J. Fd Hyg. Safety 17(4), 183-187 (2002)

난각칼슘에 관한 연구(I)

- 난각칼슘의 용출 조건이 용출량과 이온화율에 미치는 영향 -

이숙경† · 박종호

단국대학교 식품공학과

Studies of Egg-Shell Calcium (I)

- The Effects of Elution Condition of Egg-Shell Calcium on Elution Quantity and Ionization Rate -

Sook Kyung Lee† and Jong Ho Park

Department of Food Engineering, Dankook University, Chonan, 330-714, Korea

ABSTRACT - This study was performed to investigate the utility of egg-shell calcium with calcium soak egg-shell in the vinegar. We compared examination eluted quantity with ionization rate in each condition. The results were as follows. 1. The degree of elution and ionization of calcium was proportional to the amount of vinegar and added acetic acid in the vinegar for elution. And ionization rate was the most high in case of 200 m*l* vinegar volume. 2. Eluted quantity were increased in the rank order to $40^{o}C > 30^{o}C > 20^{o}C$ by temperature but the rank order of ionization of calcium was $30^{o}C > 20^{o}C > 40^{o}C$ by temperature. The occurrence of unacceptable flavor resulting from the immersion at $40^{o}C$ was another obstacle to adopt. 3. Eluted quantity and ionization rate of the egg-shell calcium were appeared excellent in case of the brewage vinegar at ventilation condition. The case of brown rice vinegar did not show a considerable difference, but eluted quantity and ionization rate were appeared the most excellent to the other sample. 4. The optimum condition for elution and ionization of the egg-shell calcium was appeared immersing egg-shells in the brewed rice-bran vinegar at $30^{o}C$ for three days.

Key words: calcium, egg-shell calcium, vinegar, elution, ionization

산업사회가 발달하고 식생활이 인스턴트화되면서 현대인에게는 칼슘의 부족증상이 많이 나타나고 있다. 특히 칼슘의 섭취량은 증가하였으나 실제 흡수율이 낮아 그 효용성에서 문제를 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하고자 최근 각국에서는 화학형태가 다른 여러 가지 칼슘염이나 소뼈분말(bone meal), 난각분말(egg shell), 굴피분말(oyster shell) 등을 주체로한 칼슘 강화 식품, 칼슘 보충제 및 체내 칼슘 이용성 증진물질들이 개발되고 있으며 이들 칼슘 공급원에 대한 유효성과 영양효과가 동물 실험을 통하여 다양하게 비교 검토되고 있다.[1-5]

농림부 축산국 축산물 유통과에서는 국내에서 생산·소비되는 계란의 양이 1990년에는 7,151백만개, 1995년에는 8,261백만개, 2000년에는 8,682백만개로 보고하고 있다. 2000년 한해 계란(난각의 무게 약 5.6 g)[6]의 소비로 인하여 발생되는 난각의 양은 48,619.2톤이나 이들 중 가공하여 사용되는 양은 아직 정확하게 보고되고 있지 않고 있다. 폐기물로 버려지고 있는 난각은 95% 이상이 광물질이며, 이 외 3%의 단백질과 2%의 수분으로 구성되어 있다.[7] 95% 이상의 광물질 중 $CaCO_3$이 93.7%로 대부분을 차지하고 있으며, $MgCO_3$은 1.3%, $Ca_3(PO_4)$은 0.8%, 기타 황(S)과 철(Fe)도 소량 함유되어 있다.[8] 천연의 칼슘원으로 난각을 활용하는 방법에 관한 연구로는 신[9] 등에 의한 난각칼슘의 제조와 김[10] 등의 난각으로 부터의 조 calcium acetate를 제조하여 두부 제조에 사용하는 방법과 박[11] 등의 김치의 숙성에 관한 연구가 보고되었다. 신[12] 등에 의한 유기산 난각칼슘의 첨가에 따른 숙면의 물성 변화를 비교 검토하기도 하였으나 이러한 보고는 난각칼슘을 활용하는 방법만을 제시하였을 뿐 그 흡수율과 활용가치에 관한 연구는 보고되어 있지 않아 이러한 방법에 의해 제조된 칼슘원의 활용이 원활하게 이루어지고 있지 않다.

음식물이나 제재로 섭취한 칼슘이 체내로 흡수되기 위해서는 위장 내에서 먼저 붕괴되고 용해되어 칼슘이온으로 전리되어야만 한다. 섭취한 칼슘이 장내에서 흡수되기 위해서는 붕괴와 용해를 거쳐 칼슘이온으로 변해야 하기 때문에

†Author to whom correspondence should be addressed.

칼슘의 흡수율은 붕괴 속도가 빠르고 용해도가 높을수록 흡수율 또한 증가하게 된다. 칼슘급원의 효율성을 극대화하기 위해서는 칼슘을 이온상태로 전리하여 섭취하는 것이 가장 좋은 방법으로 사료된다. 본 연구에서는 폐기되는 난각을 이온화된 천연의 칼슘원으로 재활용하는 방법을 제시하였으며 난각칼슘의 용출과 이온화에 영향을 줄 것으로 생각되는 초산의 양과 온도, 통기 및 밀폐 조건에 따른 난각칼슘의 용출량과 이온화율을 비교 검토하여 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용한 난각은 단국대학교 구내 식당에서 사용하고 폐기한 것을 수집하여, 분리 선별한 후 사용하였다. 초산칼슘의 제조에 사용한 식초는 시판품을 사용하였으며 초산 함량이 3%인 현미식초와 4%인 양조식초, 현미식초를 사용하였다.

실험방법

난각분 제조 – 수집한 난각을 초음파세척기로 25°C에서 10분간 세척한 후, 흐르는 물에서 5분간 수세하였다. 이 조작을 2회 반복한 후 난각을 건조하여 난각분 제조를 위한 시료를 준비하였다. 건조가 끝난 난각을 sample mill(Model 1095Knifetec, Tecator, Sweden)을 이용하여 5초간 분쇄한 후 Standard Testing Sieve를 이용하여 40~20 mesh 사이의 난각분을 얻었다. 이 난각분을 수중에서 교반하여 난막을 분리9)한 후 건조하여 난각분을 제조하였다.

난각칼슘의 용출 – 제조한 난각분 10 g씩을 각각의 초산 100 m*l*, 200 m*l*, 300 m*l*에 첨가하여 침지한 후 Flask Shaker(Model KMC-1205SN, Vision, Korea)를 이용하여 150 rpm에서 10분간 탈기하였다. 탈기 과정을 마친 초산은 Incubator(Model IB-450M, Jeio Tech, Korea)를 이용하여 20°C, 30°C, 40°C로 저장하였으며, 모든 처리군을 통기조건과 밀폐조건으로 나누어 72시간 동안 저장한 후 여과하여 난각칼슘의 용출량과 이온화율을 비교하였다.

칼슘의 용출량 분석 – 제조된 난각칼슘분과 용출된 난각칼슘의 칼슘함량 측정은 식품공전의 미량성분시험법[13]에 따라 시험용액을 제조하였으며 제조한 시험용액은 ICP-MS(Model 7500A, Agilent, USA)를 이용하여 각각의 칼슘함량을 조사하였다.

칼슘이온 농도 측정 – 각각의 용출된 난각칼슘의 칼슘이온 농도 측정은 Ion-Meter(Model 920A pH/ISE meter, Orion, USA)를 사용하여 Direct Measurement 방법으로 조사하였다.

통계처리 – 실험 결과는 SAS Program을 이용하여 분산분석을 한 후, 처리 평균간 유의성을 5% 수준에서 Duncan's Multiple range test로 검정하였다.[14-21] 또한 침지에 사용한 식초의 종류 및 그 양과 각 요인간의 상호관계를 분석하였다.

결과 및 고찰

난각분의 일반성분

각 조건별 난각칼슘의 용출량과 이온화율을 측정하기 위해 사용한 난각분의 일반성분 함량은 Table 1에서와 같이 수분은 0.80±0.15%, 회분은 97.17±0.36%이고, 조단백은 2.19±0.2%로 나타났다. 총 회분에 칼슘은 95.86±0.21%, 인은 0.1±0.05%, 기타 무기물은 1.21±0.1%로 나타났다. 황[8]이 밝힌 난각의 일반성분 함량과는 다소 차이를 나타내고 있으나 이는 난각분을 제조하는 과정에서 수세 및 건조를 통하여 수분 및 단백질 성분의 손실로 인한 것으로 전체적인 무기성분의 함량을 비슷한 수준을 나타내고 있다.

난각칼슘의 용출량과 이온화율에 대한 식초량의 영향

초산의 함량과 제조형식이 다른 세 종류의 식초을 이용하여 제조한 난각분 10 g을 첨가하여 식초의 양에 따른 용출량과 이온화율을 비교한 결과 Table 2에서와 같이 식초량에 따른 영향은 식초량이 300 m*l*일 때 가장 높게 나타났으며, 200 m*l*, 100 m*l* 순으로 식초의 양에 비례하여 용출량이 증가하는 것으로 나타났다. 초산 함량에 따른 영향은 3%의 식초군은 4%의 식초군 보다 상대적으로 낮은 용출량을 나타내었다. 이온화율은 식초량이 200 m*l*인 처리군이 유의적으로 가장 높았으며 100 m*l*, 300 m*l* 순으로 나타나 식초량과 비례하여 증가하지 않는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 이는 이온화된 칼슘량이 증가할수록 칼슘결정상과 결합되어 결정상으로 되돌아 오는 속도가 증가하게되므로 용출량과 이온화율이 비례하여 증가하지 않는 이유라 사료된다. 식초 종류에 따른 이온화율의 상관관계는 100 m*l* 실험군에서는 유의적 차이를 나타내지 않았으나 식초량이 증가할수록 종류에 따른 유의적 차이를 나타내었다($p < 0.05$). 이는 낮은 초산량에서는 이온화율의 차이가 적어 유의적 차이를 나타내지 않았으나 초산량이 증가할수록 이온화율의 차이가 나타나 식초 종

Table 1. Ash and crude protein contents in egg-shell powder

Moisture (%)	Ash			Crude Protein (%)
	Calcium (%)	Phosphorus (%)	Others (%)	
0.80±0.15	95.86±0.21	0.1±0.05	1.21±0.1	2.19±0.2

류에 따른 유의적 차이가 나타난 것으로 사료된다.

이온화된 칼슘 총량은 Table 3에서와 같이 용출량이 많을수록 이온화된 칼슘량이 많은 것으로 나타났다. 300 m*l*에서 이온화율이 가장 낮았으나 용출량은 가장 많은 것으로 나타났다. 따라서 이온화 된 칼슘 총량은 300 m*l* > 200 m*l* > 100 m*l* 처리군 순으로 높게 나타나 용출량과 같은 경향을 나타냈었다.

난각칼슘의 용출량과 이온화율에 대한 온도의 영향

침지 중 온도에 따른 용출량과 이온화율의 영향을 알아보기 위하여 20°C, 30°C, 40°C로 저장 온도를 설정하여 난각칼슘의 용출량과 이온화율을 비교하였다. 온도에 따른 영향은 Table 4에서와 같이 용출량은 침지 온도가 높을수록 용출량이 높게 나타나 40°C > 30°C > 20°C 순으로 높게 나타났다. 또한 식초의 종류에 따른 영향은 4%의 초산을 함유한 현미식초가 가장 높은 수준의 용출량을 나타냈으며 다음으로는 4%의 초산을 함유한 양조식초, 3%의 초산을 함유한 현미식초 순으로 나타났다.

식초의 종류에 따른 이온화율은 현미식초가 모든 온도 조건에서 유의성 차이를 보이며 높게 나타났으며 4%의 초산을 함유한 양조식초는 40°C에서 3%의 초산을 함유한 현미식초 보다 유의성 차이를 보이며 높게 나타났다($p<0.05$).

온도에 따른 각 식초의 이온화율은 30°C가 가장 유의성 있게 높게 나타났으며 다음으로는 20°C, 40°C 순으로 나타났다($p<0.05$). 이중 40°C의 실험군은 다른 온도의 실험군에 비해 3%의 초산을 함유한 현미식초의 경우는 58%, 4%의

Table 2. Effect of vinegar volume on elution quantity and ionization rate* of egg-shell powder

Item	Volume of Vinegar					
	100 m*l*		200 m*l*		300 m*l*	
	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)
3% brewed vinegar	76.16±2.13$^{a)1)}$	1.22±0.02	84.80±0.47$^{a)2)}$	2.38±0.02	70.28±0.02$^{a)3)}$	3.88±0.01
4% brewed vinegar	76.29±0.58$^{a)1)}$	1.45±0.02	85.15±0.53$^{a)2)}$	2.75±0.02	69.31±0.2$^{b)3)}$	4.03±0.02
4% brown rice vinegar	77.49±1.03$^{a)1)}$	1.48±0.01	87.22±0.25$^{b)2)}$	3.00±0.01	67.62±0.01$^{b)3)}$	4.13±0.01

*Processing from 30°C under 72 hour period ventilation.
a), b), c), 1), 2), 3) Means whit the same letter in row are not significant at P<0.05 level by Duncan's multiple range test.

Table 3. Effect of vinegar volume on ionization quantity and rate* of egg-shell powder

Item	Volume of Vinegar					
	100 m*l*		200 m*l*		300 m*l*	
	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)
3% brewed vinegar	76.16±2.13	0.93±0.04	84.80±0.47	2.02±0.03	70.28±0.02	2.73±0.01
4% brewed vinegar	76.29±0.58	1.11±0.02	85.15±0.53	2.34±0.03	69.31±0.2	2.79±0.02
4% brown rice vinegar	77.49±1.03	1.15±0.02	87.22±0.25	2.62±0.02	67.62±0.01	2.79±0.01

*Processing from 30°C under 72 hour period ventilation.

Table 4. Effect of temperature on elution quantity and ionization rate* of egg-shell powder

Type	Setting Temperature					
	20°C		30°C		40°C	
	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)
3% brewed vinegar	80.76±1.34$^{a)1)}$	2.36±0.01	84.80±0.47$^{a)2)}$	2.38±0.02	47.74±0.78$^{a)3)}$	3.90±0.02
4% brewed vinegar	81.62±0.86$^{a)b)1)}$	2.72±0.02	85.15±0.53$^{a)2)}$	2.75±0.02	53.49±0.84$^{b)3)}$	4.15±0.01
4% brown rice vinegar	82.96±0.86$^{b)1)}$	2.70±0.02	87.22±0.25$^{b)2)}$	3.00±0.01	54.63±0.95$^{b)3)}$	4.21±0.01

*Processing from each temperature under 72 hour period ventilation (vinegar volume is 200 m*l*).
a), b), c), 1), 2), 3) Means whit the same letter in row are not significant at P<0.05 level by Duncan's multiple range test.

Table 5. Effect of air supply on elution quantity and ionization rate* of egg-shell powder

Type	Air Condition			
	ventilation		No ventilation	
	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)	Ionization Rate (%)	Elution Quantity (mg/m*l*)
3% brewage vinegar	84.80±0.47$^{a)1)}$	2.38±0.02	96.74±0.95$^{a)2)}$	2.15±0.02
4% brewage vinegar	85.15±0.53$^{a)1)}$	2.75±0.02	83.56±0.79$^{b)2)}$	2.92±0.02
4% brown rice vinegar	87.22±0.25$^{b)1)}$	3.00±0.01	86.21±1.07$^{c)1)}$	2.90±0.01

*Processing from 30°C under 72 hour period ventilation or no ventilation (vinegar volume is 200 m*l*)
a), b), c), 1), 2), 3) Means whit the same letter in row are not significant at P<0.05 level by Duncan's multiple range test.

초산을 함유한 식초의 경우는 64% 수준의 낮은 이온화율을 나타냈다.

온도와 식초의 종류에 따른 이온화율의 가장 최적을 조건으로는 가장 이온화율이 유의적으로 높은 30°C의 온도조건과 동일 온도 조건에서 가장 이온화율이 유의적으로 높은 실험군은 4%의 초산을 함유한 현미식초로 나타났다.

난각칼슘의 용출량과 이온화율에 대한 통기조건의 영향

통기 조건에 따른 용출량과 이온화율을 비교하기 위하여 탈기공정이후 통기가 가능하도록 한 실험군과 밀폐하여 통기가 가능하지 못한 실험군으로 나누어 용출량과 이온화율을 비교하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 밀폐와 통기의 조건에서 식초의 종류에 따른 용출량은 초산의 함량이 높을수록 용출량이 높게 나타났다. 이온화율의 유의적 차이는 통기조건에서는 현미식초 만이 유의적 차이를 나타냈으며, 밀폐조건에서 식초의 종류에 따라 유의적 차이를 나타내었다($p<0.05$). 3%의 초산을 함유한 현미식초는 통기조건일 때 용출량이 우수하였으나 이온화율은 밀폐조건이 유의적으로 높게 나타났다($p<0.05$). 또한 4%의 초산을 함유한 두 종류의 양조식초는 용출량은 밀폐조건이 우수하였으나, 이온화율은 통기조건이 우수한 것으로 나타났으며 현미식초는 용출량과 이온화율이 유의성 차이를 나타내지 않는 것으로 나타났다($p<0.05$).

용출량과 이온화율을 고려하여 볼 때 난각칼슘의 용출에 가장 적합한 식초의 종류는 통기조건과 밀폐조건에서 유의적 차이를 나타내지 않으며 다른 식초에 비하여 이온화율이 유의적으로 높은 4%의 초산을 함유한 현미식초가 가장 적합한 것으로 나타났다.

국문요약

난각 칼슘을 천연의 칼슘 소재로 사용하는 방법으로 식초에 난각을 침지하여 흡수율이 좋은 칼슘 이온상태로 용출시키는 방법과 여러 가지 조건에 따른 용출량과 이온화율의 변화에 관한 비교 시험 결과는 다음과 같다. 1. 식초를 이용하여 난각의 칼슘을 용출시키는 방법은 식초량과 식초에 함유되어 있는 초산량이 증가할 수록 용출량 또한 증가하는 것으로 나타났다. 또한 이온화율은 식초 200 m*l*에 용출시키는 실험군이 가장 높게 나타났다. 2. 난각칼슘의 용출 및 이온화에 작용하는 요인 중 온도는 20~30°C일 때가 가장 효과적이며 40°C에서는 난각칼슘의 용출량은 증가하였으나 이온화 정도가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 40°C에서는 식초에서 이취가 발생하는 현상을 나타내여 식품 첨가물로써의 활용에 문제가 있을 것으로 사료된다. 3. 난각 칼슘의 용출량 및 이온화율에 있어서 통기조건은 밀폐조건보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 현미식초의 경우는 유의적 차이를 나타내지는 않았으나 다른 실험군에 비하여 용출량과 이온화율이 우수한 것으로 나타났다. 4. 난각칼슘의 용출과 이온화를 위한 가장 최적의 조건으로는 30°C에서 현미식초 200 m*l*에서 용출시키는 것이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 아울러 이들 이온화된 칼슘의 흡수율에 대해서도 연구해 볼 필요가 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Lee, S.H., Hwangbo, Y S., Kim, J.Y. and Lee, Y.S.: A study on the bioavailability of dietary calcium source, *Korean J. Nutr.*, **30**(5), 499-505 (1997).
2. Lee, Y. S. and O, J.H.: Effects of bovine bone ash and calcium phosphate on calcium metabolism in postmenopausal osteoporosis model rats, *Korean J. Nutr.*, **28**(5), 434-441 (1995).
3. Lee, S.H. and Chang, S.O.: Comparison of the bioavailability of calcium from anchovy, tofu and nonfat dry milk(NFDM) in growing male rats, *Korean J. Nutr.*, **27**(5), 473-482 (1994).
4. Kim, J.S., Choi, J.D. and Kim, D.S. : Preparation of calcium-based powder from fish bone and its characteristics, *J. Agri. Chem. Biotechnology*, **41**(2), 147-152 (1998).
5. 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 Society*, **12**(2), 320-327 (1996).
6. Kim, J.M., Baek, S.H. and Hwang, H.S.: Preparation of the tofu coagulant from egg-shell and it's use, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **17**(1), 25-31 (1988).
7. 이성기: 계란과 닭고기의 과학, 유한문화사, 16 (1999).
8. 황칠성: 축산가공학, 선진문화사, 152 (1983).
9. Shin, H.S. and Kim, K.H.: Preparation of calcium powder from eggshell and use of organic acid for enhancement of calcium ionization, *J. Agri. Chem. Biotechnology*, **40**(6), 531-535 (1997)
10. Gordon, M.S. and Bartholomew, G.A., Grinnell, A.D., Jorgensen, C.B., White, F.N.: Animal Physiology, 4nd Ed., Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 26-27 (1982).
11. Park, W.P., Yoo, J.I. and Lee, M.J.: Kimchi quality affected by the addition of acetic acid solution contaning calcium, *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, **8**(2), 151-156 (2001).
12. Shin, H.S., Kim, K.H. and Yoon, J.R.: Rheological properties of cooked noodle fortified with organic acids-eggshell calcium salts, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**(5), 1197-1202 (1998).
13. 식품의약품안전청: 식품공전(별책), 문영사, 272-274 (2000).
14. Chang, S.H., Cho, S.Y. and Park, M.L.: Effect of calcium and magnesium on the lipid and mineral composition of serum and tissues in cholesterol-fed rats, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **17**(2), 176-183 (1988).
15. Lee, K.H., Choi, I.S., Lee, S.S., Oh, S.H.: Effects of nondigestable substances and calcium on lipid metabolism in rats, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **26**(5), 927-935 (1997).
16. Lee, S.H. and Lee, Y.S.: Effects of late-harvested green tea extract on lipid metabolisn and ca absorption in rats, *Korean J. Nutr.*, **31**(6), 999-1005 (1998).
17. Lee, J.S. and Cho, S.Y.: Effects of dietary protein and calcium levels on Ca, Fe, Cu, Zn and Mg level of the tissues of the Pb-administered rats, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **22**(2), 109-115 (1993).
18. Lee, J.S., Hong, H.O. and Yu, C.H.: A study on the effect of caffeine intake on calcium and phosphorus metabolism in ovariectomized rats, *Korean J. Nutr.*, **29**(9), 950-957 (1996).
19. 송문섭, 조진섭: 통계자료분석, 자유아카데미, 서울 (1998).
20. 김연형, 이기훈: 통계자료분석, 자유아카데미, 서울 (1997).
21. 배현웅: 전산통계와 자료분석, 양서각, 서울 (2000).