

## 어류뼈를 이용한 칼슘제의 제조 및 특성

김진수\* · 최종덕 · 김동수<sup>1</sup>

경상대학교 수산가공학과 · 해양산업연구소, 한국식품개발연구원

**초 록 :** 수산가공 부산물을 기능성 식품가공 소재로 이용하기 위한 일련의 연구로 기능성 어류 뼈 칼슘제의 제조 조건(회수방법 및 autoclaving 시간) 및 칼슘제의 특성에 대하여 살펴보았다. 명태 뼈에 물을 가하고 autoclaving한 칼슘제가 기타 방법으로 제조한 칼슘제에 비하여 칼슘함량은 낮았고, 수율 및 칼슘 가용화율은 높았다. 칼슘제 제조를 위한 autoclaving 처리시간은 40분간 처리한 것이 이보다 단시간 처리한 것보다 칼슘의 함량 및 가용화율은 높았고, 수율은 낮았다. 그러나 이보다 장시간 처리한 것과는 이들 성분에서 차이가 없었다. 이상의 결과로 미루어 보아 명태 뼈에 물을 가하고 40분간 autoclaving한 칼슘제가 기타 어종, 방법 및 autoclaving 시간으로 제조한 것보다 우수하다고 판단되었다. 이 조건으로 제조한 칼슘제는 산성조건(pH 2)에서 1시간동안 진탕(37°C)으로 거의 가용화 되었고, 이를 중성조건(pH 7.0)에서 3시간동안 진탕(37°C)함으로써 약 59%가 가용화 되었다.(1998년 1월 7일 접수, 1998년 2월 27일 수리)

### 서 론

근년, 경제성장과 더불어 늘어나는 맛벌이 부부, 교통 체증 등과 같은 사회적, 경제적 요인으로 즉석 식용 가능한 가공품의 수요가 급증하고 있고, 이로 인하여 칼슘 등과 같은 유용 무기성분 및 비타민 등과 같은 미량 성분이 결핍되기 쉽다.<sup>1)</sup> 칼슘은 뼈나 치아의 조직에 구조적인 강도를 부여하는 신체지지 기능 이외에도 체액의 pH를 약알칼리성으로 유지시켜 장관으로부터 흡수한 영양소를 각 세포에 부드럽게 전달하여 세포 및 효소의 활성화에 의한 근육의 수축, 혈액응고 및 여러 가지 심혈관계 질환의 예방에 관여하는 기능을 한다.<sup>2)</sup> 칼슘의 흡수가 부족한 경우에는 뼈나 치아의 발육이 나빠져서 성장이 늦고, 피로를 쉽게 느끼며, 고혈압, 심장병 및 뇌졸중 등의 성인병 및 골다공증의 원인이 된다.<sup>3)</sup> 수산가공 부산물인 어류뼈에는 칼슘 등의 유용 무기성분이 건물 100 g당 42~65 g정도로 다량 함유되어 있어 칼슘 보급원과 같은 아주 유용한 재활용 식품소재으로 이용 가능하나, 대부분이 폐기되어 환경오염을 야기시키고 있다.<sup>4)</sup> 이러한 일면에서 볼 때에 칼슘과 같은 유용 무기성분을 추출하여 기능성 식품 가공 소재로 이용 가능하다면 그 의의는 상당히 크다. Kim 등<sup>5)</sup>은 어류뼈로부터 지질을 추출하여 이용하고자 하였고, Lee 등<sup>6)</sup>은 참치뼈로부터 hydroxyapatite를 추출하여 생체재료로 이용하고자 하였으며, Hatae 등<sup>7)</sup> 및 Watanabe 등<sup>8)</sup>은 어류뼈를 식초침지 및 cooking에 의해 콜라겐을 주로 한 성분을 이용하고자 하였다. 또한 Kawana 등<sup>9)</sup>은 전처리를 하지 않아 다량의 단백질 및 칼슘이 혼재한 어류뼈를 건조 및 분쇄하여 식용하고자 한 바가 있다. 그러나 이들은 비식용 및 유기성분 이용을 목적으로 하였고 무기성분을 이용하고자 하는 경우도 칼슘 함량 및

흡수율은 고려하지 않았다. 본 연구에서는 어류뼈 중 이물질의 함량이 적고, 기능성 무기질의 함량이 대체로 높은 명태 뼈 및 대구 뼈와 같은 수산가공 부산물을 기능성 식품가공 소재와 같이 효율적으로 이용하기 위한 일련의 연구로 어류뼈 칼슘제의 제조조건 및 이의 특성에 대하여 살펴보았다.

### 재료 및 방법

#### 칼슘제의 제조

대구(*Gradius macrocephalus*) fillet 부산물 중 척추골 부위의 잔사는 1996년 9월에 창원소재 동원산업(주)에서, 명태(*Theragra chalcogramma*) fillet 부산물 중 척추골 부위의 잔사는 1996년 7월에 부산소재 대립수산(주)에서 각각 구입하여 근육 및 이물질을 제거하고 세절하여 칼슘제의 원료로 사용하였다. 전처리 칼슘제 원료의 일반성분은 대구 중골의 경우 수분이 56.4%, 조지방이 0.2%, 조단백질이 16.9%, 조회분이 27.3%이었고, 명태 중골의 경우 수분이 54.9%, 조지방이 0.8%, 조단백질이 15.1%, 조회분이 28.5%이었다. 칼슘제는 이와같은 조성을 가진 세절한 어류 뼈에 물 및 알칼리를 가하고, 약간의 힘을 가함으로 인해 부서지는 정

Table 1. Treatment condition for preparation of calcium-based powder from Alaska pollack and cod bones

Treatment parameter	Sample codes			
	Shaked	Ashed	Autocleaved I	Autocleaved II
Solution	2% NaOH	None	2% NaOH	Water
Temperature(°C)	60	600	121	121
Time(min)	120	180	30	40

찾는말 : 수산부산물, 어류뼈, 칼슘제, 무기질, 가용화율  
 \*연락처자

도의 시간으로 진탕, 회화 및 autoclaving한 다음 건조 및 분쇄하여 제조하였고, 그 조건은 Table 1과 같다. 칼슘제의 수율은 어류뼈의 중량에 대한 칼슘제의 중량으로 하였다.

#### 조단백질, 조회분 함량 및 칼슘 회수율의 측정

일반성분은 상법에 따라 조단백질은 semimicro Kjeldahl 법, 조회분은 건식회화법으로 측정하였고, 칼슘 회수율은 원료 어류뼈의 칼슘함량에 대하여 칼슘제의 칼슘함량과 수율을 곱한 양의 상대비율(%)로 하였다.

#### 무기질 및 인의 정량

총 무기질(칼슘, 나트륨, 마그네슘, 칼륨 등) 및 인의 정량은 Tsutagawa 등과 같은 방법<sup>10)</sup>으로 어류뼈의 일정량을 질산으로 습식 분해한 후 정용(50 ml)하여 inductively coupled plasma spectrophotometer(ICP, Atomscan 25, TJA)로 분석하였다. 가용성 칼슘은 Takashi의 방법<sup>11)</sup>을 약간 수정한 방법으로 측정하였다. 즉 가용성 칼슘의 시료를 조제하기 위하여 칼슘제(150 mg)에 0.1 N HCl(pH 2.0, 80 ml) 만을 가하거나 또는 0.1 N HCl(pH 2.0, 80 ml) 및 pepsin(Sigma 제, 10 mg)을 모두 가하였다. 이들 산가용성 칼슘 시료는 0~3시간동안 진탕(37°C)하고, 원심분리(300×G, 20분) 및 정용(100 ml)하여 제조하였고, 중성 가용성 칼슘 시료는 2시간동안 진탕(37°C)하여 산가용화시킨 다음 0.1 N NaOH 용액으로 pH를 재조정(pH 7.0)한 후 진탕(37°C, 0~24시간), 원심분리(300×G, 20분) 및 정용(100 ml)하여 제조하였다. 가용성 칼슘은 산 가용성 시료 및 중성 가용성 칼슘 시료의 일부를 건조한 다음, 질산으로 습식 분해한 후 정용(50 ml)하여 ICP로 분석하였고, 칼슘의 가용화율은 전처리 한 어류뼈의 총 칼슘량에 대한 가용성 칼슘량의 상대비율(%)로 하였다.

#### 단백질 소화율의 측정

단백질의 체외 소화율은 Yamashita 등의 방법<sup>12)</sup>을 약간 수정하여 측정하였다. Pepsin 가용성 질소는 칼슘제에 pepsin(Sigma제) 및 0.1 N HCl(pH 2.0)을 가하고 진탕(37°C, 3시간)한 다음 동량의 20% TCA 용액을 가하여 원심분리(300×G, 20분)한 후 상층액을 semimicro Kjeldahl법으로 측정하였다. 소화율은 칼슘제의 총질소에 대한 10% TCA 가용성 질소의 상대비율(%)로 하였다.

#### 관능검사

이취 및 부스러짐성에 대하여 훈련된 관능검사 요원이 이들 항목에 대하여 5단계 평점법으로 평가하였고, 평가 결과는 냄새의 경우 감지 불가능하다를 5점으로, 약하게 감지할 수 있다를 4점으로, 보통 감지할 수 있다를 3점으로, 강하게 감지할 수 있다를 2점으로, 극도로 강하게 감지할 수 있다를 1점으로 하였으며, 부스러짐성의 경우 제조 공정 중에 이미 분말화하여 있는 것을 5점으로, 시료를 가볍게 잡으면 부스러지는 것을 4점으로, 시료를 잡고 약간의 힘을 가하면 부스러지는 것을 3점으로, 시료를 잡고 아주 강하게

힘을 가하여야 부스러지는 것을 2점으로, 시료를 잡고 힘을 가하여도 부스러지지 않는 것을 1점으로 하였다. 이렇게 하여 얻어진 자료는 Duncan's multiple comparison test로 유의차를 검정하였다.<sup>13)</sup>

## 결과 및 고찰

#### 칼슘 회수 방법에 따른 어류뼈 칼슘제의 특성

진탕, 회화 및 autoclaving 등의 칼슘 회수 방법에 따른 어류뼈 칼슘제의 조단백질, 조회분 함량, 관능적 이취 및 수율은 Table 2와 같다. 명태뼈 칼슘제의 조회분 함량은 단백질의 혼입이 없는 회화 시료(99.3%) 및 알칼리로 autoclaving한 시료(96.8%)가 대체로 높았고, 진탕 시료(91.1%) 및 물로 autoclaving한 시료(90.0%) 등은 단백질의 혼입으로 다소 낮았다. 수율은 조회분 함량의 경향과는 달리 물로 autoclaving한 시료가 32.1%로 가장 높았고, 다음으로 회화 시료(28.7%), 진탕 시료(19.5%), 알칼리로 autoclaving한 시료(17.2%) 등의 순이었으며, 단백질의 혼입 정도에 관계없이, 알칼리 무처리 시료가 알칼리 처리 시료보다 높았다. 이와 같이 수율이 단백질의 혼입 정도에 따라 상관성을 나타내지 않는 것은 알칼리처리로 인해 지지체인 콜라겐이 과도하게 붕괴되어 시료의 일부가 유실되었기 때문이라 판단되었다.<sup>14)</sup> 관능적으로 검토한 이취는 단백질의 혼재 유무에 관계없이 차이가 없었다. 이는 명태뼈 및 대구뼈의 경우 지질이 거의 존재하지 않았기 때문이라 판단되었다. 한편, 어류뼈의 냄새는 지질산패가 주류를 이루나 단백질분해에 의해 생성하는 성분도 보조적으로 관여한다고 보고된 바 있다.<sup>15)</sup> 원료뼈에 따른 칼슘제의 수율 차이는 원료뼈의 회분 함량과 칼슘제에 혼입한 단백질 함량의 영향이라 판단되었다.

진탕, 회화 및 autoclaving 등의 칼슘 회수 방법에 따른 어류뼈 칼슘제의 무기질 및 인함량, 칼슘 회수율은 Table 3과 같다. 명태뼈 칼슘제의 무기질 및 인함량은 회수 방법에 관계없이 칼슘(34.0~38.2%)이 가장 높았고, 다음으로

**Table 2. Influence of treatment methods on the proximate composition, sensual odor and yields of calcium-based powders from Alaska pollack and cod bones (g/100 g)**

Fish bones	Proximate composition	Treatment method <sup>1)</sup>			
		Shaked	Ashed	Autoclaved I	Autoclaved II
Alaska pollack	Crude protein	5.6	ND <sup>1)</sup>	ND	7.5
	Crude ash	91.1	99.3	96.8	90.0
	Sensual odor	3.9 <sup>2)</sup>	4.5 <sup>a</sup>	4.4 <sup>a</sup>	3.9 <sup>a</sup>
	Yields	19.5	28.7	17.2	32.1
Cod	Crude protein	7.0	ND	ND	8.5
	Crude ash	89.9	99.2	97.0	87.0
	Sensual odor	4.0 <sup>a</sup>	4.6 <sup>a</sup>	4.4 <sup>a</sup>	4.0 <sup>a</sup>
	Yields	16.7	27.6	14.0	32.0

<sup>1)</sup>Treatment methods are the same as shown in Table 1.

<sup>2)</sup>Five scales: 1; very strong odor, 2; strong odor, 3; moderate strong odor, 4; weak odor, 5; odorless

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

**Table 3. Influence of treatment methods on the mineral and phosphorus contents and calcium recovery of calcium-based powders (CBP) from Alaska pollack and cod bones (g/100 g, wet basis)**

Fish bones	Mineral	Treatment methods <sup>1)</sup>			
		Shaked	Ashed	Autoclaved I	Autoclaved II
Alaska pollack	Ca	34.9(38.3) <sup>2)</sup>	38.2(38.5)	36.9 (38.1)	34.0(38.3)
	P	16.2(17.8)	17.5(17.6)	17.0 (17.6)	15.8(17.6)
	Mg	0.5( 0.5)	0.5( 0.5)	0.5 ( 0.5)	0.5( 0.6)
	Na	1.3( 1.4)	1.5( 1.5)	1.5 ( 1.5)	1.4( 1.6)
	K	0.4( 0.4)	0.5( 0.5)	0.4 ( 0.4)	0.4( 0.4)
	Ca/P	2.15	2.18	2.17	2.15
	Ca recovery <sup>3)</sup>	61.9	99.7	57.7	99.2
Cod	Ca	33.7(37.5)	37.5(37.8)	36.2(37.3)	32.0(36.8)
	P	15.5(17.2)	17.3(17.4)	16.6(17.1)	14.7(16.9)
	Mg	0.4( 0.4)	0.5( 0.5)	0.5( 0.5)	0.4( 0.5)
	Na	0.9( 1.0)	1.1( 1.1)	1.0( 1.0)	0.9( 1.0)
	K	0.5( 0.6)	0.6( 0.6)	0.6( 0.6)	0.5( 0.6)
	Ca/P	2.17	2.17	2.18	2.18
	Ca recovery	54.1	99.5	48.7	98.5

<sup>1)</sup>Treatment methods are the same as shown in Table 1.

<sup>2)</sup>g/100 g ash

<sup>3)</sup>  $\frac{\text{Ca content of CBP}}{\text{Ca content of raw bone}} \times \text{yield of CBP}$

인(15.8~17.5%)이었으며, 이들 두 성분이 전체의 대부분을 차지하였다. 마그네슘(0.5%), 나트륨(1.3~1.5%) 및 칼륨(0.4~0.5%)은 이들 두성분에 비하여 미량에 불과하였다. 명태뼈 칼슘제에 대한 칼슘 및 인의 조성비는 회화 시료(38.2%, 17.5%), 알칼리로 autoclaving한 시료(36.9%, 17.0%), 진탕 시료(34.9%, 16.2%), 물로 autoclaving한 시료(34.0%, 15.8%)의 순으로 많이 차이가 있었으나, 이를 회분함량에 대한 조성비로 살펴보면 회수 방법에 관계없이 거의 모두가 38.5% 및 17.5%정도로 차이가 없었다. 이는 칼슘제 간의 순도 차이 때문인 것으로 생각되었다. 인함량에 대한 칼슘함량비는 hydroxyapatite( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )의 2.15와 유사한 2.16으로 회수 방법에 따른 차이는 없었다. 이는 합성 hydroxyapatite의 경우 고온에서  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  등으로 분해되나,<sup>16)</sup> 어류뼈와 같은 생물체 hydroxyapatite의 경우  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 로 분해되지 않기 때문이라 생각되었다.<sup>9)</sup> 칼슘 회수율은 추출 공정 중 어류뼈의 손실이 없는 알칼리 무처리 시료(회화 시료: 99.7%, 물로 autoclaving한 시료: 99.2%)가 손실이 있는 알칼리 처리 시료(진탕 시료: 61.9%, 알칼리로 autoclaving한 시료: 57.7%)보다 약 40%정도 높았다. 동일한 칼슘 회수 방법으로 칼슘제를 제조한 경우 명태뼈 칼슘제가 대구뼈 칼슘제보다 무기질 및 인의 조성비, 칼슘 회수율은 약간 높았으나 인함량에 대한 칼슘함량비는 차이가 없었다.

진탕, 회화 및 autoclaving 등의 칼슘 회수 방법에 따른 어류뼈 칼슘제의 칼슘 가용화율 및 체외 단백질 소화율은 Table 4와 같다. 명태뼈 칼슘제의 체외 단백질 소화율은 진탕 시료 및 autoclaving 시료 모두가 약 82%로 어류뼈질로부터 추출한 젤라틴의 소화율<sup>17)</sup>과 유사하였다. 칼슘 가용화율은 pepsin을 무첨가한 경우 단백질이 존재하지 않는 시료

**Table 4. Influence of treatment methods on the calcium solubility and protein digestibility of calcium-based powders from Alaska pollack and cod bones (%)**

Fish bones	Treatment methods <sup>1)</sup>	Soluble calcium ratio		Protein digestibility
		With pepsin	Without pepsin	
Alaska pollack	Shaked	59.3	54.7	82.8
	Ashed	55.4	56.2	ND <sup>2)</sup>
	Autoclaved I	55.5	56.0	ND
	Autoclaved II	59.0	53.6	81.6
Cod	Shaked	57.3	52.8	77.2
	Ashed	53.8	54.0	ND
	Autoclaved I	54.5	54.9	ND
	Autoclaved II	57.1	52.0	76.8

<sup>1)</sup>Treatment methods are the same as shown in Table 1.

<sup>2)</sup>Not determined

(회화 시료 및 알칼리로 autoclaving한 시료)가 약 56%로 단백질이 존재하는 시료(진탕 시료 및 autoclaving 시료)의 약 54% 보다 2%정도 높았다. Pepsin 첨가 유무에 따른 칼슘 가용화율의 경우 단백질이 존재하지 않는 시료 간에는 차이가 없었으나 단백질이 존재하는 시료 간에는 약 5%정도 차이가 있었다. 이는 pepsin 무처리의 경우 단백질이 그 자체로 칼슘과 반응하여 불용화되나, pepsin 처리의 경우 효소작용으로 단백질이 분자량이 작은 peptide로 분해되고 카르복실기가 노출되어 이 부위와 다량의 칼슘이 결합하여 가용화되었기 때문이라 판단되었다.<sup>18)</sup> 원료에 의한 칼슘 가용화율은 처리방법에 관계없이 명태뼈 칼슘제가 대구뼈 칼슘제보다 약 2%정도 높았다. 이상의 결과(Table 2-4)로 미루어 보아 어류뼈로부터 칼슘제를 제조하고자 하는 경우 명태뼈에 물을 가하고 autoclaving처리 하는 것이 적절하리라 판단되었다.

#### Autoclaving 처리시간에 따른 칼슘제의 특성 변화

Autoclaving 처리시간에 따른 명태 뼈 칼슘제의 일반성분, 수율, 관능적 어취 및 부스러짐성의 변화는 Table 5와 같다. 처리시간이 40분에 달할 때까지는 처리시간의 경과에 따라 조단백질 함량 및 수율의 경우 감소하여 각각 7.5% 및 31.8%에 이르렀고, 조회분 함량의 경우 급격히 증가하여 90%에 이르렀다. 이와같이 autoclaving 처리시간의 경과에 따라 단백질 함량이 감소하는 것은 콜라겐, osseo-albuminoid, osseo-mucoid 등의 단백질에 칼슘 등의 무기질이 침착하여 있는 어류 뼈가 autoclaving처리에 의해 콜라겐과 같은 경단백질이 가용성의 젤라틴으로 열분해되어 제거되었기 때문이라 생각되었다.<sup>14)</sup> Autoclaving 처리시간의 경과와 함께 단백질이 제거되어 수율은 감소하였고, 조회분 함량은 순도 개선으로 증가하였다. 그러나 autoclaving을 40분 이상 처리하는 경우 이들 조단백질, 조회분 함량 및 수율은 거의 변화가 없었다. 부스러짐성은 autoclaving의 시간 경과와 더불어 증가하였으나, 실제로 50분 이상 처리하는 경우 과도하게 진행되어 이미 분말화되어 있었다. 관능적 냄새는 autoclaving 처리시간에 따른 차이가 없었다.

Autoclaving 처리시간에 따른 명태 뼈 칼슘제의 무기질

**Table 5. Influence of autoclaving time on the proximate composition, sensual odor and yields of calcium-based powders from Alaska pollack bones**

Items	Autoclaving time (min)						
	0	10	20	30	40	50	60
Crude protein (%)	33.3	25.0	19.5	13.5	7.5	7.2	6.9
Crude ash (%)	62.7	72.1	76.9	82.5	90.0	90.1	90.6
Sensual odor <sup>1)</sup>	4.0 <sup>a</sup>	4.3 <sup>a</sup>	4.3 <sup>a</sup>	4.2 <sup>a</sup>	4.3 <sup>a</sup>	4.2 <sup>a</sup>	4.3 <sup>a</sup>
Sensual brittleness <sup>1)</sup>	1.5 <sup>bcf</sup>	3.0 <sup>bde</sup>	3.2 <sup>bde</sup>	3.4 <sup>bde</sup>	4.2 <sup>bc</sup>	4.8 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>
Yields (%)	46.3	40.0	37.2	34.5	31.8	29.0	27.5

<sup>1)</sup>Five scales in odor: 1; very strong odor, 2; strong odor, 3; moderate strong odor, 4; weak odor, 5; odorless, in brittleness: 1; very hard, 2; hard, 3; fragile, 4; very fragile, 5; fragmental

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

**Table 6. Influence of autoclaving time on the mineral and phosphorus contents and calcium recovery of calcium-based powders from Alaska pollack bone (g/100 g, wet basis)**

Mineral	Autoclaving time (min)						
	0	10	20	30	40	50	60
Ca	23.7 (37.8) <sup>1)</sup>	27.2 (37.7)	29.2 (38.0)	31.5 (38.2)	34.0 (37.8)	34.1 (37.8)	34.2 (37.7)
P	11.2 (17.9)	12.7 (17.6)	13.5 (17.6)	14.7 (17.8)	15.8 (17.6)	15.9 (17.6)	15.8 (17.4)
Mg	0.3 (0.5)	0.4 (0.6)	0.4 (0.5)	0.4 (0.5)	0.5 (0.7)	0.5 (0.6)	0.5 (0.6)
Na	1.1 (1.8)	1.1 (1.5)	1.2 (1.6)	1.2 (1.5)	1.4 (1.6)	1.4 (1.6)	1.4 (1.5)
K	0.3 (0.5)	0.4 (0.6)	0.4 (0.5)	0.4 (0.5)	0.4 (0.4)	0.4 (0.4)	0.4 (0.4)
Ca/P	2.13	2.14	2.16	2.14	2.15	2.14	2.16
Ca recovery <sup>2)</sup>	99.8	98.9	98.7	98.8	98.3	89.9	85.5

<sup>1)</sup>g/100 g ash

<sup>2)</sup>  $\frac{\text{Ca content of CBP}}{\text{Ca content of raw bone}} \times \text{yield of CBP}$

및 인함량, 칼슘 회수율의 변화는 Table 6과 같다. 처리시간이 40분에 달할 때까지는 처리시간이 경과함에 따라 칼슘 및 인함량은 증가하였고, 40분 처리한 경우 이들의 값은 각각 34.0% 및 15.8%에 이르렀으며, 그 이상의 시간으로 처리하는 경우 이들의 값은 거의 변화가 없었다. 어류 뼈 칼슘제를 구성하는 무기질 중 미량 성분인 마그네슘, 나트륨 및 칼륨 함량과 인함량에 대한 칼슘함량비의 경우 처리시간에 관계없이 각각 0.3~0.5%, 1.1~1.4%, 0.3~0.4% 및 2.13~2.16으로 거의 일정하였다. Tsutagawa 등<sup>10)</sup>은 인함량에 대한 칼슘함량비가 0.5~2.0일 때 칼슘의 흡수율이 우수하다고 보고하였는데 본 시제 칼슘제의 인함량에 대한 칼슘함량비는 2.13~2.16으로 이 범위를 약간 벗어났으나 큰 차이는 없었다. 칼슘 회수율의 경우 처리시간 40분까지는 대체로 98%이상으로 일정하였으나, 그 이상의 시간으로 처리하는 경우 서서히 감소하였다. 이는 고온고압으로 지지체가 느즈러져 시료가 유실되었기 때문이라 생각되었다.

Autoclaving 처리시간에 따른 명태뼈 칼슘제의 체외 단백질 소화율 및 칼슘 가용화율의 변화는 Table 7과 같다. Autoclaving 처리시간에 따른 체외 단백질의 소화율은 처리시간이 경과할수록 증가하였고, 그 증가폭의 경우 40분까지는 다소 컸으나, 그 이상에서는 큰 차이가 없었다. 이와 같은 결과는 어류뼈 지지체의 주성분인 콜라겐의 대부분이 고온고압에 의하여 젤라틴 및 이보다 저분자의 상태로 제거 또는 잔존되어 pepsin의 기질량이 적었거나 소화되기 쉬운 상태로 변화되었기 때문이라 생각되었다. Pepsin 무처리한 경우의 칼슘 가용화율은 처리시간이 경과할수록 서서히 증가

**Table 7. Influence of autoclaving time on the calcium solubility and protein digestibility of calcium-based powders from Alaska pollack bone (%)**

Autoclaving time (min)	Soluble calcium ratio		Protein digestibility
	With pepsin	Without pepsin	
0	51.1	49.3	60.5
10	53.5	51.0	72.4
20	54.8	52.1	76.2
30	56.9	53.0	79.3
40	59.0	53.6	81.6
50	59.5	54.0	82.0
60	59.6	54.8	82.3

하였는데, 이는 칼슘의 불용화에 관여하는 잔존 단백질 함량의 감소와 더불어 열분해로 생성된 peptide의 영향 때문이라고 생각되었다.<sup>10)</sup> Pepsin처리한 경우의 가용화율도 무처리한 경우와 같이 처리시간이 경과할수록 증가하였는데, 그 정도는 pepsin처리한 경우가 무처리한 경우보다 컸다. 이와 같은 결과는 pepsin 처리구의 경우 무처리구의 증가요인인 단백질 함량의 감소, 열분해 peptide의 생성 외에 pepsin 소화 peptide의 생성도 영향을 미쳤기 때문이라고 판단되었다. 이상의 결과들(Table 5-7)로 미루어 보아 명태뼈로부터 칼슘제를 제조하고자 하는 경우 autoclaving 처리시간은 40분이 적절하다고 판단되었다. 이러한 조건 즉 명태뼈에 물을 가하고 40분간 autoclaving한 칼슘제의 칼슘함량, 인함량, 칼슘 회수율, 수율 및 칼슘 가용화율은 각각 34.0%, 15.8%, 98.3%, 31.8% 및 59.0%이었다.

명태 뼈 칼슘제의 가용화 특성

위(胃)와 유사한 조건(pH 2.0, 37°C)에서 시간변화에 따른 칼슘제의 가용화 정도는 Fig. 1과 같다. 칼슘제의 가용화 정도는 처리시간이 경과할수록 급격히 증가하였고, pepsin 처리구가 무처리구에 비하여 5%정도 높았으나, 1시간 이상 처리한 경우 pepsin 처리 유무에 관계없이 거의 모두가 용해되었다. 이로 미루어 보아 산성조건에서 칼슘 가용화율은 단백질의 가수분해에 의해 생성한 peptide의 작용도 일부 있었으리라 생각되었으나 그보다는 오히려 산성조건에서 용해하는 기본 성질<sup>20)</sup> 때문이라고 판단되었다. 일반적으로 위(胃)내에서 음식물이 머무는 시간은 보통 2~3시간이어서<sup>11)</sup> 본 실험에서 명태 뼈로부터 제조한 칼슘제를 섭취하는 경우 위내에서 모두 가용화되리라 판단되었다. 산성조건에서 가용화한 칼슘제를 장내와 유사한 조건(pH 7.0, 37°C)으로 하여 시간 변화에 따른 가용화 정도에 대하여 살펴 본

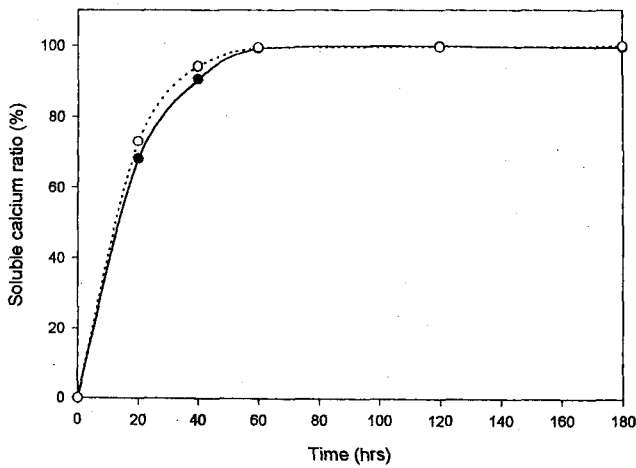


Fig. 1. Influence of shaking time on the soluble calcium ratio of calcium-based powder from Alaska pollack at pH 2 and 37°C. ●—●: Treated without pepsin, ○---○: Treated with pepsin

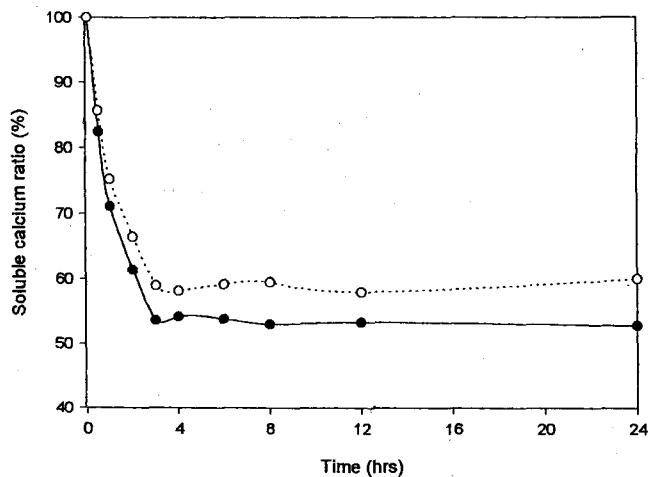


Fig. 2. Influence of shaking time on the calcium precipitation of acid- and pepsin solubilized calcium-based powder from Alaska pollack in vitro at physical condition (pH 7 and 37°C). ●—●: Treated without pepsin, ○---○: Treated with pepsin

결과는 Fig. 2와 같다. 칼슘제의 가용화 정도는 처리시간이 경과할수록 감소하여 3시간이상 처리한 경우 pepsin 처리구가 59%부근, 무처리구가 54%정도로 5%정도의 차이가 있었다. 이는 무처리구의 경우 칼슘제에 존재하는 다량의 단백질이 가수분해되지 않은 단백질의 상태로 칼슘과 작용하였으나, pepsin처리구의 경우 산성조건에서 대부분이 가수분해 되어졌고, 그 가수분해물 또한 glycine을 주로 하는 peptide들이어서 단백질, 인산 등과 반응하여 침전되는 것을 일부 억제하였기 때문이라고 생각되었다. 한편, Kim 등<sup>20)</sup>은 어류껍질로부터 추출한 젤라틴 가수분해물과 갑각으로부터 추출한 키틴 가수분해물이, Hiroshi<sup>1)</sup> 및 Tomio<sup>2)</sup>는 비타민 D, histidine, lysine 등과 콜라겐의 주요 구성 아미노산인 glycine<sup>23)</sup> 등이 칼슘의 가용화 및 섭취를 촉진한다고 보고한 바 있다.

감사의 글

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

참고문헌

- Hiroshi, Y. (1987) Utilization of calcium source as a food. *New Food Industry*. **29**, 15-18.
- Okiyoshi, H. (1990) Function of milk as a source of calcium supply. *New Food Industry*. **32**, 58-64.
- Ezawa, I. (1994) Osteoporosis and foods. *Food Chemical*. **1**, 42-46.
- Shizuki, O. (1981) Fish bone. *New Food Industry*. **23**, 66-72.
- 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.
- 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. *J. Korean Fish. Soc.* **30**, 652-659.
- 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.
- Watanabe, H., M. Takewa, R. Takai and Y. Sakai (1985) Cooking rate of fish bone. *Bull. Japan. Soc. Fish.* **54**, 2047-2050.
- Kawana, M., C. Takagi, N. Nakahama, K. Kumeno and I. Ezawa (1991) Utilization of fish bone powder as the dietary calcium source. *Science of Cookery*. **24**, 84-88.
- 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.
- Yamashita, M., S. Arai, S. Kokubo, K. Aso and M. Fugimaki

- (1975) Synthesis and characterization of a glutamic acid enriched plastein with greater solubility. *Agr. Food Chem.* **23**, 27-30.
13. Ducan, D. B. (1955) Multiple range and multiple F tests. *Biometrics.* **11**, 1-5.
  14. Park, Y. H. and Y. S. Park (1983) Canned food processing. Hyungseul Publishing Co. p.293, Seoul, Korea.
  15. Food industry high separation.system technical study association (1992) High seapration.purification and development of functional food source. OSP. p.265-284. Tokyo, Japan.
  16. Raemdock, W. V., P. Ducheyne and P. De Meester (1984) Metal and ceramic biomaterials. In strength and surface. Vol. 2. ed. by P. Ducheyne and C. W. Hastings. Boca Raton. CRC press. pp. 143-166.
  17. Kim, J. S. and E. H. Lee (1994) Improvement on the functional properties of gelatin prepared from the yellowfin sole skin by precipitation with ethanol. *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**, 683-689.
  18. Yasuhiro, S. (1990) Physiological activity of CPP and its utilization as a functional food. *Japan. Food Sci.* **1**, 21-32.
  19. Pyun J. W. and I. K. Hwang (1996) Preparation of calcium-fortified soymilk and *in vitro* digestion properties of its protein and calcium. *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**, 995-1000.
  20. Champagne E. T. and B. Q. Phillippy (1989) Effects of pH on calcium, zinc and phytate solubilities and complexes following *in vitro* digestions of soy protein isolate. *J. Food Sci.* **54**, 587-591.
  21. Kim, S. K. (1997) Development of new marine material from fisheries wastes. Abstracts of 1997 autumn joint meeting and symposium of the Korean societies on fisheries science p 13.
  22. Tomio, I (1987) On intake of calcium. *New Food Industry.* **29**, 4-7.
  23. Kim, J. S., J. G. Kim and S. Y. Cho (1997) Screening for the raw material of gelatin from the skins of some pelagic fishes and squid. *J. Korean Fish. Soc.* **30**, 55-61.

---

#### Preparation of Calcium-based Powder from Fish Bone and its Characteristics

Jin-Soo Kim\*, Jong-Duck Choi and Dong-Soo Kim<sup>1</sup>(Department of Marine Food Science and Technology, and Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea, <sup>1</sup>Korea Food Research Institute, Song-nam 463-420, Korea)

**Abstract :** As a part of investigation for utilizing seafood processing by-products as a functional food source, we investigated the processing condition (extraction methods and autoclaving time) of a functional calcium-based powder from fish bones and its characteristics. The calcium-based powder from Alaska pollack bone by autoclaving in water showed lower in the calcium content and higher in the yields and the soluble calcium ratio than those from fish bone by the other calcium extraction methods. As the autoclaving time elapsed up to 40 min, the content and soluble ratio of calcium increased, and the yield decreased. On the other hand, there were no difference found in those among calcium-based powders autoclaved for 40 min and over. Judging from the results, the calcium-based powder from Alaska pollack autoclaved in water for 40 min (CAP) was superior to those from fish bone by the other processing condition. The CAP was mostly solublized by shaking (37°C) for 1 hr at the acidic condition (pH 2.0). The soluble calcium ratio of acid-solublized CAP was about 59% by shaking (37°C) for 3 hr and over at the neutral condition (pH 7.0).

---

**Key words :** seafood processing by-products, fish bone, calcium-based powder, mineral, soluble calcium ratio

\*Corresponding author