

## NMR을 이용한 구조 및 입도 차이에 따른 분말 포도당의 molecular relaxation behavior의 관찰

정 명 수\*

(주)오투기 중앙연구소

### Observation of Molecular Relaxation Behavior of Glucose Powders with Different Structures and Particle Sizes Using Low Field Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Myong-Soo Chung\*

Research Center, Ottogi Corporation

Molecular relaxation behaviors of crystalline glucose anhydrous, crystalline glucose monohydrate, and amorphous glucose with different particle sizes were observed by measuring spin-spin relaxation time constant ( $T_2$ ) at the temperature range of  $-20$  to  $110^\circ\text{C}$  using temperature-controlled low field nuclear magnetic resonance spectroscopy. No change in  $T_2$  values of crystalline glucose anhydrous was observed throughout the temperature range, whereas  $T_2$  values of crystalline glucose monohydrate and amorphous glucose increased from around  $45$  and  $65^\circ\text{C}$ , respectively. These results indicate that molecular mobility of crystalline glucose anhydrous does not change even at temperature higher than  $100^\circ\text{C}$  and that the stability of powdered glucose could be improved by increasing the particle size of materials.

**Key words:** molecular relaxation behaviors, molecular mobility, powdered glucose, particle size, spin-spin relaxation time constant ( $T_2$ ), nuclear magnetic resonance

## 서 론

분말포도당은 냉각속도 등의 제조조건에 따라 물질의 구조적인 차이를 가져와 저장안정성에 있어 매우 큰 차이를 나타낸다. 또한 분말 입자의 크기와 분포도 전체적인 입자간의 접촉 면적을 달라지게 하는 요인이므로 그 물질의 저장안정성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다<sup>(1-3)</sup>. 분말 식품의 저장안정성은 일반적으로 어떤 온도 및 습도하에서 얼마나 오랫동안 caking 혹은 sticking 현상이 일어나지 않고 flowability를 유지하는지를 측정함으로써 결정된다. Caking이 시작되는 온도를 측정하는 방법으로는 Lazar 등<sup>(4)</sup>이 최초로 소개한 sticky point의 측정, Tsourouflis 등<sup>(5)</sup>이 고안한 collapse 온도의 측정과 같은 직접적인 측정법과 differential scanning calorimetry (DSC)<sup>(6-8)</sup>, electron spin resonance (ESR)<sup>(9)</sup>, nuclear magnetic resonance (NMR)<sup>(10-12)</sup> 등과 같은

기기를 이용하여 어떤 물질의 물리적, 화학적 변화의 감지함으로써 caking 온도를 추정하는 간접적인 측정법이 있다. 저장 기간에 따라 caking이 어느 정도 진행되었는지를 측정하는 방법으로는 Instron Universal Testing machine과 같은 texture analyzer를 이용한 hardness나 compressibility의 측정<sup>(1,13)</sup>, 체를 이용하는 sieving method<sup>(14)</sup>, 밀도나 부피 변화의 측정하는 방법<sup>(1,15-17)</sup>, Jenike flow factor tester와 같은 물성측정기를 이용한 cohesion의 측정<sup>(15,18)</sup> 등이 있다. 최근에 Chung 등<sup>(11)</sup>에 의하여 고안된  $^1\text{H}$  Low Resolution Pulsed NMR을 이용한 방법은 caking 온도와 caking의 진행 정도를 동시에 추정하는 것으로서 이는 자기장 내에서 온도 변화에 따라 분말식품 내부에 존재하는  $^1\text{H}$  분자의 relaxation behavior를 관찰함으로써 외부 환경 변화에 따른 분자의 움직임, 즉 molecular mobility의 변화를 측정하는 것이다. 이 방법에 의하면 radio frequency (RF) pulse가 가해져 자기장 내에서 흥분상태(excited state)에 놓여 있던 물질 내에 존재하는  $^1\text{H}$  분자의 스핀이 평형상태(equilibrium state)로 되돌아 오는데 걸리는 시간(relaxation time)을 측정하여 분자 수준에서 어떤 물질의 상태를 파악하는 것으로서 온도 변화에 따른 spin-spin relaxation time constant( $T_2$ )의 변화 형태 및 속도를 측정하여 어떤 분말식품의 caking 특성을 예측할 수 있다. Chung 등<sup>(11,12)</sup>

\*Corresponding author: Myong-Soo Chung, Research Center, Ottogi Corporation, 160 Pyeongchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyonggi-do 431-070, Korea  
Tel: 82-31-421-2137  
Fax: 82-31-421-2133  
E-mail: mschung@ottogi.co.kr

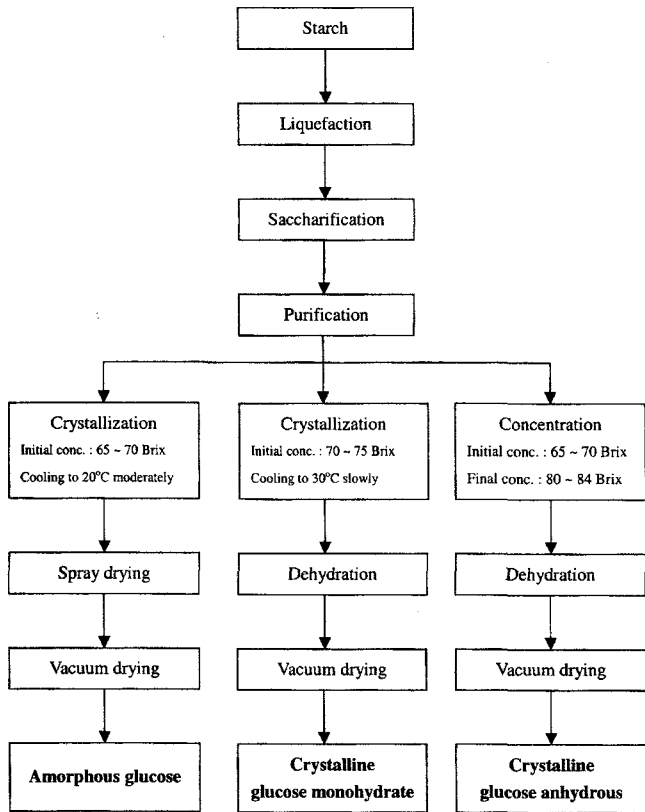


Fig. 1. Manufacturing processes for three kinds of powdered glucose.

의 연구 결과에 의하면  $T_2$ -온도 곡선의 형태에 따라 모든 분말식품은 4개의 그룹으로 나누어질 수 있으며 이는 식품이 가지고 있는 화학적 구성성분, 분자량, 수분활성도 등에 따라서 결정되며 각 그룹들간에는 caking에 대한 sensitivity에 차이가 있다고 보고하였다.

분말식품의 caking 특성은 앞서 언급한 바와 같이 입자의 구조, 비중, 크기 등에도 의존하는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서는 제조 방법이 서로 달라서 분말입자의 구조가 상이한 3가지 종류의 분말포도당에 대해서 입자 크기별로 선별하여 NMR 기법을 적용함으로써 같은 물질이라도 입자의 표면구조와 크기가 달랐을 때 그 물질의 온도변화에 따른 molecular relaxation behavior에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다.

재료 및 방법

실험재료

Fig. 1에서 보는 바와 같이 무수결정포도당, 함수결정포도당, 정제포도당 등 제조방법과 조건이 서로 다른 3가지 종류의 포도당분말(삼양제넥스 제조)을  $MgCl_2$  포화용액이 담긴 진공 데시케이터에 넣은 후 25°C의 항온실에서 4주간 저장하여 더 이상 흡습 및 탈습하지 않는 상태로 방치하여 수분활성도가 거의 비슷한 시료를 준비하였다. 저장 후의 수분활성도는 Aw sprint(TH-500, Novasina)을 이용하여 측정하였고, 표준체를 이용하여 입자 크기별로 각각 분류하였다.

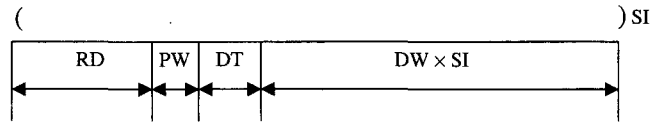


Fig. 2. Schematic diagram of 90° one-pulse NMR sequence. The following parameters were used in the study: RD (recycle delay between scans) = 1.0 sec, PW (pulse width or pulse length) = 2.32  $\mu$ sec, DT (a variable delay between pulse and acquisition) = 10.0  $\mu$ sec, DW (dwell time or tau delay) = 5 (sec, SI (size of data) = 1000.

NMR 실험

종류와 입자의 크기가 서로 다른 시료들을 3g씩 취하여 Temperature controller가 장착된 20 MHz low field NMR Analyzer(Bruker, minispec-mq20)의 magnetic field에 넣고 온도 변화에 따른 spin-spin relaxation time( $T_2$ )의 변화를 측정하였다. 측정 온도의 범위는 -20~110°C이었고 평균 heating rate는 0.67°C/min으로 조절하였다. 본 연구에서도 Chung 등<sup>(11,12)</sup>과 같이 single 90° one-pulse sequence를 사용하여 각 온도에서의 free induction decay(FID) 곡선을 구하였고 자세한 측정 과정도 Chung 등<sup>(11,12)</sup>의 방법을 따랐다. 다만, sequence에 대한 여러 가지 변수들은 실험 기기에 의존하여 최적 조건이 달라지는데(machine-dependent parameters) 본 연구에 사용된 sequence와 여러 가지 변수들의 설정값은 Fig. 2과 같다. FID 곡선에 대한 curve fitting도 Chung 등<sup>(11)</sup>과 같이 one-component exponential model을 사용하여 각 온도에서의  $T_2$ 를 구하여 각 시료에 대한  $T_2$ -온도 곡선을 작성하였다.

형태 및 표면 구조의 관찰

주사 전자 현미경(Scanning Electron microscope(SEM), S-2700, Hitachi, Japan)을 이용하여 각 시료의 형태와 표면 구조를 관찰하였다. 입도가 서로 다른 시료들을 비교하기 위하여 배율은 200배로 고정하였다.

결과 및 고찰

제조방법의 차이에 따른 분말포도당의 molecular relaxation behavior의 차이

포화염용액을 이용하여 4주간 저장하여 평형 상태에 도달하게 한 후 측정된 무수결정포도당, 함수결정포도당, 정제포도당의 수분활성도는 각각 0.325, 0.319, 0.322이었다. 이 3 종류의 분말포도당에 대하여 NMR을 이용하여 측정된 온도 변화에 따른 spin-spin relaxation time( $T_2$ )의 변화를 Fig. 3~Fig. 5에 입도별로 도시하였다. 이 그림들에서 보는 바와 같이 같은 포도당분말이라도 제조방법의 차이에 따라  $T_2$ -온도 곡선의 변화 양상과 transition temperature point( $T_{Trans}$ ), 즉  $T_g$  혹은  $T_{caking}$ 의 위치는 서로 다른 경향을 보여 주고 있다. 먼저 무수결정포도당의 경우 Fig. 6(a)의 주사전자현미경으로 촬영된 사진에서 보는 바와 같이 완전한 결정구조를 가짐을 알 수 있고 화학구조상 물분자를 포함하고 있지 않기 때문에 본 연구에서의 온도범위(-20~110°C)에서는 온도변화에 따른 molecular mobility의 변화가 거의 없는(Fig. 3) 실험한 시료 중 가장 안정된 Group IV<sup>(11)</sup>에 속하는 물질임을 알 수 있

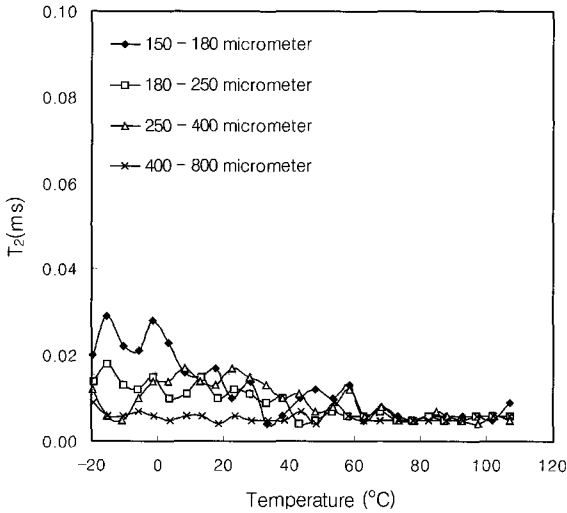


Fig. 3. Changes in spin-spin relaxation time ( $T_2$ ) as a function of temperature for crystalline glucose anhydrous with different particle sizes.

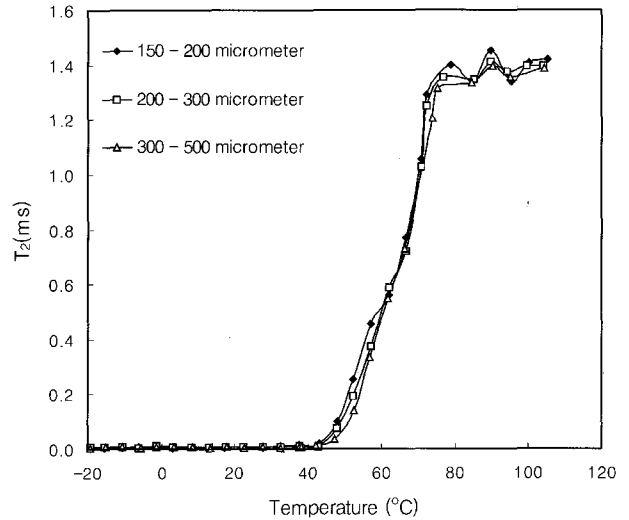


Fig. 5. Changes in spin-spin relaxation time ( $T_2$ ) as a function of temperature for amorphous glucose with different particle sizes.

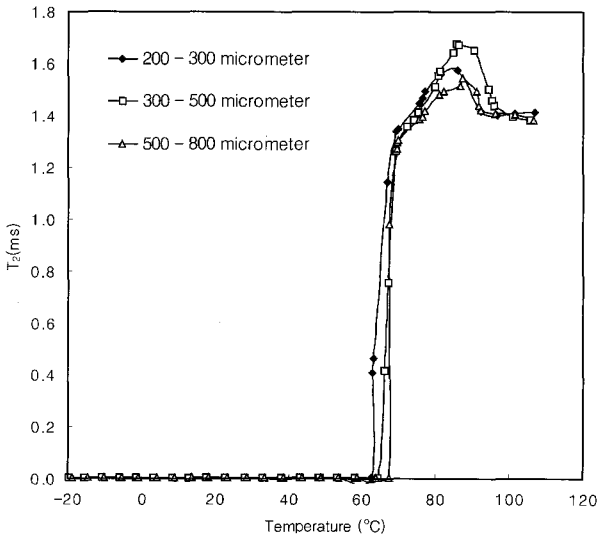


Fig. 4. Changes in spin-spin relaxation time ( $T_2$ ) as a function of temperature for crystalline glucose monohydrate with different particle sizes.

었다. 한편 함수결정포도당은 표면구조는 무수결정포도당과 같이 결정구조를 가지지만(Fig. 6(b)) 화학구조상 물분자를 포함하기 때문에 Fig. 4에 도시된 바와 같이 65~70°C 부근까지는  $T_2$ 의 변화가 거의 없다가 65~70°C 부근부터 급격한  $T_2$ 의 변화를 보이는 전형적인 Group II<sup>(11)</sup>에 속하는 relaxation behavior의 특성을 가진다. 이 결과는 함수결정포도당의 경우 무수결정포도당과는 달리 온도가 65°C 정도가 되면 안정한 결정구조가 깨어져서 유리질 상태(glassy state)로부터 고무질 상태(rubbery state)로 변하는 glass transition을 관찰할 수 있었다. 또한 이 온도 부근에서 caking 현상이 동반됨을 관찰할 수 있었다. Fig. 5는 무정형 구조를 가지는 정제포도당의 온도 변화에 따른 relaxation behavior를 보여 주는데, 이 그

림에서 보는 바와 같이 결정 구조를 가지는 무수결정포도당이나 함수결정포도당과는 달리 40°C 부근에서부터  $T_2$ 의 변화가 관찰되어 이때부터 caking이 시작되지만 온도변화에 따른  $T_2$ 의 변화율은 상대적으로 작아 caking의 진행속도는 함수결정포도당에 비해 느리다는 사실을 알 수 있었다. 이와 같은 사실은 정제포도당이 구조상 물에 의한 plasticization이 잘 되는 무정형이므로 낮은 온도에서부터 caking이 시작되는 반면, 구조 내에 물분자를 포함하는 함수결정포도당에 비해 분말 내에 존재하는 물의 양이 적기 때문에 물의 활성이 높아지기 시작하는  $T_g$ , 즉 caking이 시작되는 온도에서부터의 molecular mobility의 변화율은 상대적으로 낮다는 사실로 설명될 수 있다. 같은 포도당이라도 정제포도당이 함수결정포도당과는 그 특성에 있어 매우 큰 차이를 보이는 이유는 온도, 습도 등의 주위환경에 비교적 안정한 결정구조를 가지는 함수결정포도당에 비해 Fig. 6(c)에서 보는 바와 같이 정제포도당의 경우 다공성 무정형 구조를 가지고 있기 때문이다. 다공성 무정형 구조는 결정구조에 비해 수분과 접촉하는 표면적이 훨씬 크기 때문에 온도 변화에 따라 입자 표면의 수분이 내부로 매우 쉽게 흡수되는 구조이고 이는 분말의 성질을 결정하는 중요한 인자가 된다. 이와 같은 구조상의 차이는 분말포도당의 제조 방법의 차이에서 비롯된다. 즉, 무수결정포도당이나 함수결정포도당은 액상포도당을 냉각하여 분말로 제조할 때 냉각 속도가 충분히 느리기 때문에 안정한 평형 상태(equilibrium state)를 유지하면서 결정구조를 형성하는 반면(Fig. 6(a)와 6(b)) 정제포도당은 냉각속도가 비교적 빠르기 때문에 시간 의존성 성질(time-dependent property)을 가지는 비평형 상태(non-equilibrium state)에서 제조되고<sup>(19)</sup> Fig. 1의 제조공정도에서 같이 최종제품 생산을 위한 진공 건조를 행하기 전에 탈수과정 대신 분무건조에 의한 건조 과정을 한번 더 거치기 때문에<sup>(20)</sup> Fig. 6(c)에서보는 바와 같이 다공성 무정형구조를 가지게 된 것으로 볼 수 있다.

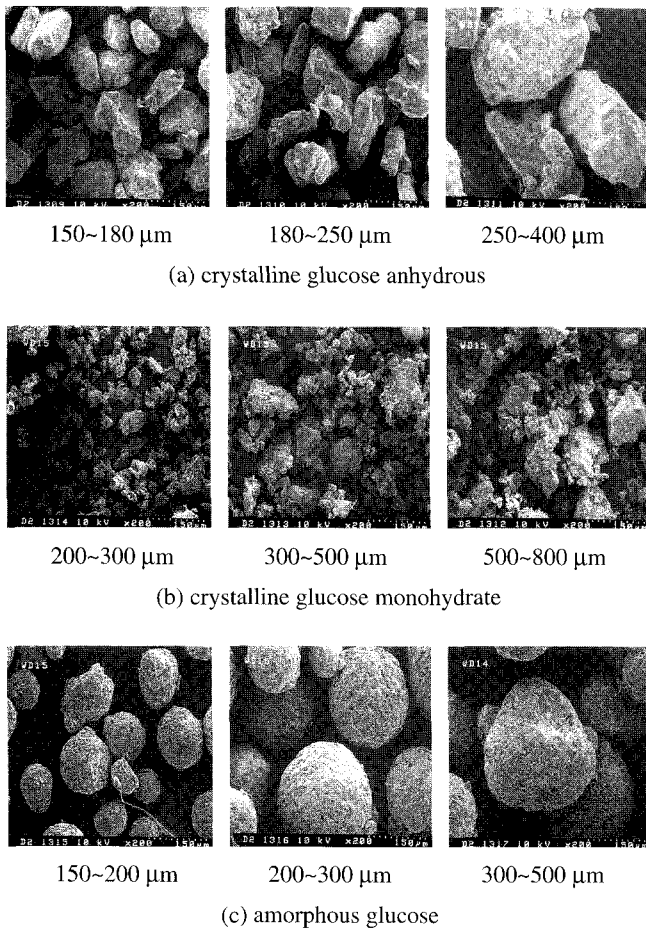


Fig. 6. Scanning electron microphotographs of three kinds of powdered glucose with different particle sizes.

### 입도차이에 따른 분말포도당의 molecular relaxation behavior의 차이

Fig. 3~Fig. 5에서 보는 바와 같이 분말입자의 크기는 종류에 관계없이 분말포도당의 molecular relaxation behavior에 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 다만, 무수결정포도당의 경우 비록 낮은 값에서의 변화이긴 하지만 입도가 커질수록 낮은 온도에서의  $T_2$ 값의 fluctuation이 작아지는 경향을 보여주었고, 함수결정포도당과 정제포도당의 경우 입도가 커질수록 caking이 시작되는 온도, 즉  $T_g$ 의 크기가 조금씩 상승함을 알 수 있다. 이 결과로부터 무수결정포도당의 경우는 본 연구에서의 측정 온도범위에서 입자크기에 관계없이 caking이 발생되지는 않았지만 입도가 커질수록 분말 내의 물분자의 mobility 변화가 다소 작아진다는 사실을 알 수 있었다. 또한 함수결정포도당과 정제포도당의 경우는 입도가 커질수록 분말입자들간의 접촉표면적이 작아져 caking의 전단계인 liquid bridge<sup>(3)</sup>가 형성될 확률이 낮아지기 때문에 caking이 시작되는 온도가 조금씩 높아지는 경향을 보인 것으로 여겨진다.

### 요 약

제조방법이 서로 다른 3가지 종류의 분말포도당을 표준체

를 사용하여 입자크기별로 분류하여 각 시료에 대한 온도 변화에 따른 relaxation behavior, 즉 molecular mobility의 변화를 관찰하기 위하여 low resolution pulsed NMR로 각 온도에서 spin-spin relaxation time constant( $T_2$ )을 측정하였다. 분말포도당 종류별로  $T_2$ -온도 곡선을 작성하여 입도의 변화에 따른 각 시료의 glass transition 특성을 비교, 분석하였다. 또한 주사전자현미경으로 각 시료의 미세 구조를 관찰함으로써 구조적 차이가 제조방법 및 입도의 변화에 따른 분말포도당의 relaxation behavior의 변화에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다. 무수결정포도당은 본 연구에서의 측정 온도범위에서 입도에 관계없이 molecular mobility에 대한 측정값인  $T_2$ 의 변화가 거의 없는 것으로 나타나 온도변화에 매우 안정한 결정구조를 가진다는 사실을 확인할 수 있었다. 반면에 함수결정포도당은 결정구조를 가지지만 화학구조상 물분자를 함유하기 때문에 어느 온도(65~70°C 부근) 이상이 되면 결정구조가 깨어지면서 급격하게 caking이 시작되는 경향을 보여주었고, 무정형 구조를 가지는 정제포도당은 구조적 특성상 함수결정포도당보다 낮은 온도(40°C 부근)에서부터 molecular mobility의 변화가 관찰되는 caking에 매우 민감한 물질임을 알 수 있었다. 입자크기의 차이는 제조방법의 차이에 비해 분말포도당의 molecular relaxation behavior에 그다지 큰 영향을 미치지 않지만 입도가 커질수록 입자간의 접촉표면적이 줄어들어 caking에 대한 안정성이 다소 향상될 수 있음을 알 수 있었다.

### 문 헌

1. Barbosa-Canovas, G., Malave-Lopez, J. and Peleg, M. Density and compressibility of selected food powders mixtures. *J. Food Process Eng.* 10: 1-19 (1987)
2. Barbosa-Canovas, G., Rufner, R. and Peleg, M. Microstructure of selected binary food powder mixtures. *J. Food Sci.* 50: 473-477, 481 (1985)
3. Peleg, M. Physical characteristics of food powders. pp. 293-323. In: *Physical Properties of Food*. Peleg, M. and Bagley, E.B. (eds.). AVI, USA (1983)
4. Lazar, M.E., Brown, A.H., Smith, G.S., Wong, F.F. and Lindquist, F. E. Experimental production of tomato powder by spray drying. *Food Technol.* 10: 129-134 (1956)
5. Tsourouffis, S., Flink, J.M. and Karel, M. Loss of structure in freeze dried carbohydrate solutions. -Effect of temperature, moisture contents and composition. *J. Sci. Food Agric.* 27: 509-519 (1976)
6. Roos, Y. and Karel, M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *J. Food Sci.* 56: 1676-1681 (1991)
7. Slade, L. and Levine, H. The glassy state phenomenon in food molecules. p. 35. In: *The Glassy State in Foods*. Blanshard, J.M.V. and Lillford, P.J. (eds.). Nottingham University Press, England (1993)
8. Slade, L. and Levine, H. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. in Food Sci. Nutr.* 30: 115-360 (1991)
9. Roosen, M.J.G.W., Hemminga, M.A. and Walstra, P. Molecular motion in glassy water-malto-oligosaccharide (maltodextrin) mixtures as studied by conventional and saturation-transfer spin-probe e.s.r. spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 215: 229-237 (1999)
10. Lai, H.-M. and Schmidt, S.J. Lactose crystallization in skim milk powder observed by hydrodynamic equilibria, scanning electron microscopy and <sup>2</sup>H nuclear magnetic resonance. *J. Food Sci.* 55:

- 994-999 (1990)
11. Chung, M.S., Ruan, R.R., Chen, P.L., Chung, S.H., Ahn, T.H. and Lee, K.H. Study of caking in powdered foods using nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Food Sci.* 65: 134-138 (2000)
  12. Chung, M. S., Ruan, R. R., Chen, P. L., Lee, Y. G., Ahn, T. H. and Baik, C. K. Formulation of caking-resistant powdered soups based on NMR analysis. *J. Food Sci.* 66: 1147-1151 (2001)
  13. Hamano, M. and Sugimoto, H. Water sorption, reduction of caking and improvement of free flowingness of powdered soy sauce and miso. *J. Food Proc. Preserv.* 2: 185-196 (1978)
  14. Kim, M. Effect of soluble starch pretreatment and storage condition on caking degree and moisture sorption of powdered onion. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 20: 272-275 (1991)
  15. Moreyra, R. and Peleg, M. Effect of equilibrium water activity on the bulk properties of selected food powders. *J. Food Sci.* 46: 1918-1922 (1981)
  16. Aguilera, J. M., Levi, G. and Karel, M. Effect of water content on the glass transition and caking of fish protein hydrolyzates. *Biotechnol. Prog.* 9: 651-654 (1993)
  17. Lloyd, R. J., Chen, X. D. and Hargreaves, J. B. Glass transition and caking of spray-dried lactose. *Int. J. Food Sci. Technol.* 31: 305-311 (1996)
  18. Peleg, M. Glass transitions and the physical stability of food powders. p. 435. In: *The Glassy State in Foods*. Blanshard, J. M. V. and Lillford, P. J. (eds.). Nottingham University Press, England (1993)
  19. Roos, Y. and Karel, M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technol.* 45: 66, 68-71, 107 (1991)
  20. Brennan, J. G., Herrera, J. and Jowitt, G. A study of some of the factors affecting the spray drying of concentrated orange juice, on a laboratory scale. *J. Food Technol.* 6: 295-307 (1971)
- 

(2002년 10월 7일 접수; 2002년 12월 5일 채택)