

Nanoscale materials development - a food industry perspective

김 범 근
식품기능연구본부

I. 서론

나노과학 (Nanoscience)은 새로운 물질과 공정을 만들어낼 가능성이 있는 새로운 분야이다. 나노과학의 개념을 통해서 식품성분의 미세구조 및 화학 반응 뿐만 아니라, 식품구조, 물성 및 기능성 등을 이해할 수 있다. 나노구조의 물질 제조에 있어서의 진보를 통해 식품 및 관련 산업으로 적용이 가능한 나노파티클 (nanoparticle)의 제조 및 안정화에 기여할 수 있다. 나노기술 (nanotechnology)은 입자 크기가 1,000nm (1nm는 백만분의 1m이다) 이하의 물질의 제조 및 응용에 관해서 다룬다. 나노과학은 화학, 물리학, 생물학 및 공학 등을 비롯하여 다양한 분야에 관련 된다 (Huang et al., 2003). 또한, 나노구조 조합의 결과로 나타나는 새로운 특성을 가진 물질의 생산 및 응용을 가능하게 한다 (Foster & Konrad, 2003; Roco, 2003).

새로운 식품 재료 및 제품을 개발하게 되면 단위조작 (heat, shear, drying 및 freezing) 혹은 성분의 변화 (pH, ionic strength, surfactants 및 당의 첨가)를 통해 소비자에게 어필할 수 있는 다양한 성분의 식품의 디자인, 변형 및 제조가 가능하다. 또한 이후에 공정 및 제품 조직화의 최적화를

위한 거시적인 수준의 제품의 검사를 하게 된다. 빠른 시일 내에, 식품은 높은 관능성을 가진 영양성분의 좋은 원료가 될 뿐만 아니라 개인의 well-being 및 건강증진에 공헌할 필요가 있다.

식품에 있어서 많은 구조적 성분은 자연적으로 colloidal 상태이며 나노크기의 분자가 self-assembly에 의해 파티클이 형성된다. 식품 내 거대분자 혹은 미량성분의 assembly를 조절할 수 있는 기능은 식품 디자인의 통합적 부분이 된다. 그 이후에는 초점을 거시적인 부분으로부터 메조 및 나노 범위로 이동되게 된다.

본문에서는 나노기술의 분야에 있어서의 개발 및 이들의 식품 산업으로의 적용에 관해서 다루고 있다. 식품에 있어서의 나노기술은 생소한 분야인데 비해서 의약품, 제조업 및 정보 기술 산업에서는 이미 나노물질을 이용하여 제품의 개발이 이루어지고 있다. 그러므로, 본문에서 이용되고 있는 예의 많은 부분은 식품에 직접적으로 연관되어 있지 않고 몇몇 제한된 것들만이 이 분야에 적용 가능한 상태이다. 따라서 식품 산업도 다른 분야의 것을 반영하여 나노기술을 적용할 수 있는 적절한 시기이다. 표 1은 Arnall (2003)이 요약한 주요 나노물질을 나타낸다.

본문에서는 현존하고 있는 나노기술 중에 식품 및 관련 산업으로 적용 가능한 것을 논하고 있으며, 미래의 식품산업에 있어서 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Table 1. Summary of nanotechnology research and applications^a

Material	Properties	Applications	Time to market (2003 estimate)
Atomic clusters			
Quantum wells	Ultra-thin layers of a few nanometres thick made by modern crystal growth techniques.	Currently used in CD players. Target is telecommunication and optics areas.	Current - 5 years
Quantum dots	Invisible fluorescent nanoparticles that are lit by ultraviolet light and made to exhibit a range of colours, depending on their composition.	Telecommunications and optics.	7-8 Years
Polymers	Organic-based materials emitting light when electricity is applied and vice versa.	Computing, energy conversion.	No estimation
Grains that are less than 100 nm in size			
Nanocapsules	Buckminsterfullerenes C60 particles 1 nm in width discovered in 1985.	Dry lubricant for engineering.	Current - 2 years
Catalytic nanoparticles	Catalyst with nanoparticle size of 1-10 nm and more surface area to improve performance with ability to regenerate.	Materials, fuel, food production, health and agriculture.	Current - no estimation
Fibres that are less than 100 nm in diameter			
Carbon nanotubes	Buckytubes and multiplayer carbon nanotubes consist of graphitic carbon with 5 nm internal and 10 nm external diameters. It has the potential to be 50-100 times stronger than steel at one-sixth the weight.	Space, aircraft and car manufacturing and construction industry. Multi-layered carbon nanotubes already commercial. Buckytubes some way off large-scale manufacturing.	Current - 5 years
Films that are less than 100 nm thickness			
Self-assembling monolayers	Organic or inorganic substances spontaneously form a layer of one molecule thick with the possibility of multi-layer formation.	Wide applications based on being chemically active and wear resistant.	2-5 Years
Nanoparticulate coatings	Coating with nanocrystalline powders to improve strength and hardness.	Sensors, reaction beds, liquid crystal manufacturing, molecular wires, lubrication, protective layers, anti-corrosion coatings and cutting tools.	5-15 Years
Nanostructured materials			
Nanocomposites	Nanolevel composites allowing multifunctional behaviour.	Microelectronics, tyre industry.	Current - 2 years
Textiles	Nanoparticle and capsule incorporation into textiles to create smart fabrics that are light and durable.	Military and lifestyle.	3-5 years

^a Adapted from Arnall (2003).

II. 본 론

1. Processes for nanomaterial production

새로운 나노물질의 제조는 'top-down' 혹은 'bottom-up' 적 접근법에 의해 이루어진다. Top down 접근법은 물리적으로 적합한 물질을 나노크기로 제조하는 것을 의미하는데 이의 방법으로는 grinding, milling, etching 및 lithography 등을 들 수 있다. 현재 상업적 범주에서 주로 이용되고 있는 방법이 'top-down' 접근법이다. 나노기술이 발전해감에 따라, 'bottom-up' 접근도 증가할 것으로 예상된다. Top-down은 외부적 힘을 이용하여 입도를 줄이는 것을 의미한다. 이를 통해서 물질의 성질을 변화시킬 수 있다. 이때 단순히 입도만을 감소시킬 것인가 혹은 기능성도 함께 생각할 것인가에 있어서 어떠한 공정을 이용할 것인가가 결정된다. 입도는 일반적으로 식품 물질의 기능성과 연관이 있다. 작은 입도는 큰 표면적을 의미하며 이로 인해 수분의 흡수, 향기물질의 용출, 생체적합성, 촉매 활성 등을 효과적으로 할 수 있다. 입도를 고르게 제조하게 되면 기능성 및 제품의 품질을 제어할 수 있게 된다. 입도를 줄이는데 이용되는 3가지 형태의 힘으로는 compression, impact 및 shear 등을 들 수 있다. Impact 및 shear의 경우 식품을 나노크기의 입자로 제조하는데 중요한 역할을 한다. 다음은 'top-down' 접근의 예를 들어 설명한다.

1.1 Dry milling

식품의 입자를 감소시키는데 가장 일반적으로 사용되는 것이 건식분쇄이며, 마이크로 단위의 입자 제조 시 가장 일반적으로 사용되는 것이 ball

mill과 jet mill이다. Ball mill의 경우 밀가루 (Degant & Schwechten, 2002)와 미세녹차분말의 수분결합능력 (water binding capacity)을 높게 하여 항산화 활성 (Shibata, 2002)을 증가시키기 위해 이용된다. 1000 nm 크기의 녹차분말의 경우, 영양분의 소화 및 흡수에 효과적이어서 superoxide dismutase (산소제거효소)에 높은 활성을 나타내어 효과적인 항산화 활성을 띤다. 일반 녹차분말의 산소제거능은 2.5×10^3 /g인 반면 1000 nm (혹은 그 이하) 크기의 미세녹차분말의 경우 $0.7 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^5$ /g을 나타내어 약 100배 이상의 높은 효과를 나타낸다.

Jet mill의 경우 초미세분말 생산이 가능하여 유동체 에너지 충격 분쇄기술 (fluid energy impact-milling technique)로 분류된다. 이는 전분-단백질 분급의 효과를 개선함으로써 낮은 단백질 함량의 전분 제조에 사용되며(Letang, Samson, Laserre, Chaurand, & Abecassis, 2002), 5-10 마이크로 크기의 입도를 갖는 높은 감도의 sweetener sucralose의 제조에도 이용된다(Jackson, Jenner, & Graham, 1988). 이 방법에 의해 제조된 입자의 최종 입도는 물질에 따라 달라지며, 1000 nm 범위까지도 가능하다. Ball mill과 jet mill 모두 입도 크기를 감소시켜 bioactive의 기능성 및 이용성을 증가시킬 뿐만 아니라, 나노공정을 위한 전구체 제조에도 이용 가능하다.

1.2 High-pressure homogenization and microfluidization

고압균질기 (High-pressure valve homogenization)를 이용함으로써 액상물질은 높은 전단력 (shear stress)을 받아 매우 작은 입도를 갖는 emulsion droplet의 제조가 가능하다. 고압 하에서

갑자기 흐름을 제어하게 되면 전단력이 생기게 된다. 미세유동체화 (microfluidization)는 밸브균질기와는 구분이 되는데, 이는 미세채널구조물 (microchannel architecture)을 가진 부가적인 챔버 (auxiliary chamber)로 인해 발생하는 적절한 공동현상 (cavitation), 전단력 및 충격력 등의 결과로 입도의 감소, 분산 (dispersion) 혹은 이멸전 (emulsion)이 생성된다.

미세유동체화를 이용할 경우 일반적인 밸브균질기에 비해 균일한 입도분포를 갖는 물질의 제조가 가능하다. 또한, 물질의 텍스처나 식감이 개선될 수 있다. 이 방법은 샐러드 드레싱, 시럽, 초콜렛, 맥아음료, 향기물질 오일 이멸전, 크림, 요거트, 충전재 (fillings) 및 당의 (icings) 등의 제조에 성공적으로 사용되어져 왔다 (Swientek, 1990). Microfluidics는 최근 multiple stream mixer technology를 선보였는데, 이는 2700 bar의 압력 하에서도 공정이 가능하다 (Anon, 2003). 이는 수 나노크기의 oxide particle을 제조하는데 이용되어져 왔다. 식품/의약품 분야에 있어서 nano-encapsulation의 관심은 계속 증가될 것으로 판단된다.

권 등 (2002)은 1000 bar의 조건에서 microfluidization 기술과 용매휘발 (solvent evaporation) 기술을 접목하여 coenzyme Q₁₀ 함유 poly(methyl methacrylate) nanoparticle을 제조하였다. 그 결과 95% 이상의 높은 encapsulation efficiency를 나타내었으며, 활성도 높게 유지되었다.

High-pressure homogenization 기술을 이용하여 HPMC에 의한 nanoemulsion이 제조되었다. 압력이 900 bar인 경우 99% 이상의 particle들이 150 nm이하의 입도분포를 나타내었으며, 1600 bar

인 경우 평균입도가 300 nm 정도로 증가하였다. 이는 1600 bar에서도 HPMC에 의해 안정성이 유지됨을 나타낸다. Nanoparticle 제조에 있어서 형성과정 (formation)과 안정성 유지 (stabilization)가 모두 중요한 인자로 작용한다. 또한 HPMC에 의한 emulsion droplet도 oil-water 계면에 존재하는 고분자의 함량에 좌우된다 (Schultz & Daniels, 2000; Daniels, 2001).

1.3 Ultrasound emulsification

초음파는 사람이 귀로 들을 수 있는 범위를 넘어선 영역 (>18kHz)로 알려져 있다. Ultrasound emulsification은 유화제의 존재 하에 초음파에너지를 가해주었을 경우 생성된다. 이때 생성된 imploding cavitation bubble로 인해 용매 주위에 높은 충격파가 발생되고, 높은 속도의 추진력으로 인해 emulsion droplet이 생성되게 된다. Cavitation bubble이 파괴되면서 발생하는 압력은 매우 높아서 1350 bar에 이른다 (Maa & Hsu, 1998).

Abismail 등 (1999)은 ultrasonic emulsification (20kHz, 130W)을 이용하여 water/kerasene/polyethoxylated sorbitan monostearate (Tween 60) 모델시스템을 개발하였다. 이 때 droplet size는 emulsification 시간, surfactant 농도, 초음파 강도 및 oil fraction 등에 의해 영향을 받는다. Oil fraction이 0.06, Tween 60 농도가 10 g/L의 조건에서 30초간 emulsification 하였을 경우 300 nm의 입도를 갖는 droplet을 제조하였다. Behrend 등 (2000)은 1000 nm 이하의 입도를 갖는 droplet 제조를 위해 surfactant로서 sodium dodecyl sulfate를, 안정제로서 글리세린 혹은 폴리에틸렌 글리콜을 사용하였다. 안정제를 사용했을 경우 입도가 더욱 감소하였다. Ultrasound

emulsification은 적절한 chamber를 이용하여 high-pressure homogenization 및 microfluidization의 대체 기술로 이용 가능하며, 비용절감의 효과를 얻을 수 있다. 식품으로의 이용 예로는 에멀전화된 액상 쇼트닝에 기능성 식품 소재를 첨가하려는 경우 가능하다. 초음파처리 등 다양한 기술을 이용하여 혼합물의 emulsification도 가능하다 (Shukla & Halpern, 2005).

1.4 Membrane emulsification

Membrane emulsification 기술을 이용할 경우 membrane을 통해서 분산상과 연속상이 형성된다. 일반적인 conventional turbulence methods와 비교했을 때, 낮은 에너지만을 필요로 하고, 좁은 입도분포를 갖는 에멀전의 제조가 가능하다.

Joscelyne과 Tragardh (1999)는 membrane emulsification 기술을 이용하여 vegetable oil-in-water emulsion을 제조하였으며, 이 때 emulsifier로 monoglyceride를, 분산상 용매로 skim milk를 사용하였다. Membrane으로서 100 nm의 pore size를 갖는 것을, emulsifier 농도로 8%, 135 Pa의 wall shear stress 조건으로 수 마이크로 크기의 입자를 얻을 수 있었다. Shima 등 (2004)은 simple membrane filtration 기술을 이용하여 w/o/w emulsion을 제조하였으며, droplet 직경은 약 1000 nm 정도를 나타내었다.

현재 이 기술에 응용 가능한 가장 작은 크기의 pore를 갖는 membrane은 약 50 nm이다. 일반적으로 제조된 emulsion의 droplet size는 membrane pore size의 약 2-10배 정도를 나타낸다. 최종 droplet size는 압력, surfactant 농도, membrane 표면 특성 등에 영향을 받는다 (Joscelyne & Tragardh, 2000). 그러나 membrane pore size

보다 더 작은 droplet size를 갖는 emulsion의 제조가 가능하다는 연구결과도 있다 (Vladisavljevic 등 2002).

1.5 Supercritical fluids

초임계유체 (예를 들면 이산화탄소 등)를 media로 이용하여 입자를 제조할 수 있다(Jung & Perrut, 2001). 한 예로 Rapid expansion of supercritical solution (RESS)을 들 수 있으며, 산물을 초임계 유체에 녹여 spray nozzle을 통해 빠르게 분사하여 얻는 것을 기본으로 하며, 마이크로 단위의 입자를 갖으며 좁은 입도 분포를 갖는 입자들을 얻을 수 있다. 이 RESS 기술에 의해서 microcapsule 혹은 microsphere를 제조하여 활성 물질을 포집할 수 있다 (Jung & Perrut, 2001).

이 RESS 기술을 통해 nanoparticle을 제조하는 경우 supersonic free jet을 통해서 된다고 보고되어 지고 있다 (Turk 등, 2002). 최종입도는 2-8 nm이지만 분포는 10-200 nm 혹은 그 이상이 된다고 한다. 이는 supersonic free jet를 통과하면서 입자가 커지는 것에 기인한다. 따라서 expansion 후의 조건도 최종입도를 결정하는데 중요한 인자로 작용한다.

Meziani 등 (2004)은 RESS 기술을 응용하여 공기 대신 용매를 사용하는 rapid expansion of a supercritical solution into a liquid solvent (RESOLV) 기술을 개발하였다. 이를 통해 50 nm 이하의 nanoparticle의 제조가 가능하였다.

1.6 Electrified coaxial liquid jets

이는 Loscertales 등 (2002)에 의해 고안된 기술로서, electro-hydrodynamic force에 의해 compound jet가 생성됨을 기본으로 하며 나노 내지

마이크로 단위의 물질 제조가 가능하다. 전기장을 이용하여 droplet을 형성하고 안정화시키며, 이는 nanoemulsion에서의 안정화 기작과 일치한다. Kupia와 Hughes (2002)는 voltage를 증가시킴으로써 입자의 크기를 감소시킬 수 있다고 하였다.

2. Self-assembly of structured materials

Nanoscience approach를 통해서 소재를 개발하게 되면 분자적 범위 (Scale)에서 정밀하게 구조적 assembly 혹은 ordering이 가능하게 되기 때문에 더 큰 범위에서 제어가 가능하게 된다. 열역학적 제어 하에서 분자들이 self-assembling하게 되는 것을 이용하는 것이 “Bottom up” approach이며, 보다 큰 구조의 분자를 제조하여 기능성 물질을 제조할 수 있다 (Foster & Konrad, 2003). 생물학적 나노구조는 self-assembly를 통한 재구조화 등을 통해서 기능성을 갖게 된다(Seeman & Belcher, 2002).

Self-assembly는 두 쌍의 분자간의 attraction과 repulsion간의 균형을 통해서 기능성 분자 구조를 형성하게 된다. Building block 간의 힘은 다양한 인자에 의해 영향을 받게 되는데, 온도, 농도, pH 및 시스템의 이온세기, 기계적 성질 (압력, 전단력, 초음파 등) 혹은 전기장 및 자기장 등을 변화시킴으로써 ordered structure를 갖는 다양한 것들이 얻어진다.

2.1 Self-assembled polymer

Self-assembly에 의해 제어된 고분자 물질은 template 및 나노구조에 의해서 설계될 수 있다. 분자들이 self-assembled ordered 구조를 형성하

기 위해서는 long-range repulsion (예를 들어 thermodynamic incompatibility, phase separation, excluded volume, columbic repulsion 등) 및 short-range attraction (예를 들어 covalent bonds 및 electric dipole interaction 등)이 동시에 존재해야 한다. Self-assembled structure의 성질은 고분자의 크기, 모양, 등에 의해 영향을 받는다.

Block co-polymer micelle 및 vesicles는 직경이 일반적으로 50-100 nm 정도이다. 이들은 수용액에 용해되었을 경우 자발적으로 생성된다. Vesicle은 생물학적 막으로서 encapsulation, controlled release 및 단백질의 기능성 부여 등에 있어서 좋은 model이 된다 (Singh, Markowitz, & Chow, 1995). Polyelectrolyte capsule은 layer-by-layer absorption 기술을 통해서 polyelectrolyte가 반대 전하인 particle 혹은 layer에 흡착 되는 것을 기본으로 하여 제조된 것이다. 이 기술에 의해서, 고도의 생물학적 기능을 함유하는 microparticle이 제조될 수 있다 (Yang et al, 2001). Colloidosome이라 하면 속이 비어 있는 탄성 껍질로서 크기, 투과도, 탄성도, 강도 및 생체적합성 등이 제어가 가능한 것을 말한다(Dinsmore et al., 2002). 이들은 emulsion droplet의 계면에 colloidal particle들이 self-assembled되어 제조된다. 내외부 표면을 보면 매우 흥미로운 성상을 나타낸다. 껍질 구성성분에 의해서 외부와의 물리적 반응 정도가 결정되지만, core domain에 의해서 이상적인 용출 제어가 발생하게 된다 (Huang et al., 2003).

2.2 Emulsion

Emulsion은 식품산업에서도 널리 사용되고 있다. 일반적으로 열역학적으로 불안정한 두 가지 후

은 그 이상의 섞이지 않는 액체 간에 발생하여 oil in water 혹은 water in oil emulsion이 생성된다. 특별한 경우 w/o/w 혹은 o/w/o와 같은 multiple emulsion도 생성된다.

Nanoemulsion은 직경 약 50-1000 nm를 갖는 emulsion을 말한다. Nanoemulsion을 제조하려고 하는 경우 liquid-liquid 계면에 film을 흡착시키거나 초고압교반기 혹은 유사한 공정을 통해 droplet의 입도를 줄일 수 있다. 초고압교반기의 경우 제트 노즐을 통해서 liquid가 spray되면서 전단력에 의해 droplet이 깨지는 원리에 의한다. droplet이 뭉쳐져서 입도가 커지는 것을 막기 위해 얇은 encapsulating layer를 사용하여 안정화시키게 된다. 이 layer는 단백질 혹은 인지질과 같은 천연고분자를 surfactant로 이용한다.

Nanoemulsion을 제조하는 다른 방법으로는 catastrophic inversion을 들 수 있는데, 순간적으로 o/w는 w/o로, w/o는 o/w로 상변화가 발생한다. 이때 다층막 emulsion이 생성될 수 있으며, 이 다층막이 최종적으로 깨지게 되면 더 작은 droplet이 용출되면서 nanoemulsion이 형성된다. Surfactant, pH, 온도, 이온강도 및 medium의 점도 등 다양한 조건을 변화시킴으로써 50 nm 혹은 그 이하의 안정화된 nanoemulsion이 생성된다. 이 경우 electrostatic stabilization, steric stabilization 등 다양한 인자도 작용하게 된다 (van Nieuwenhuyzen & Szuhaj, 1998).

3. Selected application

Table 2에 nanoscience를 통해서 식품 산업에 적용한 예를 나타낸다. 이는 식품 공급의 보안을 위한 nanosensor, 식품공급 고리를 추적하는 nanodevice 및 전달 체계 등을 포함한다(Rutzke,

2003). 최근 들어서 수요자들에 의해서도 안전성 및 보안에 관한 관심이 증대되면서 식품공급의 추적 및 보안 등은 점차적으로 중요성이 증대되고 있다. 또한 기능성 식품의 개발에 관심이 증대됨에 따라서 식품 성분의 용출을 제어하는 것에 대해서도 많은 주의를 기울이고 있다.

다양한 물질을 이용하여 nanoemulsion 및 nanoparticle에 관한 연구가 지속되어 왔다. Block-co-polymer micelle, polyelectrolyte capsule, colloidosome 및 polymersome 혹은 겔화된 macromolecule 등 분자구조를 이용하여 약물 용출 시스템에 적용되어 왔다 (Forster & Konrad, 2003). 약물이 용출되기 위해서는 적절한 환경 (pH 및 염 농도)에 노출되거나 적절한 stress (ultrasound)가 가해져야 한다. 또한, 고분자의 표면 성질을 변화 시킴으로써, 체내 단백질 및 세포와의 반응성을 제어할 수 있으며, 체내 원하는 부위에서 용출이 가능하도록 제조할 수 있다. 본문에 제시된 예들은 제약 산업에서 널리 이용되는 것이다. 식품 산업에 있어서 bioactive, 예를 들어 omega-3 fatty acids, carotenes, vitamins, coenzyme Q₁₀, plant polyphenols 등은 적용에 있어서 초기단계이고 식품성분이 아닌 약품을 사용하는 것은 아직 받아들여지지 않고 있다. 식품 공급을 통해서 위와 같은 bioactive의 전달이 가능하기 때문에 식품산업에 있어서도 encapsulation 기술이 크게 요구된다. 그럼에도 불구하고 질병 치료를 위한 약물의 전달, 건강 증진 및 질병의 억제를 위한 기능성 식품에 있어서의 bioactive의 전달 등 두 가지 측면에 있어서 대립 구도에 있다. Bioactive의 전달에 있어서 encapsulating 물질로서는 GRAS인 성분을 사용해야 한다는 점에서 차이점이 있다. 따라서 bioactive의 전달에 있어서 사용되는 물질은 천연물질

(예를 들어 단백질, 탄수화물, 지질 혹은 이들의 혼합물) 혹은 물리적/효소적 방법에 의해 기능성을 가진 물질 등이 해당된다.

Table 3은 이러한 물질들의 예를 나타낸다. 약물 전달을 위해 나노구조를 갖는 물질들이 이용되었으며, 비슷한 원리에 의해 식품을 통한 bio-active의 소화가 가능해야 한다.

다양한 bioactives들은 일반적으로 불안정하고 산소 혹은 다른 식품성분과의 반응성이 높기 때문에 보호 기작이 필요하다. 따라서 저장에서 공정

및 소비에 이르기까지 이러한 물질들을 보호할 수 있어야 한다. 예를 들어, self-assembled 생물고분자를 이용함으로써 산화에 민감한 bioactive (예를 들어 omega-2 지방산을 다량 함유하는 fish oil 등)는 캡슐화되어 소비자에게 전달되어야 한다. 고도불포화 지방산의 경우 외부 환경 및 다른 식품 성분과 차단되어 있기 때문에 산화에 의한 불활성화 정도가 낮은 등 안정성이 높다. 적절한 고분자 및 캡슐화 기술로 인해서 이러한 bioactive의 체내 원하는 부위에서의 용출이 가능하게 되었다.

Table 2. Nanotechnology in the food and related industries

Product	Details
Functional beverage ^{a,b}	Fortified flavoured waters and milk with vitamin, mineral and other functional ingredients using nanoemulsion technology for incorporation and controlled release of bioactives.
Personalised beverages and foods ^{c-e}	Nanoemulsions that releases different flavours through activation with heat, ultrasonic frequency, pH or other triggers. Food that can adjust its colour, flavour or nutrient content to accommodate a person's taste or health condition.
Smart filters ^e	Selective nanofilters that can distinguish molecules based on shape as well as size enabling the removal of toxins or adjustment of flavour.
Smart sensors ^e	Packaging with nanosensors that indicate when a product is compromised and not safe for consumption.
Sanitiser ^{f,g}	Nanoemulsion of vegetable oil, surfactant surrounded by trace amounts of alcohol suspended in water with properties to kill bacteria.
Novel encapsulation system ^h	Solid hydrophobic nanospheres composed of a blend of food-approved hydrophobic materials encapsulated in moisture-sensitive or pH-sensitive bioadhesive microspheres to enable controlled release of active ingredients.
Drug delivery ⁱ	Complex coacervates of DNA and chitosan used as delivery vehicle for gene therapy e.g. treatments of food allergies such as peanuts.

^a Decker (2003).
^b Hazen (2003).
^c Choi (2002).
^d Deen (2003).
^e Gardner (2003).
^f Newman (2002).
^g Hamouda and Baker (2000).
^h Shefer and Shefer (2003a,b).
ⁱ Roy, Mao, Huang, and Leong (1999).

Table 3. Structured materials for food and related industries

Description	Reference
Control of solution conditions and the environment of protein-stabilised emulsions for the provision of desirable functional properties.	McClements (2004)
Chitosan, modified by conjugation of linoleic acid, formed nanoparticles (200–600 nm) which could be used for the encapsulation of lipid soluble retinol acetate.	Chen, Lee, and Park (2003)
Formation of nanoparticles of ethylcellulose and poly(lactic acid) at molecular and supramolecular level obtained by solvent evaporation.	Desgouilles et al. (2003)
Nanoparticles are prepared in water by wet milling with a small amount of hydroxypropyl cellulose and dried into microaggregates by spray drying. The aggregates formed during spray drying can be slowly redispersed into nanoparticles in water.	Lee (2003)
Multicomponent delivery system consisting of solid hydrophobic nanospheres composed of a blend of food-approved hydrophobic materials encapsulated in moisture or pH-sensitive bioadhesive microspheres.	Shefer and Shefer (2003a)
Nanoemulsions with an average size of less than 150 nm were made with oil, amphiphilic lipid and a polyethylene glycol (PEG) derivative. The inventors unexpectedly discovered that nanoemulsions with average oil globule size of less than 50 nm and an amphiphilic lipid can be thickened with PEG.	Verite, Cazin, Douin, Aubrun, and Simonnet (2003)
Nanoemulsions with an average size less than 100 nm were made using a surfactant that has a melting point greater than 45°C. The surfactants were bases on oxyethylenated or non-ethoxyethylenated sorbitan fatty esters. The emulsion can contain large amount of oil while retaining good transparency and is stable on storage.	Simonnet, Sonneville, and Legret (2002)
Novel starch microgels prepared by emulsion cross-linking with for rheology modification.	Dziechciarek, van Soest, and Philipse (2002)
Mucoadhesive nanoparticulate systems for peptide drug delivery were made by coating nanospheres of poly(lactic-co-glycolic acid) with chitosan.	Takeuchi, Yamamoto, and Kawashima (2001)
Solid lipid nanoparticles for controlled drug delivery may formulated using a range of surfactants and produced using high-pressure homogenisation, a microemulsion technique, dispersion followed by sonication or precipitation methods.	Muller, Mader, and Gohla (2000)
The use of two main classes of natural phospholipids (phosphoglycerides and phosphosphingolipids) and their enzymatically modified forms for the formation of lipid-based encapsulant system for oral drug delivery.	Stuchlik and Zak (2001)
Nanoemulsions were made with 0.6% purified soy phospholipids and contain either 1% oil or lipophilic compounds. Nanoemulsions with particle size of 200 nm appear white, 100 nm opaque and below 60 nm clear transparent oil-in-water dispersion.	Zulli, Liechti, and Suter (2000)
Physical and enzymatic modification of lecithins to give a range of food-grade emulsifiers with different hydrophilic-lipophilic-balance values.	van Nieuwenhuyzen and Szuhaj (1998)
Drug delivery controlled release encapsulation system comprising nanoparticles (size of 200 nm and polydispersity index of less than 0.1) made by double emulsion method (w/o/w) using methylene chloride as an organic solvent and polyvinyl alcohol or human serum albumin as surfactant.	Zambaux et al. (1998)

Omega-3 분말의 경우 천연 단백질 및 다당류 혹은 Maillard 반응의 생성물을 이용함으로써 체내 안전하게 전달이 가능하다고 알려져 있다 (Keogh et al., 2001; Sanguansri & Augustin, 2001). 이러한 식품성분들을 이용하여 oil 및 지용성 bio-active의 전달에 많이 이용되고 있다 (Augustin, Sanguansri, & Head, 2005).

4. Nanoscience in the food industry

식품산업에 있어서 nanoscience의 잠재성은 세계 여러 연구자들에 의해서 인지되어 왔다. 2000년도에 Kraft Foods는 식품 산업에 있어서의 나노기술에 관해 연구하기 위해 15개의 대학교 및 국가기관과 함께 NanoteK Research Consortium을 설립하였다 (Watkins, 2003). NanoteK Consortium에 의해 연구되고 있는 것으로는 개인의 선호도 및 영양 요구도에 의해 제조되는 식품, 입도보다는 모양에 기초하여 screen 되는 filter 등으로서, 독성 물질의 제거, 향기성분의 포집 및 sensor에 의한 포장 등이 가능하여 다양한 정보들을 소비자에게 제공하게 된다 (Gardner, 2003).

미국에서 개최되는 National Planning Workshop에서도 다양한 분야에서 식품 시스템 및 농업을 개혁하기 위해서 많은 논쟁이 진행되고 있다. 논의되고 있는 것은 식품 공급의 보안을 위한 nano-sensor, 식품 공급 고리의 추적을 위한 nano-device 및 smart delivery system 등을 들 수 있다 (Rutzke, 2003).

Moraru 등 (2003)은 나노기술을 통해서 식품 산업이 얻을 수 있는 주요 4가지 분야로서 새로운 기능성 물질의 개발, 마이크로 및 나노 범위의 공정, 신상품 개발 식품 안전성을 위한 nano-tracer 및 nanosensor의 디자인 등을 꼽

고 있다. Nanoscience 연구를 통해서 단백질, 지질 및 탄수화물과 같은 식품성분과 이들의 self-assembly 성상간의 반응을 제어하여 원하는 구조 및 물성을 나타내는 식품을 제조하고자 한다 (Dickinson, 2003, 2004). 식품 성분이 어떻게 구조적으로 반응을 하게 되는지를 알게 되면 새로운 식품, 건강한 식품, 맛있고 안전한 식품 등을 제조하는데 큰 도움이 되게 된다.

Nanotechnology를 통해서 보다 효율적인 식품 개선이 가능하며 더욱 효과적으로 영양성분, 단백질, 향산화제 등을 체내에 전달할 수 있다. 이에 필요한 기술이 microencapsulation이다. 이 기술을 통해서 원하는 식품성분을 고분자 등을 이용하여 포집하여 유효성분 등을 보호할 수 있다 (Augustin, Sanguansri, Margetts, & Young, 2001). 또한 기능성 식품산업의 개발에 있어서 큰 역할을 담당할 수 있어 소비자의 건강증진에 기여할 수 있다. 기능성 식품산업에 있어서 큰 관심의 대상 중의 하나로는 체내 원하는 부위에 용출을 가능하게 하여 생체적합성을 증대시킴으로써 효율을 증대하는데 있다 (Augustin, 2003; Shelke, 2005). 식품산업에서는 식품용 재료 (단백질, 탄수화물, 지질 및 유화제 등)를 이용하여 encapsulation에 적용하는 것이 매우 제한적일 뿐만 아니라, 식품 성분을 encapsulant로 이용하여 encapsulation 기술을 적용함으로써 체내 이용률을 높일 필요가 있다.

현재까지 NanoteK Consortium은 micro 및 nanoencapsulation 기술을 이용하여 많은 연구개발을 해 왔다. 그 예로는 (a) 새로운 encapsulation 기술인 colloidosome의 제조, (b) coaxial electrified liquid jet을 이용한 micro 및 nanocapsule의 제조 기술 등을 들 수 있다 (Loscertales et al., 2002).

III. 결론

Self-assembly된 식품고분자 및 성분의 성상을 이해하게 되면 개선된 맛과 외관을 가진 새로운 식품 개발이 가능할 뿐만 아니라 필요한 영양성분 혹은 bioactives를 각각의 소비자에게 전달이 가능하게 된다. 새로운 공정 기술을 개발하게 되면 더 나은 품질의 제품을 생산할 수 있으며 가격 절감 및 효율을 증대할 수 있다.

나노기술은 새로운 학문분야이며, 식품 산업에 있어서 이의 장점 및 한계는 현재 널리 알려지지 않았으며, 의약/제약분야에만 편중되어 나노기술이 발달되고 있다. 식품과 건강 간의 연관성이 점점 명확해지고 식품에 있어서 건강 요구도가 증가함에 따라 기능성 식품 산업에서 제약 및 식품 산업 간의 수렴이 이루어지고 있다. 질병을 줄일 목적으로 개발되고 있는 건강식품을 위해 bioactive food components의 전달분야에 있어서 nano-approach가 필요하다.

다른 새로운 기술과 함께, 식품 산업에 있어서 나노기술의 지각 및 허용이 필요하다. 식품 시스템에 나노기술을 개발하기 위해서는 건강, 안전성 및 환경적 영향 등의 투명성이 선행되어야 한다. 상업화를 위해 규범적 표준이 개발되어 소비자들에게 악영향이 없는 높은 품질의 생산이 지속적으로 계속되어야 한다 (Rashba & Gamota, 2003). 지금부터라도 나노기술을 이용하여 대중에의 영향 및 인지도를 높일 필요가 있다.

IV. 참고문헌

1. Abismail, B., Canselier, J. P., Wilhelm, A. M., Delmas, H., & Gourdon, C. (1999). Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*, 6, 75-83.
2. Aguilera, J. M. (2000). Microstructure and food product engineering. *Food Technology*, 54(11), 56-58, 60, 62, 64-65.
3. Aguilera, J. M. (2005). Why food microstructure? *Journal of Food Engineering*, 67, 3-11.
4. Arnall, A. H. (2003). *Future technologies, today's choices - nanotechnology, artificial intelligence and robotics; a technical, political and institutional map of emerging technologies*. Canonbury Villas, London: Greenpeace Environmental Trust.
5. Augustin, M. A., Sanguansri, L., & Head, R. (2005). *GI tract delivery systems*. World Patent WO2005/048998A1.
6. Augustin, M. A., Sanguansri, L., Margetts, C., & Young, B. (2001). Microencapsulation of food ingredients. *Food Australia*, 53, 220-223.
7. Augustin, M. A. (2003). The role of encapsulation in the development of functional dairy foods. *Australian Journal of Dairy Science and Technology*, 58, 156-160.
8. Behrend, O., Ax, K., & Schubert, H. (2000). Influence of continuous phase viscosity on emulsification of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 77-85.
9. Choi, C. (2002). *For personalized beverage just add microscopic liquid*. United Press International. www.smalltimes.com. Accessed 18.08.2003.
10. Chen, X. G., Lee, C. M., & Park, H. J. (2003). O/W emulsification for the self-aggregation and nanoparticle formation of linoleic acid modified chitosan in aqueous system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3135-3139.
11. Daniels, R. (April 2001). Galenic principles of modern skin care products. Skin care forum Issue 25. www.scf-online.com. Accessed 22.02.2005.
12. Decker, K. J. (2003). Wonder waters: fortified and flavoured waters. *Food Product Design*, 13(5), 57-74.
13. Deen, L. (Mar 31, 2003). Hispanic scientist is big in nanotech. *National News*. www.hispanicengineer.com. Accessed 01.03.2005.

14. Degant, O., & Schwechten, D. (2002). *Wheat flour with increased water binding capacity and process and equipment for its manufacture*. German Patent DE10107885A1.
15. Desgouilles, S., Vauthier, C., Bazile, D., Vacus, J., Grossiord, J. G., Veillard, M., et al. (2003). The design of nanoparticles obtained by solvent evaporation: a comprehensive study. *Langmuir*, *19*, 9504-9510.
16. Dickinson, E. (2003). Food colloids. Drifting into the age of nanoscience. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, *8*, 346-348.
17. Dickinson, E. (2004). Food colloids: the practical application of protein nanoscience in extreme environments. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, *9*, 295-297.
18. Dinsmore, A. D., Hsu, M. F., Nikolaidis, M. G., Marquez, M., Bausch, A. R., & Weitz, D. A. (2002). Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles. *Science*, *298*, 1006-1009.
19. Dziechciarek, Y., van Soest, J. J. G., & Philipse, A. P. (2002). Preparation and properties of starch-based colloidal microgels. *Journal of Colloid and Interface Science*, *246*, 48-59.
20. Förster, S., & Konrad, M. (2003). From self-organising polymers to nanoand biomaterials. *Journal of Materials Chemistry*, *13*, 2671-2688.
21. Gardner, E. (2003). *Brainy food: academia, industry sink their teeth into edible nano*. Small Time Correspondent. www.smalltimes.com. Accessed 22.02.2005.
22. Hamouda, T., & Baker Jr., J. R. (2000). Antimicrobial mechanism of action of surfactant lipid preparations in enteric Gram-negative bacilli. *Journal of Applied Microbiology*, *89*, 397-403.
23. Hazen, C. (2003). Formulating function into beverages. *Food Product Design*, *12(10)*, 36-70.
24. Hermansson, A. M., Langton, M., & Loren, N. (December, 2000). New approaches to characterizing food microstructures. *MRS Bulletin*, 30-36.
25. Huang, Z., Chen, H., Yip, A., Ng, G., Guo, F., Chen, Z.-K., et al. (2003). Longitudinal patent analysis for nanoscale science and engineering: country, institution and technology field. *Journal of Nanoparticle Research*, *5*, 333-363.
26. Kwon, S. S., Nam, Y. S., Lee, J. S., Ku, B. S., Han, S. H., Lee, J. Y., et al. (2002). Preparation and characterisation of coenzyme Q₁₀-loaded PMMA nanoparticles by a new emulsification process based on microfluidisation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *210*, 95-104.
27. Jackson, G., Jenner, M. R., & Graham, H. (1988). Sweetener. European Patent EP0255260A1.
28. Joscelyne, S. M., & Tragardh, G. (2000). Membrane emulsification - a literature review. *Journal of Membrane Science*, *169*, 107-117.
29. Joscelyne, S. M., & Tragardh, G. (1999). Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets. *Journal of Food Engineering*, *39*, 59-64.
30. Jung, J., & Perrut, M. (2001). Particle design using supercritical fluids: literature and patent survey. *Journal of Supercritical Fluids*, *20*, 179-219.
31. Keogh, M. K., O'Kennedy, B. T., Kelly, J., Auty, M. A., Kelly, P. M., Fureby, A., et al. (2001). Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *Journal of Food Science*, *66*, 217-224.
32. Klahorst, S. J. (2003). Improving on nature: microencapsulation. *Food Product Design Supplement*, *13(4)*, 3-7.
33. Kuipa, P. K., & Hughes, M. A. (2002). Behaviour of interfacial tension at an oil-water interface in the presence of an applied electrical field. In *International solvent extraction conference 2002 - fundamentals: Coalescence and interfacial phenomena* (Capetown, South Africa: March 2002). Abstract K8 (Available from

- www.isec2002.org.za).
34. Lee, J. (2003). Drug nano- and microparticles processed into solid dosage forms: physical properties. *Journal of Pharmaceutical Science*, *92*, 2057-2068.
 35. Leser, M. E., Michel, M., & Watzke, H. J. (2003). Food goes nano - new horizons for food structure research. In E. Dickinson, & T. van Vliet (Eds.), *Food colloids: biopolymers and materials* (pp. 3-13). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
 36. Letang, C., Samson, M. F., Lasserre, T. M., Chaurand, M., & Abecassis, J. (2002). Production of starch with very low protein content from soft and hard wheat flours by jet milling and air classification. *Cereal Chemistry*, *79*, 535-543.
 37. van der Linden, E., Sagis, L., & Venema, P. (2003). Rheo-optics and food systems. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, *8*, 349-358.
 38. Loscertales, I. G., Barrero, A., Guerrero, I., Cortijo, R., Marquez, M., & Ganan-Calvo, A. M. (2002). Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets. *Science*, *295*, 1695-1698.
 39. Maa, Y. F., & Hsu, C. C. (1998). Performance of sonication and microfluidisation for liquid-liquid emulsification. *Pharmaceutical Development and Technology*, *4*, 233-240.
 40. Meziani, M. J., Pathak, P., Hurezeanu, R., Thies, M. C., Enick, R. M., & Sun, Y. P. (2004). Supercritical fluid processing technique for nanoscale polymer particles. *Angewandte Chemie International Edition*, *43*, 704-707.
 41. McClements, D. J. (2004). Protein-stabilised emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, *9*, 305-313.
 42. Moraru, C. I., Panchapakesan, C. P., Huang, Q., Takhistov, P., Liu, S., & Kokini, J. L. (2003). Nanotechnology: a new frontier in food science. *Food Technology*, *57(12)*, 24-29.
 43. Muller, R. H., Mader, K., & Gohla, S. (2000). Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery - a review of the state of the art. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *50*, 161-177.
 44. Newman, H. (2002). *New use for vegetable oil: It's like bleach, but edible*. Free Press. www.freep.com/tech. Accessed 01.03.2005.
 45. van Nieuwenhuyzen, W., & Szuhaj, B. F. (1998). Effects of lecithins and proteins on the stability of emulsions. *Fett/Lipid*, *10*, 282-291.
 46. Pszczola, D. E. (1998). Encapsulated ingredients: providing the right fit. *Food Technology*, *52(12)*, 70-77.
 47. Rashba, E., & Gamota, D. (2003). Anticipatory standards and the commercialisation of nanotechnology. *Journal of Nanoparticle Research*, *5*, 401-407.
 48. Roco, M. C. (2003). Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. *Current Opinion in Biotechnology*, *14*, 337-346.
 49. Roy, K., Mao, H. Q., Huang, S. K., & Leong, K. W. (1999). Oral gene delivery with chitosan BDNA nanoparticles generates immunologic protection in a murine model of peanut allergy. *Nature Medicine*, *5*, 387-391.
 50. Rutzke, C. J. (2003). *Nanoscale science and engineering for agriculture and food systems*. Report submitted to the cooperative state research, education and extension service, The United States Department of Agriculture, National Planning Workshop, 18-19th November, Washington, DC.
 51. Sanguansri, L., & Augustin, M. A. (2001). *Encapsulation of food ingredients*. World Patent WO01/74175A1.
 52. Schulz, M. B., & Daniels, R. (2000). Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) as emulsifier for submicron emulsions: influence of molecular weight and substitution type on the droplet size after high-pressure homogenisation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *49*, 231-236.

53. Seeman, N. C., & Belcher, A. M. (2002). Emulating biology: building nanostructures from the bottom up. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 6451-6455.
54. Shefer, A., & Shefer, S. D. (2003a). Novel encapsulation system provided controlled release of ingredients. *Food Technology*, 57(11), 40-42.
55. Shefer, A., & Shefer, S. D. (2003b). *Multi-component biodegradable bioadhesive controlled release system for oral care products*. United States Patent US6,589,562.
56. Shefer, A., & Shefer, S. D. (2005). *Multicomponent controlled release system for oral care, food products, nutraceutical and beverages*. United States Patent Application US2005/0112235 A1.
57. Shelke, K. (2005). Hidden ingredients take cover in a capsule. Available from: <<http://www.foodprocessing.com/articles/2005/421.html>>.
58. Shibata, T. (2002). *Method for producing green tea in microfine powder*. United States Patent US6416803B1.
59. Simonnet, J.-T., Sonnevile, O., & Legret, S. (2002). *Nanoemulsion based on oxyethylenated or non-oxyethylenated sorbitan fatty esters, and its uses in the cosmetics, dermatological and/or ophthalmological fields*. United States Patent US6335022B1.
60. Shima, M., Kobayashi, Y., Fujii, T., Tanaka, M., Kimura, Y., Adachi, S., et al. (2004). Preparation of the W/O/W emulsion through membrane filtration of coarse W/O/W emulsion and disappearance of the inclusion of outer phase solution. *Food Hydrocolloids*, 18, 61-70.
61. Shukla, T. P., & Halpern, G. J. (2005). *Emulsified liquid shortening compositions comprising dietary fibre gel, water and lipid*. United States Patent US2005/0064068 A1.
62. Singh, A., Markowitz, M., & Chow, G. M. (1995). Materials fabrication via polymerisable self-organised membranes: an overview. *Nanostructured Materials*, 5, 141-153.
63. Stuchlik, M., & Zak, S. (2001). Lipid-based vehicle for oral drug delivery. *Biomedical Papers*, 145(2), 17-26.
64. Swientek, R. J. (June 1990). 'Microfluidizing' technology enhances emulsion stability. *Food Processing*, 152-153.
65. Takeuchi, H., Yamamoto, H., & Kawashima, Y. (2001). Mucoadhesive nanoparticulate systems for peptide drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47, 39-54.
66. The new multiple stream mixer reactor from Microfluidics. *MMR white paper* 2003. Newton, MA: Microfluidics.
67. Türk, M., Helfgen, B., Hils, P., Lietzow, R., & Schaber, K. (2002). Micronization of pharmaceutical substances by rapid expansion of supercritical solutions (RESS): experiments and modelling. *Particle and Particle Systems Characterization*, 19, 327-335.
68. Verite, C., Cazin, B., Douin, V., Aubrun, O., & Simonnet, J.-T. (2003). *Nanoemulsions comprising at least one amphiphilic lipid, at least one oil, and at least one polyethylene glycol (PEG) ester, and uses thereof*. United States Patent US6562356B2.
69. Vladislavljević, G. T., Tesch, S., & Schubert, H. (2002). Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibres: influence of some operating parameters on droplet size distribution. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 231-238.
70. Watkins, C. (2003). Nanotechnology and the fats and oils industry. *Inform*, 14, 168-169.
71. Yang, W., Trau, D., Renneberg, R., Yu, N. T., & Caruso, F. (2001). Layer-by-layer construction of novel biofunctional fluorescent microparticles for immunoassay applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 356-362.
72. Zambaux, M. F., Bonneaux, F., Gref, R., Maincent, P., Dellacherie, E., Alonso, M. J., et

- al. (1998). Influence of experimental parameters on the characteristics of poly(lactic acid) nanoparticles prepared by double emulsion method. *Journal of Controlled Release*, 50, 31-40.
73. Zulli, F., Liechti, C. H., & Suter, F. (2000). Controlled delivery of lipophilic agents to cell cultures for in vitro and biocompatibility assays. *International Journal of Cosmetic Science*, 22, 265-270.
- <출처 : Trends in Food & Technology. 17. 547-556. 2006>

