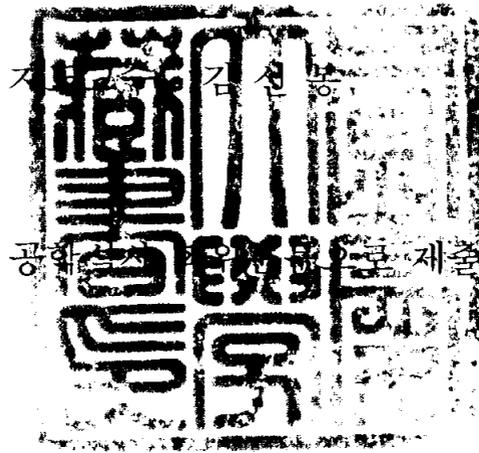


2003  
2월

공학석사 학위논문

# Calcium Alginate Gel을 이용한 어유의 캡슐화



이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2003년 2월

부경대학교 대학원

식품공학과

윤영수

# 윤영수의 공학석사 학위논문을 인준함

2002년 12월 일

주 심      농 학 박 사      이 양 봉



위 원      이 학 박 사      장 동 석



위 원      농 학 박 사      김 선 봉



# 목 차

Abstract.....	3
서 론.....	6
실험재료 및 방법.....	9
1. 실험 재료.....	9
1.1 재료.....	9
1.2 캡슐 제조 소재.....	9
2. 실험방법.....	9
2.1 캡슐의 제조.....	9
2.2 캡슐의 크기 및 막두께 측정.....	13
2.3 구형성능 측정.....	13
2.4 과열강도 및 변형심도 측정.....	13
2.5 캡슐당 어유의 함유량 측정.....	14
2.6 캡슐화율.....	14
2.7 어유의 저장 안정성 측정.....	14
2.8 반응표면분석.....	15
2.9 통계처리.....	15
결과 및 고찰.....	16
1. 어유 캡슐의 물리적 특성.....	16
1.1 캡슐의 크기 및 막두께.....	16

1.2 구형성능.....	19
1.3 파열강도 및 변형심도.....	21
1.4 캡슐당 어유량.....	24
1.5 캡슐화율.....	27
2. 반응표면분석을 이용한 어유 캡슐의 최적화.....	27
2.1 캡슐의 구형성능.....	29
2.2 캡슐당 어유량.....	36
2.3 캡슐화율.....	42
3. 어유 캡슐의 산화안정성.....	49
요 약.....	54
참고 문헌.....	56

# **Encapsulation of Fish Oil with Calcium Alginate Gel**

**Young-Soo Yun**

*Department of Food Science and Technology, Graduate School,  
Pukyong National University*

## **Abstract**

Encapsulation of fish oil with calcium alginate gel, physicochemical characteristics of the capsules and conditions for encapsulation were also studied. Also, oxidative stability of the capsules was studied.

Diameter and membrane thickness of the capsules were always the same order of magnitude and independent from the added amount of fish oil. As the amount of fish oil was increased, the sphericity, rupture strength and deformation depth of the capsules were decreased. The amount of the encapsulated fish oil per a capsule increased when the amount of fish oil increased, but there was no significant difference when the amount of fish oil was over 40%. Encapsulation efficiency increased when fish oil increased, but it decreased when the amount of fish oil was over 30%.

Sphericity of the capsules was most affected by the rotation speed of alginate solution and the addition ratio of fish oil was followed. The optimum condition was the addition ratio of fish oil of 22%, the flow rate of mixed solution of 0.060ml/sec, the rotation speed of alginate solution of 285rpm, and the sphericity was 95%.

The amount of fish oil per a capsule was most affected by the rotation speed of alginate solution. The statistical optimum condition was the addition ratio of fish oil of 39%, the flow rate of mixed solution of 0.041ml/sec, the rotation speed of alginate solution of 286rpm, and the amount of fish oil per a capsule was 3.94mg.

Encapsulation efficiency was most affected by the rotation speed of alginate solution. The statistical optimum condition was the addition ratio of fish oil of 28%, the flow rate of mixed solution of 0.067ml/sec, the rotation speed of alginate solution of 290rpm, and the encapsulation efficiency was 76%.

The encapsulated fish oil in capsules made by single nozzle was more oxidative than unencapsulated fish oil. But the encapsulated fish oil in capsules made by double nozzle showed more stable for oxidation, and the encapsulated fish oil in capsules made by double nozzle with antioxidant showed little oxidation for 4 days at 37°C. The encapsulated fish oil in capsules made by single nozzle with antioxidant showed more stable than the encapsulated fish oil in

capsule made by single nozzle, but the encapsulated fish oil by the single nozzle with antioxidant showed more oxidative than unencapsulated fish oil. By the way, fish oil in capsule made by single nozzle with nitrogen gas treatment showed more stable than unencapsulated fish oil.

## 서 론

적색육 어류 등에 많이 함유되어 있는 eicosapentaenoic acid(EPA), docosahexaenoic acid(DHA) 등의  $\omega$ -3계 지방산은 순환기 계통 질환의 위험인자를 제거해 주거나 혈청 내 지질 구성이나 혈소판 응집 기능에 변화를 주어 동맥경화증에 유익한 효과를 나타낸다고 알려져 있다(김 등, 1996). 또한 항알레르기, 항염증, 항당뇨병 작용 등이 있는 것으로 밝혀졌다(정 등, 1996). 특히 DHA는 망막 및 두뇌 인지질의 구성성분으로 실험동물의 학습능력을 비롯한 뇌기능 향상에 기여한다고 한다. 그러나 이들은 어취를 발생시킬 뿐만 아니라, 불포화도가 높기 때문에 쉽게 산화되어 고분자의 산화 생성물을 생성하게 되며 이에 따른 어유의 질 저하로 인해 직접적인 식품첨가 범위가 제한되고 있는 실정이다(김 등, 1996). 이러한 식품첨가 범위의 제한적인 요소를 극복하기 위해 많은 방법들이 연구되고 있는데, 캡슐화를 이용한 방법들도 연구되고 있다(Katrin 등, 1999).

캡슐화(encapsulation) 기술은 고체, 액체, 기체상의 물질이 특정 조건하에서 조절된 속도로 방출될 수 있도록 어떤 물질이나 조직 내부에 포장하는 기술을 말한다(조 등, 1997). 이러한 캡슐화 기술은 의약품, 공업재료, 기록재료, 농업재료, 향료 및 식품 분야에 응용되고 있는데(장 등, 2000), 현재 식품 분야에서는 식품첨가물 또는 식품 유용물질을 캡슐화함으로써 식품소재의 산화방지 및 보존성 향상, 변화하기 쉬운 식품소재의 안정화, 불필요한 냄새의 차단, 액상식품의 고형화, 식품소재의

방출 속도 조절, 제조공정의 개선 및 물성 향상 등을 꾀하고 있다(어 등, 2000).

어유의 경우, 산화에 의한 어취와 쓴맛의 방지를 위하여 미세캡슐화가 많이 시도되고 있는데, 직경이 5mm 이상인 macrocapsules는 0.5~1.0mm의 두꺼운 껍질로 둘러싸여 있기 때문에 소화도가 매우 낮아, 수십  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 microcapsules를 제조하는 방법인 미세캡슐화(microencapsulation)가 많이 시도되고 있다(임 등, 1999). 이러한 미세캡슐화 기술은 분사조립법, 분무조립법, 액중조립법, 전동조립법 등 여러 가지 종류가 있으며(김 등, 1996), 미세캡슐화 기술을 이용하여 지방질의 산화를 억제하려는 많은 시도가 이루어지고 있다(Katrin 등, 1999). 김 등(1996)은  $\omega$ -3계 지방산을 함유하는 어유를 예멸전 방법으로 미세캡슐화하여 그 특성을 조사하였으며, Claypool 등(1984)은 버터의 분무건조에 의한 미세캡슐화 결과 12~24배에 달하는 저장성의 증가가 있었다고 보고하였다. 하지만, 예멸전 방법에 의한  $\omega$ 3계 고도불포화지방산의 미세캡슐화는 미세캡슐의 안정성이 낮은 단점이 지적되어 왔으며(장 등, 2000), 분무건조를 이용하여 제조한 미세캡슐은 액상제품 등에는 첨가가 곤란하며 식품가공과정 중 풍미에도 좋지 않은 영향을 미치게 된다고 한다(김 등, 1996).

한편, 겔(gel)화 기재로 사용되는 알긴산나트륨은 친수성 염의 형태로 물에서 쉽게 수화되며, 그 수용액에 칼슘이온을 첨가하면 열에 안정한 겔을 형성할 수 있다(Masayuki 등, 2001). 또한 수용성인 알긴산은 액체 캡슐을 형성하는 능력이 있으며,

점도가 높은 고지방 식품도 캡슐화 할 수 있는 장점을 지니고 있다(Blandino 등, 1999).

따라서 본 연구에서는 calcium alginate gel을 이용하여 DHA 및 EPA를 함유하고 있는 어유를 캡슐화하여 그 특성을 살펴보았으며, 이러한 캡슐의 특성에 영향을 미치는 변수인 어유의 첨가 비율, 캡슐을 제조하기 위한 혼합용액의 낙하속도, 그리고 반응용액의 교반속도 등을 반응표면분석법을 사용하여 최적화하였다. 또한 최적화된 조건으로 캡슐을 제조하여 캡슐 내부에 포획된 어유의 저장안정성을 살펴보았다.

# 실험 재료 및 방법

## 1. 실험재료

### 1.1 재료

본 실험에서 사용한 어유는 (주) 동원 F&B 창원공장에서 참치 통조림 가공시 나오는 참치 안와를 자숙하여 부상하는 기름을 탈검, 탈산, 탈색 및 winterization을 거쳐 제조한 시판 조제유를 사용하였다.

### 1.2 캡슐 제조 소재

캡슐 제조를 위한 재료로서는 알긴산나트륨(Katayama Chemical Co., Ltd., Japan), 무수 염화칼슘(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan) 및 카르복시메틸셀룰로오스(Katayama chemical Co., Ltd., Japan)를 사용하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 캡슐의 제조

어유의 첨가비율에 따른 캡슐의 특성을 알아보기 위하여 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC)(1.5%, w/v)와 염화칼슘(1.2%, w/v)을 함유하는 겔화 가교제 용액에 어유를 각각 10, 20, 30, 40 및 50%(w/w)의 비율이 되도록 첨가하여 충분히 교반하였다. 이 혼합용액을 peristaltic pump(Cassette tube pump SMP-23, Eyela, Japan)를 이용하여 노즐에 연결되어있는 실리콘 튜브(내경 3mm)를 통하여 흘

려보내면서 알긴산나트륨(0.8%, w/v)용액이 담긴 반응조내에 떨어뜨려 반응조를 회전시키면서 캡슐화하였다. 이때 혼합용액을 떨어뜨리는 시간은 1분으로 하였고, 반응조에서의 반응시간은 3분으로 하였으며, 3분 후 체를 이용하여 용액으로부터 캡슐을 분리한 후, 캡슐외막에 부착한 과잉의 알긴산나트륨을 수세하여 제거하고 2%(w/v) 염화칼슘 용액에 침지시켜 20분간 안정화시켰다. 이때 노즐은 내경 1 mm의 것을 사용하였고, 낙하거리는 노즐 선단부터 알긴산나트륨 용액 표면까지의 거리로서 15 cm로 고정하였으며, peristaltic pump의 유속은 0.05 ml/sec, 알긴산 나트륨 용액이 담긴 반응조의 교반속도는 280 rpm으로 고정하여 캡슐을 제조하였다.

한편, 캡슐 제조시의 각 조건들이 제조된 캡슐에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 어유의 첨가 비율, 캡슐을 제조하기 위한 혼합용액의 낙하속도, 그리고 반응용액의 교반속도를 각각 20, 30, 40%(w/w), 0.03, 0.05, 0.07 ml/sec, 260, 280, 300 rpm으로 달리하면서 캡슐을 제조하였으며, 그 이외의 조건들은 앞에서 설명한 방법과 동일한 방법을 이용하였다.

또한, 캡슐 내부에 포획된 어유의 산화안정성을 측정하기 위하여 캡슐을 제조할 때, 단일노즐을 이용한 캡슐의 제조는 앞에서 설명한 것과 동일한 방법을 사용하였으며, 이때 어유의 첨가 비율은 30%, 혼합용액의 낙하속도는 0.05ml/sec, 알긴산용액의 교반속도는 280rpm으로 고정하였다(Fig. 1).

이중노즐을 이용한 캡슐의 제조는 Fig. 2에서 보는 것과 같이 CMC 및 CaCl<sub>2</sub>의 혼합용액과 어유를 각각 다른 튜브와 펌프를 이용하여 흘려보내면서 캡슐을 제조하였다. 이때 단일노즐을 이용하여 제조한 캡슐과 이중노즐을 이용하여 제조한 캡슐 내부의 어유의 양을 동일하게 하기 위하여 CMC 및 CaCl<sub>2</sub> 혼합용액의 유속은 0.05ml/sec, 어유의 유속은 0.02ml/sec로

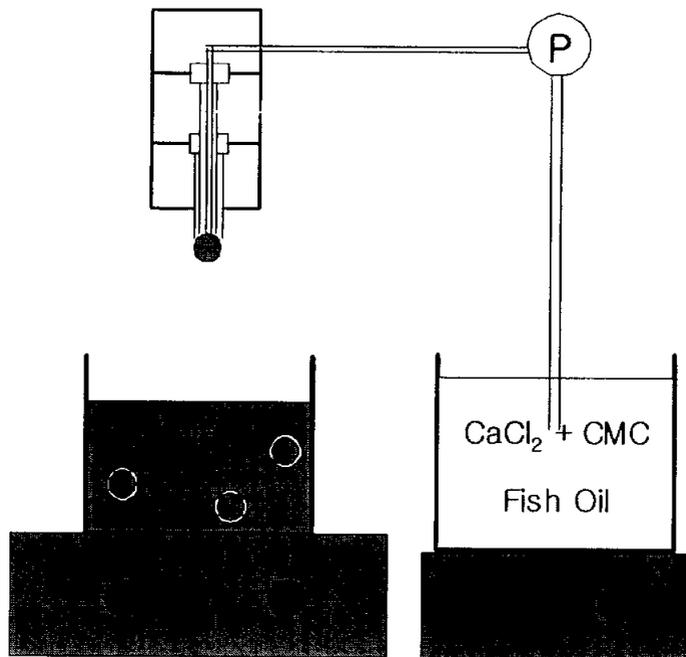


Fig. 1. Simplified schematic diagram for the preparation of the experimental capsules using single nozzle.

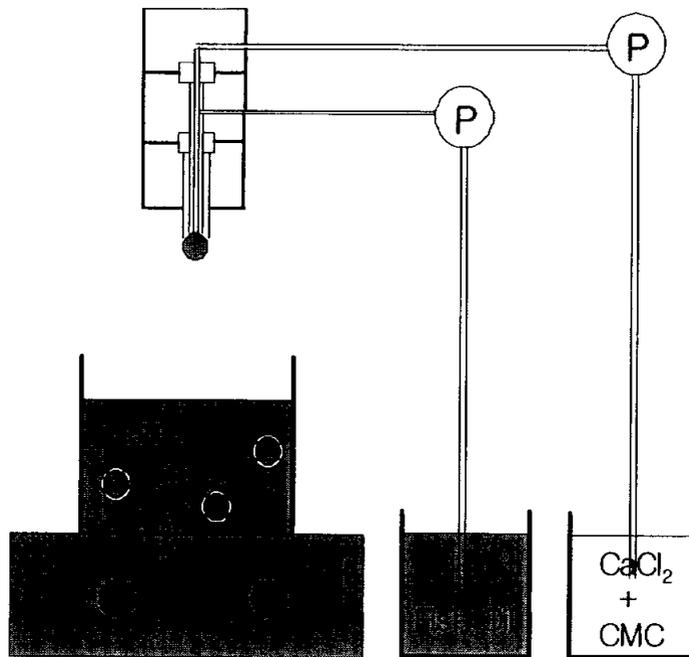


Fig. 2. Simplified schematic diagram for the preparation of the experimental capsules using double nozzle.

고정하였으며, 이는 예비실험을 통하여 결정하였다. 그 외의 캡슐 제조조건은 단일캡슐을 제조할 때와 동일한 조건으로 실험하였다.

또한 각종 향산화제를 첨가하여 제조한 캡슐의 경우 단일노즐을 이용하였으며, 향산화제의 첨가농도는 최종농도가 0.01%가 되도록 하였다.

## 2.2 캡슐의 크기 및 막두께 측정

컴퓨터와 연결된 광학현미경(BX-50, Olympus, Japan)을 이용하여 40배의 비율로 관찰하면서 Image-Pro program을 이용하여 캡슐의 크기 및 막두께를 측정하였다. 이때 캡슐의 크기는 위의 조건별로 제조된 캡슐을 각각 5개씩 무작위로 골라낸 후 장경과 단경을 재어 그 평균으로 하였으며, 막두께는 캡슐의 상하좌우의 막두께를 각각 측정하여 그 평균값으로 하였다.

## 2.3 구형성능 측정

캡슐의 구형성능은 캡슐의 크기를 측정할 때 얻어진 장경에 대한 단경의 비율을 백분율로 표시하였다.

$$\text{구형성능} = \frac{\text{캡슐의 단경}}{\text{캡슐의 장경}} \times 100$$

## 2.4 파열강도 및 변형심도 측정

캡슐의 파열강도 및 파열심도는 각각의 조건별로 제조된 캡슐을 5개씩 골라내어 Rheometer(Model CR-100D, Sun Scientific Co., Ltd., Japan)를 사용하여 측정하였다. 이때 사용한 plunger는 직경 10 mm의 원판형을 사용하였다.

## 2.5 캡슐당 어유의 함유량 측정

캡슐당 어유의 양은 각각의 조건별로 제조된 캡슐을 100개씩 골라내어 조지방 함량을 측정한 후 그 함량을 100으로 나눈 값을 캡슐 1개당 어유의 양으로 하였다.

## 2.6 캡슐화율

캡슐제조를 위해 주입한 어유의 총량에 대해 캡슐제조 후 캡슐화된 어유의 함량을 측정하여 주입 총량에 대한 캡슐화된 소재의 함량을 백분율로 나타내어 캡슐화율로 하였다.

$$\text{캡슐화율} = \frac{\text{캡슐화된 어유의 총량}}{\text{주입된 어유의 총량}} \times 100$$

## 2.7 어유의 저장 안정성 측정

캡슐내부에 포획된 어유의 저장 안정성은 캡슐화된 어유와 캡슐화되지 않은 어유의 저장에 따른 POV 변화를 측정하여 저장 안정성을 살펴보았다. 즉, 단일 및 이중노즐을 이용하여 어유를 캡슐화한 후 37°C에서 저장하면서 캡슐 내부에 포획된 어유의 POV를 측정하여 이를 캡슐화하지 않은 어유의 POV와 비교해 보았다. 또한 캡슐 제조시 질소치환을 하거나, 각종 향산화제를 0.01%의 농도로 첨가하여 캡슐을 제조한 후 37°C에서 저장하면서 POV를 측정하여 그 특성을 살펴보았다.

질소가스 치환 처리는 캡슐 제조시 공기의 유입으로 인한 어유의 산화촉진 정도를 알아보기 위한 것으로서, 질화 가교제 용액은 물론 어유를 첨가 혼합하여 현탁시킨 후 노즐을 통해 투입할 때의 교반 과정에서도 지속적으로 질소가스로 치환하여 산소의 유입을 막으면서 캡슐을 제조하였다. 또한, POV의 측정은 Takagi 등(1977) 방법을 이용하였으며, 저장조건을 동일하게 하기 위하여 어유의 총량이 50mg이 되도록 하여 실험

하였다. 즉, 어유 캡슐의 경우 캡슐당 어유량이 약 3.3mg이므로 50mg에 해당하는 15개의 캡슐을 에펜도르프 튜브 안에 넣은 후 37℃에서 저장하면서 실험하였고, 캡슐화하지 않은 어유는 마이크로피펫을 이용하여 50mg을 에펜도르프 튜브 안에 넣고 저장하였다. 이 때, 어유 캡슐은 탈수작용으로 인한 캡슐의 변형과 파괴를 막기 위하여 0.5ml의 증류수에 캡슐을 담그어 저장하면서 실험하였다. 또한 각각의 조건에 대한 실험구는 4개로 하여 그 평균과 표준편차를 구하여 측정값으로 하였다.

## 2.8 반응표면 분석

캡슐 제조시의 각 조건들이 제조된 캡슐에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 어유의 첨가 비율, 캡슐을 제조하기 위한 혼합용액의 낙하속도, 그리고 반응용액의 교반속도를 각각 달리하면서 캡슐을 제조하였으며, 그 특성을 측정 한 후 반응표면분석법을 이용하여 캡슐 제조시 조건들의 변화가 캡슐에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보았다.

## 2.9 통계처리

유의차 검정은 SAS 프로그램을 사용하여 ANOVA Test와 Tukey's Studentized Range Test를 실시하였으며, 그 결과는 Sigma Plot으로 나타내었다.

반응표면분석은 SAS 프로그램을 이용하여 3가지 주요인자(어유의 첨가량, 캡슐화를 위한 혼합용액의 낙하속도, 반응조내에서의 알긴산 용액의 교반속도)를 독립변수로 설정하여 3가지 수준에서  $3^3$  요인배치법을 사용하여 분석하였다. 또한 그 결과는 Maple-6 프로그램을 이용하여 3차원 그래프로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 1. 어유 캡슐의 물리적 특성

#### 1.1 캡슐의 크기 및 막두께

참치 안구유의 첨가비율을 달리하여 제조한 캡슐의 크기를 측정된 결과, Fig. 3에서 보는 것과 같이 10~40%의 비율에서는 5% 유의수준에서 큰 차이가 나타나지 않았다. 또한 전체적으로 보았을 때 농도에 따른 캡슐의 크기가 3mm 내외에서 큰 폭의 차이를 나타내지 않는 것으로 나타나 참치 안구유의 첨가량이 달라진다고 하더라도 캡슐의 크기에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보여진다.

막두께의 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이 각 구간에 따라 약간의 차이는 있었지만, 약 90 $\mu$ m 내외의 막두께를 가지는 것으로 나타났으며, 유의차 검정 결과, 5% 유의 수준에서도 유의차는 없었다.

따라서 참치 안구유의 첨가비율은 캡슐의 크기나 막두께에 영향을 거의 미치지 않는다고 볼 수 있는데, 이러한 사실은 Blandino 등(1999)의 연구에도 밝혀진 바 있다. 즉, calcium alginate gel capsule 제조시 칼슘과 알긴산의 농도에 따라서 캡슐의 막두께와 크기가 달라지는데, 알긴산의 농도가 낮을수록, 칼슘의 농도가 높을수록 막두께가 두꺼워지고 캡슐의 크기도 커진다고 하였다. 또한, Blandino 등(2001)은 칼슘과 알긴산의 농도 뿐만 아니라 겔화 작용이 일어나는 반응시간에 따라서 캡슐의 크기와 막두께가 달라진다고 하였는데, 알긴산과 칼슘의 농도가 일정할 경우 반응시간이 길어짐에 따라 막두께가 두꺼워지고, 크기도 커진다고 하였다.

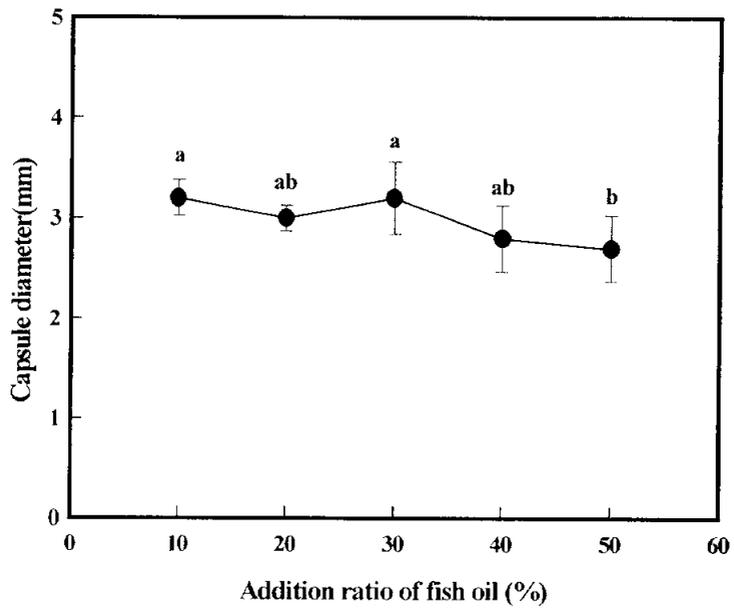


Fig. 3. Diameter of fish oil-capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

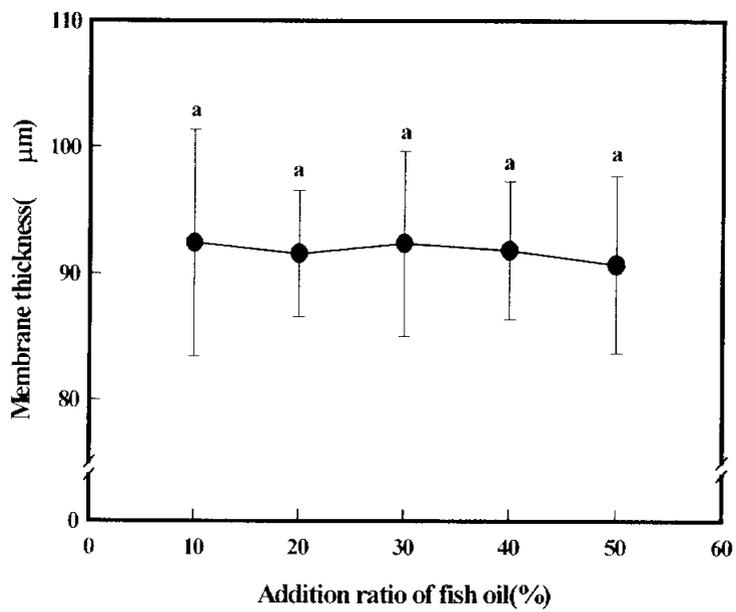


Fig. 4. Membrane thickness of fish oil-capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

하지만, 본 실험에서는 알긴산의 농도를 0.8%, 칼슘의 농도를 1.2%로, 반응시간을 3분으로 고정하여 실험을 행하였으므로, 참치 안구유의 첨가비율에 관계없이 캡슐의 크기와 막두께가 거의 일정하게 되었다고 볼 수 있을 것이다.

## 1.2 구형성능

구형성능은 제조된 캡슐이 얼마나 구의 형태에 가까운가를 나타내는 것으로서, 캡슐의 장경과 단경의 길이가 같을 때, 즉 구형성능이 100%가 될 때가 완전한 구의 형태를 나타낸다고 할 수 있다. 정 등(1995)은 캡슐 제조시 구형이 되는 mechanism과 조건을 찾는 것이 매우 중요하다고 하였는데, 본 실험에서 참치 안구유의 첨가비율을 달리 하면서 캡슐을 제조하여 구형성능을 측정해 본 결과, 참치 안구유의 첨가비율이 증가함에 따라 구형성능은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 5). 이러한 원인은 캡슐 중심부 내에 존재하는 카르복시메틸셀룰로스(carboxymethylcellulose, CMC)의 존재비율이 달라지기 때문으로 판단된다.

Blandino 등(1999)은 캡슐의 구형성을 좋게 하기 위하여 점도를 지니며 겔화되지 않는 물질인 CMC를 사용한다고 하였다. 즉, CMC는 점성이 강하기 때문에 CMC와 염화칼슘의 혼합용액이 알긴산 용액 속으로 떨어질 때 하나 하나의 액적이 구형을 이루면서 떨어지도록 해주는 역할을 하는데, 혼합 용액 중의 참치 안구유의 비율이 높아지게 되면 액적이 떨어질 때 CMC의 비율이 낮아지게 되므로 구형성능이 낮아지게 되는 것이다. 또한 액적이 떨어져 알긴산 용액 속에서 회전하면서 캡슐을 형성할 때에도 점성이 낮아지게 되면 회전력(원심력)의 영향을 많이 받게 되어 캡슐이 구형을 이루지 못하고 타원형에 가까워지게 된다. 따라서 참치 안구유의 첨가량이 높아질수록 캡슐의 구형성능은 떨어지게 되는 것으로 판단된다.

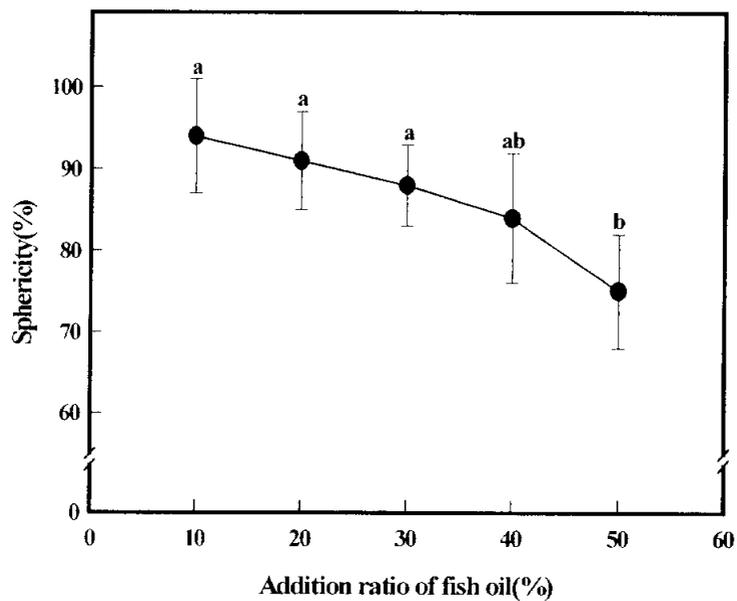


Fig. 5. Sphericity of fish oil-capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

### 1.3 파열강도 및 변형심도

제조된 어유의 첨가비율이 캡슐의 물성에 미치는 영향 중에서 캡슐의 강도와 탄성을 나타내는 척도인 파열강도 및 변형심도를 측정하였다. 캡슐의 파열강도와 변형심도가 크다는 것은 캡슐이 외부의 물리적 자극에 영향을 작게 받는다는 것을 나타내므로 그만큼 캡슐이 안정하다는 의미로 해석할 수 있다. 정 등(1995)도 캡슐의 모든 벽면부근에서 강도 등이 같아야 하며, 취약한 부분이 있으면 안된다고 하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 참치 안구유의 첨가비율이 30%까지는 파열강도의 차이를 나타내지 않았으나, 첨가비율이 30%를 초과하면서부터는 파열강도가 감소하기 시작하여 50%에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

이러한 파열강도의 감소원인은 캡슐 내부에 포획된 어유의 양이 증가함에 따라 겔을 형성하는 소재인  $\text{CaCl}_2$ 와 점성을 유지하도록 하는 CMC의 양이 감소하게 되고, 그 결과 캡슐의 안정도가 떨어지기 때문인 것으로 판단된다. 특히,  $\text{CaCl}_2$ 가 감소하게 되면 캡슐의 막을 이루게 되는 겔의 형성이 감소하게 되므로 막의 구조가 약하게 되어(Guang 등, 2000) 캡슐의 파열강도가 감소하게 되는 것으로 판단된다. 또한 어유의 첨가비율이 증가하게 되면 앞에서 말한 바와 같이 캡슐의 구형성능이 떨어지게 되므로 외부의 자극에 대하여 쉽게 변화를 일으키게 되어 정 등(1995)이 밝힌 바와 같이 캡슐의 안정도가 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 어유의 첨가비율이 증가하게 되면 캡슐의 안정도가 감소하여 캡슐의 파열강도 및 변형심도가 감소하게 되는 것으로 판단된다.

변형심도 역시 어유의 첨가비율이 증가할수록 조금씩 감소하게 되는데(Fig. 7), 이러한 이유는 파열강도의 경우와 마찬가지로 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐 내부의 CMC의 양이 줄어들고, 캡슐의 구형성능이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

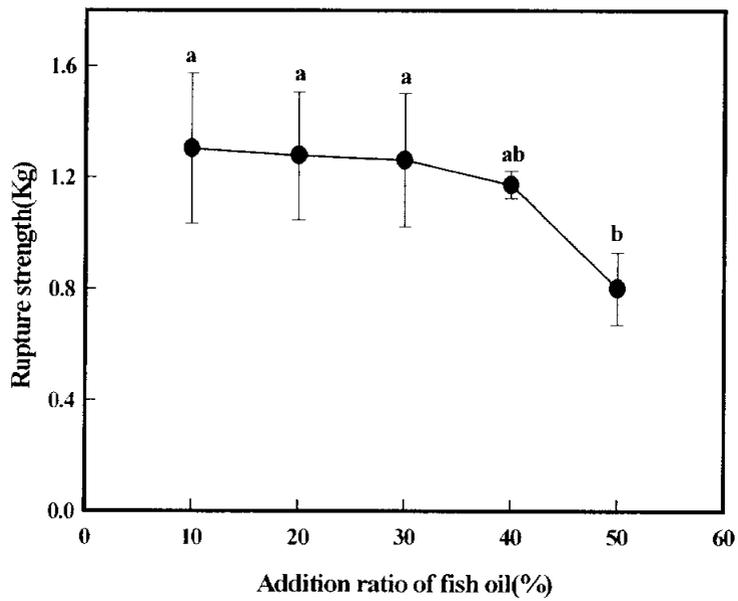


Fig. 6. Rupture strength of fish oil-capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

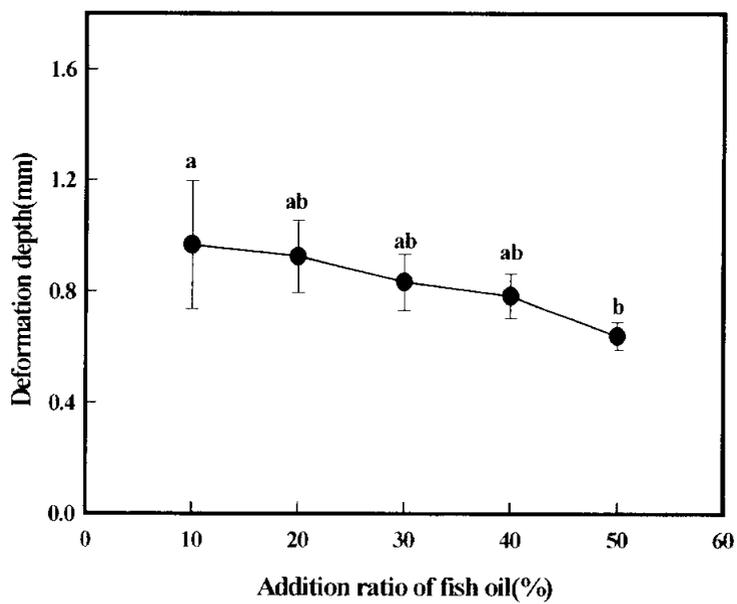


Fig. 7. Deformation depth of fish oil-capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

## 1.4 캡슐당 어유량

어유의 첨가비율을 달리하여 제조한 각각의 캡슐에 대하여 캡슐당 어유량을 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐당 어유량은 증가하다가 첨가비율이 40% 이상이 되면서부터 캡슐당 어유량은 큰 변화를 나타내지 않았다.

이러한 이유는 캡슐 내부에 포획될 수 있는 어유의 양이 한정되어 있기 때문으로 생각된다. 즉, 어유의 첨가비율이 낮을 경우에는 주입되는 양에 비례하여 캡슐 내부로 포획되는 어유의 양이 증가하지만, 어유의 첨가비율이 너무 높아지게 되면 주입되는 어유의 양에 관계없이 캡슐 내부에 포획될 수 있는 양 만큼만 캡슐화되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9은 어유의 첨가비율을 각기 달리하여 제조한 캡슐의 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐 내부에 포획된 어유의 양이 조금씩 증가함을 알 수 있다. 하지만, 어유의 첨가비율이 40% 이상이 되면서부터 캡슐의 형태가 일그러지고, 캡슐 내부에 포획된 어유도 구형을 이루지 못한다는 것을 볼 수 있다. 이러한 형태의 일그러짐은 곧 구형성능의 저하를 나타내며, 그에 따라서 캡슐의 파열강도와 변형심도의 저하를 가져온다는 사실을 알 수 있다. 또한 캡슐 내부에 포획될 수 있는 어유의 양에도 한계가 있음을 알 수 있다.

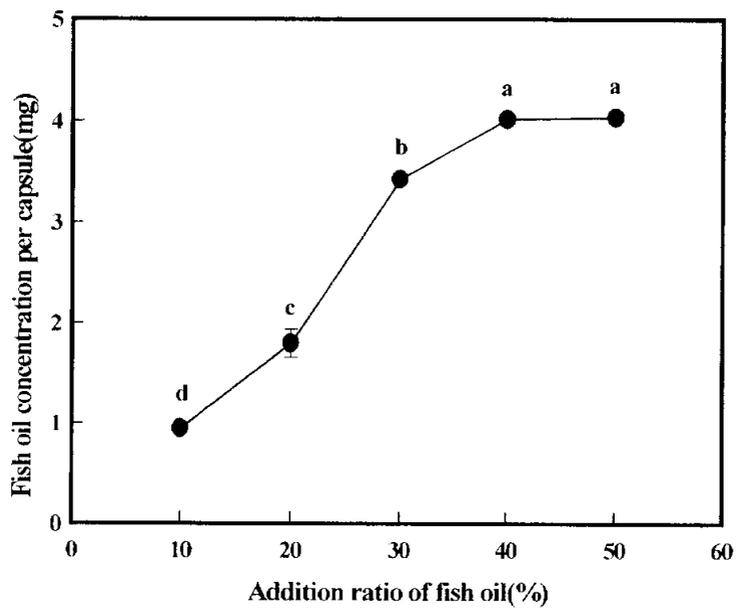


Fig. 8. Fish oil concentration per a fish oil-capsule as affected by the addition ratio of fish oil.

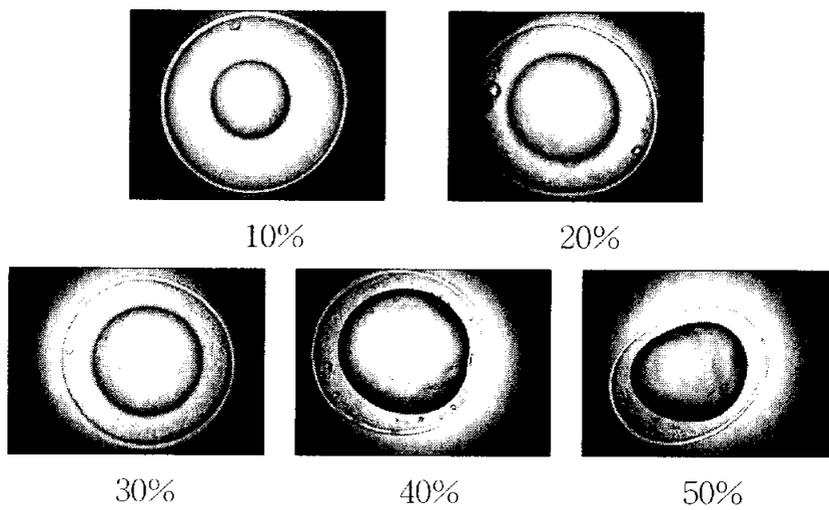


Fig. 9. Photography of fish oil-capsules prepared by the different additon ratios of fish oil.

## 1.5 캡슐화율

캡슐화율은 캡슐을 제조하기 위해 주입된 어유의 총량에 대하여 캡슐화된 어유의 비율을 나타낸 것으로서, 그 수치가 높을수록 많은 양이 캡슐화 되었음을 의미한다.

본 실험에서는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐화율은 증가하다가 30% 이후부터는 조금 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 처음에는 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐내부로 포획되는 어유의 양 즉, 캡슐당 어유량이 증가하지만, 어유의 첨가비율이 30%를 초과하게 되면 Fig. 8에서 보는 바와 같이 캡슐당 어유량이 일정수준을 유지하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 많은 양의 어유를 주입하여 캡슐을 제조하더라도 캡슐당 어유량에는 한계가 있기 때문에 캡슐화되지 못하는 어유가 다량 발생하게 되어 결국 캡슐화율이 감소하게 되는 것으로 판단된다.

하지만, 전체적인 캡슐화율은 약 50~70% 사이의 수준을 유지하는데, 이러한 수치는 어 등(2000)이 시도한 어유의 미세캡슐화에서 나타난 25~46%의 캡슐화율보다는 높은 수치이다.

## 2. 반응표면분석을 이용한 어유 캡슐의 최적화

어유 캡슐 제조시에 각각의 제조 조건들이 제조된 캡슐의 특성에 어떠한 영향을 주는지를 알아보기 위하여 어유의 첨가비율, 캡슐을 제조하기 위한 혼합용액(CMC, CaCl<sub>2</sub> 및 어유)의 낙하속도, 그리고 반응용액인 알긴산 용액의 교반속도를 각각의 독립변수로 하고 캡슐의 구형성능, 캡슐당 어유량, 캡슐화율을 종속변수로 설정하여 3<sup>3</sup>요인 분석법에 의한 반응표면분석을 실시하였다.

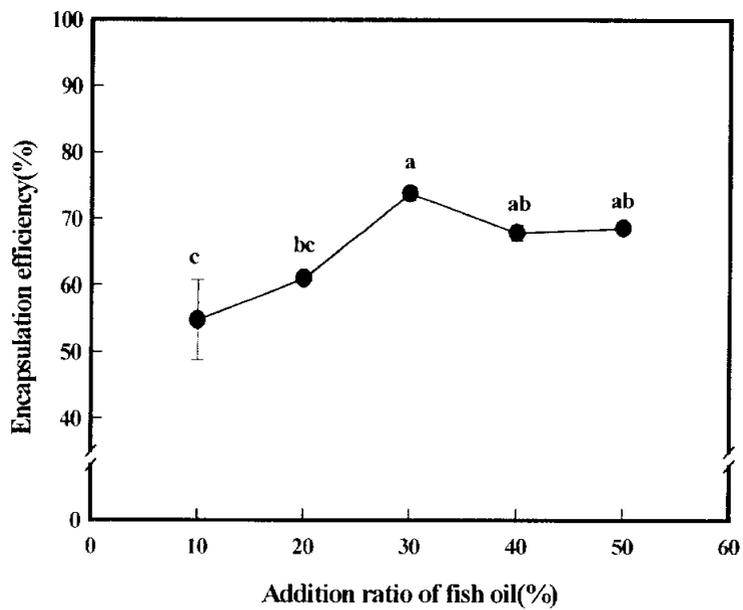


Fig. 10. Encapsulation efficiency of fish oil-capsules as affected by the addition ratios of fish oil.

## 2.1 캡슐의 구형성능

앞서 설명했던 독립변수들이 캡슐의 구형성능에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 각 독립변수들을 Table 1과 같이 -1, 0, +1의 세 단계로 부호화하였으며, 이러한 부호(Code)와 변수를 이용하여 3<sup>3</sup>요인분석법으로 실험을 행하였으며, 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

이 결과를 이용하여 반응표면분석을 한 결과, 반응표면분석의 최적함수는  $y = -4518.792593 + 0.630972X_1 + 742.916667X_2 + 32.054722X_3 - 0.011056X_1^2 - 2.208333X_1X_2 + 319.444444X_2^2 - 0.002083X_1X_3 - 2.000000X_2X_3 - 0.055722X_3^2$ 로 나타났으며, 이때의 상관계수(R<sup>2</sup>) 값은 0.9891로 나타났다. 또한 실험에 의한 최적조건은 어유의 첨가비율 20 %, 혼합용액의 낙하속도 0.070 ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 280 rpm이었으나, 통계적인 안장점은 어유의 첨가비율 22 %, 혼합용액의 낙하속도 0.060 ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 285 rpm으로 나타났으며, 이때의 구형성능은 95 %로 나타났다.

한편, 정 등(1995)이 강조한 바와 같이 캡슐이 모두 구형이 되는 mechanism과 조건을 찾기 위해 반응표면분석 결과 도출된 최적함수를 이용하여 그래프로 나타내었다.

Fig. 11은 알긴산 용액의 교반속도를 고정한 후 혼합용액의 낙하속도와 어유의 첨가비율이 캡슐의 구형성능에 미치는 영향을 알아본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록, 어유의 첨가비율이 감소할수록 캡슐의 구형성능이 증가함을 알 수 있다. 이때 그래프의 기울기를 보았을 때 혼합용액의 낙하속도보다 어유의 첨가비율이 더 많이 기울어져 있는 것으로 보아 어유의 첨가비율이 캡슐의 구형성능에 더 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Coded levels for independent variables in developing experimental data

Coded $X_i$	Variable	Coded level		
		-1	0	+1
$X_1$	Fish oil concentration (W/W)	20	30	40
$X_2$	Flow rate of mixed solution (ml/sec)	0.030	0.050	0.070
$X_3$	Rotation speed of alginate solution (rpm)	260	280	300

Table 2. Response of sphericity on independent variables of the experiment for the encapsulation of fish oil

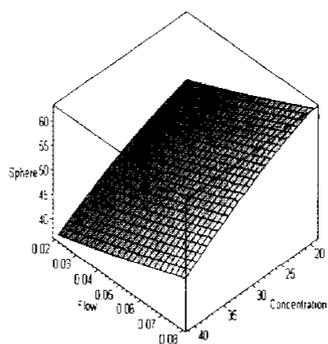
Run number	Independent variable			Sphericity (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	- 1	- 1	- 1	52.1
2	- 1	1	0	89.2
3	- 1	- 1	+ 1	82.0
4	- 1	0	- 1	54.0
5	- 1	0	0	92.5
6	- 1	0	+ 1	84.0
7	1	+ 1	- 1	61.0
8	- 1	+ 1	0	95.8
9	- 1	+ 1	+ 1	86.0
10	0	1	- 1	46.2
11	0	- 1	0	81.0
12	0	1	+ 1	76.0
13	0	0	- 1	51.0
14	0	0	0	86.0
15	0	0	+ 1	78.0
16	0	+ 1	- 1	54.0
17	0	+ 1	0	89.0
18	0	+ 1	+ 1	80.0
19	+ 1	- 1	- 1	38.6
20	+ 1	1	0	73.6
21	+ 1	- 1	+ 1	69.5
22	+ 1	0	- 1	46.0
23	+ 1	0	0	77.3
24	+ 1	0	+ 1	65.0
25	+ 1	+ 1	- 1	41.0
26	+ 1	+ 1	0	83.9
27	+ 1	+ 1	+ 1	71.0

이러한 이유로는 어유의 첨가로 인해 캡슐의 형태가 일그러짐을 들 수 있는데, 이는 Fig. 9에서도 보았듯이 어유의 첨가 비율이 증가함에 따라 캡슐의 형태가 일그러지는 것을 보아도 알 수 있다.

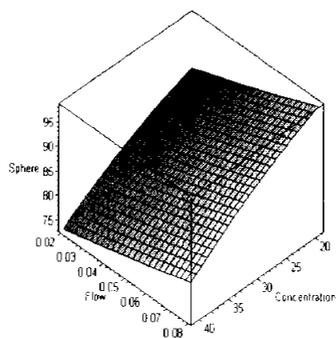
Fig. 12는 혼합용액의 낙하속도를 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 어유의 첨가비율이 캡슐의 구형성능에 미치는 영향을 본 그림이다. 교반속도를 고정했을 때와는 다르게 안장형을 이루고 있으며, 낙하속도의 변화에 상관없이 대체로 서로 비슷한 경향을 보이고 있다. 하지만, 안장형의 그래프 형태에서도 볼 수 있듯이 알긴산 용액의 교반속도의 변화에 대해서는 상당한 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 즉, 교반속도가 증가할수록 구형성능도 증가하다가 280 rpm 일 때 최고를 이루고 그 이상이 되면 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 원인은 알긴산 용액의 교반속도가 280 rpm 이하가 되면 캡슐의 구형을 이루기 위한 원심력의 부족으로 캡슐의 형태가 일그러지고, 캡슐끼리 서로 엉겨붙는 현상이 일어나게 되며, 반대로, 280 rpm 이상이 되면 원심력이 너무 강하게 되어 캡슐이 구형을 이루지 못하고 타원형을 이루게 되기 때문이다. 따라서 구형을 이루는 캡슐을 얻기 위해서는 알긴산 용액의 교반속도를 280 rpm으로 하는 것이 바람직할 것이다.

한편, 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐의 구형성능은 조금씩 감소함을 알 수 있는데, 이는 Fig. 11에서 설명한 바와 같다. 하지만, 어유의 첨가비율 보다는 알긴산 용액의 교반속도가 캡슐의 구형성능에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

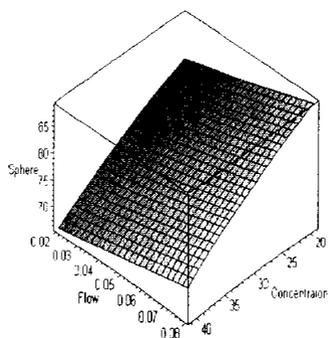
Fig. 13은 어유의 첨가비율을 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 혼합용액의 낙하속도가 캡슐의 구형성능에 미치는 영향을 살펴본 그림이다. 전체적인 그래프의 형태는 안장형을



260 rpm

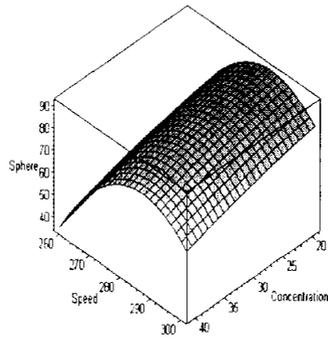


280 rpm

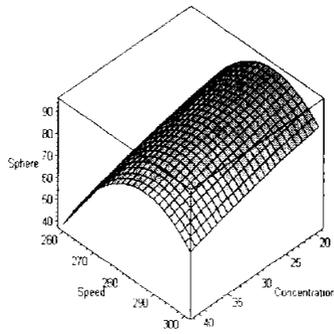


300 rpm

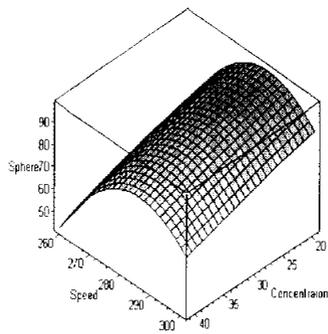
Fig. 11. Sphericity of the fish oil capsules on the fixed rotation speeds of alginate solution.



0.03 ml/sec

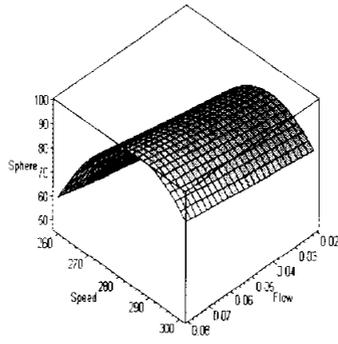


0.05 ml/sec

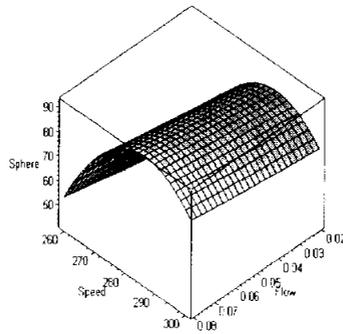


0.07 ml/sec

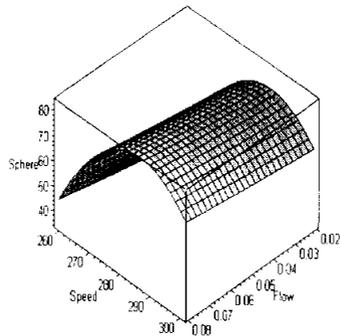
Fig. 12. Sphericity of the fish oil capsules on the fixed flow rates of mixed solution.



20 %



30 %



40%

Fig. 13. Sphericity of the fish oil capsules on the fixed addition ratios of fish oil.

이루고 있는데, 어유의 첨가비율이 달라지더라도 그래프 형태의 변화는 거의 없으나, 어유의 첨가비율이 높아질수록 캡슐의 구형성능은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 혼합용액의 낙하속도를 고정했을 때와 마찬가지로 알긴산 용액의 교반속도에 의해 캡슐의 구형성능이 많은 영향을 받으며, 280 rpm에서 구형성능이 최대 값을 나타내었다. 한편, 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 캡슐의 구형성능은 조금씩 증가하는 경향을 나타내었으나, 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

따라서 각각의 독립변수들이 캡슐의 구형성능에 미치는 영향을 종합해보면, 알긴산 용액의 교반속도가 가장 큰 영향을 미치며, 그 다음이 어유의 첨가비율이며, 혼합용액의 낙하속도는 캡슐의 구형성능에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

## 2.2 캡슐당 어유량

각각의 독립변수들이 캡슐당 어유량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각의 독립변수들을 Table 1과 같이 -1, 0, +1의 세 단계로 부호화 하였으며, 이러한 부호와 변수를 이용하여 3<sup>3</sup>요인분석법으로 실험을 행하였으며, 그 결과는 Table 3에 나타내었다.

이 결과를 이용하여 반응표면분석을 한 결과, 반응표면분석의 최적함수는  $y = -217.820370 + 0.030000X_1 - 40.277778X_2 + 1.545486X_3 - 0.001056X_1^2 - 3.70074 \times 10^{-16}X_1X_2 + 27.777778X_2^2 + 0.000292X_1X_3 + 0.104167X_2X_3 - 0.002722X_3^2$ 로 나타났으며, 이때의 상관계수 값은 0.9965로 나타났다. 또한 실험에 의한 최적조건은 어유의 첨가비율 40 %, 혼합용액의 낙하속도 0.03 ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 280 rpm이었으나,

Table 3. Response of the amount of the encapsulated fish oil per a capsule on independent variables of the experiment for the encapsulation of fish oil

Run number	Independent variable			Amount of fish oil per a capsule (mg)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	- 1	- 1	- 1	1.4
2	- 1	- 1	0	2.9
3	1	- 1	+ 1	2.5
4	- 1	0	- 1	1.1
5	- 1	0	0	2.8
6	1	0	+ 1	2.4
7	- 1	+ 1	- 1	0.9
8	- 1	+ 1	0	2.7
9	- 1	+ 1	+ 1	2.2
10	0	- 1	- 1	1.8
11	0	- 1	0	3.6
12	0	1	+ 1	3.2
13	0	0	- 1	1.5
14	0	0	0	3.4
15	0	0	+ 1	3.1
16	0	+ 1	- 1	1.4
17	0	+ 1	0	3.3
18	0	+ 1	+ 1	2.9
19	+ 1	- 1	- 1	2.2
20	+ 1	- 1	0	3.9
21	+ 1	- 1	+ 1	3.6
22	+ 1	0	- 1	2.0
23	+ 1	0	0	3.8
24	+ 1	0	+ 1	3.4
25	+ 1	+ 1	1	1.7
26	+ 1	+ 1	0	3.7
27	+ 1	+ 1	+ 1	3.3

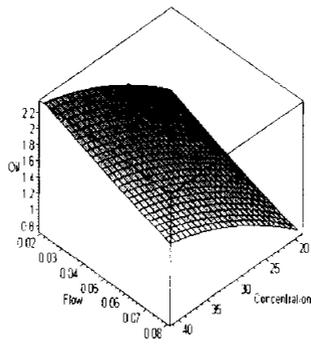
통계적인 안장점은 어유의 첨가비율 39 %, 혼합용액의 낙하속도 0.041 ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 286 rpm으로 나타났으며, 이때의 캡슐당 어유량은 3.94 mg으로 나타났다.

한편, 각각의 독립변수들이 캡슐당 어유량에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 반응표면 분석결과로 도출된 최적합수를 이용하여 그래프로 나타내었다.

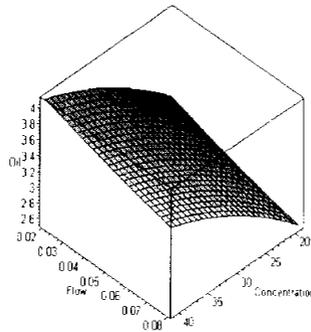
Fig. 14는 알긴산 용액의 교반속도를 고정한 후 혼합용액의 낙하속도와 어유의 첨가비율이 캡슐당 어유량에 미치는 영향을 살펴본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합용액의 낙하속도가 증가함에 따라 캡슐당 어유량은 감소하고, 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐당 어유량도 증가함을 알 수 있다.

Fig. 15는 혼합용액의 낙하속도를 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 어유의 첨가비율이 캡슐당 어유량에 미치는 영향을 알아본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 안장형을 이루고 있으며, 알긴산 용액의 교반속도에 따라 캡슐당 어유량의 변화의 폭이 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 알긴산 용액의 교반속도가 280 rpm일 때 캡슐당 어유량이 가장 많으며, 그 이외의 구간에 대해서는 급격히 하락하는 경향을 나타낸다. 이러한 원인은 Fig. 12에서 밝힌 바와 같다. 한편, 어유의 첨가비율이 증가하게 되면 캡슐당 어유량도 서서히 증가하게 되지만, 변화의 폭은 크지 않음을 알 수 있다.

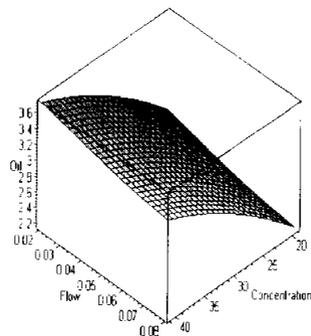
Fig. 16은 어유의 첨가비율을 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 혼합용액의 낙하속도가 캡슐당 어유량에 어떠한 영향을 미치는가를 알아본 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 캡슐당 어유량은 조금씩 감소하는 경향을 나타내지만, 그 변화의 폭은 크지 않다.



260 rpm

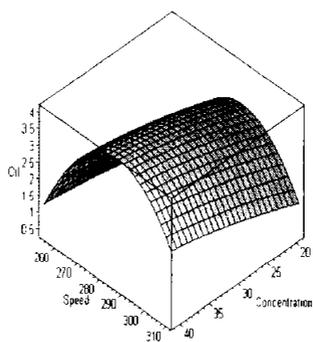


280 rpm

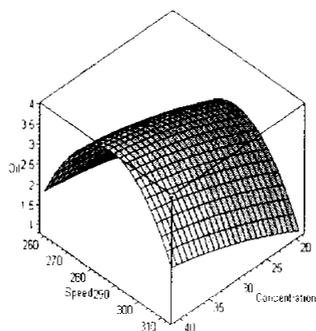


300 rpm

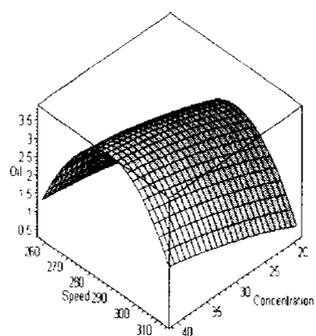
Fig. 14. Amount of fish oil per a capsule on the fixed rotation speeds of alginate solution.



0.03 ml/sec

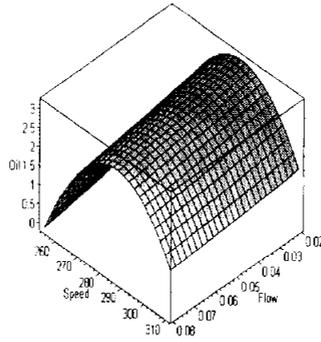


0.05 ml/sec

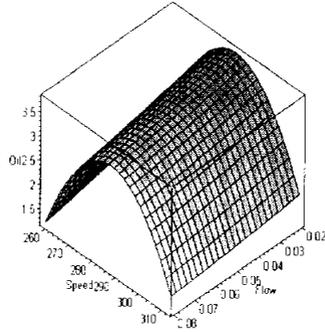


0.07 ml/sec

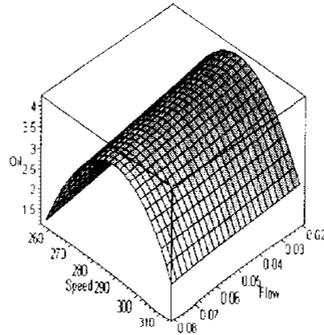
Fig. 15. Amount of fish oil per a capsule on the fixed flow rates of mixed solution.



20 %



30 %



40 %

Fig. 16. Amount of fish oil per a capsule on the fixed addition ratios of fish oil.

하지만, 알긴산 용액의 교반속도는 앞의 경우와 마찬가지로 캡슐당 어유량에 큰 영향을 미치며, 280 rpm 부근에서 최고점을 이룬다.

따라서 캡슐당 어유량에 가장 큰 영향을 미치는 독립변수는 알긴산 용액의 교반속도라는 것을 알 수 있다.

### 2.3 캡슐화율

앞에서 언급한 각각의 독립변수들이 캡슐화율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각의 독립변수들을 Table 1과 같이 -1, 0, +1의 세 단계로 부호화하였으며, 이러한 부호와 변수를 이용하여 3<sup>3</sup>요인분석법으로 실험을 행하였으며, 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

이러한 결과를 이용하여 반응표면분석을 한 결과, 반응표면 분석의 최적함수는  $y = - 5287.277778 + 2.195833X_1 - 1493.055556X_2 + 37.196528X_3 - 0.036667X_1^2 + 0.416667X_1X_2 - 4583.333333X_2^2 - 0.000417X_1X_3 + 6.875000X_2X_3 - 0.065000X_3^2$ 로 나타났으며, 이때의 상관계수 값은 0.9954로 나타났다. 또한 실험에 의한 최적조건은 어유의 첨가비율 30 %, 혼합용액의 낙하속도 0.05 ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 280 rpm이었으나, 통계적인 안장점은 어유의 첨가비율 28 %, 혼합용액의 낙하속도 0.067 ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 290 rpm으로 나타났다. 이때의 캡슐화율은 76 %로 나타났다.

한편, 각각의 독립변수들이 캡슐화율에 어떠한 영향을 주는 지 알아보기 위하여 반응표면 분석결과로 도출된 최적함수를 이용하여 그래프로 나타내었다.

Table 4. Response of the encapsulation efficiency on independent variables of the experiment for the encapsulation of fish oil

Run number	Independent variable			Encapsulation efficiency (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	- 1	- 1	- 1	24
2	1	- 1	0	65
3	- 1	- 1	+ 1	62
4	- 1	0	- 1	19
5	- 1	0	0	70
6	- 1	0	+ 1	67
7	- 1	+ 1	- 1	16
8	- 1	+ 1	0	68
9	1	+ 1	+ 1	65
10	0	- 1	- 1	26
11	0	- 1	0	68
12	0	1	+ 1	65
13	0	0	- 1	21
14	0	0	0	74
15	0	0	+ 1	69
16	0	+ 1	1	18
17	0	+ 1	0	71
18	0	+ 1	+ 1	68
19	+ 1	1	- 1	22
20	+ 1	- 1	0	63
21	+ 1	- 1	+ 1	60
22	+ 1	0	- 1	17
23	+ 1	0	0	68
24	+ 1	0	+ 1	64
25	+ 1	+ 1	1	14
26	+ 1	+ 1	0	67
27	+ 1	+ 1	+ 1	63

Fig. 17은 알긴산 용액의 교반속도를 고정한 후 혼합용액의 낙하속도와 어유의 첨가비율이 캡슐화율에 어떠한 영향을 미치는가를 알아본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐화율은 증가하다가 첨가비율이 30% 이상이 되면서 캡슐화율은 감소하는 경향을 나타내며, 이러한 경향은 알긴산 용액의 교반속도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이렇듯 어유의 첨가비율이 30% 일 때 캡슐화율이 정점을 이루어 안장형을 나타내는 이유는 Fig. 9에서 설명한 바와 같이 캡슐당 포획될 수 있는 어유량에 한계가 있기 때문인 것으로 판단된다.

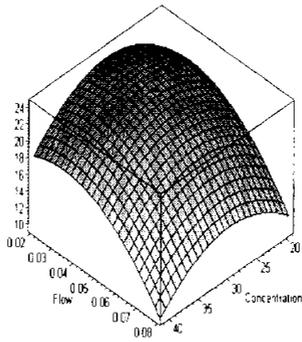
한편, 혼합용액의 낙하속도 변화에 따른 캡슐화율의 변화는 알긴산 용액의 교반속도에 따라 다른 경향을 나타내었다. 즉, 알긴산 용액의 교반속도가 260 rpm에서는 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 캡슐화율은 감소하는 경향을 나타내었고, 280 rpm과 300 rpm에서는 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 캡슐화율도 증가하다가 0.05 ml/sec 이상이 되면 다시 감소하는 안장형을 나타내었다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 혼합용액의 낙하속도에 따라 캡슐이 생성되는 수와 캡슐당 어유량이 달라지는 것과 관련이 있을 것으로 판단된다. 즉, 혼합용액의 낙하속도가 낮을 경우, 캡슐이 생성되는 수는 적지만, 혼합용액이 액적을 이루어 알긴산 용액속으로 떨어질 때까지의 머무름 시간이 길어지기 때문에 혼합용액 속에 포집된 어유의 양은 많아지게 되어 캡슐당 어유의 양이 많아지게 된다. 반면, 혼합용액의 낙하속도가 높을 경우 캡슐의 생성수는 많아지지 않지만, 액적의 머무름 시간이 짧아 캡슐당 어유량은 작아진다.

따라서 알긴산 용액의 교반속도가 260 rpm에서는 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 캡슐당 어유량이 감소하게 되고, 또한 알긴산 용액의 교반속도가 낮아 캡슐이 잘 형성되지 않기

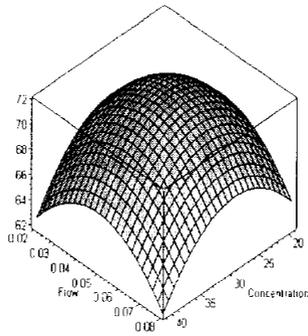
때문에 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 캡슐화율이 감소하게 되는 것이다. 알긴산 용액의 교반속도가 280 rpm과 300 rpm 일 때 혼합용액의 낙하속도에 대하여 캡슐화율이 안장형을 나타내는 이유는 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 생성되는 캡슐의 수가 많아지기 때문에 0.05 ml/sec까지는 캡슐화율이 증가하게 되고, 0.05 ml/sec 이상이 되면 생성되는 캡슐의 수는 증가하지만, 상대적으로 액적의 머무름 시간이 짧아져 캡슐당 어유량이 감소하기 때문에 캡슐화율이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 18은 혼합용액의 낙하속도를 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 어유의 첨가비율이 캡슐화율에 미치는 영향을 알아본 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 안장형을 이루고 있으며, 알긴산 용액의 교반속도에 따라 캡슐화율의 변화의 폭이 크며, 280 rpm일 때 캡슐화율이 최대가 됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 Fig. 12에서도 밝힌 바와 같이 캡슐이 형성되기 위한 원심력이 280 rpm에서 최적이기 때문에 캡슐화율도 280 rpm에서 최적이 되는 것으로 판단된다. 한편, 어유의 첨가비율이 달라지더라도 캡슐화율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

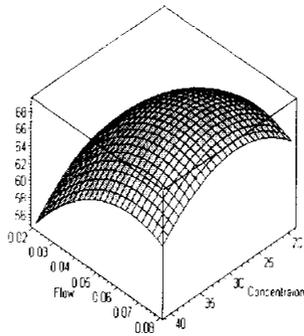
Fig. 19는 어유의 첨가비율을 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 혼합용액의 낙하속도가 캡슐화율에 미치는 영향을 알아본 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 안장형을 이루고 있으며, Fig. 18에서와 마찬가지로 알긴산 용액의 교반속도가 280 rpm일 때 캡슐화율이 최대를 이루고 있으며, 혼합용액의 유속 변화에 대해서는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.



260 rpm

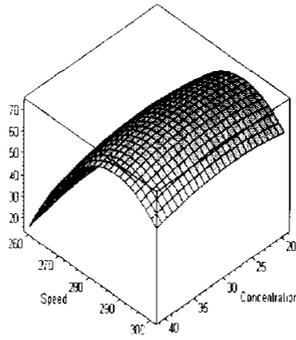


280 rpm

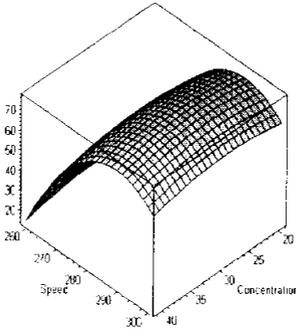


300 rpm

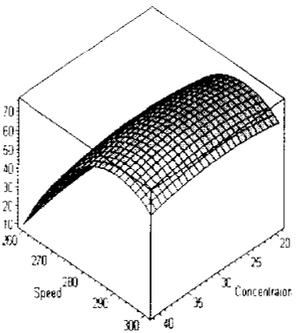
Fig. 17. Encapsulation efficiency on the fixed rotation speeds of alginate solution.



0.03 ml/sec

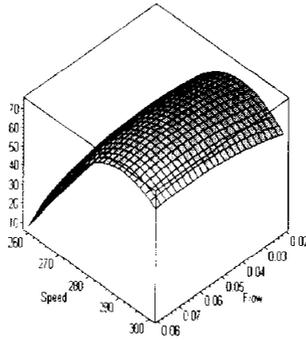


0.05 ml/sec

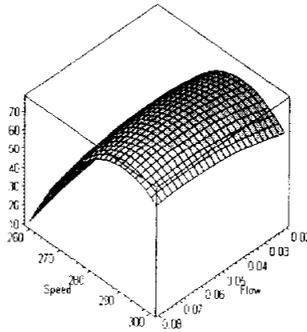


0.07 ml/sec

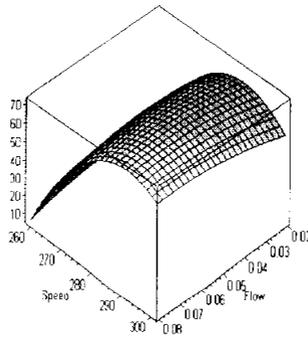
Fig. 18. Encapsulation efficiency on the fixed flow rates of mixed solution.



20 %



30 %



40 %

Fig. 19. Encapsulation efficiency on the fixed addition ratios of fish oil.

### 3. 어유 캡슐의 산화안정성

어유 캡슐의 저장 중 산화에 대한 안정성을 구명하고자 단일노즐과 이중노즐을 이용하여 각각의 어유 캡슐을 제조하고 저장 중의 산화정도와 더불어 각종 산화방지제의 첨가 및 질소치환 처리 효과에 대해 조사하였다.

Fig. 20은 단일 및 이중노즐을 이용하여 캡슐화한 어유를 37°C에서 저장하면서 경시적인 산화 정도와 항산화제 첨가 효과에 대해 조사한 결과이다. 그 결과, 이중노즐을 이용하여 제조한 캡슐의 경우는 대조구에 비해 산화안정성이 우수한 것으로 나타났다. 특히, BHT를 첨가하여 이중노즐로 캡슐화하였을 경우에는 저장 후 4일이 경과 시점에서도 거의 산화가 진행되지 않은 것으로 나타났다. 백(1993)의 실험에서도 BHT를 첨가한 어유의 경우 항산화제를 첨가하지 않은 어유보다 산화안정성이 더 뛰어난 것으로 나타났는데, 본 실험에서도 BHT를 첨가하여 제조한 어유캡슐의 산화안정성이 BHT를 첨가하지 않은 어유캡슐보다 뛰어난 것은 산화방지제인 BHT에 의한 산화억제 작용 때문인 것으로 판단된다. 또한 한 등(1991)은 각종 천연 항산화제를 이용하면 어유의 산화를 억제할 수 있으며, 로즈마리 추출물을 다른 천연 항산화제와 병용하여 사용할 경우 어유의 유효기간을 약 7배 정도 연장할 수 있다고 하였다. 본 실험에서도 어유에 BHT를 0.01% 첨가한 후 이중노즐을 이용하여 캡슐을 제조할 경우 대조구에 비하여 약 7배의 산화억제 정도를 나타내는 것으로 나타나 항산화 능력이 뛰어난 것으로 판단된다.

또한 Katrin 등(1999)은, 분무건조 등을 통한 어유의 미세

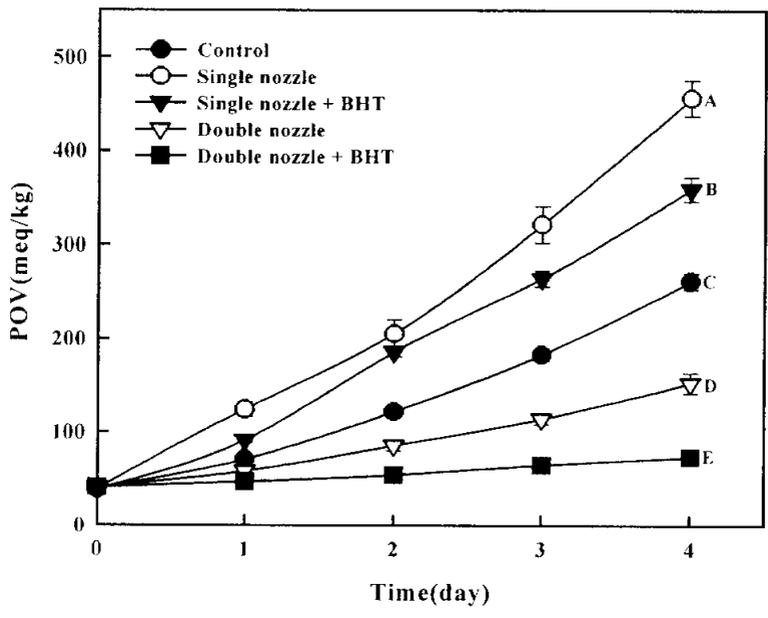


Fig. 20. Storage stability of fish oil capsules stored at 37°C.

캡슐화는 고온으로 인하여 어유의 산화가 촉진 될 수 있으므로 그 사용에 있어 많은 제약이 따른다고 하였는데, 본 실험에서 이용한 어유의 캡슐화는 저온에도 캡슐화가 가능하기 때문에 분무건조에 의한 방법보다 어유의 산화를 더 억제할 수 있을 것이라 판단된다.

한편, 단일노즐로 제조한 캡슐의 경우에는 산화방지제를 첨가하더라도 대조구인 캡슐화 하지 않은 어유에 비해 산화정도가 높게 나타났다. 이러한 원인은 단일노즐을 이용하여 캡슐을 제조할 경우, 어유의 산화를 촉진하는 인자가 발생하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 산화가 촉진되는 요인을 구명하고, 단일노즐로 제조한 어유 캡슐의 산화에 대한 저장 안정성을 높이고자 각종 항산화제를 첨가하거나 질소가스 치환 처리를 하여 캡슐을 제조한 후 저장하면서 그 효과를 살펴보았다(Fig. 21).

그 결과, 어유 대비 0.01%의 동일농도로 첨가한 각종 항산화제의 경우, ascorbic acid를 제외하고는 유의적인 수준에서 항산화제를 첨가하지 않은 어유캡슐에 비해 산화안정성이 인정되었으나, 대조구인 캡슐화하지 않은 어유에 비하여서는 여전히 산화정도가 높게 나타났다. 하지만, 질소가스 치환의 경우에는 대조구에 비해 산화안정성이 우수한 것으로 나타났는데, 이는 단일노즐을 이용하여 어유캡슐을 제조할 때 질소치환을 하면 외부로부터 유입될 수 있는 공기의 유입을 차단하기 때문에 캡슐 내부로 포획된 어유의 산화를 억제할 수 있게 되는 것으로 판단된다.

Kim 등(1994)은 정어리유에 공기를 지속적으로 주입하면서 저장한 결과, 정어리유의 POV가 급속히 증가한다고 하였으며,

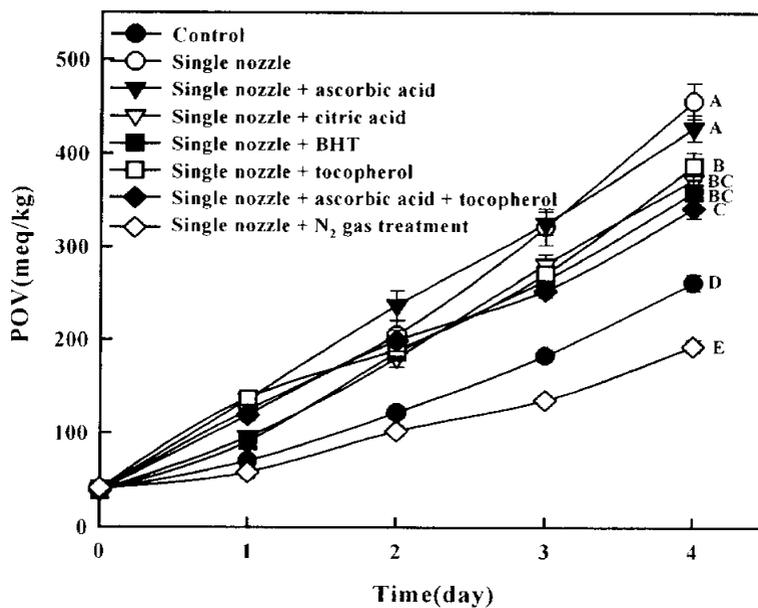


Fig. 21. Effect of antioxidants and nitrogen gas treatment on storage stability of the fish oil capsules made by single nozzle.

Katrin 등(1999)은 어유를 캡슐화 할 때 외부로부터 유입될 수 있는 공기를 완전하게 차단하지 못할 경우, 그로 인하여 어유의 산화가 촉진될 수 있다고 하였다.

본 실험에서도 단일노즐을 이용하여 캡슐을 제조할 경우 겔화 가교제에 현탁, 분산시킨 어유를 지속적으로 교반하는 과정에서 공기가 유입되는데, 이러한 공기의 유입이 어유의 산화에 영향을 미치게 되어 산화가 더 빨리 일어나는 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합하여 판단해 볼 때, 단일 노즐을 이용하여 어유를 캡슐화 할 경우에는 공기의 유입으로 인하여 어유의 산화가 촉진되지만, 질소 치환 등을 통한 공기의 유입을 차단할 경우에는 캡슐화하지 않은 어유보다 산화 안정성이 높은 어유캡슐을 제조할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 이중노즐을 이용하여 어유를 캡슐화 할 경우, 캡슐화하지 않은 어유보다 산화안정성이 뛰어난 어유캡슐을 제조할 수 있으며, 특히 어유에 BHT를 첨가하여 이중노즐을 이용하여 캡슐화 할 경우에는 약 7배의 산화지연효과를 얻을 수 있을 것으로 나타났다. 따라서 알긴산나트륨의 겔화 특성을 이용한 어유의 캡슐화에 있어서는 이중노즐을 이용하고 산화방지제를 적의 첨가하여 제조하는 경우 캡슐화 유지의 산화안정성을 크게 증강시킬 수 있을 것으로 판단된다.

## 요 약

Calcium alginate gel을 이용하여 어유를 캡슐화한 후 어유의 첨가비율에 따른 캡슐의 이화화학적 특성을 살펴보고, 캡슐 제조시의 각 조건들이 제조된 캡슐의 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보았다. 또한, 최적화된 조건에서 캡슐을 제조하여 내부에 포획된 어유의 산화안정성을 측정하였으며, 산화안정성을 높이기 위한 캡슐제조조건을 검색하였다.

어유의 첨가비율을 달리하여 제조한 캡슐의 이화화학적 특성을 살펴본 결과, 캡슐의 크기와 막두께는 어유의 첨가비율에 큰 영향을 받지 않았으며, 크기는 3mm 내외, 막두께는 90 $\mu$ m 내외의 수준을 유지하였다. 캡슐의 구형성능은 어유의 첨가비율이 증가함에 따라 조금씩 감소하는 경향을 나타내었으며, 캡슐의 파열강도와 변형심도 역시 어유의 첨가비율이 증가할수록 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 캡슐당 어유량은 어유의 첨가비율이 증가할수록 조금씩 증가하다가 첨가비율이 40% 이상이 되면서 큰 변화가 나타나지 않았으며, 캡슐화율은 어유의 첨가비율이 증가할수록 증가하다가 어유의 첨가비율이 30% 이상이 되면서부터는 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다.

캡슐 제조시의 각 조건들(어유의 첨가비율, 알긴산 용액의 교반속도, CMC와 CaCl<sub>2</sub> 및 어유 혼합용액의 낙하속도)이 제조된 캡슐의 특성에 미치는 영향을 살펴본 결과, 캡슐의 구형성능은 알긴산 용액의 교반속도에 가장 큰 영향을 받으며, 그 다음이 어유의 첨가비율로 나타났다. 또한 이때의 통계적 최적 조건은 어유의 첨가비율 22%, 혼합용액의 낙하속도 0.060ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 285rpm 이었으며, 이때의 구형성능은 95%로 나타났다.

캡슐당 어유량 역시 알긴산 용액의 교반속도에 가장 큰 영

향을 받는 것으로 나타났으며, 어유의 첨가비율과 혼합용액의 낙하속도가 캡슐당 어유량에 미치는 영향은 비슷한 것으로 나타났다. 또한 이때의 통계적 최적조건은 어유의 첨가비율 39%, 혼합용액의 낙하속도 0.041ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 286rpm으로 나타났으며, 이때의 캡슐당 어유량은 3.94mg으로 나타났다.

캡슐화율에 가장 큰 영향을 주는 요인도 알긴산 용액의 교반속도로 나타났으며, 어유의 첨가비율과 혼합용액의 낙하속도는 비슷한 영향을 주는 것으로 나타났다. 그리고 이때의 통계적인 최적조건은 어유의 첨가비율 28%, 혼합용액의 낙하속도 0.067ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 290rpm으로 나타났으며, 이때의 캡슐화율은 76%로 나타났다.

최적화된 조건에서 캡슐을 제조하여 제조된 캡슐 내부에 포획된 어유의 산화안정성을 살펴본 결과, 단일노즐을 이용하여 제조한 캡슐의 경우 오히려 캡슐화하지 않은 어유보다 산화가 더 빨리 일어나는 것으로 나타났으나, 이중노즐을 이용하여 제조한 캡슐의 경우 캡슐화하지 않은 어유보다 산화안정성이 뛰어났으며, 향산화제를 첨가하여 이중노즐로 캡슐을 제조하였을 경우에는 37℃에서 4일간 저장하더라도 산화가 거의 일어나지 않았다. 한편, 단일노즐을 이용하여 제조한 캡슐의 산화안정성을 높이기 위하여 각종 향산화제를 첨가하거나 질소치환 등의 방법을 사용한 결과, 각종 향산화제를 첨가하였을 때에는 향산화제를 첨가하지 않은 캡슐보다 산화가 느리게 일어났으나, 캡슐화시키지 않은 어유보다는 산화가 더 빨리 일어났다. 하지만, 질소치환을 하여 단일노즐로 어유를 캡슐화하였을 때에는 캡슐화하지 않은 어유보다 산화안정성이 더 뛰어났다.

## 참고문헌

1. Blandino, A., M. Macías and D. Cantero. 2001. Immobilization of glucose oxidase within calcium alginate gel capsules. *Process Biochemistry*, 36, 601~606.
2. Stabler, C., K. Wilks, A. Sambanis and I. Constantinidis. 2001. The effects of alginate composition on encapsulated  $\beta$ TC3 cells. *Biomaterials*, 22, 1301-1310.
3. Hara, M. and J. Miyake. 2001. Calcium alginate gel-entrapped liposomes. *Materials Science and Engineering C*, 17, 101~105.
4. Yang, G., L. Zhang, T. Peng and W. Zhong. 2000. Effects of  $\text{Ca}^{2+}$  bridge cross-linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes. *Journal of Membrane Science*, 175, 53~60.
5. Torre, M.L., L. Maggi, D. Vigo, A. Galli, V. Bornaghi, G. Maffeo and U. Conte. 2000. Controlled release of swine semen encapsulated in calcium alginate beads. *Biomaterials*, 21, 1493~1498.
6. Blandino, A., M. Macías and D. Cantero. 2000. Glucose oxidase release from calcium alginate gel capsules. *Enzyme and Microbial Technology*, 27, 319~324.

7. 장관식, 하재석. 2000. 반응표면분석법에 의한 정제어유 미세캡슐화 공정의 최적화 및 미세캡슐 저장안정성 분석. *한국식품과학회지*, 32(3), 646~653.
8. 조영희, 신동석, 박지용. 2000. 향기성분 미세캡슐화를 위한 유화 및 분무건조 공정 최적화. *한국식품과학회지*, 32(1), 132~139.
9. 어명희, 강현주, 김옥선, 주동식, 조순영. 2000. 산화안정성이 높은 어유 캡슐 제품 개발. *한국생물공학회 2000 추계학술 발표대회 및 Bio-Venture Fair*, 769~772.
10. 장관식, 하재석, 노희진, 최진환. 2000.  $\alpha$ -Tocopherol 미세캡슐화의 최적화 및 저장안정성 규명. *한국식품과학회지*, 32(4), 843~850.
11. Blandino, A., M. Macías and D. Cantero. 1999. Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and  $\text{CaCl}_2$  concentration on gelation kinetics. *J. Biosci. Bioeng.*, 88(6), 686~689.
12. Gåserød, O., A. Sannes and G. Skjåk-Bræk. 1999. Microcapsules of alginate-chitosan. II. A Study of capsule stability and permeability. *Biomaterials*, 20, 773~783.
13. Constantinidis, I., I. Rask, R.C. Long Jr and A.

- Sambanis. 1999. Effects of alginate composition on the metabolic, secretory, and growth characteristics of entrapped  $\beta$  TC3 mouse insulinoma cells. *Biomaterials*, 20, 2019~2027.
14. Katrin, H. and F. Knut. 1999. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 12, 223~229.
15. 임상빈, 좌미경. 1999. 알긴산소다를 이용한 멸치어유의 미세캡슐화. *한국식품영양과학회지*, 28(4), 890~894.
16. Gåserød, O., O. Smidsrød and G. Skjåk-Bræk. 1998. Microrcapsules of alginate-chitosan. I. A quantitative study of the interaction between alginate and chitosan. *Biomaterials*, 19, 1815~1825.
17. Gombotz, W.R. and S.F. Wee. 1998. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31, 267-285.
18. 양재현, 임종필. 1998. 키토산을 함유한 알긴산 칼슘 마이크로캡슐의 항균효과. *약제학회지*, 28(3), 151~158.
19. Benson, J.P., K.K. Papas, I. Constantinidis and A. Sambanis. 1997. Toward the development of a bioartificial pancreas : Effects of poly-L-lysine on

- alginate beads with  $\beta$ TC3 cells. *Cell Transplantation*, 6(4), 395-402.
20. 조영희, 신동석, 박지용. 1997. 식품산업에서의 미세캡슐화 기술. *식품과학과 산업*, 30(4), 98~111.
21. 김철현, 이경옥, 백승천, 박해수, 강종옥. 1996.  $\omega$ -3계 지방산의 미세캡슐화에 관한 연구. *한국식품과학회지*, 28(4), 743~749
22. 신성이, 이범진, 이태섭, 허보옥, 유승구. 1996. 알긴산나트륨 및 첨가제를 함유한 서방성 매트릭스 정제. *약제학회지*, 26(3), 187~192.
23. 정보영. 1996. 수산가공 부산물의 유효이용-어유를 중심으로-. *해양산업연구소보*, 1, 53~64.
24. 정수환, 박중곤. 1995. 전세포 고정화 기술의 응용. *Biotechnology News*, 2(4), 339~347.
25. Kim, J. W., J. H. Hong, D. S. Byun. 1994. Oxidation Stability Model of Fish Oil. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 24(3), 384~388
26. 김성구. 1994. Encapsulation을 이용한 세포 고정화와 그 응용. *한국생물공학회*, 생물공학 News, 1994
27. 백숙은. 1993. 대두유, 팜유, 돈지 및 어유의 산화 안정성에 미치는 Crude gingerol의 영향. *한국조리과학회지*, 9(4),

298~302.

28. 김우식, 유인상. 1991. 구형 Ca-alginate 겔 내부에 고정화된 효모의 거동 및 반응 특성에 관한 연구. *화학공학회지*, 29(1), 33~41.
29. 안태희, 김진호, 김현석, 박기문, 최춘언. 1991. 어유의 산화안정성에 미치는 레시틴의 산화방지 작용. *한국식품과학회지*, 23(5), 578~581.
30. 한대석, 이옥숙, 신현경. 1991. 천연 산화방지제가 어유의 산화안정성에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, 23(4), 433~436
31. 강진훈, 도정룡, 김인수, 김선봉, 박영호. 1987. 어유산화생성물의 DNA 손상작용. 2. 극성 및 비극성지질획분산화생성물의 DNA 손상작용. *한국수산과학회지*, 20(4), 300~307.
32. 강진훈, 변한석, 이용우, 김선봉, 박영호. 1987. 어유산화생성물의 DNA 손상작용. 1. 총지질산화생성물의 DNA 손상작용. *한국수산과학회지*, 20(3), 213~218.
33. Takagi, T., Y. Mitsuno and M. Masumura. 1977. Determination of peroxide value by the colorimetric iodine method with protection of iodide as cadmium complex. *Lipids*, 13(2), 147~151.