

하이드록시프로필화 쌀 전분의 이화학적 특성

최현욱^{1,2} · 구혜진³ · 김종태³ · 황성연⁴ · 김동섭⁵ · 최성원⁶ · 허남윤⁷ · 백무열^{1,*}

¹경희대학교 생명자원과학연구원, ²대상(주) 전분당연구소, ³한국식품연구원, ⁴한경국립대학교 식품생명공학과, ⁵국립밀양대학교 식품과학과, ⁶(주)그린바이오텍, ⁷오산대학교 식품조리과

Physicochemical Properties of Hydroxypropylated Rice Starches

Hyun-Wook Choi^{1,2}, Hye-Jin Koo³, Chong-Tai Kim³, Seong-Yun Hwang⁴, Dong-Seob Kim⁵,
Sung Won Choi⁶, Nam-Youn Hur⁷, and Moo-Yeol Baik^{1,*}

¹Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University

²Daesang Company Starches and Sweetener Div. R&D Center

³Korea Food Research Institute

⁴Department of Food and Biotechnology, Hankyong National University

⁵Department of Food Science, Milyang National University

⁶Green Biotech Co. Ltd.

⁷Department of Food and Culinary Art, Osan College

Physicochemical properties of hydroxypropylated rice starches were investigated. Swelling power of hydroxypropylated rice starch increased at relatively lower temperature than native rice starch. Solubility of hydroxypropylated rice starch was lower (1.9-13.4%) than that of native rice starch (2.2-13.8%), and increased with increasing amount of propylene oxide. Pasting temperature (66.2-70.8°C) and peak viscosity (2,843-3,395 cp) of hydroxypropylated rice starch were lower than those of native starch (71.6°C, 3,976 cp) and decreased with increasing amount of propylene oxide, regardless of reaction time. DSC thermal transitions of hydroxypropylated rice starches shifted toward lower temperature. Amylopectin-melting enthalpy of hydroxypropylated rice starch decreased (11.8-9.8 J/g) with increasing amount of propylene oxide and was lower than that of native starch (11.9 J/g). These results indicate hydroxypropylation lowered swelling power and gelatinization temperatures of rice starch, because internal bonds of rice starch molecules were sterically weakened by substituted hydroxypropyl groups.

Key words: hydroxypropylated rice starch, swelling power, solubility, RVA, DSC

서 론

전분은 감자, 고구마, 타피오카, 옥수수, 쌀 등의 식물에서 얻어지는 가장 풍부한 천연원료 중의 하나인 고분자 물질로 전 세계 인류 섭취열량의 70-80%를 공급하고 있다. 전분은 영양학적 측면에서뿐만 아니라 팽윤, 호화, 겔화, 노화 등 전분만이 가지고 있는 다양한 물리적 현상을 이용하여 식품계에서 증점제, 보형제, 냉해동 안정제 및 유희안정제로 사용함으로써 식품의 조직감, 기호성, 품질을 향상시키는 등 기능성을 부여하는 중요한 성분이다. 또한 전분은 그 사용량이 비교적 적은 경우에도 식품의 성질이나 유통기한 등에 큰 영향을 미치기 때문에 전분의 선택방법이나 사용방법을 가공, 조리 전에 충분히

숙지하는 것이 최종제품 품질 향상에 대단히 중요하다(1).

쌀은 세계적으로 중요한 농산물로 그 중 약 92%는 아시아에서 생산되고 있으며, 최근 국내에서의 쌀 소비 둔화와 수입 개방으로 쌀을 이용한 가공식품의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 쌀 전분은 다른 전분들에 비하여 소화흡수율이 아주 높으며 hypoallergenic하여 이유식 등의 유아식품과 특수 식품 등에 사용 되어지고 있고, 입자의 크기가 매우 작고(2-10 μm) 비표면적(specific surface area)이 커서 많은 물질을 표면에 흡착시킬 수 있으며, 쌀 전분의 깨끗한 맛과 낮은 용융점은 흡착된 향미성분의 빠르고 깨끗한 방출을 유도한다. 또한 쌀 전분은 부드러운 입안 감촉을 주어 최근 대체지방으로서의 가능성에 대한 많은 연구가 진행 되어지고 있다(2).

전분을 변성시키면 새로운 성질을 갖게 될 뿐만 아니라 전분이 원래 갖고 있는 성질을 개선할 수 있다. 즉, 천연전분은 냉수에 녹지 않고 전분겔의 저장 시 이수현상이 일어나는 등의 성질상의 한계를 가지고 있기 때문에 전분이 가지고 있는 생체고분자 물성을 보다 유용하게 이용하기 위하여 새로운 기능을 부여하고 이용범위를 증대시킬 목적 등으로 특별한 물리,

*Corresponding author: Moo-Yeol Baik, Department of Food Science and Biotechnology and Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, South Korea
Tel: 82-31-201-2625
Fax: 82-31-204-8116
Email: mooyeol@khu.ac.kr

화학적 처리로 변환 시킨 전분이 변성전분이며, 이들 변성전분은 식품, 섬유, 제지공업 등에 광범위하게 사용되어 지고 있다(3-5). 하이드록시프로필화는 알칼리 촉매 하에서 propylene oxide를 첨가하여 주로 glucose단위 2번 탄소위치에 하이드록시프로필기를 치환시켜 제조하는 방법으로, 유도된 하이드록시프로필기에 의하여 전분입자를 유지하고 있는 수소결합 등의 내부 결합이 약해져서 호화온도가 낮아지고 노화가 억제된다(6-9). 또한 전분의 OH기와 propylene oxide의 결합이 안정하기 때문에 아세틸 전분이나 하이드록시에틸 전분보다 호화액의 투명도, 안정화 효과가 크며, 특히, 저장기간 연장, 냉해동에 대한 안정성과 저온저장 안정성, 찬물에서의 팽윤성, 재수화성 등의 성질을 부여할 뿐 아니라 투명하고 유연한 필름을 형성하는 등의 이점을 가지게 된다. 하이드록시프로필화를 통한 다양한 전분의 변성에 대한 연구는 많이 보고되어 있으나(10-13), 쌀 전분을 이용한 하이드록시프로필화에 관련된 논문은 거의 없으며, 쌀 가루의 하이드록시프로필화 및 가교화의 특성은 보고된 바 있지만(14) 쌀 단백질을 제거한 쌀 전분으로서의 특성은 검토하지 않았다.

따라서 본 연구에서는 쌀의 이용방법을 다양화하기 위하여 자연상태에서도 독특한 특성을 가지는 쌀 전분을 하이드록시프로필화시켜 변성 쌀 전분을 제조한 후 이들의 물리화학적 성질을 분석하여 하이드록시프로필화 쌀 전분의 기초 특성을 제공하고, 가공전분으로서의 활용 가능성을 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용한 쌀은 2002년 경기도 안성에서 생산된 멥쌀(추청벼)을 시중에서 구입하여 시료로 사용하였다.

쌀 전분의 분리

쌀 전분은 알칼리 침지법(15)을 이용하여 분리하였다. 즉 쌀에 0.4% NaOH용액을 1:1.5의 비율로 가하고 Waring blender(51 BL 31, Torrington, CT, USA)를 이용하여 마쇄 후 24시간 동안 침지하여 상등액을 제거하였다. 단백질을 제거될 때까지 24시간 마다 4-5회 알칼리 처리를 반복하였다. 현탁액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 전분을 수세한 다음 탈수하여 35°C의 열풍건조기에서 건조시킨 후 분쇄하여 80 mesh 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

하이드록시프로필화 쌀 전분의 제조

쌀 전분의 하이드록시프로필화는 Wootton과 Manatsathit의 방법(10)을 이용하였다. 즉 쌀 전분을 고형분 대비 20% 현탁액으로 제조하여 shaking incubator (HK-S 125C, Korea)에 넣고 45°C로 유지시킨 후 전분 고형분 대비 8%의 Na₂SO₄를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. Propylene oxide(이하 PO)를 전분 고형분 대비 2, 4, 6, 8, 10, 12%를 첨가하고 밀폐시킨 후 45°C shaking incubator에서 20시간과 24시간 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 원심분리한 후 상등액을 제거하고 전분 고형분 대비 5배의 증류수로 수 회 수세하여 건조시켜 분쇄 후 80 mesh 체를 통과시켜 시료로 사용하였다. 국내 식품첨가물공전에서는 하이드록시프로필기의 함량을 7%이하로 규정하고 있는데 PO의 반응효율이 낮아 2-12%의 PO첨가량을 결정하였으며 Zheng 등(16)의 연구에서는 하이드록시프로필화 반

응시간을 24시간으로 하였는데 반응시간을 20시간으로 줄였을 때와 비교하여 특성을 검토하고자 하였다.

팽윤력 및 용해도

전분의 팽윤력과 용해도는 Schoch의 방법(17)에 의하여 측정하였다. 즉 전분 0.5 g을 30 mL의 증류수에 분산시켜 20-90°C까지 10°C 간격으로 30분간 가열하고 3,000 rpm으로 30분간 원심분리 한 후 상등액은 120°C에서 4시간 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

$$\text{팽윤력}(\%) = \frac{\text{침전물의 무게} \times 100}{\text{시료 건물량}(100 - \text{용해도}\%)}$$

$$\text{용해도}(\%) = \frac{\text{가용성 전분무게} \times 100}{\text{시료 건물}(g)}$$

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

전분의 열적특성을 알아보기 위해 밀봉된 빈 pan을 reference로 하여 differential scanning calorimeter(DSC-7, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 측정하였다. 수분함량 60%로 제조한 시료를 25°C부터 130°C까지 5°C/min의 속도로 가열하여 DSC thermogram상에 나타나는 흡열곡선의 호화개시온도(T_o: onset temperature), 최대호화온도(T_p: maximum peak temperature), 호화종결온도(T_c: completion temperature)와 흡열엔탈피(ΔH: Crystal melting enthalpy)를 각각 구하였다.

RVA 특성

전분의 pasting 특성은 rapid visco analyzer(Newport Scientific Pty. LTD, Australia)를 이용하여 다음과 같이 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 쌀 전분(14% 수분함량기준) 3.0 g과 증류수 25 mL를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다. 50°C로 맞춘 RVA에서 1분간 빠른 속도로 교반한 다음, 분당 12°C씩 올리면서 95°C까지 가열하고 이 상태에서 2.5분간 유지시킨 후 50°C로 냉각시켜서 pasting temperature, peak viscosity, final viscosity, breakdown 및 setback값을 구하였다.

통계분석

모든 실험은 2회 이상 반복 측정한 다음 통계처리 프로그램인 Dbstat을 이용하여 유의수준 5% 이내에서 평균값과 표준편차를 구하였으며 SAS(Statistical analysis system) 통계 프로그램을 이용하여 5% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

결과 및 고찰

팽윤력과 용해도

반응시간과 PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 쌀 전분의 팽윤력은 20-60°C에서는 2.5-3.3%로 일정하다가 70°C에서 14.8%로 급격히 증가하였고 80°C에서 15.7%, 90°C에서 17.8%로 다소 완만해지는 경향을 나타내었다. 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분은 20-50°C에서 2.5-3.7%로 일정하다가 60°C에서 4.7-7.0%로 증가하기 시작하여 90°C까지 12.9-16.4%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고(Fig. 1), 반드시

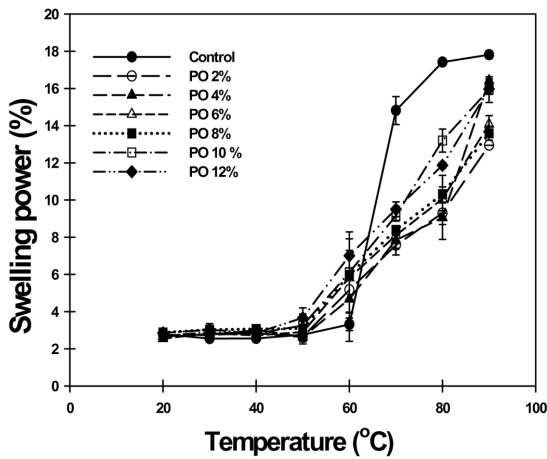


Fig. 1. Changes in swelling power of hydroxypropylated (20 hr) rice starches.

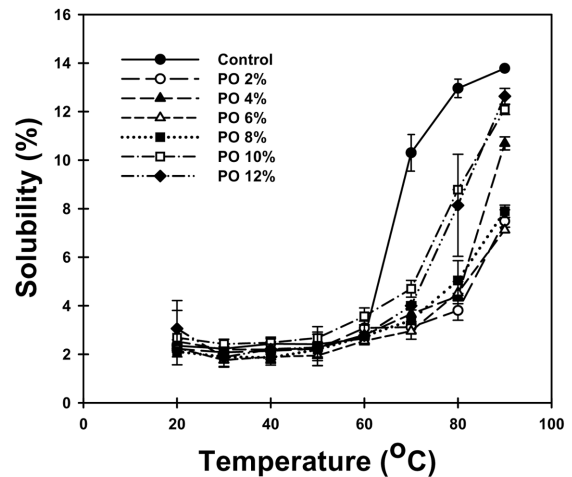


Fig. 3. Changes in solubility of hydroxypropylated (20 hr) rice starches.

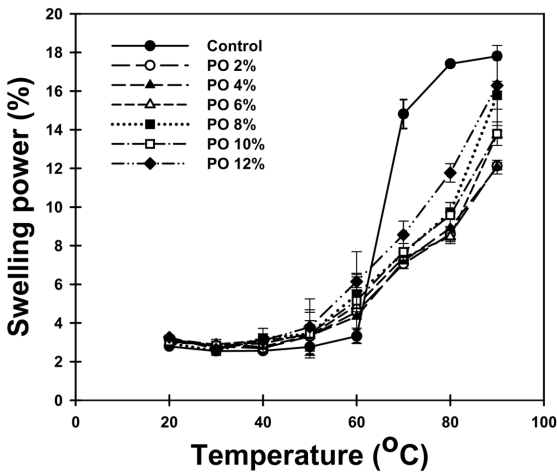


Fig. 2. Changes in swelling power of hydroxypropylated (24 hr) rice starches.

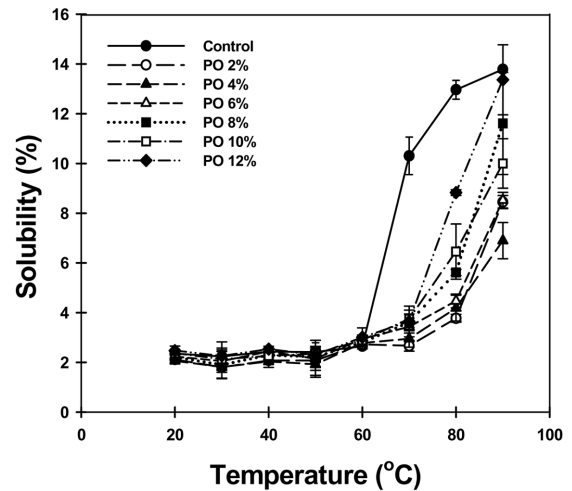


Fig. 4. Changes in solubility of hydroxypropylated (24 hr) rice starches.

일치하지는 않았지만 대체로 PO함량이 증가할수록 팽윤력이 높아지는 경향을 보였다. 반응시간 24시간인 하이드록시프로필화 쌀 전분은 20-40°C에서는 2.5-3.3%로 일정하다가 50°C에서 3.3-3.8%로 증가하기 시작하여 90°C까지 12.1-16.3%로 꾸준히 증가하여(Fig. 2), 팽윤이 조금 일찍 시작된 것을 제외하면 대체로 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분과 비슷한 경향을 나타내었다. 20시간 및 24시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분 시료 모두 변성되지 않은 일반 쌀 전분보다 낮은 온도에서 팽윤이 시작되고 70-90°C에서의 팽윤력은 낮은 것으로 나타났으며 PO 함량이 높을수록 팽윤이 일찍 일어나고 50°C 또는 60°C 이상의 온도에서 더 높은 팽윤력을 나타내었다.

반응시간과 PO 농도를 달리한 하이드록시프로필화 쌀 전분의 용해도를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 쌀 전분의 용해도는 20-60°C까지 2.2-2.6%로 일정하다가 70°C에서 10.3%로 급격히 증가하였고 80°C에서 13.0%, 90°C에서 13.8%로 완만히 증가하는 경향을 나타내었다. 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분은 20-70°C에서 1.9-4.7%로 일정하다가 80°C에서 3.8-8.8%로 증가 하기 시작하여 90°C까지 7.1-12.6%로 증가하는 경향을 나타내었고(Fig. 3), PO 함량 10%, 12%에서 상대적으로 높은 용해도를 보였다. 24시간 반응시킨

하이드록시프로필화 쌀 전분은 20-70°C에서 1.8-3.6%로 일정하다가 80°C에서 3.8-8.8%로 증가하기 시작하여 90°C까지 6.9-13.4%로 증가하는 경향을 나타내었고(Fig. 4), PO 함량이 높을수록 용해도가 높은 경향을 나타내었다.

Biliaderis 등(18)은 전분입자내의 결합력이 팽윤양상에 영향을 주어 결합정도가 강한 전분은 팽윤에 대해 강하게 저항하므로 온도 증가에 따른 팽윤력을 비교하여 상대적인 결합강도를 알 수 있다고 했다. 또 Wrong과 Leliebre(19)에 의하면 팽윤력이 전분입자내의 결정성과 상관관계를 갖는다고 하였다. 팽윤력의 차이는 전분 내부구조의 차이를 나타내며 팽윤력이 높은 것은 전분입자내의 결합력이 약하다는 것을 보여준다. 따라서 하이드록시프로필화에 의해 팽윤이 낮은 온도에서 시작된 것과 PO 함량이 높을수록 팽윤력과 용해도가 높아지는 경향을 나타낸 것은 하이드록시프로필기에 의해 쌀 전분 분자 내부의 일부 수소 결합이 파괴되어 분자내 결합이 약해지고 친수성기인 하이드록시프로필기가 결합되는 양이 늘어났기 때문으로 생각된다. 그러나 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 Yook 등(11)의 연구에서 나타난 하이드록시프로필화 옥수수 전분과는 달리 70°C 이

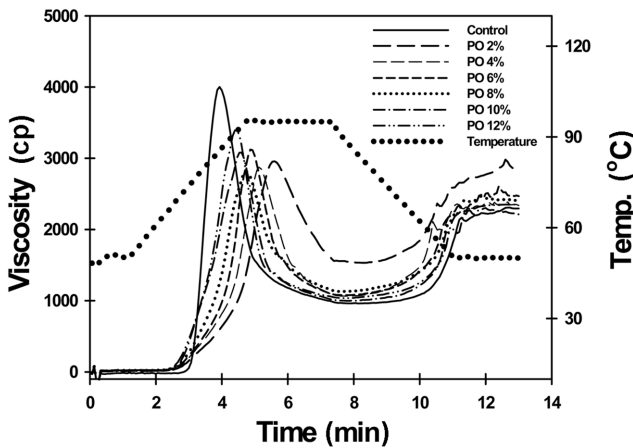


Fig. 5. RVA pasting properties of hydroxypropylated (20 hr) rice starches.

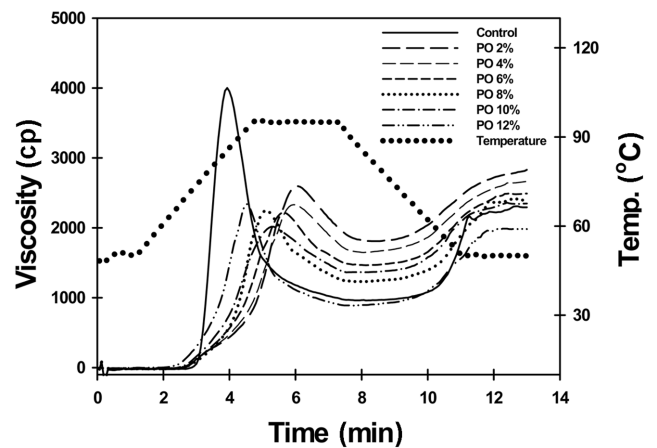


Fig. 6. RVA pasting properties of hydroxypropylated (24 hr) rice starches.

상의 온도에서 변성되지 않은 일반 쌀 전분보다 낮은 팽윤력과 용해도를 나타내었는데, 이는 옥수수 전분과 쌀 전분의 결정성과 입자 크기, amylose-lipid complex의 양의 차이 등에 따른 결과로 생각되며 전분의 종류에 따라 같은 변성 처리를 하였더라도 다른 결과를 나타낼 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

RVA 특성 변화

반응시간과 PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 쌀 전분의 RVA pasting curve를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었고, RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 특성 값은 Table 1에 표시하였다. 변성되지 않은 쌀 전분의 경우 pasting temperature가 71.6°C로 나타났고 20시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 증가할수록 70.8°C에서 66.9°C까지 pasting temperature가 낮아지는 경향을 나타내었고 24시간 반응시킨 시료 역시 PO 첨가량이 증가할수록 70.3°C에서 66.1°C까지 pasting temperature가 낮아지는 경향을 나타내었다(Table 1). 치환전분과 같은 전분유도체의 pasting temperature가 낮아지는 것은 전분 입자내부에 치환된 아세틸기 또는 하이드록시프로필기 등의 치환체가 하이드록시그룹과 대체되어 전분 입자 내부에 존재하는 수소결합을

방해하여 구조가 약해졌기 때문으로 보고되고 있으며(20), Yook 등(12)의 연구에서도 하이드록시프로필화에 의하여 옥수수 전분의 결정화도가 감소된 것을 확인한 바 있다. 따라서 하이드록시프로필화 쌀 전분의 pasting temperature가 낮아진 것은 전분의 결정화도가 감소되었기 때문으로 생각되며 이는 팽윤력이 낮은 온도에서 증가하는 것에서도 나타났다.

일반 쌀 전분은 peak time이 3.9분으로 나타났고 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 20시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 증가할수록 5.7분에서 4.5분으로 감소하였고 24시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 증가할수록 6.0분에서 4.5분으로 감소하였으나 모두 일반 쌀 전분보다는 높은 값을 나타내었다. 이는 팽윤력 결과에서 하이드록시프로필화 쌀 전분이 일반 쌀 전분보다 팽윤력이 천천히 상승하는 것과 같은 결과라고 할 수 있다.

일반 쌀 전분의 최고 점도는 3976 cp로 나타났고 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 20시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 2-12%에서 2952-3395 cp, 24시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 2-12%에서 2017-2550 cp로 두 경우 모두 일반 쌀 전분보다 낮은 수치를 나타내었고 반응시간이 길어질수록 더 낮은 값을 나타냈다. 이는 하이드록시프로필화 쌀 전분이 일반 쌀

Table 1. RVA paste properties of hydroxypropylated rice starches

Sample	Pasting temp. (°C)	Peak viscosity (cp)	Peak time (min)	Holding strength (cp)	Final viscosoty (cp)	Breakdown (cp)	Setback (cp)
Control	71.6 ± 0.1 ^{a*}	3976 ± 37 ^a	3.9 ± 0.0 ^e	999 ± 54 ^{def}	2312 ± 24 ^{ef}	2943 ± 145 ^a	1313 ± 30 ^b
PO (%) /20 hr	2	70.8 ± 0.5 ^{ab}	3016 ± 83 ^{de}	5.7 ± 0.1 ^b	1629 ± 136 ^a	2943 ± 145 ^a	1314 ± 8 ^b
	4	69.6 ± 0.3 ^{cd}	2952 ± 114 ^e	5.2 ± 0.0 ^{cd}	1103 ± 57 ^{cde}	2368 ± 45 ^{de}	1265 ± 12 ^{bc}
	6	68.8 ± 0.0 ^{de}	3122 ± 0 ^c	4.9 ± 0.0 ^e	1076 ± 0 ^{de}	2467 ± 0 ^d	1391 ± 0 ^a
	8	68.3 ± 0.7 ^e	2843 ± 36 ^f	4.7 ± 0.0 ^e	1137 ± 13 ^{cd}	2427 ± 30 ^{cde}	1706 ± 23 ^e
	10	66.4 ± 0.9 ^e	3079 ± 3 ^{cd}	4.5 ± 0.1 ^f	983 ± 18 ^{ef}	2228 ± 23 ^f	2096 ± 16 ^c
	12	66.9 ± 0.0 ^f	3395 ± 0 ^b	4.5 ± 0.0 ^f	1035 ± 0 ^{de}	2346 ± 0 ^e	2360 ± 0 ^b
PO (%) /24 hr	2	70.3 ± 0.2 ^{bc}	2550 ± 67 ^e	6.0 ± 0.1 ^a	1726 ± 117 ^a	2771 ± 83 ^b	1046 ± 35 ^f
	4	70.1 ± 0.3 ^{bc}	2354 ± 33 ^h	6.0 ± 0.1 ^a	1703 ± 80 ^a	2693 ± 42 ^b	990 ± 38 ^e
	6	69.9 ± 0.0 ^{bc}	2213 ± 0 ⁱ	5.6 ± 0.0 ^b	1464 ± 0 ^b	2490 ± 0 ^e	1026 ± 0 ^{fg}
	8	70.3 ± 0.5 ^{bc}	2253 ± 13 ^{hi}	5.1 ± 0.0 ^d	1227 ± 5 ^c	2378 ± 8 ^{cde}	1026 ± 18 ^e
	10	68.8 ± 0.5 ^{de}	2017 ± 1 ^j	5.3 ± 0.0 ^e	1362 ± 0 ^b	2346 ± 4 ^e	655 ± 1 ⁱ
	12	66.2 ± 0.0 ^f	2338 ± 0 ^h	4.5 ± 0.0 ^f	888 ± 0 ^f	1982 ± 0 ^g	1450 ± 0 ^f

*Values followed by the same letter in the same column are not significantly different (p<0.05).

전분보다 최고 팽윤력이 낮은 것과 같은 결과로 쌀 전분의 경우에는 하이드록시프로필화에 의해 최고 점도가 낮아지는 것으로 나타났다.

최고 점도와 holding strength간 차이를 나타내는 breakdown의 경우 일반 쌀 전분이 2977 cp로 나타났고 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분은 PO 첨가량이 2-12%에서 1387-2360 cp로 나타났고, 24시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 2-12%에서 651-1450 cp로 두 경우 모두 일반 쌀 전분보다 낮은 수치를 나타내었고, 20시간보다 24시간 반응한 전분이 더 낮은 것으로 나타났다. 이는 하이드록시프로필화에 의하여 변성된 쌀 전분이 내전단성, 내열성의 새로운 성질을 갖게 된 것으로 생각된다. 이는 Yook(12) 등의 연구에서 나타난 옥수수 전분과는 다른 특징을 보였는데 전분의 종류에 따른 결정성과 입자 크기, amylose-lipid complex의 양의 차이 등에 따른 결과로 생각된다.

냉각 후 점도가 상승하는 정도를 나타내는 Setback의 경우 20시간 반응시킨 시료는 1245-1391 cp로 일반 쌀 전분의 1313 cp와 큰 차이를 보이지 않았고, 24시간 반응시킨 시료는 984-1094 cp로 반응시간이 길어질수록 더 낮아지는 현상을 나타내었다. 이는 치환된 하이드록시프로필 그룹이 전분사이의 재결합을 방해하여 아밀로오스의 노화가 억제된 것으로 생각되며, 치환기의 양이 많아질수록 이 현상이 더 심화되는 것으로 생각된다(13). Hoover와 Sosulki(21)는 acetate starch의 경우 냉각 시 높은 점도 상승을 보이는 것은 노화에 의한 것보다는 아세틸화에 의하여 아밀로오스의 용출이 더 많이 되어 점도 상승이 커진 것으로 설명하고 있다.

열적 특성

반응시간과 PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 쌀 전분의 열적 특성을 나타내는 DSC thermogram을 Fig. 7에 나타내었고, DSC thermogram에서 구한 열적 특성 값은 Table 2에 표시하였다. 쌀 전분의 변성 조건이 PO를 첨가하기 전에 45°C, pH 11.5로 조절하였기 때문에 하이드록시프로필화 전에 일부 쌀 전분이 온도와 pH에 의해 변화가 될 가능성이 있으나, 처리시간이 단시간이고 쌀 전분의 가교화 연구에서 본 연구와 유사한 처리를 한 시료가 일반 쌀 전분과 큰 차이를 나타내지 않았다는 보고(2)를 근거로 본 연구에서는 일반 쌀 전분을 하이드록시프로필화하기 전에 45°C, pH 11.5로 처리한 시료에 대한 물리화학적 분석은 수행하지 않았다.

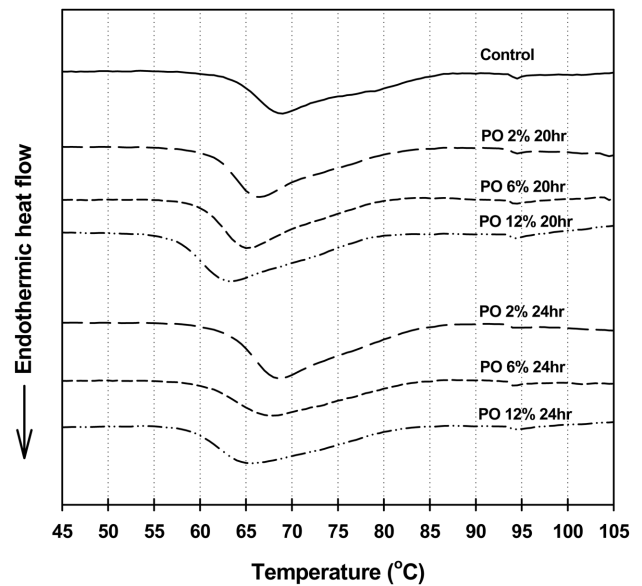


Fig. 7. DSC thermograms of hydroxypropylated rice starches.

일반 쌀 전분의 경우 호화개시온도(T_o)는 63.7°C이었으나 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 PO함량 2%에서는 61.8°C, 6%에서는 60.4°C, 12%에서는 57.8°C로 감소하였고, 24시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 2%에서는 63.3°C, 6%에서는 61.3°C, 12%에서는 59.6°C로 감소하였다. 이는 앞에서 언급한 팽윤력 및 RVA특성과 일치하는 경향을 나타내었다.

최대호화온도(T_p)의 경우 일반 쌀 전분은 69.2°C이고 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 PO함량 2%는 66.5°C, 6%는 65.1°C, 12%는 63.4°C로 감소하였고 24시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 PO함량 2%는 68.7°C, 6%는 68.1°C, 12%는 65.7°C로 감소하였다.

호화종결온도(T_c)의 경우 일반 쌀 전분은 87.5°C이고 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 PO함량 2%는 84.2°C, 6%는 82.6°C, 12%는 81.3°C로 감소하였고 24시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 PO함량 2%는 86.1°C, 6%는 84.8°C, 12%에서는 83.4°C로 감소하였다.

Table 2. Differential scanning calorimetric characteristics of hydroxypropylated rice starches

Sample	Melting temperature (°C)			ΔT (°C) ⁴⁾	ΔH (J/g) ⁵⁾	
	T_o ¹⁾	T_p ²⁾	T_c ³⁾			
Control	63.7 ± 0.1 ^a	69.2 ± 0.5 ^a	87.5 ± 1.1 ^a	23.8 ± 1.0 ^a	11.9 ± 0.6 ^a	
PO (%) /20 hr	2	61.8 ± 0.4 ^c	66.5 ± 0.1 ^c	84.2 ± 2.0 ^{abc}	22.5 ± 2.5 ^a	11.5 ± 1.7 ^a
	6	60.4 ± 0.1 ^e	65.1 ± 0.0 ^d	82.6 ± 0.2 ^{bc}	22.3 ± 0.3 ^a	11.3 ± 0.5 ^a
	12	57.8 ± 0.2 ^e	63.4 ± 0.0 ^e	81.3 ± 1.5 ^c	23.5 ± 1.7 ^a	9.8 ± 2.2 ^a
PO (%) /24 hr	2	63.3 ± 0.1 ^b	68.7 ± 0.0 ^a	86.1 ± 2.5 ^{ab}	22.9 ± 2.6 ^a	11.8 ± 1.1 ^a
	6	61.3 ± 0.4 ^d	68.1 ± 0.0 ^b	84.8 ± 2.6 ^{ab}	23.5 ± 3.0 ^a	11.0 ± 1.4 ^a
	12	59.6 ± 0.2 ^f	65.7 ± 0.5 ^d	83.4 ± 0.8 ^{bc}	23.9 ± 1.0 ^a	10.2 ± 0.5 ^a

*Values followed by the same letter in the same column are not significantly different ($p < 0.05$).

¹⁾ T_o : Onset temperature.

²⁾ T_p : Peak temperature.

³⁾ T_c : Completion temperature.

⁴⁾ ΔT : $T_c - T_o$.

⁵⁾ ΔH : Crystal melting enthalpy.

호화엔탈피(ΔH) 역시 하이드록시프로필화 쌀 전분이 일반 쌀 전분보다 낮은 값을 나타내었고, PO함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 일반 쌀 전분은 12.3 J/g에서 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 PO함량 2%에서는 11.5 J/g, 6%에서는 11.3 J/g, 12%에서는 9.8 J/g로 감소하였고 24시간 반응시킨 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 2%에서는 11.8 J/g, 6%에서는 11.0 J/g, 12%에서는 10.2 J/g로 감소하였다.

따라서 하이드록시프로필화를 통하여 호화개시온도, 최대호화온도, 호화종결온도와 호화엔탈피를 낮출 수 있음을 보여주었다. 그러나 호화온도범위(ΔT)는 각 전분간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. Yook(11) 등은 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 X-ray 회절분석을 통해 하이드록시 프로필기의 치환도가 증가할수록 무정형 부분이 증가함을 보고하였는데, 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우에도 옥수수 전분과 마찬가지로 일반 쌀 전분에서 결정형 부분 또는 정돈된 구조(ordered structure)가 감소하고 무정형 부분이 증가함에 따라 호화엔탈피가 감소한 것으로 생각된다.

요 약

쌀 전분에 propylene oxide(PO)를 단계별(전분 고형분 대비 2-12%)로 20시간과 24시간 반응시켜 하이드록시프로필화 쌀 전분을 제조하고, 변성된 쌀 전분의 용해도, 팽윤력, RVA, DSC 특성을 연구하였다. 팽윤력은 일반 쌀 전분 보다 낮은 온도에서 증가되기 시작하였으나 높은 경향을 보였으며, 하이드록시프로필화 쌀 전분이 일반 쌀 전분보다 완만한 상승을 나타내었다. 용해도는 하이드록시프로필화 쌀 전분이 일반 쌀 전분보다 낮은 결과를 나타내었고 PO 함량이 높을수록 높아지는 결과를 보였다. RVA 분석결과 PO 함량이 높을수록 pasting temperature와 peak time이 낮아졌고 최고 점도는 하이드록시프로필화 쌀 전분이 일반 쌀 전분보다 낮고 holding strength는 높은 경향을 나타내고 breakdown의 경우 반응시간이 24시간이 20시간보다 낮은 경향을 보였으며 Setback 은 24시간 반응시킨 처리구들이 일반 쌀 전분보다 낮은 것으로 나타났다. DSC분석 결과 PO 함량이 높을수록 T_0 , T_p , T_c , ΔH 가 감소하였다. 따라서 하이드록시프로필화 쌀 전분의 경우 전분입자내의 internal bond가 하이드록시프로필기에 의해 약해져서 호화가 쉽게, 즉 낮은 온도에서 일어나는 것으로 판단되었고 최대 팽윤력, breakdown에서 옥수수 전분과는 다른 결과를 나타내어 전분의 종류에 따라 같은 변성 처리라고 하더라도 다른 결과를 나타낼 수 있다는 사실이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 경희대학교의 연구비 지원(KHU-22030205)에 의해 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

문 헌

1. Bemiller JN, Whistler RL. Carbohydrate. 3rd ed. In: Food chem-

istry. Fennema OR (ed). Marcel Dekker, Inc., New York, USA. pp. 157-223 (1996)

2. Chatakanonda P, Varavinit S, Chinachoti P. Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch. Lebensmittel-wissenschaft und-technologie-food science and technology 33: 276-284 (2000)

3. Alexander RJ. Modified starches and their uses. In: Food application. Korea Corn Processing Industry Association, U.S. Grains Council (1995)

4. Pomeranz Y. Carbohydrates. Starch. Chap. 2, pp. 68-69. In: Functional properties of food components. 2nd ed. Academic Press. New York, USA. (1991)

5. Wurzburg OB. Nutritional aspects and safety of modified food starches. Nutr. Rev. 44:74-79 (1986)

6. Luallen TE. Starch as a functional ingredient. Food Technol. 39: 9-63 (1985)

7. Wootton M, Manatsathit A. The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydropropyl maize starches. Starch 35: 92-94 (1983)

8. Tuschhoff JV. Hydroxypropylated starches. In: Modified starches: Properties and uses. Wurzburg OB (ed). CRS press, Florida, pp. 92-95 (1987)

9. Di-Hinnawy SI, Fahmy A, El-Saied HM, El-Shirbeeney AE, ElSahy KM. Preparation and evaluation of hydroxyethyl starch Starch 34: 65-69 (1982)

10. Wootton M, Manatsathit A. The influence of molar substitution on the gelatinization of hydroxypropyl maize starches. Starch 36: 207-212 (1984)

11. Yook C, Pek UH, Park KH. Physicochemical properties of hydroxypropylated corn starch. Korean J. Food Sci. Technol. 23: 175-182 (1991)

12. Yook C, Pek UH, Park KH. Gelatinization behaviours and gel properties of hydroxypropylated corn starch. Korean J. Food Sci. Technol. 23: 317-324 (1991)

13. Han YJ, Kim SS. Relationship between RVA properties and film physical properties of native corn starch and hydroxypropylated corn starch. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 1023-1029 (2002)

14. Yook C, Pek UH, Park KH. Gelatinization and retrogradation characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rices. J. Food Sci. 58: 405-407 (1993)

15. Yamamoto K, Sawada S, Onogaki T. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. Denpun Kagaku, 20: 99-104 (1973)

16. Zheng GH, Han HL, Bhatti RS. Functional properties of cross-linked and hydroxypropylated waxy hull-less barley starches. Cereal Chem. 76: 182-188 (1999)

17. Schoch TJ. Swelling power and solubility of granular starch. Vol. 4, p. 106. In: Method carbohydrate chemistry. Whistler RL (ed). Academic press, New York, USA(1964)

18. Biliaderis CG, Maurice TJ, Vose JR. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. J. Food Sci. 45:1669 (1980)

19. Wong RBK, Lelievre J. Comparison of the crystallinities of wheat starches with different swelling capacities. Starch 34: 159-164 (1982)

20. Ojima T. Effect of food fat oil on starch gel strength. J. Jpn. Soc. Starch Sci. 33: 177-182 (1986)

21. Hoover R, Sosulki F. A comparative study of the effect of acetylation on starches of *Phaseolus vulgaris* biotypes. Starch 37: 397-402 (1985)

(2004년 10월 29일 접수; 2005년 2월 11일 채택)