

유기산처리에 의한 갑오징어갑 분말의 가용성 개선

김진수* · 조문래 · 허민수 · 조태종 · 안화진 · 차용준*
경상대학교 해양생물이용학부/해양산업연구소, *창원대학교 식품영양학과

Solubility Improvement of Cuttle Bone Powder Using Organic Acids

Jin-Soo KIM[†], Moon-Lae CHO, Min-Soo HEU, Tae-Jong CHO, Hwa-Jin AN
and Yong-Jun CHA*

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

*Department of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

As a part of a study on effective use of seafood processing by-products, such as cuttle bone as a calcium source, we examined on the kind of organic acid (acetic acid and lactic acid), reaction concentration (mole ratio of calcium to mole of organic acid), reaction temperature (20~60°C) and reaction time (6~24 hours) as reaction conditions for the solubility improvement of cuttle bone powder. The high soluble cuttle bone powder was also prepared from the optimal reaction conditions and partially characterized. From the results on examination of reaction conditions, the high soluble cuttle bone powder was prepared with 0.4 in mole ratio of a calcium to mole of a acetic acid at room temperature for 12 hours. Judging from the patterns of IR and X-ray diffraction, the main component of the high soluble cuttle bone powder was presented as a form of calcium acetate, and a scanning electron micrograph showed an irregular form. The soluble calcium content in the high soluble cuttle bone powder was 5.3% and it was improved about 1,380 times compared to a raw cuttle bone powder. For the effective use of the high soluble cuttle bone powder as a material for a functional improvement in processing, it should be used after the calcium treatment at room temperature for about 1 hour in tap water or distilled water. From these results, we concluded that it is possible to use the high soluble cuttle bone powder as a material for a functional improvement in processing.

Key words: Cuttle bone, Calcium, Seafood processing by-products, Seafood processing wastes

서 론

갑오징어는 연체동물 중에서 오징어 다음으로 생산량이 많으면서 (The Fisheries Association of Korea, 1997), 오징어에 비하여 조직감이 특이하여 소비자들의 호응도가 좋아 소비량은 점차 증가하리라 전망된다. 이와 같은 갑오징어는 내부에 흰 배모양의 딱딱한 갑을 가지고 있으며, 가공 중에 부산물로 발생한다. 그리고, 갑오징어갑은 칼슘 등의 유용 무기성분이 건물 100 g당 약 40% 정도로 다량 함유 되어 있어 (Cho et al., 2001a), 칼슘의 함유량 면에서는 칼슘 보급원과 같은 아주 유용한 식품 소재로 이용이 가능하다. 하지만, 갑오징어갑에 다량 존재하고 있는 칼슘의 경우 용해성이 낮아 대부분 비료 등과 같이 비효율적으로 이용되고 있다. 한편, 가용화가 용이한 칼슘의 경우 펙틴 및 단백질의 결합에 의하여 펙틴을 주로 한 식품의 경도 개선 (Kim et al., 1991; Lee et al., 2000), 단백을 주로 한 식품의 탄력 및 응고능 개선 (Kim et al., 1995; Lee and Park, 1998; Lee et al., 1990; Lu et al., 1980) 및 유통 기한의 연장 등 가공 기능성 개선제로 사용이 가능하다. 뿐만 아니라, 가용화 칼슘의 경우 소장에서 용이하게 흡수되어 뼈나 치아의 조직에 강도를 부여하는 신체 지지기능이 있으며 이외에도 체액의 pH를 약 알칼리성으로 유지시켜 장관으로부터 흡수한 영양소를 각 세포에 효과적으로 전달함으로써 세포 및 효소의 활성화에 의한 근육의 수축, 혈액 응고 및 심혈관계 질환의 예방

기능 (Reykald and Lee, 1991)이 있어 건강 기능성 개선제로 사용이 가능하다. 따라서, 갑오징어갑을 적절한 처리에 의해 용해도를 개선할 수 있다면 갑오징어갑 분말의 경우 건강 및 가공 기능성 개선제로 사용이 가능하여 그 의의는 아주 크다. 한편, 수산가공 부산물로부터 칼슘을 추출하여 이용하고자 하는 연구로는 Kim et al. (1998; 2000a; 2000b)이 어류뼈의 칼슘제 소재로서 이용 가능성을 검토한 바 있고, Kim et al. (2000c) 및 Lee et al. (2000)은 갑오징어갑의 단순 분쇄 및 건조에 의해 용해성이 거의 없는 탄산칼슘의 상태로 김치의 품질 개선을 시도한 바 있으나, 산성측 pH로 인해 설혹 미미한 정도에서 용해되어도 다량의 가스를 발생하여 김치제조 산업에서 포장에 상당한 문제점을 야기시킬 수 있는 단점이 있으며, Cho et al. (2001a; 2001b; 2001c)은 갑오징어갑 분말의 가용화 개선을 위하여 소성처리한 바 있으나 가용화가 미미한 정도에서 개선되기는 하나 강알칼리 (pH 13)로 인해 식용에 부적격하여 모두 근원적인 문제점을 해결하지 못하고 있다. 본 연구에서는 이상과 같은 문제점을 해결하기 위하여 갑오징어 가공부산물인 갑오징어갑에 아세트산을 사용하여 가공성 및 건강 기능성이 우수한 칼슘제의 제조를 시도하였다.

재료 및 방법

재 료

유기산 처리 갑오징어갑 분말의 제조를 위한 갑오징어 (*Sepia esculenta*) 갑은 2000년 3월에 부산시 사하구 소재 우영수산(주)

*Corresponding author: jinsukim@gaechuk.gsnu.ac.kr

로부터 갑오징어 가공 중 발생하는 부산물을 구입하였으며, 이물질 제거를 위하여 가볍게 수세 및 탈수한 후 동결 (-25°C), 분쇄 및 열풍건조 (50°C , 24시간)한 다음 체가름 (60 mesh) 및 소성처리 (800°C 에서 2시간)하여 실험에 사용하였다.

유기산 처리 갑오징어갑 분말의 제조

유기산 처리 갑오징어갑 분말은 소성처리 갑오징어갑 분말의 가용성 개선을 위하여 유기산 (아세트산과 젖산)에 대한 칼슘의 몰비율을 달리하여 처리 (실온에서 12시간 교반)한 후 이를 건조 (50°C 에서 약 24시간)하여 제조하였다.

유기산 처리 갑오징어갑 분말의 회수량 측정

회수량은 소성처리 갑오징어갑 분말 일정량과 1M 유기산 1L가 서로 반응하여 얻어진 유기산 처리 갑오징어갑 분말의 무게로 하였다.

pH

pH는 유기산 처리 갑오징어갑 분말 5g에 탈이온수 50 mL를 첨가하고, 이어서 상온에서 3시간 동안 진탕반응시킨 다음 여과하여 pH meter (Metrohm 691, Swiss)로 측정하였다.

무기질 함량의 측정

무기질 (칼슘, 인, 마그네슘, 망간, 철, 아연, 칼륨 및 나트륨)은 Tsutagawa et al. (1994)의 방법으로 유기질을 습식분해한 후 ICP (inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, TJA)로 분석하였다.

IR, X-ray 회절의 분석 및 전자현미경 촬영

유기산 처리 갑오징어갑 분말의 구조분석 및 미세구조 확인을 위하여 IR, XRD 상분석 및 전자현미경을 촬영하였다. IR의 측정에는 KBr 100 mg에 아세트산처리 갑오징어갑 분말 2 mg을 가하고 vibration mill로 완전 혼합 (10분)하여 pellet을 만들어 IR spectrophotometer (Shimadzu, IR-408, Japan)로 $4,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 측정하였다. 그리고, XRD 상분석의 경우 40 KV, 30 mA의 조건과 $10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도 조건에서 x-ray diffractometer (Philips expert system, Netherland)를 이용하여 측정하였고, 미세구조 분석은 시료를 백금코팅 처리한 후 주사전자현미경 (FESEM, XL 30S, Netherland)으로 관찰 및 촬영하였다.

칼슘 용해도의 측정

유기산 처리 갑오징어갑 분말의 용해도는 칼슘제를 증류수에 가하여 포화용액이 되도록 한 다음 시간 (25°C , 0~5시간), 진탕온도 ($5\sim 121^{\circ}\text{C}$, 2시간)를 달리하여 용해시킨 후 여과하여 상층액을 시료로 하였고, pH를 달리한 시료는 용액의 pH를 각각 달리 조정 (pH 2~9)한 후 역시 칼슘제를 포화용액이 될 때까지 가하고 용해 (25°C , 2시간) 및 여과하여 상층액을 ICP로 칼슘 함량을 측정하여 그 값으로 하였다.

백색도의 측정

명도 (L값), 적색도 (a값) 및 황색도 (b값)는 직시색차계 (日本電色 1001-DP)를 이용하여 측정하였고, 백색도는 이들의 값을 이용하여 계산 (백색도 = $100 - \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2}$) 하였다. 이 때, 색차계의 표준백판은 명도=91.6, 적색도=0.28, 황색도=2.69이었다.

결과 및 고찰

가용성 개선을 위한 유기산의 종류 및 농도의 구명

일반적으로 소성처리한 갑오징어갑 분말의 경우 용해도가 낮으면서 pH가 12.9 부근 (Cho et al., 2001c)으로 알칼리성이어서 식용으로 이용하기에는 제약이 많다. 따라서, pH 저하에 의한 식용화와 가용화능을 개선하기 위하여는 반드시 전처리 조치가 이루어져야 한다. 이러한 목적에서 살펴본 유기산 (아세트산 및 젖산) 처리에 의한 갑오징어갑 분말의 pH 변화는 Fig. 1과 같다. 유기산처리 갑오징어갑 분말의 pH는 유기산의 종류에 관계없이 몰비율 (칼슘의 몰/유기산의 몰)이 낮아질수록 저하하였고, 그 정도는 젖산으로 처리한 경우 pH 3.07~8.88 범위 및 아세트산으로 처리한 경우 pH 6.10~8.35 범위로, 아세트산으로 처리한 것이 젖산으로 처리한 것에 비하여 중성 부근의 유지가 용이하였다. 일반적으로 식용 pH 범위는 3~9 범위라고 알려져 있다. 유기산 처리 갑오징어갑 분말을 식용 범위로 제조하고자 하는 경우 몰비율 (칼슘의 몰/젖산의 몰)을 젖산은 0.10~0.58 범위, 아세트산은 0.55 이하의 범위로 처리하는 것이 적절하다고 판단되었다. 한편, 아세트산으로 처리한 갑오징어갑 분말은 중성 부근에서 다소의 완충능을 가졌으나 젖산으로 처리한 갑오징어갑 분말은 중성 부근에서는 거의 완충능을 가지지 못하였다. 일반적으로 연제품의 탄력 개선제 등의 가공 기능성 개선제로 사용하기 위하여는 pH의 경우 중성 부근을 유지하는 것이 좋다 (Park et al., 1995). 이러한 관점에서 보는 경우 젖산으로 처리하는 것보다는 아세트산으로 처

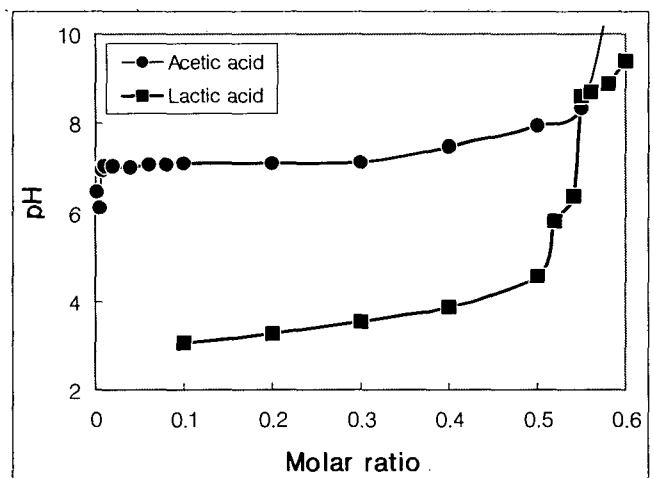


Fig. 1. Effect of calcium concentration (molar ratio*) in reaction on the pH of acid-treated cuttle bone powder.
*Molar ratio: mole of calcium / mole of organic acid.

리하는 것이 적절하리라 판단되었고, 아세트산으로 처리하는 경우에도 몰 비율 (칼슘의 몰/아세트산의 몰)이 0.55 이하의 범위가 적절하다고 판단되었다.

유기산의 처리 농도에 따른 갑오징어갑 분말의 백색도 변화는 Fig. 2와 같다. 백색도는 원료 갑오징어갑 분말의 경우 83.58이었고, 이를 소성처리한 경우 86.15이었다. 소성처리한 갑오징어갑 분말을 원료로 유기산에 대한 칼슘으로서 몰비율을 달리하여 산처리한 갑오징어갑 분말의 백색도는 원료 분말에 비하여 유기산의 종류에 관계없이 유기산 처리한 갑오징어갑 분말이 개선되었다. 그러나, 유기산의 종류에 따른 갑오징어갑 분말의 백색도는 아세트산으로 처리한 것이 94.25~94.87 범위로 젖산으로 처리한 분말의 93.14~93.76 범위에 비하여 높았으나, 그 차이는 아주 미미하였고, 또한, 유기산에 대한 칼슘의 반응 몰비율에 따른 갑오징어갑 분말의 백색도도 큰 차이가 없었다.

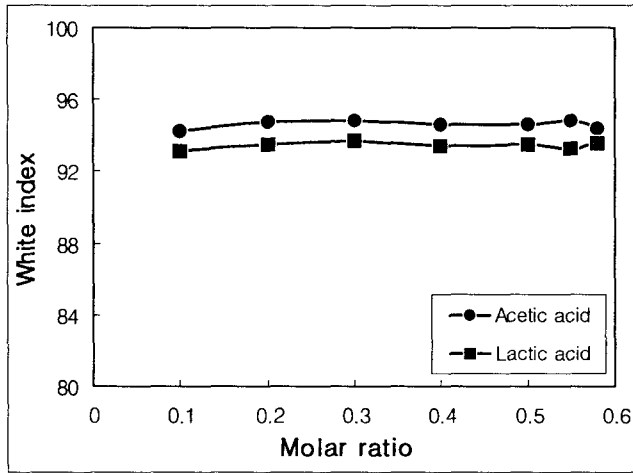


Fig. 2. Effect of calcium concentration (molar ratio*) on the white index of acid-treated cuttle bone powder.
*Molar ratio: mole of calcium / mole of organic acid.

유기산처리 농도에 따른 갑오징어갑 분말의 회수량, 총 및 가용성 칼슘량의 변화는 Table 1과 같다. 1 M 유기산 1,000 mL에 대하여 첨가하는 칼슘의 양이 동일한 경우 젖산으로 처리한 것이 아세트산으로 처리한 것보다 회수량이 높았고, 몰비율 (칼슘의 몰/아세트산의 몰) 0.4로 처리한 경우 아세트산 처리 갑오징어갑 분말의 경우 72.4 g으로 젖산 처리 갑오징어갑 분말의 126.4 g에 비하여 57.3%에 불과하였다. 따라서, 유기산처리 갑오징어갑 분말을 동량 생산하기 위하여 소요되는 반응조 및 유기산의 사용량은 아세트산이 젖산보다 크면서 양이 많아야 한다고 판단되었다. 유기산에 대한 칼슘의 몰비율을 달리하여 처리한 갑오징어갑 분말의 총 칼슘 함량은 동일 반응 몰비율의 경우 아세트산으로 처리한 것이 젖산으로 처리한 것에 비하여 높아 회수량과는 반대의 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 칼슘과 결합하는 유기산 분자량의 차이 때문이라 판단되었다. 유기산에 대한 칼슘의 몰비율을 달리하여 처리한 갑오징어갑 분말의 가용성 칼슘 함량은 유기산처리에 의해 상당히 개선되어 아세트산으로 처리한 것은 52,800~

Table 1. Effect of molar ratio in calcium to organic acids on recovery amount, total and soluble calcium contents of acid-treated cuttle bone powder

	Organic acid ¹⁾	Molar ratio ²⁾					
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.55
Recovery amount (g) ³⁾	A	18.9	37.6	54.8	72.4	81.0	84.9
	L	33.6	64.5	95.3	126.4	148.7	157.8
Total calcium contents (g/100 g)	A	21.32	21.43	21.60	21.92	24.43	25.70
	L	12.06	12.18	12.38	12.45	12.63	12.65
Soluble calcium contents (g/100 mL)	A	5.28	5.29	5.29	5.30	5.27	5.27
	L	1.38	1.37	1.35	1.35	1.36	1.36

¹⁾ A: Acetic acid, L: Lactic acid.

²⁾ Molar ratio: mole of calcium / mole of organic acid.

³⁾ Recovery amount: Amount (g) of acid-treated cuttle bone powder produced by utilization of 1,000 mL of 1 M organic acid.

53,020 ppm 범위로 원료 갑오징어갑 (가용화도: 38.4 ppm)에 비하여 1,375~1,380배, 젖산으로 처리한 것은 13,532~13,700 ppm 범위로 원료 갑오징어갑에 비하여는 352~357배 개선되었다. 사용한 두 유기산 중 아세트산 처리한 것이 젖산 처리한 것에 비하여 가용화 효과가 컸다. 유기산에 대한 칼슘의 몰비율을 달리하여 산처리한 갑오징어갑 분말의 가용성 칼슘 함량은 반응 몰비율에 따른 차이가 인정되지 않았다.

수산가공부산물인 갑오징어갑의 식품소재화를 위하여 소성처리 갑오징어갑 분말에 아세트산 및 젖산 등과 같은 유기산 처리를 검토하였고, 이들 유기산의 가격은 아세트산이 9,000 원/kg 이었고, 다음으로 젖산이 31,000 원/kg 이었으며, 아세트산을 기준으로 하는 경우 젖산은 3.44배이었다. 1 M 유기산 용액을 1,000 mL 제조하는 경우 소요 유기산 소요량은 아세트산 60 g, 젖산 90 g 이므로 이들의 단가는 아세트산의 경우 540원, 젖산의 경우 2,790원이었다. 따라서 1 M 유기산 용액을 1,000 mL 제조하는 경우 아세트산에 비하여 젖산의 단가는 5.2배이었다.

이상의 유기산 처리에 의한 갑오징어갑 분말의 생산량, 총칼슘 함량, 백색도, 가용화도 및 pH의 결과로 미루어 보아 유기산처리 갑오징어갑 분말의 제조를 위한 유기산으로는 아세트산이 가장 적절하다고 판단되었고, 적정 몰비율 (칼슘의 몰/유기산의 몰)은 아세트산의 경우 0.4, 젖산의 경우 0.5이었다.

따라서 동일몰의 칼슘을 처리하기 위하여 사용되는 유기산은 아세트산을 기준으로 하는 경우 젖산은 0.75배 소요되었다. 이러한 결과를 유기산 가격의 결과와 연관하여 나타낸 결과는 Fig. 3과 같다. 유기산 처리량과 가격을 고려한 동일몰의 칼슘제를 처리하기 위한 단가는 아세트산을 기준으로 하는 경우 젖산은 3.9배이었다. 따라서 유기산 처리 갑오징어갑 분말의 생산량, 총칼슘 함량, 백색도, 가용화도, pH 및 단가로 미루어 보아 수산가공품의 품질 개선제 및 선도유지용 유기산처리 칼슘제의 제조를 위한 유기산으로는 아세트산이 가장 적절하였고, 이의 적정 몰농도는 0.4이었다.

가용성 개선을 위한 유기산의 처리조건의 구명

아세트산의 몰에 대한 칼슘의 몰비율을 0.4로 한 다음 반응 시

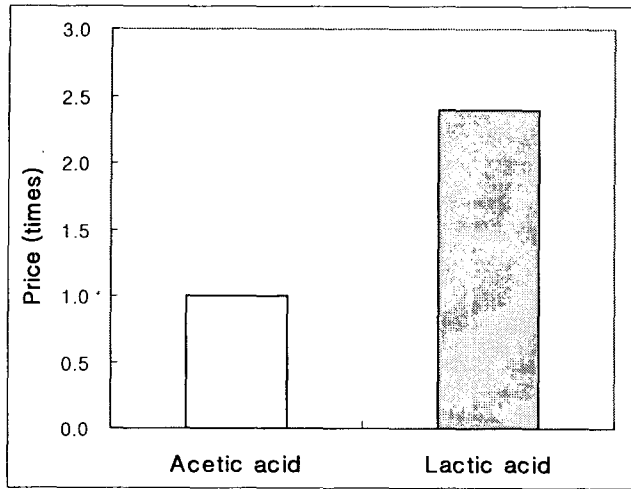


Fig. 3. The price ratio of organic acid used for preparation of constant amount of acid-treated cuttle bone powder.

간과 온도에 따른 유기산 처리 갑오징어갑 분말의 pH, 회수량, 총칼슘 함량, 가용성 칼슘 함량 및 백색도는 Table 2와 같다. 반응시간은 6시간에 비하여 12시간의 경우 유기산 처리 갑오징어갑 분말의 pH는 낮아졌고, 회수량, 가용성 칼슘 함량 및 백색도는 증가하였으며, 총칼슘 함량은 감소하였다. 그리고, 이들의 값은 반응시간 12시간과 그 이후에서 차이가 없었다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 반응시간 6시간의 경우 아세트산과 칼슘의 반응이 종료되지 않았다고 판단되어 최적 반응시간은 12시간이라 판단되었다. 반응온도에 따른 유기산처리 갑오징어갑 분말의 pH, 회수량, 총칼슘 함량, 가용성 칼슘 함량 및 백색도는 온도가 20℃에서 30℃로 승온시켜 반응시키는 경우 거의 차이가 없었으나, 이보다 높은 온도에서 반응시키는 경우 유기산 처리 갑오징어갑 분말의 pH, 회수량, 총칼슘 함량은 약간 증가하였고, 가용성 칼슘 함량은 약간 감소하였으며, 백색도의 경우 차이가 없었다. 이와 같은 결과는 고온에서 반응시키는 경우 아세트산의 휘발로 상대적으로 반응 칼슘의 농도가 높았기 때문이라 판단되었다.

Table 2. Effect of reaction time and temperature on pH, recovery amount, total calcium, soluble calcium and white index of acetic acid-treated cuttle bone powder*

Reaction conditions	pH	Recovery amount (g)	Total calcium (g/100 g)	Soluble calcium (ppm)	White index	
Reaction time (hrs)	6	8.28	68.7	27.42	46,540	92.66
	12	7.33	76.4	21.92	53,020	94.22
	18	7.32	76.3	21.88	52,920	94.24
	24	7.32	76.4	21.94	52,811	94.26
Reaction temp. (℃)	20	7.30	76.2	21.94	53,028	94.21
	30	7.33	76.4	21.92	53,020	94.22
	40	7.42	77.5	22.34	52,884	94.18
	50	7.50	78.4	22.63	52,767	94.12
	60	7.58	80.4	22.91	52,931	94.25

*The mole ratio of a calcium to mole of a acetic acid for preparation of cuttle bone powder was 0.4.

이상의 결과로 미루어 보아 유기산 처리 갑오징어갑 분말의 제조를 위한 유기산과의 최적 반응시간은 12시간으로 판단되었고, 반응온도는 고온을 피한 30℃ 이하의 실온에서 실시하는 것이 적절하리라 판단되었다.

아세트산 처리 갑오징어갑 분말의 구조 (IR, XRD 및 전자현미경)적 특성

최적조건 (아세트산의 반응물에 대한 칼슘의 반응물 비율: 0.4, 반응온도: 실온, 반응시간: 12시간)으로 제조한 유기산 처리 갑오징어갑 분말 (a) 및 아세트산 칼슘 표준품 (b)의 Infrared spectrophotometer 결과는 Fig. 4와 같다. 유기산처리 갑오징어갑 분말의 IR 스펙트럼은 아세트산 칼슘 표준품과 같이 469 cm⁻¹, 617 cm⁻¹, 671 cm⁻¹, 947 cm⁻¹, 1,029 cm⁻¹, 1,053 cm⁻¹, 1,348 cm⁻¹, 1,423 cm⁻¹ 및 1,560 cm⁻¹에서 강한 흡수 밴드를 나타내어 전형적인 아세트산 칼슘의 형태를 나타내었다.

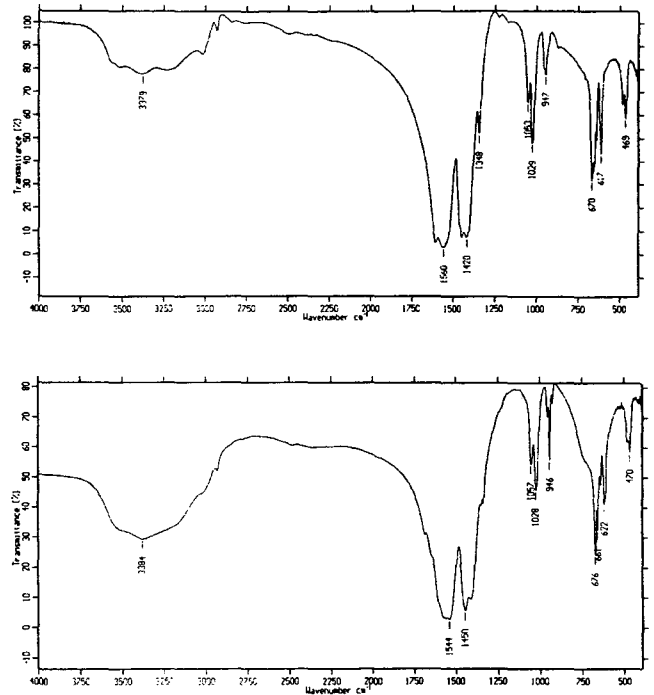


Fig. 4. Infrared spectrophotometer of calcium acetate (upper) and acetic acid-treated cuttle bone powder (lower).

소성처리 갑오징어갑 분말과 이를 원료로 최적조건으로 제조한 유기산처리 갑오징어갑 분말의 X-ray diffraction (XRD) 결과는 Fig. 5와 같다. 원료 소성처리 갑오징어갑 분말과는 상당히 다른 peak를 나타내었고, 아세트산 칼슘 표준품의 피크와는 상당히 일치하는 결과를 나타내어 본 실험에서 제조한 유기산처리 갑오징어갑 분말은 주성분이 아세트산 칼슘으로 판단되었다.

원료 분말, 소성처리 분말과 소성처리 원료로부터 제조한 유기산처리 갑오징어갑 분말의 전자현미경 사진은 Fig. 6과 같다. 원료 분말의 경우 비결정성을 나타내었고, 이를 소성한 결과 규칙적인 정육면체를 나타내었으며, 다공성을 나타내고 있었다. 이를 원료로

유기산 처리 갑오징어갑 분말의 경우 acetyl group의 도입 등으로 인하여 다시 비결정형을 나타내었다.

아세트산 처리 갑오징어갑 분말의 일반적 특성

최적 조건에서 제조한 유기산처리 갑오징어갑 분말의 진탕시간, 진탕온도 및 용매의 pH에 따른 가용화도를 살펴 본 결과는 Table 3과 같다. 진탕시간에 따른 가용화도는 진탕을 하지 않은 경우 44,000 ppm이었고, 이를 1시간 진탕한 경우 53,020 ppm으로 상당히 개선되었으며, 그 이후에는 진탕시간에 따른 변화는 인정되지 않았다. 따라서 유기산 처리 갑오징어갑 분말을 가공 기능성 개선제와 같이 보다 효율적으로 이용하기 위하여 가용화 하고자 하는 경우 진탕처리 시간은 1시간이 적절하리라 판단되었다. 최적 조건에서 제조한 유기산처리 갑오징어갑 유래 칼슘제의 가공온도에 따른 가용화도는 유기산처리 갑오징어갑 분말의 가용화 온도에 관계없이 대체로 52,590~53,020 ppm 범위로 가공온도에 따른 차이는 거의 인정되지 않았다. 따라서 유기산 처리 갑오징어갑 분말의 경우 즉석식품 및 연제품과 같이 저온유통 및 저온처리 식품, 일반식품과 같이 상온 유통 및 상온처리 식품, 통조림, 레토르트 파우치 등과 같은 고온처리 식품 즉 가공 및 유통온도에 관계없이 사용 가능하리라 판단되었다. 용액의 pH에 따른 최적 유기산처리 갑오징어갑 분말의 가용화도는 약 53,000 ppm 정도로 용액의 pH에 관계없이 거의 일정하였다.

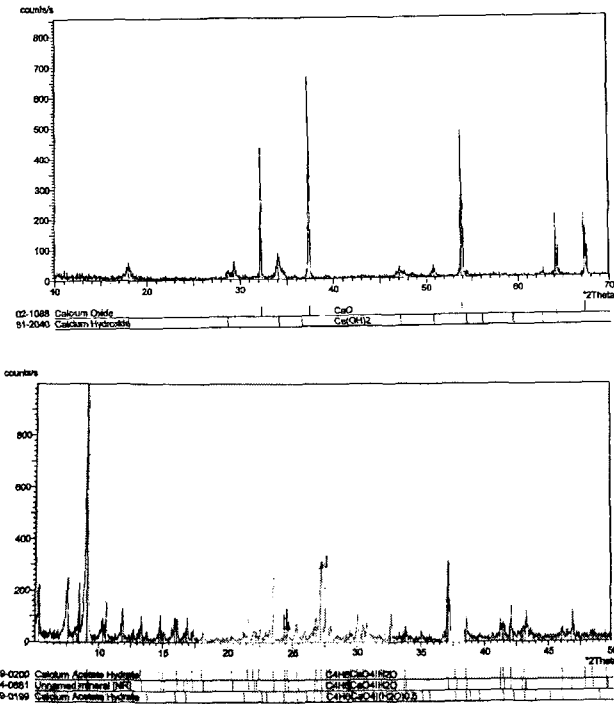


Fig. 5. XRD analyses of calcined calcium powder (upper) and acetic acid-treated cuttle bone powder (lower).

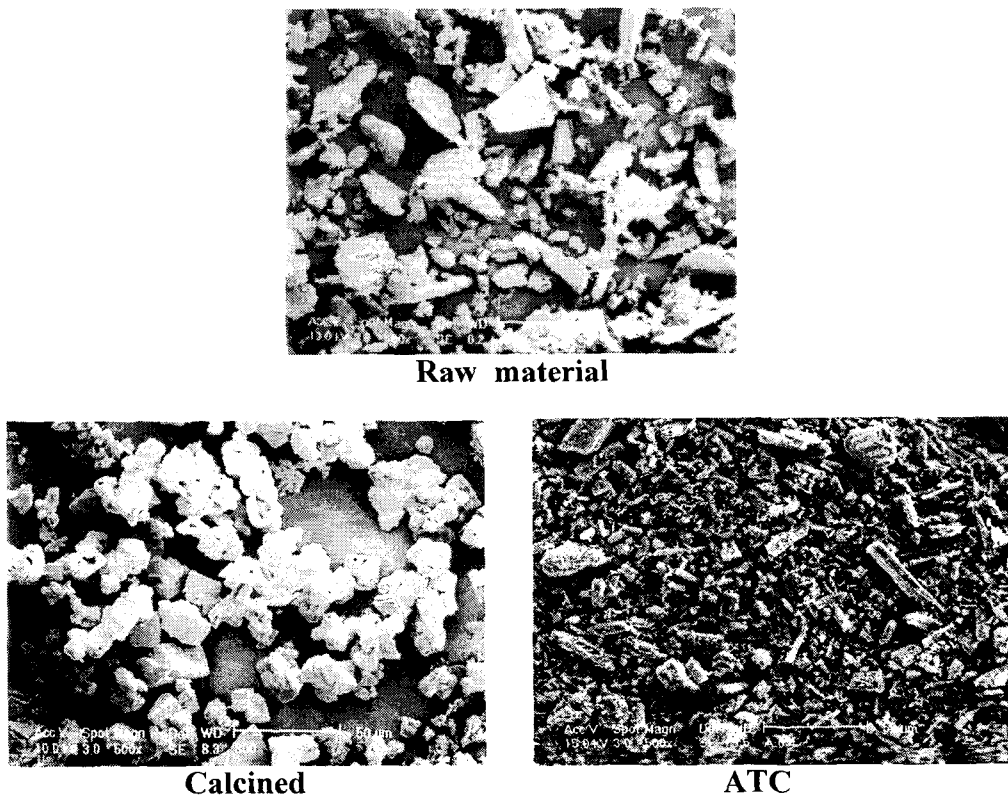


Fig. 6. Scanning electron micrographs of raw calcium powder, calcined calcium powder and acetic acid-treated cuttle bone powder (ATC).

Table 3. Effect of shaking time, shaking temperature and solution pH on calcium solubility of acetic acid-treated cuttle bone powder

Shaking time	Calcium solubility (ppm)	Shaking temp.	Calcium solubility (ppm)	pH of solution	Calcium solubility (ppm)
0 hr	44,000	5°C	53,560	2.0	52,880
1 hr	53,020	25°C	53,830	3.0	53,990
2 hr	53,830	37°C	53,400	4.0	52,710
3 hr	53,500	100°C	53,700	5.0	52,790
4 hr	53,200	120°C	53,800	6.0	53,020
5 hr	53,600			7.0	52,870
				8.0	51,880
				9.0	50,790

유기산처리 갑오징어갑 분말의 색도 및 무기질 함량을 살펴 본 결과는 Table 4와 같다. 유기산처리 갑오징어갑 분말의 경우 원료 및 회화처리 분말에 비하여 명도가 개선되었고, 황색도가 낮아졌으며, 전체적으로 백색도는 증가하여 식품 가공소재로 품질이 개선되었다고 판단되었다. 유기산처리 갑오징어갑 분말의 칼슘함량은 원료를 소성 처리한 결과 약 70% 정도로 개선되었고, 이를 유기산처리한 결과 acetyl group의 도입으로 다시 원료와 유사한 함량인 21.3% 정도로 감소하였다. 칼슘을 제외한 나머지 무기질의 경우 나트륨이 422.5 ppm으로 가장 많았고, 기타 무기질의 경우 0.6~48.7 ppm 범위로 아주 미미하였다.

Table 4. Hunter's color value and mineral contents of acetic acid-treated cuttle bone powder (ATC)

		Calcium powders		
		Raw material	Calcined	ATC
Hunter's value	L	84.47	88.03	94.62
	a	0.56	-1.42	-0.51
	b	5.32	5.19	2.05
	White index	83.58	86.15	94.22
Minerals (mg/100 g)	Calcium	22,341.4	70,518.4	21,928.8
	Phosphorus	27.6	81.9	30.6
	Magnesium	58.6	182.3	48.7
	Manganese	0.5	1.6	0.6
	Iron	5.9	18.3	5.9
	Zinc	ND	7.8	2.6
	Potassium	41.7	129.7	37.6
	Sodium	583.0	1,812.7	422.5

ND: Not determined.

요 약

수산가공부산물인 갑오징어갑을 칼슘소재로서 효율적으로 이용하기 위한 일련의 연구로 유기산 처리에 의해 갑오징어갑 분말의 가용성을 개선하기 위하여 처리 유기산의 종류 (아세트산, 젖산), 반응농도 (유기산의 물에 반응하는 칼슘의 물 비율), 반응시간 (6~24시간), 반응온도 (20~60°C) 등에 대하여 살펴보았다. 아울

리 이들로부터 구명된 최적조건을 이용하여 고 가용성 갑오징어갑 분말을 제조한 다음 구조, 가용화 조건 등과 같은 부분적인 특성에 대하여도 살펴보았다. 갑오징어갑 분말의 가공용 개선을 위한 유기산으로는 아세트산이 적절하였고, 반응 조건은 칼슘의 물/아세트산의 물 비율을 0.4로 한 다음 실온에서 12시간 정도로 하는 것이 적절하였다. IR 및 XRD 상분석 결과 이렇게 제조한 아세트산 처리 갑오징어갑 분말의 경우 주성분이 아세트산 칼슘이었고, 전자현미경 촬영 결과 불규칙한 형을 이루고 있었다. 최적 조건에서 유기산 처리된 갑오징어갑 분말의 가용성은 약 5.3%로 원료에 비하여 약 1,380배 정도 개선되었다. 유기산 처리 갑오징어갑 분말을 가공 기능성 개선제와 같이 보다 효율적으로 이용하기 위하여는 실온에서 증류수 또는 수도수에 1시간 정도 진탕하여 사용하면 가능하리라 판단되었다. 이상의 결과로 미루어 보아 유기산처리 갑오징어갑 분말은 가공 기능성 개선제로 사용 가능하리라 판단되었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- Cho, M.L., M.S. Heu and J.S. Kim. 2001a. Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. *J. Korean Fish. Soc.*, 34, 478~482 (in Korean).
- Cho, M.L., M.S. Heu and J.S. Kim. 2001b. Study on pretreatment methods for calcium extraction from cuttle bone. *J. Korean Fish. Soc.*, 34, 483~487 (in Korean).
- Cho, M.L., M.S. Heu and J.S. Kim. 2001c. Calcination condition for recovery of calcium from cuttle bone and characteristics of calcined cuttle bone powder. *J. Korean Fish. Soc.*, 34, 600~604 (in Korean).
- Kim, H.J., B.Y. Kim and M.H. Kim. 1995. Rheological studies of the tofu upon the processing conditions. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 27, 324~328 (in Korean).
- Kim, H.S., M.Y. Lee and S.C. Kim. 2000c. Characteristics of sepia os as a calcium source. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 29, 743~746 (in Korean).
- Kim, J.S., J.D. Choi and J.G. Koo. 1998. Component characteristics of fish bone as a food source. *Agric. Chem. Biotech.*, 41, 67~72 (in Korean).
- Kim, J.S., M.L. Cho and M.S. Heu. 2000b. Preparation of calcium powder from cooking skipjack tuna bone and its characteristics. *J. Korean Fish. Soc.*, 33, 158~163 (in Korean).
- Kim, J.S., S.K. Yang and M.S. Heu. 2000a. Component characteristics of cooking tuna bone as a food resource. *J. Korean Fish. Soc.*, 33, 38~42 (in Korean).
- Kim, S.Y., J.Y. Um and K.O. Kim. 1991. Effects of calcium acetate and potassium sorbate on characteristics of Kakdugi. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 23, 1~5 (in Korean).

- Lee, K.S., D.H. Kim, S.H. Baek and S.H. Choun. 1990. Effects of coagulants and soaking solutions of tofu (soybean curd) on extending its shelf life. *Korean J. Foods Sci. Technol.*, 22, 116~122 (in Korean).
- Lee, M.J., H.S. Kim and S.C. Lee. 2000. Effects of sepiae os addition on the quality of Kimchi during fermentation. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29, 592~596 (in Korean).
- Lee, N.G. and J.W. Park. 1998. Calcium compounds to improve gel functionality of Pacific whiting and Alaska pollack surimi. *J. Food Sci.*, 63, 969~974.
- Lu, J.Y., E. Carter and R.A. Chung. 1980. Use of calcium salts for soybean curd preparation. *J. Food Sci.*, 45, 32~34.
- Park, Y.H., S.B. Kim and D.S. Chang. 1995. *Seafood Processing and Utilization*. Hyeongseol Publish Co., Seoul, pp. 201~207 (in Korean).
- 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.
- The Fisheries Association of Korea. 1997. *Korean fisheries yearbook*. Dongyang Publishing Co., Seoul, pp. 354~363 (in Korean).
- 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).

2002년 10월 31일 접수

2003년 1월 11일 수리