KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 30, No. 3 225~232 (2024)
https://doi.org/10.20909/kopast.2024.30.3.225

쌀단백질 – 메틸셀룰로스 혼합 하이드로겔의 겔화 특성

하주연[1] · 박성훈[2,4] · 조연지[1,3,4]*

[1]강릉원주대학교 웰니스바이오산업학과
[2]강릉원주대학교 식품영양학과
[3]강릉원주대학교 해양바이오식품학과
[4]강릉원주대학교 해람제빵연구소

Gelling Properties of Rice Protein-methylcellulose Blended Hydrogels

Ju Yeon Ha[1], Sung Hoon Park[2,4], and Yeon-Ji Jo[1,3,4]*

[1]Department of Wellness-Bio Industry, Gangneung-Wonju National University
[2]Department of Food and Nutrition, Gangneung-Wonju National University
[3]Department of Marin Bio Food Science, Gangneung-Wonju National University
[4]Haeram Institute of Bakery Science, Gangneung-Wonju National University

Abstract This study presents the initial exploration of utilizing thermal modification to improve the gelling ability of rice protein (RP)-based hydrogels. Preparing RP hydrogels at varying heating time (1 - 24 h), pH (2, 7, and 10), protein concentration (10, 15, and 20%), and hydroxypropyl methylcellulose (HMC) effect were systematically investigated on the mechanical and rheological properties. The results showed that only 20% RP was formed in self-standing gels at pH 2. The gel strength decreased from 90.6 g to 27.5 g with an increase in heating time from 1 h to 24 h. However, gel strength and springiness improved through the ultrasonication process by increasing dispersion of RP. In addition, to improve gelling ability at low RP concentrations (<15%), RP dispersion and mixed at ratio 9(RP):1(HMC), heated, and successfully formed gels, but having lower gel strength. Such observations suggest the potential of RP as a fundamental, but an innovative reinforcement method for rice protein gels in edible film applications.

Keywords Rice protein, Hydroxypropyl methylcellulose, Hydrogels, Gelation

서 론

쌀단백질은 글루텔린(60-80%), 알부민(4-22%), 글로불린(5-13%), 프롤라민(1-5%)으로 구성 되어있다[1]. 쌀단백질은 다른 곡물 단백질(예. 밀, 옥수수, 등) 과 다르게 저자극성, 뛰어난 소화율, 좋은 영약학적 특성이 있는 것으로 알려져 있다[1]. 하지만, 쌀단백질은 다른 식물성 단백질에 비해 상대적으로 낮은 단백질 함량(11~15%)을 지니고 있으며, 많은 설프하이드릴기(sulfhydryl)와 이황화물(disulfide)결합을 가지고 있어 물에 잘 녹지 않고 겔화 능력과 유화 안정성이 낮다[2].

*Corresponding Author: Yeon-Ji Jo
Department of Marin Bio Food Science, Gangneung-Wonju National University, Gangneung, Gangwon 25457, Republic of Korea
Tel: +82-33-640-2962, Fax: +82-33-640-2498
E-mail: joyeonji@gwnu.ac.kr

쌀단백질의 기능적 특성을 향상시키기 위해서는 화학적, 물리적 방법을 포함한 다양한 구조적 변형 방법이 필요하며, 그 방법에는 효소처리, 가열 및 pH, 다당류와의 결합 등이 있다[3,4]. 단백질의 구조적 변형은 단백질 분자의 재배열을 통해 발생한다. 구형 단백질이 펼쳐지면서 소수성 그룹(hydrophobic groups), 설프하이드릴 결합(sulfhydryl bonds), 티올그룹(thiol groups)을 노출시키고, 변성된 단백질 분자들의 상호 작용에 의해 응집체가 형성된다. 변성된 단백질이 충분히 응집되면 3차원 고분자 네트워크를 갖춘 자립형 겔이 생성된다[5].

최근 들어 식물성 소재를 기반으로 한 친환경 포장재에 관심이 대두되고 있으나, 식물성 단백질 단독 사용만으로는 유연성 있는 필름(film)의 질감 특성을 모방하는 것은 어렵다. 최근 연구에 따르면, 식물성 단백질과 다당류와 혼합한 하이드로겔을 제조하여 친환경 포장재 소재 및 약물 전달 시스템(Drug Delivery System)등으로의 활용 가능하다는

보고가 있다[6,7].

따라서 본 연구에서는 쌀단백질의 구조적 변형과 단백질-다당류의 결착을 통해 친환경 포장 소재로써 활용가능한 방법을 모색하고자 한다. 일반적으로 다당류-단백질이 혼합된 겔은 수용성 다당류와 단백질 간의 분자간 인력에 의해 생성되며 다당류 폴리머의 양이 단백질을 완전히 덮을 만큼이 아닌 경우 단백질 표면에 흡착되어 두 개 이상의 단백질 입자를 연결할 수 있다[8].

하이드록시프로필 메틸셀룰로스(Hydroxypropyl methylcellulose, HMC)는 유화제, 필름 형성제, 안정제, 현탁제 또는 증점제로 식품산업에서 유용하게 쓰이며, 섬유상 또는 과립상 형태로 천연 중합체인 셀룰로스를 합성하여 변형시킨 소재이다[9]. 단백질과 다당류의 결착은 정전기적 인력에 의해 복합물을 형성하고, 추가적으로 수소결합과 소수성 상호작용이 단백질-다당류 복합 응집체를 안정화시킬 수 있다[10]. 최근 연구들을 살펴보면, Ryu 와 McClements[11]은 감자단백질과 다당류 (젤란검, 아가, 메틸셀룰로스)의 저온경화와 열경화를 통해 겔을 제조하였으며, 감자단백질–다당류 복합체 겔은 유변학적 특성 및 기계적 특성이 높은 결과가 나타났다. Vilela[12]등의 연구에서는 분리대두단백질과 젤란검을 혼합한 후 염(KCl, $CaCl_2$)을 첨가하여 저온에서 겔을 제조하였다. 또한 Wang[13]등의 연구에서는 쌀 가수분해를 통해 키토산을 기질제로 사용하여 식용 복합 필름을 성공적으로 개발하였다.

이러한 연구들은 식물성 소재 기반 하이드로겔이 친환경 포장재 소재로서 가지는 기능적 특성에 대한 중요한 시사점을 제공한다. 하이드로겔의 물성학적 특성은 단백질과 다당류 복합체의 분자량, pH, 이온 강도, 전하, 밀도, 용매의 특성, 단백질-다당류 비율 및 농도에 따라 조절이 가능하며, 이는 다양한 물리적 상호작용을 통해 겔 특성을 유동적으로 변화시킬 수 있다[14]. 따라서, 본 연구의 주요 목표는 쌀단백질을 활용하여 다양한 조건(pH, 농도, 가열시간)에서 단백질-다당류 결합을 유도하고, 제조된 하이드로겔의 물성학적 특성을 조절하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

본 연구에서 사용된 쌀단백질 분말(>70.9% 단백질 함량)은 ㈜원데이뉴트리션 (인천, 대한민국)에서 구입하였으며, HMC은 ES식품원료(군포, 대한민국)에서 구입하였다. 그 외 다른 시약들은 분석용 등급으로 구입하여 사용하였다.

2. 쌀단백질 하이드로겔 제조

쌀단백질 10 g, 15 g, 20 g을 각 증류수 100 mL에 분산시켰다. 추가적으로 단백질 부패방지를 위해 Sodium azide 0.02 g을 첨가한 후 하루동안 실온에서 500 rpm으로 교반 하였다. 제조된 쌀단백질 분산액(10%, 15%, 20%, w/v)을 6 N HCl 이용하여 pH 2로 적정하였다. 초음파 처리에 따른 효과를 조사하기 위하여, 초음파 균질기(VCX-500; Sonics & Materials, Newtown, CT, USA)를 이용하여 20 kHz의 40%의 진폭(amplitude)에서 5분 동안 처리하였다. 그 후 겔 형성 유도하기 위해 90°C에서 가열 후 4°C 냉장고에서 하루동안 안정화시켰다. 대조군으로 쌀단백질 분산액(15%, w/v)을 6 N NaOH 이용하여 pH 7과 pH 10을 제조하여 비교하였다.

3. 쌀단백질-메틸셀룰로스 복합체 및 하이드로겔 제조

HMC 분말 2 g을 증류수 100 mL에 분산시켜 준비하였다. 쌀단백질(RP: 15%, w/v, pH 2)과 HMC(2%, w/v) 분산액을 9:1비율로 혼합한 후 초음파 균질 처리를 진행하였다. 혼합액을 90°C에서 3시간 가열 후 4°C에서 하루동안 보관하여 하이드로겔을 제조하였다.

4. 유변학적 특성 조사

열 유도된 쌀단백질 분산액의 유변학적 특성을 알아보기 위해 PP 50(Parallel plate 직경: 50 mm, 간격: 1 mm)이 부착된 레오미터(MCR 302e, Anton Paar GmbH, Graz, Austria)를 사용하여 수행하였다.

4.1. 시간-온도 변화 시험(Time-temperature sweep test)

서로 다른 pH에서 쌀단백질(RP: 15%, w/v)과 RP/HMC 복합체의 열 유도 겔화 거동을 시간-온도 변화 시험을 통해 측정하였다. 1 Hz의 진동수(frequency)와 1%의 변형률(strain)을 사용하여 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G")을 기록하였다. 먼저, 25°C에서 90°C까지 0.2°C/min의 속도로 증가시킨 후 90°C에서 1시간 동안 유지한 다음 0.4°C/min의 속도로 90°C에서 4°C 로 냉각하였다. 그 후 1시간동안 냉각유지단계를 거쳐 시간-온도 변화 시험을 완결하였다.

4.2. 진동수 변화 시험(Frequency sweep test)

시간-온도 변화 시험 진행 후 레오미터 내에서 형성된 겔의 안정성을 확인하고자 0.01-10 Hz 구간에서 진동수 변화 시험을 진행하였다.

5. 기계적특성(Texture profile analysis, TPA)

제조된 쌀단백질 하이드로겔의 기계적 특성을 측정하기 위해 CTX texture analyzer (Brookfield Engineering Labs, Stoughton, USA)을 사용하여 분석하였다. 제조된 겔(두께 10 mm, 지름 13 mm)은 5 kg load cell과 a flat stainless-steel 플레이트 프로브(TAAACC36)를 이용하여 변형률(deformation) 50% 및 속도 1 mm/min 조건에서 2번 압축

하였다. 얻어진 힘-시간 그래프로부터 변수인 경도(hardness), 탄력성(springiness), 및 영률(Young's modulus)을 계산하였다. 각 시료의 측정치는 8회 이상 반복 측정하여 평균 및 표준편차 값을 나타내었다.

6. 통계분석

결과 데이터의 통계 분석은 OriginPro program(OriginPro 2024b, Origin Lab Corporation, USA)을 이용하였으며, 시료간 유의적 차이를 검증하기 위해 일원배치분산(one-way ANOVA) 분석 후, Tukey's HSD(honest significant difference) 분석을 $p<0.05$ 수준에서 실시하였다. 모든 실험은 최소 3반복 이상 진행하였다.

결과 및 고찰

1. 유변학적 특성

1.1. 시간-온도 변화 시험(Time-temperature sweep)

Fig. 1은 서로 다른 pH 값(2, 7, 10) 에서의 겔 형성에 따른 점탄성 특성 변화를 나타내었다. 단백질의 점탄성 및 구조적 특성을 나타내는 지표로 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G")으로 사용된다. 저장탄성률은 탄성의 변형으로 인한 고체적인 특성을 나타내며, 손실탄성률은 점성 변형으로 인한 액체적인 특성을 나타내는 물성학적 지표이다[15].

pH 2의 쌀단백질 분산액(A)은 가열구간에서 저장탄성률이 손실탄성률보다 높았다(G'>G"). 반면, 냉각구간을 지나면서 손실탄성률이 저장탄성률 보다 높아지는 특성으로 변화하였다(G'<G"). 이는 최종시료(A)가 점탄성 액체의 특성을 나타내는 것을 의미한다. 그러나 pH 2에서의 쌀단백질 분산액에 HMC용액이 첨가되면(D), 가열 및 냉각구간 모두 저장탄성률이 손실탄성률보다 큰 값(G'>G")으로 나타났으며, 이는 점탄성의 고체적 특성을 보여주고 있다. 또한 Fig. 1A를 제외한 나머지 모든 시료들은 가열 및 냉각구간동안 모두 저장탄성률이 높은 특성을 나타내었다(G'>G").

pH 7의 쌀단백질 분산액(B)의 저장탄성률은 가열구간에서 꾸준한 증가를 보여주고 있으며, 냉각구간동안 추가적인 저장탄성률의 증가와 함께 냉각유지구간에서 안정화되었다. pH 7 RP/HMC 복합체(E) 또한, 같은 경향이 나타났다. 이와 같이 냉각구간에서 겔이 안정화되는 것은 열에 의해 펼쳐진 단백질이 부분적으로 재 접힘이 일어남으로써 분자간 가교를 위해 가용성 부분을 감소시켜 겔 네트워크가 형성되기 때문이다[16]. 즉, 냉각구간에서 겔을 형성하기 위하여 상호작용한 단백질 응집체의 이동성 감소로 인한 것이다[3]. 또한, pH 7에서 쌀단백질 분산액과 HMC의 혼합은 오히려 저장탄성률을 감소시켰다(Fig. 1E). 이러한 결과는 단백질의 등전점보다 높은 pH 값에서 음이온성 다당류(메틸셀룰로스)와 단백질이 혼합할 때, 두 폴리머 동일한 음전하를 띠게 되는데, 이 때 정전기적 인력이 감소하기 때문이다[10]. 쌀단백질의 등전점은 pH 4~5이며 메틸셀룰로스 혼합 시료는 단백질의 등전점보다 높기 때문에 쌀단백질 단독 시료보다 낮은 저장탄성률 값을 나타낸다.

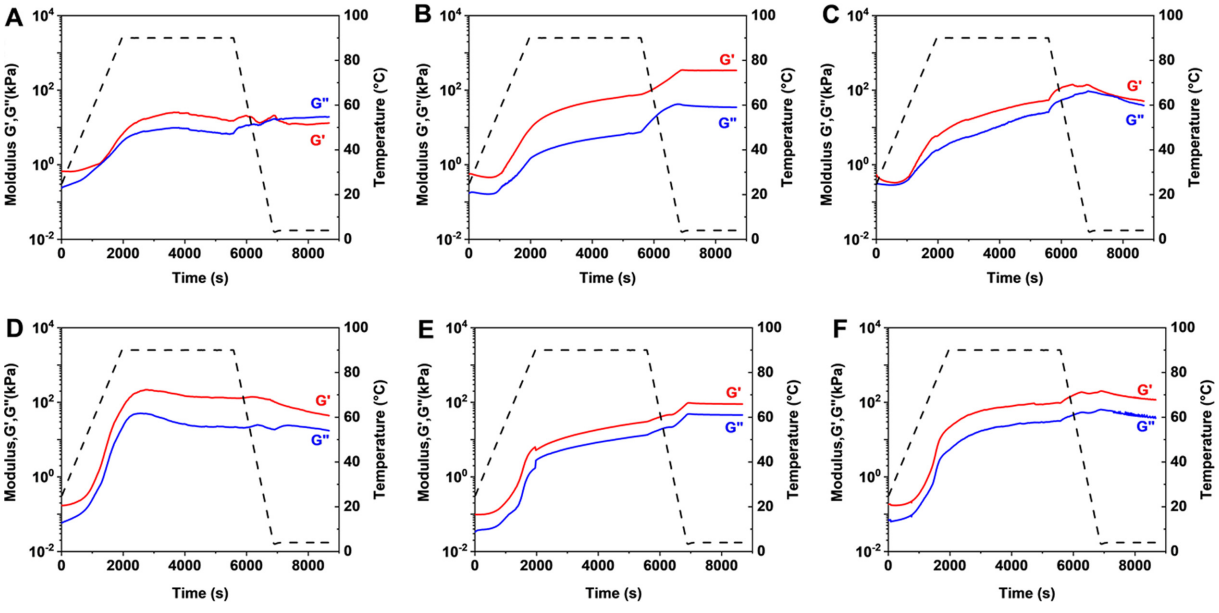

Fig. 1. A time-temperature gelation profile of RP and RP/HMC suspension (15% RP) at different pH levels. A: RP-pH 2, B: RP-pH 7, C: RP-pH 11, D: RP/HMC-pH 2, E: RP/HMC-pH 7, and F: RP/HMC-pH 10. All samples for heat-induced gelation were heated from 20°C to 90 °C at 2°C/mim, held at 90°C for 1 h, cooled from 90°C to 5°C at 4°C/min, and held at 5°C for 1 h (frequency of 1 Hz, strain 1%). Black dotted line indicates temperature.

pH 10의 쌀단백질 분산액(C)에서 저장탄성률은 가열구간 및 가열유지구간, 냉각구간을 거치면서 꾸준히 증가하였으나, 냉각유지구간에서 약간 감소하였다. 이는 쌀단백질 분산액과 HMC가 혼합된 pH 2(D)와 pH 10(F)에서도 유사하게 나타났다. 또한, Ryu와 McClements[14]의 연구에서도 비슷한 결과를 볼 수 있었으며, 감자단백질과 메틸셀룰로스가 혼합된 용액은 가열 시 저장탄성률 값이 증가하였으며, 그 후 약간 감소되었다. 이는 고온(90°C)에서 메틸셀룰로스 분자의 소수성 인력이 약해지거나 재배열 되었기 때문으로 판단된다.

1.2. 주파수 변화 시험(Frequency sweep)

주파수 변화 시험(Fig. 2)은 서로 다른 pH 값에서의 제조된 쌀단백질(RP)과 RP/HMC의 복합체를 이용하여 시간-온도 변화시험 이후 진행하였다. 주파수 변화 시험은 단백질 겔에 진동수를 변화시켜 변형률을 가하는 시간을 달리

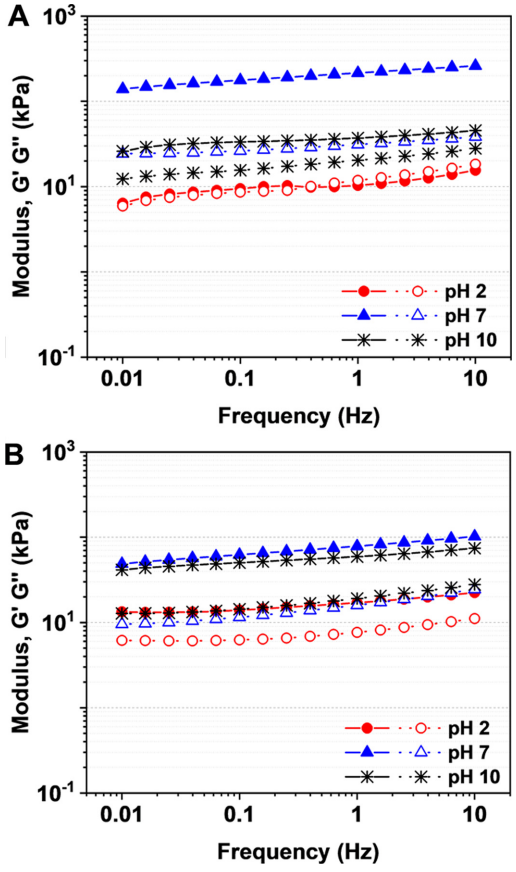

Fig. 2. Frequency dependence of storage modules (G′) and loss modulus (G″) for the formation of RP (A) and RP/HMC (B) gels at different pH levels. The frequency sweep measurements were performed at 20°C after the time-temperature sweep test. Solid symbols indicate storage modulus (G′) and open symbols indicate loss modulus (G″)

Table 1. Fitting power law parameters to storage modulus (G′) obtained from the frequency sweep test of RP and RP/HMC. "*a*" is the constant related to gel strength, "*b*" is the relaxation exponent and R^2 is the coefficient of determination

Sample	pH	a	b	R^2
RP	2	11.25	0.1004	0.9067
	7	214.9	0.0872	0.9985
	10	37.99	0.0654	0.9624
RP/HMC	2	17.55	0.0853	0.9512
	7	79.22	0.1053	0.9989
	10	60.27	0.0803	0.9932

하여 점탄성 변화를 측정한다. 일반적으로 변형이 가해지는 속도가 느리면 액체와 같은 성질을 확인할 수 있으며, 반대로 속도가 빨라 질수록 고체적인 성질이 강해지는 것을 나타낸다[14]. 추가적으로 제조된 시료의 저장탄성률 및 손실탄성률의 주파수 프로파일을 Power Law 법칙($G' = ax^b$)에 적용하여, Table 1에 나타냈다. R^2 값은 0.907 이상으로 본 모델에 적합한 것으로 판단하였다. *a*는 겔 경도를 나타내며, *b* 값은 0에 가까울수록 저장탄성률의 주파수 비의존성을 나타낸다[17]. 즉, *b* 값이 클수록 겔이 액체적인 성질(점성 특성)이 강하며, 작을수록 고체적인 성질(탄성 특성)이 강함을 나타낸다[3].

Fig. 2에 보는 바와 같이 pH 7과 pH 10에서의 쌀단백질 분산액(A)은 모든 주파수 범위에서 저장탄성률이 손실탄성률보다 훨씬 높은 값을 나타내어 고체적 특성을 보여주고 있다. 그러나, 낮은 주파수에서 pH 2 시료의 저장탄성률이 손실탄성률보다 약간 높으며, 높은 주파수에서는 손실탄성률이 저장탄성률보다 높아지는 교차 그래프를 보여주었다. 우리의 결과와 달리 Felix[17] 등의 연구에 의하면, pH 8에서 교차점을 관찰할 수 있었으며 이는 약한 겔(weak gel)이 형성되었음을 의미한다. pH 2와 pH 10에서 *a* 값은 쌀단백질 단독(RP) 겔보다 RP/HMC 혼합 겔이 약간 높았으나, pH 7의 *a* 값은 쌀단백질 단독 겔일 경우 훨씬 높은 수치(214 kPa)로 나타났다. 겔의 주파수 의존성을 나타내는 *b*는 pH 10으로 제조된 쌀단백질 겔에서 가장 낮은 수치(0.065)로 다른 pH에 비해 고체적 특성(탄성 겔)이 강하게 나타났다. 반면, pH 2에서의 쌀단백질 겔 혹은 pH 7에서의 RP/HMC 혼합 겔은 다른 시료들에 비해 약간 높은 *b* 값을 나타내었으며, 액체적인 성질(점성 겔)이 더 강하게 나타났음을 의미한다[11]. 따라서, 산성 및 알칼리 조건에서 처리된 쌀단백질인 경우 HMC 첨가가 겔 형성에 효과적이며, 중성 pH에서는 오히려 쌀단백질 단독으로 사용할 때 겔 형성에 더 유리한 것으로 사료된다.

2. 외관

열 유도된 쌀단백질 하이드로겔의 형성 유무를 확인하고

자 서로 다른 농도 (10%, 15%, 20%/pH 2)와 pH (2, 7, 10 /20%)에서 24시간 동안 가열 및 냉각 후 겔화 능력을 평가하였다(Fig. 3). 그 결과, pH 2에서 쌀단백질 농도가 높을수록 겔의 응집효율이 높아지는 경향성을 보였으며, 20%에서 자립형 겔(self-standing gel)이 형성되었다(Fig. 3A(c)). 이러한 겔 형성에 관여하는 여러 인자 중 임계 농도와 pH는 매우 중요하다. 특히, 단백질 농도는 임의의 초기 크기 분포를 가진 거대 분자의 가교 결합을 통해 형성되며, 단백질 농도에 비례하여 겔 형성 능력이 증가한다[15]. 이는 우리의 결과를 뒷받침한다. 쌀단백질의 임계농도 20%에서, pH 조건에 따른 겔 형성능력을 살펴보면, pH 2에서 자립성 겔이 형성(Fig. 3A(c))되는 반면, pH 7과 pH 10에서는 겔 응집 및 겔 형성효과가 급격히 감소하는 것으로 보였다. pH 2에서 자립성 겔이 형성되는 것은 쌀단백질의 글루텔린 의해 pH 4-5 범위에서 물에 대한 용해도가 최소가 되며, 산성 환경에서 용해도가 높아지기 때문이다[16,18]. 산성환경에서 단백질의 용해도가 높아지면 더 많은 단백질 분자들이 용액 내에 분산되어 단백질이 상호작용할 수 있다[19]. pH 7과 pH 10에서, 겔 형성 방해요인은 단백질의 pH가 0이 되는 등전점에서 멀어질수록 단백질은 더 많은 전하를 가지게 되어 정전기적 반발이 증가하게 된다. 이로 인해 단백질 간의 상호작용이 방해받게 되어 겔 매트릭스가 형성되지 않은 것으로 보인다 [20].

Fig. 3B는 서로 다른 pH (2, 7, 10) 에서 제조된 RP/HMC 혼합 겔 형성 유무를 확인하였다. pH 2에서 낮은 모듈러스(G', G") 값을 나타내는 레오미터 결과와 달리, 실제로 겔을 제조하였을 때는 양이온을 가지고 있는 쌀단백질과 음이온성 다당류(메틸셀룰로스)가 결합에 의해 안정적인 자립형 겔을 생성할 수 있었다.

반면, pH 7과 10의 경우에는 pH가 높아질수록 졸(sol) 형태에 가까운 외관을 보여주었다. 이는 앞서 제시한 바와 같이 등전점보다 높은 pH 값에서 음이온성 다당류(메틸셀룰로스)와 쌀단백질의 혼합이 오히려 쌀단백질과 메틸셀룰로스 사이의 정전기적 인력을 감소시켜 겔 형성을 방해하는 것을 의미한다. Lian[21] 등의 연구에 따르면, 쌀단백질이 강한 알칼리 농도에서는 겔네트워크 손상으로 겔의 탄성이

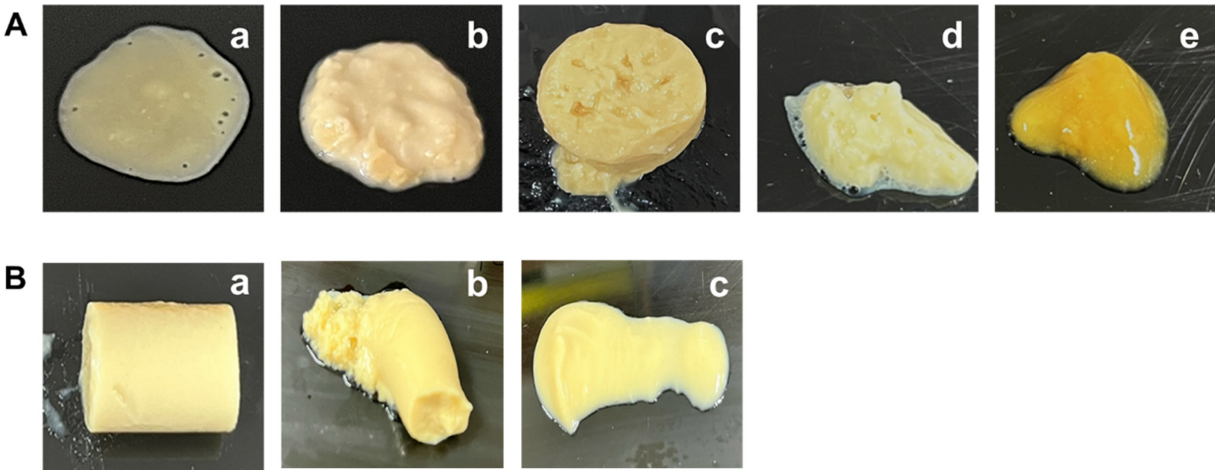

Fig. 3. Appearance for RP(A)and RP/HMC (B) gels; (A) a: 10%/pH 2 b: 15%/pH 2 c: 20%/pH 2, d: 20%/pH 7, and e: 20%/pH 10; (B) a: pH 2, b: pH 7, and c: pH 10.

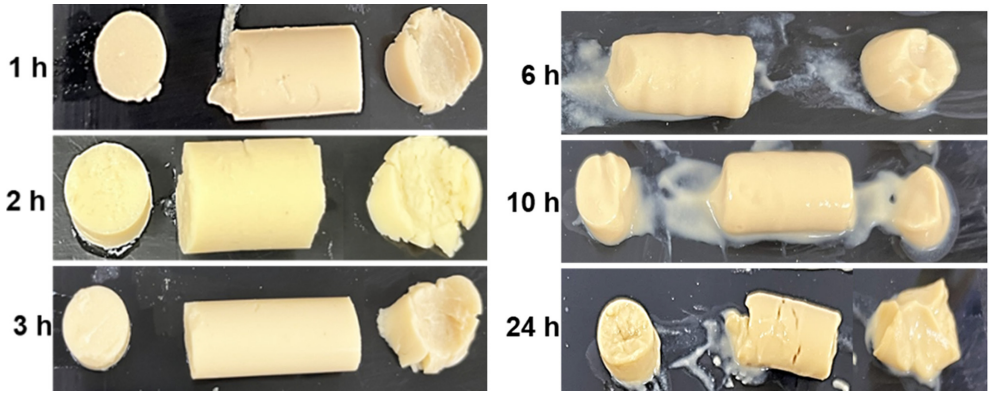

Fig. 4. Appearance for RP gels with different heating time (1 h – 24 h). All RP gels were prepared with 20% protein concentration at pH 2.

감소하며, 특히 장시간 가열처리에서는 겔이 점차 액화된다고 보고되었다. 이러한 결과는 글루텔린 하위 단위의 분리와 단백질의 무질서한 구조 증가에 기인할 수 있다[21].

3. 기계적 특성 (Texture profile analysis, TPA)

Fig. 4는 가열시간에 따른 겔의 외관 결과이며, 본 시료는 pH 2, 쌀단백질 농도 20%에서 제조되었다. 그 결과, 가열시간 3시간까지는 안정적인 자립형 겔 형성을 보여주었으나, 가열 6시간 이후에는 상대적으로 약한 겔(weak gel)이 형성되는 것으로 나타났다. 가열시간에 따라 제조된 겔의 기계적 특성은 Fig. 5에 제시하였다. 추가적으로 겔을 안정화하기 위한 방법으로 물리적 변화인 초음파 처리를 이용하여 쌀 단백질의 용해도를 증가시켜 겔을 제조한 후 이들의 물리적 특성을 비교 분석하였다.

Fig. 5A와 Fig. 5B는 변형률(strain)과 응력(stress)의 그래프이며, Fig. 5C는 변형률 0% 에서 10% 범위 사이에서 변형률과 응력의 기울기 값으로 영률을 계산하였다. 영률은 탄성재료(elastic material)의 강성을 측정한 값으로 영률의 값이 크면 단단하며, 탄성력을 가진 겔이라고 할 수 있다[4]. 초음파 처리하지 않은 쌀단백질 겔(N-US)의 영률은 초음파 처리 유무에 관계없이 가열시간이 1시간에서 10시간까지 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 초음파 처리 겔의 경우 처리하지 않은 겔(0.110-0.257 kPa)보다 유의적으로 높은 영률값(0.089-0.308 kPa)을 나타내었다.

또한, Fig. 5D와 Fig. 5E은 각 겔 시료의 힘(force)-거리(distance) 그래프에서 경도와 탄력성을 결정하여 나타내었다. 경도(hardness)란 힘-거리 그래프에서 최대 피크(peak) 값으로 물질의 표면 변형에 대한 저항력을 나타내며, 탄력성(springiness)은 변형된 시료의 힘이 제거된 후 원래상태로 돌아가려는 성질을 의미한다. 겔의 경도 결과는 영률과 유사하게 나타났으며, 가열시간이 1시간에서 10시간으로 증가함에 따라 겔의 경도는 90.588 g에서 27.529 g으로 감소하였으며, 10시간 이후에는 유의적인 차이를 보이지 않았다. 따라서, 이러한 기계적 특성(영률 및 경도)은 가열시간이 증가할수록 약하고 부서지기 쉬운 겔이 형성됨을 알 수 있었다. 가열시간이 증가함에 따라 경도가 감소하는 이유는 장시간 가열로 인한 겔 네트워크의 재배열에 기인할 수 있다. 즉, 장시간 가열은 변성된 단백질 입자들의 비균질적 분포를 유도하여 소수성 상호작용 및 이황화 결합을 감소시키고, 이는 최종적으로 낮은 겔 경도 나타낼 수 있음을 시사하였다[22]. 그러나, 초음파 균질 처리된 겔의 경도는 증가하였다.

겔 탄력성은 가열시간이 증가함에 따라 1.835 mm에서 2.884 mm으로 유의적인 증가를 보여주었다(Fig. 5E). 특히, 초음파 균질 처리 시료인 경우, 높은 가열시간(10시간, 12시간)으로 처리할 때 급격한 탄력성 증가(4.450 mm)를 보여주었다. Wang[13] 등의 연구에서 초음파 처리는 쌀단백질 가수분해물과 키토산이 필름을 형성을 하는데 있어 중요한 처리 방법이었으며, 초음파 처리를 통해 필름의 표면이 매끄럽게 처리되고, 인장 강도 및 수증기 투과성 우수한 특성 가지고 있음을 확인하였다. 즉, 초음파 처리는 쌀단백질의 용해도 증가시킴으로써 겔 제조 시 단백질 입자의 분산성을

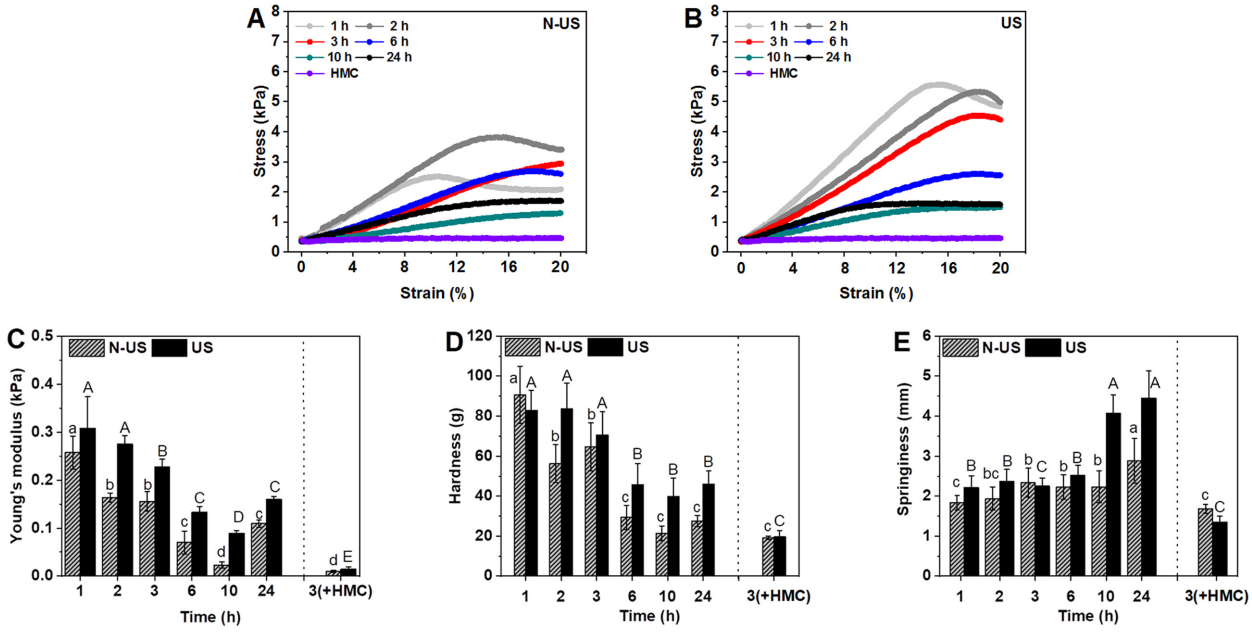

Fig. 5. Mechanical properties of PR and RP/HMC gels with different heating time. N-US and US indicate without ultrasonication and with ultrasonication, respectively. Different superscripts (a–e, A-E) indicate significant differences on different heating time(p<0.05).

향상시켜 안정한 식용 필름을 제조할 수 있음을 시사한다.

추가적으로, 겔화를 위한 임계점 이하의 비교적 낮은 쌀단백질 농도(15%)는 겔을 형성하지 않았지만(Fig. 3A(b)), HMC를 첨가한 경우는 성공적으로 겔 형성을 확인할 수 있었다(Fig. 3B). 그러나, 20% 쌀단백질 단독 겔보다는 훨씬 낮은 기계적 경도를 보였다. 따라서, 낮은 농도의 쌀단백질에서 겔화를 유도할 경우 HMC와 결합하여 보조적 결착제로 사용할 수 있으나, 높은 쌀단백질 농도에서는 쌀단백질의 용해도를 높이는 물리적 처리방법(초음파 처리 등)을 통해 겔화 형성능력을 더욱 강화시킬 수 있음을 시사한다.

요 약

본 연구는 쌀단백질로부터 열 변성 및 HMC를 첨가하여 하이드로겔을 제조하기 위해서 최적 가열시간 및 단백질 농도를 확립하였고, 이들의 유변학적 특성을 조사하였다. 열적 유도를 통한 쌀단백질 유래 하이드로겔은 비교적 높은 농도인 20%에서 제조 가능하며, 가열시간이 증가할수록 오히려 겔 경도를 감소시켰다. 또한, 쌀단백질의 용해도를 증가시키기 위한 물리적 방법인 초음파 처리는 우수한 겔 경도와 탄력성을 보유하였고, 비교적 낮은 농도(15%)에서의 쌀단백질 유래 겔은 HMC와의 결착을 통해 형성되었다. 이는 추후 새로운 식물성 기반 단백질과 다당류가 결합된 식용 복합 필름을 제조하는데 있어 기초연구자료로 활용될 수 있다. 다만, 친환경 포장 소재로의 활용도를 증진시키기 위해서는 식물성 단백질 기반 하이드로겔 형성 메커니즘에 대한 후속 연구가 필요하다.

감사의글

본 결과물은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 고부가가치식품기술개발사업의 지원을 받아 연구되었음(RS-2024-00403662).

참고문헌

1. Senarathna, S., Mel, R., and Malalgoda, M. 2024. Utilization of cereal-based protein ingredients in food applications. J Cereal Sci. 116:103867.
2. Amagliani, L., O'Regan, J., Kelly, A. L., and O'Mahony, J. A. 2017. The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: A review. Trends Food Sci Technol. 64: 1-12.
3. Jo, Y. J., Huang, W., and Chen, L. 2020. Fabrication and characterization of lentil protein gels from fibrillar aggregates and the gelling mechanism study. Food Funct. 11: 10114-10125.
4. Jo, Y. J., and Chen, L. 2023. Gelation behavior of lentil protein aggregates induced by sequential combination of glucono-δ-lactone and transglutaminase. Food Struct. 36: 100312.
5. Shrestha, S., van't Hag, L., Haritos, V., and Dhital, S. 2023. Rheological and textural properties of heat-induced gels from pulse protein isolates: Lentil, mungbean and yellow pea. J Cereal Sci. 143: 108904.
6. Peressini, D., Bravin, B., Lapasin, R., Rizzotti, C., and Sensidoni, A. 2003. Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. J Food Eng. 59(1):25-32.
7. Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. J Adv. Res. 6(2), 105-121.
8. De Kruif, C. G., and Tuinier, R. 2001. Polysaccharide protein interactions. Food Hydrocoll. 15(4-6): 555-563
9. Burdock, G. A. 2007. Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. Food Chem Toxicol. 45(12): 2341-2351.
10. Semenova, M. G., Moiseenko, D. V., Grigorovich, N. V., Anokhina, M. S., Antipova, A.S., Belyakova, L.E., Tsapkina, E. N., and Tsapkina, E.N., 2014. Protein–polysaccharide interactions and digestion of the complex particles. Food structures digestion and health. 24(4):374-83
11. Ryu, J., and McClements, D.J. 2024. Impact of heat-set and cold-set gelling polysaccharides on potato protein gelation: Gellan gum, agar, and methylcellulose. Food Hydrocoll, 149:109535.
12. Vilela, J. A. P., Cavallieri, Â. L. F., and Da Cunha, R. L. 2011. The influence of gelation rate on the physical properties/ structure of salt-induced gels of soy protein isolate–gellan gum. Food Hydrocoll. 25(7): 1710-1718.
13. Wang, L., Ding, J., Fang, Y., Pan, X., Fan, F., Li, P., and Hu, Q. 2020. Effect of ultrasonic power on properties of edible composite films based on rice protein hydrolysates and chitosan. Ultrason Sonochem. 65:105049.
14. Monteiro, S. R., and Lopes-da-Silva, J. A. 2017. Effect of the molecular weight of a neutral polysaccharide on soy protein gelation. Food Res Int. 102: 14-24
15. Ha, J.Y., Lee, G-G., and Park, S.H, Park, H.R, and Jo, Y.J., 2023. Rheological and microstructural characterization of heat-Induced gels from pea protein isolates. Korean Society for Food Engineering. 27(4): 312-318.
16. Totosaus, A., Montejano, J. G., Salazar, J. A., and Guerrero, I. 2002. A review of physical and chemical protein-gel induction. Int J Food Sci Technol. 37(6): 589-601.
17. Felix, M., Romero, A., and Guerrero, A. 2016. Development and evaluation of rheological and bioactive properties of rice protein-based gels. Journal of Cereal Science. 2: 91-100.
18. Amagliani, L., O'Regan, J., Kelly, A. L., and O'Mahony, J. A. 2017. The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: A review. Trends Food Sci Technol.64: 1-12
19. Ma, Y., and Chen, F. 2023. Plant protein heat-induced gels: Formation mechanisms and regulatory strategies. Coatings. 13(11):1899
20. Yang, X., Li, A., Li, D., Guo, Y., and Sun, L. 2021. Applications of mixed polysaccharide-protein systems in fabricating multi-structures of binary food gels-A review Trends

Food Sci Technol. 109:197-210.
21. Lian, Y., Li, Y., Lv, R., Wang, L., and Xiong, W. 2024. The mechanism of alkali-induced rice protein gel formation: Effect of alkali concentration and temperature. Food Hydrocoll. 147: 109335.
22. Wu, C., Ma, W., and Hua, Y. 2019. The relationship between breaking force and hydrophobic interactions or disulfide bonds involved in heat-induced soy protein gels as affected by heating time and temperature. International journal of food science & technology. 54(1): 231-239.

투고: 2024.11.08 / 심사완료: 2024.11.13 / 게재확정: 2024.11.18