

가열방법에 따른 고기풀 젤들의 점탄성 특성에 미치는 온도의 영향 및 활성화에너지

최원석 · 이철호

고려대학교 생명공학원 식품가공핵심기술연구센터

Effects of Temperature on Viscoelastic Properties and Activation Energies of Surimi Gels with Heating Methods

Choi, Won-Seok and Lee, Cherl-Ho

Center for Advanced Food Science and Technology (CAFST)
Graduate School of Biotechnology, Korea University

Abstract

The changes in the rheological property of surimi gels (SG) by different heating methods, ohmic heating (OH) and water-bath heating (WH), were measured by the creep test and analysed by the time-temperature superposition theory. The creep compliance of surimi gels were increased with the temperature increase from 5°C to 55°C. The creep compliance of water-bath heated surimi gel (WHSG) increased sharply with increasing temperature. It means that WHSG is more sensitive to temperature than ohmic heated surimi gel (OHSG). According to WLF equation, the creep compliance data at various temperatures (5~55°C) could be superimposed in a continuous smooth curve with the compliance curve at 15°C as reference. The continuous curve obtained with OHSG was more smooth than the curve obtained with WHSG. The apparent activation energies for structural disintegration of WHSG were 12.1~29.4 Kcal/mol and those of OHSG were 10.5~36.0 Kcal/mol. The apparent activation energies decreased as temperature increased. In conclusion, OHSG possessed more rigid three dimensional network structure that may have involved some covalent bonds than WHSG.

Key words: ohmic heated surimi gel, creep compliance, WLF equation

서 론

고기풀 젤의 잠재적인 가교결합(cross-linking) 능력에 대한 연구는 젤화의 기작을 연구하는데 매우 중요하며, 이로부터 고기풀의 기능적 특성의 최적화를 이끌어 낼 수 있다(Park *et al.*, 1994). 단백질 젤들에 있어서 가교결합은 여러 학자들에 의해 연구되어져 왔으며(Bikbov *et al.*, 1981; Bikbov *et al.*, 1979; Clark and Lee-Tuffnell, 1986; Clark *et al.*, 1983; Morris, 1985; Morris, 1986; Nishinari, 1978; Oakenfull, 1987), 이들의 일치된 관점은 몇몇 단백질 젤에서의 disulfide결합을 제외하고 분자들은 약한 분자상호간 결합력, 즉 수소결합, 정전기력, Van der Waals 힘, 소수성 결합에 의해 상호 결합되어 있다는 것이다. 젤에 있어서 이들 가

교결합은 영구적인 것이 아니며, 젤이 충밀립(shear)되어질 때 계속적으로 깨어지고 재형성되거나(Oakenfull, 1987) 파괴된다(Mitchell, 1980). 가교결합(예를 들어 소수성 결합등)은 point interaction이 아닌 들 또는 그 이상의 polymer분자 단편들 사이의 광범위한 상호작용을 포함하며(Oakenfull, 1987), 젤들에서의 가교결합을 흔히 "junction zone"이란 용어로 표현하기도 한다(Oakenfull, 1987; Mitchell, 1980; Ress and Welsh, 1977).

고기풀의 젤화는 myosin의 움직임반응에 의한 3차원적 망상구조의 형성에 의한 것이고(Samejima *et al.*, 1981; Taguchi *et al.*, 1987), 여기에는 주로 disulfide결합 및 소수성 결합이 관여하며, 수소결합도 관여하게 된다고 보고되어있다(Niwa *et al.*, 1982a; Niwa *et al.*, 1982b; Niwa *et al.*, 1982c; Numakura *et al.*, 1985).

최근 음 가열(ohmic heating)을 이용하여 만든 고기풀 젤이 90°C 수욕에서 가열한 것보다 강도가 증가되며, 관능적 품질도 좋다는 결과가 여러 발표되었다

Corresponding author: Lee, Cherl-Ho Center for Advanced Food Science and Technology(CAFST), Graduate School of Biotechnology, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

(David, 1992; 김과 변, 1994; Shiba and Numakura, 1992; 최와 이, 1998; Yongsawatdigul *et al.*, 1995).

단백질 분자간 결합이 공유결합으로만 이루어져 있다면 이런 젤들은 고무와 같은 탄성을 가지게 되며, 반면에 비공유적 혹은 국소적인 결합으로 이루어져 있다면 이들 젤의 물성학적 성질은 온도에 의해 영향을 받게 된다(Clark and Lee-Tuffnell, 1986; Mitchell, 1980; Ross-Murphy, 1987).

따라서 본 실험에서는 전보(최 와 이; 1998)에 이어 고기풀 젤의 물성학적 특성을 통해 음 가열 및 수육 가열의 가열방법에 따른 젤의 결합구조차이에 대한 정보를 얻고자, 고기풀 젤들의 점탄성 행동에 미치는 온도의 효과를 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서 사용한 원료는 명태(Alaska pollock, FA급)로 동원(주)에서 공급받아 사용하였다. 이 고기풀에는 냉동보호제(cryoprotectant)로 3% sorbitol, 0.2% tetrasodium pyrophosphate를 함유하고 있었다. 시료는 실험기간 동안 -60°C에 냉동 저장되었다. 고기풀의 수분함량은 75.3% (AOAC, 1990) 였으며, 단백질 함량은 16.1% (AOAC, 1990) 였다.

고기풀 젤 제조

냉동된 고기풀은 상온에서 약 2시간정도 해동시킨 다음 작은 조각으로 절단한 후, 이들 고기풀 500 g을 저속(1500 rpm)으로 1분간 table top cutter blixer (Robot Blixer 5A, Coupe S.A., France)로 그루같이 하였다. 2% (w/w) 소금(샘표꽃소금, (주)샘표식품공업, 한국)을 첨가 후 역시 저속으로 30초 동안 그루같이 한 다음 최종 수분함량이 81%에 도달하도록 얼음을 첨가한 후 다시 저속으로 30초 그루같이 하였다. 이어서 고속(3000 rpm)으로 1분 동안 최종적으로 그루같이 하였다. 이들 고기풀 반죽은 그루같이 동안 10°C이하로 유지되도록 하였다. 일정량의 그루같이한 반죽(45 g)을 일정형태의 아크릴주형에 넣고 15 kg의 하중을 주어 정형(60×50×15 mm)한 후 음 가열과 수육 가열의 시료로 사용하였다. 시료 중심부에서의 온도 변화는 T-type thermocouple을 사용하여 측정하였으며, dataloger (Hydra 2625A, Fluke Co., Germany)를 통하여 IBM PC로 전송하여 자료를 분석하였다. 음장치 및 수육으로 가열된 고기풀 젤 시료는 4°C에서 약

12시간정도 보관 후 creep test를 실시하였다.

음 가열 장치 및 수육 가열방법

고기풀을 가열하기 위한 가열장치의 구조는 아크릴 상자(6×5×5 cm) 양쪽에 비교적 안정성이 인정된 티타늄 판을 설치하여 전극으로 사용하였으며, 가열 중 수분의 유출을 방지하기 위하여 아크릴 상자의 중심부에 thermocouple을 삽입하기 위한 구멍(20×5 mm)의 에는 아크릴상자가 밀폐되도록 하였다. 한편 음 가열 장치는 50 Hz~1 MHz 주파수의 구형파교류를 발생시키는 signal generator (AG-204, Kenwood Co., Japan)와 이렇게 발생된 교류전류를 식품에 적용시킬 수 있을 정도의 전압으로 증폭시켜주는 power amplifier (4025, NF Co., Japan)로 구성하였다. 실험에 사용된 음 가열 장치의 개략적인 구조도는 전보(최와 이, 1998)와 같다.

전극간격은 15 mm로 시료에 밀착되도록 전극을 장착하여 실험하였으며, 주파수(3 kHz)와 전기장의 세기(7.7 volt/cm)를 고정시켜 교류전류를 시료에 흐르게 하여 시료중심부의 온도가 90°C에 도달할 때까지 가열하였다.

수육 가열의 경우 시료에 수분의 침투 및 유출을 방지하기 위하여 식품포장용 랩(크린랩, (주)크린랩, 한국) 한 겹으로 시료를 포장한 후 95°C (±1°C)로 유지되는 수육에 고기풀을 넣어 시료중심부의 온도가 90°C에 도달할 때까지 가열하였다.

Creep test 측정 장치

고기풀 젤을 3 mm두께의 원판형(직경 35 mm)으로 잘라 측정하였으며 수분증발을 방지하기 위해 측정 전까지 plastic bag에 보관하였다. Creep 측정은 온도 조절장치가 부착된 Haake Rheometer (RS 150, Haake Inc., Germany), serrated parallel plate geometry (직경 35 mm)를 사용하였다. 시료를 plate에 올려놓은 후 충분한 시간을 주어 시료의 온도가 측정하고자 하는 온도의 평형에 도달한 후 측정을 시작하였다. 시료의 둘레에는 측정동안에 수분이 증발하는 것을 방지하기 위해서 silicon oil을 발랐다.

Creep 시험을 하기 전에 미리 변형력과 변형을 사이에 선형관계가 존재하는지를 확인하였다. 예비실험결과 고기풀 젤의 경우 약 120 Pa이하의 변형력에서 선형관계가 성립하였다. 따라서 본 실험에서는 변형력을 100 Pa로 하였다. Creep 시험의 경우 시료에 480초 동안 일정한 하중(100 Pa)을 가하여 시간에 따른 compliance의 변화를 측정하였으며, 각 시료에 대해

최소 6회 이상의 반복실험을 하였다.

결과 및 고찰

WLF식을 이용한 중첩 곡선(master curve)의 작성

물질의 분자구조와 관계되는 보다 정량적인 정보를 얻는 creep측정은 긴 시간동안 행하여야 하나 단백질 젤은 그 기간동안 시료에서 일어나는 물리·화학적 변화 때문에 실험 오차가 크다. Williams, Landel and Ferry (1955)에 의해 개발된 WLF식의 시간-온도 중첩 이론은 이와 같이 오랜 시간동안 점탄성 특성을 측정해야 하는 시료에 대하여 짧은 시간동안에 다양한 온도에서 얻은 data를 이용하여 신뢰성이 높은 점탄성 평가를 할 수 있다(Vueche, 1979; Schwarzl and Staberman, 1952; Tobolsky, 1956).

$$J(T_0, t) = J(T, t \cdot a_T) \quad (1)$$

즉 온도를 변화시킨 효과가 시간 축에 어떤 인자 a_T 를 곱하여 시간을 수평으로 이동시킨 것과 같은 효과를 나타내는 것이다. 여기서 T_0 는 기준온도, T 는 임의의 온도, J 는 compliance modulus, a_T 는 shift factor이다.

한편 이들 실험결과에 수분함량과 단백질 함량이 미치는 영향이 크다는 보고에 따라(Katsuta *et al.*, 1990; 홍 등, 1992; 윤 등, 1998) 음 가열한 고기풀 젤과 수육 가열한 고기풀 젤의 수분 및 단백질 함량의 차이를 조사해본 결과, 수분함량의 차이는 약 0.3%로 의미 있는 차이를 나타내지 않았으며($p < 0.05$), 단백질 함량의 차이는 0.5%로 수육 가열한 고기풀 젤이 더 높은 결과를 보였다.

가열방법을 달리한 고기풀 젤 점탄성의 온도 의존성을 알아보기 위하여 수육 가열한 고기풀 젤과 음 가열한 고기풀 젤의 온도를 5°C에서 55°C까지 조절하여 구한 compliance 곡선을 Fig. 1과 2에 나타내었다. 이들 creep compliance 곡선은 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 고기풀 젤들이 온도가 증가함에 따라 유연해지며 덜 단단해 짐을 의미한다.

Katsuta and Kinsella (1990)와 홍 등(1992)은 whey 단백질 젤과 쌀 전분 젤의 creep 특성을 알아본 결과, whey 단백질 및 쌀 전분 농도가 증가할수록 젤의 creep compliance 곡선이 감소하였으며 이는 곧 이들 농도가 증가함에 따라 젤이 더욱 경직되고 비유동적이 됨을 의미한다고 보고하였다.

한편 수육 가열한 고기풀 젤의 creep compliance 곡선과 음 가열한 경우의 곡선을 비교해 본 결과 차이를 나타내었다. 즉 수육 가열한 고기풀 젤의 경우 음 가열

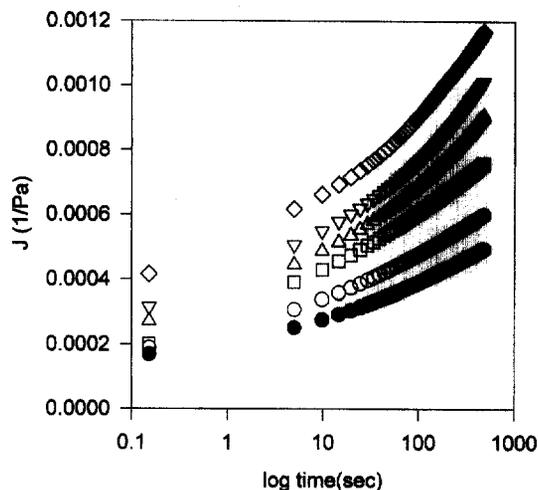


Fig. 1. Effect of temperature on creep compliance curve of surimi gel made by water-bath heating. ●—●: 5°C, ○—○: 15°C, □—□: 25°C, △—△: 35°C, ▽—▽: 45°C, ◇—◇: 55°C

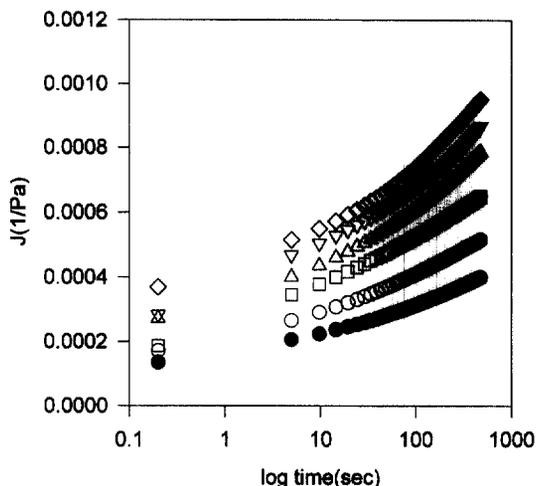


Fig. 2. Effect of temperature on creep compliance curve of surimi gel made by ohmic heating. ●—●: 5°C, ○—○: 15°C, □—□: 25°C, △—△: 35°C, ▽—▽: 45°C, ◇—◇: 55°C

한 경우와 비교하여 온도가 높아질수록 곡선이 급격히 증가하였으며, 이는 수육 가열한 고기풀 젤이 온도에 더 민감하다는 것을 의미한다. 본 실험의 경우 음 가열 고기풀 젤과 수육 가열 고기풀 젤의 단백질 농도의 차이를 조사해본 결과, 오히려 수육 가열한 고기풀 젤이 미량(0.5%)이나 높은 것으로 나타났다. 이들 결과는 Katsuta and Kinsella (1990)와 홍 등(1992)의 결과와는 일치하지 않는 것으로서, 따라서 0.5% 정도의 미량 단백질 농도의 차이는 creep compliance 곡선에 영향을

주지 않는 것으로 생각되었다.

시간-온도중첩 원리를 이들 creep compliance data에 적용하여 15°C의 compliance 곡선을 기준 곡선으로 정하고 식 (1)에 의하여 각 온도에서의 compliance 곡선을 15°C보다 낮은 온도는 좌측으로 수평 이동시켰고, 15°C보다 높은 온도는 우측으로 수평 이동시켜서 완만한 하나의 Fig. 3, 4와 같은 중첩 곡선, 즉 master curve를 얻을 수 있다. 곡선을 이동시키는 정도를 나타내는 이동인자(a_T) 즉 15°C를 중심으로 원래 data의 수평 이동된 거리는 Table 1에 나타내었다. 기준이 되는 온도인 15°C의 이동인자(a_T)는 1이 되며, 기준온도보다 낮은 온도의 이동인자는 1보다 크고, 기준온도보다 높은 온도의 이동인자는 1보다 작게된다.

전반적으로 부드럽게 연결되는 곡선을 얻을 수 있으므로 고기풀 젤들은 5~55°C범위에서 식 (1)에 나타난 시간-온도 중첩의 원리가 성립되는 것을 알 수 있었다.

음 가열한 고기풀 젤들의 creep compliance 곡선이 수축 가열한 경우보다 좀 더 매끄러운 중첩 곡선이 그려졌으며, 동일한 가열조건에서는 낮은 온도($\leq 25^\circ\text{C}$)에서 좀더 매끄러운 연속 곡선을 얻을 수 있었다. 매끄러운 곡선은 Schwarzl and Staberman (1952)과 Ferry (1980)의 기준에 따라 열물성학적으로(thermorheological) 단순함을 의미하며, Katsuta and Kinsella (1990)는 공유결합을 포함한 견고한 3차원적 망상구조를 가진 15%

의 whey protein isolate (WPI) 젤이 다수의 비공유결합과 소수의 공유결합을 가진 12~14% WPI 젤에 비해 열물성학적으로 단순함을 보고하였다.

이들 결과들을 종합해 볼 때 음 가열한 고기풀 젤이 수축 가열한 젤과 비교하여 더 견고한 구조를 가진다고 말할 수 있겠다.

본 실험에서는 creep compliance (master) 곡선이 시간에 따라 증가하였으며, 이는 이들 젤들이 평형에 도달하지 않았음을 의미한다. 이 곡선에서 equilibrium compliance (J_e)가 얻어진다면 이 크기는 젤에서의 영구적인 교차결합의 수를 반영한다(Mitchell, 1980; Van Kleef *et al.*, 1978; Edwards, 1986). 만일 중첩 곡선에서 equilibrium compliance (J_e)를 얻으려면 고온에서 측정하여야 하는데 본 실험에서는 고기풀 젤의 온도를 55°C이상 증가시키기 어려워 더 이상의 고온에서 측정하지는 못하였다.

가열방법에 따른 고기풀 젤의 활성화 에너지

젤의 점탄성에 대한 온도 의존성은 여러 학자들에 의해 연구되어져 왔다(Mitchell, 1980; Oakenfull, 1987). 고기풀 젤의 활성화 에너지는 시간-온도중첩이론에 근거를 둔 점탄성 변수들로부터 측정되었으며(Williams, Landel and Ferry, 1955), Log at와 1/T의 관계는 다음과 같이 표현된다(Ferry, 1980).

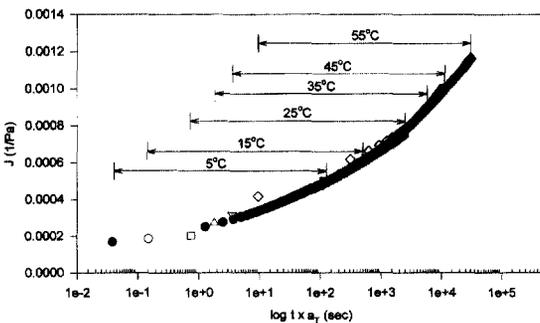


Fig. 3. Creep compliance behavior of surimi gel made by water-bath heating superposed on the reference temperature (15°C). Drawn from data in Fig. 1. ●: 5°C, ○: 15°C, □: 25°C, △: 35°C, ▽: 45°C, ◇: 55°C

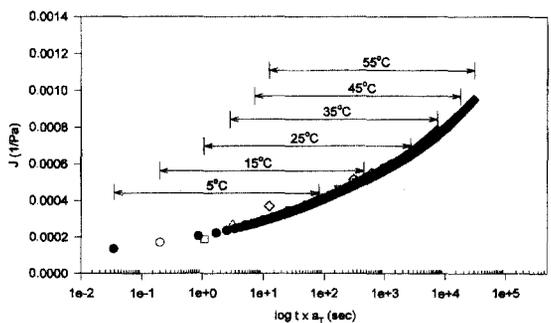


Fig. 4. Creep compliance behavior of surimi gel made by ohmic heating superposed on the reference temperature curve (5°C). Drawn from data in Fig. 2. ●: 5°C, ○: 15°C, □: 25°C, △: 35°C, ▽: 45°C, ◇: 55°C

Table 1. Shift factor values at the different measurement temperatures (reference temperature: 15°C)

temperature (°C)	5	15	25	35	45	55
heating method						
water-bath	6.310	1	0.355	0.097	0.053	0.026
ohmic	7.586	1	0.331	0.079	0.055	0.032

$$\text{Log } a_T = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (2)$$

여기서 ΔH 는 젤의 구조적 붕괴에 대한 활성화 에너지이며, R 은 기체상수(1.987 cal/mol·K)이다.

즉 $\log a_T$ 와 $1/T$ 사이의 상관관계를 나타내는 식 (2)를 이용하여 직선화를 구하였다(Fig. 5, 6). 가열방법을 달리한 고기풀 젤들의 측정온도와 이동인자(a_T)의 관계식은 거의 직선(수욕가열; $r=0.9899$, 음가열; $r=0.9775$)으로 나타나며, 그 기울기 값으로부터 ΔH 는

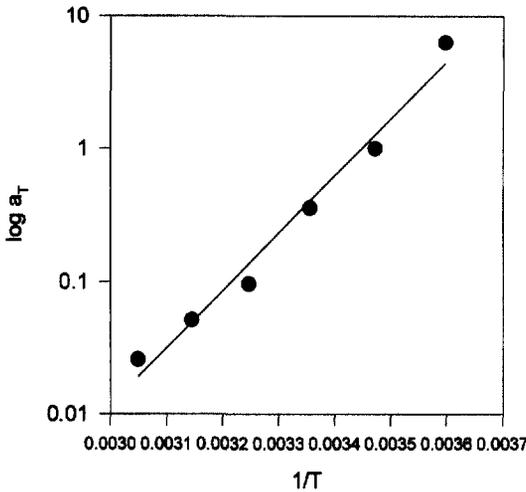


Fig. 5. Relationship between the shift factor (a_T) and absolute temperature of surimi gel made by water-bath heating (corr.=0.9899).

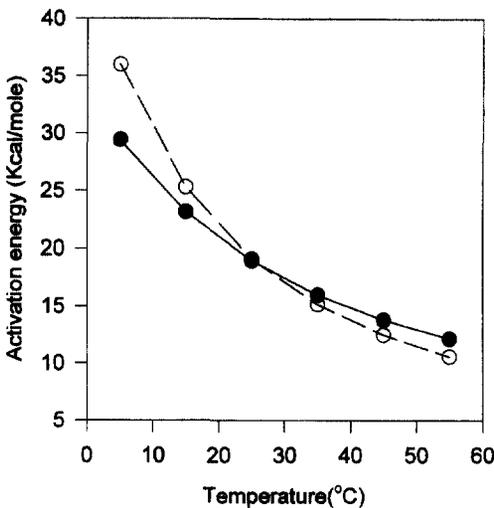


Fig. 6. Relationship between the shift factor (a_T) and absolute temperature of surimi gel made by ohmic heating (corr.=0.9775).

수욕 가열 젤의 경우 19.618 Kcal/mol, 음 가열의 경우 19.656 Kcal/mol 이 계산되어졌다. 한편 $\log a_T$ 와 $1/T$ 의 관계가 선형일 때 식 (2)에 정의된 것처럼 고기풀 젤들의 활성화 에너지는 어떤 온도에서도 고유의 값을 가지나 본 실험에서는 고기풀 젤들의 $\log a_T$ 와 $1/T$ 사이의 관계가 엄격한 선형이 아니라 곡선이며 온도가 감소함에 따라 지수적으로 증가하였다. 이들 결과는 고기풀 젤들의 활성화 에너지는 Williams *et al.*, (1955)과 Ferry (1980)의 equation

$$\Delta H_a = 2.303R \frac{d(\log a_T)}{d(1/T)} \quad (3)$$

ΔH_a : 젤의 구조적 붕괴에 대한 겔보기 활성화 에너지

R : 기체상수
 T : 측정온도(K)

에 의해 제안된 것처럼 고유한 값이 아니라 온도가 증가함에 따라 감소함을 나타낸다.

또한 고기풀 젤들의 활성화 에너지는 변형된 WLF (Williams-Landel-Ferry, 1955)식으로부터 계산될 수 있다.

$$\log a_T = - \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (4)$$

여기서 C_1 과 C_2 는 계수, T 는 측정온도(K), T_r 은 기준 온도(K)로서 이식을 아래와 같이 변형시킬 수 있다 (Ferry, 1980; Williams, Landel and Ferry, 1955).

$$- \frac{T - T_r}{\log a_T} = \frac{C_2}{C_1} + \frac{T - T_r}{C_1} \quad (5)$$

($T - T_r$)에 대해 $-(T - T_r)/\log a_T$ 를 그리면 Fig. 7, 8에 나타난 것과 같이 직선에 가깝게(수욕가열; $r=0.9112$, 음가열; $r=0.9385$) 나타났는데, 이는 가열방법에 따른 고기풀 젤들의 점탄성 변화가 WLF식에 따른다는 것을 의미한다(Katsuta and Kinsella; 1990). WLF식에서 C_1 과 C_2 는 식 (5)를 이용하여 $T - T_r$ 과 $-(T - T_r)/\log a_T$ 사이 관계에서 얻어진다. $-(T - T_r)/\log a_T$ 를 y축에 놓고 $T - T_r$ 를 x축으로 하는 graph를 그리면 그때의 기울기 $1/C_1$ 과 C_2/C_1 이 구해진다. 위의 계산방법으로부터 수욕 가열한 고기풀 젤의 경우 $C_1=4.2517$, $C_2=69.6641$ 그리고 음 가열한 경우 $C_1=3.4928$, $C_2=52.3957$ 를 구하였다. 즉 음 가열한 고기풀 젤이 수욕 가열한 경우보다 낮은 C_1 , C_2 값을 가지는 것으로 나타났다. 한편, Katsuta and Kinsella (1990)의 실험에서는 더 단단한 가교결합이나 junction zones을 가진 15% 단백질 농도의 WPI

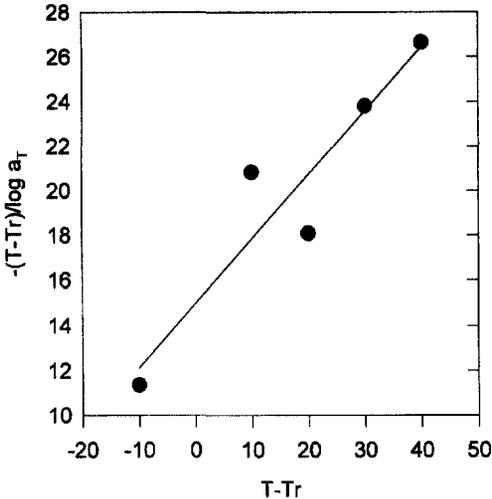


Fig. 7. Effect of temperature on shift factor (a_T) of surimi gel made by water-bath heating (based on modified WLF equation as described in the text) (corr.=0.9112).

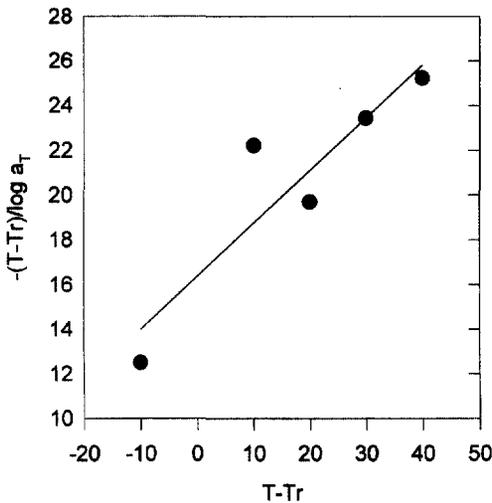


Fig. 8. Effect of temperature on shift factor (a_T) of surimi gel made by ohmic heating (based on modified WLF equation as described in the text) (corr.=0.9385).

젤이 12~14%의 단백질 농도를 가진 WPI 젤 보다 낮은 C_1 , C_2 값을 보여주었는데, 본 실험의 경우 중첩곡선 실험에서도 언급한 바와 같이 음 가열 고기풀 젤과 수욕 가열 고기풀 젤의 단백질 농도의 차이가 오히려 수욕 가열 고기풀 젤이 미량(0.5%)이나마 높은 것으로 나타나, 0.5% 정도의 미량 단백질 농도차이는 C_1 , C_2 값에 영향을 주지 않는 것으로 생각되며, 따라서 계수 C_1 , C_2 의 차이는 단백질 농도에 의한 차이가 아닌 가열 방법에 의한 차이로, 음 가열을 할 경우 수욕 가열보다 더 단단한 junction zones을 형성한 것으로 추정된다.

Table 2. Effect of temperature on apparent activation energies for structural disintegration of surimi gel made by water-bath and ohmic heating

Temperature (°C)	Apparent activation energy (Kcal/mol)	
	water-bath heating	ohmic heating
5	29.426	36.009
15	23.165	25.302
25	18.966	19.102
35	15.993	15.158
45	13.799	12.474
55	12.125	10.554

기준온도 25°C에서 Hevea 고무의 $C_1=5.97$, $C_2=151.6$ 이며(Ferry, 1980), 유장단백질 젤의 경우 농도 12~15% 범위에서 $C_1=5.99\sim13.51$, $C_2=70.02\sim199.19$ 인 것으로 보고되었는데, 이들 값의 차이는 각 재료사이의 망상 구조 차이에 기인한다고 하였다(Katsuta and Kinsella; 1990).

식 (2)와 식 (4)로부터 식 (6)을 얻을 수 있으며 위해서 구한 C_1 과 C_2 값을 적용하여 겔보기 활성화에너지를 구해 이를 Table 2에 나타내었다.

$$\Delta Ha = \frac{2.303R C_1 C_2 T^2}{(C_2 + T - Tr)^2} \quad (6)$$

Fig. 9에 나타낸 바와 같이 계산에 의해 구한 겔보기 활성화에너지 값은 수욕 가열한 고기풀 젤이 12.1~29.4 Kcal/mol, 음 가열한 고기풀 젤은 10.5~36.0 Kcal/mol로서 가열방법에 상관없이 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

온도의 증가에 따른 고기풀 젤의 ΔHa 의 감소는 가열방법에 따라 차이를 나타내었는데, 즉 음 가열한 고기풀 젤이 수욕 가열한 경우의 젤보다 낮은 온도에서 높은 ΔHa 값을 보였으며, 반면에 온도가 증가함에 따라 급격하게 감소하였다. 한편 Katsuta and Kinsella (1990)도 공유결합을 포함한 더 단단한 3차원적 망상 구조를 가진 15% 단백질 농도의 WPI 젤이 다수의 비공유결합과 소수의 공유결합을 가진 12~14% 단백질 농도의 WPI 젤과 비교하여 낮은 온도에서 높은 ΔHa 값을 보인 반면에 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하는 것으로 보고하였다. 이들 결과로부터 역시 음 가열한 고기풀 젤이 수욕 가열한 젤보다 더 단단한 구조를 가짐을 추정 할 수 있었다.

고분자의 활성화 에너지는 일반적으로 고유한 값이 아니라 온도가 증가함에 따라 그 값들이 감소하는 현상을 보인다(Williams, Landel and Ferry, 1955). 또한 각종 젤의 활성화 에너지를 점탄성 계수로부터 계산

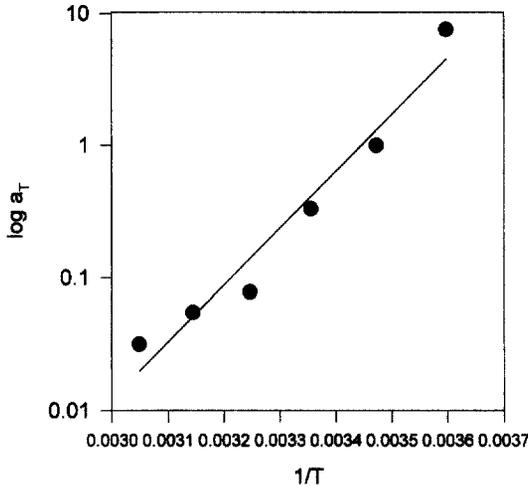


Fig. 9. Effects of temperature on apparent activation energies for structural disintegration of surimi gels made by water-bath and ohmic heating. ●—●: water-bath heating, ○—○: ohmic heating.

한 결과에 의하면 alginate 젤은 19 Kcal/mol (Mitchel and Blamschard, 1976), κ -carrageenan 젤은 20~40 Kcal/mol (Watase, M. and Nishinari, 1981), 두부는 22~41 Kcal/mol (장 등, 1995), pectin 젤은 30 Kcal/mol (Kawabata and Sawayama, 1976)의 값을 갖는 것으로 보고되었으며, Isozaki *et al.* (1976)은 한천 젤의 경우 활성화에너지가 5.3 Kcal/mol 그리고 홍 등(1992)은 쌀 전분젤의 경우 6~12 Kcal/mol로 이들 활성화에너지는 수소결합을 반영한다고 주장하였다.

한편 고기풀 젤의 활성화 에너지를 이들과 비교할 경우 수소결합에 의해 구조를 유지하는 한천 젤이나 쌀 전분 젤의 겔보기 활성화에너지에 비해 크게 나타났다. 이와 관련하여 Niwa *et al.* (1982a; 1982b; 1982c)과 Numakura *et al.* (1985)들은 고기풀의 젤화에는 주로 disulfide결합 및 소수성 결합이 관여하며, 가열된 제품을 냉각함에 따라 수소결합도 관여하게 된다고 보고하였다. 또한 전보(최와 이, 1998)에서 보고한 바와 같이 수욕 가열과 음 가열한 고기풀 젤들의 조직감 차이는, 젤의 망상구조를 형성하는 가교결합의 관점에서 볼 때, 수소결합보다는 주로 소수성결합과 특히 disulfide결합의 차이에 의한 것으로 조사되었으며, 이는 수욕 가열한 고기풀 젤보다는 음 가열한 고기풀 젤이 높은 겔보기 활성화에너지를 나타낸 본 실험결과와도 일치하고 있다. 따라서 이들 결과를 종합해 볼 때, 음 가열한 고기풀 젤이 수욕 가열한 고기풀 젤보다 그 결합의 정도나 강도에 있어서 보다 단단한 결합

을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.

요 약

고기풀 젤의 물성학적 특성을 통해 음 가열 및 수욕 가열의 가열 방법에 따른 젤 결합구조차이에 대한 정보를 얻고자 고기풀 젤들의 점탄성 행동에 미치는 온도의 효과를 조사하였다. 측정온도를 5~55°C로 조절하여 얻은 고기풀 젤들의 creep compliance 곡선은 온도의 증가에 따라 증가하였다. 한편 수욕 가열한 고기풀 젤의 creep compliance 곡선이 음 가열한 경우의 곡선과 비교시 온도가 높아질수록 급격히 증가하였으며 이는 수욕 가열한 고기풀 젤이 온도에 더 민감하다는 것을 의미한다. 15°C를 기준온도로 shift factor (a_T)에 의해 각 온도에서의 단편적 총 compliance 곡선을 $\log(t)$ 에 대해 수평이동시키면 전반적으로 부드럽게 연결되는 하나의 중첩 곡선을 얻을 수 있었으므로 시간-온도 중첩의 원리가 성립되는 것을 알 수 있었다. 음 가열한 고기풀 젤들의 creep compliance 곡선이 수욕 가열한 경우보다 좀 더 매끄러운 중첩곡선이 그려졌다. 수정된 WLF식을 이용하여 a_T 의 온도의존성을 분석한 결과 고기풀 젤의 활성화 에너지는 수욕 가열한 고기풀 젤이 12.1~29.4 Kcal/mol, 음 가열한 고기풀 젤은 10.5~36.0 Kcal/mol 이었으며, 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이들 결과들을 종합해 볼 때 음 가열한 고기풀 젤이 수욕 가열한 젤과 비교하여 공유결합을 포함한 더 단단한 3차원적 망상구조를 가짐을 알 수 있었다.

문 헌

- 김도현, 변유량. 1994. Ohmic heating에 의한 식품 가공. 식품과학과 산업, 27(4): 21
- 장원영, 김병용, 김명환. 1995. 저장중의 두부에 WLF식을 이용한 물성 변화 예측에 관하여. 한국식품과학회지, 27(2): 193
- 최원석, 이철호. 1998. 가열방법에 따른 고기풀 젤의 형성기작과 물성학적 행동변화. 산업식품공학, 2(2): 108
- 홍석인, 김영숙, 최동원, 변유량. 1992. 쌀 전분 젤의 creep 특성. 한국식품과학회지, 24(2): 165
- 윤원병, 박재원, 김병용, 김명환. 1998. 수분함량에 따른 생선단백질의 동적 특성에 관한 연구. 산업식품공학, 2: 23
- A.O.A.C. 1990. Official methods of analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington D.C. U.S.A.
- Bikbov, T.M., V.Y. Grinberg and V.M. Tolstoguzov. 1979. A study on gelation of soybean globulin solution. 1. Die nahrung, 23: 487
- Bikbov, T.M., V.Y. Grinberg, H. Schmandke, T.S. Chaika, I. A. Vaintraub and V.B. Tolstoguzov. 1981. A study on

- gelation of soybean globulin solution. 2. Viscoelastic properties and structure of thermotropic gels of soybean globulins. *Colloid Polymer Sci.*, **259**: 536
- Clark, A.H. and C.D. Lee-Tuffnell. 1986. Gelation of globular proteins. In: *Functional Properties of Food Macromolecular*, (ed.) Mitchell, J.R. and Ledward, D.A., Elsevier Applied Science Publishers, London and New York. p203.
- Clark, A.H., R.K. Richardson, S.B. Ross-Murphy and J.M. Stubbs. 1983. Structural and mechanical properties of agar/gelation co-gels, small-deformation studies. *Macromolecules*, **16**: 1367
- David, L.P. 1992. Use of ohmic heating for aseptic processing of food particulates. *J. Food Technol.*, **12**: 68
- Edwards, S.F. 1986. The theory of macromolecular networks. *Biorheology*, **23**: 589
- Ferry, J.D. 1980. *Viscoelastic properties of polymers.*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Isozaki, H., H. Akabane and N. Nakahama. 1976. Viscoelasticity of hydrogens of agar-agar: Analysis of creep and stress relaxation. *Agric Biol. Chem. (Japan)* **50**: 265
- Katsuta, K and J.E. Kinsella. 1990. Effects of temperature on viscoelastic properties and activation energies of whey protein gels. *J. Food Sci.*, **55**(5): 1296
- Kawabata, A. and S. Sawayama. 1976. Viscoelasticity of the pectin gel. *Agric. Biol. Chem. (Japan)*, **50**: 555
- Mitchel, J.R. and J.M.V. Blamschard. 1976. Rheological properties of alginate gel. *J. Texture Studies.*, **7**: 341
- Mitchell, J.R. 1980. The rheology of gels., *J. Texture Studies.*, **11**: 315
- Morris, V.J. 1985. Food gels- roles played by polysaccharides. *Chem. Ind.*, **4**(March): 159
- Morris, V.J. 1986. Gelation of polysaccharides. In: *Functional Properties of Food macromolecules*. Mitchell, J.R. and Ledward, D.A., Elsevier Applied Science Publishers, London and New York.
- Nishinari, K. 1978. Rheology of gels. In: *Physical properties of Food*, 4th ed., S. Matsumoto, Shokuhin Shizai Kenkyukai, Tokyo. p.41.
- Niwa, E., K. Sato and I. Hamada. 1982a. New gelling properties of Alaska pollack frozen mince induced by urea. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **48**(5): 629
- Niwa, E., Y. Matsubara and I. Hamada. 1982b. Hydrogen and other polar bondings in fish flesh gel and setting gel. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **48**(5): 667
- Niwa, E., Y. Matsubara, T. Nakayama and I. Hamada. 1982c. Participating of SS bonding in the appearance of setting. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **48**(5): 727
- Numakura, T., N. Seki, I. Kimura, K. Toyoda, T. Fijita, K. Takama and K. Arai. 1985. Crosslinking reation of myosin in the fish paste during setting. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **51**(9): 1559
- Oakenfull, D. 1987. Gelling agents. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **26**: 1 Park, J.W., J. Yongsawatdigul and T.M. Lin. 1994. Rheological behavior and potential cross-linking of pacific whiting surimi gel. *J. Food Sci.*, **59**(4): 773
- Rector, D. J., N. Kella and J.E. Kinsella. 1989. Reversible gelation of whey proteins: Melting, thermodynamic and viscoelastic behavior. *J. Texture Stud.*, **20**: 657
- Ress, D.A. and E.J. Welsh. 1977. Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels. *Angew Chem.*, **16**: 214
- Ross-Murphy, S. B. 1987. Physical gelation of biopolymers. *Food Hydrocolloids*, **1**: 485
- Samejima K., M. Ishioroshi and T. Yasui. 1981. Relative roles of the head and tail portions of the molecule in heatinduced gelation of myosin. *J. Food Sci.*, **46**: 1412
- Schwarzl, F. and A.J. Staberman. 1952. Time-temperature dependence of linear viscoelastic behavior. *J. Appl. Phys.*, **23**: 838
- Shiba, M. and T. Numakura. 1992. Quality of heated gel from walleye a pollack surimi by applying joule heat. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **58**(5): 903
- Taguchi, T., H. Ishizaka, M. Tanaka, Nagashima and K. Amano. 1987. Protein-protein interaction of fish myosin fragments. *J. Food Sci.*, **52**(4): 1103
- Tobolsky, A.V. 1956. Stress relaxation studies on the viscoelastic properties of polymers. *J. Appl. Phys.*, **27**: 673
- Van Kleef, F. Boskamp, , M. J. and Van den Tempel. 1978. Determination of number of crosslinks in protein gel from its mechanical and swelling properties. *Biopolymers*, **17**: 225
- Vueche, F. 1979. *Physical properties of polymers*. Robert E. Krieger Pub. Co. NY., p144.
- Watase, M. and K. Nishinari. 1981. Effect of alkali metal ions on the rheological properties of κ -carrageenan and agarose gels. *J. Texture Studies.*, **12**: 427
- Williams, M.L., R.F. Landel and J.D. Ferry. 1955. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**: 3701
- Yongsawatdigul, J., J.W. Park, E. Kolbe, Y. AbuDagga and M.T. Morrissey. 1995. Ohmic heating maximizes gel functionality of Pacific whiting surimi. *J. Food Sci.*, **60**: 10