

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0031097

(43) 공개일자 2020년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A23L 29/00 (2016.01) *A23C 9/152* (2006.01)*A23L 17/00* (2016.01) *A23L 2/52* (2006.01)*A23L 29/20* (2016.01)

(52) CPC특허분류

A23L 29/015 (2016.08)*A23C 9/1522* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7000932

(22) 출원일자(국제) 2018년07월23일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2020년01월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/027450

(87) 국제공개번호 WO 2019/021989

국제공개일자 2019년01월31일

(30) 우선권주장

JP-P-2017-145424 2017년07월27일 일본(JP)

(71) 출원인

시라이시 교교 가부시키키가이샤

일본 오사카 541-0041 오사카시 츄오쿠 기타하마
3초메 1-4

(72) 발명자

나카이 신스케

일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 2초메
2방 7고 시라이시 교교 가부시키키가이샤 나이

구마 요시키

일본 효고켄 아마가사키시 모토하마쵸 4초메 78번
치 가부시키키가이샤 시라이시 주오겐큐쇼 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **탄산칼슘, 식품 첨가용 탄산칼슘 제제 및 식품****(57) 요약**

음료 등의 식품에 첨가했을 경우에, 잘 침강되지 않아, 분산성이 우수하고, 수산 반죽 제품에 첨가했을 경우에, 양호한 탄력성을 부여할 수 있는 탄산칼슘, 식품 첨가용 탄산칼슘 제제 및 식품을 제공한다. BET 비표면적이 20 ~ 45 m²/g 의 범위 내이고, 수은 압입법에 의한 공극 직경 분포 곡선 (0.01 ~ 10 μm) 에 있어서의 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적이 전체의 공극 용적의 30 % 이상인 것을 특징으로 하고 있다.

(52) CPC특허분류

A23L 17/00 (2016.08)

A23L 2/52 (2013.01)

A23L 29/20 (2016.08)

A23V 2002/00 (2013.01)

A23V 2300/10 (2013.01)

(72) 발명자

다나카 유카리

일본 효고켄 아마가사키시 모토하마쵸 4쵸메 78번
치 가부시키키가이샤 시라이시 줌오켄큐쇼 나이

지바 료

일본 효고켄 아마가사키시 모토하마쵸 4쵸메 78번
치 가부시키키가이샤 시라이시 줌오켄큐쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

BET 비표면적이 20 ~ 45 m²/g 의 범위 내이고, 수는 압입법에 의한 공극 직경 분포 곡선 (0.01 ~ 10 μm) 에 있어서의 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적이 전체의 공극 용적의 30 % 이상인, 탄산칼슘.

청구항 2

제 1 항에 기재된 탄산칼슘과, 유화제를 함유하는 식품 첨가용 탄산칼슘 제제.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 탄산칼슘 100 질량부에 대해서, 상기 유화제가 1 ~ 60 질량부 함유되어 있는, 식품 첨가용 탄산칼슘 제제.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 유화제가, 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분에서 선택되는 적어도 1 종인, 식품 첨가용 탄산칼슘 제제.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄산칼슘과 상기 유화제를 함유하는 수현탁액을 건조시켜 얻어지는, 식품 첨가용 탄산칼슘 제제.

청구항 6

제 1 항에 기재된 탄산칼슘을 함유하는, 식품.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

유음료인, 식품.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

수산 반죽 제품인, 식품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄산칼슘, 식품 첨가용 탄산칼슘 제제 및 식품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음료 등의 식품에 칼슘 강화 등의 목적에서 탄산칼슘을 첨가하는 것이 알려져 있다 (특허문헌 1). 또, 카마보코, 치쿠와, 사츠마아게 등의 수산 반죽 제품에, 칼슘 강화나 품질 개량 등의 목적에서 탄산칼슘을 첨가하는 것이 알려져 있다 (특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-528630호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평6-220238호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 음료 등의 식품 등에 첨가하는 탄산칼슘으로는, 잘 침강되지 않아, 분산성이 우수할 것이 요구되고 있다. 또, 수산 반죽 제품에 첨가하는 탄산칼슘으로는, 양호한 탄력성을 부여할 수 있는 탄산칼슘이 요구되고 있다.
- [0005] 본 발명의 목적은, 음료 등의 식품에 첨가했을 경우에, 잘 침강되지 않아, 분산성이 우수하고, 수산 반죽 제품에 첨가했을 경우에, 양호한 탄력성을 부여할 수 있는 탄산칼슘, 식품 첨가용 탄산칼슘 제제 및 식품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 탄산칼슘은, BET 비표면적이 $20 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위 내이고, 수은 압입법에 의한 공극 직경 분포 곡선 ($0.01 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$) 에 있어서의 공극 직경 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 이하의 공극 용적이 전체의 공극 용적의 30 % 이상인 것을 특징으로 하고 있다.
- [0007] 본 발명의 식품 첨가용 탄산칼슘 제제는, 상기 본 발명의 탄산칼슘과, 유화제(乳化劑)를 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0008] 본 발명의 식품 첨가용 탄산칼슘 제제에 있어서는, 탄산칼슘 100 질량부에 대해서, 유화제가 1 ~ 60 질량부 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0009] 본 발명의 식품 첨가용 탄산칼슘 제제에 있어서는, 유화제가, 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명의 식품 첨가용 탄산칼슘 제제는, 탄산칼슘과 유화제를 함유하는 수현탁액을 건조시켜 얻어지는 것이어도 된다.
- [0011] 본 발명의 식품은, 상기 본 발명의 탄산칼슘을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다. 식품으로서, 유음료(乳飲料) 및 수산 반죽 제품을 들 수 있다.
- [0012] 본 발명의 탄산칼슘은, 상기와 같이, 음료나 수산 반죽 제품 등의 식품에 첨가하는 식품용 탄산칼슘으로서 사용할 수 있는 것이지만, 이에 한정되지 않고, 예를 들어, 분말 제품이나, 의약품 및 의약 부외품 등에도 첨가하여 사용할 수 있다. 이와 같은 경우에 있어서도, 본 발명의 탄산칼슘은 양호한 분산성을 발휘한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 의하면, 음료 등의 식품에 첨가했을 경우에, 잘 침강되지 않아, 분산성이 우수하고, 수산 반죽 제품에 첨가했을 경우에, 양호한 탄력성을 부여할 수 있다. 또, 본 발명의 탄산칼슘은, 이들 용도 이외에 있어서도 양호한 분산성을 발휘한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 바람직한 실시형태에 대해서 설명한다. 단, 아래의 실시형태는 단순한 예시로서, 본 발명은 아래의 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0015] (탄산칼슘)
- [0016] 본 발명에 있어서의 탄산칼슘의 BET 비표면적은, $20 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위 내이고, $25 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위 내인

것이 바람직하며, 30 ~ 40 m²/g 의 범위 내인 것이 바람직하다. BET 비표면적이 지나치게 작으면, 음료 중 등에서 충분한 분산성을 발휘할 수 없는 경우가 있어, 침전되는 경우가 있다. 또, 수산 반죽 제품에 첨가했을 경우에는, 충분한 탄력이 얻어지지 않는 경우가 있다. BET 비표면적이 지나치게 크면, 입자의 응집이 일어나기 쉽고, 제제 슬러리를 조제하는 경우에 고형분이 낮아져, 생산성이 저하되는 경우가 있다. 또, 음료 중이나 수산 반죽 제품 중 등에서 분산이 나빠지는 경우가 있다.

[0017] 본 발명에 있어서의 탄산칼슘은, 수은 압입법에 의한 공극 직경 분포 곡선 (0.01 ~ 10 μm) 에 있어서의 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적이 전체의 공극 용적의 30 % 이상이다. 이로써, 음료 등의 식품 등에 첨가했을 경우에, 분산성이 우수하다. 따라서, 음료 등에 있어서는, 잘 침강하지 않게 된다. 또, 수산 반죽 제품에 첨가했을 경우에는, 양호한 탄력성을 부여할 수 있다. 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적은, 전체의 공극 용적의 30 % ~ 50 % 인 것이 바람직하고, 35 % ~ 45 % 인 것이 보다 바람직하다.

[0018] 탄산칼슘의 구체예로는, 합성 탄산칼슘, 천연 탄산칼슘 (중질 탄산칼슘) 등을 들 수 있다. 탄산칼슘은, 합성 탄산칼슘인 것이 바람직하다.

[0019] 합성 탄산칼슘으로는, 예를 들어 침강성 (교질) 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 합성 탄산칼슘은, 예를 들어 수산화칼슘을 탄산 가스와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 수산화칼슘은, 예를 들어 산화칼슘을 물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 산화칼슘은, 예를 들어 석회석 원석을 코크스 등으로 혼소 (混燒) 함으로써 제조할 수 있다. 이 경우, 소성시에 탄산 가스가 발생되기 때문에, 이 탄산 가스를 수산화칼슘과 반응시킴으로써 탄산칼슘을 제조할 수 있다.

[0020] 상기 BET 비표면적 및 상기 공극 용적을 갖는 탄산칼슘을 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 아래의 방법을 들 수 있다. 또한, 아래의 제조 방법에 있어서, 탄산화율은, 식 : 탄산화율 (%) = 100 × W/(W + W1) (단, W 는 반응액 중의 탄산칼슘의 질량, W1 은 반응액 중의 수산화칼슘의 질량이다.) 에 의해서 나타내어지는 것이다.

[0021] 이 제조 방법에서는, 수산화칼슘 수현탁액을, 제 1 탄산화 공정에서 탄산화한 후, 제 2 탄산화 공정에서 탄산화하여 탄산칼슘을 제조한다.

[0022] 제 1 탄산화 공정으로서, 예를 들어, 온도 14 ~ 18 ℃ 의 수산화칼슘 수현탁액에 탄산 가스 농도 25 용량% 이상, 바람직하게는 25 ~ 40 용량% 의 탄산 가스 함유 기체를 수산화칼슘 1 kg 당 13 ~ 16 리터/분으로 불어넣고, 탄산화율 98 % 정도까지 탄산화 반응을 행한다.

[0023] 제 2 탄산화 공정으로서, 제 1 탄산화 공정 종료 후의 수현탁액에, 예를 들어, 제 1 탄산화 공정 개시 시점에 있어서의 수산화칼슘 100 질량부에 대해서, 8 ~ 15 질량부의 수산화칼슘 수현탁액을 첨가하고, 탄산 가스 농도 25 용량% 이상, 바람직하게는 25 ~ 40 용량% 의 탄산 가스 함유 기체를 수산화칼슘 1 kg 당 35 ~ 45 리터/분으로 불어넣어, pH 7.0 이하로 될 때까지 탄산화 반응을 행한다. 제 2 탄산화 공정은 1 회 이상 반복하지만, 통상적으로는 1 ~ 3 회 정도 반복하면 된다. 복수 회 반복할 경우, 최후의 탄산화 공정에서, 수현탁액의 pH 가 7.0 이하로 될 때까지 탄산화 반응을 행하면 된다. 제 2 탄산화 공정에서 첨가하는 수산화칼슘 수현탁액의 온도 조건은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 제 1 탄산화 공정 종료 직후의 수현탁액이 반응열에 의해서 통상적으로 30 ~ 50 ℃ 정도로 되어 있는 경우에는, 그 온도 그대로여도 된다.

[0024] 이들 방법에 의해서 얻어진 탄산칼슘은, 통상적인 방법에 따라서 회수하고, 건조시키면 된다. 예를 들어, 전체 반응 종료 후의 수현탁액을 프레스 탈수하고, 그대로 페이스트상으로 하여 사용할 수도 있고, 또 이것을 건조·해쇄하여 분말상으로 하여 사용할 수도 있다. 또한, 건조·해쇄 등에 의해서 탄산칼슘의 구조가 실질적으로 파괴되는 경우는 없다.

[0025] 상기한 제조 방법에 있어서, 탄산칼슘의 BET 비표면적을 조정하려면, 제 1 탄산화 공정에 있어서의 수산화칼슘 수현탁액의 온도 및/또는 탄산 가스 함유 기체의 불어넣는 속도를 변화시킴으로써 가능하다. BET 비표면적을 크게 할 경우에는, 수산화칼슘 수현탁액의 온도를 낮추거나, 혹은 탄산 가스 함유 기체의 불어넣기 속도를 높인다. BET 비표면적을 작게 할 경우에는, 수산화칼슘 수현탁액의 온도를 높이거나, 혹은 탄산 가스 함유 기체의 불어넣기 속도를 낮춘다.

[0026] 상기한 제조 방법에 있어서, 탄산칼슘의 공극 용적을 조정하려면, 제 2 탄산화 공정에서 첨가하는 수산화칼슘의 첨가량 및/또는 첨가 횟수를 변화시킴으로써 가능하다. 공극 용적을 크게 하려면, 제 2 탄산화 공정에서 첨가하는 수산화칼슘의 첨가량을 많게 하거나, 혹은 첨가 횟수를 많게 한다. 공극 용적을 작게 하려면, 제 2

탄산화 공정에서 첨가하는 수산화칼슘의 첨가량을 줄이거나, 혹은 첨가 횟수를 줄인다.

[0027] (식품 첨가물용 탄산칼슘 제제의 제조 방법)

[0028] 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 여러 가지 방법에 의해서 제조된다.

[0029] 예를 들어, 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 탄산칼슘 분말, 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분, 및 필요에 따라서 그 밖의 첨가물을 물에 첨가하고, 얻어진 수현탁액을 습식 마쇄함으로써 제조할 수 있다.

[0030] 또, 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 탄산칼슘의 수현탁액에, 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분, 및 필요에 따라서 그 밖의 첨가물을 첨가 혼합하고, 얻어진 수현탁액을 습식 마쇄함으로써 제조해도 된다.

[0031] 또, 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 탄산칼슘의 수현탁액을 습식 마쇄하고, 이것에 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분, 및 필요에 따라서 그 밖의 첨가물을 첨가 혼합함으로써 제조해도 된다.

[0032] 탄산칼슘의 수현탁액을 조제하는 방법으로는, 공지된 방법을 널리 채용할 수 있다. 예를 들어, 탄산칼슘을 물에 첨가하고, 교반한다. 다음으로 탄산칼슘의 수현탁액을 습식 마쇄 처리하는 것이 바람직하다. 습식 마쇄 처리는, 종래 공지된 습식 마쇄 장치나 습식 파쇄 장치를 사용하여 행할 수 있다. 이와 같은 습식 마쇄 장치나 습식 파쇄 장치로는, 예를 들어 콜로이드 밀, 비드 밀, 샌드 밀, 볼 밀, 습식 체트 밀 등을 들 수 있다.

[0033] 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분, 및 그 밖의 첨가물은, 습식 마쇄 처리 전 또는 후에, 탄산칼슘의 수현탁액에 첨가, 혼합할 수 있다. 그것들의 첨가 순서는 한정되는 것은 아니다.

[0034] 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분, 및 그 밖의 첨가물은, 동시에 첨가되어도 되고, 순차적으로 첨가되어도 된다.

[0035] 또 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분, 및 그 밖의 첨가물은, 어느 것을 습식 마쇄 처리 전에 첨가하고, 나머지를 습식 마쇄 처리 후에 첨가해도 된다.

[0036] 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 상기와 같이 하여 제조한 탄산칼슘과 유화제를 함유하는 수현탁액을, 건조 및 분말화한 것이어도 된다. 건조 및 분말화는, 건조를 행한 후에 분말화해도 되고, 건조 및 분말화를 동시에 행해도 된다.

[0037] 건조 및 분말화에 있어서는, 공지된 건조 장치 및 분말화 장치를 널리 사용할 수 있다. 본 발명에서는, 특히 수현탁액 중의 자당 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨, 메틸셀룰로오스, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 수용성 대두 다당류, 아라비아검, 아라비노갈락탄, 레시틴 및 가공 전분, 및 그 밖의 첨가물 등이, 건조시의 열에 의해서 변질되어 재현탁 효과가 없어지거나, 탬 등에 의한 악취 발생이 일어나지 않게 하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 건조 온도는 120 ℃ 를 초과하지 않도록 관리하는 것이 바람직하다.

[0038] 이와 같은 관리가 가능한 건조·분말화 장치로는, 기류 건조기가 알려져 있고, 본 발명에서는 건조·분말화 장치로서 기류 건조기를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 기류 건조기로는, 예를 들어, 스프레이 드라이기, 플래시 체트 드라이기, 마이크로 드라이기, 슬러리 드라이기 등을 들 수 있다. 또, 드라이 마이스터로서 시판되고 있는 강력 분산형 기류 건조기를 사용할 수도 있다.

[0039] 건조·분말화에 있어서는, 얻어지는 식품 첨가물용 탄산칼슘 건조 조성물의 잔류 수분량이, 바람직하게는 0.2 ~ 5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 3 질량% 의 범위 내가 되도록, 건조·분말화 장치의 건조 조건을 조정

한다. 잔류 수분량을 상기 범위로 조정해 두면, 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 건조 조성물을 다시 수현탁액으로 했을 경우, 재현탁화가 용이해지고, 또 건조 전의 탄산칼슘 수현탁액과 거의 다르지 않은 분산성, 현탁 안정성을 갖는 재수현탁액으로 할 수 있다.

[0040] (수산 반죽 제품의 제조 방법)

[0041] 본 발명의 탄산칼슘을 사용한 수산 반죽 제품의 제조 방법에서는, 탄산칼슘을 어육 으갠 살에 첨가하고, pH 를 7.0 ~ 8.0 으로 조정한 후, 탄산칼슘을 첨가한 어육 으갠 살을 성형하고, 가열하는 것이 바람직하다. pH 의 값이 지나치게 낮으면, 칼슘 이온의 작용을 충분히 얻을 수 없는 경우가 있다. pH 의 값이 지나치게 높으면, 어육 으갠 살의 강도가 저하되는 경우가 있다.

[0042] 수산 반죽 제품에는, 원료가 되는 어육 으갠 살 외에, 전분, 식염, 당류, 조미료, 유지, 착색료 등 공지된 것을 첨가할 수 있다. 수산 반죽 제품으로는, 예를 들어, 카마보코, 사츠마아게, 치쿠와, 한펜, 생선살 소세지 등을 들 수 있다. 단, 본 발명의 수산 반죽 제품은, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 수산 반죽 제품의 제조 방법에서는, 수산 반죽 제품의 형상에 맞추어, 탄산칼슘을 첨가한 어육 으갠 살을 성형하고, 그 후 가열한다. 가열 온도는 특별히 한정되는 것이 아니고, 원료 및 최종 제품인 수산 반죽 제품에 따라서 적절히 결정된다.

[0044] 본 발명의 탄산칼슘은, 미세한 탄산칼슘 입자, 그것에 의해서 형성되는 공극, 탄산칼슘에 포함되는 칼슘 이온의 작용에 의해서 어육 으갠 살에 충분한 탄력을 부여할 수 있다.

[0045] 실시예

[0046] 이하, 본 발명을 실시예에 의해서 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 아래의 실시예에 한정되지 않는다.

[0047] <BET 비표면적의 영향에 대한 검토>

[0048] (탄산칼슘의 합성)

[0049] (실시예 1)

[0050] 농도 7.5 질량%, 온도 16 ℃ 로 조정한 수산화칼슘 수현탁액 1000 kg 을 반응 용기에 넣고, 이것에 농도 35 용량% 의 탄산 가스를 수산화칼슘 1 kg 당 유속 14 리터/분으로 불어넣어, 탄산화율 98 % 까지 탄산화하였다. 이어서, 농도 7.5 질량% 로 조정한 수산화칼슘 수현탁액 100 kg 을 첨가하고, 농도 30 용량% 의 탄산 가스를 수산화칼슘 1 kg 당 유속 42 리터/분으로 불어넣어, pH 7.0 이하까지 탄산화하였다. 얻어진 탄산칼슘을 프레스 탈수기에 의해서 모액을 분리한 후, 건조·분쇄하여, 본 발명의 탄산칼슘 약 111 kg 을 얻었다. 얻어진 탄산칼슘의 BET 비표면적은 33 m²/g 이고, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율은 37 % 였다.

[0051] BET 비표면적은, 질소 가스를 사용하는 BET 법에 의해서 구하였다.

[0052] 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율은, 수은 압입법에 의한 포로시미터를 사용하여, 공극 직경 분포 곡선 (0.01 ~ 10 μm) 에 있어서의 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율을 산출함으로써 구하였다.

[0053] (실시예 2)

[0054] 초기의 수산화칼슘의 온도를 18 ℃ 로 하고, 수산화칼슘을 첨가하는 공정을 2 회 반복하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 탄산칼슘을 제조하였다. 얻어진 탄산칼슘의 BET 비표면적은 25 m²/g 이고, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율은 35 % 였다.

[0055] (실시예 3)

[0056] 초기의 수산화칼슘의 온도를 14 ℃ 로 하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 탄산칼슘을 제조하였다. 얻어진 탄산칼슘의 BET 비표면적은 38 m²/g 이고, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율은 40 % 였다.

[0057] (비교예 1)

[0058] 초기의 수산화칼슘의 온도를 20 ℃ 로 하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 탄산칼슘을 제조하였다. 얻어진 탄산칼슘의 BET 비표면적은 16 m²/g 이고, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극

용적의 비율은 35 % 였다.

(비교예 2)

초기의 수산화칼슘의 온도를 10 ℃ 로 하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 탄산칼슘을 제조하였다. 얻어진 탄산칼슘의 BET 비표면적은 47 m²/g 이고, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율은 32 % 였다.

(식품 첨가물용 탄산칼슘 제제의 조제 및 유음료로서의 평가)

실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2 에서 얻어진 탄산칼슘을 사용하여, 농도 30 질량% 의 탄산칼슘 수현탁액을 조제하였다. 이 탄산칼슘 수현탁액에, 탄산칼슘 100 질량부에 대해서, 아라비아검을 5 질량부가 되도록 첨가 혼합하고, 얻어진 수현탁액을 습식 마쇄함으로써 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제를 조제하였다.

얻어진 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제에, 물, 탈지 분유, 크림을 혼합하고, 고압 호모게나이저에서 유화하고, 계속해서 살균을 행하여 유음료를 조제하였다. 배합 비율은, 탄산칼슘 수현탁액 0.3 질량%, 물 87.6 질량%, 탈지 분유 9.5 질량%, 크림 2.6 질량% 로 하였다.

얻어진 유음료에 대해서, 아래와 같이 하여 분산성을 측정하였다.

(분산성)

조제한 유음료를 우유병 2 병 (180 g) 에 넣고, 냉장고 중에서 정지 (靜置) 하고, 보관하였다. 정지 7 일 후, 우유병을 개봉하고, 우유병을 조심스럽게 기울여 액체분을 버렸다. 우유병을 거꾸로 하고, 우유병 바닥의 사진을 직후 및 5 분후에 촬영하고, 그 상태를 육안에 의한 아래의 기준에서 평가하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

1 : 분산성이 좋다 (병의 바닥에 거의 남지 않는다)

2 : 분산성이 약간 좋다 (병의 바닥에 침전물이 미미하게 원상 (圓狀) 으로 남는다)

3 : 분산성이 보통 (병의 바닥에 침전물이 원상으로 남는다)

4 : 분산성이 약간 나쁘다 (병의 바닥 전체면에 침전물이 남는다)

5 : 분산성이 나쁘다 (병의 바닥 전체면에 침전물이 남고, 병측면에도 들어진다)

표 1

탄산칼슘	비교예 1	실시예 2	실시예 1	실시예 3	비교예 2
BET 비표면적 (m ² /g)	16	25	33	38	47
0.1 μm 이하의 공극 용적 (%)	35	35	37	40	32
분산성	5	2	2	1	4

표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 의한 실시예 1 ~ 3 의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 유음료에 사용한 경우에, 분산성이 양호하고, 따라서, 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 유음료에 첨가했을 경우에, 잘 침강되지 않아, 분산성이 우수한 것을 알 수 있다.

<공극 용적의 영향에 대한 검토>

(탄산칼슘의 합성)

(실시예 4)

수산화칼슘 수현탁액의 첨가량을 80 kg 으로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 탄산칼슘을 제조하였다. 얻어진 탄산칼슘의 BET 비표면적은 30 m²/g 이고, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율은 32 % 였다.

[0078] (비교예 3)

[0079] 실시예 1 과 마찬가지로, 농도 7.5 질량%, 온도 16 ℃ 로 조정한 수산화칼슘 수현탁액 1000 kg 을 반응 용기에 넣고, 이것에 농도 35 용량% 의 탄산 가스를 수산화칼슘 1 kg 당 유속 14 리터/분으로 불어넣고, 그대로 pH 가 7.0 이하로 될 때까지 탄산화하여, 탄산칼슘을 제조하였다. 얻어진 탄산칼슘의 BET 비표면적은 30 m²/g 이고, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율은 25 % 였다.

[0080] (식품 첨가물용 탄산칼슘 제제의 조제 및 유음료로서의 평가)

[0081] 비교예 4 의 탄산칼슘으로서, 시판되는 탄산칼슘 (상품명 「포아카루」, 타이요 화학 공업 (주) 사 제조, BET 비표면적 ; 25 m²/g, 전체의 공극 용적에 대한 공극 직경 0.1 μm 이하의 공극 용적의 비율 ; 18 %) 을 사용하였다.

[0082] 실시예 1 및 4 그리고 비교예 3 및 4 의 탄산칼슘을 사용하여, 농도 30 질량% 의 탄산칼슘 수현탁액을 조제하였다. 이 탄산칼슘 수현탁액에, 탄산칼슘 100 질량부에 대해서, 폴리글리세린 지방산 에스테르를 3 질량부, 자당 지방산 에스테르를 10 중량부가 되도록 첨가 혼합하고, 얻어진 수현탁액을 습식 마쇄함으로써 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제를 조제하였다. 이것들을 유음료에 사용하여 상기와 동일하게 하여 평가하였다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

탄산칼슘	비교예4	비교예3	실시예4	실시예1
BET 비표면적 (m ² /g)	25	30	30	33
0.1 μm 이하의 공극 용적 (%)	18	25	32	37
분산성	4	5	2	2

[0083]

[0084] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 따르는 실시예 1 및 4 의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 유음료에 사용했을 경우에, 분산성이 양호하고, 따라서 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 유음료에 첨가했을 경우에, 잘 침강되지 않아, 분산성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0085] (수산 반죽 제품으로서의 평가)

[0086] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 4 의 탄산칼슘을, 으갠 어육에 배합하여 수산 반죽 제품을 제조하였다.

[0087] 구체적으로는, 으갠 어육 100 질량부에 대해서, 물 40 질량부, 탄산칼슘 1 질량부, 식염 3 질량부, 및 전분 5 질량부를 첨가하였다. 배합 방법은, 냉동된 으갠 어육을 푸드 프로세서로 1 차로 갈은 후, 식염을 첨가하여, 소금과 함께 갈았다. 으갠 어육이 충분히 녹으면, 탄산칼슘, 전분, 물을 첨가하여, 정식으로 갈았다. 갈기가 끝난 후, 절경 (折徑 (길이)) 이 48 mm 인 염화비닐리덴 케이싱에 충전하고, 30 ℃ 의 온수 중에서 60 분 동안 안친 후, 90 ℃ 에서 30 분의 보일 가열을 행하였다. 급랭 후, 하룻밤 10 ℃ 에서 냉장 고에 보존한 후, 25 mm 로 둥글게 절단하였다.

[0088] 얻어진 수산 반죽 제품에 대해서, 아래와 같이 젤리 강도를 측정하고 평가하였다.

[0089] (젤리 강도)

[0090] 직경 5 mm φ 의 플런저의 누름으로, 파단 하중 (g), 오목값 (cm) 을 측정하였다. 파단 하중과 오목값을 적산한 값을 젤리 강도 (g · cm) 로 하고, 탄산칼슘을 배합하지 않은 경우 (블랭크) 의 젤리 강도를 100 으로 하여, 블랭크로부터의 젤리 강도의 증가율을 아래와 같이 산출하였다.

[0091] 젤리 강도 증가율 (%) = 탄산칼슘을 배합한 경우의 젤리 강도 × 100/블랭크의 젤리 강도

[0092] 평가 결과를 표 3 및 표 4 에 나타낸다.

표 3

탄산칼슘	비교예 1	실시예 2	실시예 1	실시예 3	비교예 2
BET 비표면적 (m^2/g)	16	25	33	38	47
0.1 μm 이하의 공극 용적 (%)	35	35	37	40	32
젤리 강도 증가율 (%)	105	120	128	130	115

[0093]

표 4

탄산칼슘	비교예 4	비교예 3	실시예 4	실시예 1
BET 비표면적 (m^2/g)	25	30	30	33
0.1 μm 이하의 공극 용적 (%)	18	25	32	37
젤리 강도 증가율 (%)	110	115	123	125

[0094]

[0095]

표 3 및 표 4에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 의한 실시예 1 ~ 4의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 수산 반죽 제품에 사용하여, 높은 젤리 강도를 나타내고 있다. 따라서, 본 발명의 식품 첨가물용 탄산칼슘 제제는, 수산 반죽 제품에 첨가했을 경우에, 양호한 탄력성을 부여할 수 있다.