

초미세습식분쇄공정의 공정변수에 따른 해조칼슘의 입자크기 분석

한민우¹ · 윤광섭*

¹경북해양바이오산업연구원, 대구가톨릭대학교 외식식품산업학부

Preparation of Seaweed Calcium Microparticles by Wet-grinding Process and their Particle Size Distribution Analysis

Min-Woo Han¹ and Kwang-Sup Youn*

¹Gyeongbuk Institute for Marine Bioindustry,
Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu

Abstract

The main objective of this study was to establish optimum condition of wet-grinding process for manufacturing microparticulated seaweed calcium. Process parameters such as concentration of forming agent, rotor speed, bead size, feed rate, and grinding time were adapted during wet-grinding of seaweed calcium. The particle size range of the raw seaweed calcium was 10-20 μm . The calcium particles were reduced to under 1 μm as nano scale after grinding. Gum arabic was suitable for forming agent and 5%(w/v) concentration was the most effective in grinding efficiency. A wet-grinding process operated at 4,000 rpm rotor speed, 0.4 mm bead size, and 0.4 L/hr feeding rate, respectively, produced less than 600 nm (>>90%)-sized particles. In batch systems, 8 cycles of grinding showed higher efficiency, but 20 min of grinding time in continuous processing was more efficient to reduce particle size than the batch processing. Based on the result, the optimum conditions of the wet grinding process were established: operation time of 20 minutes, rotor speed of 4,000 rpm, bead size of 0.4 mm, feed rate of 40 mL/min and 30% mixing ration with water. The size of the resulting ultra fine calcium particles ranged between 40 and 660 nm.

Key words: seaweed calcium, wet-grinding, particulated grind, nano-scale

서 론

칼슘은 체내의 무기질 중 가장 많은 양으로 체중의 1.5~2.2%로 존재하며, 그 중 대부분은 뼈와 치아에 존재하고 나머지는 세포와 세포 내외의 체액에 존재하면서 신경 전달, 근육의 수축이완, 세포대사, 신경호르몬의 조절 등에 관여하고 있다(Allen, 1982). 우리나라에서는 성인 1일 권장섭취량은 700 mg인데 비해 칼슘 섭취량은 30%에서 45% 정도만을 섭취하고 있는 실정이며(Lee & Kim, 2005), 특히 10대 청소년의 경우 섭취량이 성인에 비해 더 부족한 것으로 보고되고 있다(Jung et al., 2004). 칼슘의 섭취가 부족할 경우 청소년기의 성장에 영향을 줄 수 있고, 골다공증 등의 골질환을 야기할 수 있으며 고혈압, 당뇨병

과 같은 성인병을 예방하는 차원에서도 칼슘 섭취의 중요성이 강조되고 있다(Lee et al., 1996; Park & Yoon, 2001; Lee et al., 1997). 부족한 칼슘을 보충하기 위해서는 식사 시 칼슘급원 식품의 섭취를 늘리거나, 칼슘 보충제를 복용하는 방법 또는 칼슘강화식품을 섭취하는 방법 등이 있다. 현재 사용되고 있는 칼슘제는 화학적 합성품인 불용성 칼슘이 대부분이며, 이의 가공품인 칼슘강화식품은 생산과정 중 침전, 변색, 제품 간의 칼슘함량의 불균일 뿐만 아니라 재결정화 등의 문제가 발생하고 있다(Jang, 2007).

해조칼슘은 칼슘함량이 30% 이상인 천연칼슘으로 무미, 무취하며 유지 및 수분흡수력이 우수한 벌집형의 다공질 구조로 소화흡수율이 우수하고 완충능력이 탁월하여 입안의 젖산을 중화함으로써 충치를 예방하는 기능이 있다. 또한 이물감이 없으며, 중금속함량이 매우 낮고 기타 무기질 함량이 많아 기존 칼슘제의 대체 원료로도 각광 받고 있다.

식품개발에 있어서 분립체 기술은 중요한 기술 중의 하나로 최근에는 소재의 복합화, 미분화, 다양한 분자에 특성을 부여하는 미립자 설계기술 등 고도의 기술이 요구되고 있는 분야로 미세 화학분야로부터 기술도입이 진행되고 있다. 이중에서도 초미세분쇄기법은 재료 및 식품과학 분야

Corresponding author: Kwang-Sup Youn, Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, 330, Geumnakri, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-702, Korea
Tel: +82-53-850-3209; Fax: +82-53-850-3209
E-mail: ksyoun@cu.ac.kr
Received August 3, 2009; revised November 8, 2009; accepted November 11, 2009

에서 최근 각광을 받고 있는 첨단가공기술로 초미세분쇄에 따른 입자크기의 감소에 의한 조직감 개선뿐만 아니라, 체내이용율과 흡수율 증대 등을 기대할 수 있다(Zhang et al., 2005).

자연계에 존재하는 결합형칼슘을 부형제를 첨가하여 인위적인 습식분쇄 방법에 의하여 나노사이즈의 초미세로 분쇄함으로써 입자 크기가 작아짐에 따라 표면적이 증가되어 용해도와 흡수성이 증가하게 되어 생체 이용률을 향상시킬 수 있다(Raghavendra et al., 2006).

따라서 본 연구에서는 해조칼슘을 용해성과 흡수성을 증대할 수 있는 가공기술로서 습식초미세분쇄공정의 최적조건을 확립하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 해조칼슘은 식용해조분말 100%의 알가리스(Algalithe, Setalg SA, France) 제품을 구입하여 사용하였으며 부형제로 사용된 gum arabic, cyclodextrin, Na-caseinate는 (주)MSC에서 제공받아 사용하였다.

초미세칼슘의 제조

초미세칼슘의 제조시 습식분쇄의 효율을 높이기 위하여 해조칼슘을 용매인 증류수와 혼합하여 homogenizer(T25 Basic, IKA, Germany)로 16,000 rpm에서 10분간 균질화하여 분쇄혼합액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합액을 습식분쇄기(LS1, NETZSCH, Germany)를 이용하여 분쇄하였다. 이때의 공정조건으로는 부형제의 종류(gum arabic, cyclodextrin, Na-caseinate), 부형제의 농도(5, 10, 15%), rotor speed(2,000, 3,000, 4,000 rpm), bead size(0.4, 0.6, 0.8 mm), feed rate(40, 60, 80 L/hr), 분쇄회수를 각각 달리하여 초미세칼슘을 제조하였다.

초미세해조칼슘의 입도분석

제조된 초미세해조칼슘의 평균입자의 크기를 알아보기 위해서 particle size analyzer(LS13320C, Beckman Coulter, USA)를 이용하여 각 시료를 isopropylalcohol에 분산시켜 측정하였다.

결과 및 고찰

부형제 종류에 따른 영향

습식분쇄 시 첨가되는 5% 농도의 부형제 종류를 달리하여 제조한 초미세해조칼슘의 분쇄효과를 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 부형제를 사용하지 않고 3,000 rpm의 rotor speed와 0.4 mm 크기의 bead를 사용하여 습식분쇄하였을 경우, 분쇄가 이루어지기는 했으나 입자 분포가 원료

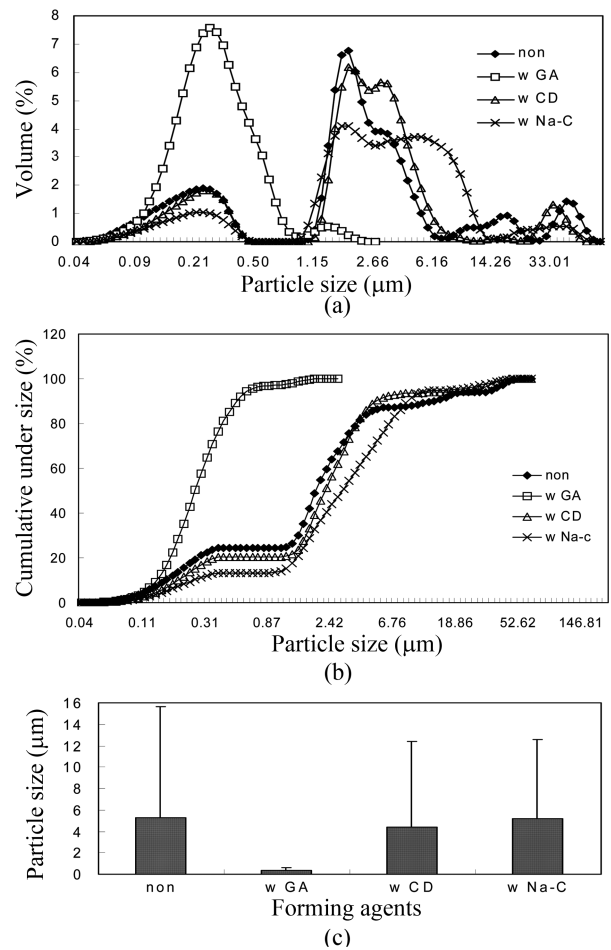


Fig. 1. Particle size distribution(a), cumulative under size(b) and average particle size(c) of microparticulated calcium depending on the presence of gum arabic, cyclodextrin and Na-cascinate

인 해조칼슘보다 크기가 커지는 응집현상이 보였고 평균 입자크기는 10.5 μm 의 크기로 해조칼슘과 비슷한 크기를 나타내었다. 그러나 gum arabic을 부형제로 사용함으로써 나노크기의 입자분포를 보여 분쇄효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 누적분포에서는 cyclodextrin과 Na-caseinate를 첨가하여 습식분쇄하였을 경우, 부형제를 넣지 않고 분쇄하였을 때보다 오히려 분쇄효율이 비슷하거나 더 낮아짐을 나타내었다. 입자의 평균크기는 입자 수의 평균으로서 부형제를 넣지 않고 습식분쇄한 것은 5.3 μm 의 크기를 보였고, gum arabic, cyclodextrin과 Na-caseinate를 첨가하여 습식분쇄한 것은 각각 0.3, 4.4, 5.2 μm 의 크기를 보였다. 입도분석을 통하여 gum arabic이 습식분쇄에 적합한 부형제로 판단된다. Kang et al.(2004)의 보고에서 분쇄시 외부에서 외력이 가해지더라도 일정한 수준의 크기로 분쇄되어 작아지면 분쇄가 멈추거나 오히려 재응집하게 된다는 보고가 있고, Choi et al.(2006)의 고분자가 흡착된 약물 나노결정입자의 분무 건조에 관한 연구에서 습식분쇄 시에 sucrose, lactose 등의 당의 존재는 효율적인 입자 크기 감

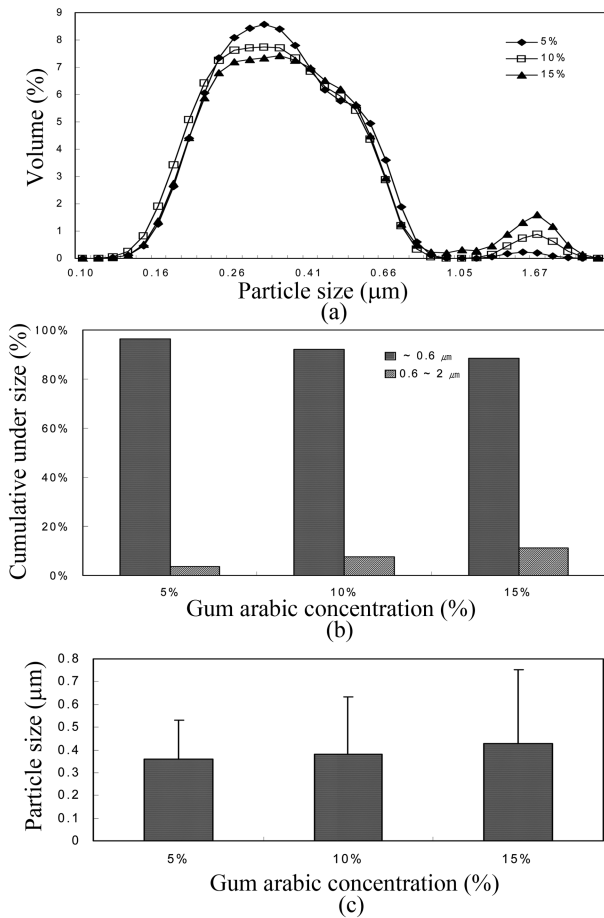


Fig. 2. Particle size distribution(a), cumulative under size(b), and particle mean size(c) of microparticulated calcium depending on the concentration of gum arabic

소 효과를 볼 수 있다는 보고와 비슷한 결과를 나타내었다.

Gum arabic 농도에 따른 영향

부형제로 사용한 gum arabic의 첨가농도에 따른 습식분쇄 효과를 알아보기 위하여 gum arabic의 농도를 5, 10, 15%(w/v)로 달리 첨가하여 3,000 rpm의 rotor speed와 0.4 mm 크기의 bead를 사용하여 습식분쇄한 해조칼슘의 particle size의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 부형제의 사용에 따라 분쇄효과가 큰 것으로 나타났지만, 특히 5%의 농도로 부형제를 첨가하여 습식분쇄하였을 때 입자의 분포도가 가장 좋은 것으로 나타났다. 또한 gum arabic의 첨가농도가 5%일 때 0.6 μm이하 입자의 누적분포가 96.4%로 가장 높았고, 0.6 μm이상의 누적분포는 5% 미만이었으며 평균입자크기가 0.35 μm으로 가장 작았다. Gum arabic의 첨가농도가 증가함에 따라 0.6 μm이상의 분포도가 높아지는 것으로 나타났는데 gum arabic 농도가 높아지면 점도가 높아져 분쇄에 영향을 주는 것으로 판단된다.

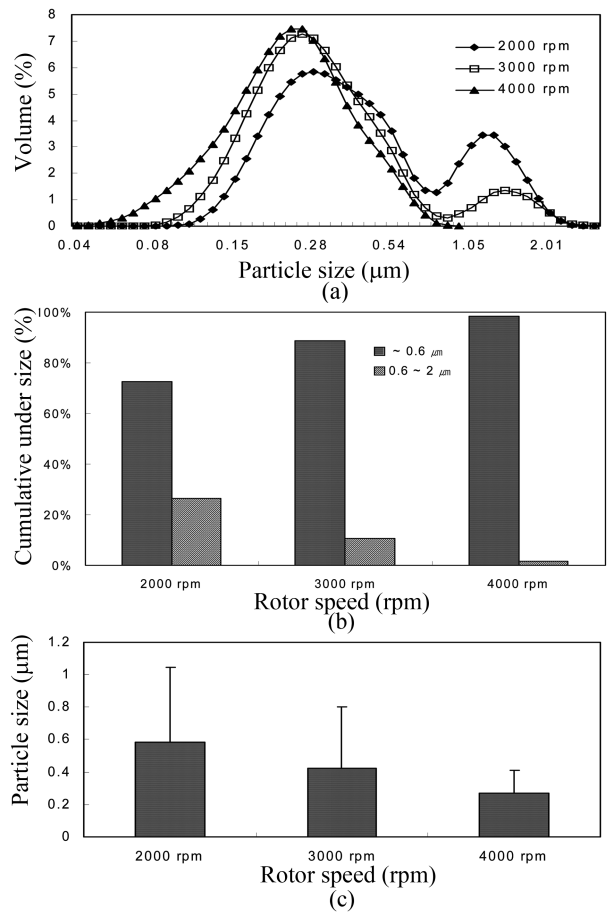


Fig. 3. Particle size distribution(a), cumulative under size(b), and particle size(c) of microparticulated calcium depending on the rotor speed

Rotor speed에 따른 영향

Rotor speed를 달리하여 분쇄한 후 얻은 초미세해조칼슘의 particle size 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 0.4 mm의 bead를 사용하고 gum arabic을 5% 농도로 첨가하여 분쇄한 입자의 분포에서는 4,000 rpm으로 운전하였을 때 대부분 1 μm이하의 크기로 분쇄되는 것으로 나타나 가장 좋은 분쇄효율을 나타내었다. 누적분포에서는 2,000 rpm으로 분쇄하였을 때는 0.6 μm이하의 입도분포가 72.7%로 가장 낮았고 3,000 rpm에서는 88.6%, 4,000 rpm에서는 98.5%로 가장 분쇄 효과가 우수하였다. 평균입자크기에서 2,000 rpm으로 운전하였을 때는 0.59 μm, 3,000 rpm에서는 0.42 μm, 4,000 rpm에서는 0.27 μm의 크기를 보여 rotor speed를 빠르게 할수록 분쇄효과가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 rotor의 회전속도가 증가함에 따라 chamber 내부의 bead와 해조칼슘의 접촉이 증대되기 때문으로 생각된다.

Bead size에 따른 영향

Bead size를 달리하여 gum arabic을 5% 농도로 첨가하

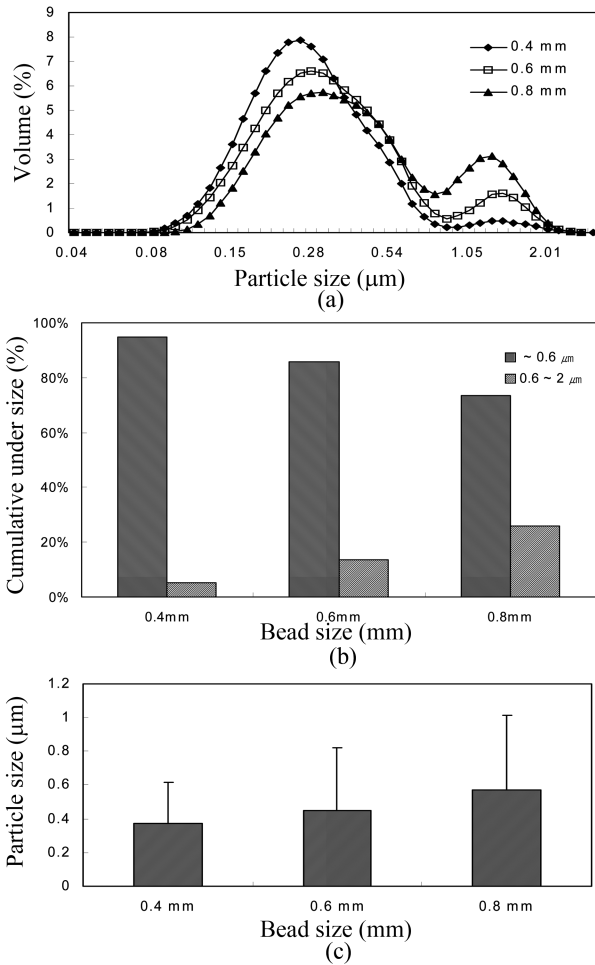


Fig. 4. Particle size distribution(a), cumulative under size(b) and particle size(c) of microparticulated calcium depending on the bead size

고 4,000 rpm으로 습식분쇄하여 얻은 초미세엑상칼슘의 입도분석을 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Bead는 chamber 내에서 칼슘입자와 직접적으로 부딪혀 분쇄를 하게 되는데 bead size에 따라 분쇄입자의 분포를 살펴보면 bead의 크기가 작아질수록 분쇄효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 누적분포에서는 0.8 mm 크기의 bead를 사용하였을 때는 0.6 μm 이하의 입도분포가 73.5%였으나, 0.4 mm 크기의 bead를 사용하였을 때, 0.6 μm 이하의 입도분포가 94.8%로 높아져 가장 큰 분쇄효과를 보였다. 입자의 평균크기는 0.4 mm의 bead를 사용하였을때는 0.37 μm 로 가장 분쇄가 잘 되었고 0.6 mm와 0.8 mm에서는 0.45 μm , 0.57 μm 크기를 보였다. 작은 크기의 bead를 사용할 경우, 표면적이 커져 해조칼슘과 접촉빈도가 증가하여 더 효율적인 분쇄를 할 수 있는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 Mende et al.(2003)과 Kang et al.(2004)의 보고에서도 ball mill의 ball 크기가 커질수록 분쇄율이 감소한다고 보고하여 본연구와 일치하는 연구 결과를 나타내었다.

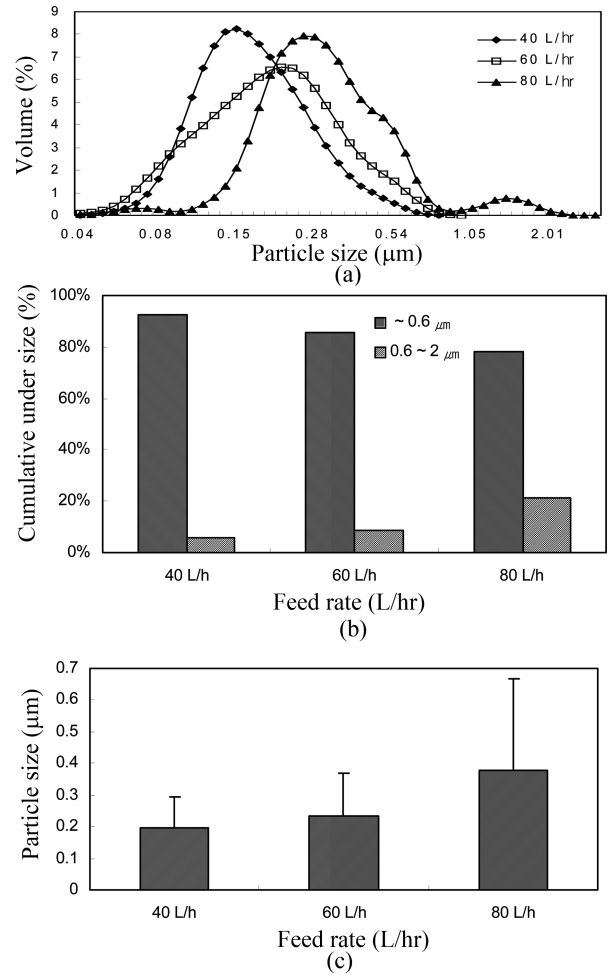


Fig. 5. Particle size distribution(a), cumulative under size(b) and particle size(c) of microparticulated calcium depending on the feed rate

Feed rate에 따른 영향

습식분쇄시에 시료의 공급속도에 따른 영향을 알아보기 위하여 공급속도를 40, 60, 80 L/hr 로 달리하여 분쇄한 초미세엑상칼슘의 입자크기를 Fig. 5에 나타내었다. 시료의 공급속도도 분쇄기기의 운용에 중요한 영향을 미치는 변수로, 40, 60, 80 L/hr 의 속도로 시료를 공급하여 분쇄하였을 때 모두 분쇄는 되지만 입도분포에서 공급속도가 느려질수록 분쇄효율이 좋아지는 것을 확인할 수 있고, 40 L/hr 의 속도로 공급하였을 때 0.6 μm 이하의 누적분포가 92.5%로 가장 좋은 효과를 나타내었다. 평균입자크기에서 40 L/hr 로 공급하였을 때 0.20 μm 의 크기를 나타내었고 60, 80 L/hr 의 속도로 공급하여 분쇄하였을 때는 각각 0.24 μm , 0.38 μm 의 크기를 나타내어 공급속도가 빨라질수록 평균입자크기가 커지는 경향을 나타내었다. 40 L/hr 의 속도로 시료를 공급하게 되면 분쇄실내에서 원료가 머무르는 시간이 길어져 bead와의 충돌 빈도가 많아져 분쇄효율이 증가한 것으로 판단된다. 이상의 결과를 중심으로 하여 Table 1과

Table 1. Average particle size of microparticulated calcium depending on the presence of gum arabic, cyclodextrin, and Na-caseinate, and gum arabic concentration, rotor speed, bead size, and feed rate

Particle size(μm)	Forming agent			
	non	Gum arabic	Cyclodextrin	Na-Caseinate
Mean	5.29	0.34	4.36	5.20
S.D.	10.4	0.25	8.03	7.35

Particle size(μm)	Gum arabic concentration(w/v,%)			Rotor speed(rpm)		
	5	10	15	2000	3000	4000
Mean	0.36	0.38	0.43	0.59	0.42	0.27
S.D.	0.17	0.26	0.33	0.46	0.38	0.14

Particle size(μm)	Bead size(mm)			Feed rate(L/hr)		
	0.4	0.6	0.8	40	60	80
Mean	0.37	0.45	0.57	0.20	0.24	0.38
S.D.	0.25	0.37	0.44	0.10	0.134	0.29

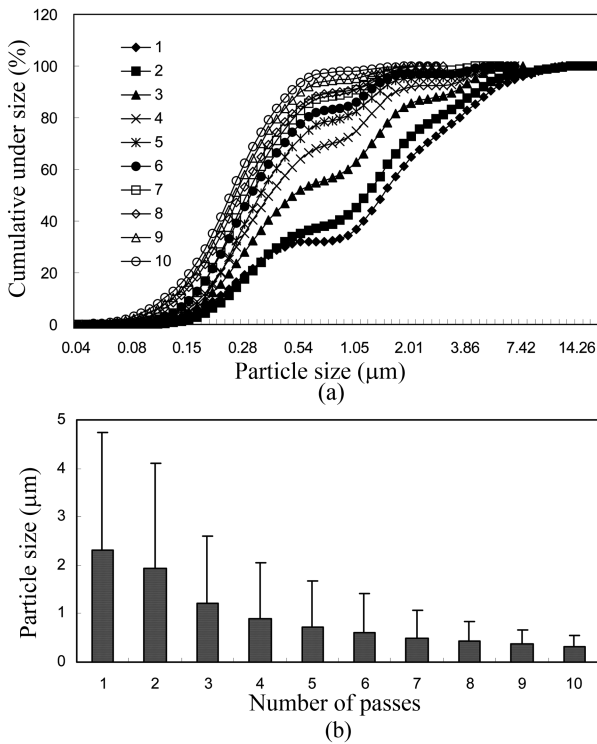


Fig. 6. Comparison of cumulative size distribution(a) and mean particle size distribution(b) of microparticulated calcium depending on the number of passes during wet-grinding

같이 분쇄된 초미세액상칼슘의 평균 입자크기를 정리하여 나타내었다.

분쇄회수에 따른 영향

습식분쇄의 분쇄회수에 따른 분쇄효과를 알아보기 위하여 회수를 1-10회로 달리하였을 때 입자크기를 Fig. 6에 나타내었다. 입자의 누적분포는 분쇄회수가 증가함에 따라 작은 크기의 입자비율이 높아졌으며 특히 5회 이상의 분쇄 시에는 분쇄효율이 급격하게 증가하지는 않았지만 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 분쇄회수가 증가할수록 분쇄효율

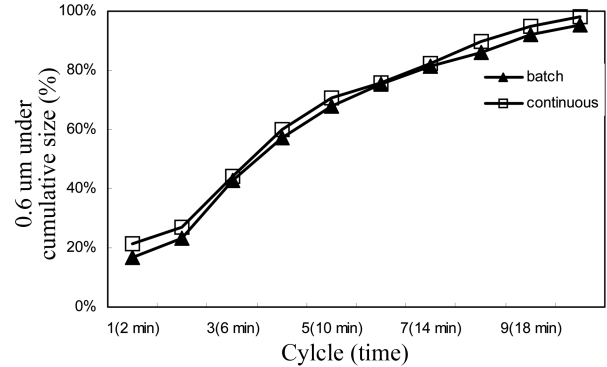


Fig. 7. Comparison of particle size distribution of microparticulated calcium depending on batch or continuous process type

이 증대되어 대부분의 입자가 나노사이즈의 입자분포를 보였다. 입자의 평균크기에서도 1회 운전했을 때 평균입자크기는 2.3 μm였는데, 10회 분쇄후에는 0.3 μm의 크기를 보였다. 이와 같은 결과는 Shu et al.(2004)의 인삼을 중심으로 한 식품소재의 미분쇄기술에 관한 연구에서 반복 분쇄처리 에 따라 입도분포가 작아진다는 보고와 일치하였다.

연속운전과 비연속운전에 따른 영향

습식분쇄기기의 효율적인 운영을 위하여 운전방식을 비연속적으로 운영하였을 때와 실제 산업에서 적용되는 연속적으로 운전하였을 때의 효과를 비교 검토하고자 하였다. 비연속운전에서 10회까지 운전하였을 때의 분쇄효과는 분쇄회수의 증가에 따라 증가하였다. 1회 분쇄 시 운전시간이 약 2분이 소요되어 이를 연속운전으로 환산하여 연속운전으로는 20분을 가동하여 2분마다 시료를 채취하여 0.6 μm 이하 입자의 누적분포를 Fig. 7에 나타내었다. 비연속운전과 연속운전이 큰 차이를 보이지 않았고 운전시간이 증가함에 따라 증가하는 경향이었으며 5회(10분)까지는 비교적 빠르게 증가하다가 그 이후에는 서서히 증가하는 경향이였다. 연속운전이 비연속운전에 비하여 다소 효율적인

분쇄가 이루어짐을 알 수 있었고 또한 공정의 편리함에서 연속운전이 우수하다고 판단된다.

요 약

습식분쇄의 최적조건을 얻고자 부형제 종류, 농도, 습식 분쇄시 rotor speed, bead size, feed rate, 분쇄회수를 달리 하여 분쇄한 결과, 부형제로는 gum arabic을 사용하여 5%의 농도로 첨가할 때 가장 좋은 분쇄효과를 나타내었다. Rotor speed를 달리하여 습식분쇄한 결과, rotor speed가 증가할수록 좋은 결과를 나타내어 4,000 rpm에서 가장 우수한 것으로 나타났다. 원료와 직접 부딪혀 분쇄를 하게 되는 bead는 0.4 mm의 크기를 사용하였을 때 가장 작은 사이즈로 분쇄되는 것으로 나타났다. 분쇄가 이루어지는 chamber내에 원료를 공급하는 비율에 따른 결과에서는 40 L/h의 속도로 공급했을 때 가장 작은 입도분포를 보였다. 분쇄회수에 따른 영향은 횟수에 따라서는 8회 이상으로 분쇄하였을 때 0.6 μm 이하의 입도분포가 90% 이상으로 나타나 10회를 분쇄하였을 때 가장 좋은 효과를 나타내었다. 연속운전과 비연속운전의 비교에서는 연속운전이 더 효율적이었으며 부형제 종류에 따른 영향은 gum arabic을 첨가하여 분쇄하였을 때 가장 우수한 결과를 나타내었다. 따라서 적절한 농도와 종류의 부형제 사용과 rotor speed, bead size, feed rate, 용매와의 혼합비의 최적공정을 수립한 습식 분쇄기술로 초미세액상칼슘의 제조가 가능하였고, 습식분쇄기술을 식품가공기술로 활용할 수 있는 가능성을 확보하였다.

참고문헌

- Allen LH. 1982. Calcium bioavailability and absorption: a review. *Am. J. Clin. Nutr.* 35: 783-808.
- 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.
- Choi JY, Yoo JY, KIm HY, Jung SY, Heo YS, Hong SC, Lee JH. 2006. Spray drying of polymer-adsorbed drug nanocrystal particles. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 17: 106-110.
- Jang SY. 2007. Manufacture and food industrial application of ionized calcium with natural sources. Ph. D. Thesis. Keimyung University.
- Jung YJ, Kim JN, Seo JH, Kim GE. 2004. Effects of liquefied calcium supplement on bone mineral density in middle-aged women. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 33: 995-999.
- Kang DM, Moon DJ, Ryu JW, Lee BG, Lee SD, Hong SI. 2004. Fine grinding characterization of alumina ground by a stirred ball attrition mill. *Korean Chem. Eng. Res.* 42: 518-523.
- Lee BJ, Kim SK. 2005. Research trend of calcium materials and development of water-soluble natural calcium agents with phosphorylated peptide from fish bone. *Food Ind. and Nutr.* 10: 40-45.
- Lee HS, Baik IK, Hong ES. 1996. Effects of nutrients intakes on development of osteoporosis in Korean postmenopausal women. *J. Korean Diet. Assoc.* 2: 38-48.
- Lee SH, Hwangbo YS, Kim JY, Lee YS. 1997. A study on the bioavailability of dietary calcium sources. *Korean J. Nutr.*, 30: 499-505.
- Mende S, Stenger F, Peukert W, Schwedes J. 2003. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. *Powder Technol.* 132: 64-73.
- 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.
- Raghavendra SN, Ramachandra Swamy SR, Rastogi NK, Raghavarao KSMS, Kumar S, Tharanathan RN. 2006. Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber. *J. Food Eng.* 72: 281-286.
- Shu TS, Lee G, Seo YK, Lee KP, Kim DJ. 2004. Micro particle technology in food science. *Food Sci. Ind.* 37: 17-21.
- Zhang M, Zhang CJ, Shrestha S. 2005. Study on the preparation technology of superfine ground powder of *Agrocybe chaxingu Huang*. *J. Food Eng.* 67: 333-337.