

# 나노 기술을 이용한 기능성 우유 및 유제품의 개발 연구

곽 해 수

세종대학교 식품공학과



# 나노 기술을 이용한 기능성 우유 및 유제품의 개발 연구

곽해수  
세종대학교 식품공학과

## 1. 서 론

나노기술(nanotechnology; NT)은 나노미터(nm) 크기의 구조를 만들고 그 성질을 연구하여, 이들을 마음대로 다룰 수 있는 능력을 말한다. 1나노미터는 10억분의 1( $10^{-9}$ ) 미터로서 10Å과 같으며, 머리카락 굵기의 십 만분의 1( $10^{-5}$ )의 크기에 불과하다. 고대 그리스어로 ‘난쟁이’란 의미인 나노의 세계는 대략 1nm에서 1 $\mu$ m(1000nm) 사이의 크기를 가지는 범위를 뜻하지만, 그 경계가 명확한 것은 아니다. 예를 들면, 탄소원자가 0.1nm이고 DNA가 10nm인 것을 생각하면 나노의 세계는 원자보다는 조금 크다고 볼 수 있다<sup>1)</sup>.

그런데 이렇게 극도로 미세한 세계에 전 인류의 관심이 쏠리는 이유는 무엇일까? 그 이유는 나노물질은 그 특성이 화학적 조성뿐만 아니라 입자의 크기와 모양에 따라 달라지며, 이의 응용 가능성이 매우 다양하기 때문이다. 나노물질들은 전자산업의 소형화, DNA 서열 측정, 광정보 저장, 초고속정보통신 계통, 태양에너지 전환 등에 응용이 가능하고, 고분자 복합재, 코팅, 촉매, 화장품, 식품, 의약/진단 그리고 건강 등 많은 분야에서 나노물질에 대한 새로운 응용이 계속되고 있다<sup>1)</sup>.

나노기술의 응용분야를 구분해 보면, 물리, 화학, 재료, 전자 등 모든 기술이 함께 해서 만들어질 수 있는 융합적 기술, 다양한 산업분야에 활용할 수 있고 그 파급효과가 높은 기반기술, 자연으로부터 배우고 자연에 접근하는 환경친화적 기술, 그리고 발전방향을 예측할 수 없을 정도로 가능성이 많은 신생 및 창조기술로 생각할 수 있다. 나노기술의 응용분야를 더 세분화하면 Fig. 1에서와 같다.

최근에는 나노기술의 일부인 나노캡슐(nanocapsule) 기술을 이용한 의약품, 화장품, 식품 등에서 각종 상품들이 우리 주변에서 발전해 왔으며, 특히 식품산업 분야에서도 나노와 식품가공 기술이 접목되어 부가가치를 향상시키는 산업으로 시작이 되고 있다. 그러나 우리나라에서는 나노기술의 중요성이 인식되어 지난 2002년 12월 26일에 ‘나노기술개발촉진법’이 공포되었으나, 아직 이에 대한 연구는 매우 초보적인 단계에 있다. 그래서 나노기술의 응용을 위한 과학적, 기술적 그리고 산업적 차원에서 기반조성이 절실하게 필요하다.

최근에 식품과 의약품의 사이에 있는 기능성 식품이 발전하기 시작하여 그 중요성이 매우 급진전하

고 있으며, 21세기의 식품의 발전방향은 기능성 식품임이 분명하다. 그런데 기능성 식품은 식품의 원료 자체가 기능성 성분을 많이 함유하는 경우도 있지만, 대부분의 경우에는 다양한 출처에서 기능성 물질을 가공식품에 적절히 첨가하는 것이 일반적이다. 이렇게 사용되는 기능성 물질의 크기가  $\mu\text{m}$  수준인데, 이것을  $\text{nm}$ 의 크기로 만드는 나노 분체화를 하므로써 기능을 더 발전시킬 수도 있고, 또 미지의 기능이 나타날 수도 있으며, 최근에는 독성물질, 무기물질도 나노 크기에서는 영양분이 될 수 있다는 것이 알려지고 있다. 그리고 기능성 물질의 맛, 색깔, 점도 등 여러 요인들이 특정한 가공식품에 직접 이용되는데 문제가 있는 경우가 많다. 이때 문제를 해결하는 기술이 캡슐화(encapsulation)인데, 미립자 상태의 유용물질(기능성 물질)을 피복물질(coating material)로 싸는 크기에 따라 macro, micro, nano 캡슐로 구분된다. 캡슐화는 내부물질을 빛, 산소, 수분 등의 외부환경으로부터 자외선, 산화 등에 의한 영양분의 파괴 및 손실을 예방하고 제품의 안정성을 향상시켜 영양적 효과가 있으며, 이미, 이취를 masking 하는 것이 가능하여 식품산업에 적용이 매우 효과적이다. 또한 캡슐화된 기능성 물질은 pH가 낮은 위(stomach)에서 기능이 보호되고 작은창자의 pH에서 방출되어 기능성 물질의 기능을 저하시키지 않도록 하여 안정성이 높은 기능성 식품의 품질을 유지하게 한다. 캡슐형 기능성 제품은 유산균에 처음 사용되어 유음료, 치약, 화장품 등의 생활용품과 의료, 의약품, 향료, 색소, 접착제, 세제 등 생활 산업 여러 부문에 사용이 확산되어가고 있다(Fig. 2)<sup>2)</sup>.

최근에 식품분야에서 주로 사용되는 캡슐화 기술은 미세 캡슐화(microencapsulation)이며, nano/microencapsulation인 캡슐 직경이 수십 나노에서 수백 마이크로미터로 발전하고 있는데, 이는 흡수 및 생체 이용율이 매우 높으며 원하는 부위에서 기능성 물질이 서서히 방출되는 등 기능과 목적에 따라 선택이 가능하다. 그래서 유가공 산업분야에서도 유산균을 비롯하여 다양한 기능성 물질 또는 영양분의 캡슐화 기술이 응용되기 시작하였다<sup>2)</sup>.

따라서 본고에서는 앞으로 나노기술을 유가공산업에 적용하여 부가가치를 향상시키는 기능성 유제품의 발전에 밑거름이 되기를 바라는 의미에서, 최근에 수행된 우유 및 유제품에 나노 및 미세캡슐 기능

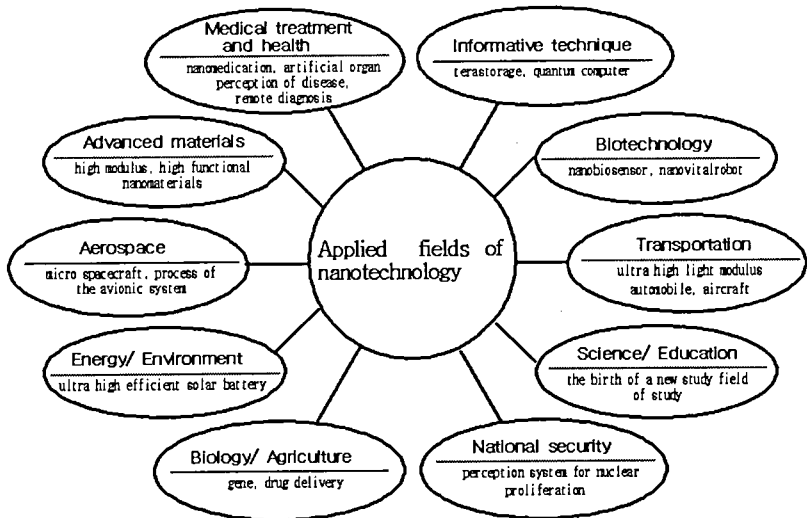


Fig. 1. The various applicable fields of nanotechnology.

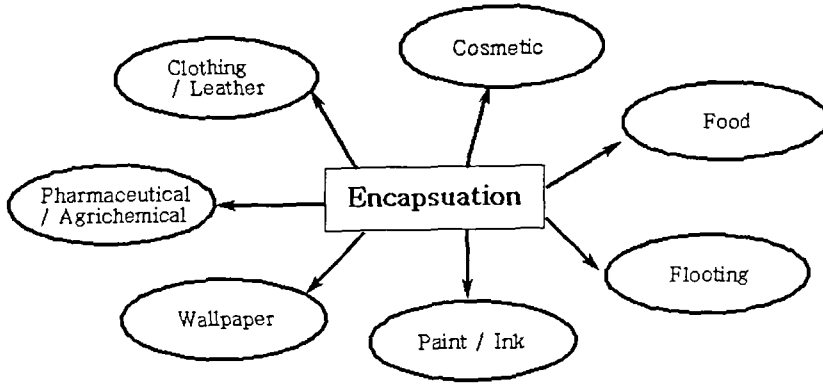


Fig. 2. Various fields of adaptation for encapsulation.

성 물질의 적용에 대한 연구 결과를 고찰하고자 한다.

## 2. 유당분해효소의 캡슐화

우유는 영양소가 다른 식품에서 보다 풍부하고 또한 거의 완전한 자연식품으로 알려져 왔지만, 우유의 탄수화물인 유당(lactose)을 소장에서 소화 흡수시키기 위해서는 유당분해효소인  $\beta$ -D-galactosidase가 결정적인 역할을 한다. 그런데 유전적인 요인이나 환경적 요인 등 여러 요인에 의하여 이 효소가 결핍되어 우유의 소화를 원만하게 시키지 못하는 것을 유당불내증(lactose intolerance)라고 하며, 이러한 현상이 문제가 되는 사람이 전 세계 인류의 2/3에 달하고, 우리나라 성인의 경우도 80%를 상회한다고 알려져 있다. 그래서 유당불내증을 해결하려는 연구가 오래 전부터 진행되어 왔는데, 만족할 만한 결과는 아직 수행되지 못한 실정이다. 이 연구의 초기에는 우유의 가공 시 유당분해효소를 첨가하여 가공 중 유당이 glucose와 galactose로 가수분해되어 우유의 당도가 4배 이상 높아져서 결과적으로 소비자들이 거부하는 락토우유가 미국의 뉴욕에서 개발되었고, 그 후에 유럽, 일본에서, 그리고 우리나라에서도 1984년 서울우유에서 이 락토우유를 개발했지만 실패하였다. 그래서 미국에서 최근에는 이 효소를 tablet으로 만들어서 우유팩에 부착하여 우유를 마실 때 이것을 함께 복용하도록 개발되었지만, 이것 역시 소비자들이 불편함을 느껴 성공하고 있지 못하였다. 그래서 최근 미국에서 주로 판매되고 있는 제품은 UF(ultra filtration) 기술을 이용하여 유당만 선택적으로 제거한 후 우유의 당도를 적절히 조절한 것인데, 소비자의 대부분이 성인과 노인층이며, 이들의 건강을 위해서는 우유에 풍부한 칼슘을 섭취하는 것이 중요하지만 우유에 유당이 결여되면 칼슘을 빠로 이행시키는 능력이 매우 떨어져 우유를 마시는 효과가 문제된다<sup>3)</sup>.

그래서 위의 개발품들의 결점들을 보완하는 가장 바람직한 방법은 유당분해효소를 캡슐화 하는 것이다. 단맛의 변화가 없고 유당은 그대로 유지하면서 첨가된 이 효소가 위(stomach)에서는 활성이 보호되고 소장에서는 유당을 분해하여 우유가 원만하게 소화 흡수될 수 있게 하는 가장 효과적인 개발이 가능하다. 이 효소의 캡슐화 연구에 관하여 살펴보면, macro 캡슐화는 가능한 것으로 나타났지만, 제품의 가치가 높지 못한 결점이 있기 때문에, 최근에 micro 캡슐화 연구가 심도 있게 수행되었다. 이 연구의 결

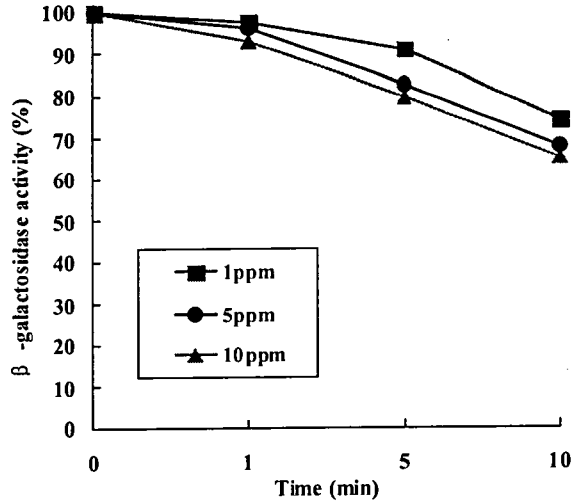


Fig. 3. Effect of ozone treatment on the activity of microencapsulated lactase made by polyglycerol monostearate in dispersion fluid<sup>1</sup>.

Means of triplicate

<sup>1</sup>0.05% polyethylene sorbitan monosterate (Tween-60) solution.

과 지방산 ester가 코팅제로 효과적이었으며, polyglycerol monostearate(PGMS)와 medium-chain triacylglycerol (MCT)이 침전 방지, 저장성, 안정성, 관능적 특성 등에서 매우 양호하였다<sup>4)</sup>. 이렇게 수행된 효소의 미세 캡슐은 우유의 가공 과정 중 열처리 이전에 첨가 시 캡슐이 깨지기 때문에 살균 후에 적용해야 하므로 이 캡슐을 비열처리 방법인 오존이 가장 효과적인 것으로 관찰되었으며, 이 미세 캡슐 제조시 밖에 남아있는 효소의 불활성화를 실험한 결과, 오존처리의 최적조건으로 오존농도를 10ppm으로 10분간 처리 시 90%가 불활성화 되었으며, 캡슐된 효소의 활성도는 오존농도 10ppm, 10분 처리 시 약 70%의 활성도를 유지하였다(Fig. 3)<sup>5)</sup>.

그리고 이렇게 처리 된 캡슐효소를 우유에 적용하여 저장 동안의 당도를 관능적으로 실험한 결과, 8

Table 1. Sensory score of sweetness in milk containing  $\beta$ -galactosidase microcapsule during storage for 12days at 5°C<sup>1</sup>

Microcapsule concentration(%)	Storage period(day)				
	1	3	5	8	12
0 <sup>2</sup>	1.0 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>
2	1.0 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	1.12 <sup>ab</sup>	1.38 <sup>b</sup>
4	1.0 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	1.38 <sup>b</sup>	1.63 <sup>bc</sup>	1.75 <sup>c</sup>
SEM			0.12		

<sup>1</sup>Sweetness scoring: 1:none, 2:slight, 3:moderate, 4:slightly strong, 5:strong.

Means of 8 replicates. Means in column without the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

<sup>2</sup>Control: commercial market milk.

일 저장에서 control과 차이가 없었다(Table 1)<sup>5)</sup>. 그래서 미세 캡슐 효소를 제조 후 남은 효소를 위하여 수 세과정 없이 사용이 가능하게 되었다. 그 다음의 과제로는 우유에 적용된 캡슐이 체내에서 안정성이 있는지를 *in vitro* 실험한 결과, 낮은 pH(2~5)에서는 15% 이하의 캡슐이 터졌으며 높은 pH(6~8)에서는 거의 70%까지 효소가 방출되어 위에서는 효소가 활성도를 높게 유지하며, 소장에서는 가수분해가 되어 소화 흡수가 용이한 것으로 관찰되었다<sup>6)</sup>.

이상에서와 같이 유당분해효소를 미세 캡슐하여 우유에 적용하는 것이 가능한 것으로 판명되었다. 그리고 인체실험에 대한 연구는 조만간에 진행될 예정이며, 유당분해효소의 nano 캡슐화 연구는 현재 진행 중이다.

### 3. 철분의 캡슐화

앞에서 언급한 바와 같이, 우유는 영양소가 풍부한 식품이지만, 미량성분인 철분(iron) 함량이 매우 적어(0.53mg/l), 일일권장량은 성별과 연령에 따라 차이가 있지만 10~18mg의 범위에 전혀 미치지 못하고 있다. 철분이 결핍되면 빈혈(anemia)에 걸리게 되는데, 어린이, 청소년, 월경을 하는 여자들의 경우에 전 세계적으로 철분 섭취량이 부족한 현상이다. 그래서 우유에 철분을 강화해야 할 필요가 있지만, 철분을 식품에 직접 첨가하면 철분이 ferrous와 ferric 형태로 전환되면서 지방 산화가 발생하여 식품의 품질을 저하시키고, 색의 변화와 이미, 이취가 발생하고, 침전이 일어나며, 우유에 내재하는 lipase의 작용으로 유리지방산이 생성되어 지방 산화가 발생하고, 이로 인하여 인체에 해로운 성분들이 생성될 수 있다<sup>7)</sup>. 또한 우유에 함유된 여러 무기질과 상호작용에 의하여 철분의 생 이용성(bioavailability)이 낮아질 가능성도 있으며, 비타민(vit. A, carotene, ascorbic acid 등)의 손실도 발생하게 된다. 이와 같이 여러 가지 문제가 놓여있기 때문에 최근까지 우유 및 유제품에 철분을 강화하는 과제가 해결되지 못한 실정이었다. 이와 같은 문제를 해결하려는 연구가 최근에 집중적으로 수행되었는데, 이에 관련된 기술은 유당분해효소의 연구에서와 같이, 철분을 캡슐화 하는 것이다. 이 연구의 결과를 살펴보면<sup>8)</sup>, 코팅제로 PGMS, 핵심물질로 ferric ammonium sulfate를 사용하여 5:1의 비율로 하였을 때, 캡슐 크기는 평균 5 $\mu$ m였으며(Fig. 4), 캡슐의 수율이 70%였고, 증류수에 첨가하여 4 $^{\circ}$ C에서 저장 3일에 12%의 철분이 방출되었다.

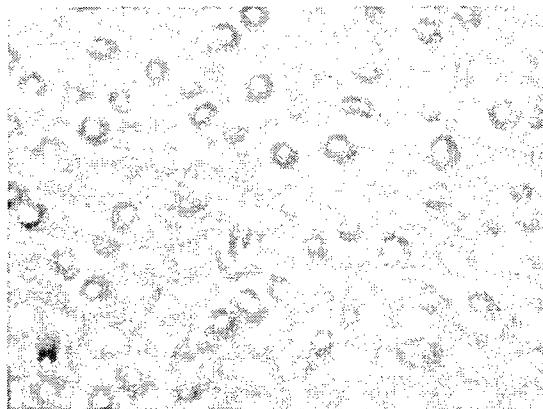


Fig. 4. Photomicrograph of microencapsulated iron with polyglycerol monostearate.

The photograph was taken at 1,000  $\times$  magnification.

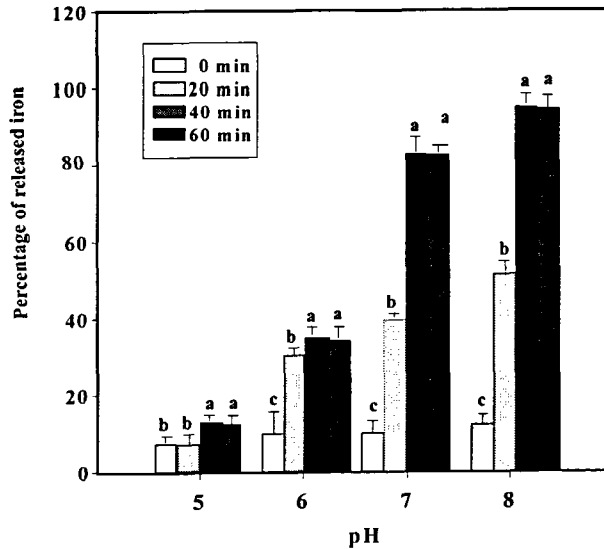


Fig. 5. Effect of different pHs on iron release from microcapsules incubated in simulated gastric condition *in vitro*.  
 Coating material : Polyglycerol monostearate, Core material : Ferric ammonium sulfate.  
 Simulated gastric fluid contained pepsin and adjusted to different pHs with HCl and NaOH at incubated at 37°C for 60 min. Each bar represents an average of three trials.  
 Each bar indicates a standard deviation and bar with different letters are significantly different ( $p < 0.05$ ).

산화도를 위한 TBA가 캡슐철분 강화우유는 control과 유사하였으며, *in vitro* 실험에서 낮은 pH (3~6)에서는 5% 이하의 캡슐이 터졌고, 높은 pH (8)에서는 96%까지 철분이 방출되어 소화 흡수가 용이하게 되었다(Fig. 5). 관능검사 결과에서는 control과 매우 유사한 결과가 나왔으며, 일반적으로 철분의 생이용도는 매우 낮아서 비헴철의 경우에 10% 정도인데, 캡슐화할 경우에는 30%로 향상되어 철분을 우유에 강화하기에 적합한 결과가 관찰되었다<sup>8)</sup>. 결과적으로 우유와 유제품에 철분을 강화할 수 있는 기술이 확립되어 빈혈 예방과 치유에 도움이 될 수 있게 되었으며, 이 기술을 다른 식품, 의약품, 동물사료 등에 응용이 가능할 것이다.

#### 4. 비타민 C의 캡슐화

우유에는 비타민 C(ascorbic acid)가 소량(2mg/100g) 있으나 일일권장량(50mg)에는 매우 부족하며, 또한 우유의 살균 공정에서 저온 장시간 살균(LTLT)에서는 20%가 소실되지만 UHT 처리시에는 거의 소실되기 때문에 비타민 C의 강화가 절실하게 필요하다. 그러나 비타민 C는 매우 불안정하고 열처리 외에도 pH, 산도, UV 등에 의해 쉽게 파괴되며, 이는 또한 산이 매우 강해서 신냄새(sourness)의 이취가 심하고, 또한 우유에 첨가 시 우유의 맛과 pH의 변화, 그리고 우유 단백질의 응고까지 야기시킬 수 있기 때문에 지금까지 비타민 C를 우유와 유제품에 강화시키려는 연구가 거의 이루어지지 못했다. 그러나 비타민 C는 불안정하여 쉽게 산화되는 성질이 있기 때문에 식품에서 항산화제로 많이 사용되고 있다. 이와 같은 성질 때문에 비타민 C는 산화형인 3가의 ferric 철을 환원형인 2가의 ferrous 철로 환원하므로



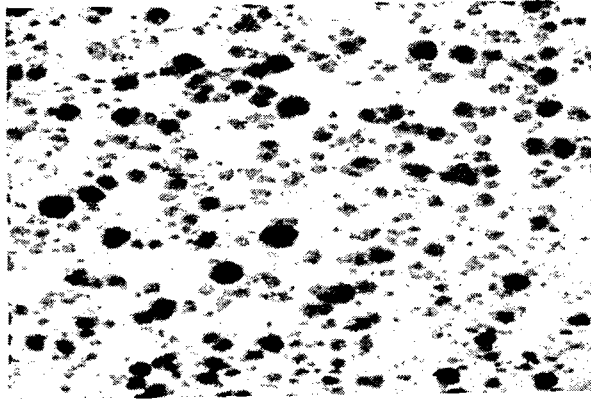


Fig. 6. Electrophotograph of vit C nanoencapsulation.

\*The range of nanocapsules are from 40 to 80 nm.

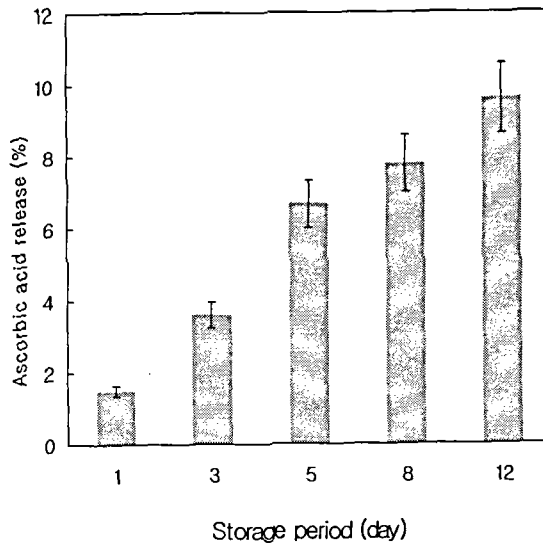


Fig. 7. The release of ascorbic acid from microcapsules at 4°C during 12day storage.

써 장내에서 철의 흡수를 돕는다. 그래서 여러 가지 해결되지 못한 문제들을 해결하고 또한 체내에서 철의 생이용도를 증가시키는 기술이 캡슐화이며, 최근에 이에 관한 연구가 집중적으로 수행되었는데, 그 결과를 알아보면 다음과 같다<sup>9-11)</sup>. 캡슐화 실험에서는 MCT와 비타민 C를 15:1의 비율로 했을 때 캡슐의 수율이 95%로 매우 높았고, 캡슐의 크기는 40~80nm로 매우 작았다(Fig. 6). 그리고 이 비타민 C 나노캡슐을 우유에 첨가하여 12일 동안 저장시 안정성 실험에서 비타민 C의 방출이 증가되어 12일에는 8% 정도로 소량이 관찰되었다(Fig. 7)<sup>9)</sup>.

또한 이 시료의 산화도(TBA)의 측정결과 대조군과 그의 동일한 수준으로 낮았으며, 관능검사의 결과 sourness 등 이취가 거의 감지되지 않았다<sup>9)</sup>. 그리고 코팅제로 PGMS를 사용한 실험에서도 MCT의 경우와 유사하였다<sup>10)</sup>. 이렇게 제조된 비타민 C의 나노캡슐이 강화된 우유의 체내에서 안정성 여부를 관

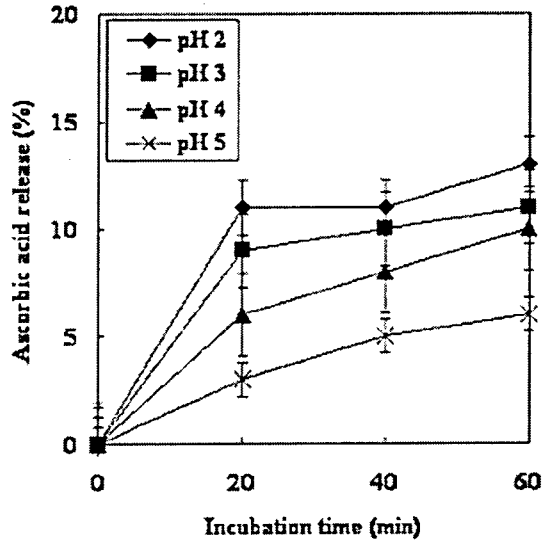


Fig. 8. The ascorbic acid release from microcapsules made with MCT in a simulated-gastric fluid during 60 min incubation.

찰하기 위하여 1시간 동안 *in vitro* 실험한 결과, MCT로 코팅한 캡슐을 사용 시 pH 2에서는 1.32%, pH 5에서는 6.3%의 비타민 C가 방출되었으며, PGMS 사용시에는 9.5~16.0%가 방출되어 MCT가(Fig. 8) 더 안정한 것이 관찰되었다. 그리고 pH 8에서는 MCT가 94.7%(Fig. 9), PGMS가 83.8%의 비타민 C가 방출되어 작은창자에서 비타민 C가 철분의 흡수를 돕고, 또한 비타민 C 자체의 흡수도 매우 효과적인 것으로 관찰되었다<sup>11)</sup>.

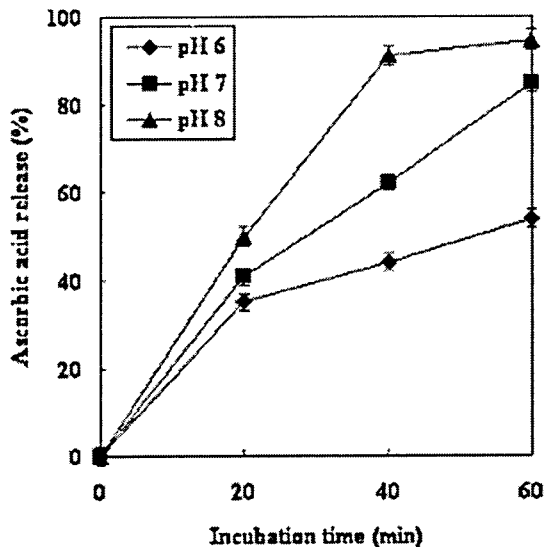


Fig. 9. The ascorbic acid release from microcapsules made with MCT in a simulated-intestinal fluid during 60 min incubation.

Table 2. Mean values of serum iron, total binding capacity, and transferrin saturation with microencapsulated iron and/or ascorbic acid added milk intake

Treatments	Serum iron ( $\mu\text{g}/100\text{ml}$ )	Total iron binding capacity ( $\mu\text{g}/100\text{ml}$ )	Transferrin saturation (%)
Control <sup>2</sup>	78 $\pm$ 22	395 $\pm$ 72	19 $\pm$ 5
Trt 1 <sup>3</sup>	89 $\pm$ 24	358 $\pm$ 75	24 $\pm$ 4
Trt 2 <sup>4</sup>	106 $\pm$ 27	337 $\pm$ 71	31 $\pm$ 3
Trt 3 <sup>5</sup>	119 $\pm$ 30	279 $\pm$ 51	42 $\pm$ 6

<sup>1</sup>Means of 5 replicates. Means in a column without the same letter are different ( $p < 0.05$ ).

<sup>2</sup>Control: no addition of iron or ascorbic acid.

<sup>3</sup>100 ppm uncapsulated iron added.

<sup>4</sup>100 ppm microencapsulated iron added.

<sup>5</sup>100 ppm microencapsulated iron and 250 ppm microencapsulated by ascorbic acid made by MCT.

그리고 위의 연구결과를 이용하여 비타민 C가 철분의 생이용성 증진에 얼마나 효과적인지를 관찰하기 위하여 나노캡슐 비타민 C를 첨가한 철분 강화우유를 20~25세의 여대생 15명에게 실시한 실험의 결과는 Table 2에서와 같다<sup>11)</sup>. Serum iron(SI)이 체내에서 캡슐하지 않은 철분을 섭취했을 때 대조군에 비해 14%, 캡슐한 철분이 30%, 캡슐한 철분과 캡슐한 비타민 C에서 53%나 증가되었다. 그리고 TIBC(total iron binding capacity)는 transferrin에 내재되어 있는 free iron binding site의 수와 관련된 것으로 철분 결핍 시 TIBC가 빠르게 증가하고 철분 섭취의 수치가 비례적으로 감소하는데, 대조군에서의 수치를 100%로 할 때 캡슐하지 않은 철분 첨가시 90%, 캡슐철분에서 85%, 캡슐철분과 캡슐비타민 C 첨가시 70%로 감소하였다. 또한 TS(transferrin saturation) 측정에서 TS가 15% 이하이면 철분 결핍성 빈혈 단계, 30%면 철분 결핍단계, 35  $\pm$  15%면 정상적인 단계인데, 본 실험에서 control은 TS가 19%로 철분결핍

Table 3. Changes of viable cells of *Streptococcus thermophilus* in microencapsulated iron fortified drink yogurt stored at 4 °C for 20 day storage

	Storage period (days)				
	0	5	10	15	20
	(cfu/ml)				
Trt. 1 <sup>1</sup>	2.2 $\times 10^8 \pm 0.1^a$	2.4 $\times 10^8 \pm 0.3^a$	2.4 $\times 10^8 \pm 0.3^a$	2.4 $\times 10^8 \pm 0.1^a$	2.4 $\times 10^8 \pm 0.1^a$
Trt. 2	2.2 $\times 10^8 \pm 0.2^a$	2.5 $\times 10^8 \pm 0.4^a$	2.2 $\times 10^8 \pm 0.1^a$	2.3 $\times 10^8 \pm 0.3^a$	2.2 $\times 10^8 \pm 0.2^a$
Trt. 3	2.6 $\times 10^8 \pm 0.1^a$	2.4 $\times 10^8 \pm 0.2^a$	2.4 $\times 10^8 \pm 0.2^a$	2.1 $\times 10^8 \pm 0.3^a$	2.3 $\times 10^8 \pm 0.2^a$
Trt. 4	2.5 $\times 10^8 \pm 0.1^a$	2.3 $\times 10^8 \pm 0.1^a$	2.3 $\times 10^8 \pm 0.2^a$	2.2 $\times 10^8 \pm 0.2^a$	2.6 $\times 10^8 \pm 0.0^a$
Trt. 5	2.3 $\times 10^8 \pm 0.4^a$	2.4 $\times 10^8 \pm 0.3^a$	2.2 $\times 10^8 \pm 0.2^a$	2.3 $\times 10^8 \pm 0.3^a$	2.2 $\times 10^8 \pm 0.1^a$

<sup>1</sup> I.DY; II.DY-I; III.DY-MI; IV.DY-MI-C; V.DY-MI-MC.

<sup>2</sup> Within the same column means with different superscripts are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

성 빈혈단계, 캡슐하지 않은 철분강화 시 빈혈이 약간 개선되었으며 캡슐철분과 캡슐비타민 C 강화시 TS가 40% 이상으로 정상단계로 회복되었다<sup>1)</sup>.

Table 4. The production of neutral volatile flavor compounds in microencapsulated iron and/or L-ascorbic acid fortified Cheddar cheese ripened at 7°C for 7 mo<sup>1</sup>

Treatment	Ripening period(mo)	Acetaldehyde	Acetone	2-Butanone	Ethanol	2-Heptanone
		(ppm)				
C <sup>2</sup>	0	0.08 <sup>c</sup>	6.7 <sup>a</sup>	1.18 <sup>b</sup>	3.39 <sup>c</sup>	2.79 <sup>b</sup>
	1	0.18 <sup>b</sup>	6.68 <sup>a</sup>	1.19 <sup>b</sup>	6.40 <sup>c</sup>	2.86 <sup>b</sup>
	3	0.21 <sup>b</sup>	6.94 <sup>a</sup>	1.38 <sup>b</sup>	116.80 <sup>ab</sup>	2.78 <sup>b</sup>
	5	0.47 <sup>a</sup>	6.86 <sup>a</sup>	1.63 <sup>b</sup>	170.30 <sup>a</sup>	2.72 <sup>b</sup>
	7	0.50 <sup>a</sup>	6.93 <sup>a</sup>	1.74 <sup>b</sup>	182.00 <sup>a</sup>	2.88 <sup>b</sup>
I <sup>3</sup>	0	0.07 <sup>c</sup>	6.71 <sup>a</sup>	1.20 <sup>a</sup>	5.54 <sup>c</sup>	2.82 <sup>b</sup>
	1	0.21 <sup>b</sup>	7.71 <sup>a</sup>	1.56 <sup>a</sup>	5.50 <sup>c</sup>	2.77 <sup>b</sup>
	3	0.20 <sup>b</sup>	6.74 <sup>a</sup>	1.69 <sup>a</sup>	73.77 <sup>b</sup>	2.68 <sup>b</sup>
	5	0.50 <sup>a</sup>	6.83 <sup>a</sup>	1.60 <sup>a</sup>	78.69 <sup>b</sup>	3.12 <sup>b</sup>
	7	0.62 <sup>a</sup>	6.84 <sup>a</sup>	1.69 <sup>a</sup>	96.25 <sup>b</sup>	3.12 <sup>b</sup>
M.I <sup>4</sup>	0	0.13 <sup>c</sup>	6.68 <sup>a</sup>	1.18 <sup>b</sup>	4.77 <sup>c</sup>	2.79 <sup>b</sup>
	1	0.23 <sup>b</sup>	6.80 <sup>a</sup>	1.18 <sup>b</sup>	3.86 <sup>c</sup>	2.73 <sup>b</sup>
	3	0.34 <sup>ab</sup>	6.85 <sup>a</sup>	2.96 <sup>a</sup>	50.11 <sup>c</sup>	2.94 <sup>b</sup>
	5	0.41 <sup>a</sup>	6.77 <sup>a</sup>	1.32 <sup>b</sup>	127.70 <sup>ab</sup>	4.04 <sup>a</sup>
	7	0.52 <sup>a</sup>	6.87 <sup>a</sup>	1.42 <sup>b</sup>	134.13 <sup>ab</sup>	3.00 <sup>b</sup>
MIUC <sup>5</sup>	0	0.16 <sup>b</sup>	6.78 <sup>a</sup>	1.19 <sup>b</sup>	12.00 <sup>a</sup>	2.94 <sup>b</sup>
	1	0.33 <sup>ab</sup>	6.75 <sup>a</sup>	2.33 <sup>a</sup>	41.07 <sup>b</sup>	2.92 <sup>b</sup>
	3	0.23 <sup>b</sup>	6.73 <sup>a</sup>	2.50 <sup>a</sup>	79.55 <sup>b</sup>	2.81 <sup>b</sup>
	5	0.18 <sup>b</sup>	6.91 <sup>a</sup>	1.96 <sup>b</sup>	126.33 <sup>ab</sup>	2.71 <sup>b</sup>
	7	0.26 <sup>b</sup>	6.79 <sup>a</sup>	2.20 <sup>a</sup>	132.65 <sup>ab</sup>	2.96 <sup>b</sup>
MIMC <sup>6</sup>	0	0.07 <sup>c</sup>	6.68	1.19 <sup>b</sup>	4.63 <sup>c</sup>	2.78 <sup>b</sup>
	1	0.20 <sup>b</sup>	6.78 <sup>a</sup>	2.05 <sup>a</sup>	5.63 <sup>c</sup>	2.86 <sup>b</sup>
	3	0.35 <sup>ab</sup>	6.83 <sup>a</sup>	1.22 <sup>b</sup>	104.55 <sup>ab</sup>	2.65 <sup>b</sup>
	5	0.27 <sup>b</sup>	6.79 <sup>a</sup>	1.82 <sup>b</sup>	109.17 <sup>ab</sup>	2.70 <sup>b</sup>
	7	0.35 <sup>ab</sup>	6.92 <sup>b</sup>	1.98 <sup>b</sup>	116.21 <sup>ab</sup>	2.52 <sup>b</sup>

<sup>1</sup>Means within column by the same capital letter are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

<sup>2</sup>C: control, <sup>3</sup>I: iron added, <sup>4</sup>M.I.: microencapsulated iron added.

<sup>5</sup>MIUC: microencapsulated iron and uncapsulated L-ascorbic acid added.

<sup>6</sup>MIMC: microencapsulated iron and microencapsulated L-ascorbic acid added.

우유에 강화하기 위하여 캡슐화한 철분과 비타민 C를 요구르트에 강화하여 저장기간에 캡슐화의 효과를 관찰하였다. 우선 요구르트의 pH가 4.2로 되는데 요구되는 발효시간에 영향을 미치지 않았으며, 산화도 측정을 위한 TBA에서도 대조군과 비교하여 거의 차이가 없었고, 점도와 관능검사에서도 매우 양호하였다. 그리고 저장 기간 동안 유산균 수도 대조군과 차이를 보이지 않았다(Table 3)<sup>12)</sup>.

철분과 비타민 C의 캡슐을 체다치즈에도 강화하여 숙성 중에 변화하는 이화학적 및 관능검사를 하였다. 7℃에서 7개월 동안 숙성하면서 체다치즈의 TBA를 측정한 결과 캡슐하지 않은 철분의 강화 때는 TBA가 매우 높게 나타났지만 캡슐 첨가 때는 대조군과 거의 동일하였고, 중요한 향미성분인 short-chain fatty acid의 생성에서도 거의 동일하였다. 또한 향미성분의 생성에서도 양호하였으며(Table 4), 이미, 이취 등 관능검사와 조직에서도 이상 현상이 관찰되지 않아 캡슐화 철분과 비타민 C를 체다치즈에 강화가 가능한 것으로 관찰되었다<sup>13)</sup>.

이상에서 보는 바와 같이 철분 강화가 비타민 C까지 강화하므로써 심각한 빈혈상태를 정상적인 단계로까지 발전시킬 수 있는 나노 캡슐 기술의 적용이 중요한 역할을 한 것으로 판단되며, 이와 같은 연구결과를 직접 산업화한 우유가 현재 소비자들의 빈혈문제를 예방, 치유하는데 역할을 하고 있다.

## 5. 이소플라본의 캡슐화

이소플라본(isoflavone)은 식물성 여성호르몬(phytoestrogen)으로 활력은 약하지만 에스트로젠과 화학적 구조가 매우 유사하여, 에스트로젠의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그리고 이소플라본은 여러 기능이 입증되었는데, 특히 폐경기 여성들이 에스트로젠의 생성이 급격히 감소되어 칼슘을 뼈로 이행시키는 능력이 매우 감소되는데, 이때 에스트로젠을 칼슘이 많은 우유에 첨가하므로써 이 흡수 효과가 가능하고, 또한 에스트로젠은 혈중 콜레스테롤을 저하시키는 기능도 확인이 되었다. 최근 우유 및 유제품에서 콜레스테롤을 제거하는 기능성 제품의 개발 연구에 관심이 집중되고 있으며, 이 연구의 하나로  $\beta$ -cyclodextrin에 의한 콜레스테롤 제거가 90% 이상 가능하게 되었으나, 우유의 지방산 중 lauric, myristic, palmitic acids가 약 40% 포함되어 있는데, 이 산들이 혈중 콜레스테롤을 증가시키기 때문에 제품의 콜레스테롤 제거만으로는 혈중 콜레스테롤을 저하시키지 못한다. 그래서 이소플라본을 우유에 적용시켜서 혈중 콜레스테롤의 저하 효과를 위한 연구를 수행하였는데<sup>14)</sup>, 우선 이소플라본이 이취와 색깔의 문제가 있어서 캡슐화를 하였다. 코팅제를 MCT로 하여 이소플라본과 비율이 15:1일 때 캡슐의 수율이 70% 나왔으며, 캡슐의 크기는 2~5 $\mu$ m로 되어 우유에 첨가가 적당하였다. 또한 이 시료를 저장 중(12일) 관능검사한 결과, 색깔, 이미, 이취 등이 대조군과 매우 유사하게 나타났으며(Table 5), 저장성 검사에서 3일간 4℃ 저장시 8%의 캡슐이 터졌으며, *in vitro* 실험에서는 40분 동안 처리시 낮은 pH(2~5) 범위에서는 4.0~9.3%의 이소플라본이 방출되었으나 높은 pH(8)에서는 87.6%나 방출되어 안정성이 양호하였다.

이소플라본이 혈중 콜레스테롤을 저하시키는지에 관한 동물실험(Table 6)에서 혈중 콜레스테롤 총 함량은 실험군이 대조군에 비하여 50% 정도로 생성이 감소되었으며, 총 지방량의 생성에서도 대조군에서는 20% 증가하였으나 실험군에서는 4% 정도 감소하는 경향을 보여 전체적으로 혈중 콜레스테롤을 저하하는 기능이 관찰되었다<sup>14)</sup>. 그래서 이소플라본을 미세캡슐하여 콜레스테롤 제거 우유에 첨가

Table 5. Sensory scores of microencapsulated isoflavone fortified milk during storage at 4 °C for 12 days<sup>1</sup>

Storage period (day)	Condition of fortification	Sensory description				
		Color	Off-flavor	Bitterness	Astringency	Off-taste <sup>2</sup>
0	Control <sup>3</sup>	5.0 <sup>ab</sup>	5.0 <sup>efg</sup>	5.0 <sup>f</sup>	5.0 <sup>f</sup>	5.0 <sup>f</sup>
	Uncapsulated	5.1 <sup>ab</sup>	5.5 <sup>defg</sup>	6.2 <sup>abcd</sup>	6.5 <sup>bcd</sup>	6.4 <sup>bcd</sup>
	Encapsulated	5.1 <sup>ab</sup>	4.8 <sup>fg</sup>	5.6 <sup>cdef</sup>	5.7 <sup>def</sup>	6.0 <sup>de</sup>
3	Control	4.9 <sup>b</sup>	4.9 <sup>efg</sup>	5.4 <sup>def</sup>	5.2 <sup>ef</sup>	5.2 <sup>ef</sup>
	Uncapsulated	5.1 <sup>ab</sup>	5.9 <sup>cde</sup>	6.8 <sup>ab</sup>	6.9 <sup>abc</sup>	6.9 <sup>bc</sup>
	Encapsulated	5.0 <sup>ab</sup>	4.9 <sup>efg</sup>	6.1 <sup>bcde</sup>	6.0 <sup>cde</sup>	6.1 <sup>cd</sup>
6	Control	5.0 <sup>ab</sup>	4.7 <sup>g</sup>	5.1 <sup>f</sup>	5.0 <sup>f</sup>	5.2 <sup>ef</sup>
	Uncapsulated	5.3 <sup>ab</sup>	5.5 <sup>defg</sup>	6.1 <sup>bcde</sup>	6.5 <sup>bcd</sup>	6.5 <sup>cd</sup>
	Encapsulated	5.4 <sup>ab</sup>	5.4 <sup>defg</sup>	5.8 <sup>cdef</sup>	6.0 <sup>cde</sup>	6.3 <sup>cd</sup>
9	Control	5.2 <sup>ab</sup>	5.4 <sup>defg</sup>	5.2 <sup>ef</sup>	5.4 <sup>ef</sup>	5.8 <sup>def</sup>
	Uncapsulated	5.4 <sup>ab</sup>	7.0 <sup>ab</sup>	6.2 <sup>abcd</sup>	6.8 <sup>abc</sup>	8.0 <sup>a</sup>
	Encapsulated	5.2 <sup>ab</sup>	5.8 <sup>defg</sup>	6.4 <sup>abc</sup>	6.6 <sup>bcd</sup>	7.5 <sup>ab</sup>
12	Control	5.3 <sup>ab</sup>	6.2 <sup>bcd</sup>	5.9 <sup>bcdef</sup>	5.5 <sup>ef</sup>	6.4 <sup>cd</sup>
	Uncapsulated	5.6 <sup>a</sup>	7.7 <sup>a</sup>	7.1 <sup>a</sup>	7.6 <sup>a</sup>	8.3 <sup>a</sup>
	Encapsulated	5.3 <sup>ab</sup>	6.6 <sup>bc</sup>	7.1 <sup>a</sup>	7.1 <sup>ab</sup>	7.7 <sup>ab</sup>

<sup>1</sup>Means of 10 replicates. Means in a column by the same letter are not significantly different ( $P < 0.01$ ).

The scale of each score : 1=very slight, 2=slight, 3=slight-moderate, 4=moderate, 5=moderate-strong, 6=strong and 7=very strong.

<sup>2</sup>Tastes except for bitter and astringency.

<sup>3</sup>Control : Market milk at 4 °C for 12day storage.

Table 6. Effects of experimental diets with chitooligosaccharide added and cholesterol-reduced milk on the change of blood triacylglycerol, total cholesterol and high density lipoprotein in rats fed for 16 weeks<sup>1</sup>

Treatment	Total CH		TG		HDL	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
	(mg/dL)					
Control <sup>2</sup>	120.8 <sup>b</sup>	166.0 <sup>a</sup>	45.8 <sup>a</sup>	51.0 <sup>a</sup>	41.8 <sup>a</sup>	53.3 <sup>a</sup>
CO <sup>3</sup>	105.8 <sup>b</sup>	160.4 <sup>a</sup>	44.3 <sup>a</sup>	47.6 <sup>a</sup>	36.7 <sup>b</sup>	63.7 <sup>a</sup>

<sup>1</sup>Means in a column with the same letter are not significantly different ( $P < 0.05$ ).

<sup>2</sup>Milk with no chitooligosaccharide addition no cholesterol removal.

<sup>3</sup>Chitooligosaccharide added cholesterol reduced milk (50mg/day).

하여 제조한 제품이 기능성 우유로서의 가치가 있을 것으로 기대된다. 그리고 이 물질이 첨가된 우유의

폴다공증 예방에 대한 연구는 진행 중이다.

## 6. 키토올리고당의 캡슐화

키토올리고당(chitooligosaccharide) 역시 혈중 콜레스테롤 흡착능력이 있으며, 혈청, 혈장 및 간장 콜레스테롤과 지방수준을 저하시키는데 효과가 있는 기능성 물질로 알려져 있다. 그리고 키토올리고당은 키토틴과 키토산보다 식품에 이용하기에 좋은 형태로 개선되었지만, 우유에 적용하기에는 색깔, 점도,

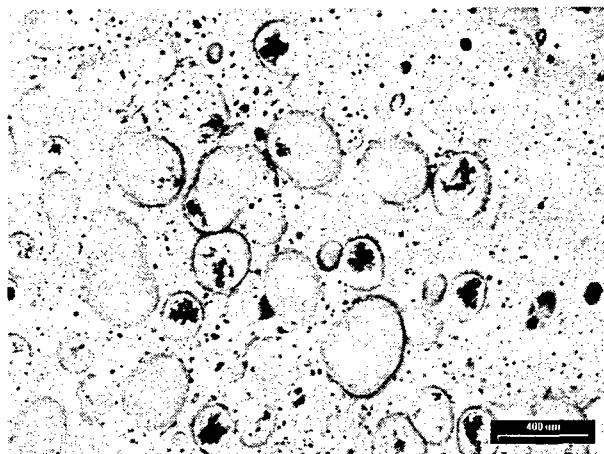


Fig. 10. Photomicrograph of microencapsulated chitooligosaccharide with polyglycerol monostearate. The photograph was taken at 50 x magnification.

Table 7. Effect of viscosity on different concentrations of nanoencapsulated chitooligosaccharide in cholesterol removed milk<sup>1</sup>

Treatment	Concentration (%)	Viscosity (cps)
Control <sup>2</sup>	0.0	0.75 <sup>g</sup>
Uncapsulated	0.5	3.24 <sup>e</sup>
	1.0	30.27 <sup>c</sup>
	1.5	43.00 <sup>b</sup>
	2.0	49.30 <sup>a</sup>
	Encapsulated <sup>3</sup>	0.5
	1.0	1.34 <sup>f</sup>
	1.5	1.59 <sup>f</sup>
	2.0	3.88 <sup>d</sup>

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

<sup>2</sup>Market milk stored at 4°C for 1day.

<sup>3</sup>Nanoencapsulated chitooligosaccharide by polyglycerol monostearate.

이미, 이취의 단점이 있기 때문에 이를 캡슐화 할 필요가 있다. 그래서 캡슐화 연구를 하여 관찰된 결과를 살펴보면<sup>15)</sup>, PGMS와 키토올리고당의 비율을 10:1로 했을 때 88%의 수율이 나왔고, 캡슐의 크기 범위는 50~200 $\mu$ m로 비교적 크게 나타났다(Fig. 10). 이와 같은 결과는 이 당의 높은 점성 때문인 것으로 예측된다. 그러나 미세캡슐 키토올리고당을 우유에 첨가하여 저장기간 동안의 점도는 대조군과 매우 유사하였으며(Table 7), 색도, 이미, 이취의 문제가 캡슐화로 해결이 되었다. 또한 이 캡슐을 이용한 우유의 저장동안의 안정성도 양호하였으며, 동물실험의 결과 HDL 콜레스테롤의 증가가 대조군에 비하여 실험군에서 46%의 증가율을 보여 혈중 콜레스테롤 저하의 기능도 효과적인 것으로 관찰되었다<sup>15)</sup>.

위의 실험에서와 같이 키토올리고당을 캡슐화 하므로써 콜레스테롤 제거 우유에 적용시켜 기능성 우유의 개발이 또한 가능할 것으로 기대된다.

## 7. 결 론

지금까지 캡슐화 기술을 이용하여 기능성 물질과 영양소를 우유 및 유제품에 접목시켜 기능성 제품의 개발이 가능하도록 연구한 결과를 정리해 보았다. 본고에서 언급한 캡슐화 연구의 내용은 기능성 제품의 극히 일부이며, 단지 캡슐화 기술이 기능성 유제품의 개발에 적용 가능하다는 것을 시사한 수준에 불과하다고 생각된다. 앞으로는 나노기술에 더 다양한 기능성 물질을 응용하여 기능성 유제품의 발전에 기여될 수 있을 것으로 기대되며, 캡슐화 기술뿐만 아니라 나노분체화를 이용하여 다양한 기능성이 부여된 기능성 물질이 개발될 수 있고, 식품첨가물이 아닌 물질에서도 새로운 기능성이 발견되어 기능성 식품의 발전이 가속화 될 가능성도 있을 것이다. 머지 않은 장래에는 기능성 식품이 나노식품(nanofood)으로 발전될 것으로 예측된다.

앞으로도 유제품의 연구에 나노기술이 융합된다면 기능적인 면에서 부가가치가 향상된 기능성 제품 시대가 되어, 유가공 산업과 낙농산업의 발전에 전기를 마련할 수 있을 것이고, 또한 인류에게 건강하게 장수할 수 있도록 기여할 것으로 기대되며, 이 작은 연구결과들이 기능성 유제품의 연구에 도움이 되기를 바라는 마음이다.

## 8. 참고문헌

1. 나노기술응용연구회 자료집. 2003. 나노기술개론. 보건의료기술연구 개발사업(세종대학교).
2. 김동명, 광혜수. 2004. 나노식품 소재와 나노기능성 유제품 개발의 가능성. 한국유가공기술과학회지 22(1) : 1-12.
3. 광혜수. 2003. 이용성 증진을 위한 기능성 우유 및 유제품의 개발. 한국유가공기술과학회지 21(1) : 13-22.
4. Kwak, H. S., Ihm, M. R. and Ahn, J. 2001. Microencapsulation of  $\beta$ -galactosidase with fatty acid ester. J. Dairy Sci. 84(7) : 1576-1582.
5. Kwak, H. S., Lee, J. B. and Ahn, J. 2002. Treatment of microencapsulated  $\beta$ -galactosidase with ozone : Effect on enzyme and microorganism. Asian-Aust. J. Anim. Sci. 15(3) : 596-601.



6. Kwak, H. S., Kwon, S. H., Lee, J. B. and Ahn, J. 2002. *In vitro* stability of  $\beta$ -galactosidase microcapsules. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* 15(12) : 1808-1812.
7. 양경미, 곽해수. 2002. 우유 및 유제품의 철분강화와 미세캡슐기술의 응용. *한국유가공기술과학회지.* 20(2) : 1-11.
8. Kwak, H. S., Yang, K. M. and Ahn, J. 2003. Microencapsulated iron for milk fortification. *J. Agric. Food Chem.* 51 : 7770-7774.
9. Lee, J. B., Ahn, J. and Kwak, H. S. 2003. Microencapsulated ascorbic acid for milk fortification. *Arch. Pharm. Res.* 26(7) : 575-580.
10. Lee, J. B., Ahn, J., Lee, J. and Kwak, H. S. 2004. L-Ascorbic acid microencapsulated with polyacylglycerol monostearate for milk fortification. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 68(3) : 495-500.
11. Lee, J. B., Ahn, J., Lee, J. H. and Kwak, H. S. 2003. The microencapsulated ascorbic acid release *in vitro* and its effect on iron bioavailability. *Arch. Pharm. Res.* 26(10) : 874-879.
12. Kim, S. J., Ahn, J., Seok, J. S. and Kwak, H. S. 2003. Microencapsulation iron for drink yogurt fortification. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* 16(4) : 581-587.
13. Kwak, H. S., YJu, S. H., Ahn, J., Ahn, J. and Lee, S. 2003. Microencapsulated iron fortification and flavor development in Cheddar cheese. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* 16(8) : 1205-1211.
14. Jeon, B. J., Kim, N. C. and Kwak, H. S. 2004. Microencapsulated isoflavone to apply into milk. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* (in process).
15. Choi, H. J., Ahn, J. and Kwak, H. S. 2004. Microencapsulated chitooligosaccharide for milk and blood HDL-cholesterol improving effect. *J. Food Sci.* (in process).