

## 유화제 종류에 따른 오징어 간유의 미세캡슐화 특성

황성희 · 이기택<sup>1</sup> · 윤광섭\*

대구기톨릭대학교 식품외식산업학부, <sup>1</sup>충남대학교 식품공학과

### Effect of Emulsifiers on Characteristics of Microcapsule Containing Squid Liver Oil as a Core Material

Sung-Hee Hwang, Ki-Teak Lee<sup>1</sup>, and Kwang-Sup Youn\*

Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu

<sup>1</sup>Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

**Abstract** This study was carried out to investigate the effect of emulsifiers on the characteristics of microcapsule containing squid liver oil. The emulsion stability of glycerine monostearate (HLB 4) separated after 1 hr. Sucrose fatty acid esters (monostearate: di-, tri-, and tetrastearate = 6 : 4; HLB 11), sucrose fatty acid esters (monostearate: di-, tri-, and tetrastearate = 7 : 3; HLB 16) and glycerine monostearate (HLB 4) plus sucrose fatty acid esters (monostearate: di-, tri-, and tetrastearate = 7 : 3; HLB 16) separated after 1 hr 30 min. The microencapsulation efficiency prepared by HLB 16 was 35.0%. The polyunsaturated fatty acid composition was shown to be higher than 50% in all powders, and the ratio of the polyunsaturated fatty acid composition to the saturated fatty acid composition was found to be the same (2.07) for HLB 11 and HLB 16.

**Key words:** squid liver oil, spray drying, microencapsulation, emulsifier

## 서 론

오징어는 오징어과에 속하는 동물의 총칭으로 연체동물인 두족목(頭足目), 십각류(十脚類)로 한국인의 기호에 맞아 널리 이용되고 있는 주요 수산 자원이다(1). 오징어의 가공과정 중 제거되는 내장 등의 비식용부분은 전체의 20% 이상을 차지하고 있으나, 그 활용도가 낮아 대부분 육지에 매립되거나 연근해에 투기됨으로서 환경오염까지 발생되고 있어 큰 문제가 되고 있다. 오징어 내장에는 일반어류에 비해 지방, 비타민 B군, 무기질 함량이 높고, 특히 간에는 유지함량이 30-40%로 많은 양이 함유되어 있으며, 간유 중에는 ω-3계 지방산인 EPA, DHA의 함량이 40% 이상으로 고부가가치 기능성 식품소재로서의 활용 가능성이 높다고 할수 있다.

오징어 간유를 식품소재로 활용하기 위하여 미세캡슐화(microencapsulation)기술을 적용할 수 있는데, 식품산업에 있어서 미세캡슐화 기술은 산(4,5), 색소(6), 효소(7), 미생물(8,9), 향기성분(10,11), 비타민(12,13), 무기질(14), 유지(15-17) 등에 다양하게 적용되고 있으며, 미세캡슐 제조방법으로 spraying process, coating process, extrusion 등 10여 가지가 보고되고 있으나, 현재 상업화되어 이용되고 있는 여러 방법들 중에 분무건조법이 가장 일반적이고, 경제적인 방법으로 알려지고 있다.

어유의 미세캡슐화 효율을 높이기 위해서는 안정한 유화액을 얻는 것이 필요한데, 유화란 2개 또는 그 이상의 섞이지 않는 액체를 혼합하는 것으로 유화제를 사용하거나 충돌분쇄기, 균질기, 고압균질기, 초음파 유화기와 같은 유화장치를 이용하는 방법 등이 있다. 산업적으로는 유화제를 이용하는 것이 일반적이는데, 유화제는 서로 다른 두 상간에 형성된 계면에 흡착하여 계면의 물성을 크게 변화시키거나 구조적인 특성으로 인하여 용액 내에서 특정 형태의 에멀전을 형성한다. 유화제는 HLB 값에 의해 분류될 수 있는데, HLB 값이 낮을수록 소수성을 띠며 HLB 값이 높을수록 친수성을 띠므로 목적에 맞는 적절한 유화제를 선택함으로써 안정한 유화액을 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 오징어 간유를 고부가가치 기능성 식품소재로서 활용하기 위하여 분무건조를 통한 미세캡슐화공정 수행시 유화제 종류에 따른 특성을 알아보고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

오징어 간유의 조유는 (주)현대특수사료에서 제공받아 탈산, 수세, 탈색, 탈취과정에 따라 정제하여 냉장고(4°C)에 보관하면서 사용하였다. 유화제는 Almax-100(glycerine monostearate, Ilshin Emulsifier Co., Ltd., Korea), F-110(sucrose monostearate: sucrose di-, tri-, and tetrastearate = 6 : 4, Ilshin Emulsifier Co., Ltd., Korea), F-160(sucrose monostearate: sucrose di-, tri-, and tetrastearate = 7 : 3, Ilshin Emulsifier Co., Ltd., Korea)을 사용하였으며, HLB값은 각각 4, 11, 16이었다. 피복물질로는 Na-caseinate(MSC Co., Ltd., Korea), β-cyclodextrin(MSC Co., Ltd.)을 사용하였다.

\*Corresponding author: Kwang-Sup Youn, Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, 330, Geumnakri, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-702, Korea  
Tel: 82-53-850-3209  
Fax: 82-53-850-3209  
E-mail: ksyoun@cu.ac.kr  
Received August 17, 2006; accepted January 5, 2007

### 오징어 간유의 미세캡슐화

피복물질로 사용한 Na-caseinate와  $\beta$ -cyclodextrin의 비율을 5:5 (w/w)로 혼합하여 용해한 후 유화제를 첨가하여 homogenizer(T25 Basic, IKA, Germany)로 22,000 rpm에서 20분간 균질화시킨 후 오징어 간유를 가하여 유화액을 제조하였다. 이때 피복물질과 오징어 간유와의 비율은 5:5(w/w)로 하였다. 제조된 유화액을 분무건조기(B-191, Buchi, Switzerland)를 이용하여 미세캡슐화하였으며, 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 유화액으로부터 분리되어지는 수용액층의 부피를 측정하였으며, 그 측정값은 아래 식에 대입하여 유화안정지수(emulsion stability index, ESI)로 나타내었다(18).

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

### 미세캡슐화 효율

Seo와 Shin(19)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 acid를 가한 후 water bath(70°C, 40분)에서 분해한 뒤 diethyl ether와 petroleum ether를 차례로 가하여 추출된 oil의 양을 정량하였다.

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

### 흡수 안정성

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

### 입도분석

미세캡슐화 분말의 평균크기를 알아보기 위해서 분말을 ethanol에 분산시켜 particle size analyzer(LS 13 320, Beckman Coulter Co., USA)를 이용하여 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  $\mu$ L을 넣어 진탕시킨 후 *n*-hexane 층을 취해 sodium sulfate anhydrous column를 통과시켜 GC(Hewlett-Packard 6890 series, Hewlett-Packard, USA)로 분석하였다. 이때 GC 분석을 위한 column은 Supelcowax TM-10

(60 m  $\times$  0.25 mm I.D.  $\times$  0.25  $\mu$ m film thickness, Supelco, 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  $\mu$ L 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 품질특성

**유화액의 점도:** 유화액의 점도를 측정한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 유화제의 HLB 값이 낮을수록 점도가 증가하는 경향을 보였는데, HLB 4로 제조한 유화액이 93.5 cP로 점도가 높았고, HLB 16로 제조한 유화액이 56.4 cP로 점도가 낮게 나타났다. Sankarikutty 등(20)과 Rosenberg 등(21)에 의하면 분무건조를 이용한 향기성분의 캡슐화에 적절한 점도범위는 70-120 cP 정도였다고 보고하였는데, 본 실험 결과 HLB 16으로 제조한 유화액의 경우 56.4 cP로 낮은 점도를 나타내었으나 분무건조를 실시한 결과 분무건조가 가능한 점도임을 확인할 수 있었다.

**유화 안정성:** 유화제를 달리하여 제조한 유화액의 유화 안정성을 측정한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. HLB 4를 이용하여 제조한 유화액은 방치 1시간 이후 분리가 일어나 유화안정지수가 54.55%로 가장 낮은 유화 안정성을 보였으며 HLB 11, HLB 16, HLB 4 + HLB 16으로 제조한 유화액은 모두 1시간 30분 이후 분리가 일어났다. 이는 단일 유화제를 사용하였을 때와 두 종류의 유화제를 혼합하여 사용하였을 때와 유사한 경향을 나타내는 것으로, 이러한 결과는 유화제의 전체적인 HLB값이 유화 안정성과 직접적인 관련이 있는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구와 상이한 결과로 Mickle 등(22)은 두 종류의 유화제를 혼합하여 사용하였을 경우 상승작용을 일으켜 단일 종류의 유화제를 사용하는 경우보다 높은 유화 안정성을 나타낸다고 보고하였고, Chang 등(23)도 W/O형과 O/W형의 유화제를 적당한 비율로 혼합하여

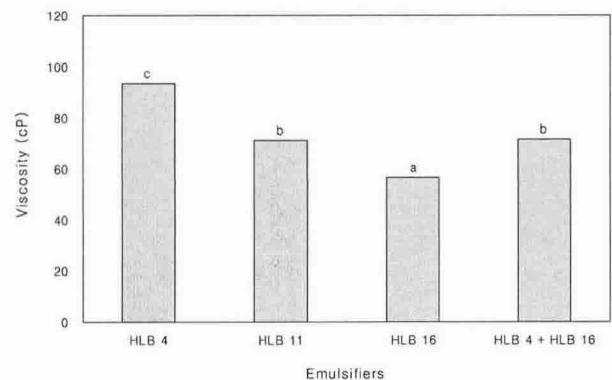


Fig. 1. Effect of various emulsifiers on viscosity of inclusion complex of squid liver oil.

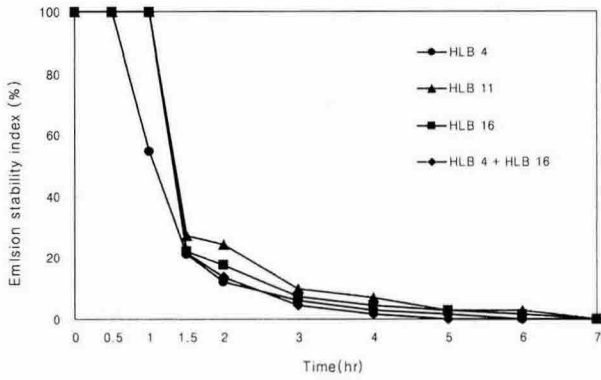


Fig. 2. Changes in emulsion stability index of squid liver oil inclusion complex by various emulsifiers.

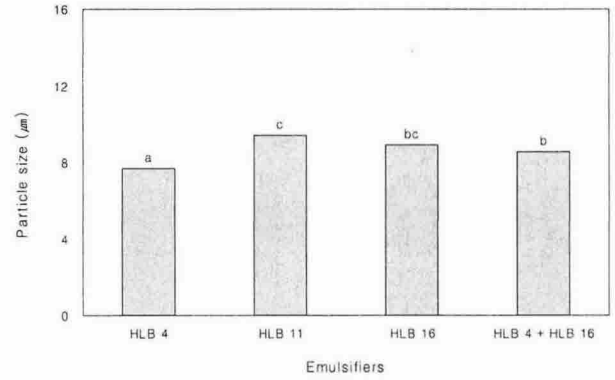


Fig. 4. Effect of various emulsifiers on particle size of microencapsulated powder.

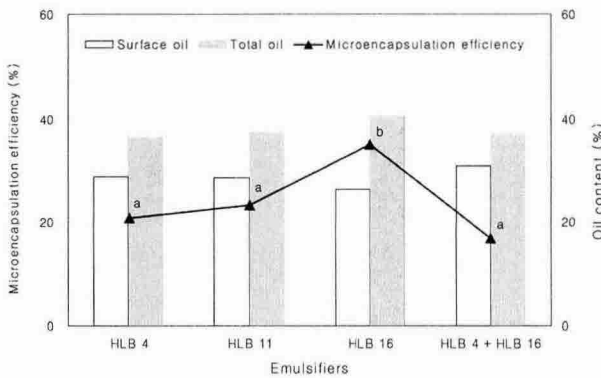


Fig. 3. Effect of various emulsifiers on microencapsulation efficiency of microencapsulated squid liver oil powder.

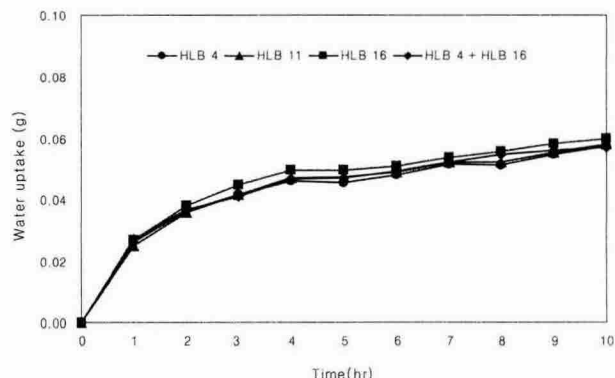


Fig. 5. Changes in water uptake of microencapsulated squid liver oil powder by various emulsifiers.

사용하면 계면막을 단단하게 만들고 유화력을 상승시킨다고 보고하였다.

**미세캡슐화 분말의 품질 특성**

**미세캡슐화 효율:** 오징어 간유 분말의 미세캡슐화 효율(Fig. 3)은 HLB 16 > HLB 11 > HLB 4 > HLB 4 + HLB 16의 순으로, 각각 34.99%, 23.23%, 20.76%, 16.85%로 나타났다. Total oil 함량은 36.34-40.56%로 나타났는데, 동일한 oil 함량을 사용함에도 불구하고 total oil 함량이 차이가 나는 이유는 분무건조 중 oil의 손실 정도의 차이로, 이는 HLB 값에 따른 유화제의 영향이라고 생각된다. 따라서 HLB 16로 제조한 분말의 경우 40.56%로 다른 유화제보다 높아 효율적인 면이나 oil 수율적인 면에서 우수한 것으로 나타나 O/W계 유화액 제조시 HLB 16 유화제가 적절하였다.

**입도크기:** 유화제를 달리하여 제조한 미세캡슐화된 오징어 간유 분말의 입도크기를 측정한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 입도크기는 10 µm 이하로 모두 유사하게 나타나 유화제에 따른 차이는 볼 수 없었다. Lee 등(24)은 분무건조 전의 포접액의 점도가 높을수록 입도가 커진다고 보고하였는데, 이와 상이한 결과로 본 실험에서는 HLB 값이 낮을수록 유화액의 점도가 증가하였으나 입도크기는 모두 유사하게 나타났다.

미세캡슐화된 오징어 간유 분말의 흡수 안정성을 측정한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 흡수 안정성은 모든 실험구가 유사한 경향을 나타내어 유화제에 따른 분말의 흡수 안정성은 차이가 없었다.

**지방산 조성:** 미세캡슐화된 오징어 간유 분말의 지방산 조성은 Table 1과 같다. 지방산 조성은 모든 실험구가 유사한 경향을 나타내었는데, 고도불포화지방산의 경우 모든 실험구가 50% 이상을 나타내었으며, 그 중 docosahexaenoic acid(DHA, 22:06)의 조성은 모든 처리구가 30% 이상의 높은 함량을 나타내었다. 또한 미세캡슐화 분말간의 주요 지방산 조성은 큰 차이가 없었다. 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율(PUFA/SFA)은 HLB 4로 제조한 분말이 1.97로 나타났고, HLB 11과 HLB 16로 제조한 분말의 경우 그 비율이 2.07로 나타나 다른 실험구보다 높게 나타났다. 이는 HLB 11과 HLB 16 유화제가 다른 유화제에 비해 유화 안정성이 높아 포접물 내부에 오징어 간유를 잘 포접시켜 안정성을 확보했기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 모든 처리구가 2.00 이상으로 유사하게 나타나, 모두 기능성이 우수한 유지를 함유한 분말이었다.

**요 약**

불포화지방산의 함량이 많은 오징어 간유의 미세캡슐화공정의 효율을 높이기 위하여 HLB 값이 다른 유화제를 이용하여 미세캡슐화 특성을 살펴본 결과, 유화액의 점도는 HLB가 낮을수록 증가하였고, 유화 안정성은 HLB 4가 가장 낮았으며 다른 실험구는 유사하게 나타났다. 오징어 간유 분말의 미세캡슐화 효율은 HLB 16으로 제조한 분말의 경우 35.0%로 높게 나타났다. 미세캡슐화된 분말의 흡수 안정성과 입도크기는 모든 실험구가 유사

**Table 1. Fatty acid composition of microencapsulated squid liver oil powder of various emulsifiers**

Fatty acid	HLB 4	HLB 11	HLB 16	HLB 4+HLB 16
Myristic acid (14:0)	3.79	3.79	3.78	3.75
Palmitic acid (16:0)	18.18	18.08	18.08	17.99
Palmitoleic acid (16:1)	0.85	0.85	0.83	0.81
Stearic acid (18:0)	5.24	4.35	4.20	4.59
Oleic acid (18:1)	12.98	13.20	13.32	13.22
Linoleic acid (18:2)	1.71	1.71	1.27	1.54
Linolenic acid (18:3)	5.24	5.27	5.06	4.87
Gadoleic acid (20:1)	5.34	5.52	5.83	5.96
Arachidonic acid (20:4)	1.84	1.86	1.88	1.86
Eicosapentaenoic acid (20:5)	13.39	13.58	13.61	13.47
Docosahexaenoic acid (22:6)	31.44	31.80	32.15	31.95
Saturated fatty acid (SFA)	27.21	26.21	26.05	26.33
Monounsaturated fatty acid (MUFA)	19.17	19.57	19.97	19.99
Polyunsaturated fatty acid (PUFA)	53.62	54.22	53.98	53.68
PUFA/SFA	1.97	2.07	2.07	2.04

하게 나타나, 유화제의 HLB값에 따른 차이는 없었다. 미세캡슐화 분말의 주요 지방산 조성은 실험구간의 차이를 보이지 않았으며, 고도불포화지방산은 모든 분말이 50% 이상으로 나타났고, 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율은 HLB 11, HLB 16 로 제조한 분말이 2.07로 가장 높았다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 대구가톨릭대학교 해양바이오산업 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

### 문 헌

- Kim EM, Jo JH, Oh SW, Kim YM. Characteristics of squid viscera oil. J. Korean Fish Soc. 30: 595-600 (1997)
- Pinche LA, Draper HH, Cole PD. Malondialdehyde excretion by subjects consuming cod liver oil vs a concentrate of n-3 fatty acids. Lipids 23: 370-371 (1988)
- Shukla VKS, Perkins GE. The presence of oxidative polymeric material in encapsulated fish oils. Lipids 26: 23-26 (1991)
- Cordray JD, Huffman DL. Restructured pork form hot processed sow meat; Effect of encapsulated food acids. J. Food Prot. 48: 965-968 (1985)
- Dziedzic JD. Microencapsulation and encapsulated ingredients. Food Technol. 42: 136-151 (1988)
- Lori AW, Joseph JW. Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenes. J. Food Sci. 60: 1048-1053 (1995)
- Kim TJ, Kim YS, Pyun YR. Liposome-microencapsulation of lysozyme and its stimulated release. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 399-404 (1996)
- Chang PS. Microencapsulation and food industry. B. Food Technol. 5: 67-70 (1992)
- Hyndman CL, Groboillot AF, Poncelet D, Champagne CP, Neufeld RJ. Microencapsulation of *Lactococcus lactis* within cross-linked gelatin membranes. J. Chem. Technol. Biot. 56: 259-263 (1993)
- Cho YH, Shin DS, Park JY. Optimization of emulsification and spray drying process for the microencapsulation of flavor compounds. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 132-139 (2000)
- Szente L, Szejtli J. Molecular encapsulation of natural and synthetic coffee flavor with  $\beta$ -cyclodextrin. J. Food Sci. 51: 1024-1027 (1986)
- Harrison BN, Pla GW, Clark GA, Fritz JC. Selection of iron sources for cereal enrichment. Cereal Chem. 53: 78-84 (1976)
- Chang PS, Ha JS, Roh HJ, Choi JH. Optimization of conditions for the microencapsulation of  $\alpha$ -tocopherol and its storage stability. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 843-850 (2000)
- De Man JM, De Man L, Wygerde T. Stability of vitamin A beads in nonfat dry milk. Milchwissenschaft 41: 468-469 (1986)
- Yoshii H, Furuta T, Kawasaki K, Hirano H, Funatsu Y, Toyomi A, Nakayama S. Oxidative stability of powdery tridocosahexaenoic acid included in cyclodextrin and its application to fish meal paste. Biosci. Biotech. Bioch. 61: 1376-1378 (1997)
- Kim CH, Lee KW, Baick SC, Kwak HS, Kang JO. Studies on the microencapsulation of  $\omega$ -3 polyunsaturated fatty acid. Korean J. Food Sci. Technol. 28: 743-749 (1996)
- Chang PS, Ha JS. Optimization of fish oil microencapsulation by response surface methodology and its storage stability. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 646-653 (2000)
- Chang PS, Shin MG, Lee WH. Relationship between emulsion stability index and HLB value of emulsifier in the analysis of W/O emulsion stability. Anal. Sci. Technol. 7: 237-243 (1994)
- Seo JY, Shin MG. Analysis of microencapsulation yield of sardine oil spray drying. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 274-276 (1999)
- Sankarikutty B, Sreekumar MM, Narayanan CS, Mathew G. Studies on microencapsulation of cardamom oil by spray drying technique. J. Food Sci. Technol. 25: 352-356 (1988)
- Rosenberg M, Kopelman IJ, Talmon Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. J. Agr. Food Chem. 38: 1288-1294 (1990)
- Mickle JB, Smith W, Tietz JM, Titus TC, Johnston M. Influence of emulsifier type and solubility on the stability of milk fat-water emulsions. J. Food Sci. 36: 423-425 (1971)
- Chang PS, Cho GB. Optimization of conditions for O/W emulsion containing  $\omega$ 3 polyunsaturated fatty acid. Korean J. Food Sci. Technol. 30: 1114-1119 (1998)
- Lee SC, Rhim CH, Lee SC. Characteristics of spray dried polysaccharides for microencapsulation. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 1322-1326 (1997)