

## 식품소재로서 굴통조림 가공부산액의 성분 특성

김진수<sup>†</sup> · 허민수 · 염동민\*

경상대학교 해양생물이용학부 · 해양산업연구소

\*영산대학 식품가공제과제빵과

### Component Characteristics of Canned Oyster Processing Waste Water as a Food Resource

Jin-Soo Kim<sup>†</sup>, Min-Soo Heu and Dong-Min Yeum\*

Division of Marine Bioscience/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,  
Tongyeong 650-160, Korea

\*Dept. of Food Processing and Baking, Yangsan College, Yangsan 628-040, Korea

#### Abstract

As a part of basic investigation for utilization of canned food processing by-products, a food components of the canned oyster processing waste water such as boiled and released water (BRW), wash water (WW) were investigated and compared with hot-water extracts from oyster. From the results of measuring heavy metal content, viable cells and coliform group, the canned oyster processing waste waters might not invoke health risk in using food resource. The contents of taste compounds (free amino acids, ATP related compounds, TMA (O) and total creatinine) of BRW and WW accounted for about 254% and 95%, respectively, in comparison with those of control (hot-water extract from oyster). The BRW showed a very high content of salt in comparing to the WW and control. In descending order, the values of whiteness index was WW, control and BRW. Sensory scores for color, oyster flavor intensity and saline taste were not significantly different between WW and control. But, BRW had the highest score in oyster flavor intensity, while had the lowest score in color and saline taste. But, the color and saline taste of BRW might be able to control by some pretreatment (concentration and drying in mild condition, desalination and recipe control etc). These results indicated that BRW and WW generated from various step during canned oyster processing could be a potential food resource by controlling of saline taste and color intensity.

**Key words:** by-products, canned oyster, liquid wastes, boiled and relased water, wash water

#### 서 론

1996년도 우리나라 굴 총생산량은 약 20만여톤으로 일반 폐류 생산량의 절반 이상을 차지하고 있으며, 대부분이 양식에 의존하고 있다(1). 양식굴은 산란기 등의 원료학적 특성으로 인하여 10월부터 익년 3월까지의 대부분이 생식으로 이용되고 있고, 4월부터 7월까지의 굴가공품(굴통조림, 건조굴 및 굴젓갈 등)으로 이용되고 있으며, 이 중 중요 품목은 굴통조림이다. 굴통조림은 탈각을 위한 열처리공정(레토르트에서 자숙처리)과 이물질 제거공정(수세처리)을 거치게 되므로, 가공 중 반드시 부산물인 자숙유리수와 수세수가 발생하고, 이를 방류하는 경우 환경오염을 야기하여 사회적 문제로 대두된다. 그러나, 굴통조림 가공 부산물인 자숙유리수와 수세수에는 taurine, 단백질 및 글리코제과 같은 유용 영양성분이 다량 함유되어 있어 식품소재로 활용 가능성이 상당히 높다.

이로 인해 실제로 굴통조림 가공 부산액 중 수세수는 식염농도가 낮아 농축하여 소스(sauce)로 일부 이용되기도 하나, 자숙유리수는 대량으로 양산되고 있음에도 불구하고 식염농도가 높음으로 인해 이용도가 적어 대부분이 연안으로 폐기되고 있는 실정이다

굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수를 고도 이용할 목적으로 Kang 등(2,3)은 고농도의 식염을 함유하고 있는 자숙유리수를 식품재자원으로 이용하기 위하여 탈염처리조건과 탈염에 의한 식품성분 변화에 대하여 검토한 바가 있고, Shiau와 Chai(4)는 생굴 수세수를 액상 굴스프 소재로서 검토한 바가 있으며, Kim(5)은 수세수를 수산식품 조미제 소재로서 검토한 바가 있다. 그러나 이들 연구자들 중 Shiau와 Chai(4) 및 Kim(5)의 경우 식염농도가 낮으면서 유용성분이 다량 함유되어 있어 현재에도 소스 등의 소재로 이용되고 있는 수세수를 원료로 하였고, Kang 등(2,3)의 경우

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: jinsukim@gshp.gsnu.ac.kr  
Phone: 82-55-640-3118, Fax: 82-55-640-3111

탈염하는 경우 이용도가 상당히 높으리라 예상되는 자숙유리수를 탈염에 의해 식품소재로서 이용 가능성에 대한 기초 연구를 하여, 실제로 식염을 함유한 상태에서 분말화하여 인스턴트 분말스프로 이용하고자 시도한 연구는 없다.

본 연구에서는 통조림 가공 중 대량으로 양산되고 있으나 대부분이 폐기되어 환경오염을 야기하고 있는 굴통조림 부산물을 인스턴트 분말스프와 같이 효율적으로 이용하기 위한 일련의 기초 연구로서 굴통조림 부산액(자숙유리수와 수세수)의 식품성분 특성을 굴 열수추출물과 비교, 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

식품가공소재로 검토한 굴(*Crassostrea gigas*) 가공 부산액은 1999년 4월에 경남 통영소재 대원식품(주)에서 통조림 제조(Fig. 1) 중 발생하는 자숙유리수(탈각을 위하여 레토르트에서 열처리 중 발생하는 유리수)와 수세수(이물질 분리를 위하여 수세 및 세척으로 얻은 수세수)를 구입하여 여과 후 동결(-40°C)에 보관하여 두고 성분분석용 원료로 사용하였다. 한편, 열수추출물은 1999년 4월에 대원식품(주)로부터 통조림 제조 원료로 사용되고 있는 생굴에 5배(w/v)의 물을 가하고 추출(95°C, 3시간) 및 정용(500 mL)한 다음, 원심분리(5,000 rpm, 20분)하여 자숙유리수 및 수세수의 품질지표로서 사용하였다.

### 일반성분, 글리코겐 및 염도의 측정

일반성분은 상법에 따라 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법으로 질소를 정량한 후 질소계수

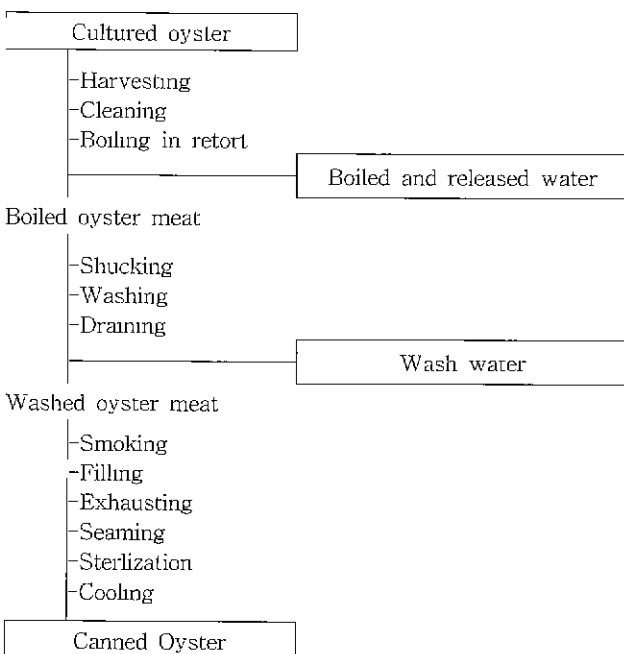


Fig. 1. Flow diagram for preparation of canned oyster.

(6.25)를 이용하여 계산하였고, 조지방은 Soxhlet법에 따라 측정하였으며, 회분은 전식회화법으로 측정하였다. 글리코겐은 anthron-황산법(6)으로 전처리한 후 분광광도계(Shimadzu UV-140-02)로 측정하였고, 염도는 Mohr법(7)으로 측정하였다.

### 휘발성염기질소 함량, 생균수 및 대장균군의 측정

휘발성염기질소는 Conway unit를 사용하는 미량확산법(8)으로 측정하였다. 생균수의 경우는 APHA법(9)에 따라 표준한천평판배지를 사용하여 배양(35±1°C, 48시간)한 후 집락수를 계측하여 나타내었고, 대장균군의 경우도 APHA법(9)에 따라 5개 시험관법으로 실시하였으며, 추정시험의 경우 lauryl tryptose broth를, 확정시험의 경우 brilliant green lactose bile(2%) broth를 사용하여 배양(35±1°C, 24~48시간)한 후 최확수(most probable number, MPN)/100 g으로 나타내었다.

### 총질소 및 엑스분질소 함량의 측정

자숙유리수 및 수세수를 5배 농축하여 총질소 함량의 경우 이 자체를 시료로 하였고, 엑스분질소 함량의 경우 여기에 동량의 2% 피크린산을 가하고 혼합 및 원심분리하여 제단백한 다음 칼럼(Dowex 2×8 충전, 200~400 mesh) 통과, 농축 및 정용하여 시료로 하였으며, 이들의 정량은 semimicro Kjeldahl법으로 실시하였다.

### 전기영동의 측정

굴통조림 부산액(자숙유리수 및 수세수)의 분자량 패턴을 비교하기 위해 시료를 농축한 다음 투석막으로 탈염을 하여 전기영동용 시료로 하였다. SDS-PAG 전기영동은 Laemmli의 방법(10)에 의한 10% polyacrylamide gel을 조제하여 사용하였고, 분리된 단백질 band는 Coomassie brilliant blue R-250을 사용하여 염색하였으며, 탈색은 50% methanol-7% acetic acid 용액으로 30분간 탈색 후 7% acetic acid로 gel의 배경이 투명해질 때까지 실시하였다.

### 무기질, 중금속 함량 및 구성아미노산의 측정

무기질(칼륨, 칼슘, 마그네슘, 철 및 인) 및 중금속(구리, 카드뮴, 납, 크롬, 아연 및 수은) 함량은 Tsutagawa 등의 방법(11)으로 유기질을 습식분해한 후 ICP(inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, TJA)로 분석하였다. 구성아미노산은 자숙유리수(2 mL) 및 수세수(2 mL)를 ampoule에 각각 넣고, 여기에 진한 염산을 동량 가하고 밀봉한 다음, 이를 sand bath에서 가수분해(110°C, 24시간)한 후 glass filter로 여과 및 감압건조하였다. 이어서 감압건조물을 구연산완충액(pH 2.2)으로 정용한 후, 이의 일정량을 아미노산 자동분석기(LKB-4150 α, LKB Biochrom, Ltd., England)로 분석 및 정량하였다.

### 맛성분 함량의 측정

굴통조림 부산액(자숙유리수 및 수세수)을 원액에 대하여

5배 농축한 다음 시료와 동량의 2% 피크린산을 가하여 혼합한 다음 원심분리하여 엑스분을 제조하였고, 엑스분의 완전 회수를 위하여 잔사에 다시 같은 조작을 2회 반복하였다. 이어서 엑스분 중에 함유된 피크린산을 제거하기 위하여 추출액들을 Dowex 2×8(200~400 mesh) 수지가 충전된 칼럼에 통과시켰고, 다시 이를 감압농축한 후 일정량으로 정용하여 맛성분의 분석용 시료로 하였다. 유리아미노산은 분석용 시료의 일정량을 감압진고한 다음, Lit-citrate buffer(pH 2.2)로서 정용한 후 아미노산 자동분석계(LKB 4150-α, LKB Biochrom. Ltd., England)로 분석하였으며, peptide-N 함량은 개량 buret 법(12)으로 측정하였다. 그리고, 핵산관련물질은 Lee 등(13)과 Ryder의 방법(14)에 따라 μBondapak C<sub>18</sub> 칼럼을 사용하는 HPLC(Model 9.500 system, Young-In Scientific Co., Ltd., Korca)로써 분석하였고, trimethylamine oxide(TMAO) 및 trimethylamine(TMA)은 Hashimoto와 Okaichi의 방법(15)에 따라, total creatinine은 Sato와 Fukuyama의 방법(16)에 따라, betaine은 Konosu와 Kasai의 방법(17)에 따라 비색 정량하였다.

색조 및 백색도의 측정

굴통조림 부산액(자숙유리수 및 수세수)의 색조는 직시색 차계(日本電色 ZE 2000, Japan)를 이용하여 투과 Hunter L (명도), a(적색도) 및 b(황색도)를 측정하였고, 백색도(white index=100-((100-L)<sup>2</sup>+a<sup>2</sup>+b<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>)는 이들 Hunter L, a 및 b값으로 산출하였다. 이 때 색차계의 표준백판은 L=91.6, a=0.28, b=2.69이었다.

Taste value, 관능검사 및 통계처리

Taste value는 Kato 등(18)이 제시한 유리아미노산의 taste threshold를 이용하여 Cha 등(19,20)과 같은 방법으로 계산하였다. 굴통조림부산액(자숙유리수 및 수세수)의 관능검사는 굴 열수추출물의 색, 냄새 및 굴 특유의 맛에 잘 훈련된 panel을 구성하여 열수추출물을 기준으로 맛(5점·강함, 3점·유사, 1점·약함), 색조(유백색이 5점·강함, 3점·유사, 1점·약함) 및 냄새(굴 특유의 향이 5점·강함, 3점·유사, 1점·약함)에 대하여 평가하였고, 이를 평균값으로 나타내었다. 그리고 이들

값은 ANOVA test를 이용하여 분산분석한 후 Duncan의 다중위점정(21)으로 최소유의차 점정(5% 수준)을 실시하였다.

결과 및 고찰

일반성분, 글리코겐 및 염도

굴통조림 가공 부산물인 자숙유리수 및 수세수의 일반성분, 글리코겐 및 염도는 Table 1과 같다. 자숙유리수 및 수세수의 식품성분을 비교 검토하기 위하여 대조구로 제조한 열수추출물은 대부분이 수분(98.6%)으로 구성되어 있었고, 고형물 함량은 미량(1.5%)이었으며, 고형물의 주성분은 글리코겐이었다. 굴통조림 가공 부산물인 자숙유리수 및 수세수의 경우도 대부분이 수분(자숙유리수: 96.1%, 수세수: 98.5%)으로 구성되어 있었고, 고형물 함량은 각각 3.9% 및 1.5%이었으며, 고형물의 주성분은 자숙유리수의 경우 회분, 수세수의 경우 글리코겐이었다. 염도는 자숙유리수의 경우 2.1%로 조회분의 대부분이 식염으로 구성되어 있어, 자숙유리수를 효율적으로 이용하고자 하는 경우 탈염 등의 전처리가 동반되어야 하리라 판단되었고, 수세수의 경우 0.2%로 열수추출물에 비하여 차이가 없는 낮은 함량이었다.

이상의 일반성분 조성의 결과로 미루어 수세수의 경우 열수추출물과 거의 차이가 없었으나, 자숙유리수의 경우 대부분이 식염으로 이루어져 있어 열수추출물과 차이가 있었다. 이러한 관점에서 굴통조림 가공부산물의 이용도에 있어 수세수의 경우 열수추출물 용도에 대체 이용 가능하여 다종다양하게 이용 가능하리라 판단되었으나, 자숙유리수의 경우 효과적인 이용을 위해서는 반드시 탈염 등의 전처리가 동반되거나 또는 배합비를 낮게 하여야 할 것으로 판단되었다.

한편, 굴통조림 가공부산물의 원액 및 농축액의 사진은 나타내지 않았으나, 시료의 종류에 관계없이 농축에 의하여 다소 암갈색화 되었고, 그 정도는 열수추출물, 세척수 및 자숙수의 순이었으며, 열수추출물과 세척수 간에는 큰 차이가 없었다.

휘발성염기질소, 중금속, 생균수 및 대장균군

굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수의 휘발성

Table 1. Proximate composition, glycogen and salinity of raw oyster and canned oyster processing waste water (%)

	Raw oyster	Hot-water extracts <sup>1)</sup>	Waste water	
			Boiled and released water	Wash water
Moisture	81.1±1.1 <sup>2)</sup>	98.6±0.2(93.0) <sup>3)</sup>	96.1±0.2(80.5)	98.5±0.4(92.5)
Crude protein	13.5±0.5	0.4±0.1(2.0)	0.8±0.1(4.0)	0.4±0.1(2.0)
Crude lipid	0.8±0.2	trace(trace)	trace(trace)	trace(trace)
Ash	1.1±0.3	0.3±0.0(1.0)	2.3±0.4(11.5)	0.3±0.1(1.5)
Glycogen	3.5±0.5	0.8±0.3(4.0)	0.8±0.2(4.0)	0.8±0.2(4.0)
Salinity	1.0±0.1	0.2±0.1	2.1±0.4	0.2±0.0

<sup>1)</sup>Hot-water extracts was made as follows in the laboratory. Oyster was homogenized, added with 5 times (v/w) of water and extracted at 95°C for 3 hrs. Extracts was made up 500 mL and centrifuged at 5,000 rpm for 20 min.

<sup>2)</sup>These values are mean of 3 replicates.

<sup>3)</sup>The values in the parentheses are proximate composition of samples concentrated 5-fold to original liquid wastes.

염기질소, 중금속, 생균수 및 대장균군은 Table 2와 같다. 휘발성염기질소 함량은 대조구인 열수추출물의 경우 5.2 mg/100 g이었고, 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수의 경우 각각 6.9 mg/100 g 및 2.2 mg/100 g으로 열수추출물과 유사한 수준이었다. 이와 같은 결과는 자숙유리수 및 수세수의 경우 대부분이 수분으로 이루어져 있고, 또한 이들이 유리되기에 레토르트 내에서 고온가압처리에 의하여 휘발성염기질소의 대부분이 휘발되었기 때문이라 판단되었다.

중금속은 원료 굴의 경우 구리(0.79 ppm), 카드뮴(0.05 ppm) 및 크롬(0.08 ppm)이 미량 검출되었고, 남은 흔적량이 검출되었으며, 수은은 검출되지 않아, Sho 등(22)이 보고한 굴의 중금속 함량(구리: 2.68~47.76 ppm, 카드뮴: 0.02~1.71 ppm, 납: 0.06~1.51 ppm, 아연: 23.62~207.17 ppm 및 수은: 0.001~0.059 ppm)보다 낮았는데, 이는 FDA지정 남해안 청정해역에서 채취된 것을 시료로 사용하였기 때문이라 판단되었다. 이와 같이 중금속 오염 정도가 낮은 굴을 원료로 통조림을 제조하는 경우 부산물로 유출되는 자숙유리수 및 수세수의 중금속 함량은 원료에 비하여 훨씬 낮아 부산물의 종류에 관계없이 구리(자숙유리수: 0.08 ppm, 수세수: 0.07 ppm) 및 아연(자숙유리수: 0.38 ppm, 수세수: 0.12 ppm)의 경우 미량 검출되었고, 기타 카드뮴, 납, 크롬 및 수은의 경우 흔적량에 불과하거나 검출되지 않았다. Shiao와 Chai(4)는 굴의 중금속의 경우 대체로 육성분과 유리되어 있지 않고 결합하고 있어 굴통조림 가공 중에 부산물로 발생하는 자숙유리수 및 세척수 중에는 일부만이 유리되므로 인해 육성분에 비하여 함량이 훨씬 적으리라 판단되었고, 또한 원료 굴이 오염되지 않는 경우 굴통조림 가공부산물의 중금속 위험은 없으리라 판단되었다. 한편, 우리나라 식품위생법규(23)에서는 어패류의 중금속을 수은 및 납에 대하여만 규정하고 있고, 규정치는 수은의 경우 0.7 ppm 이하, 납의 경우 2 ppm 이하로 되어 있다. 따라서 중금속 면에서는 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수의 경우 식품소재로 이용하여도 무방하리라 판단되었다.

생균수 및 대장균군은 자숙유리수의 경우 검출되지 않았

으나, 수세수의 경우 각각  $6.8 \times 10^4$  CFU/mL,  $7.9 \times 10^4$  CFU/100 mL로 검출되었다. 이와 같은 세균학적 결과는 자숙유리수의 경우 고온가압 열처리 후 유리되는 액즙을 시료로 취하였으나, 수세수의 경우 고온가압 처리 후 작업원이 원료에 대하여 일정 용량의 가공용수로 인위적으로 유출시켜 나오는 액즙을 시료로 함으로 인해, 이 과정 중에 다소 오염되었기 때문이라 판단되었다. 그러나, 수세수의 경우도 현재와 같이 소스(sauce) 제조 원료로 이용하고자 한다면 고온장시간 농축공정(열처리공정)에 의해 이들 생균수 및 대장균군은 위생적으로 문제가 되지 않으리라 판단되었다.

이상의 결과로 미루어 보아 굴통조림 가공공정 중 유리되는 자숙유리수 및 수세수의 경우 식품소재로 재이용하여도 식품위생적인 측면에서 문제가 되지 않으리라 판단되었다.

#### 총질소 및 엑스분질소 함량

굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수(5배 농축)의 총질소 및 엑스분질소 함량은 Fig. 2와 같다. 총질소 및 엑스분질소 함량은 대조구인 열수추출물이 각각 301 mg/100 g 및 264 mg/100 g이었는데 반하여 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수의 경우 각각 602 mg/100 g 및 499 mg/100 g으로 대조

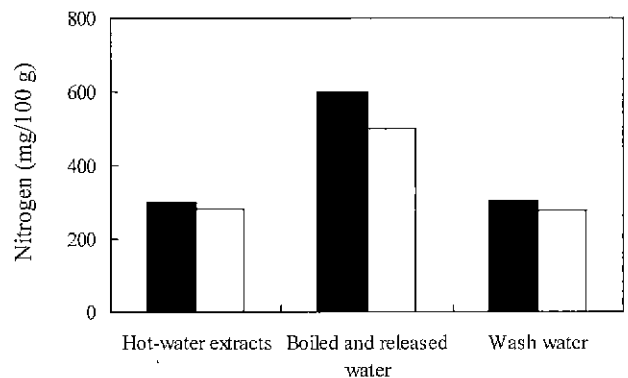


Fig. 2. Contents of total nitrogen (■) and nonprotein nitrogen (□) of canned oyster processing waste water. Samples were concentrated 5-fold to original liquid wastes.

Table 2. Volatile basic nitrogen (VBN), metal contents, viable cell and coliform group counts of canned oyster processing waste water

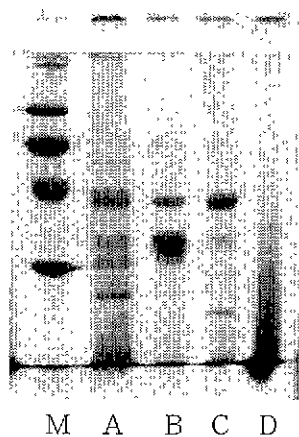
	Raw oyster	Hot-water extracts	Waste water		
			Boiled and released water	Wash water	
VBN (mg/100 mL)	7.0±0.3	5.2±0.3	6.9±0.1	2.2±0.5	
Heavy metal (ppm)	Cu	0.79±0.03	trace	0.08±0.02	0.07±0.01
	Cd	0.05±0.01	trace	trace	ND
	Pb	trace	ND <sup>2)</sup>	trace	trace
	Cr	0.08±0.01	trace	trace	trace
	Zn	— <sup>1)</sup>	0.18±0.02	0.38±0.03	0.12±0.01
	Hg	ND	ND	ND	ND
Viable cells (CFU/mL)	$8.0 \times 10^2$	-	ND	$6.8 \times 10^4$	
Coliform group (MDN/100 mL)	$1.7 \times 10$	-	ND	$7.9 \times 10$	

<sup>1)</sup>- : not determination, <sup>2)</sup>ND : not detected

구에 비하여 2배 정도 많았고, 수세수의 경우 각각 303 mg/100 g 및 280 mg/100 g으로 대조구와 큰 차이가 없었다. 한편, 총 질소에 대한 엑스본 질소의 비율은 대조구인 열수추출물이 87.7%인데 반하여 굴통조림 가공부산액인 수세수의 92.4%로 대조구보다 높았고, 자숙유리수의 경우 82.9%로 대조구보다 낮았다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 대조구인 열수추출물에 비하여 수세수의 경우 다소 저분자로 구성되어 있고, 자숙유리수의 경우 고분자로 구성되어 있다고 판단되었다.

**단백질 분포**

자숙유리수 및 수세수(각각 5배 농축)의 단백질 분포를 살펴보기 위하여 실시한 전기영동 결과는 Fig 3과 같다. 대조구인 열수추출물의 경우 밴드(band) 수는 6개이었고, 이들의 분자량은 대략 45 kDa, 42 kDa, 33 kDa, 28 kDa, 24 kDa 및 20 kDa 등이었다. 굴통조림 부산물인 자숙유리수와 수세수의 경우 밴드(band) 수는 각각 4개 및 6개이었고, 분자량은 자숙유리수의 경우 대략 45 kDa, 33 kDa, 28 kDa 및 20 kDa 등이었으며, 수세수의 경우 대략 45 kDa, 33 kDa, 28 kDa, 24 kDa 및 20 kDa 이하의 2개의 저분자 등으로 구성되어 있었다. 한편, 주요 subunit만으로 세시료를 비교하는 경우 굴통조림 가공부산액인 자숙유리수 및 수세수는 대조구인 열수추출물(33 kDa, 24 kDa 및 20 kDa)에 비하여 33 kDa에 해당하는 subunit의 경우 공통적으로 구성되어 있어 차이가 없었으나, 이보다 저분자에 해당하는 subunit의 경우 자숙유리수는 28 kDa에 해당하는 subunit, 수세수는 20 kDa 이하의 subunit로 구성되어 있어 약간의 차이가 있었다. 이와 같이 열수추출물에 비하여 자숙유리수가 다소 고분자물질로 구성되어 있는 것은 탈각을 위하여 초기에 단시간 열처리함으로써 고분자물질이 대부분 추출되었기 때문이라 판단되었고, 수세수의 경우 고분자물질이 대부분 유출되는 자숙공정에 이어 세척공정을 함으로써 인해 표면에 유리되어 있는 일부



**Fig. 3.** SDS-polyacrylamide gel electrophoresis of canned oyster processing waste water. (M) mark protein (66 kDa, 45 kDa, 36 kDa, 24 kDa), (A) hot-water extracts, (B) boiled and released water, (C) wash water, (D) concentrated liquid

의 저분자물질이 유출되었기 때문이라 판단되었다.

**구성아미노산 및 무기질 함량**

굴통조림 가공부산물의 영양특성을 살펴보기 위하여 검토한 자숙유리수 및 수세수의 구성아미노산(5배 농축) 및 무기질 함량은 Table 3 및 Table 4와 같다. 구성아미노산의 총합량은 대조구인 열수추출물(376.5 mg/100 mL)에 비하여 자숙유리수의 경우 약 2배(730.4 mg/100 mL) 정도 많았고, 수세수의 경우 유사(369.6 mg/100 mL)하였다. 그러나, 구성아미노산 조성은 대조구인 열수추출물과 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수 간에 모두 차이 없었고, 이들의 주요 구성아미노산으로는 aspartic acid, glutamic acid, proline 및 glycine 등이었다. 한편, 인체 내에서 합성이 되지 않으나 인체의 단백질 합성에 반드시 필요하여 외부로부터 공급을 받아야 하는 필수아미노산의 조성비는 자숙유리수가 20.7% 및 수세수가 17.4%로 두 시료 모두 열수추출물의 21.9%에 비하여 낮은 편이었으나, 세시료 간에 큰 차이는 없었다. 무기질 함량은 열수추출물에 비하여 자숙유리수와 수세수가 훨씬 높았고, 굴통조림 가공부산물인 두 시료 간에는 수세수가 자숙유

**Table 3.** Total amino acid contents of canned oyster processing waste water (mg/100 mL)

Amino acids	Hot-water extract	Waste water <sup>1)</sup>	
		Boiled and released water	Wash water
Asp	39.9 (10.6) <sup>2)</sup>	83.9 (11.5)	41.4 (11.2)
Thr	15.6 ( 4.1)	25.3 ( 3.5)	12.6 ( 3.4)
Ser	19.2 ( 5.1)	28.2 ( 3.9)	14.2 ( 3.8)
Glu	74.3 (19.8)	132.9 (18.2)	76.9 (20.9)
Pro	35.4 ( 9.4)	58.7 ( 8.0)	51.2 (13.9)
Gly	45.2 (12.0)	125.8 (17.2)	48.8 (13.2)
Ala	42.2 (11.2)	72.4 ( 9.9)	41.8 (11.3)
Cys	-	-	-
Val	13.3 ( 3.5)	25.7 ( 3.5)	10.1 ( 2.7)
Met	9.9 ( 2.6)	19.8 ( 2.7)	7.4 ( 2.0)
Ile	8.3 ( 2.2)	18.5 ( 2.5)	4.9 ( 1.3)
Leu	14.1 ( 3.7)	29.3 ( 4.0)	10.2 ( 2.7)
Tyr	5.4 ( 1.4)	11.3 ( 1.5)	4.0 ( 1.1)
Phe	7.2 ( 1.9)	15.9 ( 2.2)	5.4 ( 1.4)
Lys	16.5 ( 4.4)	22.0 ( 3.0)	10.5 ( 2.8)
His	8.0 ( 2.1)	21.0 ( 2.9)	10.5 ( 2.8)
Arg	22.0 ( 5.8)	39.7 ( 5.4)	19.7 ( 5.4)
Total	376.5 (99.8)	730.4 (99.9)	369.6 (99.9)

<sup>1)</sup>Samples were concentrated 5-fold to original liquid wastes.

<sup>2)</sup>The values in the parentheses are amino acid composition.

**Table 4.** Mineral contents (ppm) of canned oyster processing waste water

Mineral	Hot-water extract	Waste water	
		Boiled and released water	Wash water
K	23.49 ± 0.38	36.59 ± 0.15	121.57 ± 1.33
Ca	0.76 ± 0.02	3.55 ± 0.04	24.43 ± 0.25
Mg	2.81 ± 0.03	6.53 ± 0.01	79.25 ± 0.70
Fe	0.13 ± 0.00	0.14 ± 0.01	0.20 ± 0.01
P	2.01 ± 0.10	1.82 ± 0.05	2.79 ± 0.15

리수보다 높았다. 분석 항목 중에서는 시료의 종류(대조구인 열수추출물, 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수와 수세수)에 관계없이 혈압강화 작용이 있다고 널리 알려져 있는 칼륨(24)의 함량이 가장 많았고, 그 정도는 수세수, 자숙유리수 및 열수추출물의 순이었다.

#### 맛성분 및 taste value

5배 농축한 자숙유리수, 수세수, 대조구인 열수추출물의 합질소 엑스분 함량(유리아미노산, peptide, TMAO, TMA, betaine 및 total creatinine)은 Table 5와 같다. 6종의 합질소 엑스분 함량은 대조구인 열수추출물(991.7 mg/100 g)에 비하여 자숙유리수의 경우 2,514.1 mg/100 g으로 약 2.5배 많았고, 수세수(937.6 mg/100 g)의 경우 유사한 수준이었다. 합질소 엑스분 함량은 대조구인 열수추출물(991.7 mg/100 g)에 비하여 자숙유리수의 경우 2,514.1 mg/100 g으로 약 2.5배 많았고,

수세수(937.6 mg/100 g)의 경우 유사한 수준이었다. 합질소 엑스분을 구성하는 성분 중 열수추출물과 굴통조림 부산물의 종류에 관계없이 유리아미노산(열수추출물: 762.2 mg/100 g, 자숙유리수: 1173.0 mg/100 g, 수세수: 724.2 mg/100 g)의 함량이 가장 많았고, 다음으로 peptide, betaine 등의 순이었으며, 기타 TMAO, TMA 및 total creatinine 등은 3 mg/100 g 이하로 아주 소량이었다.

이상의 합질소 엑스분 함량 만의 결과로 미루어 보아 자숙유리수의 맛에는 유리아미노산과 peptide, 수세수의 경우 유리아미노산이 지배적으로 관여하리라 판단되었다.

굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수(5배 농축)의 유리아미노산 함량과 이로부터 환산한 taste value 결과는 Table 6과 같다. 대조구인 열수추출물과 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수에 관계없이 주요 유리아미노산

Table 5. Free amino acid, peptide, trimethylamine oxide (TMAO), betaine and total creatinine contents of canned oyster processing waste water

Nitrogenous compound	Hot-water extracts		Liquid wastes <sup>1)</sup>			
	Content (mg/100 mL)	% to total N-compound	Boiled and released water		Wash water	
			Content (mg/100 mL)	% to total N-compound	Content (mg/100 mL)	% to total N-compound
Free amino acid	762.2	76.9	1,173.0	46.7	724.2	77.2
Peptides	94.1±1.7	9.5	1,059.0±0.0	42.1	78.1±0.0	8.3
TMAO	11.6±0.1	1.2	17.6±0.2	0.7	11.3±0.3	1.2
TMA	15.6±0.1	1.6	40.4±0.4	1.6	24.4±0.3	2.6
Betaine	85.2±3.9	8.6	171.9±3.6	6.8	72.9±3.3	7.8
Total creatinine	23.0±3.2	2.3	52.2±3.3	2.1	26.7±1.9	2.8
Total	991.7	100.0	2,514.1	100.0	937.6	100.0

<sup>1)</sup>Samples are concentrated 5-fold to original liquid wastes

Table 6. Free amino acid contents and its taste values of canned oyster processing waste water

Amino acids	Taste threshold <sup>3)</sup> (g/100 mL)	Hot-water extracts		Waste water <sup>1)</sup>			
		Content (mg/100 mL)	Taste value	Boiled and released water		Wash water	
				Content (mg/100 mL)	Taste value	Content (mg/100 mL)	Taste value
Asp	0.003	102.8(13.5) <sup>2)</sup>	34.27	133.7(11.4)	44.57	113.1(15.6)	37.7
Thr	0.26	25.6( 3.4)	0.10	42.4( 3.6)	0.16	21.4( 2.9)	0.08
Ser	0.15	25.7( 3.4)	0.17	54.1( 4.6)	0.36	50.7( 7.0)	0.34
Glu	0.005	170.7(22.4)	34.14	275.6(23.5)	55.12	157.9(21.8)	31.58
Pro	0.3	88.7(11.6)	0.30	151.0(12.9)	0.50	78.9(10.9)	0.26
Gly	0.13	67.2( 8.8)	0.52	108.7( 9.3)	0.84	41.1( 5.7)	0.32
Ala	0.06	30.4( 4.0)	0.51	47.5( 4.0)	0.79	18.9( 2.6)	0.32
Cys	-	15.7( 2.1)	-	27.6( 2.4)	-	19.3( 2.7)	-
Val	0.14	20.2( 2.6)	0.14	34.0( 2.9)	0.24	20.5( 2.8)	0.15
Met	0.03	20.1( 2.6)	0.67	28.5( 2.4)	0.95	23.5( 3.2)	0.78
Ile	0.09	9.6( 1.3)	0.11	21.5( 1.8)	0.24	10.6( 1.5)	0.12
Leu	0.19	18.9( 2.5)	0.10	24.7( 2.1)	0.13	18.0( 2.5)	0.09
Tyr	-	17.7( 2.3)	-	20.7( 1.8)	-	13.1( 1.8)	-
Phe	0.09	42.1( 5.5)	0.47	56.7( 4.8)	0.63	40.7( 5.6)	0.45
Lys	0.05	19.0( 2.5)	0.38	31.4( 2.7)	0.63	18.0( 2.5)	0.36
His	0.02	21.8( 2.9)	1.09	20.5( 1.7)	1.03	22.7( 3.1)	1.14
Arg	0.05	65.9( 8.6)	1.32	94.5( 8.1)	1.89	55.6( 7.7)	1.11
Total	-	762.2(100)	-	1,173.0(100)	-	724.2(100)	-

<sup>1)</sup>Samples are concentrated 5-fold to original liquid wastes.

<sup>2)</sup>The values in the parentheses are free amino acid composition.

<sup>3)</sup>The data were quoted from Kato et al. (18)

은 aspartic acid, glutamic acid 및 proline 등이었고, 이들은 전체의 47.5~48.3%를 차지하였다. 그리고, 주요 유리아미노산을 제외한 기타 아미노산의 경우도 시료(열수추출물, 자숙유리수 및 수세수) 간에 조성의 차이는 없었다. 동정된 유리아미노산 중 시료의 종류(대조구인 열수추출물, 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수)에 관계없이 taste value는 기타 아미노산에 비하여 aspartic acid 및 glutamic acid가 상당히 높아, 시료의 맛은 대체로 감칠맛이 주류를 이루리라 판단되었다. 시료에서 이들 두 아미노산을 제외하고는 histidine 과 arginine도 다른 아미노산에 비하여 높았다. 한편, Hayashi 등(25)은 자숙한 게다리살 추출물의 유리아미노산 함량과 동일하게 제조한 인조 추출물에서 glutamic acid를 제거한 경우 감칠맛(umami)과 단맛이 크게 감소하였고, aspartic acid를 제거한 경우 약간의 감칠맛이 감소되었다고 보고하였으며, Kato 등(18)은 histidine의 경우 쓴맛을 가지고 있다고 보고한 바 있다. 그리고, Cha 등(19,20)의 경우 시판 멸치젓 및 새우젓의 주요 맛성분인 유리아미노산을 분석한 다음 이를 맛의 역치를 고려한 taste value로 살펴 본 결과 함량이 많은 다른 아미노산에 비하여 역치가 낮은 glutamic acid와 aspartic acid가 수산물의 맛에 지배적으로 관여한다고 보고한 바 있고, Fuko 와 Konosu(26)의 경우 수산패류의 맛은 주성분인 유리아미노산에 보조성분인 4급 암모늄 및 나트륨 이온이 적절히 조화를 이루어 특징적인 맛을 나타낸다고 보고한 바가 있다.

이상의 결과로 미루어 보아 굴통조림 가공부산물을 이루고 있는 엑스분 중 taste value가 아주 높은 glutamic acid와 aspartic acid, 다소 높은 histidine 등이 자숙유리수 및 수세수의 맛에 주체적인 역할을 하고 보조적으로 4급 암모늄 이온과 나트륨이온이 관여하리라 판단되었다.

**색차 및 백색도**

자숙유리수 및 수세수의 Hunter 색조 및 백색도는 Table 7과 같다. 농축을 하지 않은 원액의 경우 대조구인 열수추출물에 비하여 수세수의 경우 명도 및 백색도가 높았으나, 자숙유리수의 경우 모두 낮았다. 이들 열수추출물 및 굴통조림 가공부산물의 원액을 각각 5배 농축한 결과 명도 및 백색도는 열수추출물에 비하여 자숙유리수는 물론이고, 수세수의 경우도 모두 낮아, 원액의 경우와 다른 결과를 나타내었다. 이와 같

**Table 8. Results in sensory evaluation of canned oyster processing waste water**

Sensory evaluation item	Hot-water extracts	Waste water <sup>1)</sup>	
		Boiled and released water	Wash water
Color	3.0 <sup>ab)</sup>	2.0 <sup>b</sup> ±0.7	3.3 <sup>a</sup> ±0.8
Flavor	3.0 <sup>b</sup>	4.1 <sup>a</sup> ±0.3	3.0 <sup>b</sup> ±0.5
Taste	3.0 <sup>a</sup>	1.5 <sup>b</sup> ±0.5	3.4 <sup>a</sup> ±0.7

<sup>1)</sup>Samples are concentrated 5-fold to original liquid wastes.  
<sup>2)</sup>Means within each experimental item with different superscript are significantly different (p<0.05)

이 농축에 의한 암갈색의 진행도가 열수추출물에 비하여 굴통조림 가공부산물이 신속한 것은 열수추출물의 경우 열수추출 중 고온에서 일부의 갈변반응이 진행되었으나, 수세수의 경우 저온에서 유리되어 나오므로 인해 갈변이 거의 진행되지 않았기 때문이라 판단되었다. 이상의 명도 및 백색도의 결과로 미루어 보아 굴통조림 가공부산물인 자숙유리수 및 수세수를 효율적으로 이용하기 위하여는 농축 등과 같은 열처리를 온화한 조건으로 진행하여야 하리라 판단되었다.

**관능검사**

자숙유리수 및 수세수(각각 5배 농축)를 식품가공소재로서 이용 가능성을 살펴보기 위하여 열수추출물을 대조 시료(3점, 이보다 우수한 경우 4.5점, 이보다 열악한 경우 2, 1점)로 하여 색조, 향미 및 맛에 대하여 관능검사를 실시한 결과는 Table 8과 같다. 대조구인 열수추출물에 비하여 수세수의 경우 색조, 향미 및 맛 등과 같이 전 항목에 있어 차이가 인정되지 않았고, 자숙유리수의 경우 색조 및 맛(짠맛)에 있어서는 열악하였고, 향에 있어서는 우수하다고 인정되었다. 특히 자숙유리수의 색조가 다른 시료(열수추출물 및 수세수)에 비하여 열악한 것은 고형물의 함량이 많아 갈변 등의 반응에 용이하였기 때문이었고, 강한 짠맛은 각부굴에 함유되어 있는 해수 때문이라 판단되었다. 이와같이 자숙유리수의 식품가공소재로서 다소 제한을 받을 우려가 있는 암갈색화 및 짠맛은 자숙유리수의 첨가량을 적게 하는 배합비 등의 조절이나 탈염 등에 의하여 일부 해결할 수 있으리라 판단되었다.

**요 약**

수산가공 부산물의 효율적 이용에 관한 일련의 연구로서 통조림 가공 중 다량 생산되고 있으나 대부분이 폐기되고 있는 자숙유리수 및 수세수의 식품학적 성분 특성에 대하여 살펴보았다. 자숙유리수와 수세수와 같은 굴통조림 가공부산물은 중금속, 생균수 및 대장균군과 같은 식품위생적인 면에서 안전하였다. 맛성분 함량(유리아미노산, 핵산관련물질, TMAO, TMA, total creatinine 등)은 대조구(열수추출물)에 비하여 자숙유리수의 경우 약 254%이었고, 수세수의 경우 유사한 수준(95%)이었다. 염도는 대조구(0.2%)에 비하여 수세

**Table 7. Hunter color value of canned oyster processing waste water**

Hunter color item	Hot-water extracts	Waste water	
		Boiled and released water	Wash water
L	59.93±0.05 (41.42±0.10) <sup>1)</sup>	47.59±0.03 (29.45±0.03)	61.25±0.03 (34.20±0.07)
White index	51.53±0.04 (36.47±0.07)	43.34±0.03 (25.87±0.03)	56.01±0.02 (30.19±0.03)

<sup>1)</sup>The values in the parentheses are Hunter color values of samples concentrated 5-fold to original liquid wastes.

수의 경우 유사한 수준이었으나, 자숙유리수(2.1%)의 경우 상당히 높았다. 백색도는 대조구에 비하여 굴통조림 가공부산물 중 수세수의 경우 높았으나, 자숙유리수의 경우 낮았다. 관능적 평가 결과 열수추출물에 비하여 수세수의 경우 색도, 향 및 맛에 있어 차이가 인정되지 않았으나, 자숙유리수의 경우 향은 우수하였고, 고형분의 다량 함유로 인한 백색도 및 맛(짠맛)에 있어서는 열악하였다. 그러나 식품가공소재로서 자숙유리수의 이와 같은 단점(암갈색화 및 짠맛 등)은 배합비 조절이나 탈염 등에 의해 충분히 억제 가능하리라 판단되었다. 이상의 결과로 미루어 보아 굴통조림 가공부산물 중 수세수는 물론이고 자숙유리수의 경우도 온화한 전처리(온화한 조건의 농축 및 건조, 탈염, 암갈색화 억제 및 짠맛억제를 위한 배합비 조절 등)에 의해 식품가공소재로 충분히 이용 가능하리라 판단되었다.

### 감사의 글

본 연구의 수행을 위하여 시료를 제공하여 주신 경남 통영 소재 대원식품(주)의 조근하 대표이사님, 조장명 이사님 및 허광수 생산과장님과 국립수산물진흥원 남해연구소 통영분소 김동호 연구사님께 감사드립니다.

### 문헌

1. The fisheries association of Korea ' *Korean fisheries yearbook*. Dongyang Publishing Co., Seoul. p.354-363 (1997)
2. Kang, D.Y., Pyun, D.S., Ahn, C.B. and Kim, H.R. : Desalination condition of tuna boiled and concentrated extract and oyster boiled and concentrated extract by electro dialysis. Abstracts, 1998, international year of the ocean-memorial joint meeting and symposium of the Korean societies on fisheries and ocean science, p.195-196 (1998)
3. Kang, D.Y., Kang, M.H., Shin, T.S., Pyun, D.S. and Kim, H.R. : Changes of food components in oyster boiled and concentrated extract by electro dialysis. Abstracts, 1998, international year of the ocean-memorial joint meeting and symposium of the Korean societies on fisheries and ocean science, p.199-200 (1998)
4. Shau, C.Y. and Chai, T. : Characterization of oyster shucking liquid wastes and their utilization as oyster soup. *J. Food Sci.*, **55**, 374-378 (1990)
5. Kim, J.H. Potential utilization of concentrated oyster cooker effluent for seafood flavoring agent *Bull Korean Fish Soc*, **33**, 79-85 (2000)
6. Roe, J.H. : Determination of carbohydrates by anthrone-sulfonic acid methods. *J Biol Chem.*, **212**, 335-343 (1955)
7. Pharmaceutical society of Japan : *Standard methods of analysis for hygienic chemists with commentary*. Kyumwon Publishing Co., Tokyo, p.62-63 (1980)
8. Ministry of social welfare of Japan : *Guide to experiment of sanitary infection*. III. Volatile basic nitrogen. Kenpakusha, Tokyo, p.30-32 (1960)
9. APHA : *Recommended procedures for the bacteriological examination of seawater and shellfish*. 3rd ed., APHA Inc., New York, p.17-24 (1970)
10. Laemmli, U.K. : Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T<sub>1</sub> *Nature*, **227**, 680-685 (1970)
11. Tsutagawa, Y., Hosogai, Y. and Kawai, H. : Comparison of mineral and phosphorus contents of muscle and bone in the wild and cultured horse mackerel. *J. Food Hyg Soc. Japan*. **34**, 315-318 (1994)
12. Umemoto, S. : A modified method for estimation of fish muscle protein by biuret method *Bull Japan Soc Sci Fish*, **32**, 427-435 (1966)
13. Lee, E.H., Koo, J.G., Ahn, C.B., Cha, Y.J. and Oh, K.S. : A rapid method for determination of ATP and its related compounds in dried fish and shellfish products using HPLC. *Bull. Korean Fish Soc.*, **17**, 368-372 (1984)
14. Ryder, J.M. Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by HPLC. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 678-683 (1985)
15. Hashimoto, Y. and Okaichi, T. On the determination of trimethylamine and trimethylamine oxide. A modification of the dyer method. *Bull. Japan. Soc Sci Fish*, **23**, 269-272 (1957)
16. Sato, T. and Fukuyama, F. : *Electrophotometry*. Kagakunoryoei juokan, Tokyo, p.269-272 (1957)
17. Konosu, S. and Kasai, E. : Muscle extracts of aquatic animals-III. On the method for determination of betaine and its content of the muscle of some marine animals. *Bull. Japan Soc Sci. Fish.*, **27**, 194-198 (1961)
18. Kato, H., Rhue, M. R. and Nishimura, T. : Role of free amino acids and peptides in food taste In "Flavor chemistry: Trends and developments" American Chemical Society, Washington, DC, p.158-174 (1989)
19. Cha, Y.J., Kim, H., Jang, S.M. and Park, J.Y. : Identification of aroma-active compounds in Korean salt-fermented fishes by aroma extract dilution analysis 1. Aroma-active components in salt-fermented anchovy on the market. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 312-318 (1999)
20. Cha, Y.J., Kim, H. and Park, J.Y. : Identification of aroma-active compounds in Korean salt-fermented fishes by aroma extract dilution analysis 2. Aroma-active components in salt-fermented shrimp on the market. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **28**, 319-325 (1999)
21. Larmond, E. : *Methods for sensory evaluation foods*. Canada Dept of Agriculture, Canada, p.67-92 (1973)
22. Sho, Y.S., Kim, J.S., Chung S.Y., Kim, M.H. and Hong, M.K. : Trace metal contents in fishes and shellfishes and their safety evaluations *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **29**, 549-554 (2000)
23. Korea Food and Drug Administration : *1999 Food Code*. Moon-young Publishing Co., Seoul (1999)
24. Sumino T. : Salted fermented fish produced in Japan. Korea and South-east asian countries. *Japan. Sci. Cook.*, **32**, 360-366 (1999)
25. Hayashi, T., Yamaguchi, K. and Konosu, S. : Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat *J. Food Sci.*, **46**, 479-483 (1981)
26. Fuko, S. and Konosu, S. Taste-active components in some foods. A review of Japanese research. *Physiology and Behavior*, **49**, 863-871 (1991)

(2000년 11월 21일 접수)