

감귤류 펙틴 용액의 리올로지 특성

황재관

한국식품개발연구원

Rheological Properties of Citrus Pectin Solutions

Jae-Kwan Hwang

Korea Food Research Institute

Abstract

The steady shear and small amplitude oscillatory dynamic rheological properties of citrus pectin ($[\eta]=3.75$ dL/g) were characterized for a wide range of pectin concentrations ($\sim 6\%$). The typical power-law flow was observed above 2.0% concentration, and the shear rate dependence of viscosity increased with pectin concentration. The transition from dilute to concentrated regime, determined from the double logarithmic plot of $\eta_{sp,0}$ vs $C[\eta]$, occurred at a critical coil overlap parameter $C^*[\eta] \approx 4.0$, at which $\eta_{sp,0}$ corresponded to approximately 10.0. The slopes of $\eta_{sp,0}$ vs $C[\eta]$ at $C[\eta] < C^*[\eta]$ and $C[\eta] > C^*[\eta]$ were 1.1 and 4.5, respectively. The steady viscosity (η) displayed a good superposition at η/η_0 vs $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ relation with an exception of high concentration (6%), which arised from the significant deviation of flow behavior index (n values of $\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1}$) at high concentration. Dynamic measurements showed that the loss modulus (G'') was much higher than the storage modulus (G') for all concentrations studied, indicating predominant viscoelastic liquid-like behavior of pectin solutions. The frequency dependence of G' was higher than that of G'' at the same concentration, whose trend was more pronounced with decreasing pectin concentration. The shear viscosity (η) was almost identical to the complex viscosity (η^*) at low concentration, following the Cox-Merz rule, but they became increasingly different at high concentration.

Key words: citrus pectin, rheology, viscosity, viscoelasticity

서론

펙틴은 과채류 식물 조직의 1차 세포벽이나 중엽(middle lamellae)에서 발견되는 다당류의 일종으로서 식물 세포의 기계적 강도를 유지하거나 세포간의 결합에 관계한다^(1,2). 또한, 펙틴은 과채류의 숙성과정에서 조직의 강도, 응집성(cohesiveness) 및 이들 가공제품의 텍스처, 점조도(consistency) 등에 큰 영향을 미친다⁽³⁾. 상업적으로 펙틴은 주스 가공 부산물인 감귤류 껍질이나 사과박을 고온의 산용액(pH 1.5~2.5, 온도 80~100°C)으로 처리하여 추출된다⁽⁴⁾. 펙틴은 겔화제, 안정제, 점증제 등의 기능을 가지고 있어 잼, 젤리, 요구르트 등의 각종 가공식품에 광범위하게 사용되고 있으며⁽⁵⁾, 최근에는 지방대체재(fat substitute)로도 개발된 바 있다⁽⁶⁾.

펙틴의 주골격은 주로 D-galacturonic acid로 이루어져 있으며, 여기에 중간중간 일정한 간격을 두고 L-rhamnose가 균을 이루며 분포하고 있다. 즉, 펙틴의 주골격은

주로 D-galacturonic acid로 이루어진 galacturonan과 D-galacturonic acid와 L-rhamnose가 함께 존재하는 rhamnogalacturonan으로 구성되어 있다⁽¹⁾. 주골격의 D-galacturonic acid의 일부 carboxyl기는 메탄올과 ester를 형성하는데 그 정도를 나타내는 지표로서 에스테르화도(degree of esterification: DE)가 사용된다. DE는 펙틴의 겔 형성 및 리올로지 특성에 큰 영향을 미치는 중요한 요인으로서, 펙틴의 DE는 인위적으로 낮추지 않을 경우 대개 60~90%의 분포를 보인다⁽⁷⁾.

때때로, 펙틴은 구조적으로 단순한 직쇄형 생고분자(linear biopolymer)로서 간주되어 왔다. 그러나, 실제로 펙틴의 측쇄에는 D-galactose, L-arabinose, D-xylose, D-mannose, D-glucose 등으로 이루어진 다량의 중성당 성분 존재하고 있다⁽⁸⁾. 특히, D-galactose와 L-arabinose는 상당한 정도의 크기를 갖는 galactan, arabinan 혹은 arabinogalactan의 고분자 형태로 존재한다^(1,9). 펙틴의 중성당 함량은 식물의 종류나 추출방법에 따라 차이가 나지만 약 5~50%의 분포를 보인다⁽¹⁰⁾. 따라서 펙틴의 구조를 화학적 성분으로 분류하면 크게 D-galacturonic acid, methoxyl 및 중성당으로 이루어져 있으며, 반면에 위상학적인 관점(topological pointview)에서 보면 주골격과

Corresponding author: Jae-Kwan Hwang, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-ku, Songnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

중성당의 가지부분으로 이루어진 측쇄형 생고분자(branched biopolymer)로서 분류된다⁽¹⁰⁾.

식물 세포벽의 펙틴 가운데 수용성 성분은 식물의 종류나 숙성정도에 따라 차이가 나지만 약 10~40%에 이른다. 과채류를 착즙하는 과정에서 무기질, 비타민, 유기산 등의 저분자 성분과 함께 고분자 성분으로서 주로 수용성 펙틴이 함께 용출된다. 따라서 착즙액은 수용성 펙틴으로 인하여 상당한 점성을 갖으며, 또한 펙틴의 분자량, DE, 다른 성분과의 상호작용 등의 요인에 의하여 물성과 관능특성이 큰 영향을 받는다^(11,12). 식품의 물성은 가공공정의 측면에서 보면 이송, 여과, 농축, 막분리, 살균 등의 공정을 설계하는데 중요한 고려사항이 된다⁽¹³⁾. 수용성 식품체제 뿐만 아니라 토마토 페이스트 등과 같은 현탁액의 경우에도 수용성 펙틴의 함량 및 구조적 특징은 전체 페이스트의 리올로지, 가공특성 및 제품특성에 큰 영향을 미친다^(14,15). 따라서 수용성 펙틴성분의 리올로지 현상을 정확히 이해하는 것은 각종 과채류의 가공공정을 효율화하고 가공 제품의 관능특성을 향상시키는 데 매우 중요하다.

다당류의 리올로지 특성은 중합도(degree of polymerization), 분자량 분포, 전하량 및 분포, 측쇄의 크기와 분포, 분자의 유연성(flexibility) 등에 의하여 영향을 받는다⁽¹⁶⁾. 지금까지 문헌상에 나타난 펙틴에 대한 리올로지 특성은 주로 식물의 종류, 분자량 및 DE의 변화에 따른 고유점도나 제한된 농도 및 전단속도에서 겔보기 점도의 측정이 주를 이루고 있다. 고유점도는 분자의 크기나 유연성(flexibility)을 반영하는 중요한 리올로지 인자로서, 일반적으로 분자량이 클수록 고유점도가 높으며, 결과적으로 용액의 점도가 높아지는 것으로 알려져 있다^(16,17). 그러나 다당류의 리올로지 특성이 주로 발휘되는 고농도의 시스템에서는 이같은 일반적 이론이 실제와 크게 벗어나는 경우가 많다. 예를 들어 전분의 경우 분자량이 훨씬 적은 아밀로오스가 아밀로펙틴보다 훨씬 높은 고유점도를 주며, 측쇄형 고분자의 경우에는 고유점도가 직쇄형보다 낮아도 고농도에서는 측쇄간의 결합에 의하여 오히려 높은 전단점도를 나타내기도 한다⁽¹⁸⁾. 따라서 고분자의 리올로지 특성에 대한 정확한 정보는 일부 한정된 조건하에서의 측정으로 결론을 내리기는 어렵다.

감귤류 펙틴의 농도에 따른 리올로지 특성은 Lopes Da Silva 등⁽¹⁹⁾이 농도 1.51~3.30%에서 전단점도의 변화, 점도특성의 Cross 및 Carreau 리올로지 모델에의 적용성, zero-shear specific viscosity($\eta_{sp,0}$)와 coil overlap parameter($C[\eta]$)의 상관관계 등에 대하여 보고한 바 있다. 그러나 위의 연구는 상대적으로 제한된 농도범위(1.51~3.30%) 내에서 이루어져 감귤류 펙틴의 세부적인 리올로지 특성에 대한 정보의 제공은 부족하다. 본 연구에서는 농도범위를 고농도(~6%)까지 확대하여 감귤류 펙틴의 전단점도 및 점탄성에 대한 농도의존성을 측정하였다.

재료 및 방법

펙틴

감귤류 펙틴(Citrus pectins: Sigma Chemical Co.) 1% 용액 200 ml에 isopropanol 800 ml을 가하여 펙틴을 침전시킨 후 여과하여 침전물을 수거하였다. 이를 isopropanol과 acetone으로 씻은 후 상온에서 건조하였다. 건조된 펙틴을 증류수에 용해시켜 1% 용액으로 만든 뒤 10,000×g에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 동결건조하였다.

비점도 및 고유점도

일정량의 펙틴을 50 mM sodium acetate buffer(pH 4.5)에 넣고 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이를 0.45 μ m Millipore filter에서 여과한 후 10 ml의 펙틴용액을 Cannon-Fenske 모세점도관(size 50)에 넣고 25±0.1°C에서 점도를 측정하였다.

비점도(Specific viscosity: η_{sp})와 고유점도(intrinsic viscosity: $[\eta]$)는 각각 다음 식을 이용하여 결정하였다:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s) / \eta_s \quad (1)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (2)$$

여기서 η 는 용액의 점도, η_s 는 용매의 점도, C는 용액의 농도이다.

전단점도(Shear viscosity)

전단점도는 Rheometrics Fluids Spectrometer(Rheometrics Co., Piscataway, NJ, USA)를 이용하여 측정하였다. 이 때 원뿔각도(cone angle)가 0.0196 radian이고 반지름이 25 mm인 원뿔평판형(cone-and-plate type) geometry를 이용하였으며, 원뿔과 평판 사이의 간격은 50 μ m였다. 원뿔평판형의 경우 전단속도(shear rate: $\dot{\gamma}$)는 다음과 같이 유도된다⁽²⁰⁾:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (3)$$

여기서 ω 는 평판에 대한 원뿔의 각속도(angular velocity: rad/s)이고, α 는 원뿔각도(rad)이다.

전단점도는 전단응력(shear stress)에 대한 전단속도의 정의되며, 다음 식으로 나타낼 수 있다:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

여기서 η 는 전단점도(poise: g/cm s), τ 는 전단응력(dyne/cm²), $\dot{\gamma}$ 는 전단속도(1/sec)이다.

전단점도의 측정을 위해 일정량의 펙틴을 50 mM sodium acetate buffer(pH 4.5)에 넣고 상온에서 1시간 동안 교반한 후 30분 동안 실온에서 방치하여 교반과정에서 발생한 거품을 제거하였다. 사용된 시료의 양은 1 ml였

으며, 점도측정은 25°C에서 행하였다. 전단점도는 전단 속도의 함수로서 양대수 좌표(double logarithmic coordinates)에 나타내었다.

동적 점탄성(Dynamic viscoelasticity)

동적 점탄성의 측정법은 변형(strain)을 sin 함수로 준 다음 대응하는 응력(stress)을 측정하므로써 점탄성체의 리올로지 특성을 탄성과 점성으로 나누어 결정하는 방법이다. 즉, 변형이 다음 식으로 주어진다:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \tag{5}$$

여기서 ω 는 각진동수(angular frequency: rad/s)이다. 이 경우 응력도 같은 주파수로 진동하게 되는데, 점탄성체의 경우 응력과 변형 사이에 δ 만큼의 위상차가 생긴다. 즉,

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{6}$$

본 연구에서 측정한 리올로지 인자(parameter)는 저장 탄성률 G' (storage modulus: dyne/cm²), 손실탄성률 G'' (loss modulus: dyne/cm²) 및 복소점도 η^* (complex viscosity: poise)로서 각각 다음 식으로 구한다⁽²⁰⁾:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \tag{7}$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \tag{8}$$

$$\eta^* = \frac{[(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}}{\omega} \tag{9}$$

동적 점탄성은 위의 전단점도와 동일한 시료 조제방법과 장치를 이용하여 측정하였다. 선형 점탄성(linear viscoelasticity) 구간을 결정하기 위하여 G' , G'' , η^* 를 변형에 대하여 측정한 결과 변형 0.1~100% 범위에서 선형성을 보였다. 따라서 본 연구에서는 40%를 적정 변형으로 선정하여 동적 점탄성을 측정하였으며, G' , G'' , η^* 를 각진동수(ω)의 함수로서 양대수 좌표에 나타내었다.

결과 및 고찰

전단점도의 농도의존성

감귤류 펙틴 용액(2~6%)의 전단점도의 농도 의존성을 Fig. 1에 나타내었다. 우선 전체적인 점도특성을 살펴보면 낮은 전단속도에서 일정한 전단점도(zero-shear viscosity: η_0) 값을 갖는 뉴턴 흐름(Newtonian flow) 영역과, 상대적으로 높은 전단속도에서 점도가 전단속도의 증가에 따라 감소하는 지수법칙 흐름(power-law flow) 영역으로 구별되는데 이 같은 전단속도 의존성 점도를 겉보기 점도(apparent viscosity: η_a)라고 한다. 낮은 전단속도에서는 가해지는 변형에 의하여 분자간의 엉킴(entangle-

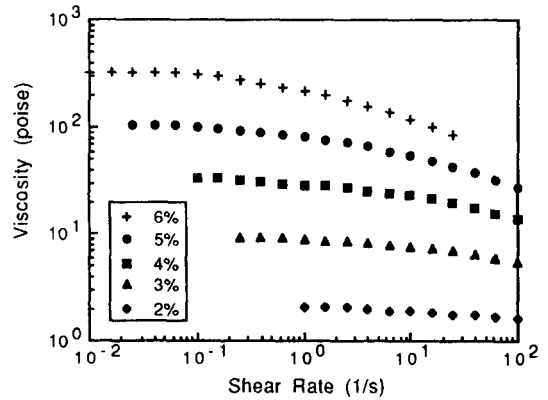


Fig. 1. The concentration dependence of steady shear viscosity of citrus pectin solutions

ments)이 파괴되는 속도와 엉킴이 새로이 생겨나는 속도가 거의 같아 전체적인 엉킴의 정도는 큰 변화가 없기 때문에 일정한 점도(η_0)를 유지하게 된다⁽²¹⁾. 즉, η_0 는 외부에서 가해주는 변형이 고분자 고유의 분자구조 체계를 거의 변화시키지 않는 범위 내에서 관찰되는 값으로서, 각종 고분자의 구조와 기능간의 상호관계를 연구하는 데 매우 중요한 인자이다^(18,21). 반면에 높은 전단속도에서는 엉킴의 파괴속도가 새로운 엉킴의 생성속도보다 훨씬 크므로 점도가 감소하게 된다⁽²¹⁾. 식품의 경우 관계적으로 겉보기 점도(η_a)에 의해 리올로지 특성을 규정하는 경우가 많다. 그러나 겉보기 점도는 전단속도 의존성 점도로서 가공공정의 설계나 관능특성과의 관련성 등에는 일부 유용하게 이용되나, 외부로부터 가해주는 힘이 상대적으로 매우 적은 저장특성이나 생고분자의 분자 구조적 특징에 의하여 발견되는 리올로지 특성에 대한 세부적인 정보를 제공하기 어렵다.

Fig. 1을 보면 펙틴의 농도가 증가함에 따라 전단속도 의존성이 커지는 현상 즉, 의가소성 흐름(pseudoplastic flow)의 특성이 뚜렷하게 나타난다. 이러한 현상은 펙틴 분자사슬의 엉킴 정도에 의한 것으로 농도가 증가함에 따라 분자간의 엉킴이 증가하기 때문에 각 사슬의 운동성이 제약되고, 또한 외부에서 가해진 변형에 의해 흐트러진 엉킴을 복원하는데 더 많은 시간이 필요하게 된다^(21,22). 결과적으로 초기의 뉴턴 흐름 영역으로부터 지수법칙 흐름 영역으로 전이되는 전단속도는 농도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 이를 정량화하기 위해 Table 1에 점도가 zero-shear viscosity의 0.8배 즉, $0.8\eta_0$ 일 때의 전단속도 $\dot{\gamma}_{0.8}$ 과 이의 역수인 $\lambda_{0.8}(=1/\dot{\gamma}_{0.8})$ 을 나타내었다. 표에서 농도가 증가할수록 분자간의 엉킴 밀도가 증가하면서 분자운동이 제한되며, 결과적으로 $\lambda_{0.8}$ 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

전단속도에 의해 점도가 영향을 받는 지수법칙 흐름은

Table 1. The $\dot{\gamma}_{0.8}$ and $\lambda_{0.8}$ values of citrus pectins as a function of concentration

Concentration (%)	$\dot{\gamma}_{0.8}$ (1/sec)	$\lambda_{0.8}$ (sec)
2.0	48.64	0.02
3.0	9.64	0.10
4.0	3.11	0.32
5.0	0.90	1.11
6.0	0.36	2.78

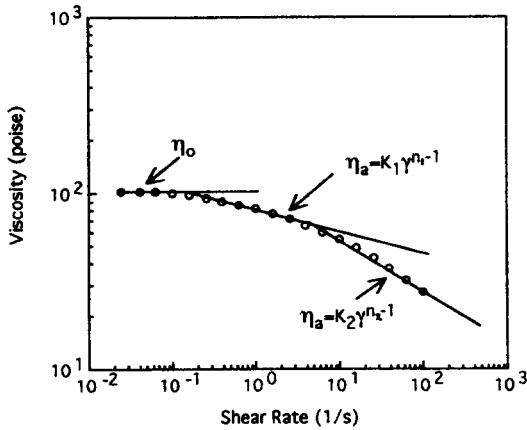


Fig. 2. The shear rate dependence of consistency (K) and flow behavior index (n) of 5% citrus pectin solution

다음 식으로 나타낸다:

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (10)$$

여기서 η_a 는 겔보기 점도(poise: g/cm s), K는 점도지수(consistency index: dyne s²/cm²), n은 유동지수(flow behavior index: 무차원)이다. 그런데 Fig. 2에 대표적으로 5% 펙틴 용액에 대하여 나타낸 바와 같이 초기의 뉴턴 흐름 영역과 최종적인 지수법칙 흐름 영역 사이에 전이영역(transition region)이 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 엄밀한 의미에서 보면 전단속도에 의해 점도가 영향을 받는 지수법칙 영역은 그 기울기에 따라 두 부분으로 이루어져 있는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 두 지수법칙 영역의 점도지수와 유동지수를 펙틴의 농도에 대하여 나타낸 것이다. 점도지수는 농도의 증가에 따라 거의 직선관계를 유지하고 있다. 반면에 유동지수를 보면 2~5%까지는 직선관계를 보이나 고농도(6%)에서는 직선에서 크게 벗어나며, 특히 전이영역에서의 유동지수 n_1 이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. Sharman 등⁽²³⁾도 galactomannan 용액의 경우 고농도에서 앞의 펙틴처럼 유동지수가 직선관계에서 벗어난다고 보고하였다. 일반적으로 고분자 용액의 경우 농도가 증가할수록 분자간의 엉킴 밀도가 증가하고, 이러한 엉킴의

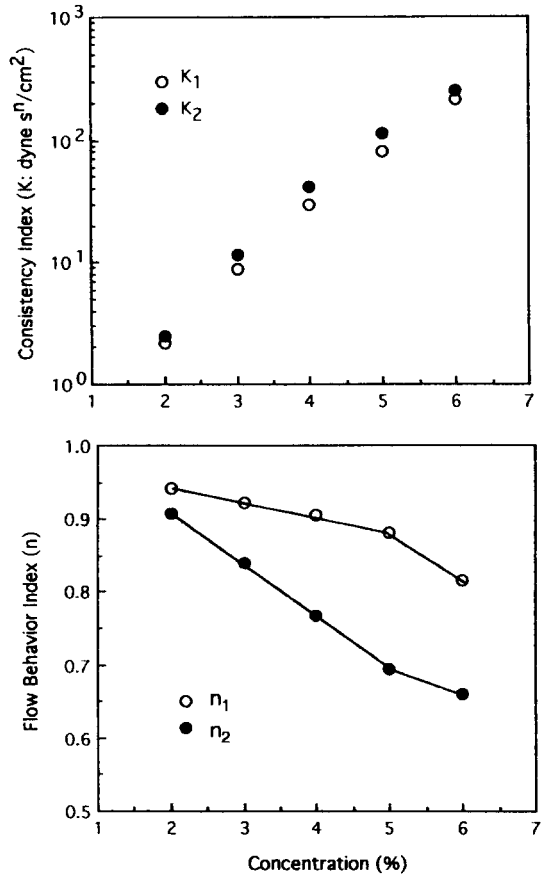


Fig. 3. Changes in consistency index (K) and flow behavior index (n) of 5% citrus pectin solution

정도에 따라 외부에서 가해지는 힘에 대한 반응성이 다르게 나타나게 된다. 따라서 본 연구에서 사용된 펙틴의 경우 6%의 농도에서는 이보다 낮은 농도에서 관찰되는 일반적인 엉킴의 이완현상과는 다른 기작이 작용하고 있는 것으로 해석된다.

점도특성의 일반화

여러 농도에서 구해진 전단속도와 점도에 대한 결과는 전단속도를 앞의 Table 1에서 구한 $\dot{\gamma}_{0.8}$ 에 대한 비로, 점도는 뉴턴 영역에서의 η_0 에 대한 비로 나타내므로써 하나의 일반 곡선으로 중첩(superposition)시킬 수 있다⁽²¹⁾. 즉, Fig. 1의 결과를 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ (= $\dot{\gamma}\lambda_{0.8}$)에 대하여 일반화시키면 Fig. 4와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 고농도(6%)를 제외하면 일반화 곡선에 잘 중첩되는 것을 알 수 있다. 6%에서 중첩곡선으로부터 벗어나는 현상은 Fig. 3에서 n_1 과 n_2 값이 직선에서 벗어나는 현상에 의하여 발생하는 것으로 생각된다. 또한 Hwang과 Kokini⁽²⁴⁾의 보고에 의하면 펙틴의 구조적 특징상 측쇄(sidechains)가 상당량 존재할 경우에도 점도곡선이 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ 에 잘

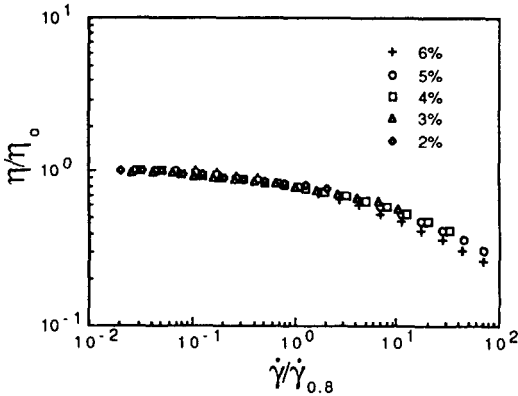


Fig. 4. $\eta/\eta_{0.8}$ vs $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ of citrus pectin solutions

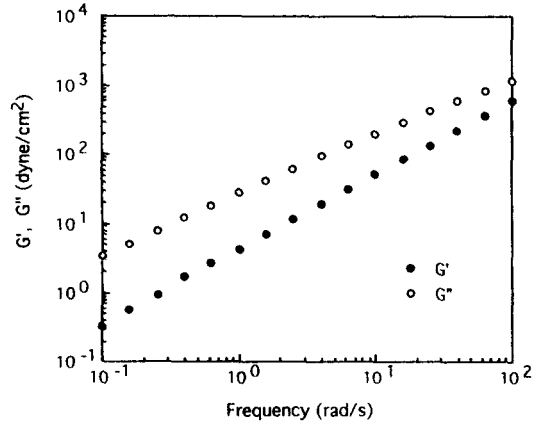


Fig. 6. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs frequency of 4% citrus pectin solution

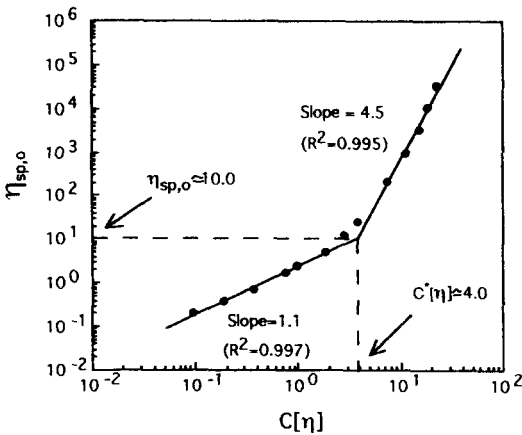


Fig. 5. $\eta_{sp,0}$ vs $C[\eta]$ of citrus pectin solutions

중첩되지 않았다고 보고하였다. 따라서 펙틴의 경우 측쇄가 많지 않은 직쇄형의 구조와 분자간의 엉킴이 적당한 경우 일반화 곡선에 잘 중첩되는 것으로 해석된다. 이 같은 결과는 Morris 등⁽²²⁾이 galactomannan, alginate, carrageenan 등의 생고분자 용액이 화학적 구조, 분자량, 용매의 종류, 농도에 관계없이 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.1}$ 에 잘 중첩되었다는 보고와는 상이하였다. 그러나 이들의 결과는 본 연구와는 달리 매우 제한된 농도범위에서의 현상학적인 결과로서, 앞으로 다양한 생고분자 용액에 대한 좀 더 정량적인 이론과 실험결과가 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서 시도된 다른 일반화 기법으로서 zero-shear specific viscosity($\eta_{sp,0}$)대 coil overlap parameter($C[\eta]$)의 관계를 Fig.5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 곡선은 기울기에 따라 크게 그 부분으로 나뉘어 지는데, 그 경계점을 critical coil overlap parameter($C^*[\eta]$)라고 한다⁽²⁵⁾. 먼저 그림에서 $C^*[\eta] \approx 4.0$ 이며, 대응하는 $\eta_{sp,0} \approx 10.0$ 인 것을 알 수 있다. $C^*[\eta]$ 는 생고분자의 형태(conformation)에 대한 정보를 제공해 준다. Morris

등⁽²²⁾과 Launay 등⁽²⁶⁾에 의하면 일반적으로 random-coil 다당류의 경우 $C^*[\eta]$ 은 2.0~4.0이며, 반면에 견고한 형태(rigid conformation)를 갖는 xanthan, welan, succinoglycan 등의 경우에는 이보다 낮은 $C^*[\eta]$ 을 갖는다고 보고된 바 있다⁽²⁷⁾. 따라서 펙틴의 구조적 형태는 주로 random-coil인 것으로 해석되며, 이는 희석용액의 리올로지 측정에 의해 Kokini와 Chou⁽²⁸⁾에 의해서도 확인된 바 있다.

Fig.5에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 사용한 감귤류 펙틴의 경우 $C[\eta] < C^*[\eta]$ 에서의 기울기는 1.1이며, $C[\eta] > C^*[\eta]$ 에서의 기울기는 4.5였다. $C[\eta] < C^*[\eta]$ 의 영역에서는 실제적인 분자간의 접촉이 거의 없이 각 분자가 고유의 수동학적 부피(hydrodynamic volume)를 갖고 거동하는 곳으로, 대부분의 다당류의 경우 종류에 관계없이 대개 1.0~1.4의 유사한 값을 갖는다^(16,26). 반면에 $C[\eta] > C^*[\eta]$ 에서의 기울기는 다당류의 종류나 구조적인 특징에 따라 많은 차이를 보인다. Morris 등⁽²²⁾은 대부분의 random-coil 다당류의 경우 $C[\eta] > C^*[\eta]$ 에서 약 3.3의 기울기를 갖는다고 보고하였다. 반면에 galactomannan의 경우에는 구성당인 mannose/galactose(M/G)의 비율에 따라 5.0~6.7의 높은 기울기를 갖는데, M/G 비율이 커질수록 기울기가 증가하였다^(27,29,30). 이 같은 galactomannan의 높은 기울기는 분자간의 일반적 상호 엉킴 이외에 hyperentanglements가 존재하기 때문으로 해석되었다⁽²²⁾. 한편, Hwang과 Kokini⁽²⁴⁾에 의하면 펙틴의 경우 측쇄에 의하여 $C[\eta] > C^*[\eta]$ 에서의 기울기가 영향을 받는다고 보고하였다. 지금까지 $C[\eta] > C^*[\eta]$ 에서의 기울기에 대한 결과가 많이 나와 있으나, 필자의 견해로는 아직 다당류의 세부적인 구조적 특징 및 이에 따른 분자의 상호작용에 대한 체계적인 고찰은 거의 이루어지지 않아 추후 이에 대한 상세한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

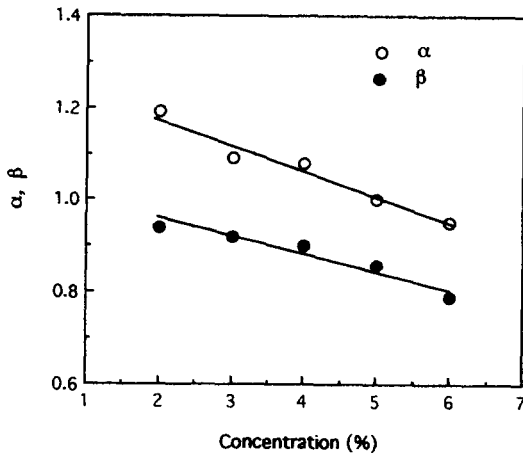


Fig. 7. Frequency dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G''): $G' \propto \omega^\alpha$; $G'' \propto \omega^\beta$

동적 점탄성

Fig. 6은 4% 펙틴 용액의 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')을 각진동수에 대하여 나타낸 것이다. 우선 손실탄성률이 저장탄성률보다 훨씬 큰 것을 알 수 있으며, 다른 농도의 경우에도 값의 차이는 있으나 전체적인 경향은 동일하였다. 이는 펙틴 용액의 경우 점성이 전체 점탄성 특징을 지배한다는 것을 의미한다. 이는 본 연구에서의 펙틴 시스템이 분자간의 강한 상호작용보다는 분자자체의 유동성이 강하게 나타나는 전형적인 용액 상태인 것을 고려하면 당연한 결과이며, 다른 생고분자 용액의 경우에도 비슷한 연구결과가 많이 보고된 바 있다^(25,31). 반면에 xanthan은 일반적 용액과 겔의 중간상태 즉, 분자간 상호작용이 강한 weak gel 형태를 이루고 있다⁽³²⁾. 이 경우에는 상대적으로 G' , G'' 의 각진동수 의존성이 낮으며, 또한 G' 이 일반적인 생고분자 용액과는 달리 G'' 에 인접한 값을 갖고 있어 전체 점탄성에 탄성요소가 중요한 작용을 한다. 따라서 생고분자의 용액 시스템은 해당 분자의 구조적 특성에 의하여 많은 영향을 받는다는 것을 이해할 필요가 있다.

한편, G' 과 G'' 의 각진동수 의존성은 다음 식에 의하여 정량적으로 해석할 수 있다:

$$G' \propto \omega^\alpha \tag{11}$$

$$G'' \propto \omega^\beta \tag{12}$$

여기서 상수 α 와 β 는 각각 양대수 좌표로 그린 G' 대 ω 와 G'' 대 ω 의 기울기이다. Fig. 7은 α 와 β 값을 농도에 대하여 나타낸 것으로, 농도가 증가함에 따라 두 값이 거의 직선관계를 보이며 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 농도 증가에 따라 비공유결합적 가교(non-covalent crosslinking)가 많이 형성되면서 상대적으로 각진동수에 덜 의존하게 되는 것으로 해석된다. 이같은 결과는 사과 펙

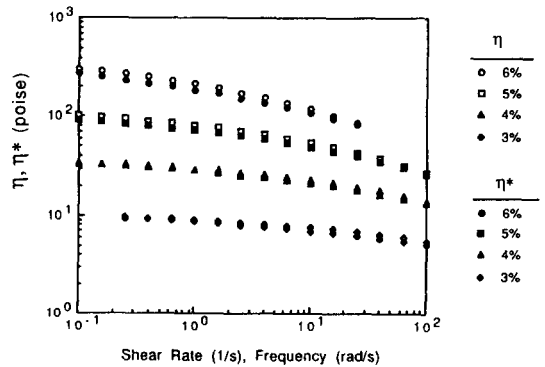


Fig. 8. Comparison of steady shear viscosity (η) and dynamic complex viscosity (η^*) of citrus pectin solutions

틴⁽³³⁾과 토마토 펙틴⁽³⁴⁾에 대해서도 관찰된 바 있다.

고분자 용액의 경우 전단점도(η)와 복소점도(η^*)를 같은 값의 전단속도($\dot{\gamma}$)와 각진동수(ω)에서 비교했을 때 거의 비슷한 값을 갖는 것으로 알려져 있으며, 이러한 실험적 결과를 Cox와 Merz 법칙⁽³⁵⁾이라고 부른다. 즉,

$$\eta(\dot{\gamma}) \approx \eta^*(\omega) \text{ at } \dot{\gamma} = \omega \tag{13}$$

이 법칙은 지금까지 여러 가지 다당류 및 합성 고분자 용액에 대하여 잘 적용되는 것으로 보고된 바 있다^(22,36). Fig. 8은 감귤류 펙틴 용액(3~6%)의 전단점도(η)와 복소점도(η^*)의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 상대적으로 낮은 농도에서는 전단점도(η)와 복소점도(η^*)가 거의 일치하여 Cox와 Merz 법칙이 잘 적용되는 것을 알 수 있다. 그러나 농도가 높아질수록 두 값이 점차 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 농도 증가에 따른 탄성의 증가에 의한 것으로 용액으로부터 탄성이 강한 겔의 성질에 가까워질수록 이러한 일반 법칙에서 벗어나는 것으로 알려져 있다. Morris 등⁽²²⁾과 Ross-Murphy 등⁽³⁷⁾도 고분자 용액의 농도가 높거나 xanthan처럼 weak gel을 형성하는 경우에는 Cox-Merz 법칙이 잘 적용되지 않았다고 보고하였다.

요 약

고유점도가 3.75 dL/g인 감귤류 펙틴 용액의 전단점도 및 점탄성에 대한 농도의존성을 연구하였다. 전형적인 지수법칙 흐름 현상이 2.0% 이상의 펙틴 농도에서 관찰되었으며, 전단점도의 전단속도 의존성은 농도의 증가에 따라 더욱 뚜렷하게 나타났다. $\eta_{sp,0}$ 대 $C[\eta]$ 를 양대수 좌표에 그렸을 때 묽은 영역에서 진한 영역으로의 전이를 나타내는 $C^*[\eta]$ 는 약 4.0이었으며, 이때 $\eta_{sp,0}$ 의 값은 약 10.0을 나타내었다. 묽은 용액($C[\eta] < C^*[\eta]$)과 진한 용액($C[\eta] > C^*[\eta]$)에서 $\eta_{sp,0}$ 대 $C[\eta]$ 의 기울기는 각각 1.1과 4.5였다. 전단점도를 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ 에 대하여

그렸을 때 2~5%의 농도에서는 잘 중첩되었으나, 6%의 고농도에서는 중첩곡선에서 벗어나는 현상을 보였다. 펙틴 용액의 점탄성을 조사한 결과 전 농도범위에서 손실탄성률(G'')의 값이 저장탄성률(G')보다 훨씬 높은 값을 보여 점성이 전체 점탄성을 지배하는 것으로 나타났다. 저 농도에서 전단점도는 복소점도와 거의 비슷한 값을 보여 Cox-Merz 법칙에 잘 부합하였으나, 농도가 높아질수록 두 값은 차이를 보였다.

문 헌

- Dey, P.M. and Brinson, K.: Plant cell walls. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **42**, 265 (1986)
- Jackman, R.L. and Stanley, D.W.: Perspectives in the textural evaluation of plant foods. *Tren. Food Sci. Technol.*, **6**, 187 (1995)
- John, M.A. and Dey, P.M.: Postharvest changes in fruit cell wall. *Adv. Food Res.*, **30**, 139 (1986)
- May, C.D.: Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydr. Polym.*, **12**, 79 (1990)
- May, C.D.: Pectins. In *Thickening and Gelling Agents for Food*, Imeson, A.(ed.), Blackie Academic & Professional, New York, pp.124-152 (1992)
- Pszczola, D.E.: Pectin's functionality finds use in fat-replacer market. *Food Technol.*, **45**, 116 (1991)
- BeMiller, J.N.: An introduction to pectins: Structure and properties. In *Chemistry and Function of Pectins*, Fishman, M.L. and Jen J.J.(ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., p.3 (1986)
- Bacic, A., Harris, P.J. and Stone, B.A.: Structure and function of plant cell walls. In *The Biochemistry of Plants*, Preiss, J.(ed.), Academic Press, New York, pp.309-314 (1988)
- Aspinall, G.O.: Chemistry of cell wall polysaccharides. In *The Biochemistry of Plants*, Preiss, J.(ed.), Academic Press, New York, pp.480-489 (1980)
- Hwang, J., Pyun, Y.R. and Kokini, J.L.: Sidechains of pectins: some thoughts on their role in plant cell walls and foods. *Food Hydrocolloids*, **7**, 39 (1993)
- Crandall, P.G., Davis, K.C. and Baker, R.A.: Viscosity reduction of orange juice concentrate by pulp reduction vs enzyme treatment. *Food Technol.*, **44**, 126 (1990)
- Beresvsky, N., Kopelman, I.J. and Mizrahi, S.: The role of pulp interparticle interaction in determining tomato juice viscosity. *J. Food Process. Preserv.*, **19**, 133 (1995)
- Steffe, J.F.: *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press, East Lansing, MI, p.1 (1992)
- Chou, T.C. and Kokini, J.L.: Rheological properties and conformation of tomato paste pectins, citrus and apple pectins. *J. Food Sci.*, **52**, 1658 (1987)
- Tanglertpaibul, T. and Rao, M.A.: Intrinsic viscosity to tomato serum as affected by methods of determination and methods of processing concentrates. *J. Food Sci.*, **52**, 1642 (1987)
- 황재관 : 식품물성과 압출성형기술(하이드로콜로이드 용액의 리올로지 특성), pp.137-162 (1993)
- Mitchell, J.R.: Rheology of polysaccharide solutions and gels. In *Polysaccharides in Foods*, Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J.R.(ed.), Butterworths, London, pp.51-58 (1979)
- Hwang, J. and Kokini, J.L.: Structure and rheological function of side branches of carbohydrate polymers. *J. Texture Studies*, **22**, 123 (1991)
- Lopes da Silva, J.A., Goncalves, M.P. and Rao, M.A.: Viscoelastic behavior of mixtures of locust bean gum and pectin dispersions. *J. Food Eng.*, **18**, 211 (1993)
- Whorlow, R.W.: *Rheological Techniques*, John Wiley & Sons, New York, pp.129-131, 243-251 (1980)
- Graessley, W.W.: The entanglement concept in polymer rheology. *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974)
- Morris, E.R., Cultler, A.N., Ross-Murphy, S.B., Rees, D.A. and Price, J.: Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydr. Polym.*, **1**, 5 (1981)
- Sharman, W.R., Richards, E.L. and Malcolm, G.N.: Hydrodynamic properties of aqueous solutions of galactomannans. *Biopolymers*, **17**, 2817 (1978)
- Hwang, J. and Kokini, J.L.: Contribution of the side branches to rheological properties of pectins. *Carbohydr. Polym.*, **19**, 41 (1992)
- Ross-Murphy, S.B.: Rheological methods. In *Biophysical Methods in Food Research*, Chan, H.M.S.(ed.), Blackwell Scientific Publication, Oxford, p.161 (1984)
- Launay, B., Doublier, J.L. and Cuvelier, G.: Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In *Functional Properties of Food Macromolecules*, Mitchell, J.R. and Ledward, D.A.(ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, pp.31-40 (1986)
- Kapoor, V.P., Milas, M., Taravel, F.R. and Rinaudo, M.: Rheological properties of seed galactomannan from *Cassia nodosa* buch.-hem. *Carbohydr. Polym.*, **25**, 79 (1994)
- Kokini, J.L. and Chou, T.C.: Comparison of the conformation of tomato pectins with apple and citrus pectins. *J. Tex. Stud.*, **24**, 117 (1993)
- Doublier, J.L. and Launay, B.: Rheology of galactomannan solutions: Comparative study of guar gum and locust bean gum. *J. Tex. Stud.*, **12**, 151 (1981)
- Yoo, B., Figueredo, A.A. and Rao, M.A.: Rheological properties of mesquite seed gum in steady and dynamic shear. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **27**, 151 (1994)
- Tam, K.C. and Tiu, C.: Steady and dynamic shear properties of aqueous polymer solutions. *J. Rheology*, **33**, 257 (1989)
- Morris, E.R.: Polysaccharide solution properties: Origin, rheological characterization and implications for food systems. In *Frontier in Carbohydrate Research-1: Food Applications*, Millane, R.P., BeMiller, J.N. and Chandrasekaran, R.(ed.), Elsevier Applied Science, New York, pp.145-148 (1989)
- Hwang, J.K. and Kokini, J.L.: The branching effects of pectic polysaccharides on viscoelastic properties. *Korean J. Rheology*, in press (1995)
- Hwang, J.K.: Contribution of side branches of apple and tomato pectins to their rheological properties. *Ph. D. Dissertation*, Rutgers University, New Brunswick,

- NJ (1991)
35. Cox, W.P. and Merz, E.H.: Correlation of dynamic and steady-flow viscosities, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958)
36. Bird, R.B., Armstrong, R.C. and Hassager, O.: *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 1. Fluid Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, pp.194-195 (1977)
37. Ross-Murphy, S.B., Morris, V.J. and Morris, E.R.: Molecular viscoelasticity of xanthan polysaccharide. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **18**, 115 (1983)
-
- (1995년 8월 7일 접수)