

澱分의 理化學的 物性과 糊化作用

李 聖 甲

〈國立安城農業專門大 食品製造科 教授〉

④ 전분의 공업적 호화방식과 점도

전분을 호화시켜 사용하는 경우 Batch식의 생증기취입(生蒸氣吹込)에 의한 직접 또는 간접 가열방식이 일반적으로 널리 사용된다. 이 경우 가열온도와 시간 등의 호화조건을 파악하기 위하여 전처리로서 수침지(水浸漬), pH 병용제(併用劑) 등 호액의 점도에 미치는 영향을 고려하여야 하고 전분의 호화는 전분립의 흡수 봉괴를 진행시킴으로써 이것을 조장(助長)하는 기계적 전단력(剪斷力)의 영향은 무시될 수 없다. 8%의 각종 천연전분의 95°C B형 점도계점도에 미치는 교반력의 영향을 보면 교반력이 증대하게 되면 이에 따라 전분의 급격한 점도의 저하를 가져와 옥수수나 고구마전분은 기계적 전단력이 강한 영향력을 가져 갑자나 밀전분보다 비교적 큰 저하율을 볼 수 있다. SCHOCHE³⁾는 전분립의 구조에 대한 강약을 효소에 의한 소화성으로 조사하였으며 이 방법으로 조사한 시험성적은 그림 5과 같이 옥수수 전분은 상당히 빨리 다량 소화되

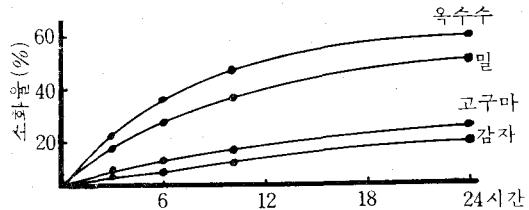


그림 5. 각종 전분의 효소소화율

었고 이상의 그들 전분입자는 불균일한 침식(浸食)을 일으키는 것을 현미경 관찰로 확인하였다.

이에 대하여 감자전분의 소화성은 적어 그 이상의 전분입형에서는 균일성이 유지된다. 이러한 현상의 상위성은 감자와 옥수수 전분의 팽윤양식의 상위성에서도 유사하다. 이러한 현상에서 교반력에 의한 양종전분(兩種澱粉)의 점도 저하의 상위는 다음과 같이 설명된다.

cornstarch 입자를 구성하는 분자상호의 집합력은 강약에 따라 이들의 분포는 불균일하다. 호화팽윤시켜도 입구조는 상당히 봉괴되지 않고 또 기계적인 외력(外力)을 가하면 전분입자내의 분자집합력이 약한 부분만 봉괴되

어 분산한다. 이 같이 분자집합력이 강한 부분은 충분히 흡수, 팽윤되지 않은 미세한 파편으로 친존한다. 총괄적으로 볼 때 용매로서 전분호액의 농도는 떨어지고 이 중에 미팽윤의 결단된 전분의 미파편(微破片)이 혼탁된 상태로 존재한다.

더욱이 감자전분입은 분자상호의 집합력이 약하여도 이를 전분립의 조작구조는 비교적 균일하기 때문에 가열이나 교반에 의한 전분립의 팽윤, 붕괴, 분산은 대개 균일하게 진행되고 점도는 서서히 저하하는 경향이 있다. 이와 같이 전분호의 점도는 교반력에 의해 크게 영향을 받게 됨으로 다른 고분자물질과는 다른 항수(恒數)로서의 개념을 갖지 않는다. 이 때문에 전분풀의 점도는 어떤 조건화에서 평형치(平衡值)를 나타내지 않는 것으로 생각할 수 있다. 어느 것이라도 기계적인 결단력(剪斷力)은 전분호화시의 점도에 큰 영향을 주게되어 이것은 전분립의 분산을 촉진시키게

表 2. 1.5kg/cm² 加壓糊의 粘度와 알카리수

區 分		未糊化	30分	60分	180分
70°C 粘度(c.p.)	小麥澱粉	—	2,000	100	26
	옥수수澱粉	—	3,200	240	18
Alkali 수	밀 澱粉	13.3	—	15.2	21.8
	옥수수澱粉	12.5	13.2	12.8	17.8

된다.

이 같은 처리와 같이 전분을 가압 하에서 호화하는 경우에도 저점도화가 고려된다. 최근 섬유나 제지공업계 등에서는 고압에 의한 전분의 호화방식이 사용되는데 이 때의 점도변화나 전분입의 작용에 대하여 보면 pH 4.5로 조제한 10%의 옥수수, 밀전분유를 70°C로 가열한 반호화풀을 7.5kg/cm²의 Autoclave 중에서 60분 가압호화한다. 고분자물질이 완전 용해된 경우는 용액점도의 対數가 측정시의 절대온도의 역수(逆數)(1/T)에 비례한다.⁴⁾

이들 양자의 관계는 그림 6에서 보면 밀, 옥수수전분은 직선관계를 보여 준다. 이 때문에 전분을 고압가열로서 호화시키는 경우는 전분입의 붕괴는 극한까지 진행되어 분자 level의 완전분산도 가능하다. 표 2에서는 가압하의 가열시간이 밀, 옥수수호액의 점도에 미치는 영향을 볼 수 있다.

이 표에서 점도는 먼저의 방법에 의한 도표에서 구한 70°C치로서 표시했고 역시 각각 전분호액의 Alkali수도 기술하였다. 이 결과 옥수수는 밀전분에 의하여 호화초기의 점도는 높으나 장시간의 가열로서 급격한 저하를 가져오며 역시 alkali수도 양자 모두 경시적으로 증대되고 고압호화에 의한 전분의 가수분해가 일어나는 것을 볼 수 있다.

이 Alkali수는 밀전분이 옥수수보다 상당

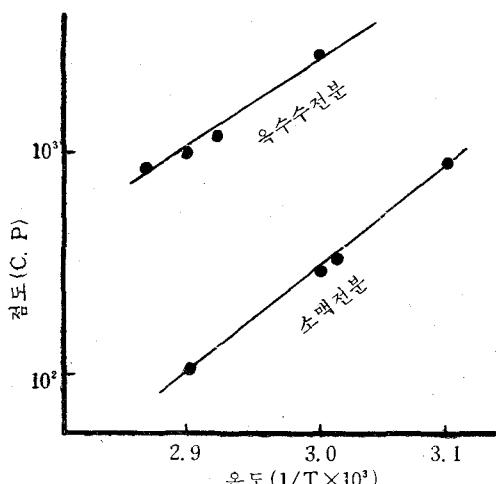


그림 6. 온도와 粘度와의 관계($1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 60분
가열전분풀)

히 높아 가압호화시에 분자절단이 용이하다. 그러나 옥수수전분은 밀전분보다 분자절단이 적어 점도저하가 크고 상압호화시의 기계적 교반력의 영향도 비슷한 경향이었고 전분입의 분자집합력의 분포는 다른 것과 차이가 있다.

전출한 전분호화는 모두 가열에 의하는 것이나 이 방법외에 전분을 Alkali K-Thiocyanate, KI, 질산(鹽酸)암모니아 등의 화학약품에 의해 가열없이 상온에서 호화할 수 있다.⁵⁾

이들 호화방식은 역시 가열방식과 조합하여 전분을 호화시켜 사용하는 용도로 그 중에서 대표적인 것은 NaOH를 사용한 단보루 접착제가 있다. 각종 전분의 4% 혼탁액에 NaOH를 첨가하여 얻은 Alkali Amylogram은 보통 가열에 의한 Amylogram과 비슷한 Pattern(시간의 경과와 같이 점도가 상승, 하강되는 명확한 Peak을 갖는 Pattern)을 보이고 필요한 NaOH의 한계농도는 옥수수, 고구마전분은 0.7g/dl, 밀전분은 0.5g/dl로 전분의 종류에 따라 다르며 Alkali에 의한 각종 전분의 호화 난이는 가열에 따라 전분이 팽윤되는 경향을 갖는다.

더욱이 가열에 따른 각종 전분의 6% Amylogram과 0.6g/dl의 NaOH로 4% alkali amylogram을 비교한 것은 그림 7과 같으며 양자의 점도발현의 양상은 크게 다르며 특히 밀전분에서 현저하다. 즉 가열호화의 경우 밀은 옥수수나 고구마전분에 비하여 점도상승, 개시온도가 높고 역시 Amylogram 점도는 전반적으로 낮다. 이에 반하여 NaOH에 의한 상온호화는 반대의 경향을 보이고 있다. 이 때문에 가열에 의한 전분의 호화의 경우 기구적(機構的)으로 相違한 것으로 추정한다.

전분의 공업적호화방식 외에 양조나 미파공

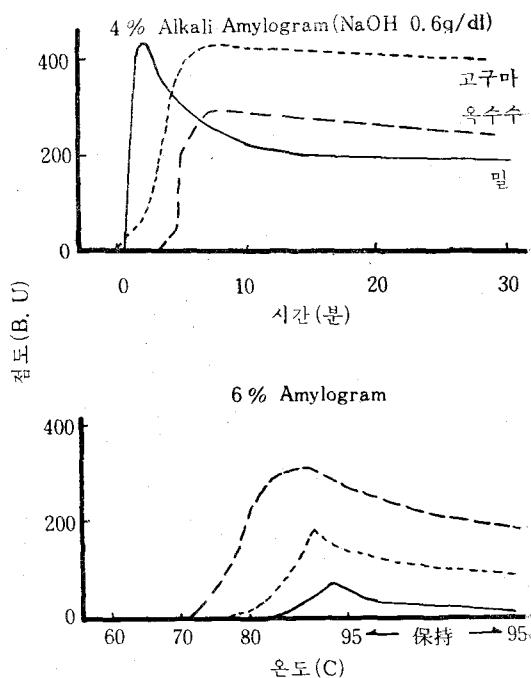


그림 7. 각종 전분의 alkali amylogram과 가열 amylogram의 비교

업에서 이용하는 100°C 증기에 의한 가열호화 즉 증기방식이 있다. 이 호화방식은 전분에 대하여 수량비(水量比)가 적지 않다. 이상과 같이 전분의 요구특성에 α 화도가 중요시 되는 것은 먼저 3방식과는 상당히 다르다. 즉 호화와 동시에 건조를 실시하는 Drum Dryer에 의한 전분의 제도방식은 공업적인 호화방식의 한 변형이다.

⑤ 전분糊의 Gel特性

전분이용을 고려할 때는 호액의 점성작용 특성만으로는 불충분하다. 고농도전분호는 방냉에 의해 유동성을 잃고 Gel이 형성된다. 어묵(KB)이나 Pudding Jelly같은 Gel식품들은

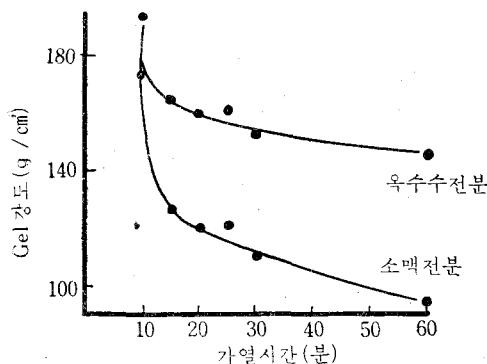


그림 8. 가열시간이 Gel 강도에 미치는 영향

이 Gel 형성 능력이나 Gel의 강도가 생명이다. 그러나 이 같은 현상은 접착제 공업도 피접착면에의 호액의 도포(塗布)가 곤란하게 되어 기피하는 물성이 된다.

가열시간이 12% 전분의 Gel 강도에 미치는 영향은 그림 8과 9에서 보면 Cornstarch Gel을 구성하는 水가용성 성분량(溶解度)과 水불용전분립의 팽윤도를 알 수 있다. 가열시간이 길어지면 Corn, Wheat 전분은 Gel 강도가 저하되는데 그 경향은 밀전분이 더 현저하다. 역시 Corn Starch Gel 중의 잔존전분입의 팽윤도는 가열시간과 같이 감소되고 가용성 성분의 용해도는 반대로 증가되어 Gel 강도와 팽윤도와의 사이에 정(正)의 상관관계를 갖는다. 역시 혼미경 관찰로서 Gel을 구성하는 전분립은 가열시간의 증대 없이 붕괴되는 것이 인정되고 있다.

表 3. 各種 濘粉의 12% Gel 強度

Corn starch	157 g/cm ²
Wheat starch	120 g/cm ²
White potato starch	106 g/cm ²
Tapioca starch	Gel 형성
Waxy corn starch	Gel 형성

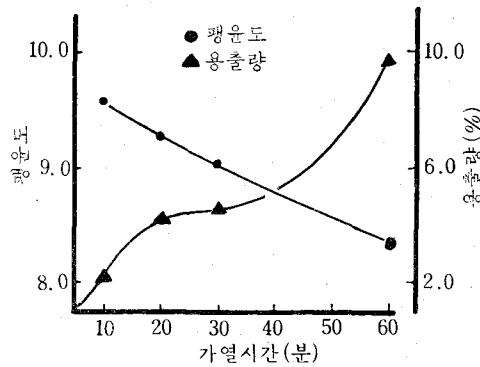


그림 9. Corn starch Gel의 특성

이 때문에 전분의 Gel 강도는 Gel을 구성하는 전분립의 팽윤, 분산의 정도, 즉 호화정도에 의해 변화되어 전분입이 팽윤 상태에서 분산 상태로 이행됨으로 저하하게 된다.

이것은 가장 약한 Gel을 얻으려면 최적의

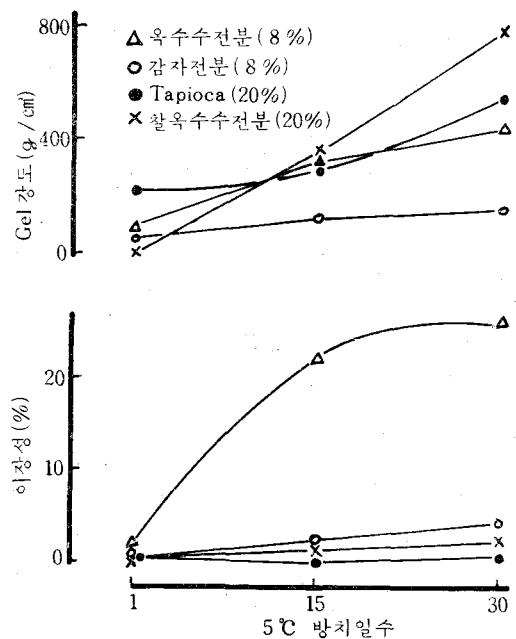


그림 10. 각종 전분의 Gel 강도와 이장성(離漿性)의 經時變化

호화조건이 존재함을 의미한다. 그림 8에서 일반적으로 Gel강도가 강한 밀전분도 적당한 호화조건을 제공함으로서 Corn Starch보다 강한 Gel을 얻을 수 있는 가능성을 시사(示唆)하는 것이다.

그러나 표 3에 각종 전분의 동일 조제조건에서 얻은 12% Gel의 Cut Meter에 의한 Gel 강도를 보면 Corn Starch가 가장 강한 Gel을 형성하고 밀, 감자전분이 다음이고 Tapioca, 찰옥수수 전분은 Gel이 형성되지 않고 용액상태를 보여준다. 이 Gel 형성능력은 전분호화의 난이와는 반대의 경향을 갖고 동일 가열조건에서는 전분입의 구조성이 강하면 Gel 형성능력도 크다. 더욱이 Corn 감자전분(8%)과 Gel 형성능력이 약한 Tapioca 찰옥수수 전분(20%)의 Gel강도의 방냉에 의한 경시변화는 그림 10과 같다.

여기서는 5% 전분호액의 이장성(離漿性)도 표시하였다. 저농도에서 Gel을 형성하지 않는 Tapioca나 찰옥수수 전분도 고농도에서 장시간 방냉하면 Gel을 형성한다. 이 방냉조건의 영향은 상당히 크다. 예로 옥수수전분의 경우 16% Gel을 1일 방치시 강도가 220g/cm^2 인데 대하여 농도가 반인 8% Gel을 30일 방치할 때는 400g/cm^2 로 Gel강도를 가져 농도보다도 방치시간의 영향이 더욱 큼을 알 수 있다. 이것은 20% 찰옥수수 전분 경우에 방냉 1일에서는 Gel강도는 거의 없으나 방냉일수가 증가되면 급격한 Gel강도의 상승이 일어나는 것으로 보아 이해할 수 있다. 역시 Corn이나 감자전분 Tapioca와 찰옥수수 전분의 Gel강도와 이장성(離漿性)을 대비하면 Gel강도가 강한 전분이 큰 이장성(離漿性)을 갖고 형성(形成)된 Net work 형의 자유수량이 증가하는 경향

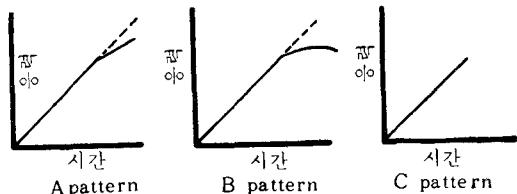


그림 11. cut meter에 의한 전분 Gel강도 즉 정시의 應力 변화 분류

을 보인다. 이장성(離漿性)은 전분호액의 노화성(老化性)을 나타내는 지표로서도 고려되는 것으로 전분의 Gel강도와 노화성과의 사이에는 강한 상관성을 갖는다. 그리하여 전분이 Gel상태로 형성되려면 전분입의 구조성이 잔존하는 호화조건 예로 농도, 가열온도나 시간 등을 적당히 선정할 필요가 있고 전분 Gel이 노화되는 방냉조건과 역시 가열호화조건도 중요시하지 않으면 안된다.

기타 전분의 酸침지처리에 의한 저점도화 처리과정에 있어서도 Gel강도의 peak가 형성되는 현상을 갖어 Amylose성분의 양이나 질이 관여되는 것도 고려할 필요가 있다.

이상 설명한 각종 전분의 Gel강도는 어느 것도 cut meter을 사용하여 전분 Gel의 표면 파괴강도를 측정하여 Gel이 파괴될 때의 응력이 감소하는 현상은 전분의 종류에 따라 다르며 파괴곡선의 pattern은 그림 11과 같이 3종류로 분류할 수 있다. 즉 파괴곡선 pattern이 급격한 응력의 감소를 보이고 연성파괴(延性破壞)을 나타내는 전분 Gel을 A-pattern이고, 이와 대조적으로 Gel표면이 파괴될 때 응력이 급격히 감소되고 위성파괴(脆性破壞)되는 전분 Gel은 C-pattern이고, 양자의 중간이 B-pattern이 된다.

이 분류에 따라 Tapioca나 waxy corn starch

등 Gel형성능력이 약한 전분은 A-pattern이 되고 밀이나 감자전분은 B-pattern, corn starch 같이 Gel강도가 약한 전분은 C-pattern이 된다. 이 때문에 cut meter에 의한 전분 Gel강도는 위성파괴(脆性破壞)을 나타내는 堅固한 Gel의 경우는 높은 치를 나타낸다. 전분의 종류에 따른 Gel의 파괴현상이 상위한 것은 Gel의 조직구조에 기인되며 Gel특성을 비교할 경우에도 점성 특성과 같이 Rheological한 면이 고려된다.

⑥ 전분풀의 Film 특성

섬유, 제지공업에서 전분을 사용하는 경우는 최종적으로 요구되는 특성은 이들 표면에 塗布하는 Film으로서의 물성이다. 각종 천연전분의 Film특성에 미치는 가열조건의 영향은 가열온도의 상승이 없으면 이들 전분의 Film신도(伸度)는 증가한다. 더우기 Film의 강도는 corn starch를 제외하고 Autoclave처리($1\text{ kg}/\text{cm}^2$, 40분)하면 저하된다. 각종 전분의 가열시의 老化현상을 고려하면 전분의 Film강도는 전분립이 적당한 분산상태를 갖는 경우에 최고치를 보이게 된다. 더우기 Film신도(伸度)는 전분입의 분산이 진행될 수록 커진다.

이같이 전분에 Ethylene oxide(산화에치렌)을 반응시켜 물과 이장성(離漿性)을 높여 Hydroxy ethylstarch Film특성을 보면 끌처리에 비하여 Film강도는 거의 비슷하다. Film신도(伸度)가 약간 높은 치를 보이는 현상으로도 이해된다. 각종 전분 Film의 강신도(强伸度)가 가열조건의 영향을 받는데 감자전분이 비교적 안정한 Film특성을 갖고며 가장 높은 강신도(强伸度)를 갖는다. 이는 감자전분

이 다른 전분에 비해 호화가 균일하게 진행되기 때문이며 감자전분을 구성하는 Amylose의 중합도(重合度)가 큰 때문이다.

이와 같이 동일한 방법에 의해 구한 합성고분자물성의 Film강신도는 polyvinylalcohol의 강도(强度) $3.8\text{--}6.8\text{ kg}/\text{mm}^2$, 신도(伸度) 58—130% CMC(carboxyl methyl cellulose)의 강도 $5.8\text{ kg}/\text{mm}^2$, 신도 4.9%을 보이는데 보통 전분계 Film의 난점은 강도에 비해 신도가 적은 점이다. 그리하여 이들 합성고분자에 대항하여 전분의 이용분야를 확대하기 위하여는 Film의 강신도를 부여(附與)할 수 있도록 가소성(可塑性), 가소성(可燒性), 투명성 등과 조막성(造膜性)이 좋은 전분의 개질연구(改質研究)가 필요하다.

⑦ 호화특성을 갖는 전분입자 구조

각종 천연전분의 호화에서 일어나는 물성변화인 호화물성을 표 4에서 전분별로 보면 white potato(P), sweet potato(SP), wheat(W), corn(C)의 종합순위를 갖으나 순위에 따른 규칙성은 없다. 그런데 전분의 호화는 전분립의 수화(水和)에 의한 “팽윤—붕괴” 현상으로서 입의 구조성과 강한 상관관계를 갖는다. 이러한 전분립의 미세구조에 대하여 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔고 Glucose의 중합물로서의 Amylose나 Amylopectin의 결정구조나 비결정구조를 명확히 구분되는 理想상태로서의 분자구조론적 고찰방법이 주류를 점하고 있다.

더우기 각종 전분립의 구조성을 비교하는데 천연 전분립에 혼재하는 미량의 지질이나

표 4. 각종 전분의 호화 비교

糊化特性	順位
檢鏡에 의한 糊化의 (大↔小) 容易性	P≈W>SP>C
低温時의 Amylose 溶出量	P>W>C>SP
低温時의 膨潤能 (大↔小)	P>W>C>SP
高溫度의 Amylose 溶出量	P>SP>C≈W
高溫度의 膨潤能 (大↔小)	P>SP>C≈W
Amylogram 轉移溫度(低↔高)	P>SP>C>W
Alkali 耐性 (小↔大)	P>W>SP>C
耐機械剪斷力 (小↔大)	P≈W>SP≈C
酵素消化性 (小↔大)	P>SP>W>C

무기성분의 작용도 무시할 수 없으며 모두 macro한 관점에서 전분립의 분자집합력이 약한 부분이나 강한 부분을 통계적인 분포폭(分布幅)으로서 포착하는 것이 고려된다. 각종 전분의 특성치를 다음과 같이 종합해 보면 즉 검경(檢鏡)에 의한 호화의 용이성, 저온시의 Amylose 용출량이나 팽윤체적비는 약한 energy 을 전분입에 줄 경우에 일어나며 호화초기의 전분입의 작용변화에 指標가 된다. 바꾸어 말하면 전분입내의 분자집합력이 약한 부분에 대응하여 이러한 현상이 발생되는 것으로 고려된다. 이에 대하여 고온시의 Amylose 용출량이나 팽윤체적비 Amylogram의 轉移온도 등은 강한 energy의 부하(負荷)에 대응하여 발생하는 물성변화에서 이의 대상이 되는 전분입자내의 분자집합력의 강한 부분이다.

역시 耐機械剪斷力이나 酵素消化力, 또한 이때 보이는 전분입의 浸蝕상태는 분자집합력의 분포상황 또는 전분립의 조직구조에 균일성 지표가 된다. 각종 천연전분의 호화상황의 순위를 표 4에서 볼 때 전분립의 붕괴단이 전분립을 구성하는 분자(이때 Amylose Amylo-

pectin의 개념보다도 더욱 macro한 전분 분자의 뜻) 집합력의 강약에 따르며 정성적(定性的)인 어떤 것은 2차원의 각종 전분입의 분자집합력의 분포를 상상할 수 있다. 최근 전분尺((澱粉尺)인 개념이 제시되었으며⁶⁾ 전분입의 구조성은 일차원의 표현으로도 불충분하지 않다고 생각된다.

⑧ 맷은 말

전분호화 진행 상황에서 전분용도를 고려하면 Gel성을 중심으로 한 용도와 안정된 점도나 Film특성을 중시하는 용도로 대별할 수 있다. 전자는 주로 식품류 제조가 되고 후자는 공업용도로 합성고분자와 경합되는 분야들이다.

이 때문에 금후 전분의 이용개발에는 첫째 전분입의 구조성에 기인하는 물성상의 특성을 찾아내고 또한 입구조의 안정화시키는 처리방법을 개발하여 적정이용을 고려할 것이며 또 다른 면은 이것들과 반대로 입구조를 약화시켜 분자 level까지 분산이 용이하도록 하는 처리방법 또는 기계설비의 개발이 필요하다. 그러나 이러한 이용연구를 진행시키려면 전분입의 미세구조나 전분호액의 Rheology에 대한 이화학적인 연구 전분의 분자량이나 전분호액 중의 분자분산도의 분포를 용이하게 구할 수 있는 새로운 분석기술 또는 신종의 유용한 전분원(源)의 탐색(探索) 등 기초적인 전분과학의 발전이 뒤따라야 하겠다.

이 때문에 전분의 기초연구자들은 전분이용 시 발생하는 복잡한 현상에 흥미를 갖도록 할 필요가 있으며 역시 전분의 제조자나 이용기술자들은 전분의 기초적 성질을 항상 염두에

<87面에서 계속>