

수분함량과 압출 후공정변수에 따른 옥수수전분 압출성형물의 열적 성질

유기찬 · 김두상 · 류기형
공주대학교 식품공학과

Effect of Moisture Content and Post-Extrusion Variables on Thermal Properties of Corn Starch Extrudates

Gi Chan Yoo, Du Sang Kim and Gi Hyung Ryu

Department of Food Science and Technology, Kongju National University

Abstract

The effect of melt moisture content and post-extrusion variables (storage period and temperature) on thermal properties of corn starch extrudates was studied by using an experimental twin-screw extruder. Extrusion variables were melt moisture content (42, 47 and 51%) and post-extrusion conditions were storage period (1, 3 and 7 days), storage temperature (4 and 25°C). The thermal properties such as glass transition temperature, ice melting temperature, ice melting enthalpy, melting temperature, amylopectin crystal and amylose-lipid complex were investigated by using DSC. Glass transition temperature was increased as storage period and melt moisture contents increased. Ice melting temperature was decreased as storage period increased at 4°C storage. Melting temperature was decreased as melt moisture content increased. These data could be used for developing cold-extrusion process to prevent cell collapse before drying and during post-extrusion drying.

Key words: thermal properties, melting temperature, storage temperature, storage period

서 론

전분은 광합성에 의하여 생성된 포도당으로 구성된 고분자중합체로서 아밀로오스와 아밀로펙틴으로 구성되어 있다. 전분입자는 무정형영역(amorphous region)과 결정형 영역(crystalline region)이 공존하는 부분적 결정성 중합체(partially crystalline polymer)로 분류되고 있다(Shogren, 1992; Slade and Levine, 1993).

전분입자에 충분한 물을 가하고 가열하면 결정이 용해되어 무정형 상태로 변하는 상전이(phase transition), 즉 용융(melting)이 일어난다(Biliaderis, 1983; Biliaderis *et al.*, 1986; Shogren, 1992;

Slade and Levine, 1993). 이렇게 용융된 전분을 저장하게 되면 열역학적 비평형상태의 여러 가지 물리화학적 변화가 수반된다. 즉 레올러지 특성의 변화와 더불어 호화과정중 이용되었던 물분자의 손실, 전분분자의 재배열 및 인접한 분자간의 수소결합 형성에 의한 재결정화 등의 변화가 발생하는데, 이러한 현상을 노화라고 정의하고 있다(Gudmundsson, 1994; Hoover, 1995).

Zeleznaк와 Hoseneу (1986)는 수분함량이 노화에 영향을 주는 인자이며 50~60%의 전분겔에서 최대의 결정성이 나타나고 노화정도는 아밀로펙틴의 양에 영향을 받는다고 보고하였다. 또한 10%와 30%의 옥수수 전분겔의 경우, 수분함량이 30%일 때 열시차주사분석기(DSC)를 이용한 노화전분의 용융 엔탈피에 의해 노화정도를 측정할 수 있다는 보고(Yuan *et al.*, 1993)도 있다.

Levine과 Salde (1987)에 의하면 유리전이온도(T_g)와 용융점(T_m) 사이의 온도 범위에서 전분의 재결

Corresponding author: Gi Hyung Ryu, Department of Food Science and Technology, Kongju National University, Yesan, Chungnam, 340-800 Korea
Phone: 82-41-330-1484, Fax: 82-41-332-2485
E-mail: ghryu@kongju.ac.kr

정화가 일어나며 유리전이온도에서는 결정핵의 생성이 최대이고 용융점에서는 결정핵의 성장이 최대가 되므로 이 두 온도 사이인 $(T_g + T_m)/2$ 의 온도에서 재결정화가 가장 잘 일어난다고 한다. 전분겔의 수분은 저장 중에 가소제로 작용하여 수분함량이 높으면 유리전이온도를 더 낮추므로 재결정화가 일어나는 온도도 더 낮아져 수분함량과 저장온도에 따른 전분겔의 노화도를 결정하는데 중요한 요인이 된다(Biliaderis, 1990).

압출성형공정(extrusion-cooking)도 원료의 수분함량과 바렐의 온도에 따라 전분의 상전이가 일어나서 점탄성을 가지는 용융물이 사출구를 통과하면서 팽화가 일어난다. 찰옥수수전분의 용융정도는 수분함량과 바렐의 온도에 따라 영향을 받으며, 수분함량 60%이하에서 수분함량의 감소와 함께 용융온도는 감소한다(Wang *et al.*, 1989).

바렐온도 120°C 이상의 비교적 고온에서 가공되는 기존의 압출성형공법의 문제점을 개선하기 위해 기공형성제(bubble forming agent)로서 수분 이외에 탄산가스나 임계탄산가스 등을 사용하여 100°C이하의 비교적 저온에서 전분의 팽화를 유도하기 위한 연구가 진행되어 왔다.

기공형성제로 탄산가스를 주입하여 70~80°C에서 팽화시키는 압출성형공정에서는 압출성형기 내부반죽의 수분함량이 27~30%에서 팽화시키면 가스에 의해 형성된 기공이 수축하므로 압출성형물의 밀도가 기존의 압출성형공정으로 제조한 압출성형물보다 높아 산화폐하하는데 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 기공의 성장과 수축에 영향을 미치는 인자가 될 수 있는 저온 압출성형공정변수(Ferdinand *et al.*, 1990), 주원료와 첨가제(Ryu *et al.*, 1993; Ryu and Mulvaney, 1997), 용융물의 물성(Mulvaney and Rizvi, 1993)에 대하여 연구하였지만 압출 후공정변수가 기공수축에 미치는 영향은 연구되지 않았다.

기공의 성장은 압출성형기 사출구를 통과하여서 갑자기 일어나지만, 압출성형물 내부기공의 수축과 기공의 결합은 사출구를 통과한 다음 장기간에 걸쳐 진행되므로 유리전이와 용융 등의 열적특성은 팽화된 압출성형물의 기공의 수축과 기공벽의 결합에 영향을 미칠 수 있을 것이다

그러므로 본 연구는 압출성형물의 수분함량과 압출성형 후공정(post-extrusion process)인 저장기간과 온도에 따른 압출성형물의 열적 특성을 분석하였다.

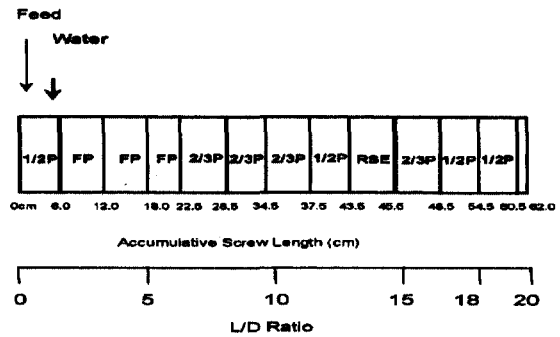


Fig. 1. Screw configuration of model(THK 31T). 1/2P: 1/2 pitch screw, 2/3P: 2/3 pitch screw, FP: forward paddle, RSE: reverse screw element.

재료 및 방법

재료

삼양제넥스에서 제조된 수분함량은 12.8%인 옥수수전분을 사용하였다.

압출성형공정

본 실험에 사용한 쌍축압출성형기(THK 31T, 백상기계)는 실험용 쌍축동방향으로 길이와 직경비(L/D ratio)는 25:1이며 스크류배열은 Fig. 1과 같다. 사출구의 직경은 3 mm인 것을 사용하였다. 압출성형 공정변수인 반죽의 수분함량은 42, 47, 51%로 조절하였다. 바렐온도는 전열기와 냉각수를 사용하여 90/90/60/40°C(바렐부위 1/2/3/4순으로 고정하였다. 또한 스크류 회전속도와 원료사입속도를 88.4g/min과 250 rpm으로 각각 고정하였다.

압출 후공정변수인 저장온도와 기간은 압출성형물이 사출구를 통과한 직후 15~20 mg의 시료를 채취하여 열시차주사분석기 알루미늄 팬에 넣고 밀봉하여 4, 25°C의 항온기에서 1, 3, 7일 동안 저장하면서 열적 성질을 측정하였다.

열시차주사분석기(DSC)를 이용한 열적특성 분석

압출성형물의 유리전이 온도와 노화에 의한 엔탈피변화를 열시차주사분석기(Differential Scanning Calorimetry, Seiko Instruments Inc. DSC6100, Chiba, Japan)를 이용하여 측정하였다. 기기의 온도 보정을 위해 낮은 온도범위에서는 수은(용점: -36°C)을 이용하였으며, 높은 온도범위에는 인듐(용점: 156.6°C)을 이용하였다. 시료가 들어있지 않은 알루

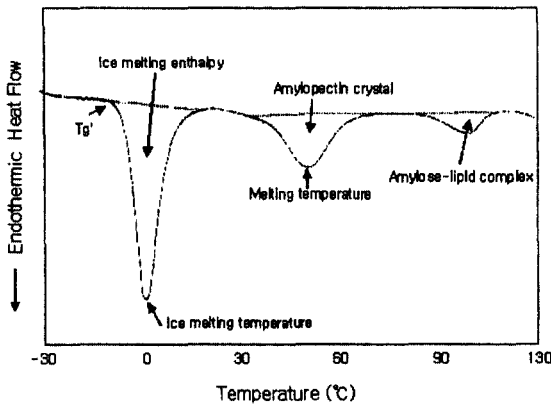


Fig. 2. DSC thermograms of corn starch extrudate.

미늄 팬을 reference로 이용하였다.

압출성형물을 제조 직후 15~20 mg의 무게로 자른 후 알루미늄 팬에 넣고 밀봉하여 4, 25°C의 항온기에서 저장하면서 1, 3, 7일마다 3회씩 반복하여 유리전이온도와 노화에 의한 용융 엔탈피 변화를 측정하였다. 온도범위는 냉각속도 20°C/min로 -40°C까지 냉각시킨 후, 가열속도 10°C/min로 130°C까지 가열시키면서 측정하였다.

DSC 흡열곡선으로부터 유리전이온도(glass transition temperature, T_g), 얼음용융온도(ice melting temperature), 얼음용융엔탈피(ice melting enthalpy), 용융온도(melting temperature, T_m), 아밀로펙틴결정

(amylopectin crystal), 아밀로오즈-지질복합체(amylose-lipid complex)를 각각 측정하였다(Fig. 2).

통계분석

압출성형 공정변수에 따른 압출성형물의 결과는 SAS(statistical analysis system) program을 사용하여 반응표면 회귀분석으로 통계처리를 하였다. 반응표면분석(response surface analysis)은 여러 개의 요인 변수 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$ 가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변수(dependent variables, y)에 영향을 주고 있을 때, 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법을 말한다. 여기서 요인변수는 반응에 영향을 주는 독립변수 또는 인자를 말하고, 반응변수는 요인변수의 영향을 받아서 어떤 반응을 나타내는 종속변수를 말한다(Lee and Kwon, 1998).

반응표면 분석에서 세 가지 독립변수는 압출성형물의 저장기간(X_1), 저장온도(X_2), 반죽의 수분함량(X_3)이며, 반응변수(Y_n)로는 유리전이온도(T_g), 얼음용융온도, 얼음용융엔탈피, 용융온도(T_m), 아밀로오즈결정, 아밀로오즈-지방복합체로 하였다. 세 가지의 독립변수(X_1, X_2, X_3)에 대한 2차 회귀모형은 다음과 같다

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Table 1. Regression equation coefficients of the second order polynomials for three response variables

	T_g (°C)	Ice melting temp. (°C)	Ice melting enthalpy (J/g)	T_m (°C)	Amylopectin crystal (J/g)	Amylose-lipid complex (J/g)
b_0	-25.1182	17.4069	-814.0692*	170.6309**	-36.5407	-31.7755**
linear						
b_1	0.3833	-0.9385	31.4374*	-3.9788	1.9791*	1.3419**
b_2	-0.2078	0.0398	1.6207	-0.6306*	0.0303	0.1136*
b_3	-0.6972	-0.401	1.2055	-3.3284**	0.4695	0.1513
cross product						
b_{12}	0.0045	-0.001	-0.0297	0.0146*	0.0004	-0.0023*
b_{13}	0.0269	0.0013	-0.0805	0.0366	0.0061	-0.0036
b_{23}	-0.0009	0.0029	0.0158	0.0516**	-0.0061*	-0.0003
quadratic						
b_{11}	0.0006	0.0128	-0.2672	0.0351	-0.0232*	-0.0137*
b_{22}	0	0	0	0	0	0
b_{33}	-0.062	0.0315	0.2239	0.0933*	-0.0683**	0.0047
R-Square	0.9361	0.9038	0.9550	0.9358	0.9007	0.7393
Probability of F	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	0.0027

*Significant at 5% level **Significant at 1% level.

*Model on which X_1 =storage period, X_2 =storage temperature, X_3 =melt moisture content is $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$.

여기서 Y 는 반응변수, X_1, X_2, X_3 은 독립변수, b_0 은 절편, b_n 은 회귀계수이다.

결과 및 고찰

반응표면 분석법을 이용하여 반죽의 수분함량, 저장온도와 저장기간에 따른 유리전이온도, 얼음용융온도, 얼음용융엔탈피, 용융온도, 아밀로오즈결정, 아밀로오즈-지방복합체에 대한 반응표면분석을 실시한 결과를 Table 1에 나타내었다. 반응표면모형을 기초로 하여 반죽의 수분함량, 저장온도, 저장기간이 각 제품의 열적 특성 변화에 미치는 영향을 살펴보았다.

유리전이온도

유리전이온도(T_g)에서는 세 개의 독립변수 저장기간, 저장온도, 반죽의 수분함량에 따른 반응표면 회귀계수는 Table 1에 나타내었다. 반응표면 회귀식의 결정계수(R^2)는 0.9361로 반응모형은 적합하며, 통계적으로도 유의성이 매우 인정되었다($P < 0.01$). 또한 선형효과($P < 0.01$)와 순수이차효과($P < 0.05$)는 통계적으로 유의성이 인정되었다.

$$Y_1 = -25.1182 + 0.3833X_1 - 0.2078X_2 - 0.6972X_3 + 0.0045X_1X_2 + 0.0269X_1X_3 - 0.0009X_2X_3 + 0.0006X_1^2 - 0.062X_3^2$$

여기서 Y_1 은 유리전이온도이며, X_1, X_2, X_3 은 저장기간, 저장온도 및 반죽의 수분함량을 각각 나타

낸다. 3가지 독립변수 중에서 반죽의 수분함량 ($P < 0.01$)이 통계적으로 유의적이었으나, 저장온도와 저장기간은 유의성이 인정되지 못하였다.

반죽의 수분함량이 42%일 때, 초기 압출성형물의 T_g 는 -8.45°C 였고 4일까지 증가하다가 감소하는 경향을 보였다(Fig. 3a). 이것은 저장기간에 따른 가래떡의 T_g 값과 유사한 경향을 보였다(Lee, 2000). 저장온도 25°C 에서도 저장기간이 0일과 1일 사이에 0.95°C 의 변화를 보이다가 4일부터 감소하는 경향을 보였다.

Vodovotz와 Chinachoti(1998)는 압출성형하지 않은 일반적인 전분의 T_g 은 -5°C 부근에서 나타난다고 보고하였지만 본 실험에서 압출성형 옥수수전분의 T_g 는 좀더 낮은 온도에서 나타났다. Levine과 Slade(1998)는 호화된 밀전분의 T_g 을 -5°C , Ross와 Karel(1991)은 찹옥수수 전분의 T_g 을 -6°C , Jouppile와 Ross(1997)은 호화된 옥수수전분의 T_g 로 -11°C 로 각각 보고하였다.

반죽의 수분함량이 42%에서 51%로 증가함에 따라 -8.45°C 에서 -3.67°C 로 T_g 은 증가하는 경향을 보였다(Fig. 3a). 저장온도 25°C 에서 4°C 와 마찬가지로 수분함량이 증가할수록 이것은 반죽의 수분함량이 증가할수록 T_g 는 증가하는 경향을 보였다(Fig. 3b). 이것은 압출성형공정시 전분사슬의 파괴가 적게 일어나고 무정형화 된 수분의 운동성이 증가하여 재결정화가 쉽게 일어난 결과로 생각되어진다.

Huang *et al.* (1994)의 결과에서도 50~90%로 수

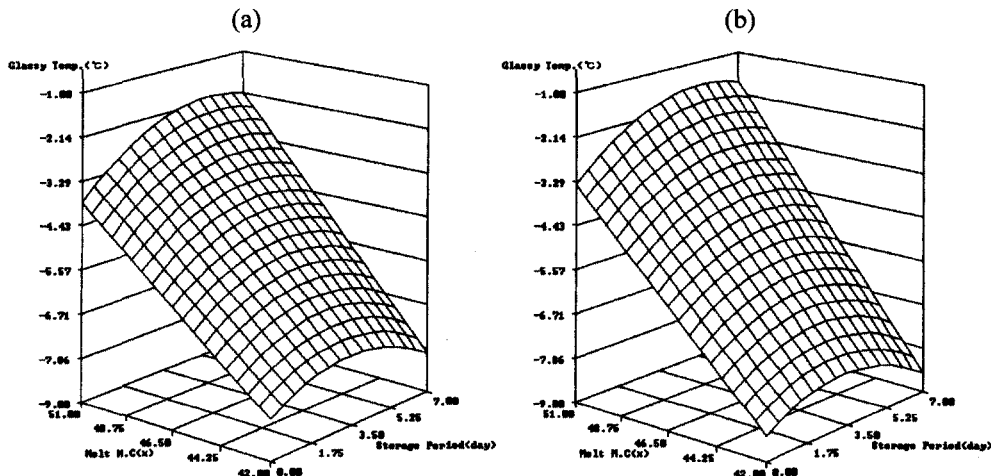


Fig. 3. Contour plot of glass transition temperature input functions of storage period and melt moisture content at storage temperature 4°C (a) and 25°C (b).

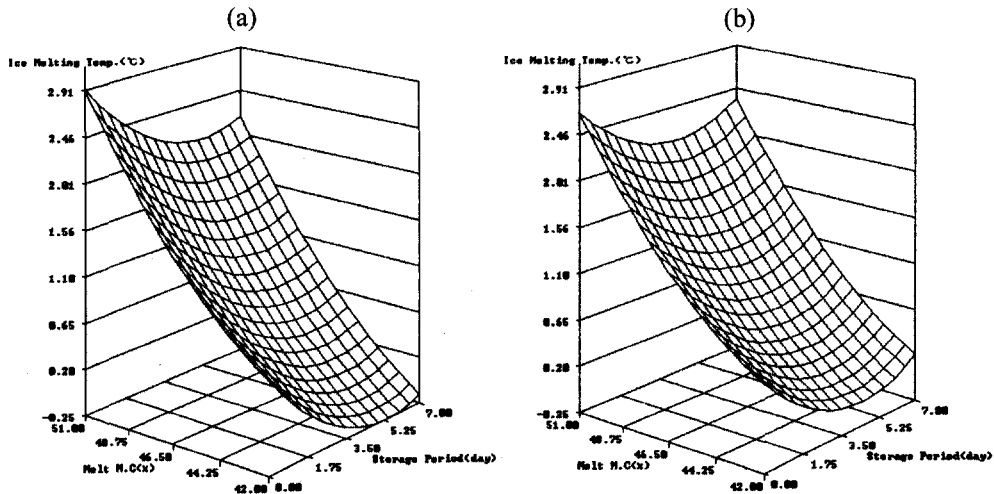


Fig. 4. Contour plot of ice melting temperature input functions of storage period and melt moisture content at storage temperature 4°C (a) and 25°C (b).

분이 증가할 때 쌀 전분의 T_g 은 증가함을 보였는데 이는 50%이상의 수분함량에서는 물에 의한 가소제의 효과가 최고에 도달하여 T_g 에 큰 영향을 주지 않기 때문으로 단순히 설명하고 있다.

본 실험의 결과와 비교하면 일반적인 전분의 T_g 와 다른 이유는 압출성형공정시 강한 충밀립에 의하여 전분분자의 사슬이 파괴되어 운동성을 갖게 된 것이라 생각되어진다.

얼음용융온도

얼음용융온도에서 세 개의 독립변수 저장기간, 저장온도, 반죽의 수분함량에 따른 반응표면 회귀계수는 Table 1에 나타내었다. 반응표면 회귀식의 결정계수(R^2)는 0.9038로 반응모형은 적합하며, 통계적으로도 유의성이 매우 인정되었다($P<0.01$). 선형 효과는 유의성이 인정되지 않았으나, 순수이차효과($P<0.01$)는 통계적으로 유의성이 인정되었다.

$$Y_2 = 17.4069 - 0.9385X_1 + 0.0398X_2 - 0.401X_3 - 0.001X_1X_2 + 0.0013X_1X_3 + 0.0029X_2X_3 + 0.0128X_1^2 + 0.0315X_3^2$$

여기서 Y_2 는 얼음용융온도이며, X_1 , X_2 , X_3 은 저장기간, 저장온도 및 반죽의 수분함량을 각각 나타낸다. 3가지 독립변수 중에서 반죽의 수분함량 ($P<0.01$)이 통계적으로 유의적이었으나, 저장온도와 저장기간은 유의성이 인정되지 못하였다.

Gomez et al. (1994)은 얼음용융온도에서 수분은

시료를 DSC상태에서 급속 냉각에 의해 얼지 않은 물 또는 무정형으로 고체화된 물이 유리전이에 의해 운동성이 증가되어 재결정화가 일어나는 현상이라고 보고하였다.

4°C에서 저장한 압출성형물의 저장기간이 증가할수록 물의 재결정온도는 0.25°C에서 -0.2°C로 감소하는 경향을 보였으며(Fig. 4a), 25°C의 상온에서 저장한 압출성형물은 0일에서 5일까지는 0.25°C에서 0°C로 감소하다가 5일에서 7일 사이에서는 0.3°C가 증가를 하였다. 이것은 얼음용융온도에 의한 얼음 결정이 동결되지 않은 용질의 운동을 억제함으로써 T_g 와 유사한 경향을 나타내는 것으로 사료된다.

또한 반죽의 수분함량을 42%에서 51%로 증가시켰을 때 얼음용융온도는 0.25°C에서 2.55°C로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 4b).

얼음용융엔탈피

얼음용융엔탈피에서 세 개의 독립변수 저장기간, 저장온도, 반죽의 수분함량에 따른 반응표면 회귀계수는 Table 1에 나타내었다. 반응표면 회귀식의 결정계수(R^2)는 0.955로 반응모형은 적합하며, 통계적으로도 유의성이 매우 인정되었다($P<0.01$). 선형 효과는 유의성이 인정되었으나($P<0.01$), 순수이차효과는 통계적으로 유의성이 인정되지 않았다.

$$Y_3 = -814.0692 + 31.4374X_1 + 1.6207X_2 + 1.2055X_3 - 0.0297X_1X_2 - 0.0805X_1X_3 + 0.0158X_2X_3 - 0.2672X_1^2 + 0.2239X_3^2$$

여기서 Y_3 은 얼음용융엔탈피이며, X_1 , X_2 , X_3 은 저장기간, 저장온도 및 반죽의 수분함량을 각각 나타낸다. 3가지 독립변수 중에서 반죽의 수분함량 ($P<0.01$)이 통계적으로 유의적이었으나, 저장온도와 저장기간은 유의성이 인정되지 않았다.

유리전이 후부터 얼음의 용융이 끝날 때까지 측정된 용융 엔탈피는 저장기간이 증가함에 따라 4°C의 저장온도에서 반죽의 수분함량이 42%에서 초기 압출성형물의 얼음용융엔탈피가 38.5714 J/g이었으나 저장 7일의 용융 엔탈피 값은 30.8584 J/g으로 감소하는 경향을 보였다(Fig. 5a). 이는 냉동에 의해 결정화되는 수분의 함량이 감소되고 있는 것을 의미한다.

Vodovotz와 Chinachoti (1998)는 수분의 함량이 감소된 것은 저장중에 호화된 전분의 재결정화(노화) 현상에 수분이 이용되고 있기 때문이라고 보고하였으며, Zobel (1998)은 A형 생전분의 경우 4분자의 물을 사용하여 결정형을 이루나 노화전분인 B형은 36분자의 물을 필요로 하는 구조이므로, 노화과정 중 수분이동이 수반된다고 보고하였다.

압출성형물의 수분함량이 42%에서 51%로 증가함에 따라 얼음용융엔탈피는 증가하는 경향을 보였으며, 저장기간이 0일에서 3일까지도 뚜렷한 변화가 있었다(Figs. 5a,b).

이러한 결과는 재결정화와 수분과의 관계를 나타내는 것으로 저장초기에 재결정화에 필요한 수분의

이용률이 높고, 특히 저장 3일 이후에 일정한 얼음용융엔탈피값을 나타낸 것으로 보아 초기 재결정화 속도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

용융온도

용융온도(T_m)와 세 개의 독립변수 저장기간, 저장온도, 반죽의 수분함량에 따른 반응표면 회귀계수를 Table 1에 나타내었다. 반응표면 회귀식의 결정계수(R^2)는 0.9358로 반응모형은 적합하며, 통계적으로도 유의성이 매우 인정되었다($P<0.01$). 선형효과($P<0.01$)와 순수이차효과($P<0.05$) 모두 유의성이 인정되었다.

$$Y_4 = 170.6309 - 3.9788X_1 - 0.6306X_2 - 3.3284X_3 + 0.0146X_1X_2 + 0.0366X_1X_3 + 0.0516X_2X_3 + 0.0351X_1^2 + 0.0933X_3^2$$

여기서 Y_4 는 용융온도이며, X_1 , X_2 , X_3 은 저장기간, 저장온도 및 반죽의 수분함량을 각각 나타낸다. 3가지 독립변수 중에서 반죽의 수분함량, 저장온도, 저장기간 모두 고도의 유의성이 인정되었다 ($P<0.01$).

Levine과 Slade(1987)는 유리전이온도와 용융점 사이의 온도 범위에서 전분의 재결정화가 일어나며 유리전이온도에서는 결정핵의 생성이 최대이고 용융점에서는 결정핵의 성장이 최대가 된다고 보고하

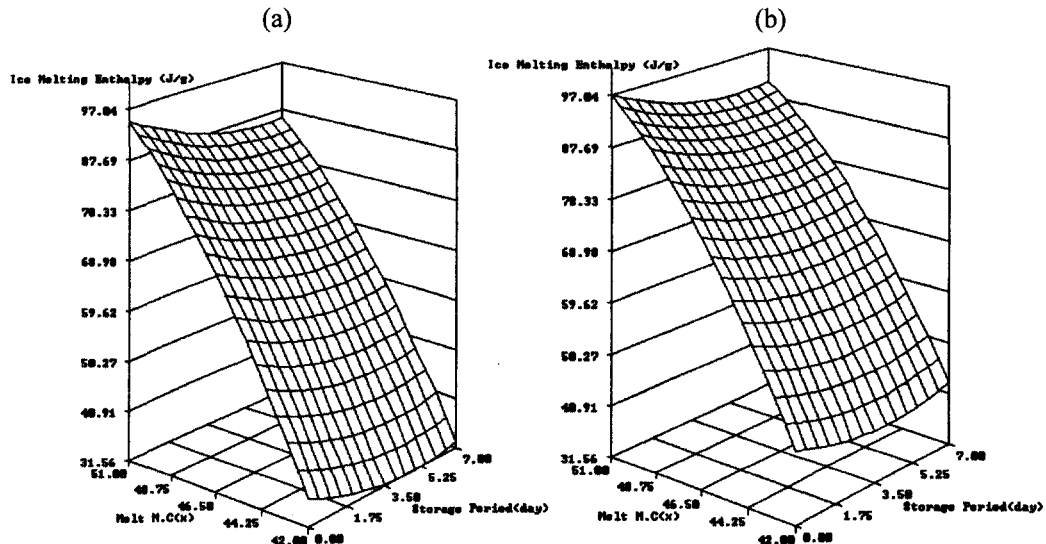


Fig. 5. Contour plot of ice melting enthalpy input functions of storage period and melt moisture content at storage temperature 4°C (a) and 25°C (b).

였다.

McPherson *et al.* (2000)은 교차결합 옥수수전분의 압출성형공정시 80°C의 바렐온도에서 반죽의 수분함량이 30%에서 40%로 증가할 때 T_m은 66.7°C에서 71°C로 증가한다고 보고하였다.

그러나 본 실험에서는 반죽의 수분함량이 28%에서 38%로 증가함에 65.85°C에서 60.4°C로 감소하는 경향을 보였으며 위의 실험과는 다른 결과를 보였다(Fig. 6a). 이는 본 실험에서는 옥수수전분을 사용하였으며 전분입자의 비 결정영역에 흡수된 수분은 가열에 의하여 결정부분을 불안정화시켜 용융을 일으키므로 수화에 의하여 용융이 촉진되어 수분함량이 증가할수록 용융온도는 낮아지는 것으로 사료된다.

저장온도 4°C의 반죽수분함량이 42%일 때의 압출성형물을 초기 0일에서부터 7일까지 저장하였을 때 용융온도는 65.85°C에서 59.6°C로 감소하는 경향이 나타났으나(Fig. 6a), 저장온도가 25°C일 때는 저장기간이 증가함에 따라 용융온도도 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 6b). 이는 저장온도 25°C에서 저장할 때 재결정이 많이 일어난다는 것을 보여 준다.

아밀로펙틴결정

아밀로펙틴결정에서 세 개의 독립변수 저장기간, 저장온도, 반죽의 수분함량에 따른 반응표면 회귀계수는 Table 1에 나타내었으며, 반응표면 회귀식의 결정계수(R²)는 0.9007로 반응모형은 적합하며, 통계적으로도 유의성이 매우 인정되었다(P<0.01). 선형효과와 순수이차효과에서는 통계적으로 유의성이

인정되었다(P<0.01).

$$Y_5 = -36.5407 + 1.9791X_1 + 0.0303X_2 + 0.4695X_3 + 0.0004X_1X_2 + 0.0061X_1X_3 - 0.0061X_2X_3 - 0.0232X_1^2 - 0.0683X_3^2$$

여기서 Y₅는 아밀로펙틴결정이며, X₁, X₂, X₃은 저장기간, 저장온도 및 반죽의 수분함량을 각각 나타낸다. 3가지 독립변수 중에서 반죽의 수분함량, 저장온도, 저장기간 모두 통계적으로 유의성이 인정되었다(P<0.01).

Ward *et al.* (1994)에 의하면 옥수수전분 겔을 23°C에서 4주 동안 저장하였을 때 저장 1주일 안에 대부분의 재결정화가 나타나며 전분의 종류와 사슬 구조에 따라 다르게 나타난다고 하였다.

Slade와 Levine (1998)은 30~70%의 수분함량인 전분겔로 만든 노화전분의 용융 엔탈피를 측정하였을 때 수분함량이 50%인 전분겔의 엔탈피가 가장 컸다고 한다. 이는 수분함량이 많으면 회색효과에 의해 전분의 노화가 억제되며 50%정도의 수분을 함유한 전분겔의 결정성 증가가 최대가 되고 이때의 수분함량이 전분의 노화 진행속도를 촉진한다고 하였다.

본 실험에서는 4°C의 저장온도와 초기 압출성형물의 반죽의 수분함량이 42%에서 51%로 증가함에 따라 5.3492 J/g에서 3.5357 J/g로 감소하는 경향을 보였으며, 반죽의 수분함량이 42%일 때 저장기간이 0일에서 7일로 증가함에 따라 5.3492 J/g에서 7.5188 J/g로 증가하는 경향을 나타냈다(Fig. 7a).

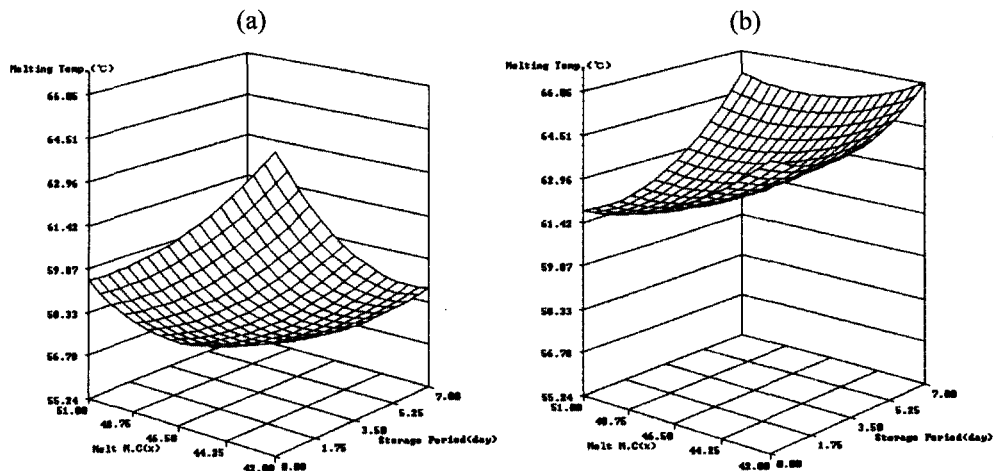


Fig. 6. Contour plot of melting temperature input functions of storage period and melt moisture content at storage temperature 4°C (a) and 25°C (b).

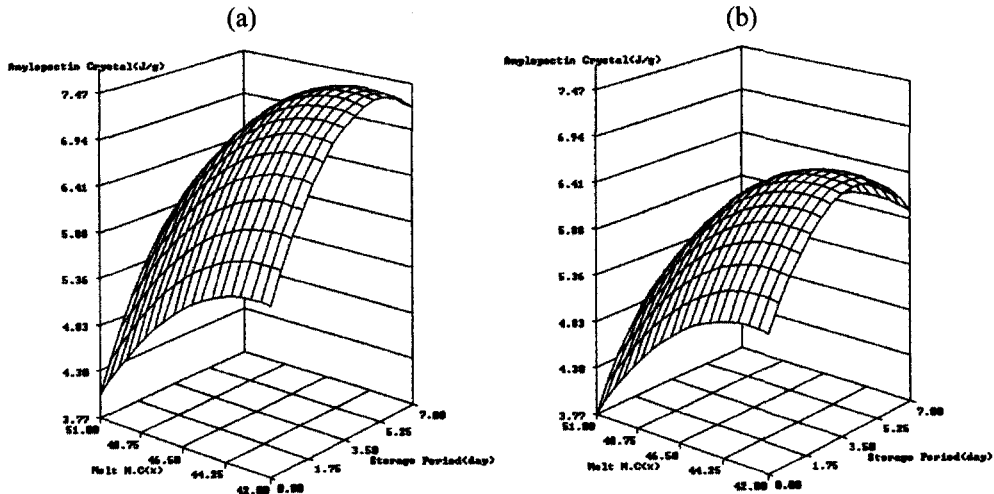


Fig. 7. Contour plot of amylopectin crystal input functions of storage period and melt moisture content at storage temperature 4°C (a) and 25°C (b).

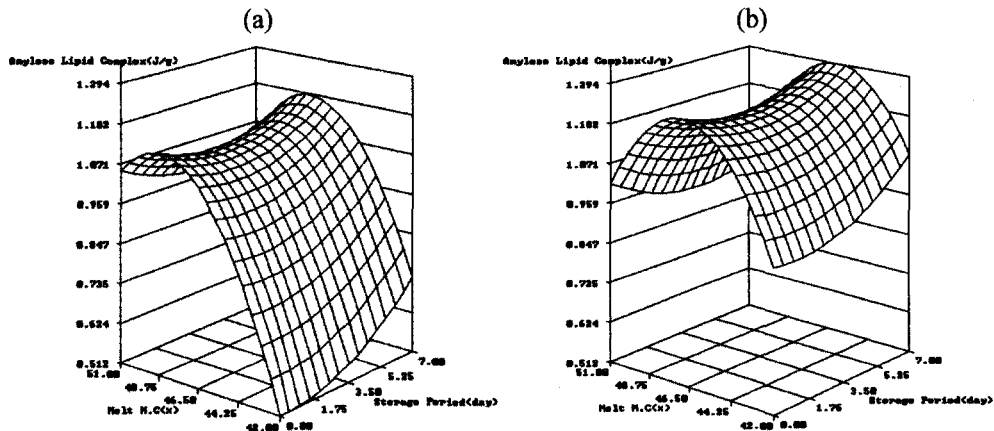


Fig. 8. Contour plot of amylose-lipid complex input functions of storage period and melt moisture content at storage temperature 4°C (a) and 25°C (b).

저장온도 25°C에서 압출성형물의 노화가 잘 일어나는 수분함량범위는 42~51%이며 4°C에서 저장한 압출성형물이 25°C의 실온에서 저장한 것보다 노화도는 다소 높다는 것을 알 수 있다(Figs. 7a,b).

아밀로오즈-지질복합체

아밀로오즈-지질복합체에서 세 개의 독립변수 저장기간, 저장온도, 반죽의 수분함량에 따른 반응표면 회귀계수는 Table 1에 나타내었으며, 반응표면 회귀식의 결정계수(R²)는 0.7393으로 반응모형은 적합하며, 통계적으로도 유의성이 매우 인정되었다(P<0.01). 선형효과와 순수이차효과에서는 통계적으

로 유의성이 인정되었다(P<0.01).

$$Y_6 = -31.7755 + 1.3419X_1 + 0.1136X_2 + 0.1513X_3 - 0.0023X_1X_2 - 0.0036X_1X_3 - 0.0003X_2X_3 - 0.0137X_1^2 + 0.0047X_3^2$$

여기서 Y₆은 아밀로오즈-지질복합체이며, X₁, X₂, X₃는 저장기간, 저장온도 및 반죽의 수분함량을 각각 나타낸다. 3 가지 독립변수 중에서 반죽의 수분함량, 저장온도, 저장기간 모두 통계적으로 유의성이 인정되었다(P<0.01).

Miles와 Morris (1985)는 전분의 노화과정을 초기

에는 주로 아밀로오즈 배열의 변화에 기인하며 이후에는 짧은 사슬의 결정 아밀로오즈에 의해 용융 엔탈피 값이 나타난다고 보고하였다. 본 실험에서 아밀로오즈-지질복합체는 반죽의 수분함량이 42%일 때 저장온도가 4°C에서 25°C로 증가함에 따라 급격하게 증가하였다(Figs. 8a,b). 또한 반죽의 수분함량이 42%부터 47%정도까지는 증가하였으며 47% 이후부터는 감소하는 모습을 보여주었다(Fig. 8a). 이는 노화 초기 아밀로오즈가 재배열을 한 후 저장기간이 증가함에 따라 증가하고, 아밀로펙틴은 저장기간이 증가함에 따라 노화에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Koh *et al.* (1995)은 쌀 전분을 저장기간을 달리 하여 보았을 때 저장기간이 길어짐에 따라 용해되는 온도범위가 다소 넓어졌고 용해되는 온도도 약간 상승되었으며, 아밀로오즈-지질복합체도 증가하며 저온 저수분상태보다 고온 고수분상태에서 아밀로오즈-지질복합체량이 증가한다고 보고하였다. 본 실험에서는 반죽의 수분함량이 42%에서 1일 저장한 압출성형물을 저장온도 4°C와 25°C에서 비교하였을 때 0.42 J/g에서 1.02 J/g으로 증가하여 Koh *et al.* (1995)의 결과와 일치하였다.

요 약

압출성형 공정변수인 압출성형물의 반죽의 수분함량(42, 47, 51%), 저장기간(1, 3, 7일)과 저장온도(4, 25°C)를 달리하여 압출성형물의 열적 성질을 측정하였다. 반죽의 수분함량과 저장온도와 기간에 따른 압출성형물의 열적성질 변화를 보면, 유리전이 온도는 저장기간과 반죽의 수분함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 얼음용융엔탈피는 수분함량과 저장온도가 증가함에 따라 증가하였지만 용융 온도는 반죽의 수분함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 아밀로펙틴 결정은 반죽의 수분함량이 증가함에 따라 감소하였으며 저장기간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 아밀로오즈-지질복합체는 수분함량이 42%에서 48%로 증가함에 따라 급격하게 증가하였다. 또한 저장온도가 4°C에서 25°C로 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다.

반죽의 수분함량과 압출 후공정변수인 저장온도와 기간에 따른 열적 성질에 대한 실험결과를 바탕으로 100°C이하에서 가스주입에 의해 팽화시키는 저온압출성형공정에서 압출 팽화 후 기공의 수축과

기공벽의 결합 등을 제어할 수 있고, 압출성형공정 변수뿐만 아니라 압출 후공정변수도 열적 특성에 영향을 미치므로 저장온도와 기간에 따라 기공의 수축에 영향을 받는다는 결론을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 학술진흥재단 선도연구자 지원연구비(G00092)로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

- Biliaderis, C.G. 1983. Differential scanning calorimetry in food research. *Food Chem.* **10**: 239.
- Biliaderis, C.G. 1990. Thermal analysis of food carbohydrate. In *Thermal Analysis of Foods*, Harwalkar, V.R. and Ma, C.Y. (ed.), Elsevier Applied Science. pp168-220.
- Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, T.J. and B.O. Juliano. 1986. Thermal characterization of riced starches: A polymeric approach to phase transition of granular starch. *J. Agric. Food Chem.* **34**: 6.
- Ferdinand, J.M., Lai-Fook, R.A., Ollett, A.L., Smith, A.C. and S.A. Clark. 1990. Structure formation by carbon dioxide injection in extrusion cooking. *J. Food Engng.* **11**: 209.
- Gomez, M.H. and J.M. Aguilca. 1983. Changes in the starch fraction during extrusion cooking of corn. *J. Food Sci.* **48**: 378.
- Gudmundsson, M. 1994. Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta.* **246**: 329.
- Hoover, R. 1995. Starch retrogradation. *Food Reviews International* **11**: 331.
- Huang, R.M., Chang, W.H., Chang, Y.H. and C.Y. Lii. 1994. Phase transition of rice starch and flour gels. *Cereal Chem.* **71**: 202.
- Jouppila, K. and Y.H. Ross. 1997. The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization. *Carbohydr. Polym.* **32**: 95.
- Koh, Y.D., Choi, O.J., Park, S.K., Ha, H.S. and N.K. Sung. 1995. Change in physicochemical properties of rice starch from rice stored in different conditions. *Korean J. Food Sci. Technol.* **27**: 306.
- Lee, E.J. 2000. Changes in thermal transition properties of rice cake(Karedduk) during storage. MS thesis, Korea University.
- Lee, G.D. and J.H. Kwon. 1998. The use of response surface methodology to optimize the maillard reaction to produce melanoidines with high antioxidative and antimutagenic activities. *International J. Food Sci. Technol.* **33**: 375.
- Levine, H. and L. Slade. 1987. Water as a plasticizer: Phys-

- icochemical aspects of low-moisture polymeric systems. In *Water Science Reviews*, Vol. 3, Franks, F. (eds), Cambridge University Press. pp79-185.
- McPherson, A.E., Bailey, T.B. and J. Jane. 2000. Extrusion of cross-linked hydroxypropylated corn starches I. pasting properties. *Cereal Chem.* **77**: 320.
- Mile, M.J., Morris, V.J., Oxford, P.D. and S.G. Ring. 1985. The roles of amylose and amylopectin in the gelatin retrogradation of starch. *Carbohydrate Research* **135**: 271 (1985).
- Mulvaney, S.J. and S.S.H. Rizvi. 1993. Extrusion processing with supercritical fluids. *Food Technol.* **12**: 76.
- Ross, Y.H. and M. Karel. 1991. Water and molecular weight effects on glass transition in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *J. Food Sci.* **56**: 1976.
- Ryu, G.H., Mulvaney, S.J. and S.S.H. Rizvi. 1993. The effect of sucrose and glyceryl monostearate(GMS) on process variables and properties of commeal extrudates puffed with carbon dioxide gas. *53rd Annual Meeting of IFT*, Chicago. IL.
- Ryu, G.H. and S.J. Mulvaney. 1997. Analysis of physical properties and mechanical energy input of commeal extrudates fortified with dairy products by carbon dioxide injection. *Korean J. Food Sci. Technol.* **29**: 947.
- Shogren, R.L. 1992. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of corn starch. *Carbohydr. Polym.* **19**: 83.
- Slade, L. and H. Levine. 1988. Non-equilibrium melting of native granular starch: I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches. *Carbohydr. Polym.* **8**: 183.
- Slade, L. and H. Levine. 1993. Water relationships in starch transitions. *Carbohydr. Polym.* **21**: 105.
- Vodovotz, Y. and P. Chinachoti. 1998. Grassy-rubbery transition and recrystallization during aging of wheat starch gels. *Food Chem.* **46**: 446.
- Yuan, R.C., Thompson, D.B. and C.D. 1993. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wxcontaining genotypes in two inbred lines. *Cereal Chem.* **70**: 81.
- Wang, S.S., Chiang, W.C., Zhao, B. and I.H. Kim. 1989. Kinetics of phase transition of waxy corn starch at extrusion temperatures and moisture contents. *J. Food Sci.* **45**: 1298.
- Ward, K.E.J., Hosoney, R.C. and P.A. Seib. 1994. Retrogradation of amylopectin from maize and wheat starches. *Cereal Chem.* **71**: 150.
- Zeleznek, K.J. and R.C. Hosoney. 1996. The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chem.* **63**: 407.
- Zobel, H.F. 1988. Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch* **40**: 1.