

젤라틴의 동적 레올로지 특성

최윤희 · 임승택¹ · 유병승*

동국대학교 식품공학과, ¹고려대학교 생명공학원

Dynamic Rheological Properties of Gelatin

Yun-Hee Choi, Seung-Taik Lim¹ and Byoungseung Yoo*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

¹Graduate School of Biotechnology, Korea University

Dynamic rheological properties of gelatin at different concentrations (0, 0.9, 2.0, 3.0, 4.1, and 4.9%) were investigated through small -deformation oscillatory measurements during cooling and aging. Magnitudes of storage (G') and loss moduli (G'') measured at 5°C increased with increases in frequency (ω) and gelatin concentration. Over the cooling temperature range of -5 ~ 10°C, G' values increased inversely with temperature. Magnitude of G' increased sharply during cooling (from 60 to 5°C) and increased with increase in gelatin concentration. G' value as a function of aging time (10 h) at 5°C increased rapidly at initial stage and reach a pseudoplateau region at long aging period. Increasing the gelatin concentration resulted in a significant increase in pseudoplateau values. After 10 h of aging, G' was almost independent of ω , indicating that cross-linking density increased with time and a rubber network was formed. The rate constant (K) for apparent structure development in gelation as described by apparent first-order kinetics was found to increase proportionally to the gelatin concentration with a high correlation coefficient ($R = 0.96$).

Key words: gelatin, gel, rheology, storage modulus, kinetics

서 론

젤라틴은 동물의 뼈, 연골, 가죽 등의 결합조직의 주요 단백질 성분인 콜라겐(collagen)으로부터 얻어지는 유도단백질로서 주로 식품의 주요 단백질 젤화제(gelling agent)로 사용되고 있다^(1,2). 식품가공에서 젤화제, 점증제(thickening agent) 또는 안정제(stabilising agent)로 사용될 수 있는 물질의 대부분은 다당류에 속하는 친수성 검물질(hydrophilic gum substance)인데 반해서 젤라틴은 tryptophan과 cystine을 제외한 필수아미노산을 모두 함유하고 있어 영양적 가치가 높다^(3,4). 따라서 젤라틴은 젤화제 이외에도 최근에는 건강식품으로까지 그 이용이 확대되고 있다. 또한 젤라틴은 다른 단백질과 달리 넓은 범위의 농도에서 젤을 형성하여 부드러운 젤리(jelly)로부터 단단한 젤 과자류(confectionary)에 이르는 다양한 제품을 만들 수 있는 특징을 가지고 있다.

젤라틴은 비교적 낮은 온도와 농도에서도 점성을 부여하

며⁽⁵⁾, 냉각될 때 젤라틴 용액은 선명하고 탄력성 있는 열가역적 젤(thermoreversible gel)을 형성하기 시작한다⁽⁶⁾. 이러한 과정을 젤라틴의 젤화(gelation)라 한다. 그러나 대부분의 단백질은 냉각과정에서 젤화되는 젤라틴과는 달리 온도가 증가됨에 따라 젤이 형성된다. 젤라틴의 젤형성 과정을 살펴보면 가열 용액내에서 불규칙한 coil 형태로 용해되어 있는 젤라틴은 냉각됨에 따라서 3중 나선(triple helix)구조로 되돌아 가려는 3개의 polypeptide 사슬로부터 형성된 작은 영역들이 가교결합(cross-linking)을 통해 접합지역(junction zone or cross-linking site)을 형성하게 되고, 최종적으로 3차원의 network을 형성하게 된다^(1,7). 이를 접합지역은 젤라틴 사슬(chain)간의 수소결합에 의해 안정화되지만 젤라틴 젤을 용해시키는 온도(35-40°C)에서는 쉽게 분열된다. 일반적으로 젤라틴의 젤화는 온도, pH, 회분함량, 제조방법, 그리고 농도에 따라서 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다⁽⁸⁾.

그동안 젤라틴의 젤화에 미치는 영향에 대해 많은 연구가 수행되어 왔으나 젤라틴 젤화과정은 kinetic과 thermodynamic 요소를 모두 가지고 있기 때문에 아직도 정확한 메커니즘을 밝혀내지 못하고 있다. 따라서 이에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다. 최근 젤라틴에 관한 대부분의 레올로지 분야의 연구는 젤라틴 젤에서의 물리적 상호결합 진행과정에 대해 중점적으로 진행되고 있으며, 특히 젤라틴이 젤화

*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

되는 동안에 상호결합에 의한 연속적인 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity)의 변화는 구조 파괴가 거의 없는 선형 점탄성 범위에서 진동(oscillation)에 의해 측정된다. 따라서 본 연구에서는 작은 변형률에서 동적 전단진동(dynamic shear oscillation) 측정방법을 이용하여 다양한 농도에서의 젤라틴의 젤 형성 과정과 aging 시간에 따른 레올로지 특성변화를 분석하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 젤라틴(수분함량 15%, Bloom 150)은 (주)삼미로부터 제공받아 실험에 사용하였다.

젤라틴 용액의 제조

여러 농도(0.9, 2.0, 3.0, 4.1, 4.9%)의 젤라틴 용액은 상온에서 중류수에 일정 량의 젤라틴을 첨가하고 2시간 동안 교반하여 제조하였다. 이들 용액은 0.1 M NaOH를 이용하여 pH를 7.0으로 보정한 이후 water bath에서 교반하면서 60°C로 30분간 가열하고, 즉시 rheometer로 옮겨져서 젤라틴 용액의 레올로지 특성이 측정되었다.

동적 점탄성 측정

젤라틴 용액의 동적 점탄성 측정(dynamic viscoelasticity)은 60°C 젤라틴 용액을 5°C로 설정된 TA Rheometer(AR 1000, TA Instruments Inc., USA)의 plate-plate system(직경: 4 cm, gap: 500 μm)을 사용하여 3% 변형률과 1 Hz에서 수행하였다. 젤라틴 용액의 저장탄성률(storage modulus, G')과 손실탄성률(loss modulus, G'')은 0.1-10 Hz 범위내에서 frequency sweep에 의하여 측정하였다.

온도에 따른 동적점탄성의 변화는 60°C 젤라틴 용액을 일정온도(-5, 0, 5, 10°C)로 설정된 Rheometer에서 측정되었으며, 또한 냉각속도가 젤 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 60°C의 젤라틴 용액을 각기 다른 속도(0.5, 1.0, 2.0°C/min)로 5°C까지 냉각하면서 G의 변화를 측정하였다.

Aging하는 동안의 G'의 변화는 젤라틴 용액을 5°C에서 10시간 동안 유지하면서 측정되었으며, aging이 끝난 직후 frequency sweep에 의하여 G', G'', η*를 측정되었다. 냉각 및 aging하는 동안 측정시료의 수분 증발을 방지하기 위해 paraffin oil이 geometry주변에 얇게 도포되었다. 이들 젤라틴 용액의 동적 점탄성측정 데이터는 TA Rheometer Data Analysis Software(version VI.1.76)에 의해 분석되었다.

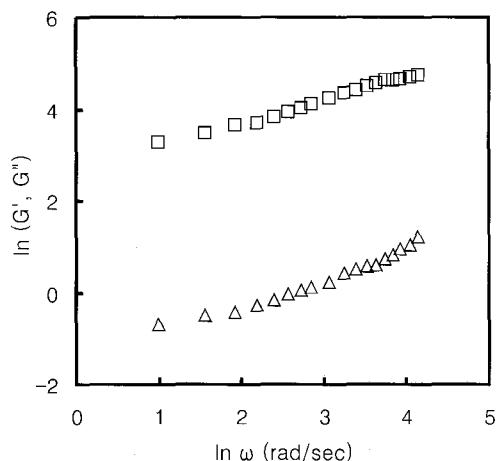


Fig. 1. Plot of $\ln \omega$ vs. $\ln G'$ (□), $\ln G''$ (△) for 2% gelatin at 5°C.

결과 및 고찰

젤라틴 용액의 동적 점탄성 특성

Fig. 1은 젤라틴의 주파수(ω)에 따른 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')의 변화를 나타낸 것이다. G' 과 G'' 은 주파수범위내에서 ω 가 증가함에 따라 증가하였으며, G' 의 수치가 G'' 수치보다 훨씬 높게 나타났다. 또한 $\ln(G', G'')$ 과 $\ln \omega$ 에 대한 관계는 선형회귀에 적용될 수 있으며 아래식 (1)과 (2)로부터 G' 과 G'' 의 절편(K' , K''), 기울기(n' , n'') 및 결정계수(R^2)가 얻어질 수 있다.

$$G' = K'(\omega)n' \quad (1)$$

$$G'' = K''(\omega)n'' \quad (2)$$

0.9%를 제외한 모든 농도에서의 젤라틴의 G' 은 G'' 보다 매우 높은 값을 나타냈으며, 기울기(n' , $n'' = 0.1-0.5$)는 매우 낮은 수치를 보여주었다(Table 1). 따라서 젤라틴은 G' 과 G'' 이 ω 의존성이 없는 true 젤과 같은 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 G' 에 비해 G'' 이 매우 낮을 경우에는 G'' 의 중요성이 적어지며, 또한 본 실험에서 측정된 G'' 은 낮은 결정계수($R^2 = 0.63-0.79$)를 보여주고 있어 G' 에 비해 매우 불안정한 수치를 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 결정계수($R^2 = 0.91-0.97$)를 나타내는 G' 의 측정치로부터 젤라틴의 레올로지 특성이 분석되었다.

젤라틴 농도 증가에 따라 $K'(G'$ 에 대한 절편)수치가 증가하고 있어 농도가 증가함에 따라 젤라틴의 탄성적 특성이 증

Table 1. Slopes (n' , n'') and intercepts (K' , K'') of $\ln(G', G'')$ versus \ln frequency (rad/sec) data of gelatin gels with different concentrations at 5°C

Gelatin Con. (%)	G'			G''		
	n'	K'	R^2	n''	K''	R^2
0.9	1.37	0.01	0.91	1.29	0.01	0.68
2.0	0.36	10.15	0.94	0.49	0.27	0.68
3.0	0.18	165.87	0.94	0.48	0.58	0.79
4.1	0.12	574.67	0.97	0.17	4.19	0.69
4.9	0.11	1022.49	0.96	0.15	8.12	0.63

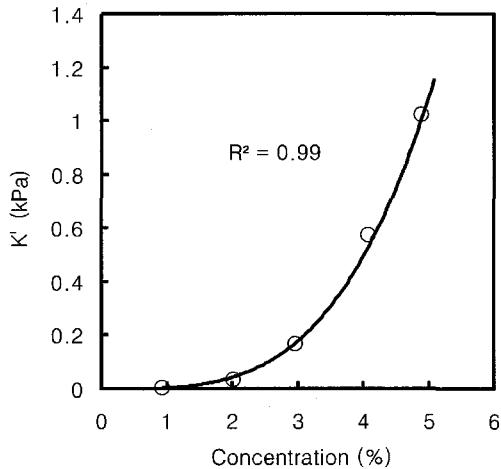


Fig. 2. Intercept (K' , kPa) of $\ln G'$ versus gelatin concentration at 5°C.

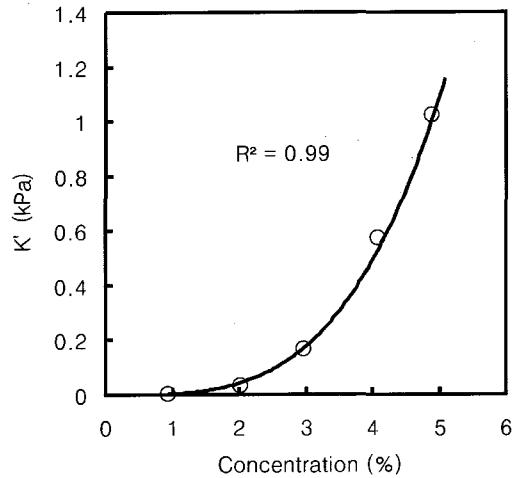


Fig. 4. Changes in G' during cooling from 60 to 5°C at 1.0°C/min for gelatin as a function of gelatin concentration: 1% (○), 2% (□), 3% (●), 4% (△) and 5% (■).

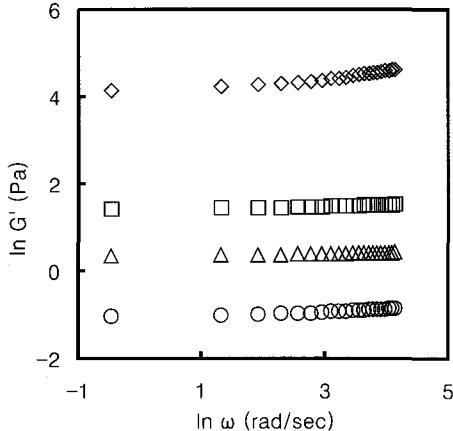


Fig. 3. Plot of $\ln \omega$ versus $\ln G'$ for 2% gelatin at different temperatures: -5°C (○), 0°C (△), 5°C (□) and 10°C (◇).

가함을 보여주고 있다. 초기의 많은 연구결과에서 젤라틴의 G' 은 젤라틴 농도의 제곱과 비례하고 있음이 밝혀졌다⁽⁹⁾. 그러나 이는 저농도(<2.3%)보다는 20~25% 이상의 높은 농도에서 잘 적용되는 것으로 나타났으며, 최근에 Ziegler and Rizvi⁽¹⁰⁾와 te Nijenhuis⁽¹¹⁾는 1% 이상의 농도에서 G' 와 농도의 관계는 2차 방정식의 관계가 존재한다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 젤라틴 농도범위에서 농도와 K' 와의 2차 방정식 관계를 살펴본 결과 매우 높은 결정계수 ($R^2=0.99$)를 나타냄으로써 K' 수치는 젤라틴의 농도에 크게 의존함을 알 수 있었다(Fig. 2).

온도가 젤라틴의 레을로지 특성에 미치는 영향은 2% 젤라틴 용액을 사용하여 여러 온도 범위(-5, 0, 5, 10°C)에서 동적 접탄성을 관찰하였다. 각 온도별로 측정된 K' 값은 -5°C (59.5Pa) > 0°C(4.09Pa) > 5°C(1.41Pa) > 10°C(0.35Pa)의 순으로 가장 낮은 온도인 -5°C에서 K' 이 가장 높았으며 10°C에서는 가장 낮은 수치를 나타냈다(Fig. 3). G' 의 K' 이 작다는 것은 탄성에 영향을 주는 요소의 값이 작음을 의미하는 것이고, 이는 아마도 온도가 증가 함에 따라 접합지역(junction zone) 형성에 참여하는 가교결합들이 해리되어 접합지역의 농도가 낮아지기 때문인 것으로 생각된다⁽⁶⁾. 또한 Eagland 등⁽¹²⁾은 온

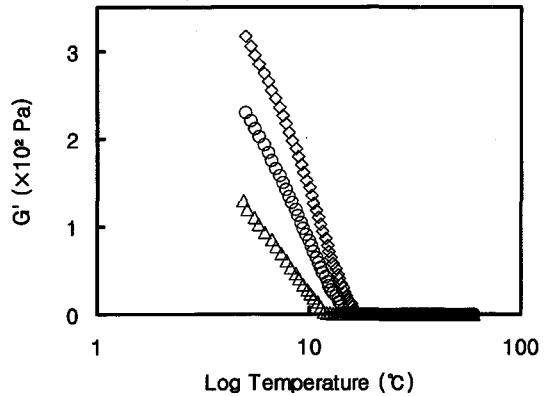


Fig. 5. Changes in G' during cooling from 60 to 5°C for 2% gelatin as a function of cooling rate: 0.5°C/min (◇), 1.0°C/min (○) and 2.0°C/min (△).

도가 낮을수록 가교결합들에 의해서 형성된 접합지역의 구조가 보다 안정적 구조를 형성한다고 보고 하였다.

냉각 과정에서의 G' 의 변화

Fig. 4는 일정 냉각속도(1.0°C/min)에서 온도가 60°C에서 5°C로 감소하면서 나타나는 젤라틴 용액의 겔화 과정을 보여주고 있다. 탄성적 성질을 나타내는 G' 은 온도가 낮아짐에 따라 급격하게 증가하는 경향을 나타냈으며, 5°C에서 최대 수치를 나타냈다. 냉각과정에서 G' 의 급격한 증가는 젤라틴 사슬(chain)이 coil 형태에서 나선구조로 전환되어 3중 나선구조가 형성되기 시작하고 있음을 의미하며, 따라서 젤라틴 용액이 겔화가 진행되고 있음을 나타낸다⁽¹³⁾. 젤라틴의 용액은 농도가 증가함에 따라 G' 이 증가하며 높은 농도에서 보다 급격하게 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 5°C에서 여러 농도의 젤라틴의 최대 G' 값은 4.9%(2399Pa) > 4.1%(1744Pa) > 3.0%(1159Pa) > 2.0%(519.3Pa) > 0.9%(3.15Pa) 순으로 높게 나타났다(Fig. 4). 따라서 냉각과정에서의 젤라틴의 G' 은 농도에 의해 크게 영향을 받으며, 젤라틴은 농도가 증가할수록 겔화과정에서 보다 강한 탄성적 특성을 나타낼 수 있

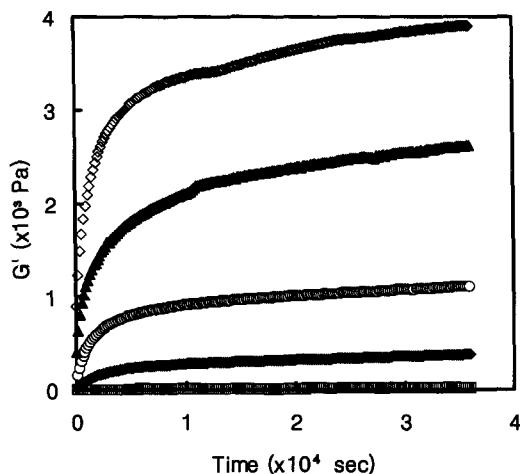


Fig. 6. Changes in G' during aging at 5°C for 10hr for gelatin as a function of concentration: 1% (\square), 2% (\blacklozenge), 3% (\circ), 4% (\blacktriangle) and 5% (\diamond).

다. 일정 농도(2.0%)에서 냉각속도($0.5, 1.0, 2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$)에 따른 젤라틴 용액의 G' 의 변화는 가장 느린 속도로 냉각된 젤라틴 용액이 가장 먼저 젤화되었으며 가장 높은 G' 값을 보여주었다(Fig. 5). 이는 젤라틴을 빠르게 저온으로 냉각하는 경우 길이가 짧은 3중 나선구조의 영역이 많이 생성되어서 약한 “fine network”을 가진 젤을 형성한 반면에 냉각 속도가 느린 경우는 순차적인 가교결합으로 젤라틴이 “coarse network”的 젤을 형성하여 젤라틴젤이 더욱 단단해지기 때문이다⁽⁹⁾.

Aging 과정에서의 G' 의 변화

일정 온도(5°C)에서 10시간 aging하는 과정에서의 젤라틴 젤의 G' 의 변화가 여러 농도범위에서 측정되었다(Fig. 6). 이들 시간 의존성 curve로부터 G' 은 낮은 온도에서 초기 몇 시간 내에 급속히 증가하고, 이후 증가 속도가 감소하면서 aging 말기에는 거의 유사안정기(pseudoplateau)에 이르게 된다. Aging 과정에서의 G' 의 증가는 젤라틴의 3중 나선구조가 3차 network에서의 접합(junction)에 중요한 역할을 하기 때문에 나선구조의 양과 깊은 상관관계가 있다⁽¹³⁾. Aging하는 동안의 초기 급속한 G' 의 증가는 나선구조의 양이 증가하면서 새로운 접합지역이 빠르게 형성되어 3차 network를 형성하기 때문이며, 유사안정기의 G' 은 새로운 접합지역이 서서히 진행되거나, 혹은 이미 존재하는 접합지역의 크기가 증가하고 있기 때문인 것으로 추정되고 있다^(1,6).

G' 이 구조형성(structure development)의 정도와 선형적인 관계가 존재한다면 aging하는 동안 젤화에 따른 G' 의 변화는 일정 온도에서 대부분의 생체고분자(biopolymer)의 젤화과정에서 사용되는 first-order kinetics에 의해 설명될 수 있다. 특히 완전히 구조가 형성되지 않은 부분에 대한 겉보기(apparent) 구조형성 속도는 시간의 함수로서 지속적으로 약간씩 증가하는 G' 으로부터 평가될 수 있다⁽¹⁴⁾. 즉, 젤라틴 젤의 구조형성 과정에 대한 겉보기 first-order kinetics로부터 겉보기 구조형성 속도상수(K)가 아래 식(식 3)에 의해 결정될 수 있다.

Table 2. The rate constant (K) of gelation at different concentrations of gelatin

Concentration (%)	G'_f (Pa)	$K (\times 10^{-4} \text{ sec}^{-1})$	R
0.9	20.7	0.985	0.95
2.0	374.8	0.998	0.94
3.0	1107	1.054	0.95
4.1	2616	1.147	0.95
4.9	3901	1.234	0.94

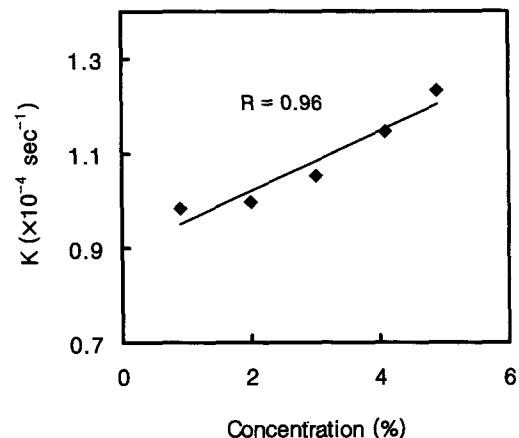


Fig. 7. Effect of concentration on rate constant (K) of gelation for gelatin gels.

$$\ln \frac{G'_f - G'_t}{G'_f - G'_0} = Kt \quad (3)$$

여기서 G'_f 은 10시간 aging에서의 G' 값(유사안정기에서의 G' 값), G'_t 은 aging 시간(t)에 따른 G' 값, G'_0 은 0시간에서의 G' 값, $K(\text{sec}^{-1})$ 는 젤화에 대한 겉보기 구조형성 속도상수(the apparent structure development rate constant of gelation)를 나타낸다.

Table 2는 10시간 aging 과정에서 얻어진 G'_f 과 위의 식(식 3)으로부터 계산되어진 K 값을 나타내고 있다. 젤라틴의 농도가 증가함에 따라 K 값은 증가하였으며, 농도와 K 값과의 관계는 좋은 상관관계를 보여주었다(Fig. 7). 이는 생체고분자에서 aging하는 동안의 G' 이 시간과 농도에 의존하며⁽¹⁵⁾, 젤라틴이 3중 나선구조를 형성하는 속도는 온도가 감소하고 농도가 증가함에 따라서 증가한다는 연구결과⁽¹¹⁾와 일치한다. 따라서 냉장저장하는 동안에 젤라틴의 G' 의 변화는 농도에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

Fig. 8은 농도를 달리한 젤라틴의 aging직전과 10시간 aging 후에 시행된 frequency sweep을 나타낸 것이다. 젤라틴의 농도가 증가함에 따라 높은 G' 을 나타냈으며, 특히 10시간 aging 후 G' 은 증가되는 주파수에 대해서 독립적인 것으로 나타났다. 또한 10시간 aging한 후의 G' 은 aging하기 직전의 G' 에 비해 높은 수치를 나타냈다(Fig. 8). 따라서 10시간 aging된 젤라틴 젤은 aging하는 동안에 탄성이 점점 강해지고 10시간 후에는 가교결합의 밀도가 증가하여 강한 탄성을 가진 고

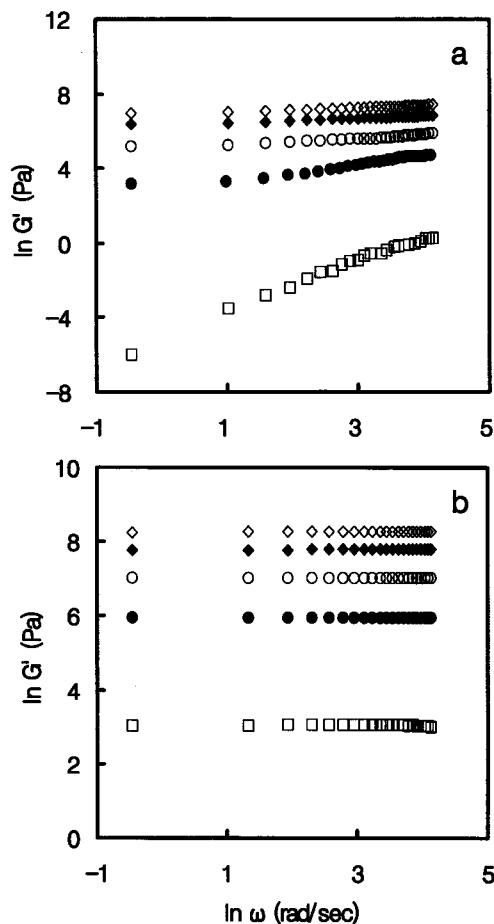


Fig. 8. Plot of $\ln G'$ vs. $\ln \omega$ for gelatin with different concentrations at 5°C(a) and after holding at 5°C for 10 h (b): 1% (□), 2% (◆), 3% (○), 4% (▲) and 5% (◇).

무질 망상구조(rubber network)를 형성하였음을 알 수 있었다⁽⁶⁾.

요 약

본 연구는 동적 전단진동(dynamic shear oscillation) 측정방법을 이용하여 농도가 젤라틴의 동적 레을로지 특성에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다. 5°C에서의 젤라틴의 저장 탄성률(storage modulus, G')과 손실 탄성률(loss modulus, G'')은 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 0.9%를 제외한 모든 농도(2.0-4.9%)에서 젤라틴의 G' 은 G'' 보다 매우 높은 값을 나타냈으며, G' 과 G'' 이 ω 의존성이 없는 true 젤과 같은 거동을 나타냈다. 젤라틴의 농도와 $K'(G')$ 에 대한 젤편(ω)의 관계에서는 높은 결정계수($R^2 = 0.99$)를 보여주면서 좋은 상관관계를 나타냈다. 여러 온도범위(-5, 0, 5, 10°C)에서 각 온도별로 측정된 K' 값은 $-5^\circ\text{C}(59.5\text{Pa}) > 0^\circ\text{C}(4.09\text{Pa}) > 5^\circ\text{C}(1.41\text{Pa}) > 10^\circ\text{C}(0.35\text{Pa})$ 의 순으로 가장 낮은 온도에서 K' 값이 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 냉각과정에서 최종 냉각온도인 5°C 에서 측정된 젤라틴의 최대 G' 수치는 $4.9\%(2399\text{Pa}) > 4.1\%(1744\text{Pa}) > 3.0\%(1159\text{Pa}) > 2.0\%(519.3\text{Pa}) > 0.9\%(3.15\text{Pa})$ 의 순으로 높은 농도에서 높게 나타났다. Aging 10시간 동안 젤라틴 젤의 구조형성은 겉보기 first-order kin-

ics로부터 겉보기 구조형성 속도상수(K)를 결정함으로써 파악될 수 있다. 젤라틴의 농도가 증가함에 따라 K 값은 증가하였으며, 농도와 K 값과의 관계는 높은 결정계수(R^2)를 나타내면서 좋은 상관관계를 보여주었다(Fig. 7). 10시간 aging 후 G' 은 주파수(ω) 의존성이 없이 독립적인 것으로 나타났다. 따라서 이들 젤라틴 젤은 aging하는 동안에 탄성이 점점 강해지고 10시간 후에는 가교결합의 밀도가 증가하여 강한 탄성을 가진 고무질 망상구조(rubber network)를 형성했음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2000-000-00189-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Ledward, D.A. Gelatin, pp. 67-86. In: Handbook of Hydrocolloid. Phillips, P.O. and Williams, P.A. (eds.). CRC Press, USA (2000)
- Clark, A. H. and Ross-Murphy, S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polymer Sci.* 83: 57-192 (1987)
- Yoshimura, K., Terashima, M., Hozan, D., Ebato, T., Nomura, Y., Ishii, Y. and Shirai, K. Physical properties of shark gelatin compared with pig gelatin. *J. Agric. Food Chem.* 48: 2023-2027 (2000)
- Poppe, J. Gelatin, pp. 144-1681. In: Thickening and Gelling Agents for Food. Imeson, A. (ed.). Blackie Academic and Professional, UK (1997)
- Oakenfull, D., Pearce, J. and Burley, W. Protein gelation, pp. 111-142. In: Food Proteins and Their Applications. Damodaran, S. and Paraf, A. (eds.). Marcel Dekker, USA (1997)
- Normand, V., Muller, S., Ravey, J.-C. and Parker, A. Gelation kinetics of gelation: a master curve and network modeling. *Macromolecules* 33: 1063-1071 (2000)
- Gilsenan, P. M. and Ross-Murphy, S. B. Rheological characterisation of gelatins from mammalian and marine sources. *Food Hydrocolloids* 14: 191-195 (2000)
- Wu, J., Chiu, S.-C., Rearce, E. M., and Kwei, T. K. Effects of phenolic compounds on gelation behavior of gelatin gels. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 39: 224-231 (2000)
- Ziegler, G. R. and Foegeding, E. A. The gelatin of proteins. *Adv. Food Nutr. Res.* 34: 203-298 (1990)
- Ziegler, G. R., and Rizvi, S. S. H. Predicting the dynamic elastic modulus of mixed gelatin-egg white gels. *J. Food Sci.* 54: 430-436 (1989)
- te Nijenhuis, K. Investigation into the ageing process in gels of gelatin/water systems by the measurement of their dynamic moduli. Part I-Phenomenology. *Colloid Polym. Sci.* 259: 522-535 (1981)
- Eagland, D., Pilling, G., and Wheeler, R. G. Studies of the collagen fold formation and gelation in solutions of a monodisperse α gelatin. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57: 181-200 (1974)
- Djabourov, M., Maquet, J., Theveneau, H., Leblond, J. and Papon, P. Kinetics of gelation of aqueous gelatin solutions. *Brit. Polym. J.* 17: 169-173 (1985)
- Grosso, C.R.F. and Rao, M.A. Dynamic rheology of structure development in low-methoxyl pectin+Ca²⁺+sugar gels. *Food Hydrocolloids* 12: 357-363.14 (1998)
- 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)