

생고분자 물질의 내부구조의 변화와 유변학적 특성과의 관계

Relation between rheological properties and structural development of biopolymers

전기환, 윤원병^{1,*}

Kie Hwan Chun, Won-Byong Yoon^{1,*}

풀무원 식품연구소, ¹강원대학교 바이오산업공학부 식품생명공학전공

Food Research Center, Pulmunone Holdings Co. Ltd.

¹Department of Food Science and Biotechnology, School of Bioengineering and Biotechnology, Kangwon National University

I. 서론

유변학(또는 물성학, rheology)은 흐름과 변형에 대한 학문으로 정의되어진다. 유변학은 순수과학의 영역으로 고전 물리학의 Newton의 점성이론과 Hook의 탄성이론을 바탕으로 발전 되어 왔다(1). 흐름의 정도(또는 흐름에 대한 저항 정도)를 나타내는 물리적인 측정치인 점도(viscosity)와 변형에 대한 측정치인 탄성(elasticity)의 측정이 다양한 측정 장비의 개발과 함께 가능하여졌다. 흐름과 변형은 본질적으로 물체의 내부구조에 따라 영향을 받는 것이므로, 유변학적 측정법으로 측정되어진 값들인 점도와 탄성은 특정 물체의 내부구조가 어떤 형태를 가지고 있는지 또는 어떻게 구조가 변화되고 있는 지를 유추하는 자료로 활용 될 수 있다(2, 3). 점성과 탄성은 물체의 내부구조에 대한 지표로서의 역할과 함께, 물체의 가공공정을 설계하는 인자로 중요하게 사용된다. 가공공정의 설계시 중요하게 고려되는 전달현상(transport phenomena),

즉 운동량전달(유체역학), 열전달, 및 물질전달은 한 가지 또는 그 이상이 혼합되어 공정에 응용되어 지며, 이때 물체의 유변학적 성질인 점성이나 탄성은 공정의 최적설계에 매우 중요한 변수로 작용한다(1).

물체의 유변학적 성질은 단분자의 경우 분자간의 상호작용에 따라 점성과 탄성으로 표현될 수 있으나, 고분자의 경우 점성과 탄성의 성질을 모두 가진 점탄성(viscoelasticity)을 나타내게 된다. 이 같은 점탄성현상은 storage modulus(G')와 loss modulus(G'')로 표현되어지며, 고분자 물질의 내부구조를 가장 정확하게 반영하는 물리적인 성질로 알려져있다(2). 최근 small amplitude oscillatory shear(SAOS)측정법의 발달은 고분자 물체의 점탄성을 정교하게 측정이 가능하게 만들었으며 또한 in situ 상에서의 점탄성의 측정을 가능하게 함으로 특정 물체의 조직의 발달에 따른 점탄성의 변화를 측정이 가능하게 하였다(4). 이 같은 in situ 상에서의 점탄성의 측정은 (생)화학적 반응에 따른 구조 변화를 측정할 수 있는 중요한 도

*Corresponding author: Won-Byong Yoon

Department of Food Science and Biotechnology, School of bioengineering and biotechnology, Kangwon National University

192-1 Hyoja-dong, Chuncheon 200-701, Korea

Tel: +82-33-250-6459

Fax: +82-33-241-0508

e-mail: wbyoon@kangwon.ac.kr

구로 사용될 수 있다. 특히 점성이나 탄성 중 한 성질이 지배적인 상태에서 (생)화학적 변화과정을 거쳐 다른 성질인 탄성이나 점성이 지배적인 성질로 변화 될 때, *in situ* 상에서의 점탄성변화의 측정은 (생)화학적 변화과정에 따른 반응 정도를 정교하게 측정이 가능하므로, 적용된 (생)화학적 반응의 반응 조건 및 반응 속도등을 유추하는 데 그 활용도가 매우 높다.

식품의 주요 구성성분인 단백질과 탄수화물은 생고분자로서 많은 경우 합성 고분자가 보여주고 있는 점탄성적인 특성을 보여주고 있다. 합성 고분자가 미시적인 특성(*microscopic properties*)인 평균 분자량과 분포도 및 분자의 열 특성등을 비교적 정확하게 제공하고 있는 반면, 생고분자로 구성된 식품은 그 복잡성(*complexity*)으로 인하여 합성 고분자에 비교하여 구성하는 물질들의 미시적인 특성을 정확하게 제공하기가 어렵다. 최근 SAOS 측정의 발달로 식품의 유변학적 특성인 점탄성의 측정이 용이하게 되었으며, 이 같은 식품의 점탄성 측정은 식품내부를 구성하는 물질들이 (생)화학적 또는 물리적(또는 기계역학적) 반응에 변화하는 정도를 직접적으로 측정함을 가능하게 하였다.

본 총론은 합성 고분자에 적용되는 유변학적 이론을 생고분자로 구성된 식품에 적용시켜 식품의 유변학적 특성을 고찰하여 (생)화학적 반응과 기계역학적 반응에 따른 식품내부의 구조변화를 유추하며 또한 식품산업에 응용도가 높은 항복치의 측정 및 점도의 공정설계에 대한 응용분야를 기술하고자 함을 목적으로 한다.

II. 연구의 개요

유변학적 특성은 물리화학적인 내부 구조의 변화를 반영하므로 유변학적 특성을 통한 내부구조의 변화를 고찰이 가능하다. 본 단원에서는 단백질식품의 유변학적 변화를 측정하여 단백질 젤(*gel*)의 반응속도에 관련된 모형의 파라미터를 도출하고자 한다. 반응속도 모형은 젤화 과정의 속도를 예측 할 수 있는 중요한 모형이므로 산업적으로 *sol-gel* 전이현상을 예측하여 반응 시간 및 속도를 조절함으로써 그 활용도가 높다.

연육(또는 수리미)은 안정화된 생선의 근섬유단백질로 수리미가공제품의 주원료로 상용된다. 생선의 근섬유단백질은 가열 시 3차원적인 망상구조를 형성함으로써 내부에 수분을 함유하여 고유한 탄성을 지니게 된다. 이 같은 고

유한 탄성은 상업적인 응용도가 높아 수리미가공제품인 어묵 및 맛살류 제품의 주요한 상품성인 조직감에 영향을 준다. 수리미를 이용한 단백질 젤의 파손강도는 최종제품의 조직감과 유의적인 상관관계가 있으므로 이에 대한 연구는 활발히 진행되었다(4, 5). 파손강도와 조직감의 관계에 대한 연구는 상용화된 최종 제품의 상품성의 척도를 나타내기 위하여 진행되어왔으며, 이 같은 연구는 혼합되는 배합비나 가공공정에 따른 단백질 젤의 최종적인 조직감을 예측하기 위하여 수행되었다. 반면, 반응이 진행되는 동안의 단백질 젤의 내부구조의 변화에 대한 정보는 얻을 수 없는 단점을 지니고 있다. 단백질 젤이 젤화(*gelation*)되는 동안 반응정도를 나타내는 반응속도모형(*kinetic model*)은 반응의 기작과 차수 및 속도를 알려 주는 기본적인 모형으로 공정을 설계할 시 그 사용도가 높다.

본 연구에서는 수리미를 이용한 가열공정 시 반응속도를 나타내기 위한 반응속도 모형을 *non-isothermal* 상태에서 유도하여 반응속도모형을 구성하는 조변수(*parameter*)인 활성화에너지를 도출 함을 목적으로하며, 이에 따른 수리미 단백질 젤형성을 반응속도모형(*kinetic model*)을 통하여 유추하고자 한다.

III. 재료 및 방법

FA 등급의 알라스카 명태(*Trident seafood, Seattle, WA*) 수리미와 태평양 은대구(*Pacific surimi, Warrenton, OR*), 그리고 감자전분(*Roquette America, Keokuk, IA*)을 사용하여 실험을 하였다. 수리미 반죽은 Yoon et al.,의 방법으로 만들어 졌으며 간략한 실험절차는 Fig 1에

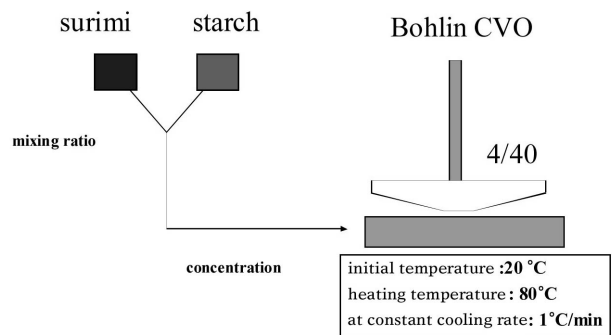


Fig 1. Schematic diagram of gel preparation and experimental procedure.

나타내었다. 실험에 사용된 수리미 젤의 수분함량은 75~97%로 조절하였으며 감자전분의 혼합비는 10:1과 5:1로 조절하였다. 젤화에 필요한 가열 속도는 1°C/min로 조절하여 20°C에서 80°C로 가열하여 젤화(gelation)과정을 거쳤다. 젤화과정 동안의 점탄성의 변화는 동적물성기(dynamic rheometer, Bohlin CS-50, Bohlin Inc., East Brunswick, NJ)에서 in situ 상태로 측정하였다.

젤화가 진행동안 내부조직의 파괴를 최소화하기 위하여 SAOS측정을 사용하였으며 cone-and-plate(4/40)를 부착하여 동적특성인 G'과 G''을 젤화 변수인 시간과 온도에 따라 측정하였다. 측정 시의 주파수는 0.1 Hz로 하였으며 선형적인 점탄성구간은 2%의 strain으로 하였다.

IV. 결과 및 고찰

가열 시의 알라스카 명태 수리미의 G'의 변화는 Fig 2와 같다. Fig 2는 전형적인 열변성에 따른 젤화 중의 점탄성변화를 나타내고있다(4). G' 값들은 수분함량이 낮을수록 높은 값들을 보여 주고 있다. 가열과정 중 두개의 국지적 최대값을 37과 74°C 나타내고 있다. 알라스카 명태 수리미의 내부구조가 열에 따라 변화되는 열변성 기작에 의하여 나타나는 것으로 처음 관찰 되는 최대점을 측정하여 젤화 온도를 알 수 있다. 이 같은 젤화 온도는 산업적으로 공정설계에 유용하게 사용 될 수 있다. 이 같은 젤화 온도는 그래프상에서 내삽법(interpolation)에 의한 작도법과 데이터를 다항식(polynomial equation)의 모형으로 만든 후 1차 미분식을 적용 시켜 구할 수 있다. Table 1에 젤화 온도(gelation temperature)를 구한 값들을 수

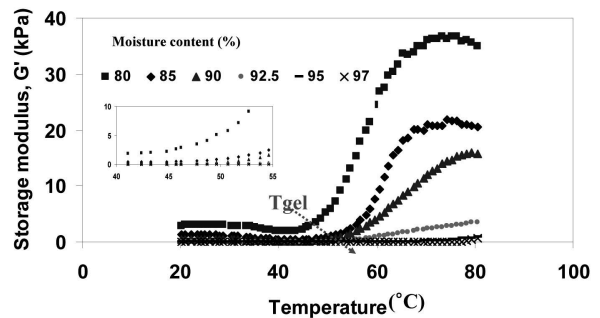


Fig 2. Changes in G' during gelation of AP surimi

분함량 별로 비교하였다. 수분함량이 증가할수록 젤화온도가 증가하는 것을 보여 주었다.

가역적 젤화(reversible gelation)에서의 농도와 젤화의 온도의 관계는 식 1로 관계 지을 수 있다(6).

$$\log C = \frac{H}{2.303RT_{melt}} + K' \quad (\text{Eqn. 1})$$

where, C = polymer concentration (g / 100 mL), H = enthalpy of cross-links formation (J/mol), T_{melt} = melting temperature (K), R = gas constant, and K' = a constant.

식 1에 따르면 농도의 로그값과 온도의 역수는 1차 방정식의 형태를 나타내며, 이는 Fig 3에 나타난 것과 같이

Table 1. Coefficients of polynomial equation, $[G' = f(T)]$ in 34 to 51°C range.

Moisture content (%)	β	α_1	α_2	α_3	R ²	T _{gel} (°C)
80	-82491	7357	-207	1.92	0.99	41.2*
85	-14095	1355	-39	0.37	0.99	41.8*
90	-21571	1736	-45	0.39	0.99	43.8*
92.5	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	44.1**
95	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	46.2**

(Polynomial equation: $G' = \beta + \alpha_1 T^1 + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3$)

* determined by setting $dG'/dT = 0$.

** determined by graphical extrapolation between two linear segments.

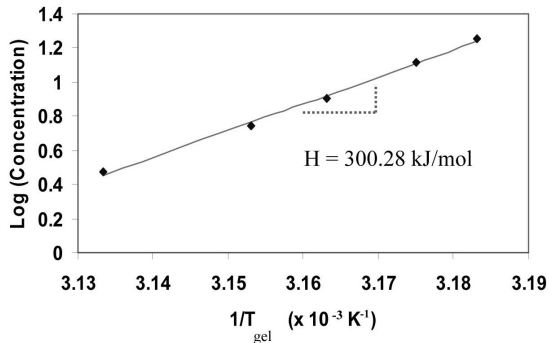


Fig 3. Applications of the Eldridge-Ferry relation to AP surimi

선형적인 관계($R^2 = 0.99$)를 보여 주고 있다.

비등온과정(non-isothermal)에서의 반응속도모형(kinetic model)은 Arrhenius식과 시간-온도관계를 결합하여 다음과 같이 유도할 수 있다(7).

$$\ln \left[\left(\frac{1}{G'^n} \right) \left(\frac{dG'}{dt} \right) \right] = \ln k_o - \left(\frac{Ea}{RT} \right) \quad (\text{Eqn. 2})$$

where, n = the reaction rate order, t = time (s), k_o = Arrhenius frequency factor, Ea = activation energy of the process (J/mol), and T = absolute temperature (K).

식 2는 비등온과정에 따른 반응속도식을 점탄성값으로 구할 수 있게 하여 주므로 실질적인 젤화 공정을 유추하는데 많은 도움을 준다. 비등온과정의 젤화과정을 나타내는 반응속도식의 조변수(parameters)는 Fig 4를 통하여 구할 수 있다. Fig 4는 온도의 역수와 종속변수의 값이 거의 선형적인 관계들을 보여 줌으로 Ea를 구할 수 있게 하여 준다. Ea는 수분함량이 낮을수록 낮은 값을 나타냄을 보여 주었다.

V. 결론

가열과정 중의 온도변화에 따른 G' 값의 변화는 전형적인 sol-gel 전이상태를 보여 주었으며, 이는 생선의 근섬유단백질로 구성된 알라스카 명태 수리미의 젤화기작이 단백질의 비가역적 젤화기작을 따름을 의미한다. SAOS

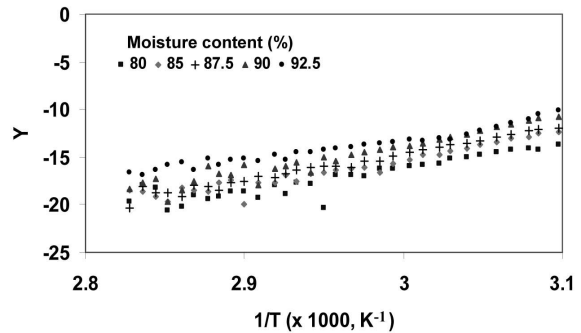


Fig 4. The Arrhenius-type plots for the changes in G' of AP surimi during gelation.

측정법에 의하여 in situ상태에서의 G' 값의 측정은 젤화 온도(gelation temperature)를 작도법과 다항식의 1차 미분값으로 구할 수 있게 하였으며, 비등온과정에서의 반응속도 모형을 사용하여 젤화 반응에 필요한 Ea를 구할 수 있게 하였다.

참고문헌

1. Bird, R.B., Armstrong, R.C., Hassager, O. 1987. Dynamics of polymeric liquid, Vol. 1. Fluid mechanics, John Wiley and Sons, NY, US.
2. Ferry, J.D. (1980). *Viscoelastic properties of polymer*, 3. New York: Wiley.
3. Yoon, W.B. (2001) Rheological properties of mixed biopolymer gel systems, University of Wisconsin - Madison, Ph.D. thesis.
4. Kim, B.Y., Park, J.W., Yoon, W.B. (2005) Rheology and Texture Properties of Surimi Gels, In *Surimi and Surimi Seafood*, (ed. J.W. Park), CRC press, New York, US. Pp491-582.
5. Yoon, W.B., Kim, B.Y. and Park, J.W. 1997. Linear programming in blending various component of surimi seafood, *J. Food Sci.* 62:561-564, 567.
6. Eldridge, J.E. and Ferry, J.D. 1954. Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight, *J. Phys. Chem.* 58:992-995.
7. Rhim, J.W., Nunes, R.V., Jones, V.A. and Swartzel, K.R. 1989. Determinant of kinetic parameters using linearly increasing temperature. *J. Food Sci.* 54:446-450.