

β -cyclodextrin과 arabic gum을 이용한 향료의 encapsulation제법과 분석에 관한 연구

류영상, 윤영수
(나드리화장품 연구소)

The study for the preparations and analyses of fragrance oil encapsulation using β -cyclodextrin and arabic gum

Young-sang You, Young-soo Yoon
(Nadri Co., Ltd., Technical Institute)

요 약

본 연구는 향장향이 갖고 있는 단점과 우려(피부알러지, 자극, 향의 지속성 결여)를 개선, 보완하고자 향료를 β -Cyclodextrin을 이용하여 포접시키고 Arabic Gum으로 이중 Encapsulation 시켰다.

Paste 상태의 Capsulation 혼합물을 스프레이 드라이법을 사용하여 분말향료를 얻었으며, GC, IR, UV 관능법으로 분석하였다.

1. 서 론

Cyclodextrin(이하 CD)는 "Schardinger · Dextrin" 또는 "Cycloamylose"라고 불리는 환상(고리형)의 Oligo당 동족체이다. 구성 단위는 D-Glucopyranose가 환상으로 α

-1,4 결합된 것으로서 Fig.1.과 같다. 또한 α -D-글루코피라노오스 수가 6, 7, 8개로 부터 얻은 것을 α -CD(Cyclohexadextrin), β -CD(Cycloheptadextrin), γ -CD(Cyclooctadextrin)이라 부르며 본 연구에 응용한 β -CD의 일반적 물성은 글로코스 단위 7개, 분자량 1135, 내경 7~8Å, $[\alpha]_D^{25} \text{H}_2\text{O} = +162.5^\circ$, 용해도(25°C) = g/100ml, $\text{H}_2\text{O} = 1.85$ 이며 β -CD의 구조는 Fig.2.와 같다.

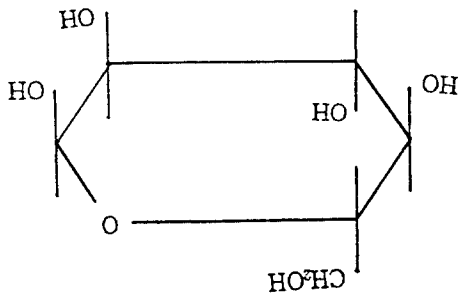


Fig. 1. α -D-Glucopyranose

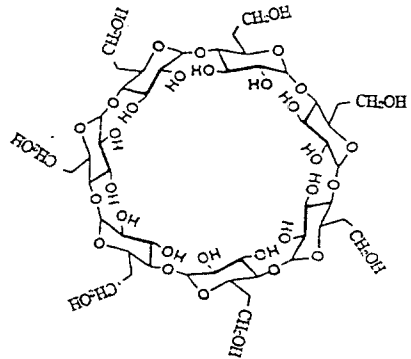


Fig. 2. β -CD

CD는 1891년 Villiers에 의해 발견되었으며¹⁾ 내산성(耐酸性)이고 결정성이 우수하여 발견 당시에는 Cellulosin이라 불리웠다. 그 후 Schardinger가 CD를 생성해 내는 Bacillus Macerans Amylase를 이용하여 α -CD, β -CD를 분리해 내어 Dextrin에 대한 연구²⁾는 급속한 진전을 가져왔다.

요오드 및 각종 유기용매와의 복합체 형성 작용이 이때 알려지게 되었으나, CD에 대한 초기의 관심은 구조 규명 즉, 거울상 이성질체에 관하여 많은 관심을 보였다. 그러나 1950년 Freudenberg와 French등의 연구결과³⁾ 현재와 같은 CD 구조를 증명하

였고 CD의 응용은 1950년대 이후에 시작된다. 그러나 초기에 CD의 높은 가격때문에 커다란 진전을 가져오지 못하다가 1970년대에 염기성 β -CD 효소가 발견되어서 β -CD는 저가로 시판되게 되어 의약품, 식품, 화장품에 응용하면서 급속한 진전을 가져오게 되었다.⁴⁾

현재 CD의 가장 큰 흥미는 여러가지 화합물(Guest)을 CD 환상(Host) 안으로 끌어 들여 안전한 포접화합물을 형성하는 것이다.⁵⁾

이러한 응용분야를 살펴보면 향료물질의 안정화^{6),7),12)}, 가용화⁸⁾, 광안전성 향상⁹⁾, 맛의 개선^{10),11)}, 액상물질의 분체화^{13),14),15)}, 광학이성질체의 분해^{16),17)} 등에 응용되고 있다. 이러한 물리, 화학적 반응은 Host와 Guest 분자 Size와 Van Der Waals 힘, 수소결합력, 전하이동력에 기인한다고 보고되고 있다.^{18),19)}

본 연구에서는 분석 확인을 용이하게 하기위해 복합향료가 아닌 단품향을 이용하여 1차로 Host 물질을 이용하여 포접시키고 포접된 Guest 물질을 보호, 품질의 안정성, 안전성, 향의 지속성을 더욱 높여 주기 위해 피막물질을 이용하여 2차로 Double capsulation시키고 Spray 법으로 분말향료를 얻었다. 확인 실험은 G.C, I.R, U.V 관능시험을 실시하였다.

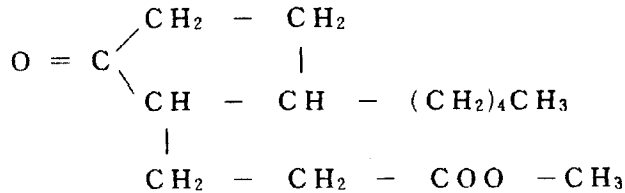
2. 실험

2.1. 시료 및 기기

Host 물질로 β -Cyclodextrin[($C_6H_{10}O_5$)₇ = 1135.00]은 Wako Pure Chemical社의 특급시약을 사용하였다. Guest 물질로 단품향은 Methyl Dihydrojasmonate(TOKYO KASEI Co.)을 사용하였다.(Fig3.) 또한 Arabic Gum은 SHINO Pure Chem co. 시약등 모든 시료가 일급 또는 특급시약을 사용하였고 녹는점, 끓는점등 모든 물성은 문헌과 일치했다.

자외선 스펙트라는 SHIMADZU UV-2100, IR은 NICOLET社의 Impact-400을 사용하였고 GC는 HEWLETT PACKARD의 HP 5990A을 사용하였다. Final Encapsulation IV Powder의 건조감량은 적외선 건조장치 METTLER LP 16을 이용하여 측정하였다.

Chemical Name	Other Name	화학식 / 분자량	제조원
β -Cyclodextrin	β -CD	$(C_6H_{10}O_5)_7=1135.00$	Wako
Methyl Dihydrojasmonate = Methyl-(2-amyl-3-oxocyclopentyl)-Acetate	Hedione	$C_{13}H_{22}O_3 = 226.32$	Tokyo Kasei
Arabic Gum	Acacia	About = 240.000	Shinyo



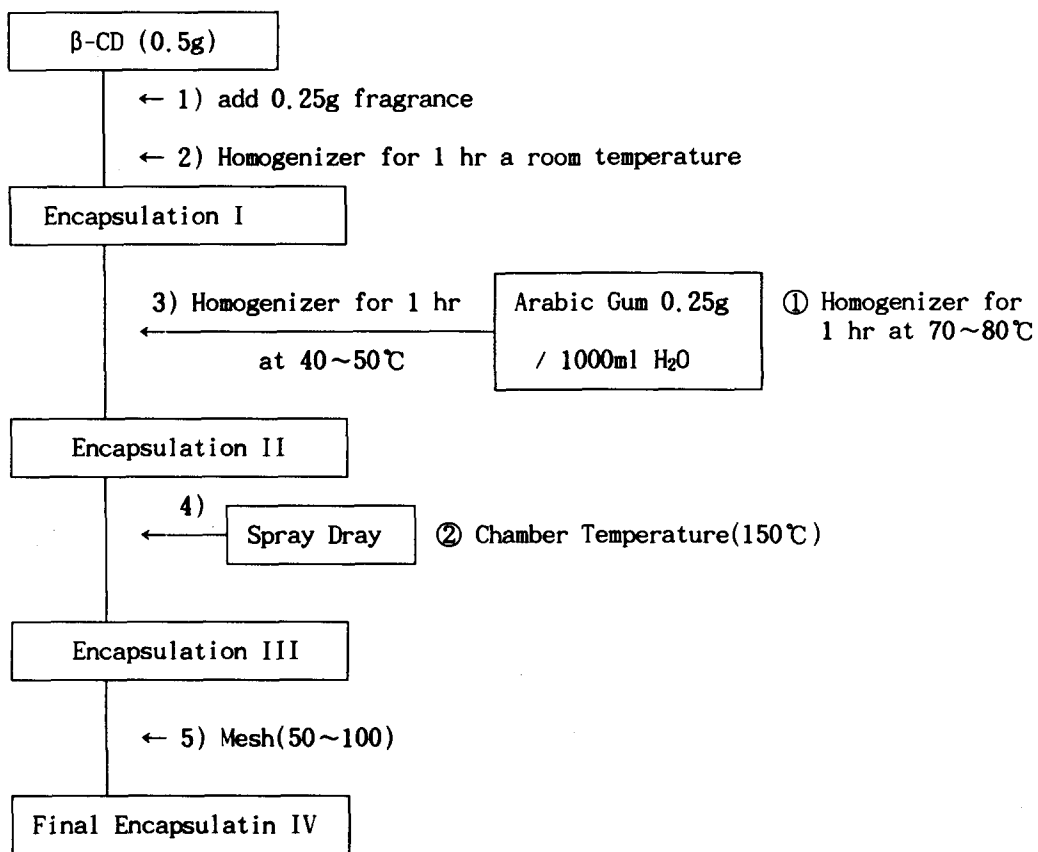
(Methyl Dihydrojasmonate)

2.2. Fragrance의 Encapsulation 제조 Method

Host 물질(β -CD)와 Guest 물질(Fragrance)의 물비를 1:0.5로 혼합하여 (Homogenizer)시켜 Paste 상태로 1시간 동안 교반하고 Arabic Gum Solution을 부가하여 1시간 동안 교반하여 Spray Dry한다.(Scheme 1)

3. 분석 및 고찰

분석 물질의 특성 및 분석 기기의 특성상 자외선 흡수 스펙트라, 적외선 흡수 스펙트라라는 향의 Encapsulation 여부를 확인하는 보조 자료로 제시하고 GC Data는 정량적으로 분석을 실시하였다. Final Encapsulation의 건조감량 측정은 시료중 1g을 취해 적외선 건조장치를 1시간동안 실시한 결과 0.0283g이 건조 감량 되었다.



Scheme 1. Encapsulation of fragrance

3.1. 자외선 흡수 스펙트라

Base Line을 메탄올로 잡고 Final Encapsulation로 얻은 Powder을 메탄올 1000ml에 0.5×10^{-2} mg을 취해 침적 정제시키고 시간별로 Methyl Dihydrojasmonate의 용출 실험을 통해 Encapsulation을 확인하였다.(Fig.3.)

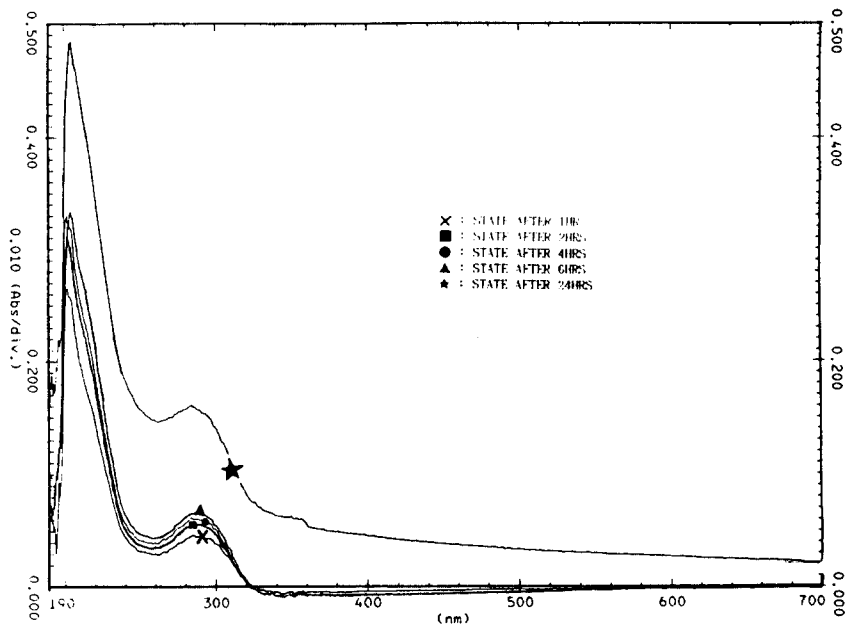


Fig. 3. Mircoencapsulation

3.2. 적외선 흡수 스펙트라

Final Encapsulation Powder IV을 KBr Disk Method로 실시하였으며(Fig.4.), 각각의 시료도(β -CD, Arabic Gum, Methyl Dihydro Jasmonate) 측정하여 각각을 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다.

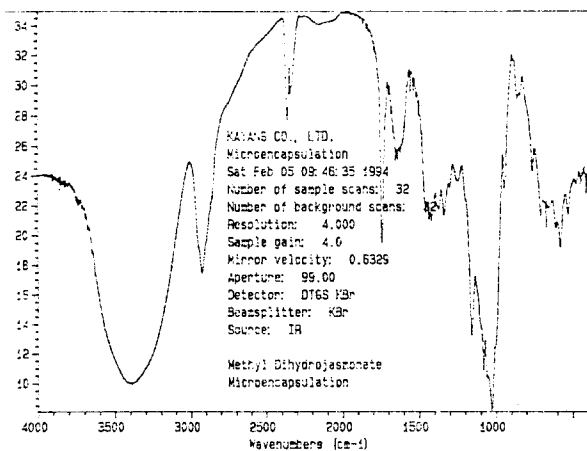


Fig. 4. Final encapsulin IV

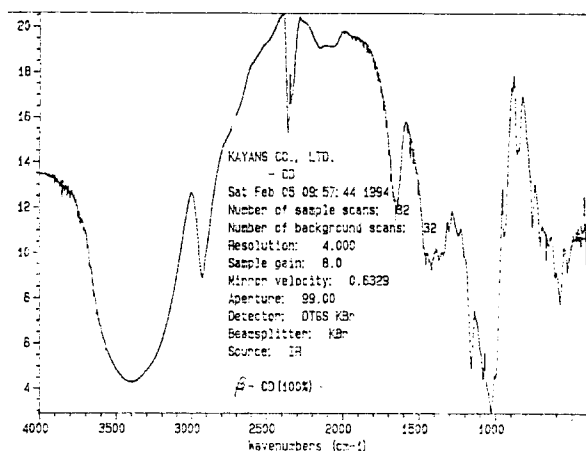


Fig. 5. β-CD

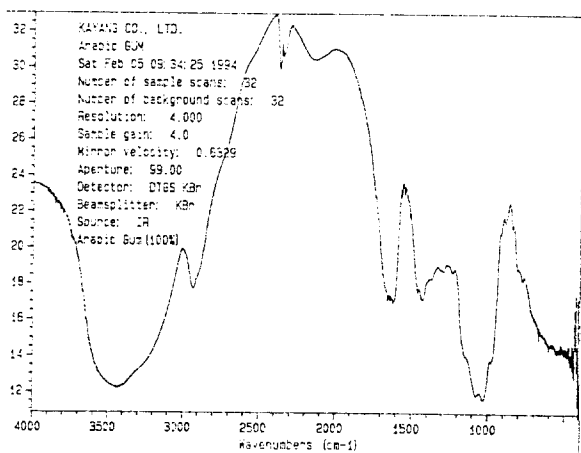


Fig. 6. Arabic Gum

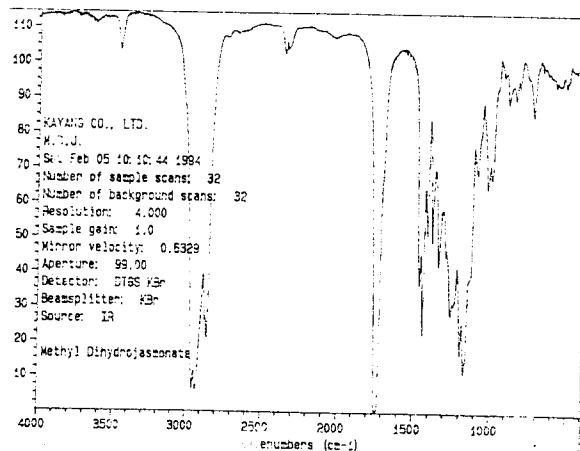


Fig. 7. Methyl Dihydro Jasmonate

3.3. 가스크로마토그래피(GC) 분석

50mesh로 처리한 Final Encapsulation IV을 4g 취해 메탄올로 100ml를 만들어 24시간 동안 교반을 하였다. 시간별로 Hedion의 용출 증가를 GC를 통해 실시하였다.

Encapsulation 시킨 향료의 g 퍼센트가 25%이므로 임의로 취한 4g의 시료속에 최대 Encapsulation 퍼센트가 100%란 가정하에 Hedion 1g을 메탄올에 넣어 100ml 만들어 기준 Base Line을 정하였다.(Fig.8.)

시간별로 Hedion의 용출관계를 Area Percent을 통해 12시간 교반후의 분석 결과는 Fig.9.에 제시하였으며 24시간후의 상태는 Fig.10.에 나타내었다. 또한 시간에 따른 Hedion의 증가 관계를 그림-11에 나타내었다.

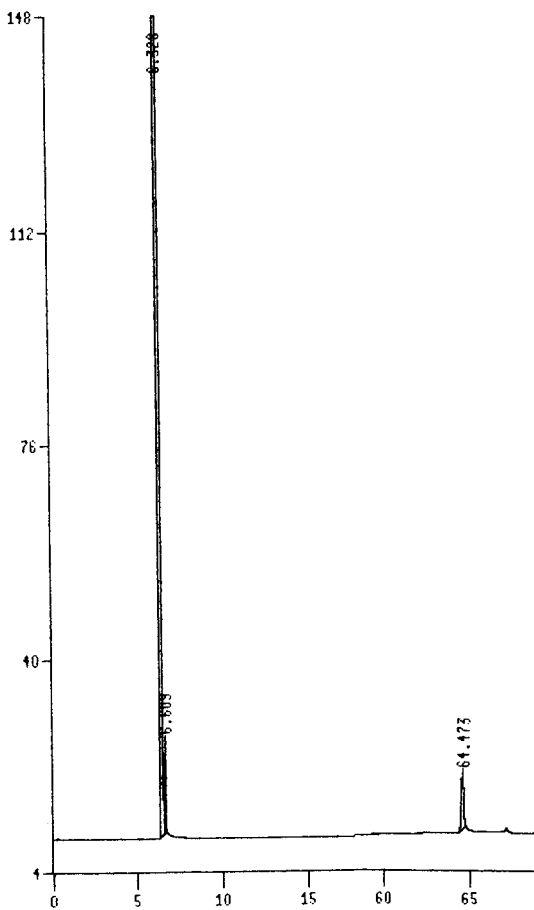


Fig. 8. 기준 Base Line

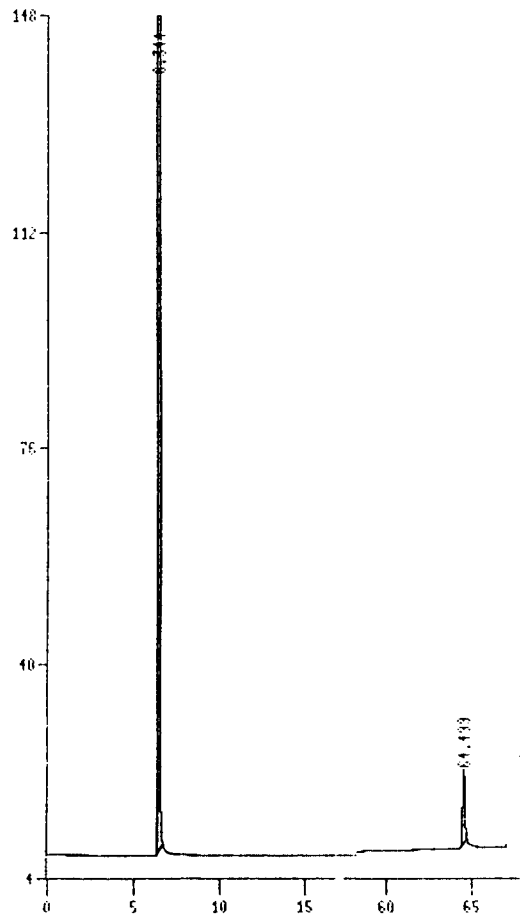


Fig. .9. After 12 hrs

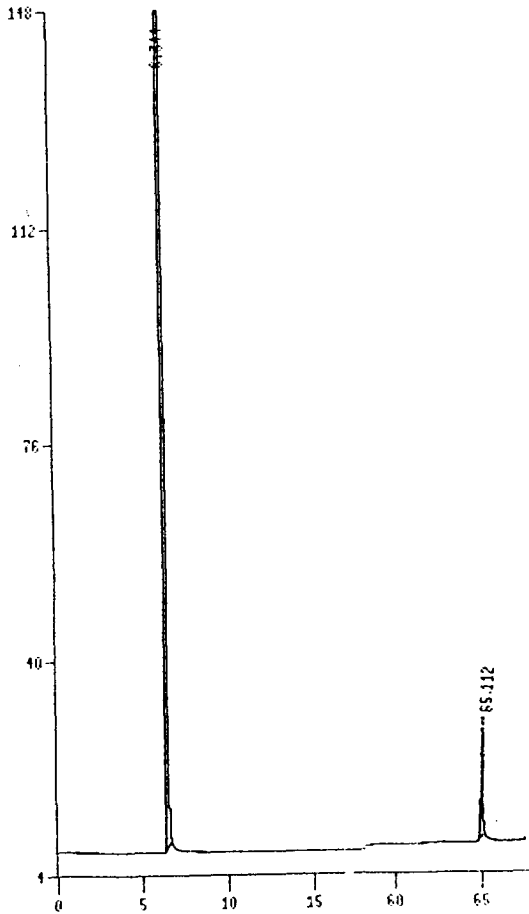


Fig. 10. After 24 hrs

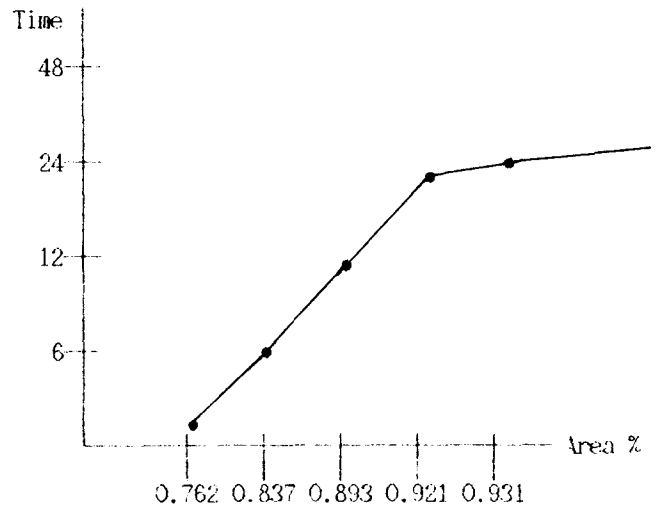


Fig. 11. Hedion의 Area %의 증가

4. 결과 및 고찰

지금까지의 β -CD를 이용한 많은 보고가 포접개념으로 접근하였지만 본 연구는 액체와 고체간의 Encapsulation 개념으로 접근을 시도하였다. GC 분석의 결과를 보면 Base Line으로 삼은 Hedion의 Area %는 1.083%였으며 Encapsulation Powder의 Area %는 0.762%(70% 용출), 6 hrs 경과후의 Area %는 0.837%(77%), 12 hrs 경과

후의 Area %는 0.893%(82.4%), 24 hrs 경과후의 Area %sms 0.921%(85%)였으며 48 hrs 경과후의 Area% 변화는 적어 0.931%로 86%의 Hedion이 용출되었다. 기준 Base Line보다 0.152% Area%가 낮은 이유는 Spray Dry시 H₂O와 함께 Dry Out되거나 β-CD내에서 불용성의 화학결합으로 남아 있으리라고 생각된다. Spray Dry의 단점을 보완하여 2차년도에는 냉동건도 방법을 택하여 실험할 계획이다.

결과적으로 내심 물질로 향료의 Capsulation%은 단향인 Hedion을 통해서 86% Capsulation되었음이 증명되었고 용출 실험을 통해서 향이 시간에 따라 서방성을 갖고 용출되어 발향하므로 향의 지속성을 상당히 보완할수 있다고 사료된다. 또한 향료를 Capsulation시켜 제품화를 한다면 피부부작용 감소에 상당히 기여하리라 생각된다. 또한 기능성 물질을 Capsulation시켜 사용하므로써 지속적인 효과를 볼수 있으리라 사료된다.

Abstract

Fragrance oil was encapsulated with β-cyclodextrin and Arabic gum for double Encapsulation to imprve the demerits-cause the skin irritation, allergy and lack of odor fixative-.

Powder fragrance was obtained from the paste phase using the method of spray dry. From the analyses (GC, IR, UV) and sensory tests, it was identified that fragrance was encapsulated in our reservoir.

참 고 문 헌

1. Villiers. A. Compt, rend., 112, 536(1981)
2. Schardinger, F. and untersuch, Z., Nahr. U. Genussm., 6, 865(1903)
3. French, D., Advan. Carbohydrate Chem., 12, 189(1957)
4. Kuge, T. and Takeo, K., Agr. Biol. Chem., 36, 2615(1972)

5. Uekama, K., *Yakugaku Zasshi*, 101(10), 857(1981)
6. Lach, J.L. and Chin, T. F., *J. Pharm. Sci.*, 53, 69(1964)
7. Ikeda, Y. and Matsumoto, K., *Yakugaku Zasshi*, 102(1), 82(1982)
8. Ikeda, K. and Uekame, K., *Chem. Chem. Pharm. Bull.* 23(1), 201(1975)
9. Hibi, T. and Tatsumi, M. *Ibid.*, 104(9), 990(1984)
10. Uekama, K., and Ikeda, Y., *Ibid.*, 100(1), 994(1980)
11. Fujioka, K. and Kurosaki, Y., *Chem. Pharm. Bull.*, 31(7), 2416(1983)
12. Amann and Dressandt, *Munchen, Ger, C&T, Vol.*, 108, Nov.(1993)
13. Kurozumi, K. and Nambu, U., *Chem. Pharm. Bull.*, 23(12), 3032(1972)
14. Uekama, K. and Hirayama, F., *J. Pharm, Sci.*, 68, 1059(1979)
15. 大澤, 直人, 小林, *New food Indu Vol.* 34, No.8(1992)
16. Cramar, F., *Angew, Chem.*, 64, 136(1952)
17. S.Schwimmer and J. A. Garibaldi, *Cereal Chem.*, 29, 108(1952)
18. 横田尚, *Fragrance Journal(日) No.* 63(1983)
19. *고분자 논문집(日)*, Vol. 39, No. 10, p643~648, Oct.(1982)
20. Bender, H.(1990), *Carbohydr. Res.* 206:257~267
21. Hujiwara, S., Kakibara, H., Sakaguchi, K. and Imanaka, T.(1992), *J. Bacteriol.* 174:7478-7481
22. Nagashima, T., Tada, S., Kitamoto, K., Gomi, K., C. and Toda, H.(1992), *Biosci. Biotech. Bilchem.* 56:207-210
23. Nakamura, A., Haga, K., Ogawa, S., Kuwano, K, Kimura, K. and Yamane, K. (1992), *FEBS Lett.* 296:37-40
24. Sin, K., Nakamura, A., Masaki, H. and Uozumi, T.(1993), *Biotech. Biochem.* 57:346-347