



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시.** 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리.** 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**변경금지.** 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

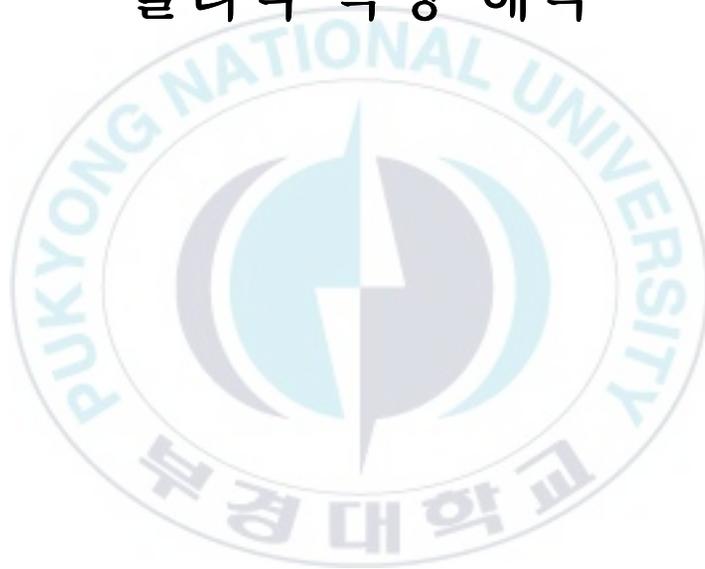
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Calcium Alginate Gel Beads의  
구형성능 최적화 및  
물리적 특성 해석



2007년 2월

부경대학교 대학원

식품공학과

노혜진

공학석사 학위논문

Calcium Alginate Gel Beads의  
구형성능 최적화 및  
물리적 특성 해석

지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2007년 2월

부경대학교 대학원

식품공학과

노혜진

# 노혜진의 공학석사 학위논문을 인준함

2007년 2월



주 심 공학박사 전 병 수 (인)

위 원 농학박사 김 선 봉 (인)

위 원 농학박사 이 양 봉 (인)

# 목 차

<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>서론</b> .....	<b>5</b>
<b>재료 및 방법</b>	
1. 실험재료 .....	7
1.1 재료 .....	7
1.2 코팅 소재 .....	7
2. 실험방법 .....	7
2.1 비드의 제조 .....	7
2.2 비드의 pH처리 .....	8
2.3 비드의 염 및 열탕처리 .....	8
2.4 비드의 다당류 코팅 .....	10
2.5 다당류 코팅 비드의 열탕처리 .....	10
2.6 크기 측정 .....	10
2.7 구형성능 측정 .....	11
2.8 파열강도 측정 .....	11
2.9 Response surface methodology .....	11
<b>결과 및 고찰</b>	
3.1 반응표면분석을 이용한 비드의 구형성능 최적화 .....	15
3.2 Response surface plots .....	21
3.3 pH 처리 변화에 따른 비드의 물리적 특성 .....	23
3.4 염 및 열탕처리에 따른 비드의 물리적 특성 .....	27

3.5 염열탕 처리에 따른 다당류 코팅 비드의 물리적 특성	33
<b>요약</b> .....	<b>38</b>
<b>참고문헌</b> .....	<b>41</b>
<b>감사의 글</b> .....	<b>45</b>



# **Sphericity Optimization of Calcium Alginate Gel Beads and Their Physical Properties**

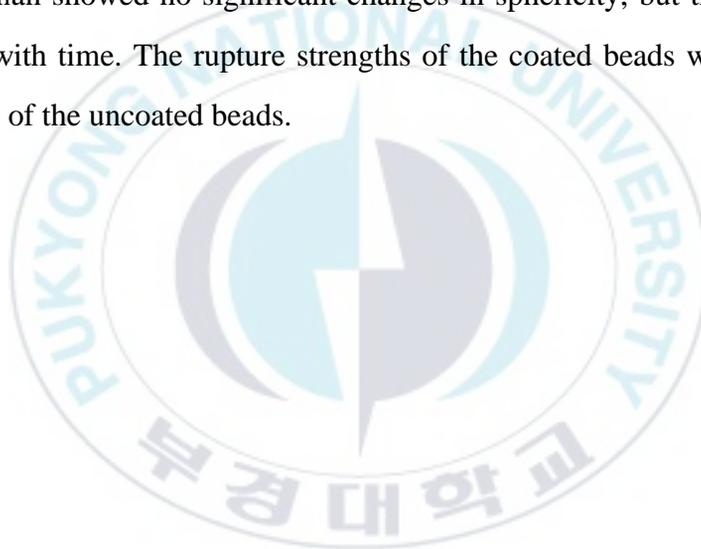
Hye-Jin Roh

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

## **Abstract**

Calcium alginate gel beads processed with sodium alginate and calcium chloride were experimentally optimized using response surface methodology. The effects of process conditions on physical properties were also investigated. The optimum conditions for the bead sphericity were 2.24% sodium alginate concentration ( $X_1$ , %), 0.059 mL/sec flow rate for the sodium alginate solution ( $X_2$ , mL/sec), and 459 rpm rotation speed for the calcium chloride solution ( $X_3$ , rpm). Under optimum conditions, the predicted bead sphericity ( $Y$ , %) was 94.5%. A  $96.7 \pm 2.7\%$  sphericity was obtained experimentally using the optimal conditions, which was in close agreement to the predicted value. The size and rupture strength of the

optimized beads were  $3.6\pm 0.14$  mm and  $520.96\pm 29.98$  kPa, respectively. Immersion in  $90^{\circ}\text{C}$  hot water slightly decreased sizes and rupture strengths of the beads. The size of the beads treated with NaCl solution was increased and the rupture strength of the beads was decreased to 0 after NaCl treatment for 2 hours. Treatment in different pH solutions had little effect on the sphericity. The size and rupture strength were affected more by acidic pH and basic pH, respectively. The beads coated with pectin and glucomannan showed no significant changes in sphericity, but the size did decrease with time. The rupture strengths of the coated beads were higher than those of the uncoated beads.



## 서 론

Alginate는 갈조류에 존재하는 친수성 음이온 polysaccharide로서 D-mannuronic acid와 L-guluronic acid가 1,4-glycoside 결합으로 연결되어있다 (Cosby, 1990; Go et al., 1999). 알긴산은 동맥경화와 변비를 예방하고 몸 안의 중금속 제거, 항균작용, 비만방지 그리고 노화억제등과 같은 생리적 효과를 가지고 있으며, 이러한 특징으로 인해 의약품, 화장품, 식품 등의 첨가제 (Mcowell et al., 1970) 등 넓은 분야에서 응용 · 연구되어졌다. Grant et al. (1973)는 겔 화 및 가교형성 특성을 이용하여 미생물 배지의 응고제인 agar를 대체할 수 있는 gelling agents에 대해 연구를 행하였으며, 이 원리를 바탕으로 필름제조 (Guilbert et al., 1995) 및 capsule 제조 (Reicneccius, 1991)에 관한 연구도 보고되었다.

Alginate는 bead의 형태로 많이 이용되는데, 이는 제조방법이 간단하며 제조조건이 순해서 불안정한 물질이 제조과정 중에 파괴될 위험이 적은 장점이 있고 인체에 무해하며 저렴하므로 경제적인 면까지 두루 겸하고 있어 다방면에서 연구가 행해지고 있다. Salib et al. (1978)과 Chowdary et al. (1984)는 alginate가 2가 양이온에 의해서 gel화 되는 성질을 이용하여 약물을 alginate bead에 봉입시킨 미립자코팅에 관한 연구를 하였고 Bang et al. (2002)은 칼슘알긴산 bead를 이용하여 염분의 흡착특성을 밝혔다. 또한 Hwang et al. (1993)은 알긴산 bead를 이용한 고분자 약물의 제어 방출형 약물수송체에 관한 연구를 하였는데, 이들 모두 완전

구형의 alginate bead를 전제로 하여 다양한 실험을 행하였다. 따라서 alginate bead의 제조에 있어서 구형성능은 가장 기본조건이며 중요한 특성이라 할 수 있는데, 구형성능이란 제조된 bead가 얼마나 구의 형태에 가까운가를 나타내는 척도로써 bead의 장경과 단경의 비율을 나타낸 것이다. Alginate bead를 이용한 연구에 있어서 bead의 제조는 완전 구형을 원칙으로 하는 것이 대부분이었으나(Bang et al., 2002; Hwang et al., 1993; Salib et al., 1978) 실제적으로 bead 제조 시 구형의 조건을 밝히는 연구는 거의 찾아볼 수 없었다.

Alginate bead 제조 시 구형성능의 최적 조건을 알아보기 위해 response surface methodology (RSM, Box et al., 1951)을 이용하였다. RSM의 원리는 실험식을 independent variable의 조건의 차이에 따른 dependent variable과의 상호 작용을 나타낸 것이다 (Edwards et al., 1997). RSM을 이용한 공정을 최적화하는 것은 상당히 효율적인 것이다. Cho et al. (2005)는 yellowfin tuna를 이용하여 gelatin 추출 최적조건을, Ormenese and Chang (2004)는 rice pasta를 이용한 전통적인 pasta 제조공정을 밝히는 등 많은 부분에서 연구가 행해졌다.

본 연구에서는 RSM을 이용하여 알긴산 bead 제조 시 구형성능의 최적 조건을 밝혔으며, 최적 조건에서 제조한 bead의 가공적성을 알아보기 위해 염, 열탕 및 다당류 코팅 처리하여 구형성능, 과열강도 그리고 bead의 크기를 측정하였다

# 재료 및 방법

## 1. 실험재료

### 1.1 재료

Calcium alginate gel beads 제조를 위한 gel화 재료로 알긴산 나트륨 (Katayama Chemical Co., Ltd., Japan)과 안정화 기제로 무수 염화칼슘 (Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan)을 사용하였다. 또한 염처리시 물리적 특성을 알아보기 위하여 사용된 NaCl은 Sigma Chemical Co.로부터 구입하였다.

### 1.2 코팅 소재

코팅소재로 이용된 pectin과 glucomannan은 (주) MSC 사 제품을 제공받아 사용하였으며, 본 연구에 사용된 모든 시약은 analytical grade이다.

## 2. 실험방법

### 2.1 비드의 제조

Sodium alginate의 농도, peristaltic pump의 유속과 용액이 담긴 반응조의 교반 속도의 조건에 따른 구형성능이 최적인 beads의 제조 조건을 알아보았다. Sodium alginate의 농도를 각각 1.0, 1.6 및 2.2% w/v로 충분히 교반하였다. 이 혼합용액을

peristaltic pump (Cassette tube pump SMP-23, Eyela, Japan)를 이용하여 각각 0.03, 0.06 과 0.09 mL/sec의 유속으로 실리콘 튜브에 연결되어 있는 노즐을 이용하여 염화칼슘 2% (w/v) 안정화 용액에 적하하였으며, 염화칼슘 안정화 용액이 담긴 반응조의 교반속도는 각각 300, 400 과 500 rpm으로 beads를 제조하였다. 이때 혼합용액을 떨어뜨리는 시간은 2 분으로 하였고, 반응조에서의 반응시간은 20 분으로 안정화하였다. 이후 체를 이용하여 용액으로부터 beads를 분리 한 뒤, 정제수로 수세하고 실온 상태에서 저장하였다. 노즐은 내경 1.94 mm, 외경 2.40 mm의 것을 사용하였고, 낙하거리는 노즐로부터 염화칼슘 안정화 용액 표면까지의 거리로서 8 cm로 고정하였다(Fig. 1).

## 2.2 비드의 pH처리

최적조건에서 만들어진 beads를 이용하여 pH 3, 5, 7, 9 및 11의 구간에서 20분에서 120분까지 20분의 간격으로 저장하여 비드의 물리적 특성을 측정하였다. 이때 모든 구간의 pH 처리시 온도는 실온상태를 유지하였으며 pH 용액은 0.1 N의 HCl과 0.1 N의 NaOH 및 중성을 띄는 순수 증류수로 조절하였다.

## 2.3 비드의 염 및 열탕처리

Beads의 염처리는 제조된 beads를 2.0% (w/v) 염화나트륨 용액에 일정조건의 상태로 저장하여 그 물리적 특성을 알아보았고, 열탕처리의 경우 구형을 최적조건으로 제조된 beads를 95°C 이상에서 열탕 살균 후 크기, 구형성능 및 파열강도 등의 물리적 특성을 알

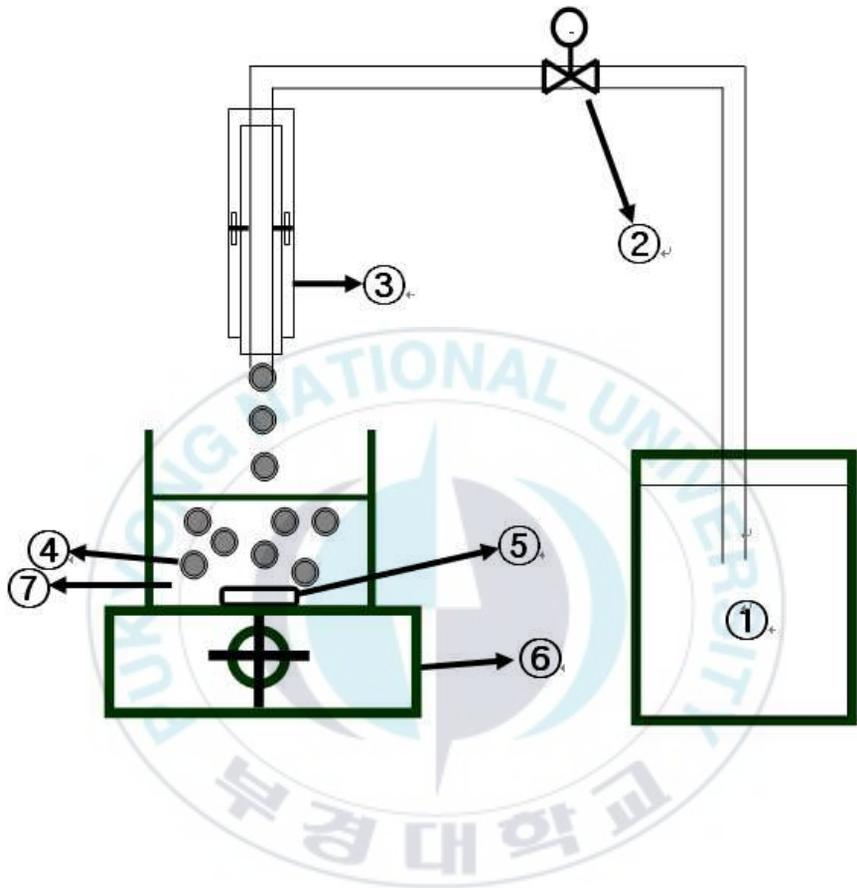


Fig. 1. Simple schematic diagram for preparing calcium alginate gel beads with a siggle nozzle.

① sodium alginate solution, ② peristaltic pump, ③ nozzle, ④ calcium alginate gel beads, ⑤ magnetic bar, ⑥magnetic stirrer, ⑦ calcium chloride solution.

아 보았다.

## 2.4 비드의 다당류 코팅

본 실험에서는 다당류로 pectin과 glucomannan을 이용하여 그 물리적 특성을 알아보았다. 다당류 코팅방법으로는 구형을 최적조건으로 제조된 beads를 체에 걸러 수세하여 물기를 제거한 후 적당히 물기가 제거된 beads를 각각 1% (w/v) 로 제조된 90℃ 이상의 pectin solution과 glucomannan solution에 1분 정도 침지한 후 건조시켜 피막물질로 사용하였다.

## 2.5 다당류 코팅 비드의 열탕처리

제조된 beads를 위 조건으로 다당류 코팅 후 95℃ 이상의 2.0% (w/v) 염화나트륨 용액에 침지하여 동일한 시간별로 열탕처리 하였다. 크기, 구형성능 및 파열강도 실험을 통하여 열탕 및 염처리 시의 물리적 특성 변화를 측정하였다.

## 2.6 크기 측정

컴퓨터와 연결된 광학현미경(BX-50, Olympus, Japan)을 이용하여 40배의 비율로 관찰하면서 Image-Pro program을 이용하여 beads의 크기를 측정하였다. 이때 beads의 크기는 위의 조건별로 제조된 beads를 각각 5개씩 무작위로 골라낸 후 장경과 단경을 측정하여 그 평균으로 하였다.

## 2.7 구형성능 측정

Beads의 크기를 측정할 때 얻어진 장경에 대한 단경의 비율을 백분율로 표시하였다.

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

## 2.8 파열강도 측정

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

## 2.9 Response surface methodology

Sodium alginate를 이용한 bead 제조 시 구형성능의 최적조건을 알아보기 위해 response surface methodology (RSM)을 이용하였다. 선행된 예비실험의 결과를 바탕으로 alginate beads의 제조 시 sodium alginate의 농도 ( $X_1$ , %), peristaltic pump의 유속 ( $X_2$ , mL/sec)과 용액이 담긴 반응조의 교반 속도 ( $X_3$ , rpm)의 3가지 중요 요인을 independent variable로 정하였다. Experimental design을 Table 1에 나타냈으며, 각각의 coded 값의 ranges와 levels은 3개의 구간 (-1, 0, 1)으로 나누었다.

Dependent variable로는 beads의 구형성능으로 정하였다. 본 연구는 15 구간에서 실험이 행해졌으며 각각의 실험구간을 Table 2에 나타내었다. 모든 실험 data는 SAS software (Version 8.01, SAS Institute Inc., USA.)의 RSREG procedure를 이용하여 통계

분석하였고, 반응표면분석을 한 결과를 바탕으로 99% 의 유의적 수준에서 적합한 반응표면 모델 식 (response surface model)을 식(1)을 바탕으로 구하였다.

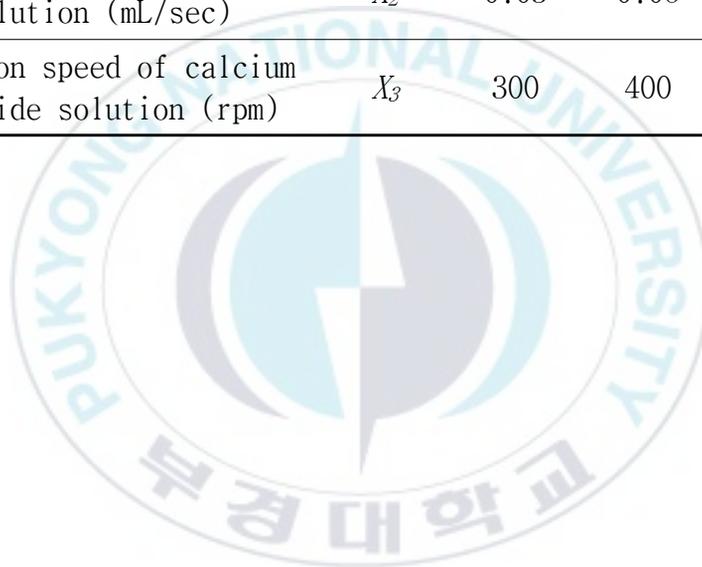
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Y는 dependent variable 로 beads의 구형율 (sphericity, %)을 나타낸 것이며,  $\beta_0$  는 상수,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$  는 regression coefficients, 그리고  $X_i$ ,  $X_j$  는 independent variable 의 level 을 나타낸 것이다.

Response surface plots는 Maple software (Maple 7. Waterloo Maple Inc., Canada)를 이용하여 3차원 그래프로 나타내었으며, 두개의 independent variables의 function을 나타낼 때에는 다른 하나의 independent variable는 optimal condition으로 유지한 상태에서 그래프를 나타내었다.

**Table 1. Experimental ranges and values of the independent variables in the central composite design for the bead manufacturing process.**

Independent variable	Symbol	Ranges and levels		
		-1	0	+1
Sodium alginate concentration (% , w/v)	$X_1$	1.0	1.6	2.3
Flow rate of alginate solution (mL/sec)	$X_2$	0.03	0.06	0.09
Rotation speed of calcium chloride solution (rpm)	$X_3$	300	400	500



**Table 2. Central composite design and responses of the dependent variables for bead processing to the independent variables.**

Run No.	Coded level of variables			Response
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y$
1	-1	-1	0	84.0
2	+1	-1	0	94.2
3	-1	+1	0	67.0
4	+1	+1	0	94.9
5	-1	0	-1	77.1
6	+1	0	-1	94.3
7	-1	0	+1	58.0
8	+1	0	+1	94.7
9	0	-1	-1	95.9
10	0	+1	-1	88.3
11	0	-1	+1	93.2
12	0	+1	+1	93.0
13	0	0	0	88.8
14	0	0	0	90.2
15	0	0	0	88.9

$Y$  (Sphericity, %),  $X_1$  (Sodium alginate concentration, %),  $X_2$  (Flow rate of alginate solution, mL/sec),  $X_3$  (Rotation speed of calcium chloride solution, rpm)

## 결과 및 고찰

### 3.1 반응표면분석을 이용한 비드의 구형성능 최적화

본 연구는 sodium alginate를 이용하여 bead를 제조 하였다. Response surface methodology를 이용하였으며, bead의 중요한 특성인 구형성능의 최적 조건을 밝혔다. 구형 성능은 제조된 bead가 얼마나 구의 형태에 가까운가를 나타내는 것으로서, 캡슐의 장경과 단경의 길이의 비율을 나타낸 것이다. 정 등 (1995)은 구형이 되는 기작과 조건을 찾는 것이 매우 중요 하다고 하였다. 예비실험을 통해 구형성능 (Y, sphericity (%))에 중요한 영향을 미치는 요인을 밝혔으며, central composite design (CCD, Box, & Wilson, 1951)에 의해 center point 및 range를 정하였다. Bead 제조 공정에서 independent variable 및 중심값은 sodium alginate의 농도 1.6 % (w/v), peristaltic pump를 통해 흘려 보내는 sodium alginate solution의 유속 0.06 mL/sec 과 용액이 담긴 반응조의 교반 속도 400 rpm 3가지로 정하였다 (Table 1). 15 구간에서 실험이 행해 졌으며, 각각의 구간에서 제조된 bead의 구형율을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과로 얻어진 data를 SAS software의 RSREG procedure를 이용하여 반응표면분석 한 결과를 바탕으로 linear ( $X_1, X_2, X_3$ ), quadratic ( $X_{11}, X_{22}, X_{33}$ ) 그리고 interaction과 관련된 모든항의 유의성을 t-statistic과 각각의 model의 추측 된 계수 및 analysis of variance (ANOVA)의 분석에 의해 2차 다항 모델 식의 통계적 유의성을 평가하였다 (Table 3). Linear coefficient는  $X_1$  ( $P=0.0001$ ),  $X_2$  ( $P=0.0111$ )

**Table 3. Estimated coefficients of the fitted quadratic polynomial equation for different responses based on *t*-statistic.**

	<i>Y</i> (sphericity, %)	
	Coefficient	<i>P</i> -value
Intercept	89.3000	<.0001
$X_1$	11.5000	0.0001
$X_2$	-4.2625	0.0111
$X_3$	-3.3375	0.0275
$X_1X_1$	-606750	0.0086
$X_1X_2$	4.4250	0.0343
$X_1X_3$	4.850	0.0246
$X_2X_2$	2.4000	0.1929
$X_2X_3$	-0.6500	0.6892
$X_3X_3$	-1.6000	0.3621

$X_1$  (Sodium alginate concentration, %),  $X_2$  (Flow rate of alginate solution, mL/sec),  $X_3$  (Rotation speed of calcium chloride solution, rpm)

및  $X_3$  ( $P=0.0275$ )로 나타나 모두  $P < 0.05$  수준에서 유의성을 나타내었다. Quadratic coefficient는  $X_{33}$  ( $P=0.3621$ )을 제외 한  $X_{11}$  ( $P=0.0086$ ),  $X_{22}$  ( $P=0.0246$ )는  $P < 0.05$ 의 수준에서 유의성을 나타내었다. Interaction coefficient의 경우  $X_1X_3$  ( $P=0.1929$ )와  $X_2X_3$  ( $P=0.6892$ )는  $P < 0.05$ 의 수준에서 유의성을 나타내지 못한 반면  $X_1X_2$  ( $P=0.0343$ )은  $P < 0.05$ 의 수준에서 유의성을 나타내었다. Response surface model equation은 95% probability level에서 유의성이 인정되지 않은 3개의 term을 제외하여 다음 다항식 (2)로 나타내었다.

$$89.3000 + 11.5000 X_1 - 4.2625 X_2 - 3.3375 X_3 - 6.6750 X_1^2 + 4.4250 X_1X_2 - 4.8750 X_1X_3 \quad (2)$$

다항식의 결정계수  $R^2$ 의 값은 0.9726으로 나타났으며, 식의  $P=0.0022$ 로 나타났다. 높은 결정계수 및 유의성이 나타난 것은, 예비실험을 통하여 실험 design을 하였기 때문인 것으로 여겨진다.

종속변수에 따른 Analysis of variance (ANOVA) 분석을 통해  $Y$  (sphericity, %)의 반응 모델을 표현하였으며, 2차 다항 모델 식의 통계적 유의성을 평가하여 나타내었다. ANOVA의 결과 linear term과 quadratic term에서는 99%이상의 높은 수준에서 probability가 인정되었다. Total regression model은  $P < 0.0001$ 로 99%의 높은 level의 probability에서 유의성이 나타났으며, lack of fit의 결과 ( $P=0.0033$ )로 dependent variable  $Y$ 는 99% probability level에서 모델식의 유의성이 나타났다 (Table 4).

**Table 4. Analysis of variance (ANOVA) for response of dependent variables (*Y*, sphericity, %).**

Res- ponses	Sources	DF	SS	MS	F-value	P-value
<i>Y</i>	Model	9	1821.6615	202.4068	232.23	<.0001
	Linear	3	1559.6425	519.8808	338.95	<.0001
	Quadratic	3	155.3765	51.7922	350.90	<.0001
	Cross product	3	106.6425	35.5475	6.84	0.0321
	Residual	5	58.0225	11.8485	-	-
	Lack of fit	3	58.0225	19.3408	302.08	0.0033
	Pure error	2	1.2200	0.6100	-	-
	Total	14	1880.9040	134.3503	-	-

반응표면 분석 결과 나타난 optimal condition에서의 coded 값과 uncoded 값을 Table 5에 나타내었다. RSREG procedure의 결과에 의하면, eigenvalue 값들이 양수와 음수가 함께 나타나 saddle point를 나타내었다. Sodium alginate를 이용한 bead의 제조 예상 최적 조건에서 coded 값은 sodium alginate의 농도  $X_1 = 1.07$ , sodium alginate solution의 유속  $X_2 = -0.02$  그리고 sodium chloride solution의 교반속도  $X_3 = 0.59$ 로 나타났으며, uncoded 값은 sodium alginate의 농도  $X_1 = 2.24$  (% , w/v), sodium alginate solution의 유속  $X_2 = 0.059$  (mL/sec) 그리고 sodium chloride solution의 교반속도  $X_3 = 459$  rpm 으로 나타났다. Optimal condition에서 dependent variable( $Y$ , sphericity) 예상되는 구형율은 94.5%로 나타났으며, 실제로 최적 조건에서의 구형율은 95.2%로 predicted value와 큰 차이를 보이지 않았다 (Table 5).

**Table 5. Optimal conditions for the bead manufacturing process from sodium alginate.**

Dependent variable	Independent variable	Critical value		Stationary point	Predicted value	Experimental value
		Coded	Uncoded			
$Y$ (Sphericity, %)	$X_1$	1.07	2.24	Saddle point	94.5	96.7
	$X_2$	-0.02	0.059			
	$X_3$	0.59	459			

$X_1$  (Sodium alginate concentration, %),  $X_2$  (Flow rate of sodium alginate solution, mL/sec),  $X_3$  (Rotation speed of calcium chloride solution, rpm)

**Table 6. Physical properties of beads manufactured using the optimal processing condition.**

	Sphericity (%)	Diameter (mm)	Rupture strength (kPa)
Bead	96.7±2.7	3.6±0.14	520.96±29.98

### 3.2 Response surface plots

Fig. 2는 independent variable ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ) 가 dependent variable ( $Y$ )에 미치는 영향을 Maple software (Maple 7, Waterloo Maple Inc., Canada)를 이용하여 3차원 graph로 나타낸 것이다. Beads 제조공정에서 구형율에 영향을 미치는 중요한 공정으로는 여러 가지를 들 수 있으나 본 연구에서는 sodium alginate 의 농도 ( $X_1$ , %), sodium alginate solution의 유속 ( $X_2$ , mL/sec) 그리고 sodium chloride solution의 교반 속도 ( $X_3$ , rpm)가 bead의 구형율에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. 따라서 response surface plot는 sodium alginate의 농도, sodium alginate solution의 유속 그리고 sodium chloride solution 교반속도에서 최적 값을 나타내었다 (Fig. 2). 반응표면 분석결과 나타난 optimal condition에서의 uncoded 값을 바탕으로 최저조건에서 제조한 bead의 물리적 특성을 살펴본 결과 구형성능은  $96.7 \pm 2.7$  %, 크기는  $3.6 \pm 0.14$  mm, 파열강도는  $520.96 \pm 29.98$  kPa로 나타났다 (Table 6). Response surface plot에서 sodium alginate의 농도는 높을수록 sodium alginate solution의 유속 및 sodium chloride solution의 교반속도는 낮을수록 높은 구형율을 보이는 것으로 나타났으며,  $X_1$  (concentration of sodium alginate, %)이 bead 제조 시 구형율  $Y$  (sphericity, %)에 가장 중요한 영향을 미치는 factor로 나타났다. 하지만 Hwang et al. (1993)의 보고에 의하면 3% (w/v) 고농도의 sodium alginate에서 bead를 제조 할 경우 tailing 현상이 나타나는 것으로 밝혔으며, 실제 실험결과 sodium alginate의 농도 (% , w/v)가 2.4%

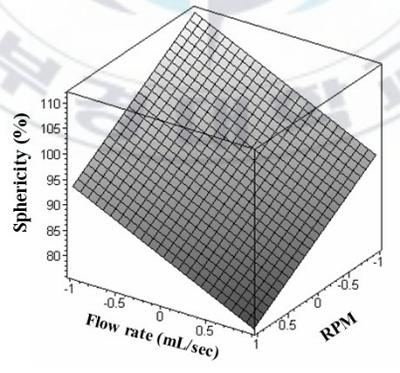
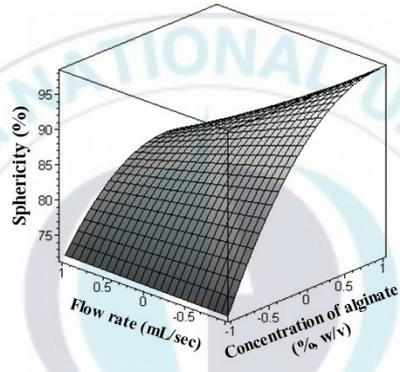
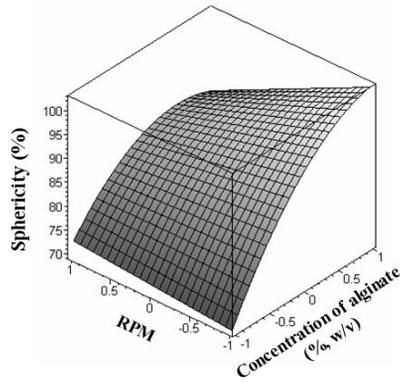


Fig. 2. Response surface plots for bead manufacturing process from sodium alginate.  $X_1$  (Concentration of alginate, %),  $X_2$  (Flow rate of alginate solution, mL/sec),  $X_3$  (Rotation of speed of calcium chloride solution),  $Y$  (Sphericity, %).

(w/v)가 넘으면 tailing 현상이 나타나 고농도의 sodium alginate를 이용한 bead 제조는 구형율을 떨어뜨리는 것으로 나타났다.

### 3.3 pH 처리 변화에 따른 비드의 물리적 특성

최적조건에서 제조한 calcium alginate gel bead를 pH 3, 5, 7, 9 and 11 용액을 이용하여 20분에서 120분까지 20분 간격으로 물리적 특성을 측정하여 나타내었다. 비드의 구형성능은 모든 pH 구간에서 처리시간에 영향을 받지 않고 95% 이상의 높은 구형성능을 보였으며, 염이나 열탕처리와 마찬가지로 처리 시간에 따른 특정한 경향을 나타내지는 않았다 (Fig. 3). 비드의 크기는 pH 처리 시간이 지남에 따라 작아지는 경향을 나타내었다 (Fig. 4). 처음 20분 처리시에 가장 급격한 감소를 하였으며, 이후 비드 크기는 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 pH가 알칼리성일수록 비드 크기의 감소율은 낮아 pH 11일 때 비드의 크기가 가장 크게 나타났으며, pH 3일 때의 비드 크기가 가장 작은 것으로 나타났다. 끝으로 비드의 파열강도를 알아보았다 (Fig. 5). 비드의 파열강도는 크기와 마찬가지로 pH용액의 처리시간에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 전체 구간에서 비슷한 감소율을 나타내었다. 그러나 비드의 크기와는 반대로 pH가 낮을수록 파열강도의 감소율이 작아지는 것으로 나타났다. Go et al. (1999)의 보고에 따라 pH가 산성 일 때 sodium alginate가 겔을 형성하게 되는데 이런 이유로 산성에서의 겔화능이 뛰어나 파열강도 역시 알칼리 보다 산성에서 더 높게 나타나는 것으로 여겨진다.

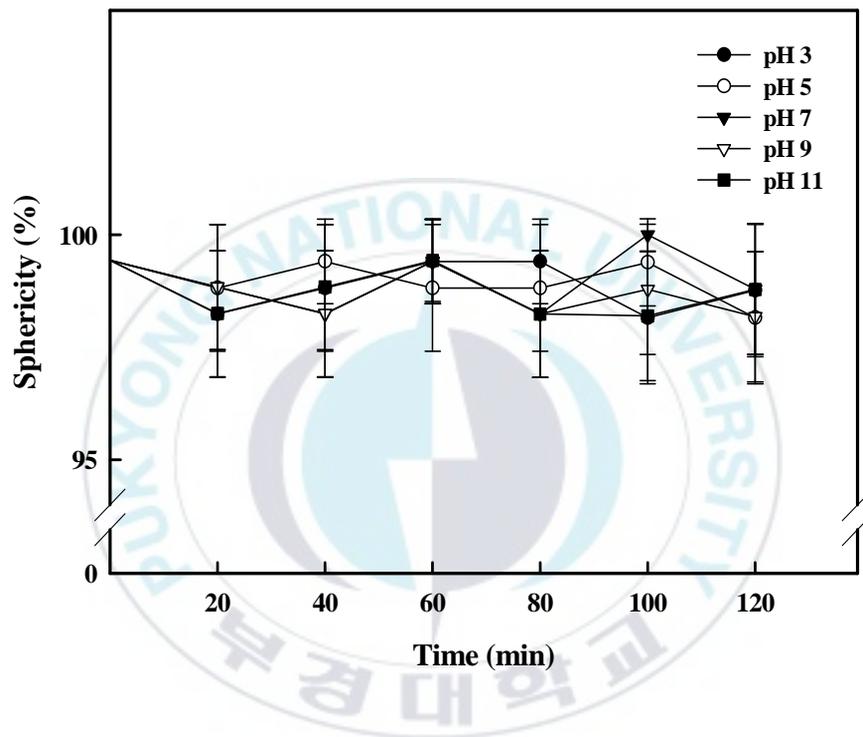


Fig. 3. Changes of calcium alginate gel bead sphericity by different pH and reaction time.

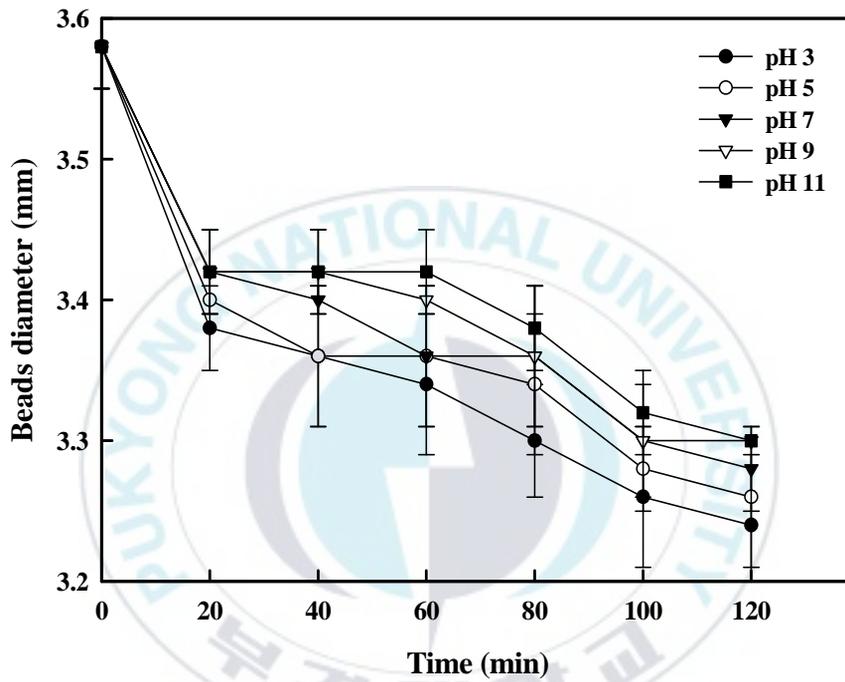


Fig. 4. Changes of calcium alginate gel bead diameter by different pH and reaction time.

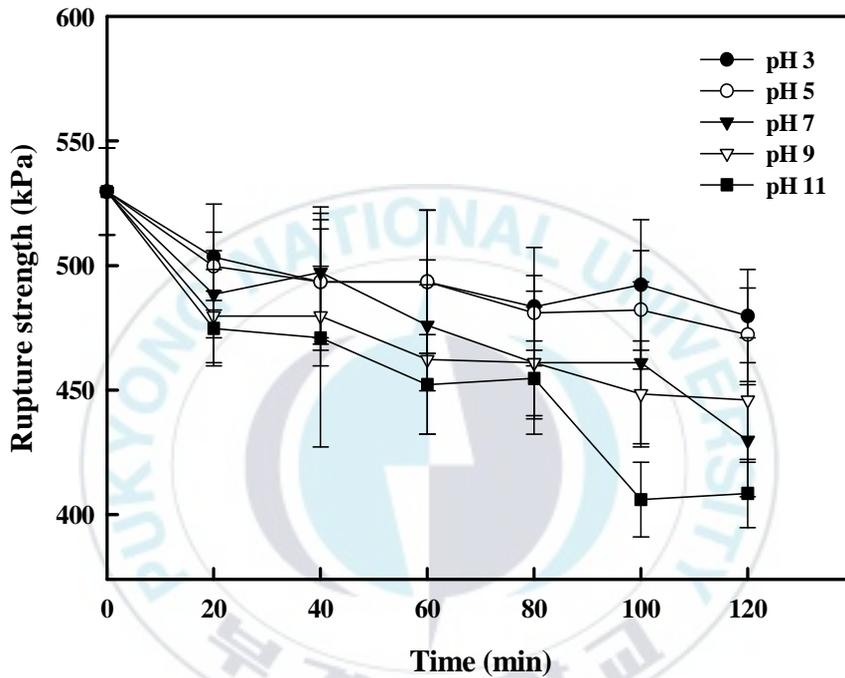


Fig. 5. Changes of calcium alginate gel bead rupture strength by different pH and reaction time.

결과적으로 비드의 pH용액에 따른 물리적 특성은 구형성능에는 영향을 거의 미치지 않으며, 비드의 크기 및 파열강도는 각 pH액에 방치되는 시간이 길어질수록 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 비드의 크기는 산성일수록 파열강도는 알칼리성 일수록 영향을 적게 받는 것으로 나타났다.

### 3.4 염 및 열탕처리에 따른 비드의 물리적 특성

Bead의 산업적 응용을 위한 특성으로 열탕처리를 30분에서 3시간까지 30분 단위로 처리하여 beads의 특성을 알아보았다. Beads의 물리적 특성으로 구형성능, 파열강도 그리고 beads의 크기를 측정하였다.

최적 조건에서 제조된 beads를 이용하여 열탕 처리 시간에 따른 구형 성능을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 최적 조건에서 제조한 bead의 구형성능은  $96.7 \pm 2.7\%$  구에 가까운 형태를 나타내었다 (Table 6). 열탕처리 시 구형성능은 전체적으로 최적조건에서 제조한 bead보다 조금 낮은 경향을 나타내었다. 열탕 처리 시 구형성능은 1시간과 3시간에서 가장 낮게 나타나 유의적인 차이를 나타내었으나, 특정한 경향을 보이지는 않았다. 열탕 처리 시 시간대별 bead의 구형성능은 92~96%로 나타났다. 구형성능이 유의적인 차이를 나타나는 하나 큰 차이를 보이지 않으며, 처리 시간에 의한 경향을 보이지는 않았다.

최적 조건에서 제조된 bead의 크기는  $3.6 \pm 0.14$  mm로 나타났으며 (Table 6), 열탕 처리에 따른 bead의 크기변화를 알아보았다 (Fig. 7). 30분 열탕 처리를 하였을 경우, 3.32 mm로 무처리 한

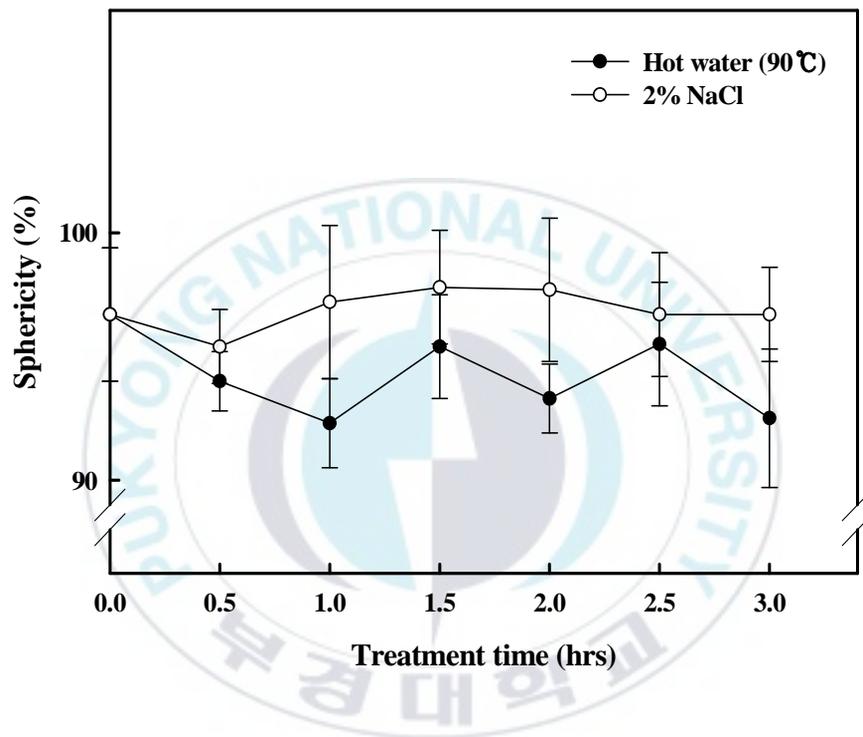


Fig. 6. Changes of calcium alginate gel bead sphericity by different treatment time.

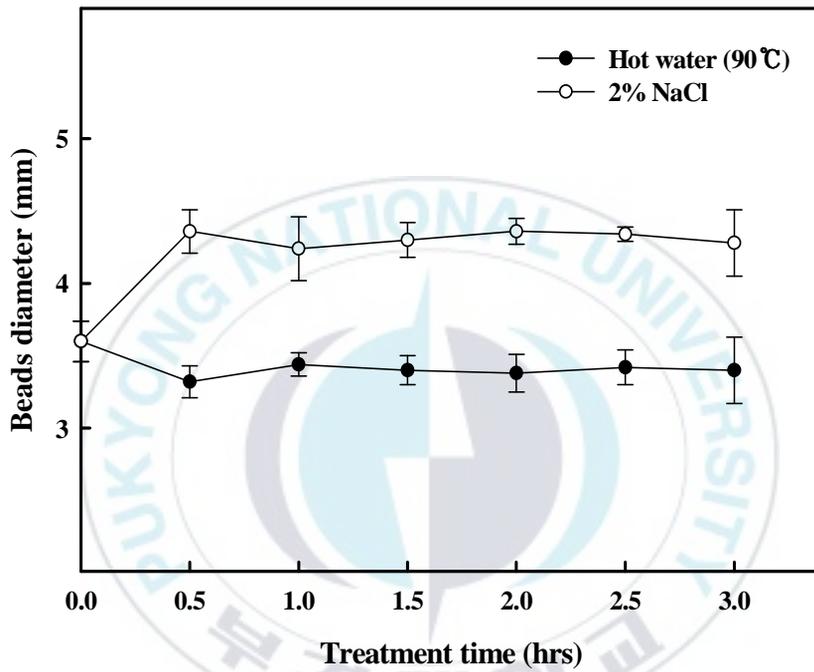


Fig. 7. Changes of calcium alginate gel bead diameter by different treatment time.

bead보다 0.3 mm 가량 작아지는 것으로 나타났으며, 30분 이상의 열탕 처리에도 더 이상크기가 작아지지 않는 것으로 나타났다. Sodium alginate bead가 열탕처리 시 작아지는 이유는 bead 자체에 함유되어 있는 수분이 가열 중에 빠져나가서 작아지는 것으로 30분 이상의 처리에서는 더 이상 수분이 빠져 나가지 않는 것으로 나타났다. 2%의 염을 30분 처리 시 bead의 크기는 4.17 mm로 무처리 한 bead보다 약 0.5 mm이상 커졌는데, 이는 Bang et al. (2002)의 연구결과에 따르면 alginate beads로부터 시간이 흐름에 따라 염분을 흡착 한 것과 동시에 염 용액에 존재하는 수분을 흡수하여 커진 것으로 여겨진다. 또한 2% 염 용액을 30분 이상 처리 시 bead의 크기는 더 이상 유의적인 차이를 나타내지 않아, 30분 이내에 2% 염 용액의 흡착이 모두 일어나는 것으로 여겨진다.

최적 조건에서 제조된 bead의 파열강도는  $520.96 \pm 29.98$  kPa으로 나타났으며 (Table 6), 염 및 열탕 처리 시간대별로 bead의 파열강도 변화를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 열탕처리 시 beads의 파열강도는 떨어지는 것으로 나타났다. 용액을 30분 동안 열탕 처리를 하였을 경우 302.33 kPa으로 bead의 강도가 저하하였으나 1시간 이상에서 처리 시간에 따른 파열 강도가 떨어지지 않는 것으로 나타났다.

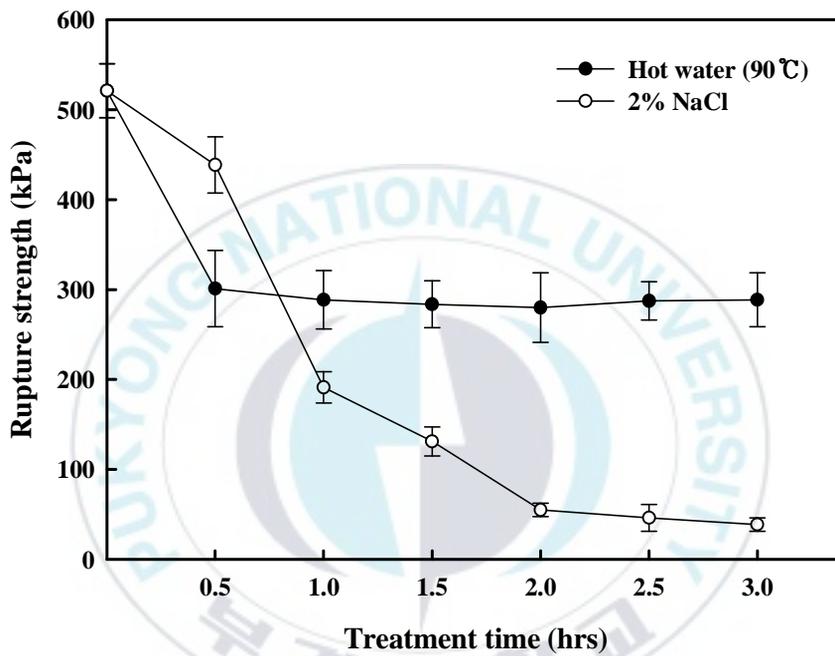


Fig. 8. Changes of calcium alginate gel beads rupture strength by different treatment time.

### 3.5 염열탕 처리에 따른 다당류 코팅 비드의 물리적 특성

최적 조건으로 제조된 beads는 염과 열에 의해 안정성이 저해 받는 것으로 나타났는데 본 실험에서는 beads의 물리적 특성을 향상하고자 다당류를 이용하여 코팅하고 2.0%(w/v) 염화나트륨에 담구어 열탕 처리하여 동일한 시간별로 크기를 측정하였다 (Fig. 10). 식품에 사용되는 피막물질은 식용가능하며 용해도 및 유화성이 높아야 하고 경제적으로 저렴해야 한다. Lee et al. (1997)은 미세캡슐에 다당류를 피막물질로 연구하였는데, 본 실험에서는 다당류로 pectin과 glucomannan을 이용하여 그 물리적 특성을 알아 보았다.

다당류 코팅방법으로는 구형을 최적조건으로 제조된 beads를 체에 걸러 수세하여 물기를 제거한 후 적당히 물기가 제거된 beads를 각각 1%(w/v)로 제조된 90℃ 이상의 pectin solution과 glucomannan solution에 1분 정도 침지한 후 건조시켜 피막물질로 사용하였다.

Fig. 9는 다당류를 코팅한 비드의 구형성능을 나타낸 것으로 시간의 변화에 따라 2% (w/v) 염용액과 열탕처리에 따른 구형성능의 변화는 있었지만 모두 90% 이상의 높은 수준을 지속적으로 유지되어 유의적인 차이가 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있었다.

펙틴 1% (w/v)로 코팅한 bead는 시간의 변화에 따라 3.75 mm에서 3.34 mm로 줄어들었고, 글루코만난은 3.84 mm에서 3.60 mm로 크기의 변화가 나타났다. 이것은 Fig. 7에서와 같이 열탕처리 하였을 때 크기가 줄어드는 것으로 판단되어지며 코팅소재에 따라 그 크기가 조금씩 차이가 있으나 글루코만난을 코팅한 비드가 가

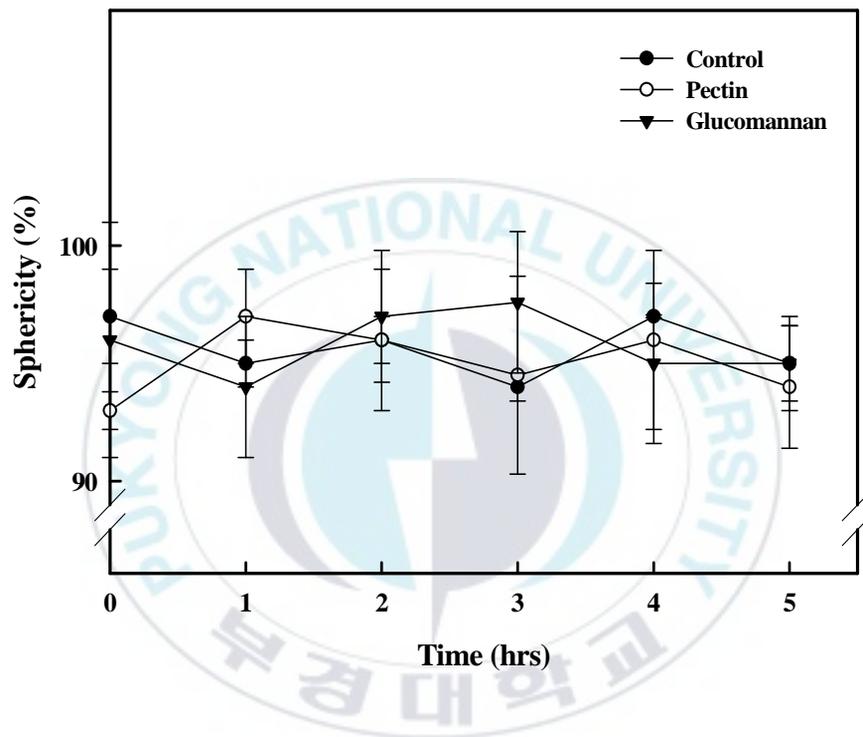


Fig. 9. Changes of calcium alginate gel bead sphericity by different treatment time.

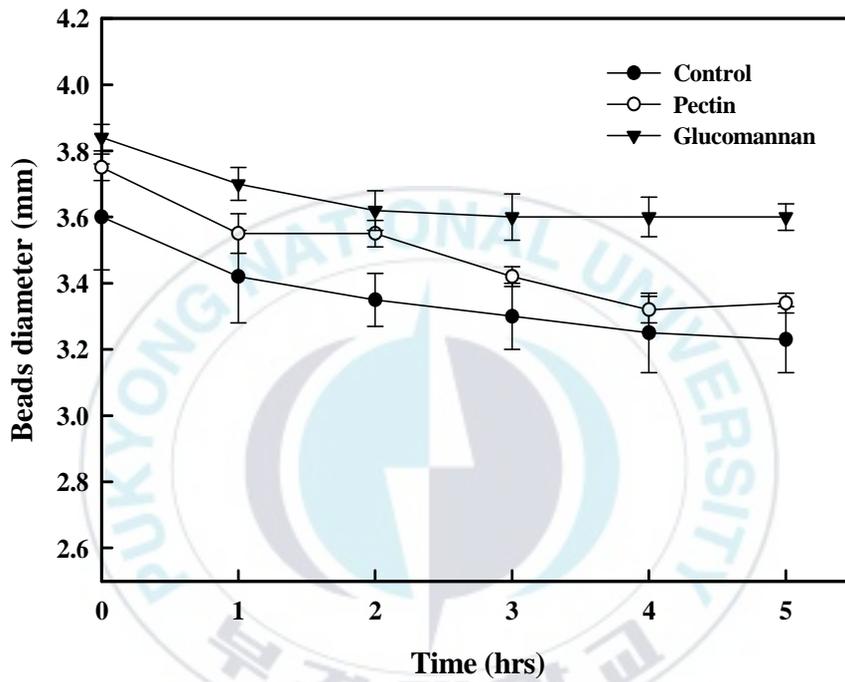


Fig. 10. Changes of calcium alginate gel bead diameter by different treatment time.

장 큰 크기를 보여 변화가 작게 나타났음을 알 수 있었다. 비교적 모든 구간에서 코팅하지 않은 비드 보다 크기는 비슷하거나 큰 것으로 나타났다.

코팅된 비드의 파열강도를 측정하여 Fig. 11에 나타내었다. 코팅 처리를 하지 않은 비드의 경우 30분간의 열탕 염처리에도 극히 저조한 파열강도를 나타내었으며, 2시간 이후에는 비드의 겔화력이 너무 약하여 측정이 불가능하였다. 코팅처리를 한 비드 역시 염용액을 이용한 열탕처리 시 시간에 따라 파열강도는 유의적인 차이를 보이며 꾸준히 저하되는 것으로 나타났다. 하지만, 코팅처리를 하지않은 비드와 달리 2시간 이상의 처리에서도 겔이 유지되어 파열강도가 낮지만 겔이 유지되는 것으로 나타났다. 그리고 글루코만난을 코팅한 비드의 파열강도가 펙틴을 이용한 비드 보다 높게 나타났다. 이로써 다당류를 이용하여 비드를 코팅한 것이 기존의 비드보다 더 나은 파열강도를 유지하게 하는 것으로 판단되어 지며, 이를 응용하여 식품 첨가물 등에 다목적으로 활용될 수 있음을 전망 할 수 있다.

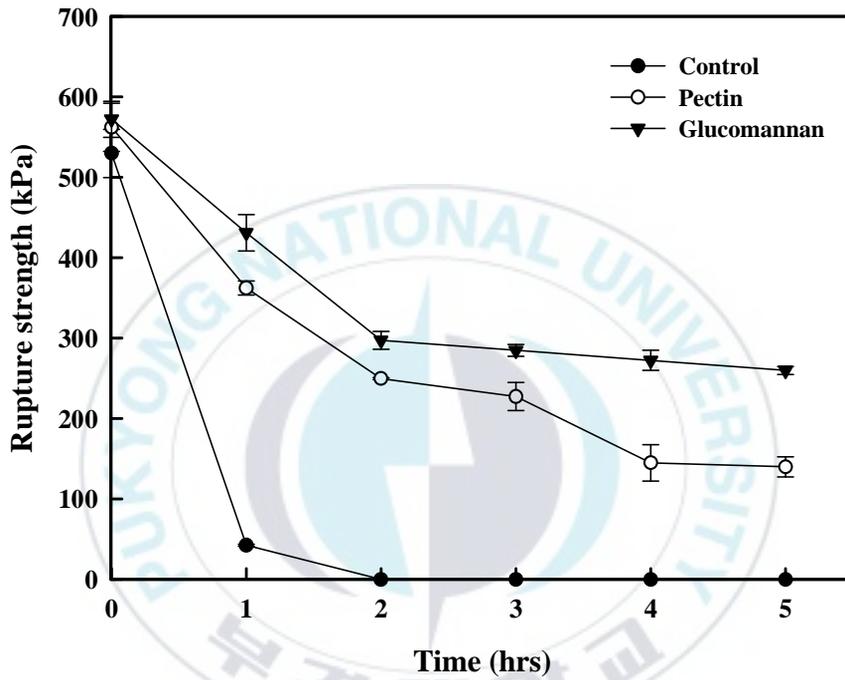


Fig. 11. Changes of calcium alginate gel bead rupture strength by different treatment time.

## 요 약

의약품, 화장품, 식품 등 폭넓은 분야에서 연구되고 있는 알긴산은 미립자코팅, 염분 흡착특성 및 약물수송체 등 bead의 형태로 다양한 분야에서 이용되고 있는데 본 연구에서는 RSM을 이용하여 alginate bead 제조 시 구형성능의 최적조건을 알아보았으며, 최적 조건에서 제조한 bead의 가공적성을 알아보기 위하여 염, 열탕 및 다당류 코팅 처리하여 구형성능, 파열강도 그리고 bead의 크기를 측정하였다.

1. Alginate bead 제조 시 구형성능의 최적 조건을 알아보기 위하여 response surface methodology (RSM)을 이용하였다. 독립변수로는 3가지 중요 요인인 sodium alginate의 농도 ( $X_1$ , %), peristaltic pump의 유속 ( $X_2$ , mL/sec)과 용액이 담긴 반응조의 교반 속도 ( $X_3$ , rpm)로 정하였다. 구형성능 최적 조건은  $X_1 = 2.24$  (% , w/v),  $X_2 = 0.059$  (mL/sec),  $X_3 = 459$  (rpm)으로 나타났다. 최적조건에서 예상되는 구형율은 94.5%로 나타났으며, 실제 최적조건에서의 구형율은 96.7%로 큰 차이를 보이지 않았다.

2. Response surface plot에서 sodium alginate의 농도는 높을수록 sodium alginate solution의 유속 및 sodium chloride solution의 교반속도는 낮을수록 높은 구형율을 보이는 것으로 나타났다.  $X_1$  (concentration of sodium alginate, %)이 bead 제조 시 구형율  $Y$  (sphericity, %)에 가장 중요한 영향을 미치는

factor로 나타났다.

3. Bead의 pH용액에 따른 물리적 특성은 구형성능에는 영향을 거의 미치지 않으며, bead의 크기 및 파열강도는 각 pH액에 방치되는 시간이 길어질수록 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 bead의 크기는 산성일수록 파열강도는 알칼리성 일수록 영향을 적게 받는 것으로 나타났다.

4. 최적조건에서 제조된 비드의 구형율(%), 크기(mm) 및 파열강도(kPa)는 각각  $96.7 \pm 2.7$ ,  $3.6 \pm 0.14$  및  $520.96 \pm 29.98$ 로 염 및 열탕 처리 후와 비교하여 보았을 때, 구형성능에서는 유의적인 차이를 보이지 않았으나 30분 열탕 처리 후 크기는 3.32mm로 0.3 mm 작아졌고 30분 2% (w/v) 염 처리 후 크기는 4.17mm로 0.5mm 이상 커졌다. 파열강도의 경우 30분 열탕 처리 시 302.33 kPa로 저하하였으나 1시간 이상 처리 시 큰 변화는 없었다. 염 처리의 경우 30분 이상 처리 이후로는 측정이 어려울 만큼 파열강도가 저하하였다.

5. 다당류를 코팅한 bead의 염용액과 열탕처리에 따른 구형성능의 변화는 있었지만 모두 90% 이상의 높은 수준을 지속적으로 유지되어 유의적인 차이가 거의 나타나지 않았다. 펙틴 1% (w/v)로 코팅한 bead는 시간의 변화에 따라 3.75 mm에서 3.34 mm로 줄어들었고, 글루코만난은 3.84 mm에서 3.60 mm로 나타나 비교적 모든 구간에서 코팅하지 않은 bead 보다 크기는 비슷하거나 큰 것으

로 나타났다. 코팅 처리한 bead 역시 염 열탕처리 시 시간에 따라  
파열강도는 유의적인 차이를 보이며 꾸준히 저하되었으나, 코팅처  
리하지 않은 비드와 달리 2시간 이상에서도 겔이 유지됨을 알 수  
있었다.



## 참 고 문 헌

Bang BH, Seo JS. (2002). Characteristics of Salt Adsorption by Calcium Alginate Beads. *J. Food & Nutr.* 15, 89-96.

Bang BH. (2001). Lead Biosorption by Alginate Beads Immobilizing *Aspergillus niger*. *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.* 44, 185-190.

Box GEP, Wilson KB. (1951). On the experimental attainment of optimum conditions. *J. Royal Statistical Soc (Series B)*. 13, 1-45.

Cho SM, Gu YS, Kim SB. (2005). Extracting optimization and physical properties of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) skin gelatin compared to mammalian gelatins. *Food Hydrocoll.* 19, 221-229.

Choi JH, Woo JW, Lee YB, Kim SB. (2005). Changes in an ammonia-like odor and chondrotin sulfate contents of enzymatic hydrolysates from longnose skate (*Rasa rhina*) cartilage as affected by pretreatment methods. *Food Sci. Biotechnol.* 14, 645-650.

Chowdary PK, Suresh Babu KV. (1984). Comparative evaluation of ethyl cellulose, gelatin and calcium alginate microcapsules prepared by complex emulsion methods. *Farm. Obz.* 53, 309-314.

Cosby NC. (1990). Microencapsulation of single, multiple, zona pellusida-free mous preimplatation ebryos in sodium alginate and their development *in vitro*. *J. Repro. Fert.* 90, 19-25.

Edwards IM, Jutan A. (1997). Optimization and control using response surface methods. *Comput. Chem. Eng.* 18, 573-579.

Go KM, Koo JS, Kim YI, Yang JH. (1999). Preparation and stability of sodium alginate beads containing  $\beta$ -carotene. *J. Kor. Pharm. Sci.* 29, 323-327.

Grant GT, Morris RE, Rees DA, Smith PJC, Them D. (1973). Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Lett.* 32, 195-199.

Guilbert S, Gontard N. (1995). Technology and applications of edible protective films. *New shelf-life technologies*

*and safety assessments. 148, 49-60.*

Hwang SJ, Rhee GJ, Jo HB, Lee KM, Kim CK. (1993). Alginate beads as controlled release polymeric drug delivery system. *J. Korean Pharm. Sci. 23, 19-26.*

Lee HS, Seo JH. (2002). Preparation of antibacterial agent using alginate and its antibacterial effect. *Korean J. Biotechnol. Bioeng. 17, 63-67.*

Lee SC, Rhim CH, Lee SC. (1997). Characteristics of spray dried polysaccharides for microencapsulation. *J. Korean Food Sci. Technol. 29, 1322-1326.*

Mcowell RH. (1970). New reactions of propylene glycol alginate. *J. Soc. Cosmet. Chem. 21, 441-457.*

Reineccius GA. (1991). Carbohydrates for flavor encapsulation. *Food Technol. 45, 146-149.*

Salib NN, El-Menshawy MA, Ismail AA. (1978). Utilization of sodium alginate in drug microencapsulation. *Pharm. Ind. 40, 1230-1234.*

Yoo YJ, Park KM, Ryu YW, Choi CU. (1990). Vinegar production by *Acetobacter acedti* cell immobilized in calcium alginate. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 5, 167-173.

정수환, 박중곤. (1995). 전세포 고정화 기술의 응용. *Biotechnology News.* 4, 339-347.



## 감사의 글

감사의 글을 시작하면서 지난 2여년의 석사과정을 돌이켜보면, 처음 대학원 생활을 시작하며 가졌던 큰 포부와 굳은 각오가 무색하여 참으로 부끄럽게 느껴집니다. 부족한 이 논문이 완성되기까지 도움을 주신 분들께 지면으로나마 감사의 인사를 올립니다.

먼저 감사한 마음과 함께 죄송한 마음이 앞서는 저의 지도 교수님 - 김선봉 교수님께 고개 숙여 깊은 감사의 인사를 드립니다. 학문에 대한 깊은 열정과 지혜, 사람 된 도리 등을 미처 체 깨닫기 전에 교수님의 슬하를 떠나게 되어 제자 된 도리를 다 못하여서 늘 마음 한 켠이 저렸습니다. 지금의 제가 있기까지는 김선봉 교수님을 비롯하여 아낌없이 많은 가르침을 주신 전병수 교수님, 이양봉 교수님, 조영제 교수님, 양지영 교수님, 안동현 교수님 그리고 장동석 교수님이 계셨기 때문입니다. 다시 한 번 감사드립니다.

나아가 대학이라는 사회를 통해 만나 뵈게 된, 학문에 대한 조언은 물론 돈 주고는 살 수 없는 지혜를 주신 유승재 선배님, 박덕천 선배님, 이영준 선배님, 조상원 선배님, 조승목 선배님, 윤영수 선배님, 박순형 선배님, 박현덕 선배님께도 감사의 마음을 전합니다.

그리고 같은 시기에 함께 동고동락하며 각자의 학업과 연구에 충실했던 많은 선배님과 동기들 - 호수 선배님, 윤주언니, 성희언

니, 진희언니, 진영언니, 현미언니, 권혁 선배님, 재희 선배님, 선미언니, 윤철 선배님, 상민 선배님, 승진 선배님, 철운 선배님, 선희언니, 꽃봉우리 언니, 소영이, 유진 - 에게도 감사의 마음을 전합니다.

무엇보다 보장실 또는 식품화학실험실이라는 곳에서 새로운 등지를 틀고 함께 생활했던 가족 같은 분들이 있습니다. 먼저 항상 제 이야기를 귀담아 들어주셨던 인생선배님이신 진욱 선배님, 배움의 지혜 · 삶의 지혜를 몸소 깨닫게 해준 정은언니, 실장으로서 고생하시면서 성실함의 대명사로 불리 올만한 재환 선배님 감사드립니다. 실험실 생활의 고충을 누구보다 잘 이해해주고 힘이 되어 주었던 웃음이 많은 주련이, 차기 실장으로서 힘든 시기의 실험실을 잘 이끌어 준 든직한 철균오빠, 책임감 있고 야무지게 맡은 일에 충실한 예쁜 유나 - 이 세분이 있었기에 저의 졸업장이 있습니다. 감사드립니다. 또한 가장 오랜 시간 실험실의 버팀목 역할을 하며 선후배의 끈끈한 정을 보여준 대용오빠, 깊은 열정과 성실함이 묻어나는 착한 상훈오빠, 멋지게 세상을 살아갈 줄 아는 지혜로운 멋쟁이 봄비언니, 가벼운 듯 깊은 마음을 지닌 아낌없이 주고 싶은 후배 수연이, 다방면에 출중한 지식과 열정을 가진 감상소년 태완이, 어려운 듯 쉬운 모난 듯 유한 동기 준영이, 자기 관리에 철저하고 계획성 있게 한걸음씩 나아가는 경환이, 감탄사가 절로 나올 만큼 학문에 있어 성실한 재웅이, 실험실 분위기 메이커 이빠할 수 밖에 없는 막내 정희, 함께 생활하진 못했지만 이제 보장실 가족이 되어 반가운 대욱오빠 - 가족같은 이 분들이 있었기에 저의 대학교 생활이 더욱 빛날 수 있었습니다.

또한 대학교 생활의 추억에 큰 부분을 차지하고 있는 동기 주연이, 수선이, 정원이, 현옥이, 호정이, 순성이, 명주, 해림이, 경연이, 미소, 수연이, 신정이, 진경이, 근식이, 성윤이, 성식이, 윤석이 - 앞으로도 함께 추억을 쌓아갔으면 합니다.

학생으로서 사회 초년생으로서 지난 1여년을 지내면서 지금 저의 부족한 논문이 완성되기 까지 안팎으로 도와주시고 힘이 되어 주신 국립수산물품질검사원 인천지원의 전 지원장님이신 최성복 원장님을 비롯하여 현 지원장님이신 홍순문 원장님, 항상 관심과 격려를 잊지 않으신 이홍동 계장님, 유진성 계장님, 이달원 계장님, 이흥기 계장님, 옥윤중 계장님, 김성수 계장님, 최형화 연구사님, 김재현 연구사님, 정현미 연구사님, 이상윤 주사님, 심현빈 주사님, 성명희 선생님, 이경아 선생님, 이영훈 선생님, 주정미 선생님, 이현숙 계장님, 전수원 주임님, 김완훈 주임님 감사드립니다. 저와 늘 함께 생활하며 활력소가 되어준 인생친구이자 술친구 조재범씨, 문학진씨, 경선언니, 혜정언니, 은경언니, 수진씨, 경원이에게도 감사드립니다.

타지에 나와 생활하면서 더욱 가족의 소중함을 깨우치게 되었습니다. 추운 겨울 입대하여 국방의 의무를 다하고 있는 때로는 오빠 같은 듄직함을 지닌 동생과, 이렇게 건강한 몸과 마음을 가질 수 있도록 키워 주시고 조건 없는 사랑과 함께 물심양면으로 지원해 주신 아버지 어머니께 고개 숙여 깊이 감사드리며 이 논문을 바칩니다.