

魚貝類를 이용한調味料 素材 開發에 關한 研究

1. 패류 자숙액즙의 성분조성

金又俊 · 裴泰進 · 崔鍾德* · 崔智賢 · 安明浩
여수수산대학교 식품공학과 · *통영수산전문대학 수산가공과

A Study of Exploiting Raw Material of Seasoning by Using Fish and Shells

1. On Composition of Seasoning Material in Cooking By-product

Woo-Jun KIM, Tae-Jin BAE, Jong-Duck CHOI,
Ji-Hyun CHOI and Myung-Ho AHN
*Department of Food Science and Technology, Yosu National University,
Yosu 550-749, Korea*

**Department of Food Science and Technology, Tong-Yeong National Fisheries College,
Chungmu 650-160, Korea*

The possibility of shellfish utilization of juice as seasoning materials was examined through the analyzing proximate compositions and N-containing materials.

The amounts of the sucking liquid wastes were estimated as 58,819 tons for oyster, 764 tons for pen-shell, 604 tons for cockle and 3,896 tons for blue-mussel from 1985 to 1990 in Korea. Water contents ranged from 95.2 to 97.4% and crude protein level was 1.0~1.4%. Taurine was the most abundant nitrogenous compound(40~56%) in extracts, and glycine(10.4~36.1%), alanine(4.8~8.6%) and glutamic acid(3.1~5.3%) followed. More than 40% of ADP and AMP as nucleotide were contained in all shellfish samples but pen-shell and cockle had 20% of inosine, also. Glycinebetaine was present in concentrations of 139.8mg/g in oyster and 45.5~61.9mg/100g in pen-shell, cockle and blue-mussel. Total creatinine and trimethylamine oxide levels were 30.4~59.1mg/100g and 0.82~47.2mg/100g, respectively.

서 론

옛부터 우리나라에서는 식품의 맛을 돕기위해서는 젓장 등을 이용해 왔으며 글루타민산염으로 인공조미료를 제조하여 왔으나 어느 한 성분만으로는 식품의 깊은맛을 내기는 어렵다. 식품의 맛은 Amino acid, peptide, nucleotide가 좌우한다고 하였다.

富田·田中(1990)는 MSG 사용시대를 지나 화학조미료 복합시대, 천연계 복합시대를 지나 이제 천연조미료 시대로 접어들고 있다.

화학조미료를 기피하고 천연조미료를 선호하게 된것은 화학조미료의 주종을 이루는 글루타민산을 식품에서 많이 섭취했을 때는 두통, 경련, 무력증을 나타내며 장기간 섭취했을 때는 간경변, 지방간, 여성생식기 발육부진, 대사이상, 체중감소 등이 일

본 연구는 1991년도 교육부 지역개발 연구조성비로 이루어졌음

어니며 건강을 해친다는 掘口(1987)의 보고가 있다.

실례로 일본에서는 새우, 굴, 새조개, 가리비 등의 가공중 부산물을 이용하여 농축하거나 분말로 한 천연조미료가 생산 시판되고 있으나 우리나라에서는 전무한 상태이다. 우리나라 남해안은 패류의 좋은 서식지여서 천연산은 물론 많은양의 패류가 양식되고 있으며 이들 패류를 가공하는 곳에서 많은 양을 처리할 때 자숙액 세척액 등에 엑스성분을 함유하는 액이 산출되고 있다.

수산물을 이용하여 조미료에로의 이용에 관한 연구로는 이(1991)의 어패류 엑스분의 이용, 김 등(1988)의 열수추출물에 대한 보고가 있으며 김과 박(1988)의 멸치 추출에 대해서 間 등(1982)은 굴 엑스에 대해서 이 등(1990)의 홍합 가수분해물에 대한 보고가 있을 뿐이다.

우리나라에서 생산되는 엑스분에 대한 체계적인 연구는 아직 없다. 우리나라 남서해안에서는 각종 패류가 많이 생산되며 이를 냉동, 통조림 등으로 가공하는 과정에서 생산되는 각종 엑스분을 함유한 폐액으로 생산되는 바 이는 환경오염을 가중시키고 있다(姜과 金, 1983).

특히 수산물가공공장 폐수는 세척, 자숙 등에 의한 수용성성분이 많아 바다에 질소, 인 성분을 많이 유출시켜 바다를 죽음의 바다로 만들어가고 있다(本多, 1985; 中西, 1986).

본 연구에서는 가공처리중에 생산되는 자숙액즙을 조미료로 이용함으로써 폐수처리 비용을 절약함과 동시에 환경오염을 방지하며 천연조미료의 제조를 위해 자숙액즙의 아미노산 조성, 핵산관련물질 등 맛의 주종을 이루는 성분을 조사함으로써 천연조미료로서의 이용가능성을 검토하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

본실험에 사용한 재료는 수산물을 가공처리하는 과정에서 생산되는 부산물을 사용하였다. 즉 굴(*Crassostera gigas*) 액즙은 1991년 5월 20일 여수시 국동소재 연성산업 통조림공장에서 굴 통조림 가공을 위해 껍질과 함께한 굴 1kg을 110℃로 8분간 가열했을 때의 초기 4분간의 것을 버리고 후기 4분간 스팀가열 했을 때의 유출액이며, 키조개(*Arina pectinata japonica*)액즙은 1990년 11월 5일 여

수시 국동소재 거양수산 공장에서 부산물로 생산된 아가미와 꼭지 외투막 등을 95℃에서 10분간 자숙한 것이다.

새조개(*Fulvis mutica*) 액즙은 1991년 2월 거양수산에서 새조개 냉동품을 제조하기 위해 탈각하여 내장 등을 버리고 손질한 뒤 95℃의 물에서 15초 동안 자숙했을 때의 액즙이며, 진주담치(*Mytilus edulis line*) 액즙은 1991년 8월 20일 여수시 국동소재 연성산업에서 통조림 가공시의 액즙으로 110℃에서 1분간 가열했을 때의 액즙이다.

2. 조미료소재 자원량 추정

원료의 생산량은 1985~1990까지의 평균 생산량이며 Table 1.에 나타낸 ()안의 숫자는 이 기간 중의 최대생산량이다.

(韓國水産學會 1985~1990) 자원량은 총생산된 양중 통조림으로 가공된 91%의 양이며 액즙량은 각부를 210kg 자숙때 20L가 생산되며 키조개는 총중량중 패주를 제외한 육질의 50%를 수거 가능량으로 3.5kg 자숙시 1L의 자즙이 생산된다.

새조개 자즙은 식용으로 이용된 양가운데 공장에서 직접 회수한 조미료 자원 생산량의 65%로 냉동용 새조개살 10kg을 120L의 물에서 자숙했을 때의 액즙이다. 120L의 액을 20~30회 자숙한 것이다.

진주담치(*Mytilusedulis line*)는 생산량의 90%인 49,045T이 통조림으로 가공되는 바 통조림 가공을 위해 껍질과 함께 가열했을 때의 생산되는 액즙으로 각부 진주담치 180kg을 가열했을 때 14L의 자숙액이 생산된다.

3. 실험방법

(1) 일반성분의 분석

수분은 상압가열 건조법, 조단백질은 Semi-micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 환원당은 Somogy 법, 염도는 Mohr법, pH 측정은 pH meter(Toyo TD-19R)로 측정하였다.

(2) 유리 아미노산 및 관련 화합물의 정량

유리아미노산 및 관련화합물의 정량은 Ultrapak 8(Li⁺ from) 수지칼럼을 이용한 아미노산 자동분석기(LKB alpha plus)로 분석 정량하였다.

(3) 핵산관련물질의 정량

李 등(1984)의 방법에 따라 μ -Bondapak C₁₈ 칼럼을 사용하는 HPLC(Waters)로서 정량하였다. 각 시료의 핵산료의 핵산관련물질은 표준품(Sigma제)과의 retention time을 비교하여 동정하였고, 정량

1. 패류 자숙액즙의 성분조성

선을 이용하여 peak 면적으로 정량하였다.

(4) Glycinebetaine, total creatinine, trimethylamine oxide(TAMO) trimethylamine(TMA)의 정량 Konosu와 Kasai(1961)의 방법에 따라 시료액 10 ml를 Dewex 50×12(H⁺-from 1×60cm)에 흡착시켜 1N HCl를 가하여 10ml/25min로 흘려서 fraction collector로써 분획하였다. 분획된 액의 2ml씩을 시험관에 넣고 ammonium reineckate용액 1ml를 가하여 냉장고에서 30분간 방치하여 betaine이 용출된 전후 5개의 시험관을 합하여 감압농축한 뒤에 Foch와 Schmidt(1956)의 방법에 따라 비색정량하여 glycinebetaine을 정량하였다.

Total creatinine은 Sato와 Fukuyama(1957)의 방법에 따라 비색정량하였다.

TMAO와 TMA는 Lee 등(1989)의 방법에 따라 시료를 처리하고 Hashimoto와 Okaichi(1957)의 방법에 따라 정량하였다.

결과 및 고찰

1. 자원량 및 일반성분

굴과 키조개, 새조개, 진주담치의 생산량과 가공했을 때 생산되는 자숙액의 양은 Table 1과 같다. 조미료 소재 원료의 6년간 평균 생산량은 굴이 251,428톤, 진주담치 15,506톤, 키조개 15,310톤 새조개 3,119톤이며 이들 패류를 가공할 때 생산되는 엑스분량은 굴이 21,790톤으로 가장 많았으며 키조개는 746톤으로 적다.

자숙액의 일반성분은 Table 2에 나타내었다. 수분량은 95.2~97.4%로 굴자숙액은 95.2%로 적으나

Table. 1 Shell fish catches and cooking by-products

	Oyster	Pen-shell	Cockle	Blue-mussel
wild	15,152	15,299	3,021 (8,626)	5,749 (6,256)
culture	235,276	-	98 (114)	9,759 (48,239)
Total catches	251,428 (288,078)	15,299	3,119 (9,774)	15,506 (54,495)
Total amount of cooking by-product	21,790 (24,966)	764	604 (1,954)	1,395 (3,841)

Table. 2 Proximate compositions, salinity and pH of cooking by-products

	Oyster	Pen-shell	Cockle	Blue-mussel (g/100g)
Moisture	95.2	97.4	96.6	96.6
Protein	1.5	1.3	1.3	1.0
Lipid	+	0.1	0.1	0.1
Carbohydrate	0.2	+	0.1	0.1
Ash	2.5	1.2	1.9	2.1
Nacl	0.4	0.2	0.3	1.3
pH	6.7	6.5	6.7	6.6

키조개 자숙액은 97.4%로 많았다. 단백질이 1.0~1.5%이며 회분은 굴과 진주담치가 2.5%, 2.1%로 많고 키조개, 새조개가 1.2%, 1.9%로 적었다. 그 이유는 굴과 진주담치는 각부째로 자숙하고 키조개와 새조개는 탈각한 뒤 살만을 자숙한 것이기 때문인 것으로 보인다.

2. 유리아미노산 및 관련화합물

굴, 키조개, 새조개, 진주담치 자숙액의 유리아미노산 및 관련화합물의 조성과 함유량을 Table 3에 나타내었다. 이들 총합량은 1001.9~636.7mg/100g이었다.

유리아미노산중 taurine은 313.3~485mg/100g으로 새조개와 굴에서 40.1~41.9%였으나 키조개와 진주담치에서는 50.1~56%로 Ozawa 등(1984)이 보고한 패류 taurine 함유량은 새조개에 372mg/100g, Lee 등(1983)이 보고한 진주담치 291mg/100g와 비슷하였다. 小澤 등(1984)에 의하면 taurine은 맛에는 영향력이 적으나 血清, 肝臟 cholesterol 上昇억제 기능, 피로회복, 만성간염치료, 혈중 cholesterol 저하작용 등이 보고되고 있어 조미료로 지속적인 섭취는 건강에 큰 도움이 된다고 하였다. 4개시료 모두 공통점은 쓴맛의 arginine이 35.0~78.5mg/100g, 5.5~7.5%이며 단맛을 내는 glycine이 83.9~299mg/100g로 4.8~8.6%로 적다. glutamic acid는 24.2~52.6mg/100g로 3.1~5.3%를 함유하고 있다. aspartic acid는 4.5~26.5mg/100g로 0.6~2.6%이다. 이러한 값은 glutamic acid, arginine, glycine, alanine, aspartic acid를 제외한 나머지 아미노산의 평균 0.1~0.5%에 비해서 높은 값으로 이들 성분들이 자숙액의 맛을 주로 나타내고 있어 이들 자숙액즙을 천연조미료로 가공했을 때에 감칠맛이 나는 맛있는 조미료(太田, 1992)가 될 수 있다.

Table. 3 Free amino acid in cooking by-products (mg/100g)

	Oyster	Pen-shell	Cockle	Blue-mussel
Phosphoserine	3.0	2.1	1.7	2.4
Taurine	420.1	485.4	313.3	319.1
Aspartic acid	26.5	14.5	4.5	18.6
Threonine	3.4	2.3	4.2	8.2
Serine	3.1	3.2	2.1	12.3
Glutamic acid	52.6	43.8	24.2	33.6
Proline	t	-	4.5	-
Glycine	299.0	89.5	274.3	83.9
Alanine	86.2	58.3	38.2	49.6
Valine	2.4	2.4	-	3.3
Cystine	t	2.2	1.6	2.7
Methionine	3.2	2.3	1.7	7.1
Isoleucine	2.3	2.1	4.2	3.2
Leucine	3.1	2.5	1.2	3.3
Tyrosine	1.6	2.9	t	8.1
Phenylalanine	2.7	2.4	1.3	3.6
β-alanine	1.9	55.1	35.3	2.7
Ornithine	3.5	2.2	4.2	5.3
Lysine	4.3	3.5	1.8	15.1
Histidine	2.3	2.6	1.9	9.5
Anserine	3.2	12.2	1.0	6.6
Carnosine	2.1	2.3	1.2	3.5
Arginine	74.5	58.6	58.5	35.0
Total	1001.9	852.9	781.9	636.7

3. 핵산관련물질

굴, 키조개, 새조개, 진주담치 자숙액 핵산관련물질의 함량을 Table 4에 나타내었다. 자숙액의 핵산관련물질인 ATP, ADP, AMP 및 IMP가 62.5~91%로 어패류가 신선할 때는 이들 성분이 많다는 太田(1991)이 보고와 일치하여 조미료의 원료로서의 선도가 좋은 것으로 나타났다. ATP, ADP, AMP는 단독으로는 맛이 없으나 몇가지 amino acid 특히 glutamic acid의 상승작용이 있다는 高(1969)의 보고가 있다. 太田(1991) 등에 의하면 새우, 게, 문어, 오징어, 패류 등 갑각류, 연체동물에는 새우, 게 등의 선도가 좋을 때만 IMP가 예외적으로 존재한다는 보고가 있었으나 무척추동물 가운데도 李 등(1993), 金 등(1992), Sakaguchi(1990) 등이 우렁쌩

이에서의 존재가 보고되고 있으며, 李 등(1983)에 의해 진주담치에 존재함이 보고되고 있어 패류의 맛에 기여함을 알 수 있다. 새조개에서는 IMP가 검출되지 않았다. AMP, IMP가 Umami맛에 큰 영향을 미친다는 太田(1992)와 같이 굴, 키조개, 진주담치가 천연조미료 원료로서 이용가치가 큼을 알 수 있다.

Table. 4 Contents of nucleotides and their related compounds in cooking by-products (mg/100g)

	Oyster	Pen-shell	Cockle	Blue-mussel
ATP	15.3	7.8	6.2	4.2
ADP	30.1	17.8	17.9	18.2
AMP	52.9	29.8	24.6	17.4
IMP	6.9	3.2	-	9.9
Inosine	4.5	22.4	20.5	6.7
Hypoxanthine	5.0	6.6	9.1	5.4
Total	114.7	87.6	78.3	61.8

4. Glycine betaine, Total creatinine, TMAO 및 TMA 함량

굴, 키조개, 새조개, 진주담치의 glycine betaine, total creatinine, TMAO 및 TMA의 함량은 Table 5에 나타내었다. glycine betaine은 굴이 139.3mg/100g였고 키조개, 새조개, 진주담치는 45.5~66.9mg/100g로 적었다. glycine betaine의 값은 Konosu(1975)가 보고한 키조개 805mg/100g, 굴 805mg/100g의 근육중 함량비보다는 적은바 이는 시료가 자숙육이기 때문인 것으로 생각된다. 패류에 많이 함유된 glycine betaine은 太田(1985)에 의해 의학적으로는 위액의 산도조절을 하며 감미를 갖고 있다고 보고되고 있어 자숙액의 맛에 도움이됨을 알 수 있다.

Total creatinine은 30.4~59.1mg/100g로 李 등(1987)이 보고한 진주담치 68.5mg/100g보다 조금 적으며 堀口(1988)이 보고한 참치 316mg/100g보다는 큰 차이가 났다.

Trimethylamine oxide는 상어, 가오리 등 판세류에 많고 경골어류에는 대구류에 많으며 연체동물 중에는 두족류에 많으나 함유차가 크다(堀口 1991)고 하였다. 우렁쌩의 육에는 李 등(1992)이 6.3~52mg/100g 朴(1991)은 37.5~133.7mg/100g로

보고되고 있으며, 굴, 담치젓국에는 **李 등(1989)**이 71mg/100g로 보고되었다.

Hayashi 등(1978)은 자숙 계류의 엑스성분중의 TMAO가 많으나 계의 특유한 맛에는 관계하지 않는다고 보고하였다. 굴, 키조개, 새조개, 진주담치 등의 자숙액을 조미료 소재로 이용할 때에는 TMAO는 맛을 내는데에는 기여도가 적은 것으로 생각된다. 패류 자숙액에 TMAO와 TMA가 적은 것은 제품으로 가공했을 때에 TMA취가 안나는 좋은 제품을 얻을 수 있고 Betaine등은 함유되는 건강식품으로서의 도움과 천연조미료의 맛을 좋게 하는 요인이 될 수 있다.

Table. 5 Glycine betaine, total creatinine, trimethylamine oxide(TMAO) and trimethylamine (TMA) in cooking by-products

	(mg/100g)			
	Oyster	Pen-shell	Cockle	Blue-mussel
Glycine betain	139.3	45.5	66.9	52.1
Total creatinine	59.1	44.3	46.2	30.4
TMAO	47.2	0.8	3.0	16.1
TMA	3.8	2.5	0.9	3.2

요 약

굴, 키조개, 새조개, 진주담치 등을 가공할때에 부산되는 자숙액을 조미료 자원으로 이용 가능성을 검토하기 위한 일환으로 정미성분을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 가공과정에서 생산되는 자숙액은 굴 21,790톤, 키조개 604톤, 진주담치 1,395톤이었다.
2. 일반성분은 수분이 95.2~97.4%로 높고 단백질이 1.0~1.5%로 낮았다.
3. 유리아미노산 가운데 taurine이 40~56%로 가장 많고 glycine이 10.4~36%, alanine이 4.8~8.6%, glutamic acid가 3.1~5.3%로 많았다.
4. 핵산관련물질은 ADP, AMP가 높았다.
5. glycinebetaine은 굴이 139.3mg/100g이었으나 키조개, 진주담치, 새조개는 각각 45.2, 52.1, 66.9 mg/100g로 적었다.
6. Total creatinine과 trimethylamine oxide는 30.4~59.1mg/100g, 0.8~47.2mg/100g로 적었다.

참 고 문 헌

- 姜聖求 · 金又俊(1983): 갈치육 水溶性蛋白質의 凝集處理效果, 麗水水專研究報告集, 4, 51~55.
- 김동수 · 이영철 · 김영동 · 김영명(1988): 熱水抽出物에 의한 魚貝類 抽出物の 製造 및 品質, 韓國食品科學會誌, 20(3), 367~391.
- 김우정(1986): 천연조미료의 제조와 장래성, 食品科學, 19(2), 46~51.
- 김우정 · 박주영(1988): 알칼리와 효소처리에 의한 멸치추출액의 수율 및 관능적질질의 향상, 韓國食品科學會誌, 20(3), 433~446.
- 金又俊 · 李康鎬, 丁奎珍(1992). 眞石花젓의 低鹽化 및 風味改善에 關한 研究, 韓國水產振興院研究報告, 46, 279~302.
- 李康鎬 · 金敏騎 · 鄭炳千 · 丁宇鎮, (1993) 우렁쉥이 利用에 關한 研究 韓國水產學會誌, 26(2), 150~158.
- 이영철 · 김동수 · 김동명 · 김영명(1990). 홍합가수분해물의 제조, 韓國食品科學會誌, 22(3), 234~240.
- 李應昊 · 車庸準 · 具在根 · 文聖勳(1983): 진주담치 濃縮엑스분의 製造 및 利用, 釜山水大年報, 23(2), 9~14.
- 李應昊 · 具在根 · 安昌範 · 車庸準 · 吳光秀(1984): HPLC에 의한 市販水產乾製品의 ATP分解生成物の 迅速定量法, 韓國水產學會誌, 17(5), 368~372.
- 李應昊 · 安昌範 · 吳光秀 · 金珍秀 · 池承吉 · 錢重均(1989) 담치젓국의 呈味成分. 韓國食文化學誌, 2(1) 25~31.
- 李應昊 · 鄭富工 · 金珍洙 · 安昌範 · 吳光洙. 1989. 3 倍體 잉어근육의 食品成分에 關한 연구 1. 3倍體 잉어근육의 정미성분. 韓國水產學會誌, 22, 154~160.
- 李應昊(1991): 魚貝類 엑스분의 利用, 韓國技術士誌, 24(6), 21~26.
- 韓國水產會編. 1985~1990. 水產年鑑, 進明社, 387~391.
- Focht, R. L and F. H. Schmidt (1956). Colorimetric determination of betaine in glutamate process and liquor. J. Agric. Food Chem., 4, 546~548.
- Hashimoto, Y. and T. Okaichi (1957). On the determination of TMA and TMAO. A modification of the Dyer method. Nippon Suisan Gakkaishi, 23, 269~272.

- Hayashi, J., K. Yamaguchi and S. Konosu (1978). Studies on flavor compounds in boiled crabs-II. Nucleotides and organic bases in the extracts Bull. Japan Soc. SCI. Fish, 44(12).
- Konosu, S. and E. Kasai (1961). Muscle extracts of aquatic animals-II. On the method for determination of betain and its content of the muscle of some marine animals. Bull. Japan Soc. Fish, 27, 194~198.
- Ozawa, A, Aoki S. Suzuki, Sugimoto. M, Fujita T and Tsuji K (1984): Taurine content in fish and shells Nip. Food S, Nut., 37(6) 561~567.
- Sakaguchi, M. K. Yamashita, and M. Murata (1990): Proc. Int. Meeting on Chilling and Sato. T. and F. Fukuyama (1957): Electrophotometry, 34, 269~272.
- 荒尾彦(1969): 天然調味料の展望. 食品工業, 3下, 12~16.
- 小澤昭夫: 青木滋, 鈴木香都子, 杉木昌明, 藤田孝夫, 辻啓介(1984): 魚介類のタウリン含量. 日本營養食糧學會誌, 37(6), 561~567.
- 坂口守彦(1991). 水産生物化學. 東大出版. 89~90.
- 高塚暹(1969): 魚介肉エキスの性質と利用. 食品工業, 12(3下) 44~51.
- 太田靜行(1991): 戸井田貞子(1985) ベタイソ. 調理科學, 18(3), 162~166.
- 太田靜行(1991): 天然調味料. 魚のエキス類, New Food. Industry, 33(5), 17~29.
- 太田靜行(1991): 貝類, エビ, カニ類などのエキス. New Food Industry, 33(10), 31~38.
- 太田靜行(1992): うまみ調味料の知識, 幸書房, 20~37.
- 富田剛・田中壽子(1990): 天然物エキス系調味料の開発と利用. 食品工業, 1下, 73~79.
- 中西弘(1986): 海域に流入する排水中の窒素リン收支. 用水と廢水, 28(1), 29~39.
- 堀口博(1987): 危險食品, 三共出版, 212~213.
- 本多淳裕(1985): 食品工場排水對策の再検討と合理化. 用水と廢水, 27(7), 38~44.
- 間経興・吉和哲郎・山崎潤(1982): 酵素分析法によるカニエキスの調製とその性状. 廣島食工年報, 15~19.

1994년 3월 28일 접수

1994년 5월 7일 수리