

卵白겔의 熱安定성에 관한 研究

III. 化學變形에 의한 卵白겔의 熱安定性 變化

柳益鍾 · 金昌漢* · 韓鏞絃* · 宋啓源**

韓國食品開發研究院

(1990. 7. 26. 接受)

Studies on Heat Stability of Egg Albumen Gel

III. Changes of Heat Stability of Egg Albumen Gel by Chemical Modification

I. J. Yoo, C. H. Kim*, S. H. Han* and K. W. Song**

Korea Food Research Institute

(Received July 26, 1990)

SUMMARY

This study was undertaken to find out the changes of chemically modified egg albumen gel after heat treatment at 95°C for 30 minutes or at 120°C for 30 minutes.

Acetylation and succinylation increased the hardness of egg albumen gel, it was rather higher at high heat treatment(120°C, 30min.) than at low heat treatment(95°C, 30min.). The cohesiveness of egg albumen gel was improved remarkably by succinylation and maleylation at both low and high heat treatment. The lightness and yellowness of egg albumen gel were decreased by chemical modification. Initial heat denaturation temperature of egg albumen was increased by 11°C by acetylation, by 12.5°C by maleylation and by 14.5°C by succinylation.

(Key words : egg albumen, chemical modification, texture, color)

* 建國大學校 畜産大學 畜産加工學科 (Dept. of Livestock Technology, College of Animal Science, Kon-Kuk University).

** 서울大學校 農科大學 畜産科學 (Dept. of Animal Science, College of Agriculture, Seoul National University).

I. 緒 論

蛋白質의 機能성을 向上시키기 위한 方法으로는 化學的, 酵素的 및 物理的 變形 등의 方法이 있으며 (Franzen, 1981) 특히 현재 가장 보편적으로 이용되는 方法은 酵素的 變形이나 化學的 變形에 비해 소극적인 方法으로서 그 효과가 미약하다 (Brekke와 Eisele, 1984).

卵白蛋白質의 機能性 向上을 위하여 化學 變形을 시도한 경우로는 Ball 과 Wim (1982)이 卵白蛋白質에 acylation 을 하여 熱안정성과 起泡力을 다소 증진시킬 수 있었다고 한다. Montejano 등 (1984)도 卵白蛋白質을 oleic acid와 succinic anhydride로 化學變形한 결과 卵白蛋白質의 熱變性溫度를 올릴 수 있었으며 卵白겔의 硬도를 높일 수 있었다고 한다. Succinylation에 의해 Nakamura 등 (1978)은 熱變性溫度를 向上시킬 수 있었으며 Gossett 등 (1983)은 粘度的 變化가 있었다고 하였다. 그 밖에도 acylation에 의해 卵白의 機能性 變化를 시도한 研究는 다양하게 진행된 바 있으며 (Sato와 Nakamura, 1977; Palladino 등; 1981; King 등, 1981; Ma와 Holme, 1982; Gossett와 Baker, 1983; Grunden 등, 1974; Kato 등, 1983; Ansari 등, 1975), Groninger Jr.와 Miller (1975)는 酵素的 變形과 化學的 變形을 병용하여 魚肉蛋白質의 機能性 向上을 시도한 바 있다.

II. 材料 및 方法

1. 試 料

수원 근교 개풍농장의 하이라인 產卵鷄로부터 생산된 白色卵을 구입하여 냉장고 ($4 \pm 2^{\circ}\text{C}$)에 보관하면서 產卵 후 2주일 내에 試驗에 供試하였다.

2. 試料의 處理

1) 前處理

鷄卵을 割卵하여 알끈을 제거하고 卵白만 분리한 후 均質機 (Model DH-S08, 大韓理化學機器)를 사용하여 1,000rpm에서 20분간 均질하여 시험에 供試하였다.

2) 加熱處理

加熱處理를 위한 시료는 뚜껑이 있는 알루미늄컵 (30

$\times 30\text{mm}$)에 卵白을 각각 10 ml씩 넣은 후 oil bath (M. K. N. Wolfenbittel Co.)을 사용하여 충분히 잠기게 한 후 熱處理하였다. 특히 120°C 이상의 熱處理時에는 90°C 에서 10분간에 熱處理함으로써 卵白을 일단 응고시켜 高溫處理時 卵白이 부풀어 오르는 것을 방지하였다.

3) 化學變形

Palladino 등 (1981)의 方法을 變形하여 실시하였으며 acetic anhydride는 卵白 重量에 대해 0.312%, 0.625%, 1.25%씩 添加하였고, succinic anhydride와 maleic anhydride는 0.5%, 1%, 2%씩 添加하였다. 添加方法은 실온에서 pH 7.5~9.0을 유지하면서 magnetic stirrer로 계속 저어주면서 응집이 일어나지 않도록 서서히 添加하여 變形을 유도하였다. pH 조정을 위하여 사용된 알카리는 3~6N NaOH이었다.

3. 調查項目 및 方法

1) 組織感

Szczesniak (1975)의 方法을 응용하여 compression test를 실시하였으며 사용기는 Rheometer (Sun Rheometer CR-200D, Sun Scientific Co. LTD)로써 adapter No. 1을 사용하였다. 측정시의 조건은 sample height 10mm, clearance 3mm, plunger 지름 30mm, sample 지름 28mm, crosshead speed 100mm/min이었으며 second bite system을 채택하여 hardness와 cohesiveness를 측정하였다.

2) 色澤

卵白겔의 色澤은 色差計 (Color difference meter, Yasuda Seiki Co. UC 600IV)를 이용하여 L 및 b value를 구하였으며 표준색판은 백색 plate (L: 89.2, a: 0.923, b: 0.783)를 사용하였다.

3) 粘度

卵白의 粘度 측정은 回轉粘度計인 Bravender viscometer (Viscotron, model No. 8024)를 사용하였으며 measuring system E17을 사용하여 25°C 의 溫度를 유지하면서 16~256 rpm으로 회전속도를 變化시키면서 torque의 變化를 기록하여 각 회전 속도별 粘度를 계산한 후 64 rpm에서의 겔보기 粘度를 사용

하였다.

4) Calorimetry

Stanton Red Croft DSC-785 thermal analyzer를 이용하여 Du Pont encapsulater aluminium pan에 卵白 약 20 mg을 주입하였으며, 40°C에서 110°C 범위에서 10°C/min의 heating rate와 0.016 mV/cm의 sensitivity로 scanning하였다. 吸熱熱量은 다음식에 의해 구하였다.

$$\Delta H = \frac{A}{M} (60 B \times E \times S) \times 0.24$$

A : area (cm²), B : time base (min/cm)

S : sensitivity (mV/cm), m : sample mass (g)

E : calculation coefficient

위의 식에 의해 ΔH를 구하였으며, 初期變性溫度(Ti)와 變性溫度(Tp)는 graph로부터 직접 산출하였다.

5) 化學變形率

Moore와 Stein(1954)의 방법을 이용하여 變形 前後의 蛋白質間 유리아미노산그룹 차이를 측정함으로써 추정하였다. 分析方法은 1ml의 1% 蛋白質 용액을 1ml의 ninhydrin 용액과 혼합한 후 100°C의 water bath에서 5분간 加熱處理한 후 25°C로 냉각하여 일정량의 증류수를 添加한 후 580 nm에서 absorbancy를 측정하였다. Ninhydrin 용액의 제조를 위하여 0.2 M pH 5 citrate buffer 30 ml와 stannous chloride (SnCl₂) 50 mg을 1 ml 증류수로 녹인 용액을 혼합하였다.

$$\text{Degree of protein modification} \% = \frac{\text{O. D. of unmodified protein} - \text{O. D. of modified protein}}{\text{O. D. of unmodified protein}} \times 100$$

III. 結果 및 考察

卵白의 化學變形을 위하여 acetic anhydride를 비롯한 3가지의 anhydrides를 사용하였으며 化學變形한 후의 化學變形率과 겔보기 粘度를 측정한 결과 table 1에서 나타난 바와 같다. 化學變形率은 anhydride의 添加量에 비례하지는 않았으나 添加量이 많을수록 높았

Table 1. Degree of modification and apparent viscosity of egg albumen after chemical modification

Amount of anhydrides (%)	Degree of modification (%)	Apparent viscosity(cp)
Acetic anhydride		
0.312	29.9 ± 1.3	3.9 ± 1.7
0.625	64.1 ± 0.4	11.1 ± 1.2
1.250	87.1 ± 1.2	12.6 ± 1.1
Succinic anhydride		
0.5	25.7 ± 0.8	12.4 ± 2.1
1.0	85.8 ± 1.2	12.6 ± 1.4
2.0	99.5 ± 1.3	25.9 ± 1.7
Maleic anhydride		
0.5	37.9 ± 1.2	10.3 ± 1.3
1.0	80.8 ± 1.4	10.3 ± 1.5
2.0	87.0 ± 1.0	15.0 ± 1.1
Unmodified egg albumen	0	12.2 ± 1.5

으며 최저 25.7%에서 최고 99.5%까지의 분포를 보였다.

한편 겔보기 粘度가 無處理 卵白에 비해서 현저히 낮은 것은 acetic anhydride 0.312% 處理區 뿐이었으며 나머지 處理區는 모두 비슷하거나 높았다. 그러나 acetic anhydride 1.25%, succinic anhydride 2.0%, maleic anhydride 2.0%, 處理區는 높은 變形率을 보였으나 化學變形도중 응집체가 심하게 생성되어 본 시험에서는 9가지의 處理區중 acetic anhydride 0.625%, succinic anhydride 1.0% 및 maleic anhydride 1.0% 處理區를 택하여 高溫處理에 대한 卵白의 熱安定性を 검토하였다.

Gosset 등(1983)은 卵白蛋白質을 succinyl화 한 경우 卵白의 겔보기 粘度가 succinic anhydride를 0.1% 添加한 경우 오히려 떨어졌으며 添加量이 0.4%까

지 높아질수록 粘度는 無處理 卵白보다 높아졌다고 하여 본 시험 결과와는 다소 상이한 것으로 나타났으나 acetic anhydride의 添加時에는 흡사한 결과를 보여 주었다.

化學變形된 卵白을 가열하여 얻어진 겔의 性狀을 검토하기 위하여 95°C에서의 30분간 및 120°C에서의 30분간의 加熱을 실시하였으며 그 결과는 다음과 같다.

卵白겔의 硬度는 Fig. 1에서와 같이 acetylation 및 succinylation에 의해 증가하였으며 maleylation에 의해서는 다소 저하하였다. 한편 高溫處理時에는 對照區와는 달리 化學變形된 모든 處理區가 低溫處理區에 비해 높은 硬度를 나타내었으며 succinylation된 卵白이 가장 높은 硬度를 나타내었다.

또한 卵白겔의 凝集性은 Fig. 2에서와 같이 succinylation과 maleylation에 의해서 크게 증가되었으며 高溫處理時에는 acetylation 한 것도 증가하여 높은 凝集性を 나타내었다.

Sato와 Watanabe(1978)에 의하면 이렇게 凝集성이 변하는 이유로 蛋白質 중의 유리 아미노기에, aldehyde기, acetyl기, succinyl기 등이 도입되기 때문이라고 한다.

色澤은 化學變形에 의해 低溫處理時 전반적으로 明度가 감소하여 어두운 색을 나타내었으며 化學變形處理區 내에서는 高溫處理에 의해 오히려 다소 밝아지는 경향을 보였다. 그러나 maleylation에 의해서는 다른 處理區에 비해 특히 어두운 색을 나타내었다(Fig. 3).

黃色도에 대한 化學變形的 영향을 검토한 결과 Fig.

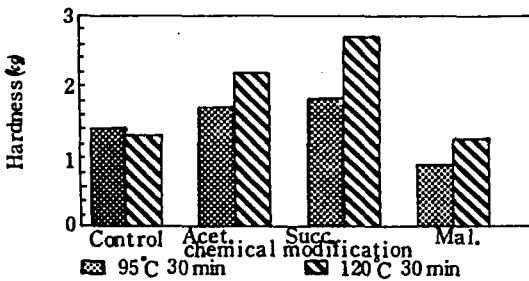


Fig. 1. Effect of chemical modification on the hardness of egg albumen at different heat treatment.

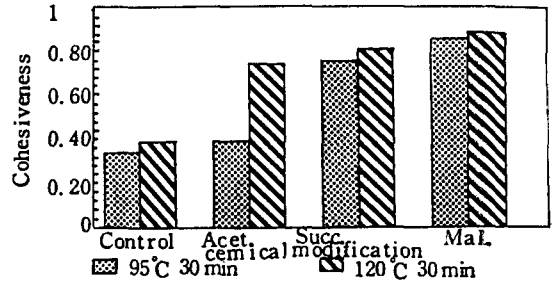


Fig. 2. Effect of chemical modification on the cohesiveness of egg albumen at different heat treatment.

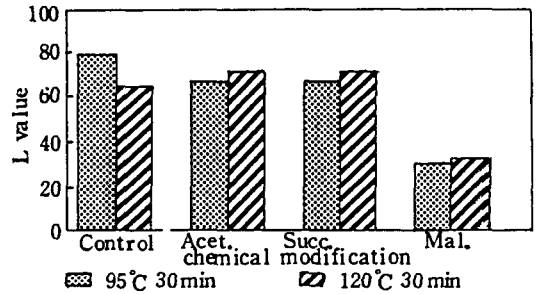


Fig. 3. Effect of chemical modification on the whiteness (L value) of egg albumen at different heat treatment.

4와 같았으며, 化學變形에 의해 低溫處理時 黃色도는 크게 저하하였다. 高溫處理의 경우도 低溫處理와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 succinylation에 의해 黃色도가 크게 저하되었다.

Fig. 5는 化學變形된 卵白蛋白質의 熱變性 溫度를 측정하기 위하여 differenciai scanning calorimeter를 사용하여 吸熱曲線을 구한 것이다. 無處理卵白의 경우 吸熱曲線이 두개 나타났으며 낮은 溫度에서 나타나는 것은 conalbumin의 曲線으로 table 2에서와 같이 62.5°C에서 熱變性되기 시작하여 68°C에서 變性되는 蛋白質의 吸熱曲線이며, 두번째 나타나는 것이 ovalbumin의 것이다. 그러나 化學變形에 의하여 첫번째 吸

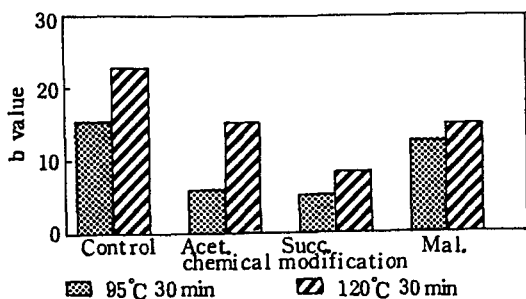


Fig. 4. Effect of chemical modification on the yellowness (b value) of egg albumen at different heat treatment.

熱曲線은 사라지고 두번째 曲線 마저 그 위치가 다소 이동되어 있는 것을 알 수 있다.

즉, Table 2에서 볼 수 있듯이 熱變性溫度가 acetylation 한 것은 81°C, maleylation 한 것은 82°C, 그리고 succinylation 한 것은 85°C로 無處理와 같은 상태를 보였다. 또한 吸熱曲線으로 부터 ΔH 를 산출한 결과 變形된 蛋白質의 熱量이 未變形된 蛋白質의 熱量보다 작거나 비슷한 값을 나타내었다.

한편, Donovan 등(1975)은 卵白蛋白質을 吸熱曲線을 DSC를 이용하여 얻었으며 65°C에서 conalbumin, 74°C에서 lysozyme 그리고 84°C에서 ovalbumin 등

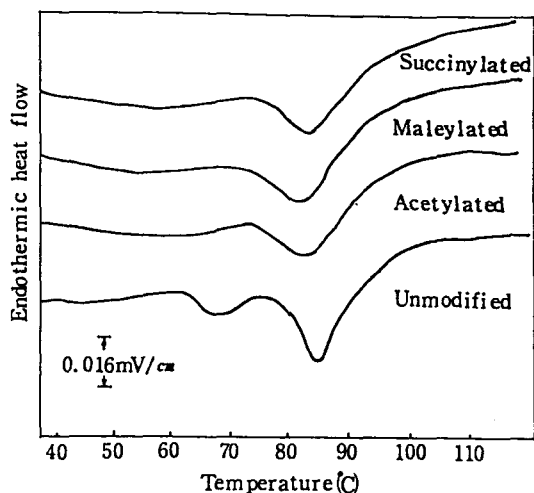


Fig. 5. Effect of chemical modification on the DSC denaturation thermoprofiles on the egg albumen.

3개의 曲線이었다고 보고한 바 있다. 본 시험에서는 lysozyme의 吸熱曲線이 분명히 감지되지 않아 두개의 曲線만 얻을 수 있었으나 여기에서 나타난 曲線은 Donovan 등(1975)의 결과와 일치하였다.

따라서 化學變形에 의해서 蛋白質의 熱變固 特性이 바뀌는 것을 알 수 있으며, 初期 吸熱曲線이 나타나지 않으므로서 化學變形에 의해 卵白젤의 熱安定性이 向上되었음을 알 수 있다.

Table 2. Effect of chemical modification on temperature and enthalpy of denaturation of egg albumen

	1st peak			2nd peak		
	Ti(°C)	Tp(°C)	ΔH (cal/g)	Ti(°C)	Tp(°C)	ΔH (cal/g)
Unmodified	62.5	68	0.40 ± 0.07	78	85	2.25 ± 0.07
Acetylated		—		73.5	81	1.79 ± 0.03
Maleylated		—		75	82	2.30 ± 0.04
Succinylated		—		77	85	2.27 ± 0.03

Ti: Initial temp. of denaturation.

Tp: Peak temp. of denaturation.

IV. 摘 要

化學變形에 의해 卵白의 熱安定性を 증진시키기 위하여 acetic anhydride, succinic anhydride 및 maleic anhydride 등을 사용하여 化學變形된 卵白겔의 熱處理 조건에 따른 特性을 검토하였다.

卵白겔의 硬度는 acetylation과 succinylation에 의해 증가되었으며 高溫處理의 경우(120°C, 30분)의 경우가 低溫處理의 경우(95°C, 30분)보다 높은 값을 나타내었다. 凝集성은 succinylation과 maleylation에 의해 증가되었으며 高溫處理時에는 化學變形에 의해서 모두 증가되었다. 卵白겔의 明度(L value)는 maleylation에 의해 크게 감소하였으며 黃色度(b value)는 化學變形에 의해 전반적으로 감소하였다.

卵白의 初期 熱變性溫度는 acetylation에 의해 11°C, maleylation에 의해 12.5°C 그리고 succinylation에 의해 14.5°C씩 증가하였다.

V. 引用文獻

1. Ansari, A. A., S. A. Kidwai, and A. Salahuddin. 1975. Acetylation of amino groups and its effect on the conformation and immunological activity of ovalbumin. *Food Technol.* 250 : 1625~1632.
2. Ball, H. R. Jr. and S. E. Winn. 1982. Acetylation of egg white proteins with acetic anhydride and succinic anhydride. *Poultry Sci.* 61 : 1041~1046.
3. Brekke, C. J., and T. A. Eisele. 1984. The role of modified proteins in the processing of muscle foods. *Food Technol.* 35 : 231~234.
4. Donovan, J. W., C. J. Davis, and J. A. Galivaldi. 1975. A differential scanning calorimetric study of the stability of egg white to heat denaturation. *J. Sci. Fd Agric.* 26 : 73~83.
5. Franzen, K. L. 1981. Chemically modified food proteins. A research review. Presented at 37th meet., IFT, Dallas, Tex., June 5-8 (Cited from 3).
6. Gossett, P. W., S. S. H. Rizvi, and R. C. Baker. 1983. Selected rheological properties of pH-adjusted or succinylated egg albumen. *J. Food Sci.* 48 : 1395~1399.
7. Gossett, P. W., and R. C. Baker. 1983. Effect of pH and succinylation on the water retention of coagulated, frozen and thawed egg albumen. *J. Food Sci.* 48 : 1391~1494.
8. Groninger Jr, H. S., and R. Miller. 1975. Preparation and aeration properties of an enzyme-modified succinylated fish protein. *J. Food Sci.* 40 : 327~330.
9. Grunden, L. P., D. V. Vadehra, and R. C. Baker. 1974. Effect of proteolytic enzymes on the functionality of chicken egg albumen. *J. Food Sci.* 39 : 841~843.
10. Kato, A., A. Takahashi, N. Matsumoni, and K. Kobayashi. 1983. Determination of foaming properties of proteins by conductivity measurements. *J. Food Sci.* 48 : 62~65.
11. King, A. J., H. R. Beall, and J. D. Garlich. 1981. A chemical and biological study of acylated egg white. *J. Food Sci.* 46 : 1107~1110.
12. Ma, C. Y., and J. Holme. 1982. Effect of chemical modification on some physicochemical properties of heat coagulation of egg albumen. *J. Food Sci.* 47 : 1454~1459.
13. Montejano, J. G., D. D. Hamann, H. R. Ball Jr, and T. C. Lanier. 1984. Thermally induced gelation of native and modified egg white-rheological changes during processing : Final strengths and microstructures. *J. Food Sci.* 49 : 1249~1257.
14. Moore, S., and W. H. Stein. 1954. A modified ninhydrin reagent for the photometric determination of amino acids and related compounds. *J. Biol. Chem.* 211 : 907~913.
15. Nakamura, R., H. Sugitama, and Y. Sato. 1978. Factors contributing to the heat-induced of ovalbumin. *Agric. Biol. Chem.* 42 : 819~824.
16. Palladino, D. K., Ball Jr., and H. E. Swaisgood. 1981. Separation of native and acylated egg white protein with gel chromatography and DEAE cellulose ion

- exchange. *J. Food Sci.* 46 : 778~780.
17. Sato, Y., and K. Watanabe. 1978. Function and its regulation of egg white proteins from food aspects. *Protein, Nucleic Acid, Enzyme.* 21(1) : 54~65.
18. Sato, Y., and R. nakamura. 1977. Functional properties of acetylated and succinylated egg white. *Agric. Biol. Chem.* 41 : 2163~2168.
19. Szczesniak, A. S. 1975. General food texture profile revised-ten years perspective. *J. Texture studies.* 6 : 5~14.