

키토산 첨가 밀가루 반죽의 레올로지 특성

최상호 · 이승주
동국대학교 식품공학과

Rheological Properties of Wheat Dough with added Chitosan

Sang Ho Choi and Seung Ju Lee

Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Korea

Abstract

Rheological properties of wheat dough with added chitosan were investigated in terms of mixograph and stress relaxation. In mixograph analysis, MPT(midline peak time) decreased and WP(width at peak) increased with increasing the added amount of chitosan. The MPT and WP changes indicated that chitosan facilitated water absorption in dough mixing and reduced the time for gluten development, and that chitosan contributed to increase in elasticity of dough, respectively. By the consideration of all the variables of mixograph, it was inferred that type of the mixture of wheat flour and chitosan was at least not a coupled composite. In stress relaxation test, $1/K_1$, parameter of Peleg's model ($F_0 \cdot t / (F_0 - F) = K_1 + K_2 \cdot t$), decreased with increase in the chitosan contents, representing that chitosan activated the elasticity and depressed the viscosity of dough viscoelasticity. The dough thickness, which was measured at which the stress reached 1.5 kg-force in compression, increased with chitosan contents, suggesting that chitosan might increase the dough consistency.

Key words: dough rheology, chitosan, mixograph, stress relaxation

서 론

근래 들어 키토산은 기능성 식품의 주요 첨가물의 하나로 부각되어 여러 종류의 제품이 개발되고 있다(김세권과 이용호, 1997). 키토산은 키틴질로부터 가수분해된 수용성물질로서 그 분해 방법 및 분자의 상태에 따라 기능성이 변화하여 키토산 제품의 종류도 다양하다. 키토산의 주기능은 특유의 흡착성으로부터 유래된 다이어트 효과(이종미 등, 1998), 항암 효과(남미영 등, 2000), 항균 효과(한영숙, 2004), 유전자치료 효과(장미경 등, 2004) 등이 보고된 바 있는데 아직도 효과에 대한 확실한 기작은 정립되지 않은 상태이다.

한편 국내 제 2의 주식으로 간주될 수 있는 빵은

최근 식품 분야에서의 웰빙(well-being) 추세에 부응하여 여러 종류의 건강 빵의 형태로 출시되고 있다. 건강 빵은 크게 밀과 타 곡류와의 복합분 빵(이철 등, 1982; 이철 등, 1983; 김삼주, 2003), 기능성 첨가물을 함유한 빵(하태열 등, 2003; 전정례와 김진, 2004) 등으로 구분되는데 이현영 등(2002a, b)은 제빵에 키토산을 첨가하여 키토산 빵의 건강 빵으로서의 가능성을 타진한 바 있다.

제빵의 종합적인 우수성은 원·부재료의 품질, 반죽, 발효 및 굽기 과정의 용이성, 빵의 기호도에 의하여 결정되는데(Cauvain과 Young, 2001) 새로운 재료가 도입되면 우선적으로 반죽의 적성이 실험되어야 한다. 그 다음 단계로 발효, 굽기, 빵의 기호도의 순으로 실험될 때 그 재료의 도입에 따른 체계적인 연구가 이루어졌다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 키토산을 기능성 첨가물로 정하고 이를 첨가하였을 때 반죽의 적성을 알아보기 위하여 레올로지(rheology) 실험을 수행하였다. 즉, 반죽과정 분석을 위한 mixograph(Robertson과 Cao, 2002), 반

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

죽의 점탄성 분석을 위한 응력완화 실험(Li *et al.*, 2003)과 Peleg 모델(Hassan *et al.*, 2005)을 적용하여 키토산 반죽의 레올로지에 관한 기초 자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

키토산은 국내 (주)이지생명과학으로부터 구입한 수용성 키토산 제품을 사용하였다(Table 1). 밀가루는 (주)대한제분에서 구입한 강력분(제빵용 단백질 12%)을 사용하였다.

Mixograph

밀가루, 키토산, 물의 혼합물을 Mixograph(Auto 10-g, National, USA)에 넣고 반죽 과정의 특성을 분석하였다. 밀가루는 10 g과 키토산을 증류수 6.2 g에 각각 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 % (w/w, 키토산/밀가루) 씩 녹인 용액을 mixing bowl에 넣고 9분간 반죽하였다. 증류수 첨가량은 밀가루 10 g에 대한 최적의 흡수율 공식을 사용하여 산출하였다(A.A.C.C., 1993).

$$Y = 1.5X + 43.6 \quad (1)$$

여기서 X는 밀가루의 단백질 함량(%), Y는 수분 흡수율(%)을 의미한다. Mixograph의 장력 조절하는 spring index bar는 12단계 중 10번 위치에 놓고 사용하였다.

Mixograph의 상호변수로는 MPT(midline peak time), MPH(midline peak height), RPS(right of peak slope), WP(width at peak), W(width at 8 min) 등이 있는데 Mixograph와 함께 제공된 컴퓨터 프로그램에 의하여 자동적으로 산출되었다(Walker *et al.*, 1992).

Table 1. Specification of the soluble chitosan powder

Items	Specifications
Colors	Light colored~light yellow
Molecular weight	20,000~200,000 (standard 130,000)
pH (1% solution)	4.5~7.5
Deacetylation degree	More than 70%
Solubility (10% solution)	More than 99%
Grain size	80 mesh

응력완화 실험

키토산 반죽의 응력완화를 분석하기 위하여 Mixograph로부터 반죽덩어리를 만들어 시료로 사용하였다. Mixograph로부터 9분간 반죽한 시료를 7g으로 분할하여 등글게 공처럼 환복한 후 플라스틱 랩을 씌워 6시간 동안 냉장고(4°C)에서 보관하여 잔존 응력이 모두 이완되도록 하였다. 보관된 반죽에 충격이 가해지지 않도록 조심스럽게 Texture Analyzer (TA-XT2, SMS, England)의 시료 받침판(platform)으로 시료를 옮겨 놓고 crosshead 속도 1 mm/s, 응력이 완 시작점 1.5 kg-force의 조건에서 1분간 응력이 완 곡선을 측정하였다(Peleg, 1979). 또한 반죽의 강도로서 응력완화 시작점에서의 시료 두께를 측정하였다.

Peleg 모델 분석

응력완화 곡선으로부터 점탄성을 분석하기 위하여 식 (2)의 Peleg 모델을 적용하였다. 이완시간과 완화되는 응력으로부터 독립변수와 종속변수를 산출하였다.

$$F_0 \cdot t(F_0 - F) = K_1 + K_2 \cdot t \quad (2)$$

여기서 F_0 는 응력완화 시작점에서의 초기 응력, F는 완화 중 응력, t는 완화 시간이다. K_1 의 역수($1/K_1$)는 초기의 완화속도(initial decay rate)를 반영하며, K_2 는 완화의 점근수준(asymototic level)을 나타낸다(Peleg, 1979).

통계처리

Mixograph의 반죽곡선(mixogram)으로부터 산출되는 여러 상호변수값들은 5회 반복 실험의 평균값으로 나타내었다. 이에 대한 통계분석은 다중비교(multiple comparison)에 의한 유의성 검정을 적용하였다.

응력완화 곡선의 결과는 식 (2)의 독립변수와 종속변수로 변환한 후 선형회귀 분석하여 Peleg 모델 상수값인 K_1 와 K_2 를 산출하였다. 역시 5회 반복 실험하여 그 평균값으로 나타내었다.

통계 처리에는 MS Excel과 SAS(SAS Institute, USA) 프로그램이 사용되었다.

결과 및 고찰

Mixograph 특성

Mixograph에서는 핀(pin)형 회전자가 물이 부가된 밀가루를 교반할 때 반죽이 형성되면서 핀에 의하여 반죽은 당겨지다가 끊어지는 과정을 계속적으로 반복하게 된다(Walker *et al.*, 1992). 반죽곡선의 전형적인 모양은 Fig. 1과 같다. 키토산 첨가량이 증가할수록 대조구(키토산 0%)에 비하여 MPT는 감소하였고 WP는 증가하였다(Table 2). 그 밖의 변수 값들은 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. MPT란 mixograph 핀형 날의 교반에 의하여 글루텐이 형성되면서 최고 저항력에 도달했을 때 소요되는 반죽 시간을 나타내는데, MPT의 감소는 밀 단백질인 글리아딘과 글루테닌이 물과의 수화가 더 용이해져서 반죽시간이 단축되었음을 의미한다. 키토산은 아미노기(-NH₂)와 수산화기(-OH)의 극성이 풍부하여 수화력을 높이는 성질을 갖는데(Goosen, 1996) 이에 따라 키토산 첨가 반죽의 수화력 역시 증가된 것

로 보여진다.

WP는 MPT에서 반죽곡선의 폭을 의미하는데 밀가루에 글루텐이 발전되면서 탄성이 증가되면 WP는 자연이 증가한다. 키토산 첨가에 의하여 WP가 증가하였다. 키토산은 분자량이 약 10만 이상인 중합체로 천연다당류 계열의 고분자인 키틴을 탈아세틸화하여 얻어진 2-amino-2deoxy-β-d-glucosamine의 반응성이 높은 아미노기를 갖기 때문에 각종 유도체를 용이하게 만들 수 있는 기능을 갖는다(Goosen, 1996). 이로부터 키토산은 반죽 내에서 반응성이 있는 고분자 물질로 작용하여 탄성의 형성에 기여한 것으로 생각된다.

그 밖의 여러 특성치의 변화는 정량적으로 그 차이가 불분명하여 반죽곡선의 형태를 종합적으로 분석하였다(Fig. 1). 키토산의 첨가량이 증가할수록 반죽곡선의 양상이 마치 박력분에서 점차 중력분 그

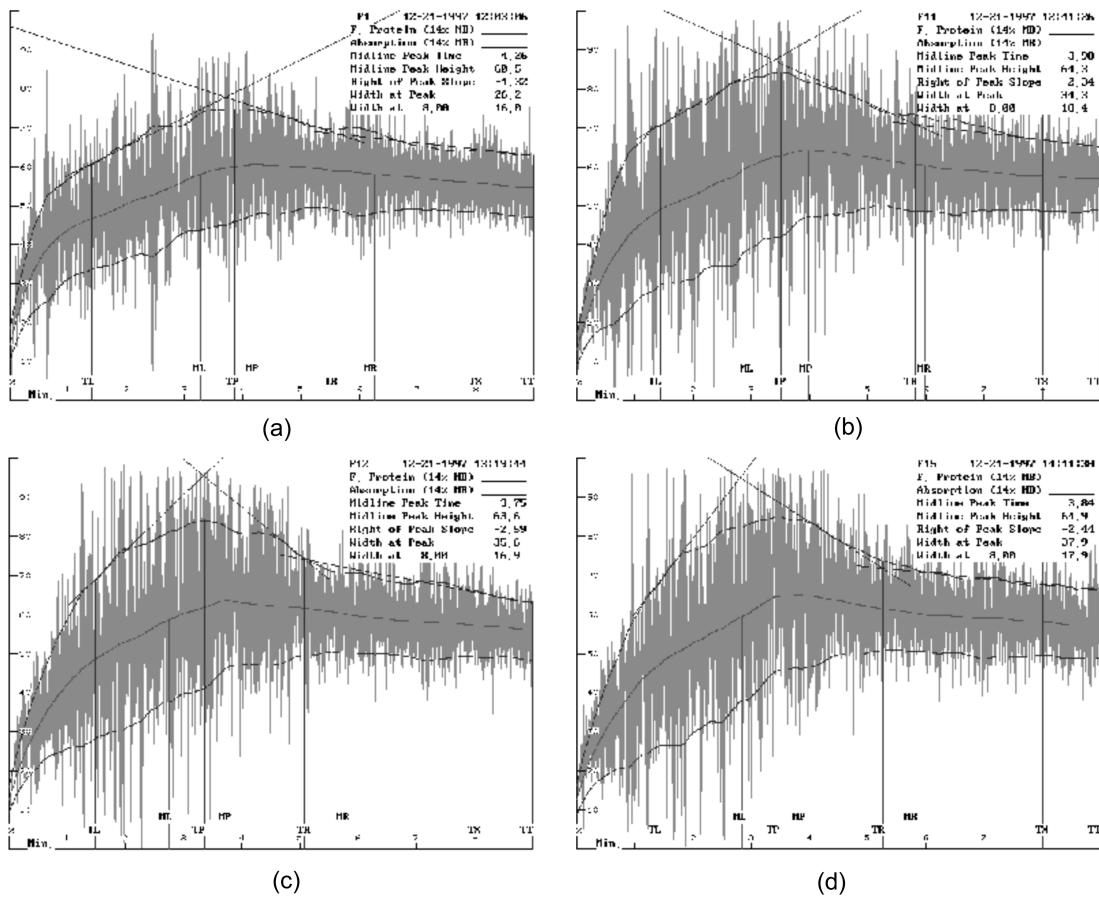


Fig. 1. Mixograms of dough with different contents of added chitosan. (a), 0%; (b), 0.1%; (c), 0.2%; (d), 0.5%.

리고 강력분의 유형으로 변화하는 것처럼 나타났다. 이는 글루텐 양의 증가에 따른 효과와 매우 유사한 것으로 보인다(Robertson과 Cao, 2002). 그러나 overmixing의 성질을 나타내는 RPS(MPT과 1분 경과 후 사이의 곡선 기울기; 일종의 글루텐 파괴도), W(시간 8분 후 곡선의 폭; 일종의 탄성 지속도), 그리고 MPH(MPT에서 곡선의 높이; 일종의 반죽 강도)의 변화는 뚜렷하지 않아, 글루텐 양 증가에 따른 효과와는 차이점이 있는 것으로 여겨진다. 따라서 키토산은 반죽의 글루텐과 반응하기 보다는 단순히 혼합된 상태로 존재하는 것으로 생각된다. 키토산 첨가 반죽의 혼합물을 혼합 젤(mixed gel)의 모형으로 가정한다면 다음과 같이 고찰해 볼 수 있다. 혼합 젤은 크게 IPT(interpenetrated), PS(phase separated), C(coupled)의 세가지 유형으로 존재하는데(Morris, 1986), ITP나 PS는 두 성분의 연결상이 서로 반응하지 않고 서로 엉겨있거나 분리된 혼합 상태이고 C는 서로 화학적 결합을 하여 완전히 다른 성질의 혼합물 상태이다. 따라서 ITP와 PS의 물리적 성질은 단순히 두 성분의 합으로 나타나지만, C의 성질은 새롭게 형성되는 것이 일반적이다. 키토산과 반죽의 혼합물의 경우 WP는 증가하였지만 그 밖의 상호변수는 단순한 합으로 나타나지 않았으므로 C보다는 ITP 또는 PS 유형의 혼합물에 더 가깝다고 속한다고 판단된다. 만약 RPS나 W까지도 변화시킬 수 있는 첨가물이 도입된다면 진정한 글루텐 대체물로 간주할 수 있을 것이다.

응력완화

먼저 응력완화 곡선의 일반적인 레올로지 특성으

로 점탄성의 점성에 의한 완화초기에 나타나는 응력의 급격한 이완과, 점탄성의 탄성에 의거한 완화말기에서의 잔존 응력의 존재를 들 수 있다(Peleg, 1979). Peleg 모델인 식 (2)에서 K_1 의 역수($1/K_1$)가 클 때는 응력완화 곡선의 초기 응력의 완화 속도(initial decay rate)가 높다는 것을 의미하며, K_2 가 클 때는 응력완화를 시작한 후 오랜 시간이 경과해서 도달되는 점근 수준이 크다는 것을 나타낸다. Table 3은 키토산 첨가에 따른 Peleg 모델을 분석한 결과인데 $1/K_1$ 과 K_2 의 처리간 평균값들의 차이가 매우 근소하게 보이거나 $1/K_1$ 의 경우는 그 표준편차는 더욱 작게 나타나 유의적인 차이가 인정되었다. 키토산 첨가량이 증가할수록 $1/K_1$ 은 감소하였고, K_2 는 유의적 차이 없이 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. 따라서 키토산은 반죽의 탄성을 높이고 점성의 성질을 억제하는 작용을 하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 상기 언급된 mixograph의 현상과 일치함을 보였으나, 응력완화의 시료와 가장 근접한 상태인 mixograph에서 반죽 최종 단계의 결과인 W는 유의적인 차이를 보이지 않았고 그 경향은 오히려 키토산 첨가량이 작을 때 대체로 높아져서 응력완화의 결과와는 상반되게 나타났다. 이는 응력완화 실험을 위한 반죽을 일정시간 보관하는 과정에서 overmixing된 글루텐이 회복되어서 결국 W보다는 mixograph의 주된 성질인 MPH와 MPT의 성질에 의해 지배되었기 때문으로 추측된다.

또한 반죽시료를 압축하여 1.5 kg-force에 도달한 후 응력완화 실험을 시작하는 단계에서 시료의 두께인 $L_{1.5\text{kg}}$ 를 일종의 반죽강도로 간주하여 분석하였다. 높은 $L_{1.5\text{kg}}$ 은 시료의 높은 강도를 반영한다.

Table 2. Parameters of mixogram of dough with different contents of added chitosan

Chitosan Contents (%)	MPT (min)	MPH (cm)	RPS (%/min)	WP (cm)	W (%)
0	4.26 ^a	60.5 ^b	-1.32 ^c	26.2 ^d	16 ^c
0.05	4.70 ^a	64.2 ^{ab}	-2.41 ^{ab}	30.8 ^c	19.6 ^a
		ab			
0.1	3.98 ^b	64.3 ^{ab}	-2.34 ^b	34.2 ^b	18.4 ^{ab}
0.15	4.23 ^{ab}	65.1 ^a	-1.62 ^c	34.5 ^b	18.5 ^{ab}
0.2	3.95 ^b	63.6 ^b	-2.59 ^a	35.6 ^b	16.9 ^{bc}
0.3	3.85 ^{cd}	63.2 ^b	-2.04 ^{bc}	31.5 ^{bc}	17.3 ^b
		bc			
0.4	3.73 ^d	63.8 ^b	-1.55 ^c	38.5 ^a	17.8 ^b
0.5	3.84 ^{cd}	64.9 ^{ab}	-2.44 ^{ab}	37.9 ^a	17.9 ^b
		ab			

^{a-d}Means with the same letter in the same column are not significantly different in the multiple comparison test of the Waller method in SAS program (P<0.05).

Table 3. Parameters of Peleg's model and dough thickness in stress relaxation test starting at 1.5 kg-force for dough with different contents of added chitosan

Chitosan contents (%)	K_2	$1/K_1$	Thickness (mm)
0	1.183 ± 0.002 ^{b*}	2.543 ± 0.033 ^a	5.13 ± 0.18 ^d
0.05	1.195 ± 0.004 ^a	2.496 ± 0.022 ^a	5.91 ± 0.11 ^c
0.1	1.194 ± 0.005 ^a	2.324 ± 0.023 ^b	5.84 ± 0.10 ^c
0.15	1.195 ± 0.007 ^a	2.298 ± 0.017 ^b	6.07 ± 0.12 ^{cb}
0.2	1.186 ± 0.012 ^{ab}	2.251 ± 0.014 ^{cb}	6.09 ± 0.13 ^b
0.3	1.184 ± 0.018 ^{ab}	2.284 ± 0.018 ^b	6.10 ± 0.12 ^{ab}
0.4	1.188 ± 0.014 ^a	2.237 ± 0.024 ^c	6.28 ± 0.11 ^a
0.5	1.189 ± 0.015 ^a	2.225 ± 0.001 ^c	6.28 ± 0.12 ^a

^{a-d}Means with the same letter in the same column are not significantly different in the multiple comparison test of the Waller method in SAS program (P<0.05).

*Means and standard deviations of 5 replications.

Table 3에서와 같이 키토산 첨가량에 따라 $L_{1.5kg}$ 은 증가하여 반죽의 강도는 더 높아졌으나, mixograph에서 밀가루 반죽의 강도에 해당하는 MPH의 변화에는 유의적 차이가 보이지 않았다. 여기서 흥미로운 점은 탄성과 강도는 서로 유기적인 관계에 있지 않고 서로 독립적인 것처럼 작용하여 탄성은 높아지지만 강도는 그대로 유지되었다는 결과인데, 앞으로 이에 관한 보다 구체적인 연구가 요구된다.

요 약

최근 기능성 소재로 각광 받고 있는 수용성 키토산을 밀가루에 여러 수준으로 첨가하여 mixograph와 응력완화에 의한 반죽의 레올로지 특성에 대하여 알아보았다. 키토산의 첨가량이 늘어날수록 mixograph의 반죽곡선의 MPT(midline peak time)는 감소하였고, WP(width at peak)는 증가하였으나 그 밖의 변수값들은 뚜렷이 변화하지는 않았다. MPT의 결과로부터 키토산은 밀가루 반죽의 수화를 촉진하여 글루텐 발현 시간을 단축시키며, WP로부터는 반죽의 탄성을 증가시키는 사실을 알 수 있었다. Mixograph의 종합적인 해석으로부터 키토산 첨가 반죽의 혼합 유형을 coupled되지 않은 혼합체(composite)로 분류할 수 있었다. 키토산 첨가 반죽의 응력완화 실험으로부터 키토산 첨가는 Peleg 모델($F_0 - t / (F_0 - F) = K_1 + K_2 \cdot t$)의 상호변수인 $1/K_1$ 의 감소를 가져와 반죽 점탄성의 탄성을 높이고 점성을 억제하는 것으로 나타났다. 반죽을 압축하여 1.5 kg-force에 도달할 때 시료의 두께인 $L_{1.5kg}$ 는 키토산 첨가량

에 따라 증가하여 반죽의 강도는 증가하였다.

문 헌

- 김삼주. 2003. 제빵에서 복합소맥분의 팽창에 관한 연구. 동국대학교 석사학위 논문
- 김세권, 이용호. 1997. 키토산의 식품공업분야로의 응용. 한국키토산키토산학회지 **2**(4): 43-59
- 남미영, 손윤희, 김세권, 정특래, 남경수. 2000. 키토산 울리고당의 암예방 효과. 한국키토산키토산학회지 **5**(2): 65-69
- 이종미, 조우균, 박혜진. 1998. 키토산의 효소분해물질이 흰쥐의 당 및 지방대사에 미치는 영향. 한국영양학회지 **31**(7): 1112-1120
- 이철, 배송환, 양한철. 1982. 쌀보리 및 쌀보리 - 밀 복합분의 제빵 적성에 관한 연구; 제 1보: 쪄낸 발효법에 의한 쌀보리 가루 및 복합분 빵의 용적(loaf volume)의 변화. 한국식품과학회지 **14**(4): 370-374
- 이철, 배송환, 양한철. 1983. 쌀보리 및 쌀보리 밀 복합분의 제빵 적성에 관한 연구; 제 2보: 쌀보리 밀 복합분의 물리적 성질과 첨가제에 의한 빵의 부피변화. 한국식품과학회지 **15**(2): 112-117
- 이현영, 김성미, 김진영, 윤선경, 최정수, 박선미, 안동현. 2002a. 키토산 첨가에 의한 식빵의 저장성 증진 효과. 한국식품영양과학회지 **31**(3): 445-450
- 이현영, 김성미, 김진영, 윤선경, 최정수, 박선미, 안동현. 2002b. 키토산 첨가에 따른 식빵의 품질 변화. 한국식품과학회지 **34**(3): 449-453
- 장미경, 김동곤, 정영일, 나재운. 2004. 유전자 치료를 위한 저분자량 수용성 키토산의 응용. 응용화학 **8**(1): 41-44
- 전정래, 김진. 2004. 느릅나무 추출액을 첨가한 식빵의 품질 특성 및 저장기간에 따른 미생물의 변화. 한국조리과학회지 **20**(2): 180-186
- 한영숙. 2004. 포도당 구균에 대한 키토산의 항균성 측정을 위한 실험조건의 적정화. 대한가정학회지 **42**(3): 145-158
- 하태열, 김수현, 조일진, 이현유. 2003. 결명자 식이섬유가 쌀첨가 식빵의 제빵특성에 미치는 영향. 한국식품과학회지 **35**(4): 598-603
- A.A.C.C. 1993. Mixograph method. Approved Methods of the AACC: Method 54-40A, AACC, Inc., USA
- Cauvain, S.P. and L.S. Young. 2001. Baking Problems Solved. CRC Press/Woodhead Pub, Boca Raton, FL, USA
- Goosen, M.F.A. 1996. Applications of Chitin and Chitosan. CRC Press, UK
- Hassan, B.H., A.M. Alhamdan and A.M. Elansari. 2005. Stress relaxation of dates at khalal and rutab stages of maturity. J. Food Engr. **66**(4): 439-445
- Li, W., B.J. Dobraszczyk, and J.D. Schofield. 2003. Stress relaxation behavior of wheat dough, gluten, and gluten protein fractions. Cereal Chem. **80**(3):333-338
- Morris, V.J. 1986. Multicomponent gels. In Gums and Sta-

- bilizers for the Food Industry, 3rd ed. G.O. Phillips, D.J. Wedlock and P.A. Williams (ed.). Elsevier, London, UK, pp.87-99
- Peleg, M. 1979. Characterization of the stress relaxation curves of solid foods. *J. Food Sci.* **44**(1): 277-281
- Robertson, G.H. and T.K. Cao. 2002. Mixograph responses of gluten and gluten-fortified flour for gluten produced by cold-ethanol or water displacement of starch from wheat flour. *Cereal Chem.* **79**(5):737-740
- Walker, C.E., J.L. Hazelton, and M.D. Shogren. 1992. *The Mixograph Handbook*. National Co., Lincoln, NE, USA