

식물 유래 다당류/단백질 기반 마이크로캡슐/에멀전 제조 및 평가

최 유리·임 형준·이 존 환·오 성 근*†

(주)아모레퍼시픽 기술연구원, *한양대학교 화학공학과
(2015년 15년 11월 2일 접수, 2015년 11월 15일 수정, 2015년 11월 28일 채택)

Preparation and Evaluation of Microcapsule/Emulsions via the Electrostatic Interactions of Polysaccharide and Protein

Yu Ri Choi, Hyung Jun Lim, John Hwan Lee, and Seong Geun Oh*†

Amorepacific Corporation R&D Center, 314-1, Bora-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17074, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi-do 15588, Korea

(Received November 02, 2015; Revised November 15, 2015; Accepted November 28, 2015)

요약: 본 연구에서는 다당류와 단백질의 이온 결합으로 구성된 마이크로캡슐 및 에멀전을 제조하여 다당류, 단백질의 비율에 따른 마이크로캡슐과 에멀전의 안정도를 평가하였으며, 마이크로캡슐의 내부 오일도 종류별로 실험하였다. 에멀전 입도를 줄여 안정도를 높여주기 위해 고압유화기를 이용하여 에멀전을 제조하였으며 내부 담지 물질로 코엔자임 Q10 안정화를 관찰한 결과 대조군 대비 역가 하락이 없었다. 석유 유래 계면활성제가 아닌 천연 유래 원료만으로 안정한 마이크로캡슐 제조에 성공한 것이다. 광학현미경, 투과전자현미경을 이용하여 마이크로캡슐 및 에멀전의 물리적 안정도를 관찰하고 에멀전의 구조분석을 하였으며, 입자의 표면전위 측정을 통하여 pH 조절에 의해 제조되는 다당류/단백질 마이크로캡슐의 제조 메커니즘을 설명한다.

Abstract: A novel microcapsule/emulsions for cosmetics was studied. Our present studies demonstrate that the biopolymer-stabilized microemulsion composed of polysaccharide and protein can encapsulate and stabilize remarkably coenzyme-Q10 (Q10). Polysaccharide and protein complex were incorporated in the microcapsule in order to reinforce the physical strength of the microspheres. We compared the long-term stability of the activity of Q10 in biopolymer-stabilized microemulsion. There was no noticeable negative effect on the activity of Q10. Optical microscope (OM) and transmission electron microscope (TEM) showed that microcapsules were spherical and had a smooth surface. Consequently, the polysaccharide/protein emulsion produced in this study may be beneficial in improving the emulsion stability and the protection capability of labile substances.

Keywords: biopolymer, soy protein, polysaccharide/protein complexes, electrostatic interactions, emulsion stabilization

1. 서 론

화장품 분야에서 에멀전은 피부를 보호하고 적절한 유분을 공급하기 위해 널리 사용되었으며 제약 분야에서 특정 효능을 지닌 약물을 전달하기 위해서 이용되었다. 섞이지 않는 두 상을 두 상에 다 친화력이 있거

나 약하지만 섞이는 물질을 이용하여 하나의 액상으로 분산시켜주는 것을 에멀전이라 한다. 여기서 사용되는 섞이지 않는 두 상을 이어주는 물질에는 계면활성제가 전통적으로 사용되고 있으며 기존에는 석유 유래의 계면활성제들이 많았다. 화장품에 사용하는 활성 성분의 안정도를 향상시키기 위해서 합성 고분자 캡슐을 이용하기 시작했으며 양친매성을 가지고 다양하게 조절 가능한 고분자 연구가 활발히 진행되었다[1]. 계면의 막

† 주 저자(e-mail: zzyuri@amorepacific.com)
call: 031)280-5929

이 내상의 성분을 외부의 자극으로부터 막아주어 불안정한 물질, 역가가 떨어지는 것을 지연 또는 막아준다. 그러나 계면활성제나 합성 물질의 세포 독성, 피부 자극, 환경적인 문제로 인해 최근에는 기존 석유 유래 합성 계면활성제, 고분자들을 천연 유래 물질로 대체하려는 노력이 계속되고 있다. 그중 하나가 먹을 수 있는 바이오폴리머와 단백질 복합체로 구성된 콜로이드 안정화 시스템이다. 다당류/단백질 마이크로캡슐은 종래 석유 유래 합성고분자나 계면활성제에 의해 안정화시켰던 유화제형의 활성 성분들을 천연 유래 성분들로 안정화시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한 캡슐의 제조 과정에 있어서, 유기용매를 별도로 사용하지 않기 때문에 제조가 간편하고 친환경적이다. 아울러, 다당류/단백질 마이크로캡슐은 하드한 마이크로캡슐이 아닌, 하이드로겔과 같은 소프트한 마이크로캡슐로써 효능성분의 안정화를 추구할 수 있고 효능성분의 효과 발휘에 있어서 유용하다. 마이크로캡슐은 pH에 따라 안정한 입자가 가역적으로 생성되고 와해되는 특징을 가져서 pH 민감성 전달체로 사용될 수 있다는 장점이 있다. 다당류 및 단백질 캡슐이 간단하고 편리하게 제조 가능하며 담지한 물질의 안정성을 크게 증가시켜 내부 담지 물질의 산화 및 부패를 방지할 수 있다.

식품 업계에서는 천연 고분자인 polysaccharide/protein complex를 이용하여 일종의 캡슐을 제조하는 연구가 진행되었다[1]. 단백질의 구조를 보면 친수기와 소수기가 공존하는데 일부의 소수성 부분이 오일과 물의 계면에 위치하고 나머지 부분은 물에 존재한다. 또 계면에 위치하지 못한 단백질들은 연속상인 물에 존재하며 에멀전 입자의 합일을 막아주는 역할을 한다. 1 ~ 3 wt%의 단백질이 에멀전의 안정화에 도움을 준다고 보고되었다[2]. 에멀전에 이용되는 단백질로는 카제인, 밀 단백질, 젤라틴, 콩단백질이 있다. 그중 에멀전 안정화 효과가 가장 뛰어난 카제인은 주로 식품산업에서 분산제/유화제 등으로 사용이 되며 이와 관련된 논문이 있다 [2]. 콩단백질의 경우 다당류는 연속상에 녹아 점도를 조절하여 에멀전에 안정화를 도와주는 역할을 한다. 예로는 xanthan gum, alginates, carrageenans, hyaluronan, chitosan이 있다. 단백질과 결합할 수 있는 gum arabic, hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), galactomannans, pectin이 있다. 그중 하나인 펙틴은 식물 유래의 다당류로써 식품/화장품 등에 부형제/점증제 등으로 사용된다

[3]. 다당류와 단백질은 공유 또는 이온 결합을 형성하여 계면을 안정하게 만들고 결합 없이도 점도, 입자 계면의 특성 변화로 에멀전 제조가 가능하다. Biopolymer particle을 제조하기 위해 대표적인 단백질이나 다당류를 설명했다. 단백질/다당류/기타 성분들을 선정하는데 그 성분의 입자형성 능력, 최종 생성된 입자의 조건에 다른 입도/전하/안정도 등의 물리화학적 특징, 윤리적 문제, 사용 편의성이 동시에 고려되어야 한다. 특히 아미노산들로 구성된 단백질 선정에 있어서 크게 물리화학적 특징과 정전기적 특징이 함께 고려되어야 하며 식물 유래의 단백질을 선정하였다.

에멀전은 O/W, W/O, O/W/O, W/O/W로 나뉘고 입자의 사이즈가 작을수록 안정하다고 알려져 있다. 나노 에멀전은 투명하며 입자 사이즈 80 nm 이상이 되면 탁해진다. 에멀전의 입자는 depletion, bridging flocculation으로 합일될 수 있다. Biopolymer (polysaccharides/proteins)는 flocculation과 coalescence를 예방하는 역할을 한다. 먼저 biopolymer gel은 입자의 움직임을 감소시키고 연속상의 점도를 높이는 역할을 한다. 또 입자간 반발력과 입자 표면의 고분자 chain의 입체장으로 합일이 어렵다. 그러므로 biopolymer로 제조된 에멀전의 안정도는 고분자 농도, pH, 이온 세기에 영향을 받는다. 대부분의 biopolymer들은 물에 녹고 O/W 에멀전의 형태를 가지는 경우가 많다. Biopolymer를 이용하면 전통적인 에멀전의 형태와 차별화되는 O/W/W 에멀전 제조가 가능하다. 이 현상은 물리화학 특성으로 해석되는데 아미노산·단백질 등 양쪽성 전해질에서 분자의 전하는 용매의 pH에 의해서 가장 뚜렷하게 변화한다. 따라서 이들 용액의 전기이동현상에서 용질입자 또는 분자의 이동도는 pH와 관계가 있으며, 적당한 pH에서 이동도가 0이 된다. 이때의 pH를 양쪽성 전해질의 등전점이라고 한다(isoelectronic point, pI). 전체적인 단백질의 net charge가 각각 양이온성 음이온이 된다[1]. 수용액에서는 매질의 pH가 일정한 값보다 작아져서 산성이 되면, 보통 아미노기가 보다 많이 수소 이온을 얻어 양이온이 된다. 반대로 pH가 일정한 값보다 커져서 알칼리성이 되면 카복시기가 강하게 이온화하여 음이온이 된다[1]. 펙틴의 경우 pH 3 (pH < pI)에서 pH 7 (pH > pI)에서 가진다. 단백질/다당류 시스템은 pH를 등전점 이하로 내려줘야 단백질 입자 표면에 펙틴이 흡착하게 된다. 이렇게 형성된 biopolymer emulsion은

한 달 정도 지속된다[3,4]. 혼합 수용액상에서 pH를 중성에서 산성으로 떨어뜨리면 단백질의 net charge가 음이온성에서 양이온성으로 변화하며 정전기적 결합으로 complex가 형성된다[5]. O/W 타입의 에멀전을 제조하기 위해 pH 조절을 통해 펙틴으로 에멀전 입자를 코팅해주고 고압유화기로 에멀전 입자의 크기를 줄여주었다.

본 연구에서는 식물유래 단백질과 다당류를 이용하여 마이크로캡슐과 에멀전을 제조했고 다양한 종류의 단백질 중에서 콩단백질을 선정하였다[6]. 기존 연구결과들 중에 단백질/다당류의 콤플렉스를 통해 입자나 에멀전을 제조해보았던 결과들은 찾아볼 수 있지만, 본 연구에서는 다양한 오일에 대한 유화 안정도와 더불어 제조된 에멀전에 코엔자임 Q10을 도입하여 안정화 효과를 확인해 보았다. 실험을 통하여 펙틴/콩단백질의 함량에 따른 마이크로캡슐과 여기서 도출된 적절한 비율의 원료조합으로 안정한 마이크로캡슐을 제조할 수 있었으며, 마이크로캡슐 내에 여러 가지 오일을 도입해보고 평가하여 입자 코어에 오일상을 가지는 에멀전 타입의 마이크로캡슐을 제조했다. 마이크로캡슐들의 광학현미경 이미지 확보하였으며, 화장품 활성 성분 중 코엔자임 Q10을 캡슐의 오일상에 담지하여 안정도를 평가해 보았다.

석유 화학 유래의 계면활성제 등 다른 것들 보다 식물 유래의 성분으로 에멀전, 캡슐을 제조하는 방법은 자연주의를 표방하는 시대의 흐름과도 맞다. 또한 다당류 단백질의 마이크로캡슐 제조는 식품 분야 뿐만 아니라 화장품 분야에 사용될 수 있다는 가능성을 볼 수 있었고 다양한 내부 활성성분의 도입으로 활성이 쉽게 떨어지는 성분의 안정화를 도울 수 있을 것이다. 본 연구에서 다루었던 다당류/단백질 기반 시스템과 더불어 다양한 천연유래 안정화캡슐 내지는 신규 유화 시스템의 개발이 필요할 것이다.

2. 재료 및 실험

2.1. 시약

본 연구에서 다당류/단백질 기반 캡슐을 제조하기 위해 69 ~ 74%의 카르복실기가 메틸에스터기로 치환된 high-methoxy pectin (HMP, 펙틴) (Genu Pectin, CP Kelco, Denmark)과 isolated soy protein (ISP, 콩단백질)

(Fuji Pro NT, Jilin Fuji Protein)를 사용하였다. 업체에서 받은 콩단백질 파우더 자체는 물에 녹지 않는 부분도 포함이 되어있어 일정량을 증류수에 분산 시킨 후 원심분리기를 통해 부유물 및 침전물을 제거하여 물에 녹거나 나노 스케일로 자기회합을 하는 부분들만 취해서 실험에 사용했다. pH 조절을 위해 1 N NaOH (Aldrich, USA) 수용액과 1 N citric acid (Aldrich, USA) 수용액을 이용했다.

내부 오일상으로 에스터계 오일로 cetyl ethylhexanoate (C. E. H., Aldrich, USA), 트리글리세라이드계 오일로 capryloyl salicylic acid (CSA, Aldrich, USA), 실리콘계 오일로 dimethicone (DC200 100cs, Aldrich, USA), 하이드로카본계 오일로 hydrogenated polyisobutylene (panalene L14E, Aldrich, USA)를 사용했다. 코엔자임 Q10 (Aldrich, USA)을 활성도를 비교하여 다당류/단백질 캡슐의 특성을 확인하는데 사용했다.

2.2. 다당류/단백질 마이크로 캡슐 제조

다당류와 단백질로 이뤄진 마이크로캡슐은 산성 조건에서 양전하를 가지는 단백질과 음전하를 가지는 다당류와의 결합으로 안정하게 제조될 수 있다. 마이크로입자의 제조방법은 다음과 같다. 펙틴 분말을 물에 교반하면서 용해시켜 3% 수용액을 제조하였다. pH가 낮으므로 NaOH를 추가하여 pH 7 부근으로 맞춰 펙틴 3% 수용액을 준비하였다. 이후 사용되는 펙틴 3% 수용액과 원심분리로 정제한 콩단백질 1.8% 수용액을 중량 비율별로 혼합(1 : 1 / 2 : 1 / 4 : 1)하여 혼합수용액을 만들어 교반시켜 주었다. 혼합액을 일정속도로 계속 교반시켜주면서 1 N citric acid 수용액을 천천히 가해 pH를 5부근으로 낮춰주면 콩단백질 나노입자 표면의 음전하들이 줄어들면서 상대적으로 높아지는 양전하들과 펙틴의 음전하와 복합체를 형성하게 됨으로써 마이크로캡슐이 생성된다[5,7,8].

제조된 고분자 마이크로입자의 형태 및 입자크기를 평가하기 위하여 각각 광학현미경(BX50, Olympus, Japan), 투과전자현미경(Tecnai-12, Philips, Netherland)으로 관찰하였다.

2.3. 오일을 함유하는 펙틴/콩단백질 에멀전 제조

콩단백질 수용액 대신에 콩단백질을 계면활성제로

Table 1. Composition of Microcapsule Containing Q10

Components	Unit (wt%)
Q10	1
CSA	10
Pectin 3% solution	25
Soy protein 1.8% solution	25
Water	to 100

써 사용한 O/W 에멀전 형태의 수용액을 사용하였다. ISP 수용액에 일정량의 오일을 투입하면서 1차 O/W 에멀전을 제조하였다. 1차 유화를 하고 난 뒤 펙틴 수용액을 첨가하여 혼합물을 만들고 citric acid 수용액을 천천히 가해주면서 pH를 4 ~ 5 사이로 낮춰주면 콩단백질로 생성된 유화입자 표면의 양전하와 펙틴의 음전하가 정전기적 결합을 하여 복합체를 형성하게 되면서 콩단백질로 1차 유화된 오일코어를 가지면서 펙틴이 코팅된 에멀전이 제조된다. 제조 직후 입도를 줄여 유화안정도를 높여주기 위하여 최종적으로 고압유화기 (APV 2000, Rannie Dx95, Korea)를 사용하여 1000 bar로 4 cycle을 처리하였다[8]. 오일은 총 4종류로 제조해 보았으며 에스터계 오일로 C. E. H., 트리글리세라이드계 CSA, 실리콘계 오일로 DC200 100cs, 하이드로카본계 오일로 panalene L14E를 각각 5% 사용한 것이며, 각 오일을 투입하면서 호모믹싱(5 min, 7500 rpm)하여 제조하였다.

2.4. 코엔자임-Q10 안정화 캡슐 제조

오일 코어를 가지는 펙틴/콩단백질 마이크로캡슐에 화장품 효능 성분 중의 하나인 코엔자임-Q10을 안정화시켜보았으며, 일반 O/W 제형에 안정화시킨 Q10과 안정화효과를 비교 평가해보았다. 먼저 Table 1과 같은 조성을 가진 오일 코어를 가지는 펙틴/콩단백질 마이크로캡슐을 제조하기 위하여 다음과 같은 방법을 이용하였다. Q10 10%를 CSA에 용해시키고, 앞서 제조된 Q10 10% 함유 오일 20%를 콩단백질 1.8% 수용액에 유화하여 에멀전을 제조하였다. 이렇게 제조된 Q10/펙틴/콩단백질 에멀전을 펙틴 3% 수용액과 1:1로 혼합해준다[9]. 충분히 교반을 시켜주고 1 N citric acid를 천천히 추가해주면서 pH를 7 부근에서 4 ~ 5 사이로 적정해 줌으로써 Q10이 용해되어 있는 CSA 오일을 코어에 가지는 펙틴/콩단백질 마이크로캡슐을 제조하였다.

Table 2. Composition of Control Samples (O/W Emulsion) Containing Q10

Components	Unit (wt%)
Q10	1
EDTA-2Na	0.02
Glycerin	5
Hardened oil	1.5
Stearic acid	0.6
Glyceryl stearate	1
Cetearyl alcohol	2
Arachidyl/behenyl alcohol & arachidyl glucoside	1
Cetearyl alcohol & cetearyl glucoside	2
Liquid paraffin	6
Caprylic/capric tryglycerides	6
Carbomer	0.05
Triethanolamine	0.05
Antiseptic, perfume, dye	amount
Water	to 100

아울러, 앞서 제조한 Q10 1%를 안정화시킨 마이크로캡슐의 대조군으로써 일반적인 O/W 유화에 Q10 1%를 안정화시킨 샘플을 Table 2의 구성으로 제조했다.

Q10 1%를 안정화시킨 다당류/단백질 마이크로캡슐과 대조군인 O/W 유화를 비교하여 상온 및 40 °C에서 4주간 Q10의 역가를 측정하여 활성성분의 안정도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단백질 수용액의 입도 분석

제조된 콩단백질 수용액에서 처음에 투입했던 콩단백질의 함량은 3%이지만, 원심분리를 통한 정제과정으로 제거되는 부분은 처음 투입된 양의 40% 정도이다. 따라서 실험에서 사용되는 콩단백질 수용액의 콩단백질 함량은 약 1.8%이다. 아래 그래프와 사진은 제조한 콩단백질 수용액(pH 6.3)의 외관과 입도분석기 (Malvern, Nano-ZS)를 통해 분석한 수용액상의 콩단백질 입자들의 입도분포 결과이다. 평균 입도는 287 nm, PDI는 0.428을 얻었고, 콩단백질은 수용액 상에서 아래 입도 분포의 콩단백질 마이셀을 형성하고 있음을

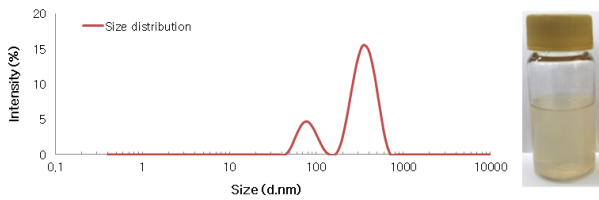


Figure 1. Hydrodynamic size distribution of the ISP 1.8% solution and digital camera image.

확인하였다.

동일한 기기로 측정된 입자표면전위(zeta potential)는 자동적정 장치를 이용하여 초기 pH 7부근의 샘플의 pH를 pH 5 부근으로 낮춰주며 특정 pH에서의 마이셀 표면전위를 확인하였다. pH 7에서 -12.9 mV (S. D. : 3.02), pH 6에서 -9.33 mV (S. D. : 2.69), pH 5.5에서 -6.31 mV (S. D. : 4.08), pH 5에서 -4.54 mV (S. D. : 5.64), pH 4.5에서 -0.86 mV (S. D. : 6.65)이다. 점점 음전하가 줄어드는 경향이 있다. 콩단백질 수용액의 표면전위가 pH에 민감하게 변화하고 등전점 이하에서는 나노크기의 입자형태로 존재하고 있던 단백질들이 친수성을 잃으며 상분리가 되어버리는 pH 감응형 입자라고 할 수 있다.

3.2. 다당류 단백질 마이크로캡슐 입도 분포

펙틴 3% 수용액과 콩단백질 1.8% 수용액의 비율을 달리해 제조된 마이크로캡슐을 포함하는 용액의 광학현미경 관찰을 통하여 다당류와 단백질로 이뤄진 마이크로입자들의 형성 유무와 구조를 확인하였다. 아래의 그림은 앞서 준비한 펙틴 수용액과 콩단백질 수용액의 중량비로 (a) 1 : 1, (b) 2 : 1 그리고 (c) 4 : 1로 제조했다.

펙틴 수용액과 콩단백질 수용액의 혼합비율에 따라 생성되는 이온복합체 마이크로캡슐의 입자크기의 변화가 발생한다. 캡슐의 코어 쪽을 형성한다고 볼 수 있는 콩단백질의 양이 많을수록 더 큰 입자가 형성되었고 콩단백질의 양이 줄어들수록 더 작은 입자가 형성되었다. 이는 콩단백질만 수상에 존재할 때 pH가 떨어짐에 따라 콩단백질이 나노입자 형태로 분산되지 않고 상분리가 발생하는 현상과는 전혀 다르다. 콩단백질의 음전하들에 수소양이온이 붙어 친수성을 잃게 될 때 펙틴이 존재하게 되면 펙틴의 음전하들과 콩단백질의 양전하들이 이온결합을 하여 콩단백질을 코팅해 주게

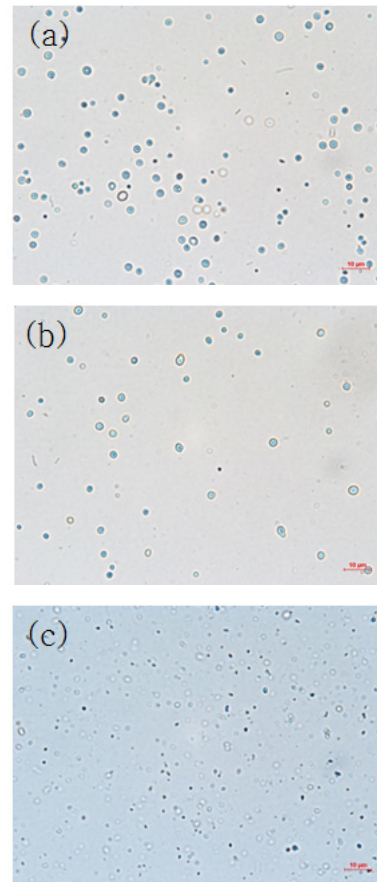


Figure 2. Optical microscope images of microcapsules: HMP/ISP (a) 1 : 1, (b) 2 : 1 and (c) 4 : 1 (wt). Scale bar is 10 μ m.

되면서 spherical한 구조를 가지는 캡슐형태로 수용액 상에 분산된다[4].

3.3. 고압유화기를 이용한 유화 입자의 안정도 향상

Figure 3을 보면 다당류/단백질을 이용한 유화를 하고 나서 고압유화기 처리 후 입자의 사이즈가 고르며 작아지는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 고압유화 처리한 샘플이보다 양호한 유화 안정도를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 일반 유화제로 제조하기 쉽지 않은 저점도(< 100 cps) 현탁 유액 내용물을 얻을 수 있었다.

3.4. 오일 종류별 장기 안정도 평가

C. E. H. Figure 4(a), (b), 트리글리세라이드계 오일로 CSA Figure 4(c), (d), 실리콘계 오일로 DC200 100cs Figure 4(e), (f), 하이드로카본계 오일로 panalene L14E Figure 4(g), (h)를 각 5% 사용한 것이다. 다당류/단백질

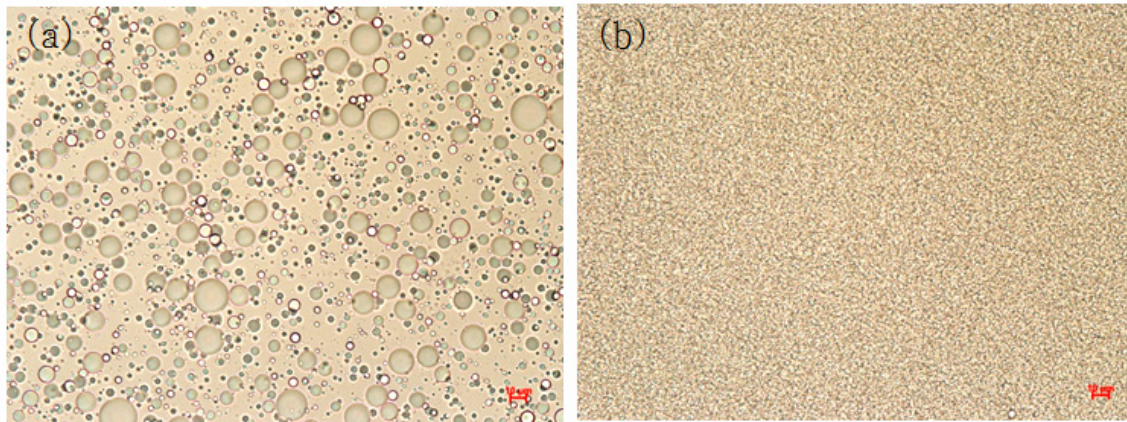


Figure 3. Optical microscope images of microcapsules (a) before APV 2000, (b) after APV 2000. Scale bar is 10 μm .

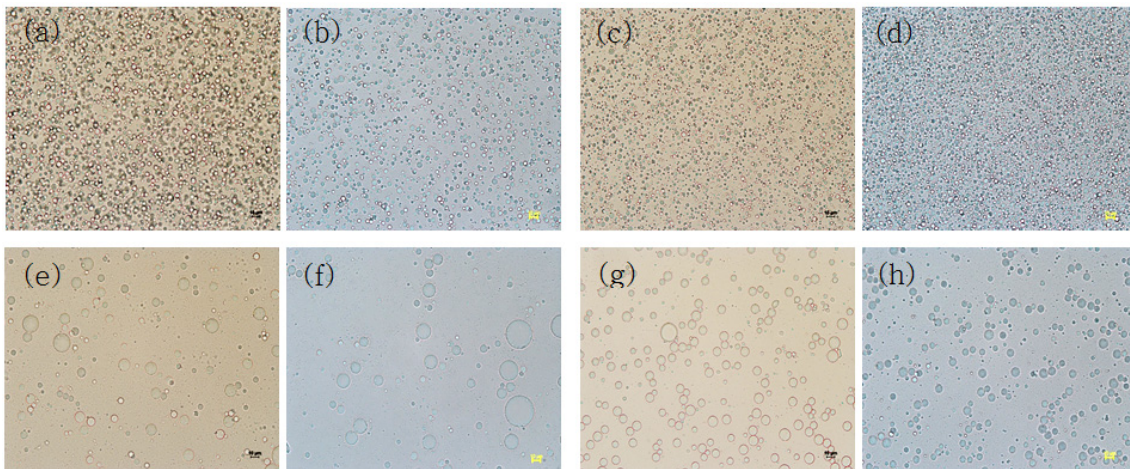


Figure 4. Optical microscope images of microcapsules containing (a), (b) C. E. H., (c), (d) CSA, (e), (f) DC200 100cs and (g), (h) Panalene L14E. Scale bar is 10 μm .

마이크로캡슐/에멀전은 오일 종류에 따라 초기 유화입자 입도에서 차이가 발생한다. 이미지를 보면, 트리글리세라이드계 오일 또는 에스테르계 오일을 사용한 (a), (b), (c), (d) 유화입자가 실리콘계 또는 하이드로카본계 오일을 사용한 (e), (f), (g), (h) 유화입자보다 상대적으로 작았다. 일반적으로 유화입자가 작게 만들어질수록 유화시스템의 전체적인 안정도가 증가하는 것으로 생각할 수 있는데, 트리글리세라이드계 또는 에스테르계 오일을 사용하여 유화입자 및 이를 포함하는 에멀전을 만드는 것이 유화 안정도 측면에서 유리한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 트리글리세라이드계 오일(CSA)로 제조한 유화입자 또는 에멀전이 유화입자의 크기가 가장 작아 유화 안정도 측면에서 4종의 오일 중 가

장 유리한 것임을 확인할 수 있었다.

(a), (c), (e), (g)는 제조 직후의 이미지이고 (b), (d), (f), (h)는 고온에서 7개월간 보관 후의 이미지이다. 4종의 오일을 사용한 각각의 장기보관(상온/고온/저온) 샘플들에서 초기 제조시 유화입자와 비교했을 때 입도 변화가 거의 없었고 이는 biopolymer들의 유화입자의 계면강화 때문이라고 추측된다.

실험을 통해 사용한 콩단백질의 함량은 최종 내용물을 기준으로 0.178% 내지 0.81% 정도였고, 펙틴의 함량은 1.35 내지 2.4% 정도였으며, 이보다 더 낮거나 높은 함량으로 제조하여도 충분히 안정해 보이는 유화입자는 제조될 것으로 보인다. 다만 펙틴/콩단백질의 함량이 높을수록 좀 더 안정한 유화입자의 제조가 가능

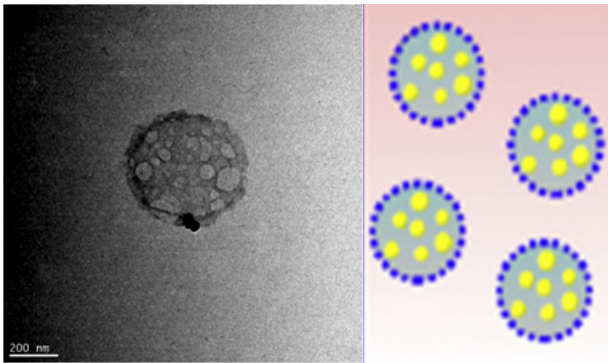


Figure 5. Transmission electron microscope image of O/W/W emulsion containing 15% CSA oil. Scale bar is 200 nm.

할 것으로 예상되지만, 최종 내용물 및 사용되는 제형을 고려해 보았을 때 그 함량을 무작정 올리는 것은 사용감 측면에서 바람직하지 않다. 따라서 에멀전 등의 제형일 경우 최종 산물 또는 제형의 총 중량을 기준으로 오일 함량은 약 0 ~ 30 wt%, 콩단백질 함량은 0.1 ~ 1 wt%, 그리고 펙틴의 함량은 1 ~ 3 wt% 정도인 경우에 적당할 것으로 판단된다.

CSA 오일을 이용해 앞서 제조한 마이크로캡슐의 단면을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 아래와 같은 이미지와 같이 표면에는 막을 형성하고 있다는 것을 알 수 있고 캡슐 내부에 에멀전 형태를 갖고 있는 것으로 관찰했다. 이것은 카제인 기반으로 제조한 다당류/단백질 에멀전 선행 연구와 유사한 결과이다.

3.5. 다당류/단백질 마이크로캡슐을 이용한 코엔자임-Q10의 안정화 평가

Q10 1%를 안정화시킨 다당류/단백질 마이크로캡슐과 대조군으로 일반 O/W 유화 Q10 1% 안정화 시킨 것을 비교하여 상온 및 40 °C에서 4주간 3회 측정된 결과, 초기 Q10 함량대비 4주간의 안정도 결과는 Table 3에 정리하였다. 다음 결과를 통해 마이크로캡슐화한 원료의 Q10 안정도가 초기 값 대비 100% 유지되고 O/W 유화 타입에서는 4주 뒤 상온 17.1 ± 2%, 40 °C 19.4 ± 1%의 역가 감소가 있었다.

수용액 상에서 다당류와 단백질로 이뤄진 강화된 계면막을 형성하여 오일 내부의 활성 성분 안정화 향상에 도움을 준 것으로 생각되며, 이러한 결과를 참고하여 실험한 Q10 외 다양한 화장품 효능 원료에 적용될 수 있을 것이다.

Table 3. The Long-Term Activity of the Coenzyme Q10 in Test Samples (n = 3)

		Q10 potency (%)		
		Early stage	2 weeks	4 weeks
Soy protein/pectin micro capsule	18 °C	100	100 ± 1	100 ± 1
	40 °C		100 ± 1	100 ± 1
O/W emulsion	18 °C	100	88.2 ± 1	82.9 ± 2
	40 °C		88.7 ± 1	80.6 ± 1

4. 결 론

다당류와 단백질의 정전기적 결합으로 계면막을 형성시켜 마이크로 에멀전을 제조하고 에멀전 내부의 오일을 종류별로 평가해 보았다. CSA로 에멀전을 제조 시 다른 오일들에 비해 가장 작은 입도를 가지는 유화 입자가 생성되는 것을 알 수 있었고, 유화 안정도를 높이기 위해 고압유화기를 이용하여 입자 크기를 작게 제조할 수 있었다. 합성 계면활성제를 사용하지 않고 천연유래 식물성 성분들만으로 안정한 마이크로 에멀전 제조가 가능함을 확인하였고, 화장품 활성성분으로 사용하는 Q10을 오일상에 담지하는 다당류/단백질 마이크로캡슐 형태의 에멀전을 제조해본 결과, 다당류와 단백질로 구성되어 강화된 계면막이 오일상에 있는 Q10의 산화 및 부패를 효과적으로 방지함을 확인하였으며, 이는 불안정한 화장품 활성성분들의 안정성 및 상용성 향상에 본 연구결과가 활용될 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구를 통해 제조해본 food-grade의 천연유래 식물성 biopolymer들과 오일 조합의 신규 에멀전은 보다 강화된 영양감/보습감/막감 구현이 가능할 것으로 기대된다. 또한, 신규 천연유래 화장품 소재로 활용 범위가 넓고 일반 유화제로 제조하기 쉽지 않은 저점도(< 100 cps) 현탁 유액 제조에 응용할 수 있는 신규 유화방법으로 활용할 수 있을 것이다. 앞으로 추가적인 연구를 통해 다당류/단백질 기반 에멀전 시스템의 보습력 증진이나 신규 사용감 구현에 대해 더 알아보고자 한다.

Reference

1. M. Evans, I. Ratcliffe, and P. A. Williams, Emulsion stabilisation using polysaccharide-protein complexes, *J. Colloid Interface Sci.*, **18**, 272 (2013).
2. E. Bouyer, G. Mekhloufi, V. Rosilio, J. L. Grossiord, and F. Agnely, Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?, *Int. J. Pharm.*, **436**, 359 (2012).
3. M. Tippetts, F. K. Shen, and S. Martini, Studies on the constituents of *broussonetia* species oil globule microstructure of protein/polysaccharide or protein/protein bilayer emulsions at various pH, *Food Hydrocoll.*, **30**, 559 (2013).
4. A. O. Elzoghby, W. S. A. El-Fotoh, and N. A. Elgindy, Casein-based formulations as promising controlled release drug delivery systems, *J. Control. Release*, **153**, 206 (2011).
5. A. Matalanis, O. G. Jones, and D. J. McClements, Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection and release of lipophilic compounds, *Food Hydrocoll.*, **25**, 1865 (2011).
6. L. J. Luo, F. Liu, and C. H. Tang, The role of glycinin in the formation of gel-like soy protein-stabilized emulsions, *Food Hydrocoll.*, **32**, 97 (2013).
7. T. Tran and D. Rousseau, Stabilization of acidic soy protein-based dispersions and emulsions by soy soluble polysaccharides, *Food Hydrocoll.*, **30**, 382 (2013).
8. B. Yin, W. Deng, K. Xu, L. Huang, and P. Yao, Stable nano-sized emulsions produced from soy protein and soy polysaccharide complexes, *J. Colloid Interface Sci.*, **380**, 51 (2012).
9. A. Matalanis, U. Lesmes, E. A. Decker, and D. J. McClements, Fabrication and characterization of filled hydrogel particles based on sequential segregative and aggregative biopolymer phase separation, *Food Hydrocoll.*, **24**, 689 (2010).