

초음파를 이용한 단백질 식품젤의 물성변화의 예측에 관한 연구

윤원병 · 김병용 · 김명환*

경희대학교 식품가공학과, *단국대학교 식품공학과

Prediction of the Rheological Property of Protein Food Gel System by Using Ultrasonic Wave

Won-Byung Yoon, Byung-Yong Kim and Myung-Hwan Kim*

Department of Food Processing, Kyung Hee University

*Department of Food Engineering, Dan Kook University

Abstract

Gel strength of fish protein at various processing conditions such as heating temperature, heating time and salt content was determined by using compressive stress and residual delay time of ultrasonic wave. The compressive stress, interpreted as indicating the relative gel strength, was increased with increasing the heating temperature and heating time, and with decreasing the salt content, while the delay time of ultrasonic wave reduced, indicating that the gel strength and the delay time are inverse proportion. The result of the multiple regression analysis with factorial design showed that the model equation consisted with delay time and processing condition variables gave the good prediction of the gel compressive stress which was coincided with compressive stress measured.

Key words: Fish protein, compressive stress, delay time, ultrasonic wave

서 론

생선살을 추출하여 물로 세척하고 같은 염용성 단백질은 조직감을 형성하는 주된 기능을 가지고 있으며 주로 맛살류나 소세지류 식품 등에 사용되고 있다. 이러한 식품을 만들 때 생선단백질을 용해시키기 위해 2~3% 소금을 첨가하며 80~90°C에서 가열하여 특징적인 단백질구조 및 조직감을 형성한다⁽¹⁾. 이와 같은 물리적 성질의 변화는 점성의 유체상태에서 탄성의 고체상태로의 변환을 의미하며 형성된 내부응력 및 탄성물은 gel 강도변화의 척도로 사용된다.

고체내에 분포하고 있는 내부응력의 측정에는 비파괴적인 방법의 일종인 초음파(ultrasonic wave)가 이용된다. 일찌기 초음파는 재료화학⁽²⁻⁷⁾이나 석유산업⁽⁸⁾에서 물질내의 잔존응력 측정이나 품질관리의 지표로 사용되어 왔다. 최근 식품분야에서도 초음파의 이용이 대두되고 있으나 국내외에서 그 연구상태는 매우 미미한 편이다. Miles⁽⁹⁾ 등은 2.5 MHz 초음파의 속도를 이용하여 지방조직에서의 고형성분이 차지하는 비율을 측정하였으며, Nasoni⁽¹⁰⁾ 등은 초음파의 속도에 대한 온도상수값과 지방함량과의 관계를 제시하였다. Zacharias Jr.⁽¹¹⁾ 등도

초음파 침투속도는 식품내의 고체함량에 따라 감소함을 보였다. 최근에는 공정제어의 목적으로 튀김과정에서의 굽는 기름의 점도 측정에도 이용되고 있으며⁽¹²⁾, extruder 내에서의 식품의 품질변화를 초음파 속도를 이용하여 예측하고 있다⁽¹³⁾.

본 연구에서는 가공조건에 따라 변하는 단백질 식품조직의 강도변화와 초음파를 이용한 왕복 주행시간을 측정하여 식품조직의 물성학적인 측면에 대한 초음파의 이용성을 기본적으로 연구하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

신선한 생선(명태류)에서 생선살만을 전보⁽¹⁴⁾와 같은 방법으로 추출, 세척, 탈수한 후 모은 생선단백질을 이용하여 이 생선단백질에 보존료로서 4% sorbitol과 4% sucrose를 첨가하여 섞고 -20°C로 고정된 냉동기에서 동결 저장하면서 사용하였다⁽¹⁴⁾.

생선단백질 gel의 제조

앞에서와 같이 만든 생선단백질을 4°C에서 8시간 동안 해동시킨 후에 3% 소금(w/w)을 첨가하고 silent cutter에서 갈고 섞은 후에, sausage stuffer를 이용하여 스테인레스 튜브(길이=15 cm, 지름=1.6 cm)에 충전한 후에 충전된 튜브의 양쪽 면을 막고 가열온도(60~90°C), 가

Corresponding author: Byung-Yong Kim, Department of Food Processing, Kyung Hee University of Kyung Hee, Suwon, Korea

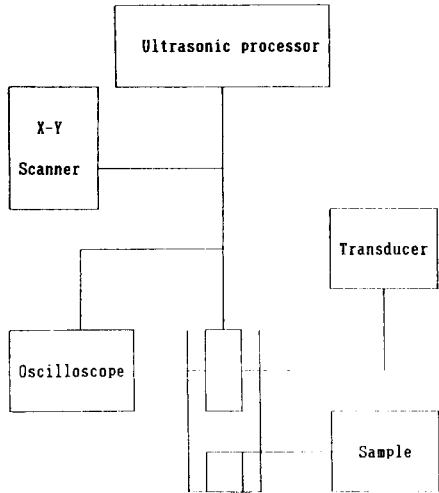


Fig. 1. Block diagram of experimental system for ultrasonic wave

열시간(90°C에서 5~20분) 및 소금농도(1~5%)에 따라서 water bath에서 가열하고 식힌 후 생선단백질 gel을 제조하였다.

Compressive stress의 측정

여러 제조공정에 따라 만든 gel의 강도를 측정하기 위해 rheometer(Sun Co., Model CR-200D)를 이용하였다. 일정한 크기로 자른 gel(반지름=0.82 cm, 길이=2 cm)을 10 kg load cell에 부착시키고 200 mm/min의 crosshead speed를 이용하여 50% strain으로 압축시켜 gel 강도 및 stress-strain profile을 구한다.

초음파의 지연시간의 측정

초음파를 이용하여 단백질 gel내의 조직강도 차이에 의한 지연시간을 측정하기 위하여 중심주파수 5 MHz, 비대역폭 40%인 구면형 변환기를 사용하여 종파를 고체 식품 gel내에 여진시켰다. 이때 입력신호는 impulse파를 사용한다. 표면과 배면에서 반사되어 돌아오는 신호의 시간변화를 측정하기 위하여 oscilloscope를 연결하고 sample내의 응력차이를 줄이기 위하여 2 mm 간격으로 변환기를 scanning하여 구하였다(Fig. 1). 각 신호의 최대 진폭사이를 지연시간으로 계산하며 실온에서 5초 이내에 측정하였다. 음향파의 반사에 영향을 주는 noise를 피하기 위해 sample까지의 매질은 물로 하고, 각 5회의 측정을 반복하였다.

지연시간을 이용한 압축응력의 예측식

각 가공처리 공정과 delay time과 압축응력과의 관계를 요인배치법(factorial design)으로 처리한 후에 통계 분석용 SAS를 이용하여 중회귀 분석(multiple regression analysis)을 하였다. 즉, 지연시간을 종속변수로 하고 각

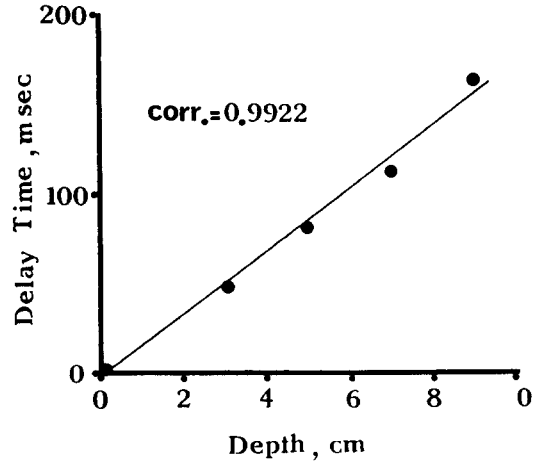


Fig. 2. The linear relationship between the sample height and the delay time of ultrasonic wave

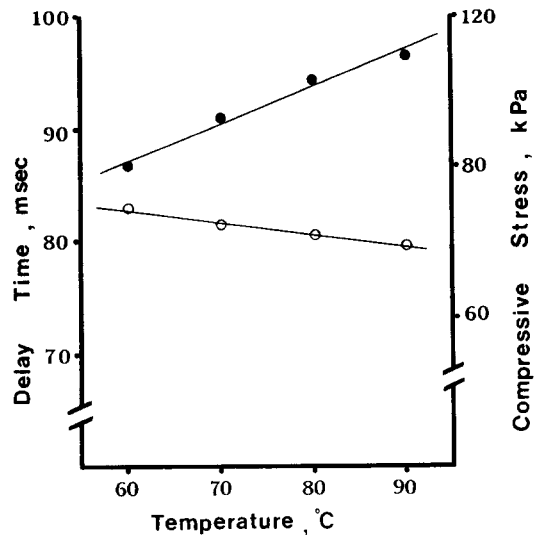


Fig. 3. Changes in delay time of ultrasonic wave and compressive stress at various heating temperatures
●—●: compressive stress, ○—○: delay time

처리공정조건을 독립변수로 하여 selection max. R square를 사용하여 분석하였다. 또한, 압축응력을 종속변수로 하고 delay time과 각 처리공정을 독립변수로 하여 같은 방법으로 분석하였다⁽¹⁵⁾.

결과 및 고찰

처리조건에 따른 조직변화

측정되어지는 생선단백질 젤의 균질성과 방향성을 조사하기 위해 생선 젤의 높이에 따른 초음파의 지연시간을

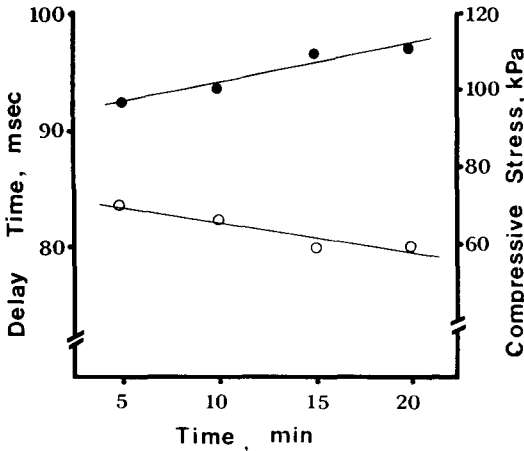


Fig. 4. Changes in delay time of ultrasonic wave and compressive stress at various heating times
●—●: compressive stress, ○—○: delay time

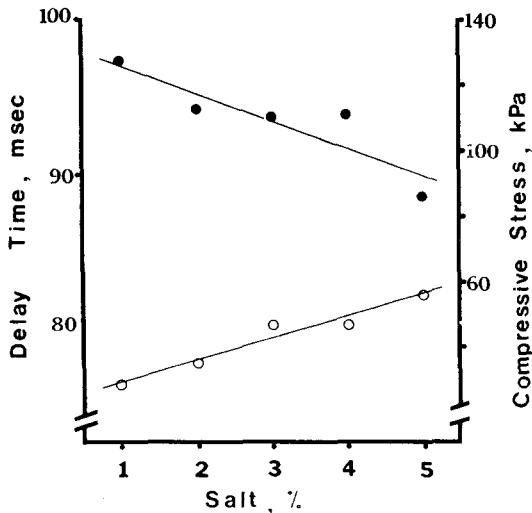


Fig. 5. Changes in delay time of ultrasonic wave and compressive stress at various salt contents
●—●: compressive stress, ○—○: delay time

측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 생선 젤의 높이를 2, 5, 7, 9 cm로 증가시켰을 때 잔존시간은 각각 45.5, 81.8, 111.8, 160.9 msec을 나타내었다. 생선 젤의 높이에 따른 지연시간의 변화는 직선적으로 변하였으며(correlation coeff. = 0.9922) 형성된 조직내부의 밀도와 방향성은 균일한 것으로 보여진다. 이러한 직선적인 관계에 의하여 모든 측정은 일정높이(5 cm)의 생선 젤을 이용하였다.

서로 다른 가열온도에서 일정시간 동안(15분) 가열에 따른 조직내 초음파의 지연시간과 압축응력과 관계는 Fig. 3에 나타내었다. 60°C에서의 지연시간은 83.1 msec이었으나 온도를 90°C로 증가시키면 지연시간은 79.8

Table 1. Comparison of the real and predicted stress at different processing conditions

Process condition		Predicted compressive stress (kPa)	Measured compressive stress (kPa)
Heating Temperature (°C)	60	82.51	80.84 (2.71)
	70	91.41	93.22 (1.75)
	80	100.31	103.67 (2.81)
	90	109.21	110.24 (7.50)
Heating Time (min)	5	96.82	97.47 (4.65)
	10	103.02	101.65 (4.48)
	15	109.21	110.24 (7.50)
	20	115.41	110.47 (3.54)
Salt Content (%)	1	125.83	127.25 ^a (7.71) ^b
	2	117.52	112.56 (2.84)
	3	109.02	110.24 (7.50)
	4	100.89	111.01 (7.86)
	5	92.57	86.43 (6.13)

^aThe value is the mean value of the triplicate measurements.

^bThe value is the standard deviation.

msec으로 감소되었다. 반면 압축응력은 60°C에서 80.8 kPa이었으나 90°C에서는 110.2 kPa로 증가하였다. 일반적으로 온도를 증가시킬수록 젤 내부에 더 많은 열에너지가 가해지고 조직내부의 망상구조(matrix)를 형성하는 가교결합(cross-linkage)을 증가시켜 조직의 내부응력이 증가함을 알 수 있으며^(16,17) 이에 따른 조직내의 밀도증가에 의해 잔존시간은 감소함을 알 수 있다⁽¹⁴⁾.

일정온도(90°C)에서 가열시간에 따른 지연시간과 압축응력과 관계는 Fig. 4에 나타내었다. 90°C에서 5분 동안 가열하였을 때 지연시간은 83.5 msec이었으나 20분간 가열시 지연시간은 80 msec으로 감소하였다. 그러나 압축응력의 경우, 90°C에서 5분 동안 가열하였을 때 97.5 kPa를 나타내었으며 20분 동안 가열하였을 때 110.5 kPa로 증가하였다. 이는 가열온도와 마찬가지로 가열시간이 증가할수록 흡수된 열량이 증가하며 더욱 더 안정한 matrix를 형성하게 되어 응력이 증가하고 잔존시간은 감소함을 나타내었다⁽¹⁸⁾.

첨가한 소금의 농도에 따른 생선단백질 젤에 초음파의 지연시간의 변화와 압축응력의 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 모든 단백질 젤은 90°C에서 15분 동안 가열하여 만들었으며 소금의 농도를 1%에서 5%로 증가시켰을 때 지연시간은 76 msec에서 82 msec으로 증가하였으나 압축응력은 127.3 kPa에서 86.4 kPa로 감소함을 나타내었다. 동일한 조건에서 지연시간의 변화는 밀도에 반비례하며 염농도의 증가는 생선 젤의 압축응력과 밀도를 감소시키므로 지연시간과 압축응력은 반비례함을 알 수 있다. 단백질 젤형성에 대한 염의 효과는 많은 연구가 이루어지고 있는데, 일반적으로 첨가한 소금은 myofibrillar 단백질의 등전점을 더욱 낮은 pH로 이동시키며 음

전기를 증가시킨다. 그 결과, 단백질 내부의 charge끼리의 반발력이 증대되고 수화능력을 증기시켜 단백질을 불안정한 상태로 만드는 것으로 알려져 있다⁽¹⁹⁾. 또한, 염의 첨가는 단백질의 구조변화가 일어나는 변환점에도 영향을 미치는데 일반적으로 염의 첨가는 단백질의 변성이 일어나는 온도를 더욱 더 낮은 온도로 이동시키며 결과적으로 근육단백질의 열안정성을 감소시킨다⁽²⁰⁾. 위와 같은 결과를 볼때(Fig. 3~5) 초음파를 이용한 잔존시간은 조직의 밀도의 변화에 매우 민감한 변화를 보이고 조직의 강도에 반비례로 직선적으로 작용함을 알 수 있다.

지연시간을 이용한 압축응력의 예측식

각 처리조건과 지연시간 및 압축응력과의 관계를 요인배치법(factorial design)으로 처리한 후 통계분석용 SAS를 이용하여 중회귀분석(multiple regression analysis)을 하였다. 지연시간을 종속변수(dependent variable)로 하고 각 처리조건을 독립변수(independent variable)로 하여 PROC regression내의 option model 중의 하나인 max. R-square를 사용하여 공정처리 조건에 대한 초음파의 지연시간 예측식을 만들었으며 다시 압축응력을 종속변수로 하고 지연시간과 각 처리조건을 독립변수로 하여 위와 같은 처리방법으로 분석한 결과는 다음과 같다.

$$\text{Stress} = A(\text{delay time}) + B(\text{salt}) + C(\text{temperature}) + D(\text{time}) + E$$

where A = -1.058 kPa/msec, B = -6.78 kPa, C = 0.78 kPa, D = 0.89 kPa/min, R-square = 0.9054, Prob > F; 0.004

위의 식을 이용하여 얻은 예측 압축응력과 실 측정된 압축응력과의 관계는 Table 1과 같다. 실제로 측정된 조직응력값과 초음파의 지연시간을 이용하여 예측한 조직의 응력값은 거의 유사한 값을 보였다. 따라서 초음파의 지연시간과 같은 비파괴적인 방법을 이용하여 가공공정조건이나 그외의 냉동과 같은 저장동안의 조직변화 등에 적용하고 식품물성을 예측함으로써 실제의 식품품질관리 측면에서 많은 이용도가 기대되어진다.

요 약

본 연구에서는 생선단백질의 젤형성에 영향을 미치는 처리조건(가열온도, 가열시간, 염농도)을 달리하여 형성되는 젤의 압축응력과 초음파의 잔존시간을 비교 분석하였다. 그 결과 가열온도가 증가할수록, 가열시간이 증가할수록 또한 염농도가 감소할수록 조직의 압축응력으로 나타내어지는 젤강도는 증가하였으나 그에 상응하는 초음파의 잔존시간은 감소하였으며 젤강도와 잔존시간이 반비례함을 보였다. 각 처리조건을 변수로 하여 중회귀분석을 한 결과 초음파의 잔존시간에 의해 계산 예측된

압축응력과 실측정값과 비교시 유사함을 나타내었다. 이와 같이 볼 때 초음파를 이용한 잔존시간의 측정은 식품조직내의 변화에도 민감한 변화를 나타내었으며 식품공정과정 중에 비파괴적인 방법으로서의 사용여부도 기대되어진다.

문 헌

1. Lanier, T.C.: Functional properties of surimi. *Food Tech.* March, 107(1986)
2. Zacharias, E.M. Jr.: The sonic interface detector meets field tests in pipelining. *Oil & Gas J.*, 68(27), 96(1970)
3. Noronha, P.J. and Wert, J.J.: An ultrasonic technique for the measurement of residual stresses. *J. Test. Eval.*, 3, 147(1975)
4. Smith, R.T., Stern, R. and Stephens, R.W.B.: Third-order elastic moduli of polycrystalline metals from ultrasonic velocity measurements. *J. Acoust. Soc. Am.*, 40(5), 1002(1966)
5. Shin, J.S. and Jun, K.S.: The measurement of residual stress in solid using ultrasonic wave. *경희대학교 논문집*, 20, 579(1991)
6. Kino, G.S., Hunter, J.B., Johnson, G.C., Selfridge, A.R., Barnett, D.M., Hermann, G. and Steele, C.R.: Acoustoelastic imaging of stress fields. *J. Appl. Phys.*, 50(4), 260(1979)
7. Egle, D.M. and Bray, D.E.: Measurement of acoustoelastic and third-order elastic constants for rail steel. *J. Acoust. Soc. Am.*, 60(3), 741(1976)
8. Zacharias, E.M. Jr.: Process measurement by sound velocimetry. *Instruments & Control Systems*. 43(9), 112(1970)
9. Miles, C.A., Fursey, G.A.J. and Jones, R.C.D.: Ultrasonic estimation of solid/liquid ratios in fats, oils and adipose tissue. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 215(1985)
10. Nasoni, R.L., Bowen, T., Connor, W.G. and Sholes, R.R.: In vivo temperature dependence of ultrasound speed in tissue and its application to non-invasive temperature monitoring. *Ultrasonic Imaging* 1, 34(1979)
11. Zacharias, F.M. Jr. and Parnell, R.L. Jr.: Measuring the solids content of foods by sound velocimetry. *Food Tech.* April, 160(1972)
12. 조용진 : 미국내 식품가공 자동화 기술동향. 식품기술속보, 한국식품개발연구원 (1992)
13. McMaster, T.J., Senouci, A., Smith, A.C. and Richmond, P.: The use of ultrasonic probes for the monitoring of food extrusion systems. In Automatic control and optimization of food processes. Ed.) Renard, M. and Bimbenet, J.J. Elsevier App. Sci. p.17(1990)
14. 박성진, 김병용 : 생선단백질의 열안정성과 조직형성속도에 공정조건이 미치는 영향. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 24, 463(1992)
15. SAS: "User's Guide Statistics", SAS Institute, Inc., USA(1992)
16. Takagi, I.: On rheological properties and structure of Kamaboko. IX. Influence of modori of fish muscle paste upon viscoelastic properties and structure of kamaboko. *Bull. Jap. Soc. Fish.*, 39(5), 563(1973)

17. Liu, Y.M., Lin, T.S. and Lanier, T.C.: Thermal denaturation and aggregation of actomyosin from Atlantic croaker. *J. Food Sci.*, **47**, 1916(1982)
 18. Kinsella, J.E.: Functional properties of proteins in foods: A survey *Crit. Rev. in Food Sci. and Nutr.*, **7**, 219(1976)
 19. Acton, J.C. and Dick, R.L.: Protein-protein interaction in processed meat. Reciprocal meat conference proceedings. American Meat Science Association, **37**, 36 (1984)
 20. Wu, M.C., Lanier, T.C. and Hamann, D.D.: Rigidity and viscosity changes of croaker actomyosin during thermal gelation. *J. Food Sci.*, **50**, 14(1985)
-

(1993년 8월 9일 접수)