

Aigeok polysaccharide의 겔화에 미치는 칼슘농도와 온도의 효과

이향애 · 김경이*

성신여자대학교 자연과학대학 화학과, *서일대학 식품가공학과

The effect of calcium concentration and temperature on the gelation of Aigeok Polysaccharide

Hyang Aee Lee and Keyng Yi Kim*

Department of Chemistry, Natural Science, Sungshin Women's University

*Department of Food Processing, Seoil Junior College

The influence of temperature and calcium concentration on the gelation kinetics of purified Aigeok system has been investigated by small deformation oscillatory measurement. DE(degree of esterification) of the present sample was indicated of low methoxyl Aigeok polysaccharide by FT-IR. The calcium induced gelation of Aigeok has been studied. Both moduli reached the saturation value during the period of experiments. Rate constant increased with increasing calcium concentration, however above 4.08 mM calcium chloride caused a sudden drop in gel strength. The experimental result that the decrease in gel strength at high calcium concentration was seems to be phase separation or competitive inhibition between calcium ions. The storage and loss shear moduli decreased with increasing temperature. The rate constant of Aigeok system remarkably dropped above 35°C. Thus hydrogen bonding is prior to hydrophobic interaction for Aigeok molecule.

Key words : Aigeok polysaccharide, Storage modulus, Loss modulus, gelation kinetics, mechanical spectra

서 론

Aigeok polysaccharide는 Ficus of the mulberry family속에 속하는 *Ficus awkeotsang Makino*의 열매로부터 추출된 물질로 특유의 향과 달콤한 맛 뿐만 아니라 적당한 조건하에서 는 실온에서도 겔을 형성하는 능력이 있어서 Taiwan에서는 후식용 젤리로서 사용되어 왔으며^(1,2) "Ai-Yu-Tung"으로 불리어진다.

Aigeok polysaccharide는 α -1,4 linked D-galacturonide와 이들 카르복시기의 수소 일부가 메칠기로 치환되어 메칠에 스테르화된 결합을 주사슬로 소량의 무기 금속 이온과 중성 당류, 단백질로 구성되어 있다⁽³⁻⁵⁾.

Suzuno 등⁽⁶⁾은 찬물로 추출된 crude seed와 tepal의 추출물 각 1%의 상대 점도와 환산 점도를 구하였고 Aigeok겔과 칼슘을 첨가하여 제조한 LM(low methoxylated)-pectin겔의 저장 시간에 따른 crude Aigeok polysaccharide겔과 LM(low methoxylated) pectin의 영구전단응력(permanent strain)과 회복

전단응력(recovery strain)을 비교하였는데 Aigeok 겔에서 두 값 모두 높은 LM-pectin보다 더 높은 값을 나타내었다. 또한 칼슘을 첨가한 LM-pectin의 환원당은 crude Aigeokr겔의 환원당보다 2배 정도 높다는 것과 Aigeok 겔과 LM-pectin에 대한 관능검사를 시행하였다⁽⁷⁻⁸⁾.

식품산업에서는 다당류의 겔화의 요인과 그 메카니즘이 중요하며 천연 고분자 물질인 다당류의 물리화학적 성질은 그 물질의 출처 또는 서식지, 추출과 정제 방법에 의존하므로⁽⁹⁾ 본 연구에서는 잘 정제된 Aigeok polysaccharide를 시료로 겔화 메카니즘을 보다 잘 이해하기 위해서, 정제한 시료로 겔화에 미치는 온도와 칼슘이온 농도의 효과를 유변학적 성질을 중심으로 관찰해보았다.

재료 및 방법

재료

수용성 당류 추출은 Komae and Misaki의 방법⁽¹⁾을 변형하여 시행하였다. 겔화에 미치는 효소의 효과를 최소화 하기 위하여 red tepal을 32 mesh sieve를 이용해 제거하였다. 이는 red tepal이 겔 형성을 촉진하는 polygalactouronase란 효소를 다양 함유하고 있어서 칼슘, 온도의 영향을 관찰하기 위하여 이의 제거가 선행되었다. 자연적으로 존재하는 효소의 활성을 제거하기 위하여 씨앗은 95°C로 90분간 가열하였다.

Corresponding author : Lee Hyang Aee, Department of chemistry, Sungshin Women's University, Dongsun-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-742, Korea

Tel : 82-2-920-7165

Fax : 82-2-920-7165

E-mail : halee@cc.sungshin.ac.kr

이를 실온으로 냉각한 다음 30분간 탈이온수에 용해시킨 후 오염을 막기 위해 20분간 살균 소독한 거즈에 써서 추출하였다. 순수한 수용성 당류를 얻기 위하여 알코올로 여러번 재결정화를 시킨 후 진공 건조시키고 마지막으로 EDTA-4Na로 용해시킨 후 불용성 물질은 여과 처리하고 진공 건조시켰다. 건조된 물질은 0.01 M sodium phosphate buffer(pH 6.8)에 용해시킨 후, 동일 완충용액으로 평형 상태에 있는 이온 교환 크로마토그래피(Q-Sepharose column)를 사용하여 정제하였다. 처음 추출되어진 물질은 5°C에서 3일간 탈이온수로 투석시킨 후 3시간마다 물을 교환 동결건조시켰다(P1). 음이온 교환된 물질은 0.3 M과 0.5 M NaCl 완충용액으로 단계적으로 용출 시킨 후 투석시키고 동결건조시켰다. 각 정제된 물질은 P2와 P3로 분류하였다. 본 연구에서는 P2만을 시료로 겔화 메카니즘을 연구하였다.

성분 분석

Aigeok polysaccharide의 이온함량은 적정법으로 결정하였고, 분자량 분포는 겔침투 크로마토그래피법(GPC, gel permeation chromatography, HPSEC-MALLS system, Gilson, Wyatt Technology Dawn DSP-F)으로 측정하였다. 동결건조된 시료를 오염물질을 제거한 3차 증류수에 용해시킨 0.1 M NaCl용액에 넣고 이를 80°C로 3시간 동안 완전히 용해하도록 저어준 후 실온으로 냉각하고 0.2 μm의 여과지로 통과시킨 용액을 GPC 기기에 주입시켰다. 에스테르화의 정도는 동결건조한 시료를 KBr과 혼합하여 박막을 만든 후 FT-IR(Nicolet, Impact 410)을 사용하여 결정하였다.

유변학적 성질측정

겔화에 대한 유변학적 성질은 cone & plate(0.3 rad, 25 mm)와 parallel plate geometry(25 mm)를 사용하여 rheometer RFS II(Rheometrics, NJ., USA)로 온도와 칼슘이온 농도의 효과를 관찰하였다. 이때 주파수는 6.28 rad/s로 고정하였고 strain은 선형 점탄성 범위 영역인 5.0%로 일정하게 유지

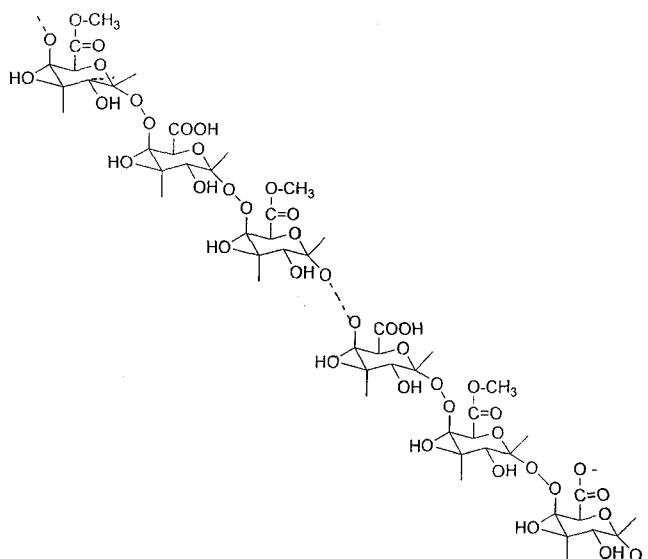


Fig. 1. Schematic representation of structure of Aigeok polysaccharide

하였다. RFS II system의 측정 가능한 토큰 범위는 $10^{-3} \sim 10^6$ N/m²이였고 역학적 스펙트럼은 주파수 10^2 에서 100 rad/s 범위에서 측정하였다.

결과 및 고찰

Aigeok polysaccharide의 물리화학적 특성

Aigeok polysaccharide의 주성분은 부분적으로 메칠에스테르화된 polygalacturonic acid(91%)와 galactose, 1.5%; 흔적량 포함되어 있는 rhamnose 등의 중성당류외에 소량의 무기이온으로 이루어져 있으며 여러 다른 출처로부터 얻어진 페틴⁽⁹⁾에 비해 galacturonic acid의 함량이 상대적으로 높고 분자사슬의 유연성에 영향을 미치는 rhamnose는 거의 없거나 흔적량 존재하였다.

Aigeok polysaccharide의 분자량 분포는 표준시료인 pullulan과 비교하여 5.5×10^4 Da을 얻었고, 좁은 분자량 분포도를 나타내었다. DE가 60%인 Aigeok polysaccharide의 대략적 구조를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 2는 정제시료(P2)와 crude 시료의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로 정제된 Aigeok polysaccharide(P2)는 비이온화된 carboxyl의 C=O 신축 진동에 해당하는 흡수 스펙트럼(1745 cm^{-1})의 크기가 매우 작고 상대적으로 이온화된 COO의 대칭, 비대칭 신축 진동의 흡수 peak($1600-1650, 1400-1450 \text{ cm}^{-1}$)⁽¹⁰⁾에 해당하는 두 peak의 intensity가 커서 정제된 시료는 카르복시산염 함량이 상당히 높을 것으로 판단되었고, 이는 Misake와 Komae의 결과⁽¹⁾와 유사하였다. 따라서 정제시료(P2)는 메칠에스테르의 함량이 낮은 물질임을 확인하였다.

Aigeok polysaccharide의 무기 이온의 함량은 Table 1에 나타내었다. 무기이온들의 함량은 다당류의 겔화 메카니즘에 매우 중요한 영향을 미치며, 하전을 띤 당류의 겔화 메카니

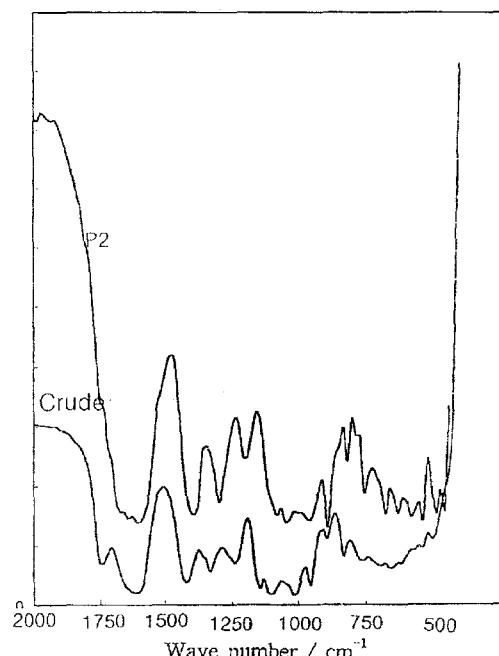


Fig. 2. FT-IR spectra of extracted from Aigeok and crude polysaccharide

Table 1. Ionic content of crude and purified Aigeok polysaccharide

Sample(%)	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺
P2	0.13	0.036	18.0
Crude	0.69	1.14	0.0125

증에 대한 1가와 2가 무기이온들의 효과에 대한 보고가 있어 왔으며⁽¹²⁻¹⁴⁾, 1가 이온, Na⁺와 K⁺ 이온 중에서 Na⁺ 이온은 물분자의 구조 형성이온으로 안정한 젤을 형성하며, K⁺ 이온은 구조파괴 이온으로 작용한다. 2가 이온 중에서는 Ca²⁺ 이온이 음하전를 띠고 있는 고분자 물질과 결합하여 젤 형성에 효과적인 기여를 함이 알려져 왔다⁽¹⁵⁻²¹⁾. 특히 Ca²⁺ 이온은 매질에스테르의 함량이 낮은 펙틴의 경우 젤을 형성하기 위해서 필수로 요구되는 주요 무기이온이다⁽²²⁾. 정제된 Aigeok의 칼슘이온 함량은 상업적 시료 LM-Pectin과 HM-Pectin에 비해서 높은데 이로부터 Aigeok은 pectin에 비해 더 낮은 농도로 많은 양의 Ca²⁺ 첨가 없이도 젤 형성이 용이함을 알 수 있었다.

Aigeok polysaccharide의 젤화에 미치는 칼슘이온의 효과

Fig. 3(a)는 일정한 주파수(6.28 rad/s)에서 Aigeok polysaccharide의 칼슘농도의 함수로서의 시간의존도를 나타내었다.

모든 곡선들은 다음과 같은 유사 1차반응 속도식에 따라 반응의 속도 상수를 구할 수 있었다⁽²³⁾

$$G'_t = G'_o + G'_{sat} (1 - \exp(-kt)) \quad (1)$$

여기서 G'_o는 시간 t=0에서의 초기 저장탄성률이고, G'_{sat}는 일정시간 후 저장탄성률의 값이 거의 변화가 없을 때로, 포화 저장탄성률, k는 속도상수이다. 주파수의 변화에 대한 점탄성률의 변화는 Fig. 3(b)에 나타내었다. 칼슘이온이 없을 때에는 Aigeok 수용액은 낮은 주파수 영역에서는 G''>G'이고 저장탄성률과 손실 탄성률이 모두 주파수에 의존하는 농축

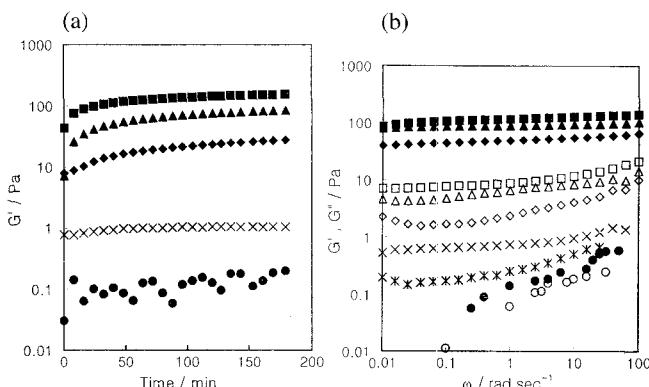


Fig. 3. (a) Time dependence of storage shear modulus G' for 0.5 wt% Aigeok polysaccharide solutions(P2) of various calcium content at 6.28 rad/sec and 5% strain at a constant temperature 5°C and pH 4.15: 0 mM (●), 2.58 mM (◆), 3.40 mM (▲), 4.08 mM (■), 6.80 mM CaCl₂ (×). (b) Frequency dependence of 0.5 wt% Aigeok solution(P2) as a function of calcium concentration at a constant temperature 5°C, pH 4.15 and 5% strain: closed symbols; G', open symbols; G''. 0 mM (●, ○), 2.58 mM (◆, ◇), 3.40 mM (▲, △), 4.08 mM (■, □), 6.80 mM CaCl₂ (×, *).

용액⁽²⁴⁾(concentrated solution)의 거동을 보여줄 수 있었다.

그러나 칼슘이온이 첨가됨에 따라 모든 주파수 영역에서 저장탄성률이 손실탄성률보다 10배이상 크고 두 탄성률값이 주파수에 크게 의존하지 않는 약한 젤(weak gel)거동을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 Aigeok polysaccharide의 주성분이 하전을 띤 galacturonic acid이므로 칼슘이온과 키일레이트를 형성할 가능성이 높고 Kohn⁽¹⁵⁾은 칼슘이온과의 상호 작용은 약간 회합되어 있는 사슬의 길이가 서로 다른 카르복시 그룹과 Ca²⁺ ion과의 분자간 결합으로 표현하였다. 이런 상호 협동적 상호 작용은 Rees와 그의 동료들에 의해 ‘egg-box 모델’로 제안되었다^(19,25). Mattai와 Kwak⁽²⁶⁾은 칼슘이온과 galacturonate 음이온과의 강한 상호 작용을 polygalacturonate-Ca²⁺ 계의 Mannings theory⁽²⁷⁾의 등온 결합과 비교하였다. 칼슘이온은 Aigeok의 분자 구조를 안정화 시키는 역할을 한다고 볼 수 있으며, 이는 젤을 형성하는 3차원 그물구조의 구성요소인 junction zone의 수가 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 4에 보여진 것처럼 칼슘 이온의 농도가 4.08 mM 이상이 되면 포화저장탄성률의 세기는 약해지는데 이는 carageenan과 xanthan gum에서도 관찰되었다^(12,28). 그러나 속도상수는 칼슘이온 농도가 증가할수록 증가하였다(Fig. 4(b)). May는 젤혼합물의 제조 동안에 젤화가 일어나서 이 부분이 회복되지 않기 때문이라고 하였다⁽²⁹⁾. 본 논문에서는 이 현상을 설명하기 위해서 다음과 같은 제안을 하였다:

1) 과량의 칼슘이온 존재시 칼슘 양이온간에 경쟁적 반응이 일어나 3차원 그물구조의 형성을 방해하고 그 결과로 Aigeok 분자들이 효과적인 위치를 점유하지 못해서 junction zone의 상태가 불안정해져서 분자 배열이 무질서해지고 결과적으로 탄성률의 세기가 감소된다. 2) 다른 가능한 해석은 염석 또는 상분리이다. 졸상태에 과량의 전해질을 가하면 침전이 형성되는데 이는 첨가된 이온들이 물분자와 결합하여 고분자 물질의 탈수를 촉진시키기 때문에 이로인해 탄성률의 크기 저하가 일어난다. 3) 칼슘이온의 양이 많아지면 고분자의 양에 비해 cross link의 수가 커져서 syneresis 또는 침전이 일어나고⁽³⁰⁾ 고분자 사이에 물분자가 축출되어서 측정기기의 geometry 사이에 slippage가 일어나서 결과적으로 저장 탄성률의 감소가 관측된다.

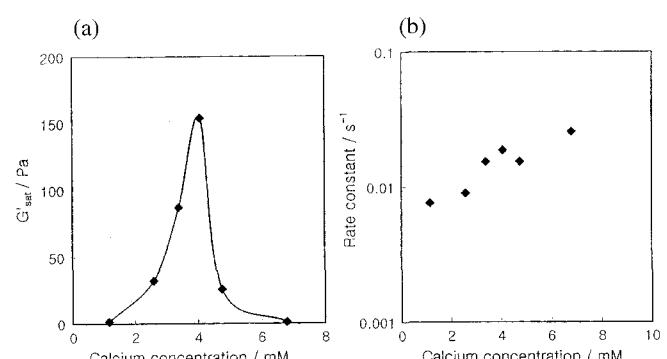


Fig. 4. (a) Saturated storage shear modulus of Aigeok solutions(P2) at a different calcium concentration at 6.28 rad/sec. (b) Rate constant of 0.5 wt% Aigeok polysaccharide solution(P2) as a function of calcium concentration at 6.28 rad/sec.

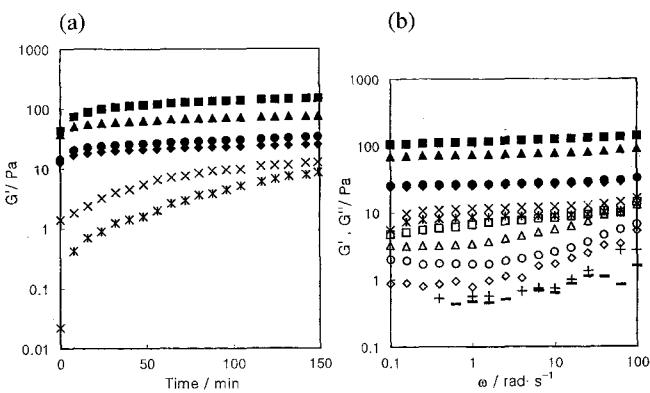


Fig. 5. (a) Time dependence of storage shear modulus G' for 0.5 wt% Aigeok polysaccharide solution(P2) with 4.08 mM CaCl_2 at 6.28 rad/sec and 5% strain as a function of temperature: 5°C (■), 15°C(▲), 25°C(●), 35°C(◆), 45°C(×), 55°C(*) (b) Frequency dependence of 0.5 wt% Aigeok polysaccharide solution(P2) in the presence of 4.08 mM CaCl_2 as a function of temperature at pH 4.15 and 5% strain: closed symbols; G' , open symbols; G'' , 5°C(■, □), 15°C(▲, △), 25°C(●, ○), 35°C(◆, ◇), 45°C(×, *), 55°C(+,-)

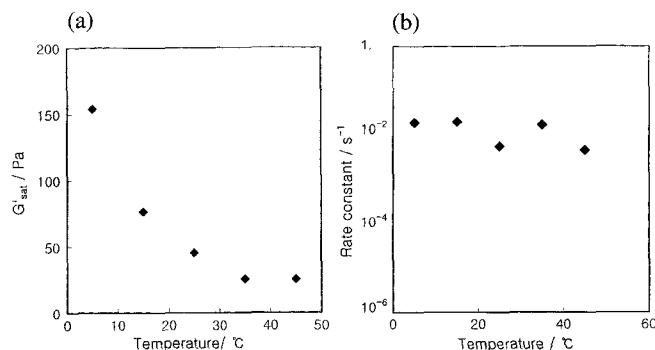


Fig. 6. (a) Saturated storage shear modulus of 0.5 wt% Aigeok polysaccharide solution in the presence of 4.08 mM CaCl_2 at a different temperature, 6.28 rad/sec and 5% strain (b) Rate constant of 0.5 wt% Aigeok polysaccharide solution with 4.08 mM CaCl_2 as a function of temperature

Aigeok polysaccharide의 젤화에 미치는 온도의 효과

Aigeok polysaccharide 수용액의 젤화에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 Fig. 5(a)에 5°C에서 55°C의 온도 범위에서 시간의 함수로서 저장 탄성률을 측정하여 도시하였다. 두 탄성률 모두 온도가 감소함에 따라 증가하였다. 이는 생고분자 물질인 pectin, gelatin, gellan, carageenan^(31,32,33,34)에서도 관찰되었다. 5°C에서 35°C까지는 저장 탄성률이 포화된 값을 나타내었으나, 35°C 보다 높은 온도에서는 저장 탄성률이 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 주파수의존도를 나타내는 역학적 스펙트럼은 Fig. 5(b)에 나타내었고 모든 온도 범위에서 Aigeok polysaccharide 용액은 약한 젤처럼 거동하였으며 두 탄성률값의 주파수의존도는 낮음을 알 수 있었다.

포화 저장 탄성률은 온도가 증가함에 따라 감소하였고 속도상수도 같은 경향을 나타내었다(Fig. 6(a)(b)). 따라서 Aigeok의 젤형성은 소수성 상호 작용보다는 수소 결합에 의해 지배된다는 것을 알 수 있었는데 이는 수소결합은 온도가 증가함에 따라 감소 하는 경향을 나타내기 때문이다⁽³⁵⁾. 위의

관측결과로부터 Aigeok polysaccharide의 젤화 메카니즘은 두 단계로 일어난다고 가정할 수 있는데 첫 번째는 결정핵이 형성되는 핵화이고 이어서 수소결합에 의한 회합에 의해 2분자가 형성되는 결정의 성장으로 볼 수 있다. 낮은 온도에서는 핵 또는 junction zone의 형성이 빠르고 따라서 회합이 빠르게 진행되어서 젤 형성속도, 즉 속도 상수값이 크며, 높은 온도에서는 상대적으로 핵화가 느리게 일어나고 핵의 수도 작아서 회합속도가 느리고, 회합된 분자의 수도 작아서 두 탄성률의 세기가 모두 낮아진다.

요약

정제된 Aigeok polysaccharide의 분자량은 5.5×10^4 Da였고, 분자량 분포는 단분산도에 가까웠으며, FT-IR 스펙트럼으로부터 폐칠에스테르화된 정도는 낮은 것으로 확인되었다. Aigeok polysaccharide의 젤화 속도는 칼슘이온과 온도에 크게 영향을 받으며 4.08 mM 칼슘 이온이 첨가될 때까지는 탄성률의 세기가 증가하였다가 그 이상이 되면 저장탄성률과 손실탄성률 모두 감소하였다. Aigeok polysaccharide의 화학적 구조와 junction zone은 적절한 양의 칼슘이온에 의해 안정화됨을 알 수 있었고 과량의 칼슘농도하에서는 그물구조 형성이 방해를 받아 탄성률은 감소하였다.

겔화 속도 상수는 온도가 증가함에 따라 감소하였고 이는 Aigeok 분자간에 수소결합이 주된 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

Aigeok polysaccharide의 젤화 능력은 4.08 mM의 칼슘 첨가와 5°C에서 가장 안정한 젤을 형성함을 알 수 있었고, 반응식이 젤화를 추정하는데 좋은 표준이 됨을 알 수 있었다.

문헌

- Komae, K. and Misaki, A. Isolation and characterization of the gel-forming polygalacturonide from seeds of awkeotsang. Agric. Biol. Chem. 53: 1237-1245 (1989)
- Komae, K., Sone, Y., Kakuta, M. and Misaki, A. Isolation of pectinesterase from Ficus awkeotsang seeds and its implication in gel formation of the Awkeotsang polygalacturonide. Agric. Biol. Chem. 53: 1247-1254 (1989)
- Miyake, S. and Ohno, S. Ueber den schleim von Ficus Awkeotsang Makino. J. Tropi. Agric. 2: 1-13 (1930)
- Oda, Y. and Tanaka, R. Studies on the polyuronide of oh-gyote(The achine of ficus awkeotsang makino). Agric. Biol. Chem. 30: 406-415 (1966)
- Ono, S. Chemical studies on pectic acid. Bull. School Agr. for Taihoku Imp. Uni. 1: 1-39 (1940)
- Suzuno, H., Uchibori, Y. and Sawayama, S. Rheological properties of aqueous polysaccharides sols and gels prepared from Jelly Fig. The Japan Soc. Home Economics 42: 1043-1050 (1991)
- Suzuno, H., Uchibori, Y. and Kawabata, A. The texture profiles of jelly fig gel. The Japan Soc. Home Economics. 43: 525-531 (1992)
- Suzuno, H., Shen, F., Sawayama, S. and Kawabata, A. Weakness of aqueous polysaccharide gels prepared from jelly Fig. The Japan Soc. Home Economics. 45: 1089-1094 (1994)
- Schols, H.A.J.M., Dass, P.J.H., Bakx, E.J. and Voragen, A.G.J. Structural features of native and commercially extracted pectins, Vol. 9, pp. 3-15. In: Gums and Stabilisers for the Food Industry. Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. (ed.). Elsevier Applied Science, London, UK (1995)

10. Voragen, A.G.J., Pilnik, W., Thibault, J.F., Axelos, M.A.V. and Renard, C.M. G.C. Pectins, pp. 287-339. In: Food Polysaccharides. Stephen, A.M. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1995)
11. Kamnev, A.A., Colina, M., Rodriguez, J., Ptitskina, N.M. and Ignatov, V.V. Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources. *Food hydrocolloids.* 12: 263-271 (1998)
12. Watase, M. and Nishinari, K. Effect of alkali metal ions on the visco-elasticity of concentrated kappa-carrageenan and agarose gels. *Rheol. Acta.* 21: 318-324 (1982)
13. Storker, T.M., Kurt, I.D., Gudmund, S.B. and Olav, S. Alginates, pp. 245-286. In: Food Polysaccharide. Stephen, A.M. (ed.). Marcel Dekker Inc., New York, USA (1995)
14. Kohn, R. and Luknar, O. Intermolecular calcium ion binding on polyuronates-polygalacturonate and polygluronate. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 42: 731-744 (1977)
15. Garnier, C., Axelos, M.A.V. and Thibault, J.F. Selectivity and cooperativity in the binding of calcium ions by pectins. *Carbohydrate Research* 256: 71-81 (1994)
16. Thibault, J.F. and Rinaudo, M. Chain association of pectic molecules during calcium induced gelation. *Biopolymers.* 25: 455-468 (1986)
17. Hart, P.M., Clark, A.H. and Lips, A. Electrochemical approach to studies of electrostatic interactions and ion binding in concentrated biopolymer systems, Vol. 4, pp. 135-145. In: Gums and Stabilisers for the Food Industry, Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. (ed.). Elsevier Applied Science, London, UK (1989)
18. Christensen, S.H. Pectins, Vol. 3, pp. 205-230. In: Food Hydrocolloids. Glicksman, M. (ed.). CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA (1986)
19. Axelos, M.A.V., Garnier, C. and Thibault, J.F. An example of ionic complexation in biopolymers: The pectin-calcium system. *American Institute of Physics.* 569-579 (1991)
20. Morris, E.R., Gidley, M.J., Murray, E.J., Powell, D.A. and Rees, D.A. Characterization of pectin gelation under conditions of low water activity by circular dichroism, competitive inhibition and mechanical properties. *Int. J. Biol. Macromol.* 2: 327-334 (1980)
21. Durand, D., Bertrand, C., Bunsel, J.P., Emery, J.R., Axelos, M.A.V., Thibault, J.F., Lefebvre, J., Doublier, J.L., Clark, A.H. and Lips, A. Physical gelation induced by ionic complexation: pectin-calcium systems. In: Physical Networks. Burchard, W. and Ross Murphy, S.B. (ed.). Elsevier Publishers Ltd. Linton Road, UK(1990)
22. Walkinshaw, M.D. and Struther, A. Conformation and interaction of pectins. *J. Mol. Biol.* 153: 1055-1073 (1981)
23. Nagano, T., Hiotsuka, M., Mori, H., Kohyama, K., and Nishinari, K. Dynamic viscoelastic study on the gelation of 7S Globulin from soybeans. *J. Agric. Food Chem.* 40: 941-944 (1992)
24. Morris, E.R. Polysaccharide Rheology and in-mouth perception, pp. 517-521. In: Food Polysaccharides. Stephen, A.M. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1995)
25. Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C. and Thom, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Lett.* 32: 195 (1973)
26. Mattai, J. and Jan, C.T.Kwak. Divalent metal ion binding to polyelectrolytes with different polyion structure and functional groups. *Macromolecules.* 19: 1663-1667 (1986)
27. Manning, G.S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. *Journal of chemical physics.* 51: 934-938 (1969)
28. Clark, R.C. Viscoelastic response of Xanthan/guar gum blends, Vol. 4, pp. 165-173. In: Gums and Stabilisers for the Food Industry. Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. (ed.). Elsevier Applied Science, London, UK (1989)
29. May, C.D. Pectin, pp. 230-261. In: Thickening and Gelling Agents for Food. Alan Imeson. (2nd ed.). Blackie Academic & Professional, Tokyo, Japan (1997)
30. Rolin, C., Nielsen, B.U. and Glahn, P.E. Pectin, pp. 377-431. In: Polysaccharides, Dumitriu, S. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1998)
31. Oakenfull, D.G. and Scott, A. New approaches to the investigation of food gels, Vol. 3, pp. 465-475. In: Gums and Stabilisers for the Food Industry. Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. (ed.). Elsevier Applied Science, London, UK (1988)
32. Walkenstrom, P. and Hermansson, A.M. Effect of shear on pure and of mixed gels gelatin and particulate whey protein. *Food hydrocolloids.* 12: 77-87 (1998)
33. Nishinari, K. Rheological and DSC study of sol-gel transition in aqueous dispersions of industrially important polymers and colloids. *Colloid Polym. Sci.* 275: 1093- 1107 (1997)
34. Oakenfull, D.G. and Scott, A. Size and stability of the junction zones in gels of iota and kappa carrageenan, Vol. 3, pp. 377-431. In: Gums and Stabilisers for the Food Industry. Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. (ed.). Elsevier Applied Science, London, UK (1988)
35. Hydrogen bonding. pp. 117. Vinogradov, S.N. and Linnel, R.H. Van Nostrand Reinhold Co., London, England (1971)

(2000년 5월 30일 접수)