

기능성 우유 개발을 위한 키토올리고당의 나노캡슐화

최희정 · 안정좌 · 광해수

세종대학교 식품공학과

서 론

키토올리고당은 혈중콜레스테롤 흡착능력을 나타내며 혈청, 혈장 및 간장 콜레스테롤과 지방 수준을 저하시키는데 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 키토올리고당은 N-acetyl-D-glucosamine oligosaccharides [(GlcNAc)_n]이 β-1,4결합한 고분자의 키틴을 탈아세틸화하고 탈아세틸화물인 키토산 β-1,4 poly-D- glucosamine을 화학적 방법과 효소적 방법으로 분해하여 제조한다⁽¹⁾. 키토올리고당은 키틴과 키토산보다는 식품에 이용하기에 좋은 형태로 개발되어 있지만, 아직도 우유에 적용하기에는 적갈색화로 인한 식품 적용의 문제와 짙은맛으로 인한 관능적 문제 등 여러 단점이 있다. 이를 해결하기 위해서 나노캡슐의 이용이 요구되고 있는데, 나노캡슐(nanoencapsulation)이란 캡슐 직경이 수십에서 수백 nm의 미세한 입자로 매우높은 흡수 및 생체 이용률을 갖고 있으며, 높은 생산수율로 유통 및 저장 중에도 매우 안정하다. 따라서 나노캡슐기술은 향료, 영양성분 등의 불안정한 물질이 외부환경, 빛, 산소, 수분으로부터 보호하여 손실을 줄이고, 반응성이 큰 물질을 격리시키고, 독성, 냄새, 맛을 은폐시키는 등의 목적으로 이용되고 있다. 본 실험은 키토올리고당을 나노캡슐화하여 우유에 첨가시 저장 기간 동안 안정성과 우유의 점도 및 색의 변화를 알아보고 관능적 특성변화를 알아보는데 그 목적이었다.

재료 및 방법

본 실험에서 사용된 core material인 키토올리고당을 (주) 태평양화학으로부터 제공받고 coating material인 PGMS(polyglycerol monostearate) (주) 일신유화로부터 제공받아 PGMS를 증류수와 1:1로 혼합하여 80℃에서 녹인 후 5, 10, 15, 20g 취하여 50ml의 증류수와 혼합하여 55℃의 온도에서 녹인 후 각각 1g의 키토올리고당을 첨가하여 혼합하였다. 그리고 0.05%의 Teen-60이 용해된 5℃의 분산액에 W-300 spray gun(Wagner Spray Tech. Co., Markdorf, Germany)으로 PGMS와 혼합한 키토올리고당을 분무하여 캡슐화 하였다. 분무 후 24,900×g에서 10분간 원심분리 후 나노캡슐을 취하였다. 혈중 콜레스테롤을 저하시키는 기능성 우유를 실험을 위해 콜레스테롤을 흡착제인 β-cyclodextrin(β-CD) 1%를 우유에 첨가하고, 10℃의 교반온도, 800 rpm의 교반속도, 10분의 교반시간으로 조건을 맞추어 stirring을 한 후, 72×g에서 10분간 원심분리하여 β-CD를 분리하였다. 나노캡슐의 수율을 측정하기 위하여 키토올리고당을 glucosamine으로 분해하였으며, 분해된 시료는 비색법을 이용하여 흡광도 530nm에서 정량

하였다. 점도측정은 Brookfield viscometer (Model LVDV I+, Version 3.0, Stoughton, MA, USA)를 사용하였으며, control과 콜레스테롤을 제거한 시료 우유에 미세캡슐한 키토올리고당, 나노캡슐하지 않은 키토올리고당 0.5, 1, 1.5, 2% 시료를 4℃에서 spindle 2로 100rpm으로 측정하였다. 색도측정은 Hunter 색차계 (Minolta CT-310, Osaka, Japan)를 사용하였으며, control과 콜레스테롤을 제거한 우유에 나노캡슐한 키토올리고당, 나노캡슐하지 않은 키토올리고당 0.5, 1, 1.5, 2% 처리하여 L, a, b-values를 측정 하였다. 최대의 수율로 키토올리고당을 나노캡슐화 하여 증류수, 콜레스테롤이 제거된 우유 각각 100ml에 넣은 후 4, 20, 30℃와 4, 10, 15℃의 저장온도에서 25일과 15일간 저장하는 동안에 나노캡슐의 유리된 키토올리고당을 흡광도 530nm에서 정량하였다. 나노캡슐한 키토올리고당과 나노캡슐 되지 않은 키토올리고당을 0.5, 1, 1.5, 2% 농도별로 콜레스테롤이 제거된 우유에 첨가하여 저장 기간별 15일로 저장 후 뚫은 맛과 쓴맛에 대한 감도와 키토올리고당의 첨가 시 누런 정도, 기타 이취, 점도, overall 등의 관능적 특성을 측정하기 위하여 관능검사를 실시하였다. 관능검사 요원 10명이 검사에 임하였으며, 관능적 특성의 평가는 7점법으로 하였고, 결과는 ANOVA 및 Duncan의 다범위 검정과 최소유의차 검정으로 통계 처리하였다.

결과 및 고찰

나노캡슐화의 수율

본 실험에서 나노캡슐의 크기는 40~80nm이었으며, PGMS: chitoooligosaccharide의 비율이 10:1일 경우 88.08%로 최고의 수율의 결과를 나타내었다. 실험 결과 PGMS의 함량이 증가할수록 수율은 감소하였다. Kawk 등²⁾의 보고에 의하면 PGMS로 철분을 5:1로 coating했을때 75%의 최고의 수율을 나타내었다. 이러한 결과는 미세캡슐화 수율에 core material과 coating material의 함량 비율이 영향을 미치고 core material이 미세캡슐화 수율에 영향을 준다고 사료된다.

점도 측정

키토올리고당을 나노캡슐하여 콜레스테롤이 제거된 우유에 0.5% 첨가한 우유의 점도는 0.79cps로 시유의 점도 0.75cps와 유사함을 보였다. 그러나 나노캡슐하지 않은 키토올리고당을 콜레스테롤이 제거된 우유에 첨가했을 경우 1, 1.5, 2%의 첨가시 30.27, 43.00, 49.30cps로 본래의 우유의 점도를 잃어버리는 결과를 보였다. 김 등³⁾에 의하면 키토올리고당의 점도를 키토올리고당의 저분자화로 저하시켜 식품에 첨가시키려고 했으나 식품에 첨가하기 전과 동일한 점도를 얻기가 어려운 것으로 보고되었다. 키토올리당 나노캡슐 0.5% 첨가시에는 첨가 전과 동일한 점도를 나타내는 것으로 관찰되었다 (Table 1).

색도 측정

나노캡슐한 시료의 L-value는 나노캡슐의 양의 증가함에 따라 L-value의 감소함을 보였지만 시유와 유사한 값을 나타내었다. a-value는 키토올리고당 나노캡슐의 양이 0.5, 1, 1.5, 2%로 증가함에 따라 1.14, 2.14, 2.44, 3.19로 증가하였고 나노캡슐 하지 않은 키토올리고당의 시료는 0.5, 1%의 경우는 4.04,

5.89로 점차 증가하였으며, 1.5, 2%일 때는 시료의 색이 진해 측정이 불가능하였다. b-value는 나노캡슐한 시료는 시유와 비슷한 값을 나타내었고 나노캡슐하지 않은 시료는 시유의 b-value보다 낮은 값을 나타내었다 (Table 2).

Table 1. Effect of viscosity on different concentrations of nanoencapsulated chitoooligosaccharide in cholesterol removed milk¹

Treatment	Concentration (%)	Viscosity (cps)
Control ²	0	0.75 ^g
Uncapsulated	0.5	3.24 ^e
	1	30.27 ^c
	1.5	43.00 ^b
	2	49.30 ^a
Encapsulated ³	0.5	0.79 ^g
	1	1.34 ^f
	1.5	1.59 ^f
	2	3.88 ^d

¹ Means of triplicates. Means with same letter are not significantly different. (P < 0.05)

² Market milk stored at 4°C for 1day .

³ Nanoencapsulated chitoooligosaccharide by polyglycerol monostearate.

Table 2. Effect of color on different concentrations of nanoencapsulated chitoooligosaccharide in cholesterol removed milk¹

Treatment	Concentration(%)	L-value	a-value	b-value
Control ²	0	5.7 ^a	0.02 ^f	3.49 ^a
Uncapsulated	0.5	2.5 ^f	4.04 ^b	1.56 ^f
	1	1.6 ^g	5.89 ^a	0.79 ^g
	1.5	NA ⁵	NA	NA
	2	NA	NA	NA
Encapsulated ³	0.5	5.3 ^b	1.14 ^e	3.25 ^b
	1	4.9 ^c	2.14 ^d	2.87 ^c
	1.5	4.4 ^d	2.44 ^d	2.75 ^d
	2	4.0 ^e	3.19 ^c	2.54 ^e
SEM		0.001	0.15	0.001

¹ Means of 5 replicates. Means with same letter are not significantly different. (P < 0.05)

² Market milk stored at 4°C for 1day.

³ Nanoencapsulated chitoooligosaccharide by polyglycerol monostearate.

⁴ NA : not available due to too dark samples.

나노캡슐의 유리량 측정

키토올리고당을 나노캡슐한 시료들이 증류수에서 저장기간에 따라 4, 20, 30°C에서 10일까지 2mg

씩 유리량이 증가하는 모습이 보이고 15, 20, 25일은 소폭으로 증가하였다. 4, 20, 30℃의 온도 모두에서는 유리량이 변화가 없으므로 온도에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 키토올리고당을 나노캡슐화하여 콜레스테롤을 제거한 우유에 첨가하여 나노캡슐의 유리량을 살펴보았다. 우유에 첨가한 나노캡슐도 저장기간에는 유리량의 증가량을 보였으나 온도에는 큰 영향을 미치지 않는 결과를 보여주었다 김 등⁽⁴⁾은 40℃에서 ω-3계 지방산으로 미캡슐한 결과 95% 이상 안정성을 보였고, Magee 등⁽⁵⁾은 유지방으로 캡슐 제조시 33℃이하의 열처리를 요하는 것으로 나타났다. 나노캡슐은 coating material의 종류에 따라 온도의 안정성이 다른 것으로 사료된다.

관능 검사

나노캡슐시 짙은 맛, 쓴맛, 누런 정도, 점도는 1.5%의 농도까지 나노캡슐의 농도가 증가하여도 유의적 차이를 보이지 않았으며, 저장기간이 지남에도 변화가 일어나지 않았다. 그러나 2%의 농도와 나노캡슐을 하지 않은 키토올리고당은 농도가 증가할수록 짙은 맛, 쓴맛, 누런 정도, 점도가 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 그러나 기타 이취는 나노캡슐한 시료뿐만 아니라 키토올리고당 0.5%의 농도에서도 시유와 유의적 차이를 보이지 않았다.

요 약

본 연구는 키토올리고당이 우유에 첨가되었을 때에 색과 점도에 영향을 미치는 것을 방지하기 위하여 키토올리고당을 나노캡슐화하여 우유에 첨가하여 그 변화를 연구하였다. 혈중 콜레스테롤의 저하 기능이 있는 키토올리고당은 우유 첨가 시 원래의 특성을 변형시키나 나노캡슐 첨가시에는 88.08%의 높은 수율을 나타내며 0.5% 첨가시 점도와 색에 유의적 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 키토올리고당 나노캡슐은 온도에 크게 영향 받지 않으며 저장기간이 동안에(증류수 25일, 우유 15일) 캡슐의 감소가 크지 않는 것으로 나타났다. 관능 평가시에는 나노캡슐 1.5%의 농도까지 시유와 유의적 차이를 느끼지 못하였다. 실험 결과, 키토올리고당의 우유 적용시 적색화와 점도 저하를 나노캡슐 적용을 통해 해결하고 나노캡슐의 저장에 따른 안정성이 온도에 안정한 물질이라 판단된다. 또한 나노캡슐을 우유에 적용시 관능적으로도 긍정적으로 평가되었다. 결과적으로 키토올리고당의 나노캡슐화는 우유에 적용이 가능하여 이화학적 및 관능적인 면에서 혈중 콜레스테롤 저하 기능성 우유로 가능성을 시사하였다.

참고문헌

1. Sugano, M. et al. (1980). *The American Journal of Clinical Nutrition*, 33 : 787-793
2. Kwak, H. S. et al. (2003). *J. Agric. Food Chem.*, 51 : 7770-7774
3. Kim, D. H. et al. (2000). *Food Sci. Biotechnol.*, 9(2) : 111-115
4. 김철현, et al. (1996). *Korean J. Food Sci. Technol.*, 28(4) : 743-749
5. Magee, E. L. JR. et al. (1980). *J. Dairy Sci.*, 64 : 616-621