

타조알 껍질로부터 젖산칼슘의 제조

고민경 · 노홍균[†]

대구가톨릭대학교 식품공학과

Preparation of Calcium Lactate from Ostrich Egg Shell

Min-Kyoung Ko and Hong-Kyoon No[†]

Dept. of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Kyungsan 712-702, Korea

Abstract

To effectively utilize ostrich egg shell as a calcium source, various conditions for preparation of calcium lactate from ashing powder (ashed for 15 min at 900°C) were evaluated. Optimal conditions involved treatment of ashing powder with 30 mL lactic acid solution at room temperature for 15 min with a CaO : lactic acid ratio (mol/mol) of 1 : 2. Calcium lactate contained 39.70% calcium comparable to that (40.98%) in ostrich egg shell. Solubility of calcium lactate, 97.7%, was considerably higher than those (0.58% and 3.43%, respectively) of ostrich egg shell and ashing powder, indicating that the former can be utilized more effectively as a calcium source than the two latter.

Key words: ostrich egg shell, ashing powder, calcium lactate, solubility

서 론

칼슘은 인체내 무기질 중 가장 많이 존재하는 성분으로, 성인의 경우 칼슘의 보유량은 1,200 g 정도가 되며 이중 99%의 칼슘이 골격과 치아를 형성하고 있고 나머지는 세포내외액에 존재하면서 혈액응고, 신경전달, 근육 수축 및 이완(특히 심장 근육 수축), 세포대사, 응모의 운동, 백혈구의 세균탐식 작용, 전기적 흥분, 호르몬 분비 및 여러 영양소 대사작용 등에 관여하는 체내의 대사조절 기능을 한다(1,2).

칼슘의 섭취 상태는 여러 질병과 연관되며 그 중에서도 가장 대표적인 것이 골다공증 등의 골질환(3-6)으로 이는 칼슘의 섭취가 충분하지 않을 경우 초래된다. 칼슘의 섭취가 부족할 경우 야기될 수 있는 또 다른 질병으로는 고혈압, 뇌질환, 당뇨병 등(7,8)으로 성인병의 예방 차원에서 칼슘 섭취의 중요성이 강조되고 있다(9).

지금까지 칼슘을 제조하기 위하여 사용된 칼슘원으로는 소와 돼지뼈(10-12), 어류뼈(13-16), 오적골(17-20), 난각(21-23) 그리고 폐각(24,25) 등이 보고되고 있으며, 난각으로부터 젖산칼슘의 제조에 관한 연구(23)를 제외하고는 칼슘원의 성분 특성 분석 또는 칼슘제의 제조 및 특성 등에 관한 연구가 주류를 이루고 있다. 타조알 중량의 20%를 차지하는 타조알 껍질의 주요 성분은 calcium carbonate(26)로 타조알 껍질에는 칼슘이 풍부하게 함유되어 있으나 이를 칼슘 공급원으로 활용하고자 한 연구 보고는 아직까지 찾아 볼 수 없는 실정

이다.

전보(27)에서는 타조 사육농장으로부터 부화 후 폐기물로 나오는 타조알 껍질을 부가가치가 높은 칼슘 자원으로 활용하고자, 타조알 껍질의 성분특성 및 젖산칼슘 제조를 위한 최적 회화조건을 검토하였다. 본 연구에서는 타조알 껍질의 회화분으로부터 체내 흡수 효율이 높은 젖산칼슘을 효과적으로 제조할 수 있는 최적 조건을 검토하고 이들 제품의 품질을 조사하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 연구에서 사용된 타조알 껍질은 경북 의성군 옥산면에 소재하고 있는 옥산 타조농장으로부터 구입하였다. 타조알 껍질(Ostrich egg shell with membrane, OESM)에서 피막(Membrane, M)을 제거한 후(Ostrich egg shell without membrane, OES) 물로 세척하여 잔류 불순물을 제거하고 60°C에서 4시간 건조시켰다. 건조된 껍질은 Waring blender(Model 33BL79, New Hartford, CT, USA)로 분쇄한 후 체로 쳐서 0.425 mm(40-mesh) 이하의 입자를 실험에 사용하였다.

젖산칼슘의 제조

젖산칼슘의 제조는 Kim et al.(16)과 Zhao and Song(23)의 방법을 근거로 하여, 타조알껍질(OES)을 전기 회화로(F-2F, Kookje, Seoul, Korea)를 이용하여 900°C에서 15분간 회화

[†]Corresponding author. E-mail: hkno@cuth.cataegu.ac.kr
Phone: 82-53-850-3219. Fax: 82-53-850-3219

시킨 회화분 1.0 g(0.0178 mol as CaO)에 젖산 30 mL를 첨가하여 실온에서 30분간 교반시키고 농축(150°C, 1시간), 건조(60°C, 24시간)시킨 후 막자사발로 분쇄하였다. 젖산칼슘 제조시 여러 가지 젖산의 농도(Table 1)와 양(10, 20, 30, 40, 50 mL) 그리고 반응 온도(10, 20, 30, 40, 50°C)와 시간(5, 10, 15, 30, 60 min) 등이 검토되었으며, 최적조건 확립은 수율(g), 관능검사와 용해도 등에 근거하였다.

무기질 분석

일정량의 분말 시료(0.3 g)를 teflon vessel에 취한 다음 혼합산(HNO₃ : HF : HClO₄ = 4 : 4 : 1)을 5 mL 가하여 실온에서 반응시키고 반응이 끝나면 뚜껑을 닫고 150°C에서 overnight 가열하였다. 이것을 완전히 식힌 다음 뚜껑을 열고 산을 날려보내고 여기에 HNO₃ 3 mL와 HCl 2 mL를 가한 뒤 실온에서 반응을 시킨 후 다시 150°C에서 가열하였다. 이것을 식힌 다음 뚜껑을 열어 완전히 녹은 것을 확인하고 산이 2 mL 정도 남을 때까지 가열한 후 증류수로 희석하였다. 무기질은 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer(ICP-AES)와 Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS)를 이용하여 분석하였다.

용해도 측정

용해도 측정은 Bae and Kang(28)의 방법에 따라, 시료 1 g을 원심분리관에 취하고 물 15 mL를 가하여 30분 동안 용해시킨 후 원심분리(2000×g, 15 min)하였다. 이때 분리된 불용성의 잔사를 건조시켜 무게를 측정하고, 이것을 시료 무게로부터 공제한 값으로 용해도를 구하여 백분율로 나타내었다.

관능검사

관능검사는 식품공학과 학생 25명을 관능검사 요원으로 선발하여 신맛과 쓴맛에 대하여 5점 채점법(1점 = 아주 약하다, 2점 = 약하다, 3점 = 보통이다, 4점 = 강하다, 5점 = 아주 강하다)으로 행하였다.

통계 분석

무기질 분석은 2반복으로 행하였으며, 그 외 모든 실험은 3반복 이상으로 행하였다. 본 실험의 결과에 대한 유의성은 SPSS(Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) software package를 이용하여 Duncan's multiple range test에 의하여 검정하였다.

결과 및 고찰

젖산칼슘의 제조

젖산 농도에 따른 수율 및 관능검사 : 타조알 껍질(OES)을 회화온도 900°C에서 15분간 회화시킨 회화분(CaO)에 대한 젖산의 몰 비를 Table 1과 같이 달리하여 제조한 젖산칼슘의 수율은 Fig. 1과 같다. 젖산의 농도가 증가함에 따라 Zhao and Song(23)의 연구에서와 마찬가지로 젖산칼슘의 수율도

Table 1. Preparation of various concentrations of lactic acid solution

CaO (mol)	Lactic acid (mol)	Ratio(mol/mol) of CaO : lactic acid
0.0178	0.0256	1 : 1.44
0.0178	0.0306	1 : 1.72
0.0178	0.0356	1 : 2.00
0.0178	0.0406	1 : 2.28
0.0178	0.0456	1 : 2.56
0.0178	0.0556	1 : 3.12

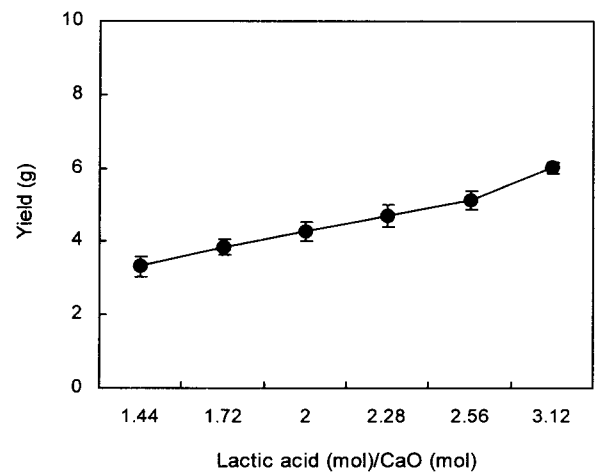


Fig. 1. Effect of ratios (mol/mol) of CaO to lactic acid on yield of calcium lactate.

Mean ± SD of six determinations.

증가하였는데, CaO : 젖산의 몰 비가 1 : 1.44인 경우 3.32 g, 1 : 2.00인 경우 4.28 g, 1 : 3.12인 경우 6.01 g을 얻었다. 이론적으로 CaO : 젖산의 반응 몰 비는 1 : 2(23)로, 본 연구에서도 CaO : 젖산의 몰 비가 1 : 1.44인 경우와 1 : 1.72인 경우에는 회화분이 젖산용액에 전부 용해되지 못하고 일부가 회화분으로 남아 있었다.

한편, Table 1의 몰 비에 따라 제조한 젖산칼슘에 대하여 신맛과 쓴맛에 대한 관능검사를 실시한 결과(Table 2), 신맛은 젖산의 농도가 증가함에 따라 증가하는 반면 쓴맛은 반대로 감소하는 경향을 보였다.

젖산 농도에 따른 수율 실험에서 CaO : 젖산의 몰 비가

Table 2. Results¹⁾ of sensory evaluation for calcium lactate

Ratio(mol/mol) of CaO : lactic acid	Taste	
	Sourness	Bitterness
1 : 1.44	1.44 ± 0.71 ^{a2)}	3.88 ± 0.88 ^c
1 : 1.72	1.72 ± 0.68 ^a	3.08 ± 1.04 ^b
1 : 2.00	1.76 ± 0.78 ^a	2.04 ± 0.73 ^a
1 : 2.28	3.76 ± 0.66 ^b	2.00 ± 0.76 ^a
1 : 2.56	3.92 ± 0.57 ^b	1.80 ± 0.50 ^a
1 : 3.12	4.64 ± 0.64 ^c	1.68 ± 0.63 ^a

¹⁾Sensory evaluation was conducted by 25 panelists using a 5-point scale (1 point: very weak to 5 points: very strong).

²⁾Different superscripts within a column indicate significant differences (p < 0.05).

1:1.44인 경우와 1:1.72인 경우에는 회화분이 일부 용해되지 못하고 남아있어 젖산칼슘 제조에 부적합한 것으로 간주되었으며, CaO에 대한 젖산의 몰 비가 1:2.00보다 증가하면 신맛이 강하게 증가하므로 이러한 사실들을 고려해볼 때 젖산칼슘 제조시 젖산 용액의 농도로는 CaO에 대한 젖산의 몰 비가 1:2.00인 경우가 가장 적합한 것으로 판단되었다.

한편, Zhao and Song(23)에 의하면 난각으로부터 젖산칼슘을 제조시 CaO와 젖산의 몰량의 반응비율에 있어서 젖산을 0.005 몰 과량으로 즉 1:2.28로 반응시키는 것이 수율과 색상면에서 가장 적합하다고 보고하였다.

양에 따른 수율 측정 : 젖산칼슘 제조시 젖산용액의 적합한 양을 결정하기 위해서 CaO에 대한 젖산의 몰의 비가 1:2.00가 되도록 10, 20, 30, 40, 50 mL의 용액을 제조하고 이 용액으로 제조한 젖산칼슘의 수율(g)을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다.

용량이 10 mL인 경우에는 젖산칼슘 제조중 용액이 심하게 굳어지는 현상이 나타났으며, 20 mL인 경우에는 용액이 걸쭉한 페이스트상이 되어 결국은 조금씩 굳어지는 현상이 나타나, 젖산칼슘 제조에는 10 mL와 20 mL의 용량은 부적합한 것으로 판단되었다. 한편, 젖산 용액의 양이 30 mL 이상에서는 용액 상태를 유지하였으며 그 수율(g)은 30 mL일 때 4.28 ± 0.27 , 40 mL일 때 4.24 ± 0.23 , 50 mL일 때 4.29 ± 0.30 으로 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 따라서 젖산칼슘 제조시 젖산용액의 양은 30 mL가 적합한 것으로 간주되었다.

반응 온도에 따른 수율 : 회화분을 젖산용액과 반응시킬 때 반응 온도에 따른 젖산칼슘의 수율을 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 온도에 따른 수율(g)은 10°C에서 4.28 ± 0.19 , 20°C에서 4.22 ± 0.22 , 30°C에서 4.25 ± 0.22 , 40°C에서 4.22 ± 0.21 , 50°C에서 4.26 ± 0.27 , 60°C에서 4.22 ± 0.18 로 나타났으며 이들 수율간에는 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 따라서 젖

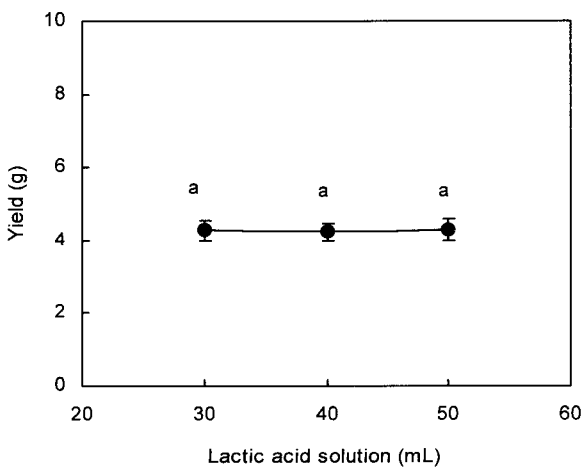


Fig. 2. Effect of volumes of lactic acid solution on yield of calcium lactate. Mean ± SD of six determinations. ^aMeans with same superscripts indicate no significant differences ($p > 0.05$).

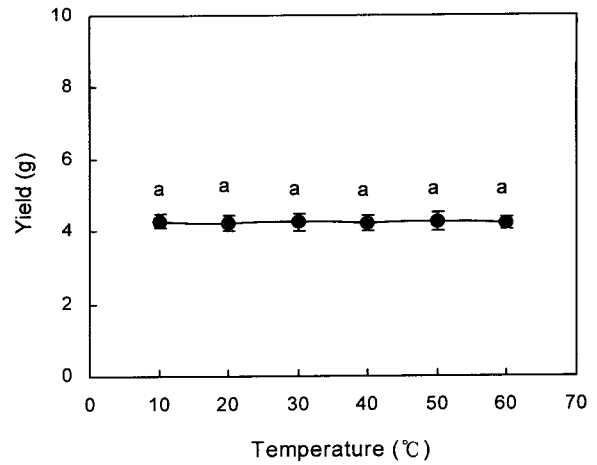


Fig. 3. Effect of reaction temperatures on yield of calcium lactate. Mean ± SD of six determinations. ^aMeans with same superscripts indicate no significant differences ($p > 0.05$).

산칼슘 제조시 회화분을 젖산용액에 용해시키는 교반 과정은 온도 조절이 필요 없이 실온에서 실시해도 무관하리라 여겨졌다.

한편, Zhao and Song(23)은 난각으로부터 젖산칼슘을 제조할 때 반응온도가 50°C일 때 젖산칼슘의 수율이 가장 높았다고 보고하였으며, 이는 본 연구의 결과와는 다소 상이하였다. CaO와 젖산용액과의 반응은 발열반응으로 반응시키는 과정에 온도를 가할 필요는 없는 것으로 사료되었다.

반응 시간에 따른 수율 : 회화분을 젖산용액에 용해시킬 때 반응 시간에 따른 젖산칼슘의 수율을 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. 반응 시간이 5분 내지 10분에서는 회화분의 일부가 젖산과 완전히 반응하지 못하여 젖산 용액에 용해되지 않은 채 남아있어 젖산칼슘 제조에 부적합한 것으로 간주되었다. 한편, 15분 이상 교반할 경우 젖산칼슘의 수율(g)은 15분일 때 4.24 ± 0.26 , 30분일 때 4.26 ± 0.25 , 60분일 때 4.24 ± 0.24 로

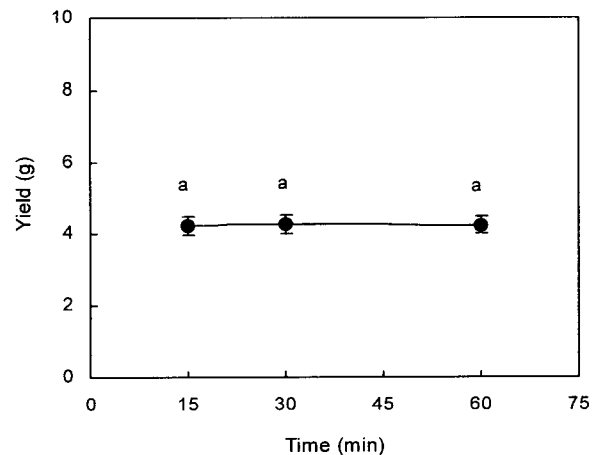


Fig. 4. Effect of reaction times on yield of calcium lactate. Mean ± SD of six determinations. ^aMeans with same superscripts indicate no significant differences ($p > 0.05$).

수술간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 따라서 젖산칼슘 제조시 반응 시간은 15분이면 적정하리라 판단되었다.

젖산칼슘 제품의 품질

무기질 성분 : 타조알 껍질(OES)로부터 제조한 젖산칼슘의 무기질 성분을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 젖산칼슘의 Ca 함량은 39.70%로 전보(27)에서 보고한 타조알껍질(OES)의 Ca 함량 40.98%와 거의 유사하였다. 한편, Ca를 제외한 젖산칼슘의 무기질 함량은 타조알껍질(OES)의 무기질 함량(27)에 비해 P는 83.3%, Mg는 68.8%, Na는 90.0% 감소한 반면 K는 50.0% 증가하였으며, Fe, Cu, Zn, Mn, Al은 모두 상당히 감소한 것으로 나타났다.

용해도 : 젖산칼슘(CL)의 용해도를 타조알 껍질(OES)과 회화분(AP)의 용해도와 비교한 결과(Fig. 5), 타조알 껍질의 용해도는 0.58%, 회화분은 3.43%인 반면 젖산칼슘은 97.7%로 젖산칼슘의 용해도가 월등하게 높게 나타났다. 따라서 타조알 껍질과 회화분을 칼슘제로 사용하는 것보다 젖산칼슘을 제조하여 이용하는 것이 칼슘제로서의 이용률을 더욱 높일 수 있으리라 사료되었다(17,18).

Table 3. Comparison of mineral contents of calcium lactate with ostrich egg shell

Mineral	Calcium lactate	Ostrich egg shell (OES) ¹⁾
Ca (%)	39.70 ²⁾	40.98
Mg (%)	0.05	0.16
Na (%)	0.01	0.10
P (%)	0.01	0.06
K (%)	0.03	0.02
Fe (ppm)	2.0	30.6
Cu (ppm)	4.0	19.2
Zn (ppm)	2.0	8.2
Al (ppm)	4.0	8.0
Mn (ppm)	2.0	3.2

¹⁾From Ko and No(27).

²⁾Average of duplicate determinations.

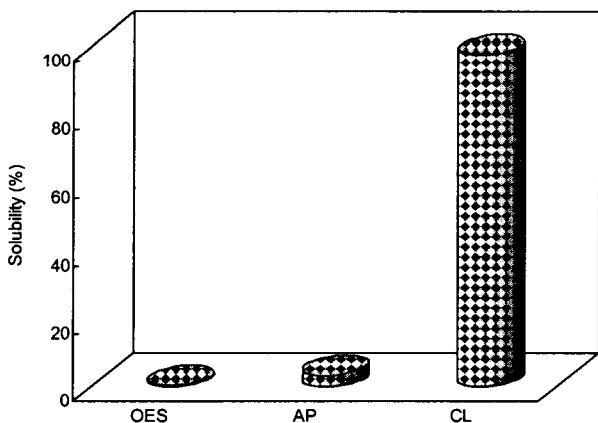


Fig. 5. Solubility of ostrich egg shell (OES), ashing powder (AP) and calcium lactate (CL).
Average of six determinations.

요 약

본 연구에서는 타조 사육농장에서부터 폐기물로 나오는 타조알 껍질을 부가가치가 높은 칼슘 자원으로 활용하고자, 타조알 껍질의 회화분으로부터 젖산칼슘을 효과적으로 제조할 수 있는 최적 조건을 검토하고 이들 제품의 품질을 조사하였다. 젖산칼슘 제조시 최적조건으로, 젖산 용액의 농도는 CaO : 젖산의 몰 비가 1 : 2.00, 젖산용액의 양은 30 mL, 반응온도와 시간은 실온에서 15분으로 간주되었다. 젖산칼슘의 품질을 검사한 결과, 무기질 성분으로 Ca 함량은 39.70%로 타조알 껍질(OES)의 Ca 함량 40.98%과 유사한 반면 그 외 무기질 성분은 K를 제외하고 모두 OES보다 상당히 감소하였다. 용해도는 젖산칼슘이 97.7%로 OES의 용해도 0.58%와 회화분의 용해도 3.43%에 비하여 월등히 높아, 젖산칼슘을 제조하여 이용하는 것이 칼슘제로서의 이용률을 더욱 높일 수 있으리라 사료되었다.

문 헌

- Allen LH. 1982. Calcium bioavailability and absorption: A review. *Am J Clin Nutr* 35: 738-808.
- Pyun JW, Hwang IK. 1996. Preparation of calcium-fortified soymilk and *in vitro* digestion properties of its protein and calcium. *Korean J Food Sci Technol* 28: 995-1000.
- Cho KJ. 1996. The study of the relationship between food habits and bone state in the elderly. *J Korean Soc Food Nutr* 25: 423-432.
- Lee HJ, Choi MJ. 1996. The effect of nutrient intake and energy expenditure on bone mineral density of Korean women in Taegu. *Korean J Nutr* 29: 622-633.
- Lee HS, Baik IK, Hong ES. 1996. Effect of nutrients intakes on development of osteoporosis in Korean postmenopausal women. *J Korean Diet Assoc* 2: 38-48.
- Oh JJ, Hong ES, Baik IK, Lee HS, Lim HS. 1996. Effects of dietary calcium, protein, and phosphorus intakes on bone mineral density in Korean premenopausal women. *Korean J Nutr* 29: 59-69.
- Choi MJ. 2001. Effects of exercise and calcium intake on blood pressure and blood lipids in postmenopausal women. *Korean J Nutr* 34: 417-425.
- Park JA, Yoon JS. 2001. The effect of habitual calcium and sodium intakes on blood pressure regulating hormone in free-living hypertensive women. *Korean J Nutr* 34: 409-416.
- Lee SH, Hwangbo YS, Kim JY, Lee YS. 1997. A study on the bioavailability of dietary calcium sources. *Korean J Nutr* 30: 499-505.
- Lee YS, Park JH, O JH, Cho CW. 1992. Effect of bovine bone powder as a dietary calcium source on mineral bioavailability in rats. *Kor J Rural Living Sci* 3: 26-27.
- Okano T, Tsugawa N, Higashino R, Kobayashi T, Igarashi C, Ezawa I. 1991. 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.
- Han JS, Lee MH, Kim MS, Minamide T. 2000. The study for utilization of pork bone as calcium reinforcement diet. *J East Asian Soc Dietary Life* 10: 153-159.

13. Kim JS, Choi JD, Kim DS. 1998. Preparation of calcium-based powder from fish bone and its characteristics. *Agric Chem Biotechnol* 41: 147-152.
14. Kim JS, Choi JD, Koo JG. 1998. Component characteristics of fish bone as a food source. *Agric Chem Biotechnol* 41: 67-72.
15. Kim JS, Yang SK, Heu MS. 2000. Component characteristics of cooking tuna bone as a food resource. *J Korean Fish Soc* 33: 38-42.
16. Kim JS, Cho ML, Heu MS. 2000. Preparation of calcium powder from cooking skipjack tuna bone and its characteristics. *J Korean Fish Soc* 33: 158-163.
17. Cho ML, Heu MS, Kim JS. 2001. Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. *J Korean Fish Soc* 34: 478-482.
18. Cho ML, Heu MS, Kim JS. 2001. Study on pretreatment methods for calcium extraction from cuttle bone. *J Korean Fish Soc* 34: 483-487.
19. Kim HS, Lee MY, Lee SC. 2000. Characteristics of sepia os as a calcium source. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 743-746.
20. Lee MJ, Kim HS, Lee SC, Park WP. 2000. Effects of sepia os addition on the quality of kimchi during fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 592-596.
21. Shin HS, Kim KH. 1997. Preparation of calcium powder from eggshell and use of organic acids for enhancement of calcium ionization. *Agric Chem Biotechnol* 40: 531-535.
22. Shin HS, Kim KH, Yoon JR. 1998. Rheological properties of cooked noodle fortified with organic acid-eggshell calcium salts. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1197-1202.
23. Zhao J, Song K. 1997. Preparation of calcium lactate from egg shells. *Modern Chem Ind* 17: 31-33.
24. Kim GH, Jeon YJ, Byun HG, Lee YS, Lee EH, Kim SK. 1998. Effect of calcium compounds from oyster shell bound fish skin gelatin peptide in calcium deficient rats. *J Korean Fish Soc* 31: 149-159.
25. Kang JH, Kim JH, Lee HC. 1996. A study on the development of manufacturing process of high grade precipitated calcium carbonate from oyster shell. *J Kor Solid Wastes Eng Soc* 13: 320-327.
26. Nam KH. 2000. The physiology of ostrich eggs and the effective management for incubation. 2000 Summer Symposium Proceedings of Korean Society of Poultry Science. p 39-46.
27. Ko MK, No HK. 2002. Studies on characteristics of ostrich egg shell and optimal ashing conditions for preparation of calcium lactate. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 236-240.
28. Bae TJ, Kang DS. 2000. Processing of powdered seasoning material from sea tangle. *Korean J Food Nutr* 13: 521-528.

(2002년 1월 29일 접수; 2002년 3월 20일 채택)