

최 종
연구보고서

고부가가치 마이크로캡슐 제조 신기술 개발 및 산업화

Development and Industrialization of New Technology
for Production of Highly Value Added Microcapsules

2002. 11

주관연구기관 : 부 경 대 학 교

참 여 기 업 : 한 성 기 업 (주)

해 양 수 산 부

제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “고부가가치 마이크로캡슐 제조 신기술 개발 및 산업화” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2002년 11월 20일

주관연구기관명 : 부경대학교

총괄연구책임자 : 김 선 봉

참 여 기 업 명 : 한성기업(주)

연 구 원 : 이 원 동

연 구 원 : 전 병 준

연 구 원 : 이 성

요 약 문

I. 제목

고부가가치 마이크로캡슐 제조 신기술 개발 및 산업화

II. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 목적

- 수입대체와 수출전략형 상품으로서의 캐비어 등 인조어란 제품 개발
- 수산물 유래 특수 기능성 성분의 캡슐화 소재 및 응용 제품 개발
- 산업화 공정 및 제품화 기술 개발로 산업적 제품 생산

2. 중요성

국내 수산가공산업은 '90년대에 들어 세계 연안국의 조업규제와 배타적 경제수역 선포로 인한 원양어장의 축소, 한·중·일간의 새로운 어업질서 구축 등으로 잡는 어업의 생산여건 악화, 연근해 어장 및 어업자원의 한계성 노출, 산업화에 따른 연안 오염의 진전, 수산물의 수입개방 및 세계 무역질서의 변화로 인한 국제 경쟁력 약화 등 그 기반이 흔들리고 있으며 원료난이 심각한 상황이다. 이러한 가운데, 고가, 희귀성의 고부가가치 천연 원료의 부족 상황을 극복하기 위하여 이를 대체할 수 있는 새로운 모조식품 개발이 전세계적인 관심사로 대두되고 있다. 특히 천연어란의 경우, 원료난의 심화와 시장상황의 악화로 대체용 인조어란의 수요가 급증하고 있으므로 인조캐비어 등의 인조어란류와 같이 수입대체 및 수출전략형으로 잠재 시장성이 큰 새로운 수산모조식품 가공기술 개발이 시급히 요구되고 있다. 한편, 수산물 소비 확대의 일환으로써 수산 특수 기능성 소재의 적극적 홍보, 소비와 더불어 새로운 시장 창출을 위하여서는 이들 소재를 이용한 새로운 형태의 신제품개발이 절실하므로 식용 캡슐화 등의 첨단 실용화 신기술에 의한 응용 범위의 확대가 필수적이고 시급히 요구되고 있다 하겠다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 수입대체와 수출전략형 상품으로써 캐비어, 연어알, 날치알 및 lumpfish알 등을 목표 대상으로한 인조어란류 제품과 어유, 콘드로이틴황산, 푸코이단, 오징어 먹즙, 베타카로텐, 비타민 C, 헴철 및 게 엑기스 등 수산물 유래 특수 생리 기능성 소재의 캡슐화 제품을 개발하였다. 이들 각 개발 대상 제품들에 대하여서는 제조 공정 및 제품화 기술 개발로 산업적 제품 생산을 최종 목표로 추진하였다. 아울러, 과제 수행중 업계의 요구로 캡슐화기술을 응용한 기능성 비드 제품의 개발도 추가하여 실시하였다.

1. 캡슐 제조 조건 구명

- 가. 알긴산나트륨과 염화칼슘 농도 등 화학적 요인의 영향
- 나. 캡슐 제조장치의 물리적 요인의 영향

2. 캡슐 제조 장치의 개발

- 가. 캡슐 제조 장치의 기본 설계
- 나. 시험용 및 prototype 캡슐 제조 장치의 개발 및 제작

3. 인조 캐비어 제조 기술 개발

- 가. 제조 최적화 조건
- 나. 산업적 대량생산 공정 확립
- 다. 저장 안정성

4. 인조 연어알, 인조 날치알 및 인조 lumpfish알 제조 기술 개발

- 가. 제조 최적화 조건
- 나. 산업적 대량생산 공정 확립

5. 어유 캡슐 제조 기술 개발

- 가. 어유 캡슐의 제조 최적화 조건
- 나. 어유 캡슐의 제조 특성
- 다. 어유 캡슐의 제조 및 저장 중 산화안정성

6. 수산 기능성 소재의 캡슐 제조 기술 개발

- 가. 기능성 소재 캡슐의 최적 제조 조건
- 나. 기능성 소재 캡슐의 제조 특성

7. 수산 조미 소재의 캡슐 제조 기술 개발

- 가. 게 엑기스 캡슐의 최적 제조 조건
- 나. 게 엑기스 캡슐의 제조 특성

8. 기능성 비드 제품의 제조 기술 개발

- 가. 비드 제품의 제조 공정 설계 및 생산 특성
- 나. 대량 생산 공정 확립

IV. 연구개발 결과 및 활용방안

1. 연구개발 결과

가. 캡슐의 제조 조건 구명

캡슐 제조에 있어서 물리·화학적 인자가 캡슐의 크기, 물성, 막두께, 구형성능 및 화학적 특성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 본 연구에서 대상이 되는 인조어란 등의 식용 연질캡슐 제조를 위해서 겔화 기재로써 0.8%(w/v)의 알긴산나트륨 용액과 겔화 가교제로써 액적의 점도 조절용으로 카르복시메틸셀룰로오스를 1.5%(w/v) 함유하도록 한 1.2%(w/v)의 염화칼슘 용액을 사용하는 것이 최적 조건으로 나타났다. 한편, 물리적 조건 변화에 따른 캡슐의 제조 특성 변화를 살펴 본 결과, 노즐 내경은 1.0 mm 이상인 경우 내경의 크기와 비례하여 캡슐의 크기 및 강도가 증가하였다. 겔화 가교제 액적의 낙하거리에 있어서는 1~30cm 범위에서 캡슐의 크기 변화는 통계학적 유의차가 없었으나, 구형 성형율의 경우 낙하거리가 1cm 이하나 30cm 이상의 경우 평균 85% 이하로 저하하였다. 또한, 반응표면분석법(RSM)을 이용한 통계학적 분석기법으로 겔화 가교제의 투입유속, 교반속도 및 반응시간 등이 캡슐의 제조 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 최적 제조 조건은 교반속도 280rpm, 반응시간 10분 및 겔화 가교제의 투입유속 0.05ml/sec로 나타났다.

나. 캡슐 제조 장치의 개발

Scale-up 이전에 각종 캡슐화 제조 조건 검토에 활용할 수 있도록 설계한 단일 및 이중노즐 겸용의 소량 시험용 캡슐 제조 장치(CAP-T01)를 개발하였다. 아울러, 대량 생산공정 설계와 수율, 생산성 및 제조원가 산출 등에 활용할 수 있는 준 pilot 규모의 멀티노즐형 prototype 캡슐 제조장치(CAP-P01)를 자체적으로 설계 및 제작을 하여 단일막 및 이중막형 캡슐의 생산 기반 여건을 확립하였다. 본 연구는 이 개발 장치들을 활용하여 제반 캡슐의 제조 특성을 구명하고 목표 제품을 개발하였으며, 산업화 공정을 확립하였다.

다. 인조 캐비어 제조 기술 개발

천연의 캐비어와 형태, 물성, 맛 및 색택이 유사한 고품질의 캡슐형 인조 캐비어 제품을 제조하기 위하여 최적화 제조 조건을 구명하고 이를 토대로 산업적 대량 생산 공정을 설계하였다. 그 결과, 인조 캐비어 제품의 제조 최적화 조건은 단일 노즐의 사용과, 1.5%(w/v) CMC 및 각종 조미소재를 함유하는 1.2%(w/v) 염화칼슘용액을 겔화 가교제로, 0.8%(w/v)의 알긴산나트륨 용액을 겔화 기재로 사용한 경우, 최종 제품의 크기가 약 3.0mm, 중량이 약 0.02g/개로써 천연 캐비어 중 beluga형과 매우 유사하였다. 이때 천연 캐비어와 유사한 색택 발현을 위하여 천연색소로써 오징어 먹즙을 이용하였다. 산업적 대량 생산공정은 먼저 겔화 가교제 및 기재 용액 제조하고, 캡슐화한 후, 수세한 다음 안정화시키고 염지, 수세과정을 거쳐 체선별하였다. 이후 열탕살균 후 냉각하고 후조미하여 병에 넣어 포장하였다. Prototype의 캡슐화 장치를 이용할 경우 생산성은 1.1kg/6hr · day(노즐 1개당 기준), 수율은 원부재료 중량 기준 160%, 그리고 제조원가는 1,904원/100g 병으로 이는 시판 beluga형 천연 캐비어와 대비할 경우 약 1/140 수준이었다. 한편, 저장 안정성 시험 결과, 10℃ 이하 냉장 조건에서 6개월 정도 보존이 가능하였다. 본 인조 캐비어 제품은 연구기간 중 참여기업을 통하여 산업화를 실현하여 국내외에 시판되었다.

라. 인조 연어알, 인조 날치알 및 인조 lumpfish알 제조 기술 개발

주요 시판 천연어란과 유사한 각종 인조어란류 제품의 제조를 위해 인조 연어알, 인조 날치알 및 인조 lumpfish알의 최적화 제조 기술을 개발하였다. 인조 연어알의 경우, 알 내부에 동공이 있는 천연의 연어알과 유사하게 할 목적으로 이중노즐을 사용하여 내부노즐 중에 어유를 주입하도록 설계하였다. 겔화 기재 및 겔화 가교제의 농도는 인조 캐비어 제조의 경우와 동일하였으나, 알긴산나트륨 용액 중에 천연 색소 및 조미소재를 첨가하여 제조하였다. 산업적 대량 생산공정과 동일하며, 단 이중노즐을 사용하는 것만 상이하였다. 최종 제품의 크기는 약 6.0mm, 중량은 약 0.09g/개로써 천연의 연어알과 매우 유사하였다. Prototype의 캡슐화 장치를 이용할 경우 생산성은 1.3kg/6 hr · day(노즐 1개당 기준), 수율은 원부재료 중량 기준 90%, 그리고 제조원가는 853원/100g 병으로 이는 시판 천연 연어알과 대비할 경우 약 1/3 수준이었다. 인조 날치알의 경우, 단일노즐을 사용하였으며, 물성증강과 색택 발현을 위하여 1.5%(w/v)의 CMC 및 색소제제를 함유하는 염화칼슘 용액을 겔화 가교제로, 그리고 1.0%의 알긴산트륨 용액을 겔화 기재로 사용하였다. 최종 제품의 크기는 약 1.8mm, 중량은 약 0.03g/개 이었다. 대량 생산공정은 인조 캐비어와 동일하며, 생산성은 0.6kg/6hr · day(노즐 1개당 기준), 수율은 90%, 그리고 제조원가는 849원/100g 병으로 시판 천연 날치알 대비 약 1/1.4 수준으로 나타났다. 한편, 인조 lumpfish알의 경우는 인조 연어알의 제조의 경우와 제조 조건 및 대량 생산공정이 동일하나 안정화 공정에서 색소를 고정화하였다. 이 때 최종 제품의 규격은 크기가

약 2.0mm, 중량은 약 0.05g/개로 나타났다. 그리고 생산성은 0.4kg/6hr · day(노즐 1개당 기준), 수율은 80%, 그리고 제조원가는 black형 및 red형이 각각 928원(black형), 914원(red형)/100g병으로 시판 천연 lumpfish알과 대비하여 약 1/5 수준으로 나타났다.

마. 어유 캡슐 제조 기술 개발

어유를 캡슐화한 후 어유의 첨가비율에 따른 캡슐의 이화학적인 특성을 살펴 보았으며, 캡슐 제조시의 각 조건들이 제조된 캡슐의 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보았다. 또한, 최적화된 조건에서 캡슐을 제조하여 내부에 포획된 어유의 산화안정성을 측정하였으며, 산화안정성을 높이기 위한 캡슐제조 조건을 검색하였다. 그 결과, 캡슐의 크기와 막두께는 어유의 첨가비율에 큰 영향을 받지 않았다. 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% 이상이면 큰 변화가 나타나지 않았으며, 캡슐화율은 어유의 첨가비율이 증가할수록 증가하다가 어유의 첨가비율이 30% 이상이면서부터는 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다.

어유의 첨가비율, 알긴산 용액의 교반속도, CMC와 CaCl₂ 및 어유 혼합용액의 낙하속도 등이 캡슐의 특성에 미치는 영향을 살펴본 결과, 구형성능은 알긴산 용액의 교반속도에 가장 큰 영향을 받으며, 그 다음이 어유의 첨가비율로 나타났다. 또한 이때의 통계적 최적조건은 어유의 첨가비율 21.62%, 혼합용액의 낙하속도 0.060ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 285.34rpm 이었으며, 이때의 구형성능은 95.02%로 나타났다. 캡슐당 어유량 역시 알긴산 용액의 교반속도에 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 어유의 첨가비율과 혼합용액의 낙하속도가 캡슐당 어유량에 미치는 영향은 비슷한 것으로 나타났다. 또한 이때의 통계적 최적조건은 어유의 첨가비율 38.52%, 혼합용액의 낙하속도 0.041ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 285.73rpm으로 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 28.04%, 혼합용액의 낙하속도 0.067ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 290.03rpm으로 나타났으며, 이때의 캡슐화율은 76.34%로 나타났다.

한편, 최적화 조건에서 캡슐을 제조하여 캡슐화된 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, 항산화제를 첨가하여 이중노즐로 캡슐을 제조하였을 경우에는 37℃에서 4일간 저장하더라도 산화가 거의 일어나지 않았다.

한편, 단일노즐을 이용하여 제조한 캡슐의 산화안정성을 높이기 위하여 각종 항산화제를 첨가하거나 질소치환 등의 방법을 사용한 결과, 각종 항산화제를 첨가하였을 때에는 항산화제를 첨가하지 않은 캡슐보다 산화가 느리게 일어났으나, 캡슐화시키지 않은 어유보다 산화가 더 빨리 일어났다. 하지만, 질소치환을 하여 단일노즐로 어유를 캡슐화하였을 때에는 캡슐화하지 않은 어유보다 산화안정성이 더 뛰어났다.

바. 수산 기능성 소재의 캡슐 제조 기술 개발

수산물 유래 유효 생리기능성 소재의 캡슐화 최적 조건 및 제조 캡슐의 특성을 구명하였다. 이 때 캡슐의 제조 조건은 어유 캡슐의 최적 제조 조건과 동일하였다. 콘드로이틴황산 캡슐의 제조 특성을 살펴보면, 첨가 농도 10% 이상의 경우, 캡슐화율 및 물성변화가 심하였으며, 특히 캡슐의 막두께의 경우 농도 증가에 따라 급격히 감소하여 물리적 강도가 극히 약화되었다. 푸코이단 캡슐의 경우는, 다른 소재에 비하여 막두께를 비롯한 파열강도 및 파열심도 등이 상대적으로 매우 높은 값을 나타내어 물성학적으로 강도와 탄성이 강한 캡슐이 제조되어 강인한 물성을 요구하는 캡슐 제조 등에 응용 가능성이 높을 것으로 사료되었다. 기타 오징어 먹즙, 헴철, 비타민 C 및 베타 카로틴을 이용하여 제조한 캡슐의 경우, 수용성의 헴철과 비타민 C의 경우, 캡슐화율이 현저히 저하하여 10~15% 수준으로 매우 낮게 나타났지만, 헴철의 경우는 다른 소재에 비하여 파열강도와 변형심도값이 상대적으로 높게 나타났다.

사. 수산 조미 소재의 캡슐 제조 기술 개발

수산물 조미 소재 중 가장 다량으로 사용되고 있는 게 엑기스 원료의 캡슐화 최적 조건 및 제조 캡슐의 특성을 구명하였다. 게 엑기스 캡슐의 제조 조건은 1.5%(w/v)의 CMC를 함유하는 1.2%(w/v)의 염화칼슘 용액을 겔화 가교제로, 0.8%(w/v)의 알긴산나트륨 용액을 겔화 기재로 사용하였으며, 이때 게 엑기스 용액은 염화칼슘 용액에 용해하여 캡슐화하였다. 캡슐화 장치에 사용한 노즐은 단일 노즐로써 유속 0.05ml/sec, 교반속도 150rpm 및 액적의 낙하거리를 15cm로 하였다. 그 결과 제조된 게 엑기스 캡슐의 크기 범위는 3.0~6.0mm로써 20%와 30%의 첨가 농도 구간에서 통계학적인 유의차는 없었다. 그리고, 막두께는 185~270 μ m, 구형성능은 45~85% 범위를 나타내었다. 한편, 캡슐의 물성에 있어서는 파열강도가 1.0~3.5kg, 파열심도는 1.0~1.6mm 범위를 나타내었다. 캡슐화율은 첨가농도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소하여 20% 이상 첨가 농도에서 약 50% 이하의 수준으로 저하하였다. 캡슐 중의 조단백질 함량은 첨가농도 20%까지 증가하였으나 이후 다시 급격하게 감소하였으며, 20% 첨가 농도의 경우, 평균 약 300 μ g의 함량을 나타내었다.

아. 기능성 비드 제품의 제조 기술 개발

캡슐화 기술 및 장치를 응용한 각종 가공제품 첨가용 기능성 비드(bead)제품의 제조 기술을 개발하고자 하였다. 이러한 비드형 제품은 각종 가공제품 제조 end user들의 요구에 의해 과제 수행 중에 실시하였는데, 주로 호상 요구르트, 햄·소세지 첨가용 및 피자·제과·제빵의 토핑 혹은 스프레드용의 새로운 소재로 그 수요가 점증할 것으로 생각된다. 그리고 비드형은 캡슐과 비교하여 제조가 용이하고 응용성이 양호하며, 각종 색소 및 향기성분의 첨가와 발현이 용이하다는 이점외에도 캡슐 제조시와는 달리 물리적 요인의 영향을 크게 받지 않아 제품 불량률이 낮고, 생산성(캡슐 대비 약 3배 이상)이 높다는 장점이 있었다. 비드형 제품의 산업적 대량 생산 공정은 젤화 기재 및 가교제 용액을 제조하여 이들 용액에 부재료를 적량 용해하여 캡슐 제조시와는 반대로 젤화 기재를 젤화 가교제 용액 중에 액적을 낙하시킴으로서 비드화하였다. 이후 제조된 캡슐을 염화칼슘 용액 중에서 안정화한 후 체선별하고 열탕 중에서 1차 살균하고 수분을 조정된 다음 tin can 등에 포장하고 재차 살균하도록 하였다. 이때 생산성은 3.0kg/6hr·day(노즐 1개당 기준), 수율은 70%, 그리고 제조원가는 1,500~2,000원/1kg으로써 시판 호상요구르트용 젤리 가격에 약 1/2 수준으로 나타났다.

2. 활용방안

천연의 수산물 소재를 이용한 고가의 천연어란 대체품 개발로 게맛살 성공 신화에 버금가는 수산모조식품 제조 기술을 확보하고, 수산물 유래의 영양, 생리 기능성 및 향미 성분 등 기능성 식품소재의 식용 연질 캡슐 응용 제품의 제조 신기술 개발을 확보하였다. 이를 토대로 하여 수입대체 및 수출전략형 수산 신제품 개발로 국내 수산가공산업의 수출용 고부가가치 산업화 유도 및 수출기반 확보를 유도하고자 한다. 즉, WTO 체제하에서의 능동적인 대처로 수산가공산업의 경쟁력 확보와 기존 수산가공제품의 단순한 이미지 탈피 및 새로운 소비 창출 및 확대를 통해 안정적이고 경제적인 수산가공산업의 활성화에 활용하고자 한다. 한편, 본 연구과제를 통해 개발된 산업적 이용 가능성이 높은 연질 캡슐화 기술은 향후 생명공학, 방향제 및 화장품산업 등 타분야에 기술적 접목 및 파급효과가 기대된다.

SUMMARY

I. Subject

Development and industrialization of new technology for production of highly value added microcapsules

II. Purpose and Importance of Research Development

1. Purpose

- To develop imitation fish roe such as caviar as import substitution and export strategic products.
- To develop materials with functional marine products for encapsulation and applied products.
- To produce industrial products by developing industrial processes and product manufacturing technology.

2. Importance

Domestic fishery product processing industry is suffering raw material shortage resulted from international environment changes including the reduction of distant fishing fields because of operation regulations of coastal countries and proclamation of exclusive economic zones in 1990s, degradation of fishery manufacturing conditions because of new fishing industry order between Korea, China and Japan, limitation of coastal fishing field and fishery resources, progress of pollution due to industrialization, and opening domestic market for fishery products and the loss of competitiveness in international market due to the change of world trade order. In this situation, to overcome the shortage of expensive, rare, highly value-added raw materials, new imitation material development attracts attention internationally. In particular, regarding natural fish roe, the demand of imitation fish roe is increasing dramatically because of the difficulties in getting natural fish roe and the bad market situations. Therefore it is urgently needed to develop imitation fishery products processing technology such as imitation fish roes

including caviar as substitution for import and strategy for export. On the other hand, to expand fishery product consumption, it is needed to promote functional materials actively. To create a new market for the consumption of new functional materials, new type products should be developed from the materials. Therefore the application scope should be expanded using high-tech practical new technology such as edible encapsulation process.

III. Content and Range of Research Development

In this study, imitation fish roe products targeted to caviar, salmon roe, flying fish roe and lumpfish roe were developed as import substitution and export strategic products, and special physiologically functional capsules such as fish oil, chondroitin sulfate, fucoidan, squid ink, β -carotene, vitamin C, heme-iron and crab extractives were developed. For each target product, industrial production was pursued through developing the manufacturing process and product technology. Moreover, during the project, functional bead products were additionally developed applying encapsulation technology with the demand of the industrial field.

1. Determination of the optimized encapsulation conditions

- a. Effects of chemical factors such as the concentration of sodium alginate and calcium chloride
- b. Effects of physical factors of capsule manufacturing device

2. Capsule manufacturing device development

- a. Basic design of capsule manufacturing device
- b. Development and production of pilot and prototype capsule manufacturing device

3. Imitation caviar manufacturing technology development

- a. Manufacturing optimization conditions
- b. Establishment of industrial mass production process
- c. Storage stability

4. Imitation salmon roe, imitation flying fish roe and imitation lumpfish roe manufacturing technology development

- a. Manufacturing optimization conditions

- b. Establishment of industrial mass production process

5. Fish oil encapsulation technology development

- a. Manufacturing optimization conditions of fish oil capsules
- b. Manufacturing characteristics of fish oil capsules
- c. Oxidation stability during the production and storage of fish oil capsules

6. Encapsulation manufacturing technology development of functional materials derived from marine products

- a. Optimal manufacturing conditions of each functional material capsule
- b. Manufacturing characteristics of each functional material capsule

7. Encapsulation manufacturing technology development of seasoning materials derived from marine products

- a. Optimal manufacturing conditions of crab extractives capsules
- b. Manufacturing characteristics of crab extractives capsules

8. Functional bead products manufacturing technology development

- a. Manufacturing process design and productive characteristics of bead products
- b. Establishment of large scale manufacturing process

IV. Research Development Results and Application Scope

1. Research development results

a. Determination of the optimized encapsulation conditions

Regarding the manufacturing of capsules, the effects of physical and chemical factors on the size of capsules, material characteristics, membrane thickness, sphericity performance and chemical characteristics were reviewed. Accordingly, for manufacturing edible soft capsules for imitation fish roe, the optimal conditions were as follows; 0.8%(w/v) sodium alginate solution as gelling agent, 1.2%(w/v) calcium chloride solution containing 1.5%(w/v) carboxymethyl cellulose(CMC) as gelling crosslink agent. On the other hand, for the change of capsule manufacturing characteristics change according to physical condition change, when the inner diameter of the nozzle is over 1.0mm, the strength and size of capsules are increased in the proportion of the size of inner diameter. Regarding the flying distance of

gelling crosslink agent droplets, within 1~30cm scope, the size of capsules did not show statistically significant difference. However, in case of sphericity performance rate, when the flying distance is less than 1cm or more than 30cm, it was reduced to less than 85%. Additionally, when the effects of input velocity of gelling crosslink agent, agitation speed and reaction time on the capsule manufacturing characteristics using statistical analysis method such as Response Surface Methodology(RSM) were reviewed, the most optimal manufacturing conditions were as follows; 280rpm of stirring speed, 10 minutes of reaction time and 0.05mL/sec of gelling crosslink agent input velocity.

b. Capsule manufacturing device development

In this project, single and double nozzle dual use test capsule manufacturing device(CAP-T01) was developed which can be utilized in reviewing encapsulation manufacturing conditions before scale-up. Additionally, semi pilot scale multi nozzle type prototype capsule manufacturing device(CAP-P01) was designed and manufactured that can be used in large scale manufacturing process design and utilized in encalculation of yield, productivity and manufacturing cost. Based on them, single membrane and double membrane type capsule manufacturing foundation was established. In this project, manufacturing characteristics of the capsules were specified and target products were developed and industrial processes were established.

c. Imitation caviar manufacturing technology development

To manufacture high quality capsule type imitation caviar products, which have similar shape, material characteristics, taste and color, optimal manufacturing conditions were specified and industrial mass production process was designed based on those conditions. Accordingly, for manufacturing imitation caviar products, the optimal conditions were as follows; the use of single nozzle, 1.5%(w/v) CMC, 1.2%(w/v) calcium chloride containing various seasonings, gelling crosslink agent, and 0.8%(w/v) of sodium alginate solution as gelling agent. In this case the size of the final product was approximately 3.0mm and the weight of the produce was 0.02g each, which was very similar to beluga type natural caviar. To make the color similar to natural caviar, squid ink was used. For industrial mass production process, gelling crosslink agent and gelling agent solutions were manufactured first. And then they were encapsulated, washed, stabilized and sieved after salting and cleaning processes. When encapsulation device of prototype was used, the productivity was 1.1kg/6hr·day(per nozzle), yield was approximately 160% of

material weight and the production cost was 1,904won/100g bottle, which was approximately 1/140 comparing to beluga type natural caviar. On the other hand, from storage stability test result, they could be stored for approximately 6 months under 10°C. Industrialization of the imitation caviar was realized during the research period by one participating sponsor and sold to both domestic market and international market.

d. Imitation salmon roe, imitation flying fish roe and imitation lumpfish roe manufacturing technology development

The most optimal manufacturing technology for imitation salmon roe, flying fish roe and lumpfish roe was developed to manufacture various imitation fish roes similar to natural fish roes in the market. In case of imitation salmon roe, it was designed to use double nozzles and inject fish oil in the internal nozzle to make them similar to natural salmon roe that have cavities inside of the roe. The concentration of gelling agent and gelling crosslink agent was identical to the manufacturing of imitation caviar, except that it added natural color and seasoning to sodium alginate solution. Most of the processes are similar to industrial mass production process and the only difference is to use a double nozzle. The size of final products was approximately 6.0mm and the weight was 0.09g/each, which were very similar to those of natural salmon roe. When using prototype encapsulation device, the productivity was 1.3kg/6hr · day(per nozzle), yield was approximately 90% of material weight and the production cost was 853won/100g bottle, which was approximately 1/3 comparing to natural salmon roe in the market. In case of imitation flying fish roe, a single nozzle was used. For material characteristics enforcement and color embodiment, calcium chloride solution containing 1.5%(w/v) CMC and colors was used as gelling crosslink agent, and 1.0% sodium alginate was used as gelling agent. The size of final products was approximately 1.8mm and the weight was 0.03g/each. The mass production process was similar to that of imitation caviar. The productivity was 0.6kg/6hr · day(per nozzle), yield was approximately 90% of material weight and the production cost was 849won/100g bottle, which was approximately 1/1.4 comparing to natural flying fish roe in the market. On the other hand, in case of imitation lumpfish roe, most of manufacturing conditions and mass production processes were similar to those of imitation salmon roe. The only difference was to fix color in the stabilization process. The size of final products was approximately 2.0mm and the weight was 0.05g/each. The productivity was 0.4kg/6hr · day(per nozzle), yield was approximately 80% and the production cost was 928won(black type), 914won(red type)/100g bottle, which was approximately 1/5 of natural lumpfish roe in the market.

e. Fish oil encapsulation technology development

In this process, fish oil was encapsulated and the physicochemical characteristics of capsules were investigated by adding different amount of fish oil. Additionally it was also investigated what kind of impacts that manufacturing conditions would make on the manufactured capsules. Moreover, oxidation stability of fish oil captured inside of the capsule was measured in the most optimal conditions and the most optimal encapsulation condition was investigated to improve oxidation stability. Accordingly, the size and thickness of the membrane was not greatly influence by the addition rate of fish oil. Sphericity performance was decreasing gradually according as fish oil adding proportion was increasing. Rupture strength and deformation depth of capsules were decreasing when the fish oil adding proportion was increasing. Oil amount per capsule was increasing as the fish oil adding proportion was increasing. However, it did not show big change once the fish oil adding proportion arrived at 40%. Encapsulation rate was increasing as the fish oil adding proportion was increasing and it was decreasing gradually after the fish oil adding proportion was over 30%.

The factors influencing the characteristics of capsules such as the proportion of fish oil addition, stirring speed of sodium alginate solution and dropping speed of the compound liquid of CMC, CaCl_2 and fish oil were investigated. Sphericity performance was influenced most by the stirring speed of sodium alginate solution. The next influencing factor was the fish oil adding proportion. The statistically optimal conditions were as follows; fish oil adding proportion was 21.62%, the dropping speed of compound mixture was 0.060ml/sec and the stirring speed of sodium alginate solution was 285.34rpm. Sphericity performance at this time was shown as 95.02%. The amount of fish oil per capsule was influenced most by the stirring speed of sodium alginate solution and the adding proportion and dropping speed made similar impacts on the amount of fish oil per capsule. The statistically optimal conditions were 38.52% of fish oil adding proportion, 0.041ml/sec of dropping speed of compound, 285.73rpm of the stirring speed of alginic acid solution. The amount of fish oil per capsule at this time was 3.94mg. The most influencing factor on encapsulation rate was the stirring speed of sodium alginate solution and fish oil adding proportion and the dropping speed of compound mixture made same level influence. The statistically most optimal conditions were 28.04% of fish oil adding proportion, 0.067ml/sec of dropping speed of compound, 290.03rpm of the stirring speed of sodium alginate solution. The encapsulation rate under this condition was 76.34%.

When oxidation stability of capsulated fish oil in the capsules

manufactured under the most optimal conditions was investigated, capsules manufactured using a single nozzle seemed to oxidized more easily than those that were not encapsulated. However capsules manufactured using double nozzles were better at oxidation stability than those that were not encapsulated. Those manufactured with double nozzles by adding antioxidants did not show any oxidation even after 4 days storage at 37°C. When various antioxidants were added or N₂ gas treatment was used to enhance oxidation stability of the capsules manufactured using a single nozzle, those with antioxidants showed slower oxidation than those without antioxidants. However they were more easily oxidized than those that were not encapsulated. However if encapsulating with a single nozzle with N₂ gas treatment, those showed remarkable oxidation stability and they showed slower oxidation than those that were not encapsulated.

f. Encapsulation manufacturing technology development of functional materials derived from marine products

In this study, the most optimal conditions of encapsulation of functional materials derived from marine products and the characteristics of the manufactured capsules were specified. The manufacturing conditions of the capsule were the same as the most optimal conditions for fish oil capsule manufacturing. Looking into the manufacturing characteristics of chondroitin sulfate capsule, encapsulation efficiency and material changes were extreme when adding concentration was over 10%. In particular, the thickness of capsule membrane was reduced dramatically according to the increase of concentration so that the physical strength was weakened greatly. In case of fucoïdan capsule, they showed relatively higher value in membrane thickness as well as rupture strength and deformation depth. As they showed strong elasticity and strength, they can be used for the encapsulation requiring strong material characteristics. In case of capsules using squid ink, heme-iron, vitamin C and β-carotene, those that used water soluble heme-iron and vitamin C showed very low encapsulation efficiency such as 10~15%. However, in case of heme-iron, it showed relatively high rupture strength and deformation depth values.

g. Encapsulation manufacturing technology development of seasoning materials derived from marine products

The most optimal conditions for encapsulation of crab extractives, which was most widely used among seasoning material derived from marine products, and the characteristics of manufactured capsules were studied. The manufacturing conditions of the capsules were 1.2%(w/v) calcium chloride solution containing

1.5%(w/v) CMC was used as gelling crosslink agent and 0.8%(w/v) sodium alginate solution was used as gelling agent. Crab extractives was dissolved in calcium chloride solution and encapsulated. A single nozzle was used for the process and the flowing velocity was 0.05ml/sec, stirring speed was 150rpm and droplets falling distance was 15cm. The size of the manufactured crab extractives capsules was 3.0~6.0mm and they did not show any statistical significance in the slot of 20% and 30% adding concentration. The membrane thickness was 185~270 μ m and sphericity performance was within 45~85%. In material characteristics of capsules, rupture strength was 1.0~3.5kg and deformation depth was within the scope of 1.0~1.6mm. Encapsulation efficiency was reduced almost straightly according as adding concentration was increasing. When adding concentration was over 20%, it was reduced down to 50%. The content of crude protein in capsules was increased till adding concentration became 20% but it was reduced rapidly. In case of 20% concentration, it was approximately 300 μ g.

h. Functional bead products manufacturing technology development

In this study, it was tried to develop functional bead products as an additive to various processing products utilizing encapsulation technology and devices. These bead products were researched according to the requests of the various processing products manufacturing end users. It seems that there will be great demand mainly in yogurt, additives for hams and sausages, toppings for pizza, bread and bakery and spreads. Beads are easy to manufacture and easy to utilize comparing to capsules. Moreover it is easy to add various colors and flavors and they are not much influenced by other physical factors unlike capsules. Therefore non-conformity rate is very low and productivity is high(about 3 times higher than capsules). For mass production, gelling agent and gelling crosslink agent solutions were manufactured, other materials were solved to the solution and gelling agent was dropped into gelling crosslink agent solution to make beads. It was just reverse process of capsule manufacturing. Manufactured capsules were stabilized in calcium chloride solution, sieved, sterilized in hot tub to adjust water content, wrapped in tin cans and re-sterilized. The productivity was 3.0kg/6hr · day(per nozzle), yield 70%, manufacturing cost 1,500~2,000won/1kg, which was 1/2 level of jelly for yogurt in the market.

2. Application Scope

In this study, we succeeded in developing expensive natural fish roe

substitution product with imitation fishery product manufacturing technology and secure new technology to manufacture soft capsule applied products of functional food materials containing nutrients, physiological functions, taste and flavor. Based on this we would like to develop new products for import substitution and export strategy, and introduce highly value added industrialization and export foundation to domestic fishery processing industry. In other words, we would like to utilize this technology to activate stable and economic fishery processing industry by avoiding simple image of existing fishery processed goods, competitiveness of fishery processing food industry with active response under WTO, creating and expanding new consumption. On the other hand, the soft capsule technology that has been developed in this project can be used in other fields such as biotechnology, aromatics or cosmetics industry.

CONTENTS

Submitting paper	1
SUMMARY in Korean	2
SUMMARY	9
CONTENTS	18
CONTENTS in Korean	22
Chapter 1 Introduction	26
Chapter 2 Determination of the Optimized Encapsulation Conditions	31
Section 1 Introduction	31
Section 2 Materials and Methods	31
Section 3 Results and Discussion	34
1. The effects of sodium alginate and calcium chloride concentrations	34
a. Size of capsules	34
b. Textural properties	34
c. Sphericity performance	34
d. Sensory properties	38
2. The effects of physical conditions	39
a. Changes of capsule size and texture as affected by the inner diameter of nozzles ..	39
b. The effects of capsule as affected by the dropping height of droplets	41
c. The effects of capsule as affected by stirring speed, reaction time and flow rate ..	41
Section 4 Conclusions and Summary	47
Chapter 3 Capsule Manufacturing Device Development	48
Section 1 Introduction	48
Section 2 Materials and Methods	48
Section 3 Results and Discussion	49
1. Testing device for capsule manufacturing with single and double nozzle(CAP-T01) ..	49
a. The composition of device	49
b. Characteristics of device	50
2. Prototypic device for capsule manufacturing with multi nozzle(CAP-P01)	50

a. The composition of device	50
b. Characteristics of device	51
Section 4 Conclusions and Summary	51
Chapter 4 Imitation Caviar Manufacturing Technology Development	52
Section 1 Introduction	52
Section 2 Materials and Methods	53
Section 3 Results and Discussion	53
1. Proximate composition of various natural fish roes	53
2. Imitation caviar manufacturing technology development	54
a. Manufacturing optimization conditions	54
b. Establishment of industrial mass production process	56
c. Storage stability	56
Section 4 Conclusions and Summary	59
Chapter 5 Imitation Salmon Roe, Imitation Flying Fish Roe and Imitation Lumpfish Roe Manufacturing Technology Development	60
Section 1 Introduction	60
Section 2 Materials and Methods	61
Section 3 Results and Discussion	62
1. Imitation salmon roe manufacturing technology development	62
a. Manufacturing optimization conditions of salmon roe	62
b. Establishment of industrial mass production process of salmon roe	62
2. Imitation flying fish roe manufacturing technology development	64
a. Manufacturing optimization conditions of flying fish roe	64
b. Establishment of industrial mass production process of flying fish roe	64
3. Imitation lumpfish roe manufacturing technology development	64
a. Manufacturing optimization conditions of lumpfish roe	64
b. Establishment of industrial mass production process of lumpfish roe	66
4. Production characteristics of imitation fish roes	66
5. Estimated production cost of imitation fish roes	68
Section 4 Conclusions and Summary	69
Chapter 6 Fish Oil Encapsulation Technology Development	71
Section 1 Introduction	71

Section 2 Materials and Methods	72
Section 3 Results and Discussion	76
1. Characteristics of fish oil capsule	76
a. Size and membrane thickness of fish oil capsule	76
b. Sphericity performance of fish oil capsule	78
c. Rupture strength and deformation depth	79
d. Fish oil concentration per fish oil capsule	81
e. Encapsulation efficiency	83
2. Response surface methodology(RSM) for factors having influence on capsule	84
a. Response surface methodology for sphericity performance	84
b. Response surface methodology for fish oil concentration per fish oil capsule	88
c. Response surface methodology for encapsulation efficiency	91
3. Oxidation stability during storage of fish oil capsule	94
Section 4 Conclusions and Summary	97

Chapter 7 Encapsulation Manufacturing Technology Development of Functional

Materials Derived from Marine Products	99
Section 1 Introduction	99
Section 2 Materials and Methods	100
Section 3 Results and Discussion	102
1. Manufacturing characteristics of chondroitin sulfate capsule	102
a. Changes of size, membrane thickness and sphericity as affected by concentration of chondroitin sulfate	102
b. Changes of physical properties as affected by concentration of chondroitin sulfate	104
c. Changes of encapsulation efficiency and chondroitin sulfate content per capsule as affected by concentration of chondroitin sulfate	106
d. Changes of viscosity and specific gravity as affected by concentration of chondroitin sulfate	106
e. Optimal concentration of chondroitin sulfate	106
2. Manufacturing characteristics of fucoidan capsule	109
a. Optimal extraction conditions of crude fucoidan	109
b. Changes of size, membrane thickness and sphericity as affected by concentration of fucoidan	110
c. Changes of physical properties as affected by concentration of fucoidan	110

d. Changes of total sugar content per capsule as affected by concentration of fucoidan	110
e. Optimal concentration of fucoidan	111
3. Manufacturing characteristics of the other functional material capsules	121
a. Manufacturing conditions of squid ink, heme-iron, vitamin C and β -carotene capsule	121
b. Manufacturing characteristics of functional materials capsules	121
Section 4 Conclusions and Summary	122
Chapter 7 Encapsulation Manufacturing Technology Development of Seasoning Materials Derived from Marine Products	123
Section 1 Introduction	123
Section 2 Materials and Methods	123
Section 3 Results and Discussion	124
1. Optimal manufacturing conditions of crab extractives capsules	124
2. Manufacturing characteristics of crab extractives capsules	124
a. Changes of size, membrane thickness and sphericity as affected by concentration of crab extractives	124
b. Changes of physical properties as affected by concentration of crab extractives	125
c. Changes of encapsulation efficiency and crude protein content per capsule as affected by concentration of crab extractives	125
Section 4 Conclusions and Summary	129
Chapter 9 Functional Bead Products Manufacturing Technology Development	130
Section 1 Introduction	130
Section 2 Materials and Methods	130
Section 3 Results and Discussion	131
1. Manufacturing process and productive characteristics	131
2. Establishment of large scale manufacturing process of functional bead product	131
3. Productivity, yield and estimated production cost of functional bead product	132
Section 4 Conclusions and Summary	132
Chapter 10 The Fruit of the Study	130
References	130

목 차

제출문	1
요약문	2
SUMMARY	9
CONTENTS	18
목차	22
제 1 장 서론	26
제 2 장 캡슐 제조 조건 구명	31
제 1 절 서론	31
제 2 절 재료 및 방법	31
제 3 절 결과 및 고찰	34
1. 알긴산 나트륨과 염화칼슘 농도 변화에 따른 캡슐의 특성 변화	34
가. 캡슐의 크기 변화	34
나. 캡슐의 물성 변화	34
다. 캡슐의 구형 성형을 변화	34
라. 캡슐의 쓴맛에 미치는 영향	38
2. 물리적 조건 변화에 따른 캡슐의 특성 변화	39
가. 노즐의 내경 크기별 캡슐의 크기 및 물성의 변화	39
나. 젤화 가교제 액적의 낙하거리가 캡슐의 특성에 미치는 영향	41
다. 교반 속도, 반응 시간 및 젤화 가교제 투입 유속이 캡슐의 특성에 미치는 영향	41
제 4 절 결론 및 요약	47
제 3 장 캡슐 제조 장치 개발	48
제 1 절 서론	48
제 2 절 재료 및 방법	48
제 3 절 결과 및 고찰	49
1. 단일 및 이중 노즐 겸용 캡슐 제조 시험 장치(CAP-T01)	49

가. 장치의 구성	49
나. 장치의 특징	50
2. Prototype 캡슐 제조장치(CAP-P01)	50
가. 장치의 구성	50
나. 장치의 특징	51
제 4 절 결론 및 요약	51
제 4 장 인조 캐비어 제조 기술 개발	52
제 1 절 서론	52
제 2 절 재료 및 방법	53
제 3 절 결과 및 고찰	53
1. 천연 어란의 일반성분 조성	53
2. 인조 캐비어의 제조 기술 개발	54
가. 인조 캐비어 제조 최적화 조건 구명	54
나. 인조 캐비어 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립	56
다. 인조 캐비어 제품의 저장 안정성	56
제 4 절 결론 및 요약	59
제 5 장 인조 연어알, 인조 날치알 및 인조 lumpfish알 제조 기술 개발	60
제 1 절 서론	60
제 2 절 재료 및 방법	61
제 3 절 결과 및 고찰	62
1. 인조 연어알의 제조 기술 개발	62
가. 인조 연어알 제조 최적화 조건 구명	62
나. 인조 연어알 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립	62
2. 인조 날치알의 제조 기술 개발	64
가. 인조 날치알 제조 최적화 조건 구명	64
나. 인조 날치알 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립	64
3. 인조 lumpfish알의 제조 기술 개발	64
가. 인조 lumpfish알 제조 최적화 조건 구명	64
나. 인조 lumpfish알 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립	66
4. 개발 인조 어란류의 생산성 및 수율 특성	66
5. 개발 인조 어란류의 추정 제조 원가	68
제 4 절 결론 및 요약	69

제 6 장 어유 캡슐 제조 기술 개발	71
제 1 절 서론	71
제 2 절 재료 및 방법	72
제 3 절 결과 및 고찰	76
1. 어유 캡슐의 제조 특성	76
가. 캡슐의 크기 및 막두께	76
나. 구형성능	78
다. 파열강도 및 변형심도	79
라. 캡슐당 어유량	81
마. 캡슐화율	83
2. 캡슐의 특성에 영향을 주는 요인에 대한 반응표면분석(RSM)	84
가. 캡슐의 구형성능에 대한 반응표면분석	84
나. 캡슐당 어유량에 대한 반응표면분석	88
다. 캡슐화율에 대한 반응표면분석	91
3. 어유 캡슐의 저장중 산화안정성	94
제 4 절 결론 및 요약	97
제 7 장 수산 기능성 소재의 캡슐 제조 기술 개발	99
제 1 절 서론	99
제 2 절 재료 및 방법	100
제 3 절 결과 및 고찰	102
1. 콘드로이틴황산 캡슐의 제조 특성	102
가. 콘드로이틴황산 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화 ...	102
나. 콘드로이틴황산 농도에 따른 캡슐의 물성 변화	104
다. 콘드로이틴황산 농도에 따른 캡슐화율 및 개당 콘드로이틴황산 함량의 변화 ..	106
라. 콘드로이틴황산 농도에 따른 점도 및 캡슐의 비중 변화	106
마. 콘드로이틴황산의 최적 캡슐화 농도	106
2. 푸코이단 캡슐의 제조 특성	109
가. 조푸코이단의 최적 추출 조건	109
나. 푸코이단 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화	110
다. 푸코이단 농도에 따른 캡슐의 물성 변화	110
라. 푸코이단 농도에 따른 개당 전당 함량의 변화	110
마. 푸코이단의 최적 캡슐화 농도	111
3. 기타 기능성 소재 캡슐의 제조 특성	121

가. 오징어 먹즙, 험철, 비타민 C 및 베타 카로텐 캡슐의 제조 조건	121
나. 기능성 소재 캡슐의 제조 특성	121
제 4 절 결론 및 요약	122
제 8 장 수산 조미 소재의 캡슐 제조 기술 개발	123
제 1 절 서론	123
제 2 절 재료 및 방법	123
제 3 절 결과 및 고찰	124
1. 게 엑기스 캡슐의 최적 제조 조건	124
2. 게 엑기스 캡슐의 제조 특성	124
가. 게 엑기스 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화	124
나. 게 엑기스 농도에 따른 캡슐의 물성 변화	125
다. 게 엑기스 농도에 따른 캡슐화율 및 캡슐당 조단백질 함량의 변화	125
제 4 절 결론 및 요약	129
제 9 장 기능성 비드 제품의 제조 기술 개발	130
제 1 절 서론	130
제 2 절 재료 및 방법	130
제 3 절 결과 및 고찰	131
1. 제조공정 및 생산 특성	131
2. 기능성 비드 제품의 대량 생산 공정 확립	131
3. 기능성 비드 제품의 생산성, 수율 특성 및 추정 제조 원가	132
제 4 절 결론 및 요약	132
제 10 장 연구 성과	135
참고문헌	141

제 1 장 서론

캡슐화(encapsulation) 기술은 고체, 액체, 기체상의 물질을 특정 조건하에서 조절된 속도로 내용물을 방출할 수 있도록 어떤 물질(material)이나 조직(system) 내부에 포장하는 기술이다. 미세한 포장단위를 미세캡슐(microcapsule)이라 하며 크기는 수 μm 단위에서 수 mm 단위로 다양하다. 모양은 구형이 이상적이나 캡슐화 되기전 원래의 물질 구조에 따라 크게 영향을 받는다. 내부에 코팅되는 물질을 핵물질(core material), payload, active, internal phase, fill 등으로 부르며, 외부의 피복 부위는 피복물질(wall material), carrier, membrane, shell, coating 등으로 부르는데 이 피복 부위는 두께와 층수에 따라 다양하게 분류된다.

즉, 이러한 캡슐화 기술은 유용성분을 인위적으로 포장하는 기술로서 의약품, 공업재료, 기록재료, 농업재료, 향료 및 식품 분야에 응용될 수 있다. 현재, 식품 분야에서는 식품첨가물 또는 식품 유용물질을 캡슐화함으로써 식품소재의 산화방지 및 보존성 향상, 변화하기 쉬운 식품소재의 안정화, 불필요한 냄새의 차단, 액상식품의 고형화 가능, 식품소재의 방출 속도 조절, 제조공정의 개선 및 물성 향상 등의 장점을 가지고 있어 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서 캡슐 제조를 위한 겔화 기재로 사용한 알긴산나트륨은 현재, 주로 단백질, 효소, 미생물 및 동식물 세포를 포괄하기 위한 고정화 방법의 일환으로 캡슐 및 비드를 제조하는데 널리 이용되는 천연중합체의 하나이다. 알긴산은 천연고분자로서 Ca^{2+} , Al^{3+} 와 같은 다가 양이온의 존재하에서 겔화될 수 있어서 고정화조건이 용이하고 비교적 안정된 형태의 구형을 이룬다. 그리고 알긴산나트륨을 이용하여 제조한 캡슐의 장점으로는 제조법이 간단하며, 제조 조건이 순해서 폴리펩타이드 약제나 효소 등과 같이 불안정한 소재가 제조 과정에서 파괴될 위험이 적으며, 고분자 소재에도 적용할 수 있다. 그리고 알긴산 기재 자체는 인체에 무해하고 저렴하므로 경제적이며, 캡슐화된 소재의 방출을 지속적으로 제어할 수 있으며, 산성에서는 매우 안정하여 거의 수화되지 않는 반면 알칼리성에서는 쉽게 수화되어 용해되므로 산에 불안정한 소재에 적용하기가 적합하며, 무엇보다도 경구용으로 무해하다 등의 특성이 있다.

알긴산염을 이용한 캡슐화는 기본적으로 칼슘(Ca^{2+}), 스트론튬(Sr^{2+}) 혹은 바륨(Ba^{2+})과 같은 2가의 가교제 용액을 알긴산나트륨 수용액 중에 액적으로 적하하여 교반함으로써 만들어진다. 그리고 역으로 알긴산나트륨 용액을 가교제 용액에 액적으로 적하하는 경우에는 비드(bead)를 제조할 수 있다. 이때 1가의 양이온과 마그네슘(Mg^{2+})은 겔화를 유도하지 못하는 반면 바륨과 스트론튬 이온은 칼슘이온보다 강한 겔을 만들 수 있다. 그리고 납(Pb^{2+}), 구리(Cu^{2+}), 카드뮴(Cd^{2+}), 코발트(Co^{2+}), 니켈(Ni^{2+}), 아연(Zn^{2+}) 및 망간(Mn^{2+}) 역시 알긴산겔화를 유도할 수 있으나 독성 문제로 사용이 제한적이다. 한편, 알긴산나트륨의 구조는 D-mannuronic acid와 L-guluronic acid로 구성되어 있으며, 1,4-glycoside 결합으로 연결되어 있다(Fig. 1-1 및 1-2 참조).

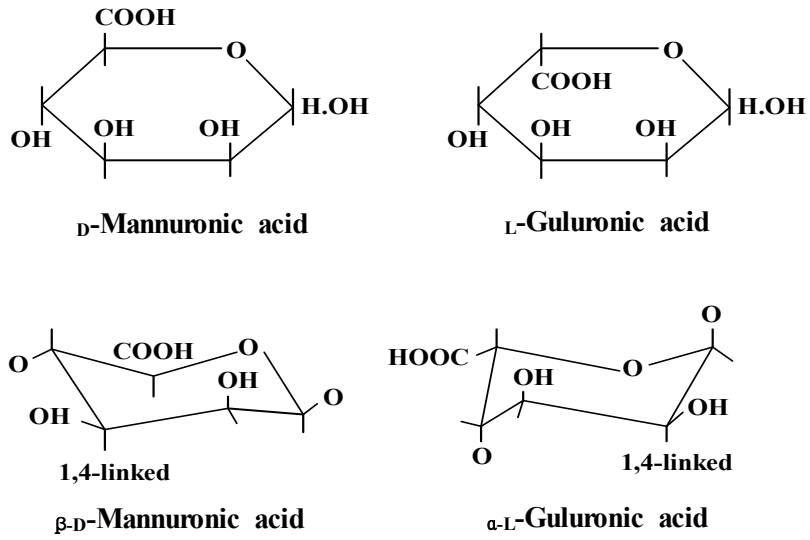


Fig. 1-1. Structures of *D*-mannuronic acid and *L*-guluronic acids as the alginate monomers.

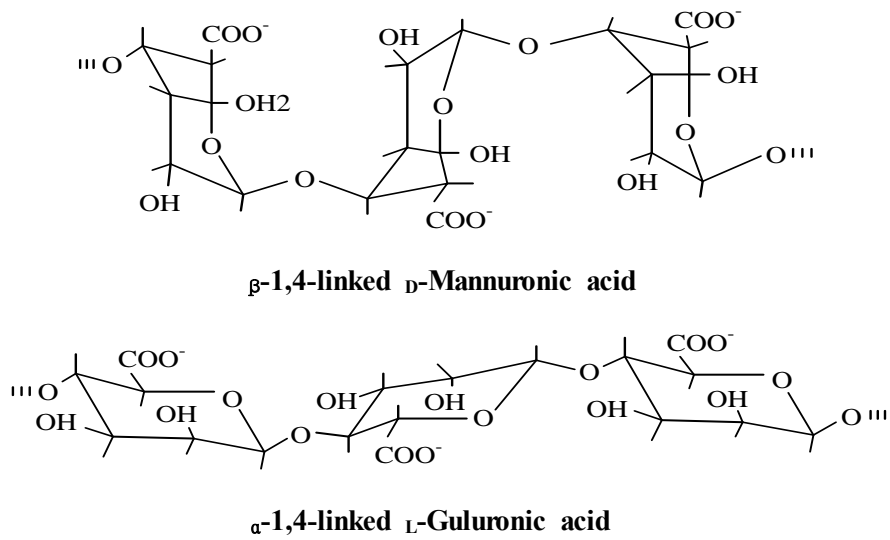


Fig. 1-2. Block shapes of guluronic and mannuronic acid.

이 두 단량체의 비에 따라 3가지 형태로 구분되는데 M-block(polymannuronic), G-block(polyguluronic), MG-block이다. 이러한 중합체인 알긴산의 겔화 및 가교형성은 주로 2가 양이온과 guluronic acid의 나트륨 이온이 서로 교환되면서 이루어지는데, 이들 guluronic group이 중첩하여 독특하게 계란상자(egg-box) 구조를 형성하게 되는 것이다. 즉, 2가의 양이온은 연속적으로 펼쳐진 α -L-guluronic acid 잔기(G blocks)의 쌍 사이에 우선적으로 결합하는데, 이러한 배열은 겔 망상구조에서 가교결합을 형성한다(Fig. 1-3 및 Fig. 1-4 참조).

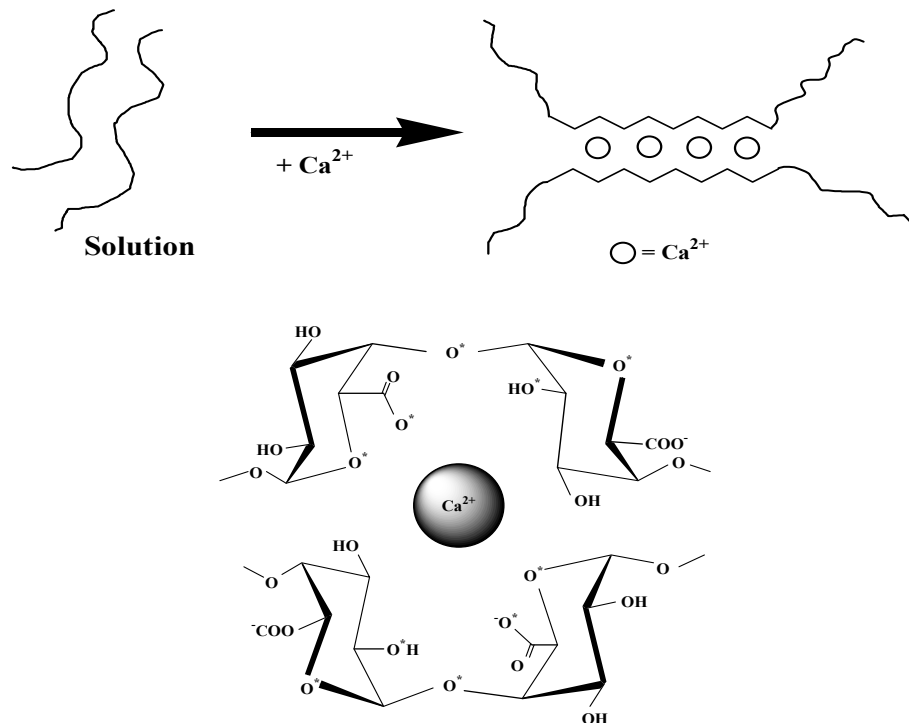


Fig. 1-3. Schematic representation of the "Egg-Box" association of the poly-L-guluronate sequences of alginate crosslinked by calcium ions. Chain association by complex formation with calcium ions; the oxygen atoms that form chelate bonds are designated by O*.

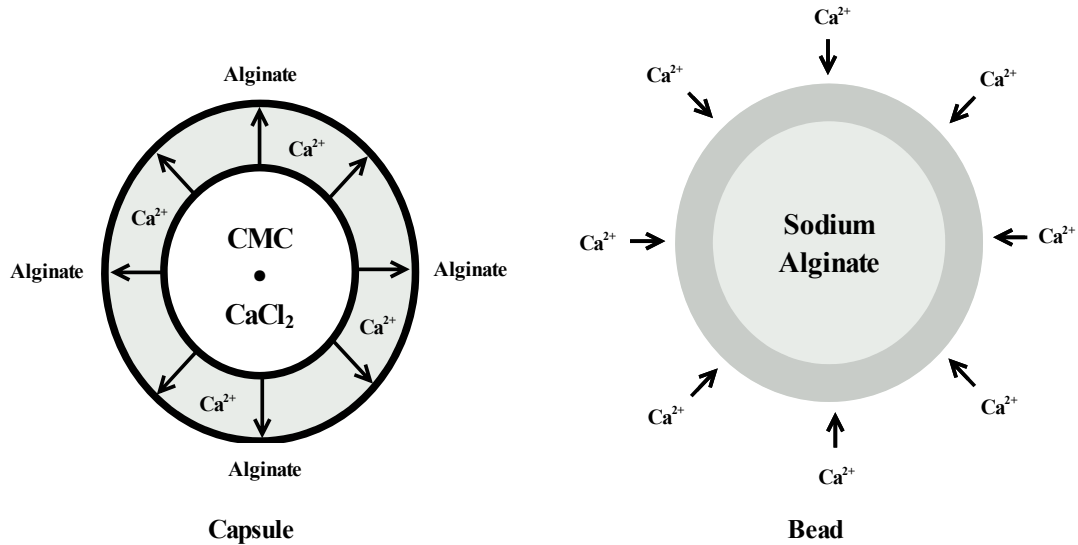


Fig. 1-4. Principle of the formation of calcium alginate capsule and bead.

본 연구과제의 목표 달성을 위한 상기의 이론적 방법론을 기본 근거로 하여 실험재료 및 방법을 설정하였다. 먼저, 소량 시험용 및 prototype의 캡슐 제조 장치를 자체 설계, 제작하여 단일막 및 이중막형 캡슐 제조의 기반 여건을 확립하였다. 즉, 이 개발 장치를 활용하여 캡슐의 크기, 막두께, 물성, 구형 성형율, 화학적 변화에 미치는 영향인자로서 장치 구성, 겔화 기재인 알긴산 나트륨 및 겔화 가교제인 염화칼슘 등의 농도 변화에 따른 캡슐화 최적 조건을 구명함과 동시에 대량생산 공정 구축을 위한 캡슐 제조 장치의 물리적 요인 즉, 낙하거리, 유속, 교반속도 및 교반시간 등의 캡슐 제품에 미치는 영향 인자들을 구명하여 이를 토대로 각종 인조어란 및 기능성 캡슐 제품 제조 기반을 확보하였다.

한편, 인조어란 제조기술 개발 부분에서는 개발 대상 천연어란의 기초 분석을 실시하고, 인조 캐비어(caviar), 인조 연어알, 인조 날치알 및 인조 lumpfish알 제품의 생산을 위한 캡슐화 장치의 구성 및 단위생산 공정 설계 및 제조원가 등과 더불어 저장 안정성 등의 기초 특성을 구명하였다. 아울러 천연과 유사한 조미, 조향 및 색택 부여 최적화 조건을 확립하고자 하였다.

수산물 유래 고기능성 소재의 캡슐제품 개발 부분에서는 수산 기능성 소재로서 DHA 고농도로 함유하는 어유, 콘드로이틴황산, 푸코이단, 오징어 먹즙, 비타민 C, 험철 및 베타카로텐 등을 대상 소재로하여 각 소재별 농도에 따른 제조 캡슐의 크기, 막두께, 구형

성형율, 물성(과열강도 및 과열심도), 캡슐화율, 개당 함유량, 비중 및 현미경 관찰 등 특성 조사를 실시해 기능성 소재의 캡슐화 응용기술 및 제조 특성을 확립하고자 하였다. 특히 어유의 경우, 캡슐제품의 저장중 산화안정성 증강기법에 대한 연구도 아울러 실시하였다.

이후, 이들 결과를 기초로 산업화 대량생산 공정 설계 및 산업화를 추진하여 본 연구 과제의 최종목표로서 수입대체와 수출전략상품으로서의 캐비어 등 인조어란 제품 개발, 수산물 유래 특수 기능성 성분의 캡슐화 소재 및 응용제품 개발, 그리고 산업화 공정 및 제품화 기술 개발로 산업적 제품 생산을 달성하고자 하였다.

제 2 장 캡슐 제조 조건 구명

제 1 절 서 론

캡슐 제조 조건을 구명하기 위한 목적으로 캡슐화 가교제 용액으로써 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 염화칼슘의 혼합용액을 미리 제조하여 캡슐 장치의 분사 노즐을 통해 peristaltic pump 혹은 compressor를 이용하여 하단의 반응조에 있는 겔화 기재인 알긴산나트륨 용액을 교반하면서 그 액 중에 액적을 적하하여 제조하였고, 일정시간 반응 후 캡슐막의 안정화를 위하여 2%(w/v) 염화칼슘 용액에서 20분간 침지한 후 각종 물리화학적 실험을 행하였다.

이 실험을 통하여 인조어란 혹은 기능성 캡슐을 제조하기 위한 기초 조사를 실시하였다. 즉, 알긴산 나트륨 및 염화칼슘 농도의 조합에 따른 제조 캡슐의 크기, 물성, 변형심도 및 구형 성형율과 더불어 염화칼슘이 맛, 특히 쓴맛에 미치는 영향을 살펴보기 위한 실험을 행하였으며, 아울러 장치 부분에서는 사용 nozzle의 크기, 낙하거리, 유속, 교반속도 및 교반시간 등이 캡슐의 특성에 미치는 영향 등을 조사하였다. 이 결과를 토대로 캡슐 제조장치의 장치 구성에 따른 캡슐화 최적 조건을 구명함과 더불어 겔화 기재 및 겔화 가교제 혼합 용액의 농도를 변화하면서 제조한 시험 캡슐의 물리화학적 특성을 조사하여 개발 대상 목표 제품 제조를 위한 기초 자료로 활용하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 실험재료

알긴산칼슘 겔 캡슐 제조를 위해 사용한 겔화 기재는 20℃에서 1% 수용액의 점도가 350~500cp, 그리고 M/G 비율이 0.8~1.0인 알긴산나트륨(Kimitsu Chemical Industries Co., Ltd., Japan)을 사용하였으며, 겔화 가교제로서는 순도 98.4%의 무수 염화칼슘(Nichia Corporation, Japan) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, Sodium salt, Katayama Chemical Industries Co., Japan)의 혼합용액을 사용하였다. 그리고 분석에 사용한 각종 시약은 특급품을 사용하였다.

2. 실험방법

가. 캡슐의 제조

알긴산칼슘 겔 캡슐은 캡슐화 가교제 용액으로써 CMC와 염화칼슘의 혼합용액을 미리 제조하여 캡슐화 장치의 분사 노즐을 통해 peristaltic pump를 이용하여 하단의 반응조에 있는 겔화 기재인 알긴산나트륨 용액을 교반하면서 그 액 중에 액적을 일정 속도로 적하하여 제조하였고, 일정시간 반응 후 캡슐막의 안정화를 위하여 2%(w/v) 염화칼슘 용액에서 20분간 침지한 후 각종 물리화학적 특성을 조사하였다. Fig. 2-1은 본 실험에서 사용한 장치의 구성 모식도로써 노즐로부터 겔화 기재의 액면까지의 거리는 8cm이었으며, 반응조내 용액의 교반 속도는 280rev./min, 이 때 액적의 낙하 유속은 0.05ml/sec 으로 하여 실시하였다.

나. 캡슐의 크기 측정 및 현미경 관찰

컴퓨터와 연결된 현미경(B202, Olympus, Japan)을 이용하여 $\times 40$ 배의 비율로 관찰하면서 image processing software인 Image-Pro Plus(Media Cybernetics, Inc., USA)를 이용하여 캡슐의 크기, 즉 장경과 단경의 길이를 측정하였다.

다. 구형성능

캡슐의 장경값에 대한 단경값의 백분율을 구하여 구형 성형율로 하였다.

라. 캡슐의 파열강도 및 파열심도

캡슐의 파열강도 및 파열심도는 Rheometer(Model CR-100D, Sun Scientific Co., Ltd., Japan)을 사용하여 적어도 5회 이상 측정하였다. 이때 사용한 측정용 plunger는 직경 10 mm의 원판형을 사용하였다.

마. 점도의 측정

겔화 기재의 점도 조절 등의 위한 액상 시료 등의 점도는 viscometer(Brookfield Model DV-II+, USA)를 사용하여 측정하였다. 이때 spindle은 CP4를 사용하고, spindle 회전속도는 0.5rpm, 측정시 온도는 일정하게 유지하였다.

바. 통계처리

각 실험결과들 간의 유의수준을 알아보기 위하여 SAS 프로그램을 이용하여 ANOVA test와 Tukey's Studentized Range Test를 실시하였다.

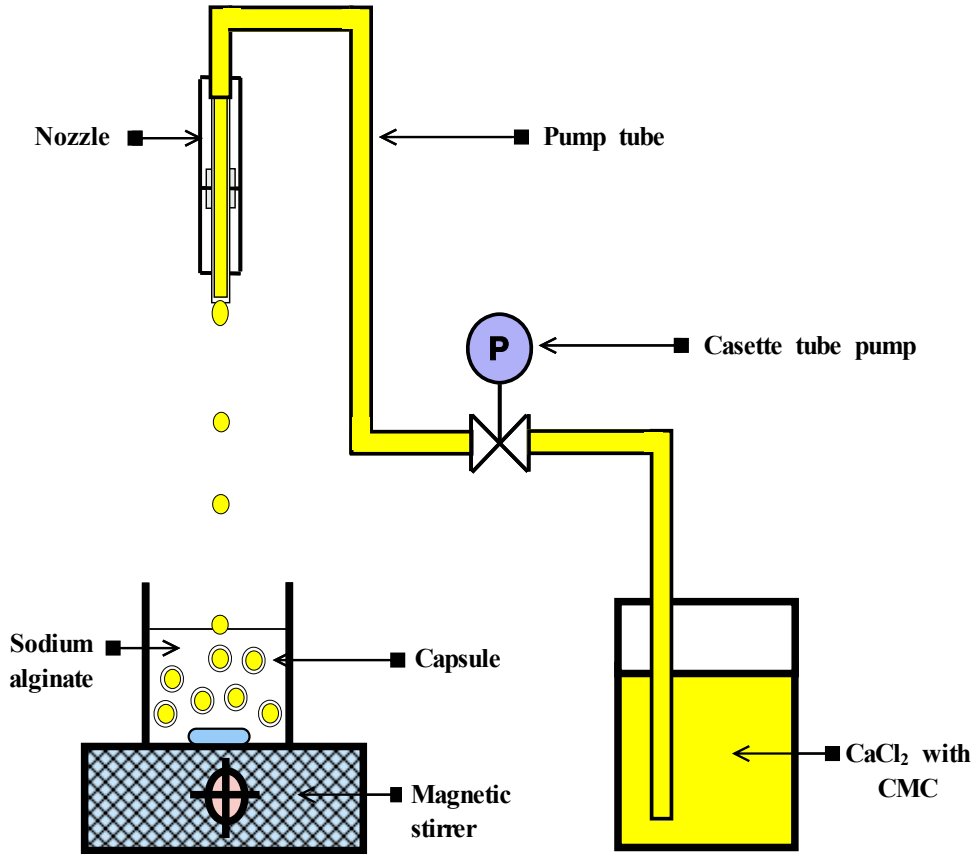


Fig. 2-1. Simplified schematic diagram to prepare the experimental capsules using single nozzle.

사. 캡슐의 특성에 영향을 주는 물리적 요인에 대한 반응표면 분석

캡슐 제조시의 각 물리적 조건들이 캡슐에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 겔화 반응시의 교반 속도, 반응 시간 및 겔화 가교제 투입 유속을 각각 달리하면서 캡슐을 제조하였으며, 그 특성을 측정 한 후 반응표면분석법을 이용하여 캡슐 제조시 물리적 조건들이 캡슐에 미치는 영향을 조사하였다.

반응표면분석은 SAS 프로그램을 이용하여 앞서 언급한 3가지 주요 물리적 인자를 독립변수로 설정하여 3가지 수준에서 3³요인배치법을 사용하여 분석하였다. 또한 그 결과는 Maple-6 프로그램을 이용하여 3차원 그래프로 나타내었다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 알긴산 나트륨과 염화칼슘 농도 변화에 따른 캡슐의 특성 변화

가. 캡슐의 크기 변화

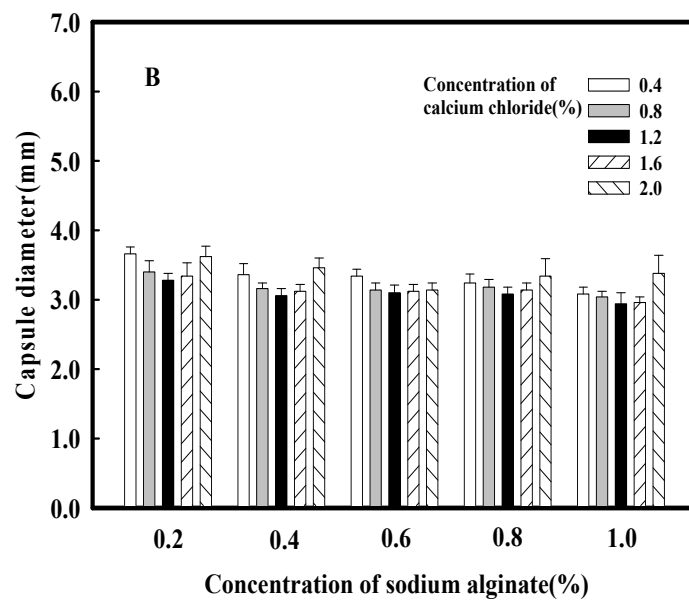
Fig. 2-2는 알긴산나트륨과 염화칼슘 농도 변화에 따른 캡슐의 크기 변화를 캡슐 제조 후 수세만 한 것과 2%(w/v) 농도의 염화칼슘 용액에서 20분간 안정화시킨 것에 대해 조사한 결과이다. 그 결과, 캡슐 제조 직후 수세만 한 경우는 염화칼슘 용액에서 안정화시킨 것에 비해 동일 조건에서 캡슐의 크기가 큰 것으로 나타났다. 이는 캡슐화 후 캡슐에 부착한 잔여 알긴산나트륨을 제거한 후 염화칼슘 용액 침지함으로써 이미 형성된 알긴산칼슘 겔의 안정한 망상구조 형성에 기여하기 때문으로 생각된다. 한편 칼슘용액에 안정화시킨 캡슐은 알긴산나트륨의 농도가 동일한 경우에 염화칼슘의 농도 1.2%를 전후하여 캡슐의 크기가 증가하는 것으로 나타났으며, 동일 농도의 염화칼슘 조건에서는 알긴산나트륨의 농도가 증가할수록 크기가 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

나. 캡슐의 물성 변화

Fig. 2-3 및 Fig. 2-4는 알긴산 나트륨과 염화칼슘 농도변화에 따른 캡슐의 파열강도 및 파열심도를 나타낸 것으로 이 역시 수세처리만 한 것과 염화칼슘 용액에서 안정화 한 것에 대해 조사하였다. 그 결과, 수세처리만 한 것에 비해 염화칼슘 용액에 안정화시킨 것은 동일 조건에서 거의 2배 이상의 파열강도값을 나타내어 이 결과에서도 마찬가지로 염화칼슘 용액에서의 캡슐 침지는 안정화에 크게 기여하는 것으로 판단되었다. 한편, 동일농도의 알긴산나트륨 용액에서는 염화칼슘의 농도가 증가함에 따라 파열강도값도 증가하는 경향을 보였다. 이로 미루어 알긴산나트륨과 염화칼슘의 농도는 겔의 물리적 성질에 미치는 영향이 큰 것으로 판단된다. 한편, 파열심도값 또한 파열강도와 비슷한 경향을 나타내었는데, 파열심도값이 크다는 것은 캡슐의 탄성이 크다는 것을 의미하므로 알긴산나트륨 및 염화칼슘의 농도가 증가할수록 탄성이 있는 캡슐을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

다. 캡슐의 구형 성형을 변화

Fig. 2-5는 알긴산나트륨과 염화칼슘 농도 변화에 따른 캡슐의 구형 성형을 나타낸 것이다. 어떠한 용도의 캡슐이든지 제조하는 캡슐은 둘러싼 막의 모든 부분에서 강도 등이 같아야 하고 취약한 부분이 있으면 안된다. 특히 본 연구에서의 캡슐제조방법은 염화칼슘 용액의 액적을 교반 중인 알긴산나트륨 용액에 떨어뜨려서 제조하게 되므로 조건 여하에 따라 캡슐은 날카롭고도 긴 꼬리부분이 갖게된다. 완성된 캡슐의 경우 대부분 이



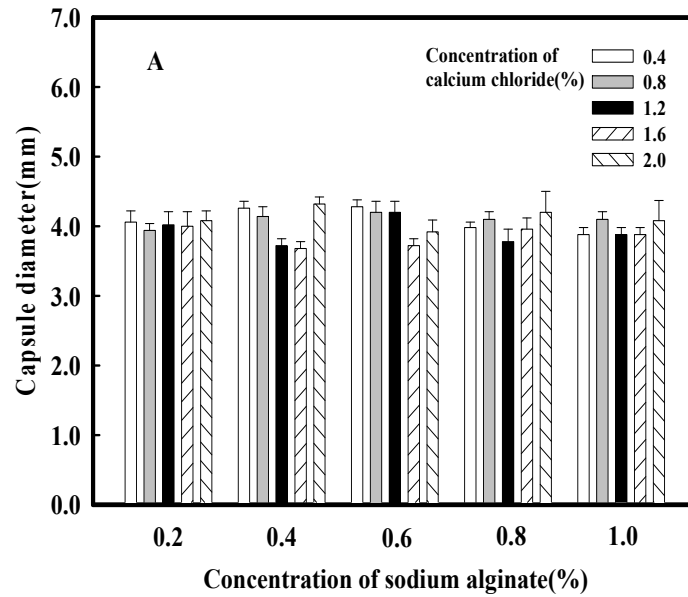
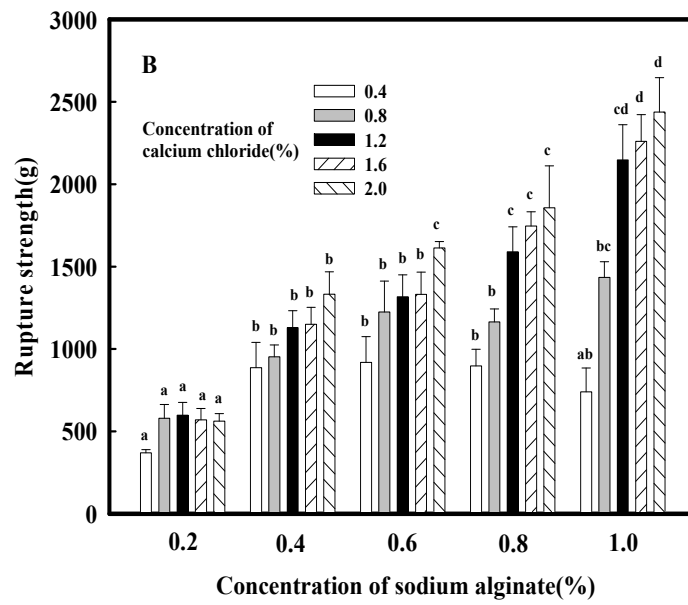


Fig. 2-2. Diameter of experimental capsules as affected by the concentration of sodium alginate and calcium chloride. A; after washing, B; after stabilization in 2% calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10).



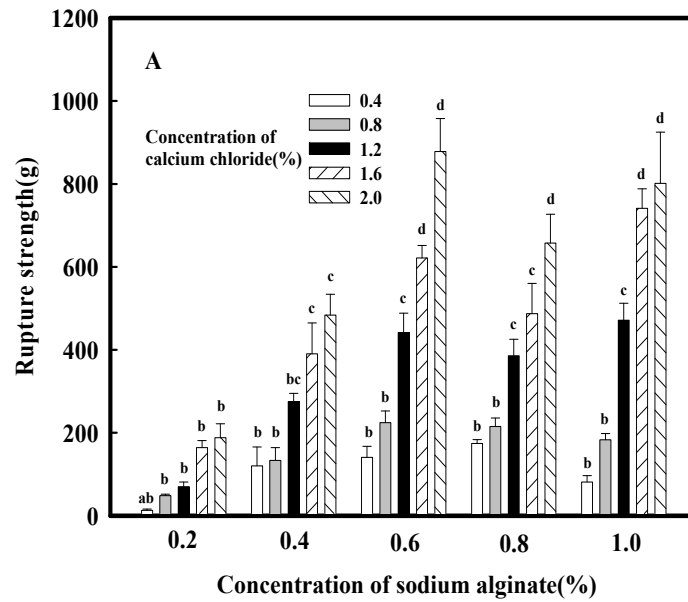
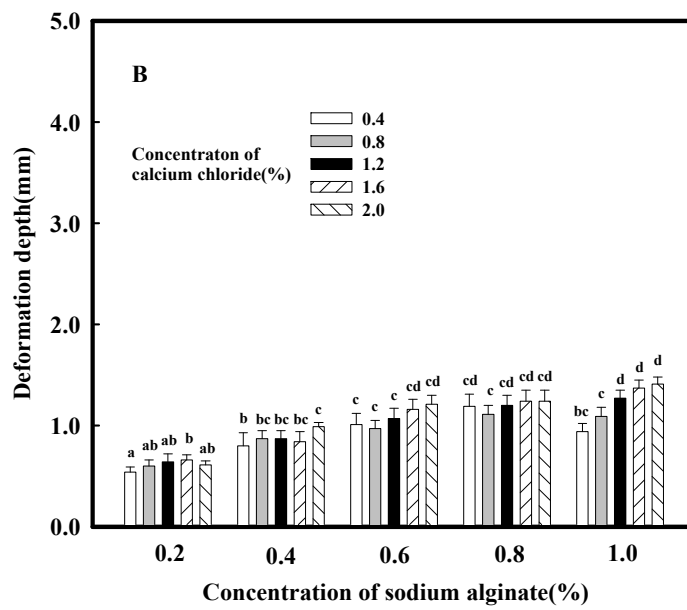


Fig. 2-3. Rupture strength of experimental capsules as affected by the concentration of sodium alginate and calcium chloride. A; after washing, B; after stabilization in 2% calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10). Values with different letters are significantly different(P<0.05).



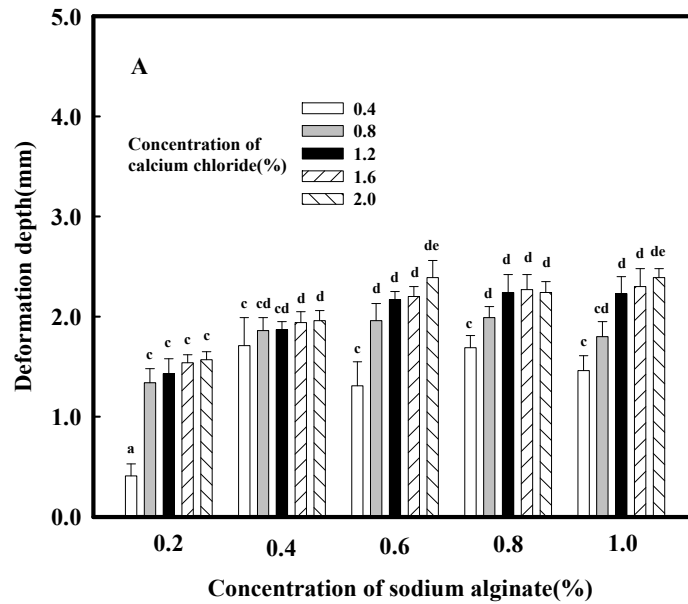


Fig. 2-4. Deformation depth of experimental capsules as affected by the concentration of sodium alginate and calcium chloride. A; after washing, B; after stabilization in 2% calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10). Values with different letters are significantly different(P<0.05).

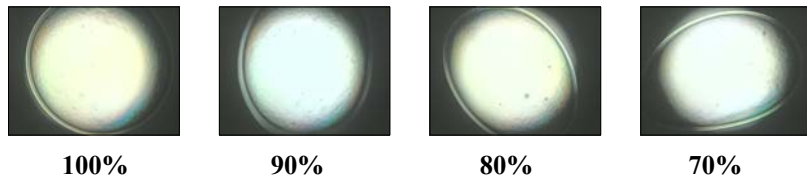
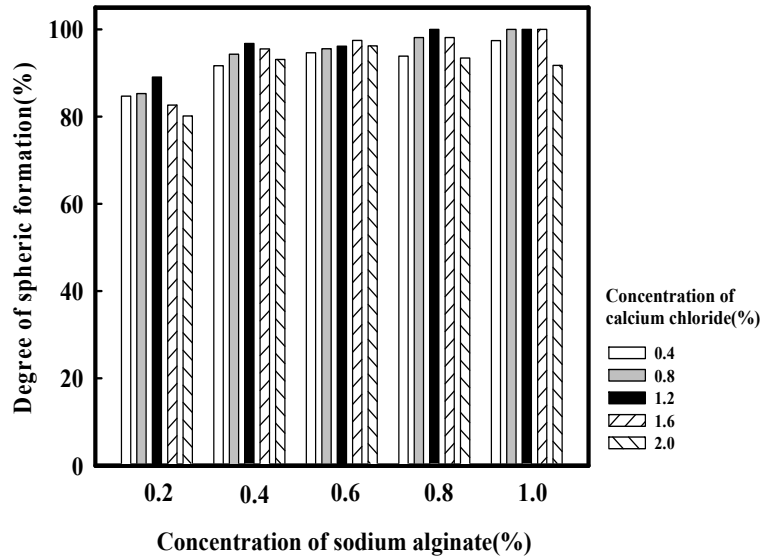


Fig. 2-5. Sphericity of experimental capsules as affected by the concentration of sodium alginate and calcium chloride. Capsules were stabilized in 2%(w/v) calcium chloride solution for 20min.

꼬리 부분이 파괴되거나 균열이 생겨 내용물이 캡슐 밖으로 새어 나오게 된다. 따라서 제조하는 캡슐이 모두 구형이 되는 최적화 조건을 찾는 것이 매우 중요하다 할 것이다. 본 실험의 결과에서는 동일 농도의 알긴산나트륨에 있어서는 염화칼슘 용액의 농도 8%를 전후로 하여 구형 성형율이 저하하는 경향을 나타내었으며, 또한 동일 농도의 염화칼슘에 있어서는 알긴산나트륨의 농도가 증가하는 것에 비례하여 구형에 가까운 캡슐을 제조할 수 있었다.

라. 캡슐의 쓴맛에 미치는 영향

Table 2-1은 알긴산나트륨과 염화칼슘 농도가 캡슐의 쓴 맛에 미치는 영향을 살펴

본 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 알긴산나트륨의 농도는 캡슐의 쓴 맛에 관여하지 않고 염화칼슘의 농도에 크게 좌우하는 것으로 나타났으며, 특히 염화칼슘 농도가 1.6% 이상인 경우 유의적인 차이가 있는 것으로 나타나 염화칼슘 농도는 1.2% 이하이어야 할 것으로 판단되었다.

Table 2-1. Sensory evaluation for the bitterness of experimental capsules¹ as affected by the sodium alginate and calcium chloride.

Conc. of sodium alginate (%)	Intensity of bitterness ²				
	Conc. of calcium chloride(%)				
	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
0.2	5.0 ^{ab}	5.0 ^{ab}	4.8 ^{ab}	3.7 ^c	1.8 ^{de}
0.4	5.0 ^{ab}	5.0 ^{ab}	4.8 ^{ab}	3.8 ^{bc}	1.7 ^e
0.6	5.0 ^{ab}	5.0 ^{ab}	4.8 ^{ab}	3.9 ^{bc}	1.9 ^{de}
0.8	5.0 ^{ab}	5.0 ^{ab}	4.9 ^{ab}	4.0 ^{bc}	1.9 ^{de}
1.0	5.0 ^{ab}	5.0 ^{ab}	4.9 ^{ab}	4.0 ^{bc}	2.0 ^{de}

¹ The capsules were stabilized in 2% calcium chloride solution for 20min.

² Results from five experienced panellists are rated 1 to 5, least acceptable to most acceptable. Values with different letters are significantly different(P<0.05).

2. 물리적 조건 변화에 따른 캡슐의 특성 변화

가. 노즐의 내경 크기별 캡슐의 크기 및 물성의 변화

Fig. 2-6 및 Fig. 2-7은 각각 단일 노즐내 분사 needle의 내경 크기 변화에 따른 제조 캡슐의 크기 및 파열강도 변화를 나타낸 것이다. 그 결과, 단일 노즐에 있어 needle의 내경 크기가 변화함에 따라 내경 0.52mm 이상인 경우에 제조된 캡슐의 크기는 비례적으로 증가하였으며 그 이하에서는 유의차가 거의 없었다. 그리하여 이 결과를 토대로 인조어란을 제조할 경우에 적합한 needle의 크기는 내경이 0.52mm, 외경이 0.82mm인 것이 가장 적합하였으며, 연어알의 경우는 동일 needle이 정중앙에 오도록하여 내경 5.0mm, 외경 5.8mm의 노즐을 바깥쪽에 이중으로 장착하는 것이 가장 적합한 것으로 판단되었다. 한편, 단

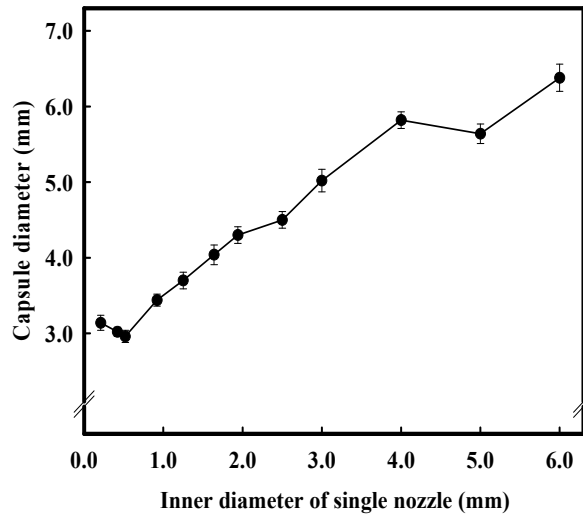


Fig. 2-6. Diameter of experimental capsules as affected by the inner diameter of single nozzle. Capsules were stabilized in 2%(w/v) calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10).

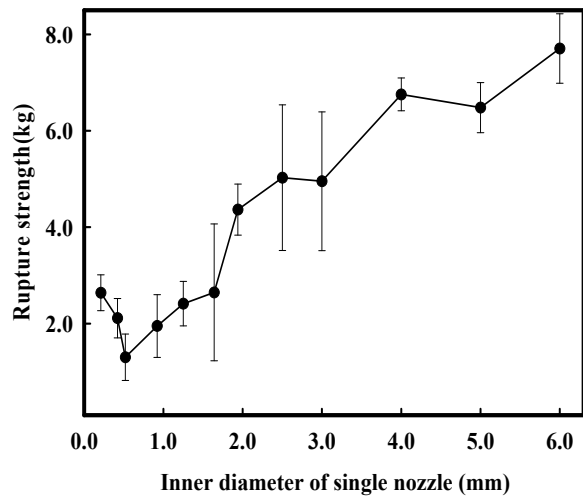


Fig. 2-7. Rupture strength of experimental capsules as affected by the inner diameter of single nozzle. Capsules were stabilized in 2%(w/v) calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10).

일 노즐에 있어서는 needle의 크기가 변화함에 따라 제조된 캡슐의 파열강도는 캡슐 크기의 변화와 유사한 경향을 보여 내경 1.0mm 이상의 경우에 needle 내경의 크기와 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다.

나. 겔화 가교제 액적의 낙하거리가 캡슐의 특성에 미치는 영향

Fig. 2-8, 2-9 및 2-10은 캡슐 제조시 노즐의 선단과 겔화 기재의 표면사이의 액적 낙하거리에 따른 캡슐의 크기, 구형 성형율, 파열강도, 변형심도 및 막두께 등의 특성에 미치는 영향을 조사하여 나타낸 것이다. 그 결과, 캡슐의 크기에 있어서는 1~30cm의 모든 실험 범위 구간에서는 통계학적인 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그러나 구형 성형율에 있어서는 1cm의 매우 가까운 낙하거리와 30cm의 낙하거리에서 각각 평균 85% 및 70% 이하로 급격히 낮아져 구형에서 상당히 벗어난 캡슐이 얻어졌다. 한편, 파열강도 및 변형심도 등의 물성의 경우는 모든 실험 범위 구간에서 통계학적인 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리고 캡슐의 막두께 또한 전 실험 구간에서 통계학적인 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리하여 캡슐 제조시의 낙하거리는 4~20cm 범위내에서 선택하는 것이 좋은 것으로 판단되었으며 이후 기타 물리적 조건이 미치는 영향을 조사함에 있어서 낙하거리는 8cm의 구간을 기준으로 실험을 행하였다.

다. 교반 속도, 반응 시간 및 겔화 가교제 투입 유속이 캡슐의 특성에 미치는 영향

캡슐 제조에 있어서 캡슐의 크기, 구형 성형율, 파열강도, 변형심도 및 막두께 등의 특성에 미치는 3가지 공정 요인, 즉 교반 속도, 반응 시간 및 겔화 가교제 투입 유속과 이들의 교호 작용에 대하여 SAS 프로그램의 반응표면분석을 통하여 통계 처리를 하여 안장점 및 최저점을 도출하였으며, Maple-6 프로그램에 의해 반응표면 분석 3차원 그래프를 작성하였다. 이때 SAS를 이용한 반응표면분석은 캡슐 각각의 특성에 대해 교반 속도(260, 280 및 300rpm), 반응 시간(5, 10 및 15분) 및 겔화 가교제 투입 유속(0.03, 0.05 및 0.07mL/sec)을 고정하였을 때의 각각의 능선 분석을 통해 그 영향력을 알아보았다(결과는 각각의 조건에서 교반 속도 280rpm, 반응 시간 10분 및 겔화 가교제 투입 유속 0.05mL/sec로 고정하였을 때의 경우만 나타내었음).

캡슐 크기에 있어서, 교반 속도를 고정한 경우는 반응 시간과 투입 유속에 대하여 투입 유속의 변화에 따른 캡슐 크기의 변화 정도가 반응 시간의 그것보다 더 높은 경사도 나타내었다. 한편, 280rpm의 경우에서는 260 및 300rpm의 경우와 비교하여 다른 조건에 대한 영향이 크지 않았으며 캡슐의 크기가 전반적으로 작은 형태를 취하였다. 반응 시간을 고정한 경우는 교반 속도의 변화에 따른 캡슐 크기의 변화 정도가 투입 유속의 그것보다 더 높은 경사를 표현하는 것으로 나타났으며 반응 시간별로는 큰 변화가 나타나지 않았다. 겔화 가교제의 투입 유속을 고정한 경우는 교반 속도의 변화에 따른 캡슐

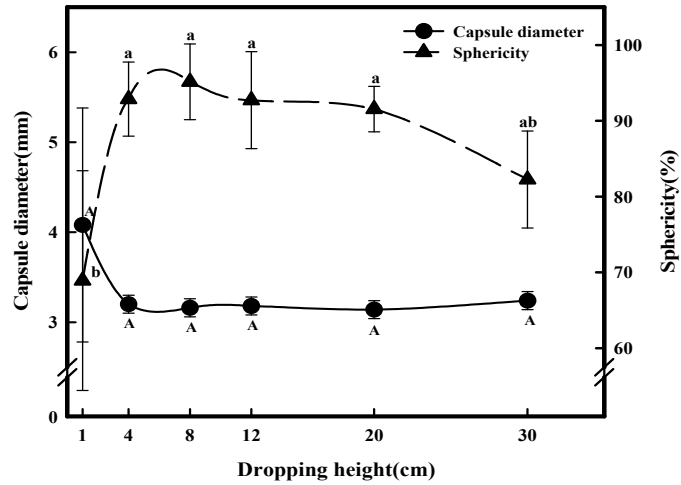


Fig. 2-8. Diameter of experimental capsules as affected by the dropping height of droplets. Capsules were stabilized in 2%(w/v) calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10).

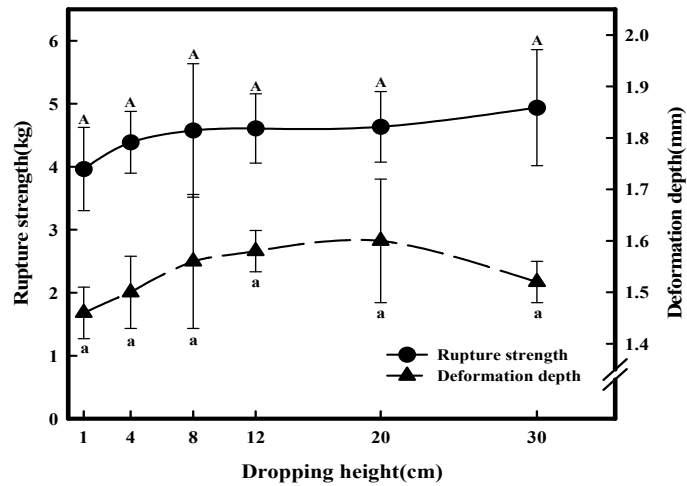


Fig. 2-9. Rupture strength and deformation depth of experimental capsules as affected by the dropping height of droplets. Capsules were stabilized in 2%(w/v) calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10).

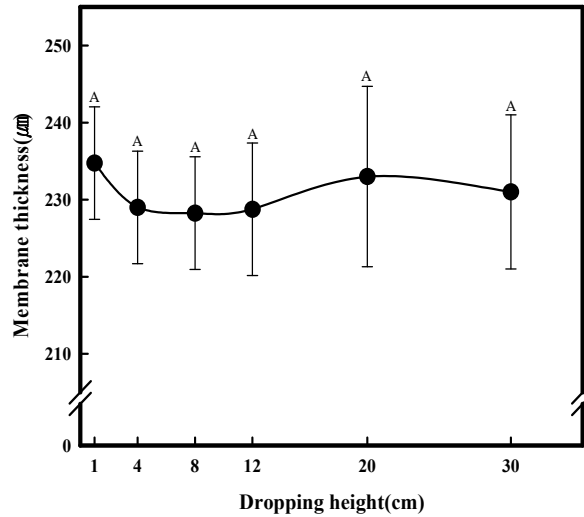


Fig. 2-10. Membrane thickness of experimental capsules as affected by the dropping height of droplets. Capsules were stabilized in 2%(w/v) calcium chloride solution for 20min. Results are means+SE(n=10).

크기의 변화 정도가 교반 시간의 그것보다 더 높은 경사도를 나타냈다. 한편, 캡슐의 크기는 교반 속도 280rpm 지점에서 가장 낮게 나타났으며, 이를 기점으로 하여 투입 유속이 증가하거나 감소함에 따라 교반 속도와 반응 시간에 대하여 유의적으로 변화하는 모습을 볼 수 있으며, 특히 교반 속도에 대하여 능동적으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 즉 교반 속도 280rpm 이하에서는 투입 유속이 높아질수록 경사면이 높아져 영향력이 증가하는 것을 볼 수 있었다(Fig. 2-11 참조).

구형 성형율에 있어서는 교반 속도를 고정한 경우, 반응 시간과 투입 유속에 대하여 투입 유속의 변화에 따른 구형 성형율의 변화 정도가 반응 시간의 그것보다 더 높은 경사도 나타내었다. 교반 속도 260rpm에서는 다른 조건에 비해 구형 성형율이 현저히 저하하였는데, 투입 유속 0.05ml/sec까지 급속히 증가하다가 이후 다시 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, 교반 속도 280과 300rpm에서는 유사한 변화 양상을 나타내었는데, 두 구간 모두 투입 유속이 증가함에 따라 경사면이 상승하여 전반적으로 영향력이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 반응 시간을 고정한 경우는 교반 속도의 변화에 따른 구형 성형율의 변화 정도가 투입 유속의 그것보다 더 크게 나타났다. 즉 투입 유속의 영향은 적은 것으로 보이며, 교반 시간이 작을수록 다른 구동 인자들에 대한 영향력이 교반 속

도에 있어서는 증대되는 것을 볼 수 있었다. 켈화 가교제의 투입 유속을 고정한 경우는 교반 속도의 변화에 따른 구형 성형율의 변화 정도가 교반 시간의 그것보다 더 크게 나타났다. 그리고 켈화 가교제의 투입 유속에 따른 변화는 거의 없었으며 교반 속도 280 rpm 부근에서 안장점을 찾을 수 있었다(Fig. 2-12 참조).

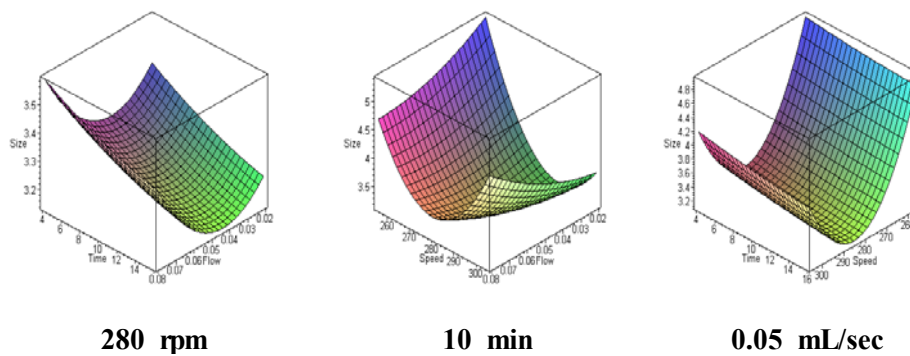


Fig. 2-11. Capsule diameter of experimental capsules as a relationship of reaction time, flow rate and stirring speed by response surface methodology.

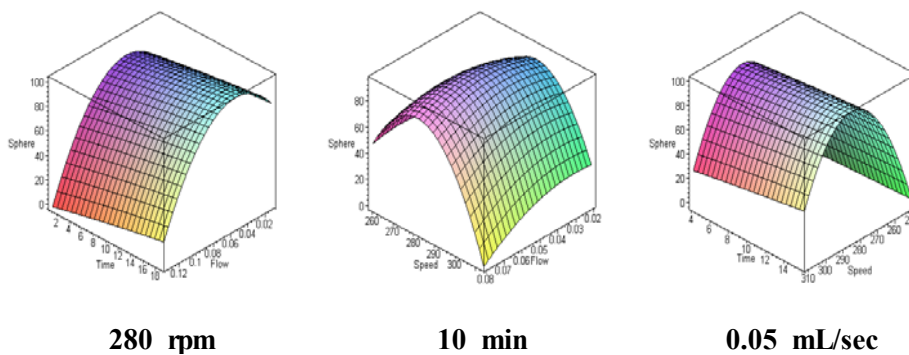


Fig. 2-12. Sphericity of experimental capsules as a relationship of reaction time, flow rate and stirring speed by response surface methodology.

파열강도의 변화에 있어서는 교반 속도를 고정한 경우, 반응 시간과 투입 유속에 대하여 반응 시간의 변화에 따른 파열강도값의 변화 정도가 켈화 가교제 투입 유속의 그것보다 더 크게 나타났다. 그리고 켈화 가교제 투입 유속의 경우는 260 및 280rpm에서

유속이 증가함에 따라 파열강도값이 증가하는 것으로 나타났으나, 300rpm의 경우에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 반응 시간에 있어서는 교반 속도가 증가할수록 경사도가 증가하여 교반 속도의 영향력이 증가하는 것으로 나타났다. 반응 시간을 고정한 경우는 교반 속도의 변화가 겔화 가교제 투입 유속보다 더 큰 영향력을 미치는 것으로 나타났다. 즉 겔화 가교제의 투입 유속의 영향은 적은 것으로 보이며, 교반 시간에 따른 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 겔화 가교제의 투입 유속을 고정한 경우 또한 교반 속도의 변화에 따른 영향력이 교반 시간의 그것보다 더 크게 나타났다. 그리고 겔화 가교제의 투입 유속에 따른 변화는 거의 없었으며 이 또한 교반 속도 280rpm 부근에서 안장점을 찾을 수 있었다(Fig. 2-13 참조).

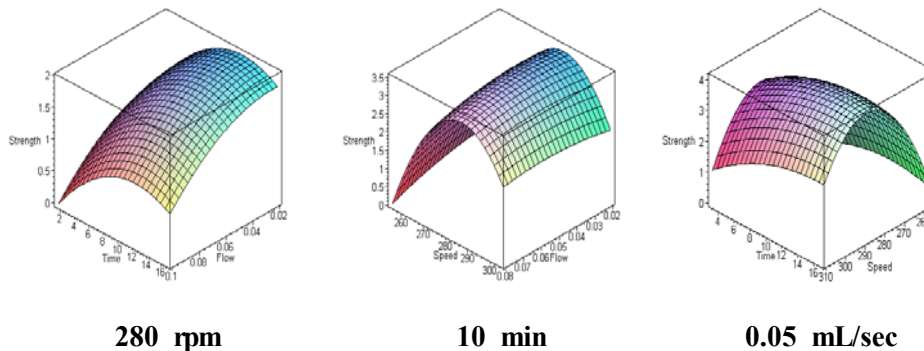


Fig. 2-13. Rupture strength of experimental capsules as a relationship of reaction time, flow rate and stirring speed by response surface methodology.

캡슐의 변형심도는 교반 속도를 고정한 경우, 반응 시간의 영향력이 겔화 가교제 투입 유속에 비해 큰 것으로 나타났는데, 동일 교반 속도에 있어서는 반응 시간이 증가할수록 변형심도값도 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 전반적으로 280rpm의 교반 속도에서 여타 조건에 비해 변형심도값이 큰 것으로 나타나 이 조건에서 탄력이 우수한 캡슐이 만들어지는 것으로 생각된다. 반응 시간을 고정한 경우는 교반 속도의 변화가 겔화 가교제 투입 유속보다 더 큰 영향력을 미치는 것으로 나타났다. 즉 겔화 가교제의 투입 유속의 영향은 적은 것으로 보이는데, 반응 시간 5분의 경우에 비해 10 및 15분 경우에서 그 영향이 크게 나타났다. 한편, 겔화 가교제의 투입 유속을 고정한 경우 또한, 교반 속도의 변화에 따른 영향력이 교반 시간의 그것보다 더 크게 나타났다. 이 또한 교반 속도 280rpm 부근에서 안장점을 찾을 수 있었는데, 겔화 가교제의 투입 유속이 증가할수록 변형심도값 또한 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 2-14 참조).

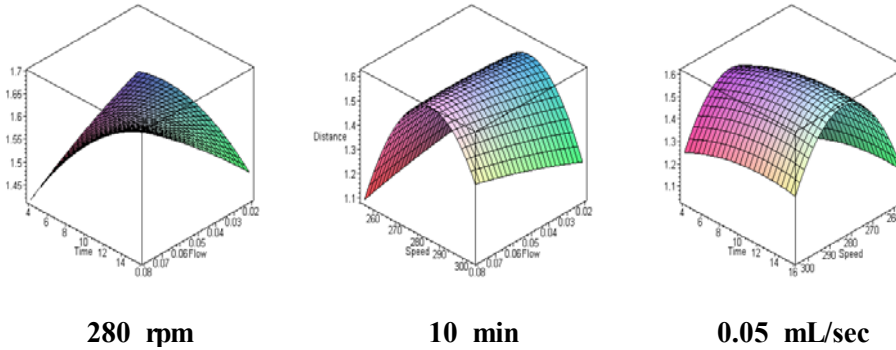


Fig. 2-14. Deformation depth of experimental capsules as a relationship of reaction time, flow rate and stirring speed by response surface methodology.

캡슐의 막 두께에 있어서는 교반 속도를 고정한 경우, 교반 속도에 따라 그 변화가 크게 나타났는데, 반응 시간의 영향력이 겔화 가교제 투입 유속에 비해 매우 큰 것으로 나타났다. 전반적으로 교반 속도가 증가할수록 막 두께의 변화폭이 크게 나타났다. 그리고 반응 시간이 증가할수록 막 두께는 거의 비례적으로 증가하는 것으로 나타났으며 교반 속도는 증가할수록 막 두께가 감소하는 것으로 나타났다. 반응 시간을 고정한 경우는 교반 속도의 변화가 겔화 가교제 투입 유속보다 더 큰 영향력을 미치는 것으로 나타났다. 즉 겔화 가교제의 투입 유속의 영향은 적은 것으로 보이는데, 이는 반응 시간 5분의 경우가 10 및 15분 경우보다 다소 영향력이 크게 나타났다. 그리고 교반 속도가 증가할수록 막두께는 비례적으로 감소하였으며, 반응 시간은 증가할수록 막 두께가 증가하는 것으로 나타났다. 한편, 겔화 가교제의 투입 유속을 고정한 경우는 교반 속도의 변화에 따른 영향력이 교반 시간의 그것보다 더 크게 나타났다. 그리고 투입 유속 및 교반 속도가 증가할수록 막 두께는 증가하는 경향을 보였다(Fig. 2-15 참조).

이상의 결과를 종합하여 볼 때, 캡슐화 과정에서의 물리적 요인을 교반 속도, 반응 시간 및 겔화 가교제의 투입 유속 등 3가지로 설정하여 최적화 분석을 한 결과, 캡슐의 크기, 구형 성형율, 물성 및 막 두께 등의 캡슐 특성을 종합적으로 고려하여 최적 캡슐화 조건은 교반 속도 280rpm, 반응 시간 10분 및 겔화 가교제 투입 유속 0.05ml/sec에서 최적화되었다.

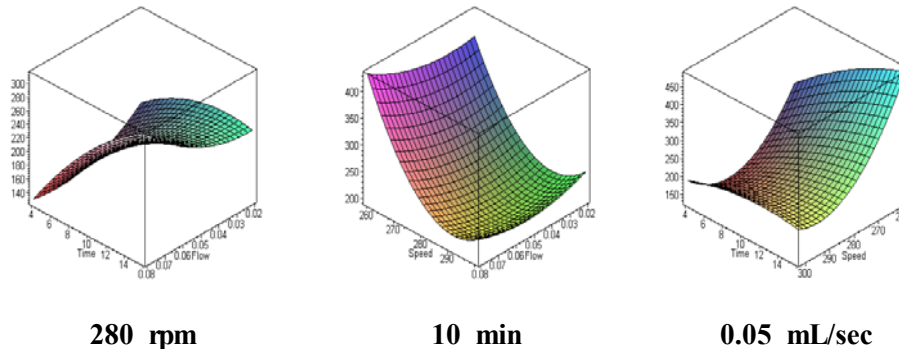


Fig. 2-15. Membrane thickness of experimental capsules as a relationship of reaction time, flow rate and stirring speed by response surface methodology.

제 4 절 결론 및 요약

캡슐 제조에 있어서 물리·화학적 인자가 캡슐의 크기, 물성, 막두께, 구형성능 및 화학적 특성 등에 미치는 조사하였다. 그 결과, 본 연구에서 대상이 되는 인조어란 등의 식용 연질캡슐 제조를 위하여서는 겔화 기재로써 0.8%(w/v)의 알긴산나트륨 용액과 겔화 가교제로써 액적의 점도 조절용으로 카르복시메틸셀룰로오스를 1.5%(w/v) 함유하도록 한 1.2%(w/v)의 염화칼슘 용액을 사용하는 것이 최적 조건으로 나타났다. 한편, 물리적 조건 변화에 따른 캡슐의 제조 특성 변화를 살펴 본 결과, 노즐 내경은 1.0mm 이상인 경우 내경의 크기와 비례하여 캡슐의 크기 및 강도가 증가하였다. 겔화 가교제 액적의 낙하거리에 있어서는 1~30cm 범위에서 캡슐의 크기 변화는 통계학적 유의차가 없었으나, 구형성형율의 경우 낙하거리가 1cm 이하나 30cm 이상의 경우 평균 85% 이하로 저하하였다. 또한, 반응표면분석법(RSM)을 이용한 통계학적 분석기법으로 겔화 가교제의 투입유속, 교반속도 및 반응시간 등이 캡슐의 제조 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 최적 제조 조건은 교반속도 280rpm, 반응시간 10분 및 겔화 가교제의 투입유속 0.05ml/sec로 나타났다.

제 3 장 캡슐 제조 장치 개발

제 1 절 서 론

당 연구 과제의 최종 목표 제품인 인조어란 및 기능성 캡슐의 대량 생산 공정 및 장치 설계에 필요한 제반 제조 조건 설정에 필요한 것으로, 간편하면서도 고효율성의 자동화된 캡슐화 시험 장치로서 scale-up 이전에 시행착오를 최소화하면서 각종 캡슐화 조건 검토에 유용하게 이용될 수 있도록 고안된 시험용 및 prototype의 캡슐 제조 장치를 개발하고자 하였다.

본 과제의 개발 대상 목표 제품 제조를 위하여 설계, 제작한 캡슐 제조 장치는 다음과 같다. 즉, 캡슐 제조장치에서 가장 핵심이 되는 액적의 분사 노즐은 단일막 및 이중막형 캡슐 제조가 가능하도록 단일 노즐형과 이중노즐형의 두가지 형태로 만들었다. 이때 단일 노즐의 경우는 단일막으로된 어란형 제품 및 기능성소재 등의 제조에 사용이 되고, 이중막형의 경우는 연어알과 같은 이중막형 캡슐 및 성질이 서로 다른 내용물을 하나의 막안에 분리하여 포괄할 시에 유용할 것으로 생각된다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 실험재료

캡슐화 장치의 설계 조건 검토를 위해 사용한 재료는 제 2 장의 실험재료와 동일한 것으로, 켈화 기재로서는 알긴산나트륨(Katayama Chemical Co., Ltd., Japan), 그리고 켈화 가교제로서는 무수 염화칼슘(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan) 및 카르복시메틸셀룰로오스(Katayama chemical Co., Ltd., Japan)의 혼합용액을 기본 실험재료로 사용하였다.

2. 실험방법

가. 캡슐 제조 조건에 관한 기초 조사

캡슐화 가교제 용액으로써 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 염화칼슘의 혼합용액을 미리 제조하여 캡슐 장치의 분사 노즐을 통해 peristaltic pump 혹은 compressor를 이용하여 하단의 반응조에 있는 켈화 기재인 알긴산나트륨 용액을 교반하면서 그 액 중에 액적을 적하하여 제조하였고, 일정시간 반응 후 캡슐막의 안정화를 위하여 2%(w/v) 염화칼슘 용액에서 20분간 침지한 후 각종 물리화학적 실험을 행하였다.

나. 캡슐 제조장치의 기본 설계

당 연구과제의 목적에 맞는 제조 장치를 설계하고자 예비 실험을 통해 구상한 내용은 다음과 같다. 개발 대상 인조어란 중에서 한 개의 막으로 싸인 캐비어, lumpfish알 및 날치알 등은 단일노즐형으로, 그리고 여타 어란과는 형상이 달라 어란의 바깥쪽 막 안에 눈알처럼 생긴 동공이 있는 연어알의 제조를 위해서는 이중 노즐형으로 설계하여 이중의 캡슐막의 제조가 가능하도록 하였다. 이 두 장치는 단일막과 이중막을 가진 캡슐의 제조가 가능하여 인조어란뿐만 아니라 기능성소재 캡슐 제품에도 범용적으로 이용될 수 있을 것으로 판단되었다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 단일 및 이중 노즐 겸용 캡슐 제조 시험 장치(CAP-T01)

가. 장치의 구성

장치의 구성은 크게 구분하여 캡슐화에 핵심이 되는 노즐을 장착한 액적 적하장치 부분, 켈화 가교제 용액을 노즐까지 이송하는 펌프 부분 그리고 켈화 반응이 일어나는 교반반응조 부분 등의 3부분으로 나누어진다. 노즐은 단일 및 이중노즐의 장착이 가능하며, 최종 캡슐의 크기를 노즐의 내경뿐만 아니라 캡슐화 기재의 적하 유속으로도 조절이 가능하도록 압축 공기의 주입구를 합쳐 주입구가 3개로 설계되어 있다.

재질은 모두 stainless steel로서 이 장치에 사용된 펌프는 정량 송액 펌프(peristaltic pump, EYELA SMP-23, Japan)로써 revolution이 2~36rpm, discharge pressure가 2kg/cm²인 것을 장착하였다(Fig. 3-1 참조).

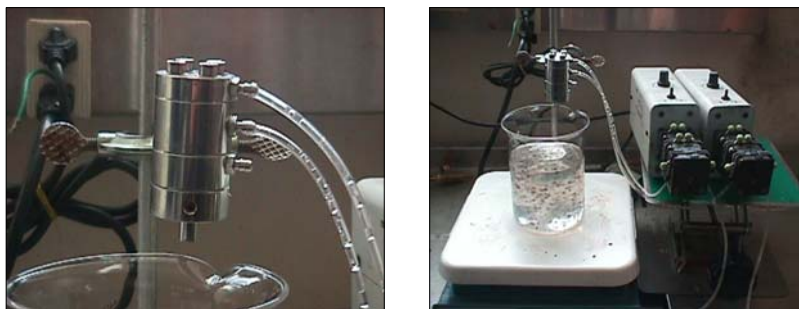


Fig. 3-1. Testing device for capsule preparation with single and double nozzle.

나. 장치의 특징

천연 및 화학적 합성의 겔화 기재와 이 기재를 겔화 시킬 수 있는 겔화 가교제를 각각 분리하여 용액상태로 제조하며, 또한 목표 캡슐내에 포획시키고자 하는 내용물은 적당한 점도를 가지도록 용액 상태로 별도 제조한 다음, 캡슐화 장치를 통하여 노즐의 크기 및 공기압축기(air compressor)를 통한 유속 등을 조절하여 캡슐의 크기를 조정하는 한편, 캡슐화 반응조의 교반속도 및 시간을 조정하여 캡슐의 물성을 조절할 수 있는 장치로서, 여러 가지 식용 및 비식용 연질캡슐을 크기와 물성별로 제조 가능하며, 각종 인조어란, 캡슐형 방향제, 화장품용 보습캡슐, 기능성 연질캡슐 등의 제조와 관련하여 제반 제조 조건에 대한 예비실험이 소량으로도 가능하다.

2. 멀티노즐형 Prototype 캡슐 제조장치(CAP-P01)

가. 장치의 구성

본 장치는 상기 CAP-T01을 이용한 제반 기계 장치적인 조건 실험을 통하여 얻어진 결과를 토대로 pilot 생산 능력을 갖춘 prototype의 캡슐 제조 장치로서 기본구조는 시험 제조장치와 같이 적하 장치, 펌프 및 교반 반응조로 나누어져 있다(Fig. 3-2 참조).



Fig. 3-2. Prototypic equipment for capsule preparation with multi nozzle.

나. 장치의 특징

시험 제조 장치와는 달리, 액이송 펌프 용량을 대폭 증대시켰으며, 또한 대량 생산이 가능하도록 노즐의 개수를 늘려서 각 노즐마다 일정량씩 적하되면서 자동으로 캡슐화가 진행이 되도록 설계된 원판 디스크 모양의 멀티 노즐형 액적 적하 장치를 부착하였다. 이는 대량 생산 설비의 설계, 캡슐의 생산 수율, 생산성 및 제조원가 산출 등에 필요한 준 pilot 규모의 시제품 생산에 적합한 장치이다. 재질은 모두 stainless steel로서 사용 펌프는 Bioengineering peristaltic pump(Microbiological plants, Swiss)로 최대 10~90rpm의 revolution을 가진다. 캡슐의 크기는 분사 노즐의 내경과 꺾화 가교제 용액의 꺾화 기체에 투입되는 유속에 의해 좌우되는데, 이의 조정을 통해 캡슐의 크기는 수십 μm 에서 수 mm 까지 조절 가능하다.

제 4 절 결론 및 요약

소량 시험용 및 준 pilot 규모의 캡슐 제조장치를 자체 설계, 제작하여 단일막 및 이중막형 캡슐 제조의 기반 여건을 확립하였다. 또한 개발 장치를 활용하여 캡슐 제품의 크기, 막두께, 물성, 구형 성형율, 화학적 변화에 미치는 영향인자로서 장치 구성, 꺾화 기체 및 꺾화 가교제의 변화에 따른 캡슐화 최적 조건을 구명하여 각종 인조어란 및 기능성 캡슐 제품 제조 기반을 확보하고자 하였다.

그 결과, scale-up 이전에 각종 캡슐화 제조 조건 검토에 활용할 수 있도록 설계한 단일 및 이중노즐 겸용의 소량 시험용 캡슐 제조 장치(CAP-T01)를 개발하였다. 아울러, 대량 생산공정 설계와 수율, 생산성 및 제조원가 산출 등에 활용할 수 있는 준 pilot 규모의 멀티노즐형 prototype 캡슐 제조장치(CAP-P01)를 자체적으로 설계 및 제작을 하여 단일막 및 이중막형 캡슐의 생산 기반 여건을 확립하였다. 본 연구는 이 개발 장치들을 활용하여 제반 캡슐의 제조 특성을 구명하고 목표 제품을 개발하였으며, 산업화 공정을 확립할 수 있었다.

제 4 장 인조 캐비어 제조 기술 개발

제 1 절 서 론

90년대에 들어 UN 해양법 발효에 따른 세계 각국의 조업 규제와 배타적 경제수역 선포로 인한 원양어장 축소, 한·중·일간의 새로운 어업 질서 구축 등으로 잡는 어업의 생산 여건 악화, 연근해 어장 및 어업 자원의 한계성 노출, 산업화에 따른 연안 오염의 진전, WTO 체제 출범에 따른 전면적인 수산물 수입개방 및 세계 무역질서의 변화로 인한 국제 경쟁력 약화 등 어업 질서 변화에 따른 수산가공업계의 원료난이 심각한 가운데, 고가 희귀성의 고부가가치 천연원료를 대체하기 위해 게맛살과 같은 새로운 모조식품 개발이 전세계적인 관심사로 대두되고 있는 가운데, 인조어란은 수입대체 및 수출전 락형으로 잠재 시장성이 큰 새로운 수산모조식품의 한 분야가 될 것으로 예상되어 새로운 시장 창출을 위한 캡슐화 등의 첨단 실용화 응용기술 개발의 필요성이 크게 대두되고 있다.

이러한 인조어란은 천연어란을 대체함으로써 어획고 혹은 자원고갈에 영향을 받지 않고 항상 수요에 따라 공급할 수 있을 것이며 체계적인 가공 및 양산화기술을 개발함으로써 수입 대체 효과도 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

캐비어의 경우는 카스피해에서 서식하는 철갑상어의 알을 가장 우수한 품질로 인정하고 있으며, 25여종의 철갑상어 중 Beluga, Osetra 및 Sevruga가 생산하는 알을 상품으로 인정하는데, 이들 알을 분리하여 일정량의 식염을 첨가한 후 포장, 출하한다. 고품질의 제품은 염장을 하나 짠맛이 느껴지지 않으며 신선한 바다취가 나고 입안에서 버터와 같이 녹아 없어지는 느낌이 난다. 각각의 캐비어는 특색을 지녀 Beluga의 경우 가장 큰 반면 희귀하여 값이 가장 비싸며, 밝거나 진한 회색을 띠고, Osetra는 중간 크기로 암갈색이나 황금색을 띠며 땅콩향이 특징이며, Sevruga는 크기가 가장 작으나 생산량은 가장 많고 색은 회색을 띤다. 이러한 천연 캐비어는 유통기한이 2~3주로 아주 짧은 단점이 있을 뿐만 아니라 최근 남획과 환경오염으로 철갑상어의 어획량이 급감하여, 그 희소 가치가 점차 더 높아지고 있는 실정으로, 특히 1990년만 해도 세계 시장의 70%를 차지하던 러시아산 캐비어의 비중은 현재 10%대로 떨어진 상태라고 보고되고 있다.

한편, 최근 우리나라에도 수입이 되고 있는 인조 캐비어라고 하는 제품류의 대부분은 값싼 천연어란을 착색한 대용어란 혹은 비드형으로 천연어란과 품질차이가 심하며, 국내는 아직 기술 및 수요 부족으로 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

그리하여 본 연구에서는 알간산나트륨을 겔화 기재로하고 염화칼슘을 겔화 가교제로 하는 캡슐화기술을 이용하여 천연어란과 물성, 색택, 맛 및 향이 유사한 고품질의 캡슐형 인조 캐비어의 최적 제조 조건과 그 산업적 양산 공정의 설계, 확립을 목표로 연구를 수행하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료

인조 캐비어 제품 제조를 위해 사용한 겔화 기재는 20℃에서 1% 용액의 점도가 370 cp인 알긴산나트륨(Kimitsu Chemical Industries Co., Ltd., Japan)을 사용하였으며, 겔화 가교제로서는 순도 98.4%의 무수 염화칼슘(Nichia Corporation, Japan) 및 카르복시메칠셀룰로오스(Katayama chemical Co., Ltd., Japan)의 혼합용액을 사용하였다. 그리고 천연과 유사한 색택, 맛 및 향을 부여하기 위한 색소, 엑기스 및 풍미제는 식품공업용으로 시판하는 것을 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

가. 캡슐형 인조 캐비어의 제조

캡슐형 인조 캐비어는 자체 설계, 제작한 prototype의 캡슐 제조장치를 이용하여 제조하였다. 이때 캡슐의 크기, 물성에 크게 관여하는 것으로 나타난 노즐의 타입 및 크기, 알긴산나트륨 및 염화칼슘의 농도 등의 조건은 제 2 장에 결과를 언급한 제조 조건에 준하여 결정하였다.

나. 관능검사

인조 캐비어 제품의 저장 안정성 시험을 위해 실시한 관능검사는 제품의 식감, 색택, 냄새 및 풍미에 대하여 평가하고 종합적인 결과를 5점 평점제로 나타내었다.

다. 생균수

표준평판배지법을 이용하여 저장 중 제품에 대한 생균수를 측정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 천연어란의 일반성분 조성

Table 4-1에 캐비어를 비롯하여 제 5 장의 개발 대상 어란인 연어알, 날치알 및 lumpfish알 등 각종 천연어란의 일반성분 분석결과를 나타내었다. 그 결과, 염분의 경우 캐비어는 2.4~2.5% 범위로 여타 다른 어란류에 비해 함량이 낮았으며, lumpfish알은 4.7%, 연어알은 5.4~10.9% 그리고 날치알은 3.1% 수준이었다. 수분함량은 lumpfish알이

79% 이상으로 가장 높았으며, 다음은 75% 정도의 날치알, 63~64%의 캐비어와 50% 이하 수준인 연어알 순으로 차이가 심하였다. 조지방 함량은 대부분 1.5% 이하의 수준이었으나 연어알의 경우는 8.2~21.1%로 상당히 높은 경향을 나타내었다. 한편, 조단백질 함량은 lumpfish알과 날치알이 약 10% 이었으며 캐비어와 연어알의 경우는 약 20% 수준으로 나타났다.

한편, 표에는 나타나지 않았으나 천연어란의 크기와 중량은 캐비어의 경우 각각 3.0mm, 0.02g, lumpfish 알은 2.0mm, 0.005g, 연어알은 6.0mm, 0.09g 그리고 날치알은 1.8mm, 0.003g의 수준이었다.

Table 4-1. Proximate composition of various natural fish roes

Products	Content of components (%)				
	Moisture	Crude protein	Crude lipid	Crude ash	Salinity
Caviar(Osetra)	64.2	20.5	1.3	4.0	2.5
Caviar(Sevruga)	63.0	20.8	0.7	3.9	2.4
Lumpfish(Red type)	79.6	11.8	0.9	5.1	4.7
Lumpfish(Black type)	79.3	11.4	1.0	5.0	4.7
Salmon roe(A grade)	50.8	28.2	8.2	5.5	5.4
Salmon roe(B grade)	42.7	20.8	21.1	11.1	10.9
Flying fish roe	75.0	11.2	0.3	3.6	3.1

2. 인조 캐비어의 제조 기술 개발

가. 인조 캐비어 제조 최적화 조건 구명

캡슐형의 고품질 인조 캐비어 제조를 위한 최적 제조 조건은 다음과 같다. 즉, 1.5%의 카르복시메틸셀룰로오스와 각종 수용성의 조미소재를 함유하는 1.2%의 염화칼슘 용액

을 겔화 가교제로서 이용하여 색소제를 함유하는 0.8%의 알긴산나트륨 겔화 기재 용액에 nozzle의 내경이 0.52mm인 단일 nozzle을 이용하여 액적을 적하하면서 교반반응시키고, 생성된 캡슐을 회수하여 수세하는 것이 크기, 물성 및 성상 등의 면에서 beluga type의 천연 캐비어와 가장 흡사하였다. 이때 크기 및 중량은 천연어란의 3.0mm 및 0.02g과 유사하였다. 한편, 이렇게 제조한 캡슐형 인조 캐비어의 대량 생산 및 유통을 위한 후처리 최적 공정은 제조한 캡슐을 2%(w/v)의 염화칼슘 용액에 10분간 침지하여 안정화하고 회수하여 다시 수세한 다음 3%의 NaCl을 첨가하여 3시간 염지한 후 재수세 하였다. 이어 살균 목적으로 열탕에 침지하여 10분 이상 살균하고 주로 풍미제를 주축으로 하는 조미제를 이 살균 공정 이후에 첨가하고난 후 바로 소정 용량의 병조림 용기에 넣고 capping한 다음 냉장 보관하는 것이 바람직한 것으로 결론을 얻었다.

이 인조 캐비어 제품은 참여기업인 한성기업(주)에서 기히 상품화하여 국내 유수의 뷔페 식당 및 시제품 차원에서 일본에 초도 수출을 할 정도로 천연 캐비어와 매우 유사하여 일반인의 경우 거의 구분을 하지 못할 정도였다. 상품명은 "캐비즐(cavizzle)"로 명명하였으며 판매 단량은 100g, 230g 및 1kg의 bulk 포장용으로 개발하였다. Fig. 4-1은 상품화되어 시판된 인조 캐비어 제품이다.



Fig. 4-1. Commercialized imitation caviar product, Cavizzle.

한편, 실제 "캐비어(caviar)"란 용어는 식용의 목적으로 염지, 가공된 어란을 보통 일컫는다. 근본적으로는 철갑상어(sturgeon)알 만이 캐비어 제조에 사용되는 유일한 원료이나 최근 천연 및 양식산 철갑상어가 소비자들의 수요에 부응을 못하고 있다. 즉, 철갑상어로부터 캐비어를 제조하기 위해서는 15년에서 20년 정도로 성숙한 난소로 발전해야 하기 때문에 캐비어 제조를 위해 대체 어란의 사용이 세계적으로 성행하고 있다. Lumpfish,

whitefish, salmon, Artic charr 및 trout와 같은 대체 어종으로 사용되는 것들은 철갑상어 캐비어와 닮지도 않고 맛도 틀리다는 점에서 매우 독특하다. 이들이 캐비어 시장에서 받아들여짐으로 해서 대체용 캐비어 제품 분야에서 발전하고 있다. 1961년도 이전에는 인위적으로 혹은 천연적으로 검게 착색된 어란은 어떠한 것이라도 캐비어라고 상표가 붙었으나, 1961년도 이후에는 단지 철갑상어알만이 캐비어란 상표를 붙이게끔 된 반면, 다른 어종으로 만든 캐비어들은 lumpfish caviar 혹은 salmon caviar 등과 같은 상표를 라벨에 명기하도록 되어 있다.

나. 인조 캐비어 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립

캡슐형의 고품질 인조 캐비어 생산을 위한 단위 공정과 공정별 세부 설명 그리고 이에 소요되는 제조 설비를 요약하면 Table 4-2와 같다. 그 주요 내용은 천연 색소로서 오징어 먹즙 분말을 겔화 기재 용액인 알긴산나트륨 용액 제조시 분산 용해시키고 캡슐화시킴으로써 캡슐막에 색소를 침착시켜 천연캐비어와 매우 유사한 색감을 나타낼 수 있었으며, 내부 조미액은 겔화 가교제인 카르복시메틸셀룰로오스-염화칼슘 혼합용액에 난황액, 조미액기스류 및 카라기난 등을 용해시켜 제조하였다. 캡슐화는 단일노즐을 이용하였으며, 캡슐을 안정화한 후에 캡슐 중량 대비 3%의 식염을 첨가하여 염지하고 살균, 냉각 과정을 거쳐 최종 제조된 캡슐에 2차 조미를 실시하고 단량별(100g, 230g 및 1kg)로 병 혹은 벌크 포장하여 제품화하였다. 이 경우, 캡슐 내부 조미 및 2차 조미시의 첨가물 배합비를 적의 조정함으로써 품질 등급 및 가격을 적의하게 조정 가능하였다. 현재, 고급, 중급 및 저급 제품의 배합비 설계를 완료한 상태로 시장 수요에 따라 적극 대응할 수 있을 것으로 생각된다(각 등급별 첨가물 배합비 결과 자료 생략).

다. 인조 캐비어 제품의 저장 안정성

산업적 대량 생산된 제품을 대상으로 하여 5, 10 및 15℃에 6개월간 보관하면서 2주일 간격으로 생균수 측정과 관능검사 등을 통하여 보존성 실험을 행하였다. 그 결과, 15℃에서 저장한 경우는 8주째에 관능적으로 제품가치를 상실하였으며 생균수 또한 10^7 이상으로 아주 높게 나타났다. 그리하여 15℃ 저장의 경우 10주 이후의 저장기간 동안에는 실험을 실시하지 않았다. 한편, 10℃ 저장의 경우는 16주 이후 생균수가 10^6 이상 증가하였으나 전체 저장기간 관능적으로는 큰 품질 저하없이 유지되는 것으로 나타났다. 5℃ 저장의 경우는 전 저장기간 동안 생균수 및 관능적 품질 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이상의 결과, 본 인조 캐비어 제품은 5℃ 이하의 조건에서 냉장 보관 및 유통할 경우 6개월까지 보존성에 문제가 없는 것으로 판단되었다(Table 4-3 및 4-4 참조).

Table 4-2. Industrial production procedure of imitation caviar

Manufacturing process	Procedure	Equipments
Preparation of solution with raw materials and additives	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 0.8% (w/v) sodium alginate solution (150cP) <ul style="list-style-type: none"> - Squid ink powder was dissolved as a colorant ▷ 1.2% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) <ul style="list-style-type: none"> - Egg yolk, seasonings, carrageenan etc. were dissolved ▷ Stabilizing solution for capsules <ul style="list-style-type: none"> - 2% (w/v) calcium chloride solution (50cP) 	<ul style="list-style-type: none"> * Stirring tank with water jacket * High speed Mixer
Filtration	▷ Filtration of 1.2% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC	* Sieve(40mesh)
Capsulation	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 1.2% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) was dropped into a well-stirred 0.8% (w/v) sodium alginate solution using a peristaltic pump through a single nozzle ▷ Reaction time in reactor after dropping : 10 min 	* CAP-P01
Washing	▷ Sieving and washing with tap water	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net * Washing tank
Stabilizing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Stabilizing in 2% (w/v) calcium chloride solution for 10 min ▷ Washing with tap water after stabilizing 	* Stabilizing tank
Salting & Washing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Adding 3% salt to the capsule weight, and then standing for above 3 hr ▷ Washing with tap water after salting 	* Salting tank
Sieving	▷ Sieving for sorting	* Sieve with net
Sterilizing & Cooling	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sterilizing in boiling water at above 90°C for 5 min ▷ Cooling and dewatering in aseptic room 	<ul style="list-style-type: none"> * Sterilization tank * Sieve with net * Aseptic room
Seasoning	▷ 2nd seasoning with bamboo salt, seasonings and flavors	* Seasoning & mixing tank
Bottling	▷ Bottling with care to avoid biological contamination	<ul style="list-style-type: none"> * Bottle packer * Bottle washer
Boxing	▷ Packaging in carton Box	

Table 4-3. Sensory evaluation¹ of imitation caviar products during storage at 5, 10 and 15°C

Storage time (weeks)	Sensory score		
	5°C	10°C	15°C
0	5.0 ²	5.0	5.0
2	5.0	5.0	4.7
4	5.0	5.0	3.5
6	5.0	5.0	2.8
8	5.0	5.0	2.1
10	5.0	5.0	- ³
12	5.0	5.0	-
14	5.0	4.7	-
16	5.0	4.4	-
18	5.0	4.0	-
20	4.8	4.1	-
22	4.8	4.0	-
24	4.6	3.8	-

¹ Results from five experienced panellists are rated 1 to 5, least acceptable to most acceptable.

² Not evaluated.

Table 4-4. Total plate counts of imitation caviar products during storage at 5, 10 and 15°C

Storage time (weeks)	Total plate counts (CFU/g)		
	5°C	10°C	15°C
0	<10	<10	<10
2	<10	<10	<10
4	<10	<10	6×10 ¹
6	5×10 ¹	<10	8×10 ⁵
8	<10	7×10 ²	4×10 ⁷
10	3×10 ¹	<10	- ^a
12	<10	1×10 ⁴	-
14	<10	4×10 ³	-
16	<10	2×10 ⁵	-
18	<10	1×10 ⁵	-
20	2×10 ¹	1×10 ³	-
22	<10	4×10 ³	-
24	<10	3×10 ⁶	-

^a Not analyzed.

제 4 절 결론 및 요약

천연의 캐비어와 형태, 물성, 맛 및 색택이 유사한 고품질의 캡슐형 인조 캐비어 제품을 제조하기 위하여 최적화 제조 조건을 구명하고 이를 토대로 산업적 대량 생산 공정을 설계하였다. 그 결과, 인조 캐비어 제품의 제조 최적화 조건은 단일 노즐의 사용과, 1.5% (w/v) CMC 및 각종 조미소재를 함유하는 1.2%(w/v) 염화칼슘용액을 겔화 가교제로, 0.8% (w/v)의 알긴산나트륨 용액을 겔화 기재로 사용한 경우, 최종 제품의 크기가 약 3.0mm, 중량이 약 0.02g/개로써 천연 캐비어 중 beluga형과 매우 유사하였다. 이때 천연 캐비어와 유사한 색택 발현을 위하여 천연색소로써 오징어 먹즙을 이용하였다. 산업적 대량 생산 공정은 먼저 겔화 가교제 및 기재 용액 제조하고, 캡슐화한 후, 수세한 다음 안정화시키고 염지, 수세과정을 거쳐 체선별하였다. 이후 열탕살균 후 냉각하고 후조미하여 병에 넣어 포장하였다. Prototype의 캡슐화 장치를 이용할 경우 생산성은 1.1kg/6 hr·day(노즐 1개당 기준), 수율은 원부재료 중량 기준 160%, 그리고 제조원가는 1,904원/100g병으로 이는 시판 beluga형 천연 캐비어와 대비할 경우 약 1/140 수준이었다. 한편, 저장 안정성 시험 결과, 10℃ 이하 냉장 조건에서 6개월 정도 보존이 가능하였다. 본 인조 캐비어 제품은 연구기간 중 참여기업을 통하여 산업화를 실현하여 국내외에 시판되었다.

제 5 장 인조 연어알, 인조 날치알 및 인조 lumpfish알 제조 기술 개발

제 1 절 서 론

제 4 장 인조 캐비어 제조 기술 개발 부분에서 설명하였듯이 천연 어란 대체용의 저가형 인조 어란류 제품은 원료 대상 어종 자원의 고갈에 영향을 받지 않고 항시 공급할 수 있을 것으로 판단되어지며, 이러한 제품류의 체계적인 가공 및 양산화 기술 개발은 향후 값비싼 천연 어란의 수입 대체뿐만아니라 역으로 주요 수요국을 대상으로한 수출전략형의 신제품 및 신기술로써 기대되는 바가 클 것으로 기대된다.

한편, 당 연구과제의 개발 목표 제품인 인조어란에 대한 정확한 개발 방향 설정을 위하여 각종 천연어란에 대해 그 성상, 성분, 가격 뿐만 아니라 유통경로 등의 시장동향 등에 대해서 조사, 분석하였다. 그 결과, 개발 대상 인조어란으로서 세계 3대 진미의 하나로 손꼽히면서 고가의 최고급 기호식품인 철갑상어알(caviar)과 철갑상어알의 대용어란으로서 인위적으로 적색 및 검정색으로 착색하여 널리 이용이 되고 있는 lumpfish알을 비롯하여 연어알 및 날치알을 선정하였다. Table 5-1은 각종 천연어란의 국내 시장동향에 대한 조사 결과이다. 천연 캐비어, lumpfish알 및 연어알은 어체로부터 채취한 후 일반적으로 선별, 세정한 다음 단순 염장처리하여 tin can이나 glass jar 등에 단량별로 포장하여 냉장상태로 시판하는데 비해, lumpfish알은 채취한 어란에 인위적으로 적색 및 검정색의 착색제 및 보존료를 첨가하여 glass jar에 포장하여 상온에서 시판하고, 날치알은 빙어알을 약 15% 정도 혼합하여 조미한 다음 냉동 상태로 시판하고 있다.

Lumpfish알은 최근 국내 수입량이 증가하고 있는 추세로 주로 아일랜드, 덴마크 등의 북유럽 지역에서 생산되는 제품으로 인위적으로 적색, 검정색 등으로 착색하여 시판되고 있으며 캐비어 대용어란으로 인기가 높다. 일식집 등에서 많이 소비되고 있는 연어알은 붉은 캐비어(red caviar)라고 불릴 정도로 캐비어 다음의 고급 기호식품으로 유통기한은 보통 냉장상태에서 1개월 정도이며 어란의 내용물 중에 눈알처럼 보이는 작은 동공이 있는 것이 특징이다. 그리고 날치알은 천연어란 중 가격이 가장 저렴하여 현재 일식집 등에서 가장 소비가 많은 어란 중에 하나로서 도매업자들에 의하면 연간 시장규모가 60억 수준으로 추정하고 있다. 상기 4종의 천연어란의 국내 시장규모는 수입량 등에 근거하여 볼 때 연간 43억 수준으로 추정되나 국내의 호텔, 일식집 및 뷔페 등에 전문적으로 도매 납품하는 업자들에 의하면 약 200억 시장으로 예상하고 있다. 이상의 결과, 인조어란은 현재 일식집, 호텔, 고급 뷔페 등의 실수요처에서 인식도가 높고 맛보다는 가격에 상당한

비중을 두고 있을 뿐만 아니라 외식화 경향에 맞추어 새로운 식소비 창출을 가능하게 할 수 있는 새로운 수산 모조식품의 하나로 기대가 되는 제품이라 할 수 있다.

그리하여 현재, 인조 캐비어 이외에도 수요가 많은 연어알, 날치알 또한 천연 어란 품귀 현상을 초래하고 있는 실정으로 본 연구과제에서는 이들 어란류에 대한 제조 조건 구명 및 대량 생산 공정을 확립하고자 하였다.

Table 5-1. Market information for various natural fish roes in domestic

Products	Origin	Main user	Unit price (won/kg)	Estimated market size (million won)*
Caviar(Beluga)	Russia Iran	Hotel & Buffet	2,659,000	1,000 (Total caviar)
Caviar(Osetra)	Russia Iran	Hotel & Buffet	1,638,000	
Caviar(Sevruga)	Russia Iran China	Hotel & Buffet	1,549,000	
Lumpfish roe (Red & Black)	Northern Europe	Hotel & Buffet Japanese restaurant etc.	45,000	700
Salmon roe (A grade)	Domestic Russia	Japanese restaurant etc	25,000	500
Flying fish roe	Taiwan	Japanese restaurant etc.	12,000	2,100

* On the basis of imported price.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료

인조 캐비어 제품 제조를 위해 사용한 겔화 기재 및 겔화 가교제와 동일한 것을 사용하였다. 그리고 색택, 맛 및 향을 부여하기 위한 색소, 액기스 및 풍미제는 식품공업용으로 시판하는 것을 구입하여 사용하였다.

2. 실험방법

캡슐형의 인조 어란류는 자체 설계, 제작한 prototype의 캡슐 제조장치를 이용하여 제조하였다. 이때 캡슐의 크기, 물성에 크게 관여하는 것으로 나타난 노즐의 타입 및 크기, 알긴산나트륨 및 염화칼슘의 농도 등의 조건은 제 2 장에서 제조 조건 구명 결과에 의거하여 목표 어란 제품류의 물성, 크기 등을 고려하여 노즐의 형태 및 내경 등을 결정하고 여러 차례의 예비실험을 통하여 최적 제조 조건 및 산업적 대량 생산공정을 확립하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 인조 연어알의 제조 기술 개발

가. 인조 연어알 제조 최적화 조건

인조 연어알은 다른 어란과 달리 이중캡슐형으로 어란의 바깥쪽 막안에 눈알처럼 생성된 동공이 있는 것이 특징이다. 이의 제조를 위해서는 인조 캐비어와 동일 농도의 알긴산나트륨과 염화칼슘 용액을 이용하되 노즐은 이중노즐로서 바깥쪽 막의 제조를 위한 노즐은 여러번의 예비실험 결과, 내경 5.0mm 및 외경 5.8mm의 것을 안쪽 동공 형성을 위한 노즐은 내경 0.52mm 및 외경 0.82mm의 것을 사용하는 것이 크기 및 형태 면에서 천연의 것과 가장 유사하였다. 이때 압축공기의 유입없이 직경 6.0mm에 인조 어란 1개당 중량 0.09g 수준의 천연 연어알 형태의 캡슐을 얻을 수 있었다.

한편, 천연 연어알과 유사한 색택과 풍미 부여를 위해서는 겔화 가교제인 염화칼슘 용액에 DHA유, 지용성파프리카, 치자엘로우, IMP, GMP 및 물엿 등을 가하여 기본 조미를 하고, 살균 처리 후 마지막 공정에서 엑기스, 풍미제, 구연산, 식염 등으로 조미하는 것이 가장 천연 연어알과 유사한 풍미를 나타내었다.

나. 인조 연어알 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립

앞서도 설명하였듯이 연어알은 다른 어란과 달리 어란의 바깥쪽 막안에 눈알처럼 생성된 동공이 있는 것이 특징이다. 이러한 천연의 연어알과 매우 흡사하게 어란 내부에 동공을 가지는 이중캡슐형의 인조 연어알 제조를 위해 생산 현장 시험을 통해 확립된 산업적 대량 생산 공정의 상세 내용 및 소요 설비를 요약한 결과는 Table 5-2와 같다. 핵심 공정은 캡슐화시 이중노즐을 사용하여 캡슐내에 동공을 형성하는 것으로 바깥 노즐로는 겔화 가교제 용액을 투입하고 안쪽의 노즐에 색소 함유 DHA유를 투입함으로써 목적을 달성할 수 있었다.

Table 5-2. Industrial production procedure of imitation salmon roe

Manufacturing process	Procedure	Equipments
Preparation of solution with raw materials and additives	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 0.8% (w/v) sodium alginate solution (150cP) ▷ 1.5% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) <ul style="list-style-type: none"> - Natural yellowish colorant, and glutinous starch syrup were dissolved ▷ Fish oil for cavity formation of salmon roe <ul style="list-style-type: none"> - DHA oil with natural reddish colorant ▷ Stabilizing solution for capsules <ul style="list-style-type: none"> - 2% (w/v) calcium chloride solution (50cP) 	<ul style="list-style-type: none"> * Stirring tank with water jacket * High speed Mixer
Capsulation	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Using the double nozzles <ul style="list-style-type: none"> - Outer nozzle : 1.2% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) - Inner nozzle : Fish oil with colorant - Inner nozzle : Fish oil with colorant ▷ Droplets were dropped into a well-stirred 0.8% (w/v) sodium alginate solution using a peristaltic pump through a double nozzle ▷ Reaction time in reactor after dropping : 10 min 	<ul style="list-style-type: none"> * CAP-P01
Washing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sieving and washing with tap water 	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net * Washing tank
Stabilizing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Stabilizing in 2% (w/v) calcium chloride solution for 15 min ▷ Washing with tap water after stabilizing 	<ul style="list-style-type: none"> * Stabilizing tank
Sieving	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sieving for sorting 	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net
Sterilizing & Cooling	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sterilizing in boiling water at above 90°C for 5 min ▷ Cooling and dewatering in aseptic room 	<ul style="list-style-type: none"> * Sterilization tank * Sieve with net * Aseptic room
Seasoning	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 2nd seasoning with salt, seasonings, glutinous starch syrup, citric acid, flavors and natural preservative 	<ul style="list-style-type: none"> * Seasoning & mixing tank
Bottling	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Bottling with care to avoid biological contamination 	<ul style="list-style-type: none"> * Bottle packer * Bottle washer
Boxing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Packaging in carton Box 	

2. 인조 날치알의 제조 기술 개발

가. 인조 날치알 제조 최적화 조건

인조 날치알은 개발 대상 인조어란 중 가장 크기 및 중량이 작은 것으로 lumpfish알의 제조시와 같은 방법을 응용하되, 동일 농도의 알긴산나트륨과 염화칼슘 용액을 이용하여 압축공기를 10L/min이상의 유속으로 유입하여 캡슐 제조장치에서 적하되는 액적의 크기를 강제적으로 조절하여 최종 제품의 품질 목표인 직경 1.8mm, 어란 1개당 중량 0.003g 수준에 적합한 형태를 얻을 수 있었다. 이는 캡슐형으로 천연어란과 유사하게 압력을 가할 경우 독특하게 터지는 물성을 가진다.

현재, 천연 날치알의 경우 연노란색의 색택과 독특한 풍미를 가지는 것으로 색소 및 풍미 개선과 더불어 다른 어란과는 달리 냉동 유통이 되는 관계로 해동 시 유출되는 수분을 최소화하기 위한 탈수억제 시험을 행하였다. 날치알의 색택 부여는 베타 카로틴을 겔화 가교제 용액에 적의 첨가하였으며, 기타 조미소재는 모두 살균 공정이후 병입하기 전에 첨가하여 제조하였다. 또한 저온저장 중 탈수 문제는 겔화 기재 용액, 즉 알긴산나트륨 용액 중에 분리대두단백(ISP)를 적량 첨가할 경우, 후공정 중 살균 가열공정에서 캡슐막에 잔류하여 응고함으로써 분리대두단백을 사용하지 않은 경우에 비해 거의 2배 가까이 탈수율을 감소시킬 수 있었다.

나. 인조 날치알 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립

인조 날치알 제품의 대량 생산 최적화 공정 설계와 관련된 상세 내용은 Table 5-3과 같다. 인조 날치알의 경우는 lumpfish알의 경우와 유사한 방법으로 제조하였다. 천연의 날치알과 유사한 색택의 부여를 위해 겔화 가교제 용액인 카르복시메틸셀룰로오스-염화칼슘 용액에 베타 카로틴 등의 천연 색소제제를 용해시켜 사용하였으며, 인조 lumpfish알의 제조시와 마찬가지로 겔화가교제 투입 노즐에 압축공기를 분당 10L의 유속으로 유입하여 최종 제품의 목표 품질에 적합한 크기와 중량 수준에 도달할 수 있었다.

3. 인조 lumpfish알의 제조 기술 개발

가. 인조 lumpfish알 제조 최적화 조건 구명

인조 lumpfish알의 제조는 인조 캐비어와 동일 농도의 알긴산나트륨과 염화칼슘 용액을 이용하되, 동일 노즐에 압축공기를 분당 10ℓ의 유속으로 유입하여 최종 제품의 품질 목표인 직경 2.0mm, 어란 1개당 중량 0.005g 수준에 적합한 형태를 얻을 수 있었다.

한편, 천연 lumpfish 어란의 주종을 이루고 있는 적색 및 검정색의 색소 도포 및 풍

Table 5-3. Industrial production procedure of imitation flying fish roe

Manufacturing process	Procedure	Equipments
Preparation of solution with raw materials and additives	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 1.0% (w/v) sodium alginate solution (200cP) ▷ 1.5% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) <ul style="list-style-type: none"> - Beta carotene was dissolved as natural colorant ▷ Stabilizing solution for capsules <ul style="list-style-type: none"> - 2% (w/v) calcium chloride solution (50cP) 	<ul style="list-style-type: none"> * Stirring tank with water jacket * High speed Mixer
Capsulation	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 1.5% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) was dropped into a well-stirred 1.0% (w/v) sodium alginate solution using a peristaltic pump through a single nozzle with air compressor. Flow rate of air was 10 L/min. ▷ Reaction time in reactor after dropping : 10 min 	<ul style="list-style-type: none"> * CAP-P01
Washing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sieving and washing with tap water 	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net * Washing tank
Stabilizing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Stabilizing in 2% (w/v) calcium chloride solution for 15 min ▷ Washing with tap water after stabilizing 	<ul style="list-style-type: none"> * Stabilizing tank
Sieving	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sieving for sorting 	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net
Sterilizing & Cooling	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sterilizing in boiling water at above 90°C for 5 min ▷ Cooling and dewatering in aseptic room 	<ul style="list-style-type: none"> * Sterilization tank * Sieve with net * Aseptic room
Seasoning	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 2nd seasoning with salt, seasonings, flavors and natural preservative 	<ul style="list-style-type: none"> * Seasoning & mixing tank
Bottling	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Bottling with care to avoid biological contamination 	<ul style="list-style-type: none"> * Bottle packer * Bottle washer
Boxing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Packaging in carton Box 	

미 개선을 시도한 결과, 적색 어란의 경우는 식용색소 적색 40호 및 황색 5호를 적의 배합하고, 흑색 어란의 경우는 식용색소 적색 3호, 황색 5호 및 청색 1호를 적의 혼합하여 캡슐 제조후 안정화액인 2%(w/v) 용액에 이 색소액과 캡슐을 넣어 착색시키는 것이 가장 좋았다. 한편, 조미소재로서는 식염, 캐비어향, 아로마일드, 스테비온G, 알라닌 및 글리신 등을 적의 배합하여 천연과 유사한 맛과 향을 부여할 수 있었다.

실제, lumpfish 알은 연어알보다 더 작은 데, 각각 약 2 mm와 5 mm 정도이다. 천연 lumpfish 알의 색깔은 회백색(미성숙란)에서 자주색 내지 적색(성숙란), 그리고 붉은 오렌지색(과성숙란)을 띤다. 과성숙란은 너무 조직감이 무르고 탄력을 잃은 관계로 어란 제조 원료로서는 사용하지 않는다. 전통적으로 양육된 어란은 난막으로부터 수작업 혹은 기계적 작업으로 분리해 내어 식염 농도 12-16% 정도로 염지한다. 신선어란은 상기 두가지 방법중 하나로 분리하지만 염지 어란과는 달리 식염을 가하지 않는다. 그 결과, 신선어란은 상당히 변질되기 쉽다. 변질을 억제하기 위해 신선어란은 어란 분리후 최대한 빨리 4%의 염수로 세척하고, 진공포장하여 -3에서 0℃에서 저장해야만 한다. 염지어란을 비롯하여 lumpfish알의 주요 시장은 독일, 스웨덴 및 덴마크이다.

나. 인조 lumpfish알 제품의 산업적 대량 생산 공정 확립

인조 lumpfish알의 대량 생산 최적화 공정 설계와 관련된 상세 내용은 Table 5-4와 같다. 현재, 시판 lumpfish알의 경우, 적색 및 흑색으로 착색된 제품을 병조림 형태로 포장하여 수입, 판매되고 있다. 인조 lumpfish알의 제조는 인조 캐비어와 동일 농도의 알긴산나트륨과 염화칼슘 용액을 이용하되, 동일 노즐에 압축공기를 분당 10ℓ의 유속으로 유입하여 최종 제품의 목표 품질에 적합한 크기와 중량 수준에 도달할 수 있었다. 이 때 최종 제품의 착색을 위해서는 캡슐 제조 후 안정화 과정에서 착색시키는 것이 가장 좋은 것으로 나타났는데, 안정화액인 2% 염화칼슘 용액 중에 적색 및 흑색의 색소제제를 적의 용해하여 사용하였다.

4. 개발 인조 어란류의 생산성, 수율 특성

상기의 각종 인조어란 제품의 대량 생산 공정은 앞서 설명한 바와 같이 생산 현장에서 직접 행한 시험 결과들을 토대로 설계된 것으로, 이들 최적화 공정으로 수차에 걸친 제품 시생산을 실시하여 장치 구성, 생산성 및 수율 등을 조사하였다. 그 결과는 Table 5-5에 나타낸 바와 같다. 각 인조어란의 제조를 위해 설계된 노즐 1개당 1일 6시간의 작업을 기준으로한 최종 완제품의 생산성은 인조 캐비어, 인조 연어알, 인조 lumpfish알 및 인조 날치알의 경우 각각 1.1, 1.3, 0.6 및 0.4kg/6hr·day로 나타났다. 한편, 제품 수율은 수차례에 걸쳐 시생산한 결과를 토대로 잠정 결론 내린 것으로 살균 후 수율이 인조 캐비

어의 경우 160%로 가장 높게 나타났으며, 연어알 및 날치알의 경우는 90%, 그리고 lumpfish알의 경우 80%로 나타났다. 인조 캐비어의 경우 캡슐내에 내부 조미물질의 종류와 양이 상대적으로 다른 어란에 비해 많아 그에 대한 영향이 큰 것으로 생각된다. 2차 조미시의 수율은 모두 90%의 수준으로 나타났다. 생산 능력은 노즐의 개수에 의존하여 목표 생산량에 맞추어 노즐의 소요 개수를 본 결과 자료에서 추정할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 5-4. Industrial production procedure of imitation lumpfish roe

Manufacturing process	Procedure	Equipments
Preparation of solution with raw materials and additives	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 0.8% (w/v) sodium alginate solution (150cP) ▷ 1.2% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) ▷ Stabilizing solution for capsules <ul style="list-style-type: none"> - 2% (w/v) calcium chloride solution (50cP). Various edible colorants were dissolved. 	<ul style="list-style-type: none"> * Stirring tank with water jacket * High speed Mixer
Capsulation	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 1.2% (w/v) calcium chloride solution with 1.5% CMC (500cP) was dropped into a well-stirred 0.8% (w/v) sodium alginate solution using a peristaltic pump through a single nozzle with air compressor. Flow rate of air was 10 L/min. ▷ Reaction time in reactor after dropping : 10 min 	<ul style="list-style-type: none"> * CAP-P01
Washing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sieving and washing with tap water 	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net * Washing tank
Stabilizing & Coloring	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Stabilizing in 2% (w/v) calcium chloride solution with various colorants for 15 min ▷ Washing with tap water after stabilizing 	<ul style="list-style-type: none"> * Stabilizing tank
Sieving	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sieving for sorting 	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net
Sterilizing & Cooling	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sterilizing in boiling water at above 90℃ for 5 min ▷ Cooling and dewatering in aseptic room 	<ul style="list-style-type: none"> * Sterilization tank * Sieve with net * Aseptic room
Seasoning	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 2nd seasoning with salt, seasonings, flavors and natural preservative 	<ul style="list-style-type: none"> * Seasoning & mixing tank
Bottling	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Bottling with care to avoid biological contamination 	<ul style="list-style-type: none"> * Bottle packer * Bottle washer
Boxing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Packaging in carton Box 	

Table 5-5. Production characteristics of imitation fish roes

Production characteristics		Imitation fish roes			
		Caviar	Salmon roe	Lumpfish roe	Flying fish roe
Quality aim of final products	Diameter (mm)	3.0	6.0	2.0	1.8
	Weight (g)	0.02	0.09	0.005	0.003
Nozzles of capsulator	Inner diameter (mm)	0.52	0.52(5.0) ¹	0.52	0.52
	Outer diameter (mm)	0.82	0.82(5.8)	0.82	0.82
Nozzles of air compressor	Inner diameter (mm)	-	-	5.0	5.0
	Outer diameter (mm)	-	-	5.8	5.8
Production efficiency ²	No. of droplets per min (drop/min)	120	40	360	360
	No. of droplets per hour (drop/hr)	7,200	2,400	21,600	21,600
	Out put per min (g/min)	2.952	3.564	1.764	1.152
	Out put per hour (g/hr)	177.12	213.84	105.84	69.12
	Out out per day (g/6hr · day)	1,062.72	1,283.04	635.04	414.72
Yield of products	After sterilization (%)	160	90	80	90
	After seasoning (%)	90	90	90	90
No. of nozzles to out put	Final out put (kg/day)	300	150	150	150
	No. of nozzles needed (unit)	196	144	328	447
Flowing air amount of air compressor	Flowing air amount (L/min · nozzle)	-	-	10	10

¹ Outer nozzles. ² Per nozzle.

5. 개발 인조 어란류의 추정 제조 원가

상기의 공정 및 생산성, 수율 등의 결과를 토대로 산출한 개발 인조 어란류의 추정 제조 원가는 Table 5-6과 같다. 시판 천연 어란의 시중 판매 가격과 비교할 경우, 인조 캐비어의 경우 천연의 beluga(최고급 caviar)와 비교해서 약 140배, 인조 연어알은 약 3배,

lumpfish알은 약 5배 및 날치알은 약 1.4배 정도로 가격이 낮은 것으로 평가되었다.

Table 5-6. Estimated production cost of imitation fish roes

(On the basis of bottled product with net weight of 100g)

Items	Caviar	Salmon roe	Lumpfish roe		Flying fish roe
			Black type	Red type	
Materials (Won)	17,076	6,562	7,320	7,174	6,525
Raw (Won)	(12,845)	(2,331)	(3,090)	(2,943)	(2,294)
Packaging (Won)	(4,230)	(4,230)	(4,230)	(4,230)	(4,230)
Labor expenses (Won)	1,122	1,122	1,122	1,122	1,122
Expenditure (Won)	842	842	842	842	842
Production cost per kg (Won/kg)	19,040	8,526	9,284	9,138	8,489
Production cost of final product (Won/bottle)	1,904	853	928	914	849

제 4 절 결론 및 요약

주요 시판 천연어란과 유사한 각종 인조어란류 제품의 제조를 위해 인조 연어알, 인조 날치알 및 인조 lumpfish알의 최적화 제조 기술을 개발하였다. 인조 연어알의 경우, 알 내부에 동공이 있는 천연의 연어알과 유사하게 할 목적으로 이중노즐을 사용하여 내부노즐 중에 어유를 주입하도록 설계하였다. 껍화 기재 및 껍화 가교제의 농도는 인조 캐비어 제조의 경우와 동일하였으나, 알긴산나트륨 용액 중에 천연 색소 및 조미소재를 첨가하여 제조하였다. 산업적 대량 생산공정과 동일하며, 단 이중노즐을 사용하는 것만 상이하였다. 최종 제품의 크기는 약 6.0mm, 중량은 약 0.09g/개로써 천연의 연어알과 매우 유사하였다. Prototype의 캡슐화 장치를 이용할 경우 생산성은 1.3kg/6hr·day (노즐 1개당 기준), 수율은 원부재료 중량 기준 90%, 그리고 제조원가는 853원/100g병으로 이는 시판 천

연 연어알과 대비할 경우 약 1/3 수준이었다. 인조 날치알의 경우, 단일 노즐을 사용하였으며, 물성증강과 섹터 발현을 위하여 1.5% (w/v)의 CMC 및 색소제제를 함유하는 염화칼슘 용액을 겔화 가교제로, 그리고 1.0%의 알긴산트립 용액을 겔화 기재로 사용하였다. 최종 제품의 크기는 약 1.8mm, 중량은 약 0.03g/개 이었다. 대량 생산공정은 인조 캐비어와 동일하며, 생산성은 0.6kg/6hr · day (노즐 1개당 기준), 수율은 90%, 그리고 제조원가는 849원/100g병으로 시판 천연 날치알 대비 약 1/1.4 수준으로 나타났다. 한편, 인조 lumpfish알의 경우는 인조 연어알의 제조의 경우와 제조 조건 및 대량 생산 공정이 동일하나 안정화 공정에서 색소를 고정화하였다. 이 때 최종 제품의 규격은 크기가 약 2.0mm, 중량은 약 0.05g/개로 나타났다. 그리고 생산성은 0.4kg/6hr · day (노즐 1개당 기준), 수율은 80%, 그리고 제조원가는 black형 및 red형이 각각 928원(black형), 914원(red형)/100g병으로 시판 천연 lumpfish알과 대비하여 약 1/5 수준으로 나타났다.

제 6 장 어유 캡슐 제조 기술 개발

제 1 절 서 론

적색육 어류 등에 많이 함유되어 있는 eicosapentaenoic acid(EPA), docosahexaenoic acid(DHA) 등의 ω -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 μ m의 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 ω -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 ω 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 한

다(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.

제 2 절 재료 및 방법

1. 실험재료

가. 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.

나. 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. 어유 캡슐의 제조

가. 캡슐의 제조

어유의 첨가비율에 따른 캡슐의 특성을 알아보기 위하여 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, 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 흘러보내면서 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 1mm의 것을 사용하였고, 낙하거리는 노즐 선단부터 알긴산나트륨 용액 표면까지의 거리로서 15cm로 고정하였으며, peristaltic pump의 유속은 0.05ml/sec, 알긴산 나트륨 용액이 담긴 반응조의 교반속도는 280rpm으로 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, 0.07ml/sec, 260, 280, 300rpm으로 달리 하면서 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. 6-1).

이중노즐을 이용한 캡슐의 제조는 Fig. 6-2에서 보는 것과 같이 CMC 및 CaCl₂의 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 CaCl₂ 혼합용액의 유속은 0.05ml/sec, 어유의 유속은 0.02ml/sec로 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.

나. 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.

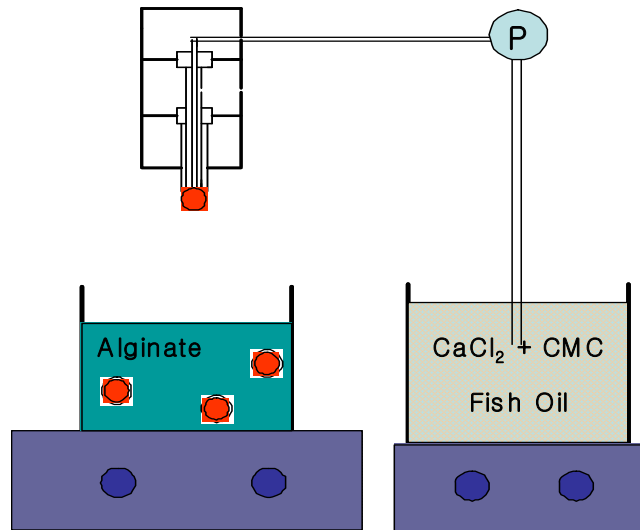


Fig. 6-1. Simplified schematic diagram for the preparation of the experimental capsules using single nozzle.

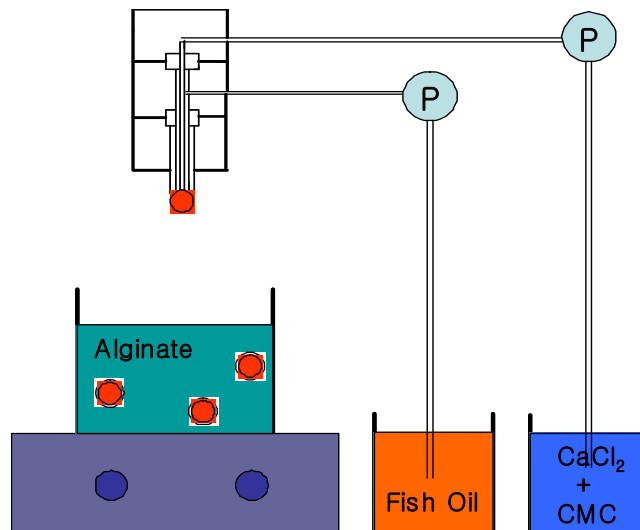


Fig. 6-2. Simplified schematic diagram for the preparation of the experimental capsules using double nozzle.

다. 구형성능 측정

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

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

라. 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.

마. 캡슐당 어유의 함유량 측정

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

바. 캡슐화율

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

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

사. 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 항산화제를 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 실험하였다.

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 4개로하여 그 평균과 표준편차를 구하여 측정값으로 하였다.

아. 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 측정한 후 반응표면분석법을 이용하여 캡슐 제조시 조건들의 변화가 캡슐에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보았다.

자. 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, 반응조 내에서의 알긴산 용액의 교반속도)를 독립변수로 설정하여 3가지 수준에서 3³요인배치법을 사용하여 분석하였다. 또한 그 결과는 Maple-6 프로그램을 이용하여 3차원 그래프로 나타내었다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 어유 캡슐의 제조 특성

가. 캡슐의 크기 및 막두께

참치 안구유의 첨가비율을 달리하여 제조한 캡슐의 크기를 측정한 결과, Fig. 6-3에서 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. 6-4에서 보는 바와 같이 각 구간에 따라 약간의 차이는 있었지만, 약 90 μ m 내외의 막두께를 가지는 것으로 나타났으며, 유의차 검정 결과, 5% 유의수준에서도 유의차는 없었다.

따라서 참치 안구유의 첨가비율은 캡슐의 크기나 막두께에 영향을 거의 미치지 않는다고 볼 수 있는데, 이러한 사실은 Blandino et al.(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 et al.(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.

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.

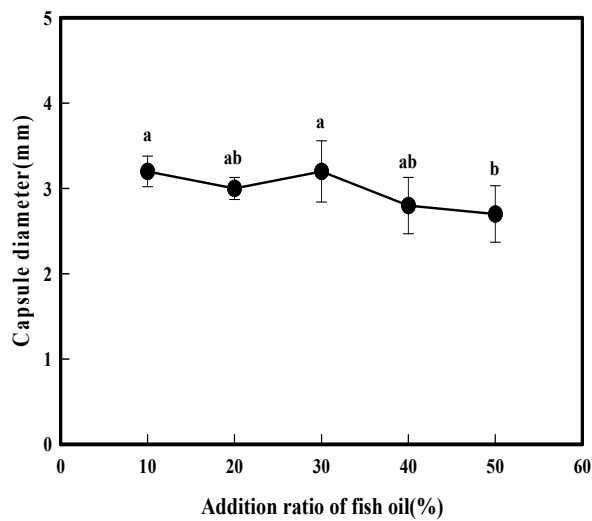


Fig. 6-3. Diameter of fish oil-capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

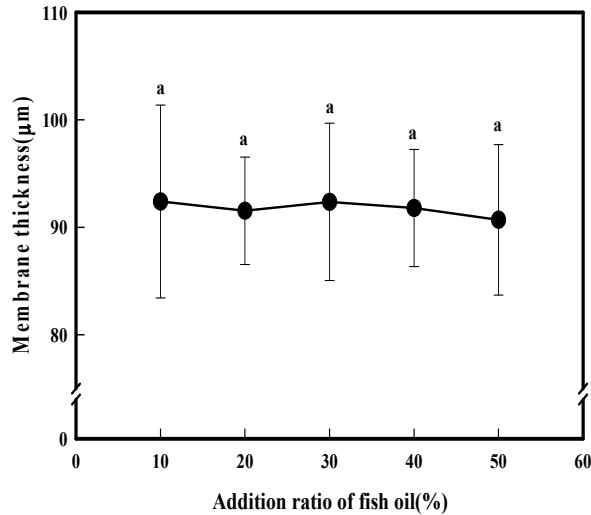


Fig. 6-4. Membrane thickness of fish oil capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

나. 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. 6-5). 이러한 원인은 캡슐 중심부 내에 존재하는 카르복시메틸셀룰로스(carboxymethylcellulose, CMC)의 존재비율이 달라지기 때문으로 판단된다.

Blandino et al.(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.

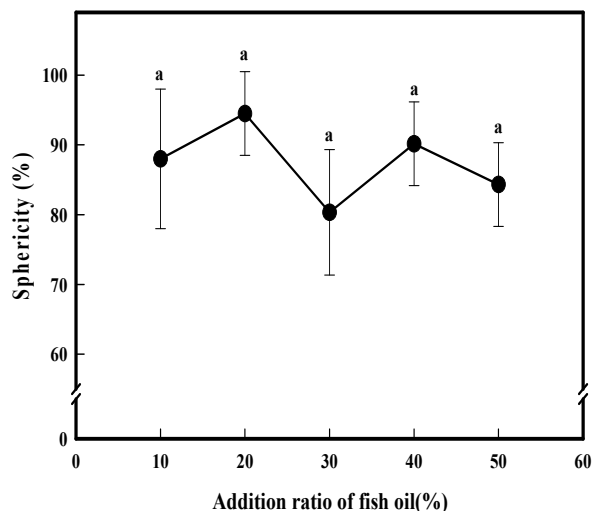


Fig. 6-5. Sphericity of fish oil capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

다. 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. 6-6에서 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 점성을 지니는 CMC의 양이 감소하게 되고, 그 결과 캡슐의 안정도가 떨어지기 때문인 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.

한편, 캡슐의 막두께가 감소하였을 경우에도 파열강도가 낮아질 것으로 예상되지만, 앞에서 살펴본 바와 같이 캡슐의 막두께는 거의 변화가 없었으므로 막두께의 감소에 의한 영향은 받지 않음을 알 수 있다.

변형심도 역시 어유의 첨가비율이 증가할수록 조금씩 감소하게 되는데(Fig. 6-7), 이

러한 이유는 과열강도의 경우와 마찬가지로 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐 내부의 CMC의 양이 줄어들고, 캡슐의 구형성능이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

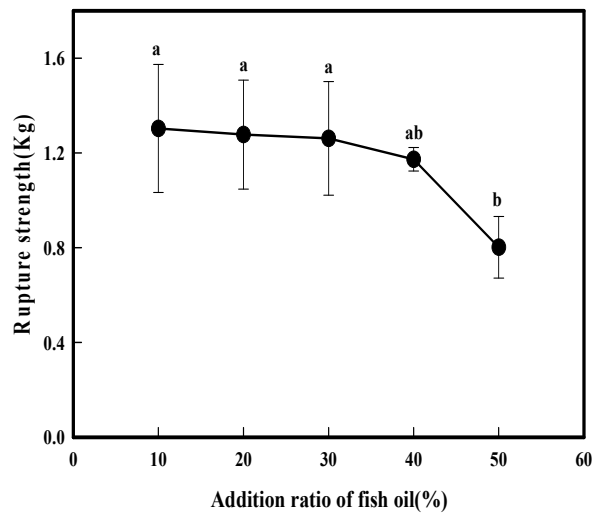


Fig. 6-6. Rupture strength of fish oil capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

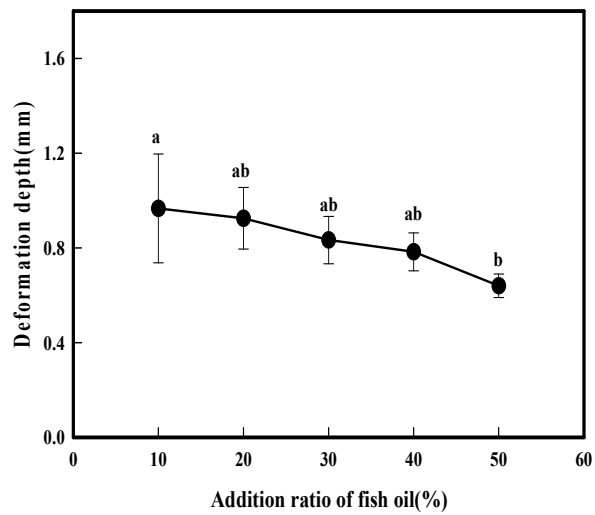


Fig. 6-7. Deformation depth of fish oil capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

라. 캡슐당 어유량

어유의 첨가비율을 달리하여 제조한 각각의 캡슐에 대하여 캡슐당 어유량을 측정된 결과를 Fig. 6-8에 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. 6-9는 어유 캡슐의 첨가농도별 비중의 변화를 나타낸 것이다. 어유 첨가농도에 비례하여 캡슐의 비중 또한 거의 직선적으로 감소하였다.

Fig. 6-10은 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.

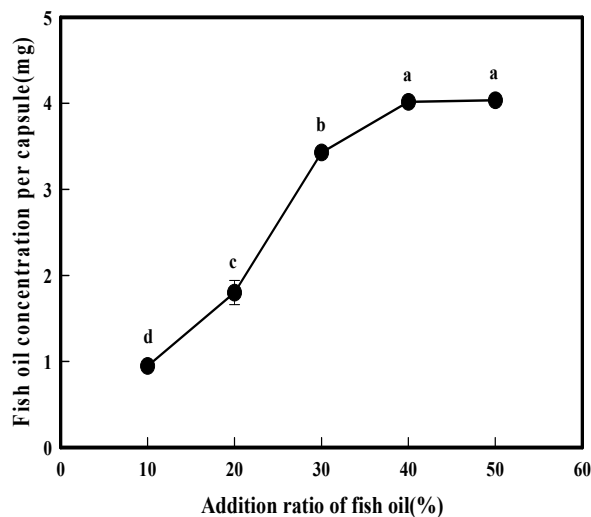


Fig. 6-8. Fish oil concentration per fish oil capsule as affected by the addition ratio of fish oil.

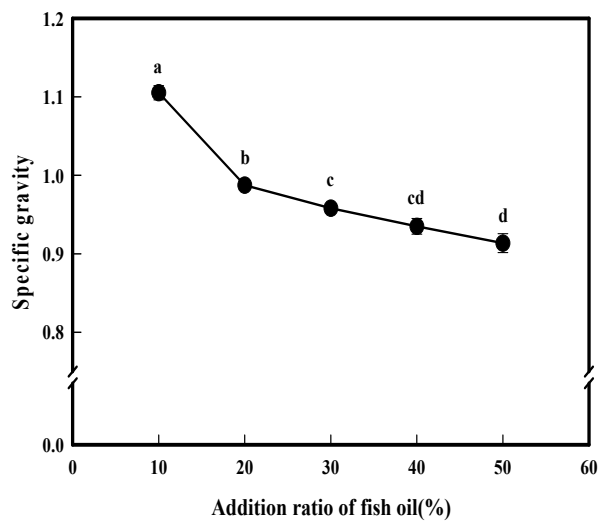


Fig. 6-9. Specific gravity of fish oil capsules as affected by the concentration of fish oil added.

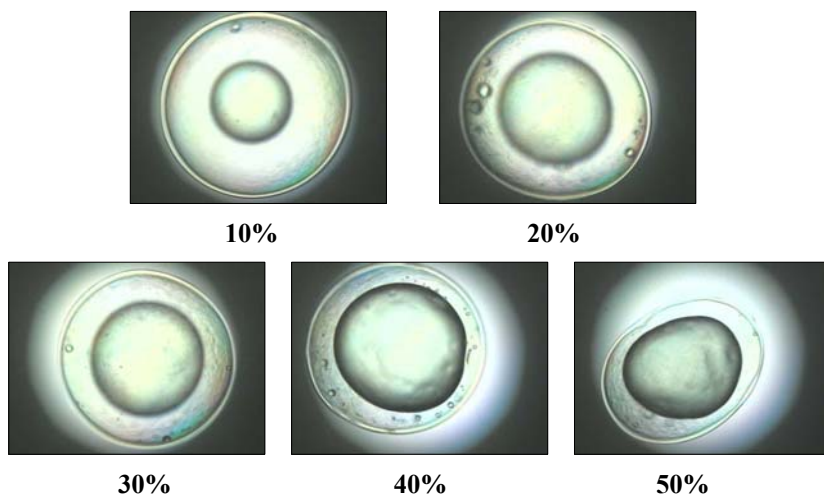


Fig. 6-10. Photography of fish oil capsules prepared by different addition ratio of fish oil.

마. 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. 6-11에서 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. 6-8에서 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.

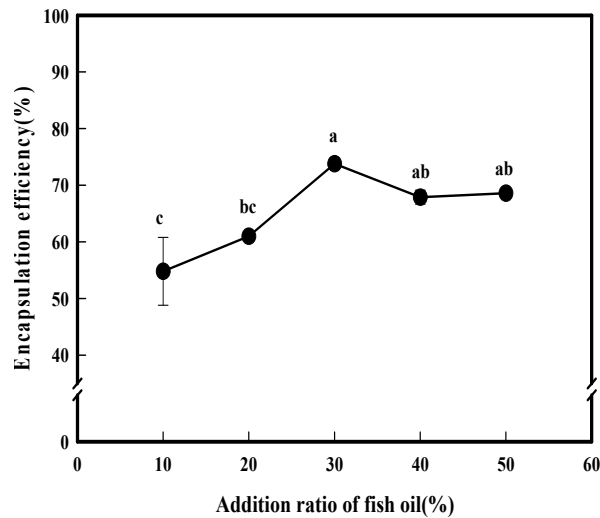


Fig. 6-11. Encapsulation efficiency of fish oil capsules as affected by the addition ratio of fish oil.

2. 캡슐의 특성에 영향을 주는 요인에 대한 반응표면분석(RSM)

어유 캡슐 제조시에 각각의 제조 조건들이 제조된 캡슐의 특성에 어떠한 영향을 주는 지를 알아보기 위하여 어유의 첨가비율, 캡슐을 제조하기 위한 혼합용액(CMC, CaCl₂ 및 어유)의 낙하속도, 그리고 반응용액인 알긴산 용액의 교반속도를 각각의 독립변수로 하고 캡슐의 구형성능, 캡슐당 어유량, 캡슐화율을 종속변수로 설정하여 3³요인 분석법에 의한 반응표면분석을 실시하였다.

가. 캡슐의 구형성능에 대한 반응표면분석

앞서 설명했던 독립변수들이 캡슐의 구형성능에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 각 독립변수들을 Table 6-1과 같이 -1, 0, +1의 세 단계로 부호화하였으며, 이러한 부호(Code)와 변수를 이용하여 3³요인분석법으로 실험을 행하였으며, 그 결과는 Table 6-2에 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(R²) 값은 0.9891로 나타났다. 또한 실험에 의한 최적조건은 어유의 첨가비율 20%, 혼합용액의 낙하속도 0.07ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 280 rpm이었으나, 통계적인 안장점은 어유의 첨가비율 21.62%, 혼합용액의 낙하속도 0.060ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 285.34rpm으로 나타났으며, 이때의 구형성능은 95.02%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. 6-12는 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 6-1. 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)	0.03	0.05	0.07
X ₃	Rotation speed of alginate solution (rpm)	260	280	300

Table 6-2. Response of independent variables to the experiment for the encapsulation of fish oil

Run number	Independent variable			Sphericity (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	
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. 6-10에서도 보았듯이 어유의 첨가비율이 증가함에 따라 캡슐의 형태가 일그러지는 것을 보아도 알 수 있다.

Fig. 6-13은 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 280rpm 일 때 최고를 이루고 그 이상이 되면 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 원인은 알긴산 용액의 교반속도가 280rpm 이하가 되면 캡슐의 구형을 이루기 위한 원심력의 부족으로 캡슐의 형태가 일그러지고, 캡슐끼리 서로 엉겨붙는 현상이 일어나게 되며, 반대로, 280rpm 이상이 되면 원심력이 너무 강하게 되어 캡슐이 구형을 이루지 못하고 타원형을 이루게 되기 때문이다. 따라서 구형을 이루는 캡슐을 얻기 위해서는 알긴산 용액의 교반속도를 280rpm으로 하는 것이 바람직할 것이다.

한편, 어유의 첨가비율이 증가할수록 캡슐의 구형성능은 조금씩 감소함을 알 수 있는데, 어유의 첨가비율 보다는 알긴산 용액의 교반속도가 캡슐의 구형성능에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6-14는 어유의 첨가비율을 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 혼합용액의 낙하속도가 캡슐의 구형성능에 미치는 영향을 살펴본 그림이다. 전체적인 그래프의 형태는 안장형을 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, 280rpm에서 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.

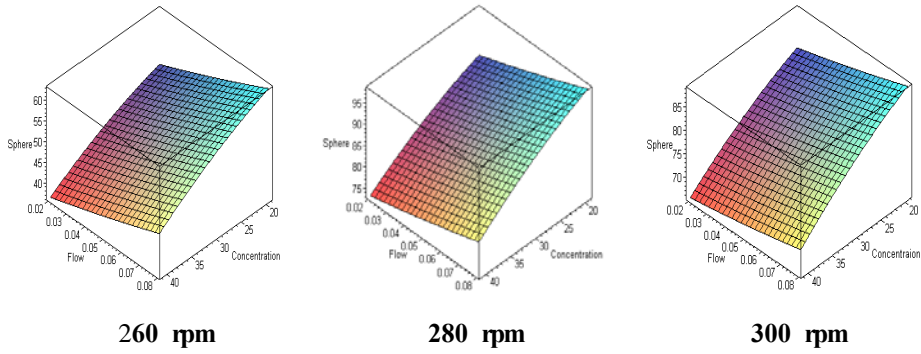


Fig. 6-12. Sphericity of the fish oil capsules. Rotation speeds of alginate solution were fixed.

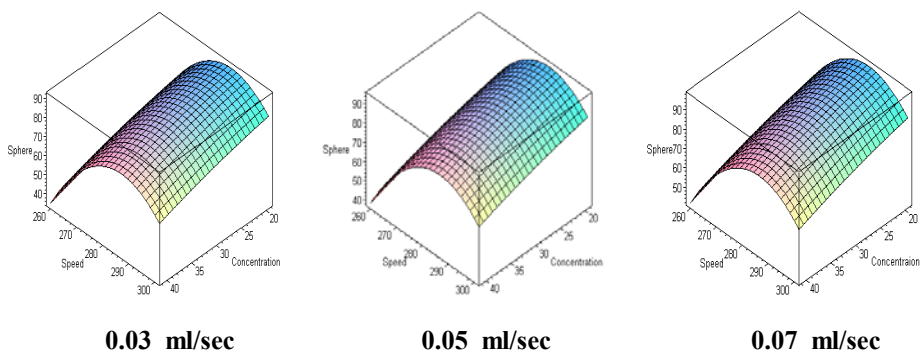


Fig. 6-13. Sphericity of the fish oil capsules. Flow rates of mixed solution were fixed.

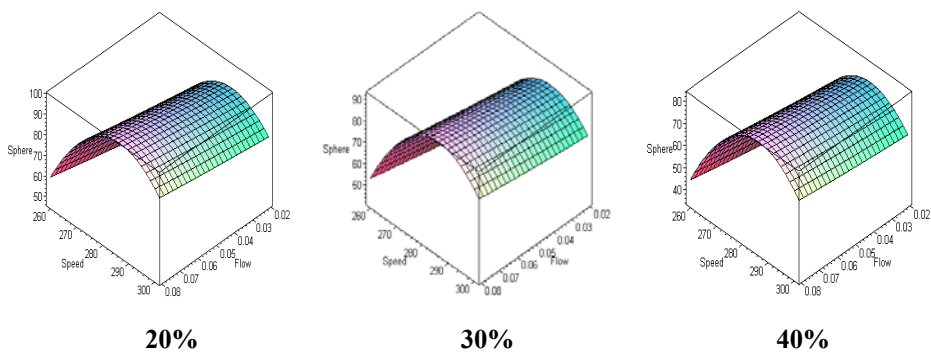


Fig. 6-14. Sphericity of the fish oil-capsules. Addition ratios of fish oil were fixed.

나. 캡슐당 어유량에 대한 반응표면분석

각각의 독립변수들이 캡슐당 어유량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각의 독립변수들을 Table 6-1과 같이 -1, 0, +1의 세 단계로 부호화 하였으며, 이러한 부호와 변수를 이용하여 3³요인분석법으로 실험을 행하였으며, 그 결과는 Table 6-3에 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 0.03ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 280rpm이었으나, 통계적인 안장점은 어유의 첨가비율 38.52%, 혼합용액의 낙하속도 0.041ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 285.73rpm으로 나타났으며, 이때의 캡슐당 어유량은 3.94mg으로 나타났다.

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

Fig. 6-15는 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. 6-16은 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 280rpm일 때 캡슐당 어유량이 가장 많으며, 그 이외의 구간에 대해서는 급격히 하락하는 경향을 나타낸다. 이러한 원인은 Fig. 14에서 밝힌 바와 같다. 한편, 어유의 첨가비율이 증가하게 되면 캡슐당 어유량도 서서히 증가하게 되지만, 변화의 폭은 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 6-17은 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. 하지만, 알긴산 용액의 교반속도는 앞의 경우와 마찬가지로 캡슐당 어유량에 큰 영향을 미치며, 280rpm 부근에서 최고점을 이룬다.

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

Table 6-3. Response of independent variables to the experiment for the encapsulation of fish oil

Run number	Independent variable			Amount of fish oil per capsule (mg)
	X ₁	X ₂	X ₃	
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

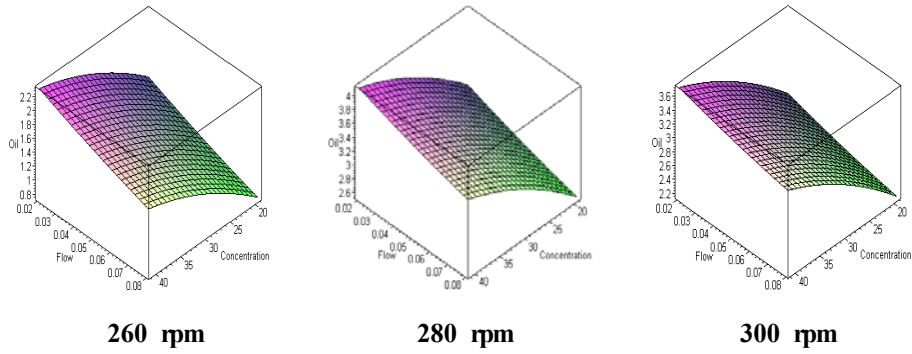


Fig. 6-15. Amount of fish oil per capsule. Rotation speeds of alginate solution were fixed.

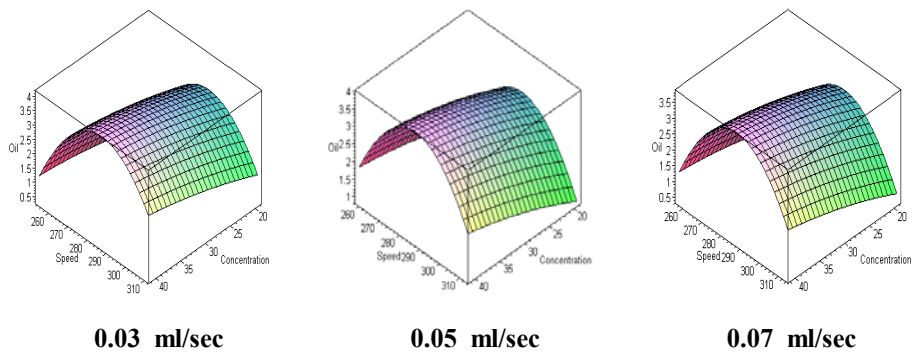


Fig. 6-16. Amount of fish oil per capsule. Flow rates of mixed solution were fixed.

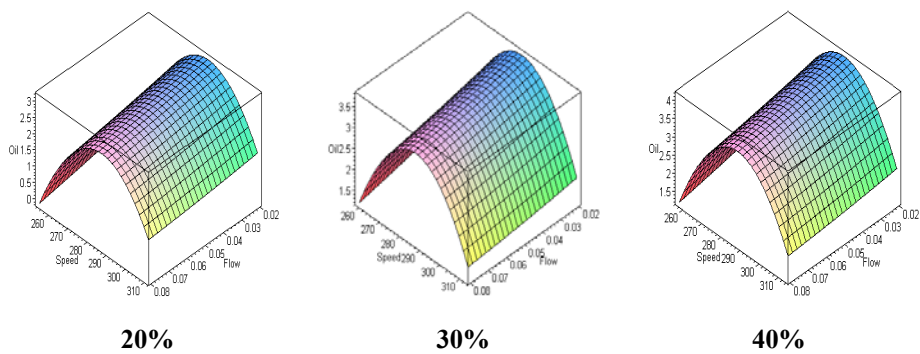


Fig. 6-17. Amount of fish oil per capsule. Addition ratios of fish oil were fixed.

다. 캡슐화율에 대한 반응표면분석

앞에서 언급한 각각의 독립변수들이 캡슐화율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각의 독립변수들을 Table 6-1과 같이 -1, 0, +1의 세 단계로 부호화하였으며, 이러한 부호와 변수를 이용하여 3³요인분석법으로 실험을 행하였으며, 그 결과는 Table 6-4에 나타내었다.

이러한 결과를 이용하여 반응표면분석을 한 결과, 반응표면분석의 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 0.05ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 280rpm이었으나, 통계적인 안장점은 어유의 첨가비율 28.04%, 혼합용액의 낙하속도 0.067ml/sec, 알긴산 용액의 교반속도 290.03rpm으로 나타났으며, 이때의 캡슐화율은 76.34%로 나타났다.

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

Fig. 6-18은 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 되면 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. 6-8에서 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 260rpm에서는 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 캡슐화율은 감소하는 경향을 나타내었고, 280rpm과 300rpm에서는 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 많아지지만, 액적의 머무름 시간이 짧아 캡슐당 어유량은 작아진다.

Table 6-4. Response of independent variables to the experiment for the encapsulation of fish oil

Run number	Independent variable			Encapsulation efficiency (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	
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

따라서 알긴산 용액의 교반속도가 260rpm에서는 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 280rpm과 300rpm 일 때 혼합용액의 낙하속도에 대하여 캡슐화율이 안장형을 나타내는 이유는 혼합용액의 낙하속도가 증가할수록 생성되는 캡슐의 수가 많아지기 때문에 0.05ml/sec까지는 캡슐화율이 증가하게 되고, 0.05ml/sec 이상이 되면 생성되는 캡슐의 수는 증가하지만, 상대적으로 액적의 머무름 시간이 짧아져 캡슐당 어유량이 감소하기 때문에 캡슐화율이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 6-19는 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. 6-14에서도 밝힌 바와 같이 캡슐이 형성되기 위한 원심력이 280rpm에서 최적이기 때문에 캡슐화율도 280rpm에서 최적이 되는 것으로 판단된다. 한편, 어유의 첨가비율이 달라지더라도 캡슐화율에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 6-20은 어유의 첨가비율을 고정하여 알긴산 용액의 교반속도와 혼합용액의 낙하속도가 캡슐화율에 미치는 영향을 알아본 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 안장형을 이루고 있으며, Fig. 6-19에서와 마찬가지로 알긴산 용액의 교반속도가 280rpm일 때 캡슐화율이 최대를 이루고 있으며, 혼합용액의 유속 변화에 대해서는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

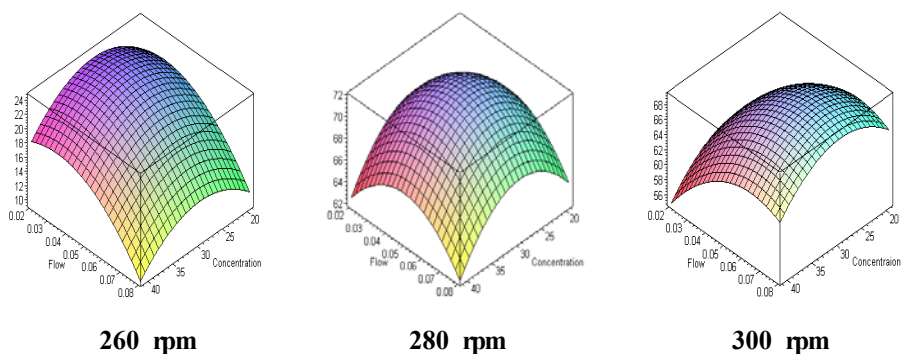


Fig. 6-18. Encapsulation efficiency. Rotation speeds of alginate solution were fixed.

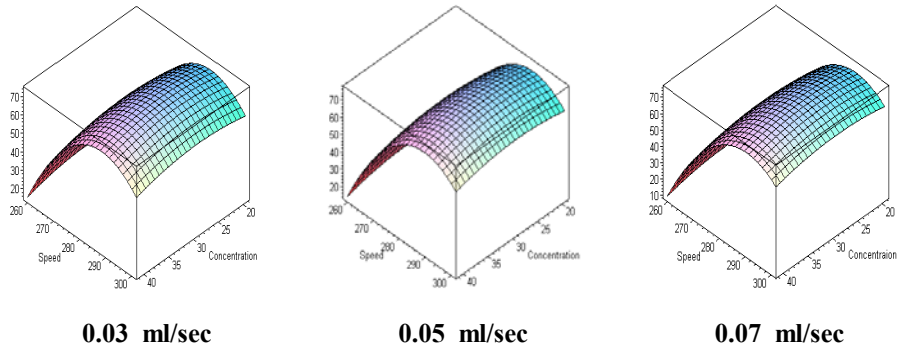


Fig. 6-19. Encapsulation efficiency. Flow rates of mixed solution were fixed.

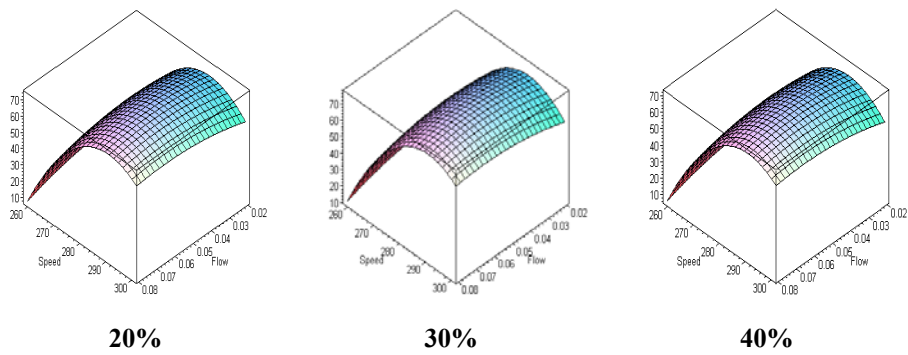


Fig. 6-20. Encapsulation efficiency. Addition ratios of fish oil were fixed.

3. 어유 캡슐의 저장 중 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. 이 때 캡슐의 제조 조건은 단일노즐의 경우는 CMC(1.5%, w/v)와 염화칼슘(1.2%, w/v)을 함유하는 겔화 가교제 용액에 어유를 30% (w/w)의 농도가 되도록 첨가하여 충분히 교반하면서 실리콘 튜브를 통하여 peristaltic pump(Cassette tube pump SMP-23, Eyela, Japan)로 정량적으로 겔화 기재인 알긴산나트륨 (0.8%, w/v) 용액이 280rpm으로 회전하고 있는 교반 반응조내에 노즐(내경 0.52mm, MN-21G)로 액적을 0.05ml/sec의 속도로 적하하여 캡슐화하였다. 한편, 이중노즐을 사용한

경우는 바깥쪽 노즐(내경 0.92mm, MN-18G)을 통해서 상기와 동일한 겔화 가교제 용액을 투입하고, 안쪽 노즐(내경 0.18mm, MN-27G)을 통해서 어유를 정량적으로 투입하여 캡슐화하였다. 두 경우 모두 반응조에서의 반응시간은 10분으로 하였으며, 10분 경과 후 체를 이용하여 용액으로부터 캡슐을 분리한 후, 캡슐외막에 부착된 과잉의 알긴산나트륨을 수세하여 제거하고 염화칼슘(2%, w/v) 용액에 담구어 안정화시켰다. 이후 37°C에서 저장하면서 산화안정성을 조사하였다. 한편, 대조구로써는 겔화 가교제 용액에 어유를 30%(w/w)의 농도가 되도록 첨가하여 분산 현탁시킨 것으로 하였다.

Fig. 6-21은 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 우수하였으나, 단일노즐의 경우는 오히려 산화가 촉진되는 것으로 나타났다. 그리고 각각의 어유 캡슐에 산화방지제인 BHT를 0.01% 농도로 첨가하여 그 효과를 살펴 본 결과, 단일 및 이중노즐의 사용 경우 모두 BHT를 첨가한 어유 캡슐이 BHT를 첨가하지 않은 캡슐보다 산화지연 효과가 있는 것으로 나타났다. 특히, BHT를 첨가하여 이중노즐로 캡슐화하였을 경우에는 저장 후 4일이 경과 시점에서도 거의 산화가 진행되지 않은 것으로 나타났다. 그러나 여전히 단일노즐로 제조한 캡슐의 경우는 산화방지제를 첨가하더라도 대조구에 비해 산화정도가 높게 나타났다.

따라서, 단일노즐로 제조한 어유 캡슐의 산화에 대한 저장 안정성을 높이고 산화가 촉진되는 요인을 구명하고자 각종 항산화제의 첨가 및 질소가스 치환 처리를 하여 캡슐을 제조한 후 저장하면서 그 효과를 살펴보았다(Fig. 6-22 참조). 질소가스 치환 처리는 겔화 가교제 용액은 물론 어유를 첨가 혼합하여 현탁시킨 후 노즐을 통해 투입할 때의 교반 과정에서도 지속적으로 질소가스로 치환하여 산소의 유입을 막으면서 캡슐을 제조하였다. 그 결과, 어유 대비 0.01%의 동일농도로 첨가한 각종 항산화제의 경우, ascorbic acid를 제외하고는 유의적인 수준에서 항산화제 무첨가구에 비해 산화안정성이 인정되었으나, 대조구에 비하여서는 여전히 산화정도가 높게 나타났다. 한편, 질소가스 치환의 경우에서만 대조구에 비해 산화안정성이 우수한 것으로 나타났다. 이상의 결과를 종합하여 판단해 볼 때, 단일 노즐을 이용하여 캡슐을 제조하는 경우는 겔화 가교제에 현탁, 분산시킨 어유를 지속적으로 교반하는 과정에서 유입되는 산소가 산화에 크게 영향을 미친 결과로 판단되었다.

따라서 알긴산나트륨의 겔화 특성을 이용한 어유의 캡슐화에 있어서는 이중노즐을 이용하고 산화방지제를 적의 첨가하여 제조하는 경우 캡슐화 유지의 산화안정성을 크게 증강시킬 수 있을 것으로 판단된다.

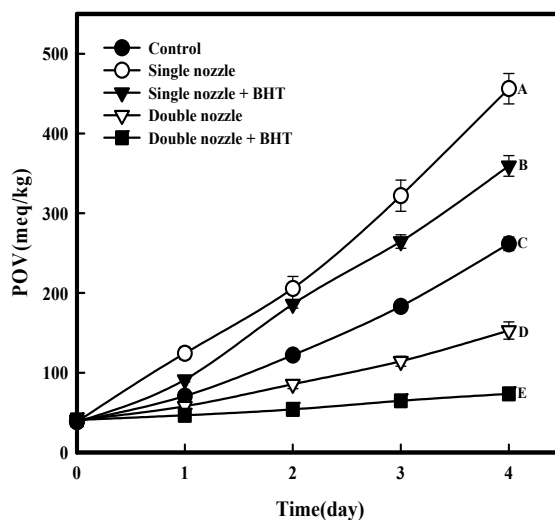


Fig. 6-21. Storage stability of fish oil capsule. Storage temperature was 37°C.

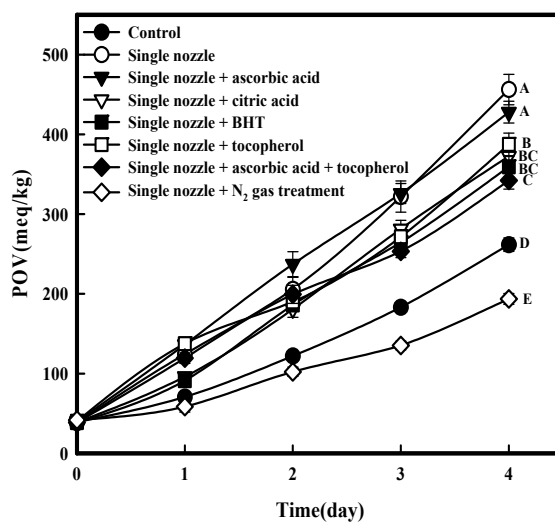


Fig. 6-22. Effect of antioxidants and nitrogen gas treatment for storage stability of fish oil capsules with single nozzle. Storage temperature was 37°C.

제 4 절 결론 및 요약

Calcium alginate gel을 이용하여 어유를 캡슐화한 후 어유의 첨가비율에 따른 캡슐의 이화화학적 특성을 살펴보았으며, 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 μ 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 CaCl₂ 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 최적조건은 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 영향을 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, 항산화제를 첨가하여 이중노즐

로 캡슐을 제조하였을 경우에는 37℃에서 4일간 저장하더라도 산화가 거의 일어나지 않았다. 한편, 단일노즐을 이용하여 제조한 캡슐의 산화안정성을 높이기 위하여 각종 항산화제를 첨가하거나 질소치환 등의 방법을 사용한 결과, 각종 항산화제를 첨가하였을 때에는 항산화제를 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.

제 7 장 수산 기능성 소재의 캡슐 제조 기술 개발

제 1 절 서 론

최근 어패류나 해조류와 같은 수산식품은 식품영양학적 가치뿐만 아니라 만성퇴행성 질환, 성인병 등 질병의 예방과 치료에 관한 생리적 약리 효과가 과학적으로 입증됨으로써 수산생물의 생리활성을 이용한 제약화와 식품화에 많은 연구와 관심이 집중되고 있다. 특히, 1990년대 이후 식품과 건강의 관계에 관한 관심이 급속히 증대되어 자신의 건강을 자신의 식습관으로 개선하려고 하는 경향이 강하게 작용하여 기능성식품에 대한 관심이 급증하고 있다. 이러한 상황에서 식품기업들은 제품에 건강요소를 부가하거나 건강 관련 원료를 조합한 신제품 개발에 주력하고 있는 실정으로 새로운 기능성 소재 개발과 더불어 전혀 새로운 형태의 기능성 제품 개발에 사활을 걸고 있는 실정이다.

근년 세계 도처에서 발병하고 있는 광우병, 구제역 및 O-157 대장균 등에 매우 민감한 소비자들의 선호도가 육상 동식물에 비해 상대적 오염도가 적고, 독특한 기능성을 가진 수산물 유래 기능성 식품소재쪽으로 점차 증가하고 있는 추세이다. 그러나 이러한 수산 기능성 소재의 보다 광범위한 응용과 이용을 위해서는 단순 분말 혹은 액상 소재의 수준에서 탈피하여 적극적인 고부가가치 가공제품화가 요구되는 실정이다. 즉, 수산물 유래 특수 기능성 소재의 적극적 소비와 새로운 시장 창출을 위한 캡슐화 등의 첨단 실용화 응용기술 개발이 절실히 필요할 것으로 생각된다.

당 연구에서는 최근에 각광을 받고 있는 수산 건강기능성 소재로써 황산화 뮤코다당류의 일종인 콘드로이틴황산, 갈조류 중 특히 미역 포자엽에 함량이 많은 푸코이단, 오징어 먹줄 및 험철뿐만 아니라 비타민 C와 베타카로텐 소재에 대하여 calcium-alginate gel을 이용한 캡슐화 특성을 구명하고자 하였다.

현재 수산물 중에서는 유일하게 상어 연골에서 제조되는 콘드로이틴황산은 국내에서는 관절염 개선 소재로서 최근 각광을 받고 있으나, 연골 어류 특유의 어취 문제 등으로 사용에 제한이 따르므로 캡슐화함으로써 이에 대한 개선책이 될 수 있을 뿐만아니라 응용 범위가 다양해 질것으로 기대된다. 푸코이단은 현재 국내에는 본격적으로 소개되지 않고 있으나 가까운 일본에서는 기능성 음료 및 분말제품을 비롯하여 강한 보습작용 등으로 인한 화장수, 물티슈 등에까지 관련 신제품이 다양하게 개발되고 있는 소재로서 그 이용성이 크게 신장될 것으로 생각되는 신소재이다. 오징어 먹줄을 비롯한 다른 캡슐화 대상 소재 또한 생리기능성이 널리 알려져 있으며 건강보조식품 등의 주요 핵심 원료 소재로서의 이용성이 아주 높은 것들이다.

이상과 같이 수산물 유래의 각종 기능성 소재를 캡슐화하는 기술을 개발함으로써 향후

건강보조식품, 제과, 제빵 및 음료 등에의 적극적 응용이 가능하고, 더불어 고부가가치 상품화를 도모하여 수산물 소비 확대 및 새로운 시장의 적극 창출에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 실험재료

가. 기능성 소재

본 연구에 사용한 콘드로이틴황산 소재는 (주)송호식품개발에서 건강보조식품으로 제조, 판매중인 상어연골 원료 100%로 제조한“상어연골 콘드로이틴황산”제품을 사용하였다. 이 제품은 수용성으로 콘드로이틴황산 함량이 20.1% 이었다. 푸코이단은 일반적으로 갈조류에 많이 분포하는 생체고분자 다당류로서 본 연구를 통하여 국내산 갈조류중의 푸코이단의 분포를 조사함과 더불어 최적 추출 조건을 확립하여 직접 제조하여 사용하였는데, 원료로서는 기초 조사 결과, 함량 등의 측면에서 가장 적합한 것으로 판단된 미역 포자엽을 이용하였으며 전라남도 장흥산으로 미역 채취시 포자엽만을 분리하여 천일 건조 및 60℃에서 12시간 열풍 건조 후 마쇄하여 상온에서 보관하여 두고 사용하였다. 오징어 먹줄 분말, 베타카로텐, 비타민 C 및 헴철은 국내 식품첨가물 제조 유통업체인 (주)MSC로부터 식품첨가물 등급의 것을 구입하여 사용하였다.

나. 캡슐 제조 소재

기능성 소재 함유 캡슐제조를 위한 재료로서는 알긴산나트륨(Katayama Chemical Co., Ltd., Japan), 무수 염화칼슘(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan) 및 카르복시메틸셀룰로오스(Katayama chemical Co., Ltd., Japan)를 인조어란류의 제조시와 마찬가지로 겔화 기재 및 가교제로서 사용하였다.

2. 실험방법

가. 조푸코이단의 제조

먼저 국내산 갈조류를 대상으로한 기초 조사 결과, 원료로서 가장 적합한 것으로 나타난 미역 포자엽 분말에 대해 추출 최적 조건을 확립하고자 열수추출 및 산추출 등의 방법을 검토하여 산추출법이 보다 효율적인 것으로 구명하였다. 그리하여 산추출시 염화칼슘 처리 농도, 가수량, pH, 온도 및 처리시간에 따른 수율, 전당, uronic acid 및 황산기 함량 등의 변화를 조사하여 최적 추출 제조 조건을 확립하고 직접 조푸코이단을 제조하

였다. 즉, 건조 분말 미역포자엽에 가수한 후, pH 및 온도를 조정된 다음 일정시간 교반 하면서 추출하였다. 이후 원심분리하여 침전물을 제거하고 얻은 상정액을 중화한 후 가용성 알긴산의 제거를 위해 염화칼슘을 첨가하여 4℃에서 하룻밤 방치하고 침전된 알긴산을 원심분리하여 제거하였다. 이후 한외여과등을 통해 더욱 정제한 후 동결건조 등을 통해 가용성의 분말 조류코이단을 제조하였다.

나. 콘드로이틴황산 캡슐제품의 제조

제 6 장의 어유 캡슐제품의 제조 조건에 준하여 제조하였다. 이때 콘드로이틴황산 소재는 겔화 가교제 용액에 5, 10, 20 및 30%(w/w)의 농도가 되도록 각각 첨가하여 사용하였다. 기타 조건은 어유 캡슐의 제조 조건과 동일하였다.

다. 류코이단 캡슐제품의 제조

이 또한, 어유 캡슐의 제조 조건에 준하여 제조하였다. 이때 조류코이단 소재는 겔화 가교제 용액에 5, 10 및 15%(w/w)의 농도가 되도록 첨가하여 사용하였다. 기타 조건은 어유 캡슐제품의 제조조건과 동일하였다.

라. 기타 기능성 소재의 제조

이 또한, 어유 캡슐의 제조 조건에 준하여 제조하였다.

마. 캡슐의 특성 분석

캡슐의 크기 및 막두께, 구형성능, 파열강도 및 변형심도, 캡슐 당 기능성 소재의 함량 및 캡슐화율 등은 제 6 장의 실험방법에 준하여 실시하였다.

바. 콘드로이틴황산 함량

식품공전(2000, 한국) 13-16. 류코다당·단백식품의 콘드로이틴황산 함량분석법에 준하여 측정하였다.

사. 전당 함량

식품공전(2000, 한국)의 방법에 준하여 실험하였다. 즉, 시료 용액 1ml(10~100 μ l의 탄수화물을 함유)에 페놀 1ml를 가하여 혼합하고 진한 H₂SO₄ 5ml를 직접 액면에 가하여 강하게 발열시킨 후 실온에서 30분간 방치하여 470nm에서 흡광도를 측정하고 당 표준용액인 glucose로 작성된 검량선을 통해 전당 함량을 계산하였다.

아. 황산기 및 uronic acid 함량

Nishino(1989)의 방법에 따라 가수분해하여 사용하였다. 즉, 일정량의 시료에 90% formic acid 0.5ml를 넣고 이산화탄소로 치환 후 100℃에서 6시간 동안 1차 가수분해를 하고 2.5ml 증류수를 넣은 후 다시 이산화탄소로 치환 후 100℃에서 2차 가수분해를 하여 분석용 시료를 제조하였다. 이때, 황산기 함량은 Dodgson(1962)의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 가수 분해된 시료 0.2ml에 TCA용액 3.8ml 및 BaCl₂-젤라틴시약(증류수 400ml에 젤라틴 2g 넣어 녹인 후 3시간 방치 후 사용) 1ml를 첨가하여 교반 후 20분간 방치하여 360nm에서 흡광도를 측정하여 K₂SO₄로 작성된 표준 검량선을 통해 계산하였다. Uronic acid의 함량은 Knutson과 Jeanes(1968)의 방법에 따라 행하였다. 즉, H₂SO₄-Borate시약 (H₃BO₄ 24.74g을 4M KOH용액 45ml에 녹인 후 증류수로 100ml로 정용한 뒤 25ml 취하여 conc-H₂SO₄ 용액으로 1L정용) 6ml에 가수분해 시료 0.7ml 취하고 냉각하여 0.1% carbazole-ethanol 용액을 0.2ml 넣고 교반 후 55℃ 수욕 상에서 30분간 가열 발색시켰다. 발색된 시료를 530nm에서 흡광도를 측정하고 표준 용액인 galacturonic acid로 작성된 검량선을 통해 계산하였다.

자. 통계처리

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

제 3 절 결과 및 고찰

1. 콘드로이틴황산 캡슐의 제조 특성

콘드로이틴황산의 캡슐화 특성을 알아보기 위해 어유 캡슐의 제조에서와 동일한 방법과 조건으로 카르복시메틸셀룰로오스-염화칼슘의 겔화 가교제 혼합용액에 5, 10, 20 및 30%의 농도별로 첨가하여 농도에 따른 물리화학적 특성을 조사하여 최적 첨가농도를 구명하였다.

가. 콘드로이틴황산 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화

Fig. 7-1, Fig. 7-2 및 Fig. 7-3은 각각 콘드로이틴황산 소재의 첨가 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화를 나타낸 것이다. 캡슐의 크기는 DHA 고함유 어유와는 달리 20% 첨가 농도까지 증가하는 경향을 보이다가 이후 감소하였으며, 그 범위는 약 3.5~4.7mm로 DHA 고함유 어유의 경우에 비해 큰 것으로 나타났다. 막두께는 전 농도 구간에서 거의 유의차가 없었던 DHA 고함유 어유와는 달리 20% 농도까지 급격히 감소하였으며, 이후 거의 변화가 없었는데, 염화칼슘의 농도가 일정한데도 불구하고 감소한

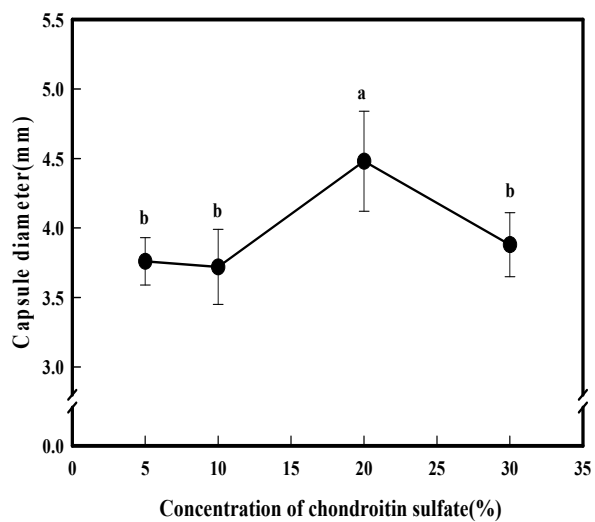


Fig. 7-1. Diameter of chondroitin sulfate capsules as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

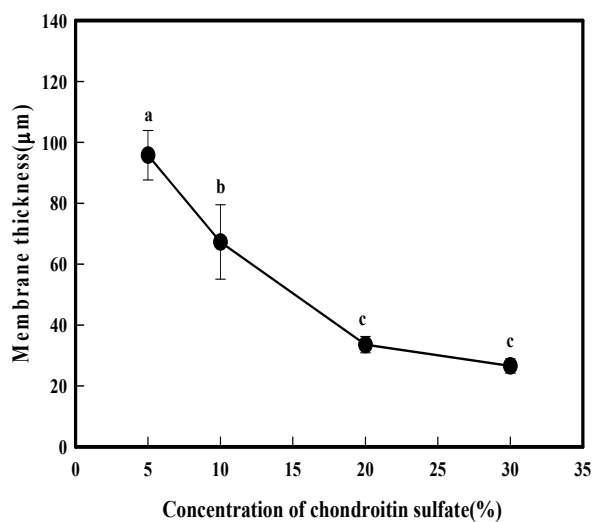


Fig. 7-2. Membrane thickness of chondroitin sulfate capsules as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

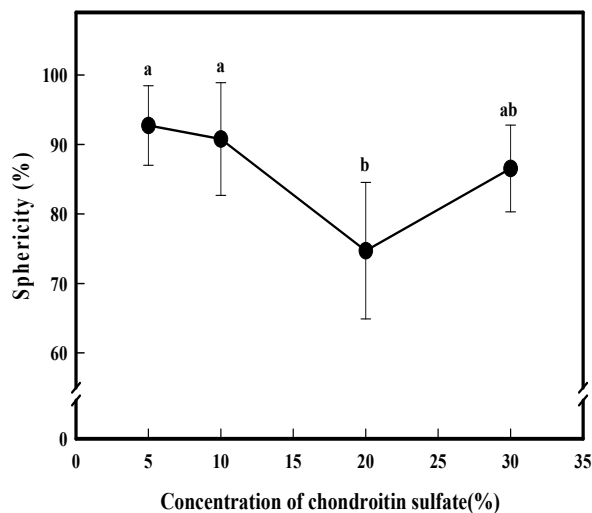


Fig. 7-3. Sphericity of chondroitin sulfate capsules as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

것은 칼슘이온에 의한 알긴산의 겔화를 콘드로이틴황산이 방해하는 것으로 생각된다. 이때 막두께의 범위는 약 30~105 μ m 였다. 한편, 구형 성형율은 20% 농도까지 감소하였으며, 이후 다시 증가하는 것으로 나타났는데 그 범위는 약 65~99% 범위로 편차가 심하였다.

나. 콘드로이틴황산 농도에 따른 캡슐의 물성변화

Fig. 7-4 및 Fig. 7-5는 콘드로이틴황산 첨가 농도에 따른 캡슐의 파열강도 및 파열심도 변화를 나타낸 것이다. 파열강도의 경우도 DHA 고함유 어유의 경우와는 전혀 다르게 첨가 농도가 증가함에 따라 급격하게 감소하여 5% 첨가농도에서는 평균 약 2,250g의 것이 20% 첨가 농도 이상에서는 1,000g 이하의 값으로 급격히 감소하였다. 파열심도 또한 파열강도와 마찬가지로 농도 증가에 따라 비례적으로 급격히 감소하는 경향을 보였는데, 그 범위는 약 0.1~1.7mm의 범위였다. 이상의 결과로 미루어 콘드로이틴황산의 경우는 DHA 고함유 어유 보다 더 농도 변화에 민감하여, 농도가 증가함에 따라 급격히 탄력성이 감소하고 파열하기 쉬운 물성을 지니는 것으로 판단된다.

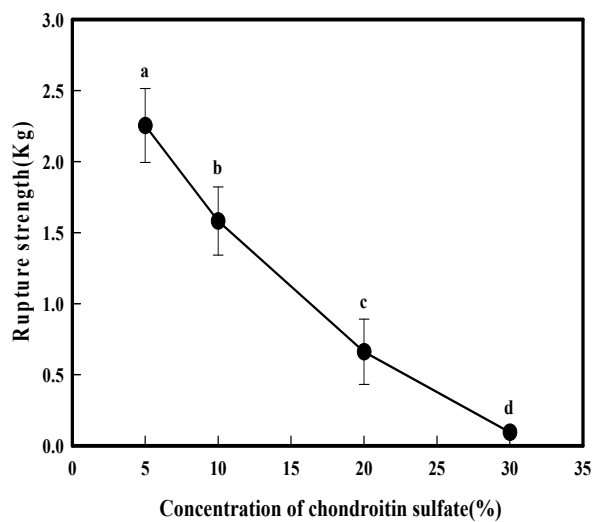


Fig. 7-4. Rupture strength of chondroitin sulfate capsules as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

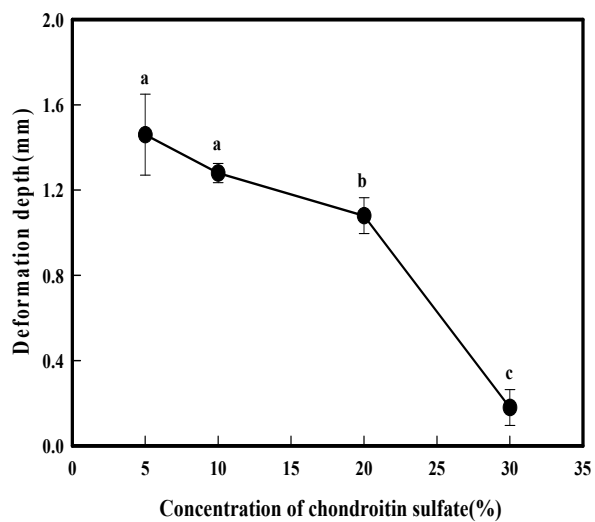


Fig. 7-5. Deformation depth of chondroitin sulfate capsules as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

다. 콘드로이틴황산 농도에 따른 캡슐화율 및 개당 콘드로이틴황산 함량의 변화

Fig. 7-6 및 Fig. 7-7은 각각 콘드로이틴황산 첨가 농도에 따른 캡슐화율 및 캡슐 1개당 콘드로이틴황산 함량의 변화를 나타낸 것이다. 캡슐화율 또한 농도 증가에 비례하여 급격히 저하하는 것으로 나타났는데, 20% 이상의 농도에서는 평균 30% 이하의 캡슐화율을 보이면서 30% 농도의 경우, 평균 10% 수준이었다. 그러나 캡슐 1개당 콘드로이틴황산 함량의 경우는 첨가농도 20%까지 급격히 증가하였으며 이후 다시 급격하게 감소하는 경향을 나타내었는데, 20% 농도의 경우 평균 약 320 μ g을 함유하는 것으로 나타났다.

라. 콘드로이틴황산 농도에 따른 점도 및 캡슐의 비중 변화

Fig. 7-8 및 Fig. 7-9는 각각 콘드로이틴황산의 첨가 농도에 따른 캡슐의 비중 및 각 농도별 콘드로이틴황산 용액의 점도를 측정한 결과이다. 콘드로이틴황산 캡슐의 비중은 DHA 고함유 어유의 경우와는 달리 첨가 농도에 관계없이 거의 유의차가 없는 것으로 나타났다. 한편, 콘드로이틴황산은 매우 흡습성이 강한 소재로 농도가 증가함에 따라 점도가 비례적으로 증가하여 5% 용액에 비해 30% 용액의 경우 거의 2배 이상의 점도 증가를 나타내었다. 이는 특히 캡슐 제조시 분사하는 액적의 유속하고도 깊은 관련이 있을 것으로 사료되어 주의를 요한다.

마. 콘드로이틴황산의 최적 캡슐화 농도

본 실험 조건에서 콘드로이틴황산을 캡슐화 할 경우, 상기 결과를 종합하여 볼 때, 첨가농도 10% 이상에서는 캡슐화율 및 물성변화가 급격하여 그 이하의 농도로 캡슐화하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 한편, 콘드로이틴황산은 액중에서 농도증가에 따라 급격히 점도가 증가하므로 액적의 적하시 유의해야 할 것으로 생각된다. 한편, Fig. 7-10은 콘드로이틴황산의 첨가농도별로 제조한 캡슐의 현미경 관찰 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 콘드로이틴황산 캡슐의 막두께는 농도가 증가함에 따라 급격히 감소하여 물리적 강도가 극히 약한 것으로 나타났다.

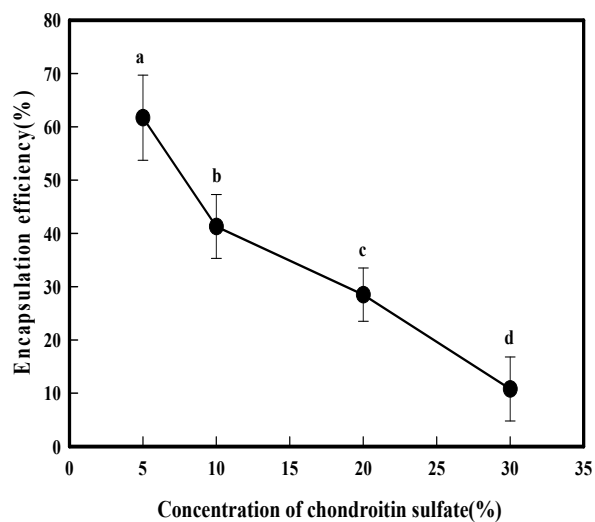


Fig. 7-6. Encapsulation efficiency of chondroitin sulfate capsules as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

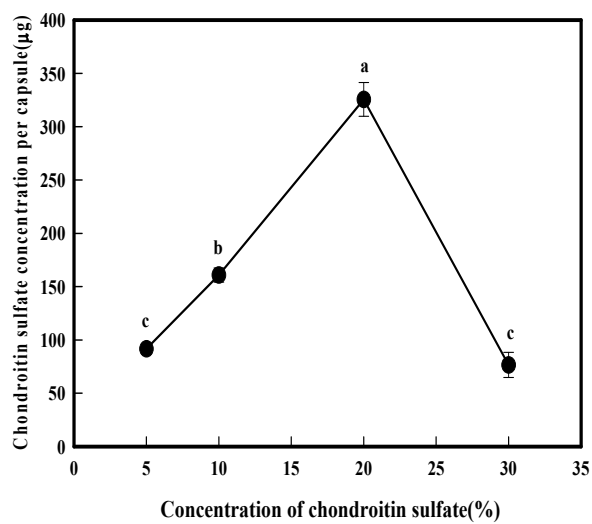


Fig. 7-7. Chondroitin sulfate concentration per chondroitin sulfate capsule as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

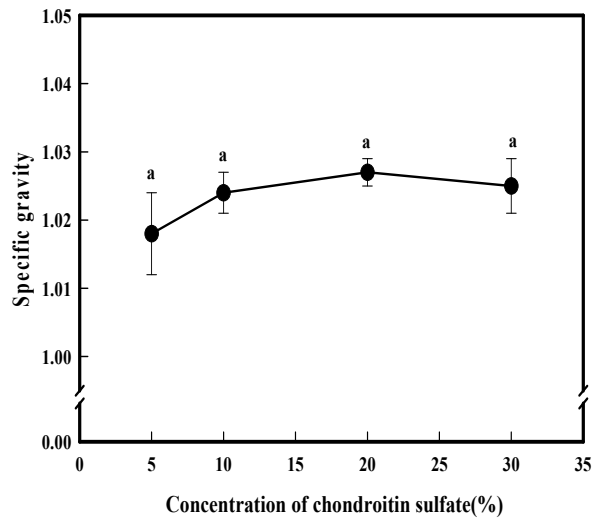


Fig. 7-8. Specific gravity of chondroitin sulfate capsules as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

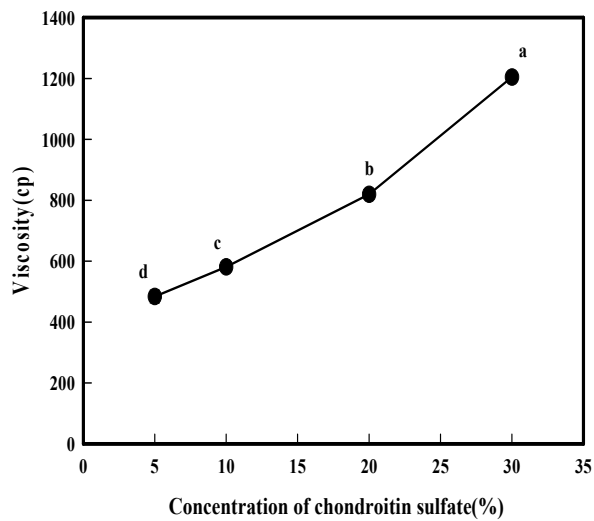


Fig. 7-9. Viscosity of chondroitin sulfate solution as affected by the concentration of chondroitin sulfate added.

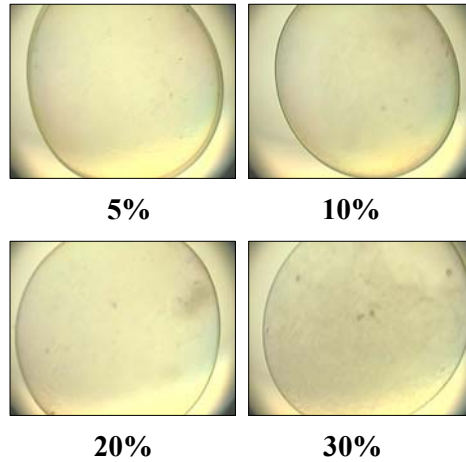


Fig. 7-10. Photography of chondroitin sulfate capsules prepared by different concentration of chondroitin sulfate.

2. 푸코이단 캡슐의 제조 특성

가. 조푸코이단의 추출 최적 조건

각종 국내산 갈조류에 대한 검색 결과, 푸코이단 제조원료로써 가장 적합한 것으로 나타난 미역 포자엽을 이용하여 먼저, 조푸코이단의 최적 추출 제조 조건에 관하여 실험을 하여 가장 효율적인 추출 방법을 구명하였다(Fig. 7-21에서 Fig. 7-23 참조). 그 최적 추출 공정은 먼저, 천일 건조된 미역 포자엽으로부터 잔존하는 물기를 제거하기 위해 열풍 건조를 재차하고, 추출 효율을 높이기 위해 200mesh로 마쇄하였다. 이 미쇄 분말 중량에 대해 30배량(v/w)으로 가수한 후, 0.1N HCl을 이용하여 pH를 1.0으로 조정하고 70℃에서 3시간 동안 교반 추출하는 산추출법이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이렇게 하여 얻어진 추출물은 원심분리 (3,000×g, 30분)하여 침전물을 제거하고, 맑은 상층액을 얻었다. 다음으로는 이 상층액에 잔존하는 수용성 알긴산을 제거할 목적으로 먼저 6N NaOH를 이용하여 중화시킨 다음 이 용액에 대하여 1%(w/w)의 염화칼슘을 첨가하였다. 이때 알긴산의 효율적 침전을 위해 4℃에서 하룻밤 방치 후 원심분리(10,000×g, 10분)하여 침전된 알긴산을 제거하였다. 이후 상층액은 농축 후 동결 건조 혹은 60℃에서 열풍 건조를 하여 조푸코이단으로 하였다.

나. 푸코이단 캡슐의 제조 특성

푸코이단의 캡슐화 특성을 알아보기 위해, 이 역시 어유 캡슐의 제조에서와 동일한 방법과 조건으로 카르복시메틸셀룰로오스-염화칼슘의 겔화 가교제 혼합용액에 미역 포자엽으로부터 직접 추출하여 제조한 조푸코이단 소재를 5, 10 및 15%의 농도별로 첨가하여 농도에 따른 캡슐의 물리화학적 특성을 구명하였다.

(1) 푸코이단 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화

Fig. 7-24, Fig. 7-25 및 Fig. 7-26은 각각 상기 조건으로 제조한 푸코이단 소재의 첨가 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화를 나타낸 것이다. 캡슐의 크기는 모든 농도구간에서 거의 유의차가 없었으며, 그 범위는 약 4.2~4.8mm로 DHA 고함유 어유와 콘드로이틴황산의 경우에 비해 큰 것으로 나타났다. 막두께는 콘드로이틴황산의 경우와 반대로 농도 증가에 따라 거의 비례적으로 증가하여 15% 첨가 농도시 평균 470 μ m의 어유와 콘드로이틴황산의 경우와 비교해 상당히 두껍게 형성이 되었다. 이는 칼슘이온과 함께 알긴산의 겔형성에 상당히 기여하는 것으로 판단된다. 한편, 구형 성형율은 모든 농도 구간에서 통계적으로 유의차가 없는 것으로 나타났으나, 그 편차가 심하였으며 그 범위는 약 70~95% 범위였다.

(2) 푸코이단 농도에 따른 캡슐의 물성변화

Fig. 7-27 및 Fig. 7-28은 푸코이단 첨가 농도에 따른 캡슐의 파열강도 및 파열심도 변화를 나타낸 것이다. 파열강도의 경우는 어유와 콘드로이틴황산의 경우 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향과는 전혀 반대로 농도가 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가하였으며, 15% 첨가 농도에서 평균 5,900g 정도로 상당히 강한 물성을 나타내었다. 그리고 파열심도 또한 파열강도와 마찬가지로 농도 증가에 따라 비례적으로 급격히 증가하는 경향을 보였는데, 그 범위는 약 1.7~2.2mm의 범위로 상당한 탄성을 지니는 캡슐이 만들어졌다. 이상의 결과로 미루어 푸코이단의 경우는 알긴산의 칼슘이온에 의한 겔화에 지대한 영향을 미쳐 물성학적으로 고탄성의 캡슐을 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

(3) 푸코이단 농도에 따른 개당 전당 함량의 변화

Fig. 7-29는 푸코이단 첨가 농도에 따른 캡슐 1개당 푸코이단의 함량을 알아보기 위해 전당함량을 측정하여 나타낸 것이다. 그 결과는 다른 특성치와 마찬가지로 첨가 농

도에 비례하여 거의 직선으로 증가하였으며, 15% 첨가 농도의 경우 평균 약 250 μ g을 함유하는 것으로 나타났다.

(4) 푸코이단의 최적 캡슐화 농도

본 실험 조건에서 푸코이단을 캡슐화 할 경우는 어유와 콘드로이틴황산의 경우와는 전혀 다른 결과를 나타내었는데, 특히 막두께를 비롯하여 과열강도 및 과열심도가 상대적으로 매우 높은 값을 나타내어 물성학적으로 상당히 탄성이 있으면서 강도가 강한 캡슐을 제조할 수 있었다. 상기 결과를 종합하여 볼 때, 푸코이단은 첨가농도 증가와 함께 개당 함유량을 높일 수 있을 뿐만 아니라 물리적으로 안정한 캡슐을 제조할 수 있을 것으로 판단되어 푸코이단의 기능성과 더불어 강인한 물성을 요구하는 캡슐 제조 등 응용범위가 넓을 것으로 생각된다. 한편, Fig. 7-30은 푸코이단의 첨가농도별로 제조한 캡슐의 현미경 관찰 사진으로, 캡슐막의 두께가 여타 소재와 달리 두껍고 여러층으로 치밀한 망상구조를 이루고 있다는 것을 알 수 있다.

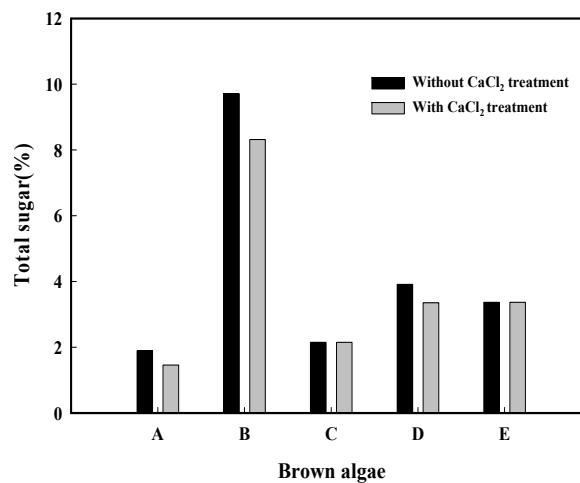


Fig. 7-11. Total sugar contents of extracts by acid extraction with and without CaCl₂ treatment from various brown algae. A; Leaves of *Undaria pinnatifida*, B; Sporophylls of *Undaria pinnatifida*, C; *Laminaria japonica*, D: *Eisenia bicyclis*, E; *Ecklonia cava*. Extraction conditions; pH 1, 70°C, 3 hr, 30 volumes(v/w) of water amount.

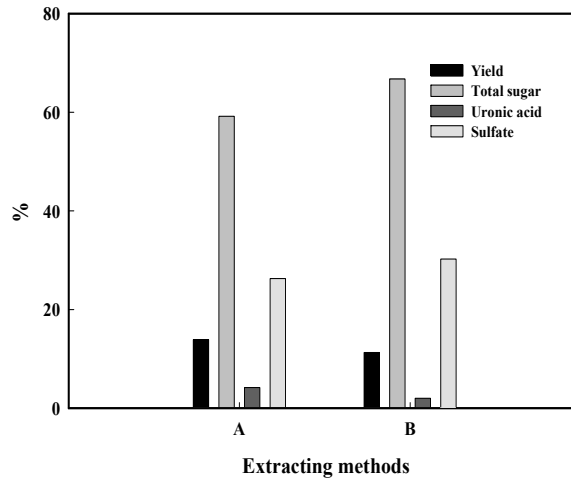


Fig. 7-12. Yields, total sugar, uronic acid and sulfate contents of extracts by different extraction methods without CaCl_2 treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida*. A; Hot water extraction, B; Acid extraction.

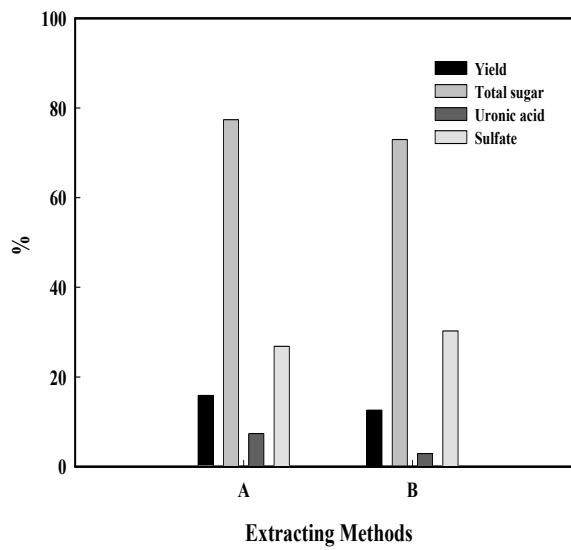


Fig. 7-13. Yields, total sugar, uronic acid and sulfate contents of extracts by different extraction methods with CaCl_2 treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida*. A; Hot water extraction, B; Acid extraction.

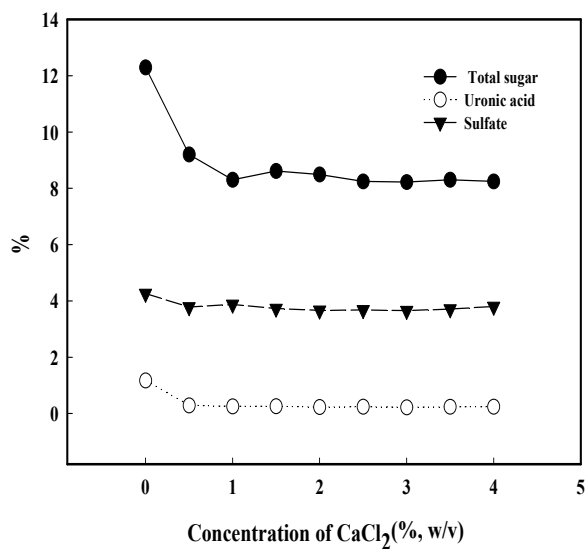


Fig. 7-14. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by CaCl₂ concentration.

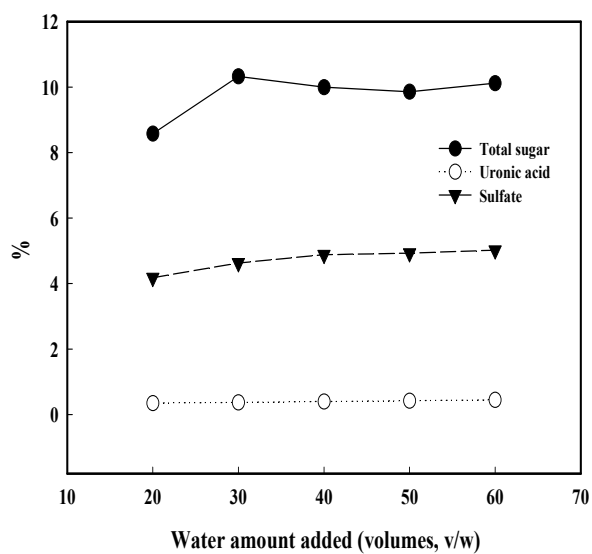


Fig. 7-15. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract without CaCl₂ treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by water amount added.

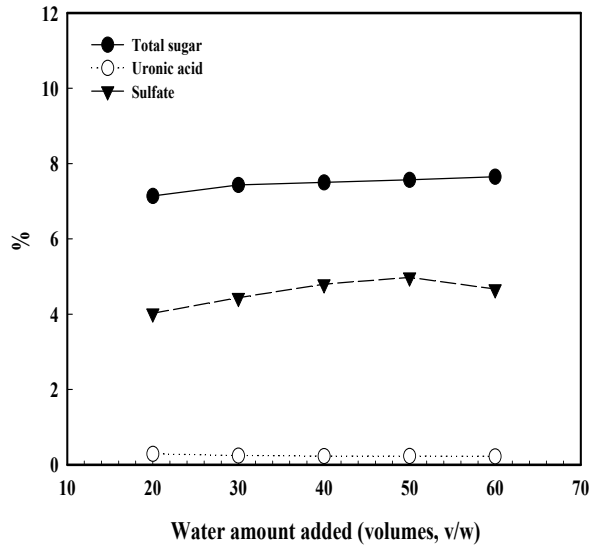


Fig. 7-16. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract with CaCl_2 treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by water amount added.

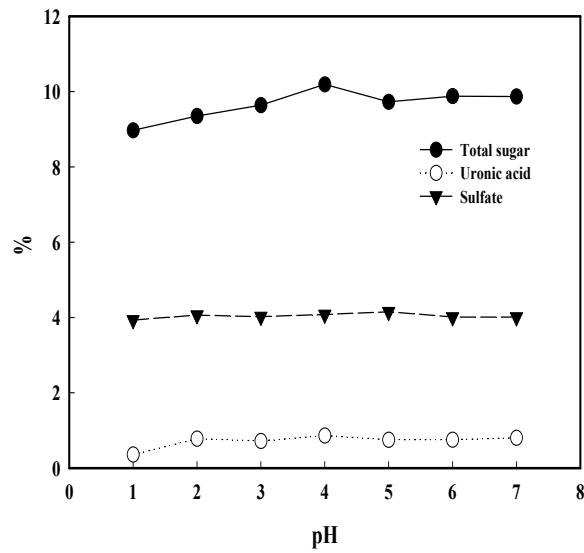


Fig. 7-17. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract without CaCl_2 treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by pH.

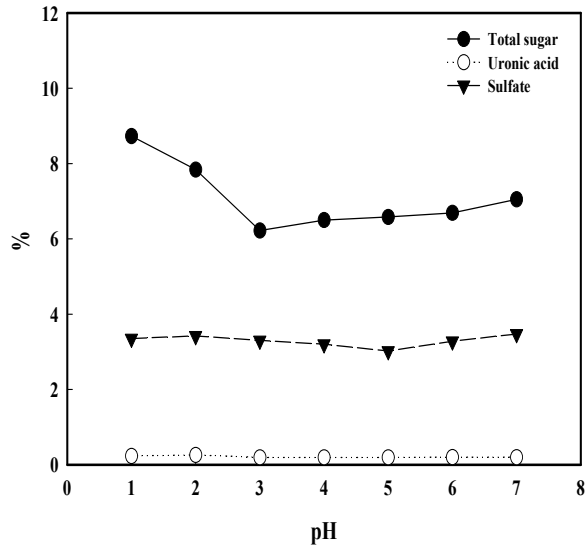


Fig. 7-18. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract with CaCl₂ treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by pH.

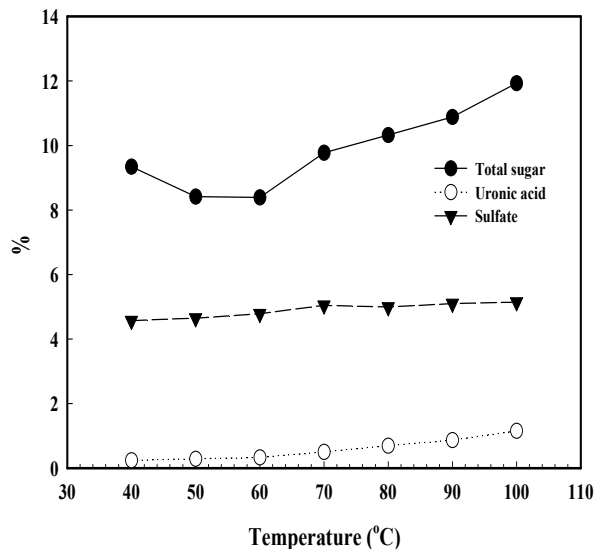


Fig. 7-19. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract without CaCl₂ treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by temperature.

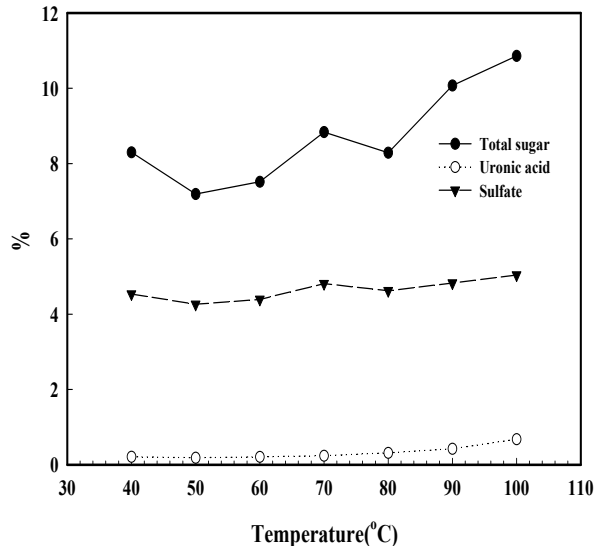


Fig. 7-20. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract with CaCl_2 treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by temperature.

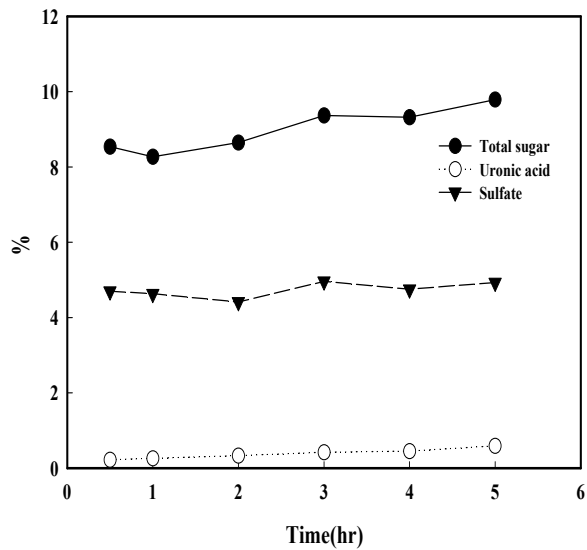


Fig. 7-21. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract without CaCl_2 treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by extraction time.

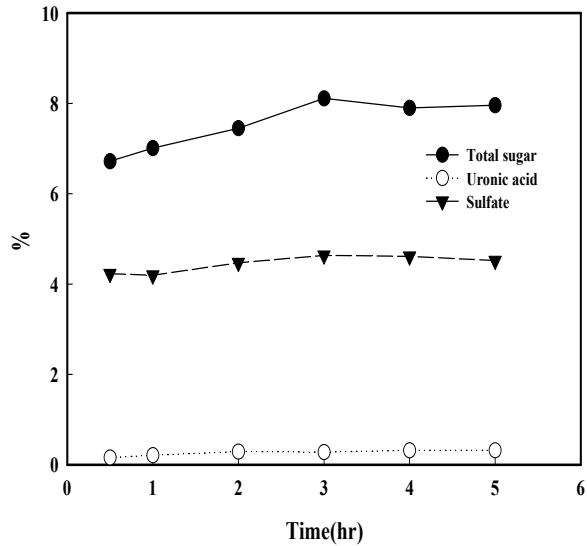


Fig. 7-22. Total sugar, uronic acid and sulfate contents of acid extract with CaCl_2 treatment from sporophylls of *Undaria pinnatifida* as affected by extraction time.

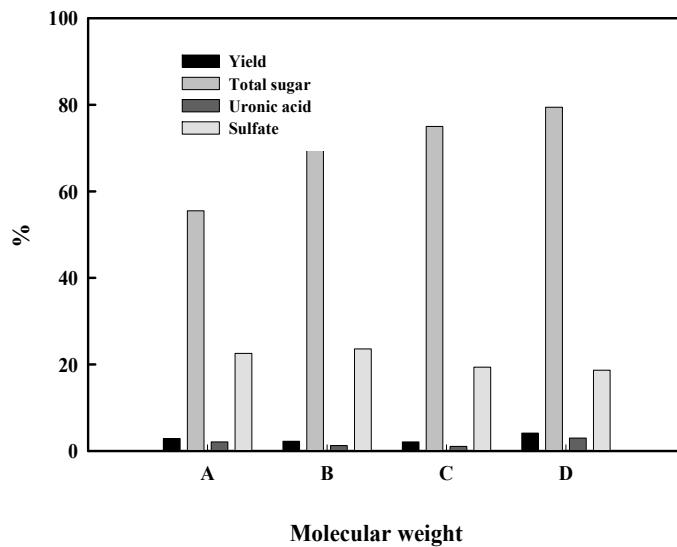


Fig. 7-23. Yield, total sugar, uronic acid and sulfate contents of crude fucoidan fractionated by molecular weight (MW) from sporophylls of *Undaria pinnatifida*. A; $\text{MW} > 30$ kDa, B; $10 \text{ kDa} < \text{MW} < 30$ kDa, C; $3 \text{ kDa} < \text{MW} < 10 \text{ kDa}$, D; $\text{MW} < 3$ kDa.

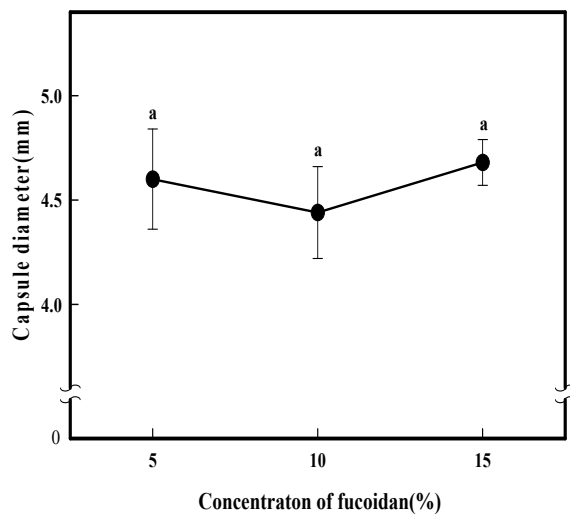


Fig. 7-24. Diameter of fucoidan capsules as affected by the concentration of fucoidan added.

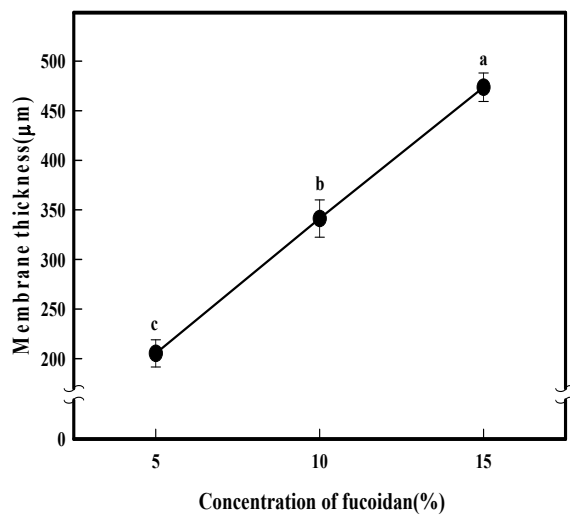


Fig. 7-25. Membrane thickness of fucoidan capsules as affected by the concentration of fucoidan added.

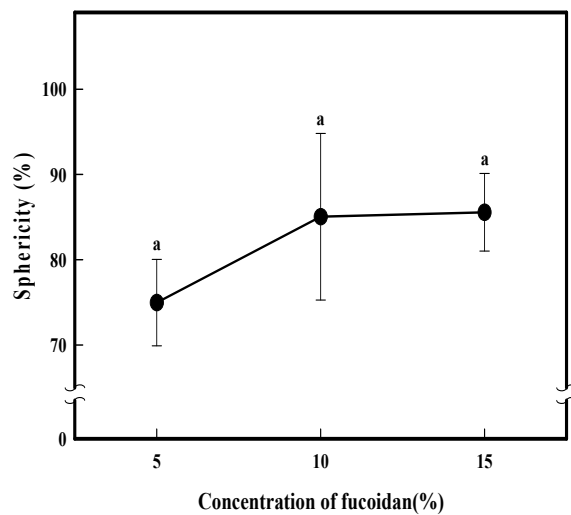


Fig. 7-26. Sphericity of fucoidan capsules as affected by the concentration of fucoidan added.

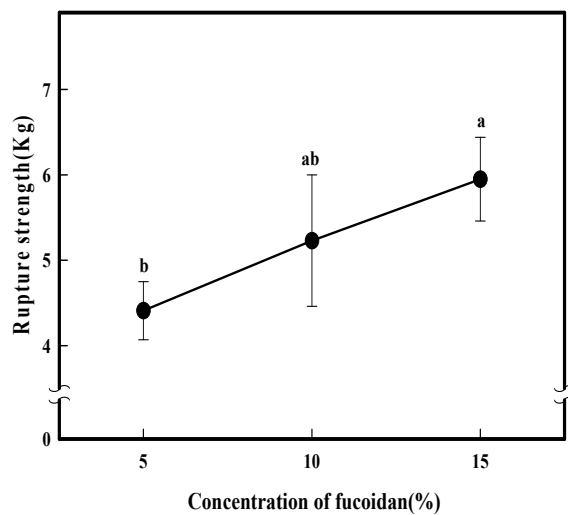


Fig. 7-27. Rupture strength of fucoidan capsules as affected by the concentration of fucoidan added.

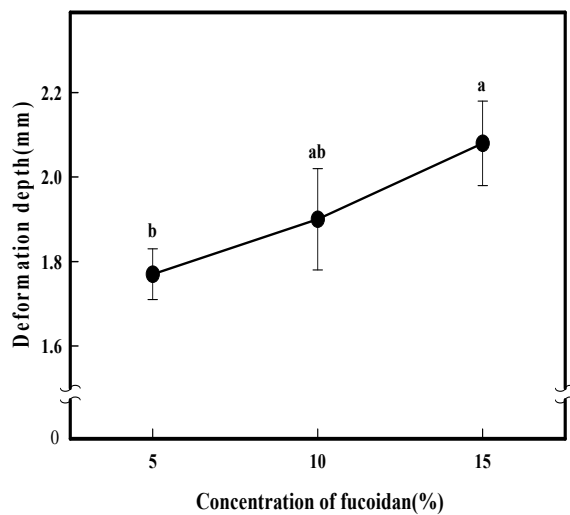


Fig. 7-28. Deformation depth of fucoïdan capsules as affected by the concentration of fucoïdan added.

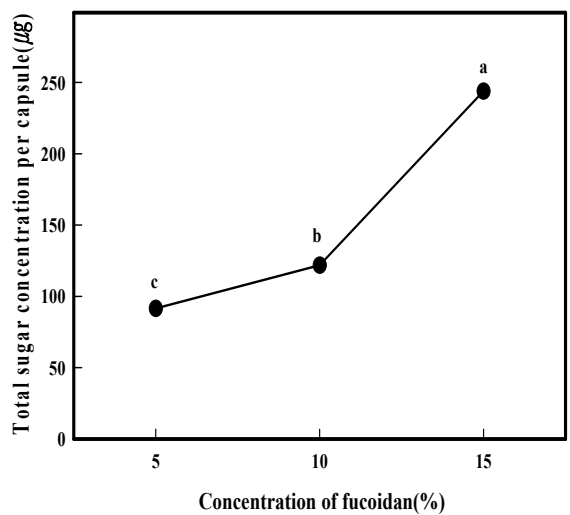


Fig. 7-29. Total sugar concentration per fucoïdan capsule as affected by the concentration of fucoïdan added.

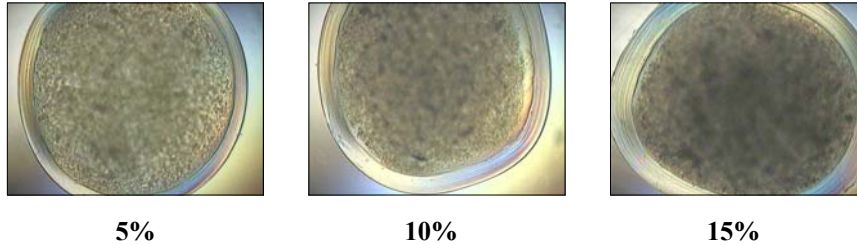


Fig. 7-30. Photography of fucoidan capsules prepared by different concentration of fucoidan. ×40(BX-50, Olympus, Japan).

3. 기타 기능성 소재 캡슐의 제조 특성

앞서 서술한 어유, 콘드로이틴황산 및 푸코이단 이외의 생리기능성 소재로써 오징어 먹즙, 헴철, 비타민 C 및 베타 카로텐 등에 대한 캡슐화 제조 특성을 구명하고자 하였다.

가. 오징어 먹즙, 헴철, 비타민 C 및 베타 카로텐 캡슐의 제조 조건

카르복시메칠셀룰로오스(1.5%, w/v)와 염화칼슘(1.2%, w/v)을 함유하는 겔화 가교제 용액에 상기 기능성 소재를 1.0%(w/w)의 농도가 되도록 첨가하여 충분히 교반하면서 실리콘 튜브를 통하여 peristaltic pump(Cassette tube pump SMP-23, Eyela, Japan)로 정량적으로 겔화 기재인 알긴산나트륨(0.8%, w/v)용액이 담긴 교반 반응조내에 노즐(내경 0.52 mm)로 액적을 적하하여 캡슐화하였다. 반응 시간은 3분으로 하였으며, 3분 후 체를 이용하여 용액으로부터 캡슐을 분리한 후, 캡슐 외막에 부착한 과잉의 알긴산나트륨을 수세하여 제거하고 2%(w/v) 염화칼슘 용액에 침지시켜 20분간 안정화시켰다.

나. 기능성 소재 캡슐의 제조 특성

기능성 소재 캡슐의 결과를 요약하면 Table 7-1과 같다. 수용성의 소재인 헴철과 비타민 C의 경우 캡슐화율이 현저히 저하하여 10~15% 수준으로 매우 낮게 나타났다. 그러나 헴철의 경우 과열강도값 및 변형심도값에서 알 수 있듯이 다른 소재에 비해 높았는데, 이는 헴철중의 철 이온이 겔화에 크게 관여하여 나타난 결과로 생각된다. 향후 기능성 소재를 캡슐화한 이러한 새로운 소재들이 다양한 신제품 개발로 이어질 수 있기를 기대한다.

Table 7-1. Physical properties of capsules containing various nutraceuticals

Characteristics of capsules	Nutraceuticals ¹			
	Squid ink	Heme-iron	Vitamin C	Beta carotene
Amount per capsule (μg)	-	265.2	934.4	-
Diameter (mm)	2.84 \pm 0.09	3.23 \pm 0.23	3.57 \pm 0.15	2.64 \pm 0.17
Sphericity (%)	84.80 \pm 0.03	84.83 \pm 8.50	74.83 \pm 6.65	91.20 \pm 0.06
Encapsulation efficiency (%)	-	15.24	9.47	-
Rupture strength (Kg)	1.85 \pm 0.33	3.44 \pm 0.29	1.83 \pm 0.44	2.28 \pm 0.52
Deformation depth (mm)	0.98 \pm 0.04	1.40 \pm 0.16	1.10 \pm 0.18	1.10 \pm 0.07
Membrane strength (μm)	-	249.0 \pm 26.5	227.5 \pm 7.8	-

¹ Nutraceuticals were added to the calcium alginate solution by the concentration of 1.0% (w/w).

제 4 절 결론 및 요약

수산물 유래 유효 생리기능성 소재의 캡슐화 최적 조건 및 제조 캡슐의 특성을 구명하였다. 이 때 캡슐의 제조 조건은 어유 캡슐의 최적 제조 조건과 동일하였다. 콘드로이틴 황산 캡슐의 제조 특성을 특성을 살펴보면, 첨가 농도 10% 이상의 경우, 캡슐화율 및 물성변화가 심하였으며, 특히 캡슐의 막두께의 경우 농도 증가에 따라 급격히 감소하여 물리적 강도가 극히 약화되었다. 푸코이단 캡슐의 경우는, 다른 소재에 비하여 막두께를 비롯한 파열강도 및 파열심도 등이 상대적으로 매우 높은 값을 나타내어 물성학적으로 강도와 탄성이 강한 캡슐이 제조되어 강인한 물성을 요구하는 캡슐 제조 등에 응용 가능성이 높을 것으로 사료되었다. 기타 오징어 먹즙, 헴철, 비타민 C 및 베타 카로텐을 이용하여 제조한 캡슐의 경우, 수용성의 헴철과 비타민 C의 경우, 캡슐화율이 현저히 저하하여 10~15% 수준으로 매우 낮게 나타났지만, 헴철의 경우는 다른 소재에 비하여 파열강도와 변형심도값이 상대적으로 높게 나타났다.

제 8 장 수산 조미 소재의 캡슐 제조 기술 개발

제 1 절 서 론

게맛살 제조용 핵심 첨가물로서 널리 이용되고 있는 풍미 증강용 첨가물인 게 엑기스의 캡슐화 특성을 알아보기 위해 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)-염화칼슘의 겔화 가교제 혼합용액에 시판 게엑기스를 첨가하여 농도 변화에 따른 제조 캡슐의 물리화학적 특성 변화를 조사하였다.

이러한 조미 소재는 식품공업이 발달함에 따라 그 수요도 늘어나고 있는 실정으로 현재는 단순 농축 액상형이나 분말형 제품으로 이용이 되고 있으나 향후 여러 가지의 다양한 용도 개발을 위해서는 형태의 다양화 등이 도모되어야 할 것으로 판단된다. 그리하여 본 연구과제를 통해 수산 조미 소재의 대표격이라 할 수 있는 게 엑기스 소재에 대한 캡슐화 특성을 구명하고자 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 실험재료

가. 게 엑기스

본 연구에 사용한 게엑기스는 경남 김해시 소재 (주)백경식품에서 게맛살 첨가용으로 생산하고 있는 것을 구입하여 냉장 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

나. 캡슐 제조 소재

겔화 기재 및 가교제는 인조어란류의 제조시와 동일한 것을 사용하였다.

2. 실험방법

가. 게엑기스 캡슐의 제조

제 6 장 어유 캡슐의 제조 조건에 준하여 실시하였다.

나. 캡슐의 특성 분석

캡슐의 크기 및 막두께, 구형성능, 파열강도 및 변형심도, 캡슐 당 기능성 소재의 함량 및 캡슐화율 등은 제 6 장의 실험방법에 준하여 실시하였다.

다. 통계처리

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

제 3 절 결과 및 고찰

1. 게 엑기스 캡슐의 최적 제조 조건

수용성의 게 엑기스 소재를 캡슐화하기 위한 최적 제조 조건을 구명하기 위한 예비 실험 결과는 다음과 같다. 카르복시메칠셀룰로오스(1.5%, w/v)와 염화칼슘(1.2%, w/v)을 함유하는 겔화 가교제 용액에 게 엑기스를 10, 20, 30 및 40%의 농도별로 첨가하여 충분히 교반하면서 실리콘 튜브를 통하여 peristaltic pump(Cassette tube pump SMP-23, Eyela, Japan)로 정량적으로 겔화 기재인 알긴산나트륨(0.8%, w/v) 용액이 담긴 교반 반응조내에 노즐로 액적을 적하하여 캡슐화하였다. 반응조에서의 반응시간은 15분으로 하였으며, 15분 경과 후 체를 이용하여 용액으로부터 캡슐을 분리한 후, 캡슐외막에 부착된 과잉의 알긴산나트륨을 수세하여 제거하고 염화칼슘(2%, w/v) 용액에 담구어 안정화시켜 냉장조건에서 저장하면서 실험에 사용하였다. 사용한 노즐의 내경은 0.52mm(MN-21G), pump 유속 0.05ml/sec, 교반속도 150rpm, 낙하거리는 노즐 선단으로부터 알긴산나트륨 용액 표면까지의 거리로써 15cm로 하였다.

2. 게 엑기스 캡슐의 제조 특성

가. 게 엑기스 농도에 따른 캡슐의 크기, 막두께 및 구형 성형율의 변화

캡슐의 크기는 형성된 캡슐의 장경을 측정하여 나타내었는데, 첨가 농도가 증가함에 따라 그 크기는 증가하였으며, 편차 또한 심한 경향을 보였다. 이 때 캡슐 크기의 범위는 약 3.0~6.0mm 정도로써 20%와 30%의 농도 구간에서는 통계학적인 유의차가 없는 것으로 나타났다 (Fig. 8-1 참조). 캡슐 막두께의 경우는 첨가농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 각 첨가농도 구간에서 편차가 심한 경향을 보였다(Fig. 8-2 참조). 구형성능의 경우도 막두께의 경우와 마찬가지로 편차가 심한 편이었으며, 이 또한 첨가농도가 증가할수록 감소하는 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이는 게엑기스에 함유된 각종 성분이 캡슐 형성에 상당한 저해 작용을 하는 것으로 생각된다(Fig. 8-3 및 8-7 참조).

나. 게 엑기스 농도에 따른 캡슐의 물성 변화

한편, 게엑기스 첨가농도에 따른 캡슐의 물성변화를 살펴본 결과, 파열강도의 경우, 첨가 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었는데, 특히 20% 이상에서는 거의 유의적인 차이가 없이 10% 첨가농도의 경우에 비해 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 파열강도의 변화 범위는 약 1.0~3.5kg 이었다(Fig. 8-4 참조). 파열심도는 첨가농도 증가에 따라 급격히 감소하였으며, 그 범위는 약 1.0~1.6mm의 범위였다(Fig. 8-5 참조). 이상의 결과로 미루어 게 엑기스의 경우, 농도가 증가함에 따라 탄력성이 감소하고 파열하기 쉬운 물성을 지니는 것으로 판단된다.

다. 게 엑기스 농도에 따른 캡슐화율 및 캡슐당 조단백질 함량의 변화

Fig. 8-6은 게 엑기스 첨가농도에 따른 캡슐화율의 변화를 살펴본 결과로써, 캡슐화율이란 투입 원료가 캡슐화되는 정도를 나타내는 값으로, 결과에서 알 수 있듯이 첨가 농도가 증가함에 따라 캡슐화율은 거의 직선적으로 급격히 감소하여 20% 이상의 첨가농도에서의 캡슐화율은 50% 이하의 수준으로 저하하였는데, 40% 농도의 경우, 평균 10% 이하의 수준이었다. 한편, 캡슐 1개당 게엑기스 함량을 살펴보기 위해 캡슐 중의 조단백질 함량을 측정된 결과, 첨가농도 20%까지 증가하는 경향이었으나 그 이후 다시 급격하게 감소하였다. 20% 첨가농도의 경우, 평균 약 300 μ g의 함유량을 나타내었다 (Fig. 8-7 참조). Fig. 8-8은 게 엑기스의 각 첨가농도별 캡슐의 현미경 관찰 사진을 나타낸 것이다.

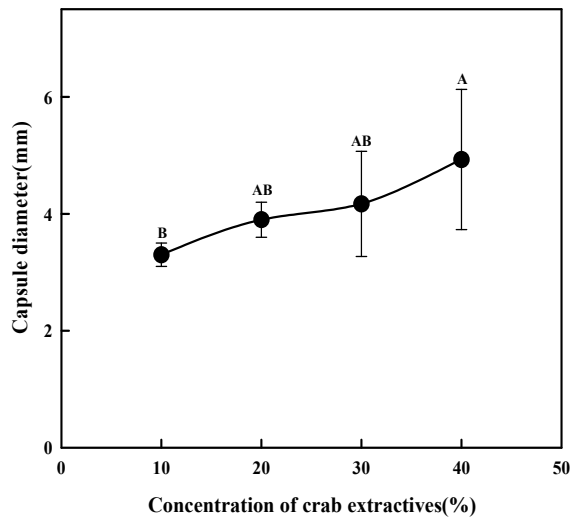


Fig. 8-1. Diameter of crab extractives capsules as affected by the concentration of crab extractives added.

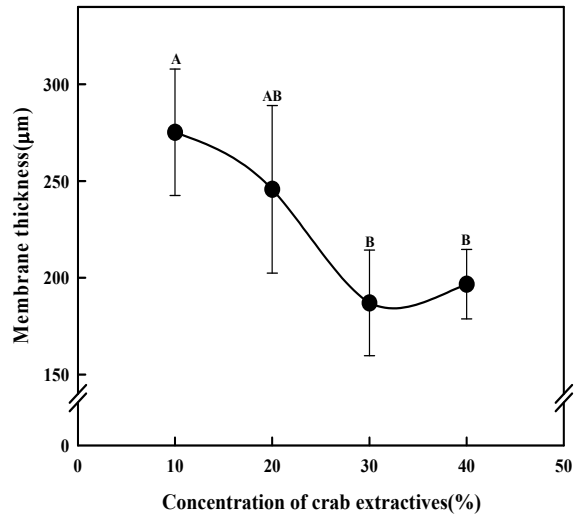


Fig. 8-2. Membrane thickness of crab extractives capsules as affected by the concentration of crab extractives added.

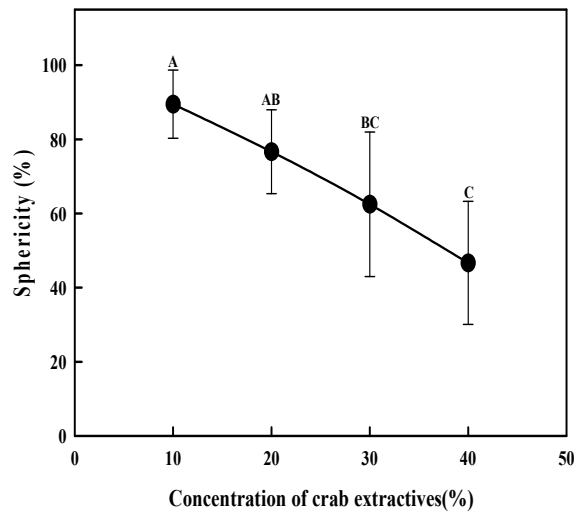


Fig. 8-3. Sphericity of crab extractives capsules as affected by the concentration of crab extractives added.

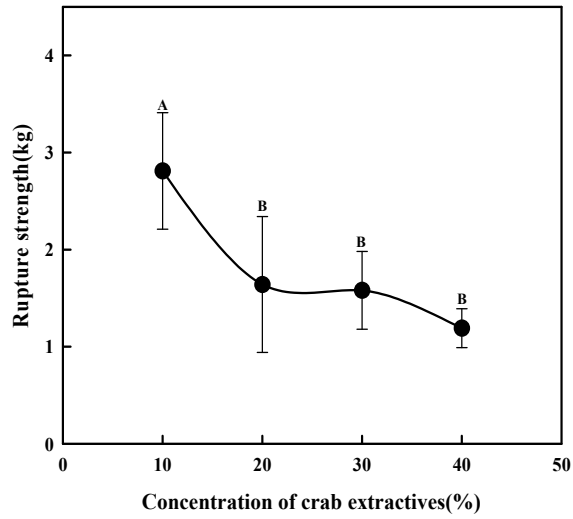


Fig. 8-4. Rupture strength of crab extractives capsules as affected by the concentration of crab extractives added.

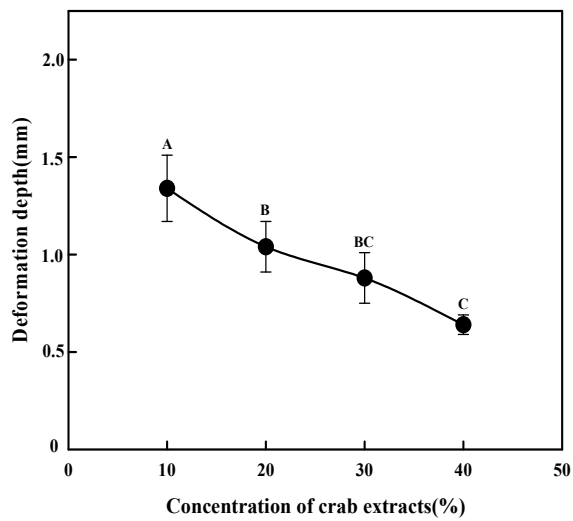


Fig. 8-5. Deformation depth of crab extractives capsules as affected by the concentration of crab extractives added.

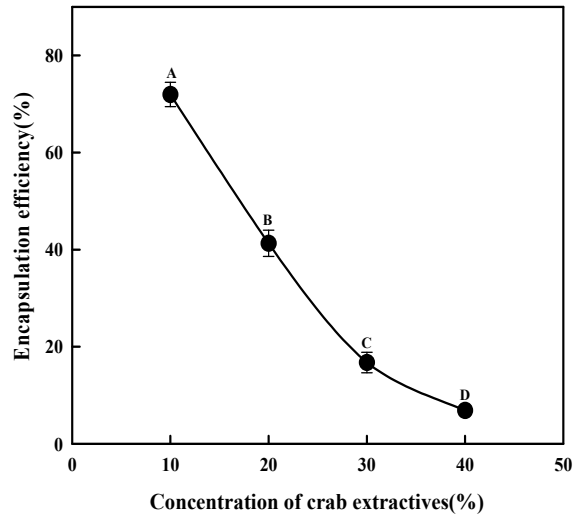


Fig. 8-6. Encapsulation efficiency of crab extractives capsules as affected by the concentration of crab extractives added.

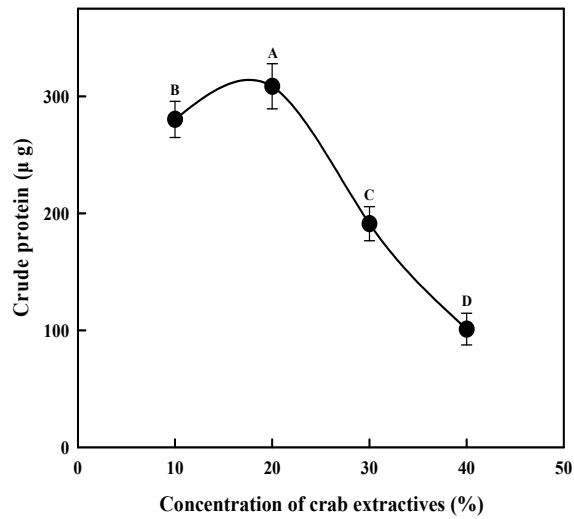


Fig. 8-7. Crude protein content of crab extractives capsules as affected by the concentration of crab extractives added.

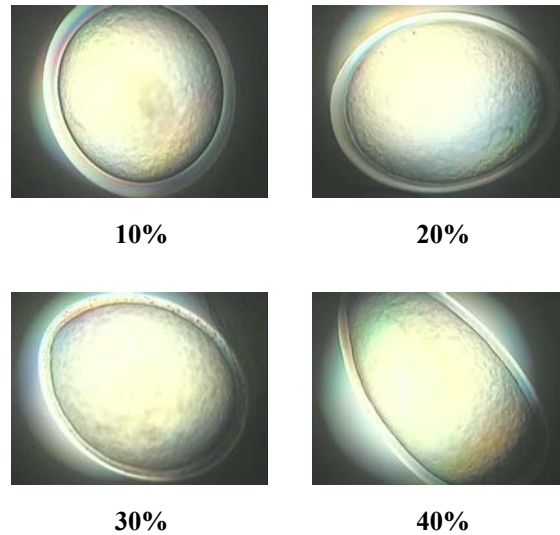


Fig. 8. Photography of crab extractives capsules prepared by different concentration of crab extractives. $\times 40$ (BX-50, Olympus, Japan).

제 4 절 결론 및 요약

수산물 조미 소재 중 가장 다량으로 사용되고 있는 게 엑기스 원료의 캡슐화 최적 조건 및 제조 캡슐의 특성을 구명하였다. 게 엑기스 캡슐의 제조 조건은 1.5%(w/v)의 CMC를 함유하는 1.2%(w/v)의 염화칼슘 용액을 겔화 가교제로, 0.8%(w/v)의 알긴산나트륨 용액을 겔화 기재로 사용하였으며, 이때 게 엑기스 용액은 염화칼슘 용액에 용해하여 캡슐화하였다. 캡슐화 장치에 사용한 노즐은 단일 노즐로써 유속 0.05ml/sec, 교반속도 150rpm 및 액적의 낙하거리를 15cm로 하였다. 그 결과 제조된 게 엑기스 캡슐의 크기 범위는 3.0~6.0mm로써 20%와 30%의 첨가 농도 구간에서 통계학적인 유의차는 없었다. 그리고, 막두께는 185~270 μ m, 구형성능은 45~85% 범위를 나타내었다. 한편, 캡슐의 물성에 있어서는 파열강도가 1.0~3.5kg, 파열심도는 1.0~1.6mm 범위를 나타내었다. 캡슐화율은 첨가 농도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소하여 20% 이상 첨가 농도에서 약 50% 이하의 수준으로 저하하였다. 캡슐 중의 조단백질 함량은 첨가농도 20%까지 증가하였으나 이후 다시 급격하게 감소하였으며, 20% 첨가 농도의 경우, 평균 약 300 μ g의 함량을 나타내었다.

제 9 장 기능성 비드 제품의 제조 기술 개발

제 1 절 서 론

최근 젤리형 겔 소재의 수요가 많은 관계로 과제 수행 중에 user의 요구에 의해 개발 장치 및 기술을 응용하여 비드(bead)형 겔 소재를 제조하였다. 현재, 이러한 비드형 bead 제품의 수요는 국내에서만 호상 요구르트 첨가용으로 연간 600톤 이상의 시장규모를 가지는 것으로 추정되며, 향후 단순 비드에 기능성을 부가한 소재 제품의 수요가 있을 것으로 판단된다.

비드는 캡슐제조와는 반대로 각종 색소와 향기성분을 첨가한 겔화 기재인 알긴산나트륨 용액을 캡슐화 장치의 분사 노즐을 통해 겔화 가교제인 카르복시메틸셀룰로오스-염화칼슘 혼합용액에 적하하여 제조하는 방법으로 내부에까지 겔화가 진행되어 비드형의 구형 젤리 제품을 제조할 수 있다(제 1 장 서론 참조).

이에 기능성 비드 제품의 제조 특성 구명 및 대량 생산 공정의 확립과 더불어 경제성 분석을 통하여 산업적 응용기술을 개발하고자 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 실험재료

비드 제조를 위한 재료로서는 캡슐 제조시 사용하는 겔화 기재와 가교제와 동일한 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

캡슐화 장치를 응용하여 비드형 겔 소재를 제조하였다. 비드는 캡슐제조와는 반대로 각종 색소와 향기성분을 첨가한 겔화 기재인 알긴산나트륨 용액을 캡슐화 장치의 분사노즐을 통해 겔화 가교제인 카르복시메틸셀룰로오스-염화칼슘 혼합용액에 적하하여 제조하였다. 이때, 캡슐 제조시와 동일하게 20분간 2%(w/v) 염화칼슘 용액에서 안정화시킨 후, 수세, 살균 등을 행하여 제조하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 제조공정 및 생산 특성

물성과 성상은 기존 업계에서 사용하는 젤리와 동일한 반면, 비드 내부에 EPA/DHA 등과 같은 생리기능성 소재가 함유되도록 한 것으로, 그 제조 공정은 2%의 알긴산나트륨 용액에 물엿, 분리대두단백질 및 소비자 기호도에 따라 각종 천연 색소를 적의 혼합하여 점도 등을 조정한 용액에 알긴산나트륨과 동일 농도의 염화칼슘 용액을 단일 노즐(내경 3.0mm, 외경 5.0mm)로 적하하고 2% 염화칼슘 용액에 1시간 이상 안정화시킨 후 수세하고 탈수하여 직경 4.0mm에 bead 개당 중량이 0.07g되는 비드 제품을 얻을 수 있었다.

이때 알긴산나트륨 용액에 EPA/DHA 뿐만 아니라 여타 기능성 소재를 첨가하여 최종 비드 제품내에 안정하게 포획이 되도록 하는 것도 가능하였다(Fig. 9-1 참조).



Fig. 9-1. Bead type products with various colors.

2. 기능성 비드 제품의 대량 생산 공정 확립

상기 기초 제조 조건 구명 결과를 토대로, 기능성 비드형 제품의 대량 생산 공정을 현장에서의 시험 생산을 통해 확립하였으며, 단위 공정 등의 상세 내용은 Table 9-1과 같다.

현재 시판되고 있는 비드형 제품은 색깔별로는 적색(딸기), 황색(오렌지) 및 자색(포도)

등이 주종을 이루고 있으며 포장 단위는 일반적으로 1kg 이상의 벌크 포장을 선호하고 있다. 이는 이 소재가 최종 제품이 아닌 부재료에 속하기 때문이다. 이러한 내용들을 참조하여 본 연구에서는 최대한 저가로 고품질의 제품을 생산하기 위한 공정 설계를 행하였다. 이 공정에서 가장 유의할 점은 색소 제제의 정확한 조절과 껌화 기재 및 껌화 가교제의 정확한 점도 조절이 관건인 것으로 판단되었다. 즉 껌화제 용액의 점도에 따라 최초 불량률의 발생 정도가 달라지는 것으로 구명되었다.

3. 기능성 비드 제품의 생산성, 수율 특성 및 추정 제조 원가

상기의 기능성 비드 제품의 대량 생산 공정은 앞서 설명한 바와 같이 생산 현장에서 직접 행한 시험 결과들을 토대로 설계된 것으로, 이들 최적화 공정으로 수차에 걸친 제품 시생산을 실시하여 장치 구성, 생산성 및 수율 등을 조사하였다. 그 결과는 Table 9-2에 나타난 바와 같다. 즉, 본 조건에서는 노즐 1개당 1일 6시간의 작업을 기준으로한 최종 완제품의 생산성은 $3\text{kg}/6\text{hr} \cdot \text{day}$ 으로 나타났는데, 캡슐 제조시와는 다르게 교반속도 등의 영향을 크게 받지 않아 불량률이 낮고, 생산성이 높게 나타난 것으로 보이는데, 이는 캡슐형의 인조어란 제품에 비교할 경우 약 3배 이상으로 높은 것이다. 한편, 제품 수율은 수차레에 걸쳐 시생산한 결과를 토대로 추정한 것으로 약 70%로 나타났다. 일일 500kg의 제품 생산을 위한 소요 노즐 수는 236개로 추정되었다.

한편, 본 제품의 추정 제조원가는 kg당 1,500~2,000원으로 산정되었는데, 기존의 시판 호상 요구르트용 젤리 제품과 비교할 경우 약 1/2의 수준으로 나타났다.

제 4 절 결론 및 요약

캡슐화 기술 및 장치를 응용한 각종 가공제품 첨가용 기능성 비드(bead)제품의 제조 기술을 개발하고자 하였다. 이러한 비드형 제품은 각종 가공제품 제조 end user들의 요구에 의해 과제 수행 중에 실시하였는데, 주로 호상 요구르트, 햄·소세지 첨가용 및 피자·제과·제빵의 토핑 혹은 스프레드용의 새로운 소재로 그 수요가 점증할 것으로 생각된다. 그리고 비드형은 캡슐과 비교하여 제조가 용이하고 응용성이 양호하며, 각종 색소 및 향기성분의 첨가와 발현이 용이하다는 이점외에도 캡슐 제조시와는 달리 물리적 요인의 영향을 크게 받지 않아 제품 불량률이 낮고, 생산성(캡슐 대비 약 3배 이상)이 높다는 장점이 있었다. 비드형 제품의 산업적 대량 생산 공정은 껌화 기재 및 가교제 용액을 제조하여 이들 용액에 부재료를 적량 용해하여 캡슐 제조시와는 반대로 껌화 기재를 껌화 가교제 용액 중에 액적을 낙하시킴으로서 비드화하였다. 이후 제조된 캡슐을 염화칼슘 용액

중에서 안정화한 후 체선별하고 열탕 중에서 1차 살균하고 수분을 조정한 다음 tin can 등에 포장하고 재차 살균하도록 하였다. 이때 생산성은 3.0kg/6hr · day(노즐 1개당 기준), 수율은 70%, 그리고 제조원가는 1,500~2,000원/1kg으로써 시판 호상요구르트용 젤리 가격에 약 1/2 수준으로 나타났다.

Table 9-1. Industrial production procedure of bead type products for yoghurt

Manufacturing process	Procedure	Equipments
Preparation of solution with raw materials and additives	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 2.0% (w/v) sodium alginate solution (2,000cP) - Colorants, glutinous starch syrup, isolated soybean protein and functional ingredients were dissolved ▷ 2.0% (w/v) calcium chloride solution without CMC (50cP) ▷ Stabilizing solution for beads - 2.0% (w/v) calcium chloride solution (50cP) 	<ul style="list-style-type: none"> * Stirring tank with water jacket * High speed Mixer
Preparation of Beads	<ul style="list-style-type: none"> ▷ 2.0% (w/v) sodium alginate solution was dropped into a well-stirred 2.0% (w/v) calcium chloride solution using a peristaltic pump through a single nozzle. ▷ Reaction time in reactor after dropping : 10 min 	<ul style="list-style-type: none"> * CAP-P01
Stabilizing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Stabilizing in 2.0% (w/v) calcium chloride solution for 1 hr ▷ Washing with tap water after stabilizing 	<ul style="list-style-type: none"> * Stabilizing tank
Sieving	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sieving for sorting 	<ul style="list-style-type: none"> * Sieve with net
1st Sterilizing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sterilizing in boiling water at above 90°C for 5 min ▷ Cooling and dewatering in aseptic room 	<ul style="list-style-type: none"> * Sterilization tank * Sieve with net * Aseptic room
Dewatering	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Control the water content of beads product at room temperature for 12 hr 	
Packaging	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Tin canning with care to avoid biological contamination 	<ul style="list-style-type: none"> * Bulk packer
2nd Sterilizing	<ul style="list-style-type: none"> ▷ Sterilizing in boiling water at above 70°C for 1.5 hr ▷ Cooling in cold water 	<ul style="list-style-type: none"> * Sterilization tank

Table 9-2. Production characteristics of bead type product

Production characteristics		Bead type product
Quality aim of final product	Diameter (mm)	4.0
	Weight (g)	0.07
Nozzles of capsulator	Inner diameter (mm)	3.0
	Outer diameter (mm)	5.0
Production efficiency ¹	No. of droplets per min (drop/min)	120
	No. of droplets per hour (drop/hr)	7,200
	Out put per min (g/min)	8.4
	Out put per hour (g/hr)	504
Yield	Out put per day (g/6hr · day)	3,024
	Yield of final products (%)	70
	Final out put (kg/day)	500
No. of nozzles to out put	No. of nozzles needed (unit)	236

¹ Per nozzle.

제 10 장 연구 성과

1. 개발 시제품의 국제 식품박람회 전시 홍보

● 2001년도 동경 식품박람회 (FOODEX JAPAN 2001)

- ◎ 기간 : 2001. 03. 13 - 03. 16.
- ◎ 장소 : Makuhari Messe (Nippon Convention Center, Tokyo, JAPAN)
- ◎ 품목 : 인조 캐비어 제품(상품명 - Cavizzle)
- ◎ 성과 : 관심업체와 바이어들에게 샘플과 함께 제품 안내서를 제공하는 등 전시, 홍보하고 수출상담을 진행하여 일본내 판매 초도 물량으로 230g 병포장 제품 138kg을 일본 동방무역 유한회사를 통해 수출하였음. 지속적인 수출상담 진행 중에 있음.



● 2001년도 유럽수산물박람회 (European Seafood Exposition 2001, ESE 2001)

- ◎ 기간 : 2001. 04. 24 - 04. 26.
- ◎ 장소 : Brussels Exhibition Centre (Brussels, Belgium)
- ◎ 품목 : 인조 캐비어 제품(상품명 - Imitation fish roes)
- ◎ 성과 : 향후 수출전략형 상품으로써의 충분한 가능성을 확인하였으며, 현재 미국 업체와 참여기업인 한성기업을 통하여 제조기술을 포함한 플랜트 설비 및 관련 제품의 미국 진출을 위한 협상 진행 중에 있음.



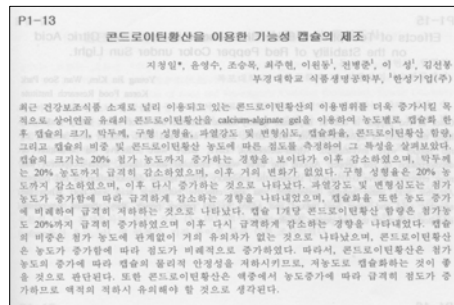
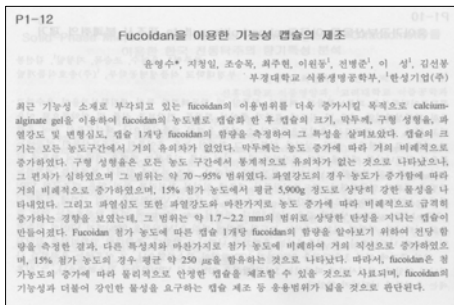
2. 기술개발 결과의 학술대회 발표

● 2002년 한국식품과학회 제68차 학술발표회 (2편)

◎ 일시/장소 : 2002. 05. 25/서울산업대학교

◎ 발표 논문

- Fucoidan을 이용한 기능성 캡슐의 제조
- 콘드로이틴황산을 이용한 기능성 캡슐의 제조



● 2001/2002년 수산관련학회 공동학술대회 (4편)

◎ 일시/장소 : 2001. 05. 11/국립수산진흥원, 2001. 10. 19/강릉대학교 및 2002. 05. 17/부경대학교

◎ 발표 논문

- 캡슐형의 고품질 인조캐비어의 제조
- Calcium-alginate gel을 이용한 DHA유의 캡슐화
- Calcium-alginate gel을 이용한 콘드로이틴황산의 캡슐화
- Calcium-alginate gel을 이용한 fucoidan의 캡슐화

PB-42
캡슐형의 고품질 인조캐비어의 제조
지철일·김성호·윤영수·이원동·전병준·이성·김신봉 부경대학교 식품생명공학부·*(주)송호식품개발·**한성기업(주) 식품연구소
서 론 <p>90년대에 들어 UN 해양법 발효에 따른 세계각국의 조업규제와 벤틀릭 경제수역 신포로 인한 원양어장 축소, 한·중·일간의 새로운 어업질서 구축 등으로 좁은 어업의 생산 여건 악화, 연근해 어장 및 어업 자원의 한정성 노출, 산업화에 따른 연안 오염의 진전, WTO 체제 출범에 따른 전면적인 수산물 수입개방 및 세계 무역질서의 변화로 인한 국제 경쟁력 약화 등 어업 질서 변화에 따른 수산가공업계의 원료난이 심각한 가운데, 고가 최귀성의 고부가가치 천연원료를 대체하기 위해 재맛살과 같은 새로운 모조식품 개발이 전세계적인 관심사로 대두되고 있는 가운데, 인조어란은 수입대체 및 수출전략적으로 잠재 시장성이 큰 새로운 수산모조식품의 한 분야가 될 것으로 예상되어 새로운 시장 창출을 위한 캡슐화 등의 첨단 실용화 응용기술 개발의 필요성이 크게 대두되고 있다.</p> <p>천연어란에 있어 최고급 기호식품으로 세계적인 각광을 받고 있는 캐비어(caviar)는 최근 남획 및 환경오염 등으로 원료난이 심각한 실정으로 가격 상승과 최귀성이 검증되고 이외에도 수요가 많은 연어알, 날치알, 송어알 및 청어알 등도 천연어란 품귀현상을 초래하고 있다.</p> <p>특히, 일본 및 유럽 등에서 유통되고 있으며, 최근 우리나라에도 수입이 되고 있는 인조캐비어 제품류의 대부분은 값싼 천연어란을 착색한 대응어란 혹은 비드형으로 천연어란과 품질차이가 심하며, 국내는 아직 기술 및 수요 부족으로 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.</p> <p>그러하여 본 연구에서는 핵조다당류 등의 천연 캡슐화 기재를 이용하여 천연의 캐비어와 물성, 식미, 맛 및 향이 유사한 고품질의 캡슐형 캐비어의 최적 제조조건과 그 산업적 양산 공정에 대해서도 살펴보았다.</p>
재료 및 방법 <p>캡슐형 인조 캐비어의 제조는 자체 제작한 캡슐화 제조장치를 이용하였으며, 핵조다당류인 알긴산나트륨과 염화칼슘을 기본 재료로 하여 캡슐화 최적 조건을 구명하였다. 알긴산나트륨은 0.4%~1.0%, 염화칼슘은 0.4%~2.0%의 농도 범위에서 최적</p>

PB-37
Calcium-alginate gel을 이용한 DHA유의 캡슐화
윤영수 · 권기석 · 이주환 · 조상원 · 이원동 · 전병준 · 이성 · 지철일** · 김성호** · 이광봉 · 김신봉 부경대학교 식품생명공학부 · *한성기업(주) · ** (주)송호식품개발
서론 <p>동푸른 생선 등에 많은 eicosapentaenoic acid(EPA, C₂₅:n-3), docosahexaenoic acid(DHA, C₂₂:n-3) 등의 n-3계 지방산은 순환기 계통 질환의 위험인자를 제거해 주거나 혈청내 지질 구성이나 혈소판 응집 기능에 변화를 주어 동맥경화증에 유익한 효과를 나타낸다고 알려져 있다. 특히 DHA는 망막 및 두뇌 인지질의 구성성분으로 실용동물의 학습능을 비롯한 뇌기능 향상에 기여한다고 한다. 그러나 이들은 어류와 더불어 어류의 지방산은 탄소수가 낮고 불포화도가 높기 때문에 쉽게 산화되어 고분자의 산화 생성물을 생성하게 되며 이에 따른 질 저하로 인해 직접적인 섭취량이 범위가 제한되고 있는 실정이다. 이러한 섭취량 범위의 제한적인 요소를 극복하기 위해 캡슐화 기술이 최근 적극 검토되고 있다. 특히, 최근의 연구 결과 수용액 중에 고도불포화지방산을 분산시킨 경우, 그 산화안정성은 공기중에 방치한 경우와는 전혀 반대로, 불포화도가 높을수록 안정하다는 것으로 밝혀졌다. 이러한 현상은, DHA등을 수상상에 캡슐화함으로써 그 산화안정성을 도모하고 더욱이 생체내 과산화를 고려하여 유용할 것으로 생각된다.</p> <p>따라서 본 실험에서는 calcium-alginate gel을 이용하여 DHA유를 캡슐화하였으며, 그 제조조건 및 특성에 대하여 검토하였다.</p>
재료 및 방법 <p>본 연구에 사용한 DHA유는 동원산업(주) 창원공장에서 합치 총조원 가공수 나오는 합치 인어를 자숙하여 부상하는 기름을 탈진, 탈산, 탈색 및 winterization을 거쳐 제조한 시판 조제유를 사용하였으며, 캡슐화 재료로서는 알긴산나트륨(Katayama Chemical Co., Ltd., Japan), 무수 염화칼슘(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan) 및 카르복시메틸셀룰로스(Katayama chemical Co., Ltd., Japan)를 사용하였다. DHA유의 캡슐화는 카르복시메틸셀룰로스(1.5%, w/v)와 염화칼슘(1.2%, w/v)</p>

PB-15
Calcium-alginate gel을 이용한 콘드로이틴황산의 캡슐화
지철일 · 윤영수 · 조승욱 · 최주현 · 김성호 · 이원동** · 전병준** · 이성** · 김신봉 부경대학교 식품생명공학부 · *(주)송호식품개발 · **한성기업(주)
서론 <p>근년 세계 도처에서 팽배하고 있는 풍우병, 구제역 및 O-157 대장균 등에 매우 민감한 소비자들의 선호도가 육상 동식물에 비해 상대적으로 높고, 독특한 기능성을 가진 수산물 유래 기능성 식품소재 확보에 관심이 높아지고 있는 추세이다. 그러한 예로서 콘드로이틴황산이 있는데, 원래는 육상포유동물 특히 소 연골 유래의 제품이 그 대부분을 차지하고 있었으나, 최근에는 상어 연골 유래의 제품이 이를 대체하고 있다.</p> <p>콘드로이틴황산은 생물체 내의 결합조직에 널리 분포되어 있으며 핵조다당류의 일종으로 생체 내에서는 단백질과 결합하여 chondromacoprotein으로 존재한다. 또한, 황산기의 결합위치에 따라 A, B, C, D, E, K의 6종류가 보고되어져 있으며, 이 중 연골에는 A와 C가, 피부에는 B가 함유되어 있다. 콘드로이틴황산은 피형성 관련된 예방 및 치료와 피부미용, 탈모장 등의 기능성이 밝혀져 식품 첨가물 및 의약품으로서 널리 이용되고 있다.</p> <p>한편, 현재 수산물 중에서는 유일하게 상어연골에서 제조되는 콘드로이틴황산은 국내에서는 완전히 개선 소재로서 최근 각광을 받고 있으나, 연골어류 특유의 어취 문제 등으로 사용에 제한이 따르므로 캡슐화함으로써 이에 대한 개선책이 될 수 있을 뿐만아니라 유용범위가 다양해 질 것으로 기대된다.</p> <p>따라서, 본 연구에서는 이러한 상어연골 유래의 콘드로이틴황산을 calcium-alginate gel을 이용하여 캡슐화 한 후 그 특성을 살펴보았다.</p>
재료 및 방법 <p>콘드로이틴황산은 (주)송호식품개발에서 판매하는 '상어연골 콘드로이틴황산' 제품을 사용하였으며, 제품의 콘드로이틴황산 함량은 20%였다. 캡슐화 재료로서는</p>

PB-16
Calcium-alginate gel을 이용한 fucoidan의 캡슐화
윤영수 · 지철일 · 조승욱 · 최주현 · 이원동* · 전병준* · 이성* · 김신봉 부경대학교 식품생명공학부 · *한성기업(주)
서론 <p>최근 어패류나 핵조류와 같은 수산식품은 식품영양학적 가치뿐만 아니라 만성 퇴행성 질환, 성인병 등 질병의 예방과 치료에 관한 생리치 약리효과가 과학적으로 입증됨으로써 수산식품의 생리활성을 이용한 제약화와 식품화에 많은 연구와 관심이 집중되고 있다. 그 중 fucoidan은 세포내 골지체에서 합성되어 모든 갈조류의 세포간 물질로 존재하며 일부는 세포벽 구성 물질로 존재하고 L-fucose 잔기에 주로 α-(1→3) 또는 α-(1→2) 결합을 하며 황산기를 함유하는 다당류이다. 또한 fucoidan은 특히 미역의 포자엽에 다량 함유되어 있으며, 보습성이 강하고 항혈액응고방지제 및 피임약 등의 약제로도 이용되고 있는 새로운 기능성 소재로서 일본의 경우는 최근 fucoidan 소재를 상품화하여 기능성 음료, 분말 등의 식품뿐만 아니라 강력한 보습작용을 이용한 화장수, 율리슈 등의 다양한 제품의 개발이 추진되고 있다.</p> <p>따라서 본 연구에서는 이와 같은 fucoidan의 이용 가능성을 더욱 넓히기 위하여 calcium-alginate gel을 이용하여 캡슐화 한 후 그 특성을 살펴보았다.</p>
재료 및 방법 <p>Fucoidan은 미역 포자엽을 직접 산추출, 원심분리, 증착한 뒤 침전을 통하여 알긴산을 제거한 crude fucoidan을 사용하였다. 캡슐화 재료로서는 알긴산나트륨(Katayama Chemical Co., Ltd., Japan), 무수 염화칼슘(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan) 및 카르복시메틸셀룰로스(Katayama Chemical Co., Ltd., Japan)를 사용하였다.</p> <p>Fucoidan의 캡슐화는 카르복시메틸셀룰로스(1.5%, w/v)와 염화칼슘(1.2%, w/v)를 함유하는 겔화 가교제 용액에 crude fucoidan을 농도별(5, 10, 15% w/w)로 첨가하여 충분히 교반하면서 실리온 튜브를 통하여 peristaltic pump(Cassette</p>

3. 고품질 캡슐형 인조캐비어 제품의 수출 홍보를 위한 팜플렛 제작 홍보

- 인조 캐비어의 품질 특성/용도 등에 대한 영어/일어/국문판의 제품 팜플렛 제작하여 홍보하고 현재, 미국 및 일본 등 수출 우선 대상국과 기술/제품 판매 협상 적극 추진 예정임

Neo-Caviar

From people taking the fishes out of sea
To People delivering care by one of products
Hansung Enterprise Co., Ltd. does its best!

Neo-Caviar is near at hand.
Neo-Caviar created by Neo Food Technology Comes.
Be impressed by it.
History life upgraded all the more will be expanded before us.

Neo-Caviar
Neo! Anytime, anywhere, you can enjoy
Fresh Caviar readily.
Food Life Leader
New Style Food
Neo-Caviar opens a new field of food culture.

HANSUNG
hansungenterprise.co.kr

Neo-Caviar

What is Caviar?

- Caviar is considered one of the most exquisite delicacies in the world, including Pike Caviar and Truffle Caviar, called sturgeon roe is a first-rate delicacy. Caviar comes from a number of places in Iran and Russia, and the processed roe of the Caspian Sea sturgeon is a prized delicacy. The three main species of sturgeon are Beluga, Ossetra and Sevruga. Because caviar is so much expensive, 'imitation' caviars made by the use of Lumpfish, Padfish and etc. are distributed to general consumers.

What is Neo-Caviar?

- It is a imitation caviar absolutely identical with the delicat natural caviar. It is difficult to distinguish the shape and taste of imitation from that of the original, also many biological active substances are added. It is a crystal of technology of Hansung Enterprise Co., Ltd. Everyone could not enjoy caviar because of the high price and limited quantity, but the up-to-date technology of Hansung Enterprise Co., Ltd. created the Neo-Caviar which is more genuine than natural caviar.
- Natural marine resources are used as raw material, anytime/anywhere you can enjoy fresh Neo-Caviar containing various nutritional compounds, for example, vitamins, essential fatty acids and minerals etc.
- It is produced in the highest sanitary conditions of the newest facilities of Hansung Enterprise Co., Ltd., keeping the natural nutritive elements.

What is the kinds of Neo-Caviar?

- Golden Ball : Ossetra Caviar Type
- Green Ball : Beluga Caviar Type
- Red Ball : Salmon Roe Type
- In addition, it is possible to produce new products with various sizes, colors and new nutritive elements on customers' demand.

HANSUNG
hansungenterprise.co.kr

What is the main ingredients of Neo-Caviar?

- The capsule with α alginate acid of biological active substances and calcium, and natural marine resources are the main ingredients.
- Artificial colors, preservatives and artificial sweeteners are not used at all. It is a low calorie food, but contains diverse natural nutritive elements.

What is Alginate Acid?

- Alginate acid is one of the polysaccharides, accounting for 15~35% of seaweed's components. It is a polysaccharide in which two types of units, acids of β -D-Mannuronic acid(M) and α -L-Galuronic acid(S) are bound with 1,4 glycosidic bonds at their various ratio. It is used mainly as a stabilizer of ice cream, a thickening agent of condensed milk and juice, a binder of meat, a ingredient of jelly products and a fixing agent of tonemines. Also, it is used as a surface coating agent in the meat processing in order to prevent the phenomena of moisture evaporation, oxidation and softening etc.

What is the function of Alginate Acid?

- If the alginate acid is taken into the gastrointestinal tract, it forms defensive wall and prevents that the nutriment mixed with the acid in the stomach contacts the stomach's wall or esophagus. If the calcium alginate, the main ingredient of Neo-Caviar is taken into the stomach, the calcium is liberated by the acid in the stomach. Minerals such as calcium to be bad to body are substituted for that in the weak alkaline intestinal tract. Because alginate acid is hard to digest and not absorbed into intestines, the calcium alginate is eliminated with the feces from the body as the form substituted by another mineral such as calcium.
- Also, the calcium liberated in the stomach is absorbed into our body and supplies the sufficient amount of calcium. The calcium, very well-known because of women's osteoporosis, is involved in the regulation of various cell functions such as the activation of hormones and neurotransmitters, the activation of secretion of digestive enzymes secreted into stomach and duodenum, the metabolic action of collagen, the muscle contraction and cell growth etc.
- The sponge effect of alginate acid - means the function that alginate acid soaks heavy metals, pesticides or carcinogenic substances like soaking the water with sponge, and eliminate them. This function is adapted positively to prevent the fatness of the modern.
- In addition, it has another high biological active effects such as the decrease in blood cholesterol and triglycerides concentrations, the decrease of the index of LDL cholesterol and atherosclerosis, the prevention of the formation of free-radical of active oxygen, and the prevention of the constipation.

HANSUNG
hansungenterprise.co.kr

What is the characteristics of Neo-Caviar?

- It is created by new food technology.
- **Decorative Food** : Neo-Caviar service is elegant and fragrant for food.
- **Happening Food** : You can greet the changed morning.
- **Diet Food** : A new world of diet food opens out before your eyes.
- **Standard Food** : It is accompanied the best with wine.
- Our production facilities enable us to provide our customers throughout the world with the highest and most consistent quality of product by stabilized price.
- It is possible to produce in compliance with consumer's order.

What is the shelf-life and how do I preserve Neo-Caviar?

- It can retain its ideal quality in 0~5℃ storage for 4 months. But, after the opening of its case, it should be served and eaten as soon as possible.
- Olive oil on the surface of Neo-Caviar may be solidified occasionally during storage in cold storage, but it is a characteristic of natural olive oil. If you leave it in the room temperature for a moment, it returns to normally.

Neo-Caviar serving and eating suggestions?

- Because Neo-Caviar is created identically as a natural caviar, you have to handle it with the same care that a natural caviar. It is recommended not to place it in the freezer. Even if you may leave it in the freezer, the quality will not be changed, but the grains are broken and the appearance will not be so good.

What is the nutritional value of Neo-Caviar?

Energy	Moisture	Protein	Lipid	Carbohydrate		Ash	Inorganic substance		
				Sugar	Fiber		Calcium	Phosphorus	Iron
Food	%	g	g	g	g	g	mg	mg	mg
100g	89	2.3	0.3	0	0	3	120	20	1.5

Vitamin									
Sodium	Potassium	Vitamin A	β -Carotene	Vitamin B ₁	Vitamin B ₂	Niacin	Vitamin D	Vitamin E	Unit
mg	mg	IU	mg	mg	mg	mg	μg	mg	%
1300	40	3200	0.06	0.1	0	0.6	1310	0.10	0

HANSUNG
hansungenterprise.co.kr

- **Morning Food**
 Morning will be fresh.
 A food, Neo Caviar, accompanied the best with
 Bagel bread.
 Now! have the new morning together with
 Neo Caviar!



- **Diet Food**
 Good for a meal of women with cracker and Neo Caviar!
 Low calorie, but well-balanced natural nutritive components! Expands the new world of diet food.



- **Sideline Food**
 A food accompanied the best with wine.
 Now! Manage a life of graceful ease together with Neo Caviar! Anytime, anywhere!

- **Customer Food**
 Satisfy for the customer's demand!
 Available in new products suitable for the size, color and new nutritive elements that you want.



Upgrade for Food Culture
 Together with Neo Caviar



한성기업주식회사
 HANSUNG ENTERPRISE CO., LTD.

The head office #71, 1-gil, Jangjeon-dong, Yeongju-si, Heonju
 Seoul office #98, Seomyeong-dong, Jangjeon-gu, Seoul
 Marketing team (02)3481-4300 Gangneung business office (02)3123-4322 Gangbuk business office (02)436-7414
 Jungju business office (042)221-4111 Yangju business office (031)393-3000 Pusan business office (051)318-6567

참고문헌

- Adachi, S. 1996. Lipid encapsulation and retardation of lipid oxidation through the encapsulation. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 43(9), 977~982.
- 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 β TC3 cells. *Cell Transplantation*, 6(4), 395-402.
- Blandino, A., Macías, M. and Cantero, D. 1999. Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and CaCl_2 concentration on gelation kinetics. *J. Biosci. Bioeng.*, 88(6), 686~689.
- Blandino, A., Macías, M. and Cantero, D. 2000. Glucose oxidase release from calcium alginate gel capsules. *Enzyme and Microbial Technology*, 27, 319~324.
- Blandino, A., Macías, M. and Cantero, D. 2001. Immobilization of glucose oxidase within calcium alginate gel capsules. *Process Biochemistry*, 36, 601~606.
- Brandenberger, H. and Widmer, F. 1998. A new multinozzle encapsulation/immobilization system to produce uniform beads of alginate. *Journal of Biotechnology*, 63, 73~80.
- Chang, P.S. and Ha, J.S. 2000. Optimization of fish oil microencapsulation by response surface methodology and its storage stability. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32(3), 646~653.
- Chang, P.S., Ha, J.S., Roh, H.J. and Choi, J.H. 2000. Optimization of conditions for the microencapsulation of α -tocopherol and its storage stability. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32(4), 843~850.
- Charlet, S., Gillet, F., Villarreal, M.L., Barbotin, J.N., Fliniaux, M.A. and Nava-Saucedo, J.E. 2000. Immobilisation of *Solanum chrysotrichum* plant cells within Ca-alginate gel beads to produce and antimycotic spirostanol saponin. *Plant Physiol. Biochem.*, 38, 875~880.
- Chervanov, M. and Billard, R. 2001. The culture of sturgeons in Russia: production of juveniles for stocking and meat for human consumption. *Aquat. Living Resour.*, 14, 375~381.
- Cho, Y.H., Shin, D.S. and Park, J.Y. 2000. Optimization of emulsification and spray drying process for the microencapsulation of flavor compounds. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32(1), 132~139.

- Constantinidis, I., Rask, I., Long, R.C. and Sambanis, A. 1999. Effects of alginate composition on the metabolic, secretory, and growth characteristics of entrapped β TC3 mouse insulinoma cells. *Biomaterials*, 20, 2019-2027.
- Gisbert, E., Williot, P. and Castelló-Orvay, F. 2000. Influence of egg size on growth and survival of early stages of Siberian sturgeon (*Acipenser Baeri*) under small scale hatchery conditions. *Aquaculture*, 183, 83~94.
- Gombotz, W.R. and Wee, S.F. 1998. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31, 267~285.
- Gåserød, O., Sannes, A. and Skjåk-Bræk, G. 1999. Microcapsules of alginate-chitosan. II. A Study of capsule stability and permeability. *Biomaterials*, 20, 773~783.
- Gåserød, O., Jolliffe, I.G., Hampson, F.C., Dettmar, P.W. and Skjåk-Bræk, G. 1998. The enhancement of the bioadhesive properties of calcium alginate gel beads by coating with chitosan. *International Journal of Pharmaceutics*, 175, 237~246.
- Gåserød, O., Smidsrød, O. and Skjåk-Bræk, G. 1998. Microcapsules of alginate-chitosan. I. Quantitative study of the interaction between alginate and chitosan. *Biomaterials*, 19, 1815~1825.
- Han, B.H., Choi, S.I., Kim, S.B. and Kim, S.H. 1999. The growth of proteolytic bacteria immobilized in capsule type. *J. Fish. Sci. Tech.*, 2(1), 44~51.
- Han, Y.H., Lee, J.S., Kwak, J.K., Lee, E.H. and Cho, M.K. 1999. High-density cultivation of microalgae using microencapsulation. *J. Korean Fish. Soc.*, 32(2), 186~191.
- Hara, M. and Miyake, J. 2001. Calcium alginate gel-entrapped liposomes. *Materials Science and Engineering C*, 17, 101~105.
- Iwata, M. 2000. Removal of colloidal particles utilizing gelation reaction of sodium alginate. *Korean J. Chem. Eng.*, 17(5), 574~578.
- Khatchatrian, R.G., Aroutiounian, A. and Khatchatrian, T. 2002. Method for the preparation of alimentary soft granular caviar. *US Patent*, US6391367.
- Kim, S.H. 1998. Development of new fish fermented products using immobilized bacteria. *Ph.D. Thesis, Pukyong National University, Korea*.
- Kim, S.H., Kim, Y.M., Seong, H.K., Choi, S.I., Kim, S.B. and Han, B.H. 1999. A study on the rapid hydrolysis of fish using proteolytic bacteria isolated from Anchovy Jeotkal. *J. Fish. Sci. Tech.*, 2(1), 36~43.
- Lee, K.Y. and Heo, T.R. 1998. Particle size effects in buffer system using calcium carbonate bead immobilized with alginate for the cultivation of Bifidobacterium.

1998. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30(2), 425~433.
- Lim, S.B. and Jwa, M.K. 1999. Microencapsulation of anchovy oil by sodium alginate. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 28(4), 890~894.
- Logan, S.H., Johnston, W.E. and Doroshov, S.I. 1995. Economics of joint production of sturgeon (*Acipenser transmontanus* Richardson) and roe for caviar. *Aquaculture*, 130, 299~316.
- Mancini, M., Moresi, M. and Rancini, R. 1999. Mechanical properties of alginate gels: empirical characterisation. *Journal of Food Engineering*, 39, 369~378.
- Miyazaki, S., Kubo, W. and Attwood, D. 2000. Oral sustained delivery of theophylline using in-situ gelation of sodium alginate. *Journal of Controlled Release*, 67, 275~280.
- Mofidi, N., Aghai-Moghadam, M. and Sarbolouki, M.N. 2000. Mass preparation and characterization of alginate microspheres. *Process Biochemistry*, 35, 885~888.
- Murata, Y., Sasaki, N., Miyamoto, E. and Kawashima, S. 2000. Use of floating alginate gel beads for stomach-specific drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 221~226.
- Neiser, S., Draget, K.I. and Smidsrød, O. 1999. Interactions in bovine serum albumin-calcium alginate gel systems. *Food Hydrocolloids*, 13, 445~458.
- Ouwerx, C., Velings, N., Mestdagh, M.M. and Axelos, M.A.V. 1998. Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations. *Polymer Gels and Networks*, 6, 393~408.
- Pivovarov, P.P., Pertsovoy, F.V. and Carro, R.P. 2001. Process for obtaining sturgeon caviar analog, and product thus obtained. *US Patent*, US6291010.
- Ribeiro, A.J., Neufeld, R.J., Arnaud, P.R. and Chaumeil, J.C. 1999. Microencapsulation of lipophilic drugs in chitosan-coated alginate microspheres. *International Journal of Pharmaceutics*, 187, 115~123.
- Stabler, C., Wilks, K., Sambanis, A. and Constantinidis, I. 2001. The effects of alginate composition on encapsulated β TC3 cells. *Biomaterials*, 22, 1301-1310.
- Takagi, T., Mitsuno, Y. and Masumura, M. 1977. Determination of peroxide value by the colorimetric iodine method with protection of iodide as cadmium complex. *Lipids*, 13(2), 147~151.
- Tanriseven, A. and Doğan, S. 2001. Immobilization of invertase within calcium alginate gel capsules. *Process Biochemistry*, 36, 1081~1083.
- Thu, B., Bruheim, P., Espevik, T., Smidsrød, O. 1996. Alginate polycation

- microcapsules II. Some functional properties. *Biomaterials*, 17, 1069~1079.
- Torre, M.L., Maggi, L., Vigo, D., Galli, A., Bornaghi, V., Maffeo, G. and Conte, U. 2000. Controlled release of swine semen encapsulated in calcium alginate beads. *Biomaterials*, 21, 1493~1498.
- Vos, P.D., Haan, B.D. and Schifgaarde, R.V. 1997. Effect of the alginate composition on the biocompatibility of alginate-polylysine microcapsules. *Biomaterials*, 18, 273~278.
- Wang, X. and Spencer, H.G. 1998. Calcium alginate gels; formation and stability in the presence of an inert electrolyte. *Polymer*, 39(13), 2759~2764.
- Williot, P., Sabeau, L., Gessner, J., Arlati, G., Bronzi, P., Gulyas, T. and Berni, P. 2001. Sturgeon farming in western europe: recent developments and perspectives. *Aquat. Living Resour.*, 14, 367~374.
- Wirth, M., Kirschbaum, F., Gessner, J., Krüger, A., Patriche, N. and Billard, A. 2000. Chemical and biochemical composition of caviar from different sturgeon species and origins. *Die Nahrung*, 44(4), 233~237.
- Yang, G., Zhang, L., Peng, T. and Zhong, W. 2000. Effects of Ca²⁺ bridge cross-linking on structure and pervation of cellulose/alginate blend membranes. *Journal of Membrane Science*, 175, 53~60.
- 吉積智司, 伊藤汎, 太田明一, 田村力 編. 1991. アルギン酸およびその誘導体. In 新食品開發用素材便覽. 株式會社 光琳, 東京, 日本, 124~130.
- 김성구. 1994. Encapsulation을 이용한 세포 고정화와 그 응용. *한국생물공학회, 생물공학 News*, 1994
- 김우식, 유인상. 1991. 구형 Ca-alginate 겔 내부에 고정화된 효모의 거동 및 반응 특성에 관한 연구. *화학공학회지*, 29(1), 33~41.
- 小石眞純. 1990. 마이크로캡슐製造および利用技術. In "90年代の食品加工 技術". 株式會社 ジスク, 東京, 日本, pp. 63~76.
- 신성이, 이범진, 이태섭, 허보옥, 유승구. 1996. 알긴산나트륨 및 첨가제를 함유한 서방성 매트릭스 정제. *약제학회지*, 26(3), 187~192.
- 양재현, 임종필. 1998. 키토산을 함유한 알긴산 칼슘 마이크로캡셀의 항균효과. *약제학회지*, 28(3), 151~158.
- 어명희, 강현주, 김옥선, 주동식, 조순영. 2000. 산화안정성이 높은 어유 캡슐 제품 개발. *한국생물공학회 2000 추계학술발표대회 및 Bio-Venture Fair*, 769~772.
- 임상빈, 좌미경. 1999. 알긴산소다를 이용한 멸치어유의 미세캡슐화. *한국식품영양과학회지*, 28(4), 890~894.

- 장판식, 하재석. 2000. 반응표면분석법에 의한 정제어유 미세캡슐화 공정의 최적화 및 미세캡슐 저장안정성 분석. *한국식품과학회지*, 32(3), 646~653.
- 정보영. 1996. 수산가공 부산물의 유효이용-어유를 중심으로-. *해양산업연구소보*, 1, 53~64.
- 정수환, 박중근. 1995. 전세포 고정화 기술의 응용. *Biotechnology News*, 2(4), 339~347.
- 조영희, 신동석, 박지용. 2000. 향기성분 미세캡슐화를 위한 유화 및 분무건조 공정 최적화. *한국식품과학회지*, 32(1), 132~139.