Bull. Korean Fish. Soc. 26(3), 230~234, 1993 韓水誌, 26(3), 230~234, 1993

가열에 의한 명태 연육의 Gel화에 관한 연구

2. Gel화에 따른 연육내의 물의 거동

정우진 · 박성민 · 이강호 · 이근태
부산수산대학교 식품공학과

Thermally Induced Gelation of Alaska pollack Meat Paste

2. The states of water in meat paste by gelation

Woo-Jin JUNG · Seong-Min PARK · Kang-Ho LEE and Keun-Tai LEE
Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

In order to obtain the fundamental factors influencing on gelation of Alaska pollack meat paste during processing, the states of water in gel from meat paste were studied using differential scanning calorimetry(DSC) and thermogravimetry(TG).

In the differential scanning calorimetry, the calorimetric curves of gels were characterized by single peak through the evaporation of water. Each curve was divided into two divisions below and above 105℃(Q_1 and Q_2), and a quotient, $R_{105}[=\{Q_2/(Q_1+Q_2)\}+100]$ was adopted to represent the amount of immobilized water in the total water of gels. There was a good correlationships between gel strength values and those quotients(R_{105}), the correlation coefficient was 0.93.

Three types of water(A, B, C) differentiated by evaporating velocity were regarded as free water and it was abundant among the three types of water. The type C water was regarded as the water in so-called mono-molecular layer region. The ratio of the content C versus total water content showed good correlationships with the gel strength and its correlation coefficient was 0.99.

서 론

근육은 일반적으로 생체고분자인 단백질과 다량의 수분을 함유하는데, 그 세포내에서는 구성단백질이 고차로 배열된 filament구조를 형성하고 물은 이들 filament사이에 주로 모세관 응축에 의해서 속박된 형태로 존재하고 있다. 이러한 일종의 gel 형성 소재로도 간주할 수 있는 식품원료가 그 이용가공에 있어서 외부로부터 가해진 처리조작, 또는 생체의 사후원료자체에서 일어나는 생화학적 변화 등을 통하여 식품으로서의 기능적 특성을 발현함으로써 전통적인 혹은 새로운 형태의 식품으로 전환되어 간다. 따라서 어육연제품의 gel화 기구를 설명하기 위해서는 연육내 단백질의 성상 변화에 이어서 물의 거동에 관한 연구도 병행되어야 할 필요가 있다고 생각되어, 본 연구에서는 DSC와 Thermal Gravimetric Analyzer(TGA)로써 가열조건 및 가열과정중 물의 존재상태와 그 변화를 측정하여 물의 거동과 물성 간의 상관성을 검토하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시료의 조제

실험에 사용한 재료 및 시료의 조제 방법은 정 등(1993a, b)과 같다.

2. Actomyosin의 조제

Actomyosin은 정 등(1993b)의 방법으로 추출하였다.

3. 물의 거동 해석

(1) DSC에 의한 측정

시료 10*mg*을 정확히 취하여 봉하지 않은채 volatile sample pan에 넣고, 대조물질로서는 빈 cell만을 사용하였으며 Table 1에 나타낸 것과 같은 조건으로 측정하였다.

Table 1. Conditions employed for existing phase profiles of water in fish meat gel products using the DSC.

Instrument	Perkin-Elmer DSC-4
Cell type	Open cell
Heating rate	5℃/*min*
Scanning temperature	33~150℃
Sensitivity	15*mcal/s*
Weight of sample	10*mg*

(2) Thermal Gravimetric Analyzer(TGA)에 의한 측정

시료 약 10*mg*을 35~160℃의 범위 내에서 분당 5℃의 속도로 가열했을 때의 중량 감소로써 해석하였으며, 측정조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Conditions employed for existing phase profiles of water in fish meat gel products using the TGA.

Instrument	Perkin-Elmer TG Analyzer
Heating rate	5℃/*min*
Scanning temperature	35~160℃
Weight of sample	10*mg*

결과 및 고찰

1. DSC에 의한 측정

어육과 같은 생체고분자는 다량의 물을 함유하고 있기 때문에 어육단백질의 gel화에 미치는 물의 영향은 매우 클 것으로 생각된다. 그러나 어육의 gel화에 있어서 물의 거동을 측정한 연구는 거의 없다. 따라서 Akahane 등(1981)이 제안한 DSC에 의한 방법으로 가열과정중 물의 거동을 조사하여 물성의 변화와 비교 검토하였다.

Fig. 1은 단백질의 농도를 달리했을 때의 DSC에 의한 분석결과를 나타낸 그림이다. 모든 시료가 유사한 형태로 하나의 peak를 나타내었는데 이 peak는 물의 증발에 기인하는 흡열반응을 나타내며 곡선은 온도의 상승에 따른 물의 증발과정을 나타낸다. 그리고 base-line과 곡선간의 면적은 증발열의 양을 의미한다.

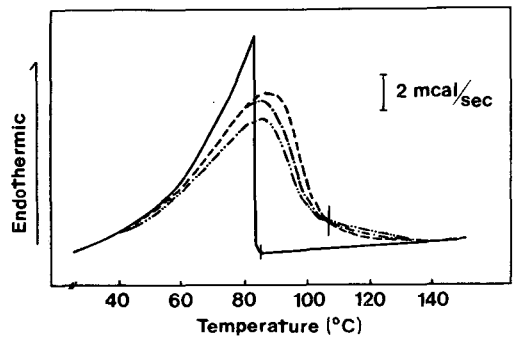

Fig. 1. DSC curves for water and fish gel with various protein concentrations. The Alaska pollack meat paste was mixed with 3% NaCl, held at 35℃ for 60*min*, then cooked at 90℃ for 20*min*. The protein concentration: ——; 0%(water), ---; 10%, — · —; 12.5%, — · · —; 15%.

그림에서 나타난 바와 같이 단백질의 농도가 높을수록 peak는 작아지는데 이것은 상대적으로 증발되는 수분의 양이 적어짐으로써 수분의 증발에 필요한 열량이 적어지기 때문이다. 그런데 105℃ 부근에서는 흡열양상이 반전되는 교차점이 관찰된다. 이것은 이 점을 기준으로 하여 증발양상이 다른 두가지 상태의 물이 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 이 점을 기준으로 하여 Fig. 2와 같이 전체의 흡열량을 2개의 영역으로 나누어 Q_1과 Q_2로 나타내었으며, Q_1은 자유수의 증발에 필요한 열량, Q_2는 결합수에 상당하는 것으로 추정하였다(Akahane 등, 1981).

물 전체의 증발에 필요한 열량에 대한 결합수의 증발에 필요한 열량의 비를 백분율로 계산하여 R_{105}로 표시하고(Akahane 등, 1981), 단백질의 농도에

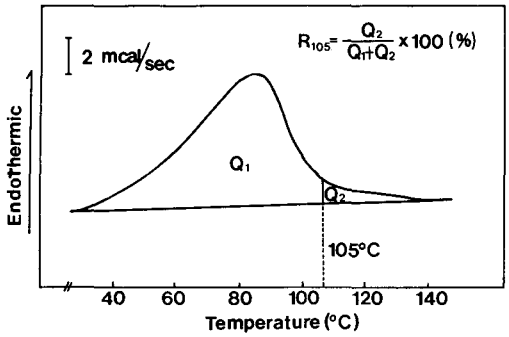

Fig. 2. Analysis of DSC pattern of kamaboko.

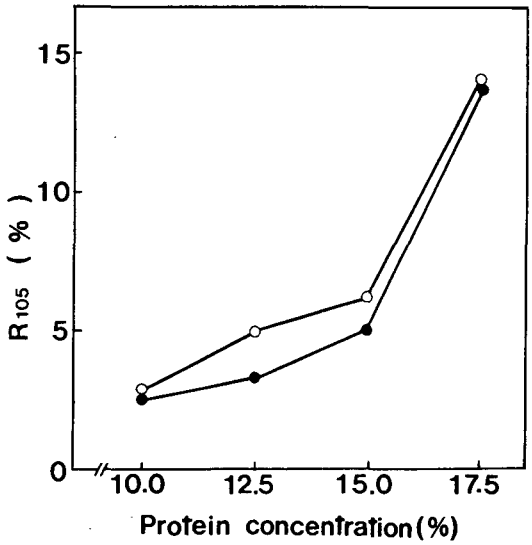

Fig. 3. R_{105} value of fish gels with protein concentrations and cooked by two heating processes. ●, cooked at 90℃ for 20*min*; ○, held at 35℃ for 60*min*, then cooked at 90℃ for 20*min*.

대해 plot한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

단백질의 농도가 증가함에 따라 R_{105}값도 증가하였으며, 2단 가열한 경우가 직접 가열한 경우보다 다소 높은 값을 나타내었다. 즉, 2단 가열한 경우가 결합수의 양이 많다는 것을 의미하며, 이것은 균일한 망상구조의 형성과 관련되는 결과로 추정된다.

이 R_{105}값과 물성과의 상관성을 검토하기 위해 동일한 조건의 시료에 대한 가열공정과 단백질농도를 달리했을 때의 물성을 측정하여 Table 3에 나타내었다. 단백질의 농도가 증가함에 따라 모든 물성치가 증가하였으며, 2단가열한 경우가 직접가열한 경우보다 gel강도뿐만 아니라 파괴강도 및 변형성도 크게 나타났다.

Table 3. Rheological properties of fish gels from Alaska pollack meat paste with various protein concentrations and cooked by two heating processes.

Heating condition	Protein concentration(%)	Breaking-stress (*g*)	Breaking Strain (*cm*)	Gel strength (*g · cm*)
90℃, 20*min*	10.0	30.5	0.68	20.7
	12.5	245.8	0.85	208.9
	15.0	312.5	0.99	309.4
	17.5	503.0	1.14	573.4
35℃, 60*min*	10.0	52.5	0.73	38.3
and	12.5	333.2	0.97	323.2
90℃, 20*min*	15.0	387.0	1.08	418.0
	17.5	662.7	1.29	854.9

Fig. 4는 Table 3에 나타낸 gel강도와 Fig. 3에 나타낸 R_{105}값 간의 상관관계를 검토한 결과이다. 본 측정범위 내에서는 상관계수 0.93의 좋은 상관관계를 나타내었다.

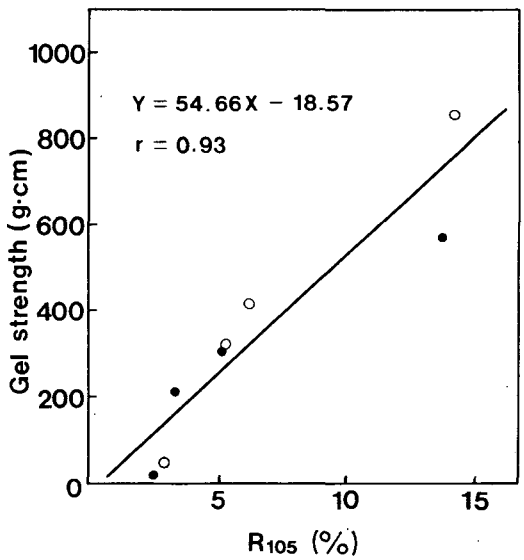

Fig. 4. Correlationship between gel strength and R_{105} value.
●, cooked at 90℃ for 20*min*; ○, held at 35℃ for 60*min*, then cooked at 90℃ for 20*min*.

2. TGA에 의한 측정

전술한 DSC에 의한 물의 거동측정은 물을 구분한 것이 아니라 DSC곡선의 형태와 어묵의 탄력과의 관계를 주체로 조사한 것이다. 따라서 물의 존

Table 4. Effect of heating conditions and protein concentrations on the amount of water existing in the three different states in kamaboko from Alaska pollack meat paste classified by TGA.

Heating condition	Protein concentration(%)	Amount of water(%)		
		A	B	C
90℃, 20*min*	10.0	64.66	28.61	6.72
	12.5	64.27	23.19	12.54
	15.0	62.34	22.85	14.81
	17.5	54.01	27.49	18.50
35℃, 60*min*	10.0	62.56	29.83	7.61
and	12.5	56.63	29.23	14.14
90℃, 20*min*	15.0	53.12	30.43	16.45
	17.5	47.43	26.07	26.50
35℃, 60*min*	17.5	48.87	31.06	20.06

재상태를 보다 명확하게 검토하기 위해서 일정한 속도로 승온시켰을 때 시료의 중량변화를 직접 측정할 수 있는 TGA를 이용하였다.

Fig. 5는 어묵 10*mg*을 이용하여 5℃/*min*의 속도로 30℃에서 160℃까지 승온시켰을 때의 TG곡선을 나타낸 것이다. 점선으로 나타낸 곡선은 온도의 상승에 따른 중량감소의 속도변화를 나타내는 미분곡선이다. 이 미분곡선의 형태에 의한 물의 증발 속도변화는 적어도 3가지의 서로 다른 상태가 존재한다는 것을 추정할 수 있으며, 이들을 각각 A, B, C영역으로 구분하였다. 속박도는 A, B, C의 순으로 약한 것으로 추정할 수 있으며, 특히 C영역의 물은 단분자층수분과 같이 속박도가 매우 강한 물로 추정된다.

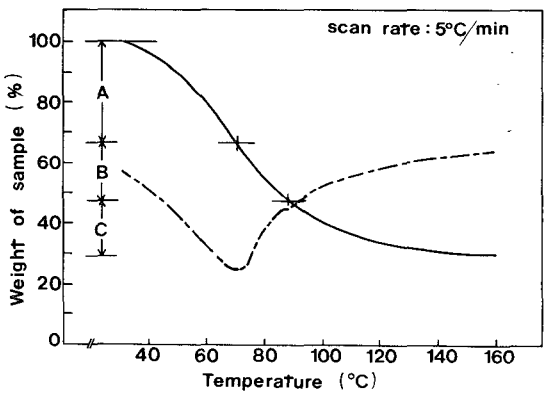

Fig. 5. Thermogravimetry curve of kamaboko and its derivative curve.

따라서 DSC에 의한 분석시와 같은 조건으로 제조한 어묵에 대해 A, B, C영역에 해당하는 물의 비율을 계산하여 Table 4에 나타내었다. 각 영역에 존재하는 물의 비율은 A, B, C의 순으로 많았으며 단백질의 농도가 증가함에 따라 C영역의 비율이 현저하게 증가하였다. 또한 2단가열한 시료의 경우, 직접가열한 시료에 비해 B와 C영역의 물이 크게 나타났으며, setting만 행한 시료도 직접가열한 시료보다 B와 C영역의 물이 많았다. 이 결과에 의해서 setting공정에서는 균일한 분포의 망상구조가 형성됨으로써 물의 분포도 균일하게 되어 망상구조 속에 속박된다는 것을 추정할 수 있다.

이와 같이 강하게 속박되어 있는 것으로 추정되는 C영역의 물의 비율과 Table 3에 나타낸 gel강도간의 상관성을 Fig. 6에 나타내었다. 본 측정범위내에서는 상관계수 0.99로서 DSC에 의한 결과보다 더욱 상관성이 높게 나타났다. 이 결과는 물의 존재상태와 물성, 그리고 망상구조의 형성상태 간에는 아주 높은 상관성이 있으며, 결국 물의 존재상태를 측정함으로써 물성을 예견할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 최종제품의 수분존재상태를 측정하는 것이 물성측정방법 중의 하나로 될 수도 있으며, 동시에 보수력도 측정할 수 있기 때문에 TGA에 의한 분석은 gel제품의 성질에 관한 연구에 아주 유용한 수단으로 생각된다.

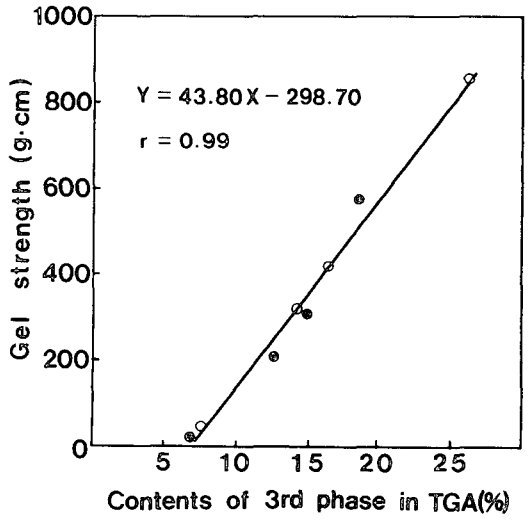

Fig. 6. Correlationship between gel strength and contents of 3rd phase in TGA.
●, cooked at 90℃ for 20*min*; ○, held at 35℃ for 60*min*, then cooked at 90℃ for 20*min*.

요 약

어육연제품의 제조시 가열에 의한 gel화 및 물성을 연구하기 위하여 differential scanning calorimetry(DSC)와 thermal gravimetric analyzer(TGA)에 의한 gel중의 물의 거동에 대해서 관찰한 결과를 요약하면 다음과 같다.

DSC에 의한 물의 거동을 살펴본 결과, 105℃를 경계로 하여 속박상태가 다른 2가지의 물이 존재함을 알 수 있었으며, R_{105}값과 gel강도 간에는 높은 상관관계(r=0.93)가 있었다.

TGA에 의한 gel중의 물의 거동을 해석한 결과, 증발속도에 기인하는 3가지 상태의 물이 존재하였으며, 증발속도가 낮은(강하게 속박된) 물과 gel강도 간에는 아주 높은 상관관계(r=0.99)가 있었다.

이상의 결과로 미루어 보아 물의 존재상태와 물성 간에는 아주 깊은 상관성이 있어 물의 존재상태를 측정함으로써 그 물성을 예견할 수 있을 뿐만 아니라 보수력도 동시에 측정할 수가 있으므로 TGA에 의한 해석은 어육 연제품의 물성을 연구하는 경우에 아주 유용한 수단으로 생각되었다.

참 고 문 헌

Akahane, T., S. Chihara, Y. Yoshida, T. Tsuchiya, S. Noguchi, H. Ookami and J. J. Matsumoto. 1981. Application of differential scanning calorimetry (DSC) to food technological study of fish meat gels. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 47(1), 105~111.

정우진 · 박성민 · 이강호 · 이근태. 1993a. 가열에 의한 명태 연육의 Gel화에 관한 연구, 1. 명태 연육의 열특성에 미치는 식염과 전분의 영향. 한국수산학회지, 26(1), 21~25.

정우진 · 박성민 · 이강호 · 이근태. 1993b. 명태 냉동 고기풀의 gel 성상 변화. 한국수산학회지, 26(2), 133~140.

1993년 3월 2일 접수
1993년 5월 4일 수리