

알긴산소다를 이용한 멸치어유의 미세캡슐화

임상빈[†] · 좌미경

제주대학교 식품공학과

Microencapsulation of Anchovy Oil by Sodium Alginate

Sangbin Lim[†] and Mi-Kyung Jwa

Dept. of Food Science and Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

Abstract

Microencapsulation of anchovy oil as a core material in sodium alginate as a wall material was investigated. Microencapsulation was accomplished by injecting an oil/water emulsion, consisting of a mixture of liquefied sodium alginate and emulsifier, under high pressure through an orifice submerged in a calcium lactate solution. Microcapsules suspended in a dispersion fluid were observed under a fluorescence microscope to verify the presence of the capsules and to note coalescence or degradation of the capsules. Optimum conditions for microencapsulation of anchovy oil were obtained when 1.0% aqueous solution of sodium alginate contained 3% of a 1:1 ratio of ESPR-25(polyglycerine + polylinoleate) and TW-20(sorbitan laurate + ethylene oxide) as an emulsifier in terms of capsule size and size distribution, and emulsion stability. The airless sprayer produced microcapsules with a diameter between 15.9 and 73.9 μm with different concentration of a wall material. The optimum mixing ratio of wall material to core material was 90:10(wt/wt). 0.2% calcium lactate was appropriate as a dispersion fluid.

Key words: anchovy oil, microencapsulation, sodium alginate, emulsifier

서 론

어유에 함유되어 있는 all cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid(EPA, C20:5 ω 3)와 all cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid(DHA, C22:6 ω 3)는 혈액순환기 계통의 질병에 예방효과가 있으며, 특히 DHA는 두뇌인지질의 구성성분으로 유아의 두뇌발달 및 노인성 치매에 효과적이라는 연구결과로부터 이들이 건강식품 소재로 주목을 받고 있다(1). 그런데 어유중의 고도불포화지방산은 산소, 광선, 열에 민감하기 때문에 이들에 의하여 어취와 쓴맛이 유발된다. 이를 방지하기 위하여 어유의 미세캡슐화가 많이 시도되고 있는데, 직경이 5mm 이상인 macrocapsules는 0.5~1.0mm의 두꺼운 겹질로 둘러싸여 있기 때문에 소화도가 매우 낮아, 수십 μm 의 직경을 갖는 microcapsules를 제조하는 방법인 미세캡슐화(microencapsulation)가 많이 시도되고 있다(2).

캡슐화(encapsulation) 기술은 고체, 액체, 기체상의 물질을 특정 조건하에서 조절된 속도로 내용물을 방출할 수 있도록 어떤 물질이나 조직 내부에 포장하는 기술이다. 식품분야에서는 식품 첨가물 또는 식품 유용물질을 캡슐화함으로써 식품소재의 산화방지 및 보존성 향상을

변화하기 쉬운 식품소재의 안정화, 불필요한 냄새의 차단, 액상식품의 고형화 기능, 식품소재의 방출속도 조절, 제조공정의 개선 및 물성 향상 등의 장점이 있다(3).

캡슐소재로 많이 이용되고 있는 알긴산소다는 D-mannuronic acid와 L-glucuronic acid가 α -1,4-glycoside 결합으로 구성되어 있다. 알긴산소다는 친수성염의 형태로 물에 쉽게 수화되는데, 이 수용액에 칼슘이온을 첨가하면 열에 안정한 젤이 형성되며, 칼슘이온은 시간의 경과에 따라 alginate 내부로 확산되어 들어가 단단한 젤을 형성하기 때문에, 이 작용에 의하여 실온에서 점도가 높은 고지방식품을 캡슐화할 수 있다(4).

본 연구에서는 알긴산소다를 캡슐소재로 하여 알긴산소다의 농도, 유화제 종류와 첨가비율, 캡슐소재 용액과 어유의 비율, dispersion fluid의 농도를 달리하여 멸치어유의 미세캡슐화에 대한 최적 조건을 설정하였다.

재료 및 방법

멸치어유 제조

멸치어유는 1997년 4월에 어획된 멸치를 산지에서 구입하여 약 1.5kg씩 중기솥에서 찐 후 압착식 압착기로 착

[†]To whom all correspondence should be addressed

흡한 것을 hexane으로 추출한 후 40°C에서 회전진공증발 농축하여 갈색병에 넣고 head space를 질소가스로 치환한 후 약 -20°C에서 저장하면서 시료로 사용하였다.

캡슐소재 및 유화제

캡슐소재로는 알진산소다(sodium alginate)((주)현대화성)를 사용하였으며, 유화제로는 HLB(hydrophilic-hydrophobic balance) 값에 따라 ESPR-25(polyglycerine + polylinoleate, HLB=0.5), ES-7(glycerin monostearate, HLB=3.8~4.3), SPAN-60(sorbitan stearate, HLB=6.8~8.6), SE-11(sucrose fatty acid ester, HLB=11), TW-20(sorbitan laurate+ethylene oxide, HLB=16)((주)일신유화)을 사용하였다.

미세캡슐화

캡슐소재인 1% 알진산소다 용액은 알진산소다를 중류수에 가열교반하면서 용해한 후 Toyo No. 5A 여과자로 감압여과하여 제조하였다. 알진산소다 용액 90g에 어유 10g와 유화제를 3% 첨가하여 2분간 균질화(bio-mixer, Nissei, Japan)시킨 후 0.2% 젖산칼슘 용액 500ml에 air-less sprayer(No. 305E, Wagner Spray Tech. Co., USA)를 사용하여 분무하였다.

알진산소다의 농도로는 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%를, 유화제 종류로는 HLB 값이 다른 ESPR-25, ES-7, SPAN-60, SE-11, TW-20을, 유화제 농도로는 어유에 대하여 1, 3, 5, 8% 첨가하였고, 캡슐소재와 어유 비율로는 95:5, 90:10, 70:30을, dispersion fluid의 농도로는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4% 젖산칼슘 용액을 사용하였다. 제조된 분산액중의 미세캡슐은 캡슐의 생성여부와 안정성을 검사하기 위하여 형광현미경(Nikon Eclipse E600, Japan)을 사용하여 1,000배 배율로 검경을 실시하였고, 캡슐의 크기도 측정하였다.

알진산 bead는 1% 알진산소다 용액과 어유를 95:5, 90:10, 80:20, 70:30 비율로 혼합하고 2분간 균질화시킨 후 1.0%의 젖산칼슘 용액 250ml에 교반하면서 7ml/min 유속으로 적가하였다. 적가가 종료되면 생성된 bead를 수돗물로 세척한 후 중류수 250ml에 저장하였다. Bead의 경도는 레오메타로 Table 1의 조건에서 측정하였다.

결과 및 고찰

캡슐소재 농도의 선정

캡슐소재의 농도는 캡슐의 견고성과 핵물질을 캡슐 내에 유지하는 능력에 영향을 미치기 때문에 미세캡슐의 수율과 안정성에 중요한 요인으로 작용한다(2). 따라서 캡슐소재 농도가 미세캡슐화에 미치는 영향을 측정하기 위하여, 알진산소다의 농도를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%로 달리

Table 1. Conditions for hardness measurement of beads from sodium alginate

Instrument	Sun Rheometer (Compac-100, Japan)
Table speed	60
Graph speed	100
Load cell	1kg
Critical diameter	15mm
Sample height	3.5mm
Dept of plunging	0.5mm

한 용액 90g에 어유 10g와 유화제로 TW-20과 ESPR-25(1:1)를 3% 첨가하여 2분간 균질화시킨 후 0.2% 젖산칼슘 용액 500ml에 분무하였다. 현미경 검경 결과(Fig. 1) 여러 가지 상의 예별점으로 이루어져 있는데, 연속상은 물총이고 분산상은 어유를 알진산소다로 둘러싸고 있는 미세캡슐이다. 알진산소다의 농도가 낮을수록 입자크기는 커지고 입자수는 적은 반면, 알진산소다의 농도가 높을수록 입자크기는 작았고 많은 수의 입자들이 조밀하게 분포되어 있었다. 이로 보아 미세캡슐의 형태와 유화안정성은 알진산소다의 농도가 높을수록 양호하였으며, 외관상 용액의 색깔은 하얗고 어유 냄새가 적은 것으로 보아 미세캡슐화가 양호한 것으로 추정되었다. Sankarikutty 등(5)은 미세캡슐 제조시 캡슐소재의 농도가 너무 높은 경우에는 점도가 높아서 혼합효과가 저하되고, 반면에 농도가 너무 낮으면 핵물질과 균일한 혼합물을 제조하기 어렵고 유화안정성도 저하되는 것으로 알려져 있다. Chang (2)도 DHA를 waxy corn starch로 미세캡슐화하였을 때

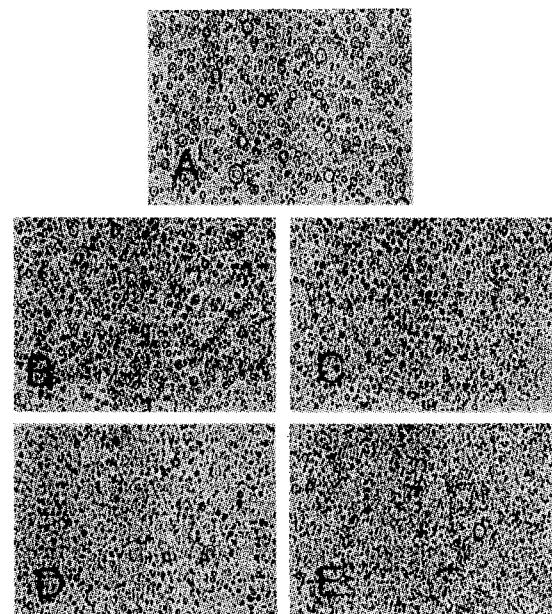


Fig. 1. Photomicrographs of sodium alginate microcapsules with various concentration of wall material (1000 \times magnification).

A: 0.2%, B: 0.4%, C: 0.6%, D: 0.8%, E: 1.0%

캡슐소재의 농도가 높을수록 미세캡슐의 형성이 양호하여 수율이 증가하였고, 0.4%에서는 수율이 약 92%였으며 그 이상의 농도에서는 수율이 더 이상 증가하지 않았다고 보고하였다.

알진산소다의 농도에 따른 미세캡슐의 입자크기 분포(Table 2)는 15.9~73.7 μm 로, 알진산소다의 농도가 높을수록 입자 크기는 작았고 균일하였으며, 농도가 낮을수록 불균일한 캡슐형태로 보아 캡슐소재의 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 상업적으로 생산되는 미세캡슐의 크기인 $200 \pm 30\mu\text{m}$ 보다는 작은 반면(6), Kim 등(7)이 1.5% agar에 0.5% gelatin을 첨가하여 heptadecaenoic acid를 미세캡슐화하였을 때의 입자 크기인 2~5 μm 보다는 컸다.

유화제의 선정

멸치어유의 미세캡슐화에 적합한 유화제를 선정하기 위하여 HLB 값이 다른 유화제 종류별로(ESPR-25, ES-7, SPAN-60, SE-11, TW-20) 3% 첨가하여 멸치어유를 1% 알진산소다 용액에 미세캡슐화하여 현미경 검정하였다(Fig. 2). ESPR-25(A)는 미세캡슐 입자들이 서로 뭉쳐져 있었다. ES-7(B)은 입자들이 뭉쳐져 있는 않았지만 빈 공간이 많았고, 미세한 입자들이 많이 분포되어 있었지만 타원형이 아닌 큰 입자들도 균데 분포되어 있었다. SPAN-60(C)은 입자들의 크기가 대·중·소로 이루어져 서로 다소 뭉쳐져 있었으며 그 결과 빈 공간이 많았다. 육안 관찰 결과 SPAN-60(C)은 상층이 작은 입자의 응고물로 이루어져 있었으며 전체의 2/3을 차지하였다. SE-11(D)은 입자크기가 가장 작고 입자수가 가장 많았고 조밀하게 분포되어 있었다. TW-20(E)은 입자크기가 SE-11처럼 작았지만 입자수는 적었다.

다른 유화제를 혼합하여 사용하는 경우에는 단독으로 사용하는 경우 보다 애밀전의 안정성을 증가시키는 것으로 알려져 있다(8). 따라서 ESPR-25와 TW-20을 1:1로 첨가하여 미세캡슐을 제조하였는데(F), 그 결과 SE-11(D)에 비하여 입자크기는 비슷하였지만 입자수는 적었으며, TW-20(E)에 비하여 입자크기는 작았지만 입자수가 많았다. 결국 HLB 값이 높은 유화제일수록 캡슐의 크기와 형태가 미세하고 균일하여 우수한 유화안정성을 나타낸 반면, HLB 값이 낮은 유화제의 경우에는 불균일한 미

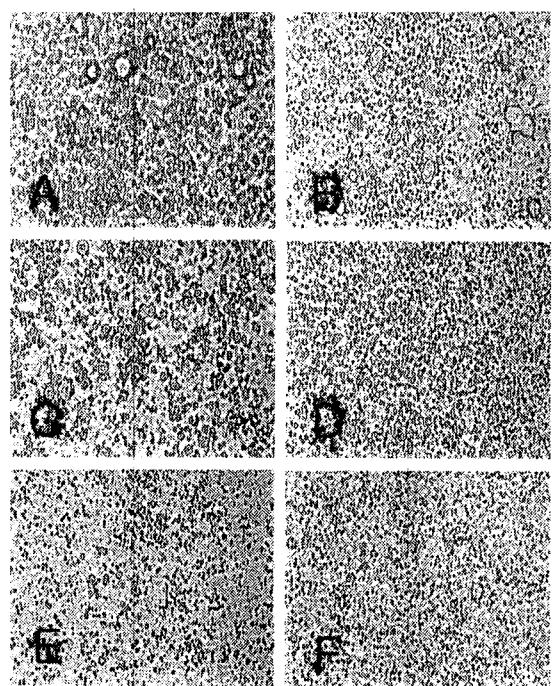


Fig. 2. Photomicrographs of sodium alginate microcapsules with various emulsifiers(1000 \times magnification).

A: ESPR-25, B: ES-7, C: SPAN-60, D: SE-11, E: TW-20, F: ESPR-25 + TW-20

으로 나타났다. 알진산소다를 멸치어유의 캡슐소재로 이용하는 경우에는 입자수나 크기 면에서 SE-11이 가장 우수하였다. 유화제 종류에 따른 미세캡슐의 입자크기 분포는 9.9~77.4 μm 였으며, 유화제의 HLB 값이 높을수록 미세캡슐의 입자크기는 작았다(Table 3).

Chang(2)은 DHA를 waxy corn starch로 미세캡슐화하여 유화제의 종류에 따른 수율을 측정한 결과 HLB가 15보다 높은 유화제를 사용하였을 때는 수율이 90% 이상인 반면, HLB가 5 이하인 유화제는 수율이 50% 이하로 감소하였다. 그 이유는 HLB가 5보다 적은 유화제는 친수성이기 때문에 water in oil emulsion을 안정화시키는 반면, HLB가 15 이상인 유화제는 친수성이기 때문에 oil in water emulsion을 안정화시키는 경향과 관련이 있다. 특히 TW20과 TW85를 혼합하여 사용하였을 때 수율이 97.5%까지 증가하였는데, 이는 두 종류의 유화제에 의한

Table 2. Particle size distribution of sodium alginate microcapsules with various concentration of wall material

Conc. of sodium alginate(%)	Particle size(μm)
0.2	45.8~73.7
0.4	33.1~56.0
0.6	17.9~40.3
0.8	14.0~30.4
1.0	15.9~24.6

Table 3. Particle size distribution of sodium alginate microcapsules with various emulsifiers

Emulsifier type	HLB value	Particle size(μm)
ESPR-25	0.5	43.9~63.7
ES-7	3.8~4.3	42.3~77.4
SPAN-60	6.8~8.6	32.4~50.3
SE-11	11	20.1~32.1
TW-20	16	9.9~21.4
ESPR-25 + TW-20	--	15.9~24.6

synergistic effect 때문이라고 보고하였다.

유화제 농도의 선정

멸치어유의 미세캡슐화에 적합한 유화제 첨가량을 결정하기 위하여 유화제(SE-11)를 어유에 대하여 1, 3, 5, 8% 첨가하여 멸치어유의 미세캡슐을 제조한 후 현미경 검정하였다(Fig. 3). 유화제 농도 1%(A)에서는 입자수가 적었고 큰 입자들도 분포되어 있었다. 반면 5% 이상(C, D)에서는 미세캡슐의 입자들이 서로 엉긴 상태로 존재하여 빈 공간을 관찰할 수 있었다. 유화제 농도가 3%인 경우에는 입자들이 가장 조밀하게 분포되어 있었다. 이로 보아 멸치어유의 미세캡슐화에 적당한 유화제의 농도가 있다는 것을 알 수 있었다. Mutka와 Nelson(9)은 향기 성분을 탄수화물로 미세캡슐화하였을 경우에 유화제 농도를 1.9%에서 3.9%로 증가시켰을 때 미세캡슐의 수율이 감소하였으며, Kim 등(7)도 어유를 waxy corn starch로 미세캡슐화시켰을 때 HLB가 6.0과 8.0인 F50과 F70을 첨가한 처리구에서는 유화제 농도가 증가할수록 수율이 감소하였다고 보고하였다.

캡슐소재와 어유의 비율 선정

첨가되는 핵물질의 비율은 에멀젼 형성과 안정성에 중요하며, 미세캡슐의 밀도와 크림화율에도 영향을 미친다(2). 따라서 캡슐소재 용액과 어유의 비율을 70:30, 90:10, 95:5로 달리하여 유화제로 ESPR-25와 TW-20을 1:1로 혼합하여 어유에 대하여 3% 첨가하여 미세캡슐화하여 현미경 검정하였다(Fig. 4). 어유의 첨가 비율이 낮을수록 입자크기는 컷으며 입자수는 적었고 군데군데 빈 공간이 관찰되었다. 알진산소다 용액과 어유의 비율이 70:30인 경우는 작은 입자들이 매우 조밀하게 분포되어 있었다. 어유 첨가량이 많으면 미세캡슐이 많이 형성되었지

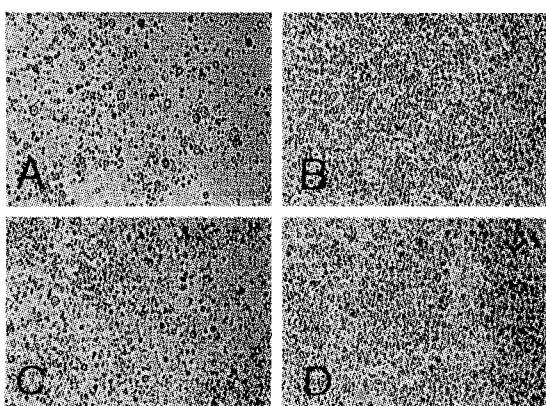


Fig. 3. Photomicrographs of sodium alginate microcapsules with various concentration of emulsifier (SE-11) (1000 \times magnification).
A: 1%, B: 3%, C: 5%, D: 8%

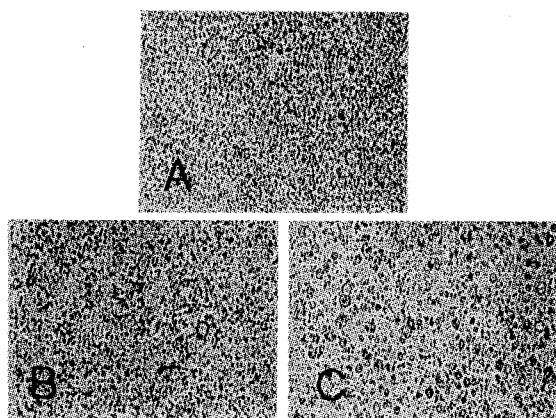


Fig. 4. Photomicrographs of microcapsules with different ratio of sodium alginate solution to oil (1000 \times magnification).

A: 70:30, B: 90:10, C: 95:5

만 수율이 저하되어 어유냄새가 나는 반면, 어유 첨가량이 적으면 수율이 높은 것 등을 고려하여 알진산소다 용액과 어유의 비율을 90:10으로 하였다.

Chang(2)은 어유를 waxy corn starch로 미세캡슐화하였을 때 어유의 첨가비율이 높을수록 미세캡슐되는 어유의 절대적인 양은 증가하였지만 수율은 감소하였으며, 캡슐의 견고성이 저하되었다고 보고하였다.

알진산소다 bead인 경우는 육안관찰 결과 어유 첨가비율이 높을수록 bead의 색이 짙은 황색을 띠었다. 어유의 첨가 비율별로 제조한 알진산소다 bead의 경도를 측정한 결과(Table 4) 어유의 첨가 비율이 높을수록 bead의 경도가 감소하였다. 현미경 검정 결과(Fig. 5) 어유 비율이 높을수록 큰 입자들이 많이 분포되어 있었고, 그 결과 bead 내에 어유가 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다. Mutka와 Nelson(9)은 향기성분을 탄수화물로 미세캡슐화시킬 때 핵물질인 향기성분의 함량을 20에서 30%로 증가시켰을 때 수율이 직선적으로 감소하였다고 보고하였다.

Dispersion fluid 농도의 선정

Dispersion fluid로서 젖산칼슘의 농도를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4%로 달리하여 멸치어유를 미세캡슐화한 후 현미경 검정을 실시하였다(Fig. 6). 젖산칼슘의 농도가 높을수록 입자크기는 작았고 조밀하게 분포되어 있었으나, 0.3%

Table 4. Hardness of sodium alginate bead with different ratio of sodium alginate to anchovy oil

Ratio of sodium alginate to oil	Hardness(g/cm ²)
95 : 5	622
90 : 10	615
80 : 20	590
70 : 30	536

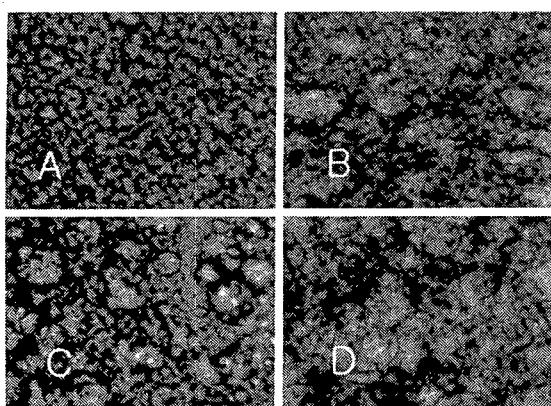


Fig. 5. Photomicrographs of beads with different ratio of sodium alginate solution to oil(400 \times magnification).

A: 70:30, B: 80:20, C: 90:10, D: 95:5

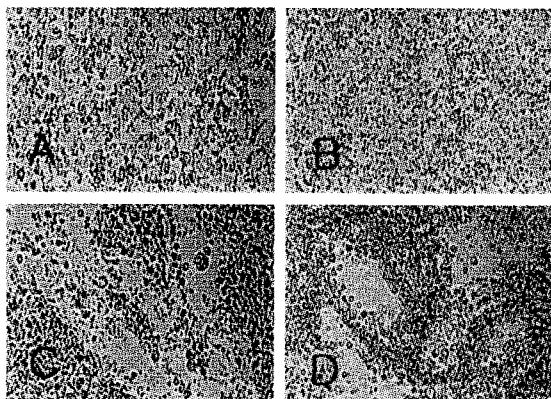


Fig. 6. Photomicrographs of sodium alginate microcapsules with various concentration of a dispersing fluid(calcium lactate)(1000 \times magnification).

A: 0.1%, B: 0.2%, C: 0.3%, D: 0.4%

이상에서는 입자들이 서로 엉겨 붙어 있어 빈 공간을 많이 관찰할 수 있었다. 따라서 dispersion fluid인 젖산칼슘의 농도로는 0.2%가 가장 적당하였다.

요약

멸치어유를 캡슐소재의 농도, 유화제의 종류와 첨가비율, 캡슐소재 용액과 어유의 비율, dispersion fluid의 농도를 달리하여 미세캡슐화를 시도하였다. 캡슐소재로는 알진산소다를 사용하였는데, 캡슐소재의 농도에 따른 미세캡슐의 입자크기는 15.9~73.7 μm 였으며, 알진산소다의 농도가 높을수록 입자크기는 작았고 많은 수의 입자들이 조밀하게 분포되어 있어 캡슐소재의 안정성이 우수하였는데, 알진산소다의 농도로는 1%가 적당하였다.

다. 유화제 종류에 따른 미세캡슐의 입자크기 분포는 9.9~77.4 μm 였으며, 유화제의 HLB 값이 높을수록 미세캡슐의 크기와 형태가 미세하고 균일하여 우수한 유화안정성을 나타내었는데, 유화제 종류로는 ESPR-25와 TW-20을 동일비율로 첨가하여 제조하였을 때가 가장 우수하였고, 유화제 농도로는 3%가 가장 적당하였다. 캡슐소재 용액과 어유의 비율은 어유 첨가량이 많으면 미세캡슐이 많이 형성되었지만 수율이 저하되어 어유냄새가 나는 반면, 어유 첨가량이 적으면 수율이 높았는데, 90:10이 가장 적당하였다. Dispersion fluid 농도는 젖산칼슘의 농도가 높을수록 입자크기는 작았고 조밀하게 분포되어 있었는데, 0.2% 젖산칼슘이 미세캡슐의 입자크기와 분포에서 가장 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 농림수산부에서 시행한 수산특정연구사업(수출용 수산 신제품 개발) 지원으로 수행된 연구결과의 일부로 이에 감사드립니다.

문현

- Kinsella, J. E. : Food lipids and fatty acids: Importance in food quality, nutrition, and health. *Food Technol.*, **42**, 124-149(1988)
- Chang, P. S. : Microencapsulation and oxidative stability of DHA. In "Flavor and lipid chemistry of seafoods" Shahidi, F. and Cadwallader, K. R.(eds.), Chap. 22, ACS Symp. Series, No. 674, American Chemical Society, pp.264-273(1997)
- Reineccius, G. A. : Controlled release techniques in the food industry. In "Encapsulation and controlled release of food ingredients" Risch, S. J. and Reineccius, G. A.(eds.), ACS Symp. Series 590, American Chemical Society, Washington, D.C., pp.8-25(1995)
- Shahi, F. S. and Han, X. : Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. in Food Sci. Nutr.*, **33**, 501(1993)
- Sankarikutty, B., Sreekumar, M. M., Narayanan, C. S. and Mathew, A. G. : Studies on microencapsulation of cardamom oil by spray drying techniques. *J. Food Sci. Technol.*, **25**, 352-356(1988)
- Jackson, L. S. and Lee, K. : Microencapsulated iron for food fortification. *J. Food Sci.*, **56**, 1047-1050(1991)
- Kim, C. H., Lee, K. W., Baick, S. C., Kwak, H. S. and Kang, J. O. : Studies on the microencapsulation of ω -3 polyunsaturated fatty acid. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, **28**, 743-749(1996)
- Magee, Jr. E. L. and Olson, N. F. : Microencapsulation of cheese ripening systems: formation of microcapsules. *J. Dairy Sci.*, **64**, 600-610(1981)
- Mutka, J. R. and Nelson, D. B. : Preparation of encapsulated flavors with high flavor level. *Food Technol.*, **42**, 154-157(1988)