

난각칼슘의 제조 조건 및 유기산이 칼슘의 이온화에 미치는 영향

신형순 · 김공환*

아주대학교 화학 생물공학부

초 록 : 폐기물로 버려지고 있는 난각에 다량으로 포함되어 있는 칼슘을 효율적으로 회수하고, 이온화 정도를 높일 수 있는 방법을 조사하였다. Ball mill을 이용해 난각을 분쇄해 물 속에서 비중의 차이를 이용하여 난각분을 얻었고, 회전속도 30 rpm, 체류시간 30분, volume fraction 0.08에서 가장 높은 난각 제거 효과를 보였다. 난각분을 전기로에서 회화시켜 얻은 난각칼슘분의 백색도를 측정해 L값이 90이상에 도달하는 시간은 전기로 온도 850, 900, 1000°C에서 각각 14, 9, 3시간이 소요 되었으며, 난각칼슘분의 Hausner ratio는 1.43으로 조사되었다. 난각칼슘분은 물, 초산, 구연산, 젖산(0.05~3%) 용액에서 각각 990, 3500, 3900, 4200 ppm의 이온화 정도를 나타내었다. Calcium-citrate-malate complex(CCM), calcium-citric acid complex(CC), calcium-malic acid complex(CM)는 물에서 이온화 정도가 난각칼슘분에 비해 약 4~5배 증가 하였다.(1997년 8월 28일 접수, 1997년 10월 30일 수리)

서 론

칼슘은 인체를 구성하는 원소로서 산소, 탄소, 수소, 질소 등으로 만들어진 유기화합물에 이어 5번째로 많이 함유되어 있다. 그리고 인체내의 무기질 중에서 가장 많은 양으로 존재한다. 사람에 따라 다소 다르기는 하지만 체중의 1.5~2.2% 정도가 칼슘으로 되어 있다. 즉 체중 50 kg의 사람은 약 750~1100 g 정도가 되는 셈이다. 이같은 칼슘은 99%가 뼈와 치아에 주로 인산 칼슘염의 형태로 저장되어 있고 나머지 1%는 혈액과 세포 속에 퍼져 있으면서 인체 기능의 활성화에 쓰여지고 있다.¹⁾ 뼈와 혈액이나 세포 속에 들어 있는 칼슘의 함량 비율을 보면 뼈와 혈액 중에는 약 10,000 : 1의 비율로 함유되어 있으며, 또 세포 중에도 역시 10,000 : 1의 비율로 함유되어 있다. 이때 미량의 차이라도 그 균형이 깨어지면 건강이 유지되기 어려울 정도로 중요한 구성 원소이다.²⁾

국내의 달걀 가공산업은 외국에 비하여 낙후되어 있으나, 최근 달걀 제품의 수요가 증가하면서 난각의 처리 문제가 대두되고 있는데, 폐기되고 있는 난각의 칼슘 함량 비율은 95%이상으로 높아³⁾ 이를 효율적으로 처리한다면 천연 칼슘 소재로 재활용할 수 있다.^{4,5)}

음식물이나 제재로 섭취한 칼슘이 체내로 흡수되기 위해서는 위장 내에서 먼저 붕괴되고 용해되어 칼슘이온으로 전리되어야만 한다.⁶⁾ 섭취한 칼슘이 장내에서 흡수되기 위해서는 붕괴와 용해를 거쳐 칼슘이온으로 변해야 하기 때문에 칼슘의 흡수율은 섭취한 칼슘의 붕괴 속도와 용해도에 의해 크게 영향을 받게 된다. 즉 붕괴 속도가 빠르고 용

해도가 높을수록 흡수율이 높아진다고 할 수 있다.⁷⁾ 더욱이 동물성 단백질의 섭취가 늘어가고 있는데 단백질의 섭취 증가는 칼슘의 배설을 촉진시키므로 칼슘 섭취에 대한 필요성은 더욱 증대되고 있다.^{8,9)}

따라서 본 연구에서는 폐기되고 있는 난각을 재활용하여 여기에 풍부하게 함유되어 있는 칼슘 성분을 효율적으로 획득할 수 있는 방법과 이온화 정도를 증진시킬 수 있는 방법에 대한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 난각은 아주대학교 구내 식당에서 사용하고 폐기한 것을 수집하여, 1차 세척해 사용하였다.

시약

Acetic acid, citric acid, lactic acid, malic acid는 Sigma (USA)사의 제품을, CCM(calcium-citrate-malate complex), CC(calcium-citrate complex), CM(calcium-malate complex)은 제조¹⁰⁾하여 사용하였으며, 제조 방법은 난각칼슘분 대 10% 유기산의 비율을 몰비 1 : 4~4 : 1의 비율로 섞어 자석교반기 상에서 일차반응시킨 후 잔류 유기산과 수분을 제거하기 위하여 동결건조 하였다.

난각의 제거

용량 6 l(ball이 차지하는 부피는 0.6 l)의 ball mill (Model 41-BM-200, Kukje Sciencen, Korea)을 사용하여

찾는말 : 난각칼슘, 유기산, 이온화
*연락처

난각을 분쇄한 후 수중에서 난막과 난각의 비중 차이를 이용해 난막을 분리하였다. 이때의 ball mill내 체류시간, 회전속도, ball mill 용량에 대한 난각의 부피비 등의 공정변수를 최적화하였다. 또한, 본 연구에서 사용된 난막 제거 방법과 예비 분쇄없이 난각을 물 속에서 교반하여 난각막을 제거하는 방법¹³⁾을 비교하였다.

난각의 회화

250 ml 용량의 알루미늄 도가니에 난막을 제거한 난각 200 g을 넣고 전기로(Model FU-7063, Kukje Sciencen, Korea)에서 회화시켜 난각칼슘분을 얻어 색차계(Model CR-300, MINOLTA, Japan)를 이용하여 L(명도), a(적색도), b(황색도)값을 측정하였다. 난각칼슘분은 100 mesh이하로 분쇄하여 측정¹²⁾하였으며 3회 측정하여 평균값으로 나타내었다.

Hausner ratio 측정

Bulk density는 200 ml 메스실린더에 담기는 난각칼슘분의 무게를 용기의 체적으로 나눈 값(g/cm³)으로 하였다.^{13,14)} 한편, Hausner ratio는 메스실린더에 담긴 난각칼슘분을 100회 두드린 다음 bulk density를 측정하여 이를 tapped bulk density로 하고 다음의 식을 이용하여 계산하였다.¹²⁾

$$H_R = P_T / P_0$$

여기서 H_R : Hausner ratio
 P_T : tapped bulk density
 P_0 : 회화된 난각의 bulk density

칼슘이온 농도 측정

250 ml의 삼각 플라스크에 50 ml의 용액을 넣고 난각칼슘분을 충분히 첨가해 자석 교반기 위에서 격렬히 교반하여(Fig. 1) 가스가 더 이상 발생하지 않는 점에서 calcium probe를 연결한 ion meter(Model 720A pH/ISE meter, Orion, USA)를 사용하여 칼슘이온의 농도를 측정하였다.^{15,16)}

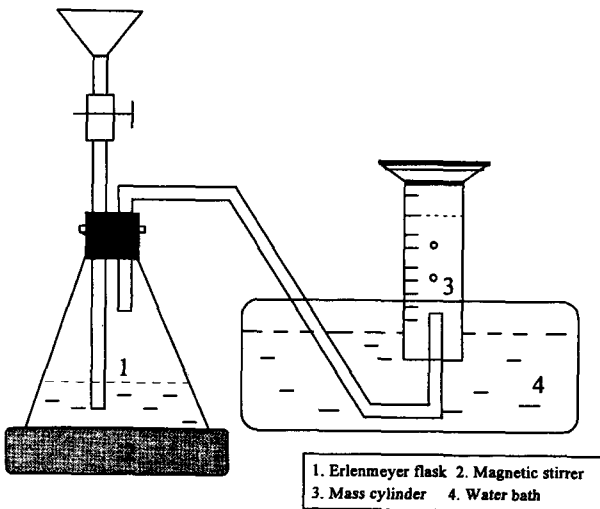


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus to ascertain the end of reaction by CO₂ collection.

결과 및 고찰

난막 제거

수집된 난각은 난백, 난막 이외에도 다른 오염물질이 섞여 있어 이상한 냄새를 발생하기 쉬우므로¹⁷⁾ 이취를 발생하지 않고 효과적으로 난각칼슘을 얻기 위해서는 수집된 난각을 1차 세척하여 ball mill에 넣고 난각을 분쇄하여 난막을 제거하는 방법을 사용한 결과, 짧은 시간 내에 우수한 난막 제거 효과를 보였으며, 이때의 난막 제거 최적 조건은 volume fraction(난각의 부피/ball mill의 보이드 부피)은 0.08(Fig 2), ball mill내 체류시간 30분, 회전속도 30 rpm에서 난각 회수율이 가장 높았으며, 이때의 난각 회수율은 77%(w/w)를 유지하였다. 최적 조건보다 낮은 조건에서는 난막 제거가 충분하게 이루어지지 않았으며, 높은 조건에서는 파쇄된 난각의 미분말화로 인해 수중에서 난각과 난막의 비중 차이를 이용한 난각분 회수 과정 중 손실이 증가하여 회수율이 저하되는 현상을 보였다. 수중에서 교반하면서 난막을 분리한 후 정지하면 비중의 차이로 인해 비중이 작은 난막은 탱크 위로 뜨게 되며 난각은 무거우므로 탱크 바닥에 침전된다. 교반 종료 후 떠있는 난막을 물과 함께 따라내면 손쉽게 난막을 제거한 난각분을 얻을 수 있으나,¹³⁾ ball mill을 사용하여 난막을 제거하는 방법보다는 난막 제거 효율이 떨어져 회수율이 68%(w/w)였으며, 이때 사용하는 물의 양과 난각의 비율은 10:2 일 때가 난막제거 효율이 가장 높았다.

난각 탈색

난막을 제거한 난각을 전기로 온도 850, 900, 1000°C에서 각각 회화시켜 색소, 유기물 등을 제거한 난각칼슘분을 얻어¹⁸⁾ Hunter's colorimeter를 사용하여 백색도를 측정할 결과(Table 1) 850, 900, 1000°C에서 각각 14, 9, 3시간이 경과해야만 L값이 90 이상의 백색도가 우수한 난각칼슘분을

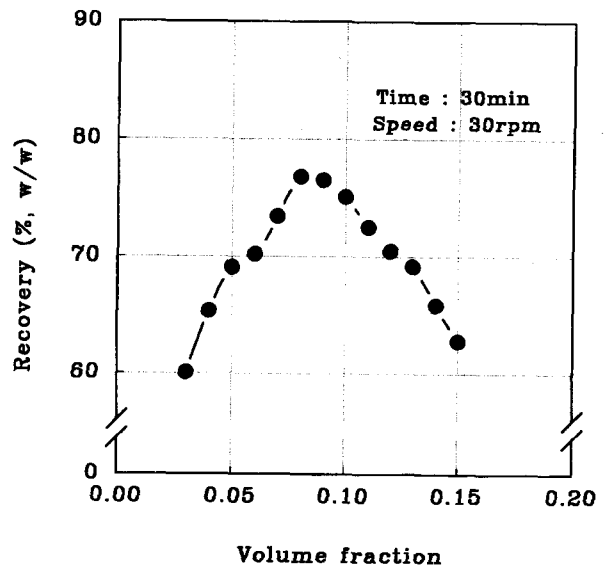


Fig. 2. Effect of volume fractions in a ball mill on the recovery of eggshell.

Table 1. Effect of ashing temperatures on the whiteness of eggshell powder

Time(h)	850			900			1000		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	46.30	+0.15	-0.03	53.37	-0.15	+0.82	69.31	+0.10	+0.73
2	47.50	+0.14	-0.02	68.55	+0.09	+0.52	85.35	+0.17	+0.58
3	52.27	-0.10	+0.40	78.55	+0.12	+0.35	93.21	+0.22	+0.47
4	53.79	-0.13	+0.53	79.75	+0.07	+0.23			
5	56.22	-0.14	+0.50	83.53	+0.09	+0.22			
6	57.22	-0.15	+0.29	85.62	+0.19	+0.37			
7	60.13	-0.13	+0.53	87.45	+0.18	+0.35			
8	61.33	-0.08	+0.77	89.25	+0.19	+0.38			
9	68.79	-0.06	+0.55	91.78	+0.20	+0.40			
10	72.54	-0.12	+0.25						
11	81.21	-0.11	+0.31						
12	88.92	-0.09	+0.35						
13	89.11	-0.10	+0.40						
14	90.05	-0.13	+0.42						

얻을 수 있었으며,⁴⁾ 회화 과정 중의 난각의 무게 변화를 측정하기 위해서 난각 200 g을 취해 회화시키면서 무게 변화를 조사한 결과 120 g(±5)에서 회화가 종료되는 것으로 조사되어(Table 2), 난각칼슘분의 획득수율을 알 수 있었다. 난각의 회화 과정 중에는 $CaCO_3 + Heat \rightarrow CaO + CO_2$ 와 같은 화학 변화가 일어나는데 이때 발생하는 이산화탄소가 난각 무게 감소의 주요 요인이며, 그 외에 유기물, 색소 등의 연소도 무게 감소의 요인이 된다. 또한, tapped bulk density를 측정된 결과(Fig. 3)를 Hausner ratio로 표시하면 1.43으로 회화 과정 중 난각분이 부드러운 분말로 변한다는 것을 알 수 있으며, 이 때 얻어진 난각칼슘분은 무취의 백색 분말로서 쓴맛을 가지고 있다.⁴⁾

난각칼슘분의 이온화

회화시켜 얻은 난각칼슘분은 회화시키지 않고 난각을 그대로 분쇄한 난각분보다 상대적으로 이온화 정도가 증가되었다. 난각칼슘분을 백색도와 수운을 변화시켜 물에서의 이온화 정도를 측정된 결과 회화 전의 시료는 칼슘 이온의 농도가 20 ppm 정도로 물에서는 거의 이온화 되지 않는데⁴⁾ 반해 회화 과정을 거친 난각칼슘분은 L값이 70 이상일 때 600 ppm, 80 이상일 경우에는 700 ppm, 90 이상에서는

Table 2. Change in eggshell weight with time at various ashing temperatures (unit : g)

Time(h)	Ashing temperature(°C)		
	850	900	1000
0	200	200	200
1	191	164	141
2	185	154	123
3	178	140	116
4	174	135	
5	170	130	
6	168	125	
7	164	122	
8	155	119	
9	153	118	
10	145		
11	140		
12	132		
13	129		
14	124		

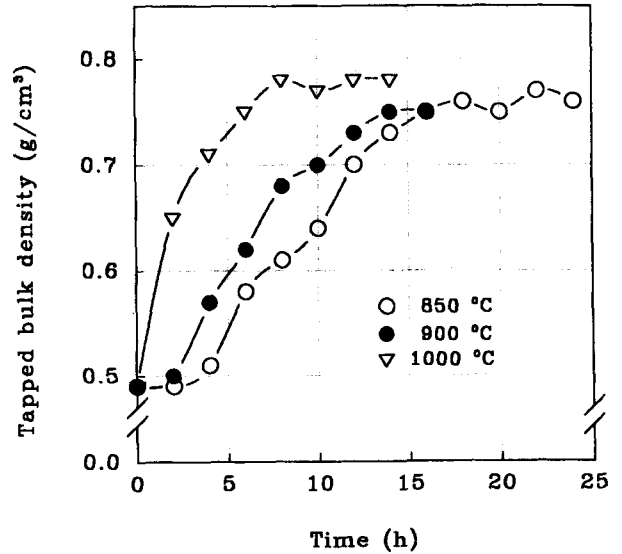


Fig. 3. Change in tapped bulk densities with ashing time at various ashing temperatures.

990 ppm으로 최고 50배의 이온화 정도가 증가하였으며, 같은 회화 과정을 거친 난각칼슘분이라도 탈색 정도가 우수하여 L값이 큰 난각칼슘분이 상대적으로 높은 이온화 정도의 증가를 가져왔다. 실험에 사용된 온도 범위(0~30°C) 내에서는 수운의 영향은 미미한 것으로 조사되었다(Fig. 4). 난각칼슘분이 이온화되면서 급격한 pH의 변화가 생겨 pH 6.5의 증류수를 20분 이내에 pH 14까지 증가시키는 강알칼리성을¹³⁾ 나타내었다(Fig. 5). 칼슘이 체내로 흡수되기 위해서는 장내에서 용해되어 칼슘이온으로 전리되어야만 가능한데 현재까지는 주로 난각을 회수하여 그대로 미분쇄 사용하는 형태의 난각분은 주성분이 탄산칼슘으로 칼슘의 이온화 정도가 극히 낮아 체내 흡수율이 의문시되는데^{19,20)} 반해 전기로에서 회화시켜 얻은 난각칼슘분은 이온화 정도가 상대적으로 높아 높은 체내 흡수율을 기대할 수 있다.²¹⁾ 그

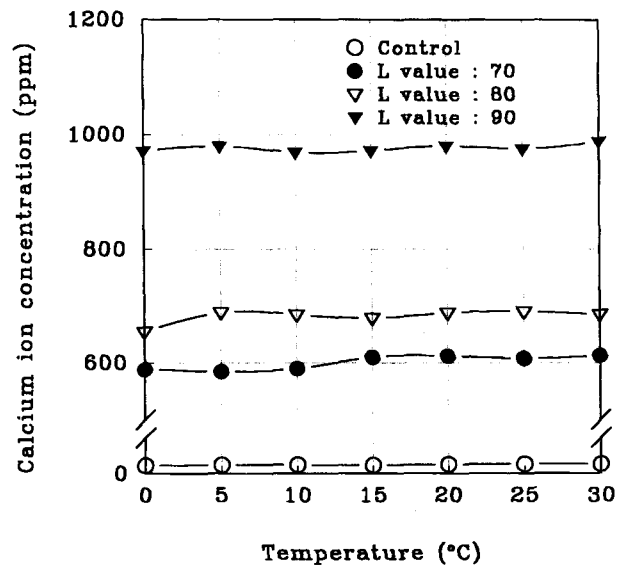


Fig. 4. Effect of temperatures on the water solubility of calcium of eggshell powder.

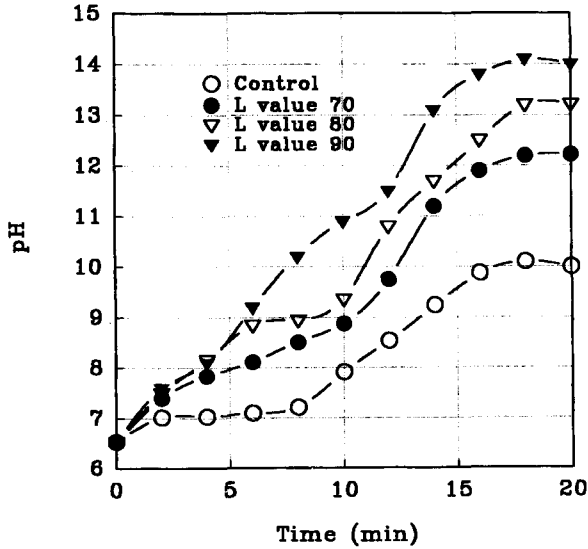


Fig. 5. Time course change of pH in water during eggshell powder solubilization.

외에 유기산을 사용하여 난각칼슘분의 이온화 정도를 높이는 방법을 조사하기 위하여, 각각의 유기산의 농도(0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3%)를 변화시키면서 유기산의 농도가 난각칼슘분의 이온화 정도에 미치는 영향을 조사한 결과, citric acid의 경우 농도를 달리한 50 ml의 수용액에 10 g의 난각칼슘분을 첨가해 칼슘이온의 농도를 측정된 결과 1% 농도에서 최고 3900 ppm으로 포화곡선을 얻을 수 있었으며(Fig. 6), pH 2.3의 수용액을 20분 이내에 pH 9.5의 알칼리용액으로 변화시키는데 유기산의 농도가 높을수록 pH는 낮아 짧은 시간에 난각칼슘분의 붕괴 속도를 가속화하여 이온화 정도가 증가된다는 것을 알 수 있다. Acetic acid 수용액에서도 1%농도에서 최고 3500 ppm의 칼슘이온 농도로 포화 농도를 보였고, lactic acid 수용액의 경우는 0.5%

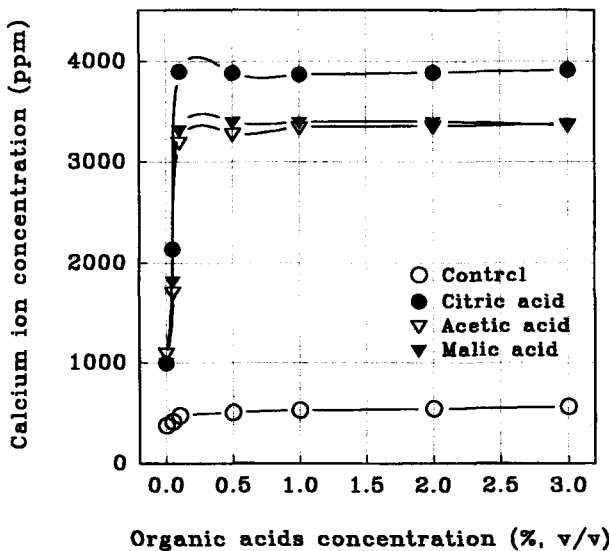


Fig. 6. Effect of organic acids concentrations on the solubility of eggshell powder.

Table 3. Effect of organic acids on the ionization of the eggshell calcium (unit : ppm)

molar ratio	1:4	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1
	calcium						
CC	3230	3480	4350	4420	4530	4490	3460
CM	3600	3750	4410	4480	4610	4500	3820

* CC(calcium-citric acid complex), CM(calcium-malic acid complex)
** Molar ratio = calcium : organic acid

에서 4200 ppm으로 높은 칼슘이온 농도를 나타내었으며 그 이상에서는 농도의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한, 난각을 회화시켜 얻은 난각칼슘분과 potassium citrate, malic acid를 몰비 6 : 2 : 3으로 혼합해 동결 건조한 CCM(calcium-citrate-malate complex)은 증류수에서도 4800 ppm으로 높은 칼슘이온 농도를 나타냈으며, CC (calcium-citrate complex), CM(calcium-malate complex)은 각각 몰비 1 : 4~4 : 1 사이에서는 Table 3에서와 같이 최고 4600 ppm으로 나타나 유기산을 첨가해 제조한 난각칼슘분이 이온화 정도가 높아 장내에서 흡수율을 높일 수 있어 탄산칼슘을 주된 형태로 가지고 있는 난각분을 칼슘원으로 사용했을 때의 단점으로 지적되었던 낮은 칼슘 흡수율을 효율적으로 높일 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 농림수산부 첨단농림수산물기술개발 과제 연구비에 의하여 수행된 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Smith, K. T. (1988) Calcium and trace mineral interactions. *Cereal Foods World*, **33**, 776-777.
- Heaney, R. P. and M. J. Barger-Lux (1991) Calcium in nutrition and prevention of disease. *Food Nutr. News*, **63**, 7-10.
- McWilliams, M. (1993) *Foods*, 2nd Ed., 405-437, Macmillan, New York, USA.
- 小畑紘一 (1981) 鶏卵卵殼の灰化物ならびにえの生肉の接着劑および麵類のゆでのび防止劑としての用途, 日本特許廳 昭56-96681.
- 黒田南海雄 (1983) 鶏卵微粉末び同粉末から成る物性改良劑, 日本特許廳 昭58-134967.
- Reykdal, O. and K. Lee (1991) Soluble, dialyzable and ionic calcium in raw and processed skim milk, whole milk and spinach. *J. Food Sci.* **56**, 864-868.
- Smith, K. T. and S. M. Henders (1987) Calcium absorption from a new calcium delivery system(CC). *Calcif. Tissues Int.*, **41**, 351-352.
- 변진원, 황인경 (1996) 칼슘강화 두유의 제조 및 단백질과 칼슘의 체외 소화특성. *한국식품과학회지* **28**, 995-1000.
- 유재석, 김일환 (1991) 인산칼슘히드록시아파타이트가 밀가

- 루와 옥수수전분의 리올로지에 미치는 영향. 한국식품과학회지 **23**, 642-645.
10. Boyle, E. A. E., P. B. Addis and R. J. Epley (1994) Calcium fortified, reduced fat beef emulsion product. *J. Food Sci.* **59**, 928-932.
 11. 猪股哲二 (1984) 卵殻の處理方法, 日本特許廳 昭 59-71667.
 12. 이상천, 이인구 (1993) 건조 방법에 따른 분유의 리올로지 특성. 한국농화학회지 **36**, 416-423.
 13. Mohamed, M. O., A. T. May and H. A. Moris (1988) Effects of pH, CaCl₂ and soy protein on Ca²⁺ in reconstituted nonfat dry milk and on rennet-induced coagulum properties. *J. Food Sci.* **53**, 798-801.
 14. Lewis, M. J. (1987) 'Physical Properties of Foods and Food Processing System', 1st Ed., 53-58 VCH, New York, USA.
 15. Mohsenin, N. N. (1980) 'Physical Properties of Plant and Animal Materials', 2nd Ed., 103-104 Gordon and Breach Sci., New York, USA.
 16. 김중만, 백승화 (1988) 난각으로부터 두부응고제 제조와 그 이용에 관하여. 한국영양식량학회지. **17**, 25-31.
 17. Chang, C. H. (1977) Microstructure of egg yolk. *J. Food Sci.* **42**, 1193-1196.
 18. James, C. S. (1995) 'Analytical Chemistry of Foods', 1st Ed., 72-81 Chapman and Hall, New York, USA.
 19. 中嶋初吉 (1993) 鶏卵を原材料ひした健康食品製造法, 日本特許廳 特開平 5-76313.
 20. 大獄一郎 (1992) 鶏卵の加工食品ペースト製造法, 日本特許廳 平 4-5424.
 21. Lu, J. Y., E. Carter and R. A. Chung (1980) Use of calcium salts for soybean curd preparation. *J. Food Sci.* **45**, 32-34.

Preparation of Calcium Powder from Eggshell and Use of Organic Acids for Enhancement of Calcium Ionization

Hyung Soon Shin and Kong Hwan Kim* (*School of Chemical Engineering and Biotechnology, Ajou University*)

Abstract: An efficient process for recovery of calcium from the eggshell was developed and some organic acids were used in an attempt to enhance the degree of calcium ionization. Eggshell membrane was readily separated from crushed eggshell based on the differences in specific gravities. The conditions which allowed most efficient membrane removal were found to be 30 rpm of speed, 30 min of residence time and 0.08 of volume fraction. It took 3 hours for the eggshell powder prepared at 1000 °C to reach L value of 90 with the Hausner ratio being 1.43. The calcium ion concentrations were 990, 3500, 3900 and 4200 ppm in pure water, acetic acid, citric acid and lactic acid(0.05~3%) aqueous solution, respectively. The degrees of ionization of calcium-citrate-malate complex(CCM), calcium-citric acid complex(CC) and calcium malic acid complex(CM) increased by 4 to 5 times compared to eggshell calcium powder.

Key words : eggshell calcium, organic acids, ionization

* Corresponding author