

## 무기질 소재로서 갑오징어갑의 성분 특성

조문래 · 허민수 · 김진수<sup>†</sup>  
경상대학교 해양생물이용학부, 해양산업연구소

## Food Component Characteristics of Cuttle Bone as a Mineral Source

Moon-Lae CHO, Min-Soo HEU and Jin-Soo KIM<sup>†</sup>  
Division of Marine Bioscience/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,  
Tongyeong 650-160, Korea

This study was conducted to get a knowledge on food components of cuttle bone (CB) as a food resource. The yields and ash contents of CB were about 7.5% on whole cuttle fish and about 90% on dry basis, respectively. The contents of heavy metal might not invoke health risk in using food resource. The major mineral of CB was calcium as about 22% in content. The yields, proximate compositions, heavy metal and mineral contents were not significantly different between domestic and imported CB. Judging from X-ray diffraction pattern, most of calcium in CB was present as a form of calcium carbonate (CC), and scanning electron micrograph showed irregular form. Buffering capacity of CB showed strongly at pH 7, and its pattern was the same as shown in that of CC. And CB solution showed a very high degree in turbidity comparing to that of CC solution. The solubility of CB was superior to that of CC, but inferior to those of calcium powders on the market. It was concluded from above results that CB could be effectively utilized as a calcium source.

**Key words:** Cuttle bone, Calcium source, Seafood processing by-products, Mineral source, Cuttle fish

### 서 론

수산물 가공공장에서는 수산물 가공 중 콜라겐, 수용성 단백질 등과 같은 유용 단백질 (Kim and Cho, 1996; Kim et al., 1997b; Suh et al., 1994), EPA, DHA 등과 같은 유용지질 (Kim et al., 1997a; Lee et al., 1992; Suh et al., 1995), 칼슘 등과 같은 유용 무기질 (Kim et al., 1998a; Kim et al., 2000b; Lee et al., 1997), 키틴과 같은 유용 탄수화물 (No and Samuel, 1992; Yang et al., 1992), taurine 등과 같은 유용 아미노산 (Lee et al., 1999; Cho et al., 2000) 및 기타 여러 가지 생리활성 물질 (Kim et al., 2000c; Kim et al., 1998b)이 다량 함유되어 있는 껍질, 내장, 뼈 및 자숙액 등과 같은 부산물이 대량으로 얻어지고 있다. 하지만 이들 부산물은 일부 만이 사료 등의 비식용 원료로 이용되고 있을 뿐이고, 대부분이 폐기되고 있어, 이의 유효 이용이 절실한 실정이다. 갑오징어는 연체동물 중에서 오징어 다음으로 생산량이 많으면서 (The Fisheries Association of Korea, 1997), 오징어에 비하여 조직감이 특이하여 소비자들의 호응도가 좋아 소비량은 점차 증가 하리라 전망된다. 이와 같은 갑오징어는 내부에 딱딱하면서 흰 배 모양의 비식용 갑이 가공 중 부산물로 발생된다. 갑오징어갑은 예로부터 여러 가지 농작물 및 과수의 비료로 많이 이용되어 왔고, 이의 기능은 무기질에 의하리라 추측된다. 따라서, 수산가공부산물인 갑오징어갑으로부터 식품성분을 검토하여 무기질 소재 등과 같이 식품가공소재 등으로 효율적으로 이용할 수 있다면 그 의미

는 상당히 크다. 한편, 식품가공부산물로부터 무기질 추출소재로의 이용과 같은 일련의 연구로는 Shin and Kim (1997)의 난각을 이용한 칼슘제의 제조, Lee et al. (1997)과 Kim et al. (2000a)은 어류뼈를 인공뼈 소재 및 칼슘 추출 소재로서 이용 가능성을 검토한 바가 있으나, 이들은 난각 및 어류뼈를 주소재로 하고 있다. 본 연구에서는 갑오징어 가공부산물인 갑을 식품 무기질 강화소재 등으로 이용하기 위한 일련의 기초 연구로 식품학적 성분 특성을 검토하였다.

### 재료 및 방법

#### 재 료

갑오징어 (*Sepia esculenta*) 갑은 2000년 1월에 부산시 사하구 소재 우영수산(주)로부터 갑오징어 가공 중 발생하는 부산물을 구입하여 원료로 사용하였다. 갑오징어갑은 이물질 제거를 위하여 가볍게 수세 및 탈수한 후 냉동고 (-25℃)에 보관하여 두고 실험에 사용하였다. 그리고, 수율은 총 갑오징어 중량에 대한 갑 중량의 상대비율 (%)로 하였다.

#### 일반성분 및 키틴

일반성분은 AOAC법 (1984)에 따라 수분은 상압가열건조법, 조지방은 Soxhlet법, 회분은 건식회화법으로 측정하였으며, 조단백질은 semimicro Kjeldahl법으로 질소를 정량한 후 질소계수 (6.25)를 이용하여 계산하였다. 그리고, 키틴은 Hackman의 방법 (1954)에 따라 갑오징어갑 (100 g)으로부터 키틴을 추출 및 동결건조한 후 이의 무게로 하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author: jinsukim@gaechuk.gsnu.ac.kr

**중금속 및 무기질 함량**

중금속 (수은, 구리, 아연, 납 및 카드뮴) 및 무기질 (칼슘, 인, 마그네슘, 망간, 철, 칼륨 및 나트륨)은 Tsutagawa et al. (1984)의 방법으로 유기질을 습식분해한 후 ICP (inductively coupled plasma spectrophotometer, Atomscan 25, TJA)로 분석하였다.

**X-ray 회절 및 미세구조**

구성성분 및 미세구조를 확인하기 위한 갑오징어갑은 동결 및 마쇄한 후 열풍건조한 다음, 이를 체가름 (100 mesh)하여 사용하였다. XRD 상분석은 40 KV, 30 mA의 조건과 10~70°C 범위의 온도 조건에서 x-ray diffractometer (Phlips expert system, Netherland)를 이용하여 측정하였고, 미세구조 분석은 시료를 백금코팅 처리한 후 주사전자현미경 (FESEM, XL 30 S, Netherland)으로 관찰 및 촬영하였다.

**완충능 및 탁도**

갑오징어갑의 완충능은 Assoumani (1998)의 방법을 약간 수정하여 다음과 같이 측정하였다. 갑오징어갑의 일정량 시료 (600 mg 칼슘)에 탈이온수 (100 mL)를 가하고 0.1 N HCl을 10 mL씩 첨가하면서 일정 pH에 도달할 때까지 측정하였다. 그리고, 탁도는 시료 용액의 pH가 4.0이 되도록 조정된 다음 660 nm에서 흡광도값으로 하였다.

**칼슘 용해도**

갑오징어갑의 칼슘 용해도는 Kim et al. (2000a)과 같은 방법으로 측정하였다. 즉, 일정량의 시료 (600 mg 칼슘)에 증류수를 100 mL 첨가하여 상온에서 3시간 진탕 반응시킨 다음 여과하여 상층액의 칼슘 함량을 칼슘의 용해도로 하였다.

**결과 및 고찰**

**수율 및 일반성분**

식품소재로서 이용 가능성을 검토하기 위하여 살펴 본 국내산 및 수입산 갑오징어갑의 수율은 Table 1과 같고, 일반성분은 Table 2와 같다. 원료 갑오징어갑은 국내산이 수입산에 비하여 보다 훨씬 컸고, 무거웠으나, 수율은 국내산이 7.6%, 수입산이 7.5% 부근으로 어획지에 따른 차이가 인정되지 않았다. 갑오징어갑의 조단백질은 국내산이 3.1%, 수입산이 2.8%, 조지방은 국내산이 1.2%, 수입산이 1.1%, 조회분은 국내산이 56.9%, 수입산이 56.5%, 키틴은 국내산이 1.8%, 수입산이 2.1%로 어획지에 따른 차이가 인정되지 않았고, 또한 주성분은 조회분으로 절반 이상을 차지하였다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 갑오징어갑은 대부분이 무기질로 구성되어 있어 수율면에서 무기질 추출소재로 적절하리라 판단되었고, 무기질 추출소재로 이용하고자 하는 경우 회분과 수분을 제외한 단백질, 지질 및 키틴 등과 같은 기타 성분의 함량이 낮아 추출이 용이하리라 판단되었다.

**Table 1. Comparison of yield of cuttle bone between domestic and imported cuttle fish**

Items	Caught area		
	Korea	India	
Length (cm)	Body	16.7~17.7 (17.2)*	8.0~9.0 (8.3)
	Whole	27.0~29.0 (27.7)	14.5~16.0 (15.0)
Weight (g)	Muscle	307.4~352.4 (331.4)	62.8~93.1 (79.6)
	Viscera	124.7~128.8 (126.2)	21.0~23.2 (22.2)
	Cuttle bone	34.5~43.8 (37.6)	6.8~9.6 (8.2)
	Total	466.6	90.6
Yields (%)	Muscle	66.9	72.3
	Viscera	25.5	20.2
	Cuttle bone	7.6	7.5
	Total	100.0	100.0

\*The values in the parentheses indicate mean.

**Table 2. Proximate composition and chitin contents of cuttle bone**

Components (g/100 g)	Caught area	
	Korea	India
Moisture	37.6 ± 1.4	38.2 ± 1.2
Crude protein	3.1 ± 0.0 (5.0)*	2.8 ± 0.0 (4.5)
Crude lipid	1.2 ± 0.0 (1.9)	1.1 ± 0.1 (1.8)
Crude ash	56.9 ± 0.1 (90.6)	56.5 ± 0.3 (91.4)
Chitin	1.8 ± 0.1 (2.9)	2.1 ± 0.2 (3.4)

\*The values in the parentheses are dry basis.

**중금속 함량**

갑오징어갑의 식품소재로서 이용 가능성을 식품위생적인 측면에서 검토하기 위하여 중금속 함량을 측정된 결과는 Table 3과 같다. 갑오징어갑의 중금속 함량은 어획지에 따라 큰 차이없이 수은의 경우 0.03~0.05 ppm 범위, 구리의 경우 0.33~0.52 ppm 범위, 아연의 경우 2.42~3.17 ppm 범위, 납의 경우 0.37~0.39 ppm 범위 및 카드뮴의 경우 0.06~0.07 ppm 범위이었다. 이와 같은 갑오징어갑의 중금속 함량은 수은의 경우 우리나라 총 수은 규제치인 0.5 mg/kg (Korea Food and Drug Administration, 1999)에 훨씬 못 미치는 수준이었고, 납, 카드뮴, 구리 및 아연의 경우는 일반 수산물과 유사한 수준 (Sho et al., 2000)이었다. 특히, 아연과 구리의 경우 우리 체내에 없어서는 안될 필수 무기질 성분으로서 현재 우리나라 국민의 섭취수준이 적절하거나 오히려 부족한 상태 (Sho et al., 2000)이므로, 이들 성분의 과잉섭취에 의한 위해 염

**Table 3. Heavy metal contents of cuttle bone**

Heavy metals (ppm)	Caught area	
	Korea	India
Mercury	0.05	0.03
Copper	0.52	0.33
Zinc	2.42	3.17
Lead	0.39	0.37
Cadmium	0.07	0.06

려는 없을 것으로 판단되었다. 이상의 중금속 함량의 결과로 미루어 보아 갑오징어갑을 식용소재로 이용하여도 중금속적인 측면에서는 안전하다고 판단되었다.

**무기질 함량**

갑오징어갑의 무기질 및 인 함량은 Table 4와 같다. 갑오징어갑의 경우 어획지에 관계없이 칼슘이 22,233~22,341 mg/100 g 범위로 거의 대부분을 차지하였고, 이에겐 훨씬 못미치나 다음으로 해수의 영향으로 나트륨이 583~615 mg/100 g 범위이었으며, 기타 마그네슘, 칼륨, 인 등은 각각 49~59 mg/100 g 범위, 41~42 mg/100 g 범위, 26~28 mg/100 g 범위 등으로 미량이었다. 한편 미량 무기성분인 망간과 철은 갑오징어갑에 각각 0.2~0.5 mg/100 g 범위 및 5.9~6.0 mg/100 g 범위로 미량 함유되어 있었다. 이상의 무기질 함량의 결과로 미루어 보아 갑오징어갑은 칼슘화합물로 구성되어 있다고 판단되었고, 따라서 수율적인 면으로 미루어 보아 갑오징어갑의 경우 칼슘추출소재로 이용하는 것이 적절하리라 생각되었다.

**Table 4. Contents of minerals of cuttle bone**

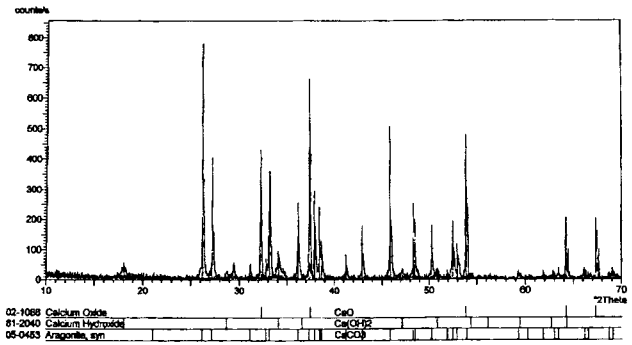
Minerals (mg/100 g)	Caught area	
	Korea	India
Calcium	22,341.4	22,233.6
Phosphorus	27.6	26.0
Magnesium	58.6	49.4
Manganese	0.5	0.2
Iron	5.9	6.0
Potassium	41.7	42.2
Sodium	583.0	615.3

**X-ray 회절 및 미세구조**

갑오징어갑의 주성분인 칼슘의 존재형태를 살펴보기 위하여 XRD상 분석을 실시한 결과는 Fig. 1과 같다. 갑오징어갑의 XRD상은 탄산칼슘 피크와 거의 대부분이 일치하여, 갑오징어갑을 구성하는 주성분인 칼슘은 탄산칼슘의 형태로 존재한다고 판단되었다. 그리고 갑오징어갑의 미세구조를 살펴보기 위하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과 비결정형이면서 용해도에 관여하리라 추측되는 다공성은 크게 인정되지 않았다. 그러나 Kim et al. (2000d)의 경우 표면 분석기를 이용하여 다공성을 검토한 결과 표면적이 활성탄 (200~1,000 m<sup>2</sup>/g)에 필적하는 다공성을 나타내었다고 보고한 바 있다.

**완충능**

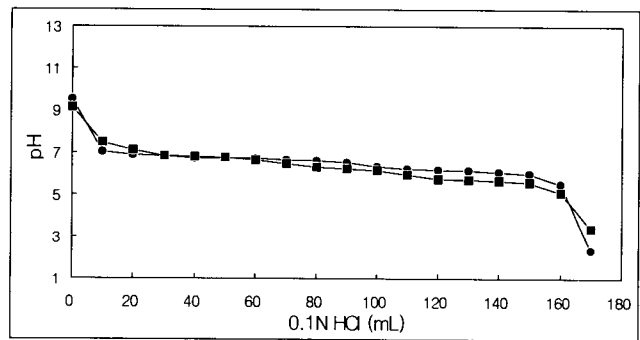
갑오징어갑 분말의 pH 완충능은 Fig. 3과 같다. 갑오징어갑 분말의 현탁액은 0.1 N HCl 10 mL 첨가로 pH 7부근으로 조정된 다음, 그 이후에는 첨가량에 관계없이 거의 변화없었고, 170 mL 첨가하는 경우 pH 3 부근으로 급격하게 저하하는 경향을 나타내었다. 따라서 갑오징어갑 분말의 경우 pH 7에서 상당히 강한 완충능을 나타내었고, 이와 같은 경향은 탄산칼슘과 큰 차이가 없



**Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of powdered cuttle bone.**



**Fig. 2. Scanning electron micrographs of powdered cuttle bone.**



**Fig. 3. Buffering capacity of powdered cuttle bone. (■, cuttle fish bone powder; ●, calcium carbonate)**

었다. 한편 연제품의 경우 제조 중 pH가 7부근으로 유지되어야 탄력에 관여하는 근원섬유 단백질의 변성이 적어 우수한 제품을 만들 수 있다 (Cho et al., 1984). 따라서 갑오징어갑 분말의 pH 완충능과 연제품의 제조과정 중 품질 특성 변화로 미루어 보아 갑오징어갑 분말의 경우 중화제로서 연제품 제조과정 등에 응용 가능하리라 사료되었다.

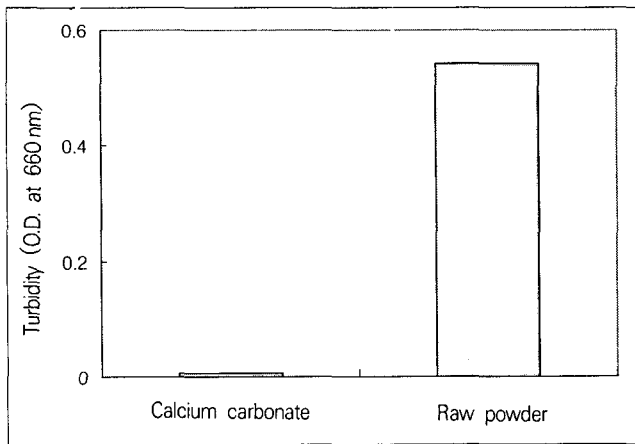


Fig. 4. Turbidity of cuttle bone and calcium carbonate.

탁도 및 용해도

갑오징어갑 분말의 가용화에 의한 탁도는 Fig. 4와 같다. 탄산칼슘의 경우 완전 가용화하는 경우 무색 투명하여 흡광도가 아주 낮으나, 갑오징어갑 분말의 경우 단백질, 키틴 등과 같은 이물질의 영향으로 가용화 중에는 상당히 기포성을 나타내면서 혼탁하여 흡광도가 상당히 높았다. 따라서 탁도의 결과로 미루어 보아 갑오징어갑 분말의 경우 완전 가용화가 되어도 혼탁도에 의해 제품의 품질에 악영향을 미치리라 판단되었고, 이로 인해 갑오징어갑 분말을 효율적으로 이용하기 위하여는 반드시 탁도의 개선이 이루어져야 하리라 판단되었다. 갑오징어갑 분말의 탈이온수에 대한 용해도는 Fig. 5와 같다. 가용화도는 갑오징어갑이 38.4 ppm으로 탄산칼슘에 비하여 높았으나, 기타 칼슘제에 비하여 상당히 낮은 경향이였다 (Kim et al., 2000a; Shin and Kim, 1997). 따라서 갑오징어갑으로부터 칼슘을 효율적으로 이용하기 위하여는 반드시 칼슘의 가용화 개선처리가 이루어져야 하리라 판단되었다.

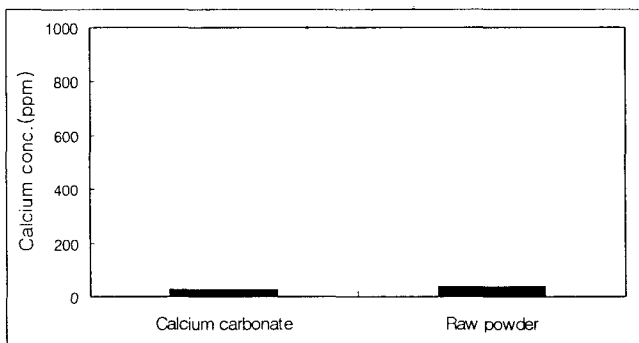


Fig. 5. Soluble calcium contents in powdered cuttle bone and calcium carbonate.

요 약

갑오징어 가공부산물인 갑오징어갑을 식품 무기질 강화소재 등으로 이용하기 위한 일련의 기초 연구로 갑오징어갑의 식품학적

성분 특성을 검토하였다. 갑오징어갑의 수율은 약 7.5%이었고, 이들은 회분이 약 90%로 대부분을 차지하였다. 갑오징어갑은 중금속 분석 결과 무기질 추출소재로서 중금속은 문제가 되지 않았다. 그리고, 갑오징어갑의 주요 무기성분은 칼슘이 약 22% 정도로 거의 대부분을 차지하였다. 이와 같은 수율, 일반성분 중금속 및 무기질 함량에 있어 국내산 및 수입산에 있어 큰 차이가 없었다. 갑오징어갑을 XRD 분석하여 본 결과 갑오징어갑은 탄산칼슘이 주 성분이었고, 전자현미경 관찰 결과 비정형의 결정을 이루고 있었다. 갑오징어갑은 pH 7 부근에서 상당히 강한 완충특성을 나타내었고, 탁도는 아주 높았다. 또한 용해도는 탄산칼슘보다는 약간 우수하였으나 전반적으로 낮아 칼슘제로 사용에 있어 제한을 받으리라 추정되었다. 이상의 결과로 미루어 보아 갑오징어갑은 칼슘 추출소재로 적절하리라 판단되었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

AOAC. 1984. Official Methods of Analysis. 14th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington D.C. USA.

Assoumani, M.B. 1998. Physical-chemical properties of calcium source. *Agro-Food-Industry Hi-Tech.* 9, 33~35.

Cho, S.Y., D.S. Joo, S.H. Park, H.J. Kang and J.K. Jeon. 2000. Change of taurine content in squid meat during squid processing and taurine content in the squid processing waste water. *J. Korean Fish. Soc.* 33, 51~54 (in Korean).

Cho, S.Y., E.H. Lee and J.H. Ha. 1984. Studies on improving the quality of sardine sausage. 2. Processing conditions of frozen sardine meat paste and quality stability during frozen storage. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 13, 143~148 (in Korean).

Hackman, R.H. 1954. Studies on chitin. 1. Enzymic degradation of chitin and chitin ester. *Aust. J. Biol. Sci.*, 7, 168~175.

Kim, H.S., M.Y. Lee and S.C. Kim. 2000d. Characteristics of sepia os as a calcium source. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 29, 743~746.

Kim, J.S., J.D. Choi and J.G. Koo. 1998a. Component characteristics of fish bone as a food source. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.*, 41, 67~72 (in Korean).

Kim, J.S., J.G. Kim and E.H. Lee. 1997a. Screening of by-products derived from marine food processing for extraction of DHA contained lipid. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.*, 40, 215~219 (in Korean).

Kim, J.S., J.G. Kim and S.Y. Cho. 1997b. Screening for the raw material of gelatin from the skins of some pelagic fishes and squid. *J. Korean Fish. Soc.*, 30, 55~61 (in Korean).

Kim, J.S., M.L. Cho and M.S. Heu. 2000a. 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. 2000b. Component characteristics of cooking tuna bone as a food resource. *J. Korean Fish. Soc.*, 33, 38~42 (in Korean).
- Kim, J.S. and S.Y. Cho. 1996. Screening for raw material of modified gelatin in marine animal skins caught in coastal offshore water in Korea. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.*, 39, 134~139 (in Korean).
- Kim, K.S., B.Y. Jeong, T.J. Bae and W.S. Oh. 1998b. Studies on the isolation, refining and utilization of lecithin from skipjack viscera oil. 1. The isolation and refining of lecithin. *J. Korean Fish. Soc.*, 31, 895~900 (in Korean).
- Kim, S.K., Y.R. Choi, P.J. Park, J.H. Choi and S.H. Moon. 2000c. Purification and characterization of antioxidative peptides from enzymatic hydrolysate of cod teiset protein. *J. Korean Fish. Soc.*, 33, 198~204 (in Korean).
- Korea Food and Drug Administration. 1999. 1999 Food code.
- 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 (in Korean).
- Lee, E.H., J.S. Kim, D.S. Joo and P.H. Kim. 1992. Characteristics of filefish viscera oil. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 25, 236~240 (in Korean).
- Lee, J.H., C.I. Ji, D.C. Park, Y.S. Gu, J.H. Park, Y.H. Park and S.B. Kim. 1999. Isolation of taurine from cooking wastes of anchovy factory ship. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 31, 1120~1123 (in Korean).
- No, H.K. and P.M. Samuel. 1992. Utilization of crawfish processing wastes as carotenoids, chitin and chitosan sources. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 21, 319~326.
- Shin, H.S. and K.H. Kim. 1997. Preparation of calcium powder from eggshell and use of organic acids for enhancement of calcium ionization. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.*, 40, 531~535 (in Korean).
- Sho, Y.S., J.S. Kim, S.Y. Chung, M.H. Kim and M.K. Hong. 2000. Trace metal contents in fishes and shellfishes and their safety evaluations. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 29, 549~554 (in Korean).
- Suh, J.S., S.Y. Cho, K.T. Son, J.S. Kim and E.H. Lee. 1994. Recovery and utilization of proteins and lipids from the washing wastewater in marine manufacture by isoelectric point shifting precipitation method. 2. Utilization of the recovered proteins as the material of a processed food. *J. Korean Fish. Soc.*, 27, 495~500 (in Korean).
- Suh, J.S., S.Y. Cho, K.T. Son, J.S. Lee 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. 3. Utilization of the recovered lipids as the material of a processed food. *J. Korean Fish. Soc.*, 28, 157~162 (in Korean).
- The Fisheries Association of Korea. 1997. *Korean Fisheries Yearbook*. Dongyang Publishing Co., Seoul, pp. 354~363.
- Tsutagawa, Y., Y. Hosogai and H. Kawai. 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).
- Yang, R., J.H. Hyon and Y.H. Whang. 1992. A basic study on chitin from krill and kruma prawn for industrial use. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 24, 14~24 (in Korean).

---

2001년 7월 4일 접수

2001년 9월 8일 수리