

감귤류 펙틴의 리올로지 특성에 대한 NaCl 첨가효과

황재관

연세대학교 생물산업소재연구센터

Rheological Properties of Citrus Pectin Solutions in the Presence of NaCl

Jae-Kwan Hwang

Bioproducts Research Center, Yonsei University

Abstract

A study was conducted on the addition effect of NaCl on the shear viscosity and dynamic viscoelasticity of citrus pectin solutions in the concentrated viscosity domain. It was clearly observed that the shear viscosity of pectin solutions progressively increased with NaCl concentration. The addition of 1.5 M NaCl resulted in increasing the solution viscosity approximately three times compared to a pectin solution without NaCl. The generalized η/η_0 vs $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ curve exhibited poor superposition for the viscosity changes brought about by the NaCl addition. Zero-shear viscosity (η_0) was related to NaCl concentration (C) as follows: $\eta_0 \propto 10^{0.32C}$ ($R^2=0.995$). Both storage (G') and loss (G'') moduli were significantly increased by the addition of NaCl to pectin solutions.

Key words: citrus pectin, rheology, viscosity, viscoelasticity

서론

펙틴은 대표적인 다전해질 생고분자(polyelectrolytic biopolymer)로서 음이온의 무수갈락투론산(anhydrogalacturonic acid : AGA)이 주요 구성성분을 이루고 있다. AGA의 함량은 식물의 종류, 숙성정도, 추출공정 등의 여러 가지 변수에 의해 차이가 있지만 펙틴분자의 약 50~80%를 차지하고 있다. 펙틴분자내의 기타 성분으로는 갈락투론산에 에스테르화되어 있는 메톡실기(methoxyl groups : $-\text{OCH}_3$)와 galactose, arabinose, rhamnose 등 각종 중성당이 분포하고 있다⁽¹⁾.

펙틴의 전하수준(charge level)은 AGA의 카르복실기와 메톡실기의 에스테르화도(degree of esterification : DE) 의하여 결정된다. DE는 펙틴의 용해성, 겔화성, 리올로지 특성, 식품 시스템의 안정화 특성 등 펙틴의 식품학적 기능성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 또한, 생체내에서는 식물 세포벽에 분포하는 Ca^{2+} 혹은 Mg^{2+} 이온과의 결합력에 영향을 미치며, 결과적으로는 식물 조직의 텍스처와 저장능력을 결정한다^(2,3).

중성 고분자 물질에 비하여 다전해질 물질의 용액

특성은 일반적으로 pH의 변화와 염의 존재하에서 많은 영향을 받는다. 다전해질 생고분자 물질의 경우 염을 가하게 되면 전하기(charged groups)의 전하가 봉쇄되면서 사슬내의 분자간 반발력이 감소하여 사슬의 총 길이가 축소된다⁽⁴⁾. 이는 결과적으로 사슬에 의하여 차지되는 수동학적 부피(hydrodynamic volume) 즉, 고유점도(intrinsic viscosity)의 감소를 초래한다. 생고분자의 경우 이같이 고유점도가 감소되면 거시적으로 관찰되는 용액의 점도도 감소되는 것이 일반적이다.

그러나 농후한 용액(concentrated solution)의 경우에는 고유점도의 크기가 반드시 용액점도의 크기를 결정하는 요인으로 작용하지 않는 경우도 있다. 예를 들어 측쇄형 고분자(branched polymers)의 경우 희석용액(diluted solution)에서 동일한 분자량의 직쇄형 고분자(linear polymer)에 비해 고유점도는 낮으나, 농후한 용액에서는 측쇄가 분자간 엉킴(inter-molecular entanglements)이 상당히 작용하므로써 오히려 측쇄형 고분자의 점도가 높게 나타날 수 있다^(5,6).

지금까지 희석용액에서 염의 존재에 따른 펙틴의 분자거동에 대한 연구결과가 여러 차례 발표된 바 있다. Doublier와 Cuvelier⁽⁷⁾는 펙틴용액에 NaCl 염을 가했을 때 고유점도가 감소하였다고 보고하였다. 이는 펙틴의 갈락투론산에 분포하는 음이온의 카르복실기

Corresponding author: Jae-Kwan Hwang, Bioproducts Research Center, Yonsei University, Shinchon 134, Seodaemun-Ku, Seoul 120-749, Korea

(-COO-)가 Na⁺와 결합하면서 사슬내의 전기적 반발력이 감소했기 때문이다. 그러나 지금까지 농후한 용액에서 염의 첨가에 따른 펙틴의 점도특성에 대한 연구가 이루어진 바 없다. 따라서 본 연구는 농후한 점도 영역에서 NaCl의 첨가에 따른 감귤류 펙틴(citrus pectin) 용액의 점도변화와 점탄성 특성을 보고한다.

재료 및 방법

펙틴의 정제

본 연구에서 사용된 펙틴은 감귤류 펙틴(Sigma Chemical Co.)으로서 알콜침전법⁶⁾에 의하여 정제하였다. 즉, 1% 펙틴 용액 200 mL에 isopropanol 800 mL을 가하여 수거한 침전물을 isopropanol과 acetone으로 씻은 후 상온에서 건조하였다. 이를 증류수에 다시 용해시켜 1% 용액으로 만든 뒤 10,000×g에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 동결건조 하였다. 이때 조제한 펙틴시료의 AGA와 DE의 함량은 각각 73.7%와 78.4%였다⁶⁾.

전단점도(Shear viscosity)

전단점도는 Rheometrics Fluids Spectrometer (Rheometrics Co., Piscataway, NJ, USA)를 이용하여 측정하였다. 이때 원뿔각도(cone angle)가 0.0196 radian이고 반지름이 25 mm인 원뿔평판형(cone-and-plate type) geometry를 이용하였으며, 원뿔과 평판 사이의 간격은 50 μm였다. 전단점도의 측정을 위해 0.35 μg의 펙틴을 10 mL의 NaCl 용액에 넣고 1시간 동안 교반하였다. 사용된 시료의 양은 1 mL였으며, 점도측정은 25°C에서 실시하였다. 전단점도는 전단속도(shear rate)의 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 방법이다⁶⁾. 동적 점탄성은 위의 전단점도와 동일한 시료 조제방법과 장치를 이용하여 측정하였다. 선형 점탄성(linear viscoelasticity) 구간을 결정하기 위하여 저장탄성률(storage modulus: G')과 손실탄성률(loss modulus: G'')을 변형에 대하여 측정한 결과 변형 0.1~100% 범위에서 선형성(linearity)을 보였다. 따라서 본 연구에서는 40%를 적정 변형으로 선정하여 동적 점탄성을 측정하였으며, G'과 G''을 진동수(frequency: ω)

의 함수로서 양대수 좌표에 나타내었다.

결과 및 고찰

전단점도의 NaCl 농도의존성

Fig. 1에 NaCl의 농도가 감귤류 펙틴 용액의 전단점도에 미치는 영향을 나타내었다. Hwang¹¹⁾의 연구결과에 의하면 본 연구에서 사용된 펙틴의 경우 농도가 약 1% 이상일 때 농후한 농도영역에 이르는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 Fig. 1에서 사용된 3.5%는 농후한 농도영역에 해당된다. 우선 NaCl의 농도가 증가함에 따라 전단점도가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, NaCl을 첨가하지 않았을 경우 zero-shear viscosity (η₀)가 16.5 poise인데 비하여 1.5 M의 NaCl을 첨가한 경우에는 47.8 poise로 약 3배 증가하였다.

지금까지 NaCl을 첨가할 경우 희석용액일 경우 일정한 용매 조건하에서 펙틴이 차지하는 수동학적 부피 즉, 고유점도가 감소하는 것으로 보고된 바 있다^{4,7)}. 또한, 일반적으로 수동학적 부피가 감소할 경우 농후한 용액에서도 낮은 전단점도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 1에 나타난 바와 같이 펙틴의 경우 NaCl의 첨가에 의하여 오히려 전단점도가 증가하는 것은 지금까지 다른 다전해질 생고분자에서는 발견되지 않은 특이한 연구결과이다.

또한, Fig. 1을 보면 NaCl의 농도가 증가함에 따라 점도의 전단속도 의존성 즉, 의가소성(pseudoplastic) 특성이 더욱 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다. 농후한 용액상에서는 분자사슬간에 서로 물리적으로 영

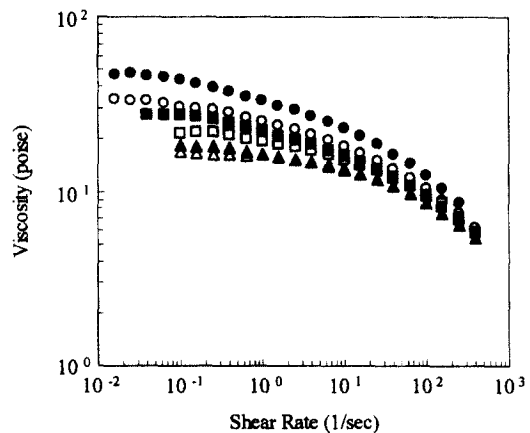


Fig. 1. Effect of NaCl concentration on the steady shear viscosity of 3.5% citrus pectin solutions. NaCl concentration: △ 0 M, ▲ 0.25 M, □ 0.5 M, ■ 0.75 M, ○ 1.0 M, ● 1.5 M.

켜있는 상태로 존재하는데, 외부에서 가해지는 전단력(shear force)이 증가함에 따라 분자간에 새로이 엉키는 속도보다 풀어지는 속도가 빨라지면서 점도가 점차 감소하게 된다. 이러한 의가소성현상은 분자간에 엉킴밀도가 높은 경우 즉, 일반적으로 용액의 농도가 높을수록 뚜렷하게 관찰된다^(6,11).

이같이 감귤류 펙틴의 경우에는 NaCl의 첨가에 따라 점도가 증가하는 현상이 뚜렷이 관찰되었는데, 이러한 현상은 NaCl이 없는 상태에서 펙틴 농도를 증가시킨 것과 같은 효과를 제공한다. 이는 NaCl의 첨가에 의하여 농후한 용액에서 펙틴분자간에 엉킴밀도(entanglement density)가 증가된 것이 그 원인으로 해석된다. 앞으로 다양한 에스테르화도를 갖는 펙틴을 이용하여 NaCl 첨가와 점도변화에 대한 보다 세부적인 연구를 필요로 한다.

Fig. 2는 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ 의 결과를 나타낸 것으로 여기에서 0.8은 전단점도가 초기 점도값인 η_0 의 0.8배일 때의 전단속도를 나타낸다. NaCl의 농도를 증가시켰을 때 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ 의 중첩도(superposition)가 낮은 것을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 사용한 것과 동일한 감귤류 펙틴을 사용하였을 때 펙틴 농도 2~5%에서 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ 이 매우 높은 중첩도를 보였다는 Hwang⁽¹⁰⁾의 연구결과와 배치된다. 따라서 NaCl의 첨가에 의한 펙틴의 점도증가 현상은 농도증가에 따른 점도증가 현상과는 근본적으로 다른 분자간 엉킴기작(entanglement mechanism)에 의해 이루어지는 것으로 생각된다. 또한, Hwang과 Kokini⁽¹²⁾는 펙틴의 구조적 특징상 측쇄(sidechains)가 상당량 존재할 경우에도 점

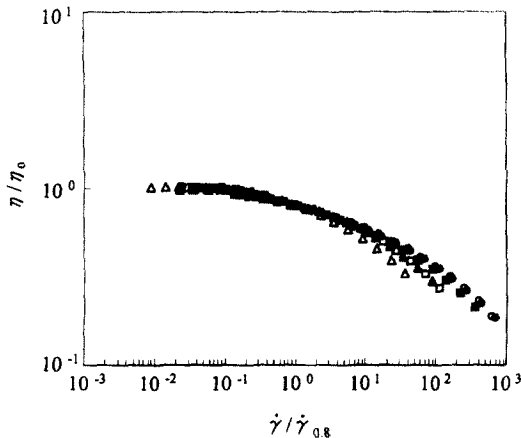


Fig. 2. The addition effects of NaCl on η/η_0 vs $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ of citrus pectin solutions. $\dot{\gamma}_{0.8}$ represents a shear rate at which η corresponds to 0.8 η_0 . NaCl concentration: Δ 0 M, \blacktriangle 0.25 M, \square 0.5 M, \blacksquare 0.75 M, \circ 1.0 M, \bullet 1.5 M.

도곡선이 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{0.8}$ 에 잘 중첩되지 않았다고 보고하였다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 분자간 엉킴에 의한 점도의 증가현상도 펙틴분자의 미세구조나 외부적인 환경요인에 의해 엉킴밀도의 변화, superentanglements의 발생가능성 등 상당히 다른 방식에 의하여 영향을 받을 것으로 추정된다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 낮은 전단속도에서는 가해지는 변형에 의하여 분자간의 엉킴이 파괴되는 속도와 엉킴이 새로이 생겨나는 속도가 거의 같아 전체적인 엉킴의 정도는 큰 변화가 없기 때문에 일정한 점도를 유지하게 되는데 이를 zero-shear viscosity (η_0)라고 한다⁽¹¹⁾. 즉, η_0 는 외부에서 가해주는 변형이 고분자 고유의 분자구조 체계를 거의 변화시키지 않는 범위 내에서 관찰되는 값으로서, 각종 고분자의 구조와 기능간의 상호관계를 연구하는데 매우 중요한 인자이다^(5,11).

Fig. 3은 zero-shear viscosity (η_0)와 NaCl 농도와의 상관관계를 나타낸 것이다. 여기에서는 η_0 의 NaCl 농도

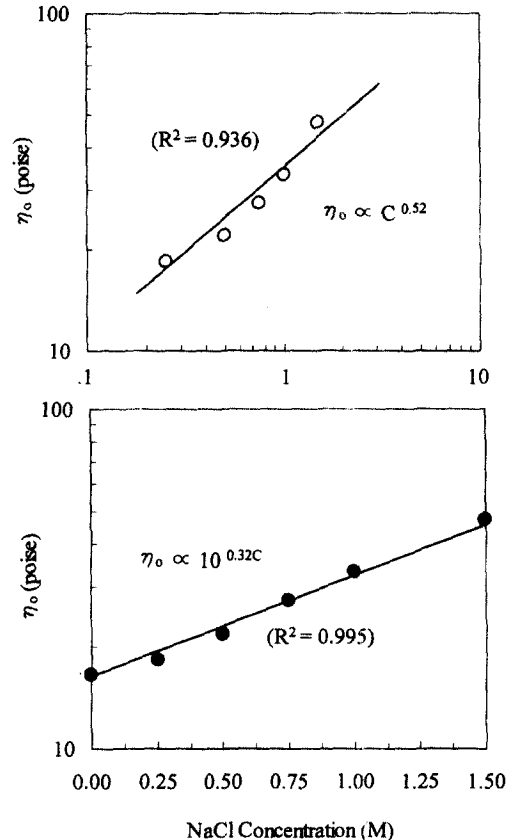


Fig. 3. Relations between zero-shear viscosity (η_0) and NaCl concentration for citrus pectin solutions.

의존성을 다음의 두 가지 경우로 나누어 분석하였다.

$$\eta_0 \propto C^\alpha \quad (1)$$

혹은

$$\eta_0 \propto 10^{\beta C} \quad (2)$$

여기서 C는 NaCl의 몰농도, α 와 β 는 상수이다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 감귤류 펙틴의 경우에는 식 (2)가 식 (1)보다 훨씬 높은 상관관계를 나타내었다. 이러한 η_0 의 NaCl 농도에 대한 의존성은 펙틴의 분자구조와 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다. 특히, 펙틴의 에스테르화도는 NaCl에 대한 반응성을 결정하기 때문에 앞으로 에스테르화도를 달리한 펙틴 시료를 이용하여 η_0 의 NaCl 농도의존성 및 분자구조의 변화에 대한 추가적인 연구를 필요로 한다.

동적 점탄성(Dynamic viscoelasticity)

Fig. 4는 펙틴 용액의 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')에 대한 NaCl 첨가효과를 나타낸 것이다. 우선 두 경우 모두 손실탄성률(G'')이 저장탄성률(G')보다 높은 것을 알 수 있는데, 이는 NaCl의 첨가유무에 관계없이 점성이 펙틴의 전체 점탄성 특징을 지배한다는 것을 의미한다. 분자간의 강한 상호작용에 의하여 견고한 결합구조를 보유하는 경우에는 탄성요인이 전체 시스템을 지배하여 G' 이 G'' 보다 높게 나타난다⁽¹³⁾. 그러나 펙틴의 경우에는 분자자체의 유동성이 강하게 나타나는 전형적인 용액 상태이기 때문에 G'' 이 G' 보다 높게 나타난다. Xanthan 용액과 같이 weak gel을 형성하는 경우를 제외하면 대부분의 생고분자 용액은 펙틴과

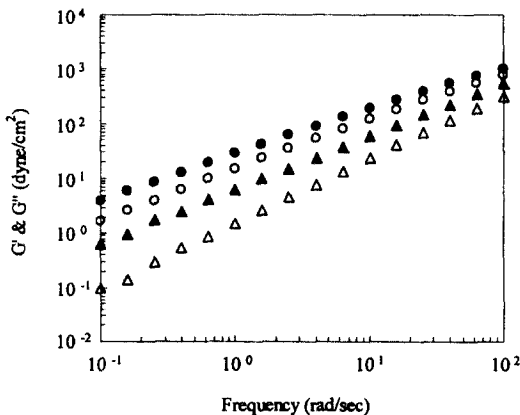


Fig. 4. Changes in storage modulus (G') and loss modulus (G'') of citrus pectin solutions due to NaCl addition. Δ G' (0 M), \blacktriangle G'' (0 M), \circ G' (1.5 M), \bullet G'' (1.5 M).

Table 1. Dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') on NaCl concentration

NaCl (M)	p^1	q^2
0	1.18 (0.999) ³	0.90 (0.999)
0.15	1.18 (0.999)	0.89 (0.995)
0.50	1.13 (0.999)	0.88 (0.998)
0.75	1.00 (0.999)	0.83 (0.999)
1.00	1.00 (0.999)	0.83 (0.999)
1.50	0.97 (0.999)	0.81 (0.999)

¹ $G' \propto \omega^p$; ² $G'' \propto \omega^q$; ³ Correlation coefficient

비슷한 점탄성 형태를 나타낸다^(10,14).

또한, Fig. 4에서 1.5 M NaCl이 존재할 때 무첨가한 경우보다 G' 과 G'' 가 모두 증가하였으며, NaCl을 첨가하였을 때 G' 과 G'' 의 값차이가 무첨가한 경우보다 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 NaCl의 첨가에 의해 펙틴분자간의 물리적 비공유성 엉킴성(non-covalent entanglements)이 증가되면서 탄성요인이 증가하기 때문으로 해석된다. 펙틴의 겔형성능력은 가장 대표적인 식품학적인 기능성이며, 펙틴겔의 형성, 안정성 및 관능성에는 탄성이 매우 중요한 역할을 한다⁽¹⁵⁾. Fig. 4에서 NaCl의 첨가에 의해 펙틴의 탄성이 많은 영향을 받는 것을 고려할 때 염의 종류와 첨가수준에 따른 펙틴 겔의 물성변화는 매우 중요한 연구과제로 생각된다.

NaCl의 농도에 대한 G' 과 G'' 의 의존성은 다음 식에 의하여 정량적으로 해석할 수 있다.

$$G' \propto \omega^p \quad (3)$$

$$G'' \propto \omega^q \quad (4)$$

여기서 ω 는 진동수(frequency), 상수 p와 q는 각각 양대수 좌표로 그린 G' 대 ω 와 G'' 대 ω 의 기울기이다. Table 1은 p와 q값을 NaCl 농도에 대하여 나타낸 것이다. NaCl 농도가 증가함에 따라 p와 q값이 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 생고분자의 점성이 전체적인 점탄성을 지배하는 경우에는 G' 및 G'' 의 진동수 의존성이 높아 p와 q값이 높게 나타나며, 겔의 상태로 진행될수록 기울기값이 작아져서 완전한 겔의 경우 기울기가 0이된다. 따라서 Table 1에서 NaCl 농도의 증가에 따라 p와 q값이 감소하는 것은 분자간의 엉킴이 증가되면서 탄성요인이 점차 증가하는 것이 그 원인으로 해석된다.

요 약

농후한 점도영역에서 감귤류 펙틴용액에 NaCl을 첨가하였을 때 점도 및 점탄성 변화를 연구하였다.

NaCl의 농도가 증가함에 따라 펙틴용액의 점도도 점차 증가하였으며, 1.5 M의 NaCl을 첨가한 경우 점도가 약 3배 증가하였다. NaCl의 첨가에 따른 점도특성의 일반화 곡선으로서 η/η_0 대 $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0$ 관계는 상대적으로 낮은 중첩도를 보였다. Zero-shear viscosity (η_0)와 NaCl 농도(C)와는 $\eta_0 \propto 10^{0.32C}$ 의 관계를 보였으며, 이때 상관계수(R²)는 0.995였다. 한편, NaCl 농도가 증가함에 따라 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')이 모두 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 1997년 학술진흥재단 학술연구조성비에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

문헌

1. Dey, P.M. and Brinson, K.: Plant cell walls. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **42**, 265-382 (1986)
2. Hwang, J.K. and Jeon, H.S.: Structure and function of pectic polysaccharides (in Korean). *AgroBiotech*, **3**, 85-96 (1996)
3. Jackman, R.L. and Stanley, D.W.: Perspectives in the textural evaluation of plant foods. *Trends Food Sci. Technol.*, **6**, 187-194 (1995)
4. Smith d, D. and Haug, A.: Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. *Biopolymers*, **12**, 1213-1227 (1971)
5. Hwang, J.K. and Kokini, J.L.: Structure and rheological function of side branches of carbohydrate polymers. *J. Texture Studies*, **22**, 123-167 (1991)
6. Hwang, J. and Kokini, J.L.: Contribution of the side branches to rheological properties of pectins. *Carbohydr. Polym.*, **19**, 41-50 (1992)
7. Doublier, J.L. and Cuvelier, G.: Gums and hydrocolloids. In *Carbohydrates in Food*. Eliasson, A.C. (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, p. 291 (1996)
8. Hwang, J.K.: Purification and analysis of pectins (in Korean). *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **22**, 500-509 (1993)
9. Whorlow, R.W.: *Rheological Techniques*, John Wiley & Sons, New York, p. 243-251 (1980)
10. Hwang, J.K.: Rheological properties of citrus pectin solutions (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **27**, 799-806 (1995)
11. Graessley, W.W.: The entanglement concept in polymer rheology. *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1-174 (1974)
12. Hwang, J.K. and Kokini, J.L.: The branching effects of pectic polysaccharides on viscoelastic properties. *Korean J. Rheology*, **7**, 120-127 (1995)
13. Tam, K.C. and Tiu, C.: Steady and dynamic shear properties of aqueous polymer solutions. *J. Rheology*, **33**, 257-265 (1989)
14. 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, p. 145-148 (1989)
15. May, C.D.: Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydr. Polym.*, **12**, 79-99 (1990)

(1999년 3월 9일 접수)