

캡슐소재에 따른 멸치어유의 미세캡슐화

임 상 빈* · 좌 미 경** · 송 대 진*

Microencapsulation of Anchovy Oil with Wall Materials

Sang-Bin Lim*, Mi-Kyung Jwa** and Dae-Jin Song*

ABSTRACT

Microencapsulation of anchovy oil with different wall materials such as sodium alginate, chitosan and β -cyclodextrin was investigated. Microencapsulation was accomplished by ejecting an oil/water emulsion into a dispersion fluid under high pressure through an orifice. As a dispersion fluid, 0.2% calcium lactate was appropriate for sodium alginate, while 0.1% sodium hydroxide for chitosan in terms of capsule size and distribution, and emulsion stability. β -cyclodextrin formed inclusion complex with anchovy oil. The microcapsules were stored at 22 and 30°C for 8 days, and their stability was tested. The acid value remained unchanged and the peroxide value was not detected.

Key words : Anchovy oil, Microencapsulation, Sodium alginate, Chitosan, β -Cyclodextrin

1. 서 론

어유에 함유되어 있는 고도불포화지방산인 EPA와 DHA는 식품영양학적 가치뿐만 아니라 성인병 등 질병의 예방과 치료에 관한 약리효과로 인하여 어유를 이용한 식품화와 제약화에 많은 연구가 집중되고 있다. 그런데 어유중의 고도불포화지방산은 산소, 광선, 열에 민감하기 때문에 이들에 의하여 어취와 쓴 맛을 유발시키므로, 이를 방지하기 위하여 미세캡슐

화가 많이 시도되고 있다.

캡슐화(encapsulation) 기술은 고체, 액체, 기체상의 물질을 특정 조건하에서 조절된 속도로 내용물을 방출할 수 있도록 어떤 물질이나 조직내부에 포장하는 기술이다. 미세한 포장 단위를 미세캡슐(micro-capsule)이라 하며, 크기는 수 μ m 단위에서 수 mm로 다양하며, 모양은 구형이 이상적이나 캡슐되기전의 원래 물질구조에 따라 크게 영향을 받는다. 내부에 코팅되는 물질을 핵물질(core material, payload, active, internal phase, fill), 외부의 피복부위는 피복물질(wall material, carrier, membrane, shell, coating)로 부르는데, 이 피복부위의 두께와 층수에 따라 다양하게 분류된다. 식품분야에 있어서 미세캡슐의 이용은 다른 공업분야와 비교하여 볼 때 피복물

* 제주대학교 식품공학과 · 산업기술연구소
Dept. of Food Sci. & Eng., Res. Inst. Ind. Tech., Cheju Nat'l Univ.

** 제주대학교 대학원
Graduate School, Cheju Nat'l Univ.

질이나 용매에 제약이 있고, 처리비용, 기능성 등을 고려하여 캡슐 제조방법, 내부 유용물질, 유화제, 피막물질 등 적절한 공정을 선택하는 것이 중요하다. 캡슐소재가 갖추어야 할 성질은 유화능력이 높아야 하고, 안정성이 높아야 하며, 탈수시에 지질이 예멸전으로부터 분리되지 않아야 하고, 건조 중 미세하고 조밀한 망상구조가 형성될 수 있어야 한다¹⁾.

캡슐소재로 이용되고 있는 천연 고분자 물질에는 전분, 아라비아검, 셀룰로스, 한천, 키토산, 젤라틴, 카라기난, 알긴산소다, 펙틴 등이 있다²⁾. 알긴산소다는 D-mannuronic acid와 L-glucuronic acid로 구성되어 있으며, α -1,4-glycoside 결합으로 연결되어 있고, 친수성염의 형태로 물에 쉽게 수화된다. 알긴산소다 수용액에 칼슘이온을 첨가하면 열에 안정한 겔을 형성할 수 있으며, 칼슘이온은 시간이 경과함에 따라 alginate 내부로 확산되어 들어가면서 단단한 겔을 형성하기 때문에, 이 작용에 의하여 실온에서 어떤 물질을 캡슐화시킬 수 있다. 수용성인 alginate는 액체 캡슐을 형성하는 능력이 있으며, 점도가 높은 고지방식품을 캡슐화할 수 있다³⁾.

키틴은 N-acetyl- β -D-glucosamin이 β -1,4 결합한 호모 염기성(아미노) 다당류이고, 키토산은 키틴의 다당류 구조에서 아세틸 부분을 제거한 화합물(탈아세틸화물)의 형태이며, 키틴, 키토산을 통틀어 키틴질이라고 한다. 키틴질은 새우, 갑각류, 조개, 오징어 골격질의 중요한 구성성분이고, 곤충이나 균류(곰팡이)에서도 발견되며 게, 새우, 바닷가재 등의 갑각류나 동물성 플랑크톤인 크릴에 많이 함유되어 있다⁴⁾.

Cyclodextrin(CD)은 어떤 성분을 분자 단위로 포접(molecular inclusion)하는데 사용되는 담체이다. CD는 전분에 효소(cyclodextrin glucanotransferase: CGTase)를 작용시켜 얻어진 환상올리고당으로 6~12개의 glucose 분자가 고리모양으로 α -1,4 glycoside 결합되어 있으며, 도너츠와 같은 구조를 하고 있다. 극성수산기가 구조 외측에 배열되어 있어 친수성을 나타내고, 구조 내측은 전기밀도가 높으며, 수소가 배열되어 있어 소수성을 갖는 독특한 성질을 이용하여, 그 공동 내측에 각종 유기화합물을 취하여 우수한 물성의 포접물(inclusion complexa-

tion)을 형성하는 특징을 가지고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 미세캡슐화에 대한 기초자료를 얻기 위하여 캡슐소재 종류를 달리하여 멸치어유의 미세캡슐을 제조하였고, 저장 중 품질변화를 측정하였다.

II. 재료 및 방법

2.1. 멸치어유 제조

멸치어유는 1997년 4월에 어획된 멸치를 산지에서 구입하여 약 1.5 kg 씩 증기실에서 전 후 압착식 압착기로 착즙한 것을 hexane으로 추출한 후 40°C에서 회전진공증발농축하여 갈색병에 넣고 head space를 질소가스로 치환한 후 약 -20°C에서 저장하면서 시료로 사용하였다.

2.2. 캡슐소재 및 유화제

캡슐소재로는 알긴산소다(sodium alginate)((주)현대화성), 키토산(chitosan)((주)건풍바이오), β -cyclodextrin(일본식품화학(주))을 사용하였으며, 유화제로는 TW-20 (sorbitan laurate+ethylene oxide, HLB=16) ESPR-25(polyglycerine polylinoleate, HLB=0.5)((주)일신유화)를 사용하였다.

2.3. 미세캡슐화

알긴산소다: 알긴산소다를 증류수에서 가열교반하면서 용해하여 No. 5A 여과지로 감압여과하여 1% 알긴산소다 용액을 제조하였다. 이 용액 90g에 어유 10g와 유화제(TW-20) 3g를 첨가하여 2분간 균질화(bio-mixer, Nissei, Japan) 시킨 후 250 mL의 젯산칼슘 용액(0.1, 0.2, 0.5%)에 airless sprayer (No. 305E, Wagner Spray Tech. Co., USA)를 사용하여 분무하였다. 알긴산소다 bead는 1% 알긴산소다 용액 90g에 어유 10g와 유화제(TW-20) 3g를 가하여 2분간 균질화시킨 후 1.0%의 젯산칼슘 용액에 적가하여 제조하였다.

키토산: 키토산을 1% 구연산 용액(pH 2.50)에서 가열·교반하면서 용해한 후 No. 5A 여과지로 감압여과하여 0.5% 키토산 용액(pH 2.98) 제조하였다. 이 용액 90g에 어유 10g를 첨가하여 2분간 균

질화시킨 후 2~10% NaOH 용액 250 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하였다. 키토산 bead는 0.5% 키토산 용액 90g에 어유를 10g 가하고 2분간 균질화시킨 후 4% NaOH 용액에 한방울씩 적가하여 제조하였다.

β -cyclodextrin: 10g의 β -cyclodextrin을 55°C에서 100 mL의 에탄올 : 증류수 혼합용액(1 : 2)에 용해하여 β -cyclodextrin 용액을 제조하였다. 이 용액을 55°C에서 교반하면서 96% 에탄올 10 mL에 어유 1g를 용해한 어유 용액을 스프레이드로 적가하였다. 적기한 용액을 계속 교반하면서 상온이 되었을 때 3°C의 냉장고에 3시간 저장하여 절정화시킨 후 Whatman no. 1로 여과한 후 건조하여 분말을 얻었다.

제조된 분산액중의 미세캡슐은 겔소의 생성여부를 검사하기 위하여 광학현미경(KSB-203A, (주)삼원)을 사용하여 400배 배율로 관찰을 실시하였다.

2.4. 저장성 점검

1% 알긴산소다와 키토산 용액 90g에 어유 10g를 가하고 여기에 유화제(TW-20 : ESPR-25 = 1:1)를 3% 첨가하여 2분간 균질화시킨 후 알긴산소다는 0.2% 젤산칼슘 용액 500 mL에, 키토산은 0.4% NaOH 용액 500 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하였다. 그 후 구연산을 알긴산소다 예열전에는 0.02%, 키토산 예열전에는 0.4% 되게 첨가하였고, 실량은 7% 되게 첨가한 후 끓은 물에서 10분간 살균하였다. 이것을 22와 30°C에 저장하면서 산가와 과산화물가를 측정하였다²⁾.

III. 결과 및 고찰

3.1. 알긴산소다를 이용한 어유의 미세캡슐화

멸치어유의 미세캡슐화에 적합한 겔소체를 선정하기 위하여, 겔소체의 종류를 달리하여 미세캡슐화하였다. 즉 1% 알긴산소다 용액 90g에 어유 10g를 가하여 2분간 균질화시킨 후 250 mL의 0.1, 0.2, 0.5%의 젤산칼슘 용액에 airless sprayer를 사용하여 분무하였다. 현미경 관찰 결과(Fig. 1) 젤산칼슘 농도가 0.2% 이상에서는 미세캡슐이 형성되었으며 농도가 높을수록 조밀하였다. 그러나 저장하는 동안 예열전이 두중으로 분리되었고 상층에는 걸쭉한 cake가 형성되었다. 따라서 예열전의 분리를 방지하기 위해서는 유화제를 첨가할 필요가 있었다.

알긴산 소다 bead를 제조하기 위하여 1% 알긴산소다 용액 90g에 어유 10g와 유화제(TW-20) 3g를 가하여 2분간 균질화시킨 후 1.0%의 젤산칼슘 용액에 적가하였다. 이 때 하얗고 둥근 bead가 형성되었으며, 균질화될 때 혼입된 공기로 인하여 bead의 비중에 저하되어 상층에 부유되었고 흰색을 띠었다. 유화제를 첨가하지 않은 경우는 유화제를 첨가한 경우 보다 bead의 크기가 컸다. 젤산칼슘 용액에 bead를 5분간 방치한 후 꺼내어 증류수에 담가둔 경우와 12시간 방치한 경우를 비교하여 볼 때(Fig. 2) bead의 크기는 후자인 경우가 더 줄어들었다. 이는 칼슘이온이 alginate의 내부로 확산되어 들어가면서 단단한 겔을 형성하기 때문이다²⁾.

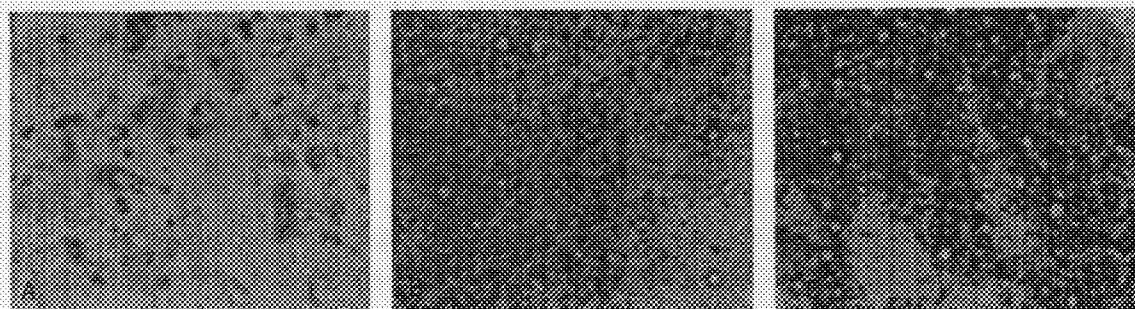


Fig. 1 Photomicrographs of sodium alginate microcapsules with various concentration of a calcium lactate solution(400x magnification)(A: 0.1%, B: 0.2%, C: 0.5%)

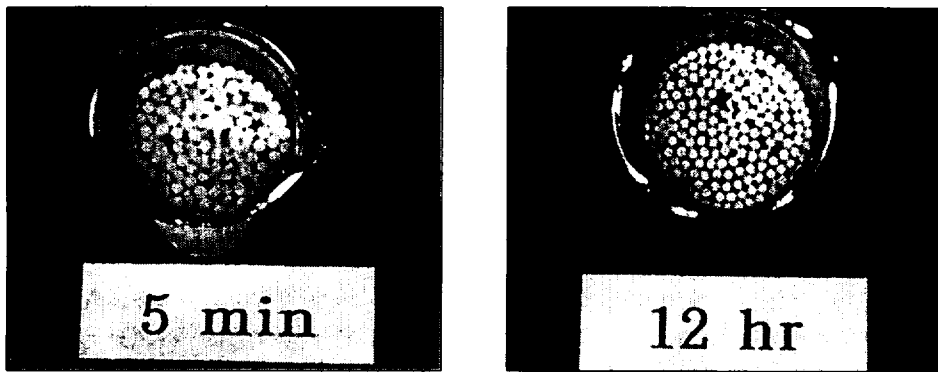


Fig. 2 Photographs of sodium alginate beads with 5 min and 12 hr of a soaking time

1% 알긴산소다를 0.5% 키토산용액에 적가하였을 때는 전체적으로 약한 겔이 형성되었는데, 이는 polycationic polymer인 키토산의 양전하(amino group)와 anionic polysaccharide인 알긴산소다의 음전하 사이에 일어나는 정전기적 인력(electrostatic interaction)에 의하여 결합이 이루어졌기 때문이다. Lee 등⁷⁾도 캡슐형 비료와 제조제를 제조하기 위하여 요소와 알긴산소다 혼합용액을 1% 키토산 용액에 적가하여 비드를 제조하였다. NaCl을 첨가하지 않은 경우에는 캡슐 형성은 가능하나 강도가 매우 낮았고, 염의 농도가 높을수록 캡슐강도가 증가하는 경향을 보였으나 0.3 M일 때 캡슐강도가 20 g/cm²에 달한 후 염농도를 증가시켜도 더 이상의 캡슐강도의 증가는 나타나지 않은 것으로 보아, 염농도가 높을 때는 가려막기 효과가 있기 때문이라고 보고하였다.

3.2. 키토산을 이용한 어유의 미세캡슐화

0.5% 키토산 용액 90g에 어유 10g를 첨가하여 유화제를 첨가하지 않고 2분간 균질화시킨 후 2~10% NaOH 용액 250 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하였다. 육안관찰 결과 에멀전을 정치하였을 때 두층으로 분리되었으며 상층에 응고된 cake가 형성되었다. Dispersion fluid인 NaOH 용액의 농도가 높을수록 상층의 cake density가 높아 상층과 하층간의 분리가 뚜렷하였고, 상층의 cake는 약간 황색을 띠었다. 이것은 NaOH 농도 증가에 따라

비교적 빠른 확산속도로 인하여 입자가 파괴됨에 따라 서로 엉겨 density가 높은 cake가 형성되었고, 또한 입자가 파괴되었으므로 어유가 밖으로 노출되어 황색을 띠는 것으로 추정되었다. Ha 등⁸⁾도 키토산 비드 제조시 알카리 용액의 농도가 5% 이하로 낮은 경우 비교적 느린 확산 속도로 인하여 응집된 형태의 비드를 형성하였고, 반면 20% 이상으로 농도가 높은 경우에는 빠른 확산으로 인하여 비드와 표면의 압력차가 생기게 된 결과 비드 입자가 파괴되었다고 보고하였다.

에멀전이 두층으로 분리되는 것을 방지하고 균일한 용액을 제조하기 위하여 키토산 용액에 유화제를 첨가하였다. 즉 0.5% 키토산 용액 90g에 어유 10g와 유화제로 TW-20을 3g 첨가하여 2분간 균질화시킨 후 NaOH 용액 250 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하였다. 그 결과 에멀전의 색이 하얗게 되었고, 두층으로 분리되지 않았고 균일한 에멀전이 형성되었다. 에멀전의 pH는 분무된 키토산 용액의 완충작용에 따라 감소하였다(Table 1). 미세캡슐은 NaOH 농도가 0.1% 이상일 때 형성되었으며, 이 때 에멀전은 알카리성을 띠었다. 0.05, 0.1, 0.5% NaOH 용액에 분사한 것을 현미경 검경 결과(Fig. 3) NaOH 용액의 농도가 0.1% 이상일 때 미세캡슐이 형성되었음을 보여주고 있으며, 농도가 높을수록 더욱 미세한 캡슐이 형성되었다. Dispersion fluid 즉 dehydrating agent로 에탄올을 사용하여 분무하였을 때는 에탄올 용액에 미세한 입자들이 균일하게

Table 1 Changes in pH before and after spraying of chitosan into a NaOH solution

Concentration(%)	NaOH solution		Capsule formation
	pH before spraying	pH after spraying	
0.01	10.7	3.4	X
0.05	11.3	4.0	X
0.1	12.0	9.5	O
0.5	12.6	12.3	O
1.0	12.8	12.6	O
10.0	13.5	13.1	O

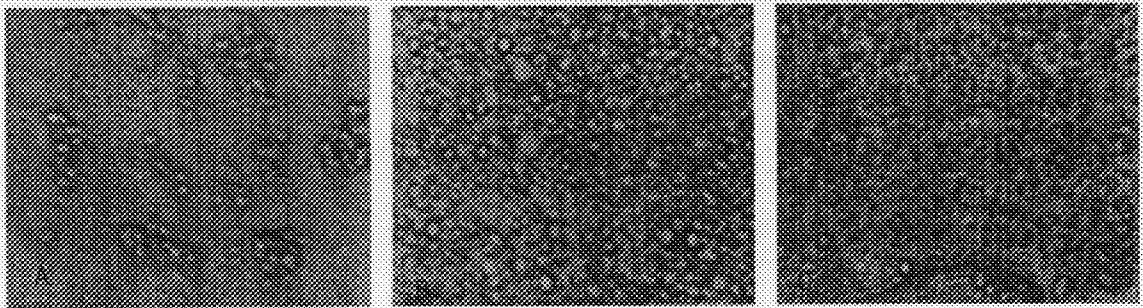


Fig. 3 Photomicrographs of chitosan microcapsules with various concentration of a NaOH solution (400x magnification)(A: 0.05%, B: 0.10%, C: 0.50%)

분포되었고, rotary vacuum evaporator에서 용매를 제거하였을 때 굳은 cake가 형성되었다.

키토산 bead는 0.5% 키토산 용액 90g에 어유를 10g 가하고 2분간 균질화시킨 후 4% NaOH 용액에 한말물씩 첨가하여 제조하였다. 나하 위치가 높으면 벌어지는 즉시 bead가 깨져 버려 형성되지 않았고, 나하 위치가 낮으면 가운데가 구멍난 bead가 형성되기는 하였지만 그 강도는 매우 약하였다. Ethanol에 첨가하였을 때는 bead가 형성되지 않았고 벌어져자마자 피겨버렸다.

한편 polyanion인 CMC를 polycation인 키토산으로 둘러싸 encapsulation시키는 방법을 시도하였다. 즉 1% CMC 용액 90g에 어유를 10g 가하고 여기에 유화제로 TW-20을 3g 가하여 2분간 균질화시킨 후 0.5% 키토산 용액 250 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하였다. Spray한 경우에는 점도가 매우 높은 점액질이 형성되었고 한대 동서적

이었다. Dropping한 경우에는 상층에 하나의 thin layer가 형성되었고 그 위에 bead가 분포되어 있었으며, 12시간 방치 후에는 bead가 쪼그라들었다.

3.3. β -cyclodextrin을 이용한 어유의 미세캡슐화

어유 용액을 β -cyclodextrin 용액에 첨가한 후 결정화시켜 건조분말을 얻어 미세캡슐화하지 않은 것(A)과 미세캡슐화한 것(B)을 현미경 결정 결과(Fig. 4) β -cyclodextrin 입자 결정들의 분포로부터 어유의 포집화합물이 형성되어 있음을 알 수 있었다. Cyclodextrin의 동공에 어유와 같은 유기화합물의 결합에는 Van der Waals forces, hydrophobic interaction, dipole-dipole interaction이 관여하는 것으로 보고되어 있다²⁰.

3.4. 첨가물 혼합비율 결정

1% 알긴산소다와 키토산 용액 90g에 어유 10g

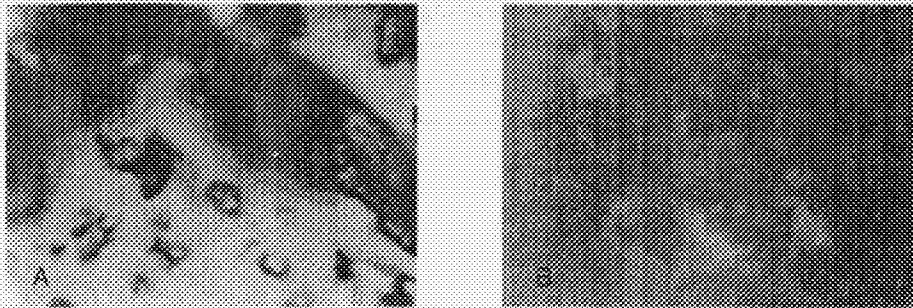


Fig. 4 Photomicrographs of β -cyclodextrin microcapsules(400x magnification) (A: encapsulated B: original)

Table 2 Changes in pH before and after addition of citric acid into a chitosan emulsion

NaOH solution		Citric acid	
Concentration(%)	pH	Concentration(g/100 mL)	pH after addition
0.2	11.8	0.26	6.5
0.3	12.1	0.11	6.5
0.4	12.2	0.27	6.5
0.5	12.3	0.78	6.4

를 가하고 여기에 유화제(TW-20 : ESPR-25 = 1:1)를 3% 첨가하여 2분간 균질화시킨 후 알긴산소다는 0.2% 젤산칼슘 용액 500 mL에, 키토산은 0.4% NaOH 용액 500 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하였다. 키토산 에멀전을 제조시 dispersion fluid인 NaOH 용액의 농도별로, 중화용액으로서 용료제조에 많이 사용되는 구연산을 첨가하였을 때(Table 2), pH 7 이하로 맞추기 위해서는 첨가 구연산이 0.11~0.78%가 소요되었다. 0.4% NaOH 용액에 분무한 키토산 에멀전의 pH를 5.5로 낮추는데 필요한 구연산의 농도는 0.4% 였고, 알긴산소다의 경우에는 pH를 4.2로 낮추는데 필요한 구연산의 농도는 0.02% 였다. 산미를 줄이고 단맛을 부여하기 위하여 설탕을 7% 첨가하였다.

3.5. 저장성 검증

알긴산소다 에멀전용액은 1% 알긴산소다 용액 90g에 어유 10g를 가하고 여기에 유화제(TW-20 : ESPR-25 = 1:1)를 3% 첨가하여 2분간 균질화

시킨 후 0.2% 젤산칼슘 용액 500 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하여 제조하였다. 그 후 구연산을 0.02% 첨가하였고, 설탕을 7% 첨가한 후 끓은 물에서 10분간 살균하였다. 키토산 분무용액은 1% 키토산 용액 90g에 어유 10g를 가하고 여기에 유화제(TW-20 : ESPR-25 = 1:1)를 3% 첨가하여 2분간 균질화시킨 후 0.4% NaOH 용액 500 mL에 airless sprayer를 사용하여 분무하여 제조하였다. 그 후 구연산을 0.4% 첨가하였고, 설탕은 7% 첨가한 후 끓은 물에서 10분간 살균하였다. 이것을 22와 30℃에 저장하면서 산가와 과산화물가를 측정하였다. 핵물질인 어유의 초기 산가는 21.1였다. 알긴산소다의 미세캡슐을 저장하는 동안 산가의 변화를 보면(Table 3) 22와 30℃에서 모두 매우 낮았다. 과산화물기도 측정하였는데 본 실험에서 이용한 분석 방법으로는 감지되지 않았다. 이것으로 보아 어유의 미세캡슐은 어유의 산소, 광선, 열로부터 차단하여 변패를 방지할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Chang¹¹⁾은 waxy corn starch에 미세캡슐화된

Table 3 Changes in acid value of encapsulated sodium alginate and chitosan during storage at 22 and 30°C

Wall material	Storage temp(°C)	Storage period(day)				
		0	1	3	6	8
Sodium alginate	22	1.06	0.79	0.49	0.45	0.63
	30	0.91	0.56	1.02	1.02	0.21
Chitosan	22	1.02	0.99	0.95	0.86	0.97
	30	1.13	0.76	0.45	0.82	0.89

DHA를 35°C에 저장하면서 저장성을 검정한 결과 2주일 후 초기 DHA 함량의 9.2%만이 감소되었으며, 과산화물가를 측정한 결과 저장 중 변화가 적었다고 보고하였다. Kim 등¹¹⁾은 어유 미세캡슐의 저장성을 검정한 결과, 4, 10°C 처리구에서는 처리시간에 따라 90% 이상 높은 수율을 나타내어 냉장 보관시 캡슐의 안정성을 장기간 유지할 수 있었지만, 20, 30°C 처리구에서 1일간 저장한 경우 90% 이상 수율을 유지할 수 있었고, 3일째부터는 80% 수준으로 감소하였는데, 이는 미생물이 생산하는 효소에 의한 캡슐의 분해에 기인한다고 보고하였다. Hoshino 등¹²⁾은 50°C의 열처리시에는 캡슐화하지 않은 glucose oxidase의 활성이 급격히 감소하였으며, 60°C에서는 거의 불활성화되었으나 캡슐화된 경우 65°C 이상에서 80% 미만으로 감소하기 시작하여 70°C에서도 30% 이상의 활성을 유지하는 것으로 보고하였다. 이러한 캡슐소재에 따른 열안정성의 차이는 미세캡슐의 이용 목적에 따라 선정된 캡슐소재의 녹는점과 같은 물리적 특성에 의하여 내열성이 다르게 나타나기 때문인 것으로 보고되고 있다.

IV. 요약

멸치어유의 미세캡슐화에 대한 기초자료를 얻기 위하여, 캡슐소재 종류를 달리하여 멸치어유의 미세캡슐을 제조하였고, 저장 중 품질변화를 측정하였다. 캡슐소재로는 알긴산소다, 키토산, β -cyclodextrin을 사용하였다. 알긴산소다를 캡슐소재로 사용하였을 때 젖산칼슘 농도가 0.2% 이상에서는 미세캡슐이 형성되었으며 농도가 높을수록 입자들이 조밀하였다.

키토산을 캡슐소재로 사용하였을 때는 NaOH 농도가 0.1% 이상일 때 형성되었으며, 이 때 에멀전은 알카리성을 띠었다. β -cyclodextrin의 경우 미세캡슐화한 후 입자 결정들의 분포로부터 어유의 포접화합물이 형성되었음을 알 수 있었다. 음료를 제조하기 위하여 구연산과 당을 첨가하여 끓은 물에서 10분간 가열한 후, 22와 30°C에서 저장하는 동안 산가와 과산화물가를 측정한 결과 8일 저장하는 동안 산가는 낮았고 그 변화폭도 매우 적었으며, 과산화물가는 감지되지 않았다.

감사의 글

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

참고문헌

- 1) Reineccius, G.A., 1995, Controlled release techniques in the food industry. In Encapsulation and Controlled Release of food Ingredients, Risch, S.J. and Reineccius, G.A.(Ed.), ACS Symp. Series 590, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 8~25.
- 2) King, A.H., 1995, Encapsulation of food ingredients. In Encapsulation and Controlled Release of food Ingredients, Risch, S.J. and

- Reineccius, G.A.(Ed.), ACS Symp. Series 590, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 26~39.
- 3) Shahi, F.S. and Han, X., 1993, Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. in Food Sci. Nutri.*, Vol. 33, No. 6, p. 501.
 - 4) Kim, S.K. and Lee, E.H., 1997, Food Industrial Application of Chitin and Chitosan. *Kor. J. Chitin Chitosan*, Vol. 2, No. 4, pp. 43~59.
 - 5) Dziezak, J.D., 1988, Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technol.*, Vol. 42, No. 4, pp. 136~151.
 - 6) 한국식품공업협회, 1997, 식품공전 II. 문영사, p.21, 23.
 - 7) Lee, K.T., Kim, S.M., Park, S.M., Son, B.Y., Kim, H.S. and Lee S.H., 1997, The permeability of capsule type fertilizer and herbicide with chitosan and alginic acid. *J. Kor. Fosh. Soc.*, Vol. 30, No. 2. pp. 313~318.
 - 8) Ha, B.J., Lee, O.S., Park, S.K. and Lee, Y.S., 1998, Preparation of chitosan beads, microcapsules, microspheres and vesicles, and their biochemical application. *Kor. J. Chitin Chitosan*, Vol. 3, No. 1, pp. 67~74.
 - 9) Hedges, A.R., Shieh, W.J. and Sikorski, C.T., 1995, Use of cyclodextrins for encapsulation in the use and treatment of food products. In Encapsulation and Controlled Release of food Ingredients, Risch, S.J. and Reineccius, G.A.(Ed.), ACS Symp. Series 590, American Chemical Society, Washington, D.C., Chap. 6, pp. 60~71.
 - 10) Chang, P.S., 1997, Microencapsulation and oxidative stability of DHA. In Flavor and Lipid Chemistry of Seafoods, Shahidi, F. and Cadwallader, K.R.(Ed.), Chap. 22. ACS Symp. Series No. 674, American Chemical Society, pp. 264~273.
 - 11) Kim, C.H., Lee, K.W., Baick, S.C., Kwak, H.S. and Kang, J.O., 1996, Studies on the microencapsulation of ω -3 polyunsaturated fatty acid. *Kor. J. Food Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 4, pp. 743~749.
 - 12) Hoshino, K., Muramatsu, N. and Kondo, T., 1989, A study on the thermostability of mroencapsulated glucose oxidase. *J. Microencapsulation*, Vol. 6, No. 2. p. 205.