

압출성형된 κ -carrageenan/전분 복합젤의 물성

이기섭 · 황재관* · 이승주

동국대학교 식품공학과, *연세대학교 생명공학과

Physical properties of Extruded 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

κ -carrageenan/starch mix was extruded and used to form mixed gels. The mixed gels were analyzed in textural properties. In gel time measurements, solution of not-extruded mix was hardly converted to a gel during cooling, whereas extruded mix solution undergo gelation in 3 min. Starch addition tended to retard the gelation, but extrusion treatment enhanced the gelation of mix solution. In compression tests, fracture strain decreased with starch addition, but increased with extrusion pretreatment. Fracture stress, toughness and Young's modulus showed the same tendency as influenced by starch addition and extrusion pretreatment. In dynamic modulus measurements, gelation temperature and corresponding storage modulus went down with starch addition, but went up with extrusion treatment. Consequently, the extrusion treatment on κ -carrageenan/starch mix improved gelation, fracture tolerance and strength, and therefore could facilitate starch addition in spite of its negative effect on the mixed gel properties.

Key words: mixed gel, κ -carrageenan/starch, gel time, textural properties

서 론

복합젤(mixed gel)은 크게 두가지 목적으로 응용된다. 먼저 각각의 단일 성분의 젤에 대한 상승효과(synergy)를 얻기 위하여 복합젤을 만든다(황재관과 최문정, 1997; Morris, 1995). 또 다른 목적은 유용한 단일 젤의 비용 절감을 위하여 타 물질을 혼합하되 원래의 단일젤 성질을 유지할 수 있는 한도 내에서 복합젤을 제조하는 대체효과를 들 수 있다(Miladinov와 Hanna, 1996).

복합젤의 구조는 크게 3가지 유형으로서 interpenetrated, phase-separated, coupled로 나뉜다(Morris, 1986). 각 유형은 젤 성분의 이화학적 성질, 젤화의 물리적 조건에 의하여 결정된다. 가장 일반적인 유

형은 phase-separated로서 서로 분자 수준의 결합이 아닌 단순하게 두 가지 성분의 젤이 합쳐서 복합젤을 이룬다. Interpenetrated도 비슷한 결합 유형이나 성분의 교차 혼합이 있는 점이 다르다. 이에 반하여 coupled 형은 열역학적 compatibility가 서로 높은 두 성분의 복합젤로서 더 강한 결합 수준으로 구조를 이루며 구성 성분의 성질과는 전혀 다른 물성 또는 상승효과를 기대할 수 있다. 따라서 만약 서로 compatibility가 없는 성분간의 복합젤에 대한 상승효과를 거두기 위해서 어떤 화학적 차원의 구조를 바꿀 수 있는 처리 방법이 적용되어야 한다.

한편 압출성형은 식품가공, 기질의 전처리, 생물고분자 반응기 등으로서 다양하게 사용되고 있다(강창원 등, 2005). 압출성형의 주된 기작은 밀폐된 공간에서 스크루와 배럴 사이에서 원료가 강한 층 밀림, 압력, 열을 받게 되면 분자 수준에서의 물질 변화나 결합이 일어날 수 있다는 점이다(Mercier와 Linko, 1989; Harper, 1981). 이러한 효과에 의하여 식물성 단백질의 조직화(texturized vegetable

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

protein), 변성전분, 팽화를 효과적으로 얻을 수 있다(류기형, 2003; Miladinov와 Hanna, 2000).

본 연구에서는 가격이 상대적으로 고가인 κ -carrageenan의 단일젤을 전분으로 일부 대체하여 복합젤을 제조하는데 그 효과를 높이기 위하여 압출성형 공정을 적용하였다. 복합젤의 배합비와 수분함량에 따른 압출성형 효과를 분석하기 위하여 젤의 보다 구체적인 물성인 gel time, fracture 특성(σ_f , ϵ_f , toughness), Young's modulus, dynamic modulus를 측정하여 κ -carrageenan의 단일젤과 전분으로 일부 대체된 복합젤을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

압출성형

κ -carrageenan과 전분을 전체 4 kg을 기준으로 하여 특정 배합비인 2:0, 2:1, 2:2으로 각각 계량하여 시료를 믹서(V-mixer, 영진식품기계, 한국)로 완전히 혼합시켰다. 압출성형의 조건은 fracture strain의 반응표면분석의 결과인 스크루회전속도 320 rpm(분당회전수), feeder 공급량(200 g/min)으로 정하였다. 히터의 가열온도는 80(배럴 중심부), 100(토출구 쪽)으로 고정하였다. 시료의 수분함량은 18, 22, 24%로 달리하여 공급하였다. 압출성형 된 시료는 즉시 오븐으로 옮겨 60°C에서 36시간 동안 완전히 건조시키고 분쇄기(hammer mill, 대성기계제작, 한국)를 이용하여 0.5 mm 크기 이하로 분쇄하였다. 최종적으로 제조된 분말 시료는 실리카겔을 넣은 데시케이터에서 밀봉하여 상온 보관하였다.

Gel time

복합젤이 졸(sol) 상태에서 젤 상태로 전환하는 시점의 시간을 측정하였다(Kasapis와 Morris, 1993). 압출성형물을 완전한 졸 상태로 만들기 위하여 100 mL 3% (w/w)로 90°C에서 40분간 가열하였다. 완전한 졸 상태의 용액으로 만든 후 용액상의 시료를 vial에 10 mL를 붓고 10°C로 유지된 water bath에서 냉각하였다. 냉각 중 최초 20초부터 시작하여 젤화(gelation) 되는 상태를 관찰하였다. 젤화의 시점은 용액이 vial의 안쪽 면에서 테두리가 형성되는 때로 간주하여 그 때까지 소요시간을 gel time으로 정하였다(Fig. 1).

Fracture 특성

전형적인 σ - ϵ 의 curve는 Fig. 2와 같이 나타났는

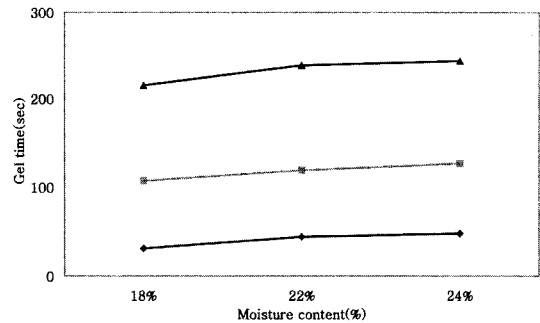


Fig. 1. Plot of gel time vs. extrusion condition of moisture content with different ratios of κ -carrageenan/starch. ◆, 2 : 0 κ -carrageenan/starch; ■, 2 : 1 κ -carrageenan/starch; ▲, 2 : 2 κ -carrageenan/starch.

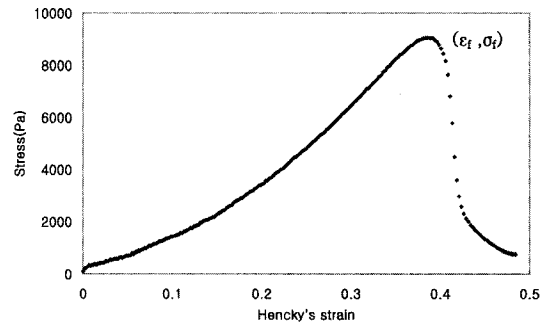


Fig. 2. Typical curve of true stress vs. Hencky's strain in compression test of mixed gel. σ_f fracture stress at the peak; ϵ_f fracture strain; toughness, area under curve of stress from 0 to ϵ_f .

데 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 길보기로는 stress단위와 동일하게 나타났다.

Young's modulus

복합젤의 물성을 측정하는 방법으로 large deformation에서의 compression test를 실시 하였다. 시료 분말을 증류수 50 mL에 3%(w/w)로 섞어서 일정한 온도에서 교반할 수 있는 10구의 hot plate 위에 놓고 90에서 40분간 가열시켰다. 졸 용액을 Fig. 3과 같은 원통형 성형틀(높이 24, 직경 24 mm)에 붓고 완전히 젤화 될 때까지 상온에서 냉각시켰다. 성형틀에서 탈착된 시료를 texture analyzer(TA-XT2, SMS, England)의 시료받침대(platform)에 놓고 원통

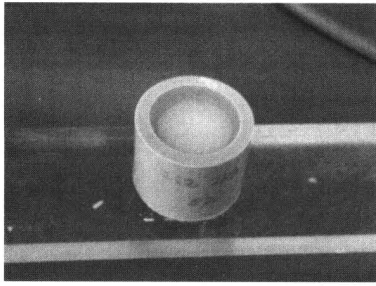


Fig. 3. Example of poorly gelled samples of not-extruded mix solution with precipitation rather than gelation.

형 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 (1), (2)에 의하여 Hencky's strain과 true stress로 변환한 후 식 (3)과 같이 Young's modulus를 산출하였다.

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

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

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

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

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

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

Dynamic modulus

Dynamic modulus를 측정하기 위하여 ARES (advanced rheometric expansion system, Rheometric scientific, Inc., USA)를 사용하였다. Lai *et al.* (1999)의 측정 조건을 채택하였다. Strain control로서 0.2%의 strain, 1 Hz의 frequency, 52 μ m의 gap, temperature sweep, 실험온도는 80°C 에서 20°C, 냉각속도는 1°C/min의 조건에서 storage modulus(G'), loss modulus(G''), tangent delta($\tan \delta = G''/G'$)값을 측정하였다(Lai *et al.*, 1999).

먼저 완전한 졸 상태로 만들기 위하여 100 mL 3 % (w/w)로 90°C에서 40분간 가열하였다. 이미 온도 80°C에 도달한 ARES의 plate에 시료를 피펫으로 약 2 mL을 도포한 후 2°의 cone을 압축한 후 작동용

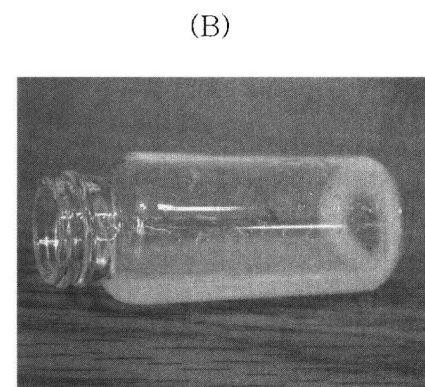
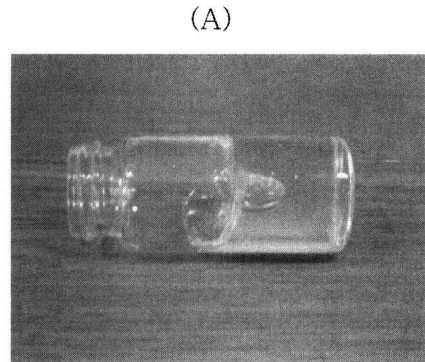


Fig. 4. Comparison in gelation degree between solution of extruded (A) and not-extruded (B) mix of κ -carrageenan/starch in gel time measurements.

시작하였다.

결과 및 고찰

젤화(gelation)

압출성형하지 않은(무처리 된) κ -carrageenan과 전분의 혼합물은 gel time 측정시 냉각과정이 5분 이상이 경과함에도 불구하고 젤은 형성되지 않았으며 Fig. 4(B)와 같이 물과 층분리되는 침전 현상을 보였다. Verbeken *et al.*(2004)은 전분의 젤화는 κ -carrageenan의 첨가에 의하여 지연되는 현상을 보고한 바 있다. 이에 반하여 압출성형된 혼합물은 vial에 접촉하는 면부터 젤이 형성되기 시작하여 Fig. 4(A)와 같이 양호하게 젤화되었다. 한편 압출성형은 분자의 재배열과 새로운 결합형성 등의 효과를 내는 것으로 알려져있다(Kuhn, 1989). 따라서 압출성형 효과에 의하여 κ -carrageenan과 전분 혼합물의 분자수준에서의 변화가 복합젤의 형성에 기여한 것으로 추측된다.

한편 Lai *et al.*(1999)의 보고에 따르면 Verbeken

et al.(2004)의 결과와 반대로 κ -carrageenan과 전분은 교차효과(coupling)에 의하여 상승효과(synergy)를 보였으나, 본 연구 결과는 일관되게 후자와 일치하게 나타났다.

압출성형된 혼합물의 조성비에 따른 gel time의 변화는 Fig. 1과 같았다. κ -Carrageenan/전분 2:2의 혼합물의 gel time이 가장 길게 측정되었다. 즉, 전체적으로 전분의 첨가량이 증가할수록 젤화가 지연되는 경향을 보였다. 이로부터 압출성형된 혼합물에서도 역시 전분의 첨가는 κ -carrageenan의 젤화에 부정적인 효과를 초래하는 것을 알 수 있었다.

압출성형 조건인 수분함량의 효과를 보면 18%에서 gel time이 가장 짧게 나타났다. 압출성형에서 수분함량이 낮을수록 분자수준의 변화를 일으키는 요인으로 알려진 전단(shear)효과는 증가한다(Akdogan, 1996). 따라서 압출성형 효과에 의하여 젤화가 촉진되는 현상 재확인할 수 있었다.

Fracture 특성

24시간 실온에서 방치된 무처리 복합젤은 fracture 성질을 측정할 수 없을 정도로 약한 젤을 형성하였다. 압출성형 복합젤의 fracture strain은 Fig. 5에서와 같이 2:0의 조성비에서 가장 높게 나타났다. 큰 fracture strain은 신장성이 높은 성질을 반영하는 것으로(Horgan과 Schwartz, 2005) 복합젤의 결합 상태가 더 높은 것으로 생각된다. 따라서 전분의 첨가는 역시 복합젤의 품질을 저하하는 것으로 나타났다. 한편 압출성형의 전단효과의 세기를 나타내는 수분함량에 따른 효과는 Fig. 5와 같았다. 높은 압출성형 효과를 보이는 18%에서 fracture strain이 가장 커서 복합젤의 신장성이 향상되었다. 따라서 κ -

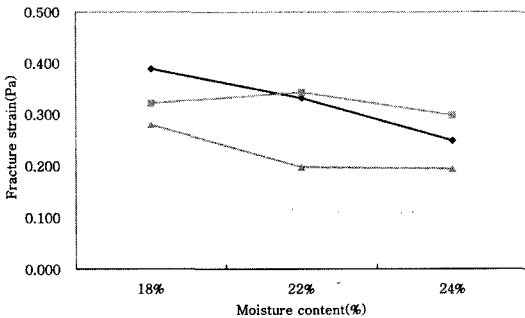


Fig. 5. Plot of fracture strain vs. extrusion condition of moisture content with different ratios of κ -carrageenan/starch. ◆, 2 : 0 κ -carrageenan/starch; ■, 2 : 1 κ -carrageenan/starch; ▲, 2 : 2 κ -carrageenan/starch.

carrageenan의 일정량을 대체할 때 전분에 의한 역효과가 압출성형 처리에 의하여 배제될 수 있음을 알 수 있었다. 즉, 전분의 첨가량을 높일 때는 압출성형에 의한 전단효과를 더 높여야 하는 사실을 유추할 수 있다.

압출성형 복합젤의 fracture stress는 Fig. 6과 같았다. 2:0의 조성비에서 fracture stress는 가장 높게 나타났고, 2:2에서 가장 낮았다. 단, 22, 24%의 수분함량의 조건에서는 2:0과 2:1 조성비의 복합젤은 유사한 fracture stress를 보였다. 역시 전분의 첨가에 의하여 젤 강도를 나타내는 fracture stress가 감소하였으나 압출성형 처리에 의하여 fracture stress는 증가하였다. 따라서 전분이 첨가된 κ -carrageenan 복합젤은 압출성형에 의해서 그 fracture 성질이 향상되는 사실을 확인할 수 있었다.

Young's modulus

압출성형 복합젤의 modulus는 전체적으로 전분함량이 증가할수록 감소하였다(Fig. 7). 2:0의 조성비에서 가장 높은 modulus가 나타났고, 2:2 배합에서는 낮은 modulus를 가졌다. 2:1에서는 2:0와 유사한 modulus를 가졌고, 2:2에서는 2:1과 유사한 modulus를 보였다.

압출성형의 효과는 수분함량 18%의 조건에서 가장 높았고 24%에서 가장 낮았다(Fig. 7). 즉 압출성형에 의하여 modulus를 증가시킬 수 있어서, 전분 첨가에 의한 감소효과를 절충할 수 있었다.

Dynamic modulus

Storage modulus(G'), loss modulus(G'') 및 $\tan \delta$

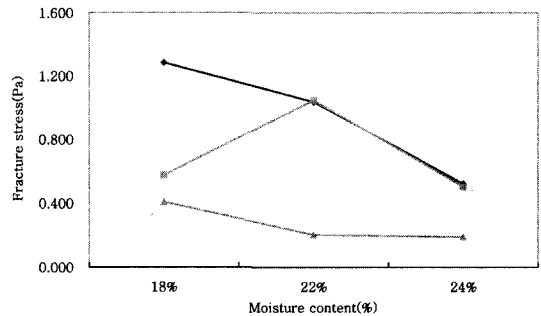


Fig. 6. Plot of fracture stress vs. extrusion condition of moisture content with different ratio of κ -carrageenan/starch. ◆, 2 : 0 κ -carrageenan/starch; ■, 2 : 1 κ -carrageenan/starch; ▲, 2 : 2 κ -carrageenan/starch.

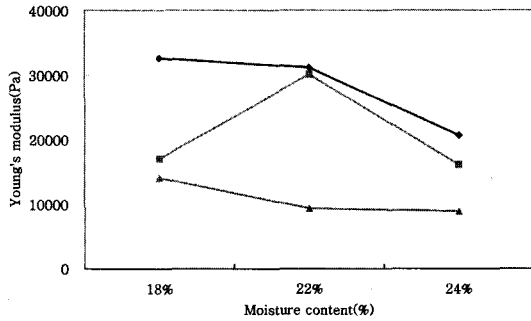


Fig. 7. Plot of Young's modulus vs. extrusion condition of moisture content with different ratios of κ -carrageenan/starch.

◆, 2 : 0 κ -carrageenan/starch; ■, 2 : 1 κ -carrageenan/starch; ▲, 2 : 2 κ -carrageenan/starch.

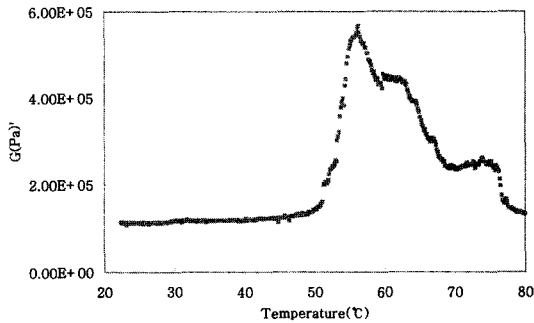


Fig. 8. Temperature course of storage modulus during cooling of κ -carrageenan/starch of 2:2 ratio in dynamic measurement.

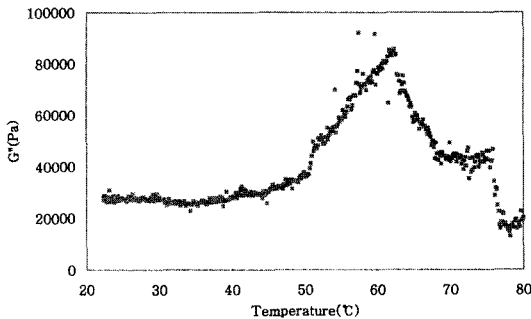


Fig. 9. Temperature course of loss modulus during cooling of κ -carrageenan/starch of 2:2 ratio in dynamic measurement.

의 전형적인 그래프는 Fig. 8, 9, 10과 같았다. G' 는 온도가 하강하면서 증가하다가 어느 시점에서 급격히 감소하는 일반적인 경향을 보였다(Fig. 11, 12, 13). 이 과정에서 졸 상태의 혼합물은 냉각되면서 겔화 되어 탄성 강도가 증가한 것으로 보이며, 최

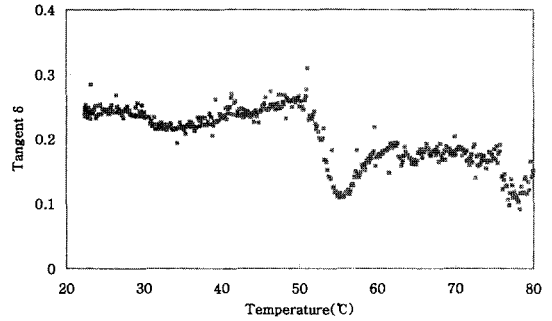


Fig. 10. Temperature course of $\tan \delta$ during cooling of κ -carrageenan/starch of 2:2 ratio in dynamic measurement.

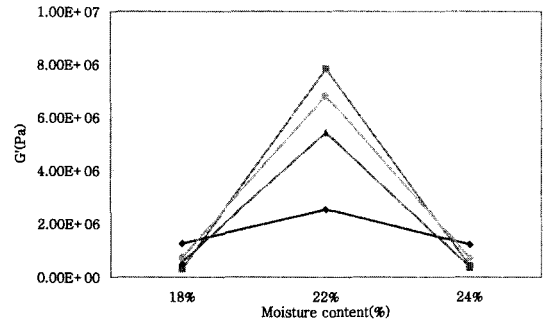


Fig. 11. Plot of storage modulus vs. extrusion condition of moisture content with different ratios of κ -carrageenan/starch.

●, κ -carrageenan without extrusion; ◆, 2 : 0 κ -carrageenan/starch; ■, 2 : 1 κ -carrageenan/starch; ▲, 2 : 2 κ -carrageenan/starch.

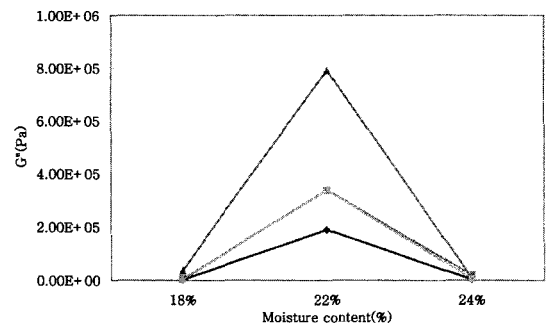


Fig. 12. Plot of loss modulus vs. extrusion condition of moisture content with different ratios of κ -carrageenan/starch.

●, κ -carrageenan without extrusion; ◆, 2 : 0 κ -carrageenan/starch; ■, 2 : 1 κ -carrageenan/starch; ▲, 2 : 2 κ -carrageenan/starch.

대지점에 겔화가 완성된 이후부터는 계속되는 변형에 대하여 시료가 파괴 또는 측정 기구와 분리되어 그 저항력이 급격히 감소하게 나타난 것으로 사료

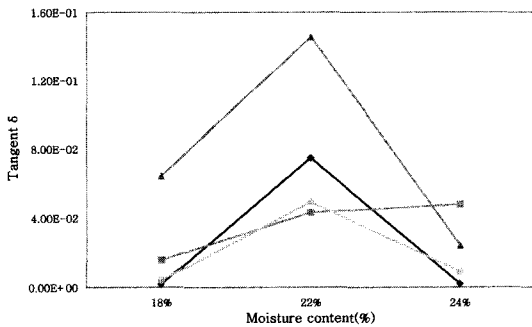


Fig. 13. Plot of $\tan \delta$ vs. extrusion condition of moisture content with different ratios of κ -carrageenan/starch.

●, κ -carrageenan without extrusion; ◆, 2 : 0 κ -carrageenan/starch; ■, 2 : 1 κ -carrageenan/starch; ▲, 2 : 2 κ -carrageenan/starch.

된다. G' 경우에는 온도가 하강하면서 점성 세기가 증가하였는데 젤화가 진행되어 점성이 소멸됨에도 불구하고 그 값이 계속적으로 증가한 이유는 온도 하강에 의한 잔존 줄의 점도가 증가했기 때문으로 해석된다. $\tan \delta$ 는 G' 대한 G'' 비로서 온도가 증가하면서 그 값이 감소한 것은 젤화 되어서 점차 점성은 사라지고 탄성이 우세해 진 현상을 반영한다 (Steffe, 1996). 최소점 이후에는 다시 증가한 것은 역시 젤의 파괴 또는 기구와의 분리에 의한 것으로 생각된다.

G' peak 값과 $\tan \delta$ 의 최소점에서의 온도는 Table 1과 같았다. G'_{max} 는 일종의 젤 강도를 의미하는 것으로 전반적으로 2:1 조성비의 조건에서 가장 크게

나타났다. 이는 Young's modulus의 결과와 일치함을 보였다. 압출성형 조건인 수분함량 18%에 가장 높아서 역시 압출성형 효과에 의하여 전분 첨가에 의한 modulus의 감소 효과를 줄일 수 있었다. $\tan \delta$ 의 최소점에서 온도(T_{gel})는 젤화되는 시점으로서 T_{gel} 는 2:0의 조성비와 압출성형 조건 수분함량 18%에서 가장 높았다. 이로부터 전분 첨가에 의하여 젤화가 억제되거나 압출성형에 의하여 젤화가 촉진되는 사실을 알 수 있었다.

요 약

고가의 κ -carrageenan을 대체하기 위하여 전분을 사용하였으며, 압출성형에 의한 복합젤의 물성 개선의 효과에 관하여 알아보았다. 젤의 일반적인 물성인 gel time, fracture특성, Young's modulus, dynamic modulus에 관하여 평가하였다. Gel time의 분석에서 압출성형하지 않은 κ -carrageenan/전분 줄 용액은 거의 젤을 형성하지 못하였으나, 압출성형된 줄 용액은 최대 3분이내에 젤화되었다. 전분의 첨가에 의하여 젤화가 지연되었으나 압출성형에 의하여 젤화가 촉진되는 것으로 나타났다. Fracture 특성에서 신장성(fracture strain)은 전분의 첨가에 의하여 떨어졌으나 압출성형에서 수분함량의 감소에 의한 전단 효과의 증가에 의하여 증가하였다. 강도(fracture stress)는 전분의 첨가에 의하여 약해졌으나 압출성형 전단효과에 의하여 증가하였다. Toughness 또한 압출성형에 의하여 증가하여 더 강한 복합젤

Table 1. Rheological parameters of extruded mixed gels of κ -carrageenan/starch at different moisture contents and not-extruded single gels of κ -carrageenan

Mixed ratio	Rheological parameter	Control (without starch)	Moisture content		
			18%	22%	24%
2 : 0	$T_{gel}(^{\circ}C)$	67.28±3.8*	59.56±0.2	70.54±1.8	57.47±1.3
	$G'_{max}(Pa)$	7.33E+05±8133	1.26E+06±1633	2.53E+06±1298	1.22E+06±5689
	$G'_{min}(Pa)$	2911.62±1103	2302.69±1015	1.89E+05±7468	2518.41±1019
	$\tan \delta_{min}$	3.97E-03±0.01	1.83E-03±0.00	7.47E-02±0.06	2.06E-03±0.16
2 : 1	$T_{gel}(^{\circ}C)$	74.29±6.1	47.30±8.0	75.85±3.1	48.60±1.1
	$G'_{max}(Pa)$	6.82E+06±9566	3.10E+05±9975	7.81E+06±1082	4.16E+05± 5504
	$G'_{min}(Pa)$	3.36E+05±4391	4902.57±1975	3.38E+05±2809	19912±4778
	$\tan \delta_{min}$	4.93E-02± 0.06	1.58E-02±0.07	4.33E-02±0.02	4.79E-02±0.02
2 : 2	$T_{gel}(^{\circ}C)$	57.33±4.7	56.99±1.1	73.58±8.9	48.32±6.4
	$G'_{max}(Pa)$	7.14E+05±8744	5.68E+05±6897	5.43E+05±6144	3.75E+05±7210
	$G'_{min}(Pa)$	6458.81±3358	36590.3±6590	7.91E+05±5280	9025.26±4594
	$\tan \delta_{min}$	9.05E-03±0.03	6.43E-02±0.00	1.46E-01± 0.09	2.41E-02±0.01

*Mean and standard deviation of 3 replications.

의 변화하였다. Young's modulus는 전분의 첨가에 의하여 감소하였으나 압출성형 전단효과에 의하여 증가하였다. Dynamic modulus 분석으로부터 전분의 첨가에 의하여 젤화 온도가 감소하였고 그 온도에서의 젤 강도인 storage modulus는 감소하였으나 압출성형 전단효과에 의하여 모두 증가하였다. 결론적으로 κ -carrageenan에 전분을 첨가할 경우 압출성형 처리하여 만든 복합젤은 젤의 신장성, 강도, 젤화 특성에서 모두 양호하게 나타나서, 전분의 대체가 가능함을 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
- 류기형. 2003. 압출성형공정을 이용한 식물성 단백질 조직화. *산업식품공학* **7(2)**: 73-79.
- 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.
- Horgan, C.O. and J.G. Schwartz. 2005. Constitutive modeling and the trousers test for fracture of rubber-like materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **53(3)**: 545-564
- Harper, J.M. 1981. *Extrusion of Foods* (vol. 1, 2). CRC Press, Inc., FL, USA
- 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, S. Graeber. 1989. Cooking extrusion of starch with hydrocolloids. *Starch/Staerke* **41(12)**: 467-71
- Lai, M., A. Huang and C. Lii. 1999. Rheological properties and phase transition of red algal polysaccharide-starch composites. *Food Hydrocolloids* **13**: 409-418.
- Mercier, C. and P. Linko. 1989. *Extrusion Cooking*. AACC, Inc., MN, USA
- Miladinov, V.D. and M.A. Hanna. 1996. Apparent viscosity of co-extruded starch and xanthan gum. *Industrial Crops Prod.* **4**: 261-271.
- 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.
- Morris, V.J. 1995. Polysaccharide synergism. In: *Biopolymer Mixtures*. S.E. Harding, S.E. Hill and J.R. Mitchell (ed.). Nottingham Univ. Press, Nottingham, UK. pp. 247-288.
- Steffe, J.F. 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, Inc., MI, USA.
- Verbeke, D., O. Thas and K. Dewettinck. 2004. Textural properties of gelled dairy desserts containing κ -carrageenan and starch. *Food hydrocolloids* **18**: 817-823.