

식물성 유지를 이용한 구연산코팅 공정의 개발

김복희¹ · 김동만² · 이상화¹ · 신현재^{3*}

¹서원대학교 RIC, ²(주)건우에프피, ³조선대학교 공과대학 생명화학공학과

Development of Coating Process of Citric Acid Using Vegetable Oil

Bokhee Kim¹, Dong-Man Kim², Sang-hwa Lee¹, and Hyun-Jae Shin^{3*}

¹Regional Innovation Center, Seowon University, Cheongju-si, Chungbuk 361-742, Korea

²GeonwooFP Co., Ltd., 591 Janggwan-ri, Jincheon-eup, Jincheon-gun, Chungcheongbuk-do 365-802, Korea

³Department of Chemical & Biochemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract Citric acid is a natural preservative and is used to add a sour taste to foods and soft drinks. For the preparation of stable food additives of citric acid, a coating process using vegetable oil was developed. Coating materials used were purified soy bean oil and carnauba wax. The yield of coated citric acid was up to 95% in both cases. The contents of coating materials was 20~33% in the total composition and the coating efficiency was $95.2 \pm 0.01\%$. The surface of coated citric acid was much smoother and more homogeneous than that of original citric acid according to SEM data. The coated citric acid can be used to as a stable food additive and also would be applied to nutraceuticals and cosmetic ingredients.

Keywords: citric acid, vegetable oils, carnauba wax, coating process, granulation

서 론

구연산 (citric acid, 3-hydroxypentanedioic acid-3-carboxylic acid, $C_6H_8O_7$)은 수산기를 가지고 있는 다염기의 carboxylic acid의 일종으로 (Fig. 1) 물에 잘 녹고 상쾌한 신맛을 내며, 생체 내에서는 tricarboxylic acid (TCA) 회로를 구성하는 한 요소로서 고등동물의 물질대사에서 중요한 작용을 한다 [1,2]. 체내 근육 속에 유산이 쌓이면 피곤함을 느끼게 되며, 이때 구연산을 섭취하면 TCA 회로를 통하여 유산을 탄산가스와 물로 분해해서 몸 밖으로 배설시킨다. 구연산이 함유된 청량 음료나 구연산이 풍부한 과일을 섭취하면 피로회복에 도움이 된다. 구연산은 스웨덴의 화학자인 Carl Wilhelm Scheele에 의해 레몬주스로부터 처음으로 분리 정제되었으며, 그 외형은 결정성의 백색 가루로 되어 있고 물에 잘 녹는다. 체내에서 구연산은 체내의 칼슘흡수를 촉진시키는 작용을

하며 [3,4], 살균효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 구연산은 과일로부터 추출하여 청량음료나 식품첨가제로 사용해 왔으나, 근래에는 당류 (예, 전분이나 전분박)를 기질로 하여 미생물의 발효를 이용하여 만들고 있다 [5-6]. 구연산의 용도로는 전 세계 사용량의 50% 이상이 과즙, 청량음료, 이노성 음료에 신맛을 내기 위한 식품첨가제로서 주로 사용되고 있다. 그 외에도 산성세제 제조용 유기산 첨가제, 부식방지제, 살균 보조제, 금속광택제 및 제약 산업 등 그 응용 범위가 확대되고 있다 [7-8]. 그러나 구연산은 신맛이 강하여, 과즙, 음료, 식품에 첨가 시에 이 신맛을 보상하기 위하여 당을 과량으로 첨가해야 하거나 수용액 상태에서 안정성이 떨어지는 등의 보완해야 할 점이 있다. 종래의 구연산 관련 기술은 일반적인 구연산의 제조방법 또는 구연산 함유식품의 제조방법에 국한되어 구연산의 강한 신맛을 감소시킬 수 있는 제조기술은 미미한 실정이다. 구연산을 포함하여 휘발성이 있는 향기성분이나 불안정한 영양성분이 특정 환경에 그대로 노출되면 일반적으로 외부 환경에 따라 휘발, 산화 및 수분흡수 등이 일어나 물질의 특성 변화가 촉진될 가능성이 높아진다. 이러한 물질들을 외부환경으로부터 보호

*Corresponding author

Tel: +82-62-230-7518, Fax: +82-62-230-7226

e-mail: shinhj@chosun.ac.kr

하여 물질의 특성 변화를 최소화 하고, 반응성이 큰 물질들을 격리시키며, 용해도를 조절하며, 또한 강한 맛을 감소시키는 방법으로 그 물질을 내부에 가두고 외부를 코팅하여 캡슐화 시키는 기술이 이용될 수 있다 [9-11]. 일반적으로 광범위하게 사용되고 있는 코팅 캡슐화 공정은 분무건조방법으로서, 코팅 물질을 수화시킨 후 대상물질을 분산시켜 그 혼합물을 고온의 chamber내로 분무하는 방법으로 주로 향미성분이나 오일을 캡슐화 하는데 사용된다 [9]. 분무건조 방법은 물을 용매로 사용하여 잔존하는 용매에 대한 염려가 없으나 chamber의 온도가 100~180°C 정도가 되어 열에 약한 물질은 피복과정에서 분해의 우려가 있다. 이를 보완하기 위하여 에탄올을 건조 매체로 하여 50°C 이하에서 건조하는 방법도 알려져 있다 [10]. 이밖에 suspension process, extrusion 등의 공정이 있으며, 캡슐화 공정은 핵심물질의 성질과 코팅물질의 구조적 특징, 물리 화학적 특성 등을 고려하여야 성공적으로 달성될 수 있다 [11].

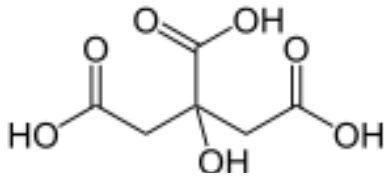


Fig. 1. Chemical structure of citric acid ($C_6H_8O_7$).

본 연구는 신맛이 요구되는 식품에 일반적으로 첨가되는 구연산의 산미 기능과 물성을 향상시키기 위하여 정제 대두유 (purified soybean oil)와 카나우바왁스 (carnauba wax) 등의 식물성 소재를 이용하여 구연산 분말을 유동공기로 유동시키면서 일정한 유동흐름을 만들고 코팅물질인 정제대두유나 왁스 등을 충분히 예열시켜 녹인 후 분무노즐을 통하여 분사시켜 높은 수율을 얻을 수 있는 구연산 코팅 (코팅율 95% 이상) 제조공정을 개발하였다. 제조된 코팅구연산 (coated citric acid)을 식품에 적용시켰을 때 최종제품에서 본 식품의 물성을 변화시키지 않고 전체적인 제형이 조화를 잘 이루었으며, 제품이 입에서 녹을 시점에서 자극적이지 않은 신맛을 최대 방출하는 특징을 기대할 수 있다. 코팅 구연산은 껌, 제과 외에도 다양한 식품산업 및 향장산업에 적용 가능할 수 있을 것으로 사료된다.

재료 및 방법

시약

본 실험에서 사용된 시약은 모두 고순도급으로서 코팅구연산 함량 분석에 0.1 N NaOH, 에탄올에 녹인 phenolphthalein을 사용하였다. 용액을 제조하기위해서 3차 증류수가 사용되었으며, citric acid, 정제대두유 혹은 정제가공유지 등은 식품급을 롯데쇼핑에서 구입하여 사용하였다. 카나우바왁스

는 독일의 Roepel사 제품을 사용하였다. 기타 코팅공정에 사용한 원료는 식품급을 사용하였다.

사용장비

본 실험에서는 산업용 코팅제조기 (G.R Engineering, 한국, 200 kg)를 사용하여 구연산을 코팅하였다 (Fig. 2(a)). 모든 코팅공정은 컴퓨터로 제어되어 제조공정의 재연성을 높였다 (Fig. 2(b)). 코팅구연산의 표면 분석에 사용된 scanning electron microscope (SEM)은 FE-SEM (HITACHI S-4100)으로 1 keV의 acceleration voltage를 사용했고 Pt-Pd 코팅을 하였다.

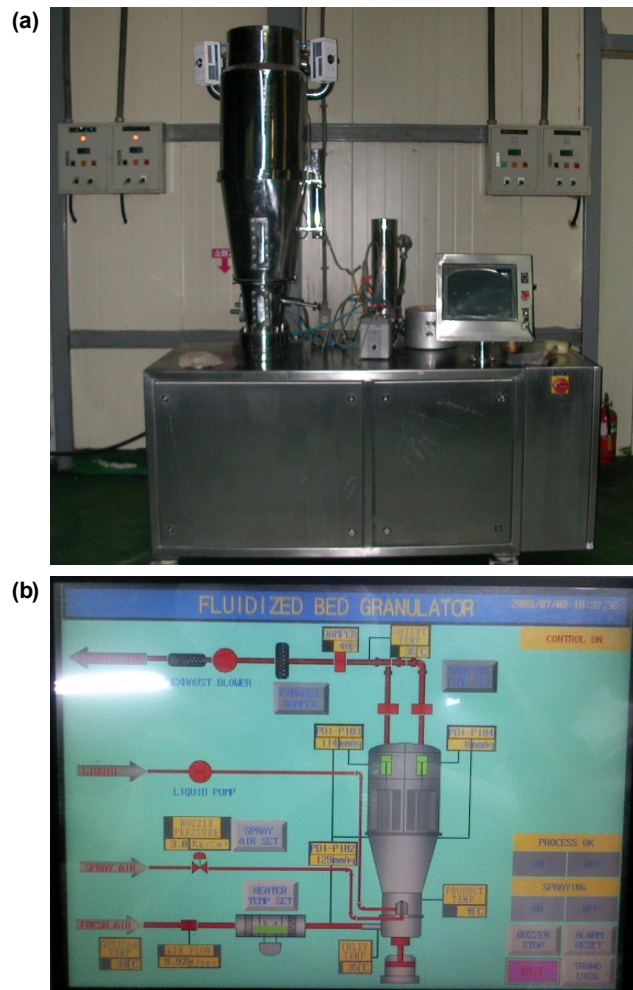


Fig. 2. Fluidized bed-type coating apparatus (granulator) used in this study (a) and the control monitor of coating process (b).

구연산 코팅 방법

무수구연산 분말과 전체 중량의 1%-4%의 제 3인산칼슘을 혼합한 다음 우선 80 메쉬 필터로 체별하여 이 필터를

통과한 혼합원료를 선별하였다. 준비된 구연산 혼합물은 코팅 전에 유동층 혼합으로 구연산 혼합물의 미립자를 공기 중에 분산시켰다. 대두로부터 정제 가공한 유지인 정제 가공유지 또는 카나우바왁스를 전체중량의 20%-40%로 약 100°C내외에서 완전히 용해시켜 80 메쉬 스크린필터로 여과하여 코팅용 유지를 준비하였다. 압축공기를 전-냉각 (pre-cooling) 및 냉각하고 1 µm 및 0.1 µm의 마이크로필터를 이용하여 순차적으로 여과한 다음, 여과한 압축공기를 90°C에서 가열하여 코팅제 이송용 2중 튜브로 이동시켰다. 위에 준비한 식물성 유지를 이송용 2중 튜브에 주입하여 이송용 압축공기에 의해 구연산 혼합물이 있는 쪽으로 이송시켰다. 이때 구연산 혼합물은 유동층 혼합을 통해 구연산 혼합물의 미립자가 공기 중에 분산되어 부유상태로 유지하게 하여, 이송용 2중 튜브를 통하여 이송된 유지에 의해 코팅되도록 하였다. 이때 코팅 수율은 아래 기술한 구연산 함량 측정방법으로 3회 측정하여 평균과 표준편차로 나타내었다. 코팅한 구연산 혼합물은 약 60°C-40°C의 온도에서 냉각하고, 80 메쉬 필터를 통하여 다시 코팅구연산의 크기를 균일하게 체별하였다. 체별한 코팅구연산은 마그네틱 여과기를 통과시켜 금속 이물질을 제거하고, 검사를 통하여 구연산의 함량이 총 중량에 대하여 70 wt% 내외인지 확인하였다.

구연산 함량 측정

코팅하기전 무수구연산 분말을 1 g을 정취하여 증류수 100 mL에 녹여 용액을 제조한다. 이 용액 10 mL를 취하여 삼각플라스크에 옮기고 이 용액에 페놀프타레인 지시약을 가한 후 0.1 N NaOH 용액으로 적정하여 0.1 N NaOH의 factor (F)를 아래의 식으로 계산하였다.

$$F = \text{시료 (mg)} / 6.404 \times 10 \times \text{적정부피 (mL)}$$

미코팅 구연산 함량의 측정은, 우선 코팅구연산 1.0 g을 정취하여 증류수 100 mL에 녹인 후 코팅구연산과 미코팅 구연산을 분리하기위해 여과지 (Toyo No. 5B)로 거른다. 여과지의 잔류물을 증류수로 여러 번 씻어 코팅 구연산을 거르고 미코팅된 구연산용액의 부피를 칭량하고 이 용액을 20 mL 칭량하여 지시약을 떨어뜨린 후 0.1 N NaOH로 적정하여 아래의 식으로 미코팅구연산 함량%를 계산하였다.

$$\text{미코팅 구연산 함량 \%} = 6.404 \times F \times \text{회석배수} \times \text{적정부피 (mL)} \times 100 / \text{시료 (mg)}$$

코팅된 구연산 함량의 측정은, 코팅구연산 1.0 g을 정취하여 끓는물 (90°C 이상) 50 mL에 녹인 후 방냉하여 오일을 경화시킨 후 여과지 (Toyo No. 5B)로 지방을 거른다. 여과지의 잔류물을 증류수로 여러 번 씻은 후 구연산용액의 부피를 칭량하고 이 용액을 20 mL 칭량하여 지시약을

떨어뜨린 후 0.1 N NaOH로 적정하여 아래의 식으로 코팅 구연산 함량%를 계산하였다.

$$\text{코팅구연산 함량 \%} = 6.404 \times F \times \text{회석배수} \times \text{적정부피 (mL)} \times 100 / \text{시료 (mg)} - \text{미코팅 구연산 함량 \%}$$

코팅구연산의 표면은 SEM을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 제안한 식물성 유지를 이용한 코팅구연산의 제조방법을 Fig. 3에 나타내었다. 이 공정은 1. 구연산 혼합물을 준비하는 단계, 2. 코팅제로서 식물성 유지를 준비하는 단계 및 3. 준비된 식물성유지로 구연산을 코팅하는 단계의 세부분으로 나눌 수 있다. 우선 구연산 혼합물을 준비하는 단계에서 코팅되는 구연산은 단독으로 사용될 수 있으나 케이킹 방지 및 유동성 효과를 높여 코팅에 유리하도록 제3인산칼슘을 코팅유지를 포함한 전체 중량에 대하여 1%-4%를 첨가하여 예비 실험한 결과, 1%에서는 분말이 뭉치는 경향을 보여 코팅의 효율이 떨어지며 3%이상에서는 유지의 맛이 강하여 핵심물질인 코팅구연산의 맛에 바람직하지 않은 영향을 주어 2%의 혼합이 가장 좋은 비율로 판단되어 이 비율의 구연산 혼합물을 80메쉬 필터로 체별한 후 코팅 전의 유동층 혼합으로 미립자를 chamber 내부로 분산시켰다.

다음 단계로 코팅용 식물성 유지를 준비하는 단계는 2종류의 식물성 유지를 코팅제로 사용하기 위하여 가공하는 공정으로 100-115°C에서 완전히 녹인 후 스크린필터를 통과시켜 여과한 후 압축공기로 냉각하는 과정을 거친다. 이때 사용한 식물성 유지는 정제가공유지와 카나우바 왁스이며, 여과 및 체별에 사용되는 스크린필터 및 메쉬필터는 80 메쉬를 사용하였다. 코팅에 사용된 식물성 유지의 함량은 전체 중량의 20%, 30%, 40%를 사용하여 예비 실험한 결과 20%에서는 코팅 효율이 5%이상 떨어지며, 40%이상에서는 코팅물질인 유지의 맛이 구연산의 맛에 영향을 주게 되어 적합지 않은 것으로 판단되어 본 실험에서는 30%를 택하여 코팅하였다.

이송용 압축공기는 식물성 유지를 이송하여 구연산 혼합물의 유동층 혼합물과의 코팅에 사용된다. 구연산 혼합물을 식물성 유지를 이용하여 효율적으로 코팅시키기 위하여 유동화공법을 사용하였다. 이때 분무속도와 시간을 조절함으로써 코팅물질의 두께를 변화시킬 수 있으며 사용목적에 따라 핵심물질의 함량 %의 조절이 가능하며, 코팅 후 혼합물의 냉각온도는 유지의 녹는점을 고려하여 60°C와 40°C에서 예비실험 한 결과 케이킹 발생율이 낮으며 냉각속도에 따른 코팅입자의 균일성이 가장 좋은 40°C를 택하였다.

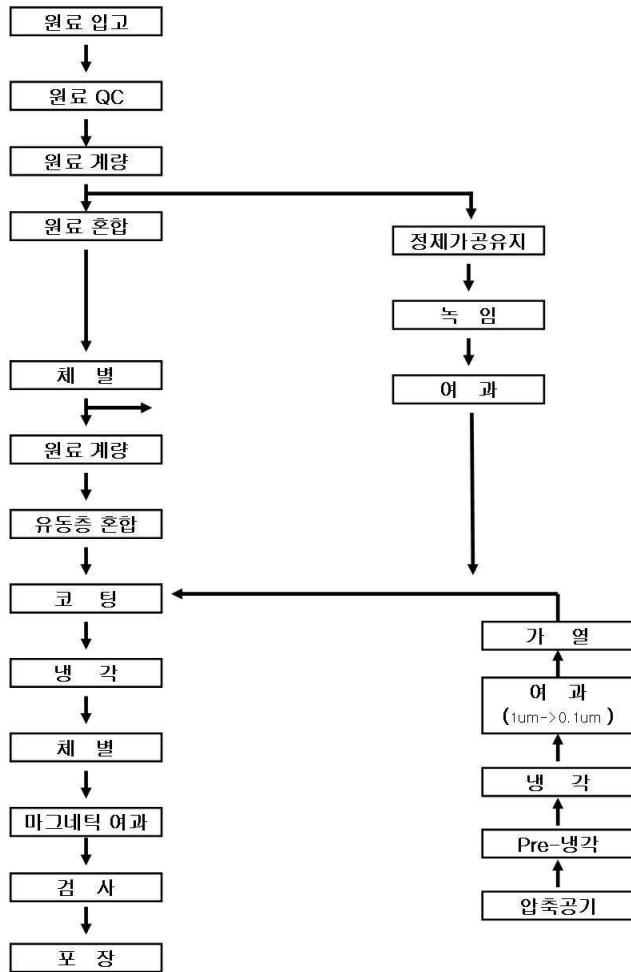


Fig. 3. Flow chart of citric acid coating process with vegetable oils.

코팅된 혼합물은 40°C로 냉각한 후 80 메쉬 필터로 체별하고, 체별한 코팅구연산 혼합물은 마그네틱 여과를 실시하여 금속 이물을 제거하였다. 이때 전체 투입 구연산의 양과 제조된 코팅구연산의 비율로 나타낸 코팅 수율을 측정하기 위해, 미코팅구연산 함량%와 코팅구연산 함량%를 각각 측정하였다. 3회 측정된 코팅 수율은 95.2 + 1.1%이었으며, 이는 향기성분을 포함한 불안정한 영양성분의 캡슐화에 관한 연구에 의하면 일반적으로 70%-90% 내외인 것과 비교하였을 때 [12,13] 본 연구에 의한 코팅구연산의 코팅수율은 매우 높은 것으로 사료된다. 전체 코팅된 제품의 함량중 구연산이 차지하는 함량은 70%내외로 분석되었으며, 구연산 함량은 앞에서 언급한 방법으로 유지의 양을 변화시켜 조절할 수 있다. 코팅구연산의 코팅 표면상태는 SEM을 이용하여 분석하였다. 10,000배로 확대된 SEM 사진으로 관찰한 미코팅된 구연산의 표면은 크리스털 형태의 입자로 표면이 거칠며 굴곡이 깊은 것으로 보였으며, 코팅 처리된 구연산 표면은 다소 매끄럽고 균일한 상태를 보이며 코팅 전과 뚜렷이 구별되어 코팅된 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 4).

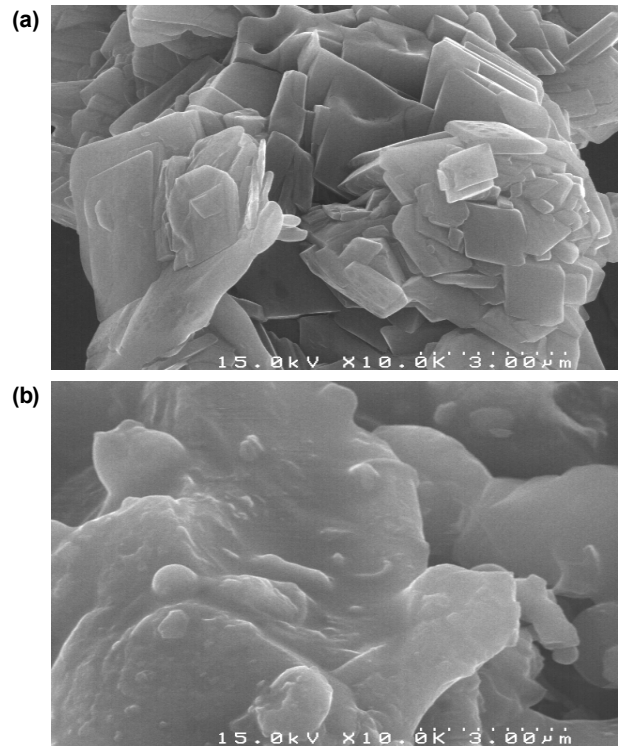


Fig. 4. Surface analysis of original citric acids (a) and carnauba wax-coated citric acids (b) using scanning electron microscope (X 10,000).

구연산은 과즙, 청량음료, 이노성 음료 또는 캔디, 껌 등에 산미증진제인 식품첨가제로 주로 사용되며, 그 외에도 산성제제 제조용 유기산 첨가제, 부식방지제, 살균 보조제 및 금속광택제 등에도 그 응용범위가 확대되고 있다. 그러나 구연산이 혼합물로 존재하여 다른 성분들과 직접 접촉하면 쉽게 반응하여 불쾌한 냄새나 변색을 유발하는 등 조직에 영향을 주기도 한다. 또한 산미 증진을 위하여 산을 직접 첨가할 경우 신맛이 강하여 다량의 당분을 첨가해야 하는 경우와 같이 기대한 효과를 만족시키기 어려운 경우도 있다. 이와 같이 식품첨가제로서 광범위한 사용에 걸림돌이 되는 성질을 개선시킬 수 있는 방법으로서 본 연구에서 제안된 코팅 방법으로 산의 외부를 피복시키면 수분과 빛과 같은 외부 환경으로부터 보호되어 보존기간이 길어지며, 액상의 혼합물로 존재할 때 다른 성분과 일정기간동안 격리시키는 효과로 여러 가지 부반응을 억제시킬 수 있고 신맛이 천천히 오래 지속되는 장점도 있다. 응용예로서 본 연구에서 개발된 공정으로 생산된 코팅구연산은 껌, 캔디 등 산미가 요구되는 가공식품에 투입 되었을 때 최종제품에서 식품 베이스의 물성을 변화시키지 않고 구연산 본래의 신맛을 감소시키며, 제품이 입에서 녹을 시점에서 자극적이지 않은 신맛을 서서히 방출 시키는 특징을 기대할 수 있다 (data not shown).

결론적으로 본 연구에서는 상기와 같은 장점을 가진 코팅 구연산의 제조공정을 확립하였으며, 개발된 공정방법은 구

연산뿐만 아니라 여러 가지 다른 유기산 코팅에도 적용될 수 있다. 특히 수분이나 산소에 의한 산화가 쉽게 일어나는 비타민C (ascorbic acid)에 대해서 현재 연구가 진행 중에 있다. 개발된 코팅제품들은 식품산업분야와 건강기능식품 및 향장품 원료로서 다양한 관련 산업분야에 적용함으로써, 고부가가치 제품으로 수입대체 및 해외수출 등 관련 산업 분야로의 파급효과가 클 것으로 기대된다.

요 약

신맛이 요구되는 식품에 일반적으로 첨가되는 구연산의 산미 기능과 첨가물로서 물성을 향상시키기 위하여 식물성 유지를 이용하여 코팅 수율이 95% 이상이며 코팅물질함량은 총 조성물 중 20~33% 내외인 코팅구연산 제조공정을 개발 하였다. 개발된 코팅구연산 (coated citric acid)은 식품에 투입 되었을 때 최종제품에서 본 식품의 물성을 변화시키지 않고 구연산 본래의 신맛을 감소시키며, 제품이 입에서 녹을 시점에서 자극적이지 않은 신맛을 서서히 방출 시키는 특징을 기대할 수 있다. 본 연구를 통하여 개발된 코팅 구연산은 식품산업 및 향장품 등 다양한 관련 산업분야 적용이 가능 함으로써, 고부가가치 제품으로 수입대체 및 해외수출 등 관련 산업 분야로의 파급효과가 클 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 친환경 바이오 소재 및 식품 지역혁신센터 (RIC) 2009년도 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

접수 : 2009년 10월 10일, 게재승인 : 2010년 4월 23일

REFERENCES

1. Johnson, J. D., J. G. Mehus, K. Tews, B. I. Milavetz, and D. O. Lambeth (1998) Genetic evidence for the expression of ATP- and GTP-specific succinyl-CoA synthetases in multicellular eucaryotes. *J. Biol. Chem.* 273: 27580-27586.
2. Barnes, S. J. and P. D. Weitzman (1986) Organization of citric acid cycle enzymes into a multienzyme cluster. *FEBS Lett.* 201: 267-270.
3. Jang, H. J., E. B. Jung, K. S. Seong, C. K. Han, and J. H. Jo (2006) Effect of anchovy treated with ethanol, citric acid and dietary calcium supplements on calcium metabolism in rats. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 35: 860-865.
4. Yoon, S. H. and Y. T. Moon (1999) Biochemical effect of dietary natural fruit juice in the patients with hypocitraturic calcium urolithiasis. *Korean J. Urol.* 40: 677-682.
5. Lee, J. H. and H. S. Yun (1999) Effects of temperature and pH on the production of citric acid from cheese whey by *Aspergillus niger*. *Korean J. Mycol.* 27: 383-385.
6. Lotfy, W. A., K. M. Ghanem, and E. R. El-Helow (2007) Citric acid production by a novel *Aspergillus niger* isolate: II. Optimization of process parameters through statistical experimental designs. *Bioresour. Technol.* 98: 3470-3477.
7. Ryu, S. H. (2008) Micro electrochemical machining of stainless steel using citric acid. *J. Korean Soc. Precision Eng.* 25: 134-140.
8. Jeong, J. H., P. S. Seo, S. H. Kong, S. W. Seo, M. K. Kim, J. Y. Lee, and S. S. Lee (2006) The biological treatment of soil washing water contaminated with heavy metal. *J. KSEE* 28: 1222-1227.
9. Cho, Y. H., D. S. Shin, and J. Park (2000) Optimization of emulsification and spray drying process of the microencapsulation of flavor compounds. *Korean J. Food Sci. Technol.* 32: 132-139.
10. Shahi, F. S. and X. Han (1993) Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 33: 501-521.
11. Cho, Y. H., D. S. Shin, and J. Park (1999) A study on wall materials for encapsulation. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1563-1569.
12. Hwang, S. H. (2006) Studies on the stability of liver oil by microcapsulation and fluidized bed micro-coating. Ph. D. Thesis. Catholic University of Daegu, Daegu, Korea.
13. Park, S. J. and K. S. Youn (2008) Shelf-life estimation and sorption characteristics of coated ascorbic acid by fluidized bed coating. *Korean J. Food Preserv.* 15: 332-339.