

이축압출성형기로 인산전분 제조시 Process Parameters에 따른 제품의 특성

김종태 · 김동철 · 김철진 · 김해성*

한국식품개발연구원, *명지대학교 화학공학과

Product Characteristics as Factors of Process Parameters in Starch Phosphates Preparation by Twin-screw Extruder

Chong-Tai Kim, Dong-Chul Kim, Chul-Jin Kim and Hae-Sung Kim*

Korea Food Research Institute

*Department of Chemical Engineering, Myongji University

Abstract

Starch phosphates were prepared from the corn starch mixed with 2% sodium tripolyphosphate by twin-screw extruder with a feed rate of 20 kg/hr and an extrusion temperature of 130°C, and the effects of extrusion variables on the physicochemical properties (target parameters) of starch phosphates were investigated. Interrelations of system parameters (specific mechanical energy and extrudate moisture) and rheological properties of starch was analyzed by using the response surface analysis. Degree of substitution (DS) was increased with increasing the feed moisture, and showed the maximum value at the screw of near 250 rpm. Degree of gelatinization was proportionally increased with increasing the screw speed and decreasing the feed moisture. Apparent viscosity of the paste was increased with increasing the feed moisture, but it was not significantly affected by the screw speed. It was found by scanning electron microscopy that the starch microgranules were much more degraded, and as consequent result, the intrinsic viscosity was decreased, whereas, water solubility index was increased. The rate of retrogradation of the gels was retarded with increasing DS and decreasing viscosity.

Key words: starch phosphates, twin-screw extruder, target parameter, process parameter, response surface analysis

서 론

인산전분(starch phosphates) 제조에 있어 에스테르화 반응은 고온과 저수분 상태하에 extrusion 공정으로도 이룰 수 있는 것으로 알려져 있고⁽¹⁻³⁾, Salay 등⁽⁴⁾은 extrusion 온도, 반응시약의 농도 및 pH 등의 반응조건 변화에 따른 인산전분을 제조하여 이화학적 성질을 비교 보고하였다.

전보에서 김 등⁽⁵⁾은 단일축 압출성형기를 이용하여 sodium tripolyphosphate를 반응시약으로 하여 인산전분을 제조한 결과, 노화 안정성 및 투명도의 증진효과를 주는 장점이 있었으나, 전분입자의 손상을 초래하여 식품소재로서의 이용에 제한을 주는 단점도 발견되었다.

따라서 본 연구에서는 2개의 스크류의 intermeshing에 의한 강력한 이송 및 혼합능력을 이루고, 식품압출공정

중 다기능성을 갖는 이축압출성형기를 사용하여 전분입자의 파괴를 최대한 줄이면서 높은 호화도를 갖는 인산전분의 제조공정조건을 찾는 것에 접근하였으며, 이에 따른 수분함량과 스크류 회전속도의 process parameters 변화에 대하여 system parameters(기계적 소모에너지, 압출물의 수분)와 target parameters(치환도, 용해도, 호화도, 분산액의 점도 및 겔특성)의 관계를 반응표면 분석하여 비교하였다.

재료 및 방법

시료 및 반응시약

본 실험에 사용한 전분은 (주)미원의 옥수수 전분을 사용하였고, 반응시약은 서도화학(주)의 sodium tripolyphosphate(STPP, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$)을 사용하였다.

Extrusion 조건

본 연구에 사용한 extruder는 Buhler, Brothers Co. (스위스)의 lab. scale(Biex-DNDL model) corotating,

Corresponding author: Chul-Jin Kim, Food Biochemistry Lab., Korea Food Research Institute, 39-1 Hawolgok, Sungbuk, Seoul 136-130, Korea

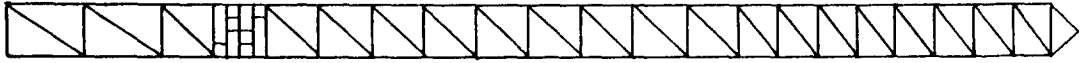


Fig. 1. Screw configuration for starch phosphates production

Table 1. Operation ranges of extruder process for starch phosphate preparation

Run number	Feed moisture (%)	Screw speed (rpm)
2	23	200
15	23	250
11	23	300
4	23	350
8	25	200
6	25	250
12	25	300
1	25	350
5	30	200
14	30	250
10	30	300
16	30	350
7	35	200
13	35	250
3	35	300
9	35	350

intermeshing screw 형태의 extruder이며, 제원은 주스크류 직경이 44 mm, L/D비가 20이고 길이가 17.6 cm인 단위 바렐을 tie bar로 연결하여 결합된다. 원료투입은 분말 원료를 위한 용적식 투입장치인 K-tron hopper를 사용하여 20 kg/hr로 일정하게 투입하였다. 각 바렐은 8자형 홈주위에 10개의 pipe와 연통되어 있어 냉각 및 가열 순환장치와 연결되는데 본 실험에서는 사출부로부터 첫번째 바렐은 냉각을 하여 95~100°C를 유지하였고, 2, 3번째 바렐은 130°C로 가열하였다. 원료의 수분함량은 liquid inlet 부위로 계산량을 주입하여 23, 25, 30% 및 35%로 조절하였고, 스크류의 회전속도를 200, 250, 300 및 350 rpm으로 변화시키면서 실시하였으며 시료 채취 전 5분 정도의 extrusion 운전평형상태를 유지한 후 시료를 취하였다(Table 1). 이 때 사출온도, 토오크, 압력 및 기계적 소모에너지 등을 microcomputer에 수록하였다.

스크류 조합

스크류는 conveying element(lead 66 mm, 66R)×2, conveying element(lead 44 mm, 44R)×1, polygon-kneading disk-left(length 20 mm), polygon-kneading disk-right(length 20 mm), conveying element(lead 44 mm, 44R)×6, conveying element(lead 44 mm, 22R)×8, conveying element(lead 33 mm, 33R)×9, top의 순서로 조합하였다(Fig. 1).

인산전분의 조제

Extrusion 공정에 의한 인산전분은 전보⁽⁵⁾와 동일한 방법으로 조제하였다.

인산전분의 치환도 측정

전보⁽⁵⁾와 동일한 방법으로 측정하였다.

인산전분의 용해도 측정

시료의 용해도(WSI : water solubility index)는 시료 전분 2.5g을 취하여 증류수 100 ml에 희석한 후 상온에서 1시간 교반한 뒤 4°C에서 30분간 원심분리(3,000×g)한 후 상등액 1 ml를 취하여 phenol-sulfuric 방법⁽⁶⁾으로 총당을 정량하고 취한 시료에 대한 용해한 성분의 양으로 계산하였다.

인산전분의 호화도 측정

전분 가수분해 효소인 glucoamylase(Sigma Co.)를 시료와 반응시켜 시료전분에서 생산된 glucose 양으로부터 호화도(DG : degree of gelatinization)를 측정하는 Shetty 등⁽⁷⁾의 방법으로 실시하였다.

인산전분의 점도측정

전보⁽⁵⁾와 동일한 방법으로 측정하였다.

시료의 미세구조 관찰

시료를 silver paste 위에 고착시킨 후 evaporator에 넣고 gold를 증착시켜 전도도를 유지시켜 준 다음 SEM(scanning electro microscope model 250, ETEC Co.)을 사용하여 500배로 촬영하였다.

전분겔의 노화도 측정

30% 농도의 전분 현탁액을 제조하여 전보⁽⁵⁾와 동일하게 노화도를 측정하였다.

반응표면 분석

인산전분 제품의 성질에 영향을 미치는 각 parameters의 상호작용을 Stat-graphics(STSC Inc., Rockville, MD, USA) 프로그램을 이용하여 다음식과 같이 다중회귀분산 분석하여 이를 반응표면분석(RSA)하여 그림으로 나타내었다.

$$Y = \mu + X_1 + X_2 + X_1^2 + X_2^2 + X_1X_2$$

여기에서 μ 는 종속변수, X_1 는 수분함량의 주효과, X_2 는 스크류 회전속도의 주효과, X_1X_2 는 상호작용의 효과이다.

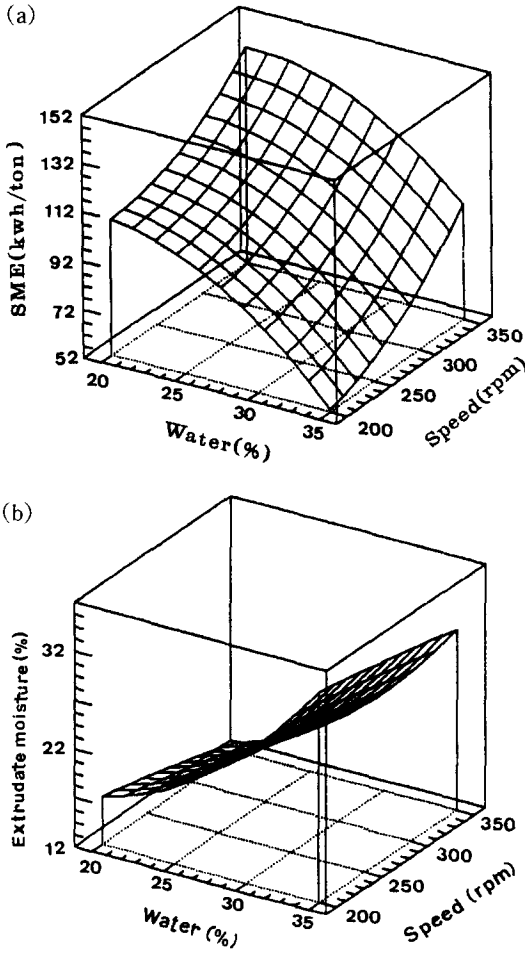


Fig. 2. Effects of screw speeds and water contents on the specific mechanical energy (SME) (a) and extrudate moisture (b) of starch phosphates

결과 및 고찰

기계적 소모에너지(specific mechanical energy, SME)와 압출물의 수분

Process parameter 중 원료수분함량과 스크류 회전 속도에 따른 SME와 압출물의 수분변화를 보면, 수분함량이 증가함에 따라 SME는 감소하였고 동일한 수분함량에서 스크류 회전속도가 증가함에 따라 SME도 증가한 경향을 보였다(Fig. 2a).

Valle 등⁽⁸⁾도 전분의 extrusion 공정 중 에너지 수지를 추정하는 실험에서 원료수분함량이 적고, 원료공급량이 클 수록 SME가 증가한 결과를 보고하였다. 한편, 압출물의 수분은 원료수분이 크게 작용하여 원료수분함량이 많을 수록 압출물내 잔존하는 수분함량이 큰 경향을 보였으며(Fig. 2b), 특히 본 실험조건에서는 사출 die로

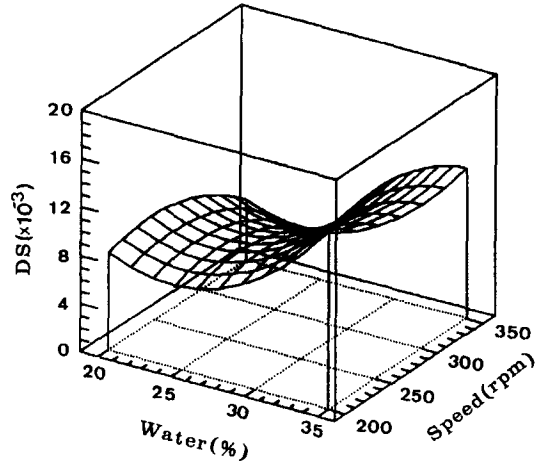


Fig. 3. Effects of screw speeds and water contents on the degree of substitution(DS) of starch phosphates

부터 첫번째 바렐을 냉각하여 사출되면서 증발되는 수분함량이 더욱 감소되어진 것으로 관찰된다.

치환도

Process parameters 중 원료수분함량과 스크류 회전 속도에 따른 인산염의 치환도(DS; degree of substitution)를 반응표면 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 원료수분이 많을 수록 치환도가 증가하여 35% 수분함량에서 최고의 치환도를 보였고, 스크류 회전속도가 350 rpm으로 증가할 수록 감소하는 경향을 보였는데 이는 전분과 인산염의 반응 후 치환도에 관계하는 접촉시간을 조절할 수 있는 적절한 스크류 회전속도가 존재함을 제시하는 결과라 생각되어진다.

호화도 및 용해도

Process parameters가 호화도와 용해도에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 호화도(Fig. 4a)는 원료수분함량이 적을 수록 증가하였으며, 스크류 회전속도가 증가함에 따라 모든 수분함량에서도 증가하여 원료수분 23%와 스크류 회전속도 350 rpm 조건에서 63%의 제일 높은 호화도를 보였다.

Owusu-Anash 등⁽¹⁾도 옥수수 전분을 이축압출성형기로 extrusion 하였을 경우 고온 및 저수분, 저온 및 고수분 조건에서 높은 호화도를 갖는 압출물을 얻을 수 있다고 보고하였고, Gmez 등⁽⁹⁾도 전분을 수분함량 14~33% 범위로 extrusion할 때 수분함량을 감소시킬 경우 압출물이 호화된 상태에서 텍스트린화된 상태로 변한다고 했고, 최대호화는 원료의 수분함량이 28~29%일 때 얻을 수 있다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 사출시 압력강하에 의하여 일어나는 전분입자의 파괴를 줄이려는 의도하에 사출부위의 바렐을 냉각하여 95~100°C로 유지하였기 때문에 호화도가 더 증가되지 못한 원인으로

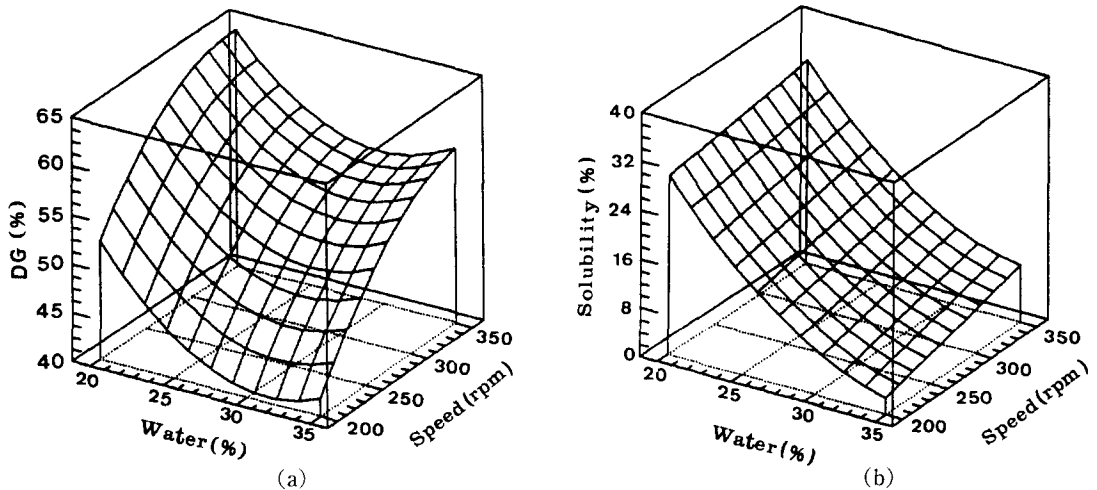


Fig. 4. Effects of screw speeds and water contents on the degree of gelatinization(DG) (a) and solubility (b) of starch phosphates

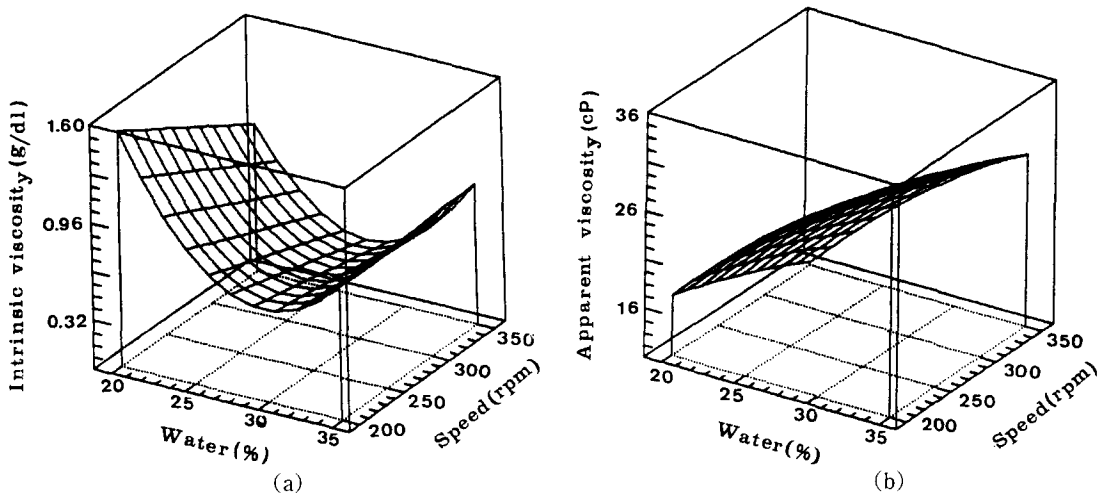


Fig. 5. Effects of screw speeds and water contents on the intrinsic (a) and apparent viscosity (b) of starch phosphates

해석된다. Fig. 4b는 용해도를 나타낸 그림인데 원료수분함량이 적고 스크류 회전속도가 증가할 수록 높은 용해도를 보이고 있는데, Fig. 3에서 치환도가 스크류 회전속도 200~250 rpm의 조건에서 치환도가 높게 나타난 사실을 비추어 볼 때 용해도는 extrusion 중 열과 전단력 및 치환된 인산염의 상호작용으로 나타난 결과라고 예측된다. 일반적으로 전분압출물의 용해도는 전분 macromolecular의 붕괴가 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다^(10,11).

호화액의 점도

Process parameters 중 원료수분함량과 스크류 회전속도 변화에 따른 고유점도와 겔보기점도를 반응표면

분석하여 도시하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5a에서 알 수 있듯이 원료수분이 증가할 수록 높은 고유점도값을 보였고, 원료수분 23~30%의 범위에서 스크류 회전속도가 증가할 수록 고유점도가 감소하는 경향을 보였으나 35% 수분함량에서는 큰 영향이 없었다.

일반적으로 고유점도는 상대적인 분자의 크기나 형태를 판단하는 기준이 되며⁽¹²⁾, 호화전분액에서는 겔입자의 팽윤정도를 알 수 있다고 한다⁽¹³⁾. 그리고 인산전분시료가 모두 원료생전분의 고유점도 1.44 g/dl 보다 낮은 값을 보이고 있는데, 이는 extrusion시에 따르는 전분구조의 degradation에 기인하는 것으로 설명할 수 있다^(14,15). 한편, Fig. 5b는 겔보기점도를 나타낸 것인데 원료수분함량이 클 수록 점도는 증가하였으며, 스크류 회전속도

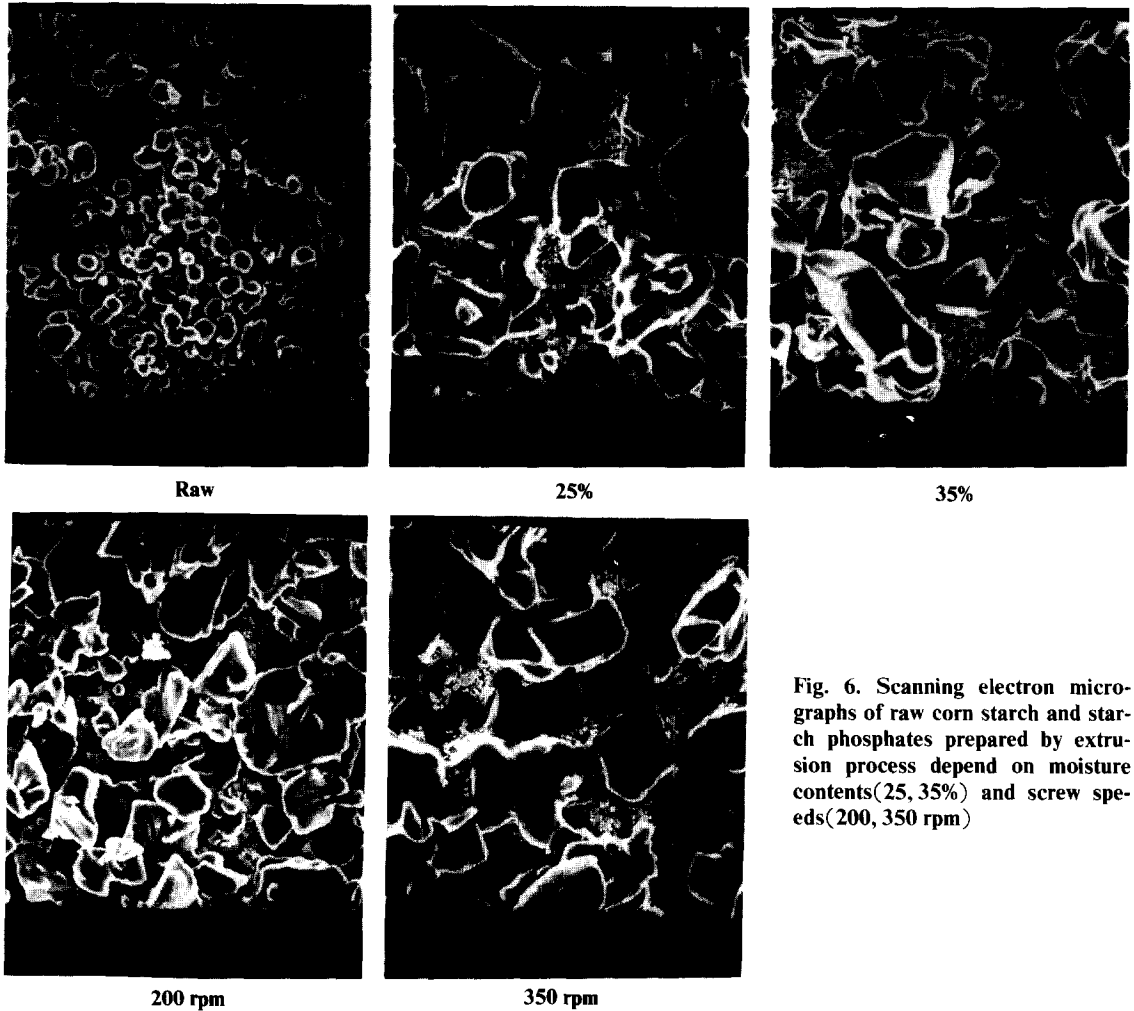


Fig. 6. Scanning electron micrographs of raw corn starch and starch phosphates prepared by extrusion process depend on moisture contents(25, 35%) and screw speeds(200, 350 rpm)

300~350 rpm에서 약간 감소하는 경향을 보였다. Christianson 등⁽¹⁶⁾에 의하면 옥수수 전분의 가열에 따른 겔 포기점도 변화는 팽윤된 입자의 용적률(volume fraction)과 관계한다고 하였다.

전분의 미세구조

Fig. 6은 원료수분과 스크류 회전속도 200과 350 rpm 및 수분함량 25%와 35%의 조건에서 생산한 인산전분을 주사전자현미경으로 500배의 배율로 미세구조를 관찰한 것인데, 원료전분과 비교해 볼 때 인산전분 시료 모두가 팽윤된 형태의 입자구조를 보이고 있으며 입자의 붕괴가 모두 일어났음을 알 수 있다. 일반적으로 전분압출물의 SEM구조 관찰시 원료수분함량이 낮으면 air cell이 많은 압출물이 형성되며, 원료수분함량은 압출물의 팽화에 아주 중요하게 작용하는 변수이다⁽¹²⁾.

전분겔의 노화도

Process parameters에 따른 노화속도상수를 반응표면 분석하여 Fig. 7에 나타내었는데, 원료수분함량이 증가하고 스크류 회전속도가 증가함에 따라 노화속도상수가 큰 경향을 보였고 모든 조건에서의 인산전분 제품이 노화속도상수가 원료전분 4.36일 보다 커 노화가 지연됨을 알 수 있었으며, 전보⁽¹⁵⁾에서의 단일축 압출성형기에 의해 제조한 인산전분의 성질과 동일한 결과를 보인 사실을 알 수 있다. 이러한 높은 노화속도상수를 보이는 결과는 앞의 치환도에서도 설명된 바와 같이 원료수분과 스크류 회전속도 증가에 따라 치환도가 증가한 사실과도 관계되어져 치환된 인산염이 노화속도에 영향을 미치는 결과로 설명할 수 있으며 인산염이 노화속도를 지연시킨다는 연구결과는 김 등⁽¹⁷⁾이 쌀밥에 있어 가해준 인산염이 노화지연에 효과가 있다는 보고와 일치한다. 한편, Mestres 등⁽¹⁸⁾에 의하면 전분 압출물의 겔은 X-ray 회절에 의한 구조가 B-형 구조를 가진 아밀로펙틴 겔과 유사하다고 하였는데 이는 전분내 아밀로펙틴이 순수한

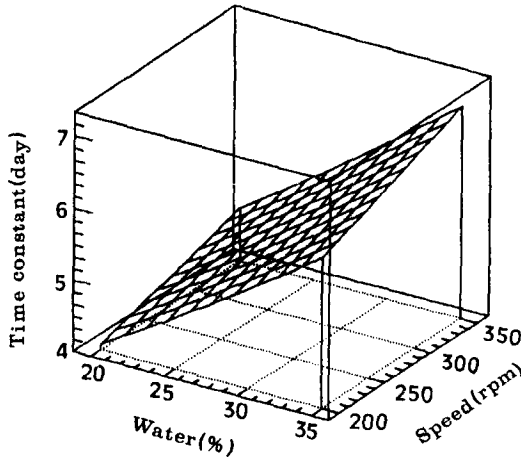


Fig. 7. Effects of screw speeds and water contents on the retrogradation time constant of starch phosphates

아밀로펙틴과 같은 형태로 co-crystallization하기 때문이라고 한다.

요 약

Twin-screw extruder를 사용하여 인산제분 제조실험을 실시하였다. 옥수수 전분에 sodiumtripolyphosphate (STPP) 수용액을 분무하여 전분건물에 STPP 함량이 2%가 되도록 혼합하고, 원료투입속도 20 kg/hr 및 extrusion 온도 130°C의 조건하에서 추가가수하여 조절한 process parameters 중 원료수분함량(23, 25, 30, 35%) 및 스크류 회전속도(200, 250, 300, 350 rpm)변화에 따라 압출되면서 측정된 system parameters(기계적 소모에너지, 압출물의 수분함량)와 압출된 인산전분의 특성인 target parameters(치환도, 호화도 및 분산액의 점도 및 겔 특성)와의 관계를 반응표면 분석하여 인산전분 제조공정을 검토하였다. 이 때 치환도는 수분함량이 클 수록 증가하였고 스크류 회전속도 250 rpm에서 최고의 값을 나타내었다. 호화도는 수분함량이 감소하고 스크류 회전속도가 증가할 수록 높았다. 주사전자현미경에 의한 전분입자의 미세구조는 입자의 붕괴가 크게 일어났으며 결과적으로 고유점도가 감소되었으나 용해도는 증가하였다. 또한, 겔의 노화속도는 치환도가 크고 점도가 낮을 수록 지연되는 결과를 보였다.

문 헌

- Owusu-Ansah, J., van de Voort, F.R. and Stanley, D.W. : Physicochemical changes in corn starch as a function of extrusion variables. *Cereal Chem.*, 60, 319 (1983)
- Owusu-Ansah, J. and van de Voort, F.R. : Textural

- and microstructural changes in corn starch as a function of extrusion variables. *Can. Inst. Food Sci. J.*, 17, 65(1984)
- Mercier, C. and Feillet, P. : Modification of carbohydrate components by extrusion-cooking of cereal products. *Cereal Chem.*, 52, 283(1975)
- Salay, E. and Ciacco, C.F. : Production and properties of starch phosphates produced by the extrusion process. *Starch*, 42, 15(1990)
- 김종태, 류기형, 김동철, 김철진 : 건식법과 extrusion 공정에 의해 제조한 인산전분의 이화학적 성질비교. *한국식품과학회지*, 22, 651(1990)
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F. : Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350(1956)
- Shetty, R.M., Lineback, D.R. and Seib, P.A. : Determining the degree of starch gelatinization. *Cereal Chem.*, 51, 364(1974)
- Valle, G.D., Kozlowski, A., Colonna, P. and Tayeb, J. : Starch transformation estimated by the energy balance on a twin screw extruder. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 22, 279(1989)
- Gomez, M.H. and Aguilera, J.M. : A physicochemical model for extrusion of corn starch. *J. Food Sci.*, 49, 40(1984)
- Diosady, L.L., Paton, D., Rosen, N., Rubin, L.J. and Athanassoulas, C. : Degradation of wheat starch in a single-screw extruder : Mechanokinetic breakdown of cooked starch. *J. Food Sci.*, 50, 1679(1985)
- Gomez, M.H. and Aguilera, J.M. : Changes in the starch fraction during extrusion-cooking of corn. *J. Food Sci.*, 48, 378(1983)
- Launary, B., Doublier, J.L. and Cuveliver, G. : Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In *Functional Properties of Food Macromolecules*. Mitchell, J.R. and Ledward, D.A. (ed.), Elsevier Applied Science Publisher, London, p.1(1986)
- Elfak, A.M., Pass, G. and Philips, G.O. : The viscosity of dilute solutions of κ -carrageenan and sodium carboxymethylcellulose. *J. Sci. Food Agric.*, 29, 557(1978)
- Chinnaswamy, R. and Hanna, M.A. : Optimum extrusion-cooking conditions for maximum expansions of corn starch. *J. Food Sci.*, 53, 834(1988)
- Davidson, V.J., Paton, D., Diosady, L.L. and Larocque, G. : Degradation of wheat starch in a single screw extruder : Characteristics of extruded starch polymers. *J. Food Sci.*, 49, 453(1984)
- Christianson, D.D. and Bagley, E.B. : Apparent viscosities of dispersions of swollen corn starch granules. *Cereal Chem.*, 60, 116(1983)
- Kim, I.H. and Kim, S.K. : Effect of phosphate differing in P_2O_5 contents on firming rate of cooked rice. *Cereal Chem.*, 61, 91(1984)
- Metres, C., Colonna, P. and Buleon, A. : Gelation and crystallization of maize starch after pasting, drum-drying or extrusion cooking. *J. Cereal Sci.*, 7, 123(1988)