다.

이러한 여러가지의 용도의 이용은 산업현장이나 학계에서 용도 개발실험을 통하여 가능하리라 생각한다. 특히 본 제품의 제조공정은 일반 농수축산 가공공장의 시설설비에 비하여 설비가 단순하고 소규모적으로도 가능하게끔 간단한 공정이므로 남해안 패류양식장을 주변으로 한 어촌마을에 어촌지도소나 어민후계자를 주축으로 하여 설비한다면 어민의 소득증대에 기여할 수 있으며, 단지 품질개량 및 기술적 지도를 학계에서 지원한다면 보다 질이 우수한 제품으로 생산될 것이다.

목 차

제 출 문	1
요 약 서	2
제 1 장 서 론	6
제 1 절 연구배경	6
제 2 절 연구의 필요성 및 국내외 기술현황	7
제 3 절 현 기술상태의 취약성	8
제 2 장 연구개발사업의 내용 및 범위	10
제 1 절 실험재료	10
제 2 절 실험방법	10
1. 가수분해 조건 및 계산	10
2. 단백질 분해효소의 선정	11
3. 최적 가수분해 조건	11
4. 가수분해물의 제조 및 분말화 실험	11
5. 원료 및 제품의 정미성분 및 향기성분 분석	12
6. 제품의 위생학적 실험	12
7. 제품의 저장안정성 실험	12
제 3 장 연구개발사업의 결과 및 고찰	13
제 1 절 원료 굴 및 진주담치의 일반성분	13
제 2 절 가수분해를 위한 최적 효소 선정 실험 결과	13
제 3 절 굴 및 진주담치의 자가소화효소의 역할	14
제 4 절 최적 가수분해조건을 위한 반응표면분석 결과	15
제 5 절 가수분해물의 분말화 제조 및 제품의 특성	17
제 6 절 영양적 및 생리적 기능 특성에서 본 제품의 품질	18
제 7 절 제품의 품질에 미치는 향기적 특성	19
제 8 절 제품의 위생학적인 측면	20
제 9 절 제품 저장중의 품질안정성	21
제 4 장 결론 및 요약	22
부 록	
Table 목차	23
Figure 목차	25

제 1 장 서 론

제 1 절 연구배경

굴(Oyster), *Crassostrea gigas*, 및 진주담치(Sea mussel), *Mytilus edulis* 은 우리나라 남해안에서 어획되어 지는 대표적인 수산 패류 제품이다. 식품학적인 요소에서 보면 굴은 특유의 풍미, 육질, 촉감 등이 있어 수산물을 기피하는 선진국에서도 유일하게 즐겨 이용하는 패류중의 하나이다. 이용 가공면에서는 신선한 날것으로 이용하든가 또는 굴 기름담금통조림, 굴 보일드통조림 등으로 가공되어 내수 또는 수출되고 있으며, 그외 다른 가공 형태로는 굴 젓갈류, 건제품 또는 냉동품의 형태로 이용되고 있는 실정이다. 진주담치도 1970년대 후반부터 양식 기술의 발달로 생산량이 증대됨에 따라 건제품 또는 훈제품 및 기름담금통조림 등으로 가공되어 내수 및 수출용으로 그 이용 가공정도가 굴 다음으로 높다.

이러한 굴 및 진주담치의 최근 몇년간의 생산 현황을 보면 Table 1과 같다. 굴의 경우 1980년대 이후부터 급격히 증가하여 1990년에는 235,276 M/T 의 생산량 중 176,045 M/T 이 위판되어 우리나라 패류 생산량 중 1위를 차지하고 있으며, 이들 생산량의 대부분이 양식에 의존하고 있음을 알 수 있다. 진주담치의 경우는 1991년 양식 및 천연산을 합쳐 15,993 M/T가 생산되었는데 점차 양식에 의한 생산량이 줄어들고 있는 실정이다. 그리고 이들 생산량을 지역별로 보면 (Table 2), 두 제품 모두 76% 이상이 경상남도 지역에서 수확된다는 것을 알 수 있으며, 이들 수확된 제품에서 일부분 즉 굴의 경우 5.5% (11,664 M/T), 담치의 경우 16.5% (1,562 M/T) 만이 2차 가공으로 생산되어 지며 나머지는 거의 다 단순 노동 형태인 1차 가공에 의해서만 유통되고 있음을 알 수 있다 (Table 3). 이러한 결과를 놓고 보면 앞으로 현실화 된 UR/GATT 나 뒤이어 닥칠 그린라운드(Green round)에 대해 행정 당국이나 관련 업계에서 한층 더 관심 및 대응책 마련을 서둘러야 할 것이다.

특히 굴 및 담치의 조직은 어체와는 달리 보존성이 낮아 환경적인 면이나 미생물에 의해 오염을 받기 쉽다. 따라서 봄부터 여름에 이르기까지 굴을 생식하여 발생하는 식중독 사례는 많이 보고되고 있다. 미국 FDA에서는 굴의 산란 및 성숙시에 발생하는 독소 때문에 일정 기간을 정하여 그 동안에는 시판 및 생식을 금지하

고 있다. 따라서 미국의 수산 가공업체에서는 생굴의 식용 금지기간에 수확되는 굴의 유효 이용에 많은 연구를 투자하고 있는 실정이다. 담치의 경우는 1980년대 중반에 부산 감천항 도크의 폐선박에 부착된 담치를 먹고 사망한 작업인부의 중독 사례는 그 시사하는 바가 크다. 그러나 우리나라에서의 현실을 보면 이러한 산란기나 식중독 우려가 있는 시기에 수확된 패류를 생식함으로써 발생하는 중독 사례는 그동안 크게 문제시 하지 않았던 것이 사실이다.

최근 갈수록 심각해지는 해양 환경의 오염에 의하여 봄에만 형성되던 남해안의 적조현상이 사계절 내내 형성되는 심각성을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 환경적인 오염이나 식중독 우려가 예견되는 시기에 수확되는 생굴 및 담치의 보다 효율적인 이용방안의 하나로서 이들을 단백질 분해효소를 이용하여 산업현장에서 최적화한 조건으로 가수분해시켜 부가가치가 높은 굴 및 진주담치 향미제(Flavor agent)를 개발하는 것이다. 이러한 처리와 이용은 자원의 유효 이용과 동시에 환경적인 문제와 국민 보건에 직결된 문제를 해결한다는 점에서도 중요한 과제라고 볼 수 있다.

제 2 절 연구의 필요성 및 국내외 기술현황

현재까지 국내외에서 굴 및 진주담치에 대한 연구를 보면 가공적성에 관한 연구 및 가공형태의 품질개발 및 보존에 관한 연구가 대부분을 차지하고 있으며 부가가치를 높인 새로운 형태의 연구는 드문 실정이라고 볼 수 있다. 따라서 매년 적조 및 식중독의 우려가 높은 봄부터 여름사이에 생산되는 이들 패류를 산업현장의 실정에 맞는 실험디자인으로 설계한 조건하에서 단백질 분해효소와 Maillard 반응을 병행하여 부가가치가 높은 천연조미료 소재(Flavor agent)를 개발하고자 한다. 일반적으로 수산물을 기피하는 미국에서도 조개나 굴과 같은 패류는 상당히 선호하고 있어, 이들 원료로 부터 조미료나 향미제의 개발은 수산물을 즐겨 애용하는 일본이나 한국보다 상당히 앞서 있다. 우리나라에서도 본인등에 의해 크릴 및 어육단백질을 단백질 분해효소를 이용하여 엑스분화를 시도한 적이 있다. 그러나 대부분의 결과가 어취 특유의 냄새와 쓴맛 성분이 배제되지 않아 산업적으로 실용화 하는데 문제점을 안고 있었다. 특히 실험 디자인면에서 보면 단백질 분해효소를 선

정하는 기준이 없었고 또한 산업적으로 적용될 수 있는 상업용 효소의 선정이 최적 조건에서 선정되지 않고 반응 조건도 제고되어야 할 여러가지 문제점을 안고 있었다. 최근에는 이 중에서 쓴맛 성분의 문제점을 보완하기 위한 연구로서 효소적 가수분해물을 Plastein 합성반응을 이용한 시도가 보고되고 있으나 산업적 실용화에는 아직까지 거리가 멀다.

최근 선진각국에서는 각국의 자원량 보존 및 부산물의 식량화에 관한 관심이 고조됨에 따라 이에 대한 연구가 많이 발표되고 있다. 특히 미국 알래스카주 앵크리지에서 개최된 수산부산물 이용에 관한 국제 심포지움(1990년 4월 25-27일)에서 사료로 부터 식량화로 전환하는 연구를 발표하는 것을 보면, 선진국들이 더욱더 미래에 대한 대비를 서두르고 있는 실정이다. 우리나라도 벌써부터 우르과이라운드 협상에 의해 식품산업의 전 분야가 타격을 받고 있으며, 지금부터라도 이에 대한 연구개발 특히 수산가공품에서 부가가치가 높은 제품을 개발하는 연구에 학계 및 산업계가 공동의 관심을 기울이지 않으면 앞으로 더욱더 심각한 문제에 봉착될 것으로 생각된다.

제 3 절 현 기술상태의 취약성

일반적으로 어육이나 어육가공잔사를 원료로하여 여기에 상업용 효소를 처리하여 제조한 엑스분 및 조미료등은 조단백질의 가수분해물 뿐만 아니라 제품의 쓴맛이 문제점으로 많이 지적되고 있다. 이러한 원인은 단백질의 3차, 4차구조 내에 존재하던 소수성 아미노산 (hydrophobic side chain)이 분해과정에서 물에 노출됨에 따라 쓴맛의 원인 물질로 작용하기 때문이다. 따라서 효소를 이용하는 실험에서 주로 exogenous enzyme 인 bromelain, papain, ficin 또는 미생물효소를 많이 쓰는데도 쓴맛이 존재하는 것은 원료중에 존재하는 endogenous enzyme의 영향이라고 보고되고 있다. 따라서 본 실험에서는 가공적성이 우수한 굴 및 진주담치를 원료로 이에 적합한 효소를 선정하는 지표로서 가수분해율에 따른 효소의 가격을 산정하고 가장 가격이 싸면서 효율이 높고 쓴맛 같은 after-taste가 없는 상업용 효소를 선정하고, 다음으로 반응표면 분석법 (Response Surface Methodlogy)에 의한 최적 조건에서 산업적으로 적용될 수있는 범위를 선정한 다음 살균을 겸한 열처리 과정

에서 heterocyclic compounds의 생성을 유도함으로서 신선한 패류 자체의 맛과 냄새에 반응 화합물이 혼재된 양호한 천연 조미료제 (Natural shellfish's flavor agent)를 얻을 수 있으리라 기대된다.

결론적으로 본 연구에서 남해안에서 대량 수확되는 양식 굴 및 진주담치로부터 개발하고자 하는 Flavor agent는, 첫째 부족한 자원량의 효율화의 일환으로 가공 부산물(1차 가공품)을 부가가치가 높은 제품을 생산하는 것이며, 둘째 제품의 결과가 산업현장에 연결될 수 있도록 효소의 반응조건 및 선정을 RSM 실험디자인을 통하여 최적화시키는 것이며, 셋째 패류 특유의 냄새와 당-아미노반응을 통하여 불쾌한 맛 및 냄새(Off-flavor)를 제거함으로써 제품의 질을 높이는 것이 연구 목적이다.

제 2 장 연구개발사업의 내용 및 범위

양식기술의 발달로 인하여 매년 그 생산량이 증가하고 있는 양식 굴 및 진주담치를 경남 충무지역에서 구입하며, 단백질가수분해효소는 미국, 일본, 덴마크 및 한국에서 구입하여 패류에 대한 효소활성도, 가수분해물의 특성 및 가격을 고려하여 최적효소를 선정한다. 그리고 반응표면분석법 및 통계처리를 통하여 굴 및 진주담치 단백질의 최적 가수분해조건을 결정한다. 이들 가수분해물의 제조는 pilot scale로 처리하여 실험실에서의 조건과 비교 검토하며, 고압살균기에서 효소를 불활성화시키는 동시에 갈변반응(Maillard reaction)을 통하여 맛과 향기를 증진시킨다. 다음으로 제품의 저장 안정성을 높이기 위해 분무건조기를 이용하여 분말화한 다음 저장중의 품질변화를 화학적 실험으로, 또 위생적인 면에서는 미생물 실험을 통하여 분석 검토한다. 그리고 원료 및 제품의 위생적 안정성을 고려하여 굴 및 진주담치에서 자주 발생하고 있는 마비성 패류독소의 잔존 여부를 동물(생쥐) 실험을 통하여 검증한다. 제품의 품질면에서의 가장 큰 지배적인 요소인 맛과 향기성분을 분석하며, 저장중의 지방산화에 의한 품질변화도 동시에 측정하여 부가가치가 높은 향미제의 개발 가능성 여부를 고찰하여 수산가공 산업분야에 적용시킨다. 이러한 실험의 구체적인 내용 및 방법은 다음과 같다.

제 1 절 실험 재료

매 실험 때마다 남해안에서 양식되는 신선한 양식 굴 및 진주담치를 경남 충무지역에서 구입하여 변색 및 산화에 의한 품질변화를 최대한 억제하기 위해 해수와 함께 4°C 저온실에 단기간(3일 이내) 저장하여 두고 실험에 사용한다.

제 2 절 실험 방법

1. 가수분해 조건 및 계산

산업적으로 적용시에 가공공장에서 부수적인 기계의 도입을 최대한 줄일 수 있도록 하기 위하여 pH의 조정은 분해효소의 특성에 맞추도록 하며, 200ml 효소

분해 반응용기 에서 100g의 시료와 반응표면분석법에서 디자인 된 조건에 따른 효소량과 기질농도, 반응시간 등으로 효소반응 실험을 하며 전체 분해된 아미노산에 대한 상대적 가수분해율을 계산한다. 가수분해정도는 다음과 같이 계산한다.

$$(D'_{\text{at time } t} - D_0)$$

$$(D_{\text{max}} - D_0)$$

여기서 D_0 는 blank이며, D_{max} 는 tyrosine함량으로 계산하였을 때 생성된 최대의 량(6N HCl에서)이며, $D'_{\text{at time } t}$ 는 t시간후에 분해된 양으로서 첨가된 효소의 양도 아미노산으로 환산하여 보정한 값이다.

2. 단백질 분해효소의 선정

한시간 이내에 30% 가수분해 조건을 만족시키는 효소의 양을 기준으로 하여 이때의 효소량(\log_{10} Enzyme)과 가격, 반응물의 관능검사를 상호비교하여 최적 효소를 선정하고자 하며 실험에 이용된 효소의 종류는 Table 4와 같다.

3. 최적 가수분해 조건

가수분해 조건에 영향을 미치는 독립변수, pH, 온도, 반응시간, 기질농도, 효소와 기질과의 농도비 등을 예비실험을 통하여 적절한 수준의 간격을 결정한 다음(Table 5), 중심합성계획(Table 6)에 의하여 나온 결과 값을 반응표면분석법으로 분석하여 최적화시킨다. 즉 변수를 Fractional 2^{5-1} factorial design 16개와 Star points를 10 points, Central points를 10 points 선정하여 총 36개의 실험조건을 반복실험으로 정하며 결과는 통계프로그램(RSREG)에서 최적화 함수를 구하여 각 변수간의 유의차가 있는 것만 선정하여 공정의 최적 조건으로 설정한다. 그리고 각 변수간의 상관 관계는 PS-Plot (Software)을 이용하여 3차원 Surface 상태로 plot 하여 결과를 해석한 다.

4. 가수분해물의 제조 및 분말화 실험

상기조건 실험에서 선정된 최적 조건에서 pilot scale로 가수분해물을 제조하기 위하여 실험실에서 30l 용량의 간이 발효조를 제작하여 가수분해물을 얻었으며

이 가수분해물은 고온고압살균기(121°C, 15 Lb)에서 10분간 효소 불활성화 및 갈변 반응을 유도하고 난후, 말토덱스트린(Maltodextrin)을 혼합제로 일정량 넣고 분무건조기(고려식료 주식회사)에서 분무건조 시켜 분말화 제품을 만들었으며 이들 제품을 레토르트파우치필름에 일정량씩 넣고 상온에서 저장하면서 제품의 품질 변화를 분석하였다.

5. 원료 및 제품의 정미성분 및 향기성분 분석

가수분해함으로서 제품의 맛과 향기성분이 어떻게 변화하였는지를 분석하였다. 즉 맛에 영향을 가장 많이 미치는 유리아미노산과 질소화합물을 아미노산 분석기로 분석하여 원료와 제품간에 상호 비교하였다. 또한 조지방을 추출하여 중성지질, 당지질 및 인지질로 분획하여 조성비를 검토하였고, 각 지질의 지방산 조성을 가스크로마토그래피(HP 5890A)로 분석 비교하였다. 그리고 향기성분은 진공으로 제작한 향기성분포집기(Vacuum steam distillation-solvent extraction apparatus)에서 향기성분을 포집 및 농축하여 질량분석기가 부착된 가스크로마토그래피(HP 5890A Gas chromatography/5971 Mass Selective Detector)로 분석 동정하여 상호 비교하였다.

6. 제품의 위생학적 실험

제품의 제조 및 저장중의 위생학적인 실험을 수행한다. 패류에서 가장 문제 시되는 마비성패류독소를 분석시료당 ICR(Institute of Cancer Research)계 생쥐 10마리를 이용하여 AOAC법에 언급된 표준 독소분석법에 의하여 독성시험을 하며, 저장중의 위생학적인 방법은 식품공전에 언급된 일반생균수 실험 및 대장균실험을 통하여 검증하였다.

7. 제품의 저장 안정성 실험

제품을 상온(25-35°C)에서 저장하면서 품질안정성 실험을 한다. 색도는 직시색차계(Yasuda Seiki Co. 600-1-R, Japan)를 이용하여 외관적 색차(L, a, b)를 분석하였으며, 아미노질소는 Formol법에 의해 측정하였다. 그리고 TBA값(Tarladgis 등의 수증기증류법) 및 과산화물가(AOCS법)를 측정함으로써 지방의 산화정도를 분석하였다. 모든 데이터는 t-test에 의해 처리할 것이며, 유의차 검정을 하였다.

제 3 장 연구개발사업의 결과 및 고찰

제 1 절 원료 굴 및 진주담치의 일반성분

굴 및 진주담치의 일반성분을 분석한 결과는 Table 7에 표시하였다. 굴의 경우 수분 78.45%, 지방은 3.23%, 단백질은 9.56%였으며, 진주담치의 경우는 수분 79.37%, 지방 2.05%, 단백질 7.93%로서 단백질 및 지방함량은 굴이 진주담치에 비해 높았으며 두 원료 모두 건물량 기준으로 볼 때 단백질 함량은 상당히 높았다. 그리고 pH는 굴 및 진주담치 각각 5.73, 5.78로서 약산성을 띄고 있었다.

제 2 절 가수분해를 위한 최적 효소 선정 실험 결과

굴 및 진주담치의 가수분해에 최적인 효소를 선정하기 위하여 상업용 단백질 분해효소 11종(Table 4)의 각 효소의 가수분해 효과를 실험하였다. 먼저 단백질의 최대 가수분해량은 6N HCl 5ml를 첨가하여 105°C에서 24시간 가수분해한 것을 tyrosine 표준곡선에서 tyrosine량으로 환산하여 구하였다. 이것을 D_{max} 값으로 하고 각효소의 가수분해율은 Baek의 방법으로 부터 구하였다.

굴의 경우 Neutralse 0.5L은 첨가 효소량에 따라 가수분해율을 구한 결과 $y=12.21\log x-10.53$ 의 회귀방정식을 나타내었다. 이때의 가수분해조건은 효소를 생산한 제조회사에서 추천한 최적조건, 즉 최적 온도 및 pH로 원료를 조정하고 실험을 하였다. Complex enzyme 2000은 $y=11.97\log x-7.53$ 의 값을, Alcalase 2.4L은 $y=14.36\log x+1.40$, Alcalase 0.6L은 $y=18.40\log x-12.39$, Protease A는 $y=17.11\log x-6.60$, Protease P는 $y=18.10\log x-6.45$ 였다. 그리고 APL 440은 $y=12.58\log x+8.89$, Protease S는 $y=16.42\log x-8.01$, Proleather는 $y=13.96\log x-2.00$ 의 값을 나타내었다. 한편 산성 단백질분해효소인 Newlase F는 $y=9.77\log x+5.45$, Protease M는 $y=15.12\log x-5.17$ 값이었다.

진주담치의 경우 Neutralse 0.5L은 $y=10.15\log x-0.61$ 의 회귀방정식을 나타내었으며, Complex enzyme 2000은 $y=12.29\log x-9.17$ 의 값을, Alcalase 2.4L은 $y=27.42\log x-32.20$, Alcalase 0.6L은 $y=19.15\log x-24.42$, Protease A는

$y=29.64\log x-37.33$, Protease P는 $y=26.11\log x-23.84$ 였다. 그리고 APL 440은 $y=25.54\log x-16.37$, Protease S는 $y=19.03\log x-11.74$, Proleather는 $y=24.88\log x-28.93$, Newlase F는 $y=11.64\log x-2.84$, Protease M는 $y=19.31\log x-10.55$ 값을 나타내었다.

이러한 결과값으로 부터 본 실험의 양식굴 및 진주담치에 적합한 최적 가수분해효소를 선정하기 위하여 각 효소의 회귀방정식으로 부터 양식굴을 30% 가수분해하는 효소량을 구하였으며, 이 효소량의 역수를 효소활성값 (A)으로 산출하였다. 그리고 효소활성을 다시 시판가격 (C)으로 나눈값 (A/C)이 가장 높은 것을 최적효소로 선정하였다. 왜냐하면 이것은 산업적으로 응용될 적에 기업의 측면에서 가장 경제성이 있으며 생산량을 극대화 할 수 있기 때문이다. 이러한 결과를 굴의 경우는 Table 8에, 진주담치의 경우는 Table 9에 표시하였다. 굴에서는 중성 단백질분해효소 중에서 Alcalase 2.4L, Alcalase 0.6L, Protease A가 활성이 높았으나 가격과 비교하여 볼적에 Alcalase 0.6L이 가장 적절하였다. 그리고 알카리성 단백질분해효소에서는 전체적으로 활성이 높았다. 그러나 가격으로 환산하였을 경우 APL 440이 6.20으로 가장 양호하였으며 관능적으로도 쓴맛을 느낄 수가 없었다. 그리고 산성 단백질분해효소는 중성보다는 부분적으로 활성이 높았으나 가격과 비교할 적에 적절하지 못하였으며 가수분해반응 후에는 약간 쓴맛 및 냄새가 풍겼다. 시판가격과 효소의 활성을 고려한 전체적 결과에서 보면 APL 440이 가장 양호하였으므로 본실험에서는 APL 440을 최적효소로 선정하였다. 그리고 진주담치의 경우 (Table 9)를 보면 알카리성 단백질분해효소가 전반적으로 활성이 높았으며 APL 440이 15.30으로 가장 높았다. 그리고 Protease P, Protease M, Protease S, Alcalase 2.4L, Protease A 등의 순으로 활성이 높았다. 대체적으로 일본 아마노회사의 제품 활성값이 높았으나 가격면에서 볼 때 미국의 솔베이회사제품에 비해 경쟁력이 없었다. 따라서 진주담치의 경우도 굴과 마찬가지로 미국 솔베이 회사의 알카리성 단백질 분해효소인 APL 440을 선정하여 다음 단계의 실험을 수행하였다.

제 3 절 굴 및 진주담치의 자가소화효소의 역할

효소 가수분해반응 중 원료 굴 및 진주담치 자체의 자가소화효소에 의한 가수분해정도를 확인하기 위하여 APL 440 protease(100mg)를 첨가한 것과 첨가하지

않은 것을 반응시간에 따라 가수분해정도를 측정하였으며 그 결과를 굴의 경우 Fig. 1에, 진주담치의 경우 Fig. 2에 나타내었다. 굴의 경우 5시간 동안의 가수분해 반응에서 대조구는 3% 미만의 가수분해율을 보인데 반해 APL 440을 첨가한 경우에는 반응 한 시간 후에 32%의 가수분해율을 보였으며 그후 계속해서 증가하였다. 한편 진주담치의 실험에서는 APL 440을 첨가한 경우 반응 한시간 후에 38%의 가수분해율을 보였으며 그 후에는 반응시간에 따라 계속해서 증가한 반면에 대조구의 경우는 반응 5시간까지에도 1.5%의 가수분해율을 보였다. 따라서 본 실험의 경우 원료 굴 및 진주담치의 경우 60°C에서 가수분해할 때 패류 자체의 소화효소에 의한 가수분해 효과는 무시할 정도였다.

제 4 절 최적 가수분해조건을 위한 반응표면분석 결과

굴 및 진주담치 가수분해물의 최적 가수분해 조건을 결정할 목적으로 반응표면분석법(Response surface methodolgy)을 가수분해에 영향을 미치는 반응변수 즉, pH, 온도, 반응시간, 기질의 농도 (굴 및 진주담치의 량) 그리고 기질에 대한 효소의 농도 등, 5가지 독립변수를 각 조건에 따른 5가지 구간 (+2, +1, 0, -1, -2) 코드(Table 5)를 중심합성계획인 2차 모형으로 작성(Table 6)하여 36개의 실험으로부터 얻어진 가수분해율을 SAS처리하였다.

굴의 경우 시간과 온도와의 관계(Fig. 3)에서는 중심점 즉 가장 가수분해율이 높은 점은 3.0시간 및 65-70°C 부근이었으며, 기질과 시간과의 관계(Fig. 4) 및 pH와 기질간의 관계(Fig. 5)에서는 중심점 (stationary point)이 안장점 (saddle point)을 나타내었는데 기질농도가 낮더라도 반응시간이 길면 가수분해율은 높았으며, 또한 기질농도가 증가하면 가수분해도는 증가하였다. 그러나 가수분해에 미치는 기질과 반응시간 간의 상관성은 없었다. 그리고 pH가 10.0 부근에서는 기질농도가 높을 수록 가수분해율이 높았다. 이는 다중회귀분석 결과(Table 10)에서도 pH와 기질간의 유의성은 없었다. 그리고 온도와 효소농도비(E/S)(Fig. 6)의 관계에서도 중심점이 안장점을 나타내었으나 65°C 부근에서 효소농도가 증가할수록 가수분해율이 높았다. pH와 효소농도비의 관계(Fig. 7)에서는 pH 10.0부근에서 효소 첨가량이 많을 수록 가수분해효과가 높았다. 전반적으로 불적에 변수 상호간의 유의성은 없었다. 본 실험에서 이러한 변수($X_1 - X_5$)를 조합하여 반응표면분석법으로 계획한

결과의 값은 결정계수(R square)가 0.912로서 본 실험이 만족할 만한 디자인으로 설계된 것을 알 수 있었으며 (lack of fit가 유의성은 있었다), 일차식 및 이차식에서는 0.1% 수준에서 유의하였으나 각 변수간의 상관관계에서는 5% 수준에서도 유의성이 없었다. 그러나 전체적인 모형에서는 0.1% 수준에서 유의하였다. 그리고 다중회귀분석 결과(Table 10)로 부터 얻어진 가수분해율(DH; degree of hydrolysis)의 식은 다음과 같다.

$$DH(\%) = 48.362 + 1.096[T] + 1.796[t] + 2.154[S] + 2.871[E/S] - 2.693[pH]^2 - 1.918[T]^2 - 1.080[t]^2 + 0.982[E/S]^2$$

이러한 결과식에 의한 가수분해율은 47.25% (정상점)이었는데, 정상점은 안장점을 나타내고 있어 최고점이라고 할 수 없었다. 따라서 능선분석(ridge analysis)에 의한 결과 본 실험에서의 설정한 영역내에서의 추정되는 최대점은 반경 (coded radius) 1.0에서 58.35%의 가수분해율을 보였다. 그러나 이 점에서의 실측치는 오히려 예측치보다 낮았으며, 반경 0.3 (S.E. = 0.77)에서의 실측치와 비교하여 불적에 비슷한 값이었다. 따라서 중심점에서 덜 벗어나면서 실측치값이 높은 반경 0.3을 정하였으며 실측치는 51.98%의 가수분해율을 보였다. 따라서 본 실험에서는 이 점을 반응표면분석법에 의한 최대의 가수분해율을 나타내는 점으로 정하였으며, 이 최대점을 만족하는 각 변수 요인의 점은 pH는 9.95, 온도는 61.1°C, 반응시간은 2.64 시간, 기질농도는 49.2% 그리고 기질에 대한 효소의 농도는 0.35%로 결정되었다.

진주담치의 경우 반응표면분석법으로 계획한 결과의 값은 결정계수(R-square)가 0.8438이었으며 만족할 만한 디자인으로 설계된 것을 알 수 있었다(lack of fit는 유의하였다). 그리고 일차식 및 이차식에서는 1% 수준에서 유의하였으나 각 변수간의 상관관계에서는 결과 마찬가지로 5% 수준에서도 유의성이 없었다. 즉, Fig. 8의 시간과 온도와의 관계를 보면 반응시간이 길수록 가수분해효과가 있었으며, 이러한 경향은 기질과 반응시간과의 관계(Fig. 9)에서도 잘 나타나고 있었다. pH와 기질과의 관계(Fig. 10)에서는 다중회귀분석의 결과(Table 11)와 같이 상관성이 있었으며 pH 10 부근에서 기질농도가 증가하면 할수록 가수분해도는 높았으나 pH가 10에서 증가할 경우 오히려 기질의 농도가 낮을 수록 가수분해 효과가 높았다. Fig. 11은 효소농도와 온도와의 관계를 나타낸 것으로 중심점이 안장점을 나타내고 있었으며 pH와 효소농도비의 관계(Fig. 12)도 비슷한 경향을 보여 변수 상호간의

상관관계는 없었다. 그러나 다중회귀분석 결과(Table 11)에서 보면 일차식과 이차식에서 상관성이 높았던 굴의 경우와는 달리 pH와 T(온도)간, pH와 S(기질농도)간, T와 t(반응시간)간의 유의성은 있는 것으로 확인되었다. 그러나 전체적인 모형에서는 1% 수준에서 유의하였으므로 각 변수간의 상관관계도 인정할 수 있었다. 다중회귀분석 결과에 의해 얻어진 진주담치의 가수분해율(DH%)은 다음과 같다.

$$DH(\%) = 49.732 - 3.242[pH] + 3.233[t] + 2.283[E/S] - 3.285[pH]^2 - 3.435[T]^2 - 2.988pH \times T - 4.175T \times t - 2.975pH \times S$$

진주담치의 DH%는 굴과 마찬가지로 정상점은 안장점을 나타내고 있어 최고점이라고 할 수 없었다. 따라서 능선분석에서 최대점을 예측치와 실측치(실험값)를 상호 비교하면서 구한 결과, 반경 0.3 (S.E. = 1.63)이 가장 적당하였으며 이 점에서의 예측치는 52.84% 였고 실측치는 49.30% 였다. 이 최대점을 만족하는 각 변수요인의 점은 pH는 9.82, 온도는 58.4°C, 반응시간은 2.89 시간, 기질농도는 46.8% 그리고 기질에 대한 효소의 농도는 0.34%로 정하여 졌다. 따라서 이러한 조건으로 굴 및 진주담치 단백질 가수분해물을 제조한다면 가공공정에서의 원가 절감 및 효율성을 극대화 할 수 있다고 본다.

제 5 절 가수분해물의 분말화 제조 및 제품의 특성

굴 및 진주담치의 경우 각각 상기의 최적 조건에서 30l 의 가수분해물을 제조하였으며 잔존하는 효소의 불활성화 및 제품의 향기를 좋게할 목적으로 고온고압 살균기(121°C, 15 Lbs)에서 10분간 살균하였다. 이들 농축 가수분해물을 분말화를 목적으로 말토덱스트린을 결합제로하여 굴에서는 30%, 담치에서는 50%를 각각 첨가하여 분무 건조하였으며 저장중의 특성을 검토하기 위하여 레토르트파우치필름에 일정량씩 넣어 실험하였다.

말토덱스트린을 첨가하지 않고 분말화한 가수분해물의 일반성분은 굴의 경우, 수분은 2.97%, 단백질은 58.02%, 지방은 9.73%, 회분은 14.09%였고 염도는 7.29% 였다. 진주담치의 경우는 수분 3.06%, 단백질이 38.72%, 회분 11.86% 및 염도 6.22%로서 건물량으로 볼 적에 단백질이 대부분이었고 다음으로 회분 및 지방이었다. 제품의 입자는 수입되는 샘플{일본 기코만(Kikkoman Inc. Co.)회사제품의 분말 굴, 조가비, 게샘플 등}과 비교하여 볼 적에 상당히 미세하였으며 이들 입자의

크기는 제품의 이용도에 따라 분말화조건을 임위로 변경이 가능하므로 별 문제가 안된다고 생각되었다. 그러나 일본의 기코만사의 제품이나 Durkee French Foods (미국)의 Herb-Ox(소고기 향미제), 홍콩에서 생산되는 굴 조미료제재인 이금기(李錦記)의 맛을 보면 원료자체의 맛이나 향기보다는 첨가되는 부원료에 의하여 향미가 지배적이었으므로 실질적인 원료의 제품이라고 보기 힘들었다. 특히 이들 3개 회사의 제품을 보면 원료를 단지 갈아서 분말화한 것이므로 장기적으로 볼 적에 기능성식품의 측면에서는 경쟁력이 있는 제품으로는 볼 수 없었다.

제 6 절 영양적 및 생리적 기능 특성에서 본 제품의 품질

굴은 우리나라 뿐만 아니라 구미 각국에서도 날것으로 즐겨 이용되어 왔으며 진주담치와 함께 우리나라의 대표적인 수산 패류제품이다. 특히 이들은 영양학적으로도 우수하여 이에 대한 연구보고도 많다. 본 연구에서는 분말화한 천연 향미제(조미료)의 경우 가공후에 품질 변화를 원료와 함께 비교 분석하였다. 유리아미노산 분석(Table 12)에서 원료 굴의 경우 총 7,069.33 mg%이던 것이 가수분해물에서는 29,158.07 mg%으로서 함량면에서 4배 이상의 증가를 보였다. 원료에서 함량이 가장 많았던 타우린은 가수분해물에서도 여전히 높은 함량으로 가공중에 변화가 거의 없었다. 반면에 필수아미노산인 라이신(2,143.26 mg%), 루신(2,303.84mg%), 이소루신(1,324.75mg%), 페닐알라닌(1,122.40mg%) 등의 함량은 100-1,300배이상의 증가를 보였다. 그리고 맛난맛 성분으로 알려진 글루타민산은 가수분해물에서 2,435.5 mg%으로 타우린 다음으로 많았다. 그외 oligopeptides등의 함량이 원료에 비하여 많아 기능성 식품으로서의 가치가 인정되었다. 진주담치의 경우(Table 13)는 원료에서 6,236.63mg% 이던 것이 가수분해물에서는 22,055.67mg%으로 증가하였다. 굴과 마찬가지로 성인병 특히 순환기 계통의 장애에 효과가 있는 것으로 알려진 타우린이 원료에서 가장 많았고 가공중에 함량의 감소는 없었다. 그리고 필수아미노산 및 정미성분에 관여하는 유리아미노산의 함량이 가수분해물에서는 원료에 비하여 10-30배 이상의 증가를 보였다. 그리고 가수분해물의 분말화 제품의 지방을 추출한 결과를 Table 14에 표시하였다. 굴의 경우 중량법으로 분석한 결과 중성지방이 1.17%, 당지방이 11.79%, 인지질이 87.04 %로 구성되어 있었다. 그리고 진주담치(Table 15)의 경우는 인지질이 91.60%, 당지방이 6.93%, 중성지방이

1.47%로서 이들 패류의 지방은 육상 동물육의 지방구성과 비교하여 불 적에 생리적 기능 효과가 있는 인지질이 지배적이었다. 이들 지방의 지방산조성을 분석한 결과 고도불포화지방산의 비율이 굴에서는 원료(43.0%)나 가수분해물(49.1%) 모두 높았으며, 진주담치에서는 원료가 50.4%, 가수분해물에서 53.6%를 차지하였다. 그리고 고도불포화지방산 중에서는 W-3계열의 지방산(C18:3, C18:4, C20:5, C22:6)이 지배적이었다. 특히 이들 W-3계열의 지방산은 성인병의 예방 및 치료 효과에도 그 우수성이 이미 알려져 있어 가공식품에 인위적으로 첨가하는 경향이다. 이러한 결과로 보면, 본 실험에서 제조한 가수분해물은 식미의 효과 뿐만 아니라 영양 생리적인 효과도 우수하다는 것이 판명되었다.

제 7 절 제품의 품질에 미치는 향기적 특성

제품의 품질에 영향을 미치는 요소는 시각, 후각 및 미각이라고 볼 수 있다. 본 연구에서는 가공제품을 개발할 적에 원료 자체가 가지고 있는 향기성분은 가급적 유지하면서 불쾌치 성분을 제거하는데 초점을 맞추고 제조하였으며 이러한 제품의 향기성분을 분석하였다. 굴의 경우 휘발성 향기성분의 total ion chromatogram은 Fig. 13(원료 굴) 및 Fig. 14(굴 가수분해물)에 나타내었다. 총 68종의 휘발성 향기성분을 분석 동정하였는데(Table 16), 원료에서는 33종이, 가수분해물에서는 57종의 화합물이 동정되었다. 이들 성분은 알데히드 21종, 케톤 12종, 알콜 10종, 질소함유화합물 8종, 방향족화합물 3종, 테르펜류 4종 및 황함유화합물, 알칸류를 포함하는 기타 화합물 9종으로 구성되어 있었다. 특히 원료 자체에 함유되어 특징적인 향기성분인 테르펜류는 원료에서 1종만 검출되는데 반해 가수분해물에서는 3종이 검출되었다. 그리고 알데히드류 및 케톤류에서는 가수분해물이 더 많이 검출되었는데 이는 효소반응 중에 생성된 지방산화 분해생성물의 영향이며 이들 물질이 고온고압살균기에서 단백질에서 분해된 유리아미노산과 반응하여 원료에서는 존재하지도 않던 질소함유화합물의 다량 생성을 유도하였다. 질소함유화합물은 제품에 고소하고 좋은 향기성분을 제공하여 주었으며, 실제로 이들 가수분해물을 외국의 천연조미료와 비교한 관능검사에서도 기호도가 우수한 것으로 나타났다.

원료인 진주담치 휘발성화합물의 total ion chromatogram은 Fig. 15에, 그리고

가수분해물의 휘발성 물질의 total ion chromatogram은 Fig. 16에 나타내었다. 그리고 분석 동정된 총 103종의 휘발성 성분을 Table 17에 표시하였다. 원료 진주담치에서는 77종, 가수분해물에서는 87종의 휘발성 성분이 동정되었다. 이들 화합물을 분류하여 보면 알데히드류 25종, 케톤류 16종, 알콜류 19종, 질소함유화합물 9종, 방향족화합물류 10종, 테르펜류 8종, 그외 알칸류, 퓨란류, 황함유화합물류, 산류등의 기타화합물 16종으로 구성되어 있었다. 특히 원료중에 많이 존재하던 방향족화합물의 수나 함량이 제품 제조중에 상당히 감소하였으며, 굴의 경우와 마찬가지로 원료에서 존재하지 않던 질소함유화합물이 가공 도중의 고온고압의 살균과정에서 갈변반응에 의해 생성되었다. 그리고 원료에 많았던 특징적인 성분인 테르펜류는 가공 과정에서도 변화없이 잘 유지되었다.

이러한 결과들로 부터 천연조미료의 제조는 원료중에 존재하는 불쾌치의 성분을 최대한로 억제시키면서 효소반응에 의해 생성된 유리아미노산등이 원료중에 존재하던 당이나 지방산화 생성물과 반응하여 향기 좋은 성분들을 많이 생성한 결과라고 볼 수 있다.

제 8 절 제품의 위생학적인 측면

굴 및 진주담치와 같은 패류는 영양학적인 면에서는 손색이 없는 우수한 식품성분이라고 볼 수 있다. 그러나 최근에 해양 환경오염에 의해 자주 발생하고 있는 적조현상이나 하절기에 찾아오는 마비성패류독(paralytic shellfish poison)은 남해안산 패류의 연중 행사이며 일년내내 수확을 가로막고 있는 문제점의 하나이다. 그리고 어민의 소득증대에도 막대한 영향을 미치고 있다. 따라서 본 연구에서는 원료 및 제품에 있어 마비성패류독소의 잔존여부를 제품의 안정성에 관한 측면에서 동물실험(ICR계 생쥐)을 한 결과 굴(Table 18) 및 진주담치(Table 19)의 원료 및 제품에서 독성여부는 모두 검출되지 않았다. 본 연구자의 견해로는 독성이 있는 시료를 선택하여 가수분해물의 제조를 시도하였으면 제조과정 중에서 제독의 효과 여부를 검토할 수 있는 기회로 보았으나, 시료를 채취한 시기가 패류의 채취 금지를 해제한 때(6월경)였으며, 연구기간이 일년으로 한정되어 있기 때문에 약간의 아쉬움이 있었다. 기회가 된다면 생성독소의 제독에 영향을 미치는 가공 공정을 개발하여 본 제품을 생산한다면 어민이나 관련 산업에 획기적일 것으로 생각되었다.

제 9 절 제품 저장중의 품질 안정성

분말화한 천연 조미료(향미제)를 유통과정에서의 품질 변화를 보기 위하여 제품을 레토르트파우치 필름에 충전하여 두고 상온(95년 7월부터 10월까지)에서 저장하여 두고 품질에 가장 큰 영향을 미치는 요소중의 하나인 지방의 산화정도를 TBA값과 과산화물가(POV)를 측정하였으며, 아미노질소 분석과 동시에 직시색차계로 제품의 색도를 측정하여 보았다. 그리고 저장중의 대장균군 및 생균수를 측정하였다. 굴 제품의 경우 Fig. 17에서 나타낸 바와 같이 TBA값은 저장 60일 경까지 변화가 거의 없었고 과산화물가는 저장 20일부터 서서히 증가하여 저장 60일 경에 52meq/kg였다. 진주담치의 경우(Fig. 18) TBA값은 저장 20일 경에 약간의 증가를 보이다가 오히려 감소하였으며 과산화물가는 저장 20일 부터 서서히 증가하여 저장 60일 경에 28meq/kg의 범위로서 굴 가수분해물 제품에 비해 낮은 값을 보였다. 그러나 두 제품 모두 다른 수산 가공품의 연구 결과와 비교하여 볼 때 낮은 값을 보였다. 이러한 결과는 가수분해물의 지방함량에 가장 큰 영향이 있겠지만 가수분해물을 분말화하는 과정에서 첨가되는 결합제의 영향(굴의 경우는 말토덱스트린 30%, 진주담치의 경우는 50%를 첨가하였다)도 무시할 수 없는 것으로 생각된다. 그리고 하절기에 저장한 경우를 감안할 때 본 제품은 저장중의 안정성이 있다고 생각되었다.

굴 가수분해물의 저장중 색도 및 아미노질소 함량의 변화를 Table 20에 표시하였으며, 진주담치의 경우는 Table 21에 나타내었다. 굴 가수분해물의 경우 색도에서 명도(L)는 저장 60일까지 거의 변화가 없었으며 적색도(a) 및 황색도(b)도 같은 경향이였다. 아울러 이러한 결과값으로 부터 산출되는 갈변도(ΔE)값도 변화가 없었다. 그러나 저장중 약간의 아미노질소의 함량증가는 보였으나 대체적으로 안정하였다. 진주담치 가수분해물에서도 굴 가수분해물과 같은 경향을 보였으며, 아미노질소의 경우 오히려 안정하였다.

저장중의 생균수는 굴제품(Table 18)의 경우 저장 초기에 1.4×10^3 /g에서 저장중에 일정하게 유지하다가 저장 60일 경에 6.3×10^2 /g으로 감소하는 추세였다. 그러나 진주담치(Table 19)에서는 균이 검출되지 않아 제품을 분말화 할적에 결합제의 첨가 농도에 따라 상당한 영향이 있는 것으로 추정되었고, 후처리 공정(포장 공정)의 위생적인 면도 고려하여야 할 것으로 생각되었다.

제 4 장 결론 및 요약

남해안에서 대량으로 생산되는 패류중 그 수확량이 1, 2위를 차지하고 있는 굴 및 진주담치의 이용 가공성을 높이기 위하여 APL 440 상업용 알카리성 단백질 분해효소를 이용하여 가수분해한 살균 및 분말화한 굴 및 진주담치 천연 조미료(향미제)는 원료의 이용가공 측면에서 잔사가 없이 가수분해의 효율이 높았으며 가수분해물의 품질면에서 보면 유리아미노산의 함량은 4배이상의 증가를 보였다. 그리고 유리아미노산 중에서 기능성이 있는것으로 이미 보고되고 있는 타우린의 함량이 가장 많았으며 가공중에도 함량의 손실이 없었다. 그리고 가수분해함으로서 라이신, 글루타민산과 같은 맛에 영향을 미치는 성분의 함량이 100-1300배까지 증가하였다. 지방에서는 인지질의 함량이 많았으며 특히 지방산조성에서는 성인병에 유효한 고도불포화지방산의 함량이 절반 이상을 차지하였다. 향기면에서는 패류 자체가 가지고 있는 불쾌치의 성분이 갈변 반응을 통하여 많이 소실되었으며 고소하고 달콤한 향기성분들이 많이 생성되었다. 적조와 같은 환경오염으로 부터 마비성패류독은 검출되지 않았으며 이들 두제품을 상온에서 60일간 저장하여 품질 변화를 분석한 결과 지방산화는 거의 없었으며 생균수의 함량에서도 저장 안정성이 있었다.

따라서 미생물의 오염에 취약한 이들 패류를 신선한 상태로 유통시키기에 곤란하거나 하절기 이후 맛성분이 떨어져 채취를 하지 않는 시기에 도 이들 패류를 천연 조미료 가공용 소재로 이용할 수 있어 자원의 효율적 이용변과 채취하지 않아 수중에서 폐기되는 패류에 의한 이차적 환경오염을 방지할 수 있으리라 생각되며, 여러 가지 용도의 제품 중간소재로서 이용될 가능성을 보였다.

Table 목 차

Table 1. 어종별 생산량 -----	27
Table 2. 1991년 천해 양식어업 지방별, 어종별 생산량 -----	27
Table 3. 1991년 수산가공품별 생산량 -----	28
Table 4. 굴 및 진주담치 가수분해를 위한 상업적 단백질분해효소의 목록 -----	29
Table 5. 실험영역의 설계 및 부호화된 기본단위에서 표현된 수준의 간격 -----	30
Table 6. 각 부호화된 단위의 5개 실험요인을 위한 36가지 실험방법들로 구성된 중심합성계획 -----	31
Table 7. 원료 굴과 진주담치의 일반성분 -----	32
Table 8. 굴 가수분해를 위한 11개 상업적 단백질 분해효소의 평가 -----	33
Table 9. 진주담치 가수분해를 위한 11개 상업적 단백질 분해효소의 평가 -----	34
Table 10. 굴 가수분해물 제조를 위한 다중회귀분석 결과 -----	35
Table 11. 진주담치 가수분해물 제조를 위한 다중회귀분석 결과 -----	36
Table 12. 굴 및 그 가수분해물의 질소화합물 함량 -----	37
Table 13. 진주담치 및 그 가수분해물의 질소화합물 함량 -----	38
Table 14. 굴 및 그 가수분해물의 지방산 조성 -----	39
Table 15. 진주담치 및 그 가수분해물의 지방산 조성 -----	40
Table 16. Volatile flavor compounds in raw and hydrolysate of oyster ----	41
Table 17. Volatile flavor compounds in raw and hydrolysate of sea mussel -44	44
Table 18. 마비성 패류독소(PSP) 실험 및 굴가수분해물 저장중의 대장균군 및 생균수 변화 -----	48

Table 19. 마비성 패류독소(PSP) 실험 및 진주담치가수분해물 저장중의 대장균
균 및 생균수 변화 ----- 48

Table 20. 분말화 굴가수분해물 제품의 저장중 색도 및 아미노질소 변화 ----- 49

Table 21. 분말화 진주담치가수분해물 제품의 저장중 색도 및 아미노질소 변화 49

Figure 목 차

Fig. 1. APL-440 효소를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 60℃에서의 굴가수 분해 정도. -----	50
Fig. 2. APL-440 효소를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 60℃에서의 진주담치 가수분해 정도. -----	51
Fig. 3. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 반응온도와 시간에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	52
Fig. 4. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 기질농도와 반응시간에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	53
Fig. 5. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 pH와 기질농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	54
Fig. 6. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 효소농도와 반응 온도에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	55
Fig. 7. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 pH와 효소농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	56
Fig. 8. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 반응 온도 및 시간에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	57
Fig. 9. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 기질농도와 반응시간에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	58
Fig. 10. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 pH와 기질농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	59
Fig. 11. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 효소농도와 반응온도에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	60
Fig. 12. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 pH와 효소농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도. -----	61
Fig. 13. Total ion chromatogram of volatile flavor components in oyster. The peak number correspond to those listed in Table 16. -----	62

Fig. 14. Total ion chromatogram of volatile flavor components in oyster hydrolysate. The peak number correspond to those listed in Table 16. ----- 63

Fig. 15. Total ion chromatogram of volatile flavor components in sea mussel. The peak number correspond to those listed in Table 17. ----- 64

Fig. 16. Total ion chromatogram of volatile flavor components in sea mussel hydrolysate. The peak number correspond to those listed in Table 17. ----- 65

Fig. 17. 분말 굴가수분해물 제품의 저장중 TBA값 및 과산화물가(POV) 변화.-66

Fig. 18. 분말 진주담치가수분해물 제품의 저장중 TBA값 및 과산화물가(POV) 변화. ----- 67

Table 1. 어종별 생산량

(M/T)

년도별	굴		진주담치	
	천연산	양식산	천연산	양식산
1986	13,769	255,006	5,898	34,557
1987	15,145	288,078	3,749	26,064
1988	14,247	284,472	3,395	15,693
1989	13,306	242,956	6,256	7,925
1990	16,152	219,124	5,747	9,759
1991	16,518	215,418	6,498	9,495

수산연감(1992년)

Table 2. 1991년 천해양식어업 지방별, 어종별 생산량

(M/T)

지역별	굴	진주담치
동해구	-	-
강원	-	-
경북	-	-
남해구	203,447	9,495
부산	9,942	2,349
경남	162,446	7,146
전남	31,059	-
제주	-	-
서해구	11,971	-
전북	-	-
충남	10,984	-
경기	987	-
인천	-	-
합 계	215,418	9,495

수산연감(1992년)

Table 3. 1991년 수산가공품별 생산량
(M/T)

품목별	굴	진주담치
자건품	4,199	748
염신품	82	-
통조림	4,314	465
처리동결	3,069	349

수산연감(1992년)

Table 4. 굴 및 진주담치 가수분해를 위한 상업적 단백질 분해효소의 목록

단백질분해효소	최적온도 (°C) ^a	최적 pH ^a	비 고
<u>중성분해효소</u>			
Neutrase 0.5L	45	6.0	Novo Nordisk, 덴마크
Complex enzyme 2000	50	7.0	Pacific Chemical Co. LTD., 한국
Alcalase 2.4L	60	7.0	Novo Nordisk, 덴마크
Alcalase 0.6L	60	7.0	Novo Nordisk, 덴마크
Protease A	50	7.0	Amano Pharmaceutical Co. LTD., 일본
<u>알칼리성분해효소</u>			
Protease S	70	8.0	Amano Pharmaceutical Co. LTD., 일본
Protease P	45	8.0	Amano Pharmaceutical Co. LTD., 일본
API. 440	60	10.0	Solvay Enzyme, Inc., 미국
Proleather	60	10.0	Amano Pharmaceutical Co. LTD., 일본
<u>산성분해효소</u>			
Newlase F	45	3.0	Amano Pharmaceutical Co. LTD., 일본
Protease M	50	4.5	Amano Pharmaceutical Co. LTD., 일본

^a 각 단백질 분해효소의 최적pH와 온도는 생산된 회사로부터 제시되었음.

Table 5. 실험영역의 설계 및 부호화된 기본단위에서 표현된 수준의 간격

실험 요 인 [약 호]					
부호 단위	pH [pH]	온도 [T]	시간 [t]	기질농도[S] (% w/v)	효소/기질 비 [E/S] (% v/w)
-2	8.0	40	0.5	15	0.1
-1	9.0	50	1.5	30	0.2
0	10.0	60	2.5	45	0.3
+1	11.0	70	3.5	60	0.4
+2	12.0	80	4.5	75	0.5

Table 6. 각 부호화된 단위의 5개 실험 요인을 위한 36가지 방법 실험들로 구성된 중심합성계획

Run No.	요 인					Coefficients assessed by:	
	pH	T	t	S	E/S		
1	-1	-1	-1	-1	-1		
2	1	-1	-1	-1	1		
3	-1	1	-1	-1	1		
4	1	1	-1	-1	-1		
5	-1	-1	1	-1	1		
6	1	-1	1	-1	-1	Fractional 2^{5-1} factorial design	
7	-1	1	1	-1	-1		
8	1	1	1	-1	1		
9	-1	-1	-1	1	1		
10	1	-1	-1	1	-1		
11	-1	1	-1	1	-1		
12	1	1	-1	1	1		
13	-1	-1	1	1	-1		
14	1	-1	1	1	1		
15	-1	1	1	1	1		
16	1	1	1	1	1		
17	-2	0	0	0	0		
18	2	0	0	0	0		
19	0	-2	0	0	0		
20	0	2	0	0	0	Star points (10 points)	
21	0	0	-2	0	0		
22	0	0	2	0	0		
23	0	0	0	-2	0		
24	0	0	0	2	0		
25	0	0	0	0	-2		
26	0	0	0	0	2		
27	0	0	0	0	0		
28	0	0	0	0	0		
29	0	0	0	0	0		
30	0	0	0	0	0		
31	0	0	0	0	0	Central points	
32	0	0	0	0	0		
33	0	0	0	0	0		
34	0	0	0	0	0		
35	0	0	0	0	0		
36	0	0	0	0	0		

Table 7. 원료 굴과 진주담치의 일반성분*

	(%)				
	수분	지방	단백질	회분	pH
굴	78.45 ± 0.15	3.23 ± 0.15	9.56 ± 0.31	1.51 ± 0.12	5.73
진주담치	79.37 ± 0.04	2.05 ± 0.18	7.93 ± 0.00	2.02 ± 0.07	5.78

* : 평균 ± 표준편차 (n=3)

Table 8. 굴 가수분해를 위한 11개 상업적 단백질 분해효소의 평가

단백질분해효소	최적온도(°C) ^a	최적 pH ^a	활성도(A) ^b	가격(C) ^c	A/C
<u>Neutral</u>					
Neutrase 0.5L	45	6.0	0.48	1.24	0.39
Complex enzyme 2000	50	7.0	0.73	1.96	0.37
Alcalase 2.4L	60	7.0	10.20	4.95	2.06
Alcalase 0.6L	60	7.0	4.98	1.00	4.98
Protease A	50	7.0	7.25	8.87	0.82
<u>Alkaline</u>					
Protease S	70	8.0	4.84	8.87	0.55
Protease P	45	8.0	9.70	8.87	1.09
APL 440	60	10.0	22.37	3.61	6.20
Proleather	60	10.0	5.10	8.87	0.57
<u>Acidic</u>					
Newlase F	45	3.0	3.08	8.87	0.35
Protease M	50	4.5	4.72	8.87	0.52

^a 제조회사로부터 제시된 각 단백질 분해효소의 최적 온도와 pH

^b 각 효소의 최적 온도와 pH에서 1시간동안 30% 가수분해시 요구되어지는 단백질분해효소 양의 역수값

^c 가장 가격이 싼 효소를 1.0으로 놓고 나머지는 상대적 가격으로 환산함

Table 9. 진주담치 가수분해를 위한 11개 상업적 단백질 분해효소의 평가

단백질분해효소	최적온도(°C) ^a	최적 pH ^a	활성도(A) ^b	가격(C) ^c	A/C
<u>Neutral</u>					
Neutrase 0.5L	45	6.0	1.04	1.24	0.84
Complex enzyme 2000	50	7.0	0.65	1.96	0.33
Alcalase 2.4L	60	7.0	5.39	4.95	1.09
Alcalase 0.6L	60	7.0	1.44	1.00	1.44
Protease A	50	7.0	5.35	8.87	0.60
<u>Alkaline</u>					
Protease S	70	8.0	6.41	8.87	0.72
Protease P	45	8.0	8.67	8.87	0.98
APL 440	60	10.0	15.30	3.61	4.24
Proleather	60	10.0	4.28	8.87	0.48
<u>Acidic</u>					
Newlase F	45	3.0	1.51	8.87	0.17
Protease M	50	4.5	7.94	8.87	0.90

^a 제조회사로부터 제시된 각 단백질 분해효소의 최적 온도와 pH

^b 각 효소의 최적 온도와 pH에서 1시간동안 30% 가수분해시 요구되어지는 단백질분해효소 양의 역수값

^c 가장 가격이 싼 효소를 1.0으로 놓고 나머지는 상대적 가격으로 환산함

Table 10. 굴 가수분해물 제조를 위한 다중회귀분석 결과

Factor	Coefficient	Student's t test
Constant	48.362	
pH	-0.388	-0.780
T	1.096 ^c	2.205
t	1.796 ^b	3.613
S	2.154 ^a	4.334
E/S	2.871 ^a	5.776
pH ²	-2.693 ^a	-6.256
T ²	-1.918 ^a	-4.455
t ²	-1.080 ^c	-2.509
S ²	0.720	1.672
[E/S] ²	0.982 ^c	2.282
pH x T	-0.581	-0.955
pH x t	-0.144	-0.236
pH x S	-1.106	-1.817
pH x [E/S]	0.181	0.298
T x t	0.456	0.749
T x S	-0.531	-0.873
T x [E/S]	0.331	0.544
t x S	-1.144	-1.879
t x [E/S]	-0.506	-0.832
S x [E/S]	-0.794	-1.304

Superscript letters are significantly different : ^a; p<0.001, ^b; p<0.01, ^c; p<0.05.

최적 가수분해율(DH; degree of hydrolysis)의 실험모델 ;

$$DH \% = 48.362 + 1.096 T + 1.796 t + 2.154 S + 2.871 E/S - 2.693 pH^2 - 1.918 T^2 - 1.080 t^2 + 0.982 [E/S]^2$$

Table 11. 진주담치 가수분해물 제조를 위한 다중회귀분석 결과

Factor	Coefficient	Student's t test
Constant	49.732	
pH	-3.242 ^a	-3.090
T	-1.050	-1.001
t	3.233 ^a	3.082
S	0.525	0.500
E/S	2.283 ^b	2.176
pH ²	-3.285 ^a	-3.616
T ²	-3.435 ^a	-3.781
t ²	-0.810	-0.892
S ²	0.040	0.044
[E/S] ²	1.565	1.722
pH x T	-2.988 ^b	-2.325
pH x t	-1.163	-0.905
pH x S	-2.975 ^b	-2.315
pH x [E/S]	1.863	1.449
T x t	-4.175 ^a	-3.249
T x S	-0.238	-0.185
T x [E/S]	-0.925	-0.720
t x S	-0.163	-0.126
t x [E/S]	0.300	0.233
S x [E/S]	0.138	0.107

Superscript letters are significantly different : ^a; p<0.01, ^b; p<0.05.

최적 가수분해율(DH; degree of hydrolysis)의 실험모델 ;

$$\begin{aligned}
 \text{DH \%} = & 49.732 - 3.242 \text{ pH} + 3.233 \text{ t} + 2.283 \text{ E/S} - 3.285 \text{ pH}^2 - 3.435 \text{ T}^2 \\
 & - 2.988 \text{ pH x T} - 4.175 \text{ T x t} - 2.975 \text{ pH x S}
 \end{aligned}$$

Table 12. 굴 및 그 가수분해물의 질소화합물함량

(dry basis, mg/100g)

Compound	Raw	Hydrolysate
Phosphoserine	72.05 (1.0) ¹⁾	246.35 (0.8) ¹⁾
Taurine	4,579.85 (64.8)	4,445.43 (15.3)
Urea	244.00 (3.5)	328.81 (1.1)
Aspartic acid	89.91 (1.3)	
Hydroxyproline	15.22 (0.2)	1.68 (<0.1)
Threonine	26.31 (0.4)	1,310.32 (4.5)
Serine	33.23 (0.5)	1,602.88 (5.5)
Asparagine		1,849.83 (6.3)
Glutamic acid	471.25 (6.7)	2,435.50 (8.4)
Proline	228.73 (3.2)	241.42 (0.8)
Glycine	570.61 (8.1)	1,515.51 (5.2)
Alanine	408.79 (5.8)	2,139.84 (7.3)
Valine		1,535.65 (5.3)
Cystine		149.94 (0.5)
Methionine		851.92 (2.9)
Isoleucine	1.08 (<0.1)	1,324.75 (4.5)
Leucine	1.54 (<0.1)	2,303.84 (7.9)
Tyrosine	2.18 (<0.1)	1,129.98 (3.9)
β-Alanine	140.24 (2.0)	80.24 (0.3)
Phenylalanine		1,122.40 (3.9)
β-Aminoisobutyric acid	0.07 (<0.1)	
Ammonia	8.06 (0.1)	29.43 (0.1)
DL [†] -Allohydroxylysine	0.65 (<0.1)	22.74 (0.1)
Ornithine	12.74 (0.2)	33.42 (0.1)
Lysine	23.73 (0.3)	2,143.26 (7.4)
Histidine	20.38 (0.3)	427.29 (1.5)
Anserine		27.97 (0.1)
Arginine	118.71 (1.7)	1,857.67 (6.4)
Total	7,069.33 (100.0)	29,158.07 (100.0)

¹⁾ % ratio to total nitrogenous constituents

Table 13. 진주담치 및 그 가수분해물의 질소화합물함량

(dry basis, mg/100g)

Compound	Raw	Hydrolysate
Phosphoserine	56.03 (0.9) ¹⁾	159.97 (0.7) ¹⁾
Taurine	3,101.53 (49.7)	3,220.59 (14.6)
Urea	327.63 (5.3)	379.87 (1.7)
Aspartic acid	67.01 (1.1)	284.86 (1.3)
Hydroxyproline	1.14 (<0.1)	19.66 (0.1)
Threonine	121.59 (2.0)	1,116.76 (5.1)
Serine	95.39 (1.5)	1,148.40 (5.2)
Asparagine	139.10 (2.2)	1,407.14 (6.4)
Glutamic acid	294.25 (4.7)	1,306.80 (5.9)
α -Aminoadipic acid	0.06 (<0.1)	7.44 (<0.1)
Proline	46.15 (0.7)	72.98 (0.3)
Glycine	647.03 (10.4)	1,241.22 (5.6)
Alanine	424.18 (6.8)	1,706.12 (7.7)
Valine	48.61 (0.8)	1,141.51 (5.3)
Cystine	123.19 (0.5)	
Methionine	63.97 (1.0)	735.70 (2.9)
Isoleucine	39.57 (0.6)	989.39 (4.5)
Leucine	59.78 (1.0)	1,898.62 (8.6)
Tyrosine	88.27 (1.4)	1,236.64 (5.6)
β -Alanine	24.29 (0.4)	27.70 (0.1)
Ammonia	11.44 (0.2)	23.71 (0.1)
DL ⁺ -Allohydroxylysine	1.04 (<0.1)	20.83 (0.1)
Ornithine	22.77 (0.4)	25.70 (0.1)
Lysine	118.67 (1.9)	1,592.31 (7.2)
Histidine	67.99 (1.1)	327.34 (1.7)
3-Methylhistidine	0.07 (<0.1)	
Anserine	0.84 (<0.1)	70.07 (0.3)
Arginine	368.23 (5.9)	1,725.15 (7.8)
Total	7,069.33 (100.0)	22,056.67 (100.0)

¹⁾ % ratio to total nitrogenous constituents

Table 14. 굴 및 그 가수분해물의 지방산 조성

(area %)

Fatty acid(FA)	Raw	Hydrolysate			
	Total FA	Total FA	NL ¹⁾	GL ¹⁾	PL ¹⁾
C14:0	4.5	4.8	6.4	5.9	2.5
C16:0	21.6	19.8	31.7	23.6	25.5
C17:0	4.5	3.6	- ²⁾	4.9	6.1
C18:0	6.4	4.0	18.2	3.2	10.2
C20:0	-	0.5	-	1.3	0.4
Saturated	37.0	32.7	56.3	38.9	44.7
C14:1	0.9	-	-	0.8	0.7
C16:1	3.9	4.4	-	2.8	0.9
C17:1	-	0.6	-	-	0.2
C18:1	7.5	7.4	-	10.6	5.6
C20:1	5.3	2.7	6.2	3.2	9.8
C22:1	0.4	1.9	-	2.0	0.2
C24:1	2.5	1.2	3.3	2.2	2.7
Monoene	20.5	18.2	9.5	21.6	20.1
C18:2	1.1	2.2	-	1.5	1.0
C18:3	0.9	3.9	-	1.7	0.7
C18:4	3.2	6.7	-	6.0	1.7
C20:2	-	0.1	-	-	-
C20:4	3.2	0.1	-	2.8	1.8
C20:5	20.0	17.7	18.6	12.5	15.7
C22:5	1.9	1.7	-	1.4	1.0
C22:6	12.7	16.7	15.6	13.8	13.3
Polyene	43.0	49.1	34.2	39.7	35.2

¹⁾ NL: neutrallipid, GL: glycolipid, PL: phospholipid²⁾ Detected in trace amount

Table 15. 진주담치 및 그 가수분해물의 지방산 조성

(area %)

Fatty acid(FA)	Raw	Hydrolysate			
	Total FA	Total FA	NL ¹⁾	GL ¹⁾	PL ¹⁾
C14:0	3.8	4.2	4.9	4.1	3.6
C15:0	0.1	-	-	-	-
C16:0	18.2	19.6	36.8	26.2	21.5
C17:0	6.0	1.6	3.0	6.8	3.2
C18:0	4.1	4.1	15.2	-	6.2
C20:0	0.6	-	2.1	-	-
Saturated	32.8	29.5	62.0	37.1	34.5
C14:1	0.7	0.6	-	-	0.7
C16:1	6.9	5.8	-	5.8	4.8
C17:1	0.7	0.03	-	-	0.1
C18:1	3.1	4.0	19.7	6.6	4.4
C20:1	2.7	3.5	-	0.9	4.5
C22:1	2.3	2.5	-	-	-
C24:1	0.6	0.6	7.4	6.9	-
Monoene	17.0	17.03	27.1	21.6	15.4
C18:2	1.6	1.2	1.9	6.4	1.1
C18:3	0.8	0.9	-	0.9	0.5
C18:4	4.7	4.7	-	2.1	3.9
C20:2	0.5	0.4	-	-	-
C20:4	0.2	-	1.0	0.8	2.0
C20:5	16.6	17.7	5.3	13.3	17.0
C22:5	1.4	1.7	-	-	3.0
C22:6	24.6	16.7	2.8	19.2	22.5
Polyene	50.4	49.1	11.0	42.7	50.0

¹⁾ NL: neutrallipid, GL: glycolipid, PL: phospholipid

²⁾ Detected in trace amount

Table 16. Volatile flavor compounds in raw and hydrolysate of oyster

Peak No.	Compound name by class	Retention Index	Concentration	
			Raw	Hydrolysate
Aldehydes (21)				
1	Butanal	858		0.03
5	2-Methylbutanal	908		0.15
6	3-Methylbutanal	911	0.04	0.55
9	Pentanal	971	0.09	0.14
17	Hexanal	1071		0.04
18	(E)-2-methyl-2-butenal	1084		0.02
19	(E)-2-Pentenal	1119	0.14	0.01
22	2-Methyl-(E)-2-pentenal	1145		0.01
26	Heptanal	1175	0.11	0.31
28	(E)-2-Hexenal	1206	0.11	0.02
29	(Z)-4-Heptenal	1238	0.52	1.38
33	Octanal	1277		0.10
43	Nonanal	1383		0.02
47	(E,E)-2,4-Heptadienal	1482	0.74	
51	Benzaldehyde	1512		0.37
52	(E)-2-Nonenal	1524	0.27	
54	(E,Z)-2,6-Nonadienal	1576	3.20	0.28
55	(E,E)-2,4-Octadienal	1578	0.62	
58	Phenylacetaldehyde	1630		0.06
60	4-Ethylbenzaldehyde	1690	0.19	
64	(E,E)-2,4-Decadienal	1796	0.06	
Ketones (12)				
4	2-Butanone	894		0.02
11	4-Methyl-2-pentanone	1002		0.03
13	1-(2-Furanyl)-ethanone*	1022		0.03
25	2-Heptanone	1171		0.04
30	3-Octanone	1244	0.15	0.20
32	2-Octanone	1272		0.04
34	(E)-3-Hepten-2-one	1287		0.21
38	5-Methyl-5-hepten-3-one	1309	0.41	

42	2-Nonanone	1375		0.13
48	2-Decanone	1488		0.09
53	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	1557	0.09	0.12
56	2-Undecanone	1585	0.07	0.18
Alcohols (10)				
7	Ethanol	923	1.84	0.55
15	Propanol	1036	1.29	0.90
21	Butanol	1133	0.04	0.02
23	1-Penten-3-ol	1151	0.88	0.56
35	(Z)-2-Penten-1-ol	1299	0.12	0.08
37	(E)-2-Penten-1-ol	1307	0.87	0.54
41	(Z)-3-Hexen-1-ol	1370	0.19	0.05
46	1-Octen-3-ol	1440	1.55	0.56
57	(E)-2-Octen-1-ol	1602	0.65	
63	(E,Z)-2,6-Nonadien-1-ol	1752	0.38	
Nitrogen containing compounds (8)				
24	Pyridine	1166		0.02
27	Pyrazine	1197		0.03
31	Methylpyrazine	1250		0.20
36	2,5-Dimethylpyrazine	1303		0.19
39	2,6-Dimethylpyrazine	1310		0.03
40	2,4,6-Trimethylpyridine (I.S.)	1349	1.00	1.00
44	Trimethylpyrazine	1384		0.06
45	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	1428		0.02
50	1H-Pyrrole	1506		0.03
Aromatic hydrocarbons (3)				
14	Toluene	1028	0.07	0.05
20	Ethylbenzene	1126		0.01
62	Naphthalene	1724		0.02
Terpenes (4)				
12	alpha-Pinene	1009		0.04
61	(E)-Citral	1716	0.14	
66	Geranylacetone	1844		0.11
67	Caryophyllene*	1864		0.01

Miscellaneous compounds (9)

2	Ethylacetate	867	0.23	0.38
3	Nonane	891		0.01
8	2-Ethylfuran	943	0.04	
10	Decane	993		0.01
16	Dimethyldisulfide	1059		0.08
49	Pentadecane	1505		0.03
59	2-Acetylthiazole	1632		0.21
65	Hexanoic acid*	1836	0.10	
68	2,6-di-tert-Butyl-p-cresol*	1900	0.14	0.17

* Compound tentatively identified by mass spectrum

I.S.: Internal standard

Table 17. Volatile flavor compounds in raw and hydrolysate of sea mussel

Peak No.	Compound name by class	Retention index	Concentration	
			Raw	Hydrolysate
Aldehydes (25)				
1	Butanal	858	0.04	0.11
5	2-Methylbutanal	908	0.04	0.24
6	3-Methylbutanal	911	0.17	0.46
10	Pentanal	971	0.09	0.07
16	2-Butenal	1032	0.12	
20	Hexanal	1071	0.06	0.07
21	(E)-2-methyl-2-butenal	1083		0.04
25	(E)-2-Pentenal	1119	0.24	0.02
29	2-Methyl-(E)-2-pentenal	1146	0.02	0.02
34	Heptanal	1175	0.07	0.09
39	(E)-2-Hexenal	1206	0.20	0.05
42	(Z)-4-Heptenal	1231	0.22	0.27
49	Octanal	1278	0.06	0.10
62	Nonanal	1388	0.05	0.09
64	(E,E)-2,4-Hexadienal	1394	0.03	
68	(E)-2-Octenal	1415	0.12	
72	2-Furancarboxaldehyde	1454		0.04
74	(E,E)-2,4-Heptadienal	1483		0.05
76	Decanal	1496		0.04
78	Benzaldehyde	1513	0.18	0.31
81	(E,Z)-2,6-Nonadienal	1576	0.06	0.05
82	(E,E)-2,4-Octadienal	1579	2.45	0.64
90	3-Thiophenecarboxaldehyde	1666		0.02
92	4-Ethylbenzaldehyde	1690	0.11	
97	(E,E)-2,4-Decadienal	1798	0.31	
Ketones (16)				
4	2-Butanone	894	0.02	0.03
13	1-Penten-3-one	1014	0.10	0.06
14	1-(2-Furanyl)-ethanone	1022	0.01	0.08
18	2,3-Pentanedione	1053	0.04	

24	3-Penten-2-one	1116	0.03	
33	2-Heptanone	1171		0.06
48	2-Octanone	1273		0.04
50	(E)-3-Hepten-2-one	1288		0.65
55	6-Methyl-5-heptene-2-one	1325	0.07	0.15
61	2-Nonanone	1376	0.07	0.16
65	(E)-3-Octen-2-one	1395		0.03
75	2-Decanone	1485		0.09
80	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	1560	0.05	0.10
84	2-Undecanone	1584	0.07	0.06
87	1-Phenylethanone	1638		0.29
89	5-Ethenyldihydro-5-methyl-2(3H)-furanone*	1656	0.06	

Alcohols (19)

7	Propanol	921		0.65
8	Ethanol	923	1.75	0.74
17	Propanol	1034	0.72	0.10
28	Butanol	1133	0.04	0.01
30	1-Penten-3-ol	1151	2.66	1.20
43	Pentanol	1238	0.08	0.05
44	1-Hexen-3-ol	1240	0.13	0.04
52	(Z)-2-Penten-1-ol	1299	0.17	0.12
54	(E)-2-Penten-1-ol	1309	1.79	1.11
57	Hexanol	1340	0.09	0.04
60	(Z)-3-Hexen-1-ol	1370	0.10	0.03
67	(E)-2-Hexen-1-ol	1401	0.04	0.03
70	1-Octen-3-ol	1439	0.22	0.08
71	Heptanol	1444	0.10	0.07
73	2-Ethyl-1-hexanol	1480	0.08	0.35
79	Octanol	1548	0.10	0.05
88	2-Furanmethanol	1650	0.04	0.02
101	Benzenemethanol	1866		0.02
103	o-Cresol	2066	0.10	0.09

N-Containing compounds (9)

31	Pyridine	1167	0.59	0.09
37	Pyrazine	1200		0.02
38	2-Methylpyridine	1202		0.01
46	Methylpyrazine	1249		0.05
53	2,5-Dimethylpyrazine	1304		0.05

56	2,3-Dimethylpyrazine	1330		0.01
58	2,4,6-Trimethylpyridine (I.S.)	1349	1.00	1.00
63	Trimethylpyrazine	1390		0.04
69	3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	1428		0.02
Aromatic hydrocarbones (10)				
15	Toluene	1028	0.17	0.29
23	Ethylbenzene	1114	0.02	0.01
26	p-Xylene	1123	0.03	0.01
27	m-Xylene	1129	0.05	0.01
32	o-Xylene	1170	0.06	
40	4-Ethyltoluene	1212	0.01	
45	Styrene	1244	0.04	
47	1,2,4-Trimethylbenzene	1266	0.04	0.02
95	Naphthalene	1721	0.08	0.04
98	2-Methylnaphthalene	1838	0.06	
Terpenes (8)				
12	alpha-Pinene	1009	0.01	0.01
35	Limonene	1195		0.02
83	(E)-Caryophyllene*	1584	0.10	0.11
91	(Z)-Citral	1668		0.03
93	alpha-Muurolene*	1709	0.29	
94	(E)-Citral	1716	0.12	0.07
96	delta-Cadinene*	1749	0.44	
100	Geranylacetone	1845	0.11	0.04
Miscellaneous compounds (16)				
2	Ethylacetate	857	0.79	1.07
3	Nonane	891	0.02	0.03
9	2-Ethylfuran	943	0.05	0.02
11	Decane	993	0.02	0.02
19	Dimethyldisulfide	1053		0.06
22	Undecane	1095	0.04	0.02
36	Dodecane	1196	0.10	0.04
41	2-Pentylfuran	1221	0.02	0.01
51	Tridecane	1295	0.08	0.03
59	Dimethyltrisulfide	1363		0.06
66	Tetradecane	1396	0.12	

77	Pentadecane	1502	0.05	0.04
85	Hexadecane	1599	0.06	
86	2-Acetylthiazole	1635		0.23
99	Hexanoic acid	1842		0.05
102	2,6-di-tert-Butyl-p-cresol*	1905	6.41	0.30

* Compound tentatively identified by mass spectrum

I.S.: Internal standard

Table 18. 마비성 패류독소(PSP) 실험 및 굴가수분해물 저장중의 대장균군 및 생균수 변화

Item	Raw	Hydrolysate	Storage times (day)			
			0	20	40	60
Level of PSP	ND ¹⁾	ND				
Coliform bacteria			ND ²⁾	ND	ND	ND
Viable cell count/g			1.4x10 ³	1.4x10 ³	1.4x10 ³	1.4x10 ³

¹⁾ Toxicity was not detected by mouse assay

²⁾ Gas was not detected in presumptive test by MPN(lactose broth) method

Table 19. 마비성 패류독소(PSP) 실험 및 진주담치가수분해물 저장중의 대장균군 및 생균수 변화

Item	Raw	Hydrolysate	Storage times (day)			
			0	20	40	60
Level of PSP	ND ¹⁾	ND				
Coliform bacteria			ND ²⁾	ND	ND	ND
Viable cell count/g			0	0	0	0

¹⁾ Toxicity was not detected by mouse assay

²⁾ Gas was not detected in presumptive test by MPN(lactose broth) method

Table 20. 분말화 굴가수분해물 제품의 저장중 색도 및 아미노질소 변화

		Storage times (day)			
		0	20	40	60
Color value	L	+56.7	+58.7	+56.7	+56.5
	a	+14.5	+10.0	+14.7	+15.2
	b	+23.0	+24.8	+22.8	+22.3
	ΔE	+62.9	+64.5	+62.9	+62.6
Amino-N (g/100g)		2.04±0.00 ¹⁾	2.23±0.00	2.18±0.00	2.29±0.01

¹⁾ Average ± standard deviation (n=3)

Table 21. 분말화 진주담치가수분해물 제품의 저장중 색도 및 아미노질소 변화

		Storage times (day)			
		0	20	40	60
Color value	L	+51.3	+54.3	+52.1	+52.0
	a	+16.7	+13.5	+17.1	+18.5
	b	+22.6	+24.9	+22.9	+22.7
	ΔE	+58.5	+61.2	+59.4	+59.7
Amino-N (g/100g)		1.04±0.00 ¹⁾	1.11±0.00	0.99±0.01	1.04±0.02

¹⁾ Average ± standard deviation (n=3)

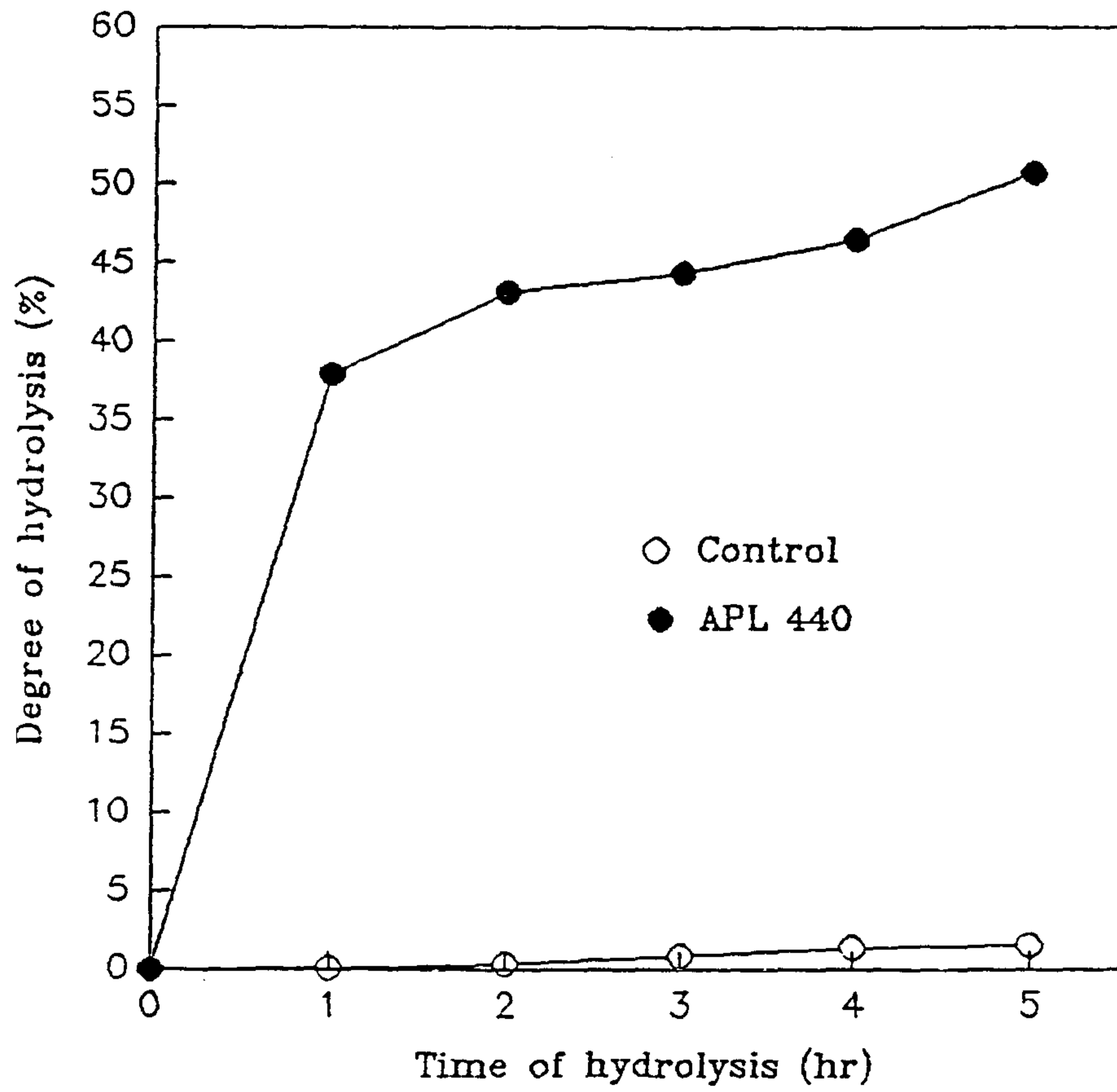


Fig. 1. APL-440 효소를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 60°C에서의 글
가수분해 정도.

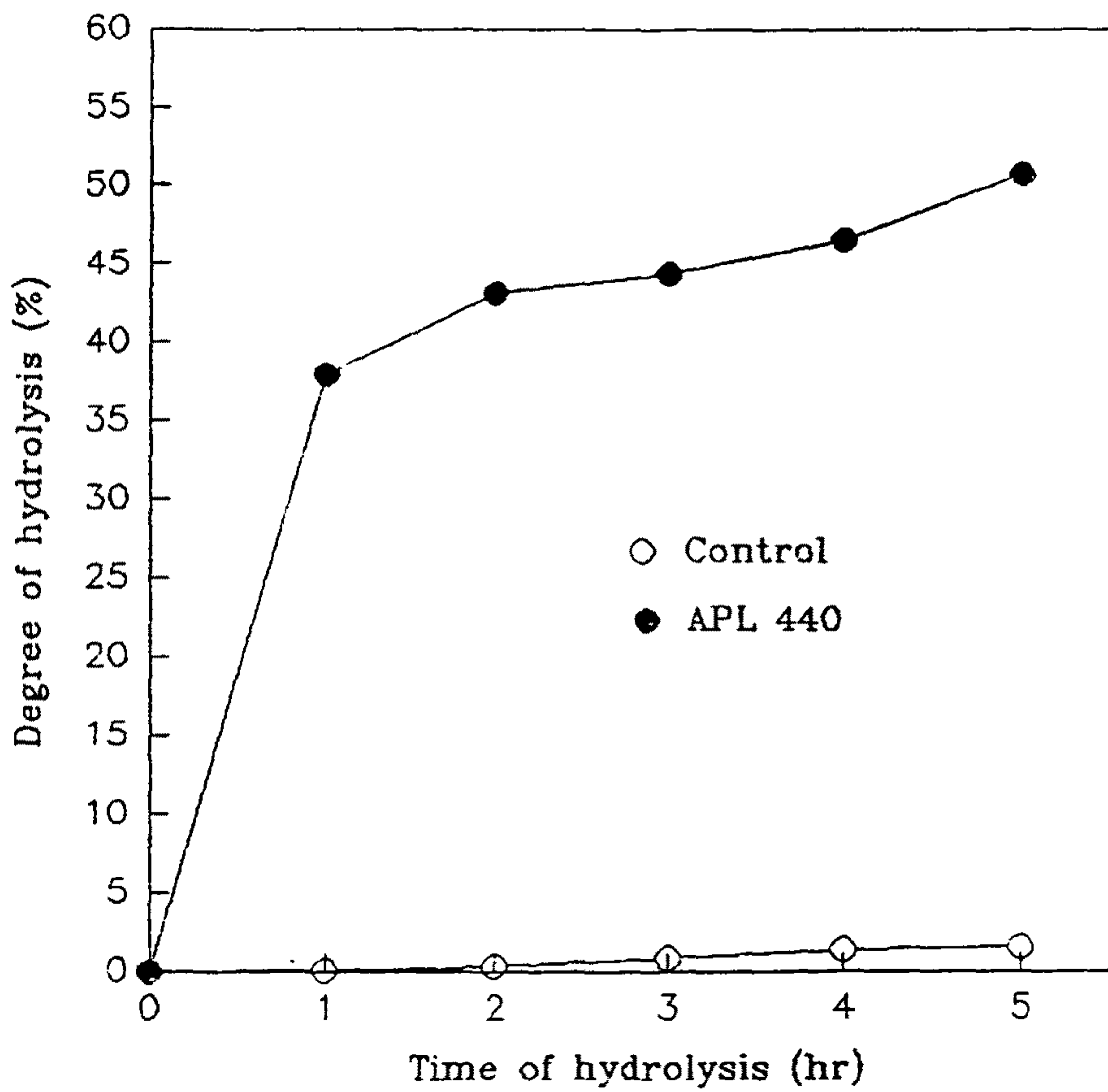


Fig. 2. APL-440 효소를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 60°C에서의 진주담치 가수분해 정도.

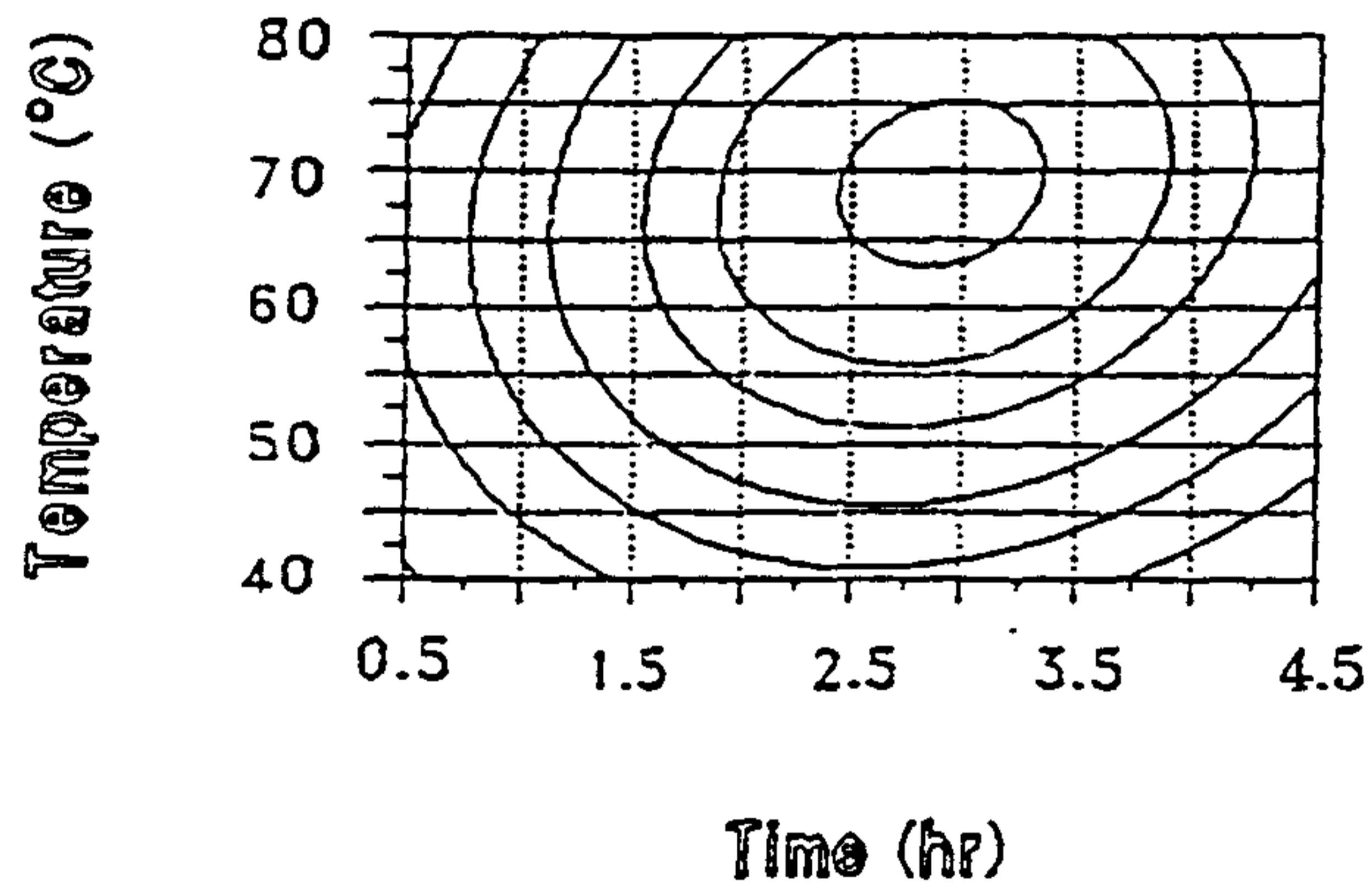
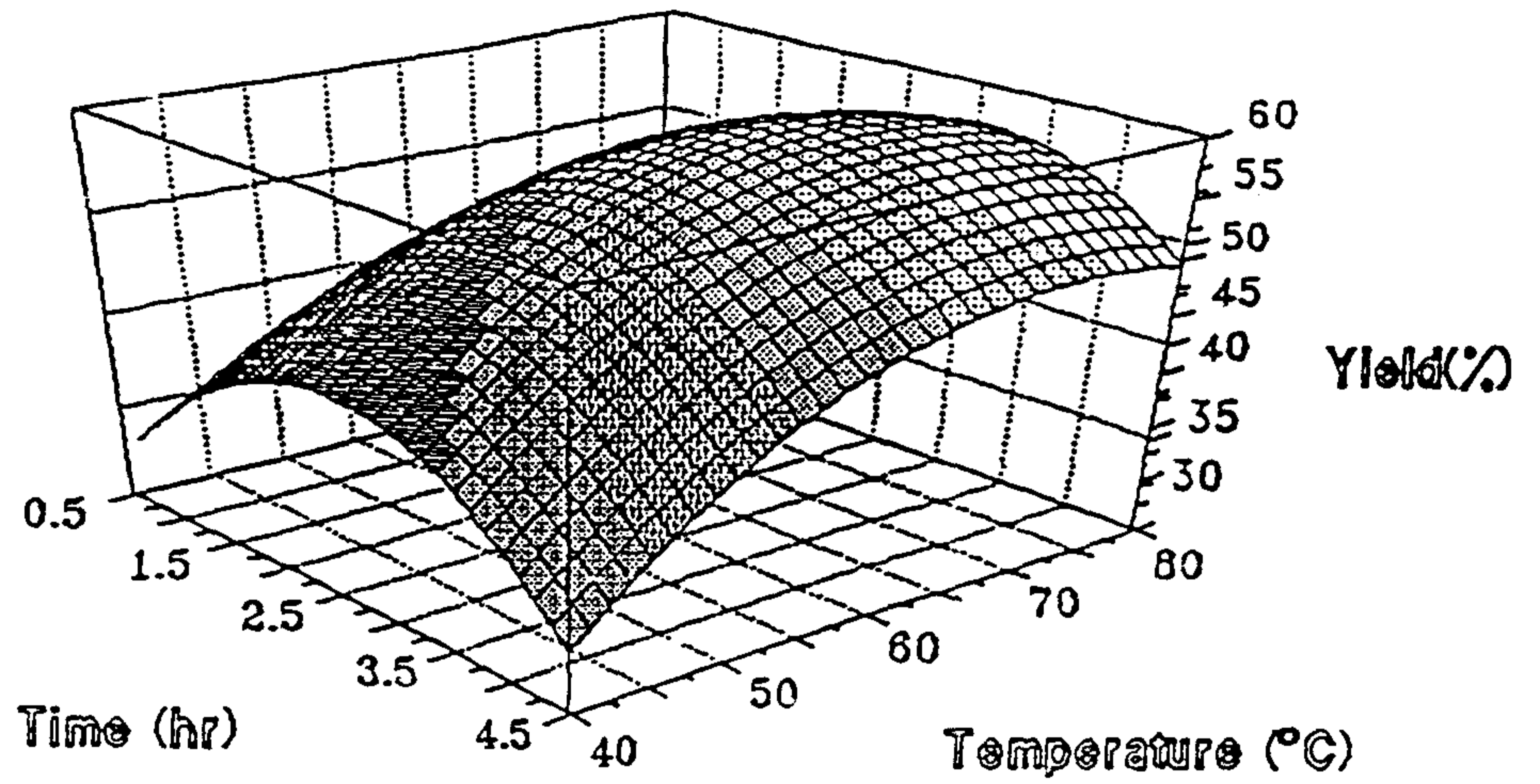


Fig. 3. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 반응온도와 시간에서의 반응표면 및 등고선 모식도.

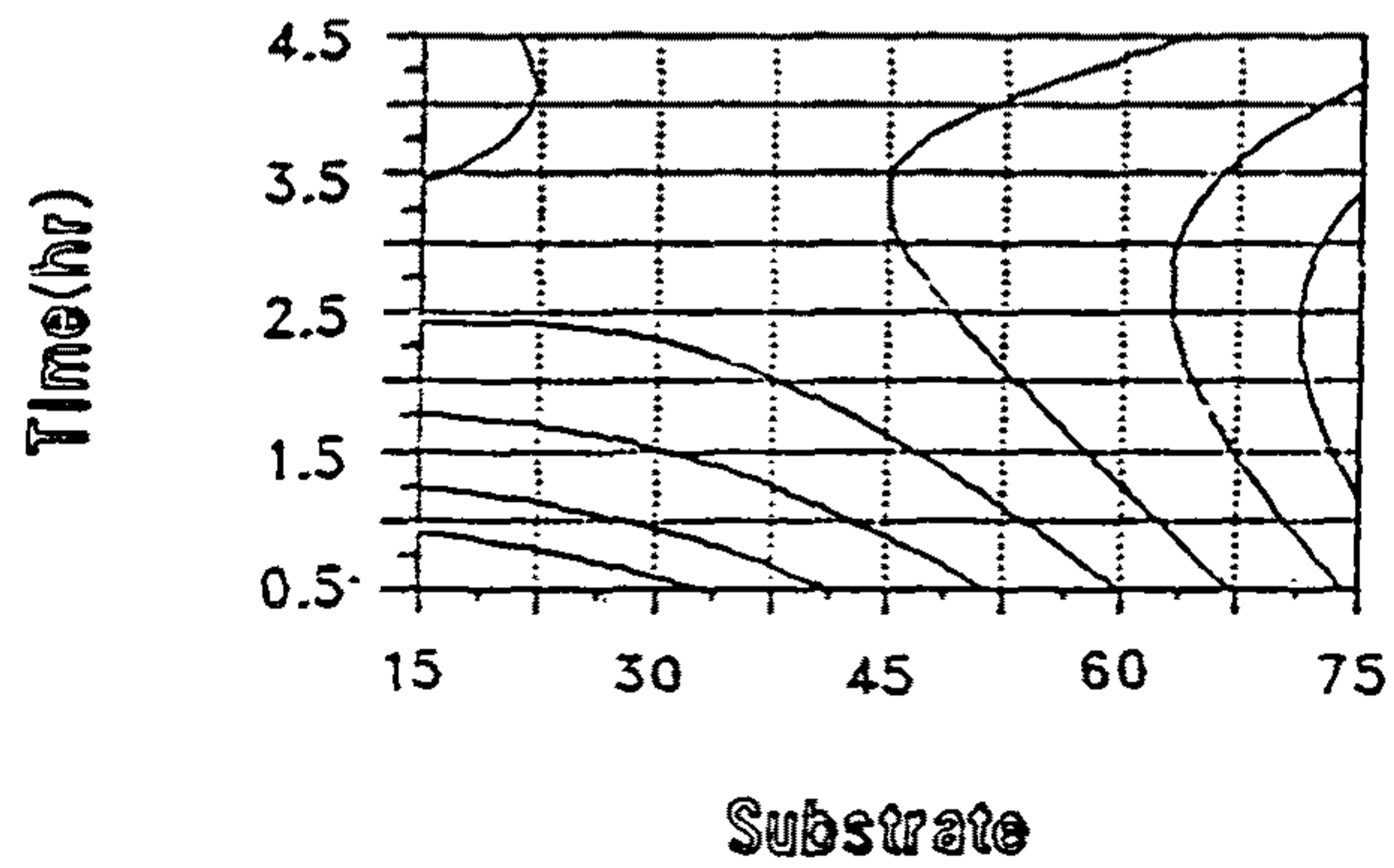
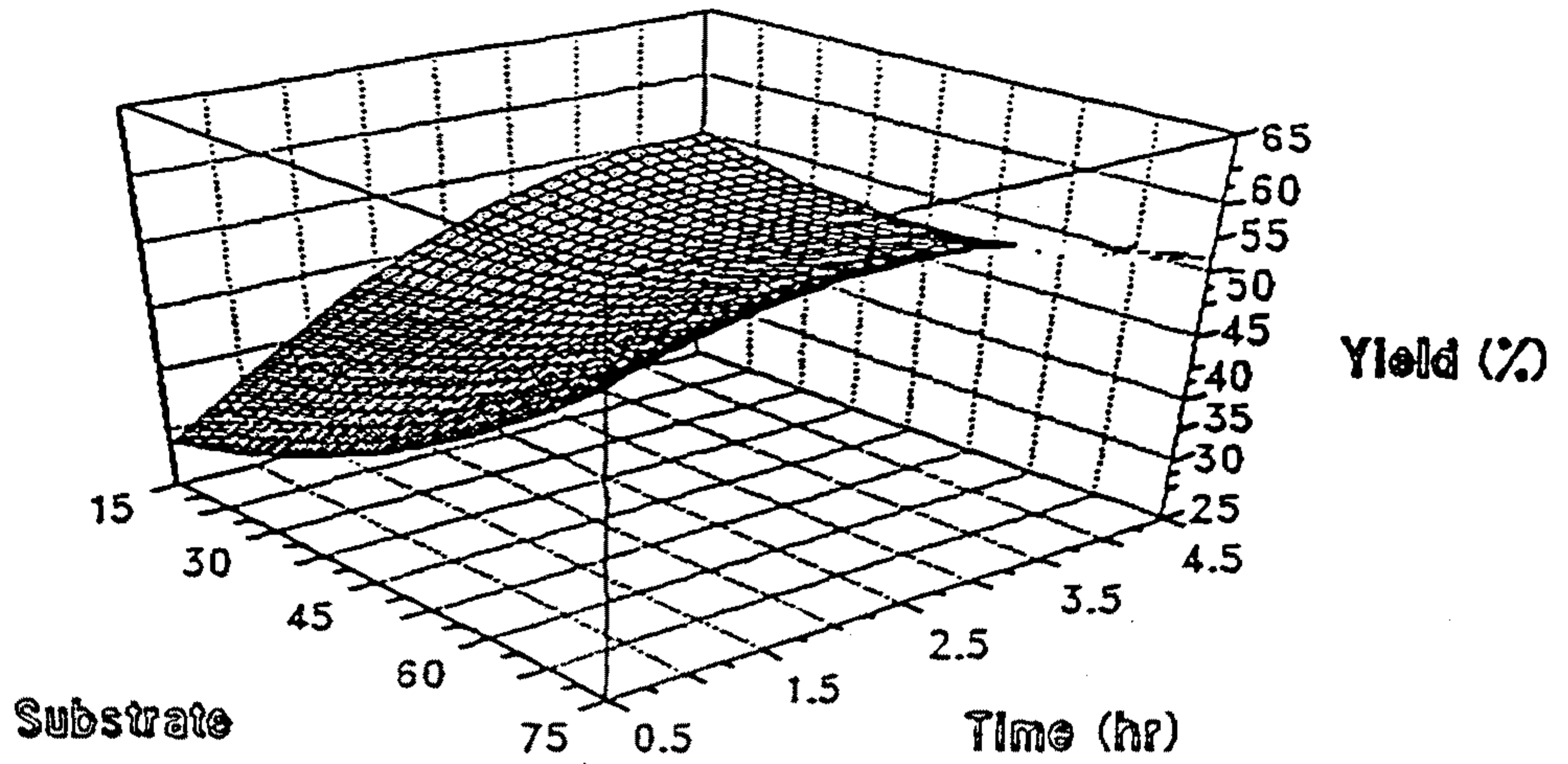


Fig. 4. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 기질농도와 반응시간에서의 반응 표면 및 등고선 모식도.

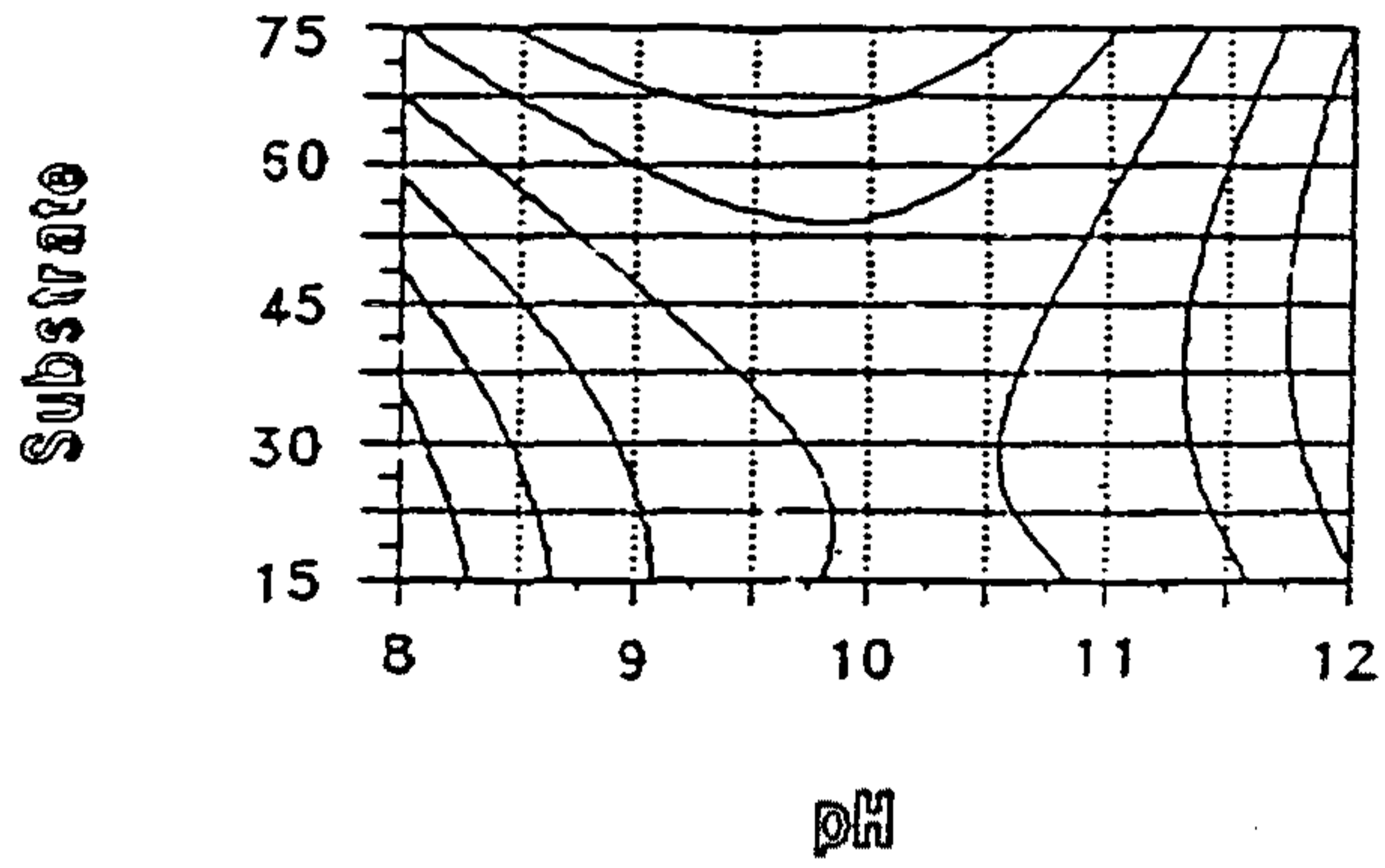
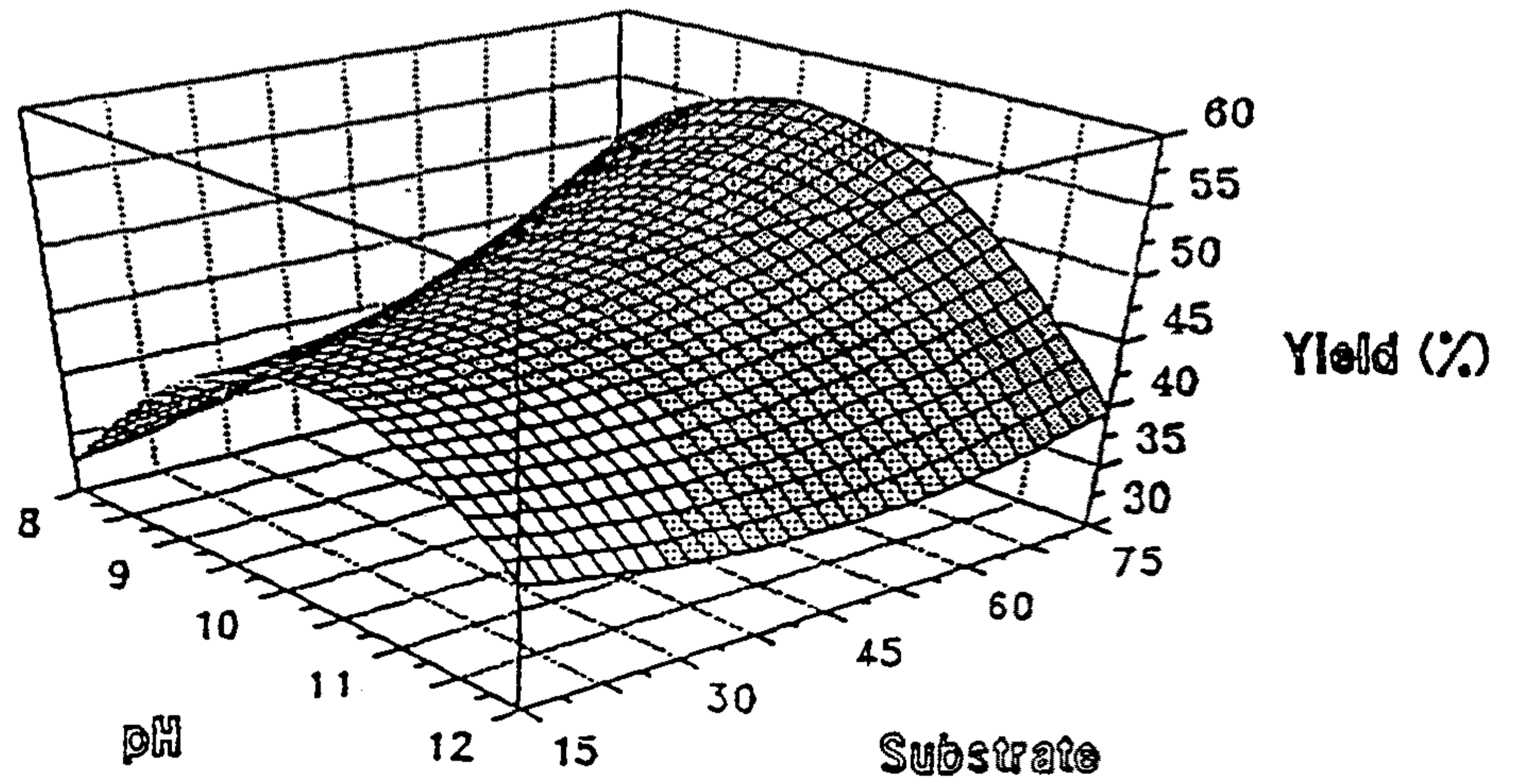


Fig. 5. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 pH와 기질농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도.

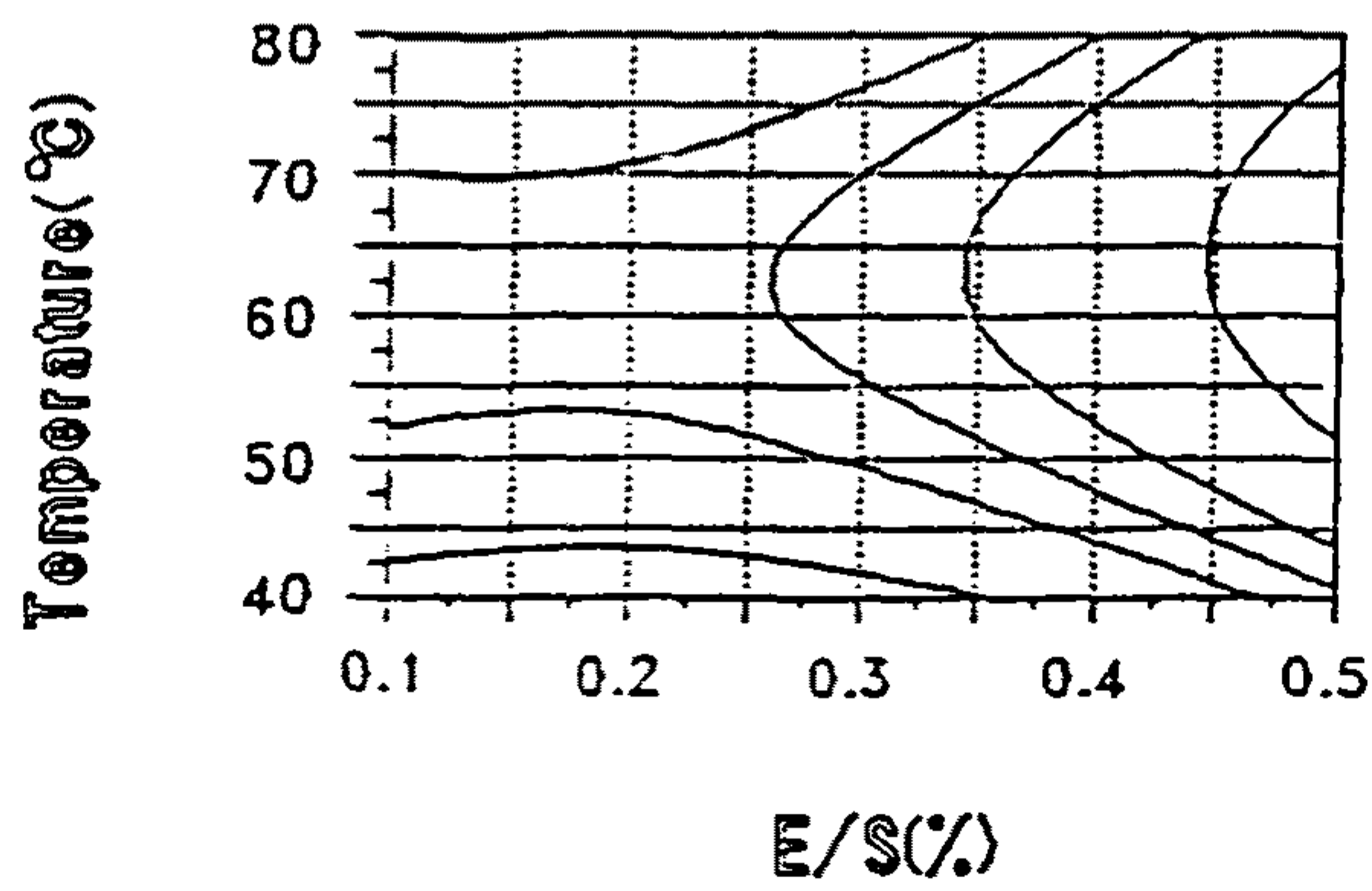
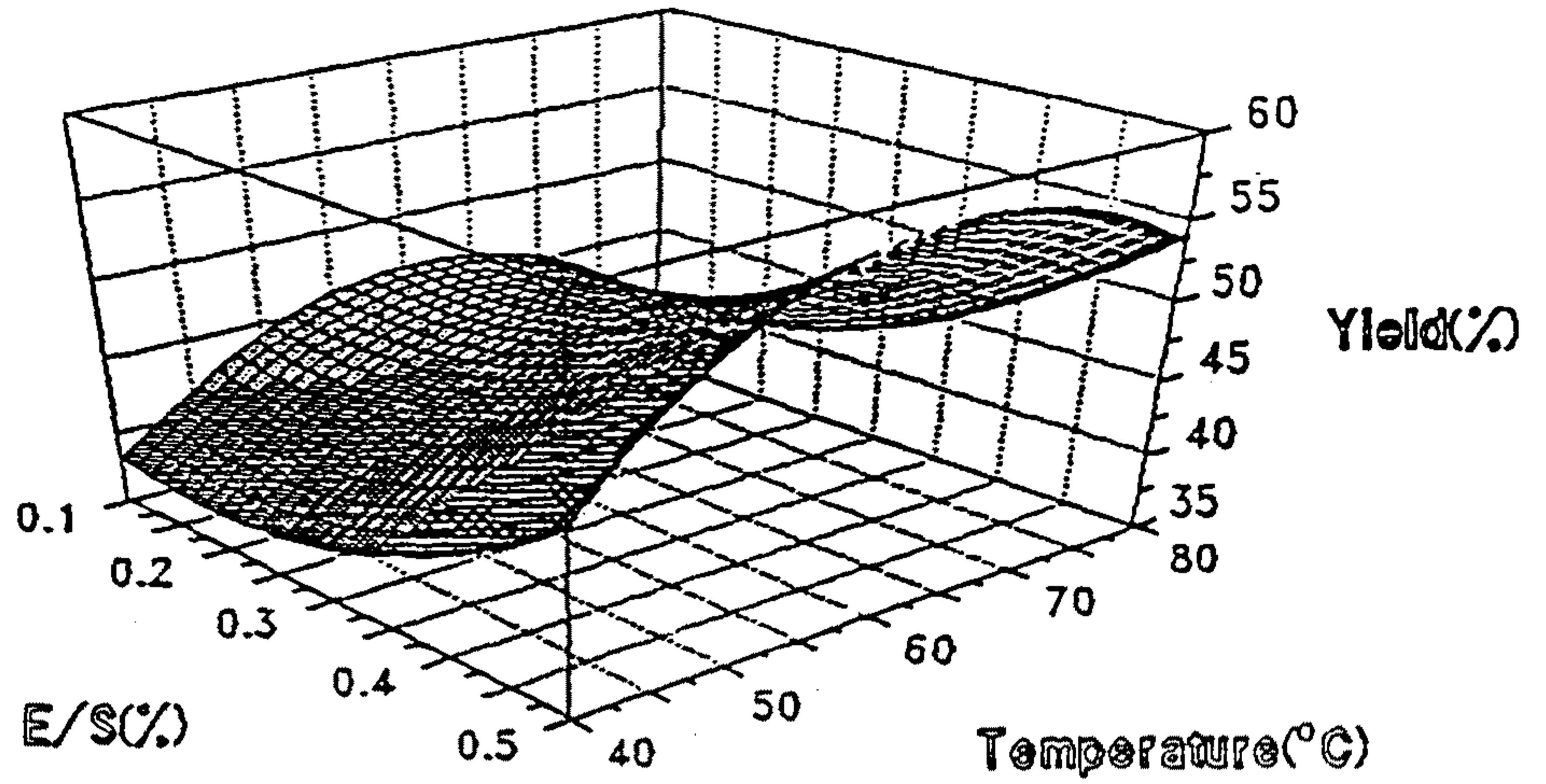


Fig. 6. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 효소농도와 반응 온도에서의 반응 표면 및 등고선 모식도.

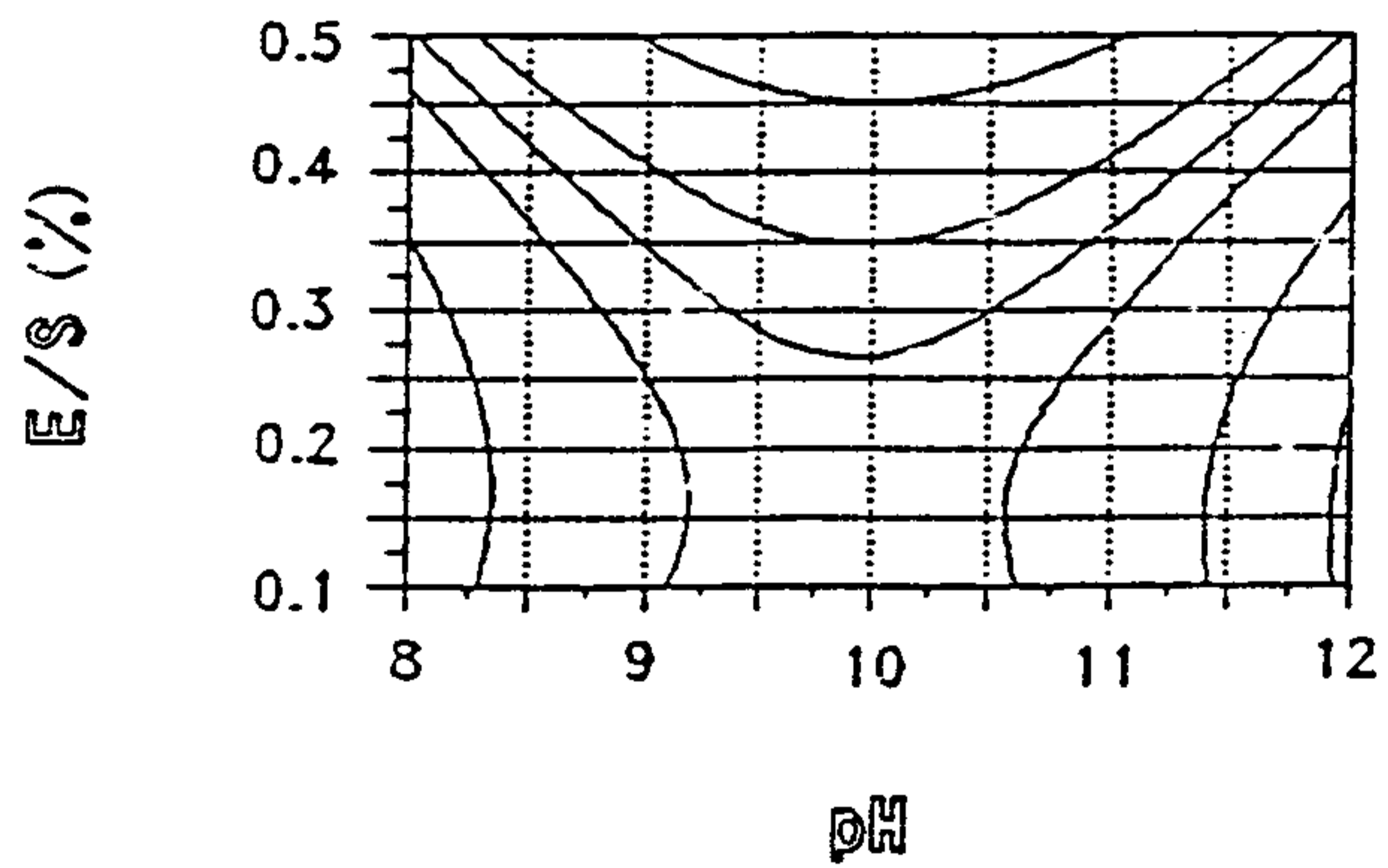
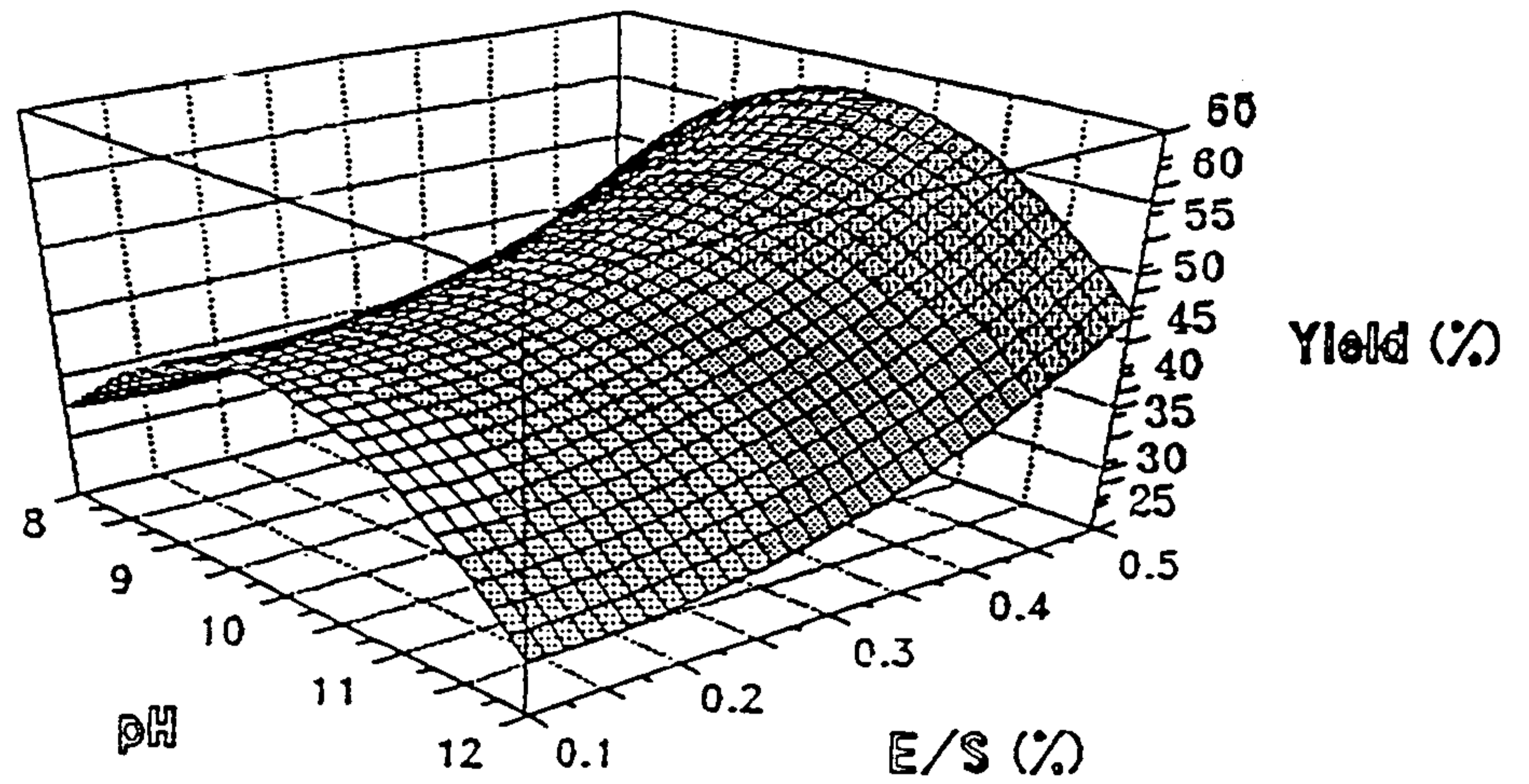


Fig. 7. 최적 굴 가수분해물 제조를 위한 pH와 효소농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도.

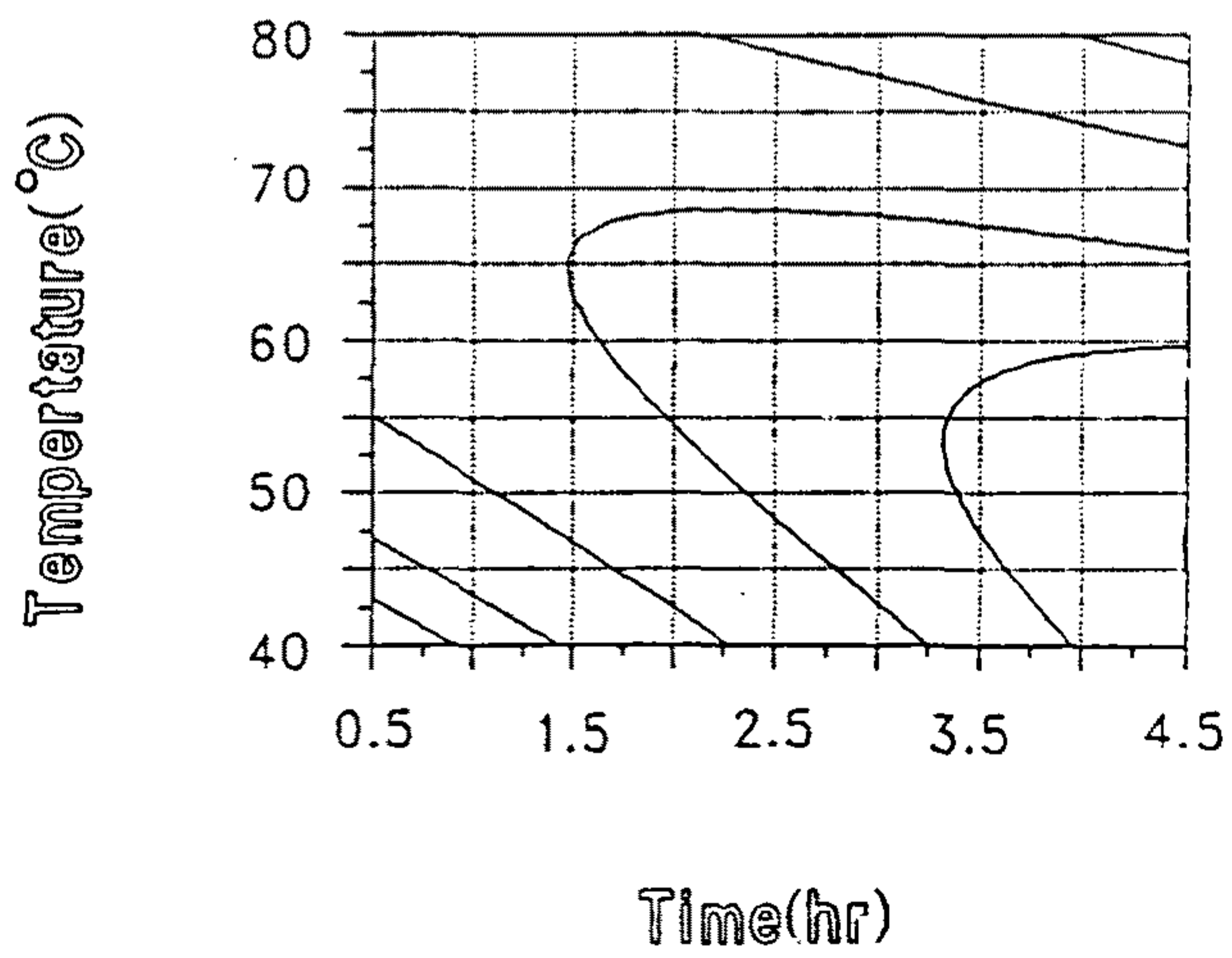
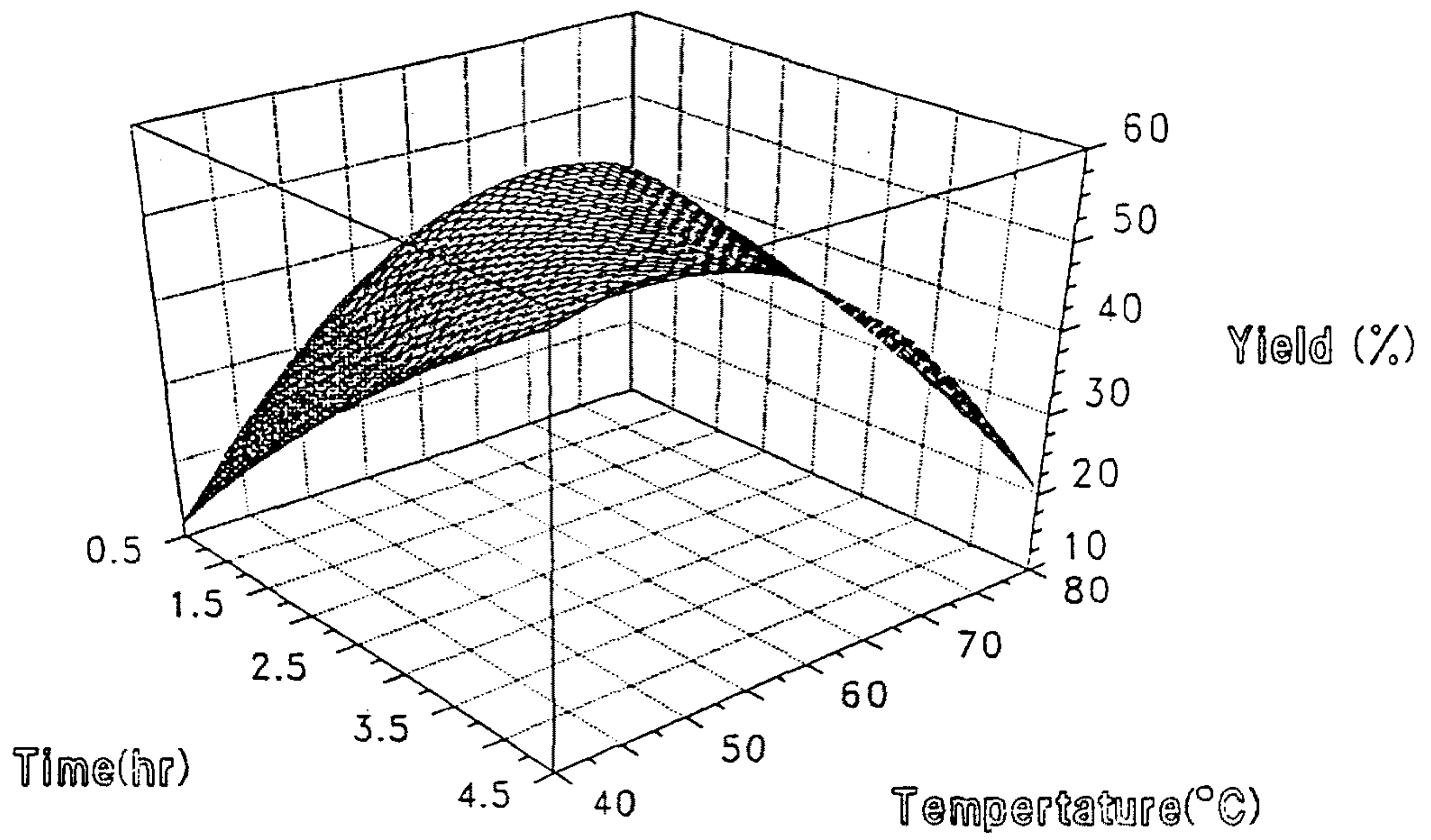


Fig. 8. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 반응 온도 및 시간에서의 반응 표면 및 등고선 모식도.

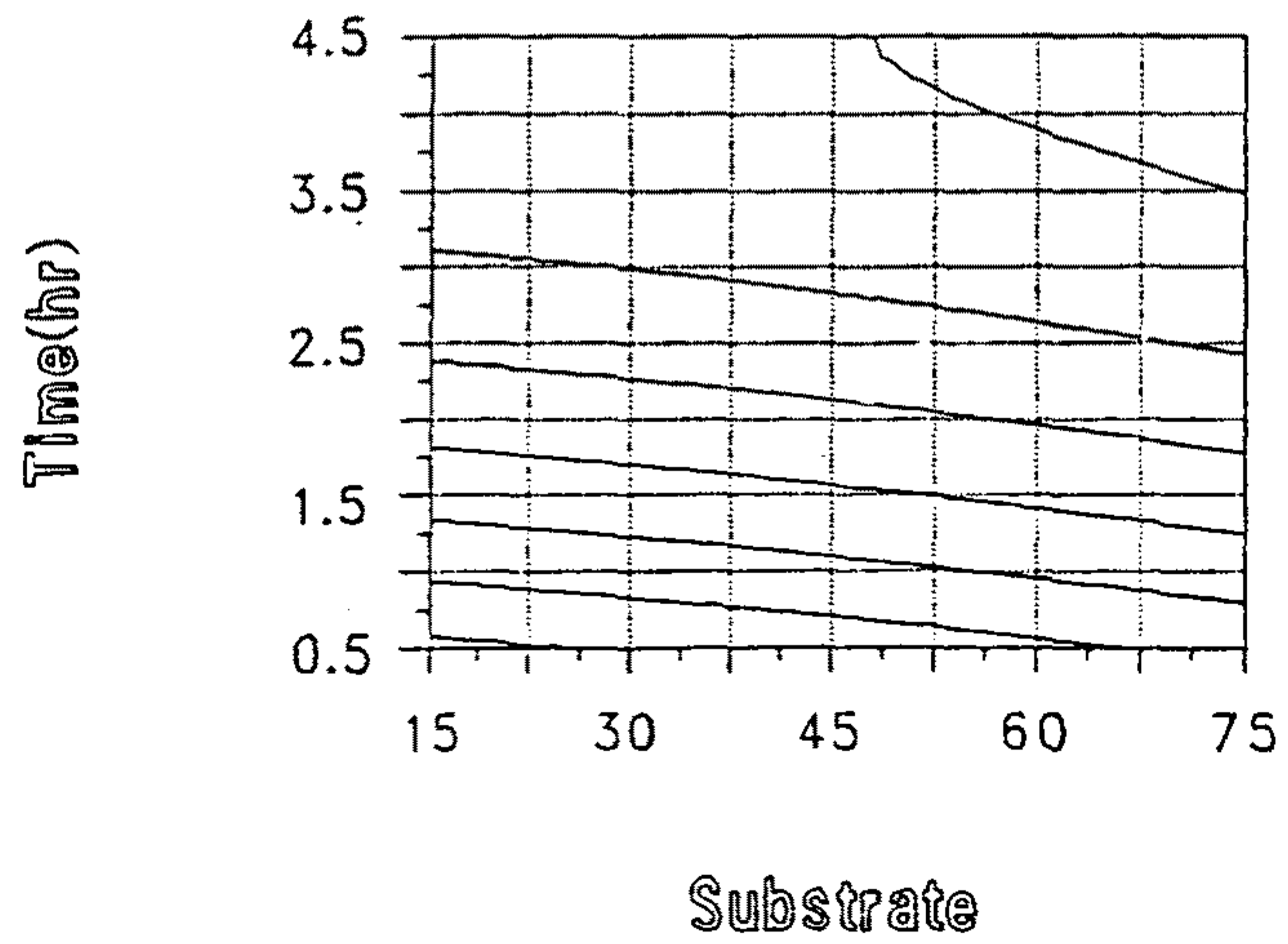
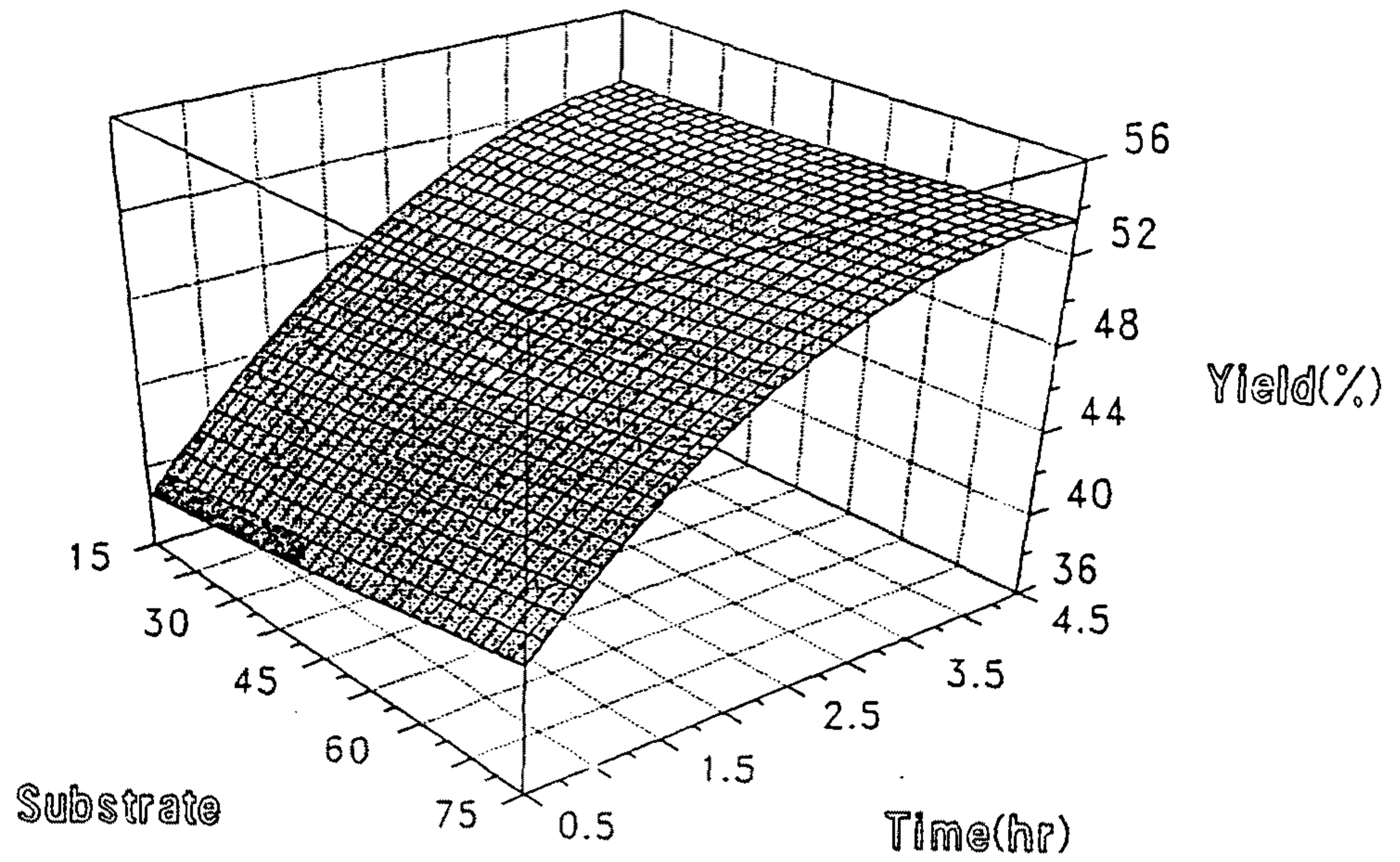


Fig. 9. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 기질농도와 반응시간에서의 반응 표면 및 등고선 모식도.

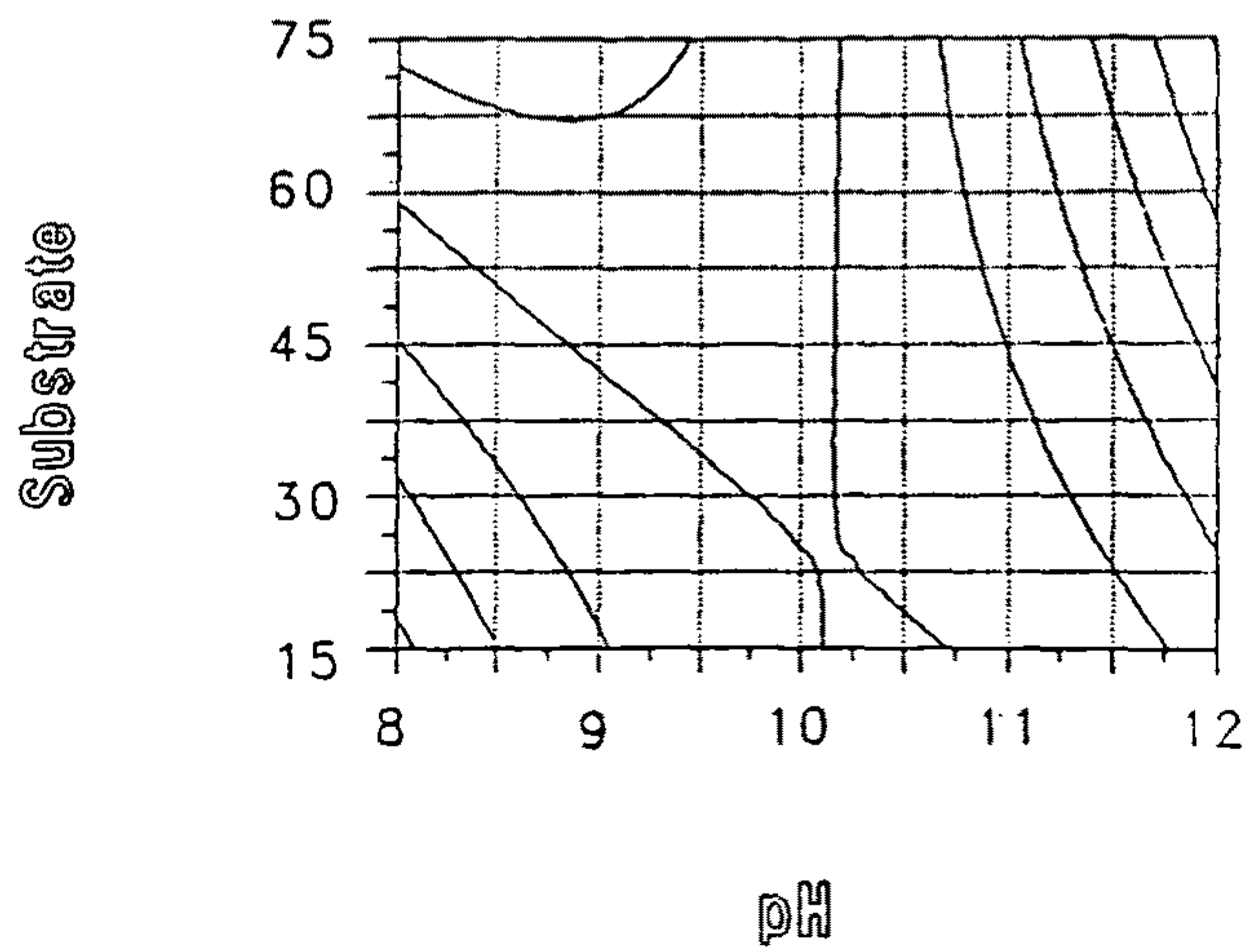
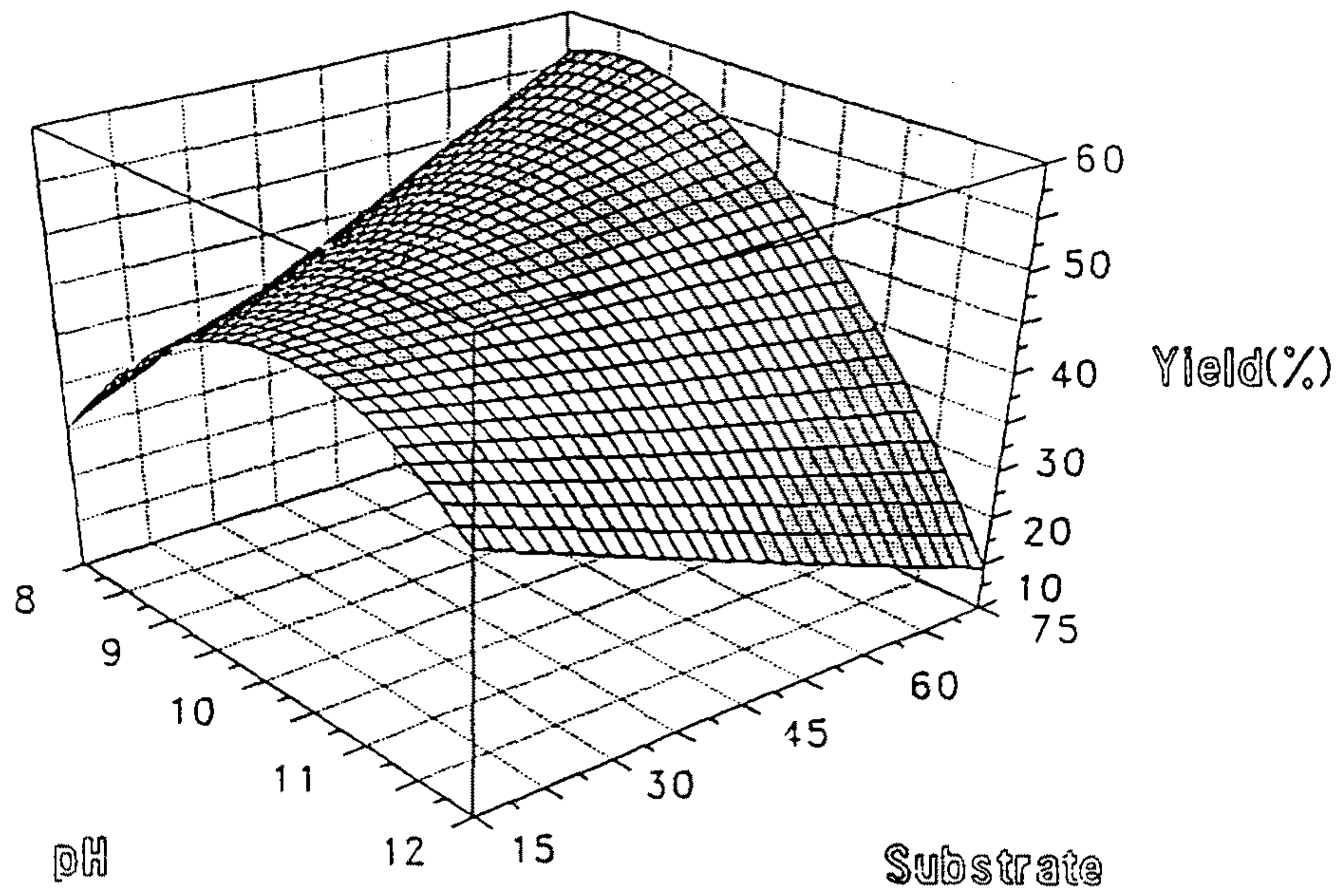


Fig. 10. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 pH와 기질농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도.

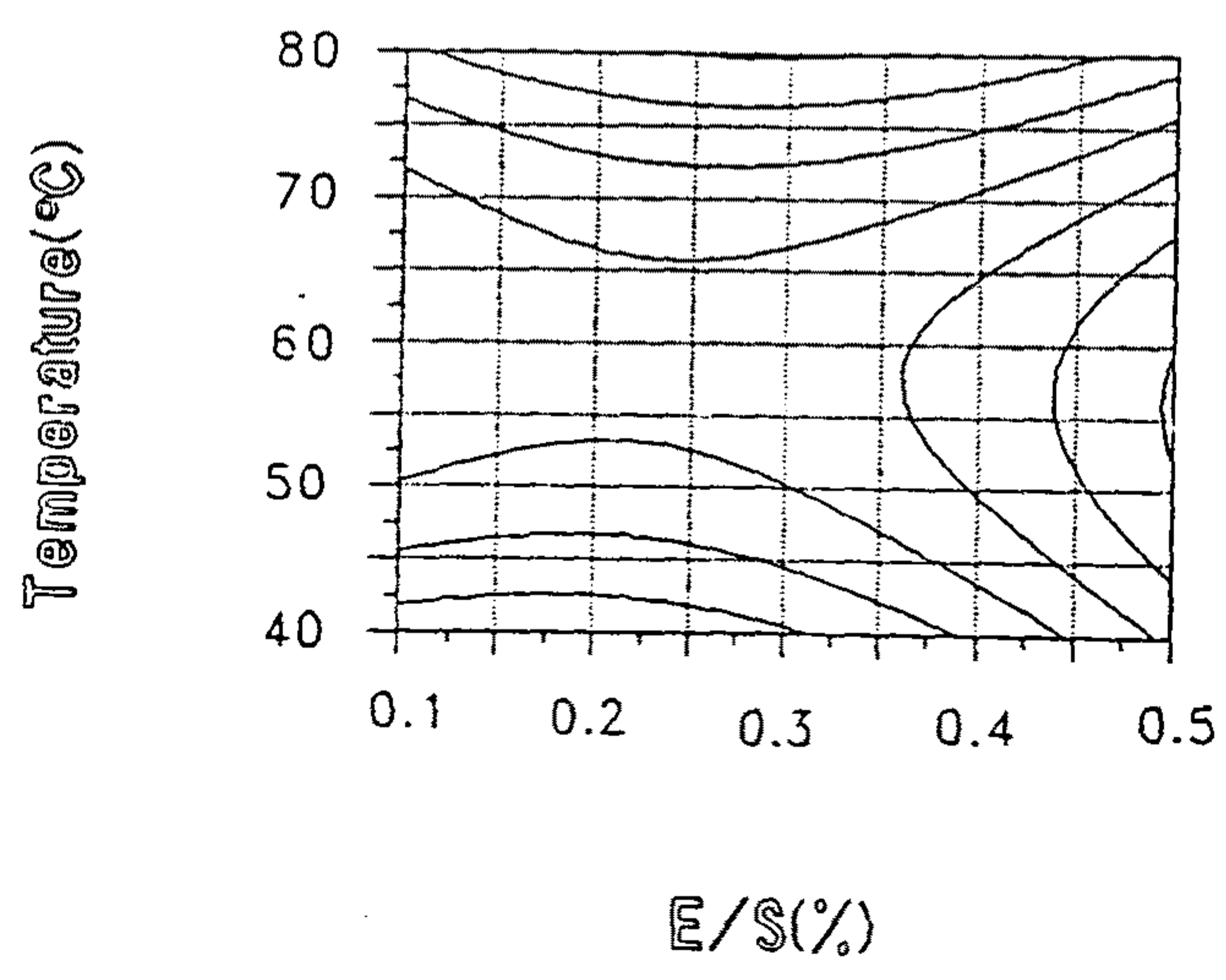
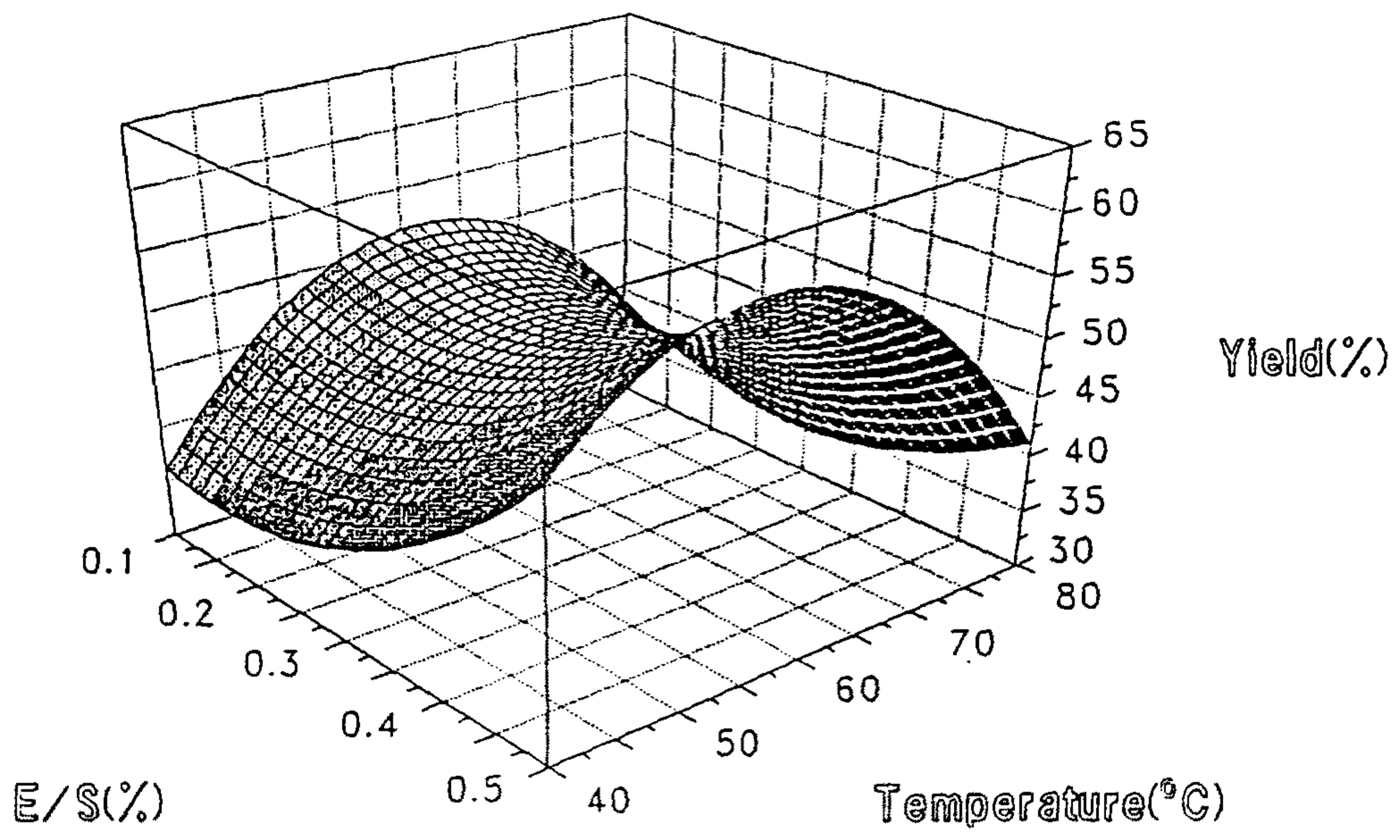


Fig. 11. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 효소농도와 반응온도에서의 반응 표면 및 등고선 모식도.

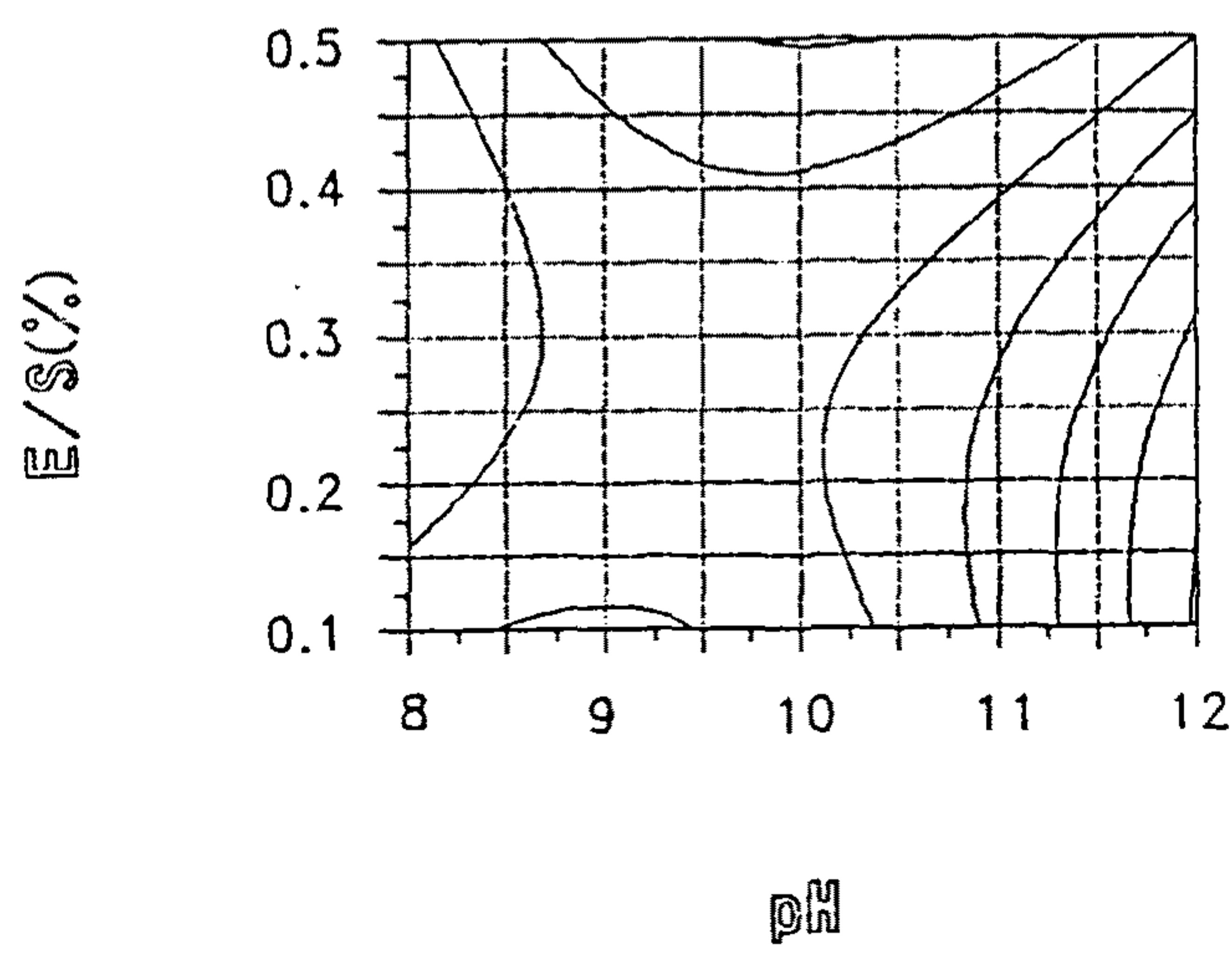
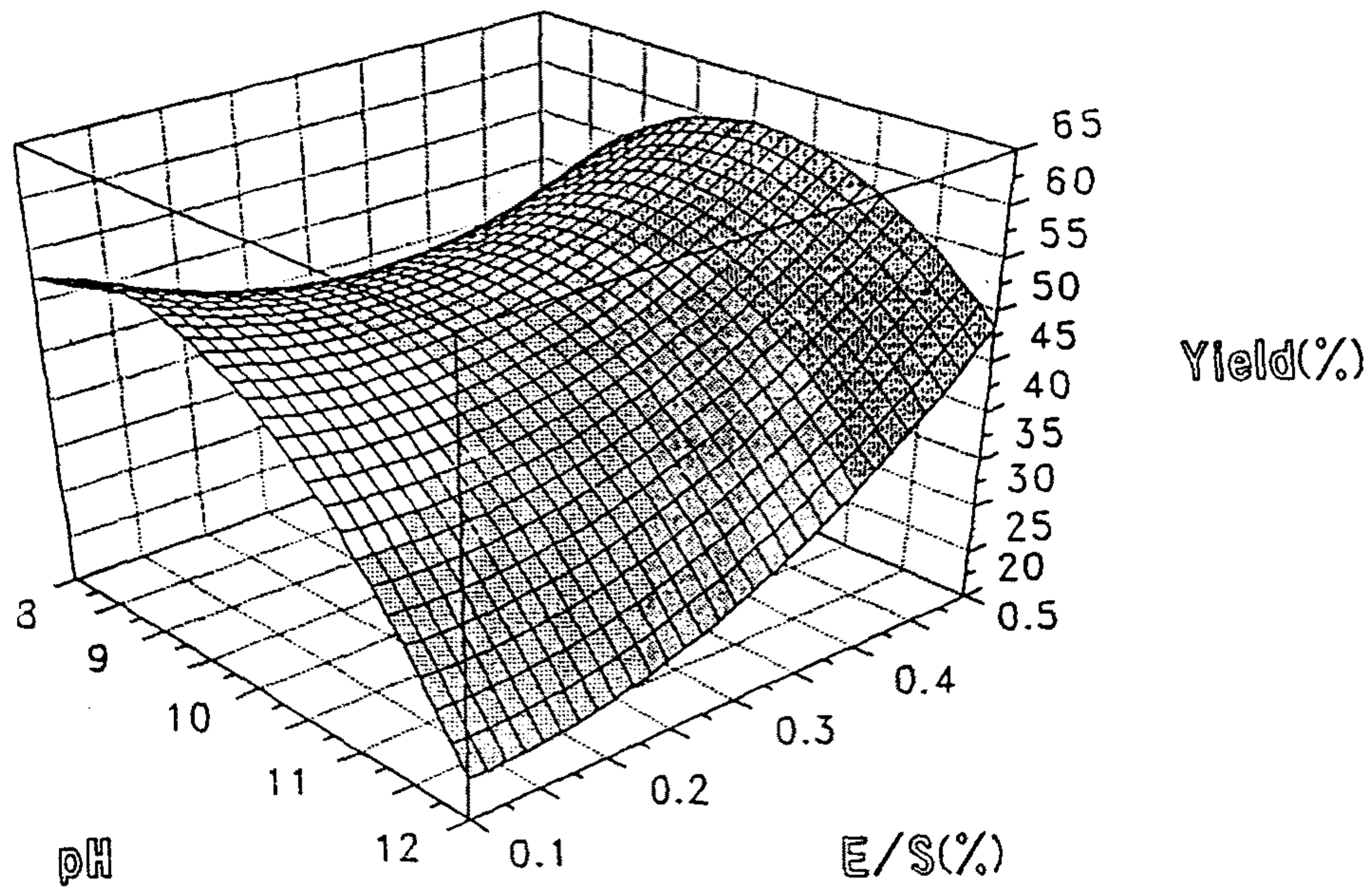


Fig. 12. 최적 진주담치 가수분해물 제조를 위한 pH와 효소농도에서의 반응표면 및 등고선 모식도.

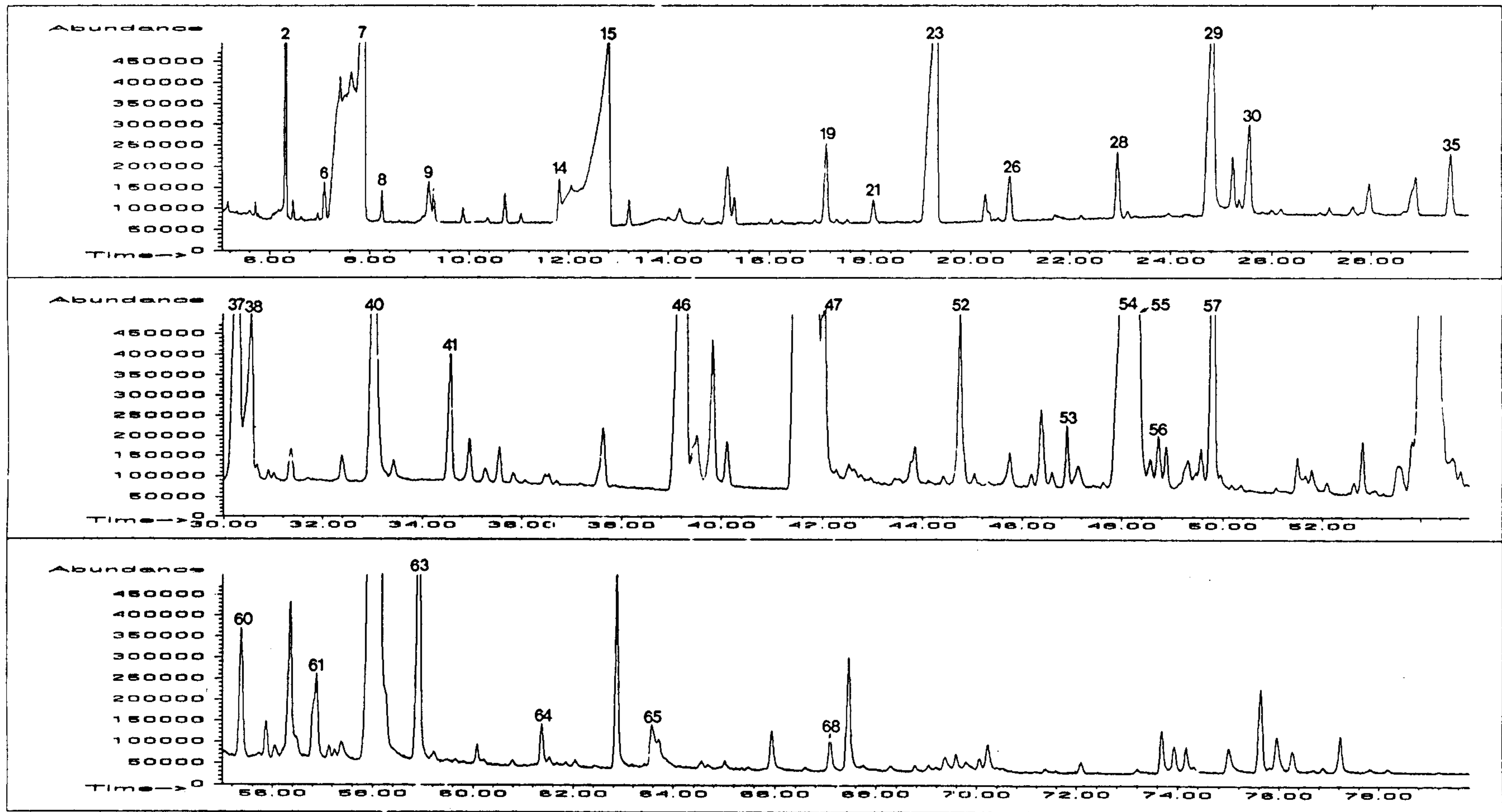


Fig. 13. Total ion chromatogram of volatile flavor components in oyster.
 The peak number correspond to those listed in Table 16.

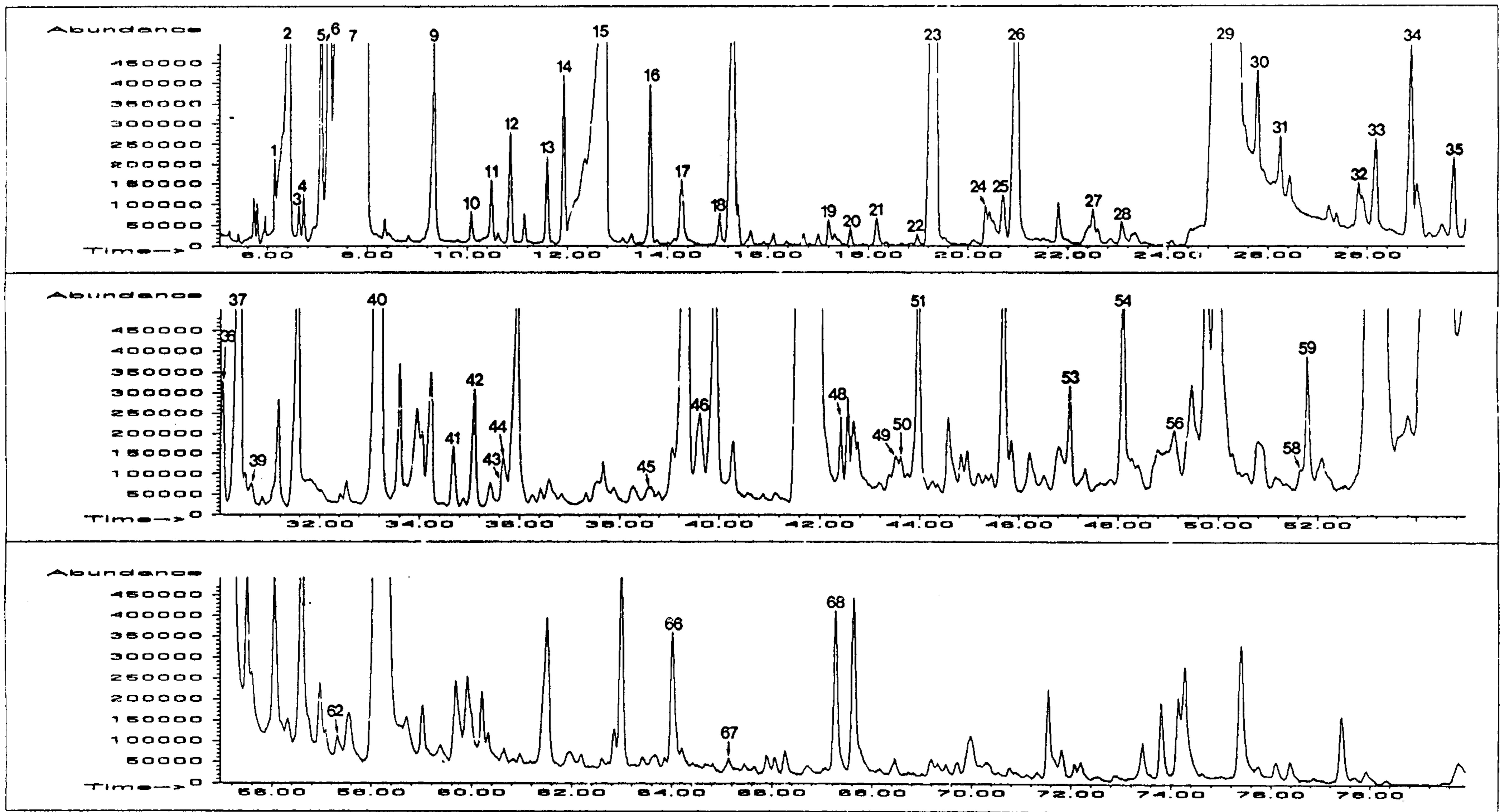


Fig. 14. Total ion chromatogram of volatile flavor components in oyster hydrolysate. The peak number correspond to those listed in Table 16.

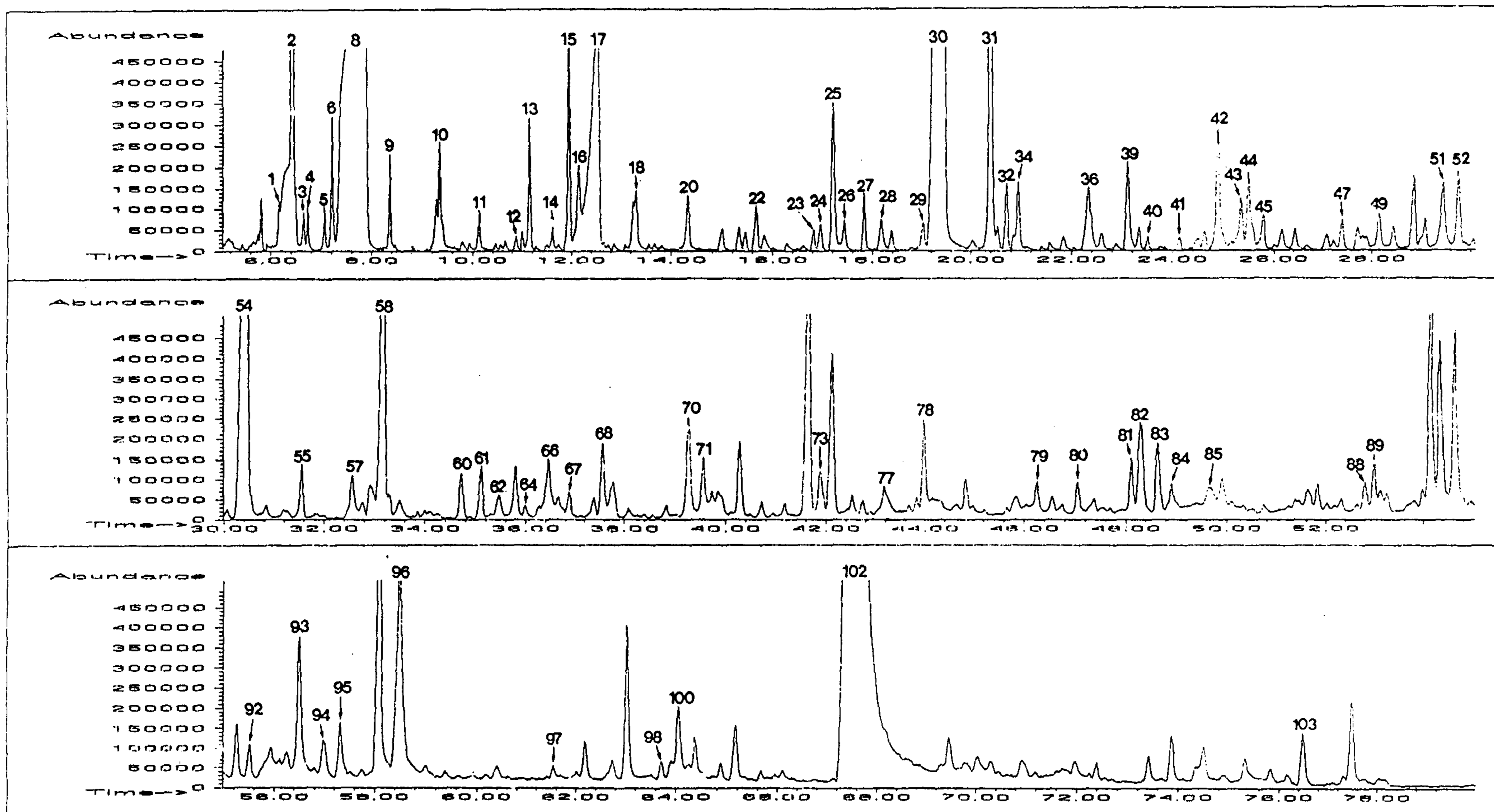


Fig. 15. Total ion chromatogram of volatile flavor components in sea mussel. The peak number correspond to those listed in Table 17.

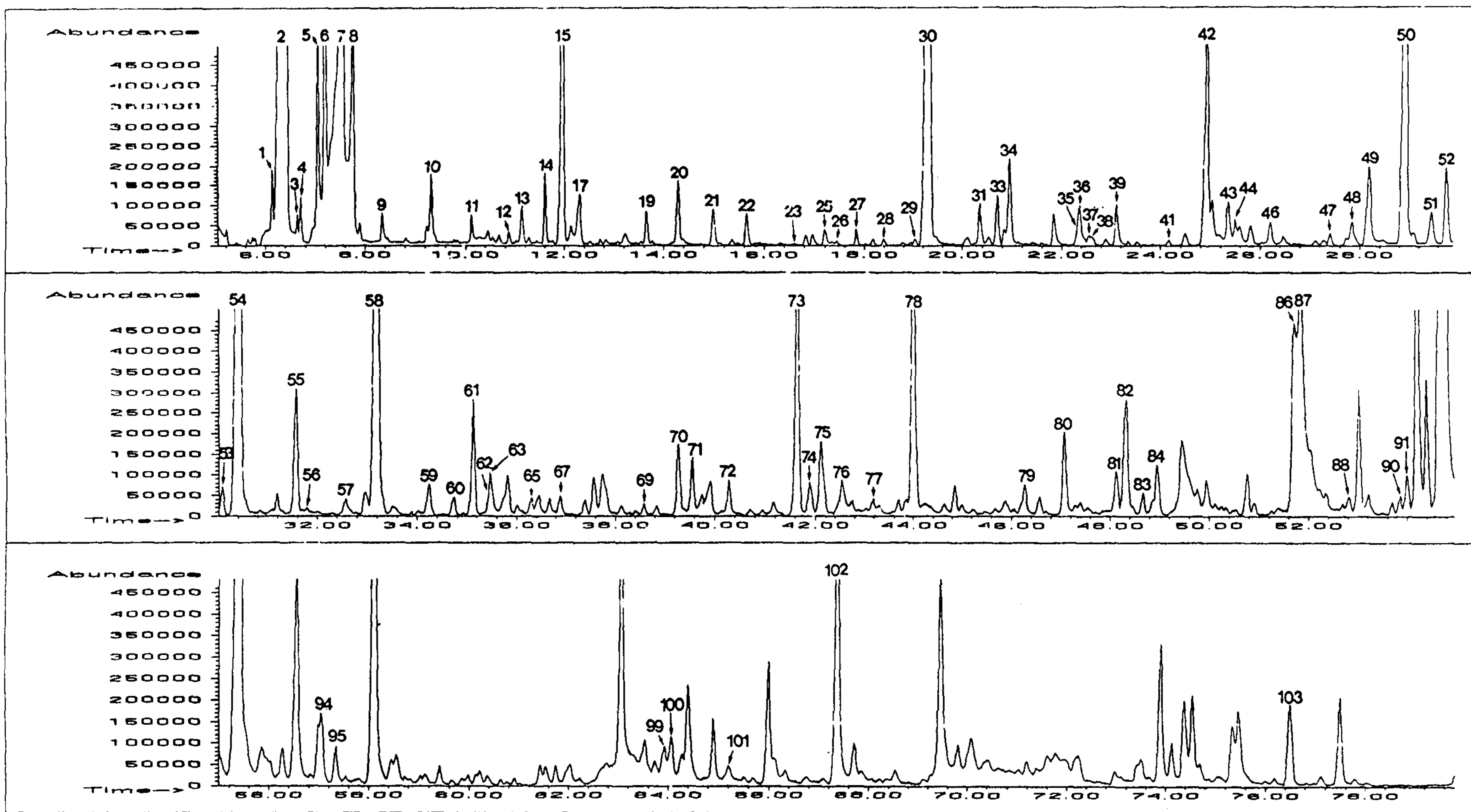


Fig. 16. Total ion chromatogram of volatile flavor components in sea mussel hydrolysate. The peak number correspond to those listed in Table

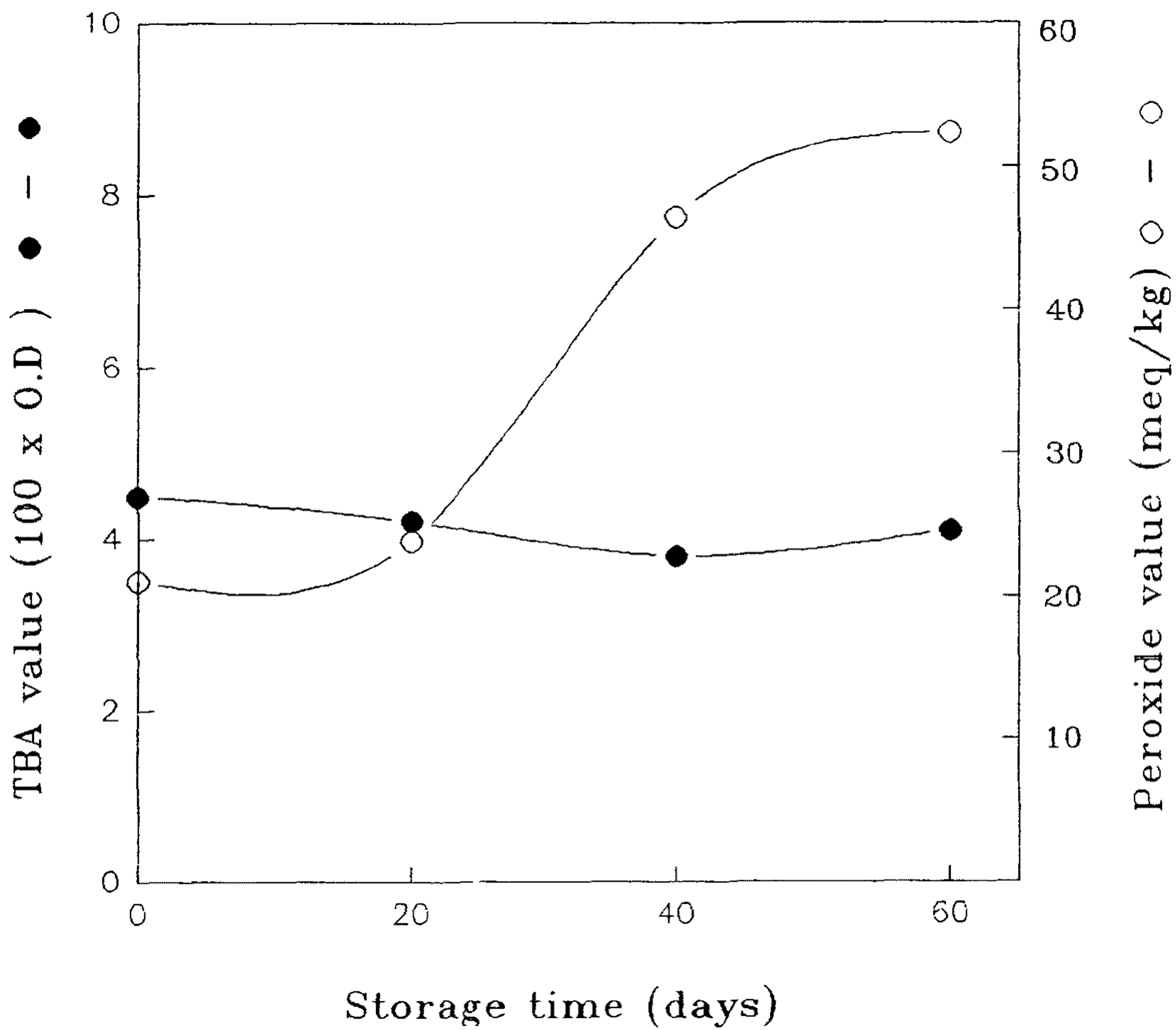


Fig. 17. 분말 글가수분해물 제품의 저장중 TBA값 및 과산화물가(POV) 변화.

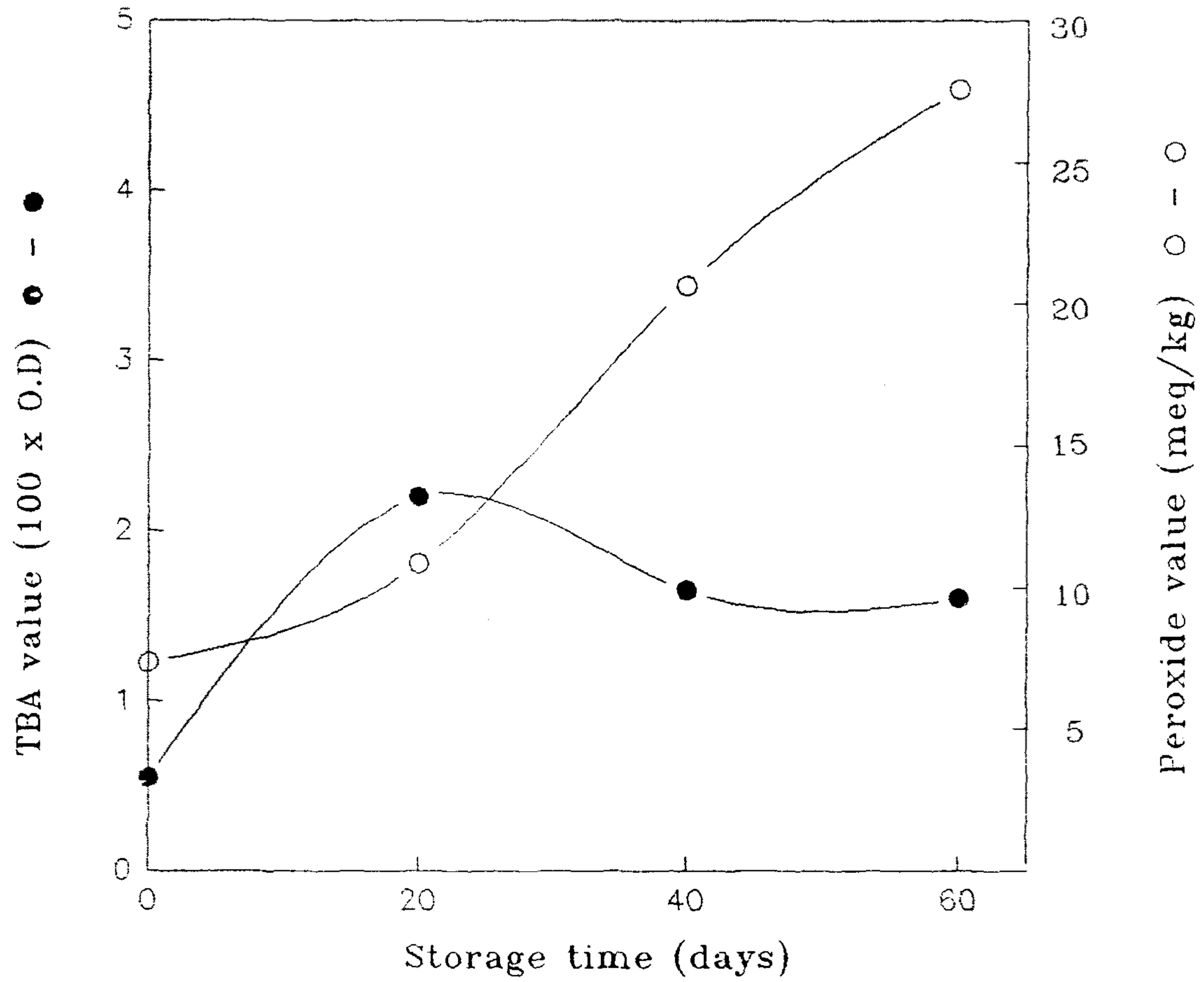


Fig. 18. 분말 진주담치가수분해물 제품의 저장중 TBA값 및 과산화물가(POV)변화