

## 에멀션-내부 젤화에 의한 알긴산 칼슘 마이크로캡슐의 제조 및 특성

박수진<sup>†</sup> · 강진영

한국화학연구원 화학소재연구부

(2005년 2월 25일 접수, 2005년 7월 12일 채택)

### Preparation and Characterization of Calcium Alginate Microcapsules by Emulsification-Internal Gelation

Soo-Jin Park<sup>†</sup> and Jin-Young Kang

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

Yusong, Deajeon 305-600, Korea

(Received February 25, 2005; accepted June 12, 2005)

**초록 :** 본 실험에서는 레몬 오일을 함유한 알긴산 칼슘 마이크로캡슐을 에멀션-내부 젤화법으로 제조하였으며, 방출실험을 통하여 아로마테라피의 가능성에 대해 살펴보았다. 적외선분광분석(FT-IR)과 시차주사열량계(DSC)를 통해 레몬 오일의 봉입 여부를 확인하였고, 제조된 마이크로캡슐의 직경 및 형태를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 제조된 마이크로캡슐은 평균 4~7  $\mu\text{m}$  직경 및 50~85%의 캡슐화를 보였으며, 37  $^{\circ}\text{C}$ 에서 적외선 수분계(IMDB)를 통한 방출실험 결과, 알긴산 및  $\text{CaCl}_2$ 의 농도가 증가할수록 가교밀도가 증가하므로 레몬 오일의 방출률이 감소함을 관찰할 수 있었다. 또한, 물리적 압력을 통한 방출실험을 실시함으로써, 캡슐벽의 붕괴와 방출속도가 외부적인 요인에 의해 방출속도를 제어할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract:** In this work, the calcium alginate microcapsules containing lemon oil were prepared by emulsification-internal gelation, and their potential use as aromatherapy was examined by the controlled release system. The lemon oil encapsulated in the alginate was successfully observed by Fourier transform (FT-IR) spectroscopy and differential scanning calorimeter (DSC) measurements. Analysis of the diameters and shapes of microcapsules was conducted by scanning electron microscopy (SEM). The mean diameters ranging from 4 to 7  $\mu\text{m}$  and encapsulation yield ranging from 50 to 85% were obtained. The controlled release of the lemon oil at 37  $^{\circ}\text{C}$  was demonstrated by the infrared moisture determination (IMDB). It was found that the amount of released lemon oil decreased with increasing concentrations of alginate and  $\text{CaCl}_2$  due to the higher the cross-linking density of the capsules prepared. The oil release from the capsule was measured as a function of physical force. We confirmed that the external factor could control the collapse of capsule wall and the release rate.

**Keywords:** calcium alginate, microcapsule, emulsification-internal gelation, infrared moisture determination.

### 1. 서론

마이크로캡슐은 약 50~2 mm 크기를 가지는 구형입자로 내부 활성 물질과 이 활성물질을 둘러싸는 외부물질로 이루어지며, 내부 활성물질은 외부의 압력, 열, 빛, 또는 산 등과 같은 외부의 환경 조건에 따라 외부물질에 존재하는 구멍(pore)을 통하여 내부 활성물질이 서서히 방출된다.<sup>1,2</sup> 이러한 마이크로캡슐은 펜과 같은 압력을 주는 물질에 의해 마이크로캡슐이 방출되는 복사지와 같은 제지분야, 캡슐화를 통하여 자연산 연어알과 같은 맛을 지닌 인공 연어알과 같은 식품분야에서 활용되고 있다. 또한, 내부 활성물질의 지속적인 방출 및 외부환경으로부터의 보호 등의 목적으로 의약, 화장품, 그리고 농약 등 다양한 분야에서 적용되고 있다.<sup>3,5</sup>

심물질인 레몬 오일은 정유의 일종으로서, 정유의 방향성분을 이용하여 코의 후각신경이나 피부를 통해 흡입하여 질병을 예방하고 건강을 유지하는 자연요법인 아로마테라피에 유용하게 사용된다.<sup>6,8</sup> 외부물

질로 사용된 알긴산은 guluronic(G) unit와 manuronic(M) unit의 두 성분으로 이루어진 직쇄형 polysaccharide의 공중합체의 일종으로 알긴산 수화젤의 물리적 성질은 M과 G의 구성에 의해 결정되며, 알긴산의 M/G 비, M과 G의 사슬의 분포는 어떠한 해조류에서 추출했느냐의 여부에 따라 달라진다고 한다.<sup>9,12</sup> 또한, 알긴산의 G 함유량이 많을수록 좀 더 굳은 다공성 젤의 형성과 젤 상태를 오랫동안 유지하는 경향이 강하며, 2가 양이온으로 가교되어 있는 동안 과도한 팽윤과 수축이 발생하지 않고 본래의 형태를 유지한다고 한다.<sup>13</sup> 이에 반해, M의 함유량이 많을수록 유연하며 기공이 적은 젤을 형성하며, 젤이 쉽게 허물어지고 양이온으로 가교된 후에도 팽윤과 수축이 쉽게 일어나는 경향을 나타낸다.<sup>13</sup> 이러한 알긴산의 젤화는 2가 양이온 즉, G가 2가 양이온과 반응하여 V 모양의 구멍을 가지는 egg-box 모델의 3차원의 입체 구조를 형성함에 따른 것이라고 한다.<sup>14,15</sup>

칼슘염을 이용한 알긴산 머릿구는 Chan 등의<sup>16</sup> 외부 젤화법 또는 Poncet 등<sup>17,18</sup> 내부 젤화법에 의해 제조된다. Poncet 등이<sup>17,18</sup> 소개한 내부 젤화법, 즉 에멀션-내부 젤화법은 젤화제인 칼슘염을 사용하여 내부 젤화 과정을 거친 후, calcium chloride를 가하여 완전한 가교를 시

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: psjin@kriict.re.kr

행하는 것이다. 그러나, 이러한 내부 젤화법은 덩어리상의 미립구 제조와 과량의 칼슘염을 사용해서 단단한 미립구를 제조해야 하는 등의 단점이 있다.<sup>19</sup> 이러한 문제점을 개선하기 위해 여러 종류의 칼슘염 및 calcium chloride 외에도 glutaraldehyde, iso-propyl alcohol 등의 가교제를 사용한 알긴산 미립구 제조 방법들이 보고되고 있다.<sup>20-23</sup>

본 실험에서는 에멀션화-내부 젤화를 바탕으로 acetic acid를 포함한 soybean oil bath하에서 2차 가교를 시행하여 좀 더 안정한 마이크로캡슐을 제조하였으며, 알긴산의 농도, soybean oil bath의 온도 변화, 그리고 2차 가교제의 농도의 인자들을 고려하여 마이크로캡슐 제조 및 온도와 압력에 따른 방출 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 실험에서는 심물질인 레몬 오일은 Bolak에서, 벽재 물질로서 천연고분자인 알긴산 나트륨과 계면활성제로 Tween-80과 Span-80을 Showa Chem.에서 구입하여 사용하였다. 가교제로 calcium carbonate(Samchun Pure Chem.)와 calcium chloride(Junsei Chem.)를 사용하였으며, 2차 가교가 시행되는 bath상의 물질인 soybean oil은 Wako Pure Chem. Ind.에서, acetic acid는 Showa Chem.에서 구입하여 이용하였다.

### 2.2 마이크로캡슐의 제조

0.5~3 wt%의 알긴산 나트륨 20 mL와 Tween-80, 레몬 오일 10 mL와 Span-80을 각각 10분 동안 고속 교반하여 유화 과정을 거친 후 완전히 유화된 알긴산 나트륨 수용액에 레몬오일을 천천히 적하하여 O/W 에멀션을 형성하였다. 이때, 사용된 Span-80과 Tween-80의 계면활성제는 Span-80 : Tween-80=4:6, value of hydrophile lipophile balance(HLB)=10.7를 사용하였다. 이 O/W 에멀션을 10분 동안 고속 교반한 후 여기에 3 wt% calcium carbonate를 가하여 1차 가교를 진행하였으며, 위의 모든 과정은 ice bath하에서 시행하였다. Calcium carbonate를 가하여 1차 가교된 calcium alginate 수용액을 35 °C의 soybean oil bath에 천천히 적하하여 1시간 동안 교반 후, 6 mL의 0.5~3 wt% CaCl<sub>2</sub>를 가하여 2차 가교를 진행하였다. 이때, soybean oil bath는 아세트산을 이용하여 pH 4로 보정하여 사용하였다. 이를 충분한 교반 후, soybean oil bath에 증류수를 가하여 냉장 보관 후 유상을 제거 및 1 wt% Tween-80을 포함한 2 wt% CaCl<sub>2</sub> 가교제 수용액으로 세척하여 30 °C에서 건조하였다.

### 2.3 FTIR 분석 및 열 분석

제조된 마이크로캡슐의 레몬 오일의 봉입 여부를 확인하기 위해 알긴산 나트륨, 레몬 오일, 레몬 오일을 함유하지 않은 알긴산 비드, 그리고 마이크로캡슐을 KBr법을 이용하여 IR(Digital FRS-80, Bio-Rad, scan range: 400~4000 cm<sup>-1</sup>)을 측정하여 비교-분석하였다. 또한, 제조된 마이크로캡슐의 열적 특성을 살펴보기 위해 시차주사열량계(Perkin Elmer DSC-6)를 사용하여 20 °C/min의 승온 속도로 상온에서 400 °C까지 측정하였다.

### 2.4 마이크로캡슐의 형태분석 및 입도분석

여러 인자들에 따른 마이크로캡슐의 형태 및 입자의 크기를 측정하기 위해 주사전자 현미경(SEM, JEOL JXA 840A)을 사용하였으며 이때, 대략 100개의 구형상의 입자 크기를 측정하여 마이크로캡슐의 입도를 살펴보았다.

### 2.5 마이크로캡슐의 방출거동

마이크로캡슐내의 레몬 오일의 방출거동은 적외선 수분계(IMDB,

FD-720, Kett)를 이용하여 37 °C에서 시행하였으며, 오일의 방출률( $\Psi$ )은 다음 식 (1)과 같다.<sup>24</sup>

$$\Psi(\%) = \frac{W_m(0) - W_m(t)}{W_m(0) - W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $t$ 는 시간을 나타내며  $W_m(0)$ 와  $W_m(t)$ 는 각각 초기 및 시간의 변화에 따른 마이크로캡슐의 무게를 말한다. 또한  $W_0$ 는 150 °C에서 1시간 동안 보관하여 레몬 오일이 완전히 방출된 마이크로캡슐의 무게, 즉 알긴산의 무게를 나타낸다.

또한, 마이크로캡슐의 압력에 따른 방출거동을 관찰하기 위해 3.3~5.6×10<sup>2</sup> J/cm<sup>2</sup>의 압력을 5분 동안 가한 뒤, IMBD를 이용하여 방출거동을 살펴보았다.

### 2.6 알긴산 필름의 제조 및 기계적 물성

0.5~3 wt%의 알긴산 나트륨 수용액을 제조하여 이를 70 °C 오븐에서 24시간 동안 건조하여 농도에 따른 알긴산 필름을 제조하였다. 제조된 알긴산 필름에 0.5~3 wt%의 CaCl<sub>2</sub>를 가하여 2시간 동안 가교를 진행하였다. 충분히 가교된 알긴산 필름을 증류수로 세척하여 필름에 남아있는 CaCl<sub>2</sub>를 제거하였으며, 이를 40 °C에서 건조하여 가교된 알긴산 필름을 제조하였다. 제조된 알긴산 필름의 알긴산과 가교제의 영향을 관찰하기 위하여 기계적 물성을 측정하였다. 즉, 1×3 cm의 제조된 필름을 만능 재료 시험기(Universal Testing Machine #1125, Lloyd LR 5K)를 통해 crosshead speed가 각각 50 mm/min으로 실험하여 인장강도(tensile strength)와 과단시의 연신율(elongation)의 변화를 고찰하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 FT-IR 분석 및 열적 특성

Figure 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 알긴산 나트륨은 3453 cm<sup>-1</sup>에서 OH-, 1622 cm<sup>-1</sup>에서 HC=O, 1400~1000 cm<sup>-1</sup>에서 -COOH와 -COO의 특성 피크를 가진다. 심물질로 사용된 레몬 오일은 3100~2800 cm<sup>-1</sup>에서 C=C와 -CH<sub>3</sub>, 대략 1740 cm<sup>-1</sup>에서 -C=O의 특성 피크를 나타낸다. 또한, 1500~700 cm<sup>-1</sup>의 영역은 지문(fingerprint)영역으로 이 영역에서의 흡수띠는 여러 상호 작용들로 인해 복잡적으로 생긴 것이며, 이는 분자의 전체 골격구조에 의존하는 것으로 이 영역에서의 스펙트럼의 정확한 해석에는 어려움이 따른다. 레몬 오일을 함유하지 않은

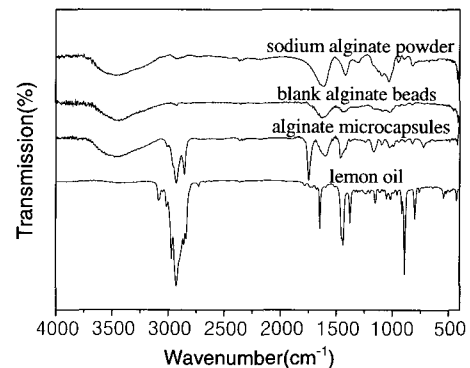


Figure 1. FTIR spectra of sodium alginate powder, blank alginate beads, alginate microcapsules, and lemon oil.

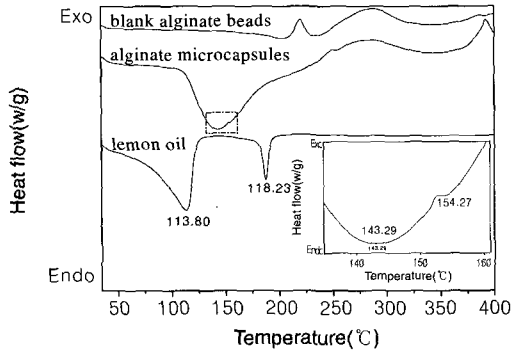


Figure 2. DSC thermograms of blank alginate beads, alginate microcapsules, and lemon oil.

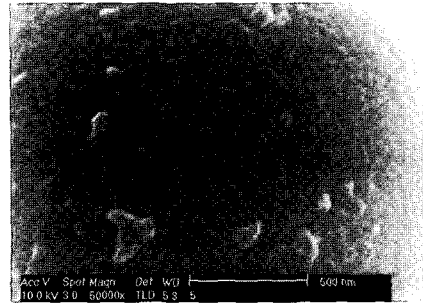
알긴산 비드의 경우  $1400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서  $-\text{COOH}$ 와  $-\text{COO}^-$ 의 특성 피크의 세기가 감소함을 관찰할 수 있었으며, 이는 calcium ion과 알긴산과의 반응 즉, 가교반응에 기인한 것으로 생각된다. 또한, 에멀션-내부 젤화법으로 제조한 마이크로캡슐은 알긴산 나트륨의 고유 피크인  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HC(=O)-}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}^-$ 의 피크와  $3100\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  영역에서  $\text{C=C}$ 와  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{C=O}$ 의 레몬 오일의 고유 피크가 나타나는 것으로 보아 레몬 오일이 알긴산에 봉입된 것으로 판단되며, 레몬 오일의 고유 피크가 마이크로캡슐의 피크 내에 나타나는 것으로 보아 레몬 오일과 알긴산 사이에 화학적 반응에 의한 상호작용이 일어나지 않음으로 판단된다.

Figure 2는 제조된 마이크로캡슐의 열적 특성을 알아보기 위해 DSC를 측정된 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이, 레몬 오일은  $113.80\text{ }^\circ\text{C}$ 와  $118.23\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 레몬 오일 특유의 흡열 피크를 가짐을 확인할 수 있었으며, 레몬 오일을 함유하지 않은 알긴산 비드의 경우 대략  $200\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 흡열 피크가 관찰되었다. 본 실험에서 제조한 마이크로캡슐의 경우 레몬 오일을 담지하고 있기 때문에 레몬 오일의 흡열 피크 두 부분을 DSC 상에서 관찰된다. 이는 Figure 2를 통해, 레몬 오일을 담지한 알긴산 마이크로캡슐은  $143.29\text{ }^\circ\text{C}$ 와  $154.27\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 레몬 오일의 방출에 의해 흡열 피크가 나타남을 관찰할 수 있었으며, 약  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 부터 서서히 벽체 물질인 알긴산의 파괴에 의해 또 다른 흡열 피크를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 제조된 마이크로캡슐이 레몬 오일과 알긴산으로 구성됨을 확인할 수 있었다.

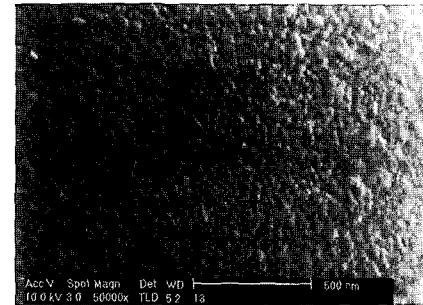
### 3.2 마이크로캡슐의 형태분석

#### 3.2.1 온도의 영향

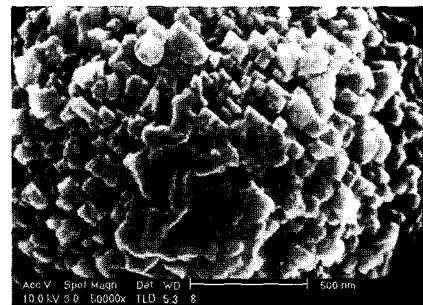
젤화제인  $\text{CaCO}_3$ 는 산성인 조건에서 해리되어, 2가의 양이온인 칼슘 이온과 알긴산의 반응으로 내부 젤화를 진행시킨다. 이러한 내부 젤화의 부산물로 이산화탄소가 발생되며, 이로 인해 캡슐에 기공이 발생하게 된다.<sup>25</sup> 따라서 본 실험에서는, 이산화탄소의 발생을 촉진시키기 위해 온도 변화를 통해 마이크로캡슐을 제조하였으며, SEM을 통해 표면 morphology를 관찰한 결과 Figure 3을 얻을 수 있었다.  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 제조된 마이크로캡슐은 균일하지 못한 기공의 분포 및 매끄럽지 못한 표면을 관찰할 수 있었으며,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 표면이 울퉁불퉁한 마이크로캡슐을 얻을 수 있었다. 이와 달리  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 의 경우는 균일한 나노 크기의 기공 분포와 매끄러운 표면을 가진 마이크로캡슐을 제조할 수 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 발생이 활발해지나 어느 이상의 온도에서는 알긴산과 레몬 오일 또한 온도의 영향을 받아 캡슐의 형태가 변하는 것으로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. SEM photographs of microcapsules surface morphology by different kinds of temperature; (a)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , and (c)  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

또한, 온도가 마이크로캡슐의 형성에 미치는 영향을 SEM으로 관찰한 결과 Figure 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 그림에서와 같이, 알긴산 마이크로캡슐은  $25, 35\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 구형의 입자를 형성하며  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 의 경우 입자크기가 균일한 마이크로캡슐을 제조할 수 있었다. 이와 달리  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 의 경우 입자크기가 불균일하거나 높은 온도의 영향으로 알긴산이 레몬오일을 제대로 봉입하지 못한 상태에서 가교제를 첨가함에 따라 알긴산 사슬간에 가교가 된 실과 같은 섬유상이 존재하는 등 구형의 입자 형성의 확인이 어려웠다. 이는 알긴산 젤 속으로 칼슘 이온의 빠른 확산을 위해서는 온도가 높을수록 좋지만,<sup>26</sup> 고온일수록 알긴산 에멀션의 점도가 감소함으로 인해 내부물질을 봉입하는데 어려움이 있는 것으로 판단된다. 따라서, 본 실험의 soybean oil bath는  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하여 실험을 진행하였다.

#### 3.2.2 알긴산 농도의 영향

본 실험에서 에멀션-내부 젤화법을 통해, 평균  $4\sim 7\text{ }\mu\text{m}$  직경을 가지는 마이크로캡슐을 제조할 수 있었으며, 외부물질의 농도 변화가 마이크로캡슐의 제조에 미치는 영향을 Table 1과 Figure 5를 통해 확인할

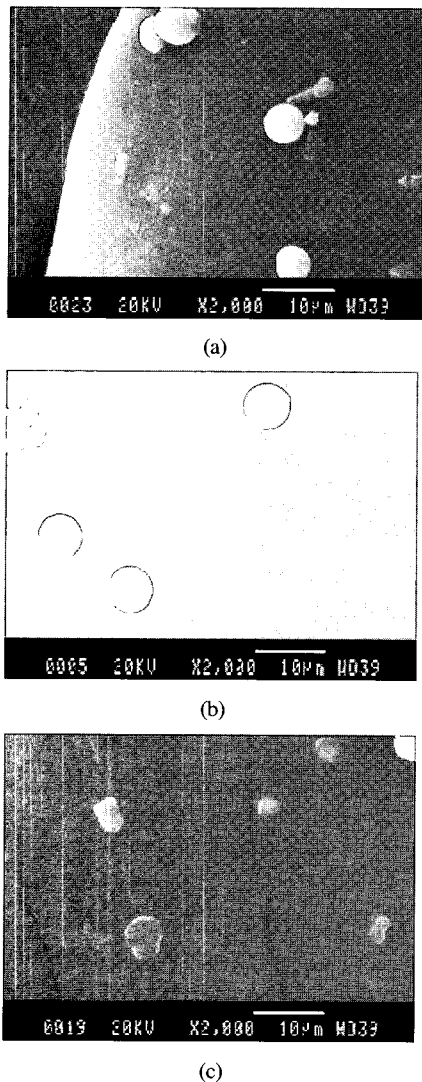


Figure 4. SEM photographs of microcapsules prepared by different kinds of temperature; (a) 25 °C, (b) 35 °C, and (c) 50 °C.

Table 1. Encapsulation Yield and Mean Diameter of Alginate Microcapsules

Concentration (%, w/w)		Encapsulation yield (%, w/w)	Mean diameter (µm)
CaCl <sub>2</sub>	Alginate	0.5	49.5
		1	60.0
		2	75.8
		3	85.2
Alginate	CaCl <sub>2</sub>	0.5	67.1
		1	75.8
		2	81.7
		3	82.4

수 있었다. 즉, 알긴산의 농도가 증가함에 따른 캡슐의 크기 변화는 미미하나, 알긴산의 농도가 증가할수록 마이크로캡슐 크기의 증가 및 다분산성을 관찰할 수 있었다. 이는 알긴산의 농도가 증가함에 따라

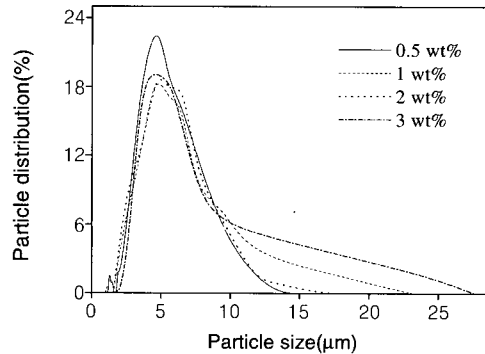


Figure 5. The effect of alginate concentration on the size distributions of microcapsules.

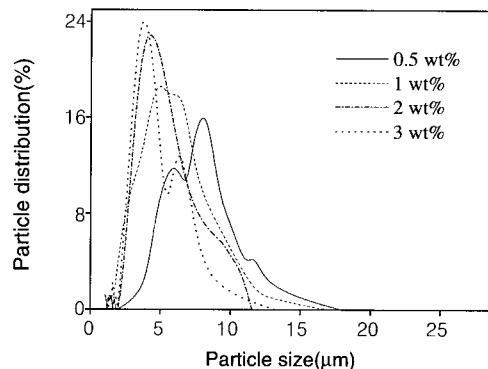


Figure 6. The effect of CaCl<sub>2</sub> concentration on the size distributions of microcapsules.

동시에 점도가 증가하여 계면활성제의 유효력을 감소시키므로, 에멀션 형성 시 생성되는 미셀의 크기가 증가하여 마이크로캡슐의 크기의 증가와 다분산성을 나타내는 것으로 사료된다.

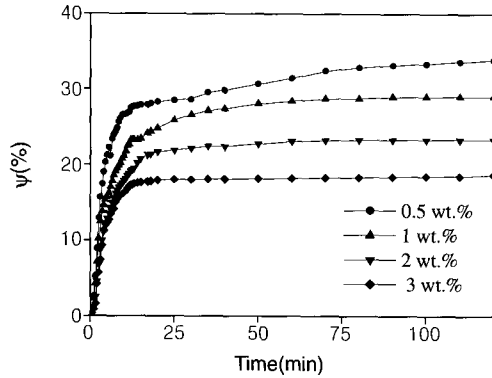
### 3.2.3 가교제 농도의 영향

가교제의 농도 증가에 따른 마이크로캡슐의 특성을 Table 1과 Figure 6을 통해 관찰할 수 있었다. 이는 알긴산 분자간의 결합은 칼슘 이온에 의해 형성되므로, 가교제의 농도 변화에 따른 마이크로캡슐 제조의 특성을 살펴 본 것으로, 가교제의 농도가 증가함에 따라 마이크로캡슐의 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 가교제의 농도가 증가함에 따라 알긴산 분자간에 결합할 수 있는 양의 증가 즉, 가교밀도가 증가하여 캡슐의 부피가 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 본 실험에서는 알긴산을 직접 CaCl<sub>2</sub> 수용액에 적하하는 것이 아니라, soybean oil bath하에서 젤화 과정이 진행된 마이크로캡슐을 CaCl<sub>2</sub>로 외부 가교를 진행하므로 알긴산을 직접 CaCl<sub>2</sub> 수용액에 적하하는 방법에 비해 CaCl<sub>2</sub>에 의한 영향이 그리 크지 않은 것으로 판단된다.

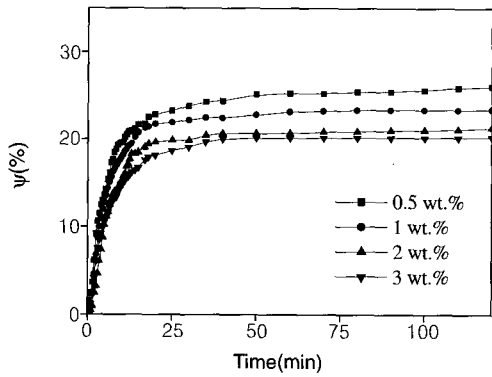
## 3.3 마이크로캡슐의 방출거동

### 3.3.1 농도의 영향

본 실험에서는 심물질로 레몬 오일을 사용하여, 캡슐화된 정유의 아로마테라피 가능성을 살펴 보기 위해 체온 즉, 37 °C에서의 방출특성을 살펴보았다. 즉, Figure 7은 알긴산의 농도와 CaCl<sub>2</sub>의 농도 변화에 따른 방출특성을 나타낸 것으로, 두 경우 모두 20분내에 18~33%의 최대 방출률을 보였다. 알긴산의 농도에 따른 방출특성을 살펴보기 위해 1 wt%의 CaCl<sub>2</sub>로 2차 가교를 시행하였으며 그 결과 제조된 마이크로캡슐의 방출거동은 Figure 7의 (a)를 통하여 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

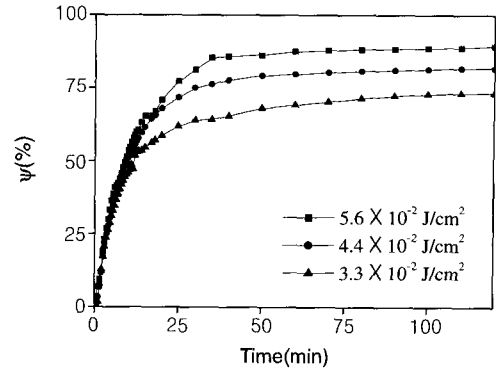
**Figure 7.** Change of lemon oil release from alginate microcapsules at 37 °C; (a) with various concentrations of alginate at constant CaCl<sub>2</sub> concentration of 1 wt% and (b) with various concentrations of CaCl<sub>2</sub> at constant alginate concentration of 2 wt%.

Figure 7의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이, 0.5 wt%의 알긴산을 사용하였을 경우 단위 시간당 가장 큰 폭의 방출특성을 보이는데 반해, 알긴산의 농도가 증가함에 따라 이와 반대의 경향성을 나타냈다. 이는 알긴산의 농도가 증가함에 따라 에멀션의 점도가 증가함으로써, 젤은 더욱 단단해지므로 가교된 알긴산 마이크로캡슐의 방출속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

또한, 가교제의 농도에 따른 마이크로캡슐의 방출특성을 살펴보기 위해 Figure 5에서 확인한 바와 같이, 알긴산의 농도가 2 wt%인 경우 높은 단분산성을 나타내므로 알긴산의 농도를 2 wt%로 고정하여 마이크로캡슐을 제조하였다. Figure 7의 (b)를 통하여 CaCl<sub>2</sub>의 농도에 따른 방출특성을 살펴보면, 0.5 wt%의 CaCl<sub>2</sub>를 사용한 경우 가교밀도가 다른 농도에 비해 낮으므로 최대의 방출속도를 보임을 확인할 수 있었다. 그러나, CaCl<sub>2</sub>의 농도 변화에 따라 최대 5% 정도의 낮은 방출률을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 CaCl<sub>2</sub>가 어느 이상의 농도에서는 외부 가교제로서의 영향력이 그리 크지 않음을 시사한다고 하겠다.

**3.3.2 물리적 압력의 영향**

지압에 의해 변형된 마이크로캡슐의 방출특성을 관찰하기 위해 마이크로캡슐에 3.3~5.5×10<sup>2</sup> J/cm<sup>2</sup>의 힘을 가하여 방출을 시행한 결과, Figure 8을 얻을 수 있었다. 즉, 물리적 압력을 캡슐에 가함으로써 캡슐벽의 붕괴를 촉진하여 압력을 가하지 않은 경우보다 40~60% 증가된 방출특성을 관찰할 수 있었다. Figure 8에 나타난 바와 같이, 초기



**Figure 8.** Change of lemon oil release from alginate microcapsules with various crushing force; alginate concentration, 2 wt% and CaCl<sub>2</sub> concentration, 1 wt%.

**Table 2. Tensile Strength and Elongation of Alginate Films**

Concentration (% w/w)		Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
CaCl <sub>2</sub>	Alginate 0.5	5.81	60.2
	1	26.0	62.8
	2	28.9	65.7
	3	40.1	78.1
Alginate	CaCl <sub>2</sub> 0.5	18.2	48.6
	1	28.9	65.7
	2	38.3	60.7
	3	54.0	40.3

10분 동안은 단위 시간당 가장 큰 방출을 보였으며 30분 이후에는 동일 압력에 대해서 지속적인 방출특성을 보였다. 초기의 큰 방출은 압력에 의해 파괴된 캡슐에서 유래한 레몬 오일이 공기 중으로 확산됨에 따른 것으로 판단된다. 또한, 가압의 세기가 증가할수록 방출속도가 증가함을 관찰할 수 있었으며 이를 통해 방출속도의 제어가 가능함을 확인할 수 있었다.

**3.4 알긴산 필름의 기계적 물성**

알긴산 농도와 가교제의 영향에 따른 알긴산 필름의 기계적 물성의 변화는 Table 2를 통해 확인할 수 있었다. 우선, 알긴산의 농도에 따른 기계적 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위해, 1 wt% CaCl<sub>2</sub>로 가교를 시행한 결과 알긴산의 농도에 따라 인장강도 및 파단시의 연신율이 증가됨을 관찰할 수 있었다. 이는 알긴산의 농도가 증가함에 따라 칼슘이온과의 반응이 활발하여 지고 젤화가 더욱 활발하게 진행됨에 따른 것으로 판단된다. 또한, 가교제인 CaCl<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 인장강도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 알긴산 필름의 가교밀도의 증가로 인장강도가 증가하는 것으로 판단되며, 이와 달리 2 wt%와 3 wt%의 CaCl<sub>2</sub>를 첨가한 경우 파단시의 연신율의 감소를 관찰할 수 있었는데 이는 충분한 가교로 인해 필름의 강성이 증가함에 따른 것이라 사료된다.

**4. 결론**

레몬 오일을 심물질로 하는 알긴산 칼슘 마이크로캡슐을 에멀션-내부 젤화법에 의하여 제조하여, 마이크로캡슐의 열적 특성 및 방출거동을 고찰하였다. 그 결과, FT-IR 분광분석을 통하여 심물질인 레몬 오

일이 마이크로캡슐에 함입되었음을 확인할 수 있었으며, DSC 분석을 통해 마이크로캡슐이 레몬 오일과 알긴산으로 구성됨을 확인할 수 있었다. 마이크로캡슐의 입자 분포와 평균 입자 크기는 알긴산의 농도가 증가함에 따라 그리고 가교제의 농도가 감소함에 따라 마이크로캡슐의 입자 분포와 평균 입자 크기가 증가함을 확인하였다. 또한, 레몬 오일 방출거동 실험을 통하여 알긴산 및  $\text{CaCl}_2$ 의 농도가 증가할수록 가교밀도의 증가로 레몬 오일의 방출률이 감소함을 관찰할 수 있었으며, 물리적인 압력을 통한 방출실험 결과, 캡슐벽의 붕괴 및 방출 속도가 외부적인 요인에 의해 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 알긴산의 농도와 가교제의 농도가 증가함에 따라 기계적 물성이 증가됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 기계적 물성의 증가는 알긴산 필름의 젤화의 정도와 가교밀도에 의존함을 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

1. T. Alexakis, D. K. Boadi, D. Quong, A. Groboillot, I. O'Neill, D. Poncelet, and R. J. Neufeld, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **50**, 93 (1995).
2. O. Franssen and W. E. Hemink, *Int. J. Pharm.*, **168**, 1 (1998).
3. C. J. Kim and P. I. Lee, *Pharm. Res.*, **9**, 10 (1992).
4. A. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 119 (1998).
5. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 178 (1999).
6. J. Wan, A. Wilcock, and M. J. Coventry, *J. Appl. Microbiol.*, **84**, 152 (1998).
7. P. Magiatis, E. Melliou, A. L. Skaltsounis, I. B. Chinou, and S. Mitaku, *Planta Med.*, **65**, 749 (1999).
8. H. N. Koo, S. H. Hong, C. Y. Kim, J. W. Ahn, Y. G. Lee, J. J. Kim, Y. S. Lyu, and H. M. Kim, *Pharmacol. Res.*, **45**, 6 (2002).
9. O. Smidsrod, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **32**, 195 (1973).
10. A. Martinsen, G. Skjak-Braek, and O. Smidsrod, *Biotechnol. Bioeng.*, **33**, 79 (1989).
11. A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrød, *Acta. Chem. Scand.*, **20**, 183 (1966).
12. B. Thu, P. Bruheim, T. Espevik, O. Smidsrød, P. Soon-Shiong, and G. Skjak-Braek, *Biomaterials*, **17**, 1069 (1996).
13. P. de Vos, B. de Haan, G. H. J. Wolters, and R. van Schilfgaarde, *Transplantation*, **62**, 888 (1996).
14. G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. Smith, and D. Thom, *FEBS Lett.*, **32**, 195 (1973).
15. N. E. Simpson, C. L. Stabler, C. P. Simpson, A. Sambanis, and I. Constantinidis, *Biomaterials*, **25**, 2603 (2004).
16. L. W. Chan, W. S. Heng, and L. S. C. Wan, *J. Microencapsul.*, **13**, 501 (1997).
17. D. Poncelet, R. Lencki, C. Beaulieu, J. P. Halle, R. J. Neufeld, and A. Fournier, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **37**, 39 (1992).
18. D. Poncelet, V. Babak, C. Dulieu, and A. Picot, *Colloids Surf.*, **155**, 171 (1999).
19. L. W. Chan, H. Y. Lee, and P. W. S. Heng, *Inter. J. Pharm.*, **242**, 259 (2002).
20. A. R. Kulkarni, K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. M. Dave, and M. H. Metha, *J. Control. Rel.*, **63**, 97 (2000).
21. P. Sriamornsak and J. Nunthanid, *Chem. Pharm. Bull.*, **41**, 1475 (1998).
22. S. K. Bajpai and S. Sharma, *React. Funct. Polym.*, **59**, 129 (2004).
23. A. Gaumann, M. Laudes, B. Jacob, R. Pommersheim, C. Laue, W. Vogt, and J. Schrezenmeir, *Biomaterials*, **21**, 1911 (2000).
24. C. P. Chang and T. Dobashi, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **32**, 257 (2003).
25. B. Y. Chio, H. J. Park, S. J. Hwang, and J. B. Park, *Inter. J. Pharm.*, **239**, 81 (2002).
26. G. Fundueanu, E. Esposito, D. Mihai, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo, and C. Nastruzzi, *Inter. J. Pharm.*, **170**, 11 (1998).