

## 남빙양 크릴육중에 함유된 불소의 감량에 관한 연구

박현진 · 함경식 · 김동만 · 김길환  
한국과학기술원 식품공학연구소

### Decrease of Fluoride Content of Antarctic Krill

Hyun-Jin Park, Kyung-Sik Ham, Dong-Man Kim and Kil-Hwan Kim

Food Science and Technology Lab., KAIST, Seoul

#### Abstract

For decreasing the level of fluoride content in Antarctic krill, the changes of the content in soluble protein from the krill muscle depended on pH, ion species and ionic strength of the extracting solutions were investigated. The content of total fluoride of boiled muscle was higher than that of raw material, and the portions of fluoride with ionic form to the total content were 70% and 49%, respectively. In the effect of pH, fluoride contents of soluble protein from raw and boiled muscle showed the lowest values near 10. The effective ionic strength for decrease of fluoride content was 0.05M as NaCl at pH 11, and the content in the protein from raw material in this conditions was about 8 ppm.

#### 서 론

불소는 식품에 소량으로 존재할 때는 충치 예방등의 잇점이 있지만 그 한계치가 넘거나 장기간 섭취시에는 콩팥, 갑상선에 손상을 주며 체중감소, 신체장애가 생기고 심하면 사망하는 것으로 보고<sup>(1)</sup>되어 있어 이미 미국 및 유럽각국은 식품중에 함유된 불소함량의 한계치를 법적으로 규제하고 있다. 남빙양 크릴의 경우 동물성 단백질원으로 잠재력이 매우 크지만<sup>(2-5)</sup> 체내에 과량의 불소를 함유하고 있음이 밝혀진 이래<sup>(6)</sup> 크릴에 함유된 불소의 감량에 관한 연구가 대두되었다. 이의 일환으로 Christian 등<sup>(7)</sup>은 크릴의 불소감량을 위하여 각피를 screen separator로 제거하는 방법을 보고하였지만 크릴을 식량자원으로 이용하기 위해서는 크릴의 불소감량을 위한 근본적이고 체계적인 연구가 필요로 되고 있다.

이에 본 실험은 크릴 근육내의 불소함량을 감소시키기 위한 기초연구로서 단백질 추출용액의 pH, 이온의 종류 및 이온강도가 크릴 근육단백질에 결합된 불소함량에 미치는 영향을 조사하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

남빙양 크릴은 1986년 11월에 일본에서 구입하여 -75°C의 냉동고에 저장하면서 시료로 사용하였다. 생크릴은 동결된 크릴을 4°C에서 해동시켜 근육만을 취한 후 동결 건조시켜 분쇄하였다. 자비한 크릴은 해동된 크릴을 100°C의 끓는 물에 5분간 침지한 후 근육만을 취하여 생크릴의 경우와 같이 처리하였다.

##### 불소함량측정

크릴 단백질에 이온화된 상태로 존재하는 불소의 함량은 Ophaug 등<sup>(8)</sup>의 방법으로, 총 불소함량은 Singer 등<sup>(9)</sup>의 방법으로 측정하였다. 실험에 사용된 용기류는 폴리 에틸렌 제품이었으며 불소측정은 불소이온전극 (Orion model 94-09, Fisher Scientific, U. S. A)을 pH/mv 메타 (Fisher model 750, Fisher Scientific U.S.A.)에 연결하여 사용하였다.

불소이온의 표준검량곡선은 NaF를 이용하여 만들었는데 이 곡선은 반대수용지에 mv대 불소이온 농도의 관

제로 나타냈다<sup>(10)</sup>.

### pH 조절 및 이온처리

pH에 따른 가용성 단백질의 불소함량을 조사하기 위하여 추출용액의 pH를 0.1M의 HCl과 NaOH로 조절하였다.

불소감량을 위해 처리한 이온의 종류는 K, Na, Ca, 및 Mg로 염화물 상태의 염들을 pH2 및 pH11에서 이온강도가 0.05M~2.0M이 되도록 조절하였다.

## 결과 및 고찰

### 크릴 근육내의 불소함량

생 크릴 및 자비한 크릴 근육에 결합된 불소 및 이온화되어 있는 불소함량을 측정한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Fluoride contents of raw and boiled krill muscle

	unit: ppm	
Fluoride	Raw muscle	Boiled muscle
Total fluoride	215.0	270.9
Fluoride bound to soluble protein	64.5	137.6
ionic fluoride	150.5	133.3

\* Total fluoride= fluoride bound to soluble protein + ionic fluoride

총 불소함량은 자비한 크릴 근육이 270.9ppm으로 생 크릴에 함유된 불소함량보다 높은 값을 보였다. 한편 불소함량을 불소의 존재형태에 따라 나누었을 때, 생 크릴에서는 이온화되어 있는 불소의 양이 총 불소함량의 70%로 결합형의 불소함량보다 높았는데 크릴을 자비하였을 때에는 이온형의 불소함량은 감소된 반면에 결합형의 불소량이 증가하는 것으로 나타났다.

### pH에 따른 불소함량의 변화

Fig. 1은 pH에 따라 가용성 단백질에 결합되어 있는 불소의 함량변화를 나타낸 결과로 생 크릴 및 자비한 크릴 모두 가용성 단백질에 결합된 불소의 함량이 pH4-6사이에서 높게 나타났지만 산성 pH에서는 2, 알칼리성 pH에서는 10부근에서 비교적 낮은 값을 보였다.

Newman<sup>(11)</sup>은 세포의 불소가 뼈에 집적되는데는 3단계의 heteroionic exchange process에 의하여 주로

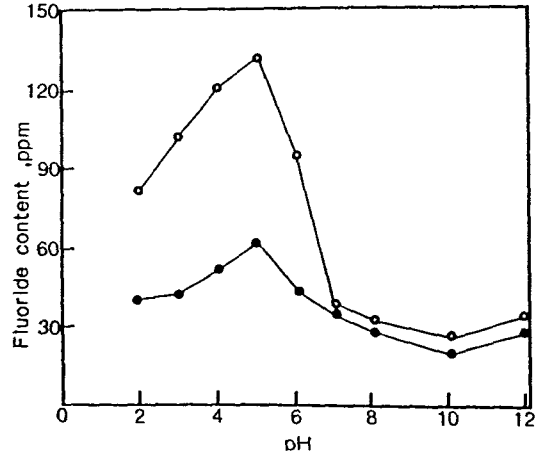


Fig. 1. Effect of pH on fluoride bound to soluble protein in raw and boiled antarctic krill muscle  
●: Raw ○: Boiled

hydroxy]기와 치환 반응에 의해 진행된다고 보고하였다. 따라서 크릴의 가용성 단백질에 결합된 불소는 추출용액중에 다량의 hydroxyl기가 존재하는 알칼리 용액, hydroxyl기와 크기가 비슷한 음이온 및 추출용액중에 불소이온과 결합이 가능한 양이온의 처리가 불소의 감량에 효과가 있을 것으로 사료된다. 마찬가지로 크릴의 가용성 단백질에 결합된 불소함량은 산보다는 알칼리용액으로 추출한 가용성 단백질이 더 낮은 것으로 나타났다.

또한 크릴근육으로 부터 가용성 단백질의 추출수율은 pH11이상에서 약 80%로 pH2에서의 56%에 비하여 비교적 높았기 때문에 단백질 추출수율은 물론 불소의 감량 측면에서 볼 때 알칼리 용액 (pH10-12)으로 크릴 단백질을 추출하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

### 이온의 종류 및 이온강도에 따른 불소함량의 변화

Fig 2와 Fig 3은 각각 1가 이온인 K와 Na, Fig 4와 Fig 5는 2가 이온인 Ca와 Mg가 크릴근육의 가용성 단백질에 결합된 불소의 함량에 미치는 영향을 나타낸 것으로 전반적으로 1가 이온이 2가 이온에 비하여 크릴근육의 가용성 단백질에 결합된 불소를 감량시키는데 효과가 있음을 나타냈다.

한편 이온강도에 따른 영향에 있어서 KCl은 단백질 추출용액의 이온강도가 0.2, pH가 11일 때 가용성 단백질의 불소함량은 약 9ppm 정도로 감소하였으며 이온강도가 증가할수록 그 함량이 증가하였다. NaCl은 추출용액의 이온강도가 0.05, pH가 11일 때 약 8ppm으로

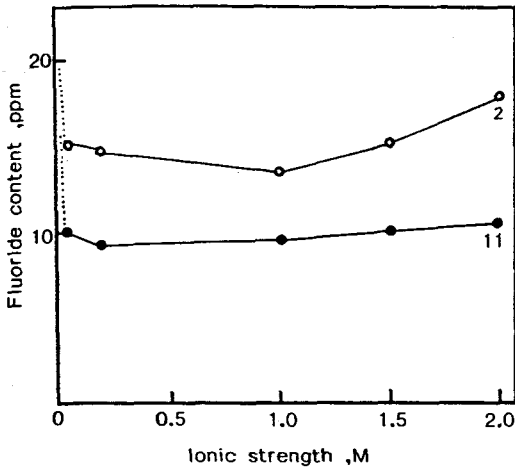


Fig. 2. Effect of ionic strength of potassium chloride on fluoride bound to soluble protein of Antarctic krill muscle at pH 2 and 11

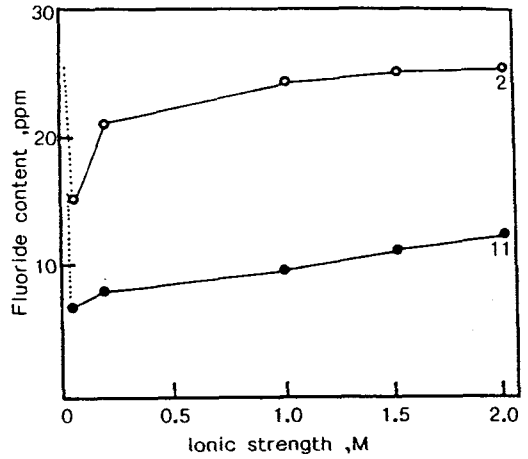


Fig. 3. Effect of ionic strength of sodium chloride on fluoride bound to soluble protein of Antarctic krill muscle at pH 2 and 11

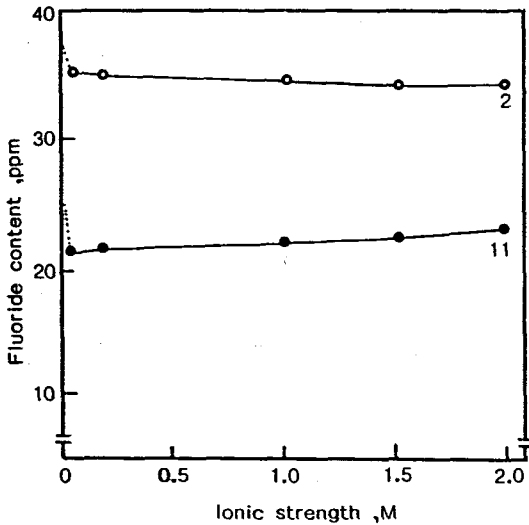


Fig. 4. Effect of ionic strength of calcium chloride on fluoride bound to soluble protein of Antarctic krill muscle at pH 2 and 11

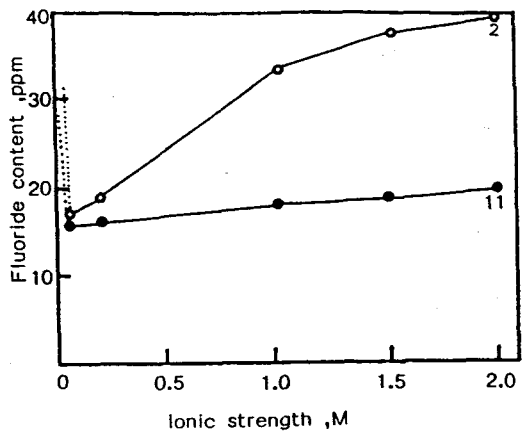


Fig. 5. Effect of ionic strength of magnesium chloride on fluoride bound to soluble protein of Antarctic krill muscle at pH 2 and 11

감소되었으며 이온강도가 증가할수록 그 함량이 크게 증가하는 경향을 보였다. 그러나 2가 이온중  $\text{CaCl}_2$  처리구는 추출용액의 pH가 2일 때 이온강도가 증가할수록 가용성 단백질의 불소함량이 약간씩 증가하였다.  $\text{MgCl}_2$ 의 경우 추출용액의 pH가 2일 때는 이온강도가 0.2-1.0범위에서 가용성 단백질의 불소함량이 크게 증가하였지만 pH11에서는 이온강도에 비례하여 가용성 단백질의 불소함량이 약간씩 증가하였다.

이상의 결과에서 크릴의 가용성 단백질에 결합된 불소 함량은 이온의 종류 및 이온강도에 의해 영향을 받으며, 1가 이온의 염화물인 NaCl의 이온강도가 0.05, 추출 pH가 11일 때 불소함량 감소에 가장 높은 효과를 보였다.

### 요 약

생 크릴근육 및 자비한 크릴근육에 이온화되어 있는 불소는 각각 총 불소함량의 70%, 49%이었으며 자비한 크릴근육의 총 불소함량이 생크릴근육에서 보다 높은 것이

트 나타났다. 크릴근육의 가용성 단백질에 결합된 불소 함량은 생크릴과 자비한 크릴 모두 pH4-6범위에서 높은 수준을 보였고 pH10 부근에서 가장 낮은 값을 보였다. 생 크릴근육의 가용성 단백질에 결합된 불소의 함량은 1 가지온인 Na 염의 이온강도가 0.05, pH11일 때 약 8 ppm으로 감소되어 불소감람에 효과적인 조건인 것으로 조사되었다.

## 문 헌

1. Arthur, B.D: *Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, Fluoride*, National Academy of Science, p. 218 (1971).
2. Martin, R.E: *Fod Technol*, 33,46 (1979)
3. Shapley, D.: *Science*, 196, 503 (1977).

4. Hawjes, N.: *Science*, 198, 709 (1977)
  5. Ellingsen, T. and Mohr, V.: *Process Biochem.*, 14, 14 (1979)
  6. Soevik, T. and Braekkan, O.R.: *J. Fish. Res. Can.*, 36, 1414 (1979)
  7. Christians, O. and Birnbaum, A., Lleineman, M., Manthey, M. and Oehlschlagen, J.: *Arch. Fishwiss.*, 33, 143 (1982)
  8. Ophaug, R.H.: *Biology and Medicine*, 155, 23 (1977)
  9. Singer, L.: *Analytical Biochemistry*, 10, 95 (1965)
  10. Doln, T. and Leggette, J.: *J. Assoc. odd. Anal. Chem.*, 61, 982 (1978)
  11. Newman, W.F.: *The Chemical Dynamics of Bone Mineral*, University of Chicago Press, p.209 (1958)
- (1987년 5월 1일 접수)