

ω3계 고도불포화지방산을 함유한 고안정성 수중유적형 유화계의 확립

장관식 · 조계봉
서울산업대학교 식품공학과

Optimization of the Conditions for the O/W Emulsion Containing ω3 Polyunsaturated Fatty Acid

Pahn Shick Chang and Gye Bong Cho

Department of Food Science and Technology, Seoul National Polytechnic University

Abstract

The stabilities of O/W emulsions (lipophilic core material : lipophobic wall material=3:2, w/w) containing various kinds of emulsifiers were compared to determine the optimal conditions of the HLB (hydrophilic/lipophilic balance) value, the concentration and composition of emulsifier, the ratio of core material to the wall material, and the concentration and composition of polymers in the wall material. The effect of different chemical types of emulsifiers and the influence of single vs. binary emulsifier systems were compared with 13 kinds of emulsifier HLB values of 0.6~16.7 at the concentration of 0.50%(w/w). The emulsion system was stable (more than 99.0 of ESI value) when the HLB value of the emulsifier was more than 11.0 or less than 2.8 of emulsifier HLB value. But it was unstable (less than 40.0 of ESI value) at the HLB value of the emulsifier between 3.4 and 8.6. Especially, we could find out the emulsion containing the emulsifier of polyglycerol polyricinoleate (PGPR, HLB 0.6) became stable creamy state. And, the ESI value of binary emulsifier system containing 0.25%(w/w) of PGPR and 0.25%(w/w) of polyoxyethylene sorbitan monolaurate (PSML, HLB 16.7) was higher than that of any single emulsifier system at the concentration of 0.50%(w/w). The highest emulsion stability was obtained in the liquefied wall material composed of 0.25%(w/v) of waxy corn starch and 0.50%(w/v) of agar.

Key words: O/W emulsion, ω3 polyunsaturated fatty acid, emulsifier, wall material

서 론

에스키모인들은 생선과 해양 포유류들을 많이 섭취하는 특이한 식이 경향을 나타내고 있으며, 특히 고혈압과 심장병 질환의 발병율이 매우 낮은 것으로 보고 되어왔다⁽¹⁾. 이에 대하여 식품영양학자들은 어유내에 다량 함유되어 있는 DHA (docosahexaenoic acid)와 EPA (eicosapentaenoic acid)등과 같은 ω3계 고도불포화 지방산이 고혈압 방지, 혈중 콜레스테롤 함량 강하 및 혈액의 점도를 감소시키기 때문인 것으로 설명하고 있다^(2,3).

따라서 최근에는 DHA 및 EPA 등과 같은 ω3계 고도불포화 지방산을 다량 섭취하려는 움직임이 두드러

지고 있다. 그런데 이러한 고도불포화 지방산은 산소, 빛, 열 등의 주변 환경에 의하여 변性되어 강한 어취 및 쓴맛을 생성하는 것으로 보고되었다^(4,5).

이와 같이 매우 불안정한 ω3계 고도불포화 지방산이 다량 포함되어 있는 지방질의 안정성을 향상시키기 위하여 거대캡슐화(macroencapsulation) 기술이 사용되어 왔다. 그러나, 거대캡슐은 일반적으로 직경이 5 mm 이상으로 음용하기에 불편한 점이 있으며 더욱이 0.5~1.0 mm의 두꺼운 피복물질로 둘러싸여져 있기 때문에 체내에서 '난소화성'이라는 결정적인 단점을 지니고 있다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 어유의 고유한 쓴맛과 어취를 감추면서 체내에서는 신선한 상태로 방출될 수 있는 수십~수백 μm의 미세캡슐(microcapsule)을 제조하는 미세캡슐화 기술의 개발이 모색되어 왔다^(6~10).

그런데, ω3계 고도불포화 지방산을 다량 함유하고

있는 어유를 다당류 물질로 미세캡슐화하는 공정의 효율을 극대화하기 위해서는 미세캡슐화 공정의 최초 단계인 기름층(어유 포함)-유화제-수분층(다당류 물질 포함)으로 이루어진 수중유적형(O/W 형) 유화제의 안정성을 극대화 시켜야 한다. 따라서, 본 연구에서는 장 등⁽¹¹⁾이 이미 보고한 바 있는 유화안정지수(emulsion stability index, ESI) 결정법을 사용하여 기름층-유화제-수분층으로 구성된 유화액 중 특히 기름층보다 수분층의 함량이 더 많은 O/W형 유화제의 안정성을 극대화하기 위한 제반 조건들, 즉 피복물질, 중심물질 및 유화제 농도 등이 유화안정지수에 미치는 영향을 검토하고 최적화하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 각종 유화제인 polyglycerol polyricinoleate (HLB 0.6), glycerol-1-monooleate (HLB 2.8), propyleneglycol monopalmitate (HLB 3.4), glycerol-1-monostearate (HLB 3.7), glycerol-1-monolaurate (HLB 4.0), sorbitan monooleate (HLB 4.3), sorbitan monostearate (HLB 4.7), sorbitan monopalmitate (HLB 6.7), tetraglycerol monooleate (HLB 8.6), sucrose monostearate (HLB 11.0), polyglycerol monooleate (HLB 13.0), polyoxyethylene sorbitan monooleate (HLB 15.4), polyoxyethylene sorbitan monolaurate (HLB 16.7) 등은 (주) 일신 유화(서울, 한국)에서 제공하였으며 모두 95.0% 이상의 순도를 갖고 있었다. 피복 물질(wall material, Wm)로 사용한 agar, waxy corn starch 및 gelatin 등은 99.0% 이상의 고순도를 갖는 Sigma社 (St. Louis, MO, U. S. A.) 제품이었다. 또한, 중심 물질(core material, Cm)로는 DHA를 30%, EPA를 15% 함유하는 부분 정제 어유를 (주)동원산업(서울, 한국)에서 구입하여 사용하였다.

유화액 제조시 사용한 물은 pH 6.8~7.0의 탈이온화된 2차 증류수이었으며, 기타 시약은 EP 등급 이상을 사용하였다.

유화안정지수의 산출

O/W형 유화제의 유화안정성을 결정하기 위한 유화안정지수 산출법은 장 등⁽¹¹⁾이 보고한 아래의 계산식을 이용하였다. 즉, 어유-식품유화제-다당류 호화액으로 이루어진 유화제를 형성시킨 후 시간이 경과함에 따라 분리되어지는 기름층(어유)의 부피를 측정하여 그 측정값을 아래식에 대입한 후 ESI값을 계산하였다.

$$\text{유화안정지수 (ESI, \%)} =$$

$$\left[1 - \frac{\text{분리된 기름층의 부피}}{\text{유화액 내 어유의 총부피}} \right] \times 100$$

피복 물질의 제조

60°C 이상의 고온에서 액체화되며 실온에서는 고체화되는 특성이 있는 waxy corn starch, agar 및 gelatin을 증류수에 넣고 60°C 항온기에서 1시간 동안 천천히 교반하면서 녹임으로써 투명한 호화액을 제조할 수 있었는데, 이때 온도를 60°C로 계속 유지하여 고체화 되지 않은 상태를 피복 물질로 사용하였다.

수중유적형 유화액의 제조

Fig. 1의 장치를 사용하여 먼저 유화액 제조용 시험관 주변의 온도를 60°C로 유지하면서 미리 준비한 피복 물질인 다당류 호화액 및 유화제를 적당량 혼합하여 Ultra-turrax T25 (Janke & Kunkel, Staufen, Germany)를 사용하여 3,000 rpm의 속도로 1분간 강하게 교반하였다. 유화제를 충분히 녹인 후, 유화액 제조용 시험관의 주변 온도를 60°C로 계속 유지하면서 어유를 혼합하였는데, 이때의 교반 속도를 5,000 rpm으로 고정시킨 후 30초간 유지하여 O/W형 유화액을 제조하였다.

중심물질과 피복물질 비율, 유화제 종류 및 조성의 최적화

Waxy corn starch와 agar를 각각 0.5%(w/v) 및 0.25

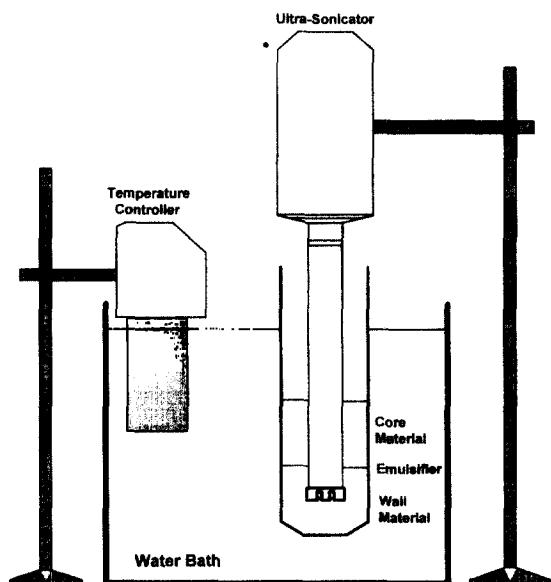


Fig. 1. Schematic diagram of emulsification tool.

%(w/v)의 농도로 혼합한 투명한 피복 물질을 제조하고 고체화 되지 않는 온도인 60°C에서 각종 유화제(HLB 0.6~16.7; 0.5%)와 어유를 첨가하여 O/W형 유화계를 형성시켰다. 이때 어유의 농도는 피복물질과의 비율(무게비)이 각각 1:4, 2:3, 3:2, 4:1이 되도록 조절하여 첨가하였다. 유화계 형성 후 2시간이 경과한 다음 ESI값을 측정하여 최적의 중심물질과 피복물질의 비율 및 단일유화제의 종류가 유화안정성에 미치는 영향을 검토하였다.

한편, 두 종류 유화제 비율을 최적화하기 위하여는 13종의 유화제에서 선정된 PGPR 및 PSML이 동시에 첨가된 유화제의 binary system 하에서 PGPR과 PSML의 함량비(O/W형 유화계 전체 무게에 대한 유화제의 무게%)를 1:4 (0.10%(w/w):0.40%(w/w))~4:1 (0.40%(w/w):0.10%(w/w))로 변화시키면서 O/W형 유화계의 안정성을 비교·분석하였다.

피복물질의 최적화

O/W형 유화계 형성을 위한 피복물질의 경우 물에 용해되거나 분산되는 성질을 갖고 동시에 중심물질인 α3계 고도불포화 지방산에는 용해되지 않는 특성을 구비해야만 하므로, agar, waxy corn starch, gelatin 등의 세 종류를 선정하였다. 또한, 유화제의 경우와 마찬가지로 피복물질을 첨가할 때에도 단일 종류 피복물질보다 두 종류 피복물질을 사용하는 방법이 유리하며 상승효과가 있는 것으로 이 등⁽¹⁴⁾에 의하여 이미 보고되었는 바, 본 실험에서도 agar와 waxy corn starch, agar와 gelatin, 그리고 gelatin과 waxy corn starch로 조합·혼합하여 ESI값을 측정하여 피복물질의 조성을 최적화하였다.

결과 및 고찰

중심물질과 피복물질 비율의 최적화

중심물질과 피복물질을 제조한 후 [Cm]:[Wm]의 비율을 변화시켜 형성시킨 유화계의 ESI값은 Fig. 2와 같다. [Cm]:[Wm]의 비율이 3:2 (w/w)인 경우 모든 HLB값의 구간에서 다른 비율의 실험구보다 높은 ESI값을 갖는 가장 안정한 유화계를 형성하는 것으로 판명되었으며, 따라서 [Cm]:[Wm]=3:2 (w/w)를 최적의 비율로 결정하였다.

단일 종류 유화제의 최적화

PGPR (HLB 0.6)을 비롯한 13종류의 단일 유화제 종류가 ESI값에 미치는 영향을 경시적으로 검토하여

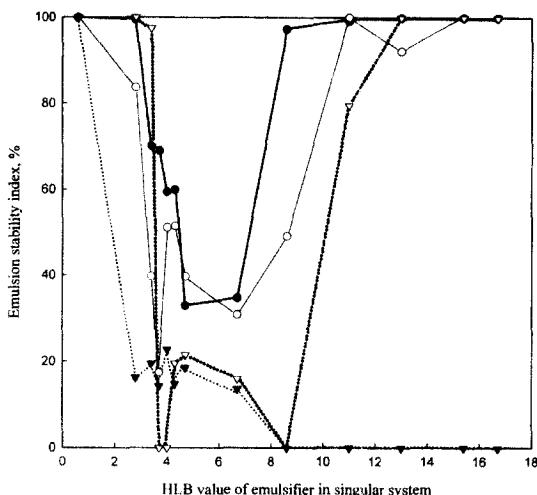


Fig. 2. Effects of the ratio of [Cm : Wm] on ESI of O/W emulsion. ▼—▼: [Cm : Wm]=[1 : 4], ○—○: [Cm : Wm]=[2 : 3], ●—●: [Cm : Wm]=[3 : 2], ▽—▽: [Cm : Wm]=[4 : 1]

Table 1의 결과를 얻었다.

첨가한 유화제의 HLB값이 11.0 이상인 경우 ESI값이 99.0 이상 되는 매우 안정한 O/W형 유화계를 형성하였으며, HLB값이 3.4~8.6인 유화제 첨가구의 경우 ESI값이 급격히 낮아져서 유화계가 파괴되어 쉽게 분리되는 양상을 나타내었다. 반면 HLB값이 2.8 이하인 유화제 첨가구에서는 ESI값이 95.0 이상으로서 급격히 회복되는 경향을 보였다.

따라서, 중심물질과 피복물질이 3:2 (w/w)의 비율로 혼합된 본 실험의 경우에는 HLB값이 3.4~8.6인 유화제를 첨가하면 O/W형 혹은 W/O형의 유화계를 안정하게 형성하지 못하는 것으로 판명되었다.

한편, 유화계를 형성시킨 후 ESI값의 경시적인 변화를 살펴보면, 모든 실험구에서 20~40분 동안 계속 감소하는 경향을 보였으며 120분이 경과한 후에는 전체 실험구에서 평형을 이루었다.

이상의 결과로부터, 중심 물질과 피복 물질이 3:2 (w:w)의 비율로 혼합된 O/W형 유화계내에서는 첨가되는 단일 유화제의 HLB값이 2.8 이하 및 11.0 이상인 경우 ESI값이 99.0 이상의 매우 안정한 유화계를 형성함을 알 수 있었다. 한편, 단일 유화제 종류의 HLB값이 2.8이하인 경우에는 Smith 등⁽¹²⁾의 보고와 같이 W/O형의 유화계 형성을 위하여 더욱 유리한 것으로 생각되었지만, 실험의 최종 단계인 미세캡슐화 공정을 고려해 볼 때 안정한 O/W형 유화액을 제조한 후 다시 5~10°C의 찬물에 분무시켜 물층과는 격리되는 W/O형의 안정한 미세캡슐을 제조하는 공정이 연계되

Table 1. Effects of various kinds of emulsifiers and incubation time on ESI of O/W emulsion

Kind of emulsifier (HLB)	ESI ⁽¹⁾ value at various kinds of incubation time					
	10 ⁽²⁾	20 ⁽²⁾	40 ⁽²⁾	60 ⁽²⁾	90 ⁽²⁾	120 ⁽²⁾
Polyglycerol polyricinoleate (0.6)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Glycerol-1-monooleate (2.8)	100.0	100.0	99.8	99.8	99.5	99.5
Propyleneglycol monopalmitate (3.4)	27.5	20.4	20.4	19.5	19.5	19.3
Glycerol-1-monostearate (3.7)	24.8	21.0	20.7	20.7	19.8	19.4
Glycerol-1-monolaurate (4.0)	30.4	29.7	29.1	28.6	27.2	25.3
Sorbitan monooleate (4.3)	90.8	79.6	74.1	71.6	67.1	62.0
Sorbitan monostearate (4.7)	90.1	79.4	66.4	56.3	44.8	32.9
Sorbitan monopalmitate (6.7)	30.8	24.7	24.7	22.1	17.6	17.6
Tetraglycerol monooleate (8.6)	100.0	100.0	99.4	99.0	98.1	97.3
Sucrose monostearate (11.0)	100.0	100.0	100.0	100.0	99.5	99.2
Polyglycerol monooleate (13.0)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Polyoxyethylene sorbitan monooleate (15.4)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Polyoxyethylene sorbitan monolaurate (16.7)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

⁽¹⁾Emulsion Stability Index (%).⁽²⁾Incubation time (min).

어야 하는 바, HLB값이 2.8 이하인 경우도 배제하지 않았다.

따라서, 이후의 실험은 HLB값이 2.8 이하 및 11.0 이상의 범위에 속하는 유화제 중 안정성 향상에 기여도가 가장 높은 PGPR (HLB 0.6) 및 polyoxyethylene sorbitan monolaurate (PSML, HLB 16.7)를 첨가한 유화제의 유화안정지수를 증대하고자 하였다.

두 종류 유화제 비율의 최적화

PGPR 및 PSML이 동시에 첨가된 유화제의 binary system 하에서 PGPR과 PSML의 함량비(O/W형 유화제 전체 무게에 대한 유화제의 무게%)를 변화시키면서 O/W형 유화제의 안정성을 검토한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1:1 (0.25% : 0.25%(w:w))의 비율로 두 종류의 유화제가 첨가된 실험구에서 최대의 ESI값을 갖는 것으로 판명되었으며, 두 종류의 유화제를 첨가한 실험구가 PGPR 혹은 PSML을 단독으로 0.50%(w/w) 첨가한 유화제보다 10~20% 더 높은 ESI값을 갖는 안정한 O/W형 유화제를 형성하였다. 이러한 결과는 Mickle 등⁽¹³⁾의 보고와 일치하는 것으로서 두 종류의 유화제가 첨가되면 상승효과(synergistic effect) 때문에 단일 종류의 유화제를 사용할 때 보다 높은 유화안정성을 갖는 것으로 생각되었다.

한편, 두 종류의 유화제가 첨가되는 실험에서는 유화안정성이 급격히 향상되었는 바, O/W형 유화제를 형성시켜 10시간 동안 정치시킨 후의 ESI값을 사용하였으며 이 후 수행된 모든 실험에서도 유화제 형성 후 10시간이 경과한 다음의 결과를 이용하여 비교·분석

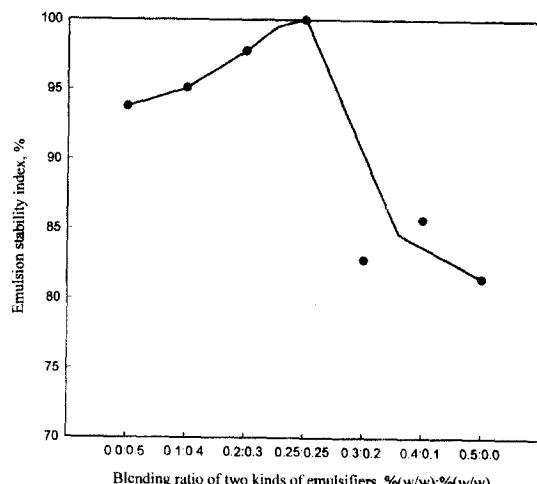


Fig. 3. Effect of emulsifier blending ratios on ESI of O/W emulsion.

하였다.

두 종류 유화제 전체농도의 최적화

PGPR과 PSML이 1:1 (0.25%(w:w) : 0.25%(w:w))의 비율로 동시에 혼합된 유화제를 binary system 하에서 전체 유화제의 첨가 농도를 변화시키면서 ESI값을 측정한 결과, Fig. 4를 얻을 수 있었다. 이때 첨가되는 두 종류 유화제의 전체 농도가 0.50%(w/v) 이상인 경우에는 ESI값이 100.0으로서 매우 안정한 O/W형 유화제를 형성하므로 최적의 전체 유화제 농도는 0.50%(w/w)로 결정하였다.

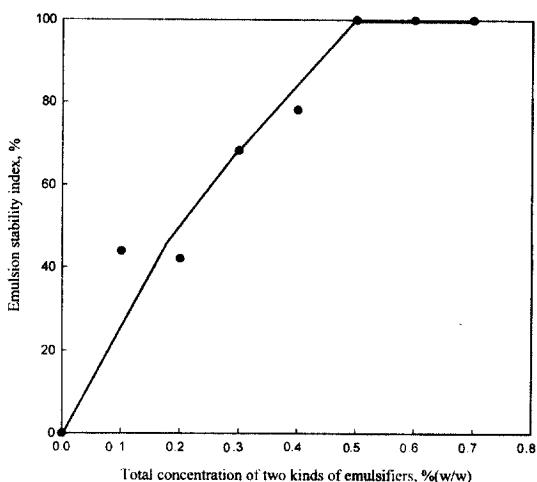


Fig. 4. Effect of total concentration of emulsifiers in binary system on ESI of O/W emulsion.

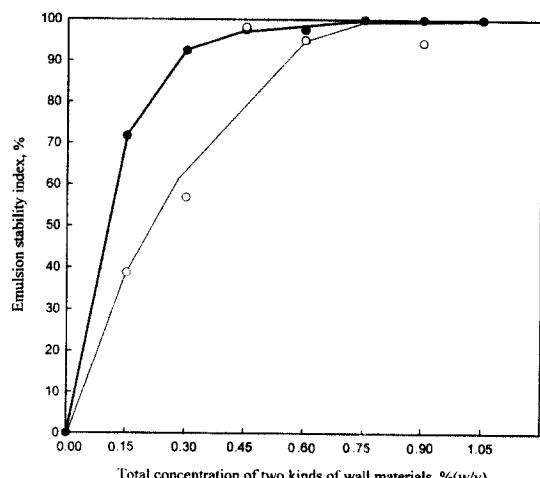


Fig. 6. Effects of total concentration of wall materials on ESI of emulsion. ●—●: agar+waxy corn starch, ○—○: agar+gelatin

피복물질의 최적화

피복물질의 조성을 최적화하기 위하여 agar와 waxy corn starch, agar와 gelatin, 그리고 gelatin과 waxy corn starch로 조합·혼합하여 ESI값을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Waxy corn starch와 gelatin으로 구성된 피복물질은 중심물질을 전혀 보호하지 못하는 것으로 판명되었으며 ($ESI=0.0$), agar와 waxy corn starch 혹은 agar와 gelatin으로 구성된 피복물질이 첨가된 각 실험구에서 두 종류 물질의 혼합비가 모두 2:1 (0.50% (w/w) : 0.25% (w/w))

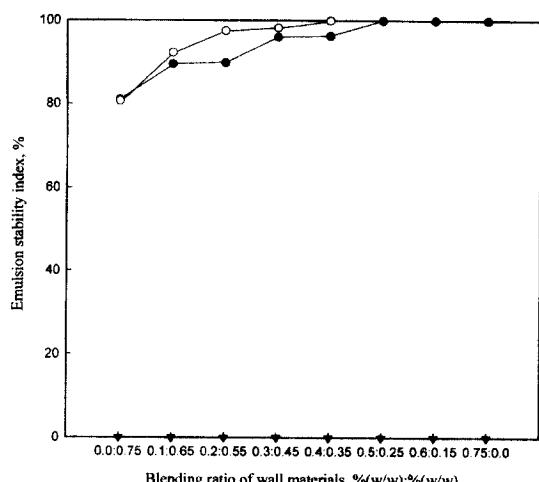


Fig. 5. Effect of wall material blending ratios on ESI of O/W emulsion. ●—●: agar+waxy corn starch, ○—○: agar+gelatin, ▼—▼: gelatin+waxy corn starch

인 경우 ESI값이 100.0으로서 최대에 달하였다.

즉, agar와 waxy corn starch 혹은 agar와 gelatin으로 구성된 피복물질이 첨가된 유화계내에서는 피복물질 혼합비에 따르는 두 조합군에서의 ESI값 pattern이 유사한 것으로 판단되었다.

또한, agar와 waxy corn starch 혹은 agar와 gelatin 등 두 종류 피복물질의 전체농도가 ESI값에 미치는 영향을 검토하여 Fig. 6의 결과를 얻었는 바, agar와 waxy corn starch의 두 종류로 구성된 피복물질이 첨가된 O/W형 유화계의 안정성이 전체적으로 더 높은 경향을 나타내었으며 두 종류 피복물질의 전체농도가 0.75% (0.50% (w/v) agar+0.25% (w/v) waxy corn starch) 이상으로 첨가되는 경우 ESI값이 100.0으로서 최대에 도달하였다.

이상의 결과들을 고려해 볼 때, agar와 waxy corn starch가 각각 0.50% (w/v) 및 0.25% (w/v)의 농도로 혼합·첨가된 피복물질을 사용할 때 가장 안정한 O/W형 유화계를 구축하였다.

요약

지방질층(ω3계 고도불포화 지방산을 함유한 정제어유)과 수분층(고분자 물질의 분산·호화액)이 3:2 (w:w)의 비율로 혼합되고 유화제가 0.50% (w/w)의 농도로 첨가된 O/W형 유화계내에서 첨가된 유화제와 고분자물질의 종류 및 조성이 유화안정성에 미치는 영향을 검토하였다. HLB값이 11.0 이상 또는 2.8 이

하인 단일종류의 유화제가 첨가된 실험구가 99.0 이상의 높은 ESI값을 갖는 안정한 유화계를 형성하였으며, HLB값이 3.4~8.6 범위의 단일 종류 유화제를 첨가한 경우는 40.0 이하의 낮은 ESI값을 갖는 불안정한 유화계를 형성하였고, 특히 HLB값이 0.6인 유화제 PGPR (polyglycerol polyricinoleate)을 첨가한 경우는 100.0의 높은 ESI값을 나타낼 뿐만 아니라 안정한 유화계를 형성하는 양상을 나타내었다. 또한, PGPR과 PSML (polyoxyethylene sorbitan monolaurate)을 함께 0.50% (w/w)의 농도로 첨가하면 단일 종류의 유화제를 첨가한 경우에 비하여 ESI값이 모두 높은 유화계를 형성하였으며, 유화제의 최적 조성은 PGPR [0.25%(w/w), PSML] 0.25%(w/w)이었다. 피복물질로서는 waxy corn starch와 agar를 각각 0.25%(w/v) 및 0.50%(w/v)의 농도로 고르게 분산·액화시킨 수분층을 사용한 유화계에서 최대의 ESI값을 갖는 것으로 판명되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 농림부 첨단농업기술개발사업(296070-3) 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사하는 바이다.

문 헌

- Dyerberg, J. and Bang, H.O.: Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis. *Lancet*, **2**, 117-119 (1978)
- Bang, H.O., Dyerberg, J. and Sinclair, H.M.: The composition of the Eskimo food in North Western Greenland. *Am. J. Clin. Nutr.*, **33**, 2657-2661 (1980)
- Herold, P.M. and Kinsella, J.E.: Fish oil consumption and decreased risk of cardiovascular disease. a comparison

- of finding from animal and human feeding trials. *Am. J. Clin. Nutr.* **107**, 890-893 (1986)
- Erickson, M.C. and Sista, R.V.: Influence of microenvironment on oxidative susceptibility of seafood lipids. *ACS Symposium Series 674*, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., p.175-185 (1997)
 - Han, D., Shin, H. and Yoon, S.H.: Separation of ω_3 polyunsaturated fatty acids from fish oil and stabilization of the oil against autoxidation. *ACS Symposium Series 674*, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., p.255-263 (1997)
 - Titus, T.C., Wiancko, N.N., Barbour, H.F. and Mickle, J. B.: Emulsifier efficiency in model systems of milk fat or soybean oil and water. *Food Technol.*, **22**, 1449-1550 (1968)
 - Barylko-Picielna, N., Martin, A. and Mela, D.J.: Perception of taste and viscosity of oil-in-water and water-in-oil emulsions. *J. Food Sci.*, **59**, 1318-1321 (1994)
 - Euston, S.E., Singh, H., Munro, P.A. and Dalgleish, D. G.: Competitive adsorption between sodium caseinate and oil-soluble and water-soluble surfactants in oil-in-water emulsions. *J. Food Sci.*, **60**, 1124-1131 (1995)
 - Chow, M.C. and Ho, C.C.: Properties of palm oil-in-water emulsions: Effect of mixed emulsifiers. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 47-53 (1996)
 - Lee, B.Y., Lee, Y.C., Kim, I.H., Kim, H.M., Park, D.J. and Kim, C.J.: Measurement of antioxidant activity in oil/water emulsion using dissolved oxygen electrode equipped with pH meter. *Foods and Biotech.*, **2**, 154-156 (1993)
 - Chang, P.S.: Determination of emulsion stability index in W/O emulsion. *Anal. Sci. Technol.*, **7**, 233-236 (1994)
 - Smith, L.M. and Dairiki, T.: Stability of milk fat emulsion. I. preparation of model oil-in-water emulsions and evaluation of their stability. *J. Dairy Sci.*, **58**, 1249-1253 (1974)
 - Mickle, J.B., Smith, W., Tietz, J.M., Titus, T.C. and Johnston, M.: Influence of emulsifier type and solubility on the stability of milk fat-water emulsions. *J. Food Sci.*, **36**, 423-425 (1971)

(1998년 4월 14일 접수)