

LBG 첨가 모델 아이스크림의 재결정화 저장조건에 따른 Young's modulus의 변화

송대일 · 이승주
동국대학교 식품공학과

Change in Young's Modulus of LBG-added Model Ice Cream under Storage Condition for Ice Recrystallization

Daeil Song and Seung Ju Lee

Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Korea

Abstract

Young's modulus of locust bean gum (LBG)-added model ice cream has been analyzed according to a storage condition inducing ice recrystallization. To differentiate recrystallization degree, commercial stabilizer (LBG) has been differently added (0%, 0.1%, 0.2%, 0.3%) into model ice cream. Critical glass transition temperature (T_g') of model ice cream has been detected by DSC at which model ice cream has been stored for 48 hours to make maximally recrystallized structure. According to LBG concentration, the modulus has been decreased until 0.2%, whereas at 0.3% the modulus has been increased. It suggested a potential change that the added LBG prohibits recrystallization structurally making weak gel in model ice cream.

Keywords: model ice cream, ice recrystallization, Young's modulus, locust bean gum

서 론

아이스크림의 저장 중 재결정화는 아이스크림의 상품성에 큰 영향을 미치며 크게 두가지 메커니즘에 기인된다(Sulton과 Bracey, 1996; Adapa *et al.*, 2000). 인접한 얼음 결정이 저장 중에 하나로 병합되어 재결정이 일어나며 또 다르게는 보다 작은 얼음 결정이 액화되어 보다 큰 결정으로 이동하여 재결정이 야기된다. 이러한 얼음의 재결정을 억제시키기 위해서 산업적으로 안정제가 쓰이며 이는 소량 첨가되어(0.1~0.3%) 약한 젤을 형성함으로써(Patmore *et al.*, 2003) 결정의 병합과 수분의 이동 현상을 구조적으로 방해한다.

비동결 수분의 이동은 시료의 온도에 크게 영향을 받으며 이는 점도의 종속 변수로서 작용한다. 즉

시료가 유리질(glassy) 상태로 고화되었을 경우 물 분자의 이동은 정지되며, 온도 상승으로 유리질 상태에서 고무질(rubbery) 상태로 전이되면 비동결 수분의 이동이 가능해져 얼음 결정의 성장이 진행된다(White와 Cakebread, 1966; Slade와 Levine, 1991). 아이스크림을 포함한 냉동식품의 경우 유리질과 고무질의 임계온도인 T_g' 은 최대로 냉동 농축된 상태로 정의 된다(Levine과 Slade, 1988). 즉 T_g' 이하에서는 수분의 이동이 정지되고 얼음 결정의 성장이 없으며, 그 이상의 온도에서는 이동(mobility)이 가능하게 되어 얼음 결정이 성장하게 된다. Goff *et al.*(1993)에 의하면 일반적인 아이스크림의 T_g' 은 -34°C 이며 아이스크림의 저장온도가 임계온도 이상인 $-18\sim-24^\circ\text{C}$ 임을 고려한다면 아이스크림의 재결정은 시간에 따라 진행된다고 예상할 수 있다.

얼음의 재결정을 정성(qualitative) 또는 정량적(quantitative) 평가에 대한 연구가 여러 학자들에 의해서 시도된 바 있다. Regand와 Goff(2003)은 cold stage를 장착한 특수 편광 현미경을 사용하여 재결

Corresponding author: Seung Ju Lee, Professor, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul, 100-715 Korea
Phone: +82-2-2260-3372, Fax: +82-2-2260-3372
E-mail: Lseungju@dongguk.edu

정 속도를 분석한 바 있으며, Wildmoser *et al.* (2004)은 cryo-SEM과 dynamic rheometer를 사용해서 재결정 정도를 평가한 바 있다. 하지만 이러한 실험 방법들은 그 과정이 복잡하며 실험 장비들이 매우 고가이기 때문에 산업적으로 적용하기에 어려운 점이 있다.

한편 고분자 레올로지 분야에서는 particle-filled composite의 입자 수 및 크기에 따라 큰 변형조건 하에서 얻어지는 재료의 강도를 나타내는 Young's modulus가 변화한다고 하였다. 재결정화가 일어나면 얼음입자의 크기는 커지며, 얼음입자의 수는 감소하게 되어서 재결정화의 정도에 따라 Young's modulus가 변화할 것이다. Young's modulus는 dynamic modulus와는 달리 상대적으로 저가인 texture analyzer 등의 장비로 실험이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 모델 아이스크림을 재결정화가 일어나는 조건에서 저장한 후 Young's modulus를 측정하여 모델 아이스크림 재결정화를 간접적으로 관찰할 수 있는 방법의 개발 가능성을 다진하였으며, 안정제가 그 효과에 미치는 영향에 관하여 알아보았다.

재료 및 방법

재료

아이스크림 제조에 탈지분유(100g당 조성은 1g 지방, 35g 단백질, 52g lactose, (주서울우유)와 설탕(백색 정백당, (주삼양사)을 사용하였다. 첨가한 안정제로 수입산 LBG(locust bean gum, (주)MSC)를 사용하였다.

모델 아이스크림의 제조

Goff *et al.*(2003)의 모델 아이스크림 제조방법과 일부 수정된 원료 배합비를 적용하였다. 즉, 탈지분유 15%(w/w), 설탕 15%를 사용하였고 재결정화 정도를 달리 하기 위해서 LBG를 0, 0.1, 0.2, 0.3%로 다르게 첨가하였다. 혼합 용액을 상온에서 1시간 동안 교반기(magnetic hot plate, Corning Co., USA)로 교반한 후 원통형 용기(직경 3cm, 높이 2cm)에 시료 용액을 채워서 심은 동결기(그대로, (주일신랩)로 -50°C에서 동결하였다.

임계유리전이온도 Tg' 측정

Tg'의 측정은 annealing에 의한 DSC(Q-1000, TA Instrument, UK) 방법을 사용하여 측정하였다

(Simatos *et al.*, 1989; Izzard *et al.*, 1991; Ablett *et al.*, 1992a; Ablett *et al.*, 1992b). 우선 액상인 시료를 마이크로피펫을 사용하여 알루미늄 팬에 주입한 후 밀봉하였다. Annealing은 정해진 온도 스케줄에 따라서 가열 속도와 냉각 속도를 달리하여 실행되었다(Fig. 1). 3회 반복 실험하여 평균값을 구하였다.

Young's modulus 측정

모델 아이스크림의 재결정화를 최대화하기 위하여 Tg' 주위인 -32~31°C fluctuation의 조건에서 48시간 보관한 후 측정하였다. Texture analyzer(25 kg-force, Micro-Stable system, UK)과 원통 탐침(직경 4 cm), 변형속도 1 mm/s, 압축 mode에서 실험하여 원통형 시료(직경 3 cm, 높이 2 cm)의 변형에 따른 힘의 변화를 측정하였다. Young's modulus를 얻기 위하여 먼저 측정된 힘과 변형도로부터 true stress(g-force/cm²)와 Henky strain을 다음 식과 같이 산출하였다(Rosenthal, 1999).

$$\epsilon = \int_{h_0}^h \frac{dh}{h} = |\ln(h/h_0)| \quad (1)$$

$$\sigma = F/A \quad (2)$$

$$E = \sigma/\epsilon \quad (3)$$

여기서 ϵ 는 Henky strain, σ 는 true stress, h_0 는

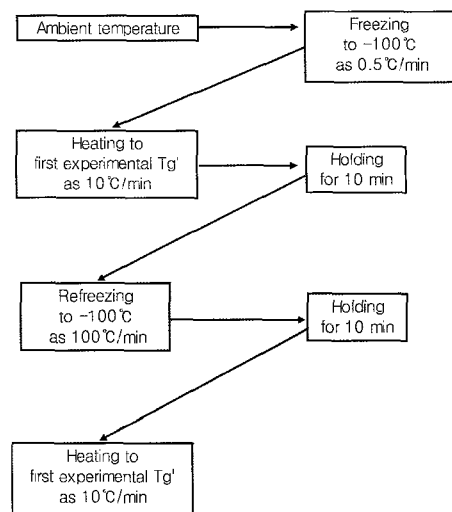


Fig. 1. Annealing procedure of model ice cream in DSC test.

최초의 시료 두께, h 는 변형 중 시료 두께, F 는 응력, A 는 시료의 초기 면적, E 는 Young's modulus를 의미한다. 이때 변형의 크기는 응력이 10 kg-force에 도달할 때까지 측정하였으므로 거의 압축이 되지 않아서 A 는 시료의 초기 면적으로 고정하였다. 변형 초기에 선형 구간의 기울기를 Young's modulus로 간주하였다. 3회 반복 실험하여 평균값을 구하였다.

냉동 중 온도 측정

냉동 중의 시료 및 냉동실의 온도 변화를 측정하기 위해서 k-type thermocouple을 시료의 내부와 냉동기 내부에 부착하였으며 온라인으로 데이터 수집 장치(Lab-PC-1200, National Instruments, USA)를 사용하여 컴퓨터에 기록 저장하였다.

결과 및 고찰

아이스크림의 재결정화는 충분히 낮은 온도로부터 점차 T_g 로 접근하면서 일어난다. 특히 T_g 를 주위로 하여 온도가 fluctuation하면 재결정화는 더욱 가속된다(Donhowe와 Hartel, 1996). 모델 아이스크림의 DSC 실험결과는 Fig. 2와 같이 나타났다. 기울기인 비열은 -33.5°C 와 -30.4°C 사이에서 변화하여 그 사이의 변곡점인 T_g 는 -32.0°C 로 나타났다. 한편 Fernandez *et al.*(2003)에 의해서 순수 탈지분유의 열역학적 성질은 주된 구성성분인 lactose의 물성에 지배되어 유리전이 온도(T_g)가 순수 lactose와 매우 유사하다고 보고된 바 있다. 또한 고품분 조성 면에서 탈지 분유와 설탕이 50:50으로 혼합되어 있고 lactose의 T_g 이 -30°C 이고 sucrose의 T_g 이

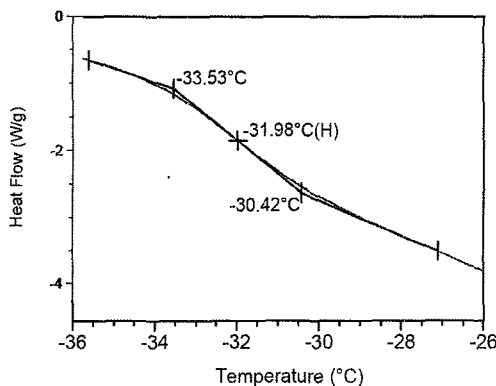


Fig. 2. T_g result for model ice cream in DSC test.

-36°C 임을 감안한다면 모델 아이스크림의 T_g 의 실험값인 -32.0°C 는 예상된 범위 내에서 나타났다고 볼 수 있다.

심온 동결기의 온도를 T_g 인 -32°C 로 설정하여 냉동 저장시 시료와 냉동실의 온도 변화를 측정된 결과, 일반적인 동결기의 냉동 cycle 특성에 따른 주기적 온도 fluctuation을 관찰 할 수 있었다. 시료의 온도는 -32°C 로 일정하게 유지되었나 냉동 저장실의 주기적 온도 변화의 폭은 평균 1°C 였다. Donhowe와 Hartel(1996)은 아이스크림의 재결정 정도는 냉동 저장실의 온도가 높을수록 또한 주기적 온도 변화의 폭이 클수록 증가한다는 결과를 보고한 바 있으며 Flore와 Goff(1999)는 임계온도인 T_g 이하에서는 얼음의 재결정이 중지한다는 결과를 발표한 바 있다. 따라서 본 실험에서 설정한 온도 -32°C 와 주기적 온도 변화의 조건은 유리질 영역에서 고무질 영역으로의 반복적인 상변화가 일어나고 동시에 용해(melting)가 발생하지 않는 최적의 재결정화 유도 조건임을 확인할 수 있다.

재결정화가 유도된 모델 아이스크림의 true stress와 Henky strain의 전형적인 관계는 Fig. 3와 같았다. Modulus의 선형 구간은 Fig. 3의 B 영역에서와 같이 최초 변형 일정 구간 후에 나타났다. Young's modulus는 B 영역의 기울기로 나타내었다. A 영역의 일종의 비선형 구간은 아마도 원형 탐침과 시료가 닿을 때 표면 상태, texture analyzer의 최초 움직임에서 나타날 수 있는 비선형 거동 등이 반영된 것으로 생각된다.

아이스크림의 재결정화 억제용 안정제로 알려진 LBG의 함량에 따른 Young's modulus(E)의 변화는

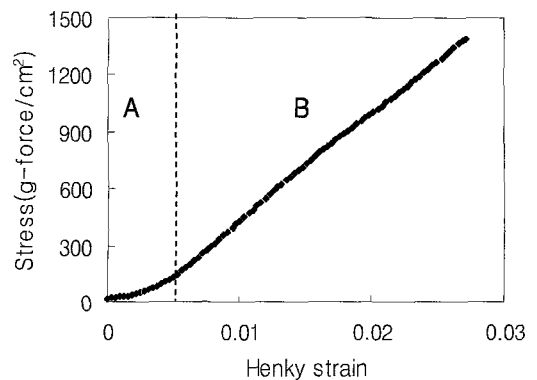


Fig. 3. Typical stress graph of model ice cream against Henky strain. Stage A: initial state, stage B: continuous state.

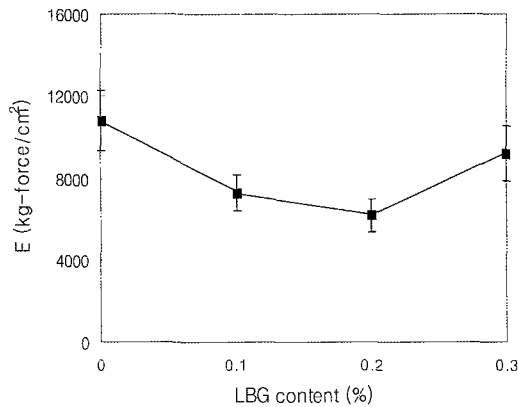


Fig. 4. Young's modulus (E) of model ice cream according to LBG contents. Error bars represent the standard deviations.

Fig. 4와 같다. LBG 함량이 증가 함에 따라서 0~0.2%에서는 E가 감소하였다. Wildmoser *et al.*(2004)의 보고에 의하면 아이스크림의 강도에 영향을 미치는 인자는 냉각에 의한 점도 증가와 아이스크림의 미세구조 변화이며 큰 얼음 결정이 형성할 경우 얼음 결정 사이의 연결 부위가 증가(higher connectivity)하여 구조적으로 강해지며 물성적 측면에선 동적점탄성의 storage modulus와 loss modulus가 증가하고 관능적 측면에선 떠짐성(scoopability)과 stiffness가 증가한다고 하였다. 본 연구 결과와 비교해 볼 때 아이스크림을 -32°C로 고정되어 보관하였기 때문에 아이스크림의 강도에 영향을 줄 수 있는 요인 중 온도에 의한 시료간 점도의 상이성을 무시할 수 있으며 얼음의 재결정만을 변수로 간주할 수 있었다. 따라서 LBG 함량 0~0.2%에서 E가 감소한 사실로부터 첨가된 LBG에 의하여 큰 얼음 결정의 형성이 억제된 것으로 추측된다. LBG에 의한 효과는 모델 아이스크림 속에서 형성된 약한 LBG 젤이 얼음 결정의 융합과 비동결 수분의 이동을 구조적으로 방해하여 결과적으로 연결부위가 적고 작은 얼음 결정이 고르게 퍼져있는 미세구조가 유도됐기 때문으로 예상되는데, 이에 대한 추가적인 연구가 미세구조 관찰 등의 분석에 의하여 규명되어야 할 것으로 생각된다. 반면에 LBG의 0.3% 이상에서 E가 오히려 증가하였는데 이는 Patmore *et al.*(2003)의 보고에서와 같이 LBG가 0.3% 이상 첨가되었을 때에는 결정 형성의 구조적 방해 효과는 같지만 젤의 강도가 첨가량에 비례하여 증가함으로 오히려 전체적인 얼음의 E가 증가했기 때문이라고

생각된다.

요 약

모델 아이스크림을 재결정화를 유발할 수 있는 온도에서 냉동 저장할 때 Young's modulus의 변화를 측정하였다. 또한 재결정화의 차이를 크게 유도하기 위해서 LBG를 첨가하여 모델 아이스크림을 제조하여 시료로 사용하였다. 재결정화의 가속을 위한 냉장 저장 온도를 찾기 위하여 먼저 모델 아이스크림의 Tg'을 DSC로 측정하였고, 이 온도를 경계로 하여 동결기 온도가 fluctuation되도록 제어하면서 아이스크림을 저장하였다. 첨가된 LBG 함량에 따라 모델 아이스크림의 modulus는 큰 차이를 보였다. 0.2%까지는 첨가된 LBG함량이 증가할수록 modulus가 감소하였고, 그 이후에는 오히려 증가하였다. 이로부터 LBG는 적정함량까지는 재결정화 방지 안정제로 작용하여 modulus는 감소하지만, 그 이상의 범위에서는 첨가된 LBG 젤의 강도에 의하여 modulus는 오히려 증가하는 사실을 유추할 수 있었다.

참고문헌

- Ablett, S., M.J. Izzard and P.J. Lillford. 1992a. Different scanning calorimetric study of frozen sucrose and glycerol solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**: 789-794
- Ablett, S., A.H. Clark, M.J. Izzard, and P.J. Lillford. 1992b. Modeling of heat capacity-temperature data for sucrose-water systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**: 795-802
- Adapa, S., K.A. Schmidt, I.J. Jeon, T.J. Herald, and R.A. Flores. 2000. Mechanisms of ice crystallization and recrystallization in ice cream. *Food Rev. Int.* **16**: 259-271
- Donhowe, D.P. and R.W. Hartel. 1996. Recrystallization of ice during bulk storage of ice cream. *Int. Dairy J.* **6**: 1209-1221
- Flores, A.A. and H.D. Goff. 1999. Recrystallization in ice cream after constant and cycling temperature storage conditions as affected by stabilizers. *J. Dairy Sci.* **82**: 1408-1415
- Goff, H.D., K.B. Caldwell, D.W. Stanley, and T.J. Maurice. 1993. The influence of polysaccharides on the glass transition in frozen sucrose solutions and ice cream. *J. Dairy Sci.* **76**: 1268-1282.
- Izzard, M.J., S. Ablett, P.J. Lillford. 1991. Calorimetric study of the glass transition occurring in sucrose solutions. *Special Publication-Royal Society of Chemistry* **82**: 289-300.
- Levine, H., and L. Slade. 1988. Principles of "cryostabiliza-

- tion" technology form structure/property relationships of carbohydrate/water systems -a review. *Cryo Lett.* **9**: 21-35
- Patmore, J.V., H.D. Goff, and S. Fernandes. 2003. Cryogelation of galactomannans in ice cream model systems. *Food Hydrocolloids* **17**: 161-169
- Regand, A. and H.D. Goff. 2003. Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems. *Food Hydrocolloids* **17**: 95-102
- Rosenthal, A.J. *Food Texture: Measurement and Perception*. Aspen Publisher, Maryland, USA
- Simatos, D., G. Blond, and M. Le Meste. 1989. Relation between glass transition and stability of a frozen product. *Cryo-Lett.* **10**: 77-84
- Slade, L. and H. Levine. 1991. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *J. Food Sci.* **30**: 115-360
- Sulton, R. and J. Bracey. 1996. The blast factor. *Dairy Industries Int.* **61**: 31-35
- Wildmoser, H., J. Scheiwiller and E.J. Windhab. 2004. Impact of disperse microstructure on rheology and quality aspects of ice cream. *Lebensm.-Wiss. U-Technol.* **37**: 881-891
- White, G.W. and S.H. Cakebread. 1966. The glassy state in certain sugar-containing food products. *J. Food Technol.* **1**: 73-82

(접수 2007년 7월 13일, 채택 2007년 10월 18일)