

나노 입자의 피커링 안정화를 이용한 식품 에멀전의 최근 연구동향

조완구[†]

[†]전주대학교 대체의학대학 기초의과학과
(2012년 5월 22일 접수 ; 2012년 6월 8일 수정 ; 2012년 6월 12일 채택)

A Recent Research Trends for Food Emulsions using Pickering Stabilization of Nano-particles

Wan-Goo Cho[†]

[†]*College of Alternative Medicine, Jeonju University,
Hyoja 3ga, Wansan-gu, Jeonju 560-759, Korea
(Received May 22, 2012 ; Revised June 8, 2012 ; Accepted June 12, 2012)*

요약 : 식품산업에서의 나노기술은 많은 연구와 가능성 있는 제품으로 새롭게 각광받는 분야이다. 나노와 마이크로 크기의 고체 입자는 유화된 오일 또는 물 입자를 함유하는 분산계의 처방에 적용 가능성이 매우 높은 것으로 인식되고 있다. 본 논문은 식용의 지방 결정, 실리카 나노 입자 및 생체 유래의 나노 결정체에 기반을 둔 식품 에멀전의 성질과 개발에 관한 리뷰논문으로 다양한 피커링 안정화 분야에 관하여 검토하였다. 특히, 단백질로 안정화된 일반적인 에멀전과 비교하여 Pickering 안정화 입자에 대해 초점을 맞추고자한다. 또한, 식품 산업에서 이들의 응용 예를 다루고자한다.

주제어 : 피커링, 단백질, 식품, 나노 입자, 에멀전.

Abstract : Nanotechnology in the food industry is an emerging area with considerable research and potential products. Solid particles of nanoscale and microscale dimensions are becoming recognized for their potential application in the formulation of novel dispersed systems containing emulsified oil or water droplets. This review describes developments in the formation and properties of food-grade emulsion systems based on edible fat crystals, silica nanoparticles, and novel particles of biological origin nanocrystals. The special features characterizing the properties of Pickering stabilized droplets are focused in comparison with those of protein-stabilized emulsions. We also review describes application examples of these in the food industry.

Keywords : Pickering, protein, food, nano-particle, emulsion.

[†]주저자 (E-mail: wgcho@jj.ac.kr)

1. 서론

식품 에멀전은 일반적으로 나노미터 크기의 분산된 고체 입자를 보유하고 있다[1]. 이들 고체 입자는 에멀전 입자의 합일(coalescence)을 방지하기 위한 물리적 안정화에 기여하여 주요한 안정화제 역할을 담당한다. 이와 같은 안정화 기작을 일반적으로 Pickering 안정화라 칭한다[2]. 이들 고체 입자는 친유성 또는 친수성의 정도에 따라 oil-in-water(O/W) 또는 water-in-oil(W/O) 에멀전을 형성한다.

많은 연구자들이 Pickering 에멀전에서 입자의 성질에 따른 안정화 기작에 대해 연구하였으며 입자 표면의 성질을 변화하거나 입자의 크기를 조절하여 연구하였다[3-10].

식품에 사용된 Pickering 에멀전의 향후 연구 과제는 안전성을 담보할 수 있는 다양한 입자의 개발에 있으며 입자의 크기와 성질에 따른 물리적 성질에 근거한 감각적인 물성 연구가 될 것으로 생각된다. 본 논문에서는 Pickering 에멀전의 식품에의 이용 현황 및 가능성에 대한 최근의 연구 동향을 살펴보고자 한다.

2. Pickering 유화의 안정화 기작

오일, 물 그리고 계면활성제가 존재하는 혼합물에서 계면활성제의 HLB(hydrophilic lipophilic balance)는 계면활성제의 응집체가 수상, 오일상 또는 제3의 상에 존재하도록 하는 중요한 도구로 사용된다[11]. 계면막은 계면활성제의 패킹 파라미터에 따라 오일 또는 수상의 방향으로 곡면을 형성하게 되는데 이는 에멀전의 타입을 결정하는 요소로 작용한다. 계면활성제의 한 부분은 수상에서 수화작용을, 다른 부분은 오일에 의한 용매화가 일어나는데 곡면의 배향성은 계면활성제의 기하적인 형상으로 결정된다. 친수성 계면활성제를 사용하는 경우 계면활성제의 머리 부분의 면적은 꼬리 부분보다 커서 계면막의 배향은 오일 쪽으로 휘고, oil-in-water (O/W) 에멀전을 형성하며 친유성 계면활성제의 경우는 반대로 수상 쪽으로 계면막의 배향이 일어나 water-in-oil (W/O) 에멀전을 형성한다. 반면에 고체 입자의 경우 계면에 흡착이 되면 Fig. 1과 같이 계면막의 배향성을 결정하는 인자로 접촉각(q_{ow})을 생각할

수 있다. 금속 산화물과 같은 친수성 입자는 계면의 수상 쪽에서 측정한 접촉각이 90° 보다 작게 되어 입자 표면의 많은 부분이 수상 쪽에 존재하게 된다. 또한 친유 처리된 실리카 입자는 q_{ow} 가 90° 보다 크게 되며 입자 표면의 많은 부분이 오일 쪽에 존재한다. 계면활성제 분자와 같이 입자 표면적을 크게 차지하고 있는 쪽이 외상이 되는 에멀전을 형성하게 된다. 즉 q_{ow} 이 90° 보다 작으면 O/W가 90° 보다 크면 W/O 에멀전이 형성된다(Fig. 1 참조).

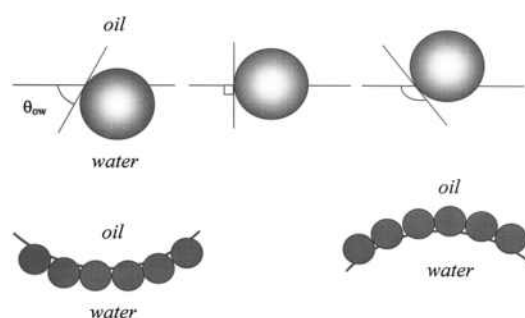


Fig. 1. (upper) Position of a small spherical particle at a planar oil-water interface for a contact angle (measured through the aqueous phase) less than 90° (left), equal (center) and greater than 90° (right). (lower) Probable positioning of particles at the curved interface. For $q < 90^\circ$, solid-stabilized O/W emulsions may form (left). For $q > 90^\circ$, solid-stabilized W/O emulsions may form (right).

고체 입자는 친수성 또는 친유성의 표면을 보유하지만 계면활성제처럼 양쪽성을 보유하지는 않는다. 그러나 고체 입자도 Janus 입자와 같이 표면의 한 쪽 면은 친유성으로 처리하고 다른 한 쪽 면은 친수성으로 하여 양쪽성을 부여할 수 있다. 입자는 일반적으로 마이크론 단위 이하에서는 중력에 대한 영향을 무시할 수 있으며 계면에 흡착된 반경 r 인 고체 입자를 수상 또는 오일상으로 탈착 시키는데 필요한 에너지($-DG$)는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[12].

$$-DG = pr^2 g_{ow} (1 \pm \cos q_{ow})^2 \quad (1)$$

여기서 괄호 안의 부호는 음인 경우는 입자를 수상으로 탈착시킬 때를 의미하며 양인 경우는 오일상으로 탈착시킬 때를 의미한다. 식 (1)에서 소성화된 실리카인 경우 반경을 10 nm, 계면 장력, g_{ow} 가 36 mNm^{-1} 일 때 q_{ow} 가 90° 를 가정하면 에너지는 2,750 kT가 되며 접촉각이 0° 또는 180° 에 가까워지면 수십 kT 정도가 된다. 따라서 90° 부근에서는 에너지가 매우 커서 흡착된 입자는 비가역적이 되며 이는 일반적인 계면활성제와는 매우 큰 차이가 크다. 따라서 Pickering 에멀전의 경우, 입자가 아주 작고 ($<1 \text{ nm}$), 접촉각이 너무 작으면 에멀전 안정성이 떨어진다.

3. 식품 O/W 에멀전에 이용되는 Pickering 유화

식품의 O/W 에멀전의 안정화와 제조에서 가장 중요한 성분은 단백질과 하이드로콜로이드이다[13]. 이들은 양친매적 성질과 높은 표면활성을 나타내며 우유단백질은 에멀전 입경이 1 mm 미만의 O/W 에멀전 제조에 정전기적인 반발력과 입체적인 안정화의 수단을 제공한다[14]. 실용적인 면에서도 식품산업에서 사용되는 단백질이 풍부한 성분은 다양한 종류의 단백질과 단백질 유래의 콜로이드 입자를 함유하고 있어 유화제로 사용된다. 이때 이들 콜로이드 입자는 유화과정에서 O/W 계면에 위치하게 된다.

단백질 유래의 입자가 포함되어 있음에도 일

반적으로 우유나 마요네즈는 Pickering 에멀전으로 분류하지 않는데 이는 우선 식품 콜로이드에서 분산된 많은 입자는 용해성이 있는 단백질로 수용액상에 녹아 유화과정에서 계면장력을 낮춰주는 역할을 하기 때문이며 두 번째로는 자체적으로 응집된 단백질 입자는 계면에 흡착되면 작은 물질로 분해되어 최종적으로는 겔과 같이 흡착되어 단백질 층을 형성하기 위해 계면에 재 분산되기 때문이다[13-16]. 따라서 Pickering 에멀전의 안정화제로 구분하기 위해서는 식품에 사용되는 분산 입자가 용매에 녹지 않고 에멀전계에 존재해야 한다. Table 1에 나노 또는 마이크로 수준의 생체 유래 입자들이 O/W Pickering 에멀전을 안정화 시킨 예를 보여주고 있다[17]. 이들 대부분의 성분은 입도가 다양하며 O/W 계면에 흡착이 용이하며 계면에 응집된 상태로 흡착된다. 효과적인 Pickering 안정화와 입자의 응집 상태 간의 관계는 실험적 또는 이론적으로 연구되어 있다[16].

고압 분산기와 초음파 혼합 장치로도 수용액상에 모든 입자들을 개별적으로 분산시키기는 아주 어려우며 특히 나노 크기의 입자는 열역학적으로도 완전하게 분산시키는 것이 용이하지 않다. 따라서 O/W 계면에 이들 입자들의 흡착도가 낮게 되어 Pickering 에멀전은 대부분의 단백질 안정화 에멀전에 비해 입도가 거칠다[20]. 친유처리된 전분 입자로 안정화된 O/W 에멀전 제조는 Murray 등에 의해 연구되었는데 다 분산된 전분 입자는 물에 장기간 접촉하여도 팽윤되지 않는 가교결합을 갖게 된다[21]. 표면을 옥테닐숙신산 무수물로 처리한 친유성 전분 3 %로 Fig. 2(a)와 같이 평균 입

Table 1. Examples of Nanoparticles and Microparticles of Biological Origin Effective in Dtabilizing O/W Emulsions by The Pickering Mechanism (taken from ref. 17)

Nano/micro	Particle type	Particle size	Reference
Nanoparticles	Cellulose nanocrystals	850 nm 10 nm	18
	Flavonoid (tiliroside) particles	~100 nm	19
	Chitin nanocrystals	240 nm x 20 nm	
Microparticles	Spray-dried soy protein particles	~5 mm	13
	Hydrophobically modified starch particles	0.5~15 mm	
	Natural spore particles	~20 mm	

경이 25 mm 정도의 테트라데칸 20 %를 유화할 수 있다. 해상도가 높은 Fig. 2(b)에서는 계면에 작은 전분 입자와 응집된 전분 입자를 관찰할 수 있다. 에멀전 입자 크기 때문에 크리밍(creaming) 현상이 쉽게 관찰되지만 합일에 대해서는 안정성이 매우 높으며 입경의 변화도 관찰 되지 않았다[22].

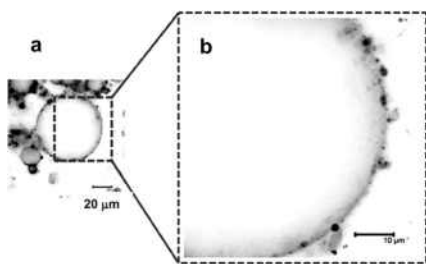


Fig. 2. Light micrograph of Pickering stabilization of O/W emulsion by modified starch particles: (a) low resolution (scale bar = 20 μm); (b) high resolution (scale bar = 10 μm). The emulsion (20 vol% n-tetradecane) was prepared with 3 wt% homogenized starch as sole emulsifier and 0.1 wt% xanthan present as thickening agent (taken from ref. 21).

Tzoumaki 등은 최근 키틴 나노 입자로 안정화된 Fig. 3과 같이 식품으로 응용이 가능한 Pickering 에멀전을 제조하였다[23]. Fig. 4에 나타낸 것과 같이 나노 입자의 함량에 따라 입자 크기가 다른 안정한 에멀전을 제조하였다. 식품의 O/W 에멀전을 안정화시키기 위해서는 강한 회합성의 단백질-다당류를 이용할 수 있다[24]. 예를 들면 쇼둠 카제이네이트와 아라비아 검의 혼합물을 기본으로 하거나 효소반응으로 접합시켜 안정한 에멀전을 제조한다[25]. 또는 b-락토글로브린을 열 변성시킨 혼합 생체유래 고분자도 사용된다[26].

실질적으로 대표적인 O/W 식품 에멀전은 일반적인 계면활성제와 용해성의 단백질을 사용한다. 계면활성제는 고체 입자의 흡착을 대체할 수 있다. 오일 용해성의 비이온계면활성제와 실리카 입자를 혼합 사용하여 식물유를 함유하는 O/W 에멀전의 다양한 pH 조건에서 안정성 등을 실험하였다[27]. 이 결과 에멀전은 장기간

안정하였는데 이는 유화과정에서 계면활성제가 에멀전 입자를 파쇄할 때 합일을 방지할 수 있으며 이 시간 동안 나노 입자의 계면 흡착에 기여하는 것으로 설명하였다.

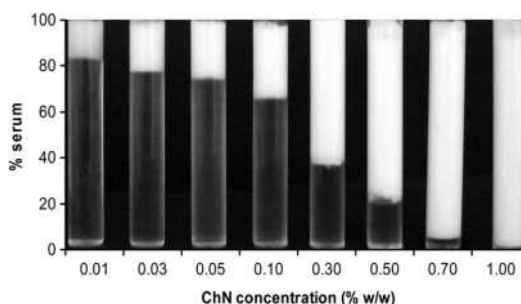


Fig. 3. Effect of Chitin nanoparticle concentration on the macroscopic phase separation of the O/W emulsions after 24 h of storage at room temperature(taken from ref. 23).

Tchuenbou-Magaia 등은 *Trichoderma reesei*에서 배양한 Hydrophobin HFBII를 이용하여 공기가 포집되어 있는 마이크로 범위의 입자를 갖는 3상의 에멀전을 제조하였다[28]. Fig. 4에 왼쪽은 오일과 물로 구성되어 있는 2상 에멀전이며 오른쪽은 오일, 물 및 기포로 구성되어 있는 3상 에멀전이다. 오른쪽 시료는 공기가 포집되어 있는 에멀전으로서 2상 에멀전에 비해 안정성이 크게 향상되었으며 에어레이션을 다양하게 활용하는 식품산업에서 다양하게 응용이 가능할 수 있음을 보여준다.



Fig. 4. An O/W, 20/80 emulsion (left hand tube) and A/O/W, 20/16/64; after 3 weeks storage at $\sim 8^{\circ}\text{C}$ (taken from ref. 24).

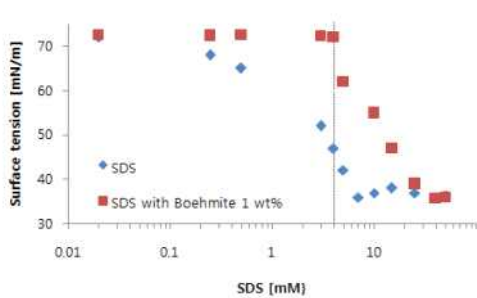


Fig. 5. Surface tension profile of the supernatants of samples with 1 wt.% boehmite and increasing amounts of the surfactant SDS in comparison to the surface tension of SDS alone. The anionic exchange capacity of 1% boehmite is 5 mM SDS (redrawn from ref. 29).

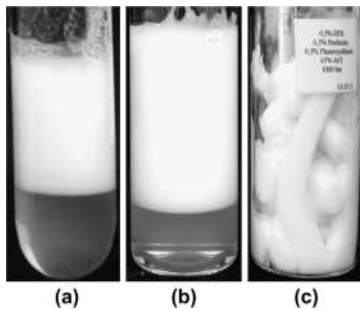


Fig. 6. Demonstration of synergistic emulsifying action. Shown are high pressure (1000 bar), 1 day old emulsions prepared from 0.5 wt.% HPB (a), 0.5 wt.% boehmite (b) and 0.5 wt.% HPB/0.5 wt.% boehmite (c) as emulsifiers, oil mass fraction $U = 0.65$ PDMS (taken from ref. 29).

Reger 등은 Hydrophobin(HPB)이 코팅 된 뿔석(boehmite)을 이용하여 치약의 성상과 같은 균일한 에멀전을 제조할 수 있음을 보고하였다 [29]. HPB는 Fig. 5와 같이 1 wt %의 뿔석과 함께 표면 장력을 측정하면 HPB가 뿔석에 결합하는 동안은 표면 장력의 변화를 보이지 않다가 일정 농도 후부터 표면 장력의 저하를 보여준다. 흥미로운 사실은 0.5 wt.% HPB 및 0.5 wt.% 뿔석을 유화제로 사용하여 내상이 65

wt% 정도로 수개월 동안 안정하고 균일한 에멀전을 제조할 수 있다. Fig. 6에 HPB와 뿔석의 단일 및 혼합사용 할 경우의 에멀전 형상을 볼 수 있으며 Fig. 7과 같이 전자현미경으로 관찰하면 O/W 계면에 입자들이 흡착되어 있는 전형적인 Pickering 에멀전을 보여줄 수 있다. 또한 실리콘 오일을 유화한 O/W 에멀전에서도 Fig. 8와 같이 HPB와 뿔석의 함량에

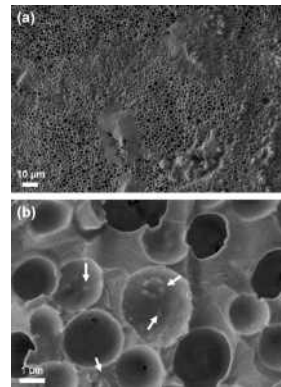


Fig. 7. Cryo-SEM investigation of the Pickering emulsion containing 0.5 wt.% HPB, 0.5 wt.% boehmite and an oil mass fraction U of 0.65 PDMS prepared at 1000 bar. White arrows in (b) show structures that could be formed by the hydrophobin coated nanoparticles (taken from ref. 29).

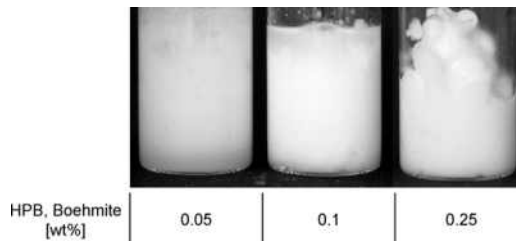


Fig. 8. Pickering emulsions with keeping the ratio of hydrophobin to boehmite 1:1, but varying their total concentration from 0.05 to 0.25 wt.%. The PDMS oil mass fraction was 0.65. The emulsions were prepared with the high pressure emulsifier at 300 bar and directly photographed (taken from ref. 29).

따라 유변학적 성질이 크게 차이가 남을 보고 하여 식품의 다양한 감각적 요구를 수용할 수 있는 제형의 설계가 가능할 수 있다.

4. Pickering 에멀전의 불안정화

물리화학적 관점에서 보면 고체 입자, 계면활성제 및 단백질 등의 모든 유화제는 모두 서로 다른 거동의 특성을 가지고 있다. 특히 유화제의 농도가 낮으면 정전기적인 반발력이 낮아지고 초기의 에멀전 입자는 쉽게 합일이 일어난다. 합일은 부분적으로 흡착된 입자가 쉽게 브리지화로 응집되며 이웃한 입자들 끼리 흡착된 고체 입자를 공유하게 된다.

고체 입자로 안정화된 에멀전 입자가 합일될 때 중간 단계의 합일된 입자의 생성이 예측되는데 Pawar 등은 미세 조정 장치를 이용하여 억압된 합일 단계의 과정을 보여주었다[30]. 1.5 mm의 실리카 입자가 O/W 계면에 접촉각 70° 로 흡착시켜 미세 피펫의 말단에 n-헥산의 방울을 생성시켜 서로 접촉시켜 합일을 유도하였다. 합일 과정이 일어나는 동안 모니터링 한 결과 Fig. 9와 같이 오일 방울에 흡착된 실리카 입자의 점유율에 따라 각기 다른 양상을 보였다. 즉 입자 표면 점유율(f)이 각각 0.9 정도이면 Fig. 9의 a.1~a.3과 같이 합일이 일어나지 않았으나 $f_1 + f_2$ 가 1.43~1.81 범위에 있으면 Fig. 9의 b.1~b.3 및 c.1~c.3과 같이 억압된 합일 현상을 보였고 점유율이 낮을 경우에는 Fig. 9의 d.1~d.3과 같이 합일 현상을 보였다.

Pickering 에멀전의 또 다른 특징은 shear을 가했을 때의 합일 현상에 관한 것이다. 단백질로 안정화 된 O/W 에멀전에서 수용액상의 염의 존재가 에멀전 입자 간의 인력에 아주 민감하다고 알려져 있다[31]. 또한 shear에 의해 유도된 합일 현상과 입자들의 응집 사이에도 직접적인 관계가 있음이 알려져 있다[32]. 그러나 Pickering 에멀전의 기작과는 차이가 있는데 Pickering 에멀전의 입자가 크고 계면막의 강도가 크다는 것에 기인한다. Whitby 등은 소성화된 실리카로 안정화된 O/W Pickering 에멀전에서 shear로 유도된 입자의 합일 현상을 관찰한 결과 염의 농도가 증가함에 따라 또는 shear을 가했을 경우 합일 현상이 증가하고 분리된 오일의 함량이 증가한다고 보고하였다

[33].

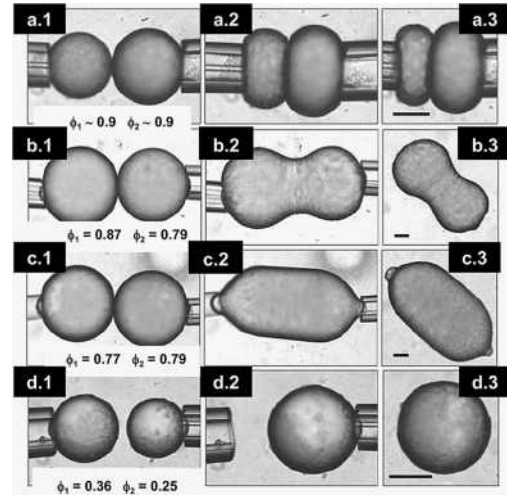


Fig. 9. Coalescence behavior of pairs of particle-stabilized droplets (1 and 2) as a function of the particle coverage f on the oil droplet surfaces: (a) total stability ($f_1 \sim 0.9$, $f_2 \sim 0.9$); (b) arrested coalescence ($f_1 = 0.87$, $f_2 = 0.79$); (c) arrested coalescence ($f_1 = 0.77$, $f_2 = 0.79$); (d) full coalescence ($f_1 = 0.36$, $f_2 = 0.25$). Scale bar = 50 μm (taken from ref 30).

5. Pickering 유화에 의한 W/O 에멀전의 안정화

마가린이나 버터 등에서 콜로이드 입자에 의해 분산 안정화된 물 입자의 장기간 안정화 현상의 기작은 잘 알려져 있다[34]. 여기서 W/O 에멀전의 안정화제로 사용된 고체 입자는 지방 성분이다. 이들 입자는 연속상에서 네트워크를 형성하거나 또는 계면에 흡착되어 안정화에 기여한다. 지방인 트리글리세라이드는 주로 전자로 안정화에 기여하나 양친매적 성질의 포화 모노글리세라이드는 후자의 기작으로 안정화에 기여하는 것으로 알려져 있다[35].

효과적인 네트워크 결정 구조와 Pickering 구조 사이의 직접적인 비교가 최근 보고되었다[36]. 80 wt% 카놀라 오일을 함유한 모델 W/O 에멀전을 고압유화로 70°C 이상에서 제조하고

실온으로 급랭시켜 작은 지방 결정이 생성하도록 하였다. 글리세린모노스테아레이트(GMS)를 오일상에 1~8 wt% 함유시켜 Pickering 에멀전으로 사용하고 네트워크 구조로 안정화된 에멀전은 포화 수첨 카놀라오일(HCO)을 2~10 wt% 오일에 4 wt% 글리세린모노올레이트(GMO)로 제조하였다. 4 wt% GMS로 제조한 견분과 10 wt% HCO와 4 wt% GMO를 함유한 에멀전 모두 20~23 mm 정도의 에멀전 입경을 보였다(Fig. 10). 안정성 시험에서 자유수의 용출 방지는 GMS의 경우가 효과적이었으며 이를 기초로 Ghosh 등은 지방에 의한 Pickering 안정화가 네트워크 안정화보다 유효하였으며 더욱이 freeze-thaw(F/T) 시험에서도 더 안정하였음을 보고하였다[37]. 일반적으로 Pickering과 네트워크를 혼합한 안정화는 W/O 에멀전에서 계면활성제와 고체 입자에 의한 안정화라 말할 수 있다.

Stabilization mechanism	Materials used	Solid fat added to oil phase (wt %)				
		1	2	4	6	8
Pickering	GMS					
Network	GMO:HCO	4:2	4:4	4:6	4:8	4:10
Pickering & network	GMS:HCO	1:7.5	2:5	3:2.5	4:10	

Fig. 10. Sedimentation of GMS and HCO-stabilized emulsions stored at 25 °C for 7 days (taken from ref. 36).

지방 결정 구조로 안정화된 W/O 에멀전의 열적 불안정화는 30 °C 이상으로 온도를 상승시키면 시작된다. 이는 결정 네트워크가 녹고 안정화된 Pickering 결정을 에멀전 입자 주위에

서 제거하기 때문이다[38]. 이는 식품의 버터나 마가린에서 일반적으로 관찰되고 섭취할 때 인체의 체온 부근에서 전상된다. 이와 같은 지방 결정 에멀전의 특별한 성질은 캡슐화 된 염을 섭취하는 동안 서서히 방출되는 우수한 전달체로도 작용한다[25]. 염을 비롯한 성분들은 W/O 에멀전의 내상에 효과적으로 함유시켜 낮은 온도에서 보관이 가능하도록 하고 그러나 섭취할 때는 염이 빠르게 방출되어 결국 전체적으로 적은 양의 염을 사용할 수 있는 장점이 있다[39].

지방 결정의 대체품으로는 다른 종류의 친유성 입자로 식품의 W/O 에멀전을 안정화시킬 수 있다. 예를 들면 W/O 에멀전을 파라핀 왁스나 왁스 마이크로 결정 및 친유성의 마이크로셀룰로오스 등으로 제조가 가능하다[9,40,41].

W/O 타입 에멀전의 안정화의 예로는 화장품 제형에서 폭 넓게 사용되고 있는 벤톤의 역할을 들 수 있다[42]. 필자를 포함한 연구자들은 계면활성제를 포함한 에멀전 제품에 익숙한 소비자에게 기존 사용감에서 벗어난 기초화장품 개발을 목적으로 화장품용 피부에 도포 할 때 함유된 수분이 육안으로 관찰될 수 있는 제품을 개발하였다. 디클로로디메틸실란으로 부분적으로 표면 처리된 실리카 입자와 실리콘 오일을 사용하여 W/O 에멀전을 제조하고 표피에서의 작용 효능을 관찰한 결과 피부 수분 보유능력 측면에서 유의차 있는 결과를 보였으며 독특한 사용감을 구현할 수 있었다. 이와 같은 제형은 식품에멀전에서도 입안에서의 감각적인 차별화를 구현할 수 있다[42].

6. 결론

식품에서의 Pickering 에멀전의 이용은 일반적으로 지방을 입자로 이용하여 왔으나 향후 다양한 생체 유래의 나노 또는 마이크로 수준 입자의 고밀도 계면 흡착은 O/W 또는 W/O 에멀전의 장시간 보존 실험에서 합일에 대한 뛰어난 안정성을 보여 응용이 기대된다. 또한, 식품 O/W 에멀전에서 Pickering 안정화는 최근 변형된 전분과 키틴 나노 결정을 포함하는 생체 유래의 많은 종류의 고체 입자의 유용성이 밝혀지고 있다. 고체 입자와 작은 크기의 계면활성제는 효과적인 유화제로서 상승효과를 보

이며 지방에 의한 W/O 에멀전 안정화에 있어서 Pickering 안정화 기작은 지방 결정 네트워크에 의한 안정화 기작보다 좀 더 효과적이다.

나노 또는 마이크로 입자로 안정화된 에멀전의 물리화학적인 특성은 단백질에 의해 안정화된 에멀전과 다르며 감각적인 측면, 영양소의 캡슐레이션과 안전성을 향상시키기 위한 품질 향상 측면에서 고체 입자에 의한 에멀전 안정화는 의약품 및 화장품 산업은 물론 식품 산업에서 새로운 기회를 제공할 수 있을 것으로 생각된다[8,42].

참고문헌

1. S. G. Lee, Y. H. Kim, H. B. Pyo, and D. K. Lee, Stability of W/O and O/W Type Emulsions by Various Solid Particles, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **27**(3), 353 (2010).
2. S. U. Pickering, Emulsions, *J. Chem. Soc.*, **91**, 2001 (1907).
3. B. P. Binks and M. Kirkland, Interfacial Structure of Solid-stabilised Emulsions Studied by Scanning Electron Microscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3727 (2002).
4. T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. V. Franks, and G. J. Jameson, The Role of Particles in Stabilizing Foams and Emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **137**, 57 (2008).
5. V. N. Paunov, B. P. Binks and N. P. Ashby, Adsorption of Charged Colloid Particles to Charged Liquid Surfaces, *Langmuir*, **18**(18), 6946 (2002).
6. B. P. Binks and C. P. Whitby, Silica Particle-stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification, *Langmuir*, **20**(4), 1130 (2004).
7. B. P. Binks and J. A. Rodrigues, Types of Phase Inversion of Silica Particle Stabilized Emulsions Containing Triglyceride Oil, *Langmuir*, **19**(12), 4905 (2003).
8. W. G. Cho, Cosmetic Emulsions: Stabilization by Particles, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **36**(1), 1 (2010).
9. B. P. Binks and A. Rocher, Effects of Temperature on Water-in-oil Emulsions Stabilized Solely by Wax Microparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **335**, 94 (2009).
10. B. P. Binks, A. N. Boa, M. A. Kibble, G. Mackenzie, and A. Rocher, Sporopollenin Capsules at Fluid Interfaces: Particle Stabilized Emulsions and Liquid Marbles. *Soft Matter*, **7**, 4017 (2011).
11. H. J. Yang, J. H. Kim, W. G. Cho, and S. N. Park, The Stability of Emulsions Formed by Phase Inversion with Variation of HLB of Surfactant, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **26**(2), 117 (2009).
12. S. Levine, B. D. Bowen, and S. J. Partridge, Stabilization of Emulsions by Fine Particles, *Colloids Surf.*, **38**, 325 (1989).
13. E. Dickinson, Milk Protein Interfacial Layers and the Relationship to Emulsion Stability and Rheology, *Colloids Surf. B*, **20**, 197 (2001).
14. E. Dickinson, M. G. Semenova, and A. S. Antipova, Salt Stability of Casein Emulsions, *Food Hydrocoll.*, **12**, 227 (1998).
15. J. Chen and E. Dickinson, Time-dependent Competitive Adsorption of Milk Proteins and Surfactants in Oil-in-water Emulsions, *J. Sci. Food Agric.*, **62**, 283 (1993).
16. J. W. O. Salari, F. A. M. Leermakers, and B. Klumperman, Pickering Emulsions: Wetting and Colloidal Stability of Hairy Particles, a Self-consistent Field Theory, *Langmuir*, **27**, 6574 (2011).
17. E. Dickinson, Use of Nanoparticles and Microparticles in the Formation and Stabilization of Food Emulsions, *Trends Food Sci. Technol.*, **24**, 4 (2012).
18. J. Chen and E. Dickinson, Protein-surfactant Interfacial Interactions, 3. Competitive Adsorption of Protein+surfactant in Emulsions, *Colloids Surf. A*, **101**, 77 (1995).

19. M. X. Luo, Y. Song, and L. L. Dai, Heterogeneous or Competitive Self-assembly of Surfactants and Nanoparticles at Liquid-liquid Interfaces, *Mol. Simul.*, **10**, 773 (2009).
20. S. Tcholakova, N. D. Denkov, and A. Lips, Comparison of Solid Particles, Globular Proteins and Surfactants as Emulsifiers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1608 (2008).
21. A. Yusoff and B. S. Murray, Modified Starch Granules as Particle Stabilizers of Oil-in-water Emulsions, *Food Hydrocoll.*, **25**, 42 (2011).
22. J. M. Jung, D. Z. Gunes, and R. Mezzenga, Interfacial Activity and Interfacial Shear Rheology of Native β -lactoglobulin Monomers and their Heat-induced Fibers, *Langmuir*, **26**, 15366 (2010).
23. M. V. Tzoumaki, T. Moschakis, V. Kiosseoglou, and C. G. Biliaderis, Oil-in-water Emulsions Stabilized by Chitin Nanocrystal Particles, *Food Hydrocoll.*, **25**, 1521 (2011).
24. S. L. Turgeon, C. Schmitt, and C. Sanchez, Protein-polysaccharide Complexes and Conjugates, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **12**, 166 (2007).
25. J. Flanagan and H. Singh, Conjugation of Sodium Caseinate and Gum Arabic Catalysed by Transglutaminase, *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 7305 (2006).
26. R. Santipanichwong, M. Suphantharika, J. Weiss, and D. J. McClements, Core-shell Biopolymer Nanoparticles Produced by Electrostatic Deposition of Beet Pectin onto Heat-denatured β -lactoglobulin Aggregates, *J. Food Sci.*, **73**, N23 (2008).
27. R. Pichot, F. Spyropoulos, and I. T. Norton, Mixed Emulsifier Stabilized Emulsions: Investigation of the Effect of Monoolein and Hydrophilic Silica Particle Mixtures on the Stability against Coalescence, *J. Colloid Interface Sci.*, **329**, 284 (2009).
28. F. L. Tchuembou-Magaia, I. T. Norton, and P. W. Cox, Hydrophobins Stabilised Air-filled Emulsions for the Food Industry, *Food Hydrocoll.*, **23**, 1877 (2009).
29. M. Reger and H. Hoffmann, Hydrophobin Coated Boehmite Nanoparticles Stabilizing Oil in Water Emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **368**, 378 (2012).
30. A. B. Pawar, M. Caggioni, R. Ergun, R. W. Hartel, and P. T. Spicer, Arrested Coalescence in Pickering emulsions, *Soft Matter*, **7**, 7710 (2011).
31. E. Dickinson, Flocculation of Protein-stabilized Oil-in-water Emulsions, *Colloids Surf. B*, **81**, 130 (2010).
32. E. Dickinson, and A. Williams, Orthokinetic Coalescence of Protein-stabilized Emulsions. *Colloids Surf. A*, **88**, 317 (1994).
33. C. P. Whitby, F. E. Fischer, D. Fornasiero, and J. Ralston, Shear Induced Coalescence of Oil-in-water Pickering Emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **361**, 170 (2011).
34. E. Dickinson, Interfacial Particles in Food Emulsions and Foams. eds. B. P. Binks and T. S. Horozov, Colloidal Particles at Liquid Interfaces, 298, Cambridge University Press, Cambridge, (2006).
35. D. Rousseau, Fat Crystals and Emulsion Stability-a Review, *Food Res. Int.*, **33**, 3 (2000).
36. S. Ghosh, T. Tran, and D. Rousseau, Comparison of Pickering and Network Stabilization in Water-in-oil Emulsions, *Langmuir*, **27**, 6589 (2011).
37. S. Ghosh, and D. Rousseau, Fat Crystals and Water-in-oil Emulsion Stability, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **16**, 421 (2011).
38. D. Rousseau, S. Ghosh, and H. Park, Comparison of the Dispersed Phase Coalescence Methods in Different Table Spreads, *J. Food Sci.*, **74**, E1 (2009).
39. S. Frasc-Melnik, I. T. Norton, and F.

- Spyropoulos, Fat-crystal Stabilized w/o Emulsions for Controlled Salt Release, *J. Food Eng.*, **98**, 437 (2010).
40. S. M. Hodge and D. Rousseau, Flocculation and Coalescence in Water-in-oil Emulsions Stabilized by Paraffin Wax Crystals, *Food Res. Int.*, **36**, 695 (2003).
41. M. Andresen and P. Stenius, Water-in-oil Emulsions Stabilized by Hydrophobized Microfibrillated Cellulose, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **28**, 837 (2007).
42. J. H. Kim, S. E. Song, K. Y. Kyong, E. J. Lee, W. G. Cho, and M. S. Yoon, Effect of aqueous phase composition on the stability of a Silica-stabilized Water-in-oil Emulsion, *Proceedings 23rd IFSCC Congress*, Orlando, 112 (2004).
emulsion, *Proceedings 23rd IFSCC Congress*, Orlando, 112 (2004).