

일반한천, 분무건조한천, 압출성형한천의 열 특성 및 표면구조의 비교

김희구·손홍주*

부산대학교 미생물학과, *환경기술·산업개발연구센터

Comparison of Thermal Properties and Surface Structures of Unmodified, Spray-Dried, and Extrusion-Dried Agar

Hee-Goo Kim and Hong-Joo Son*

Department of Microbiology, *Institute for Environmental Technology and Industry,
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

Agar has widely been used as medical aids and food ingredients due to its peculiar physicochemical and rheological properties. In this paper, the effects of spray drying and extrusion drying on functional properties of agar were investigated to clarify the sol-gel transition mechanism at low temperature and microstructure of agar gel by measuring phase transition by differential scanning calorimetry, structural differences by light microscope and scanning electron microscope observation. The lowest endothermic onset (T_o), peak (T_p), conclusion (T_c) temperature and enthalpy (ΔH) using differential scanning calorimetry were showed in extrusion-dried agar which were checked in 41.30, 61.72, 80.50 and 0.73 cal/g. In cases of unmodified and spray-dried, the values were 81.20, 95.51, 112.14 and 3.22 cal/g, and 60.11, 76.45, 89.54 and 1.53 cal/g, respectively. When all samples were reheated using differential scanning calorimetry after gelling fully, no significant differences of endothermic T_o , T_p , T_c and ΔH appeared. The surface structure of unmodified agar powder observed by light microscope and scanning electron microscope appeared a continuous surface without any indication of small pores, gaps or point of discontinuity. In cases of spray-dried agar, the unstable structures with pores was resulted. The microstructures of extrusion-dried agar, however, was solid with large gaps and areas of discontinuity in the surface. From the results above, it was suggested that significant differences in phase transition and surface microstructures were clearly related to the physicochemical changes and rheological properties, solubility and gelling ability of the types of agar gel.

Key words : agar, phase transition, food, gelling ability

서론

한천은 홍조류의 세포벽 구성성분인 복합다당류로서, 온도변화에 따라 가역적으로 sol과 gel로 변하는 성질을 가진 일종의 식이섬유원이다^{1,2)}. 따라서 미생물배지의 고형제, 전기영동의 지지체 뿐만 아니라 혈압강하, 혈중 콜레스테롤 저하, 당뇨병 예방, 변비예방 및 면역력 증강효과가 크기 때문에 천연다이어트 식품의 소재로 크게 각광받고 있다^{3,4)}. 이에 따라 한천의 가공을 보

다 용이하게 하는 방법의 개발은 다양한 식품산업에 있어 한천의 용도를 확대시킬 수 있는 필수적인 과정이다.

현재, 한천은 우뚝가사리나 꼬시래기를 수세, 알칼리 및 산처리하여 상압조건에서 열수 추출한 다음 추출액을 여과, 응고시켜서 탈수, 건조한 것을 산업적으로 이용한다^{5,6)}. 자연한천의 경우 탈수, 건조시에 동결융해를 반복하여 자연건조하지만, 공업용 한천의 경우에는 주로 압착탈수와 열풍건조를 실시하여 제품화한다⁷⁾.

한천은 agarose와 agaropectin으로 구성되어 있어

며, 여러 기능기 중에서 methoxyl기와 hydroxyethyl기의 함량이 높을수록 응고점, 용융점 및 겔강도가 낮아진다⁸⁾. 고온에서 한천은 분자구조가 무질서하게 신장되고, 그 사이에 다량의 물이 함유되어 있다. 그러나 용액의 온도를 내리면 분자의 일부가 가교결합을 형성하기 시작하여, 보다 강한 gel 구조가 형성된다³⁾. 이 때 gel 화능이 강한 agarose는 한천의 강도를, gel화능이 약한 agarpectin은 한천의 점탄성을 향상시키므로 이 두 성분을 잘 조절함으로써 다양한 용도에 응용될 수 있다. 그러나 건조분말한천을 용해시킬 때에는 많은 열에너지가 필요하며, sol과 gel의 상변화에는 가역적인 흡열 및 발열의 열전이가 있어야만 가능하다^{9, 10)}.

따라서 본 연구에서는 전보¹¹⁾에 이어 한천의 용도개발을 위한 기초연구로서, 한천을 분무건조(spray dry) 및 압출성형(extrusion)하여 용융점을 인위적으로 낮추어 줌으로서 sol과 gel의 상변화에 미치는 가역적인 흡열 및 발열의 열전이 감소 여부를 조사하였으며, 이때 나타나는 각 한천의 표면구조를 관찰하여 상전이(phase transition) 구조를 추정하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 연구에 사용한 일반한천(unmodified agar), 분무건조한천(spray-dried agar), 압출성형한천(extrusion-dried agar)은 전보¹¹⁾와 동일한 방법으로 제조하였으며, 밀봉 후에 동결고(-20℃)에 보관하면서 시료로 사용하였다.

2. 겔화 상전이의 열분석

한천의 겔화에 의한 상전이는 Donovan 등¹²⁾의 방법을 이용하여 시차주사 열량분석기(Differential scanning calorimetry; DSC, Model DSC-7, Perkin-Elmer, U.S.A.)로 측정하였다. 즉, 한천분말과 증류수를 1:15(w/v)의 비율로 섞어 stainless steel sample pan에 넣고 O-ring을 끼워서 밀봉한 다음, 질소기류하에서 5℃/min의 승온속도로 30℃에서 150℃까지 가열하여 1차 흡열곡선을 얻었다. 그리고 150℃까지 가온한 stainless steel sample pan을 25℃에서 24시간 동안 방치하여 한천액을 응고시킨 후, 동일조건으로 가열하여 2차 흡열곡선을 얻었다. 이 때 온도와 엔탈피(ΔH)는 표준시료인 indium(용융점 156.6℃, 엔탈피 6.8cal/g)으로 보정하였다. DSC thermogram에 나타난 흡열곡선의 면적으로부터 standard program(Perkin-Elmer, U.S.A.)을 이용하여 엔탈피를 계산하였

다.

3. 광학현미경 및 주사전자현미경에 의한 표면구조의 관찰

각 방법으로 제조한 한천건조분말을 100 mesh로 채통한 후, 각 0.2g을 이중 투명테이프가 부착된 glass slide 위에 도포하고 glass cover로 고정하여 사진촬영장치가 부착된 광학현미경(Carlzeiss light microscope, Model Jenamed 2, Germany)으로 $\times 1,000$ 배율에서 표면구조를 관찰하였다. 또한 Pappas 등¹³⁾의 방법에 따라 100 mesh로 채통한 한천건조분말 0.2g을 이중 투명테이프가 부착된 aluminum plate에 도포하여 부착시킨 후, 동결건조하여 시료내의 수분을 완전히 제거하였다. 이것을 gold-palladium mix로 코팅한 후, 상온에서 5분간 건조하여 주사전자현미경(Philips scanning electron microscope; SEM, Model EDAX SEM 535M, Denmark)으로 가속전압 15와 20kV로 증착하여 $\times 100$, $\times 500$, $\times 2,500$, $\times 5,000$ 배율로 표면구조를 관찰하였다.

결 과

1. 겔화 상전이의 변화

제조방법을 달리한 각 한천의 상변화에 의한 열적전이(thermal transition)를 측정하기 위하여 각 한천현탁액을 시차주사 열량분석기를 이용하여 얻은 흡열곡선은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 승온초기 30℃에서 흡열점은 일반한천 1.88mW, 분무건조한천 4.94mW, 압출성형한천 7.50mW의 순서로 압출성형한천에서 가장 높았다. 일반한천과 분무건조한천에서는 45와 43℃ 부근에서 미세한 흡열을 보였으나 압출성형한천에서는 흡열반응이 관찰되지 않았다. 일반한천 81.2℃, 분무건조한천 60.1℃, 압출성형한천 41.3℃에서 각각 3.12, 5.67 및 10.07mW로 흡열이 개시(흡열개시온도; onset temperature, T_o)되었으며, 흡열 개시점의 온도는 일반한천, 분무건조한천, 압출성형한천의 순서로 높았다. 최대흡열을 나타내는 온도(peak temperature, T_p)와 흡열값은 일반한천에서 각각 95.5℃와 13.13mW, 건조분무한천에서 76.4℃와 11.26mW 그리고 압출성형한천에서 61.7℃와 10.07mW로, 최대 흡열점의 온도와 그 온도에서의 흡열값은 압출성형한천에서 가장 낮았다. 또한 흡열이 완료되는 시점에서의 온도(conclusion temperature, T_c)와 흡열값은 일반한천에서 각각 112.1℃와 3.89mW, 분무건조한천에서 89.5℃와 5.75mW 그리고 압출성형한천에서 80.5℃와 8.44mW로, 흡열

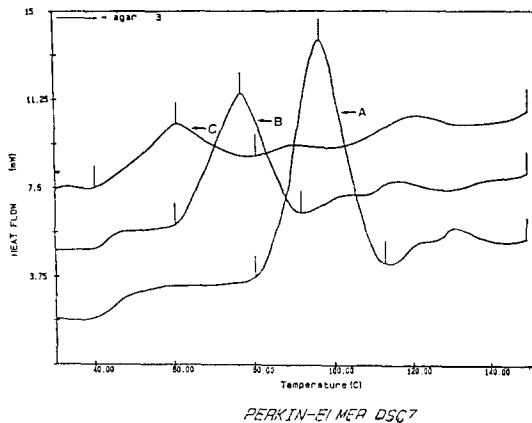


Fig. 1. Differential scanning calorimetry thermograms of unmodified(A), spraydried(B) and extrusion-dried(C) agar. Heating rate = 5°C/min, agar/D.W. = 1/15, w/w.

완료점의 온도는 압출성형한천에서 가장 낮았으나 흡열값은 일반한천에서 가장 높았다. 각 흡열 peak로부터 구한 엔탈피(ΔH) 값은 일반한천 3.22cal/g, 분무건조한천 1.53cal/g, 압출성형한천 0.73cal/g의 순서로 압출성형한천에서 가장 낮았다.

가열 및 응고가 흡열반응에 미치는 영향을 검토하기 위하여 상기의 시차주사 열량분석기로 150°C까지 가온한 각 한천시료가 담겨있는 stainless steel sample pan을 25°C에서 24시간 동안 방치하여 한천액을 응고시킨 후, 동일조건인 질소기류하에서 5°C/min의 승온속도로 30부터 150°C까지 재가열한 흡열곡선을 비교한 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 승온초기 30°C에서의 흡열점은 일반한천 1.85mW, 분무건조한천 2.02mW, 압출성형한천 3.71mW의 순서로 압출성형한천에서 가장 높았다. 일반한천에서는 79.82°C, 분무건조한천에서는 78.71°C 그리고 압출성형한천에서는

Table 1. Gelation characteristics of unmodified, spray-dried and extrusiondried agar after gelling at 25 for 24 hours from differential scanning calorimetry thermograms(heating rate=5°C/min, agar/D.W.=1/15, w/w)

Agar	T_o^1 (°C)	T_p^2 (°C)	T_c^3 (°C)	ΔH^4 (cal/g)
Unmodified	79.82	93.07	113.23	3.17
Spray-dried	78.71	93.71	111.61	3.18
Extrusion-dried	79.65	98.26	115.19	3.16

¹ Onset temperature : ² Peak temperature : ³ Conclusion temperature : ⁴ Enthalpy.

79.65°C부터 반응이 급격히 증가하였으며, 흡열개시점의 온도는 거의 동일하였다. 최대흡열을 나타내는 시점에서의 온도와 흡열치는 일반한천에서 각각 93.07°C와 14.21mW, 분무건조한천에서 93.71°C와 14.53mW 그리고 압출성형한천에서 98.26°C와 14.60mW로 한천의 종류에 따른 큰 차이는 없었다. 또한 흡열이 완료되는 시점에서의 온도와 흡열값은 일반한천에서 113.23°C와 3.76mW, 분무건조한천에서 111.61°C와 6.56mW 그리고 압출성형한천에서 115.19°C와 4.44mW이었다. 또한 엔탈피값은 일반한천 3.17cal/g, 분무건조한천 3.18cal/g, 압출성형한천 3.16cal/g로, 역시 한천의 종류에 따른 큰 차이는 없었다.

2. 광학현미경 및 주사전자현미경에 의한 표면구조의 관찰

일반한천, 분무건조한천 및 압출성형한천을 100 mesh로 채통한 분말한천을 광학현미경으로 $\times 1,000$ 배율에서 표면구조를 관찰한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 일반한천의 경우, 물리적인 손상없이 단단하고 균열이 없는 표면구조를 가지고 있었으며, 입자 자체도 수분의 흡수가 불가능한 정상적인 구조로 되어 있어, 열에 용해

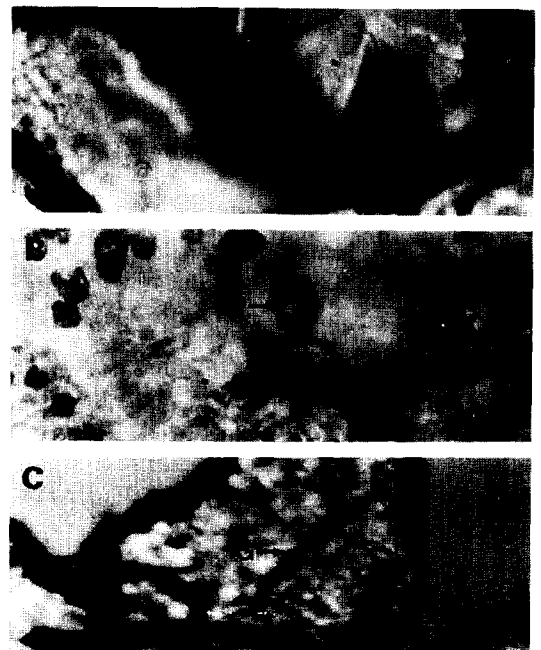


Fig. 2. Light microscopic photographs of unmodified(A), spray-dried(B) and extrusion-dried(C) agar-agar powder(1,000 \times). P : pores, G : gaps.

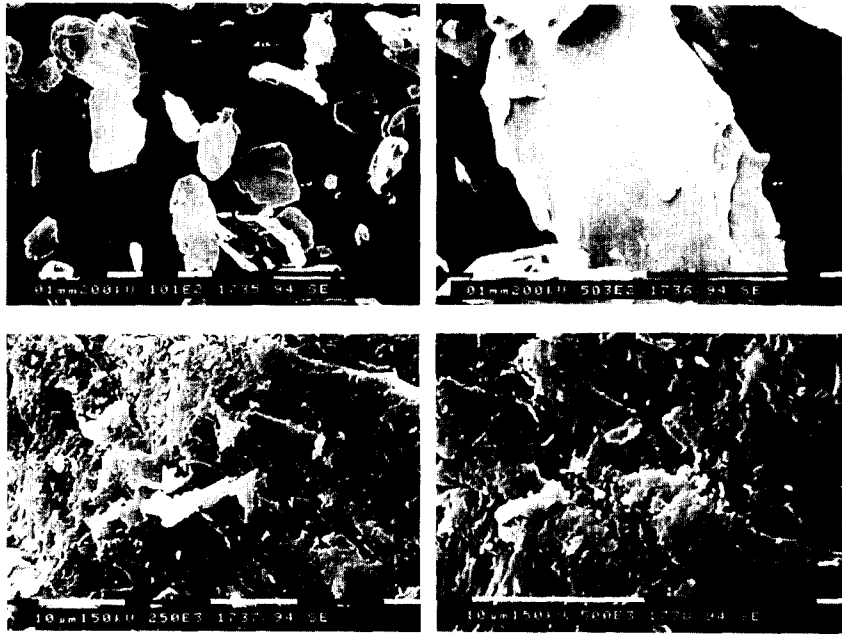


Fig. 3. Scanning electron microscopic photographs of unmodified agar-agar powder. A : 100 \times , B : 500 \times , C : 2,500 \times , D : 5,000 \times .

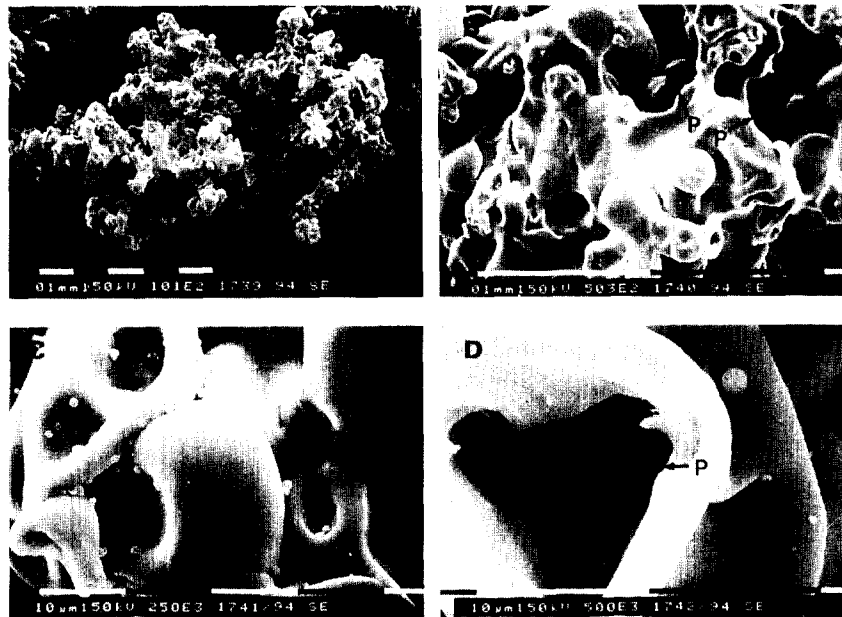


Fig. 4. Scanning electron microscopic photographs of spray-dried agar-agar powder. A : 100 \times , B : 500 \times , C : 2,500 \times , D : 5,000 \times , P : pores.

하기 힘든 상태를 유지하고 있었다. 그러나 분무건조한 천의 경우, 많은 미세기공들이 형성되어 있었으며, 입자 자체도 허슬하고 물리적인 힘에 의하여 부서지기 쉬운 다공질 구조였다. 따라서 수분의 흡수가 용이하고, 열에 의하여 용해되기 쉬운 특성을 가지는 것으로 판단된다. 한편, 압출성형한천은 일반한천과 비슷한 구조로 되어 있었으나 입자 사이에 많은 균열이 형성되어 있었으며, 미세한 굴곡과 요철과 같은 주름이 많이 형성되어 있었다. 또한 입자의 표면적은 넓고 입자 사이의 균열에 의하여 수분의 흡수가 용이하며, 열에 의하여 용해되기 쉬운 불안정한 입자구조를 형성하고 있었다.

각 한천건조분말을 주사전자현미경으로 $\times 100$, $\times 500$, $\times 2,500$ 및 $\times 5,000$ 배율로 표면구조를 관찰한 결과는 Fig. 3~5에서 보는 바와 같다. 일반한천의 표면구조는 고배율에서도 아주 단단하고 완벽한 구조로 물리적인 손상이 없고 균열, 미세기공, 굴곡 및 요철의 형성이 관찰되지 않는 대단히 안정한 구조를 형성하고 있었다(Fig. 3). 그러나 분무건조한천의 표면구조는 일반한천의 표면구조와 다르게 $\times 100$ 배율에서 알 수 있듯이, 많은 미세입자들이 다량으로 느슨하게 붙어있는 구

조를 형성하고 있었다. 또한 고배율에서도 입자들의 결합이 느슨하며, 외부에 노출되는 표면적이 넓고 동시에 굴곡과 요철이 심하여 열에 아주 불안정한 구조를 형성하고 있었다(Fig. 4). 압출성형한천의 표면구조는 일반한천과 유사하나 $\times 2,500$, $\times 5,000$ 배율에서 볼 수 있듯이, 입자 자체에 균열이 형성되어 있었고 입자구조의 결합도 약하게 보였다. 그리고 균열로 인해 입자의 표면적이 증가되어 균열 사이로 수분의 침투가 용이하고, 열에 의하여 용해되기 쉬운 불안정한 상태를 유지하고 있었다(Fig. 5).

3. 상전이 메커니즘

각 한천의 시차주사 열량분석기에 의한 겔화 상전이(용융점) 결과와 광학현미경 및 주사전자현미경에 의한 표면구조의 관찰결과를 토대로 하여 용융점과 결합구조의 변화메커니즘을 모식화한 것을 Fig. 6에 나타내었다. 고온에서는 agarose와 agaropectin의 직쇄상 분자구조가 실가닥처럼 풀려 길게 늘어지고, 그 사이에 다량의 물을 함유한다. 그러나 온도를 감소시키면 분자의 일부가 규칙적인 입체구조와 가교결합을 형성하기

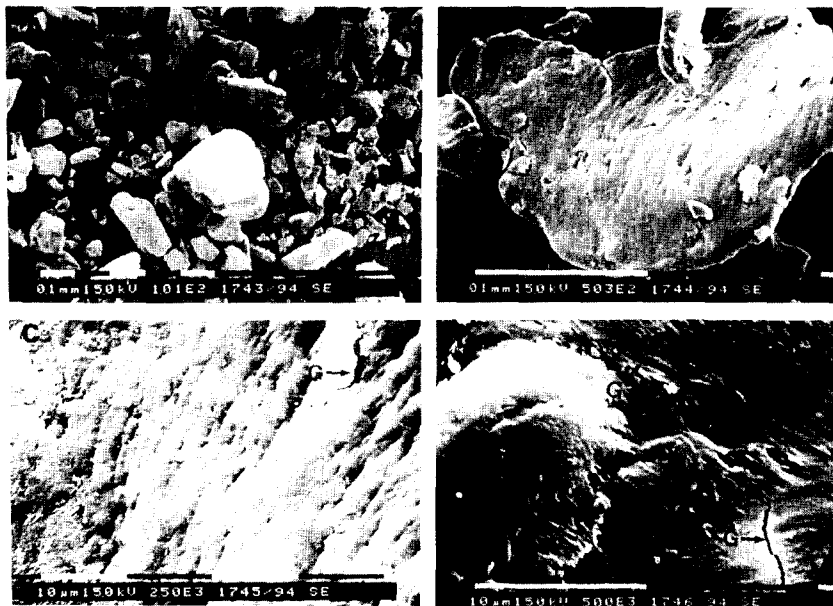


Fig. 5. Scanning electron microscopic photographs of extrusion-dried agar-agar powder. A : 100 \times , B : 500 \times , C : 2,500 \times , D : 5,000 \times , G : gaps.

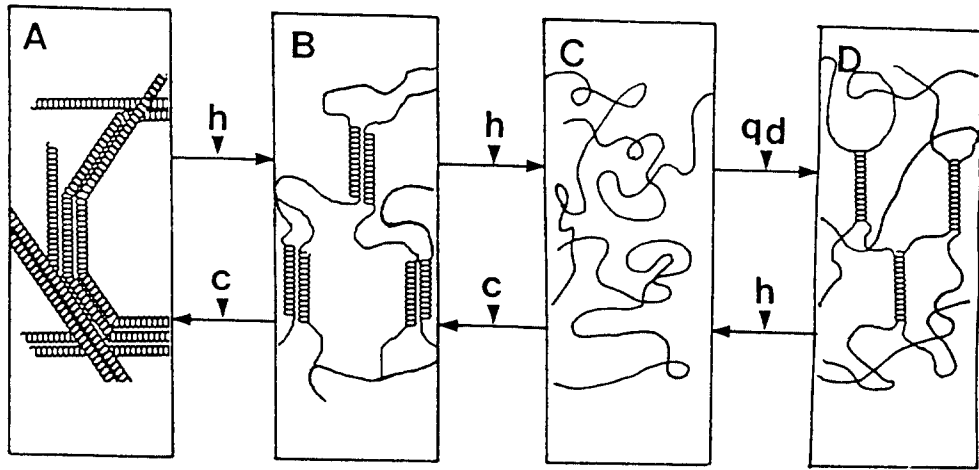


Fig. 6. Proposed schematic for sol, gel and solid transition of agar-agar powder. A : Folding solid, B : serne-sol (double helix), C : sol (random coil), D : unfolding solid aggregate, h : heating, c : cooling, qd : quick drying.

시작하며, 그 이하의 온도에서는 밀도가 증가하고 평형으로 배열된 부분들이 많아짐으로서 보다 강한 gel 구조가 형성된다. 또한 완전히 용해된 sol 상태에서 분무 건조나 압출성형 건조와 같은 외부의 강제적인 에너지에 의하여 급속히 수분을 제거하여 건조시키면 sol 상태에서 gel의 상태를 거치지 않고 즉, 입체구조를 형성하는 가교결합이 일어나기 전에 수분이 방출됨으로써 sol 상태의 agarose와 agarpectin의 분자구조가 실가닥처럼 길게 늘어져 있는 상태 그대로 건조, 분말화되기 때문에 물과 열에 의하여 쉽게 상의 전이가 일어나 용해되기 쉬운 것으로 추정된다.

고 찰

시차주사 열량분석기를 사용하여 각 한천의 T_g , T_m , T_i 및 ΔH 의 변화를 측정 한 결과, 압출성형한천에서 모두 가장 낮은 값을 나타내었는데 압출성형기의 고온, 고압 조건에 의해 분자구조의 파괴와 결합력의 약화로 물성이 변하게 되고, 이에 따라 수분흡수가 용이해짐과 동시에 낮은 온도에서도 용해하기 쉬운 구조로 전환됨으로서 낮은 온도에서도 쉽게 상의 전이가 일어나는 것으로 추정된다¹⁴⁾. 또한 개시온도에서 한천의 상전이가 시작됨과 동시에 용해(sol화)가 발생하고, 완료온도에서 상의 전이가 완료되어 완전용해상태(sol상)가 되며, 이 온도는 용융점과 일치하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 DSC에 의한 흡열곡선에서 T_g 및 T_m 는 상전이의 최초온도와 최종온도를 나타낸다는 보고¹⁵⁾와 일치하였

다. 엔탈피는 상의 전이에 필요한 흡열에너지로서, 엔탈피가 클수록 상의 전이가 일어나기 어렵다¹⁶⁾. 본 실험결과, 압출성형한천에서 흡열반응에 의한 엔탈피가 가장 낮게 나타났으며, 이러한 결과는 압출성형한천이 다른 한천보다 상전이가 용이함을 나타낸다. 분무건조한천이나 압출성형한천을 가열, 용해후에 일반공정에 따라 재 제조한 한천의 겔화 상전이에 의한 용융점은 본래의 한천의 성질로 전환되었는데, 이러한 결과는 냉각에 의한 겔의 응고시, 한천용액의 가교결합에 기여하는 수분의 방출이 방지되고, 이에 따라 온도감소에 따른 가교결합에 의한 정상적인 분자구조가 형성되며, 이 이후에 수분을 방출시켜 건조하였기 때문에 한천 고유의 용융점으로 전환된 것으로 생각된다.

각 한천을 광학현미경으로 표면구조를 관찰한 결과, 시차주사 열량분석기에 의한 용융점의 측정결과와 마찬가지로 용융점이 높은 일반한천은 아주 단단한 구조를 형성하고 있었고, 반대로 용융점이 낮아서 물에 녹기 쉬운 분무건조한천과 압출성형한천은 입자가 다공질이며, 균열, 굴곡 및 요철이 심한 불안정한 구조를 형성하고 있었으므로 시차주사 열량분석결과와 일치함을 알 수 있었다.

전자현미경 관찰 결과 역시, 시차주사 열량분석기로 측정 한 용융점과 깊은 상관관계를 나타내었다. 즉, 일반한천은 아주 단단한 구조로 표면적이 작으며, 입자간의 내부 결합력이 강한 구조를 형성하고 있었다. 이에 따라 수분의 흡수 및 물과 열에 용해되기 어렵게 되어 용융점이 높아지는 것으로 추정된다. 반면, 분무건조한천과 압

출성형한천은 미세입자들이 다량으로 느슨하게 붙어있어 외부의 물리적인 힘에 의하여 부수지기 쉬운 다공질 구조였다. 즉, 표면적이 넓고 균열, 굴곡 및 요철이 심한 불안정한 구조로 인하여 용융점이 낮은 것으로 해석된다. Mercier와 Feillet¹⁷⁾ 및 Gomez와 Aguilera¹⁸⁾는 압출성형물의 표면구조 자체는 간단하지만 균열 및 굴곡이 심하고, 이로 인하여 수분의 침투가 용이하여 용해성이 증가한다고 하였으며, 본 실험에서 행한 압출성형한천의 표면구조도 이와 유사한 형태를 나타내었다.

이상의 결과로부터 한천을 완전히 용해한 sol 상태에서 gel 상태를 거치지 않고 즉, 분무건조나 압출성형건조에 의하여 온도하강에 따른 가교결합이 발생하기 전에 수분을 급속히 제거함으로써 한천 본래의 물리화학적 특성이 변화되어 용해되기 쉬운 상태로 전환된다. 따라서 이 특성을 적당하게 이용함으로써 식품의 품질과 재질을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

요 약

식품산업을 포함한 다양한 분야에서 이용되고 있는 한천의 용도를 개발하기 위하여 각종 물리적인 처리가 한천의 열적 특성에 미치는 영향과 각 처리에 따른 표면구조의 변화를 조사하였다. 시차주사 열량분석기를 이용하여 조사한 일반한천의 흡열개시온도(T_o), 최대흡열점의 온도(T_p) 및 흡열완료온도(T_c)는 81.20, 95.51 및 112.14°C였으며, 분무건조한천은 60.11, 76.45 및 89.54°C였고, 압출성형한천은 41.30, 61.72 및 80.50°C로 압출성형한천이 가장 낮은 온도에서 진행되었다. 또한 엔탈피도 일반한천 3.22cal/g, 분무건조한천 1.53 cal/g, 압출성형한천 0.73cal/g의 순서로 압출성형한천에서 가장 낮았다. 완전히 가열용해한 각 한천을 다시 냉각, 응고 후에 다시 승온하였을 때의 T_o , T_p 및 T_c 는 일반한천 80.70, 95.61 및 110.92°C, 분무건조한천 79.54, 93.76 및 109.84°C, 압출성형한천 79.25, 93.19 및 108.77°C로 한천의 종류에 따른 차이는 없었다. 엔탈피 역시 큰 차이를 보이지 않았다. 광학현미경과 주사전자현미경에 의해 표면구조를 관찰한 결과, 일반한천의 경우 단단한 구조로 균열이나 기공들이 관찰되지 않았고, 분무건조한천은 많은 미세입자들이 다량으로 느슨하게 붙어있는 다공질구조로 외부에 노출되는 표면적이 넓었으며, 압출성형한천은 굴곡, 요철 및 균열이 생겨서 수분침투가 용이한 구조를 이루고 있었다.

참고문헌

1. Matsushashi, T. : Acid pretreatment of agarophytes provides improvement in agar extraction, *J. Food*

- Sci.*, **42**, 1369-1400 (1977).
2. Patil, N. B. and Kale, N. R. : A simple procedure for the preparation of agarose for gel electrophoresis, *Indian J. Biochem. Biophys.*, **10**, 160-163 (1973).
3. McHugh, D. J. : Production and utilization of products from commercial seaweeds, *FAO Fish Tech. Pap.*, **288**, 189-194 (1987).
4. Noda, H. : Health benefits and nutritional properties of nori, *J. Applied Phycology*, **5**, 255-258 (1993).
5. Tagawa, S. and Kojima, Y. : The alkali treatment of the mucilage of *Gracilaria verucosa*, *Proc. Int. Seaweed Symp.*, **7**, 447-450 (1972).
6. Ren, G. Z. and Chein, M. Q. : The effect of temperature on the growth and development of *Gracilaria asiatica*, *Oceanol. Limnol. Sin.*, **17**, 272-300 (1986).
7. Allan, G. G. : A new procedure for the fractionation of agar, *Carbohydr. Res.*, **17**, 234-236 (1971).
8. Guiseley, K. B. : The relationship between methoxyl content and gelling temperature of agarose, *Carbohydr. Res.*, **13**, 247-256 (1970).
9. Zhang, W., Piculell, L. and Nilson, S. : Effect of specific anion binding on the helix-coil transition of lower charged carrageenans, *Macromolecules*, **25**, 6165-6170 (1992).
10. Nilson, S. and Piculell, L. : Helix coil transition of ionic polysaccharides analyzed within the poisson-boltzmann cell model. 4. Effect of site-specific ion binding, *Macromolecules*, **24**, 3804-3808 (1991).
11. Kim, H. G., Son, H. J. and Park, G. T. : Physicochemical and rheological properties of agar by physical treatment, *Kor. J. Food and Nutr.*, submitted (1997).
12. Donovan, J. W., Mapes, C. J., Davis, J. G. and Garibaldi, J. A. : A differential scanning calorimetric study of the stability of egg white to heat denaturation, *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 73-83 (1975).
13. Pappas, G., Rao, V. N. M. and Smith, C. J. B. : Development and characteristics of modified agar gel, *J. Food Sci.*, **52**, 467-471 (1987).
14. Hayter, A. L., Prescott, E. H. A. and Smith, A. C. : Application of the IFR portable pendulum for the assessment of the mechanical properties of solid foams, *Polym. Test.*, **7**, 27-38 (1987).
15. Donovan, J. W. : A study of the baking process by differential scanning calorimetry, *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 571-578 (1977).
16. Hegg, P. O., Martens, H. and Lofqvist, B. : The protective effect of sodium dodecyl sulfate on the thermal precipitation of cobalbumin, *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 245-260 (1979).
17. Mercier, C. and Feillet, P. : Modification of carbohydrate components by extrusion-cooking of cereal products, *Cereal Chem.*, **52**, 283-297 (1975).
18. Gomez, M. H. and Aguilera, J. M. : A physicochemical model for extrusion of corn starch, *J. Food Sci.*, **49**, 40-45 (1984).