

안정제로서 변성전분과 카라기난 혼합물의 물리적 특성 및 응용

이재하 · 박성준 · 손세형

오뚜기 중앙연구소

The Rheological Properties and Applications of Modified Starch and Carrageenan Complex as Stabilizer

Jae-Ha Lee, Sung-Jun Park and Se-Hyung Son

Ottogi Research Center

Abstract

Rheological properties of the aqueous solution of various polysaccharides and their effects as a stabilizer in fruit(peach) syrup and yogurt were investigated. Four kinds of modified starch(Sun Kolguard, Sun Registrar, Mira Cleer 340 and Maps 449), three types of carrageenan(kappa, iota and lambda types) and pectin were used in this study. The 5% aqueous solution of each modified starch was gelatinized at 66°C. After gelatinization, Sun Kolguard showed the highest viscosity among those samples. The synergistic effect of carrageenan on 5% aqueous solution of Sun Kolguard was studied by changing the mixing ratio, and the result showed that the ratio 90:10(Sun Kolguard:carrageenan) had the maximum synergistic effect and the effect of iota type carrageenan was higher than that of other types. The effect of Sun Kolguard as a stabilizer in fruit syrup were superior to other modified starches studied. The gelatinization temperature of the addition of iota carrageenan in starch added fruit syrup changed from 66°C of 5% aqueous solution to 82°C. Furthermore, the viscosity after cooling of syrup which made iota carrageenan and starch added fruit syrup was more increased than simple starch added fruit syrup. The mixture of 90% Sun Kolguard and 10% iota carrageenan were estimated as the most appropriate stabilizer for manufacturing the fruit syrup and yogurt adding fruit syrup.

Key words: stabilizer, modified starch, carrageenan, fruit syrup

서 론

변성전분이란 전분을 기본재료로 하여 이화학적 처리에 의한 구조골격을 변화시킨 것을 말하며 전분분해물과 전분유도체로서 변화된 형태에 따라 많은 종류로 분류된다. 이러한 변성전분은 식품가공에 있어 안정제, 증점제, 유화제 및 응집제 등으로서 중요하게 사용되고 있다⁽¹⁻⁵⁾.

카라기난은 해초로서 홍조류인 진도박속(Chondrus)과 석초속(Gigartina)의 세포간 물질로서 추출 정제하여 얻은 고분자 전해질인 다당류로서 분자량, 3,6-anhydro-D-galactose 및 황산(SO₄²⁻)기의 양과 위치 등의 차에 따라 kappa, iota, lambda의 세 종류로 나눈다⁽⁶⁾. 이들은 이화학적으로 조금씩 다른 특성을 갖고 있으며, 각기 용도가 다르긴 하지만 주로 gel화제, 점증제, 안정제, 계면활성제 및 조직개량제 등으로 사용되는 식품첨가 소재이다^(7,8).

안정제로서 전분과 카라기난을 혼합하여 사용했을 때 안정제 역할의 상승효과가 있어 현재 식품산업에 응용

되고 있으며⁽⁹⁾, 안정제 응용제품의 일종인 과일 시럽(fruit preparation for yoghurt)은 호상 요구르트에 과일맛과 물성을 부여하기 위해 첨가되고 있다⁽¹⁰⁾.

본 연구에서는 변성전분과 카라기난의 혼합안정제의 산업적 응용을 확대해 나갈 목적으로 국내외 시판의 몇종의 변성전분과 상기 세 종류의 카라기난에 대해 혼합사용시의 물리적 특성과 이의 과일 시럽 및 호상 요구르트에 대한 응용성에 대해 검토한 바 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 변성전분은 내열,내산성이 우수한 것으로 알려진 Sun Registrar(하이드록실 프로필 인산전분, (주)선일포도당), Sun Kolguard(초산 아디핀산 전분, (주)선일포도당), Mira Cleer 340(초산 아디핀산 전분, Staley, 미국) 및 Maps 449(초산 아디핀산 전분, Cpc, 호주)이었으며, 카라기난은(주) 한국 카라기난에서 kappa, lambda, iota 타입의 3종류의 카라기난을 구입 또는 제 공받아 공시 재료로 하였다. 과일시럽 제조시 사용한

펙틴은 low methoxyl 펙틴으로서 Sanofi Bioindustry (프랑스)의 제품으로서 에스테르화도가 26~36%인 325 NH95와 20~28% 290NH95를 사용하였다. 과일시럽에 사용한 냉동복숭아는 황도복숭아를 시장에서 구입하여 제피, 제핵 및 브랜칭 후 갈아서 냉동한 것을 일정량씩 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 원료복숭아의 고형물 함량은 7 Brix%이었다.

호화개시온도 및 점도측정

안정제와 혼합안정제의 점도는 Brabender Viscoamylograph를 사용하여 측정하였으며, 그 방법은 5%(건량 기준)의 안정제 또는 혼합안정제 용액을 1.5°C/min로 온도를 상승시키고 90°C에서 10분간 유지시킨 후 20°C까지 냉각하면서 점도 변화를 측정하였다. 호화개시온도는 기록계에서 점도변화가 일어나기 시작하는 순간의 온도로 결정하였다. 또한, Brookfield Viscometer(Brookfield Engineering Laboratories, Inc., RVF형, 미국)를 사용하여 요구르트의 점도를 측정하여 비교하였으며, 과일시럽의 점도는 Bostwick Viscometer로 측정하였다. Brookfield Viscometer의 측정조건은 20°C에서 spindle No.4로 4 rpm에서 30초간 회전시킨 후 측정하였으며, Bostwick Viscometer의 측정조건은 20°C에서 시작으로 부터 1분간 흘러내린 거리를 측정하였다.

상승효과 및 비교점도의 계산

상승효과는 안정제 혼합물의 용액의 점도를 혼합전 각각의 용액의 점도값을 더한 것으로 나눈 값으로 다음식으로부터 계산하였다.

$$\text{상승효과(synergistic effect)} = (AB)/(A) + (B)$$

여기서 (A) : A안정제를 지정 농도의 용액으로 했을 때 측정된 점도 값

(B) : B안정제를 지정 농도의 용액으로 했을 때 측정된 점도 값

(AB) : A와 B를 각각 동일 지정 농도씩 섞어 용액으로 했을 때 측정된 점도 값이다.

한편, 상대점도(relative viscosity)는 5%의 변성전분 용액의 점도값에 대한 각 혼합안정제 용액의 점도값의 비율로 하였다.

과일시럽의 제조

본 실험의 과일시럽은 복숭아 시럽을 기준으로 하였고, 모델배합비는 복숭아 50%, 백설탕 39%, 포도당 3.76%, 물엿(DE-62) 5.28%, 향 0.3% 및 정해진양의 안정제를 첨가하는 것으로 하였다. 제조방법은 냉동 복숭아를 해동하고 백설탕, 포도당, 물엿과 함께 65°C에서 가열교반한 후 안정제를 첨가하고 감압농축 후 살균과 냉각의 순으로 하였다. 과일시럽의 최종 가용성 고형분 함량은 53.5~54.5 Brix%로 하였다.

호상요구르트의 제조

해태유업과 매일유업에서 제공받은 플레인 요구르트와 상기 제조된 시럽을 80 : 20의 비율로 섞어서 제조하였다.

결과 및 고찰

변성전분의 선정

변성전분 4종에 대해 온도 변화에 따른 용액의 점도를 비교 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 가열온도 66°C 부근에서 변성전분 4종 모두가 호화하기 시작하였고, 호화된 후의 점도는 Sun Kolguard가 가장 강하게 나타났으며, Sun Registrar, Mira Cleer 340, Maps 449의 순으로 높은 점도를 나타내었다.

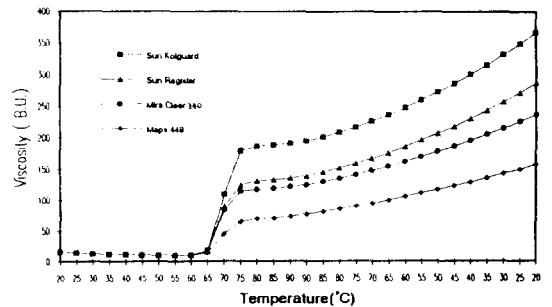


Fig. 1. The viscoamylogram of 5% aqueous solution of modified starches

Table 1. Viscosity and synergistic effects of stabilizer in 5% aqueous solution

Sun Kolguard (%)	Stabilizer (5%)		Synergistic ¹⁾ effects	Relative ²⁾ viscosity
	iota (%)	lambda kappa (%)		
5.0			1.00	1.00
4.9	0.1		1.48	1.16
4.7	0.3		1.92	1.63
4.5	0.5		2.07	1.84
4.3	0.7		1.98	1.92
4.9		0.1	1.22	0.92
4.7		0.3	1.37	1.11
4.5		0.5	1.60	1.44
4.3		0.7	1.48	1.56
4.9		0.1	1.08	0.83
4.7		0.3	gel	gel
4.5		0.5	gel	gel
4.3		0.7	gel	gel

¹⁾synergistic effects = (AB)/(A) + (B)

(A) is the viscosity of A stabilizer solution at located concentration, (B) is the viscosity of B stabilizer solution at located concentration, (AB) is the viscosity of A and B complex stabilizer solution

²⁾Relative viscosity is the ratio of viscosity of 5% Sun Kolguard solution and complex stabilizer solution

Table 2. The viscosity of fruit syrup using single stabilizer

Stabilizer		pH	Brix%	Viscosity (mm/time)
Species	Amount(%)			
325NH95	0.22	3.87	54.4	44/112 ^{b)}
290NH95	0.22	3.90	54.3	37/105
Maps449	2.00	3.85	54.0	76
Sun Registrar	2.00	3.86	54.2	70
Mira Cleer340	2.00	3.79	53.5	73
Sun Kolguard	2.00	3.76	54.3	65
Sun Kolguard	3.00	3.75	54.2	41
Sun Kolguard	4.00	3.76	54.9	gel

^{b)}44/112; Value 44 is before and 112 is after breaking of gel.

Table 3. The viscosity of fruit syrup using complex stabilizer

Complex stabilizer		pH	Brix %	Viscosity (mm/min.)
Species	Amount(%)			
Sun Kolguard	1.00	3.80	54.6	70
iota carrageenan	0.10			
Sun Kolguard	1.35	3.84	54.2	41
iota carrageenan	0.15			
Sun Kolguard	1.80	3.79	53.9	34
iota carrageenan	0.20			
Sun Kolguard	0.90	3.85	53.9	24
kappa carrageenan	0.10			
Sun Kolguard	1.08	3.84	53.9	13
kappa carrageenan	0.12			
Sun Kolguard	1.35	3.83	54.2	gel
kappa carrageenan	0.15			
Sun Kolguard	1.80	3.82	54.7	gel
kappa carrageenan	0.20			
Sun Kolguard	1.80	3.83	54.3	35
290NH95	0.10			
Sun Kolguard	1.80	3.83	54.4	31
290NH95	0.20			

변성전분과 카라기난의 상호작용

변성전분 Sun Kolguard와 3종류(iota, lambda, kappa)의 카라기난을 여러 비율로 각각 혼합하고, 5% 수용액으로 만든 다음 점도를 측정하였으며, 상승효과 및 상대점도를 Table 1에 나타내었다. Iota와 lambda카라기난은 Sun Kolguard와 비율이 10 : 90일 때 가장 큰 상승효과를 나타냈으며, iota 카라기난이 lambda 카라기난보다 큰 상승효과를 나타내었다. Kappa의 경우는 일정농도 이상에서 gel화 해 버렸기 때문에 측정이 곤란하였다. 상대점도는 iota나 lambda카라기난에서 농도가 증가함에 따라 커지는 경향을 나타내었다. 이상의 결과는 변성전분으로서 COL-FLO 67(초산 아디핀산 전분)을 사용하여 카라기난과 상호작용에 대해 검토된 결과⁽⁹⁾와 비슷한 경향을 나타내었다.

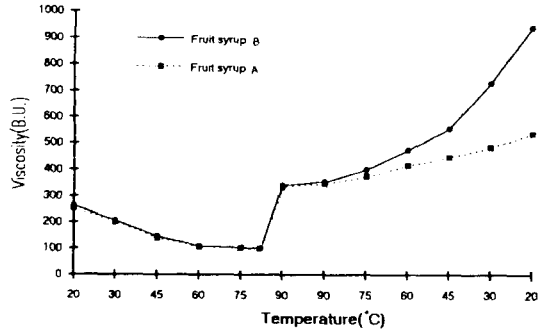


Fig. 2. The viscoamylogram of fruits syrup

Fruit syrup A: Sun Kolguard was used at fruit syrup as stabilizer

Fruit syrup B: Complex of Sun Kolguard and iota carrageenan (90:10) was used at fruit syrup as stabilizer

과일시럽에의 응용

단일 안정제로서 펙틴또는 변성전분을 각각 개별적으로 첨가했을 때 만든 시럽의 점도비교 결과를 Table 2에 나타내었다. 펙틴으로 제조한 과일시럽은 충전 후 gel 형성시 점도가 높지만 충격 등에 의해 gel이 파괴될 경우는 점도가 상당히 낮아지는 특징을 나타냈으며, 펙틴 종류별로는 325NH95보다 290NH95를 사용하였을 때 점도가 더 높았다. 또한, 변성전분의 종류에 따른 과일시럽의 점도는 Sun Kolguard, Sun Registrar, Mira Cleer 340, Maps 449의 순으로 높게 나타났으며 Sun Kolguard는 4% 이상 첨가시 gel화 하였다.

복합 안정제로서 Sun Kolguard에 카라기난으로서 iota와 kappa형 및 펙틴을 각 농도별로 혼합, 첨가하여 시럽을 제조했을 때의 점도비교 결과를 Table 3에 나타내었다. 여기서 lambda형 카라기난은 iota형과 비슷한 성질로서 iota형 보다 점성이 낮고, kappa형은 점성은 낮으나 lambda나 iota형과 전혀 성질이 다른 겔형이므로 본 점도비교에서는 카라기난으로서 iota와 kappa형만을 선택 비교 하였다. Sun Kolguard 1.35%+kappa 카라기난 0.15% 이상 첨가하였을 때 과일시럽에 gel이 형성 되었으며, kappa 카라기난, 펙틴, iota 카라기난 순으로 점도가 높았다. 그리고 Sun Kolguard를 3% 사용한 과일시럽의 점도와 Sun Kolguard와 iota 카라기난(90 : 10 혼합)을 1.5% 사용한 과일시럽의 점도는 동일 수준이었다.

또한, Sun Kolguard만 2% 사용한 시럽과 Sun Kolguard + iota carrageenan(혼합비율 90 : 10)을 2% 사용한 시럽의 온도 변화에 따른 점도 특성을 Brabender Viscoamylograph로 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 호화개시온도는 82°C 부근으로서 단독으로 Sun Kolguard 5% 수용액을 호화시킬때의 호화개시온도 66°C 보다 훨씬 높은 온도를 나타내었다. 그리고, 이들 시럽은 가열시는 비슷한 점도를 나타내었으나 Sun Kolguard 단독사용

시럽보다 Sun Kolguard와 iota carrageenan 혼용의 시럽이 냉각중 점도 상승폭이 크게 나타났다. 한편, 약 80°C 까지 가열시 점도가 떨어지는 이유는 호화가 일어나기 전에 시럽중 당의 용융에 의한 것으로 생각되었다.

시럽을 첨가한 호상요구르트의 특성

과일시럽을 첨가하여 호상 요구르트를 제조했을 때 제조적성과 관련한 일정온도와 시간에 따른 물성 변화를 Brookfield 점도계로 점도를 측정하였으며, 그 결과를 Table 4와 5에 나타내었다. 먼저 Table 4는 단독 안정제를 사용했을 때의 결과로서 냉장(4°C)에서 3일간과 상온(20°C)에서 3일간 저장후 점도를 측정하였고, 또 냉장 3일간 후 37°C에서 1시간 또는 3시간 방치한 후 점도를 측정하여 서로 비교하였다. 먼저 제조적성상 적정농도인 0.22%의 펙틴을 사용한 시럽으로 제조한 요구르트의 점도는 상기 4종의 변성전분을 각각 2% 첨가하여 만든 시럽들로 제조한 요구르트보다 다소 낮았으며, 변성전분중 Sun Kolguard가 가장 높았으며 농도 증가에 따라 점도도 비례해서 증가하였다. Table 5의 혼합안정

제를 사용했을 때의 결과는 Sun Kolguard와 iota carrageenan을 혼합사용한 시럽으로 제조한 호상 요구르트의 점도가 가장 높았으며, 온도변화에 따른 점도변화도 Sun Kolguard와 iota carrageenan이 첨가된 시럽으로 만든 호상 요구르트가 비교적 안정한 것으로 나타났다. 또한, 단독 안정제로서 Sun Kolguard 3% 이하, 그리고 혼합안정제로서 Sun Kolguard+kappa carrageenan, Sun Kolguard+펙틴이 각각 첨가된 시럽으로 제조한 호상 요구르트는 점도도 다소 낮음과 동시에 측정온도에 따른 기복이 매우 심하여 제조 적성상 좋지 않음을 나타내었다.

이상의 결과에서 호상 요구르트 제조에 적합한 시럽에 첨가되는 안정제는 혼합 안정제로서 변성전분인 Sun Kolguard와 iota carrageenan을 90:10으로 섞어 사용하는 것이 좋을 것으로 생각되었다.

요 약

변성전분과 카라기난을 혼합한 혼합안정제의 식품산업으로의 응용성을 확대해 나갈 목적으로 국내외 시판 중인 몇종의 변성전분과 카라기난 종류에 따른 과일시럽 및 호상요구르트에 첨가시 물성의 특성에 대해 검토하였다. 변성전분 4종(Sun Kolguard, Sun Registrar, Mira Cleer340, Maps449)은 5% 수용액 상태에서 66°C에서 모두 호화하였으며 호화후의 점도는 Sun Kolguard가 가장 높았다. 또한, Sun Kolguard와 카라기난을 각각 혼합하였을 때 점도상승효과는 5% 수용액 상태에서 Sun Kolguard와 카라기난과의 비율이 90:10일 때 가장 컸으며 iota가 lambda보다 더 큰 상승효과를 나타내었다. 과일 시럽에 안정제로서 변성전분, 펙틴 및 카라기난을 각각 또는 혼합첨가하여 제조한 과일(복숭아)시럽의 점도를 비교한 결과, 변성전분 중에서 Sun Kolguard가 가장 높았고, Sun Kolguard에 카라기난이나 펙틴을 혼합 사용했을 때 kappa카라기난, 펙틴, iota 카라기난 등이

Table 4. Changes on viscosity of yoghurt adding peach syrup using simple stabilizer in storage test

Yoghurt(plain80% + syrup20%)		Viscosity(×1000 c.p.s.)				
Stabilizer in peach syrup		Storage conditions(C, hours)				
Species	Amount(%)	4C, 72hrs	20C, 72hrs	37C, 1hrs	37C, 3hrs	37C, 72hrs
325NH95	0.22	8.3	5.0	2.2	1.9	1.9
290NH95	0.22	10.2	5.0	2.2	1.9	1.9
Maps449	2.00	10.8	5.3	2.2	2.0	2.0
Sun Registrar	2.00	10.8	5.9	2.6	2.3	2.3
Mira Cleer340	2.00	10.8	5.6	2.5	2.2	2.2
Sun Kolguard	2.00	11.1	6.2	3.1	2.5	2.5
Sun Kolguard	3.00	12.3	7.4	3.4	2.9	2.9
Sun Kolguard	4.00	15.1	8.0	4.4	3.8	3.8

Table 5. Changes of viscosity of yoghurt adding fruit(peach) syrup using complex stabilizer during various storage conditions

Yoghurt(plain80% + syrup20%)			Viscosity(×1000 c.p.s.)			
Stabilizers in peach syrup(amount, %)			Storage (hours and temperature)			
Modified starch (Sun Kolguard)	Carrageenan (iota)	Pectin (kappa) (290NH95)	4C, 72 hrs	20C, 72 hrs	37C, 1 hrs after 4C, 72hrs	37C, 3 hr after 20C, 72hrs
1.00	0.10		15.5	9.8	5.4	4.2
1.35	0.15		15.8	11.6	6.5	5.2
1.80	0.20		17.5	12.8	7.1	6.0
0.90		0.10	10.9	6.3	2.8	2.6
1.08		0.12	11.2	5.7	2.9	2.7
1.35		0.15	12.1	7.4	3.0	2.8
1.80		0.20	14.1	7.5	3.4	3.1
1.80		0.10	11.6	6.2	3.1	2.8
1.80		0.20	12.5	6.3	3.2	2.9

점도가 높게 나타났다. 그러나 kappa 카라기난은 낮은 농도에서 gel화 하고, 펙틴은 충격에 의해 gel이 파괴될 경우 점도가 상당히 낮아지는 특징으로 인해 iota 카라기난이 시럽 제조용으로 가장 적합하였다. Sun Kolguard와 iota카라기난의 혼합(90:10)시 전분의 호화온도는 82°C 부근이었으며, 냉각시 점도상승력이 Sun Kolguard 단독사용시 보다 훨씬 우수하였다. 시럽을 첨가한 호상요구르트의 저장조건에 따른 점도변화를 측정한 결과, Sun Kolguard와 iota 카라기난의 혼합 안정제를 사용한 시럽을 첨가한 호상요구르트가 온도변화에 따라 점도변화가 적고 높은 점도를 나타냄으로써 호상 요구르트 제조에 적합한 시럽에 첨가되는 혼합 안정제로 생각되었으며, 비율에 있어서는 Sun Kolguard와 iota carrageenan을 90:10으로 섞는 것이 좋을 것으로 생각되었다.

문 헌

1. 이영시: 화공전분의 제조와 이용, 신제품·신기술, 10 (1), 37(1974)
2. Asada, H. and Suzuki, K.: Influences of concentration,

- crosslinking level and origin of starches on flow properties of gelatinized modified starch suspensions. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 39(10), 929(1992)
3. 유 철, 백운화, 박관화: 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 호화 및 겔 특성. 한국식품과학회지, 23, 317(1991)
 4. Flesch, G.: Chemical modification and degradation of starch. *Starch Conversion Technology*, Van Beynum, G. M.A. and Roels, J.A. (ed), Marcel Dekker, Inc., New York, p.94(1985)
 5. 高橋禮治: 各種化工澱粉の性狀と食品への利用特性, 食品工業, 6下, 31(1974)
 6. 岩瀬 弘上郎: ゲル化剤, 増粘剤としてのカラギ-ナンの特性とその商品への應用例について, ニュー-フドインダストリー, 32(5), 17(1990)
 7. 雪印食品株式會社海外商品部: M.R.S.社技術資料 情報編, 天然安定剤, p.30(1987)
 8. 雪印食品株式會社海外商品部: M.R.S.社技術資料 應用編II, 天然安定剤, p.4(1987)
 9. 雪印食品株式會社海外商品部: M.R.S.社技術資料 情報編, 天然安定剤, p.51(1987)
 10. 윤여창: 요구르트의 제조법. 낙농산업기술세미나, 제5회, 5(1987)

(1993년 8월 27일 접수)