

에스테르 화합물의 투과율에 영향을 미치는 다시마 Alginate 필름의 가공조건

유병진 · 심재만
강릉대학교 식품과학과

Effects of processing conditions of sea tangle (*Laminaria* spp.) alginate film on permeability of ester compounds

Byeong-Jin YOU and Jae-Man SHIM

Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

The effects of alginate extracting conditions from sea tangle and the effects of film preparation conditions on the physical properties of the alginate film were investigated by measuring ester compounds permeability. The higher concentration of sodium carbonate solution as extracting solvent made the higher ethyl acetate permeability of alginate film, but extracting time showed little efficacy of alginate film permeability. The higher concentration of sorbitol as a plasticizer showed higher ethyl acetate permeability of alginate film. Adding various plasticizers, the ethyl acetate permeability of alginate films was increased in order as follow : sorbitol, glycerol and polyethylene glycol. Ester compounds having the lower molecular weight showed the higher permeability. And the higher temperature made the ethyl acetate permeability of alginate film to be high.

Key words: Alginate film, Ester compound permeability

서 론

과거 향수는 방향제로서의 용도가 대부분이었으나 최근 들어 고급 미용실, 호텔, 음식점, 커피 전문점등에서도 사용되어 그의 용도가 다양해지고 있다. 또한 질병에 대한 양상도 전염병, 감염병 보다는 스트레스, 신경성 질환, 나쁜 습관 등의 원인으로 만성질환, 암, 성인병 등이 늘어가고 있어서 치료보다는 예방에 역점을 두는 향기 치료법이 개발되어 방향성분이 병원에서 환자 치료와 스트레스 해소 치료제로도 쓰이고 있다. 이와 같이 향기산업이 급격히 발전함에 따라 방향성분을 오랫동안 유지할 수 있는 매트릭스에 관한 연구에 관심에도 높아지고 있다.

방향성분을 오랜 기간동안 방향을 유지하도록 하는 캡슐화의 방법은 심재료를 벽막물질로 둘러싸는 과정으로, 둘러싸인 aromas, flavors 및 열에 민감한 심재료를 보호하고 shelf-life의 연장 및 방출을 조절할 수 있다는 이점이 있어서 향기성분을 유지하는데 많이 사용되고 있다 (Risch and Reineccius, 1986). 그리고 향기성분을 오랫동안 유지하기 위하여 매트릭스의 선택도 중요한 요인으로 알려져 있는데 현재 연구되고있는 매트릭스로써의 탄수화물은 maltodextrins, corn syrup solid, modified starch 그리고 gum acacia (Reineccius, 1991) 등을 들 수 있다.

식품에 주로 사용되는 향기성분은 주로 에스테르 화합물로 알려져 있는데 Risch and Reineccius (1986)는 Fruit pulp, beverage, hard candy, bakery filling 및 ice cream toppings의 제품에서 소비자의 구매 욕구를 충족시키는 대부분의 향기성분으로는 에스테르 화합물이라고 보고하였다. 그리고 Zilberboim et al. (1986)은 저장기간동안 paprika oleoresin과 aromatic ester의 보존율을 향상시키기 위한 캡슐화에 영향을 미치는 가공조건에 대하여 연구하여 에스테르 화합물의 보존에 관한 보고하였으며, Mattick

and Robinson (1960)은 체리 포도주의 숙성 과정 중에 휘발하는 에스테르 화합물에 대하여 연구를 하여 체리 포도주의 품질의 균일화와 객관적인 평가 기준을 설정하여 향기성분의 보존과 shelf-life를 연장하기 위한 연구를 발표하고 있어 식품향기산업에서 에스테르 화합물이 차지하는 비중이 높다.

에스테르화합물을 오랫동안 보존하기 위하여 미세캡슐화라는 공정이 최근 개발되었다. Alginate를 미세캡슐화의 매트릭스로 이용하기 위한 기초자료를 얻으 목적으로 본 연구는 alginate 필름 가공조건에 따른 향기성분인 에스테르 화합물의 투과도를 측정하였다.

재료 및 방법

1. Alginate의 추출

You et al. (1997)의 방법에 따라 alginate를 추출하였다.

2. 추출한 alginate로부터 필름의 조제

Alginate 필름은 You et al. (1999)의 방법에 따라 제조하였다.

3. 에스테르 화합물의 투과도 측정

Alginate 필름은 항온습부란기 (20°C, RH; 52%)에서 24시간 동안 안정화시킨 다음 필름을 에스테르 화합물 투과 측정용 용기 (Fig. 1)에 밀착시키고 용기의 필름 경계면 내부에 1g의 에스테르 화합물을 첨가하여 1분 동안 필름을 안정화 시켰다. 그후 80% 에틸알콜 용액 50 ml가 들어있는 비이커 속에 에스테르 화합물 투과 측정용 컵을 넣고 자석교반기로 일정한 속도로 에틸알콜 용액을 교반하면서 시간이 경과함에 따라 필름을 통과하여 에틸알콜 용액

속으로 투과된 에스테르 화합물 량을 Fig. 2에 도시한 Mattick and Robinson (1960)의 방법에 따라 측정하였다. 투과된 에스테르 화합물의 량을 환산하기 위하여 에틸아세테이트, 에틸부티레이트 및 에틸포메이트의 표준품으로 부터 검량곡선 (Fig. 3)을 측정하였다. Mattick and Robinson (1960)의 방법에 따라 측정되어진 에스테르 화합물의 투과도 상수는 아래의 식으로부터 구하였다.

$$\text{투과도 상수} = \frac{(M\Delta X)}{(At\Delta C)}$$

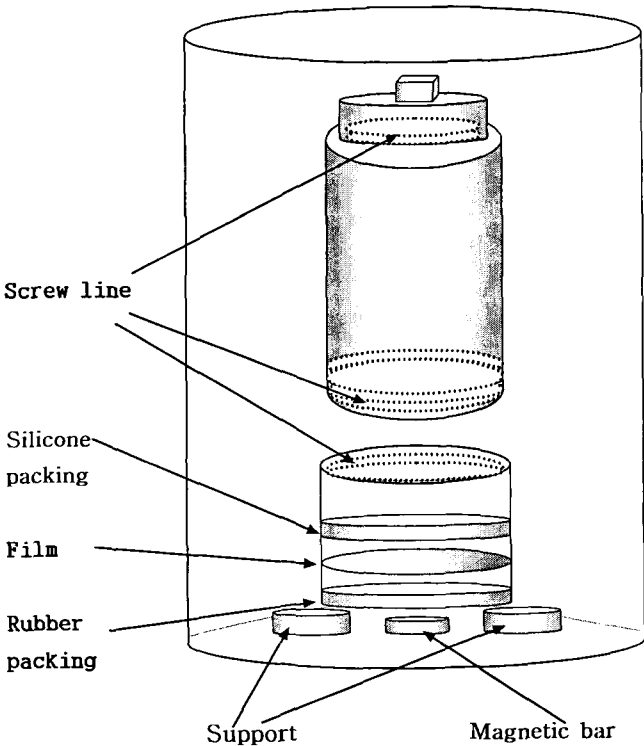


Fig. 1. Schematic diagram of a equipment for determining ester compounds permeability.

- Take 1 ml of sample solution in test tube added 2 ml of 2M hydroxylamine hydrochloride
- ↓
- Add 2 ml of 3.5N NaOH solution
- ↓
- Stand for 5 mins
- ↓
- Add 2 ml of 4N HCl solution
- ↓
- Add 2 ml of 10% ferric chloride in 0.1N HCl solution
- ↓
- Measure O.D at 525nm

Fig. 2. Procedure for determining ester compounds content.

M은 각각 시간당 필름을 통과한 에스테르 화합물의 량 (mg), ΔX 는 필름의 두께 (cm), A는 필름의 면적 (cm^2), t는 경과시간 (sec), 그리고 ΔC 는 투과도 컵의 외부와 내부에 대한 에스테르 화합물의 농도 (mg/ml) 차이를 나타낸다.

결과 및 고찰

1. Alginate의 추출조건과 에틸 아세테이트의 필름 투과도

1) Alginate 추출용액의 농도가 에틸 아세테이트의 필름 투과도에 미치는 영향

Alginate 추출용매인 Na_2CO_3 용액의 농도를 1, 3, 및 5%로 달리 하여 alginate를 추출한 다음, 추출된 alginate로 필름을 제조했을 때 에틸 아세테이트의 투과속도 및 투과도 상수를 Fig. 4 및 Table 1에 나타내었다. Na_2CO_3 의 농도가 1, 3 및 5%로 증가함에 따라 투과속도는 0.0163, 0.0217 및 0.0270로 증가하였으며, 투과도 상수도 1.75×10^{-8} , 2.15×10^{-8} 및 $2.80 \times 10^{-8} ml/cm.sec$ 로 증가하였다. 이와 같이 Na_2CO_3 의 농도가 증가함에 따라 에틸 아세테이트의 투과도가 증가하는 것은 추출용액중의 Na_2CO_3 의 농도가 증가함에 따라 추출된 alginate는 분자량이 작은 alginate가 많이 생성되어 alginate 분자간의 Ca^{++} 에 의한 가교결합형성을 감소시키므로 필름사이의 간격이 넓어져 에틸 아세테이트의 투과가 보다 용이하기 때문이다 (Grant et al., 1973).

2) Alginate의 추출시간이 에틸 아세테이트의 필름 투과도에 미치는 영향

Alginate 추출시간을 1, 3, 5 및 10시간으로 하여 제조된

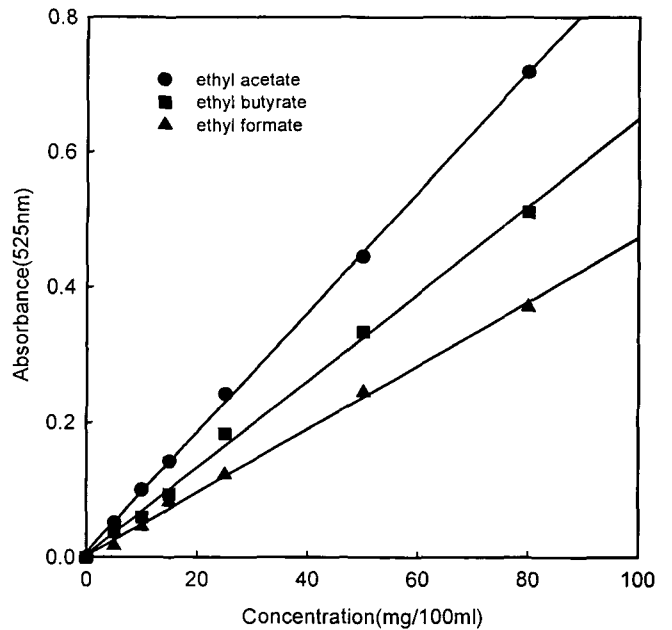


Fig. 3. Standard curves for determining ester compound content.

- $Y = (9.880 \times 10^{-3})X + (7.605 \times 10^{-3}) : r^2 = 0.999$
- $Y = (6.451 \times 10^{-3})X + (3.148 \times 10^{-3}) : r^2 = 0.997$
- ▲ $Y = (4.713 \times 10^{-3})X + (1.306 \times 10^{-3}) : r^2 = 0.997$

alginate를 사용하여 필름을 제조하였을 때 에틸 아세테이트의 투과율 및 투과도 상수를 Fig. 5 및 Table 1에 나타내었다. 투과도

상수는 추출시간이 1, 3, 5 및 10시간일 때 각각 1.95×10^{-8} , 2.15×10^{-8} , 2.00×10^{-8} 및 2.2×10^{-8} ml/cm.sec로 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 4에서 에틸 아세테이트의 필름 투과율은 Na_2CO_3 용액 농도에 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었지만 Fig. 5에서 보듯이 추출시간은 1시간일 때를 제외한 3, 5 및 10시간일 때 거의 에틸 아세테이트의 투과율에 큰 영향을 미치지 못하였다.

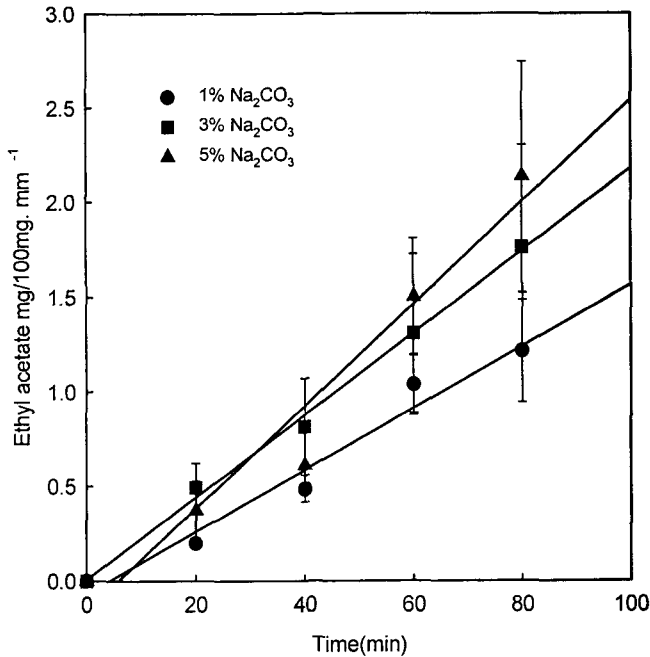


Fig. 4. Effects of concentration of sodium carbonate solution as solvent extracting alginates from sea tangle on ethyl acetate permeability of alginate film at 25°C.
 ● $Y=0.0163X-0.0664 ; r^2=0.968$
 ■ $Y=0.0217X+0.0068 ; r^2=0.996$
 ▲ $Y=0.0270X-0.157 ; r^2=0.953$

Table 1. Permeability constants of ester compounds on alginate film at various conditions.

Condition		Permeability constant (ml/cm.sec)
Plasticizer concentration (%)	0.6	1.45×10^{-8}
	0.8	1.85×10^{-8}
	1.0	1.95×10^{-8}
Kinds of plasticizer	Sorbitol	2.57×10^{-8}
	Polyethylene glycol	1.95×10^{-8}
	Glycerol	1.90×10^{-8}
Kinds of ester compounds	Ethyl formate	6.25×10^{-8}
	Ethyl acetate	2.30×10^{-8}
	Ethyl butyrate	0.45×10^{-8}
Temperature (°C)	10	1.05×10^{-8}
	20	1.10×10^{-8}
	30	1.75×10^{-8}
Na_2CO_3 solution concentration (%)	1	1.75×10^{-8}
	3	2.15×10^{-8}
	5	2.80×10^{-8}
Extracting time (hr)	1	1.95×10^{-8}
	3	2.15×10^{-8}
	5	2.00×10^{-8}
	10	2.2×10^{-8}

2. Alginate 필름의 가공조건과 에스테르 화합물의 투과도

1) 가소제 농도가 에틸 아세테이트의 투과도에 미치는 영향

Alginate 필름에 유연성을 부여하기 위해 첨가하는 sorbitol의 농도를 달리했을 때 에틸 아세테이트의 필름 투과율과 투과도 상수를 각각 Fig. 6과 Table 1에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 가소제의 농도가 0.6, 0.8 및 1.0%로 제조된 alginate 필름에서 시간이 연장될수록 에틸 아세테이트의 투과량은 직선적인 증가를 보였다.

Sorbitol의 농도가 0.6% 및 0.8%로 제조된 필름의 에틸 아세테이트의 투과속도는 각각 0.0157 및 0.0188로 회귀방정식의 기울기는 완만하였으나 1.0%일 때의 투과율은 0.0261로 0.6% 및 0.8% 때보다 상대적으로 크게 나타났다. 또한 Table 1에서 보듯이 sorbitol의 농도가 증가함에 따라 alginate 필름의 투과도 상수도 각각 1.45×10^{-8} , 1.85×10^{-8} 및 1.95×10^{-8} ml/cm.sec로 증가하여 가소제의 농도가 증가할수록 ethyl acetate의 투과도가 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 가소제의 농도가 증가할수록 alginate 분자 간의 수소결합을 감소시키고 alginate 분자 상호간의 공간을 증가시키기 때문으로 생각된다 (Stannett, 1986 ; Lieberman and Gilbert, 1973).

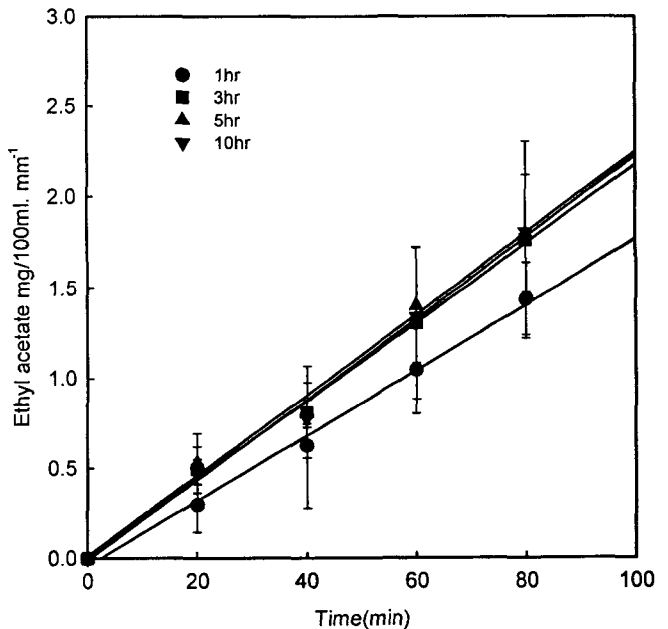


Fig. 5. Effects of extracting time of alginate from sea tangle on ethyl acetate permeability of alginate film at 25°C.
 ● $Y=0.0181X-0.0444 ; r^2=0.995$
 ■ $Y=0.0217X+0.0068 ; r^2=0.996$
 ▲ $Y=0.0223X+0.0127 ; r^2=0.991$
 ▼ $Y=0.0224X-0.0136 ; r^2=0.993$

2) 가소제 종류가 에틸 아세테이트의 투과도에 미치는 영향
Sorbitol, polyethylene glycol 및 glycerol 가소제를 사용하여 제조한 alginate 필름의 에틸 아세테이트의 투과율과 투과도 상수를 각각 Fig. 7 및 Table 1에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 polyethylene glycol 및 glycerol이 첨가된 필름의 에틸 아세테이트 투과속도는 각각 0.0197 및 0.0204로 비슷하였으나, sorbitol이 첨가된 필름에서는 0.0271로 투과속도가 가장 높았다. 그리고 alginate 필름 투과도 상수는 sorbitol, polyethylene glycol 및 glycerol이 첨가된 필름에서 각각 2.57×10^{-8} , 1.95 및 1.90×10^{-8} ml/cm.sec로 나타나서 sorbitol을 첨가하여 제조한 필름이 가장 ethyl acetate의 투과도가 높다는 것을 알 수 있었다. 필름의 물리적 성질은 필름의 구성성분과 가소제의 구조상의 상사성에 크게 영향을 받으며 (Banker, 1966), 이는 가소제의 분자량, 사슬내의 탄소수, OH기의 수 등에 의해 결정된다고 보고한 바 있다 (Park, et al., 1993). 따라서 본 실험에서 사용된 가소제의 분자량 크기별로 보면 polyethylene glycol, sorbitol 및 glycerol 순으로 분자량이 작아지지만 에틸 아세테이트의 투과도는 sorbitol, polyethylene glycol 및 glycerol 순으로 낮아져 분자량의 크기에 따른 일정한 경향을 나타내지 않으므로 첨가된 가소제 분자량의 크기는 투과도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 그러나 가소제의 친수성에 있어서 sorbitol이 glycerol이나 polyethylene glycol보다 크다는 보고 (Labuza, 1984)로 미루어 볼 때 sorbitol이 첨가된 필름에서는 에틸 아세테이트가 필름을 통과할 때 sorbitol의 높은 친수성으로 인하여 필름 자체에 머무르는 정도가 낮기 때문에 친수성이 비교적 낮은 다른 가소제를 첨가한 필름보다 투과도가 높게 나타났으리라 생각된다.

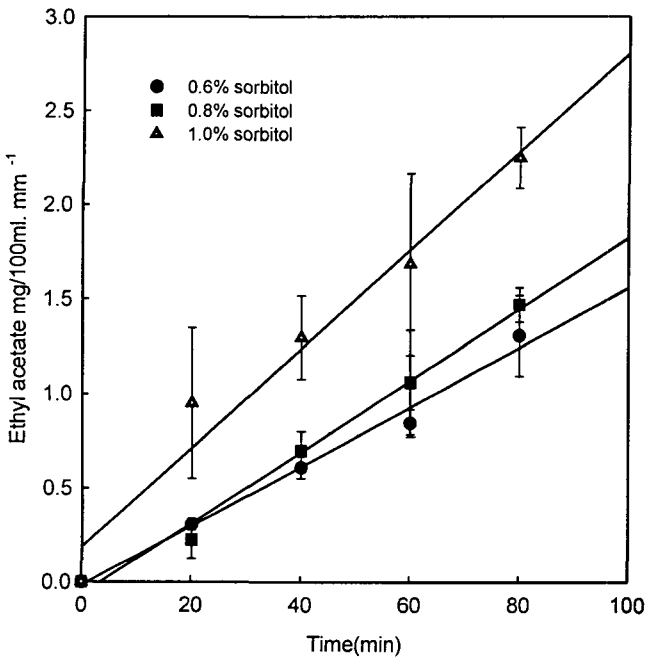


Fig. 6. Effects of sorbitol concentration of alginate film on ethyl acetate permeability at 25°C.
 ● $Y=0.0157X-0.0159$; $r^2=0.989$
 ■ $Y=0.0188X-0.0638$; $r^2=0.991$
 ▲ $Y=0.0261X+0.1890$; $r^2=0.964$

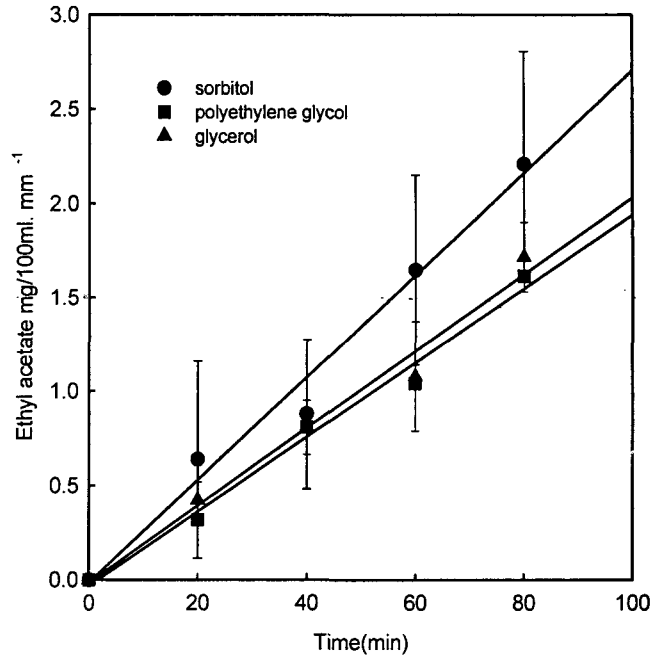


Fig. 7. Effects of various plasticizers of alginate film on ethyl acetate permeability at 25°C.
 ● $Y=0.0271X-0.0110$; $r^2=0.982$
 ■ $Y=0.0197X-0.0129$; $r^2=0.986$
 ▲ $Y=0.0204X-0.0129$; $r^2=0.984$

3. 에스테르 화합물의 종류와 alginate 필름의 투과도

에스테르 화합물의 종류에 대한 필름의 투과속도와 투과도 상수를 Fig. 8과 Table 1에 나타내었다. 에틸 부틸레이트, 에틸 아세테이트 및 에틸 포메이트의 투과속도는 각각 0.0041, 0.0284 및 0.0680로 나타났으며, 투과도 상수는 각각 0.45×10^{-8} , 2.30×10^{-8} 및 6.25×10^{-8} ml/cm.sec로 에틸 부틸레이트가 alginate 필름을 통과하는데 가장 많은 시간이 소요되었다. 이와 같은 이유는 에틸 포메이트, 에틸 아세테이트 및 에틸 부틸레이트의 분자량은 각각 74.08, 88.10 및 116.16으로 분자량이 증가할수록 분자의 운동성이 감소하기 때문 (Ziberboim et al., 1986)에 필름을 통과하는 속도가 낮아지는 것으로 생각된다.

4. 온도와 에틸 아세테이트의 투과도

에틸 아세테이트의 필름투과도에 미치는 온도의 영향을 측정하기 위하여 10, 20°C 및 30°C에서 각각 에틸 아세테이트의 필름 투과도를 측정하였을 때 시간에 따른 필름의 투과속도와 투과도 상수를 Fig. 9 및 Table 1에 나타내었다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 10°C 및 20°C에서의 에틸 아세테이트의 필름 투과속도는 0.0120 및 0.0130로 나타나 약간의 차이를 보였지만 30°C에서는 0.0181로 10°C 및 20°C에서 보다는 큰 차이를 보이면서 증가하였다. 또한, 온도에 대한 에틸 아세테이트의 필름 투과도 상수는 10, 20°C 및 30°C에서 각각 1.05×10^{-8} , 1.10×10^{-8} 및 1.75×10^{-8} ml/cm.sec로 나타났다. 에틸 아세테이트의 필름 투과도는 20°C이하의 온도에서는 큰 차이를 보이지는 않지만 온도가 상승함에 따라 에틸 아세테이트의 분자간의 운동성이 활발해지기 때문에 필름투과도가 증가한 것으로 생각된다.

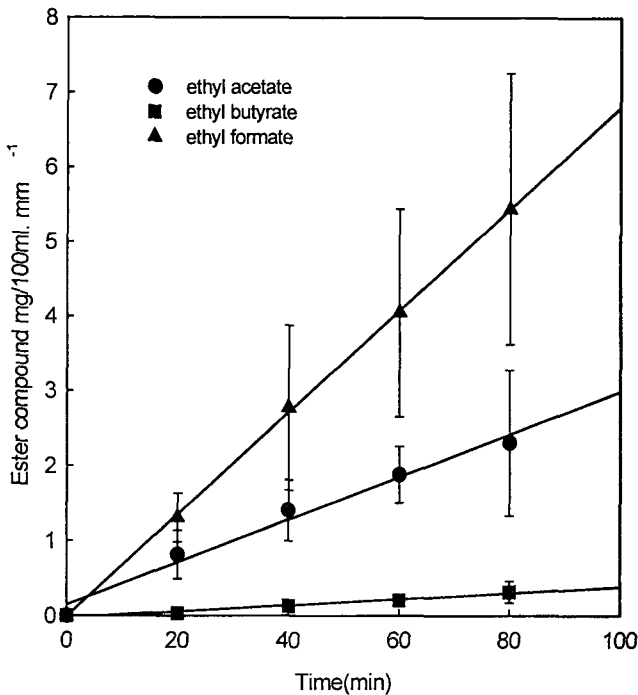


Fig. 8. Effects of various ester compounds on permeability of alginate film at 25°C.

● $Y=0.0284X+0.1470 : r^2=0.981$
 ■ $Y=0.0041X-0.0242 : r^2=0.975$
 ▲ $Y=0.0680X-0.0091 : r^2=0.999$

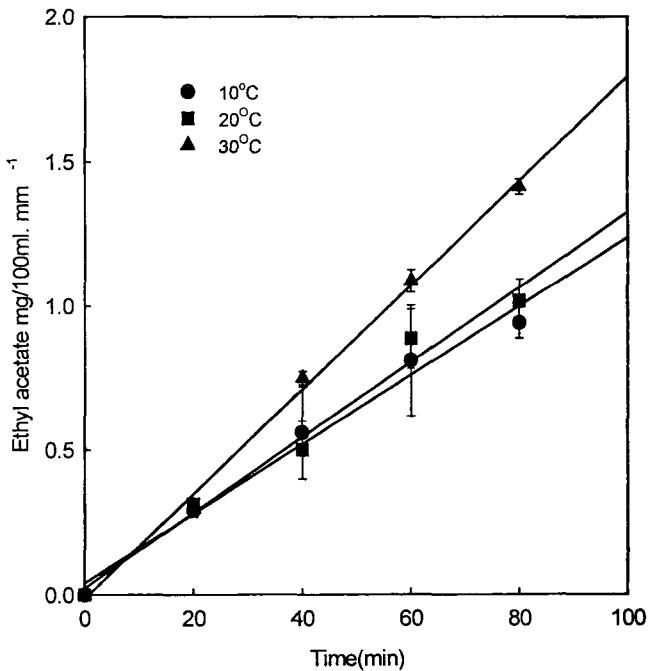


Fig. 9. Effects of temperature on ethyl acetate permeability of alginate film.

● $Y=0.0120X+0.0399 : r^2=0.984$
 ■ $Y=0.0130X+0.0219 : r^2=0.983$
 ▲ $Y=0.0181X-0.0140 : r^2=0.996$

요 약

Alginate를 encapsulant 및 필름으로 이용하기 위한 기초자료를 얻기 위하여 다시마로부터 alginate의 추출조건과 alginate film 가공조건이 에스테르화합물의 필름 투과도에 미치는 영향에 관하여 실험 검토하였다.

Alginate의 추출조건에서 추출용액인 Na₂CO₃ 용액의 농도가 증가할수록 에틸 아세테이트의 투과도는 증가하였지만, 추출시간은 큰 영향을 미치지 못하였다. Sorbitol의 농도가 증가할수록 에틸 아세테이트의 투과도도 증가하였다. 가소제의 종류별에 따른 에틸 아세테이트의 투과도는 sorbitol, glycerol 및 polyethylene glycol 첨가 필름 순으로 높게 나타났으며, 에스테르 화합물 중에서는 에틸 포메이트가 투과속도가 가장 높았다. 온도가 증가함에 따라 에틸 아세테이트의 필름 투과속도는 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단지정 강릉대학교 동해안 해양생물자원 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- Banker, G.S. 1966. Film coating theory and practice. J. Pharm. Sci., 55, 81.
- Grant, G.T., E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith and D. Them. 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations : The egg-box model. FEBS Lett., 32, 195.
- Labuza, T.P. 1984. Moisture Sorption : Practical Aspects of Isotherm Measurements and Use. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN. p 28.
- Lieberman, E.R. and S.G. Gilbert. 1973. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content. J. Polymer Sci., 41, 33.
- Mattick, L.R. and W.B. Robinson. 1960. Changes in volatile constituents during the baking of sherry wine by the trussler process. Food Technol., 14 (1), 30.
- Park, H.J., C.L. Weller, P.J. Vergano and R.F. Testin. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. J. Food. Sci., 58, 1361.
- Reineccius, G.A. 1991. Carbohydrates for flavor encapsulation. Food Technol., 45, 146~149.
- Risch, S.J. and G.A. Reineccius. 1986. Flavor encapsulation. Symp. Series 370. Am. Chem. Soc., Washington, D. C.
- Stannett, V. 1986. Simple gases. In *Diffusion in polymers*, Crank, J. and Park, G. S (Ed.), Academic Press Inc., London, 41.
- You, B.J., Y.S. Im, I.H. Jeong and K.H. Lee. 1997. Effects of extraction conditions on bile acids binding capacity in vitro of alginate extracted from sea tangle (*Laminaria* spp.). J. Korean Fish. Soc., 30, 31~38 (in Korean).
- You, B.J. and J.M. Shim. 1999. Effects of processing condition on physical properties of alginate film. 1999 Spring Joint Meeting of the Korean Societies on Fisheries Science. pp.157~159.
- Zilberboim, R., I.J. Kopelman and Y. Talmon. 1986. Microencapsulation by a dehydrating liquid : retention of paprika oleoresin and aromatic esters. J. Food Sci., 51 (5), 1301~1306.

2000년 1월 6일 접수
 2000년 3월 11일 수리