

Transglutaminase 첨가가 튀긴 어묵의 레올로지 특성에 미치는 영향

이영승* · 정윤화** · 유병승

동국대학교 식품공학과, *대림수산(주) 개발팀, **단국대학교 식품영양학과

Effect of Transglutaminase on the Rheological Properties of Fried Surimi Gel

Young-Seung Lee*, Yoonhwa Jeong** and Byoungseung Yoo

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

*R & D Team, Daerim Corporation

**Department of Food Science and Nutrition, Dankook University

Rheological properties of fried surimi gel were evaluated at different transglutaminase (TGase) contents (0.1~0.4%). Fried surimi gels were prepared from TGase treated surimi paste with setting at 25°C up to 210 min and 40°C up to 140 min. Based on the gel strength data, the optimum TGase content and setting time were determined at 0.1% and 180 min for 25°C, and 0.3% and 80 min for 40°C. The breaking strength and strain of the fried surimi gel increased with increase in TGase content. Dynamic rheological properties (storage modulus G' and loss modulus G'') were monitored during setting at 25°C and 40°C, followed by programmed heating (1°C/min) to 95°C and cooling to 5°C. Added TGase enhanced gelation with increase in both magnitudes of G' and G''.

Key words : Transglutaminase, fried surimi gel, setting, rheology

서 론

어육연제품은 어육에 소량의 식염을 가하여 고기같이한 육(meat paste)을 가열하여 겔화한 제품을 말하며, 어육 중에 존재하는 수분은 근섬유, 근원섬유 및 actomyosin filament(myosin filament와 actin filament)사이의 모세관 힘에 의하여 유지되고 있다. 따라서 단순히 어육을 가열하면 이를 단백질섬유가 변성응고하여 보수력이 상실되므로 육중의 수분은 드립(drip)으로 빠져나오게 되어 겔 형성에 관여하지 못하게 된다. 그러나 어육에 소량의 식염을 가하여 고기같이하면 근원섬유를 구성하고 있는 myosin filament는 용해, 분산, 중합하여 actomyosin의 줄(sol)로 되며, 이때 actomyosin은 섬유상의 거대분자로서 서로 엉키기 때문에 그 줄은 극히 높은 점성을 나타낸다. 이것을 가열하면 엉킨상태가 망상구조로 고정되며 수분은 그 내부에 갇혀 탄력있는 겔을 형성하게 된다.

다⁽¹⁾. 이와 같은 겔(gel)형성 능력과 점탄성 성질은 수리미(surimi)와 수리미를 이용한 제품들(어육연제품)의 중요한 레올로지 특성으로서 어육연제품의 품질평가시 맛과 함께 중요한 품질지표로 사용되어 왔다^(2~5).

Transglutaminase(TGase)는 glutamyl-lysine 공유결합을 촉매시키는 가교중합형 효소 중 대표적인 것으로서 이는 단백질 및 펩타이드 중의 글루타민 잔기의 γ -carboxyamide기와 각종 일급 아민간의 아실 전이반응을 촉매하여 단백질 혹은 단백질 내에 ϵ -(γ -glutamyl)lysine 가교결합(GL 교차결합)을 형성하여 겔을 형성한다. 따라서 TGase를 이용하여 어육연제품의 점탄성 향상을 위한 연구가 그 동안 많이 진행되어 왔다^(6~9).

현재 시판중인 어육연제품 중에는 어묵과 게맛살이 주를 이루고 있으며, 어묵은 크게 찐 어묵, 튀긴 어묵, 구운 어묵 등으로 구분하여 시판되고 있다⁽¹⁾. 그러나 국내에서 생산량이 가장 많은 튀긴 어묵에 관련해 발표된 논문은 거의 없는 실정이다. 또한 TGase 첨가에 따른 어육연제품에 대한 실험은 찐 어묵류에 국한되어 연구되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 수리미 줄의 최적 setting 조건을 파악하기 위해 튀긴 어묵의 겔 강도를 측정하고 수리미 줄에 대한 가열 및 냉각과정에서의 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity)을 측정함으로써 TGase 첨가가 튀긴 어묵의 레올로지 특성에 미치는 영향에 대해 검토하였다.

Corresponding author : Byoungseung Yoo, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, 3 Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea
 Tel: 82-2-2260-3368
 Fax: 82-2-2264-3368
 E-mail: bsyoo@dongguk.edu

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 수리미(냉동연육)는 Alaska pollack(*Theragra chalcogramma*)의 KA 등급(Unisea Inc., Dutch)을 사용하였으며, TGase는 *Streptoverticillium mobaraeuse*에서 생산된 미생물 TGase(Aactiva TG-K Ajinomoto Co. Inc. Japan)를 구입하여 사용하였다. 한편 어육연제품 제조시 사용되는 전분 원료(소맥전분)와 튀긴 어묵제조를 위한 대두 식용유는 신송 산업(주)과 (주)신동방에서 각각 구입하여 사용하였다.

수리미 줄과 튀긴 수리미 젤의 제조

Alaska pollack의 동결된 수리미는 절단하기 전에 상온에서 약 1시간 동안 중심온도가 -5°C가 될 때까지 해동 하였으며, 해동된 수리미는 band saw(HBS-330, 한국후지기계(주), Korea)로 절단된 후 silent cutter(CR-22, Maquinaria Industria Carnica, Spain)를 이용하여 15분 동안 고기갈이를 하였다. 고기갈이 한 수리미 시료는 식염(3.0%), 전분(8.2%) 및 TGase (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4%)가 첨가되어 7분 동안 소금갈이가 실시되었으며 최종 시료의 수분함량을 75%로 조절하기 위해 물을 첨가한 후 다시 5분 동안 고기갈이를 하였다. 물의 첨가는 고기갈이하는 동안 온도상승을 방지하기 위해 얼음을 사용했으며, 전분, TGase, 식염 및 물의 첨가는 초기 수리미 중량에 기초를 두었다. 고기갈이하는 동안의 시료 온도는 단백질 변성을 방지하기 위해 7°C이하로 유지 시켰다. 튀긴 수리미 젤의 제조를 위해 수리미 줄(sol)은 stuffer(EB-12, Maquinaria Industria Carnica, Spain)를 이용하여 직경 30 mm PVDC(polyvinylidene chloride) 필름에 충진 된 후 필름과 육의 원활한 박피를 위해 90°C 열탕에서 30초간 처리한 후 필름을 제거했다. 필름이 제거된 육은 150°C에서 3분간 튀겼다.

튀긴 수리미 젤의 기계적 측정

튀긴 수리미 젤에 대한 TGase 농도의 최적 함량을 평가하기 위해 TGase가 함량별(0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4%)로 들어있는 수리미 줄은 25°C에서 1시간, 40°C에서 30분간 setting된 다음 이들 시료들을 150°C에서 3분간 튀겼다. 튀긴 수리미 젤에 대한 온도별 TGase 농도의 최적 함량이 결정된 후 수리미 젤은 25°C에서 30분 간격으로 210분까지 setting하였으며 또한 40°C에서 20분 간격으로 140분까지 setting한 후 튀겼다. TGase가 첨가되지 않은 젤(control)을 같은 방법으로 제조 후 튀겼으며 튀긴 모든 젤들은 상온(25°C)에서 12시간 동안 방치시킨 후 젤 강도가 측정되었다.

젤의 강도는 파괴강도(breaking strength, g)와 파괴변형력(breaking strain, cm)에 의해 평가되었는데, 여러 연구자들에 의해 수행된 것처럼 본 연구에서도 실온(25°C)에서 5 mm 원형의 plunger을 사용하여 puncture test가 수행되었다^[9,10]. 모든 젤들은 초기 원통형의 모양을 절단해서 25 mm 높이로 조절되었고, 각 젤들은 Rheo Tex(Sun Science Co., Japan)에 의해 60 mm/min의 테이블 속도로 압착되었다. 파괴강도(g)는 힘과 변형 curve의 첫 번째 force peak 값이고, 파괴 변형력(cm)은 같은 curve에서 start point와 first peak force point를

시료높이로 나눈 값으로 정의되었다. 젤 강도(g·cm)는 파괴 강도와 파괴변형력의 곱으로 계산되었다^[11]. 젤 강도는 각 시료 당 4회 반복하여 측정되었다.

수리미 젤화 과정에 대한 동적 점탄성 측정

Setting, 가열 및 냉각하는 동안 시료의 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity)을 측정하기 위해 TA Rheometer(AR 1000, TA Instruments, USA)의 cone-plate(직경 4 cm) system을 사용하여 25°C와 40°C에서 49 μm의 gap으로 실험하였다. 동적 점탄성 실험은 1.0 Hz와 1.0% strain 조건에서 저장 탄성률(stroage modulus, G')과 손실 탄성률(loss modulus, G'')이 측정되었으며 시료들은 25°C와 40°C에서 180분과 80분 동안 각각 1°C/min 속도로 95°C까지 가열된 후 5°C까지 냉각되었다. 또한, 실험 전구간(setting, heating, cooling)동안 시료들의 수분증발을 방지하기 위해 paraffin oil이 geometry 주변에 주입되었다. G'는 탄성에 의해 손실없이 저장되는 에너지의 양을 나타내며 G''는 점성에 의해 손실되는 에너지를 양을 나타낸다^[12]. 수리미 줄의 동적 점탄성 측정 데이터는 TA Rheometer Data Analysis Software(vesion VI.1.76)에 의해 계산되었다.

결과 및 고찰

저온 및 고온 setting에서의 튀긴 수리미 젤의 젤 강도

튀긴 수리미 젤에 대한 TGase의 최적 함량을 조사하기 위해 25°C에서 1시간, 40°C에서 30분간 setting한 후 튀긴 수리미 젤에 TGase를 함량별(0~0.4%)로 적용하였다(Fig. 1). 25°C setting에서는 TGase를 0.1% 첨가한 젤에서 젤 강도 값이 약간 증가함을 보여 주었으며 40°C setting에서는 TGase를 0.3% 첨가한 젤에서 최대 값을 나타냈다. TGase의 과도한 양은 탄성의 감소를 초래해 단단하면서 깨지기 쉬운 성질을 유도하여 젤의 점탄성을 손상시키게 된다^[13]. 따라서 본 연구에서는 저온 및 고온 setting에서의 최적 TGase 함량이 0.1%와 0.3%로 각각 결정되었다.

TGase의 최적 함량 조건으로 제조된 수리미 젤에 대해 25°C와 40°C setting 온도에서 시간의 함수로 젤 강도의 변화가 측정되었다(Fig. 2). 25°C setting의 경우 30분 간격으로 210분까지 측정한 결과 TGase를 첨가하지 않은 젤(기준물

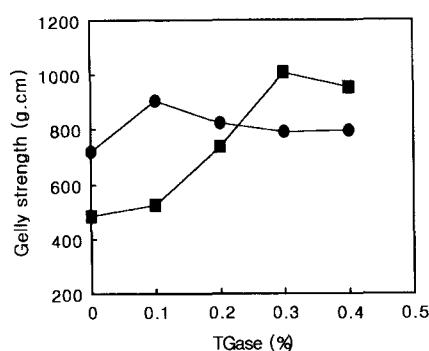


Fig. 1. Changes in gelly strength of fried surimi gel set at 25°C for 1 hr and 40°C for 30 min as related to TGase concentration.
(●) 25°C gel; (■) 40°C gel

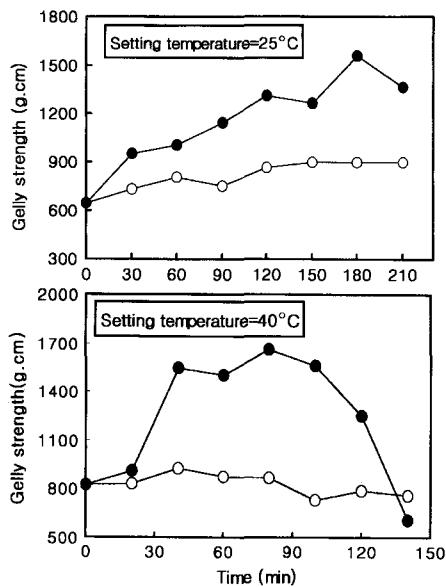


Fig. 2. Changes in gelly strength of fried surimi gel set at 25°C and 40°C as related to setting time
 (●) gels with TGase added; (○) gels without TGase

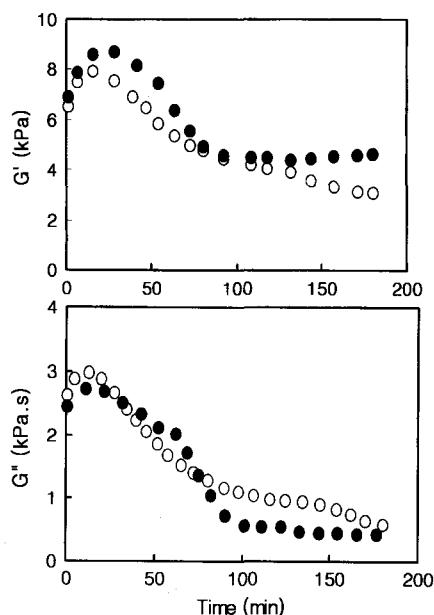


Fig. 3. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of surimi paste during holding at 25°C
 (●) pastes with TGase added; (○) pastes without TGase

질)의 젤 강도 값은 210분 setting 후에도 큰 차이를 나타내지 않았으나 0.1% TGase 첨가로 setting된 젤은 그 값이 기준물질(control)에 비해 그 증가폭이 4배 가량 증가함을 보여주었다. 40°C setting의 경우 20분 간격으로 140분까지 측정한 결과 TGase 무첨가 젤의 젤 강도 값은 140분 setting 후에도 거의 변화가 없었으나, 0.3% TGase 첨가로 setting된 젤은 그 값이 기준물질보다 높았으며 증가폭은 80분에서 최대치를 나타내 최대 900(g·cm)이 증가함을 보여 주었다. 이와 같이 25°C와 40°C setting된 젤 모두에서 최대 젤 강도를 나타낸 이후에 젤 강도가 감소한 이유는 되풀림(returning 혹은

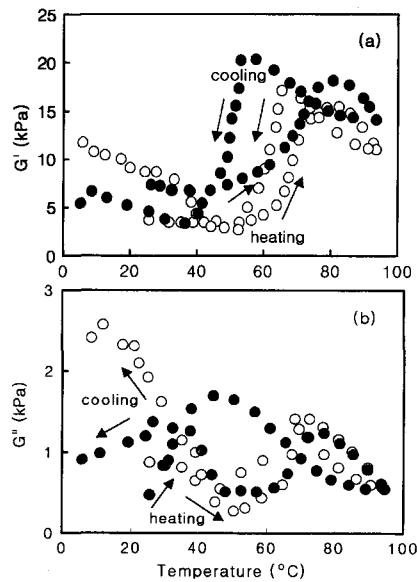


Fig. 4. Rheological thermograms of surimi paste, previously set at 25°C during programmed heating and cooling
 (a) storage modulus (G') and (b) loss modulus (G''). Symbols as in Fig. 3

은 modori)현상에 의한 것으로 추정된다. 이와 같은 현상은 고기갈이한 연육을 가열할 때 젤화 온도에서 형성된 탄력 있는 젤이 50-70°C의 온도 영역을 통과할 때 탄력이 떨어지고 심지어는 젤이 붕괴되는 경우를 말하며, 50°C 이하의 저온에서도 가열시간이 길어지면 젤의 탄력성이 저하된다⁽¹⁴⁾. 이를 결과로부터 25°C와 40°C setting에서 TGase의 최적 시간은 각각 180분과 80분으로 결정되었다(Fig. 2).

저온 setting에서의 동적 점탄성

25°C로 setting하는 동안 시간의 경과에 따른 저장 탄성률(storage modulus, G')은 TGase 첨가와 무첨가 콜 모두에서 유사한 곡선으로 나타났는데, TGase 무첨가 콜의 G' 는 직선적으로 증가해서 25-30분 경과 후 급격히 감소했으며 90분 경과 후부터 완만히 감소하기 시작했다(Fig. 3). 반면에 TGase 첨가 콜의 G' 는 직선적으로 증가해서 25~30분 경과 후 감소하다가 90분 경과 후 일정한 값을 유지했다. 25°C setting 동안 시간의 경과에 따른 손실 탄성률(G'')은 저장 탄성률(G')과 유사한 커브로 나타났는데 TGase 첨가와 무첨가 콜 모두 15분까지는 증가한 다음 지속적으로 감소했다.

수반되는 가열과 냉각동안에 G' 의 변화는 TGase 첨가 콜과 무첨가 콜에서 유사한 경향이 나타났으며, TGase 첨가 콜이 무첨가 콜보다 G' 의 증가율이 크게 나타났다(Fig. 4). 이는 가열·냉각 곡선의 형태가 setting하는 동안에 TGase에 의해 발생하는 공유가교결합의 상대적 크기에 의해 주로 결정됨을 의미한다⁽¹⁵⁾. TGase 첨가와 무첨가 콜 모두가 S자형 곡선 형태를 나타내면서 75-80°C까지 G' 이 지속적으로 증가한 후 95°C까지 감소하였다. 이는 수리미 젤의 최대 탄성이 75°C-80°C 범위에서 형성됨을 의미한다. 냉각과정에서 TGase 무첨가 콜은 65°C까지 G' 이 증가한 후 급격히 감소했으며, TGase 첨가 콜은 50°C까지 G' 가 증가한 후 급격히 그 값이 감소했다. 냉각이 진행되면서 45°C부터 G' 의 변화가 거의 없

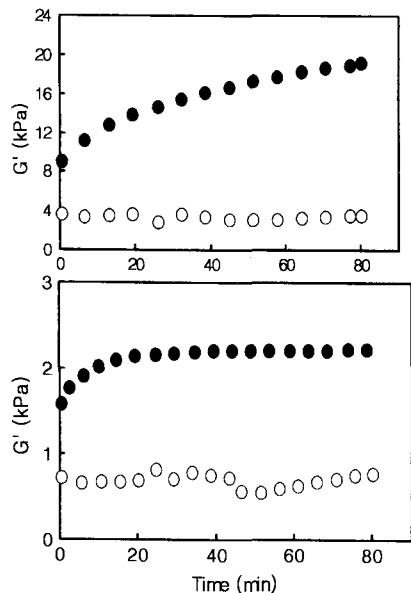


Fig. 5. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of surimi paste during holding at 40°C
Symbols as in Fig. 3

었는데, 이는 많은 양의 공유 가교 결합이 myosin 변이(전이)를 방해하며, 냉각하는 동안 레올로지 특성에 영향을 미치기 때문인 것으로 추정된다⁽¹⁶⁾(Fig. 4-a). 가열·냉각 과정에서 손실 탄성률(G'')은 TGase 첨가 졸의 경우 가열 시 45°C 까지 서서히 증가한 후 지속적으로 감소했으며 냉각하자마자 급격히 증가한 후 서서히 감소와 증가가 반복됐다. TGase 무첨가 졸은 반대로 50°C까지 감소한 후 서서히 증가해 70°C에서 다시 감소했으며 냉각과정에서 50°C부터 급격히 증가했다(Fig. 4-b).

고온 setting에서의 동적 점탄성

Fig. 5는 TGase 첨가 졸과 무첨가 졸에 대해 40°C setting 온도에서 시간에 따른 G' 과 G'' 의 변화를 보여주고 있다. G' 는 setting 시간 80분까지 지속적으로 증가한 반면에 G'' 는 setting 시간 20분까지는 증가했으나 이 후 80분까지 일정한 경향을 나타냈다. 이는 수리미 졸의 레올로지 특성이 setting 시간 20분까지는 주로 탄성과 점성 모두에 영향을 받지만 setting 시간 20분이 지나면 점성보다는 탄성에 좌우됨을 의미한다⁽¹⁷⁾. TGase를 첨가하지 않은 졸의 G' 는 40°C setting을 통해 4.0 kPa이하에서 일정한 값을 나타냈으며, G'' 는 0.7 kPa에서 일정한 값을 나타냈다. 반면에 TGase를 첨가한 켈의 G' 는 지속적으로 증가하여 18 kPa 이상까지 그 값이 증가했다. G'' 는 초기 20분까지 2 kPa까지 증가한 후 일정한 값으로 나타났다. 이는 TGase를 처리한 졸이 상당히 탄력적인 구조를 갖고 있음을 의미한다.

Fig. 6은 가열 및 냉각과정에서의 TGase 첨가와 무첨가 졸의 G' 과 G'' 의 변화를 온도의 함수로 측정한 결과를 나타내고 있다. 가열과정에서의 TGase첨가와 무첨가 졸 모두 80°C에서 G' 이 최대 값을 나타냈으며 냉각과정에서는 50-60°C에서 G' 의 최대값과 최소값이 함께 나타났는데, G' 의 이러한 peak는 myosin의 전개와 접합을 반영하는 듯 하다⁽¹⁸⁾(Fig. 6a).

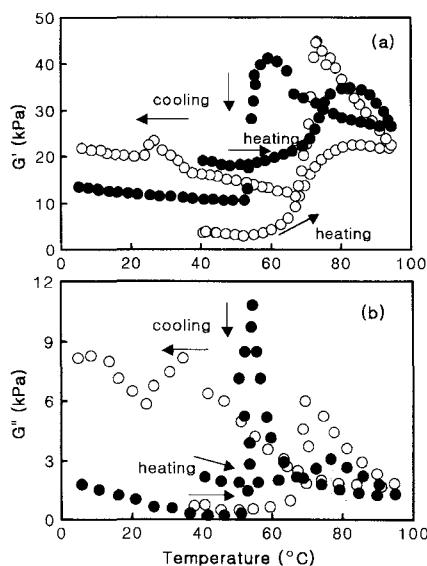


Fig. 6. Rheological thermograms of surimi paste, previously set at 40°C during programmed heating and cooling
(a) storage modulus (G') and (b) loss modulus (G''). Symbols as in Fig. 3

TGase첨가 졸의 냉각동안 G' 는 직선적으로 증가했으며, 온도가 40-50°C 이하로 감소했을 때 G'' 는 최저치로 떨어졌다(Fig. 6b). 이러한 현상은 졸의 탄력적 구조의 발전이 주로 수소결합에 의해 안정화 되었음을 암시 해준다⁽¹⁵⁾. 또한 60°C에서 5°C로 냉각되는 동안 50°C에서 최소 값을 나타낸 후 G' 는 거의 유사한 값을 나타냈는데, 이는 가교 결합된 actomyosin 구조가 온도가 감소함에 따라 수소 결합에 의해 점차 안정화되기 때문인 것으로 생각된다. 냉각의 종결부분에서 TGase 첨가 졸의 G' 이 기준물질보다 약 10 kPa 정도 더 높음을 보여주었다. 55°C에서 TGase첨가 졸의 전이(transition) peak가 존재했는데 이는 myosin의 전개와 접합에 의한 것으로 추정된다⁽¹⁸⁾(Fig. 6a).

가열과정에서의 G' 는 TGase 첨가와 무첨가 졸 모두 80°C 까지 급격한 증가를 보여준 반면에 G'' 는 95°C까지 가열시에도 증가폭이 크지 않았다(Fig. 6). 이는 가열전 40°C setting에서 이미 점성이 최대값에 도달하였음을 나타낸다. 냉각과정에서 TGase를 첨가한 졸이 50-60°C에서 급격히 증가한 이유는 되풀림 현상에 의한 것으로 추정된다.

요약

Transglutaminase(TGase) 첨가가 튀긴 어묵의 레올로지 특성에 미치는 영향이 평가되었다. 최적의 TGase 함량과 setting 시간은 저온(25°C) setting에서는 0.1%와 180분이었고, 고온(40°C) setting에서는 0.3%와 80분으로 각각 결정되었다. 각각의 최적조건에서의 켈 강도는 25°C에서는 TGase를 첨가한 켈이 첨가하지 않은 켈보다 최대 750(g · cm)정도 증가했으며, 40°C에서는 약 800(g · cm)정도의 증가를 보여주었다. 동적 점탄성의 setting 측정 결과로부터 TGase 첨가 시료는 25 °C인 경우 G' 과 G'' 값이 각각 1.0 kPa과 0.5 kPa 정도 증가하는 것으로 나타났으며, 40°C 경우는 G' 과 G'' 값이 각각 15

kPa과 2.2 kPa 정도 증가함을 보여 주었다. 동적 점탄성의 가열-냉각 측정 결과에서도 25°C와 40°C setting 모두에서 G', G" 값이 5~15 kPa 정도 증가함을 나타났다.

문 헌

1. Park, H.Y., Cho, Y.J., Oh, K.S., Gu, J.G. and Lee, N.G. Fish processing technology. pp. 163-172. Soohyub Publishers, Inc., Korea (2000)
2. Hamann, D.D. Viscoelastic properties of surimi seafood products, pp. 157-171. In: Viscoelastic properties of Foods. Rao, M.A. and Steffe, J.F. (ed.), Elsevier Applied Science, London and New York (1992)
3. Lanier, T.C., Manning, P.K. Zettering, T and MacDonald, G.A. Process innovations in surimi manufacture, pp. 167-179. In: Surimi technology. Lanier, T.C. and Lee, C.M. (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York (1992)
4. Shimizu, K. Gel Keiseinou (gel forming ability), pp. 42-66. In: Gyoniku Neri Seihin (Fish Paste Products). Okada, M., Imaki, T., and Yokonobu, M. (ed.), Kouseisha Kouseikaku, Tokyo (1987)
5. Urch, M.J. Fish and fish products, pp. 33-69. In: Food industries manual. Ranken, M.D. (ed.), Blackie, Glasgow and London (1988)
6. Hyun, E.H. and Kang, Y.J. Gelation of rapeseed protein induced with microbial transglutaminase. Kor. J. Food Sci. Technol. 31: 1262-1267 (1999)
7. Ashie, I.N.A. and Lanier, T.C. High Pressure Effects on Gelation of Surimi and Turkey Breast Muscle Enhanced by Microbial transglutaminase. J. Food Sci. 64: 704-708(1999)
8. Katsuya seguro, Yoshiyuki kumazawa, Tomoko ohtsuka, Sellchiro toiguchi and Masao motoki. Microbial Transglutaminase and ϵ -(γ -glutamyl)lysine crosslink effects on elastic properties of kamaboko gels. J. Food Sci. 60: 305-311 (1995)
9. Nonaka, M., Sakamoto, H., Toiguchi, S., Kawajiri, H., Soeda, T, and Motoki, M. Sodium caseinate and skim milk gels formed by incubation with microbial transglutaminase. J. Food Sci. 57: 1214-1218, 1241 (1992)
10. Hiroko sakamoto, Yoshiyuki kumazawa, Sellchiro toiguchi, Katuya seguro, Takahiko soeda, and Masao motoki. Gel strength enhancement by addition of microbial transglutaminase during onshore surimi manufacture. J. Food Sci. 60: 300-304 (1995)
11. Lanier, T.C. Measurement of surimi composition and functional properties, pp. 123-163. In: Surimi technology. Lanier, T.C. and Lee, C.M. (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York (1992)
12. Rao, M.A. Measurement of flow and viscoelastic properties, pp. 59-152. In: Rheology of fluid and semisolid foods. Rao, M.A. (ed.), Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, USA (1985)
13. Lee, H.G., Lanier, T.C., Hamann, D.D. and Knopp, J.A. Transglutaminase effects on low temperature gelation of fish protein Sols. J. Food Sci. 62: 20-24 (1997)
14. Kamath, G.G., Lanier, T.C., Foegeding, E.A. and Hamann, D.D. Nondisulfide covalent cross-linking of myosin heavy chain in "setting" of alaska pollock and atlantic croaker surimi. J. Food Bio. 16: 151-172 (1992)
15. Niwa, E., Chen, E., Wang, T., Kanoh, S. and Nakayama, T. Extraordinarity in the temperature-dependence of physical parameters of kamaboko. Nippon suisan gakkaishi. 54: 1789-1793 (1988)
16. Niwa, E., Suzumura, T., Nowsad, A. and Kanch, S. Setting of actomyosin paste containing a small amount of transglutaminase. Nippon suisan gakkaishi. 59: 2043-2046 (1993)
17. Wu, M.C., Lanier, T.C. and Hamann, D.D. Rigidity and viscosity changes of croaker actomyosin during thermal gelation. J. Food Sci. 50: 14-19 (1985)
18. Yasui, T. and Samejima, K. Functionality of muscle protein in gelation mechanism of structured meat products. Japan agricultural research. 24: 131-140 (1990)

(2001년 6월 1일 접수)