

분무건조기술을 이용한 어유의 미세캡슐화

차광호 · 양진수 · 연승호* · 흥장환* · 김민수 · 김정수 · 황성주†

충남대학교 약학대학 *충남대학교 RM315 TBI센터

(2007년 3월 23일 접수 · 2007년 4월 9일 승인)

Microencapsulation of Fish Oil by Spray Drying using Different Wall Materials

Kwang-Ho Cha, Jin-Su Yang, Seung Ho Yeon*, Jang-Hwan Hong*, Min-Soo Kim,
Jeong-Soo Kim and Sung-Joo Hwang†

College of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea/

*RM315 TBI Center, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

(Received March 23, 2007 · Accepted April 9, 2007)

ABSTRACT – The aim of this study was to investigate the effect of different wall material on the microencapsulation efficiency of microcapsules containing fish oil. The present work reports on the microencapsulation of fish oil by spray drying using hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) 2910, maltodextrin, gelatin, sodium caseinate as wall materials. The emulsion stability was assessed by emulsion stability index value (ESI). The microstructural properties of microcapsules was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and microencapsulation efficiency (ME) was assessed by soxhlet method. The highest ESI and ME were observed in the case of a 1:1 gelatin/sodium caseinate ratio and 1:1 glycerin fatty acid ester/lecithin ratio, and ME of microcapsules was increased with increasing the ESI of emulsion. Thus, the stability of emulsion was a critical factor for the encapsulation of fish oil.

key words – Fish oil, Microencapsulation, Spray drying

최근 고령화가 되고 있는 우리나라에서도 식생활의 서구화와 더불어 혀혈성 심질환, 뇌경색 등 주로 혈전증이나 동맥경화를 기반으로 하여 발병하는 질병이 증가하고 있고, 특정 종류의 식품이나 영양소를 사용하여 이들을 예방 치료하는 식이요법이 시도되고 있다.^{1,2)} 이 중에서 ω-3 지방산 (highly unsaturated omega-3 fatty acids)이 주목받고 있다. 특히 ω-3 지방산의 하나인 DHA(docosa hexaenoic acid) 성분이 활발히 연구되고 있다.³⁾ DHA는 탄소 수 22개, 이중결합 6개의 ω-3계열의 고도불포화지방산으로 생물계에 다양하게 분포한다. DHA는 해수중의 식물플랑크톤, 해조류가 생합성하여 먹이연쇄에 의해 어류, 갑각류, 조개류 등의 체내에 중성지방의 형태로 축적되는데, 주로 등 푸른 생선에서 함량이 높다. DHA는 자연계의 담수, 해수 중에 서식하는 식물 플랑크톤 및 해조류가 주로 생합성하고 있는 것으로 알려져 있는데, 어패류는 자기 자신이 DHA를 만들 수 없으며, DHA를 함유한 식물을 섭취함으로써 체내에 DHA를 축적하고 있다. 사람 역시 DHA를 생합성하는데 필요한 효소가 체

내에 존재하지 않으므로 필요로 하는 DHA는 이를 함유하는 음식의 섭취에 의존해야만 한다.^{4,5)}

그러나 어유 중의 고도 불포화 지방산은 산소, 빛 및 열에 의한 분해물 때문에 어취와 쓴맛이 유발되어 음식으로 섭취하기에 많은 어려움을 겪는다.⁶⁾ 이를 극복하기 위하여 많은 연구가 이루어졌고, 최근 DHA를 적당한 피복물질로 봉입시키는 미세캡슐화(microencapsulation)방법이 연구되어져 왔다.^{7,8)}

미세캡슐화를 하면 내부물질을 외부환경으로부터 보호할 수 있기 때문에 산화 방지 및 보존성, 안정성을 향상시킬 수 있고 독성이나 자극성이 강한 물질이나 손실되기 쉬운 물질 등의 취급을 용이하게 해준다.⁹⁾ 또한 내부 물질과 피복 물질의 종류에 따라 다양한 기능을 부여 할 수도 있다.¹⁰⁾ 현재까지도 널리 이용되고 있는 피복물질로서 단백질로는 sodium caseinate, whey protein, gelatin 등이 있으며, 탄수화물로는 maltodextrin, modified starch, gum arabic 등이 있다.¹¹⁻¹³⁾ 또한 Kolanowski 등¹⁴⁾은 methylcellulose와 HPMC를 사용하여 어유를 미세캡슐화 할 때, 우수한 유화력과 유화안정성을 갖는다고 보고하였다.

본 연구에서는 인체에 유익하지만 독특한 어취와 쓴맛 때문에 음식으로 섭취하기 힘든 ω-3 지방산을 미세캡슐화함으로써, 어취와 쓴맛을 없애고, 저장 안정성이 향상된 미세캡슐화 분말을 제조하기 위해 피복 물질과 유화제에 따른 봉

*본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
Tel : 042)821-5922, E-mail : sjhwang@cnu.ac.kr

입률의 차이, 그리고 유화안정성과 봉입률과의 상관성에 관하여 연구하였다.

실험 방법

시약 및 기기

피복 물질로 사용한 HPMC 2910은 BASF(독일) 제품을, sodium caseinate는 에스엔디(한국) 제품을, maltodextrin은 삼양제넥스(한국) 제품을, gelatin은 대정화금(한국) 제품을 각각 사용하였다. 정제어유는 DHA를 27% 함유하는 네오메가(한국) 제품을 사용하였다. 유화제인 glycerin fatty acid ester와 lecithin은 일신유화(한국) 제품을, polyoxyethylene sorbitan monolaurate(Tween 20)은 두산 제약(한국) 제품을 사용하였다. 피복물질 제조에 사용된 분산매로는 pH 6.8-7.0의 탈이온화된 2차 중류수를 사용하였으며, 기타 시약은 식용 등급 이상을 사용하였다.

피복물질의 제조

O/W형 유화계 형성을 위한 피복물질의 경우 물에 용해되거나 분산되는 성질을 갖고 동시에 중심물질인 ω-3계 고도불포화지방산에는 용해되지 않는 특성을 구비해야만 하므로, HPMC 2910, maltodextrin, gelatin, sodium caseinate 등을 피복물질로 선정하였다. 또한, 단일 종류의 피복물질보다 2종류의 피복물질을 사용하는 경우 봉입률이 상승한다는 연구 결과에 따라,¹⁵⁾ 본 실험에서는 HPMC 2910과 maltodextrin, sodium caseinate와 gelatin을 혼합하여 사용하였다.

피복 물질을 각각 60-70°C의 중류수에 넣고 천천히 교반하여 완전히 녹였고, 이때의 온도를 65°C로 계속 유지하여 응고되지 않게 하였다.

O/W형 유화액 제조 및 미세캡슐화

먼저 유화액 제조용 시험관에 정제어유와 유화제를 적정량 혼합하여, 유화제가 충분히 녹을 때까지 서서히 교반한다. 이

미 제조된 피복 물질에 homogenizer(Ultra Turrax, IKA, Germany)로 20분간 13,500 rpm의 속도로 강하게 교반하면서, 오일을 첨가하여 O/W형 유화액을 제조하였다.¹⁶⁾ 제조된 O/W형 유화액은 inlet air temperature 125°C, outlet air temperature 90°C, atomizing air pressure 10 kPa, 분무 속도 3 mL/min의 조건에서 분무건조기(SD-1000, EYELA, Japan)를 이용하여 분말화 하였다.¹⁷⁾

유화안정성 측정

유화액을 유리시험관에 담고 마개를 막은 후 60°C oven에서 24시간 경과 후 유화액으로부터 분리되어지는 수용액 중의 부피를 측정하였으며 그 측정값은 다음 식에 대입하여 유화안정지수(emulsion stability index, ESI)로 나타내었다.¹⁸⁾

$$ESI = \left(1 - \frac{\text{분리된 수용액의 부피}}{\text{유화액 총 부피}} \right) \times 100$$

입도 분포 측정

입자의 크기 및 분포는 전기영동 광산란측정기(ELS-8000, Otsuka Electronics Co., Japan)를 이용하여 동적광산란법(dynamic light scattering method)으로 분석하였다.

미세캡슐화 수율의 측정

단백질 및 탄수화물로 피복된 오일의 미세캡슐화 수율(microencapsulation efficiency, ME) 측정은 미세캡슐화 분말의 표면오일 함량을 정량 한 후, 아래 식에 의해 계산하였다. 표면오일 정량은 추출 시간을 3시간으로 하여 Soxhlet 방법을 이용하였다.¹⁴⁾ 그리고 분말 제품의 총 오일 함량은 산분해법으로 정량하였고, 분말 제품의 총 오일 함량은 50±0.2%였다.

ME%

$$= \left(\frac{\text{분말제품의 총 오일 함량} - \text{분말제품의 표면오일 함량}}{\text{분말제품의 총 오일 함량}} \right) \times 100$$

Table I-Formulations for Preparing Fish Oil Microcapsules with HPMC and Maltodextrin

Formulation(g)	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
DHA oil	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
HPMC	12.5	25.0	37.5	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Maltodextrin	37.5	25.0	12.5	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
GFAE*	-	-	-	1.0	-	-	3.0	-	-
Lecithin	-	-	-	-	1.0	-	-	3.0	-
Tween 20**	-	-	-	-	-	1.0	-	-	3.0

* HLB : 4.0, GFAE = Glycerin fatty acid ester.

** HLB : 16.0.

Table II–Formulations for Preparing Fish Oil Microcapsules with Gelatin and Sodium Caseinate

Formulation(g)	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
DHA oil	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Sodium caseinate	12.5	25.0	37.5	25.0	25.0	37.5	25.0	25.0	25.0	25.0
Gelatin	37.5	25.0	12.5	25.0	25.0	12.5	25.0	25.0	25.0	25.0
GFAE*	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	-	1.0
Lecithin	-	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0
Tween 20**	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	1.0	1.0

* HLB : 4.0 , GFAE = Glycerin fatty acid ester.

** HLB : 16.0.

주사전자 현미경(scanning electron microscopy) 관찰
미세 캡슐화된 분말의 형태를 관찰하기 위해서 주사전자 현미경(SEM, JSM-7000F, Jeol Co., Japan)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

피복물질의 종류가 봉입률에 미치는 영향

피복물질의 종류 및 농도는 캡슐의 견고성과 오일을 캡슐 내에 유지하는 능력에 큰 영향을 미친다. 따라서 미세캡슐의 수율 (ME)과 안정성을 높이기 위해 피복물질로서 HPMC 2910/maltodextrin, sodium caseinate/gelatin을 사용하여 피복물질의 종류가 봉입률에 끼치는 영향을 알아보았다. Sodium caseinate/gelatin과 HPMC/maltodextrin의 조성은 Table I과 II에 나타내었으며 피복물질에 대한 오일의 비가 증가할수록 유화제의 안정성과 봉입률이 감소한다는 연구결과에¹⁹⁾ 따라 피복물질과 오일의 비는 모두 1:1로 고정하였다. Sodium caseinate/gelatin과 HPMC/maltodextrin의 각 조성별 봉입률을 비교해 본 결과 sodium caseinate/gelatin[○] HPMC/maltodextrin[○]에 비해 높은 봉입률을 가졌다. Figure 1에는 두 성분의 SEM 사진을 나타내었는데 HPMC/maltodextrin을 사용한 경우 입자와 입자간에 응집 현상을 관찰할 수 있었다. 그리고 입자 표면은 부드러운 구형이 아니었으며, 움푹 들어간 자국을 관찰할 수 있었는데 이 자국들은 Rosenberg 등²⁰⁾이

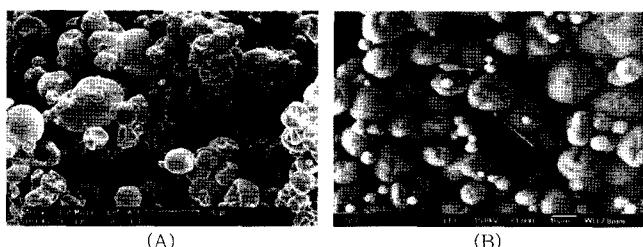


Figure 1–SEM micrographs of spray-dried microencapsulated fish oil particles Magnification 1000 (A) HPMC:Maltodextrin (B) Sodium caseinate:Gelatin.

보고한 바와 같이 견조 과정 중 입자들이 수축하였기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 sodium caseinate/gelatin을 사용한 경우 입자가 일정한 구형이며 입자끼리 응집하는 현상도 관찰할 수 없었다. 또한 두 유제의 점도를 육안으로 관찰해 보았을 때 sodium caseinate/gelatin 유제가 HPMC/maltodextrin 유제에 비해 높은 점도를 가졌다. Sodium caseinate/gelatin[○] HPMC/maltodextrin[○]에 비해 높은 봉입률을 보이는 이유는 Bamin 등²¹⁾에 의해 보고되어진 바와 같이 Sodium caseinate/gelatin[○] 높은 점도를 나타내어 유제가 안

Table III–The Value of Particle Size for Formulation. (n=3)

Sample	Particle Size (nm)	Sample	Particle Size (nm)
1-1	1820.3±70	2-1	1450.2±120
1-2	1730.8±110	2-2	1355.5±90
1-3	1875.2±60	2-3	1630±120
1-4	721.2±40	2-4	698.2±30
1-5	832.7±25	2-5	720.1±70
1-6	915.4±70	2-6	772.4±45
1-7	712.2±25	2-7	530.1±40
1-8	923.2±30	2-8	502.4±45
1-9	848.2±70	2-9	541.9±60
		2-10	550.2±75

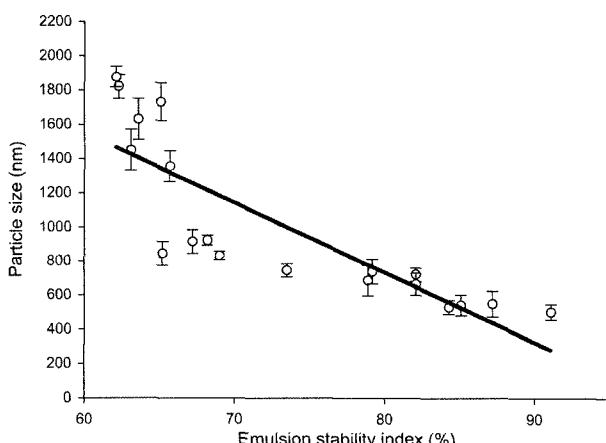


Figure 2–Relationship between particle size and ESI (n=3).

정화되었기 때문이라고 사료된다.

유화제가 입자크기와 봉입률에 미치는 영향

각 조성별 유제의 입자크기를 Table III에 나타내었으며, glycerin fatty acid ester/lecithin 혼합 사용시 가장 작은 입자 크기를 보였다. 또한 유화제를 첨가하지 않았을 때 가장 큰 입자 크기를 나타냈으며, Figure 2를 통해 입자 크기가 증가할수록 유제는 불안정해져 유화 안정지수가 낮아진다는 것을 알 수 있었다.

유화제가 봉입률에 끼치는 영향을 알아보기 위해 유화제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 봉입률을 비교해보았다. Figure 3에서 보는 바와 같이 유화제를 첨가하였을 때 봉입률이 크게 상승하였다. 이런 결과는 유화제를 첨가하지 않았을 때 계면장력이 증가하여 유제가 불안정해지기 때문이라고 사료된다. 이 결과를 통해 안정한 정제어유분말을 제조하기 위해서는 유화안정성을 증가시킬 수 있는 유화제가

필수요소임을 알 수 있었다.

유화제의 양이 봉입률에 미치는 영향을 살펴보았으나 Figure 4에서 보는바와 같이 큰 영향이 없었고, 오히려 유화제의 양보다는 유화제의 종류가 봉입률에 더 큰 영향을 끼쳤다. 특히 glycerin fatty acid ester 1%가 가장 뛰어난 봉입률을 나타냈다. 또한 유화제의 단독 사용보다는 glycerin fatty acid ester/lecithin 혼합 사용시 높은 봉입률을 보였다. 이 결과는 Ping 등²²⁾에 의해 보고되어진 바와 같이 두 종의 계면활성제간의 상호작용에 의해 유제 내 입자 크기가 작아져 유화안정성이 증가하였기 때문이다.

유화안정성과 봉입률과의 상관성

각 조성별 봉입률, 유화안정성을 Table IV에 나타내었으며, 이 두 결과의 상관성을 그래프로 Figure 5에 나타내었다. 그 결과 정제어유분말의 유화안정성(ESI)이 증가할수록 봉입률(ME)도 증가하는 경향을 보였다. 또한 유화안정성과 봉입률 사이의 상관계수는 R=0.93으로 유화안정성이 증가할수록 봉입률이 증가한다고 나타났다.

Table IV-The Value of ESI and ME for Formulation

Sample	ESI(%)	ME(%)	Sample	ESI(%)	ME(%)
1-1	62.3	0.3	2-1	63.1	11.3
1-2	65.1	4.1	2-2	65.7	8.2
1-3	62.1	0.7	2-3	63.6	8.1
1-4	82.1	13.3	2-4	82.1	25.6
1-5	69.0	9.4	2-5	78.9	23.7
1-6	67.2	6.8	2-6	79.2	22.6
1-7	73.5	12.0	2-7	84.3	31.7
1-8	68.2	9.8	2-8	91.1	42.2
1-9	65.2	7.2	2-9	85.1	32.5
			2-10	87.2	36.7

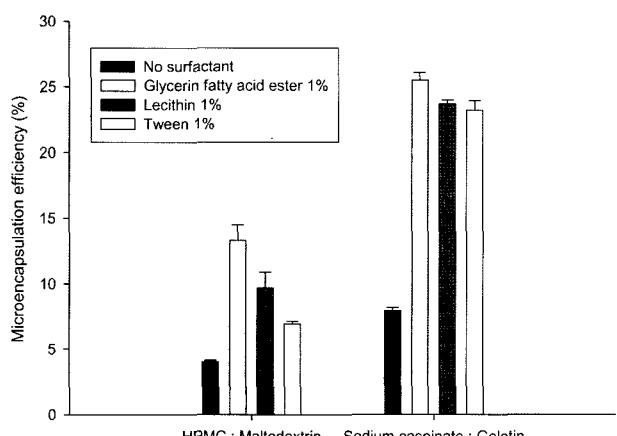


Figure 3-Microencapsulation efficiency according to surfactant (n=3).

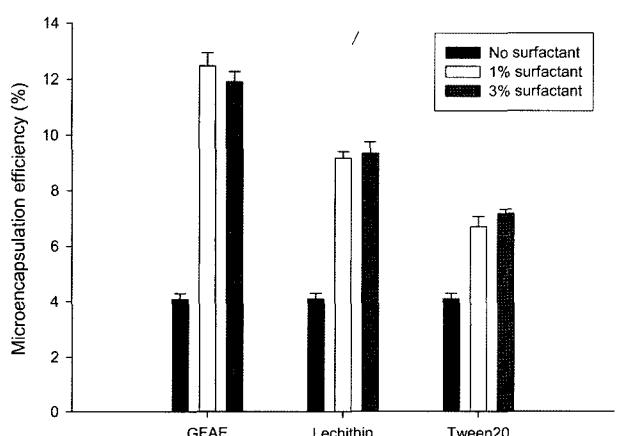


Figure 4-Microencapsulation efficiency according to concentration of surfactant (n=3).

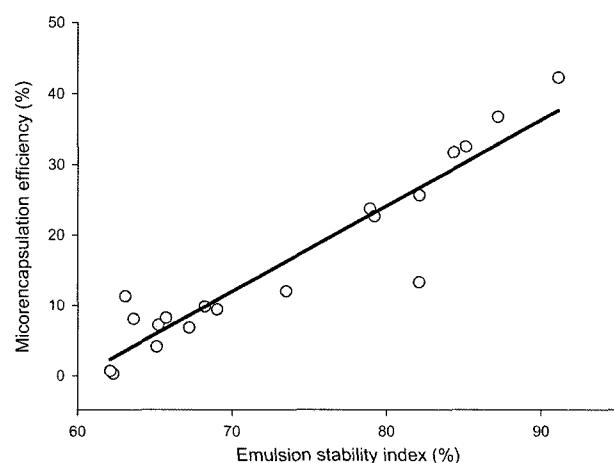


Figure 5-Relationship between ESI and ME.

결 론

정제어유의 미세캡슐화 수율에 끼치는 영향을 고찰하기 위해 다양한 피복물질, 유화제를 사용해 보았다. 피복물질의 종류가 미세캡슐화 수율에 큰 영향을 미쳤는데 피복물질로 사용한 HPMC 2910/maltodextrin, sodium caseinate/gelatin 중에서 sodium caseinate/gelatin이 가장 우수한 성능을 보였다. 유화제로 사용한 glycerin fatty acid ester, lecithin, Tween20 중에서는 glycerin fatty acid ester가 가장 우수한 봉입률을 보였다. 또한 glycerin fatty acid ester 단독 사용보다 glycerin fatty acid ester와 lecithin을 혼합 사용 시 가장 높은 봉입률을 나타내었다. 유제의 봉입률은 유화안정성에 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 이는 피복물질이 오일을 잘 감싸 유제를 안정화시켰기 때문에 봉입률도 증가한 것으로 보인다.

이와 같이 정제어유를 미세캡슐화 할 때 두 종 이상의 피복물질과 유화제를 혼합사용 시 높은 봉입률을 나타내며, 다양한 종류의 피복물질과 유화제의 적절한 조합으로 높은 봉입률을 띠는 미세캡슐을 만들 수 있을 것으로 기대된다. 또한 유화안정성이 높은 유제를 만듦으로써 봉입률을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되어진다.

감사의 말씀

본 연구는 2006년도 과학기술부의 재원으로 한국과학재단의 국가지정연구실사업(No.M10300000301-06J0000-30110)과 산업자원부의 지역혁신인력양성사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) D. Kromhout, E. B. Bosscher and C. L. Coulander, The inverse relation between fish consumption and 20 year mortality from coronary heart disease, *N. Engl. J. Med.*, **312**, 1205-1209 (1985).
- 2) W. E. Connor, Importance of n-3 fatty acids in health and disease, *Am. J. Clin. Nutr.*, **71**, 171-175 (2000).
- 3) N. J. Stone, Fish consumption, fish oil, lipids, and coronary heart disease, *Am. J. Clin. Nutr.*, **68**, 235-241 (1997).
- 4) F. Shahidi, U. N. Wanashundra, Omega-3 fatty acid concentrates, nutritional aspects and production technologies, *Trends Food Sci. Technol.*, **9**, 230-240 (1998).
- 5) J. M. W. Wallace, A. J. McCabe, P. J. Robson, M. K. Keogh, C. A. Murray and P. M. Kelly, Bioavailability of n-3 polyunsaturated fatty acids in foods enriched with micro-encapsulated fish oil, *Ann. Nutr. Metab.*, **44**, 157-162 (2000).
- 6) D. S. Han, O. S. Yi and H. K. Shin, Effect of naturally occurring antioxidants on the oxidative stability of fish oil, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **23**, 433-436 (1991).
- 7) M. Rabiskowa, J. Song, F. O. Opawale and D. J. Burgess, The influence of surface properties on uptake of oil into complex coacervation microcapsules, *J. Pharm. Pharmacol.*, **46**, 631-645 (1994).
- 8) K. Heinzelmann, K. Franke, J. Valesco and G. Marquez-Ruiz, Protection of fish oil from oxidation by micro-encapsulation using freezing-drying techniques, *Eur. Food Res. Technol.*, **211**, 234-239 (2000).
- 9) P. S. Chang, Microencapsulation and oxidative stability of DHA: In *Flavor and lipid chemistry of sea foods*, F. Shahidi and K.R. Cadwallader (Ed.), American Chemical Society, Washington, U.S.A., pp. 264-273 (1997).
- 10) N. Dian, N. Sudin and M. Yusoff, Characteristics of micro-encapsulated palm-based oil as affected by types of wall material, *J. Agric. Sci.*, **70**, 422 (1966).
- 11) S. Anandaraman and G. A. Reineccius, Stability of encapsulation orange peel oil, *Food Technol.*, **40**, 88-93 (1986).
- 12) W. E. Bangs and G. A. Reineccius, Corn starch derivatives : In *Flavor encapsulation*, S.J. Risch, GA. Reineccius (Ed.), American chemical society, Washington, U.S.A., pp. 12-28 (1988).
- 13) M. M. Kenyon, Modified starch, maltodextrin and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation: In *Encapsulation and controlled release of food ingredients*, S. J. Risch and G.A. Reineccius (Ed.), American chemical society, Washington, U.S.A., pp. 42-50 (1995).
- 14) W. Kolanowski, G. Laufenberg and B. Kunz, Fish oil stabilization by microencapsulation with modified cellulose, *Int. J. Food Sci. Nutr.*, **55**, 333-343 (2002).
- 15) L. M. Smith and T. Dairiki, Preparation of model oil-in-water emulsions and evaluation of their stability, *J. Dairy Sci.*, **58**, 1249-1253 (1974).
- 16) T. Sheu and M. Rosenberg, Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems., *J. Food Sci.*, **60**, 98 (1995).
- 17) S. L. Young, X. Sarda and M. Rosenberg, Microencapsulating properties of whey proteins: Microencapsulation of anhydrous milk fat, *J. Dairy Sci.*, **76**, 2868 (1993).
- 18) Y. D. Kim and C. V. Morr, Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Spray-dried orange oil emulsion particles, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1314 (1996).
- 19) L. H. Tan, L. W. Chan and P. W. S. Heng, Effect of loading on microspheres produced by spray drying, *J. Microencapsul.*, **22**, 253-259 (2005).
- 20) M. Rosenberg, I. J. Kopelman and Y. Talmon, Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 139 - 144 (1990).
- 21) K. Bamin and C. S. Kuan, An experimental/theoretical investigation of interfacial instabilities in superposed pressure-driven channel flow of Newtonian and well characterized viscoelastic fluids, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **91**, 59-84 (2000).
- 22) L. Ping, G. Anasuya and R. F. Wagner, Effect of combined use of nonionic surfactant on formation of oil-in-water microemulsions, *Int. J. Pharm.*, **288**, 27-34 (2005).