

## 습식분쇄하여 분무건조한 초미세 분말 칼슘의 품질특성

한민우<sup>1</sup> · 윤광섭\*

<sup>1</sup>경북해양바이오산업연구원, 대구가톨릭대학교 외식식품산업학부

### Quality Characteristics of Spray Drying Microparticulated Calcium after Wet-grinding

Min-Woo Han<sup>1</sup> and Kwang-Sup Youn\*

<sup>1</sup>Gyeongbuk Institute for Marine Bio-Industry

Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu

**Abstract** Liquid microparticulated seaweed calcium was manufactured via a wet grinding process. Thereafter, different forming agents such as cyclodextrin, gum arabic, and Na-caseinate were added to the liquid calcium, which was then spray-dried to investigate the quality of the powdered calcium treatments. The moisture contents of samples were approximately 2%. It was also determined that the different kinds of forming agents did not affect the spray drying efficiency. In addition, calcium solubility was the highest in a solution of pH 2. In buffer solution and vinegar, the powdered calcium made with gum arabic showed the highest solubility among the treatments. The calcium contents of all the powdered microparticulate seaweed calcium samples were about 28%, and calcium content was not affected by the forming agents. The spray-dried calcium powder made by spray drying with gum arabic had the highest water vapor uptake, whereas the seaweed calcium was stable in terms of water adsorption. The results of SEM observations indicated that a portion of the spray-dried calcium powders were in nano-scale after wet-grinding. Among the treatments, the use of saccharides as a forming agent resulted in the most uniform particle distribution after spray-drying.

**Key words:** wet-grinding, microparticulated calcium, spray-dried, solubility

## 서 론

칼슘은 대부분이 뼈와 치아에 존재하고 나머지는 세포와 세포 내외의 체액에 존재하면서 신경전달, 근육의 수축이완, 세포대사, 신경흥분의 조절 등에 관여하고 있다(1). 우리나라에서는 성인 1일 권장섭취량은 700 mg인데 비해 평균 칼슘 섭취량은 30%에서 최대 45% 정도만을 섭취하고 있어(2), 칼슘섭취를 높일 수 있는 방안이 필요하다. 식품개발에 있어서 초미세분쇄기법은 재료 및 식품과학 분야에서 각광을 받고 있는 첨단가공기술로 초미세분쇄에 따른 입자크기의 감소에 의한 조직감 개선뿐만 아니라, 체내이용율과 흡수율 증대 등을 기대할 수 있다(3).

미세분쇄 기술로는 건식과 습식방식이 있는데, 건식의 경우에는 1 마이크로( $\mu$ m)이 한계로 알려져 있으나 습식분쇄에서는 나노사이즈의 분쇄가 가능하며, 미세분쇄 효율이 더 높은 것으로 알려져 있다. 습식분쇄를 통하여 제조된 액상의 분쇄물을 분말화함으로써 다양한 가공식품의 첨가소재로 활용이 가능하며 특히

용해성 개선이나 건식제품의 원료로 사용하는 등의 용도를 개선할 수 있다. 액상식품을 분말화하는 방법으로 열풍건조법, 분무건조법, 동결건조법, 가열건조법 등이 있는데 이중 분무건조법은 분말을 제조할 수 있는 가장 쉬운 기술 중 하나로 nanocapsule을 제조하는 방법으로 알려져 있고(4), 건조온도가 130-200°C 범위로 비교적 높음에도 불구하고 원료와 열의 접촉시간이 수초 이내이므로 열에 의한 성분의 변화가 작은 가공기술이다. 분무건조는 다른 건조방식에 비해 용해성, 유동성이 좋은 구형 분말 제품을 제조할 수 있으며, 미립화에서 분말제품에 이르기까지 하나의 공정으로 이루어지므로 연속운전이 가능하여 분말의 물성을 일정하게 유지할 수 있는 장점이 있다(5).

부형제의 종류에는 maltodextrin, cyclodextrin, gums 등의 탄수화물계와 gelatin, Na-caseinate 등과 같은 단백질계 등이 있다(6-8). Cyclodextrin은 휘발 성분이나 불안정한 물질을 포집하여 복합체를 형성하여 산소, 열, 빛에 대한 안정성을 강화시키는 특성이 있다(9). Gum arabic은 아카시아 나무로부터 생산되는데 용해도가 높고 유화특성과 피막형성능력이 좋아 미세캡슐화에 널리 이용되고 있다(10,11). Na-caseinate는 백색 또는 옅은 황색의 분말로 특이한 향과 맛이 있으며 증점력, 결합력, 단백질 특유의 기포성이 있고, 유화력이 우수하다고 알려져 있다(12).

따라서 본 연구에서는 용해성과 흡수성을 증대할 수 있는 가공기술로서 습식분쇄공정의 최적조건을 확립하여 해조칼슘을 초미세로 분쇄하고 액상으로 분쇄된 초미세 칼슘의 활용도를 높이기 위하여 분무건조 공정을 통하여 분말화하여 초미세분말칼슘을 제조함으로써 가공적성을 향상시키고자 하였다.

\*Corresponding author: Kwang-Sup Youn, Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, 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 9, 2009;  
accepted November 11, 2009

## 재료 및 방법

### 재료

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

### 초미세액상칼슘의 제조

습식분쇄의 효율을 높이기 위하여 해조칼슘을 증류수와 혼합하여 homogenizer(T25 Basic, IKA, Staufen, Germany)로 16,000 rpm에서 10분간 균질화하여 분쇄혼합액을 제조하였다. 제조된 혼합액을 습식분쇄기(LS1, NETZSCH, Selb, Germany)를 이용하여 분쇄하였다. 이때의 공정조건으로는 부형제를 5%의 농도로 첨가하고 용매와의 혼합비를 예비실험결과 분쇄 효율이 좋은 30%의 농도로 분쇄혼합액을 제조하여 공급속도를 40 L/h로 하고 4,000 rpm의 rotor speed와 0.4 mm의 bead를 사용하여 20분 동안 운용하는 최적 조건으로 습식분쇄하여 초미세액상칼슘을 제조하였다.

### 분무건조를 통한 초미세분말칼슘의 제조

효율적인 분무건조를 위하여 제조된 초미세액상칼슘 300 mL에 증류수 100 mL을 가하여 homogenizer(T25 Basic, IKA)로 16,000 rpm에서 10분간 균질화하였다. 분무건조기(B-191, Buchi, Flawil, Switzerland)를 이용하여 초미세액상 칼슘을 분말화하고, 이때의 분무건조 조건은 inlet temperature를 130-160°C로 조절하였고 outlet temperature를 80-90°C로 하고 시료공급속도는 12 mL/min으로 하였다.

### 초미세칼슘의 품질특성

분무건조를 위하여 습식분쇄한 초미세액상칼슘에 부형제를 가하여 제조한 균질액의 점도는 viscometer(LVDV-II+, Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하였으며, spindle은 No. 18을 사용하여 20 rpm, 20°C에서 측정하였으며 균질액과 분무건조하여 분말화한 초미세분말칼슘의 색도는 chromameter(CR 200, Minolta CI, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였으며 L(lightness), a(redness), b(yellowness), Hue angle 값으로 표시하였다. 이때 백색편을  $Y=94.5$ ,  $x=0.3132$ ,  $y=0.3203$ 으로 보정하여 측정하였다.

수분함량은 적외선 수분측정기(HG53, Mettler Toledo, Columbus, OH, USA)를 이용하여 측정하였으며, 입자크기를 알아보기 위해서 particle size analyzer(LS13320C, Beckman Coulter, Brea, CA, USA)를 이용하여 각 시료를 isopropyl alcohol에 분산시켜 측정하였다.

용해도는 초미세분말칼슘을 3%(w/v) 농도로 용매에 첨가하여

30°C에서 200 rpm으로 교반처리하여 용해한 후 항량을 구한 여과지를 사용하여 여과한 후 수분측정기를 사용하여 증발 건조시켜 잔사량을 구한 후 100 mL에 대한 용해도를 %(w/v)로 구하였다. 이때 용매로는 시중에 판매하는 오투기 사과식초(pH 2.0)와 pH 2, 4, 6, 8의 McIlvaine buffer를 사용하였다.

칼슘함량은 미세분말칼슘을 1g 내외로 정취하여 회화로(HY-4500, Hwashin Co., Daegu, Korea)를 사용하여 600°C에서 회화한 후 6N HCl 5 mL씩을 4회 가하여 용해하고 25 mL로 정용한 후 여과지(Advantec No. 6, Quantitative Ashless, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan)로 여과하여 ICP spectrophotometer(Thermo Jarrell Ash IRIS-AP, Thermo, Waltham, MA, USA)로 분석하였다.

흡수안정성은 초미세분말칼슘 0.5 g을 취하여 포화상태로 조절된 데시케이터 내에 방치하면서 7시간 동안 무게변화를 측정하여 초미세분말칼슘의 흡수정도를 알아보았다. 초미세분말칼슘의 형태를 관찰하기 위하여 초미세분말칼슘을 gold ion coating 한 다음 주사전자현미경(JSM-6335F, Jeol, Tokyo, Japan)을 이용하여 1,500배 배율에서 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

### 균질액의 품질특성

부형제의 사용유무와 종류에 따른 초미세분말칼슘의 품질특성을 알아보기 위하여 부형제를 넣지 않고 최적 조건에서 습식분쇄한 해조칼슘과 부형제로 gum arabic, cyclodextrin, Na-caseinate를 5% 농도로 첨가하여 제조한 균질액의 점도와 색도를 Table 1에 나타내었다. 부형제 gum arabic을 첨가하여 습식분쇄하여 제조한 균질액이 62.03 cP로 가장 높은 점도를 나타내었으며 다음으로 cyclodextrin을 첨가하여 습식분쇄한 처리구가 40.37 cP이었고 Na-caseinate를 첨가한 것은 4.06 cP로 나타나 거의 점성이 없는 것으로 나타났다. 균질액의 점도는 분무건조 및 입자크기에 영향을 주는데, 높은 점도는 분무를 어렵게 하고 분무액적이 크고 긴 것을 형성하여 건조효율에 영향을 준다고 알려져 있다(13). Rosenberg 등(14)과 Sankarikutty 등(15)의 보고에 의하면 분무건조를 이용한 향기성분의 캡슐화에 적절한 점도범위는 70-120 cP 정도라고 보고하였으나 본 실험에서 균질액 점도의 범위는 약 4-60 cP 범위였지만 분무건조가 가능하였는데 이는 분무건조기의 운용 조건에 영향을 받는 것으로 판단된다. 부형제를 넣지 않고 얻어진 초미세액상칼슘의 균질액 색도는 L값이 70.94, a값이 -0.69, b값이 10.41이었으며 hue angle 값은 93.50이었다. Gum arabic, cyclodextrin, Na-caseinate 등의 부형제 종류를 달리하여 습식분쇄한 초미세액상칼슘의 균질액은 유사한 색도를 보였고 각 실험구간의 색도는 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 1. Viscosity and color properties of microparticulated liquid calcium with various forming agents

	Viscosity (cP)	Color			
		L	a	b	H°
DW <sup>1)</sup>	-	70.94±0.05	-0.69±0.02	10.41±0.01	93.50±0.10
GA <sup>2)</sup>	62.0±0.4	71.61±0.03	-1.19±0.02	10.24±0.03	96.13±0.12
CD <sup>3)</sup>	40.4±0.7	71.68±0.01	-0.79±0.02	10.92±0.01	93.73±0.06
Na-C <sup>4)</sup>	4.06±0.2	71.09±0.04	-0.73±0.02	10.91±0.04	93.47±0.06

<sup>1)</sup>Microparticulated liquid calcium

<sup>2)</sup>Microparticulated liquid calcium after wet grinding only +5% gum arabic

<sup>3)</sup>Microparticulated liquid calcium after wet grinding only +5% cyclodextrin

<sup>4)</sup>Microparticulated liquid calcium after wet grinding only +5% Na-caseinate

**Table 2. Moisture content and color of seaweed calcium and spray drying calcium powder prepared by microparticulated liquid calcium with various forming agents**

	Moisture content (%)	Color			
		L	a	b	H°
SWCa <sup>1)</sup>	2.01±0.03	83.17±0.18	-0.09±0.01	10.90±0.13	90.37±0.06
DW <sup>2)</sup>	1.41±0.20	83.81±0.85	-0.70±0.03	7.26±0.33	95.20±0.17
GA <sup>3)</sup>	1.81±0.01	82.47±1.02	-0.58±0.02	9.66±0.49	93.17±0.21
CD <sup>4)</sup>	1.60±0.01	86.74±0.65	-0.77±0.03	8.65±0.24	94.80±0.10
Na-C <sup>5)</sup>	1.53±0.10	85.16±1.54	-0.63±0.02	8.30±0.42	94.10±0.10

<sup>1)</sup>Seaweed calcium

<sup>2)</sup>Spray drying calcium powder prepared by microparticulated liquid calcium

<sup>3)</sup>Spray drying calcium powder prepared by microparticulated liquid calcium with gum arabic

<sup>4)</sup>Spray drying calcium powder prepared by microparticulated liquid calcium with cyclodextrin

<sup>5)</sup>Spray drying calcium powder prepared by microparticulated liquid calcium with Na-caseinate

**초미세분말칼슘의 물리적 특성**

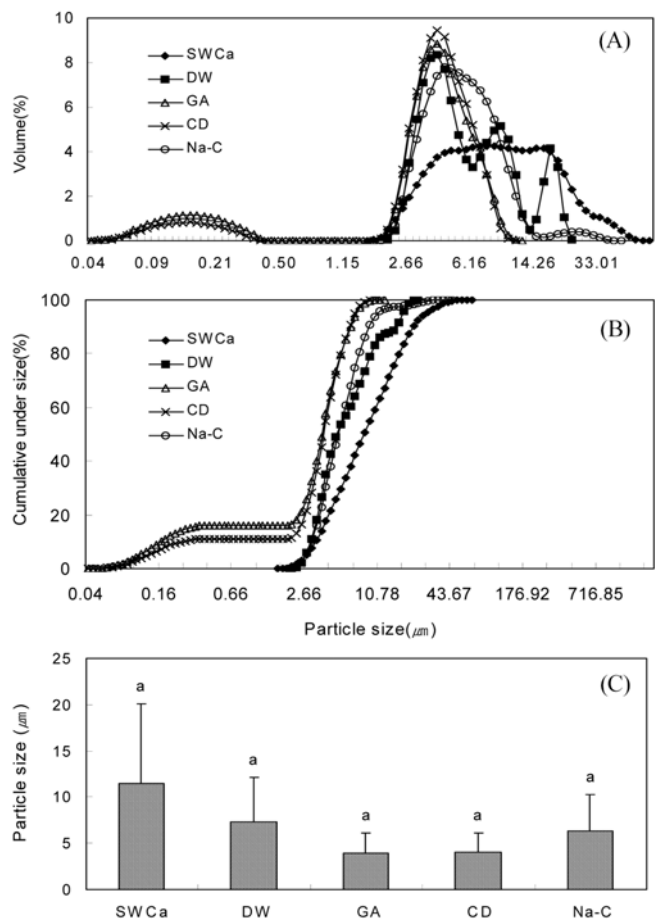
분무건조한 초미세분말칼슘의 수분함량과 색도를 Table 2에 나타내었다. 분무건조한 분말의 수분함량은 2% 이하로 안정한 건조분말을 얻을 수 있었으며, 색도는 분무건조 전의 균질액보다 밝기를 나타내는 L값이 크게 증가하였다. 부형제 종류에 따른 초미세분말칼슘의 색도는 원료인 해조칼슘보다는 L값이 다소 증가하는 경향을 나타내었지만 그 차이는 크지 않았다. 적색도를 나타내는 a값은 해조칼슘보다 초미세분말칼슘의 값이 감소하였고, 황색도를 나타내는 b값도 감소함을 보였다. 부형제 종류에 따른 초미세분말칼슘간의 차이는 크지 않았다.

**초미세분말칼슘의 입도분석**

부형제를 넣지 않은 것과 gum arabic, cyclodextrin, Na-caseinate를 각각 첨가하여 분무건조한 초미세분말칼슘의 입자크기의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 분무건조한 칼슘입자의 분포에서는 gum arabic과 cyclodextrin을 사용하여 제조한 초미세분말칼슘이 우수한 것으로 나타났다. Na-caseinate를 사용하여 얻은 초미세분말칼슘은 부형제를 넣지 않고 얻은 초미세분말칼슘보다 더 큰 입자분포를 보였다. 이와 같은 결과는 누적분포에서도 확인할 수 있는데 해조칼슘의 평균입자크기는 11.5 µm이었으나 gum arabic을 첨가하여 습식분쇄후의 미세칼슘은 액상에서는 0.3 µm의 크기로 분쇄되었다가 분무건조에 의하여 3.9 µm로 입자크기가 다시 증가하였지만 해조칼슘에 비하여 분쇄효과가 있음을 알 수 있었다. Choi 등(16)의 연구에서 당류를 첨가하여 습식분쇄한 다음 분무건조한 것과 습식분쇄하여 분무건조시에 당류를 첨가하는 것은 고분자사이에 당이 끼어들어 분자들이 엉키는 것을 방지하여 원래의 미세크기로 재분산시키는 효과가 있다고 보고하였는데, 본 연구에서의 습식분쇄시 당류를 첨가하여 분무건조한 분말의 입도분석과 비슷한 결과를 나타내어 당류의 첨가로 응집이 방지됨을 알 수 있었다. Gao 등(17)의 칼슘 흡수와 이용에 대한 nanometer pearl powder의 영향에 관한 연구에서 크기가 micrometer, nanometer로 감소된 pearl powder를 쥐의 식이에 첨가하여 공급한 결과, 흡수율과 이용율이 증대되었다는 보고를 하였다. 본 연구에서 습식분쇄시 gum arabic을 첨가하여 입자크기가 가장 작게 분쇄된 초미세액상칼슘을 분무건조하여 제조한 초미세분말칼슘의 용해도가 가장 높을 것으로 기대된다.

**초미세분말칼슘의 용해도**

해조칼슘과 분무건조한 초미세분말칼슘에 대한 용해도를 식초와 pH를 달리한 용액을 사용하여 조사한 결과를 Fig. 2에 나타



**Fig. 1. Particle size distribution (A), cumulative under size (B), particle size (C) of spray drying calcium powder prepared with microparticulated liquid calcium with various forming agents.**

내었다. 식초에 대한 용해도는 해조칼슘이 78.1%의 용해도를 보여 Jang 등(18)의 칼슘의 용해도에 미치는 식초의 영향에 관한 연구에서 보고한 해조칼슘의 용해도보다는 낮은 수치를 보였다. Gum arabic을 첨가하여 습식분쇄 후 분무건조한 분말이 92.3%로 가장 높은 용해도를 보였고, 그 다음으로 cyclodextrin을 첨가하여 얻은 초미세액상칼슘을 분무건조한 분말은 87.6%, 부형제를 사용하지 않고 습식분쇄하여 분무건조한 분말은 84.8%의 용해도를 나타내었다. Na-caseinate를 부형제로 사용한 분말은 해조칼슘

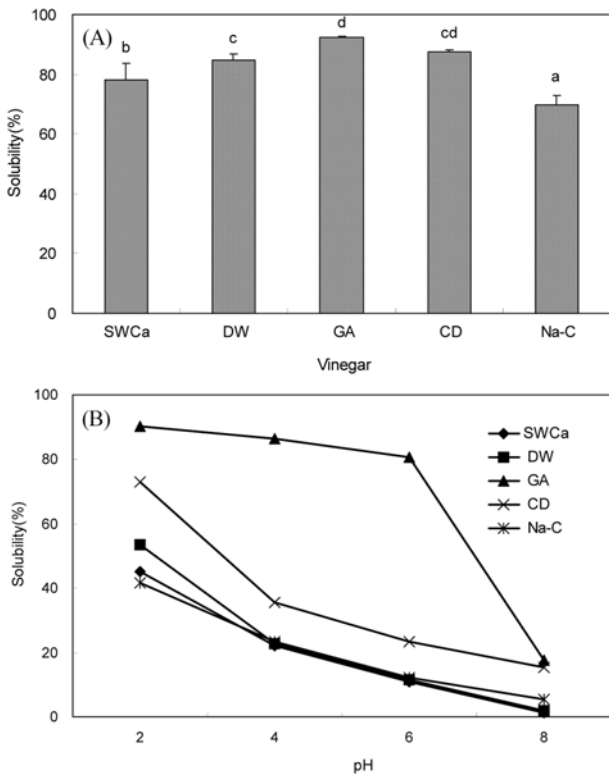


Fig. 2. Solubility of seaweed calcium and spray drying calcium powder prepared with microparticulated liquid calcium with various forming agents depending on vinegar (A) and various pH solution (B).

의 용해도보다 낮은 값인 69.8%를 나타내었는데 이는 균질액의 낮은 점도로 분무건조가 원활하게 이루어지지 않은 것으로 판단되며 Na-caseinate 특유의 기포성 때문에 용해과정에 영향을 미친 것으로 생각된다. pH에 따른 용해도에서는 pH 2에서 가장 높은 용해도를 보였는데, 특히 gum arabic을 첨가하여 제조한 초미세 액상칼슘을 분무건조한 분말이 90.5%로 가장 높았으며 다음으로 cyclodextrin을 처리한 초미세분말칼슘은 70%, 부형제를 사용하지 않은 것과 Na-caseinate를 처리한 초미세분말칼슘은 53.6%와 41.7%의 용해도를 보였으며 해조칼슘은 45.1%의 용해도를 보였다. 초미세분말칼슘은 pH가 증가할수록 용해도는 감소함을 보였는데, Jang 등(18)이 식초의 함량이 높아질수록 식초에 용해되고 남은 잔사량이 적다고 보고하여 본 연구의 pH가 높아질수록 용해도가 감소하는 것과 유사한 결과를 나타내었다.

**초미세분말칼슘의 칼슘함량**

해조칼슘과 습식분쇄한 후 분무건조하여 얻은 초미세분말칼슘의 칼슘함량을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 해조칼슘은 칼슘함량이 30% 정도로 알려져 있는데 본 실험에 사용된 해조칼슘의 칼슘함량은 약 28%로 나타났다. Gum arabic, cyclodextrin, Na-caseinate를 첨가하여 얻은 초미세액상칼슘을 분무건조한 초미세분말칼슘의 칼슘함량은 각각 26.5, 26.3, 27.3%로 나타나 비슷한 함량을 보였으나 증류수로 분쇄한 경우는 23.6%로 다소 낮은 것으로 나타났다. 습식분쇄시 적정 부형제의 사용으로 초미세로 분쇄되어 용해성 증가의 효과를 확인할 수 있었으며, 칼슘함량은 부형제의 사용에 관계없이 비슷한 함량을 나타내어 칼슘 함량의 변화없이 다양한 가공식품의 소재로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

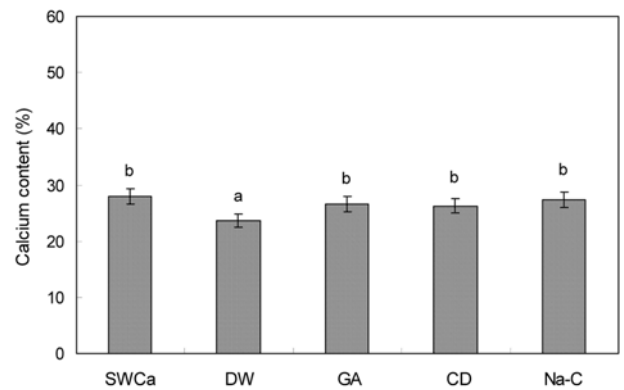


Fig. 3. Calcium content of seaweed calcium and spray drying calcium powder prepared with wet-grinding added various forming agents.

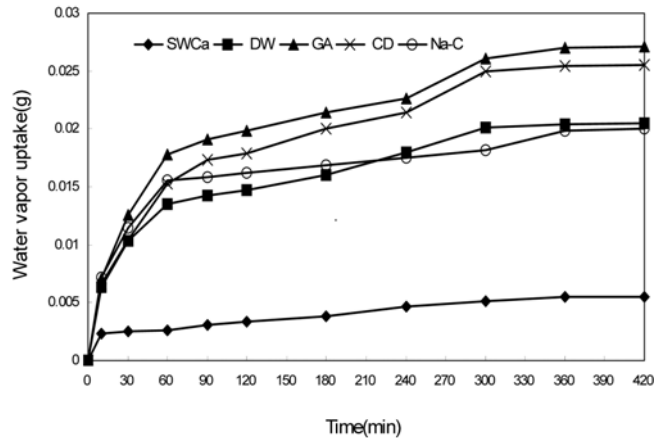


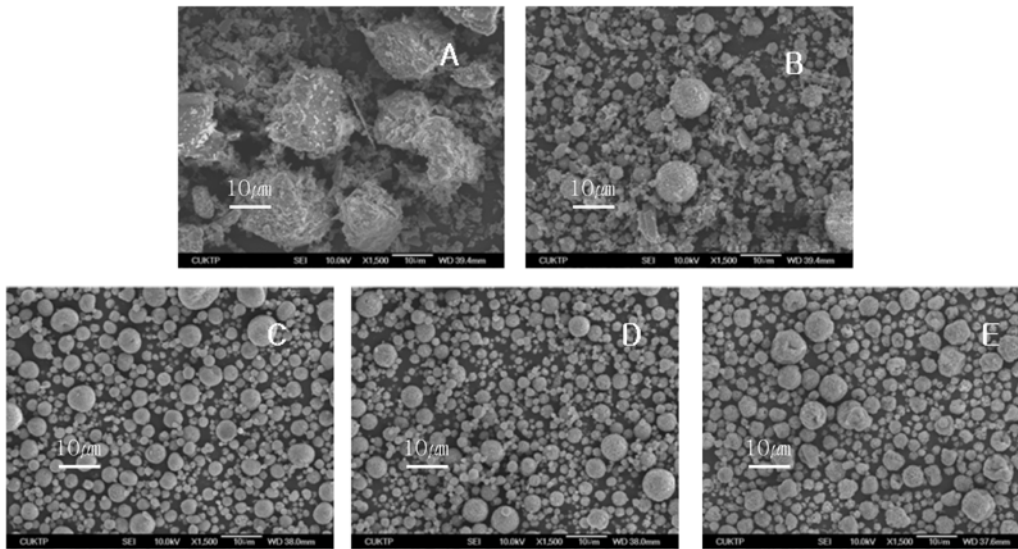
Fig. 4. Water uptake of seaweed calcium and spray drying calcium powder prepared with wet-grinding added various forming agents.

**초미세분말칼슘의 흡수안정성**

해조칼슘과 초미세액상칼슘을 분무건조한 분말의 흡수안정성을 Fig. 4에 나타내었다. 7시간의 흡수동안 해조칼슘이 흡수에 가장 안정하였고, Na-caseinate, cyclodextrin, gum arabic 처리구 순으로 나타났다. Gum arabic을 첨가하여 제조한 액상초미세칼슘을 분무건조한 분말이 가장 많이 흡수하였는데 이는 부형제인 당류에 의한 흡수으로 판단된다. 해조칼슘은 흡수에 안정하였으나 초미세로 분쇄함으로써 흡수가 증가되는 것은 입자크기의 감소로 표면적의 증가와 아울러 부형제의 흡수특성에 따라 기인하는 것으로 용해성의 개선이나 흡수안정성 등 사용목적에 따라서 흡수에 안정할 수 있도록 품질을 개선할 필요가 있을 것으로 판단된다.

**전자주사현미경 관찰**

초미세분말칼슘의 형태를 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 습식분쇄를 함으로써 원료인 해조칼슘보다 입자크기가 감소하고 분무건조를 통하여 구형을 형성한 것을 알 수 있었고, 또한 습식분쇄시 사용한 부형제의 종류에 따라서는 당류의 부형제를 사용하여 습식분쇄한 후 분무건조한 분말이 부형제를 사용하지 않은 것과 Na-caseinate를 사용하여 습식분쇄한 후 분무건조한 분말보다 균일함을 보여 더 우수한 것으로 나타났다.



**Fig. 5. Scanning electron microscopic photographs of seaweed calcium and spray-drying calcium powder prepared with wet-grinding added various forming agents.** A, Seaweed calcium; B, Spray drying calcium powder microparticulated liquid calcium; C, Spray drying calcium powder prepared with wet grinding added 5% gum arabic; D, Spray drying calcium powder prepared with wet grinding added 5% cyclodextrin; E, Spray drying calcium powder prepared with wet grinding added 5% Na-caseinate. Each photo was taken at 1500×magnification.

요 약

해조칼슘을 습식분쇄한 초미세액상칼슘을 분무건조하여 부형제 종류에 따른 분말칼슘의 품질특성을 알아보하고자 gum arabic, cyclodextrin, Na-caseinate를 첨가하여 품질특성을 비교하였다. 분무건조한 초미세분말칼슘의 수분함량은 2% 내외의 안정한 분말을 얻을 수 있었고, 색도는 원료인 해조칼슘보다 L값은 높았으며, b값은 감소하는 것으로 나타났다. 입자크기는 당류의 부형제 첨가로 초미세 크기로 분쇄되는 것을 확인할 수 있었으며, gum arabic을 첨가하여 제조한 초미세액상칼슘을 분무건조한 분말이 식초와 pH에 대한 용해도에서 가장 우수한 것으로 나타났다. 칼슘함량은 해조칼슘분말이 28%의 칼슘함량을 나타내었고, 부형제를 달리하여 제조한 초미세액상칼슘을 분무건조한 분말은 27% 내외로 비슷한 칼슘함량을 나타내어, 습식분쇄나 분무건조 공정에서 칼슘의 손실은 없는 것으로 나타났다. 흡수에 대한 안정성 실험에서는 해조칼슘분말이 흡수에 안정하였으며, gum arabic을 첨가하여 분무건조한 분말이 흡수가 많이 발생하였다. 전자주사 현미경 관찰을 통하여 습식분쇄로 입자크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었고, gum arabic을 사용하여 얻은 초미세칼슘분말이 단백질계나 사용하지 않았을 때보다 더 균일한 입자분포를 보였다. 따라서 습식분쇄한 초미세액상칼슘을 분말화하여 용해성 등 품질특성이 개선됨을 확인하였으며 습식분쇄기술과 분무건조법을 식품가공기술로 활용할 수 있는 가능성을 확보하였다.

문 헌

1. Allen LH. Calcium bioavailability and absorption: A review. *Am. J. Clin. Nutr.* 35: 783-808 (1982)
2. Lee BJ, Kim SK. Research trend of calcium materials and development of water-soluble natural calcium agents with phosphorylated peptide from fish bone. *Food Ind. Nutr.* 10: 40-45 (2005)
3. Zhang M, Zhang CJ, Shrestha S. Study on the preparation technology of superfine ground powder of *Agrocybe chaxingu* Huang. *J. Food Eng.* 67: 333-337 (2005)
4. Kim DM, Kwak HS. Nanofood materials and approachable devel-

- opment of nanofunctional dairy products. *Korean J. Sci. Technol.* 22: 1-12 (2004)
5. Hwang SH. Studies on the stability of squid liver oil by microencapsulation and fluidized bed micro-coating. PhD thesis. Catholic University of Daegu, Korea (2006)
6. Young SL, Sarda X, Rosenberg M. Microencapsulating properties of whey proteins: 2. Combination of whey proteins with carbohydrates. *J. Dairy Sci.* 76: 2878-2885 (1993)
7. Onwulata C, Smith PW, Craig Jr JC, Holsinger VH. Physical properties spray dried milkfat. *J. Food Sci.* 59: 316-320 (1994)
8. Lauran SJ, Ken L. Microencapsulation and the food industry. *Lebensm Wiss Technol.* 24: 289-274 (1991)
9. Hirayama F, Uekama K. Cyclodextrin-based controlled drug release system. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 36: 125-141 (1999)
10. Lee SC, Rhim CH, Lee SC. Characteristics of spray dried polysaccharides for microencapsulation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 1322-1326 (1997)
11. Krishnan S, Bhosale R, Singhal RS. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and modified starch as wall materials. *Carbohydr. Polym.* 61: 95-102 (2005)
12. Kim YD, Morr CV, Schenz TW. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: liquid orange oil emulsion particles. *J. Agr. Food Chem.* 44: 1308-1313 (1996)
13. Risch SJ, Reineccius GA. Spray-dried orange oil-effect of emulsion size on flavor retention and shelf stability. pp. 67-77 In: *Flavor Encapsulation*, ACS Symposium Series No. 370. American Chemical Society, Washington, DC, USA (1988)
14. Rosenberg M, Kopelman IJ, Talmon Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *J. Agr. Food Chem.* 38: 1288-1294 (1990)
15. Sankarikutty B, Sreekumar MM, Narayanan CS, Mathew G. Studies on microencapsulation of cardamom oil by spray drying technique. *J. Food Sci. Tech. Mys.* 25: 352-356 (1988)
16. Choi JY, Yoo JY, Klm HY, Jung SY, Heo YS, Hong SC, Lee JH. Spray drying of polymer-adsorbed drug nanocrystal particles. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 17: 106-110 (2006)
17. Gao H, Chen H, Chen W, Tao F, Zheng Y, Jiang Y, Ruan H. Effect of nanometer pearl powder on calcium absorption and utilization in rats. *Food Chem.* 109: 493-498 (2008)
18. Jang SY, Baek CH, Jeong KH, Park NY, Jeong YJ. Effect of vinegar on the solubility of calcium. *Korean J. Food Preserv.* 12: 112-116 (2005)