

아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제의 기능적 특성

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

Functional Properties of Calcium Powder of Cuttle Bone Treated with Acetic Acid

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,

The functional properties such as a firming maintenance capacity for fermented vegetables, protein coagulation capacity, antibacterial activity, calcium and peroxide absorption capacity of calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC) were examined. In the Korean pickled cucumbers (20 days), the calcium content of ethanol insoluble solids was 5,264.9 mg/100 g and this value was higher than that of control (2,036.4 mg/100 g). Protein coagulation capacity of ATC was 0.9% and its calcium absorption capacity was 49.3%. The peroxide absorption capacity of ATC was shown 0-1.1% range. Antibacterial activity was detected above 0.2%. The ATC was effective in a firming maintenance of fermented vegetables (cucumber), coagulation capacities for soybean milk and antibacterial activity. The ATC was not effective in clarifying wastewater. Peroxide absorption capacity toward linoleic acid could not be checked by ATC, but its calcium absorption ratio was high compared to that of commercial calcium powder.

Key words: Cuttle bone, Calcium agent, Calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid, Functional property

서 론

갑오징어는 연체동물 중에서 오징어 다음으로 생산량이 많으면서, 오징어에 비하여 특이한 조직감으로 소비량이 점차 증가하여 가공부산물의 발생량도 증가하리라 전망되며, 갑오징어의 중요 부산물은 흰 배모양의 비식용 갑이다. 갑오징어갑은 칼슘과 같은 무기성분이 건물당 약 40% 정도로 다량 함유 (Cho et al., 2001)되어 있어 칼슘 보급원으로 이용 가능하나, 가용화율이 낮은 등으로 인해 대부분이 폐기되고 비료 등으로 일부 이용되고 있어 근년에는 이를 효율적으로 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있으나 (Cho et al., 2001a; 2001b; 2001c; Kim et al., 2000; Lee et al., 2000), 이들 연구의 대부분이 가용화 및 흡수율의 개선과 같은 근원적인 문제점을 해결하지 못하고 있다. 가용화가 용이한 칼슘을 이용한 펙틴을 주로 한 식품의 경도 개선 (Lee et al., 2000; Kim et al., 1989), 단백질을 주로 한 식품의 탄력 및 응고능 개선 (Kim et al., 1988; Lu et al., 1980; Lee et al., 1990) 등의 연구를 통하여 갑오징어갑으로 만든 칼슘은 유통 기한의 연장 및 가공 기능성 개선제로 사용이 가능하리라 판단되고 있다. 뿐만 아니라, 가용화 칼슘의 경우 소장에서 흡수가 용이하여 흡수되어 뼈나 치아의 조직에 강도를 부여하는 신체 기관으로부터 흡수한 영양소를 각 세포에 부드럽게 전달하여 지기능 이외에 체액의 pH를 약 알칼리성으로 유지시켜 장세포 및 효소의 활

성화에 의한 근육의 수축, 혈액 응고 및 여러 가지 심혈관계 질환의 예방에 관여하는 기능 (Reykdal and Lee, 1991)을 가지고 있어 건강 기능성 개선제로도 사용이 가능하리라 추정된다. 이러한 일면에서 대부분이 폐기 또는 비료와 같이 비효율적으로 이용되고 있거나, 단순히 분쇄 및 건조하여 가용화율을 고려하지 않거나 이산화탄소 등의 발생을 고려하지 않은 상태에서 이용을 시도하고 있는 갑오징어갑을 아세트산으로 처리하여 여러 가지 용도로 이용하고자 하였다.

따라서, 본 연구에서는 갑오징어갑 칼슘제의 가공 기능성 개선제 및 건강 기능성 개선제로서의 가능성을 타진하기 위하여 두유 응고능, 항균성, pectin 결합능, 과산화물 흡착능, 폐수로부터 단백질 회수능 및 칼슘 흡수능 등과 같은 가공 및 건강 기능 특성에 대하여 살펴보았다.

재료 및 방법

재료

갑오징어 (*Sepia esculenta*) 갑은 2000년 3월에 부산시 사하구 소재 우영수산 (주)로부터 갑오징어 가공 중 발생하는 부산물을 구입하여 가볍게 수세 및 탈수한 후 동결 (-25°C), 분쇄 및 열풍건조 (50°C, 24시간)한 다음 체가름 (60 mesh)한 것을 아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제의 제조 원료로 사용하였다. 칼슘제의 펙틴 결합능 측정을 위한 오이는 2002년 7월에 경남 통영소재 슈퍼에서 구입하여 사용하였으며, 무게 200-230 g 범위, 길이 19-21 cm 범위의

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

짧고 굵은 신선한 조선오이를 선별하여 깨끗이 씻어서 사용하였다. 두유의 제조를 위한 대두는 2002년 8월에 경남 통영소재 제래식 시장에서 구입하여 사용하였고, 과산화물 흡착능 측정을 위한 linoleic acid는 Sigma Co.로부터 구입, 사용하였다. 그리고, 수용성 단백질의 회수 실험을 위한 수산가공 폐수는 경남 통영소재 어시장에서 2002년 8월에 선도가 양호 (휘발성염기질소 함량: 18.2 mg/100 g)한 갈치 (*Trichiurus lepturus*)를 구입하여 사용하였다. 항균성 측정을 위한 균주는 Table 1에 표기한 바와 같이 곰팡이 2종, 세균 7종을 한국과학기술연구원 유전공학센터에서 분양받아 사용하였다. 그리고, 칼슘 흡수율의 비교를 위한 가다랑어뼈는 2002년 4월 경남소재 D사로부터, 소뼈는 2002년 4월에 경남소재 T마트로부터 분양받아 각각 121°C에서 3 시간동안 열처리, 건조 및 분쇄 (100 mesh 통과)하여 원료로 사용하였고, 해조류 칼슘제는 2002년 (주) 이룸 라이프로부터 구입하여 사용하였다.

Table 1. Comparison in precipitation ability of calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC) calcium chloride and magnesium chloride on soybean milk

Coagulant concentration (%) ¹⁾	Coagulants		
	CaCl ₂ ²⁾	MgCl ₂	ATC
0.2	-	-	-
0.4	-	-	-
0.6	-	-	-
0.7	+ ³⁾	-	-
0.8	+	-	-
0.9	+	-	+
1.0	+	-	+
1.1	+	-	+
1.2	+	+	+
1.4	+	+	+

¹⁾Coagulant concentration (%): a relative concentration of added coagulant weight to soybean weight.

²⁾Coagulation did not occurred. ³⁾Coagulation occurred.

아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제의 제조

아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제는 제거된 갑오징어갑 분말을 800°C에서 2시간 동안 소성처리한 다음 이의 가용성 개선을 위하여 아세트산에 대한 칼슘의 몰비율을 0.4로 하여 실온에서 12시간 교반한 후 이를 건조 (50°C에서 약 24시간)하여 제조하였다.

칼슘의 용해도 측정

칼슘의 용해도는 시료가 포화가 되도록 탈이온수를 첨가하여 상온에서 3시간 되도록 진탕 반응시킨 다음 여과하여 조제하였다. 이 여액을 질산으로 습식 분해한 후 ICP (Inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, TJA)로 칼슘을 분석하여 그 농도로 하였다.

Surimi 가공폐수의 제조 및 회수

Surimi 가공폐수의 제조는 Suh et al. (1995)의 방법을 약간 수정하여 다음과 같은 방법으로 조제하여 사용하였다. 갈치의 머리와 내장을 제거하고, 혈액과 협잡물을 제거하기 위하여 가볍게 수세한 후 채육하였다. 이어서 채육한 육에 대하여 2배량의 물을 가한 후 저온 하 (5-10°C)에서 30분간 교반하고, 세겹 이상의 cheese cloth로 여과하여 여액을 분리하였다. 이와 같은 조작을 한번 더 반복한 후 여액을 모두 합쳐 surimi 가공폐수로 하고, 실험에 사용하였다. Surimi 가공폐수로부터 수용성 단백질의 회수는 다음과 같은 방법으로 실시하였다. 가공폐수로부터 수용성 단백질을 회수하기 위하여 가공폐수에 칼슘제를 0-1.2% (w/v) 범위 (이하 칼슘제)로 첨가한 다음 30분간 간혹 저어준 것을 원심분리 (7,000 ×g, 15 min)하여 수용성 단백질을 회수하였다.

오이지의 제조

오이지는 플라스틱통 (10 L)에 수세한 오이를 넣고, 침지액으로 오이의 동량에 해당하는 10% 식염수를 가한 다음 밀폐 및 발효 (25°C, 20일)시켜 제조하였다. 이와 같이 침지액으로 10% 식염수 만으로 숙성한 오이지를 대조구로 하였고, 경도 보존을 위하여 침지액으로 10% 식염수 이외에 0.3%에 해당하는 칼슘제를 첨가하여 숙성한 오이지를 칼슘제 처리 오이지로 하였다.

두유의 제조 및 응고능의 측정

두유는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 시중에서 구입한 대두를 수돗물로 수세 및 침지 (12시간)한 후 원료 대두의 10배에 해당하는 증류수를 가한 다음 waring blender로 마쇄 (5분)하여 두미를 제조하였다. 제조한 두미를 가열(95-100°C, 10분) 및 여과포 (세겹의 cheese cloth)로 감압여과하고 비지를 제거하여 두유를 얻었다.

두유의 응고능 측정은 Lu et al. (1980)과 같은 방법으로 water bath (80°C) 상에서 일정량 (2 mL)의 두유를 cap tube에 넣고, 여기에 일정농도의 응고제 (대두량의 0.2-1.4%)를 각각 달리 첨가하면서 응고 여부를 관찰하였다.

에탄올 불용성 고형물의 제조

에탄올 불용성 고형물은 AOAC법 (1990)에 따라 오이지를 세절한 다음, 이의 일정량에 95% 에탄올 (마쇄물의 5배, v/w)을 가한 후 water bath에서 에탄올 가용성 물질을 추출 (95°C, 1시간) 및 여과하여 제거한 후 잔사의 형태로 얻었고, 이를 다시 정제하기 위하여 잔사에 대하여 2배량 (v/w)의 에탄올, 아세톤을 가하고 약 30분간 교반 및 여과하여 탈수 및 건조 (50°C, 48시간)처리 하여 제조하였다

칼슘 함량의 측정

무기질은 Tsutagawa et al. (1984)의 방법으로 시료의 유기질을 습식 분해한 후 ICP (inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, TJA)로 측정하였다.

항균성의 측정

아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제의 항균성 측정을 위한 시료는 일정량의 칼슘제를 증류수에 용해시키고, 이어서 여과하여 사용하였다. 항균성의 측정은 Bauer et al. (1966)의 방법에 따라 실시하였다. 즉, 항균성 측정을 위하여 분주받은 곰팡이는 미리 배양시킨 potato dextrose agar 사면배지에 멸균 생리식염수 5 mL를 가하고, 백금이로 긁어 현탁시킨 현탁액을 potato dextrose agar 평판배지에 0.1 mL씩 분주하여 균일하게 도말하였으며, 세균은 Muller Hinton broth에 균을 각각 1 백금이씩 접종하고 일정온도 (37°C, 6-8 시간)에서 진탕시킨 배양액을 Muller Hinton agar 평판배지에 0.1 mL씩 분주하여 균일하게 도말하였다. 이어서 paper disk (직경: 8 mm, Advantec Toyo, Japan)를 평판배지 위에 올려 놓고, 시료액을 마이크로 실린저로 20 μ L씩 주입하였고, 곰팡이의 경우 25°C에서 48시간을, 세균의 경우 37°C에서 48시간을 배양한 후 paper disk 생육저지 원의 직경을 측정하여, 이를 항균성으로 하였다.

과산화물 흡착능의 측정

과산화물 흡착능은 Kim et al. (1995)의 방법을 약간 수정하여 측정하였다. 과산화물의 흡착능 측정을 위한 시료는 linoleic acid의 일정량을 37°C에서 일정 기간 가온하여 과산화물을 생성시킨 다음 일정량씩 분취하여 여기에 아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제를 첨가하고 교반하였으며, 이어서 linoleic acid를 여과 및 동량의 증류수를 가하고, 재교반한 다음 분액여두에 옮긴 후 유지층을 분리하여 제조하였다. 과산화물 흡착능은 이를 시료로 하여 Hayase and Kato (1984)의 방법에 따라 과산화물값을 측정하여 무첨가물의 과산화물값에 대한 무첨가물과 첨가물의 과산화물값 차이의 상대비율 (%)로 표시하였다.

칼슘 흡수율의 측정

칼슘의 흡수율은 Kenefick and Cashman (2000)의 방법을 약간 변형하여 실시하였다. 아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제의 일정량 (약 2 g)에 증류수 100 mL를 가한 다음 magnetic stirrer로 저어가면서 6 N 염산으로 시료의 pH를 2.0으로 조정하고, 여기에 pepsin 용액 (3 mL)을 가하고 2 시간동안 소화시켰다. 이어서 소화된 시료의 일정량 (20 mL)을 취하여 0.1 N 수산화나트륨으로 pH 7로 중화한 다음 이의 소오액으로부터 같은 당량의 0.1 M 중탄산나트륨 용액을 산출하였다. 그리고, 투석막에 계산된 0.1 M 중탄산나트륨을 넣고, 증류수로 25 mL가 되도록 조정하였다. 이를 소화액의 일정량(20 mL)이 함유된 beaker에 넣은 후, 37°C에서 pH 5 정도가 되도록 소화시킨 다음 pancreatin-bile salt mixture 5 mL를 가하고 2시간 동안 재소화시켰다. 이어서 이를 시료로 하여 ICP (inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, TJA)로 칼슘을 분석한 다음 칼슘의 흡수율은 시료 칼슘 함량에 대한 투석물의 칼슘

함량의 상대비율 (%)로 하였다.

Total-N 함량 및 pH의 측정

Total-N는 AOAC법 (1990)에 따라 semimicro Kjeldahl법으로 측정하였고, pH는 pH meter (Metrohm 691, Swiss)로 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 (Ministry of Environment, 2000)에 따라 산성 과망간산 칼륨법으로 측정하였다.

통계처리

측정한 데이터는 평균값으로 나타내었고, 이들 ANOVA test를 이용하여 분산분석한 후 Duncan의 다중위검정 (Larmond, 1973)으로 최소 유의차 검정 (5% 유의 수준)을 실시하였다.

결과 및 고찰

칼슘의 용해도

유기산 처리 갑오징어갑 분말을 가공 기능성 개선을 위한 칼슘제로 사용하고자 하는 경우 우선적으로 가용화가 이루어져야 할 것이다. 따라서 본 실험에서는 갑오징어갑 분말의 가공 기능성 개선제로서 사용 가능성을 검토하기 위하여 갑오징어갑 관련 분말과 시판 칼슘제의 가용화 정도를 살펴 본 결과는 Fig. 1과 같다. 단순 건조 갑오징어갑 분말의 경우 가용화도가 38.4 ppm에 불과하였으나, 이를 소성 처리한 경우 828.9 ppm으로 개선되었고, 이를 다시 유기산 처리한 경우 53,830 ppm으로 원료에 비하여 약 1,400 배 개선되었다. 이로 미루어 보아 소성 및 유기산 처리에 의해 갑오징어갑 분말의 가공 기능성 개선은 상당히 이루어졌다고 판단되었다. 한편, 시판 칼슘제의 가용화도는 132.5 ppm으로 아주 낮았다. 이와 같은 결과는 본 실험에서 사용한 시판 칼슘제의 경우 단지 칼슘 강화제 목적으로 사용하기 위하여 침전 방지를 위하여 여러 가지 부용제의 첨가에 의해 가용화 되어 있다기 보다는 단지 현탁되어 있기 때문이라 판단되었다.

펙틴 결합능

칼슘은 오이지의 숙성 중 에탄올 불용성 고형물을 형성하여 조직을 변화시키는 것으로 알려져 있다 (Lee et al., 1995). 이러한 이유로 acetic acid를 갑오징어에 처리하여 만든 칼슘제 (이하 시제 칼슘제)를 첨가한 오이지 숙성 중 알코올 불용성 고형물 중의 칼슘 함량 변화를 살펴 본 결과는 Fig. 2와 같다. 알코올 불용성 고형물 중의 칼슘함량은 생오이지의 경우 605.4 mg/100 g이었고, 이는 숙성 중 시제 칼슘제 첨가 유무에 관계없이 계속적으로 증가하여 숙

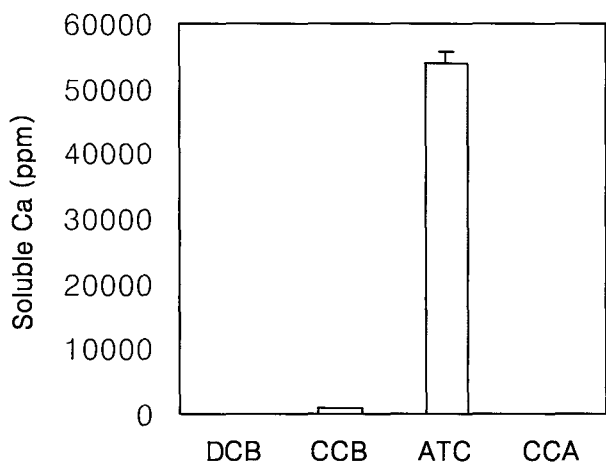


Fig. 1. Soluble calcium contents of calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC) and commercial calcium agent.

*DCB: Dried cuttle bone powder, CCB: Calcined cuttle bone powder, ATC: Calcined and acetic acid-treated cuttle bone powder, CCA: Commercial calcium agent.

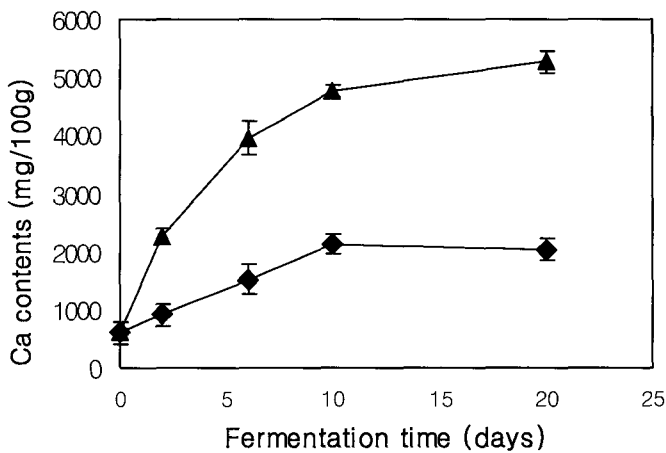


Fig. 2. Changes in calcium contents of alcohol insoluble solids extracted from Korean pickled cucumbers adding calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC).

-▲- : with ATC, -◆- : without ATC.

성 20일째에 시제 칼슘제 첨가 오이지의 경우 5,264.9 mg/100 g, 무첨가 오이지의 경우 2,036.4 mg/100 g에 달하였으며, 첨가제품이 무첨가 제품에 비하여 약 2.6배이었다. 한편, Lee et al. (1995)은 무, 오이 등을 원료로 하여 발효 식품을 제조하는 경우 숙성 중 알코올 불용성 고형물과 결합하고 있는 칼슘의 증가는 펙틴의 그물구조의 형성에 기여하고, 이는 아삭아삭한 맛에 지대하게 관여한다고 보고한 바 있다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 오이지 제조시 첨가한 시제 칼슘제는 오이지의 숙성 중 알코올 불용성 고형물의 칼슘 함량을 증가시키고, 이의 상당 부분이 오이지 pectin 중의 carboxyl group의 음전하와 음전하 간에 가교

역할을 하여 그물구조를 형성시킴으로서 오이지 pectin 물질의 가용화 억제에 의한 경도 저하억제에 기여하리라 판단되었다.

두유 응고능

응고제로 많이 사용하고 있는 염화칼슘, 염화마그네슘과 아세트산 처리 갑오징어갑 칼슘제 (이하 시제 칼슘제)의 농도에 따른 두유 응고능의 실험 결과는 Table 1과 같다. 일반적으로 응고제로 많이 사용 (Kim et al., 1995)되고 있는 염화칼슘의 경우 0.7%에서, 염화마그네슘의 경우 1.2%에서 응고가 시작되었으나, 시제 칼슘제의 경우 0.9%로 염화칼슘보다는 높았고, 염화마그네슘보다는 낮은 농도이었다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 시제 칼슘제의 경우 두부 제조를 위한 응고제로 사용이 가능하리라 판단되었다. 한편, Lu et al. (1980)은 calcium acetate의 응고 농도는 0.15%라 하여 본 시제 칼슘제 (calcium acetate가 주성분임)의 결과와 상당한 차이를 보였는데, 이는 사용한 두유의 농도 차이 (calcium acetate: 콩에 대하여 2.5배의 물을 가하여 제조, 본 시제 칼슘제: 콩에 대하여 10배의 물을 가하여 제조) 때문이라 판단되었다.

항균성

각종 시험 균주에 대한 시제 칼슘제 용해물의 항균성을 식품가공 품질개선제로 이용 가능한 농도에서 측정된 결과는 Table 2와 같다. 시제 칼슘제 용해물의 항균력은 칼슘함량으로서 0.2-5.0% 범위에서는 gram negative 및 positive에 관계없이 광범위한 항균력을 보였으나, 0.1% 범위에서는 거의 항균력을 나타내지 못하였다. 그리고, 전농도에서 곰팡이에 대한 항균력은 인정되지 않았다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 칼슘제의 경우 단독으로 항균제로 사용하기에는 다소 항균력이 낮았으나, 두부의 응고제, 수산연제품 등의 탄력 강화 및 오이지 등과 같은 발효식품의 경도 및 색보존제와 같이 식품가공품 제조 중 품질 개선제로 이용하는 경우 품질 개선과 더불어 적절한 농도에서는 약간의 유통기한 연장의 효과도 기대할 수 있으리라 판단되었다.

Table 2. Growth inhibition zone (mm) caused by calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC)

Microorganisms	Concentration as a calcium(%)					
	5.0	1.0	0.4	0.2	0.1	
Gram (+) bacteria	<i>Bacillus subtilis</i>	23	15	10	-	-
	<i>Bacillus cereus</i>	24	18	13	11	-
	<i>Staphylococcus aureus</i>	22	16	13	11	-
	<i>Listeria monocytogenes</i>	23	18	15	-	-
Gram (-) bacteria	<i>Escherichia coli</i>	17	12	-	-	-
	<i>Salmoella typhimurium</i>	24	17	13	11	-
	<i>Enterobacter aerogenes</i>	23	19	14	-	-
Mold	<i>Aspergillus flavus</i>	-	-	-	-	-
	<i>Aspergillus niger</i>	-	-	-	-	-

- : Not inhibition

과산화물 흡착능

시제 칼슘제의 과산화물 흡착능을 살펴본 결과는 Table 3과 같다. 시제 칼슘제 첨가농도에 따른 과산화물값은 시제 칼슘제 무첨가 대조구의 경우 368 meq/kg이었고, 첨가농도의 증가에 관계없이 364-368 meq/kg 범위로 차이가 없었다. 한편, Kim et al. (1995)의 경우 탄산칼슘을 주로 하는 패각을 회화한 다음 과산화물이 생성된 지질에 첨가하는 경우 과산화물이 상당히 흡착 제거되었다고 보고한 바 있다. 이와 같은 결과와 본 실험의 결과가 차이가 있는 것은 회화 패각의 경우 회화에 의해 다공성의 산화칼슘이 생성되어 과산화물이 여기에 흡착되어지나, 본 calcium acetate를 주성분으로 하는 시제 칼슘제의 경우 다공성이 적어 과산화물의 흡착이 거의 없었으리라 판단되었다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 시제 칼슘제의 경우 다지방 가공식품의 과산화물 흡착 제거를 목적으로 사용하기에는 부적절 하리라 판단되었다.

Table 3. Peroxide absorption capacity of calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC) toward linoleic acid

	Concentration (g/100 mL in linoleic acid)					
	Control	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Peroxide value(meq/kg)	368 ^a	368 ^a	364 ^a	368 ^a	368 ^a	365 ^a
Peroxide absorption ratio(%)*	-	0 ^a	1.1 ^a	0 ^a	0 ^a	0.8 ^a

*100 - (POV of ATC-treated linoleic acid × 100 / POV of control)

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

칼슘 흡수율

원료 갑오징어갑, 아세트산 처리 갑오징어갑, 소뼈, 가다랑어뼈 및 시판 석회석으로 제조한 칼슘제 및 해조류 유래 칼슘제 간의 칼슘 흡수율을 비교하여 나타낸 그림은 Fig. 3과 같다. 원료 갑오징어갑은 14.1%로, 같은 칼슘제의 원료로 많이 이용되고 있는 소뼈 및 가다랑어뼈의 5.6% 및 6.2%에 비하여 약 2배 이상 높았으나, 역시 시판 석회석 칼슘제 (42.7%) 및 해조류 칼슘제 (43.2%)에 비하여 아주 낮았다. 이는 석회석 칼슘제의 경우 불용화 되지 않게 현탁액의 상태가 되도록 하여 흡수율을 개선하였기 때문이고, 해조류 칼슘제의 경우 흡수율을 개선하기 위하여 lactose, vitamin D 등을 강화하였기 때문이라 판단되었다. 한편, 시제 칼슘제의 흡수율은 49.3%로, 시판 칼슘제와 같이 불용화 개선을 위한 크기 조절 및 흡수율 개선제 등의 첨가없이도 이보다 높은 흡수율을 나타내어 실제로 골다공증 예방, 근육의 수축, 혈액응고 기능 등과 같은 건강 기능성 (Ezawa, 1994; Okiyoshi, 1990) 개선을 위한 칼슘제로 사용하여도 무방하리라 판단되었다.

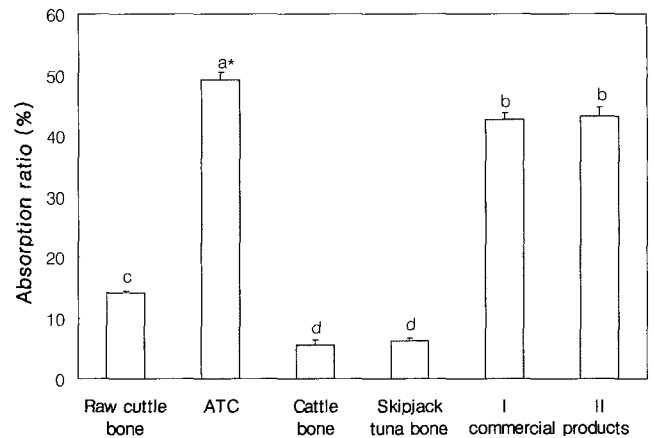


Fig. 3. Comparison of calcium absorption ratio of calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC), cuttle bone, skipjack tuna bone and commercial products. Commercial product I: Calcium powder prepared from a limestone.

Commercial product II: Calcium powder prepared from a seaweed.

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

Table 4. Changes in pH, total-N and COD of the hair tail fish wastewater treated with various concentration of calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid (ATC)

ATC concentration	Total-N (mg/100mL)	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

단백질 회수능 및 이의 특성

시제 칼슘제의 첨가농도 (0-1.2% 범위)에 따른 surimi 가공폐수의 pH, total-N, COD 및 탁도는 Table 4와 같다. 시제 칼슘제를 처리하지 않은 원 가공폐수의 total-N 함량 및 pH는 각각 162.0 mg/100 mL 및 6.90을 나타내었고, 수용성 단백질의 회수를 위하여 시제 칼슘제로 처리하는 경우 처리농도가 증가할수록 두 성분 모두 감소하는 경향을 나타내었으며, 시제 칼슘제 1.0%처리 가공폐수의 경우 total-N 함량 및 pH는 각각 114.2 mg/100 mL 및 6.31을 나타내었다. 이와 같이 시제 칼슘제의 첨가농도가 증가할수록 total-N 함량이 감소하는 것은 시제 칼슘제의 칼슘이온(양이온)이 전하를 띠고 있는 단백질의 carboxyl group (음이온)간에 가교결합의 역할을 하여 거대한 망목을 형성하게 함으로서 침전하여 분리제거 되었기 때문이라 판단되었다.

그리고, 시제 칼슘제 처리 농도가 증가할수록 pH가 감소하는 것은 단백질의 음전하를 나타내고 있는 carboxyl group에 시제 칼슘제의 칼슘 전하가 결합함으로써 수소이온이 유리되어졌기 때문이라 판단되었다.

시제 칼슘제를 처리하지 않은 원 가공폐수의 COD 및 탁도는 각각 1,707 mg/L 및 6.90을 나타내었다. 이를 시제 칼슘제로 처리하는 경우 COD 및 탁도는 처리농도가 증가할수록 수용성 단백질의 제거량이 많아 두 성분 모두 감소하는 경향을 나타내었고, 시제 칼슘제 1.0%처리 가공폐수는 각각 1,418 mg/L 및 0.007을 나타내어, 탁도의 경우 완전한 제거효과로 투명하였으나, COD의 경우 그 감소효과가 아주 미미하였다. 이로 미루어 보아 수용성 단백질 등과 같이 고분자의 경우 대부분이 제거되어 탁도의 경우 아주 낮았다고 판단되었으나, peptide 및 엑스분과 같은 저분자 물질의 경우 가용성의 형태로 대부분이 잔존하여 있어 탁도와는 달리 COD의 경우 높았다고 판단되었다. 따라서 수산연제품의 가공폐수에 칼슘제를 처리하는 경우 수용성 단백질은 대부분이 회수되어 재이용을 검토할 수 있으리라 판단되었으나, peptide 및 일부 저분자 엑스분 등과 같은 일부 수용성 성분은 잔존하여 폐수처리 효과는 아주 미미하였다.

감사의 글

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

참고 문헌

AOAC. 1990. Official Method of Analysis. 12th ed. Assoc. Offic. Analytical Chemists, Washington, D.C., pp. 69-74.

Bauer, A.W., W.M. Kirby, J.C. Sherris, and M. Turck. 1966. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *Am. J. Clin. Pathol.*, 45, 493-497.

Cho, M.L., M.S. Heu and J.S. Kim. 2001a. Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. *J. Kor. Fish. Soc.*, 34, 478-482.

Cho, M.L., M.S. Heu and J.S. Kim. 2001b. Study on pretreatment methods for calcium extraction from cuttle bone. *J. Kor. Fish. Soc.*, 34, 483-487.

Cho, M.L., M.S. Heu and J.S. Kim. 2001. Calcination condition for recovery of calcium from cuttle bone and characteristics of calcined cuttle bone powder. *J. Kor. Fish. Soc.*, 34, 600-604.

Ezawa, I. 1994. Osteoporosis and foods. *Food Chemical.*, 1, 42-46. (in Japanese)

Kennefick, S. and K. Cashman. 2000. Investigation of an in vitro model for predicting the effect of food components on calcium availability from meals. *Internation. J. Food Sci. Nutr.*, 51, 45-54.

Kim, H.J., B.Y. Kim and M.H. Kim. 1995. Rheological studies of the tofu upon the processing conditions. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 27, 324-328.

Kim, J.G., H.S. Choi, S.S. Kim and W.J. Kim. 1989. Changes in physicochemical and sensory qualities of Korean pickled cucumbers during fermentation. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 21, 838-844.

Kim, J.M., S.H. Baek and H.S. Hwang. 1988. Preparation of the tofu coagulant from egg-shell and its use. *J. Kor. Soc. Food Nutr.*, 17, 25-31.

Kim, S.K., Y.R. Choi, P.J. Park, J.H. Choi and S.H. Moon. 2000. Purification and characterization of antioxidative peptides from enzymatic hydrolysate of cod teiset protein. *Bull. Kor. Fish. Soc.* 33, 198-204. (in Korean)

Larmond, E. 1973. Methods for sensory evaluation of foods. Canada Dept. of Agriculture., Canada, pp. 67-92.

Lee, B.Y., D.M. Kim and K.H. Kim. 1990. Studies on the processing aptitude of the Korean soybean cultivars for soybean curd. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 22, 363-368.

Lee, H.Y., S.T. Jung and H.J. Park. 1995. The changes in firmness, Ca content and polygalacturonase and pectinesterase activities during Oyjjangachi preparation. *J. Kor. Soc. Food Nutr.*, 24, 796-802.

Lee, M.J., H.S. Kim and S.C. Lee. 2000. Effects of sepiae os addition on the quality of Kimchi during fermentation. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.* 29, 592-596. (in Korean)

Lu, J.Y. Carter, E. and Chung, R.A. 1980. Use of calcium salts for soybean curd preparation. *J. Food Sci.*, 45, 32-34.

Ministry of Environment. 2000. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ministry of Environment, pp157-161.

Okiyoshi, H. 1990. Function of milk as a source of calcium supply. *New Food Ind.* 32, 58-64 (in Japanese)

Reykdal, O. and K. Lee. 1991. Soluble, dialyzable and ionic calcium in raw and processed skim milk, whole milk and spinach. *J. Food Sci.*, 56, 864-868.

Suh, J.S., S.Y. Cho, K.T. Son, H.S. Cho and E.H. Lee. 1995. 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.

Tsutagawa, Y., Hosogai Y. and Kawai, H. 1984. 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).

2002년 11월 11일 접수
2003년 4월 12일 수리