

κ-carrageenan/전분 복합젤 제조를 위한 압출성형공정변수 분석

이기섭 · 황재관* · 이승주

동국대학교 식품공학과, *연세대학교 생명공학과

Analysis on Extrusion Process Variables for Production of κ-carrageenan/starch Mixed Gels

Ki Seob Lee, Jae-Kwan Hwang* and Seung Ju Lee

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

*Department of Biotechnology, Yonsei University

Abstract

In extrusion of κ-carrageenan/starch mix, system variables such as power, torque and specific mechanical energy (SME) were on-line measured, where process variables were feed rate and main screw speed. Quality variables of gels such as fracture properties (strain, stress and toughness) and Young's modulus of mixed gels were off-line measured. Response surface methodology was applied to optimize the process, system and quality variables. In response surfaces of process and quality variables, quality variables increased with main screw speeds, and lay on optimum or saddle points at mid level of feed rates. System variables increased with main screw speeds, whereas SME decreased with increase in feed rates but power and torque did not change. System and quality variables increased with main screw speeds but only SME and quality variables changed with feed rates, resulting that SME is a prime factor to influence the quality variables. The optimal level of quality variables were obtained at mid level of SME, indicating that appropriate level of SME should be supplied to get the best quality of mixed gels. Consequently, it was evident that extrusion could improve the quality variables of mixed gels.

Key words: κ-carrageenan/starch, mixed gels, extrusion, RSM, system variables, physical properties

서 론

복합젤(mixed gel)은 두 가지 이상의 친수콜로이드(hydrocolloid)가 가열되고 냉각되면서 분자간의 상호결합에 의한 접합된 연속적인 3차원적인 그물구조(network)의 젤로 형성된다(Richard, 1995). 복합젤은 특히 단일 성분으로 나타낼 수 없는 상승효과(synergism)를 거둘 수 있어서 그 활용가치가 크게 인식되고 있다(황재관과 최문정, 1997). 그러나 복합 성분의 열역학적 compatibility의 이질성에 따라 오히려 역 효과를 나타낼 수 있다(De Vries, 2002).

따라서 복합젤의 유용성을 높이기 위해서는 이러한 제약점을 극복할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

복합젤은 그 구조에 따라 phase-separated, coupled, interpenetrated의 형태로 나뉘지는데 그 유형에 따라 물성이 결정된다. 그 예로서 phase-separated 복합젤은 각 성분의 물성이 발현되며 혼합비에 따라서 그 지배 정도가 결정된다(Kasapis와 Morris, 1993). Coupled 복합젤은 각 성분의 성질이 아닌 물성이 발현되며(Turgeon와 Beaulieu, 2001), interpenetrated는 phase-separated와 유사한 성질을 갖는다. 또한 복합젤의 형성은 젤화에 필수적인 접합지역을 형성 기작에 따라 전혀 다른 물성 또는 상승효과를 기대할 수 있다(Morris, 1986).

한편, 압출성형은 고온, 고압의 전단효과를 적용할 수 있는 공정으로 생물 고분자 반응기로 활용하

Corresponding author: Seung Ju Lee, 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

고 있다고 알려져 있다(강창원 등, 2005). 이러한 효과에 의하여 변성전분, 호화전분, TVP(texture vegetable protein)의 제조가 가능하다(Miladinov와 Hanna, 2000; DeMars *et al.*, 2001). 압출성형 효과를 나타내는 시스템변수는 작동조건인 공정변수에 의하여 결정되는데 그 최적의 조건을 얻기 위하여 반응표면분석법(response surface methodology)이 다수 적용되어 왔다(Chavez-Jauregui *et al.*, 2000; Jamora *et al.*, 2001).

본 연구에서는 상승효과가 낮은 것으로 알려진 κ-carrageenan/전분 복합젤(De Vries와 Ziegler, 2002)에 대하여 압출성형을 시도하였으며 반응표면분석을 하였다. 압출성형 공정변수인 스크루 회전속도와 원료사입속도(feed rate)를 최적화하기 위하여 공정변수별로 제조한 복합젤의 일반적인 물성을 측정하였다. 또한 시스템변수인 SME(specific mechanical energy)를 측정하여 복합젤의 물성 변화에 대한 압출성형 효과를 분석하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 친수콜로이드는 (주)MSC의 4%의 K⁺염이 함유된 κ-carrageenan과 (주)두산콘프로덕츠코리아의 amylose함량이 70%인 corn starch를 사용하였다. κ-carrageenan과 전분을 전체 4 kg을 기준으로 하여 2:2 배합비로 믹서(V-mixer, 영진식품기계, 한국)로 완전히 혼합시켰다.

압출성형

본 실험에 사용한 압출성형기는 동방향 자가청소형 스크루(co-rotating self-wiping screw)가 장착된 쌍축형 압출성형기이다. 압출성형기 스크루의 L/D는 16이며 스크루의 구성은 Φ 44 mm x 20 mm, 1 EA; 시료를 혼합시키는 역할을 하는 kneading disc Φ 44 mm x 2 mm, 2 EA, 30°; Φ 44 mm x 20 mm, 1 EA; Φ 40 mm x 20 mm, 4 EA; 시료를 추진시키면서 조직의 변화를 주는 역방향 스크루(reverse screw) Φ 44 mm x 20 mm, 2 EA; Φ 44 mm x 20 mm, 4 EA의 순서대로 구성되어 있고, 사출구(die)는 land length가 11 mm이고 Φ 5 mm를 사용하였다. Feeder는 용적식으로 단축 스크루가 장착된 원료 투입 장치를 사용하였다.

압출성형 조건을 결정하기 위해 압출성형 공정조건 변수로 원료사입속도(g/min)과 스크루 rpm을

변수로 설정하고 3 factorial design으로 압출성형 조건을 설계하였다. 히터의 가열온도는 80(배럴 중심부), 100(사출구 쪽), 수분함량은 22%(w/w)로 고정하여 압출성형하였다.

압출성형된 시료는 즉시 오븐으로 옮겨 60에서 36시간 동안 완전히 건조시키고 분쇄기(hammer mill, 대성기계제작, 한국)를 이용하여 0.5 mm 크기로 분쇄하였다. 최종적으로 제조된 분말 시료는 실리카겔을 넣은 데시케이터에서 밀봉하여 상온 보관하였다.

Torque와 SME 측정

압출성형시 전력(power)의 데이터 수집을 위하여 PLC(programmable logic controller, GM4, LG산전, 한국)를 LD(ladder diagram)프로그램으로 이용하여 RS-232C 통신포트로 터치모니터인 PMU(programmable monitoring unit, PMU-730ST, LG산전, 한국)를 통하여 실시간으로 압출성형기의 공정변수 데이터수치를 PMU 모니터에 나타내었다. 또한 PC 프로그램은 MS Excel의 매크로로 지정하여 RS-232C 통신포트를 사용하여 실시간으로 excel의 sheet과 그래프상으로 나타내었다.

실시간 측정된 전력으로부터 식 (1), (2)를 적용하여 torque와 SME(specific mechanical energy)를 산출하였다.

$$\text{Torque} = (\text{전력} \times 30) / (\pi \times \text{스크루 회전속도}) \quad (1)$$

$$\text{SME} = \text{전력} / \text{원료사입속도} \quad (2)$$

여기서 단위는 torque는 Nm, 전력은 watt(J/s), 스크루 회전속도는 rpm(분당 회전수), SME는 J/kg, 원료사입속도는 kg/s 이다.

Young's modulus

복합젤의 물성을 측정하는 방법으로 large deformation에서의 compression test를 실시 하였다. 시료 분말을 증류수 100 mL에 3%(w/w)로 섞어서 일정한 온도에서 교반 할 수 있는 10구의 hot plate 위에 놓고 90에서 40분간 가열시켰다. 졸(sol) 용액을 원통형 성형틀(높이 24, 직경 24 mm)에 붓고 완전히 젤(gel)화 될 때까지 상온에서 냉각시켰다. 성형틀에서 탈착된 시료를 texture analyzer(TA-XT2, SMS, England)의 시료받침대(platform)에 놓고 원통형 probe(직경 40 mm)를 사용하여 crosshead speed

0.2 mm/s로 압축하였다(Verbeken, 2004). 단, 시료의 상 하부에 식용유를 도포하여 시료받침대와 probe와의 마찰을 최소화하였다.

측정된 힘과 변형도를 식 (3), (4)에 의하여 Hencky's strain과 true stress로 변환한 후 식 (5)과 같이 Young's modulus를 산출하였다.

$$\varepsilon = -\ln [1 - \Delta L/L] \quad (3)$$

여기서 ε 는 Hencky's strain, L 는 시료의 변형도(mm), L_0 은 초기 시료 두께(mm)를 의미한다.

$$\sigma = 9800 F(L - \Delta L) / \pi R^2 L \quad (4)$$

여기서 σ 는 true stress(Pa), F 는 힘(g-force), R 은 시료의 초기 반경(mm)을 의미한다.

$$E = \sigma/\varepsilon \quad (5)$$

여기서 E 는 힘-변형도 초기 선형구간의 기울기인 Young's modulus(Pa)를 의미한다.

Fracture 특성

전형적인 σ - ε 의 curve는 Fig. 1과 같이 나타났는데 fracture 지점에서의 stress와 strain을 각각 σ_f 와 ε_f 로 표시하였으며, 또한 fracture 지점까지의 curve의 면적을 toughness(Pa)로 정의하여 나타내었다. 단, toughness의 의미는 fracture에 필요한 변형에너지이지만 여기서는 변형에 대한 무차원의 strain이 사용되어서 결과적으로는 stress단위와 동일하게 나타났다.

반응표면분석

3 factorial design으로 설계된 압출성형의 공정 변

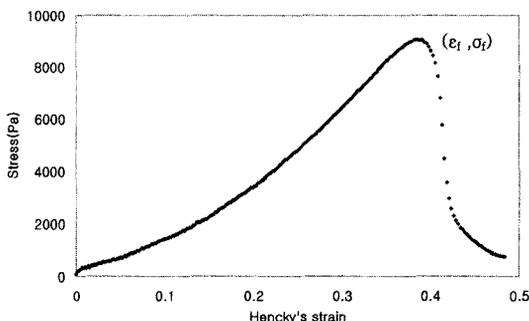


Fig. 1. Typical curve of true stress vs. Hencky's strain in compression test of mixed gel. σ_f fracture stress at the peak; ε_f fracture strain; toughness, area under curve of stress from 0 to ε_f .

수를 최적화 하기 위한 방법으로 독립변수는 스크루 회전속도와 원료사입속도로 설정하고 종속변수로는 압출성형된 복합젤의 Young's modulus, fracture 성질(σ_f , ε_f , toughness)를 설정하였다. 또한 부가적으로 품질과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려진 압출성형 시스템 변수인 SME를 대상으로 공정변수를 각각 종속변수와 독립변수로 설정하였다. RSM의 회귀분석을 통해 통계프로그램인 SAS (window version 9.0)을 사용하여 회귀식과 결정계수를 알아보았다.

결과 및 고찰

압출성형 공정 중 시료의 반응과 변화가 잘 이뤄질 수 있는 요인에는 원료사입속도, 스크루 회전속도, 스크루 조합, 압출성형 공정시 수분함량, 배럴의 온도, 사출구의 직경, 배럴 안 시료의 정체시간 등이 있다(강창원 등, 문운당). 이러한 요인 중에 스크루의 충전도를 최적의 상태로 만들기 위하여 충분한 원료사입속도와 스크루의 회전속도가 요구된다. κ -carrageenan과 전분을 2:2로 혼합하여 압출성형하였을 때 원료사입속도와 스크루 회전속도 조건에 대한 시스템변수의 측정 결과는 Fig. 6, 7, 8과 같았다. 스크루 회전속도를 고정하였을 때 원료사입속도 증가에 따른 결과로서 시스템변수는 증가하였다. 전력이 증가함으로써 SME가 증가하는 현상은 원료 투입량의 증가에 의하여 원료가 받는 에너지가 증가하는 상태를 의미한다(Li *et al.*, 2004). 그러므로 원료사입속도 증가 시 원료 당 받는 압출성형 에너지가 증가되는 사실을 알 수 있다.

일정한 원료사입속도에 대하여 스크루 회전속도를 증가하였을 때 시스템변수가 모두 증가하였다. Bruin *et al.*(1978)와 Bhattacharya *et al.*(1987)에 따르면 스크루 회전속도와 SME가 비례적으로 증가한다고 하였는데 이와 일치되게 나타났다. 그러나 Lu *et al.*(1992)는 스크루 회전속도가 높을수록 배럴내의 원료의 충전도가 향상되고, 압력이 향상하여 온도가 높아짐으로 원료의 용융으로 인하여 SME가 스크루 회전속도에 역관계를 갖는다고 보고한 바도 있다. 스크루 회전속도를 높일 때 torque 값이 증가한 현상으로부터 회전속도 증가에 대하여 전력 소모량의 증가가 더 큰 상태로 짐작할 수 있다. 따라서 κ -carrageenan과 전분은 더 큰 전단력을 받게 되어 분자 차원에서의 변형을 줄 수 있는 요인으로 작용하게 된다(Kuhn, 1989).

각기 다른 원료사입속도와 스크루 회전속도에서 압출성형 하였을 때 측정된 품질변수의값들의 반응 표면(response surface)은 Fig. 2, 3, 4, 5와 같았다. Y는 각각의 물성 수치 값, X_1 는 원료사입속도(g/min), X_2 는 스크루 회전속도(rpm)를 의미한다(Table 1). 먼저 그래프의 curve에 직접 나타난 양상은 다음과 같다. Fracture strain의 경우 최적점이 나타났다. 원료사입속도와 스크루 회전속도에 대한 fracture strain을 볼 때 최적점이 존재하고 그때의 원료사입속도와 스크루 회전속도는 각각 $x_1 = 219.7$, $x_2 =$

281.0 이었다. Fracture stress의 경우 압출성형 원료 사입속도와 스크루 회전속도에 대한 fracture stress 는 최적점이 존재하지 않았다. 스크루 속도가 증가 할수록 stress 값이 증가하며, 원료사입속도는 약 200 g/min에서 안장점(saddle point)을 보였다(Fig. 3). Toughness에서도 최적점이 존재하지 않았으며, 스크루 회전속도가 증가할수록 toughness값이 증가하는 경향이 나타났다. 원료사입속도가 약 200g/min에서 안장점(saddle line)을 보였다. 스크루 회전속도가 230rpm이상으로 증가하였을 때, 그 밖의 다른 rpm 에서보다 더 높은 toughness를 나타내었다(Fig. 4). Young's modulus에서도 최적점이 존재하지 않았으며 스크루 속도가 증가할수록 modulus 값이 증가하는 경향을 나타냈다. 원료사입속도는 약 200 g/min에서 안장점을 보였다(Fig. 5). 상기의 현상을 종합해 보면 스크루 회전속도가 증가함에 따라 젤의 fracture에 대한 신장성, 강도 및 toughness와 modulus가 모두 강화되었다. 그러나 원료사입속도는 200 g/min에서 극대가 되는 일종의 최적화 현상이 보였다. 공정변수에 따른 시스템변수의 변화

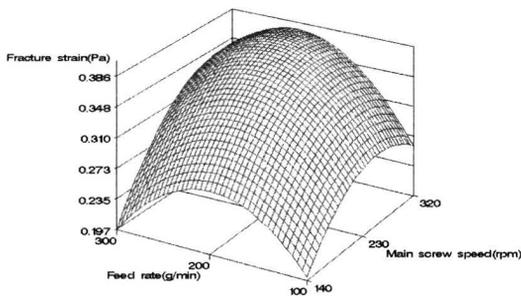


Fig. 2. Fracture strain vs. extrusion conditions – feed rate and main screw speed.

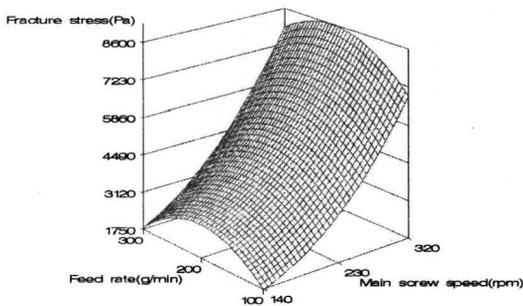


Fig. 3. Fracture stress vs. extrusion conditions - feed rate and main screw speed.

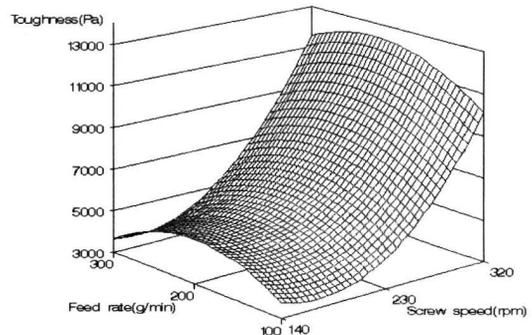


Fig. 4. Toughness vs. extrusion conditions - feed rate and main screw speed.

Table 1. Regression equations and optimum conditions from RSM on quality variables of mixed gels vs. extrusion process variables

Quality variables of mixed gels	Regression equation*	R ^{2**}	Optimum points***
Fracture strain	$Y = -0.2956 + 0.0026X_1 + 0.0028X_2 - 0.00001x_1^2 - 0.00002x_1x_2 - 0.00001x_2^2$	90	Max(232, 315)
Fracture stress	$Y = -597.526 + 42.8133X_1 - 23.1128X_2 - 0.11488x_1^2 + 0.02526x_1x_2 - 0.10679x_2^2$	95	Saddle(222, 317)
Young's modulus	$Y = -30826 + 291.16X_1 + 132.8736X_2 - 0.8391x_1^2 + 0.27983x_1x_2 - 0.20063x_2^2$	92	Saddle(219, 318)
Toughness	$Y = 8763.9264 + 51.1790X_1 - 109.5281X_2 - 0.1430x_1^2 + 0.0411x_1x_2 - 0.3066x_2^2$	98	Saddle(206, 319)

* Y: quality variables of mixed gels, X_1 : feed rate (g/min), X_2 : main screw speed (rpm).

**R²: coefficient of determination.

***Max(X_1 , X_2), Saddle(X_1 , X_2).

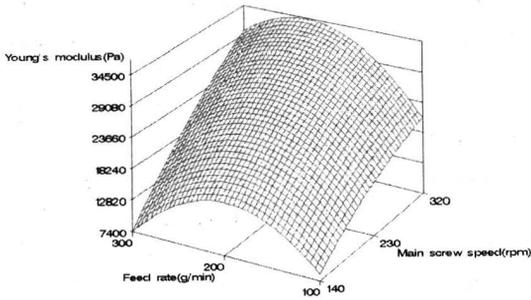


Fig. 5. Young's modulus vs. extrusion conditions - feed rate and main screw speed.

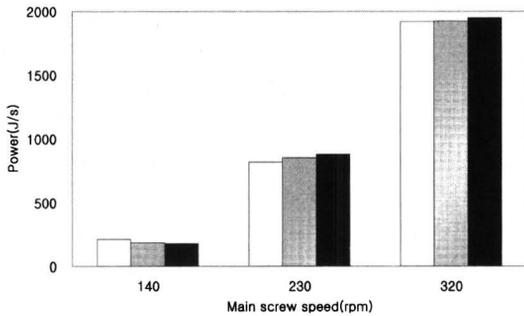


Fig. 6. Power vs. extrusion conditions - feed rate and main screw speed. □, feed rate : 100 g/min; ▨, feed rate : 200 g/min; ■, feed rate : 300 g/min.

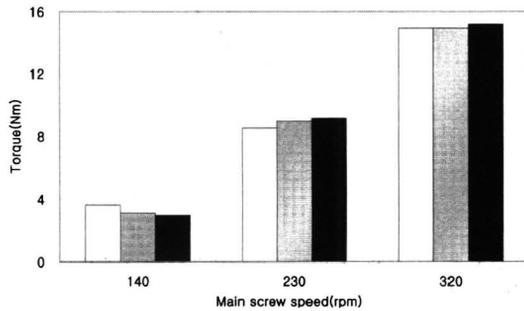


Fig. 7. Torque vs. extrusion conditions - feed rate and main screw speed. □, feed rate : 100 g/min; ▨, feed rate : 200 g/min; ■, feed rate : 300 g/min.

양상과 품질변수와 비교하여 볼 때 스크루 회전속도의 관점에서는 시스템변수와 품질변수는 서로 상관성을 보였다. 그러나, 스크루 회전속도의 증가에 의해서는 시스템변수 값의 증가는 도움이 되나, 원료사입속도의 증가로 인하여 시스템 변수 중 SME가 너무 크게 증가하게 되어 오히려 젤의 물성에 대하여 역효과가 나타났다. 원료사입속도가 100 g/

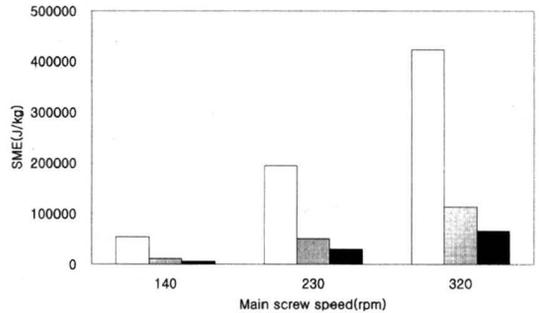


Fig. 8. SME vs. extrusion conditions - feed rate and main screw speed. □, feed rate : 100 g/min; ▨, feed rate : 200 g/min; ■, feed rate : 300 g/min.

min 에서 SME가 가장 높았지만, 원료의 압출성형 에너지의 공급이 과다하여 젤의 품질변수가 낮아지는 결과를 가졌다. 또한, 원료사입속도가 300 g/min 일 때는 최적인 200 g/min 에서 보다 전력과 torque는 높았지만, 낮은 SME와 젤의 물성을 나타냈다. 따라서 압출물의 품질과 높은 상관성을 갖는다고 알려진 system 변수인 SME가(Akdogan, 1996; Iwe et al., 2001) 역시 복합젤의 압출물의 경우에도 품질을 결정하는 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 또한 고품질의 복합젤을 얻기 위해서는 적당한 SME가 공급되어야 하는 사실을 유추할 수 있었다.

요 약

κ-carrageenan과 전분의 혼합분을 압출성형할 때 공정변수인 원료사입속도와 스크루회전속도의 여러 조건에서 시스템 변수인 압출성형 전력, torque, specific mechanical energy(SME)를 측정하였다. 또한 압출물로부터 제조한 복합젤의 품질변수인 fracture 특성, Young's modulus를 측정하여 공정변수와 시스템 및 품질변수의 상호관계를 반응표면분석 하였다. 먼저 공정변수와 품질변수의 반응표면에서는 스크루 회전속도가 증가할수록 품질변수 모두 증가하였으나 원료사입속도가 중간수준일 때 최적점 및 안정점을 보였다. 공정변수와 시스템변수의 관계에서는 스크루 회전속도가 증가하면 시스템변수 모두 증가하지만, 원료사입속도가 증가할 때는 전력과 torque는 거의 변화하지 않고 SME만이 크게 감소하였다. 공정변수, 시스템변수 및 품질변수를 상호 비교할 때 스크루 회전속도가 증가할 때 시스템 및 품질변수가 모두 증가하고, 원료사입속도가 증가할

때는 SME와 품질변수만 변화한 현상으로부터 품질의 주된 영향인자는 SME임을 추론할 수 있었다. 품질변수와 SME의 상호 관계로부터 SME가 중간 수준일 때 최적점 및 안장점을 보이며 결국 과잉의 SME 공급에 의한 지나친 전단효과, 또는 부족한 SME에 따른 전단효과의 결여됨을 알 수 있었다. 결과적으로 스크루 회전속도가 증가함에 따라 젤의 fracture에 대한 신장성, 강도 및 toughness와 modulus 모두 향상되었고, 또한 고품질의 복합젤을 얻기 위해서는 적당한 SME가 공급되어야 하는 조건을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(2000-N-NL-01-C-299)의 일환으로 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

문헌

- 강창원, 김종태, 류기형, 배승철, 오영일, 이승주, 한백수. 2005. 압출성형 사료공학. 문운당
- 황재관, 최문정. 1997. Hydrocolloids와 식품의 물성. 식품산업과 영양 **2(2)**: 41-50.
- Akdogan, H. 1996. Pressure, torque, and energy responses of a twin screw extruder at high moisture contents. *Food research international* **29**: 423-429.
- Bruin, S., D.J. Van Zuilichem and W. Stolp. 1978. Fundamental and engineering aspects of biopolymers in a single screw extruder. *J. Food Proc. Pres.* **18**: 389-406.
- Bhattacharya, M. and M.A Hanna. 1987. Influence of process and product variables on extrusion energy and pressure requirements. *J. Food Eng.* **6**: 153-163.
- Chavez-Jauregui, R.N., M.E.M.P. Silva and J.A.G. Areas. 2000. Extrusion cooking process for Amaranth (*Amaranthus caudatus*). *J. Food Sci.* **65(6)**: 1009-1015.
- DeMars, L.L. and G.R. Ziegler. 2001. Texture and structure of gelation/pectin-based gummy confections. *Food hydrocolloids* **15**: 643-653.
- De Vries, J. 2002. Interaction of carrageenan with other ingredients in dairy dessert gels. Special Publication - Royal Society of Chemistry **278**: 201-210.
- Iwe, M.O., D.J. Van and P.O. Ngoddy. 2001. Extrusion cooking of blends of soy flour and sweet potato flour on specific mechanical energy (SME), extrudate temperature and torque. *Journal of Food Processing and Preservation* **25(4)**: 251-266.
- Jamora, J.J., K.S. Rhee and K.C. Rhee. 2001. Extrusion puffing of pork meat-defatted soy flour-corn starch blends to produce snack-like products. *J. Food Sci. & Nutr.* **6(3)**: 163-169.
- Kasapis, S. and E.R. Morris. 1993. Phase equilibria and gelation in gelatin/maltodextrin systems-Part III. Phase separation in mixed gels. *Carbohydrate Polymers* **21**: 261-268.
- Kuhn, M., G. Elsner and S. Graeber. 1989. Cooking extrusion of starch with hydrocolloids. *Starch/Staerke* **41(12)**: 467-71.
- Li, P. X., O.H. Campanella and A.K. Hardacre. 2004. Using an in-line slit-die viscometer to study the effects of extrusion parameters on corn melt rheology. *Cereal Chemistry* **81(1)**: 70-76.
- Lu, Q. 1992. Dynamic modeling and analysis of a twin-screw extruder. Missouri Univ. Columbia, MI.
- Miladinov, V.D. and M.A. Hanna. 2000. Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and Products* **11**: 51-57.
- Morris, V.J. 1986. Multicomponent gels. In: Gums and Stabilizer for the Food Industry (3ed). G.O. Phillips, D.J. Wedlock and P.A. Williams (ed.). Elsevier, London, UK. pp. 87-99.
- Richard, I. 1995. Mixed gels made from protein and κ-carrageenan. *Carbohydrate Polymers.* **28(4)**: 337-339.
- Turgeon, S.L. and M. Beaulieu. 2001. Improvement and modification of whey protein gel texture using polysaccharides. *Food Hydrocolloids* **15**: 583-591.
- Verbeke, D., O. Thas and K. Dewettinck. 2004. Textural properties of gelled dairy desserts containing κ-carrageenan and starch. *Food hydrocolloids* **18**:817-823.