(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0096968
(43) 공개일자 2015년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 1/328 (2006.01) *A23L 1/325* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0017924
(22) 출원일자 2014년02월17일
심사청구일자 2014년02월17일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
김선봉
부산광역시 남구 신선로 566, 305동 403호(용호동, GS하이츠자이아파트)
조은희
부산광역시 사하구 낙동대로280번길 14, 802호(괴정동, 대양그린힐)
(74) 대리인
김일성

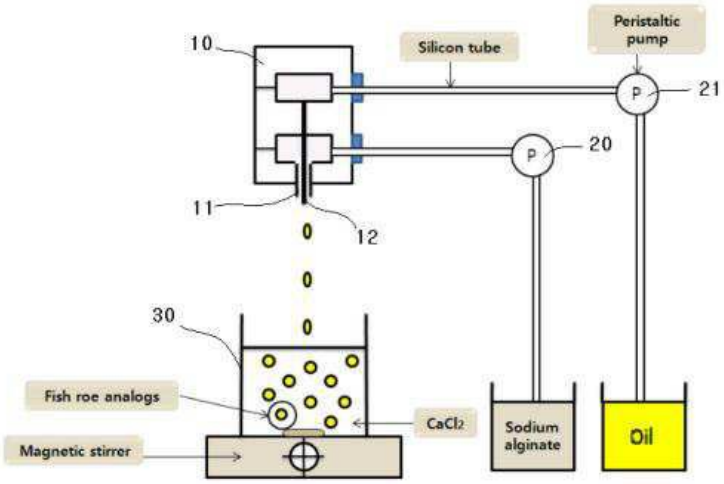
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 (fish roe analogs) 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 기존의 캡슐 형태의 어란을 제조하는 방법과 비드 형태의 어란을 제조하는 방법을 혼합한 방법으로 이중 노즐 장치를 통해 알긴산 나트륨(외부 노즐)과 오일(내부 노즐)을 통과시켜 알긴산 나트륨(sodium alginate) 속에 오일을 가두는 형태인 버블을 형성시켜 반응조 내의 용액인 염화칼슘(calcium chloride) 용액에 적하하여 알긴산 나트륨과 염화칼슘(calcium chloride) 용액 사이의 화학 반응에 의한 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 (fish roe analogs) 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 C-D-2013-0887
부처명 중소기업청
연구관리전문기관 중소기업청
연구사업명 연구비사업
연구과제명 Fish egg analog food의 산업적 생산 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 가야에프앤디
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

알긴산 나트륨(sodium alginate)과 염화칼슘(calcium chloride)을 이용하여 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 제조에 있어서,

외부 노즐(11)과 내부 노즐(12)로 구성된 이중 노즐장치(10)를 이용하여,

상기 이중 노즐장치(10)의 외부 노즐(11)에 주입되는 용액은 1.2~2.4% (w/v)의 비율로 제조된 알긴산 나트륨(sodium alginate)용액을 1.5mL/sec의 유속으로 주입하고,

내부 노즐(12)에 주입되는 용액은 오일을 0.58mL/sec의 유속으로 주입하여 사용하여 외부의 알긴산 나트륨(sodium alginate)용액이 내부의 오일을 감싸는 형태인 버블을 형성시키는 버블 형성단계(1)와,

상기 버블 형성단계(1)에서 생성된 버블을 0.5~2.5% (w/v) 염화칼슘(calcium chloride) 용액이 담긴 반응조(30)에 적하시키며, 버블을 낙하시키는 시간은 1분, 노즐(11,12)과 반응조(30) 사이의 적하거리를 5~25cm로 설정하여 적하시키는 적하단계(2)와,

상기 적하된 버블은 성형물의 구형 형성을 위해 반응조(30)의 교반 속도는 150~430rpm으로 교반시키는 교반단계(3)와,

상기 교반단계(3)를 거친 후, 체를 이용하여 반응조(30)의 염화칼슘(calcium chloride) 용액으로부터 체를 이용하여 성형물을 분리하여 수세 과정을 거친 후, 생선알 성형물이 제조되어짐을 특징으로 하는 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 제조방법

청구항 2

제 1항에 있어서,

생선알 성형물 제조 시, 사용되는 이중 노즐장치(10)의 외부 노즐(11)은 내경 0.7~1.4mm, 내부 노즐(12)은 내경 0.1~0.3mm로 하고 두 노즐의 길이 차이는 1.3~1.4cm사이로 설정하여 생선알 성형물이 제조되어짐을 특징으로 하는 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 제조방법

청구항 3

제 1항과 2항에 기재된 방법에 의해 제조된 1.5mm-4,0mm 크기의 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 (fish roe analogs) 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 알긴산 나트륨(sodium alginate), 염화칼슘(calcium chloride) 및 오일을 이용하여 이중노즐을 이용한 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물을 제조하고, 알긴산 나트륨(sodium alginate) 및 염화칼슘(calcium chloride)의 농도(w/v), 반응액의 교반속도(rpm), 낙하거리(cm)의 변화를 반응 표면 분석(RSM)을 이용하여 최적의 구형 성률을 가지는 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 (fish roe analogs) 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 알긴산나트륨(sodium alginate)은 단백질, 효소, 미생물 및 동식물 세포를 포괄하기 위한 고정화 방법의 하나로

캡슐 및 비드를 제조하는데 널리 사용되는 천연중합체의 하나이다.

[0003] 알긴산(alginate)의 고분자 carboxylic 그룹이 2가 혹은 3가 양이온과 결합하여 ionotropic gels을 형성할 수 있는데 이는 다시 말해서 알긴산(alginate)의 guluronic acid의 oligopolymeric blocks와 다가 양이온(Ca^{2+}, Al^{3+} 등)의 가교 결합에 의해 3차원 egg-box 구조를 나타내는 것을 말하며 이러한 원리를 통해 기계적 강도가 좋고 열에 안정한 gel를 형성할 수 있게 된다(1,2).

[0004] 알긴산 나트륨(sodium alginate)의 겔(gel) 형성은 비드(beads)와 캡슐(capsule)의 형태로 많이 이용된다.

[0005] 겔(gel)화 기재로 사용되는 알긴산나트륨은 친수성 염의 형태로 물에서 쉽게 수화되며, Ca^{2+}, Al^{3+}와 같은 다가 양이온의 존재 하에서 열에 안정한 겔(gel)을 형성할 수 있다(beads형)(3). 또한 수용성인 알긴산(alginate)은 액체 캡슐(capsule형)을 형성하는 능력이 있어 점도가 높은 고지방 식품도 캡슐화할 수 있는 장점을 지니고 있다(4). 이러한 알긴산 나트륨(sodium alginate)을 이용한 제조는 제조방법이 간단하고 제조조건이 순해서 불안정한 물질을 캡슐화시키는데 파괴될 위험이 적고, 재료 자체로서 인체에 무해하고 가격이 저렴하여 경제적인 측면까지 만족시킬 수 있다.

[0006] 겔(gel)을 형성하는 능력은 다양한 산업 분야에 적용할 수 있는데, 특히 식품, 의약 산업에서 여러모로 연구되고, 이용되고 있다(5).

[0007] Ji 등의 연구에서는 식품 소재로서 캡슐형 caviar를 제조하기 위한 주요인자로 알긴산 나트륨(sodium alginate)과 염화칼슘(calcium chloride)의 농도를 독립변수로 설정하여 최적조건의 caviar 성형물을 제조하는 조건을 제시하고 있다(6). 또한 Ha 등의 연구에서는 β-carotene을 첨가하여 기능성을 더한 bead형태의 날치알 성형물을 만드는 방법을 제시하고 있다(7).

[0008] 본 발명에서는 알긴산 나트륨(sodium alginate)의 겔(gel)화 형성 능력과 gel 형성시 오일을 주입하는 방법을 이용하여 수산 식품 소재 개발을 위한 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물을 제조하는 방법을 제시하고자 하였으며 또한 반응표면분석(RSM)을 이용하여 구형성률이 최적인 성형물 제조 조건을 제시하고 있다.

[0009] [참고문헌]

[0010] 1. Rousseau I, Le Cerf D, Picton L, Argillier JF and Muller G. 2004. Entrapment and release of sodium polystyrene sulfonate (SPS) from calcium alginate gel beads. European Polymer. 40, 27092715.

[0011] 2. Vandenberg, G. W., Drolet, C., Scott, S. L., & de la Noue, J. 2001. Factors affecting protein release from alginate-chitosan coacervate microcapsules during production and gastric/intestinal simulation. Journal of Controlled Release, 77(3), 297-307.

[0012] 3. Masayuki Hara, Jun Miyake. 2001. Calcium alginate gel-entrapped liposomes. Materials Science and Engineering:C(17). 79-84.

[0013] 4. Blandino A, Macias M and Cantero D. 1999. Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and $CaCl_2$ concentration on gelation kinetics. Journal of Bioscience and Bioengineering, 88(6), 686-689.

[0014] 5. E.S. Chan, Z. Zhang. 2002. Encapsulation of probiotic bacteria lactobacillus acidophilus by direct

compression. Food and Bioproducts Processing, 80. 78-82.

[0015] 6. Cheong Il Ji. 2008. Development of caviar analogs encapsulated by calcium-alginate gel membranes.

[0016] 7. Bom bi Ha. 2009. Calcium alginate gel beads를 이용한 flying fish egg analogs의 제조.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 상기 외부 노즐을 통해서는 알긴산 나트륨(sodium alginate)을 통과시키고, 내부의 가는 노즐을 통해서는 오일을 흘려주어 외부의 알긴산 나트륨 용액이 내부의 오일을 둘러싸 버블(bubble)을 형성한 다음, 이 버블을 반응조 내의 용액 중에 적하하여 상기 알긴산 나트륨(sodium alginate) 용액과 반응조 내의 용액인 염화칼슘(calcium chloride)의 반응을 통해 막을 형성시킨다. 이러한 원리를 통해 내부에 오일을 함유한 완전 구형의 생선알 성형물을 제조하는 것을 목적으로 한다. 또한 생선알 성형물의 크기, 모양, 물성 등의 물리적인 특성이 생선알과 유사한 최적조건을 찾고, 이 조건 하에서 생선알 성형물을 제조하는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 따라서, 본 발명의 목적은, 알긴산 나트륨(sodium alginate)과 염화칼슘(calcium chloride)의 2개의 나트륨 이온과 1개의 칼슘 이온 사이의 양이온 교환 원리에 의한 교차결합 형성의 원리와 gel 형성 시 오일을 주입하는 방법을 이용하여 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물을 만드는 것으로, 최적의 구형성능을 위한 제조 조건을 알아보고 그 조건하에서 제조된 성형물의 물리적인 특성을 알아보는 것을 목적으로 한다.

[0019] 상기 목적을 해결하기 위하여, 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 제조 방법과 그에 따른 물성 측정에 관한 데이터를 제시 하였다.

[0020] 본 발명은 기존의 캡슐 형태의 어란을 제조하는 방법과 비드 형태의 어란을 제조하는 방법을 혼합한 방법으로 이중 노즐 장치를 통해 알긴산 나트륨(외부 노즐)과 오일(내부 노즐)을 통과시켜 알긴산 나트륨(sodium alginate) 속에 오일을 가두는 형태인 bubble을 형성시켜 반응조 내의 용액인 염화칼슘(calcium chloride) 용액에 적하하여 알긴산 나트륨과 염화칼슘(calcium chloride) 용액 사이의 화학 반응에 의해 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물을 만들고, 그에 대한 물리적인 특성 즉 구형성률, 직경, 파열강도를 측정하여 이를 제공하기 위한 것이다.

발명의 효과

[0021] 이상의 설명에서와 같이, 본 발명에 따른 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 제조를 통해 생선알을 대체하는 생선알 성형물을 제조하였을 경우 수급 불균형 완화, 기존의 수산가공품의 이미지를 탈피한 제품의 생산가능, 위생적인 수급 등의 효과를 가질 수 있으며,

[0022] 또한, 기존에 캡슐형 생선알 성형물이 가지는 단점인 제품의 산업화를 위한 저장 및 유통 안정성에 관한 문제를 단단한 캡슐막의 형성이 가능한 점을 통해 해결할 수 있으며, 생선알 고유의 특성인 터지는 식감 등을 구현하지 못했던 비드형 생선알 성형물의 단점마저 보완할 수 있게 되었다. 이로써 캡슐형 생선알 성형물보다는 더 단단하고, 비드형 생선알 성형물보다는 유연한 생선알 고유의 물리적인 특성에 부합시키는 생선알 성형물을 제조할 수 있는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 이중 노즐 장치를 이용한 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 제조 과정의 흐름도

도 2는 본 발명의 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 모형도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 실시예들은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들로 인해 한정되어지는 것으로 해석되어져서는 안된다.

[0025] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 통해서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

실 시 예 1

[0026] 재료의 준비

[0027] 본 발명에서 사용한 생선알(fish roe analogs) 성형물 제조를 위한 겔화 재료로 알긴산 나트륨(junsei, Ltd., Japan)과 안정화 기제로 무수 염화칼슘(Junsei, Ltd., Japan)을 사용하였다. 또한 캡슐화 하는 물질로는 오일을 사용하였다. 본 발명에 사용된 모든 시약은 분석용 등급(analytical grade)이다.

실 시 예 2

[0028] 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 제조

[0029] 알긴산 나트륨(sodium alginate), 염화칼슘(calcium chloride)의 농도, 노즐과 반응조 사이의 적하 거리 및 반응조 내의 염화칼슘(calcium chloride)의 교반속도의 조건에 따른 구형성능이 가장 최적인 생선알 성형물(fish roe analogs)의 제조 조건을 알아보았다.

[0030] 도 1은 이중 노즐 장치를 이용한 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 제조 과정의 흐름도를 나타낸 것으로, 이를 자세하게 설명하면,

[0031] 이중 노즐 장치(10)의 외부 노즐(11)에 주입되는 용액은 알긴산 나트륨(sodium alginate)용액을, 내부 노즐(12)에 주입되는 용액으로는 오일(oil)을 사용한다. 사용되는 오일(oil)로는 어유(fish oil) 또는 식용유를 사용한다.

[0032] 상기 외부 노즐(11)에 주입되는 알긴산 나트륨(sodium alginate) 용액의 농도는 1.2%~2.4%(w/v)까지 0.3% 간격의 비율로 용액을 제조하고, 제조된 알긴산 나트륨(sodium alginate)은 마이크로 튜브 펌프(20. micro tube pump, MP-3, Eyela, Japan)를 이용하여 1.5mL/sec의 유속으로 노즐 장치 안으로 용액을 이동시킨다.

[0033] 상기 내부 노즐(12)에 주입되는 오일도 마찬가지로 튜브 연동식 펌프[21. peristaltic pump(Cassette tube pump SMP-23, Eyela, Japan)]를 통해 0.58mL/sec의 유속으로 용액을 이동시킨다.

[0034] 상기 외부 노즐(11)과 내부 노즐(12)의 두 가지 노즐을 통해 나온 두 가지 용액은 외부의 알긴산 나트륨(sodium alginate)용액이 내부의 오일(oil)을 감싸는 형태인 버블을 형성하게 되고, 낙하높이 5cm~25cm 사이, 5cm 간격으로 낙하거리를 조절하며 적하시키게 된다.

[0035] 이렇게 생성된 버블은 반응조(30)에 0.5% 간격으로 조제된 0.5%-2.5% (w/v) 염화칼슘(calcium chloride) 안정화 용액에 적하하게 되며, 이 때 반응조(30)의 교반 속도는 150rpm~430rpm까지 70rpm간격으로 교반속도를 나누어 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물(fish roe analogs)을 제조 하였다.

[0036] 이 때 노즐의 사이즈는 외부 노즐(11)은 내경 0.7~1.4mm * 길이 3cm, 내부 노즐(12)은 내경 0.1~0.3mm * 길이 4.4cm를 사용하였고, 두 노즐의 길이 차이는 1.3~1.4cm사이로 설정하여 버블을 낙하시키는 시간은 1분으로 고정하였다.

[0037] 이후, 체를 이용하여 용액으로부터 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물(fish roe analogs)을 체에 걸러 분리한 뒤, 정제수로 수세하여 실온에서 저장하였다.

[0038] 상기 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물은 1.5mm~4.0mm 크기가 바람직하였다.

[0039] <실험 1>

[0040] 반응 표면 분석

[0041] 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물(fish roe analogs) 제조 시 구형성능의 최적조건을 알아보기 위해 반응 표면법(response surface methodology, RSM)을 이용하였다. 알긴산 나트륨(sodium alginate)의 농도(X_1, %), 염화칼슘(calcium chloride)의 농도(X_2, %), 염화칼슘(calcium chloride)용액이 담긴 반응조의 교반 속도(X_3, rpm), 낙하거리(X_4, cm)의 4가지 요인을 독립변수(Independent variables)로 설정하였다.

[0042] [표 1]은 반응 표면 분석을 위한 실험의 설계를 나타내는 그림으로 (-2, -1, 0, +1, +2)인 다섯 가지 구간으로 나누어 실험을 진행하였다.

표 1

[0043] 반응 표면 분석을 위한 실험의 설계

Independent variables	Symbol	Range and levels				
		-2	-1	0	+1	+2
Sodium alginate concentration (%, w/v)	X_1	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4
Calcium chloride solution (%, w/v)	X_2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Rotation speed of calcium chloride (rpm)	X_3	150	220	290	360	430
Drop height (cm)	X_4	5	10	15	20	25

[0044] [표 2]는 반응 표면 분석의 결과로 나타내어진 모든 항을 t-statistic과 ANOVA분석 의해 통계적 유의성의 유무를 평가한 표이다.

[0045] 이 표에서 P< 0.05의 유의 수준을 가지는 항은 통계적 유의성이 있다고 판단할 수 있다. 유의성을 가지는 항은 아래에 진하게 표시된 8개(Constant, X_1, X_2, X_3, X_1X_1, X_2X_2, X_3X_3, X_4X_4) 이다.

표 2

[0046] 반응 표면 분석의 결과

Parameter	Y (sphericity, %)		
	Coefficient		P-value

Constant	99.37		0.0001
X_1	-0.55		0.0001
X_2	0.37		0.0003
X_3	-0.36		0.0030
X_4	0.14		0.1680
X_1X_1	-0.57		0.0001
X_2X_2	-0.23		0.0450
X_3X_3	-0.59		0.0001
X_4X_4	-0.25		0.0290
X_1X_2	0.06		0.6070
X_1X_3	-0.21		0.0980
X_1X_4	-0.10		0.4140
X_2X_3	0.15		0.2290
X_2X_4	0.04		0.7570
X_3X_4	0.14		0.2680
Y=Sphericitiy(%), *X_1=Sodium alginate concentration(%,w/v),* *X_2=Calcium chloride solution(%,w/v),* *X_3=Rotation speed of calcium chloride(rpm),* *X_4=Drop height between nozzle and calcium chloride solution(cm)*			

[0047] [표 3]은 반응 표면 분석 결과에 따른 통계적 유의 수준에 적합한 반응 표면 모델식을 나타낸 표이다. R^2값은 0.9 이상으로 유의적 수준을 나타내고 있고, *P*-value 또한 0.05 이하로 나타내고 있어 구형성능 최적화를 위한 모델식으로써 적합하다.

표 3

[0048] 반응 표면 분석 결과에 따른 통계적 유의 수준에 적합한 반응 표면 모델식

Response	Quadratic polynomial model equation	R^2	*P*-value
Y	$99.37-0.55X_1+0.37X_2-0.36X_3-0.57X_1^2-0.23X_2^2-0.59X_3^2-0.25X_4^2$	0.9080	0.000
Y=Sphericitiy(%), *X_1=Sodium alginate concentration(%,w/v),* *X_2=Calcium chloride solution(%,w/v),* *X_3=Rotation speed of calcium chloride(rpm),* *X_4=Drop height between nozzle and calcium chloride solution(cm)*			

[0049] [표 4, 5]는 반응 표면 분석의 결과로 도출된 구형성률의 최적화를 위한 최적 조

[0050] 건들을 나타낸 표이며, 이 결과를 토대로 실제 실험을 진행하였을 때 나타나는 물리적인 특성을 측정한 표이다.

표 4

[0051] 반응 표면 분석의 결과로 도출된 구형성률의 최적화를 위한 최적 조건

Dependent variable	Independent variable	Critical value		Predicted value	Experimental value
		coded	Uncoded		
Y	X_1	-0.47	1.66	99.7	98.9
	X_2	0.72	1.86		
	X_3	-0.07	280		
	X_4	0.39	17		
Y=Sphericitiy(%), X_1=Sodium alginate concentration(%,w/v), X_2=Calcium chloride solution(%,w/v), X_3=Rotation speed of calcium chloride(rpm), X_4=Drop height between nozzle and calcium chloride solution(cm)					

표 5

[0052] 반응 표면 분석의 결과로 도출된 구형성률의 최적화를 위한 최적 조건

Factors	Fish roe analogs
Size (mm)	3.7±0.1
Sphericity (%)	98.9±0.77
Rupture strength (kPa)	832.16±44.83

[0053] <실험 2>

[0054] 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 직경 측정

[0055] 컴퓨터와 연결된 광학현미경(BX-50, Olympus, Japan)을 이용하여 40배의 비율로 관찰하면서 Motic Images Plus 2.0 program을 이용하여 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 크기를 측정하였다. 이때 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 크기는 반응 표면 분석의 결과 최적 조건으로 제조된 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물을 5개 무작위로 골라낸 후 장경과 단경을 측정하여 그 평균으로 하였다.

[0056] <실험 3>

[0057] 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 구형성률 측정

[0058] 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 구형성능은 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 크기를 측정할 때 얻어진 장경에 대한 단경의 비율로 표시하였다.

[0059] $$\text{구형성능} = \frac{\text{비드-캡슐 혼합형 생선알성형물의 단경}}{\text{비드-캡슐 혼합형 생선알성형물의 장경}} \times 100$$

[0060] <실험 4>

[0061] 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물의 파열강도 측정

[0062] 최적 조건으로 제조된 비드-캡슐 혼합형 생선알 성형물 가운데 5개를 골라내어 물성측정기[Rheometer(Model CR-100D, Sun Scientific Co., Ltd., Japan)]를 사용하여 측정하였다. 이때 사용한 플렌저(plunger)는 직경 10mm의 원판형을 사용하였다.

부호의 설명

[0063] 10 : 이중노즐장치

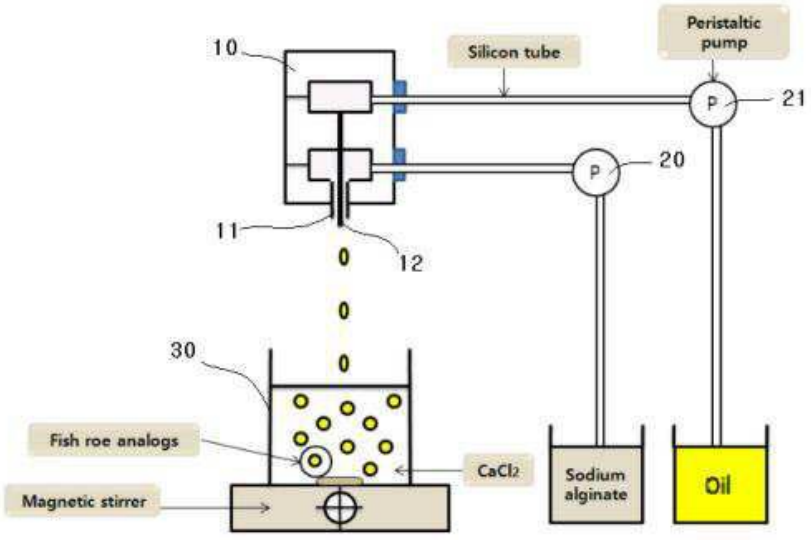
11 : 외부 노즐 12 : 내부 노즐

20 : 마이크로 튜브 펌프 21 : 튜브 연동식 펌프

30 ; 반응조

도면

도면1



도면2

