

오징어 가공중 타우린 함량의 변화 및 가공 폐액중의 타우린 함량

조순영 · 주동식 · 박신호 · 강현주 · 전중균
강릉대학교 동해안해양생물자원연구센터

Change of Taurine Content in Squid Meat during Squid Processing and Taurine Content in the Squid Processing Waste Water

Soon Yeong CHO, Dong Sik JOO, Shin Ho PARK, Hyun Ju KANG and Joong Kyun JEON
East Coastal Marine Bioresources Research Center, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

The aim of this study was to collect fundamental data of taurine contained in the waste water from squid processing. The concentration of taurine and free amino acid was measured during each steps of squid processing as well as from waste of skinned and cooked squid, respectively. As a result, proline concentration reached to 800~997 mg/100 g and taurine concentration reached to 730~820 mg/100 g. Comparing with raw squid, 60% loss of free amino acid and great reduction of taurine was detected in cooked squid. The concentration of free amino acid in waste water from skinned and cooked squid was 639.1 mg/100 ml, 470.7 mg/100 ml, respectively. Among those free amino acids, taurine composed of 144.9 mg/100 ml and 117.3 mg/100 ml in waste water from skinned and cooked squid, respectively, and these values were about 30% of total free amino acids. Other major amino acids were isoleucine, alanine, tyrosine, leucine, glycine and glutamate.

Key words: taurine, squid, waste water, free amino acid

서 론

대부분의 수산가공과정에서는 많은 양의 가공 폐액이 발생되고 있는데, 영세한 수산가공공장에서는 폐액 처리 문제가 큰 부담이 되고 있다. 그러나 수산가공폐액 중에는 처리 원료에 따라 다양한 성분들이 함유되어 있으며, 이들 중에는 고부가가치의 생물활성물질이 함유되어 있기도 하다. 아울러 이러한 가공 폐액이 아무런 처리없이 폐기될 경우 해양환경에 중요한 영향을 미칠 수 있어 이러한 물질의 회수이용은 폐기자원의 이용이라는 측면뿐만 아니라 환경보호의 측면에서도 매우 필요하다 (Ebitani et al, 1992).

한편, 동해안에서 대량 어획되는 오징어는 주로 가공품의 원료가 되며, 오징어 가공 중에 많은 양의 폐액이 발생하고 있는데, 폐액 중에는 아미노산의 일종으로 분류되는 타우린 (taurine)이 다량 함유되어 있다 (CMC, 1993).

타우린은 aminosulfonic acid의 일종으로 천연에는 소의 담즙, 오징어, 패류 등의 연체동물 엑스본 중에 대량으로 존재하며, 무색 침상결정으로 물에 용해되고 에탄올에 불용인 특성을 가지고 있다 (Yamaguchi, 1985; Lee et al, 1992). 아울러 타우린은 여러 기능 특성을 가지는 것으로 알려져 있는데, 특히 체내 콜레스테롤 대사와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져, 체내 저밀도 콜레스테롤을 저하시키고 고밀도 콜레스테롤을 증가시키는 중요한 인자로 역할을 하며, 또한 면역증강작용, 항부정맥작용, 해독작용 등의 기능을 하는 것으로 알려져 있다 (Mochizuki et al, 1998; Sugiyama et al, 1992; Sugiyama et al, 1989; Sakaguchi, 1989).

본 연구에서는 오징어에 다량 함유되어 있고, 열에 불안정하다고 알려져 있는 타우린이 오징어 가공 중 어느 정도 소실되고 최종 제품에 얼마나 잔존해 있는지를 확인하고자 하였다. 아울러

오징어 육으로부터 탈피액이나 자숙액으로 어느 정도 타우린이 이행되어 잔존하는지를 살펴봄으로써 향후 고기능성 타우린 농축 소재로서 이용 가능성을 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

1. 시료

실험에 사용한 원료 오징어, 오징어 가공 폐액, 각 공정별 시료는 강원도 동해시에 소재하는 오징어 조미 제품 가공공장 (미동수산)에서 채취하여 분석에 사용하였다.

2. 일반 성분 분석

시료의 일반 성분 분석은 AOAC법 (1990)에 준하여 분석하였다. 즉, 수분은 상압가열 건조법, 지방은 Soxhlet 법, 단백질은 microkjeldahl법, 회분은 회화법에 의해 분석하였고, 조미처리 제품의 당질 함량은 상기 일반 성분을 제외한 나머지 값으로 표시하였다.

3. 유리아미노산 분석

유리 아미노산 정량을 위한 시료 용액의 제조는 Kohara et al., 1997의 방법을 이용하였다. 즉, 고체 시료를 분쇄 (30~40 mesh 이하)하여 75% 에탄올을 시료에 대해 2배량 첨가하여 균질화한 다음 45°C에서 3시간 동안 진탕·추출하였다. 추출 후 원심분리하여 상등액을 분리하였고, 침전 시료에 소량의 70% 에탄올을 가하여 재추출하고 원심분리하여 상등액을 합하였다. 이것을 50°C 이하에서 감압·농축하여 건조한 후 일정량으로 정용한 후 이중의

일부를 분석 시료로 하였다. 유리 아미노산 정량은 제조한 분석용 시료를 50 μl 취하여 PICO-tag (Waters Co., 1996) 방법을 이용하여 PITC 라벨을 하였고, 라벨된 시료 400 μl 중에서 10 μl 을 취하여 HPLC로 분석하였다 (Tarr, 1986). 사용한 기기는 Waters HPLC 시스템 (510 HPLC pump, 717 automatic sampler, 996 photodiode array detector, Millennium 2010 chromatography manager)이었고, 칼럼은 PICO-tag Free Amino Acid analysis 칼럼 (3.9 \times 300 mm)을 사용하였다.

결과 및 고찰

시 료

원료에서 최종 조미 오징어 제품이 만들어지는 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 이 제조 과정은 공동연구 업체인 미동수산 (동해시 소재)의 실제 제품 생산 공정으로, 특징적인 것은 탈피 과정에서 가온 처리 (55 $^{\circ}\text{C}$, 15 min)만으로 탈피를 행하는 것이었다. 탈피된 오징어는 바로 자숙조 (95 $^{\circ}\text{C}$)에서 5분 정도 자숙한 후 급냉하여 열풍 건조하였고, 열풍 건조된 시료는 조미액에 침지한 후 다시 자연 또는 열풍건조하였으며, 제품의 종류에 따라 조미액에 재침지하여 자연 건조하는 공정을 거쳤으며, 적절하게 건조된 오징어는 전기구이나 가스열판구이의 공정을 거쳐 최종 제품이 만들어졌다. 시료는 공정 중에 직접 참여하여 각 공정별 시료 - 오징어 원료, 탈피 오징어, 탈피액, 자숙 오징어, 자숙액, 조미 건조 오징어, 전기구이 오징어, 가스열판구이 오징어 - 를 채취하여 분석에 이용하였다. 탈피액 및 자숙액은 원심분리 (5,000 rpm, 5 min)하여 상층액만을 취하였다.

일반성분 조성

원료 오징어의 수분 및 단백질 함량은 각각 77.1%, 19.8%로 일반 성분의 대부분을 차지하였으며, 지질은 0.9%로 함량이 매우 낮았다 (Table 1). 탈피후 육질중의 단백질 함량은 다소 감소하였고, 회분 함량은 오히려 약간 증가하였다. 자숙 후에는 오징어육의 수분함량이 2% 정도 감소한 반면 단백질 함량은 약간 증가하였다. 자숙한 시료를 건조하고 조미 처리하여 재건조한 오징어육의 수분 및 단백질 함량은 각각 46.4%, 38.9%였고, 각종 첨가물의 영향으로 회분 함량이 4.5%로 증가하였으며, 당질도 8%를 차지하였다. 전기구이 오징어는 수분함량의 변화가 크게 없었고, 가스열판구이는 15% 정도의 수분이 감소하였고, 이로

인해 단백질, 지질, 회분질 및 당질의 함량이 상대적으로 높아졌다. 한편, 탈피액과 자숙액은 수분 함량이 97% 정도로 대부분을 차지하였고, 단백질 함량은 탈피액이 1%, 자숙액은 0.6% 정도였다.

아미노산 함량

원료 오징어의 유리 아미노산 조성을 살펴보면 (Table 2), proline이 996.6 mg/100 g으로 양적으로 가장 높은 함량을 보였으며, 다음으로 taurine이 733.3 mg/100 g으로 매우 높은 값을 나타내었다. 그 외 필수 아미노산으로 분류되고 있는 isoleucine, tyrosine, leucine 등의 함량이 높았고, alanine, glycine, arginine, glutamate 등의 순으로 아미노산 함량이 높았다. 탈피 처리된 오징어육의 아미노산 조성은 원료 아미노산 조성과의 유사한 경향을 보였으나, 탈피 과정 중에 일부 아미노산이 손실되었고, 전체 아미노산 함량은 800 mg/100 g 정도가 감소되었다. 그러나 탈피 시료 중의 taurine 함량은 오히려 약 100 mg/100 g 정도 증가되었는데, 이는 taurine이 cholesterol 대사와 관련성이 있는 아미노산으로

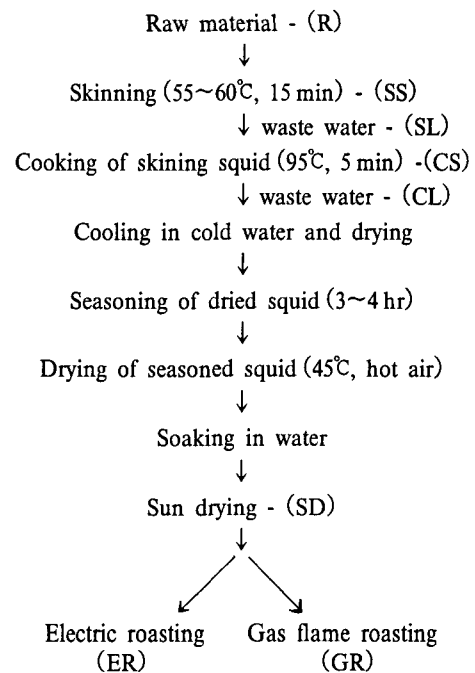


Fig. 1. Processing flowsheet of seasoned and dried products.

Table 1. Proximate composition of raw squid, processed products and waste water of squid processing (unit: %)

	R ¹	SS	CS	SD	ER	GR	SL	CL
Miosture	77.1 ± 0.4 ²	77.3 ± 1.1	75.3 ± 0.7	46.4 ± 0.6	43.7 ± 0.4	31.4 ± 1.0	97.4 ± 1.8	97.2 ± 1.4
Crude protein	19.8 ± 0.7	17.8 ± 0.4	21.4 ± 0.5	38.9 ± 0.3	42.3 ± 0.7	49.9 ± 0.2	1.1 ± 0.2	0.6 ± 0.1
Crude lipid	0.9 ± 0.3	1.1 ± 0.2	1.8 ± 0.1	1.9 ± 0.3	2.0 ± 0.3	3.5 ± 0.2	0.2 ± 0.0	0.5 ± 0.0
Ash	1.4 ± 0.2	3.2 ± 0.4	1.2 ± 0.2	4.5 ± 0.2	3.0 ± 0.6	5.9 ± 0.5	0.2 ± 0.0	0.6 ± 0.1
Carbohydrate	—	—	—	8.3	9.0	9.3	—	—

¹R, raw squid; SS, skinned squid; CS, cooked squid; SD, seasoned and dried squid; ER, electric roasted of SS; GR, gas flame roasted SS; SL, skinning waste water; CL, cooking waste water

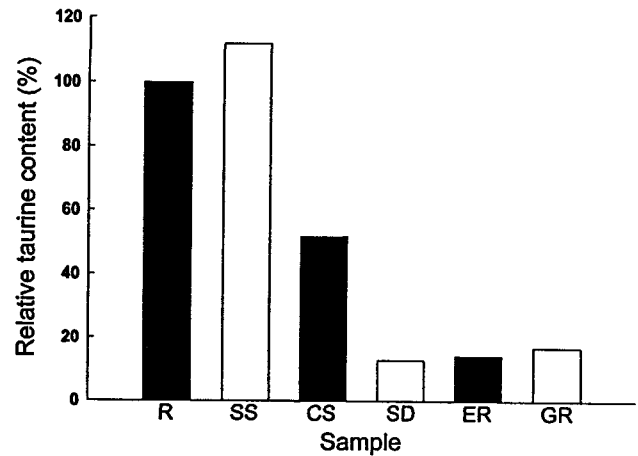
²Mean ± S.D. (n=3)

Table 2. Free amino acid composition of raw squid and processed squids (unit : mg/100 g-dry basis)

	R ¹	SS	CS	SD	ER	GR
Cys	7.8 ²	5.5	3.4	0.2	1.5	1.1
Asp	60.4	22.9	13.3	1.2	2.3	2.3
Glu	162.2	103.8	38.9	237.2	53.2	238.7
Ser	76.0	51.5	23.3	5.7	7.1	11.5
Gly	178.0	142.8	45.5	43.7	24.5	47.5
His	100.2	68.3	29.9	16.4	22.4	21.9
Arg	172.4	108.2	49.3	16.1	20.7	22.8
Thr	95.7	63.2	44.5	7.1	30.8	8.2
Ala	284.2	245.2	123.4	29.2	68.3	37.2
Pro	996.6	809.0	412.0	127.6	168.0	217.2
Tyr	212.2	185.8	88.4	33.5	32.1	32.5
Val	99.7	59.4	31.3	5.6	8.0	7.3
Met	97.4	69.2	33.1	7.0	12.0	8.5
Cys2	9.5	17.5	3.8	0.1	1.2	0.1
Ile	729.0	639.3	350.9	57.9	190.8	76.5
Leu	195.0	116.0	65.0	10.3	14.8	14.6
Phe	95.4	58.0	34.5	4.8	6.1	6.4
Trp	56.9	47.0	32.6	5.1	13.7	19.3
Lys	97.7	51.6	24.2	3.2	4.2	5.1
Tau	733.3	821.9	380.9	94.4	105.5	124.7
Asn	6.2	8.6	2.4	0.2	0.3	0.3
Gln	93.1	61.3	30.7	6.0	7.7	2.9
Total	4558.9	3756.0	1861.3	712.5	795.2	906.6

¹R, SS, CS, SD, ER, GR : refer to the commented in Table 1.
²Each value represents mean of duplicates.

(Sugiyama et al, 1992) 오징어 껍질의 cholesterol 함량으로 판단해 볼 때 (Cho et al, 1988), 탈피 과정 중에 껍질에 다량 존재하는 taurine 일부 탈피액으로 이행한 결과로 판단된다. 자숙 오징어 시료는 탈피 오징어에 비해 총 유리 아미노산 함량이 급격히 감소하였는데, 이는 자숙 중에 유리 아미노산이 자숙수 중으로 이행된 것으로 판단되었다. Taurine의 경우도 60% 이상이 감소되었음을 알 수 있으며, 그 외에도 glutamate, arginine, tyrosine, isoleucine 등이 감소가 컸다. 일반적으로 taurine은 열에 매우 약하여 가열 공정 중에 파괴된다고 알려져 있으나 (Yamaguchi, 1985), 오징어 자숙액 중의 taurine 함량으로 볼 때, 95℃ 조건에서도 손실이 적었는데, 이는 열에 약하다는 기존의 보고와는 차이가 있었다. 조미액에 침지한 후 건조시킨 시료는 조미액 중의 monosodium glutamate가 이행되어 glutamate의 급격한 증가가 있었고, 그 외 대부분의 아미노산은 큰 폭으로 감소하여, taurine도 크게 감소하여 94.4 mg/100 g의 수준을 보여주었다. 전기구이와 가스열판구이 시료에서도 조미 건조 시료와 유사한 경향을 보였으며, 수분 함량의 감소에 따른 상대적인 아미노산 함량의 증가는 있으나, 전기구이이나 가스열판구이에 의한 아미노산의 감소는 없었다. 이상에서 taurine의 자숙 공정과 조미 건조 공정 중에 taurine의 이행 또는 손실이 확인되었으나, 가열 구이에 의한 아미노산 및 taurine의 손실은 크지 않았다. 이러한 결과는 오징어 가공 제품의 taurine 손실은 자숙 공정이 일차적인 원인이며, 건조 등의 과정도 일부 관여하는 것으로 판단되었다 (Fig. 2).

**Fig. 2.** Comparison of taurine content of raw and processed squids.

R, raw squid; SS, skinned squid; CS, cooked squid; SD, seasoned and dried squid; ER, electric roasted SR; GR, gas flame roasted SR

Table 3. Free amino acid compositions of waste water skinning and cooking process (unit:mg/10 ml waste water)

	Cys	Asp	Glu	Ser	Gly	His	Arg	Thr	Ala	Pro	Tyr	Val
FL ¹	1.6 ²	16.7	36.8	12.0	18.0	11.5	14.3	18.0	38.7	53.9	22.6	22.7
CL	0.8	4.7	12.2	6.1	15.4	7.1	19.4	10.3	31.9	75.8	18.0	8.3
	Met	Cys2	Ile	Leu	Phe	Trp	Lys	Tau	Asn	Gln	Total	
FL	18.5	5.7	61.7	44.1	25.9	35.8	11.9	144.9	9.1	14.9	639.3	
CL	8.2	1.2	85.4	14.9	7.7	12.0	8.7	117.9	0.6	4.5	471.1	

¹FL, CL: refer to the commented in Table 1.

²Each value represents mean of duplicates.

한편, 탈피액이나 자숙액 중의 아미노산 및 taurine의 함량은 Table 3과 같다. 탈피액에 존재하는 유리아미노산은 639.1 mg/100 ml 이었고, 원료나 탈피 오징어에 풍부했던 proline이나 isoleucine도 미량 확인되었으며, taurine이 아미노산의 대부분을 차지하였다. 그리고 자숙액도 전체적으로 유리 아미노산 함량은 470.7 mg/100 ml로 탈피액보다는 적지만 조성비는 거의 유사하였다. 즉, 탈피액이나 자숙액 중의 taurine 함량은 전체 유리아미노산의 약 30% 정도를 차지하였으며, 이는 절대량으로도 무시할 수 없는 함량으로서 적절한 공정을 통해 오징어 탈피액이나 자숙액으로부터 taurine을 산업적으로 회수할 수 있는 가능성을 확인한 결과였다.

요 약

오징어 가공 폐액 중에는 기능성 물질로 분류되고 있는 taurine이 다량 함유되어 있다는 사실이 밝혀졌기에 고부가가치 물질로서의 이용을 위한 기초 자료의 확보를 위해 본 연구가 시도되었다. 오징어 가공공장에서 각 공정별로 시료를 취하여 유리 아미노산과 taurine의 함량을 측정하고, 탈피액이나 자숙액 중의 taurine 함량을 확인하였다. 그 결과 원료, 탈피 및 자숙 오징어의

경우 proline이 800~997 mg/100 g으로 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로 taurine이 730~820 mg/100 g으로 높았다. 자숙 오징어는 아미노산의 손실이 일어나 원료에 비해 60% 정도의 유리 아미노산이 감소한 것으로 나타났으며, taurine의 함량도 다른 아미노산과 마찬가지로 크게 감소한 것으로 확인되었다. 조미 오징어 제품에서의 taurine 함량은 큰 변화가 없었는데, 이는 자숙 전처리 과정 중에 taurine이 크게 감소한 후 조미 및 구이 공정에서는 큰 변화가 없는 것으로 판단되었다. 한편, 탈피액 및 자숙액 중의 유리 아미노산 함량은 각각 639.1 mg/100 ml, 470.7 mg/100 ml 이었고, 이중 taurine 함량이 각각 144.9 mg/100 ml, 117.9 mg/100 ml로 유리아미노산의 약 30%를 차지하였다. 이상의 결과로 오징어 가공과정 중의 탈피 및 자숙 과정 중에 유출되는 taurine을 효율적으로 회수할 수 있는 방법이 개발된다면 가공폐수의 처리는 물론이고 taurine 산업적 생산도 가능할 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 강릉대학교 동해안 해양생물자원 연구센터의 지원에 의한 것입니다. 아울러 아미노산 분석에 도움을 준 기초과학지원연구소에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- A.O.A.C. 1990. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. 15th edition. K. Helrich, ed. Association of Official Analytical Chemists, Virginia, U.S.A.
- Cho, S.Y., J.M. Song, Y. Endo and K. Fujimoto. 1998. Cholesterol contents in each tissue parts of several squids. Abstracts for the Meeting of the Japanese Society of Fisheries Science, September 23~27, p.151.
- CMC. 1995. Bioproducts, taurine. bioindustry, p.40~45 (in Japanese).
- Ebitani, K., T. Ohbori and K. Takahashi. 1992. Development of taurine collection technology from sardine cooking wastes, pp. 88~91. In: *National Conference Materials for fisheries Utilization and processing*. Central Fisheries Institute, Tokyo, Japan.
- Kohara, T., R. Suzuki and Y. Iwami. 1987. Handbook of food analysis. Kenbeisha, Tokyo, p. 87.
- Lee, Y.C., J.G. Koo, D.S. Kim and Y.M. Kim 1992. The isolation of taurine from the oyster shucking juice using ion exchange column chromatography. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 24, 616~618 (in Korean).
- Mochizuki, H., H. Oda and H. Yokogoshi. 1998. Increasing effect of dietary taurine on the serum HDL-cholesterol concentration in Rats. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 62 (3), 578~579.
- Sakaguchi, T. 1989. The metabolism, biological function, and nutritional availability of taurine. *Health Digest*, 4, 1~9.
- Sugiyama, K., H. Kanamori and H. Takeuchi. 1992. Effect of cholesterol-loading on plasma and tissue levels in rats. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 56 (4), 676~677.
- Sugiyama, K., A. Ohishi, Y. Ohnuma and K. Muramatsu. 1989. Comparison between the plasma cholesterol-lowering effects of glycine and taurine in rats fed on high cholesterol diets. *Agric. Biol. Chem.*, 53 (6), 1647~1652.
- Tarr, G.E. 1986. Methods of protein microcharacterization (J.E. Shively, ed), pp.155~194, Humana Press, Clifton, NJ.
- Waters Co. 1996. PICO-tag amino acid analysis system operation manual. p.1.
- Yamaguchi, K. 1985. Bioactivity of sulfur containing amino acids. *Food Chemical*, 7, 56~63.

1999년 9월 28일 접수

1999년 12월 29일 수리