

갑오징어갑 칼슘을 이용한 Surimi 가공폐수로부터 단백질의 회수

김진수 · 조문래 · 허민수[†] · 최영준
경상대학교 해양생물이용학부, 해양산업연구소

Recovery of a High Molecular Soluble Protein from Surimi Wastewater Using Calcium Powder of Cuttle Bone

Jin-Soo KIM, Moon-Lae CHO, Min-Soo HEU[†] and Yeung Joon CHOI
Division of Marine Bioscience/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,
Tongyeong 650-160, Korea,

Recovery conditions and characteristics of a high molecular soluble protein from surimi processing wastewater in marine manufacture using calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC) were examined. Judging from results of total-N, pH, COD, turbidity and yields, optimal treatment concentration of ATC for recovery of high molecular soluble proteins from wastewater was 1.0%. The protein recovered from seafood waste (PRW) was macromolecule weight. The COD value in the wastewater treated with ATC was very high. The PRW had a 78.4% in moisture, 1.0% in crude lipid and 5.7% in crude ash. The proximate composition, except the crude ash, of the PRW was similar to that of commercial surimi. The PRW showed white index and similar in the content and in the composition of total amino acid to those of commercial surimi. From the results of sensory evaluation on white index and texture, the heat-induced surimi gel prepared with 5% substitution of the PRW for bulking agent of commercial surimi was not significantly different compared to that prepared with the original commercial surimi.

Key words: Cuttle bone, Calcium agent, Surimi wastewater, Calcium powder of cuttle bone

서 론

수산연체물은 어종이나 어체의 크기에 관계없이 원료의 사용범위가 넓고, 맛의 조절이 자유로우며, 어떤 소재라도 배합이 가능할 뿐만 아니라 외관, 향미 및 물성이 어육과는 차이가 있고, 즉시 섭취할 수 있다는 장점이 있어 소비자들 사이에서 즐겨 식용하므로 인해 급속한 신장세를 보이고 있는 제품 중의 하나이다. 그러나, 수산연체물의 원료인 surimi의 제조를 위하여는 반드시 채육한 다음 혈액, 지질 등과 같은 이물질의 제거를 위하여 수세공정을 거쳐야 하고 (Hall, 1997), 이 공정에서 이들 이물질 이외에도 다량의 수용성단백질이 유실되어 수율이 낮아질 뿐만 아니라 환경오염을 일으키기도 하여 사회적으로 문제를 일으키기도 한다 (Suh et al., 1994, 1995a, 1995b). 따라서, surimi의 가공폐수 중 유용성분의 경우 회수 및 재이용의 필요성이 높아져서 pH 조정법에 의한 단백질 (Niki et al., 1985; Suh et al., 1994) 및 지질 (Suh et al., 1995b)의 회수와 이를 위한 장치 개발 (Suh et al., 1995a), 고분자 응집제를 이용한 단백질의 회수 (키토산, Ahn and Lee, 1992; 폴리야크릴산, Park and Chung, 1987) 등의 연구가 이루어져 왔다. 그러나, 지금까지 시도된 대부분의 방법들은 응집력이 너무 강력하여 고분자 수용성 단백질 외에도 저분자 수용성 단백질과 기타 색소와 같은 수용성 성분도 회수되어 실질적으로 폐수처리 효과는 인정되었으나, 회수물의 식품 재자원

으로서는 효율적으로 이용되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 surimi 가공 폐수로부터 고분자 수용성 단백질과 같은 유용성분만을 회수하여 이를 식품재자원으로 재이용할 수 있다면 의미가 있으리라 판단되나, 이에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

한편, 갑오징어는 연체동물 중에서 오징어 다음으로 생산량이 많으면서, 오징어에 비하여 조직감이 특이하여 소비자들의 호응도가 좋아 소비량은 점차 증가하리라 전망된다. 이와 같은 갑오징어는 내부에 딱딱하면서 흰 배모양의 비식용 갑을 가지고 있고, 가공 중 이를 부산물로 발생한다. 그리고, 갑오징어갑은 칼슘 등의 유용 무기성분이 건물 100g당 약 40% 정도로 다량 함유 (Cho et al. 2001)되어 있어, 칼슘의 함유량 면에서는 칼슘 보충원과 같은 아주 유용한 식품 재자원으로 이용 가능하다. 하지만, 갑오징어갑에 다량 존재하고 있는 칼슘의 경우 용해성이 낮아 효율적으로 이용되지 못하고, 대부분이 비료 등과 같이 비효율적으로 이용되고 있다. 그러나, 갑오징어갑에 다량 함유되어 있는 칼슘의 경우 소성 및 유기산 처리 등에 의하여 가용화율을 개선하고 적절한 pH를 유지할 수 있다면 칼슘 이온화되어 수산가공 중 유용 수용성 단백질의 carboxyl group과 carboxyl group 간에 그물구조형성에 관여하여 고분자 형성에 의한 침전이 가능하며, 이 때 저분자 수용성 단백질의 경우 침전이 잘 이루어지지 않아 이들의 효율적 분리가 용이하다. 따라서, 대부분이 고분자 수용성 단백질로 구성되

[†]Corresponding author: minsheu@nongae.gsnu.ac.kr

어 있는 침전물을 적절히 분리하여 어묵에 재이용하는 경우 지질 및 색소의 함유량이 적고, 아주 우수한 어묵의 증량제로 사용 가능하리라 판단된다.

본 연구에서는 수산가공부산물의 효율적 이용을 위한 일련의 연구로 갑오징어갑에 유기산을 처리하여 만든 칼슘제를 surimi의 가공폐수에 처리하여 고분자 수용성 단백질의 분리를 시도하였고, 아울러 분리된 고분자 수용성 단백질의 식품학적 특성에 대하여 실험하였다.

재료 및 방법

재 료

Surimi 가공폐수의 제조 및 회수 실험을 위하여 사용된 갈치 (*Trichiurus lepturus*)는 2002년 8월에 선도가 양호(휘발성염기질소 함량: 18.2 mg/100 g)한 것을 경남 통영소재 어시장에서 구입하여 사용하였다. 그리고, 칼슘제의 제조를 위한 갑오징어갑은 부산소재 우영수산으로부터 2001년 5월에 구입하여 사용하였다. 갑오징어갑에 아세트산을 처리하여 만든 칼슘제는 동결한 갑을 초퍼로 분쇄한 다음 건조한 후 소성처리 (800℃, 2시간)하여 체에 걸러 (100 mesh) 아세트산처리 (소성처리 칼슘제 물 / 아세트산 물 : 0.4)한 후 열풍건조 (50℃, 24시간)하여 제조하였다.

Surimi 가공폐수의 제조, 회수 및 회수율

Surimi 가공폐수의 제조는 Suh et al. (1995a)의 방법을 약간 수정하여 다음과 같은 방법으로 조제하여 사용하였다. 갈치의 머리와 내장을 제거하고, 혈액과 협잡물을 제거하기 위하여 가볍게 수세한 후 채육기로 채육하였다. 이어서 채육한 육에 대하여 2배량의 물을 가한 후 저온 (5-10℃)에서 30분간 교반하고, 세겹의 cheese cloth로 여과하여 여액을 분리하는 조작을 2회하여 얻은 후 여액을 모두 합쳐 실험에 사용하였다. 가공폐수로부터 수용성 단백질을 회수하기 위하여 가공폐수에 칼슘제를 0-1.2% (w/v) 범위로 첨가한 다음 30분간 간혹 저온 후 원심분리 (7,000×g, 15 min)하여 수용성 단백질을 회수하였다.

수용성 단백질의 회수율은 칼슘제 처리 전 수세 폐액 중에 함유되어 있는 단백질의 함량에 대하여 칼슘제 처리 후 수세 폐액 중에 함유되어 있는 단백질 함량의 상대비율 (%)을 100에서 뺀 값으로 하였다.

어묵의 제조

어묵을 제조하기 위하여 먼저 시판 명태 surimi (RA급)를 저온실에서 반해동시킨 후 surimi에 대하여 회수 단백질을 일정량 대체 (회수단백질/surimi : 5/95 범위)시킨 다음 약 5분간 고기갈이 하였다. 이어서 고기갈이한 surimi에 대하여 난백 10%, 밀전분 2%, MSG 0.6%, glucose 0.2%, 식염 3% 및 얼음물 50%를 각각 가한 다음 약 5분간 재 고기갈이를 실시하였고, 이를 얇게 퍼서 vacuum desiccator에 넣고 탈기하였다. 탈기한 육은 기포가 들어가지 않게 주의하

면서 collagen tube (1.8 cm×20.0 cm #180, Nippi Co., Japan)에 충전하였다. 충전한 collagen tube는 water bath에서 setting (25℃, 3 hrs), 가열 (95℃, 15분)하고 급냉 (얼음물, 15분)한 다음 저온실 (5℃)에서 12시간 냉장한 후 실험에 사용하였다.

일반성분, pH 및 휘발성염기질소 함량의 측정

일반성분은 AOAC법 (1990)에 따라 수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 건식회화법으로 측정하였으며, 조단백질은 Semimicro Kjeldahl법으로 질소를 정량한 후 질소계수 (6.25)를 이용하여 계산하였다. 그리고, pH는 시료에 10배량의 탈이온수를 가하고 균질화한 다음 pH meter (Metrohm 691, swiss)로 측정하였으며, 휘발성 염기질소는 Conway unit를 사용하는 미량 확산법 (MOSWOJ, 1960)으로 측정하였다.

탁도 및 COD의 측정

탁도는 칼슘제 처리 (수용성 단백질의 회수) 후 여액을 시료로 하여 분광광도계 (Shimadzu UV-140-02, Japan)로 측정된 흡광도 (660 nm)로 하였다. COD는 “수질오염공정시험법” (MOE, 2000)에 따라 산성 과망간산 칼륨법으로 측정하였다.

백색도의 측정

백색도는 분쇄육을 시료로 하여 직시색차계 (Nippon Denshoku Industries Co., ZE-2000, Japan)로 L (whiteness), a (redness), b (yellowness) 값을 측정된 다음, 이들 색조값을 이용하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{White index} = \sqrt{\{(100 - L)^2 + a^2 + b^2\}}$$

조직감(겉강도)의 측정

조직감은 일정하게 정형(직경 x 높이, 1.8 cm×2.0 cm)한 시료를 Okada 방법 (1964)에 따라 rheometer (Sun Scientific Co., Model CR-100D, Japan)로 측정하였다. 이 때 분석을 위한 plunger는 지름 5 mm 구형 adaptor를 사용하였고, test speed는 60 mm/min로 하였다.

총 아미노산의 측정

구성아미노산은 일정량의 시료에 6 N 염산 2 mL를 가하고 밀봉한 다음, 이를 heating block에서 가수분해 (110℃, 24시간)한 후 glass filter로 여과 및 감압건조하였다. 이어서 감압건조물을 구연산나트륨 완충액 (pH 2.2)으로 정용한 후 이의 일정량을 아미노산 자동분석기 (LKB-4150 α, LKB Biochrom. Ltd. England)로 분석 및 정량하였다.

무기질 함량의 측정

무기질 (칼슘, 인, 마그네슘 및 칼륨)은 Tsutagawa et al. (1994)의 방법으로 유기질을 습식 분해한 후 ICP (inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, TJA)로 분석하였다.

Table 1. Changes in pH, total-N and COD of surimi wastewater from hair tail with various concentration of calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone (ATC)

| ATC concentration | Total-N (mg/100 mL) | pH | COD (mg/L) | Turbidity (O.D. at 660 nm) |
|-------------------|---------------------|-----------|------------|----------------------------|
| 0 % | 162.0±0.0 | 6.90±0.02 | 1,707±12 | 1.267±0.000 |
| 0.2 % | 141.1±0.0 | 6.68±0.01 | 1,528±0 | 0.145±0.001 |
| 0.4 % | 135.4±0.0 | 6.58±0.00 | 1,503±8 | 0.079±0.001 |
| 0.6 % | 129.5±0.4 | 6.47±0.01 | 1,487±4 | 0.055±0.001 |
| 0.8 % | 122.8±0.0 | 6.39±0.02 | 1,458±0 | 0.028±0.000 |
| 1.0 % | 114.2±0.4 | 6.31±0.02 | 1,418±8 | 0.007±0.002 |
| 1.2 % | 113.8±0.0 | 6.29±0.00 | 1,412±0 | 0.005±0.000 |

전기영동

SDS-PAGE 전기영동은 회수 단백질의 분자량 패턴을 확인하기 위하여 Laemmli (1970)의 방법에 의한 10% polyacrylamide gel을 조제하여 사용하였고, 분리된 단백질 band는 coomassie brilliant blue R-250을 사용하여 염색하였으며, 탈색은 50% methanol-7% acetic acid 용액으로 30분간 탈색한 후 7% acetic acid로 gel의 배경이 투명할 때까지 실시하였다.

관능검사

관능검사는 어묵의 조직감, 색조 및 냄새에 잘 훈련된 panel을 구성하여 회수 단백질 무첨가 제품을 기준점인 4점 (회수 단백질 무첨가 제품의 조직감 및 색조에 대하여 이보다 우수할수록 5, 6, 7점의 높은 점수로, 이보다 못한 경우 3, 2, 1점의 낮은 점수로 하는 7단계 평점법)으로 하여 회수 단백질 첨가 제품을 상대 평가하였고, 이를 평균값으로 나타내었다. 그리고, 이들 값은 ANOVA test를 이용하여 분산분석한 후 Duncan의 다중위점정 (Larmond, 1973)으로 최소 유의차 점정 (5% 유의 수준)을 실시하였다.

결과 및 고찰

칼슘제 첨가량

아세트산 처리하여 제조한 갑오징어갑 칼슘제 (이하 칼슘제)의 첨가농도 (0-1.2% 범위)에 따른 갈치육 surimi 가공폐수의 pH, total-N, COD 및 탁도는 Table 1과 같다. Total-N 함량 및 pH는 칼슘제 무처리 가공폐수의 경우 각각 162.0 mg/100mL 및 6.90이었고, 이를 수용성 단백질의 회수를 위하여 칼슘제로 처리하는 경우 처리농도가 증가할수록 두 성분 모두 감소하는 경향이었으며, 칼슘제 1.0%처리 가공폐수의 경우 각각 114.2 mg/100 mL 및 6.31이었다. 이와 같이 total-N 함량이 칼슘제의 첨가농도가 증가할수록 감소하는 것은 칼슘제의 칼슘이온 (양이온)이 전하를 띠고 있는 단백질의 carboxyl group (음이온)간에 가교결합의 역할을 하여 거대한 그물구조를 형성하게 함으로서 침전, 분리제거 되었기 때문이라 판단되었다. 그리고, pH가 칼슘제 처리 농도가 증가할수록 감소하는 것은 단백질의 음전하를 나타내고 있는 carboxyl group에 칼슘제의 칼슘 전하가 결합함으로써 수

소이온이 유리되어졌기 때문이라 판단되었다.

COD 및 탁도는 칼슘제 무처리 가공폐수의 경우 각각 1,707 mg/L 및 6.90이었고, 이를 칼슘제 처리하는 경우 처리농도가 증가할수록 수용성 단백질의 제거로 두 성분 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 칼슘제 1.0%처리 가공폐수의 이들의 값은 각각 1,418 mg/L 및 0.007으로, 탁도의 경우 완전히 제거되어 투명하였으나, COD의 경우 감소효과가 아주 미미하였다. 이와 같이 가공폐수에 칼슘제를 처리하는 경우 탁도는 개선되나 COD가 거의 변화 없는 것은 수용성 단백질 등과 같이 고분자의 경우 대부분이 제거되었으나, peptide 및 엑스분과 같은 저분자 물질의 경우 가용성의 형태로 대부분이 잔존하고 있기 때문이라 판단되었다. 칼슘제 처리한 수산가공 폐수의 가열처리 전후의 COD는 Fig. 1과 같다. 폐수처리 효과는 칼슘제 처리 만으로는 기대할 수 없었으나, 칼슘제 처리와 더불어 가열처리를 병행한 경우 COD가 114 mg/L로 감소하여 대부분의 질소성분이 제거되었음을 알 수 있었다. 또한, 가열처리 후의 폐수는 폐수처리 기준에 합당한 정도의 수준이었다. 이와 같이 칼슘제 처리 후 상당량의 유기물이 제거되는 것은 칼슘제

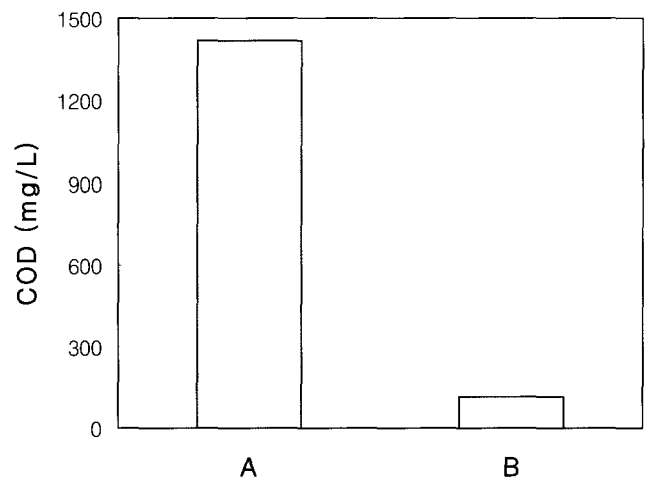


Fig. 1. Comparison of COD in the ATC (calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone)-treated hair tail fish surimi wastewater before and after heating. A: ATC-treated surimi wastewater before heating, B: ATC-treated surimi wastewater after heating

처리에 의해 질소성분 등이 불안정하였고, 이어서 가열처리에 의해 대부분이 변성 노출 제거되었기 때문이라 판단되었다.

이상의 결과로 미루어 보아 폐수처리 효과의 강화를 위하여는 유용성분의 회수를 위한 칼슘제 처리와 동시에 열처리 등과 같은 기타 처리가 병행되어야 하고, 이로 얻어진 물질은 가수분해물의 원료 등으로 검토 가능하리라 판단되었다. 한편, Niki et al. (1985)의 경우도 수산가공폐수로부터 유용성분의 회수 및 이용을 위하여는 pH 이동에 의한 단독처리 보다는 이후 열처리를 병행하는 것이 효과적이라고 보고한 바 있다.

칼슘제의 첨가농도에 따른 surimi 가공폐수의 탁도 변화의 사진은 Fig. 2와 같다. 칼슘제 첨가농도가 증가할수록 가공폐수의 탁한 모습이 사라짐을 알 수 있었고, 또한 가공폐수에 칼슘제를 1.0% 첨가한 경우 거의 투명하였다.

칼슘제의 첨가농도 (0-1.2% 범위)에 따른 surimi 가공폐수로부터 회수되어진 단백질의 수율은 Fig. 3과 같다. 수용

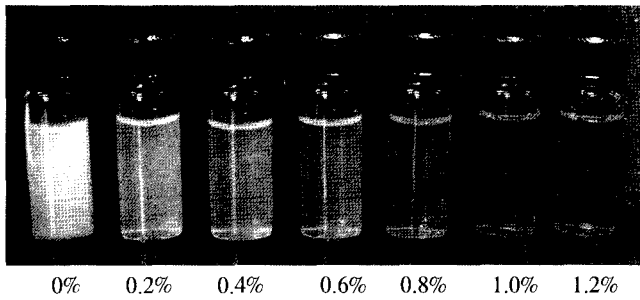


Fig. 2. Photograph of the hair tail fish surimi wastewater treated with various concentration of ATC (calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone).

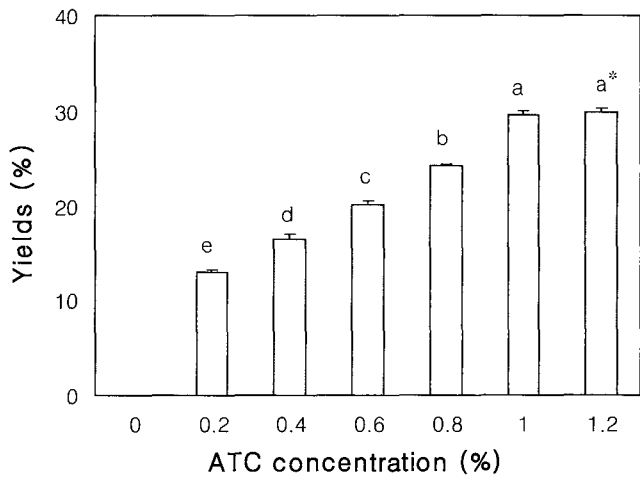


Fig. 3. Changes in yields of protein recovered from the hair tail fish surimi wastewater treated with various concentration of ATC (calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone).

*Bars with different superscript are significantly different ($p < 0.05$).

성 단백질의 회수율은 칼슘제의 처리농도가 증가할수록 상승하여 칼슘제 1.0%에서 29.5%를 나타내었고, 그 이상의 처리농도에서는 칼슘제 처리농도 1.0%와 유의적인 차이가 없었다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 칼슘제 처리 이후에도 가공폐수에는 다량의 질소화합물이 잔존하리라 판단되었다.

이상의 칼슘제 첨가농도에 따른 total-N, pH, COD, 탁도 및 수율의 결과로 미루어 보아 surimi 가공폐수로부터 수용성 단백질의 회수를 위한 최적 칼슘제의 처리농도는 1.0%로 판단되었다. 따라서 이후 surimi 가공폐수로부터 수용성 단백질의 회수를 위한 칼슘제 처리는 모두 1.0%에서 실시하였다.

회수 단백질의 특성

Surimi 가공폐수로부터 회수되어진 회수 단백질의 분자량 분포 특성을 알아보기 위하여 측정된 전기영동은 Fig. 4와 같다. 원료 육의 경우 myosin과 actin의 band가 주 band로서 뚜렷이 나타났고, 기타 myosin과 actin 사이의 고분자 획분들과 actin 이하의 저분자 획분들이 보조 band들로 구성되어 있었다. 이와 같은 단백질의 구성 특성을 가진 원료육을 이용하여 surimi 제조 공정에 따라 수세하여 얻은 수세폐수에 칼슘제 처리하여 얻어진 회수단백질은 원료육에 비하여 actin보다 약간 고분자에 해당하는 획분들이 검출되었을 뿐이고, 기타 actin, myosin을 위시한 다른 획분의 경

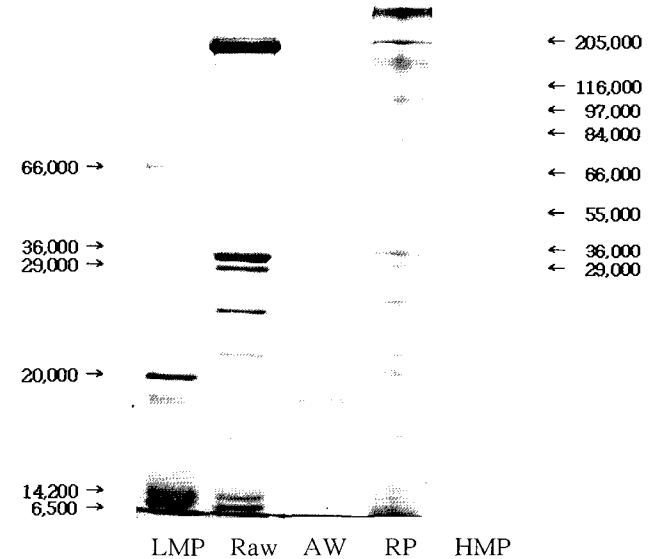


Fig. 4. SDS-polyacrylamide gel electrophoresis of the hair tail fish surimi wastewater treated with various concentration of ATC (calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone).

HMP: high molecular mark protein, Raw: raw hair tail fish meat, AW: hair tail fish surimi wastewater after treatment with ATC, RP: recovered protein from hair tail fish surimi wastewater, LMP: low molecular mark protein.

Table 2. Comparison of proximate composition, pH and volatile basic nitrogen (VBN) contents among raw hair-tail fish meat, hair-tail fish surimi wastewater and protein recovered from the washing wastewater of the chopped hair tail with 1.0% calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone (ATC)

| Components | Raw hair-tail fish meat | Hair-tail fish surimi wastewater | Recovered protein | Commercial Alaska pollock surimi |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| Moisture (g/100 g, mL) | 79.6±0.1 | 98.2±0.3 | 78.4±0.0 | 75.6±0.1 |
| Crude protein (g/100 g, mL) | 17.7±0.0 | 1.1±0.0 | 14.1±0.0 | 15.4±0.1 |
| Crude lipid (g/100 g, mL) | 1.3±0.2 | 0.3±0.2 | 1.0±0.2 | 0.1±0.0 |
| Crude ash (g/100 g, mL) | 1.2±0.2 | 0.3±0.1 | 5.7±0.3 | 0.6±0.0 |
| pH | 6.81±0.00 | 6.90±0.00 | 6.56±0.02 | 7.26±0.01 |
| VBN (mg/100 g, mL) | 18.2±1.3 | 5.3±1.2 | 4.6±0.0 | - |

우 거의 유사한 경향을 나타내었다. 그러나, 칼슘제 처리 가공폐수는 myosin과 actin은 물론이고 이들 사이의 고분자와 actin과 유사한 저분자는 나타나지 않았고, 20,000 da 이하의 저분자들만 감지되었다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 칼슘처리에 의해 고분자 획분 (30 kda 이상)들 위주로 회수되었고, 저분자 획분들의 경우 대부분이 잔존하고 있음을 알 수 있었다.

Surimi 가공폐수 유래 회수단백질의 일반성분, pH 및 휘발성염기질소 함량은 Table 2와 같다. 원료 갈치의 수분, 단백질, 지방 및 회분의 함량은 각각 78.6%, 18.7%, 1.3% 및 1.2%이었고, 이를 surimi 제조공정에 따라 원료 육에 4 배에 해당하는 가공용수로 수세 처리한 결과 단백질이 수세 처리수에 1.1% 즉 원료육으로부터 4.4%의 단백질이 이행되었으며, 이것은 원료육 총 단백질의 약 25%에 해당하였다. Surimi 가공폐수에 대하여 칼슘제를 1.0% 가하여 회수한 회수단백질의 일반성분은 수분의 경우 78.4%이었고, 단백질은 약 14.1%이었으며, 지방은 1.0%, 회분은 5.7%를 나타내었고, 여기서 회분함량이 많은 것은 이물질의 혼입보다는 단백질의 분리를 위하여 첨가한 칼슘제의 칼슘이온에 의한 영향이라 판단되었다. 회수 단백질의 일반성분을 시판 명태 surimi와 비교하는 경우 단백질 함량은 유사하였고, 회분함량은 높았다. 따라서, 일반성분의 결과로 미루어 보아 본 회수 단백질의 어묵의 증량제로서의 사용할 때 단백질 함량은 적절하나, 회분함량이 너무 높아 surimi 대체율 30%이상은 곤란하다고 판단되었다. 한편, 원료의 pH 및 휘발성 염기질소의 함량은 각각 6.81 및 18.2 mg/100 g이었고, 이를 surimi 가공폐수에 칼슘제 처리하여 회수한 단백질의 경우 6.56 및 4.6 mg/100 g으로 원료 갈치에 비하여 모두 감소하였다. 이와 같이 휘발성 염기질소가 감소하는 것은 수세과정 중 대부분의 휘발성 염기질소 성분이 폐액과 함께 제거되었기 때문이라 판단되었다 (Cho et al., 1984). 한편, Park et al. (1995)의 경우 어묵이 탄력 형성을 하기 위한 적절한 pH는 6.5-7.5 범위이라고 보고한 바 있다. 이

로 미루어 보아 본 회수단백질의 경우 이 pH 범위에 속하여 어묵의 가공 원료로 사용하여도 pH 면에서는 큰 무리가 없으리라 판단되었다.

어묵의 주요 품질 지표 중의 하나가 백색도이다. 이와 같은 의미에서 surimi 가공폐수로부터 회수한 회수단백질의 어묵 증량제로서의 가능성을 검토하기 위하여 살펴 본 백색도는 Fig. 5와 같다. 회수 단백질의 백색도는 62.75로 시판 surimi의 백색도인 51.68보다는 훨씬 높았고, 관능적으로도 그 차이가 인지되었다. 이와 같은 회수 단백질의 백색도 결과로 미루어 보아 회수 단백질은 어묵의 제조를 위해 시판 surimi에 증량제로 첨가하는 경우 백색도 면에서는 다소의 개선효과가 있으리라 판단되었다.

Surimi 가공폐수로부터 회수한 단백질의 총아미노산을 시판 surimi 및 원료 갈치육과 비교하여 나타낸 결과는 Table 3과 같다. 회수 단백질의 총 아미노산은 총 함량이 13,597.6 mg/100 g으로 원료의 16,944.9 mg/100 g에 비하여

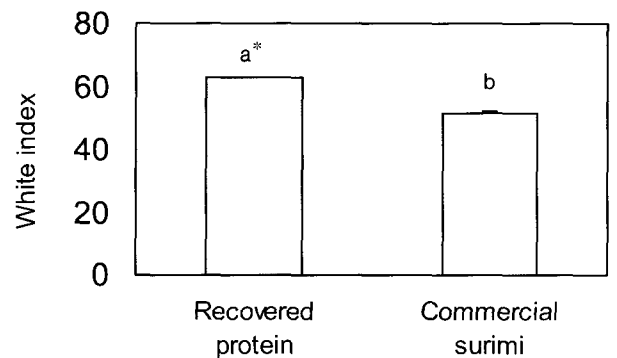


Fig 5. Comparison of white index between protein concentrates recovered from the hair tail fish surimi wastewater with 1.0% calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone(ATC) and commercial pollack surimi.

*Bars with different superscript are significantly different ($p < 0.05$).

Table 3. Comparison of total amino acid content between protein concentrates recovered from the hair-tail fish surimi wastewater with 1.0% calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone and commercial pollack surimi

| Amino acids | Hair-tail | | Commercial surimi |
|-------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| | Raw | Recovered protein | |
| Asp | 1,680.0(9.9) ¹⁾ | 1,350.6(9.9) | 1,469.3(9.9) |
| Thr | 844.3(5.0) | 748.0(5.5) | 769.9(5.2) |
| Ser | 728.1(4.3) | 723.2(5.3) | 718.2(4.8) |
| Glu | 2,585.6(15.3) | 1,664.3(12.2) | 2,388.8(16.1) |
| Pro | 734.3(4.3) | 448.7(3.3) | 370.0(2.5) |
| Gly | 946.6(5.6) | 582.5(4.3) | 557.8(3.8) |
| Ala | 1,059.7(6.3) | 755.8(5.6) | 853.2(5.7) |
| Cys | 295.4(1.7) | 366.9(2.7) | 277.6(1.9) |
| Val | 809.0(4.8) | 932.6(6.9) | 817.8(5.5) |
| Met | 569.3(3.4) | 454.8(3.3) | 501.2(3.4) |
| Ile | 776.7(4.6) | 708.4(5.2) | 722.8(4.9) |
| Leu | 1,472.5(8.7) | 1,225.9(9.0) | 1,311.5(8.8) |
| Tyr | 589.9(3.5) | 523.9(3.9) | 530.0(3.6) |
| Phe | 795.0(4.7) | 745.5(5.5) | 639.2(4.3) |
| His | 403.7(2.4) | 351.4(2.6) | 345.0(2.3) |
| Lys | 1,613.8(9.5) | 1,165.1(8.6) | 1,433.4(9.6) |
| Arg | 1,040.8(6.1) | 849.9(6.3) | 1,151.9(7.8) |
| Total | 16,944.9(100.0) | 13,597.6(100.0) | 14,857.8(100.0) |

¹⁾Numbers in parentheses are the percentage to total amino acid contents.

약 20% 정도 낮았다. 회수 단백질의 주요 총 아미노산은 glutamic acid가 12.2%로 가장 많았고, 다음으로 aspartic acid (9.9%), leucine (9.0%), lysine (8.6%) 등으로, 원료 갈치의 주요 총 아미노산 (glutamic acid; 15.3%, aspartic acid; 9.9%, lysine; 9.5% 및 leucine; 8.7%)과 비교하였을 때 양적인 차이는 있었으나, 그 종류에 있어서는 거의 차이가 없었다. 한편, 어묵의 제조시에 주원료로 사용하는 시판 surimi의 경우 총 함량이 14,857.8 mg/100g으로 회수 단백질에 비하여 약 9%정도 만이 높아 유사하였고, 주요 총아미노산의 경우도 glutamic acid (16.1%), aspartic acid (9.9%), lysine (9.6%) 및 leucine (8.8%)으로 구성되어 있어 종류에 있어서는 차이가 없었고, 함량에 있어서는 약간의 차이가 있었다. 이러한 결과로 미루어 보아 시판 surimi에 회수 단백질을 증량제로 첨가하여도 단백질을 구성하는 아미노산에 있어서는 큰 변화가 없으리라 판단되었다. 한편, 회수 단백질의 경우도 다른 어묵 단백질과 마찬가지로 곡류 제한 아미노산인 lysine의 함량이 많아, 이를 식품가공 부원료로 적절히 사용할 수 있는 방법을 개발한다면 곡류를 주 식으로 하는 동양권 국가에서 이를 섭취하는 경우 영양적인 면에서 상당히 의미가 있으리라 판단되었다.

Surimi 가공폐수로부터 회수한 단백질의 무기질 분석 결과는 Table 4와 같다. 회수 단백질은 칼슘제로 회수함에 칼

Table 4. Comparison of mineral contents between protein recovered from the hair tail fish surimi wastewater with 1.0% calcium powder from acetic acid treated on cuttle bone and commercial pollack surimi

| Minerals(mg/100 g) | Recovered protein | Commercial surimi |
|--------------------|-----------------------------|------------------------|
| Calcium | 1,674.8±112.8 ^{a*} | 34.8±3.2 ^b |
| Phosphorus | 124.3±13.5 ^b | 206.2±5.4 ^a |
| Potassium | 64.7±7.3 ^a | 58.7±3.3 ^a |
| Magnesium | 16.6±2.4 ^a | 18.7±2.3 ^a |

*Means with different superscript in each experiment item are significantly different (p<0.05).

슘 함량이 1,674.8 mg/100 g으로 다량 함유되어 있었고, 시판 surimi의 34.8 mg/100 g에 비하여 약 48배 많았다. 그러나, 인의 경우 시판 surimi가 206.2 mg/100 g으로 회수 단백질의 124.3 mg/100 g보다 약 65%가 많았는데, 이는 surimi의 pH 저하 방지를 위해 첨가한 중합인산염의 영향 (Park et al., 1995)이라 판단되었다. 기타 칼륨 및 마그네슘과 같은 다량 무기질의 경우 시판 surimi와 회수 단백질 간에 큰 차이가 없었다. 한편, 회수 단백질의 경우 단독으로 어묵의 제조 원료로 사용하기에는 곤란하다고 판단되었으나, 이를 시판 surimi에 적절히 대체하는 경우 칼슘에 의한 탄력 증강 및 칼슘 강화 효과는 기대할 수 있으리라 판단되었다.

회수 단백질의 어묵의 증량제로서의 이용 가능성

회수 단백질을 어묵 증량제로서의 가능성을 살펴보기 위하여 surimi에 대하여 5% 대체하여 제조한 어묵의 백색도 및 켈강도는 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. 백색도는 시판 surimi만으로 제조한 제품의 경우 61.9이었고, 시판 surimi에 대하여 회수 단백질을 5% 대체한 경우 개선되어 63.5를 나타내

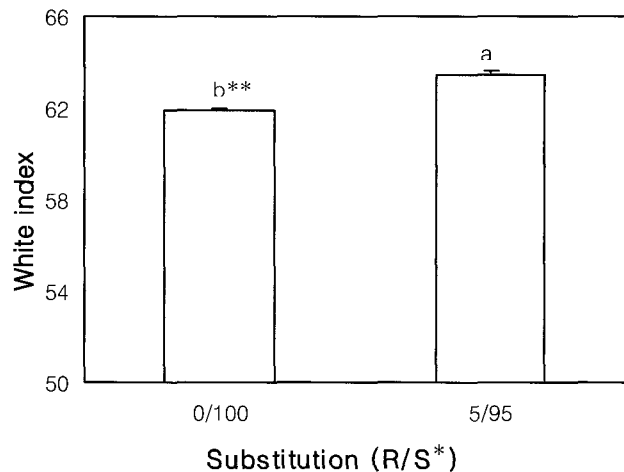


Fig. 6. White index in heat-induced surimi gel prepared with various substitution of recovered protein concentrates for commercial pollack surimi.

*R/S: Recovered protein / Commercial surimi
 **Bars with different superscript are significantly different (p<0.05).

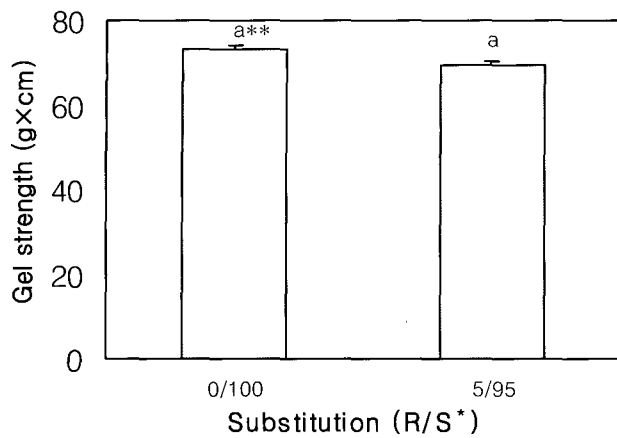


Fig. 7. Gel strength of heat-induced surimi gels prepared with various substitution of the recovered protein concentrates for commercial pollack surimi.

*R/S: Recovered protein / Commercial surimi.

**Bars with different superscript are significantly different ($p < 0.05$).

었다. 이와 같이 수산연제품의 백색도가 시판 surimi에 회수 단백질을 대체함에 의하여 개선되는 것은 시판 surimi에 비하여 회수 단백질의 백색도가 높았을 뿐 만이 아니라 여기에 함유되어 있는 칼슘의 경우 백색도 개선 효과 (Lee and Lanier, 1992)가 있었기 때문이라 판단되었다. 어묵의 겔강도는 시판 surimi 만으로 제조한 어묵의 경우 $73.1 \text{ g}\cdot\text{cm}$ 을 나타내었고, 시판 surimi에 회수 단백질을 5% 정도 대체한 어묵의 경우 $69.5 \text{ g}\cdot\text{cm}$ 으로 약간 감소하였으나 유의적인 차이는 없었다.

회수단백질을 어묵의 증량제로서 가능성을 살펴보기 위하여 시판 surimi에 대하여 5% 범위에서 대체한 어묵의 조직감 및 백색도에 대한 관능검사의 결과는 Table 5와 같다. 회수 단백질 대체 어묵의 조직감 및 백색도는 시판 surimi 만으로 제조한 어묵과 비교할 때 유의적인 차이가 인정되지 않았다.

Table 5. Sensory quality of heat-induced surimi gel prepared with 5% substitution of recovered protein concentrates for commercial surimi

| Items of sensory evaluation | Substitution (recovered protein/commercial surimi) | |
|-----------------------------|--|--------------------------|
| | 0/100 | 5/95 |
| Texture | $4.0 \pm 0.0^{\text{a}*}$ | $3.9 \pm 0.2^{\text{a}}$ |
| White index | $4.0 \pm 0.0^{\text{a}}$ | $4.0 \pm 0.0^{\text{a}}$ |

*Means with different superscript in each experiment item are significantly different ($p < 0.05$).

이상의 백색도, 조직감 및 관능검사의 결과로 미루어 보아 회수 단백질을 어묵의 증량제로 사용 가능하리라 판단되었다.

요 약

수산가공부산물인 갑오징어갑과 수산가공 폐수 유래 수용성 단백질의 효율적 이용을 위한 일련의 연구로 유기산 처리 갑오징어갑 칼슘제 (이하 칼슘제)를 이용한 surimi의 가공폐수로부터 고분자 수용성 단백질의 분리를 시도하였고, 아울러 분리된 고분자 수용성 단백질의 특성에 대하여 살펴보았다. 총질소, pH, COD, 탁도 및 수율의 결과로 미루어 보아 surimi의 가공폐수로부터 수용성 단백질의 회수를 위한 칼슘제의 최적 처리농도는 1.0%로 판단되었다. SDS-PAGE의 결과 칼슘제 처리에 의해 대부분의 고분자 화합물 만이 회수되었고, 저분자 화합물의 잔존으로 COD는 높아 칼슘제 처리에 의한 폐수처리 효과는 미미하여 열처리 등의 병행처리가 있어야 하리라 판단되었다. 회수 단백질의 일반성분은 수분이 78.4%, 단백질이 14.1%, 지방이 1.0%, 회분이 5.7%를 나타내었고, 시판 surimi와 비교하였을 때 회분이 높았으나, 기타 성분의 경우 거의 차이가 없었다. 또한 회수 단백질의 백색도는 시판 surimi보다 높았으며, 구성아미노산의 조성도 유사하였다. 시판 surimi에 대하여 회수 단백질을 5% 대체하여 어묵을 제조한 결과 관능적으로 백색도 및 조직감에서 차이가 인지되지 않았다. 이상의 결과로 미루어 보아 칼슘제 처리에 의해 수산가공폐수로부터 회수한 단백질의 경우 어묵의 증량제로서 사용이 가능하리라 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 경상남도에서 시행한 생명공학 기술 개발과제 (2000) 수행에 의한 연구 결과의 일부이며, 연구비를 지원하여 준 경상남도에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Ahn, C.B. and E.H. Lee. 1992. Utilization of chitin prepared from the shellfish crust. 1. Functional properties of chitin, chitosan and microcrystalline chitin. Bull. Kor. Fish. Soc., 25, 45-50.
- AOAC. 1990. Official Method of Analysis. 12th ed. Assoc. Offic. Analytical Chemists, Washington, D.C., pp. 69-74.
- Cho, M.L., M.S. Heu and J.S. Kim. 2001. Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. J. Kor. Fish. Soc., 34, 478-482.
- Cho, Y.S., E.H. Lee and J.H. Ha. 1984. Studies on improving the quality of sardine sausage. 2. Processing conditions of frozen sardine meat paste and quality stability during frozen storage. J. Kor. Soc. Food Nutr., 13, 143-148.
- Hall, G.M. 1997. Fish Processing Technology. Blackie Academic & Professional, New York, pp. 74-90.
- Laemmli, U.K. 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. Nature, 227, 680-685.

- Larmond, E. 1973. Methods for sensory evaluation of foods. Canada Dept. of Agriculture., Canada, pp. 67-92.
- Lee, C.M. and T.C. Lanier. 1992. Surimi Technology. Marcel Dekker, Inc., pp. 296-297.
- MOE (Ministry of Environment). 2000. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. MOE Publisher, Seoul, pp. 157-161.
- MOSWOJ. 1960. Guide to experiment of sanitary infection. III. Volatile basic nitrogen. Kenpakusha. Tokyo, pp. 30-32.
- Niki, H., T. Kato, E. Deya and S. Igarashi. Recovery of protein from effluent of fish meat in producing surimi and utilization of recovered protein. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 51, 959-964.
- Okada, M. 1964. Effect of washing on the jelly forming ability of fish meat. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 30, 255-261.
- Park, C.Y. and S.H. Chung. 1987. Study on the recovery of protein involved in fish waste water. J. Kor. Waste Pollut. Res. Cont., 3, 63-68.
- Park, Y.H., Kim, S.B. and Chang, D.S. 1995. Seafood Processing and Utilization. Hyngsul Publish Co., Seoul, pp. 201-207.
- Suh, J.S., S.Y. Cho, K.T. Son, H.S. Cho and E.H. Lee. 1995a. Recovery and utilization of proteins and lipids from the washing wastewater in marine manufacture by isoelectric point shifting precipitation method. 1. Coagulation treatment for washing wastewater of minced mackerel meat. Kor. J. Biotechnol. Bioeng., 10, 1-8.
- Suh, J.S., S.Y. Cho, K.T. Son and E.H. Lee. 1995b. Recovery and utilization of proteins and lipids from the washing wastewater in marine manufacture by isoelectric point shifting precipitation method. 2. Utilization of the recovered lipids as the material for a processed food. Bull. Kor. Fish. Soc., 28, 157-162.
- Suh, J.S., S.Y. Cho, K.T. Son, J.S. Kim and E.H. Lee. 1994. Recovery and utilization of proteins and lipids from the washing wastewater in marine manufacture by isoelectric point shifting precipitation method. 2. Utilization of the recovered proteins as the material of a processed food. Bull. Kor. Fish. Soc., 27, 495-500.
- Tsutagawa, Y., Hosogai, Y. and Kawai, 1994. Comparison of mineral and phosphorus contents of muscle and bone in the wild and cultured horse mackerel. J. Food Hyg. Soc. Jap., 34, 315-318.

2002년 11월 27일 접수

2003년 4월 15일 수리