

알코올모델용액을 이용한 여러 종류 활성탄의 휘발성화합물 흡착특성

박승국* · 이명수 · 김병호 · 김대옥

경희대학교 식품생명공학과

Characteristics of Volatile Compound Adsorption from Alcoholic Model Solution onto Various Activated Carbons

Seung-Kook Park*, Myung-Soo Lee, Byung-Ho Kim, and Dae-Ok Kim

Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University

Abstract

Ten commercial activated carbons (ACs) prepared from four different sources (bamboo, wood, peat, and coal) were evaluated for their adsorptive efficiency of six volatile compounds (isoamyl alcohol, hexanal, furfural, ethyl lactate, ethyl octanoate, 2-phenyl ethanol) which were dissolved in a 30% alcoholic model solution. These six volatile compounds are frequently found in alcoholic beverages and possibly contribute to physiological hangover due to their high concentrations. They are also generally regarded as off-flavor compounds at certain levels in alcoholic beverages such as whisky and vodka. Two hundred mL of 30% alcoholic solutions containing these six volatile compounds were treated with 0.2 g of ACs while stirring for 16 hr; the treated solutions were then measured for their adsorptive efficiencies (or removal efficiencies) by gas chromatographic analysis using two different sampling methods (direct liquid injection and headspace-solid phase microextraction). The adsorptive efficiencies of the ACs varied depending on the identity of the volatile compounds and the source material used for making the ACs. Ethyl octanoate, 2-phenyl ethanol, and hexanal were removed at high efficiencies (34-100%), whereas isoamyl alcohol, ethyl lactate, and furfural were removed at low efficiencies (5-13%). AC prepared from bamboo showed a high removal efficiency for isoamyl alcohol, aldehydes (hexanal and furfural), and 2-phenyl ethanol; these major fusel oils have been implicated as congeners responsible for alcohol hangover.

Key words: activated carbon, alcoholic beverages, volatile compounds, gas chromatography, alcohol hangover

서 론

활성탄(Activated Carbon: AC)은 무수한 미세기공으로 이루어진 무정형의 탄소 집합체로서 기공성은 넓은 표면적을 제공하여 뛰어난 물리적, 화학적 흡착 특성을 가지며, 기체상, 액체상, 또는 혼합조성에 선택적으로 작용하여 흡착, 탈취, 탈색, 정제회수, 촉매 등에 널리 사용하고 있다(Choi et al., 2001; Damrau & Goldberg, 1971; Jun et al., 2008; Noh et al., 2008; 2001; Park et al., 2005). 활성탄은 탄화된 야자껍질, 목재, 석탄계(갈탄, 무연탄, 역청탄) 등의 유기성 물질을 탄화하여 고정탄소를 얻고 생성된 기공을 환원용 기류의 회전로에서 900°C-1,100°C로 가열하여 활성화시켜 제조한다(Cho & Bak, 2004; Park et al.,

2005). 활성탄은 입자 크기에 따라 분말 활성탄과 입상 활성탄으로 분류되며 흡착속도는 입자크기에 반비례하여 큰 입자일수록 속도가 느리고 작은 입자일수록 속도가 빠르다. 활성탄의 기공들(특히 미세기공, 중기공)은 증기활성화와 화학적 활성화 과정 중에 형성되며 사용하는 재료에 따라 서로 다른 기공 구조를 갖는다(Park et al., 2005).

현재까지 다양한 종류의 활성탄이 주로 정수장의 수처리 공정에서 이취물질이나 유해물질을 제거하거나 실내공기 및 대기오염물질을 흡착이나 제거하는 데에 널리 사용되어지고 있다(Jun et al., 2008; Son et al., 2006). 그러나, 식품에서의 활성탄의 사용은 매우 제한적이며, 과일이나 채소의 표면에 묻어 있는 농약의 제거, 이취성분과 독성성분의 제거 등에 사용되어지고 있다고 보고하였다(Ha et al., 2003).

효모의 발효에 의해서 제조하는 알코올음료의 경우에 주로 알코올성분이 생성되나, 이외에도 많은 양의 휘발성물질이 생성되고 특히, amyl alcohol, furfural, aldehyde 등의 fusel oil 성분들은 숙취의 원인이 될 뿐만 아니라 술의 종류에 따라서 좋지 않은 냄새를 나게 한다(Damrau &

Corresponding author: Seung-Kook Park, Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin, 446-701, Korea
Tel: +82-31-201-2655; Fax: +82-31-204-8116
E-mail: skpark@khu.ac.kr
Received June 17, 2010; revised August 9, 2010; accepted August 11, 2010

Liddy, 1960; Damrau & Goldberg, 1971; Damaris et al., 2010; Rohsenow et al., 2010; Swift & Davidson, 1998). 위스키나 브랜디의 경우에도 증류를 마친 직후의 알코올에는 거칠고 좋지 않은 냄새가 나게 되며(Conner et al., 1994) 특히, 진 또는 보드카와 같이 맑고 투명한 술의 경우에는 소량의 휘발성화합물이라도 이취로 간주하므로 증류공정을 통해 이취물질을 제거하거나 또는 활성탄을 사용하여 이취 물질을 제거하는 공정을 거치게 된다(Berry, 1989). 위스키의 경우에도 이미 오래전부터 주요 휘발성 성분인 fusel oil, acetaldehyde, furfural 등 숙취의 원인물질들이 다량 존재할 경우에 활성탄을 사용하여 상당량 제거할 수 있다는 보고가 있다(Damrau et al., 1971). 최근에는 국내에서도 활성탄을 알코올발효과정에서 생성되는 숙취원인물질과 좋지 않은 냄새성분을 제거하는 데에 사용하고 있다. 이와 같이 활성탄이 알코올음료의 이취 및 숙취원인물질의 정제에 널리 사용되고 있으나, 여러 가지 활성탄의 종류에 따른 이취물질과 숙취원인물질의 제거효과에 대한 체계적인 연구보고는 없는 실정이다. 본 연구에서는 알코올음료의 제조과정에서 생성되는 대표적인 휘발성화합물을 30% 표준알코올용액에 용해한 후에 상업적으로 사용되어지고 있는 10가지 활성탄에 대한 휘발성화합물의 제거효율 및 흡착특성, 그리고 활성탄처리 후에 남아 있는 휘발성화합물의 휘발특성을 기체크로마토그래프와 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석하여 평가하였다.

재료 및 방법

표준알코올용액의 제조

HPLC급(99.9% 순도)의 에탄올(Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, USA)에 18M Ω 의 전도도를 갖는 HPLC급 초순수물(aquaMax-Ultra 370, Younglin Instrument, Anyang, Korea)을 사용하여 30% 알코올수용액을 만든 후, 알코올음료에서 종종 발견되며 숙취 및 이취의 원인이 되는 여섯 가지 종류의 대표적인 휘발성화합물을 30% 알코올용액에 용해하여 모델용액을 제조하였다. 여섯 종류의 휘발성화합물의 농도는, isoamyl alcohol(40.3 μ g/mL), hexanal(40.8 μ g/mL), ethyl lactate(51.6 μ g/mL), furfural(57.2 μ g/mL), ethyl octanoate(43.5 μ g/mL), 2-phenyl ethanol(50.3 μ g/mL) 이었다.

휘발성성분의 흡착

250 mL 비이커에 200 mL의 30% 알코올모델용액과 0.2 g의 활성탄을 넣은 후 알루미늄 호일로 씌워 밀봉한 후에 교반속도가 디지털로 표시되는 자석식교반기(IKA, RCT basic, Staufen, Germany)를 사용하여 실온(24°C)에서 16시간 동안 200 rpm으로 교반하였다. 활성탄의 휘발성화합물 제거효율을 측정하기 위하여 활성탄을 넣지 않은 30% 알코올모델용액을 대조군으로 사용하였다. 10종류의 활성탄은

시중에서 구입하였거나 제공 받았으며 활성탄의 재료, 활성화방법, 그리고 특성은 Table 2에 나타나 있다. 흡착실험은 3회 반복하였다.

GC 및 GC-MS분석

Direct liquid injection: 알코올모델용액에 존재하는 휘발성성분이 활성탄처리 후에 흡착에 의해서 제거된 효율을 확인하기 위하여 시료용액을 직접 GC에 주입하여 각각의 성분을 분석하였다(Tamon & Okazaki, 1996). GC는 Perkin-Elmer Clarus 600 Autosystem(Shelton, CT, USA)을 사용하였고, GC분석은 모델용액 1 μ L를 주입하여 분석하였으며 split ratio는 50:1이었다. 분리용 컬럼은 DB-Wax (30 m \times 0.53 mm ID, 0.25 μ m film thickness)이었으며, 주입구와 FID의 온도는 250°C이었다. 오븐의 온도는 초기 45°C에서 3분간 유지하고 분당 20°C로 230°C까지 승온하고 5분간 유지시켰다. 각 흡착처리시료는 최소 3회 이상 반복 분석하였다.

Headspace SPME, GC/GC-MS분석: 활성탄 처리 후에 시료용기의 headspace에 기체상으로 존재하는 휘발성 성분을 분석하기 위하여 headspace solid phase microextraction (HS-SPME)방법을 사용하였으며, 흡착 fiber는 StableFlex (DVB/Carboxen/PDMS, 50/30 μ m, Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 사용하였다. SPME용 16 mL vial에 시료용액 2.5 mL와 초순수물(aquaMax-Ultra 370, Younglin Instrument, Anyang, Korea) 2.5 mL를 넣고 Teflon으로 코팅된 septum이 부착된 마개로 막았다. Headspace vial 내부의 휘발성성분이 충분히 평형상태에 도달하도록 실온(24°C)에서 최소 1시간 동안 방치한 후에 교반속도가 디지털로 표시되는 자석교반기(IKA RCT, Staufen, Germany)를 사용하여 25°C에서 30분 동안 흡착시킨 후에 GC-FID(Agilent 6890N, Palo Alto, CA, USA)와 GC-MS(Agilent 7890A GC-5975C inert MSD, Palo Alto, CA, USA)로 분석하였다. GC-FID 분석시의 분리용 컬럼은 HP-5(30 m \times 0.32 mm ID, 0.25 μ m film thickness)이었으며, 초기 오븐의 온도는 40°C서 3분간 유지하고 분당 10°C로 230°C까지 승온하여 5분간 유지하였다. 각 시료의 분석은 최소 3회 이상 실시하였다. 분리된 화합물의 동정은 GC-MS로 하였으며 표준물질과도 비교하여 성분을 확인하였다. GC-MS에 사용한 분리용 컬럼은 HP-5ms(30 m \times 0.25 mm ID, 0.25 μ m film thickness)이며 온도조건은 초기 오븐의 온도는 40°C에서 4분간 유지하고 분당 5°C로 230°C까지 승온하여 5분간 유지하였다. 분석은 3회 이상 반복하였다.

분석결과와 통계처리

모든 분석결과는 3회 이상 반복하여 평균과 표준편차를 구했으며, SAS 통계프로그램(v.8, Cary, NC, USA)을 사용하여 95% 신뢰구간($\alpha = 0.05$)에서 처리시료간의 유의차를

Table 1. Properties of six volatile compounds dissolved in a 30% alcoholic model solution

Compounds	Symbol	F. W.	B. P.(°C)	Manufacturers (all from USA)
Isoamyl alcohol	IAA	88.15	130.5	Sigma
Hexanal	HEX	100.16	131.0	Aldrich
Ethyl lactate (ELT)	ELT	118.13	154.0	Sigma
Furfural	FUR	96.08	162.0	Merck
Ethyl octanoate	EOT	172.26	206-208	Aldrich
2-Phenyl ethanol	2PE	122.16	219-221	Fluka

검정하였다. 활성탄의 종류에 따른 휘발성화합물과의 상관관계를 확인하기 위하여 Unscrambler program(v.9.8, CAMO Process AS, Oslo, Norway)을 사용하여 principal component analysis(PCA)를 실시하였다.

결과 및 고찰

6종의 휘발성화합물의 특성

30%의 알코올모델용액에 첨가한 6종류의 휘발성화합물(Table 1)은 알코올 발효과정에서 효모에 의해 생성이 되거나, 또는 알코올음료의 제조 과정에서 발견되는 화합물을 기준으로 선정하였으며, 이중 isoamyl alcohol은 알코올발효에서 생성되는 대표적인 성분으로서 증류주나 위스키에서 독특한 냄새를 내게 하는 무색의 액체로서 furfural, acetaldehyde와 함께 fusel oil의 주성분으로서 잘 알려져 있다(Damrau & Goldberg, 1971). 위스키의 경우에 적당량의 fusel oil은 “spicy”, “hot” 또는 “solvent-like”의 향기 특성이 있으나, 과량일 경우에는 오히려 이취로 취급하며 또한, 맑고 깨끗한 알코올음료인 보드카에 소량의 fusel oil이 존재하는 경우에도 불량으로 간주하고 있다. 알코올 발효 과정에서 생성되는 acetaldehyde는 과량섭취 시에 숙취의 원인이 되는 화합물로 알려져 있으나, 비점이 21°C로서 실온보다도 낮으므로 실험과정에서 활성탄에 의한 흡착되기보다는, 휘발에 의한 손실가능성 때문에, 비점이 비교적 높아 안정한 휘발성화합물인 hexanal(bp. 131°C)을 사용하였다. 또한, 알코올발효 시에 효모는 많은 양의 ethyl ester를 생성한다. Ethyl ester는 사과나 파인애플 등의 과실향을 내

는 중요한 향기물질로서 탄소수가 4, 6, 8 등 짝수의 지방산과 에탄올의 ester 결합으로 생성된다. 본 실험에서는 알코올발효에서 과량으로 생성되는 ethyl octanoate와 와인과 과일에 소량으로 존재하며, 낮은 농도에서 “buttery”와 “coconut”과 같은 “creamy” 한 향기특성을 갖으나 높은 농도에서는 이취를 내거나 또는 세균에 의한 오염으로 볼 수 있는 ethyl lactate를 사용하였다(Cantagrel 1989). 2-Phenyl ethanol은 아미노산인 phenyl alanine이 Ehrlich 경로에 의해 생성되며, phenyl ring구조를 가진 매우 중요한 장미꽃향기특성의 방향족화합물로서 알콜음료에 널리 존재한다(Fukuda et al., 1990). 이상과 같은 6가지의 휘발성화합물은 알코올발효과정 또는 알코올음료의 제조과정에서 발생하는 물질이거나 화학적으로 유사한 특성을 가지므로 본 실험에 사용하였다.

활성탄의 휘발성화합물제거 효율

30% 모델알코올용액에 첨가한 6종의 휘발성화합물을 10종류의 활성탄으로 처리한 후에 처리한 용액 1 μL를 GC 주입구에 직접 주입하여 분석하였다. 활성탄을 첨가하지 않은 알코올모델용액을 대조구로 하여 분석한 각 화합물의 GC peak면적과, 활성탄을 첨가하여 처리한 시료의 GC분석 결과를 비교하여 6가지 휘발성화합물의 제거효율을 계산한 결과는 Table 3에 나타나 있다. 6가지 화합물에 대해서 평균제거율이 높은 순서는 ethyl octanoate>hexanal>2-phenyl ethanol>>furfural>ethyl lactate>isoamyl alcohol순이었다. 활성탄은 친수성보다는 소수성의 화합물을 더 잘 흡착하므로(Herry et al., 2001), 탄소수가 많아서 소수성인

Table 2. Activated carbons used in this study

Activated carbons	A	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	C-4	D	E	F
Activation method	S ¹⁾	P ²⁾	S	S	S	P	P	P	S	S
Surface area(BET) (m ² /g)	1,329	1,400	-	1,100	1,050	-	-	1,050	1,000	-
Micropore volume (mL/g)	0.68	0.2-0.5	- ³⁾	0.1-0.5	0.06-0.2	-	-	0.45-0.8	0.1-0.5	-
Average pore diameter(Å)	20.3	0.2-5.0	-	0.2-5.0	0.25-5.0	-	-	0.2-5.0	0.2-5.0	
Product origin	D ⁴⁾	E ⁵⁾	J ⁶⁾	E	E	U ⁷⁾	U	D	E	J
Raw materials	Bamboo	Wood			Peat			Coal	Peat	Wood
Types					Powder				Granular	

¹⁾ Activated by steam; ²⁾ Activated by phosphoric acid; ³⁾ Data not available; ⁴⁾ domestic; ⁵⁾ Europe; ⁶⁾ Japan; ⁷⁾ USA

Table 3. The percent removal efficiencies of the ten activated carbons for six volatile compounds which were spiked into 30% alcoholic solutions

Activated carbons	Isoamyl alcohol	Hexanal	Ethyl lactate	Ethyl octanoate	Furfural	2-Phenyl ethanol
A	7.2±2.4 ^a	46.6±5.6 ^a	21.0±3.5 ^a	100.0±0.0	16.5±3.4 ^a	46.7±2.8 ^{ab}
B-1	4.3±2.9 ^{bc}	21.8±3.3 ^f	8.7±2.8 ^{cd}	100.0±0.0	8.5±3.4 ^{cd}	16.9±3.7 ^e
B-2	4.4±2.8 ^{bc}	40.3±2.7 ^b	8.9±1.9 ^{cd}	100.0±0.0	15.2±2.9 ^a	48.1±1.5 ^a
C-1	3.3±2.2 ^c	37.9±3.5 ^{bc}	7.1±4.6 ^c	100.0±0.0	17.6±3.6 ^a	44.6±2.3 ^{bc}
C-2	3.5±1.5 ^c	29.1±6.3 ^{de}	5.8±3.8 ^{cd}	100.0±0.0	15.9±4.6 ^a	25.3±4.7 ^d
C-3	5.8±2.5 ^{ab}	25.3±5.2 ^{ef}	6.4±2.7 ^{de}	100.0±0.0	7.7±3.3 ^d	19.1±3.9 ^e
C-4	4.6±3.8 ^{bc}	30.1±6.2 ^d	3.9±1.9 ^e	100.0±0.0	16.2±4.5 ^a	23.5±4.9 ^d
D	4.0±2.4 ^{bc}	28.1±2.1 ^{de}	4.6±2.6 ^{cd}	100.0±0.0	10.4±2.3 ^{bc}	25.2±1.3 ^d
E	5.0±2.2 ^{bc}	34.4±1.7 ^c	4.2±1.2 ^e	100.0±0.0	11.0±4.2 ^{bc}	41.6±2.1 ^c
F	5.7±3.1 ^{ab}	44.9±4.5 ^a	13.5±3.5 ^b	100.0±0.0	11.8±4.4 ^b	44.0±4.2 ^{bc}
Average	5.3±2.9	33.9±4.1	8.4±2.9	100.0±0.0	13.1±3.7	33.5±3.1

Values are mean±SD.

Different letters within the same column are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

ethyl octanoate는 100% 제거되었으며, 벤젠고리에 알코올이 결합된 2-phenyl ethanol은 친수성의 alcohol 때문에 33.5% 정도가 제거되었다. Aldehyde인 hexanal과 furfural은 각각 33.9%와 13.1%의 제거율을 보였다. Hexanal과 furfural은 같은 aldehyde계이지만 제거율에 차이가 많은 것은 furfural이 30% 알코올모델용액에 더 잘 용해가 되므로, hexanal보다는 활성탄에 덜 흡착이 된다고 추정된다(Conner et al., 1994). 마찬가지로, 30% 알코올모델용액의 극성에 가까운 화합물이거나 친수성에 가까운 화합물인 ethyl lactate나 isoamyl alcohol의 제거율은 각각 8.4와 5.3%로서 제거율이 매우 낮은 것으로 보아 이들 화합물들이 소수성의 활성탄에 흡착되기보다는 알코올용액에 존재하기가 쉽다는 것을 알 수 있다(Conner et al., 1994; Grant & Higuchi, 1990).

활성탄의 종류에 따른 제거율은 대나무활성탄인 A가 isoamly alcohol, hexanal, ethyl lactate, furfural, 2-phenyl ethanol등 대부분의 휘발성화합물에 대한 제거효율이 유의

적으로 높았으며($p < 0.05$), 특히, 알코올용액에서 숙취원인 물질로 알려진 fusel oil의 주성분인 isoamyl alcohol, 2-phenyl ethanol, furfural 뿐만 아니라, 나머지 2가지 휘발성 화합물인 ethyl lactate와 hexanal에 대한 제거율도 다른 활성탄보다도 높았다.

활성탄이 유기화합물을 흡착하는 효율은 활성화방법과 원료재질의 물리화학적 특성에 따라 다르다(Bak et al., 2005; Herry et al., 2001; Ra et al., 2008; Tamon & Okazaki, 1996). 그러나, 활성탄이 높은 흡착력을 갖기 위해서는 무엇보다도 잘 발달된 세공부피와 넓은 표면적을 가져야 하며, 대나무로 만든 활성탄은 다른 소재로 만든 활성탄보다도 월등히 넓은 표면적을 가지므로 흡착력이 매우 높은 것으로 보고되었다(Bak et al., 2005; Cho & Bak, 2004; Herry et al., 2001; C₆₀ Bamboo, 2010). 본 실험에 사용한 대나무활성탄의 경우에도 다른 활성탄보다도 높은 표면적(1,329 m²/g)을 가지므로 흡착효율이 우수한 것으로 추정할 수 있다. 그러나, 표면적의 크기만으로 흡착율을 설

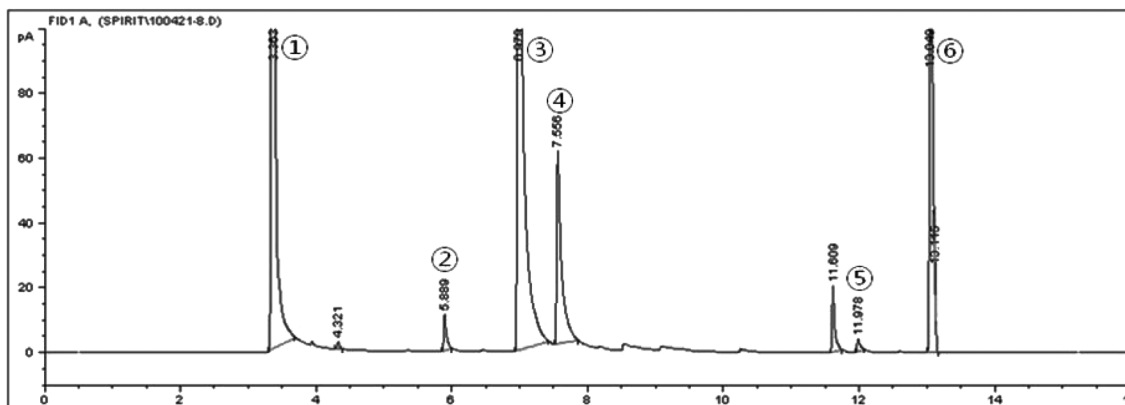


Fig. 1. A typical GC trace from the HS-SPME analysis of the alcoholic model solution treated with activated bamboo carbon (1, ethanol; 2, isoamyl alcohol; 3, hexanal; 4, furfural; 5, 2-phenyl ethanol; 6, ethyl octanoate).

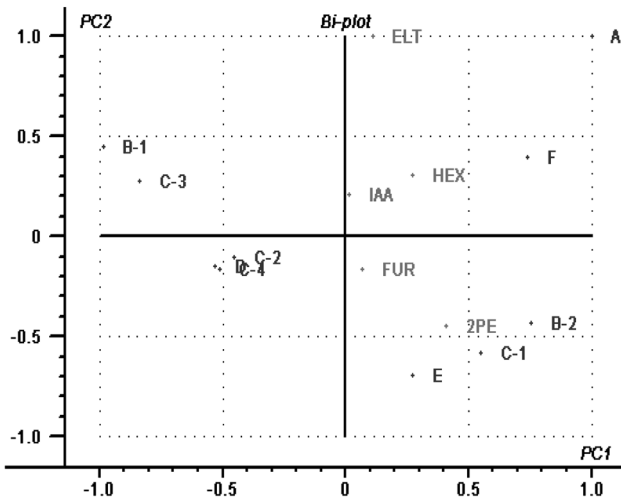


Fig. 2. Principal component (PC) loading and score plot (Bi-plot) of the removal efficiencies which were calculated from the direct liquid injection of GC for 30% alcoholic model solutions which were treated with ten different activated carbons. (IAA, isoamyl alcohol; HEX, hexanal; FUR, furfural; ELT, ethyl lactate; 2PE, 2-phenyl ethanol).

명하기 어려운 예는 활성탄시료 B-1으로서 대나무활성탄의 표면적보다 넓음에도 불구하고 흡착률은 낮음을 볼 수 있다. 즉, 활성탄의 흡착효율은 표면적뿐만 아니라, 기공의 부피, 평균 기공의 크기 등 물리적인 특성 이외에도, 표면의 산, 알칼리 특성등 화학적 성질에 따라서 다르다고 볼 수 있다(Tamon & Okazaki, 1996). 대나무 활성탄 다음으로 제거효율이 좋은 활성탄은 목재활성탄인 F 이었으며, 가장 제거효율이 낮은 활성탄은 B-1 과 C-3 이었다(Table 3).

10가지 모든 활성탄에 의해서 100% 제거된 ethyl octanoate를 제외한 나머지 5가지 휘발성화합물과 10가지 활성탄의 제거효율을 이용하여 주성분 분석(PCA)을 실시한 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 제 1 주성분과 제 2 주

성분은 각각 전체 데이터 변동의 85%와 10%를 기여하여 함께 95%를 설명하였다. 제 1 주성분에서는 A, F, B-2, C-1, E가 양의 방향에 위치하므로 역시 양의 방향에 위치하고 있는 5종류의 휘발성화합물의 제거효율과 양의 상관관계가 있으며, 특히 제 1 주성분과 제 2 주성분 모두에서 양의 방향으로 가장 멀리 위치하고 있는 A가 5가지 휘발성화합물에 대한 제거효율과 상관관계가 높았다. 반면에, 음의 방향에 위치하고 있는 활성탄인 B-1, C-3, D, C-4, C-2등은 휘발성화합물들의 제거효율과 음의 방향으로 위치하고 있으므로 낮은 제거효율을 나타내었다.

HS-SPM분석에 의한 휘발성화합물의 분석

활성탄처리 후에 30% 알코올모델용액에 용해되어 남아 있는 6종류의 휘발성화합물들이 15 mL 용량의 SPME vial의 headspace에 얼마나 존재하는지를 확인하기 위하여, HS-SPME방법을 사용하여 알코올용액과 headspace의 기체가 평형상태에 도달하였을 때에 SPME fiber로써 흡착시켜 분석한 GC chromatogram은 Fig. 1에 있고, 각 휘발성성분의 GC peak면적에 대한 비교결과는 Table 4에 나타나 있다. GC peak면적의 값이 클수록 시료용기 내부의 headspace에 더 많은 휘발성 화합물이 존재하는 것을 의미하므로, 만일 좋지 않은 휘발성화합물의 peak면적이 클 경우에는 향기품질이 낮아진다고 볼 수 있다. 따라서, HS-SPME 분석결과로서 휘발된 화합물들이 향기 특성에 얼마나 영향을 미치는지를 확인하는 것이 가능하다. Table 3에서와 같이 direct liquid injection에서는 시료의 액상에 존재하는 휘발성화합물들을 있는 그대로 분석하였으므로 GC peak면적으로서 제거효율을 구할 수 있었다. 그러나, HS-SPME분석에서 표준알코올용액의 휘발도는 화합물의 농도뿐만 아니라 용액에 존재하는 다른 소수성 물질과의 상호작용에 의해서 영향을 받게 된다(Watts et al., 2003). 예를 들어, 알코올의 농도가 20% 이상인 용액에서 탄소수가

Table 4. GC peak areas from the HS-SPME analysis for six volatile compounds which were spiked into 30% alcoholic solutions followed by the treatment with ten different activated carbons

Activated carbons	Isoamyl alcohol	Hexanal	Furfural	Ethyl octanoate	2-Phenyl ethanol
A	32.1±2.0 ^a	1289.0±50.1 ^a	329.1±47.0 ^{bc}	866.2±209.2 ^d	17.9±3.6 ^{abc}
B-1	20.3±4.5 ^{cd}	970.5±176.7 ^c	324.2±59.7 ^{bc}	2803.8±525.5 ^a	19.4±5.3 ^{ab}
B-2	31.1±6.7 ^{ab}	1374.6±119.2 ^a	331.9±47.1 ^{bc}	715.3±67.9 ^d	12.8±2.5 ^c
C-1	30.9±0.5 ^{ab}	1308.1±126.3 ^a	308.5±28.9 ^c	931.1±150.8 ^d	16.7±1.1 ^{bc}
C-2	20.6±0.4 ^{cd}	956.4±66.3 ^c	309.2±46.3 ^c	2410.7±141.3 ^{ab}	23.2±1.3 ^a
C-3	18.8±4.7 ^d	902.0±186.3 ^c	330.2±18.2 ^{bc}	2963.2±669.4 ^a	21.2±4.1 ^{ab}
C-4	18.8±2.3 ^d	874.3±69.3 ^c	324.4±6.7 ^{bc}	2968.9±345.3 ^a	22.6±4.6 ^a
D	23.4±1.9 ^{cd}	1040.9±81.3 ^{bc}	351.9±36.9 ^{ab}	1879.1±415.7 ^{bc}	22.8±2.5 ^a
E	27.5±1.9 ^b	1197.4±84.7 ^{ab}	329.6±35.9 ^{bc}	1240.4±327.4 ^{cd}	21.0±7.1 ^{ab}
F	32.1±2.4 ^a	1220.2±28.4 ^{ab}	372.6±39.6 ^a	763.5±163.9 ^d	18.9±4.5 ^{ab}

Values are mean±SD.

Different letters within the same column are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

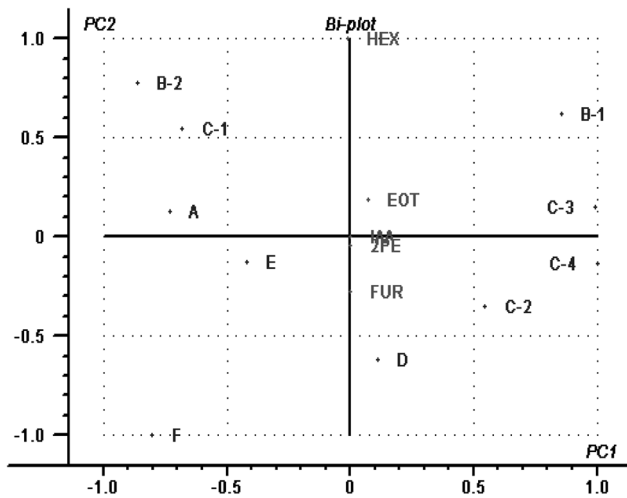


Fig. 3. Principal component (PC) loading and score plot (Bi-plot) of the HS-SPME analysis for 30% alcoholic model solutions which were treated with ten different activated carbons. (IAA, isoamyl alcohol; HEX, hexanal; FUR, furfural; EOT, ethyl octanoate; 2PE, 2-phenyl ethanol). (PC1 explains close to 100%).

많은 지방산의 ester결합부분은 알코올과 결합한다고 알려져 있다(Conner et al., 1998; Conner et al., 1994). HS-SPME분석에서는 ethyl lactate는 검출이 되지 않은 것으로 보아 전혀 휘발이 되지 않았다고 볼 수 있다(Conner et al., 1994). Headspace에 존재하는 휘발성 성분 중에서 ethyl octanoate와 hexanal의 peak면적이 크며 isoamyl alcohol과 2-phenyl ethanol의 peak면적은 매우 적었다. Isoamyl alcohol의 경우에 활성탄 A와 F로 처리한 시료에서 유의적으로 차이를 보였으며($p < 0.05$), C-3, C-4가 낮은 값으로 나타났다. Table 4의 결과를 주성분분석(PCA)을 실시한 결과, 제 1 주성분만으로도 전체데이터 변동의 99.6%를 설명할 수 있었다(Fig. 3). 실험에 사용한 6가지 휘발성화합물 중에서 검출이 안 된 ethyl lactate를 제외한 5종의 휘발성 성분들은 제 1 주성분의 중앙부분에 위치하고 있으며, 양의 방향에 위치한 B-1, C-3, C-4, C-2, D 등은 음의 방향에 위치하고 있는 B-2, C-1, A, E, F 보다 headspace에 휘발성성분들이 많음을 나타내고 있다. 특히, 양의 방향에 위치한 시료에서 중심으로부터 멀리 위치하고 있는 B-1>C-3>C-4>C-2>D의 순서대로 headspace에 존재하는 휘발성성분의 농도와 양의 상관관계가 있으며, 반대로 음의 방향에 위치한 B-2>C-1>A>E>F의 순서로 휘발성성분의 농도와 음의 상관관계가 있음을 낮음을 나타낸다. 이러한 결과는 Fig. 2에서의 보여준 제거효율과도 상관관계가 있음을 보여주고 있다. 즉, A, F, B-2, C-1과 같이 제거효율이 높은 활성탄시료의 경우에 headspace에 존재하는 휘발성화합물의 농도가 낮다는 사실을 잘 보여주고 있으며, 반대로 제거효율이 낮은 활성탄인 B-1, C-3, C-4, C-2는 headspace에 휘

발된 농도가 높으므로 GC 면적이 넓어 제 1 주성분에서 양의 방향에 위치하고 있음을 보여주고 있다(Fig. 3).

요 약

4가지 서로 다른 소재(대나무, 목재, 피탄, 석탄)로 제조된 10가지 활성탄에 대해서, 30% 알코올모델용액에 용해되어 있는 6가지 휘발성화합물(isoamyl alcohol, hexanal, furfural, ethyl lactate, ethyl octanoate, 2-phenyl ethanol)의 흡착효율을 평가하였다. 이들 6가지 휘발성화합물은 알코올음료에서 종종 발견되며, 농도가 높을 경우에는 숙취의 원인이 될 뿐만이 아니라 위스키나 보드카와 같은 술에서 이취의 원인물질이 되기도 한다. 6가지 휘발성화합물이 용해되어 있는 30% 알코올모델용액 200 mL에 0.2 g의 활성탄을 넣고 16시간 일정한 속도로 교반한 후에 처리된 용액을 2가지 시료처리방법(direct liquid injection and headspace-solid phase microextraction)을 이용 GC분석을 수행하여 활성탄의 제거효율을 구하였다. 활성탄의 제거효율은 휘발성화합물의 종류와 활성탄제조 소재에 따라 차이가 있었으며, ethyl octanoate, 2-phenyl ethanol, hexanal에 대한 제거율은 34-100%로 높은 편이나, isoamyl alcohol, ethyl lactate, furfural의 제거율은 5-13%로 비교적 낮은 편이었다. 활성탄의 종류에 따른 제거율은 대나무활성탄인 A가 isoamyl alcohol, hexanal, ethyl lactate, furfural 등 대부분의 휘발성화합물에 대해서 유의적으로 높았으며($p < 0.05$), 특히 알코올음료에서 숙취와 이취물질이며 fusel oil의 주성분인 isoamyl alcohol, aldehydes (hexanal, furfural), 2-phenyl ethanol에 대한 흡착효율이 높은 것으로 확인되었다.

참고문헌

- Bak YC, Cho KJ, Choi JH. 2005. Production and CO₂ adsorption characteristics of activated carbon from bamboo by CO₂ activation method. Korean Chem. Eng. Res. 43: 146-152.
- Berry, DR. 1989. Manipulation of flavour production by yeast : physiological and genetic approaches. In: Distilled beverage flavours. Piggott JR & Paterson A (eds), Ellis Horwood, Cambridge, England, pp. 299-307.
- Cantagrel, R. 1989. A scientific approach to quality control for Cognac spirits. In: Distilled beverage flavour-recent developments. Piggott JR & Paterson A (eds). Ellis Horwood, Chichester, England, pp. 117-132.
- Cho KJ, Bak YC. 2004. Production of activated carbon from Bamboo by gas activation method. Ener. Eng. J. 13: 166-172.
- Choi, JH, Lee HJ, Kim WJ, Park HG, Cho, JS, Heo JS. 2001. Adsorptive removal of 2-methylisoborneol and geosmin in raw water using activated carbon and zeolite. Korean J. Environ. Agric. 20: 244-251.
- Conner JM, Birkmyre L, Paterson A, Piggott JR. 1994. Interac-

- tions between ethyl esters and aroma compounds in model spirit solutions. *J. Agric. Food Chem.* 42: 2231-2243.
- Conner JM, Birkmyre L, Paterson A, Piggott JR. 1998. Headspace concentrations of ethyl esters at different alcoholic strength. *J. Sci. Food Agric.* 77: 121-126.
- C₆₀ Bamboo, http://www.c60bamboo.com/content/What_is_Bamboo_Charcoal.htm, Accessed June 1, 2010.
- Damaris JR, Howland J, Arnedt JT, Almeida AB, Greece J, Minsky S, Kempler CS, Sales S. 2010. Intoxication with Bourbon versus Vodka: effects on hangover, sleep, and next-day neurocognitive performance in young adults. *Alcoholism: Clin. Exper. Res.* 34: 1-10.
- Damrau F, Goldberg AH. 1971. Adsorption of Whisky congeners by activated charcoal. *Southwestern Medicine.* 52: 179-182.
- Damrau F, Liddy E. 1960. Hangover and whisky congeners comparison of whisky with vodka. *J. National Med. Assn.* 52: 262-265.
- Fukuda K, Watanabe M, Asano K, Ueda H, Ohta S. 1990. Breeding of brewing yeast producing a large amount of phenylethyl alcohol and phenylethyl acetate. *Agric. Biol. Chem.* 54: 269-271.
- Grant DR & Higuchi T. 1990. *The solubility of organic compounds.* Wiley, New York, USA.
- Ha SD, Shim SK, Lee CO, Lee JO. 2003. Trends in R&D and functionality of activated charcoal. *Food Sci. Ind.* 36: 99-105.
- Herry C, Baudu M, RAveau D. 2001. Estimation of the influence of structural elements of activated carbons on the energetic components of adsorption. *Carbon.* 39: 1879-1889.
- Jun HB, Na KJ, Seo TK, Park SM. 2008. Removal of taste and odor by powdered activated carbon adsorption and air stripping. *J. Kor. Soc. Water and Wastewater.* 22: 455-460.
- Noh SY, Kim KH, Choi JH, Han SD, Kil IS, Kim DH, Rhee YW. Adsorption characteristics of VOCs in activated carbon beds. *J. Korean Soc. Atmospheric Environ.* 24: 455-469.
- Park YC, Cho KJ, Choi JH. 2005. Production and CO₂ adsorption characteristics of activated carbon from bamboo by CO₂ activation method. *Kor. Chem. Eng. Res.* 43: 146-152.
- Ra DG, Kim ES, Jo C, Jung SC, Lee GD. 2008. Comparison of Methylene Blue Adsorption by Activated Carbones. *J. Kor. Soc. of Environ. Tech.* 9: 75-79.
- Rohsenow DJ, Howland J, Arnedt JT, Almeida AB, Greece J, Minsky S, Kempler CS, Sales S. 2010. Intoxication with Bourbon versus Vodka: effects on hangover, sleep, and next-day neurocognitive performance in young adults. *Alcohol Clin. Exp. Res.* 34: 1-10.
- Son MS, Kim SD, Woo KJ, Park HJ, Seo MC, Lee SH, Ryu SK. 2006. Adsorption characteristics of three-components volatile organic compounds on activated carbonaceous adsorbents. *Korean Chem. Eng. Res.* 44: 669-675.
- Swift R, Davidson D. 1998. Alcohol hangover. *Alcohol Health & Research World.* 22: 54-60.
- Tamon H & Okazaki M. 1996. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics. *Carbon.* 34: 741-746.
- Watts VA, Butzke C, Boulton RB. 2003. Study of aged Cognac using solid-phase microextraction and partial least-squares regression. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7738-7742.