

W/O형 유화계의 유화안정성 분석에 있어서의 유화안정지수와 HLB값과의 관계 규명

장판식[†] · 신명곤* · 이원묘

서울산업대학교 식품공학과

*한국식품개발연구원 쌀이용연구센터

(1994. 6. 10. 접수)

Relationship between Emulsion Stability Index and HLB Value of Emulsifier in the Analysis of W/O Emulsion Stability

Pahn Shick Chang[†], Myung Gon Shin*, and Won Myo Lee

Department of Food Science and Technology, Seoul National Polytechnic University, 172,

Kongnung-Dong, Nowon-Ku, Seoul 139-743, Korea

*Rice Utilization Research Center, Korea Food Research Institute, San 46-1,

Baekhyun-Dong, Bundang-Ku, Songnam, 463-420, Korea

(Received Jun. 10, 1994)

Abstracts : The stability of W/O emulsions (milk fat : water = 4 : 1, w/w) containing various emulsifiers was compared to determine the effect of different chemical types of emulsifiers in relation to the change of HLB value caused by emulsifier type and the influence of single vs. binary emulsifier systems. These variables were compared at emulsifier HLB values of 0.5~16.7 and at emulsifier concentrations of 1.0~3.0%(w/w). Eleven emulsifiers used as 11 different single mixtures and 16 different binary mixtures were evaluated in W/O type emulsion systems containing 20.0%(w/w) of water in milk fat. This W/O emulsion was stable (more than 90.0 of ESI value) in the range of low value of emulsifier HLB (less than 4.7 of HLB value). All the ESI values of binary emulsifier systems were higher than those of single emulsifier systems. But, the influence pattern of emulsifier HLB on this emulsion stability in single emulsifier systems was very similar to the trend in binary emulsifier systems.

요약 : 유지 함량과 수분의 함량이 4:1(w:w)로 구성되고 유화제가 1.0~3.0%(w/w)의 농도로 첨가된 W/O형 유화계내에서 첨가된 유화제의 HLB값 및 조성이 유화안정성에 미치는 영향을 검토한 바, HLB값이 4.7 이하인 단일 종류의 유화제가 첨가된 실험구가 90.0 이상의 높은 ESI값을 갖는 안정한 W/O형 유화계를 유지하였으며, HLB값이 6.7~8.6 범위의 값을 가지는 단일 종류의 유화제를 함유한 경우는 50.0 이하의 낮은 ESI값을 갖는 불안정한 유화계를 형성하였고, HLB값이 10.5 이상인 유화제를 첨가한 경우는 cream을 형성하는 양상을 나타내었다. 또한, 두 종류 유화제를 3.0%(w/w)의 농도로 첨가하되 두 종류의 유화제 조성을 달리하여 HLB값을 변화시키면서 W/O형 유화계를 제조하여 ESI값을 측정할 결과, 단일 종류 유화제를 사용하여 유화계를 형성한 실험구의 경우와 동일한 경향을 보였으며, 두 종류 유화제에 의한 상승작

용으로 인하여 단일 종류의 유화제를 첨가한 유화제에 비하여 두 종류 유화제가 첨가된 실험구의 ESI값이 전체적으로 5.0~10.0 높은 보다 안정한 W/O형 유화제를 형성하였다.

Key words : Stability of W/O emulsion, HLB value of emulsifier, Single and binary emulsifier system

1. 서론

우유는 전통적으로 가장 완전한 자연식품으로 유아에게는 완벽한 영양분을 공급해 왔다. 그런데 간혹 유아가 소장에서 분비하는 유당분해효소의 결핍으로 인하여 우유를 소화시키지 못하고 여러 증세를 유발하는 것을 볼 수 있다.^{1~5} 또한 성인 인구의 대부분이 정상적으로 우유를 소화시키기에 불충분한 양의 유당분해효소를 분비한다는 사실이 근래에 알려졌는데, 유당분해효소가 부족한 성인들이 많은 양의 우유(400~600mL/day)를 섭취하였을 때 복부통증과 설사 등의 증세를 보이며 우유 마시는 것을 거부하는 경향이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 대책으로, 일반 시유와 비슷한 맛을 내면서 유당이 분해되어 우유를 정상적으로 소화시킬 수 있는 기술개발에 관한 연구가 절실히 요구되었으며, 이러한 요구에 부응하기 위하여 버터유로 미세 캡슐화된 유당분해효소를 함유한 우유를 음용하는 방안이 모색되어 왔다.^{6~8} 그런데, 유당분해효소를 버터유로 미세 캡슐화하는 공정의 효율을 극대화시키기 위해서는 미세 캡슐화 공정의 최초 단계인 버터유-유화제-물(유당분해효소가 용해되어 있는 수용액)로 이루어진 유중수적형(W/O형) 유화액의 안정성을 극대화시켜야만 되는 바, 이러한 유화안정성을 극대화시키기 위하여는 유화안정지수를 간편하고 정확하게 결정할 수 있는 방법을 확립하는 연구가 무엇보다 먼저 선행되어야 한다. 따라서, 간편하고도 예민한 유화안정지수 결정법에 대하여 저자 등이 이미 연구, 보고한 바 있으며⁹, 본 연구에서는 이러한 유화안정지수 결정법을 사용하여 버터유-유화제-물로 구성되어진 유화액 중 특히 물보다 버터유의 함량이 더 많은 W/O형 유화제의 유화안정성을 극대화하기 위한 최적 유화 조건, 특히 W/O 유화제내에서의 최대 유화안정지수와 유화제 형성시 첨가되는 유화제의 HLB값과의 관계를 정량적으로 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

Sorbitan trioleate(HLB:1.8), glycerol-1-monooleate(HLB:2.7), sorbitan monooleate(HLB:4.3), sorbitan monostearate(HLB:4.7), sorbitan monopalmitate(HLB:6.7), sorbitan monolaurate(HLB:8.6), polyoxyethylene sorbitan tristearate(HLB:10.5), polyethylene sorbitan monostearate(HLB:14.9) 및 tween 20(HLB:16.7) 등은 99.0% 이상의 순도를 가지는 Sigma사(St. Louis, USA) 제품을 사용하였으며, glycerol-1-monoricinoleate(HLB:0.5) 및 propyleneglycol monostearate(HLB:3.5)는 (주)일신유화에서 제공한 90.0% 이상의 순도를 가지는 고급 시약등급의 유화제를 사용하였다.

유화액 제조시, 물은 pH 6.8~7.0을 유지하는 탈이온화된 2차 증류수를 사용하였다.

2.2. 유지방의 제조

버터 3kg을 5L beaker에 넣고 40℃ incubator에서 2시간 동안 녹인 후 유지방과 수분층을 분리하였으며, 이때 수용성 침전물을 제거한 다음 윗부분의 상등액은 여과지를 사용하여 여과하였는데, 이때 유지방의 회수율은 원료 버터 중량의 80~82%가 되었다.

2.3. 유중수적형 유화액의 제조

Fig. 1의 장치를 사용하여, 먼저 유화액 제조용 시험관 주변의 온도를 55~60℃로 유지하면서 미리 준비한 유지방 16g(oil red 염색약을 50mg 함유) 및 적당량의 유화제를 넣고 Ultra-turrax T25를 사용하여 3,000rpm의 속도로 1분간 강하게 교반하였다. 유화제를 충분히 녹인 후, 유화액 제조용 시험관의 주변 온도를 40℃로 낮추어 증류수 4g을 혼합하였는데, 이때의 교반 속도를 5,000rpm으로 고정시킨 후 30초간 유지하여

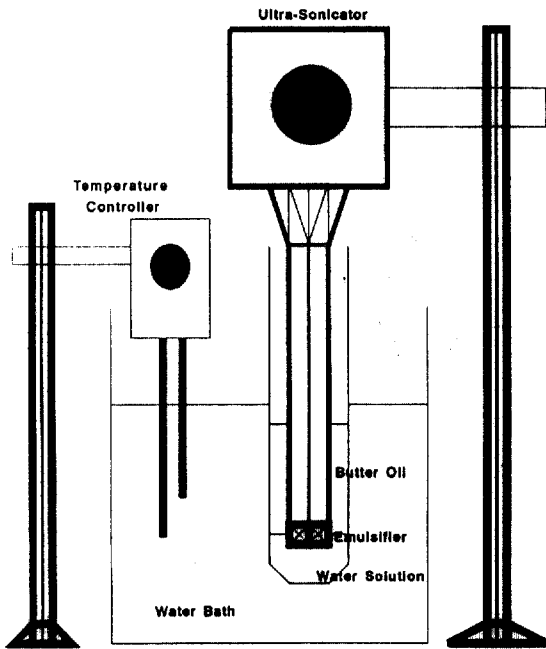


Fig. 1. 본 실험에서 사용한 유화안정지수 분석 장치도

W/O형 유화액을 제조하였다.

2.4. 유화안정지수(ESI)의 산출

W/O형 유화계의 유화안정성을 결정하기 위하여 장⁹이 이미 보고한 바 있는 유화안정지수 산출법인 "VOLUMETRIC METHOD"를 사용하였는 바, 아래의 계산식을 이용하여 유화안정지수(ESI)를 산출하였다. 즉, 버터유-유화제-물로 이루어진 유화용액을 형성시킨 후 시간이 경과함에 따라 분리되어지는 수분층의 부피를 측정하여 그 측정값을 아래 식에 대입하여 ESI을 계산하였다.

$$\text{유화안정지수(ESI)} = \left[1 - \frac{\text{분리된 수분층의 부피}}{\text{유화액내 수분의 총부피}} \right] \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. W/O형 단일 유화계에서의 유화안정지수 최적화

W/O형 유화계내에서의 ESI값이 극대의 값을 갖게 되면 유화안정지수 분석을 위한 효과적인 실험조건이 구비되는 것으로 사료되었는 바, 먼저 W/O형 유화계의 ESI값이 극대의 값을 갖기 위한 단일 유화계의 최적 농도 범위 및 유화계의 안정성 분석을 위한 적정 저장시간을 결정하기 위한 실험을 수행하였다.

Glycerol-1-monoricinoleate (HLB : 0.5)를 비롯한 11종류의 단일한 유화제 각각의 종류 및 농도가 ESI값에 미치는 영향을 경시적으로 검토하였는 바, 유화제가 1.0~3.0%(w/w)의 농도로 첨가된 실험구에서의 시간 변화에 따른 ESI값을 측정한 결과, Table 1을 완성하였다. 1.0%(w/w) 미만의 농도로 유화제를 첨가한 경우에는 ESI값이 급격히 하락하였으며, 3.5%(w/w) 이상의 농도로 유화제를 첨가한 경우는 ESI값이 전체적으로 높아서 유화제의 농도 변화가 유화안정성에 미치는 영향을 검토하는 실험 조건으로는 비효율적인 것으로 사료되었다(실험결과와 제시는 생략하였음). 전반적인 농도 범위에서, 첨가한 유화제의 HLB값이 4.7 이하인 경우 ESI값이 90.0 이상이 되는 매우 안정한 W/O형 유화계를 형성하였으며, HLB값이 6.7~8.6인 유화제 첨가구의 경우 ESI값이 급격히 낮아져서 유화계가 파괴되어 쉽게 층분리되는 양상을 나타내었다. 또한 HLB값이 10.5 이상인 유화제 첨가구에서는 ESI값이 20~40 정도 다시 회복되는 경향을 보였으며, 특히 30%(w/w)의 농도로 유화제가 첨가된 실험구에서는 cream을 형성하는 양상도 보였다.

한편, W/O형 유화계를 형성시킨 후 ESI값의 경시적인 변화를 살펴보면, 모든 실험구에서 20~40분 동안 계속 감소하는 경향을 보였으며 60분이 경과한 후에는 전체 실험구에서 평형을 이루는 양상을 나타내었다.

이상의 결과로부터, 유지방과 물이 4:1(w:w)의 비율로 혼합된 W/O형 유화계내에서는 첨가되는 단일종류 유화제의 HLB값이 4.7 이하인 경우 ESI값이 90.0 이상이 되는 안정한 유화계를 형성함을 알 수 있었으며, 유화액을 제조한 후 60분이 경과한 다음부터의 ESI값은 큰 변화 없이 평형에 도달함을 알 수 있었다.

따라서, 이후의 모든 실험은 W/O형 유화액을 제조하여 60분이 경과한 후, 첨가되는 유화제의 HLB값이 5.0 이하, 6.0~9.0 및 10.0 이상의 범위에 속하는 부류들로 분류하여 유화안정지수를 분석하였다.

Table 1. 유화제의 종류 및 농도 변화에 의한 W/O형 유화안정지수의 경시적인 변화

유화제 종류 및 HLB값	유화제 농도 (%, w/w)	유화제의 저장기간에 따른 ESI값의 변화				
		10분	20분	40분	60분	90분
Glycerol-1-monori- cinoleate(0.5)	1.0	100.0	99.6	99.5	99.5	99.5
	1.5	100.0	99.0	99.0	99.0	99.0
	2.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	3.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Sorbitan trioleate (1.8)	1.0	95.2	89.5	85.7	85.4	85.4
	1.5	95.7	93.9	85.8	85.4	85.8
	2.0	95.4	95.3	95.3	95.1	95.1
	3.0	93.0	90.2	90.2	90.2	90.2
Glycerol-1-lmono- oleate(2.7)	1.0	96.0	85.6	83.9	83.9	83.9
	1.5	98.3	93.0	91.9	90.9	90.8
	2.0	100.0	98.3	93.6	91.2	91.2
	3.0	100.0	99.1	93.2	92.1	92.1
Propyleneglycol monostearate(3.5)	1.0	100.0	100.0	90.8	90.7	90.7
	1.5	100.0	100.0	98.4	98.4	98.4
	2.0	100.0	100.0	98.4	98.4	98.4
	3.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Sorbitan monooleate(4.3)	1.0	76.1	62.2	56.3	56.3	56.3
	1.5	100.0	100.0	100.0	98.0	98.0
	2.0	100.0	100.0	100.0	99.2	99.2
	3.0	100.0	100.0	100.0	99.8	99.8
Sorbitan monostearate(4.7)	1.0	56.2	56.2	56.2	55.7	55.7
	1.5	100.0	100.0	98.3	96.1	96.1
	2.0	100.0	100.0	100.0	98.3	98.3
	3.0	100.0	100.0	100.0	99.2	99.2
Sorbitan monopal- mitate(6.7)	1.0	94.6	88.3	61.4	43.8	43.9
	1.5	84.2	65.9	44.3	41.1	41.1
	2.0	41.1	40.9	40.9	40.9	40.9
	3.0	32.7	32.1	32.1	32.1	32.1
Sorbitan monolau- rate(8.6)	1.0	18.3	14.5	8.5	8.5	8.5
	1.5	36.6	35.8	34.1	34.1	33.9
	2.0	34.2	33.6	34.2	34.2	34.2
	3.0	55.4	55.2	48.7	48.7	48.7
Polyoxyethylene sorbitan tristearate(10.5)	1.0	98.1	88.1	55.8	35.4	26.2
	1.5	98.1	90.2	62.4	40.7	34.3
	2.0	98.1	99.6	65.4	43.9	38.4
	3.0	100.0	99.8	69.7	55.1	50.9

Polyoxyethylene sorbitan monostearate(14.9)	1.0	98.3	85.3	71.4	41.7	41.3
	1.5	99.1	90.2	80.2	41.2	41.2
	2.0	96.7	88.6	78.1	51.9	44.9
	3.0	98.0	96.1	87.4	77.8	57.6
Tween 20(16.7)	1.0	96.2	80.7	50.6	40.1	40.1
	1.5	100.0	89.2	56.4	42.6	41.5
	2.0	100.0	90.4	64.8	51.4	50.8
	3.0	100.0	98.6	85.4	79.6	77.2

3.2. 단일 종류 유화제의 농도 및 HLB값이 W/O형 유화안정성에 미치는 영향

단일 종류 유화제를 함유하는 W/O형 유화제내에서 첨가된 유화제의 농도 및 HLB값이 W/O형 유화안정성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Table 1의 결과들 중 W/O형 유화제를 형성시킨 후 60분이 경과하였을 때의 ESI값들을 사용하여 유화제 HLB값의 변화 및 농도 구배에 따른 유화안정성의 변화 양상을 나타내는 Fig. 2를 완성하였는 바, 유화제가 1.0%(w/w)의

농도로 첨가된 유화제에서는 낮은 유화형성능력에 의해서 전체적으로 낮은 유화안정도를 나타내었다. 그러나 HLB값이 4.7 이하인 유화제가 첨가된 경우는 90.0 이상의 ESI값을 가지는 매우 안정한 W/O형 유화제를 형성함을 알 수 있었는데, 이는 HLB값이 4.7 이하인 유화제는 친수성 부분보다 소수성 부분이 더 많이 포함된 물질이므로 수분상에 비하여 유지상이 4배(무계비)가 되는 W/O형 유화제내에서 유화능력을 충분히 발휘할 수 있기 때문인 것으로 사료되었다.

한편, 유화제가 1.5~3.0%(w/w)의 농도로 첨가된 W/O형 유화제 중에서 4.7 이하인 HLB값을 갖는 소수성 유화제가 함유된 실험구에서는 ESI값이 96.7 이상인 매우 안정한 W/O형 유화제를 형성하였다. 그러나, HLB값이 6.7~8.6 범위에 존재하는 유화제를 함유하는 실험구에서는 ESI값이 50.0 이하로 낮아지는 매우 불안정한 유화제를 형성하였으며, 10.5 이상의 HLB값을 갖는 유화제를 첨가한 실험구에서는 ESI값이 20~40 정도 회복되는 것으로 나타났다. 특히 3.0%(w/w) 농도로 유화제를 첨가한 경우에는 cream을 형성하는 것으로 판명되었다.

이상의 결과로 볼 때, 단일 종류의 유화제를 함유하는 W/O형 유화제내에서 ESI값이 90.0 이상이 되는 안정한 유화제를 형성시키기 위하여는 첨가되는 유화제의 농도와는 관계 없이 4.7 이하의 HLB값을 갖는 소수성 유화제를 사용하여 W/O형 유화제를 제조하는 것이 가장 적당하였으며(단, 유화제가 1.0~3.0%(w/w) 농도로 첨가되는 경우에서의 결과임), 6.7~8.6의 HLB값을 갖는 유화제를 사용하여 W/O형 유화제를 형성시키는 것은 배제되어야 할 것으로 판단되었다.

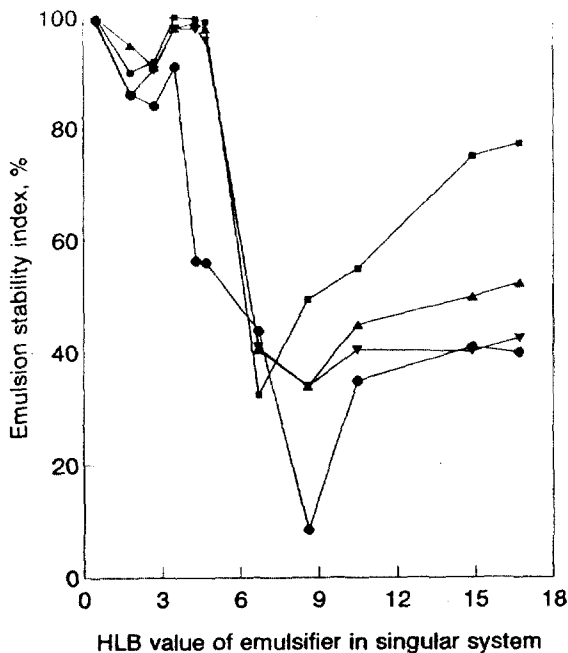


Fig. 2. 단일 종류 유화제의 농도 및 HLB값이 W/O형 유화안정성에 미치는 영향 ; (-●-) : 1.0%(w/w)의 유화제 농도, (-▼-) : 1.5%(w/w)의 유화제 농도, (-▲-) : 2.0%(w/w)의 유화제 농도, (-■-) : 3.0%(w/w)의 유화제 농도

3.3. 두 종류 유화제의 HLB값이 W/O형 유화안정성에 미치는 영향

두 종류의 유화제를 3.0%(w/w)의 농도로 첨가하면서 HLB값을 달리하였을 때, W/O형 유화제의 ESI값이 변화하는 양상을 나타내는 Fig. 3을 얻을 수 있었는데, “3.2. 단일 종류 유화제의 농도 및 HLB값이 W/O형 유화안정성에 미치는 영향”의 항에서 이미 기술한 바 있는 단일 종류 유화제 첨가가 ESI값에 미치는 영향과 동일한 추세를 나타내었다. 즉, HLB값이 5.8~8.9 범위에 있도록 유화제의 두 종류를 첨가시킨 실험구의 경우에는 50.0 이하의 ESI값을 갖는 불안정한 W/O형 유화계를 형성하였으며, 유화제의 두 종류가 HLB값이 5.4 이하가 되도록 조합이 되어 첨가된 실험구에서는 ESI값이 99.9 이상인 매우 안정한 유화계를 유지하였다. 그러나, HLB값이 9.0 이상이 되도록 두 종류의 유화제가 조합을 이루면서 첨가된 실험구에서는 ESI값이 70~80 사이의 범위를 나타내는 안정한 cream을 형성하는 것으로 판단되었다.

이상의 결과로 볼 때, 두 종류의 유화제 첨가가 유화안정성에 미치는 영향은 단일 종류의 경우와 유사한 추세를 나타내는 것으로서 이러한 결과는 첨가되는 유

화제의 조성이 단일한 것인지 혹은 두 종류의 것인지가 중요한 실험인자가 아니라 첨가되는 유화제의 전체적인 HLB값이 유화안정성과 직접적인 관련이 있는 실험요인인 것으로 사료되었다. 또한, 두 종류의 유화제가 첨가된 실험구가 단일 종류의 유화제가 첨가된 경우보다 전체적으로 높은 ESI값을 갖는 안정한 유화계를 형성하였으며, 이러한 결과는 Mickle 등¹⁰⁻¹²의 보고와 일치하는 것으로서, 두 종류의 유화제가 첨가되면 상승작용(synergism)이 유발되어 단일 종류의 유화제를 사용하는 W/O형 유화계보다 높은 유화안정성을 갖는 것으로 사료되었다.

4. 결론

유지 함량과 수분의 함량이 4:1(w:w)로 구성되고 유화제가 1.0~3.0%(w/w)의 농도로 첨가된 W/O형 유화계내에서 첨가된 유화제의 HLB값 및 조성이 유화안정성에 미치는 영향을 검토한 바, HLB값이 4.7 이하인 단일 종류의 유화제가 첨가된 실험구가 90.0 이상의 ESI값을 갖는 안정한 W/O형 유화계를 유지하였으며, HLB값이 6.7~8.6 범위의 값을 갖는 단일 종류의 유화제를 함유한 경우는 50.0 이하의 ESI값을 갖는 불안정한 유화계를 형성하였고, HLB값이 10.5 이상인 유화제를 첨가한 경우는 안정한 cream을 형성하는 양상을 나타내었다. 한편, 두 종류 유화제를 3.0%(w/w)의 농도로 첨가하되 두 종류의 유화제 조성을 달리하여 HLB값을 변화시키면서 W/O형 유화계를 제조하여 ESI값을 측정할 경우, 단일 종류 유화제를 사용하여 유화계를 형성한 실험구의 결과와 동일한 경향을 보였으며, 두 종류 유화제에 의한 상승작용으로 인하여 단일 종류의 유화제를 첨가한 유화계에 비하여 두 종류 유화제가 첨가된 실험구의 ESI값이 전체적으로 5.0~10.0 높은 안정한 W/O형 유화계를 형성하였다.

결론적으로, 유지와 물이 4:1(w:w)의 비율로 혼합되어 있으며 유화제가 3.0%(w/w)의 농도로 첨가되는 W/O형 유화계를 형성시킬 때, 첨가되는 유화제의 화학적 특성인 HLB값이 특히 중요한 요소인 것으로 판단되었으며, HLB값이 5.0 수준 이하인 상태로 유화제가 첨가된 실험구의 경우에는 ESI값이 95.0 수준 이상인 매우 안정한 W/O형 유화계를 형성하는 것으로 판명되었다. 한편, 다른 실험조건은 동일하게 적용하고 유지와 물의 비율만을 변화시키면서 W/O형 유화계

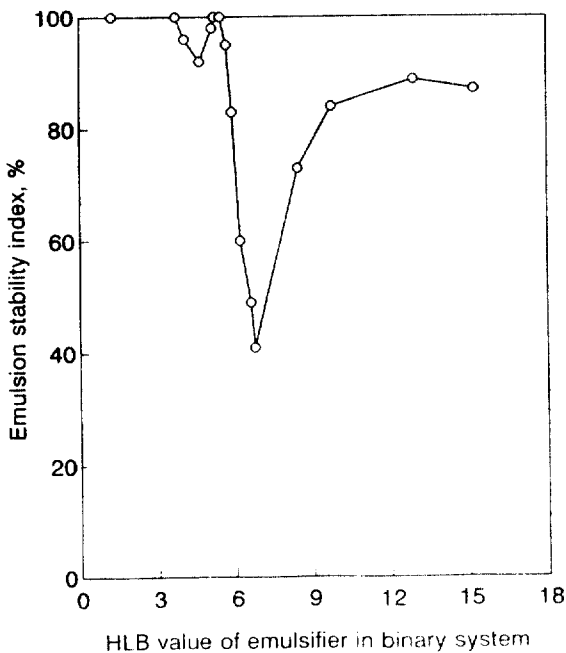


Fig 3. 두 종류 유화제의 HLB값이 W/O형 유화안정성에 미치는 영향

를 형성시킬 때 높은 ESI값을 제공해 주는 유화제 HLB값의 범위가 변화할 것이며, 이때 ESI값과 첨가하는 유화제의 최적 HLB값과의 관계식을 유도할 수 있을 것으로 예측된다.

이에 본 연구는 W/O형 및 O/W형 유화제를 형성시킬 때, 최대 유화안정지수와 첨가하는 유화제의 최적 HLB값과의 관계식을 유도해 내기 위한 첫 단계로서의 중요한 의미를 지니는 것으로 사료되었다.

5. 참고문헌

1. 곽해수, *Korean Dairy Technol.*, **7**(2), 69(1990).
2. T. P. Shukia, β -Galactosidase technology : A solution to the lactose problem. *CRC critical review in Food Tech.*, January, 325~356(1975).
3. M. S. Bedine and T. M. Bayless, *Gastroenterology*, **55**, 735(1973).
4. T. M. Bayless, B. C. Rothfeld, M. L. Wise, and M. S. Bedine, *Am. J. Cli. Nutr.*, **26**, 465(1973).
5. D. G. Britt and J. T. Huber, *J. Dairy Sci.*, **57**(4), 420(1974).
6. 신명곤, 장판식, 민봉기, 김선창, *분석과학*, **5**(4), 465(1992).
7. 신명곤, 장판식, 민봉기, 곽해수, *분석과학*, **5**(4), 471(1992).
8. 신명곤, 장판식, 민봉기, 박옥진, *한국식품개발연구원 보고서*, 1105~0388(1992).
9. 장판식, *분석과학*, **7**(2), 인쇄중(1994).
10. J. B. Mickle, W. Smith, J. M. Tietz, and M. Johnston, *J. Food Sci.*, **36**, 423(1971).
11. T. C. Titus and J. B. Mickle, *J. Food Sci.*, **36**, 723(1971).
12. L. M. Smith and T. Dairiki, *J. Dairy Sci.*, **58**(9), 1249(1974).