

가교화 찹쌀전분의 물리화학적 성질 및 유과제조 특성

유철 · 최현욱 · 김종태¹ · 안순철² · 최성원³ · 김병용 · 백무열*

경희대학교 식품공학과 생명자원과학연구원, ¹한국식품개발연구원,
²부산대학교 의과대학 미생물학교실, ³오산대학교 호텔조리계열

Physicochemical Properties of Cross-linked Waxy Rice Starches and Its Application to *Yukwa*

Chul Yu, Hyun-Wook Choi, Chong-Tai Kim¹, Soon-Cheol Ahn², Sung-Won Choi³,
Byung-Yong Kim, and Moo-Yeol Baik*

Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University

¹Korea Food Research Institute

²Department of Microbiology and Immunology, and Medical Research Institute, College of Medicine, Pusan National University

³Department of Food and Culinary Arts, Osan College

Abstract In this study, waxy rice starch was chemically modified using phosphorous oxychloride (POCl₃, 0.002-0.008%). Then the physicochemical properties of resulting cross-linked waxy rice starches were investigated in order to reduce the steeping time of *Yukwa* (a Korean oil-puffed rice snack) processing. The swelling powers of the cross-linked waxy rice starch samples were higher than the native waxy rice starch at temperatures above 60°C, and their increases were proportional to the POCl₃ concentration. The solubility of the cross-linked waxy rice starch was lower (1.6-3.4%) than the native waxy rice starch (2.7-6.1%). However, the moisture sorption isotherm of the cross-linked waxy rice starch was not significantly different from the native waxy rice starch. The rapid visco analyzer (RVA) pasting temperatures (65.4-67°C) of the cross-linked waxy rice starch were lower than those of the native starch (67°C). The RVA peak viscosities (287-337 RVU) of the cross-linked waxy rice starch were higher than that of native starch (179 rapid visco units (RVU)), and increased with increasing POCl₃ concentration. For the differential scanning calorimeter thermal characteristics, although T_c shifted toward higher temperatures with cross-linking, the T_o, T_p, and amylopectin melting enthalpy of the cross-linked waxy rice starch showed no differences compared to the native waxy rice starch. The X-ray diffraction patterns of both the native and cross-linked waxy rice starches showed typical A-type crystal patterns, suggesting that cross-linking mainly occurs in the amorphous regions of starch granules. Therefore, the cross-linking reaction did not change the crystalline region, but altered the amorphous region of the waxy rice starch molecules, resulting in changes of solubility and RVA pasting properties in the cross-linked waxy rice starch. In summary, since cross-linked waxy rice starch has a high puffing efficiency and no browning reaction, it may be applicable for *Yukwa* processing without a long steeping process.

Key words: *Yukwa*, cross-linked waxy rice starch, physicochemical properties, phosphorus content, RVA, DSC, X-ray

서론

우리나라 전통식품의 하나로서 찹쌀을 주 원료로 하여 기름에 튀기는 스낵의 일종인 유과는 찹쌀을 수침하는 공정, 분쇄, 증자, 파리치기, 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 유과제

품의 우수한 조직 및 미세한 구조를 얻기 위하여 장시간 수침이 요구된다. 수침 동안에는 미생물의 작용에 의해 발효와 유사한 과정을 거치며, 전분의 물성변화가 유과의 팽화 기작과 정도에 영향을 미치게 되어 최종제품의 조직감과 향미를 유지하는 중요한 공정이다(1,5).

찹쌀의 주요 성분인 전분을 변성시키게 되면 새로운 성질을 갖게 될 뿐만 아니라 전분이 원래 갖고 있는 불리한 성질을 개선할 수 있다. 즉, 일반 전분의 한계를 극복하기 위하여 전분을 물리적, 화학적 처리로 변환시킨 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).

식품에 사용되는 전분의 가교제로는 monosodium orthophosphate (SOP)와 sodium trimetaphosphate(STMP), sodium tripolyphosphate (STPP), 그리고 phosphorus oxychloride(POCl₃)가 미국 식품공전인 Code of Federal Regulations(CFR)에 의해서 허용되고 있다.

*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 July 24, 2007; accepted September 18, 2007

STMP가 단독으로 쓰일 때에는 인의 허용치가 0.04%로 제한되고 있으며, POCl₃의 경우 인의 허용치가 0.1%로 제한되고 있다(9).

다양한 화학적 변형방법 중 널리 사용되고 있는 가교화는 전분의 분자 사슬을 가교시켜 전분 입자 내에 견고한 고분자 망상구조를 형성하여 내전단성, 내열성, 내산성 등의 성질을 갖게 한다(10,11). 특히, 견고한 고분자 망상구조는 유과제조 시 가장 오랜 시간이 소요되는 수침공정을 최소화시킬 수 있는 방안으로 생각되며, 이와 같이 수침 방법을 단순화시키면 수침 시의 단백질 함량을 낮추고, 폐수와 환경오염을 막아주게 되며, 유과 제조 공정의 단순화와 생산비 절감 및 표준화된 유과생산에 도움을 주게 된다(12). 따라서 이러한 수침 공정을 최소화하거나 완전히 제거할 수 있는 유과 제조용 기초 소재를 개발하여 유과 제조 공정을 현대화하고 제조기간을 최소화하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 유과 제조 시 수침공정 단축 방법의 일환으로 독특한 특성을 가지는 가교화 찹쌀전분을 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.

찹쌀전분의 분리

찹쌀전분은 알칼리 침지법(13)을 이용하여 분리하였다. 찹쌀 가루에 0.4% NaOH용액을 1:3의 비율로 가하고 24시간 동안 침지하여 상등액을 제거하였다. 단백질이 완전히 제거될 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.

가교화 찹쌀전분의 제조

찹쌀전분의 가교화는 Zheng의 방법(14)을 이용하였다. 찹쌀전분을 고형분 대비 20% 현탁액으로 제조하여 교반기(PL-S300R, Poong Lim Co., Incheon, Korea)를 이용해 교반시키고, 침수히터를 사용하여 45°C로 유지시킨 후 전분 고형분 대비 8%의 Na₂SO₄를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. POCl₃를 전분 고형분 대비 0.002, 0.004, 0.006, 0.008%를 첨가하고 밀폐시킨 후 교반기로 교반하면서 45°C에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 시료는 1N 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.

Phosphorus 함량 측정

찹쌀전분의 phosphorus 정량은 AOAC의 방법(15)을 변형하여 다음과 같이 측정하였다. 150 mL 도가니에 찹쌀전분 5g을 건량 기준으로 정량한 다음 550°C 회화로(LMF-1200, Carbolite, Hope valley, UK)에서 12시간 동안 회화시켰다. 회화물은 실온으로 식힌 후에 3차 증류수 5 mL와 잘 섞어 0.45 μm syringe filter (Nylon 66, Whatman, Kent, UK)를 통과시킨 뒤 ion chromatography(DX-500 System, Dionex, Sunnyvale, CA, USA)를 이용하여 Table 1과 같은 조건으로 phosphate 함량을 측정하였다. Phosphorus 함량은 아래와 같이 Smith 등의 방법(16)의 conversion factor를 사용하여 phosphorus group으로 환산하였으며, 치환도(DS,

Table 1. Ion chromatography condition

Condition	Anion
Analysis ion	F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ²⁻
Standard solution	Reagecon Co.
Column	IonPac AS14A
Eluent	2.7 mM Na ₂ CO ₃ /0.3 mM NaHCO ₃
Flow rate	1.5 mL/min
Detector	Conductivity

degree of substitution)는 Rungtiwa 등의 방법(17)의 phosphate diester group 계산식으로 가교화 전분의 치환도를 계산하였다.

P = phosphorus content (mg/100 mL)

% Phosphate (PO₄) = % Phosphorus × 3.065

$$DS \text{ of starch diester} = \frac{324P}{3100 - 96P}$$

P = % phosphorus(dry basis) of the cross-linked starch

팽윤력 및 용해도

전분의 팽윤력과 용해도는 Schoch의 방법(18)을 변형하여 측정하였다. 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 4시간 이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

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

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

등온흡수곡선

가교화 찹쌀전분의 등온흡수곡선은 Koo 등의 방법(19)을 이용하여 측정하였다. 시료 약 1g을 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. 이때 상대습도의 조절을 위해 사용한 포화 염용액의 수분활성도 값은 Table 2와 같다.

전분의 pasting 특성

전분의 pasting 특성은 rapid visco analyzer(RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, Narrabeen, N.S.W., Australia)를 이용하여 Lee 등의 방법(20)으로 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 찹쌀전분(14% 수분함량 기준) 3.0 g과 증류수 25 mL를 가한 다음 플라 스틱 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 유지시키면서 pasting temperature, peak time, peak viscosity, holding strength, breakdown, setback 및 final viscosity 값을 측정하였다.

Table 2. 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

전분의 열적 특성

전분의 열적 특성은 differential scanning calorimeter(DSC-650, SINCOS Co., Seoul, Korea)를 이용해 Choi 등의 방법(21)을 변형하여 측정하였다. 수분함량 60%로 제조한 시료를 건량기준 10 mg 내외로 알루미늄 pan에 담은 후 상온에서 1시간 동안 안정화시켰으며 밀봉된 빈 알루미늄 pan을 reference로 사용하여 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 흡열 엔탈피(ΔH : overall gelatinization enthalpy 혹은 crystal melting enthalpy)를 각각 구하였다.

X선 회절 분석

X선 회절도는 X-ray diffractometer(M18XHF, Mac Science Co., Yokohama, Japan)를 사용하여 Target: Cu-K α , Voltage: 40 kV, Current: 300 mA의 조건으로 회절각도는(2 θ) 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 물러밀을 사용하여 2회 분쇄한 후 수분함량을 측정하였으며, 찹쌀가루 분말에 물을 가하여 최종 수분함량을 48%가 되게 배합하여 잘 반죽하였다. 한편 가교화 찹쌀전분의 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 편칭기에서 파리치기를 하였으며, 이 때 반죽은 한쪽 방향으로만 움직여 주면서 5-10분 동안 실시하였다. 파리치기가 끝난 반죽은 즉시 밀대로 옮겨 최종 두께가 약 5 mm가 되도록 sheet를 제조하고, 62-64°C에서 약 2시간 건조를 하였다. 건조된 sheet는 자동절단기를

이용하여 반데기로 만들었다. 제조된 반데기를 철망 선반에 담아 62-64°C에서 2-5시간 건조한 후, 10-12°C에서 7-8일 동안 숙성하여 100°C의 식용유에서 10-15초간 1차 튀긴 후 다시 180°C에서 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**찹쌀전분의 phosphorus 함량**

가교화 찹쌀전분의 phosphorus 함량은 Table 3과 같이 0.40-14.45 $\mu\text{g/g}$ 으로 POCl_3 함량(0.002-0.008%)이 증가함에 따라 일정하게 직선적으로 증가되는 경향을 나타내었다($R^2=0.9741$). 가교제가 가장 적게 사용된 0.002% 가교화 찹쌀전분의 경우 가교화하지 않은 일반 찹쌀전분(2.75 $\mu\text{g/g}$) 보다도 낮은 phosphorus 양을 나타내었는데, 이는 가교반응 당시 비록 가교화는 일어나지만 phosphorus의 양이 상대적으로 작아 오히려 일반 찹쌀전분에 존재했던 phosphorus의 용출현상이 나타나 상대적으로 적은 phosphorus 함량을 나타낸 것으로 생각되며, 가교제 함량이 0.004-0.008%의 경우에는 가교반응 당시 phosphorus의 농도가 상대적으로 높아 일반 찹쌀전분으로부터의 phosphorus 용출이 상대적으로 덜 발생하면서 가교화 반응이 일어나 phosphorus 함량이 증가된 양상을 보인 것으로 생각된다. 일반적으로 다른 전분의 phosphorus 함량은 옥수수 0.28 mg/g, 밀 0.57 mg/g, 감자 0.90 mg/g, 쌀 0.66 mg/g, 수수 0.59 mg/g, 찹쌀 0.031 mg/g 등으로 나타났으며(23-25), 찹쌀의 경우는 0.031 mg/g(26)과 0.002-0.004 mg/g(27)으로 나타나 각 전분의 종류에 따라 차이를 알 수 있다.

팽윤력과 용해도

POCl_3 농도를 달리한 가교화 찹쌀전분의 팽윤력의 변화는 Fig. 1과 같다. 팽윤력은 전분입자가 팽윤하여 파괴되기 전까지 최대 수분을 흡수할 수 있는 능력을 말하는 것으로 가교화되지 않은 일반 찹쌀전분의 팽윤력은 20-50°C에서는 2.2-2.3%로 일정하다가 60°C에서 5.5%, 70°C에서 9.2%로 점차 빠른 증가를 보이다가, 80°C에서 11.6%, 90°C에서 12.9%로 다소 완만해지는 경향을 나타내었다. 가교화 찹쌀전분은 20-50°C에서 2.3-2.7%로 일정하다가 60°C에서 6.4-6.8%로 증가하기 시작하여 70°C에서 11.4-12.8%, 80°C에서 12.3-13.5%, 90°C에서 15.1-17.3%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내어(Fig. 1), 변성되지 않은 일반 찹쌀전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타냈으며, POCl_3 함량 차이에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않았다.

Table 3. Phosphorus content and degree of substitution (DS) in cross-linked waxy rice starches

Type of starch	Phosphorus oxychloride per starch (%)	PO_4^{2-} (ppm)	Phosphorus ($\mu\text{g/g}$) ¹⁾	DS ²⁾
Native waxy rice starch	0	8.43	2.75	0.31
POCl_3 0.002%	0.002	1.23	0.40	0.04
POCl_3 0.004%	0.004	21.54	7.03	0.94
POCl_3 0.006%	0.006	29.82	9.73	1.46
POCl_3 0.008%	0.008	44.29	14.45	2.73

¹⁾% Phosphate (PO_4) = % Phosphorus (mg/100 mL) \times 3.065

Phosphorus ($\mu\text{g/g}$) = PO_4^{2-} / 3.065

²⁾DS: degree of substitution

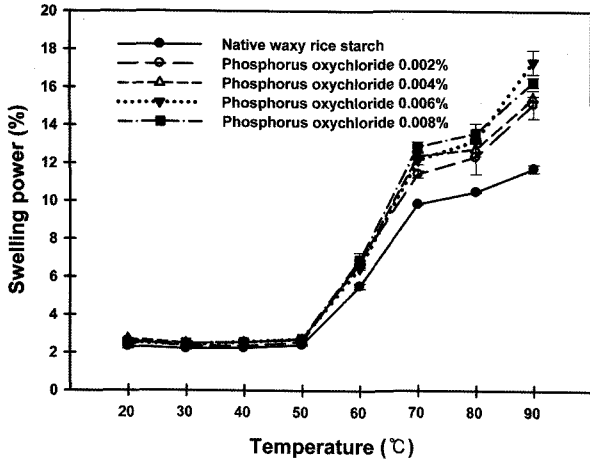


Fig. 1. Changes in swelling power of cross-linked waxy rice starches.

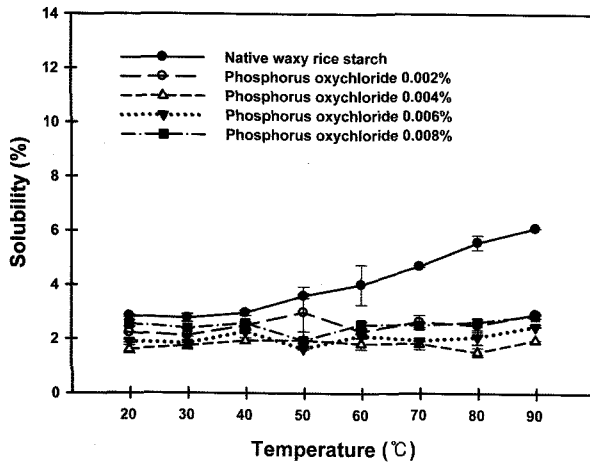


Fig. 2. Changes in solubility of cross-linked waxy rice starches.

용해도는 전분 입자 중 수용성 부분이 어느 정도 물에 용출, 용해되는 지를 알아보는 것으로, POCl₃ 농도를 달리한 가교화 칩쌀전분의 용해도의 변화는 Fig. 2와 같다. 가교화되지 않은 일반 칩쌀전분의 용해도는 20-50°C에서 2.7-3.5%로 일정하다가 60°C에서 3.8%, 70°C에서 4.6%로 점차 증가를 보이며, 80°C에서 5.4%, 90°C에서 6.2%로 다소 완만하게 증가되는 경향을 나타내었다. 가교화 칩쌀전분은 20-50°C에서 1.6-2.9%로 일정하였으며 60-90°C에서도 2.2-2.9%로 비교적 일정하였고(Fig. 2), 가교화되지 않은 일반 칩쌀전분보다 전체적으로 낮은 용해도를 나타내었으나, POCl₃ 함량 차이에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 이 같은 결과는 칩쌀전분 입자 내에 가교결합이 일어나면서 가교화 칩쌀전분 입자의 팽윤이 억제되어 입자의 용해도가 상대적으로 감소되었기 때문으로 생각된다. Kasemsuwan 등(28)은 상대적으로 분자량이 작은 아밀로오스가 아밀로펙틴과 가교화됨으로써 가용성 전분의 용출량이 감소한다고 하였다. Hollinger 등(29)은 가교결합 감자 전분의 팽윤력에서 가교화도가 증가할수록 팽윤력과 용해도가 감소되는 경향을 갖는다고 하였다. 또한 Leach 등(30)은 팽윤력의 증가는 온도가 상승함에 따라 입자 내의 분자간 결합력이 약해지기 때문이고, 전분 입자 내의 결합 정도가 강한 것은 팽윤에 강하게 저항하기 때문이라고 하였다. 일반적으로 가교화 전분의 경우 상대적으로 낮은 팽윤도와 용해도를 나타내는 특성

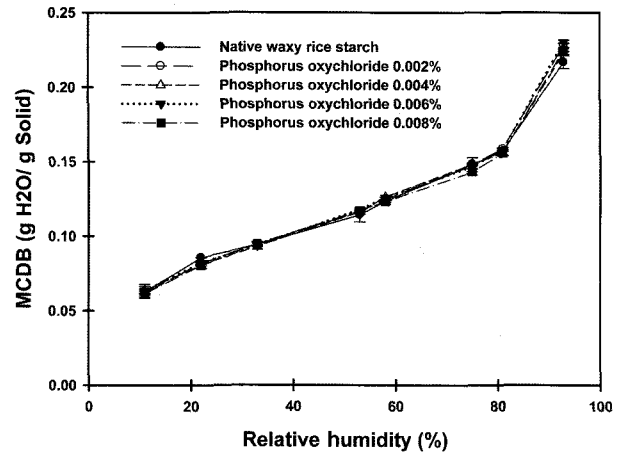


Fig. 3. Moisture sorption isotherms of cross-linked waxy rice starches.

을 보이는데 본 연구 결과에서는 팽윤력은 상대적으로 높게, 용해도는 상대적으로 낮게 나타났다. 가교화반응은 일반적으로 두 가지 단계를 거쳐서 일어나는데 첫번째 단계에서는 치환반응이 두번째 반응에서는 치환된 부분과 근접해있는 전분 분자의 가교화 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 가교화 반응은 대부분 전분입자 내에서 무정형 영역을 이루고 있는 아밀로오스 분자와 아밀로펙틴의 분지점 사이에서 일어나는 것으로 칩쌀전분의 경우 아밀로오스 함량이 거의 없어 상대적으로 적은 양의 가교화 반응이 일어나고 부분적인 치환반응이 동시에 일어남으로 인해 미량이지만 팽윤력의 증가와 용해도의 감소를 나타낸 것으로 생각된다.

등온흡습곡선

POCl₃ 농도를 달리한 가교화 칩쌀전분의 등온흡습곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 등온흡습곡선은 제한된 상대습도 또는 수분활성도에서의 시료의 수분 흡습정도를 나타낸 것으로 가교화 칩쌀전분의 등온흡습곡선은 일반 곡류 전분에서 나타나는 전형적인 sigmoid형의 곡선(Type II isotherm)을 나타내었고, 0.11-0.94 범위의 수분활성도에서 수분활성도가 증가함에 따라 평형수분함량이 증가하는 경향을 나타내었으며 가교화에 따른 수분흡습 정도의 차이는 크게 나타나지 않았다.

X선 회절도

가교화 칩쌀전분의 X선 회절도의 변화는 Fig. 4에 나타내었으며, Fig. 4의 X선 회절도형으로부터 Nara 및 Komiya의 방법(22)으로 상대적 결정화도를 구하여 Table 4에 나타내었다. 가교화 칩쌀전분 및 일반 칩쌀전분은 회절각도(2θ) 15°, 17°에서 2개의 peak, 23°에서 강한 peak을 보이는 전형적인 A형 전분의 회절 양상을 보였다. 가교화에 따른 화학적 변형이 칩쌀전분 시료들간의 유의적인 차이를 보여주지 않았으며, POCl₃ 함량에 따른 상대적 결정화도 또한 유사하게 나타났다. 이 결과로 보아 가교화는 칩쌀전분의 결정형영역을 변형시키지 않고 무정형영역에서 일어나는 것을 알 수 있었다. Lee 등(31)도 무처리 감자전분과 가교결합 감자전분의 X선 회절도를 측정해본 결과 회절각도(2θ) 14.4°, 17.2-17.5°, 22°, 24° 근처 피크가 약해지는 것이 관찰되었으나 상대적 결정화도는 차이가 없는 것으로 보아 전분의 가교 결합은 전분의 결정 영역에는 큰 변화를 미치지 않는 것으로 추정된다고 보고하였다.

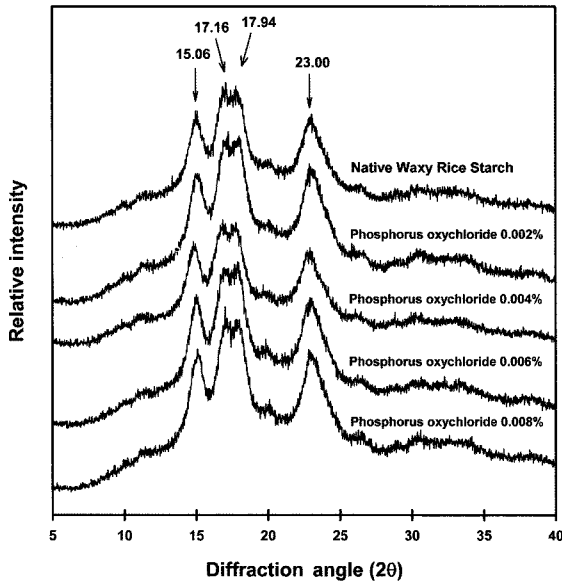


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of cross-linked waxy rice starches.

Table 4. Relative crystallinity of cross-linked waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity (%) [*]
Native waxy rice starch	10.89 ± 0.01 ^{***}
POCl ₃ 0.002%	11.57 ± 0.04 ^a
POCl ₃ 0.004%	11.79 ± 0.02 ^a
POCl ₃ 0.006%	11.56 ± 0.06 ^a
POCl ₃ 0.008%	11.47 ± 0.04 ^a

^{*}Relative crystallinity (%) = $A_c / (A_a + A_c) \times 100$

A_a = amorphous area on the X-ray diffractogram

A_c = crystallized area on the X-ray diffractogram

^{**}Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$)

RVA 특성 변화

POCl₃ 농도를 달리한 가교화 찹쌀전분의 RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 호화 개시온도란 RVA pasting curve에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점에서의 온도로 변성되지 않은 일반 찹쌀전분의 경우 66.8°C로 나타났으며 POCl₃ 첨가량이 증가할수록 65.4°C에서 67.3°C까지 호화개시온도가 일반 찹쌀전분에 비해 다소 낮아지거나 비슷한 경향을 나타내었으나 시료간에 유의적인 차이는 없었다.

일반 찹쌀전분의 최고 점도는 179 RVU로 나타났으며, 가교화 찹쌀전분은 287-337 RVU로 일반 찹쌀전분보다 높은 최고 점도를

Table 5. RVA pasting properties of cross-linked 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 ^{ab*}	179 ± 1 ^d	3.8 ± 0.1 ^b	77 ± 1 ^d	99 ± 1 ^d	102 ± 2 ^c	22.0 ± 0.0 ^c
POCl ₃ 0.002%	66.0 ± 0.5 ^{ab}	287 ± 1 ^c	3.8 ± 0.0 ^b	198 ± 2 ^c	260 ± 1 ^c	89 ± 3 ^d	62.5 ± 0.7 ^b
POCl ₃ 0.004%	65.6 ± 0.5 ^{ab}	206 ± 1 ^b	3.9 ± 0.0 ^{ab}	204 ± 1 ^b	281 ± 3 ^b	102 ± 4 ^{bc}	77.0 ± 4.2 ^a
POCl ₃ 0.006%	67.3 ± 0.5 ^a	334 ± 5 ^a	3.9 ± 0.0 ^a	228 ± 2 ^a	306 ± 1 ^a	106 ± 3 ^b	78.5 ± 0.7 ^a
POCl ₃ 0.008%	65.4 ± 0.1 ^b	337 ± 4 ^a	4.0 ± 0.0 ^a	225 ± 5 ^a	304 ± 2 ^a	111 ± 1 ^a	79.5 ± 0.7 ^a

^{*}Means with the same letter in the same column are not significantly different ($p < 0.05$).

^{**}Rapid viscosity unit

나타내었으나 POCl₃ 함량에 따른 유의적인 차이는 없었다.

최고 점도와 95°C에서 50°C로 냉각시킬 때에 전분입자가 붕괴되기 쉬운 정도를 나타내는 breakdown의 경우 일반 찹쌀전분이 102 RVU로 나타났고 가교화 찹쌀전분은 POCl₃ 함량에 따라 89-111 RVU로 나타나 일반 찹쌀전분과 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다.

냉각 후 점도가 상승하는 정도를 나타내는 setback의 경우 가교화 찹쌀전분이 62.5-79.5 RVU로 일반 찹쌀전분의 22 RVU 보다 많이 증가된 경향을 보였다. POCl₃ 함량에 따른 경향은 나타나지 않았지만 가교화에 따른 최대점도 증가에 따라 setback값이 증가하는 결과가 나온 것으로 생각된다.

일반적으로 가교화를 하게 되면 전분 분자간의 가교화 공유결합의 영향으로 최대점도가 낮아지는 것이 일반적이거나 본 연구에서 사용한 찹쌀전분에서는 최대점도가 높게 나타났다. 이러한 연구결과는 미량의 가교제를 사용했을 경우 최고 점도가 높아지다가 가교제가 어느 이상 첨가될 때부터 점도가 낮아지는 연구와 유사한 결과를 나타내었는데(32,33), 이는 앞에서 언급한 대로 두 가지 이유로 설명할 수 있다. 첫번째로 본 연구에서 사용한 가교제의 양이 상대적으로 적었고, 두번째로 가교화 반응은 대부분 전분입자 내에서 무정형 영역을 이루고 있는 아밀로오스 분자와 아밀로펙틴의 분지점 사이에서 일어나는데 찹쌀전분의 경우 아밀로오스 함량이 거의 없어 아밀로펙틴의 분지점에서 가교화반응의 첫 단계인 치환반응이 먼저 일어난 후, 근접한 아밀로오스 분자 또는 다른 아밀로펙틴의 분지점이 존재하지 않아 상대적으로 적은 양의 가교화 반응이 일어나고 부분적인 치환반응이 동시에 일어남으로써 가교화 전분의 특성과 함께 치환전분의 특성도 같이 나타내는 것으로 생각된다.

DSC 열적 특성

반응시간과 POCl₃ 농도를 달리한 가교화 찹쌀전분의 열적 특성을 나타내는 DSC thermogram에서 구한 열적 특성 값을 Table 6에 나타내었다.

일반 찹쌀전분의 경우 호화개시온도(T_g)는 55.5°C이었으며, 가교화 찹쌀전분의 경우 POCl₃ 함량 0.002%에서는 55.7°C, 0.004%에서는 56.1°C, 0.006%에서는 54.8°C, 0.008%에서는 55.9°C로 큰 유의차가 없는 것으로 나타났다. T_g 의 경우 일반 찹쌀전분은 67.6°C이고, 가교화 찹쌀전분의 경우 POCl₃ 함량 0.002%는 70.5°C, 0.004%는 70.9°C, 0.006%는 70.1°C, 0.008%는 72.1°C로 일반찹쌀보다 다소 증가된 결과를 나타내었다. T_c 의 경우 일반 찹쌀전분은 79.1°C이고 가교화 찹쌀전분의 경우 POCl₃ 함량 0.002%는 84.7°C, 0.004%는 83.6°C, 0.006%는 82.7°C, 0.008%는 84.0°C로 다소 증가하였으나 POCl₃ 함량에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않았다. ΔH 는 일반 찹쌀전분이 9.0 J/g이었으며, 가교화 찹쌀

Table 6. Differential scanning calorimetric characteristics of cross-linked 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	55.5 ± 0.1**	67.6 ± 1.3 ^b	79.1 ± 1.0 ^b	23.6 ± 0.8 ^b	9.0 ± 0.5 ^a
POCl ₃ 0.002%	55.7 ± 0.3 ^a	70.5 ± 1.1 ^a	84.7 ± 2.2 ^a	29.0 ± 2.5 ^a	9.6 ± 2.0 ^a
POCl ₃ 0.004%	56.1 ± 1.3 ^a	70.9 ± 0.1 ^a	83.6 ± 1.0 ^a	27.1 ± 0.3 ^{ab}	8.3 ± 0.9 ^a
POCl ₃ 0.006%	54.8 ± 3.1 ^a	70.1 ± 0.3 ^a	82.7 ± 1.4 ^a	27.9 ± 1.7 ^{ab}	8.7 ± 1.9 ^a
POCl ₃ 0.008%	55.9 ± 0.3 ^a	72.1 ± 0.4 ^a	84.0 ± 0.4 ^a	28.2 ± 0.7 ^a	9.3 ± 0.5 ^a

*Means with 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

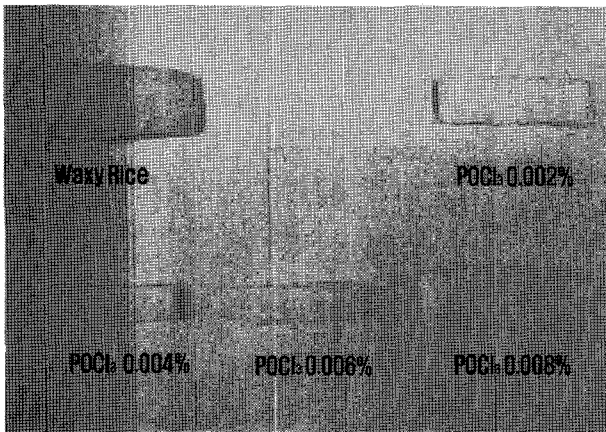


Fig. 5. Yukwa made from steeped waxy rice and from cross-linked waxy rice starches.

전분의 경우 POCl₃ 함량 0.002%에서는 9.6 J/g, 0.004%에서는 8.3 J/g, 0.006%는 8.7 J/g, 0.008%에서는 9.3 J/g로 나타났으며 시료 간의 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 이 결과는 Chatakanonda 등(34)이 보고한 대로 가교화가 전분의 결정 용해 엔탈피에 큰 영향을 미치지 않는다는 내용과 일치하는 결과이다. 따라서 찹쌀전분의 POCl₃에 의한 가교화는 호화온도와 엔탈피에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었으며 결과적으로 가교화 반응은 찹쌀전분의 결정형 영역에 변화를 주지 않는 것으로 보이며 무정형 영역에서 주로 발생하여 전분의 물리화학적 변화를 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

유과 제조 특성

전통적인 방법으로 찹쌀을 물에 침지한 후 제조한 유과와 가교화 찹쌀전분을 사용하여 침지를 하지 않고 바로 제조한 유과의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 전반적으로 가교화 찹쌀전분을 사용한 시료의 경우 전통적인 방법으로 제조한 시료보다 팽화가 적게 되었으나, 갈변반응이 억제되어 색이 변하는 경향을 나타내지 않아 흰색으로 나타났으며, POCl₃ 0.002%와 0.008%에서는 다소 팽화가 잘되어 수침과정없이도 정상적인 유과를 제조할 수 있는 소재로서의 가능성을 보여주었다.

요 약

유과 제조 시 제조 시간을 단축할 수 있는 소재를 개발하기

위하여 찹쌀전분을 POCl₃와 반응시켜 가교화 찹쌀전분을 제조하고 이들의 물리화학적 특성을 연구하였다. 가교화 찹쌀전분의 치환율은 0.04-2.73으로 나타났으며, 팽윤력은 일반 찹쌀전분에 비해 약간 증가되는 경향을 보였으며 용해도는 일반 찹쌀전분보다 낮은 경향을 보였다. 등온흡수곡선은 가교화에 따른 유의적인 차이를 보이지 않았다. 전분의 pasting 특성을 검토한 결과, 호화개시온도는 가교화에 따른 변화가 없는 것으로 나타났으며, 최대 점도, holding strength, final viscosity, setback은 일반 찹쌀전분보다 높아지는 결과를 나타냈다. 열적특성은 호화개시온도, 최대호화온도, 호화종결온도 그리고 호화엔탈피 모두 각 전분간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. X-ray 회절 분석 결과로 볼 때, 가교화 찹쌀전분 및 일반 찹쌀전분 모두 A형의 결정 형태를 나타내었고, 상대적 결정화도의 차이가 나타나지 않는 것으로 보아 가교화가 찹쌀전분의 결정형영역에는 영향을 주지 않는 것으로 보여진다. 가교화 찹쌀전분을 사용하여 제조한 유과의 경우 일반 찹쌀을 장시간 침지한 후 제조한 시료와 비슷한 팽화율을 나타내었으며 시료의 변색 반응이 나타나지 않는 것으로 보아 유과 제조용 소재로서 적합한 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행된 연구이며 이에 감사 드립니다(204055-03-2-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 yukwa. Korean J. Food Sci. Technol. 25: 247-251 (1993)
6. Alexander RJ. Modified starches and their uses. pp. 1-5. In: Food Application. U.S. Grains Council, Korean Corn Processing Industry Association, Seoul, Korea (1995)
7. Pomeranz Y. Functional properties of food components. 2nd ed. Academic Press, New York, NY, USA. pp. 68-69 (1991)
8. Wurzburg OB. Nutritional aspects and safety of modified food

- starches. *J. Food Sci. Nutr.* 44: 74-79 (1986)
9. CFR (Code of Federal Regulation). Food starch modified. In: Food Additives Permitted in Food for Human Consumption, 21/1/172/172.892, Government Printing Office, Washington, DC, USA (2001)
 10. Rutenberg MW, Solarek DX. Starch derivatives: Production and uses. p. 324. In: Starch Chemistry and Technology. 2nd ed. Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF (eds). Academic Press, New York, NY, USA (1984)
 11. Wurzburg OB. Cross-linked starches. pp. 46-51. In Modified Starches: Properties and Uses. Wurzburg OB (ed). CRC Press, Boca Raton, FL, USA (1986)
 12. Park DJ, Ku KH, Mok CK. Characteristics of glutinous rice fractions and improvement of *yukwa* processing by microparticulation/air-classification. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 1008-1012 (1995)
 13. Yamamoto K, Sawada S, Onogaki T. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku* 20: 99-104 (1973)
 14. Zheng GH, Han HL, Bhatti RS. Functional properties of cross-linked and hydroxypropylated waxy hull-less barley starches. *Cereal Chem.* 76: 182-188 (1999)
 15. AOAC. Official Methods of Analysis. 16th ed. Method 948.09. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1985)
 16. Smith RJ, Caruso JL. Determination of phosphorus. pp. 42-46. In: Methods in Carbohydrate Chemistry. IV. Starch. Whistler RL (ed). Academic Press, New York and London (1964)
 17. Rungtiwa W, Sujin S, Bovornlak O, Saiyavit V. Zeta potential and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches. *Starch* 57: 32-37 (2005)
 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, NY, USA (1964)
 19. Koo HJ, Park SH, Jo JS, Kim BY, Hur NY, Baik MY. Physicochemical characteristics of 6-year-old Korean ginseng starches. *Food Sci. Technol.-LWT* 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. Kasemsuwan T, Jane JL. Quantitative method for the survey of starch phosphate derivatives and starch phospholipids by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Cereal Chem.* 73: 702-707 (1996)
 24. Lim ST, Kasemsuwan T, Jane JL. Characterisation of phosphorus in starch by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Cereal Chem.* 71: 488-493 (1994)
 25. Blennow A, Engelsen SB, Munck L, Moller BL. Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach. *Carbohydr. Polym.* 41: 163-174 (2000)
 26. Rungtiwa W, Sujin S, Bovornlak O, Saiyavit V. Zeta potential and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches. *Starch* 57: 32-37 (2005)
 27. Roy LW, James NB, Eugene FP. Starch. Physicochemical properties of rice starch. pp. 516-528. In: Chemistry and Technology 2nd ed. Academic Press, New York, NY, USA (1984)
 28. Kasemsuwan T, Jane J. Location of amylose in normal starch granules. II. Locations of phospho-diester cross-linking revealed by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chem.* 71: 282-287 (1994)
 29. Hollinger G, Kuniak L, Marchessault RH. Thermodynamic aspects of gelatinization and swelling of crosslinked starch. *Biopolymers* 13: 879-890 (1974)
 30. Leach HW, Mccowen LD, Schoch TJ. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility-pattern of various starches. *Cereal Chem.* 36: 534-544 (1959)
 31. Lee SJ, Kim MR. Physicochemical properties of potato starches crosslinked with epichlorohydrin. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 28: 132-139 (1999)
 32. Chiu CW, Schiermeyer E, Tomas DJ, Shah MB, Hanchett DJ, Jeffcoat R. Thermally inhibited non-pregelatinized granular starches and flours and preparation thereof. U.S. patent 5, 932, 017 (1999)
 33. Rutenberg MW, Solarek D. Starch derivatives: production and uses. pp. 324-332. In: Starch Chemistry and Technology. 2nd ed. Whistler RL, Bemiller JN, Paschall EF (eds). Academic Press, Orlando, FL, USA (1984)
 34. Chatakanonda P, Varavinit S, Chinachoti P. Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch. *Food Sci. Technol.-LWT* 33: 276-284 (2000)