

## 부형제 조성비에 따른 오징어 간유의 미세캡슐화 특성

황성희 · 윤광섭<sup>†</sup>

대구가톨릭대학교 식품외식산업학부

### Effect of Microcapsule Wall Materials and Mixing Ratios on the Characteristics of Microcapsules Containing Squid Liver Oil

Sung-Hee Hwang and Kwang-Sup Youn<sup>†</sup>

Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

#### Abstract

This study investigated the effects of microcapsule wall materials and mixing ratios on the characteristics of microcapsules containing squid liver oil. Emulsion stability was increased as Na-caseinate levels rose. Changes in mixing ratios of Na-caseinate and cyclodextrin caused microencapsulation efficiencies to rise, fall, and then rise again. The particle size and moisture content of microencapsulated powders were not affected by the mixing ratios of wall materials. As the cyclodextrin content rose, water uptake was increased. The polyunsaturated fatty acid composition was shown to be higher than 50% in all powders, and the ratio of polyunsaturated fatty acid composition to saturated fatty acid composition was 2.11 when the Na-caseinate and cyclodextrin mixing ratio was 4:6.

**Key words :** squid liver oil, spray drying, microencapsulation, wall material

#### 서 론

오징어는 오징어과에 속하는 동물의 총칭으로 한국인의 기호에 맞아 선어나 냉동어 등 조리용 원료로 소비되는 것 외에 건제품, 조미가공품, 훈제품, 젓갈 등의 제품형태로 널리 이용되고 있는 주요 수산 자원이다(1).

오징어 내장에는 일반어류에 비해 지방, 비타민 B군, 무기질 함량이 높고, 특히 간에는 유지함량이 30-40%를 차지하고 있으며, 간유 중에는  $\omega$ -3계 지방산인 EPA (Eicosapentaenoic acid), DHA (Docosahexaenoic acid)의 함량이 40% 이상이 함유되어 있다고 알려져 있다. EPA나 DHA 등의  $\omega$ -3계 지방산은 혈관 확장, 혈소판응집 억제, 혈액 중 중성지방 저하, 혈압 저하, 뇌경색 방지, 혈액 중 HDL 콜레스테롤의 증가, 심근경색 방지 등 순환기 계통의 질병에 예방효과가 있음이 확인되었다(2,3).

고도불포화지방산은 특성상 산소에 민감하여 산패가 급

속히 진행되므로 산화를 막고 산업적 활용도를 높일 수 있는 신기술의 개발이 요구되고 있다. 미세캡슐화 기술은 특정 조건하에서 고체, 액체, 기체상의 물질을 피복물질로 포장하는 기술로 빛, 산소, 수분 등의 외부환경으로부터 보호하고 독성이나 냄새, 맛을 차단시킬 수 있으며 고형화 함으로서 취급을 간편하게 하고, 내용물의 용출속도를 조절하는 등의 목적으로 이용되고 있다(4,5).

미세캡슐에 이용되는 피복물질은 기본적으로 피막형성 능력이 우수하고, 용해성이 뛰어나며, 또한 경제적이어야 하고 핵물질에 용해되거나 반응하지 않아야 하며(6), 특히 식품에 이용되는 피복물질은 식용 가능한 특성을 가져야 한다고 알려져 있다(7). 피복물질의 종류로는 maltodextrin, cyclodextrin, gums 등의 탄수화물과 gelatine, Na-caseinate 등과 같은 단백질 등이 있는데(8), cyclodextrin은 소수성을 띤 공동(cavity) 내에 휘발 성분이나 불안정한 물질을 포집하여 복합체(complex)를 형성하여 flavor를 보호할 뿐만 아니라 산소, 열, 빛에 대한 안정성을 강화시키게 된다(9). Na-caseinate는 단백질 특유의 기포성이 있어 유화액적의 안정성을 증가시키고 또한 용해성, 유화력, 피막형성력 등

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : ksyoun@cu.ac.kr,  
Phone : 82-53-850-3209, Fax : 82-53-850-3209

의 기능적 특성이 우수하다(10). Yoshii 등(11)은 cyclodextrin을 피복물질로 하여 DHA oil을 미세캡슐화 시킨 후 산화안정성을 살펴본 결과 산화방지제 없이 20일 동안 안정성이 있다고 보고하였고, 또한 Chang과 Ha(12)도 정제어유의 미세캡슐화 공정을 최적화하고 미세캡슐화된 정제어유의 저장 안정성에 관한 연구를 보고하였다. Kim과 Morr(13)는 orange peel oil에 대한 SPI (Soy Protein Isolate), WPI(Whey Protein Isolate), SC (Sodium Caseinate)의 캡슐화능을 gum arabic과 비교한 결과, SPI 캡슐이 유화액에서의 유화 안정성이 가장 우수하였으며, SPI와 SC는 분무건조 중 orange peel oil의 손실이 적었으며, SPI와 WPI의 산화 안정성은 gum arabic 보다 우수하였다고 보고하는 등 유지의 미세캡슐화 기술을 적용하여 산업적 응용성을 증가시킨 연구가 다양하게 이루어지고 있다.

따라서 본 연구는 불포화지방산 함량이 높은 오징어 간유의 산업적 활용도와 안정성을 확보하고자 분무건조를 이용하여 미세캡슐화 하였으며, 이 때 피복물질의 종류와 조성비에 따른 품질특성을 비교하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

오징어 간유의 조유는 (주)현대특수사료에서 제공받아 탈산, 수세, 탈색, 탈취과정에 따라 정제하여 냉장고(4°C)에 보관하면서 사용하였다. 유화제는 HLB 값이 16인 F-160 (sucrose monostearate : sucrose di, tri, tetrastearate = 7:3, Ilshin Emulsifier Co., Ltd., Korea)을 사용하였으며 부형제는 Na-caseinate(MSC Co., Ltd., Korea), cyclodextrin (MSC Co., Ltd., Korea)을 사용하였다.

### 오징어 간유의 미세캡슐화

피복물질로 사용한 Na-caseinate와 cyclodextrin의 비율을 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7(w/w)로 혼합하여 용해한 후 유화제를 첨가하여 homogenizer(T25 Basic, IKA, Germany)로 22,000 rpm에서 20분간 균질화시킨 후 오징어 간유를 가하여 균질화시켜 유화액을 제조하였다. 이때 피복물질과 오징어 간유의 혼합비율은 4:6(w/w)으로 하였다. 제조된 유화액을 분무건조기(B-191, Buchi, Swiss)를 이용하여 분말화하였으며, 기기 운용조건은 inlet temperature를 130-160°C로 조절하여 outlet temperature를 80-90°C로 설정하였고, 시료 공급속도는 6 mL/min으로 하였다.

### 유화액의 점도

점도는 viscometer(LVDV-II+, Brookfield, USA)를 사용하였으며, spindle No. 18을 사용하여 20 rpm, 30°C에서 측정하였다.

### 유화안정성

일정량의 유화액을 메스실린더에 담고 마개를 막은 후 100°C로 설정한 dry oven에서 1시간 간격으로 10시간 동안 유화액으로 부터 분리되어지는 수용액층의 부피를 측정하였으며, 그 측정값은 아래 식에 대입하여 유화안정지수(emulsion stability index, ESI)로 나타내었다(14).

$$ESI = \left(1 - \frac{\text{Volume of separated water layer}}{\text{Volume of water layer in inclusion complex}}\right) \times 100$$

### 미세캡슐화 효율

Seo 등(15)의 방법을 변형하여 미세캡슐화 효율을 측정하였다. 즉 미세캡슐화 분말의 surface oil과 total oil 함량을 정량한 후 아래 식에 의해 계산하였다. Surface oil 함량은 미세캡슐화 분말을 ethanol에 분산시킨 뒤 diethyl ether와 petroleum ether를 차례로 가하여 추출된 oil의 양을 정량하였다. Total oil 함량은 미세캡슐화 분말을 ethanol에 분산시킨 뒤 hydrochloric acid을 가한 후 water bath(70°C, 40min)에 방치한 뒤 diethyl ether와 petroleum ether를 차례로 가하여 추출된 oil의 양을 정량하였다.

$$\text{Microencapsulation efficiency}(\%) = \frac{(\text{Total oil} - \text{Surface oil})}{\text{Total oil}} \times 100$$

### 흡습 안정성

흡습 안정성은 일정량의 미세캡슐화 분말을 취하여 포화상태로 조절된 데시케이터 내에 방치하면서 1시간 단위로 10시간 동안 무게변화를 측정하여 나타내었다.

### 입도분석

미세캡슐화 분말의 평균크기를 알아보기 위해서 particle size analyzer(LS 13 320, Beckman Coulter Co., USA)를 이용하여 ethanol에 분산시켜 측정하였다.

### 지방산 조성

미세캡슐화 분말에 diethyl ether를 가하여 oil을 추출하고, 추출한 oil 0.1 g에 n-hexane 3 mL와 2 N potassium hydroxide·methanol 1 mL를 가하고 실온에서 20분간 방치한 다음, 증류수 1 mL와 내부표준물질(heptadecanoic acid) 50 µL을 넣어 진탕시킨 후 n-hexane 층을 취해 sodium sulfate anhydrous column를 통과시켜 GC(Hewlett-Packard 6890 series, PA, USA)로 분석하였다. 이때 GC 분석을 위한 column은 Supelcowax TM-10(60 m×0.25 mm I.D.×0.25 µm film thickness, Supelco, PA, USA)을 사용하였으며, 주입온도는 250°C, 검출기는 260°C로 설정된 flame ionized

detector(FID)를 사용하였으며, carrier gas는 52.5 mL/min 유속의 N<sub>2</sub>를 사용하였다. 또한 승온프로그램을 위한 column oven 온도는 100°C에서 5분간 유지시킨 후 220°C까지 분당 4°C씩 증가시켜 200°C에서 20분간 유지시켰다. 시료는 GC에 1.0 µL 주입하여 지방산 분석을 실시하였으며 constant flow mode를 이용하였고, 이때 split ratio는 50:1이었다.

**통계처리**

각 실험은 3회 실시하였고, 각 실험에 대한 유의성은 SPSS 통계프로그램을 이용하여 ANOVA로 검증한 후 실험군 간의 통계적 유의성 검증은 Duncan's multiple range test를 시행하였다.

**결과 및 고찰**

**유화액의 점도**

미세캡슐화에 대한 피복물질의 혼합 효과를 알아보기 위하여 유화액의 점도를 동일하게 제조하였다. 이 때 유화액의 점도는 피복물질과 오징어 간유의 혼합비를 4:6으로 하고 유화제를 HLB 16를 사용하여 제조한 유화액의 점도를 기준으로 하였다. 일반적으로 미세캡슐화 기술에 사용되는 피복물질은 탄수화물, 단백질, 지질 등이 사용되는데, 단독으로 사용할 때보다 2가지 이상 혼합하여 사용할 경우 서로의 단점을 보완하여 뛰어난 캡슐 능력을 보인다고 보고하였다(16). 피복물질의 조성비율을 달리하여 제조한 유화액의 점도는 Fig. 1에 나타났는데, 모든 실험구가 57.0~68.4 cP 사이로 유사하게 나타났다.

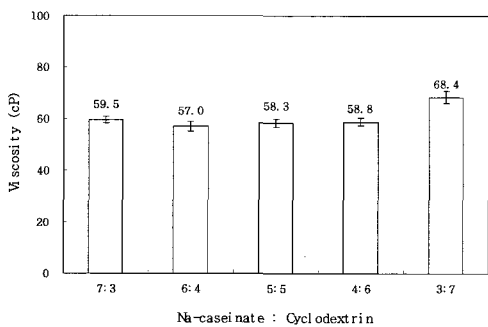


Fig. 1. Effect of various mixing ratio of Na-caseinate and cyclodextrin on viscosity of squid liver oil inclusion complex.

**유화액의 유화안정성**

피복물질의 조성비율을 달리하여 제조한 유화액의 유화안정성을 측정하는 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Na-caseinate와 cyclodextrin의 비율을 7:3으로 제조한 유화액은 2시간까지 분리가 일어나지 않아 높은 유화안정성을 보였으며,

cyclodextrin의 함량이 많은 3:7 비율로 제조된 유화액의 경우 방치 30분째 45.19%의 유화안정지수를 보여 낮은 유화안정성을 나타내었고, 나머지 실험구는 유사한 유화안정성을 보였다. 유화안정성은 Na-caseinate의 함량이 많을수록 증가되는 경향을 나타내었는데, 이는 Na-caseinate이 소수성과 친수성을 모두 가지는 양쪽성 물질로 유화력이 있는 피복물질이기 때문으로 판단된다(10).

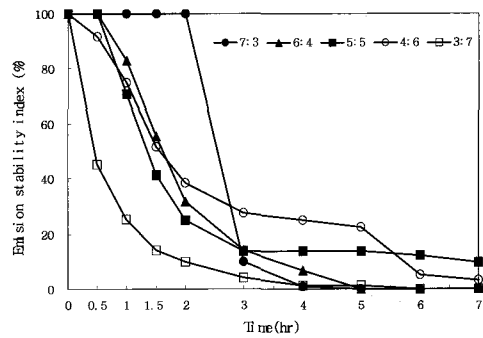


Fig. 2. Effect of various mixing ratio of Na-caseinate and cyclodextrin on emulsion stability index of squid liver oil inclusion complex.

**미세캡슐화 분말의 품질특성**

피복물질의 조성비에 따른 오징어 간유 분말의 미세캡슐화 효율을 측정하는 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 미세캡슐화 효율은 29.88~39.63%로 Na-caseinate와 cyclodextrin의 비율이 4:6으로 제조한 분말이 39.63%로 높았으며, 7:3의 비율로 제조한 분말은 29.88%로 낮은 효율을 보였다. Total oil 함량은 53.06~55.04%로 모두 유사하게 나타나 Na-caseinate와 cyclodextrin의 비율을 4:6으로 결정하는 것이 적절한 것으로 판단된다. Seo와 Shin(15)은 Na-caseinate와 corn syrup의 비율을 달리하여 제조한 미세캡슐화 정어리유 분말의 미세캡슐화 효율을 측정하는 결과 Na-caseinate의 농도가 높아질수록 미세캡슐화 효율이 증가하는 경향을 나타내었다고 보고하여 본 결과와는 다소 차이를 나타내었다.

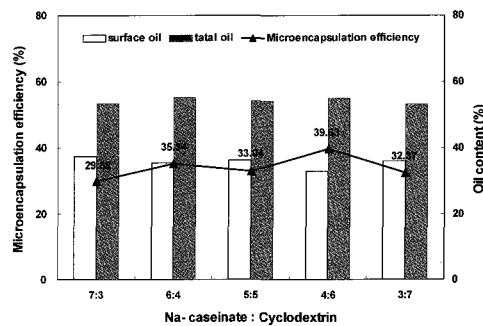


Fig. 3. Effect of various mixing ratio of Na-caseinate and cyclodextrin on microencapsulation efficiency of microencapsulated squid liver oil powder.

미세캡슐화 오징어 간유 분말의 수분함량을 측정한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 미세캡슐화 분말의 수분함량은 2.61~3.10%로 모든 실험구가 3% 전후의 낮은 수분함량을 나타내 저장시 수분에 의한 분말의 고화(caking) 현상은 발생하지 않을 것으로 판단된다(17). Na-caseinate의 함량이 많은 7:3 비율로 제조한 분말의 경우 2.61%, cyclodextrin의 함량이 많은 3:7 비율로 제조된 분말의 경우 3.10%로 당의 함량이 높을수록 수분함량이 증가하는 경향을 나타내었다.

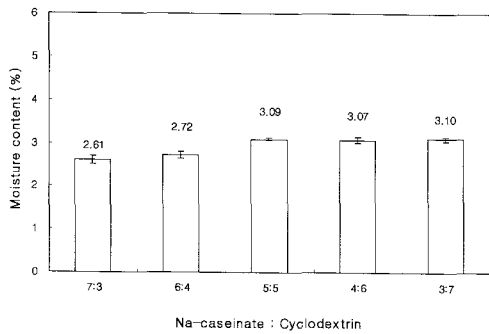


Fig. 4. Effect of various mixing ratio of Na-caseinate and cyclodextrin on moisture content of microencapsulated squid liver oil powder.

피복물질을 달리하여 제조한 미세캡슐화 오징어 간유 분말의 흡습 안정성을 측정한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 흡습 안정성은 모든 실험구가 유사한 경향을 나타내었으나 당의 함량이 높을수록 즉, cyclodextrin의 함량이 높을수록 흡습성은 증가하여 낮은 흡습 안정성을 나타내었다. 단백질-탄수화물을 피복물질로 사용하여 재수화 특성이 향상되었다는 보고(18)가 있으며, One과 Aoyama (19)은 단백질-탄수화물을 피복물질로 하여 캡슐화 하였을 경우 유지의 산화 안정성이 향상되었다고 보고하였다.

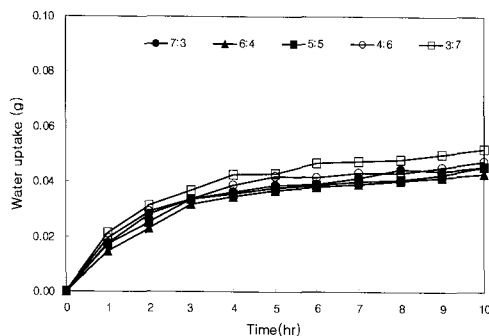


Fig. 5. Effect of various mixing ratio of Na-caseinate and cyclodextrin on water uptake of microencapsulated squid liver oil powder.

피복물질의 혼합비율을 달리하여 제조한 미세캡슐화 오징어 간유 분말의 입도크기를 측정한 결과는 Fig. 6에 나타

내었다. 입도크기는 7.99~10.43  $\mu\text{m}$ 으로 모든 분말이 10  $\mu\text{m}$  전후로 유사하게 나타났는데 이는 입도크기에 가장 큰 영향을 미치는 분무건조 조건을 동일하게 하였기 때문인 것으로 판단된다. Young 등(20)은 부형제로 whey protein을 사용하여 유지방을 미세캡슐화하는 연구에서 캡슐화의 부형제 및 농도, 유지방의 양이 입도크기에 영향을 미치지 않는다고 보고하여 본 연구와 유사하였다.

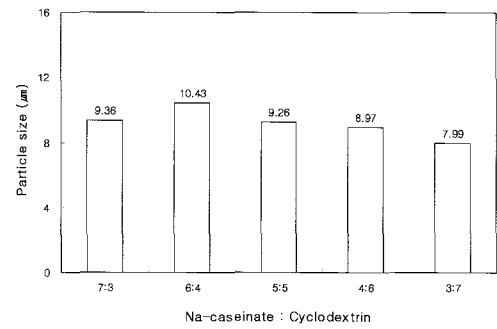


Fig. 6. Effect of various mixing ratio of Na-caseinate and cyclodextrin on particle size of microencapsulated squid liver oil powder.

피복물질의 혼합비율을 달리하여 제조한 미세캡슐화 오징어 간유 분말의 지방산 조성을 측정한 결과는 Table 1에 나타내었다. 지방산 조성은 모든 실험구가 유사한 경향을 보였으며, 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율이 2.00 이상으로 모두 기능성이 우수한 지방산을 함유하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그 중 4:6의 비율로 제조한 분말의 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율이 2.11로 높게 나타났다.

Table 1. Fatty acid composition of microencapsulated squid liver oil powder of various mixing ratio of Na-caseinate and cyclodextrin

Fatty acid	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7
Myristic acid (14:0)	3.88	3.72	3.87	3.79	3.9
Palmitic acid (16:0)	18.44	18.31	18.32	17.91	18.29
Palmitoleic acid (16:1)	0.8	0.84	0.85	0.84	0.82
Stearic acid (18:0)	4.23	4.35	4.33	4.12	4.12
Oleic acid (18:1)	13.24	12.91	13.15	13.32	13.3
Linoleic acid (18:2)	1.55	1.72	1.75	1.74	1.56
Linolenic acid (18:3)	5.12	5.68	5.34	5.27	5.06
Gadoleic acid (20:1)	5.63	5.6	5.39	5.56	5.72
Arachidonic acid (20:4)	1.85	1.85	1.84	1.86	1.85
Eicosapentaenoic acid (20:5)	13.54	13.47	13.54	13.66	13.59
Docosahexaenoic acid (22:6)	31.73	31.57	31.63	31.92	31.79
Saturated fatty acid (SFA)	26.55	26.37	26.52	25.82	26.31
Monounsaturated fatty acid (MUFA)	19.66	19.34	19.39	19.72	19.84
Polyunsaturated fatty acid (PUFA)	53.78	54.28	54.1	54.45	53.85
PUFA/SFA	2.03	2.06	2.04	2.11	2.05

## 요 약

불포화지방산의 함량이 많은 오징어 간유의 미세캡슐화 공정을 최적화하기 위하여 부형제 조성을 달리하여 미세캡슐화 특성을 살펴본 결과, 모든 조성비에서 유화액의 점도는 유사한 경향을 나타내었고, Na-caseinate의 함량이 높을수록 유화안정성이 증가하였다. 미세캡슐화 효율은 Na-caseinate와 cyclodextrin의 비율이 4:6 > 6:4 > 5:5 > 3:7 > 7:3의 순으로 4:6 비율이 가장 높게 나타났으나 미세캡슐화된 분말의 흡습성은 cyclodextrin의 함량이 높을수록 증가하였으며, 수분함량과 입도크기는 모든 실험구가 유사하게 나타나 큰 영향이 없었다. 지방산 조성은 모든 조성비에서 고도불포화지방산이 50% 이상으로 나타났으며, Na-caseinate와 cyclodextrin의 혼합비가 4:6으로 제조된 분말의 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율이 2.11로 높게 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 대구가톨릭대학교 해양바이오산업 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

## 참고문헌

- Kim, E.M., Jo, J.H., Oh, S.W. and Kim, Y.M. (1997) Characteristics of squid viscera oil. *J. Korean Fish Soc.*, 30, 595-600
- Connor, W., Neuringer, E. and Reisbick, S. (1992) Essential fatty acids: The importance of n-3 fatty acids in the retina and brain. *Nutr. Rev.*, 50, 21-29
- Kamali, R. (1996) Historical perspective and potential use of n-3 fatty acids in therapy of cancer cachexia. *Nutrition*, 12(suppl. I), S1-S4
- Shahidi, F.S. and Han, X. (1993) Encapsulation of food ingredients. *CRC Crit. Rev. in Food Sci. Nutr.*, 33, 501-547
- Risch, S.J. and Reimeccius, G.A. (1995) Encapsulation and controlled release of food ingredients, ACS symposium series No 590. American Chemical Society, Washington DC, USA
- Fishman, M.L. (1997) Edible and biodegradable polymer films-challenge and opportunities. *Food Technol.*, 51, 60-72
- Reinccius, G.A. (1991) Carbohydrates for flavor encapsulation. *Food Technol.*, 45, 144-150
- Onwulata, C., Smith, P.W., Craig, Jr. J.C. and Holsinger, V.H. (1994) Physical properties spray dried milk fat. *J. Food Sci.*, 59, 316-320
- Hirayama, F. and Uekama, K. (1999) Cyclodextrin-based controlled drug release system. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 36, 125-141
- Kim, Y.D., Morr, C.V. and Schenz, T.W. (1996) Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: liquid orange oil emulsion particles. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1308-1313
- Yoshii, H., Furuta, T., Kawasaki, K., Hirano, H., Funatsu, Y., Toyomi, A. and Nakayama, S. (1997) Oxidative stability of powdery tridocosaheptaenoic acid included in cyclodextrin and its application to fish meal paste. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 61, 1376-1378
- Chang, P.S. and Ha, J.S. (2000) Optimization of fish oil microencapsulation by response surface methodology and its storage stability. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 32, 646-653
- Kim, Y.D. and Morr, C.V. (1996) Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particles. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1314-1318
- Chang, P.S., Shin, M.G. and Lee, W.H. (1994) Relationship between emulsion stability index and HLB value of emulsifier in the analysis of W/O emulsion stability. *Anal. Sci. Technol.*, 7, 237-243
- Seo, J.Y. and Shin, M.G. (1999) Analysis of microencapsulation yield of sardine oil spray drying. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 28, 274-276
- Risch, S.J. and Reimeccius, G.A. (1993) Flavor encapsulation, ACS symposium series 370, American Chemical Society, Washington D.C.
- Peleg, M. and Mannheim, C.H. (1977) The mechanism of caking of powdered onion. *J. Food Proc. Preserv.*, 1, 3-11
- Bakan, J.A. (1973) Microencapsulation of foods and related product. *Food Technol.*, 77, 34-44
- One, F. and Aoyama, Y. (1979) Encapsulation and stabilization of oily substances by protein and carbohydrate. *J. Japan Soc. Food Sci. Technol.*, 26, 13-17
- Young, S.L., Sarda, X. and Rosenberg, M. (1993) Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat. *J. Dairy Sci.*, 76, 2868-2877

(접수 2006년 11월 30일, 채택 2007년 1월 26일)