J. Fd Hyg. Safety 20(3), 128–133 (2005)

꼬막 패각으로 제조한 젖산칼슘과 구연산칼슘의 순도 향상에 대한 연구

강미숙 · 소관순* · 신동화**†

*전라북도 보건환경연구원 식약품분석과, *군산시청 환경위생과, **전북대학교 응용생물공학부(식품공학 전공)*

Purity Improvement of Calcium Lactate and Calcium Citrate Prepared with Shell of *Anadarac tegillarca granosa*

Mee-Sook Kang, Gowan-Soon Soh*, and Dong-Hwa Shin†**

Department of Food & Drug Analysis, Jeollabukdo Institute of Health & Environmental Research,
**Environmental Hygiene, Gunsan City,*
***Faculty of Biotechnology (Food Science & Technology Major), Chonbuk National University*

(Received March 4, 2005; Accepted August 28, 2005)

ABSTRACT – Ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell was used for preparation of calcium lactate and calcium citrate, and improvement of their purity was carried out by using ammonium chloride process (ACP) and ammonium nitrate process (ANP). Purity of calcium lactate and calcium citrate made by the reaction of ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell with lactic acid solution and with citric acid solution was 94.35-96.72 and 87.58-93.06%, respectively. However, purity of calcium lactate and calcium citrate prepared with purified calcium carbonate pre-purified from the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell using ACP and ANP method was 99.53-100.34 and 99.32-99.88%, respectively. The purity of these calcium products were higher than those of calcium lactate and calcium citrate made with ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell. Whiteness of calcium lactate and calcium citrate prepared with purified calcium carbonate pre-purified using ACP and ANP method was 94.8-98.5 and 99.4-101.5, respectively. Whiteness of these calcium products was higher than that of calcium lactate (91.8) and calcium citrate (92.9) made with the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell. Therefore, we estimated that calcium lactate and calcium citrate prepared with purified calcium carbonate using ACP and ANP method could be used potentially as a food additive for calcium supplement.

Key words: *Anadarac tegillarca granosa*, calcium lactate, calcium citrate, ammonium chloride process, ammonium nitrate process

성인 생체 내에는 약 1 kg의 칼슘을 함유하고 있으며, 이 중 99%는 뼈에 존재하고, 1%는 세포내에, 0.1%는 혈액 중에 존재한다.[1] 세포와 혈액에 존재하는 칼슘은 혈액응고, 신경전달, 근육수축 및 이완, 세포대사, 융모의 운동, 백혈구의 세균 탐식작용, 전기적 흥분, 호르몬 분비 및 여러 영양소 대사작용 등에 관여하는 체내의 대사조절 기능을 한다.[2,3]

우리나라 사람들의 칼슘의 평균 일일 섭취량은 497 mg으로 한국인 영양권장량인 700 mg의 70% 수준이며, 권장량의 75%에 미치지 못하는 인구가 50%이상이다.[4] 따라서 칼슘의 공급을 확대할 필요가 있으며, 칼슘 강화식품과 칼슘 보충용식품 등이 건강식품으로 공급되고 있다.[1,5,6] 현재까지 칼슘을 제조하기 위한 칼슘원으로는 소와 돼지뼈,[7,8] 어류뼈,[9] 오적골,[10,11] 난각[12,13] 및 패각[14,15] 등이 사용되었다.

이 중에서 각종 패류의 육질을 채취하고 버려지는 패각은 거기에 붙어있는 육질의 부식으로 냄새와 벌레를 불러들여 위생상 큰 공해를 일으키고 있다. 또한 해마다 버려지는 패각에 의한 공유수면 매립으로 연안 어장이 축소되고 있어 패각의 활용도를 찾는 것은 자원의 활용과 폐기물 감소라는 측면에서 중요하다.[14] 패각은 주성분이 탄산칼슘이며, 이를 이용하여 젖산칼슘과 구연산칼슘을 생산할 경우 수율이 대단히 높아 고부가가치 산업이 될 수 있다. 여러 칼슘제제들의 흡수율을 보면 콜로이드성 탄산칼슘 89, 제2인산칼슘 56, 피트산칼슘 50, 수산칼슘 11인데 비해 젖산칼슘은 100으로서 다른 칼슘제제보다 흡수율이 가장 높으며, 칼슘을 13.00% 함유하고 있다.[16]

현재 우리나라의 식품첨가물공전에는 칼슘강화용 화학적 합성품으로서 구연산칼슘, L-글리세로인산칼슘, 글루콘산칼슘, 제일(이, 삼) 인산칼슘, 탄산칼슘, 젖산칼슘 등이 허용되

†Author to whom correspondence should be addressed.

어 있다.[17] 우리나라에 수입되는 젖산칼슘의 양은 1995년 이래로 꾸준히 증가하고 있으며 관세청의 통계에 따르면 현재는 연간 2,000톤 정도 되며, 수입 젖산칼슘의 주 원재료는 석회석이다.[18,19]

따라서 우리나라에서 연간 30만톤씩 폐기되는 패각[14]을 이용하여 고순도의 젖산칼슘과 구연산칼슘을 제조하는 것은 자원의 재활용과 폐기물 감소라는 측면에서 매우 중요하다. 그러나 패각분의 회화분은 진흙이나 유기물, 칼슘이외의 무기물, 기타 불순물을 다소 함유하고 있어 이 회화분을 직접 구연산이나 젖산에 반응시킬 경우 다른 불순물이 많아 인체에 유해할 뿐 아니라 순도가 저하되어 현행 식품첨가물공전에서 규정하고 있는 규격기준인 젖산칼슘 98.0-101.0%, 구연산칼슘 97.5% 이상[17]에 맞추기 어려워 식품첨가물로 이용할 수 없기 때문에 불순물을 제거할 필요가 있다.

본 연구에서는 폐기물로 버려지는 꼬막의 패각을 부가가치가 높은 칼슘자원으로 활용하고자 꼬막 패각 회화분으로부터 젖산칼슘과 구연산칼슘을 제조하였으며, 이들의 순도를 높이기 위한 방법으로 ammonium chloride process(ACP)와 ammonium nitrate process(ANP)[20-22]를 적용하여 고순도의 젖산칼슘과 구연산칼슘을 제조하여 그 순도와 특성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 꼬막(cockle, *Anadarac tegillarca granosa*) 패각은 2003년 2월부터 5월까지 전주시내 횟집에서 모아둔 패각을 사용하였다.

실험에 사용한 젖산(Musasino, Japan, 순도 90%), 구연산(동양화학, 순도 99%), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 염화암모늄(NH_4Cl), 질산암모늄(NH_4NO_3) 및 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$) 등은 특급 및 1급 시약을 사용하였다.

세척

꼬막 패각에는 상당량의 조갯살과 많은 육질이 포함되어 있으므로 이를 세척하기 위해 묽은 염산(1→5)으로 세척을 한 후 다시 묽은 질산(1→5)으로 세척 한 다음 물로 3회 세척하여 사용하였다.

회화

세척한 꼬막 패각 800 g 정도를 60°C 항온기에서 예비건조 한 후 회화로(한미하이테크, 4.5 KW, Korea)에서 900°C에서 일반적인 회화시간인 5시간 동안 회화처리 하였다. 이것을 20°C로 냉각시킨 후 150-300 mesh로 분쇄하여 젖산칼슘 및 구연산칼슘 제조용으로 사용하였다.

꼬막 패각 회화분을 이용한 젖산칼슘과 구연산칼슘의 제조

꼬막 패각 회화분을 10, 20, 30 및 40% 젖산용액 또는 구연산용액에 30분 동안 가온 교반시킨 후 굳기 전에 여과하고 여액을 80°C에서 건조시켜 분말화한 다음 젖산칼슘은 120°C에서, 구연산칼슘은 150°C에서 4시간 동안 건조하여 젖산칼슘과 구연산칼슘을 제조하였고, 그 생산수율 및 순도[17]를 측정하였다.

젖산칼슘의 생성 반응식과 중량비[12]는 다음과 같다.

$$CaCO_3 + 2\ CH_3CH(OH)COOH \rightarrow (CH_3CHOHCOO^-)_2Ca{\cdot}5H_2O + H_2O + CO_2$$

(M.W. 100.09) + (2×90.08=180.16) → (308.31)

구연산칼슘의 생성 반응식과 중량비[23]는 다음과 같다.

$$3\ CaCO_3 + 2\ CH_2COOHCOH(COOH)CH_2COOH \rightarrow (CH_2COO^-COH(COO^-)H_2COO\text{-})_2Ca_3^{2+}{\cdot}4H_2O$$

(M.W. 3×100.09 = 300.27) + (2×192.13 = 384.26) = (570.51)

꼬막패각 회화분에서 ACP와 ANP법에 의한 탄산칼슘의 제조 및 정제

꼬막패각 회화분에서 불순물을 제거하여 고순도의 탄산칼슘을 제조하기 위하여 ACP법과 ANP법을 도입한 순도개선 시험[20-22]을 실시하였다.

ACP법에 의한 제조 – 꼬막패각은 대부분 탄산칼슘($CaCO_3$)과 불순물로 되어있는데, 이를 900°C에서 5시간 동안 회화하여 얻어진 CaO를 물에 현탁하여 $Ca(OH)_2$가 만들어지는 과정은 반응식 (1) 및 (2)와 같다.

$$\text{꼬막패각}(CaCO_3, \text{불순물}) \rightarrow (900^\circ C\ \text{회화}) \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow + \text{불순물} \quad (1)$$

$$CaO + H_2O \uparrow + \text{불순물} \rightarrow Ca(OH)_2 + \text{불순물} \quad (2)$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 + \text{불순물} \rightarrow (\triangle 85^\circ C,\ 1\text{시간}) \rightarrow \mathbf{CaCl_2} + \mathbf{\text{불순물}} + 2NH_3 \uparrow + 2H_2O \quad (3)$$

$$CaCl_2 + \mathbf{(NH_4)_2CO_3} \rightarrow \mathbf{CaCO_3} + 2NH_4Cl \quad (4)$$

꼬막패각을 900°C에서 회화하여 얻은 CaO(M.W. 56.08) 84 g(당량의 1.5배 해당)을 2 M 염화암모늄(NH_4Cl M.W. 106.98 g) 수용액 1000 mL가 들어있는 비커에 넣고 85°C에서 1시간 동안 가온 교반하였다. 이들을 반응시킨 후 반응식 (3)에서 용해되지 않는 불순물과 반응 후 남은 $Ca(OH)_2$는 여과하여 버리고 $CaCl_2$ 용액(pH 11)을 얻었다.

이렇게 제조한 pH 11의 $CaCl_2$ 용액과 1 M $(NH_4)_2CO_3$ 용액을 반응식 (4)에 의해 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다. 이것을 30°C에서 30분간 반응한 후 여과하고 증류수로 수세하고 80°C에서 건조하여 고순도의 $CaCO_3$를 얻었다. NH_4Cl 용액은 회수하여 앞의 공정에 재사용할 수 있다.

ANP법에 의한 제조 – 꼬막패각에서 $Ca(OH)_2$가 만들어지는 과정은 ACP법의 반응식 (1) 및 (2)와 같으며, 여기에서 얻은 $Ca(OH)_2$를 이용하여 ANP법에 $CaCO_3$를 얻는 방법은 반응식 (5) 및 (6)과 같다.

$$2NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 + \text{불순물} \rightarrow (\triangle 85^oC,\ 1\text{시간}) \rightarrow \mathbf{Ca(NO_3)_2} + \mathbf{불순물} + 2NH_3 \uparrow + 2H_2O \quad (5)$$

$$Ca(NO_3)_2 + \mathbf{(NH_4)_2CO_3} \rightarrow \mathbf{CaCO_3} + 2NH_4NO_3 \quad (6)$$

꼬막패각을 900°C에서 회화하여 얻은 CaO 84 g(당량의 1.5배 해당)을 2 M 질산암모늄(NH_4NO_3 M.W. 160.08) 수용액 1000 mL가 들어있는 비커에 넣어 85°C에서 1시간 동안 가온 교반하였다. 반응식 (5)에서 용해되지 않는 불순물과 반응 후 남은 $Ca(OH)_2$를 여과하여 버리고 $Ca(NO_3)_2$ 용액을 제조하였고, 이 pH 11의 $Ca(NO_3)_2$ 용액과 1 M $(NH_4)_2CO_3$ 용액을 반응식 (6)과 같이 반응시켜 탄산칼슘을 제조하였다. 이것을 30°C에서 30분간 반응한 후 여과하고 증류수로 수세하고 80°C에서 건조하여 고순도의 탄산칼슘을 얻었다. NH_4NO_3 용액은 회수하여 앞의 공정에 재사용할 수 있다.

정제된 탄산칼슘을 이용한 젖산칼슘과 구연산칼슘의 제조

저자들은 전보(22)에서 ACP법과 ANP법으로 제조한 탄산칼슘의 수율, 무기질 함량 및 백색도를 측정하여 비교한 결과 두 방법사이에 차이가 없다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 젖산칼슘을 제조하기 위하여 ACP법으로 제조한 탄산칼슘을, 구연산칼슘을 제조하기 위하여 ANP법으로 제조한 탄산칼슘을 사용하였다. 꼬막 패각 회화분에 ACP법 또는 ANP법을 적용하여 만든 고순도의 탄산칼슘을 5, 10, 15 및 20% 젖산용액 또는 구연산용액에 30분 동안 가온 반응시킨 후 80°C에서 건조시켜 분말화한 다음 젖산칼슘과 구연산칼슘을 제조하였고, 그 생산수율 및 순도를 측정[17]하였다.

백색도 측정

ACP법 또는 ANP법을 사용하여 정제된 탄산칼슘과 5, 10, 15 및 20%의 젖산용액을 반응시켜 만든 젖산칼슘, 정제된 탄산칼슘과 5, 10, 15 및 20%의 구연산용액을 반응시켜 만든 구연산칼슘의 백색도, 그리고 꼬막 패각 회화분을 앞의 실험에서 높은 수율과 순도를 나타낸 10% 젖산용액 및 구연산용액과 반응시켜 제조한 젖산칼슘 및 구연산칼슘의 백색도는 분체용 백도계(Kett Science Research Institute Co. Ltd., C-100, Tokyo, Japan)로 측정하여 순도 향상에 따른 백색도의 변화를 비교하였다. 꼬막 패각의 회화에 의해 얻은 회화분을 뜨거운 물에 분산시킨 후 석출되는 것을 회수하여 얻은 것을 재결정화된 회화분으로 사용하였다.

결과 및 고찰

꼬막 패각 회화분으로 제조한 젖산칼슘의 수율과 순도

꼬막 패각의 900°C 회화분에 대해 10, 20, 30 및 40% 젖산용액을 반응시켜 젖산칼슘을 제조하고 그 수율과 순도를 측정하였다(Table 1).

꼬막 패각 회화분으로 부터 젖산칼슘을 효과적으로 제조하기 위하여 이론적인 반응 몰비[12]인 CaO : 젖산 = 1 : 2가 되도록 하여 가온하면서 30분 동안 교반하였으며 반응물은 굳기 전에 여과하고 여액을 80°C에서 건조하였다. Ko 등[13]은 반응온도가 젖산칼슘의 수율에 영향을 주지 않는다고 하였으나, Zhao 등[12]은 50°C에서 가장 수율이 높았다고 보고하여 본 실험에서는 50°C로 가온하여 반응시켰다.

꼬막 패각 회화분을 10% 젖산용액에 반응시켜 얻은 젖산칼슘의 수율이 393.72%로 가장 높았으며, 다른 농도의 젖산용액에서의 수율은 373.82-377.28%로서 큰 차이를 나타내지 않았다. Ko 등[13]은 젖산농도에 따른 탄산칼슘의 수율이 CaO : 젖산의 몰비가 1 : 1.144 또는 1 : 1.172인 경우 회화분이 젖산용액에 전부 용해되지 못하고 일부가 회화분으로 남아 있었으며 그 이상의 몰비에서는 모두 용해되었고, 몰비가 1 : 2.0인 경우 젖산칼슘의 제조에 가장 적합하다고 보고하였다.

꼬막 패각 회화분으로 제조한 젖산칼슘의 순도는 젖산용액의 농도에 따라 94.35-96.72%를 나타내어 식품첨가물공전에서 규정한 기준인 98.0-101.0%[17]에 미달되었다. 따라서, 패각 회화분을 직접 젖산과 반응시켜 얻은 젖산칼슘은 재결정이나 다른 정제과정을 거쳐 순도를 높여야 할 필요가 있었다.

Table 1. Yield and purity of calcium lactate prepared with calcium carbonate pre-purified from the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell at various concentrations of lactic acid

Ash (g)	Lactic acid		Ca-lactate (g)	Yield (%) (Ca-lactate /Ash)	Purity (%)
	Concentration (%)	Volume (mL)			
7.16	10	200	28.19	393.72	96.01
15.74	20	200	58.84	373.82	96.72
23.60	30	200	88.51	375.04	94.35
31.68	40	200	119.52	377.28	95.82

꼬막 패각 회화분으로 제조한 구연산칼슘의 수율과 순도

꼬막 패각의 900°C 회화분에 대해 10, 20, 30 및 40% 젖산용액을 반응시켜 젖산칼슘을 제조하고 그 수율과 순도를 측정하였다(Table 2).

꼬막 패각 회화분으로 부터 구연산칼슘을 효과적으로 제조하기 위하여 이론적인 반응 중량비[23]인 CaO : 구연산 = 1 : 1.28이 되도록 하여 가온하면서 30분 동안 교반하였으며 반응물은 굳기 전에 여과하고 여액을 80°C에서 건조하였다.

꼬막 패각 900°C 회화분에 30% 구연산용액을 첨가하였을 때 구연산칼슘의 수율은 170.99%로서 가장 높았으며, 10% 용액에서 154.03%, 20% 용액에서 145.59%, 40% 용액에서 101.13% 순이었다. 구연산칼슘의 순도는 87.58-93.06%로서 식품첨가물공전의 규격인 97.5%이상17)보다 매우 낮은 것으로 나타났다. 따라서 젖산칼슘의 경우와 마찬가지로 순도가 높은 제품을 얻기 위해서는 다른 정제과정을 거칠 필요가 있는 것으로 판단되었다.

정제한 탄산칼슘으로 제조한 젖산칼슘의 수율과 순도

꼬막 패각 회화분을 ACP법으로 정제한 탄산칼슘을 5, 10, 15 및 20% 젖산용액과 반응시켜 얻은 젖산칼슘의 수율과 순도는 Table 3과 같다.

꼬막 패각 회화분 9.00 g을 5% 젖산용액 200 mL에 반응시켜 젖산칼슘 19.80 g을 얻었으며, 이때 수율은 220.00%로서 다른 농도의 젖산용액으로 제조한 경우보다 높았다. 10, 15 및 20% 젖산용액에 반응시켰을 때의 수율은 각각 187.70, 160.40, 148.93%이었으며, 젖산용액의 농도가 높아질수록 수율은 낮아지는 것으로 나타났다. 한편, Lee 등[24]은 *Lactobacillus sporogenes*를 이용한 젖산칼슘 생산시 이론치의 84.9%에 해당하는 생산수율을 얻었다고 보고하였다.

정제된 탄산칼슘으로 제조한 젖산칼슘의 순도는 젖산용액의 농도에 따라 99.53-100.34%를 나타내어 모두 식품첨가물공전의 함량 규격[17]에 적합한 것으로 나타났다. Lee 등[25]은 검은달팽이의 회화분으로 제조한 젖산칼슘의 순도가 94.5%라고 보고하였으며, 본 실험에서 제조한 젖산칼슘의 순도가 높았다.

따라서 정제하지 않은 꼬막 패각 회화분을 이용하여 제조한 젖산칼슘의 순도(94.35-96.72%)보다 본 실험에서 사용한 ACP법과 ANP법에 의해 정제된 탄산칼슘을 이용하여 젖산칼슘을 제조했을 때 순도가 높아지는 것으로 나타났다.

Table 2. Yield and purity of calcium citrate prepared with calcium carbonate pre-purified from the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell at various concentrations of citric acid

Ash (g)	Lactic acid		Ca-lactate (g)	Yield (%) (Ca-lactate /Ash)	Purity (%)
	Concentration (%)	Volume (mL)			
15.63	10	200	24.07	154.03	93.06
28.60	20	200	41.64	145.59	92.15
43.71	30	200	74.74	170.99	89.31
53.10	40	200	53.70	101.13	87.58

Table 3. Yield and purity of calcium lactate prepared with calcium carbonate pre-purified from the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell using ammonium chloride process

Ash (g)	Lactic acid		Ca-lactate (g)	Yield (%) (Ca-lactate /Ash)	Purity (%)
	Concentration (%)	Volume (mL)			
9.00	5	200	19.80	220.00	99.53
16.50	10	200	30.97	187.70	100.32
21.62	15	200	34.68	160.40	100.34
40.16	20	200	59.81	148.93	99.61

정제한 탄산칼슘으로 제조한 구연산칼슘의 수율과 순도

꼬막 패각 회화분을 ANP법으로 정제한 탄산칼슘을 5, 10, 15 및 20% 구연산용액과 반응시켜 얻은 구연산칼슘의 수율과 순도는 Table 4와 같다.

꼬막 패각 회화분 14.28 g을 10% 구연산용액 200 mL에 반응시켜 구연산칼슘 25.05 g을 얻었으며, 이때 수율은 175.42%로서 다른 농도의 젖산용액으로 제조한 경우보다 높았다. 15 및 20% 구연산용액에 반응시켰을 때의 수율은 각각 173.17, 168.51%로서 10%의 경우와 큰 차이를 나타내지 않았으나, 5% 구연산용액과 반응시켰을 때의 수율은 156. 35%로서 낮게 나타났다.

정제된 탄산칼슘으로 제조한 구연산칼슘의 순도는 구연산용액의 농도에 따라 99.32-99.88%를 나타내어 꼬막 패각 회화분으로 제조했을 때의 87.58-93.06%보다 높아졌으며, 식품첨가물공전의 함량 규격인 97.5% 이상[17]에 모두 적합한 것으로 나타났다. 따라서 패각 회화분에 ACP법과 ANP법을 적용하여 정제된 탄산칼슘을 이용하여 순도가 높은 구연산칼슘의 제조가 가능한 것으로 판단되었다.

Table 4. Yield and purity of calcium citrate prepared with calcium carbonate pre-purified from the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell using ammonium nitrate process

Ash (g)	Lactic acid		Ca-lactate (g)	Yield (%) (Ca-lactate /Ash)	Purity (%)
	Concentration (%)	Volume (mL)			
7.01	5	200	10.96	156.35	99.55
14.28	10	200	25.05	175.42	99.53
21.32	15	200	36.92	173.17	99.88
28.56	20	200	47.84	168.51	99.32

젖산칼슘과 구연산칼슘의 백색도

꼬막 패각 회화분을 사용하여 제조한 젖산칼슘, 이를 재결정한 회화분으로 제조한 젖산칼슘, 그리고 꼬막 패각 회화분에 ACP법을 적용하여 정제한 탄산칼슘으로 제조한 젖산칼슘의 백색도를 측정한 결과는 Table 5와 같다.

꼬막 패각 회화분을 10% 젖산용액에 반응시켜 만든 젖산칼슘의 백색도는 91.8이었고, 이를 재결정한 것은 93.2였다. 그러나 ACP법을 적용하여 정제된 탄산칼슘을 5% 젖산용액과 반응시켜 얻은 젖산칼슘의 백색도는 98.5로서 꼬막 패각 회화분으로 제조한 젖산칼슘(91.8)과 다른 농도에서 제조한 젖산칼슘의 94.8-96.9보다 높았으며, 젖산용액의 농도가 낮을수록 생성된 젖산칼슘의 백색도는 높아지는 것으로 나타났다.

젖산칼슘과 같은 방법으로 제조한 구연산칼슘의 백색도는 Table 6과 같다. 꼬막 패각 회화분을 10% 구연산용액과 반응시켜 만든 구연산칼슘의 백색도는 92.9였고, 이를 재결정한 것은 94.8을 나타내었다. ANP법을 적용하여 정제된 구연산칼슘의 백색도는 구연산용액의 농도에 따라 큰 차이 없이 99.4-101.5를 나타내었다.

따라서, 꼬막 패각 회화분으로 제조한 젖산칼슘과 구연산칼슘보다 ACP법 혹은 ANP법을 적용하여 정제된 탄산칼슘으로 제조할 경우 백색도가 상당히 높아지는 것으로 나타났다. Kim 등[9]은 자숙한 가다랑어뼈를 900°C에서 20분간 회화시켜 얻은 칼슘제제의 백색도가 92.79로서 가장 높았다고 보고하였으나 본 실험의 결과보다 낮은 값을 나타내었다. 본 실험에서 ACP법 혹은 ANP법을 적용하여 정제한 탄산칼슘으로 제조한 젖산칼슘과 구연산칼슘의 백색도는 각각 95.48-98.5, 99.4-101.5로서 석회석을 이용하여 제조한 경질 탄산칼슘의 백색도 93.9-96.9[26] 및 침강성 탄산칼슘 97.0[27]과 비슷하거나 높은 값을 나타내어 품질면에서 우수한 것으로 판단되었다.

Table 5. Whiteness of calcium lactate prepared with calcium carbonate pre-purified from the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell by using ammonium chloride process

Type of ash	Treatment	Whiteness
Not purified ash	Not recrystallized	91.8
	Recrystallized	93.2
Purified ash	5% lactate	98.5
	10% lactate	96.9
	15% lactate	95.8
	20% lactate	94.8

Table 6. Whiteness of calcium citrate prepared with calcium carbonate pre-purified from the ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell by using ammonium nitrate process

Type of ash	Treatment	Whiteness
Not purified ash	Not recrystallized	92.9
	Recrystallized	94.8
Purified ash	5% citrate	99.4
	10% citrate	101.0
	15% citrate	101.1
	20% citrate	101.5

국문요약

꼬막 패각 회화분을 이용하여 칼슘 보조제로서 사용 할 수 있는 젖산칼슘과 구연산칼슘을 제조하였으며, ammonium chloride process(ACP)와 ammonium nitrate process(ANP)법을 적용하여 이들의 순도를 높이기 위한 실험을 하였다. 꼬막 패각 회화분을 젖산용액과 구연산용액과 반응시켜 얻은 젖산칼슘과 구연산칼슘의 순도는 각 용액의 농도에 따라 각각 94.35-96.72%와 87.58-93.06%이었다. 꼬막 패각 회화분에 ACP법 혹은 ANP법을 적용하여 정제한 탄산칼슘으로 제조한 젖산칼슘과 구연산칼슘의 순도는 각 용액의 농도에 따라 각각 99.53-100.34%와 99.32-99.88%를 나타내어 꼬막 패각 회화분을 직접 이용하여 제조한 것보다 순도가 상당히 높아졌으며, 식품첨가물공전의 규격기준에 적합한 칼슘제제를 얻을 수 있었다. 꼬막 패각 회화분으로 제조한 젖산칼슘과 구연산칼슘의 백색도는 각각 91.8과 92.9이었으나 ACP법 혹은 ANP법을 적용한 경우는 각각 94.8-98.5와 99.4-101.5로서 높은 값을 나타내었다. 따라서 폐기물로 버려지는 꼬막 패각 회화분에 ACP법과 ANP법을 적용하여 정제한 탄산칼슘으로 제조한 젖산칼슘과 구연산칼슘은 순도와 백색도에서 우수한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 服部高幸: 칼슘의 식품에의 이용. *New Food Ind.,* **35**(9), 13-16 (1993).
2. Allen, L.H.: Calcium bioavailability and absorption : A review. *Am. J. Clin. Nutr.,* **35**, 738-808 (1982).
3. Pyun, J.W., Hwang, I.K.: Preparation of calcium-fortified soymilk and *in vitro* digestion properties of its protein and calcium. *Korean J. Food Sci. Technol*., **28**, 995-1000 (1996).
4. Korean Health Industry Development Institute: 2001 National health and nutrition survey report. Ministry of Health and Welfare. (2003).
5. Chi, S.K.: Development and effect of calcium supplements. *Food Sci. Ind.,* **27**(1): 33-42 (1994).
6. Kim, O.H., Kim, E.S., Yu, I.S.: A study on the current status of calcium fortification in the processed foods in Korea. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **31**, 170-176 (2002).
7. Okano, T., Tsugawa, N., Higashino, R., Kobayashi, T., Igarashi, C., Ezawa, I.: Effect of bovine bone powder and calcium carbonate as a dietary calcium source on plasma and bone calcium metabolism in rats. *J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*, **44**, 479-485 (1991).
8. Lee, Y.S., Park, J.H., O, J.H., Cho, C.W.: Effect of bovine bone powder as a dietary calcium source on mineral bioavailability in rats. *Korean J. Rural Living Sci.*, **3**, 26-27 (1992).
9. Kim, J.S., Cho, M.L., Heu, M.S.: Preparation of calcium powder from cooking skipjack tuna bone and its characteristics. *J. Korean Fish. Soc.*, **33**, 158-163 (2000).
10. Kim, H.S., Lee, M.Y., Lee, S.C.: Characteristics of sepiaeos as a calcium source. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **29**, 743-746 (2000).
11. Cho, M.L., Heu, M.S., Kim, J.S.: Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. *J. Korean Fish Soc.*, **34**, 478-482 (2001).
12. Zhao, J., Song, K.: Preparation of calcium lactate from egg shells. *Modern Chem. Ind.,* **17**, 31-33 (1997).
13. Ko, M.K., No, H.K.: Preparation of calcium lactate from ostrich egg shell. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,* **31**, 241-245 (2002).
14. Kang, J.H., Kim, J.H., Lee, H.C.: A study on the development of manufacturing process of high grade precipitated calcium carbonate from oyster shell. *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc*., **13**, 320-327 (1996).
15. Kim, G.H., Jeon, Y.J., Byun, H.G., Lee, Y.S., Lee, E.H., Kim, S.K.: Effect of calcium compounds from oyster shell bound fish skin gelatin peptide in calcium deficient rats. *J. Korean Fish Soc.*, **31**, 149-159 (1998).
16. 석호문: 칼슘제의 개발과 식품에의 이용. *식품기술*. **13**(2), 109-111 (2000).
17. Korean Food and Drug Adminstration: Food Additives Code. Dongwon-Munhwasa, Seoul (2002).
18. 우세홍: 최신식품첨가물. 신광문화사, pp.211-214 (2001).
19. 조남수: 패각류를 이용한 고순도 젖산칼슘의 제조에 대한 연구. 전북대학교. (2003).
20. 송영준, 박찬훈: 침강성 경질 탄산칼슘의 생성 반응과 결정 형상에 관한 연구. *한국자원공학회지*, **32**, 424-435 (1995).
21. Park, S.S.: A study on the manufacture, control of form and crystal size of precipitated calcium carbonate from oyster shells. *Korea Solid Wastes Eng. Soc.,* **14**, 871-882 (1997).
22. Kang, M.S., Soh, G.S., Shin, D.H.: Preparation of calcium carbonate with high purity by using ammonium chloride process and ammonium nitrate process. *J. Food Hyg. Safety*, **19**(4), 171-175 (2004).
23. Chi, S.K.: Food Additives. Balgum Co., Seoul, p. 78 (1989).
24. Lee, G.K., Kim, Y.M., Min, K.C.: The production of calcium lactate by *Lactobacillus sporogenes*. *Korean J. Food & Nutr.,* **1**(2), 102-107 (1988).
25. Lee, Y.K., Kim, S.D.: Preparation and characteristics of calcium lactate from black snail. *Nutraceutical and Food,* **8**, 166-172 (2003).
26. 송연호: 석회석을 이용한 침강성 탄산칼슘 제조에 관한 연구. *조선대 생산기술연구*, **12**(1), 119-130 (1990).
27. Sung, I.Y., Oum, J.H., Sin, K.H.: A study on manufacture of precipitated calcium carbonate used the Pungchon limestone. Samchok National University, *Bulletin of Industrial Science & Technology*, **4**, 71-104 (1999).