

전분의 동적 특성 및 전분 첨가시 생선 단백질 젤의 물성학적 특성변화

변소희 · 강병선 · 김병용*

경희대학교 식품가공학과

초 록 : 감자전분의 수분함량에 따라 가열하는 동안 전분의 점탄성 성질의 변화를 조사한 결과 전분의 농도가 증가할수록 더 높은 storage modulus (G')와 loss modulus (G'') 값을 보여주었으며, 호화개시온도 및 호화최대값을 나타내는 온도는 전분농도에 따라 낮은 온도로의 이전을 보여주었다. 20%의 감자전분과 옥수수전분을 비교한 결과, 옥수수전분은 68°C, 감자전분은 60°C에서의 호화개시온도를 나타내었으나, G' 와 G'' 값은 옥수수전분이 높게 나타났고 이와 같이 서로 다른 호화개시온도, 호화정도 및 그 최대값을 나타내는 온도변화는 아밀로즈/아밀로펙틴의 함량과 전분 입자의 크기에 따른 것으로 여겨진다. 감자와 옥수수 전분을 각각 3%씩 첨가하여 만든 생선단백질 젤의 파손강도를 측정된 결과 전분들을 첨가한 단백질 젤이 무첨가한 젤보다 더 강하게 나타났으며, 옥수수 전분의 첨가가 감자전분 첨가보다 더 강한 젤의 강도를 나타내었다. 혼합비를 달리 첨가하여 만든 젤을 응력완화현상을 측정된 결과 감자 및 옥수수 전분을 첨가한 경우는 초기순간응력, 평형응력 뿐만 아니라 전체적인 응력의 증가현상이 일어났으나 3요소 일반화된 Maxwell 모형으로 분석한 결과는 감자 전분과 옥수수전분에 의한 탄성률 (elastic modulus) 상승효과는 첨가농도의 의존성을 보여 주었다.(1997년 7월 14일 접수, 1997년 9월 5일 수리)

서 론

가열하는 동안 전분의 물성학적인 특성은 식품의 형태와 구조에 영향을 끼쳐 그 구조해명에 대한 정보를 제공하며 품질평가 및 관리를 위해 매우 중요하다. 일반적으로 전분 입자내의 수분의 양과 분배가 전분의 화학적인 반응과 물리적인 성질을 특징짓는다.¹⁾ 즉, 전분입자들은 직접 또는 물분자를 통해 서로 수소결합에 의해서 결합되어 micelles를 이루고 규칙성을 나타내며 이 전분현탁액을 가열하면 전분 분산액의 점도가 매우 큰 유백색의 콜로이드 용액을 형성하며 냉각시 반고체의 겔을 형성한다.²⁾ 이러한 열처리 에 따른 전분액의 호화 및 겔화 현상은 지금까지 많은 연구가 수행되고 있다. Kokini 등³⁾은 전분과 물의 현탁액을 호화온도 이상에서 가열하였을 때 전분입자의 비가역적 팽윤이 일어나는데 옥수수전분은 62~72°C에서 호화되고 팽윤되며 감자전분은 더 낮은 온도에서 호화되며 그 이유를 내부조직의 견고성 때문이라고 하였다. Blanshald⁴⁾는 밀전분의 호화는 50~65°C에서 팽윤 및 호화가 일어난다고 보고하였으며, Greenwood⁵⁾는 amylopectin의 함량이 많은 전분이 빠른 속도로 팽윤하고 최고점도에 도달하는 시간도 짧다고 보고하였다.

일반적으로 전분은 surimi를 이용한 식품에서 기능성의 부여나 가격조절에 기여하는 중요한 역할을 한다. 즉, 전분 입자(granule)들은 생선단백질의 조직(network)의 공간을 채우며 가열시 단백질 matrix내에서 팽창하여 결과적으로

생선단백질 식품을 더욱 견고하고(firm) 점착성(cohesive) 있게 만든다. 전분을 첨가시 생선단백질 식품의 조직상승 현상은 전분입자의 크기,⁶⁾ amylose와 amylopectin의 함량⁷⁾ 및 서로 다른 겔화속도 및 강한 상호작용에 따라 달라짐이 보고되었다.⁸⁾ 그러나 단백질내 혹은 수분에 녹아 있는 전분의 성질과 양상에 관한 점탄성에 관한 연구는 적은 편이며 여전히 연구의 필요성이 대두되고 있다. 식품의 정적특성을 연구하는 방법으로는 일정한 변형률(strain rate)에 의한 stress-strain 변화, 점성유동, 탄성여효(creep) 및 응력완화(stress relaxation)현상을 실험하는 방법이 있다.⁹⁾ 이것에 대하여 진동적 변형이나 진동적 외력에 대한 물체의 역학적 특성을 동적 특성이라고 하며 동적 탄성율이나 동적손실을 동적 점탄성이라고 한다.

본 연구에서는 감자전분의 열특성을 응력완화현상과 동적특성을 이용하여 규명하고 옥수수전분 겔과의 비교를 통하여 궁극적으로 surimi-based 식품에의 적용과 부원료로서 이용될 수 있는 기초데이터를 제시하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용한 감자전분과 옥수수전분은 Sigma사에서 제조한 생전분을 구입하여 사용하였고 구입한 전분은 실온에서 보관하였다. 신선한 생선(명태류)에서 만들어진 surimi는 주식회사 삼호에서 구입하여 -20°C로 고정된 냉동

찾는말 : potato starch, corn starch, surimi gel, storage modulus, loss modulus, stress relaxation

*연락처

기에서 저장하면서 사용하였다.

전분현탁액 및 전분젤의 제조

전분현탁액의 제조는 전분함량별(20, 30, 40%)로 증류수와 진공 mixer에서 섞은 후 hot plate에서 교반하였다. 전분젤의 제조는 수분함량별로 만든 전분현탁액을 90°C 순환 항온조에 넣어 1~2분 정도 교반하면서 가열하고 호화가 일어나기 전에 스테인레스 스틸 튜브(길이=15 cm, 내경=1.6 cm)에 재 충전하여 90°C 항온조에서 30분 동안 가열하였다. 열처리가 끝난 전분젤은 4°C에서 12시간 방치 후 실험에 사용하였다.

동적점탄성의 측정

전분현탁액을 가열하는 동안의 동적 점탄성의 변화는 dynamic mechanical spectrometer (Rheometrics, Inc.)를 이용하여 storage modulus(G')와 viscous modulus(G'') 값을 측정하였다. 즉, 여러 수분함량(10~40%)에 따라 만든 전분을 cone and plate형의 받침대에 설치 후 시료의 수분 증발을 최소화하기 위해 solvent trap을 사용하였다. Two percent strain의 oscillation amplitude를 가지고 0.2 Hz의 angular frequency를 이용하여 온도증가(40~120°C)에 따른 G' 와 G'' 를 다음과 같이 구하였다.¹⁰⁾

$$\text{Sinusoidal shear strain } (\gamma) = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta)$$

여기에서 γ_0 : strain amplitude, ω : angular frequency (radian/sec), t : time, δ : phase angle(radian)

Sinusoidal shear stress는 일반적으로 각도 δ 만큼의 out of phase로 부터 구하였다.

$$\text{Sinusoidal shear stress } (\tau) = \tau_0 \sin(\omega t)$$

Complex modulus는 상기 식들의 복합적인 in-phase와 out of phase의 배열이며, 위의 식에서부터 G' 와 G'' 를 구하였다.

$$\text{Complex modulus } (G^*) = (\tau_0/\gamma_0)(\cos\delta + i \sin\delta) = G' + iG''$$

여기서 i : imaginary number, G' : storage modulus, G'' : loss modulus, (τ_0/γ_0) : absolute modulus

단백질 젤의 제조

단백질 젤의 제조는 강 등¹¹⁾의 방법에 의해 만들었다. 즉 surimi 700 g를 4°C에서 12시간동안 해동 후 3%(w/w) 소금과 전분 등을 각각 일정비율(1.2~10%)씩 섞어서 같은 후, stainless still tube(내경=1.6 cm)에 충전하고 90°C 항온조에서 20분간 열처리하였다.

파손강도(failure stress) 및 응력완화의 측정

전분첨가제의 농도에 따라 제조한 생선단백질 젤의 파손 강도를 구하기 위해 Rheometer (Sun Co., CR-200D, Japan)을 사용하였다. 일정한 크기로 만든 젤(길이=2 cm, 반지름=0.82 cm)을 10 kgf load cell에 부착시키고 200 mm/min의 압축속도를 이용하여 0.5 strain 하에서 선형압

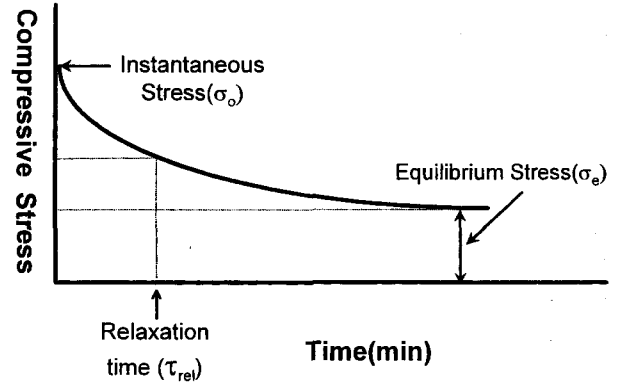


Fig. 1. Typical stress relaxation curve.

축하여 젤의 파손 강도를 측정하였고 모든 측정은 실온에서 행하였다. 응력완화현상도 위와같은 조건에서 0.25의 strain을 이용하여 30분간 응력완화 현상을 실온에서 측정하였다. Three element의 generalized Maxwell model은 강 등¹¹⁾의 분석방법에 의해 탄성상수를 구하였으며 초기순간응력과 평형응력은 Fig. 1에서와 같이 측정된 응력완화곡선에서 구하였다.

결과 및 고찰

감자전분과 옥수수전분의 열특성 비교

감자전분의 함량(20~40%)에 따라 가열하는 동안 전분의 점탄성 성질에 미치는 영향을 조사하기 위해 mechanical spectrometer를 사용하여 dynamic test를 실시하였으며 그에 따른 storage modulus(G'), loss modulus(G'')의 변화를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 전분농도 20%는 67.5°C에서 4.46 dyne/cm²의 최대 G' 값을 나타내었으며 그 이후의 가열온도에서는 완만한 감소를 보였다. 전분농도 30%에서는 67.5°C에서 53.4 dyne/cm²의 최대 G' 값을 나타내었으며 전분농도 40%에서는 67.5°C에서 251 dyne/cm²의 최대 G' 값을 나타내었으며 그 이후는 급격한 감소를 보였다. 이와 같이 볼 때 전분의 농도가 증가할수록 G' 값은 급격한 증가를 보였으나 최대값을 나타내는 온도는 거의 차이가 없었다. 그러나 호화가 시작되는 온도는 전분농도에 영향을 받았는데 40%의 전분농도에서는 호화개시온도는 58°C로 가장 낮았으며, 그 이하의 농도에서는 호화개시온도의 차이는 거의 없었다.

G'' 의 변화도 G' 와 유사한 증감 현상을 보여 주었는데 (Fig. 3), 전분농도 20%에서는 64.5°C에서 1.0 dyne/cm²의 최대치를 보여주었으며 그 후 완만하게 감소하였다. 전분농도 30%에서는 64.5°C에서 16 dyne/cm²의 최대치를 보였고 전분농도 40%에서는 60.5°C에서 42.3 dyne/cm²의 최대치를 보이다가 62.5°C까지는 급격한 감소를 보였으며 그 이후부터는 완만한 감소를 보여주었다. G' 값과 마찬가지로 G'' 가 생성되는 호화개시온도도 전분농도40%에서부터 낮은 온도에서 일어남을 보여주었다. 밀전분을 이용하여 동적 물성에 관해 연구한 Navickis 등¹²⁾도 storage modulus와 loss

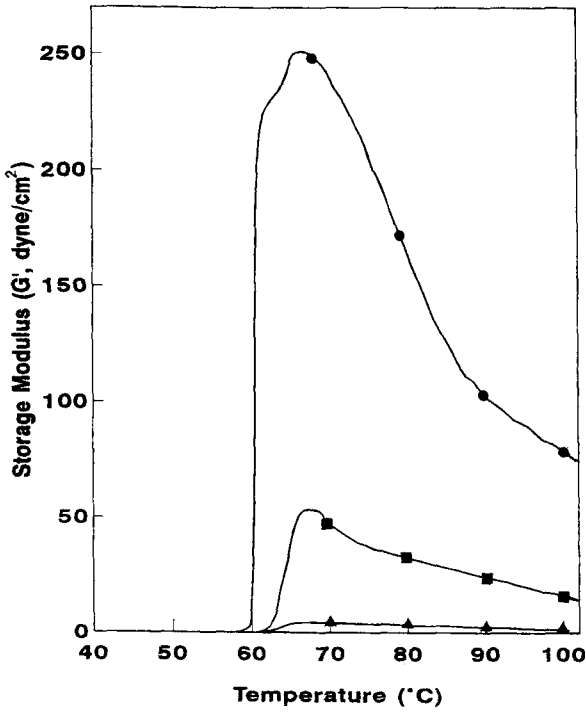


Fig. 2. Change in storage moduli (dyne/cm²) of potato starch as a function of starch content during heating. (▲, 20%; ■, 30%; ●, 40%)

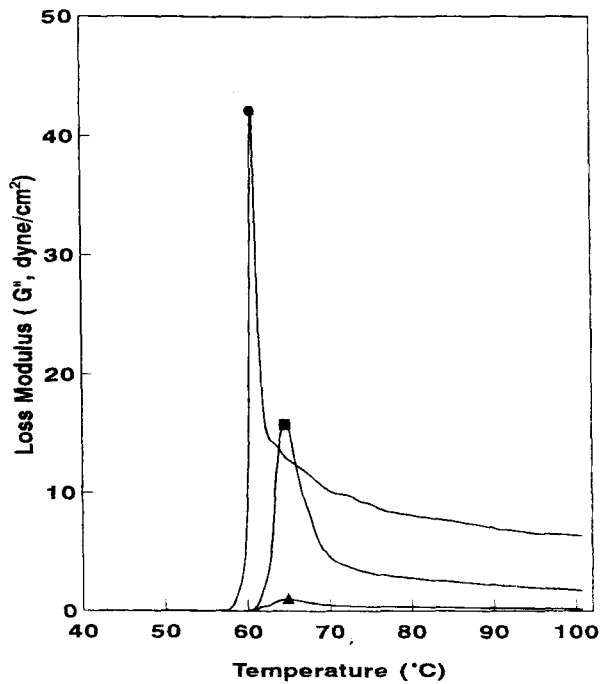


Fig. 3. Change in loss moduli (dyne/cm²) of potato starch as a function of starch content during heating. (▲, 20%; ■, 30%; ●, 40%)

modulus가 수분함량에 상당히 민감하게 반응하며 수분함량이 증가함에 따라 그 값들이 감소하였고 전분함량이 증가할수록 탄성성분이 현저하게 증가함을 보였다.

전분입자 크기의 효과를 보기위해 감자전분(20%)과 옥수수전분(20%)의 G'와 G''의 비교를 Fig. 4와 5에 나타내었

다. 감자전분은 61°C에서 호화가 시작되어 67.5°C에서 4.7 dyne/cm²의 최대 G'값을 나타내었으며 그후 완만한 감소를 보여주었다. 옥수수전분의 경우에는 68°C에서 호화가 시작되어 73.5°C에서 70.5 dyne/cm²의 최대 G'값을 나타내었고 100°C에서 16 dyne/cm²이 될 때까지 급속하게 감소하였다. G''의 경우도 G'와 유사하게 나타내었는데 (Fig. 4), 감자전분은 64.7°C에서 1.0 dyne/cm², 옥수수전분은 72°C에서 13.5 dyne/cm²의 최대 G''를 보였으며 80°C까지 급격히 감소하였

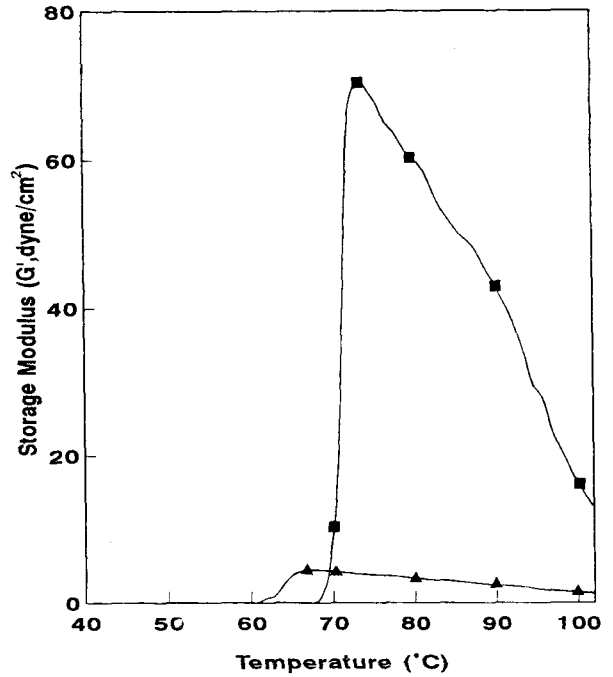


Fig. 4. Comparison of the storage moduli of potato and corn starch (20%) during heating. (▲, potato starch; ■, corn starch)

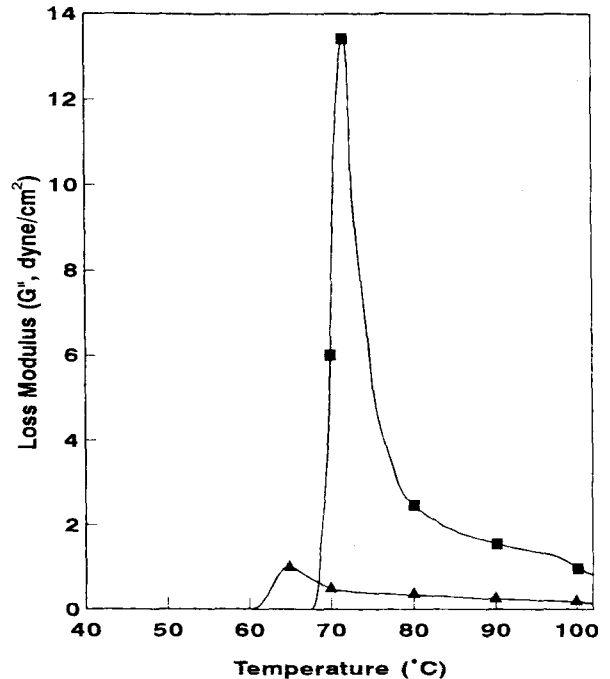


Fig. 5. Comparison of the loss moduli of potato and corn starch (20%) during heating. (▲, potato starch; ■, corn starch)

고 그 이후에는 완만히 감소하였다. 이와 같이 서로 다른 호화개시온도, 호화정도 및 그 최대값의 차이는 amylose와 amylopectin의 함량에 기인하는 것으로 여겨지며,⁷⁾ 또한 각 전분 입자의 크기⁸⁾에 따른 것으로 여겨진다. 일반적으로 감자들의 근경류에서 얻어지는 전분의 입자크기(15~100 μm)가 옥수수과 같은 곡류전분의 입자(4~26 μm)보다 크며,⁹⁾ 감자전분의 호화온도는 64°C이고 옥수수전분은 80°C정도로 입자가 큰 전분의 호화온도가 입자가 작은 호화온도보다 낮은 것으로 알려져 있으며 이와 같은 연구들은 본 실험의 결과와도 상응한다고 볼 수 있다.

전분 첨가에 의한 단백질 젤의 물성변화

전분은 호화상태, amylopectin함량, 변형의 특성에 의해 생선단백질 젤의 조직에 영향을 미친다. 3%의 전분(감자, 옥수수)을 첨가하여 제조한 단백질 젤을 0.5 normal strain하에서 측정한 파손강도의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 옥수수전분과 감자전분을 첨가하였을 때의 파손강도는 각각 197.3 kPa과 185.7 kPa를 나타내어 옥수수 전분의 첨가가 더 강한 젤의 강도를 나타내었다. 혼합된 전분은 염용성 단백질의 젤화와는 비 경쟁적으로 수분을 흡수하여 독립적으로 호화한다. 호화되어 팽창된 전분의 입자가 단백질 망상구조 사이의 공간을 채우며 압력을 가하여 망상구조내에 있는 수분을 밀어 방출하게 하고 젤 내부의 전체적인 고형성분의 증가를 일으켜 젤을 더욱 단단하고 점착성을 지니게 한다.¹³⁾ 당중합체가 수분 중에 분산되어 있는 것을 hydrogel이라 하며, 이 젤은 점탄성적 고형물질의 성질을 나타내며 연속적인 망상구조를 이루고서 수분을 감싸고 있다. 염용성 어육단백질 젤은 이러한 구조와 성질을 나타내며 이러한 혼합구조가 전체적인 물성학적 성질에 영향을 미치게 된다.

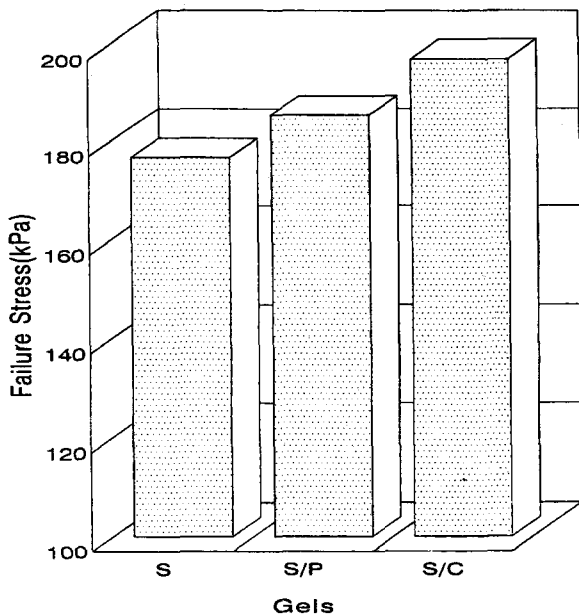


Fig. 6. Changes in failure stresses of surimi gels mixed with different starches. S, surimi; S/P, surimi with 3% potato starch; S/C, surimi with 3% corn starch.

Surimi에 혼합비를 달리하여 감자 전분과 옥수수 전분을 첨가하여 만든 젤의 응력완화곡선을 Fig. 7과 8에 나타내었다. 감자 전분의 경우, 3%에서 10%로 증가함에 따라 초기 순간응력, 평형응력 뿐만 아니라 전체적인 응력의 증가현상

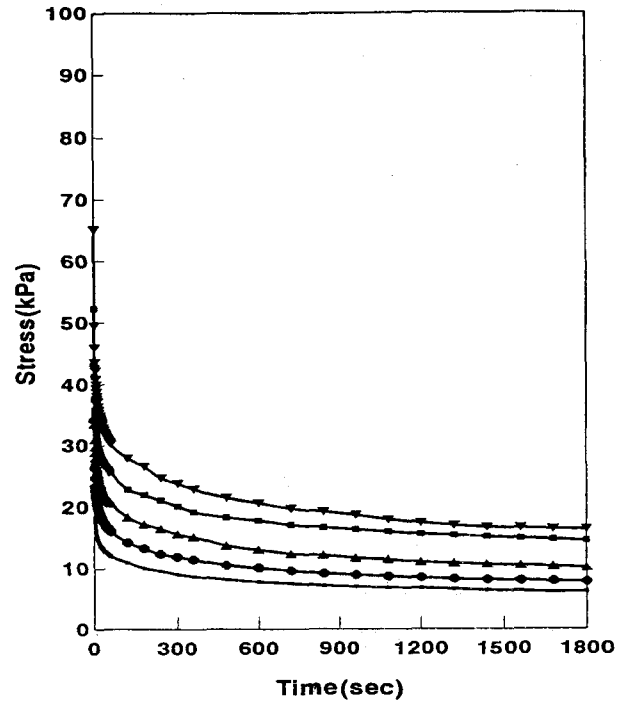


Fig. 7. Stress-relaxation curves for the fish protein gels mixed with various concentrations of potato starch.(true strain level 0.223, cross-head speed : 200 mm/min) Potato starch concentration (—○—, control; —●—, 3%; —▲—, 5%; —■—, 7%; —▼—, 10%)

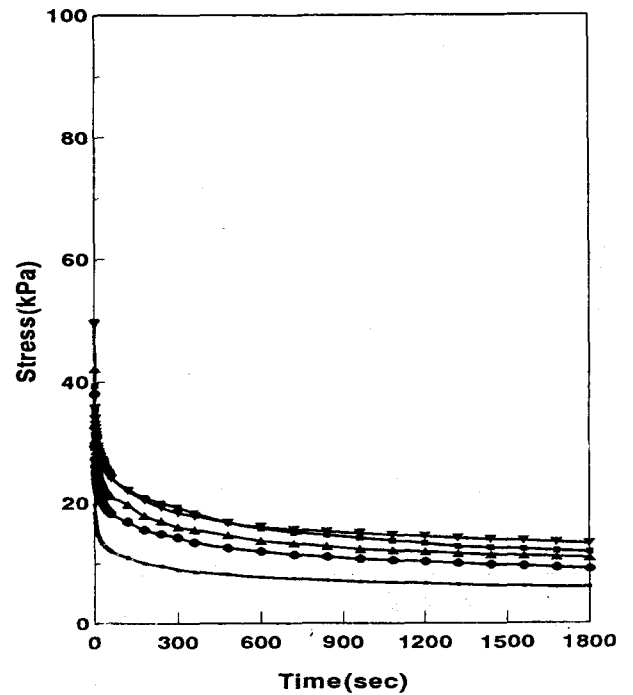


Fig. 8. Stress-relaxation curves for the fish protein gels mixed with various concentrations of corn starch.(true strain level 0.223, cross-head speed : 200 mm/min) corn starch concentration (—○—, control; —●—, 3%; —▲—, 5%; —■—, 7%; —▼—, 10%)

이 일어났다.(Fig. 7) 전분을 혼합하지 않았을 때 초기순간 응력은 26 kPa, 평형응력이 6 kPa에서 감자 전분 함량이 3%일 때는 초기순간응력이 34 kPa에서 10%일 때 65 kPa로, 평형응력이 7.8 kPa에서 16 kPa로 각각 증가하였다.

옥수수 전분을 혼합하였을 경우에도 감자 전분과 비슷한 양상으로 응력이 증가하는 것이 관찰되었다.(Fig. 8) 옥수수 전분의 혼합비가 3%에서 10%로 증가함에 따라 초기순간응력이 38 kPa에서 49.6 kPa로, 평형응력이 9.2 kPa에서 13.3 kPa로 각각 증가하였다. 그러나 옥수수 전분의 혼합비가 7%와 10%의 초기순간응력이 49.6 kPa로 거의 같았으며, 평형응력은 10%(13.3 kPa)의 경우가 7%(11.9 kPa)보다 약간 높게 나타났다.

전분류를 혼합하여 만든 겔을 3요소 일반화된 Maxwell 모형으로 분석한 결과는 Fig. 9와 같다. 감자와 옥수수 전분의 함량비에 따라 평형 탄성성분(E_e)은 전분류를 첨가하지 않은 경우에는 31 kPa였으며, 감자 전분을 3%에서 10%로 함량비를 증가하였을 때, 39 kPa에서 82 kPa로, 옥수수 전분은 46 kPa에서 66 kPa로 증가하였으며, 탄성성분(E_e)은 무첨가의 경우에는 100 kPa이고 감자 전분을 혼합했을 경우 혼합비에 대해 132 kPa에서 244 kPa로 지속적인 증가 추세를 보였으나, 옥수수 전분을 혼합했을 경우, 7%일 때 최대치(190 kPa)를 나타내었고, 10%일 때에는 181 kPa로 감소한 값을 나타내었으나 혼합하지 않은 경우(100 kPa)보다는 증가한 값을 나타내었다.

혼합된 전분은 염용성 어육 단백질의 겔화와는 비경쟁적으로 수분을 흡수하여 독립적으로 호화(gelatinization)된

다.¹⁴⁾ 호화되어 팽창된 전분 입자가 단백질 망상구조 사이의 공간을 채우며 압력을 가하여 망상구조 내에 있는 수분을 밀어서 방출하게 하고 겔 내부에서의 전체적인 고형 성분의 증가를 일으켜서 겔을 더욱 단단하고 점착성을 지니게 한다고 하였다.¹³⁾ 전분의 종류도 겔의 물성에 영향을 미치는 것으로 나타났는데, 감자 전분이 겔의 강도를 가장 많이 높이는 것으로 보고되어있고 이는 감자 전분이 흡수하는 수분의 양과 팽윤시의 입자크기가 가장 크기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 그러나 각 전분의 점탄성에 미치는 영향은 각 전분의 농도에 따라 다르게 나타나는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년 한국과학재단의 핵심연구 (KOSEF-941-0600-048-2)에 의해 수행된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Brown, S. A. and D. French (1977) Specific adsorption of starch oligosaccharides in the gel phase of starch granule., *Carbohydr. Res.*, **59**, 203
2. 김동훈 (1983) 식품화학 (전정증보판), 탐구당. 401
3. Kokini, J. L., L. S. Lai, and L. L. Chedid (1992) Effects of starch structure on starch rheological properties., *J. Food Tech.*, New York
4. Blanshard, J. M. V. (1982) Physicochemical aspects of starch gelatinization. In *Polysaccharides in Food*. (ed.) J. M. V. Blanshard and J. R. Mitchell. **139**, 152
5. Greenwood, C. T. (1979) Observation on the structure of the starch granules. In *Polysaccharide in Food*. (ed.) J. M. V. Blanshard and J. R. Mitchell. **139**, 275
6. 변소희, (1994) 전분의 물성학적 열특성에 관한 연구. 석사논문, 경희대학교
7. Donovan, J. W. (1977) A study of the baking process by differential scanning calorimetry. *J. Food Agric.*, **28**, 571
8. Hoover, R. and D. Hadziyev (1981) Characterization of potato starch and its monoglyceride complex, *Starch*, **33**, 290
9. Davis, D. C., D. F. McMahan, and H. K. Leung (1983) Rheological modeling of cooked potatoes. *Trans. ASAE.*, **15**, 1103,
10. Whorlow, R.W. *Rheological Techniques*. p244-251. John Wiley & Sons. New York
11. 강병선, 김병용, 이재권 (1994) 열처리 공정에 따른 생선 단백질의 물성에 관한 연구. *식품과학회지*, **26**, 103.
12. Navickis, L. L., K. A. Anderson, E. B. Bagley, and B.K. Jasberg (1982) Viscoelastic properties of wheat flour doughs ; Variation of dynamic moduli with water and protein content., *J. Texture Studies*, **13**, 249-264
13. Wu, M. C., D. D. Hamann, and T. C. Lanier (1985) Rheological and calorimetric investigation of starch-fish protein systems during thermal processing., *J. Texture studies*, **16**, 53

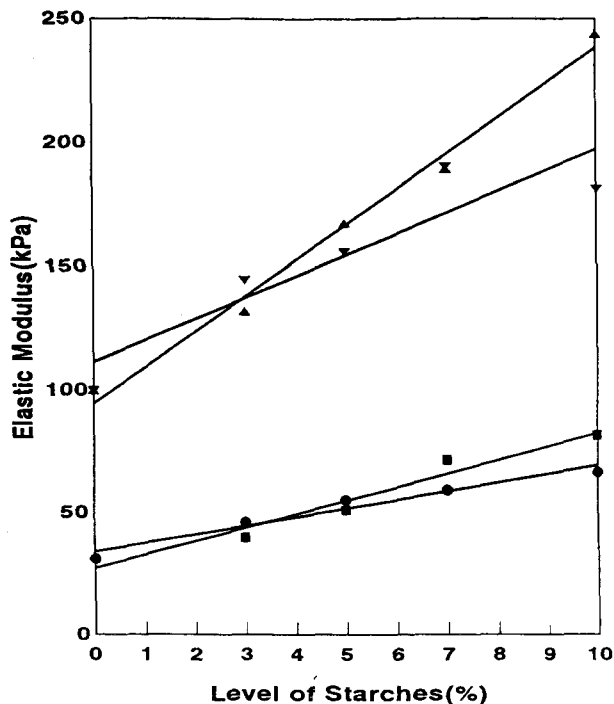


Fig. 9. Effects of the potato and corn starch concentrations upon the elastic modulus derived from the stress-relaxation of the fish protein gel.

Elastic constant : ▲- Potato, ▼- Corn

Equilibrium elastic constant : ■- Potato, ●- Corn

14. 정우진, 박상민, 이강호, 이근태 (1991) 가열에 의한 명태 연육의 gel화에 관한 연구; 명태 연육의 열특성에 미치는 식염과 전분의 영향, *Bull. Korean Fish. Soc.* **26**, 251
15. Pomeranz, Y. (1991) *Functional Properties of Food Components*, 2nd Ed. Academic Press, Inc., p. 24, New York

Dynamic Properties of Starch and Rheological Effect of Fish Protein Gel upon the Addition of Starch.

So-Hee Pyun, Byung-Sun Kang and Byung-Yong Kim* (*Department of Food Science and Technology, Kyung Hee University, Kyunggi-do, 449-701, Korea*)

Abstract : Viscoelastic properties such as storage modulus (G') and loss modulus (G'') of starch during heating were measured with dynamic tester. Higher concentration of potato starch produced greater G' and G'' values, and initial and maximum temperature of gelatinization shifted to lower temperatures with higher starch concentrations. Compared to potato starch, corn starch had a higher gelatinization temperature (68°C) and greater G' and G'' values than those of potato starch (60°C), depending upon the type and size of starch. Addition of each starch to fish protein enhanced the gel failure properties. Stress relaxation curve of fish protein gels demonstrated higher instantaneous stress, equilibrium stress when starch was added. However, viscoelastic model analyzed by generalized Maxwell model with 3 elements showed that the elastic modulus enhancement effect was starch concentration dependent.

Key words : potato starch, corn starch, surimi gel, storage modulus, loss modulus, stress relaxation

*Corresponding author