

식품 Gum용액의 리올로지 특성

유 병 승 / 한국식품공업협회

서 론

식품 Gum은 입안촉감(mouthfeel)이나 여러가지 다른 바람직한 특성들을 부여 해 주기 위해 점증제(thickening agent)나 겔화제(gelling agent) 혹은 안정제(stabilizer)로 식품산업에 널리사용되고 있으며 주로 그 근원에 따라 3가지 그룹, 즉 자연(Natural), 반합성(Semisynthetic) 및 합성(Synthetic) Gum들로 구분된다(Table 1.).

식품산업에서 사용되는 Gum의 대부분은 Polysaccharides로 주로 자연에서 얻어지며 흔히 Biopolymer로 언급된다. 이들 Biopolymer는 다양한 구조적 특성, 분자형태 및

크기, 그리고 Conformation을 가지고 있어 이들 용액들은 다양한 리올로지 특성을 보여준다. 특히, 식품의 최종제품의 안정성, 저장성 및 관능적 성질등에 식품Gum의 리올로지 특성이 큰 영향을 미치고 있기 때문에 이들 리올로지의 특성들을 이해 한다는 것은 중요하다. 일반적으로 묽은 Biopolymer용액(dilute biopolymer solution)은 Newtonian behavior, 그리고 농후한 용액(concentrated solution)은 Non-newtonian 특히, Shear-thinning behavior를 나타낸다.

본고에서는 식품 Gum용액의 일반적인 리올로지 원리와 특성들에 대해 간단히 서술하고자 한다.

Table 1. Principal biopolymers used in foods and their classification based on origin^a

<i>Natural</i>	<i>Semisynthetic</i>	<i>Synthetic</i>
<i>Plant exudates</i>	<i>Cellulose derivatives</i>	Polyvinylpyrrolidone(PVP)
Gum arabic	Sodium carboxymethylcellulose	Polymers from polyethylene oxide(Polyox)
Tragacanth gum	Methylcellulose	
Karaya gum	Hydroxyethylcellulose	
Gatti gum	Hydroxypropylmethylcellulose	
<i>Algal extracts</i>	<i>Other derivatives</i>	
Agar	Modified starches	
Aginates	Low-methoxyl pectins	

Table 1.(Cont.)

<i>Natural</i>	<i>Semisynthetic</i>	<i>Synthetic</i>
Carrageenans	Propylene glycolalginates	
Furcellaran		
<i>Gums from seeds</i>		
Guar		
Locust bean gum		
Mesquite		
<i>Gums from cereals</i>		
Starches		
<i>Plant extracts</i>		
Pectins		
<i>Gums from fermentation</i>		
Xanthan		
Dextran		
<i>Gums of animal origin</i>		
Gelatin		
Caseinates		

1. 겉보기 점도(apparent viscosity)와 전단 속도(shear rate)

대부분 농후한 Gum용액은 Shear-thinning non-Newtonian인데 Aqueous gum용액은 낮은 전단속도에서 전형적인 항점도(constant viscosity), 즉, Zero shear viscosity(η_0)를 보여주고 중간 전단속도에서 Power law 범위를 나타낸다. 그리고 사실상 측정기구

의 제한으로 인해 측정하기 어렵지만은 높은 전단속에서 다시 항점도 즉 Infinite shear viscosity(η_∞)가 얻어 질 수 있다.

일반적으로 식품 Gum용액들은 무차원 점도(η/η_0)에 대한 무차원 전단속도($\gamma/\gamma_{0.1}$)의 curve(Fig. 1)를 따르며 여기서 $\gamma_{0.1}$ 는 겉보기 점도가 $\eta_0/10$ 인 전단속도를 말한다.

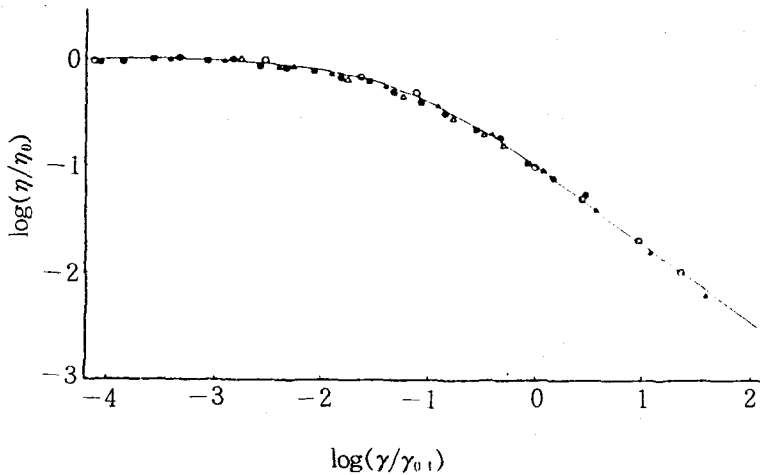


Fig. 1. Plot of dimensionless shear rate($\gamma/\gamma_{0.1}$) versus dimensionless viscosity(η/η_0) applicable to several biopolymer solutions.

많은 식품 Gum 용액은 전단속도와 겔보기 점도 Behavior 관계에서 거의 유사한 형태들로 나타난다. 거의 대부분 Gum 용액은 Zero shear viscosity(η_0)와 Power law behavior를 가진 Shear-thinning behavior를 보여주고 있기 때문에 이와 같은 Shear rate-apparent viscosity data를 묘사하기 위해 많은 리올로지 모델들이 사용되어 왔다. 특히, Cross(식(1))과 Carreau(식(2))로 인한 모델들이 광범위하게 사용되어 왔으며 Cross 모델은 유럽에서 그리고 Carreau 모델은 미국에서 주로 적용되어 왔다. 이들 모델들은 겔보기 점도와 전단속도 Plot에서 낮은 전단속도에서의 수평 Newtonian plateau와 Power law 범위를 묘사하는데 이용될 수 있다. 그러나 측정기구의 측정한계 때문에 Data는 단지 Zero shear viscosity와 Power law viscosity 범위만 얻어져서 이들 모델은 Zero shear viscosity(η_0 , Pa. s)나 flow의 time 상수의 추정

치들을 제공할 수 있다. η_0 는 고유점도의 관계 뿐만 아니라 분자량을 정확하게 결정하는데 중요한 요소이다.

$$\eta_a = \frac{\eta_0}{1 + \alpha \dot{\gamma}^m} \quad (1)$$

$$\eta_a = \frac{\eta_0}{(1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^2)^N} \quad (2)$$

여기서 $\dot{\gamma}$ 는 전단속도, η_a 는 겔보기 점도, η_0 는 Zero shear viscosity, α , λ_c 는 시간상수이며 m , N 은 상수이다. 이들 두식은 무한전단점도(infinite shear viscosity, η_∞)가 "0"에 가깝다고 추정한 상태에서의 단순화된 식들이다. Fig. 2는 Mesquite seed gum(MSG)의 겔보기 점도와 전단속도의 Plot상에 Carreau 모델이 적용된 것을 보여주고 Table 2는 Mesquite seed gum(MSG)의 Carreau와 Cross 모델의 Parameter 값들을 나타내 주고 있다.

Table 2. Magnitudes of Bird-Carreau and Cross model parameters of mesquite seed gum(MSG)

Concentration (g/100mL)	Bird-Carreau				Cross			
	η_0 (Pa·s)	λ (s)	N	R ²	η_0 (Pa·s)	$\tau_{(m)}$	m	R ²
0.6	0.04	0.24	0.07	1.00	0.06	0.49	0.25	1.00
0.8	0.09	0.18	0.09	1.00	0.11	0.15	0.43	1.00
1.0	0.16	0.13	0.12	1.00	0.18	0.08	0.57	1.00
1.2	0.32	0.19	0.14	1.00	0.38	0.12	0.57	1.00
1.4	0.64	0.29	0.16	1.00	0.75	0.16	0.60	1.00
1.6	1.50	0.80	0.15	0.99	1.78	0.32	0.55	1.00
1.8	2.75	0.96	0.17	0.99	3.27	0.37	0.43	1.00
2.0	4.29	1.13	0.18	0.99	5.12	0.43	0.60	1.00

2. 고유점도(Intrinsic viscosity)와 분자량과의 관계

고유점도는 고분자(macromolecule)의 한 특성으로서 이는 흐름을 교란시킬 수 있는 능력과 직접적으로 관련이 있으며 간접적으로는 고분자의 크기나 형태와도 관계가 있다. 묽은 용액에서는 Polymer chain들은 각각 분리되어 실제적으로 분자간의 상호 결합이 없는 상태로서 각 Polymer 용액속의 고유점도는 Polymer chain들의 차원에 의존하게 된다. 따라서 고유점도는 용매속의 분

리된 Polymer의 특성들 이고 Polymer가 차지하는 Hydrodynamic volume을 말하며 이는 주로 분자량, Chain rigidity 및 Solvent quality에 의존한다.

보통 용액의 점도는 용매의 점도 비율로서 상대점도(relative viscosity, η_r)로 표현 가능하다.

$$\eta_r = \eta / \eta_s$$

여기서 η 는 용액의 점도, η_s 는 용매의 점도이다. 반면에 용질의 점도를 표현하기 위

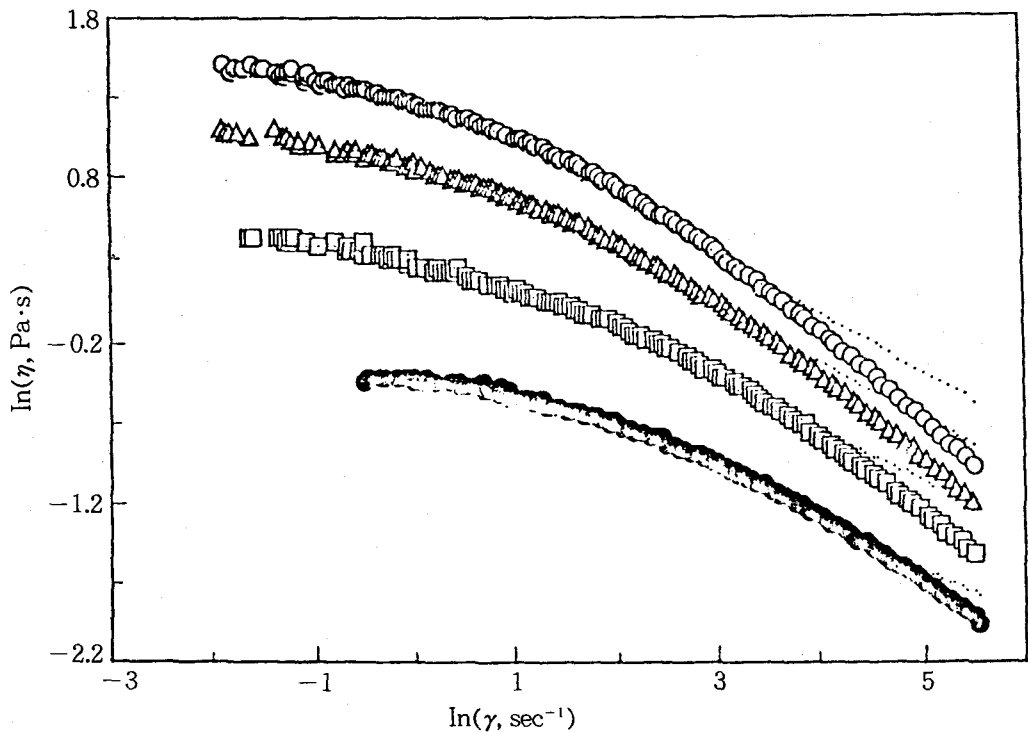


Fig. 2. \ln apparent viscosity (η_{sp}) versus \ln shear rate ($\dot{\gamma}$) plots of MSG solutions (1.4~2.0g/100mL). Dotted lines (···) represent predictions of the Carreau model.

해 비점도 (specific viscosity, η_{sp})로도 사용 가능하다.

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

비점도는 용해된 용질의 양 즉 용액의 농도에 의존하므로 농도로 나누면 이를 환원점도 (reduced viscosity, η_{rd})라 한다.

$$\eta_{rd} = \eta_{sp} / C$$

여기서 C (g/cm³, g/dL)은 용액의 농도이며 이 때 농도를 무한대로 희석하면 용액분자간의 상호결합이 없는 상태의 용질의 점도가 나타나는데 이를 그 묶은 용액의 고유점도 (intrinsic viscosity)라 하며 다음과 같이 표현된다.

묶은용액 점도 Data로부터 $[\eta]$ 를 결정하는 방법은 여러가지 있다.

식품 Gum의 $[\eta]$ 를 결정하는데 흔히 사

용되는 식은 Huggins (식(3))과 Kraemer (식(4)) 식들이다.

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + K_1 [\eta]^2 C \quad (3)$$

$$(\ln \eta_r) / C = [\eta] + K_2 [\eta]^2 C \quad (4)$$

따라서 고유점도는 환원점도 (reduced viscosity, η_{sp} / C 혹은 $(\ln \eta_r) / C$) 대 농도 (C)의 절편으로 부터 구할 수 있다. Table 3과 Fig 3.은 Huggins와 Kraemer 식들을 이용해서 Xanthan gum의 고유점도를 얻는 과정을 보여주고 있으며 또한 Table 4.는 여러 gum 물질들의 고유점도의 값들을 보여주고 있다. Huggins 상수 (K_1)는 Polymer-polymer interaction의 Index로 고려되고 높은 수치는 고분자들 사이의 강한 결합 정도를 나타낸다. Huggins와 Kraemer 상수들 (K_1 , K_2)은 이론적으로 $K_1 = K_2 + 0.5$ 관계식이 성립된다.

Table 3. Calculation of intrinsic viscosity of xanthan gum

concentration (g/dL)	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp} (ln η_{rel})/c	
			dL/g	
0.0(solvent)	1.00	0.0	—	—
0.021	1.40	0.40	19.0	16.0
0.030	1.59	0.59	19.7	15.5
0.041	1.86	0.86	21.0	15.1
0.050	2.10	1.10	22.0	14.8
0.061	2.41	1.41	23.1	14.4

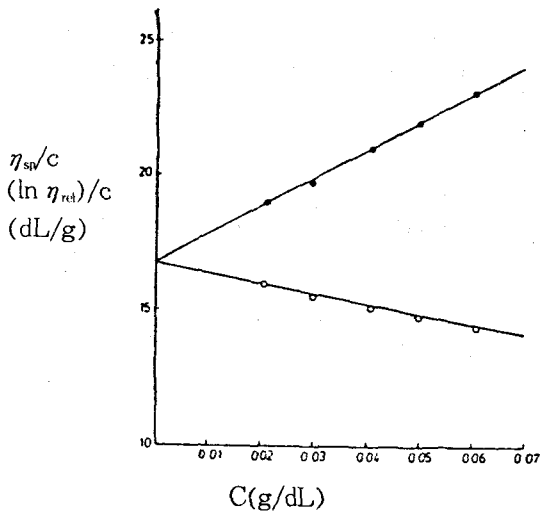


Fig. 3. Combined Huggins (●) and Kraemer (○) extrapolation to intrinsic viscosity. The data are shown in Table 3.

Mark-Houwink 실험식은 고유점도와 평균분자량(MW) 관계를 나타내는데 다음식으로 표현된다.

$$[\eta] = K(MW)^a$$

여기서 K와 a는 주어진 Polymer-solvent system에 대한 특정 온도에서의 상수들이며 Polymer의 견고성과 연관성이 있다.

Polymer의 Conformation이 Random coil일 때 상수 a의 값은 0.5~0.8범위에 있고 Polymer가 뻣뻣한 Conformation인 경우 a의 값은 0.5이하이다. a의 값이 0.8이상이면 Hydrodynamic interaction이 없어서 용질이 고분자들 사이에서 자유롭게 이동하게 된다. Table 4.는 여러 Biopolymer의 MW와 고유점도들을 보여주고 있다.

3. 점도와 농도관계

중간농도(moderate concentration) 용액에서의 Gum의 점도는 주로 Polymer chain들이 상호침투(interpenetration)된 정도 즉, Coil overlap parameter, $C[\eta]$ 에 의해 결정되는데 $C[\eta]$ 는 무차원으로서 용액에 Polymer분자에 의해 차지하는 부피(volume)를 말한다. $C[\eta]$ 는 견고 하거나 유연한 Chain합성 Polymer의 Flow properties를 나타내는 일반화된 Parameter로서 사용되 왔고 또한 이는 Biopolymer용액의 일반적인 Flow behavior나 η_0 의 양을 예상하는 중요한 수단이기도 하다.

높은농도(high concentration)에서는 Polymer chain들이 서로 결합해서 점도를 크게 증가 시킨다. 농도가 식품Gum용매의 Zero shear viscosity에 미치는 영향을 $\log((\eta_0 - \eta_s)/\eta_s)$ 에 대한 $\log C[\eta]$ 의 Plot로 표현 가능하다.

여러식품의 Gum용액의 $\log((\eta_0 - \eta_s)/\eta_s)$ 에 대한 $\log C[\eta]$ 의 Plot는 Fig. 4.에 보여주고 있다. 이 그림에서 보여주듯이 이들 Data는 2개의 영역으로 구분될 수 있는데 즉, (1)

Table. 4. Examples of intrinsic viscosity $[\eta]$ and average molecular weight(MW) of some biopolymers

Biopolymer	Solvent	$[\eta](dl/g)$	MW	Method of MW determination
Apple pectin DE-72.9% ^a	NaCl 0.155 _M	6.13	155,000	Light scattering
			90,000	End-group analysis
Xanthan gum	Water	168	-	-
	NaCl 2%	36.7	-	-
	NaCl 0.5%	43.0	1,800,000	Light scattering
	Ionic strength :			
Sodium alginate	0.01	22.0	650,000	-
	0.1	13.0		
	1.0	10.2		
Locust bean gum	Water	11.2	1,600,000	Light scattering
			53,000	End-group analysis
		7.70	1,100,000	Light scattering
Guar gum	Water		40,000	End-group analysis
		4.5	440,000	Light scattering
CMC ^b	NaCl 0.1 _M , pH 7.0	12.5	1,650,000	
		12.1	771,000	Viscosity average molecular weight using
HEC ^c		8.07	457,400	Mark-Houwink relationships

^aDE stands for degree of esterification

^bCMC stands for sodium carboxymethylcellulose.

^cHEC stands for hydroxyethylcellulose.

농도에 대한 점도의존성이 1.4승(power)를 따르는 묽은 용액영역, (2) 농도에 대한 점도의존성이 3.3승을 따르는 농후한 용액영역 등이다.

묽은 용액영역으로부터 농후한 용액영역으로의 전이(transition)는 $C[\eta]=4$ 에서 나타났다. 이와 같이 Fig. 4.에서의 두직선의 교차점에 해당되는 이 Critical concentration (C^*)에서 각 개별적인 Polymer들이 서로 상호침투하기 시작하며 C^* 아래(묽은 용액) 농도에서는 Polymer chain들이 개별적으로 자유롭게 움직이고 C^* 위(농후한 용액)농도

에서는 Polymer chain들이 서로의 침투효과에 의해 점도가 급격히 증가한다. 다시말해서 묽은 용액내에서는 분자가 서로 격리되어 개별적으로 행동하여 분자상호간의 작용은 거의 무시되며, 따라서 각 분리된 고분자분자가 용매의 흐름을 방해함으로써 점도를 결정하게 된다. 반면에 농후한 용액에서는 각 분자간의 물리적 접촉에 의한 엉킴(entanglements)이 발생하므로 인접하는 분자간의 내부마찰저항(internal frictional resistance)에 의하여 점도가 결정된다. Fig. 5.는 또한 MSG용액의 묽은 농도와 농후한 농도

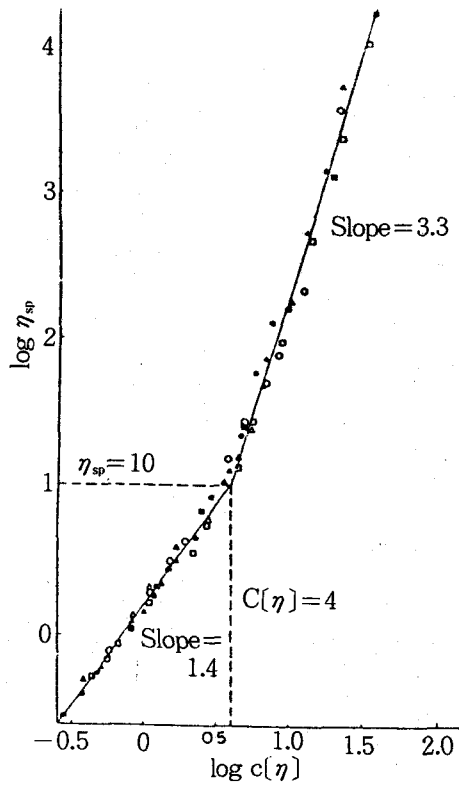


Fig. 4. Effect of concentration on zero-shear viscosity—plot of dimensionless concentration $\log c(\eta)$ versus $\log((\eta_0 - \eta_s)/\eta_s)$

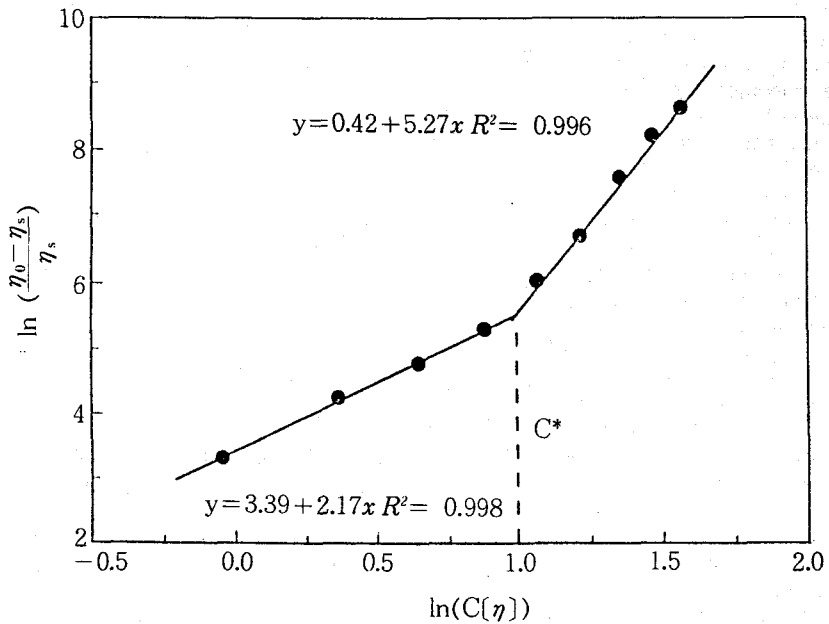


Fig. 5. Plot of $\ln(C(\eta)) - (\eta_{sp0})$ for dilute and concentrated regimes of MSG Solutions

영역에 대한 $C(\eta)$ 와 η_{sp} 의 Plot에서의 C^* 를 보여주고 있다.

4. Biopolymer용액의 점탄성

Biopolymer용액은 완전 고형체와 완전유체의 중간 Behavior 즉, 점탄성 Behavior를 나타내 주고 있다. Biopolymer용액의 점탄성을 측정하는데 여러방법들이 사용되어 왔는데 Table 5.는 이들 중 일부를 보여주고 있다. 이들 여러 실험방법중 Dynamic실험 방법들이 용액의 Macromolecular conformation과 Intermolecular interaction을 특징 지우는데 특히 유용하다. 동적성질(Dynamic property)에서 Stress는 일정 Oscillatory frequency에 Sinusoidal방법으로 정규적으로 변한다. 만약 Viscoelastic behavior가 Linear하다면 Strain 또한 Sinusoidal하게 변화할 것 이나 Stress와 더불어 Out of phase가 될 것이다. Biopolymer용액의 점탄성 Behavior연구에서 관심있는 리올로지 특성은 탄성적 특성(solid like)을 보여주는 Storage modulus

(G')와 점도특성(liquid like)을 나타내는 Loss modulus(G'')로 알려졌다. 또한 G^* (Complex modulus)는 변형에 대한 전체물질의 Shear resistance의 측정을 말하며 $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ 로 표현된다. G^*/ω 와 동등한 Complex viscosity, η^* 는 흐름(flow)에 대한 전반적인 저항의 측정을 말하며 ω 는 angular frequency(rad/sec)이다. Fig. 6.과 Fig. 7.는 MSG용액의 동적성질중 G' , G'' , η^* 들과 ω 와의 관계를 용액농도에 따라 보여 주고 있다.

5. Steady shear와 Dynamic 리올로지 특성들의 상관관계

Steady shear와 동적(dynamic) 리올로지 특성들 사이의 상관관계는 많은 식품 Gum 용액들에 적용돼 왔었다. Cox-Merz의 겹침(Superposition)원리(식5)는 여러합성 Polymer들에 대해 실험적으로 확인되었다. 이 Cox-Merz법칙은 Dynamic실험에서의

Table 5. Some examples of research studies that have been conducted on viscoelastic properties of biopolymer solutions

Method	Samples	Measurements
Stress-relaxation-time studies (Weissenberg Rheogoniometer, model R16)	Aqueous dispersions of sunflower proteins (pH 10.0)	Stress-relaxation modulus
Transient experiments—Creep compliance and recovery (Deer rheometer, cone-plate geometry)	Aqueous 1% xanthan gum solutions	Creep compliance and Newtonian viscosity
Rheometrics torsional flow Rheometer (cone-plate geometry)	Guar gum solutions	First normal stress difference
Dynamic oscillatory experiments (Contraves viscoelastometer)	sunflower and faba bean protein dopes	Storage and loss moduli
Dynamic oscillatory experiments (Rheometrics Mechanical spectrometer RMS-605)	Aqueous guar gum solutions	Storage and loss moduli
Dynamic oscillatory experiments (Rheometrics system IV rheometer, cone-plate geometry)	Xanthan gum solutions (water and 0.1M NaCl)	Storage and loss moduli ; transient stresses
Dynamic oscillatory experiments (Rheometrics fluids rheometer, cone-plate geometry)	Guar gum, karaya gum, carrageenan, CMC, and CMC-guar blends*	Complex and dynamic viscosities, and the out of phase component of the complex viscosity ; normal stresses
Dynamic oscillatory and transient experiments(Rheometrics mechanical spectrometer RMS-605, cone-plate geometry)	Guar gum and xanthan gum solutions	Complex viscosity, storage and loss moduli ; stress overshoot and normal stresses

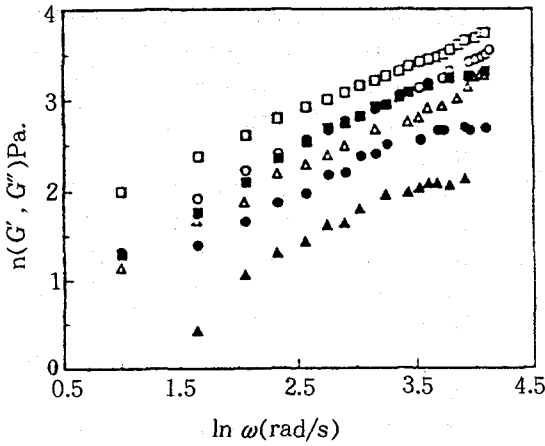


Fig. 6 $\ln(G', G'')$ vs. $\ln \omega$ of 1.6g/100mL(Δ ; \blacktriangle), 1.8g/100mL(\circ ; \bullet), and 2.0g/100mL(\square ; \blacksquare) MSG solutions—open symbols G' , closed symbols G''

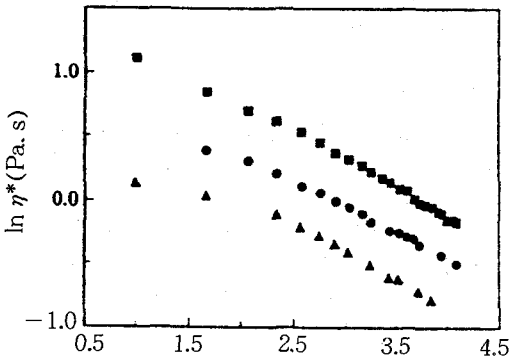


Fig. 7 $\ln \eta^*$ vs. $\ln \omega$ of 1.6g/100mL(\blacktriangle), 1.8g/100mL(\bullet), and 2.0g/100mL(\blacksquare) MSG solutions.

Frequency(ω)와 Complex viscosity(η^*)의 관계에 Steady shear 실험에서의 shear rate와 Shear 겉보기 점도를 같이 연관시키는 것으로 대부분의 Random coil biopolymer 용액에 적용돼 왔었다.

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\omega = \dot{\gamma}} \quad (5)$$

실험적 Cox-Merz 상관관계는 여러 Biopolymer system에서 발견되었으며 이는 Galactomannan sample들 처럼 고밀도 엉킴(Entanglement)의 존재와 연관성이 있고 또한 Karaya gum, Xanthan gum 그리고 High-methoxyl pectin dispersion 경우와 같이 용액상에서의 분자상호 Aggregation이나 구조상의 전개와도 연관성이 깊다. Fig. 6은 MSG 용액의 Cox-Merz plot를 보여주고 있다

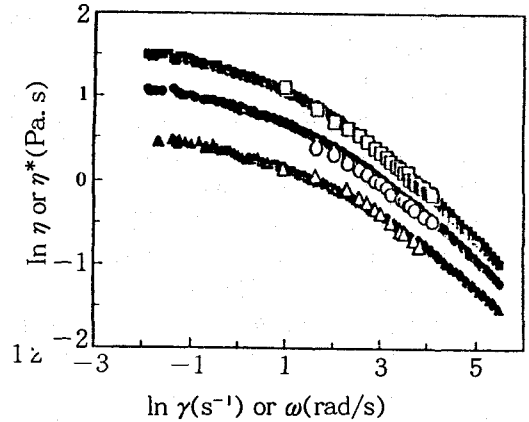


Fig. 8 Cox-Merz plot of 1.6g/100mL(Δ), 1.8g/100mL(\circ), and 2.0g/100mL(\square) MSG solutions.

참고 문헌

1. Carreau, P. J. Rheological equations from molecular network theories. Transactions of the Society of Rheology, 16(1), 99~127(1972).
2. Cross, M. M. Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems, Journal of Colloid Science, 20, 417~437(1965).
3. Doubler, J. L., Launay, B., and Cuvelier, G. Viscoelastic properties of food gels. In : Rao, M. A. and Steffe, J. F.(Eds.), Viscoelastic Properties of foods, London : Elsevier Applied Science Publishers, pp. 371~434(1992).
4. Huggins, M. L. The viscosity dilute solu-

- tions of long-chain molecules. IV. Dependency on concentration. *Journal of the American Chemical Society*, 64, pp. 2716~2718(1942).
5. Launay, B., Cuvelier, G. and Martinier-Reyes, S. Xanthan gum in various solvent conditions : intrinsic viscosity and flow properties. In : Mitchell, J. R. and Ledward, D. A.(Eds.), *gums and Stabilisers for the Food Industry 2*. London : Elsevier Applied Science Publishers, pp. 79~98 (1984).
 6. Launay, B., Doublier, J. L. and Cuvelier, G. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In : Mitchell, J. R. and Ledward, D. A.(Eds.), *Functional Properties of Food Macromolecules*. London : Elsevier Applied Science Publishers, pp. 1~17(1986).
 7. Morris, E. R. Polysaccharide solution properties : Origin, Rheological characterization and implications for food systems. In "Frontiers in Carbohydrate Research-1 : Food Applications, Mill-ane, R. P., BeMiller, J. N. and Chandrasekaran, R. (Eds.), pp. 132~163, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York(1989).
 8. Morris, E. R. Rheology of hydrocolloids. In : Philips et al.(Ed.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry-2*. Oxford : Pergamon Press, pp. 57~78(1984).
 9. 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. *Carbohydrate Polymers*, 1, pp. 5~21 (1981).
 10. Morris, E. R. and Ross-Murphy, S. B. Chain flexibility of polysaccharides and glycoproteins from viscosity measurements. *Techniques in Carbohydrate Metabolism: B310*, pp. 1~46. Amsterdam : Elsevier/North-Holland Sci. Pub. Ltd. (1981).
 11. Ross-Murphy, S. B. Rheological methods. In : Can, H. W. (Ed.), *Biophysical methods in Food Research*, London : Blackwell Scientific, pp. 138~199(1984).
 12. da Silva, J. A. L. and Rao, M. A. Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. In : Rao, M. A. and Steffe, J. F. (Eds.), *Viscoelastic Properties of foods*, London : Elsevier Applied Science Publishers, pp. 285~315(1992).
 13. Yoo, B. S., Figueiredo, A. A. and Rao, M. A. Rheological properties of Mesquite seed gum in steady and dynamic shear. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 27 : 151~157(1994).
 14. 황재관, 하이드로콜로이드(hydrocolloids) 용액의 리올로지 특성 : 식품물성과 압출성형기술 워크숍(1993).