

카제인-알긴산 혼합물의 유화특성

황재관[†] · 최문정 · 김종태*

연세대학교 생물산업소재연구센터

*한국식품개발연구원 산업화연구부

Emulsion Properties of Casein-Alginate Mixtures

Jae-Kwan Hwang[†], Moon-Jung Choi and Chong-Tai Kim*

Bioproducts Research Center, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Korea Food Research Institute, Kyonggi-Do 463-420, Korea

Abstract

Proteins and polysaccharides confer distinct functional properties in food systems. This research was attempted to improve emulsion properties of casein by protein-polysaccharide conjugation, in which alginates with various molecular weights were employed as polysaccharide sources. Casein-alginate mixtures were conjugated by the amino-carbonyl or Maillard reaction at 60°C and 79% relative humidity. The resulting casein-alginate conjugates were tested for their emulsion activity and emulsion stabilizing properties. In general, the emulsion stability of casein-alginate mixture greatly increased due to the amino-carbonyl reaction between casein and alginates, whose magnitude depended on the molecular weight of alginate, weight ratio of casein to alginate and incubation time. It was also found that thermal stability and pH stability were markedly improved by the casein-alginate conjugation.

Key words: casein, alginate, conjugate, Maillard reaction, emulsion stability

서 론

다당류는 소량 가하여도 매우 높은 점도를 제공하므로 식품 시스템에서增稠劑(thickener)로서 사용되며, 또한 점도가 높아질수록 콜로이드 상태가 안정화되기 때문에 식품 안정제(stabilizer)로서도 이용된다(1,2). 이밖에도 다당류는 젤화제, 분산제, 퍼막제, 결착제, 지방 대체제 등의 다양한 기능성을 제공하기 때문에 거의 모든 가공식품에 광범위하게 사용되고 있다(3,4). 따라서 최근 기능성 다당류 소재의 생산과 이용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

다당류는 구조적 특징에 따라 차이가 나지만 단백질과 비교하여 상대적으로 열이나 pH에 큰 영향을 받지 않으며, 중성다당류의 경우에는 고농도 염의 존재 하에서도 매우 안정한 성질을 보인다. 그러나 다당류는 xanthan gum, acacia gum, propylene glycol alginate(PGA) 등을 제외하면 대부분 표면활성제(surface active agents)로서의 기능이 약하여 단독으로 에멀젼(emul-

sion) 식품에 적용하는 것[이] 상대적으로 어렵다(2,3).

단백질은 수분결합, 용해성, 유화성, 기포형성, 젤화, 필름형성 등의 다양한 기능특성을 가지고 있어 여러 가지 가공식품에 많이 사용되고 있다(5). 단백질은 자연적으로 존재하는 대표적인 친연 유화제로서 유화과정에서 물과 기름의 계면장력을 낮추어 에밀젼 형성을 용이하게 한다. 또한 분산입자의 표면에 퍼막을 형성하거나, 표면전하에 의한 전기적 반발력을 제공하여 분산입자의 응집을 억제하므로써 일단 형성된 에밀젼을 안정화시키는 작용을 한다. 따라서 단백질은 마요네즈, 샐러드 드레싱, 육제품, 아이스크림 등의 에밀젼 식품에서 유화제로서 작용한다(6).

그러나 단백질은 열에 약하여 살균과정에서 변성되므로 그 기능성이 소실될 뿐만 아니라, 상호간의 aggregation에 의하여 상분리가 발생하여 식품 시스템의 안정성을 감소시킨다. 또한 단백질은 등전점(isoelectric point)에서 매우 낮은 용해도를 보이게 되는데 식품 단백질은 대부분 산성영역에서 등전점을 갖는다(7). 따

[†]To whom all correspondence should be addressed

라서 단백질을 산성식품에 이용하는 경우 용해도가 감소하여 침전되므로 그 이용에 많은 제한이 따른다.

지금까지 단백질의 기능성을 증진시키기 위하여 화학적 및 효소적 수식방법이 많이 사용되어 기능성이 일부 향상되었다는 보고가 있었으나, 근본적으로 열, pH, 염 등의 조건에 대한 안정성을 제공하지는 못하였다(8, 9). 특히, 단백질은 용해하였을 때 점도가 매우 낮아 다당류가 제공할 수 있는 증점재로서의 기능성을 기대하기는 어렵다. 따라서 단백질과 다당류가 각각 보유하고 있는 독특한 기능성의 장점을 모두 보유할 수 있는 식품소재의 개발은 매우 중요한 연구과제이다.

최근 이와 같은 연구목적을 달성하기 위하여 단백질과 다당류의 분자간 공유결합에 의하여 단백질-다당류 복합체(protein-polysaccharide conjugates: PPC)를 형성하므로써 기능성이 향상된 식품소재를 생산하는 연구가 주목을 받고 있다(10). PPC는 여러가지 화학적인 촉매제의 이용에 의하여 생산될 수 있으나(11), PPC를 식품에 이용하기 위해서는 안전성 문제가 뒤따르기 때문에 화학제를 이용한 복합체 형성을 이들 화학제를 완전히 제거하지 않는 한 식품에 사용되기 어렵다. 또한 화학제를 제거하기 위한 공정은 실제적으로 매우 복잡한 과정을 거쳐야 하기 때문에 비경제적이다. 따라서 식품이나 생물시스템에 적용할 수 있는 PPC를 제조하기 위해서는 안전성을 고려한 생산방법이 사용되어야 한다.

이같은 목적을 위해 최근 시도되고 있는 방법은 Maillard 반응에 의한 것으로 다당류의 환원성 말단과 단백질의 -NH₂ 사이의 공유결합, 즉 amino-carbonyl 반응에 의하여 PPC를 형성하는 것이다(12). 지금까지 PPC 형성에 사용된 단백질로는 lysozyme, protamin, ovalbumin, casein 등이, 다당류로는 비교적 일정한 분자량의 크기를 갖는 galactomannan이나 dextran이 주로 이용되어 왔으며, amino-carbonyl 반응은 대개 79%의 상대습도와 60°C의 온도에서 이루어졌다(13-19).

지금까지 amino-carbonyl 반응은 주로 식품의 가공저장과정에서 많이 발생하는 갈변현상에 관련되어 연구가 이루어져 왔으며, 이들 현상을 이용하여 새로운 기능성 생물소재를 생산하는 연구는 매우 미흡하였다(20). 또한 PPC의 형성에는 분자량이 일정한 중성의 galactomannan이나 dextran이 주로 이용되어 왔을 뿐, 다당류의 전하나 분자량에 대한 연구결과는 거의 보고된 바 없다. 본 연구는 대표적인 식품 단백질인 카제인(casein)에 분자량이 상이한 음이온의 알진산(alginate)을 적용시킴으로써 카제인-알진산 복합체의 형성이 카제인의 유화특성에 미치는 영향을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 단백질원으로 사용된 카제인은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA: C-8654)로부터 구입하였다. 분자량이 각각 다른 5종류의 알진산은 Kelco Co.(San Diego, CA, USA)가 제공하였으며, 알콜침전법에 의하여 정제한 후 사용하였다.

알진산의 정제

상업용 알진산에 존재하는 저분자의 당류나 불순물을 제거하기 위하여 알콜침전법에 의해 알진산을 정제하였다. 알진산 0.1g를 100ml의 증류수에 넣고 상온에서 4시간 동안 용해시킨 후 400ml의 isopropanol을 가하여 알진산을 침전시켰다. 이를 여과한 후 isopropanol과 acetone으로 각각 씻고 나서 상온에서 건조하였다. 이를 다시 증류수에 완전히 녹여 0.1% 용액을 만든 후 동결건조하였다. 정제된 알진산은 desiccator에 넣고 실험에 사용하였다.

알진산의 고유점도

일정량의 알진산을 0.1M NaCl 용액에 넣고 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 이를 0.45μm Millipore filter에서 여과한 후 10ml의 알진산 용액을 Cannon-Fenske 모세점도관(size 50)에 넣고 25±0.1°C에서 점도를 측정하였다.

알진산의 고유점도(intrinsic viscosity: [η])는 다음 식을 이용하여 결정하였다:

$$[\eta] = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\eta - \eta_s) / \eta_s C \quad (1)$$

여기서 η은 용액의 점도, η_s는 용매의 점도, C는 용액의 농도이다.

알진산의 분자량

알진산의 분자량은 다음의 Mark-Houwink 식을 이용하여 계산하였다(21).

$$[\eta] = 0.2 \times 10^{-4} M_v^{1.0} \quad (2)$$

여기서 [η]는 고유점도(dL/g), M_v는 점도평균분자량(viscosity average molecular weight)이다.

카제인-알진산 복합체의 제조

카제인-알진산 복합체(Casein-alginate conjugate: CAC)는 Kato 등(14)의 방법에 의해 제조하였다. 일정

비율의 카제인과 알진산을 중류수에 녹여 0.2% 용액을 만든 후 이를 동결건조하였다. 이 혼합물을 petri dish에 넣고 상대습도 79%, 온도 60°C에서 1~10일간 저장하였다. 이를 60°C에서 6시간 동안 건조한 후 desiccator에 보관하면서 실험에 사용하였다. 본 연구에서는 상기 한 조건에서 복합체를 형성하지 않고 단순히 카제인과 알진산을 혼합한 것을 기준물질(control)로 사용하였다.

유화특성

유화활성도(emulsion activity: EA)와 유화안정도(emulsion stability: ES)는 Pearce와 Kinsella(22)의 방법을 약간 수정하여 사용하였다. 먼저 에멀젼(emulsion)은 1.0ml의 육수수 기름(제일제당)과 0.1% 단백질-알진산 용액 3.0ml의 혼합액을 25×60mm test tube에 넣고 homogenizer(Ultra-Turrax T25, Janke & Kunkel GMBH & CO., Germany)를 이용하여 12,000rpm에서 1분간 균질화하므로써 제조하였다. 에멀젼을 제조한 후 0~10분 사이에 test tube의 바닥에서 채취한 에멀젼 0.1ml를 0.1% SDS 용액 5.0ml와 섞은 후 500nm에서 투도를 측정하였다. 본 연구에서 유화활성도는 초기 흡광도(A_0)로서, 유화안정도는 초기 흡광도가 반으로 즉, $A_0/2$ 가 되는 시간으로 결정하였다. 이때 카제인과 알진산의 단순 혼합물을 ESCON으로, amino-carbonyl 반응을 유도한 시료는 ESSAM으로 나타내었다.

결과 및 고찰

알진산의 고유점도 및 분자량

Table 1은 0.1M NaCl의 용액조건 하에서 알진산의 고유점도($[\eta]$)와 점도평균분자량(M_v)과의 관계를 나타낸 것이다. 이때 점도평균분자량은 식 (2)의 알진산에 대한 Mark Houwink 관계식으로부터 $M_v = 5 \times 10^4 [\eta]$ 에 의해 산출하였다. 표에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 사용한 알진산의 분자량은 $1.64 \times 10^5 \sim 4.92 \times 10^5$ 의 분포를 보였다. 분자량은 알진산과 같은 생고분자(biopolymers)의 기능성 및 생물활성을 결정하는 가장 중요

한 요인 중의 하나로서 작용한다. 동일한 농도에서 분자량이 증가하면 용매내에서 차지하게 되는 수동학적 부피(hydrodynamic volume)가 증가하게 되며, 이는 결과적으로 고유점도의 증가를 의미한다(23). 고유점도는 용질의 크기와 모양의 함수로서 분자량, 사슬경도(chain stiffness), 측쇄(sidechain)의 정도, 염의 존재, 용매의 종류 등에 의해 많은 영향을 받는다(24,25). 알진산은 음이온의 guluronic acid와 mannuronic acid 구성당으로 이루어져 있으며, 측쇄가 존재하지 않는 직쇄형 생고분자(linear biopolymer)로서의 특징을 갖는다. Table 1에서 알진산의 분자량을 제외한 모든 다른 요인들은 동일하기 때문에 Table 1에 나타난 고유점도의 차이는 분자량의 차이를 의미한다.

알진산 분자량과 유화특성

Fig. 1은 알진산의 분자량이 카제인-알진산 혼합물 및 복합체의 유화안정성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 우선 알진산의 분자량이 증가함에 따라 amino-carbonyl 반응과 관계없이 유화안정도(ES)가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 알진산 분자량이 증가함에 따라 점도가 증가한 것이 주원인으로 해석된다. 점도의 증가는 에멀젼 입자의 이동속도를 늦추어 입자간 결집(flocculation) 속도를 저하시키고, 물과 기름사이의 비중차에 의해 발생하는 에멀젼의 크리밍(creaming) 현상을 억제하는 것으로 알려져 있다(26,27). Fig. 1에서 카제인-알진산의 단순 혼합물(CON)의 유화안정도는 알진산의 분자량에 대해 $ES \propto MW^{0.963} (R^2=0.990)$ 의 관계를 보였다. 반면에 amino-carbonyl 반응 시료(SAM)는 $ES \propto MW^{0.375} (R^2=0.986)$ 으로서 CON의 경우가 SAM의 경우보다 분자량에 훨씬 민감한 반응을 보였다. 이는 카제인-알진산의 단순 혼합물인 경우에는 분자량 증가에 따른 점도증가가 직접적으로 유화안정성에 영향을 미치나, 복합체를 형성하는 경우에는 점도증가보다는 알진산이 카제인의 분자구조에 공유결합으로 부착되면서 간접적으로 카제인의 계면활성(surface activity)에 영향을 미치는 것이 SAM이 CON에 비해 유화안정도의 분자량 의존도가 낮은 원인으로 생각된다.

본 연구에서는 알진산의 분자량 증가와 이에 따른 점도 증가에 의해 유화안정성이 변화하는 현상보다는 알진산이 카제인과 복합체를 형성하므로써 분자구조적인 측면에서 유화안정도에 미치는 영향을 연구하는데 주안점을 두고 있다. 따라서 단순히 점도증가에 따른 유화안정도의 변화요인을 최대한 배제하기 위하여 ESSAM의 ESCON에 대한 비율(emulsion stability ratio: ESR=ESSAM/ESCON)을 Fig. 1에 나타내었다. 그럼에서

Table 1. Intrinsic viscosity($[\eta]$) and viscosity average molecular weight(M_v) of alginate samples

Samples	$[\eta]$ (dL/g)	$M_v (\times 10^{-5})$
ALG-1	3.28	1.64
ALG-2	3.90	1.95
ALG-3	5.20	2.60
ALG-4	6.54	3.27
ALG-5	9.84	4.92

$$M_v = 5 \times 10^4 [\eta]$$

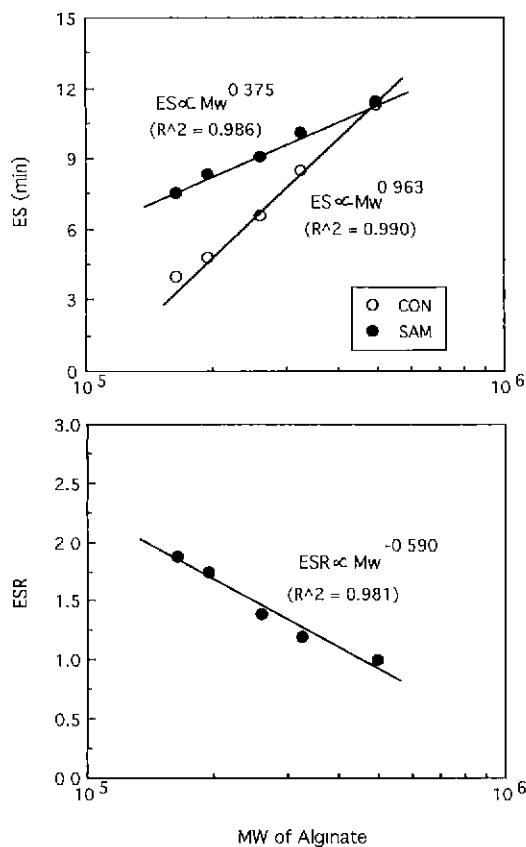


Fig. 1. Effect of molecular weight of alginate on emulsion stability (ES) and emulsion stability ratio (ESR).

Conjugation conditions: RH, 79%; temperature, 60°C; weight ratio of alginate to casein, 1:1 (w/w); incubation time, 5 days

알 수 있듯이 알진산의 분자량에 대하여 $ESR \propto M_w^{-0.590}$ ($R^2=0.981$)의 관계를 보여 분자량이 증가할수록 오히려 ESR은 감소하는 경향을 보였다. 이는 알진산의 분자량이 클수록 점도의 증가를 가져와 전체적인 유화안정도는 증가시키나, 카제인의 표면활성의 변화에 따른 유화제로서의 특성은 저분자량의 알진산에서 가장 우수하다는 것을 의미한다. 따라서 알진산의 분자량 증가에 따른 점도의 증가요인을 배제한다면 카제인-알진산의 복합체형성에 의한 유화안정성에는 분자량이 작을수록 더욱 효율적인 것으로 해석된다. 앞으로 알진산의 결합에 의한 카제인의 분자구조적 변화에 대해서는 보다 세부적인 연구를 필요로 한다.

반응시간 및 배합비율의 영향

알진산(ALG-1)과 카제인을 무게비율로서 1:1로 섞

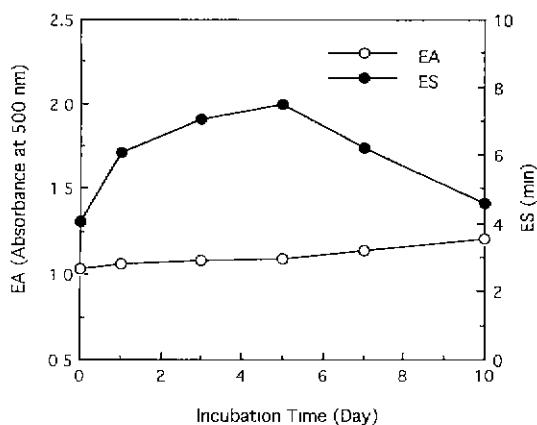


Fig. 2. Effect of incubation time on emulsion activity (EA) and emulsion stability (ES). Conjugation conditions: RH, 79%; temperature, 60°C; weight ratio of alginate(ALG-1) to casein, 1:1 (w/w)

은 후 반응시간에 따른 유화활성도와 유화안정도를 Fig. 2에 나타내었다. 유화활성도의 경우에는 반응시간에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 반면에 유화안정도는 5일 까지는 계속 증가하다가 그 이상의 반응시간이 경과하면 오히려 감소하는 경향을 보였다. Nakamura 등(18)은 구형 단백질인 lysozyme를 galactomannan과 복합체를 형성하는 경우 최대 유화안정도를 얻기 위해 약 15일간의 반응시간을 필요로 하는 반면에, Kato 등(14)에 의하면 카제인과 galactomannan의 경우 1일간의 반응시간으로 충분하다고 보고하였다. 이는 본 연구에서 알진산을 카제인과 복합체를 형성하는 경우 최대 유화안정도를 얻기 위해 약 5일간의 반응시간이 필요하다는 결과와는 상이하다. 이러한 결과들은 복합체 형성에 사용되는 단백질과 다당류의 종류에 따라 최적 반응시간에 상당한 차이가 있다는 것을 의미한다.

Fig 3은 알진산(ALG-1)과 카제인의 무게비율에 따른 유화안정도를 나타낸 것이다. 그림에서 알진산의 비율이 증가할수록 단순 혼합물(CON)의 유화안정도는 계속 증가하였다. 이같은 결과는 알진산 함량의 증가에 따른 점도의 증가가 주원인으로 해석된다. 한편, amino-carbonyl 반응을 시킨 시료(SAM)의 경우에는 알진산/카제인의 무게비율이 50~70%에서 가장 높은 유화안정도를 보이나, 그 이상으로 알진산의 함량이 증가하면 오히려 유화안정도가 감소하는 경향을 보였다. 한편, Fig. 3에서 알진산/카제인의 무게비율에 따른 ESR 즉, ES_{SAM}/ES_{CON} 비를 보면 알진산과 카제인의 무게비율이 1:1일 때 가장 높은 유화안정도를 보이는 것을 알 수 있다. 일반적으로 유화안정성은 단백질의 농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 3의 ESR

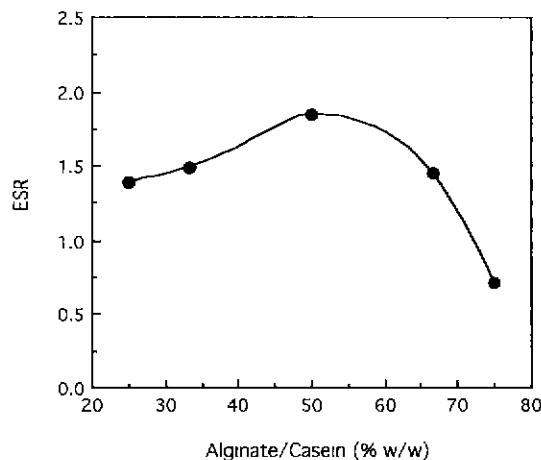
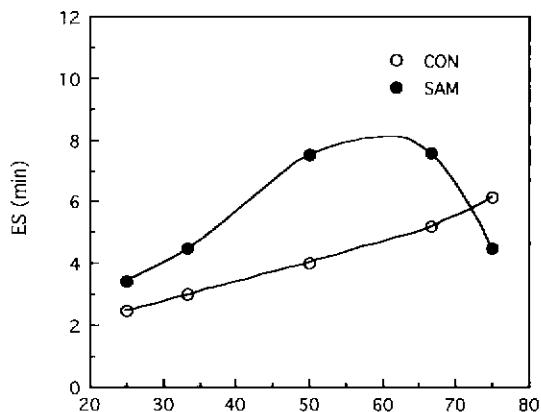


Fig. 3. Effect of the weight ratio(%) of alginate(ALG-1) to casein on emulsion stability(ES) and emulsion stability ratio(ESR).

Conjugation conditions: RH, 79%; temperature, 60°C; incubation time, 5 days

결과를 보면 단백질과 다당류 함량을 균형있게 조절하는 것이 단백질-다당류 복합체의 전체적인 유화안정성에 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

열 및 pH 안정성

카제인과 알긴산(ALG-1)을 무게비로 각각 1:1로 섞은 후 5일간 amino-carbonyl 반응시킨 시료를 100°C에서 5분간 가열처리한 후 제조한 애밀전의 유화안정도를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 그림에서 초기에는 유화안정도에 큰 차이를 보이지 않으나 시간이 지남에 따라 카제인과 알긴산의 단순 혼합시료(CON)보다 amino-carbonyl 반응시료(SAM)가 약 2배 이상의 높은 유화안정도를 보이는 것을 알 수 있다. 식품은 가공단계나 살균공정에서 거의 예외없이 가열과정을 포함하게 된

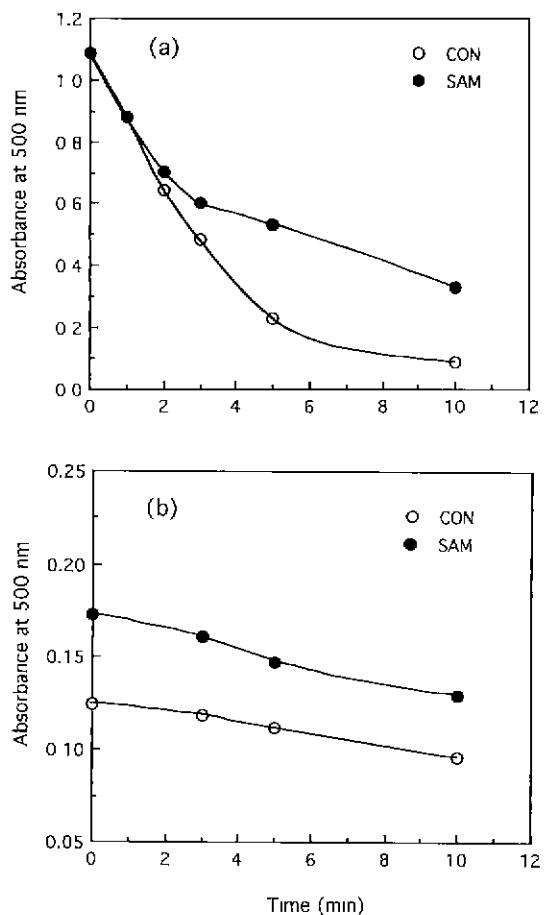


Fig. 4. Emulsion stability of casein-alginate mixture (a) after heating at 100°C for 5min and (b) at pH 4.5.

Conjugation conditions: RH, 79%; temperature, 60°C; weight ratio of alginate(ALG-1) to casein, 1:1(w/w); incubation time, 5 days

다. 식품내의 단백질은 이러한 가열처리공정에 매우 민감하여 가열변성에 따른 용해도의 감소, 분자간 결합에 의한 침전, 변성에 따른 단백질 기능특성의 급격한 감소 등과 같은 문제점을 나타낸다(28,29). 따라서 본 연구에서 시도된 단백질과 다당류의 복합체 형성은 단백질의 열안정성을 향상시킬 수 있는 효율적인 방법이 될 수 있을 것으로 생각된다.

한편, 카제인의 등전점(isoelectric point)은 약 pH 4.5로서 등전점에서는 단백질의 용해도가 매우 낮기 때문에 유화과정에서 물과 기름사이의 계면에 효율적으로 흡착되기 어렵다. 결과적으로 등전점에서는 단백질의 유화안정성이 매우 낮게 나타난다(30). 따라서 단백질을 산성의 과체류 주스 등에 첨가하거나, 각종 산성에밀전 식품에 사용하기 어렵다. Fig. 4(b)는 pH 4.5에

서의 유화안정도를 나타낸 것으로 카제인-알진산의 amino-carbonyl 반응에 의하여 전체적으로 유화안정도가 증가한 것을 알 수 있다 이같이 단백질-다당류의 복합체 형성에 의해 가열처리를 하거나 단백질의 등전점인 조건에서 유화특성이 크게 증가하는 것은 Nakamura 등(18)이 lysozyme-galactomannan 복합체에 대해 보고한 연구결과와 일치한다.

요 약

카제인을 분자량이 다른 5종류의 알진산과 복합체를 형성한 후 그 유화특성(emulsion properties)을 연구하였다. 카제인과 알진산의 복합체 형성은 Maillard 반응의 초기단계인 amino-carbonyl 반응을 이용하여 온도 60°C, 상대습도 79%의 조건에서 이루어졌다. 알진산의 분자량이 증가할수록 카제인-알진산 복합체의 유화안정성은 단순 혼합물보다 크게 증가하는 현상을 보였으며, 이러한 현상을 낮은 알진산의 분자량에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 카제인-알진산 복합체의 유화안정성은 반응시간에 대한 의존성을 보여 5일간의 반응시간에서 최적 유화안정성을 보였다. 또한, 카제인-알진산의 복합체 형성에 의해 고온에서의 가열조건과 카제인의 등전점인 pH 4.5에서의 유화안정성이 크게 증가하는 현상을 보였다. 본 연구에서는 현상학적으로 카제인-알진산 복합체의 형성에 의해 유화안정성이 향상된다는 것을 관찰하였다.

문 헌

- Tharanathan, R. N. : Polysaccharide gums of industrial importance - A review. *J. Sci. Indust. Res.*, **54**, 512 (1995)
- Asai, I., Omoto, T. and Koda, H. : Forming of physical property in food with polysaccharides. *J. Appl. Glycosci.*, **43**, 385(1996)
- Glicksman, M. : Hydrocolloids and the search for the "oily grail". *Food Technol.*, **45**, 94(1991)
- Dziezak, J. D. : A focus on gums. *Food Technol.*, **45**, 116(1991)
- Hall, G. M. : *Methods of testing protein functionality*. Blackie Academic & Professional, London(1996)
- Karel, M. : Protein-lipid interactions. *J. Food Sci.*, **38**, 756(1973)
- Hwang, J. K., Kim, Y. S. and Pyun, Y. R. : Effect of protein and oil concentration on the emulsion stability of soy protein isolate. *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **35**, 152(1992)
- Jimenez-Flores, R. and Richardson, T. : Effects of chemical, genetic and enzymatic modifications on protein functionality. In "Food Biotechnology-I" King, R. D.

- and Cheetham, P. S. J.(eds.), Elsevier Applied Science, New York, p.87(1987)
- Panyam, D and Kilara, A. : Enhancing the functionality of food proteins by enzymatic modification. *Tren. Food Sci. Technol.*, **7**, 120(1996)
- Kato, A. : New functional food proteins by polysaccharide modification. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **41**, 304(1994)
- Hattori, M., Imamura, S., Nakasawa, K. and Takahashi, K. : Functional changes of lysozyme by conjugating with carboxymethyl dextran *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 174(1994)
- 김동훈. 식품화학. 탐구당, p.404(1995)
- Kato, A., Murata, K. and Kobayashi, K. : Preparation and characterization of ovalbumin-dextran conjugate having excellent emulsifying properties. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 421(1988)
- Kato, A., Mifuru, R., Matsudomi, N. and Kobayashi, K. : Functional casein-polysaccharide conjugates prepared by controlled dry heating. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 567(1992)
- Kato, A., Minaki, K. and Kobayashi, K. : Improvement of emulsifying properties of egg white proteins by the attachment of polysaccharide through Maillard reaction in a dry state *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 540(1993)
- Matsudomi, N., Tsujimoto, T., Kato, A. and Kobayashi, K. : Emulsifying and bactericidal properties of a protamin-galactomannan conjugate prepared by dry heating. *J. Food Sci.*, **59**, 428(1994)
- Nakamura, S., Kato, A. and Kobayashi, K. : New antimicrobial characteristics of lysozyme-dextran conjugate. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 647(1991)
- Nakamura, S., Kato, A. and Kobayashi, K. : Bifunctional lysozyme-galactomannan conjugate having excellent emulsifying properties and bactericidal effect *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 735(1992)
- Nakamura, S., Kato, A. and Kobayashi, K. : Enhanced antioxidative effect of ovalbumin due to covalent binding of polysaccharides. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 2033(1992)
- Mitchell, J. R. and Hill, S. E. : The use and control of chemical reactions to enhance the functionality of macromolecules in heat-processed foods. *Tren. Food Sci. Technol.*, **6**, 219(1995)
- Launay, B., Doublier, J. L. and Cuvelier, G. : Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides In "Functional properties of food macromolecules" Mitchell, J. R. and Ledward, D. A.(eds.), Elsevier Applied Science Publishers, New York, p.6 (1986)
- Pearce, K. M. and Kinsella, J. E. : Emulsion stabilizing properties of proteins evaluation of a turbidimetric technique. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 716(1978)
- 황재관 : 식품 물성개량제의 구조와 기능 식품위생 및 안전성에 대한 최신 연구 1995년 한국식품위생학회 학술심포지움 프로시딩, p.13(1995)
- Mitchell, J. R. : Rheology of polysaccharide solutions and gels. In "Polysaccharides in food" Blanshard, J. M V and Mitchell, J. R.(eds.), Butterworths, London,

- p.51(1979)
- 25. Launay, B., Doublier, J. L. and Cuvelier, G. : Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In "Functional properties of food macromolecules" Mitchell, J. R and Ledward, D. A.(eds.), Elsevier Applied Science Publishers, New York, p 2 (1986)
 - 26. Petrowski, G. : Emulsion stability and its relation to foods. *Adv. Food Res.*, 22, 309(1976)
 - 27. Friberg, S. E. and Goubran, R. F. : Emulsion stability. In "Food emulsions" Larsson, K. and Friberg, S. E. (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, p.1(1990)
 - 28. Davidek, J., Velisek, J. and Pokorny, J. : Chemical changes during food processing Elsevier Applied Science, New York, p.4(1990)
 - 29. Howell, N. K. : Protein-protein interactions. In "Developments in food proteins-7" Hudson, B. J. F.(ed.), Elsevier Applied Science, New York, p.231(1991)
 - 30. Vojdani, F. : Solubility. In "Methods of testing protein functionality" Hall, G. M.(ed.), Blackie Academic & Professional, London, p.15(1996)

(1997년 9월 3일 접수)