

Research Note

미세캡슐화공정이 천연 색소 및 항산화 물질의 기능성에 미치는 영향

이현도 · 김희선 · 성필남¹ · 김명환*

단국대학교 식품공학과, ¹농촌진흥청 국립축산과학원

Effect of Microencapsulation Processing on Functional Property of Natural Pigment and Antioxidant

Hyun Do Lee, Hee Sun Kim, Pil Nam Seong¹, and Myung Hwan Kim*

Department of Food Engineering, Dankook University

¹National Institute of Animal Science, RDA

Abstract

This study was performed to analyze the effects of microencapsulation (ME) on the color of cochineal color (CC) and DPPH radical scavenging activity of green tea extract (GTE). The average diameter of CC and GTE was decreased from 127.50 to 45.59 μm and 274.90 to 5.48 μm throughout ME, respectively. While, the specific surface area of CC and GTE was increased from 0.068 to 0.850 m^2/g and 0.025 to 1.226 m^2/g , respectively. The Hunter a and b values of CC was increased from 27.76 to 48.96 and from 13.78 to 27.92, respectively, and the DPPH radical scavenging activities of GTE was also increased from 23.59 to 31.03%.

Key words: microencapsulation, cochineal, green tea extract, color, DPPH

서 론

미세캡슐화(Microencapsulation)기술은 특정 환경조건하에서 일정속도로 방출하여 핵물질(core material)이 가지고 있는 기능성 또는 생리작용을 크게 향상시킬 수 있다(Champagne & Fulstier 2007; Dubey et al., 2009). 식품산업에서의 미세캡슐화기술은 외부환경으로부터 핵물질의 고유기능성유지, 산화방지 및 보존성향상, 이취차단 등의 목적으로 사용되고 있으며 핵물질로 색소(Betz & Kulozik, 2011), 항산화물질(Nesterenko et al., 2012), 산(Shi et al., 2007), 효소(Anjani et al., 2007), 미생물(Semyonov et al., 2010), 향기성분(Jeon et al., 2003, Krishna et al., 2005), 비타민(Augustin et al., 2001), 유지(Cha et al., 2007) 등이 이용되고 있다. 미세캡슐화기술은 식품산업이외에 화장품, 제약, 의약, 섬유, 방향 산업 등의 화학분야에서도 광범위하게 사용되고 있다(Hong et al., 2002).

코치닐(Cochineal)은 중남미 사막에서 자라는 선인장에 기생하는 연지충의 암컷을 건조시켜 얻은 동물성 천연색소

로 학명은 *Coccus Cacti* L.이다. 코치닐 색소의 주성분은 카르민산(carminic acid)으로 수산기(-OH)와 산성기인 카르복시기(COOH)를 가지는 화학구조를 지니고 있다(Borges et al., 2012). 코치닐에서 추출한 카르민산은 적-암적갈색의 액체, 덩어리, 분말 또는 시럽상태로 이용되는데 독성이 없어 식품류에는 햄, 쏘시지 등의 식육가공제품, 계맛살, 착색어육 등의 어육연제품, 유가공제품, 음료제품, 제과제품 등으로 주로 붉은색계열의 천연색소로서 다양한 분야에서 응용되고 있다(Yung & Kim, 1994).

녹차(*Camellia sinensis* L.)에 있어서 주성분 중의 하나인 catechin류 로는 EC((-)-epicatechin), ECG((-)-epicatechingallate), EGC((-)-epigallocatechin), EGCG((-)-epigallocatechin gallate), GC(gallocatechin) 등이 있다(Tang et al., 2002). Catechin 성분은 항산화작용과 프리라디칼 소거작용이 큰 물질로 구조적 특징과 산화능이 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Macrae et al., 1993). 또한 산화촉진제(pro-oxidant) 효소의 억제를 통해 반응성 산소화합물(ROS)의 생성을 감소시켜 암이나 심혈관질환과 같은 만성적인 질환의 발병을 감소시키는 강력한 항산화제의 역할을 하는 것으로 연구되었다(Row & Jin, 2006). 그 이외에 항비만(Erba et al., 2005), 신경세포 독성보호(Kim et al., 2008), 혈중콜레스테롤저하(Cho et al., 1993) 등 다양한 생리활성들이 연구되어졌다.

본 연구는 피복물질로 말토덱스트린을 이용하여 미세캡

*Corresponding author: Myung Hwan Kim, Department of Food Engineering, Dankook University, Cheonan, Chungnam, 330-714, Korea
Tel: +82-41-550-3563; Fax: +82-41-559-7868

E-mail: kmh1@dankook.ac.kr

Received August 3, 2012; revised August 17, 2012; accepted August 20, 2012

술화 공정을 코치닐색소와 녹차추출물에 적용하였을 때 각각의 기능성으로서 색도 및 DPPH radical 소거활성의 향상 정도를 비교 분석하는데 있다.

재료 및 방법

재료

코치닐색소와 녹차추출물을 각각 (주)두비산업(Anyang, Korea), (주)바이오랜드(Ansan, Korea)에서 구입하여 사용하였다. 말토덱스트린은 (주)한국마쓰다니(Seongnam, Korea)에서 구입하여 사용하였다.

미세캡슐공정

코치닐색소와 녹차추출물을 핵물질로 사용하였고 피복물질로는 말토덱스트린을 이용하였다. 미세캡슐공정은 핵물질에 말토덱스트린과 증류수를 첨가하여 수화시킨 후 hydro shear homogenizer(Janke & Kunkel, IKA® Labortechnik, Staufen, Germany)를 이용하여 8,000 rpm에서 30분간 균질화시켜 제조하였다. 이때 핵물질과 피복물질의 비는 1:4(w/w)로 하였다. 균질화 후 40°C에서 16.7%(w/v)의 농도로 rotary vacuum evaporator(BUCHI rotavapor R-124 and BUCHI water bath B-480, Flawil, Switzerland)를 이용하여 감압 농축하였다. 분말제조는 감압 농축된 시료를 동결건조기(SFDSM24L, Samwon Freezing Engineering Co., Seongnam, Korea)로 수분함량 6%(dry basis)까지 건조하였다.

입도분포측정

Particle size analyzer(Maxtersizer 2000G, Malvern Instrument, Worcester, England)를 이용하여 시료의 평균 입자크기와 비표면적을 측정하였다.

색도측정

색도는 Hunter colorimeter(CR-200D, Minolta, Osaka, Japan)를 이용하여 L(lightness, 명도), a(redness, 적색도) 및 b(yellowness, 황색도) 값을 측정하였다.

DPPH(1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl) radical 소거활성 측정

항산화활성을 조사하기 위하여 유리라디칼인 DPPH를 이용한 radical 소거활성 측정은 Han et al.(2006)의 방법을 이용하였다. 즉, 각 조건에서의 시료 1 mL를 시험관에 넣고 4.0 mL의 95%(v/v)의 ethyl alcohol을 가하여 실험용액을 제조하였다. 이 용액에 0.2 mM DPPH용액 1.0 mL를 넣고 상온에서 30분간 반응시킨 후 UV-Vis spectrophotometer(UV-1601, Shimadzu, Tokyo, Japan)를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구는 시료 대신 증류수를 이용하여 동일한 방법으로 수행하였고 각 시료에 대한 DPPH

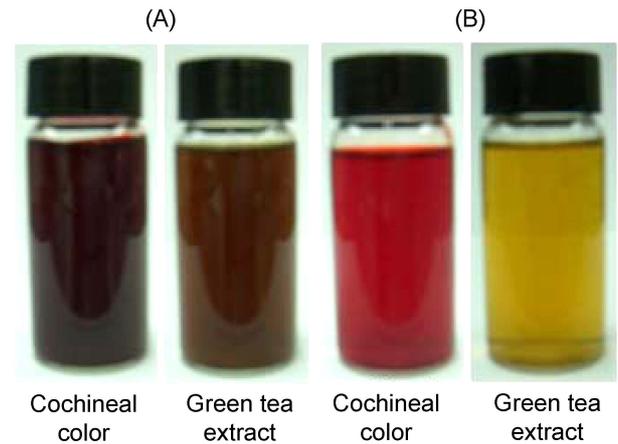


Fig. 1. Appearances of cochineal color and green tea extract solutions before(A) and after(B) encapsulation.

radical 소거활성(%)은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{DPPH radical scavenging activity(\%)} = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100$$

A: absorbance of sample, B: absorbance of blank

통계처리

통계분석은 SAS(Statistical Analysis System, version 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) program을 이용하여 평균값과 표준편차 그리고 t-검정을 통하여 시료간의 유의성검정을 하였다.

결과 및 고찰

미세캡슐 코치닐색소와 녹차추출물의 외형

용액상태 미세캡슐 코치닐색소와 녹차추출물의 외관사진은 Fig. 1과 같다. 피복물질로 사용된 말토덱스트린은 D-glucose가 1차적으로 1,4결합으로 연결되어있는 비영양원 다당류로서 DE(dextrose equivalent)값이 10-20을 사용할 때 미세캡슐과정에서 혼탁(haze)현상이 나타나지 않는다고 하였으며(Raza et al., 1989) 본 실험에 사용된 말토덱스트린의 DE 값은 17.0-19.9이었다. 캡슐화전 농도 16.7%(w/v)의 용액 경우(a) 캡슐화 공정을 거친 후 동일농도의 용액(b)을 비교하면 코치닐색소와 녹차추출물 모두 캡슐화전 용액의 색상이 캡슐화한 것에 비하여 짙게 나타났다. 분말화한 후의 외관사진은 Fig. 2와 같다. 용액상태와 유사하게 코치닐 색소와 녹차추출물 모두 미세캡슐화한 후 밝은 색상을 띄었으며 특히 미세캡슐 코치닐 색소의 경우 붉은 선홍색을 띄었다.

미세캡슐화에 따른 입도분포

미세캡슐 코치닐색소와 녹차추출물의 입도분포는 Table 1

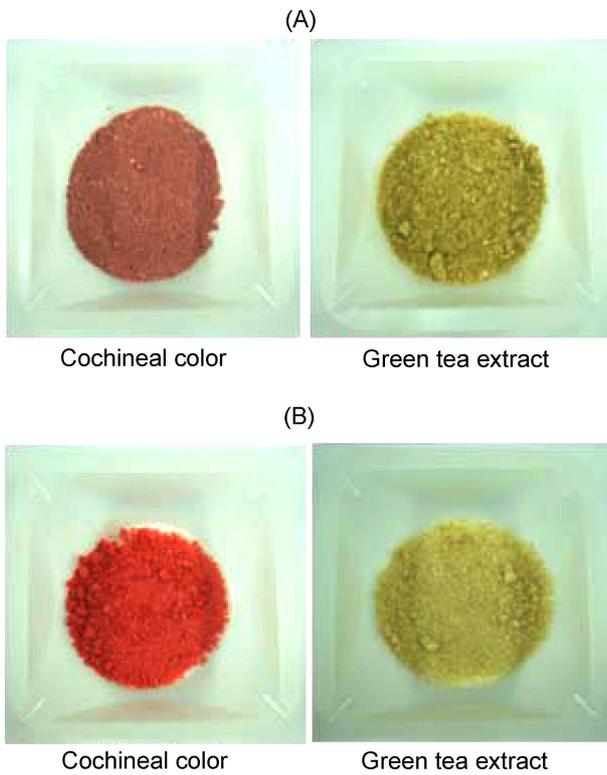


Fig. 2. Appearances of cochineal color and green tea extract powders before(A) and after(B) encapsulation.

과 같다. 코치닐색소의 미세캡슐화 전과 후의 입자분포를 비교하여보면 평균직경은 127.50에서 45.59 μm 로 작아졌으며 비표면적은 0.068에서 0.850 m^2/g 으로 증가하였다. 또한 미세캡슐화 전과 후의 입자분포로 10에서 90%의 입자크기는 각각 46.51-217.40 μm 와 3.43-103.20 μm 로 나타났다. 이는 미세캡슐화과정에서 hydro shear homogenizer의 고속 회전(8,000 rpm)에 의하여 전단의 힘으로서 입자를 분쇄되었기 때문이다. 녹차추출물의 경우 미세캡슐화 전과 후의 입자분포를 비교하여보면 평균직경은 274.90에서 5.48 μm 로 작아졌으며 비표면적은 0.025에서 1.226 m^2/g 으로 증가하였다. 또한 미세캡슐화 전과 후의 입자분포로 10에서 90%의 입자크기는 각각 174.20-393.30 μm 와 3.40-17.99 μm 로 나타났다. 동일조건에서 미세캡슐화 과정에서 코치닐색소 보다 녹차추출물의 입자분쇄가 많이 이루어 졌으며 또한 분쇄입

자크기의 균질성을 보이고 있다. 입자크기 감소로 인한 비표면적의 증가는 소재의 이화학적 기능성 및 체내흡수율 증가 등을 기대할 수 있다(Dubey et al., 2009).

미세캡슐화 코치닐색소의 색도

미세캡슐화에 따른 코치닐색소의 색도변화는 Table 2와 같다. 코치닐색소의 색도는 pH에 따라 변화하는 할로크로미즘(halochromism)현상을 나타내는데 pH 3이하에서는 등적색, pH 5-6의 약산성 내지 중성에서는 적색 또는 적자색, 그리고 pH 7이상의 염기성에서는 적자색 내지 자색을 나타내며 이러한 현상은 가역적으로 변화한다(Kwak & Lee, 2010). 코치닐색소는 천연색소의 색상별 분류에서 적색계열에 해당되며 적색도를 나타내는 a값은 미세캡슐화전의 27.76에서 후에는 48.96으로 증가하였으며 황색도를 나타내는 b값 또한 13.78에서 27.92로 크게 증가하였다. a값과 b값 모두 0.01%내에서 유의성 차이를 보였다. 본 연구결과는 Marshall et al.(2005)의 보고와 마찬가지로 천연색소의 색상결정에 있어서 입자크기는 매우 중요한 역할을 한다고 여겨지며 미세캡슐화과정에서 입자크기감소로 인한 비표면적 증가에 기인되었다고 사료된다.

미세캡슐화 녹차추출물의 DPPH radical 소거활성

미세캡슐화에 따른 녹차추출물의 DPPH radical 소거활성변화는 Table 3과 같다. DPPH radical 소거법은 DPPH는 분자 내에 안정한 radical을 함유하지만 항산화물질의 전자공여능으로 인해 방향족화합물 및 방향족아민류에 의해 환원되어 자색이 탈색에 의해 나타내는 정도를 지표로 하여 항산화활성을 측정하는 방법이다(Yoshino et al., 1998). 녹차추출물의 DPPH radical 소거활성은 catechin류의 조성에 따라 항산화력이 다르며 분자수준에서 볼 때 (-)-epigallocatechin gallate(EGCG)가 가장 높으며 그 다음은 (-)-epicatechingallate(EGC), (-)-epigallocatechin(EGC), (-)-

Table 2. Hunter values of cochineal color and microencapsulated cochineal color.

Sample	L	a	b
Cochineal color	54.06±1.66	27.76±0.38	13.78±0.19
Microencapsulated cochineal color	48.58±1.25	48.96±0.56	27.92±0.59
p-value	0.0003	< 0.0001	< 0.0001

Table 1. Particle size distribution, mean diameter and specific surface area of sample.

Sample	Mean diameter at 10% (μm)	Mean diameter at 50% (μm)	Mean diameter at 90% (μm)	Mean diameter (μm)	Specific surface area (m^2/g)
Cochineal color	46.51±0.13	119.90±0.99	217.40±13.58	127.50±4.81	0.068±0.00
Microencapsulated cochineal color	3.43±0.21	32.77±1.15	103.20±4.60	45.59±2.07	0.850±0.03
Green tea extract	174.20±3.75	263.30±5.85	393.30±7.02	274.90±8.99	0.025±0.00
Microencapsulated green tea extract	3.40±0.17	5.11±0.22	7.99±0.26	5.48±0.21	1.226±0.05

Table 3. DPPH radical scavenging activities of green tea extract and microencapsulated green tea extract.

Sample	DPPH radical scavenging activity (%)
Green tea extract	23.59±0.37
Microencapsulated green tea extract	31.03±0.00
p-value	0.0376

epicatechin(EC) 순으로 나타났다고 하였다(Tang et al., 2002). 녹차추출물의 미세캡슐화 전과 후의 DPPH radical 소거활성을 비교하여보면 23.59에서 31.03%로 증가하였으며 5%내에서 유의성차이를 보였다. 이러한 현상은 미세캡슐화과정에서의 비표면적증가에 따른 반응성향상에서 기인되었다고 사료된다.

요 약

본 연구는 피복물질로 말토덱스트린을 이용하여 미세캡슐화 공정을 코치닐색소와 녹차추출물에 적용하였을 때 각각의 기능성으로서 색도 및 DPPH radical 소거활성의 향상정도를 비교 분석하고자 하였다. 코치닐색소와 녹차추출물의 미세캡슐화 전과 후의 입자크기를 비교하여보면 평균 직경은 각각 127.50에서 45.5 μm , 274.90에서 5.48 μm 로 작아졌으며 비표면적은 0.068에서 0.850 m^2/g , 0.025에서 1.226 m^2/g 으로 증가하였다. 코치닐색소의 a값은 미세캡슐화전의 27.76에서 후에는 48.96으로 증가하였으며 b값 또한 13.78에서 27.92로 크게 증가하였다. 녹차추출물의 미세캡슐화 전과 후의 DPPH radical 소거활성을 비교하여보면 23.59에서 31.03%로 증가하였으며 5%내에서 유의성차이를 보였다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ907122)의 지원에 의해 이루어진 것으로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

Anjani K, Kailasapathy K, Philips M. 2007. Microencapsulation of enzymes for potential application in acceleration of cheese ripening. *Int. Dairy j.* 17: 79-86.

Augustin MA, Sanguansri L, Margetts C, Young B. 2001. Microencapsulation of Food ingredients. *Food Aust.* 53: 220-223.

Betz M, Kulozik U. 2011. Microencapsulation of bioactive bilberry anthocyanins by means of whey protein gels. *Procedia Food Science* 1: 2047-2056.

Borges ME, Tejera RL, Diaz L, Esparza P, Ibanez E. 2012. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. *Food Chem.* 132: 1855-1860.

Cha KH, Yang JS, Yeon SH, Hong JH, Kim MS, Kim JS, Hwang SJ. 2007. Microencapsulation of fish oil by spray drying using Different wall materials. *J. Kor. Pharm. Sci.* 37: 113-117.

Champagne CP, Fustier P. 2007. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Curr. opin. Biotech.* 18: 184-190.

Cho YJ, An BJ, Choi C. 1993. Inhibition effect of against angiotensin converting enzyme of flavan-3-ols isolated Korea green tea. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 238-242.

Dubey R, Shami TC, Bhasker Rao KU. 2009. Microencapsulation technology and application. *Defense Sci. J.* 59: 82-95.

Erba R, Riso P, Bourdoni A, Foti P, Biagi PL, Testolin G. 2005. Effectiveness of moderate green tea consumption on antioxidative status and plasma lipid profile in humans. *J. Nutr. Biochem.* 16: 144-149.

Han SH, Woo NRY, Lee SD, Kang MH. 2006. Antioxidative and antibacterial activities of endemic plants extracts in Korea. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 14: 49-55.

Hong EM, Yu MG, Noh BS, Chang PS. 2002. Optimization of onion oil microencapsulation by response surface methodology. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 437-443.

Kim YI, Park JY, Cho SJ, Kim JK, Jeong CH, Choi SG, Lee SC, Cho SH, Heo HJ. 2008. Protective effect of green tea extract on amyloid β peptide induced neurotoxicity. *Korean J. Food Preserv.* 15: 743-748.

Krishnan S, Kshiragar AC, Singghal RS. 2005. The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. *Carbohydr. Polym.* 62: 309-315.

Kwak MJ, Lee SH. 2010. Natural dyeing of chitosan crosslinked cotton fabrics (IV). *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.* 12: 381-388.

Macrae R, Tobinson RK, Sadler MJ. 1993. *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition.* Academic Press, UK, p. 4521.

Marshall LJR, Williams JR, Almond MJ, Atkinson SDM, Cook SR, Matthews W, Mortimore JL. 2005. Analysis of ochres from clearwell cave: the role of particle size in determining colour. *Spectrochim. Acta Part A.* 61: 233-241.

Nesterenko A, Alric I, Silvestre F, Durrieu V. 2012. Influence of soy protein's structural modifications on their properties: a-tocopherol microparticles preparation. *Food Res. Int.* 48: 387-396.

Raza KCM, Sankarikutty B, Sreekumar M, Jayalekshmy A, Narayanan CS. 1989. Material characterization studies of maltodextrin samples for the use of wall material. *Starch.* 41: 298-303.

Row KH, Jin Y. 2006. Recovery of catechin compounds from Korean tea by extraction. *Bioresource Technol.* 97: 790-793.

Shi G, Rao L, Yu H, Xiang YH, Pen G, Long S, Yang C. 2007. Yeast-cell-based microencapsulation of chlorogenic acid as a water-soluble antioxidant. *J. Food Eng.* 80: 1060-1067.

Tang SZ, Kerry JP, Sheehan D, Buckley DJ. 2002. Antioxidative mechanisms of tea catechins in chicken meat systems. *Food Chem.* 76: 45-51.

Yoshino M, Murakami K. 1998. Interaction of iron with polyphenolic compounds application to antioxidant characterization. *Anal. Biochem.* 257: 40-44.

Yung DS, Kim IH. 1994. Development of a natural food colorant, cochineal extract, and its safety. *J. Fd Hyg. Safety* 9: S41-S49.