KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 38, No. 3, pp. 385~391 (2006)

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

# 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 이화학적 성질 및 유과제조 특성

유 철 · 최현욱 · 김종태[1] · 김동섭[2] · 최성원[3] · 박영준[4] · 백무열*

경희대학교 생명자원과학연구원, [1]한국식품개발연구원,
[2]부산대학교 생명자원과학대학, [3](주)그린바이오텍, [4]피티씨 인터내쇼날

# Physicochemical Properties of Hydroxypropylated Waxy Rice Starches and its Application to Yukwa

**Chul Yu, Hyun-Wook Choi, Chong-Tae Kim[1], Dong-Seob Kim[2], Sung-Won Choi[3], Young-Joon Park[4], and Moo-Yeol Baik***

*Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University*
*[1]Korea Food Research institute*
*[2]College of Natural Resource & Life Sciences, Pusan National University*
*[3]Green Biotech Co. Ltd.*
*[4]PTC International, Baltimore, MD, USA*

**Abstract** Physicochemical properties of hydroxypropylated waxy rice starches were investigated to reduce steeping-time of yukwa (Korean oil-puffed rice snack) processing. Swelling power of hydroxypropylated waxy rice starch increased at relatively higher temperature (60°C) than native waxy rice starch (70°C). Solubility of hydroxypropylated waxy rice starches increased with increasing propylene oxide content. Pasting temperature (66.3-66.9°C) and peak viscosity (216-232 RVU) of hydroxypropylated waxy rice starch were higher than those of native starch (179 RVU) and increased with increasing propylene oxide content. DSC thermal transitions of hydroxypropylated waxy rice starches shifted toward higher temperature. Amylopectin melting enthalpy of hydroxypropylated waxy rice starch (8.4-9.2 J/g) was similar to native starch (9.0 J/g). X-ray diffraction patterns of native and hydroxypropylated waxy rice starches showed typical A-type pattern with no significant differences between them, suggesting hydroxypropylation only affected amorphous region. Results suggest hydroxypropylated waxy rice starch is not applicable for yukwa due to low puffing efficiency and dark color.

**Key words:** yukwa, hydroxypropylated waxy rice starch, swelling power, solubility, RVA, DSC, X-ray

## 서 론

우리나라 전통식품의 하나로서 찹쌀을 주 원료로 하여 기름에 튀기는 스낵의 일종인 유과는 찹쌀을 수침하는 공정, 분쇄, 증자, 꽈리치기, 성형 및 번데기 건조, 기름에 튀기는 공정을 거쳐서 생산된다(1). 유과의 전통적인 제조 공정은 계절에 따라 7-14일 상당의 장시간이 소요되며(2-5), 이 중 대부분의 시간이 찹쌀의 수침 공정에 사용되고 있다. 특히 수침 공정은 아밀로펙틴 함량이 높은 찹쌀을 정미하여 수세한 후 물에 담그는 공정으로 유과제품의 우수한 조직 및 미세한 구조를 얻기 위하여 장시간 수침이 요구된다. 수침 동안에는 미생물의 작용에 의해 발효와 유사한 과정을 거치며, 전분의 물성변화가 유과의 팽화 기작과 경도에 영향을 미치게 되어 최종제품의 조직감과 향미를 유지하는 중요한 공정이다(1,5).

*Corresponding author: Moo-Yeol Baik, Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea
Tel: 82-31-201-2625
Fax: 82-31-204-8116
E-mail: mooyeol@khu.ac.kr
Received March 5, 2006; accepted April 18, 2006

찹쌀의 주요 성분인 전분을 변성 시키게 되면 새로운 성질을 갖게 될 뿐만 아니라 전분이 원래 갖고 있는 불리한 성질을 개선할 수 있다. 즉, 천연 전분의 한계를 극복하기 위하여 전분을 물리적, 화학적 처리로 변환 시킨 전분이 변성전분이며, 이들 변성전분은 전분을 보다 유용하게 이용하고 이용범위를 확대시키기 위해 새로운 기능을 부여함으로써 식품산업 및 제지산업 등 다양한 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있다(6-8).

다양한 화학적 변형방법 중 널리 사용되고 있는 하이드록시프로필화는 알칼리 촉매 하에서 propylene oxide를 첨가하여 주로 glucose단위 2번 탄소위치에 하이드록시프로필기를 치환시켜 제조하는 방법으로 전분의 hydroxyl기와 propylene oxide의 결합이 안정하기 때문에 아세틸 전분이나 하이드록시에틸 전분보다 호화액의 투명도, 안정화 효과가 크며, 냉해동 및 저온저장 안정성, 찬물에서의 팽윤력 증가, 재수화성 증진 등의 성질을 부여하는 것으로 알려져 있다(9-13). 특히, 찬물에서의 팽윤력 증가는 유과제조 시 가장 오랜 시간이 소요되는 수침 공정을 최소화시킬 수 있는 방안으로 생각되며, 이와 같이 수침 방법을 단순화 시키면 수침 시의 단백질함량을 낮추고, 폐수와 환경오염을 막아주게 되며, 유과 제조 공정의 단순화와 생산비 절감 및 표준화된 유과생산에 도움을 주게 된다(14). 따라서 이러한 수침 공정을 최소화하거나 완전히 제거할 수 있는 유과 제조용 기초 소재를 개발하

여 유과 제조 공정을 현대화하고 제조기간을 최소화 하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 유과 제조 시 수침공정 단축 방법의 일환으로 독특한 특성을 가지는 하이드록시프로필화 찹쌀 전분을 제조하여 이들의 이화학적 특성을 분석하고, 유과를 제조하여 새로운 유과 제조 공정에 적합한 소재로서의 가능성과 가공 전분으로서의 활용 가능성을 연구하였다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

본 연구에 사용한 찹쌀가루(2002년산, 동신찰벼, 함양)는 농협에서 구입하였으며 냉장실(4±1°C)에 보관하면서 실험에 사용하였다.

### 찹쌀 전분의 분리

찹쌀 전분은 알칼리 침지법(15)을 이용하여 분리하였다. 즉 찹쌀 가루에 0.4% NaOH용액을 1 : 3의 비율로 가하고 24시간 동안 침지하여 상등액을 제거하였다. 단백질이 완전히 제거 될 때까지 24시간 마다 4-5회 알칼리 처리를 반복하였다. 현탁액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 전분을 수세한 후 상온에서 수분함량이 10% 내외가 될 때까지 건조하여 시료로 사용하였다.

### 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 제조

찹쌀 전분의 하이드록시프로필화는 Wootton 및 Manatsathit의 방법(16)을 이용하였다. 즉 찹쌀 전분을 고형분 대비 20% 현탁액으로 제조하여 교반기(PL-S300R, Poong Lim Co., Korea)를 이용해 교반시키고, heater를 사용하여 45°C로 유지시킨 후 전분 고형분 대비 8%의 $Na_2SO_4$를 용해시킨 다음 1 N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. Propylene oxide(이하 PO)를 전분 고형분 대비 3, 6, 9, 12%를 첨가하고 밀폐 시킨 후 교반기로 교반하면서 45°C에서 20시간 반응시켰다. 반응 후 시료는 1 N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 전분 고형분 대비 5배의 증류수로 수회 수세하여 건조시켜 분쇄 후 80 mesh(180 μm 이하) 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

### Hydroxypropyl기의 정량

찹쌀전분의 hydroxypropyl기의 정량은 Johnson의 방법(17)에 따라 측정하였으며, ninhydrin으로 발색시켜 spectrophotometer(UV-1201, Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 590 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 propylene glycol 표준용액을 농도 별로 희석하여 제조한 후 590 nm에서 흡광도를 측정하여 작성하였다. 시료의 흡광도로부터 구한 propylene glycol의 값에 conversion factor 0.7763을 곱해 hydroxypropyl group으로 환산하였으며, 치환도(DS, degree of substitution)는 Johnson의 방법(17)에 따라 아래의 식으로 계산하였다.

$$DS = \frac{162\ HP\%}{5800 - 58\ HP\%}$$

### 팽윤력 및 용해도

전분의 팽윤력과 용해도는 Schoch의 방법(18)을 변형하여 측정하였다. 즉 전분 0.5 g과 30 mL의 증류수로 분산시켜 20-90°C까지 10°C 간격으로 30분간 가열하고 실온에서 3,500 rpm으로 30분간 원심분리를 하였다. 상등액은 120°C에서 4시간이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

**Table 1. Water activity of saturated salt solutions at 25°C**

| Saturated salt solution | Water activity at saturation (25°C) |
|---|---|
| Lithium chloride | 0.113±0.003 |
| Potassium acetate | 0.225±0.003 |
| Magnesium chloride | 0.328±0.002 |
| Magnesium nitrate | 0.529±0.002 |
| Sodium bromide | 0.576±0.004 |
| Sodium chloride | 0.753±0.001 |
| Ammonium sulfate | 0.810±0.003 |
| Potassium nitrate | 0.936±0.006 |

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

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

### 등온흡습곡선

등온흡습곡선은 Koo 등의 방법(19)을 이용하여 측정하였다. 시료 약 1 g을 칭량용기에 정량한 다음 25°C의 온도에서 수분활성도가 0.11-0.94로 일정하게 유지된 데시케이터에 넣고 24시간마다 무게의 변화를 측정하여 2-3일간 시료의 무게 변화가 없을 때의 평형 수분함량을 측정하여 나타내었다. 이 때 상대습도의 조절을 위해 사용한 포화 염 용액의 수분활성도 값은 Table 1과 같다.

### Rapid Visco Analyzer(RVA)

전분의 pasting 특성은 Rapid Visco Analyzer(RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, Australia)를 이용하여 Lee 등의 방법(20)으로 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 찹쌀 전분(14% 수분함량 기준) 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 95°C까지 가열하고 95°C에서 2.5분간 유지시킨 후 50°C로 냉각시켜 2분간 유지 시키면서 pasting temperature, peak time, peak viscosity, holding strength, breakdown, setback 및 final viscosity 값을 측정하였다.

### Differential Scanning Calorimeter(DSC)

전분의 호화 중 열역학적 특성을 알아보기 위해 밀봉된 빈 pan을 reference로 하여 Differential Scanning Calorimeter(DSC-650, Sinco Co., Korea)를 이용해 Choi 등의 방법(21)을 변형하여 측정하였다. 수분함량 60%로 제조한 시료를 건량기준 10 mg 내외로 알루미늄팬에 담은 후 상온에서 1시간 동안 안정화 시켰으며 25°C부터 130°C까지 5°C/min으로 가열하여 DSC thermogram상에 나타나는 흡열 Peak를 구하였다. 흡열 Peak로부터 호화개시온도($T_O$: onset temperature), 최대호화온도($T_p$: peak temperature), 호화종결온도($T_C$: conclusion temperature)와 흡열엔탈피($\Delta H$: overall gelatinization enthalpy or crystal melting enthalpy)를 각각 구하였다.

### X선 회절 분석

X-선 회절도는 X-ray diffractometer(M18XHF, Mac Science Co., Japan)를 사용하여 Target: Cu-Kα, Voltage: 40 kV, Current: 300 mA의 조건으로 회절각도(2θ) 는 3-40°까지 scanning speed: 3°/min(0.02° Step) 으로 회절하여 X-ray diffraction pattern을 보았으며 Nara와 Komiya(22)의 방법으로 상대적 결정화도를 구하였다.

### 유과제조

유과는 전통한과업체에서 사용하고 있는 방법으로 제조하였다. 상온에서 10일간 수침한 찹쌀을 롤러밀을 사용하여 2회 분쇄한 후 수분함량을 측정하였으며, 찹쌀가루 분말에 물을 가하여 최종 수분함량을 48%가 되게 배합하여 잘 반죽하였다. 한편 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 경우 수침과정 없이 최종 수분함량을 48%가 되게 배합하여 잘 반죽하였다. 증자기에 반죽을 넣고 0.25-0.3 psi의 압력으로 15-30분 동안 증자하였다. 증자된 반죽을 즉시 펀칭기에서 꽈리치기를 하였으며, 이 때 반죽은 한쪽 방향으로만 움직여 주면서 5-10분 동안 실시하였다. 꽈리치기가 끝난 반죽은 즉시 밀대로 옮겨 최종 두께가 약 5 mm가 되도록 sheet를 제조하고, 62-64℃에서 약 2시간 건조를 하였다. 건조된 sheet는 자동절단기를 이용하여 반데기로 만들었다. 제조된 반데기를 철망 선반에 담아 62-64℃에서 2-5시간 건조한 후, 10-12℃에서 7-8일 동안 숙성하여 100℃의 식용유에서 10-15초간 1차 튀긴 후 다시 180℃에서 2차 튀김과정을 거쳐 유과바탕을 완성하였다.

### 통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복 측정한 다음 SAS(Statistical analysis system) 통계 프로그램을 이용하여 5% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

## 결과 및 고찰

### 찹쌀 전분의 hydroxypropyl화

하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 치환도는 Table 2와 같이 0.013-0.115로 PO함량(3-12%)이 증가함에 따라 일정하게 직선적으로 증가되는 경향을 나타내었다. 옥수수 전분의 경우 PO함량(2-10%)에 따른 치환도가 0.031-0.147로 보고 되었으며(23), 감자 전분에서는 PO함량(2-10%)에 따른 치환도가 0.023-0.095(24)와 0.0516-0.3985(25)로 보고되었다. 찹쌀 전분의 치환도는 PO함량이 증가할수록 치환도가 증가한 양상은 옥수수 전분 및 감자 전분의 결과들과 같았으나 상대적으로 옥수수 전분보다는 적게, 감자 전분에서는 서로 상이한 결과를 알 수 있었다. 이는 전분의 종류, 전분 입자의 크기 및 모양, 아밀로오스와 아밀로펙틴의 함량비율, 그리고 이들의 평균 분자량 등의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

### 팽윤력과 용해도

PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 1에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 팽윤력은 20-50℃에서는 2.2-2.3%로 일정하다가 60℃에서 5.5%로 증가하기 시작하여 70℃에서 9.7%, 80℃에서 12.2%, 90℃에서 14.0%로 다

**Table 2. Determination of hydroxypropyl group in hydroxypropylated waxy rice starches**

| Type of starch | Propylene oxide per starch (%) | Chemical method | |
|---|---|---|---|
| | | H.P[1)] | DS[2)] |
| Native waxy rice starch | 0 | 0.00 | 0.000 |
| Propylene oxide 3% | 3 | 0.496 | 0.0139 |
| Propylene oxide 6% | 6 | 1.652 | 0.0469 |
| Propylene oxide 9% | 9 | 2.808 | 0.0807 |
| Propylene oxide 12% | 12 | 3.964 | 0.1153 |

[1)]H.P: hydroxypropyl group.
[2)]DS: degree of substitution.

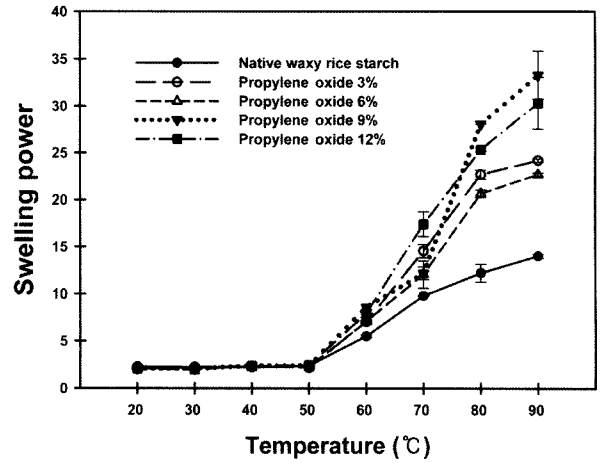


**Fig. 1. Changes in swelling power of hydroxypropylated waxy rice starches.**

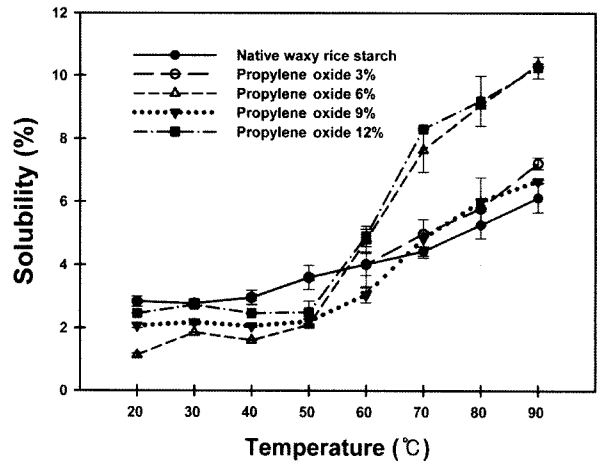


**Fig. 2. Change in solubility of hydroxypropylated waxy rice starches.**

소 완만해지며 증가하는 경향을 나타내었다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 팽윤력은 20-50℃에서 2.0-2.4%로 일정하다가 60℃에서 7.0-7.9%로 증가하기 시작하여 90℃까지 22.6-32.8%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고, 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타냈으며, PO함량에 따른 팽윤력의 유의적인 차이는 보이지 않았다.

PO 농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 용해도를 Fig. 2에 나타내었다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 용해도는 50℃까지 일반 찹쌀전분(2.7-3.5%)에 비해1.1-3.5%로 낮은 용해도를 보이다가 60℃부터 서서히 증가하여 일반 찹쌀 전분보다 높아지는 경향을 나타내었다. PO 함량에 따른 용해도의 변화는 3%와 6% 그리고 9%와 12%의 두 그룹으로 구분이 되었으며, PO 함량이 증가할수록 용해도가 증가하는 경향을 나타내었다.

전분의 팽윤력은 pH보다는 주로 온도의 영향이 크다고 알려져 있으며(24), 아밀로펙틴에 의하여 크게 영향을 받지만 아밀로오스 함량에 의해서는 저해를 받는다고 하였다(26). 또한 Biliaderis 등(27)은 전분입자내의 결합력이 팽윤 양상에 영향을 주어 결합정도가 강한 전분은 팽윤에 대해 강하게 저항함으로 온도 증가에 따른 팽윤력을 비교하여 상대적인 결합강도를 알 수 있다고 보고 하였다. 즉, 팽윤력의 차이는 전분 내부구조의 차이를 나타내며 팽윤력이 높은 것은 전분입자내의 결합력이 약하다는 것을

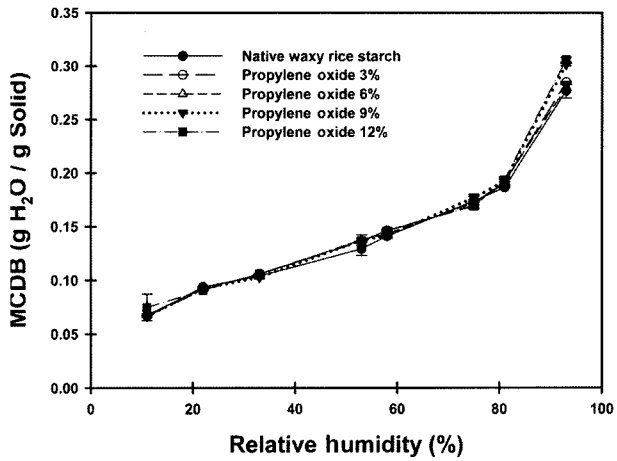


**Fig. 3. Moisture sorption isotherms of hydroxypropylated waxy rice starches.**

보여준다. 따라서 하이드록시프로필화에 의해 팽윤이 낮은 온도에서 시작된 것과 PO함량이 높을수록 팽윤력과 용해도가 높아지는 경향을 나타낸 것은 하이드록시프로필기에 의해 찹쌀전분 분자 내부의 일부 수소결합이 파괴되어 분자내 결합이 약해지고 친수성기인 하이드록시 프로필기가 결합되어 전분 분자 내부의 공극 현상을 만들어 주어 팽윤력 및 용해도가 늘어났기 때문일 것으로 생각된다.

Choi 등(21)은 PO농도가 증가함에 따라 멥쌀의 팽윤력 및 용해도가 증가한다고 보고하였다. 본 실험에서 사용한 찹쌀 전분의 경우에도 하이드록시프로필화에 따라 용해도 및 팽윤력이 일반 찹쌀전분보다는 증가하였으나 멥쌀과 같이 PO농도에 따른 경향은 그리 크지 않았다. 이는 멥쌀 전분과 찹쌀 전분의 결정성과 입자 크기, 아밀로오스 및 아밀로펙틴 함량의 차이 등에 따른 결과로 생각 된다. 따라서 같은 화학적 변성 처리를 하였더라도 전분의 종류에 따라 다른 결과를 나타낼 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 등온흡습곡선

PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 일반 곡류 전분에서 나타나는 전형적인 sigmoid형의 곡선(Type II isotherm)을 나타내었고 0.11-0.94 범위의 수분활성도에서 하이드록시프로필화에 따른 차이는 크게 나타나지 않았으나 수분활성도 0.8 이상에서 PO함량이 증가함에 따라 평형수분함량이 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

등온흡습곡선은 전분 입자내의 결정형영역의 표면과 무정형영역에 존재하는 hydroxyl group들과 물 분자들 사이의 수소결합에 의하여 변화하는 것으로 알려져 있으며(28), 하이드록시프로필화는 치환반응에 의하여 전분 입자내의 hydroxyl group의 수를 줄여 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 수분활성도에 따른 평형수분함량을 낮출 것으로 예상하였으나 하이드록시프로필화에 따른 찹쌀 전분의 등온흡습곡선의 변화가 거의 나타나지 않는 것으로 보아 극히 소량의 hydroxyl group만이 하이드록시프로필화 된 것으로 보여진다. 또한 수분활성도 0.8 이상에서 PO함량이 증가함에 따라 평형수분함량이 약간 증가된 현상은 치환된 하이드록시프로필기의 숫자들에 의한 영향보다 이들에 의해 형성된 전분 분자들 사이의 공간에 모세관 현상에 의한 영향이 더 크기 때문에 나타난 현상으로 생각되어진다.

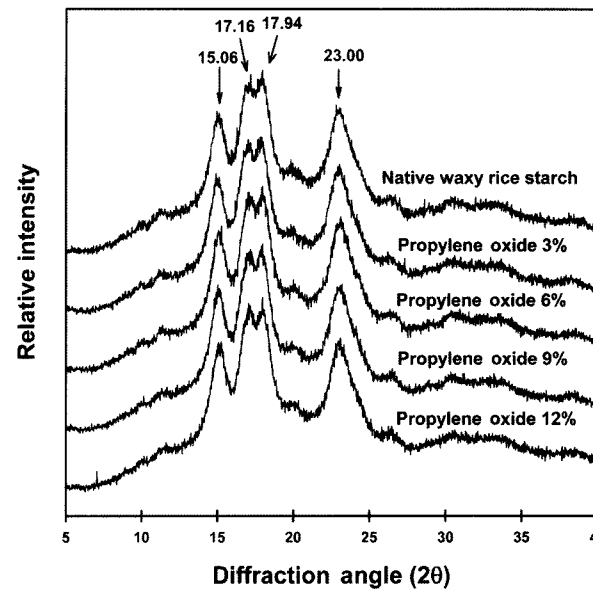


**Fig. 4. X-ray diffraction patterns of hydroxypropylated waxy rice starches.**

**Table 3. Relative crystallinity of hydroxypropylated waxy rice starches**

| Sample | Relative crystallinity (%)* |
|---|---|
| Native waxy rice starch | $11.92 \pm 0.25^{ab}$ |
| Propylene oxide 3% | $11.69 \pm 0.29^{b}$ |
| Propylene oxide 6% | $11.97 \pm 0.04^{ab}$ |
| Propylene oxide 9% | $11.78 \pm 0.01^{ab}$ |
| Propylene oxide 12% | $12.12 \pm 0.03^{a}$ |

*Relative crystallinity (%) = Ac/(Aa + Ac) × 100.
Aa: amorphous area on the X-ray diffractogram.
Ac: crystallized area on the X-ray diffractogram.

### X-선 회절도

하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 X선 회절도는 Fig. 4에 나타내었으며, X선 회절도형으로부터 Nara 및 Komiya의 방법(22) 에 따라 무정형부분의 면적(Aa)을 결정화부분의 면적(Ac)으로 나눈 상대적 결정화도를 Table 3에 나타내었다.

일반적으로 전분입자의 결정 형태와 결정화도를 비교하는데 X-선 회절도를 이용하며 peak의 형태로부터 A, B 및 C형 전분으로 구분한다(29). A형 전분은 회절각도(2θ) 15°, 23° 부근에서 강한 peak를 보이며 18° 부근에서 두 개의 peak을 나타내는 것으로 옥수수 전분과 같은 곡류 전분에서 나타나며, 감자와 같은 근경류와 밤, 바나나 전분 등은 B형 전분으로 회절각도(2θ) 17° 부근에서 강한 peak와 22-24°에서 몇 개의 작은 peak를 나타내며 특히 5° 부근에 peak을 나타내는 것을 특징으로 한다. C형 전분은 A형과 B형 전분들의 혼합물에 의해 얻어지는 것으로 알려져 있으며 고구마, 녹두, 완두 전분 등에서 나타나는 것으로 보고되었다(30,31).

하이드록시프로필화 찹쌀전분 및 일반 찹쌀전분은 회절각도(2θ) 15°, 17°에서 2개의peak, 23°에서 강한 peak 을 보이는 전형적인 A형 전분의 회절 양상을 보였다. 하이드록시프로필화에 따른 화학적 변형이 찹쌀전분 시료들간의 유의적인 차이를 보여주지 않았으며, PO함량에 따른 상대적 결정화도 또한 유사하게 나타났다. 이 결과로 보아 하이드록시프로필화는 찹쌀전분의 결정형영역을 변형시키지 않고 무정형영역에서 일어나는 것을 알 수 있

**Table 4. RVA pasting properties of hydroxypropylated waxy rice starches**

| Sample | Pasting temp. (°C) | Peak viscosity (RVU**) | Peak time (min) | Holding strength (RVU) | Final viscosity (RVU) | Break down (RVU) | Setback (RVU) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Native waxy rice starch | 66.8±1.7$^{a}$* | 179±1$^{b}$ | 3.8±0.1$^{ab}$ | 77±1$^{c}$ | 99±1$^{c}$ | 101±2$^{ab}$ | 22.0±0.0$^{d}$ |
| Propylene oxide 3% | 66.5±0.1$^{a}$ | 216±11$^{a}$ | 3.8±0.0$^{ab}$ | 119±4$^{b}$ | 147±6$^{b}$ | 96±8$^{b}$ | 27.5±2.1$^{bc}$ |
| Propylene oxide 6% | 66.4±0.6$^{a}$ | 224±6$^{a}$ | 3.8±0.0$^{a}$ | 120±1$^{b}$ | 151±3$^{b}$ | 103±7$^{d}$ | 30.0±1.4$^{ab}$ |
| Propylene oxide 9% | 66.3±0.1$^{a}$ | 232±11$^{a}$ | 3.7±0.0$^{b}$ | 118±6$^{b}$ | 149±5$^{b}$ | 113±5$^{a}$ | 31.5±0.7$^{a}$ |
| Propylene oxide 12% | 66.9±0.1$^{a}$ | 216±16$^{a}$ | 3.9±0.0$^{a}$ | 133±5$^{a}$ | 159±6$^{a}$ | 82±11$^{c}$ | 25.5±0.7$^{c}$ |

*Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$).
**Rapid viscosity unit.

**Table 5. Differential scanning calorimetric characteristics of hydroxypropylated waxy rice starches**

| Sample | Melting temperature (°C) | | | ΔT(°C)[4] | ΔH(J/g)[5] |
|---|---|---|---|---|---|
| | $T_O$[1] | $T_P$[2] | $T_C$[3] | | |
| Native waxy rice starch | 55.54±0.12$^{a}$* | 67.63±1.30$^{c}$ | 79.09±0.95$^{a}$ | 23.55±0.84$^{a}$ | 9.0±0.5$^{a}$ |
| Propylene oxide 3% | 56.36±0.58$^{a}$ | 69.27±0.74$^{bc}$ | 80.10±0.50$^{a}$ | 23.73±1.09$^{a}$ | 8.4±1.5$^{a}$ |
| Propylene oxide 6% | 53.33±1.17$^{b}$ | 68.30±0.94$^{bc}$ | 81.13±3.21$^{a}$ | 27.81±4.38$^{a}$ | 9.2±0.5$^{a}$ |
| Propylene oxide 9% | 55.60±0.00$^{a}$ | 69.46±0.05$^{b}$ | 82.10±2.44$^{a}$ | 26.51±2.44$^{a}$ | 8.6±0.8$^{a}$ |
| Propylene oxide 12% | 55.57±0.17$^{a}$ | 71.43±0.18$^{a}$ | 83.67±0.58$^{a}$ | 28.10±0.42$^{a}$ | 8.4±0.8$^{a}$ |

*Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$).
[1]$T_O$: Onset temperature.
[2]$T_P$: Peak temperature.
[3]$T_C$: Completion temperature.
[4]$\Delta T$: $T_C$-$T_O$.
[5]$\Delta H$: Crystal melting enthalpy.

다. Hoover 등(32)은 acetylated legume 전분의 X-ray diffraction pattern에 큰 변화가 없음을 보고하였고, Choi 등(21)도 멥쌀 전분을 하이드록시프로필화 하였을 때 일반 멥쌀 전분과 X-선 회절도의 차이를 나타내지 않는다고 보고하여 아세틸화 또는 하이드록시프로필화 등의 치환 반응이 전분의 무정형영역에서 일어난다고 하였으나, Yook 등(23)은 하이드록시프로필화에 의하여 옥수수 전분의 결정화도가 감소된다고 보고하였는데, 이 같은 차이는 전분의 종류와 품종 및 치환반응에 사용되는 화학 약품과 반응 조건 등에 의한 것으로 생각된다.

## RVA 특성 변화

PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 호화개시온도란 RVA pasting curve에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점에서의 온도로 본 실험에서는 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 경우 66.8°C로 나타났으며 하이드록시프로필화 찹쌀전분은 PO함량에 따라 66.3-66.9°C로 나타나 시료간에 유의적인 차이는 없었다. 일반적으로 치환전분의 호화개시온도가 일반 전분보다 낮아지는 것으로 보고되고 있는데(33), 이는 전분 입자 내부에 치환된 치환체가 하이드록시그룹과 대체되어 전분 입자 내부에 존재하는 수소결합을 방해하여 구조가 약해지기 때문인 것으로 알려져 있다(34).

일반 찹쌀 전분의 최고 점도는 179 RVU로 나타났으며, 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 216-232 RVU로 일반 찹쌀전분보다 높은 최고 점도를 나타내었으나 PO함량에 따른 유의적인 차이는 없었다. 이는 하이드록시프로필화 찹쌀전분이 일반 찹쌀전분보다 팽윤력 및 용해도가 높아진 것과 일치하는 결과로 볼 수 있다.

최고 점도와 95°C에서 50°C로 냉각시킬 때에 전분입자가 붕괴되기 쉬운 정도를 나타내는 breakdown의 경우 일반 찹쌀 전분이 101 RVU로 나타났고 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 PO함량에 따라 82-113 RVU로 나타나 일반 찹쌀 전분과 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

냉각 후 점도가 상승하는 정도를 나타내는 setback의 경우 하이드록시프로필화 찹쌀 전분이 25.5-31.5 RVU로 일반 찹쌀 전분의 22 RVU보다 약간 증가하는 경향을 보였지만 PO함량에 따른 경향은 나타나지 않았다. 일반적으로 setback은 전분의 구성 성분 중 아밀로오스의 노화 특성을 나타내는 것으로 수치가 클수록 아밀로오스의 노화도가 증가한다고 볼 수 있는데(35), 본 실험에 사용한 시료인 찹쌀 전분의 경우 대부분 아밀로펙틴으로 구성되어 있어 상대적으로 적은 setback의 변화를 보인 것으로 판단된다.

## DSC 열적 특성

반응시간과 PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 열적 특성을 나타내는 DSC thermogram에서 구한 열적 특성 값을 Table 5에 표시하였다.

일반 찹쌀 전분의 경우 호화개시온도(To)는 55.5°C이었으며, 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 경우 PO함량 3%에서는 56.4°C, 6%에서는 53.3°C, 9%에서는 55.6°C, 12%에서는 55.6°C로 큰 차이 없이 비슷하게 나타났다. 최대호화온도(Tp)의 경우 일반 찹쌀 전분은 67.6°C이고, 하이드록시프로필화 찹쌀전분의 경우 PO함량 3%는 69.3°C, 6%는 68.3°C, 9%는 69.5°C, 12%는 71.4°C로 일반 찹쌀보다 약간 증가하는 결과를 나타내었다. 호화종결온도(Tc)의 경우 일반 찹쌀 전분은 79.1°C이고 하이드록시프로필화 찹쌀전분의 경우 PO함량 3%는 80.1°C, 6%는 81.1°C, 9%는 82.1°C, 12%는 83.7°C로 다소 증가하였으나 PO 함량에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 호화엔탈피(ΔH)는 일반 찹쌀 전분이 9.0 J/g이었으며, 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 경우 PO함량 3%에서는 8.4 J/g, 6%에서는 9.2 J/g, 9%는 8.6 J/g, 12%에서는 8.4 J/g로 나타났다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분이 일반 찹쌀 전분보다 낮은 값을 나타내었고, PO함량에 따른 유의적인 차이는 없는

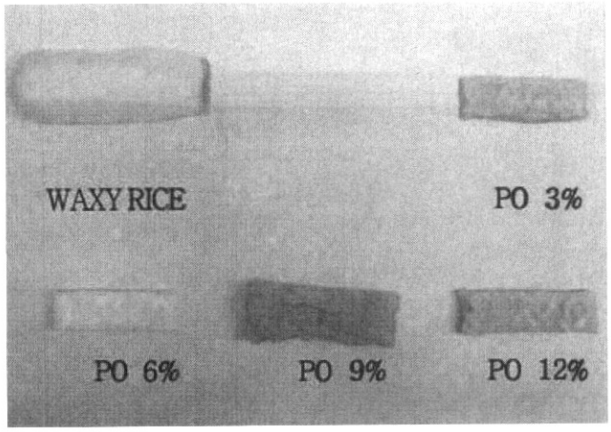


**Fig. 5. Yukwa made from steeped waxy rice and from hydroxypropylated waxy rice starches.** PO: Propylene oxide.

것으로 나타났다. 결과적으로 찹쌀 전분은 하이드록시프로필화를 통하여 최대호화온도는 다소 증가하였으나, 호화엔탈피, 호화개시온도, 호화종결온도 그리고 호화온도범위(ΔT)는 하이드록시프로필화에 따른 유의적인 차이가 나타나지 않았다.

Yook 등(36)과 Choi 등(21)은 옥수수 및 멥쌀 전분의 경우 하이드록시프로필화에 따라 호화개시온도가 감소하는 결과를 가져왔다고 보고하였는데, 이는 본 연구 결과와 다소 상이한 결과로서 전분의 종류 및 아밀로오스와 아밀로펙틴의 함량비 등에 따라 그 열적 특성이 변할 수 있음을 보여주는 결과로 볼 수 있다.

### 유과 제조 특성

전통적인 방법으로 찹쌀을 물에 침지한 후 제조한 유과와 하이드록시프로필화 찹쌀 전분을 사용하여 침지를 하지 않고 바로 제조한 유과의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 전반적으로 하이드록시프로필화 찹쌀 전분을 사용한 시료의 경우 전통적인 방법으로 제조한 시료보다 팽화가 적게 되는 것으로 나타났으며, 색이 진해지는 경향을 나타내어 유과 제조용으로는 부적합한 것으로 나타났다. 따라서 치환된 하이드록시 프로필기가 유과의 팽화 및 색에 부정적인 영향을 주기 때문에 유과 제조용 소재로서는 부적합한 것으로 판단된다.

## 요 약

유과 제조 시 제조 시간을 단축할 수 있는 소재를 개발하기 위하여 찹쌀 전분을 propylene oxide(PO)와 반응시켜 하이드록시프로필화 찹쌀 전분을 제조하고 이들의 이화학적 특성을 연구하였다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 치환율은 0.013-0.115% 정도로 나타났으며, 팽윤력 및 용해도는 일반 찹쌀 전분에 비해 약간 증가되는 경향을 보였다. 등온흡습곡선에서는 하이드록시프로필화에 따른 유의적인 차이를 보이지는 않았다. Rapid Visco Analyzer(RVA)특성을 검토한 결과, 호화개시온도는 하이드록시프로필화에 따른 변화가 없는 것으로 나타났으며, 최대 점도, holding strength, final viscosity는 일반 찹쌀 전분보다 높아지는 결과를 나타냈다. 열적특성에서는 호화개시온도, 호화종결온도 그리고 호화온도범위(ΔT)는 각 전분간에 유의적인 차이가 나타나지 않았으나 최대호화온도와 증가된 결과을 보여주었다. X-ray 회절 분석 결과로 볼 때, 하이드록시프로필화 찹쌀 전분 및 일반 찹쌀 전분 모두 A형의 결정 형태를 나타내었고, 상대적 결정화도의 차이가 나타나지 않는 것으로 보아 하이드록시프로필화가 찹쌀 전분의 결정형영역에는 영향을 주지 않는 것으로 보여진다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분을 사용하여 제조한 유과의 경우 일반 찹쌀을 장시간 침지 후 제조한 시료보다 낮은 팽화율과 색의 변화를 나타내어 유과제조용 소재로서는 부적합한 것으로 판단되었다.

## 감사의 글

본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행된 연구이며 이에 감사 드립니다(204055-03-1-WT011).

## 문 헌

1. Kang SH, Ryu GH. Analysis of traditional process for Yukwa making, a Korean puffed rice snack (I): steeping and punching process. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 597-603 (2002)
2. Shin DH, Choi U, Lee HY. Yukwa quality on mixing of non-waxy rice to waxy rice. Korean J. Food Sci. Technol. 23: 619-621 (1991)
3. Kim JM, Yang HC. Studies on a title and characteristics of busuge. Korean J. Food Sci. Technol. 15: 30-40 (1982)
4. Seon KH. Standardization of cooking method of Yukwa and study of steeping process of glutinous rice. Desan Rural Culture 3: 224-250 (1995)
5. Lim YH, Lee HY, Jang MS. Change of physicochemical properties of soaked glutinous rice during preparation of Yu-Kwa. Korean J. Food Sci. Technol. 25: 247-251 (1993)
6. Alexander RJ. Modified starches and their uses. pp. 1-5 In: Food Application. Korean Corn Processing Ind. Assoc. U.S. Grains Council (1995)
7. Pomeranz Y. Functional Properties of Food Components. 2nd ed. Academic Press, New York, USA. pp. 68-69 (1991)
8. Wurzburg OB. Nutritional aspects and safety of modified food starches. Nutr. Rev. 44: 74-79 (1986)
9. El-Hinnawy SI, El-Saied HM, Fahmy A, El-Shirbeeny AE, El-Sahy KM. Viscosity and gelatinization characteristics of hydroxyethyl starch. Starch 34: 112-114 (1982)
10. Fleche G. Chemical modification and degradation of starch. pp. 73-99. In: Starch Conversion Technology. Beynum GMA, Roels JA (eds). Marcel Dekker, New York, USA (1985)
11. Tuschhoff JV. Hydroxypropylated starches. pp. 90-95. In: Modified Starches: Properties and Uses. Wurzburg OB (ed). CRC Press, Boca Raton, FL, USA (1986)
12. Luallen TE. Starch as a functional ingredient. Food Technol. 39(1): 59-63 (1985)
13. Yeh AI, Yeh SL. Some characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rice starch. Cereal Chem. 70: 596-601 (1993)
14. Park DJ, Ku KH, Mok CK. Characteristics of glutinous rice fractions and improvement of yoogwa processing by microparticulation/air-classification. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 1008-1012 (1995)
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. Wootton M, Manatsathit A. The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. Starch 35: 92-94 (1983)
17. Johnson DP. Spectrophotometric determination of the hydroxypropyl group in starch ethers. Anal. Chem. 41: 859-860 (1969)
18. Schoch TJ. Swelling power and solubility of granular starches. Vol. 4, p. 106. In: Methods of Carbohydrate Chemistry. Whistler RL (ed). Academic Press, New York, USA. (1964)
19. Koo HJ, Park SH, Jo JS, Kim BY, Hur NY, Baik MY. Physicochemical characteristics of 6-year-old Korean ginseng starches. Lebensm. Wiss. Technol. 38: 801-807 (2005)
20. Lee KJ, Lee SY, Kim YR, Park JW, Shim JY. Effect of dry heating on the pasting/retrogradation and textural properties of starch-soy protein mixture. Korean J. Food Sci. Technol. 36: 568-573

(2004)
21. Choi HW, Koo HJ, Kim CT, Hwang SY, Kim DS, Choi SW, Hur NY, Baik MY. Physicochemical properties of hydroxypropylated rice starches. Korean J. Food Sci. Technol. 37: 44-49 (2005)
22. Nara S, Komiya T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. Starch 35: 407-410 (1983)
23. Yook C, Pek UH, Park KH. Physicochemical properties of hydroxypropylated corn starches. Korean J. Food Sci. Technol. 23: 175-182 (1991)
24. Kim JT, Noh WS. The retrogradation and swelling power of modified potato starches. J. Korean Agric. Chem. Soc. 35: 404-409 (1992)
25. Lee SJ, Kim MR. Mechanical properties of polyethylene films containing hydroxypropylated potato starch. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 28: 423-428 (1999)
26. Tester RF, Morrison WR. Swelling and gelatinization of cereal starches I. Effects of amylopectin, amylase and lipids. Cereal Chem. 67: 551-557 (1990)
27. Biliaderis CG, Maurice TJ, Vose JR. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. J. Food Sci. 45: 1669-1675 (1980)
28. Urqugart AR. Sorption of water by cellulose and starch. pp 240-264. In: Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch. Honeyman J (ed). Heywood & Company, London, UK (1959)
29. Fuwa H, Nakajima M, Hamada A. Comparative susceptibility to amylose of starches from different plant species and several single endosperm mutants and their double mutant combination with opaque-2 inbred oh 43 maize. Cereal Chem. 54: 230-237 (1977)
30. Kim DH. Food Chemistry. 3rd ed. Tamgudang Press, Seoul, Korea. pp. 297-299 (1998)
31. Norman WH, Cheetham LT. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. Carbohyd. Polym. 36: 277-284 (1998)
32. Hoover R, Sosulski F. A comparative study of the effect of acetylation on starches of phaseolus vulgaris biotypes. Starch 37: 397-404 (1985)
33. Bae SO, Lim ST. Physical properties of extruded strands of hydroxypropylated normal and high-amylose corn starch. Cereal Chem. 75: 449-454 (1998)
34. Ojima T. Effect of food fat oil on starch gel strength. J. Japan Soc. Starch Sci. 33: 177-182 (1986)
35. Han YJ, Kim SS. Influence of plasticizers on the RVA properties of native corn starch and hydroxypropylated corn starch. Food Eng. Prog. 6: 275-280 (2002)
36. Yook C, Pek UH, Park KH. Gelatinization behaviours and gel properties of hydroxypropylated and cross-linked corn starches. Korean J. Food Sci. Technol. 24: 70-73 (1992)