

아밀로오스 함량이 다른 옥수수 전분의 겔 형성과 특성

문세훈 · 김완수 · 신말식
전남대학교 식품영양학과

Formation and Properties of Gel from Maize Starches with Different Amylose Content

Sae-Hun Mun, Wan-Soo Kim and Mal-Shick Shin

Department of Food and Nutrition, Chonnam National University

Abstract

To study the effect of amylose on the mechanism of gel formation, swelling power, water solubility, the pattern of alkali gelatinization and gel properties were investigated. The swelling power of waxy maize starch (Amioca) was the highest and followed by those of PFP > Amaizo > Amylomaize VII. Amioca showed higher iodine affinity of soluble amylose than other maize starches. The apparent viscosity of alkali gelatinization measured by Brookfield viscometer for Amaizo was 70×10^3 cp which was higher than Amylomaize VII. The apparent viscosity of PFP was increased to 70×10^3 cp and then decreased. As maize starches were autoclaved at 121°C with starch: water ratio (1 : 9) and autoclaving-cooling cycle were up to 4 times, gel properties were measured by rheometer. Amaizo showed the highest value for hardness, adhesiveness, springiness, and cohesiveness, and hardness of gel after two cycles of autoclaving-cooling was the highest. Gel properties seemed to be affected by the chain length of amylose rather than the content of amylose.

Key words: gel properties, chain length, amylose content

I. 서 론

전분은 부분적 결정성 고분자로 충분한 물이 있을 때 호화온도 이상으로 가열하면 전분 입자내로의 수분흡수로 인하여 팽윤할 뿐만 아니라 결정부분이 소실되는데, Tester와 Morrison¹⁾은 전분의 팽윤되는 정도는 아밀로오스와 아밀로펙틴의 양과 형태에 따라 달라질 수 있다고 보고하였다. 팽윤과 동시에 아밀로오스의 용출이 일어나며 이때 전분 농도가 충분히 높으면 냉각시에 겔화가 이루어 진다. 이러한 전분의 겔화는 전분함유 식품의 텍스처나 품질을 조절하는 중요한 요인으로 되며, 전분의 농도, 팽윤된 전분입자의 구조, 입자로부터 용출된 아밀로오스의 양과 형태, 아밀로오스나 아밀로펙틴과 입자간의 결합, 가열온도, 가열시간 등이 영향을 주게 된다²⁾. 전분의 노화과정은 아밀로오스 나선형 사슬간의 회합에 의해 이중나선구조를 이루면서 빠른 아밀로오스 겔화가 진행되고, 짧은 사슬의 아밀로펙틴이 느리게 재결정화되면서 이루어지는데 이는 저장기간과 온도에 의존적인

특성을 보인다^{3,4)}. 일반적으로 전분겔 형성의 첫단계는 용출된 직선상의 긴사슬구조로 이루어진 아밀로오스의 겔화에 의해 크게 영향을 받으며 가열 중에 젓는 속도에 의해서도 전분의 구성성분 중 용출되는 부분이 달라져 형성된 겔의 성질이 달라질 수 있다고 한다⁵⁾. Svegmark와 Hermansson⁶⁾의 보고에 의하면 갑자 전분겔에서는 아밀로오스가 겔 형성에 관여하지 않았고, 팽윤된 전분 입자가 높은 shear resistance를 나타내고 겔 구조를 형성했다고 보고하였으며, Leloup 등⁷⁾은 혼합겔의 내부구조는 상이 분리된(phase-separated)구조로, 하나의 고분자의 미세구조(microdomain)가 다른 고분자의 연속적인 메트릭스에 끼워있는 상태로 존재한다고 하였다. 따라서 겔구조를 이루는 성분의 겔형성 기작에 대한 연구는 앞으로도 계속 진행되어야 한다고 생각되어진다.

특히 옥수수전분은 유전자 조작을 통해 아밀로오스 함량이 다양하게 제조되고 있는데 이를 이용하여 전분 겔 형성에 아밀로오스와 아밀로펙틴의 영향뿐만 아니라 그들의 상호작용에 관한 연구를 함으로써 겔형성

기작과 겔 성질간의 영향을 이해할 수 있을 것이다.

그러므로 본 연구에서는 아밀로오스 함량이 다른 옥수수전분 호화액의 특성을 비교하고 가열-냉각과정을 반복하면서 겔을 제조하여 그 성질의 변화를 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

아밀로오스 함량이 다른 옥수수 전분, 찰옥수수 전분(Amioca), 보통 옥수수 전분(PFP), 高아밀로오스 옥수수 전분(Amaizo, Amylomaize VII)을 American Maize Products Co.(Hammond, IN)에서 구하였다. 시료의 아밀로오스 함량은 Amioca 0%, PFP 29%, Amaizo 55%, Amylomaize VII 70% 이었으며, 아밀로오스 함량이 높을수록 총지방질 함량과 단백질 함량은 더 높아져 총지방질은 0.39~1.04%, 단백질 함량은 0.14~0.57%를 나타내었다.

2. 방법

(1) 팽윤력과 용해도

팽윤력과 용해도는 Schoch의 방법⁸⁾을 수정하여 측정하였다. 전분 0.5 g(건물당)을 100 ml의 비이카에 넣고 중류수 40 ml로 잘 분산시킨 다음 121°C에서 30분간 가열한 후 15000 rpm에서 15분간 원심분리하였다. 원심분리한 후 상등액은 취하여 폐놀-황산법⁹⁾에 의해 총당을 측정하여 용해도로 나타내었고, Williams 등의 방법¹⁰⁾을 이용하여 용출된 겉보기 아밀로오스 함량을 조사하였다. 팽윤력은 원심분리 후 침전된 전분의 무게로부터 다음 식을 통해 계산하였다.

$$\text{총 용해도} = \text{상등액 중의 총당 함량}$$

$$\% \text{ 용해도} = \frac{\text{총 용해도}}{\text{시료의 무게}} \times 100$$

$$\text{팽윤력} = \frac{\text{침전된 무게} \times 100}{\text{시료무게(건물당)} \times (100 - \% \text{ 용해도})}$$

(2) 알칼리 호화

알칼리 호화는 Maher의 방법¹¹⁾에 따라 전분 3 g을 50 ml 실린더에 취하고 적당량의 중류수를 넣어 1분간 교반시킨 다음 1.0 N NaOH 용액을 가하여 최종농도 0.25 N NaOH 8.0%(w/w)전분 용액 40 ml가 되도록 하여 실시하였다. 이것을 30초동안 교반한 후, Brookfield 점도계(Brookfield Viscometer, model LVF, U.S.A)를 사용하여 spindle No. 4, 회전속도 12 rpm으로 1분간격으로 15분간 점도 변화를 측정하였다.

(3) 겔 형성 및 특성 측정

전분과 물의 비율이 1:9가 되게 멀균병에 담고, 121°C에서 1시간 동안 가열하였다. 가열한 후 호화액을 직경 2.0 cm, 높이 2.0 cm의 둥근 구리 용기에 기포가 형성되지 않도록 붓고, 유리판으로 덮은 다음 실온에서 4시간 방치시킨 후 Rheometer(Sun Scientific Co., Compact-100, Japan)에 의해 겔 특성을 측정하였다. 이 때의 측정조건은 Load cell: 1.0 Kg, Critical dia: 10.0 mm, Table speed: 50.0 mm/min, Deformation rate: 25%, Chart speed: 100.0 mm/sec로 하였다.

(4) 통계처리

실험군별 SAS package를 이용하여 평균치와 표준편차를 계산하고 분산분석을 한 후 $p < 0.05$ 수준에서 유의성을 검증하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 팽윤력과 용해도

高아밀로오스 옥수수 전분의 경우에는 100°C 이하에서 호화되지 않으므로 시료 전분들의 팽윤력과 용해도를 비교하기 위해 121°C에서 가열하였는데 측정한 팽윤력과 용해도 및 용출된 아밀로오스의 요오드 친화력은 Table 1에 나타내었다. 팽윤력은 전분의 아밀로오스 함량이 증가할수록 감소하였는데 찰옥수수 전분인 Amioca가 27.1, PFP는 26.9로 큰 차이가 없었으나 高아밀로오스 전분인 Amaizo와 Amylomaize VII은 매우 낮은 값을 보였다. 용해도의 경우에는 찰옥수수 전분인 Amioca가 가장 낮아 아밀로펩틴만으로 구성된 전분입자의 경우 121°C까지 가열해도 용출되는 탄수화물의 양이 적은 것으로 생각되었다. Tester와 Morrison¹²⁾도 팽윤력은 아밀로펩틴의 함량이 가장 중요한 요인이며 아밀로오스는 전분입자가 팽윤하는데 있어 저해제로 작용한다고 보고하였다. 용출된 겉보기 아밀로오스의 최대흡수 파장(λ_{max})은 아밀로오스의 사슬길이와 함량에 영향을 받으며 λ_{max} 값은 高아밀로오스 옥수수 전분인 Amaizo와 Amylomaize VII이

Table 1. Swelling power and solubility of maize starch suspensions at 121°C

Starch	Swelling power	Solubility (%)	Iodine affinity of soluble fraction	λ_{max} (nm)
Amioca	27.1	16.8	0.0249	530
PFP	26.9	44.8	0.3554	592
Amaizo	11.1	34.0	0.4146	606
Amylomaize VII	5.6	25.6	0.3484	610

각각 606, 610 nm로 높게 나타났다. 680 nm에서의 흡광도로 표시한 용출된 아밀로오스의 요드 친화력은 Amaizo가 가장 높았고, PFP와 Amylomaize VII이 유사하였는데 이는 용출된 아밀로오스의 사슬길이와 상관이 있는 것으로 생각되었다. Amioca의 경우에는 용출된 탄수화물도 적었을 뿐만 아니라 λ_{max} 나 요드 친화력도 낮아 용출된 걸보기 아밀로오스는 거의 없었고 아밀로펙틴의 바깥 사슬이 그대로 용출되지 않았음을 알 수 있었다. Amylomaize VII이 고아밀로오스 옥수수 전분임에도 용출된 아밀로오스의 요드 친화력이 낮은 것은 Amylomaize VII의 입자가 강한 결정형을 이루고 있어, 아밀로오스의 용출이 적거나 용출된 아밀로오스 사슬길이가 짧은 것으로 이루어졌기 때문으로 생각되었다.

2. 알칼리 호화양상

0.25 N NaOH 용액을 이용하여 PFP, Amaizo, Amylomaize VII를 알칼리 호화시킬 때의 양상은 Fig. 1에서처럼 PFP와 Amaizo는 5분이내에 70×10^3 cp의 최고 점도를 나타냈으나 Amylomaize VII의 경우는 10×10^3 cp 정도의 점도만을 나타내었다. Table 1에서의 결과에서도 알 수 있듯이 같은 고아밀로오스 옥수수 전분이긴 하나 Amylomaize VII이 Amaizo 보다 열이나 알칼리에 더 저항력이 큼을 알 수 있었다. Lii 등¹³⁾은 전분의 물성에 영향을 주는 요인은 전분입자 자체 성질과 특성이며, 그 다음이 아밀로오스 함량이라고 하였는데, Amaizo와 Amylomaize VII이 고아밀로오스 옥수수 전분이지만 아밀로오스의 DP(degree of po-

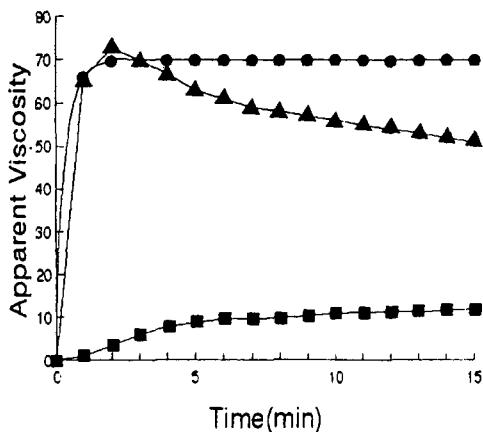


Fig. 1. Alkali gelatinization pattern of maize starches.
▲: PFP, ●: Amaizo, ■: Amylomaize VII.

lymerization)나 아밀로펙틴의 사슬길이의 차이로 인하여 이화학적 성질에 차이가 생길 수 있을 것으로 생각되었다. PFP의 경우 최고 점도에 이른 이후 점도가 감소하였으며, 이는 PFP의 입자가 알칼리에 의해 쉽게 붕괴되었기 때문이라고 생각되었다.

3. 전분겔의 성질

전분과 물의 비율을 1:9로 하고 121°C에서 가열-냉각 횟수를 4회 반복하면서 각각 단계의 호화액을 4시간 방치하여 젤을 형성시키고, 측정한 젤 성질은 Table 2, 3에 나타내었다. 가열-냉각 횟수 1회의 경우 최대의 힘(maximum load), 견고성(hardness), 부착성(adhesiveness), 탄성(springiness), 응집성(cohesiveness)

Table 2. Characteristics of gels from autoclaved maize starches with different amylose content and autoclaving-cooling cycle

No. of autoclaving-cooling cycle	Starch	Maximum load (g)	Hardness	Adhesiveness	Springiness	Cohesiveness
1	PFP	19.8±1.79 ^a	2.0±0.0	-2.3±0.84	0.85±0.06	0.82±0.09
	AV ^a	41.0±2.55	4.8±0.45	-15.6±1.67	1.65±0.10	1.37±0.11
	AVII ^b	19.3±3.07	3.0±0.63	-10.7±1.97	1.45±0.13	1.13±0.19
2	PFP	25.8±4.76	2.4±0.55	-4.6±1.52	0.85±0.08	0.66±0.08
	AV	63.2±6.98	7.0±0.00	-21.8±8.58	1.16±0.16	0.67±0.18
	AVII	40.2±8.32	5.0±0.71	-20.0±2.92	1.64±0.36	1.18±0.36
3	PFP	19.5±1.41	2.1±0.35	-6.1±2.03	1.00±0.25	0.80±0.24
	AV	43.5±6.80	5.6±0.89	-20.8±2.68	1.53±0.19	0.81±0.18
	AVII	23.8±5.07	3.6±0.55	-15.8±2.17	1.06±0.21	0.70±0.11
4	PFP	14.7±1.51	2.0±0.00	-5.0±1.10	1.00±0.15	0.77±0.15
	AV	42.3±6.34	6.3±0.50	-26.3±4.65	1.51±0.25	0.86±0.31
	AVII	30.0±6.02	3.2±1.64	-18.8±1.48	1.14±0.34	0.85±0.16

^a Amaizo, ^b Amylomaize VII, ^c Mean value ± standard deviations.

모두 아밀로오스 함량이 약 55%인 Amaizo의 측정치가 가장 컸고, Amylomaize VII(amylose content(A): 70%), PFP(A: 29%) 순이었다. 이 경향은 용출된 결보기 아밀로오스의 요드 친화력과 같은 경향으로 가열에 의해 용출된 아밀로오스 사슬길이의 크기에 변화가 있는 것으로 생각되었다. Jane과 Chen¹⁴⁾은 아밀로오스와 아밀로펙틴을 여러 전분에서 분리하여 젤을 형성시키면 high-amylose corn V에서 분리한 아밀로펙틴과 보통 옥수수 전분에서 분리한 아밀로오스를 혼합하였을 때 점성에 있어서도 상승효과가 있고, 젤을 형성하면 강도가 커다고 하였다. 이는 high-amylose corn V에서 분리한 아밀로펙틴(average branch chain length: 30.9±0.9)이 다른 찰옥수수 전분(18.6±0.5)이나 쌀(17.5±0.6)의 것보다 사슬길이가 길고, 이러한 긴 사슬의 아밀로펙틴이 다른 아밀로펙틴보다 아밀로오스와 결합(entangling)하는 경향이 더 크다고 하였다. 보통 옥수수 전분에서 분리한 아밀로오스의 DP는 980으로써 감자 전분의 DP가 6000, high-amylose corn VII의 DP가 700인 것에 비교하면 중간정도의 분자크기를 갖고 있었지만 젤의 강도가 더 커졌다. 그러므로 젤강도에 영향을 주는 요인은 아밀로오스 함량보다는 아밀로오스의 분자크기나 아밀로펙틴의 가지사슬길이인 것으로 생각되었다. 이러한 측면에서 아밀로오스 함량이 가장 많은 Amylomaize VII에 비해 Amaizo가 모든 측정치에서 높은 값을 보인 것은 Amylomaize VII와 Amaizo의 아밀로오스의 DP나 아밀로펙틴의 가지사슬길이에 있어서의 차이 때문이라 생각된다.

Takeda 등¹⁵⁾이 Amylomaize(A: 59%)의 아밀로펙틴 구조를 조사한 결과 가장 큰 fraction은 다른 전분에 비해 적고, 중등정도의 fraction과 작은 fraction이 지배적이었는데, 이때 작은 fraction이 많은 양의 긴 chain을 포함하고 있었고, 이런 fraction은 다른 전분에서는 발견되지 않았다고 보고하여, Jane과 Chen¹⁴⁾의 보고와

Table 3. Probability on amylose content and heating-cooling cycle

Pr < F ^{a)}					
	Max- imum	Hardness	Adhesive- ness	Sprin- giness	Cohesive- ness
Amylose content	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0020
Heating- cooling	0.0001	0.0002	0.0001	0.1258 ^{b)}	0.0001

^{a)}Probability by ANOVA (analysis of variance). ^{b)}Value was not significantly different at p < 0.05.

연관성이 있음을 알 수 있었다.

시료에 상관없이 가열-냉각 횟수가 증가함에 따라 견고성은 2회 반복했을 때 최대를 나타내었고, 그 이후로 약간 감소하는 경향을 나타냈으며, 부착성의 경우는 정비례 관계는 아니지만 가열-냉각 횟수가 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었다. Sievert와 Pomeranz¹⁶⁾는 전분과 물을 적당한 비율로 혼합하여 가열-냉각 횟수를 증가시키면 전분내에 아밀로오스의 결정핵이 형성되고 횟수가 증가함에 따라 그 핵 주위로 아밀로오스들이 결합하여 결정형이 커진다고 하였으며, 전분의 노화에는 아밀로오스의 분자량이 사슬길이 50~60 정도가 되어야 ordered double helical structure를 형성한다고 하였다^{14,17)}. 옥수수전분을 가열-냉각처리하면, 가열에 의해 용출된 아밀로오스가 다시 재결정화되면서 이중나선 구조를 이루어 결정을 형성하는 것으로 알려져 있는데 가열-냉각 횟수가 증가할수록 이런 노화전분의 형성은 증가된다. 본 실험 결과 가열-냉각 횟수를 2회까지 하였을 때는 생전분을 가열-냉각 처리한 것 보다 견고성이 증가하였으나 그 이후 감소하였으며 이는 가열-냉각 횟수가 증가하면서 아밀로오스와 아밀로오스, 아밀로오스와 아밀로펙틴 간의 결합에 의해 분자크기나 mobility의 변화가 있었기 때문으로 생각된다. 가열-냉각 과정에 의해 형성된 결정성 부분은 121°C로 가열하여도 용해되지 않으므로 가열-냉각처리 횟수도 전분 호화액이나 젤의 성질에 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다. 강 등¹⁸⁾은 쌀의 아밀로펙틴 분자구조와 밥의 텍스쳐 상관관계를 조사했을 때 아밀로펙틴의 긴 사슬이 적고 짧은 사슬이 많이 분포할수록 밥의 경도가 낮고, 부착성이 높았다고 보고하여 아밀로오스 뿐만 아니라 아밀로펙틴도 텍스쳐에 영향을 준다고 하였다. 부착성은 Amaizo로 만든 젤이 가장 커이며, 가열-냉각 횟수가 2회 이상되었을 때 증가하였고 그 증가 비율은 아밀로펙틴이 많은 PFP의 변화가 가장 적고 고아밀로오스 전분들은 모두 감소하였다. 아밀로오스 함량에 따른 옥수수전분 젤의 텍스쳐 성질은 아밀로오스 함량보다는 가열 중에 용출된 아밀로오스의 사슬길이거나 전분입자 내의 아밀로펙틴과 아밀로오스간의 상호작용이 더 크게 영향을 주는 것으로 생각되었다. 또 고아밀로오스 전분을 가열-냉각처리하여 부분적으로 노화시키면 전분의 분자크기나 구조의 변화가 생겨 형성된 전분점의 성질이 많이 달라졌는데 이런 변화도 아밀로오스 함량과 상관이 적고 오히려 아밀로오스의 사슬길이가 영향을 미치는 것으로 생각되었다.

IV. 요 약

아밀로오스 함량이 다른 옥수수 전분을 121°C에서 호화시켜 팽윤력과 용해도를 측정했을 때, 팽윤력은 칼옥수수 전분인 Amioca가 가장 커고, PFP, Amaizo, Amylomaize VII 순이었으며 Amaizo의 경우 용출된 겉보기 아밀로오스의 요드 친화력이 가장 높았고, 용해도 역시 높게 나타났다. Brookfield viscometer를 이용하여 0.25 N NaOH 용액으로 측정한 알칼리 호화양상은 Amylomaize VII이 최고점도 10×10^3 cp를 나타낸 반면 Amaizo는 70×10^3 cp로 Amylomaize VII에 비해 높은 값을 나타냈고, PFP는 70×10^3 cp까지 증가했다가 감소하였다. 전분과 물을 1:9로 하여 121°C에서 가열-냉각 횟수를 4회 반복하며, 각 단계에서 형성된 겔의 성질을 비교하면 Amaizo로 만든 겔의 견고성, 부착성, 탄성과 응집성이 가장 커으며, 견고성은 가열-냉각처리를 2회 반복한 경우 가장 커고 그 후 감소하였다. 옥수수전분 겔의 성질은 아밀로오스 함량보다는 사슬길이나 가열 중 용출되는 부분의 성질에 더 상관성이 높았다.

참고문헌

- Tester, R.F. and Morrison, W.R.: Swelling and gelatinization of cereal starch. II. Waxy rice starches. *Cereal Chem.*, **67**: 558 (1990).
- Lii, C.-Y., Shao, Y.-Y. and Tseng, K.-H.: Gelation mechanism and rheological properties of rice starch. *Cereal Chem.*, **72**: 393 (1995).
- Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D. and Ring, S.D.: The roles of amylose and amylopectin on the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.*, **135**: 271 (1985).
- Gidley, M.J.: Molecular mechanisms underlying amylose aggregation and gelation. *Macromolecules*, **22**: 351 (1989).
- Gomez, M.H., McDonough, C.M., Waniska, R.D. and Rooney, L.W.: The dispersion behavior of starch granules. *Cereal Foods World*, **14**: 88 (1989).
- Svegmark, K. and Hermansson, A.-M.: Microstructure and rheological properties of composites of potato starch granules and amylose: A comparison of ob-
- served and predicted structures. *Food Structure*, **12**: 181 (1993).
- Leloup, V.M., Colonna, P. and Buleon, A.: Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties. *J. Cereal Sci.*, **13**: 1 (1991).
- Schoch, T.J.: Swelling power and solubility of granular starches. In "Methods in Carbohydrate Chemistry" ed. by Whistler, R.L., Vol. 4, pp. 106-108, Academic Press, New York (1964).
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, **28**: 350 (1956).
- Williams, P.C., Kuzina, F.D. and Hlynka, I.: A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. *Cereal Chem.*, **47**: 411 (1970).
- Maher, G.G.: Alkali gelatinization of starches. *Stärke*, **35**: 226 (1983).
- Tester, R.F. and Morrison, W.R.: Swelling and gelatinization of cereal starch. I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem.*, **67**: 551 (1990).
- Lii, C.-Y., Shao, Y.-Y. and Tseng, K.-H.: Effect of amylose content on the rheological property of rice starch. *Cereal Chem.*, **73**: 415 (1996).
- Jane, J.-L. and Chen, J.-F.: Effect of amylose molecular size and amylopectin branch chain length on paste properties of starch. *Cereal Chem.*, **69**: 60 (1992).
- Takeda, C., Takeda, Y. and Hizukuri, S.: Structure of the amylopectin fraction of amylo maize. *Carbohydr. Res.*, **246**: 273 (1993).
- Sievert, D. and Pomeranz, Y.: Enzyme-resistant starch. I. Characterization and evaluation by enzymatic, thermoanalytical, and microscopic methods. *Cereal Chem.*, **66**: 342 (1989).
- Russell, P.L., Berry, C.S. and Greenwell, P.: Characterization of resistant starch from wheat and maize. *J. Cereal Sci.*, **9**: 1 (1989).
- 강길진, 김관, 김성곤: 쌀의 아밀로페틴 분자구조와 밥의 텍스처. *한국식품과학회지*, **27**(1): 105 (1995).
- 금준석, 이상호, 이현유, 이찬: 아밀로오스 함량과 Gel consistency의 차이에 의한 품종별 쌀전분의 노화 특성. *한국식품과학회지*, **28**(6): 1052 (1996).

(1997년 10월 6일 접수)