J. Fd Hyg. Safety 19(4), 203–208 (2004)

Ammonium Chloride Process 및 Ammonium Nitrate Process를 이용한 고순도 탄산칼슘의 제조

강미숙 · 소관순* · 신동화†**

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

Preparation of Calcium Carbonate with High Purity by using Ammonium Chloride Process and Ammonium Nitrate Process

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

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

ABSTRACT – The shells of *Anadarac tegillarca granosa*, *Crassostrea gigas*, *Crassostrea nippona*, and *Patinopecten yessoensis* were used for preparation of calcium carbonate with high purity. Calcium content in ash of shell was the highest 64.9% in *Anadarac tegillarca granosa* ashed for 5 hr at 900°C, and followed as *Patinopecten yessoensis* 62.5%, *Crassostrea gigas* 62.4%, and *Crassostrea nippona* 61.5%. Whiteness of ash was the highest 81.6-85.8 in *Patinopecten yessoensis* shell. Calcium contents in calcium carbonates made with shells of *Anadarac tegillarca granosa* by using ammonium chloride process (ACP) and ammonium nitrate process (ANP) were higher 40.03-40.04% than 39.92% in *Anadarac tegillarca granosa* ash. Calcium content was the highest 40.04% in pH adjusted calcium carbonate prepared by using ANP. Whiteness of calcium carbonate prepared by using ACP and ANP was the level of 101.0-101.5. Therefore, we estimated that the calcium carbonate made by using ACP and ANP could be used potentiality as a food additive for calcium supplement.

Key words: calcium carbonate, shell, *Anadarac tegillarca granosa*, ammonium chloride process, ammonium nitrate process

칼슘은 인체 내 무기질 중 가장 많이 존재하는 성분으로, 성인의 경우 칼슘의 보유량은 1,200 g이 되며 이중 99%의 칼슘이 골격과 치아를 형성하고 있고, 나머지는 세포내의 액에 존재하면서 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.[1,2)]

따라서 칼슘의 결핍은 뼈와 치아를 약하게 하고 어린이의 성장을 정지시키며 몸의 저항성을 저하시킨다. 그러나 오늘날의 가공 식품에는 칼슘의 흡수를 저지시키는 인의 함량이 높기 때문에 칼슘의 섭취를 높이기 위해서 인 1에 대해 성인은 1-2, 유아는 2-5배의 비율로 칼슘을 섭취해야하고, 마그네슘의 장해 요인을 없애야 한다. 따라서 부족한 칼슘의 공급을 위해 칼슘 강화식품과 칼슘 보충용식품 등이 건강식품으로 등장하고 있다.[3-5)]

†Author to whom correspondence should be addressed.

지금까지 칼슘을 제조하기 위하여 사용된 칼슘원으로는 소와 돼지뼈, 어류뼈, 오적골, 난각 그리고 패각이 사용되었다.[6-8)] 이중에서 패각은 주성분이 탄산칼슘이며, 이를 이용하여 젖산칼슘이나 구연산칼슘을 생산할 경우 수율이 대단히 높아 고부가가치 산업이 될 수 있는 가능성이 있다.

현재 우리나라에 수입되는 젖산칼슘의 양은 1995년 이래로 꾸준히 증가하고 있으며 관세청의 통계에 따르면 현재는 연간 2,000톤 정도 되며, 수입 젖산칼슘의 주 원재료는 석회석이 이용되고 있다.[6,7)] 따라서 우리나라에서 연간 30만톤씩 폐기[9)]되는 패각을 이용하여 젖산칼슘의 원료가 되는 고순도 탄산칼슘을 제조하는 것은 자원의 활용과 폐기물 감소라는 입장에서 중요하다. 그러나 패각분의 회화분은 진흙이나 유기물, 칼슘이외의 무기물, 기타 불순물을 다소 포함하고 있어 이 회화분을 직접 구연산이나 젖산에 반응시킬 경우 다른 불순물이 많아 인체에 유해할 뿐 아니라 순도가 저하되어 식품첨가물로 이용할 수 없기 때문에 불순물을 제거할 필요가 있다.

본 연구에서는 꼬막 등의 패각류를 이용하여 탄산칼슘을 제조하여 그 특성을 조사하였으며, 순도를 높이기 위하여 ammonium chloride process와 ammonium nitrate process[10,11]를 사용하여 불순물을 제거함으로써 고순도의 탄산칼슘을 제조하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 패각류는 2003년 2월부터 5월까지 전주시내 횟집에서 모아둔 꼬막(cockle, *Anadarac tegillarca granosa*), 참굴(giant *Pacific oyster*, *Crassostrea gigas*), 바윗굴(*Crassostrea nippona*) 및 가리비(scallop, *Patinopecten yessoensis*) 패각을 사용하였다.

실험에 사용한 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

패각에는 상당량의 조갯살이 붙어있고 특히 꼬막, 참굴 및 바윗굴 껍질에는 많은 육질이 포함되어 있기에 이를 세척하기 위해 묽은 염산(1→5)으로 세척을 한 후 다시 묽은 질산(1→5)으로 세척 한 다음 물로 3회 세척하였다.

회화

세척한 패각류 800 g 정도를 60°C 항온기에서 예비건조한 후 회화로(한미하이테크, 4.5KW, Korea)에서 700, 900 및 1,100°C에서 일반적인 회화시간인 5시간 동안 회화처리하였다. 이것을 20°C로 냉각시킨 후 회화 회수율을 구하고 150-300 mesh로 분쇄하여 무기질 성분 분석에 사용 하였다.

무기질 함량

꼬막, 참굴, 바윗굴 및 가리비 등 패각류의 회화분은 직접 무기질 분석을 하였고, 꼬막패각 회화분을 ammonium chloride process(ACP)와 ammonium nitrate process(ACP)법[10,11]에 의해 제조한 고순도 탄산칼슘은 pH 11 → pH 7 → pH 11로 조정하여 무기물 제거한 것과 pH를 조정하지 않고 제조한 탄산칼슘(pH 11)으로 나누어 각각의 무기질을 atomic absorption spectrometer(Varian Spectra-220FS, Australia)를 사용하여 분석하였다.

무기질 성분 분석을 위한 atomic absorption spectrometer의 작동조건 및 파장은 다음과 같다. 모든 무기질 분석에 대하여 Acethylene 13.5, Oxident 2.0이 공통으로 사용되었으며, 파장은 Ca 422.7 nm, Mg 285.2 nm, Na 589.0 nm, Zn 213.9 nm, Cu 327.4 nm, Fe 248.3 nm, Mn 279.5 nm, Ni 232.0 nm에서 분석하였다.

백색도 측정

꼬막, 참굴, 바윗굴 및 가리비와 제조한 탄산칼슘의 백색도는 분체용 백도계(Kett Science Research Institute Co. Ltd., C-100, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다.

꼬막패각 회화분에서 ACP와 ANP법에 의한 탄산칼슘 제조 및 정제

꼬막패각 회화분에서 불순물을 제거하여 고순도의 탄산칼슘을 제조하기 위하여 ammonium chloride process (ACP)법과 ammonium nitrate process (ANP)법을 도입한 순도개선 시험을 실시하였다.[10,11]

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

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

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

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

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

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 투입하여 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 탄산칼슘($CaCO_3$)을 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 같다.

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

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

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 투입하여 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 $CaCO_3$를 얻었다. $2NH_4Cl$ 용액은 회수하여 앞의 공정에 재사용할 수 있다. NH_4NO_3 용액은 회수하여 앞의 공정에 재사용할 수 있다.

결과 및 고찰

회화 온도에 따른 패각 회화분의 수율

꼬막, 바윗굴, 참굴 및 가리비 패각을 700°C, 900°C 및 1100°C에서 5시간 동안 회화한 후 수율을 백분율로 표시한 결과는 Table 1과 같다.

700°C에서는 회화가 불충분하기 때문에 수율은 73.3-88.3%로 높았으나 육안 관찰시 색도가 떨어짐을 알 수 있었으며, 900°C 및 1100°C에서의 회수율은 각각 52.0-56.2% 및 53.2-56.1%로서 회화온도에 따른 차이가 거의 없어 탄산칼슘을 제조하는 데 적절한 회화온도는 900°C인 것으로 판단되었다.

Ko 등[12]은 분쇄한 타조알 껍질을 회화최적 조건인 700°C에서 15시간, 800°C에서 80분, 900°C에서 15분 동안 회화했을 때 그 수율이 각각 54.6%, 54.5%, 54.5%라고 보고하여 본 연구의 결과와 비슷하였다. 한편, Kim 등[13]은 가다랑어뼈로부터 칼슘 제조에 관한 연구에서는 700°C에서 회화할 경우 회화 최적 시간이 80분, 800°C에서는 30분, 900°C의 경우 15분으로 보고하였는데 회화 시간 및 수율이 본 연구의 결과와 상이하였다. 이는 패각의 경우 두껍고 단단하기 때문에 회화온도와 시간이 다른 재료에 비해 많이 소요되기 때문인 것으로 추정된다.

Table 1. Effect of temperature on yield of ash from some shells

Shells	Yield (%)		
	700°C[1)]	900°C	1100°C
Anadarac tegillarca granosa	88.3	55.8	54.9
Crassostrea gigas	87.5	53.9	54.4
Crassostrea nippona	73.3	52.0	53.2
Patinopecten yessoensis	85.2	56.2	56.1

[1)]All shells were heated for 5 hr at each temperature.

회화 온도에 따른 무기질 함량

꼬막, 바윗굴, 참굴 및 가리비 패각을 700°C와 900°C에서 5시간 동안 회화하여 얻은 회화분의 무기질 함량은 Table 2와 같다.

패각 회화분의 칼슘(Ca)함량은 900°C에서 회화한 경우 61.5-64.9%로서 700°C의 37.3-40.9%보다 상당히 높았으며, 이중에서도 꼬막의 900°C 회화분에서 64.9%로 가장 높았으며 가리비 62.5%, 참굴 62.4%, 바윗굴 61.5% 순이었다. 이는 회화하지 않고 분쇄한 굴패각의 39.64%,[11] 900°C에서 15분 동안 회화한 타조알 껍질의 40.98%[12]보다 월등히 높은 수치를 나타내었다. 따라서 회화가 완전히 될 때 회화분 중의 칼슘 함량이 높은 것으로 나타났다.

패각 회화분에는 칼슘(Ca)이외에 나트륨(Na), 마그네슘(Mg) 및 철(Fe)의 함량이 높았으며, 망간(Mn), 구리(Cu), 아연(Zn) 및 니켈(Ni) 등은 소량 검출되었고 납(Pb)과 카드뮴(Cd)은 검출되지 않았다. 분석한 무기질의 함량은 전체적으로 700°C 회화분보다 900°C 회화분에서 더 많이 검출되었다. 특히 900°C에서 회화한 꼬막패각 회화분에는 Na와 Mg

Table 2. Mineral content in ash of some shells

Shells	Ashing temp.(°C)	Mineral content (ppm)							
		Ca(%)	Na(%)	Fe(%)	Mg(%)	Mn	Cu	Zn	Ni
A. granosa	700	39.0	0.145	0.009	0.016	61.78	6.11	1.40	4.11
	900	64.9	0.246	0.015	0.259	91.42	10.46	2.08	6.54
C. gigas	700	37.3	0.228	0.007	0.145	57.07	16.44	5.74	2.43
	900	62.4	0.245	0.010	0.234	87.93	15.10	6.93	3.07
C. nippona	700	39.3	0.174	0.012	0.150	116.3	11.39	2.00	3.53
	900	61.5	0.155	0.017	0.249	202.2	24.31	3.50	4.28
P. yessoensis	700	40.9	0.192	0.004	0.056	25.13	4.68	3.48	7.02
	900	62.5	0.193	0.006	0.109	33.78	13.23	5.19	9.22

함량이 각각 0.246%와 0.259%로서 다른 패각 회화분에 비해 높은 것으로 나타났다. 900°C에서 회화한 바윗굴 패각은 Mn과 Cu의 함량이 각각 202.2 ppm 및 24.31 ppm으로서 다른 패각보다 높았으며, 참굴 패각은 Zn(6.93 ppm)이, 가리비 패각은 Ni(9.22 ppm) 함량이 다른 패각 회화분보다 높은 것으로 나타났다.

Kang 등[9]은 굴 패각의 무기질을 ICP로 분석한 결과 Ca 39.64%, Mg 3490 ppm, Mn 207 ppm, Fe 971 ppm, As 50.4 ppm, Si 35.2 ppm, Zn 12 ppm, Cu 11.5 ppm이라고 보고하여, Ca, Mg, Mn 등이 굴 패각의 주성분인 점은 본 실험의 결과와 비슷하였으나 그 함량은 약간씩 달랐다. 이는 굴 패각의 종류, 채취장소, 분석방법 등의 차이에 기인한 것으로 추정된다. 한편, 타조알 껍질의 무기질 함량[12]은 Mg 0.16%, Na 0.10%, Fe 30.59 ppm, Cu 19.23 ppm, Zn 8.20 ppm, Al 8.00 ppm, Mn 3.2 ppm으로서 패각과 다른 함량을 나타내었다.

회화온도에 따른 백색도

꼬막, 바윗굴, 참굴 및 가리비 패각 회화분의 회화 온도에 따른 백색도를 비교한 결과는 Table 3과 같다.

꼬막실험에 사용한 모든 패각의 백색도는 회화 온도가 높아지면서 상승하는 경향을 나타내었으나 바윗굴의 경우는 온도에 따라 별다른 차이를 나타내지 않았다. 가리비의 백색도는 81.6-85.8로서 패각류 중 가장 높았으며, 꼬막, 바윗굴, 참굴의 순이었다. 900°C에서 회화한 꼬막, 참굴, 바윗굴 및 가리비의 백색도는 각각 73.6, 62.8, 73.0 및 82.7로서 가리비의 경우가 가장 높았으나, 탄산칼슘 품질에서 중요한 요소가 되는 백색도가 석회석의 97[14] 및 일본에서 제조되는 침강성 탄산칼슘의 99-100[15]보다 매우 낮아 불순물을 제거할 필요가 있었다.

ACP법과 ANP법을 사용하여 제조한 $CaCO_3$의 수율

앞의 결과에서 Ca 함량이 가장 높은 것으로 나타난 꼬막 패각을 900°C에서 5시간 동안 회화하여 얻은 회화분에 ACP법과 ANP법을 적용하여 제조한 $CaCO_3$의 수율을 비교한 결과는 Table 4와 같다.

ACP법에서는 첨가한 꼬막 패각 회화분 84 g에 대하여 $CaCO_3$ 95.86 g을 얻어 114.12%의 수율을 나타냈으며, ANP법에 의한 경우도 113.99%의 수율을 나타내 두 방법 사이에 수율의 차이는 없는 것으로 나타났다.

Table 3. Whiteness of ash from some shells

Shells	Whiteness		
	700°C[1)]	900°C	1100°C
Anadarac tegillarca granosa	65.7	73.6	81.1
Crassostrea gigas	57.3	62.8	63.6
Crassostrea nippona	71.4	73.0	73.2
Patinopecten yessoensis	81.6	82.7	85.8

[1)]All shells were heated for 5 hr at each temperature.

ACP법과 ANP법을 사용하여 제조한 $CaCO_3$의 무기질 조성

$CaCl_2$ 용액(pH 11)에 0.05 M HCl 용액을 첨가하여 pH 7로 조정한 후 0.05 M NH_4OH 용액을 사용하여 pH 8-11로 조정하면 불순물이 침전하므로 이 침전물을 여과하여 제거하면 pH 13 정도에서 침전되는 Ca 이외의 불순물을 제거함으로써 고순도의 $CaCl_2$ 용액을 제조할 수 있다. 이와 같은 알칼리처리는 Ca 이온에는 큰 영향이 없지만 다른 금속 이온들은 수산화물을 생성하여 침전하기 때문에 제거 할 수 있게 된다. 보통 Ca 이온은 pH 13 이상이 되어야 침전이 일어난다.[9,11]

ACP법과 ANP법에 의해 $CaCO_3$을 제조시 pH 조정한 것과 조정하지 않고 제조한 것의 무기질 함량을 꼬막 패각 회화분과 비교분석한 결과는 Table 5와 같다.

꼬막 패각 회화분의 Ca 함량은 39.92%이었으나 ACP법과 ANP법을 적용하여 제조한 $CaCO_3$에서는 40.03-40.04%로 높아졌으며, ANP법에 의해 제조한 pH 조정 시료의 경우 40.04%로서 가장 높았다. 꼬막 패각 회화분의 Na 함량은 2462.0 ppm이었으나 ACP법에 의해 제조한 pH 조정 $CaCO_3$은 278.7 ppm, pH 미조정 $CaCO_3$은 327.1 ppm, ANP법에 의해 제조한 pH 조정 $CaCO_3$은 103.0 ppm, pH 미조정 $CaCO_3$은 434.3 ppm으로서 ACP 및 ANP법을 적용하기 전에 비해 82.36-95.82% 감소하였다. 이외에도 Fe, Mg, Mn, Cu, Zn 및 Ni 등 분석한 무기질의 함량이 ACP법과 ANP법의 적용에 의해 거의 대부분이 제거된 것으로 나타났다. 특히, ACP법과 ANP법 모두 pH를 조정하여 제조

Table 4. Yield of $CaCO_3$ prepared with ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell by ammonium chloride process (ACP) and ammonium nitrate process (ANP) method

	ACP	ANP
A. granosa shell ash[1)] (g)	84	84
NH_4Cl or NH_4NO_3	2 M NH_4Cl 1000 mL	2 M NH_4NO_3 1000 mL
1 M $(NH_4)_2CO_3$	1000 mL	1000 mL
$CaCO_3$ (g)	95.86	95.75
Yield (%) ($CaCO_3$/*A. granosa* shell ash)	114.12	113.99

[1)] *A. granosa* shell ash was obtained by ashing for 5 hr at 900?.

Table 5. Mineral content of $CaCO_3$ prepared with ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell by ammonium chloride process (ACP) and ammonium nitrate process (ANP) method

Method	pH adjustment	Mineral content (ppm)							
		Ca(%)	Na	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ni
	A. granosa shell ash	39.92	2462.0	156.1	259.9	91.42	10.46	2.08	6.54
ACP	Control (pH 11)	40.03	327.1	3.80	3.52	trace	1.23	2.20	5.37
	Adjusted (pH 11→7→11)	40.03	278.7	2.17	2.93	trace	0.74	0.52	3.62
ANP	Control (pH 11)	40.04	434.3	3.63	3.60	trace	1.56	4.51	5.08
	Adjusted (pH 11→7→11)	40.03	103.0	2.34	2.76	trace	1.49	0.34	4.58

한 $CaCO_3$의 무기질 함량이 pH 미조정의 경우보다 감소 정도가 더 큰 것으로 나타나 $CaCO_3$ 제조시 pH를 조정함에 의해 불순물이 더 많이 제거되어 $CaCO_3$의 순도가 높아지는 것으로 나타났다.

Kang 등[9]과 Park[11]은 굴 패각에서 침강성 탄산칼슘 제조시 원료 굴 패각의 Ca 함량이 39.64%이었으나 ACP법과 ANP법을 적용했을 때 39.98%로 높아졌으며, Mg 등 다른 무기질의 함량은 급격히 감소하였다고 보고하여 본 실험의 결과와 비슷한 것으로 나타났다.

Table 6. Whiteness of $CaCO_3$ prepared with ash of *Anadarac tegillarca granosa* shell by ammonium chloride process (ACP) and ammonium nitrate process (ANP) method

Method	pH adjustment	Whiteness
	A. granosa shell ash	73.6
ACP	Control (pH 11)	101.4
	Adjusted (pH 11→7→11)	101.5
ANP	Control (pH 11)	101.0
	Adjusted (pH 11→7→11)	101.5

ACP법과 ANP법으로 제조한 $CaCO_3$의 백색도

꼬막 패각 900°C 회화분을 ACP법과 ANP법으로 처리하여 제조한 $CaCO_3$의 백색도를 비교한 결과는 Table 6과 같다.

ACP법 또는 ANP법에 의해 pH를 조정하여 제조한 $CaCO_3$의 백색도는 모두 101.5이었고, pH를 조정하지 않은 ACP법과 ANP법을 적용한 경우 각각 101.4와 101.0으로서 pH 조정에 따른 차이는 거의 없었으며, 모든 시료에서 꼬막 패각 회화분의 백색도 73.6보다 매우 우수한 것으로 나타났다.

이러한 결과는 석회석에서 제조한 침강성 탄산칼슘의 백색도 97[14]과 풍촌석회석에서 제조한 경질 탄산칼슘의 백색도 93.9-96.9[15]보다 높은 것으로 나타났다.

국문요약

꼬막, 참굴, 바윗굴 및 가리비 등 폐기되는 몇 종의 패각류를 이용하여 칼슘 보강용 식품 첨가제의 원료로써 사용 할 수 있는 고순도의 탄산칼슘을 제조하고자 하였다. 꼬막 패각을 900°C에서 5시간 회화한 회화분의 칼슘 함량이 64.9%로 가장 높게 나타났으며, 가리비 62.5%, 참굴 62.4%, 바윗굴 61.5% 순이었다. 백색도는 가리비 패각 회화분의 경우 81.6-85.8로서 패각류 중 가장 높았다. 꼬막 패각 회화분(Ca 39.92%)에 ammonium chloride process(ACP)와 ammonium nitrate process(ANP)법을 적용하여 제조한 $CaCO_3$의 Ca 함량은 40.03-40.04%로 높아졌고, ANP법에 의해 제조한 pH 조정 시료의 경우가 40.04%로서 가장 높았으며, 이 방법들에 의해 불순물이 거의 대부분 제거되는 것으로 나타났다. ACP법과 ANP법에 의해 제조한 $CaCO_3$의 백색도는 101.0-101.5로 매우 우수하였으며, 칼슘보강용 식품첨가제로서 사용될 가능성이 충분하다고 판단된다.

참고문헌

1. Allen, L.H.: Calcium bioavailability and absorption : A review. *Am. J. Clin. Nutr.*, **35**, 738-808 (1982).
2. 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).
3. Chang, S.O.: A study on the calcium bioavailability of eggshell powder in the growing rats. *The Korean Nutr. Soc.*, **36**, 684-690 (2003).
4. 조윤호: 칼슘길항제들이 Guinea-pig 심근활동 전압에 미치는 효과. 중앙대학교. (1990).
5. 강국희, 김영길, 서정희: 식품과 생명. 선문대학교출판부, pp. 233-235 (1998).
6. 조남수: 패각류를 이용한 고순도 젖산칼슘의 제조에 대한 연구. 전북대학교. (2003).
7. 우세홍: 최신식품첨가물. 신광문화사, pp.211-214 (2001).
8. 김두진, 김영, 최정택, 홍종만: 식품가공저장학. 지구문화사, pp. 71-84 (1986).
9. 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).
10. 송영준, 박찬훈: 침강성 경질 탄산칼슘의 생성 반응과 결정 형상에 관한 연구. 한국자원공학회지, **32**, 424-435 (1995).
11. 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).
12. Ko, M.K., No, H.K.: Preparation of calcium lactate from ostrich egg shell. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **31**, 241-245 (2002).
13. 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).
14. 송연호: 석회석을 이용한 침강성 탄산칼슘 제조에 관한 연구. 조선대 생산기술연구, **12**, 119-130 (1990).
15. 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).