

α -Tocopherol 미세캡슐화의 최적화 및 저장안정성 규명

장판식 · 하재석 · 노회진* · 최진환*
서울산업대학교 식품공학과, *동양제과(주) 기술개발연구소

Optimization of Conditions for the Microencapsulation of α -Tocopherol and Its Storage Stability

Pahn Shick Chang, Jae Seok Ha, Hoe-Jin Roh* and Jin-Hwan Choi*
Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology
*Department of Basic Research, R&D Center, Tongyang Confectionary Co.

Abstract

We have produced the microcapsule composed of α -tocopherol as a core material (Cm) and the gelatinized polysaccharide as a wall material (Wm). Firstly, we have developed a simple, sensitive, and quantitative analysis method of the microencapsulation product using 5% cupric acetate pyridine solution. We could then optimize all the conditions for the microencapsulation process such as the ratio of [Cm] to [Wm], the temperature of dispersion fluid, and the emulsifier concentration using response surface methodology (RSM). As for the microencapsulation of α -tocopherol, the regression model equation for the yield of microencapsulation (YM, %) to the change of an independent variable could be predicted as follows : $YM = 99.77 - 1.76([Cm] : [Wm]) - 1.72([Cm] : [Wm])^2$. From the ridge of maximum response, the optimum conditions for the microencapsulation of α -tocopherol were able to be determined as the ratio of [Cm] to [Wm] of 4.6:5.4(w/w), the emulsifier concentration of 0.49%, and dispersion fluid temperature of 25.5°C, respectively. Finally, the microcapsules produced under the optimal conditions were applied for the analysis of storage stability. The optimal conditions for the storage were found to be the values of pH 9.0 and 25~35°C. And the storage stability of the microcapsules containing α -tocopherol were higher than 99% for a week at pH 9.0 and 25°C.

Key words : α -tocopherol, RSM, microencapsulation, storage stability

서 론

지방질을 많이 함유하고 있는 식품에서는 흔히 tocopherol을 함유하고 있는데 특히, 식물성 유지에서는 항산화제로서 매우 중요하다. Tocopherol은 chroman 핵에 결합하는 methyl기의 위치에 따라 α , β , γ , δ 의 네 가지 종류로 나눌 수 있는데, 일반적으로 식물성 유지내의 tocopherol은 약 60% 정도가 α -tocopherol로 가장 많이 함유되어 있으며, 또한 네 가지 tocopherol 중 α -tocopherol의 항산화력도 가장 높아서 α -tocopherol의 생물학적 활성은 그들의 항산화력과 가장

깊은 관계가 있는 것으로 보고되고 있다⁽¹⁾. α -Tocopherol은 식품첨가물로서 항산화제의 역할 뿐 아니라 체내에서 항불임, 노화방지 등 생리학적인 기능과 영양학적인 요소를 함께 지니고 있다. 그러나 열과 산소 등 외부요인에 불안정하여, α -tocopherol이 산화될 경우 비가역적으로 α -tocopherol quinone으로 변환될 수 있는 불안정한 epoxide를 생성하여 식품내에서 그 기능을 발휘하기도 전에 먼저 산화되어 버리는 큰 단점을 가지고 있어 이용에 한계가 있다⁽¹⁻³⁾. 따라서, 이러한 단점을 극복하기 위하여 α -tocopherol을 피복물질로 coating함으로써 산소와의 접촉을 차단하는 미세캡슐화(microencapsulation)방법을 적용하여 α -tocopherol의 저장 안정성을 향상시키는 시도가 필요하게 되었다.

미세캡슐화 기술은 고체, 액체, 기체상의 물질을 특정한 조건하에서 원하는 물질이나 향기 성분을 미세캡슐 내부에 포장하는 기술로서, 의약품, 공업재료, 기

Corresponding author : Pahn Shick Chang, Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology, 172 Kongneung-dong, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea
Tel : 82-2-970-6437
Fax : 82-2-976-6460
E-mail : pschang@plaza1.snut.ac.kr

특재료, 농업재료 및 식품 분야 등에 응용될 수 있으며, 향료, 영양성분 등의 불안정한 물질을 빛, 산소, 수분, 온도 등의 외부요인으로부터 보호하여 손실을 줄이고 나아가 식품산업에서 식품 첨가물 또는 식품유용물질을 캡슐화함으로써 식품소재의 산화방지 및 보존성 향상, 변화하기 쉬운 식품소재의 안정화, 불필요한 냄새의 차단, 식품소재의 방출 속도 조절, 제조공정의 개선 및 물성 향상 등의 장점을 지니고 있다⁽⁴⁻⁶⁾.

그런데, 식품공업에 있어서 비타민과 각종 미량원소들을 캡슐화시키는 기술은 많은 연구가 진행되었지만 유용성 향상화제를 미세캡슐화시키는 공정에 대한 연구는 전무한 실정이다. 더욱이, 지금까지는 일반적으로 그 직경이 5 mm 이상인 거대캡슐(macrocapsule) 제조에 관한 연구만이 활성화되어 식품첨가물로 이용하기에는 부적절하였으며 응용하기에도 어려웠다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 먼저, 본 실험실에서는 미세캡슐화 공정의 이전 단계로서 α -tocopherol을 직경이 수십 μ m 단위의 전분 호화액으로 둘러싼 유화제를 최적화하여 유화안정성을 높이면서 미세캡슐화 공정에 이용하기도 편리하도록 하였다⁽⁷⁾.

α -Tocopherol의 미세캡슐화는 기름층-유화제-수분층의 구조를 바탕으로 하는 수중 유적(O/W)형 유화제를 기본 골격으로 하는데, 그 원리는 유화제의 비극성 탄화수소 부분이 소수성인 α -tocopherol(중심물질)과 결합하고, 극성의 carboxyl기는 agar와 waxy corn starch가 함유된 수분층(피복물질)과 결합하여 소수성 물질이 유화제를 매개로 친수성 물질에 의하여 둘러싸여지는 것이다. 이러한 캡슐화 공정은 사용되는 피복물질, 중심물질, 유화제의 종류에 따라 캡슐형태와 안정도가 달라진다.

따라서, 본 연구에서는 α -tocopherol의 미세캡슐화를 위한 최적 조건을 확립하기 위하여 미세캡슐화 공정에 크게 영향을 주는 중심물질과 피복물질의 혼합 비율, 분산액의 온도, 유화제의 농도 등의 조건들을 반응표면분석법(RSM)⁽⁸⁻¹¹⁾을 이용하여 최적화 하였으며, 구하여진 최적 조건하에서 미세캡슐화된 α -tocopherol의 저장 안정성을 고찰함으로써 미세캡슐화된 α -tocopherol의 식품공업에 대한 적용가능성을 타진하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 agar는 Junsei Chemical Co. Ltd. (Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였으며, waxy corn

starch는 삼양제넥스(서울, 한국), oleic acid는 Showa Chemicals Inc. (Tokyo, Japan), α -tocopherol은 순도 93%이상의 제품을 한국고킹(안산, 한국)에서, 식품유화제인 sorbitan monolaurate (HLB 16.7)는 일신유화(김포, 한국)에서 구입하여 사용하였다.

α -Tocopherol의 미세캡슐화

α -Tocopherol(중심물질, core material, Cm) 미세캡슐화는 Chang과 Cho⁽⁷⁾의 고도불포화 지방산 미세캡슐화를 위한 최적 유화 조건을 변형·적용하여 수행하였다.

피복물질(wall material, Wm)은 agar와 waxy corn starch를 2:1(w/w)의 비율로 혼합하여 0.75%(w/v)농도로 증류수 100 mL에 넣고 75~80°C에서 호화시켰다. 65°C의 수욕조에서 유화제 sorbitan monolaurate (HLB 16.7)와 α -tocopherol을 함께 넣고 고속균질기(Ultra-Turrax T-25, Janke & Kunkel Co., Staufen, Germany)로 9,000 rpm에서 30초 간 균질화 시킨 후, 피복물질을 첨가하여 위와 같은 방법으로 50초간 재균질화 하였다. 이상에서 준비된 유화액을 25°C로 유지된 증류수 200 mL내에 spray gun(W-300, Wagner, Germany)을 사용하여 분사시켰다. 이때, 미세캡슐화 수율에 영향을 미칠 수 있는 중심물질(Cm)과 피복물질(Wm)의 함량 비율, 분산액의 온도, 유화제의 농도 등을 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)에 의한 실험계획에 따라 조건을 달리하면서 실험을 수행하였다.

α -Tocopherol의 미세캡슐화 수율 측정

α -Tocopherol 미세캡슐화 수율을 측정하기 위하여 5%(w/v) cupric acetate pyridine 용액(pH 6.01)을 이용한 발색법을 사용하였으며, 다음에서 자세히 설명하였다. α -Tocopherol은 5% cupric acetate pyridine 용액에 의하여 발색이 되지 않는다. 따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위하여, α -tocopherol에 대한 용해도가 높으면서도 cupric acetate pyridine 용액에 의하여 발색이 가장 잘되는 oleic acid를 선정하여 α -tocopherol과 1:4(w/w)의 비율로 혼합한 지용성 항산화제 물질을 중심물질로 사용하였다. 유화공정을 거쳐 미세캡슐화 공정을 완료한 후, 최종적으로 미세캡슐화된 물질이 함유되어있는 분산액 200 mL에 *n*-hexane 100 mL을 첨가하여 10초 동안 진탕하였으며, 진탕 후 1시간 동안 정치시킨 다음, 상등액 5 mL을 취하여 여기에 5% cupric acetate pyridine 용액 1 mL을 넣고 90초간 vortex-mixing 함으로써 미세캡슐화에 참여하지 못한 중심물질을 발색시켰다. 발색된 용액을 5분간 정치시킨 후

Table 1. Coded levels for independent variables used in developing experimental data

Variables	Coded X _i	Coded level					ΔX ¹⁾
		-2	-1	0	1	2	
Ratio of [Cm] : [Wm] (w/w)	X ₁	3 : 7	4 : 6	5 : 5	6 : 4	7 : 3	1 : -1
Temperature of dispersion fluid (°C)	X ₂	5	15	25	35	45	10
Concentration of emulsifier(%, w/w)	X ₃	0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2

¹⁾ΔX is the increment of the experimental factor values corresponding to one unit of the coded variable.

상등액을 취하여 UV/visible spectrophotometer(UV-2101PC, Shimadzu Co., Tokyo, Japan) 715 nm에서의 흡광도(OD_A)를 측정하였다. 이때의 흡광도 OD_A를 아래의 계산식에 적용시켜 미세캡슐화 수율로 환산하였다.

$$\text{미세캡슐화 수율 (\%)} = \frac{OD_B - OD_A}{OD_B} \times 100$$

단, 여기서 OD_B값은 유허제만 첨가하지 않고 이의 모든 조건은 OD_A값을 측정할 때와 동일하게 발생시켜 측정된 흡광도를 나타낸다.

α-Tocopherol 미세캡슐화 수율 측정 방법의 검증

먼저, 미세캡슐이 파괴되었다는 가정하에서, 200 mL의 분산액에 피복물질 10 g을 spray gun으로 분사시킨 후, 여기에 각각의 농도별로 α-tocopherol을 첨가하여 5% cupric acetate pyridine 용액을 사용하고, 상기한 'α-tocopherol 미세캡슐화 수율 측정법'에 따라 미세캡슐화 수율을 측정하였다. 한편, 5% cupric acetate pyridine 용액에 의한 발색법을 검증하기 위하여 상기한 동일한 조건하에서 제조된 시료를 n-hexane으로 추출하고 정치시킨 다음, 추출된 상등액을 발색시키지 않고 HPLC(high performance liquid chromatography, Waters 2410, Waters Co., Milford, U.S.A.)에 적용시킴으로써 미세캡슐화되지 못한 α-tocopherol을 직접적으로 정량분석하여 발색법의 결과와 비교·검증하기 위한 자료로 사용하였다. 한편, 이때의 HPLC를 수행하기 위한 제반 조건은 다음과 같은 바, column은 Shimpak CLC-SIL(Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)을 사용하였고 각종 peak의 검출은 215 nm에서 수행하였다. 또한, eluent 조성은 n-hexane : 2-propanol = 49 : 1 (v/v), 유속은 0.8 mL/min, 검출온도는 25°C 및 자료분석은 영린 GPC data system을 이용하였다.

반응표면분석을 위한 실험 설계

α-Tocopherol 미세캡슐화를 위한 최적화 작업은 중심합성계획법(Central Composite Design)^(7,12,13)에 따라 설계하였고, 반응표면 회귀분석은 Statistical Analysis

System(SAS) program(SAS Institute Inc., Cary, NC, U.S.A.)을 이용하였다. α-Tocopherol 미세캡슐화 공정 최적화에 영향을 미치는 변수인 [Cm]과 [Wm]의 비율, 분산액의 온도, 유허제 농도 등을 각각의 독립변수로 설정하고, 각 변수들은 -2, -1, 0, 1, 2등의 다섯 단계로 부호화하여 실험값을 Table 1에 나타내었는 바, 각각의 독립변수에 대한 실험 영역은 Chang의 연구결과⁽¹⁴⁾ 및 예비실험 결과를 이용하여 설정하였다. 이러한 code와 변수를 이용하여 중심합성계획의 2차 모형으로 작성하였으며, fractional 23 factorial points(8 점), star points(6점) 및 central points(2점)로서 총 16 개의 실험구를 무작위로 수행하였다^(12,15)(Table 2).

반응표면분석에 의한 미세캡슐화 조건의 최적화

중심합성계획법에 따라 설계한 실험구(Table 2)에 의하여 도출한 미세캡슐화 수율을 RSREG(reponse surface analysis by least-square regression)⁽¹⁶⁾를 이용하여 통계분석하고, 3차원 분석⁽¹⁶⁾을 통하여 미세캡슐화 공정 최적화를 실시하였다.

α-Tocopherol 미세캡슐화 공정 최적화에 관련된 독립변수인 [Cm]과 [Wm]의 비율(X₁), 분산액의 온도(X₂), 유허제 농도(X₃)와 종속변수인 미세캡슐화 수율(YM, %), (Y)에 대한 표본 회귀모형식^(17,18)은 다음과 같다.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 b_{ij} X_i X_j$$

여기서 Y는 반응(종속)변수, X_i, X_j는 독립변수, b₀는 절편, b_i, b_{ii}, b_{ij}는 회귀계수이다.

미세캡슐화된 α-tocopherol의 저장 안정성 측정

최적조건하에서 제조된 α-tocopherol 미세캡슐 분산액을 위한 최적의 저장 온도 및 pH를 결정하고자 하였다. 최적조건하에서 미세캡슐화된 α-tocopherol을 제조하여 온도가 일정하게 유지되는 oven에 정치하여 두고 일정한 시간 간격으로 미세캡슐이 파괴된 정도를 측정하여 저장안정성을 확인하였다. 또한 최적의 저장

Table 2. Central composit design for the optimization of α -tocopherol microencapsulation

Run number	Coded variable ¹⁾			Process variable ²⁾			Experimental point (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	
1	-1	-1	-1	4:6	15	0.2	97.51
2	-1	-1	1	4:6	15	0.6	98.76
3	-1	1	-1	4:6	35	0.2	98.60
4	-1	1	1	4:6	35	0.6	98.59
5	1	-1	-1	6:4	15	0.2	98.16
6	1	-1	1	6:4	15	0.6	98.52
7	1	1	-1	6:4	35	0.2	97.55
8	1	1	1	6:4	35	0.6	98.82
9	0	0	0	5:5	25	0.4	98.67
10	0	0	0	5:5	25	0.4	98.76
11	-2	0	0	3:7	25	0.4	98.76
12	2	0	0	7:3	25	0.4	84.88
13	0	-2	0	5:5	5	0.4	98.91
14	0	2	0	5:5	45	0.4	98.59
15	0	0	-2	5:5	25	0.0	91.85
16	0	0	2	5:5	25	0.8	99.19

^{1),2)}X₁: Ratio of [Cm]:[Wm] (w/w), X₂: Temperature of dispersion fluid (°C), X₃: Concentration of emulsifier (% w/w).

온도로 설정된 조건하에서 미세캡슐 분산액의 pH를 변화시켜 시간의 경과에 따른 pH에 대한 안정성을 측정하였다.

결과 및 고찰

α -Tocopherol 미세캡슐화 수율 측정 방법의 확립

먼저 정제된 oleic acid를 20%(w/w)의 농도로 첨가한 α -tocopherol을 5% cupric acetate pyridine 용액으로 발색시켜 α -tocopherol 농도별로 715 nm에서의 흡광도를 측정하여 표준곡선(표준곡선 S₁, 자료는 제시하지 않음)을 작성하였는 바, 미세캡슐의 중심물질로 참여하지 못한 α -tocopherol의 함량이 증가할수록 715 nm에서의 흡광도가 비례적으로 상승하는 것으로 판명되었으며($r=0.9959$), 이러한 표준곡선과 '재료 및 방법'에서 언급한 미세캡슐화 수율 계산식을 사용하면 α -tocopherol의 미세캡슐화 수율 및 저장 기간동안 파괴되는 미세캡슐의 함량을 분석할 수 있을 것으로 생각되었다. 그런데 상기한 발색법은 α -tocopherol 성분을 직접 정량하는 것이 아니라 임의로 첨가한 oleic acid의 흡광정도를 측정함으로써 함께 존재하는 α -tocopherol의 미세캡슐로부터의 누출정도를 간접적으로 확인한 것이다. 따라서, 이러한 발색법의 논리적인 타당성을 부여해야만 한다. 이에 발색법의 정확성을 검증하기 위하여 먼저, 동일한 α -tocopherol 시료를 사용하여 HPLC를 수행함으로써 α -tocopherol 성분을 직접적으로 정량분석할 수 있었으며 ($r=0.9893$) 이러한 결과를 이용하여 표준곡선(표준곡선 S₂, 자료는 제시하지

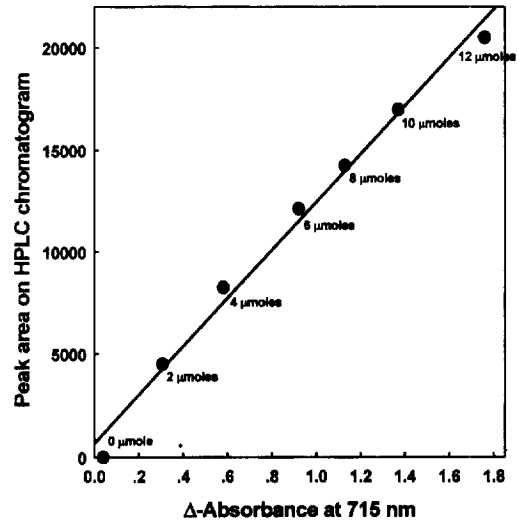


Fig. 1. Standard curve for the analysis of microencapsulation yield.

않음)을 완성하였다.

이상의 표준곡선 S₁과 S₂로부터 Fig. 1을 완성할 수 있었는 바, α -tocopherol 함량 측정을 위한 5% cupric acetate pyridine에 의한 발색법과 HPLC에 의한 직접적인 측정법 사이에는 높은 상관관계($r=0.9896$)가 있음을 확인할 수 있었다. 따라서, α -tocopherol 미세캡슐화 수율의 측정을 위하여 간편하면서도 정확성이 검증된 5% cupric acetate pyridine 발색법을 사용할 수 있음을 확인하였으며, 이러한 결과를 '재료 및 방법'에서의 계산식에 적용하면 미세캡슐화 수율을 정량화

Table 3. Values of regression coefficients calculated for the microencapsulation of α-tocopherol

Independent variable ¹⁾	Coefficient	t-value	Significance level (P)
Constant	99.771250	42.948	<0.1
X ₁	-1.760625	-2.005	<0.1
X ₂	-0.001875	-0.002	
X ₃	1.096875	1.249	
X ₁ ²	-1.723750	-1.963	<0.1
X ₁ X ₂	-0.153750	-0.124	
X ₂ ²	0.008750	0.010	
X ₁ X ₃	0.048750	0.039	
X ₂ X ₃	-0.043750	-0.035	
X ₃ ²	-0.798750	-0.910	
R ²			0.644
F			1.207
Probability of F			0.424

¹⁾X₁: Ratio of [Cm]:[Wm] (w/w), X₂: Temperature of dispersion fluid (°C), X₃: Concentration of emulsifier (% w/w)

할 수 있을 것으로 판단되어, 이후 모든 실험에서는 5% cupric acetate pyridine 발색법에 의하여 α-tocopherol 미세캡슐화 수율 및 미세캡슐의 저장안정성을 계산하였다.

반응표면분석법에 의한 α-tocopherol 미세캡슐화의 실험분석

반응표면분석의 중심합성계획법에 따라 설정된 16 개 실험구를 각각 3회 반복하여 얻은 미세캡슐화 수율은 Table 2와 같고, Table 2를 바탕으로 RSREG (Statistical Analysis System) 처리하였다.

RSREG 처리 결과는 Table 3과 같다. 3가지 독립변수에 대한 미세캡슐화 수율(Y)의 회귀식은 $Y = 99.77 - 1.76X_1 - 1.72X_1^2$ 로 표현되었으며, 결정계수(R-square)는 0.6442이고 유의성은 0.1로서 10%수준에서 인정되었다. 또한 t-value의 절대값이 1.75 이상인 경우는 채택하고 1.75 미만인 경우는 기각하여 회귀식에 적용하였다. 여기서, 독립변수 중 분산액의 온도(X₂)와 유화제의 농도(X₃)는 회귀식에서 미세캡슐화 수율에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 나타나 기각하였다.

독립변수의 좌표를 직접 읽어 최적값을 구하고자 두 독립변수 상호간의 관계를 나머지 변수를 0(zero) 수준으로 두고 3차원으로 도식하였다. 3차원 분석에 있어서 [Cm]:[Wm]의 비율과 분산액 온도와의 관계는 [Cm]:[Wm]의 비율이 1:1(w/w) 부근에서 미세캡슐화의 수율이 가장 높았고, 분산액 온도 범위 5~45°C에서는 수율에 특별한 영향을 주지 않는 것으로 나타났다(Fig. 2). 또한, [Cm]:[Wm]의 비율과 유화제 농도와의

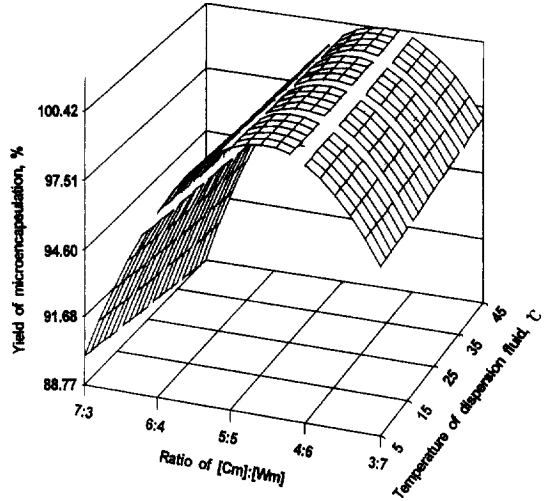


Fig. 2. Response surface on the degree of microencapsulation versus ratio of [Cm]:[Wm] (X₁) and temperature of dispersion fluid (X₂).

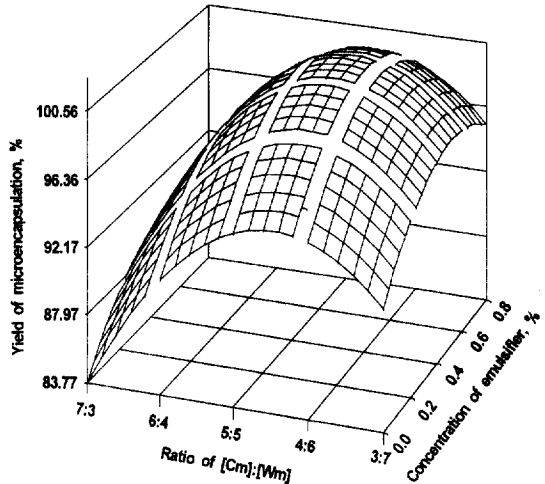


Fig. 3. Response surface on the degree of microencapsulation versus ratio of [Cm]:[Wm] (X₁) and concentration of emulsifier (X₃).

관계는 정상점(stationary point)이 최대점(maximum point)으로서, 각각 4.6:6.4(w/w) 및 0.6% 근처에서 미세캡슐화 수율이 가장 높았고(Fig. 3), 분산액의 온도와 유화제 농도와의 관계는 유화제 농도 0.6% 부근에서 미세캡슐화 수율이 가장 높았으나, 분산액의 온도는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다(Fig. 4).

한편, 3차원 분석에 의한 미세캡슐화의 최적 조건보다 더욱 세밀하고 정확한 조건을 얻기 위하여 정준분석을 수행하였다.

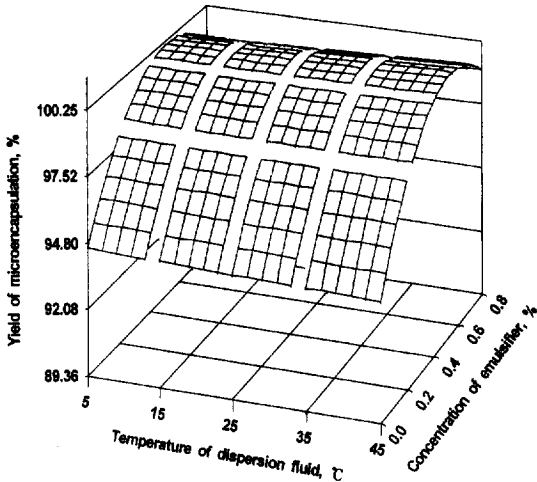


Fig. 4. Response surface on the degree of microencapsulation versus temperature of dispersion fluid (X_2) and concentration of emulsifier (X_3).

Table 4. Ridge of maximum response from coded radius 0.3 for optimal condition of response surface

Variable ¹⁾	Uncoded factor values
X_1	-0.406253
X_2	0.049575
X_3	0.438749

¹⁾ X_1 : Ratio of [Cm]:[Wm] (w/w), X_2 : Temperature of dispersion fluid (°C), X_3 : Concentration of emulsifier (% w/v)

반응표면분석법에 의한 α -tocopherol 미세캡슐화 최적 조건 결정

정준분석(canonical analysis)에서 uncoded value를 이용하여 각각의 독립변수에 대한 최적값을 구하고자 하였으나, Fig. 2 및 Fig. 4에서 보는 바와 같이 정상점은 안장점(saddle point)을 나타내고 있어 최적값이라고 인정 할 수 없었다. 따라서 능선분석(ridge of maximum response)에 의해 coded radius가 0.0~1.0 범위 내에서 실험을 실시하여 예측치와 실측치를 비교하였다. 그 결과 radius 0.3에서 99.29%의 가장 높은 미세캡슐화 수율을 보였다. 따라서 본 실험에서는 이점을 반응표면분석법에 의한 α -tocopherol의 미세캡슐화 최적 조건으로 결정하였고, 각 변수의 값은 [Cm]:[Wm]의 비율이 4.6:5.4(w/w), 분산액의 온도는 25.5°C, 유허제의 농도는 0.49%인 경우에 극대의 미세캡슐화 수율이 얻어짐을 알 수 있었다(Table 4).

미세캡슐화된 α -tocopherol의 저장 안정성

상기의 최적조건하에서 생산된 α -tocopherol 미세캡

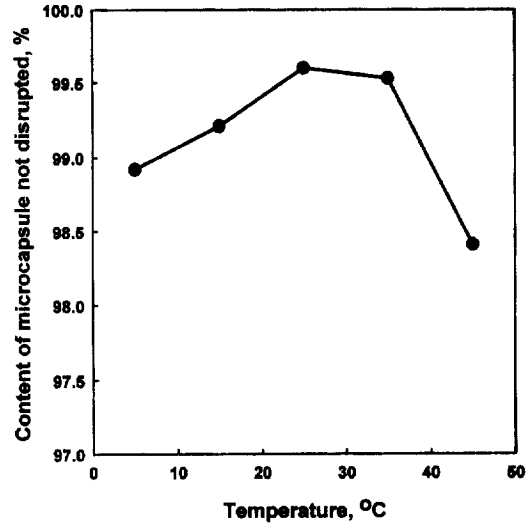


Fig. 5. Effect of temperature on the storage stability of α -tocopherol microencapsulated with waxy corn starch and agar.

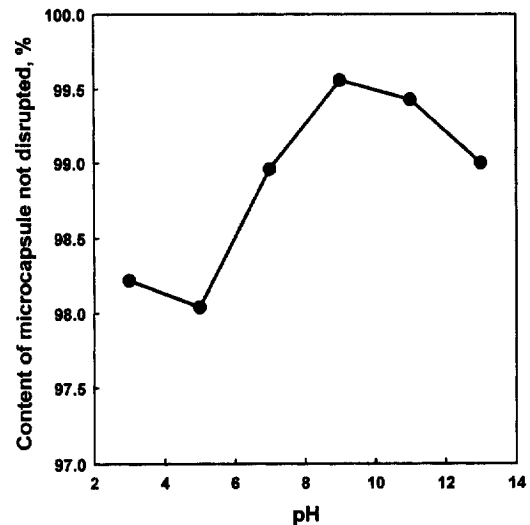


Fig. 6. Effect of pH on the storage stability of α -tocopherol microencapsulated with waxy corn starch and agar.

슐 분산액의 저장 온도에 따른 미세캡슐의 안정성은 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 실험 조건 모두에서 98% 이상의 높은 안정성을 보였으며, 특히 25~35°C에서는 7일이 경과하여도 99% 이상 미세캡슐이 파괴되지 않고 안정하게 유지되는 것으로 나타났다. 그러나 25°C 이하에서는 저장온도가 낮아질수록 미세캡슐의 파괴율도 증가하는 현상을 볼 수 있었는데, 이는 미세캡슐 외부의 온도가 감소함에 따라

피복물질내의 전분물질이 노화되는 정도가 증가하여 미세캡슐의 파괴율이 증가하는 것으로 판단되었다. 한편, 35°C 이상의 높은 온도에서는 피복물질의 열변성에 의하여 미세캡슐이 파괴되는 것으로 생각되었다. 이상의 결과로 볼 때, α -tocopherol 미세캡슐의 저장을 위한 최적온도는 25~35°C인 것으로 판단되었으며, 이는 상온에서도 장기간 저장·유통할 수 있는 가능성을 시사하였다.

또한, 안정성 및 경제성 측면에서 가장 유리한 저장 온도조건인 25°C에서 pH에 따른 안정성을 측정하여 Fig. 6과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 pH 9에서 가장 안정한 것으로 나타났으며, 특히 pH 7 이하의 산성 조건은 피복물질의 안정성을 크게 감소시키는 것으로 판명되었다. 또한 pH 11의 높은 알칼리 조건하에서도 미세캡슐의 안정성은 크게 떨어지지 않은 것으로 나타나 알칼리 조건하에서는 미세캡슐이 안정한 것으로 판단되었다.

요 약

지용성 천연 항산화제의 일종인 α -tocopherol을 중심 물질로 하고 다당류 액화액을 피복물질로 사용하여 미세캡슐화 공정을 수행하였으며 이때 관련된 여러 가지 공정 조건들을 최적화 하고자 하였다. 먼저, α -tocopherol 미세캡슐화에 대한 수율을 측정하기 위하여 5% cupric acetate pyridine 용액을 사용하는 간편하면서도 예민한 정량분석법을 확립하였다. α -Tocopherol을 미세캡슐화하기 위한 최적 조건을 규명하기 위하여 [중심물질, core material, Cm]과 [피복물질, wall material, Wm]의 비율, 분산액의 온도, 유화제의 농도를 독립변수로 하여, 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 수행하였다. 독립변수의 변화에 따른 α -tocopherol의 미세캡슐화 수율(yield of microencapsulation, YM, %)에 대한 회귀식은 $\%, YM = 99.77 - 1.76([CM] : [WM]) - 1.72([CM] : [WM])^2$ 이었다. 그러나 정상점이 안장점(saddle point)을 나타내어 능선분석을 수행하였는데 그 결과, α -tocopherol의 미세캡슐화를 위한 최적조건은 각각 [CM]:[WM]의 비율이 4.6:5.4(w/w), 분산액의 온도 25.5°C, 유화제의 농도 0.49%(w/w)인 것으로 판명되었으며, 이러한 조건하에서 미세캡슐화를 실제로 수행한 결과 99.29%의 미세캡슐화 수율을 얻을 수 있었으며, 최종적으로 확립한 최적조건인 것으로 결정하였다. 또한, 최적조건하에서 미세캡슐화된 α -tocopherol은 저장 온도 25~35°C와 pH 9.0의 조건에서 가장 높은 저장 안정성을 나타내었으

며, pH 9.0 및 25°C의 분산매내에서 7일간 저장후에도 99% 이상의 미세캡슐이 안정한 상태로 존재함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 서울산업대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 동양제과(주)의 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사하는 바이다. 또한, 본 논문 내용 중 α -tocopherol 미세캡슐화 최적화 실험에 도움을 준 유석식, 박경옥, 조경숙, 김효신, 손성희에게 고마움을 전하며, α -tocopherol 미세캡슐의 저장안정성 분석 실험에 기여를 한 신원필, 김정은, 신소연, 이정은에게도 고마움을 표시합니다.

문 헌

1. Lee, S.R. and Shin, H.S. The newest food chemistry. pp. 237-241, Shinkwang Publishing Co., Seoul, Korea (1994)
2. Yoon, T.H. Nutrition chemistry. p. 231, Baemyung Co., Seoul, Korea (1996)
3. Kim, D.H. Food chemistry. pp. 688-690, Tamgoodang, Seoul, Korea (1998)
4. Cho, Y.H., Shin, D.S. and Park, J.Y. Microencapsulation technology in food industry. Food Sci. Industry 30:98-111 (1997)
5. Kim, C.Y. Microencapsulation technology of food. The Newest Food Processing Technology 9: 53 (1993)
6. Lee, S.C., Im, C.H. and Lee, S.C. Characteristics of spray dried polysaccharides for microencapsulation. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 1322-1326 (1997)
7. Chang, P.S. and Cho, G.B. Optimization of the conditions for the O/W emulsion containing ω 3 polyunsaturated fatty acid. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1114-1119 (1998)
8. Oh, H.I., Oh, S.J. and Kim, J.M. Optimization of crude protein recovery from Papaya latex extract using response surface methodology. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 752-757 (1997)
9. Lee, K.D., Kim, H.G., Kim, J.G. and Kwon, J.H.: Optimization for the preparation conditions of instant rice gruel using oyster mushroom and brown rice. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 737-744 (1997)
10. Ryn, K.C., Chung, H.W., Kim, K.T. and Kwon, J.H. Optimization of roasting conditions for high-quality *Polygonatum odoratum* tea. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 776-783 (1997)
11. Cha, Y.J., Kim, E.T. and Baek, H.H. Processing of pen shell by-product hydrolysate using response surface methodology. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 958-963 (1995)
12. Lee, G.D., Kim, J.S. and Keon, J.H. Monitoring of dynamic changes in maillard reaction substrates by

- response surface methodology. J. Food Sci. Technol. 28: 212-219 (1996)
13. Park, D.G. Experimental design. pp. 524-572, Jayu Academy, Seoul, Korea (1995)
14. Chang, P.S. Chapter 10 Microencapsulation and oxidative stability of docosahexaenoic acid. p. 264-272. In: Flavor and lipid chemistry of seafood., Shahidi, F. and Cadwallader, K.R. (Ed.) ACS Symposium Series 674, Washington, DC, U.S.A. (1998)
15. Lee, G.D., Kim, J.S. and Keon, J.H. Effect of maillard reaction products on growth of *Bacillus sp.* J. Food Sci. Technol. 29: 309-313 (1997)
16. SAS Institute Inc. SAS User's Guide. Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA (1990)
17. Park, J., Rhee, K.S., Kim, B.K. and Rhee, K.C. Single-screw extrusion of defatted soy flour, corn starch and raw beef blends. J. Food Sci. 58: 9-20 (1993)
18. Chang, P.S., Cho, G.B., Kang, S.C. and Kim, D.M. Optimization of the conditions for the oxidation of primary alcohol groups in β -cyclodextrin by the response surface methodology. Food Sci. Biotechnol. 8: 38-42 (1999)

(2000년 4월 6일 접수)