

녹용 · 녹각 · 굴껍질 · 게껍질 · 달걀껍질의 유기산에 대한 용해 특성

†안 용 근

충청대학 식품영양학부

Soluble Characteristics of Deer Young Antler, Deer antler, Oystershell, Crabshell and Eggshell to Organic Acid

†Yong-Geun Ann

Dept. of Food and Nutrition, Chungcheong College, Chungbuk 363-890, Korea

Abstract

The 2%, 3% of deer young antler, deer antler, oystershell, crabshell, eggshell were add into the 5%, 10%, 15% solution of glacial acetic acid and vinegar and after incubating it for 4 days at 30°C respectively, solubility was analyzed. The result shows the difference was minute between glacial acetic acid and vinegar. In the 2% content of deer young antler, solubility was 42~47%, in the 3% content of it, solubility was 41~47%, with the acid concentration becoming higher, solubility increased slightly. In the 2% content of deer antler, solubility was 59~63%, in the 15% content of acid, solubility rather decreased. In the 2% content of oystershell, solubility was 85~96%, in the 3% content, solubility was 95~98%, in the 15% of acid density, it decreased. In the 2% content of crabshell, solubility was 79~88%, in the 3% content, solubility was 81~95%, and in case that acid density was high, solubility increased rather slightly. In the 2% content of eggshell, solubility was 84~96%, in the 3% content, solubility was 84~93%. When young deer antler and deer antler were heated for two hours at 100°C, solubility increased 19~24%, and in the case of crabshell, 10~11% increased. The above result and condition, and the result of pH and acidity don't have much influence on solubility. Thus, the 5% of acidity was enough to melt the 3% of sample. Highest were glacial acetic acid and vinegar in solubility to the various organic acid, and wax gourd vinegar melted the 85% of oystershell, the 78% of crabshell, the 28% of the deer young antler, and in the precipitation was made. Citric acid melted the 57% of deer antler, but it was precipitated with all other samples. Ascorbic acid melted the 92% of eggshell, and did the 37~54% of other samples.

Key words: organic acid, organic calcium, deer antler, oystershell, crabshell, eggshell, acetic acid, citric acid, ascorbic acid, vinegar.

서 론

식초는 동의보감에 웅충(압), 통증, 염증 등을 낮게 한다고 하였고(許俊 1610), 현대에는 피로 회복과 다이어트, 피부에 좋고, 혈전이나 동맥경화를 예방하고 혈압을 낮추고, 스트레스를 줄이고, 소화 및 식욕을 촉진하고, 칼슘 흡수를 촉진한다고 알려져서 음료로 발전하여 1997년 감식초가 일시적으

로 붐을 이루어 60억 원까지 시장이 형성되었다가 소강상태에 있었는데 2005년부터 다시 붐이 일어났다. 2009년도의 마시는 기능성 식초 시장은 500억 원대이며, 마진이 50% 이상이다. 반면, 조미용 식초는 마진이 10%를 넘지 못한다(안용근 2002; Jeong YG 2009).

Ann 등(1999)은 인삼식초와 홍삼동아식초(Ann 등 2001; Ann YG 2001)를 개발하여 (주)홍초식품에서 350 ml 짜리 두

† Corresponding author: Yong-Geun Ann, Dept. of Food and Nutrition, Chungcheong College, Gangnae-myun, Cheongwon-gun, Chungbuk-do 363-890, Korea. Tel: +82-43-230-2193, Fax: +82-43-230-2196, E-mail: annygn@hanmail.net

병 세트에 20만원의 제품을 생산하였다. 현재 (주)청정원이 '홍초'라는 유사명 상품을 시판하고 있으나, 여기에 홍삼은 들어 있지 않다.

우리나라의 마시는 기능성 식초 특허는 솔잎식초(조와 이 1993), 감식초(농촌진흥청 1998), 사과식초(경북과학대학 2002a), 포도식초(경북과학대학 2002b), 현미식초(계명대학교 2005), 상 황버식초(충청북도 2005), 해양심층수 식초(서희동 2007), 흑미식초(유승안 2008) 등이 있다. 일본은 다시마식초(ニューアーク技術研究所 1995), 양파식초(サガ-ビネガ 1994), DHA 식초(相模中央化学研究所 1994), 매실식초(芝耕三 1994), 분말식초(群馬化学 1993), GABA식초(ミツカングループ本社 2005) 등의 특허가 있다.

2009년도에는 2,004,000달러의 식초를 수입하였는데, 주로 유럽과 일본의 고급 식초이다(관세청 2009). 일본의 마시는 식초 시장 규모는 연간 5,000억 원대로 30대 히트 상품 중에 현미홍초가 6위를 차지할 정도이며 곡물식초가 유명하다. 세계적인 고급 식초는 프랑스 세프 체자레의 적포도 식초 및 백포도 식초, 독일 도르트렌호프사의 오이스터(백포도식초), 카르바초, 이탈리아의 발사믹 식초, 일본의 흑초 등이 유명하며 비싸다(안용근 2002).

현대인들은 칼슘 섭취가 부족하다. 칼슘은 뼈와 치아를 구성하며, 신경전달물질의 작용을 도와서 신경 정보를 전달하므로 부족하면 키가 크지 못하고 집중력과 기억력이 떨어지고 모자란 양은 뼈의 칼슘을 녹여서 보충하게 되므로 골다공증이 생긴다. 그러므로 부족하지 않게 상시 섭취해야 하지만 음식이나 약을 통하여 섭취하는 칼슘은 뼈 형태나 녹기 어려운 형태가 많아서 흡수율이 낮으며 인이 있으면 더 낮아진다. 인의 함량이 적은 칼슘제제 원료는 굴껍질과 달걀껍질이다. 굴껍질에는 칼슘이 41.0% 함유된 반면 인(P_2O_5)은 0.03%에 지나지 않기 때문이다(淺野와 石原 1999; 안용근 2002; 이양자 2004).

시판 칼슘제제는 부작용이나 해로운 물질이 들어 있거나 흡수율이 나쁘다(Kim 등 1998; 淺野와 石原 1999; Kim 등 2000; 안용근 2002). 그래서 칼슘 함량이 높고, 소화 흡수가 잘 되고, 저렴한 제제가 필요한데 굴껍질, 달걀껍질, 계껍질, 녹용, 녹각에는 다량의 칼슘이 함유되어 있으므로 유기산에 녹는다. 이를 이용하면 소화 흡수율이 높은 고칼슘 식초를 만들 수 있다.

녹용에는 여러 유용성분이 함유되어 있고, 특허출원 및 등록건수는 250여 가지가 되지만, 녹용을 100% 추출하는 방법은 없어서 칼슘이 주성분인 각질 부분이 남는다. 녹각은 각질 성분이 많아서 추출효율은 더 낮다. 그래서 Ann YG(2003a)은 녹용과 녹각을 효소와 염산으로 100% 추출하는 방법(Ann YG 2003b; Ann YG 2003c)을 개발하였으나, 염산으로 용해시킨 제품은 '신약'으로 허가 받아야 하므로 경비와 시간이 많이

소요된다.

녹용과 녹각의 불용성 각질과, 굴껍질, 달걀껍질, 계껍질 등은 칼슘 함량이 높고 인의 함량이 낮아서 유기산으로 녹이면 흡수율이 높은 칼슘용액 제품을 얻을 수 있다. 식용 유기산을 사용하므로 식품으로 허가 받기 쉽고 부스러져서 상품 가치가 떨어진 자투리와 부스러진 녹용, 버리는 녹용 추출 폐기물도 사용할 수 있다.

관련 보고로는 타조알 껍질을 회화시켜서 젖산에 녹인 젖산칼슘(Ko & No 2002), 굴껍질을 염산으로 녹여서 만든 탄산칼슘 결정(Kim PC 2003), 초산, 젖산, 구연산, 주석산으로 녹인 해조칼슘, 나노칼슘 및 탄산칼슘(Jang 등 2005), 달걀껍질을 회화시켜서 초산, 구연산, 젖산, 사과산을 가하여 용해율을 분석한 결과(Shin & Kim 1997), 다슬기껍질을 회화시켜서 양조식초인 사과식초 및 현미식초에 녹인 결과(Lee 등 2004), 달걀껍질 칼슘 흡수율(Lee & Kim 2002), 굴껍질을 염산으로 녹여서 인산칼슘 화합물을 제조한 결과(Lee & Kim 2000) 등이 있는데, 회화과정을 거치므로 공정이 복잡하고 생산비가 높고 대부분 본보와 목적이 다르다.

본보는 회화과정을 생략하고 녹용, 녹각, 굴껍질, 계껍질, 달걀껍질에 빙초산, 양조식초, 동아식초, 아스코르브산(비타민 C), 구연산 등의 등의 유기산을 가하여 용해율을 분석한 결과로, 이를 이용하여 칼슘이 다량 함유된 식초 용액을 경제적으로 간편하게 제조할 수 있었다.

재료 및 방법

1. 재료

녹용, 녹각, 빙초산 및 유기산은 특급, 굴껍질은 (주)해성의 굴껍질 분말(20 kg)을 사용하였는데, 함유 성분은 산화칼슘(CaO) 51.6%, 인산(P_2O_5) 0.03%, 칼륨(K_2O) 0.04%, 규소 3.54%, 고토(MgO) 0.31%이다. 달걀껍질은 (주)풍림푸드의 뉴칼(10 kg)을 사용하였는데, 칼슘 함량은 30% 이상이다. 식용 식초는 오투기 쌀식초를 사용하였다.

2. 성분 분석

pH는 Beckman 34 pH meter(미국)로 측정하였다. 산도는 식품공전(한국식품공업협회 2007)에 따라 시료 10 ml를 취하여 물 90 ml를 넣고 그중 20 ml를 취하여 페놀프탈레인을 가하여 0.1 N NaOH로 적정하였다. 총당은 페놀-황산법(안용근 2002a)으로 정량하였다. 칼슘은 과망간산법으로 적정하여 정량하였다(안용근 2002b). 인은 Bartlett법으로 정량하였다(안용근 2002c).

3. 유기산 용액

빙초산 용액은 증류수를 가하여 5, 10, 15%로 조제하였다. 식용 식초 용액은 시판 쌀식초를 사용하여 5% 짜리는 보통 식초(산도 5~7%), 10% 짜리는 2배초(산도 11~13%), 15%는 3배 식초(16~17%)에 증류수를 가하여 산도를 맞추었다. 동아식초는 동아를 산 농도 5%로 초산 발효시킨 후 솔잎을 5% 가해 6개월간 담가 솔잎 성분을 함유한 식초를 사용하였다(Ann 등 1999; Ann 등 2001). 구연산과 아스코르브산은 증류수에 녹여 5%로 조제하였다.

4. 시료 용해율

50 ml 플라스틱 용기에 각 시료를 달아 넣고 농도별로 산을 가해 30°C에서 4일간 항온한 후 Whatman No. 1 여과지로 걸러서 105°C에서 하룻저녁 항온건조하여 여과지에 남은 시료의 양을 저울로 달았다.

A. 시료 2%, 산 10% 반응 : 뚜껑 있는 플라스틱 용기에 녹용, 녹각, 달걀껍질 가루, 굴껍질 가루, 계껍질 가루 1 g을 달아 넣고 10% 종류별 산용액으로 채워 50 ml로 만든 다음 30°C에서 4일간 항온하였다.

B. 시료 3%, 산 15% 반응 : 뚜껑 있는 플라스틱 용기에 녹용, 녹각, 달걀껍질 가루, 굴껍질 가루, 계껍질 가루를 1.5 g 달아 넣고 15% 종류별 산용액으로 채워 50 ml로 만든 다음 30°C에서 4일간 항온하였다.

C. 열에 대한 용해도 : 상기와 같은 시료 농도와 산 농도에 서 100°C에서 2시간 항온하였다.

결과 및 고찰

1. 녹용의 용해율

녹용 2% 및 3%를 빙초산과 식초 5, 10, 15% 용액에 녹인 경우, 녹용 농도에 따른 용해율의 차이는 크지 않았다. 녹용 2%에서 빙초산은 42~45%, 식초는 43~47%, 녹용 3%에서 빙초산은 41~45%, 식초는 44~49%의 용해율을 나타내 식초

가 2~3% 높고, 산 농도가 높을수록 약간 증가하였다(Table 1).

pH는 산 농도가 높을수록 낮아졌다. 녹용 2%, 산 농도 5%에서 pH는 3.72~3.73이었으나, 15%에서는 3.28~3.30으로 저하하고, 녹용 3%, 산 농도 5%에서는 pH 3.86~3.87이었으나, 15%에서는 3.39~3.41로 저하하였다.

산도는 산 5%에서 17.0~17.5, 산 10%에서 33.5~38.0, 산 15%에서 48.5~50.8을 나타냈다.

시판 식초에 완충작용이나 저해작용 물질이 존재하면 빙초산보다 반응율이 낮을 수 있으나 차이는 나타나지 않았다.

전보에서는 염산으로 추출할 경우 녹용은 72% 녹았고(Ann YG 2003c), 물 추출 등 다른 과정으로 추출하고 나서 남은 잔사에 0.4 N 염산을 가하면 82%가 녹았다(Ann YG 2003b).

2. 녹각의 용해율

녹각 2%의 용해율은 빙초산 5%에서는 63%, 빙초산 10%에서는 64%, 빙초산 15%에서는 59%였다. 녹각 3%의 용해율은 빙초산 5%에서 62%, 10%에서 65%, 15%에서 59%로, 산 농도 10%와 15%에서 식초의 용해율이 빙초산보다 1~2% 높았다.

녹각 2%의 용해율은 식초 5%에서 63%, 식초 10%에서 67%, 식초 15%에서 60%였다. 3%의 용해율은 식초 5%에서 58%, 식초 10%에서 69%, 식초 15%에서 61%로 차이는 크지 않았으나, 산 농도 10%와 15%에서 용해율이 빙초산보다 1~2% 높았다(Table 2).

pH는 녹각 2%를 산 5%에서 녹인 경우는 3.91~3.92, 10%에서 녹인 경우는 3.55~3.54, 15%에서 녹인 경우는 3.42~3.48, 녹각 3%를 산 5%에서 녹인 경우는 3.95~4.04, 10%에서 녹인 경우는 3.67~3.75, 15%에서 녹인 경우는 3.58~3.60로 산도가 높을수록 pH는 낮아졌다.

녹각의 용해율이 녹용보다 20% 정도 높은 것은 녹용에는 단백질이 많아서 산에 녹지 않는 부분이 많고, 녹각은 광물화된 탄산칼슘이 많아서 산과 반응하는 양이 많기 때문이다. 같은 산 농도일 경우 녹용보다 pH가 높고 산도가 낮은 것은 산

Table 1. Solubility, pH and acidity of acid solution containing deer young antler according to the content of materials and acid

Content of acetic acid	Kind of acetic acid	2% of deer young antler			3% of deer young antler		
		pH	Acidity mEq/0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mEq/0.1N NaOH	Solubility %
5%	Glacial acetic acid	3.73	17.0	42	3.86	17.0	41
	Vinegar	3.72	17.0	43	3.87	17.5	44
10%	Glacial acetic acid	3.51	33.5	42	3.60	33.5	42
	Vinegar	3.40	37.5	44	3.41	38.0	44
15%	Glacial acetic acid	3.28	49.5	45	3.41	50.0	45
	Vinegar	3.30	48.5	47	3.39	49.0	49

Table 2. Solubility, pH and acidity of acid solution containing deer antler according to the content of materials and acid

Content of acetic acid	Kind of acetic acid	2% of deer antler			3% of deer antler		
		pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %
5%	Glacial acetic acid	3.92	16.0	63	4.04	16.0	62
	Vinegar	3.91	16.0	63	3.95	17.0	58
10%	Glacial acetic acid	3.55	35.5	64	3.75	34.5	65
	Vinegar	3.54	36.5	67	3.67	36.0	69
15%	Glacial acetic acid	3.48	47.5	59	3.60	47.5	59
	Vinegar	3.42	48.0	60	3.58	46.0	61

이 더 많이 중화되어 없어지기 때문이다.

전보에서 염산으로 추출할 경우 녹각은 80% 정도 추출되었다(Ann YG 2003c).

3. 굴껍질의 용해율

굴껍질 2% 농도에서 5, 10, 15% 빙초산에 대한 용해율은 각각 90, 96, 93%였고, 굴껍질 3% 농도에서 각각 97, 97, 95%였다. 굴껍질 2% 농도에서의 5, 10, 15%에 대한 용해율은 각각 87, 90, 85%, 굴껍질 3% 농도에서는 각각 97, 98, 95%였다. 두 경우 모두 산 농도 15%에서 용해율이 낮아졌다(Table 3).

이 같이 굴껍질은 산과 반응하기 쉬워서 시료 함량과 산 함량 차이에 크게 영향 받지 않고 녹용과 녹각보다 높은 87~97%의 용해율을 나타냈고, 중화된 양이 많아서 산도는 낮고 pH는 높다. 단, 산 농도 10%의 경우만 식용 식초보다 빙초산의 산도가 낮고 pH가 높았다.

Lee 등(2004)은 다슬기껍질을 회화시켜서 얻은 식초의 칼슘 함량은 감식초 2.06%, 사과식초 2.3%, 현미식초 3.02%이고, 초산칼슘 수율은 감식초 11.02%, 사과식초 13.01%, 현미식초 11.75%라고 보고하였다.

Lee와 Kim(2000)은 굴껍질을 소성하고 염산으로 녹여서 인산칼슘 화합물을 제조하는 방법을 보고하였는데, 식품에 사용할 수 없는 화학적인 방법이다.

4. 게껍질의 용해율

게껍질 2% 농도에서 5, 10, 15% 빙초산에 대한 용해율은 각각 79, 82, 82%였으며, 3% 농도에서는 각각 81, 83, 93%였다. 게껍질 2% 농도에서 5, 10, 15% 식초에 대한 용해율은 각각 83, 88, 88%, 게껍질 3% 농도에서는 각각 85, 90, 95%로 산 농도가 높아질수록 용해율이 약간 증가하였다(Table 4).

이와 같이 게껍질의 용해율은 79~95%로 녹용이나 녹각보다 높고, 식초보다 빙초산이 약간 높다. 초산 함량 5%의 pH는 4.13~4.48, 산도는 10~14 범위였다.

게껍질에는 키틴과 키토산 성분이 있는데, 상온에서 산에 용해되어 나오지 않으며, 염산으로 탄산칼슘을 녹여서 없애고 강알칼리를 반응시키는데 전처리에 유기산을 사용하면 녹인 용액을 식용으로 할 수 있다.

5. 달걀껍질의 용해율

달걀껍질 2% 농도에서 5, 10, 15% 빙초산에 대한 용해율은 각각 93, 95, 96%였으며, 달걀껍질 3% 농도에서는 각각 93, 93, 94%였다. 달걀껍질 2% 농도에서 식초에 대한 용해율은 각각 84, 91, 91%였으며, 달걀껍질 3%에서는 각각 84, 85, 85%로 산 농도에 따른 용해율 차이는 크지 않았다(Table 5). Lee & Kim(2002)은 달걀껍질 10 g(5%)에 4% 양조식초와 현미식초 200 mℓ를 가한 경우 양조식초는 용해율 85%, 현미식

Table 3. Solubility, pH and acidity of acid solution containing oystershell according to the content of materials and acid

Content of acetic acid	Kind of acetic acid	2% of oystershell			3% of oystershell		
		pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %
5%	Glacial acetic acid	4.43	13.0	90	4.50	10.0	97
	Vinegar	4.44	12.0	87	4.66	8.0	97
10%	Glacial acetic acid	4.12	26.0	96	4.37	21.0	97
	Vinegar	3.95	36.0	90	4.10	33.0	98
15%	Glacial acetic acid	3.85	44.0	93	4.00	40.0	97
	Vinegar	3.83	45.0	85	4.00	42.0	95

Table 4. Solubility, pH and acidity of acid solution containing crabshell according to the content of materials and acid

Content of acetic acid	Kind of acetic acid	2% of crabshell			3% of crabshell		
		pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %
5%	Glacial acetic acid	4.13	14.0	79	4.17	12.0	81
	Vinegar	4.18	13.0	83	4.48	10.0	85
10%	Glacial acetic acid	3.71	31.0	82	3.98	30.0	80
	Vinegar	3.75	36.0	88	3.86	33.0	90
15%	Glacial acetic acid	3.66	46.0	82	3.79	43.0	93
	Vinegar	3.65	47.0	88	3.84	44.0	95

Table 5. Solubility, pH and acidity of acid solution containing eggshell according to the content of materials and acid

Content of acetic acid	Kind of acetic acid	2% of eggshell			3% of eggshell		
		pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/ 0.1N NaOH	Solubility %
5%	Glacial acetic acid	4.44	11.0	93	4.73	7.0	93
	Vinegar	3.99	11.0	84	4.43	10.0	84
10%	Glacial acetic acid	4.19	27.0	95	4.27	30.5	93
	Vinegar	4.18	29.0	91	4.76	30.0	85
15%	Glacial acetic acid	3.90	43.0	96	4.06	38.0	94
	Vinegar	3.96	43.0	91	4.19	38.0	85

초는 87%라고 하여 본고와 비슷한 결과를 보고하였다.

pH는 15% 산 농도 외에는 달걀껍질 2%보다 3%가 더 높다. 산도는 5% 산 농도의 경우 7~11, 10% 산 농도의 경우 27~30.5, 15% 산 농도의 경우 38~43이었다.

Shin & Kim(1997)은 달걀껍질을 회화시키면 물에 더 잘 녹고, 칼슘의 이온화 정도는 물 990 ppm, 아세트산 3,500 ppm, 구연산 3,900 ppm, 젖산 4,200 ppm이라고 보고하였다.

Ko & No(2002)는 타조알을 회화시킨 후 젖산으로 젖산칼슘 만드는 방법을 보고하였다.

이상과 같이 녹용, 녹각, 굴껍질, 계껍질, 달걀껍질에 아세트산을 5, 10, 15% 농도로 가한 결과, 아세트산 농도의 증가

에 따른 용해율 차이, 빙초산과 식용 식초의 차이, 시료 농도 2%와 3%에 따른 차이, 산도와 pH의 차이는 크지 않았다. 따라서 3%의 녹용, 녹각, 굴껍질, 계껍질, 달걀껍질은 아세트산 농도 5%로 충분히 용해시키는 것으로 나타났다. 식초는 신맛이 강하면 마시기 힘들기 때문에 이 같이 낮은 산 농도에서 용해율이 높은 것이 바람직하다.

6. 가열에 의한 용해율

녹용과 녹각은 100℃에서 2시간 가열한 결과, 상온에서 반응시킨 것보다 용해율이 19~24% 증가하였고, 계껍질은 10~11% 증가하였고, 다른 시료는 증가율이 적었다. 따라서

Table 6. Solubility of organic calcium material to various organic acid

5% of Organic acid	Young deer antler		Deer antler		Oystershell		Crabshell		Eggshell	
	30℃	100℃	30℃	100℃	30℃	100℃	30℃	100℃	30℃	100℃
Glacial acetic acid	42	60	63	78	90	93	79	90	93	95
Vinegars	44	63	62	74	87	90	81	91	84	88
Waxgourd vinegar	28	50	2		85	88	78	90	82	88
Citric acid	2		57	77	-		-		-	-
Ascorbic acid	37	67	54	74	19	34	41	55	92	95
3.5% of acetic acid+1% of citric acid+0.5% of ascorbic acid	16	27	27	39	54	68	63	73	62	77

녹용과 녹각, 계껍질만 가열 효과가 있었다(Table 6).

7. 산의 종류에 따른 용해율

효능을 증강시키기 위한 동아식초, 맛을 향상시키기 위한 유기산, 영양을 강화시키기 위한 아스코르브산으로 시료를 용해시킨 결과는 Table 7과 같다.

2% 시료 농도에서 용해율은 빙초산과 식초가 가장 높고, 동아식초는 굴껍질과 계껍질에 대하여 빙초산 및 식초와 비슷한 85, 78%를 나타냈고, 녹용은 28%를 나타냈고 녹각은 침전반응을 일으켰다.

구연산은 녹각을 57% 녹였고 다른 시료는 침전시켰다. 아스코르브산은 달걀껍질을 92% 녹이고, 다른 시료는 37~54% 녹였고 침전은 만들지 않았다. 구연산은 아세트산만으로 이루어진 식초의 맛을 순화시키기 위하여 섞는데 침전반응 때문에 녹용 제품에 사용할 수 없다.

드링크제용으로 식초 3.5%에 구연산 1%, 아스코르브산 0.5%를 배합한 용액도 녹용과 녹각의 용해율이 낮고, 침전이 생겼다(Table 7).

이상으로부터 녹용, 녹각, 굴껍질, 계껍질, 달걀껍질은 혼합초가 아니라 5%의 식용 식초로 녹이는 것이 좋고, 영양강화용 아스코르브산은 용해율이 낮으므로 후에 혼합하는 것이 좋고, 용해속도를 빠르게 하려면 가열하는 것이 좋은 것으로 나타났다. 빙초산도 용해속도는 높지만 화학제품이므로 식품에 사용하는 것은 무리이다.

Jang 등(2005)은 해조칼슘, 나노칼슘, 탄산칼슘을 아세트산, 젖산, 구연산, 주석산으로 녹였으나, 해조칼슘은 주석산에 용해되지 않았다고 하여 산의 종류에 따라 용해율이 다른 것으로 보고하였다.

칼슘 식초 음료는 액상 KJ 칼슘(계명대학교 2005), 굴껍질 죽염을 가한 것(전과 김 2008), 흡수 촉진용 칼슘 식초(ミツカングループ本社 2006) 등이 있으나, 본 결과와 방법이 다르다.

본 보고의 방법으로 용해시킨 제품은 식초의 효능과 칼슘의 효능을 함께 가지는 기능성 식초로, 용액상태나 분말로 드링크제, 입제, 캡슐, 분말, 환약제 등의 원료로 사용할 수 있다.

요 약

2% 및 3% 농도의 녹용, 녹각, 굴껍질, 계껍질, 달걀껍질에 빙초산 및 식초를 5%, 10%, 15% 가하여 30℃에서 4일간 항온시킨 후 용해율을 분석하였는데, 빙초산과 식초의 차이는 미세하였다. 녹용 2% 농도에서 용해율은 42~47%, 3%에서 41~47%였고, 산 농도가 높을수록 약간 증가하였다. 녹각 2% 농도에서 용해율은 59~63%, 3%에서 58~65%였고, 15% 산 농도에서 약간 저하하였다. 굴껍질은 2% 농도에서 용해율 85~96%, 3% 농도에서 95~98%였고, 15% 산 농도에서 낮아졌다. 계껍질은 2% 농도에서 용해율 79~88%, 3%에서 81~95%였고, 산 농도가 높으면 용해율이 약간 증가하였다. 달걀껍질 2% 농도에서는 용해율 84~96%, 3%에서는 84~93%였다. 100℃에서 2시간 가열하면 녹용과 녹각의 용해율은 19~24% 증가하였고, 계껍질은 10~11% 증가하였다. 이상의 결과와 조건, pH 및 산도 결과는 빙초산과 식초의 산 농도는 용해율에 크게 영향을 미치지 않는 것을 보여주었다. 그러므로 시료 3%를 녹이는 데는 산도 5%로 충분하였다. 여러 유기산에 대한 용해율은 빙초산과 식용 식초가 가장 높고, 동아식초는 굴껍질을 85%, 계껍질을 78%, 녹용을 28% 녹였고, 녹각에 대하여서는 침전을 만들었다. 구연산은 녹각을 57% 녹였으나, 다른 시료와는 모두 침전을 만들었다. 아스코르브산은 달걀껍질을 92% 녹였고, 다른 시료는 37~54% 녹였다.

참고문헌

관세청. 2009. 무역통계. <http://www.customs.go.kr>. 2010.2.5 방문
농촌진흥청 농촌영양개선연수원. 1991. 식품성분표. pp.274

Table 7. Acidity and pH of various acid solution containing organic calcium

5% of organic acid	Deer young antler			Deer antler			Oystershell			Crabshell			Eggshell		
	pH	Acidity mℓ/0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/0.1N NaOH	Solubility %	pH	Acidity mℓ/0.1N NaOH	Solubility %
Glacial acetic acid	3.73	17.0	42	3.92	16.0	63	4.43	13.0	90	4.13	14.0	79	4.44	11.0	93
Vinegars	3.72	17.0	44	3.91	16.0	62	4.44	12.0	87	4.18	13.0	81	3.99	11.0	84
Wax gourd vanegar	4.21	21.0	28	4.25	20.0	2	4.63	12.5	85	4.42	15.5	78	4.6	15.0	82
Citric acid	2.94	13.5	2	3.14	11.0	57	3.53	7.0	-	3.50	6.5	-	3.52	6.5	-
Ascorbic acid	3.57	12.0	37	4.14	9.0	54	5.26	2.0	19	4.98	5.0	41	4.42	11.5	92
3.5% of acetic acid+ 1% of citric acid+ 0.5% of ascorbic acid	3.29	14.5	16	3.78	14.0	27	4.63	6.0	54	4.20	6.5	63	6	4.0	62

- 대한민국(농촌진흥청). 1998. 감식초의 제조 방법. 특허 151732(법)계명대학교. 2005. 비열처리 현미식초의 제조 방법. 특허 481991
- (법)경북과학대학. 2002. 2단계 발효법에 의한 사과식초. 특허 330340a
- (법)경북과학대학. 2002. 2단계 발효에 의한 포도식초. 특허 330341b
- (법)계명대학교. 2005. 고칼슘 현미식초 및 이를 함유하는 고칼슘음료의 제조방법. 특허 467499
- (有)사가-비네가. 1994. 玉蔥食酢の製造方法. 일본공개특허 133756
- (財)相模中央化学研究所. 1994. ドコサヘキサエン酸を含む食酢. 일본공개특허 70746
- (株)群馬化学. 1993. 新規な粉末食酢. 일본공개특허 111375
- (株)ニューアークア技術研究所. 1995. 根昆布入り食酢及びその製造方法. 일본공개특허 163330
- (株)ミツカングループ本社. 2005. GABA(γ-アミノ酪酸)高含有食酢の製造方法及びそれに用いる乳酸菌. 일본공개특허 13146
- (株)ミツカングループ本社. 2006. カルシウム吸収促進作用を有する食酢原料およびその製造方法. 일본공개특허 2782546
- 서희동. 2007. 해양 심층수를 이용한 식초 제조방법. 특허 702903
- 안용근. 2001. 식초의 건강과 과학. pp.29-40. 양서각
- 안용근. 2002. 생화학실험. pp.43. 양서각a
- 안용근. 2002. 생화학실험. pp.72-73. 양서각b
- 안용근. 2000. 생화학실험. pp.76. 양서각c
- 유승안. 2008. 흑미를 이용한 흑미식초의 제조방법 및 그로부터 수득되는 흑미식초. 특허 816511
- 이양자. 2004. 고급영양학. pp.253-269. 신광출판사
- 전병채, 김준기. 2008. 오디칼슘 죽염식초 및 그 제조방법. 특허등록 795878
- 조규봉, 이재성. 1993. 솔잎을 주재로 한 양조식초의 제조 방법. 특허출원 65147
- 芝耕三. 1994. 機能性食酢および梅酢組成物. 일본공개특허 14762
- 淺野悠輔, 石原良三. 1999. 卵-その化学と加工技術. pp.89. 光琳
- 충청북도. 2005. 상황버섯 식초 및 그 제조방법. 특허 500161
- 한국식품공업협회. 2007. 식품공전. pp.378-379
- 許浚. 1610. 東醫寶鑑. pp.1112. 南山堂
- Ann YG, Kim SK, Shin CS. 2001. Studies on wax gourd ginseng vinegar 1. *Korean J Food Nutr* 14:52-58
- Ann YG, Kim SK, Shin CS. 1999. Studies on ginseng vinegar. *Korean J Food Nutr* 12:447-454
- Ann YG. 2001. Studies on wax gourd ginseng vinegar 2. *Korean J Food Nutr* 14:52-58
- Ann YG. 2003. Extraction of freeze dried young antler by water. *Korean J Food Nutr* 16:379-387a
- Ann YG. 2003. Extraction of freeze dried young antler residue by proteases and HCl. *Korean J Food Nutr* 16:388-396b
- Ann YG. 2003. Extraction of young antler and antler by water, proteases and HCl. *Korean J Food Nutr* 17:147-155c
- Jang SY, Park NY, Jeong YJ. 2005. Effects of organic acids solubility of calcium. *Korean J Food Preserv* 12:501-506
- Jeong YG. 2009. Current trends and future prospects in the Korean vinegar industry. *Food Sci Indus* 42:52-59
- 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
- Kim JS, Choi JD, Kim DS. 1998. Preparation of calcium-based powder from fish bone and its characteristics. *Agric Chem Biotech* 41:147-152
- Kim PC. 2000. Shape control of calcium carbonate prepared from shell resources. *J Korean Ass Cryst Growth* 10:166-170
- Ko MK, No HK. 2002. Preparation of calcium lactate from ostrich egg shell. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31:241-245
- Lee IG, Kim PC. 2000. A study on the preparation of phosphatic calcium compounds using the shell resources. *J Korean Ass Cryst Growth* 10:171-176
- Lee MY, Lee YK, Kim SD. 2004. Quality characteristics of calcium acetate prepared with vinegars and ash of black snail. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33:593-597
- Lee SK, Kim YT. 2002. Studies of egg-shell calcium (I) The effects of elution condition of egg-shell calcium on elution quantity and ionization rate. *J Food Hyg Safety* 17:183-187
- Shin HS, Kim KH. 1997. Preparation of calcium powder from eggshell and use of organic acids for enhancement of calcium ionization. *Agric Chem Biotech* 40:531-535

(2010년 2월 18일 접수; 2010년 3월 10일 채택)