나노 기술을 이용한 식품 개발

Development of Foods Using Nanotechnology

홍근표[1] · 조연지[1] · 김병수 · 오재욱[2] · 최미정*
Geun-Pyo Hong[1], Yeon-Ji Jo[1], Byeongsoo Kim, Jae Wook Oh[2], Mi-Jung Choi*

건국대학교 생명자원식품공학과, [1]건국대학교 바이오산업공학과
[2]건국대학교 동물생명공학과

Department of Bioresources and Food Science, Konkuk University,
[1]Department of Bioindustrial Engineering, Konkuk University,
[2]Department of Animal Biotechnology, Konkuk University

I. 서론

최근 20년 동안 나노기술의 발전은 국가의 전폭적인 지원과 함께 화학공학, 생명공학, 재료공학 등의 여러 이공계 분야에서 각광 받아왔고, 그에 부흥하여 비약적인 발전을 해왔다. 재료공학 분야 중심에서 나노기술의 의미를 살펴보면 재료 및 기술 등의 크기 범주가 10억 분의 1 m 길이 수준의 단위에서 이루어지고 이때 본래 물질이 지녔던 특징과 다른 새로운 물리 · 화학적 현상 및 특성을 연구하는 기술의 모든 것을 의미한다(Choi, 2012). 2000년대 이후에는 식품분야에서도 나노기술을 접목시켜 신가공 기술로 활발하게 응용되고 있는데, 그 가운데서도 나노물질을 적용시킨 식품용 포장용기 개발에 대한 연구가 식품산업 분야에서는 최초의 나노기술을 적용한 시도였으며, 산업분야에 상용화를 가능케 했던 분야이기도 하다. 인체 내로 직접 섭취하는 식품 분야로 유화 공정 과정의 개선을 통한 나노에멀젼(nanoemulsions) 형성에 관한 연구를 기반으로 하여 다양한 형태의 나노식품에 관한 연구가 폭발적인 관심과 함께 성장하였다. 본 기고문에서는 인체 내로 섭취하는 식품에 국한하여 나노식품 기술에 관한 소개와 제품을 소개하고자 한다.

II. 본론

1. 식약처의 나노식품 정의 마련

식품산업분야에 나노기술 적용이 늘어남에 따라 식품산업체에서는 나노라는 용어를 사용하는 제품들이 속속 나오게 되었다. 이러한 나노식품에 대한 실질적인 관리를 위해 2012년 식품의약품안전처에서는 나노식품 응용기술에 관한 보고서에 식품분야 전문가들과 국제적인 조화에 맞추어 나노식품에 관한 정의를 마련하였다. 보고서에 따르면 나노식품이란 “식품의 제조 · 가공에

Corresponding authors: Mi-Jung Choi
Laboratory of Nano-Bio Materials, Department of Bioresources and Food Science,
Konkuk University 120, Neungdong-ro, Gwaungjin-gu, Seoul, 143-701, Korea
Tel: 82-2-450-3048
Fax: 82-2-455-3726
E-mail: choimj@konkuk.ac.kr

나노기술이 이용되거나, 나노소재가 첨가된 식품을 말한다"라고 포괄적인 정의를 내렸으며, 이에 사용되는 나노소재라 함은 다음의 네 가지로 정의되고 있다. 첫째, 구성입자 평균(산술) 크기가 나노물질 크기로 제조된 물질이나 소재이다. 둘째, 구성입자 개수의 50% 이상이 제조된 나노물질로 구성된 소재이다. 셋째, 구성입자 평균 크기가 나노물질 보다 크지만, 나노물질과 동일한 새롭거나 개선된 특징을 갖도록 크기가 1 μm(1000 nm) 미만의 물질이나 소재를 말한다. 넷째, 위의 소재가 각각 또는 상호 화학적 또는 물리적으로 결합되거나 뭉쳐진 응집체를 나노소재라 정의하였다(Fig. 1). 여기서 주목할 만한 부분은 submicron 단위까지 나노식품의 정의에서는 허용한다는 것에 주의할 필요가 있다. 즉, 재료 공학 분야에서는 수십 나노미터의 영역에서 이루어지는 물리화학적 특성 변화가 주를 이루지만, 식품분야에서는 1 μm 미만의 입자로 미세화 하여도 그 성분이 가지는 본연의 특성과 다른 성질이 발현될 수 있기에 크기에 대한 정의를 다소 크게 잡았음을 시사하는 바이다. 이는 약학공학에서 나노입자에 대한 정의를 마련할 때도 submicron 입자 영역까지 포함하는데 이와 유사한 취지에서 확립된 것이라고 사료된다(MFDS, 2012).

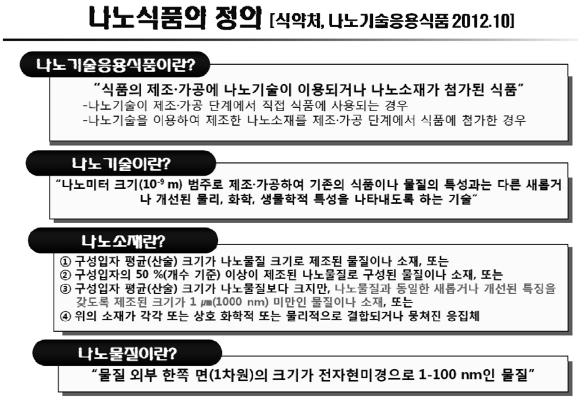

Fig. 1. Definition of nanofood by Ministry of Food and Drug Safety (2012).

2. 나노식품 기술개발 동향

2.1. 생리활성 물질과 나노기술

식품분야에 있어서 나노기술의 발달은 기능성 성분들의 생체이용률 증진을 기반으로 발달되었다. 일반적으로 생리활성 물질 혹은 기능성 성분이라 불리는 다양한 성분들이 있는데, 이들은 주로 외부환경(pH, 빛, 금속이온 등)에 대해 쉽게 산화가 일어나거나(Choi *et al.*, 2009a), 난용성 혹은 불용성 성분으로 제형이 만들어지지 않아 제품개발이 불가하기도 하고(Choi *et al.*, 2009b), 혹은 제형이 나오더라도 체내 흡수율이 현저히 떨어져 대부분 방출되는 등 생리활성 물질의 체내 이용률이 낮게 되는 성분(Kong *et al.*, 2011)이 많이 있다. 이를 해결하기 위해서 나노기술과 함께 코팅기술(encapsulation)을 접목한 나노코팅(nanoencapsulation) 기술을 활용하여 한계점을 극복한 기술이 주로 개발 되어 왔다.

대표적인 예로 항산화제나 대사증후군 증상에 도움을 주는 고도불포화 지방산(PUFA; polyunsaturated fatty acid), 라이코펜, 커큐민, 카로틴, 루테인, EGCG (Epigallocatechin gallate) 등 다양한 생리활성 물질들은 앞에서 기술한 문제점들을 지니고 있는 성분들이다. 고도불포화 지방산의 경우는 amylase를 활용한 inclusion 방법(Lesmes *et al.*, 2009), 즉 amylase의 소수성 helix 내부로 지용성 지방산의 포집방법, 또는 지용성 기능성 성분을 oil상에 녹여 제조한 nanoemulsions(Gupta and Ghosh, 2012) 방법 등을 활용하여 생리활성 성분이 유지되면서 그 크기를 나노 크기로 제조하였을 때, 체내 생체 이용률이 증가되는 것을 알 수 있었다.

유제품에서 이를 이용한 기술개발이 많이 이루어 졌고, 제품으로 출시되어 시판되고 있다. 대표적인 예로 Kim 등(2006)의 특허 연구결과에 따르면 우유를 제조하는 과정에서 초미립자의 입도를 조절하여, 칼슘제제가 상호간 축합되지 않도록 나노입자 탄산칼슘 표면에 코팅하는 과정을 개발하였다.

Fig. 2. Calcium fortified milk, (a) dispersion stability of in calcium acid food additive, (b) SEM image of calcium carbonate fine particle, (c) commercial product(Kim *et al.*, 2003).

즉, 탄산칼슘 나노입자를 제조한 후에 표면 코팅하여 온도를 가하지 않아도 찬물에 잘 녹으며, 침전이 일어나지 않는 고분산성의 식품첨가용 칼슘제제를 개발하였다. 이는 요구르트, 치즈, 우유 등과 같은 유제품과 쥬스류 등의 식품에 첨가하여 칼슘을 강화하는데 응용 가능성을 제시하였다. 이를 통해 주식회사 MSC는 덴마크 나노칼슘 우유(유제품)를 출시하여 제품화 하였고, 국내에서 시판하고 있으며, 체내의 흡수율이 높은 나노칼슘 임을 강조하고 있다(Fig. 2).

Graveland-Bikker(2005)는 나노코팅 기술로 고부가가치를 창출하고자 새로운 개념의 우유 단백질 나노튜브를 개발하였다. 유단백을 이용한 나노튜브는 Self-Assembly 방법에 의해 α-lactoalbumin을 이용하여 제조할 수 있다. 그 원리로는 protease 효소를 처리하면 α-lactoalbumin이 부분적으로 가수분해가 일어나 분자량이 작아지게 되고, 가수분해물에 칼슘이온을 첨가하면 self-assembly 과정에 의해 칼슘이온 결합으로 나노튜브가 형성된다. 이는 식품분야에서 유일한 모양의 단백질 나노튜브로 동결 건조 및 저온살균(72℃에서 40초) 상황에서도 그대로 보존된다고 보고 하였다.

육가공 식품으로는 Salminen 등(2013)에 따르면 돈육 소시지에 양질의 고도불포화 지방산을 공급하고자 어유를 nanoemulsion으로 제조하여 상대적으로 지방함량이 낮은 돈육 소시지를 개발하였다. 1 μm 이하의 입자크기를 지닌 o/w nanoemulsion을 제조하여 돈육 소시지에 첨가 시킨 후 산화안정성 및 물리적 안정성을 조사하였다. Fig. 3은 저장

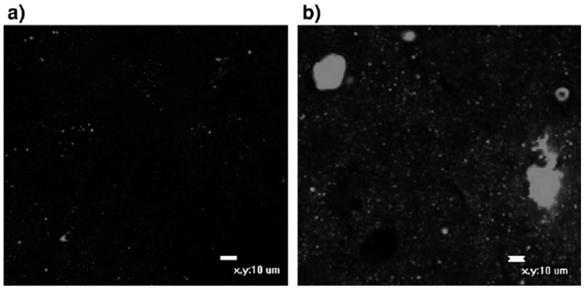

Fig. 3. Confocal laser scanning microscopy(CLSM) images of low fat pork sausages with added fish oil-in-water emulsion(25 wt.% oil, 0.25 wt.%WPI, 50 mM sodiumcitrate buffer, pH3.0) after (a) 0 and (b) 31 days of storage(Salminen *et al.*, 2013).

시간 동안 돈육 소세지에 첨가된 어유 입자의 구조를 나타낸 것으로 저장 31일 이후 어유 입자는 서로 응집되거나 붕괴되는 현상을 보였다. 또한 저장 기간 동안 어유의 지방 산화도는 계속적으로 증가되는 경향을 보였다고 한다. 본 연구는 nanoemulsion화 기술을 이용하여 어유가 지닌 양질의 지방산을 육제품에 적용하고자 하는 시도는 매우 좋았으나, 도출된 결과로 미루어 볼 때 물리화학적 안정성에 대한 계속적인 연구가 필요할 것이라 생각된다. 그럼에도 불구하고 육가공 제품 제조에 나노기술을 적용시킨 예는 국내외적으로 매우 미흡한 상태인데 본 연구는 이러한 기술을 적용한 최초 시도로 큰 의미가 있으며, 코팅 막 소재를 바꿔 주면서 개선된 기술이 개발될 수 있으리라 사료된다.

2.2. 향, 맛, 색 개선과 나노기술

식품의 품질을 향상시키기 위해 향미 성분 포집기술, 이취 감춤, 발색 개선 등 관능개선을 위한 나노기술은 꾸준히 진행되어 왔다. 특히 향미성분 포집기술은 마이크로코팅(microencapsulation) 기술에서 시작되어 나노코팅으로 발전되어 왔다. 대표적인 예로 Taylor 등(2009)은 limonene 향미 성분을 Xanthan gum 표면에 여섯 겹의 코팅 막을 제조하였는데, 매 코팅 막에 향미 성분을 함께 포집

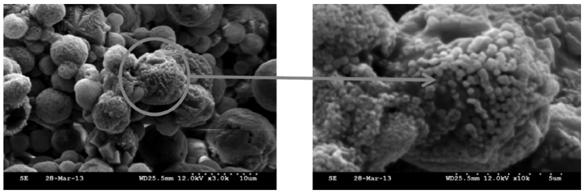

Fig. 4. SEM image of nano salt.

하여 츄잉껌과 같이 입 속에서 오랫동안 향미성분이 포집될 수 있는 시스템을 개발하였다. 또한 유제품 적용 예로 Baranauskienė 등(2006)은 천연 향미제 개발을 위하여 에센셜 오일과 유단백(skimmed milk powder와 whey protein concentrate)을 이용하여 미세캡슐화 기술을 개발하였다. 본 연구에 이용한 미세캡슐화 기술은 분무 건조법으로써 다양한 입자크기를 생산하였으며, 포집된 향미성분의 유출속도를 조절할 수 있었다.

맛 개선에 관한 연구도 최근에 들어 나노 소금 결정체를 제조하여 짠맛이 강화된 소금입자 제조를 개발하는 보고가 있었다. Choi 등(2013)의 연구에 따르면 말토덱스트린을 담체로 분무 건조 공정과정을 변화시켜 주면 담체 표면에 나노 크기의 소금 결정체가 형성되는 것을 볼 수 있었는데, atomizing pressure를 높여주면 나노소금 결정체가 작게 형성되는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 4).

관능검사 결과 나노소금의 입자 크기가 작을수록 짠맛을 더 빨리 강하게 느끼는 것을 알 수 있었는데 이는 비표면적이 늘어나 혀에 닿았을 때 입속에서 확산속도가 빨라져 동일한 농도로 제조된 소금 결정체라 하더라도 상대적으로 더 강한 짠맛을 느낄 수 있었다고 한다(Fig. 5).

식품의 물성을 변화 시키기 위해 효소를 식품 내 함침하여 식품의 조직을 연화 시키는 기술이 개발되고 있는데 이때 효소를 나노입자로 코팅하여 식품 세포 내부로 투입율을 증가시켜 pectin과 같은 난용성 성분을 분해할 수 있다(Pagán *et al.*, 2005). 이를 통해 감귤의 과피를 연화시켜 공정과정에서 과피제거를 용이하게 하여 공정과정을 개선해 주는데 응용할 수 있다. 또한 Baron-Epel 등(1988)은 soybean cell을 이용하여 입자의 Stoke radius 크기가 3.3 nm 미만일 때 함침에 방해를 받지 않고 세포 내로 확산이 빠르게 침투된다고 보고 하였다. 또한 Succinylated wheat-germ agglutinin (2.5 nm)과 bovine serum albumin(3.6 nm)의 구형단백질의 경우 soybean cell 세포벽을 통과하여 세포 내부로 들어가는 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 120 kDa의 4.3 nm의 soybean agglutinin의 경우는 세포벽을 통과하지 않았다고 한다. 이들에 따르면 세포벽의 크기가 약 6.6-8.6 nm로 세포활성 손실없이 펙틴 세포벽 내부로 입자들이 통과해서 들어가는 것을 관찰할 수 있었다고 보고 하였다. 즉, 상대적으로 큰 단백질의 삼투압 확산은 세포 내로 들어가지 못한다는 제한성을 나타내고 있다.

Miyagi 등(2013)은 간장 성분을 nanofiltration과 ultrafiltration 방법으로 분리하고 특정 성분을 제

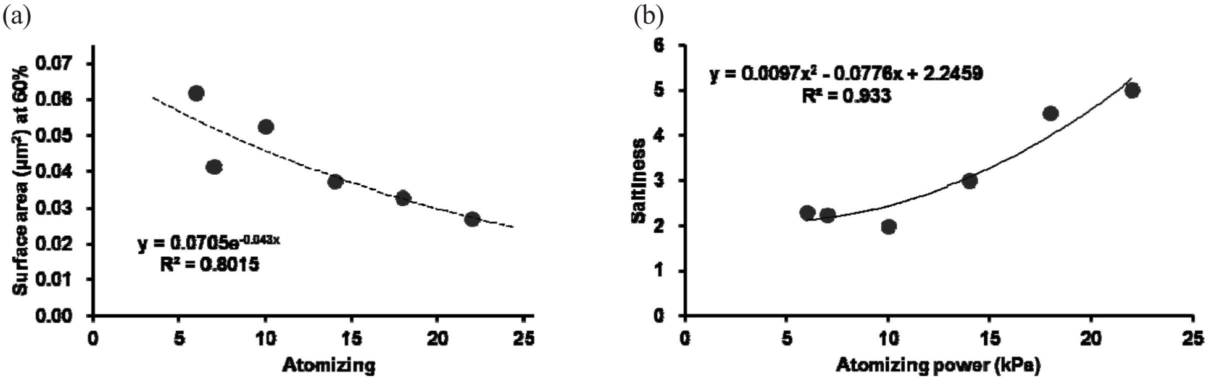

Fig. 5. (a) Representative particle size of NaCl at 60% of cumulative frequency and (b) saltiness from sensory test.

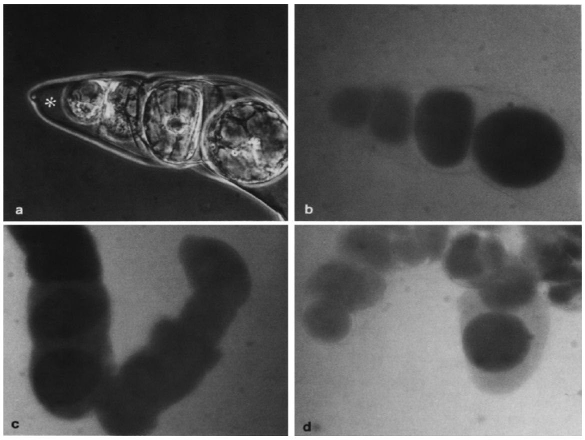

Fig. 6. Soybean root cells with nanoparticles(Barn-Epel *et al.*, 1988).

거하여 맛의 기호도 및 간장 색의 선호도를 조사하였다. 이들은 적절한 간장 혼합비도 맛과 색 개선에 중요한 영향을 미치지만 filtering 방법에서도 미세 기공을 통과 시켜 특정 성분을 제거함으로써 최적의 간장을 제조할 수 있다고 보고 하였다.

3. 나노식품의 식품산업 예

식품 전반에 있어서 나노식품의 상용화는 아직 초기 단계에 이르고 있다. 국내 제품으로는 앞에서 소개된 덴마크 나노 칼슘 우유가 대표적인 예이다. 외국 제품으로는 호주에서 Tip Top Bakery 회사에서 개발한 Omega 3 Bread가 대표적인 예인데, 참치기름을 nanoencapsulation 하여 식빵을 만들어 고도불포화 지방산이 강화된 기능성 식품을 만들어 시판하고 있다. 이스라엘에서는 Shemen Industries에서는 cholesterol을 감소시키고 항산화 성분인 phytosterols을 강화한 canola 식용유를 시판하여 판매 하고 있다(Fig. 7). Kraft 식품회사는 2000년 1월에 "Nanoteck" 연구 컨소시움을 설립하여 15개 대학과 국립기관과 공동 연구하여 칼슘강화 식품, 맛, 향, 농도, 조직감 개선에 관한 연구에 나노기술을 적극 활용 및 연구하고 있다. 네슬레의 경우 나노기술을 활용하여 코나 입 속에서 느껴질 수 있는 관능에 대해 연구를 실시하고

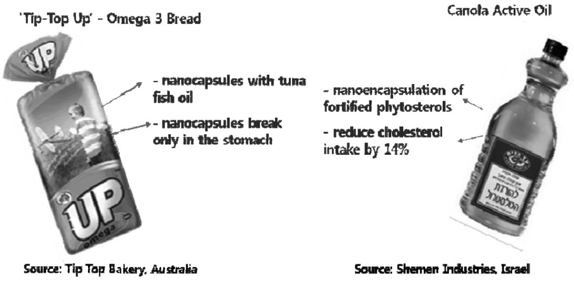

Fig. 7. Bread with tuna fish oil(left) and phytosterol fortified canola active oil(right).

있으며, 나아가서는 항균 물질을 활용한 포장재 기술 개발에도 투자하고 있다. 특히 아이스크림 개발에 있어서 나노기술을 적극 도입하여 고품질 아이스크림 개발을 진행 시키고 있다.

이렇듯 세계적인 식품회사들은 이미 20년 전부터 나노기술을 식품 분야에 접목시켜 내부적으로 기초자료가 될 수 있는 다양한 연구를 진행하고 있으나 국내 식품회사는 아직 나노기술 개발에 관한 연구는 전무한 상태라 사료된다. 일부 나노라는 용어를 남용하여 회사이름이나 무작위로 제품명에 기입하여 사용하고 있으나 나노가 지니는 중요한 기능과 모두 무관한 것으로 사료된다.

III. 결론

지금까지의 연구 동향은 기능성 성분을 나노크기화 하여 체내 생체 이용률을 증진시키는 데 중점을 두고 있다. 이는 약학 공학에서 도입된 Drug Delivery System(DDS)의 개념과 상충하여 원하는 성분을 코팅, 보호하고 원하는 곳까지 전달시키는 개념으로 생리활성 물질이 소화과정이나 식품 제조과정에서 파괴되지 않고 생체 내 흡수율을 증진시키는데 많은 노력을 기울여 왔다. 기능성 식품 시장의 증대로 나노기술 식품분야의 응용은 앞으로도 지속적으로 성장하리라 기대된다. 이때 고려해야 할 중요한 부분은 식품의 종류와 개발 목적에 따라 입자 개발 방식은 차별적으로 이루어져 같은 소재와 제조법으로 만들어진 입자는 모든 제품에 적용할 수 없으며 최종 제품

에 적합한 고유의 입자 제조법을 개발 하여야 한다.

또한, 관능개선을 도울 수 있는 다양한 방법의 나노식품 기술이 개발되어 식품 소재의 물리 · 화학적인 특성을 변화시켜 신제품 개발이나 우주인 식량 개발에 응용할 수 있으리라 사료된다. 기존의 개선되지 않은 식품의 품질을 향상시킬 수 있는 나노기술이 개발되어 식품가공 기술 분야에 응용 되어지길 기대해 본다.

무엇보다 유제품은 나노기술이 활용되어 산업화된 제품이 출시 되고 있으나, 육가공품에는 아직 나노기술이 적용되고 있지 않으므로 앞에서 제시한 기술을 근거로 영양학적, 물성학적 특성이 개선된 다양한 육제품이 개발 되기를 희망해 본다.

참고문헌

1. Baranauskienė, R., Venskutonis, P. R., Dewettinck, K., and Verhé, R. (2006) Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. *Food Res. Int.* 39, 413-425.
2. Baron-Epel, O., Gharyal, P. K., and Schindler, M. (1988) Pectins as mediators of wall porosity in soybean cells. *Planta*, **175**, 389-395.
3. Choi, M. J., Cho, H. Y., Jung, I. H., and Kim, B. S. (2013) Preparing method of low-sodium salt comprising nano-particle and method for preparation thereof. Korea Patent, Submitted, 10-2013-0098379.
4. Choi, M. J., Ruktanonchai, U., Soottitantawat, A., and Min, S. G. (2009b) Morphological characterization of encapsulated fish oil with β-cyclodextrin and polycaprolactone. *Food Res. Int.* **42**, 989-997.
5. Choi, M. J., Soottitantawat, A., Nuchuchua, O., Min, S. G., and Ruktanonchai, U. (2009a) Physical and light oxidative properties of eugenol encapsulated by molecular inclusion and emulsion–diffusion method. *Food Res. Int.* **42**, 148-156.
6. Choi, M. J. (2012) Development of pore size control system through high pressure shift freezing process for the nano-porous materials, Final report for IPET project.
7. Graveland-Bikker, J. F. (2005) Utrecht University, Scheikunde Proefschriften Self-assembly of hydrolysed α-lactalbumin into nanotubes: Available from: http://dspace.library.uu.nl/handle/1874/7397 Accessed Nov., 29, 2013.
8. Gupta, S. S. and Ghosh, M. (2012) In vitro study of anti-oxidative effects of β-carotene and α-lipoic acid for nanocapsulated lipids. *LWT - Food Sci. Technol.* **49**, 131-138.
9. Kim, Y. Y., Kim, Y. M., Jeong, H. D., and Min, S. J. (2006) Calcium composition of cold water solubility for high dispersibility-food additive and their manufacturing method. Korea Patent 0549123.
10. Kong, M., Chen, X. G., Kweon, D. K., and Park, H. J. (2011) Investigations on skin permeation of hyaluronic acid based nanoemulsions as transdermal carrier. *Carbohydr. Polym.* **36**, 837-843.
11. Lesmes, U., Cohen, S. H., Shener, Y., and Shimoni, E. (2009) Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes. *Food Hydrocolloid.* **23**, 667-675.
12. MFDS; Ministry of Food and Drug Safety (2012) Report of "Definition of Nanotechnology Applied Food".
13. Miyagi, A., Suzuki, T., Nabetani, H., and Nakajima, M. (2013) Color control of Japanese soy sauce (shoyu) using membrane technology. *Food Bioprod. Process.* **91**, 507-514.
14. Pagán, A., Ibarz, A., and Pagán, G. (2005) Kinetics of the digestion products and effect of temperature on the enzymatic peeling process of oranges. *J. Food Eng.* **71**, 361-365.
15. Salminen, H., Herrmann, K., and Weiss, J. (2013) Oil-in-water emulsions as a delivery system for n-3 fatty acids in meat products. *Meat Sci.* **93**, 659-667.
16. Taylor, A. J., Pearson, K., Hollowood, T. A., and Linforth, R. S. T. (2009) Aroma release at the nano- and microscales: molecules to droplets. Huang, Q. H., Given, P., and Qian, M. (ed) Oxford University Press, Washington D.C. pp. 246-258.