

## 식품 나노에멀전 제조기술 및 식품분야에서의 응용

김중태 · 김철진 · 조용진 · 고성호 · 최애진  
한국식품연구원 식품나노바이오연구단

### Production Technology of Food Nanoemulsions and Its Application in Food Industry

Chong-Tai Kim, Chul-Jin Kim, Yong-Jin Cho, Sungho Ko and Ae-Jin Choi

Food Nano-biotechnology Research Center, Korea Food Research Institute, Songnam 463-746, Korea

#### Abstract

Currently, interests in food nanotechnology and its research and development are at an initial stage in the world, and food industry is slowly moving to embrace it and preparing for establishment of a final goal achieving its commercialization. It is considered that the field of food nanomaterials in food nanotechnology is a crucial means for commercialization of functional foods. Up to now, known bioactive substances imparting functionality to human body lack in solubilization, stability, and bioavailability, which results in unsuccessful quality enhancement and commercialization. Especially, fabrication technologies of food nanoemulsions are considered as a future technology to improve the above drawbacks of bioactive ingredients and produce new functional foods. Accordingly, fabrication methods of food nanoemulsion and their applications and a ripple effect in the food industry were studied in this research.

**Keywords:** food nanoemulsion, bioactive ingredient, solubilization, bioavailability, delivery system

#### 서 론

나노기술은 일반적으로 0.1-200 nm 크기의 극도로 작은 물질의 현상과 나노 크기의 재료를 이용한 구조, 장치 및 시스템을 다루는 기술이다. 나노(nano)는 난쟁이를 뜻하는 고대 그리스어 나노스(nanos)에서 유래되었으며, 1 나노미터(nm)는 10억분의 1m( $10^{-9}$ m)로서, DNA 2.5 nm, 단백질 분자 5 nm, 적혈구 세포 7,000 nm, 사람의 머리카락 굵기 80,000 nm와 비교 생각하면 나노 크기에 대한 개념이 보다 쉽게 이해될 수 있을 것이다. 따라서, 나노기술은 기존의 하향식(top-down) 방식과는 전혀 다른 상향식(bottom-up) 방식으로 원자나 분자 수준

에서 물질을 조작하고 전혀 새로운 특성과 기능을 갖는 시스템을 구현하는 것으로 설명할 수 있다.

식품나노소재는 최근 상향식 방식에 의한 영양성분 또는 기능성 성분의 생체이용성을 증가시킬 수 있는 나노구조체 식품 개발이 우리나라와 선진국을 중심으로 시작단계에 있으며, 식품시장에서 기업체의 신상품 개발에 대한 투자가 증대되면서 신규 시장의 주도권 장악을 위한 경쟁이 가속화되고 있다. 특히, 건강과 윤택한 생활을 추구하는 소비자층이 급속도로 형성되고 있는 최근 상황에서 새로운 형태의 식품설계 및 상품화는 나노기술을 통하여 가능할 것이라는 예측이 나오고 있다.

식품분야에서 나노기술의 응용은 식품산업에서 현재까지 해결과제로 대두되고 있는 식품기능성분의 용해도, 체내 흡수율 및 생체이용도 증진 등과 같은 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 가능성이 제기되면서 차, 식용유, 비타민 보조제, 식의약품제 등을 생산하는 기술개발에 적용하려는 시도가 국내외

Corresponding author: Chong-Tai Kim, Food Nano-biotechnology Research Center, Korea Food Research Institute, Songnam 463-746, Korea.  
Phone: +82-31-780-9138, Fax: +82-31-780-9257  
E-mail: ctkim@kfri.re.kr

식품업체를 중심으로 시도되고 있다. Table 1은 식품 및 농업분야에서의 나노기술의 연구개발과 응용 예를 나타내고 있다. 이 같은 관심과 더불어 식품분야에서의 나노에멀전, 나노포장재, 생물고분자 및 기능성 소재를 이용한 나노소재 및 제품개발 기술 전망에 대한 최근 동향이 보고되었다(Weiss et al, 2006).

현재까지 나노기술에 의하여 기능성을 향상시킨 식품이 시장에 출시된 예를 몇 가지 살펴보면 다음과 같다. 이스라엘 식품회사가 개발한 “Canola Active”는 나노 크기의 lipid micelles을 제조함으로써 장관 내에서 용해도와 흡수증진은 물론 canola에 함유된 phytosterol을 체내에 공급할 수 있는 특징을 갖는다. 미국 식품업체가 개발한 제품은 “OilFresh”-가열 중 유지의 변패 지연 촉매제, 비타민의 흡수증대를 위한 나노스프레이 비타민 보조제, 다양한 형태의 NanoCeuticals(돼지감자 나노클러스터) 등이 출시되었다. 한편, 일본 연구진에 의하여 개발된 나노분산성의 베타-카로틴은 용해도와 생체 이용성을 증진시킬 수 있는 특징을 갖으나, 나노분산상에서 베타-카로틴은 화학적으로 불안정하며, 품질특성은 분산에멀전의 평균입자 크기에 좌우됨을 확인하였다(Kuzma, 2005). 이같이 나노기술을 통한 기존 식품소재의 품질개선 또는 기능성이 향상된 형태의 제품 및 이를 생산하기 위한 기술개발은 시작단계에 불과하며, 향후 새로운 나노기술이 접목된 형태의 제품개발이 급진전될 뿐만 아니라 이에 따른 식품시장의 규모도 크게 확대될 것으로 예상된다. 따라서 본고에서는 나노에멀전화 기법을 이

용한 나노식품소재 제조방법과 산업적 응용기술에 관하여 논해 보기로 한다.

### 나노에멀전의 정의 및 형성 기작

나노에멀전은 입자의 크기가 20-200 nm 범위에 속하는 에멀전을 말하며(Forgiarini et al., 2001), 이의 또 다른 명칭도 miniemulsions(El-Aasser et al., 1988; Pons et al., 2003), fine-disperse emulsions (Foster et al., 1995), sub-micron emulsions(Benita and Levy, 1993), unstable microemulsions(Rosamo et al., 1981) 및 translucent emulsions(Sing et al., 1999) 등과 같이 분야에 따라서 다양하게 불리고 있다. 이러한 나노에멀전의 형성기작에 대하여는 다음과 같은 3가지 이론이 제기되고 있다.

1) Fixed film 이론: 계면막(interfacial film)이 물과 기름의 계면이 각기 다른 특성을 갖는 duplex film으로 고려한 이론(Schulman, 1959).

2) 용해화 이론: 물 또는 탄화수소로 용해화된 단일상계와 같이 팽윤된 마이셀계로 고려한 이론(Friberg, 1977).

3) 열역학적 이론: 나노에멀전 형성에 있어서 계면 자유에너지, 액체구간의 상호작용 에너지 및 엔트로피 등과 같이 각기 다른 항으로 구성되는 자유 에너지가 존재하는 이론(Ruckenstein, 1975)으로서 계면 자유에너지는 매우 낮거나 약간의 음의 값을 나타낼 때 나노에멀전 형성이 가능하다.

식품 에멀전은 일반적으로 기계적인 혼합 및 음과 에너지를 기름, 물 및 유화제 등으로 구성되는

Table 1. Examples of research and applications of nanotechnology in food and agricultural field

분야	응용	방법 및 재료	세부사항
식품	감지	나노센서	화학약품 및 식품유래병원체 감지-온도 및 수분감지용 생분해성 센서
	안전성	나노입자	화학약품과 병원체의 선택적 결합 또는 제거
	포장	나노 clays, 나노필름	부패 방지, 오염물질 또는 병원체의 감지
	건강식품	나노에멀전, 나노입자	생체이용성 및 영양소, 기능성 성분, 첨가제의 분산성 증대
	에너지 생산을 위한 기초연구	나노탐지	효소/기질의 상호작용을 측정하기 위한 단일 분자 탐지 (예: 에탄올 생산에 있어 cellulases)
농업	농업용화학제 전달	나노입자, 나노캡슐	살충제, 비료 및 농업용 화학제의 효율적인 전달
	동물 생산	나노입자	성장 호르몬의 전달
	동물 및 식물 건강	칩상에서의 나노입자	Identity preservation 및 추적
	동물약품	나노입자, 나노 device	동물성 병원체 탐지 (말 및 구강 질병 바이러스)
	식물생산	나노입자	식물성 병원체의 사전 탐지
			동물 백신의 전달
			특정 식물조직으로의 DNA 전달

(Source: Kuzma, 2005)

혼합물에 적용함으로써 제조할 수 있는데, 사용하는 유화제가 분산상과 연속상 사이에 형성되는 경계층(interfacial layer)을 안정화시키는 역할을 함으로서 에멀전의 안정도에 영향을 미치는 중요한 인자가 된다. 이러한 에멀전(macroemulsion)은 불투명하고 에멀전의 크기가 0.2-10 μm 정도가 되며, 동력학적으로는 안정하나, 열역학적 측면에서는 불안정한 특징을 갖는다. 한편, 나노(마이크로) 에멀전은 5-100 nm 입자크기를 갖고 열역학적으로 안정하면서 투명한 상태를 유지하게 되는데, 에멀전 제조에 사용한 계면활성제 분자의 친수성 및 친유성 부위가 자발적인 자기결합이 이루어짐으로서 에멀전을 형성하게 된다.

나노에멀전은 단일상 및 복합상 에멀전으로 구분할 수 있는데, 전자는 기름, 물 및 계면활성제 등이 특정 농도범위에서 조화를 이룰 때 형성되기 때문에 열역학적 안정성과 등방성계를 갖는 것이 특징이다. 특히 단일상 에멀전에 있어 마이셀 혹은 역마이셀은 기름 혹은 물이 각각 존재하지 않는 조건에서 계면활성제 분자가 자발적인 자기결합을 유도함으로써 형성된다. 나노에멀전은 과잉의 기름 혹은 과잉의 물로 평형상태가 유지될 때 공존하게 되는데, 복합에멀전은 계면활성제 함량이 충분하지 않거나 에멀전 성분의 조성변화 혹은 온도변화를 제공하는 새로운 성분을 첨가함으로써 상과 상간의 전이가 유도되면서 형성된다. 다성분계 복합에멀전 형성에서 상변화를 Winsor 모델 분류법(Paul and Moulik, 1997)으로 설명할 수 있는데, Winsor 모델 I형 에멀전은 상층부에 과량의 기름이 평형상태로 존재하는 oil-in water(O/W) 에멀전을 형성하고, Winsor 모델 II형은 하층부에 과량의 물이 평형상태로 존재하는 water-in-oil(W/O) 에멀전을 형성하는 시스템이다. 동일한 용량의 기름과 물이 존재하는 에멀전 시스템인 Winsor 모델 III형은 2개의 연속상 구조를 형성하며, 주로 상층부에 과량의 기름과 하층부에 과량의 물이 존재한다. Winsor 모델 IV형은 거시적인 단일상 에멀전을 형성하는 시스템으로 설명할 수 있다(Fig. 1).

### 식품 나노에멀전의 제조 방법

#### 1) 단일 에멀전

기름, 물 및 계면활성제 등으로 조성되어 열역학적으로 안정한 에멀전을 말하며, 기름 함량이 30% 이하로 조성될 때 oil-in-water(O/W) 에멀전, 반대로

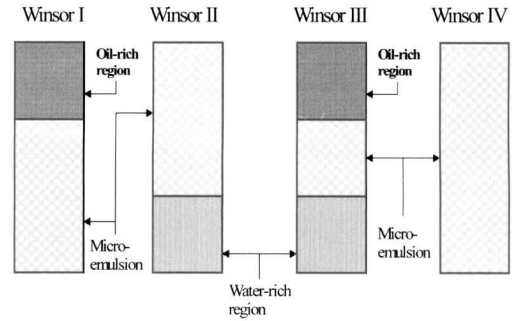


Fig. 1. Winsor classification system of oil- and water-rich phases possible in microemulsion systems.

30% 이상으로 조성될 경우 water-in-oil(W/O) 에멀전이 형성된다.

#### 2) 복합 나노에멀전(Nanostructured multiple emulsions)

복합 나노에멀전은 고도의 encapsulation 처리 또는 전달특성을 제공하는 식품 및 기능성분의 전달 시스템을 개발하기 위한 용도로 주로 사용된다. 가장 일반적인 에멀전 형태는 water-in-oil-in-water(W/O/W) 에멀전과 oil-in-water-in oil(O/W/O) 에멀전으로 구분할 수 있는데(Garti and Benichou 2001, 2004), 즉, 나노구조형  $W_1O/W_2$  에멀전의 경우 나노 크기의 물방울 입자 또는 역마이셀( $W_1$ )이 기름 방울내에 존재된 상태로 수용성 연속상( $W_2$ )에 함유된 상태의 에멀전이다. 이 에멀전 기술은 두 성분이 같은 수용액상에 존재할 때 분리된 상태로 유지함으로써 상호반응을 방지할 수 있으며, 물방울 내부( $W_1$ )에 포집된 수용액상 성분의 보호하고 구강, 위 및 소장 같은 특정부위에서 방출될 수 있는 목적의 전달체 제조에 활용할 수 있다.

#### 3) 다층 나노에멀전(Nanostructured multilayer emulsions)

각기 다른 다가의 전해질(polyelectrolytes)로 이루어진 물질을 나노 크기의 두께를 갖는 막으로 기름 방울 주위를 감싸줌으로써 다층 에멀전을 제조할 수 있는데, 이것에 사용하는 박막은 layer-by-layer electrostatic deposition 방법으로 형성되게 할 수 있는데, 이 과정에서 반대 전하를 띄는 콜로이드 입자표면에 다가 전해질이 연속적으로 흡착하게 된다. 균질화 방법으로 이온성 유화제를 기름방울 표면에 신속하게 흡착시켜 1차 에멀전을 제조하고, 반대 전

하를 갖는 다가 전해질을 첨가하여 에멀전 표면에 흡착시키게 되면 2개의 박막층으로 감싸진 2차 에멀전이 형성된다. 필요시 3개 이상의 박막층을 사용하여 기름방울을 감쌀 수 있으며, 일반적인 단일층 에멀전과 비교할 때 주변 환경에 대하여 보다 높은 안정성을 보인다(Gu et al, 2005; Mun et al., 2005). 일반적으로 다층 나노에멀전은 기름상과 수용상에 수용성 유화제를 조합하여 다양한 균질화 방법 즉, 고전단 혼합장치, 고압 균질기, 콜로이드 밀, 초음파 균질기, 막균질기 등의 장치를 사용하여 O/W 에멀전을 기초로 제조할 수 있다(McClements, 2005).

다층 나노에멀전은 일반 에멀전에 비하여 특히 냉동 및 해동, 열처리, 고농도의 칼슘 등과 같은 조건에서 보다 큰 안정성을 보이며(Moreau et al, 2003; Ogawa et al, 2004; Gu et al, 2004, 2005), 또한, 다층 O/W 에멀전은 단일 에멀전에 비하여 지방과 수용성 prooxidants 중의 하나인 철분 사이의 상호작용을 방해함으로써 산화방지에 효과적인 사실이 보고되었다(Klinkesorn et al, 2005).

#### 4) 생물고분자 기초 나노체(Biopolymeric nanoparticles)

생리활성 소재를 함유하는 식품 나노체를 제조하기 위해서는 단백질 또는 다당류와 같은 생물고분자를 사용할 수 있는데, 이 같은 나노입자는 자기회합(self-association) 촉진, 단일 생물고분자의 응집(aggregation), 생물고분자 혼합물계에서 상호응집작용 또는 상호분리작용 등의 조작과 같은 상분리(phase separation)를 유도함으로써 가능하다. 생물고분자를 기초로 하는 나노체는 생리활성 전달시스템 기능을 제공하기 때문에 친유성 생리활성 물질의 기호성, 체내 흡수성, 생리활성 성분의 안정성 등의 증가시킬 수 있는 방법으로 폭 넓은 활용이 시도되고 있다(Kim et al., 2007a; Kim et al., 2007a). 생물고분자는 안전성, 생체적합성 및 생분해성 등과 같은 장점을 제공하기 때문에 식품 및 의약분야에서 효율적인 전달시스템 제조의 소재로 활용되고 있는데, 키토산, 알긴산, 젤라틴 등이 식품나노체 제조에 저렴한 가격과 공급량이 풍부한 소재로서 인지되고 있다. 특히 키토산은 양이온성다당류의 특성상 음이온성 다당류와 complex coacervation을 유도하여 합착물을 형성함으로써 다양한 형태의 기능성 소재개발에 적용되고 있다. 예를 들면 BSA-chitosan(Chen and Tsaih, 1997), ovalbumin-chitosan

(Delben et al., 1998; Yu et al, 2006) 및  $\beta$ -lactoglobulin-chitosan(Guzey and McClements, 2006) 등과 같은 합착물 형성이 가능하다.  $\beta$ -lactoglobulin-chitosan의 hydrogel을 가열처리할 경우, pH 4.5에서는 140 nm 크기의 양이온성 hydrogel이 형성되나, pH 5.0에서는 1,000 nm 이상의 크기를 갖는 응집물이 형성되게 되는데, 이는 pH 5.0 이상에서 hydrogel 혼합물의 전하력이 감소되기 때문이다(Hong and McClements, 2007).

#### 5) 식품 나노에멀전의 특성분석

식품 나노에멀전은 제조는 비교적 용이하게 이루어지지만 최종 목적으로 하는 나노에멀전의 정확한 품질특성 분석은 용도개발 및 대량생산 공정에 있어서 중요한 사항이다. 나노에멀전의 품질특성은 물, 기름 및 계면활성 등의 조합으로 이루어진 에멀전에서 우선 등방성 영역(isotropic region)을 분석함으로써 가능하다. 이 중 한 가지 방법이 pseudoternary phase diagram에 의한 방법으로서, 에멀전 조성물을 3개의 각에 100%가 되는 구성비로 설정 후 각 성분의 대응 성분비에 따른 선을 작도하고, tie line에 존재하는 대응성분의 구성비로 다른 한 성분의 조성비를 확인할 수 있다. 또한, 각 성분이 위치하는 점에서의 에멀전의 품질특성 인자(예: 입자크기, 점도, 투명도, 전하) 등을 확인하면 pseudoternary phase에서 제조된 에멀전의 상의 존재상태 즉, 단일상, 이상 또는 액체결정 영역 등과 같은 나노에멀전이 형성된 상태를 관찰함으로써 목적하는 나노에멀전의 제조조건을 최적화할 수 있다. Garti 등(2001)은 limonene과 증쇄 지방 글리세리드의 기름상을 물, 에틸알콜 및 polyols 등으로 조성되는 마이크로에멀전에서 알콜과 polyols이 에멀전의 경계면에서의 자발적인 굴곡형성 및 계면활성제 필름의 유연성에 영향을 주고, 에멀전의 수용화 능력을 증가시키는 보고를 하였다. 한편 Kim 등(2007)은 생리활성 기능을 제공하는 식물정유를 물, 계면활성제 및 보조 계면활성제 등의 단순한 조성물을 사용하여 기능성분이 함유한 나노에멀전 제조조건을 확립하는 연구를 pseudoternary phase 방법으로 실시하였다. 그중 한 가지 예를 Fig. 2에 나타내었는데, 나노크기의 에멀전은 그림에서 곡선 내부영역에서 이루어지는 조성비에서 단일상 에멀전이 형성되었고, 곡선을 벗어난 영역에서는 2상의 에멀전이 존재하고, 에멀전의 입자 크기도 증가한 것을 확인하였다.

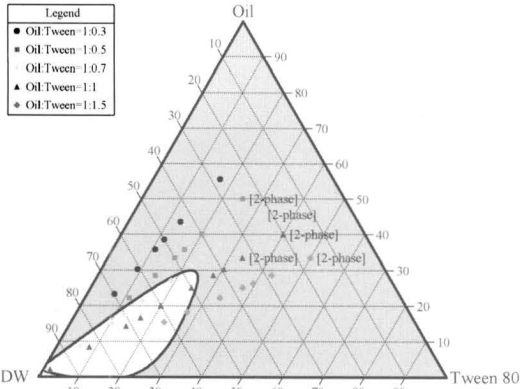


Fig. 2. Pseudoternary phase diagrams of nanoemulsions composed of water, Tween 80 and oleoresin capsicum.

### 식품기능성분 전달을 위한 나노에멀전의 이용 가능성

#### 1) 식품기능성분의 종류

최근 식품분야에서 인체의 생리활성에 크게 관여하는 기능성 성분의 발굴과 이용기술 개발에 많은 관심과 시도가 진행되고 있는데, 식품으로서 공급되고 있는 대표적인 친유성 기능성분을 Table 2에 나타내었다.

##### ① 카로테노이드(Carotenoids)

카로테노이드는 황색 또는 적색식품에 함유된 친유성 화합물로서, 산소가 함유된 xanthophylls(예: lutein, zeaxanthin)과 산소를 함유하지 않은 carotenes(예: lycopene,  $\beta$ -carotene)이 있다. 카로테노이드 중 lutein과 zeaxanthin은 노인성 황반변성과 백내장 예방(Stringham and Hammond, 2005)에, lycopene은 전립선암 예방(Basu and Imrhan, 2007)에 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 카로테노이드는 원료 식품 내에 존재할 때는 비교적 안정하나, 식품 첨가제 형태로 식품 내에 존재할 때는 빛, 산소 및 자동산화 등에 민감하게 반응하여 불안정한 것이

단점이다(Xianquan et al., 2005). 따라서 카로테노이드를 식품 조성물에 분산시킬 경우 급속한 파괴와 더불어 분자의 이중결합이 손실되거나 깨지게 되며(Heinonen et al, 1997; Ribeiro et al, 2003), 카로테노이드 내 이중결합이 이성화 반응에 의하여 cis형으로 바뀌게 된다(Xianquan et al., 2005).

##### ② 오메가-3 지방산

대표적인 오메가-3 지방산은  $\alpha$ -linoleic acid(ALA, 18:3), eicosapentaenoic acid(EPA, 20:5) 및 docosahexaenoic acid(DHA, 22:6) 등이 있는데, 이중 장쇄 지방산인 EPA와 DHA가 가장 활성이 있는 것으로 알려져 있는데, 사람의 체내에서 ALA는 장쇄 오메가 3-지방산으로 완전한 전환이 되지 않아 주로 인체에 효과적인 작용을 하는 것은 식이 EPA와 DHA인 것으로 확인되었다(Hibbeln et al, 2006). 현재까지 오메가-3 지방산을 함유한 다양한 종류의 기능성 식품을 개발되어 생산, 수송 및 저장단계에서 품질유지 방법을 찾는 노력이 시도되었으나, 이들 제품에 함유된 지방은 산화에 쉽게 변패하기 때문에 이를 해결하기 위한 연구는 식품과학자들의 지속적인 관심분야로 대두되고 있다. 한 예로 DHA의 경우 산화속도가 올레산보다 50배 이상 빠르게 진행되며(Frankel, 2005), 오메가 3-지방산의 산화 생성물은 관능적 감지범위가 매우 낮기 때문에 산화 초기단계에 감지해야 품질관리상 어려운 문제가 있다. 현재까지 알려진 오메가-3 지방산의 안정화를 이룰 수 있는 최적의 방법은 미세캡슐화 기술인 것이 보고되었다(Grag et al, 2006).

##### ③ 식물성 스테롤(Phytosterols)

식물성 스테롤은 식물체 기원 즉, 종자, 건조과일, 빵 및 곡류 등에 함유된 stigmasterol,  $\beta$ -sitosterol, campesterol 등과 같은 성분의 phytochemicals을 말하며, 자연의 식물성 stanol은 sterol보다 낮은 농도로 존재하며, 식물성 스테롤에 수소첨가 반응을 통하여 생산할 수 있다. 식물성 스테롤은 일반적으로 식물의 종자, 건조과일, 빵 및 곡류 등에 존재하며,

Table 2. Major lipophilic active components that need to be delivered into foods

Name	Types	Potential nutritional benefits
Fatty acids	$\omega$ -3 Fatty acids, conjugated linoleic acid, butyric acid	Coronary heart disease, bone health, immune response disorder, weight gain, stroke prevention, mental health, cancer and visual acuity
Carotenoids	$\beta$ -Carotene, lycopene, lutein, and zeaxanthin	Cancer, coronary heart disease, muscular degeneration, and cataracts
Antioxidants	Tocopherols, flavonoids, polyphenols	Coronary heart disease, cancer, and urinary tract disease
Phytosterols	Stigmasterol, $\beta$ -sitosterol, and campesterol	Coronary heart disease

(Source: McClements et al, 2007)

인체 내에서는 합성이 되지 않기 때문에 이들 식품을 통하여 섭취해야 한다. 식물성 스테롤은 결정형, 유리된 형태, 일일 섭취량 증가(5-10 g) 등을 만족시켜야 콜레스테롤 저하효과를 기대할 수 있으며, 이 같은 효율성은 물리적 상태에 좌우된다. 식물성 스테롤은 물에 용해하지 않을 뿐만 아니라 식이지 방에도 불용성의 결정을 형성하는 특징으로 인하여 이를 강화시킨 식품제조에 있어서는 기술적 및 품질관리 측면에서 어려운 점이 있다. Winsor IV 모델 IV를 이용하여 식물성 스테롤과 콜레스테롤을 Tween 60, 물, R(+)-limonene, 에탄올, 프로필렌글리콜 등으로 조성되는 마이크로에멀전에서 식물성 스테롤과 콜레스테롤의 용해화 능력은 pseudo-ternary phase에서 회색곡선을 따라 나타남을 보고하였다 (Spermath et al, 2003). 한편 식물성 스테롤의 용해화 문제를 해결하기 위한 방법의 일환으로 식물성 스테롤을 포화지방산으로 에스테르화시킴으로써 스테롤의 용해도를 증가시킬 수 있으며, 결정화 과정에서 결정성장은 결정화 조건과 결정화 물질에 따라서 다양한 메카니즘으로 형성되게 된다. 즉, 결정의 성장속도, 결정의 크기, 분산액의 점도, 불순물의 존재여부, 냉각단계에서 교반방법 등에 좌우되는 것으로 알려져 있다(Vaikousi et al, 2007). 식물성 스테롤이 산화될 경우 생리활성을 손실되거나 독성을 나타내는 사실에 대한 것은 산화 콜레스테롤과 비슷하게 취급되며, 현재까지 이것과 관련한 정확한 구명이 없다. 따라서, 생리활성 지질이 산화에 매우 민감한 것을 고려할 때 식물성 스테롤의 미세캡슐화 방법은 산화 안정성을 높일 수 있는 수

단이 될 수 있다.

2) 식품기능성분 전달체로서의 요구특성

식품기능성분의 식품 및 관련 분야에서 이용하는 단계에서 다음과 같은 고려사항이 검토될 수 있다.

- ① 식품등급으로 허가된 원료
- ② 경제적인 생산공정-저장수명 연장, 시장성, 우수한 기능성, 생체 이용성 증대 등을 고려
- ③ 화학적 붕괴에 대한 보호-산화 및 가수분해
- ④ 사용량 부하 및 활성유지-식품기능성분 전달체 단위 질량에 대한 생리활성 성분의 최대 부하량 유지 및 전달 최종 시점까지 전달체 유지
- ⑤ 전달 메카니즘-전달체의 활성 부위, 방출조절, 주변환경(pH, 이온강도, 효소활성, 온도) 등에 좌우
- ⑥ 식품과의 적합성-외양, 조직감, 향미, 최종 제품의 안정성 등과 관련
- ⑦ 생체이용성/생체활성

식품 나노에멀전 제조용 계면활성제

식품 나노에멀전을 제조하는데 있어서 관여하는 성분 인자는 크게 계면활성제, 보조 계면활성제, 지방 등으로 구분할 수 있으며 각 성분별로 자세한 특이사항을 살펴보면 다음과 같으며 대표적인 에멀전 구성성분의 특성과 적용분야를 Table 3에 나타내었다.

1) 계면활성제(Surfactant)

Table 3. Major food-grade structural components that can be related to prepare emulsion-based delivery systems for bioactive components

Name	Important characteristics	Examples
Lipids	Nonpolarity	Animal fats: beef, pork, chicken
	Chemical stability	Fish oils: cod liver, menheadan, salmon, tuna
		Plant oils: palm, coconut, sunflower, safflower, corn, flax seed, soybean Flavor oils: lemon, orange
Surfactants	Solubility(HLB)	Non-ionic: Tween, Span
	Head group charge	Anionic: SLS, DATEM, CITREM
	Molecular geometry	Cationic: lauric alginate
	Surface load at saturation	Zwitterionic: lecithin
Biopolymers	Molar mass	Globular proteins: whey, soy, egg
	Conformation	Flexible proteins: casein, gelatin
	Charge	Nonionic polysaccharides: starch, dextran, agar, dextran, galactomannans, cellulose
	Hydrophobicity	Anionic polysaccharides: alginate, pectin, xanthan, carrageenan, gellan, gum arabic
	Flexibility	Cationic polysaccharides: chitosan

(Source: McClements et al, 2007)

계면활성제는 유화제 또는 양친성 화합물로도 지칭되며, 나노에멀전 제조 시 경계면 장력을 감소시키는 중요한 역할을 한다. 계면활성제의 친유성 말단부와 극성 용매의 상호작용이 감소하는 엔탈피에 의하여 경계면 장력이 감소함으로써 에멀전계 전체의 총괄 자유에너지를 떨어뜨림으로서 나노에멀전이 형성되게 한다. 희석 용액상에서 계면활성제는 단량체로 존재하나 일정 농도 이상(critical micelle concentration; CMC)에서 계면활성제 분자는 자발적으로 마이셀을 형성하기 위하여 회합을 하게 된다. 계면활성제의 친유성 말단부의 강한 상호작용이 유도되면 마이셀(micelle)이 형성되고, 계면활성제의 극성부의 친수성 상호작용이 작용하면 역마이셀(reverse micelle)이 형성된다. 형성되는 마이셀의 형태는 마이셀을 구성하는 계면활성제의 packing parameter에 영향을 받게 되는데, critical packing parameter (CPP)는 아래 식에 의하여 계산할 수 있다.

$$CPP = v/a \cdot l$$

여기서,  $v$ 는 계면활성제 친유성 부분의 partial molar volume,  $a$ 는 optimal head group area,  $l$ 은 extended surfactant chain length이며, 계면활성제의 임계길이  $l_c$ 는  $l$ 로서 유추가 가능한데 일반적으로  $l_c$ 는  $l$ 의 70-80% 정도로 추정한다. Fig. 3은 다양한 계면활성제의 구조에 따른 CPP에 미치는 영향을 나타낸 것이다(Flangan and Singh, 2006).

이온성 계면활성제의 유효 head group 면적을 감

소시키면 head group의 선별과 이중층의 위축현상이 일어나며, 글리세롤 또는 솔비톨 같은 친수성 분자를 첨가하면 수용상에서 head group의 용해도를 변화시켜 최적 head group의 면적에 영향을 미친다. CPP와는 별도로 hydrophilic-hydrophobic balance (HLB)도 계면활성제의 친수성 및 친유성 부분의 상대적 작용을 설명할 수 있다. 일반적으로 계면활성제의 HLB가 3-8 범위에 속할때 water-in-oil 에멀전을, HLB가 8-18 범위인 경우는 oil-in water 에멀전을 형성하는 것으로 알려져 있다.

계면활성제는 비이온성(nonionic), 양쪽성(zwitterionic), 양이온성(cationic), 음이온성(anionic) 등으로 구분할 수 있는데, 비이온성 계면활성제(sorbitan monooleate, polyoxyethylene ether)는 비교적 낮은 독성 및 자극성이 있기 때문에 의약품 에멀전 제조에 주로 사용한다. 인지질은 대표적인 양쪽성 계면활성제중의 하나인데, GRAS로 지정되어 나노에멀전 제조에 가장 많이 사용하고 있으며, 상업적 생산이 되고 있는 레시틴은 대두와 계란으로부터 제조하는데 phosphatidylcholine이 주성분을 이루고 있다. 레시틴의 단점은 보조 계면활성제를 사용해야만 에멀전 제조가 가능하다. 상업적으로 생산하여 사용하고 있는 대부분의 계면활성제는 균일상이 아니고, 지방산 측쇄 길이, 포화도, 지방산 측쇄의 변형도 등에 따라서 매우 다른 불균일상이며 Table 4에 미국과 유럽연합에서 식품용으로 허가한 계면활성제의 종류와 이용 예를 나타내었다.

비이온성 계면활성제로 안정화시킨 나노에멀전은 온도에 민감하게 반응하여 비이온성 계면활성제는 온도가 증가하면 감소하면 용해도가 감소한다. 따라서 비이온성 계면활성제로 안정화시킨 나노에멀전은 상전환 온도(phase inversion temperature; PIT)가 존재하며, 이 온도에서 구조의 전이가 발생한다. 나노에멀전의 PIT를 변화시킬 수 있는 방법은 전해질을 가해주거나 PIT 변화를 유도할 수 있는 화합물과 포접시키는 것이다.

### 2) 보조 계면활성제(Cosurfactant)

보조 계면활성제는 중쇄 알코올 그리고 드물게 아민과 아미노산 등이 에멀전 제조 시 사용이 되는데, 이 보조 계면활성제 역할은 경계면 장력을 보다 더 감소시킴으로서 경계면의 유동성을 증가시키고 따라서 에멀전계의 엔트로피를 증가시키는 작용을 한다. 또한 보조 계면활성제는 경계면 필름의 굴곡을 계면활성제 사슬과 꼬리 사이에서 분배작용에

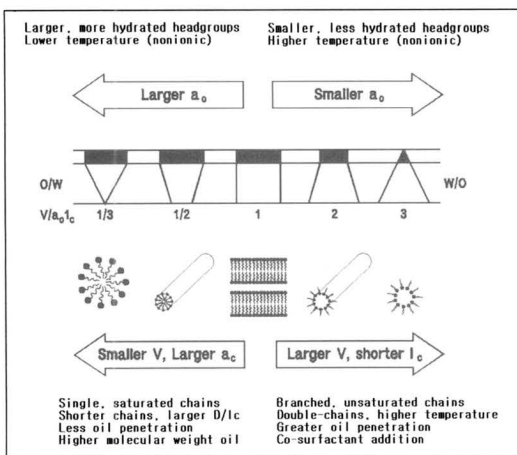


Fig. 3. Effect of solution conditions on the headgroup size and resulting effect on the surfactant molecule shape and arrangement.

의하여 조절함으로써 계면활성제 꼬리 사이에서 기름의 침투가 크게 일어나게 한다. 에멀전에 존재하는 보조 계면활성제인 알콜은 기름과 물상의 사이에서 분배작용으로 용해도 특성에 영향을 주며 (Lawrence and Rees, 2000), 또한 보조 계면활성제는 lamellar 액체 결정상을 불안정하게 한다(Tenjarla, 1999). 보조 계면활성제중 1-butanol, 2-butanol 및 ter-butanol 등은 독성이 있는 것으로 보고되었고 (Attwood, 1994), 알코올 중 식품용으로 허가된 것은 에틸알코올이 유일하나, 사람이 섭취 가능한 농도는 10-20% 범위가 제시되고 있다.

### 3) 지방

탄화수소계 지방은 에멀전 형성이 잘 되고 순도가 높기 때문에 현재까지 마이크로 에멀전 연구에 주로 사용되어 왔으나, 트리글리세리드 같은 고분

자량의 지방은 에멀전 형성이 어렵다. 트리글리세리드는 장쇄 지방산이 함유되어 탄화수소와 비교시 반극성을 나타내기 때문에 최적의 굴곡형성 작용에 있어서 표면적이 크기 때문에 경계면 필름을 통과하는 어렵다. 따라서 식품용 나노에멀전의 제조에서는 저분자량의 지방 즉, 중쇄 지방 글리세리드(상품명: Miglyol 80) 또는 limonene 같은 정유의 개발과 적용연구가 진행되고 있다.

## 식품 나노에멀전의 장점 및 산업적 활용

최근 나노에멀전이 식품 및 화장품 산업분야에서 활발하게 이용이 증가되고 있는 이유는 다음과 같은 장점을 제공하기 때문이다.

1) O/W 식품 나노에멀전은 비극성(기름), 극성(물) 및 양쪽성(경계층) 영역을 갖는 특성으로 인하여 극

Table 4. Food surfactants regulated in the US and EU

General class	Examples	US 21 CFR <sup>a</sup>	EU no.
Lecithin and lecithin derivatives	Pure phospholipid (e.g. phosphatidyl choline) and mixed phospholipids	184.1400 <sup>b</sup>	E322
	Hydroxylated phospholipids/lecithin	172.814 <sup>b</sup>	E322
Lactylated esters	Lactylic esters of fatty acids	172.848	
	Lactylated fatty acid esters of glycerol and propylene glycol	172.850	
	Calcium stearyl-2-lactylate	172.844	E482
	Sodium stearyl-2-lactylate	172.846	E481
Glycerol fatty esters	Polyglycerol fatty acid esters	172.854	E475
	Polyglycerol polyricinoleate		E476
	Propylene glycol fatty acid esters	172.856	E477
	Mono- and di-glycerides	184.1505 <sup>b</sup>	
	Monosodium esters of mono- and diglycerides	184.1521 <sup>b</sup>	
Partial glycerides and derivatives	Acetic acid esters of mono- and diglycerides	172.828	E472a
	Lactic acid esters of mono- and diglycerides	172.852	E472b
	Citric acid esters of mono- and diglycerides		E472c
	Stearyl citrate	184.185 <sup>b</sup>	E484
	Diacetyl tartaric acid esters of mono- and di-glycerides(DATEMS)	184.1101 <sup>b</sup>	
	Succinylated monoglycerides	172.830	
Sucrose esters	Ethoxylated mono- and di-glycerides	172.834	E472g
	Mono-, di-, and tri-esters of sucrose with fatty acids	172.859	E473
Sorbitan fatty acid esters	Sorbitan monostearate		E491
	Sorbitan tristearate		E492
	Sorbitan monolaurate		E493
	Sorbitan monooleate		E494
Polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters	Polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate(Polysorbate 60)	172.836	E435
	Polyoxyethylene(20) sorbitan tristearate(Polysorbate 65)	172.838	E436
	Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate(Polysorbate 80)	172.840	E433
Others	Ox bile extract	184.1560 <sup>b</sup>	
	Propylene glycol	184.1666 <sup>b</sup>	
	Sodium lauryl sulfate	172.822	

<sup>a</sup>United States Code of Federal Regulations.

<sup>b</sup>Generally recognised as safe(GRAS).

(Source: Flanagan and Singh, 2006)



성, 비극성 및 양쪽성 등과 같이 다양한 전기적 특성의 기능성분을 하나의 전달체 내에 포함시킬 수 있다.

2) 불균일 구조를 갖는 식품 나노에멀전은 포접되는 내부 성분물질을 화학적 안정성을 조절하는 방법으로 사용할 수 있는데, 각기 다른 반응성을 갖는 물질의 물리적 위치와 에멀전 경계면을 조절함으로써 가능하다(McClements and Decker, 2000).

3) 식품 나노에멀전은 나노에멀전을 구성하는 조성과 미세구조를 조절함으로써 레올로지적 특성(점성액체, 페이스트, 점탄성 고체)이 다른 에멀전을 제조할 수 있기 때문에 각 특성에 맞는 제품 응용이 가능하다(Genoverse et al, 2007).

4) 식품 나노에멀전은 액상뿐 만 아니라 또는 고체상으로 사용목적에 맞게 제조하여 운반의 편의성과 이용성을 증대시킨다(Klinksorn et al, 2005; Vega and Roos, 2006).

5) 식품 나노에멀전은 식품용 원료(물, 기름, 계면활성제, 인지질, 단백질, 다당류 등)를 사용하여 단순공정(혼합 및 교반, 고압 균질화, 초음파)에 의하여 고품질을 제공하는 기능성 식품소재를 생산할 수 있다.

6) 식품 나노에멀전은 나노 수준의 작은 에멀전 입자가 브라운 운동과정에서 중력 감소효과를 제공함으로써 제품의 저장 중 크리밍 또는 침전현상을 방지할 수 있으며, 나노 액체입자는 액체의 응집(flocculation) 발생을 억제하기 때문에 분리가 일어나지 않고 분상상태를 유지한다.

7) 나노에멀전 입자는 변형이 일어나지 않아 표면 응집이 방지되기 때문에 합착(coalescence)이 일어나지 않으며, 사용된 계면활성제 막의 두께(액체구의 직경)가 액체구간의 액체막의 thinning 또는 파괴를 현저하게 방해한다.

8) 식품 나노에멀전은 일반 에멀전에 비하여 큰 표면적을 갖기 때문에 인체 피부를 통하여 활성성분을 효율적으로 체내로 전달시킬 수 있는 적합한 전달체 역할을 하기 때문에 리포솜 또는 식품성분 전달체의 대체소재로 활용이 가능하다.

## 요 약

현재 식품나노기술에 대한 관심과 연구개발 시도는 전 세계적으로 시작단계에 있으며, 식품산업에서도 서서히 관심을 갖고 상품화를 위한 최종 목표 설정을 위한 준비를 하고 있다. 식품나노기술 중 식

품나노소재 분야는 기능성 물질의 상품화를 위한 중요한 수단이 될 수 있다고 판단된다. 현재까지 알려진 기능성을 제공하는 생리활성 물질들은 용해화(solubilization), 안정성(stability) 및 체내이용성(bioavailability) 등이 충족되지 못하여 품질 고급화 및 상품화가 이루어지고 있지 않다. 특히 식품 나노에멀전 제조기술은 상기 기능성 성분의 단점을 개선 또는 새로운 기능성 식품을 제조할 수 있는 미래기술로 판단되고 있다. 따라서 본고에서는 식품 나노에멀전의 제조방법과 식품산업에서의 응용 기술 및 과급효과에 대하여 고찰하였다.

## 감사의 글

본 논문은 과학기술부에서 지원한 2007년도 식품나노기술개발사업 연구비의 지원으로 수행한 결과이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Attwood. 1994. Microemulsions. In: Colloidal Drug Delivery Systems. J. Kreuter (ed.). Marcel Dekker, New York, USA. pp. 31-71
- Basu A and Imrhan V. 2007. Tomatoes versus lycopene in oxidative stress and carcinogenesis: conclusions from clinical trials. *Eur. J. Clin. Nutr.* **61(3)**: 295-303
- Benita S and Levy MY. 1993. Submicron emulsions as colloidal drug carriers for intravenous administration-Comprehensive physicochemical characterization. *J. Pharm. Sci.* **82**: 1069-1079
- Chen RH and Tasih ML. 1997. Effect of preparation method and characteristics of chitosan on the mechanical and release properties of the prepared capsule. *J. Appl. Polym. Sci.* **66(1)**: 161-169
- Delben F and Stefancich S. 1998. Interaction of food polysaccharides with ovalbumin. *Food Hydrocolloids* **12(3)**: 291-299
- El-Aasser MS, Lack CD, Vanderhoff JW and Fowkes FM. 1988. The miniemulsification process-different from of spontaneous emulsification. *Colloid Surface* **29**: 103-118
- Frankel E. 2005. Lipid oxidation. E. Frankel (ed.). The Oily Press, Bridgwater TA7 OYZ, UK
- Forgiarini A, Esquena J, Gonzalez C and Solans C. 2001. Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature. *Langmuir* **17**: 2076-2083
- Foster T, Vonrybinski W and Wadle A. 1995. Influence of microemulsion phases on the preparation of fine-disperse emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **58**: 119-149
- Friberg SE. 1977. Microemulsions and micellar solutions.

- In: *Microemulsions: Theory and Practise*. L.M. Prince (ed.). Academic Press, London, UK. pp 133-148
- Garg ML, Wood LG, Singh H and Moughan PJ. 2006. Means of delivering recommended levels of long chain n-3 polyunsaturated fatty acids in human diets. *J. Food Sci.* **71(5)**: R66-71
- Garti N and Benichou A. 2001. Double emulsions for controlled-release applications: progress and trends. In: *Encyclopedic Handbook of Emulsions Technology*. J. Sjoblom (ed.). Marcel Dekker, New York, USA. pp 377-407
- Garti N, Yagmur A, Leser ME, Clement V and Watzke HJ. 2001. Improved oil solubilization in oil/water food grade microemulsions in the presence of polyols and ethanol. *J. Agric. Food Chem.* **49(5)**: 2552-2562
- Garti N and Benichou A. 2004. Recent developments in double emulsions for food applications. In: *Food Emulsions*. S. Friberg et al (ed.). Marcel Dekker, New York, USA. Pp 353-412
- Genovese DB, Lozano JE and Rao MA. 2007. The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions. *J. Food Sci.* **72(2)**: R11-20
- Gu YS, Decker EA and McClements DJ. 2004. Influence of iota-carrageenan on droplet flocculation of  $\beta$ -lactoglobulin-stabilized oil-in-water emulsions during thermal processing. *Langmuir* **20(22)**: 9565-9570
- Gu YS, Regnier L and McClements DJ. 2005. Influence of environmental stresses on stability of oil-in-water emulsions containing droplets stabilized by  $\beta$ -lactoglobulin- $\kappa$ -carrageenan membranes. *J. Colloid Interface Sci.* **286(2)**: 551-558
- Guzey D and McClements DJ. 2006. Characterization of beta-lactoglobulin-chitosan interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. *Food Hydrocolloids* **20(1)**: 124-131
- Heinonen M, Haila K, Lampi AM and Piironen V. 1997. Inhibition of oxidation in 10% oil-in-water emulsions by beta-carotene with alpha- and gamma-tocopherols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74(9)**: 1047-1052
- Hibbeln JR, Nieminen LRG, Blasbalg TL, Riggs JA and Lands WEM. 2006. Healthy intakes of n-3 and n-6 fatty acids: estimation considering worldwide diversity. *Am. J. Clin. Nutr.* **83(6)**: 1483S-1493S
- Hong YH and McClements DJ. 2007. Formation of hydrogel particles by thermal treatment of  $\beta$ -lactoglobulin-chitosan complexes. *J. Agric. Food Chem.* **55(14)**: 5653-5660
- Kim CT, Kim CJ, Cho YJ and Choi AJ. 2007. Effects of Emulsification Parameters on the Formation of Food Nanoemulsions and Its Characterization. *Proceedings of 74th Social Obligation of Food Science and Technology*, June 20-22, 2007, BEXCO, Busan, Korea. p262
- Kim CT, Kim CJ, Cho YJ and Choi AJ. 2007. Preparation of Nanoemulsions and Nanoparticles as Delivery Systems for Bioactive Ingredients in Food. *Proceedings of Particles 2007*. August 19-22, 2007, Toronto, Canada. p42
- Kim CT, Choi AJ, Kim CJ, and Cho YJ. 2007. Unpublished data.
- Klinkesorn U, Sophanodora P, Chinachoti P, McClements DJ and Decker EA. 2005. Stability of spray-dried tuna oil emulsions encapsulated with two-layered interfacial membranes. *J. Agric. Food Chem.* **53(21)**: 8365-8371
- Kuzma J. 2005. The nanotechnology-biology interface: Exploring models for oversight. *Workshop report of Center for Science, Technology, and Public Policy*, University of Minnesota, MN, USA
- Lawrence MJ and Rees GD. 2000. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Adv. Drug Deliver. Res.* **45**: 89-121
- McClements DJ and Decker EA. 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *J. Food Sci.* **65(8)**: 1270-1282
- McClements DJ, Decker EA and Weiss J. 2007. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *J. Food Sci.* **72(8)**: 109-124
- Moreau L, Kim HJ, Decker EA, McClements DJ. 2003. Production and characterization of oil-in-water emulsions containing droplets stabilized by  $\beta$ -lactoglobulin-pectin membranes. *J. Agric. Food Chem.* **51(22)**: 6612-6617
- Mun S, Decker EA and McClements J. 2005. Influence of droplet characteristics on the formation of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant-chitosan layers. *Langmuir* **21**: 6228-6234
- Ogawa S, Decker EA and McClements DJ. 2004. Production and characterization of O/W emulsions containing droplets stabilized by lecithin-chitosan-pectin multilayered membranes. *J. Agric. Food Chem.* **52(11)**: 3592-3600
- Paul BK and Moulik SP. 1997. Microemulsions: An overview. *J. Disper. Sci. Technol.* **18**: 301-367
- Pons R, Carrera I, Caelles J, Rouch J and Panizza P. 2003. Formation and properties of miniemulsions formed by microemulsions dilution. *Adv. Colloid Interface Sci.* **106**: 129-146
- Ribero HS and Ax K and Schubert H. 2003. Stability of lycopene emulsions in food systems. *J. Food Sci.* **68(9)**: 2730-2734
- Rosamo HL, Lan T, Weiss A, Whittam JH and Gerbacia WEF. 1981. Unstable micro-emulsions. *J. Phys. Chem.* **85**: 468-473
- Ruckenstein E and Chi JC. 1975. Stability of micro-emulsions. *J. Chem. Soc. Farad. T.* **271**: 1690-1707
- Schulman JH, Stoeckenius W and Prince LM. 1959. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *J. Phys. Chem.* **63**: 1677-1680
- Sing AJF, Graciaa A, Lachaise J, Brochette P and Salager JL. 1999. Interactions and coalescence of nanodroplets in

- translucent O/W emulsions. *Colloid Surface A* **152**: 31-39
- Spernath A, Yagmur A, Aserin A, Hoffman R and Garti N. 2003. Self-diffusion nuclear magnetic resonance, microstructure transitions, and solubilization capacity of phytosterols and cholesterol in Winsor IV food-grade microemulsions. *J. Agric. Food Chem.* **51**: 2359-2364
- Stringham JK and Hammond BR. 2005. Dietary lutein and zeaxanthin: possible effects on visual function. *Nutr. Rev.* **63(2)**: 59-64
- Tenjarla S. 1999. Microemulsions: An review and pharmaceutical applications. *Cric. Rev. Ther. Drug.* **16**: 461-521
- Vaikousi H, Lazaridou A, Biliaderis CG and Zawistowski J. 2007. Phase transitions, solubility, and crystallization kinetics of phytosterols and phytosterol-oil blends. *J. Agric. Food Chem.* **55**: 1790-1798
- Vega C and Roos YH. 2006. Invited reviews: spray-dried dairy and dairy-like-emulsions compositional considerations. *J. Dairy Sci.* **89(2)**: 383-401
- Weiss J, Takhistov P and McClements J. 2006. Functional materials in food nanotechnology. *J. Food Sci.* **71(9)**: 107-116
- Xianquan S, Shi J, Kakuda Y and Yueming J. 2005. Stability of lycopene during food processing and storage. *J. Medicinal Food* **8(4)**: 413-422
- Yu SY, Hu JH, Pan XY, Yao P and Jiang M. 2006. Stable and pH-sensitive nanogels prepared by self-assembly of chitosan and ovalbumin. *Langmuir* **22(6)**: 2754-2759

---

(접수 2007년 10월 16일, 채택 2007년 11월 1일)