

물리적 변성에 의한 쌀변성전분의 이화학적 성질

금준석 · 이현유 · 신명곤 · 류미라 · 김길환
한국식품개발연구원 쌀이용연구센터

Properties of Modified Rice Starch by Physical Modification

Jun-Seok Kum, Hyun-Yu Lee, Myoung-Gon Shin, Mi-Ra Yoo and Kil-Hwan Kim
Rice Utilization Research Center, Korea Food Research Institute

Abstract

Properties of modified rice starches prepared in drum drying and extrusion were evaluated to use for effective utilization. Blue value was the lowest ($p < 0.05$) for waxy rice starch and L value was decreased after modification of starches. Water solubility index was the highest for modified starches prepared in extrusion, while water absorption index was the highest for modified starches prepared in drum drying. Cold-Water-Solubility was the highest ($p < 0.05$) for modified rice starch prepared in drum drying (RD). Consistency index of RD was drastically increased as shear rate increased and yield stress was the highest for RD. Results of Gel Permeation Chromatography showed that starch components were broken down into lower molecular weight materials and amylose are degraded by modification. Changes in the X-ray diffractometry pattern indicated the transformation of granule into an amorphous state during modification and illustrated V-type.

Key words: rice starch, waxy rice starch, physical modification

서 론

전분은 새로운 제품개발과 더불어 급격한 수요증가가 요구되는 중요한 자원이며 전분은 전분자체로써도 쓰이지만 특수목적으로 변성을 시켜서 사용하기도 한다. 생 전분의 입자들은 상온에서 물에 녹지 않는 입자들이며, 특히 효소와는 반응을 잘 하지 않고 전분 고유의 특징 이외에는 특수한 기능성도 가지지 못한다⁽¹⁾. 그러므로 다양한 기능성을 부여하기 위해 변성전분을 제조할 필요성을 느끼게 한다. 즉 입자구조의 변화를 가져옴으로써 기능성 성격을 부여하게 된다⁽²⁾. 그러나 화학적인 변성 전분은 식품산업에서 계속적인 감소추세에 있으며 공업 용으로서의 사용제한을 받고 있다. 현재는 새로운 화학 물질은 안전도 검사의 엄격한 규제로 식품원료로써 사용이 제한되고 있는 실정이다. 그러므로 화학적인 변성 전분은 공업용으로만 발전되어지고 식품업체에서는 물리적인 변성방법으로 전분의 이화학적 특성을 변화시켜 사용하는데 많은 연구가 이루어 질 전망이다. 특히 생 전분의 소화율은 아밀라아제가 전분입자와의 반응성과 관계가 있으며 일반적으로 호화된 전분보다 낮은 소화율을 가지므로 유아식이나 이유식 등에는 물리적 변성

전분의 사용이 급격히 증가하고 있는 실정이다⁽³⁾. 물리적 변성방법은 온도, 압력, 수분, 전단 등의 방법이 주로 사용되어지는데 이러한 방법들은 크게 두 가지 방법으로 분류된다. 첫째, 전분입자의 형태를 유지하면서 변화를 시키는 방법으로 전분거대입자간의 반응에 의한 변성방법이고, 또 다른 하나는 전분입자의 크기를 단지 절단 하는 방법으로 압력, 분쇄에 의한 방법 및 압출성형기에 의한 방법으로 분류되어진다⁽⁴⁾.

드럼건조기를 이용한 변성전분은 상업적으로 전분과 물의 비율이 40 : 60(w/w)의 슬러리를 만들어 롤(roll)이나 드럼(drum)을 이용하여 수화된 전분입자를 파괴하여 제조한 것이다. 전분입자의 호화특성은 주로 온도, 전분의 수분함량, 전분입자의 고유성에 의해 특징지어진다⁽⁵⁾. 이러한 변성전분은 압출성형기를 이용한 변성전분보다 연구가 미비한 실정이다. 특히 쌀 전분에 관한 연구는 극히 미비한 실정이다. 쌀전분의 특징은 주로 endosperm cell안에 존재하고 3~9 μm 정도의 미세한 다각형입자로 구성되어 있고 전분입자들은 구형 또는 타원형으로 amyloplast라는 조직안에 집합체형태로 존재하고 있으며 각 amyloplast안에는 약 20~60개의 전분입자가 존재한다⁽⁶⁾. 또한 전분입자의 표면을 주사현미경으로 관찰해보면 오목한 부분이 있는데 이는 단백질층을 제거함으로써 나타나는 특징을 보이고 있다⁽⁷⁾. 이와 같은 쌀전분은 다른 전분과 비교할 때 같은 조건에서 변성 시켰을 경우 다른 특성을 가지리라 생각된다. 식품의 압출성형은 매우 복

Corresponding author: Jun-Seok Kum, Korea Food Research Institute San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-ku, Songnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

잡한 공정이며 거대분자를 변성시키는 방법으로 최근에 연구가 활발히 진행되고 있다. 10~25% 수분함량을 가진 전분입자들이 압출성형기를 통해 압축되어지고 고체의 딱딱한 물질로 변화되면서 분자의 입자구조와 결정성 구조는 없어지게 된다. Donovan^(8,9)에 의하면 결정성의 녹는 온도(T_m)는 약 160°C 전후로 전분상태는 녹은 전분의 절단으로 균일화 된다. 현재 무정형상태의 연구, 즉 기공, 흡수율, 중합체 사슬의 밀도 및 구성 등에 대한 연구가 전무한 상태이다. 그러므로 식품가공에서 중요한 위치를 찾아가고 있는 압출성형물의 특징에 대한 연구가 요구되어진다.

현재는 주로 옥수수와 감자전분에 대한 변성전분은 연구가 진행중이나 쌀전분에 관한 연구는 미비한 형편이다. 따라서 본 연구에서는 쌀전분을 이용하여 압출성형기 및 드럼건조기를 통하여 물리적 변성으로 쌀변성전분을 제조하여 특성을 비교 검토하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 멥쌀은 충청북도 이천농협에서 구입하였고, 찰쌀은 경상남도 합천 선찰벼로 현지에서 구입하였으며 감자는 시중에서 구입하였다. 각각의 전분 제조는 Alkali 침지법에⁽¹⁰⁾ 의해 제조하였고 옥수수전분은 선일포도당(주)에서 구입하였다.

압출성형기를 이용한 변성전분 제조

각 원료를 수분함량 18%로 맞추고 밀봉한 상태로 5°C에서 3시간 이상 수분평형시킨 다음 각각 압출성형하였다. 이때 사용한 압출성형기는 Twin extruder(Namsung, Korea)를 사용하였으며 운전조건은 스크류 회전속도 : 400 rpm, L/D 비율 : 16.0, 토출구 크기(직경) : 4 mm, 토출구 온도 : 155~160°C, 바렐길이 : 80 cm로 하였고 팽압용 팁을 부착하였다.

드럼건조기를 이용한 변성전분 제조

각 원료를 수분함량 60%로 맞추고 드럼 건조하였다. 이때 사용한 드럼 건조기는 영국 Richard Simon & Sons社에서 제작한 18 inch(직경)×18 inch(길이)의 크기의 것을 사용하였으며, 운전조건은 회전속도 : 1 rpm, 간격 : 0.1 mm, 압력 : 70±5 lb/in²로 하였다.

이화학적 특성

일반성분(수분, 단백질)은 A.O.A.C 방법⁽¹¹⁾에 준하여 정량하였으며 Blue value는 Gilbert의 방법⁽¹²⁾에 의하여 측정하였다. 각 시료의 색도는 색차계(Color and Color difference meter, Model No. UC600IV, Yasuda seiki Co. Japan)로 측정하여 Hunter의 색차계인 L(lightness) 값, a(redness) 값, b(yellowness) 값 및 ΔE로 나타내었으며 색도 표준 백색판의 L, a 및 b 값은 각각 89.2, 0.92,

0.78이었다. 수분흡수지수 및 수분용해지수 값은 Anderson의 방법⁽¹³⁾으로 측정하였다. Cold-Water-Solubility (CWS)를 측정하기 위해 시료 2g을 4°C 증류수 30 ml와 혼합하여 4°C 저장고에서 10분마다 교반시키면서 1시간 방치한 다음 10분간 4°C에서 원심분리(3,000×g) 하였다. 상등액은 미리 무게를 구한 수분정량수기에서 건조하여 고형분량을 CWS로 산출하였다. 각 시료의 광투과도는 Wilson 등⁽¹⁴⁾의 방법으로 측정하였다.

유동특성

현탁액의 리올로지 특성은 원통형 점도계인 Haake Rotovisco Viscometer(Model RV20)로 MVIP cup(I.D.=4.201 cm)과 MV-bob을 사용하여 온도를 25°C에 고정한 후 전단속도를 0~1000(1/s)로 변화시키면서 점도특성을 분석하였다. 점도특성의 변화는 기록계(Model 17015 Bx-Y-t Recorder)로 자동기록하였다. 각 시료의 리올로지 특성은 Ostwald de Waale model의 경험식을 이용하여 점조성지수, 유동거동지수 및 항복응력을 구하였다.

분자구조

전분의 결정성 영역을 조사하기 위하여 XRD(X-ray diffraction detector, Model, Rigaku D/Max-III A, Japan)를 이용하여 회절각(2θ) 2°~60°까지 회절하여 도형 회절도를 측정하였다. 이때 사용한 운전조건은 Target/Filter : Cu, Voltage/Current : 30 KV/15 MA Slits : Ds/ss DEG RS MM, Step Width : 0.020, Preset time : 0.1, Angle Zoom : 2 Smoothing : 5, Peak Width : 5, Peak steep : 5로 하였다.

변성전분의 분자량분포는 Gel Permeation Chromatography(GPC)를 Robin 등⁽¹⁵⁾의 방법에 따라 Sepharose CL-4B(Pharmacia Fine Chemical)로 채워진 Column(12 mm, L=90 cm)에 1% 농도로 용해시킨 용액을 2 ml 주입하여 상온에서 0.1 N KOH용액으로 1분회당 3.25 ml로 용출하면서 Fraction Collector에 취한 다음 Du-bois 등⁽¹⁶⁾의 방법으로 정량하여 용출곡선을 작성하였다. 이때, KOH용액을 13 ml/hr속도로 elution시켰다. Void Volume은 2,000,000, 508,000, 298,000의 분자량을 갖는 3종류의 Standard Dextran(Sigma Chemical Co.)을 사용하여 결정하였다.

결과 및 고찰

이화학적 특성

각 전분들의 순도를 측정하기 위해 단백질을 정량한 결과 각 시료 공히 0.03% 이하로 측정되었다(Table 1). Blue value 값은(Table 1) 찰쌀전분이 가장 낮았으며(p<0.05) 옥수수전분이 가장 높았다(p<0.05). 이는 찰쌀전분이 평균 0.8~1.3%의 아밀로오스 함량을 가지고 주로 입자의 가운데에 존재함에 기인한다⁽¹⁷⁾. 또한 찰쌀전분은 요오드와 반응했을 때, 붉은 색이나 황색을 나타

Table 1. Blue value and protein content of raw starches

Samples	Blue value(O.D*)	Crude protein(%)
Rice starch	2.21 ^a	0.02
Waxy rice starch	0.14 ^b	0.03
Corn starch	2.29 ^a	0.03
Potato starch	2.09 ^d	0.03

^{a,b,c,d}: Mean values (3 replications) followed by different letters are significantly different at $p < 0.05$
 *: Absorbance at 680 nm

Table 2. Water content of raw starches and modified starches (%)

Samples	Raw starch	Extrudate	Drum drying
Rice starch	10.3 ^a	12.4 ^b	15.8 ^a
Waxy rice starch	7.4 ^d	13.8 ^a	16.2 ^a
Corn starch	12.7 ^a	10.5 ^c	10.6 ^b
Potato starch	11.5 ^b	10.5 ^c	10.6 ^b

^{a,b,c,d}: Mean values (3 replications) followed by different letters are significantly different at $p < 0.05$

Table 3. Color values of raw starches and modified starches

Samples	Color values			
	L	a	b	ΔE
Rice starch	97.4	0.701	0.06	8.31
Rice starch(E)	83.5	0.416	4.48	6.76
Rice starch(D)	86.5	0.673	5.29	5.24
Waxy rice starch	96.6	0.979	0.01	7.51
Waxy rice starch(E)	89.5	0.377	3.18	2.42
Waxy rice starch(D)	81.8	0.541	3.23	7.74
Potato starch	96.6	-0.202	4.93	8.62
Potato starch(E)	84.0	0.114	6.08	7.43
Potato starch(D)	83.8	0.409	5.67	7.29
Corn starch	96.6	0.014	2.56	7.68
Corn starch(E)	86.4	-0.362	8.04	7.89
Corn starch(D)	89.5	0.240	5.34	4.62

E: Modified starch by Extrusion, D: Modified starch by Drum drying

내지만, 펄썩전분은 청색을 갖게 된다고 보고되었다¹¹. 각각의 생전분을 압출성형기와 드럼건조기를 이용하여 제조한 변성전분들의 최종 수분함량은 Table 2에 나타내었다. 압출성형기와 드럼건조기를 이용하여 제조한 펄썩전분이 옥수수, 감자에 비해 상대적으로 높은 수분함량을 나타냈다($p < 0.05$). 각 변성전분들의 색도는 Table 3에 나타내었는데 압출성형기와 드럼건조기를 이용하여 제조한 변성전분이 생전분에 비해 L값이 감소하는 경향을 보이는데 이는 압출성형 및 드럼건조에 의해 색이 변화되었음을 의미하였다.

수분흡수지수 및 수분용해지수를 측정된 값은 Fig. 1과 2에 나타내었다.

수분흡수지수(Fig. 1)는 각 식료 모두 드럼건조기를

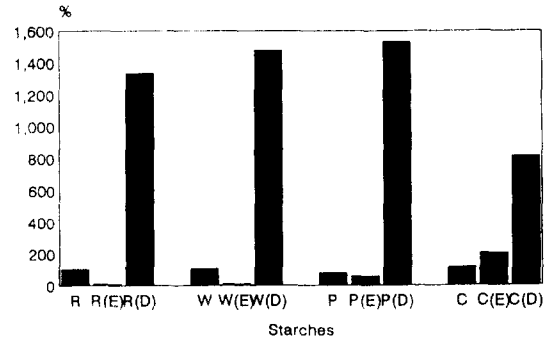


Fig. 1. Water absorption index (WAI) of raw starches and modified starches (%)

R: Rice starch, W: Waxy rice starch, P: Potato starch, C: Corn starch, (E): Extrusion, (D): Drum drying

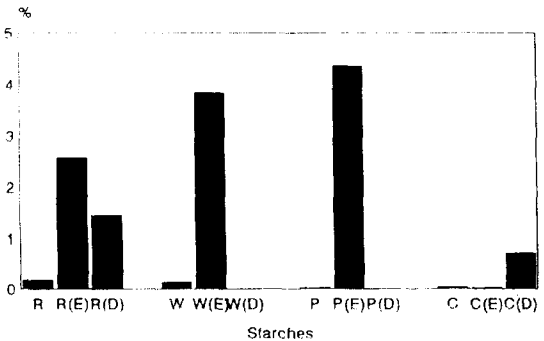


Fig. 2. Water solubility index (WSI) of raw starches and modified starches (%)

R: Rice starch, W: Waxy rice starch, P: Potato starch, C: Corn starch, (E): Extrusion, (D): Drum drying

이용하여 제조한 변성전분이 생전분 및 압출성형기를 이용한 변성전분 보다 높았으며, 수분용해지수(Fig. 2)는 반대로 옥수수전분을 제외하고는 압출성형기를 이용하여 제조한 변성전분들이 높았다. 찹쌀전분과 감자전분에서 드럼건조기를 이용한 변성전분은 겔상태를 이루고 있어 수분용해지수의 측정은 불가능하였다. Juliano⁽¹⁷⁾는 수분 흡수지수와 수분용해지수는 호화개시온도에 따라 전분 간에 차이가 있으며, 또한 낮은 호화개시온도를 가진 전분은 수분흡수와 수분용해가 낮은 온도에서 시작된다고 하였다.

또한 호화온도 이상에서도 물의 흡수는 계속되는 반면에 찹쌀전분의 최대 물흡수능력은 호화온도와 비슷한 온도에서 일어나며 펄썩전분이 찹쌀전분보다 낮은 값을 가진다고 보고하였다¹⁷⁾. 이는 본 실험의 측정결과와 일치하였다. 특히 생전분 상태의 감자전분은 다른 전분에 비해 상대적으로 적은 값을 나타내는데, 이는 Banks와 Greenwood^(18,19)에 의하면 지방함량 또는 아밀로오스 구조와 관련이 있다고 보고되었다. 즉 감자전분은 무결정의

Table 4. Values of Cold-Water-Solubility for raw starches and modified starches (%)

Samples	Raw starch	Extrudate	Drum drying
Rice starch	0.04 ^d	1.71 ^c	3.07 ^a
Waxy rice starch	0.24 ^b	2.08 ^d	2.09 ^b
Potato starch	0.15 ^c	1.48 ^d	1.67 ^c
Corn starch	0.40 ^a	2.43 ^a	0.21 ^b

ab,c,d: Mean values (3 replications) followed by different letters are significantly different at $p < 0.05$

아밀로오스가 좀더 치밀하게 조직화됨으로 용해성이 떨어지는 반면에 곡류전분들은 아밀로오스가 지방과 부분적으로 결합(starch-lipid complex)된 부분들이 열처리에 의해 쉽게 용해될수 있는 상태로 되기 때문이다. 그러나 수분흡수지수는 생전분의 경우 감자전분이 가장 낮았으나 드럼건조기를 이용하여 제조한 감자변성전분은 각 시료에 비해 가장 높은 값을 나타내었으며 반면에 옥수수전분의 경우 가장 낮은 값을 나타내었다.

수분용해지수는 각 시료중에서 압출성형기를 이용한 감자전분이 가장 높았으며 드럼건조기를 이용한 변성전분 중에서는 멧쌀전분이 가장 높은 값을 나타내었다. 압출성형물의 용해도 증가는 최종제품의 끈끈함과 관계가 있으며⁽²⁰⁾, 아밀로오스와 지방산 또는 유리당과 복합체에 의해 감소되어지고 또한 압출성형물의 노화도를 지연시켜 준다고 보고하였다⁽²⁰⁾. 아밀로오스는 압출성형물에 부드러움, 점탄성, 규칙성 및 끈끈함을 부여하나 아밀로펙틴은 딱딱하고 팽윤이 잘 안되는 조직감을 부여한다. 그러므로 Matz⁽²¹⁾는 5~20% 아밀로오스 함량을 첨가했을 때 조직감이 향상되며 바삭바삭한 감이 증가되었다고 보고하였다. 본 실험에서는 찹쌀전분의 경우 압출성형 동안 팽윤이 다른 전분에 비해 잘 안되는 경향을 보였다. 압출성형물에 의해 재조직된 전분들은 녹는 상태를 통해 재조직화하여 각 전분들의 특성이 결정되어진다. 강한 변성은 열처리에 의해 물결합능력 또한 증가시킨다고 Doublier 등⁽²²⁾은 보고하였다. 전반적으로 압출성형기에 의하여 제조된 변성전분 보다는 드럼건조기에 의하여 제조된 변성전분이 높은 수분흡수지수를 갖는 반면 수분용해지수는 낮았다 이는 Doublier 등⁽²²⁾의 보고와 일치하였다.

각 시료들의 찬물에 녹는 정도를 측정된 결과는 Table 4에 나타내었다.

각 시료 모두 생전분보다 압출성형기를 이용하여 제조한 변성전분이 찬물에 녹는 정도가 증가하였으며 드럼건조기를 이용한 변성전분은 옥수수전분을 제외하고 대부분이 압출성형기를 이용하여 제조한 변성전분보다도 증가하였다. 특히 드럼건조기를 이용하여 제조한 멧쌀 변성전분은 3.07%로 가장 우수하였다. 또한 압출성형물은 찬물에서는 서서히 퍼지지만, 열수에서는 여러가지 특성을 나타내며 급속한 퍼짐을 나타내었으며 드럼건조기를 통해 나온 성형물은 평면이거나 플래키(flaky)모양

Table 5. Change of percent transmittance of sample suspension upon heating at 625 nm (%)

Samples	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
Rice starch	0.1	0.2	0.2	1.4	3.3
Rice starch(E)	59.9	39.1	60.7	61.7	63.6
Rice starch(D)	49.9	48.0	41.2	38.8	34.3
Waxy rice starch	0.5	0.1	0.2	5.5	26.5
Waxy rice starch(E)	68.4	79.0	72.7	71.8	69.2
Waxy rice starch(D)	37.7	36.3	39.8	44.4	44.9
Potato starch	4.5	4.0	2.9	1.8	3.8
Potato starch(E)	46.5	51.4	64.6	59.0	86.6
Potato starch(D)	48.0	47.7	52.8	61.2	53.2
Corn starch	4.5	4.0	2.9	1.8	3.8
Corn starch(E)	55.2	38.3	47.5	47.5	53.6
Corn starch(D)	39.5	52.2	31.8	33.2	36.8

E: Modified starch by Extrusion, D: Modified starch by Drum drying

으로 나옴으로 이러한 성형물은 냉수에 잘 녹는 성질을 가진다고 생각된다.

각 시료 현탁액의 625 nm에서의 광투과도는 Table 5와 같다. 각 시료들의 광투과도는 온도증가에 따라 일정한 양상을 보이지 않았다. 멧쌀전분은 80°C 부근에서 급격히 증가하였으며 압출성형기를 이용하여 제조한 변성전분은 60°C에서 감소하였으나, 그 외의 온도범위에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 드럼건조기를 이용하여 제조한 변성전분중에서 멧쌀전분은 온도가 증가함에 따라 감소하였고 찹쌀전분은 80°C 부근에서 증가하였다. 찹쌀전분의 경우 압출성형기를 이용한 변성전분은 온도변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나 드럼건조기를 이용한 변성전분은 드럼건조기를 이용한 멧쌀전분과 달리 온도상승에 따라 조금씩 증가하였다. 감자전분은 멧쌀전분과 비슷한 양상을 갖고 있으나, 압출성형기를 이용한 변성전분은 90°C에서 급격한 증가를 보였다. 옥수수전분도 멧쌀전분과 비슷한 양상을 갖고 있으나, 전체적으로 낮은 값을 보였다.

드럼건조기를 이용한 변성전분보다 압출성형기를 이용한 변성전분이 전반적으로 광투과도의 값이 높은 것은 수분용해지수와 관계가 있는 것으로 생각된다.

유동특성

각 시료들의 전단속도변화에 따라 유동특성을 살펴본 결과는 Table 6에 나타내었다. 점도도지수는 드럼건조기를 이용하여 제조한 변성전분이 대체적으로 높은 값을 나타냈으며, 멧쌀전분과 감자전분은 변성전에 비해 점도도지수의 급격한 증가를 나타내었다. 항복응력은 드럼건조기를 이용한 멧쌀변성전분이 가장 높은 값을 나타내었으며, 드럼건조기를 통한 변성전분은 압출성형기를 통한 변성전분보다 높은 점도를 나타낸 반면 광투과도 값에서는 압출성형기를 이용한 변성전분들이 높은 값을 나타내었다.

Table 6. Rheology parameters of raw starch and modified starch solutions (10%) in water at 25°C

Samples	Yield Stress	Flow Behavior Index	Consistency Index
	g/cm	n	g/cm·sec ^{2N-1}
Rice starch	0.0003	0.4934	0.0006
Rice starch(E)	0.1431	-0.1775	0.0750
Rice starch(D)	3894.0	-2.1420	1.8880
Waxy rice starch	0.0006	0.3700	0.0011
Waxy rice starch(E)	0.0604	0.0302	0.0550
Waxy rice starch(D)	2.2190	-0.2557	0.8951
Potato starch	0.0004	0.4785	0.0005
Potato starch(E)	0.2140	-0.2247	0.0933
Potato starch(D)	11790.0	-2.1620	5.6180
Corn starch	0.0004	0.4325	0.0005
Corn starch(E)	0.1487	-0.0224	0.0653
Corn starch(D)	80.0390	-0.9534	1.7730
Rice flour	2.7870	-0.0494	0.4965

E: Modified starch by Extrusion, D: Modified starch by Drum drying

분자구조

변성전분 제조후의 X-간섭도형을 측정한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Vidal 등⁽²³⁾은 생전분의 경우, 여러 개의 피크가 나타나며, 주로 A형에 가까운 회절도형을 나타낸다고 하고, 찹쌀전분과 멥쌀전분은 X-간섭도형에서 멥쌀전분이 4.37 Å에서 강한 피크를 제외하고는 유사한 X-ray 결정성을 가지고 있다고 한다⁽²³⁾. 압출성형기와 드럼건조기를 이용하여 제조한 각변성 전분들은 전분의 호화에 따라 피크를 상실한 V도형의 X선 회절양상을 보여주고 있어 결정구조가 거의 무정형으로 변화된 것을 알 수가 있었다. 각 시료들간의 피크의 높낮이는 차이를 보였으나, 결정화도의 차이는 거의 나타나지 않았다 (Fig. 3).

멥쌀, 찹쌀 및 옥수수에는 A도형에서 V도형으로 변화하면서 결정성을 파괴되어지고 감자전분도 V도형으로 변화되었다. Akai 등⁽²⁴⁾에 의하면 호화시 전분입자의 모양은 변화시키지 않으나 결정성 구조에 중요한 변화를 일으킨다고 보고되었다. 특히, 감자전분(B도형)의 경우는 B와 A도형의 혼합형으로 바뀌어지고 때로는 C도형으로도 나타난다고 발표되었는데^(24,25), 압출성형기와 드럼건조기에서 제조한 감자변성전분은 본 실험에서 모두 V도형으로 나타났다. A도형을 가진 곡류전분은 초기에는 A도형을 약간 나타내지만 후에는 거의 결정성을 소실하게 된다. 이는 첫째 가수에 의하여 시류전분들은 B도형에서 A도형으로 결정성이 변화되어지며, 또 다른 변화는 무정형의 아밀로오스가 나선구조로 변화함으로써 용해도와 팽윤력이 변화하게 되며 밀전분은 감자전분보다 변성의 효과가 저하되는데 이는 아밀로오스와 지방간의 나선형의 복합체가 형성되어 있기 때문이라고 보고되었다⁽²⁶⁾. 또한 압출성형을 한 변성전분에서 E도형이 나타난다는 보고가 있는데⁽²⁷⁾ 본 실험에서는 나타나지 않았다. V도형과 E도형의 유사성은 압출성형물의 구조가 나선구조라는 것을 설명해 주는데, 즉 B도형의 구조와

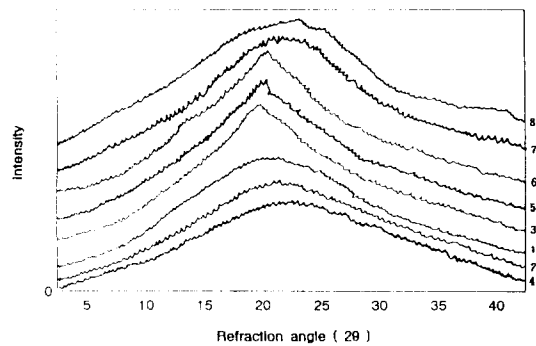


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of modified starches

- 1: Rice starch (E) 2: Rice starch (D)
 3: Waxy rice starch (E) 4: Waxy rice starch (D)
 5: Corn starch (E) 6: Corn starch (D)
 7: Potato starch (E) 8: Potato starch (D)

E: Modified starch by Extrusion
 D: Modified starch by Drum drying

같이 6개의 glucose간기가 6각형안에 존재하는 것을 의미한다고 보고하였다⁽²⁸⁾. 그러나, V와 E도형의 차이가 나타나는 것은 두 나선구조간의 간격간의 차이에서 기인한 것으로 생각되어진다. 물리적 변성전분의 제조에 관한 이론이 아직도 정립되지 않은 상태이고, 열처리한 전분이 결정성의 부족으로 상업적으로 널리 쓰이지 않으면서도 계속적인 연구가 이루어지는 것은 식품공업에 종사하는 종사자들이 종종 경험적으로 열처리의 우수한 장점들을 발견하기 때문이다. 예를 들어 타피오카전분을 물리적 변성 처리 후, 반죽물을 형성할 때 새로운 특성을 나타내며, 빵을 제조할 때, 120°C에서 우수한 재팽특성을 나타낸다고 보고하였다⁽²⁹⁾. 또한 전분호화의 지연과 전분 팽윤 및 용해성의 변화 등이 제품제조시 중요하기 때문에 물리적 변성에 의한 전분 등이 필요하게 된다.

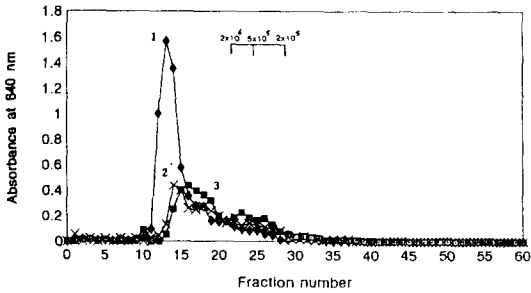


Fig. 4. GPC patterns from sepharose CL-4B of modified rice starches prepared in extrusion and drum drying
1: Raw rice starch, 2: Extrusion, 3: Drum drying

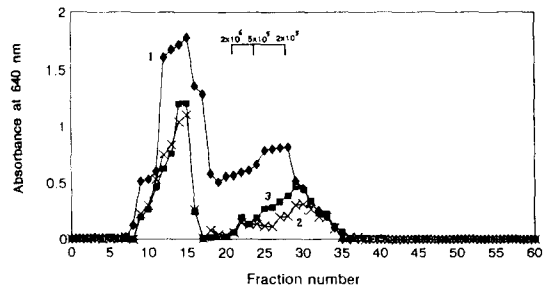


Fig. 6. GPC patterns from sepharose CL-4B of potato starches prepared in extrusion and drum drying
1: Raw potato starch, 2: Extrusion, 3: Drum drying

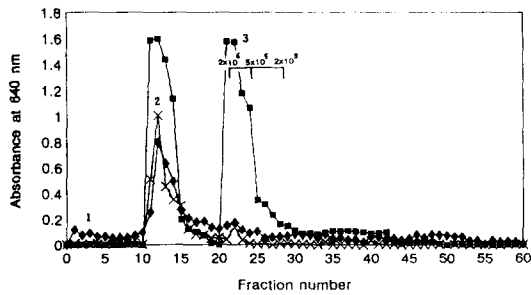


Fig. 5. GPC patterns from sepharose CL-4B of waxy rice starches prepared in extrusion and drum drying
1: Raw waxy rice starch, 2: Extrusion, 3: Drum drying

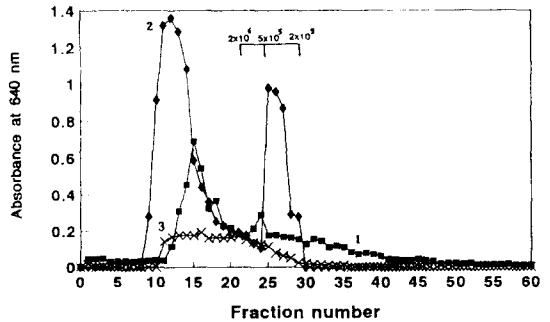


Fig. 7. GPC patterns from sepharose CL-4B of corn starches prepared in extrusion and drum drying
1: Raw corn starch, 2: Extrusion, 3: Drum drying

Fig. 4는 드럼건조기와 압출성형기를 이용하여 제조한 멍쌀변성전분의 사슬길이 변화와 분획별 패턴을 조사한 것이다. 멍쌀전분의 경우는 분획번호 11과 16 사이에 높은 피크가 나타나지만, 드럼건조기와 압출성형기를 이용한 변성전분의 경우, 피크의 높이가 낮아져 분자길이의 절단과 아밀로오스의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 한편, 찰쌀변성전분의 경우(Fig. 5), 멍쌀변성전분의 분자량분포와 다른 패턴을 보여주고 있는데, 이것은 아밀로오스 함량의 차이에 기인하는 것으로 생각되어진다. Figs. 6과 7은 감자와 옥수수의 패턴을 각각 나타낸 것이다. 이 또한 드럼건조와 압출성형에 의해 분자길이의 절단이 이루어짐을 보였다. 감자의 아밀로오스 크기는 약 490,000 dalton이며, 옥수수의 경우 약 200,000~250,000 정도로 추정되고 있다. 대체적으로 아밀로오스 분자량은 약 50~75,000 dalton 정도로 보고되고 있다. 그러나, 아밀로펙틴(옥수수, 찰옥수수, 밀, 보리, 감자 등)은 50~500 백만 정도의 분자량을 가지며 이로 인해 그들의 독특한 물성을 갖게 된다. 생전분인 경우 실온에서 물에 녹지 않지만, 압출성형을 통한 변성전분은 부분적으로 녹으며, 탁도가 높아지고 물에 용해되는 분획이 된다. 아밀로오스는 아밀로펙틴보다 상대적으로 생전분인 경우 낮은

용해성을 가지며 또한 용해되는 분획도 상대적으로 분자량이 작은 것이 분획정도가 증가한다.

많은 논문들이 전분이 높은 온도와 압력에 의해 작은 분자량을 갖는 당으로 변화하나 단당류의 형성은 발견되지 않았다고 보고하였다⁽³⁰⁾. GPC에 의해 아밀로오스와 아밀로펙틴이 압출성형에 의해 작은 분자량을 가진 물질로 변화되었다는 것은 알 수가 있으나 전분 구성물질의 사슬이 어떻게 끊어지는지, 어느 곳에서 끊어지는지는 전혀 밝혀지지 않았을 뿐 아니라, 그 기작도 아직 규명되지 않았다. 본 실험에서 각각의 변성방법에 따른 평균 회수율은 생전분과 드럼건조기의 경우 72%이었으며 압출성형기는 85%이었고 지방과 함께 압출성형된 변성전분들은 물에 용해되는 분획 중에 아밀로오스 함량이 거의 없는데도 수분용해지수가 큰 것은 분자량이 감소하였거나 또는 물에서 팽윤되는 동안 쉽게 빠져 나올 수 있기 때문인 것으로 생각되어진다. 그러나 다른 전분과는 다르게 압출성형된 감자변성전분은 60% 에탄올과 물용액에 용해되는 분획을 살펴보면 분자량이 2,000이하인 이당류들의 형성을 볼 수가 있다는 보고도 있다⁽³¹⁾. 압출성형동안 α-(1,4)결합의 아밀로오스가 아밀로펙틴의 α-(1,4)결합과 α-(1,6)결합으로 변화되어지는 것으로 생각되어진다⁽³²⁾.

드럼건조기나 압출성형기를 통한 성형물은 전분구조가 모두 파괴되어지지만 드럼건조기는 GPC를 이용하여 전분구조를 살펴보면 분자량이 작은 것은 압출성형기를 통한 변성전분보다 작게 나타나므로 아밀로오스와 아밀로펙틴의 변성이 감소되는 것을 볼 수가 있다. 드럼건조기를 이용하여 변성전분을 제조할 때 그 특성은 입자의 크기, 전분입자의 모양과 밀도, 드럼건조기의 속도와 간격, 손상전분(Damaged starch)에 따라 차이가 있으나^(33,34) 전분구조에 있어서 물리적 손상에 대한 연구들은 아직 미흡한 실정이며, 기능적 측면은 계속 연구 중이나 영양학적 측면에서는 연구가 전무한 형편이다. 또한 현재 쌀전분에 관한 연구는 다른 전분에 비해 매우 미비한 실정임으로 앞으로 계속적인 연구가 필요하다.

요 약

쌀전분의 다각적 이용을 위하여 고순도의 멍쌀전분과 찰쌀전분을 Alkali 침지법에 의해 제조하여 각각 드럼건조기와 압출성형기로 변성전분을 제조한 후 특성을 검토하였다.

청값은 찰쌀전분이 가장 낮았으며 변성 후 L값이 감소하였다. 수분용해지수는 압출성형기로 제조한 변성전분들이 높은 값을 나타내었으며 수분흡수지수는 드럼건조기로 제조한 변성전분들이 높았다. Cold-Water-Solubility 측정에서는 드럼건조기를 이용한 멍쌀변성전분이 가장 높았다. 각 시료들의 광투과도는 온도 증가에 따라 일정한 양상을 보이지 않았다. 드럼건조기로 제조한 멍쌀변성전분은 전단속도의 증가에 따라 점조성지수가 급격히 증가하였으며 항복응력도 가장 높은 값을 나타내었다. Gel Permeation Chromatography에 의하면 전분을 변성시킴에 따라 분자길이의 절단과 아밀로오스 분해가 일어남을 알 수 있었으며 X-선 간섭도형측정(XRD)에 의한 간섭도형은 피크를 상실한 V도형의 X-선 회절양상을 보임으로서 결정구조가 무정형으로 변화된 것을 알 수 있었다.

문 헌

- French, D.: Organization of starch granules. In *Starch Chemistry and Technology*, 2nd ed., Academic Press, New York, p.183(1984)
- Guilbot, A. and Mercier, C.: In *The Polysaccharides*(vol. 3). Academic Press, New York, p.279(1984)
- Galliard, T.: Physically modified starch. In *Starches*, Academic Press, New York, p.79(1986)
- Jane, J.L.: Preparation and food applications of physically modified starches. *Trends in Food Science & Technology*, 3, 145(1992)
- 한 역, 김정삼, 이현유, 김영명, 신동화: 드럼건조에 의한 알파미분의 물리화학적 특성. *한국식품과학회지*, 20, 392(1988)
- Hoshikawa, K.: Studies on the development of endosperm in rice. *Nippon Sakumotsu Gakkai Kiji*, 37, 207(1968)
- Evers, A.D. and Juliano, B.O.: Varietal differences in surface ultrastructure of endosperm cells and starch granules of rice. *Starch*, 28, 160(1976), 27, 173(1980)
- Donovan, J.W.: *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, 37, 1712(1978)
- Donovan, J.W., Lorenz, K. and Kulp, K.: Differential Scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches. *Cereal Chem.*, 60, 381(1983)
- Yamamoto, K., Sawada, S. and Onogaki, T.: Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku*, 40, 285(1993)
- A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 15th ed., AOAC, Washington, D.C., (1990)
- Gillbert, G.G. and Spragg, S.P.: Iodimetric determination of amylose. *Physicall Analysis*, 4, 168(1963)
- Anderson, R.A.: Water absorption and solubility and amylograph characteristics of roll-cooked small grain products. *Cereal Chem.*, 59, 265(1982)
- Willson, L.A., Birmingham, V.A., Moon, D.P. and Snyder, H.E.: Isolation and characterization of starch from mature soybeans. *Cereal Chem.*, 55, 661(1978)
- Robin, J.P., Mercier, C., Charbonniere, R. and Guilbot, A.: Linterized starches. gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chem.*, 51, 389 (1974).
- Dubois, M.K., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Roberts, P.A. and Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350(1956)
- Juliano, B.O.: Polysaccharides, protein, and lipids of rice. In *Rice chemistry & Technology*, 2nd ed., AACC, St. Paul, p.59(1985)
- Banks, W. and Greenwood, C.T.: The reaction of starch and its components with iodine. In *Starch and Its Components*, Aberdeen University Press, Edinburgh, England, p.67(1975)
- Banks, W. and Greenwood, C.T.: The structure and biosynthesis of the starch granule. In *Starch and Its Components*, Aberdeen University Press, Edinburgh, England, p.242(1975)
- Clark, J.P.: Dough rheology in extrusion cooking. *Food Tech.*, 32, 7(1978)
- Matz, S.A.: *Snack Food Technology*. AVI Publ., London(1977)
- Doublier, J.L., Colonna, P. and Mercier, C.: Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. *Cereal Chem.*, 63, 240(1986)
- Vidal, A.J. and Juliano, B.O.: Comparative composition of waxy and nonwaxy rice. *Cereal Chem.*, 44, 86(1967)
- Akai, H., Yokobayashi, A., Misiaki, H. and Harada, T.: Structural analysis of amylopectin using pseudomonas isoamylase. *Biochem. Biophys. Acta.*, 252, 427(1971)
- Osman, E.M.: Industrial aspects. In *Starch Chemistry and Technology*. Vol. 2. Academic Press, New York, p.73(1967)
- Kulp, K. and Lorenz, K.: Heat-moisture treatment of starches. *Cereal Chem.*, 58, 46(1981)

27. Mercier, C., Charbonniere, R., Grebault, J. and de la Gueriviere, J.F.: Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch. *Cereal Chem.*, **57**, 4(1980)
 28. Donovan, M. and Pepe E.C.: Extrusion-cooking in Food. In *Cycle C.P.C.I.A. Europe*. APRIA, Paris (1977)
 29. Radley, J.A.: In Industrial uses of starch and its derivatives, *Appl.Sci. Pub.* London, p.78(1976)
 30. Nierle, W., El Baya A.E., Seiler, K., Fretzdorff, B. and Wolff J.: Getreide Mehl und Brot., **34**, 73(1980)
 31. Mercier, C. and Feillet, P.: Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products. *Cereal Chem.*, **52**, 283(1975)
 32. Colonna, P. and Mercier, C.: Macromolecular modification of manioc starch components by extrusion cooking with and without lipids. *Carbohydrate Polymers*, **3**, 87(1983)
 33. Meredith, P.: Dependence of water absorption of wheat flour on protein content and degree of starch granule damage. *New Zealand J. Sci.*, **9**, 324(1966)
 34. Jones, C.R.: The production of mechanically damaged starch in milling as a governing factor in the diastatic activity of flour. *Cereal Chem.*, **17**, 133(1940)
-

(1994년 4월 14일 접수)