

저분자량 유화제 첨가에 의한 계면 흡착 메틸셀룰로오스의 경쟁이탈 특성 연구

홍 순 택

호원대학교 식품외식조리학부

Competitive Displacement of Methylcellulose from Oil-Water Interface by Various Emulsifiers

Soon-Taek Hong

Division of Food and Culinary Science, Howon University, Jeonbuk 573-718, Korea

Abstract

Competitive displacement of methylcellulose (MC) absorbed at the oil-water interface was investigated by interfacial composition, surface shear viscosity, or surface tension measurements. It was found that all emulsifiers could competitively displace the interfacial MC from the oil-water interface but their behaviors were different from each other. With Tween 20 added to MC emulsion (1 wt% MC, 10 wt% *n*-tetradecane, 20 mM bis-tris, pH 7), MC load was steadily decreased with increasing concentrations of the emulsifier, as confirmed by surface shear viscosity measurements; moreover, there was complete MC displacement from the emulsion droplet surface at high concentration (0.1 wt%). The oil-soluble Span 80 was found to show a synergism with MC at the interface, which resulted in higher MC load at relatively low emulsifier concentrations (≤ 0.05 wt%). At a higher emulsifier concentration (0.1 wt%) limited MC displacement was observed. These results were well supported by surface shear viscosity measurements. With water-soluble SDS, MC load was decreased with increasing concentrations of the emulsifier. Unlike Tween 20, however, it was found that at high concentrations (>0.1 wt%), there was still some MC remaining at the droplet surface. Surface tension measurements are suggestive of an interfacial complex between MC and SDS.

Key words: methylcellulose, competitive displacement, Tween 20, Span 80, SDS

서 론

식품 유화액은 서로 섞이지 않는 2가지 이상의 물질이 서로 균일하게 혼합되어 있는 시스템으로 흔히 저분자량 유화제, 안정제 등으로 구성된 유화 시스템을 사용하여 제조한다(1). 이때 사용된 유화제는 단일한 화학종(혹은 혼합한 형태)으로 물/기름의 계면에 흡착하여 계면장력을 낮추며 유화액 형성을 촉진하는 동시에 '유화 안정성'을 부여하고, 안정제는 복합다당류를 포함하는 물질로서 주로 수용액 상의 점도를 증가시켜(유변학적 성질의 변화) 유화 지방구의 크리밍 속도 등을 늦추거나, 수용액 상에서 겔화 등을 통하여 유화액의 조직감을 변화시키는 역할을 담당한다(1).

식품 유화 산업에 사용되는 안정제는 대체로 고분자의 폴리머로서 주로 단백질, 복합 다당류 등을 포함하며, 이중 단백질은 물/기름의 계면에 흡착하여 지방구 표면에 안정화막(stabilizing layer)을 형성할 뿐 아니라 수용액의 점도를 상승시켜 결과적으로 유화제 및 안정제로서의 기능을 담당한다(1). 한편, 대부분 복합다당류는 친수성을 띄므로 물/기

름 계면에 흡착되지 않고 수용액 상에 존재하지만 일부(예, 아라비아검, 셀룰로오스 에테르 등)는 분자 내에 표면활성 그룹이 있어서 유화기능을 보유한다(2). 셀룰로오스 에테르는 셀룰로오스로부터 제조한 수용성 폴리머로서 표면활성을 보유하여 오랫동안 식품산업에서 사용되어왔다(3). 그중 메틸셀룰로오스(이하 MC)는 알칼리 셀룰로오스를 methyl chloride와 반응하여 제조하는데, 유화기능, 거품형성능이 우수하여 주로 유화식품(e.g., 휘핑크림, 샐러드드레싱, 디저트류) 제조 산업 뿐 아니라, 제약 산업 등에 널리 사용되고 있다(3). 한편, MC는 이러한 다양한 응용 범위에도 불구하고 표면활성에 대한 과학적 연구는 비교적 제한된 범위에서 수행된 것으로 조사되었다(4). 셀룰로오스 에테르는 분자 구조에 따라서 표면활성이 다르게 나타나는데, Sarkar(5)의 연구에 의하면 분자 내 methoxyl 그룹의 치환도와 MC 용액의 계면장력과는 일정한 양의 상관관계가 있었으며, 동일한 치환도의 경우 MC 분자의 backbone을 따라서 methoxyl 그룹이 일정하게 치환되었을 경우 더 우수한 표면활성을 보이는 것으로 보고하였다. 또한, HPMC(hydroxypropyl methyl-

cellulose)의 경우도 MC와 유사하게 치환도[DS(mean degree of methyl-substitution)+MS(mean molar degree of hydroxypropyl-substitution)]의 증가와 더불어 소수성이 증가하며 따라서 표면활성이 높아지는 것으로 관찰되었다(6).

MC 첨가가 식품 유화액 안정도에 미치는 영향에 대한 연구를 살펴보면 Sarker 등(7)의 보고에 의하면 BSA(bovine serum albumin)+MC 시스템에서 MC 첨가 농도에 따라 BSA 유화액의 크리밍 특성이 변화되었으며, 이를 계면에서의 BSA/MC 결합, 고갈 응집(depletion flocculation)에 의한 결과로 해석하였다. β -lactoglobulin+MC 시스템(4)의 경우 유화액의 산안정도(acid stability)가 MC 농도의 증가와 더불어 증가하였고, 크리밍 안정도는 감소하였는데 이러한 특성 변화는 계면에서 두 분자의 경쟁흡착, 지방구의 고갈 응집에 기인된 현상으로 보고하였다. 또한, 혼합 저분자량 유화제(수용성+지용성 유화제)+기름으로 구성된 유화액 시스템에 있어서 저분자량 유화제 조합의 불균형으로 인하여 안정도가 낮아진 경우 MC 첨가에 의하여 크리밍 안정도의 증가 및 유화 지방구 크기의 감소를 관찰할 수 있었다(8).

MC를 첨가하여 수행된 지금까지의 연구는 '주 유화제'로 단백질 혹은 저분자량 유화제를 사용한 경우로 MC를 '주 유화제'로 하여 제조한 유화액의 성질 특히, 저분자량 유화제를 첨가한 MC 유화액에 대한 연구는 거의 수행되지 않았다. 유화 안정도는 여러 요인에 의하여 영향을 받을 수 있으며 pH, 열 등 외부의 물리적 조건이 양호할 때 계면막의 조성이 유화액의 안정도에 매우 중대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(9). 한편, 계면막 조성은 첨가한 물질들에 의하여 계면을 중심으로 일어나는 경쟁이탈(혹은 흡착) 현상 등에 의하여 지배를 받으므로, MC와 저분자량 유화제 간에 계면에서의 경쟁이탈 현상을 연구하는 것은 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 MC를 함유하는 유화식품 제조에 필요한 기초자료를 얻고자 MC 유화액에 HLB가가 각기 다른 저분자량 유화제를 각각 첨가하고 이들 유화제와 계면 흡착 MC와의 경쟁이탈 현상을 구명하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

Methylcellulose(Methocel A15LV, 이하 MC)는 DOW Chemical(Midland, TX, USA)로부터 제공받았으며, Tween 20, SDS(sodium dodecyl sulphate), Span 80, *n*-tetradecane(순도 >99%), bis-tris buffer는 Sigma 제품(St. Louis, MO, USA)을 사용하였다.

표면 전단 점도(surface shear viscosity) 측정

MC 수용액(5×10^{-3} wt% MC, 5mM bis-tris buffer, pH 7)/*n*-tetradecane 계면의 전단 점도 측정은 couette-type surface rheometer를 이용하였다(10). Surface rheometer는

torsion wire, stainless steel biconical disk(dia: 30 mm), 시료 용기, stepping motor 등으로 구성되어 있다. Disk는 torsion wire와 연결되고 한끝은 시료 용기 내의 MC 수용액/oil 계면에 위치하며 표면 전단 점도는 이 시료용기(온도: $25 \pm 1^\circ\text{C}$)가 stepping motor에 의하여 $1.27 \times 10^{-3} \text{ rad s}^{-1}$ 의 속도로 회전하면서 측정하였다. 수용성 유화제(SDS 혹은 Tween 20)를 첨가하는 경우에는 MC/oil 계면 형성 후 1시간 경과하였을 때, 계면 하부의 MC 수용액에 주사기를 이용하여 일정량($5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ wt%)의 유화제를 첨가하고 첨가 후 4시간 후에 점도를 측정하였으며, 지용성 유화제(Span 80)는 일정량($5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ wt%)을 유상에 첨가·용해하여 계면을 형성시킨 후 5시간 후에 측정하였다. 2차원적 계면막의 표면 전단 점도(η)는 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다(11).

$$\eta = k(b^2 - a^2)\phi/a^2b^2w$$

a : disk radius, b : dish radius, ϕ : disc deflection, w : dish 회전 각속도, k : 철사의 비틀림 상수에 의존하는 변수로 deflection distance를 각도로 바꾸는 데에 사용된다.

유화액 제조

유화액(1 wt% MC, 10 wt% *n*-tetradecane, 20 mM bis-tris buffer, pH 7)은 실험실 규모의 고압균질기(M-110Y, Microfluidics, MA, USA)를 이용하여 3000 psi에서 제조하였다. 먼저, MC를 DOW Chemical 회사에서 추천한 방법에 따라 bis-tris 완충액(20 mM, pH 7)에 용해하여 수상(aqueous phase)을 제조하였다. 이 수상에 *n*-tetradecane(유상)을 첨가하여 실험실용 Silverson 혼합기(LART, Silverson Machine, Chesham, UK)에서 예비유화(5000 rpm, 2분)를 하여 예비유화물 pre-mix를 제조하였다. 이 pre-mix를 전술한 고압균질기를 이용하여 균질하여 유화액 제조하였다.

지방구 크기 측정

제조한 유화액의 지방구 평균 입자 크기는 static light scattering을 이용하는 입도분석기(Mastersizer S, Malvern Instrument, Worcestershire, UK)를 사용하여 측정하였으며(presentation code: 3NAD), 결과는 volume-surface mean diameter(d_{32})으로 표시하였다(12).

$$d_{32} (\mu\text{m}) = \frac{\sum d_i^3 n_i}{\sum d_i^2 n_i} \quad (n_i: \text{입자의 개수}, d_i: \text{직경})$$

경쟁이탈 측정

유화액 중에서 저분자량 유화제에 의한 계면 흡착 MC의 경쟁이탈은 depletion method(9)를 이용하여 측정하였다. 전술한 방법에 의하여 제조한 MC 유화액 8 mL를 시험관에 취하여 각각에 수용성 유화제($5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1}$ wt%)를 첨가하고 실온에서 1시간 동안 방치한 후(경쟁흡착 유도) 원심 분리(12,000 g, 20 min)하여 수상과 크립층을 분리하였다. 분리된 수상은 주사기를 이용하여 흡입하고 filter(0.22 μm ,

Millipore)로 여과한 뒤 유화액적이 없는 MC 용액을 시료로 하여 MC 함량을 측정하였다. MC 측정은 후술의 방법으로 측정하였다. 경쟁흡착 결과는 지방구 표면에 흡착된 MC load(mass per unit area)로 표현하였으며 다음의 식으로 계산하였다.

$$MC \text{ load (mg m}^{-2}\text{)} = P \times (P_a/SP.S.A) \times (D/F_m) \times 1000$$

P : 유화액 100 g중 MC 무게, P_a : 지방구에 흡착된 MC 퍼센트, $SP.S.A$: 유화액의 비표면적(입도분석기로부터 얻음), D : 기름 비중, F_m : 유화액 100 g중 oil 무게

메틸셀룰로오스 측정

MC 측정은 비색정량법인 Kazaki와 Berger의 방법(13)에 의하여 정량하였다. 먼저 마개 있는 시험관에 전술한 방법에 의하여 얻은 MC 시료액 2 mL와 5 mL의 diphenylamine을 넣은 후 잘 혼합하고 이를 108°C로 유지된 oil bath에서 30분간 가열하였다. 가열 후 즉시 얼음물을 이용하여 10분간 냉각하고, 이를 흡광도 측정용 시료로 하였다. 분광광도계는 UV mini 1240(Shimazu, Kyoto, Japan)을 사용하였으며 640 nm에서 시료의 흡광도를 측정하고 이를 표준 곡선과 대비하여 시료 중의 MC 농도를 산출하였다.

평형 표면장력 측정

MC 수용액의 표면장력 측정은 표면장력계(K-10, Krüse Co., Hamburg, Germany)를 이용하여 air-water 표면[수상: SDS($1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ wt%) 혹은 MC 0.1 wt%+SDS($1 \times 10^{-4} \sim 0.9$ wt%) 혼합용액, 5 mM bis-tris buffer, pH 7, 25°C]의 표면장력을 Plate 법으로 측정하였다. 예비실험을 통하여 표면 장력의 변화를 시간의 함수로 측정하고 시간 경과에 따라 더 이상 변화가 없는 값을 ‘평형 표면장력’으로 하였으며 MC +SDS 혼합용액의 경우 계면 형성 3시간 후, 유화제 단독 용액은 계면 형성 2시간 후에 평형 표면 장력에 도달하는 것을 확인하였다.

통계처리

실험결과는 SAS 프로그램(version 9.0)을 이용하여 Duncan’s multiple range test로 5% 유의수준에서 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

MC 수용액의 표면 전단 점도

표면 유변학(surface rheology)은 액상의 계면에 흡착된 얇은 막의 2차원적 변형(two-dimensional deformation)을 연구하는 학문으로(14) 계면막에 대한 전단 유변학(surface shear rheology)은 흡착층의 분자 구조와 밀접한 관계가 있으며(15), 흡착층에서 일어나는 분자간 결합에 매우 예민하게 나타난다(14). Fig. 1은 기름/물 계면에 흡착된 MC 계면막의 표면 전단 점도(surface shear viscosity) 측정 결과

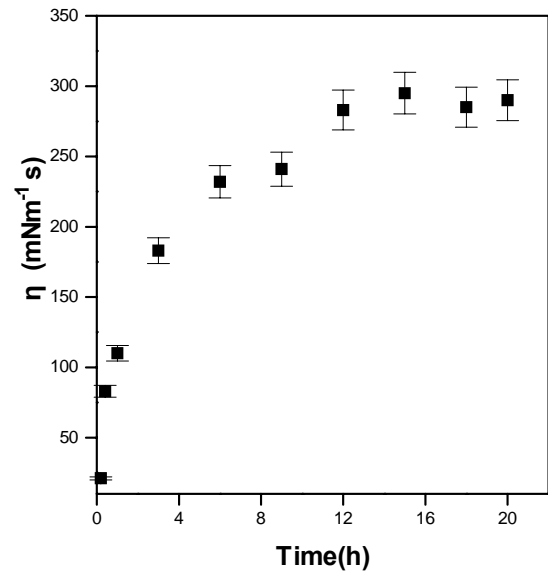


Fig. 1. Time-dependent development of surface shear viscosity of MC film at the planar oil-water interface (5×10⁻³ wt% MC, 5 mM bis-tris buffer, pH 7, 25°C).

보여주고 있다. 점도는 계면을 형성하여 1시간이 경과하였을 때 약 110 mNm⁻¹s이었으며, 3시간 후 183 mNm⁻¹s, 6시간 후 232 mNm⁻¹s로 나타나 계면 형성 초기에 시간 의존성 경향이 강하게 나타났으며, 20시간 후의 점도는 약 290 mNm⁻¹s까지 상승하였다. MC는 분자 내의 메톡실(methoxy) 그룹으로 인하여 기름에 흡착하고 흡착량은 시간의 경과와 더불어 증가하는 소위 표면 겔화(surface gelation) 현상을 나타내는 것(16)으로 확인되었다. 물/기름의 계면에 MC의 흡착에 대한 중요한 열역학적 동력(driving forces)은 MC 분자의 비극성 측쇄(i.e, 메톡실 그룹)가 수용액 상에서 제거 되려는 현상에 있는 것으로 사료된다(5).

Tween 20 첨가에 의한 MC의 경쟁이탈

계면막 형성 1시간 후에 수용성 유화제 Tween 20(HLB=16.9)을 농도별로 첨가하고 4시간 후에 측정된 MC 계면막의 점도를 측정된 결과는 Table 1과 같다. 유화제를 첨가하지 않은 경우 계면 형성 5시간 후 점도는 약 210 mNm⁻¹s이었으며, 유화제 첨가 농도의 증가와 더불어 점도는 감소하여 5×10⁻³ wt% 첨가 농도에서의 점도는 측정할 수 없는 수준으로 낮게 분석되었다(<10 mNm⁻¹s). MC 유화액에 있어서(지방구 크기: 0.31±0.02 μm) 지방구 표면에 흡착된 MC 양을 Tween 20 농도의 함수로 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다. Tween 20을 첨가하지 않은 경우 MC는 첨가량의 약 43%가 흡착되어 지방구 표면에 흡착된 양은 1.65 mg m⁻²로 분석되었으며, 수용성 유화제 Tween 20을 첨가할 경우 낮은 농도(≤0.005 wt%)에서는 흡착량의 변화가 미미한 수준으로 관찰되었으나 유화제 농도의 증가와 더불어 흡착량은 점차 감소하여 높은 유화제 농도(>0.1 wt%)에서 계면 흡착 MC가 첨가한 유화제에 의하여 모두 수용액으로 이탈(displace-

Table 1. Apparent surface shear viscosity (η_s) of MC adsorbed at *n*-tetradecane-water interface (5×10^{-3} wt% MC, 5 mM bis-tris buffer, pH 7, 25°C) containing Tween 20 or Span 80

Concentration (wt%)	η_s (mNm ⁻¹ s)	
	Tween 20	Span 80
0	210 ± 8.4 ^{1)a2)}	210 ± 8.4 ^a
5×10^{-4}	177 ± 6.4 ^b	254 ± 9.2 ^b
8.75×10^{-4}	134 ± 5.1 ^c	294 ± 9.5 ^c
1.25×10^{-3}	89 ± 2.5 ^d	273 ± 7.4 ^d
2.5×10^{-3}	52 ± 1.9 ^e	nd ³⁾
3.75×10^{-3}	31 ± 1.3 ^f	nd
5×10^{-3}	<10	167 ± 6.4 ^e
1×10^{-2}	<10	98 ± 2.6 ^f
2×10^{-2}	nd	43 ± 1.7 ^f

¹⁾All values are mean ± SD (n=3).

²⁾Values with different superscripts within the same column are significantly different at $p < 0.05$.

³⁾nd: not determined.

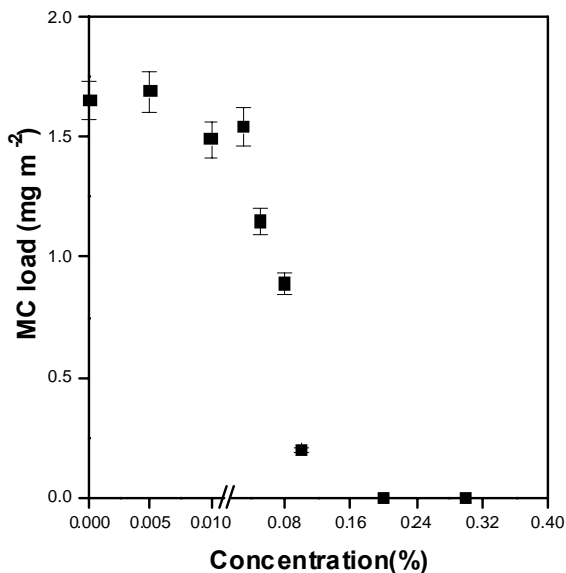


Fig. 2. Competitive displacement of MC by Tween 20 from the oil-water interface in emulsions. MC load was plotted against emulsifier concentrations.

ment)되었음을 의미하는 흡착량 '0'으로 분석되었다. Fig. 2에서 관찰된 결과는 정성적으로 Table 1의 결과와 동일한 것으로 유화액 중에 2 종류 이상의 표면활성 물질이 존재할 때 이 중 더 높은 표면 활성을 나타내는 물질이 낮은 활성을 보이는 물질보다 지방구 표면에 우선 흡착하는 소위 '경쟁흡착' 특성을 나타내게 된다(17). Tween 20은 저분자량 친수성 유화제로 고분자량의 MC보다 표면활성이 높으며(18) 따라서 MC 유화액에 Tween 20을 첨가하면 그 농도에 따라서 계면에 흡착된 MC는 수용액상으로 이탈되고, 고농도의 유화제 농도에서(>0.1 wt%) 결국 지방구 표면은 첨가 유화제로만 캡슐화되고 MC는 수용액 상에 존재한다. Table 1과 Fig. 2로부터 비이온성 유화제 Tween 20의 첨가로 인하여 계면 흡착 MC가 수용액 상으로 이탈되고 있음을 분명하게

관찰할 수 있었다. 이는 단백질+Tween 20 시스템을 대상으로 실시한 이전 연구 결과로부터 충분히 예상할 수 있는 결과이나(9,19), 본 연구에서 이전과 달리 주목할 만한 사실은 Table 1에 나타난 바와 같이 저농도의 Tween 20을 첨가할 경우($\sim 1 \times 10^{-3}$ wt%) 표면 전단 점도의 급속한 감소는 관찰되지 않았다는 것이다. Courthaudon 등(19) 및 Hong(9)에 의하면 단백질 계면막에 Tween 20을 매우 낮은 농도로 첨가할 경우($\sim 1 \times 10^{-3}$ wt%) 표면 전단 점도가 거의 측정 불가의 수준으로 급격히 낮아졌으며 이는 높은 표면 전단 점도를 발현하는데 중요한 흡착 단백질 분자간 단백질 결합을 첨가한 Tween 20이 저해하여 일어난 것으로 해석하였다. 그러나 본 실험에서는 이러한 Tween 20+단백질 계면막 점도 특성과 달리 Tween 20+MC 계면막의 표면 전단 점도의 변화는 유화제 첨가 농도의 증가와 더불어 점차로 낮아지는 특성을 보였다. 이는 첨가한 Tween 20이 오직 계면 흡착 MC를 수용액 상으로 탈착하는 기능을 담당하고 있음을 시사하고 있으며, 따라서 계면 흡착 MC 간 결합에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단하였다.

Span 80 첨가에 의한 MC의 경쟁이탈

비이온계 지용성 유화제 Span 80(HLB=4.3)에 의한 MC 분자의 경쟁이탈 현상을 표면 전단 점도 및 지방구 표면에서 연구한 결과는 Table 1, Fig. 3과 같다. Table 1은 유상에 Span 80을 농도별로 첨가하고 계면형성 5시간 후에 Span 80+MC 계면막의 표면 전단 점도를 측정한 결과로 유화제가 없는 경우 점도는 $210 \text{ mNm}^{-1}\text{s}$ 였으며 유화제 첨가 농도의 증가와 더불어 점도는 증가하여 8.75×10^{-4} wt%에서 $294 \text{ mNm}^{-1}\text{s}$ 로 최대값을 나타내었고 이후 점차 감소하여 유화제 5×10^{-3} wt%에서는 유화제를 첨가하지 않은 경우보다

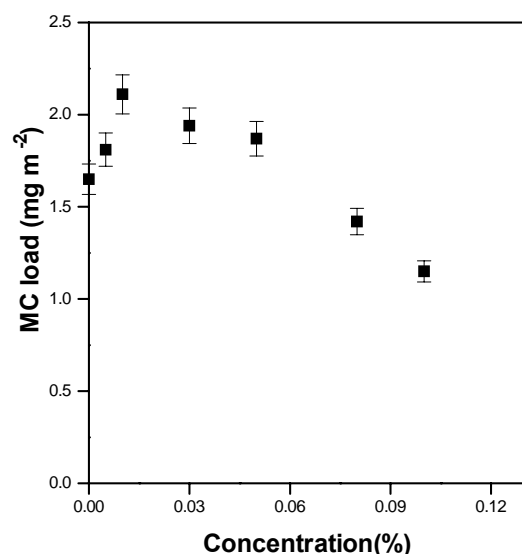


Fig. 3. Competitive displacement of MC by Span 80 from the oil-water interface in emulsions. MC load was plotted against emulsifier concentrations.

낮은 167 mNm^{-1} s로 분석되었으며 이후 고농도($\geq 1 \times 10^{-2}$ wt%)에서 100 mNm^{-1} s 이하의 점도를 나타내었다. Fig. 3은 MC 유화액에 있어서 지방구 표면에 흡착된 MC load를 Span 80 첨가 농도의 함수로 나타내고 있다. 지용성 유화제를 저농도로 첨가할 경우(≤ 0.05 wt%) 유화제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 MC load가 약 10~25% 증가하였다. 급격한 증가는 낮은 유화제 농도(~ 0.01 wt%)에서 관찰되었으며($1.65 \rightarrow 2.09 \text{ mg m}^{-2}$) 이후 0.05 wt%까지 비교적 높은 MC load를 보이다가($\sim 1.87 \text{ mg m}^{-2}$) 농도의 증가와 더불어 점차 감소하여 0.1 wt% 농도에서 MC load는 1.15 mg m^{-2} 로 분석되었다. Table 1 및 Fig. 3의 결과로부터 Span 80 농도 변화에 따른 표면 전단 점도와 MC load의 변화 경향이 정성적으로 잘 일치하고 있으며, 이는 물/기름 계면에서 MC 분자의 흡착에 대하여 Span 80에 의한 상승효과 혹은 경쟁효과를 시사하고 있다. 즉, 유화제를 낮은 농도로 첨가할 경우 Span 80은 수용액 상의 MC 분자를 계면으로 흡착을 촉진하여 MC load를 증가시키고 따라서 이로 인하여 표면 전단 점도의 상승을 초래하고(상승효과), 고농도의 유화제가 존재하는 경우 물/기름 계면은 지용성 유화제 Span 80으로 포화되고 따라서 계면에 흡착된 MC는 수용액으로 이탈되며 표면 전단 점도는 감소하게 된다(경쟁효과). 위의 결과와 유사하게 Dickinson 등(20)은 지용성 유화제 $C_{12}E_2$ 혹은 Span 80+ β -lactoglobulin 유화액 시스템을 이용한 연구에서 저농도로 유화제를 첨가할 경우 단백질 흡착량의 증가를 관찰할 수 있었으며 이를 유화제/단백질의 상호작용으로 인한 결과로 추정하였다.

SDS 첨가에 의한 MC의 경쟁이탈

MC 분자와 SDS(HLB: 40) 분자간의 경쟁흡착 현상을 MC로 안정화된 유화 지방구 표면에서 관찰한 결과는 Fig. 4와 같으며 유화 지방구에 흡착된 MC 양의 변화를 SDS 농도의 함수로 나타내었다. SDS를 비교적 저농도로 첨가하였을 때($\sim 3 \times 10^{-2}$ wt%) MC load는 $1.67 \sim 1.75 \text{ mg m}^{-2}$ 의 범위로 큰 변화가 없었으며 이후 SDS 첨가 농도의 증가와 더불어 MC load는 점차로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 Fig. 2에서 언급한 Tween 20 첨가의 경우와 달리 고농도의 SDS를 첨가하였을 때(> 0.1 wt%) 아직도 유화 지방구 표면에는 약간의 MC가 흡착되어 있는 것으로 분석되었다(SDS 0.3 wt%에서 $\text{MC load} = 0.55 \text{ mg m}^{-2}$). 이 결과를 설명하기 위하여 air-water 표면 장력을 측정하였으며(Fig. 5), 수상으로 SDS 단독($1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ wt%) 또는 MC 0.1 wt%+SDS($1 \times 10^{-4} \sim 0.9$ wt%) 혼합용액을 사용하였고 SDS 농도가 매우 낮을 경우(1×10^{-4} wt%) 표면장력은 57.3 mNm^{-1} 로 분석되었으며 농도의 증가와 더불어 표면장력은 점차로 낮아져 SDS 0.1% 이상에서는 일정한 값($\sim 30.2 \text{ mNm}^{-1}$)을 나타내었다. 일반적으로 첨가된 유화제는 분자의 극성 특성(분자내 친수성 혹은 소수성 그룹)에 의하여 분자 확산 기작에 의하여 계면에 (흡착) 위치하는데 이 결과 표면장력은 낮아

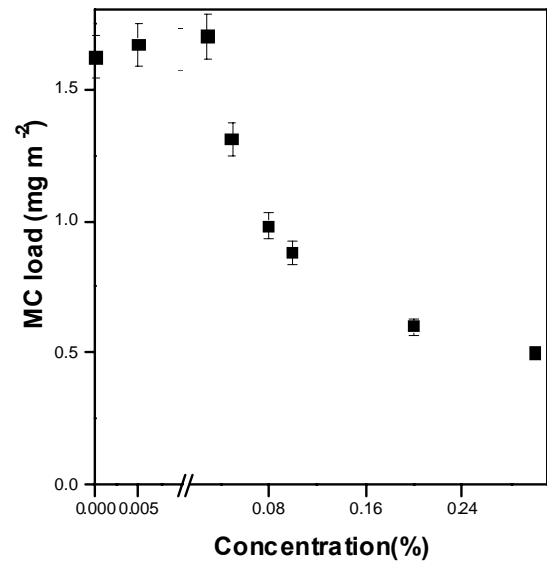


Fig. 4. Competitive displacement of MC by SDS from the oil-water interface in emulsions. MC load was plotted against emulsifier concentrations.

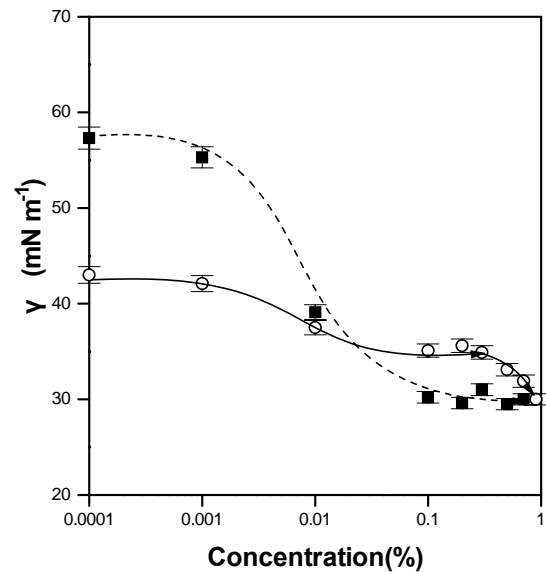


Fig. 5. Equilibrium surface tension (γ) at the *n*-tetradecane-water interface (5 mM bis-tris, pH 7, 25°C) of a mixture of SDS+MC. The surface tension was plotted against the emulsifier concentration: ■, only SDS without MC; ○, SDS+0.1 wt% MC.

진다(12). 그러나 유화제 농도의 증가와 더불어 계면은 점차 유화제로 포화되고 계면에 흡착되지 않은 잉여 유화제가 발생하며 이 잉여 유화제는 미셀 형태로 수용액 상에 존재하여 더 이상 표면장력에 영향을 미치지 않게 된다. Fig. 5에서 관찰된 SDS 농도 증가에 따른 표면장력 감소 변화 경향은 De Feijter(21) 및 Dickinson(22)의 연구 결과와 매우 유사한데 표면장력이 더 이상 감소하지 않는 SDS 농도 0.1 wt%는 대체로 SDS의 임계농도(critical micelle concentration)와 일치하고 있다(21). 수상으로 MC 0.1 wt%+SDS($1 \times 10^{-4} \sim$

0.9 wt%) 혼합용액을 이용한 경우 SDS 농도에 따른 계면장력 변화는 SDS 단독의 경우보다 복잡한 형태로 나타나고 있다. 즉 혼합액 중 SDS 농도가 비교적 낮은 경우($\leq 1 \times 10^{-2}$ wt%) 혼합액의 표면장력은 SDS 단독용액이 나타내는 계면장력보다 낮았으나, 혼합액 중의 SDS 농도가 증가함에 따라($1 \times 10^{-2} \rightarrow 0.5$ wt%) 계면장력은 SDS 단독용액보다 높게 나타났고, 고 농도(≥ 0.7 wt%)의 SDS를 함유하는 혼합액은 SDS 단독의 표면장력과 유사한 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 MC+ β -lactoglobulin 시스템을 이용한 Hong (4), MC+Na-caseinate 시스템을 이용한 Arboley와 Wilde (23) 및 MC+BSA 시스템을 이용한 Sarker 등(7)의 연구 결과와 정성적으로 매우 유사한 경향으로 이는 고분자량 MC의 흡착 특성 및 air-water 표면에서 일어나는 SDS 분자와 MC 분자의 복합체 형성 혹은 경쟁흡착 현상으로 설명할 수 있다. 즉, SDS 농도가 낮은 경우($\leq 1 \times 10^{-2}$ wt%) 고분자 MC의 농도가 상대적으로 높으며(0.1 wt%), 따라서 air-water 표면에 흡착할 수 있는 흡착 그룹(adsorbing segments)이 분자 내에 많아 SDS 단독의 경우보다 낮은 표면장력을 나타낸다. 그러나 이 경우 고분자 MC는 (고분자량으로 인하여) 분자당 점유하는 표면 흡착 면적이 넓으므로 저분자량 SDS 보다 낮은 흡착밀도(packing density)를 나타낸다. 따라서 이 농도 부근에서 혼합용액의 표면장력은 MC 분자의 지배를 받아 SDS 단독 첨가의 경우보다 낮게 나타난다. 이후 SDS 첨가 농도가 증가함에 따라($1 \times 10^{-2} \rightarrow 0.3$ wt%) 혼합 용액의 표면장력은 다소 낮아져 SDS 단독 용액의 값보다 높은 일정한 값(~ 35 mNm⁻¹)을 나타내는데, 이 농도 범위에서 혼합 용액 중의 SDS 분자 거동에 주목할 필요가 있다. 즉, 혼합용액 중의 SDS 농도가 계속하여 증가함에도 불구하고 표면장력의 감소로 이어지지 않는 것은 SDS 분자가 air-water 표면에 위치하지 않는다는 것을 시사하며, 이 경우 표면(혹은 표면 부근)에서 SDS+MC의 결합 혹은 복합체 형성을 추론해 볼 수 있다. 즉, 이 농도 범위에서 SDS 분자는 MC와의 복합체 형성에 사용되어 표면장력을 낮추는데 효율적이지 못하게 되고 따라서 복합 용액의 표면장력은 상응하는 농도에서 SDS 단독 용액의 경우보다 높게 나타난다. 한편, SDS를 고농도로 첨가할 경우(≥ 0.7 wt%) 복합체 혹은 결합에 참여하지 않은 잉여의 SDS 분자가 계면에 흡착된 MC를 이탈시키기 시작하고 계면은 SDS에 의하여 채워지게 되며 따라서 이때 혼합용액의 계면장력은 SDS 단독용액의 계면장력과 일치하게 된다. 따라서 Fig. 5로부터 Fig. 4에서 관찰된 결과(특히 고농도로 유화제가 첨가되었을 때 관찰된 비교적 높은 MC load)는 MC/SDS 복합체 형성에 기인한 것으로 추정된다. 한편, 본 실험에서 사용된 MC와 유사한 ethyl(hydroxyethyl) cellulose/SDS 시스템을 이용하여 이들 분자의 복합체 형성 가능성이 표면장력 측정(24), 겔 물성 측정(25) 등을 통하여 언급되었으며, 본 연구에서도 이를 뒷받침할 수 있는 결과가 도출되었다.

요 약

본 연구는 MC를 함유하는 유화식품 제조에 필요한 기초 자료를 얻고자 물/기름 계면에서 저분자량 유화제와 계면 흡착 MC와의 경쟁이탈(혹은 흡착) 현상을 구명하고자 수행하였다. 경쟁이탈 특성 변화는 계면막 조성 분석, 표면 전단 점도 측정 혹은 표면 장력을 측정하여 분석하였다. MC 유화액(1 wt% MC, 10 wt% *n*-tetradecane, 20 mM bis-tris, pH 7)에 수용성 Tween 20을 첨가할 경우 첨가 농도의 증가에 따라 MC 흡착량이 감소하여 0.1 wt% 첨가 농도에서 모든 계면에 흡착된 MC가 수용액으로 이탈되었으며, 표면 전단 점도를 측정 결과도 이와 잘 일치하였다. 지용성 Span 80을 첨가할 경우 낮은 농도에서(≤ 0.05 wt%) 유화제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 MC load가 약 10~25% 증가하였고(상승작용), 농도의 증가와 더불어 흡착량은 감소하였으나 고농도(0.1 wt%)에서 MC 분자의 완전한 경쟁 이탈은 관찰되지 않았다. 또한, 표면 전단 점도 측정을 통하여 물/기름 계면에서 MC와 Span 80 간의 상승작용을 확인할 수 있었다. 수용성 SDS 첨가할 경우 경쟁 이탈 현상은 Tween 20의 경우와 비교하여 다소 다른 형태를 나타내었다. 즉 SDS 첨가 농도의 증가와 더불어 MC load는 점차로 감소하는 경향을 보였으나 Tween 20 첨가의 경우와 달리 높은 SDS농도(> 0.1 wt%)에서도 유화 지방구 표면에는 약간의 MC가 존재하고 있는 것으로 분석되었고, 이를 SDS와 MC 분자간의 경쟁 이탈 현상 혹은 복합체 형성을 시사하는 것으로 추정하였으며, air-water 표면 장력의 변화도 이와 잘 일치하고 있었다. 결론적으로 계면에 흡착된 MC는 저분자량 유화제에 의하여 수용액 상으로 경쟁이탈(competitive displacement) 되었으며, 그 형태는 유화제 종류에 따라 다르게 나타난 것으로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 호원대학교의 재정 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Dickinson E. 1992. *An Introduction to Food Colloids*. Oxford University Press, Oxford. p 1-29.
2. Williams PA, Phillips GO. 2000. Introduction to food hydrocolloids. In *Handbook of hydrocolloids*. Williams PA, Phillips GO, eds. Woodhead Publishing Limited, Cambridge. p 1-20.
3. Zecher D, Gerrish T. 1997. Cellulose derivatives. In *Thickening and Gelling Agents for Food*. Imeson A, ed. Blackie Academic & Professional, London. p 60-87.
4. Hong ST. 2008. Influence of methylcellulose on properties of β -lactoglobulin emulsions. *Food Engin Prog* 12: 121-127.

5. Sarkar N. 1984. Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. *Polym* 25: 481-486.
6. Wollenweber C, Makievski AV, Miller R, Daniels R. 2001. Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability. *Colloid Surf A* 172: 91-101.
7. Sarker DK, Axelos M, Popineau Y. 1999. Methylcellulose-induced stability changes in protein-based emulsions. *Colloids Surf B* 12: 147-160.
8. Gullapalli RP, Sheth B. 1996. Effect of methylcellulose on the stability of oil-in-water emulsions. *Int J Pharm* 140: 97-109.
9. Hong ST. 1996. Influence of surfactants on properties of β -lactoglobulin emulsions and heat-treated emulsion gels. *PhD Dissertation*. University of Leeds, Leeds.
10. Dickinson E, Rolfe SE, Dalgleish DG. 1990. Surface shear viscosity as a probe of protein-protein interactions in mixed protein films adsorbed at the oil-water interface. *Int J Biol Macromol* 12: 189-194.
11. Dickinson E, Murray BS, Stainsby G. 1985. Time-dependent surface viscosity of adsorbed films of casein+gelatin at the oil-water interface. *J Colloid Interface Sci* 106: 259-262.
12. McClements DJ. 2004. *Food Emulsions: principles, practices, and techniques*. 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, Florida. p 175-232, 461-514.
13. Kanzaki G, Berger EY. 1959. Colorimetric determination of methylcellulose with diphenylamine. *Anal Chem* 31: 1385-1385.
14. Dickinson E, Mauffret A, Rolfe SE, Woskett CM. 1989. Adsorption at interfaces in dairy systems. *J Soc Dairy Technol* 42: 18-22.
15. Gramham DE, Phillips MC. 1979. Proteins at liquid interfaces. III. Molecular structures of adsorbed films. *J Colloid Interface Sci* 70: 427-439.
16. Methocel Cellulose Ethers Technical Handbook. 1996. Dow Chemical Co. Form No. 192-01062-1296XGW.
17. Dickinson E, Woskett CM. 1989. Competitive adsorption between proteins and small-molecule surfactants in food emulsions. In *Food Colloids*. Bee RD, Richmond P, Mingins J, eds. Royal Society of Chemistry, Cambridge. p 74-96.
18. Darling DF, Birkett RJ. 1987. Food colloids in practice. In *Food Emulsions and Foams*. Dickinson E, ed. Royal Society of Chemistry, London. p 1-29.
19. Courthaudon JL, Dickinson E, Dalgleish DG. 1991. Competitive adsorption of β -casein and nonionic surfactants in oil-water emulsions. *J Colloid Interface Sci* 145: 390-395.
20. Dickinson E, Owusu RK, Tan S, Williams A. 1993. Oil-soluble surfactants have little effect on competitive adsorption of α -lactalbumin and β -lactoglobulin in emulsions. *J Food Sci* 58: 295-298.
21. De Feijter JA, Benjamins J, Tamboer M. 1987. Adsorption displacement of proteins by surfactants in oil-in-water emulsions. *Colloid Surf* 27: 243-266.
22. Dickinson E. 1991. Competitive adsorption and protein-surfactant interactions in oil-in-water emulsion. *ACS Symp Ser* 448: 114-129.
23. Arboley JC, Wilde PJ. 2005. Competitive adsorption of proteins with methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. *Food Hydrocoll* 19: 485-491.
24. Djuve J, Pugh RJ, Sjoblom J. 2001. Foaming and dynamic surface tension of aqueous polymer/surfactant solutions I: ethyl(hydroxyethyl) cellulose and sodium dodecyl sulphate. *Colloid Surf A* 186: 189-202.
25. Nystrom B, Walderhaug H, Hansen FK. 1995. Rheological behavior during thermoreversible gelation of aqueous mixtures of ethyl(hydroxyethyl) cellulose and surfactants. *Langmuir* 11: 750-757.

(2008년 9월 30일 접수; 2008년 10월 13일 채택)