

- 초대 총설 -

## Hydrocolloids와 식품의 물성

황재관, 최문정

연세대학교 생물산업소재연구센터

### 서론

식품의 물리적 특성 혹은 물성은 화학적인 측정방법에 의존하지 않는 특성으로서 대개 물리적 수단에 의하여 정의되고 정량화되는 성질을 의미한다(1). 이같은 식품의 물성은 식품을 구성하고 있는 물질 각각의 특성과 또한 이들 성분간의 상호작용에 의하여 결정되므로, 물성이 근본적으로는 분자수준에서 구성성분의 종류, 배열 및 상호작용에 의하여 결정되는 것을 의미한다(2). 따라서 식품이라는 하나의 총체적 대상을 다루는 경우이든, 혹은 어떤 특정한 생물 시스템을 이루고 있는 생고분자(biopolymers)의 기능을 연구하는 경우이든 각 구성성분의 구조와 기능의 상관관계(structure and function relations)에 대한 정확한 이해가 필요하다.

식품의 물성 가운데 리올로지(rheology) 및 텍스처(texture) 특성은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 식품의 안정성, 관능성 및 소비자의 선호도를 결정하는 중요한 인자이다(1,3-5). 식품의 물성 개량제는 리올로지 및 텍스처 특성을 향상시키기 위하여 인위적으로 첨가된다. 본 총설에서는 식품의 물성 개량제로써 많이 사용되고 있는 하이드로콜

로이드(hydrocolloids)의 구조적 특성과 이들의 대표적인 기능성으로서 식품의 물성과 밀접한 관련이 있는 증점제, 겔화제, 안정제 및 지방대체제로서의 작용기작에 대하여 논의한다.

### 하이드로콜로이드의 구조적 특징

하이드로콜로이드는 물에 수화되어 점도를 증가시키거나 겔을 형성하는 물질로서 검류(gums), 점질물(mucilages), 수용성 고분자(water-soluble polymers) 등으로도 불린다(6,7). 하이드로콜로이드는 생산원료 및 생산방법에 따라 Table 1과 같이 분류할 수 있다. 표에서 하이드로콜로이드는 전분과 일부 단백질을 제외하면 대부분이 식물성 다당류로서 이루어져 있는 것을 알 수 있으며, 이들은 인체내의 소화효소에 의해 분해되지 않기 때문에 영양학적인 측면에서 보면 식이섬유(dietary fibers)로서 분류되기도 한다(8,9). 한편, semi-synthetic gums 가운데 carboxymethylcellulose, methylcellulose, low methoxyl pectin, propylene glycol alginate를 제외한 다른 검류는 식품에 사용되는 것이 허용되지 않거나 또는 매우 제한적인 용도를 위해서만 사용된다(10).

고분자의 물성에 영향을 미치는 주요 인자로는 구성성분의 종류와 연결방식, 분자량, 전하, 측쇄 등을 들 수 있다. Table 2는 현재 산업적으로 많이 사용되고 있는 하이드로콜로이드의 구조적 특징을 나타낸 것이다. 키토산을 제외하면 다당류 하이드로콜로이드는 중성이나 음이온을 갖고 있다. 중성의 고분자와 비교하여 음이온의 하이드로콜로이드는 pH나 염의 존재에 의하여 물성에 많은 영향을 받는다. 한편, 지형학적인 관점(topological viewpoint)에서 보면 하이드로콜로이드 고분자는 직쇄형(linear type)과 측쇄(sidechains)를 갖는 분지형(branched type)으로 구분할 수 있다. 대표적인 분지형 하이드로콜로이드로는 전분(아밀로펙틴), 갈락토만난, 펙틴, xanthan 등이 있다. Hwang (11)의 보고에 의하면 다당류에 측쇄가 존재하는 경우 용해도, 전분의 호화 및 노화, 겔형성, 다당류 용액 및 겔의

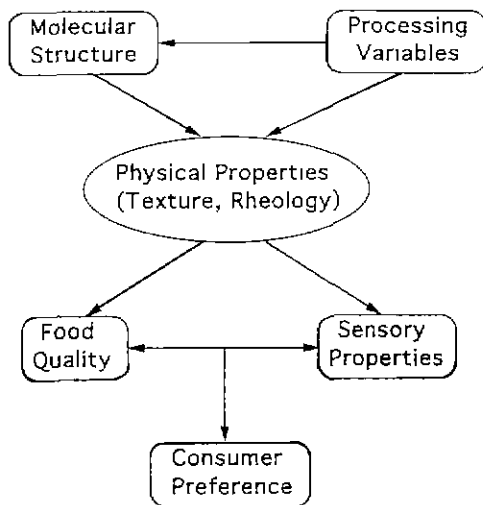


Fig. 1. Significance of texture and rheology in food systems.

Table 1. Classification of hydrocolloids(8)

Exudates	Extracts	Flour	Biosynthetic (fermentation)	Semi-synthetic (modified natural)
Plant	Seaweed	Seed	Xanthan	Modified Celluloses
Arabic	Agar	Locust bean	Curdlan	Carboxymethylcellulose
Ghatti	Alginates	Guar	Pullulan	Methylcellulose
Karaya	Carrageenans	Tara	Dextran	Hydroxypropylcellulose
Tragacanth	Furcellaran	Tamarind	Scieroglucan	Hydroxyethylcellulose
	Plant	Psyllium		Modified Starches
	Pectin	Flax		Hydroxypropyl starch
	Hemicelluloses	Cereal Starch		Phosphorylated starch
	Cereal	Corn		Starch succinate
	$\beta$ -glucan	Wheat		Starch adipate
	Pentosans	Rice		Acetylated starch
	Animal	Waxy maize		Propylene glycol alginate
	Gelatin	Tube/tuber		Low methoxyl pectin
	Chitin	Tapioca starch		Hydroxypropyl guar
		Potato starch		
		Konjac starch		

Table 2. Structural characteristics of hydrocolloids

Polysaccharides	Constituents		Charge
	Main backbone	Sidechain	
Alginate	$\beta$ -(1,4)-Mannuronic acid, $\alpha$ -(1,4)-Guluronic acid	-	Anionic
Agar	$\beta$ -D-Galactose and 3,6-linked-(1-3) anhydro- $\beta$ -L-galactose	-	Neutral
Carrageenan	Mixture of sulfated polysaccharides of $\alpha$ -D-galactose and 3,6-anhydro-D-galactose	-	Anionic
Cellulose	$\beta$ -(1,4)-D-Glucose	-	Neutral
Chitosan	$\beta$ -(1,4)-2-Amino-2-deoxy-D-glucose	-	Cationic
Galactomannan (Guar, Carob)	$\beta$ -(1,4)-D-Mannose	D-Galactose	Neutral
$\beta$ -Glucan	$\beta$ -(1,3)-D-Glucose, $\beta$ -(1,4)-D-Glucose	-	Neutral
Konjac	$\beta$ -(1,4)-D-Mannose	-	Neutral
Glucomannan	$\beta$ -(1,4)-D-Glucose		
Gum Arabic	$\beta$ -(1,3)-D-Galactose	L-Rhamnose, L-Arabinose, D-Glycuronic acid	Anionic
Pectin	$\alpha$ -(1,4)-Galacturonic acid and $\alpha$ -(1,2)-L-rhamnose	L-Arabinose D-Galactose D-Xylose, etc	Anionic
Starch			
Amylose	$\alpha$ -(1,4)-D-Glucose	-	Neutral
Amylopectin	$\alpha$ -(1,4)-D-Glucose	D-Glucose	Neutral
Xanthan	$\beta$ -(1,4)-D-Glucose	D-Mannose D-Glucuronic acid	Anionic

안정성, 고분자간 상호작용 등이 큰 영향을 받는다고 하였다. 고분자의 경우 구조상의 작은 차이에 의하여 그 기능성이 매우 다르게 나타날 수 있으므로 세부적인 구조적 특성과 기능성과의 정확한 관계 규명이 필요하다.

### 하이드로콜로이드의 기능성

Fig. 2는 대표적인 하이드로콜로이드와 기능성과의 상관 관계를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 하이드로콜

기 원	종 류	안정성	점증성	결착성	유화안정성	분산성	피막성	겔화성	보수성	기포성	빙결정방지성	분말화기계	유장분리방지	바디감부여	내열성	내산성	내염성	상승작용	내효소성
해조추출물	Carrageenan	◎	○	◎	○	○	○	◎	○		○	○	○	○	○			◎	◎
	Alginate	○	○				◎	○										○	◎
	Agar						◎	◎							○				◎
식물종자점질물	Guar gum	○	◎			○			○		○	○		○					
	Locust bean gum	○	◎			◎			○		○			○				◎	
식물수액점질물	Gum arabic				◎		◎	○	○		○							○	
식물과실점질물	Pectin	◎			○		◎	○			○	○			○	◎		◎	
	Arabinogalactan					○		○											
미생물 생산점질물	Xanthan	◎	◎		◎	◎	○	◎	○	◎				○	◎	◎	◎	◎	◎
	Gellan					○	◎								◎	◎	◎	◎	◎
	Cudlan					○	○								○	○	○		◎
동물단백질	Gelatin		○	○	○	○	◎	○	○	○	○		○						
식물단백질	Soy protein			○	◎				○	○				○					
	Wheat protein			○	◎				○	○				○					
셀룰로오스 유도체	CMC	◎	○			○	○		○										
	Methyl cellulose		○							◎		○							
	Microcrystalline cellulose		○			◎			○										

◎주요사용목적

Fig. 2. Functional properties of food hydrocolloids(12).

로이드는 매우 다양한 기능성을 제공하기 때문에, 각종 가공식품에 매우 광범위하게 사용된다. 이러한 여러 가지 기능성 가운데 증점제, 겔화제, 안정제로서의 역할이 가장 주요한 기능성으로 알려져 있다(6,13). 한편, 최근에는 하이드로콜로이드를 지방대체제로서 적용하는 노력이 산업계에서 많이 시도되고 있다(8). 따라서 여기에서는 이들 4가지 기능성에 대해 살펴보기로 한다.

증점제(Thickening agents)

대부분의 다당류들은 높은 분자량을 갖고 있으며, 또한 다당류를 구성하고 있는 당류(sugars)들의 크기가 크기 때문에 수용액상에서 사슬간에 발생하는 입체장애(steric hindrance)로 인하여 높은 점성을 제공하게 된다(14). 일반적으로, 하이드로콜로이드 용액의 점도는 하이드로콜로이드의 종류 이외에도 온도, 농도, 중합도, 그리고 용액내의 다른 물질과의 상호작용 등에 의해 영향을 받는다(10).

하이드로콜로이드가 증점작용을 하기 위한 전제조건은 우선 물에 수화되어 용해되어야 한다는 것이다(12,15). Fig. 3에 하이드로콜로이드의 수용화 과정을 개략적으로 나타내었다. 건조상태의 하이드로콜로이드 입자는 수소결합이 가능한 무정형 지역(amorphous regions)을 포함하고 있다. 따라서 하이드로콜로이드에 물을 넣으면 물분자가

무정형 지역에 침투하여 하이드로콜로이드 분자와의 수소

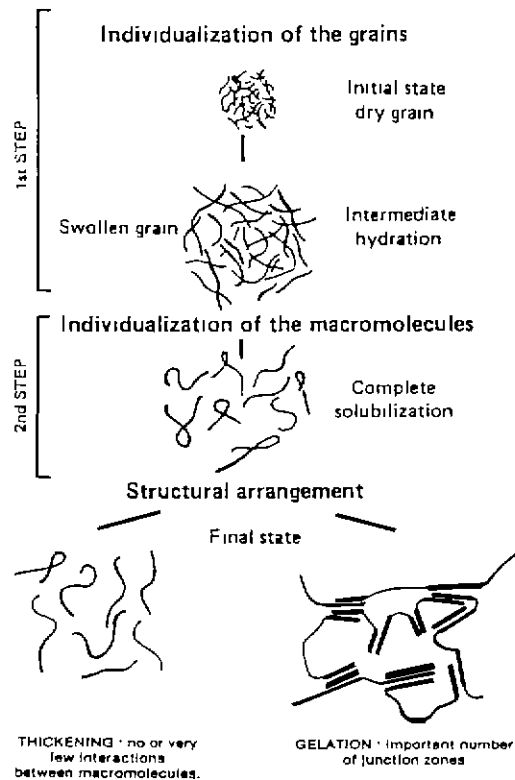


Fig. 3. Dispersion, solubilization and structuration of hydrocolloids.

결합이 발생하게 된다. 이 무정형 지역으로부터 수화가 점차 다른 지역으로 확산되면서 최종적으로는 하이드로콜로이드 각각의 분자가 서로 분리되므로, 하이드로콜로이드 분자가 물에 완전히 분산된 상태 즉, 용해화 과정이 일어나게 된다. 이러한 수용화 과정은 분자구조가 파괴되지 않는 범위내에서 가운을 하거나 교반기를 이용하여 하이드로콜로이드를 작은 입자로 분산시키므로써 촉진할 수 있다.

수용성 고분자는 물에 완전히 용해되었을 때 일정한 수동학적 체적(hydrodynamic volume)을 차지하게 된다. 이를 나타내는 척도가 고유점도(intrinsic viscosity :  $[\eta]$ )로서 수용성 고분자 단위질량당 차지되는 체적(ml/g)으로 정의된다. 고유점도는 고분자의 크기(size)와 모양(shape)의 함수로서, 대개 분자량, 사슬의 경도(chain stiffness), 측쇄(sidechains), 전하(charge), 용매의 종류 등에 의하여 영향을 받는다(16,17). 분자량과 고유점도와의 관계를 나타내는 가장 일반적인 식은 다음의 Mark-Houwink 식이다:

$$[\eta] = KM^a \quad (1)$$

여기서 M은 분자량, K는 상수, a는 Mark-Houwink 지수이다. 상수 a는 사슬의 경도(rigidity)를 나타내는 척도로서 일반적으로 사슬의 경도가 견고할수록 a의 값이 높다

Table 3. Mark-Houwink exponent (a) values in  $[\eta]=KM^a$  for various molecular models(17)

Model	a
Sphere	0
Random coil (equivalent sphere theory)	0.5~0.8
Free draining random coil	1.0~1.2
Rod	1.8

(Table 3). 식 (1)에서 알 수 있듯이 동일한 종류의 고분자인 경우 분자량이 클수록 고유점도가 증가하게 된다. 또한 같은 분자량의 고분자일 경우에는 사슬의 경도가 견고할수록 고유점도의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 한편, 동일한 분자량과 사슬 경도(chain rigidity)를 갖는 고분자의 경우에는 측쇄가 있는 경우가 직쇄형의 고분자보다 보다 조밀한 구조(compact structure)를 갖기 때문에 고유점도가 작아지게 된다(18). 전하가 존재하고 있는 경우에는 정전기적 반발력이 작용하여 분자가 확장된 구조(extended structure)를 갖게 되므로 고유점도가 증가하게 된다(16, 17). 또한, 고유점도는 용매와의 상호작용에 의하여 큰 영향을 받게 되는데, 고분자에 적절한 용매일수록 분자의 사슬구조가 확장하여 결과적으로 고유점도가 증가하게 된다.

Table 4는 주요 하이드로콜로이드 물질의 분자량과 고

Table 4. Intrinsic viscosity of polysaccharides(19)

Polysaccharides	$[\eta]$ (ml/g)	Molecular weight	Solution conditions
Alginates	1190	15,000	NaCl
Amylopectin	127	90,000,000	
Amylose	81	488,000	0.33M KCl
	154	1,750,000	
Carboxymethyl amylose	174	1,000,000	0.42M NaCl
Carboxymethyl cellulose	22,400	970,000	H <sub>2</sub> O
	1,040	970,000	NaCl
Cellulose	1,230	346,000	
Chitosan	800	130,000	pH 2.5, 0.1M NaCl
	770	130,000	pH 2.5, 0.1M NaCl
	640	170,000	1% acetic acid, 2.8% NaCl
	470	17,000	1% acetic acid, 2.8% NaCl
	700	170,000	Trifluoroacetic acid
	360	17,000	Trifluoroacetic acid
Guar Gum	230	268,000	
	675	850,000	
Gum arabic	12.5	320,000	
	25.4	1,185,000	
Hyaluronic acid	1,340	500,000	pH 4.5, 1.0M NaCl
	850	500,000	pH 4.5, 1.0M NaCl
Locust bean gum	1,000	1,200,000	
Sodium alginate	225	112,000	
	3,100	1,550,000	
Xanthan gum	19,000	2,000,000	H <sub>2</sub> O
	1,900	2,000,000	NaCl

유점도와의 관계를 나타낸 것이다. 먼저 아밀로오스와 아밀로펙틴의 고유점도를 비교해 보면 이밀로펙틴의 분자량이 아밀로오스의 분자량보다 약 50배나 큼에도 불구하고 고유점도는 오히려 작은 것을 알 수 있다. 이는 아밀로펙틴은 branch-on-branch의 조밀한 측쇄형 구조를 갖고 있어 직쇄형의 아밀로오스와 비교하여 단위질량당의 체적이 훨씬 작기 때문이다. Gum arabic의 경우 분자량에 비해 상대적으로 고유점도가 낮은 것도 고밀도 측쇄에 기인한다. 한편, 비슷한 분자량의 아밀로오스와 셀룰로오스를 비교해보면 셀룰로오스의 경우가 고유점도가 훨씬 높은 것을 알 수 있다. 이는 같은 당(글루코오스)으로 이루어져 있지만 셀룰로오스의 사슬구조( $\beta$ -1,4 결합)가 아밀로오스( $\alpha$ -1,4 결합)보다 견고하기 때문이다. Cellulose backbone을 포함하고 있는 carboxylmethyl cellulose, chitosan, xanthan gum의 고유점도가 분자량에 비해 상대적으로 높은 것도 이러한 chain rigidity 측면에서 해석할 수 있다.

용액상에서 고분자의 농도가 증가함에 따라 서로 분리되어 있던 분자들이 분자간의 접촉을 시작하게 되는데, 이 농도를 전이농도(transition concentration:  $C=C^*$ )라고 한다(20). 일반적으로  $C < C^*$ 인 경우는 묽은 용액(dilute solution) 영역으로, 반면에  $C > C^*$ 는 진한 용액(concentrated solution) 영역으로 구분한다. 묽은 용액내에서 분자는 서로 격리되어 개별적으로 행동하여 분자 상호간의 작용은 거의 무시되며, 따라서 각 분리된 고분자 분자가 용매의 흐름을 방해함으로써 점도를 나타내게 된다. 반면에 농후한 용액에서는 각 분자간의 물리적 접촉에 의한 엉킴(entanglements)이 발생하므로 인접하는 분자간의 내부 마찰저항(internal frictional resistance)에 의하여 점도가 결정된다. 따라서  $C > C^*$ 에서 묽은 영역에 비해 농도증가에 따른 점도의 증가가 급격하게 이루어진다.

Fig. 4는 묽은 용액과 진한 용액의 전단속도와 전단점도와의 관계를 나타낸다. 묽은 용액은 전단속도에 따른 전단점도의 감소가 거의 나타나지 않는데, 이때 관찰되는 점도의 감소는 주로 유체 흐름 방향으로 분자구조의 elongated alignment 때문이다. 반면에 농후한 용액 내에서는 분자들이 상호침투(interpenetration)되어 물리적 접촉에 따라 엉키게 되는데, 이러한 구조는 짧은 life time을 갖으며 비공유적으로 교차결합된 그물구조(non-covalently crosslinked network)로서 존재한다(21). 이 경우 매우 낮은 전단속도에서 가해진 변형력에 의해 파괴되는 분자 상호간의 엉킴은 새로운 분자간의 엉킴에 의해 복원되므로 전체 엉킴밀도(entanglement density)는 거의 변화가 없다. 이와 같이 낮은 전단속도에서 관찰되는 일정한 점도를 zero-shear viscosity( $\eta_0$ )라고 한다.

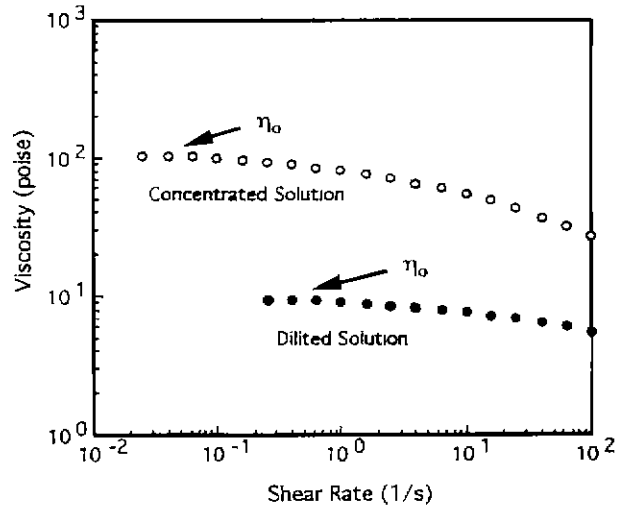


Fig. 4. Concentration dependence of shear viscosity.

일반적으로 분자고유의 구조나 분자 상호간 엉킴현상은 낮은 전단 조건하에서는 거의 유지되기 때문에  $\eta_0$ 는 분자의 고유한 구조적 특징이나 상호작용 등을 연구하는데 중요한 지표로서 사용된다. 그러나 전단속도가 증가함에 따라 엉킴이 복원되는 속도보다 엉킴이 제거되는 속도가 늦어져 전체 엉킴밀도가 감소하므로 점차 점도가 감소하게 된다. 이같은 shear-thinning 혹은 의가소성(pseudoplastic) 특성은 고분자 용액의 가장 대표적인 유동 특성이며, 대부분의 진한 다당류 용액도 이에 해당한다(22). Shear-thinning 영역에서의 점도는 가해진 전단속도(shear rate)에 의존하기 때문에 이러한 점도를 겔보기점도(apparent viscosity:  $\eta_{app}$ )라고 부른다.

앞에서 설명한 고분자의 고유점도는 묽은 용액 즉, 실질적으로 분자와 분자의 상호작용이 거의 일어나지 않는 영역에서의 인자이다. 그러나 실제로 진한 용액 즉, 분자와 분자간의 상호작용이 많이 일어나는 영역에서 측정되는 점도와 고유점도는 대부분 비례하기 때문에 고유점도에 관한 정보는 분자 구조적인 측면 뿐만이 아니라 실제 응용에도 매우 유용한 정보를 제공하게 된다. 하이드로콜로이드의 리올로지 특성에 관한 더 상세한 내용은 황(23)의 논문을 참조하기 바란다.

#### 겔화제(Gelling agents)

하이드로콜로이드가 수화된 후 분자간의 상호결합에 의한 접합지역(junction zone)의 형성에 의하여 연속적인 3차원적인 그물구조를 갖는 경우 겔을 형성하게 된다(24-27). 겔을 형성하는 대표적인 하이드로콜로이드는 전분, 한천(agar),  $\kappa$ -carrageenan,  $\iota$ -carrageenan, alginate,

pectin 등이 있다(28,29). 접합지역은 하이드로콜로이드의 종류에 따라 다른 형태를 갖는데, 대표적으로 3가지 즉, double helices(전분 아밀로오스, 한천, 카라기난), nested ribbons(셀룰로오스, 갈락토만난), cation egg boxes(알지네이트, 펙틴)가 알려져 있다(26,27).

한편, xanthan과 locust bean galactomannan은 각각을 단독으로 사용하였을 경우에는 겔을 형성하지 못하나 이 둘을 혼합하는 경우에는 겔을 형성한다. 이같은 겔을 혼합 겔(mixed gel)이라고 한다(30,31). 또한 겔을 형성하지 않는 하이드로콜로이드와 겔형성 하이드로콜로이드를 혼합할 때 상승효과(synergism)가 나타나는 것이 알려져 있다(32). 그 가장 대표적인 예가 카라기난과 locust bean gum의 혼합이다. 카라기난 겔은 그 조직이 매우 부서지기 쉬운데, locust bean gum을 조금 첨가하면 탄력이 증가하고 부드러워지며, 카라기난 단독겔보다 겔강도가 증가하게 된다. 이런 locust bean gum의 상승효과는 펙틴겔이나 한천겔에서도 나타나는데, locust bean gum과 비슷한 구조를 가진 guar gum을 사용하는 경우에는 나타나지 않는다. 이는 guar gum의 경우 측쇄가 상대적으로 많아 겔형성에 필요한 접합지역의 형성을 억제하기 때문으로 해석된다.

겔형성의 시작은 분자들간의 long-range force에 의하여 하이드로콜로이드 입자들의 Brownian 운동의 점차적인 감소로 시작된다. 그 결과 이들 입자들이 수화되며, 점도가 증가하고, 점차로 물이 팽창된 상태에 있는 입자들에 흡수되어 고정되게 된다. 이런 과정이 진행됨에 따라, 인접한 분자들 사이에서 상호결합(cross-linking)이 일어나게 되고, 3차원의 그물구조가 형성된다. 다양한 크기의 겔형성 고분자들은 계속해서 서로 반응하여 결국은 하나의 큰 구조를 형성하게 된다. 이 상태에서 겔의 단단한 정도가 결정된다(32).

Fig. 5는 이들 하이드로콜로이드의 겔 형성기작을 나타낸 것으로, 종류에 따라 겔화에 필수적인 접합지역을 형성하는 기작이 다른 것을 알 수 있다. 겔은 형성기작에 따라 크게 열형성(thermal set)과 화학적 형성(chemical set)으로 나눌 수 있다(24). 열형성 겔을 만드는 하이드로콜로이드는 전분, 한천,  $\kappa$ -carrageenan,  $\iota$ -carrageenan, high methoxyl pectin, xanthan + locust bean galactomannan 등이며, 화학적 형성은 주로 alginate, low methoxyl pectin 등 음이온의 고분자와  $\text{Ca}^{2+}$  이온과의 결합에 의하여 일어난다.

겔 접합지역의 크기나 길이는 최종 겔의 물성과 안정성에 큰 영향을 미친다(28,34). 접합지역이 약할 경우 겔의 강도가 충분하지 못하여 겔의 저장 중에 겔 격자 내부의 물이 외부로 유출되는 syneresis가 발생하게 된다. 반면에,

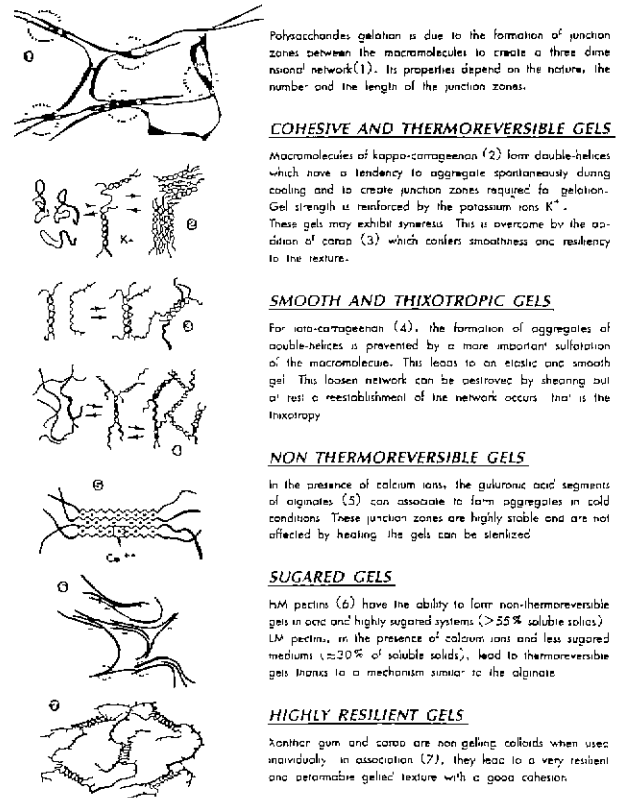


Fig. 5. Gelling mechanisms of hydrocolloids(33).

접합지역의 크기가 클 경우에는 겔의 텍스처가 부서러지는(brittle) 현상을 나타내기도 한다. 따라서 식품 겔의 최적의 관능성과 안정성을 유지하기 위해서는 효율적으로 접합지역의 형성을 조절하는 것이 중요하다.

#### 안정제(Stabilizer)

식품의 가장 대표적인 콜로이드 시스템의 하나는 에멀전(emulsion)이다. 에멀전은 두개의 서로 섞이지 않는 두 액체 중 한 액체가 다른 액체에 분산되어 있는 상태로 정의된다(35). 이때 두 액체 사이의 계면에는 유화제(emulsifier)가 존재하여 계면장력을 감소시키므로써 에멀전의 분산상태를 안정화시키는 작용을 한다. 식품 에멀전에서의 두 액체는 물과 기름으로서, 기름이 분산상을 이루는 경우를 O/W 에멀전으로, 반면에 물이 분산상을 이루는 경우를 W/O 에멀전이라고 한다. 대표적인 O/W 에멀전 식품은 우유, 아이스크림, 샐러드 드레싱, 크림 등이며, W/O 에멀전 식품으로는 버터, 마가린 등이 있다(36).

에멀전은 열역학적으로 불안정하여 시간이 지남에 따라 상분리가 진행된다. 에멀전의 불안정화 기작은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 크게 3가지 즉, creaming, flocculation (혹은 aggregation), coalescence로 이루어져 있다(34,36,

37). Creaming은 주로 분산상과 분산매체의 비중차에 의하여 상분리가 일어나는 현상으로서 다음의 Stock 식으로 나타내어진다(38,39):

$$v_{cr} = \frac{2gr^2\Delta\rho}{9\eta} \quad (2)$$

여기서  $v_{cr}$ 는 creaming 속도,  $g$ 는 중력가속도,  $r$ 은 입자의 반경,  $\Delta\rho$ 는 비중차,  $\eta$ 는 분산매체의 점도이다. 식 (2)에서 creaming 속도는 입자의 크기 및 두 상의 비중차에 비례하고, 분산매체의 점도에 반비례하는 것을 알 수 있다. Flocculation은 입자의 크기에는 영향을 미치지 않는 범위에서 입자와 입자가 서로 결합되어 있는 상태를 말하며, 다음 식으로 나타낸다(38,39) :

$$v_{fl} = \frac{8kTn^2}{3\eta} \quad (3)$$

여기서  $v_{fl}$ 는 flocculation 속도,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 온도,  $n$ 은 입자의 수,  $\eta$ 는 점도이다. 즉, 일정한 온도에서 flocculation 속도는 입자 수에 비례하며, 점도에 반비례하는 것을 알 수 있다. 반면에 coalescence는 flocculation에 의하여 결합된 입자들이 응집하여 입자의 크기가 증가하는 현상을 의미하는 것으로, 다음 식으로 나타낸다(40) :

$$v_{co} = K \frac{\phi}{\eta} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

여기서  $v_{co}$ 는 coalescence 속도,  $\phi$ 는 분산상의 체적분률,  $E$ 는 활성화 에너지,  $T$ 는 온도,  $\eta$ 는 점도이다. 즉, coalescence 속도는 일정한 온도에서 분산상의 체적 분률에 비례하며, 점도에 반비례하는 것을 알 수 있다.

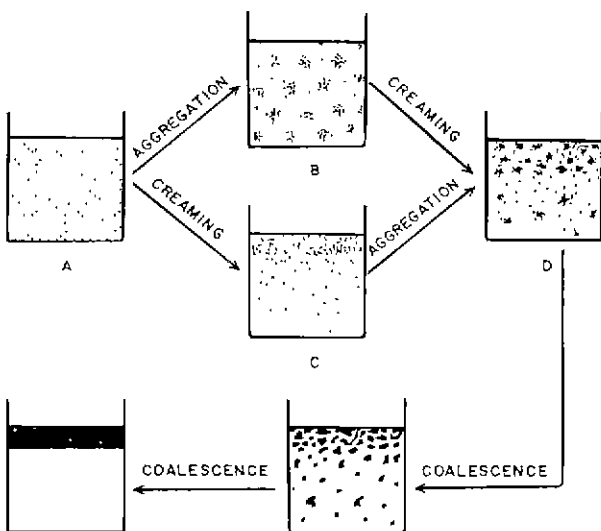


Fig. 6. Destabilization processes of emulsions(37).

앞의 식 (2~4)에서 에멀전의 안정화에 가장 중요한 영향을 미치는 것이 에멀전의 점도인 것을 알 수 있다. 앞서서도 서술한 바와 같이 하이드로콜로이드는 점도를 증가시키는데 매우 효율적으로 사용된다. 따라서 하이드로콜로이드의 경우에는 계면활성제로서의 작용보다는 에멀전 시스템의 점도를 변화시키므로써 간접적으로 에멀전의 안정화에 기여한다. 한 가지 여기에서 반드시 고려해야 할 점은 식품의 경우 안정성 뿐만 아니라 관능특성을 함께 고려해야 한다는 것이다. 점도의 증가가 반드시 관능특성의 증가와는 일치하고 있지 않기 때문에, 특히 유체식품의 경우 관능특성을 고려한 안정성의 확보가 필요하다.

하이드로콜로이드의 안정제로서의 역할은 위의 에멀전 시스템의 안정화 작용 이외에 산성조건하에서 단백질의 응집 및 침전을 방지하는 작용도 중요하다. 이와 같은 용도로 주로 사용되고 있는 것은 high methoxyl pectin(HMP)과 carrageenan을 들 수 있다(41,42). Fig. 7에 HMP의 단백질 시스템의 안정화 작용을 개략적으로 나타내었다. 그림에서 HMP에 존재하는 음이온의 카르복실기(carboxyl groups)는 단백질의 양이온과 결합하면서 단백질 표면에 부착하며, 그밖의 펙틴부위는 단백질 표면을 포위하고 있는 형상을 띠게 된다. 결과적으로 이는 단백질간의 응집을 억제하므로써 전체 시스템을 안정화시키게 된다. 한편, 이와 같은 안정화 기작은 살균과정에서 단백질의 변성에 따른 단백질 분자간 응집을 방지하는데 크게 기여한다. 따라서 실제로 HMP는 요구르트, 유산균음료 등 각종 유제품에 많이 사용된다.

지방대체제(Fat substitutes)

최근 소비자의 영양 및 건강에 대한 관심이 증가하면서 저지방, 저칼로리 식품에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이같은 저지방 식품을 개발하기 위해서는 식품에서 지방

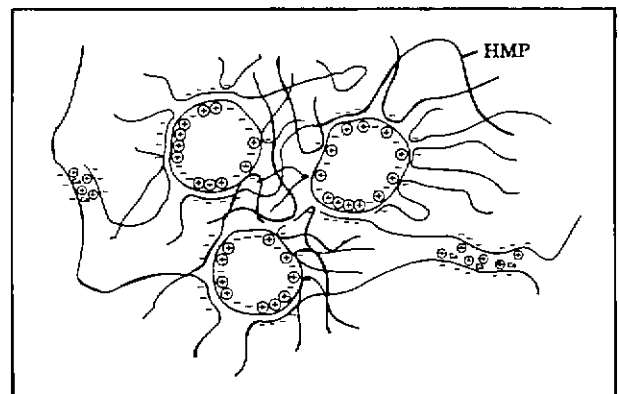


Fig. 7. The preventive mechanism of protein aggregation by HMP(42).

의 역할을 정확히 이해한 후, 이를 대체할 수 있는 소재의 첨가가 필요하다. Table 5에 식품 시스템에서 지방의 기능성을 요약하였다. 지방의 기능성 가운데 지방대체제는 텍스처 특성과 가장 밀접한 관계가 있다. 즉, 텍스처 측면에서 보면 지방은 매끌거림성(slippery)을 갖고 있어 윤활성(lubricity)이 있는 조식감을 제공한다. 이러한 윤활성은 많은 유제품 및 제과류에서 부드러운 식감으로 나타난다. 이상적으로는 가장 바람직한 지방대체제는 Table 5에 나타난 지방의 기능성을 완전히 대체할 수 있는 물질이나, 실제적으로 이같은 물질을 개발하는 것은 매우 어려운 과제이다. 따라서 대부분의 지방대체제는 지방의 텍스처 특성을 대체하는데 주안점을 두고 연구 개발되고 있다.

현재 개발되어 있는 지방대체제는 크게 3 종류 즉, 탄수화물계, 단백질계, 지방계로 나눌 수 있다(44-46). 이 가운데 단백질과 탄수화물을 기본으로 하는 물질은 실제로 완전히 지방을 대체할 수는 없기 때문에 지방 모방제(fat mimetics)라고도 한다. 합성지방 및 유화제 등의 지방계 지방대체제는 식품에서 기존 지방과 거의 비슷한 역할을 한다. 그러나 합성지방은 대부분 식품에의 적용이 허용되지 않으며, 유화제인 경우 지방과 같은 칼로리를 주므로 지방대체제로서의 장점을 제공하지 못한다.

탄수화물계 지방대체제는 전체 지방 대체 소재 판매액의 약 90%를 차지하고 있는데, 지방의 10% 정도의 칼로리만 내면서 지방과 비슷한 식감을 제공한다(47). 현재 사용되고 있는 탄수화물계 지방대체제는 검류, 전분 유도체, polydextrose, 미세 결정형 셀룰로오스 등으로, 이들은 대부분 친수성이 강한 물질이므로 하이드로콜로이드 물질로서 분류할 수 있다. 검류로서는 알긴산, 카라기난, 펙틴, 갈락토만난, Konjac glucomannan, xanthan, gellan gum 등이 많이 사용되고 있다. 전분 유도체는 감자, 쌀, tapioca 전분을 효소 또는 산으로 가수분해하여 생산하는데, 대개 DE 2~5의 maltodextrin류가 주종을 이룬다. Avebe사의

Paselli SA2, A.E. Staley사의 Stellar, National Starch사의 N'Oil이 그 예이다. Polydextrose는 대개 dextrose, 솔비톨, 구연산을 89 : 10 : 1의 비율로 가열중합하므로써 생산되는데, 분자량 162~5,000의 물질이 주류를 이룬다. 미세 결정형 셀룰로오스는 셀룰로오스 펄프를 산 가수분해한 후에 잔류하는 불용성 부분을 기계적으로 파쇄하여 미세 입자화 한 것이다. 이들 소재들의 상세한 제조공법은 생략하기로 한다.

Glicksman(8)과 Alexander(48)는 탄수화물이 구조 및 기능상의 특징에 따라 지방대체제로서 작용하는 3 가지 기작을 제시하였다. 첫째, 대부분의 전분과 검류는 수용액 시스템에서 고점도의 겔을 형성하는 경우로서, 식품에 윤활성(lubricity)을 제공한다. 그러나 이 경우는 입자를 형성하지 못하기 때문에 식품에서 지방입자의 형성에 따른 관능성을 제공하지 못한다. 둘째, 수용성의 maltodextrin(DE 2~5), polydextrose, 저점도 하이드로콜로이드 등은 수분의 흡수를 조절하면서 수용성 증량제(bulking agents)로서 작용한다. 특히, maltodextrin은 열가역성 겔(thermo-reversible gel)을 형성한다. 셋째, 불용성의 미세 결정형 셀룰로오스(microcrystalline cellulose)나 일부 전분의 경우에는 수용액상에서 전단력에 의하여 결정형 겔(crystalline gel) 혹은 미세입자(microparticulate)를 형성한다. 이때 셀룰로오스는 약 0.2 $\mu$ m, 전분의 경우에는 3~15 $\mu$ m의 직경을 갖는 겔을 형성한다. 이러한 겔은 물을 흡수하여 마치 ball bearing처럼 움직이면서 리올로지 관점에서 지방과 같은 식감을 제공하게 된다.

현재 개발된 지방대체제의 종류는 매우 광범위하기 때문에 이들을 전부에 대하여 적용실험을 시행하는 것은 많은 시간과 노력이 필요하다. 실제적으로 지방대체제를 식품에 적용하고자 할 때 다음의 3 단계 과정이 필요하다. 우선 대상 식품에 이미 존재하고 있는 지방이 어떤 기능성을 부여하고 있는지, 혹은 지방대체제를 새로이 첨가하는 경우 기대하는 기능성이 무엇인가를 정확히 파악하는 것이다. 다음, 지방대체제 가운데 비슷한 기능성을 갖는 소재를 선별하는 과정이 필요한데, 이때 직접적인 실험과정보다는 기존에 발표된 정보를 통하여 소재특성을 파악하는 것으로 충분하다. 최종적으로 몇 가지 대상 소재를 직접 적용하여 가장 적합한 소재를 선정하는 것이다.

## 결론

하이드로콜로이드는 본문에서 상세히 서술한 바와 같이 매우 다양한 기능성을 부여하므로써 식품의 물성을 효

Table 5. Functional properties of fats in food systems(43)

Functions	Characteristics and Foods
Appearance	Gloss, Opacity, Color
Flavor	Balance/Release. Fat soluble flavors
Mouthfeel	Lubricity. Cooling, Melting
Texture	Tenderness, Flakiness
Preservation	Change Aw
Structure	Chocolate, Margarine, Spreads, Peanut Butter
Body	Mayonnaise, Salad Dressings, Sauces, Dips, Toppings
Aeration	Toppings, Dessert, Icings, Cakes
Barrier Properties	Cereals, Confections, Ice Cream Cones



울적으로 조절할 수 있는 물질이다. 이같은 물성의 개선은 가공식품의 품질 및 안정성을 향상시키므로써 식품의 상품성을 증가시키고 소비자의 선호도를 유발할 수 있다. 목적에 맞는 적절한 하이드로콜로이드를 선택할 때 고려해야 하는 식품의 성질들은, pH, 저장안정성, 각 원료들의 상호작용, 텍스처, 가공 조건 등이 있다. 또한 각각의 하이드로콜로이드는 다른 점도, pH 안정성, 겔형성 능력, 온도 안정성, 그리고 용해도를 갖는다는 것도 고려해야 한다. 한편, 하이드로콜로이드는 전분과 단백질을 제외한 대부분이 인체내에서 소화되지 않는 다당류 성분이므로 수용성 식이섬유로서의 기능성도 갖고 있다. 따라서 하이드로콜로이드를 식품에 첨가할 때 물성개량과 생리활성의 이중 효과를 동시에 기대할 수 있다. 이러한 일반적인 식품학적 기능성 이외에도 최근에는 하이드로콜로이드 성분의 새로운 생리기능성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 따라서 앞으로 하이드로콜로이드는 식품학적인 기능성 이외에도 각종 생리기능성에 대한 연구가 활발히 진행되면서 그 적용분야가 확대될 것으로 전망된다.

## 문헌

1. Szczesniak, A. S. : Physical properties of foods : What they are and their relation to other properties. In "Physical properties of foods" Peleg, M. and Bagley, E. B.(eds.), AVI Publishing Co., Westport, p.1-41(1983)
2. Eads, T. M. : Molecular origins of structure and functionality in foods. *Trends Food Sci. Technol.*, **5**, 147(1994)
3. 송재철, 박현정 : 식품물성학. 울산대학교 출판부(1994)
4. Giese, J. : Measuring physical properties of foods. *Food Technol.*, **49**, 54(1995)
5. Borwanker, R. P. : Food texture and rheology : A tutorial review. *J. Food Eng.*, **16**, 1(1992)
6. Dziezak, J. D. : A focus on gums. *Food Technol.* **45**, 116 (1991)
7. Walker, B. : Gums and stabilizers in food formulations. In "Gums and stabilizers for the food industry" Phillips, G. O., Wedlock, D. J. and Williams, P. A.(eds.), Pergamon Press, Oxford, p.137-161(1984)
8. Glicksman, M. : Hydrocolloids and the search for the "oily grail". *Food Technol.*, **45**, 94(1991)
9. 황재관 : 식이섬유의 물리화학적 특성 한국식품영양학회지. **25**, 715(1996)
10. Klose, R. E. and Glicksman, M. : Gums. In "Handbook of food additives" Furia, T.E.(ed.), CRC Press, Boca Raton. p.295-357(1972)
11. Hwang, J. K. : Significance of sidechains of carbohydrate polymers. *Food Sci. Ind.*, **26**, 20(1993)
12. 황재관 : 식이섬유의 구조, 기능성 및 산업적 이용전망. 식 품기술, **6**, 12(1993)
13. Morley, R. G. : Utilization of hydrocolloids in formulated foods. In "Gums and stabilisers for the food industry 2" Phillips, G. O., Williams, P. A. and Wedlock, D. J.(eds.), Pergamon Press, Oxford, p.211-239(1984)
14. Glass, J. E. : Structural features promoting water solubility in carbohydrate polymers. In "Water-soluble polymers" Glass, J. E.(ed.), ACS, Washington DC, p.3-27(1986)
15. Glicksman, M. : Origin and classification of hydrocolloids. In "Food hydrocolloids" Glicksman, M.(ed.), CRC Press, Boca Raton, p.3-18(1982)
16. 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.(eds.), Elsevier Applied Science Pub., London, p.1-56(1986)
17. Mitchell, J. R. : Rheology of polysaccharide solutions and gels. In "Polysaccharides in food" Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J. R.(eds.), Butterworths. London, p.51-64(1979)
18. Hwang, J. and Kokini, J. L. : Structure and rheological function of side branches of carbohydrate polymers. *J. Tex. Stud.*, **22**, 123(1991)
19. Sinsky, A., Jamas, S., Easson, D. and Rha, C. K. : Biopolymers and modified polysaccharides. In "Biotechnology in food processing" Harlander, S. K. and Labuza, T. P. (eds.), Noyes Pub., New York. p.82-89(1986)
20. Morris, E. R., Cutler, 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)
21. Graessley, W. W. : The entanglement concept in polymer rheology. *Adv. Poly Sci.*, **16**, 1(1974)
22. Krumel, K. L. and Sarkar, N. : Flow properties of gums useful to the food industry. *Food Technol.*, **29**, 36(1975)
23. 황재관 : 하이드로콜로이드 용액의 리올로지 특성. 식품물성과 압출성형기술, p.137-162(1993)
24. Glicksman, M. : Functional properties of hydrocolloids. In "Food hydrocolloids" Glicksman, M.(ed.), CRC Press, Boca Raton, p.47-99(1982)
25. Thompson, D. B. : Structure and functionality of carbohydrate hydrocolloids in food systems. In "Developments in carbohydrate chemistry" Alexander, R. J. and Zobel, H. F (eds.), AACC, St Paul, p.316-342(1992)
26. Walker, B. : Gums and stabilisers in food formulation In "Gums and stabilisers for the food industry 2" Phillips, G. O., Williams, P. A. and Wedlock, D. J.(eds.), Pergamon Press, Oxford, p.137-161(1984)
27. Morris, V. J. : Gelation of polysaccharides. In "Functional properties of food macromolecules" Mitchell, J. R. and Ledward, D. A.(eds.), Elsevier Applied Science Pub., London, p.121-170(1986)
28. Oakenfull, D. : Gelling agents. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **26**, 1(1987)

29. Setser, C. S. : Water and food dispersions. In "*Food theory and applications*" Bowers, J.(ed.), Macmillan Pub. Co., New York, p.33-44(1992)
30. Morris, E. R. : Mixed polymer gels. In "*Good gels*" Harris P.(ed.), Elsevier Applied Science, New York. p.291-359 (1990)
31. Morris, V. J. : Designing polysaccharides for synergistic interactions. In "*Gums and stabilisers for the food industry 6*" Phillips, G. O., Williams, P. A. and Wedlock, D. J.(eds ), Oxford University Press, New York, p.161-171 (1992)
32. Glicksman, M. : Functions of gums in food products. In "*Gum technology in food industry*" Academic Press, New York, p.15-55(1969)
33. Anonym. : Hydrocolloids. *Sanofi Bio-Industries Brochure* (1988)
34. Ross-Murphy, S. B. . Concentration dependence of gelation time. In "*Food polymers, gels and colloids*" Dickinson, E.(ed.), The Royal Society Chemistry, London, p.357-368(1991)
35. Becher, P. : *Emulsions: theory and practice*. Reinhold Pub. Cor., New York, p.1-4, 150-208(1966)
36. Lynch, M J. and Griffin, W C. : Food emulsions. In "*Emulsions and emulsion technology*" Lissant, K.(ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, p.249-289(1974)
37. Petrowski, G. : Emulsion stability and its relation to foods. *Adv. Food Res.*, **22**, 309(1976)
38. Friberg, S. E. and Goubran, R. F. : Emulsion stability. In "*Food emulsions*" Larsson, K. and Friberg, S. E.(eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, p.1-40(1990)
39. Bergenstahl, B. A. and Claesson, P. M. . Surface forces in emulsions. In "*Food emulsions*" Larsson, K. and Friberg, S. E.(eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, p.77(1990)
40. Karel, M. : Protein-lipid interactions. *J. Food Sci.*, **38**, 756(1973)
41. Thomas, W. R. : Carrageenan. In "*Thickening and gelling agents for food*" Imeson, A (ed.), Blackie Academic & Professional, London, p.36(1992)
42. 황재관, 전향숙 : 펙틴다당류의 구조 및 기능. *농업생명과학*, **3**, 85(1996)
43. Anonym. : Fats, emulsifiers, and fat reduction *Van Den Bergh Brochure*(1992)
44. Anonym. . Fat substitute update. *Food Technol.*, **40**, 92 (1990)
45. Singhal, R S., Gupta, A. K. and Kulkarni, P. R. : Low-calorie fat substitutes. *Tren Food Sci. Technol.*, **2**, 241 (1991)
46. Lucca, P. A. and Tepper, B. J. : Fat replacers and functionality of fat in foods. *Trends Food Sci. Technol.*, **5**, 12 (1994)
47. Lindley, M. G. : Fat replacer ingredients and the markets for fat-reduced foods. In "*Low-calorie foods and food ingredients*" Khan, R.(ed.), Blackie Academic & Professional, London. p.75-106(1993)
48. Alexander, R. J. : Carbohydrates used as fat replacers. In "*Developments in carbohydrate chemistry*" Alexander, R. J. and Zobel, H. F.(eds ). AACC, St. Paul, p.343-370 (1992)