

## 굴 엑기스에서 결정물질 Brushite( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )의 생성

이종수<sup>1\*</sup> · 윤소미<sup>1</sup> · 장준호<sup>1</sup> · 임치원<sup>2</sup> · 최광열<sup>3</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 해양생명과학부, 해양산업연구소

<sup>2</sup>국립수산물과학원

<sup>3</sup>삼덕물산(주)

## Formation of Brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in the Oyster Extracts

Jong-Soo Lee<sup>1\*</sup>, So-Mi Yoon<sup>1</sup>, Jun-Ho Jang<sup>1</sup>, Chi-Won Lim<sup>2</sup> and Kwang-Yeol Choi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Division of Marine Life Science and Technology, Institute of Marine Industry,  
Gyeongsang National University, Gyeongnam 650-160, Korea

<sup>2</sup>NFRDI, Busan 619-705, Korea

<sup>3</sup>Sam-Duck Food Co., Ltd., Gyeongnam 631-841, Korea

### Abstract

Small yellowish brown crystals were found in some concentrated oyster extracts which prepared by heating with the drip and washed water of boiled oyster in oyster processing factories. We collected those crystals by filtering the oyster extracts and analysed X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and minerals by ICP. Those were composed of moisture (8.1%), organic materials (21.6%) and inorganic materials (70.2%). Those major inorganic materials were determined as Ca (53.8%) and P (43.8%), from the ICP and elucidated those crystal as brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) by XRD and SEM. Organic materials contained crude protein (33.7%) consisting of 7 amino acids. It is presumed that brushite may be formed by the reaction of excess Ca with P in the oyster extracts during concentrating process under higher temperature.

**Key words:** oyster extracts, brushite, calcium, phosphate

### 서 론

굴은 고착성 이매패로서 식물성 플랑크톤을 먹이로 하여 서식한다. 따라서 서식하는 해역이나 계절에 따라 먹이가 되는 플랑크톤의 종류나 양에 따라 굴의 품질이 다르게 되고 심지어 유독 플랑크톤의 출현시에는 독화하기도 한다. 굴의 품질 이상 현상으로 가끔 볼 수 있는 것이 외관상으로 확인되는 적변이나 녹변현상들로서 알려져 있다(1-3).

이와 같은 굴은 예로부터 특히 글리코젠과 타우린 등 기능성물질을 포함한 영양이 풍부하고 맛이 좋아 바다의 우유라고 불리고 있으며, 선진 여러 나라에서는 생굴뿐 아니라 각종 고급 요리로 이용되고 있다. 우리나라에서도 패류양식 생산량 1위를 차지하는 굴은 2003년도에 탈각한 상태로 약 4만 2천여 톤이 생산되었으며, 이 중 1/3 정도가 통조림이나 마른 굴 또는 자숙 굴의 형태로 가공되어 주로 내수용보다는 외국으로 수출되었다(4).

이와 같이 가공용으로 사용되는 굴은 바다에서 채취한 다음 자숙처리→탈각→세척하여 각종 가공용 원료로 사용하게 된다. 따라서 생굴과는 달리 자숙처리나 세척시에 굴 내

용물의 일부가 자숙수나 세척수에 유출되어 나오게 되지만, 이들은 대부분 폐기물로서 배출해 버린다. 우리나라 전체에서 자숙굴의 제조시 사용하는 세척수의 양을 단순히 생산량의 3배로 보더라도 막대한 양이 버려지고 있는 셈이다. 그러나 이들 부산물에 함유된 유용한 성분들을 회수하여 이용한다면, 폐기물 처리비용이 들지 않을 뿐 아니라, 상품으로서의 부가가치를 높일 수 있어 일거양득의 효과라 할 수 있다. 따라서 일부에서는 이들을 농축하여 굴 엑기스를 만들어 중화요리에 쓰이는 고가의 굴 소스나 건강기능식품의 원료로 이용하기도 한다(5,6). 이러한 굴 엑기스의 품질은 제조하는 공장에서 사용하는 원료나 농축조건에 따라 품질이 크게 달라지지만, 제조방법이나 품질에 기준도 없이 경험적으로 생산되고 있다. 일반적으로 염도, 당도, pH 등에 의하여 등급이 다른 제품으로 구분하고 있으나, 이러한 품질이나 제조 등에 관한 연구 자료도 거의 찾아 볼 수 없다.

또, 굴 엑기스는 자숙수나 세척수를 농축하여 만들게 되므로 최초에는 염분 등과 같이 유출되어 나온 성분들이 미량이라도 점차 농축되어 농도가 진하게 되고, 일부는 불용성 물질로 변하여 장기간 저장 시 침전을 생성하게 된다. 또한,

\*Corresponding author. E-mail: leejs@gshp.gsnu.ac.kr  
Phone: 82-55-640-3117, Fax: 82-55-640-3111

농축시간을 단축하기 위하여 100°C 이상의 과격한 온도 조건에서 장시간 가열하기 때문에 농축 과정에서도 3-mono-chloro-1,2-propanediol(3-MCPD)나 1,3-dichloro-propanol(DCP)과 같은 여러 가지 유해한 성분들(7)이 생성될 가능성도 있다.

본 연구에서는 공장에서 제조한 굴 엑기스를 저장하는 중에 일부의 용기바닥에 미세한 결정성 물질이 발견되어 수출한 제품에서 품질상의 문제가 발생하였기에 이 물질의 성분을 규명하였으며, 그 원인을 추정하여 보았다.

## 재료 및 방법

### 시료

시료로 사용한 굴 엑기스는 경남 통영시 및 고성군에 소재하는 자숙 굴 가공공장에서 생산한 굴 엑기스 제품 중 결정 물질이 생성된 것과 결정물질이 생성되지 아니한 굴 엑기스를 시료로 하였다. 결정물질은 침전으로 가라 앉아 있는 것을 고운 스테인레스 망으로 여과 분리한 다음 증류수로 수차 세척하여 상온에서 건조하여 분석 실험에 사용하였다.

### 일반성분, pH, 염도, 당도 및 무기질의 분석

상법에 따라 수분, 회분, 단백질을 분석하였고, pH는 pH meter로, 염도는 digital 염도계로, 당도(Brix)는 굴절 당도계로 각각 측정하였으며, 무기질은 시료 100 mg에 진한 질산 3 mL를 넣고 1시간동안 가열하면서 습식 분해하여 농축한 후, 10 mL로 정용한 것을 유도결합 플라즈마 분광 광도계(Inductively Coupled Plasma(ICP) spectrometer, Optima 4300 DV, Perkin-Elmer Inc., USA)로 측정하였다.

### 결정물질의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석

결정물질은 2-dimensional area detector가 부착된 X선 회절분석기(General Area Detector X-ray Diffraction System, D8 DISCOVER with GADDS, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany)에 의하여 XRD를 분석하여 표준품의

data와 비교하였다.

### 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)

#### 사진 촬영

결정물질의 SEM 사진은 JEOL JSM-6380LV(JEOL., Tokyo, Japan) 장치를 이용하여 배율을 500배까지 확대하여 촬영하였다.

#### 아미노산 분석

결정물질 중의 유리 아미노산은 시료 100 mg을 2 N 염산 0.5 mL로 녹인 다음 감압 농축하고 lithium buffer 용액(pH 2.2) 10 mL로 정용하여 여과한 다음 아미노산 자동분석기(Pharmacia Biotech Biochrom 20, UK)로 분석하였다.

#### 인산-칼슘 반응

0.1 M 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )과 0.1 M 인산수소이나트륨 수화물( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 100 mL씩을 혼합하여 100°C에서 100 mL가 될 때까지 가열, 농축하여 냉각 후 저장하여 두고 인산칼슘의 생성 여부를 관찰하였다.

#### 마우스 급성 독성시험

결정물질을 분쇄하여 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 mg/mL 농도가 되도록 0.85%의 멸균 생리식염수에 현탁시킨 다음, 4주령의 ICR계 수컷 마우스를 (주)오리엔트사(서울)로부터 구입하여 체중이 18~20 g이 되도록 성장시켜 각각 5마리에 복강 투여하여 24시간 이내에 치사 여부를 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

### 결정물질의 성상

결정물질은 대부분 연한갈색을 띄었고, 직경이 0.1~0.5 mm 정도의 구형입자로서 SEM으로 500배 확대하여 본 결과 Fig. 1과 같이 비늘모양의 결정체로 확인되었다. 이 결정물질은 증류수나 메탄올, 클로로포름 등 유기용매에는 녹지 않았으며, 초산용액에서도 잘 녹지 않고 pH 2 이하의 강산에

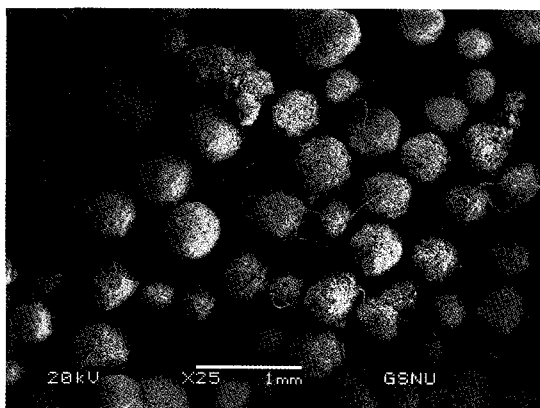


Fig. 1. SEM of crystal materials (left:  $\times 25$ , right:  $\times 500$ ).

Table 1. Elemental composition of crystal measured by ICP

Elements	Composition (%)
Ca	54.8
P	43.8
Mg	0.3
Al	0.2
K	0.2
Na	0.2
Zn	0.1
Fe	0.1
Sr	0.1
Si	0.1<
S	0.1<
Cu	0.1<
Mn	0.1<
Ti	0.1<
Total	100.0

서 잘 녹았다.

한편, 독성이 있는지 여부를 조사한 결과에서도 18~20 g의 수컷 마우스에 대하여 10 mg까지는 5마리 모두가 생존하여 치사독성을 나타내지 않았으며, 특별한 맛은 없었다. 또, 압력을 가하면 부스러져 가루로 되었다.

결정물질의 성분 및 구조

결정물질이 유기물인지 여부를 확인하기 위하여 먼저 가열 회화한 다음 무게를 측정하였다. 이 결과, 수분 8.1%, 유기물이 21.6%, 무기물 70.2%로서 유기물과 무기물이 약 1:4로 혼합된 복합물질로 구성되어 있었다. 이 중 가장 많은 부분을 차지하는 무기물에 대하여는 결정물질을 진한 질산으로 가열하면서 습식 분해하여 ICP로 성분을 분석하였다. 무기질 성분은 Table 1에 나타낸 바와 같이 총 14개의 원소가 확인되었다. 이 중 Ca이 가장 많아 전체 무기질의 54.8%, P가 43.8%로 이 두 성분이 전체의 98.6%를 차지하였으며, 그 외 굴 엑기스 중에 다량으로 들어 있는 Na, Mg, K 성분들은 0.2~0.3% 정도 밖에 되지 않았다. 또한 Cu, Mn 등은 흔적 정도의 미량이었다.

한편, ICP 분석에서 Ca와 P가 주성분으로 된 무기질인 것이 확인되어 XRD를 측정하였다. 먼저 산화물로 측정된 결과에서도 Ca의 산화물인 CaO가 45.3%, P의 산화물인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 51.8%로 나타났으며, XRD 스펙트럼을 data base에서 정밀하게 조사한 결과, Ca와 P가 결합된 화합물인 brushite(CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)와 주요 2θ인 11.75, 21.10, 23.55, 29.65, 30.70, 34.4에 count값이 각각 완전히 일치하여 이 결정물질이 인산과 칼슘으로 이루어진 화합물인 brushite로 동정되었다(Fig. 2).

한편, 결정물질 중에서 무기질을 제외한 유기물 성분의 19.3%는 조단백질이었으며, 이 조단백질의 33.7%는 유리아미노산이었다. 유리아미노산 분석에서는 총 9개의 성분 피크가 검출되었으며, 확인된 주요 성분들은 taurine, phosphoserine, glycine, glutamic acid 등이었다. 특히 urea와 glutamic acid 사이에는 미지성분의 피크도 2개가 존재하였

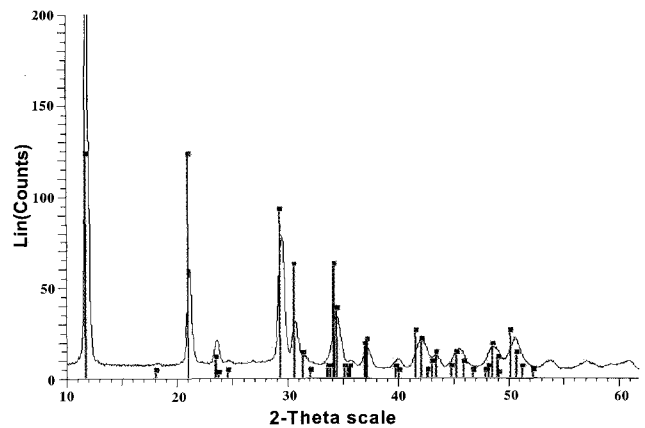


Fig. 2. XRD spectrum of crystal formed in oyster extracts. Vertical bars mean authentic monoclinic brushite.

다(Table 2). 유기물 중 유리 아미노산이나 단백질을 제외한 성분들은 이 결정물질이 고도로 농축된 굴 엑기스임을 고려해볼 때 굴 중에서 용출되어 나온 글리코젠과 같은 다당류 성분들이 결정 사이에 묻어 있었던 것으로 추정되었다.

굴 엑기스의 성상

결정물질이 생성된 굴 엑기스는 생성되지 않은 굴 엑기스와 외관이나 맛, 색깔 등에서 전혀 차이가 없었으며 결정물질은 굴 엑기스를 제조하는 과정에서는 발견되지 않았다. 따라서 일반성분상에 어떠한 차이가 있는지를 조사하여 보았다. 일반성분들은 결정물질이 생성되지 않은 시료(Extract A)와 결정물질이 생성된 엑기스에서 결정물질을 제거한 것(Extract B)을 비교하여 Table 3에 나타내었다. 이들은 동일한 원료로부터 제조된 것이 아니며, 농축온도와 시간 등도 동일하지 않기 때문에 직접적인 비교는 곤란하지만, 성분에

Table 2. Contents of free amino acids in crystal

Amino acids	Contents (mg%)
Taurine	36.8
Phosphoserine	59.4
Urea	99.3
Glutamic acid	24.0
Glycine	57.9
Alanine	10.9
Phenylalanine	13.4

Table 3. Proximate composition and properties of oyster extracts

	Extract A <sup>1)</sup>	Extract B <sup>2)</sup>
Moisture (%)	64.3	63.1
Crude protein (%)	7.9	9.4
Crude ash (%)	11.5	10.2
Others (%) <sup>3)</sup>	16.3	17.3
pH	5.39	5.27
Salinity (%)	6.6	7.9
Brix (°)	37.5	39.0

<sup>1)</sup>Extracts not formed crystals. <sup>2)</sup>Extracts removed crystals.

<sup>3)</sup>100-(moisture+crude protein+crude ash).

따라 약간의 차이를 나타내었다. 즉, 결정물질이 생성되지 않은 굴 엑기스에는 수분, 조회분 함량이 다소 높았으나 조단백질은 1.5% 정도 적었다. 그러나 Extract B의 조회분은 결정물질을 제거한 굴 엑기스이기 때문에 실제로 결정물질을 포함한 조회분으로 계산하면 Extract A보다 Extract B가 많을 것으로 생각된다. 당도는 Extract A가 37.5°, Extract B가 39.0°로 Extract B가 높았으며, 염도의 경우도 Extract B가 1.3% 높게 나타났다.

#### 굴 엑기스의 무기질 함량

결정물질이 생성되지 않은 굴 엑기스(Extract A)와 결정물질이 생성된 엑기스에서 결정물질을 제거한 엑기스(Extracts B)의 무기질성분 함량을 Table 4에 나타내었다. 조회분의 분석시에는 Extract A가 B보다 1.3% 많았으나 주요 원소별 무기질을 분석한 결과에서는 B가 결정물질이 생성되지 않은 굴 엑기스(A)보다 491 mg/100 g이나 많이 함유되어 있었다. 주요 무기질성분을 보면 Na이 가장 함량이 많았으며, 그 다음이 K이었다. 결정물질을 생성하지 않은 굴 엑기스(A)에서는 Ca 함량이 110.4 mg/100 g으로 전체 무기질 함량의 2.2%이었으며, P는 166.7 mg/100 g으로 전체 무기질의 3.3%를 차지하였다. 또, 결정이 생성된 굴 엑기스에서 결정을 제거한 엑기스(B)에도 이와 비슷하여 Ca이 106.9 mg/100 g(1.9%), P가 161.0 mg/100 g(2.9%)이었다. 특히 P의 함량이 Ca보다 1.5배 정도 많이 함유되어 있었다. 그러나 결정물질을 포함하여 계산한다면 결정물질이 생성된 굴 엑기스에 Ca과 P의 함량이 더 많을 것으로 추정된다.

#### 결정물질의 생성 원인

일반적으로 굴 엑기스의 제조공정은 양식장에서 수확한 굴을 세척한 다음, 탈각을 위하여 105°C 정도의 증기로 5~10분간 가열하여 살아있는 굴을 죽게 하여 닫혀있던 패각이 열리게 한다. 이 후, 수작업으로 껍질을 제거하고 가식부만을 분리하여 세척과정을 거치게 된다. 증기처리로 단백질이 변성되고 패각이 열려지는 과정과 세척과정 중에 굴로부터

각종 내용물의 일부가 용출되어 나오게 되며, 이들 용출액이나 세척수를 따로 모아서 이중솔에서 감압 가열 농축하거나 직접 솔에 넣고 장시간 가열하여 Brix 당도로서 38°까지 농축하게 된다. 이 경우, 공장에 따라서는 농축시간을 단축하기 위하여 120°C 이상의 증기를 사용하여 매우 과격한 조건 하에서 농축을 하기도 한다. 굴 가공공장에서는 따라서 용출액이나 세척수의 양과 함유성분이 가공공장에 따라 다르고, 굴 엑기스의 성분과 농도가 다른 제품이 만들어지게 된다. 또, 만들어진 제품은 저장하게 되면 비중 차이에 의해 가벼운 성분과 무거운 성분들이 나뉘어 2개의 층으로 분리된다.

이 결정물질이 생성된 굴 엑기스는 제조하여 1개월 이상 저장하거나 유통되는 과정에서 저장 용기의 바닥에 침전되어 있는 것이 확인되었다. 따라서 칼슘과 인산이 결합된  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  결정물질은 원래부터 굴 중에 함유되어 있던 성분이거나, 굴이나 세척수에 들어있던 과량의 칼슘과 인산 등의 무기질이 고온에서 농축을 하는 과정에서 점차 농축되고 일정농도 이상으로 칼슘과 인산의 농도가 증가되어 결정으로 생성되었을 가능성을 시사하였다. 특히, 칼슘의 경우는 인산과 반응성이 큰  $\text{CaCl}_2$  형태로 바뀌어져 인산과 반응하여 brushite 결정이 만들어진 것으로 추정된다. 또, 결정이 생성되지 않았던 굴 엑기스나 생성된 것에서 칼슘이나 인의 함량에 큰 차이가 없는 것으로 보아 농축 시 온도가 특별히 높았다거나 유기산 등 어떤 다른 요인이 결정의 형성을 촉진하는 핵의 역할을 하였을 가능성도 배제할 수는 없다.

이렇게 제조되는 굴 엑기스는 농축과정이나 제조 후에도 여과하는 공정이 없이 용기에 직접 담아 저장하고, 색깔도 황갈색이어서 결정 물질이 확인되지 않고 있다가 저장 중 서서히 결정도 성장하고, 비중 차이에 의해 용기 밑바닥에 침전되어 육안으로 확인이 된 것으로 보인다.

Ca과 P의 화합물들이 실제로 결정을 생성하는지 확인하기 위하여  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 를 같은 물 농도로 혼합시켜 본 결과 이들은 혼합과 동시에 반응하여  $\text{CaHPO}_4$ 의 흰색의 불용성 침전을 생성하였으며, 가열 농축과정 중에는 결정으로 성장하지 않았으며, 1개월 이상 방치하여도 이들이 굴 엑기스에서처럼 커다란 결정으로는 성장하지는 않았다. 이러한 결과는 굴 엑기스에 칼슘과 인산만 이외의 다른 성분들이나 외부요인들이 결정화에 영향을 주는 것으로 추정되었다.

Ca과 P이 결합한 무기 화합물로서는 Ca/P의 함유 비율에 따라 brushite 이외에도 무기염으로서  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 와, 유기산염으로서 oxalic acid나 citric acid와 결합한 형태로서도 존재하며(8), 자연계에는 각종 염의 형태로 인산광물로도 존재한다(9). 따라서 굴 엑기스의 경우에도 육안적으로 확인된 brushite 이외에도 여러 가지 형태의 염류들이 다양하게 존재할 것으로 추정된다.

한편, 인체 내에서는 담석이나 신장결석 원인물질의 하나로 알려져 있으며(10,11), 치석에서도 발견된다(12). 또, bio-ceramic 물질로서 생체 공학에 이용하려는 연구도 이루어지

Table 4. Contents of minerals in oyster extracts

Minerals	Extracts A <sup>1)</sup>		Extracts B <sup>2)</sup>	
	mg/100 g	%	mg/100 g	%
Na	2,266.1	45.3	3,310.6	60.3
K	1,273.5	25.5	964.5	17.6
Ca	110.4	2.2	106.9	1.9
P	166.7	3.3	161.0	2.9
Mg	176.7	3.5	130.6	2.4
S	993.1	19.9	799.0	14.6
Si	4.2	0.1<	2.8	0.1<
Al	2.7	0.1<	3.5	0.1<
Fe	2.4	0.1<	6.5	0.1<
Zn	2.3	0.1<	4.7	0.1<
Cu	0.8	0.1<	0.4	0.1<
Mn	0.5	0.1<	0.6	0.1<
Total	4,999.4	100.3	5,491.1	100.3

<sup>1)</sup>Extracts not formed crystals. <sup>2)</sup>Extracts removed crystals.

고 있으며(13), 칼슘을 많이 함유한 굴 폐각으로부터 brushite를 비롯한 각종 칼슘 화합물들의 합성이나 제조, 이용에 관하여도 보고되었다(14,15).

척추동물이 아닌 굴로부터 만든 굴 엑기스 중에 존재하는 Ca이나 P는 굴이나 굴 껍질 또는 용수에서 유래한 것으로서 특히 Ca의 경우는 이가 이온인  $\text{Ca}^{++}$ 나  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2$  등 무기염의 형태로, P는 유리의 인산 이온 또는  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 와 같은 무기염의 형태로 다양하게 존재하게 되며 이들이 온도 등과 같은 어떤 외부의 영향에 의하여 인산칼슘염 형태의 결정이 생성되는 것으로 추정된다.

식품 중에 무기질의 결정으로 생성되는 것이 알려져 있는 것은 번데기 통조림, 수산물 통조림이나 염장품, 엑기스 중에서 Mg과 암모니아, 인산이 결합하여 결정물질로서 소위 struvite( $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )가 생성되는 것으로 알려져 있으나(16) 그 외에는 잘 알려져 있지 않으며 특히 굴 엑기스에서 brushite가 규명된 것은 처음 있는 일이다.

굴 엑기스의 경우에도 육안적으로 확인된 brushite 이외에도 여러 가지 형태의 염류들이 다양하게 존재할 것으로 추정되며, 최근 각종 건강 기능성식품이나 sauce중에는 엑기스 제품을 원료로 하여 만드는 것이 많이 있는데, 이와 같은 엑기스 제품은 원료액을 농축하여 만드는 것이 대부분으로서 농축에 따라 동시에 각종 무기질도 함께 농축되어 장기 보관시에는 이번 경우와 같이 여러 가지 결정물질이나 침전이 생성될 가능성이 있으며, 실제로 포도농축 엑기스의 경우는 주석산의 결정을 흔히 볼 수 있다. 따라서 이들 엑기스 제품의 제조시에는 최종 단계에서 반드시 여과 공정을 거치는 것이 필요하며, 비록 결정이 생성되지 않더라도 굴 엑기스에 불용물로서 존재할 가능성도 있다. 또, 이러한 결정물질들이 독성은 없다 할지라도 품질관리나 식품위생상 주의하여야 할 것이다.

급후, 이와 관련한 연구들이 좀 더 이루어져야 할 것이며, 아직 규격기준이 설정되지 않은 굴 엑기스나 이와 유사한 엑기스 제품에 대하여는 식품공전상의 품질기준이나 규격을 정하고, brushite와 같은 이물질이 포함되어서는 안 된다는 내용이 포함되어야 할 것으로 생각된다.

## 요 약

굴 자숙시 사용한 세척수를 농축하여 만든 굴 엑기스 제품에서 발생한 미세 결정물질을 분리하여 성분의 본체를 규명하고, 발생 원인을 추정하였다. 결정물질은 수분 8.1%, 유기물이 21.6%, 무기물 70.2%로 되어 있었으며, 유기물은 taurine, phosphoserine 등 9개의 유리아미노산을 함유하고 있었고, 무기물의 주성분은 ICP에 의하여 분석한 결과, Ca이 54.8%, P이 43.8%로 이 두 성분이 전체 무기질의 98.6%를 차지하였다. XRD 분석결과와 SEM 사진의 분석에 의하여 이 결정물질은 Ca와 인산이 결합된 brushite( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )로 동정되었으며, 10 mg까지는 마우스에 독성을 나타

내지 않았다. 결정물질이 생성된 굴 엑기스에서 결정물질을 제거한 다음 남은 엑기스와 결정물질이 생성되지 않은 굴 엑기스의 칼슘이나 인 등의 함량이 비슷하여, 이 결정물질이 원래 굴의 성분으로 함유되어 있거나 굴 엑기스의 제조과정 중에 만들어진 소량의 brushite가 농축과정에서 점차 농도가 진하여지고, 저장중 굴 엑기스 내의 다른 성분이나 외부의 요인들에 의하여 결정으로 성장하고, 이렇게 성장된 결정이 황갈색으로 착색된 굴 엑기스 내에서 혼재하여 확인되지 않고 있다. 비중 차이에 의하여 저장 중에 굴 엑기스를 담은 용기의 바닥에 침전된 것으로 추정된다.

## 문 헌

1. Kimura T. 1969. Study on greening of canned oysters. *Bull Jap Soc Sci Fish* 35: 67-76.
2. Hata M, Nakamura K, Fujiwara H. 1982. Brick-red coloration of oyster *Crassostrea gigas*. *Bull Jap Soc Sci Fish* 48: 975-979.
3. Hatano R, Iita H, Seki S, Takahashi K. 1990. Occurrence of unacceptable taste and coloring of giant pacific oyster. *Nippon Suisan Gakkaishi* 56: 1481-1484.
4. Lee JH. 2004. Produce and treatment status of oyster shells. Symposium for effective utilization of oyster shells and its methods. Institute of Marine Industry, Geongsang National University. p 7-21.
5. Choi SK. 2000. *Sauces -Theory and Practice-*. Hyungsul Publishing Co., Seoul, Korea. p 156.
6. Tanaka T. 1981. *Nutritional supplementary food*. ECO Publishing Co., Tokyo, Japan. p 4-152.
7. Lee BM. 2002. Accessment of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD). *Korea J Toxicol Pub Health* 18: 1-11.
8. Internet. 2006. <http://enc.daum.net/dic100/viewContents.do?&m=all&articleID>.
9. Seo MS, Han HY, Kashima I, Kato S, Hiraoka T. 1986. A study of karst and cave minerals in Mun Gyeong Gun area. *Researches of Geography* 11: 71-82.
10. Kim JH, Park JK, Kim HJ, Kim YK, Jung YB. 2000. Evaluation of biochemical risk factors and relative supersaturation in patients with recurrent nephrolithiasis. *Korean J Nephrology* 19: 265-270.
11. Pak CYC, Poindexter JR, Peterson RD, Heller HJ. 2004. Biochemical and physicochemical presentations of patients with brushite stones. *J Urology* 171: 1046-1049.
12. Shin WD, Choi YJ. 1986. X-ray diffractometric study on the structure of inorganic compounds of human dental calculi. *J Kor Aca Dental Health* 10: 91-98.
13. El-Ghannam AR. 2004. Advanced bioceramic composite for bone tissue engineering: Design principles and structure-bioactivity relationship. *J Biomedical Materials Research - Part A* 69: 490-501.
14. Kim SK. 1998. Development of new materials from fisheries wastes, Recovery and utilization of Calcium from oyster shell; Development of bioceramic from natural hydroxyapatite originated fish borne. *Final Report of Ministry of Agriculture*. p 70.
15. Kim YH, Lim YM, Jang BK. 1997. Synthesis of the refined calcium phosphate for bone china porcelain from oyster shell. *J Korean Solid Wastes Eng Soc* 14: 623-631.
16. Park YH, Jang DS, Kim SB. 1994. *Utilization and processing of fisheries*. Hyungsul Publishing Co., Seoul, Korea. p 611.

(2006년 3월 27일 접수; 2006년 6월 9일 채택)