

# 식품산업용 천연항균소재와 나노기술

Natural antibacterial materials and nanotechnology for food industry

한샘<sup>1</sup> · 윤태미<sup>1</sup> · 최태호<sup>1</sup> · 김진용<sup>1</sup> · 박지운<sup>2</sup> · 박신제<sup>2</sup> · 김용노<sup>2</sup> · Razzak Md. Abdur<sup>3</sup> · 이지은<sup>3</sup> · 최신식<sup>3\*</sup>  
 Saem Han<sup>1</sup>, Tae Mi Yoon<sup>1</sup>, Tae Ho Choi<sup>1</sup>, Jin Yong Kim<sup>1</sup>, Ji Woon Park<sup>2</sup>, Shin Jae Park<sup>2</sup>, Yong Ro Kim<sup>2</sup>,  
 Razzak Md. Abdur<sup>3</sup>, Ji Eun Lee<sup>3</sup>, Shin Sik Choi<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>주식회사 다인소재, <sup>2</sup>서울대학교 농업생명과학대학 바이오시스템소재학부,

<sup>3</sup>명지대학교 자연과학대학 식품영양학과

<sup>1</sup>Dyne soze Co., Ltd.

<sup>2</sup>Department of Biosystems & Biomaterials Science and Engineering, College of Agriculture and Life Sciences (CALS), Seoul National University

<sup>3</sup>Department of Food and Nutrition, College of Natural Science, Myongji University

## Abstract

Natural and synthetic antibacterial materials are used in foods to avoid bacterial contamination-induced food poison and deterioration. Due to the human and environmental safety, natural products including plant extracts have been extensively added into foods as antibacterial materials. Since some of core molecules comprised in those plant extracts are hardly dissolved in aqueous phases or food matrixes, nanotechnological approaches have been suggested to overcome such obstacles. Here we report domestic and international various types of plant- or non-plant-origin antibacterial materials that have been commercialized and used for the food industry. To improve solubility and stability of such antibacterial materials, nano-encapsulation or nano-

complexation methods are also investigated focusing on the utilization of dextrans and proteins as coating materials.

Keywords: antibacterial materials, dextrin, food additives; nanotechnology, protein

## 서론

세균이나 곰팡이 등의 미생물은 그 종류가 대단히 많을 뿐만 아니라 자연계 어디서나 광범위하게 존재하며, 생육조건이 맞으면 언제든지 생장 및 번식이 가능하다. 또한, 미생물은 유기물질의 부식 및 분해, 동물 소화관 내 소화활동 등을 돕는 유익한 작용을 하기도 하고, 체내 질병유발, 음식물의 부패, 주거, 의복, 공업제품 등의 훼손에 이르는유해한 작용을 하기도 한다.

\*Corresponding author :Shin Sik Choi

Department of Food and Nutrition, College of Natural Science, Myongji University, 34 Geobukgol-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 449-728, Korea

Tel: 031)330-6478

Fax:031)330-6200

Email:sschoi@mju.ac.kr

Received September 5, 2018; revised September 14, 2018; accepted September 14, 2018

다양한 미생물의 작용 중, 과거부터 현재까지 심각하게 대두되는 부분이 바로 식품의 미생물 오염이다. 식품은 생산, 유통, 저장 단계에서 부패 및 변질이 수반될 수 있으며 그 원인은 크게 3가지로 구분할 수 있다. 첫째는 기술적 문제로, 가열할 수 없는 식품 또는 식품 소재의 살균 및 미생물 오염에 관한 것이다. 절단 야채를 원료로 하는 샐러드류, 사과, 감귤, 수박 등 신선편이 과일류, 생식을 많이 하는 생선 및 육류 등에 해당되는 사항으로 이들 생식류 식품의 미생물 오염문제를 해결하기 위한 다양한 처리기술이 연구되었으나 현재까지 확실한 제어기술은 아직 없다. 둘째는 생물학적 문제로, 식중독 유발 미생물의 스트레스 적응에 의한 내성 획득에 관한 것이다. 가열에 의한 온도 상승, 산에 의한 pH 변화, 전해질 또는 당질 첨가에 따른 삼투압 변화 등 다양한 식품 내 환경조건 변화를 통하여 오염 미생물을 제어하고자 하였으나 이러한 환경에 저항성을 보유한 오염 미생물 출현이 큰 문제가 되고 있다. 최근 발견된 케이스를 보면, 산, 열, 과산화수소, 고삼투압, 산화, 에탄올 등 다양한 스트레스에 대한 저항성을 보유한 미생물의 발견이 보고된 바 있으며 이들은 종래의 전통적 기술로는 제어가 불가능하다. 셋째는 사회적 문제로, 식품 오염 미생물 제어를 곤란하게 하는 사회 현상이 문제가 된다. 현재 사회 전반의 저역 식품 섭취 열풍에 따라 식품 내 염 조건이 평균 이하가 되면서 삼투압을 높이거나 수분 활성을 저하시킬 수 없으므로 오염 미생물 제어가 어렵다(Ankita and Jayanthi, 2018).

우리가 자주 섭취하는 식품군별 변패현상 및 원인균을 (표 1)에 나타냈다. 식품 변패를 일으키는 미생물은 세균류, 효모류 또는 곰팡이류 등 매우 다양하며, 그 대상 식품군도 광범위하다. 빵류, 시럽류 및 통조림류의 경우 곰팡이에 의한 부패현상이 주로 발생한다. 육류의 경우 젖산균에 의한 조직산패가 주요하게 발생하며, 어류의 경우 비브리오균에 의한 부패가 유발된다.

이와 같이 다양한 미생물에 의해 발생하는 식품의 부패를 막고 제품의 신선도를 장시간 연장하기 위한 제어 수단으로 가열, 초고압, 방사선 등 물리적 방법과 알코올, 염소, 과산화수소 등 화학적 방법이 사용되

표 1. 식품군별 변패현상 및 원인균

식품군	변패현상	원인균
빵류	곰팡이에 의한 부패	<i>Aspergillus niger</i> <i>Rhizopus nigricans</i> <i>Penicillium sp.</i>
시럽류	효모 및 곰팡이에 의한 부패	<i>Zygosaccharomyces sp.</i> <i>Aspergillus sp.</i>
음료류	세균 및 효모에 의한 침전 산막형성	<i>Bacillus sp.</i> <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
채소 및 과일류	곰팡이에 의한 부패 조직연화 및 갈변	<i>Botrytis cinera</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Rhizopus sp.</i>
육류	조직산패 제품녹변	<i>Lactobacillus sp.</i> <i>Leuconostoc sp.</i> <i>Weisella sp.</i>
어류	탈색 및 부패	<i>Pseudomonas flourecens</i> <i>Vibrio sp.</i>
통조림류	세균에 의한 부패	<i>Clostridium botulinum</i>

어 왔으며, 이 중에서 처리과정의 편의성 측면에서 다양한 합성 보존료 (Sorbic acid, Benzoic acid, Sodium metabisulfite, 염소제 등) 들이 장기간 사용되었다. 그러나, 2006년 식품에 적용된 benzoic acid의 benzene 생성이 식품업계에서 문제된 바 있으며 (미국 FDA), 이와 더불어 다양한 합성보존료의 체내 축적성 등 안전성에 관한 문제가 최근까지 언급되고 있다(Davidson et al., 1983). 이런 문제를 바탕으로 소비자 및 유통업계는 합성보존료가 첨가된 식품의 사용을 지양하고, 천연 소재를 사용한 건강한 제품을 필요로 한다. 산업계는 이런 경향성을 반영하여 합성보존료의 사용을 가능하면 제한하고, 안전성이 규명된 천연 향균소재를 식품보존료로서 활용하고자 하는 연구가 다방면에서 진행되고 있다. 일반적으로 오랜 섭취경험이 있는 천연물을 그대로 이용하거나 가공을 통하여 보존제로 사용하는 경우 이들의 사용량이나 대상식품 등은 규제하지 않고 있다. 또한, 생리활성을 보유한 식물소재는 분리 정제과정 없이 식품에 직접 첨가가 가능하므로 식품의 보존력과 인체의 생리활성 효과를 동시에 얻는 효과가 있다(Lee et al., 2002). 천연 향균소재의 개발은 합성보존료의 대체와 동시에 소비자 측면에서의 안전성

확보, 그리고 산업계에서는 가공식품의 저장성 향상이 라는 큰 의미를 가진다. 하지만, 천연항균제로 개발되어 상용화된 제품은 극히 일부에 불과하다(An, 1999).

우선 현재까지 상용화된 국내외 천연항균소재의 종류별 특성을 고찰하고, 식품산업의 어떤 분야에서 이용되는지 살펴보고자 한다.

## 본론

### 1. 식물성 천연항균소재

영국 큐 왕립식물원의 전문가들이 작성한 세계 나무 보고서에 따르면 현재 전세계에 390,000종의 식물이 존재하며, 약 30,000종의 식물만이 활용되고 있음을 밝혔다. 식물은 혹독한 외부환경으로부터 자신을 보호하기 위하여 다양한 종류의 화합물을 생성하며, 이러한 화합물은 인간에 유용한 효능을 나타내는 경우가 많다. 실제로 항균활성을 갖는 식물 및 항균활성을 갖는 신규한 성분에 대한 연구는 매년 학계에 보고되고 있다. 약 1,300여종 이상의 식물이 항균활성을 갖는 성분을 지니고 있지만, 소수의 식물만이 천연항균소재로서 인정받고 있다. 현재 국내외에서 상용화된 식물성 천연항균소재를 표 2와 표 3에 나타냈다.

한의학에서 탕약제조 시 독을 중화하고, 약재 간의 적절한 배합을 유도하는 약재인 감초는 flavonoid 계열 화합물인 glabridin을 주요 항균활성물질로 함유하고 있는 천연항균소재로서 뿌리를 주로 사용하며, 감초 추출물은 *Bacillus subtilis*, *Bacillus coagulans*, *Bacillus cereus*와 같은 내열성세균에 대해 150 µg/ml 미만의 저농도에서 항균력을 나타냈다(Irani et al., 2010). 또한, 감초 추출물이 메티실린 내성세균에 대하여 병독성 유발 유전자인 SaeR 및 Hla의 발현감소를 통한 활성저해가 보고되었다. 또한, 효모류에 대하여 biofilm 및 균사형성을 억제함으로써 균의 증식을 억제하였다(Wang et al., 2015). 현재, 감초추출물 함유천연보존료는 음료류의 유통 중에 발생할 수 있는 내열성세균의 제어 목적으로 주로 사용되고 있다. 감초추출물은 수용액 내

용해도는 준수한 편이지만 소재고유의 한약향과 단맛이 적용식품의 관능에 영향을 줄 수 있다.

전세계적으로 향신료 및 음용차로 사용되는 허브 중 하나인 로즈마리 추출물은 diterpene 계열 화합물인 carnosic acid를 주요 항균활성물질로 함유하고 있는 천연항균소재로서, 로즈마리 추출물은 *Bacillus cereus* 및 *Streptococcus aureus*에 대해 50-100 µg/ml 농도에서 항균력을 나타냈다(Oliveira et al., 2017). 또한, Zhang 연구팀의 보고에 따르면 돼지고기 패티에 로즈마리 추출물을 200 mg/kg을 처리한 경우, 총 세균수가 무처리구 대비 1 log CFU/g 감소하였으며, 탄력성 및 식감이 무처리구 대비 우수한 것이 알려졌다(Yan 등, 2016). 이는, 로즈마리 추출물이 돼지고기 패티의 오염균을 제어하면서 동시에 물리화학적 특성을 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 현재, 로즈마리 추출물 함유천연보존료는 장류, 소스류, 음료류 보존을 목적으로 사용되고 있다. 로즈마리 추출물은 소재고유의 색과 향이 강하므로 이를 제거하는 탈색 및 탈향 기술과 유효성분인 carnosic acid가 빛, 열, 용매조건에 불안정하기 때문에 안정화시킬 수 있는 기술이 필요하다.

사막지역에서 자생하는 난과식물인 유카는 steroidal saponin 계열 화합물인 schidigera-saponin 유도체를 주요 항균활성물질로 함유하고 있는 천연항균소재로서 뿌리를 주로 사용하며, *Alternaria solani* 및 *Colletotrichum coccodes*와 같이 식물에 병해를 일으키는 곰팡이에 유카추출물을 처리한 경우 최대 93.21%까지 곰팡이 생육을 저해하는 것을 나타냈다(Bishnu et al., 2007). 그리고, *Pichia anomala* 및 *Saccharomyces cerevisiae*와 같이 식품에 변패를 일으키는 효모류에 대해 78-250 µg/ml 농도에서 항균력을 나타냈다(Wulff et al., 2012). Wang 등에 따르면, 유카추출물은 유효성분인 steroidal saponin이 미생물 세포막의 sterol과 반응하여 세포막의 기능파괴를 통하여 항균력을 나타낸다 보고하였다(Wang et al., 1992). 현재, 유카 추출물 함유천연보존료는 김치류 및 면류의 효모 증식으로 인한 변패를 방지하는 목적으로 주로 사용되고 있다.

향신료로서 이용되고 있는 겨자는 glucosinolate 계열



화합물 및 정유성분(함유량 = 약 4%)을 주요한 항균활성물질로 함유하고 있는 천연항균소재로서, 다양한 미생물에 대해 300-2500 µg/ml 농도에서 항균력을 나타냈다(Isabel et al., 2016). 또한, Borges 등에 따르면, 겨자 추출물의 유효성분인 allylisothiocyanate는 *Listeria monocytogenes* 및 *Escherichia coli* 같은 세균류에 대해 100 µg/ml 농도에서 우수한 항균력을 가지며, 세포막 파괴를 통해 세균의 증식을 저해하는 것이 보고되었다(Borges et al., 2015). 현재, 겨자추출물 함유 천연보존료는 절임식품, 소스류, 신선식품 보존을 목적으로 사용되고 있다. 겨자 추출물은 소재고유의 향이 적용식품의 관능에 영향을 줄 수 있으므로 광범위한 식품에 적용하기 어려운 단점이 있다.

동남아 국가에서 식용 및 약용으로 널리 사용되고 있는 강황은 sesquiterpene 계열 화합물을 주요한 항균활성물질로 함유하고 있는 천연소재로서 뿌리를 주로 사용하며, 강황 추출물은 *Klebsiella pneumoniae*에 대해 1250 µg/ml 농도에서 항균력을 나타냈다(Sylvester et al., 2015). 또한, Hwang 등에 따르면 강황 추출물의 유효성분 중 하나인 xanthorrhizol은 충치원인균 중 하나인 *Streptococcus mutans*에 대한 항균력을 나타냈다(Hwang et al., 2000). 현재, 강황추출물 함유 천연보존료는 껌류, 발효유 보존을 목적으로 사용되고 있다. 강황 추출물 또한 소재고유의 향이 강하기 때문에 적용식품의 관능에 영향을 줄 수 있다.

전통적으로 이노, 소염을 위한 생약재로 이용되

표 2. 국내 상용화 천연항균소재

No.	제품명	주요성분	제조사	특성
1	복합허브 추출물C	감초 추출물 생강 추출물 녹차 추출물	(주)다인소재	- 내열성세균 제어효능 우수 - 용도: 음료류 보존 - 특성: 제품특유의 향 존재
2	복합허브 추출액S	감초 추출물 로즈마리 추출물	(주)다인소재	- 세균류 및 효모류 제어효능 우수 - 용도: 장류, 소스류, 음료류 등 보존 - 특성: 제품특유의 향 존재
3	유카 추출물	유카 추출물	(주)다인소재	- 효모류 및 곰팡이 제어효능 우수 - 용도: 김치류, 면류 등 보존 - 특성: saponin성분에 의한 거품발생
4	비타젠-B	겨자 추출물	(주)다인소재	- 효모류 및 곰팡이 제어효능 우수 - 용도: 절임식품, 소스류 등 보존 - 특성: 겨자 고유의 향, 맛 존재
5	복합허브 추출물D	감초 추출물 ε-Polylysine	(주)다인소재	- 세균류 및 진균류의 강력한 제어효능 - 용도: 소스류, 음료류, 시럽류 등 보존 - 특성: pH, 열안정성, 제품특유의 향 존재
6	키토혼합분말	키토올리고당	(주)다인소재	- 세균류 및 진균류의 강력한 제어효능 - 용도: 버터, 치즈 등 보존 - 특성: 제품특유의 향 존재
7	쿠르쿠마잔토리자유	자바강황 추출물	(주)에스앤디	- 충치균 제어력 우수 - 용도: 껌류, 발효유 등 - 특성: 열안정성 보유
8	복합황금 추출물	황금 추출물 감초 추출물 대추 추출물 황기 추출물	BST	- 강력한 항균효과 - 용도: 소스류, 음료류 등 보존 - 특성: 열안정성, 원료 특이취 존재
9	복합녹차 유산균분말	녹차 추출물 마늘 추출물	BST	- 진균류에 대한 제어력 우수 - 용도: 면류, 소스류, 음료류 등 보존 - 특성: 원료 특이취 존재

어은 황금은 flavonoid 계열 화합물인 baicalin을 주요 항균활성물질로 함유하고 있는 천연항균소재로서 뿌리를 주로 사용하며, 황금 추출물은 식품변패균인 *Staphylococcus aureus* 및 *Salmonella enterica*에 대해 1000-2000 µg/ml 의 농도에서 항균력을 나타냈다(Lu 등, 2011). 현재, 황금 추출물 함유천연보존료는 음료류, 시럽류, 홍삼제품 보존을 목적으로 사용되고 있다. 황금 추출물은 소재고유의 향과 색이 적용식품의 관능에 영향을 줄 수 있다.

## 2. 비식물성 천연항균소재

비식물성 천연항균소재는 크게 동물유래 항균소재와 미생물유래 항균소재로 나눌 수 있다. 동물이나 미생물도 식물과 마찬가지로 자기방어체계가 구축되어 있

으며 다양한 항균물질을 생성한다. 대표적으로 우유에 존재하는 당단백질 및 인체 장내 미생물을 예로 들 수 있다. 동물성 당단백질은 체내 유익균인 *Streptococcus salivarius* 및 *Lactobacillus acidophilus*의 생육에 영향이 없으나 *Staphylococcus*, *Salmonella* 속 병원성 미생물의 생육억제를 통하여 질병을 막는것으로 알려져 있다(Sebastien과 Robert, 2003). 또한, *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Enterococcus* 속 유산균이 주를 이루는 장내 미생물은 항균성 단백질을 생산하며 유해세균의 정착 및 증식억제를 통하여 질병예방, 면역활성화 등 다양한 기능을 한다고 알려져 있다(Kang et al., 2017). 현재까지 국내외에서 상용화된 비식물성천연항균소재를 표 2 와 표 3 에 나타냈다.

우선 동물성 천연항균소재는 키토산, lysozyme 등이 상용화 되어있다. 키토산은 갑각류의 껍데기, 곤충의

표 3. 해외 상용화 천연항균소재

No.	제품명	주요성분	제조사	특성
1	BioVia YM10	녹차 추출물 겨자정유	DuPont	- 강력한 항진균활성 - 특성: 열 및 pH 안정성 (pH2~7) - 용도: 드레싱, 소스류 등 보존
2	GUARDIAN Rosemary extract	로즈마리 추출물	DuPont	- 강력한 항산화 활성 보유 - 용도: 오일, 드레싱, 마요네즈 등 보존
3	TAKEX fresh	대나무 추출물	Takex Labo	- 광범위 항균활성 보유 - 특성: 열안정성 보유 - 용도: 신선편이 채소 세척용
4	Delvo Guard	유산균 ( <i>L. rhamnosus</i> , <i>L. sakei</i> )	DSM	- 항진균활성 보유 - 특성: 적용시 제형안정 - 용도: 요거트, 치즈, 크림 등 보존
5	Delvo Coat	Natamycin	DSM	- 강력한 항진균활성 - 특성: 다양한 pH에서 작용 (pH3~9) - 용도: 치즈, 음료, 가공육 등 보존
6	Delvo Zyme	Lysozyme	DSM	- 그람양성균 타깃 항균활성 (젖산균 제어) - 특성: 발효식품 적용시 효능발휘 - 용도: 와인, 치즈 등 보존
7	Niseen	Nisin	Siveele	- 그람양성균 타깃 항균활성 - 용도: 가공치즈 보존
8	Chitoseen	키토산	Siveele	- 항진균활성 보유 - 특성: 제품 보습유지 - 용도: 신선육, 신선편이 채소 세척용
9	Epsiliseen	ε-polylysine	Siveele	- 그람음성균 타깃 항균활성 - 특성: 열, pH 안정성 (pH4~10) - 용도: 제과, 음료, 소스류 등 보존

외골격, 연체동물의 골격 및 진균류의 세포벽 등에 존재하는 천연 고분자 다당류인 키틴의 아세틸기를 제거한 물질로 분자량이 20,000-1,000,000Da 수준이다. 키토올리고당은 키토산의 체내 흡수 정도를 높이기 위해 저분자화한 물질로 분자량이 20,000Da 이하이다. 두 물질은 무독성 및 생분해성을 가지기 때문에 식품, 화장품, 건강기능식품 등 구성원료로 사용되고 있다. 키토산의 항균기작은 아민기를 보유한 polyelectrolyte 구조를 이루는 키토산이 음전하를 띠는 세균류의 세포막과 결합을 통하여 증식을 억제하는 것으로 알려져 있다(Truong and Yi, 2016). 그리고, 키토산은 탈아세틸화 정도에 따라 분자량이 달라지며 그에 따른 항균력 또한 달라진다는 연구보고가 있다. Hwang 등에 의하면 10,000-170,000Da의 분자량 분포를 가지는 키토산의 *Staphylococcus mutans*에 대한 항균력을 확인한 결과 30,000Da의 키토산 10 µg/ml을 10분간 처리하였을 때, 미생물의 생균수가 약 10<sup>3</sup> CFU/ml 정도 감소하는 경향을 나타냈다(Hwang et al., 1999). 현재, 키토산 및 키토올리고당 함유 천연보존료는 버터, 치즈, 신선편이식품 보존을 목적으로 사용되고 있다. 키토산의 경우 인체에 알레르기를 유발할 수 있으며, 소재특유의 맛이 존재하고, 수용화 정도가 떨어지며, 제품 내 단백질 응집으로 인한 침전을 유발할 수 있기 때문에 식품소재로의 활용이 제한적이다(Kumar, 2000).

1922년 알렉산더 플레밍에 의해 발견된 lysozyme은 동물의 조직, 계란의 흰자 등에 존재하는 단백질 성분으로서 세균류 특이적 항균력을 나타내는 동물유래 천연항균소제이다. 독성이 없고, 물에 대한 용해도가 우수한 특징을 가지고 있기 때문에 식품, 화장품, 의약품 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. Lysozyme은 세균의 세포벽 구성성분인 peptidoglycan성분의 N-acetylmuramic acid와 N-acetyl glucosamine 사이의 결합을 가수분해하여 항균력을 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히, Lysozyme은 *Listeria monocytogenes*, *Streptococcus epidermis*, *Clostridium perfringens*와 같은 그람양성세균에 대해 1-500ppm의 강력한 항균활성을 나타냈다(Masschalck and Michiels, 2003). 현재,

lysozyme 함유 천연보존료는 주류, 과채류, 수산가공식품, 면류 보존을 목적으로 사용되고 있다. Lysozyme은 제품 내 산성다당류, 탄닌에 의해 항균활성이 저해될 수 있음이 보고된 바 있다(An, 1999).

미생물성 천연항균소제는 ε-polylysine, nisin 등이 상용화 되어있다. 방선균의 일종인 *Streptomyces albulus*가 생성하는 ε-polylysine은 5-30개의 L-lysine이 선형으로 결합된 polypeptide이다. 구조내 아민기의 존재에 의해 양전하를 나타내며 키토산과 유사한 형태의 항균기작을 나타내는 것으로 알려져 있으며(Kitoet al., 2002), 세균류 및 진균류에 대해 1-250ppm의 강력한 항균활성을 나타냈다(Yoshida and Nagasawa, 2003). 현재, ε-polylysine 함유 천연보존료는 소스류, 치즈, 음료류, 면류 보존을 목적으로 사용되고 있다. ε-polylysine은 열 및 pH에 안정적인 항균활성을 나타내지만, 제품 내 산성다당류, 인산염이 존재할 경우 항균활성이 저해될 수 있음이 알려져 있다(Ko and Kim, 2004).

젖산균의 일종인 *Lactococcus lactis*가 생성하는 nisin은 lanthionine, didehydroalanine 등 34개의 아미노산이 결합된 박테리오신으로, 1988년 GRAS(generally recognized as safe) 원료로 인정받았으며, 현재까지 80개국 이상의 국가에서 그 사용이 허가되었다(Shin et al., 2016). 이의 작용기작은 세균류의 세포막에 존재하는 phospholipid와 결합하여 막 파괴를 유도하는 것으로 알려져 있으며, 세균류에 대해 1000-2000µg/ml의 항균활성을 나타낸다(Branen and Davidson, 2004). 현재, 국내에서는 가공치즈보존을 목적으로 nisin을 사용하고 있다. nisin은 pH 6이상의 조건에서 항균효과가 감소됨이 보고된 바 있다(Badr et al., 2005).

인간에게 유해한 합성소제를 배제하고, 안전한 천연소제를 추구하는 현재 식품업계 트렌드에 맞추어 다양한 천연소제가 천연보존료 제품으로 상용화 되어있다. 하지만, 상용화된 천연소제는 항균력이 우수하지만 하기와 같은 근본적인 문제를 가지고 있기 때문에 다양한 식품군 적용에 한계가 있다. 식물성 항균소제의 경우, 소재 고유의 향, 수용액 상의 낮은 용해도, 유효성분의 불안정성 등이 문제가 되며, 비식물성 항균소제

표 4. 생리 활성 물질의 나노캡슐화를 위해 사용되는 단백질

단백질	생리 활성 물질	캡슐화 기술	특징	참고 문헌
베타-락토글로불린	안토시아닌	분자복합체 Molecular complex	<ul style="list-style-type: none"> <li>상이한 조건 (처리하지 않은 단백질, 열처리되거나 가교 결합된 단백질)의 베타-락토글로불린은 신맛이 나는 체리의 안토시아닌의 나노캡슐화에 사용. 가교 결합된 단백질은 64.69%의 최대 나노캡슐화 효율을 제공하는 반면, 열처리된 단백질은 가장 높은 항산화 활성을 나타냄. 열처리 및 가교 결합된 베타-락토글로불린은 위 소화로부터 안토시아닌을 보다 잘 보호, 처리하지 않은 단백질에 비해 안토시아닌의 장 내 방출을 향상.</li> </ul>	Oancea 등, 2017
카제인	비타민 D3	미셀 Micelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>지용성 비타민 D3 (VD3)는 카제인 미셀과 polysorbate-80 (PS80/Tween-80)으로 나노캡슐화. 유연학 및 기호성 측면에서 비교. VD3-rCM 요구르트는 VD3-PS80 요구르트보다 점도가 높음. 관능 평가에서, 패널리스트는 VD3-rCM과 VD3-PS80 요구르트를 식별 가능, rCM 또는 대조군과 비교하여 PS80 요구르트를 선호하지 않는 경향을 보임.</li> </ul>	Levinson 등, 2016
젤라틴	커큐민	원자분무 Electrohydrodynamic atomization	<ul style="list-style-type: none"> <li>젤라틴으로 나노캡슐화된 커큐민 입자의 수용성은 순수한 커큐민에 비해 38.6 배 증가. 커큐민-젤라틴 입자의 항산화 및 항균 특성이 개선.</li> </ul>	Gómez-Estaca 등, 2017
대두단백질	커큐민	비용매화 Desolvation	<ul style="list-style-type: none"> <li>대두단백질 나노입자는 에탄올을 이용한 탈 용매법에 기초하여 제조. 제조 공정은 혼입, 가교 결합, 분산, 증발 및 탈 용매의 단계를 포함. 나노입자의 평균 크기는 220.1-286.7 nm 범위, 커큐민의 캡슐화 효율은 97.2%.</li> </ul>	Teng 등, 2012
오브알부민	커큐민	분자복합체 Molecular complex	<ul style="list-style-type: none"> <li>오브알부민-커큐민 복합체는 동결 건조 공정으로 제조. 복합체의 크기는 <math>924.20 \pm 72.34</math> nm. 순수한 오브알부민 및 커큐민에 비해 증가된 복합체의 항산화 활성이 DPPH 라디칼 소거능과 reducing power assay로 관찰.</li> </ul>	Liu 등, 2017

의 경우, 제품 내 특정성분과의 결합에 의한 항균력 저하 및 특정 pH 및 열 조건에 의한 항균력 저하가 문제가 된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 적극적인 연구가 필요하다.

### 3. 단백질을 이용한 식품소재의 나노화

농·축·수산물, 미생물 유래의 단백질은 추출, 분리, 정제, 재조합 생산 등의 공정을 거쳐 단일 종류의 제품으로 상용화 된다. 단백질은 분자 내에 친수성 부위와 소수성 부분이 공존하여 난용성의 천연항균소재와 복합체를 형성하여 수용액 또는 유기용매에서 안정적인 분산을 가져올 수 있다. 식품, 의약품, 화장품 성분으로 사용되는 난백단백질(오브알부민, ovalbumin), 소혈청단백질(bovine serum albumin), 카제인(casein), 베타-락토글로불린( $\beta$ -lactoglobulin), 대두단백질(soy protein isolate), 옥수수단백질(제인, zein) 등이 나노소재화에 많이 응용되고 있는 대표적인 단백질 종류이다(표 4). 이러한 단백질과 천연물의 복합 나노소재화는 식품에 존재하는 세균으로의 천연성분 침투를 향상시키거나 인체에 흡수되어 항산화능을 유지하는 장점도 지니고 있다.

베타-락토글로불린을 이용한 최근 연구사례는 2017년 Journal of Food Engineering 저널에 실린 논문에서 살펴볼 수 있다. 체리의 안토시아닌을 캡슐화하는 공정에 베타-락토글로불린을 이용했다. Cross-linked된 단백질 매트릭스를 활용하여 최대 65%의 캡슐화 효율을 가져왔다. 열처리된 단백질을 사용하여 안토시아닌을 캡슐화했을 때, 항산화능이 효과적으로 증대했다. 흥미로운 사실은 열처리 및 Cross-linked 단백질은 안토시아닌을 소화기관에서 효과적으로 보호하여 처리하지 않은 단백질 대비 향상된 활성을 가져왔다.

카제인을 활용하여 비타민D3를 나노소재화한 연구는 2016년 Food and Function 저널에 발표되었다. 유지에 용해가 가능한 비타민D3와 같은 성분들을 카제인 미셀(micelle), polysorbate-80를 이용하여 나노소재화했다. 카제인-미셀구조를 가지는 나노소재는 유지계열의 매트릭스를 가지는 식품에서 특별히 높은 활용성, 응용성을 지닌다. 항균, 항산화 기능을 가지는 천연물이 유지 매트릭스에서 향상된 성능을 보유하기에, 기존 유지 식품에 많이 사용되는 합성 항균제, 항산화제 사용을 대체할 수 있다.

대두단백질을 강황의 주요성분인 커큐민의 나노소재화에 응용한 연구사례가 최근 Journal of Agricultural and

표 5. 다른 방법을 통해 제조된 제인 나노입자의 비교

생리활성물질	캡슐화 방법	입자 크기 (nm)	적재 및 캡슐화 효율	요약/결과	참고 문헌
티몰	Direct pouring SC into Zein solution	300	65.8-97.1%	• 티몰(thymol)-제인 코어셸의 나노 전달은 식품 병원균에 대한 항균성을 나타내었으며 지속적인 방출을 제공.	Li 등, 2013
티몰과 카바크롤	Liquid-liquid dispersion	800	50%	• 제인 나노입자로 캡슐화 된 티몰과 카바크롤(carvacrol)은 항균 특성을 나타내었으며 방출 속도와 함께 항산화능 향상.	Wu 등, 2012
크랜베리프루시아니딘 (CP)	Liquid-liquid dispersion	392-447	48-79%	• 캡슐화된 CP 나노입자의 세포독성은 HL-60 세포에서 검증, 비캡슐화 CP 대비 나노입자의 높은 활성 검증.	Zou 등, 2012
탄제레틴	Anti-solvent precipitation	245-253	73%	• 친수성 표면을 가진 락토글로불린/제인 코어셸 나노입자를 사용하여 식품 및 음료에 첨가되는 탄제레틴을 캡슐화하여 용해도 및 분산도를 증가.	Chen 등, 2014
커큐민	Electro-hydrodynamic atomization	175-900	85-90%	• 커큐민-제인 나노입자는 식품에 천연 착색제로 사용되는 커큐민의 저장 안정성 증가, 형태 및 적합성 검증.	Gomez-Estaca 등, 2012

Food Chemistry에 실렸다. 대두단백질을 desolvation 방법으로 나노입자화 한 후, 커큐민을 복합체화 했다. 이러한 복합체화에는 cross-linking, dispersion, evaporation 등의 세부 공정을 통해 완성되었다. 이렇게 만들어진 커큐민-대두단백질 나노소재의 크기는 200-300 나노미터의 크기를 지니고, 캡슐화 효율은 97.2%를 달성했다. 커큐민은 최근 2017년 Food Hydrocolloids 저널에 실린 난백단백질(ovalbumin)을 이용한 나노소재화에도 연구되었다. 나노소재의 크기는 900 나노미터 이상의 비교적 큰 크기를 지녔으나, 향상된 항산화 활성 등을 보유했다.

옥수수 제인 단백질을 나노소재화에 응용한 연구사례는 표 5에 정리했다. 2013년 Journal of Food Engineering에 실린 논문에 따르면, thymol과 제인 단백질이 코어-셸(core-shell)로 결합된 나노소재는 식중독을 일으킬 수 있는 세균에 대해 향상된 항균능을 나타냈으며, thymol을 장기간 시간차를 두고 분비하는 sustained/controlled release를 가능케 했다. Thymol과 함께 carvacrol을 제인 단백질과 함께 나노복합체를 이룬 경우에도 항미생물 기능과 항산화능을 동시에 향상시키는 효과를 LWT-Food Science and Technology 논문에서 보였다. 이러한 제인 단백질 나노소재의 안전성은 2012년 Food Hydrocolloids 논문에서 보는 바와 같이, 크랜베리 procyanidin을 제인 단백질로 캡슐화 했을 때, HL-60 세포에서 낮은 독성을 나타냄을 통해 입증했다. 천연성분 탄제레틴(tangeretin)을 락토글로불린-제

인의 코어-셸 나노입자화 했을 경우, 친수성의 셸이 탄제레틴을 캡슐화하여 식품첨가물에 사용되어 용해도와 분산도를 증가시켰다.

#### 4. 천연 항균소재와 포접복합체 개발

Cyclodextrin(CD)은 소수성 공동 및 친수성 표면을 갖는 환형 올리고당이다. 일반적으로 CD는 자연 발생적 및 화학적으로 변형된 CD로 분류된다. 자연적으로 발생하는 형태의 가장 일반적인  $\alpha$ ,  $\beta$  및  $\gamma$ -CD는 6, 7, 8개의 glucopyranose 단위로 구성되어 있으며  $\alpha$ -1, 4 결합에 의해 연결되어 있다.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CD를 이용한 포접 복합체 형성은 바람직하지 못한 냄새 또는 맛을 마스킹하고 용해도를 증가시키는 것뿐만 아니라 산화, 열 분해 및 증발로부터 활성 성분을 보호하는 가장 효과적인 방법 중 하나이다(Hedges 등, 1995; Szentei and Szejtli, 2004). 이들 중  $\beta$ -CD는  $\alpha$ - 및  $\gamma$ -CD 보다 산업적으로 생산 비용이 저렴하여 가장 보편적으로 사용된다. 그러나  $\beta$ -CD는 결정형으로서 물에 대한 용해도(1.8%, w/v)가 낮아 사용량에 제한이 있으며, 소수성 공동의 크기가 6.5Å으로 적절한 크기의 분자만이 소수성 공동 내에 유지되어 포접 복합체를 형성할 수 있다. 내포물의 용량 및 물리 화학적 성질을 연장시키는 관점에서 화학적으로 변형된 형태의 CD 유도체가 또한 제조되고 연구되었다. 그 중 하나인 hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin(HP $\beta$ CD)은 상대적으로 높은 수용해도



를 나타내며 안전한 특성을 가진다. 또한  $\beta$ -CD를 메틸화한 유도체들은  $\beta$ -CD 보다 약 50배 높은 수용해도를 가진다.

CD와의 포접 복합체는 비공유 결합체의 형성을 통한 분자-복합체 형성으로 간주된다. CD는 호스트로서 작용하고 게스트잔기는 CD의 공동 내부에 포획되어 복합체를 형성한다 (Szente과 Szejtli, 2004). 복합체 형성 동안, 엔탈피가 풍부한 물 분자는 CD 공동으로부터 방출되고 게스트 부분은 포접 복합체에서 CD 분자와 동적 평형을 이룬다.

게스트 분자의 CD와의 포접 복합체 형성은 용해도 개선, 산화, 빛, 열로 인한 분해에 대한 안정성 향상, 승화 및 휘발성 제어, 불쾌한 냄새 마스크 및 맛의 개선 등 식품 산업에서 다양하게 적용될 수 있다.

#### (1) 포접 복합체의 제조 방법

$\beta$ -CD 복합체의 전형적인 제조는 비극성 활성 성분의 용해를 돕거나  $\beta$ -CD를 용해시키기 위해 에탄올, 메탄올, 아세톤 또는 디클로로메탄과 같은 공용매(co-solvent)를 사용한다 (Szente and Szejtli, 1986; Bhandari et al., 1998; Chen et al., 2007; Nunes et al., 2007; Lopez et al., 2012; Gomes et al., 2014; Mangolim et al., 2014; Tang et al., 2015).  $\beta$ -CD가 100% 에탄올에 용해되지는 않지만 에탄올과 물의 혼합물은  $\beta$ -CD복합체 제조 시 일반적으로 사용된다 (Coleman et al., 1993). 또는  $\beta$ -CD를 증류수에 용해시키고 유기 용매에 용해된 게스트 물질을 첨가하여 원하는 호스트:게스트 물비를 생성시켜 제조할 수 있다. 그렇게 수득된 혼합물을 적당한 시간 동안 적당한 교반 속도 및 온도에서 유지되는 진탕 배양기에 넣는다. 얻어진 샘플은 추가로 건조되어 고체 포접 복합체를 형성할 수 있다(Choi et al., 2010). 통상적으로 복합체는 고온 건조 오븐, 진공 오븐, 분무 건조기 및 동결 건조기를 사용하여 건조된다. 항균성 에센셜 오일의 경우 대부분의 복합체는 40°C 이하에서 건조되어야 한다. 또한 휘발성이 높은 에센셜 오일 또는 그 성분을 게스트로 사용할 때 건조 온도 및 기타 공정 조건을 최적화해야 한다.

#### (2) 식물 유래 항균 성분과 CD의 포접 복합체

에센셜 오일을 CD에 포접하면 불리한 환경 조건으로부터 활성 성분을 보호하고 수용성을 향상시켜 첨가제로서의 기능을 향상시킬 수 있다 (Rakmai et al., 2017). 오레가노에센셜 오일의 항균 성분인 carvacrol을  $\beta$ -CD와 포접한 결과, 저장 안정성, 항산화 활성이 향상되었고, *E. coli* 및 *S. typhimurium*에 대한 항균 활성 또한 유리 carvacrol( $\leq 1000 \mu\text{g/mL}$ )과 비교하여 낮은 농도 범위(300–350  $\mu\text{g/mL}$ )에서 박테리아 성장을 억제하는 결과를 보였다 (Santos et al., 2015). Hill 등은 계피 나무 껍질 에센셜 오일, 클로브에센셜 오일, 트랜스신남알데하이드(trans-cinnamaldehyde) 및 유제놀(eugenol)을 포접하기 위해  $\beta$ -CD를 사용하여 동결 건조시켰다(Hill et al., 2013). 모든 형성된 입자는 구형이고 매끄럽고 크기 분포에 차이가 없었다. 에센셜 오일과  $\beta$ -CD 포접 복합체의 *S. typhimurium* 및 *L. innocua*에 대한 항균 활성을 분석하였을 때 모든 항균제에서 박테리아 성장을 효과적으로 억제했다. 포접 복합체는 유리 에센셜 오일보다 낮은 활성 성분 농도에서 박테리아 균주를 모두 억제할 수 있었으며, 이는 수용성 증가로 인해 박테리아와 에센셜 오일 사이에 접촉이 증가되었기 때문이다. Rakmai 등은 후추 에센셜 오일을 HP $\beta$ CD에 캡슐화 하였다(Rakmai et al., 2017). 그 결과, 후추 오일의 항균 활성은 *S. aureus*와 *E. coli* 모두에 대해 4배 향상되었다. HP $\beta$ CD를 함유한 복합체 형성은 포접된 활성 성분의 낮은 농도에서 수용해도를 증가시키고 항균 효과를 향상시킬 수 있다. 항균 작용을 위한 주요 부위는 세포막과 세포질에서 발견되었으며, HP $\beta$ CD는 에센셜 오일의 수용성을 향상시킴으로써 이들 부위에서 에센셜 오일의 흡수를 촉진시킬 수 있다 (Wang et al., 2011). 항균 에센셜 오일을 위한 전달 시스템으로서 이러한 포접 복합체의 적용은 미생물을 제어하는데 유망한 기술이다.

천연 항균 물질인 tobacco 잎의 chlorogenic acid는 *S. aureus*, *B. subtilis* 및 *E. coli*에 대한 우수한 항균 활성을 나타내었다(Zhao et al., 2010). Chlorogenic acid와  $\beta$ -CD의 포접 복합체는 유리 chlorogenic acid의 항

균 활성과 유의적인 차이를 나타내지는 않았다. 하지만  $\beta$ -CD는 chlorogenic acid의 항균 활성은 손상시키지 않으면서 저장 안정성을 크게 향상시켰다. 따라서 포접 복합체는 항균 성분의 저장 안정성을 향상시켜 식품의 보존 기간 증대에도 도움이 될 수 있다.

### (3) 전분 소재의 포접 복합체에 응용

CD와 같은 환형 다당류 소재의 또 다른 예로 cycloamylose(CA)와 cyclic cluster dextrin(CCD)이 있다. CA는 9개 내지 50개의 글루칸이  $\alpha$ -1, 4 결합으로 연결되어 고리화 구조를 이루고 있는 당류로 4- $\alpha$ -glucanotransferase(EC 2.4.1.25)에 의해 생성된다. CA는 CD보다 분자량이 크며 공동 내부의 사이즈 또한 크기 때문에 다양한 크기의 게스트 분자를 내포할 수 있다. 또한 CD에 비해 높은 수용해도(30%, w/v)를 가지고 있어 사용량이 제한적이지 않으며 수용액 환경에서 보다 안정적인 장점이 있다. 향미 성분과 CA의 포접 복합체는 이취 제거 및 쓴맛 감소 등의 효력을 나타내는 것으로 확인되었으며, 폴리페놀, 지용성 비타민 및 기능성 성분과 CA의 포접 복합체는 용해도 향상, 안정성 증대에 효과가 있었다(Rho et al., 2017). 항균 물질인 로즈마리 추출물의 carnosic acid와 CA의 포접 복합체는 용해도를 향상시켰으며, maltodextrin과  $\beta$ -CD와 비교했을 때 더 우수한 효과를 나타내었다. 또한 복합체에서 항균력이 유리 carnosic acid의 항균력(44  $\mu$ g/mL)보다 우수하였으며, 특히 5% 이상의 CA(21  $\mu$ g/mL)를 사용하였을 경우 같은 농도의 maltodextrin(33  $\mu$ g/mL)과  $\beta$ -CD(39  $\mu$ g/mL)보다 *B.subtilis*에 대한 항균 효과도 증가시키는 것으로 확인되었다 (Fig. 1).

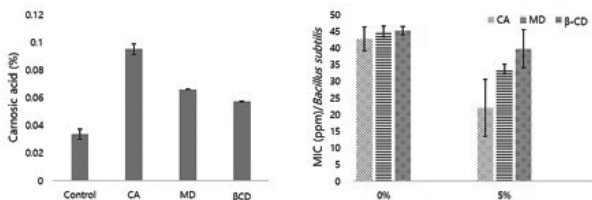


Fig. 1 로즈마리 추출물에 함유된 carnosic acid와 Cycloamylose(CA),  $\beta$ -Cyclodextrin( $\beta$ -CD), 및 Maltodextrin(MD)과의 복합체의 용해도 분석(왼), *B. subtilis*에 대한 항균 활성 평가(오)

CCD는 아밀로펙틴으로부터 분지화 효소(branching enzyme; BE, EC 2.4.1.18)의 고리화 반응을 통해 생성되는 덱스트린이다. 일본의 Ezaki Glico사는 효소 기술을 적용하여 클러스터 덱스트린(cluster dextrin)을 산업적으로 생산하는 데 성공하였고, 2002년부터 식품 소재로 스포츠 음료 및 식품의 맛이나 물성을 향상시키는 데 사용되고 있다(Takii et al., 2004). 분지 덱스트린은 분자량이 약 400,000 Da 으로 고분자이지만 물에 잘 녹으며 용액 중에 매우 안정한 특성이 있다. 또한 상대적으로 긴 측쇄를 가지고 있으며, 이들 사슬은 고리형 또는 나선형 형태를 취하고 있어 유기산과 같은 게스트 분자와 포접 복합체를 형성할 수 있다. CCD를 이용한 포접 복합체 형성은 유효 성분의 구조를 안정화시키고 생물학적 활성을 유지시키는 주목할만한 방법이다. 현재까지 CCD와 식품 성분과의 포접 복합체 형성에 관한 연구는 아직 알려진 바가 없다. 하지만 CCD는 국내외에서 저비용으로 공급이 가능하기 때문에 식품 산업에서 그 활용도 또한 높아질 것으로 기대된다.

## 5. 천연 항균소재와 나노에멀전(Nanoemulsion) 시스템

대부분의 식물성 천연 항균, 항산화소재 및 식품에서 사용되는 비타민, 살균제, 향료 등과 같은 기능성 재료들은 그 종류마다 극성, 분자량, 물리적 상태 등이 매우 다르고 그에 따른 특성도 각양각색이므로 식품군에 적용하기 어려운 부분이 많다. 따라서 이러한 물질들은 순수하게 본래의 형태(pure form) 자체로 바로 이용되지 않고 전달시스템 등을 통해 식품에 이용된다. 이러한 콜로이드 전달 시스템 중 하나로 에멀전 시스템이 많이 연구되었다(Weiss et al., 2006). 에멀전이란 서로 섞이지 않은 두 액체가 분산상(dispersed phase)과 연속상(continuous phase)으로 나뉘어 하나가 다른 액체 속에 방울의 형태로 혼합되어 있는 상태를 말한다(Slomkowski et al., 2011). 가장 기본적인 예로 수중유적형 에멀전(oil-in-water emulsion, O/W emulsion)을 들 수 있으며 기름이 유화제에 의해 물 층에 분산되어 있는 형태이다. 이를 통해 유용성(oil-soluble) 소재를

작은 기름방울 안에 캡슐화(encapsulation) 시켜 수성환경에서 사용할 수 있게 하는 것을 목적으로 한다. 에멀전을 통해 기능성 재료들을 생체 내에서 원하는 곳까지 활성의 저하 없이 이동 시킬 수 있으며, 목표에 도달 후 트리거 등의 의해 서서히 방출되는 효과를 얻을 수도 있다(Mao 등, 2017). 또한 에멀전은 혼합(mixing), 전단(shearing), 균질화(homogenization)로 이어지는 비교적 간단한 처리 작업을 통해 food-grade 성분으로 쉽게 제작될 수 있기 때문에 식품산업에서 널리 이용되고 있는 전달 시스템이다. 식품에서 사용되는 나노에멀전은 분산상의 직경이 1  $\mu\text{m}$  이하인 것을 나타내며 일반적으로 100-500 nm 사이의 크기를 가진다. 분산상이 이러한 수준의 크기로 작게 분산되어 있으면 열역학적으로 매우 안정하여 침전이나 크리밍을 막을 수 있으며 유효성분의 안정화와 캡슐화 효율 또한 증가하는 것으로 알려져 있다(Lee and Yoo, 2014).

#### (1) 항균 및 항산화제로서의 나노에멀전의 이용

최근에는 이러한 나노에멀전에 유효 성분을 첨가하여 항균-항산화 소재로 활용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 나노에멀전을 이용한 항균력은 일반 항생제와는 달리 비특이적(non-specific)이기 때문에 넓은 수준의 균의 활성성을 허용하는 대신에 균이 저항성을 가지는 것을 크게 억제한다(Hemmila et al., 2010). Alvarez 연구팀은 나노에멀전 분산상에 세틸피리디늄클로라이드(cetylpyridinium chloride, CPC)를 첨가한 후 *A. baumannii*과 반응시켰을 때, 균의 사멸 자체는 CPC에 의한 효과로 보이지만 균질화된 기름과 유효제의 존재로 인해 균이 biofilm을 제대로 형성하지 못해 나노에멀전 시스템에서 항균효과가 더욱 크게 나타나는 것을 확인하였다(Hwang et al., 2013). 따라서 에탄올이나 NaOH와 같이 원래 균 표면을 불안정화시키는 물질과 혼합하여 항균력을 시험할 때 균 감소량에 대한 상당한 시너지효과를 얻을 수 있었다. 또한 Stewart 연구팀은 O/W 나노에멀전의 기름 방울들이 지질 이중층으로 이루어진 세포막에 달라붙게 되면 세포 안쪽으로 통과할 수 있게 되고 그로 인해 세포막

의 안정성을 크게 떨어트리는 것을 밝혀냈다(Denyer과 Stewart, 1998). 따라서 (-)전하를 띠고 있는 나노에멀전의 분산상을 키토산이나 다른 (+)전하를 띠는 물질을 첨가하여 무극성 혹은 (+)전하를 띠게 한다면 (-)전하를 가지는 세포 표면에 더 잘 달라붙을 수 있게 되고 그만큼 항균력도 더욱 증가할 것으로 예상하였다. Fig. 2은 (+)전하를 나타내는 나노에멀전의 기름층이 균과 반응하였을 때 이에 대한 모식도를 나타내었다.

항산화제로서의 나노에멀전 또한 다양하게 연구되고 있는데, Carvalho 연구팀은 남아메리카 등지에서 서식하는 Macela의 추출물을 이용하여 항산화 실험을 진행하였다. Macela의 유효 성분은 천연 항산화제로서 항산화능이 뛰어난 퀘르세틴류플라보노이드로 이루어져 있지만 매우 낮은 물 용해도로 그 사용이 제한적이었다. 하지만 나노에멀전에 캡슐화 하였을 때, 수용액 상태에서도 항산화 효과가 지속되는 결과를 보여 과량의 에탄올을 사용하지 않아도 천연 항산화 물질들을 식품 산업에서 이용할 수 있을 것으로 보았다(Zorzi et al., 2015). Ashoush 연구팀도 티몰, 카바크롤, 리나놀, 유계놀 등을 나노에멀전에 첨가하였을 때, 증가된 안정성으로 인해 여러 조건 (pH, 온도)에서도 유효 성분이 분해되지 않고 남아있어 180일이 지나서도 유계놀의 경우는 0일보다 93% 수준의 항산화력을 유지하는 것으로 나타났다(Mahmoud et al., 2014). 나노에멀전 기름방울의 직경에 따른 커큐민의 항염증 반응실험은 Huang 연구팀에 의해 진행되었는데 평균 크기가 작아질수록

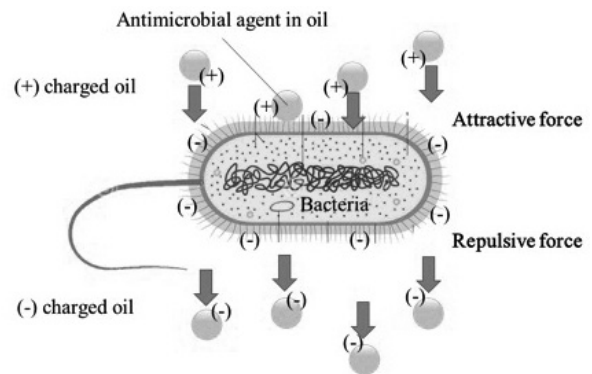


Fig. 2 나노에멀전 분산상의 전하에 따른 균과의 결합 모식도

(79.5 nm) 커큐민과 기름의 반응으로 인한 항염증 효과가 상대적으로 크기가 큰(618.6 nm) 기름 방울 속에 들어있는 커큐민의 효과보다 42%나 더욱 향상된 결과를 보였다(Wang et al., 2008).

이처럼 에멀전 시스템, 특히 나노단위의 에멀전 시스템을 이용하는 연구가 이어지고 있으며 실제로 그 효과가 다방면에서 입증되고 있다. 따라서 단순히 지용성 소재를 수용성 환경에 이용하는 것뿐만 아니라 나노에멀전 시스템 자체로 얻을 수 있는 이점(저장 안정성 증가, 외부환경에 대한 저항성 증가, 녹아있는 유효 성분의 효율 증가)에 대해 많은 연구와 관심을 이끌어 낸다면 식품산업, 특히 천연물 분야 및 전달시스템 분야에 있어서 더욱더 큰 발전이 이루어질 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 농림식품기술기획평가원 고부가가치식품개발사업(315065-3)의 지원을 받아 수행했습니다.

## 참고문헌

- An, B. J. The material of natural anti-bacterial agents for the food preservative. *J. Kor. Soc. Food. Sci. Nutr.* 4: 5-16 (1999)
- Ankita, C., and Jayanthi, A., Microbial Contamination, Prevention, and Early Detection in Food Industry. *Handbook of Food Bioengineering*: 21-47 (2018)
- Badr, S., Karem, H. A., Hussein, H. and Hadedy, D. E. Characterization of nisin produced by *Lactococcus lactis*. *Int. J. Agric. Biol.* 7: 499-503 (2005)
- Bhandari, B. R., D'Arc, B. R., and ThiBich, L. L. Lemon Oil to  $\beta$ -Cyclodextrin Ratio Effect on the Inclusion Efficiency of  $\beta$ -Cyclodextrin and the Retention of Oil Volatiles in the Complex. *J. Agric. Food Chem.* 46: 1494-1499 (1998)
- Bishnu, P. C., Zeev W. and Leah, T. In vitro study of the antifungal activity of saponin-rich extracts against prevalent phytopathogenic fungi. *Industrial Crops and Prod.* 26: 109-115 (2007)
- Borges, A., Abreu, A. C., Ferreira, C., Saavedra, M. J., Simoes, L. C. and Simoes, M. Antibacterial activity and mode of action of selected glucosinolate hydrolysis products against bacterial pathogens. *J. Food Sci. Technol.* 52:4737-4748 (2015)
- Branen, J. K. and Davidson, P. M. Enhancement of nisin, lysozyme, and monolaurin antimicrobial activities by ehtylenediamine tetra acetic acid and lactoferrin. *J. Food Microbiol.* 90: 63-74 (2004)
- Chen, J., Zheng, J., McClements, D. J., & Xiao, H. (2014). Tangeretin-loaded protein nanoparticles fabricated from zein/ $\beta$ -lactoglobulin: Preparation, characterization, and functional performance. *Food chemistry*, 158, 466-472.
- Chen, X., Chen, R., Guo, Z., Li, C., and Li, P. The preparation and stability of the inclusion complex of astaxanthin with  $\beta$ -cyclodextrin. *Food Chem.* 101: 1580-1584 (2007)
- Choi, M. J., Ruktanonchai, U., Min, S. G., Chun, J. Y., and Sootitantawat, A. Physical characteristics of fish oil encapsulated by  $\beta$ -cyclodextrin using an aggregation method or polycaprolactone using an emulsion-diffusion method. *Food Chem.* 119: 1694-1703 (2010)
- Coleman, A. W., Munoz, M., Chatjigakis, A. K., and Cardot, P. Classification of the solubility behaviour of  $\beta$ -cyclodextrin in aqueous-CO-solvent mixtures. *J. Phys. Org. Chem.* 6: 651-659 (1993)
- Davidson, P. M. and Post, L. S. Naturally occurring and miscellaneous food antimicrobials. In *Antimicrobials in foods*. Branen, A. L. and Davidson, P. M. (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York. p. 371 (1983)
- Denyer, S. P. and Stewart, G. S. A. B. 1998. Mechanisms of action of disinfectants. *Int. Biodeter. Biodegr.* 41: 261-268 (1998)
- Gomes, L. M. M., Petito, N., Costa, V. G., Falcão, D. Q., and de Lima Araújo, K. G. Inclusion complexes of red bell pepper pigments with  $\beta$ -cyclodextrin: Preparation, characterisation and application as natural colorant in yogurt. *Food Chem.* 148: 428-436 (2014)
- Gomez-Estaca, J., Balaguer, M. P., Gavara, R., & Hernandez-Munoz, P. (2012). Formation of zein nanoparticles by electrohydrodynamic atomization: Effect of the main processing variables and suitability for encapsulating the food coloring and active ingredient curcumin. *Food Hydrocolloids*, 28(1), 82-91.
- Gómez-Estaca, J., Balaguer, M. P., López-Carballo, G., Gavara, R., & Hernández-Muñoz, P. (2017). Improving antioxidant and antimicrobial properties of curcumin by means of encapsulation in gelatin through electrohydrodynamic atomization. *Food Hydrocolloids*, 70, 313-320.
- Hedges, A. R., Shieh, W. J., and Sikorski, C. T. Use of Cyclodextrins for Encapsulation in the Use and Treatment of Food Products. In *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*, vol. 590 (pp. 60-71): American Chemical Society. (1995)
- Hemmila, M. R., Mattar, A., Taddonio, M. A., Arbabi, S., Hamouda, T., Ward, P. A., Wang, S. C. and Baker, J. R., Jr. Topical nanoemulsion therapy reduces bacterial wound infection and inflammation after burn injury. *Surgery*. 148: 499-509 (2010)
- Hill, L. E., Gomes, C., and Taylor, T. M. Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing essential oils (trans-cinnamaldehyde, eugenol, cinnamon bark, and clove bud extracts) for antimicrobial delivery applications. *LWT - Food Science and Technology*, 51: 86-93 (2013)
- Hwang, J. K., Kim, H. J., Shim, J. S. and Pyun, Y. R. Bactericidal activity of chitosan on streptococcus mutans. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 522-526 (1999)
- Hwang, J. K., Shim, J. S. and Pyun, Y. R. Antibacterial activity of

- xanthorrhizol from *Curcuma xanthorrhiza* against oral pathogens. *Fitoterapia* 71: 321–323 (2000)
- Hwang, Y. Y., Ramalingam, K., Bienek, D. R., Lee, V., You, T. and Alvarez, R. Antimicrobial activity of nanoemulsion in combination with cetylpyridinium chloride in multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii*. *Antimicrob. Agents Chemoth.* 57(8): 3568–3575 (2013)
- Irani, M., Sarmadi, M., Bernard, F., Ebrahimi Pour, G. H. and Shaker B. H. Leaves antimicrobial activity of *Glycyrrhiza glabra*L. *Iran J. Pharm. Res.* 9: 425–428 (2010)
- Isabel, C., Margarita, A., Filomena, S. and Cristina, N. Antimicrobial properties and mode of action of mustard and cinnamon essential oils and their combination against foodborne bacteria. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 36: 26–33 (2016)
- Kang, C. H., Kim, Y. G., Han, S. H., Jeong, H. L. and Paek, N. S. Antibacterial activity and probiotic properties of lactic acid bacteria from Korean intestine origin. *Korean Soc. Biotechnol. Bioengineering J.* 32: 153–159 (2017)
- Kito, M., Onji, Y., Yoshida, T. and Nagasawa, T. Occurrence of  $\epsilon$ -poly-L-lysine-degrading enzyme in  $\epsilon$ -poly-L-lysine-tolerant *Sphingobacterium multivorum*OJ10: purification and characterization. *FEMS Microbiol. Lett.* 207: 147–151 (2002)
- Ko, E. M. and Kim, B. Y. Antimicrobial activity of  $\epsilon$ -polylysine mixtures against food-borne pathogens. *J. Kor. Sci. Food Sci. Nutr.* 33: 705–710 (2004)
- Kumar, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers.* 46: 1–27 (2000)
- Lee, Y. C., Oh, S. W. and Hong, H. D. Antimicrobial characteristics of edible medicinal herbs extracts. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 34: 700–709 (2002)
- Lee, Y. E. and Yoo, I. S. Effect of Storage temperature on the dispersion stability of O/W Nano-emulsions. *Korean Soc. Biotech. Bioeng. J.* 29(5): 385–391 (2014)
- Levinson, Y., Ish-Shalom, S., Segal, E., & Livney, Y. D. (2016). Bioavailability, rheology and sensory evaluation of fat-free yogurt enriched with VD 3 encapsulated in re-assembled casein micelles. *Food & function*, 7(3), 1477–1482.
- Li, K. K., Yin, S. W., Yin, Y. C., Tang, C. H., Yang, X. Q., & Wen, S. H. (2013). Preparation of water-soluble antimicrobial zein nanoparticles by a modified antisolvent approach and their characterization. *Journal of Food Engineering*, 119(2), 343–352.
- Liu, Y., Ying, D., Cai, Y., & Le, X. (2017). Improved antioxidant activity and physicochemical properties of curcumin by adding ovalbumin and its structural characterization. *Food Hydrocolloids*, 72, 304–311.
- Lopez, M. D., Maudhuit, A., Pascual-Villalobos, M. J., and Poncelet, D. Development of Formulations to Improve the Controlled-Release of Linalool to Be Applied As an Insecticide. *J. Agric. Food Chem.* 60: 1187–1192 (2012)
- Lu, Y., Joerger, R. and Wu, C. Study of the chemical composition and antimicrobial activities of ethanolic extracts from roots of *Scutellaria baicalensis* Georgi. *J. Agric. Food Chem.* 59: 10934–10942 (2011)
- Mahmoud. K. F., Ramada, K. M. and Ashoush, I. S. Nanoencapsulation and nanoemulsion of bioactive compounds to enhance their antioxidant activity in food. *Int. J. Food Sci. Tech.* 4(3): 1–21 (2014)
- Mangolim, C. S., Moriwaki, C., Nogueira, A. C., Sato, F., Baesso, M. L., Neto, A. M., and Matioli, G. Curcumin- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex: Stability, solubility, characterisation by FT-IR, FT-Raman, X-ray diffraction and photoacoustic spectroscopy, and food application. *Food Chem.* 153: 361–370 (2014)
- Mao, L., Roos, Y. H., Biliaderis, C. G. and Miao, S. Food emulsions as delivery systems for flavor compounds: A review. *Food Sci. Nutr.* 57(15): 3173–3187 (2017)
- Masschalck, B. and Michiels C. W. Antimicrobial properties of lysozyme in relation to food borne vegetative bacteria. *Critical Rev. Microbiol.* 29: 191–214 (2003)
- Nunes, I. L., and Mercadante, A. Z. Encapsulation of lycopene using spray-drying and molecular inclusion processes. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 50: 893–900 (2007)
- Oancea, A. M., Aprodu, I., Ghinea, I. O., Barbu, V., Ioniță, E., Bahrim, G., ... & Stănciuc, N. (2017). A bottom-up approach for encapsulation of sour cherries anthocyanins by using  $\beta$ -lactoglobulin as matrices. *Journal of Food Engineering*, 210, 83–90.
- Oliveira, J. R., Jesus, D., Figueira, L. W., Oliveira, F. E., Pacheco, S. C., Camargo, S. E., Jorge, A. O. and Oliveira, L. D. Biological activities of *Rosmarinus officinalis*L. extract as analyzed in microorganisms and cells. *Exp. Biol. Med.* 242: 625–634 (2017)
- Rakmai, J., Cheirsilp, B., Mejuto, J. C., Torrado-Agrasar, A., and Simal-Gándara, J. Physico-chemical characterization and evaluation of bio-efficacies of black pepper essential oil encapsulated in hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin. *Food Hydrocolloids*, 65: 157–164 (2017)
- Rho, S. J., Mun, S., Hong, J. S., Kim, Y. L., Do, H. V., Kim, Y. W., Han, S. I., and Kim, Y. R. Physicochemical interactions of cycloamylose with phenolic compounds. *Carbohydr. Polym.* 174: 980–989 (2017)
- Santos, E. H., Kamimura, J. A., Hill, L. E., and Gomes, C. L. Characterization of carvacrol  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes as delivery systems for antibacterial and antioxidant applications. *LWT – Food Science and Technology*, 60: 583–592 (2015)
- Sebastien, F. and Robert, W. E. Lactoferrin—a multifunctional protein with antimicrobial properties. *Molecular Immunol.* 40: 395–405 (2003)
- Shin, J. M., Gwak, J. W., Kamarajan, P., Fenno, J. C., Rickard, A. H. and Kapila, Y. L. Biomedical applications of nisin. *J. Appl. Microbiol.* 120: 1449–1465 (2016)
- Slomkowski, S., Alemán, J. V., Gilbert, R. G., Hess, M., Horie, K., Jones, R. G., Kubisa, P., Meisel, I., Mormann, W., Penczek, S. and Stepo, R. F. T. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems. *Pure Appl. Chem.* 83: 2229–2259 (2011)
- Sylvester, W. S., Son, R., Lew, K. F. and Rukayadi, Y. Antibacterial activity of java turmeric (*Curcuma xanthorrhiza*Roxb.) extract against



- Klebsiella pneumoniae isolated from several vegetables. *Int. Food Res. J.* 22: 1770–1776 (2015)
- Szente, L., and Szejtli, J. Cyclodextrins as food ingredients. *Trends Food Sci. Technol.* 15: 137–142 (2004)
- Szente, L., and Szejtli, J. Molecular Encapsulation of Natural and Synthetic Coffee Flavor with  $\beta$ -Cyclodextrin. *J. Food Sci.* 51: 1024–1027 (1986)
- Takii, H., Kometani, T., Nishimura, T., Kuriki, T., and Fushiki, T. A Sports Drink Based on Highly Branched Cyclic Dextrin Generates Few Gastrointestinal Disorders in Untrained Men during Bicycle Exercise *Food Sci. Technol. Res.* 10: 428–431 (2004)
- Tang, P., Li, S., Wang, L., Yang, H., Yan, J., and Li, H. Inclusion complexes of chlorzoxazone with  $\beta$ - and hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin: Characterization, dissolution, and cytotoxicity. *Carbohydr. Polym.* 131: 297–305 (2015)
- Teng, Z., Luo, Y., & Wang, Q. (2012). Nanoparticles synthesized from soy protein: preparation, characterization, and application for nutraceutical encapsulation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(10), 2712–2720.
- Truong, G. K. and Yi, M. G. Molecular dynamics simulation studies of the effects of the protonation state of chitosan in interactions with bacterial membranes. *Korean J. Fish Aquat. Sci.* 49: 815–822 (2016)
- Wang, L., Yang, R., Yuan B., Liu, Y. and Lium C. The antiviral and antimicrobial activities of licorice, a widely-used chinese herb. *Acta Pharmaceutica Sinica B.* 5: 310–315 (2015)
- Wang, T., Li, B., Si, H., Lin, L., and Chen, L. Release characteristics and antibacterial activity of solid state eugenol/ $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 71: 207–213 (2011)
- Wang, X., Jiang, Y., Wang Y. W., Huang, M. T., Ho, C. T. and Huang, Q. Enhancing anti-inflammation activity of curcumin through O/W nanoemulsions. *Food Chem.* 108(2): 419–424 (2008)
- Wang, Y., Mcallister, T. A., Yanke, L. J. and Cheeke, P. R. Effect of steroidal saponin from *Yucca schidigera* extract on ruminal microbes. *J. Appl. Microbiol.* 88: 887–896 (1992)
- Weiss, J., Takhistov, P. and McClements, D. J. Functional materials in food nanotechnology. *J. Food Sci.* 71: 107–116 (2006)
- Wu, Y., Luo, Y., & Wang, Q. (2012). Antioxidant and antimicrobial properties of essential oils encapsulated in zein nanoparticles prepared by liquid-liquid dispersion method. *LWT-Food Science and Technology*, 48(2), 283–290.
- Wulff, E. G., Zida, E., Torp, J. and Lund, O. S. *Yucca schidigera* extract: a potential biofungicide against seedborne pathogens of sorghum. *Plant Pathology.* 61: 331–338 (2012)
- Yan, Y., Xing, L. J., Zhou, G. H. and Zhang, W. G. Antioxidative and antibacterial activities of rosemary extract in raw ground pork patties. *J. Food Nutr. Res.* 4: 806–813 (2016)
- Yoshida, T. and Nagasawa, T.  $\epsilon$ -Poly-L-lysine: microbial production, biodegradation and application potential. *Appl. Microbiol., Biotechnol.* 62: 21–26 (2003)
- Zhao, M., Wang, H., Yang, B., and Tao, H. Identification of cyclodextrin inclusion complex of chlorogenic acid and its antimicrobial activity. *Food Chem.* 120: 1138–1142 (2010)
- Zorzi, G. K., Caregnato, F., Moreira, J. C. F., Teixeira, H. F. and Carvalho, E. L. S. Antioxidant effect of nanoemulsions containing extract of *Achyrocline satureioides* (Lam) D.C.—Asteraceae. *Am. Assoc. PS Pharm. Sci.* 17(4): 844–850 (2015)