

반응표면분석법을 이용한 개조개(*Saxidomus purpuratus*) 패각분말로부터 가용성 초산칼슘의 제조 및 특성

이현지¹ · 정남영² · 박성환¹ · 송상목¹ · 강상인³ · 김진수³ · 허민수¹

¹경상대학교 식품영양학과 · 해양산업연구소

²경상대학교 교육대학원 영양교육전공

³경상대학교 해양식품공학과 · 해양산업연구소

Characteristics and Preparation of Calcium Acetate from Butter Clam (*Saxidomus purpuratus*) Shell Powder by Response Surface Methodology

Hyun Ji Lee¹, Nam Young Jung², Sung Hwan Park¹, Sang Mok Song¹,
Sang In Kang³, Jin-Soo Kim³, and Min Soo Heu¹

¹Department of Food and Nutrition, Institute of Marine Industry,

²Nutrition Education Major, Graduate School of Education, and ³Department of Seafood Science and Technology, Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University

ABSTRACT For effective utilization of butter clam shell as a natural calcium resource, the optimal conditions for preparation of calcium acetate (BCCA) with high solubility were determined using response surface methodology (RSM). The polynomial models developed by RSM for pH, solubility, and yield were highly effective in describing the relationships between factors ($P < 0.05$). Increased molar ratio of calcined powder (BCCP) from butter clam shell led to reduction of solubility, yield, color values, and overall quality. Critical values of multiple response optimization to independent variables were 2.70 M and 1.05 M for acetic acid and BCCP, respectively. The actual values (pH 7.04, 93.0% for solubility and 267.5% for yield) under optimization conditions were similar to predicted values. White indices of BCCAs were in the range of 89.7~93.3. Therefore, color value was improved by calcination and organic acid treatment. Buffering capacity of BCCAs was strong at pH 4.88 to 4.92 upon addition of ~2 mL of 1 N HCl. Calcium content and solubility of BCCAs were 20.7~22.8 g/100 g and 97.2~99.6%, respectively. The patterns of fourier transform infrared spectrometer and X-ray diffractometer analyses from BCCA were identified as calcium acetate monohydrate, and microstructure by field emission scanning electron microscope showed an irregular form.

Key words: butter clam shell, calcined powder, calcium acetate, FT-IR, XRD

서 론

개조개(*Saxidomus purpuratus*)는 백합목 백합과에 속하는 종으로 2013년에는 2,199톤이 우리나라 여수, 남해 및 마산 연안에서 생산되었고, 향과 감칠맛이 뛰어나며 지방이 적고 단백질이 풍부한 고가의 자연산 식용 패류이다(1). 패류와 같은 해산 무척추동물은 단백질의 주요 공급원이기도 하며, 어류에 비하여 탄수화물 함량은 패류에 더 많이 함유되어 있다(2). 또한 우리나라의 1인당 연간 수산물 소비량은 2000년에 36.8 kg에서 2012년에 54.9 kg으로 지속적인 증가를 보이고 있다(3). 수산물 섭취 증가에 따라 가공

및 조리 중에 다양한 가공부산물이 발생하고 있으며, 특히 패류의 경우 2013년에 346,000톤 정도가 생산되어 육질을 채취하고 버려지는 폐각은 생산량의 50% 정도인 연간 173,000톤 정도 발생하는 것으로 추정된다(1). 이들 폐각에는 남아있는 육질의 부패로 환경오염을 유발할 뿐만 아니라 공유수면 매립에 사용됨으로써 연안 어장이 축소되고 있어 폐각의 활용 방안을 강구하는 것은 자원의 활용과 폐기물 감소라는 측면에서 중요하다.

폐각은 중량당 95~99%가 탄산칼슘으로 이루어져 있어(4) 고부가가치 칼슘소재로서의 이용 가능성이 높다. 현재 우리나라의 식품첨가물공전에는 칼슘강화용 화학합성품으로 구연산칼슘, L-글리세로인산칼슘, 글루콘산칼슘, 제일(이, 삼)인산칼슘, 탄산칼슘, 젖산칼슘 등이 허용되고 있으며, 초산칼슘은 수용성의 유기칼슘으로 항돌연변이 효과(5), hyperphosphatemia의 조절(6), 완충작용에 의한 발효식품의 품질 및 저장성 향상(7,8), 불쾌한 맛과 냄새의 제거(9)

Received 2 February 2015; Accepted 3 March 2015

Corresponding author: Min Soo Heu, Department of Food and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea
E-mail: heu1837@dreamwiz.com, Phone: +82-55-772-1440

등 다양한 효과가 있어 칼슘강화를 겸한 기능성 식품첨가물로 활용되고 있다.

칼슘소재로서의 활용에 관한 연구로는 소(10)와 돼지 뼈(11), 어류 뼈(12-15), 갑오징어 갑(16-19), 난각(20-22) 및 패각(23-26) 등이 있으며, 이외에도 다시마(27), 갑각류(28) 등으로부터 체내에 필요한 무기질을 얻고자 하는 연구들이 이루어지고 있다.

또한 주성분이 불용성의 탄산칼슘인 패각을 직접 활용코자 하는 연구는 굴 소성분말의 매실절임의 연화방지(29), 꼬막 패각분말의 김치 가식기간 연장(30), 대합 패각 추출물의 향미개선제료의 이용(31) 등의 보고가 있다.

본 연구에서는 폐기물로 버려지는 개조개의 패각을 고부가가치의 칼슘자원으로 활용하고자 반응표면분석법을 통해 유기산인 초산을 사용하여 패각의 불용성 소성분말로부터 가용성 초산칼슘 제조의 최적 조건을 검토하고 이의 특성에 대하여 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

시약

본 실험에 사용한 초산(acetic acid, CH₃COOH M.W.=60.05)은 Junsei Chemical Co., Ltd.(Tokyo, Japan) 제품, 초산칼슘(calcium acetate monohydrate, Showa Chemicals Inc., Tokyo, Japan, Ca(CH₃COO)₂H₂O M.W.=176.18)은 분석 시약급을 구입하여 사용하였다.

개조개 패각분말의 제조

본 연구에서 사용된 개조개 패각은 경남 거제시 소재 수산시장에서 수거하여 사용하였다. 개조개 패각에 부착되어 있는 이물질 제거를 위하여 수세하고 탈수한 다음, 건조기(HDG-330, Hyundai Enerterc Co., Ltd., Hwaseong, Korea)를 사용하여 45°C에서 26시간 동안 건조하였다. 건조한 개조개 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 패각분말(SP, shell powder)을 제조하였다. 이를 소성 처리 분말 제조를 위한 시료로 사용하였다.

패각분말(SP)로부터 소성분말의 제조

개조개 SP로부터 소성분말(CP, calcined powder)의 제조는 120 mL의 회분도가니에 40 g의 SP를 칭량한 후 800°C에서 8시간씩 소성 처리하였으며, 7회차 반복을 통해서

각 회차별 소성 처리의 재현성 및 회차별 소성비율을 상호 비교하면서 제조하였다.

가용성 개선 초산칼슘 제조를 위한 중심합성계획

개조개 CP로부터 가용성 초산칼슘(BCCA, butter clam calcium acetate)의 제조는 반응표면분석법(RSM, response surface methodology)을 사용하여 최적 처리조건을 구명하고자 하였다. 즉 중심합성계획(central composite design)에 따른 독립변수(X_i)는 초산(acetic acid, M.W.=60.05)의 농도(1.29~2.70 M, X₁)와 산화칼슘(CaO, M.W.=56.08)의 농도(0.29~1.70 M, X₂)를 5단계로 부호화한 다음(Table 1), factorial design, star point 및 central point와 같이 총 11개의 실험구로 설정하여 제조하였다. 즉 11개의 실험구로 제조한 액상 초산칼슘은 여과지(Advantec No.2, Toyo Roshi Kaishi Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 감압 여과장치(WJ-15, circulating aspirator, Sibata Scientific Technology Ltd., Tokyo, Japan)로 여과한 여과액에 대해 105°C에서 24시간 건조기(SWOF-105, Daihan Scientific, Seoul, Korea)로 시제 BCCAs를 제조하였다. 또한 종속변수(Y_n)는 pH(Y₁), 용해도(Y₂) 및 수율(Y₃)로 하였으며, 이들은 3회 반복 측정하여 그 평균값을 회귀분석에 사용하였다. 회귀분석에 의한 예측 및 확인은 MINITAB 프로그램(Minitab version 14 Korean, Minitab Inc., State College, PA, USA)을 이용하였고, 독립변수와 종속변수 간의 상관관계는 Maple software(Maple software version 12 Korean, Waterloo Maple Inc., Ontario, Canada)를 이용하였다. 회귀분석 결과 임계점(critical point)이 최대점(maximum) 또는 최소점(minimum)이 아닌 안장점(saddle point)일 경우에는 능선분석(ridge analysis)을 하여 최적점을 구하였다.

pH, 용해도 및 수율

각 제조 조건에 따라 제조한 액상 BCCAs의 pH는 pH meter(744, Metrohm, Herisau, Switzerland)를 사용하여 측정하였으며, 용해도(solubility, %)는 각 조건별 액상 BCCAs에 대해 감압여과 한 후 불용성의 잔사를 건조(105°C, 5시간)하여 중량을 측정하고, 이를 각 시료 중량으로부터 공제한 값의 백분율로 구하였다.

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{\text{Sample(g)} - \text{Residue(g)}}{\text{Sample(g)}} \times 100$$

수율(yield, %)은 각 조건별 액상 BCCAs에 대해 감압여과 한 여과액을 건조하여(105°C, 5시간) 얻어진 가용성 분말의 무게를 측정한 후, 시료 중량의 백분율로 구하였다.

Table 1. Experimental range and values of the independent variables in the central composite design for preparation of calcium acetate from butter clam calcined powder

Independent variable	Symbol	Range levels				
		-1.41421	-1	0	+1	+1.41421
Acetic acid (M)	X ₁	1.29	1.5	2	2.5	2.70
CaO (M)	X ₂	0.29	0.5	1.0	1.5	1.70

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{Dried filtrate(g)}}{\text{Sample(g)}} \times 100$$

색차(Hunter's color value) 및 white index

시제 BCCAs의 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 구하였다.

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

완충능

완충능은 Cho 등(16)의 방법을 다소 수정하여 다음과 같이 측정하였다. 일정량의 초산칼슘 시료(1 g)를 탈이온수(20 mL)에 용해시키고, 3,000 rpm에 15분간 원심분리 한 후 상층액(10 mL)에 대해 1 N HCl을 0.1 mL씩 첨가하면서 pH의 변화를 측정하였다.

무기질 분석

무기질 분석 시료는 0.1 g의 BCCAs에 5 mL의 6 N HCl을 가하여 습식분해를 2회 반복한 후, 0.1 N HCl을 사용하여 10 mL를 정용하고 조제하였다. 분석용 시료는 ICP(inductively coupled plasma spectrophotometer, Optima 4300 DV, PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA)를 사용하여 223±1 kPa 및 0.8 L/min의 조건에서 분석하였다.

칼슘 용해도

칼슘의 용해도(calcium solubility, %)는 20 mL의 탈이온수에 각각 5 g의 시판 CaO, CA 및 개조개 BCCAs를 가하여 상온에서 3시간 동안 진탕하면서 용해한 후 원심분리(2,000×g, 15 min) 한 다음 불용성의 잔사를 건조(105°C, 5시간)하여 중량을 측정하고, 이를 각 시료 중량으로부터 공제한 값의 백분율로 구하였다.

$$\text{Calcium solubility (\%)} = \frac{\text{Sample (g)} - \text{Residue (g)}}{\text{Sample (g)}} \times 100$$

FT-IR, XRD 및 미세구조 분석

시제 BCCA의 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, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 또한 미세구조의 분석은 시료를 금 코팅(gold coating) 처리한 다음 15 kV, 2,000배 비율로 전계방출형 주사전자

현미경(FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, Philips XL-30S FEG, Eindhoven, Netherlands)으로 분석하였다.

결과 및 고찰

중심합성계획에 의한 초산칼슘 제조

반응표면분석법의 중심합성계획에 따라 독립변수는 초산농도(X₁, M) 및 산화칼슘(CP) 농도(X₂, M)로 하고, 11개의 실험구로 설정하여 시료(factorial design, 4개 실험구; star point, 4개 실험구; central point, 3개 실험구)를 제조한 다음 종속변수인 pH, 용해도(%) 및 수율(%)에 대해 Table 2에 나타내었다.

4개의 factorial design 실험구(Run 1~4)의 경우 상대적으로 CP의 첨가 비율이 높은 Run 3 실험구에서 pH(12.6), 용해도(25.4%), 수율(151.9%)이 다른 3개의 실험구(Run 1, 2 및 4)에 비해 pH(4.0~11.3)는 높은 반면, 용해도(75.9~78.2) 및 수율(254.5~279.1%)은 절반 수준 이하로 낮았다. 4개의 star point 실험구(Run 5~8)의 경우에는 상대적으로 초산첨가 비율이 CP 첨가율에 비해 높은 실험구(Run 6 및 7)의 용해도(각각 84.6 및 55.9%)와 수율(각각 280.5 및 279.4%)이 Run 5와 8에 비해 높은 경향을 나타냈다. 이어서 3개의 central point 실험구는 모두 동일한 code level로 제조된 결과로 pH는 5.4 부근, 용해도는 82.0~82.8% 범위였으며, 수율은 274.8~279.5%였다.

Cho 등(16) 및 Kim 등(32)은 갑오징어 갑 소성분말이 용해도가 낮고, pH는 12.9 부근으로 알칼리성이어서 식용으로 이용하기에는 제약이 많아 유기산(초산 및 젖산) 처리를 통해 pH를 낮추면서 가용성은 개선된다고 하였고, 아울러 초산으로 처리한 것이 젖산으로 처리한 것에 비하여 중성 부근의 유지가 용이하다고 보고하였다. Ko와 No(33)는 타조알 껍질분말, 소성분말 및 유기산 칼슘의 용해도가 각각

Table 2. Central composite design and responses of dependent variables for preparation of calcium acetate from butter clam calcined powder to independent variables

Run no.	Coded levels of variable		Response		
	X ₁ Acetic acid	X ₂ CaO	Y ₁ pH	Y ₂ Solubility (%)	Y ₃ Yield (%)
1	-1	-1	4.87	75.89	278.21
2	1	-1	3.97	76.61	279.11
3	-1	1	12.55	25.36	151.90
4	1	1	11.23	78.21	254.52
5	-1.414	0	11.46	43.21	197.68
6	1.414	0	5.69	84.55	280.54
7	0	-1.414	3.40	55.94	279.38
8	0	1.414	12.87	39.84	174.53
9	0	0	5.43	82.77	274.82
10	0	0	5.42	81.96	277.59
11	0	0	5.43	82.59	279.46

Table 3. Optimal conditions of multiple responses for preparation of calcium acetate from butter clam calcined powder using MINITAB program

Dependent variables	Independent variables	Critical value		Predicted value
		Coded	Uncoded	
Y ₁ pH	X ₁	-0.6714	1.66	7.00
	X ₂	0.0042	1.00	
Y ₂ Solubility (%)	X ₁	1.0393	2.52	89.50
	X ₂	0.1417	1.07	
Y ₃ Yield (%)	X ₁	0.0000	2.00	292.37
	X ₂	-0.8064	0.60	
Multiple response optimization	X ₁	1.4140	2.70	Y ₁ : 7.02
	X ₂	0.1080	1.05	Y ₂ : 88.60 Y ₃ : 281.66

0.58%, 3.43% 및 97.7%라고 하였으며, 소성 처리 및 유기산 처리 과정을 통해 약 6배 및 168배가량의 용해도가 개선되었다고 하였다. 유기산 처리가 칼슘제로서의 체내 이용률을 높일 수 있다고(17) 하였다.

Kang 등(34)은 꼬막 폐각 소성분말로부터 제조한 유기산 처리 농도별 유기산 칼슘의 수율이 373~393%라고 하였으며, 유기산과 꼬막 폐각 소성분말의 비율에 따라 다소의 차이를 보일 뿐 큰 차이를 나타내지는 않는다고 보고하였다.

이상의 실험 결과와 관련한 연구들에서 폐기되는 자원(난각, 폐각, 뼈)으로부터 칼슘원으로 이용하기 위해서는 유기물 제거를 위해 소성 처리 과정이 필수적이며, 가용성 개선을 위해서는 적정 유기산 처리 조건의 최적화가 필요할 것으로 판단되었다.

개조개 CP와 초산 처리 농도의 최적화를 위해 pH, 용해도 및 수율의 결과(Table 2)에 대하여 MINITAB software로 RSREG(response surface analysis by least-squares regression)를 실시한 후, 1차항(linear; X₁, X₂), 이차항(quadratic; X₁², X₂²) 및 교차항(cross-product; X₁X₂)과 같은 회귀방정식의 계수들과 이들의 유의성은 5% 수준에서 유의성이 인정되어(데이터 미제시), 이를 정리하여 작성한 pH(Y₁), 용해도(Y₂) 및 수율(Y₃)에 대한 반응모형 방정식은 각각 $5.4267 - 1.2975X_1 + 3.5416X_2 + 1.5242X_1^2 + 1.3042X_2^2 + 82.440 + 14.004X_1 - 8.962X_2 - 7.247X_1^2 - 15.242X_2^2 + 13.033X_1X_2$ 및 $277.29 + 27.59X_1 - 37.40X_2 - 17.11X_1^2 - 23.19X_2^2 + 25.43X_1X_2$ 이었다.

3개의 종속변수(Y_n)에 대한 반응모형 방정식의 결정 계수는 pH(Y₁)에 대하여는 0.930, 용해도(Y₂)에 대한 방정식의 경우 0.901 그리고 수율(Y₃)에 있어서는 0.987로 모두 1에 가까워 적합한 모델이라고 판단되었으며, P-value 또한 0.01 이하로 유의성이 인정되었다(데이터 미제시).

개조개 CP로부터 초산칼슘 제조 최적조건을 구명하기 위한 종속변수인 pH, 용해도, 수율에 대한 반응모형 방정식의 결과로부터 MINITAB 통계 프로그램을 구동하여 이들 종속변수를 동시에 최적화하는 독립변수 조건과 이의 조건에 예상되는 종속변수들의 예측치를 Table 3에 나타내었다.

pH(Y₁)에 대한 초산농도(X₁)와 CP농도(X₂)의 부호화된 값(code value)의 경우 각각 -0.6714, 0.0042였고, 이를 실제 값(uncoded value)으로 환산하면 각각 1.66 M, 1.00 M이었다. 이 조건에서 제조한 BCCA의 pH는 7.00으로 예측되었다. 용해도(solubility, Y₂)에 대한 초산농도(X₁) 및 CP농도(X₂)의 부호화된 값은 각각 1.0393 및 0.1417이었고, 이의 실제 값은 2.52 M 및 1.07 M이었다. 이 조건에서의 용해도는 89.50%로 예측되었다. 수율(yield, Y₃)에 대한 초산농도(X₁)와 CP농도(X₂)의 부호화된 값은 각각 0.0000과 -0.8064였고, 이를 실제 값으로 환산하면 각각 2.00 M 및 0.60 M이었다. 이 조건에서의 수율은 292.4%로 예측되었다. 한편 BCCA의 pH, 용해도 및 수율을 모두 충족할 수 있는 최적 초산농도(X₁)와 CP농도(X₂)의 부호화된 값의 경우 각각 1.4140, 0.1080이었고, 이를 실제 값으로 환산하면 각각 2.70 M과 1.05 M이었다. 이들 최적조건을 적용하여 BCCA를 제조한 다음 pH, 용해도 및 수율을 측정된 결과(Table 4)는 각각 pH 7.04, 93.00%, 267.47%로 이들의 예측치인 pH 7.02, 용해도 88.60%, 수율 281.66%에 비하여 5% 이내의 오차범위를 나타내었다.

색차(Hunter's color value) 및 white index

중심합성계획에 따라 제조한 11개의 시제 BCCAs의 색차에 대한 결과를 시판 CA 제품과 비교하여 Table 5에 나타내었다. 먼저 명도를 나타내는 L값의 경우 11개 시제 BCCAs의 L값은 90.4~93.7 범위로 시판 CA의 L값(90.9)과 유사하였다. 시판 CA의 적색도는 1.84인 반면, 11개의 시제 BCCAs의 경우는 CP 첨가비율이 높은 Run 5(-1.75)와 8(-0.14)을

Table 4. Experimental and predicted results of verification in preparation of calcium acetate from butter clam calcined powder under optimized conditions

Dependent variables	Predicted values	Experimental values
Y ₁ pH	7.02	7.04
Y ₂ Solubility (%)	88.60	93.00
Y ₃ Yield (%)	281.66	267.47

Experimental values are mean of three determination.

Table 5. Hunter's color values and white index of calcium acetate from butter clam calcined powder

Run No.	L	a	b	White index
1	91.84±0.01	0.29±0.01	4.67±0.01	90.59
2	91.52±0.02	0.29±0.02	3.37±0.02	90.87
3	92.78±0.21	1.07±0.01	0.71±0.01	92.66
4	92.33±0.01	0.54±0.01	2.68±0.00	91.86
5	93.72±0.02	-1.75±0.02	1.46±0.01	93.32
6	91.25±0.01	2.25±0.01	2.94±0.01	90.49
7	91.72±0.01	0.72±0.01	3.23±0.01	91.08
8	93.56±0.01	-0.14±0.01	2.79±0.00	92.98
9	92.14±0.02	1.12±1.15	4.73±0.01	90.76
10	90.44±0.02	1.77±0.01	4.52±0.01	89.28
11	91.23±0.01	1.25±0.01	5.25±0.01	89.70
CA	90.92±0.01	1.84±0.01	3.26±0.01	90.18

Values are mean±SD of three determination.
CA: commercial calcium acetate.

제외한 나머지 9개 시제 BCCAs에서 0.29~2.25 범위였다. 갈색도(b, brownness; -b, blueness)의 경우 11개의 시제 BCCAs는 상대적으로 CP의 첨가비율이 높은 Run 3, 5, 8의 갈색도가 각각 0.71, 1.46 및 2.79로 시판 CA(3.26)에 비하여 낮은 수치를 보인 반면, 나머지 8개의 시제 BCCAs의 갈색도는 2.68~5.25의 범위로 시판 CA에 비하여 다소 높은 경향이었으나 시판 제품과의 차이는 실제 육안으로 구별하기 어려웠다. 이상의 색차 값으로부터 산출한 11개 시제 BCCAs의 백색도(white index)는 89.7~93.3 범위로 시판 CA(90.2)에 비하여 유사하거나 오히려 다소 높은 값을 나타냈다.

Kim 등(15)는 가다랑어 뼈의 백색도가 86.5(600°C, 4시간) 및 91.2(800°C, 40분)라고 하여 소성 처리 온도에 영향을 받는다고 하였으며, Cho 등(17)은 갑오징어 갑 분말의 백색도가 83.6이었으며, 소성 처리(800°C, 2시간) 후는 86.2로 다소 백색도가 개선되었다고 하였다. Ko와 No(35)는 타조알 껍질 소성분말의 L값이 소성 온도별 최적 시간에서 97.3~97.5 범위였으며, a값은 -0.30~-0.34, 그리고 b값은 0.63~0.98을 나타내어 색차계의 L, a 및 b 값을 이용함으로써 최적 소성시간을 예측할 수 있다고 보고하였다. 갑오징어 갑 초산칼슘의 백색도를 측정된 결과(32)는 패각분말의 경우 83.6, 소성분말은 86.2, 초산칼슘은 94.2라고 하였다.

이상의 결과와 연구 보고를 미루어 보아, 소성 처리 온도 및 유기산 처리에 의해 백색도가 개선되는 것으로 나타났다.

완충능

시판 CaO 및 CA와 중심합성계획에 따라 제조한 11개 시제 BCCAs의 완충능은 Fig. 1에 나타내었다. 시판 CA 용액(5%, w/v)의 pH는 7.95였으며, 11개 시제 BCCAs 용액(0.5%, w/v)의 pH는 초산농도/CP 첨가비율에 따라 pH 6.60~9.47 범위였다. 이는 초산농도에 비하여 CP의 첨가비율이 상대적으로 높을수록 pH는 높아지는 경향이였다. 이들

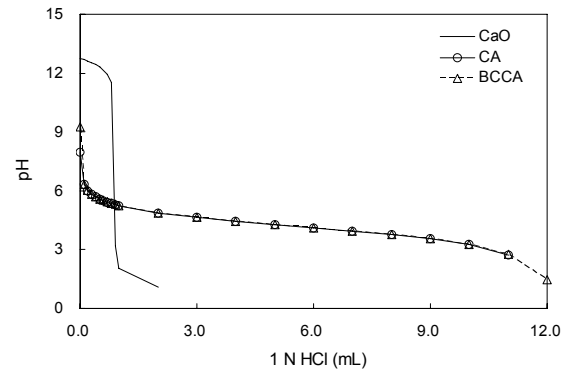


Fig. 1. Buffering capacity of calcium acetate from butter clam calcined powder.

각 용액에 대하여 1 N HCl을 0.1 mL 단위로 첨가하면서 pH의 변화를 검토한 시판 CA 및 11개 시제 BCCAs의 완충능은 0.1 mL의 첨가에서 pH 6.16~6.37 범위를 나타내었으며, 2.0 mL의 첨가에서는 pH 4.88~4.92 범위로 완만한 pH 감소를 나타내었고 약산성 영역에서 완충능을 나타내었다. 아울러 8 mL의 첨가에서도 pH 3.72~3.81 범위를 나타내어 완충능이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 시판 CA와 11개의 시제 BCCAs는 외부의 pH 변화에 완충능이 인정되어 칼슘 강화소재로서 다양하게 응용 가능할 것으로 사료되었다.

무기질 분석

시제 BCCAs 및 시판 CA의 무기질 함량은 Table 6과 같다. 먼저 칼슘(Ca)의 함량을 중심으로 해서 살펴보면, 중심합성계획에 따라 제조한 11개의 시제 BCCAs의 경우는 20,671.8~22,769.2 mg/100 g으로 시판 CA(22,821.9 mg/100 g)와 비슷한 수준이었다. 칼륨(K)의 함량은 시판 CA의 경우 148.1 mg/100 g이었으며, 11개의 시제 BCCAs는 22.8~106.8 mg/100 g으로 초산농도와 개조개 CP 첨가량 조건에 따라 칼륨 함량에 차이를 나타내었다. 이는 초산농도에 대해 상대적으로 개조개 CP의 첨가량이 많은 경우 높은

Table 6. Minerals content of calcium acetate from butter clam calcined powder (mg/100 g)

Run No.	Ca	K	Mg	Na
1	21,930.6±89.2	56.8±0.6	20.6±0.2	325.2±1.7
2	21,974.6±122.5	81.6±1.4	53.2±0.4	328.7±2.6
3	22,066.3±124.1	35.8±0.4	0.0±0.0	409.3±4.5
4	22,769.2±120.1	66.9±1.6	50.1±0.6	375.9±5.0
5	22,275.0±182.3	106.8±1.0	20.9±0.3	424.3±5.8
6	21,570.3±130.9	101.1±0.7	37.3±0.1	309.1±2.0
7	20,671.8±28.5	23.4±0.8	18.6±0.1	243.7±0.9
8	21,839.6±217.0	44.2±0.4	4.3±0.0	389.5±1.2
9	21,724.8±134.1	22.8±1.3	19.6±0.2	244.8±2.5
10	21,547.5±189.0	43.9±0.8	23.4±0.2	246.2±2.9
11	21,472.5±50.0	48.3±1.7	27.4±0.3	237.7±3.5
CA	22,821.9±57.4	148.1±1.9	148.9±0.8	470.8±0.9

Values are mean±SD of three determination.
CA: commercial calcium acetate.

함량을 보여 이에 따른 차이라 추정되었다. 마그네슘(Mg)의 함량은 시판 CA의 경우 148.9 mg/100 g이며, 11개의 시제 BCCAs는 0.0~53.2 mg/100 g으로 시판 CA보다 낮은 마그네슘 함량을 보였다. 나트륨(Na) 함량의 경우 시제 BCCAs (237.6~424.3 mg/100 g)는 시판 CA(470.8 mg/100 g)에 비해 낮은 나트륨 함량을 보였다.

가다랑어 뼈 소성분말(18)은 칼슘이 36,300 mg/100 g, 마그네슘은 50 mg/100 g, 나트륨은 110 mg/100 g, 칼륨이 60 mg/100 g 수준이라고 하였다.

갑오징어 갑 분말 및 소성분말의 무기질 함량은 원료 갑오징어 갑 분말의 경우 칼슘이 약 35,407 mg/100 g으로 소성 처리 후 칼슘 함량이 70,518 mg/100 g으로 약 2배 증가하였으며(17), 다슬기 소성분말로부터 식초를 사용하여 제조한 초산칼슘의 칼슘 함량은 사용한 식초의 종류에 따라 16,310~27,150 mg/100 g의 범위였으며, 이때의 시판 초산칼슘의 함량(22,290 mg/100 g)보다 높은 함량을 나타내었다고 하였다(36). Kim 등(32)의 갑오징어 갑 분말 초산칼슘의 무기질 함량에서 칼슘은 21,928 mg/100 g, 칼륨은 37.6 mg/100 g, 마그네슘은 48.7 mg/100 g, 나트륨은 422.5 mg/100 g 수준이었다. 이상의 결과와 연구 보고에서 가용성 개선을 위하여 소성 처리하는 경우 칼슘 함량이 증가하는 것은 고온가열 처리에 의해 이물질 및 유기물의 제거 이외에도 주성분인 탄산칼슘으로부터 이산화탄소가 휘발하여 산화칼슘이 되어 칼슘이 차지하는 비율이 상대적으로 증가하기 때문이다. 또한 이의 유기산 처리를 통해 유기산과 산화칼슘인 소성분말 간의 몰 농도비에 따른 화학반응으로 일정 칼슘 함량 수준의 유기산 칼슘이 생성됨으로써, 특히 본 실험에서의 시판 CA와 시제 BCCA 간의 칼슘 함량에는 큰 차이가 없었다.

칼슘 용해도

중심합성계획에 따라 제조한 11개의 시제 BCCAs와 시판 CaO 및 CA의 20%(w/w) 용액에 대한 칼슘 용해도는 Fig. 2와 같다. 시판 CaO와 CA의 칼슘 용해도는 각각 4.5%, 97.5%였으며, 시제 BCCAs의 경우에는 97.0~99.6% 범위

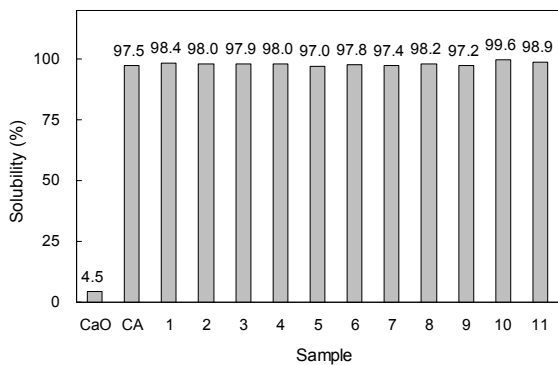


Fig. 2. Comparison of calcium solubility of calcium acetate from butter clam calcined powder.

의 칼슘 용해도를 나타내었다. 본 실험에서는 100 mL의 탈이온수에 시판 CaO가 0.9 g, 시판 CA는 19.5 g, 시제 BCCAs는 19.4~19.9 g이 용해되었다. 따라서 불용성의 산화칼슘에 비하여 유기산 처리과정을 통한 초산칼슘의 용해도는 약 21.7배 개선되었다. 한편 산화칼슘 및 초산칼슘의 분자량을 고려한 순 칼슘 용해도(net calcium solubility, %)는 시판 CaO가 0.63%, CA는 4.29% 그리고 시제 BCCAs는 4.27~4.38%로 환산됨으로써 순 칼슘 용해도는 약 6.8배 개선된 것으로 나타났다. 다슬기 소성분말(36)로부터 제조한 초산칼슘의 증류수에 대한 용해도는 36.8~36.9%, 시판 초산칼슘의 용해도는 34.9%라고 하였으며, 순 칼슘 용해도로 환산하여 보면 약 8.14%로 본 실험과는 차이가 있었다. 이는 용해도 측정을 위한 시료의 조제농도 차이에 기인하는 것으로 판단되었다.

FT-IR, XRD 및 SEM 분석

최적조건에서 제조한 BCCA의 결정구조 분석 결과는 Fig. 3~5와 같다. 먼저 FT-IR을 이용한 결정구조 분석(Fig. 3)에서 시판 CA의 spectrum은 C-H 흡수밴드인 469, 625, 672, 953, 1,031 및 1,063 cm⁻¹, C-O 흡수밴드인 1,344 cm⁻¹, C=C/C-H 흡수밴드인 1,453 cm⁻¹, C=O 흡수밴드인 1,539 cm⁻¹, C-C 흡수밴드인 1,609 cm⁻¹ 및 H-O 흡수밴드인 3,172 cm⁻¹가 검출되었으며, 시제 BCCA의 경우는 469, 609, 656, 688, 969, 1,039, 1,078, 1,359, 1,453, 1,531, 1,609 및 3,188 cm⁻¹ 흡수밴드가 관찰되어, 시판 CC와 BCCA는 거의 일치하는 흡수밴드를 나타냄으로써 초

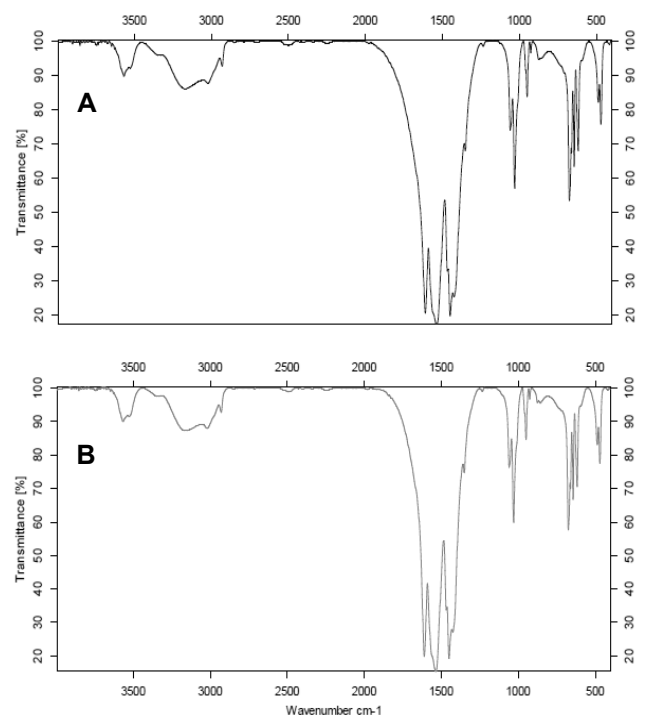


Fig. 3. FT-IR spectra of commercial calcium acetate (A) and butter clam calcium acetate (B).

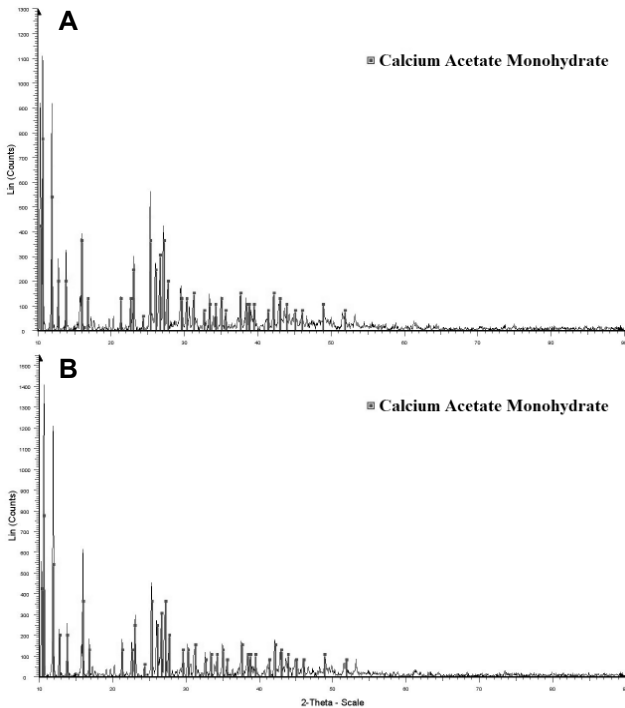


Fig. 4. XRD analyses of commercial calcium acetate (A) and butter clam calcium acetate (B).

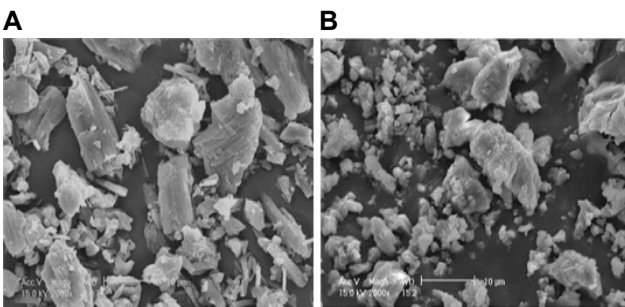


Fig. 5. Scanning electron micrograph ($\times 2,000$) of commercial calcium acetate (A) and butter clam calcium acetate (B).

산칼슘임이 확인되었다. XRD를 이용한 결정구조 분석(Fig. 4)에서 시판 초산칼슘(CA)과 BCCA는 calcium acetate monohydrate로 확인되었다. SEM에 의한 미세구조(Fig. 5)에서 시판 CA와 BCCA의 구조는 1~10 μm 입자크기 범위의 비정형 결정으로 관찰되었다.

갑오징어 갑 초산칼슘의 IR spectrum은 469, 617, 671, 947, 1,029, 1,053, 1,348, 1,423 및 1,560 cm^{-1} 에서 강한 흡수밴드가 관찰되었고, XRD 분석에서도 시판 초산칼슘과 일치하는 분석 결과를 얻었다고 하였으며, SEM에 의한 미세구조에 있어서도 시판 초산칼슘과 같은 비결정형 구조가 관찰되어(32) 분 실험의 결과와 일치하였다.

요 약

패류의 주된 가공부산물인 패각은 주성분이 불용성의 탄산

칼슘으로, 이를 천연 칼슘소재로 활용하기 위해 개조개 폐각의 소성분말로부터 가용성 개선 유기산(초산) 처리 칼슘 제조의 최적조건을 구명하고자 하였다. 반응표면분석법을 이용하여 제조한 11개의 시제 초산칼슘의 pH, 용해도 및 수율로부터 구명한 최적 반응조건은 초산 2.70 M 비율에 대하여 개조개 소성분말 1.05 M이었으며, 이의 최적조건을 적용한 개조개 초산칼슘의 실측 pH, 용해도 및 수율은 각각 pH 7.04, 93.0% 및 267.5%로 예측치와 유사한 결과를 얻었다. 시제 초산칼슘의 완충능은 pH 4.88~4.92 범위였으며, 칼슘 함량과 용해도는 20.7~22.8 g/100 g과 97.2~99.6%였다. FT-IR, XRD 분석 및 FESEM을 통한 미세구조는 비정형 결정으로 calcium acetate monohydrate로 확인되었다. 개조개 폐각은 칼슘소재뿐만 아니라 가용성을 높인 유기산 칼슘으로 칼슘강화용 식품소재로의 이용 가능성이 높을 것으로 판단되었다.

REFERENCES

1. Ministry of Ocean and Fisheries. 2015. Yearbook of marine resource. <http://www.mof.go.kr/article/view.do?articleKey=5197&boardKey=32&menuKey=396¤tPageNo=1> (accessed Jan 2015).
2. Jeong BY, Choi BD, Moon SK, Lee JS, Jeong WG, Kim PH. 1999. Proximate composition and sterol content of 35 species of marine invertebrates. *J Korean Fish Soc* 32: 192-197.
3. Statistics Korea. 2012. Fishery Production Survey. http://www.index.go.kr/potal/main/EachDtlPageDetail.do?idx_cd=1317 (accessed Jan 2015).
4. Barros MC, Bello PM, Bao M, Torrado JJ. 2009. From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate. *J Cleaner Prod* 17: 400-407.
5. Kasprzak KS, Hoover KL, Poirier LA. 1985. Effects of dietary calcium acetate on lead subacetate carcinogenicity in kidneys of male Sprague-Dawley rats. *Carcinogenesis* 6: 279-282.
6. d'Almeida Filho EJ, da Cruz EA, Hoette M, Ruzany F, Keen LN, Lugon J. 2000. Calcium acetate versus calcium carbonate in the control of hyperphosphatemia in hemodialysis patients. *Sao Paulo Med J* 118: 179-184.
7. Costilow RN, Gerhardt P. 1983. Dialysis pure-culture process for lactic-acid fermentation of vegetables. *J Food Sci* 48: 1632-1636.
8. Fleming HP, McDonald LC, McFeeters RF, Thompson RL, Humphries EG. 1995. Fermentation of cucumbers without sodium chloride. *J Food Sci* 60: 312-315.
9. Kuhn DF. 2001. Method of treating commercial grade products to remove undesirable odors and flavors. *US Patent* 6303172 B1.
10. 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.
11. 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.
12. Kim JS, Choi JD, Kim DS. 1998. Preparation of calcium based powder from fish bone and its characteristics. *Agric*

- Chem Biotechnol* 41: 147-152.
13. Kim JS, Choi JD, Koo JG. 1998. Component characteristics of fish bone as a food source. *Agric Chem Biotechnol* 41: 67-72.
 14. Kim JS, Yang SK, Heu MS. 2000. Component characteristics of cooking tuna bone as a food resource. *J Korean Fish Soc* 33: 38-42.
 15. 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.
 16. Cho ML, Heu MS, Kim JS. 2001. Food component characteristics of cuttle bone as a mineral source. *J Korean Fish Soc* 34: 478-482.
 17. Cho ML, Heu MS, Kim JS. 2001. Study on pretreatment methods for calcium extraction from cuttle bone. *J Korean Fish Soc* 34: 483-487.
 18. Kim HS, Lee MY, Lee SC. 2000. Characteristics of sepia os as a calcium source. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 29: 743-746.
 19. 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.
 20. 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.
 21. Shin HS, Kim KH, Yoon JR. 1998. Rheological properties of cooked noodle fortified with organic acids-eggshell calcium salts. *Korean J Food Sci Technol* 30: 1197-1202.
 22. Bao SF, Windisch W, Kirchgessner M. 1997. Calcium bioavailability of different organic and inorganic dietary Ca sources (citrate, lactate, acetate, oyster-shell, eggshell, β -tri-Ca phosphate). *J Anim Physiol Anim Nutr* 78: 154-160.
 23. 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.
 24. 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 Korean Solid Wastes Eng Soc* 13: 320-327.
 25. Onoda H, Nakanishi H. 2012. Preparation of calcium phosphate with oyster shells. *Nat Resour* 3: 71-74.
 26. Mohamed M, Yusup S, Maitra S. 2012. Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. *J Eng Sci Technol* 7: 1-10.
 27. Okuhira T, Kuwana Y. 1995. Technical information update. Characteristics and application of tangle minerals. In *Technical J Food Chemistry & Chemicals*. Food Chemistry Newspaper Office, Tokyo, Japan. Vol 13, p 112-117.
 28. Anthony JE, Hadgis PN, Milam RS, Herzfeld GA, Taper LJ, Ritchey SJ. 1983. Yields, proximate composition and mineral content of fish shellfish. *J Food Sci* 48: 313-314.
 29. Kaneko K, Otoguro C, Hihara M, Tsuji K, Odake S, Maeda Y. 1993. Effect of ashed egg shell and ashed oyster shell on hardness, chemical components and tissue structure of brined ume fruit. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 40: 577-582.
 30. Kim SD, Ki MK, Kang MS, Lee YK, Kim DS. 2000. Effects of ark shell powder on the fermentation and quality of kimchi. *Food Sci Biotechnol* 9: 280-284.
 31. Reddy NR, Flick G, Dupuy HP, Boardman GD. 1989. Characterization and utilization of dehydrated wash waters from clam processing plants as flavoring agents. *J Food Sci* 54: 55-59.
 32. Kim JS, Cho ML, Heu MS, Cho TJ, An HJ, Cha YJ. 2003. Solubility improvement of cuttle bone powder using organic acids. *J Korean Fish Soc* 36: 11-17.
 33. Ko MK, No HK. 2002. Preparation of calcium lactate from ostrich egg shell. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 241-245.
 34. Kang MS, Soh GS, Shin DH. 2005. Purity improvement of calcium lactate and calcium citrate prepared with shell of *Anadarc tegillarca granosa*. *J Fd Hyg Safety* 20: 128-133.
 35. 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.
 36. 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.