

혼합 gel의 물성적 성질

발 표 : Nakahama Nobuko 교수
(일본여자대학교)

번 역 : 오 명 숙 교수
(성심여자대학교)

1.머릿말

많은 고분자 gel은 식품의 구성성분으로서 식품의 텍스처 형성에 기여하고 있을 뿐 아니라, gel상 조리,가공식품의 gel화제로써 사용되고 있다. 일본에서 현재 많이 사용되고 있는 gel화제중 주된 것으로 다당류로서는 각종의 전분,한천,곤약만난,카라기난,커드란,제란점 등을 들 수 있고, 단백질계로서는 젤라틴,난백,전란,유단백,어육단백,축육단백,대두단백 또는 밀단백등을 들 수 있다.

젤리상의 요리와 냉과는 입안에서의 감촉이 좋은 식품으로서 기호도가 높으며,유아나 고령자용의 식품으로써도 그 성상이 주목되고 있다. 씹기 쉽고,삼키기 쉬운 물성이란 무엇인가. 그 위에 기호성이 높고,취급하기 쉬운 식품의 기준설정 등에 관한 연구가 진전되고 있다.저작과 연하장애 등에의 대응도 이루어지고 있다.

어떤 gel화제에 대하여 그 텍스처와 취급등의 결점을 보완하기 위하여, 다른 gel화제나 천연점류등을 혼합,첨가하는 일은 때때로 행해지고 있고 연구되고 있다.Kobayashi등은 젤라틴과 K-카라기난의 혼합 gel의 물성적

특성에 대하여 검토하여, 현저한 차이가 있는 것을 보고하고 있다. 한천과 카라기난은 둘 다 홍조류에서 추출되는 다당류인데, 카라기난 분자는 그중 나선구조를 형성하고 그위에 가교결합영역을 만들어 3차원의 망구조를 형성하여 gel화 된다. 가교결합영역의 사이는 긴 쇄상분자에 의해 결합되어 있다고 생각된다. 특히 K-카라기난은 K⁺ 존재하에서 튼튼한 gel을 형성하는 것이 알려져 있다. 또 카라기난은 한천에 비해 황산기를 많이 포함하는 것으로부터 한천에 비해 연한 gel을 만들며, 실온에서 녹지 않는 이점이 있다. 한편 젤라틴은 3중나선구조를 만들고, 더욱 더 가교결합영역을 만들어 3차원의 망구조를 형성하여 gel화된다. 젤라틴의 가교 결합은 비교적 약하므로 젤라틴gel의 용해 온도는 낮다. 젤라틴gel은 입에서 잘 녹고 삼키기 쉬우며 입안에서의 촉감이 좋은 gel이라 할 수 있다. 카라기난과 젤라틴은 둘 다 열가역성의 gel을 만들며 투명감도 좋다. 여기에서는 카라기난과 젤라틴의 혼합 gel에 대하여 물성적 연구를 소개하고자 한다.

2. 재료와 방법

1) 시료의 조제

카라기난은 K-카라기난 CS-88(삼영화학제품), 젤라틴은 알칼리처리 젤라틴A-U (궁성화학제품)를 사용했다. 농도는 양자의 단독gel의 파괴용력이 거의 일정하게 되도록 카라기난은 0.9% w/v, 젤라틴은 4% w/v 로 하였다. 정해진 방법으로 조제한 카라기난 및 젤라틴 용액을 Table 1에 나타낸 비율로 혼합하여 단독 gel과 혼합gel을 얻었다. 2종류의 용액을 혼합할 때에는 두 액 모두 65℃에서 혼합했다. 자당첨가 시료에서는 40% w/v 의

자당을 첨가했다. 이 자당농도는 식탁용 젤리로서는 지나치게 고농도이지
만, 자당의 효과를 명백하게 하기 위하여 사용하였다.

Table 1. Volumetric proportions of the mixed samples

2) 측정

측정은 시료 sol의 용고온도와 시료gel의 용해온도를 laid-down test tube method, upside-down test tube method로 측정했다. 또 동적 점탄성의 탄성율의 발현, 소멸의 온도와 대응시켰다. 또한 DSC에 의한 열분석의 결과로부터 혼합gel의 sol-gel전이와 혼합gel의 기작을 검토했다. 한편 혼합 gel의 배합비율에 따른 물성적 특성의 변화는 동적 점탄성 및 파괴특성을 측정하여서, 또 혼합 gel의 온도의존성을 측정하여서 gel의 기작과 조리 가공특성에 대하여 검토하였다.

Table 2. Measurement

Table 2.에 주된 측정과 사용한 기기를 나타내었다.

- ① Laid-down test tube method에 의한 용고온도의 측정
- ② Upside-down test tube method에 의한 용해온도의 측정
- ③ 동적 점탄성의 측정: Rheograph-Sol, Rheograph-Gel (Toyo Seiki Co. CV-100)
- ④ 파괴특성의 측정: Dynagraph (I' TECHNO Co. IPU-131A)
- ⑤ 시차주사열량분석: DSC (Rigaku Co. DSC 8240 SETARAM micro DSC)

3.Sol-gel 전이

1)Laid-down, upside-down test tube method에 의한 용고온도,용해 온도

Fig 1. Gelling temperature of laid-down test tube method and melting temperature of upside-down test tube method

Laid-down,upside-down test tube method의 모형도를 Fig.1에 나타내었다. 용고온도의 측정에는 50℃ 로 설정한 program항온수조(Taiyo Chemicals)속의 직경 1.2cm 의 시험관에 시료 5ml씩을 넣어주고 30분간 방치하였다.계속하여 0.5℃/min의 변화율로 온도를 내리고,0.5℃ 마다 1개씩 시험관을 꺼내서 Fig.1.(a)에 나타낸 것처럼 옆으로 눕혀서,3초후의 이동거리를 측정했다. 온도가 저하하여 용고온도에 가까워지면 sol의 점도가 증가하여 유동하기 어려워지고,마침내 이동거리가 0으로 된다.이동거리가 0일때는 시험관의 중심부의 시료가 용고했다고 할 수 있으나, 이 측정법에서는 항온수조의 온도를 측정온도로 하고 있기 때문에 실제의 시료의 용고온도를 포착하기 어려운 결점이 있다. 그래서 시험관벽에 가까운 부분은 용고되어 있으나,중심부는 아직 sol상태인 2mm 이동시의 온도를 laid down test tube method 에 의한 용고온도 Tg로 했다.

Upside-

down test에 의한 용해온도의 측정에는 마찬가지로,시험관에 넣어준 시료 sol을 10℃ 의 항온수조중에서 3시간 방치하여 gel화 했다

시료 gel을 20℃ 로 설정한 program항온수조중에 Fig 1.(b)와 같이 거꾸로 세워서 0.5℃/min 의 속도로 온도를 올려 gel이 떨어졌을때의 온도를, 이 방법에 의한 용해온도 T_m 으로했다. 이들 방법은 약간 원시적인 방법으로 보이지만 용고 혹은 용해하는 gel을 관찰,확인할 수 있는 이점을 가지고 있고,실제 조리,가공의 경우에 직접 도움이 되기 쉽다.

Fig.2. Gelling temperatures of the Samples

이 방법에서 얻어진 시료 sol의 용고온도 T_g를 Fig.2에 나타내었다. 단독sol의 용고온도 T_g는 각각 젤라틴 18℃와 카라기난 30℃이고 혼합 sol의 용고온도는 C-G(1:3), C-G(1:1), C-G(3:1), C(1)로 카라기난의 비율이 높아짐에 따라서,용고온도도 비례하여 높아졌다.이들 혼합시료의 T_g는 0.23, 0.45, 0.68 %(w/v) 의 카라기난 단독시료의 T_g와 거의 같은 온도이다.젤라틴에 비해 카라기난의 용고온도가 높기때문에 냉각과정에 있어서 우선 카라기난이 용고를 개시하여 유동성이 없게되므로 용고온도에 젤라틴의 영향이 거의 보이지 않았다. 한편 자당첨가 시료에서는 무첨가시료보다 3-14℃나 높고,특히 카라기난에 대한 영향이 큰 것을 보여주었다.

Fig.3. Melting temperatures of the Samples

다음 Fig.3에 시료 gel의 용해온도 T_m을 나타내었다. T_m은 각각 젤라틴 gel 30℃,카라기난 gel 49℃이고,용고온도보다 젤라틴에서는 12℃,카라기난에서 19℃ 높아지고 있다. 혼합 gel의 T_m에서는 용고온도의 경우와 마찬가지로 카라기난 농도에 영향받는 것이 나타내어졌다. 카라기난-젤라

된 혼합 gel에서는 gelatin이 용해해도 카리기난이 용해하지 않으면, gel의 녹는 일어나지 않는 것이 시사되었다. 젤라틴의 영향은 용해온도에 거의 반영되지 않았다고 생각되었다. 또 자당첨가시료에서는 무첨가시료보다 2-14℃ 정도 높아져 용고온도와 같은 경향을 보였다. 카리기난에 자당을 첨가한 경우의 승온 DSC는 자당농도에 따라 흡열 peak가 고온측으로 이동했다는 보고가 있다. 이들 결과와 마찬가지로 경향을 나타내었다.

2) 동적 점탄성에 의한 sol-gel 전이점

Fig.4. Storage moduli and temperatures of the samples without sucrose

Sol에서 gel, gel에서 sol로의 동적 점탄성의 변화를 포착할 수 있는 Rheograph-sol을 사용하여 저장탄성율과 온도의 관계를 Fig.4에 나타내었다. (a)에 냉각과정, (b)에 가열과정의 변화를 나타내었다. 시료는 1.5ml, 냉각, 가열속도는 0.5℃/min 로 측정했다. Fig 중의 화살표는 laid-down, upside-down test tube에 의한 용고온도 T_g , 용해온도 T_m 을 나타내고 있다. (a)의 냉각과정에서는 어느것이나 화살표 T_g 와 저장탄성율 G' 가 급격하게 상승하는 온도가 일치하고 있고 laid-down법도 꽤 충실하게 탄성율의 발현을 나타내고 있다고 생각되었다. (b)의 가열과정에서는 G(1)과 C-G(1:3) 이외에서는 화살표 T_m 은 탄성율이 소멸하는 온도와 거의 일치했지만 G(1) 및 C-G(1:3)의 용해온도는 3℃ 정도 upside-down법의 T_m 보다 저온측으로 이동하여 27℃ 및 28℃로 되었다.

이것은 upside-down법에서는 gel이 시험관벽에서 용해하여 낙하하는 온도로 정했는데 젤라틴을 많이 포함하는 시료에서는 시료의 시험관 유리 벽에의 높은 점착력때문에 낙하온도가 약간 높아졌다고 생각된다. 본 실험에 사용한 Rheograph-sol에서는 탄성율의 발현 혹은 소멸의 판정 한계가 $6-8N/m^2$ 이므로, 이 탄성율의 발현,소멸의 온도를 용고온도,용해온도로 할 수 있다고 생각된다. 여기서 laid-down,upside-down법을 사용해서도 젤라틴 함량이 많은 점착력이 강한 시료의 용해온도를 제외하고 용고온도,용해온도를 구하는 방법으로서 유효하다는 것이 인정되었다.

3)시차주사열량분석 (DSC)에 의한 흡열반응

Fig 5. Endothermic curves for the samples without sucrose

Gel의 용해,용고시의 열적변화를 포착해서 gel구조를 검토하는 방법으로 DSC가 사용되고 있다.본 연구에 있어서도 DSC를 사용하여 gel의 용해시의 흡열반응의 측정을 시도했다. 결과를 Fig.5에 나타내었다.카라기난 및 젤라틴 단독 gel의 peak는 혼합 gel의 peak보다 상당히 샤프했다. C-G(1:3)의 peak는 거의 G(1)의 peak와 같은 위치인 것이 인정되었고, C-G(1:1)에서는 peak가 낮고 폭이 넓어져 있는 것이 인정되었다. C-G(3:1)에서는 2개의 peak로 나뉘어져 명백하게 젤라틴 유래의 peak와 카라기난 유래의 peak가 분리되어 나타나 있다. 이 경우 젤라틴 유래의 peak의 위치는 젤라틴 비율의 다소에 관계없이 거의 변하지 않고 있고, 카라기난 유래의 peak는 카라기난 함량의 증가에 따라 고온측으로 이동하여 C-G(1:1)에서 젤라틴의 peak와 그것보다 약간 높은 카라기난의 peak

가 중첩되어 폭이 넓은 peak로 되었다고 생각된다. 또 C-G(1:3)에서는 젤라틴의 peak와 카라기난의 peak가 거의 같은 온도에서 중첩된 결과, 거의 젤라틴 단독의 peak와 유사했다고 생각된다.

이상의 결과로부터 이들 혼합 gel의 용해는 우선 젤라틴이 용해하고, 다음에 카라기난이 용해한다고 생각되며, 젤라틴-카라기난 혼합 gel은 상분리형의 gel인 것이 시사되었다. 흡열은 gel의 망구조의 가교결합이 부서질 때 생기는 현상이며, 흡열 peak는 붕괴가 가장 격렬할 때를 나타내고 있다고 생각된다. 2종류의 활동적인 고분자가 각각 gel화 하는데 유리한 조건하에서 혼합되었을 때 생기는 망구조의 모델은 3종류로 나누어 Fig.6에 나타내었다. (a) 상호침입망형, (b) 상분리형망, (c) 결합형망이다. 고분자 A와 B는 A-A, A-B, B-B사이의 상호작용의 강도, 각각의 체적분율, 물의 재분배 등에 따라서 다른 것으로 된다고 생각된다. 또, 이들은 혼합 및 gel화의 조건, 즉 혼합온도, 교반의 방법, 냉각속도에 따라서도 변화할 가능성이 있다.

Fig.6. Network Structure models of mixed gels

여기서는 젤라틴-카라기난 혼합 gel로 Fig.6(b)의 상분리형 망구조가 생각된다. 또한 냉각응고과정의 DSC에 의한 발열곡선도 혼합 gel에 있어서 젤라틴의 peak와 카라기난의 peak는 명백하게 분리하고 있고 이 경우 혼합 sol은 처음 카라기난이 gel화 하고 그 후 젤라틴이 응고하는 것을 나타내고 있다. 여기에 든 DSC의 가열과정의 흡열곡선은 시료 25mg, 승온속도 2°C/min 이고, 같은 시료를 SETARAM의 DSC를 사용한 실험에서는 시료 900mg, 승온속도 0.3°C/min의 조건에서 보다 명확한

젤라틴과 카라기난의 peak의 분리가 인정되고 있다. Upside-down법에서는 시료 5ml, 승온속도 0.5℃/min, 동적점탄성측정에서는 시료 1.5ml, 승온속도 0.5℃/min이고 각각의 측정조건의 차, 시료의 조제, 온도이력등도 용해온도, 응고온도에 영향을 미치지만 어느 결과로부터도 이 혼합계의 용해, 응고온도에서는 카라기난이 지배적이며 상분리형모델을 지지할 수 있다고 생각된다. 여기서 연속되어 있는 것은 카라기난이라고 생각된다.

다음 혼합 gel의 물성적 특성에 대하여 말하고자 한다.

4. 혼합 gel의 파괴특성

Fig.7. Rupture strain of the mixed gels

Fig.7에 혼합 gel의 파괴변형도를 나타내었다. 오른쪽 끝이 젤라틴의 단독gel, 왼쪽끝이 카라기난 단독 gel로 그 사이가 여러비율의 혼합 gel이다. C-G(3:1)과 C-G(1:3)은 각각 카라기난과 젤라틴의 단독 gel의 파괴 변형도 0.42와 0.67에 가까운 값을 나타내고, C-G(1:1)은 거의 그 중간의 값을 나타내었다. 파괴변형도는 gel의 유연성(flexibility)의 지표로 된다고 하는 값인데, 한천 gel의 약 0.3보다 어느 것이나 유연하다. 카라기난과 더욱 유연한 젤라틴의 혼합에 의해 그 중간적인 유연한 gel을 얻을 수 있다.

Fig.8. Rupture stress of the mixed gels

Fig.8에 혼합 gel의 파괴용력을 나타내었다. 카라기난 C1과 젤라틴 G1

의 단독 gel의 파괴용력은 미리 거의 같은 정도가 되도록 각각의 농도를 설정한 것이다. 혼합 gel은 어느 것이나 단독 gel보다도 낮은 값을 나타내고 있다. 그림의 세로축의 아래에 각각의 시료에 포함되는 카라기난과 젤라틴의 농도를 나타내었다. 그림에서 점선으로 나타낸 것은 왼쪽이 카라기난, 오른쪽이 젤라틴으로 이 농도의 단독 gel의 값이다. C-G(1:1)에 대응하는 곳에서 양쪽 다 점선이 끊어졌는데 이것보다 아래의 농도에서는 양쪽 다 측정용의 단독 시료 gel은 얻을 수 없었기 때문이다. 파괴에 대해서는 가장 약한 가설 (the weakest link hypothesis)에 의하면, 계전체의 파괴강도를 지배하는 것은 각 구성요소의 평균치가 아니라 최소치이며, 비가산성이라고 하고 있다. C-G(1:1)의 혼합 gel에 대해서는 포함되는 농도의 카라기난 gel과 젤라틴 gel의 파괴용력보다도 높은 값이 나타내어져 있다. 이 결과는 두 성분의 물의 분배율과 두 성분간의 상호작용의 정도가 관계하고 있다고 생각된다. 파괴에너지에 대해서는 Fig.9와 같이 파괴용력과 유사한 경향을 나타내었다.

Fig.9. Rupture energy of the mixed gels

혼합 gel의 파괴특성으로서는 파괴변형도는 카라기난과 젤라틴의 중간의 값으로 되었지만, 파괴용력, 파괴에너지는 양자의 단독 gel보다 낮은 값을 나타내어, 유연하면서 약간 부서지기 쉬운 gel로 되는 것이 인정되었다.

5. 혼합 gel의 점탄성

Fig.10. Storage modulus (E') and loss modulus(E'') of the mixed gels

Fig.10에 혼합 gel의 동적점탄성을 semilog그래프상에 나타내었다. 저장탄성을 E' 는 C-G(1:3), 손실탄성을 E'' 는 C-G(1:1)의 배합에서 변곡점을 나타내고 이들 배합비를 지남에 따라서 혼합비율이 증가하는 성분의 영향을 받고 있었다. Clark등은 한천과 젤라틴의 혼합 gel에 대하여 구조적 및 역학적 연구를 실시하여, 두 성분사이의 물의 재배분이 혼합계에서는 충분히 고려되지 않으면 안된다고 하고 있는데 Clark의 혼합 gel의 물의 재분배율과 탄성율의 실측치와 맞도록 정해진 물의 재분배율과의 관계등에 대해서도 흥미있는 문제가 있다고 생각된다.

6. 혼합 gel의 역학특성의 온도 의존성

Fig.11. Temperature Dependence of the rupture properties of the gel

Fig.11에 칠한 동그라미의 젤라틴, 동그라미의 카리기난 단독gel과 세모형의 C-G(1:1)의 혼합gel에 대하여 파괴특성치의 온도 의존성을 나타내었다. 파괴변형도에 대해서는 세가지gel에 대하여 거의 변화가 인정되지 않았으나, 파괴용력, 파괴에너지에 대해서는 온도상승에 따라서 전부 다 저하의 경향을 나타내었다. 이들의 값은 각각의 용해온도를 향하여 감소했다. 이것은 온도상승에 따라서 약한 가교가 점차 소멸한 결과로 생각된다.

Fig.12. Temperature dependence of the storage modulus on the three gels

Fig.13. Temperature dependence of the loss modulus on three gels

Fig.12와 Fig.13에 3개의 gel의 저장탄성율(E')와 손실탄성율(E'')의 온도 의존성을 나타내었다. 어느 gel도 저온측에서 탄성율의 정체, 또는 미미한 상승이 인정되고, 측정치가 있는 온도보다 고온측에서는 측정할 수 없었다. 고온측에서는 카라기난 gel은 용해온도 49℃, 카라기난-젤라틴(1:1)혼합 gel은 36℃, 젤라틴 gel은 30℃에서 용해하는 것이 인정되고 있다. 한편, 카라기난 gel, 아가로스 gel, 아가로스-젤라틴 gel에 대해서도 같은 결과가 보고되고 있다. 이들 저장탄성율값의 정체는 gel의 망구조를 형성하고 있는 가교간 분자쇄의 micro브라운 운동에 의한 엔트로피 탄성에 의한 탄성율의 증가와 온도상승에 따른 약한 가교결합의 소멸에 의한 탄성율의 감소가 중첩한 결과라고 생각된다. 혼합 gel은 각각의 단독 gel과 마찬가지로 본질적으로 엔트로피 탄성을 나타내는 것이 시사되었다. 카라기난 gel에서는 40℃, 혼합 gel에서는 30℃, 젤라틴 gel에서는 20℃까지 시료의 형을 유지할 수 있었다. 일반적으로 식탁용 젤리는 10℃ 정도에서 제공되는데, 이 정도의 온도에서 비교적 안정된 탄성율을 나타내는 것이 인정되었다. 실온에서 젤라틴 젤리는 부서지기 쉽고, 또 카라기난 젤리는 부서지기 어렵지만 입속에서 녹는 것은 젤라틴에 비해 약간 나쁘다고 할 수 있다. C-G(1:1)의 혼합 gel은 식탁에 내는 것도 편리하며, 입에서 잘 녹고 연한 gel이라 할 수 있다.

7.결론

이상, 혼합gel의 일례로서, 카라기난-젤라틴 혼합gel에 대하여, 그 sol-gel전이를 laid-down, upside-down test tube method, 동적탄성율의 변화 및 DSC에 의해 검토한 결과 카라기난과 젤라틴은 거의 따로따로 용고, 용해하는 상분리형의 gel인 것이 시사되었다. 혼합 gel의 용고, 용해온도는 카라기난의 농도에 지배적인 것이 인정되었다. 혼합 gel의 파괴특성중 파괴 변형도는 각각의 단독 gel의 거의 중간의 값으로 되었지만, 파괴용력, 파괴에너지는 어느쪽의 단독 gel보다도 낮은 값으로 되었다. 동적점탄성율도 어느쪽의 단독 gel의 값의 비율비보다 낮은 값으로 되고, 혼합 gel은 유연하면서 연하고, 약간 부서지기 쉬운 것으로 되었다. 혼합 gel의 탄성율의 온도의존성은 5℃에서 20℃ 까지 비교적 변화가 적고, 엔트로피 탄성에 의한 탄성율의 상승과 약한 2차결합의 소멸에 의한 탄성율의 저하의 중첩이 시사되었다.

단독 혹은 혼합의 sol과 gel의 열물성, 역학특성, 투명도, 전자현미경상, 보수성, 물의 재분배, 첨가물의 영향등의 물성, 기능특성, gel구조 등을 해명하는 것은 식품의 조리, 가공, 제조의 면에서 대단히 중요하다고 생각된다.