

Calcium Alginate Hydrogel 모조어란의 품질 안정성에 대한 Xanthan Gum 처리의 영향

정충은[†] · 조은희^{†*} · 김선봉 · 조승목*

부경대학교 식품공학과/식품연구소, ¹국립수산물품질관리원

Effects of Xanthan Gum Treatment on the Quality and Stability of Imitation Fish Roe Based on Calcium Alginate Hydrogels

Chungeun Jeong[†], Eun-Hee Jo^{†*}, Seon-Bong Kim and Suengmok Cho*

Department of Food Science and Technology/Institute of Food Science, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

¹National Fishery Products Quality Management Services, Busan 49111, Korea

Imitation fish roe (IFR) based on calcium alginate hydrogels (CAG) can be heat treated for sterilization and salted to prolong the shelf life. However, these processes change the physical properties of IFR, and it is necessary to minimize these changes. In this study, we investigated the effects of xanthan gum (XG) treatment on the quality and stability of IFR. Both non-XG and XG-treated IFRs were treated with boiling water (95°C), sodium chloride (0.5-2.0%, w/v), and autoclaving. The non-XG treated IFR shrunk slightly after the boiling water and autoclaving processes. By comparison, shrinkage of the XG-treated IFR after autoclaving was significantly reduced. The sphericity of the non-XG treated IFR was reduced by the boiling water, sodium chloride, and autoclaving treatment. However, the sphericity of the XG-treated IFR was maintained by 90% or more, preserving the IFR shape at a level visually recognized as spherical. In addition, unlike the non-XG treated IFR, the XG-treated IFR showed high rupture strength even after the salt and heat treatments. Our findings provide useful information for the industrialization of IFR based on CAG with heat and salt treatments.

Keywords: Imitated fish roes, Calcium alginate hydrogels, Quality stability, Xanthan gum, Physical properties

서론

Alginate는 갈조류 유래 고분자 다당류로써 우수한 겔(gel) 형성능, 생체 적합성 및 안전성과 같은 장점을 가지고 있어 캡슐화를 위한 재료로 광범위하게 이용되어 왔다(Chai et al., 2004). 이러한 alginate는 β -D-mannuronic acid (M)와 α -L-guluronic acid (G)가 β -1,4 또는 α -1,4 글리코시드 결합을 통해 연결된 선형 공중합체의 구조를 가지고 있다. Alginate의 G 잔기는 calcium과 같은 다가 양이온과 강하게 결합하여 egg-box 형태의 3차원 구조를 이루는데 이로 인해 calcium alginate gel (CAG)을 형성하게 된다(Hoad et al., 2011).

CAG은 비드(bead) 또는 캡슐(capsule) 형태로 여러 물질들의 캡슐화에 이용된다. 캡슐화 기술은 활성화합물의 고정화, 안정

화 및 방출을 제어하는데 널리 사용되어 왔다(Lee et al., 2013). 또한, CAG은 구형의 겔 형성이 가능하여 모조어란 개발에도 적용되었다. 예를 들어, Ji et al. (2007a)은 CAG 비드를 적용한 캐비어 모조어란을 제조하였으며, Jo et al. (2014) 및 Ha et al. (2016)은 CAG 비드를 이용한 날치알 모조어란 개발에 대해 보고하였다. 또한, 광범위한 겔화 온도에서 CAG 비드의 물리적 특성 변화에 대한 연구도 보고되었으며(Jeong et al., 2020), Yun et al. (2015)은 내부에 어유를 함유하는 CAG 캡슐을 제조하여 캡슐의 성질 및 산화안정성에 대해 보고하였다.

CAG를 이용한 다양한 모조어란의 제조 및 개발에 대한 연구는 그 동안 활발하게 이루어져 왔으나 모조어란의 상용화를 위해 필수적인 저장유통시 품질 안정성에 대한 연구는 드문 실정이다. CAG 모조어란도 일반적인 가공식품과 마찬가지로 살

*Corresponding author: Tel: +82. 51. 629. 5833 Fax: +82. 51. 629. 5824

E-mail address: scho@pknu.ac.kr [†]Contributed equally.



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

<https://doi.org/10.5657/KFAS.2020.0583>

Korean J Fish Aquat Sci 53(4), 583-587, August 2020

Received 8 June 2020; Revised 6 July 2020; Accepted 19 July 2020

저자 직위: 정충은(대학원생), 조은희(연구원), 김선봉(교수), 조승목(교수)

균을 위한 가열처리 및 저장을 위한 가염 처리가 요구될 수 있다. 하지만, CAG은 이러한 처리들에 의해 물리적 특성이 쉽게 변하는 특징을 가지고 있다(Jo et al., 2014). 특히, Kim et al. (2019)은 열처리에 의해 CAG 비드의 파열강도, 크기 및 구형도가 변한다는 것을 여러 온도조건에서 조사하여 보고하였다. 따라서, 이러한 물리적 특성 변화를 억제하는 것이 모조어란의 산업화를 위해서는 필수불가결하다.

본 연구에서는 CAG 모조어란의 품질 안정성을 높이기 위하여 xanthan gum (XG)을 적용하였다. XG는 alginate와 분자간 수소결합을 형성하며 결합 매트릭스의 비틀림을 높인다는 보고(Pongjanyakul and Puttipipatkachorn, 2007)가 있어 가열 등 다양한 처리시 CAG 모조어란의 품질 안정성에 기여할 수 있을 것으로 판단되었다. 따라서, 본 연구에서는 XG 처리가 열탕, 염 및 고압살균 처리에 의해 쉽게 변하는 모조어란의 물리적 특성에 끼치는 영향을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

Calcium alginate gel (CAG) 제조를 위해 sodium alginate 및 calcium chloride를 Junsei Chemical Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 캡슐의 내부 물질로는 (주)CJ제일제당(Seoul, Korea)에서 구입한 대두유를 사용하였다. Xanthan gum (XG)은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였다. 이 외에 본 연구에 사용된 모든 시약 및 화학물질은 분석 등급이었다.

모조어란의 제조

Sodium alginate 용액(1.66%, w/v)과 대두유를 이중 노즐을 통해 calcium chloride 용액(1.86%, w/v)에 적하시켜 CAG 모조어란을 제조하였다(Fig. 1). 이때 sodium alginate 용액은 연동펌프(Micro tube pump MP-3N, Eyela, Tokyo, Japan)를 사용하여 외부 노즐(내부 직경 1 mm 및 길이 3 cm)을 통해 1.5 mL/sec의 속도로 calcium chloride 용액으로 적하시켰다. 대두유 또한 별도의 연동 펌프를 이용해 0.58 mL/sec의 속도로 내부 노즐(내부 직경 0.28 mm 및 길이 4.4 cm)에 흘려주었다. 동시에 반응조의 calcium chloride 용액은 280 rpm으로 교반하였으며 calcium chloride 용액 표면과 이중 노즐간의 거리는 17 cm으로 고정하였다. 겔(gel) 형성 반응은 3분 동안 이루어졌으며, 제조된 모조어란은 증류수로 세척한 후 실험에 사용하였다. 모든 모조어란은 20°C의 온도조건에서 제조되었다.

모조어란의 XG 처리

제조된 모조어란을 90°C의 XG 용액(1%, w/v)에 1분간 침지시킨 후, 25°C의 calcium chloride 용액(0.5%, w/v)에서 280 rpm의 속도로 교반시켜 안정화하였다. XG으로 처리된 모조어란은 증류수로 세척한 후 실험에 사용하였다.

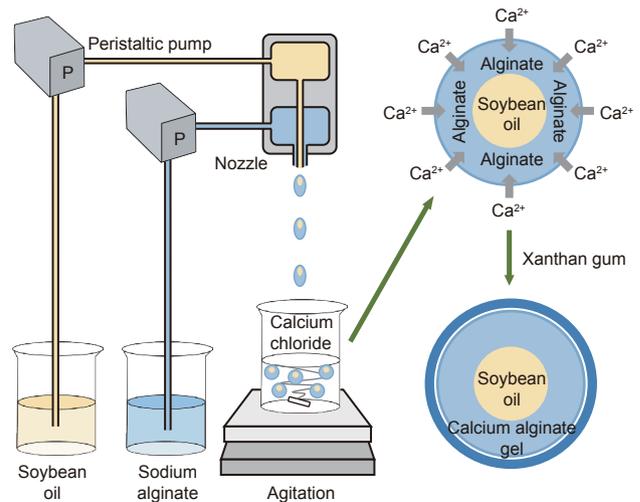


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of the imitated fish roes based on calcium alginate hydrogels (CAG).

열탕, 염 및 고압살균 처리

열탕 처리는 모조어란 및 XG 처리 모조어란을 95°C의 증류수에 각각 20, 40, 60 및 80분간 처리함으로써 수행되었다. 염 처리는 sodium chloride (0.5, 1, 1.5 및 2%, w/v) 수용액에 30분간 침지를 통해 이루어졌다. 고압살균 처리는 autoclave (DW-AC 920, D.W. Industries, Busan, Korea)를 이용하여 121°C (1.5 atm)에서 5, 10, 15 및 20분 동안 이루어졌다.

크기 및 구형도 측정

모조어란의 크기와 구형도는 광학현미경(15× magnifications, BX-50, Olympus, Tokyo, Japan)과 motic images plus 2.0 (Motic Group Co., Ltd., Xiamen, China) 프로그램을 이용해 측정하였다. 각각의 실험마다 무작위로 5개의 샘플을 선정하여 장경과 단경을 측정하였다. 장경과 단경의 평균을 모조어란의 크기 값으로 하였고, 구형도는 장경에 대한 단경의 백분율 값으로 하였다.

파열강도 측정

각 실험 조건에서 제조된 모조어란 5개를 무작위로 선정하여 5 mm 직경의 round-disk stainless steel plunger가 장착된 rheometer (CR-100D, Sun Scientific Co., Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 파열강도를 측정하였다.

통계 처리

모든 결과들은 P<0.05 수준에서 분산분석을 수행하였으며 Duncan's multiple range tests ($\alpha=0.05$)가 적용되었다. 데이터 분석은 SAS 소프트웨어 SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하였다.

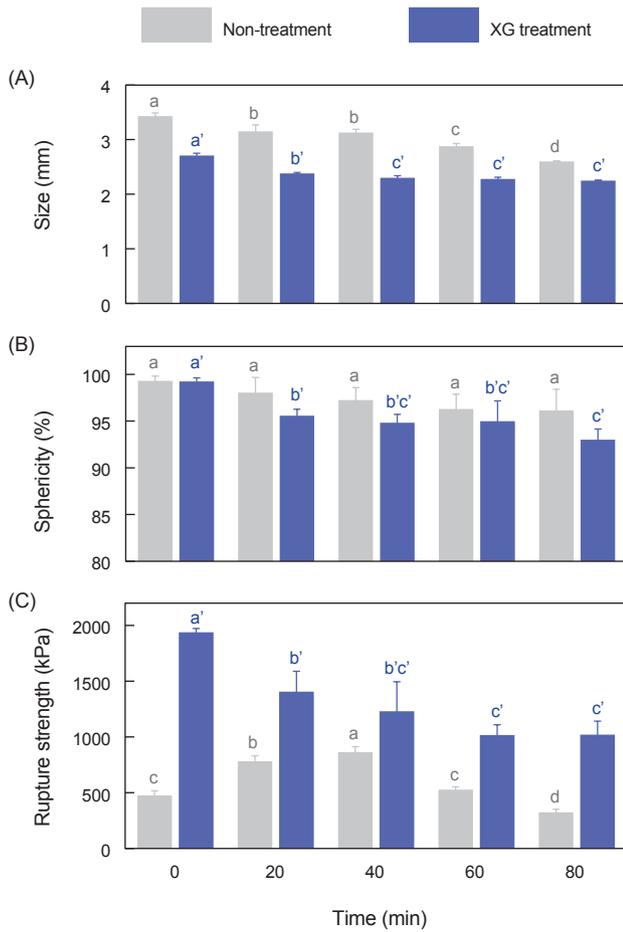


Fig. 2. Effects of xanthan gum (XG) treatment on size (A), sphericity (B) and rupture strength (C) of the imitated fish roes treated by boiling water at 95°C. The different letters mean significantly different ($P < 0.05$).

결과 및 고찰

열탕 처리에 따른 무처리 대조군과 XG 처리군의 물리적 특성 변화

열탕 처리는 식품의 가공 및 조리에 이용되는 가장 일반적인 공정으로 CAG의 물리적 특성에 영향을 미치게 된다(Kim et al., 2019). Fig. 2는 열탕 처리에 따른 무처리 대조군(non-treatment) 및 XG 처리군(XG treatment) 모조어란의 크기, 구형도 및 파열강도의 변화를 보여준다.

무처리 대조군의 크기는 처리 시간에 비례하여 감소하였으며, 80분간 열탕 처리시 3.43 mm (열탕 처리 전)에서 2.60 mm까지 약 25% 감소하였다(Fig. 2A). XG 처리군의 크기는 80분간 열탕 처리로 인해 2.71 mm에서 2.25 mm로 약 17% 감소하였다. 열탕 처리 전 무처리 대조군과 XG 처리군의 크기 차이는 XG 처리가 90°C에서 이루어졌기 때문이다. 무처리 대조군과 달리

XG 처리군은 40분 이상의 열탕 처리시 크기가 유의적으로 감소하지 않아 가혹한 가열 조건에서 외형의 변화가 최소화되었다. 열탕 처리에 의해 크기가 감소하는 것은 내부 수분의 손실에 의해 겔막의 수축 또는 변성되기 때문이다(Singh et al., 2014).

구형도는 열탕 처리시간에 따라 XG 처리군에서 감소하는 것으로 나타났다. 반면, 무처리 대조군의 경우 열탕 처리시간에 따라 유의적인 차이는 나타나지 않았으나 평균적으로 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2B). 하지만, XG 처리군 및 무처리 대조군 모두 80분의 열탕 처리시에도 육안으로 구형이라고 인식할 수 있는 수준인 90%의 이상의 높은 구형도를 유지하였다(Ji et al., 2007b).

무처리 대조군의 파열강도는 40분간 열탕 처리 시 476.32 kPa에서 862.99 kPa까지 약 81% 증가하였으며, 열탕 처리시간이 그 이상 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 2C). 파열강도가 열탕 처리 초반 증가하는 것은 수분 방출에 의한 겔 수축이 경도를 증가시켜 파열강도가 증가된 것으로 사료된다(Mousavi et al., 2019). 반면, 열탕 처리시간이 40분이 넘어가면서 파열강도가 점차 감소하는 것은 내부의 대두유가 열처리에 의해 외곽으로 이동했거나 겔 결합이 점차 파괴되었기 때문으로 판단된다. XG 처리군의 경우 XG 처리 공정에서 한번 가열 처리가 있었기 때문에 열탕 처리동안 파열강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 XG 처리 모조어란의 열탕 처리 전 파열강도는 1938.91 kPa로 무처리 대조군과 비교했을 때 현저히 높았으며, 80분간 가열 후에도 1019.90 kPa로 열탕 처리되지 않은 무처리 대조군(476.32 kPa)에 비해 유의적으로 높게 나타났다. 이러한 결과는 XG와 alginate간에 분자간 수소결합이 형성되고 결합 매트릭스의 비틀림이 증가한 것에 영향을 받은 것으로 판단된다(Pongjanyakul and Puttipipatkachorn, 2007). 따라서, 가열 처리 후에도 높은 겔강도의 유지가 필요한 모조어란의 경우 XG 처리가 효과적인 방법이 될 수 있을 것으로 사료된다.

염 처리에 따른 무처리 대조군과 XG 처리군의 물리적 특성 변화

식염(sodium chloride)은 식품의 조미시 필수적으로 첨가되며 또한 저장성을 증대하기 위한 목적으로 널리 이용되고 있다(Chirife and Favetto, 1992). 따라서, 모조어란 가공 및 조리시 발생할 수 있는 염 처리에 대해 XG 처리가 모조어란의 크기, 구형도 및 파열강도에 미치는 영향을 알아보았다. 염 처리에 의한 무처리 대조군 및 XG 처리군의 크기, 구형도 및 파열강도의 변화는 Fig. 3에 나타났다.

무처리 대조군 및 XG 처리군의 크기의 경우 염 처리(0.5-2%, w/w)에 따른 유의한 변화가 나타나지 않았다(Fig. 3A). 구형도는 염의 처리 농도가 높을수록 감소하는 경향을 보였으나 90% 이상의 안정된 구형도를 유지하였다(Fig. 3B). 무처리 대조군의 파열강도는 처리 전 476.32 kPa였지만 2% (w/v)의

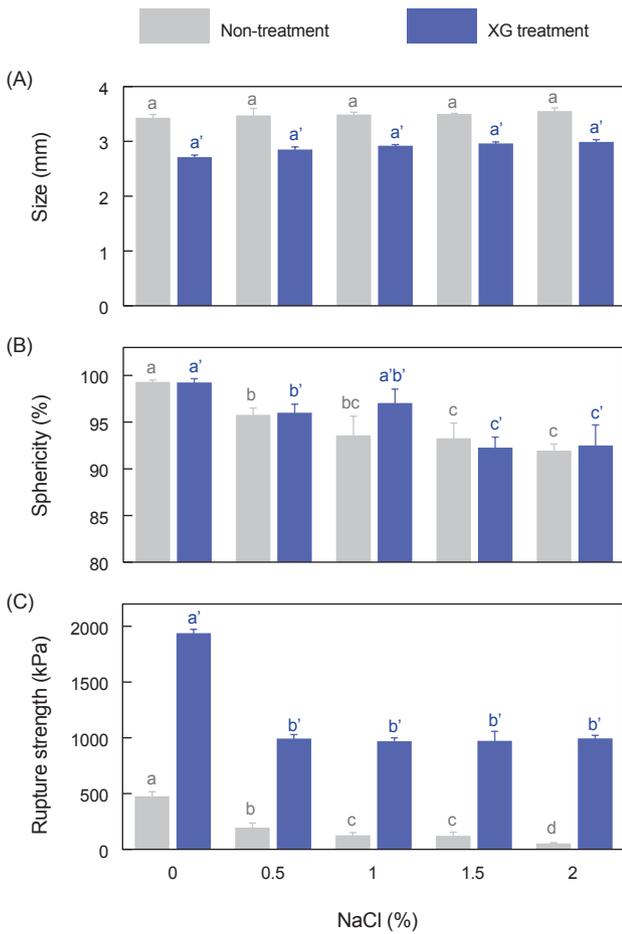


Fig. 3. Effects of xanthan gum (XG) treatment on size (A), sphericity (B) and rupture strength (C) of the imitated fish roes treated by sodium chloride solution for 30 min. The different letters mean significantly different ($P < 0.05$).

염으로 처리한 결과 53.24 kPa으로 약 89% 감소하였다(Fig. 3C). 염 처리에 의한 파열강도의 감소는 sodium 이온에 의해 겔의 calcium 이온이 유리되었기 때문이며, 일반적으로 sodium chloride의 농도가 증가하면 calcium 이온의 방출 속도가 빨라진다고 알려져 있다(Bajpai and Sharma, 2004). XG 처리군은 0.5% (w/v) 염 처리에 의해 파열강도가 약 49% 감소하였으나 그 이상의 농도에서는 유의적인 감소가 일어나지 않아 XG 처리에 의해 염에 대한 내성이 높아진 것을 알 수 있었다. 고농도의 sodium chloride 처리에도 불구하고 XG 처리군은 무처리 대조군에 비해 2배 이상 높은 파열강도를 나타냈다. 이러한 결과는 앞서 언급했던 것과 마찬가지로 XG와 alginate간의 강화된 결합에 의한 것으로 판단된다.

고압살균 처리에 따른 무처리 대조군과 XG 처리군의 물리적 특성 변화

일반적으로 고압살균 처리는 통조림 식품 또는 레토르트 식품

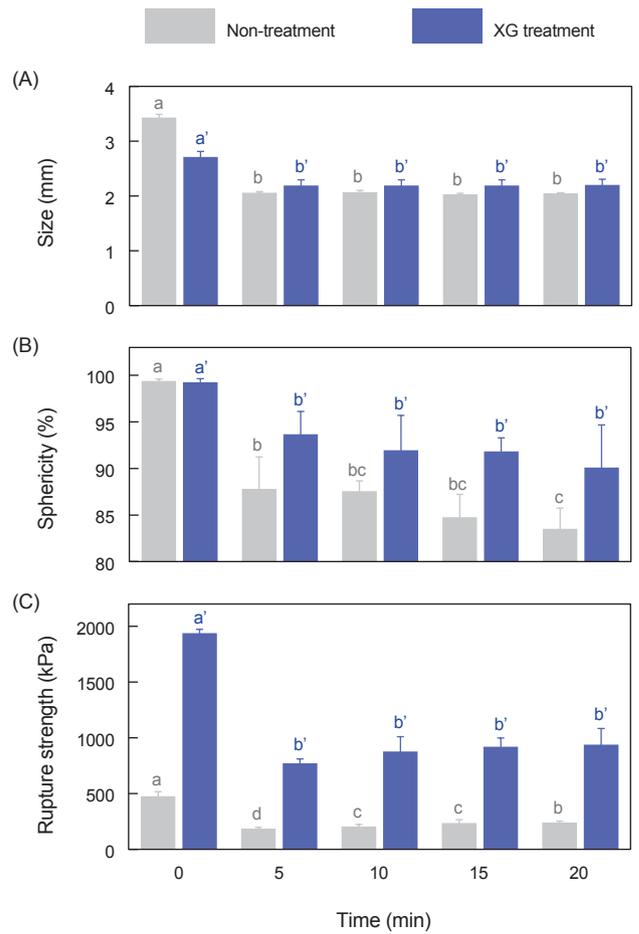


Fig. 4. Effects of xanthan gum (XG) treatment on size (A), sphericity (B) and rupture strength (C) of the imitated fish roes treated by autoclaving. The different letters mean significantly different ($P < 0.05$).

의 멸균을 위한 가열공정이다(Rattan and Ramaswamy, 2014). 고압살균 처리에 의한 무처리 대조군 및 XG 처리군의 크기, 구형도 및 파열강도 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 무처리 대조군의 크기는 5분간의 고압살균 처리에 의해 3.43 mm에서 2.05 mm까지 약 40% 감소했지만, 5분 이상의 고압살균 처리에서는 크기 변화가 더 이상 나타나지 않았다(Fig. 4A). 이러한 크기의 감소 경향은 겔 수축 및 변성에 의한 내부 수분의 방출이 5분의 고압살균 처리에 의해 마무리된 것으로 사료된다(Singh et al., 2014). 또한, XG 처리군에서도 무처리 대조군과 유사한 경향성이 나타났다. 고압살균 전 XG 처리군의 크기는 2.71 mm로 무처리 대조군에 비해 작았지만 고압살균 후에는 2.2 mm로 더 큰 크기를 유지하였으며 크기 감소율도 약 19% 정도로 비교적 적은 변화가 나타났다.

무처리 대조군의 구형도는 고압살균 처리 시간이 증가할 수록 지속적으로 감소하였으며 99.4%였던 구형도는 20분 처리

후 83.53%로 급격히 감소했다(Fig. 4B). 반면, XG 처리군의 경우 20분간 처리 후에도 90%보다 높은 구형도를 유지했다. 또한, 고압살균 시간이 5분이 넘어가면 XG 처리군의 구형도에 더 이상 유의미한 변화가 나타나지 않았다. 이는 XG 처리가 고압살균 처리 후의 구형도 변화를 현저히 감소시킴을 알 수 있다.

무처리 대조군 및 XG 처리군의 파열강도는 5분간의 고압살균에 의해 급격히 감소하였으며 고압살균 시간이 증가함에 따라 큰 변화가 더 이상 나타나지 않았다(Fig. 4C). 이러한 변화는 앞서 열탕 처리에서 나타난 것보다 더 크게 나타났다. 이는 가열온도가 120°C로 증가하면 alginate 겔의 분해가 빨라져 겔 강도가 급격하게 떨어진다는 과거의 연구와 일치된 경향을 보여 주었다(Ching et al., 2017). 특히, 고압살균 처리되지 않은 무처리 대조군의 파열강도가 476.32 kPa인 것과 비교해 20분간 고압살균 처리된 XG 처리군의 파열강도는 938.64 kPa으로 약 2배 정도 높게 나타났다.

연구 결과를 종합해보면, 식품의 가공 및 조리시 흔히 사용되는 열탕, 염 및 고압살균 처리가 무처리 대조군의 파열강도를 크게 감소시켜 모조어란에서 요구되는 물성을 유지하지 못하는 것으로 나타났다. 하지만, XG 처리군의 경우 열탕, 염 및 고압살균 처리 후에도 높은 파열강도를 유지할 수 있었다. 따라서, 본 연구 결과는 CAG를 이용한 모조어란 제품의 산업화에 있어서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 후속 연구로 장기간 저장시 XG 처리 모조어란의 품질 안정성에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2018년)에 의하여 연구되었음.

References

- Bajpai SK and Sharma S. 2004. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca²⁺ and Ba²⁺ ions. *React Funct Polym* 59, 129-140. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.01.002>.
- Chai Y, Mei LM, Wu GL, Lin DQ and Yao SJ. 2004. Gelation conditions and transport properties of hollow calcium alginate capsules. *Biotechnol Bioeng* 87, 228-233. <https://doi.org/10.1002/bit.20144>.
- Ching SH, Bansal N and Bhandari B. 2017. Alginate gel particles-A review of production techniques and physical properties. *Crit Rev Food Sci Nutr* 57, 1133-1152. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.965773>.
- Chirife J and Favetto GJ. 1992. Some physico-chemical basis of food preservation by combined methods. *Food Res Int* 25, 389-396. [https://doi.org/10.1016/0963-9969\(92\)90114-K](https://doi.org/10.1016/0963-9969(92)90114-K).
- Ha BB, Jo EH, Cho S and Kim SB. 2016. Production optimization of flying fish roe analogs using calcium alginate hydrogel beads. *Fish Aquat Sci* 19, 30. <https://doi.org/10.1186/s41240-016-0031-y>.
- Hoad C, Rayment P, Risse V, Cox E, Ciampi E, Prgent S, Marciani L, Butler M, Spiller R and Gowland P. 2011. Encapsulation of lipid by alginate beads reduces bio-accessibility: An in vivo ¹³C breath test and MRI study. *Food Hydrocoll* 25, 1190-1200. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.11.006>.
- Jeong C, Kim S, Lee C, Cho S and Kim SB. 2020. Changes in the physical properties of calcium alginate gel beads under a wide range of gelation temperature conditions. *Foods* 9, 180. <https://doi.org/10.3390/foods9020180>.
- Ji CI, Cho SM, Gu YS and Kim SB. 2007a. The processing optimization of caviar analogs encapsulated by calcium-alginate gel membranes. *Food Sci Biotechnol* 16, 557-564.
- Ji CI, Cho SM, Yun YS and Kim SB. 2007b. Optimization of physical conditions for caviar analog preparation using calcium-alginate gel capsules. *Korean J Fish Aquat Sci* 10, 103-112. <https://doi.org/10.5657/fas.2007.10.3.103>.
- Jo EH, Ha BB and Kim SB. 2014. Effects of heat, salt and hydrocolloid treatments on flying fish *Cypselurus ago* roe analogs prepared using calcium alginate hydrogels. *Korean J Fish Aquat Sci* 17, 203-207. <https://doi.org/10.5657/FAS.2014.0203>.
- Kim S, Jeong C, Cho S and Kim SB. 2019. Effects of thermal treatment on the physical properties of edible calcium alginate gel beads: Response surface methodological approach. *Foods* 8, 578. <https://doi.org/10.3390/foods8110578>.
- Lee BB, Ravindra P and Chan ES. 2013. Size and shape of calcium alginate beads produced by extrusion dripping. *Chem Eng Technol* 36, 1627-1642. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300230>.
- Mousavi SMR, Rafe A and Yeganehzad S. 2019. Textural, mechanical, and microstructural properties of restructured pimiento alginate-guar gels. *J Texture Stud* 50, 155-164. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12385>.
- Pongjanyakul T and Puttipipatkachorn S. 2007. Xanthan-alginate composite gel beads: molecular interaction and in vitro characterization. *Int J Pharm* 331, 61-71. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.09.011>.
- Rattan NS and Ramaswamy HS. 2014. Quality optimization of canned potatoes during rotary autoclaving. *J Food Qual* 37, 168-176. <https://doi.org/10.1111/jfq.12078>.
- Singh D, Tripathi A, Zo S, Singh D and Han SS. 2014. Synthesis of composite gelatin-hyaluronic acid-alginate porous scaffold and evaluation for in vitro stem cell growth and in vivo tissue integration. *Colloid Surface B* 116, 502-509. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.01.049>.
- Yun YS, Jang SJ, Kim HD and Kim SB. 2015. Properties and oxidation stability of fish oil capsules manufactured with calcium alginate gels. *Korean J Fish Aquat Sci* 48, 589-595. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2015.0589>.