

유동층 코팅 처리한 Ascorbic acid의 흡습특성 및 저장기간 예측

박수정¹ · 윤광섭[†]

대구가톨릭대학교 외식식품산업학부, ¹(재)대구테크노파크 바이오산업지원센터

Shelf-life Estimation and Sorption Characteristics of Coated Ascorbic Acid by Fluidized Bed Coating

Su-Jung Park¹ and Kwang-Sup Youn[†]

Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

¹Daegu Technopark Bio Industry center, Daegu 704-801, Korea

Abstract

This study was performed to investigate the sorption characteristics and shelf-life of coated ascorbic acid. Stability of ascorbic acid, which oxidizes easily during storage and processing, was achieved by applying a fluidized bed coating using Zein-DP and HPMC-FCC as covering materials. The monolayer moisture content calculated using the GAB equation showed a higher level of significance than when calculated using the BET equation. The fit to the isotherm curve was in the order of Halsey, Caurne, Oswin and Khun. The equilibrium relative humidity prediction model was established in terms of time and water activity, it had higher significance. The stability of the coated ascorbic acid during storage was investigated in terms of radical-scavenging activity, which decreased with increasing time of storage and was more affected at higher storage temperatures. The quality reduction rate constant (k) was calculated by a first-order reaction rate. The reaction rate constant increased with increasing storage temperature. The shelf-life of Zein-DP-coated ascorbic acid was estimated to be 45.83 days at 20°C and 63.19 days at 10°C, and the shelf-life for HPMC-FCC-coated ascorbic acid was estimated to be 28.84 days at 20°C and 36.14 days at 10°C, the ascorbic acid was 24.52 days at 20°C and 27.22 days at 10°C, respectively. Therefore, the fluidized bed coating effectively increased the stability of ascorbic acid.

Key words : shelf-life, sorption, fluidized-bed, coating, ascorbic acid

서 론

Ascorbic acid는 야채나 과일에 존재하는 수용성 비타민으로서 체내에서 여러 가지 작용을 하여, 감기 예방 및 치료에 효과가 있으며 강력한 해독작용으로 체내의 독소를 분해시키고 collagen의 생합성을 촉진하여 튼튼한 뼈를 형성하도록 하는 효능이 있다. 결핍증으로는 괴혈병이 있으며 신장 결석과 방광 결석, 관절염, 근육통, 피로, 불임증 등의 원인이 된다고 알려져 있다(1). 최근 ascorbic acid가 강화된 주스나 소프트 드링크류, 그리고 제품의 유통기한을 연장시킬 목적으로 ascorbic acid를 첨가한 제품들이 나오고 있

으나(2,3) 이러한 ascorbic acid는 자체가 불안정하여(4) 가공단계에서 주성분이나 공존물질, 또는 환경요인인 금속이온, 산소, 빛 그리고 온도 등에 의해 쉽게 파괴되는 문제점이 있다(5). 따라서 가공단계 뿐만 아니라 유통 및 저장 단계에서의 제품 안정성을 위해 식품소재로서의 ascorbic acid의 안정성 향상이 요구된다.

유동층코팅기를 이용한 캡슐화기술은 식품이나 의약품의 미분체를 유동 공기에 의해 유동시키면서 일정하게 유동 흐름을 만들고 입자들이 충분히 예열되었을 때 분무 노즐을 통하여 원하는 물질의 용액을 분사시켜 입자들간에 liquid bridge를 형성하여 분무 물질을 입자 위에 코팅하는 기술이다. 이 때 노즐 분무 압력으로 코팅입자의 크기를 조절할 수 있고, 핵심물질의 물리화학적인 성질에 따라 특성이 다

[†]Corresponding author. E-mail : ksyoun@cu.ac.kr,
Phone : 82-53-850-3209, Fax : 82-53-850-3209

른 코팅분말을 얻을 수 있어 가공목적에 맞는 적절한 코팅제의 선택도 중요하다. 이러한 유동층코팅기술은 원료이송, 혼합, 연합, 과립, 건조, 코팅의 단위 공정을 통합한 시스템이라고 할 수 있으며(6) 핵심물질의 저장성 향상, 맛과 냄새의 masking, 그리고 핵심성분의 용출속도 조절 등이 가능하여 기능성 식품 분야에 도입 가능성이 큰 것으로 알려져 있다(7).

따라서 본 연구에서는 가공이나 저장 중 쉽게 산화하는 ascorbic acid의 안정성을 확보하기 위해 유동층 코팅기를 이용하여 유동층 코팅한 ascorbic acid 분말의 흡습 및 저장 특성을 조사하여 저장기간을 예측하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

Ascorbic acid는 L(+)-ascorbic acid(Kanto, 99.5%, USA)를 백색의 미세입자를 분쇄기(Waring blender, 31BL91, USA)로 분쇄하여 80-100 mesh인 것을 분급하여 사용하였다. 코팅물질로는 장용성 코팅제인 Zein-DP(풍림무약, 한국)와 위용성 코팅제인 HPMC-FCC(풍림무약, 한국)를 구입하여 사용하였으며, 80% ethanol에 Zein-DP는 8%, HPMC-FCC는 6% 농도로 용해시킨 뒤 여과하여 코팅액으로 조제하였다.

Ascorbic acid 유동층 코팅

유동층 코팅기(Mini Glatt 4, Glatt, Germany)를 이용하여 유동층 코팅 분말을 제조하였으며, 기기 운용조건은 코팅액의 분무 속도를 0.6 mL/min으로 하였고, 분무압력과 유동압력을 각각 1.60 bar, 0.40 bar로 하였으며 inlet temperature와 outlet temperature를 각각 70°C, 40±2°C로 하였다. 이때 ascorbic acid와 코팅액과의 혼합비는 1:3(w/w)로 하였다.

평형수분함량의 측정

코팅분말의 평형수분함량은 수분활성도 측정기(Thermoconstanter, TH200, Novasina, Swiss)로 측정하였다. 분말 0.2 g을 chamber 내에 담고 기기 내부의 수분활성도를 포화 염용액을 이용하여 0.11, 0.33, 0.53, 0.75, 0.90으로 유지시킨 후 20°C의 온도에서 주어진 수분활성도에 평형이 될 때까지 흡습시켜 평형수분함량을 구하였다.

단분자층 수분함량의 측정

단분자층 수분함량을 산출하기 위하여 다음 Brunauer-Emmett-Tellertler(BET)식과 Guggenheim-Anderson-Boer(GAB)식을 이용하였다.

$$\text{BET equation} \quad \frac{Aw}{m(1-Aw)} = \frac{1}{m_1C} + \frac{C-1}{m_1C} Aw$$

$$\text{GAB equation} \quad m = \frac{m_1 C k Aw}{(1 - kAw)(1 - kAw + CkAw)}$$

Aw : water activity

m : equilibrium moisture content

m₁ : monolayer moisture content

C, k : constants

등온흡습곡선 모델식의 적합도

등온흡습곡선 모델과의 적합도를 알아보기로 아래 식을 대상으로 적합성을 알아보았다.

$$\text{Bradley equation} \quad \ln \frac{1}{Aw} = K_2 K_1^M$$

$$\text{Kuhn equation} \quad M = \frac{a}{\ln Aw} + b$$

$$\text{Caurie equation} \quad \ln M = \ln A - rAw$$

$$\text{Halsey equation} \quad Aw = \exp(-a/M^n)$$

$$\text{Henderson equation} \quad 1 - Aw = \exp(-KM^n)$$

$$\text{Oswin equation} \quad M = a \left(\frac{Aw}{1-Aw} \right)^n$$

M : equilibrium moisture content(d.b. %)

Aw : water Activity

Other Alphabet : constants

또한, 등온흡습곡선 모델과 실험식과의 편차 P(%)는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - M_i^*|}{M_i}$$

M_i : experimental moisture content

M_i^{*} : moisture content on the curve representing isotherm equations

n : number of data point

평형상대습도 예측모델

Ascorbic acid의 유동층 코팅분말의 흡습 중 평형상대습도를 예측하기 위해 평형상대습도를 종속변수로 하고 시간과 수분활성도를 독립변수로 하여 최적 함수를 선정하여 예측모델을 수립하였다.

DPPH 소거능 측정

Ascorbic acid와 Zein-DP, HPMC-FCC로 코팅한 ascorbic acid 분말 0.5 g을 40°C, 60°C 및 80°C의 항온기에서 18일간 저장하면서 3일 간격으로 1,1-diphenyl-β-picryl-hydrazyl(DPPH)

소거능을 측정하였다. DPPH 소거능은 Blois의 방법(8)을 변형하여 분석하였다. 0.8 mM의 DPPH 용액을 만들어 대조구로 0.8 mM DPPH 용액 0.8 mL에 ethanol 2~3 mL를 첨가하고 10초간 진탕시킨 다음 10분간 방치하여 525 nm에서 흡광도를 측정하여 흡광도 값을 0.95~0.99 사이로 하였다. 실험구는 0.8 mM DPPH 용액 0.8 mL에 ethanol을 2~3 mL 첨가하고, 여기에 0.4 mL의 시료액을 넣고 10초간 진탕한 다음 10분간 방치한 후 spectrophotometer(UV1601, Shimadzu, Japan)를 이용하여 525 nm에서 흡광도를 측정하였다.

$$\text{Radical scavenging activity}(\%) = \left(1 - \frac{\text{시료흡광도}}{\text{대조구흡광도}}\right) \times 100$$

반응속도상수

Ascorbic acid, Zein-DP 코팅분말 그리고 HPMC-FCC 코팅분말의 DPPH 소거능의 변화에 따른 반응속도상수로 구하기 위하여 0차반응과 1차반응 속도식에 적용하여 직선의 기울기로부터 반응속도상수(k)를 구하였다(9).

$$\text{Zero order : } C = C_0 + kt$$

$$\text{First order : } C = C_0 \exp(-kt)$$

C : measurements at time t

C₀ : measurements at time t₀

k : rate constant

t : reaction time

반응속도상수 예측

저장 온도에 따라 구한 반응속도상수를 이용하여 10°C, 20°C, 30°C, 50°C, 70°C 구간에서의 반응속도상수를 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$

Ea : activation energy(cal/mol)

R : gas constant (1.986 cal/mol)

k₁, k₂ : reaction rate constant

T₁, T₂ : absolute reaction temperature (°K)

활성화에너지

Arrhenius식을 변형하여 얻어지는 직선의 기울기를 변형한 다음 식으로부터 반응속도의 활성화에너지를 구하였다(10).

$$K = Ae^{-Ea/RT}$$

A : Arrhenius constant

Ea : activation energy(cal/mol)

R : gas constant (1.986 cal/mol)

T : absolute reaction temperature (°K)

K : reaction rate constant

또한, 활성화에너지를 이용하여 다음 식에서 Q₁₀-value를 구하였다(11).

$$\ln Q_{10} = \frac{10Ea}{RT(T+10)}$$

$$Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

Q₁₀ : Q10-value

Ea : activation energy (cal/mol)

R : gas constant (1.986 cal/mol)

T : absolute reaction temperature (°K)

k : rate constant

결과 및 고찰

수분활성도에 따른 평형수분함량

수분활성도에 따른 평형수분함량을 측정하여 흡습 특성을 알아보았다. 80-100 mesh의 ascorbic acid 분말과 8% Zein-DP와 6% HPMC-FCC로 유동층 코팅한 ascorbic acid 분말이 평형에 도달하기까지의 수분활성도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 비교적 높은 수분활성도인 0.75, 0.90에서 평형에 도달하는 시간이 길어지고, 낮은 수분활성도에서는 비교적 단시간 내에 평형에 도달하였다. 또 높은 수분활성도에서 흡습 초기에 빠른 속도의 흡습이 이루어지다가 시간이 지남에 따라 완만한 경사를 보이면서 평형을 이루는데, 이는 일반적인 연구 결과(12,13)와 일치하였다.

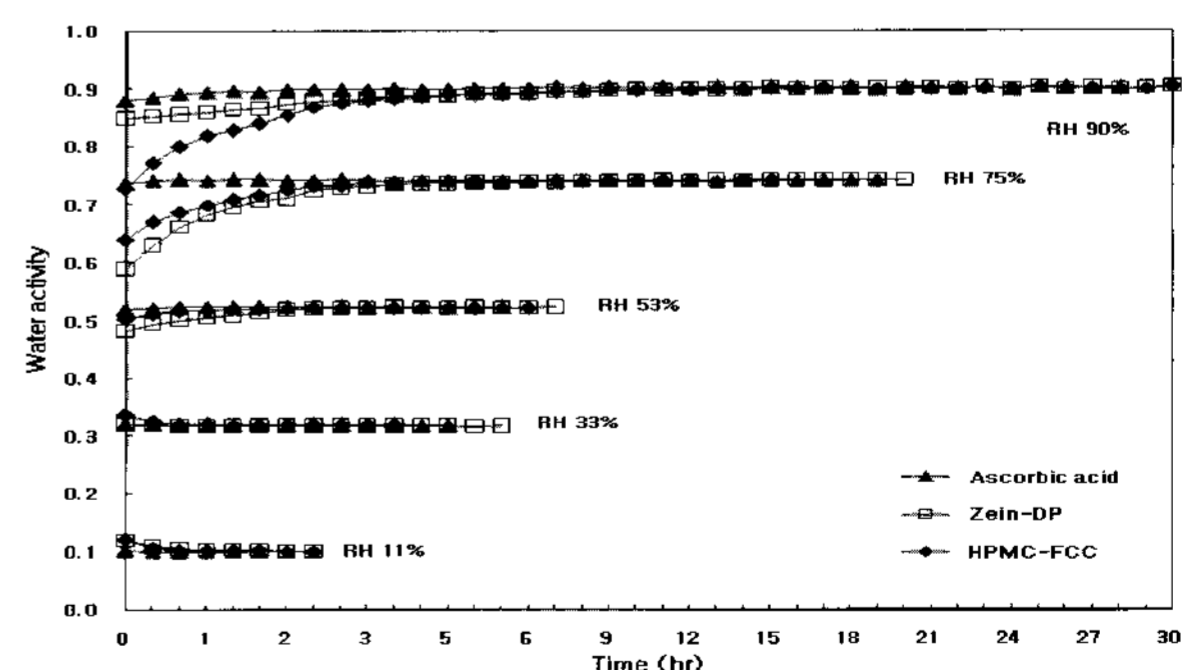


Fig. 1. Effect of various relative humidities on water activity of fluidized bed coated ascorbic acid powder by coating materials.

Ascorbic acid와 각기 다른 코팅제로 코팅한 코팅분말의 각 수분활성도에 따른 평형수분함량의 변화를 나타내는

등온흡습곡선은 Fig. 2에 나타내었다. Zein-DP와 HPMC-FCC로 코팅한 분말은 0.75이상의 수분활성도에서 높은 평형수분함량을 가지는 sigmoid 형태를 나타내는 반면에 ascorbic acid 분말의 평형수분함량은 수분활성도의 변화에 따라 거의 변화가 없었다. 이는 ascorbic acid 분말 자체가 단단하고 표면이 매끄러운 구조를 가져 흡습에 대단히 안정적인 것으로 판단된다.

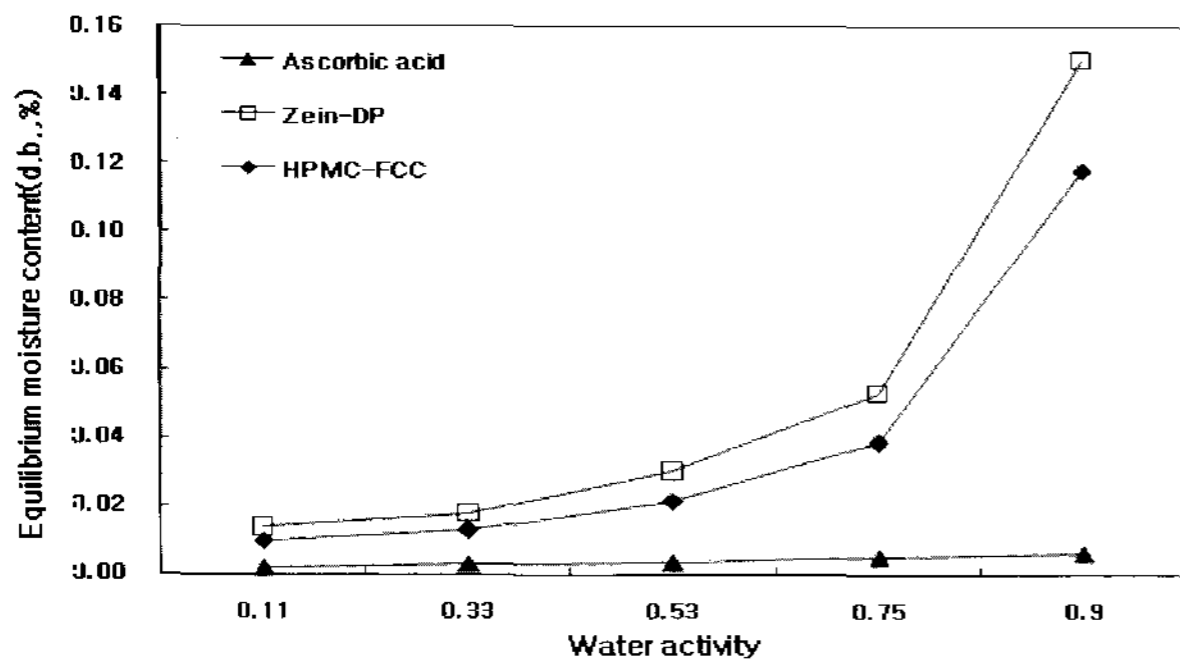


Fig. 2. Equilibrium moisture content of various humidities on water activity of fluidized bed coated ascorbic acid powder by coating materials.

Table 1. Regression coefficients and monolayer moisture content of fluidized bed coated ascorbic acid powder determined by BET and GAB equation

Samples	BET				GAB				
	C	m1	Sig F	R ²	C	k	m1	Sig F	R ²
Ascorbic acid	-4.159	0.001	0.051	0.770	-27.471	0.521	0.001	0.020	0.980
Zein-DP	19.617	0.014	0.001	0.982	13.172	0.858	0.003	0.007	0.993
HPMC-FCC	12.032	0.011	0.004	0.955	12.853	0.880	0.002	0.008	0.992

단분자층 수분함량

단분자층 수분함량은 물분자가 이온결합을 함으로써 극성결합을 형성하는 영역으로 분말식품의 저장안정성의 한계를 나타내는 것으로 알려져 있다(14). 단분자층 수분함량

을 구하기 위하여 BET식과 GAB식에 적용하여 얻은 계수 값을 Table 1에 나타내었다. BET식에 적용하였을 경우에 R²가 0.770~0.982로 만족할 만한 유의성을 얻을 수 없었으나 GAB식에 적용하였을 경우에 R²가 0.980~0.993으로 높은 유의성을 가졌으며 그 값은 0.009~0.020 g H₂O/g dry solid로 나타났다.

등온흡습곡선 모델식의 적합도

6개의 기존 모델식에 적용하여 등온흡습곡선 모델의 적합도를 알아본 결과를 Table 2에 나타내었다. Ascorbic acid 분말과 Zein-DP와 HPMC-FCC로 코팅한 유동층 코팅분말은 Caurie, Oswin, Kuhn 그리고 Halsey 모델의 R²가 0.90이상의 높은 적합도를 보였으며, 이러한 적합도의 차이는 식품 성분에 따라 차이가 난다고 알려져 있다(15). Ascorbic acid의 흡습특성을 해석하는데 있어, 높은 적합도를 보인 Caurie, Oswin, Kuhn 그리고 Halsey 모델식을 대상으로 실측치와 계산치의 편차를 Table 3에 나타내었다. 그 결과 Halsey 모델이 5.03%로 가장 낮은 편차를 보였다.

Table 3. Mean relative percent deviation(P) for the various absorption model of fluidized bed coated ascorbic acid powder

Samples	P [*] (%)			
	Oswin	Caurie	Halsey	Khun
Ascorbic acid	1.15	0.85	3.82	10.37
Zein-DP	9.76	10.18	5.34	3.53
HPMC-FCC	10.47	10.88	5.95	5.93
Average	7.13	7.30	5.03	6.61

평형상대습도 예측모델

Ascorbic acid 분말과 Zein-DP와 HPMC-FCC로 코팅한 ascorbic acid 분말의 흡습 중 평형상대습도를 예측하기 위하여 예측 모델식을 수립하였다. 수분활성도와 시간의 변화에 따라 평형상대습도의 변화를 알아본 결과 수분활성도는 일차함수, 시간은 Ln 함수가 가장 높은 적합도를 보였다.

Table 2. Regression and significance values for the absorption model of fluidized bed coated ascorbic acid powder

Coating materials	Caurie				Oswin				Khun			
	ln A	r	Sig.	R ²	ln A	n	Sig.	R ²	b	a	Sig.	R ²
Ascorbic acid	-6.328	1.357	0.001	0.988	-5.649	0.261	0.000	0.989	0.003	0.000	0.035	0.819
Zein-DP	-4.839	2.879	0.011	0.916	-3.399	0.557	0.009	0.927	0.005	-0.015	0.000	0.998
HPMC-FCC	-5.219	2.999	0.012	0.909	-3.720	0.581	0.009	0.922	0.002	-0.012	0.000	0.995
Coating materials	Halsey				Henderson				Bradley			
	ln A	n	Sig.	R ²	ln A	n	Sig.	R ²	ln k1	ln k2	Sig.	R ²
Ascorbic acid	-15.666	-2.681	0.003	0.961	14.501	2.660	0.001	0.983	-734.970	2.261	0.000	0.989
Zein-DP	-4.700	-1.228	0.001	0.979	3.283	1.117	0.028	0.842	-19.054	0.398	0.032	0.828
HPMC-FCC	-4.889	-1.173	0.002	0.977	3.444	1.064	0.030	0.835	-23.615	0.336	0.037	0.812

Table 4에서 보는 바와 같이 첫 번째 모델식은 유의성이 높은 수분활성도만을 독립변수로 하여 수립하였으며, 수분활성도와 시간의 두변수를 모두 이용한 모델식의 R²가 0.996~0.999로서 더 높은 적합도를 보였다. 따라서 수분활성도와 시간에 따른 ascorbic acid 코팅분말의 평형상대습도를 예측할 수 있을 것으로 생각된다.

는 ascorbic acid의 소거능이 가장 높았으나 저장말기에 이르러는 코팅한 분말보다 빠르게 소거능이 저하되는 것을 보아 유동층 코팅에 의한 소거능의 유지 효과를 확인할 수 있었다. 코팅제 종류에 따라서는 저장초기에는 HPMC-FCC 코팅분말의 소거능이 높았으나 저장 후기에는 오히려 Zein-DP가 높은 소거능을 유지하는 것으로 보아 Zein-DP가

Table 4. Linear regression parameter coefficients of the prediction model equations for moisture content with time and water activity of fluidized bed coated Ascorbic acid powder

Model	Independent Variables	Vitamin C			Zein-DP			HPMC-FCC		
		B	Std. Error	R ²	B	Std. Error	R ²	B	Std. Error	R ²
I	Constant	-1.384	0.125	0.999	-1.109	0.628	0.992	-0.191	0.812	0.994
	Aw	101.380	0.173		99.441	0.882		97.860	1.123	
II	Constant	-1.250	0.120	0.999	-0.189	0.446	0.996	1.579	0.527	0.998
	Aw	100.954	0.188		95.615	0.710		92.271	0.834	
	Ln(time)	0.136	0.032		1.342	0.125		1.816	0.146	

온도와 저장기간에 따른 DPPH 소거능 변화

Ascorbic acid와 유동층 코팅분말의 저장특성을 알아보기 위하여 40°C, 60°C 및 80°C의 온도에서 18일간 저장하면서 품질특성으로 DPPH 소거능을 측정 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Ascorbic acid, Zein-DP 코팅분말, 그리고 HPMC-FCC 코팅분말은 모두 40°C에서 높은 소거능을 보여 저장온도가 높을수록 소거능이 감소하는 경향이였다. 유 등(16)은 ascorbic acid의 경시변화를 저장온도 -9°C, 4°C, 30°C에서 보관하면서 관찰한 결과, 모든 저장조건에서 저장일수가 경과함에 따라 ascorbic acid 함량은 감소하였고 4°C에서 ascorbic acid 감소율이 가장 낮았다고 보고하였다. 이와 유사한 결과로 Park과 Kim(17)은 보관온도에 따른 신선초 생즙의 ascorbic acid의항산화능을 최대로 하기 위해서는 보관시간을 짧게 할수록 유리하다고 보고하였다. DPPH 소거능은 ascorbic acid 함량에 영향을 받으므로 높은 온도에서 저장할수록 ascorbic acid 함량이 더 많이 줄어들어 DPPH 소거능도 감소하였다고 판단된다. 또한 저장초기에

온도변화에 더 안정한 것으로 나타났다.

품질변화 속도상수 및 반응속도상수 예측

저장기간 동안 DPPH 소거능의 변화정도를 알아보기 위하여 온도구간별로 소거능의 변화를 0차 반응속도식과 1차 반응속도식에 상사시켜 저장 중 반응속도 상수(k)를 구하였다. Table 5에서 보는 바와 같이 0차 반응 보다는 1차 반응속도식이 더 높은 결정계수 값을 가져 ascorbic acid와 유동층 코팅분말의 저장중 DPPH 소거능의 변화정도를 1차 반응속도식에 따른 반응속도 상수값으로 나타내고자 하였다. 이는 오가피 추출액의 저장조건에 따른 이화학적 특성치의 변화를 1차 반응속도식으로 나타낸 Chung과 Youn(18)의 보고와 유사하였다. 1차 반응속도식에 따른 반응속도 상수는 40°C보다 80°C에서 더 높은 반응 속도상수를 가지는 것으로 나타났는데 이는 온도가 높을수록 DPPH 소거능이 빠르게 변하는 것을 나타낸다고 할 수 있다. 이는 품종별 고구마의 가열에 의한 조직변화에 대한 온도의존성을 조사

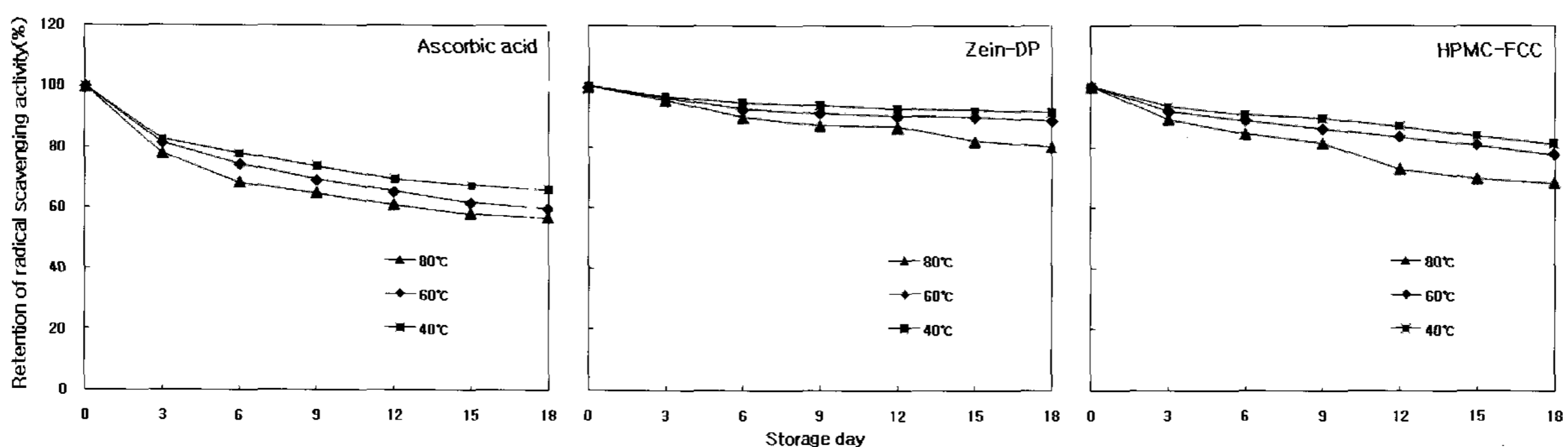


Fig. 3. Changes in radical scavenging activity retention of fluidized bed coated ascorbic acid powder by coating materials during storage.

한 결과 가열온도가 증가할수록 경도변화가 빠르게 진행하였다고 보고한 Lee와 Rhim(19)의 결과와 유사하였다. Ascorbic acid 뿐만 아니라 유동층 코팅 한 분말 모두 고온에서 높은 속도상수를 나타내어 고온에서 저장 시 소거능이 낮아진다는 결과와 동일한 결과를 보여주었다. 또한 본 저장실험에서 실시하지 않았던 온도구간인 10°C, 20°C, 30°C, 50°C 및 70°C에서의 반응속도상수를 구하기 위하여 활성화 에너지를 계산한 결과(Table 6), ascorbic acid가 1719.15 cal/mole, Zein-DP 코팅 분말이 5290.98 cal/mole, HPMC-FCC 코팅분말이 3712.51 cal/mole이었으며 ascorbic acid의 활성화 에너지가 가장 낮아 DPPH 소거능의 변화가 쉽게 일어난다는 사실을 확인할 수 있었다. 활성화 에너지를 이용하여 계산된 반응속도상수와 아울러 실험 구간인 40°C, 60°C, 80°C에서의 반응 속도상수를 Table 6에 나타내었다. Ascorbic acid 뿐만 아니라 Zein-DP와 HPMC-FCC로 코팅한 분말 모두 높은 온도에서 더 큰 반응 속도상수를 가지는 것으로 보아 품질의 변화가 빠르게 진행됨을 확인하였다.

Table 5. Regression equation and correlation in radical scavenging activity of fluidized bed coated ascorbic acid powder by coating material during storage

Reaction order	coating material	Temperature (°C)	Regression equation	Coefficient of determination
Zero order	Ascorbic acid	80	Y=-2.002X+84.368	0.807
		60	Y=-1.923X+86.930	0.870
		40	Y=-1.586X+87.452	0.842
	Zein-DP	80	Y=-0.676X+62.388	0.959
		60	Y=-0.365X+62.066	0.867
		40	Y=-0.272X+62.323	0.878
	HPMC-FCC	80	Y=-1.204X+67.512	0.955
		60	Y=-0.780X+67.908	0.951
		40	Y=-0.665X+68.436	0.959
First order	Ascorbic acid	80	Y=-0.0285X+4.4338	0.865
		60	Y=-0.0266X+4.4682	0.918
		40	Y=-0.0209X+4.4716	0.885
	Zein-DP	80	Y=-0.0119X+4.1355	0.967
		60	Y=-0.0061X+4.1283	0.877
		40	Y=-0.0045X+4.1324	0.887
	HPMC-FCC	80	Y=-0.021X+4.2184	0.969
		60	Y=-0.0127X+4.2203	0.966
		40	Y=-0.0106X+4.2276	0.969

저장기간 예측

각 온도에서의 반응속도상수를 이용하여 구한 Q₁₀-value를 Table 6에 나타내었다. Q₁₀-value는 온도가 10°C 변함에 따라 변화하는 반응속도상수를 나타내는 것으로서 이 값을 이용하여 온도별 유통기간을 예측할 수 있는데(20), ascorbic acid의 경우 1.0 부근으로 온도변화에 따라서는 품질변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 임의의 온도에서 ascorbic acid와 유동층 코팅한 분말의 저장기간을 예측하기 위하여 DPPH 소거능의 저장한계를 55%로 가정하여 설정하고 이에 따른 저장기간을 1차 반응속도식에 적용하여 구하고자 하였다. 80°C에서의 반응속도상수와 계수값을 이용하여 구한 ascorbic acid의 저장기간은 14.96일이었으며, Zein-DP 코팅의 경우에는 10.77일, HPMC-FCC 코팅의 경우는 10.05일로 계산되었다. 여기에 각 온도구간에서의 반

Table 6. Calculated and predicted reaction rate constant, storage period, activation energy and Q₁₀-value in radical scavenging activity of fluidized bed coated ascorbic acid powder by coating material during storage

Samples	Temperature (°C)	Reaction rate constant (k)	Storage period (days)	Activation energy (cal/mole)	Q ₁₀ -value			
Ascorbic acid	80	-0.029	14.96	1719.15	80~70°C : 1.074 70~60°C : 0.998 60~50°C : 1.084 50~40°C : 1.174 40~30°C : 1.096 30~20°C : 1.097 20~10°C : 1.110			
	70*	-0.027	16.07					
	60	-0.027	16.03					
	50*	-0.025	17.37					
	40	-0.021	20.40					
	30*	-0.019	22.35					
	20*	-0.017	24.52					
	10*	-0.016	27.22					
	Zein-DP	80	-0.012			10.77	5290.98	80~70°C : 1.246 70~60°C : 1.566 60~50°C : 1.281 50~40°C : 1.058 40~30°C : 1.324 30~20°C : 1.215 20~10°C : 1.379
		70*	-0.010			13.42		
60		-0.006	21.01					
50*		-0.005	26.92					
40		-0.005	28.48					
30*		-0.003	37.72					
20*		-0.003	45.83					
10*		-0.002	63.19					
HPMC-FCC		80	-0.021	10.05	3712.51	80~70°C : 1.167 70~60°C : 1.417 60~50°C : 1.190 50~40°C : 1.007 40~30°C : 1.218 30~20°C : 1.189 20~10°C : 1.253		
		70*	-0.018	11.73				
	60	-0.013	16.62					
	50*	-0.011	19.77					
	40	-0.011	19.91					
	30*	-0.009	24.25					
	20*	-0.007	28.84					
	10*	-0.006	36.14					

10*, 20*, 30*, 50*, 70* : Calculated reaction rate constant

응상수를 이용하여 구한 Q10-value를 적용하여 온도별 유통기간을 예측한 결과 ascorbic acid의 경우 60°C에서 16.03일, 40°C에서 20.40일, 20°C에서 24.52일, 10°C에서는 27.22일로 예측되었다. 반면 Zein-DP의 경우 DPPH 소거능을 50%로 유지하는 기간이 20°C에서 저장 시 45.83일, 10°C에서는 63.19일의 저장기간을 갖는 것으로 예측되었으며, HPMC-FCC로 코팅한 경우 20°C에서 28.84일, 10°C에서 36.14일로 나타나 코팅하지 않은 ascorbic acid 보다는 저장기간이 연장되었다. 그러나 Zein-DP로 코팅한 경우보다는 저장기간이 작은 것으로 나타나 저장안정성에 있어서는 Zein-DP 코팅이 가장 우수한 것으로 나타났다.

요 약

가공이나 저장 중 쉽게 산화하는 특성을 갖는 ascorbic acid의 안정성을 확보하기 위해 Zein-DP와 HPMC-FCC를 코팅제로 유동층 코팅을 실시하여 ascorbic acid의 저장기간을 예측하고자 하였다. 단분자층 수분함량은 BET식보다 GAB식이 높은 유의성을 나타내었으며, 등온흡습곡선은 ascorbic acid 분말을 제외한 유동층 코팅된 분말의 경우 sigmoid 형태를 나타내었다. 등온흡습곡선의 적합도는 Halsey, Caurie, Oswin, Kuhn 모델이 높은 적합도를 보였다. 평형상대습도 예측모델식은 시간과 수분활성도를 변수로 하여 모델식을 수립할 수 있었다. 유동층 코팅분말한 ascorbic acid의 DPPH 소거능 변화를 품질지표로 하여 온도와 저장기간에 따른 품질변화 특성을 알아본 결과, DPPH 소거능은 온도가 높을수록 더 큰 영향을 받고 저장기간이 길어질수록 감소하는 경향을 나타내었다. 저장말기에서는 ascorbic acid의 소거능이 유동층 코팅한 분말보다 더 빠르게 감소되는 것으로 보아 유동층 코팅으로 품질 변화를 막을수 있음을 확인하였다. 1차 반응속도식에 따라 반응속도상수를 구하여 10, 20, 30, 50 및 70°C에서의 반응속도상수를 예측한 결과 온도가 높을수록 높은 반응속도상수를 가져 품질변화가 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었다. DPPH 소거능이 50%를 유지하는 저장기간을 예측한 결과 Zein-DP로 코팅한 경우 20°C에서 45.83일, 10°C에서 63.19일이었고, HPMC-FCC로 코팅한 경우 20°C에서 28.84일, 10°C에서 36.14일로서, 코팅하지 않은 ascorbic acid보다 저장기간이 연장됨을 확인하였으며 Zein-DP로 코팅한 분말의 경우가 저장기간이 가장 연장될 수 있는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2006년 교육인적자원부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2006-521-F00061)

로 감사드립니다.

참고문헌

1. 木村修一, 小林修平(監修). (1991) 最新營養學(第 6版). 建帛社
2. Miller, D.M., Buettner, G.R. and Aust, S.D. (1990) Transition metals as catalysts of autooxidation reactions. *Free Radical Biol. Med.*, 8, 95-108
3. Aust, S.D., Morehouse, L.A. and Thomas, C.F. (1985) Role of metals in oxygen radical reactions. *Free Radical Biol. Med.*, 1, 3-25
4. Choi, W.S., Kim, Y.J., Jung, J.Y., Kim, T.J., Jung, B.M., Kim, E.R., Jung, H.K. and Chun, H.N. (2005) Chemistry /Analysis : Research for Selecting The Optimized ascorbic acid Analysis Method. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 37, 861-865
5. Choi, W.S., Kim, Y.J., Jung, J.Y., Kim, T.J., Jung, B.M., Kim, E.R., Jung, H.K. and Chun, H.N. (2005) Research for selecting the optimized ascorbic acid analysis method. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 37, 861-865
6. Kang, H.A. and Sin, M.G. (2004) Optimization of fluidized bed granulating conditions for powdered milk by response surface methodology. *J Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 33, 225-228
7. Dewettinck, K., Messens, W., Deroo, L. and Huyghebaert, A. (1999) Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gelatin and starch hydrolysate. *Lebensm.-Wisse. und-Technol.*, 32, 102-106
8. Blois, M.S. (1958) Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1199-1200
9. Lee, K.Y., Kim, H.S., Lee, H.G., Han, O. and Chang, U.J. (1997) Studies on the prediction of the shelf-life of Kochujang through the physicochemical and sensory analysis during storage. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 26, 588-594
10. Labuza, T.P. (1982) Shelf-life dating of foods. Food & Nutrition Press, Inc., Westport, Conn., USA., p.41-88
11. Lee, N.K., Yoon, J.Y. and Lee, S.R. (1995) Computation of Q10 value and shelf-life for canned and bottled orange juices. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 27, 748-752
12. Ko, J.W. (1998) Absorption characteristics of shiitake mushroom(*Lentinus edodes*) powder by different drying methods. Department of Food Science and technology Graduated School, Kyungpook National University
13. Shin, H.K. (2002) Absorption characteristics of ginger

- powder by different frying methods. The Graduate School, Catholic University of Daegu
14. 변유량. (1996) 식품공학. 지구문화사, 서울., p. 438
 15. Boquet, R., Chirife, J. and Iglesias, H.A. (1978) Equations for fitting water sorption isotherms of foods. J. Food Technol., 13, 319-329
 16. 유문균, 정지상, 전영신, 김소희, 이길응. (2002) 유통식품(영양보충용식품)중 수용성비타민의 안정성에 관한 연구(I)-비타민C- The annual report of KFDA, 6, 507-514
 17. Park, W.B. and Kim, D.S. (1995) Changes of contents of β - carotene and vitamin C and antioxidative activities of juice of angelica keiskei koidz stored at different conditions. Korean J. Food Sci. Technol., 27, 375-379
 18. Chung, H.S. and Youn, K.S. (2005) Changes of physicochemical characteristics of *Acanthopanax senticosus* extract during storage. Korean J. Food Preserv., 12, 204-208
 19. Lee, J.J. and Rhim, J.H. (2001) Determination of kinetic parameters for texture changes of sweet potatoes during heating. Korean J. Food Sci. Technol., 33, 66-71
 20. Lee, G.D., Kim, J.O., Kim, M.S. and Lee, K.P. (2006) The prediction of self-life on functional beverage. Korean J. Food Preserv., 13, 154-160

(접수 2008년 3월 23일, 채택 2008년 5월 9일)