

천연칼슘소재로서 개조개(*Saxidomus purpuratus*)와 바지락(*Ruditapes philippinarum*) 패각 및 소성분말의 특성

김진수 · 정남영¹ · 장수정¹ · 이현지² · 박성환² · 김민주 · 허민수^{2*}

경상대학교 해양식품공학과, ¹경상대학교 교육대학원 영양교육전공, ²경상대학교 식품영양학과

Characteristics of the Shells and Calcined Powders from the Butter Clam *Saxidomus purpuratus* and Littleneck Clam *Ruditapes philippinarum* as a Natural Calcium Resource

Jin-Soo Kim, Nam Young Jung¹, Soo Jeong Jang¹, Hyun Ji Lee², Sung Hwan Park², Min Joo Kim and
Min Soo Heu^{2*}

Department of Seafood Science and Technology, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea
¹Major of Nutrition Education/Graduate School of Education, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
²Department of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Shell waste from the butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum* is a large by-product of shellfish aquaculture, and it is desirable to convert it into value-added products for industrial applications. In this study, calcium carbonate (CaC) polymorphs from butter clam (BCSP) and littleneck clam (LCSP) shell powders and commercial CaC were characterized using Fourier transmission infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The results revealed that the optimal calcination conditions to eliminate organic substances and improve solubility for both BCSP and LCSP were 800°C for 8 h in an electrical furnace. Calcination improved the white index of the butter clam (BCCP) and littleneck clam (LCCP) calcined powder compared with shell powders. The calcium content in BCCP (51.1%) was higher than that of LCCP (44.9%) or commercial calcium oxide (CaO, 44.7%). The XRD patterns of BCCP and LCCP were similar to that of CaO. Cubic-like crystals of CaC and irregular crystals of BCCP and LCCP were observed by SEM. The FT-IR and XRD analyses revealed the presence of calcite and aragonite in the BCSP and aragonite in the LCSP, whereas the CaC contained calcite. These results indicate that butter and littleneck clam shells are potential biomass resources for calcium carbonate and calcium oxide.

Key words: *Saxidomus purpuratus*, *Ruditapes philippinarum*, Shell powder, Calcined powder, XRD

서 론

한국의 패류 생산량은 2013년에 346,000톤이 생산되었으며, 육질을 채취하고 버려지는 패각은 생산량의 50%정도인 연간 173,000톤 정도 발생하는 것으로 추정된다(Ministry of Ocean and Fisheries, 2014). 이들 패각은 남아있는 육질의 부패로 환경오염을 유발할 뿐만 아니라, 공유수면 매립에 사용됨으로써 연안 어장이 축소되고 있어 패각의 활용방안을 강구하는 것은

무단폐기에 따른 문제를 해결하고, 패류가공 산업에 고부가가치를 부여함으로써 수산경제에 있어서 지속적인 발전을 꾀할 수 있다(Bugallo et al., 2013). 지금까지 패각은 폐수정화, 토양 개량, 비료첨가제, 사료첨가제, 수질정화 등 한정된 분야에서 국한적으로 이용되었다(Kwon et al., 2009; Oliveira et al., 2013; Seco et al., 2014). 한편, 폐자원의 재활용측면에서는 소와 돼지 뼈(Okano et al., 1991; Han et al., 2000), 어류 뼈(Kim et al., 1998; Kim et al., 2000a), 갑오징어 갑(Cho et al., 2001a,b),

<http://dx.doi.org/10.5657/KFAS.2015.0168>



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Korean J Fish Aquat Sci 48(2) 168-177, April 2015

Received 11 March 2015; Accepted 6 April 2015

*Corresponding author: Tel: +82. 55. 772. 1440 Fax: +82. 55. 772. 1430

E-mail address: heu1837@dreamwiz.com

난각(Shin and Kim, 1997; Shin et al., 1998; Zhao and Song, 1997) 및 패각(Kang et al., 1996; Kim et al., 2000c; Onoda and Nakanishi, 2012; Mohamed et al., 2012) 등으로부터 천연 칼슘 소재로 이용하고자 하는 노력을 해왔다.

한국에서 굴, 전복 다음으로 생산 및 소비가 많은 패류수산물로서, 바지락(Littleneck clam, *Ruditapes philippinarum*)은 그 생산량이 1990년 74,581톤을 정점으로 점차 감소되어, 2013년에는 18,245톤으로 격감 하였으나, 이런 추세 속에 바지락 수입량은 2000년 2,092톤을 시작으로 2014년 24,000톤을 수입하는 등 수입량이 매년 증가하고 있다. 한편, 개조개(*Saxidomus purpuratus*)는 2013년에 우리나라 여수, 남해 및 마산 연안에서 2,199톤이 생산되었고, 향과 감칠맛이 뛰어나며 지방이 적고 단백질이 풍부한 고가의 자연산 식용 패류이다(Ministry of Ocean and Fisheries, 2014).

대부분 폐기되는 패각은 중량당 95-99%의 calcium carbonate와 유기물을 함유하고 있으며(Furuhashi et al., 2009), 천연 칼슘소재로서 calcium carbonate는 calcite, aragonite 그리고 vaterite형 polymorphs로 존재하며(Manoli and Dalas, 2000), 고순도의 calcium carbonate powder를 제조하기에 적절하다. 산업적으로는 제지, 고무, 페인트, 플라스틱, 사료, 접착제, 제약 등 광범위한 분야에 다양한 상품으로 응용이 가능하다(Yoo et al., 2009; Fang et al., 2014; Preisig et al., 2014).

Calcium oxide (CaO)는 일반적으로 calcium carbonate를 calcination (소성)이라는 열분해(thermal decomposition)과정을 통해 생산되어지며, 하수처리, 유리생산, 건설자재, 농업분야 등에 다양하게 이용된다(Mohamed et al., 2012). 또한, Calcium oxide는 효율적인 carbon dioxide (CO₂) 흡착제로 알려져 있으며(Lu et al., 2009; Dennis and Pacciani, 2009), 이를 이용한 기체(gas stream)내의 CO₂의 분리는 고온에서의 기체 정제공정에 널리 응용되고 있다.

본 연구에서는 생산 및 소비량이 많아 잠재적인 천연 칼슘자원으로서의 이용가능성이 높은 개조개와 바지락 패각을 대상으로 하여, 단순기계적인 방법으로 패각분말(calcium carbonate) 및 소성처리를 통한 소성분말(calcium oxide)을 제조하고, 이들의 특성을 구명하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용된 개조개(*Saxidomus purpuratus*)와 바지락(*Ruditapes philippinarum*)패각은 경남 거제시 소재 수산시장에서 구매하여 시료로 사용하였으며, 일반성상에 있어서는 20마리 표본의 각고(shell height, SH), 각장(shell length, SL), 전중(body weight, BW), 각중(shell weight, SW)을 측정하였다.

시약

본 실험에 사용한 탄산칼슘(CaC, calcium carbonate, M.W.=100.09) 및 산화칼슘(CaO calcium oxide, M.W.=56.08)은 Junsei Chemical사(Junsei Chemical Co., Ltd, Tokyo, Japan) 제품을 구입하여 사용하였다.

패각분말(SP, shell powder)의 제조

개조개(BC, butter clam) 및 바지락(LC, littleneck clam) 패각에 부착되어 있는 이물질 제거를 위하여 수세하고 탈수한 다음, 건조기(HDG-330, Hyundai Enertec Co. Ltd., Hwaseong, Korea)를 사용하여 45℃에서 26시간동안 건조하였다. 건조한 패각은 쇠질구를 이용하여 1차 분쇄하고, 1차 분쇄분말은 분쇄기(HMF-1000A, Hanil Electric, Seoul, Korea)로 2차 분쇄를 한 다음, 체가름(256 mesh)을 통하여 개조개(BCSP) 및 바지락(LCSP) 패각분말을 제조하였다. 이를 소성처리 분말 제조를 위한 시료로 사용하였다.

패각분말(SP)로부터 소성분말의 제조

BCSP로부터 소성분말(CP, calcined powder)의 제조를 위한 소성처리 조건은 먼저, 120 mL의 회분도가니에 BCSP를 1, 2, 5, 10 및 20 g씩을 각각 칭량한 후, 일반성분의 회분측정 온도인 550℃에서 회화로(FH-05, Wisetherm digital muffle furnace, Daihan Scientific Co. Ltd, Seoul, Korea)를 사용하여 6시간 동안 소성 처리하였고, 소성률의 개선을 위해 BCSP를 20, 40, 60 g씩을 칭량한 후 소성온도를 높여 800℃에서 6시간 동안 소성 처리하였다. 소성비율(Calcined rate, %)은 다음의 식으로 산출하였다.

$$\text{Calcined rate, \%} = (\text{Calcined powder, g} / \text{Shell powder, g}) \times 100$$

소성처리 시간조건은 BCSP 및 LCSP를 각각 20, 40, 60 g씩 칭량하고, 800℃에서 시간별(1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16시간)로 소성하여 최적 소성시간을 검토하였다. 최적 소성분말(BCCP와 LCCP) 제조조건은 40 g의 BCSP 및 LCSP를 800℃에서 8시간씩 총 7회차 반복을 통해서 각 회차별 소성처리의 재현성 및 소성비율을 상호 비교하면서 제조하였다.

용해도, 수율 및 pH

개조개 및 바지락 패각(BCSP와 LCSP) 및 소성분말(BCCP와 LCCP)의 가용화 정도를 살펴보기 위하여, 각 시료 5 g을 100 mL의 탈이온수에 가하고, magnetic stirrer가 부착된 hot plate (SP46920, Barnstead/Thermolyne 2555, Kerper boulevard, USA)상에서 45-55℃로 용해하였다. 각 시료용액에 대해 감압여과 한 후, 불용성의 잔사를 건조(105℃, 5시간)하여 중량을 측정하고, 이를 각 시료 중량으로부터 공제한 값의 백분율로 용해도(Solubility, %)를 구하였다.

Solubility (%) = (Sample, g - Residue, g) / Sample, g × 100
수율(Yield, %)은 각 시료용액에 대해 감압여과 한 여과액을 건조하여(105℃, 5시간) 얻어진 가용성 분말의 무게를 측정하고, 시료 중량의 백분율로 구하였다.

Yield (%) = Dried filtrates, g / Sample, g × 100

각 시료용액의 pH는 pH meter (744, Metrohm, Herisau, Switzerland)로 측정하여 나타내었으며 시판 CaO의 용해도, 수율 및 pH와 상호 비교 하였다.

색차(Hunter's color value) 및 White index

패각(BCSP와 LCSP) 및 소성분말(BCCP와 LCCP)의 색차는 명도(L, lightness), 적색도(a, redness; -a, greenness), 갈색도(b, brownness; -b, blueness)에 대해 직시색차계(ZE-2000, Nippon Denshoku Industries Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 색차계는 사용하기 전 calibration plate (L = 96.92, a = -0.38, b = 0.64)를 이용하여 보정하였다. 또한 백색도는 다음 식으로부터 구하였으며, 시판 CaC 및 CaO에 대한 색차 및 백색도를 측정하여 상호 비교하였다.

$$\text{White index} = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$$

겉보기 밀도(Bulk density)

패각(BCSP와 LCSP) 및 소성분말(BCCP와 LCCP)의 겉보기 밀도는 15 mL 메스실린더에 각 시료를 10 mL가 되도록 다지면서 충전한 다음, 이의 무게를 측정하고, 무게를 용기의 체적으로 나눈 값(g/mL)으로 구하였으며, 시판 CaC 및 CaO와 상호 비교 하였다.

무기질 분석

각 시료 0.1 g에 5 mL의 6 N HCl을 가하여 습식분해를 2회 반복한 후, 0.1 N HCl을 사용하여 10 mL를 정용하고, ICP (inductively coupled plasma spectrophotometer, Optima 4300 DV, PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA)로 분석하였으며, 시판 CaO와 상호 비교 하였다.

FT-IR, XRD 및 미세구조 분석

패각(BCSP와 LCSP) 및 소성분말(BCCP와 LCCP)의 구조 분석은 FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer, Smart-APEX II Ultra, Bruker Optics Inc., Billerica, MA, USA)을 사용하여 4,000-400 cm⁻¹ 영역에서 측정하였으며, XRD 결정 분석은 30 mA와 40 KV의 조건과 2-Theta scale 10-90°(step size, 0.05; step time, 2 s)에서 X-ray diffractometer (APEX 2 Ultra, Bruker AXS, Inc., Billerica, WI, USA)를 이용하여 측정 하였다. 또한, 미세구조의 분석은 시료를 금 코팅(gold coating) 처리한 다음, 15 KV, 2,000배 배율로 전계방출형 주사전자 현

미경(FESEM, Field emission scanning electron microscope, Philips XL-30S FEG, Eindhoven, Netherlands)으로 분석하였으며, 시판 CaC 및 CaO와 상호 비교 하였다.

결과 및 고찰

개조개 및 바지락의 일반성상

본 연구의 개조개 및 바지락에 대한 일반성상은 Table 1에 나타내었다. 먼저, 개조개 20개체의 각고(shell height)는 60.27 mm, 각장(shell length)은 79.07 mm, 전체중량(body weight)은 150 g, 패각중량(shell weight)은 75.5 g이었으며, 전체중량에 대한 패각중량의 비는 50.33%로 나타났다. 바지락 20개체의 각고는 24.39 mm, 각장은 42.14 mm, 전체중량은 17.50 g, 패각중량은 7.75 g이었으며, 전체중량에 대한 패각중량의 비는 44.29%이었다. 개조개의 생산량은 2013년에는 2,199톤이었으며 조리, 가공 시 폐기되는 패각이 전체 중량의 50% 정도를 차지하고 있어 이들 패각 발생량은 1,100톤 정도로 추정되었으며, 바지락의 경우 2013년 생산량 및 수입량은 각각 18,245톤과 24,000톤으로 패각 발생량은 약 18,700톤에 이른다(Statistics Korea, 2015). 한편, Zhang et al. (2004)의 거제 연안산 413 개체 개조개의 각고는 38-82.34 mm라고 하였으며, Kim and Zhang (1999)의 진해 연안산 바지락의 785 개체의 각고는 11-41 mm 라고 하여, 본 실험에 사용한 개조개 및 바지락은 중간 정도의 크기에 속하는 것으로 확인되었다. 또한 패각의 칼슘 함량에 관한 연구에서 꼬막, 맛조개, 모시조개, 바지락, 굴, 소라 패각의 칼슘함량은 36.23-38.78% 범위라고 보고하였으며, 패각의 주성분은 불용성의 탄산칼슘(Anthony et al., 1983)으로 이의 가용성을 개선하여 체내흡수율을 높일 수 있는 칼슘제를 제조한다면 영양 강화를 위한 칼슘 소재로서 이용될 수 있으리라 판단되었다.

패각분말(SP)로부터 소성처리 분말(CP)의 제조

개조개 패각의 기계적인 분쇄와 체가름을 통해 얻어진 패각분말(SP, shell powder)은 불용성의 탄산칼슘(CaC, calcium carbonate)과 불순물을 함유하고 있어 소성처리 과정을 통하여 불순물을 제거하고자 일반성분 분석으로 회분 측정 온도인 550°C에서 시료 무게별(1-20 g)로 6시간 동안 소성 처리한 소성비율(calcined rate, %)은 3.07-4.73% 범위로 거의 소성이 되지 않은 것으로 나타나(데이터 미제시), 보다 높은 고온에서 소성처리

Table 1. General information of butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum* sampled from Geoje island

Species	Shell height (mm)	Shell length (mm)	Body weight (g)	Shell weight (g)	S/B (%)
<i>S. purpuratus</i>	60.27±4.30	79.07±4.40	150.00±45.46	75.50±20.06	50.33
<i>R. philippinarum</i>	24.39±1.55	42.14±3.70	17.50±0.56	7.75±0.67	44.29

Values were mean of 20 samples.

S/B (%), (Shell weight, g/Body weight, g) × 100.

가 필요할 것으로 판단되었다. 본 실험조건에서 사용한 회화로의 용적[4.5 L, 15 (w)×30 (d)×10 (h) cm] 및 온도 조절 범위 (100-1,200℃), 회분 도가니의 부피(120 mL), 개조개 SP의 양 (20-60 g)을 고려하여, 800℃에서 6시간 동안 소성 처리하여, 각 시료별 소성률을 살펴 본 결과(데이터 미제시)는 20 g 및 40 g 소성 시료에서 각각 44.76% 및 44.39%의 소성률을, 60 g 시료구의 경우 29.05%의 소성률을 나타내어, 용기당 40 g이하로 소성처리 하는 것이 적절하리라 판단되었다.

이상의 조건에서 개조개(BCSP) 및 바지락(LCSP)의 패각분말(각각 20, 40 및 60 g)에 대하여 800℃에서 1-16시간 소성처리한 시간별 소성비율을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다.

20 g 시료의 경우, BCSP 및 LCSP 모두 소성처리 4시간에서 44.3%내외의 소성률을 나타내었으며, 이후의 소성시간 경과에 따른 소성률(45%)은 거의 차이를 보이지 않았다. 40 g 시료의 경우, 소성처리 4시간에서 BCSP는 33.10%, LCSP의 경우 42.68%로 시료 간에 약 10%정도의 차이를 보였으나, 6시간 경과 후에는 두 시료 모두 44.4% 소성률을 나타내었고, 이후의 소성처리 시간 경과에 따른 소성률(45%)에는 거의 변화를 나타내지 않았다. 한편, 60 g BCSP의 경우, 6시간 소성처리에서 29.05%의 소성률을, 소성처리 10시간에 이르러서야 44.75%

의 소성률을 나타내었고, LCSP (60 g)의 경우 4시간 소성처리에서 31.77%의 소성률을, 소성처리 10시간에 이르러 44.32%의 소성률을 나타내었다. 이후 소성처리 시간의 경과에 따른 소성률은 BCSP 및 LCSP 모두 변화가 없었다.

본 실험 결과로 미루어 보아, 각 소성처리 양에 따른 BCSP 및 LCSP의 최대 소성률은 45%이었으며, 이는 패각의 주성분인 탄산칼슘(M.W.=100.09)이 소성과정을 통해 산화칼슘(M.W.=56.08)이 됨으로써, 이산화탄소(M.W.=44.01)가 제거되는 비율이 본 실험의 소성률과 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험조건하에서의 소성처리를 위한 BCSP 및 LCSP의 적정양은 40 g이하로, 소성처리 시간은 최대 소성률을 나타낸 6시간에 안전율을 고려하여 8시간을 적정 소성조건이라고 판단하였다.

Fig. 2는 최적 소성처리 조건하에서 40 g씩 3개의 시료구에 대해 7회에 걸쳐 개조개(BCSP) 및 바지락(LCSP)으로부터 소성분말(CP, calcined powder)을 제조하여 소성분말 제조조건의 재현성에 대한 결과를 소성률로 나타낸 것이다. 7회에 걸친 소성처리 결과 두 시료 모두 최저 소성률과 최대 소성률이 각각 44.3%와 48.2%로 거의 차이가 없어 확립된 최적조건에서의 재현성이 인정되었으며, 일정한 수준의 개조개(BCCP) 및 바지락(LCCP) 소성분말이 제조되는 것이 확인되었다.

Go et al. (2002)은 불가사리를 550℃ 및 650℃에서 1시간 소성 처리한 경우 XRD분석상 주로 탄산칼슘이었으며, 750-800℃까지는 탄산칼슘과 산화칼슘이 공존하는 상태였고, 850℃ 이상에서는 완전히 산화칼슘이 되었다고 보고하였다. 갑오징어 갑 분말(Cho et al., 2001a)은 800℃에서 2시간 소성 처리한 결과, 그 소성률이 48.8%로서 소성처리에 의해 유기물 등이 제거 되었으며, 주성분인 탄산칼슘(Cho et al., 2001b)이 고온 가열처리에 의해 이산화탄소가 빠져나오면서 산화칼슘으로 변화된다고(Shin and Kim, 1997)하였으며, 가다랑어 뼈(Kim

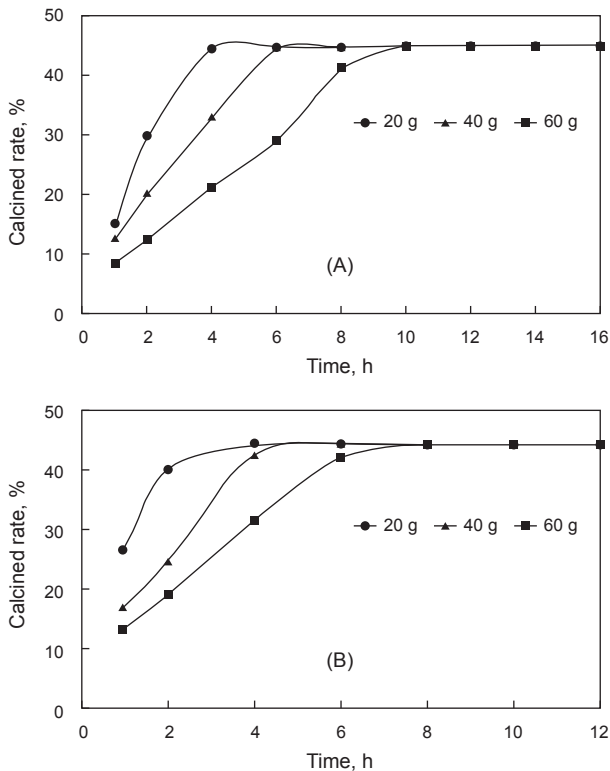


Fig. 1. Effect of calcined time on calcined rate of butter clam *Saxidomus purpuratus* (A) and littleneck clam *Ruditapes philippinarum* shell powder (B) at 800℃.

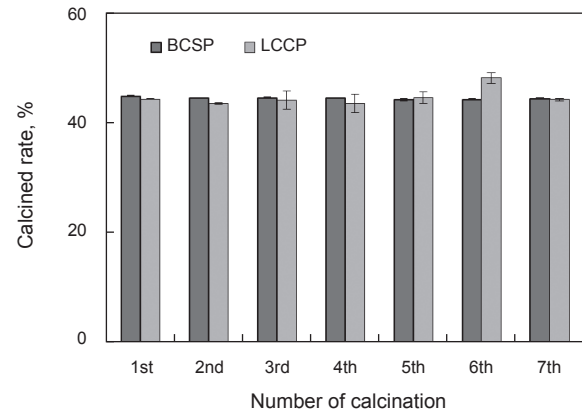


Fig. 2. Reproducibility of calcined rate as affected by number of calcined times of butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum* shell powder at 800℃ for 8 h.

et al., 2000)의 소성처리 및 시간에 따른 소성률은 600℃, 4시간 처리에서 60.7% 내외였으며 800℃, 40분에서는 60.8%라고 하였다. 또한, 온도 및 시간에 따른 타조 알 껍질분말(Ko and No, 2002b)의 소성률은 700℃에서 12시간 처리 시 45.4%, 800℃, 80분간 처리 시 45.5%, 그리고 900℃, 20분 처리 시 45.5%로 온도가 높을수록 소성 시간은 단축된다고 하였다. 이상의 결과와 보고에서 시료의 종류와 온도에 따라 소성시간 및 소성률에는 차이를 나타내었으며, 특히 소성률의 차이는 시료의 유기물 함량에 크게 영향을 받을 것으로 추정되었고, 고온 처리에 의한 소성시간은 단축되는 경향이였다.

용해도, 수율 및 pH

개조개(BCSP 및 BCCP)와 바지락(LCSP 및 LCCP)의 용해도, 수율 그리고 pH에 대해 시판 분석 시약급 산화칼슘(CaO)과 상호 비교하여 Table 2에 나타내었다.

먼저, 용해도의 경우 BCSP 및 LCSP는 2.3%로 나타났으며, BCCP 및 LCCP는 각각 7.5%와 7.6%로 소성처리를 통해 약 3배가량 가용성이 개선된 것으로 나타났지만, 여전히 용해도는 상당히 낮은 수준이었다. 시판 CaO는 8.0%로서 BCCP 및 LCCP의 용해도와 유사하였다. 개조개 SP 및 CP의 가용성 성분에 대한 수율은 각각 2.3%, 6.1%이었으며, 바지락의 경우는 각각 1.95%, 5.95%이었다. 시판 CaO의 수율은 8.78%로 산화칼슘으로 추정되는 BCCP와 LCCP의 수율보다 다소 높았다. pH의 경우, 패각분말인 BCSP와 LCSP는 pH 8.0이었으며, 소성분말인 BCCP와 LCCP는 pH 12.0으로 시판 CaO (pH 12.3)와 유사하였다. Cho et al. (2001b)은 갑오징어 갑 분말의 pH는 9.1이고, 소성처리 (800℃, 2시간)에 의해 pH 12.9의 강 알칼리성으로 변화하였으며, 이는 소성처리 과정에서 탄산칼슘이 산화칼슘으로 변화한 결과에 기인한다고 하였다. Cho et al. (2001a) 및 Kim et al. (2003a)은 갑오징어 갑 소성분말은 용해도가 낮고, 강 알칼리성이어서 식용으로 이용하기에는 제약이 많아 유기산(초산 및 젖산) 처리를 통해 pH를 낮추면서 가용성은 개선된다고 하였고, Ko and No (2002a)은 타조 알 껍질분

말, 소성분말 및 유기산 칼슘의 용해도는 각각 0.6%, 3.4% 및 97.7%라고 하였으며, 소성처리 및 유기산처리 과정을 통해 약 6배 및 168배가량의 용해도가 개선되었다고 하였다. Cho et al. (2001b)은 유기산 처리가 칼슘제로서의 체내 이용률을 높일 수 있다고 하였다.

Kang et al. (2005)은 꼬막 패각 소성분말로부터 농도별 유기산 처리를 통해 제조한 유기산칼슘의 수율은 373-393%라고 하였으며, 유기산과 꼬막 패각 소성분말의 비율에 따라 다소의 차이를 보일 뿐 큰 차이를 나타내지는 않는다고 보고하였다.

이상의 실험 결과와 관련한 연구들에서 폐기되는 자원(난각, 패각, 뼈)을 칼슘원으로서 이용하기 위해서는 유기물 제거를 위해 소성처리 과정이 필수적이며, 가용성 개선을 위해 적정 유기산 처리 조건의 최적화가 필요할 것으로 판단되었다.

색차(Hunter's color value) 및 White index

개조개(BCSP 및 BCCP) 및 바지락(LCSP 및 LCCP)의 색차에 대한 결과를 시판제품과 비교하여 Table 3에 나타내었다.

먼저, 명도를 나타내는 L값을 중심으로 살펴보면, BCSP 및 BCCP는 각각 81.3 및 87.3이었으며, LCSP 및 LCCP는 각각 72.52, 79.29로 개조개에 비해 바지락이 다소 낮은 값을 나타내었다. 시판 CaC 및 CaO의 L값은 각각 95.03와 94.95로서, 개조개와 바지락 패각분말 및 소성분말이 시판 제품들에 비하여 L값이 낮아 다소 어두운 것으로 확인 되었다. 패각분말인 BCSP 및 LCSP의 적색도(a, redness; -a, greenness)는 각각 1.38 및 1.53이었으며, 소성분말은 각각 0.32 (BCCP) 및 0.17 (LCCP)로서 소성처리로 적색도는 낮아졌다. 시판 CaC는 0.19로 패각분말보다 낮은 반면, 시판 CaO는 0.69로 소성분말보다 높은 적색도를 나타내었다. 갈색도(b, brownness; -b, blueness)의 경우, BCSP와 LCSP는 각각 3.15 및 7.22이었으며, BCCP와 LCCP는 각각 5.39 및 6.05로 CaC (1.20) 및 CaO (0.72)에 비하여 높은 값을 나타내어 다소 노란색을 띤 것으로 판단되었

Table 3. Hunter's color values and white index of shell and calcined powder from butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum*

Sample	L	a	b	white index
CaC	95.03 ± 0.02	0.19 ± 0.01	1.20 ± 0.01	94.88
BCSP	81.26 ± 0.01	1.38 ± 0.01	3.15 ± 0.01	80.95
LCSP	72.52 ± 0.01	1.53 ± 0.01	7.22 ± 0.01	71.55
CaO	94.95 ± 0.01	0.69 ± 0.02	0.72 ± 0.01	94.88
BCCP	87.33 ± 0.03	0.32 ± 0.01	5.39 ± 0.01	86.23
LCCP	79.29 ± 0.01	0.17 ± 0.01	6.05 ± 0.01	78.42

Values are mean ± SD of three determinations.

BCSP, butter clam shell powder; LCSP, littleneck clam shell powder; BCCP, butter clam calcined powder; LCCP, littleneck clam calcined powder.

Table 2. Solubility, yield and pH of shell and calcined powder from butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum*

Sample	Solubility (%)	Yield (%)	pH
CaO	8.00	8.78	12.33
BCSP	2.30	2.30	8.02
LCSP	2.30	1.95	7.61
BCCP	7.50	6.05	12.00
LCCP	7.60	5.95	12.22

Values are mean of three determinations.

BCSP, butter clam shell powder; LCSP, littleneck clam shell powder; BCCP, butter clam calcined powder; LCCP, littleneck clam calcined powder.

다. 이상의 색차 값으로부터 산출한 패각분말의 백색도(white index)는 각각 81.95 (BCSP)와 71.55 (LCSP)이었으며, BCCP와 LCCP는 각각 86.23과 78.42로 소성처리를 통하여 백색도가 개선되었으나, 시판 CaC와 CaO (94.88)에 비하여 다소 낮은 백색도를 나타내었다 Kim et al. (2000b)은 가다랑어 뼈의 소성처리 온도에 따른 백색도는 86.5 (600°C, 4시간) 및 91.2 (800°C, 40 분)라고 하여 소성처리 온도에 영향을 받는다고 하였으며, Cho et al. (2001b)은 갑오징어 갑 분말의 백색도는 83.6이었으며, 소성처리(800°C, 2시간) 후는 86.2를 나타내어 다소 백색도가 개선되었다고 하였다. Ko and No (2002b)는 타조 알 껍질 소성분말의 L 값은 소성 온도별 최적 시간에서 97.3-97.5 범위였으며, a 값은 -0.30~-0.34, 그리고 b 값은 0.63-0.98을 나타내어 색차계의 L, a 및 b 값을 이용함으로써 최적 소성시간을 예측할 수 있다고 보고하였다. 갑오징어 갑 초산칼슘의 백색도를 측정 한 결과(Kim et al., 2003a)는 패각분말의 경우 83.6, 소성 분말은 86.2라고 하였다. 이상의 결과와 연구보고를 미루어 보아, 소성처리에 의해 백색도가 개선되는 것으로 나타났다.

겉보기 밀도

개조개(BCSP 및 BCCP) 및 바지락(LCSP 및 LCCP)의 겉보기 밀도는 Fig. 3에 나타내었다. 패각분말인 BCSP 및 LCSP는 각각 1.71, 1.69 g/mL이었으며, 소성분말인 BCCP 및 LCCP는 각각 1.13, 0.81 g/mL로 소성 처리 과정을 통해 겉보기밀도는 감소하는 것으로 확인 되었다. 시판 CaC는 0.92 g/mL로 불용성 탄산칼슘이 주성분인 패각분말보다 시판 탄산칼슘의 밀도가 낮아 패각분말에는 탄산칼슘 이외의 불순물이 혼재할 것으로 추정되었다. 또한 소성 분말의 경우, 개조개 및 바지락 패각분말을 소성처리 한 후, 각각 34%와 47%정도 겉보기밀도가 감소하였지만 시판 CaO (0.59 g/mL)에 비해서는 각각 1.92배와 1.37배 정도 밀도가 높은 편이었다. Cho et al. (2001b)의 갑오징어 갑 분말 및 소성 분말의 겉보기밀도는 각각 0.87 g/mL 및 0.55 g/mL로서 소성처리에 의해 상당한 감소를 보여, 소성분말이 미립자로 이루어져 있으면서, 겉보기밀도가 낮아 가용화가 용이한 다공성 구조일 것이라고 하였다. Shin and Kim (1997)은 난각으로부터 소성처리에 의해 무기질을 추출하는 경

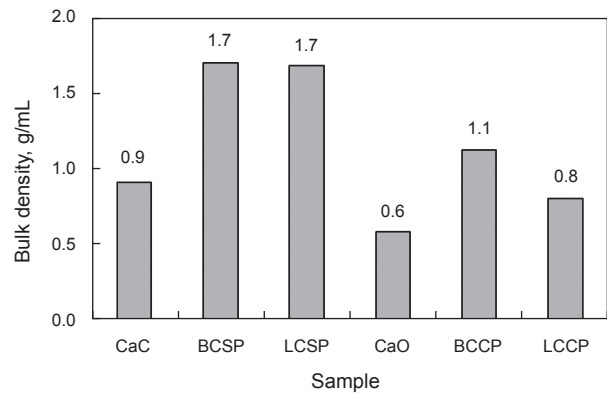


Fig. 3. Bulk density of shell and calcined powder from butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum*. BCSP, butter clam shell powder; LCSP, littleneck clam shell powder; BCCP, butter clam calcined powder; LCCP, littleneck clam calcined powder.

우, 겉보기밀도는 감소하는 경향을 나타낸다고 보고한 바 있다.

무기질 분석

개조개(BCSP 및 BCCP) 및 바지락(LCSP 및 LCCP)의 무기질 함량은 Table 4와 같다. 먼저 칼슘(Ca)의 함량을 중심으로 해서 살펴보면, BCSP 및 BCCP는 각각 33,291.7 및 51,140.9 mg/100 g이었으며 LCSP 및 LCCP는 각각 33,614.70 mg/100 g 및 44,890.33 mg/100 g로서 소성처리를 통해 불순물이 제거됨으로써 상대적으로 칼슘함량이 증가하였다. 시판 CaO의 칼슘함량은 44,681.91 mg/100 g으로 바지락 소성분말의 칼슘함량과 비슷한 수준이었다. 이는 바지락 소성분말이 불용성의 탄산칼슘으로 구성되어 있는 패각 분말로부터 소성과정을 통해 산화칼슘으로 변화하였음을 시사하는 것이라 판단되었다. 칼륨(K)의 경우, BCSP 및 LCSP는 각각 59.9 mg/100 g 및 21.18 mg/100 g이었다. BCCP 및 LCCP는 각각 60.2 mg/100 g 및 60.19 mg/100 g으로 시판 CaO (64.94 mg/100 g)와 소성분말간에는 차이가 없었다. 마그네슘(Mg)의 경우, 시판 CaO는 445.1 mg/100 g이었으며 BCSP와 LCSP는 각각 23.6 mg/100

Table 4. Mineral content (mg/100 g sample) of shell and calcined powder from butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum*

Code	Ca	K	Mg	Na
CaO	44681.91 ± 268.39	64.94 ± 1.23	445.08 ± 2.56	146.22 ± 1.04
BCSP	33291.71 ± 212.29	59.94 ± 0.43	23.63 ± 0.06	618.88 ± 3.27
LCSP	33614.70 ± 265.64	21.18 ± 0.71	26.86 ± 0.13	471.45 ± 2.51
BCCP	51140.87 ± 131.45	60.22 ± 1.09	61.90 ± 0.45	467.76 ± 4.44
LCCP	44890.33 ± 72.28	60.19 ± 0.56	45.19 ± 0.42	566.05 ± 4.79

Values are mean ± SD of three determinations. BCSP, butter clam shell powder; LCSP, littleneck clam shell powder; BCCP, butter clam calcined powder; LCCP, littleneck clam calcined powder.

g 및 26.9 mg/100 g으로 비슷한 함량을 나타내었다. 한편, BCCP와 LCCP는 각각 61.9 mg/100 g 및 45.2 mg/100 g로 다소 차이가 있었다. 나트륨(Na)의 함량은 BCSP와 BCCP는 각각 618.88 mg/100 g, 467.76 mg/100 g였으며, LCSP와 LCCP는 각각 471.45 mg/100 g, 566.05 mg/100 g으로 시판 CaO (146.22 mg/100 g)에 비해 높은 나트륨 함량을 보였다.

Ko and No (2002a)의 타조 알 껍질의 무기질 성분은 칼슘의 경우 40,980 mg/100 g, 칼륨은 20 mg/100 g, 마그네슘은 160 mg/100 g 그리고 나트륨의 경우 100 mg/100 g 수준이었다. Cho et al. (2001b)은 원료 갑오징어 갑 분말의 경우 칼슘이 약 35,407 mg/100 g으로 소성처리 후, 칼슘함량이 70,518 mg/100 g으로 약 2배 증가하였으며, 가다랑어 뼈 소성분말(Kim et al., 2000)은 칼슘이 36,300 mg/100 g, 마그네슘은 50 mg/100 g, 나트륨은 110 mg/100 g, 칼륨이 60 mg/100 g 수준이라고 하였다.

이상의 결과와 연구보고에서, 칼슘소재로서 난각, 갑오징어 갑, 어류 뼈, 패각의 무기질 주성분은 칼슘으로 확인되었고, 그

외 무기질은 미량 분포하는 것으로 나타났다. 한편, 가용성 개선을 위하여 소성 처리하는 경우, 칼슘함량이 증가하는 것은 고온 가열처리에 의해 이물질 및 유기물의 제거 이외에도 주성분인 탄산칼슘으로부터 이산화탄소가 휘발하여 산화칼슘이 되어 칼슘이 차지하는 비율이 상대적으로 증가하는 것으로 판단된다.

FT-IR, XRD 및 SEM 분석

FT-IR을 이용한 결정구조 분석(Fig. 4)에서, 시판 CaC의 spectrum은 C-H bond 흡수밴드인 719 및 875 cm^{-1} , C=C/C-H 흡수밴드인 1,422 cm^{-1} , C=O bond 흡수밴드인 1,797 cm^{-1} , C-H/N-H 흡수밴드인 2,516 및 2,859 cm^{-1} , H-O bond 흡수밴드인 3,422 cm^{-1} 가 검출되었다. BCSP의 경우는 734, 859, 1,422, 2,531, 2,906 및 3,391 cm^{-1} 가 관찰되었으며, LCSP는 703, 859, 1,484, 2,516, 2,938 및 3,438 cm^{-1} 의 흡수밴드가 관찰되어 개조 개 및 바지락의 패각분말(BCSP 및 LCSP)은 시판 탄산칼슘과 거의 일치하는 흡수밴드를 나타냄으로써 탄산칼슘임이 확인되

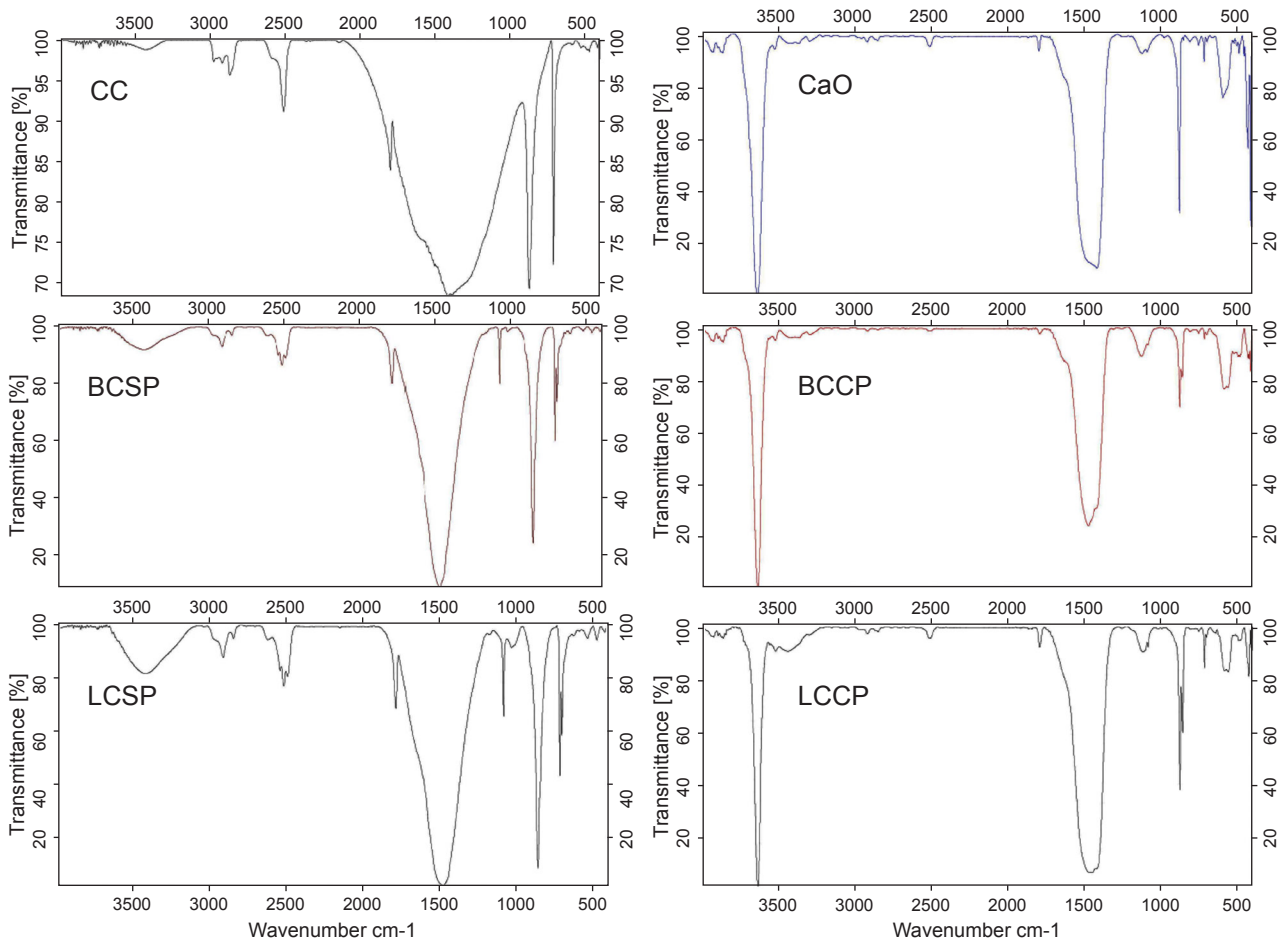


Fig. 4. FT-IR spectra of shell and calcined powder from butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum*. BCSP, butter clam shell powder; LCSP, littleneck clam shell powder; BCCP, butter clam calcined powder; LCCP, littleneck clam calcined powder.

었다. 한편, 소성분말인 BCCP의 spectrum은 C-H bond 흡수 밴드인 703, 875 cm^{-1} , C-O 흡수밴드인 1,141 cm^{-1} , C=C/C-H 흡수밴드인 1,484 cm^{-1} , C=O bond 흡수밴드인 1,781 cm^{-1} 및 H-O bond 흡수밴드인 3,641 cm^{-1} 가 검출되었으며, LCCP의 경우는 703, 875, 1,125, 1,484, 1,797 및 3,641 cm^{-1} 가 검출되어 비슷한 흡수밴드를 나타내었다. 또한, 시판 CaO의 경우도 719, 875, 1,125, 1,422, 1,781 및 3,641 cm^{-1} 에서 흡수밴드가 관찰됨으로써 개조개 및 바지락 패각분말이 소성처리를 통해 산화칼슘으로 전환되는 것이 확인되었다.

XRD를 이용한 결정구조 분석(Fig. 5)에서, 시판 탄산칼슘(CaC)는 calcite로, BCSP는 calcite와 aragonite가 혼합된 형태로, LCSP는 aragonite의 결정구조를 가지는 탄산칼슘으로 확인되었다. 시판 산화칼슘(CaO)은 대부분 portlandite (calcium

hydroxide)이었으나, 일부 calcite 혼재한 것으로 확인되었으며, BCCP와 LCCP의 경우도 portlandite로 확인되었지만, calcite와 같은 탄산칼슘류는 혼재되어 있지 않았다. 이는 산화칼슘이 공기 중 흡습으로 인하여 수산화칼슘으로 전환된 결과라 추정되었다.

주사현미경을 통한 미세구조(Fig. 6)는 시판 CaC의 경우, 1-10 μm 의 입자크기를 가지면서 입방형임이 확인되었으나, BCSP와 LCSP 그리고, 산화칼슘인 시판 CaO, BCCP 및 LCCP의 미세구조는 다공성이 없는 1-10 μm 의 비정형의 결정 구조로 확인되었다.

천연 칼슘소재로서 calcium carbonate는 calcite, aragonite 그리고 vaterite형 polymorphs로 존재한다(Manoli and Dalas, 2000). 새조개(cockle, *Anadara granosa*)의 패각과 소성분말은

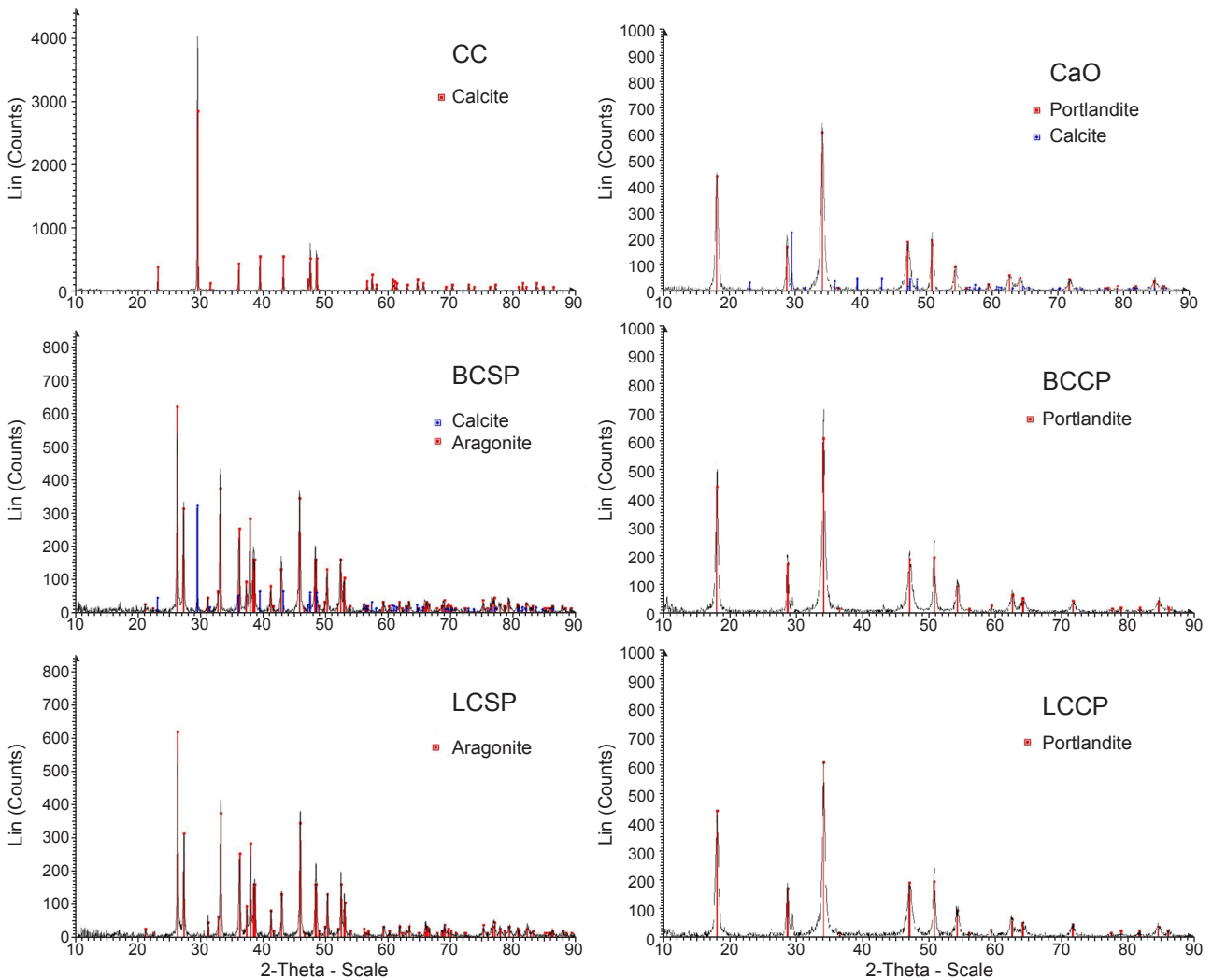


Fig. 5. XRD analyses of shell and calcined powder from butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum*. BCSP, butter clam shell powder; LCSP, littleneck clam shell powder; BCCP, butter clam calcined powder; LCCP, littleneck clam calcined powder.

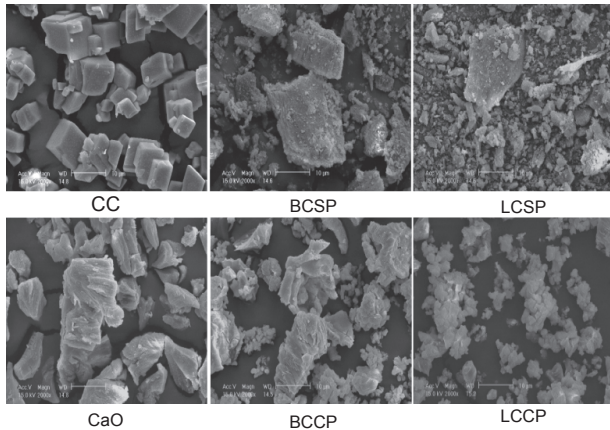


Fig. 6. Scanning electron micrograph of shell and calcined powder from butter clam *Saxidomus purpuratus* and littleneck clam *Ruditapes philippinarum*. BCSP, butter clam shell powder; LCSP, littleneck clam shell powder; BCCP, butter clam calcined powder; LCCP, littleneck clam calcined powder.

XRD 분석결과, 각각 aragonite와 lime (수산화칼슘 포함) 및 산화칼슘으로 확인되었다(Mohamed et al., 2012). 한편, calcite는 구조적으로 가장 안정한 탄산칼슘의 polymorphism (다형성) 중의 하나이지만, aragonite는 보다 강한 밀도와 경도를 가지는 탄산칼슘으로 플라스틱, 제지, 유리섬유의 가공에 적절하다고 하였다(Keiko et al., 2002). Lu, et al. (2015)은 모시조개류인 *Tapes japonica* 패각분말의 XRD pattern은 전형적인 calcite형 탄산칼슘이라고 하였다. Suteu et al. (2012)은 피뿔고둥류인 *Rapana venosa* 패각분말의 미세구조는 명확한 다공성의 구조는 아니지만, 10-100 μm 수준의 비정형입자로서 층상구조를 띤다고 하였으며, XRD 분석결과 calcite와 aragonite가 혼재된 탄산칼슘으로 확인되었다. Islam et al. (2011, 2013)은 새조개류인 cockle *Anadara granosa* 패각분말은 XRD pattern은 aragonite형 탄산칼슘이었으며, 시판 탄산칼슘은 calcite형이라고 하였다. 갑오징어 갑 분말(Cho et al., 2001a) 및 소성분말(Cho et al., 2001b)의 XRD 분석결과, 각각 시판 탄산칼슘 및 산화칼슘과 일치 한다고 하였으며, SEM을 통한 미세구조는 비정형 결정으로 관찰되었다. 이상의 분석결과와 연구보고에 의하면, 패류의 탄산칼슘은 주로 aragonite 또는 aragonite와 calcite가 혼합된 탄산칼슘으로 그 결정구조는 비정형 결정임이 확인되었다. 따라서 패각분말은 산업적으로는 제지, 고무, 페인트, 플라스틱, 사료, 접착제, 제약 등의 분야에 응용이 가능하며(Yoo et al., 2009; Fang et al., 2014; Preisig et al., 2014), Calcium oxide (CaO)는 흡착제로서 기체(gas stream)내의 CO_2 를 분리하는 정제공정에 널리 응용(Lu et al., 2009; Dennis and Pacciani, 2009) 될 수 있고, 하수처리, 유리생산, 건설자재, 농업분야 등에 다양하게 이용 가능하다(Mohamed et al., 2012). 또한 구연산(Abd-Elhady, 2014) 및 젓산(Lee and Kim, 2003), 초산

(Lee et al., 2004; Kim et al., 2003a; 2003b), 인산(Onoda and Nakanishi, 2012; Go et al., 2002)과 같은 유기산 처리로 가용성이 높은 유기산 칼슘을 제조함으로써 다양한 칼슘강화 고부가가치 상품의 개발을 유도 할 수 있으리라 판단된다.

References

- Abd-Elhady M. 2014. Effect of citric acid, calcium lactate and low temperature profreezing treatment on the quality of frozen strawberry. *Ann Agric Sci* 59, 69-75.
- Anthony JE, Hadgis PN, Milam RS, Herzfeld GA, Taper LJ and Ritchey J. 1983. Yields, proximate composition and mineral content of fish shellfish. *J Food Sci* 42, 313-314.
- Bugallo PM, Andrad LC, Iglesias AM and Loquez RT. 2013. Integrated environmental permit through best available techniques: evaluation of the fish and seafood canning industry. *J Clean Pod* 47, 253-264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.022>.
- Cho ML, Heu MS and Kim JS. 2001a. Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. *J Korean Fish Soc* 34, 478-482.
- Cho ML, Heu MS and Kim JS. 2001b. Study on pretreatment methods for calcium extraction from cuttle bone. *J Korean Fish Soc* 34, 483-487.
- Dennis JS and Pacciani R. 2009. The rate and extent of uptake of CO_2 by a synthetic CaO-containing sorbent. *Chem Eng Sci* 64, 2147-2157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.051>.
- Fang QH, Song B, Tee TT, Sin LT, Hui D and Bee ST. 2014. Investigation of dynamic characteristics of nano-size calcium carbonate added in natural rubber vulcanizate. *Composites Part B* 60, 561-567. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.01.010>.
- Furuhashi T, Schwarzingler C, Miksik I, Smrz M and Beran A. 2009. Molluscan shell evolution with review of shell calcification hypothesis. *Comp Biochem Physiol B* 154, 351-371. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpb.2009.07.011>.
- Go CH, Song HS, Yun J and Kwak JP. 2002. Fabrication of calcium phosphates from starfish. *J Adv Mater* 14, 71-76.
- Han JS, Lee MH, Kim MS and Minamide T. 2000. The study for utilization of pork bone as calcium reinforcement diet. *J East Asian Coc Dietary Life* 10, 153-159.
- Islam KN, Bakar MZBA, Ali ME, Hussein MZB, Noordin MM, Loqman MY, Miah G, Wahid H and Hashim U. 2013. A novel method for the synthesis of calcium carbonate (aragonite) nanoparticles from cockle shells. *Powder Technol* 235, 70-75.
- Islam KN, Bakar MZBA, Noordin MM, Hussein MZB, Rahman NSBA and Ali ME. 2011. Characterisation of calcium carbonate and its polymorphs from cockle shells (*Anadara granosa*). *Powder Technol* 213, 188-191. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.07.031>.
- Kang JH, Kim JH and Lee HC. 1996. A study on the develop-

- ment of manufacturing process of high grade precipitated calcium carbonate from oyster shell. *J Korean Solid Wastes Eng Soc* 13, 320-327.
- Kang MS, Soh GS and Shin DH. 2005. Purity improvement of calcium lactate and calcium citrate prepared with shell of *Anadarc tegillarca granosa*. *J Food Hyg Safety* 20, 128-133.
- Keiko S, Tomohiko Y and Masami T. 2002. Synthesis of aragonite from calcined scallop shell at ambient temperatures and their morphological characterization by FE-SEM. *J MMIJ* 118, 553-558.
- Kim HJ and Zhang CI. 1999. A population ecological study of short-necked clam, *Tapes philippinarum* in the adjacent water of jinhae. *J Korean Soc Fish Res* 2, 32-43.
- Kim HS, Lee MY and Lee SC. 2000. Characteristics of sepiae os as a calcium source. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29, 743-746.
- Kim JS, Cho ML and Heu MS. 2000b. Preparation of calcium powder from cooking skipjack tuna bone and its characteristics. *J Korean Fish Soc* 33, 158-163.
- Kim JS, Cho ML and Heu MS. 2003b. Functional properties of calcium powder of cuttle bone treated with acetic acid. *J Kor Fish Soc* 36, 74-80.
- Kim JS, Cho ML, Heu MS, Cho TJ and An HJ. 2003a. Solubility improvement of cuttle bone powder using organic acids. *J Kor Fish Soc* 36, 11-17.
- Kim JS, Choi JD and Kim DS. 1998. Preparation of calcium based powder from fish bone and its characteristics. *Agric Chem Biotechnol* 41, 147-152.
- Kim JS, Yang SK and Heu MS. 2000a. Component characteristics of cooking tuna bone as a food resource. *J Korean Fish Soc* 33, 38-42.
- Kim SD, Ki MK, Kang MS, Lee YK and Kim DS. 2000c. Effect of ark shell powder on the fermentation and quality of kimchi. *Food Sci Biotechnol* 9, 280-284
- Ko MK and No HK. 2002a. Preparation of calcium lactate from ostrich egg shell. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31, 241-245.
- Ko MK and No HK. 2002b. 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.
- Kwon YT, Lee CW and Yun JH. 2009. Development of vermicast from sludge and powdered oyster shell. *J Clean Prod* 17, 708-711. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.11.014>.
- Lee YK and Kim SD. 2003. Preparation and characteristics of calcium lactate from black snail. *J Food Sci Nutr* 8, 166-172.
- Lee MY, Lee YK and 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.
- Lu HP, Smirniotis G, Ernst FO and Pratsinis SE. 2009. Nanostructured Ca-based sorbents with high CO₂ uptake efficiency. *Chem Eng Sci* 64, 1936-1943.
- Lu J, Lu Z, Li X, Xu H and Li X. 2015. Recycling of shell wastes into nano sized calcium carbonate powders with different phase compositions. *J Cleaner Prod* 20, in press.
- Manoli F and Dalas E. 2000. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol. *J Cryst Growth* 218, 359-364.
- Ministry of Ocean and Fisheries. 2014. Yearbook of marine resource. Retrieved from <http://www.mof.go.kr/article/> on Jan. 26, 2015.
- Mohamed M, Yusup S and Maitra S. 2012. Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. *J Eng Sci Technol* 7, 1-10.
- Okano T, Tsugawa N, Higashino R, Kobayashi T, Igarashi C and 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 Japan Soc Nutr Food Sci* 44, 479-485.
- Oliveira DA, Benelli P and Amante ER. 2013. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *J Clean Prod* 46, 42-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.045>.
- Onoda H and Nakanishi H. 2012. Preparation of calcium phosphate with oyster shells. *Nat Resour* 3, 71-74.
- Preising D, Haid D, Varum FJO, Bravo R, Alles R, Huwyler J and Puchkov M. 2014. Drug loading into porous calcium carbonate microparticles by solvent evaporation. *Eur J Pharm Biopharm* 87, 548-558.
- Seco N, Fernandez-Sanjurjo MJ, Nunez-Delgado A and Alvarez E. 2014. Spreading of mixtures including wastes from the mussel shell treatment industry on an acid soil: effects on the dissolved aluminum species and on pasture production. *J Clean Prod* 70, 154-163.
- Suteu D, Bilba D, Aflori M, Doroftei F, Lisa G, Badeanu M and Malutan T. 2012. The seashell wastes as biosorbent for reactive dye removal from textile effluents. *Clean-Soil, Air, Water* 40, 198-205.
- Shin HS and Kim KH. 1997. Preparation of calcium powder from eggshell and use of organic acids for enhancement of calcium ionization. *J Korean Soc Agric Chem Biotechnol* 40, 531-535.
- Shin HS, Kim KH and Yoon JR. 1998. Rheological properties of cooked noodle fortified with organic acid-deeshell calcium salts. *Korean J Food Sci Technol* 30, 1197-1202.
- Statistics Korea. Fishery Production Survey 2015. Retrieved from <http://www.index.go.kr/potal>. on Jan 26, 2015.
- Yoo S, Hsieh JS, Zou P and Kokoszka J. 2009. Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper. *Bio-resour Technol* 100, 6416-6421.
- Zhao J and Song K. 1997. Preparation of calcium lactate from egg shells. *Modern Chem Ind* 17, 31-33.