

## 어류뼈를 이용한 수산연제품의 기능성 개선

김진수\* · 염동민<sup>1</sup> · 주동식<sup>2</sup>

경상대학교 수산가공학과 · 해양산업연구소, <sup>1</sup>양산대학 식품가공과, <sup>2</sup>부경대학교 식품공학과

**초 록 :** 어류뼈 속에 함유된 칼슘제를 이용한 적색육어류 연제품의 품질 개선을 위한 일련의 연구로 칼슘 강화 적색육어류 연제품의 제조조건 및 저온 저장 중 품질 안정성에 대하여 살펴보았다. 가용성 칼슘 및 젤리강도의 결과로 미루어 보아 적색육어류 연제품의 기능성 개선을 위하여 첨가하는 칼슘제의 적정농도는 고등어 육에 대하여 0.9%이었다. 가용성 칼슘함량은 이 조건으로 제조한 칼슘제 첨가 연제품(105.0 mg/100 g)이 칼슘 무첨가 제품(2.9 mg/100 g)보다 훨씬 높았다. 저장 중 칼슘 첨가 제품은 수분함량, 아미노산 조성, 칼슘 및 인함량의 경우 변화가 없었고, pH, 휘발성염기질소, 히스타민함량, 과산화물값 및 갈변도의 경우 대조제품에 비하여 완만하게 증가하였으며, 생균수 및 대장균군은 검출되지 않았다. 곡류에 부족하기 쉬운 lysine 등과 같은 아미노산, DHA, EPA 및 칼슘함량은 칼슘제 첨가 적색육어류 연제품이 무첨가 제품보다 높았다. 이상의 결과로 미루어 칼슘제 첨가 연제품은 영양 및 기능성이 우수하고, 식품위생적으로 안전한 식품으로 판단되었다.(1998년 3월 17일 접수, 1998년 4월 23일 수리)

### 서 론

수산가공 부산물인 어류뼈는 단백질, 지질 등과 같은 유용 유기성분 및 칼슘, 인 등과 같은 유용 무기성분을 다양 함유하고 있어 우수한 식품소재이나 대부분 폐기되고 있는 실정이다.<sup>1)</sup> 한편, 근년 경제성장과 더불어 늘어나는 맞벌이 부부 등과 같은 사회적, 경제적 요인으로 인하여 식생활의 간편화, 고급화 및 다양화로 fast foods와 같이 즉석 식용 가능한 가공품의 수요가 급증하고 있다. 이로 인해 칼슘 등과 같은 유용 무기성분의 결핍으로 뼈나 치아의 발육이 나쁘게 되어 성장이 늦고, 피로를 쉽게 느끼며, 고혈압, 심장병 등과 같은 심혈관계 질병, 뇌졸증 등의 성인병 및 골다공증이 빈번하게 발생한다.<sup>2)</sup> 이상과 같은 식생활의 변화에 따른 문제점 중의 하나로 칼슘 부족 현상을 들 수 있다. Tomio<sup>3)</sup>는 인스턴트 식품의 섭취로 부족한 칼슘을 천연 식품의 섭취로 보충하여야 한다는 소극적인 방법을 제시한 반면 Kaneko 등<sup>4)</sup> 및 Hiroshi<sup>5)</sup>는 난각 및 소뼈를 이용한 칼슘제의 제조로, 그리고 Kamiwaki<sup>6)</sup>는 칼슘 강화 초코렛의 제조로 칼슘을 직접 식용하는 적극적인 방안을 시도한 바 있으나, 수산부산물로부터 칼슘을 회수한 다음 수산가공품의 기능성 개선제로 이용한 바는 없다. 본 연구에서는 수산부산물의 효율적 이용을 위한 일련의 연구로 명태뼈 칼슘제를 이용한 칼슘 강화 적색어류 연제품의 제조를 시도하였고, 아울러 저온 저장 중 품질안정성에 대하여도 살펴보았다.

### 재료 및 방법

#### 명태뼈 칼슘제 및 연제품의 제조

찾는말 : 수산가공부산물, 어류뼈, 칼슘, 수산연제품, 기능성  
\*연락처자

칼슘제는 1996년 9월에 부산소재 대림수산(주)에서 구입한 명태(*Theragra chalcogramma*) fillet 부산물 중 척추골 부위의 잔사로부터 근육 및 이물질을 제거한 다음 여기에 물을 가하고 가압살균(121°C, 40분)한 후 건조 및 분쇄하여 제조하였다. 연제품은 1997년 7월에 통영소재 어시장에서 구입한 고등어(*Scomber japonicus*, 체장:33~37 cm, 체중: 492 ~ 531 g)를 채육한 후 여기에 물(5배), 중탄산나트륨(0.4%), 염화나트륨(0.3%)을 가하여 수세 및 원심탈수한 다음 쵸퍼로서 마쇄하였다. 마쇄육에 대하여 옥수수 전분(5%), 대두단백질(3%), 설탕(3%), 글루탐산나트륨(0.2%), 식염(2%), 생강가루(0.3%)를 첨가한 다음 고기갈이하였다. 고기풀을 Kurehalon casing(상품명, 재질 VDC, 직경 4.5 cm)에 충전 및 밀봉한 다음, 자연응고(40°C, 30분)시키고, 가열(90°C, 40분), 냉각 및 재가열(90°C, 10초)하여 제조하였다. 이와 같이 제조한 연제품을 대조제품 (A)로 하였고, 명태뼈 칼슘제(0.9%)를 가하고 제품 (A)와 동일한 방법으로 제조한 것을 제품 (B)로 하였다.

#### 일반성분, pH 및 휘발성염기질소의 측정

일반성분은 상법에 따라 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법에 따라 측정하였고, 회분은 건식회화법으로 측정하였다. pH는 시료에 10배량의 순수를 가한 후 균질화시켜 pH meter(Fisher model 630)로 측정하였고, 휘발성염기질소는 Conway unit를 사용하는 미량화산법<sup>7)</sup>으로 측정하였다.

#### 생균수, 대장균군 및 히스타민의 측정

생균수는 A.P.H.A.의 방법<sup>8)</sup>에 따라 표준한천 평판배지를

사용하여 배양(20°C, 48시간)한 후 침략수를 계측하여 측정하였고, 대장균군은 A.P.H.A.의 방법<sup>9</sup>에 따라 단계별로 희석하여 5개의 시험관법에 따라 최확수(most probable number, MPN)를 구하였다. 히스타민은 Wada와 Koizumi<sup>10</sup>와 같이 따라 이온크로마토그래피로 분리하여 비색, 정량하였다.

#### 젤리강도 및 구성 아미노산의 측정

젤리강도는 시료를 일정한 크기( $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ )로 절단한 다음 Sun rheometer(CR-17)로 가압(10 kg)하여 측정하였고, plunger는 직경 5 mm의 구형이었으며, cross head speed 및 chart speed는 모두 60 mm/min이었다. 구성 아미노산은 ampoule에 시료(약 50 mg) 및 6 N 염산(3 mL)을 가하고 밀봉한 후 가수분해(110°C, 24시간)한 다음 glass filter로 여과하여 감압건고하였다. 감압건고물을 구연산완충액(pH 2.2)으로 정용하여 이의 일정량을 아미노산 자동분석기(4150α)로 분석하였다.

#### 갈변도, 과산화물값 및 지방산조성의 분석

갈변도는 Hirano 등의 방법<sup>11</sup>에 따라 시료에 2배량의 66% 에탄올을 가하고 균질화시켜 여과한 후, 그 여액을 분광광도계(Shimadzu UV-140-02)로 측정하였다. Bligh와 Dyer<sup>12</sup>법에 따라 시료유를 추출하여 과산화물값 및 지방산조성의 시료유로 사용하였다. 과산화물값은 포화 요오드칼륨 용액을 사용하는 AOAC법<sup>13</sup>에 따라 측정하였다. 지방산조성은 시료유를 1.0 N 알코올성 KOH 용액으로 검화한 다음 14% BF<sub>3</sub>-methanol(3 mL)을 가하고 환류가열하여 지방산 메틸 에스테르화하여 조제하였고, 이를 capillary column(Supelcowax-10 fused silica wall-coated open tubular column, 30 m × 0.25 mm i.d., Supelco Japan Ltd., Tokyo)을 장착한 GLC(Shimadzu 14A, carrier gas; He, detector; FID)로 분석하였다. 지방산의 동정은 표준지방산(Applied Science Lab. Co.)과의 retention time을 비교하여 동정하였다.

#### 칼슘 및 인의 정량

총 칼슘 및 인의 정량은 Tsutagawa 등과 같은 방법<sup>14</sup>으로 질산을 이용하여 유기질을 습식 분해한 후 inductively coupled plasma spectrophotometer(ICP, Atomscan 25, TJA)로 분석하였다. 가용성 칼슘은 Takashi의 방법<sup>15</sup>을 약간 수정한 방법으로 측정하였다. 즉, 동결 건조한 연제품(1.5 g)에 0.1 N HCl(pH 2.0, 80 mL) 및 pepsin(Sigma 제, 10 mg)을 가한 다음 진탕(37°C, 3시간)하여 산가용화 칼슘 용액으로 조제하고 이어서 0.1 N NaOH 용액으로 pH를 재조정(pH 7.0)한 후 진탕(37°C, 3시간), 원심분리( $1,000 \times g$ , 10분) 및 정용(100 mL)하였다. 이의 일부를 건조한 다음 질산으로 습식 분해한 후 ICP로 칼슘을 분석하였다. 칼슘의 가용화율은 연제품을 습식분해하여 얻은 총 칼슘량에 대한 가용성 칼슘량의 상대비율(%)로 하였다.

#### 관능검사의 측정

시료를 일정한 크기( $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ )로 절단한

다음 조직감에 대하여 5단계 평점법으로 평가한 후 분산분석법으로 제품 간의 유의차 검정을 실시하였다.<sup>16</sup>

#### 결과 및 고찰

##### 칼슘제의 첨가농도에 따른 연제품의 특성 변화

명태뼈 칼슘제의 첨가농도에 따른 적색육어류 연제품의 조회분함량, 총 및 가용성 칼슘함량, 젤리강도 및 관능검사의 결과는 Table 1과 같다. 칼슘제의 첨가농도가 증가할수록 조회분 함량, 총 및 가용성 칼슘함량은 증가한 반면, 젤리강도 및 관능검사는 0.9%까지의 경우 거의 변화가 없었고, 그 이상의 경우 농도 증가에 따라 유의적으로 감소하였다. 이는 칼슘제가 어묵에 미세분말의 형태로 혼재하였기 때문이라 판단되었다. 이상의 결과로 미루어 보아 연제품의 기능성 개선을 위하여 첨가하는 칼슘제의 적정 농도는 고등어 육에 대하여 0.9%라 판단되었다.

##### 칼슘 강화 연제품의 일반적 특성

명태뼈 칼슘제로 칼슘 강화한 연제품의 일반적 특성은 Table 2와 같다. 원료 고등어는 수분 71.6%, 조단백질 19.2%, 조지방 7.6% 및 조회분 0.9%이었다. 수세처리 어육은 저온수세로 인해 지방 및 수용성 단백질이 제거되어 조지방 및 조단백질 함량의 경우 감소하였고, 이들 성분의 감소 및 일부 수세수의 잔존으로 수분함량은 증가하였으며, 조회분 함량은 거의 변화가 없었다. 칼슘 강화 연제품의 경우 설탕, 대두단백질, 식염 및 칼슘제 등과 같은 첨가물의 영향으로 조단백질 및 조회분 함량은 증가하였고, 상대적으로 수분 및 조지방 함량은 감소하였다. 고등어의 pH 및 휘발성 염기질소 함량은 각각 6.23 및 18.6 mg/100 g이었으나, 제품들은 pH의 경우 중탄산나트륨처리로 인해 6.52~6.54로 증가하였고, 휘발성 염기질소 함량의 경우 수세에 의해 일부 휘발성 염기물질의 제거로 인해 12.3~12.6 mg/100 g으로 감소하였다.<sup>17</sup> 두 제품 간의 일반성분, pH 및 휘발성 염기질소 함량은 차이가 없었으나, 조회분 함량은 칼슘제 첨가 제품(B)가 무첨가 제품(A)에 비해 약간 높았다. 총 및

Table 1. Effect of addition concentration of calcium-based powder from Alaska pollack bone on the ash, total and soluble calcium contents, jelly strength (JS) and results in sensory evaluation on texture(SET) of calcium-fortified mackerel surimi gel

	Addition concentration (%)					
	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
Crude ash (%)	2.5	2.7	2.9	3.2	3.4	3.6
Calcium (mg/100 g)						
Total	7.0	94.0	180.0	270.5	351.7	439.9
Soluble	2.9	37.8	71.1	105.0	127.0	143.4
JS(g/cm)	947	950	941	937	888	859
SET <sup>a)</sup>	3.0 <sup>a</sup>	2.9 <sup>a</sup>	2.8 <sup>a</sup>	2.8 <sup>a</sup>	2.2 <sup>b</sup>	2.1 <sup>b</sup>

<sup>a)</sup>Five scales: 5; very good, 3; acceptable, 1; very poor

The same letters indicate insignificant difference at the 5% level using Duan's multiple range test

**Table 2. Proximate composition, pH, volatile basic nitrogen (VBN) and total and soluble calcium contents of calcium-fortified mackerel surimi gel**

	Raw mackerel	Washed mackerel	Products <sup>1)</sup>	
	(A)	(B)		
Moisture (%)	71.6	77.0	67.7	67.2
Crude protein (%)	19.2	18.6	19.2	19.0
Crude lipid (%)	7.6	3.0	2.6	2.5
Crude ash (%)	0.9	1.0	2.5	3.2
pH	6.23	ND <sup>2)</sup>	6.52	6.54
VBN (mg/100 g)	18.6	ND	12.3	12.6
Calcium (mg/100 g)				
Total	ND	ND	7.0	270.5
Soluble	ND	ND	2.9(41.4) <sup>2)</sup>	105.0(38.5)

<sup>1)</sup>Product (A): Ordinary surimi gel, Product (B): Calcium-fortified surimi gel<sup>2)</sup>This value is the soluble calcium ratio<sup>3)</sup>Not determined

가용성 칼슘함량은 칼슘제 첨가 제품 (B)가 각각 270.5 mg/100 g 및 130.9 mg/100 g으로 무첨가 제품 (A)의 7.0 mg/100 g 및 3.1 mg/100 g에 비하여 40배 이상 높았다. 칼슘 가용화율은 칼슘 강화 연제품이 38.5%로 명태뼈 칼슘제의 59.0%<sup>18)</sup>보다 낮았는데 이는 가용화 촉진인자인 중탄산나트륨<sup>3)</sup>으로 처리하였으나 다량의 어육단백질과 지질이 혼재하여 있었기 때문이라 판단되었다.

#### 수분함량, pH 및 휘발성 염기질소 함량의 변화

명태뼈 칼슘제 첨가 및 무첨가 연제품의 저온 저장 중 수분함량, pH 및 휘발성 염기질소 함량의 변화는 Table 3과 같다. 칼슘제 첨가 및 무첨가 연제품의 수분함량은 제조 직후에 각각 67.2% 및 67.7%였고, 저장 중에는 두 제품이 모두 거의 변화가 없었다. 이는 포장재에 충전함으로 인해 저장 중 수분 증발이 거의 억제되었기 때문이라 판단되었다. 칼슘제 첨가 유무에 따른 두 제품의 pH 및 휘발성 염기질소 함량의 경우 제조 직후에는 차이가 없었으나, 저장 중에는 두 제품이 모두 증가하였고, 증가폭은 칼슘 첨가 제품 (B)가 무첨가 제품 (A)보다 커졌다. 이와 같은 경향은 지질의 분해에 의해 생성하는 유리지방산, 인지질의 산화 및 TMAO(trimethylamine oxide)의 환원에 의해 생성하는 TMA 등과 같은 염기성물질에 의한 영향이라 생각되었다.<sup>19)</sup>

#### 생균수, 대장균 및 히스타민 함량의 변화

식품위생상 안전성을 살펴보기 위하여 측정한 명태뼈 칼슘

**Table 4. Changes in histamine contents, viable cell counts and coliform group of calcium-fortified mackerel surimi gel during storage at 5°C**

Storage days	Histamine (mg/100 g)		Viable cells (CFU/g)		Coliform groups (MPN/100 g)	
	(A) <sup>1)</sup>	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
0	9.7	8.3	N <sup>2)</sup>	N	N	N
5	11.3	8.0	N	N	N	N
10	16.5	10.5	N	N	N	N
15	21.4	16.1	N	N	N	N

<sup>1)</sup>Product codes (A and B) are the same as shown in Table 2.<sup>2)</sup>Not detected

제 첨가 및 무첨가 연제품의 저온 저장 중 히스타민 함량, 생균수 및 대장균군의 변화는 Table 4와 같다. 히스타민 함량은 제조 직후의 경우 두 제품 모두가 10 mg/100 g 미만이었으나, 저온 저장 중 서서히 증가하여 저장 15일째에 칼슘제 무첨가 제품 (A)가 21.4 mg/100 g, 첨가 제품 (B)가 16.4 mg/100 g에 달하였고, 두 제품 간의 증가폭은 칼슘 무첨가 제품 (A)가 커었으나, 두 제품 모두가 중독 한계치(100 mg/100 g)보다는 낮았다.<sup>20)</sup> 이와 같이 히스타민의 전구물질인 히스티딘의 함량이 높으면서 분해되기 쉬운 어종인 고등어를 원료로 하였음에도 불구하고 저온 15일 동안 히스타민 함량이 대체적으로 낮은 것은 히스티딘을 히스타민으로 전환시키는 탈탄산효소의 경우 최적 pH 및 온도가 5.0~6.0 및 20°C 부근이나<sup>10)</sup> 본 연제품의 pH 및 저장온도가 이들의 범위를 벗어났고, 또한 가공중 가열처리를 하였기 때문이라고 판단되었다. 연제품의 제조 직후 및 저장 중 생균수, 대장균군은 검출되지 않았는데, 이는 포장재에 넣어 밀봉 및 살균(90°C, 40분)한 다음 저온 저장하였기 때문이라 판단되었다. 한편, 식품위생법규<sup>21)</sup>에서는 텅자처리 어목의 경우 저온 유통(15일)중 대장균이 검출되지 않아야 한다고 규정하고 있다. 이상의 히스타민 함량, 생균수 및 대장균군의 결과로 미루어 보아 저온(5°C)에서 15일간 저장한 후 식용하여도 식품위생적으로 안전하다고 판단되었다.

#### 과산화물값, 갈변도 및 지방산조성의 변화

칼슘제 첨가 및 무첨가 연제품의 지질 산패 정도를 살펴보기 위하여 측정한 저온 저장 중 과산화물값 및 갈변도의 변화는 Table 5에, 지방산조성의 변화는 Table 6에 나타내었다. 칼슘제 첨가 연제품의 과산화물값 및 갈변도는 제조

**Table 5. Changes in peroxide values (POV) and brown pigments (BP) of calcium-fortified mackerel surimi gel during storage at 5°C**

Storage days	POV (meq/kg)		BP (OD at 430 nm)	
	(A) <sup>1)</sup>	(B)	(A)	(B)
0	8.2	7.8	0.158	0.132
5	11.7	9.5	0.186	0.160
10	16.9	11.5	0.230	0.194
15	26.4	14.0	0.324	0.254

<sup>1)</sup>Product codes (A and B) are the same as shown in Table 2.

**Table 6. Changes in fatty acid composition in total lipids of calcium-fortified mackerel surimi gel during storage at 5°C (Area %)**

Fatty acids	Raw mackerel	0 day		15 days	
		(A) <sup>1)</sup>	(B)	(A)	(B)
14:0	4.7	4.7	4.7	5.3	4.9
15:0iso	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
15:0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0
16:0iso	0.1	0.2	0.1	0.1	trace
16:0	22.0	20.4	19.8	22.8	20.5
17:0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.2
18:0	4.8	4.8	4.6	5.1	5.0
20:0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Saturates	34.5	32.9	31.8	35.9	33.3
16:1n-7	5.3	5.5	5.4	5.5	5.4
16:1n-5	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6
18:1n-9	19.6	19.5	19.5	19.4	19.5
18:1n-7	3.4	3.5	3.3	3.5	3.5
18:1n-5	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
20:1n-9	2.1	2.2	2.3	1.9	2.0
20:1n-7	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3
22:1n-7	1.6	1.6	1.7	1.2	1.4
24:1n-9	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
Monoenes	33.4	34.1	34.0	33.0	33.5
16:2n-4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.5
16:3n-4	0.4	0.5	0.4	0.3	0.5
16:4n-3	0.5	0.6	0.5	0.4	0.6
18:2n-6	2.2	1.9	1.7	2.1	2.0
18:2n-4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
18:3n-3	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
18:4n-3	2.5	2.2	2.6	2.2	2.3
20:2n-9	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2
20:3n-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
20:4n-6	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8
20:4n-3	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
20:5n-3	7.5	7.2	7.4	6.7	7.1
21:5n-3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
22:4n-6	trace	0.1	0.1	0.1	0.1
22:5n-6	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
22:5n-3	0.8	1.1	1.3	0.9	1.0
22:6n-3	14.4	15.9	16.7	15.1	15.8
Polyenes	32.1	33.0	34.2	31.1	33.2
20:5+22:6/16:0	0.995	1.132	1.217	0.956	1.137

<sup>1)</sup>Product codes (A and B) are the same as shown in Table 2.

직후에 각각 7.8 meq/kg 및 0.132이었으나 저장 중 증가하여 저장 15일째에 이들의 값은 각각 15.2 meq/kg 및 0.254이었다. 저장 중 이들의 증가폭은 칼슘제 무첨가 제품 (A)가 첨가 제품 (B)에 비하여 커다. 이와 같은 결과는 명태뼈 칼슘제에 과산화물이 흡착되어 자동산화의 진행이 억제되었기 때문이라 생각되었다.<sup>23)</sup> 식품위생법규<sup>24)</sup>에서 텐자한 어육 연제품의 과산화물값은 60.0 meq/kg 이하로 규정하고 있어 본 시제품의 과산화물값은 식품위생법규상으로 안전한 범위이었다. 지방산조성은 생고등어의 경우 포화산(34.5%), 모노엔산(33.4%) 및 폴리엔산(32.1%)의 조성비가 거의 차이가 없었고, 이를 원료로 한 연제품의 경우 포화산이 32% 정도로 감소하였고, 모노엔산 및 폴리엔산이 모두 34% 정도로 증가하였다. 이와 같은 경향은 저온 수세공정 중에 포

화산의 석출 제거에 의한 영향이라 판단되었다. 주요 구성지방산은 원료 두 제품 모두가 16:0, 18:1n-9, 20:5n-3 및 22:6n-3 등이었다. 저장 중 두 제품은 포화산의 경우 증가를, 폴리엔산의 경우 감소를, 그리고 모노엔산의 경우 거의 변화가 없었고, 이들의 증가폭은 칼슘제 첨가 제품 (B)가 무첨가 제품 (A)에 비하여 적었다. 한편, 저장 중 고도 불포화지방산의 산화안정성을 살펴보기 위하여 Takiguchi 방법<sup>25)</sup>에 따라 16:0에 대한 20:5 및 22:6의 비율을 검토한 결과 칼슘제 첨가 제품 (B)가 무첨가 제품 (A)에 비하여 변화폭이 적었다. 이러한 결과로 미루어 보아 명태뼈 칼슘제의 첨가에 의해 고도 불포화지방산의 조성비가 높은 적색육어류 가공품의 문제점으로 대두되는 지질산파도 어느 정도 억제할 수 있으리라 판단되었다. 한편, 최근 구성지방산의 질과 양이 영양 면에서 중요하게 대두되어 혈중 콜레스테롤 개선과 성인병 예방 관점으로 살펴 본 포화지방산조성에 대한 고도 불포화지방산조성의 비율이 1.0~1.5가 바람직하다고 주장되고 있다.<sup>26)</sup> 이러한 관점으로 미루어 보아 칼슘제 첨가 연제품의 경우 제조 직후는 물론이고 저장 15일 후에도 포화지방산에 대한 고도 불포화지방산의 조성비가 이들의 범위에 속하여 영양면에서도 우수하다고 판단되었다.

### 젤리강도 및 아미노산함량의 변화

저온 저장 중 칼슘 첨가 및 무첨가 제품의 젤리강도 변화를 Table 7에, 아미노산 함량 변화를 Table 8에 나타내었다. 젤리강도는 칼슘 첨가 유무에 관계없이 두 연제품 모두가 저장 중 약간씩 감소하는 경향을 나타내었고, 두 제품 간의 감소폭에는 차이가 없었다. 원료 고등어와 두 제품의 아미노산은 총 함량(약 19 g/100 g) 및 주요 성분의 종류(glutamic acid, lysine 및 histidine)는 유사하거나 동일 하였으나, 주요 성분의 조성에 있어서는 차이가 있었는데, 이는 부원료로 첨가한 대두 단백질 및 글루탐산나트륨의 영향이라 생각되었다. 이상의 결과로 미루어 보아 적색육어류 연제품은 곡류를 주식으로 하는 우리나라 국민이 결핍되기 쉬운 lysine의 조성비가 10% 이상으로 상당히 높아, 이를 섭취하는 것은 영양 균형이라는 측면에서 상당히 의의가 있다고 판단되었다. 저온 저장 중 칼슘 첨가 연제품의 아미노산 조성은 큰 변화가 없었다. 두 제품 간의 아미노산 함량, 조성비 및 저장 중 변화 경향은 거의 차이가 없었다.

### 칼슘 및 인함량의 변화

저온 저장 중 명태뼈 칼슘제 첨가 및 무첨가 연제품의 사용성 칼슘 및 인함량의 변화는 Table 9와 같다. 칼슘 무첨가

**Table 7. Changes in jelly strength of calcium-fortified mackerel surimi gel during storage at 5°C (g · cm)**

Storage days	Product (A) <sup>1)</sup>	Product (B)
0	947	937
5	935	917
10	922	901
15	902	888

<sup>1)</sup>Product codes (A and B) are the same as shown in Table 2.

**Table 8. Changes in total amino acid contents of calcium-fortified mackerel surimi gel during storage at 5°C (g/100 g)**

Amino acids	Raw material		0 day		15 days	
	Mackerel	Soybean protein	Product (A) <sup>1)</sup>	Product (B)	Product (A)	Product (B)
Asp	1.3(6.7)	5.8(7.0)	1.3(6.7)	1.2(6.3)	1.4(7.4)	1.3(7.0)
Thr	0.9(4.6)	3.4(4.1)	0.8(4.1)	0.9(4.7)	0.9(4.8)	0.8(4.3)
Ser	0.9(4.6)	4.9(5.9)	1.0(5.2)	0.9(4.7)	0.9(4.8)	0.8(4.3)
Glu	3.0(15.4)	16.9(20.5)	3.5(18.1)	3.4(17.8)	3.4(18.1)	3.3(17.6)
Gly	1.0(5.1)	4.0(4.8)	0.9(4.7)	1.1(5.8)	1.8(4.3)	1.1(5.9)
Ala	1.1(5.6)	4.4(5.3)	0.9(4.7)	1.1(5.8)	1.0(5.3)	1.1(5.9)
Cys	trace	0.7(0.8)	trace	trace	trace	trace
Val	0.8(4.1)	4.2(5.1)	0.8(4.1)	0.8(4.2)	0.8(4.3)	0.8(4.3)
Met	0.7(3.6)	1.3(1.6)	0.6(3.1)	0.6(3.1)	0.7(3.7)	0.7(3.7)
Ile	0.9(4.6)	4.0(4.8)	0.8(4.1)	0.7(3.7)	0.7(3.7)	0.7(3.7)
Leu	1.5(7.7)	6.9(8.4)	1.5(7.8)	1.3(6.8)	1.4(7.4)	1.2(6.4)
Tyr	0.8(4.1)	2.4(2.9)	0.6(3.1)	0.5(2.6)	0.6(3.2)	0.5(2.7)
Phe	1.1(5.6)	5.7(6.9)	1.1(5.7)	1.2(6.3)	1.2(6.4)	1.1(5.9)
Lys	2.1(10.8)	5.9(7.2)	2.0(10.4)	2.0(10.5)	1.9(10.1)	2.0(10.7)
His	1.6(8.2)	1.9(2.3)	1.4(7.3)	1.3(6.8)	1.3(6.9)	1.3(7.0)
Arg	1.2(6.2)	6.1(7.4)	1.3(6.7)	1.2(6.3)	1.1(5.9)	1.0(5.3)
Pro	0.6(3.1)	4.1(5.0)	0.8(4.1)	0.9(4.7)	0.7(3.7)	1.0(5.3)
Total	19.5(100)	82.5(100)	19.3(99.9)	19.1(100.1)	18.8(100)	18.7(100)

<sup>1)</sup>Product codes (A and B) are the same as shown in Table 2.

**Table 9. Changes in total and soluble calcium and phosphorus contents of calcium-fortified mackerel surimi gel during storage at 5°C (mg/100 g)**

	0 day		15 days	
	(A) <sup>1)</sup>	(B)	(A)	(B)
Total Calcium	7.0	270.5	6.8	266.7
Phosphorus	150.3	280.3	143.2	271.2
Soluble Calcium	2.9	105.0	2.8	101.7
Phosphorus	92.3	165.2	88.4	159.8

<sup>1)</sup>Product codes (A and B) are the same as shown in Table 2.

대조 제품 (A)는 제조 직후에 총 칼슘 및 인함량이 각각 7.0 mg/100 g 및 150.3 mg/100 g, 가용성 칼슘 및 인함량이 각각 2.9 mg/100 g 및 102.3 mg/100 g으로 칼슘함량이 인함량에 대하여 미량에 불과하였다. 따라서, 기존의 배합비로 제조한 적색육어류 연제품을 식용하는 경우 우수한 아미노산 및 지방산의 섭취는 기대할 수 있어도 근년에 기능성 성분으로 상당히 각광을 받고 있는 칼슘의 섭취는 기대하기 어렵다고 판단되었다. 칼슘제 첨가 제품 (B)는 제조 직후에 총 칼슘 및 인함량이 각각 270.5 mg/100 g 및 280.3 mg/100 g, 가용성 칼슘 및 인함량이 각각 105.0 mg/100 g, 165.2 mg/100 g으로 칼슘함량이 인함량의 약 97% 및 64%에 상당하였고, 인함량에 대한 칼슘함량비가 약 0.5~2.0인 경우 칼슘의 흡수율이 우수하므로<sup>25)</sup> 칼슘제 첨가 연제품의 섭취에 의한 칼슘 흡수량은 상당히 높으리라 기대되었다. 저온 저장 중 두제품 모두가 총 및 가용성 칼슘함량의 변화는 없었다. 이상의 결과로 미루어 보아 칼슘제 첨가 제품 (B)는 곡류에 부족하기 쉬운 lysine 등과 같은 아미노산 조성과 EPA, DHA, 칼슘 등과 같은 지방산 및 무기질이 풍부하여 영양 및 기능성이 우수한 가공식품이라고 판단되었다.

## 감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제(자유 공모) 연구비에 의하여 연구된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Shizuki, O. (1981) Fish bone. *New Food Industry* **23**, 66-72.
- Ezawa, I. (1994) Protection diseases of adult people and a role of calcium. *Food Chemical* **10**, 81-86.
- Tomio, I. (1987) On intake of calcium. *New Food Industry* **29**, 4-7.
- Kaneko, K., C. Otoguro, S. Odake, K. Tsuji and Y. Maeda (1995) Effect of ashed egg shell and various hardeners on hardness and tissue structure of brined ume fruit. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* **42**, 456-461.
- Hiroshi, Y. (1987) Utilization of calcium source as a food. *New Food Industry* **29**, 15-18.
- Kamiwaki, T., M. Ito and K. Kojima (1994) Absorption of fat of calcium-added chocolate. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* **41**, 763-767.
- Ministry of social welfare of Japan (1960) Guide to experiment of sanitary infection. III. volatile basic nitrogen, p. 13.
- APHA (1970) Recommended procedures for the bacteriological examination of seawater and shellfish. 3rd ed., p.17-24. APHA Inc., New York. USA.
- APHA · AWWA · WPCF (1989) Standard methods for the determination of sea water and wastewater. 17th ed., Am. Pub. Health Assoc.
- Wada, S. and C. Koizumi (1986) Changes in histamine contents during the processing of rice-bran pickles of sardine. *Bull. Japan. Soc. Fish.* **52**, 1035-1038.
- Irano, T., T. Suzuki and M. Suyama (1987) Changes in extractive components of bigeye tuna pacific halibut meats by thermal processing at high temperature of F<sub>0</sub> values of 8 to 21. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* **53**, 1457-1461.
- Bligh, E. G. and W. J. Dyer (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **37**, 911-917.
- AOAC (1985) Official method of analysis. 14th ed., p 489. Assoc. of offic. analytical chemists., Washington, D. C., USA
- Tsutagawa, Y., Y. Hosogai and H. Kawai (1994) 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.
- Takashi, U. (1988) Evaluation of bone paste as a food source. *Food Chemical* **8**, 36-40.
- Ducan, D. B. (1955) Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* **11**, 1-5.
- Lee, E. H., S. Y. Cho and J. G. Kim (1983) Studies on improving the quality of sardine sausage. 1. processing and quality improvement of sardine sausage. *Korean J. Food Nu-*

- trition* **12**, 374-381.
18. Kim, J. S., J. D. Choi and J. G. Koo (1998) Component characteristics of fish bone as a food source. *Korean Soc. Agric. & Chem. and Biotechnol.* **41**, in press
  19. Zama, K. (1970) Change of phospholipid in marine animal. *Nippon Suisan Gakkaishi* **36**, 826-831.
  20. Arnold, H. and D. Brown (1978) Histamine toxicity from fish products. *Advan. Food Res.*, **24**, p. 113. Academic Press, New York, USA.
  21. Editorial office(1993) Food hygiene and its related law. *Jigu New Food Industry* **26**, 1-4.
  - publishing Co. p.421-423. Seoul, Korea.
  22. Hamada, M. (1994) Absorption of peroxides in lipids by ashed bones. Abstracts for the meeting of the Japanese society of fisheries science p. 175.
  23. Takiguchi, A. (1987) Lipid oxidation and hydrolysis in dried anchovy products during drying and storage. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* **53**, 1463-1469.
  24. Takeuchi, M. (1990) The nutritive components of fish and new fish utilization technology. p. 34-43, Tokyo, Japan.
  25. Nobumasa, O. (1984) Many problem surrounding calcium.

### Improvement of the Functional Properties of Surimi Gel Using Fish Bone

Jin-Soo Kim\*, Dong-Min Yeum<sup>1</sup> and Dong-Sik Joo<sup>2</sup> (\*Department of Marine Food Science and Technology, and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea; <sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Yangsan College, Yangsan 628-040, Korea; <sup>2</sup>Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea)

**Abstract :** As a part of investigation for quality improvement of surimi gel from fish with a red muscle by addition of calcium-based powder from fish bone, we investigated the processing condition of calcium-fortified mackerel surimi gel and its quality stability during storage at 5°C. Judging from the results of the soluble calcium content and jelly strength, the reasonable addition concentration of calcium-based powder from Alaska pollack bone for improvement of functional properties in surimi gel was revealed 0.9% on the weight basis of the chopped mackerel meat. The soluble calcium content of the calcium-fortified surimi gel (105.0 mg/100 g) was more than that of the ordinary surimi gel (2.9 mg/100 g). During cold storage of calcium-fortified surimi gel, the moisture contents, amino acid compositions, soluble calcium and phosphorus contents were little changed, the pH, volatile basic nitrogen contents, histamine contents, peroxide values and brown pigment formation were slightly increased and viable cell counts and coliform groups were not detected. The calcium-fortified surimi gel was superior in the lysine and calcium contents, EPA and DHA compositions to the ordinary surimi gel. Judging from the results, it was suggested that calcium-fortified surimi gel was nutritive, functional and safety foods.

Key words: seafood processing by-products, fish bone, calcium, surimi gel, functional properties

\*Corresponding author