

## 식품 거대분자의 열역학적 비혼합성

- 총 설 -

최문정 · 황재관<sup>†</sup>

연세대학교 생물산업소재연구센터

### Thermodynamic Incompatibility of Food Macromolecules

MoonJung Choi and Jae-Kwan Hwang<sup>†</sup>

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

#### Abstract

Proteins and polysaccharides are major food macromolecules. Generally, the mixture of these macromolecules can be separated into two phases because of their thermodynamic incompatibility. Phase separation is explained by equilibrium phase diagram, which comprises binodal curve, critical point, phase separation threshold, tie-line and rectilinear diameter. Phase separation of protein-polysaccharide solution is affected by pH, temperature, ionic strength, molecular weight, molecular structure, etc. Membraneless osmosis has been developed to concentrate protein solutions, using the phase diagram constituted by proteins and polysaccharides. Protein-polysaccharide mixtures are very promising fat mimetics because solution of mixtures forms water-continuous system with two phase-separated gels, which give plastic texture and a fatty mouthfeel.

**Key words:** protein-polysaccharide mixture, phase separation, thermodynamic incompatibility, membraneless osmosis, fat mimetics

#### 서 론

단백질과 다당류는 대표적인 식품 거대분자들로서 식품에서 가장 중요한 구조형성 성분이다. 이들 두 고분자들은 식품의 이화학적 성질에 크게 기여하며, 식품에서 젤화제, 증점제, 그리고 에멀전과 거품의 안정제로써 역할을 한다. 실제 식품에서 이들 성분들은 단독으로 존재하는 것이 아니므로 단백질과 다당류간의 상호작용은 식품의 구조적 기능성을 결정하는데 매우 중요하다(1-4). 단백질 용액과 다당류 용액을 섞으면 i) 두 고분자들이 함께 용해되어 있는 상태(co-solubility); ii) 두 고분자들이 복합체를 이룬 상태(complexing); 또는 iii) 두 고분자들이 복합체를 이루지 않은 상태(incompatibility)의 3가지 결과가 나타날 수 있다. 단백질과 다당류는 거대분자들이고 그 구조의 다양성을 고려할 때 co-solubility는 거의 일어나지 않는다. 그러므로, 단백질 용액과 다당류 용액을 혼합하면 다음 4가지의 현상이 발생한다: i) 수용성 복합체(soluble complex); ii) 불용성 복합체(insoluble complex); iii) 단일상의 혼합물

(single-phase mixtures); iv) 두 상의 혼합물(two-phase mixtures). 여기서 iii)과 iv)의 경우가 열역학적 비혼합성(thermodynamic incompatibility)의 예이다. 제한된 조건에서 단백질과 다당류의 전체농도에 따라서 혼합용액은 단일상을 형성하기도 하고 두 상이 되기도 한다(Fig. 1).

본 총설에서는 단백질과 다당류의 열역학적 비혼합성을 상도해(phase diagram)를 이용하여 설명하였다. 그리고, pH, 온도, 이온강도, 거대분자의 종류와 분자모양 등이 단백질과 다당류의 열역학적 비혼합성에 미치는 영향을 논하였다. 또한 두 거대분자의 열역학적 비혼합성이 실제 이용되는 예로서 무막 삼투현상(membraneless osmosis)과 지방 모방제(fat mimetics)에 대하여 알아보았다.

#### 상도해(Phase diagram)

단백질과 다당류가 수용액 속에 섞여 있을 경우 고분자간의 용해성에 서로 영향을 미치게 되므로 수용액

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

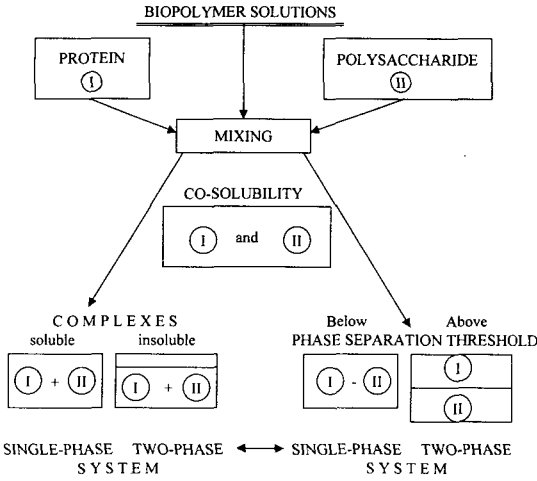


Fig. 1. The behavior of proteins and polysaccharides in multicomponent system(1).

중에서 고분자간에 비혼합성, 즉 제한적인 열역학적 혼합성(thermodynamic compatibility)이 생기게 된다(5,6). 그 결과 단백질 용액과 다당류 용액의 혼합물은 조건에 따라서 두 상으로 나뉘어지게 된다. 이때 단백질과 다당류는 주로 다른 상에 존재하게 되는데, 이를 에멀전의 한 형태인 'water-in-water(w/w)' 에멀전으로 볼 수 있다. 분리된 각 상의 화학적 조성을 분석하여 평형 상도해(equilibrium phase diagram)로 나타낼 수 있다(7-11).

Fig. 2는 직각좌표에서 단백질과 다당류가 섞여 있

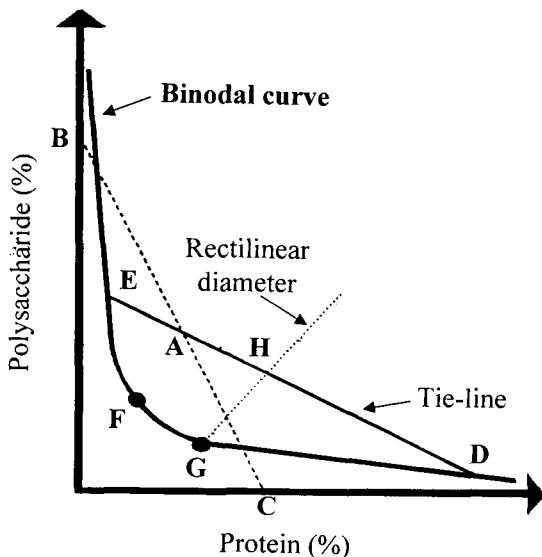


Fig. 2. Typical phase diagram for protein-polysaccharide-water systems(10). F: phase separation threshold; G: critical point

는 수용액의 전형적인 상도해를 보여준다. 여기에 binodal curve(EFGD), critical point(G), phase separation threshold(F), tie-line(EAHD) 그리고 rectilinear diameter(GH)가 나타나 있다. 이 그림에서 binodal curve의 바깥쪽 영역에서는 이들 고분자들의 수용액은 완전히 섞인 상태로서 단일상 용액이다. 생고분자의 농도가 충분히 높을 때, 즉 binodal의 안쪽 영역에서, 수용액 B와 C의 혼합용액 A는 새로운 두 상의 평형상태(D와 E)로 나뉜다. D상에서의 단백질의 농도가 처음의 단백질 용액에서의 단백질 농도(C)보다 높다는 것이 특이할 사항이다. 이것은 상분리에서 단백질상은 농축되고 다당류상은 희석된다는 것을 의미한다. 즉 다른 종류의 고분자 수용액을 섞을 경우 이 혼합물은 두 개의 수용액 층으로 나뉘게 되며, 결과적으로 w/w 에멀전이 생성될 수 있다는 것을 의미한다. Binodal curve(GE와 GD)는 두 상으로 분리된 상태에서의 조성을 나타낸다. Tie-line은 평형상태에서 위의 상과 아래 상의 조성을 나타내는 binodal points(D와 E)를 연결한다. 에멀전 상태인 D와 E는 원심분리와 같은 방법에 의하여 분리되며 각 상에서 단백질과 다당류의 양을 분석할 수 있다. 위의 상과 아래 상의 부피비(E/D)는 AD/AE의 길이에 상응한다. Tie-line의 중간(점 H)을 지나는 점선을 rectilinear diameter라고 한다. Rectilinear diameter는 고분자 혼합물 수용액을 두 상으로 똑같은 부피로 나누는 조성을 보여준다. 이 선은 critical point를 지난다. Critical point(G)는 위의 상과 아래 상의 조성을 나타내는 두 binodal branches가 만나는 점으로서 그 위치는 rectilinear diameter와 binodal curve가 만나는 점으로 결정된다. Critical point에서 두 상은 같은 부피와 조성을 갖는다. Phase separation threshold(F)는 상분리가 일어날 수 있는 고분자들의 최소 전체농도이다. 양쪽 농도축에서 똑같은 길이의 점을 잇는 선과 binodal curve가 만나는 점이 phase separation threshold인데 그 값은 점 F의 두 좌표값을 더한 값이다. Phase separation threshold는 생고분자의 분자량이 증가함에 따라 감소하며 고분자들의 분자구조(conformation)와 고분자간 친수성의 차이에 따라 달라진다(10). 젤라틴과 다당류 혼합물의 경우에는 phase separation threshold가 2~4%이며, 구형단백질(globular protein)과 다당류의 경우에는 보통 4%를 넘는다. 또한 구형단백질끼리의 혼합물의 경우에는 12%를 초과한다.

여러 종류의 생고분자들 사이의 혼합성에는 상당한 차이가 있다(3,9,10,12). Phase separation threshold 값이 클수록, 또는 critical point 값이 높을수록, 그리고 binodal curve 아래 부분이 넓을수록 두 고분자들은 더

육 혼합적이다. 상도해가 비대칭이라는 것은 생고분자들의 친수성과 분자량이 다르다는 것을 보여준다. 일반적으로 critical point와 phase separation threshold는 같은 위치에 있지 않으며 critical point는 낮은 친수성을 갖는 고분자의 농도축 쪽으로 치우쳐 있다. 생고분자의 상대적인 친수성은 critical point에서 생고분자의 농도비, tie-line과 두 축 중 한 축과 이루는 각, 그리고 critical point와 phase separation threshold 사이의 binodal curve 부분의 길이(FG)에 의하여 비교할 수 있다.

### 단백질과 다당류 혼합용액의 상평형

수용액상에서 단백질과 다당류의 비혼합성은 일반적인 현상이므로 다양한 수용성 거대분자들을 포함하는 식품에서 비혼합성은 전형적인 현상이다. 그러므로 이 현상은 식품 거대분자들의 기능성에 매우 중요하다(13,14). Tolstoguzov(3)는 단백질과 다당류 혼합용액에서 이들 두 거대분자들의 비혼합성이 유화안정성과 겔화특성에 미치는 영향을 설명하였다. 단백질용액에 비혼합적인 다당류를 첨가하면 유화안정성이 증가한다. 이것은 다당류가 연속상의 점도를 증가시키며 비혼합성으로 인해 농도가 증가된 단백질상과 기름방울과의 접촉이 증가되기 때문이다. 또한 단백질과 다당류의 혼합용액은 비혼합성으로 인해 각각의 거대분자들의 농도가 증가된 경우가 되므로 겔을 형성하는 농도를 낮출 수 있다. 예를 들어 젤라틴 용액에 텍스트란이나 알긴산 등의 다당류를 첨가하면 겔화속도와 겔강도가 증가한다. Dalev와 Simeonova(15)는 젤라틴, 콩단백질 등 4종류의 단백질에 펙틴을 첨가하면 유화안정성이 증가한다고 보고하였다.

합성고분자 혼합물과는 달리 단백질과 다당류는 단지 특정한 조건하에서만 상분리가 일어난다(2). 일반적으로 상분리는 거대분자들의 전체농도가 4% 이상일 때 어떤 특정한 pH와 염농도하에서 일어난다. 열역학적 비혼합성은 다당류가 중성이나, 카르복실(carboxyl)기를 포함하느냐, 또는 황을 포함하느냐에 따라 다르게 나타난다. 예를 들어 단백질과 음이온 다당류의 경우에는 pH가 단백질의 등전점보다 높을 때(어떤 염농도에 서라도), 또는 pH가 단백질의 등전점보다 같거나 낮고 이온강도가 0.25보다 클 때 상분리가 일어난다. 황을 포함하는 다당류의 경우에는 pH에 관계없이 이온강도가 0.5 이상일 때만 분리된다. 단백질과 중성 다당류의 혼합성은 pH가 단백질의 등전점에 가까이 가고 다당류의 분자량이 증가함에 따라 감소한다. 다당류의 분자량을 증가시키면 상도해의 비대칭성도 증가한다. 단백질과

중성 다당류 혼합물은 염농도가 임계값(critical value)보다 낮으면 완전히 혼합적이나, 염농도가 임계값을 초과하는 경우에는 거대분자들의 혼합성은 급격히 감소한다. 염농도의 임계값은 pH와 염의 조성에 따라 변한다. 단백질과 다당류간의 복합체 형성이 방해될 때 열역학적 혼합성을 낮추는 가장 중요한 원인은 고분자 자신들끼리의 결합(self-association)이다. 일반적으로 단백질간의 결합은 소수결합(hydrophobic interaction), 수소결합, 그리고 정전기적 작용에 의하여 일어난다. 그러므로, 단백질-다당류 혼합물의 경우에 있어서 온도를 높이거나, pH를 단백질의 등전점으로 맞추거나, 또는 단백질의 카르복실기를 protonation하면 상분리가 촉진된다. Grinberg와 Tolstoguzov(12)는 100여가지의 단백질-다당류 수용액의 상분리가 되는 조건들을 표로 정리해 놓았다. 일반적인 식품의 pH에서, 즉 pH가 단백질의 등전점 이상일 때, 상분리를 위해서 필요한 최소 염농도는 음이온 다당류 << 중성 다당류 < 황을 포함하는 다당류의 순서로 증가한다. 똑같은 pH와 이온강도에서 비혼합성은 반대 순서로 즉, 황을 포함하는 다당류 < 중성 다당류 < 음이온 다당류 순으로 증가한다. 또한 일반적으로 직쇄상의(linear) 다당류가 측쇄가 있는(branched) 다당류에 비해 단백질과 더 비혼합적이다. 단백질과 모든 종류의 다당류와의 비혼합성은 염농도가 높을수록 더욱 현저하다. 아마도 이것은 주로 단백질 자신들끼리의 결합이 증가하기 때문이다.

Fig. 3은 pH와 염농도에 따른 카제인-알긴산 혼합물의 상도해를 나타낸 것이다(16). NaCl 농도가 0M과 0.25 M에서는 pH 10에서 두 거대분자 사이의 혼합성이 가장 컸다. NaCl 농도가 0M일 경우에는 카제인의 농도가 낮을수록 즉, 4% 이하에서 pH 10의 경우와 pH 6과 pH 8에서의 혼합성의 차이가 더 크게 나타났다. NaCl 농도가 0.5M인 경우에는 pH에 따른 혼합성의 차이가 뚜렷하지 않았다. 또한 pH에 관계없이 NaCl 농도가 0M일 때 가장 혼합성이 컸다. 염농도를 증가시키면 카제인-알긴산 혼합물의 혼합성이 감소하는 것으로 보아 카제인과 알긴산은 정전기적 작용을 통해서 복합체를 형성하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 젤라틴과 펙틴, 알긴산, carboxymethyl cellulose, 그리고 dextran 혼합물의 상도해를 나타낸다(1). pH가 단백질의 등전점보다 높아도 NaCl 농도가 0.2M 미만일 때는 젤라틴 용액은 음이온의 다당류 용액과 안정한 단일상을 형성한다(도해 ①,②). 염농도가 높아지면 젤라틴과 다당류 사이의 정전기적 결합을 막기 때문에 젤라틴 분자들끼리의 결합이 촉진된다. 그러므로, 염농도가 0.2M 이상일 때 상분리가 일어나며 염

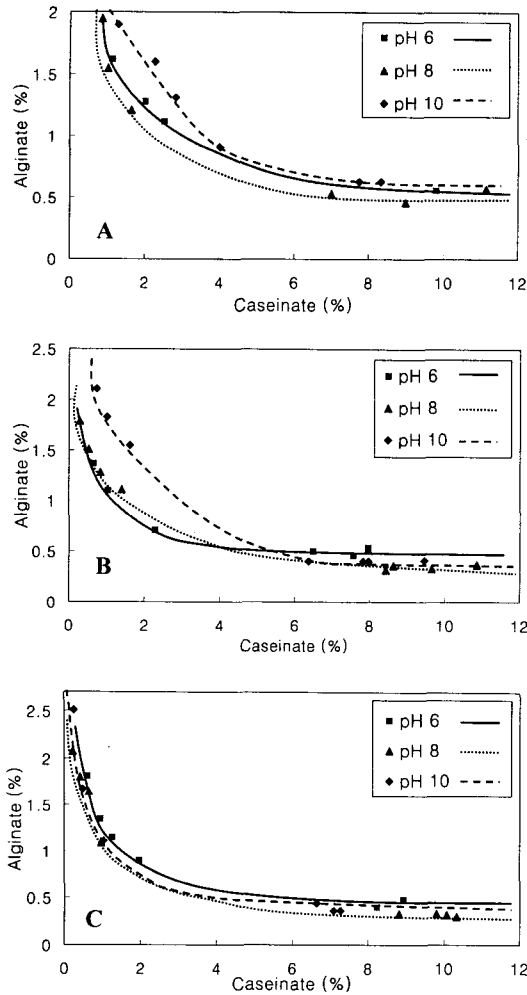


Fig. 3. Phase diagrams of casein-alginate-water systems(16).

A: 0 M NaCl, B: 0.25 M NaCl, C: 0.5 M NaCl

농도가 증가함에 따라 상분리가 더욱 증가한다. pH가 젤라틴의 등전점 이상일 때 높은 염농도에서는 젤라틴과 펙틴과의 혼합성은 거의 증가하지 않는다(도해 ③). 그러나 pH가 acid 영역으로 낮아지면 혼합성은 나아진다. 이 pH 부근과 낮은 이온강도에서 젤라틴과 펙틴 분자들은 반대의 전하를 갖기 때문에 정전기적 복합체를 형성한다. 반면에 이온강도가 증가함에 따라서 복합체들이 해리(dissociation)되므로 상분리가 일어나게 된다. 펙틴은 DE값이 클수록 상이 분리되는 영역이 작아진다(도해 ④). 일단 DE값이 57%를 초과하면 펙틴과 젤라틴은 완전히 혼합적이다. 혼합성은 또한 온도와 분자량에 영향을 받는다(도해 ⑤,⑥). 40°C에서 분자량이 작은 펙틴(23kd)은 젤라틴과 완전히 혼합적이거나 분자량이 큰 펙틴(330kd)의 경우에는 상분리가 일어난다.

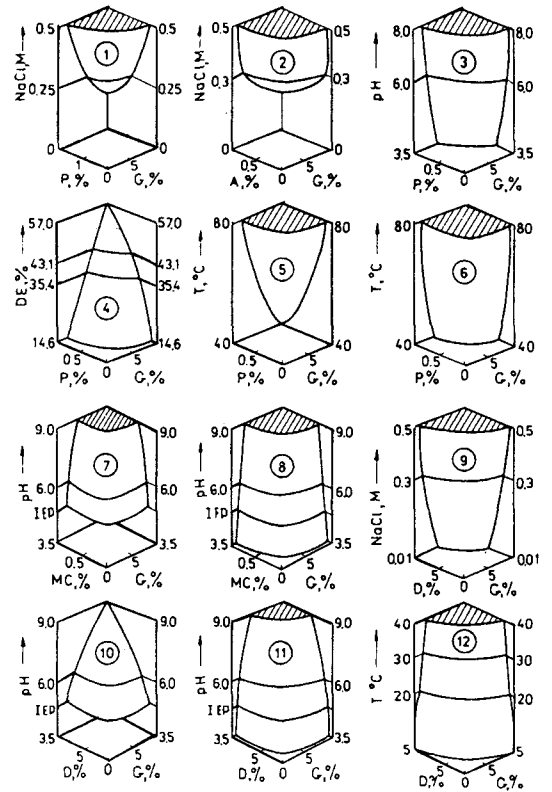


Fig. 4. Phase diagrams for systems(1).

- (1) gelatin(MW=170kd)-pectin(MW=330kd, DE=62.7%)-water at pH 6.0 and 40°C.
- (2) gelatin-sodium alginate(MW=400kd)-water at pH 6.0 and 40°C.
- (3) gelatin-pectin(MW=330kd, DE=62.7%)-water at 0.5M NaCl and 40°C.
- (4) gelatin-pectin(MW=23kd)-water at pH 6.0 and 0.5M NaCl.
- (5) gelatin-pectin(MW=23kd, DE=57%)-water at pH 6.0 and 0.5M NaCl.
- (6) gelatin-pectin(MW=330kd, DE=62.7%)-water at pH 6.0 and 0.5M NaCl.
- (7) gelatin-methylcellulose(MW=70kd)-water at 40°C and I=0.01.
- (8) gelatin-methylcellulose(MW=70kd)-water at 40°C and I=0.05.
- (9) gelatin-dextran(MW=2000kd)-water at pH 6.0 and 40°C.
- (10) gelatin-dextran(MW=2000kd)-water at 40°C and I=0.01.
- (11) gelatin-dextran(MW=2000kd)-water at 40°C and I=0.5.
- (12) gelatin-dextran(MW=2000kd)-water at pH 6.0 and 0.5M NaCl.

분자량이 작은 펙틴은 온도를 80°C로 올리면 상분리되는 범위가 갑자기 증가한다. 젤라틴과 음이온의 다당류의 혼합용액의 경우에는 염농도가 높으면 정전기적 복합체의 형성이 저해된다. 한편 높은 DE값을 가진 펙틴과 젤라틴의 복합체의 형성은 높은 온도에서 저해된다. Methylcellulose, 덱스트란과 같은 중성의 다당류와 젤

라틴 혼합용액은 넓은 범위의 pH와 이온강도에서 상분리가 일어난다(도해 ⑦~⑫). pH가 3.5에서 9.0으로 증가함에 따라 단일상의 조성범위가 넓어진다. pH가 9 이상이고 낮은 이온강도에서 젤라틴은 텍스트란과 완전히 혼합적이다(도해 ⑩). 등전점 이하의 pH와 낮은 이온강도에서 젤라틴은 이들 두 다당류와 항상 혼합적이다(도해 ⑦, ⑩). pH 6에서 이온강도가 0.01M에서 0.5M NaCl로 증가할 때 젤라틴과 텍스트란의 비혼합성은 또한 증가한다(도해 ⑩, ⑪).

**무막 삼투현상**

단백질과 다당류를 포함하는 w/w emulsion에서는 일반적으로 두 상의 수분함량이 다르다. 단백질과 다당류 수용액 혼합물의 상도해의 비대칭성을 기본으로 하여 단백질용액을 농축할 수 있는 방법, 즉 무막 삼투현상(membraneless osmosis)이 고안되었다(Fig. 5)(2, 10, 17). 단백질의 농축은 물이 단백질 용액 부분에서 다당류 용액 부분으로 이동하기 때문에 일어난다. 반투과성의 막을 통하여 용매가 한 용액에서 다른 용액으로 이동하는 기존의 삼투현상과는 달리 무막 삼투현상은 다른 농도를 갖는 두 개의 섞이지 않는 고분자용액을 포함한다. 이들 두 고분자 용액사이의 계면(interface)이 무막 삼투현상에서는 가상적인 반투과성의 막이다. 즉 막이 2개의 열역학적으로 비혼합적인 거대분자들 용액사이의 계면으로 대체된 것이다. 무막 삼투현상의 이용을 위해서는 상도해가 비대칭일수록 좋다.

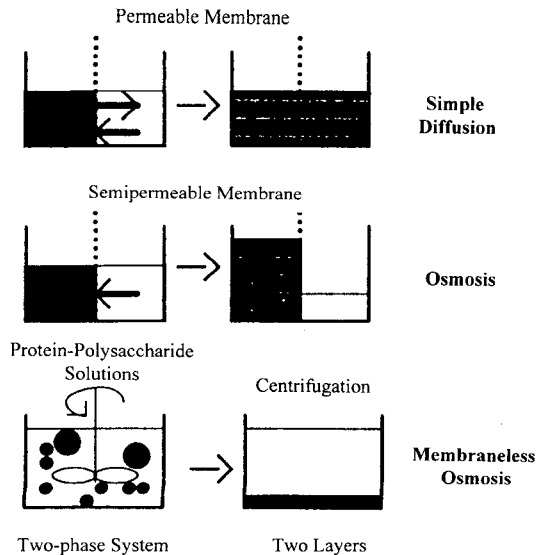


Fig. 5. Membraneless osmosis process(10).

무막 삼투현상은 탈지우유로부터 단백질을 농축하는데 처음으로 사용되었다. 3%의 펙틴용액을 사용하였을 때 상이 분리된 후 펙틴농도는 1~2%이었고, 단백질상에서의 우유단백질 농도는 약 30%였다(2). 또한 CMC용액을 이용했을 경우에는 단백질은 20~40%의 농도로 농축되었는데 이는 원래 우유단백질의 80~90%를 포함하는 것이다. Antonov 등(17)은 탈지우유의 단백질을 농축하기 위하여 arabinogalactan, gum arabic, 펙틴을 사용하였는데 이들 세 다당류 중 DE값이 높은 펙틴이 가장 효과적이라고 보고하였다. Fig. 6은 펙틴을 이용한 우유단백질의 농축과정을 나타낸다. 펙틴상과 우유단백질상을 분리한 뒤 펙틴상은 고체 펙틴을 넣어서 처음의 펙틴용액으로 다시 사용할 수 있다. 우유단백질 농축액은 단백질 농도가 20~30%의 점도가 높은 용액이다. 이 용액은 좋은 유화제이므로 소시지와 저지방 버터를 만들 때 extender로 쓸 수 있다.

**젤라틴과 하이드로콜로이드 혼합물의 지방모방제로서의 응용**

버터와 마가린은 80%의 지방을 포함하며 높은 지방함량 때문에 향기성분의 방출, 유연성, 입안에서 녹는 등의 관능적인 성질을 가진다. 버터와 마가린은 그 맛으로는 소비자의 욕구를 만족시키지만 높은 칼로리와 콜레스테롤 함량 때문에 영양적으로는 그리 우수한 식품이 아니다. 그러므로, 지방함량을 낮추면서 원하는 외관, 향기, 텍스처, 그리고 관능적 특성을 지닌 spread를 만들려는 시도가 계속되고 있다. 수분함량이 높아진 저

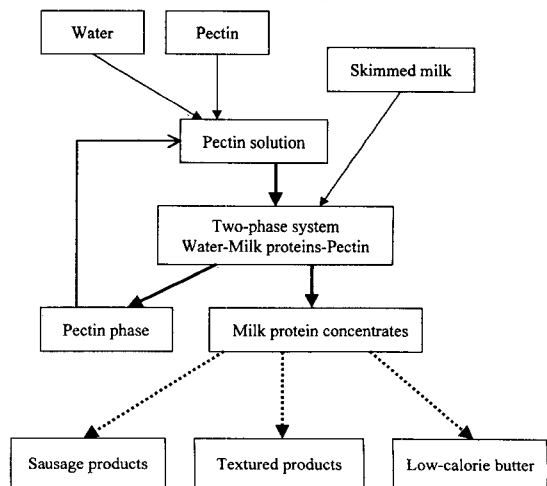


Fig. 6. Scheme for protein concentration in skim milk by using pectin solution(17).

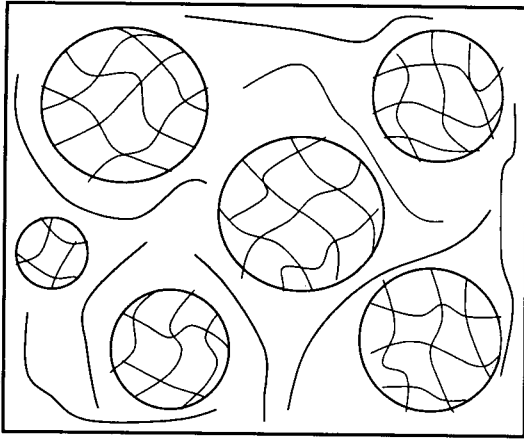


Fig. 7. The Slimgel<sup>®</sup> system: a dispersion of gelled gelatin particles in a continuous galactomannan solution(19).

지방 spread를 만들기 위해서는 단백질과 다당류를 점결제나 겔화제로 사용해야 한다. 그러나, 하나의 생고분자만 이용할 경우에는 그 모양을 지탱할 수 없는 점탄성 액체인데, 부서지기 쉽고 탄성적이기 때문에 spread에 부적당한 고체 같은 형태가 된다. 지방 함량을 성공적으로 낮추려면 상분리가 일어나는 2개의 겔화제가 필요한데 이중 적어도 하나는 aggregate를 형성하는 겔화제여야 한다. 이런 경우에 두 거대분자들의 이질성으로 인해 부드러운 spreading과 지방 같은 입안 촉감을 얻을 수 있다(18).

젤라틴은 저지방 spread, 저지방 요구르트, 소스, 드레싱, 디저트, 그리고 아이스크림 등에서 지방모방제로서 사용되고 있다. 젤라틴과 다른 하이드로콜로이드를 혼합하여 젤라틴의 탄성적인(elastic) 텍스처 대신에 새로운 플라스틱(plastic) 텍스처를 만들고자 하는 시도 중의 하나의 예가 Slimgel<sup>®</sup>이다(19). Slimgel<sup>®</sup>의 기본원리는 젤라틴과 갈락토만난(guar gum과 locust bean gum)의 혼합물의 열역학적 비혼합성에 의한 상분리이다. 이 혼합물을 물에 적당량을 녹인 후 적정온도에서 겔을 만들면 젤라틴이 점성이 있는 갈락토만난 매트릭스(continuous viscous galactomannan matrix)에 불연속적인 구슬 형태의 겔(discrete beads of gel)로 퍼져 있는 상태가 된다(Fig. 7). 이런 경우에 연속적인 젤라틴 겔의 전형적인 탄성적인 텍스처 대신에 플라스틱 텍스처를 얻을 수 있다. 젤라틴은 고체 트리글리세리드와 입안에서의 melting behavior(28~33°C)가 비슷하다. 또한 젤라틴 입자안에 있는 향기성분들은 젤라틴이 녹음으로써 방출되며 녹은 Slimgel<sup>®</sup>은 갈락토만난 때문에 점도를 유지하여 마치 지방과 같이 입안에 남아있

게 된다. Slimgel<sup>®</sup>분산액의 이런 특징은 보통 단일성분의 지방모방제에서 얻을 수 없는 지방 같은 입안 촉감을 준다.

## 요 약

단백질과 다당류는 식품의 주요 구성성분이며, 일반적으로 이들 두 거대분자들의 혼합용액은 열역학적 비혼합성으로 인해서 상분리가 일어난다. 상분리는 평형상도해로 나타낼 수 있는데, 상도해는 binodal curve, critical point, phase separation threshold, tie-line 그리고 rectilinear diameter를 포함한다. 단백질과 다당류 혼합용액의 상분리는 pH, 온도, 염농도, 그리고 거대분자의 분자량과 분자구조에 영향을 받는다. 단백질과 다당류 혼합용액의 상분리현상을 기초로 하여 단백질용액을 농축할 수 있는 무막삼투현상이 고안되었다. 또한 단백질-다당류 혼합물은 각각의 생고분자가 가지고 있는 겔특성을 서로 보완하여 가소성의 조직감과 입안 촉감을 줄 수 있으므로 효과적인 지방대체제로 사용될 수 있으리라 본다.

## 감사의 글

본 논문은 1997년도 학술진흥재단과 연세대학교의 박사후 연수과정 지원사업비에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Tolstoguzov, V. B.: Functional properties of food proteins and role of protein-polysaccharide interaction. *Food Hydrocoll.*, **4**, 429(1991)
2. Tolstoguzov, V. B.: Functional properties of protein-polysaccharide mixtures. In *"Functional Properties of Food Macromolecules"* Mitchell, J. R. and Ledward, D. A.(eds.), Elsevier Applied Science Publishers, p.385 (1986)
3. Tolstoguzov, V. B.: Protein-polysaccharide interactions. In *"Food Proteins and Their Application"* Damodaran, S. and Paraf, A.(eds.), Marcel Dekker, Inc., p.171(1997)
4. Delben, F. and Stefancich, S.: Interaction of food proteins with polysaccharides, I. Properties upon mixing. *J. Food Eng.*, **31**, 325(1997)
5. Kasapis, S., Morris, E. R., Norton, I. T. and Gidley, M. J.: Phase equilibria and gelation in gelatin/malto-dextrin systems-Part II. Polymer incompatibility in solution. *Carbohydr. Polym.*, **21**, 249(1993)
6. Doublier, J. L., Castelain, C., Llamas, G. and Lefebvre, J.: Rheology and phase separation in protein-polysaccharide mixtures. In *"Biopolymer Mixtures"* Har-

- ding, S. E., Hill, S. E. and Mitchell, J. R.(eds.), Nottingham University Press, p.315(1995)
7. Antonov, Y. A., Grinberg, V. Y., Zhuravskay, N. A. and Tolstoguzov, V. B. : Liquid two-phase water-protein-polysaccharide systems and their processing into textured products. *J. Tex. Stud.*, **11**, 199(1980)
  8. Antonov, Y. A., Lashko, N. P., Glotova, Y. K., Malovikova, A. and Markovich, O. : Effect of the structural features of pectins and alginates on their thermodynamic compatibility with gelatin in aqueous media. *Food Hydrocoll.*, **10**, 1(1996)
  9. Tolstoguzov, V. B. : Thermoplastic extrusion-The mechanism of the formation of extrudate structure and properties. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 417(1993)
  10. Tolstoguzov, V. B. : Some physico-chemical aspects of protein processing in foods multicomponent gels. *Food Hydrocoll.*, **9**, 317(1995)
  11. Tolstoguzov, V. B. : Thermodynamic aspects of dough formation and functionality. *Food Hydrocoll.*, **11**, 181(1997)
  12. Grinberg, V. Y. and Tolstoguzov, V. B. : Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions. *Food Hydrocoll.*, **11**, 145(1997)
  13. Okechukwu, P. E. and Rao, M. A. : Calorimetric and rheological behavior of cowpea protein plus starch(cowpea and corn) gels. *Food Hydrocoll.*, **11**, 339(1997)
  14. Ipsen, R. : Mixed gels made from protein and  $\kappa$ -carrageenan. *Carbohydr. Polym.*, **28**, 337(1995)
  15. Dalev, P. G. and Simeonova, L. S. : Emulsifying properties of protein-pectin complexes and their use in oil-containing foodstuffs. *J. Sci. Food Agric.*, **68**, 203(1995)
  16. Choi, M. J. and Hwang, J. K. : Incompatibility of casein-alginate mixtures. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **30**, 1035(1998)
  17. Antonov, Y. A., Grinberg, V. Y., Zhuravskay, N. A. and Tolstoguzov, V. B. : Concentration of the proteins of skimmed milk by membraneless, isobaric osmosis. *Carbohydr. Polym.*, **2**, 81(1982)
  18. Chronakis, I. S. and Kasapis, S. : A rheological study on the application of carbohydrate-protein incompatibility to the development of low fat commercial spreads. *Carbohydr. Polym.*, **28**, 367(1995)
  19. Muyltermans, G. : The use of blends as fat mimetics: Gelatin/hydrocolloid combinations. In "*Handbook of Fat Replacers*" Roller, S. and Jones, S. A.(eds.), CRC Press, p.251(1996)

(1998년 6월 8일 접수)