

## 참치뼈로 부터 추출한 천연 Hydroxyapatite의 특성

이창국 · 최진삼\* · 전유진 · 변희국 · 김세권  
 부경대학교 화학과, \*경상대학교 무기재료공학과

### The Properties of Natural Hydroxyapatite Isolated from Tuna Bone.

Chang-kook LEE, Jin-Sam CHOI\*, You-Jin JEON, Hee-Guk BYUN and Se-Kwon KIM

Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea.

\*Department of Inorganic Materials and Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam 660-607, Korea.

For the effective utilization of the fish bone waste from seafood industry, the physical properties of the isolated hydroxyapatite from tuna bon have been investigated. On X-ray measurements, the chemical formula and phase of the bone calcined by various temperature were detected as  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  and hydroxyapatite, respectively. It was shown that the chemical properties of apatite separated from tuna bone were controlled by Ca/P ratio.

The mean agglomerate particle diameter was changed as a function of temperature. However, the particle shape has a geometrically non-regular types. These trends are consistent with SEM images. The composition of the glass-ceramic batch by calcined tuna bone was not perfectly agreed with the suggested data, but the partially substituted composition possibly shows the application of it as a bioceramic material.

**Key words :** Tuna bone, calcination, hydroxyapatite, bioceramic materials

#### 서 론

최근 수산식품의 기호증대에 기인하여 수산물 혹은 수산가공식품의 수요가 급속한 증가 경향을 보이고 있다. 이에 비례하여 수산가공 공장에서 원료어를 처리할 때 어육 채취 후 부산물로 얻어지는 어체의 두부, 어피, 뼈 등의 잔사 역시 증가 경향을 보이고 있다. 이들 잔사는 간단한 분쇄과정을 거쳐 저급 사료로 제한적으로 이용되어 왔으나, 처리되지 못한 부산물들은 박테리아 등의 세균번식에 의한 악취와 침출수 등으로 1, 2차 환경오염을 야기시키고 있는 실정이다. 그러나 현재 국내에서 수산식품 폐기물의 처리와 활용방향을 제시한 연구는 전무한 실정에 있다.

이에 반해 최근 赤澤 等 (1992)은 가축도살 후 대량으로 얻어지는 소뼈 등으로부터 아파타이트(apatite)를 추출하였다. 또한 高野 (1989)는 대구뼈에 포함된 단백질, 세균, 대장균 등의 유기물을 고온으로 회화(calcination)시킨 후 잔존하는 주요 무기성분인 아파타이트를 이용하여 정형외과용 생체재료(biomaterials)로 임상적용 가능성을 보고하고 있다.

생체재료는 현대의학의 급속한 발전으로 장수에 따른 신체기관의 노후화, 질병, 교통사고 등으로 손상을 입은 신체기관의 기능을 대신하거나, 원래의 기능으로 수복할 수 있는 물질들을 총칭하는 것으로서 실제로 치과와 정

형외과의 수술용도로서 40여 가지의 재료를 이용한 50여 가지의 이식재료가 소개되고 있다 (Hench, 1984 ; Hench, 1991 ; Hench and Wilson, 1993 ; Grenoble et al., 1972). 이들 중에서 불소수지, 고밀도 폴리에틸렌 등과 같은 폴리머 물질을 중심으로 한 고분자 유기계와 티타늄(Ti), 코발트 합금(Co-alloy), 귀금속 등의 금속재료, 그리고 결정상을 제어한  $Al_2O_3$ , carbon 및 아파타이트계의 세라믹과 탄소계 복합체물질 등이 신체의 골격구조를 대체하는 보철(prosthetics) 혹은 이식(implant)재료로서 관심의 대상이 되고 있다 (LeGross and Strunz, 1977 ; LeGeros, 1990 ; Paschalis, 1993 ; Jarcho, 1981 ; Kotlensky, 1965).

이들 생체재료 중에서  $CaO-P_2O_5$  system으로 구성된 아파타이트계 세라믹만이 생체포와의 활성 및 친화성 등을 보여 벌크재료(bulk materials)로서 생물학적 반응성을 갖는 바이오세라믹스(bioceramics)에 대한 연구에는 일반적으로 화학시약이 이용되고 있다.

화학시약으로 합성한 아파타이트 역시 Ca와 P 원소비에 의해서 구조와 상(phase)이 결정되는 것으로 알려져 있다. 이는 생물체 역시 마찬가지로서 주요 무기성분 역시 Ca와 P가 가장 많은 비중을 차지하고, 이 무기성분의 구성비율에 의해서 물리화학적 특성이 결정지워져 아파타이트계 세라믹의 합성 출발물질로 적용 가능성을 시사하고 있다. 즉, 생물체에서 추출한 무기성분은 아파타

이트 세라믹 합성 출발물질에 이용되는 CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 화학시약을 대체할 가능성이 매우 높으나 이에 관한 보고는 아직 알려진 바 없다.

이런 관점에서 우리나라 수산가공 공장에서 대량 폐기되는 어뼈를 보다 부가가치가 높은 소재로 활용하고자 그 기초연구로서 참치뼈로부터 hydroxyapatite를 추출하여 고유물성을 고찰하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재료

원료인 참치뼈는 (주) 동원산업의 수산가공 공장에서 참치의 어육가공 처리 후 남은 어뼈를 구입하여 실험재료로 사용하였다.

### 2. 방법

#### 1) 참치뼈에 포함된 유기물 분리

어류 가공 후 폐기되는 참치뼈와 같은 생물학적인 재료의 유기물과 무기물을 분리 정제하는 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

먼저 채집한 참치뼈는 80℃로 가열된 1%의 NaOH 수용액에 투입 후 7시간 교반하여 참치뼈에 포함되어 있는 유기물 등을 제거하였다. 유기물이 제거된 어뼈는 흐르는 물에 2시간 이상 수세하여 어뼈에 부착 가능한 Na이온 등을 제거하였다.

#### 2) 회화 및 분쇄

수세된 어뼈는 건조기내에서 25℃로 건조하여 수분을

제거하였다. 수분이 제거된 어뼈를 전기로에 넣고 어뼈내에 잔류하는 단백질을 태우기 위하여 3~5시간 800℃에서 1차 회화하였는데, 이때의 회화시간은 육안으로 살펴보았을 때 단백질의 탄화 제거속도에 의존하였다.

회화 후 얻어진 물질을 건식방법으로 24시간 분쇄하여 표준망체 200 mesh (75 μm)로 체가름을 하였다. 체가름된 시료들을 950~1350℃의 온도에서 3시간 회화하여 분석시료로 이용하였다.

#### 3) 회화된 무기물의 XRD 회절분석

X-ray diffractometer (Rigaku D/Max-2400)를 이용하여 여러 회화온도에서 얻어진 시료의 상과 구조변화를 관측하기 위하여 아래의 조건으로 분석하였다.

Target ; CuKα (60 kV, 80 mA), 2 theta range ; 10~70℃

#### 4) TG/DTA 측정

참치뼈로부터 추출한 재료를 온도에 따른 상변화 과정을 TG/DTA (Thermogravimetry / Differential Thermal Analysis, Netzsch Simultaneous Thermal Analyzer STA 409)로 승온속도를 5℃/min로 설정하여 상온에서 1200℃까지 온도의 함수로 추적하였다.

#### 5) FT-IR분석

시료와 KBr을 1:100으로 혼합 후 성형하여 시료의 분자구조와 정성분석을 FTIR (Perkin Elmer, Spectrum 200)을 이용하여 4,000~400 cm<sup>-1</sup>사이의 분광범위로 측정하였다.

#### 6) 입자크기 분포 분석

NaCl 등과 같은 전해용액에 회화한 시료를 분산시켜 미립자가 orifice를 통과할 때 생기는 전기저항치의 변화량을 검출해, 미립자의 수, 체적 등의 분포를 입자크기분석기 (Elzone Particle Size Analyzer 280PC)를 이용하여 측정하였다.

#### 7) 회화온도에 따른 입자형상 거동관측

회화온도에 따른 시료의 미세구조 조직과 입자의 형상 거동은 샘플홀더에 부착된 카본테이프 (carbon tape)에 시료를 도핑한 후 진공증착기로 금 코팅을 하여 주사전자현미경 (Scanning electron microscopy, Hitachi S-4200)으로 관측하였다.

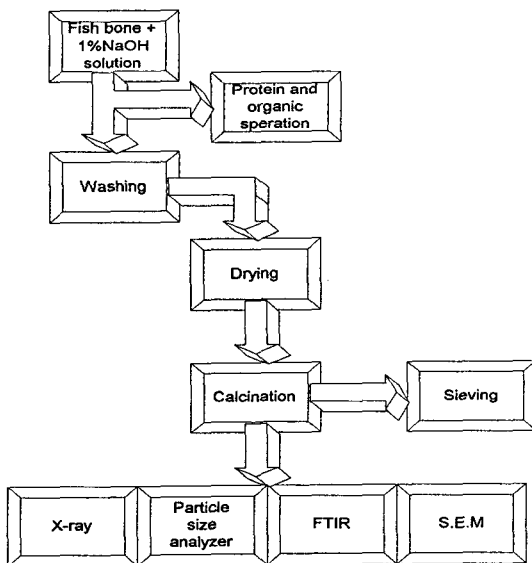


Fig. 1. Experimental procedure.

## 결과 및 고찰

### 1. 회화한 참치뼈의 X-ray 분석

Albee (1920)에 의해서 calcium phosphate계 물질이 손상된 뼈를 수복할 수 있다는 것이 최초로 보고되면서 관심의 대상이 되고 있는 아파타이트는 특정한 조성과 물질을 의미하는 것이 아니라 A<sub>10</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub>의 화학식과 결

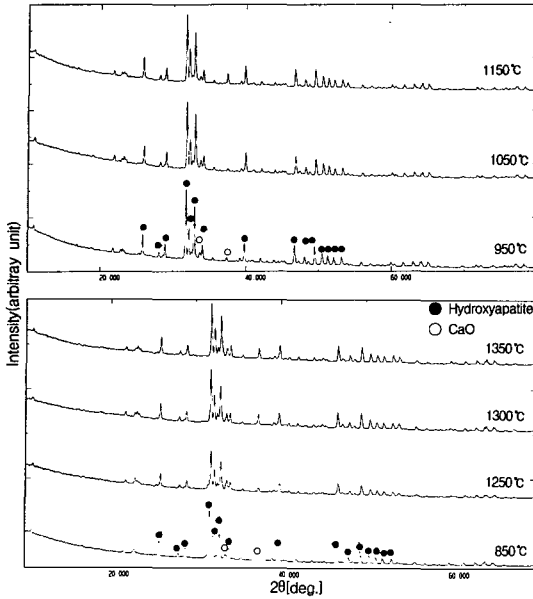


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of calcined tuna bone at various temperature.

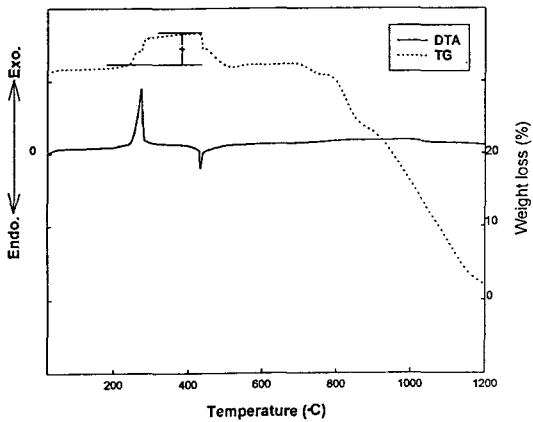


Fig. 3. TG and DTA curves of hydroxyapatite isolated from tuna bone.

정 단위포 (unit cell)가 hexagonal lattice를 가지는 상의 그룹을 의미한다. 여기서 A 이온자리는 2개의 금속 양이온, MO와 X자리는 3가 및 1가 음이온이 각각 점유 가능한 원소들이고 아파타이트의 고용 (solid solution)범위는  $A^{2+}$ ,  $MO_4^{3-}$ 와 X<sup>-</sup>자리에 치환되는 이온에 의해서 결정된다. 또한 생체천화성을 보이는 아파타이트 물질군의 이상적인 화학식과 무게비를 그리고 밀도는  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 와 39.9% Ca, 18.5% P와 3.38% OH, 3.219 g/cm<sup>3</sup>인 것으로 각각 알려져 있다 (Paschalis, 1993).

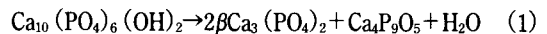
이들의 대표적인 조성을 살펴보면 monocalcium phos-

phate monohydrate (MCPH,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ), monocalcium phosphate (MCP,  $Ca(H_2PO_4)$ ), dicalcium phosphate dihydrate (DCPD,  $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$ ), tricalcium phosphate (TCP,  $\alpha$ -와  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ ), octacalcium phosphate (OCP,  $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ ), hydroxyapatite (HAP,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), tetracalcium phosphate ( $Ca_4P_2O_9$ ) 등이 있다 (Racquel et al., 1993).

이상에서 살펴본 아파타이트의 물질군들은 Ca/P 비율에 의해서 물리화학적 특성이 규정되어지는 것으로 나타났다. 생물체의 주요 무기성분중에서 가장 많은 비중을 차지하는 원소들인 Ca/P비율을 살펴보면 인간의 경우 Ca/P비는 2.18이며 대구뼈는 2.16으로 상호 유사한 것으로 알려져 있다 (高野, 1989). 이는 참치뼈와 같은 생물학적인 재료도 마찬가지로인데 회화 후 잔존하는 무기물인 Ca와 P 등이 가장 많은 비중을 차지하고, 이 Ca/P성분비에 따라 물리화학적 특성이 규정지어질 것으로 나타나 회화 후의 상들을 X-ray로 관측하여 Fig. 2에 나타내었다. 850°C에서 1350°C까지 여러온도로 회화하여 X-ray로 상을 동정한 Fig. 2에서 회화 후에 관측된 참치뼈의 주요 피크(●)는 hydroxyapatite ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ )상이었으며 이들 주피크의 위치는 회화온도에 관계없이 동일한 2θ위치를 나타내고 있다.

뼈의 생물학적 상 (phase)인 아파타이트는 침전법, 가수분해법 또는 수열합성법 (hydrothermal reaction) 등으로만 제조할수 있으며 이들 합성 아파타이트의 주결정상은 HAP (Ca/P비 1.67)와  $\beta$ -TCP (Ca/P비 1.5)인 것으로 알려져 있어 생물체로부터 추출한 재료의 주결정상은 hydroxyapatite이며 Ca/P비율은 2.16 (高野, 1989)로서 결정상은 유사하나 Ca/P비율은 차이가 있는 것으로 나타났다.

Raemdock et al. (1984)에 따르면 화학시약로 합성한 아파타이트는 1050°C 이상의 온도에서는  $\beta$ -TCP와 tetracalcium phosphate상으로 식 (1)과 같은 열분해 반응이 일어나는 것으로 보았다.



그러나 참치뼈와 같은 생물체로부터 얻어진 시료를 X-ray로 상을 동정한 Fig. 2에서는 합성 아파타이트 경우와 같은 열분해반응에 의한  $\alpha$ - 혹은  $\beta$ -TCP상들이 관측되지 않았다. 비록 생물체 아파타이트와 합성 아파타이트가 유사한 조성을 가짐에도 불구하고, 생물체 아파타이트

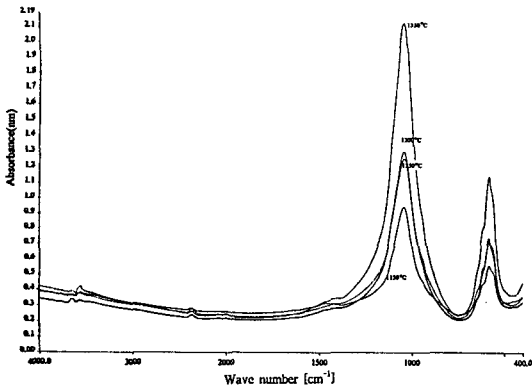


Fig. 4 (a). FT-IR spectra of calcined tuna bone at various temperature.

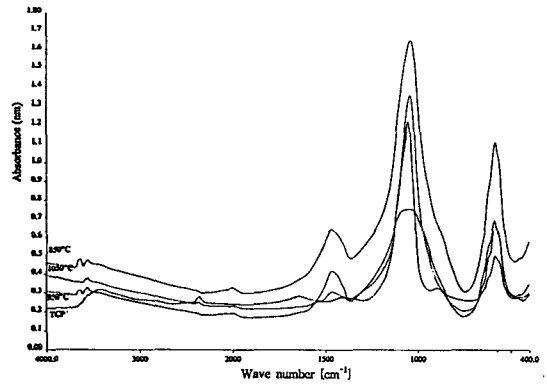


Fig. 4 (b). FT-IR spectra of calcined tuna bone and tricalcium phosphat (TCP) at various temperature.

는 고온에서  $\alpha$ - 혹은  $\beta$ -TCP상들이 관측 (Raemdock et al, 1984)되지 않았기 때문에, 생물체 아파타이트와 합성 아파타이트간의 열분해 반응상은 상이한 것으로 파악되어 이들의 물리화학적 특성들은 참치뼈를 출발물질로 이용한 응용실험에서 고찰되어야 할 것으로 나타났다.

## 2. TG/DTA 분석

참치뼈로부터 추출한 hydroxyapatite를 온도에 따른 상 변화 과정을 TG/DTA로 온도 함수의 변화를 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

DTA 경우 280°C부근에서 흡착수분 등의 방출에 의한 흡열피크와 430°C에서 발열피크가 나타났다. 430°C 부근에서 나타난 피크는 유기물 분리에 사용된 NaOH 수용액중 Na이온의 일부가 뼈내에 잔존하여 400°C이상에서  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 와 Na의 분해로 인한 피크 또는 hydroxyapatite에 존재하는  $\text{OH}^-$ 기의 휘발과 같은 거동에 따른 피크 혹은 수분 (mechanical water loss)에 따른 피크로 추정되나, X-ray를 분석한 Fig. 2에서 Na성분에 연관된 피크가 관찰되지 않는 것으로 미루어 불 때 후자들의 경우가 더 타당한 것으로 생각되나 이에 대한 고찰의 결과는 불분명하다.

한편 TG는 700°C를 전후로 급격한 무게감량이 발생하였는데, 이는 Fig. 4 (a), (b)의 FT-IR에서도 나타나듯이  $1450\text{ cm}^{-1}$ 부근의  $\text{CO}_3^{2-}$ 에 기인한 피크가 가열온도가 상승함에 따라 피크감도가 감소하는 것으로 생물학적인 hydroxyapatite에 일부 존재하는  $\text{CO}_3^{2-}$ -hydroxyapatite의 분해에 따른 중량감소로 추정되며 (高野, 1989 ; 赤澤 等, 1993), 이 열분해 반응에 의한 중량감소는 측정온도의

범위까지 지속적으로 감소하는 경향을 보였다.

## 3. FT-IR분석

여러 온도로 회화한 시료와 이와 대비하기 위한 tricalcium phosphate (TCP, Sigma Co.)의 FT-IR 측정 결과를 Fig. 4 (a), (b)에 나타내었다.

Fig. 4 (a), (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 950°C 이상부터는 온도에 관계없이 피크거동은 상호 유사하였다. 여기에서 나타난 주요 파수대를 살펴보면 1087, 1046, 957, 599, 569, 472, 432  $\text{cm}^{-1}$  파수대는  $\text{PO}_4^{3-}$  진동에 의한 피크에 기인하며, 2379와 2340  $\text{cm}^{-1}$ 파수대의 피크는  $\text{CO}_2$  gas의 피크로 각각 나타나 생물체를 화화하여 측정한 (高野, 1989) 경우와 유사함을 보였다. 또한  $\text{CO}_2^{3-}$ 에 기인한  $1450\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크 강도가 열처리 온도가 상승함에 따라 점차 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 인체뼈의 성분에 6.0%정도 포함된  $\text{CO}_2$ , 즉  $\text{CO}_3^{2-}$ -hydroxyapatite 존재에 의한 영향이라고 판단된다. 한편 850°C 시료와 TCP 피크는  $1100\text{ cm}^{-1}$  파수대 사이에 편평한 (broad) 피크가 걸쳐있는데 (Fig. 4 (b)), 이는  $\text{PO}_4^{3-}$  진동에 의한 피크로 파악되었다.

## 4. 입자크기 분포 분석

입자크기와 입자의 기하학적인 형태는 소결, 밀도, 대자율 (magnetic susceptibility) 외에 여러 물성에 중요한 영향을 미치기 때문에 동일한 입자 크기의 분포와 기하학적인 형상의 유도는 중요한 인자이다.

입자의 크기측정은 입자크기 측정법 (particle-size

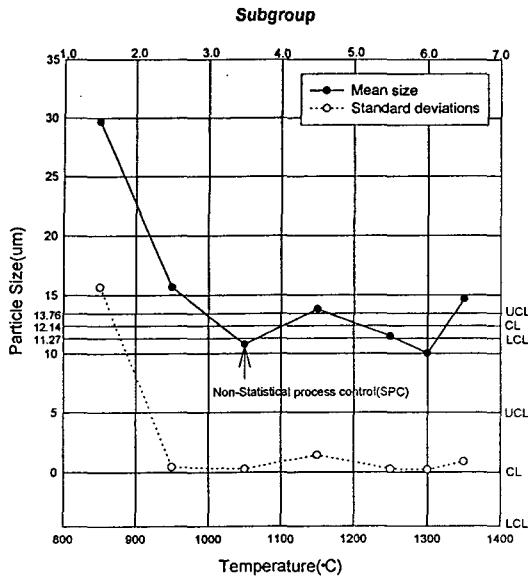


Fig. 5. The variation of mean agglomerate particle diameter as calcination temperature.

measurement)과 통계적인 방법 (statistical method)이 있

다. 이 두 방법간의 차이는 표현의 방식에 차이가 있기 때문에 측정방법에 따라 적용되는 식은 상이하나 도출되는 결과는 동일한 것으로 알려져 있기 때문에 본 연구에서는 식 (2)와 같이 입자형태의 인식비율 (discrimination ratio)로 입자분포 (particle distribution)를 고려한 통계적인 방법을 이용하였다 (Dal and Berden, 1968).

$$DR = \left\{ \left[ \frac{2\sigma (total)^2}{\sigma^2 (testing)} \right] - 1 \right\}^{0.5} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 DR은 입자형태의 인식비율 (Dal and Berden, 1968)이며,  $\sigma$ 는 입자분포를 나타낸다. total은 통계의 입도분포에 해당하는 입자의 수이며, testing은 측정시 투입되는 시료의 양을 각각 나타낸다.

850°C에서 1350°C까지 여러 온도로 회화한 참치뼈의 입자크기 분포를 측정후 통계적인 방법으로 입자크기의 분포를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 입자 크기분포만을 고려할 때 850°C에서 평균 입자크기는 29.65 µm이며, 950°C에서는 12.18 µm, 1050°C에서는 10.80 µm, 1150°C에서는 13.73 µm, 1250°C에서는 11.47 µm, 그리고 1350°C

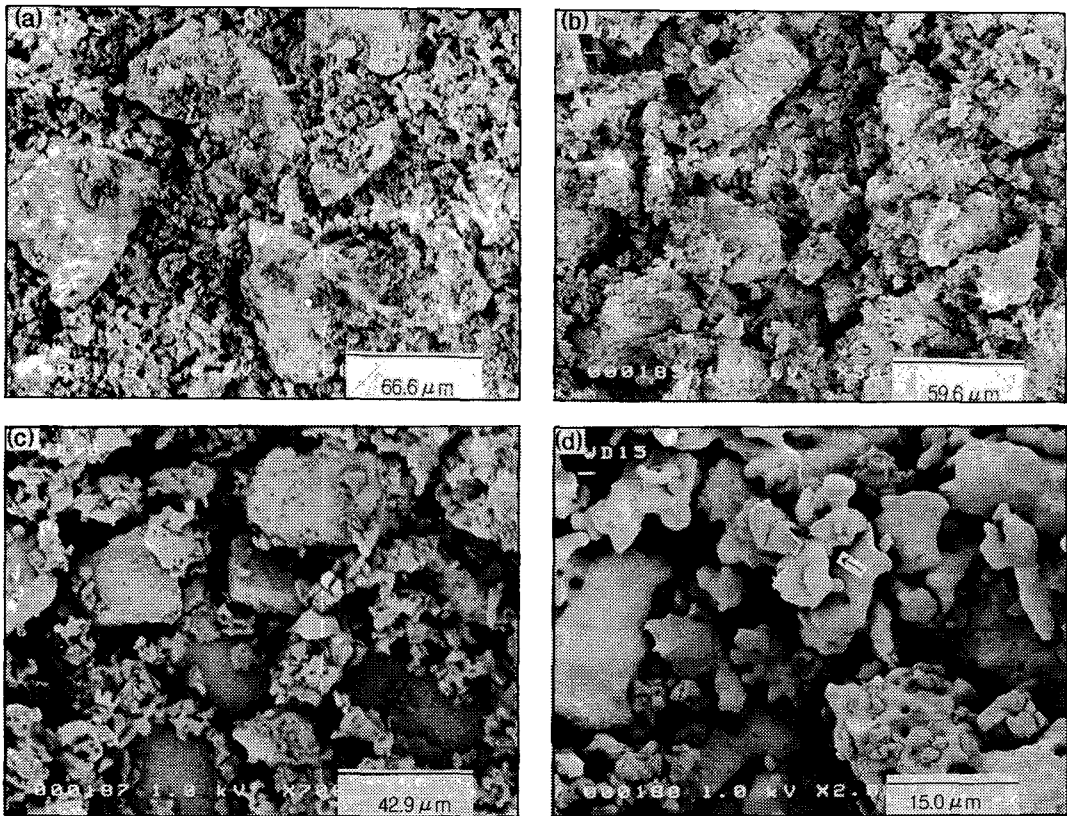


Fig. 6. Scanning electron micrographs of calcined tuna bone: (a) 850°C, (b) 1050°C, (c) 1250°C, and (d) 1350°C.

에서는 14.65  $\mu\text{m}$ 로 각각 나타났다.

또한 Fig. 5에서 subgroup은 시료에서 제어될 입자의 크기 범위를 나타낸 것이며, ULC는 입자제어 상한선, CL은 입자제어 한계선, LCL은 최저제어 한계선, 그리고 Non-SPC는 비통계 제어영역을 각각 의미한다.

Fig. 5에서 입자의 분포의 통계치에 영향을 미치지 않는 Non-SPC의 값은 1050 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났으며, 인식비율 (DR)은 3.5로 나타났다. DR값이 4인 경우 입자간의 크기분포가 심한 경우에 해당하는 상수값이며, 8은 동일한 입자의 분포가 유도될 때 적용되는 값 (Dal and Berden, 1968)으로 알려져 있는데 생물체 재료를 회화한 경우 DR은 4에 해당하는 값을 가져 입자간의 크기분포가 심한 경우에 해당하는 것으로 나타났다.

이와 같은 입자크기의 변화는 입자 내에 포함된 수분 등과 같은 휘발성분의 비산 뿐만 아니라 입자간의 분해 반응이 온도의 함수로 가속화되기 때문에 입자의 크기분포가 변화하는 경향을 보는 것으로 생각된다. 따라서 생물학적인 참치뼈의 회화온도는 1050 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도가 최적의 회화 조건인 것으로 나타났다. 입자의 표면적과 연관지어 볼 때 동일한 조성의 물질이 온도에 따라 입자크기가 변화한다는 것은 입자 형태와 크기가 감소하여 표면적의 증가가 유도됨을 의미한다. 이러한 경향은 온도에 따른 대구뼈의 비표면적 변화거동의 양상을 관측한 高野 (1992)의 연구결과와 상응하는 것으로 나타났다.

5. 주사전자현미경 (SEM) 관찰

회화온도가 고온으로 갈수록 입자의 크기분포가 변화함을 Fig. 5에서 나타냈다. 따라서 온도에 따른 입자들의 양상변화를 관측하기 위하여 850, 1050, 1250, 1350 $^{\circ}\text{C}$ 의 시료를 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 6 (a), (b), (c), (d)에 나타내었다. 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 회화한 시료분말을 관찰한 Fig. 6 (a)에서 조대한 입자 크기는 대략 50  $\mu\text{m}$ 이내이며 기하학적으로는 불규칙한 큰 입자들 사이에 작은 입자들이 분포하고 있었는데, 이는 850 $^{\circ}\text{C}$ 의 입자 크기분포에서 입자제어 상한선 (UCL) 이상의 입자 분포를 보이는 Fig. 5의 결과와 상호 일치하는 것으로 나타났다. 1050 $^{\circ}\text{C}$ 와 1250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 회화된 시료를 관찰한 Fig. 6 (b)와 (c)에서는 입자 크기의 감소 경향은 뚜렷하나, 850 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우와 마찬가지로 특정한 기하학적인 형태를 가지고 있지는 않았다. 이는 생물학적인 뼈의 구조 때문으로 생각되는데 즉, 생물뼈의 외부 밀도와 내부 밀도 차이에 기인하여 물리적으로 열분해 반응이 일어날 때 뼈의 내부는 상대적으로 밀도가 낮아서 쉽게 분해 반응이 일어나지만 외부의 경우 내부와의 밀도 차이로 인해

서 상대적으로 분해 반응이 낮다고 여겨진다.

그러나 1350 $^{\circ}\text{C}$ 를 관측한 Fig. 6 (d)의 경우, 입자크기는 대략 14  $\mu\text{m}$ 이며 기하학적인 외형을 보이고 있지는 않다. 그러나 입자들은 재응집 또는 부분소결 ( $\leftarrow$ )이 일어나는 경향을 보이고 있는데, 이의 형태는 입자들이 고상소결의 진행과정과 같은 치밀화의 형상을 나타내는 것과 같은 입자간의 neck가 형성된 형태를 나타내고 있으며 이러한 거동의 미세구조로 인해서 회화온도가 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 입자크기 분포 역시 다소 증가하는 것으로 판단된다.

6. 배치 (batch)계산

참치뼈로부터 추출한 물질은 조성이  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 인 hydroxyapatite로 구성되어 있음이 확인되었기 때문에, 생물체를 회화하여 추출한 아파타이트 자체는 생체재료로서 이용 가능한 것으로 나타났다.

그러나 여러가지 상을 가지는 바이오 세라믹스의 조성들 중에서 화학식약의 일부를 대신하는 생체활성이 가능한 glass-ceramic 등과 같은 조성으로 수식하기 위하여 Kokubo and Yamamura (1985)가 제시한 아파타이트 성분이 포함된 glass-ceramic의 배치조성 예를 Table 1에 나타내었다. 생체친화성과 기계가공이 가능한 Table 1의 glass-ceramic 배치조성에서 CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 출발물질은 참치뼈에서 추출한 hydroxyapatite에서 공급된다고 설정하여 glass-ceramic의 배치 조성을 계산하고자 하였다.

Table 1. The example batch suggested by Kokubo and Yamamura (1985)

Elements	Mol%
MgO	4.60
CaO	44.70
SiO <sub>2</sub>	34.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.20
CaF <sub>2</sub>	0.50
Total	100

Table 2. The modified batch composition of calcined tuna bone

Composition (Formula)	Mol%	Chemical (Formula+Loss+Gain)	Amount (g)
MgO	4.60	MgO	1.31
SiO <sub>2</sub>	34.00	SiO <sub>2</sub>	14.42
CaF <sub>2</sub>	0.50	CaF <sub>2</sub>	0.28
CaO · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	58.01	10CaO · 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	41.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.89	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -1.5H <sub>2</sub> O	70.64
Total	100.00	Batch Total	127.75
Final Product : 100.00 Weight Change			-27.75 i.e. -27.75
* From calcined tuna bone.			

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 의 화학식에서 1 mol을 기준으로 하였을 때 CaO는 10 mol이,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 는 3 mol이 공급된다. 그러므로  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 로부터 CaO가 0.447 mol이 공급된다고 가정하면 CaO는 44.7 mol%로서 위 식을 만족시킬 수 있으나,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 경우  $0.1331 \text{ mol} (0.447 \times 0.3 = 0.1331)$ 인 13.31 mol%만이 공급될 수 있기 때문에  $\text{P}_2\text{O}_5$ 는 참치뼈의 성분만을 고려할 때는 Table 1의 조성식을 만족시킬 수 없다. 이때 부족한  $\text{P}_2\text{O}_5$ 는  $16.2 - 13.31 = 2.89 \text{ mol\%}$ 이므로,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  등을 도입하여 세라믹 조성 계산방법 (Andrews, 1957)에 따라 수식을 하여 Table 2에 나타내었다.

참치뼈를 회화한 성분만으로는 제시된 조성식의 CaO와  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 완전히 치환할 수는 없었으나, 배치식의 조성 영역에 따라 일부 또는 전체의 치환 범위가 결정지워질 것으로 사료된다.

## 요 약

수산가공 공정에서 어육을 채취한 후 폐기되는 참치뼈와 같은 생물체를 회화시킨 후 이들의 고유물성과 아파타이트계 바이오세라믹스의 합성 출발물질에 이용되는 기존의 화학시약과 여러가지 상을 가지는 바이오세라믹의 합성에 사용되는 화학시약을 대체하기 위한 고찰에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 회화 후 추출한 물질의 X-ray 분석결과, 결정상은 회화온도에 관계없이 1350°C까지는  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 의 조성을 가지는 hydroxyapatite상으로 나타나, 화학시약으로 합성한 아파타이트와는 상이한 열분해 반응기구가 나타났다.

2. 회화한 참치뼈의 입자 크기분포는 온도의 증가에 따라 점진적으로 감소하는 거동을 보였고, 입자 크기분포는 1050°C에서 최저치를 나타내 생물체의 회화온도는 1050°C 이하가 적정하였다.

3. 온도변화에 따른 입자의 변화양상을 SEM으로 추적한 결과, 온도에 따른 입자 형상의 변화는 나타나지 않았다. 그러나 회화온도가 높아 질 수록 입자간의 재응집과 소결의 진행과정에서 나타나는 입자간의 neck에 인해서 입자크기 분포 역시 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 참치뼈로부터 추출된 아파타이트는 생체재료로서 이용가능한 것으로 나타났다. 또한 glass-ceramic 등과 같은 바이오 세라믹 조성식에서 생물체에서 추출한 아파타이트로 화학시약의 부분적인 치환 역시 가능하였다.

## 사 사

이 논문은 1995년도 농림수산특정연구사업과제 중 현

장애로기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

## References

- Albee, F. H. 1920. Studies in bone growth. In triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis. *Ann. Surg.* 71, 32~36.
- Andrews, A. I. 1957. Ceramic glazes, bodies, and enamels, Chapter VI. and The compounding of raw glazes and the calculation of formula to recipe and recipe to formula, Chapter VII. In *ceramic test and calculations*. John Wiley & Sons. Inc. NY. pp. 51~71.
- Dal, P. H. and W.H.H.B Erden. 1968. The capillary action of plaster molds in science of ceramics. *The British Cera. Soc.* 4, 113~131.
- Grenoble, D. E., J. L. Katz, K. L. Dunn, R. S. Gilmore and K. L. Murty. 1972. The elastic properties of hard tissues and apatites. *J. Biomed. Mater. Res.* 6, 221~233.
- Hench, L. L. 1991. Bioceramics from concept to clinic. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (7), 1487~1510.
- Hench, L. L. and J. Wilson. 1993. An introduction to bioceramics. In *advanced series in ceramics. Vol. 1. ed.* by L. L. Hench & J. Wilson. World Scientific, pp. 7~8.
- Hench, L. L. 1984. Materials characteristics versus *in vivo* behavior. In *bioactive ceramics, bioceramics. Vol. 523. ed.* by P. Ducheyne and J. Lemons, Annals of NY Academy of Science. 54pp.
- Jarcho, A. L. 1981. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. *Clin. Orthop.* 157, 259~278.
- Kokubo, T. and T. Yamamuro. 1985. Mechanical properties of a new type of apatite containing glass-ceramic for prosthetic application. *J. Mat. Sci.* 20, 2001~2004.
- Kotlensky, L. 1965. Deformation in polytic graphite. *Trans. Met. Soc., AIME.* 223, 830~832.
- LeGross, R. Z. and V. Strunz. 1977. Surface staining of sawed sections of undecalcified bone containing alloplastic implants. *Stain Technol.* 52, 217~219.
- LeGeros, R. Z. 1990. Materials for bone repair, augmentation and implant coatings. In *Proceeding of the International Seminar of Orthopedic Res.*, ed. by S. Niwa. (Spring-Verlag). Nagoya, Japan.
- Paschalis, R. H. 1993. *Physicochemical studies of biologically important calcium phosphates*. Ph D. thesis. State Univ. of New York at Buffalo. USA.
- Racquel, Z., R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros. 1993. An introduction to bioceramics. In *advanced series in Ceramics-Vol. 1. ed.* by L. L. Hench & J. Wilson. World Scientific. pp. 1548~1553.
- Raemdock, W. V., P. Ducheyne and P. De Meester. 1984. Metal and ceramic biomaterials. In *strenght and surface. Vol. 2. ed.* by P. Ducheyne and C. W. Hastings. Boca Raton. FL : CRC Press. pp. 143~166.

赤澤梅之・長野坤泰北・勝世敬一・工昌 史・西陰研治.  
1992. 北海道立工業試験場報告: No. 291, 21.  
高野直久. 1989. 天然アパタイト(HAP-B): 魚骨からのパイ  
オセラミックスについて. “マリンパイオ海洋パイオ新

素材・新物質” 監修 松永 是. シ-エムシ-. pp. 214~229.

---

1997년 3월 25일 접수  
1997년 7월 4일 수리