

## 하이드록시프로필화 및 가교화 시킨 옥수수 전분의 호화 및 겔 특성

육 철·백운화·박관화\*

두산종합기술원, \*서울대학교 식품공학과

### Gelatinization Behaviours and Gel Properties of Hydroxypropylated and Cross-linked Corn Starches

Cheol Yook, Un-Hua Pek and Kwan-Hwa Park\*

Doosan Technical Center

\*Department of Food Science and Technology, Seoul National University

#### Abstract

Gelatinization behaviour and gel properties of corn starch modified either by hydroxypropylation only or by cross-linking and hydroxypropylation were investigated. Gelatinization temperature of corn starch decreased greatly by hydroxypropylation, but increased slightly by cross-linking with epichlorohydrin. The treatment of both hydroxypropylation and cross-linking lowered the gelatinization temperature, although it was not significantly different from that of hydroxypropylated corn starch. The swelling power of the corn starch was reduced and gel strength was increased by both modifications. The results suggested that the gelatinization behaviour and gel properties of corn starch could be improved by both cross-linking and hydroxypropylation.

Key words: hydroxypropylated corn starch, cross-linking, gelatinization, gel properties

#### 서 론

전분을 가교화시키면 전분입자 내에 강력한 화학적 공유결합이 형성되어 전분의 내열성, 내전단성, 내산성 등의 성질이 커지는 것으로 알려져 있다. 따라서 하이드록시프로필 전분은 하이드록시프로필화만 시키기 보다는 가교반응을 동시에 시킨 것이 식품에 널리 이용되고 있다. 현재 널리 쓰이고 있는 가교제로는 에피클로로히드린<sup>(1)</sup>, 포스포르스 옥시클로라이드<sup>(2)</sup>, 무수아디핀산<sup>(3)</sup>, sodium trimetaphosphate 등이 있으며 그중 에피클로로히드린이 가장 효과가 큰 것으로 알려졌다<sup>(4)</sup>. 또한 가교전분은 전분의 점도와 조직 성질을 개선하기 때문에 전분의 산화반응, 에스테르화 반응, 하이드록시알킬화 반응과<sup>(5)</sup> 동시에 반응을 시켜 스프, 소스, 유아식품, 크림 형태의 옥수수 푸딩 등의 산성식품 또는 고압살균 등이 요구되는 제품에 사용되고 있다. 전보<sup>(6,7)</sup>에 의하면 옥수수 전분을 하이드록시프로필화 시키면 팽윤력과 용해도 그리고 물결합능력이 증가하고 전분의 결정화도가 감소하였으며 아울러 하이드록시프로필화에 의하여 옥수수 전분의 호화온도가 크게 낮아지고 노화는 크게 억제된다고 보고되었다. 본 연구에서는 하이드록시프로

필화 옥수수 전분의 물성을 연구한데 이어 옥수수 전분을 하이드록시프로필화 및 가교화를 동시에 시켜 호화특성 및 호화액의 겔 특성을 조사하였다.

#### 재료 및 방법

하이드록시프로필화 및 가교화시킨 옥수수 전분의 제조 옥수수 전분은 두산곡산(주)으로부터 제공받았으며 하이드록시프로필화 및 가교화시킨 옥수수 전분은 육 등<sup>(6)</sup>의 방법에 준하여 제조하였다. 즉 마개가 달린 1/ 플라 스틱 통에 옥수수 전분 300g과 물 426 ml 넣고 현탁시켜 수조에 넣고 30~40°C로 유지시킨 후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 45g을 천천히 용해시킨 다음 1 N NaOH를 이용하여 전분현탁액의 pH를 11.5로 맞추었다. 프로펠렌 옥사이드와 에피클로로히드린을 전분에 대하여 적당량 첨가한 후 마개를 닫아 밀폐시킨 후 shaking 수조에서 반응시켜 제조하였다.

#### Differential scanning calorimetry

시료 전분의 호화특성을 알아보기 위해 Differential scanning calorimeter(STA 785, Stanton Redclft, 영국)를 이용하여 측정하였다. 전분에 증류수를 1 : 3의 비율로 섞어 현탁액을 만들어 aluminum sample pan에 넣고 밀봉한 다음 10°C/min의 속도로 가열하여 endothermic peak를 얻었다<sup>(8-10)</sup>. 엔탈피 계산은 다음 식에 의하여

Corresponding author: Cheol Yook, Doosan Technical Center, 582, Yeongdeungpo-dong, Yeongdeungpo-gu, Seoul 150-020, Korea

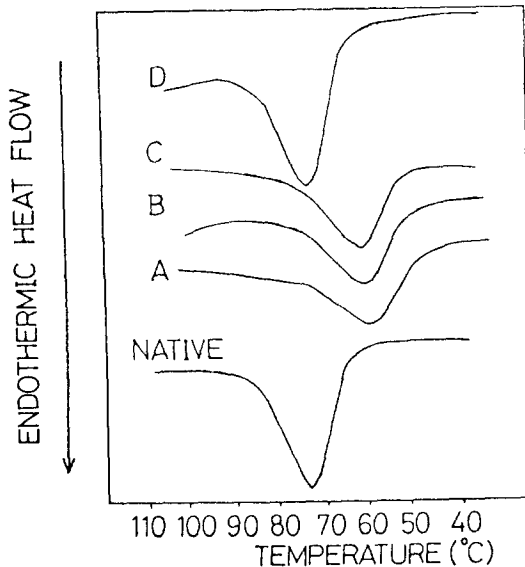


Fig. 1. DSC thermograms of hydroxypropylated and/or cross-linked corn starches (Heating rate=10°C/min, w/s=3/1)

- A: Corn starch hydroxypropylated with 8% propylene oxide
- B: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.00167% epichlorohydrin
- C: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.01% epichlorohydrin
- D: Corn starch cross-linked with 0.01% epichlorohydrin

계산하였다.

$$\Delta H(\text{cal/g}) = \frac{A \times 60 \times B \times E \times \Delta q_s \times 0.24}{M}$$

여기에서 A는 peak의 면적(cm<sup>2</sup>), B는 time base(0.5 min/cm), E는 Calibration 상수(12.74), Δqs는 sensitivity(0.16 mV/cm) 그리고 M은 시료무게(mg)이다.

**Amylogram**

Brabender visco-amylograph를 이용하여 전분의 농도를 5%(w/w)로 1.5°C/min 속도로 25°C부터 95°C까지 가열하고 95°C에서 15분간 유지시켰다가 50°C까지 냉각시켰다. amylogram 특성치는 Bhattacharya와 Sowbhagya<sup>(11)</sup> 그리고 Merca와 Juliano의<sup>(8)</sup> 방법에 따라 구하였다. 즉 Breakdown은 최고점도에서 95°C, 15분 후 점도를 뺀 값을 나타냈고, Setback은 냉각 후 50°C의 점도에서 최고점도를 뺀 값을 나타냈으며 그리고 consistency는 냉각 후 50°C 점도에서 95°C, 15분 후 점도를 뺀 값을 나타내었다.

**전분 겔 조직 특성**

전분 겔 제조는 육 등<sup>(7)</sup>의 방법에 따라 0.8%(w/v) sodium carboxymethyl cellulose 용액에 농도 25%(w/

Table 1. Gelatinization characteristics of hydroxypropylated and/or cross-linked corn starches from DSC thermograms (Heating rate=10°C/min, w/s=3/1)

	To(°C)	Tp(°C)	Tc(°C)	ΔH(cal/g)
Native	65.5	73.0	83.5	3.54
A	53.5	62.0	72.5	1.88
B	55.0	62.0	73.0	1.79
C	54.5	61.5	73.0	1.52
D	67.5	73.5	83.5	3.41

- A: Corn starch hydroxypropylated with 8% propylene oxide
- B: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.00167% epichlorohydrin
- C: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.01% epichlorohydrin
- D: Corn starch cross-linked with 0.01% epichlorohydrin

w)가 되도록 전분을 골고루 현탁시킨 후 vinyl tube(φ 3.2 cm×L 25 cm)에 충전하고 실로 묶어 85°C water bath에서 30분간 가열하였다. 흐르는 물에서 20분간 냉각시킨 후 4°C 냉장고에 보관하면서 일정기간별로 채취하여 gel 특성을 측정하였다.

전분 겔 조직 특성 측정 및 해석은 육 등<sup>(7)</sup>의 방법에 따라 실시하였다.

**결과 및 고찰**

**하이드록시프로필화 및 가교화시킨 옥수수 전분의 differential scanning calorimetry**

가교화시킨 옥수수 전분의 DSC에 의한 호화곡선은 Fig. 1과 같고 호화특성은 Table 1에 표시하였다. 하이드록시프로필화만 시킨 옥수수 전분은 호화개시온도(To)가 53.5°C로 떨어지고 호화완료온도(Tc)도 =83.5°C에 비하여 각각 10°C 이상 낮아졌다. 그러나 epichlorohydrin으로 가교화만을 시켰을 때 호화개시온도는 67°C로 가교화시키기 전의 것에 비하여 약간 상승하였으나 호화엔탈피(ΔH)는 3.41 cal/g으로 약간 감소하였다. 하이드록시프로필화 및 가교화를 동시에 시켰을 때는 하이드록시프로필화만 시킨 것과 비교할 때 호화개시온도는 54.0~55.0°C, 호화완료온도는 73.0°C로 0.5°C 정도 높아졌다. 그러나 호화엔탈피는 1.52~1.79 cal/g으로 감소되었다. 이는 granule내 분자 사슬이 가교에 의하여 강화되어 swelling 시키는데 energy가 더 필요하므로 호화온도가 높아지고 가교에 의하여 전분입자내에 호화 가능한 부분이 감소되기 때문에 호화에 필요한 에너지는 감소된 것으로 생각된다. 이는 Kartha 등<sup>(12)</sup>이 epichlorohydrin으로 가교화시킨 옥수수 전분을 DSC thermogram을 비교하고 가교도가 많이 될수록 엔탈피가 감소함을 보고한 것과 잘 일치한다.

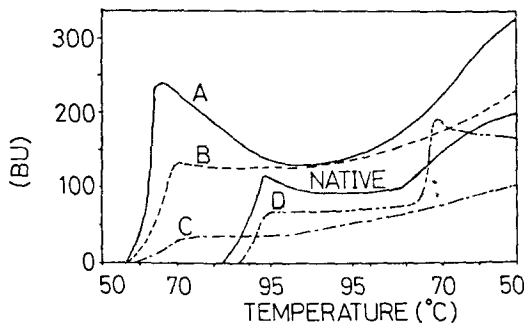
**Amylogram**

가교화시킨 옥수수 전분의 amylogram pattern은 Fig. 2

**Table 2. Brabender visco-amylogram of hydroxypropylated and/or cross-linked corn starches in the concentration of 5%(w/w)**

	Pasting temperature (°C)	Peak viscosity temperature (°C)	Viscosity (BU)				Breakdown (BU) (P-H)	Setback (BU) (C-P)	Consistency (BU) (C-H)
			Peak (P)	95°C (H)	After 15 min (H)	50°C (C)			
Native	83.0	94.0	121	117	96	197	25	76	101
A	57.0	65.0	240	133	142	325	98	85	183
B	57.5	70.5	133	128	141	231	-8	98	90
C	57.0	-	-	37	51	105	-20	74	54
D	85.5	-	-	70	73	163	-3	93	90

A: Corn starch hydroxypropylated with 8% propylene oxide  
 B: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.00167% epichlorohydrin  
 C: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.01% epichlorohydrin  
 D: Corn starch cross-linked with 0.01% epichlorohydrin



**Fig. 2. Brabender visco-amylogram of hydroxypropylated and/or cross-linked corn starches in the concentration of 5%(w/w)**

Corn starch hydroxypropylated with 8% propylene oxide  
 B: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.00167% epichlorohydrin  
 C: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.01% epichlorohydrin  
 D: Corn starch cross-linked with 0.01% epichlorohydrin

와 같고 특성치는 Table 2에 표시하였다. 옥수수 전분을 하이드록시프로필화 만을 시킨 경우에는 호화개시온도가 변성전의 전분보다 현저히 낮아지고 최고점도도 크게 증가하였다. 가교화만을 시켰을 때 호화개시온도는 상승하였고 최고점도는 감소하였으며 breakdown은 감소하였다. 하이드록시프로필화와 가교화를 동시에 시켰을 때에는(Fig. 2 : B, C) 하이드록시프로필화만 시킨 것에 비하여 호화개시온도는 큰 차이 없었으나 가교시킨 정도에 따라 최고점도 온도가 높아지고 최고점도는 감소하였으며 breakdown도 감소하였다. 가교에 의하여 전분의 점도가 감소된 것은 전분입자 구조가 가교되어 강화되고 견고하게 되어 팽윤력과 용해도가 감소되었기 때문으로 생각된다.

Kartha 등<sup>(12)</sup>은 매우 낮은 정도로 가교를 시켰을 때는 전분의 최고점도 및 냉각된 점도가 높아졌으나 가교가 0.2 가교수/100GU(glucose unit) 이상되면 팽윤이 거의 일어나지 않고 점도가 나타나지 않는다고 보고하였다.

**Table 3. Changes of gel strength of hydroxypropylated and/or cross-linked corn starches during storage at 4°C**

	Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )		Compression slope(g/cm <sup>3</sup> )		Gel breakdown (g/cm <sup>2</sup> )	
	Storage (days)					
	1	3	1	3	1	3
Native	1019.9	1727.5	1397.0	2559.2	87.9	203.7
A	334.5	322.4	88.1	98.3	0.0	0.0
B	366.7	436.1	214.0	292.3	0.0	0.0
C	403.9	427.8	269.7	292.7	0.0	0.0
D	1245.2	1805.0	1932.5	3427.0	148.5	219.0

A: Corn starch hydroxypropylated with 8% propylene oxide  
 B: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.00167% epichlorohydrin  
 C: Corn starch hydroxypropylated and cross-linked with 8% propylene oxide and 0.01% epichlorohydrin  
 D: Corn starch cross-linked with 0.01% epichlorohydrin

**전분 gel의 조직특성**

Table 3에는 가교화시킨 전분의 gel 조직특성을 수록하였다. 옥수수 전분을 하이드록시프로필화 시켰을 때에는 겔 강도(gel strength), 압착 경사도(compression slope) 및 겔 붕괴도(gel breakdown)가 현저히 감소하였고 저장기간 중에는 큰 변화가 없었다. 가교화만을 시켰을 때에는 겔 강도, 압착 경사도, 겔 붕괴도 모두 옥수수 전분 보다 증가하였다. 하이드록시프로필화 및 가교화를 동시에 시켰을 때에는 하이드록시프로필화만 시킨 것에 비하여 저장 1일 후에는 가교제를 많이 첨가할수록 겔 강도와 압착 경사도가 증가하였으나 저장 3일 후에는 하이드록시프로필화 시킨 것에 비해서는 증가하였으나 가교제 첨가량에 따라서는 차이가 없었다. 한편 하이드록시프로필화를 시킨 옥수수 전분은 에피클로로히드린 0.01% 농도까지 가교제를 첨가하여도 저장 3일까지는 겔 붕괴도가 나타나지 않았다. 이상에서와 같이 옥수수 전분을 하이드록시프로필화 및 가교화를 함께 시켰을 때 호화온도는 하이드록시프로필화만을 시켰을 때와 같이 낮으면서 겔 강도는 증가함을 확인하

였다. 따라서 하이드록시프로필화와 가교 정도를 조절하면 옥수수 전분을 변성시켜 호화온도가 낮고 조직감이 개선된 전분을 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

## 요 약

옥수수 전분을 하이드록시프로필화 및 가교화시켜 변성 전분을 제조한 후 DSC, Amylograph 등을 이용하여 호화특성을 연구하고 호화액의 gel 특성을 조사하였다. 하이드록시프로필화에 의하여 옥수수 전분의 호화온도는 크게 떨어졌으며 가교화만을 시킨 전분은 호화온도가 약간 상승하였으며 호화엔탈피는 약간 감소하였다. 하이드록시프로필화와 가교화를 동시에 시켰을 때는 호화온도가 크게 떨어져 하이드록시프로필화만 시킨 것보다는 약간 높았으나 팽윤이 억제되었고 gel 조직강도는 증가하였다.

## 문 헌

- Konigsberg, M.: Ungelatinized starch ethers from polyfunctional etherifying agents. *U.S. Patent* 2,500,950 (1950)
- Felton, G.E. and Shopmeyer, H.H.: Thick-boiled starch and method making. *U.S. Patent* 2,328,537(1943)
- Wurzburg, O.B.: Preparation of starch derivatives. *U.S. Patent* 2,935,510(1960)
- Rutenberg, M.W. and Solarek, D.: Starch derivatives: Production and uses. In *Starch Chemistry and Technology*, Whistler, R.L. Bemiller, J.N. and Paschall, E.F. (ed.), Academic Press, New York, p.344(1987)
- Kerr, R.W. and Cleveland, F.C. Jr.: Process for the preparation of distarch phosphate and the resulting product. *U.S. Patent* 2,801,242(1957)
- 육 철, 백운화, 박관화: 하이드록시프로필화 옥수수전분의 이화학적 특성. *한국식품과학회지*, 23, 175(1991)
- 육 철, 백운화, 박관화: 하이드록시프로필화 옥수수전분의 호화 및 겔 특성. *한국식품과학회지*, 23, 317(1991)
- Merca, F.E. and Juliano, B.O.: Physicochemical properties of starch of intermediate-amylose and waxy rices differing in grain quality. *Stärke*, 33, 253(1981)
- 현창기, 박관화, 김영배, 윤인화: 쌀전분의 Differential scanning calorimetry. *한국식품과학회지*, 20, 331(1988)
- Wootton, M. and Bamunuarachchi, A.: Application of differential scanning calorimetry on starch gelatinization. *Stärke*, 31, 201(1979)
- Bhattacharya, K.A. and Sowbhagya, C.M.: Pasting behavior of rice: A new method of viscography. *J. Food Sci.*, 44, 797(1979)
- Kartha, K.P.R. and Srivastava, H.C.: Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers: Part II. Starch reaction mechanism and physicochemical properties of modified starch. *Stärke*, 37, 297(1985)

(1991년 10월 7일 접수)