

Electrocondensation 방법에 의한 크릴 불소 감량

김길환·김동만·김영호

한국식품개발연구원 식품공학연구소

Fluoride Reduction of Antarctic Krill by Electrocondensation Method

Kil-Hwan Kim, Dong-Man Kim and Young-Ho Kim

Food Science and Technology Lab., Korea Food Research Institute

Abstract

Electrocondensation method using aluminum electrodes was developed to remove excess amount of fluoride contained in Antarctic krill. Fluoride amount was reduced differently according to fluoride forms (total, ionic and bound) and sections (whole, muscle flesh and chitinous) of the Antarctic krill during electrocondensation process. Total, ionic and bound fluoride could be reduced by 56%, 35% and 60% of the initial amount contained in the whole body, respectively and reduced by 49%, 57% and 34% of the initial amount in the muscle flesh, respectively by electrocondensation process for 120 min. In the case of chitinous section of the Antarctic krill, 68% of total fluoride could be decreased by this process for 120 min.

Key words: Antarctic krill, fluoride reduction, electrocondensation

서 론

1979년 Soevik 과 Braekkan⁽¹⁾에 의해 크릴에 불소가 과량 축적되어 있다는 보고가 발표된 이후, 많은 실험결과가 이를 뒷받침해 주고 있으며^(2,3), 크릴의 식량 자원으로서의 이용에 문제점으로 대두되고 있다.

불소는 인체의 뼈와 치아에 fluoroapatite 형태로 체내의 95% 정도가 집적되어 있으며, 과다한 불소섭취는 뼈에 이상이 생기고 (skeletal fluorosis), 치아의 에나멜층에 반점이 생기는 이상증세 (dental fluorosis)가 발생되며, 하루에 8mg 이상을 장기간 섭취하면 척추, 신경조직 등에 장애가 발생하는 것으로 알려져 있다^(4,5).

이와 같은 불소의 독성 때문에 미국과 유럽 각국은 식품 중의 불소함량 한계치를 법적으로 규제하고 있기에, 크릴을 식량자원으로 이용하기 위해서는 크릴에 과량 존재하는 불소함량을 감소시켜야 하는 연구가 선행되어야만 한다. 크릴의 불소를 제거하여 식용가능한 단백질원으로 이용하고자 하는 노력은 서독, 폴란드, 소련, 일본 등에서 지속적으로 이루어지고 있으며, 그 원리는 모두 각피를 깨끗이 제거하여 가능한 저농도의 불

소를 함유한 육질을 얻고자 하는 것이나^(6,7) 크릴의 불소감량 문제는 아직 명확하게 해결되지 못한 상태이다.

본 연구에서는 기계적 탈각방법에 의한 불소문제를 해결하기 보다는 물리적 방법으로 불소감량 문제에 접근하였으며, 이러한 시도으로써 불소를 알루미늄전극에 결합·침전시키는 방법을 이용하여 크릴에 과량 함유된 불소를 제거함과 동시에 총불소농도, 이온상태의 불소농도 및 결합상태의 불소농도의 감량변화를 측정하여 크릴체내에서의 불소이동기작에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

남빙양크릴 (*Euphausia superba*, Dana)은 수산청으로부터 생냉동블럭으로 분양받았으며, 냉동건조하여 시료로 사용하였다.

실험기구 및 장치

실험에 사용된 모든 기구는 폴리에틸렌이나 폴리스티렌 재질의 제품이었으며 30% 질산용액으로 세척하고 2차 증류수로 재수세한 후 건조시켜 사용하였다. 페트리접시는 폴리스티렌 재질의 직경 5mm, 높이 1.2

Corresponding author: Kil-Hwan Kim, Food Sci., Technol. Lab., KFRI, 39-1, Haweolgokdong, Seongbukgu, Seoul 130-605, Korea

mm 규격의 1회용 제품을 구입하여 사용하였다. 불소 이온전극은 fluoride ion selective electrode(Orion model 96-09-00)로서 pH meter(Accument[®] 925, Fisher Scientific)에 연결하여 사용하였다.

일반성분 분석

냉동건조한 크릴의 일반성분은 A. O. A. C. 방법⁽⁸⁾으로 분석하여 Table 1에 나타냈다.

표준용액 조제

불소이온을 측정하기 위한 표준용액은 sodium fluoride(NaF)를 이용하여 Anon⁽⁹⁾의 방법으로 조제하였다.

TISAB 용액 조제

TISAB(total ionic strength adjust buffer) 용액⁽¹⁰⁾은 58g의 NaCl과 4g의 CDTA(cyclohexylene dinitrilo tetraacetic acid)를 57ml의 빙초산과 500ml의 2차 증류수에 용해시킨 다음, 5N NaOH 용액으로 pH를 5.0-5.5로 조정하여 증류수로 1l 되게 희석하였다.

총불소농도

총불소농도의 측정은 Dabeka 등⁽¹¹⁾의 microdiffusion 방법으로 측정하였다.

이온상태의 불소농도

이온상태의 불소농도는 Ophaug와 Singer⁽¹²⁾의 방법을 이용하여 측정하였다. 각 불소농도 측정을 위한 표준곡선은 매 실험마다 표준용액으로 작성하였으며, 각 시료의 불소농도는 표준곡선식에 의해 계산하였다.

결합상태의 불소농도

결합상태의 불소농도는 총불소농도에서 이온상태의 불소농도를 제한 값으로 나타냈다.

불소감량방법

Table 1. Proximate composition of Antarctic krill
(unit: %, wet basis)

Composition	whole body	muscle flesh
moisture	6.7	6.7
crude protein	65.3	76.0
crude fat	7.8	8.5
crude ash	7.2	1.3

음용수(우물물)에 과량 용해되어 있는 불소이온을 제거시키기 위해 사용하였던 Ming 등⁽¹³⁾의 방법을 응용하여 크릴체내의 과다한 불소함량을 electrocondensation 방법으로 감량시켰으며, 그 감량방법 및 장치의 제원은 Fig. 1과 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

알루미늄전극판을 이용한 electrocondensation 방법은 전해질 용액속에 2개의 알루미늄판을 침지시킨 후 여기에 양(+), 음(-) 전류를 각각 연결시켜 줄 때 전기분해에 의하여 양극의 알루미늄판에서 Al^{3+} 양이온이 유리되고, F^- , OH^- 또는 OR^- 등의 음이온이 결합되어 $Al(OH)_3$, AlF_6^{3-} 또는 Na_3AlF_6 (cryorite)가 형성되어 불소가 침전 분리되는 성질을 이용한 것으

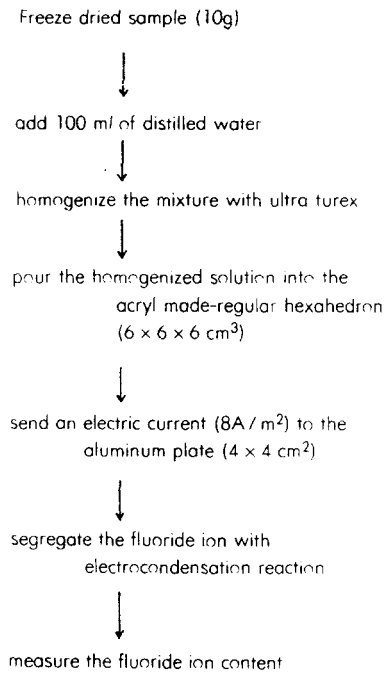
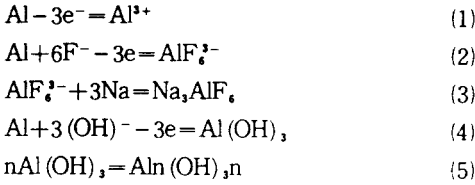


Fig. 1. Procedure for reduction of fluoride from Antarctic krill

Table 2. Specification of electrocondensation apparatus

Item	Specification
area of plate	4 x 4 cm ²
power	D C
current density	8 A / m ²
distance between plates	4 cm
plate material	aluminum

로 주요반응식은 다음과 같다.



식품 및 동물체에 함유된 불소는 이온형태와 결합형태의 두 종류로 존재하며⁽¹⁴⁾, 동물체내에서의 불소 존재형태 비율은 부위별 종류에 따라 달리 나타나는 것으로 보고되고 있다⁽¹²⁾.

Table 3은 육질과 껍질을 분리하지 않은 건조크릴의 불소농도 변화를 전기분해반응 시간별로 측정된 것으로 불소이온 존재형태별로 나타냈다. 전기분해반응전의 불소농도와 전기분해반응 120분 후의 불소농도를 비교하면, 총불소농도는 1920.4 ppm에서 849.8 ppm으로 56%가 감량되었으며, 이 중에서 이온상태의 불소농도는 300.5 ppm에서 196.3 ppm으로 35%가 감량된 반면 결합상태의 불소농도는 1619.9 ppm에서 653.5 ppm으로 60%가 감량되었다. 이러한 불소농도의 감량 경향을 전기분해 반응시간에 따라 살펴보면 (Fig. 2), 불소이온의 존재형태에 관계없이 반응초기에는 불소가 급격히 감량되다가 일정시간이 경과된 후에는 서서히 감량되는 양상을 보였으며, 반응시간에 관계없이 결합상태의 불소제거 속도가 가장 빠른 것으로 나타났다.

전기분해 반응시간에 따른 크릴 육질의 불소농도 감량결과는 Table 4와 Fig. 3에 나타난 바와 같다. 전기분해 반응전 크릴 육질의 초기 불소농도는 98.6 ppm이었으며, 이 중에서 이온상태의 불소농도는 62.9 ppm으로 64%를, 결합상태의 불소농도는 35.7 ppm으로 36%를 차지하여 박 등⁽¹⁵⁾의 결과와 유사한 양상을 보였다. 이와 같이 결합상태의 불소보다 이온상태의 불소가 높은 비율을 차지하고 있는 크릴 육질의 불소농도 감량변화를 전기분해 반응시간에 따라 살펴보면 반응초

Table 3. Changes in fluoride concentration of Antarctic krill whole body during electrocondensation process

(unit: mgF⁻ / kg sample, dry basis)

Reaction time	Total F	Ionic F	Bound F
0	1920.4	300.5	1619.9
10	1393.6	267.0	1126.6
30	1126.1	228.6	897.5
60	961.0	211.9	749.1
90	879.7	204.1	675.6
120	849.8	196.3	653.5

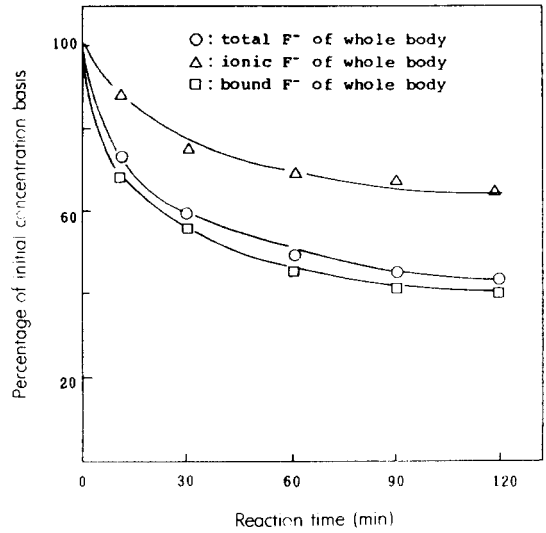


Fig. 2. Changes in fluoride concentration of Antarctic krill whole body during electrocondensation process

Table 4. Changes in fluoride concentration of Antarctic krill muscle flesh during electrocondensation process (unit: mgF⁻ / kg sample, dry basis)

Reaction time	Total F	Ionic F	Bound F
0	98.6	62.9	35.7
10	59.5	36.2	23.3
30	54.0	31.0	23.0
60	51.3	29.2	22.1
90	50.8	27.3	23.5
120	50.5	27.1	23.4

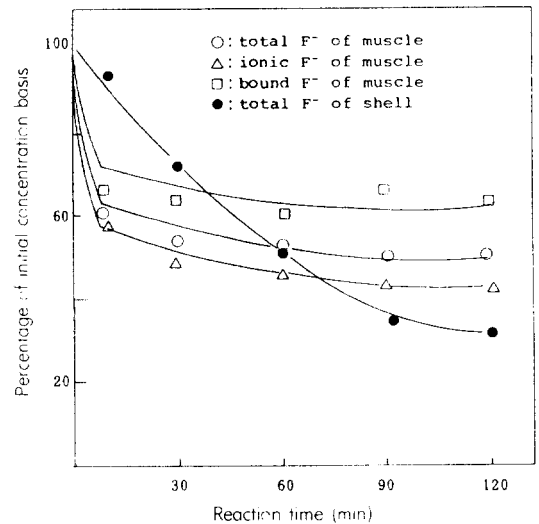


Fig. 3. Changes in fluoride concentration of Antarctic krill muscle flesh and shell during electrocondensation process

기인 10분 이내에 급격한 감량이 발생하였으나, 그 이후에는 서서히 감소하는 경향을 나타냈으며 전기분해반응 120분 후에는 전기분해 반응전의 초기농도에 비하여 이온상태의 불소농도는 57%가, 결합상태의 불소농도는 34%가 그리고 총불소농도는 49%가 각각 감량되었다.

한편 키틴질부위의 총불소농도는 Table 5에 나타난 바와 같이 전기분해 반응전에는 3227.5 ppm 이던 것이 전기분해반응 120분 후에는 1044.8 ppm을 나타내어 반응전에 비하여 68%를 감량시킬 수 있었으며, 육질의 불소농도 감량곡선과는 달리 반응시간에 따라 비례적으로 불소가 감량되는 경향($r = -0.975$)을 나타냈다 (Fig. 3).

요 약

크릴에 과량 존재하는 불소를 감량시키고자 전기분해 반응에 의한 electrocondensation 방법을 이용하였다. Electrocondensation 방법에 의한 크릴 불소의 감량정도는 불소이온의 존재형태(이온 및 결합상태의 불소, 총불소)와 시료의 부위(육질, 키틴질, 건조크릴)에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. 전기분해 반응시간에 따른 불소의 감량곡선을 살펴보면, 반응초기에는 불소의 감량이 빠르게 진행되었으나 일정시간 이후부터는 서서히 감량되는 경향을 나타내어 전기분해반응 120분 후에는 반응전 초기 불소농도의 30~70% 수준까지 감량시킬 수 있었다. 이상의 결과를 살펴볼 때, electrocondensation 방법으로 크릴에 과량 함유되어 있는 불소를 상당량 제거하였지만, 아직도 많은 양의 불소가 각 시료에 잔재하고 있어, 완전한 불소제거를 위해서는 보다 깊은 연구가 필요로 되는 것으로 생각되었다. 즉 Newman⁽¹⁶⁾은 세포외 불소가 뼈에 집적되는 과정에서 hydroxyl 기와의 치환반응을 고찰하였고, Rehbein 등⁽¹⁷⁾은 크릴을 주 먹이사슬로 하는 남극어류

의 대부분이 chitinase와 protease 등의 강한 효소활성으로 크릴을 소화하는 과정에서 불소가 유리되어 체외로 방출되는 것으로 고찰하고 있어, 불소의 이동기작 및 집적과정에 대한 깊은 연구와 더불어 electrocondensation 방법을 보다 효율적으로 이용할 수 있는 방안이 모색된다면 크릴의 불소문제는 완전히 해결될 수 있을 것으로 생각되었다.

감사의 말

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구과제의 지원으로 이루어졌으며, 지면을 통해 사의를 포함합니다.

문 헌

1. Soevik, T. and Braekkan, O.R.: Fluoride in Antarctic krill and Atlantic krill. *J. Fish. Res. Board Can.*, **36**(11), 1414(1979)
2. Christians, O.: New information of the fluoride in krill. *Inf. Fischwirtch*, **28**(2), 70(1981)
3. Christians, O., Schreiber, W. and Manthey, M.: Krill processing and the fluoride problem. *Proc. 6th Int. Conf. Food Sci. Tech.*, **1**, 167(1983)
4. Jones, H.B. and Greden, A.: Environmental factors in the origin of cancer and estimates of the possible hazard to man. *Food Cosmet. Toxicol.*, **13**, 251(1975)
5. Underwood, E.J.: *Trace elements in human and animal nutrition*. 4th ed., Academic, New York, p. 468(1977)
6. Christians, O., Birnbaum, A., Leinemann, M., Manthey, M. and Oehlenschlager, J.: Processing and product development. *Arch. FischWiss.*, **33**, 143(1982)
7. Oehlenschlager, J. and Rehbein, H.: Chemical composition of some tissues of the Antarctic fish *Notothenia Rossi Marmorata*, Fisher 1885*. *Food Chemistry*, **8**, 291(1982)
8. A.O.A.C.: *Official methods of analysis*. 15th ed., Association of official analytical chemists, Washington D.C.(1984)
9. Anon: Fluoride ion selective electrode method. *J. AOAC.*, **58**(2), 7A02(1979)
10. Anon: *Orion reseach instruction manual*. 2(1982)
11. Dabeka, R.W., Mckenzie, A.D. and Conacher, H.B. S.: Microdiffusion and fluoride specific electrode

Table 5. Changes in fluoride concentration of Antarctic krill shell during electrocondensation process

(unit: mgF⁻ / kg sample, dry basis)

Reaction time	Total F
0	3227.5
10	2954.2
30	2366.2
60	1683.9
90	1178.9
120	1044.8

- determination of fluoride in foods. *J. AOAC.*, 62(5), 1065(1979)
12. Ophaug, R.H. and Singer, L.: Influence of variations of in fluoride intake on the ionic and bound fractions of plasma and muscle fluoride. *Proceed. Soc. Exp. Biol. Med.*, 155, 23(1977)
 13. Ming, L. Yi, S.R., Hua, Z.J., Lei, B.Y.W., Ping, L. and Fuwa, K.C.: Elimination of excess fluoride in potable water with coacervation by electrolysis using an aluminum anode. *Fluoride*, 20(2), 54(1987)
 14. Subba Rao, G.: Dietary intake and bioavailability of fluoride. *Ann. Rev. Nutr.*, 4, 115(1984)
 15. 박현진, 함경식, 김동만, 김길환: 남빙양 크릴 육중에 함유된 불소의 감량에 관한 연구. *한국식품과학회지*, 20(1), 19(1988)
 16. Newman, W.F.: *The Chemical Dynamics of Bone Mineral*, University of Chicago Press, p.209(1958)
 17. Rehbein, H., Danulat, E. and Leinemann, M.: Activities of chitinase and protease and concentration of fluoride in the digestive tract of Antarctic fishes feeding on krill. *Comp. Biochem. Physiol.* 85A3, 545(1986)
-
- (1989년 12월 29일 접수)