

서해안 조개류의 껍질과 열수 추출물의 무기질 함량

김미정* · 이예경 · 김순동

신성대학 호텔식품계열*, 대구가톨릭대학교 식품공학과

Mineral Contents of Hot Water Extracts and Shell of Shellfishes from Western Coast of Korea

Mee-Jung Kim*, Ye-Kyung Lee and Soon-Dong Kim

*Dept. of Food Service and Industry, Shinsung College, Dangjin, 343-800, Korea **

Dept. of Food Sci. and Technol., Taegu Catholic University, Kyungsan 713-702, Korea

Abstract

Yields of shells, appearance of the shellfishes, mineral contents of the shells and their hot water extracts were determined in six shellfishes such as corb shell(CS), short neck clam(SNC), taste clam(TC), ark shell (AS), top shell(TS) and oyster(OY) from the western coast of Korea. Yields of shells in shellfishes were 70.1~80.5% but yields of TC was the lowest as 40.7%. The highest among weight of the shell the shellfishes was the TS(26.2g) and the lowest weight was TC(5.6 g). Colors of CS, SNC, TC, AS, TS and OY were yellowish brown, brown, black, greenish brown and gray, respectively. Ca content of the shell of shellfishes was 36.23~38.78% and the content of K and Na were 0.23~4.54% and 1.48~1.59%, respectively. Contents of Na, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, P and S were in the range of 0.01~0.21%. It also contained heavy metals, such as Pb(1.90~7.75 ppm), Cd(0.5~4.50 ppm), As (1.40~4.30 ppm), Se (0.2~1.50 ppm), Cr(1.00~8.30 ppm) and Hg(0.002~8.2 ppm). Ca content in hot water extracts of shell of shellfish was the highest in TC(2,448 mg/100 g), and the lowest in SNC(115 mg/100 g). K content in TC extracts was the highest with the levels of 952 mg/100 g. P content of TC and SNC were 201 and 0.36 mg/100 g, respectively. The contents of Pb, As, Se and Cr were the highest in the extracts of TC and were 110, 40, 90, 20 μ g/100 g, respectively. But Cd was not detected in the extracts of SNC.

Key words: shells, shellfish, minerals, hot water extracts.

I. 서 론

우리나라의 조개류 생산량은 연간 675 톤에 이른다

¹⁾ 조개류는 단단한 껍질속에 육질이 있어서 껍질과 함께 조리, 가공하고 있으며 대부분을 차지하는 껍질은 폐기물로 버려지고 있다. 조개류의 조리 및 가공 시에는 생조개를 소쿠리에 담아 소금을 뿌려 흔들고

본 연구는 과학기술부 한국과학재단 지정 대구대학교 농산물 저장·가공 및 산업화 연구센터의 일부 지원에 의한 것임.

점액성의 불순물이 나오게 되면 깨끗이 씻고 물을 가하여 삶은 후 껍질을 분리한다. 또 삶을 때 얻어지는 국물은 국이나 탕으로 이용되고 있다²⁾. 조개껍질은 칼슘을 주성분으로 하는 다양한 무기질성분이 함유되어 있어 이를 활용코자 하는 연구가 이루어지고 있는데 Kaneko 등³⁾은 굴 껍질을 회화시켜 매일의 소금절입시에 첨가함으로써 조식이 물러지는 현상을 막을 수 있다고 하였으며, Kim 등⁴⁾은 고막조개껍질 분말을 tea bag에 싸서 김치에 첨가함으로써 산패를 지연시킬 수 있다고 하였다. Reddy 등⁵⁾은 조개류를 삶을 때 물에 용출되는 성분을 flavoring agents로 사용함으로써 조개류의 이용성을 높임과 동시에 오염원을 줄일 수 있다고 하였으며, 또 Tsuda 등⁶⁾은 굴 껍질의 무기질성분이 체온을 떨어뜨리고 수면을 연장시키는 효과가 있음을 보고하였다. 이외에도 천연의 자원으로부터 체내에 필요한 무기질을 얻고자 하는 연구들이 활발히 이루어지고 있다^{7,8)}. 본 연구는 조개류를 조리할 때 껍질과 함께 끓인 후 내용물과 껍질을 분리하며, 껍질에 함유된 성분들이 국물이나 가공제품으로 이행하기 쉬우나 껍질의 성분이나 용출정도 등을 구체적으로 밝힌 연구가 부족한 점을 감안하여 서해안 지역에서 생산되는 조개류 6종과 그 물 추출물에 대하여 무기질을 비롯한 중금속 성분을 분석하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용한 조개류는 2000년 10월 충청남도 서해안 안면도 및 태안에서 수집한 모시조개(*Tapes philippinarum*), 바지락(*Tapes philippinarum*), 맛조개(*S. gordonis*), 꼬막(*Anadrigranosa bisenensis*), 소라(*Batillus cornutus*), 굴(*Crassostrea gigas*) 등 6종으로 채취한 것을 구입하였으며 각각의 껍질과 조갯살을 분리한 후 껍질을 증류수로 깨끗이 세척하고 자연 건조시켜 실험 재료로 사용하였다.

2. 외관적 특성과 수율

수집한 조개류는 종류별로 무작위로 50개씩을 채취하여 개체당 평균중량, 크기, 껍질의 두께 및 색상

을 조사하였다. 껍질의 길이는 조개가 입을 벌렸을 때 두 면이 맞붙어 있는 부분을 좌측으로 두고 그 가로로 너비로, 세로로 길이로 하였다. 높이는 조개 껍질이 블록하게 올라온 부분을 Vernia calipers (USA)로 측정하였다. 수율은 조갯살을 분리, 제거시킨 껍질을 깨끗이 세척한 후 60°C에서 5시간 동안 건조시킨 것을 시료로 총 중량에 대한 껍질무게의 비율로 하였다.

3. 분석시료의 조제

조개류는 내용물이 든 상태로 2배량의 물을 가하여 100°C에서 5분간 끓인 후 껍질을 분리하였으며, 60°C에서 5시간 동안 충분히 건조시켰다. 다음에 Miller (Thomas Sci., USA)를 이용하여 40 mesh 입도로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

4. 물 추출물의 조제

조개껍질분말 50 g을 냉각관을 부착한 2l의 삼각 플라스크에 취하고 10배량의 증류수를 가하여 30분간 비등 추출한 후 Whatman No. 6여과지로 여과하여 추출물을 얻었다.

5. 무기질 및 중금속분석

조개껍질의 무기질은 분쇄시료를 1:1로 희석한 염산용액으로 가열, 용해시켜 Whatman No. 6여과지로 여과하였다. 다음에 적정농도로 희석하여 분석용 시료로 하였다. 물추출물은 rotary evaporator로 감압 농축시킨 후 1:1로 희석한 염산용액으로 용출하여 ICP(inductively coupled plasma)로 분석하였다⁹⁾. 수은함량의 측정은 모델 2100과 MHS-system Perkin Elmer를 연결한 원자흡광법(Norwalk, CT, U.S.A)으로 분석하였다¹⁰⁾.

III. 결과 및 고찰

1. 외관적 특성과 껍질의 수율

조개류의 외관적 특성과 껍질의 수율을 조사한 결과는 Table 1과 같다. 조개류 껍질의 비율은 70.1~80.5% 범위로 높은 비율을 나타내었으나 맛조개는 껍질이 비교적 얇아 40.7%의 비교적 낮은 값을 보였

Table 1. Yields and appearance of shell of the shellfishes in the western coast of Korea

	Yields(%)	Weight(g)	Length(cm)	Width(cm)	Height(cm)	Color
Corb shell	80.5 ¹⁾ (3.4) ^{ab}	14.4(2.1) ^{2)c}	4.3(0.7) ^a	4.2(0.5) ^c	2.6(0.5) ^b	yellowish brown
Short neck clam	72.4(3.7) ^b	12.2(0.8) ^c	2.2(0.5) ^c	3.2(0.2) ^d	1.9(0.3) ^b	light brown
Taste clam	40.7(2.6) ^d	5.6(0.8) ^d	2.2(0.4) ^c	7.2(1.1) ^a	1.8(0.4) ^b	white and black
Ark shell	70.1(3.5) ^b	16.5(1.9) ^{bc}	3.2(0.5) ^b	3.9(0.8) ^{cd}	3.4(1.1) ^a	black
Top shell	83.3(2.2) ^a	26.2(2.1) ^a	5.0(0.8) ^a	6.2(0.2) ^b	3.5(0.8) ^a	greenish brown
Oyster	75.2(3.6) ^b	18.4(3.7) ^b	5.4(0.5) ^a	5.5(1.2) ^b	2.1(0.4) ^b	dark gray

¹⁾ Values are mean of triplicates.

²⁾ Values in parenthesis denotes the standard deviation.

^{a-f)} Different letters within a column indicates significant differences at $p < 0.05$.

다. 개체당의 껍질무게는 소라가 26.2 g으로 가장 높았고 맛조개가 5.6 g으로 가장 낮았다. 평균길이는 2.2~5.4 cm 범위였고, 너비는 3.2~7.2 cm였으며, 높이는 1.8~3.5 cm 범위로 비교적 둥근 모양이나 맛조개는 납작하고 옆으로 긴 모양을 나타내었다. 모시조개 껍질의 색상은 황갈색, 바지락은 밝은 갈색, 맛조

개와 꼬막은 검정색을 나타내었고 소라는 녹색색을, 굴은 어두운 회색을 나타내었다.

2. 조개껍질의 무기질 함량

조개류 껍질의 무기질함량을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 6종의 시료 모두에서 Ca의 함량이 36.28

Table 2. Mineral contents of shell of shellfishes in the western coast of Korea

(g/100 g of shell)

Minerals	Corb shell	Short neck clam	Taste clam	Ark shell	Top shell	Oyster
Ca	38.28 ¹⁾ (2.24) ^{2)a)}	38.53(3.10) ^a	36.23(2.89) ^a	38.56(2.85) ^a	38.58(3.07) ^a	38.78(2.50) ^a
K	0.99(0.34) ^b	0.23(0.02) ^b	4.54(0.23) ^a	1.56(0.01) ^b	0.52(0.18) ^b	4.10(0.12) ^b
Na	1.58(0.07) ^a	1.55(0.06) ^a	1.56(0.05) ^a	1.57(0.04) ^a	1.48(0.03) ^b	1.59(0.05) ^a
Mg	0.22(0.03) ^d	0.21(0.02) ^d	0.23(0.01) ^b	0.22(0.02) ^c	0.27(0.01) ^a	0.23(0.01) ^b
Fe	0.21(0.02) ^a	0.01(0.00) ^d	0.07(0.00) ^c	0.01(0.00) ^d	0.07(0.00) ^c	0.09(0.00) ^b
Mn	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a
Zn	0.01(0.00) ^b	0.02(0.00) ^a	0.02(0.00) ^a	0.02(0.00) ^a	0.02(0.00) ^a	0.01(0.00) ^b
Cu	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a	0.01(0.00) ^a
P	0.03(0.00) ^d	0.02(0.00) ^d	0.51(0.01) ^a	0.12(0.01) ^{bc}	0.10(0.01) ^c	0.16(0.00) ^b
S	0.17(0.01) ^b	0.19(0.01) ^b	0.17(0.02) ^b	0.19(0.04) ^a	0.13(0.03) ^a	0.14(0.01) ^c
Pb ³⁾	1.90(0.21) ^e	3.70(0.22) ^c	3.90(0.25) ^c	5.50(0.15) ^b	7.50(0.27) ^a	2.90(0.10) ^d
Cd ³⁾	0.50(0.03) ^b	0.60(0.03) ^a	0.60(0.15) ^a	4.50(0.13) ^c	0.50(0.03) ^b	0.50(0.02) ^b
As ³⁾	1.50(0.01) ^c	1.40(0.21) ^c	3.30(0.13) ^b	4.30(0.27) ^a	3.00(0.22) ^b	1.50(0.15) ^c
Se ³⁾	0.90(0.04) ^b	0.50(0.04) ^d	0.70(0.02) ^c	1.50(0.21) ^a	0.90(0.01) ^b	0.20(0.03) ^e
Cr ³⁾	1.40(0.20) ^d	1.40(0.08) ^d	1.70(0.09) ^c	8.30(0.24) ^a	2.70(0.10) ^b	1.00(0.08) ^e
Hg ⁴⁾	0.008(0.00) ^b	0.007(0.00) ^c	0.002(0.00) ^e	0.008(0.00) ^b	8.20(0.12) ^a	0.004(0.00) ^d

¹⁾ Values are mean of triplicates.

²⁾ Values in parenthesis denotes the standard deviation.

³⁾ Units represents as ppm.

⁴⁾ Units represents as ppb.

^{a-f)} Different letters within a row indicates significant differences at $p < 0.05$.

~38.78%로 가장 높았다. K는 0.23~4.54%범위였으며 맛조개가 4.54%로 가장 높았다. Na는 1.48~1.59%로 비교적 균일한 함량을 보였고, Mg 역시 0.21~0.27%로 종류별에 따른 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. Fe는 모시조개가 0.21%로 높게 나타났으나 그 외 조개류는 0.01~0.09%로 낮았다. P는 0.02~0.51% 범위였으나 맛조개에서 함량이 높았으며, S는 0.13~0.19% 범위였다. 조개류 껍질에 함유된 중금속으로는 Pb, Cd, As, Se Cr 및 Hg가 검출되었다. Pb는 1.90~7.50 ppm으로 종류에 따라서 상당한 차이를 나타냈으며 소라가 7.50 ppm으로 가장 높았고 모시조개가 1.90 ppm으로 가장 낮았다. Cd는 꼬막조개에서 4.5 ppm이 검출되었으며 그 외 조개류는 0.5 ppm 수준이었다. As는 1.50~4.30 ppm 수준이었으며 바지락이 가장 낮았고 꼬막이 4.30 ppm으로 가장 높았다. Se는 0.20~1.50 ppm 범위로 굴이 가장 낮았으며 꼬막이 가장 높았다. Cr은 1.00~8.30 ppm으로 차이가 뚜렷했는데 꼬막이 8.30 ppm으로 가장 높았

다. Hg는 소라에서 8.20 ppb로 가장 높은 함량을 나타내었으나 그 외는 0.002~0.008 ppb를 나타내었다.

Kaneko 등³⁾은 회화시킨 굴껍질 내에 Ca의 함량이 43.5%나 된다고 하였다. Kim 등⁴⁾은 고막조개의 껍질을 김치에 0.5~2.0%범위로 tea bag에 넣어 첨가함으로써 김치내의 젖산이 Ca-lactate로 증화된다고 하여 조개류 껍질의 주 무기질이 Ca임을 시사하였다. 한편 해수에는 Na와 Mg가 각각 11,000 ppm과 1,272 ppm으로 높고 Ca는 400 ppm으로 낮음에도 불구하고 조개껍질에 Ca의 함량이 높은 것은 조개류가 가지는 특성의 하나라 생각된다⁷⁾. 한편, 항 종양 작용 등 다양한 생리활성을 나타내는 Se는 체내에서 Hg 함량과 상관성이 있는 것으로 알려져 있으나¹¹⁾, 본 실험의 조개껍질시료에서는 뚜렷한 관련성이 나타나지 않았다.

3. 조개껍질 물추출물의 무기질 함량

조개류 껍질 분말에 10배량의 증류수를 넣어 비

Table 3. Mineral contents of hot water extracts from shell of shellfishes in the western coast of Korea (mg/100g of shell)

Minerals	Corb shell	Short neck clam	Taste clam	Ark shell	Top shell	Oyster
Ca	552 ¹⁾ (28) ²⁾ c	115(20) ^f	2448(210) ^a	192(12) ^e	280(27) ^d	1608(110) ^b
K	10(2) ^f	23(3) ^e	952(50) ^a	156(18) ^c	50(8) ^d	419(36) ^b
Na	1200(106) ^c	272(29) ^e	2556(102) ^a	2140(170) ^b	652(32) ^d	2092(220) ^b
Mg	5.2(1.2) ^d	11.7(2.8) ^c	224.8(32.0) ^a	21.3(2.4) ^b	27.2(7.3) ^b	187.2(29.0) ^a
Fe	0.16(0.05) ^b	0.04(0.01) ^d	0.73(0.21) ^a	0.13(0.03) ^{bc}	0.09(0.02) ^c	0.72(0.11) ^a
Mn	0.02(0.01) ^c	0.01(0.00) ^c	0.19(0.07) ^a	0.01(0.00) ^c	0.01(0.00) ^c	0.06(0.01) ^b
Zn	0.04(0.01) ^b	0.01(0.00) ^c	0.14(0.02) ^a	0.02(0.00) ^c	0.02(0.00) ^c	0.11(0.03) ^a
Cu	0.02(0.00) ^d	0.01(0.00) ^d	0.23(0.07) ^a	0.02(0.00) ^d	0.05(0.01) ^c	0.07(0.00) ^b
P	9.00(2.10) ^c	0.36(0.11) ^a	201.60(33.0) ^a	6.72(1.21) ^c	3.20(0.61) ^d	37.84(5.4) ^b
S	50.80(2.8) ^c	8.52(1.87) ^d	108.80(6.7) ^a	78.00(13.0) ^b	0.21(0.04) ^e	0.36(0.13) ^e
Pb ³⁾	30(2.5) ^c	nd ⁴⁾ a	110(4.2) ^a	30(2.9) ^c	10(0.8) ^d	70(8.8) ^b
Cd ³⁾	nd ^b	4(0.5) ^a	nd ^b	nd ^b	nd ^b	nd ^b
As ³⁾	20(1.2) ^b	10(0.6) ^d	40(3.2) ^a	10(1.5) ^c	10(1.1) ^c	20(2.0) ^b
Se ³⁾	70(4.2) ^b	24(3.4) ^d	90(10.2) ^a	50(3.7) ^c	30(2.8) ^d	70(7.5) ^b
Cr ³⁾	10(1.3) ^b	4(1.6) ^c	20(2.4) ^a	10(1.5) ^b	10(1.7) ^b	20(3.1) ^a
Hg ³⁾	nd	nd	nd	nd	n ^d	nd

¹⁾ Values are mean of triplicates.

²⁾ Values in parenthesis denotes the standard deviation.

³⁾ The values were represented as the units of $\mu\text{g}/100\text{g}$.

⁴⁾ nd : not detected.

^{a-f)} Different letters within a row indicates significant differences at $p < 0.05$.

등 추출한 물추출물의 무기질함량을 측정된 결과는 Table 3과 같다. 추출된 Ca의 함량은 조개껍질 분말 100 g당 115~2,448 mg 범위로 시료간 큰 차이를 나타내었는데 맛조개의 경우는 2,448 mg으로 6.75%의 용출율을 나타내었으나 바지락에서는 0.29%, 꼬막은 0.50%, 소라는 0.73%, 굴은 4.15%의 용출율을 나타내었다. K는 10~952 mg/100 g 범위로 모시조개가 가장 낮았고, 맛조개가 가장 높았다. 이와 같이 조개 껍질 분말로부터 추출되는 무기질의 양은 조개의 종류에 따라서 상당한 함량 차이를 나타내었는데 특히, P의 함량은 맛조개가 201.60 mg/100 g으로 바지락 0.36 mg/100 g의 550배로 가장 많은 함량 차이를 보였다.

맛조개는 타 조개류에 비해 대부분의 무기질 함량이 높게 나타났으며 바지락은 전체적으로 낮은 함량을 보였다. Pb는 바지락에서는 검출되지 않았고 맛조개에서는 110 μ g/100 g으로 가장 높은 함량을 나타내었다. Cd는 바지락에서만 검출되었다. 그리고 As는 10~40 μ g/100 g범위였으며 맛조개에서 가장 높게 나타났다. Se는 24~90 μ g/100 g, Cr은 0~20 μ g/100 g으로 다같이 맛조개에서 높게 나타났으며 Hg는 검출되지 않았다. 이상의 결과 조개류 물추출물에는 Ca와 Na를 주로 하는 다양한 무기질이 풍부하며, 항노화 작용을 가지는 Se와 부족할 경우 내당능(耐糖能) 저하의 원인이 되는 Cr이 함유되어 있으나¹²⁾, 인체에 독성을 유발하는 As와 Cd가 용출될 수 있음을 감안하여 껍질과 함께 끓이는 조리는 고려할 필요가 있는 것으로 판단된다.

IV. 요약

서해안에서 수집한 모시조개, 바지락, 맛조개, 꼬막, 소라 및 굴 등 6종의 조개류의 껍질수율과 외관, 껍질 및 열수 추출물의 무기질 및 중금속 함량을 조사하였다. 조개류 껍질의 비율은 70.1~80.5% 범위였으나 맛조개는 40.7%로 낮았다. 개체당의 껍질무게는 소라가 26.2 g으로 가장 높았고 맛조개가 5.6 g으로 가장 낮았다. 모시조개껍질은 노랑색을 띤 갈색, 바지락은 밝은 갈색, 맛조개와 꼬막은 검은색이었고 소라는 녹색을 띤 갈색을, 굴은 어두운 회색을 띤

었다. 조개류의 주 무기질은 Ca로 36.23~38.78 %였으며, K는 0.23~4.54%, Na는 1.48~1.59%였다. 그 외 Na, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, P, S 등은 0.01~0.21% 범위로 함유되어 있었다. 중금속으로 Pb는 1.90~7.75 ppm, Cd는 0.5~4.50 ppm, As는 1.40~4.30 ppm, Se는 0.2~1.50 ppm, Cr은 1.00~8.30 ppm, Hg는 0.002~8.2 ppm이었다. 조개류 껍질로부터 물에 의하여 추출되는 Ca의 함량은 115~2,448 mg/100 g으로 맛조개가 가장 높았으며 바지락이 가장 낮았다. 물에 의하여 추출되는 K는 10~952 mg/100 g으로 모시조개가 가장 낮았고, 맛조개가 가장 높았다. 조개껍질의 무기질 추출율은 맛조개에서 전반적으로 높았으며 종류에 따라서 상당한 차이를 나타내었다. 특히, P는 맛조개가 201 mg/100 g으로 바지락 0.36 mg/100g에 비하여 현저히 높았다. Pb, As, Se 및 Cr의 물추출량은 맛조개에서 가장 높았으며 각각 110, 40, 90 및 20 μ g/100 g이었다. 그러나 Cd는 바지락껍질에서만 검출되었다.

V. 인용문헌

1. Korea National Statistical Office: DB of Korea National Statistical Office, 2001.
2. Park, I. H.: Foods and principle of cooking. Suhaksa, Seoul, 138-151, 1994.
3. Kaneko, K., Otoguro, C., Hihara, M., Tsuji, K., Odake, S. and Maeda, Y.: Effect of ashed egg shell and ashed oyster shell on hardness, chemical compositions and tissue structure of brined ume fruit. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 40(8):577-582, 1993.
4. Kim, S. D., Kim, M. K. Kang, M. S., Lee, Y. K. and Kim, D. S.: Effect of ark shell powder on the fermentation and quality of kimchi. Food Sci. Biotechnol. 9(4):280-284, 2000.
5. Reddy, N. R., Flick, G. J., Dupuy, H. P. and Boardman, G. D. : Characterization and utilization of dehydrated wash waters from clam processing plants as flavoring agents. J. of Food Sci., 54(1):55-59, 1989.

6. Tsuda, T., Sugaya, A., Kaneko, E., Ohguchi, H. and Katoh, K.: Pharmacological studies on longju and oyster shell. *Natural Medicines*, 52(4):300-309, 1998.
7. Okuhira, T. and Kuwana, Y.: Technical information update. Characteristics and application of tangle minerals. *Technical J. on Food Chemistry & Chemicals*, Tokyo, Food Chemistry Newspaper Office, 13(10):112-117, 1995.
8. Anthony, J. E., Hadgis, P. N., Milam, R. S., Herzfeld, G. A., Taper, L. J. and Ritchey, J.: Yields, proximate composition and mineral content of fish and shellfish, *J. of Food Sci.*, 48: 313-314, 1983.
9. Kim, S. D., Ku, Y. S., Lee, I. Z., Kim, M. K. and Park, I. K.: Major chemical components in fermented beverages of *Liriopsis tuber*. *J. East Asian Soc. Dietary Life*, 10(4):281-287, 2000.
10. Mata, L., Sanchez, L. and Calvo, L. : Interaction of mercury with human and milk proteins. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 61(10): 1641-1645, 1997.
11. Yoshida, M.: Function and application of minerals: Physiological function, requirement of selenium and its content in food. *Technical J. on Food Chemistry & Chemicals*, Tokyo, Food Chemistry Newspaper Office, 13(10):19-25, 1995.
12. Itokawa, Y.: Function and application of minerals : Nutritional requirements for minerals and trace elements and nutritional evaluation. *Technical J. on Food Chemistry & Chemicals*, Tokyo, Food Chemistry Newspaper Office, 13(10):19-25, 1995.