

저분자 알긴산을 이용한 fish oil의 microencapsulation

조민 · 김병용* · 백무열 · 임종환¹

경희대학교 식품생명공학과, ¹목포대학교 식품공학과

Microencapsulation of Fish Oil by Low-molecular Weight Sodium Alginate

Min Cho, Byung-Yong Kim*, Moo-Yeol Baik, and Jong-Hwan Rhim¹

Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University

¹Department of Food Engineering, Mokpo University

Possibility of using low-molecular weight alginate as a wall material for encapsulation of fish oil was investigated. Encapsulation yield increased with increasing calcium chloride concentration up to 5% and was maintained thereafter, whereas slightly increased with increasing sodium alginate concentration up to 1.25% and decreased dramatically thereafter; emulsifier concentration had no effect on encapsulation yield. Loading efficiency increased with increasing content of core material. Encapsulation yields of low- and high-molecular weight alginates were similar, indicating low-molecular weight alginate can be used as wall material for encapsulation of fish oil.

Key words: sodium alginate, encapsulation, fish oil

서 론

캡슐화 기술은 목적하는 물질에 영향을 줄 수 있는 빛, 산소, 수분 등의 외부 환경으로부터 물질을 보호하고 특정 환경 조건하에서 일정 속도로 방출하여 내부 물질이 가지고 있는 기능성 또는 생리 작용을 크게 향상시킬 수 있는 기술이다. 캡슐화 기술은 제약, 섬유, 방향 산업 등의 화학 분야에서 광범위하게 사용이 되고 있고, 불안정한 외부 환경으로부터의 고유 기능성 작용 유지, 산화 방지 및 보존성 향상, 이취의 차단, 액상식품의 고형화 등의 목적으로 식품산업에 사용되고 있다(1-3). 캡슐을 제조하는 방법은 내부 목적 물질에 따라 압출 성형법, 분무 건조법, 동결 건조법, fluidized bed, emulsion method 등(1,4-7)이 있다. 캡슐은 내부물질과 피복물질로 구성되며 피복물질은 내부물질의 방출을 억제하고 반응성이 작아야 하며 외부 환경으로부터 내부물질을 보호해야 한다. 따라서 내부물질에 따라 사용되는 피복물질의 선택이 달라지며 현재 gum arabic, dextrin, maltodextrin, starch, alginate 등이 주로 사용되고 있다. 특히 알긴산에 칼슘이온을 첨가하면 열에 안정한 gel 을 형성하고 칼슘이온이 내부로 확산되어 경화된다. 이 작용에 의해 내부물질을 포집하며 식품을 캡슐화 할 수 있다(1,8).

알긴산은 *Phaeophyceae*과 갈색 해초에서 추출하며 β -D-manu-

ronic acid와 α -L-guluronic acid가 α -1,4 또는 β -1,4 결합으로 구성된 해조 다당류의 일종이다(9,10). 알긴산은 고분자 다당류로 분자량, 결합순서에 따른 구조의 다양성에 따라 gel 형성 능력, 점도 증진 능력, 수분 흡수 능력, 결착 능력, 점착 능력, 윤활 능력 및 필름 형성 능력 등의 광범위한 특성을 가져 식품, 화장품, 제지 및 의약품 등 여러 분야의 산업적 응용에 검토되어 왔다(11,12).

알긴산은 농도가 증가함에 따라 고점성으로 인한 식품고유의 특성을 약화하는 등의 문제로 식품산업에 이용하는데 있어서 제한을 받고 있다. 이러한 문제점 해결과 함께 적당한 분자량을 갖는 알긴산의 생리 활성에 관한 장점이 최근 활발히 보고 되어 저분자 알긴산에 대한 제조 방법과 식품에의 적용성이 함께 연구되고 있다. 알긴산을 저분자로 분해할 경우 대표적으로 일어나는 현상이 점성의 감소와 용해도의 증가이다. Kim과 Cho(13)은 가열에 의한 알긴산의 저분자화를 시도하여 가열시간이 경과할수록 점도와 평균 분자량은 급격히 감소하였으며, G-block이 급격히 저하되어 M/G ratio가 급격히 증가하는 경향을 보고하였다. 또한 분자량 감소에 따른 분자구조의 변화를 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 로 확인한 결과, 알긴산은 저분자화 되어도 분자구조의 특징적인 변화가 없음이 확인되었다. 또한 생리적 작용에 있어서도 알긴산은 혈중 cholesterol, glucose, insulin 함량 저하 작용이 있다고 알려져 있다(14-16).

본 연구에서는 산업적 적용의 장점이 많은 저분자 알긴산을 캡슐의 피복제로서의 가능성을 살펴보고자 하였다. 우선 유화법을 이용한 어유 포집 캡슐을 제조한 후, 저분자 알긴산을 적용한 어유 포집의 수율 변화에 대해 알아보았다.

*Corresponding author: Byung-Yong Kim. Department of Food Engineering, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea
Tel: 82-31-201-2627
Fax: 82-31-202-0540
E-mail: bykim@khu.ac.kr

재료 및 방법

재료

캡슐화 실험에 사용된 피막 물질로 알긴산염(Alginic acid, sodium salt, Hyundae Chemical Co. LTD., Korea)을 사용하였고 내부 물질로 정제어유(DHA 30.3%, EPA 7.1%, Maruha Co. LTD., Japan), 유화제로 span-80(Duksan Chemical Co. LTD., Korea)을 사용하였다. 그 밖에 시약으로 초산구리(cupric (II) acetate) (Junsei Chemical Co. LTD., Japan), oleic acid (Showa Chemical Co., Japan), n-hexane, ethanol(Daejung Chemical Co. LTD., Korea)을 사용하였다.

캡슐의 제조

제조과정 중에 어유에 손상을 줄 수 있는 유기용매나 열을 사용하지 않기 위해 유화법(17)을 이용하여 정제어유가 함유된 알긴산 캡슐을 제조하였다. 알긴산 용액과 정제어유, 유화제를 각각 농도를 달리한 용액을 균질기로 3분 동안 10,500 rpm에서 교반하여 유화액을 제조하였다. 이 유화액을 교반기로 1,200 rpm을 유지시키며 염화칼슘 용액 10 g을 1.4 mL/min의 속도로 첨가하고, 상온에서 4시간 동안 교반하면서 경화시켰다. 이 용액을 원심분리(10,000×G, 30 min)하여 상층액과 침전물을 분리하고 침전물은 에탄올 20mL로 각각 2회씩 세척하고, 동결건조하여 냉동(-20°C) 보관하였으며, 그 제조 방법과 조건은 각각 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 제조된 캡슐의 형태를 40배의 배율로 광학현미경(Olympus, BX40-32H02)을 이용하여 관찰하였다.

감마선 조사

방사선 조사는 한국원자력 연구소에 있는 감마선 조사시설(선원: Co-60, 10만 Ci)을 이용하여 실온에서 시간당 일정 선량율로 2~100 kGy의 총 흡수선량을 얻도록 하였다.

고유점도 측정

25±1°C로 유지한 항온기에 capillary 점도계(Cannon Instrument Co. No. 300, USA)를 설치하고 방사선 조사를 거친 시료의 비점도(specific viscosity: η_{sp})를 측정하여 고유점도를 구하였다(18,19).

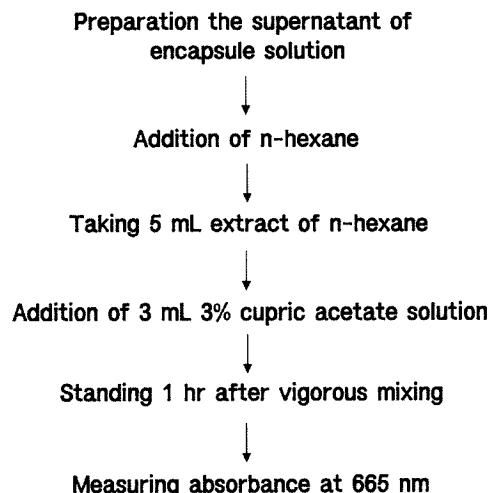


Fig. 1. Schematic diagram for the analysis of encapsulation yield by 3% cupric (II) acetate colorization.

캡슐의 수율 측정

수율 측정 방법은 Chang 과 Ha(20)의 방법을 변형하여 측정하였다. 기존 발색 시약으로 사용되었던 초산구리-pyridine 용액은 UV 1회용 cuvette을 사용하는데 있어 다소 애로사항이 있어 초산구리 수용액을 이용하여 실험한 결과, Fig. 2와 같은 scan(200-900 nm) 결과를 얻었으며 최대 흡수 파장(665 nm)에서의 표준곡선($R^2=0.992$)을 Fig. 3과 같이 산출할 수 있었다. 미세 캡슐의 수율을 측정하기 위하여 정제어유에 올레산을 20%(w/w) 농도로 첨가하여 이를 내부 물질로 하였다. 캡슐 공정을 종료시킨 후, 원심분리를 통한 상층액에 n-헥산을 첨가하여 10초간 진탕하고 1시간 동안 정치시켜 캡슐화에 참여하지 않은 지방산을 완전히 추출하였다. 추출액에 3%(w/v) 초산구리 용액을 첨가하여 발색시킨 후, UV-분광광도계(220S, Hitachi Co., Japan)

Table 1. Process conditions of fish oil microspheres prepared by emulsion method.

Sample No.	Concentration (%), w/w			
	CaCl ₂	Wall material	Core material	
1	0.25	1.25	1.00	1.00
2	0.50	1.25	1.00	1.00
3	0.75	1.25	1.00	1.00
4	1.00	1.25	1.00	1.00
5	1.00	0.75	1.00	1.00
6	1.00	1.00	1.00	1.00
7	1.00	1.25	1.00	1.00
8	1.00	1.50	1.00	1.00
9	1.00	1.25	0.25	1.00
10	1.00	1.25	0.50	1.00
11	1.00	1.25	0.75	1.00
12	1.00	1.25	1.00	1.00
13	1.00	1.25	1.00	0.75
14	1.00	1.25	1.00	1.00
15	1.00	1.25	1.00	1.25
16	1.00	1.25	1.00	1.50

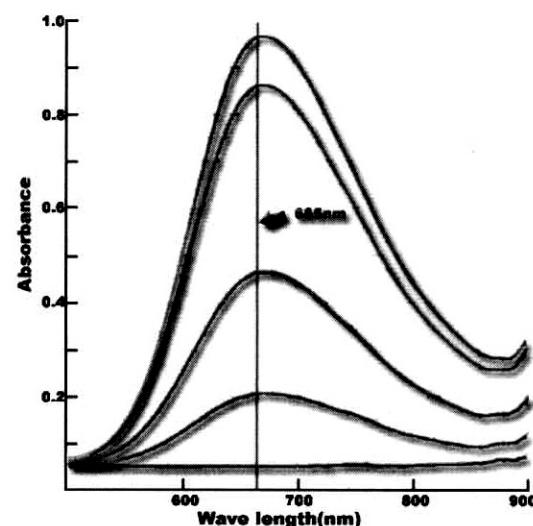


Fig. 2. Scanning curve for the determination maximum absorption wavelength of core material.

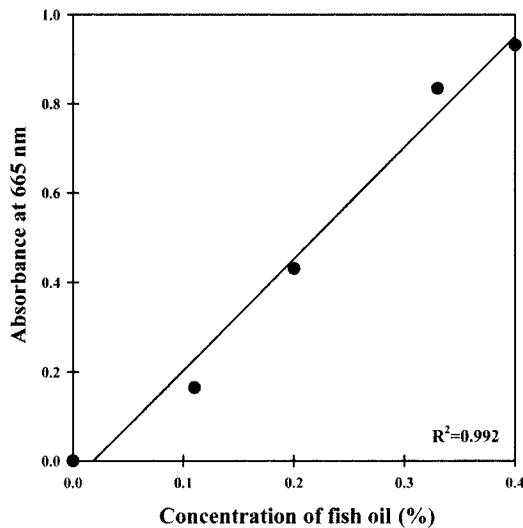


Fig. 3. Standard curve for the calculation of the yield of micro-encapsulation by 3% cupric (II) acetate colorization.

로 665 nm에서 흡광도를 측정하여 수율을 계산하였다.

결과 및 고찰

감마선 조사에 따른 알긴산의 절도 변화

감마선 조사에 따른 알긴산의 고유점도는 상대점도(relative viscosity)와 비점도(specific viscosity)를 통해 산출하였고, 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 감마선을 조사한 알긴산 시료는 2 kGy의 조사선량에서 고유점도가 1,800 g/g이었고, 10 kGy 조사되었을 때 700 g/g로, 10 kGy 이하에서는 고유점도가 급격히 감소하였지만, 그 이상의 조사선량에서는 비교적 완만한 감소 현상을 보였다. 알긴산에 감마선을 조사한 선행 연구 결과(21,22)를 살펴보면 감마선 조사량이 증가함에 따라 알긴산의 고유점도와 분자량에 감소하였고, 절도와 분자량의 관계가 매우 상관성 ($R^2=0.925-0.994$)이 있음을 보고하였다. 이로써 감마선 조사에 의한 알긴산의 고유점도 감소는 분자량의 감소, 즉 저분자화되었다고 유추할 수 있다.

염화칼슘 농도에 따른 수율의 변화

염화칼슘 캡슐화 과정에서 일어나는 알긴산의 겔화 반응에 경화제로 작용한다. 알긴산 나트륨 용액 내에 염화칼슘을 혼합하게 되면 알긴산 분자 내의 카르복실기에서 Na^+ 이온이 떨어져 나오며 Ca^{2+} 이온이 두개의 카르복실기에 결합을 하여 알긴산 분자 구조를 망상 구조로 만든 후, 시간이 경과함에 따라 알긴산 분자내로 확산되어 단단한 gel 구조를 형성하게 된다(23).

본 실험에서 제조된 캡슐의 크기는 100 μm 전후로, 다소 커다란 입자의 결과를 보였다(Fig. 5). Jiang 등(17)은 유화법을 이용한 BSA(bovine serum albumin)의 봉입 실험을 통하여 유화 속도가 증가하면 알긴산의 입자 크기가 작아지고, 염화칼슘의 농도가 증가하면 입자 크기가 증가하고, 캡슐의 제조방법을 달리한 분무법의 결과에서도 입자 크기가 달라진다고 보고하였다. Lim과 Jwa(24)는 분무법을 이용한 어유의 포집 실험에서 알긴산 농도에 따라 15.9-73.7 μm 의 입자크기를 보였다고 보고함에 따라 캡슐의 입자 크기는 제조하는 방법과 조건을 조절함으로서 통제할 수 있다고 판단된다.

염화칼슘 농도에 따른 캡슐의 수율 변화를 살펴보기 위해 알

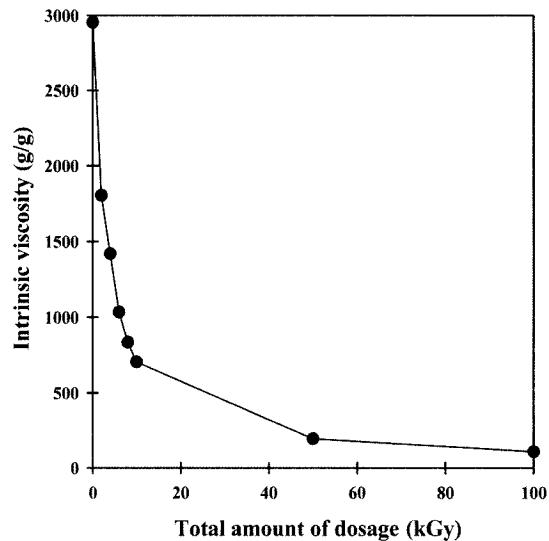


Fig. 4. Changes in intrinsic viscosity of alginate treated with γ -irradiation at different doses.

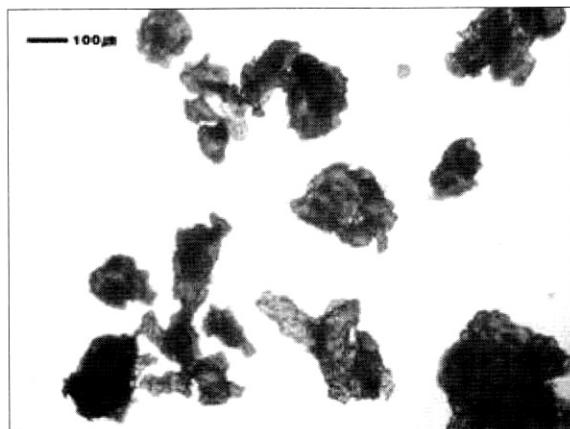


Fig. 5. Light micrographs of micro-encapsulated material.

긴산과 내부물질 그리고 유화제의 농도를 각각 1.25, 1.00, 1.00%(w/w)로 고정하고 염화칼슘의 농도를 0.25-1.00%(w/w)의 범위에서 캡슐을 제조하였다. 염화칼슘 농도에 따른 캡슐의 수율 변화는 Fig. 6와 같다. 0.25%의 농도에서 90%의 수율을 나타냈으며 0.50-1.00%의 농도에서는 94%의 일정한 수율을 보였다. Ana 등(23)은 염화칼슘의 농도에 따른 알긴산 겔의 두께 변화에 대한 실험을 통하여 칼슘 이온의 양이 많아질수록 겔의 두께는 증가하며 일정 임계점을 기준으로 겔의 두께가 일정해진다고 보고하였으며, 그 원인으로는 일정한 알긴산 분자내에 결합할 수 있는 칼슘 이온은 한계가 있으며 알긴산과 결합하지 못한 칼슘 이온은 더 이상 알긴산의 겔화 반응에 관여하지 못하기 때문으로 판단하였다. 본 실험에서 캡슐의 수율 변화가 염화칼슘의 농도가 0.50%에서 임계점을 갖는 현상은 0.50% 이상의 염화칼슘 농도는 캡슐의 외벽을 구성하는 알긴산 겔화 반응에 더 이상 관여하지 않아 내부물질을 봉입하는 수율에도 영향을 받은 것으로 사료된다.

알긴산 농도에 따른 수율의 변화

염화칼슘, 내부물질 그리고 유화제의 농도를 모두 1.00%(w/w)로 고정하고 알긴산의 농도를 0.75-1.50%(w/w)로 범위에서

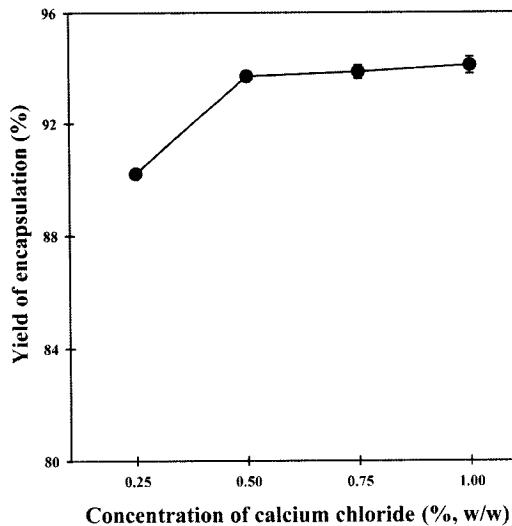


Fig. 6. Effects of microencapsulation yield on the concentration of calcium chloride.

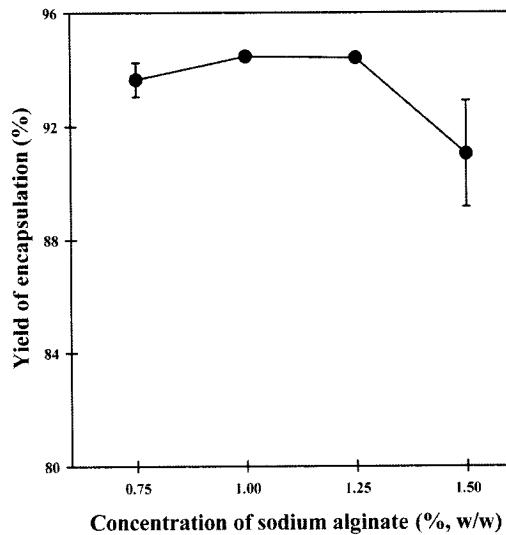


Fig. 7. Effects of microencapsulation yield on the concentration of sodium alginate.

캡슐을 제조하여 알긴산 농도에 따른 캡슐의 수율 변화를 측정하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 알긴산의 농도가 0.75-1.25%(w/w)의 범위에서는 캡슐의 수율이 93-94%로 일정하고 1.50%(w/w)의 농도에서 다소 감소하는 결과를 보였다. 캡슐의 피복 역할을 하는 알긴산 겔은 알긴산 분자내의 카르복실기에 칼슘 이온이 결합하여 형성이 되는데, 칼슘 이온의 양보다 상대적으로 알긴산 내의 결합자리가 많아지게 되면 칼슘 이온이 캡슐화에 참여하지 않는 알긴산 분자에 결합하는 경우가 발생되어 캡슐을 이루고 있는 알긴산 겔의 강도가 상대적으로 약화되어 수율에 영향을 미친 것으로 사료된다. 따라서 1.25%(w/w)의 알긴산 농도는 1.00%(w/w)의 염화칼슘과 적절히 결합할 수 있는 임계 농도이며, 1.25%(w/w) 이상의 알긴산 농도에서는 캡슐의 수율이 감소된다고 판단된다. Ana 등(23)은 알긴산의 농도가 증가할수록 겔 두께의 감소를 칼슘 이온과 결합하는 알긴산 분자의 양이 많아 겔화에 참여하지 않는 알긴산 분자에도 칼슘 이온이 결합하여 생긴 결과라고 보고하였다. Lim과 Jwa(24)는 멸치어유 포집을 위한 알긴산의 미세 캡슐화 실

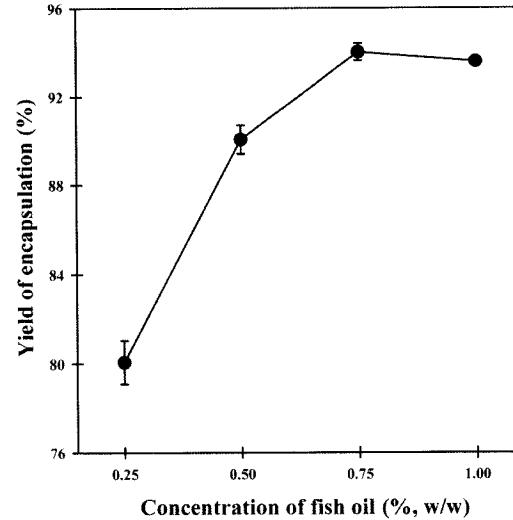


Fig. 8. Effects of microencapsulation yield on the concentration of core material.

험을 통해 알긴산의 농도(0.2-1.0%,w/w)가 증가할수록 미세 캡슐의 형태와 유화안정성이 양호하였으며 수율 역시 높다고 추정하였다. 또한 You 와 Lim(25)은 알긴산을 이용한 에스테르화합물의 캡슐화 실험을 통해 알긴산의 농도가 증가함에 따라 겔화된 matrix의 공극구조가 치밀해져 내부물질의 잔존량이 증가하고 유화안정성(emulsion stability index)과 유화능(emulsion activity index)¹⁰ 증가하는 경향을 나타내었다고 보고하였다.

내부물질 농도에 따른 수율의 변화

내부물질 첨가량에 따른 수율 변화를 관찰하기 위해 염화칼슘, 알긴산 그리고 유화제를 각각 1.00, 1.25, 1.00%(w/w)의 농도로 첨가하고, 내부물질은 정제어유와 올레산을 8:2(w/w)의 비율로 섞어 0.25-1.00%(w/w)의 농도 범위에서 캡슐을 제조하였다. 내부물질의 농도가 0.25%(w/w)일 경우 캡슐의 수율은 약 80%로 나타났고 0.75%(w/w)에서는 94, 1.00%(w/w)에서는 93%로 측정이 되었다. 내부물질의 농도가 증가할수록 캡슐의 수율이 증가하는 경향을 보였으며, 0.75%(w/w) 이상의 농도에서 수율이 일정해짐을 관찰할 수 있었다(Fig. 8). 이는 유화법을 이용한 캡슐 제조 공정에서 손실되는 내부 물질의 양은 항상 일정하기 때문에 내부물질의 양이 증가함에 따라 캡슐의 수율이 증가 하였다고 판단된다. Han 등(26)은 DHA의 산화방지를 위한 알긴산 겔 포집의 항산화 효과에 대한 연구를 통해서 내부물질인 DHA 첨가량이 증가할수록 알긴산 캡슐에 포집되는 효율이 증가한다고 보고하여 본 실험 결과와 유사한 경향을 보였다.

유화제 농도에 따른 수율의 변화

유화법을 이용한 정제어유 미세 캡슐화 공정 중 초기 단계에서 유화제 첨가를 통해 정제어유-유화제-알긴산의 수중유적형(O/W형) 유화계를 이루게 된다. 또한 유화액의 안정성이 높을수록 미세 캡슐화 공정의 효율을 증가시킬 수 있다고 알려져 있다(27). 소수성 물질이 캡슐화 되는 원리는 유화제의 비극성 탄화수소 부분이 소수성인 내부물질과 결합하고 극성의 카르복실기는 피복물질을 함유하는 수분층과 결합하여 소수성 물질이 유화제를 매개로 하여 친수성 물질에 둘러싸여 지는 것이다(28). 유화제를 제외한 다른 공정 변수인 염화칼슘, 알긴산, 내부물질을 각각 1.00, 1.25, 1.00%(w/w)의 농도로 첨가하고 유

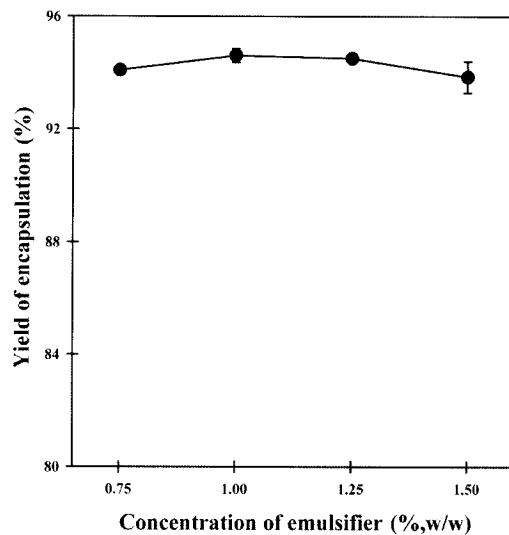


Fig. 9. Effects of microencapsulation yield on the concentration of emulsifier.

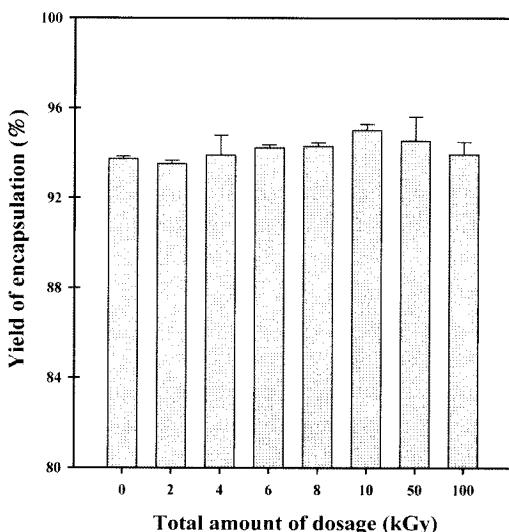


Fig. 10. Yield of microencapsulation prepared by the low-molecular alginic γ -irradiated.

화제의 농도를 0.75-1.50%(w/w)의 범위에서 유화제 농도에 따른 캡슐 수율의 변화를 살펴보았다. Fig. 9에서와 같이 본 실험 범위의 유화제 농도는 알긴산을 이용한 정제어유 캡슐의 수율에 94-95%의 일정한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

저분자 알긴산 적용에 의한 수율의 변화

캡슐의 높은 수율을 얻기 위한 각 공정 변수(염화칼슘, 알긴산, 내부물질, 유화제)의 최적 조건에 피복 물질로서 감마선을 조사하여 저분자화 된 알긴산을 적용하여 수율의 변화를 관찰하였다(Fig. 10). 0-100 kGy 선량의 감마선을 조사한 알긴산 캡슐의 수율은 유의차 없이 93-95%로 거의 일정하였고, 특히 10, 50 kGy의 감마선이 조사된 알긴산을 이용한 캡슐의 수율이 각각 95.0%와 94.5%로 나타나 다른 알긴산에 비해 다소 높게 측정되었다. 일반적으로 피복물질의 점도가 높을수록 봉입되는 내부물질의 양이 증가하는 것으로 알려져 있고, Jiang 등(17)은 알긴산을 이용한 BSA(bovine serum albumin)의 봉입에 관한 실험을 통해 알긴산의 농도가 증가할수록 캡슐의 수율이 높아지

는 현상을 알긴산 농도의 증가가 점도를 증가시켜 봉입효율이 증가하는 것으로 판단하였다. 그러나 본 실험에서는 점도가 낮은 저분자 알긴산을 피복물질로 사용한 캡슐의 수율은 고분자 알긴산을 이용한 캡슐의 수율에 비해 낮지 않은 결과가 나타났으며, 이 결과를 바탕으로 캡슐화 공정에 있어 고분자 알긴산을 저분자 알긴산으로 대체할 수 있는 적용성을 확인할 수 있었다.

요약

정제어유의 산폐에 영향을 줄 수 있는 요인을 피하기 위해 유화법을 이용한 알긴산 캡슐을 제조하고 캡슐을 구성하는 염화칼슘, 알긴산, 정제어유 그리고 유화제의 농도 그리고 피복물질로서의 저분자 알긴산이 캡슐의 수율에 미치는 특성을 살펴보았다. 염화칼슘 농도에 따른 캡슐의 수율은 0.5%까지는 증가하지만 그 이상의 농도에서는 변화가 없었고, 알긴산 농도는 1.25%까지 수율이 다소 증가하는 경향을 보였지만 1.5%에서 감소하였다. 내부물질의 함량이 증가할수록 캡슐의 봉입율도 높아졌고, 0.25-1.0%의 유화제 농도에서는 94%의 수율로 일정하게 관찰되었다. 이상의 결과로 가장 높은 수율을 얻기 위한 유화 캡슐화 공정의 적절한 조건을 염화칼슘: 0.5%, 알긴산: 1.25%, 내부물질: 0.75%, 유화제: 0.75%로 결정할 수 있었다. 또한 감마선에 의해 저분자화 된 알긴산을 피복물질로서 캡슐 공정에 적용하였을 경우 캡슐의 수율 변화가 거의 없어 고분자 알긴산을 대체할 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과기부와 목포시에서 지원한 지역협력업무(해조류 가공과 기능성 물질 개발 연구) 및 경희대학교 학술 진흥 특별 연구지원 결과의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

문헌

- Gibbs BF, Kermasha S, Alli I, Mulligan CJ. Encapsulation in the food industry: a review. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 50: 213-224 (1999)
- Lee SC, Rhim CH, Lee SC. Characteristics of spray dried polysaccharides for microencapsulation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29:1322-1326 (1997)
- Ribeiro AJ, Neufeld RJ, Arnaud P, Chaumeil JC. Micro-encapsulation of lipophilic drug in chitosan-coated alginate microspheres. *Int. J. Pharmcol.* 187: 115-123 (1999)
- Henrist D, Lefebvre RA, Remon JP. Bioavailability of starch based hot stage extrusion formulations. *Int. J. Pharmcol.* 187: 185-191 (1999)
- Murillo M, Gamazo C, Goni MM, Irache JM, Blanco-Prieto MJ. Development of microparticles prepared by spray-drying as a vaccine delivery system against brucellosis. *Int. J. Pharmcol.* 242: 341-344 (2002)
- Heinzemann K, Franke K. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil improve oxidation stability. *Coll. Surf. B: Biointerfaces* 12: 223-229 (1999)
- Hildebrand GE, Tack JW. Microencapsulation of peptide and proteins. *Int. J. Pharmol.* 196: 173-176 (2000)
- Alan I. Thickening and Gelling for Food. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, UK pp.1-21 (1997)
- Mori B, Kusima K, Iwasaki T, Omiya H. Dietary fiber content of seaweed. *Nippon Nogeikagaku* 55: 787-791 (1981)
- Nishimune T, Sumimoto T, Yokusaji T, Kunita N. Determination of total dietary fiber in Japanese foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 74: 350-359 (1991)

11. Kennedy JF, Griffiths AJ, Atkins DP. The application of hydrocolloids, recent developments-future trends. Vol. 2. pp. 417-456. In: Gums and Stabilizers for the Food Industry. Phillips GO, Wedlock DA, Williams PD (eds). Pergamon Press. Oxford, UK (1984)
12. McNeely WH, Pettitt DJH. Algin. pp. 49-82. In: Industrial Gums (2nd ed). Whistler RL, Berniller JN (eds). Academic Press. New York, USA (1973)
13. Kim YY, Cho YJ. Studies on physicochemical and biological properties of depolymerized alginate from sea tangle, *Laminaria japonicus* by thermal decomposition: 1. Changes in viscosity, average molecular weight and chemical structure of depolymerized alginate. J. Korean Fish Soc. 33: 325-330 (2000)
14. Venter CS, Vorster HH, Van Der Nest DG. Composition between physiological effects of konjac-glucomannan and propionate in baboons fed "western" diets. J. Nutr. 120: 1046-1053 (1990)
15. Schwartz SE, Levine GD. Effect of dietary fiber on intestinal glucose absorption and glucose tolerance in rats. Gastroenterology 79: 833-836 (1980)
16. Kim YY, Lee KW, Kim GB, Cho YJ. Studies on physicochemical and biological properties of depolymerized alginate from sea tangle, *Laminaria japonicus* by thermal decomposition: 3. Excretion effects of cholesterol, glucose and cadmium (cd) in rats. J. Korean Fish Soc. 33: 393-398 (2000)
17. Jiang G, Jee UK, Maeng PJ, Hwang SJ. Evaluation of alginate microspheres prepared by emulsion and spray method for oral vaccine delivery system. J. Korean Pharmcol. Sci. 31: 241-256 (2001)
18. Park SM, Lee KT. Effects of pH and molecular weight on the intrinsic viscosity of carboxymethyl chitin. J. Korean Fish Soc. 28: 487-491 (1995)
19. Vega MP, Lima EL, Pinto JC. In-line monitoring of weight average molecular weight in solution polymerizations using intrinsic viscosity measurements. Polymer 42: 3909-3914 (2001)
20. Chang PS, Ha JS. Optimization of fish microencapsulation by response surface methodology and its storage stability. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 646-653 (2000)
21. Cho M, KIM BY, Rhim JH. Degradation of alginate solution by using γ -irradiation and organic acid. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 67-71 (2003)
22. Cho M, KIM BY, Rhim JH. Degradation of alginate solution and powder by γ -irradiation. Food Eng. Prog. 7: 141-145 (2003)
23. Ana B, Manuel M, Domingo C. Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and CaCl_2 concentration on gelation kinetics. J. Biosci. Bioeng. 88: 686-689 (1999)
24. Lim SB, Jwa MK. Microencapsulation of anchovy oil by sodium alginate. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 890-894 (1999)
25. You BJ, Lim YS. Effects of emulsifying conditions and alginate concentration of encapsulation ester compounds on retention rate of core material in microcapsules prepared with sea tangle alginates. J. Korean Fish. Soc. 35: 654-659 (2002)
26. Han SC, Heo EJ, Lee KY, Kim YZ, Kim JC. Antioxidant effect of vitamin-C/alginate gel-entrapped liposomes for resistance of DHA autoxidation. Korean J. Biotechnol. Bioeng. 18: 229-233 (2003)
27. Chang PS, Cho GB. Optimization of the conditions for the O/W emulsion containing $\omega 3$ polyunsaturated fatty acid. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1114-1119 (1998)
28. Chang PS, Ha JS, Roh HJ, Choi JH. Optimization of conditions for the microencapsulation of α -tocopherol and its storage stability. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 843-850 (2000)

(2004년 8월 24일 접수; 2005년 8월 25일 채택)