

## 자숙 가다랑어뼈로부터 칼슘제의 제조 및 특성

김진수 · 조문래 · 허민수  
경상대학교 해양생물이용학부, 해양산업연구소

### Preparation of calcium powder from cooking skipjack tuna bone and its characteristics

Jin-Soo KIM, Moon-Lae CHO and Min-Soo HEU

Division of Marine Bioscience/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea

As a part of investigation for utilizing of canned tuna processing by-products as a food resource, we examined the processing conditions and characteristics (extraction methods and ashing condition) of a calcium powder from skipjack tuna bone. Among ashing, autoclaving, and shaking methods for extraction of calcium powder from skipjack tuna bone, ashing method was superior to other methods on the aspect of fish odor, white index, and calcium recovery of calcium powder. Based on the results of white index and soluble calcium ratio, the optimal ashing temperature and time for preparation of a calcium powder from skipjack tuna bone was at 900°C for 15 min. Cohesive ratio of calcium powder by shaking at pH 7.0 was increased up to 16 hrs, but after that almost unchanged. Cohesive ratio of calcium powder by shaking for 24 hrs was increased at neutral and alkaline conditions (pH 6-8 and pH 9-11), but almost unchanged at acidic conditions (pH 2-5). For the effective utilization of the calcium powder from skipjack tuna bone, a suitable treatment is needed for improvement of calcium solubility at neutral condition.

**Key words:** Sea food processing by-products, Skipjack tuna bone, Calcium powder, Fish bone

#### 서 론

근년 경제성장과 더불어 늘어나는 맞벌이 부부, 교통 체증 등과 같은 사회적, 경제적 요인으로 즉석 식품의 수요가 급증하고 있고, 이로 인하여 칼슘 등과 같은 유용 무기성분 및 비타민 등과 같은 미량 성분이 결핍되기 쉽다(Kazuhiro, 1998; Tomio, 1987). 칼슘은 뼈나 치아의 조직에 강도를 부여하는 신체 지지기능 이외에 체액의 pH를 약 알칼리성으로 유지시켜 장관으로부터 흡수한 영양소를 각 세포에 부드럽게 전달하여 세포 및 효소의 활성화에 의한 근육의 수축, 혈액 응고 및 여러 가지 심혈관계 질환의 예방에 관여하는 기능을 한다(Ezawa, 1994b). 따라서, 칼슘의 흡수가 부족한 경우에는 뼈나 치아의 발육이 나쁘게 되어 성장이 늦고, 피로를 쉽게 느끼며, 고혈압, 심장병 및 뇌졸중 등의 성인병 및 골다공증의 원인이 되기도 한다(Hiroshi, 1987; Okiyoshi, 1990). 한편, 수산물 통조림의 경우 장기저장은 물론 위생성, 편의성, 영양가 측면에서 뿐만 아니라 미각면에서도 냉장품, 건제품, 염장품 등에 비하여 우수하여 그 생산량은 꾸준히 증가하고 있고, 그 중에서도 주된 제품은 참치통조림으로 전체 통조림 생산량의 약 70%를 차지하고 있다(Korean fisheries yearbook, 1998). 이와같이 소비자들의 기호에 부응하여 다량 생산되고 있는 참치 통조림의 경우 생산공정에서 반드시 부산물로 어류뼈를 발생시키고, 이 어류뼈에는 칼슘과 인이 적절히 혼합된 유용 무기질이 다량 함유되어 있어(Kim et al., 1998a; Kim et al., 1999; Shizuki, 1981; Tsutagawa et al., 1985), 칼슘 보급원과 같은 아주 유용한 식품 재자원으로 이용 가능하나, 대부분이 사료 등과 같이 비효율적으로 이용되거나 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있다. 따라서 참치 통조림 가공 부산물인 다랑어뼈로부터 칼슘과 같은 유용 무기성분을 추출하여 기능성 식품 가공소재로 이용 가능한다면 그 의의는 아주 크다.

이러한 일면에서 Kim et al. (1998a)은 필레 (fillet) 가공 부산물인 명태뼈 및 대구뼈를, Kim et al. (1999)은 참치 통조림 부산물인 자숙 다랑어뼈를, 각각 식품소재로서 이용하기 위하여 식품성분 특성을 검토하였고, Lee et al. (1997)은 참치뼈로부터 hydroxyapatite를 추출하여 생체재료로 이용하고자 하였으며, Watanabe et al. (1985)과 Ishikawa et al. (1990)은 가열처리에 의해, Hatae et al. (1990)은 아세트산 처리에 의해 어류뼈로부터 콜라겐 등을 추출, 정제하여 이용하고자 시도한 바가 있다. 이들 연구자들은 주로 어류뼈를 식품소재로 이용하기 위한 기초 연구나 또는 어류뼈를 실제로 이용하고자 하는 경우도 생체 고분자나 고분자 유기질로 이용하고자 하였고, 흡수율을 고려한 칼슘제로 이용하고자 하는 연구(Kim et al. 1998b)는 상당히 드물다. 또한 어류뼈로부터 칼슘제를 제조하고자 시도한 Kim et al. (1998b)의 경우도 지질을 거의 함유하고 있지 않은 명태뼈 및 대구뼈를 원료로 하였고, 지질이 다량 함유되어 있어 탈지 및 탈취공정이 동반되어야 하는 다랑어뼈로부터 고흡수율의 칼슘제를 제조하고자 하는 연구는 전무한 실정이다.

참치 통조림 부산물로 발생량이 많으나, 대부분이 사료와 같이 비효율적으로 이용되고 있는 자숙 가다랑어뼈를 식용으로 보다 효율적으로 이용하기 위하여 다랑어뼈의 식품성분 특성을 살펴본 전보(Kim et al., 1999)에 이어, 본 연구에서는 가다랑어뼈로부터 칼슘제를 제조하기 위한 조건을 검토하였고, 아울러 이의 흡수율 등과 같은 특성에 대하여도 살펴보았다.

#### 재료 및 방법

##### 칼슘제의 제조

가다랑어 (*Katsuwonus pelannis*) 뼈는 1998년 2월에 경남 창원 소재 동원산업(주)로부터 참치 통조림 가공 부산물을 구입하여, 근육 및 이물질을 제거하고, 세절하여 칼슘 추출소재로 사용하였다. 칼슘제는 가다랑어뼈를 진탕처리 (처리온도:60°C, 처리시간:2~24시간, 가수량:어류뼈에 대하여 4배) 및 고온가압처리 (처리온도:121°C, 처리시간:15~120분, 가수량:어류뼈에 대하여 4배)한 다음 건조하거나, 회화처리 (처리온도:600~1,000°C, 처리시간:5~240분)한 후 분쇄하여 제조하였다.

**회분, 지질 및 수율의 측정**

회분은 건식회화법으로 측정하였고, 비회분은 회분을 제외한 양으로 하였으며, 지질은 Soxhlet법으로 측정하였다. 칼슘제의 수율은 어류뼈 중량에 대한 칼슘제 중량의 상대비율 (%)로 하였다.

**백색도 및 입도의 측정**

백색도는 직시색차계 (日本電色, ND-1001DP)로 L값 (명도), a값 (적색도) 및 b값 (황색도)을 측정하였고, 이들로부터 백색도 (White index =  $100 - \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2}$ )를 산출하였다. 입도크기 분포도는 Kim et al. (1997)과 같이 RX-86 seive shaker (Tyler Inc., Mentor, OH, USA)에 표준 시료체 (No 100, 140, 200 및 230)를 장착하여 측정하였다.

**무기질 및 인의 정량**

총 무기질 (칼슘, 나트륨, 마그네슘 및 칼륨 등) 및 인의 정량을 위한 시료는 Tsutagawa et al. (1994)과 같은 방법으로 어류뼈의 일정량을 질산으로 습식 분해한 후 정용 (50 ml)하여 조제하였다. 가용성 칼슘의 측정을 위한 시료는 Takahashi et al. (1988)의 방법을 약간 수정하여 다음과 같이 조제하였다. 칼슘제 (150 mg)에 0.1N HCl (pH 2.0, 80 ml)을 가하고, 진탕 (37°C, 3시간)하여 칼슘제를 가용화시킨 다음, 여기에 0.1N NaOH로 pH를 재조정하였다. 이 때에 pH변화에 따른 칼슘의 응집율을 검토하기 위한 시료는 pH를 2~11로 재조정하고, 진탕 (24시간), 원심분리 (300×g, 20분) 및 정용 (100 ml)하여 조제하였고, 진탕시간의 변화에 따른 칼슘의 응집율을 검토하기 위한 시료는 pH를 7.0으로 재조정된 후 진탕 (0~24시간), 원심분리 (300×g, 20분) 및 정용 (100 ml)하여 조제하였다. 단, 이들 가용성 칼슘의 분석을 위한 시료 중 유기질이 잔존하는 시료의 경우 이들의 일부를 건조한 다음, 질산으로 습식 분해한 후 정용 (50 ml)하여 시료로 사용하였다. 이들 총 무기질 및 인의 시료와 가용성 칼슘 분석시료는 inductively coupled plasma spectrophotometer (ICP, Atomscan 25, TJA)로 분석, 정량하였고, 칼슘의 가용화율은 전처리한 어류뼈의 총 칼슘함량에 대한 가용성 칼슘함량의 상대비율 (%)로 하였다.

**결과 및 고찰**

**회수방법에 따른 칼슘제의 품질 특성**

회화, 고온가압 및 진탕 처리 등과 같은 칼슘회수 방법에 따른

가다랑어뼈 칼슘제의 수율, 조회분함량 및 백색도는 Table 1과 같다. 가다랑어뼈를 회화 (800°C, 10~40분), 고온가압 (121°C, 15~120분) 및 진탕 (60°C, 2~24시간) 처리한 경우 처리시간이 경과할수록 유기질이 분해되어 감소하였고, 이로 인해 무기질은 상대적으로 증가함과 동시에 수율은 감소하는 경향을 나타내었으며, 백색도는 지질의 제거로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 가다랑어뼈의 수율, 무기질 및 백색도는 일정조건 이상 (회화처리의 경우 30분이상, 고온가압처리의 경우 45분이상, 진탕처리의 경우 6시간이상) 처리하는 경우 변화가 없었다. 따라서 가다랑어뼈로부터 칼슘제로의 제조는 회화처리의 경우 30분, 고온가압처리의 경우 45분, 진탕처리의 경우 6시간이 가장 적절하다고 판단되었다. 이들 (회화, 고온가압 및 진탕처리)의 최적조건에서 제조한 칼슘제의 경우 수율은 진탕처리, 고온가압처리 및 회화처리의 순으로 높았고, 조회분함량 및 백색도는 유기질을 완전 회화 제거한 회화처리의 경우가 가장 높았으며, 다음으로 고온가압처리 및 진탕처리의 순이었다. 그리고 칼슘제의 어취는 회화처리한 경우 느낄 수 없었으나, 고온가압처리 및 진탕처리한 경우 유기질의 잔존으로 아주 강하게 느낄 수 있었다. 일반적으로 습식처리한 어류뼈의 냄새는 지질산패가 주류를 이루나, 단백질분해에 의하여 생성하는 성분도 보조적으로 관여한다고 알려져 있다 (Food industry technical study association, 1992).

최적조건에서 회화, 고온가압 및 진탕처리로 제조한 칼슘제의 입도분포율과 사진은 각각 Table 2 및 Fig. 1과 같다. 입도분포율은 잔존 유기질의 함량이 적을수록 세밀하여, 회화처리구가 140 mesh, 200 mesh 및 230 mesh의 통과율이 각각 86.50%, 66.92% 및 31.35%로 가장 세밀하였고, 다음으로 고온가압처리구였으며, 지질이 일부 잔존하는 진탕처리구가 가장 컸다. 이와같은 입도분포도의 차이는 콜라겐, osseo-albuminoid, osseo-mucoid 등의 단백질에

**Table 1. Influence of treatment conditions (method and time) on yields, ash contents and white indexes of calcium powders from skipjack tuna bone**

Methods	Time	Yield (%)	Ash content (%) <sup>1</sup>		White index <sup>2</sup>
			Ash	Non-ash	
Ashing (800°C)	Preheated	43.9	88.5	11.5 (0.6) <sup>3</sup>	-
	10 min	39.9	98.8	1.2 (0.2)	83.60
	20 min	39.6	99.5	0.5 (0.1)	88.28
	30 min	39.3	99.8	0.2 (0)	90.79
	40 min	39.2	99.8	0.3 (0)	91.20
Autoclaving (121°C)	15 min	45.6	85.3	14.7 (4.4)	78.89
	30 min	41.0	91.5	18.5 (2.5)	80.03
	45 min	38.3	95.9	4.1 (1.7)	80.42
	60 min	37.6	96.2	3.8 (1.6)	80.49
	120 min	37.4	97.4	2.6 (1.3)	80.75
Shaking (60°C)	2 hrs	58.8	66.3	33.7 (6.6)	64.56
	4 hrs	55.7	68.9	31.1 (4.7)	66.67
	6 hrs	51.4	73.3	26.7 (4.1)	67.50
	8 hrs	49.5	74.4	25.6 (4.0)	67.75
	24 hrs	47.3	76.0	24.0 (3.7)	68.24

<sup>1</sup>Numbers are dry basis.

<sup>2</sup>White index =  $100 - \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2}$

<sup>3</sup>Numbers in the parentheses are crude lipid contents (g/100 g)

칼슘 및 인 등의 무기질이 침착하여 있는 어류뼈 (Park and Park, 1983)를 유기질 제거 방법으로 회화, 고온가압 및 진탕 처리 등으로 각기 달리 처리함으로써 인해 중심체인 단백질의 허물어진 정도에서 차이 (Ishikawa et al., 1990)가 있었으리라 생각되었고, 이에 대한 자세한 것은 추후 검토되어야 하리라 판단된다. 한편 사진으로 볼 때에 회화처리구의 경우 유기질의 완전 분해로 백색을 나타내었으나, 고온가압처리구와 진탕처리구의 경우 단백질 및 지질의 잔존으로 황색을 나타내었고, 그 정도는 고온가압처리구보다 진탕처리구가 강하였다.

최적조건에서 회화, 고온가압 및 진탕 처리로 제조한 칼슘제의 무기질함량은 Table 3과 같다. 칼슘제의 칼슘함량과 인함량을 유기질을 고려한 칼슘제 100g함량을 기준으로 하는 경우 회화처리구가 각각 36.3% 및 16.8%로 가장 높았고, 다음으로 고온가압처리구(각각 34.9% 및 16.2%) 및 진탕처리구(각각 26.6% 및 12.4%)의 순이었으나 칼슘과 인함량을 유기질이 배제된 회분함량에 대한 조성비로 살펴보면 세 종류 모두 36.3~36.4% 및 16.8~16.9%의 범위로 거의 차이가 없어, 칼슘제 100g당 회화, 고온가압 및 진탕 처리에 따른 칼슘 및 인함량의 차이는 유기질의 잔존 유무에 따른 결과라고 보여졌다. 한편, 인함량에 대한 칼슘함량비는 hydroxyapatite의 2.15와 유사한 2.15~2.17이었다. 칼슘제의 칼슘 회수율도 칼슘함량과 같이 회화처리구가 99.5%로 거의 모두 회수된 반면, 진탕처리구(95.3%) 및 고온가압처리구(93.2%)의 경우 회수율이 낮았는데, 이는 열처리 중 무기질과 함께 침착되어 있던

콜라겐과 같은 지지체가 느즈러져 젤라틴화하면서 일부의 시료가 함께 유실되었기 때문이라 판단되었다 (Park and Park, 1983). 한편, 칼슘과 인을 제외한 나머지 무기질 성분 중 비교적 함량이 많은 마그네슘, 나트륨 및 칼륨의 경우 처리방법에 따른 차이가 적었다.

최적조건에서 회화, 고온가압 및 진탕처리로 제조한 칼슘제의 가용화율은 Table 4와 같다. 산성조건 (pH 2)에서 칼슘의 가용화율은 회화처리구의 경우 거의 대부분이 가용화되어 가용화율이 99.4%에 달하였고, 고온가압처리구의 경우도 가용화율이 92.8%에 달하여 높았으나, 진탕처리구의 경우 64.7%에 불과하였다. 일반적으로 칼슘의 경우 산성조건에서 가용화율이 상당히 높았으나, 진탕처리구의 경우 다소 낮았는데, 이는 처리과정 중에 완전히 제거하지 못한 지질이 용액 중에서 칼슘제의 피막역할을 하여 용액과 칼슘이 접촉하는 것을 방해 (Nobumasa, 1984)하였기 때문이라 판단되었다. 중성조건 (pH 7)에서 칼슘의 가용화율은 고온가압처리구가 13.2%로 가장 높았고, 다음으로 진탕처리구 (12.0%) 및 회화처리구 (11.8%)의 순이었으나 큰 차이는 인정되지 않았다.

이상의 결과로부터 판단하여 볼 때 가다랑어뼈로부터 칼슘을 추출하고자 하는 경우 칼슘제 제조방법으로는 어취가 적으면서 칼슘의 회수율이 높은 회화처리가 가장 적절하다고 판단되었다.

회화처리조건에 따른 칼슘제의 품질 특성

회화처리조건 (회화온도 및 시간)에 따른 가다랑어뼈 칼슘제의 수율, 조회분함량 및 백색도는 Table 5와 같다. 가다랑어뼈를 회화 (600~1,000°C, 5~240분)처리한 경우 일정시간 (600°C의 경우 180

Table 2. Influence of treatment methods on size distribution ratio of calcium powders from skipjack tuna bone

Undersize	Treatment methods		
	Ashing (800°C, 30 min)	Autoclaving (121°C, 45 min)	Shaking (60°C, 6 hrs)
100 mesh	100.00%	100.00%	100.00%
140 mesh	86.50%	81.72%	56.13%
200 mesh	66.92%	57.8%	24.94%
230 mesh	31.35%	25.99%	9.89%

Table 3. Influence of treatment methods on mineral and phosphorus contents of calcium powders (CP) from skipjack tuna bone (g/100 g)

Mineral	Treatment methods		
	Ashing (800°C, 30 min)	Autoclaving (121°C, 45 min)	Shaking (60°C, 6 hrs)
Calcium	36.3 (36.4) <sup>1</sup>	34.9 (36.4)	26.6 (36.3)
Phosphorus	16.8 (16.8)	16.2 (16.9)	12.4 (16.9)
Magnesium	0.5 (0.5)	0.3 (0.3)	0.4 (0.5)
Sodium	1.1 (1.1)	0.9 (0.9)	0.8 (1.1)
Potassium	0.6 (0.6)	0.5 (0.5)	0.4 (0.5)
Calcium recovery (%) <sup>2</sup>	99.5	93.2	95.3

<sup>1</sup>Numbers in the parentheses are (g/100 g ash)×100

<sup>2</sup>(Ca content of CP / Ca content of raw bone)×yield of CP

Table 4. Influence of treatment methods on solubility ratio of calcium powders from skipjack tuna bone (g/100 g)

Reaction pH	Treatment methods		
	Ashing (800°C, 30 min)	Autoclaving (121°C, 45 min)	Shaking (60°C, 6 hrs)
pH 2	36.1 (99.4) <sup>1</sup>	32.4 (92.8)	17.2 (64.7)
pH 7	4.28 (11.8)	4.62 (13.2)	3.20 (12.0)

<sup>1</sup>Numbers in the parentheses are (g/100 g total calcium)×100

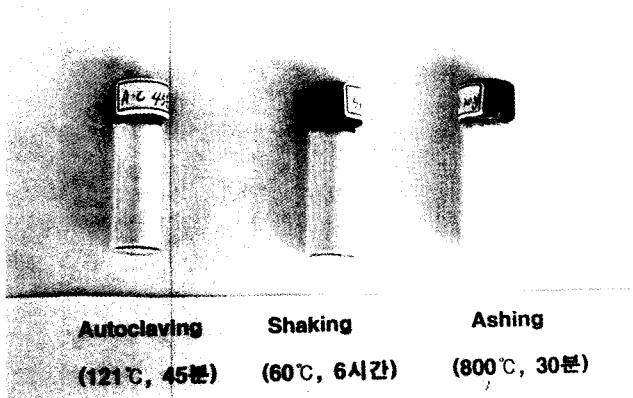


Fig. 1. Photograph of calcium powders from skipjack tuna bone by different treatment methods.

**Table 5. Influence of ashing conditions (temperature and time) on yields, ash contents and white indexes of calcium-based powder from skipjack tuna bone**

Ashing condition		Yield (%)	Ash content (%)		White index <sup>1</sup>
Temp.	Time		Ash	Non-ash	
600°C	Preheated (7 min)	45.1	87.2	12.8 (0.6) <sup>2</sup>	14.12
	60 min	40.1	98.0	2.0 (0.3)	74.48
	120 min	39.7	98.8	1.2 (0.1)	82.69
	180 min	39.4	99.7	0.3 (0)	85.80
	240 min	39.3	99.8	0.2 (0)	86.50
700°C	Preheated (6 min)	44.9	87.5	12.5 (0.5)	12.97
	20 min	40.3	97.8	2.2 (0.3)	64.96
	40 min	39.8	98.6	1.4 (0.2)	77.68
	60 min	39.6	99.3	0.7 (0.1)	84.78
	80 min	39.3	99.8	0.2 (0)	88.52
	100 min	39.4	99.7	0.3 (0)	90.96
800°C	Preheated (5 min)	43.9	88.5	11.5 (0.6)	12.60
	10 min	39.9	98.8	1.2 (0.2)	83.60
	20 min	39.6	99.5	0.5 (0.1)	88.28
	30 min	39.3	99.8	0.2 (0)	90.79
	40 min	39.2	99.8	0.2 (0)	91.20
900°C	Preheated (4 min)	43.0	91.5	8.5 (0.4)	20.09
	5 min	39.7	99.3	0.7 (0.2)	88.42
	10 min	39.5	99.5	0.5 (0.1)	90.97
	15 min	39.3	99.8	0.2 (0)	92.75
	20 min	39.4	99.8	0.2 (0)	92.79
1000°C	Preheated (3 min)	43.1	91.1	9.9 (0.6)	24.00
	5 min	39.6	99.3	0.7 (0.1)	89.60
	10 min	39.3	99.8	0.2 (0)	92.60
	15 min	39.3	99.8	0.2 (0)	92.82

<sup>1</sup>White index = 100 - √[(100-L)<sup>2</sup> + a<sup>2</sup> + b<sup>2</sup>]

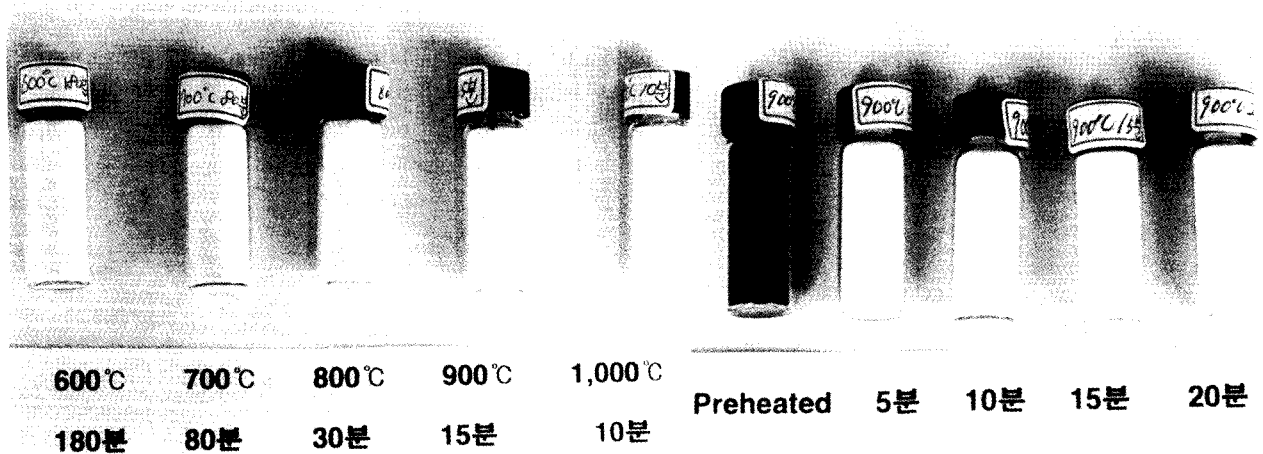
<sup>2</sup>Numbers in the parentheses are crude lipid contents (g/100 g)

분, 700°C의 경우 80분, 800°C의 경우 30분, 900°C의 경우 15분, 1,000°C의 경우 10분)까지는 처리시간이 경과할수록 칼슘제의 수율은 유기질이 분해되어 감소하였고, 이로 인해 무기질함량과 백색도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 그 이상의 조건으로 처리하는 경우 수율, 무기질함량 및 백색도는 변화가 없었고, 어취도 느낄 수 없었다. 따라서 회화처리에 의한 가다랑어뼈 칼슘제는 600°C의 경우 180분, 700°C의 경우 80분, 800°C의 경우 30분, 900°C의 경우 15분, 1,000°C의 경우 10분동안 처리하는 것이 적절하였고, 대체로 저온에서 처리할수록 장시간이 소요되었다. 이들 온도와 시간조건에서 회화처리하여 제조한 가다랑어뼈 칼슘제의 경우 백색도는 온도가 높을수록 증가하여 900°C에서 92.75이였으나, 그 이상의 온도에서는 큰 변화가 없었고, 수율, 조회분 및 유기질의 함량은 온도에 따른 차이는 인정되지 않았다.

온도별 최적조건에서 회화처리한 칼슘제의 입도분포율과 사진은 각각 Table 6 및 Fig. 2와 같다. 입도분포율은 회화처리온도가 900°C까지는 온도가 높을수록 체 (140 mesh, 200 mesh 및 230 mesh)의 통과율이 높아 온도가 높을수록 입자가 미세하였으나, 그 이상의 온도에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같이 고온에서 입자크기가 변화하는 것은 입자 내에 함유되어 있는 수분과 같은 휘발성성분이 제거되고, 또한 입자 간의 분해 반응이 온도의 함수로 가속되기 때문이라 생각되었다 (Lee et al., 1997). 이와 같은 결과로 미루어 보아 동일한 조건에서는 미세입자이어서 물분자와

**Table 6. Influence of ashing temperatures on size distribution ratio of calcium powders from skipjack tuna bone**

Undersize	Ashing temperature (°C)				
	600	700	800	900	1000
100 mesh	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
140 mesh	82.57%	85.43%	86.50%	91.50%	91.87%
200 mesh	62.56%	64.89%	66.92%	71.92%	73.20%
230 mesh	27.77%	30.04%	31.35%	36.65%	36.89%



**Fig. 2. Photograph of calcium powders from skipjack tuna bone by (A) different ashing temperature (600°C;180 min, 700°C; 80 min, 800°C;30 min, 900°C;15 min, 1,000°C;10 min) and (B) time (preheated, 5 min, 10 min, 15 min and 20 min at 900°C).**

접촉할 기회가 많은 고온처리 칼슘제가 저온처리 칼슘제보다 가용화율이 높으리라 판단되었다. 한편 최적온도 및 시간에서 제조한 가다랑어뼈 칼슘제는 온도 및 시간에 관계없이 모두 백색분말의 형상을 하여 외관상 차이는 인정되지 않았다.

온도 및 시간별 최적조건에서 처리한 가다랑어뼈 칼슘제의 무기질함량은 Table 7과 같다. 칼슘제의 칼슘함량 및 인함량은 유기질을 고려한 칼슘제 100g당 함량과 유기질을 배제한 회분함량에 대한 조성비 간에 차이가 없이 각각 36.4~36.5% 및 16.7~16.9% 범위이었다. 칼슘제에서 미량 무기질의 대부분을 차지하는 마그네슘, 나트륨, 칼륨의 경우와 칼슘 회수율의 경우도 회화온도에 관계없이 거의 일정하였다. 가다랑어뼈 칼슘제의 인함량에 대한 칼슘함량의 비는 회화온도에 관계없이 2.15~2.18의 범위로 어류뼈 hydroxyapatite의 2.15와 유사하였다. 이상과 같이 칼슘제의 무기질이 처리온도에 관계없이 일정한 함량을 유지하고 있는 것은 이 정도의 고온과 처리시간에서 유기질은 거의 대부분이 제거되었고, 어류뼈와 같은 생물체 hydroxyapatite의 경우 합성체 hydroxyapatite와는 달리  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO})_4$ 와  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_5$ 으로 분해되지 않았기 때문이라 생각되었다 (Raemdock et al., 1984).

온도 및 시간별 최적조건에서 처리한 가다랑어뼈 칼슘제의 가용화율은 Table 8과 같다. 칼슘의 가용화가 용이한 산성조건 (pH 2)에서 회화처리 칼슘제의 칼슘 가용화율은 처리온도에 관계없이 98.9~99.5%로 거의 대부분이 가용화되었으나, 칼슘의 불용화가 용이한 중성조건 (pH 7)에서 칼슘의 가용화율은 회화처리온도가 높을수록 약간씩 증가하여 900°C에서 13.9%를 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 거의 변화가 없었다. 이와같은 결과는 칼슘제의 입도분포율의 차이 때문이라 판단되었다.

**Table 7. Influence of ashing temperature on mineral and phosphorus contents of calcium powders (CP) from skipjack tuna bone (g/100 g)**

Mineral	Ashing temperature (°C)				
	600	700	800	900	1000
Calcium	363 (36.4) <sup>1</sup>	363 (36.4)	363 (36.4)	364 (36.5)	364 (36.5)
Phosphorus	16.8 (1.69)	16.9 (1.69)	16.8 (1.68)	16.7 (1.67)	16.7 (1.67)
Magnesium	0.5 (0.5)	0.5 (0.5)	0.5 (0.5)	0.5 (0.5)	0.6 (0.6)
Sodium	1.2 (1.2)	1.2 (1.2)	1.1 (1.1)	1.2 (1.2)	1.1 (1.1)
Potassium	0.6 (0.6)	0.6 (0.6)	0.6 (0.6)	0.6 (0.6)	0.6 (0.6)
Calcium recovery (%) <sup>2</sup>	99.7	99.5	99.5	99.8	99.8

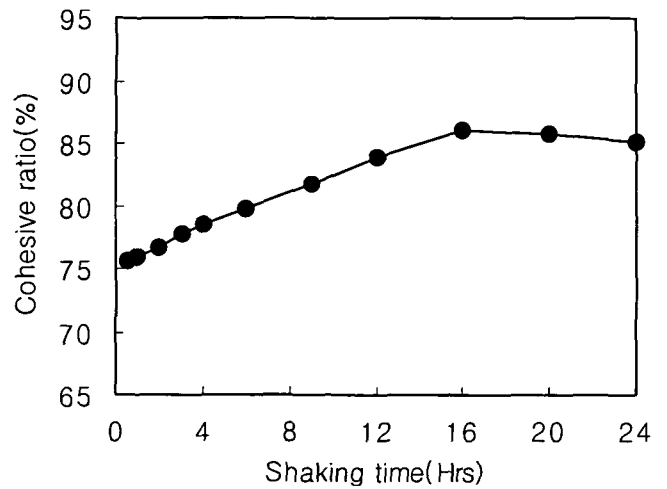
<sup>1</sup>Numbers in the parentheses are (g/100 g ash) × 100

<sup>2</sup>(Ca content of CP / Ca content of raw bone) × yield of CP

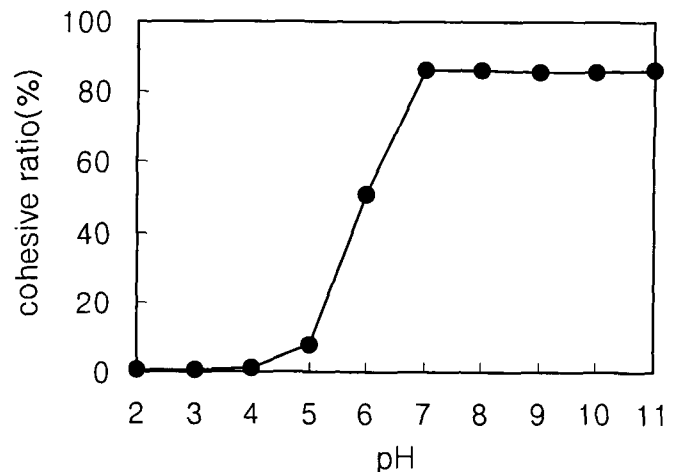
**Table 8. Influence of ashing temperatures on solubilization ratio of calcium powders from skipjack tuna bone (g/100 g)**

Reaction pH	Ashing temperature (°C)				
	600	700	800	900	1000
pH 2	35.9 (98.9) <sup>1</sup>	36.0 (99.2)	36.1 (99.4)	36.2 (99.5)	36.2 (99.5)
pH 7	3.78 (10.4)	3.88 (10.7)	4.28 (11.8)	5.06 (13.9)	5.07 (13.9)

<sup>1</sup>Numbers in the parentheses are (g/100 g total calcium) × 100



**Fig. 3. Effect of shaking time on cohesive ratio of calcium powders from skipjack tuna bone by ashing at 900°C for 15 min. Calcium powder was solublized by shaking for 3 hrs at pH 2.0, and then coagulated by shaking for various time at pH 7.0.**



**Fig. 4. Effect of pH on cohesive ratio of calcium powders from skipjack tuna bone by ashing at 900°C for 15 min. Calcium powder was solublized by shaking for 3hrs at pH 2.0, and then coagulated by shaking for 24 hrs at various pH.**

이상의 결과로부터 판단하여 볼 때 가다랑어뼈로부터 칼슘을 추출하고자 하는 경우 칼슘회수조건으로는 900°C에서 15분간 회화 처리하는 것이 가장 적절하다고 판단되었다.

**최적 회화처리 (900°C, 15분) 칼슘제의 용해도 특성**

칼슘제가 소장 등에서 효과적으로 흡수되어 이용하기 위하여는 우선적으로 체내에서 가용화되어야 한다. 이러한 취지에서 체내 위액의 pH조건 (pH 2)에서 3시간동안 가용화시킨 회화처리 (900°C, 15분) 칼슘제를 소장의 pH조건 (pH 7)으로 조정된 후 진탕시간의 변화에 따른 응집율의 변화는 Fig. 3과 같다. pH 2에서 가용화한 칼슘제를 pH 7로 조정된 다음 반응 (37°C)시킨 결과 용

집은 초기에 급격히 진행되어 30분에 75.6%가 이루어졌고, 30분 이후에는 서서히 진행하여 16시간에 최대 (86.1%)를 이루었으며, 16시간 이후에는 진행이 거의 없어, 응집율에 차이가 없었다. pH 2에서 3시간동안 가용화시킨 회화처리 (900°C, 15분) 칼슘제를 여러 종류의 pH (pH 2~11)로 조정하고 진탕 (24시간)한 후의 응집을 변화는 Fig. 4와 같다. 칼슘제의 경우 산성조건 (pH 2~5)에서는 거의 대부분이 가용화되어 응집반응 (pH 2~3: 0.5%, pH 4: 1.3%, pH 5: 7.8%)이 일어나지 않았으나, 중성조건 (pH 6~8)에서는 급격한 응집반응 (pH 6: 50.6%, pH 7: 86.1%, pH 8: 86.0%)을 나타내었고, 알칼리조건 (pH 9~11)에서는 중성조건과 큰 차이가 없었다.

이상의 결과로 미루어 보아 회화처리 가다랑어뼈 칼슘제의 경우 위액에서는 대부분이 가용화되었으나, 칼슘의 흡수 인체기관인 소장에서는 상당량이 응집되어 흡수되지 못할 것으로 판단되었고, 따라서 가다랑어뼈 칼슘제를 효율적으로 이용하기 위하여는 반드시 흡수율을 고려한 적절한 전처리가 이루어져야 하리라 판단되었다.

요 약

참치 통조림 부산물인 자숙 가다랑어뼈를 칼슘제로 이용하기 위하여 칼슘추출조건 (추출방법 및 시간) 및 그 특성에 대하여 살펴 보았다. 다량의 지질이 혼재한 자숙 가다랑어뼈로부터 칼슘제로 제조하기 위한 추출방법으로는 회화처리가 고온가압처리 및 진탕 처리보다 어취가 없으면서 백색을 나타내어 적절하였고, 백색도 및 칼슘 가용화율로 미루어 회화처리 최적조건은 900°C, 15분이었다. 최적조건에서 회화처리한 칼슘제의 응집은 진탕시간이 경과할수록 증가하여 16시간에 86.1%로 최고에 달하였고, 용액 pH가 산성조건 (pH 2~5)에서는 거의 일어나지 않았으나, 중성조건 (pH 6~8)에서 급격히 증가하여 최대에 이르렀고, 알칼리조건 (pH 9~11)에서는 중성조건과 거의 차이가 없었다. 이상의 결과로 보아 최적조건에서 처리한 칼슘제의 경우도 중성부근에서는 가용화율이 낮아 기능성 개선제 또는 고차 수산가공품의 탄력 증강 등과 같은 품질개선제로 이용되기 위하여는 용해도 개선을 위한 적절한 처리가 시도되어야 할 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

Ezawa, I. 1994a. Osteoporosis and foods. *Food Chemical*, 1, 42~46 (in Japanese).  
 Ezawa, I. 1994b. Protection diseases of adult people and a role of calcium. *Food Chemical*, 10, 81~86 (in Japanese).  
 Food Industry High Separation System Technical Study Association. 1992. High separation, purification and development of functional food source. OSP. Japan, pp143~166 (in Japanese).

Hatae, K., Y. Ohnuma and A. Shimada. 1990. Effects of vinegar-curing on the chemical and physical properties of the salmon-nose cartilage. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 37, 505~510.  
 Hiroshi, Y. 1987. Utilization of calcium source as a food. *New Food Industry*, 29, 15~18 (in Japanese).  
 Ishikawa, M., M. Kato, T. Mihori, H. Watanabe and Y. Sakai. 1990. Effect of vapor pressure on the rate of softening of fish bone by super-heated steam cooking. *Bull. Japan. Soc. Fish.*, 56, 1687~1691.  
 Kazuhiro, U. 1998. Intestinal calcium absorption. *Food and Development*, 33, 9~11 (in Japanese).  
 Kim, J.S., J.D. Choi and J.G. Koo. 1998a. Component characteristics of fish bone as a food source. *Korean Soc. Agric. Chem. and Biotech.*, 41, 67~72 (in Korean)  
 Kim, J.S., J.D. Choi and D.S. Kim. 1998b. Preparation of calcium-based powder from fish bone and its characteristics. *Korean Soc. Agric. Chem. and Biotech.*, 41, 147~152 (in Korean)  
 Kim, J.S., S.K. Yang and M.S. Heu. 1999. Component characteristics of cooking tuna bone as a food resource. *J. Korean Fish. Soc.*, 33, 38~42 in press (in Korean).  
 Kim, Y.S., T.Y. Ha, S.H. Lee and H.Y. Lee. 1997. Effect of rice bran dietary fiber on flour rheology and quality of wet noodles. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29, 120~125 (in Korean).  
 Lee, C.K., J.S. Choi, Y.J. Jeon, H.G. Byun and S.K. Kim. 1997. The properties of natural hydroxyapatite isolated from tuna bone. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 30, 652~659 (in Korean)  
 Okiyoshi, H. 1990. Function of milk as a source of calcium supply. *New Food Industry*, 32, 58~64 (in Japanese).  
 Nobumasa, O. 1984. Some problem in intake of calcium. *New Food Industry*, 26, 1~4 (in Japanese).  
 Park, Y.H. and Y.S. Park. 1983. *Canned food processing*. Hyungseul Publishing Co., Korea, pp. 293~295 (in Korean).  
 Raemdock, W.V., P. Ducheyne and P. De Meester. 1984. Metal and ceramic biomaterials. In strength and surface. Vol. 2. P. Ducheyne and C. W. Hastings. eds. ZBoca Raton. CRC press, pp. 143~166.  
 Shizuki, O. 1981. Fish bone. *New Food Industry*, 23, 66~72 (in Japanese).  
 Takashi, U. 1988. Evaluation of bone paste as a food source. *Food Chemical*, 8, 36~40 (in Japanese).  
 The Fisheries Association of Korea. 1998. *Korean Fisheries Yearbook*. Seoul, Korea pp 173 (in Korean).  
 Tomio, I. 1987. On intake of calcium. *New Food Industry*, 29, 4~7 (in Japanese).  
 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 (in Japanese).  
 Watanabe, H., M. Takewa, R. Takaki and Y. Sakai. 1985. Cooking rate of fish bone. *Bull. Japan. Soc. Fish.*, 54, 2047~2050.

2000년 1월 29일 접수  
 2000년 3월 18일 수리