

피복물질과 오징어 간유의 혼합 비율에 따른 미세캡슐화 특성

황성희 · 윤광섭[†]

대구가톨릭대학교 식품의식산업학부

Microencapsulation Characteristics Depending on Mixing Ratio of Wall Materials and Squid Liver Oil

Sung-Hee Hwang and Kwang-Sup Youn[†]

Dept. of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

Abstract

This study was carried out to investigate the microencapsulation characteristics of squid liver oil according to various ratios of wall materials and squid liver oil. The emulsion stability and the water binding capacity increased with an increase in wall materials contents. The microencapsulation efficiency was found to be in the order of 7:3>4:6>3:7>5:5>6:4 by mixing ratio of wall materials and squid liver oil; also, ratio of 7:3 was found to be inappropriate because the oil content in the powder was not sufficient. Regarding the fatty acid composition, the content of polyunsaturated fatty acid was found to be over 50% in all treatment groups. The ratio of polyunsaturated to saturated fatty acid of the powder was the highest (2.13) at the mixing ratio of 4:6.

Key words: squid liver oil, spray drying, microencapsulation

서 론

오징어 내장에는 일반어류에 비해 지방, 비타민 B군, 무기질 함량이 높고, 특히 간에는 유지함량이 30~40%가 함유되어 있으며, 간유 중에는 ω -3계 지방산인 EPA, DHA의 함량이 40% 이상으로 고부가가치 기능성 식품소재로서의 활용 가능성이 높다고 할 수 있다.

고도불포화지방산은 특성상 산소에 민감하여 산패가 급속히 진행되므로 안전하고 신속한 어유 추출기술의 개발과 추출된 어유의 산화를 막고 산업적 활용도를 높일 수 있는 신기술의 개발이 요구되고 있다. 최근 불포화지방산이 풍부하게 함유된 어유를 캡슐로 제조하거나 분말화하여 건강기능식품, 수산식품, 제과, 제빵, 탄산음료, 가공치즈, 조제분유 등에 첨가하여 상품화되고 있다. 그러나 어유의 지방산은 탄소수가 많고, 불포화도가 높기 때문에 쉽게 산화되어 고분자의 산화물을 생성하여 품질저하를 초래하므로 직접적인 식품첨가가 제한되고 있다(1,2). 이러한 문제점을 개선하기 위하여 수십 μ m의 직경을 갖는 미세캡슐을 제조하는 방법인 미세캡슐화(microencapsulation)가 시도되고 있다.

미세캡슐화 기술은 특정 조건하에서 고체, 액체, 기체상의 물질을 부형제로 포장하는 기술로 빛, 산소, 수분 등의 외부 환경으로부터 불안정한 향료나 영양성분 등을 안정화시켜

그 손실을 줄이고, 반응성이 큰 물질을 격리시키며 독성, 냄새, 맛 등을 차단시킨다. 또한 고형화함으로써 취급을 간편하게 하고, 내용물의 용출속도를 조절하는 등의 목적으로 이용되고 있다(3,4). 미세캡슐화 기술에 사용되는 부형제는 탄수화물, 단백질, 지질 등이 사용되는데, 일반적으로 부형제를 단독으로 사용할 때보다 2가지 이상 혼합하여 사용할 경우 서로의 단점을 보완하여 뛰어난 캡슐 능력을 보인다고 보고되고 있다(5). One과 Aoyama(6)는 단백질-탄수화물을 부형제로 하여 캡슐화하였을 경우 유지의 산화 안정성이 향상되었다고 보고하였다. 본 실험에서는 Na-caseinate와 cyclodextrin을 사용하였다. 단백질 소재인 Na-caseinate는 증점력, 결합력, 단백질 특유의 기포성이 있고, 열에 안정하며, 양쪽성을 가져 oil과 수분의 접촉면에 물분자, 작은 이온, polymer 등과 반응하여 유화액적의 안정성을 증가시키며, 또한 용해성, 유화력, 피막형성력 등의 기능적 특성이 우수하다(7). Cyclodextrin은 탄수화물로 소수성을 띤 공동(cavity) 내에 휘발 성분이나 불안정한 물질을 포집하여 복합체(complex)를 형성하므로 cyclodextrin을 이용하여 미세캡슐화를 하면 flavor를 보호할 뿐만 아니라 산소, 열, 빛에 대한 안정성을 강화시키게 된다(8).

본 연구에서는 불포화지방산 함량이 많은 오징어 간유의 산업적 활용도를 높이기 위하여 피복물질과 오징어 간유의

[†]Corresponding author. E-mail: ksyoun@cu.ac.kr
Phone: 82-53-850-3209, Fax: 82-53-850-3209

혼합비를 달리하여 분무건조에 의한 미세캡슐화 특성을 살펴 보았다.

재료 및 방법

재료

오징어 간유의 조유는 (주)현대특수사료에서 제공받아 탈산, 수세, 탈색, 탈취과정에 따라 정제하여 냉장고(4°C)에 보관하면서 사용하였다. 유화제는 HLB 값이 16인 F-160(sucrose monostearate:sucrose di, tri, tetrastearate=7:3, Ilshin Emulsifier Co., Ltd., Korea)을 사용하였으며 피복물질은 Na-caseinate(MSC Co., Ltd., Korea)와 cyclodextrin(MSC Co., Ltd., Korea)을 사용하였다.

오징어 간유의 미세캡슐화

피복물질로 사용한 Na-caseinate와 cyclodextrin의 비율을 5:5(w/w)로 혼합하여 용해한 후 유화제를 첨가하여 homogenizer(T25 Basic, IKA, Germany)로 22,000 rpm에서 균질화시킨 후 오징어 간유를 가하여 균질화시켜 유화액을 제조하였다. 이때 피복물질과 오징어 간유와의 혼합비율(w/w)은 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7로 하였다. 제조된 유화액을 분무건조기(B-191, Buchi, Swiss)를 이용하여 분말화하였으며, 기기 운용조건은 inlet temperature를 130~160°C로 조절하여 outlet temperature를 80~90°C로 설정하였고, 시료 공급속도는 6 mL/min으로 하였다.

유화액의 절대점도

점도는 viscometer(LVDV-II+, Brookfield, USA)를 사용하였으며, spindle No. 18을 사용하여 20 rpm, 30°C에서 측정하였다.

유화안정성

일정량의 유화액을 메스실린더에 담고 마개를 막은 후 100°C oven에서 1시간 간격으로 10시간 동안 유화액으로부터 분리되어지는 수용액층의 부피를 측정하였으며, 그 측정값은 아래 식에 대입하여 유화안정지수(emulsion stability index, ESI)로 나타내었다(9).

$$ESI = \left(1 - \frac{\text{Volume of separated water layer}}{\text{Volume of water layer in inclusion complex}} \right) \times 100$$

미세캡슐화 효율

Seo와 Shin(10)의 방법을 변형하여 미세캡슐화 효율을 측정하였다. 즉 미세캡슐화 분말의 surface oil과 total oil 함량을 정량한 후 아래 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Microencapsulation efficiency (\%)} = \frac{(\text{Total oil} - \text{Surface oil})}{\text{Total oil}} \times 100$$

수분결합지수

수분결합지수는 일정량의 미세캡슐화 분말을 취하여 포화상태로 조절된 데시케이터 내에 방치하면서 1시간 단위로 10시간 동안 무게변화를 측정하여 나타내었다.

입도분석

미세캡슐화 분말의 평균크기를 알아보기 위해서 particle size analyzer(LS 13 320, Beckman Coulter Co., USA)를 이용하여 ethanol에 분산시켜 측정하였다.

지방산 조성

미세캡슐화 분말에 diethyl ether를 가하여 oil을 추출하고, 추출한 oil 0.1 g에 n-hexane 3 mL와 2 N potassium hydroxide-methanol 1 mL를 가하고 실온에서 20분간 방치한 다음, 증류수 1 mL와 내부표준물질(heptadecanoic acid) 50 µL을 넣어 진탕시킨 후 n-hexane 층을 취해 sodium sulfate anhydrous column를 통과시켜 GC(Hewlett-Packard 6890 series, PA, USA)로 분석하였다. 이때 GC 분석을 위한 column은 Supelcowax TM-10(60 m×0.25 mm I.D.×0.25 µm film thickness, Supelco, PA, USA)을 사용하였으며, 주입온도는 250°C, 검출기는 260°C로 설정된 flame ionized detector(FID)를 사용하였으며, carrier gas는 52.5 mL/min 유속의 N₂를 사용하였다. 또한 승온프로그램을 위한 column oven 온도는 100°C에서 5분간 유지시킨 후 220°C까지 분당 4°C씩 증가시켜 200°C에서 20분간 유지시켰다. 시료는 GC에 1.0 µL 주입하여 지방산 분석을 실시하였으며 constant flow mode를 이용하였고, 이때 split ratio는 50:1이었다.

결과 및 고찰

유화액의 품질 특성

유화액의 절대점도: 유화액 제조에 있어 피복물질의 비율이 높을 경우 점도가 높아져 유화효과가 저하되고, 특히 분무건조로 미세캡슐화할 경우 분무건조기에 주입이 어려울 뿐만 아니라 크고 긴 액적을 형성하여 미세캡슐 효율을 저하시킨다. 반면에 피복물질의 비율이 낮으면 핵물질과 균일한 혼합물을 제조하기 어렵고 유화 안정성도 저하된다. 따라서 유화액을 제조하기 전에 각 피복물질의 점도와 최적 첨가 비율을 결정하는 것이 중요하다고 알려져 있다(11). 유화액의 점도를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었는데, 피복물질의 함량이 많을수록 점도가 증가하는 경향을 나타내었다. 7:3의 비율로 제조한 유화액의 점도가 152.4 cP로 가장 높았으며, 3:7의 비율로 제조한 유화액의 점도는 17.7 cP로 낮게 나타났다. 모든 실험기가 분무건조가 가능하였으나 3:7의 비율로 제조한 유화액의 경우 점도가 너무 낮아 유화 안정성에 영향을 줄 것으로 판단된다. 일반적으로 분무 건조법을 이용한 미세캡슐화 분말 제조시, 캡슐 물질은 대체로 고농도일수록 핵물질을 감싸는 능력이 높다고 보고되었다

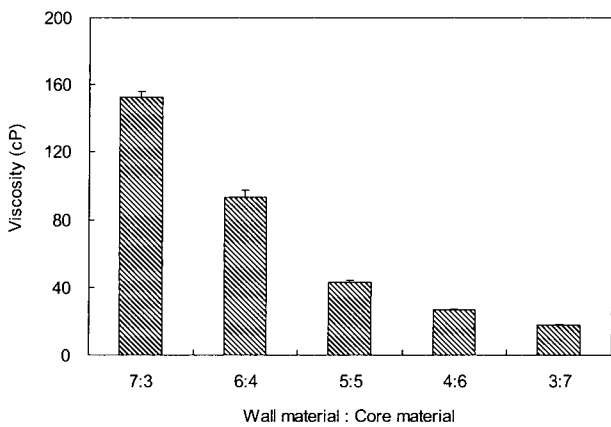


Fig. 1. Effect of wall material and core material mixing ratio on viscosity of squid liver oil inclusion complex.

(12). Ping 등(13)은 30% 이상의 농도는 점도의 급격한 상승을 가져와 nozzle를 통과할 때의 액적의 크기가 증가되어 nozzle의 분산성을 떨어뜨린다고 보고하였다.

유화안정성: 피복물질과 오징어 간유의 비율을 달리하여 제조한 유화액의 유화 안정성을 측정된 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 피복물질과 오징어 간유의 비율을 7:3로 하여 제조된 유화액의 경우 3시간까지 유화액이 분리되지 않아 높은 유화 안정성을 보였고, 오징어 간유의 함량이 높은 3:7의 비율로 제조된 유화액은 30분 경과 후 21.43%로 아주 낮은 유화 안정성을 보여 피복물질의 함량이 높을수록 유화 안정성이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 유화액의 점도 측정결과와 일치하는 결과로, 피복물질의 함량이 증가할수록 점도가 높아지고 유화 안정성이 증가하는 경향을 보였다.

미세캡슐화 분말의 품질특성

미세캡슐화 효율: 오징어 간유 분말의 미세캡슐화 효율은 Fig. 3에 나타내었다. 오징어 간유의 함량이 높을수록 total oil과 surface oil의 함량도 높아졌으나, total oil 함량의

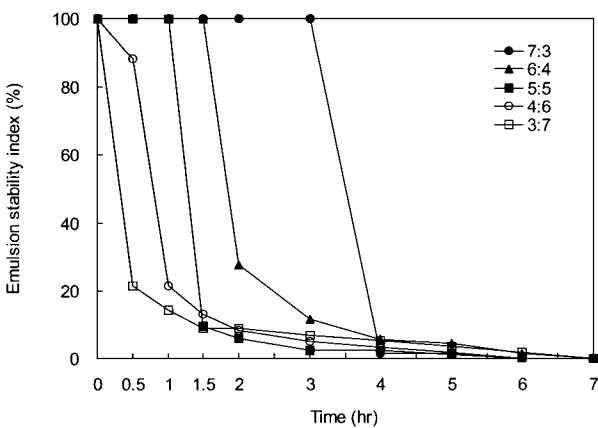


Fig. 2. Changes in emulsion stability index of squid liver oil inclusion complex according to wall material and core material mixing ratio.

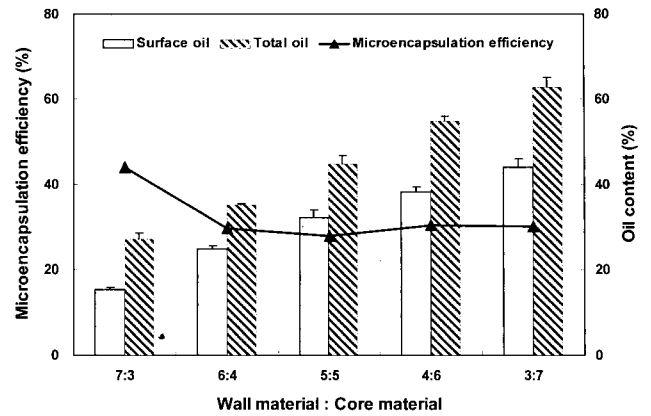


Fig. 3. Effect of wall material and core material mixing ratio on microencapsulation efficiency of microencapsulated squid liver oil powder.

증가 폭에 비해 surface oil 함량의 증가폭은 그리 크지 않았다. 피복물질과 오징어 간유의 혼합비율을 7:3으로 하여 제조한 분말의 효율은 43.86%로 가장 높았으나, total oil 함량이 낮아 적합하지 않은 비율이었다. 4:6, 3:7의 비율로 제조한 분말의 미세캡슐화 효율은 다른 실험구에 비해 각각 30.24%와 30.12%로 높게 나타났으나, 3:7의 비율로 제조한 분말의 total oil 함량이 60% 이상의 높은 함량을 보여 유지의 산패 가능성이 높을 것으로 판단되었다. Magee와 Olson(14)은 핵물질의 비율을 피복물질의 60% 수준까지 높였을 때 수율의 감소가 유의적으로 일어나지 않았으나 60% 이상일 경우 핵물질의 비율이 너무 높아 유화액의 혼합시 피복물질과 핵물질의 치환현상이 나타날 수 있다고 보고하였다.

입도크기: 미세캡슐화한 오징어 간유 분말의 입도크기를 분석한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 미세캡슐화 분말의 입도크기는 분무건조건의 포집액의 점도가 높을수록 입도크기가 커진다고 보고한 Masters(15)와 Lee 등(16)의 결과와는 상이하게 모든 실험구가 10 μm 이하로 미세캡슐이 균일

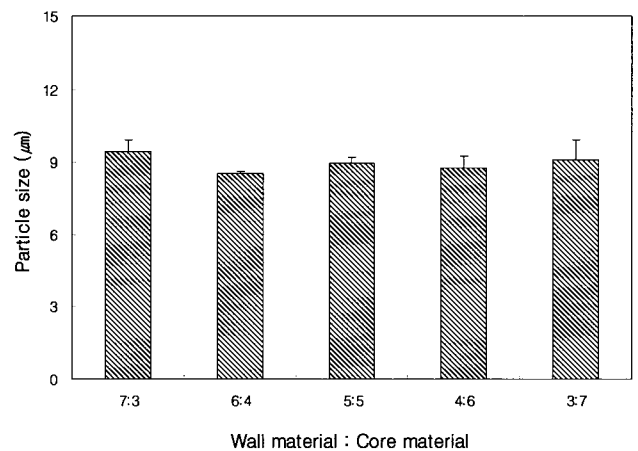


Fig. 4. Effect of wall material and core material mixing ratio on particle size of microencapsulated squid liver oil powder.

Table 1. Fatty acid composition of microencapsulated squid liver oil powder on wall material and core material mixing ratio

Fatty acid	Squid liver oil	Wall material : Core material				
		7:3	6:4	5:5	4:6	3:7
Myristic acid (14:00)	3.64	4.05	3.81	4.11	3.70	3.70
Palmitic acid (16:00)	18.03	17.94	17.93	18.38	17.91	17.99
Palmitoleic acid (16:01)	0.78	0.82	0.81	0.79	0.81	0.82
Stearic acid (18:00)	3.94	4.04	4.04	4.13	4.03	4.04
Oleic acid (18:01)	13.34	13.21	13.3	13.11	13.31	13.29
Linoleic acid (18:02)	1.64	1.51	1.55	1.53	1.55	1.56
Linolenic acid (18:03)	4.82	5.24	5.2	5.06	5.21	5.24
Gadoleic acid (20:01)	6.06	5.42	5.6	5.5	5.68	5.53
Arachidonic acid (20:04)	1.83	1.87	1.87	1.86	1.87	1.88
Eicosapentaenoic acid (20:05)	13.60	13.74	13.71	13.61	13.71	13.75
Docosahexaenoic acid (22:06)	32.32	32.17	32.19	31.9	32.22	32.21
Saturated fatty acid	25.61	26.02	25.77	26.63	25.64	25.72
Monounsaturated fatty acid	20.19	19.45	19.71	19.4	19.81	19.64
Polyunsaturated fatty acid	54.21	54.53	54.52	53.97	54.56	54.64
PUFA/SFA	2.12	2.10	2.12	2.03	2.13	2.12

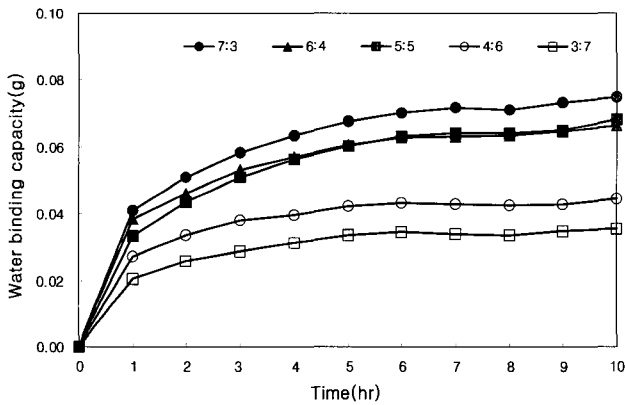


Fig. 5. Changes in water binding capacity of micro-encapsulated squid liver oil powder according to wall material and core material mixing ratio.

하게 형성되었으며, 피복물질과 오징어 간유의 혼합비에 따른 입도크기의 차이를 살펴볼 수 없었다. Young 등(17)은 피복물질로 whey protein을 사용하여 유지방을 미세캡슐화한 연구에서 피복물질 및 농도, 유지방의 양이 입도크기에 영향을 미치지 않는다고 보고하여 본 연구결과와 유사하였다.

수분결합지수: 피복물질과 오징어 간유의 비율을 달리하여 제조한 미세캡슐화 오징어 간유 분말의 수분결합지수를 측정된 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 수분결합지수는 피복물질의 함량이 높을수록 높게 나타났으며, 오징어 간유의 함량이 많은 4:6, 3:7의 비율로 제조한 분말은 7:3, 6:4, 5:5의 비율로 제조한 분말보다 낮은 수분결합지수를 나타내었다.

지방산 조성: 미세캡슐화한 오징어 간유 분말의 지방산 조성은 Table 1과 같았다. 오징어 간유의 포화지방산, 단일불포화지방산, 다가 불포화지방산은 각각 25.61%, 20.19%, 54.21%로, 미세캡슐화 분말의 경우 각각 25.72~26.63%, 19.41~19.81%, 53.97%~54.64%로 나타나, 오징어 간유와 오징어 간유 함유 미세캡슐화 분말 모두 유사한 경향을 나타내어 미세캡슐화 공정에 의한 지방산 조성에는 큰 영향을

미치지 않았다. 다가불포화지방산의 함량은 50% 이상의 높은 함량을 나타내었고, 특히 docosahexaenoic acid(DHA, 22:06) 함량은 모든 혼합비에서 31.9~32.22%로 높게 나타났다. 또한 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율(PUFA/SFA)은 모두 2.10을 넘어 모두 기능성이 우수한 유지를 함유하고 있는 것으로 판단된다.

요 약

피복물질과 오징어 간유의 혼합 비율에 따른 미세캡슐화 특성을 알아보았다. 유화액의 점도와 안정성은 피복물질의 함량이 높을수록 증가하는 경향을 나타내었고, 미세캡슐화 효율은 43.86~29.49%로 7:3>4:6>3:7>5:5>6:4의 순으로 나타났다으나 7:3의 경우 분말내 oil 함량이 낮아 적절하지 않을 것으로 판단된다. 수분결합지수는 피복물질 함량이 낮을수록 낮은 수분결합력을 보였으며, 입자의 크기는 모두 10 μm 이하로 나타났다. 지방산 조성은 모든 실험구에서 다가불포화지방산의 함량이 50% 이상이었으며, 또한 다가불포화지방산에 대한 포화지방산의 비율은 모든 혼합비가 2.10 이상으로 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 대구가톨릭대학교 해양바이오산업 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

문 헌

- Pinche LA, Draper HH, Cole PD. 1988. Malondialdehyde excretion by subjects consuming cod liver oil vs a concentrate of n-3 fatty acid. *Lipids* 23: 370-371.
- Shukla VKS, Perkins GE. 1991. The presence of oxidative polymeric material in encapsulated fish oils. *Lipids* 36:

- 23-26.
3. Shahi FS, Han X. 1993. Encapsulation of food ingredients. *CRC Crit Rev Food Sci Nutr* 33: 501-547.
 4. Dziezak JD. 1988. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technol* 42: 136-151.
 5. Sheu TY, Rosenberg M. 1995. Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. *J Food Sci* 60: 98-103.
 6. One F, Aoyama Y. 1979. Encapsulation and stabilization of oily substances by protein and carbohydrate. *J Jpn Soc Food Sci Technol* 26: 13-17.
 7. Kim YD, Morr CV, Schenz TW. 1996. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: liquid orange oil emulsion particles. *J Agric Food Chem* 44: 1308.
 8. Hirayama F, Uekama K. 1999. Cyclodextrin-based controlled drug release system. *Advanced Drug Delivery Reviews* 36: 125-141.
 9. Chang PS, Shin MG, Lee WH. 1994. Relationship between emulsion stability index and HLB value of emulsifier in the analysis of W/O emulsion stability. *Anal Sci Technol* 7: 237-243.
 10. Seo JY, Shin MG. 1999. Analysis of microencapsulation yield of sardine oil spray drying. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 28: 274-276.
 11. Cho YH, Shin DS, Park JK. 1997. Microencapsulation technology in the food industry. *Food Science and Industry* 30: 98-111.
 12. Rosenberg M, Kopelman IJ, Talmon Y. 1990. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *J Agric Food Chem* 38: 1288-1294.
 13. Ping H, Stanley SD, Lisbeth I. 1999. Chitosan microspheres prepared by spray drying. *International J Pharmaceutics* 187: 53-65.
 14. Magee EL Jr, Olson NF. 1981. Microencapsulation of cheese ripening systems: formation of microcapsules. *J Dairy Sci* 64: 600-610.
 15. Masters K. 1999. *Spray drying handbook*. Longman Sci & Tech, New York, USA. p 112-125.
 16. Lee SC, Rhim CH, Lee SC. 1997. Characteristics of spray dried polysaccharides for microencapsulation. *Korean J Food Sci Technol* 29: 1322-1326.
 17. Young SL, Sarda X, Rosenberg M. 1993. Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat. *J Dairy Sci* 76: 2868-2877.

(2006년 8월 17일 접수; 2006년 12월 27일 채택)