

칼슘원으로서의 오적골의 특성연구

- 연구노트 -

김한수 · 이미영 · 이승철[†]

경남대학교 식품생물공학전공

Characteristics of Sepiae Os As a Calcium Source

Han-Soo Kim, Mi-Young Lee and Seung-Cheol Lee[†]

Dept. of Food Science and Biotechnology, Kyungnam University, Masan 631 701, Korea

Abstract

The possibility of sepiae os as a calcium supplement in food was studied. Elementary contents of sepiae os were as follows: Ca 53.254%, O 26.781%, Na 14.905%, Cl 4.37%, Sr 0.507%, P 0.064%, S 0.068% and Si 0.051%, respectively. Most of calcium in sepiae os was present as a form of CaCO₃. Surface area of sepiae os was found as 386 m²/g, and scanning electron micrograph showed sepiae os has multilayer structure. Buffering capacity of sepiae os showed same pattern as that of CaCO₃. With above results, sepiae os can be used as a calcium supplement in food with good characteristics.

Key words: sepiae os, calcium source, characteristics

서 론

칼슘은 인체의 필수원소로서, 골격과 치아의 형성, 혈액의 응고, 근육의 수축이완, 신경 전달작용, 세포막의 투과성 조절, 비타민 B₁₂의 흡수, 세포막의 융합 및 분열 등 아주 광범위하게 작용하고 있다(1). 칼슘은 일반적으로 우유, 멸치 등의 식품으로부터 섭취를 하고 있으나 칼슘이 많이 요구되는 성장기 어린이나 폐경기 이후의 여성들은 칼슘 섭취가 부족하기 쉽다(2,3). 특히, 골다공증의 발병 요인으로서 칼슘의 섭취, 칼슘의 대사 및 관련인자들에 관한 연구결과로 지속적인 충분한 칼슘 섭취가 골다공증의 예방과 치료에 필수요건임이 확인되었다(4). 따라서, 체내이용성이 높은 칼슘 급원식품, 칼슘 강화식품, 칼슘 보충제 및 칼슘 이용성 증진물질 등 칼슘의 양적, 질적 섭취방안에 대한 연구가 수행되었다(5-9).

우리나라의 식품공전에는 칼슘함유식품을 칼슘을 많이 함유한 동·식물을 원료로 하여 식용에 적합하도록 분쇄, 정제, 살균하여 분말로 한 것이거나 소성하여 분말로 한 것 또는 이를 주원료로 하여 섭취가 용이하도록 액상, 페이스트상, 분말, 과립, 정제, 캡슐 등으로 가공한 것이라 명시되어 있다(10). 이를 기준하여 우리나라에서는 소뼈 분말, 난각분말, 조개껍질분말을 주된 소재로 이용하여 칼슘식품시장이 형성되고 있으며, 1998년에는 칼슘소비량이 207톤으로 추정되고 금액은 약 900억원에 이른다(11). 일본에서의 칼슘원료 유통량은 22,000톤으로 추정되며

식품용 칼슘원료의 유통량은 탄산칼슘이 약 13,000톤, 유기산칼슘 2,800톤, 난각 유래제품이 약 2,000톤, 폐각 유래제품이 1,000톤 등으로 추정된다(12).

본 연구에서는 수산폐기물로 발생하는 갑오징어(*Sepia esculenta* Hoyle)의 내갑골(sepiae os, 이하 오적골)의 칼슘소재 가능성을 확인하였다. 오적골은 예로부터 한방에서 지혈제 등으로 이용되어 왔으며, 약리작용으로는 항케양 작용이 있다고 알려져 왔다(13). 따라서, 오적골의 칼슘 함량, 칼슘의 물리적 및 화학적 특성을 조사하여 칼슘원으로서의 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 오적골은 1999년 10월 경상남도 마산시의 어시장으로부터 건조된 것을 구입하여 심온냉동기에 넣어서 보관하며 분석에 이용하였고, 그 외 사용된 시약들은 분석용 등급의 시약을 이용하였다.

오적골의 칼슘성분분석

오적골의 원소 함량 및 칼슘의 존재 형태를 알기 위하여 XRF(Philips PW2400, Netherland)를 이용하였다. 즉, 오적골의 평탄면 형태와 균일한 입도분포를 위해 binder(Cat. 600, Chemplex Co., USA)를 30% 첨가한 후 혼합하

[†]To whom all correspondence should be addressed

여 20톤의 압력으로 압착하여 평탄면으로 전처리한 후 시료로 이용하여 분석하였다. XRD 상분석(Philips expert system, Netherland)은 40 KV, 30 mA의 조건에서 10~70°C의 범위에서 분석하였다. 또한, 열중량 분석(TA Instruments Model SDT 2960, USA)은 5°C/min로 1000°C까지 온도를 상승시키며 분석하였다.

다공성 분석

오적골의 표면적과 미세구멍 크기를 측정하여 계산하였다. 즉, 오적골을 200°C에서 8시간 동안 탈기한 후 N₂ 가스를 흡착 가스로 이용하였으며, 표면분석기(Micromeritics ASAP 2010, USA)를 이용하여 BET방법으로 비표면적과 입자의 크기를 구하였다.

미세구조분석(Scanning electron microscope : SEM)

오적골의 미세구조를 확인하기 위해 막자사발로 마쇄한 오적골 분말을 백금 코팅처리 후 주사전자현미경(SEM, ABT-32 Model, Topcon사, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

완충용량 측정

오적골의 완충특성을 조사하기 위하여 Assoumani의 방법(14)에 의한 적정실험을 수행하였다. 즉, 25 g의 오적골 또는 CaCO₃를 100 mL의 탈이온수에 녹인 뒤 초기 pH를 측정하고 0.1 N HCl의 10 mL씩 첨가하면서 일정 pH에 도달할 때까지 측정하였다.

결과 및 고찰

칼슘은 일상 식품에 함유되어 있어 매일같이 섭취하고 있지만, 부족하기 쉬운 영양소이다. 칼슘의 공급원으로서 많은 식품이 연구되어 왔고(15,16), 특히 수산폐기물을 칼슘소재원으로 이용하려는 연구도 있었지만(17,18), 오적골에 관하여는 아직까지 보고된 바 없다. 칼슘원 소재로서 오적골의 성분을 분석하기 위해 XRF분석, XRD 상분석, 열중량 분석을 수행하였다. 먼저, XRF를 이용하여 오적골의 성분을 분석한 결과(Table 1), 오적골에는 53.254%의 칼슘이 함유되어 있었으며, 굴 패각의 경우(17) 칼슘이 39.64%인 것과 비교하면 오적골은 훨씬 많은 칼슘이 함유하고 있음을 알 수 있다. 또한, 산소도 26.781%가 함유되어 있으며, 다른 미량 원소와 비교하여 볼 때 산소

는 대부분 칼슘과 결합된 형태로 존재함을 유추할 수 있다.

오적골을 구성하고 있는 칼슘의 존재 형태를 조사하기 위해 XRD 상분석을 행하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, 아래의 표준시료인 CaCO₃와 오적골을 비교한 결과 peak가 대부분 일치하는 것으로 보아 오적골을 구성하는 칼슘은 대부분 CaCO₃임을 확인할 수 있었다. 또한, 열중량 분석으로 칼슘의 존재형태를 재확인하였다. 즉, 오적골에 존재하는 칼슘의 대부분이 CaCO₃ 형태로 존재한다면 열량분석을 수행하여 온도를 상승시키면 CaCO₃의 CO₂가 분해되어 중량의 감소가 일어날 것이다. Fig. 2의 결과에서, 온도가 상승한 후, 약 50%의 중량이 소실되었으며, 이는 존재하는 칼슘이 대부분 CO₂와 결합한 CaCO₃ 형태임을 확인할 수 있었다.

칼슘 소재의 다공성은 완충제나 유해물질 흡착물질로 많은 중요성을 가지고 있으며, 입자의 크기는 식품첨가시 식감에 관여하기 때문에 BET표면적을 측정하여 다공성을 확인하였다. 오적골의 표면적은 386 m²/g으로 측정되었는데, 이 수치는 CaCO₃의 표면적이 1.7 m²/g이며, 해조칼슘미네랄로 시판 중인 AQUACAL이 9.4 m²/g, 활성탄이 200~1,000 m²/g인 것에 비하면(18) 매우 큰 표면적을 보유하고 있음을 알 수 있다. 즉, 오적골에 존재하는 CaCO₃는 다른 칼슘 소재에 비해 다공성이 높으며, 이는 생체이용률이 높음을 의미한다. 오적골의 구조를 전자현

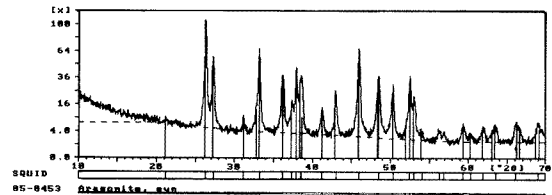


Fig. 1. XRD analysis of sepiae os.
Standard material used was CaCO₃.

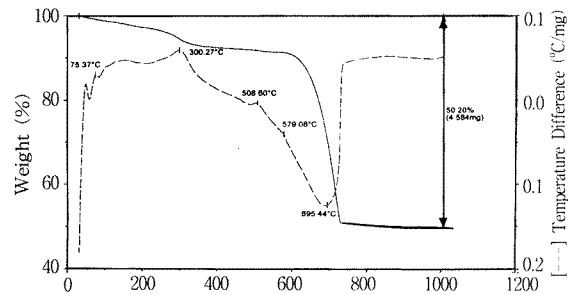


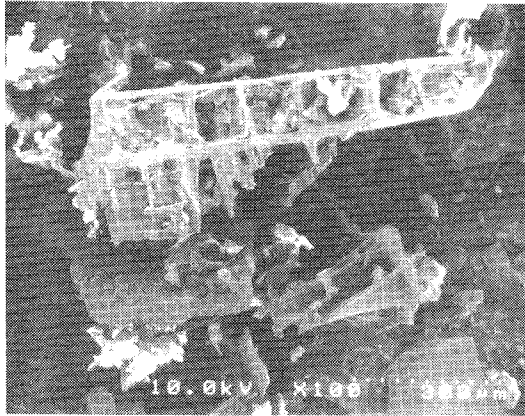
Fig. 2. Heat absorption analysis of sepiae os.

Table 1. Element analysis of sepiae os

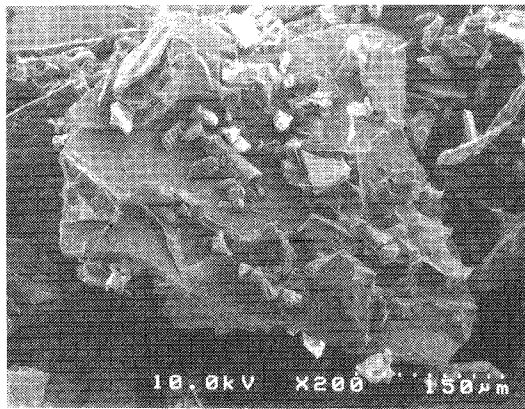
Element	Ca	O	Na	Cl	Sr	S	P	Si
(%)	53.254	26.781	14.905	4.370	0.507	0.068	0.064	0.051

미경으로 관찰한 결과(Fig. 3), 오적골은 다층구조의 높은 다공성을 지니고 있음을 확인되었다.

오적골의 완충용량을 CaCO₃와 비교하였다(Fig. 4). 완충용량은 pH 변화를 조절하는 염의 능력, 즉 산성화를 중화할 수 있는 능력으로서 산도가 높은 식품에 칼슘염을



(A)



(B)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of sepiae os. A: ×100, and B: ×200

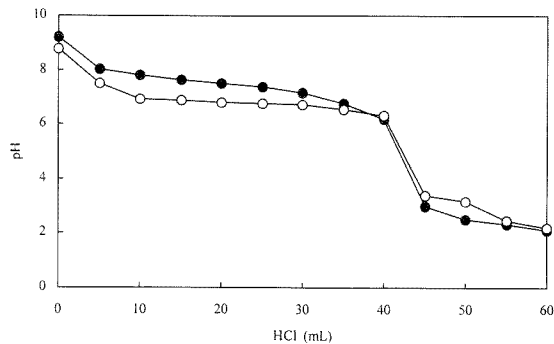


Fig. 4. Buffering capacity of sepiae os (closed circle) and CaCO₃ (open circle).

첨가할 때 pH를 중화하며 침전을 방지하는 지표로 이용될 수 있다(18). 먼저 칼슘염의 최초 pH를 측정하고, 산을 정해진 pH에 도달할 때까지 가하여 해당 칼슘염의 완충용량을 측정하였다. 오적골은 대체로 CaCO₃와 유사한 완충용량을 나타내었는데, HCl이 40 mL까지 첨가된 경우까지는 CaCO₃보다 완충능력이 우수하며, 40 mL를 넘게 첨가된 경우에는 CaCO₃보다 완충능력이 떨어짐을 관찰할 수 있다. CaCO₃가 일반적으로 이용되는 우수한 칼슘보충제임을 감안하면 오적골도 칼슘보충제로 이용가능함을 의미한다.

요 약

에로부터 민간요법이나 한방에서 약품소재로서 이용되어 온 오적골의 칼슘공급원으로서의 특성을 조사하였다. 오적골은 53.254%의 칼슘이 함유되어 있으며, O, Na, Cl, Sr, S, P, Si이 각각 26.781%, 14.905%, 4.37%, 0.507%, 0.068%, 0.064%, 0.051% 존재하였다. XRD 상분석 결과, 오적골에 존재하는 칼슘은 CaCO₃ 형태로 존재하며, 오적골의 표면적은 386 m²/g으로서 CaCO₃의 1.7 m²/g과 비교하였을 때 200배 이상의 다공성을 가지고 있고 전자현미경사진으로 다층구조의 다공성을 관찰하였다. 오적골은 CaCO₃와 유사한 pH 완충용량을 나타내었고, 이로써 식품용 칼슘 소재로서의 이용가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육부 BK21 핵심전문연구사업의 지원에 의해 일부 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Allen, L.H.: Calcium bioavailability and absorption: A review. *Am. J. Clin. Nutr.*, **35**, 738-808 (1982)
- Oh, J.J., Hong, E.S., Baik, I.K., Lee, H.S. and Lim, H.S.: Effects of dietary calcium, protein, and phosphorus intakes on bone mineral density in Korean premenopausal women. *Korean J. Nutr.*, **29**, 59-69 (1996)
- Heaney, R.P.: Nutritional factors in osteoporosis. *Ann. Rev. Nutr.*, **13**, 287-316 (1993)
- Recker, R.R., Bammi, A., Barger-Lux, J. and Heaney, R.P.: Calcium absorbability from milk products, and imitation milk and calcium carbonate. *Am. J. Clin. Nutr.*, **47**, 93-95 (1988)
- Lee, H.O.: Study on the apparent absorption rate of calcium in college woman. *Korean J. Nutr.*, **13**, 134-138 (1980)
- Kobayashi, T., Okano, T. and Matsuda, S.: Comparison of three kinds of Ca compounds with regard to their bioavailability as Ca source. *J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*, **40**, 293-298 (1987)
- Lee, S.H. and Chang, S.O.: Comparison of the bioavailability of calcium from anchovy, tofu and nonfat dry

- milk in growing male rats. *Korean J. Nutr.*, **27**, 473-482 (1994)
8. Chung, H.K., Chang, N., Lee, H.S. and Chang, Y.E.: The effect of various type of calcium sources on calcium and bone metabolism in rats. *Korean J. Nutr.*, **29**, 480-488 (1996)
 9. Lee, S.H., Hwangbo, Y.S., Kim, J.Y. and Lee, Y.S.: A study on the bioavailability of dietary calcium sources. *Korean J. Nutr.*, **30**, 499-505 (1997)
 10. 한국식품공업협회: 식품공전. 문영사, 서울, p.459-461 (1997)
 11. 강대일: 건강보조식품시장. 식품저널, 한국컴퓨터인쇄, Vol. 3, p.94 (1999)
 12. 강대일: 칼슘시장 확대 가속화. 식품저널, 한국컴퓨터인쇄, Vol. 9, p.122 (1998)
 13. 동의학연구소: 동약법제. 여강출판사, 서울, p.363 (1994)
 14. Assoumani, M.B.: Physical-chemical properties of calcium sources. *Agro-Food-Industry Hi-Tech*, **9**, 33-35 (1998)
 15. Kim, E.S. and Im, K.J.: A study on oxalic acid and calcium content in Korean foods. *Korean J. Nutr.*, **10**, 292-298 (1977)
 16. Shin, H.S. and Kim, K.H.: 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 (1997)
 17. Kang, J.H., Kim, J.H. and Lee, H.C.: A study on the development of manufacturing process of high grade precipitated calcium carbonate from oyster shell. *J. Korean Solid Wastes Engineering Soc.*, **13**, 320-327 (1996)
 18. Ryu, B.H., Lee, S.H., Ha, M.S., Sin, D.B. and Lee, S.H.: Nutritional value of calcium acetate obtained from sea-mussel shell. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **16**, 42-47 (1987)

(2000년 5월 12일 접수)